

海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下不同加载方式对 7050 铝合金腐蚀损伤特性的影响

罗来正^{1,3}, 周堃¹, 周洁², 赵方超¹, 王彬^{2*}, 王键坤¹, 刘溅洪¹

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264025; 3.重庆大学 化学化工学院, 重庆 400030)

摘要: 目的 研究不同应力加载条件对 7050 铝合金在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下的腐蚀损伤行为的影响规律。方法 以实际海洋大气环境为 7050 铝合金的薄液膜腐蚀环境, 同时采用自主研发的疲劳载荷试验装置对暴露在海洋大气环境中的 7050 铝合金施加不同的拉伸疲劳载荷。研究应力比和载荷加载周期对协同作用效应下 7050 铝合金的腐蚀速率、腐蚀形貌、疲劳性能及断口形貌等的影响规律。结果 在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下, 所有 7050 铝合金试样均发生了点蚀和晶间腐蚀。在每月加载 1 次应力的条件下, 应力比为 0.1 和 0.06 的试样的最大腐蚀深度分别为 40.1、46.5 μm 。在每周加载 1 次应力的条件下, 试样的最大腐蚀深度为 41.2 μm 。每周加载应力、应力比为 0.06 的试样的腐蚀速率显著大于应力比为 0.1、每月加载应力的试样的腐蚀速率, 且前者更易发生腐蚀疲劳断裂。所有试样的断口都呈现出疲劳断裂特征, 裂纹源在合金表面, 并放射性地向试样芯部扩展。结论 缩小应力加载周期及减小应力比均会显著加速协同作用效应下 7050 铝合金的腐蚀损伤进程, 降低其抗疲劳性能。

关键词: 7050 合金; 协同作用; 海洋大气环境; 拉伸疲劳载荷; 不同加载方式

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)11-0291-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.023

Effect of Different Loading Conditions on Corrosion Damage Behavior of 7050 Aluminum Alloy under Synergistic Effect of Marine Atmospheric Environment and Tensile Fatigue Load

LUO Lai-zheng^{1,3}, ZHOU Kun¹, ZHOU Jie², ZHAO Fang-chao¹,
WANG Bin^{2*}, WANG Jian-kun¹, LIU Jian-hong¹

(1. Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Shandong Yantai 264025, China;

3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

ABSTRACT: As the structural material of the marine equipment superstructure, the corrosion damage behavior of high strength

收稿日期: 2022-10-29; 修订日期: 2022-12-20

Received: 2022-10-29; Revised: 2022-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51901096); 装备预研基金 (80904020507); 国防技术基础项目 (HDH59030102)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51901096); Equipment Pre-research Field Fund (80904020507); National Defense Technology Foundation of China (HDH59030102)

引文格式: 罗来正, 周堃, 周洁, 等. 海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下不同加载方式对 7050 铝合金腐蚀损伤特性的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 291-299.

LUO Lai-zheng, ZHOU Kun, ZHOU Jie, et al. Effect of Different Loading Conditions on Corrosion Damage Behavior of 7050 Aluminum Alloy under Synergistic Effect of Marine Atmospheric Environment and Tensile Fatigue Load[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 291-299.

*通信作者 (Corresponding author)

aluminum alloy can be attributed to the interaction of thin electrolyte film corrosion of marine atmospheric environment and fatigue load. At present, researches on the interaction between corrosion environment and fatigue load mainly focus on corrosion fatigue crack propagation and fatigue life, and the corrosion condition is mainly solution immersion environment. However, atmospheric corrosion is carried out in a thin electrolyte film. The development of the corrosion process and its secondary effects and the affecting factors of which are very different from those in the solution.

This work aims to study the effect of different stress loading conditions on the corrosion damage behavior of 7050 aluminum alloy under the synergistic effect of marine atmospheric environment and tensile fatigue load. The outdoor actual marine atmosphere in Wanning test site was used as the thin electrolyte film corrosion environment for 7050 alloy, and the self-designed fatigue load test device was utilized to apply different tensile fatigue loads at the same time. A sinusoidal stress waveform was employed to the specimen with a frequency of 10 Hz, and the maximum stress was 30% of the yield stress. The stress ratios of the fatigue load were 0.1 and 0.06. The stress loading periods included two ways: one was to load the stress once a month for 1 800 s each time; the other was to load the stress once a week for 450 s each time. It intended to study the effects of stress ratio and stress loading period on the corrosion rate, corrosion morphology, fatigue property and fracture morphology of 7050 alloy under the synergistic effect.

The microstructure of 7050 alloy was characterized by a spot of irregularly shaped second phase particles and their surface distribution was not very homogenous. The grain boundary morphology of 7050 alloy was flat, and the grain was elongated along the rolling direction. All 7050 alloy specimens suffered pitting corrosion and intergranular corrosion under the synergistic effect of marine atmospheric environment and tensile fatigue load. The corrosion product layers of specimens under the dynamic stress condition were less compact and had many superficial cracks on them. Under the condition of loading stress once a month, the maximum corrosion depths of specimens with 0.1 stress ratio and 0.06 stress ratio were 40.1 μm and 46.5 μm , respectively, while the maximum corrosion depth of specimens with stress loaded weekly was 41.2 μm . The corrosion rates of specimens loaded monthly and with 0.06 stress ratio were significantly higher than those of specimens loaded monthly and with 0.1 stress ratio, and specimens in the former case were more prone to corrosion fatigue fracture. The fractures of all specimens showed fatigue fracture characteristics. The crack sources were located on the surface of the alloys and propagated radioactively to the core. Thus it can be inferred that the decrease in the stress loading period and stress ratio will significantly accelerate the corrosion damage process of 7050 aluminum alloy under the synergistic effect and reduce its anti-fatigue performance.

KEY WORDS: 7050 alloy; synergistic effect; marine atmospheric environment; tensile fatigue load; different loading conditions

铝合金具有密度低、比强度高、比刚度高、加工性能良好等突出优点,已成为工程上理想的结构强度承载材料,它广泛应用于舰船等海洋装备的上层建筑中^[1-4]。作为海洋装备上层建筑的结构材料,虽然铝合金不用浸入海水中服役,但它经常会遭受飞溅海水的冲击,且它会全天候地处于海洋大气环境中,遭受着海洋大气环境的薄液膜腐蚀。同时,在服役过程中,舰船等海洋装备还会受到海流、海风、海浪及工作应力等疲劳载荷的影响^[5-6]。大气腐蚀环境与疲劳载荷的协同作用会导致铝合金结构材料腐蚀疲劳破坏的发生,该种破坏方式具有很强的不可预见性,给海洋装备的服役寿命和服役安全等带来了重大隐患。

腐蚀疲劳破坏的影响因素较复杂,主要分为力学因素和环境因素等。其中,力学因素包含应力加载波形、加载频率、应力幅值及应力比等^[7-8]。目前,针对应力加载频率及应力比对腐蚀疲劳行为的影响已开展了大量研究,但内容主要集中在腐蚀疲劳寿命和疲劳裂纹扩展行为方面^[9-14]。大部分研究结果表明,

降低加载频率和增大应力比均会导致腐蚀疲劳裂纹扩展速率的增加及腐蚀疲劳寿命的降低,但也有部分研究的结论与此不同,甚至存在矛盾之处。Adedipe等^[15]指出,当应力加载频率由 0.3 Hz 增至 0.45 Hz 时, S355J2+N 钢在海水中的腐蚀疲劳裂纹扩展速率并未发生显著变化。Menan 等^[16]在 NaCl (3.5%) 溶液中开展了加载频率对 2024 铝合金腐蚀疲劳裂纹扩展的影响研究,当频率为 0.1~1 Hz 时,导致裂纹扩展速率增加;在频率为 2.5~10 Hz 时,频率的变化未对裂纹扩展速率产生影响。Wang 等^[17]研究发现,应力比的增加会引起应变速率的减小,导致冷拔珠光体钢丝在不同溶液中的腐蚀疲劳寿命随着应力比的增大而增加。目前,只有极少数学者开展了应力加载频率及应力比对金属腐蚀电化学行为的影响研究。张腾^[18]研究了不同应力比、不同频率的交变应力对 E690 钢在氯化钠溶液中的电化学行为的影响规律,并结合微观形貌表征等分析揭示了交变应力的影响机制。

目前,已开展的疲劳载荷加载方式对金属腐蚀疲劳行为的影响研究均在实验室内的溶液浸泡环境中

开展,其腐蚀控制因素相对单一,然而舰船等海洋装备上层建筑的实际服役环境为海洋大气环境。在海洋大气环境下,金属材料表面会形成薄液膜,而薄液膜下物质的传质过程、腐蚀产物的堆积、溶解金属离子的水化及固/液界面作用等都与溶液浸泡环境有很大关系^[19],导致在 2 种环境下金属材料腐蚀损伤行为和失效机理存在差异,且实际海洋大气环境的腐蚀影响因素更复杂,是多种自然因素综合作用的结果,包括 Cl⁻、SO₂ 等腐蚀性介质,以及相对湿度、太阳辐射、降雨、干/湿交替等自然气候因素。

针对上述研究现状,罗来正等^[20]自主研发了一种应用于户外海洋大气环境的可施加拉、压、弯等疲劳载荷的试验设备。文中利用该设备开展 7050 铝合金的海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用试验,并研

究不同应力比及应力加载周期对协同作用效应下 7050 铝合金的腐蚀电化学行为和腐蚀形貌等的影响规律,分析不同加载条件对 7050 铝合金的腐蚀损伤行为的影响机制。

1 试验

1.1 试样

样品为 7050 铝合金,热处理状态为 T7451,其化学组成如表 1 所示。样品的抗拉强度和屈服强度分别为 528、472 MPa。将样品加工成平板拉伸试样,试样形状及尺寸如图 1 所示。将试样依次经过砂纸打磨、丙酮去油污、蒸馏水清洗等步骤,最后置于干燥器中干燥备用。

表 1 7050-T7451 铝合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 7050-T7451 aluminum alloy

Element	Cr	Zr	Zn	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Cu	Al
Mass fraction/%	≤0.04	0.08-0.15	5.7-6.7	≤0.12	0-0.15	≤0.1	1.9-2.6	≤0.06	2.0-2.6	Bal.

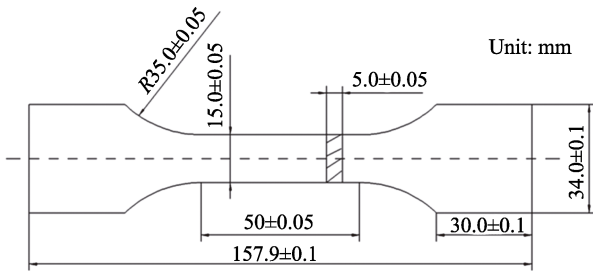


图 1 7050 铝合金拉伸试样形状及尺寸
Fig.1 Shape and size of tensile specimen of 7050 aluminum alloy

1.2 方法

腐蚀环境为海南万宁试验站的湿热海洋大气环境,年平均温度为 25.7 ℃,年平均相对湿度为 86%,Cl⁻和 SO₂ 的含量分别为 308、4.51 mg/(m²·d),是典型的高温、高湿、高盐雾的大气腐蚀环境。文中采用自主研发的应用于户外海洋大气环境的疲劳载荷试验装置,如图 2 所示。该装置的伺服作动器等部分位于地下,在实物图中无法体现。试验加载波形为正弦波,加载频率为 10 Hz,加载应力幅值为 30%的抗拉强度(11.92 kN)。在研究应力比的影响时,应力加载周期为 1 个月加载 1 次,每次加载时间为 1 800 s,应力比分别为 0.06、0.1。在研究加载周期的影响时,将应力比设为 0.1,加载周期包括 2 种方式:每月加载 1 次应力,每次加载时间为 1 800 s;每周加载 1 次应力,每次加载时间为 450 s。同时,将试样全周期暴露于海洋大气环境中,以实现海洋大气环境与拉伸疲劳载荷的协同作用效应。

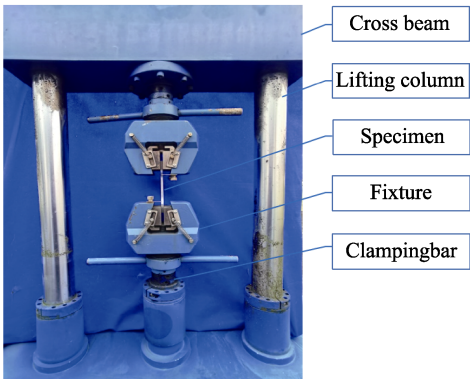


图 2 海洋大气环境中施加疲劳载荷试验装置
Fig.2 Test device for applying fatigue loads in marine atmospheric environment

1.3 性能检测方法

将试样嵌于环氧树脂中,经砂纸打磨,再采用 1.5 μm 金刚石浆料抛光,然后采用 Observer.A1m 型金相显微镜观察其截面腐蚀形貌。试样的表面形貌及断口形貌使用携带 INCA OXFORD 能谱仪的 QUANTA200 型环境扫描电子显微镜表征,同时检测试样表面腐蚀产物元素的组成。

极化曲线测试采用经典的三电极体系,工作电极为协同作用效应下暴露不同周期的 7050 铝合金试样。试验在上海辰华的 CHI660E 电化学工作站上开展,先将工作电极浸入质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中约 60 min,待开路电位稳定后进行测试,扫描范围为开路电位-300~500 mV,扫描速率为 0.5 mV/s,从阴极向阳极扫描。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线测试

暴露在不同周期、不同加载条件下 7050 铝合金的极化曲线如图 3 所示。图 3a 对应的加载条件：应力比为 0.1，加载周期为每月加载 1 次应力，每次加载时间为 1 800 s。图 3b 对应的加载条件：应力比为 0.1，加载周期为每周加载 1 次应力，每次加载时间为 450 s。图 3c 对应的加载条件：应力比为 0.06，加载周期为每月加载 1 次应力，每次加载时间为 1 800 s。从图 3 可以看出，所有试样的阳极极化曲线都未出现钝化区域，均表现为活性溶解状态，阳极电流密度随着电位的增加迅速增大，表明试样的腐蚀电位与点蚀电位接近，试样发生了点蚀现象^[21]。从图 3 还可见，所有试样的阴极极化曲线都呈现出氧扩散控制特征。

由极化曲线解析得到的主要电化学参数见表 2，

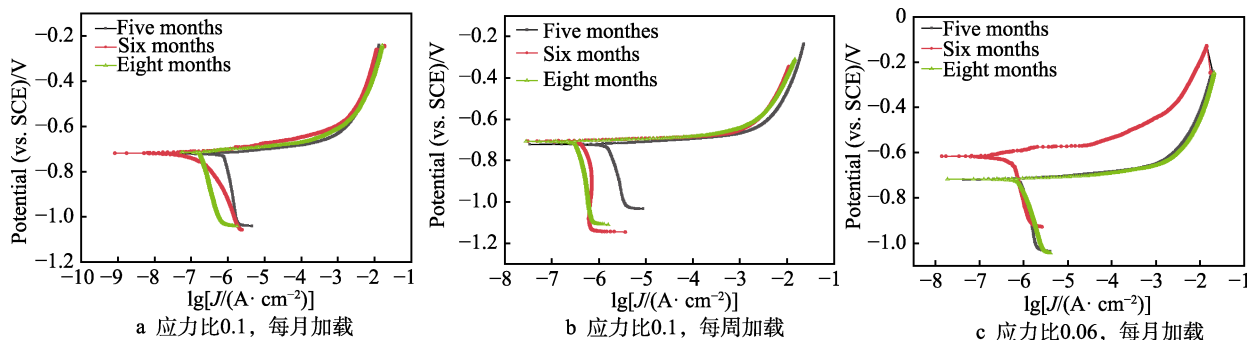


图 3 不同应力加载条件下暴露不同周期的 7050 铝合金的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of 7050 alloy under different loading conditions after various exposure times: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly; c) stress ratio of 0.06, loaded monthly

表 2 不同应力加载条件下 7050 铝合金的极化曲线解析参数

Tab.2 Polarization curve parameters of 7050 alloy under different loading conditions

Loading conditions	Exposure times/month	E_{corr} (vs. SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
Stress ratio of 0.1, loaded monthly	5	-0.722	1.28	20.12
	6	-0.718	0.36	31.55
	8	-0.719	0.21	16.85
Stress ratio of 0.1, loaded weekly	5	-0.722	8.36	18.14
	6	-0.706	2.96	16.35
	8	-0.708	2.12	14.13
Stress ratio of 0.06, loaded monthly	5	-0.720	1.59	17.42
	6	-0.616	0.49	32.19
	8	-0.718	1.41	17.28

2.2 腐蚀形貌表征

在不同加载条件下暴露 6 个月后试样的截面腐蚀形貌如图 4 所示，可见在协同作用效应下试样的主

包括腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及阳极塔菲尔斜率 (β_a)。当应力比为 0.1，应力加载周期分别为每月加载和每周加载时，试样的腐蚀电流密度 J_{corr} 均随着暴露周期的增加而减小，表明在这 2 种加载条件下，试样的腐蚀速率随着暴露时间的增加而逐渐减小。同时可以观察到，在相同暴露周期条件下，每周加载应力试样的 J_{corr} 均大于每月加载应力试样的 J_{corr} 。表明在总应力加载轮次相同的情况下，海洋大气环境与拉伸疲劳载荷的协同作用越大，对试样腐蚀损伤过程的加速作用越显著。当应力加载周期为每月加载、应力比 0.06 时，试样的 J_{corr} 随着暴露周期的延长呈现波动趋势，表明试样的腐蚀速率并未呈现一定的变化规律。相对于应力比为 0.1 的试样，相同暴露周期、应力比 0.06 的试样的 J_{corr} 均较大，说明较小的应力比会加速协同作用效应下试样的腐蚀损伤速率。

要腐蚀类型为点蚀和晶间腐蚀，其中部分晶间腐蚀位置如图 4 中红圈所示，未观察到剥蚀现象。在每月加载 1 次应力条件下，应力比分别为 0.1、0.06 的试样的腐蚀面积均较小，仅在局部区域发生了腐蚀，最大腐蚀深度分别为 40.1、46.5 μm 。如图 4b 所示，应力加载周期为每周加载的试样的腐蚀区域面积较大，在多个位置发生了点蚀和晶间腐蚀，最大腐蚀深度为 41.2 μm 。由图 4 可知，当应力加载周期缩小及应力比减小时，均会增大协同作用效应下试样的腐蚀损伤程度，这与极化曲线测试结果一致。

试样暴露在海洋大气环境中时，其表面钝化膜遭到破坏，试样会发生腐蚀，表面生成了腐蚀产物。在拉伸疲劳载荷作用下，试样表面的腐蚀产物膜形成了较多裂纹，如图 5 所示。当应力加载周期由每月加载变为每周加载时，试样表面的腐蚀产物膜会更频繁地遭受拉伸疲劳载荷的作用，导致其遭受更严重的破坏，甚至部分腐蚀产物会从试样表面脱落（图 5b），导致腐蚀产物膜的致密性降低，减弱了对金属基体的保护效果，因此合金基体的腐蚀损伤程度较严重。

在应力加载频率及峰值应力水平不变的情况下，

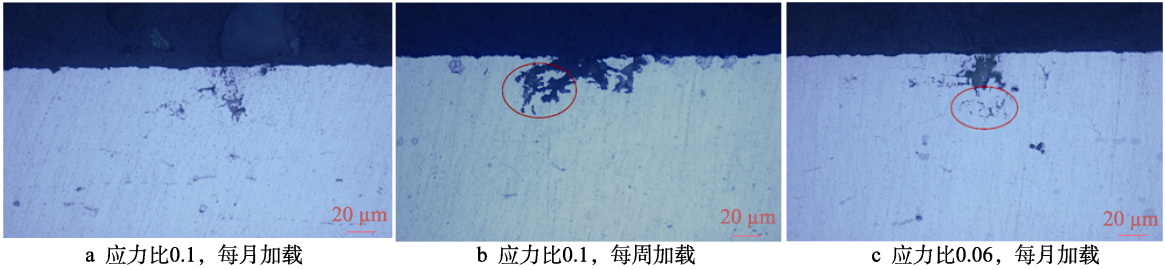


图 4 不同加载条件下暴露 6 个月试样的截面腐蚀形貌
Fig.4 Cross-sectional morphologies of specimens after exposure for six months under different loading conditions: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly; c) stress ratio of 0.06, loaded monthly

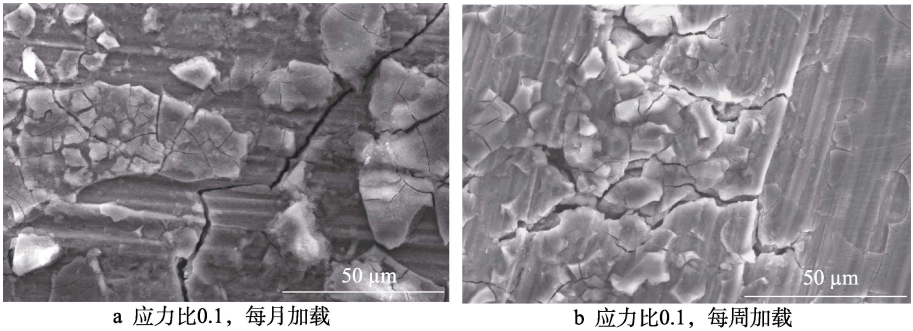


图 5 协同作用效应下试样表面腐蚀产物形貌
Fig.5 Morphologies of corrosion products formed on specimen surfaces under synergistic effect: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly

当应力比由 0.1 减至 0.06 时, 导致应力水平峰值与谷值的差值增大, 单个加载周期内应力加载速率和应力波动增大, 对材料表面产生了更强烈的扰动, 加剧了材料表面腐蚀产物膜的破坏、剥落, 加速了材料表面腐蚀介质的传质过程^[22-23], 因此对基体材料腐蚀损伤的促进作用更强。

2.3 腐蚀疲劳断裂结果分析

在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷的协同作用下, 部分 7050 铝合金试样发生了腐蚀疲劳断裂。表 3 列出了不同加载条件下最初发生断裂的 3 根试样对应的总疲劳次数。从表 3 可以看出, 缩小应力加载周期及减小应力比均会导致试样更早出现腐蚀疲劳断裂, 其中以减小应力比的影响更显著。从极化曲线及截面腐蚀形貌分析结果可知, 缩小应力加载周期和减小应力比均会加速协同作用效应下 7050 铝合金试样的腐

蚀损伤进程, 使试样表面点蚀坑数量增多, 蚀坑腐蚀深度增大。在拉伸疲劳载荷作用下, 试样沿晶开裂, 形成了更多的微裂纹, 进一步降低了试样的抗疲劳性能。

2.4 断口形貌分析

对海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下断裂样品的断口形貌进行了观察, 图 6 为每周加载 1 次应力的试样断口形貌。在不同加载条件下, 试样的断口均由裂纹源区、腐蚀疲劳裂纹扩展区和快速断裂区构成, 且裂纹自从裂纹源处呈放射状地向试样的芯部扩展。在不同加载条件下, 试样断口裂纹源的形貌如图 7 所示, 可见所有试样在断口裂纹源处均被龟裂状的腐蚀产物覆盖。其中, 应力比 0.1、每月加载 1 次应力的试样的裂纹源处只被少量腐蚀产物覆盖, 如图 7a 所示, 未被腐蚀产物覆盖区域呈现准解理特征, 并可

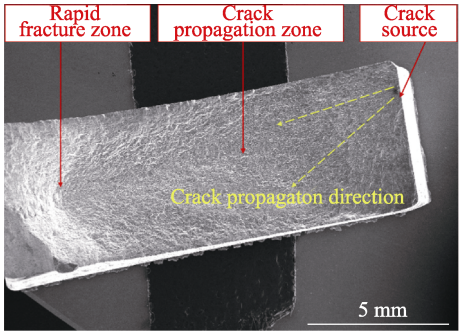


图 6 每周加载拉伸应力试样的断口形貌
Fig.6 Fracture morphology of specimen loaded with tensile stress weekly

表 3 7050 铝合金腐蚀疲劳断裂结果
Tab.3 Corrosion fatigue fracture results of 7050 aluminum alloy

Loading conditions	Sample number	Total fatigue cycles	Results
Stress ratio of 0.1, loaded monthly	3	82 974, 96 175, 96 809	Fracture
Stress ratio of 0.1, loaded weekly	3	72 357, 81 109, 99 210	Fracture
Stress ratio of 0.06, loaded monthly	3	61 669, 68 029, 77 874	Fracture

见典型的疲劳辉纹。

从图 8 可知,在不同加载条件下试样的断口疲劳裂纹扩展区均可见明显的疲劳贝纹线,呈现典型的疲劳断裂特征,且存在尺寸不同的二次裂纹。二次裂纹主要由裂纹尖端塑性形变量过大所致,它能够分散裂纹尖端的应力集中,起到一定程度的延缓开裂的作用^[24-25]。其中,应力比 0.1、每月加载 1 次应力的试样的疲劳裂纹扩展区约占断面面积的 60%,且其微观形貌为准解理形貌。应力比 0.1、每周加载 1 次应力的试样和应力比 0.06、每月加载 1 次应力的试样的疲劳裂纹扩展区的微观形貌均为撕裂和准解理混合形貌,且其疲劳裂纹扩展区分别约占断面面积的 70%、40%。所有试样的断口快速断裂区的微观形貌均为撕裂和韧窝的韧性断裂(如图 9 所示),韧窝开口均指向裂纹扩展方向。

2.5 失效机理分析

为了进一步分析 7050 铝合金在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷协同作用下的失效机理,以每周加载 1 次应力试样为代表,对其表面形成的腐蚀产物膜进行了 EDS 分析,结果如图 10 所示。可知,7050 铝合金表面腐蚀产物膜的主要成分为铝的氧化物、氯化物、硫化物,除此之外,在试样表面还检测到 Zn、K、Mo 元素。其中,Zn 元素来自合金基体,K 元素主要来源于海洋大气气溶胶,Mo 元素主要来源于工用及民用燃煤。铝合金具有很强的亲氧特性,在大气环境中会首先形成一层致密的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜具有热力学不稳定性,当大气环境中存在水蒸气存在时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜外层将转化为薄层 $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ 会进一步转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[26]。

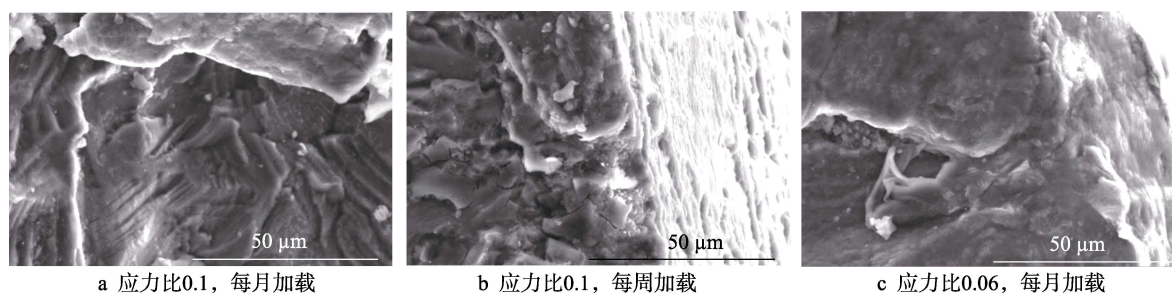


图 7 不同加载条件下断口裂纹源的形貌

Fig.7 Morphologies of crack sources under different loading conditions: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly; c) stress ratio of 0.06, loaded monthly

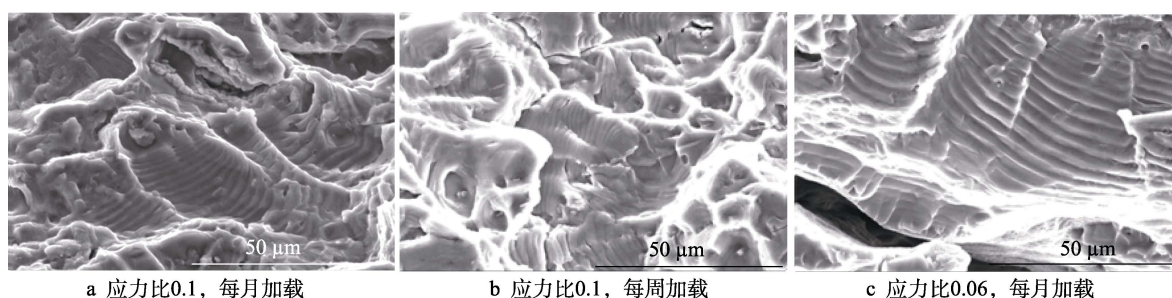


图 8 不同加载条件下断口疲劳裂纹扩展区的形貌

Fig.8 Morphologies of fatigue crack propagation zones under different loading conditions: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly; c) stress ratio of 0.06, loaded monthly

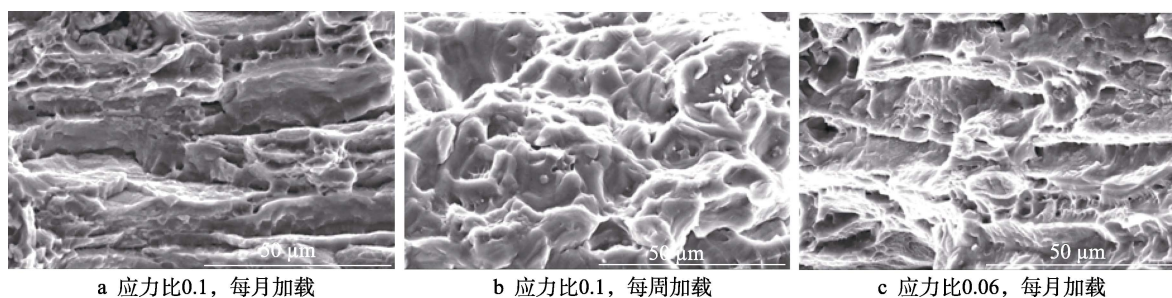


图 9 不同加载条件下断口快速断裂区的形貌

Fig.9 Morphologies of rapid fracture zones under different loading conditions: a) stress ratio of 0.1, loaded monthly; b) stress ratio of 0.1, loaded weekly; c) stress ratio of 0.06, loaded monthly

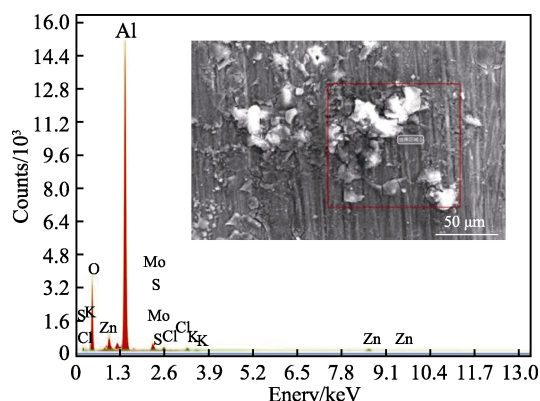
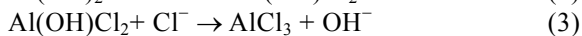
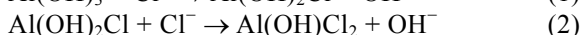
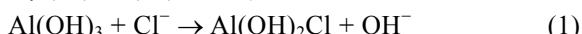


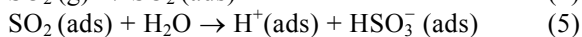
图 10 每周加载 1 次应力的 7050 铝合金表面腐蚀产物的 EDS 分析

Fig.10 EDS analysis of corrosion product formed on 7050 aluminum alloy with stress loaded weekly

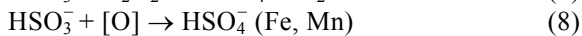
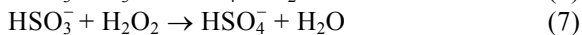
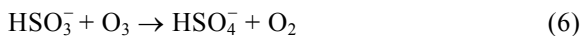
拉伸疲劳载荷的施加导致 7050 铝合金发生局部变形, 在合金中形成更多的位错, 从而增强了合金的活性, 在腐蚀介质作用下更易发生电化学腐蚀。同时, 拉伸疲劳载荷的施加会降低铝合金表面氧化膜层的稳定性, 导致其局部缺陷增多, 在海洋大气环境中 Cl^- 的作用下, 缺陷处的氧化膜层首先被破坏, 反应式见式 (1) ~ (3) [27-28]。



由于 Al 的氯化物具有很高的溶解性, 且 Cl^- 会向蚀坑内部迁移, 因此在合金表面腐蚀产物层中 Cl 的含量较低, 如图 10 所示。在海南万宁的湿热海洋大气环境中还含有较高的 SO_2 , SO_2 极易溶解在铝合金表面的薄液膜中, 且会与 H_2O 结合, 生成 H_2SO_3 , 见式 (4) ~ (5)。



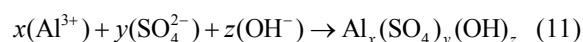
亚硫酸氢根离子会进一步被臭氧、过氧化氢和过渡金属离子氧化成硫酸氢根离子 [29-30], 见式 (6) ~ (10)。



硫酸氢根离子存在如下平衡, 见式 (9) ~ (10)。



形成的 H_2SO_4 会与铝合金表面的氧化膜反应, 生成无定形的硫酸铝水合物, 它也会导致合金表面氧化膜层的破坏。此外, 生成的 SO_4^{2-} 会与 Al^{3+} 等生成难溶的碱式硫酸铝, 见式 (11)。



7050 铝合金的显微组织如图 11 所示, 可见合金基材中晶界的形貌为扁平状, 晶粒沿轧制方向拉长, 尺寸不均匀, 在晶界和晶内夹杂着尺寸不等的金属间化合物。据文献报道 [31-32], 7050 铝合金主要的金属间化合物为 $\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$ 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 Al_2CuMg 、 MgZn_2 。

前 3 种金属间化合物因其电势比铝基体更正, 在腐蚀介质存在时会促进周围铝基体的阳极溶解, 而 MgZn_2 相的电势比铝基体更负, 在腐蚀介质中作为阳极会优先腐蚀。由此可见, 当 7050 铝合金表面氧化膜被破坏后, 在腐蚀介质作用下会在合金的金属间化合物处及周围优先发生点蚀。从图 11 还可看出, 在 7050 铝合金的部分晶界处连续分布着金属间化合物 (如图 11 中红色圆圈所示), 有利于铝合金点蚀孔洞的连通, 进而促进晶间腐蚀的发生。随着暴露时间的延长, 点蚀坑的数量、深度及晶间腐蚀深度均不断增大, 其中腐蚀较深的点蚀坑底部相当于裂纹尖端, 在拉伸疲劳载荷作用下此局部区域会出现应力集中现象, 导致在应力低于屈服强度时也会发生塑性变形。塑性应变的影响在蚀坑底部变得明显, 引起该区域合金的阳极溶解速率迅速增大, 点蚀不断扩展, 最终形成裂纹源, 导致疲劳裂纹的萌生。 Cl^- 具有半径小、穿透性强的特点, 它会不断向裂纹尖端迁移, 裂纹在 Cl^- 等腐蚀介质及拉伸疲劳载荷的协同作用下不断经历着张开—闭合的过程, 导致裂纹不断向合金基体内部扩展, 最终发生腐蚀疲劳断裂。



图 11 7050-T7451 铝合金显微组织形貌

Fig.11 Microstructure morphology of 7050-T7451 aluminum alloy

3 结论

1) 在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷的协同作用下, 7050 铝合金试样主要发生了点蚀和晶间腐蚀。试样的腐蚀速率随着暴露时间的延长逐渐降低, 只有应力比为 0.06 的试样的腐蚀速率出现了波动现象。

2) 在文中的研究范围内, 缩小应力加载周期及减小应力比均会显著加速协同作用效应下 7050 铝合金的腐蚀损伤进程, 导致该合金更易发生腐蚀疲劳断裂。其中, 缩小应力加载周期对腐蚀速率的影响更显著, 而减小应力比对抗疲劳性能的影响更显著。

3) 在海洋大气环境与拉伸疲劳载荷的协同作用下, 所有 7050 铝合金试样的断口都呈现疲劳断裂特征, 裂纹源位于合金表面。在 Cl^- 等腐蚀介质及拉伸疲劳载荷的协同作用下, 裂纹不断向合金基体内部扩

展, 最终发生了腐蚀疲劳断裂。在不同加载条件下, 试样的断口形貌存在细微差别。

参考文献:

- [1] 潘复生, 张丁非. 铝合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-16.
PAN Fu-sheng, ZHANG Ding-fei. Aluminum Alloy and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-16.
- [2] 花天顺, 宋仁国, 宗琦, 等. 恒载荷下的微弧氧化后 7050 铝合金在不同 pH 值 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 269-278.
HUA Tian-shun, SONG Ren-guo, ZONG Yu, et al. Corrosion Behavior of 7050 Aluminum Alloy after Micro-Arc Oxidation under Constant Load in NaCl Solution with Different pH Values[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 269-278.
- [3] 陈芙蓉, 赵永胜, 邱小明, 等. 超声冲击处理对 7A52 铝合金焊接接头表层组织及性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 49-53.
CHEN Fu-rong, ZHAO Yong-sheng, QIU Xiao-ming, et al. Influence of Ultrasonic Impact Treatment on Microstructure and Properties of Surface Layer of 7A52 Aluminum Alloy Welded Joint[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 49-53.
- [4] 侯悦, 田原, 赵志鹏, 等. 海洋工程用铝合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 1-14.
HOU Yue, TIAN Yuan, ZHAO Zhi-peng, et al. Corrosion and Protection of Aluminum Alloy for Marine Engineering[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 1-14.
- [5] 黄维平, 刘超. 极端海洋环境对海洋平台疲劳寿命的影响[J]. 海洋工程, 2012, 30(3): 125-130.
HUANG Wei-ping, LIU Chao. Study on the Method of the Fatigue Design of Offshore Platforms Considering Extreme Sea States[J]. The Ocean Engineering, 2012, 30(3): 125-130.
- [6] FEI Wang, ZHENG Liang. Load Assessment on the Horizontal Braces of Semi-Submersible Drilling Platform under Ocean Wave[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2017, 42(11): 4789-4799.
- [7] CHEMIN A, SPINELLI D, FILHO W B, et al. Corrosion Fatigue Crack Growth of 7475 T7351 Aluminum Alloy under Flight Simulation Loading[J]. Procedia Engineering, 2015, 101: 85-92.
- [8] 王恒, 刘肖, 倪广县. 应力比对 E690 高强钢腐蚀疲劳裂纹扩展影响的试验研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(10): 79-82.
WANG Heng, LIU Xiao, NI Guang-xian. Experimental Study on Influence of Stress Ratio on Corrosion Fatigue Crack Propagation of E690 High Strength Steel[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(10): 79-82.
- [9] 韩恩厚, 韩玉梅, 郑宇礼, 等. 应力比和频率对低合金钢腐蚀疲劳裂纹扩展机理的影响[J]. 金属学报, 1993, 29(5): 31-36.
HAN En-hou, HAN Yu-mei, ZHENG Yu-li, et al. Effects of Stress Ratio and Frequency on Corrosion Fatigue Crack Growth in Low Alloy Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(5): 31-36.
- [10] 滕奎, 梁治国, 石松鑫, 等. 温度与应力比对 6061 铝合金疲劳裂纹扩展行为的影响[J]. 中国冶金, 2021, 31(12): 102-106.
TENG Kui, LIANG Zhi-guo, SHI Song-xin, et al. Effect of Temperature and Stress Ratio on Fatigue Crack Growth Behavior of 6061 Aluminum Alloy[J]. China Metallurgy, 2021, 31(12): 102-106.
- [11] 高旭东, 邵永波, 郭永健, 等. 应力比对服役后 X56 钢腐蚀疲劳裂纹扩展速率的影响[J]. 材料导报, 2022, 36(15): 164-169.
GAO Xu-dong, SHAO Yong-bo, GUO Yong-jian, et al. Effect of Stress Ratio on the Corrosion Fatigue Crack Growth Rate of X56 Steel after Service[J]. Materials Reports, 2022, 36(15): 164-169.
- [12] WU M, GONG Ke, XIE F, et al. Effect of Strain Rate on Stress Corrosion Cracking of X100 Pipeline Steel in Environments with Sulfate-Reducing Bacteria[J]. Materials Testing, 2018, 60: 229-237.
- [13] 张海威, 何宇廷, 范超华, 等. 腐蚀/疲劳交替作用下飞机金属材料疲劳寿命计算方法[J]. 航空学报, 2013, 34(5): 1114-1121.
ZHANG Hai-wei, HE Yu-ting, FAN Chao-hua, et al. Fatigue Life Prediction Method for Aircraft Metal Material under Alternative Corrosion/Fatigue Process[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2013, 34(5): 1114-1121.
- [14] 张正贵, 张波, 韩恩厚, 等. 应力与腐蚀因素对连接件腐蚀疲劳寿命交互作用的研究[J]. 机械强度, 2001, 23(2): 243-245.
ZHANG Zheng-gui, ZHANG Bo, HAN En-hou, et al. Influence of Stress Amplitude and Corrosive Factors on Corrosion Fatigue Life of Riveted Joints[J]. Journal of Mechanical Strength, 2001, 23(2): 243-245.
- [15] ADEDIPE O, BRENNAN F, KOLIOS A. Corrosion Fatigue Load Frequency Sensitivity Analysis[J]. Marine Structures, 2015, 42: 115-136.
- [16] MENAN F, HENAFF G. Influence of Frequency and Waveform on Corrosion Fatigue Crack Propagation in the 2024-T351 Aluminium Alloy in the S-L Orientation[J].

- Materials Science and Engineering: A, 2009, 519(1/2): 70-76.
- [17] WANG Song-quan, ZHANG De-kun, HU Ning-ning, et al. Effect of Stress Ratio and Loading Frequency on the Corrosion Fatigue Behavior of Smooth Steel Wire in Different Solutions[J]. Materials, 2016, 9(9): 750.
- [18] 张腾. 交变应力对 E690 钢腐蚀电化学行为的影响[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020: 24-33.
- ZHANG Teng. Effect of Alternating Stress on Corrosion Electrochemical Behavior of E690 Steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020: 24-33.
- [19] 王佳. 液膜形态在大气腐蚀中的作用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 3-10.
- WANG Jia. The Role of Liquid Film Pattern in Atmospheric Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 3-10.
- [20] 罗来正, 肖勇, 王晓辉, 等. 海洋气候环境-拉、压、弯载荷耦合试验设备及试验方法: 中国, 109115593B[P]. 2020-11-06.
- LUO Lai-zheng, XIAO Yong, WANG Xiao-hui, et al. Test Equipment and Test Method for Pull-Press-Bend Load Coupling of Marine Climatic Environment: China, 109115593B[P]. 2020-11-06.
- [21] GUDIĆ S, SMOLJKO I, KLIŠKIĆ M. The Effect of Small Addition of Tin and Indium on the Corrosion Behavior of Aluminium in Chloride Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(1): 54-63.
- [22] 赵天亮. E690 钢在模拟海水中的腐蚀疲劳裂纹萌生行为及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018: 3-11.
- ZHAO Tian-liang. Corrosion Fatigue Crack Initiation Behaviors and Mechanisms of E690 Steel in Simulated Seawater[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018: 3-11.
- [23] ZHANG Zi-yu, TAN Ji-bo, WU Xin-qiang, et al. Effects of Temperature on Corrosion Fatigue Behavior of 316LN Stainless Steel in High-Temperature Pressurized Water[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 80-89.
- [24] 苏豪展, 陈凯, 张乐福, 等. 316LN 不锈钢在高温高压水环境下的腐蚀疲劳行为研究[J]. 核动力工程, 2020, 41(1): 37-42.
- SU Hao-zhan, CHEN Kai, ZHANG Le-fu, et al. Investigation on Corrosion Fatigue Behavior of 316LN SS under High Temperature Water Environment[J]. Nuclear Power Engineering, 2020, 41(1): 37-42.
- [25] 罗来正, 周堃, 黎小锋, 等. 海洋大气环境与拉伸疲劳载荷耦合作用下 30CrMnSiNi2A 钢的腐蚀损伤行为[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 349-358.
- LUO Lai-zheng, ZHOU Kun, LI Xiao-feng, et al. Corrosion Damage Behavior of 30CrMnSiNi2A Steel under Coupling Action of Marine Atmospheric Environment and Tensile Fatigue Load[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 349-358.
- [26] BUNKER B C, NELSON G C, ZAVADIL K R, et al. Hydration of Passive Oxide Films on Aluminum[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(18): 4705-4713.
- [27] NGUYEN T H, FOLEY R T. On the Mechanism of Pitting of Aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1979, 126(11): 1855-1860.
- [28] LI T, LI X G, DONG C F, et al. Characterization of Atmospheric Corrosion of 2A12 Aluminum Alloy in Tropical Marine Environment[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, 19(4): 591-598.
- [29] OESCH S, FALLER M. Environmental Effects on Materials: The Effect of the Air Pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the Corrosion of Copper, Zinc and Aluminium. a Short Literature Survey and Results of Laboratory Exposures[J]. Corrosion Science, 1997, 39(9): 1505-1530.
- [30] BLÜCHER D B, SVENSSON J E, JOHANSSON L G. Influence of Ppb Levels of SO₂ on the Atmospheric Corrosion of Aluminum in the Presence of NaCl[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): B397.
- [31] JIA Pin-feng, CAO Yi-heng, GENG Yi-dong, et al. Studies on the Microstructures and Properties in Phase Transformation of Homogenized 7050 Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 612: 335-342.
- [32] CONG Fu-guan, ZHAO Gang, JIANG Feng, et al. Effect of Homogenization Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of DC Cast 7X50 Aluminum Alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1027-1034.

责任编辑: 彭颖