

铝-镁合金的剥落腐蚀

陈祖秀

(船舶工业总公司第七研究院第七二五研究所)

本文介绍了铝-镁 (Al-Mg) 合金的快速剥落腐蚀试验方法, 着重研究了 6.5% Mg 和 9.0% Mg 变形铝合金剥落腐蚀外貌特征、裂纹形态, 及其与金相组织之间的关系, 分析了剥落腐蚀产生的原因, 提出了改善抗剥落腐蚀性的途径。

一、Al-Mg合金剥落腐蚀试验方法

1. 海港试验

为了检验材料在接近使用于海洋环境条件下的抗蚀性能, 同时了解材料在有一定应力情况下的腐蚀特征, 采用了结构焊箱的海港浸泡试验, 焊箱为260毫米立方体, 箱面有对接焊缝和垂直焊缝面。

2. 室内试验



图1 1号箱浸泡14个半月的宏观外貌
Fig.1 Visual appearance of box one after immersed for fourteen and a half months

有关文献介绍了 ASSET 试验方法, 即连续全浸简易快速剥落腐蚀试验 (简称快速剥落腐蚀试验)。该方法是将试样悬挂在 1 摩尔 NH_4Cl , 0.25 摩尔 NH_4NO_3 , 0.01 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (或 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 和 3g/L H_2O_2 的蒸馏水溶液中, 使溶液 pH 值达 5.2—5.4, 溶液温度为 $66 \pm 1^\circ\text{C}$, 试样连续浸泡 24 小时。对于耐蚀性强的 Al-Mg 合金还可适当延长浸泡时间。该方法简单, 实验周期短, 见效快, 有极高的重复性, 已在科研和生产上广泛应用。

本试验采用了结构焊箱海港浸泡试验和快速剥落腐蚀试验两种方法。

二、Al-Mg合金剥落腐蚀的宏观外貌和裂纹形态

1. 宏观外貌

对 9.0% Mg 和 6.5% Mg 的变形铝合金进行了腐蚀试验。图 1 是 9.0% Mg 铝合金退火板结构焊箱 (称 1 号箱), 在青岛海港浸泡 14 个半月的照片; 图 2 是上述同批合金板采用快速剥落腐蚀试验, 连续全浸不到 24 小时就产生开裂的照片。

图 3 是经 $235 \pm 5^\circ\text{C}$ 保温 2 小时稳定化处理, 的 6.5% Mg 铝合金结构焊箱 (称 2 号箱), 在厦门海港浸泡 51 天的宏观外貌照片; 图 4 则是同一批材料经快速剥落腐蚀试验, 连续全浸 78 小时开裂的照片。

从以上照片可看出:

(1) 金属表面有的发生鼓泡, 有的形成金属鳞片, 有的部位则产生严重分层;

(2) 两种材料的剥落腐蚀外貌特征基本相同, 只是腐蚀程度有差异: 9.0% Mg 铝合金

比6.5%Mg合金剥落腐蚀更为严重;

(3) 剪切加工边缘和钻孔洞周围,与板材表面比较,剥落腐蚀更要严重;

(4) 对于同一种材料,海港浸泡试验与快速剥落腐蚀试验,两者之间有良好的—致关系。由于快速剥落腐蚀试验比海港试验所需要的时间少得多,因而是快速检验Al-Mg合金剥落腐蚀的有效方法。

2. 剥落腐蚀裂纹的形态

分别在快速剥落腐蚀试样和海港结构焊箱上截取试样,进行了裂纹的金相观察,图5是9.0%Mg变形铝合金快速剥落腐蚀试验出现的裂纹。70倍是部分裂纹形貌,200和340倍是局部裂纹形态。图6是从2号结构焊箱上取样得到的腐蚀裂纹形态,分别放大100和300倍。

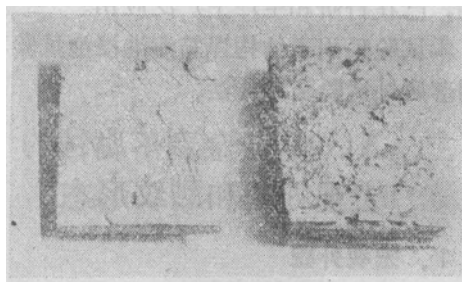


图2 9.0%Mg铝合金快速剥落腐蚀
a. 试样表面 b. 试样短横向

Fig.2 Photograph of Al-9.0%Mg alloy specimens after accelerated exfoliation corrosion

由图5,6可知,6.5%Mg和9.0%Mg变形铝合金发生的剥落腐蚀,裂纹走向都是沿轧制方向,且平行于金属表面。9.0%Mg的变形铝合金晶间腐蚀与剥落腐蚀两者兼有,并更加严重。

三、剥落腐蚀产生的原因

引起剥落腐蚀的原因较多,现主要从以下两方面因素分析。

1. 金相学因素的影响

如上所述,剥落腐蚀裂纹是沿轧制板的被拉长成纤维状的晶界传播的。在Al-Mg系合金



图3 2号箱浸泡51天的宏观外貌
Fig.3 Visual appearance of box two after immersed for 51 days

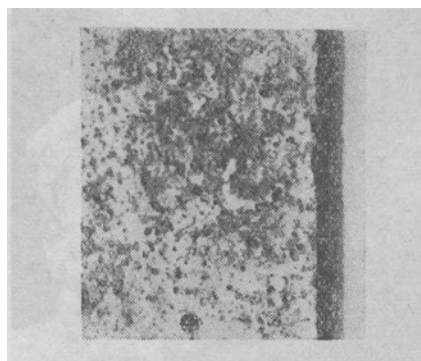


图4 6.5%Mg铝合金快速剥落腐蚀
Fig.4 Photograph of Al-6.5%Mg alloy specimens after accelerated exfoliation corrosion

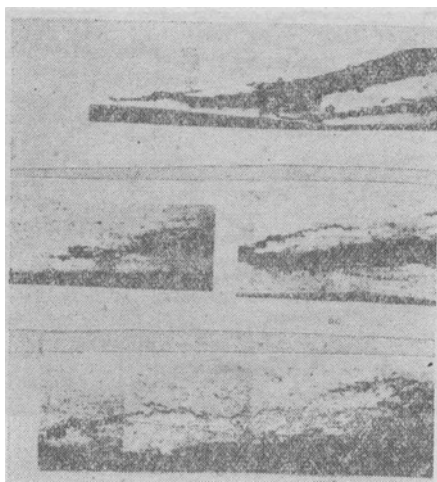


图5 经快速剥落腐蚀的9.0%Mg
铝合金剥落腐蚀裂纹

Fig.5 Exfoliation corrosion
cracking of Al-9.0%Mg
alloy after accelerated
exfoliation corrosion

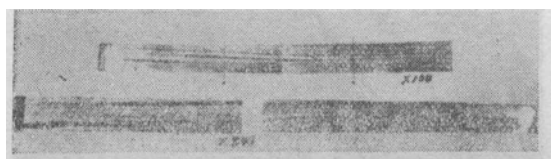


图6 2号箱取样的腐蚀裂纹形态
Fig.6 Cracking pattern of
specimens taken from
box two

中, 它的相组成主要是 α 固溶体和 β 相(Mg_2Al_3), 以及少量化合物和Fe, Si杂质相。当合金经加工变形后, 晶粒晶界被拉长, 晶界与轧制面趋于平行, β 相、化合物和杂质相均沿轧向分布。见图7。含镁量愈高, 则 β 相愈多, 愈易形成连续的 β 相网络, 这样就为电化学腐蚀的选择性阳极通路创造了有利条件。这是一种沿晶的腐蚀过程。因此, 剥落腐蚀有时被看成是晶间腐蚀或应力腐蚀开裂的一种特殊形式。

但是, 并非所有易受晶间腐蚀或应力腐蚀的合金都会产生剥落腐蚀, 只是在具有某种方向性很强的平行于金属表面的拉长晶粒发生晶间腐蚀时, 才会出现剥落。沿平行于金属表面的电化学阳极层产生较快的横向浸蚀, 致使短横向上抗应力腐蚀很差, 见图2b。因此, 定向

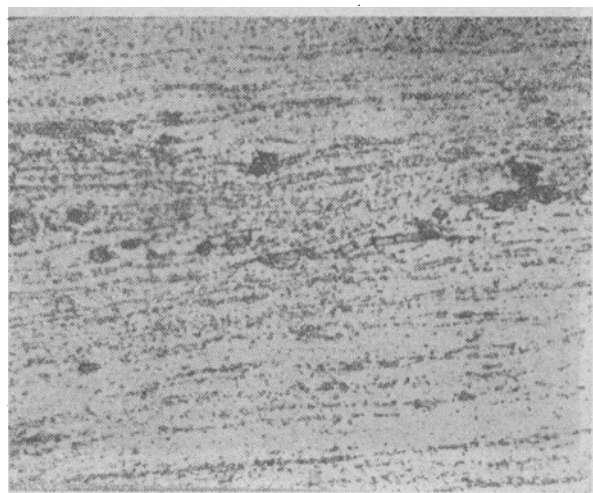


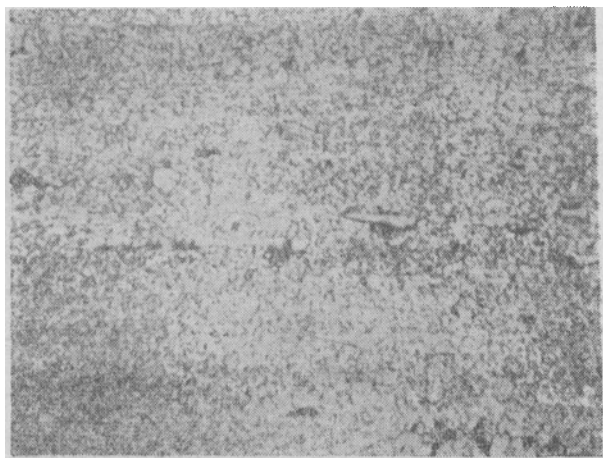
图7 6.5%Mg铝合金冷变形组织($\times 550$)

Fig.7 Cold deformation str-
ucture of Al-6.5%Mg
alloy

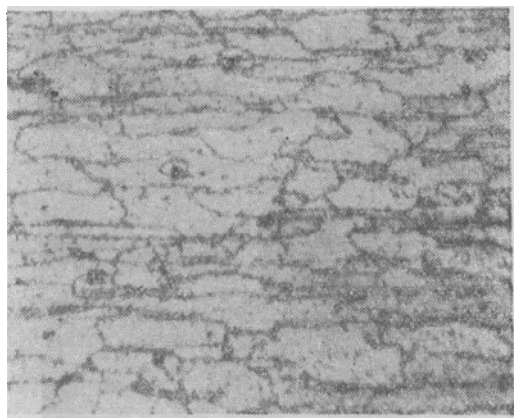
的显微组织和连续链状的 β 相沉淀网络, 是引起剥落腐蚀的必要条件。如图7—9这样的组织就易发生剥落腐蚀。实验证明也正是这样, 经 $235 \pm 5^\circ C$ 保温2小时稳定化处理的6.5%Mg铝合金板, 快速剥落腐蚀试验及结构焊箱的海港浸泡, 都产生了剥落腐蚀。取样用电镜观察, 从二级复型照片图8b可看到, β 相(Mg_2Al_3)析出物致密细小, 且沿轧向呈连续链状排列, 为电化学腐蚀沿晶扩展提供了优先发生的途径。

若为等轴晶组织且第二相 β 析出物又不沿晶界呈连续链状网络, 则不会产生剥落腐蚀。图9为9.0%Mg铝合金退火板显微组织($\times 500$)。图10为6.5%Mg铝合金退火状态板, 快速剥落腐蚀试验不产生剥落腐蚀。

第二相 β 的析出和分布状态, 与轧制温度变形量及热处理制度有密切关系。图11是同一变形量的6.5%Mg铝合金, 经不同温度的稳定化处理后, 在相同的快速剥落腐蚀条件下的试验结果, N_4 以左的试验加热温度大于 $240^\circ C$, β 相析出物呈均匀分布, 没有出现剥落腐蚀; 小于此温度者, 如 N_4 以右的试样, β 相呈连续链状排列, 见图12a = 二级复型电镜照片, 合金出现严重剥落腐蚀。



a



b



b

图8 2号箱的金相显微组织及电镜照片
a.显微组织 ($\times 500$); b.二级复型 ($\times 2000$)
Fig.8 Microstructure of box two



b

图10 6.5%Mg铝合金退火状态板显微组织和二级复型电镜照片 a.显微组织 ($\times 500$);
b.二级复型 ($\times 2500$)

Fig.10 Microstructure of annealed Al-6.5%Mg alloy and electron microscopic photograph of se-condary replica

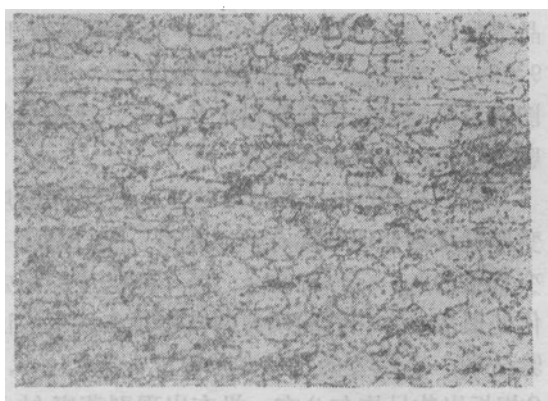


图9 9.0%Mg铝合金退火板显微组织 ($\times 500$)
Fig.9 Microstructure of annealed Al-9.0%Mg alloy plate ($\times 500$)

从图2b可知, 板材剪切边缘在快速剥落腐蚀试验中出现严重的剥落, 这是因为剪切边缘产生剧烈的显微组织变形, 所以沿着定向的显微组织路线, 加速了电化学腐蚀。同理, 在钻孔时, 如钻头较钝, 使孔周围的显微组织受到塑性变形时, 也会增加剥落腐蚀的敏感性。

2. 电化学因素的影响

众所周知, 在Al-Mg系合金中, 析出物 β 相与 α 固溶体基体之间存在着电位差, α 固溶体的电位相对较正, β 相 (Mg_2Al_3) 电位较负。当

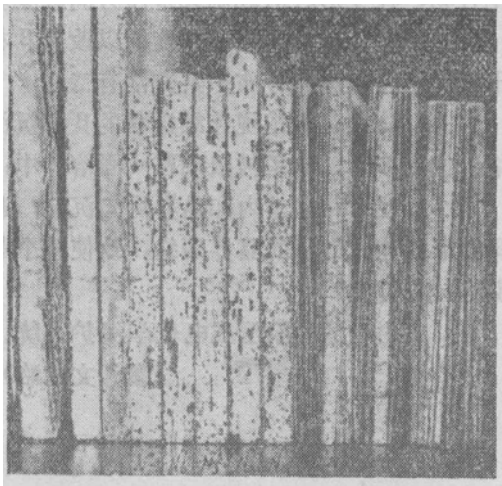


图11 不同稳定化制度对剥落腐蚀的影响

Fig.11 Effect of different stabilizing on exfoliation corrosion

镁含量为7%时, α 固溶体的电位是 $-0.89V^{1)}$,而 β 相的电位是 $-1.24V^{2)}$ 。当有腐蚀介质存在时,就构成微电池,阳极 β 相溶解,产生沿晶的择优腐蚀,连续链状的 β 相沉淀网络,乃是择优腐蚀的通道。这一规律已被扫描电镜照片图13证实。从该照片可看到,腐蚀裂纹尖端是沿分布在轧向上的 β 相扩展的。

当腐蚀沿着复杂狭窄的路线平行于金属表面进行时,所生成的不溶性腐蚀产物($AlCl_3$ 或 $Al(OH)_3$),其比容均大于基体金属,随着腐蚀过程的进行和腐蚀产物的积累增长,使晶界受到越来越大的横向张应力,由于该力的楔入作用,便导致金属未腐蚀层的撕裂,剥落或分层,使金属成片地沿晶界剥离。产生的金属鳞片,有的从金属表面鼓起,有的则可能发生在表层之下,该形式隐蔽且难于发现。严重时,即使在不受外力作用的情况下,金属制品也会完全解体。

除以上两个因素外,腐蚀介质类型,也是产生剥落腐蚀不可缺少的外因,这是不言而喻的。

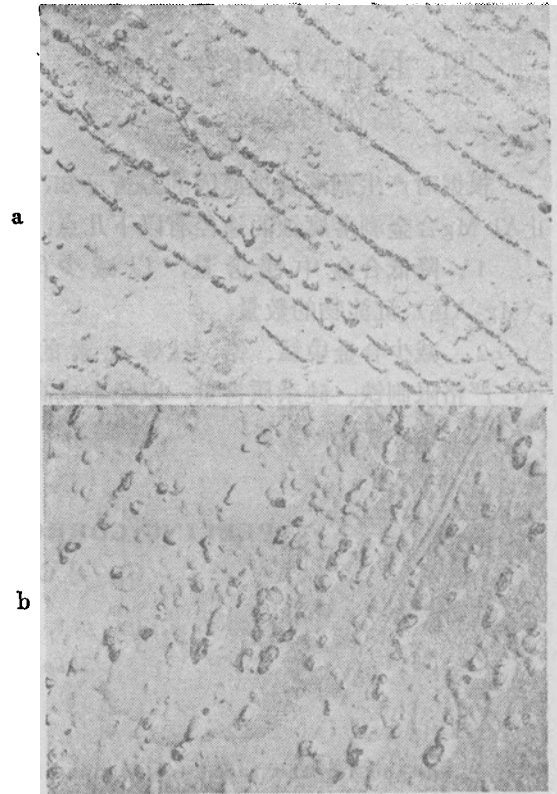


图12 经不同稳定化温度处理的6.5%Mg铝合金二级复型电镜照片 a.240℃/1n($\times 4000$); b.250℃/1n($\times 4000$)

Fig.12 Electron microscopic photograph of secondary replica of Al 6.5%Mg alloy treated at different temperatures

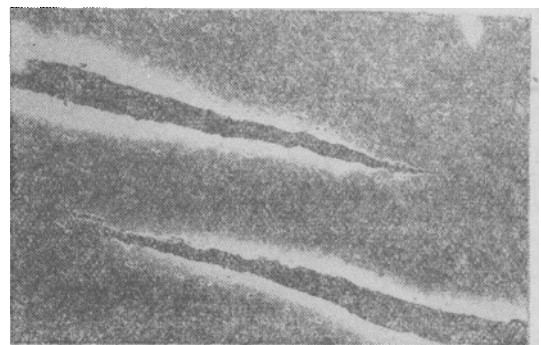


图13 2号箱腐蚀裂纹尖端的扫描电镜照片($\times 2000$)

Fig.13 Sem photograph of crack tip in specimen taken from box two

1,2) 以0.1N甘汞电极为标准,在32g/L $NaCl$ + 3g/L H_2O_2 (25℃) 的水溶液中测定。

四、防止Al-Mg合金剥落 腐蚀的途径

根据对产生剥落腐蚀原因的分析可知,防止Al-Mg合金剥落腐蚀的途径有以下几点:

1. 降低合金中镁含量,以减少 β 相(Mg_2Al_3)沉淀物的数量。
2. 减少合金中锰、铅、钛等元素的含量,严格限制铁、硅杂质含量,以免生成高熔

点化合物,在变形时沿轧制或挤压方向聚集。

3. 调整合金的热处理制度,以改善 β 相析出物大小、形态和分布。其方法有二:

(1) 防止晶界出现连续链状的 β 相沉淀网络,使更多的镁原子被限制在 α 固溶体中;

(2) 使 β 相在晶内和晶界均匀沉淀,避免 β 相形成连续链状的晶界网络,致使整个晶粒脱溶(或沉淀)。

4. 采用合适的涂层或电化学保护系统。

(参考文献略)

PEELING CORROSION OF Al-Mg ALLOY

Chen Zuxiu

(№725 Institute, №7 Institution of Parent Company of
Shipping Industry)

Abstract

A method for the rapid testing peeling corrosion of Al-Mg Alloys is introduced in this paper. The features and cracks, and relations between metallographic structures of the deformed Al-Mg Alloys (containing 6.5% and 9.0% of Mg, respectively) are also studied.

Based on an analysis of the cause of peeling corrosion, a way of improving the protection against peeling corrosion is therefore suggested.