

# 高强铝合金焊接接头力学-电化学腐蚀行为与退化规律研究



胡娜<sup>1,2</sup> 彭文山<sup>2</sup> 郭为民<sup>2</sup> 刘天楠<sup>2</sup> 段体岗<sup>2</sup> 刘少通<sup>2</sup>

1 中国石油大学(华东) 新能源学院 青岛 266580

2 中国船舶集团有限公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护全国重点实验室 青岛 266237

**摘要** 海洋腐蚀环境复杂,结构本身还受到应力等作用,导致海洋装备用高强度铝合金焊接接头的腐蚀和性能退化问题逐渐凸显。为了分析7系高强铝合金焊接接头在低温环境中的力学-电化学腐蚀行为,采用室内模拟方法研究了焊接接头在不同应力和不同浸泡时间下的腐蚀行为以及性能退化规律,并通过SEM、电化学测试、XPS、力学性能测试等方法,分析了焊接接头的腐蚀形貌、腐蚀产物及其性能退化情况。结果表明,随着应力和浸泡时间增加,高强铝合金焊接接头的腐蚀倾向性增强,其耐腐蚀性能逐渐下降。应力和浸泡时间增加,焊接接头腐蚀电位越负,电荷传递电阻变小,导致其电位变低,腐蚀敏感性变大。当受到拉应力超过 $25\% \sigma_s$ 时,随着预加拉应力增加,腐蚀产物中的氧元素含量占比不断提高,腐蚀产物膜被破坏,腐蚀更严重。随着应力和浸泡时间增加,焊接接头断后伸长率和断面收缩率均降低,应力腐蚀敏感性增强。

**关键词** 铝合金,焊接接头,低温,应力,腐蚀,性能退化

中图分类号 TG174

文章编号 1005-4537(2025)04-0965-10

## Mechanical-electrochemical Corrosion Behavior and Degradation Regularity of High Strength Al-alloy Welded Joints

HU Na<sup>1,2</sup>, PENG Wenshan<sup>2</sup>, GUO Weimin<sup>2</sup>, LIU Tiannan<sup>2</sup>, DUAN Tigang<sup>2</sup>, LIU Shaotong<sup>2</sup>

*1 College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*

*2 National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China*

Correspondent: PENG Wenshan, E-mail: pengwenshan1386@126.com

Manuscript received 2024-10-01, in revised form 2024-11-26

**ABSTRACT** The marine corrosive environment is complex, and the marine structure itself is also subjected to stress and other effects, which gradually highlights the corrosion and performance degradation problems of high-strength Al-alloy welded joints used in marine equipment. Herein, the corrosion behavior and performance degradation of welded joints of 7-series high-strength Al-alloy under different stresses, while immersion in Qingdao natural seawater at 5 °C for different times was studied *via* a lab simulation set, electrochemical measurement, universal test machine, SEM and XPS, in terms of the corrosion morphology, corrosion products, and degradation regularity of welded joints. The results show that as stress increases and immersion time prolongs, the corrosion tendency of high-strength Al-alloy welded joints increases, and their corrosion resistance gradually decreases; while the corrosion potential of the welded joint becomes more negative, the charge transfer resistance decreases, resulting in lower potential, higher

收稿日期 2024-10-01 定稿日期 2024-11-26

作者简介 胡娜,女,1999年生,硕士生

通讯作者 彭文山, E-mail: pengwenshan1386@126.com, 研究方向为海洋腐蚀与防护、多相流冲蚀及环境损伤仿真

DOI 10.11902/1005.4537.2024.321

corrosion sensitivity, and poorer corrosion resistance. When subjected to tensile stress exceeding 25% $\sigma_s$ , as the pre stress increases, the proportion of oxygen in the corrosion products continues to increase, the corrosion product film is damaged, and the corrosion becomes more severe. With the increase of stress and immersion time, the elongation and cross-sectional shrinkage of the welded joint after fracture decrease, and thus the sensitivity to stress corrosion increases.

**KEYWORDS** aluminum alloy, welded joints, low temperature, stress, corrosion, performance degradation

海洋蕴藏着丰富的资源,受到广泛重视<sup>[1]</sup>。海洋也是各国海洋科学探索和先进海洋技术比拼的主战场,许多国家加快海洋装备的研制和部署<sup>[2-3]</sup>。海洋装备需要长期在苛刻的海洋环境中服役,必须要保证材料的可靠性,这就要求材料必须具备高性能,其中耐蚀性好、强度高是两个必要的条件。铝合金具有可塑性好、刚度高等优点,且兼具优良的导电性、导热性和耐蚀性能。高强铝合金因为具有较高的强度和韧性,起初应用于航空领域,后来逐渐应用到海洋工程领域<sup>[4-7]</sup>。高强铝合金虽然具有较为明显的优点,但是其内部结构较为复杂,存在金属间化合物和强化相,应力腐蚀敏感性较强,发生晶界腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀的危险性较大<sup>[8-10]</sup>。另外,高强度铝合金焊接接头的腐蚀和性能退化问题逐渐凸显。一方面,苛刻的海水环境<sup>[11]</sup>以及复杂服役环境使得铝合金结构易受到腐蚀性离子和应力耦合作用,加剧侵蚀损伤的发生,另一方面铝合金焊接过程中产生包括自身化学成分、内部组织结构、焊接工艺、焊接缺陷、残余应力等问题,焊接工艺中不同的影响因素会导致腐蚀敏感区域不同,电化学电位也有所差异,从而导致发生的腐蚀程度不同,这些问题很大程度影响高强铝合金的使用寿命。

国内外许多学者对 7075 铝合金进行了不同的处理,提高了其耐蚀性能<sup>[12,13]</sup>。LY12CZ 高强铝合金的应力腐蚀行为可能因极化电位不同而表现出两种机制<sup>[14]</sup>。高强铝合金焊接后,由于内部晶粒和化学成分分布不均,表面形成多个微电极,引发电偶腐蚀<sup>[15]</sup>。搅拌摩擦焊焊缝块区的 Al 基晶粒越细,钝化程度越强,耐蚀性越好。6005A 铝合金母材的腐蚀疲劳裂纹主要由夹杂物和焊接缺陷区域的阳极溶解和氢气浓度引起<sup>[16]</sup>。铝合金应用时必须考虑其强度、韧性、特别是耐应力腐蚀特性<sup>[17-20]</sup>。高强铝合金中加入了 Zn、Cu 等合金元素高强铝合金热处理后,其强度会远高于低碳钢。然而 7 系高强铝合金的应力腐蚀敏感性高,限制了使用范围,有研究表明在实验室模拟低温海水环境溶液中,7 系铝合金的应力腐蚀敏感性较强<sup>[21,22]</sup>,这可能与铝合金自身内部结构有关。金属的应力腐蚀开裂脆性断裂过程,是由应

力和介质共同作用下产生的<sup>[23]</sup>。许多研究人员通过实验室模拟试验解释了这种裂纹产生的类型<sup>[24]</sup>。金属发生应力腐蚀的过程中,裂纹使应力高度集中,使其周围区域发生变形,裂纹会不断地向内部发展,最终导致金属断裂失效。Dollah<sup>[25]</sup>研究了 7 系高强铝合金在模拟海洋环境中在不同应力下的腐蚀行为,结果表明应力会对铝合金的腐蚀敏感性造成影响。Tasi 等<sup>[26]</sup>研究不同因素对铝合金的应力腐蚀的影响,表明应变速率的增大会降低铝合金的耐蚀性能。花天顺等<sup>[27]</sup>采用恒载荷的方法研究了 7050 系铝合金的腐蚀行为,结果表明溶液的 pH 值对 7050 的耐蚀性有较大影响。孟祥琦<sup>[28]</sup>研究了铝合金材料的应力腐蚀行为,结果表明当裂纹开始扩展后,材料形状发生改变,试样内部应力逐渐减小,随着应力腐蚀进程发展,试样应变缓慢增加。有研究表明,外加载荷的存在会影响高强铝合金的耐蚀性能<sup>[29]</sup>。

尽管铝合金在海洋环境中的腐蚀行为已被广泛研究,但铝合金焊接接头在力学-电化学耦合作用下的腐蚀以及腐蚀后的性能退化规律尚待深入分析。7 系铝合金焊接接头在海洋环境下的腐蚀行为是一个比较复杂且相对快速的过程,在受力条件下,焊接接头表现出来的腐蚀行为更加复杂。本文通过模拟低温海水环境,研究不同应力下高强铝合金焊接的腐蚀行为,最后对腐蚀后的焊接接头进行退化性能测试,分析了其应力损失以及应力腐蚀敏感性,为高强铝合金焊接接头在极地、深海等低温海水环境中应用选材以及防护提供参考。

## 1 实验方法

7xxx 高强铝合金化学成分(质量分数,%)为:Zn 6.853, Mg 2.545, Cu 1.634, Fe 0.389, Si 0.103, Cr 0.236, Mn 0.182, Al 余量。试验对象为高强铝合金焊接接头,焊接接头由氩弧焊方式制得。铝合金焊接接头应力-电化学腐蚀行为试样参考 GB/T 15970.7-2000 制备试样。预加应力试样尺寸如图 1 所示,单位 mm。不加应力试样尺寸为 30 mm × 50 mm × 3 mm。低温模拟实验是在低温箱中完成的,采用青岛天然海水浸泡,周期为 1、5、10、15 和

20 d。模拟海水浸泡环境为常压,温度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溶解氧含量为 $3.5\text{ mg/L}$ 。

通过夹具给高强铝合金及其焊接接头施加不同大小的载荷,夹具为不锈钢材质,将试样放置于夹具中通过316L不锈钢的金属销和螺栓将试样固定在夹具上,通过拉伸试验机拉伸实现外加载荷施加。高强铝合金焊接接头施加载荷大小分别为 $0$ 、 $25\%\sigma_s$ 、 $50\%\sigma_s$ ,屈服强度 $\sigma_s$ 为 $455.83\text{ MPa}$ 。

电化学测试试样制备。将高强铝合金与焊接接头不加应力试样加工为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 正方体试样,采用环氧树脂进行封样,露出工作面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ,打磨抛光后备用。外加应力试样

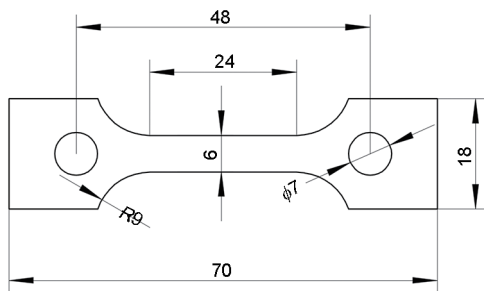


图1 高强铝合金焊接接头试样

Fig.1 High-strength Al-alloy welded joint sample

先进行打磨抛光,使用恒载荷夹具进行应力加载。焊接接头带应力试样测试面积为 $0.3\text{ cm}^2$ 。电化学测试在Biologic VMP3型电化学工作站上进行,采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极。待开路电位稳定后进行电化学阻抗谱(EIS)测试,频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。动电位极化曲线的扫描范围为 $-0.3\sim 0.6\text{ V}$ ,扫描速率为 $0.333\text{ mV/s}$ 。

将完成浸泡实验的试样取出后,用数码相机拍摄表面宏观形貌,通过Zeiss Ultra55型扫描电子显微镜(SEM)观察浸泡腐蚀实验后的腐蚀试样的表面微观形貌,利用扫描电镜自带能谱仪(EDS)分析腐蚀产物元素分布。对浸泡完成的试样使用ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS)进行分析测试。

## 2 铝合金焊接接头力学-电化学腐蚀行为

### 2.1 宏观腐蚀形貌

图2为在不同应力下铝合金焊接接头在低温海水中浸泡1、5、10和20 d的宏观图片。浸泡初期,铝合金焊接接头表面变黑,随着浸泡时间增加,浸泡5 d、应力为 $25\%\sigma_s$ 时,焊接接头相较于基材腐

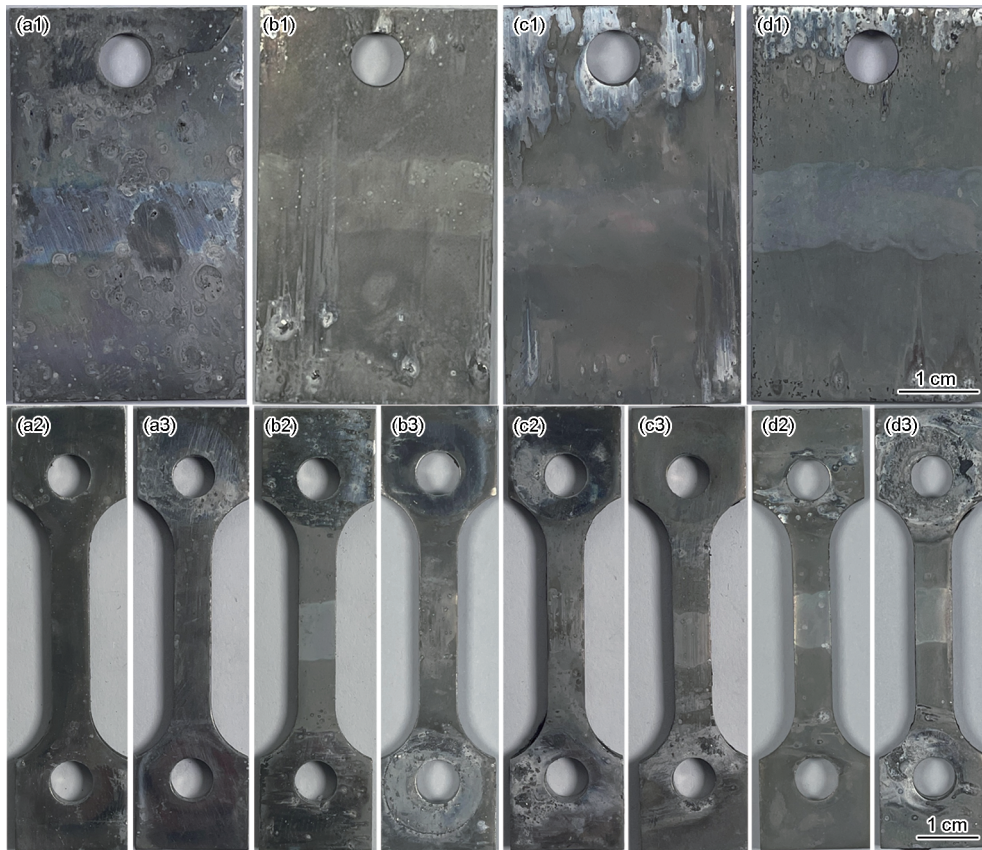


图2 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphologies of high-strength Al-alloy welded joint samples immersed in low temperature seawater for 1 d (a), 5 d (b), 10 d (c) and 20 d (d) under applied stresses of 0 (a1-d1),  $25\%\sigma_s$  (a2-d2) and  $50\%\sigma_s$  (a3-d3)

蚀并不明显,应力增至  $50\%\sigma_s$  时,焊接接头的腐蚀变得严重。在浸泡 10 d、应力为  $25\%\sigma_s$  时,开始出现点蚀痕迹,当应力增大至  $50\%\sigma_s$  时,点蚀更为明显。浸泡 20 d 后,焊缝区表面腐蚀产物膜有轻微脱落现象。

## 2.2 微观腐蚀形貌

图 3 为低温海水环境中铝合金焊接接头在 0、 $25\%\sigma_s$ 、 $50\%\sigma_s$  应力下的腐蚀微观形貌。在浸泡 1 d 时,随着应力增加,试样表面出现点蚀,腐蚀程度较轻。浸泡 10 d 后,在无应力时,少量第二相粒子出现在表面,出现大量白色粉末状腐蚀产物;当应力为  $25\%\sigma_s$  时,开始出现明显的点蚀坑并在第二相附近伴有少量的晶间腐蚀。当应力增至  $50\%\sigma_s$  时,点蚀坑开始互相连接;经过 20 d 腐蚀试验后试样发生了明显的点蚀、晶间腐蚀和剥落腐蚀,且上层已经有部分脱落,随着应力增加至  $50\%\sigma_s$  时点蚀深度和逐渐增大,点蚀的覆盖范围也逐渐增大。局部腐蚀区域可见明显的晶间腐蚀裂纹和点蚀的分层痕迹<sup>[30]</sup>。

从表 1 合金试样表面腐蚀产物层的 EDS 成分分析可知,高强铝合金焊接接头表面腐蚀产物的主要元素为 Al、O、Zn、Mg、Cu。当施加应力超过  $25\%\sigma_s$  时,O 含量增大,而 Al、Mg 元素含量减小。这主要是由于无应力作用时,高强铝合金焊接接头与海水中氧气反应形成致密氧化产物膜,对基体起到保护作

用,氧含量较多。施加  $25\%\sigma_s$  应力时表面腐蚀产物膜遭到破坏,使得离子进入膜层相对容易,一些金属氧化物会和 Cl<sup>-</sup> 结合转化为水溶性的氯化物或者氯氧化物,另外,有部分腐蚀产物膜开始剥落,从而氧含量降低。当外加应力增大到  $50\%\sigma_s$  时,随着施加应力增加腐蚀产物表面出现裂缝,海水中的氧气和离子进入基体与其反应,腐蚀产物中氧含量增加。

## 2.3 极化特征分析

图 4 为铝合金焊接接头在无应力及  $25\%\sigma_s$ 、 $50\%\sigma_s$  应力作用下,在模拟低温海水环境下浸泡不同周期的动电位极化曲线。将极化曲线进行拟合得出不同应力、不同周期下的自腐蚀参数如表 2 所示。根据电化学中的 Faraday 定律,  $I_0$  越小,电化学腐蚀速率越慢,代表材料的耐腐性能更好。分析图 4 和

表 1 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海中浸泡 20 d 的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of the welded joint immersed in low-temperature seawater for 20 d under different stresses

Pre-stress	(atomic fraction / %)				
	O	Al	Zn	Mg	Cu
0	46.45	45.72	0.85	4.45	0.17
$25\%\sigma_s$	41.82	52.74	0.87	4.00	0.14
$50\%\sigma_s$	46.73	47.41	1.97	3.03	0.38

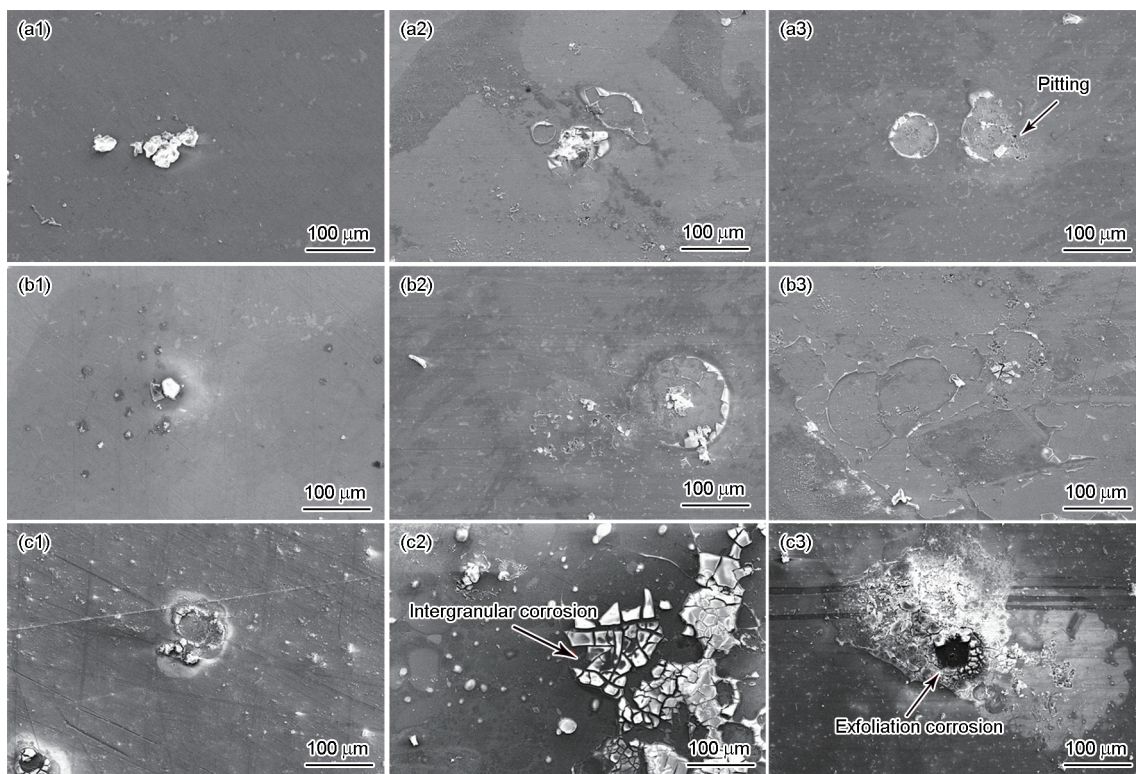


图 3 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期后表面形貌

Fig.3 SEM images of high-strength Al-alloy welded joint samples immersed in low temperature seawater for 1 d (a), 10 d (b) and 20 d (c) under the stresses of 0 (a1-c1),  $25\%\sigma_s$  (a2-c2) and  $50\%\sigma_s$  (a3-c3)

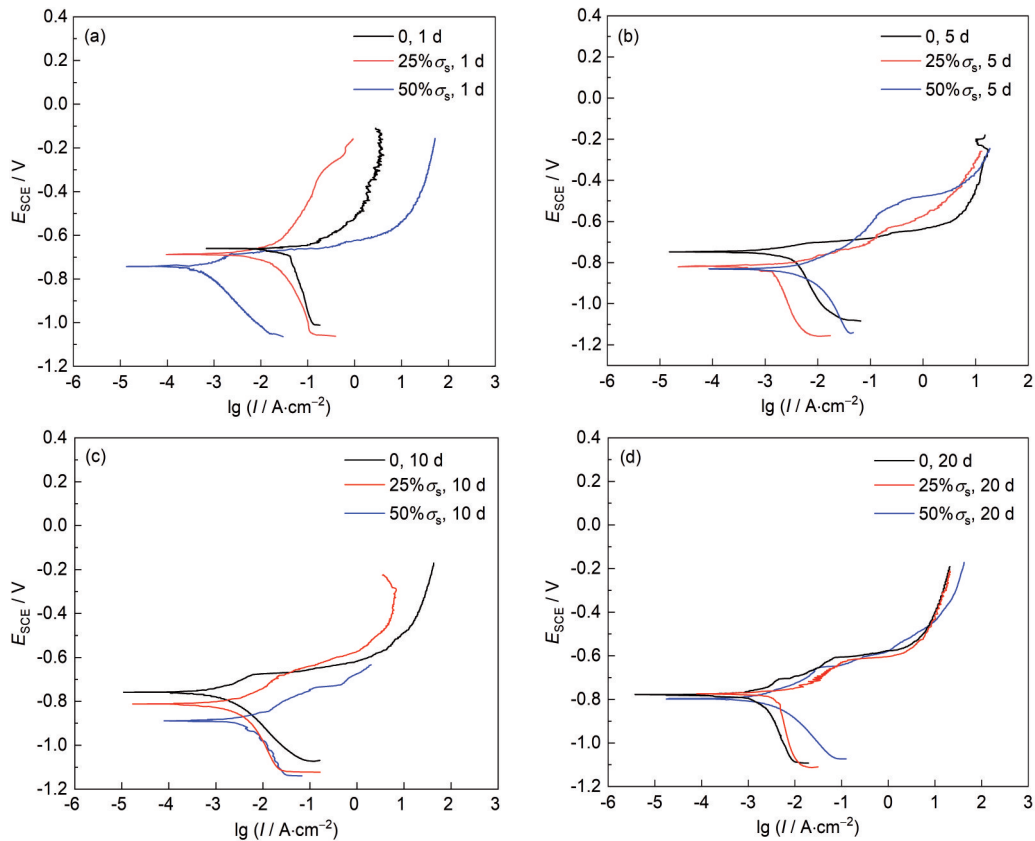


图4 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of the welded joint immersed in low-temperature seawater under different stresses for 1 d (a), 5 d (b), 10 d (c) and 20 d (d)

表2 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期极化拟合结果

Table 2 Fitting results of polarization curves of the welded joint immersed in low-temperature seawater under different conditions of applied stresses and immersion period

Immersion time / d	Pre-stress	Self-corrosion potential $E_0$ / V	Self-corrosion current density $I_0$ / $A \cdot cm^{-2}$
1	0	-0.652	$0.395 \times 10^{-6}$
	$25\% \sigma_s$	-0.693	$2.023 \times 10^{-6}$
	$50\% \sigma_s$	-0.754	$4.467 \times 10^{-6}$
5	0	-0.757	$0.775 \times 10^{-6}$
	$25\% \sigma_s$	-0.856	$4.6 \times 10^{-6}$
	$50\% \sigma_s$	-0.820	$6.94 \times 10^{-6}$
10	0	-0.766	$0.983 \times 10^{-6}$
	$25\% \sigma_s$	-0.813	$15.58 \times 10^{-6}$
	$50\% \sigma_s$	-0.897	$15.37 \times 10^{-6}$
20	0	-0.801	$2.36 \times 10^{-6}$
	$25\% \sigma_s$	-0.838	$12.56 \times 10^{-6}$
	$50\% \sigma_s$	-0.846	$17.2 \times 10^{-6}$

表2, 浸泡周期相同时, 随着外加应力的增加, 高强铝合金焊接接头的自腐蚀电位随之负移。腐蚀电位越负, 表明材料的腐蚀倾向性越明显。有应力时比无应力时电位下降较大, 说明在应力条件下, 焊接接头的腐蚀敏感性更强。这可能是由于铝合金焊接接

头在焊接过程中相当于进行一次热处理, 其焊接接头晶粒与晶界的化学性质发生变化。析出相 ( $Zn_2Mg$ ) 与周围其他区域 ( $Zn, Mg$ ) 相存在电位差, 导致其电位变低, 腐蚀敏感性变大, 导致材料的耐蚀性变差<sup>[31]</sup>。从腐蚀学角度看, 焊接区域组织更为致密

均匀,能有效改善高强铝合金焊接接头内部组织的电化学不均匀性,降低材料形成局部腐蚀倾向,提高材料的耐蚀性,但是在结晶过程中,因为过冷度的问题会发生金属杂质偏析<sup>[32]</sup>,从而导致高强焊接接头内部化学成分分布不均匀。同时高强铝合金焊接接头发生腐蚀破坏还受到外加应力的影响,这种拉伸应力对极化曲线的影响是一种力学-电化效应,会在铝合金焊接接头的焊接缺陷及裂纹等应力集中区域得到加强,并加重局部腐蚀。

### 2.4 电化学阻抗分析

图5为铝合金焊接接头在不同应力作用下低温海水浸泡不同周期的电化学阻抗谱。采用图6等效电路图进行拟合分析。图中, $R_s$ 为溶液电阻, $Q_f$ 为腐蚀产物膜电容, $R_f$ 为腐蚀产物膜电阻, $Q_{dl}$ 为金属/溶液界面双电层电容, $R_{ct}$ 为金属表面的电荷转移电阻,拟合结果如表3所示。腐蚀初期,高强铝合金焊接接头在不加应力条件下阻抗弧的半径最大,对应的 $R_{ct}$ 值为 $8.805 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着应力增大,阻抗弧半径在逐渐减小,其腐蚀倾向性越大,同样在相同应力条件下,随着浸泡时间的增加,阻抗弧半径也是呈现减小的趋势。

由表3可见,在浸泡周期相同条件下,随着施加应力的增加,焊接接头的 $R_{ct}$ 值逐渐减小。铝合金焊接接头无应力条件下 $R_{ct}$ 值比施加50% $\sigma_s$ 应力时的 $R_{ct}$ 值大数倍,说明当应力达到一定程度时,焊接接头的耐蚀性退化较多。这可能是因为在焊接过程中焊接处存在较多的气孔,气孔周围容易生成裂纹<sup>[33]</sup>,当无应力或者低应力时,裂纹生成和扩展比较缓慢,对腐蚀影响不大,但当应力增大至50% $\sigma_s$ 时,裂纹随之扩大。海水中的Cl<sup>-</sup>等离子通过裂纹进一步渗透到焊接接头的内部。在聚集到一定浓度后,造成原有氧化膜的破裂,材料表面形成点蚀坑,使得氧化膜变得不稳定或破裂,从而导致 $R_{ct}$ 值下降。同样在外加应力相同的条件下,随着浸泡时间的增加,焊接接头内部裂纹会一直扩展, $R_{ct}$ 值大致

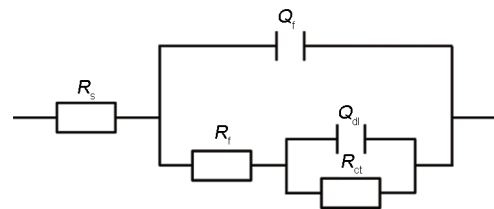


图6 EIS等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit diagram for fitting EIS

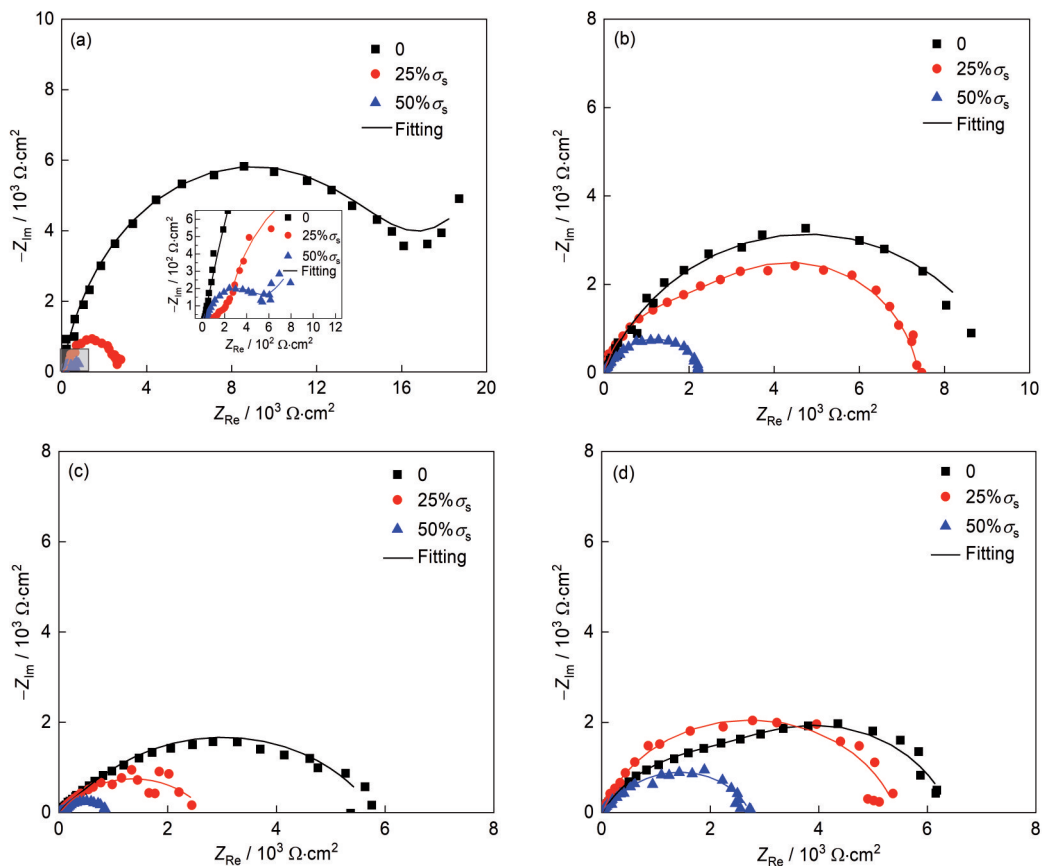


图5 不同应力下高强铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期后的电化学阻抗谱

Fig.5 EIS of high-strength Al-alloy welded joint immersed in low temperature seawater under different stresses for 1 d (a), 5 d (b), 10 d (c) and 20 d (d)

呈不断减小的趋势。这表明无论是浸泡时间还是外加应力的增加,都会导致焊接接头的 $R_{ct}$ 值减小,耐腐蚀性能逐渐变差。

### 2.5 腐蚀产物分析

图7为焊接接头在受到 $50\% \sigma_s$ 应力下浸泡20 d后腐蚀产物中的Al, Mg和Zn的XPS谱。 $50\% \sigma_s$ 应力下浸泡20 d后, Al 2p的XPS峰有两个,对应的结合能为73.86和75.2 eV;说明Al的腐蚀产物以 $Al_2O_3$ 和 $Al(OH)_3$ 为主。Mg 1s的XPS峰有两个,对应的结合能为1303.8和1304.1 eV;说明Mg在腐蚀产物中以MgO和 $Mg(OH)_2$ 为主。Zn 2p的两个XPS峰对应的结合能为1022.1和1044.8 eV,说明Zn在腐蚀产物中以ZnO为主。

7xxx 高强铝合金属于Al-Zn-Mg-Cu系,当高强铝合金与海水接触后,与氧气反应生成氧化膜,铝合金表面生成的氧化膜覆盖在基体表面,在一定程度上阻碍了腐蚀进程,从而减缓腐蚀。高强铝合金中的第二相 $\eta$  ( $MgZn_2, Mg_2Si$ )与基体相比电位较负,形

成电位差,第二相作为微电池结构中的阳极,率先开始溶解,而铝基体作为阴极未被腐蚀,随着第二相溶解并脱落,暴露出铝基体,此时铝基体与表面氧化膜形成电位差,基体作为阳极,开始反应溶解。此外 $Zn^{2+}$ 作为析出离子,会得到电子沉积在氧化膜的表面。施加应力后,会导致铝合金内部晶粒出现位错现象,腐蚀产物膜被破坏,基体与腐蚀坑周围的膜层产生电位差,使得腐蚀坑内部产生裂纹,随着浸泡时间的增加,点蚀坑内部会出现更大的裂纹,海水中的Cl<sup>-</sup>不断从裂纹进入基体内部,铝基体此时作为阳极溶解,腐蚀速率会增大。

## 3 铝合金焊接接头力学性能退化分析

### 3.1 微观断口形貌分析

由图8中可知,不同应力下浸泡1 d的断口形貌以韧窝为主,为较为典型的韧性断裂,其中断口处存在第二相颗粒撕裂状态,呈现沿晶断裂倾向,表现为脆性断裂特征。随着应力增大,韧窝的数量增多和

表3 高强铝合金焊接接头低温海水条件下阻抗拟合结果

Table 3 Fitting results of EIS of the welded joint under low-temperature seawater conditions

Immersion time / d	Pre-stress	$R_s / \Omega \cdot cm^2$	$R_{ct} / 10^3 \Omega \cdot cm^2$	$R_f / \Omega \cdot cm^2$
	0	10.17	8.805	1.328
1	$25\% \sigma_s$	7.09	5.037	29.45
	$50\% \sigma_s$	12.74	2.764	32.76
5	0	8.29	7.577	3.659
	$25\% \sigma_s$	10.32	4.237	1.489
10	$50\% \sigma_s$	6.554	0.865	2.489
	0	13.3	3.850	847.2
20	$25\% \sigma_s$	6.679	3.783	29.03
	$50\% \sigma_s$	8.834	1.453	149.4
	0	7.81	3.409	2200
	$25\% \sigma_s$	8.593	1.564	3.391
	$50\% \sigma_s$	6.725	0.789	538.9

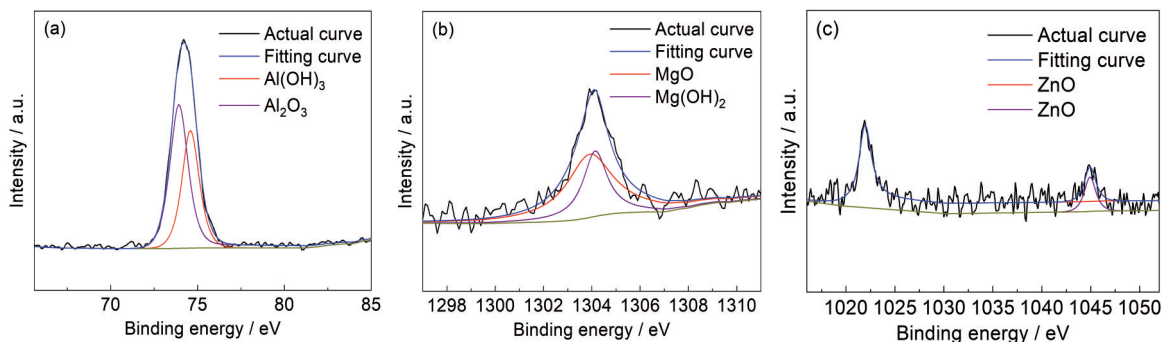


图7 高强铝合金焊接接头在低温海水浸泡后XPS能谱图

Fig.7 XPS spectra of high-strength Al-alloy welded joint immersed in low-temperature seawater: (a) Al, (b) Mg, (c) Zn

深度在不断减小,说明焊接接头的韧性降低。浸泡 15 d 后,断口形貌与浸泡 1 d 相比,整体上韧窝表现为大而浅,韧窝内存在少量的第二相强化粒子,由于焊接工艺的原因<sup>[34]</sup>,较多的第二相粒子在焊接接头处产生,使得焊接接头断口处残留韧窝,焊接接头的力学性能下降。

### 3.2 性能退化分析

表 4 为不同应力下高强铝合金在低温海水中浸泡不同周期后的拉伸数据。可以看出,随着浸泡时间增长和外加应力的增大,屈服强度与抗拉强度均呈下降趋势。焊接接头内的第二相经过焊接工艺处理后,晶粒尺寸与大小发生改变,在力学-电化学腐蚀后,力学性能变差,耐腐蚀性能也同样受到影响。

表 5 为应力作用下铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期后的断裂数据结果。可以看出,浸

泡时间相同时,随着外加应力增大,焊接接头的  $\delta$  和  $\Psi$  随之减小。在浸泡 1 d、25% $\sigma_s$  应力时, $\delta$  和  $\Psi$  最大

表 5 不同应力下铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期后的断裂数据

Table 5 Fracture data of the welded joint immersed in low-temperature seawater under different conditions of applied stress and immersion time

Immersion time / d	Pre-stress	Post-fracture elongation ( $\delta$ ) / %	Section shrinkage ( $\Psi$ ) / %
1	25% $\sigma_s$	10.85	11.383
	50% $\sigma_s$	10.15	11.041
5	25% $\sigma_s$	10.81	10.564
	50% $\sigma_s$	9.24	10.220
15	25% $\sigma_s$	9.87	10.250
	50% $\sigma_s$	8.56	9.861

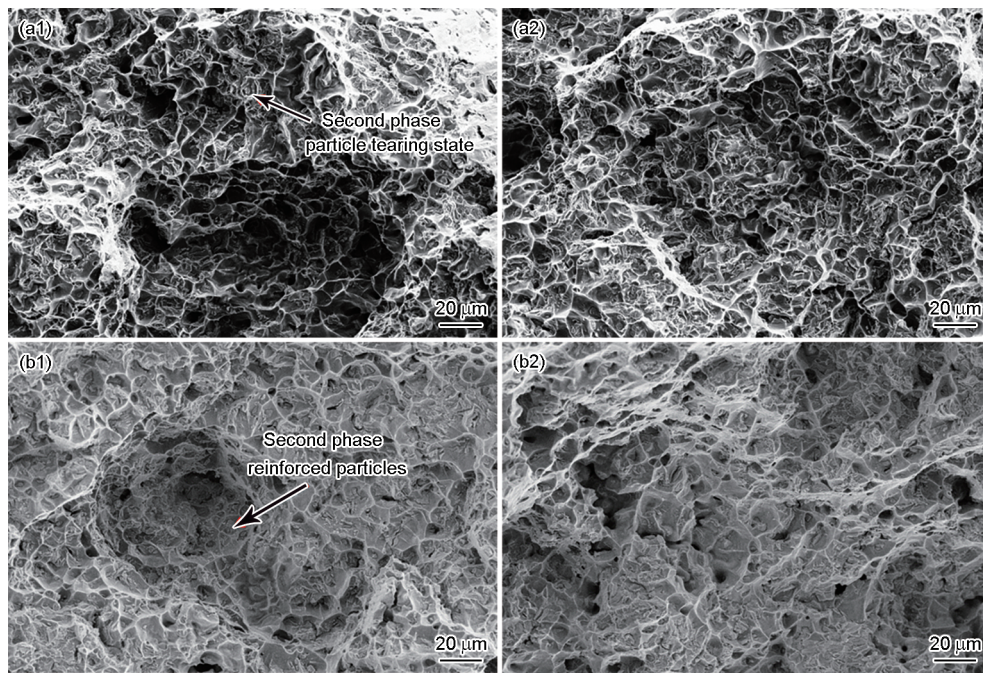


图 8 低温海水中不同应力下高强铝合金焊接接头浸泡 1 和 15 d 后微观断口形貌

Fig.8 Microscopic fracture morphologies of the welded joint after immersion in low-temperature seawater for 1 d (a) and 15 d (b) under the stresses of 25% $\sigma_s$  (a1, b1) and 50% $\sigma_s$  (a2, b2)

表 4 不同应力下铝合金焊接接头在低温海水中浸泡不同周期后的拉伸数据

Table 4 Tensile data of the welded joint immersed in low-temperature seawater under different conditions of applied stress and immersion time

Immersion time / d	Pre-stress	Yield strength / MPa	Tensile strength / MPa
1	25% $\sigma_s$	211	270
	50% $\sigma_s$	175	225
5	25% $\sigma_s$	163	241
	50% $\sigma_s$	150	220
15	25% $\sigma_s$	150	218
	50% $\sigma_s$	145	178

分别为10.85%和11.383%。说明此时的应力腐蚀倾向性最低。当浸泡15 d、50% $\sigma_s$ 应力时, $\delta$ 和 $\psi$ 最小,分别为8.56%、9.861%,说明此时的应力腐蚀敏感性最强。

#### 4 结论

(1) 在预加应力和海水电化学腐蚀耦合作用下,高强钢铝合金焊接接头产生了点蚀、晶间腐蚀和剥落腐蚀。

(2) 外加应力对铝合金腐蚀的影响是一种力学-电化学效应,会在铝合金焊接接头的焊接缺陷及裂纹等应力集中区域得到加强。随着应力增加、浸泡时间增长,焊接接头腐蚀电位变负,电荷转移电阻变小,腐蚀敏感性变大,耐蚀性变差。

(3) 高强铝合金焊接接头腐蚀产物主要为 $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $MgO$ 、 $Mg(OH)_2$ 和 $ZnO$ 。当受到应力超过25% $\sigma_s$ 时,随着应力增加,腐蚀产物中的O元素含量升高,Al元素含量降低。

(4) 随着应力增大和浸泡时间延长,腐蚀后铝合金的断口出现紧缩,力学性能退化,断后伸长率和断面收缩率均降低,应力腐蚀敏感性增强。

#### 参 考 文 献

- [1] Liu H C, Fan L, Zhang H B, et al. Research progress of stress corrosion cracking of Ti-alloy in deep sea environments [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2022, 42: 175  
(柳皓晨, 范林, 张海兵等. 钛合金深海应力腐蚀研究进展 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42: 175)
- [2] Brown A, Wright R, Mevenkamp L, et al. A comparative experimental approach to ecotoxicology in shallow-water and deep-sea holothurians suggests similar behavioural responses [J]. *Aquat. Toxicol.*, 2017, 191: 10
- [3] Kark S, Brokovich E, Mazor T, et al. Emerging conservation challenges and prospects in an era of offshore hydrocarbon exploration and exploitation [J]. *Conserv. Biol.*, 2015, 29: 1573
- [4] Wu F M, Wang J T, Zhang Y K, et al. Research of electrochemical corrosion performance of aluminum alloy offshore drill served in deep ocean [J]. *Mech. Electr. Eng. Technol.*, 2021, 50: 30  
(吴凤民, 王江涛, 张永康等. 深海用铝合金海工钻杆抗电化学腐蚀性能的研究 [J]. *机电工程技术*, 2021, 50: 30)
- [5] Peng W S, Hou J, Yu H L, et al. Corrosion behaviors of aluminum alloys in different harbors [J]. *Equip. Environ. Eng.*, 2019, 16: 8  
(彭文山, 侯健, 余化龙等. 不同港口海域铝合金腐蚀行为研究 [J]. *装备环境工程*, 2019, 16: 8)
- [6] Chen Z J, Zhou X J, Chen H. Corrosion behavior of riveted pair of 6A01 Al-alloy-/304 stainless steel-plate used for high-speed train [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2022, 42: 507  
(陈志坚, 周学杰, 陈昊. 高速列车铆接件中6A01铝合金腐蚀行为研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42: 507)
- [7] Li C, Luo X, Zhang W. Research progress on corrosion and protection of typical warship metal materials [J]. *Equip. Environ. Eng.*, 2023, 20: 80  
(李川, 罗茜, 张薇. 典型舰船用金属材料腐蚀与防护研究进展 [J]. *装备环境工程*, 2023, 20: 80)
- [8] Hou Y, Tian Y, Zhao Z P, et al. Corrosion and protection of aluminum alloy for marine engineering [J]. *Surf. Technol.*, 2022, 51: 1  
(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: 1)
- [9] Qiao Z, Li Q Q, Liu X H, et al. Effect of nitrate and galvanic couple on crevice corrosion behavior of 7075-T651 Al-alloy in neutral NaCl solution [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2024, 44: 1047  
(乔泽, 李清泉, 刘晓航等. 中性氯化钠溶液中硝酸根和电偶对7075-T651铝合金缝隙腐蚀行为影响研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2024, 44: 1047)
- [10] Deng C M, Liu Z, Xia D H, et al. Localized corrosion mechanism of 5083-H111 Al alloy in simulated dynamic seawater zone [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2023, 43: 683  
(邓成满, 刘喆, 夏大海等. 5083-H111铝合金在模拟动态海水环境中的局部腐蚀机制 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43: 683)
- [11] Peng W S, Duan T G, Ma L, et al. Corrosion behaviors of 5083 aluminum alloy in tropical marine environment [J]. *Equip. Environ. Eng.*, 2023, 20: 77  
(彭文山, 段体岗, 马力等. 热带海洋环境中5083铝合金腐蚀行为研究 [J]. *装备环境工程*, 2023, 20: 77)
- [12] Beura V K, Karanth Y, Darling K, et al. Role of gradient nanograined surface layer on corrosion behavior of aluminum 7075 alloy [J]. *npj Mater. Degrad.*, 2022, 6: 62
- [13] Gharbi O, Kairy S K, De Lima P R, et al. Microstructure and corrosion evolution of additively manufactured aluminium alloy AA7075 as a function of ageing [J]. *npj Mater. Degrad.*, 2019, 3: 40
- [14] Li S, Dong H G, Shi L, et al. Corrosion behavior and mechanical properties of Al-Zn-Mg aluminum alloy weld [J]. *Corros. Sci.*, 2017, 123: 243
- [15] Lin Y J, Lin C S. Galvanic corrosion behavior of friction stir welded AZ31B magnesium alloy and 6N01 aluminum alloy dissimilar joints [J]. *Corros. Sci.*, 2021, 180: 109203
- [16] Sun X G, Xu X X, Wang Z H, et al. Study on corrosion fatigue behavior and mechanism of 6005A aluminum alloy and welded joint [J]. *Anti-Corros. Meth. Mater.*, 2021, 68: 302
- [17] Fleck P, Calleros D, Madsen M, et al. Retrogression and reaging of 7075 T6 aluminum alloy [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2000, 331-337: 649
- [18] Tsai T C, Chang J C, Chuang T H. Stress corrosion cracking of superplastically formed 7475 aluminum alloy [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, 28A: 2113
- [19] Robinson J S, Cudd R L. Electrical conductivity variations in X2096, 8090, 7010 and an experimental aluminium lithium alloy [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2000, 331-337: 971
- [20] Cooper K R, Young L M, Gangloff R P, et al. The electrode potential dependence of environment-assisted cracking of AA 7050 [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2000, 331-337: 1625
- [21] Birbilis N, Cavanaugh M K, Buchheit R G. Electrochemical behav-

- ior and localized corrosion associated with Al<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Fe particles in aluminum alloy 7075-T651 [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48: 4202
- [22] Freixes M L, Zhou X Y, Zhao H, et al. Revisiting stress-corrosion cracking and hydrogen embrittlement in 7xxx-Al alloys at the near-atomic-scale [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13: 4290
- [23] Jones K, Hoepfner D W. Pit-to-crack transition in pre-corroded 7075-T6 aluminum alloy under cyclic loading [J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47: 2185
- [24] Turnbull A, Horner D A, Connolly B J. Challenges in modelling the evolution of stress corrosion cracks from pits [J]. *Eng. Fract. Mech.*, 2009, 76: 633
- [25] Dollah M. The study of stress corrosion cracking in aluminum alloy 7075 (W) under tensile loading by eddy current measurement [J]. *Appl. Mech. Mater.*, 2011, 83: 216
- [26] Tsai W T, Duh J B, Yeh J J, et al. Effect of pH on stress corrosion cracking of 7050-T7451 aluminum alloy in 3.5wt%NaCl solution [J]. *Corrosion*, 1990, 46: 444
- [27] Hua T S, Song R G, Zong Y, et al. Corrosion behavior of 7050 aluminum alloy after micro-arc oxidation under constant load in NaCl solution with different pH values [J]. *Surf. Technol.*, 2020, 49: 269 (花天顺, 宋仁国, 宗 筠等. 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: 269)
- [28] Meng X Q. Experimental study on stress corrosion and corrosion fatigue behavior of aluminum alloy materials [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012 (孟祥琦. 铝合金材料的应力腐蚀及腐蚀疲劳特性实验研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012)
- [29] He Z, Bai B, Zhang X M, et al. Stress corrosion behavior of 6061 aluminum alloy for aviation under constant load [J]. *Corros. Prot.*, 2023, 44: 64 (何 祯, 拜 斌, 张小明等. 航空用 6061 铝合金恒载荷应力腐蚀行为 [J]. *腐蚀与防护*, 2023, 44: 64)
- [30] Zheng C B, Li C L, Yi G, et al. Corrosion behavior of two kinds of high strength aluminum alloys in simulated marine atmospheric environment [J]. *Mater. Prot.*, 2014, 47: 38 (郑传波, 李春岭, 益 幅等. 高强铝合金 6061 和 7075 在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为 [J]. *材料保护*, 2014, 47: 38)
- [31] Wang J. Study of 7075 alloy atmospheric corrosion test in the marine environment [D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2011 (王 洁. 7075 铝合金海洋环境大气腐蚀试验研究 [D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2011)
- [32] Zhang L W, Zheng L, Zhu L, et al. Stress corrosion testing of 7A52 aluminum alloy and 25CrMnSiA steel weldments in marine atmospheric environment [J]. *Equip. Environ. Eng.*, 2017, 14: 109 (张伦武, 郑 林, 朱 蕾等. 7A52 铝合金及 25CrMnSiA 钢焊接件海洋大气应力腐蚀试验研究 [J]. *装备环境工程*, 2017, 14: 109)
- [33] Wang X H. Characterization and detection of stainless steel and aluminum alloy during stress corrosion cracking in typical environment [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015 (王学慧. 不锈钢和铝合金在典型环境中的应力腐蚀特征与检测方法 [D]. 天津: 天津大学, 2015)
- [34] Xu T, Zhang C Z, Lu K L, et al. Microstructure, mechanical properties and stress dependence of corrosion resistance for MIG welded 7075 aluminum joint [J]. *Trans. China Weld. Inst.*, 2021, 42: 51 (徐 腾, 张春芝, 鲁宽亮等. 7075 铝合金 MIG 焊接接头金相组织、力学性能和耐蚀性的应力敏感性 [J]. *焊接学报*, 2021, 42: 51)