2015年10月 October 2015

文章编号: 1004-0609(2015)10-2632-10

微量元素含量对 Al-Zn-Mg 合金 组织与性能的影响



付 高^{1,2}, 邓运来^{1,2}, 王亚风^{1,2}, 戴青松^{1,2}, 张新明^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083; 2. 中南大学 材料科学与工程学院 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:通过光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、强度实验、冲击韧度实验、应力腐蚀实验、剥落腐蚀实验及极 化曲线测试,研究不同微量元素(Cr、Mn、Ti、Zr、Cu)含量添加对 Al-Zn-Mg 铝合金组织、力学性能与腐蚀性能 的影响。结果表明:较多的微量元素使得合金内部第二相析出密度变大,对亚晶界/晶界的迁移起阻碍作用而未诱 发粒子形核,提升合金抑制再结晶的能力,从而保持细小晶粒及亚晶组织,合金的抗拉强度提升 69 MPa,应力 腐蚀开裂延迟了 108 h。但同时微量元素使得 AlFeMnCu 等粗大的第二相增多,使自腐蚀电位正移、腐蚀电流密 度变小,而塑性、韧性及耐剥落腐蚀性能均有所下降。

关键词: Al-Zn-Mg 铝合金; 微量元素; 力学性能; 腐蚀性能; 电化学性能 中图分类号: TG146 文献标志码: A

Effects of microelement content on microstructure and properties of Al-Zn-Mg aluminium alloy

FU Gao^{1, 2}, DENG Yun-lai^{1, 2}, WANG Ya-feng^{1, 2}, DAI Qing-song^{1, 2}, ZHANG Xin-ming^{1, 2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education,

School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of different microelement (Cr, Mn, Ti, Zr, Cu) contents on the microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Al-Zn-Mg aluminium alloys were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, tensile test, impact properties test, stress corrosion and polarization curve measurement. The results show that a little more microelement added to the Al-Zn-Mg aluminium alloys effectively delays the mergence and growth of the sub-grain during the recovery process, inhibits the recrystallization capability of Al matrix, and significantly enhances the mechanical properties and resistance to stress corrosion increasing the tensile strength by 69MPa and postpones the moment of stress corrosion cracking for 108 h. However, the present of more trace elements makes wider distribution of the slightly larger size AlFeMnCu phase generate inside the alloy, makes the matrix as the anode form a microcell, and the surface pitting, plasticity, toughness and corrosion resistance decrease.

Key words: Al-Zn-Mg aluminium alloy; microelement; mechanical property; corrosion property; electrochemical performance

能较好,且因其热变形优良,热裂倾向小而具备较好

Al-Zn-Mg 合金(7xxx 系)强度较高, 韧性和疲劳性的焊接性能, 特别适合于制造需要焊接的高性能结构, 如高速列车的车厢主承力件等[1-2]。近年来,添加不同

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB619500); 国家自然科学基金资助项目(51375503) 收稿日期: 2015-01-15; 修订日期: 2015-05-07

通信作者:邓运来,教授,博士;电话: 0731-88876913; E-mail: dengylcsu@126.com

微量元素对铝合金进行微合金化,是现阶段高强铝合金研究、开发的一个热点^[3-5]。微合金化元素(Cr、Mn、Ti、Zr)可细化合金铸锭组织,降低再结晶程度,提升材料强度、耐蚀性、及改善加工性。其中 Cr 元素对提高 7xxx 系铝合金的抗应力腐蚀性能效果最为显著^[6]。Cu 作为主要的合金添加元素引起大量学者的关注,一般认为 Cu 原子可溶入 η'及 η 相中,使晶内与晶界的电位差降低,从而提高材料的抗应力腐蚀开裂性能。SARKAR 等^[7]在 Al-6Zn-2Mg-(0.01-2.1)Cu 合金的研究中发现 Cu 元素能提高强化相的体积分数,从而提高合金强度,而且适量 Cu 元素能提高析出相与基体的共格程度。

日本研发的 Al-Zn-Mg 系铝合金,已经广泛应用于 高速铁路机车与大型建筑物承重构件等方面,然而其 具体的加工细节并未公开报道。我国正处高铁大发展 时期,对高综合性能的轨道交通铝材有着迫切的需求, 近些年来, Al-Zn-Mg 合金材料与工艺研究也引起我国 相关部门的关注。如材料热处理制度与强韧、耐蚀与 疲劳性能的影响^[8–9],以及焊接接头性能等^[2,10–11],而 关于微合金化对该合金性能的影响及其机理研究鲜有 报道。微合金化往往对合金的最终组织及性能有重大 影响,因此,得到合适的微量元素配比十分重要。本 文作者研究微量元素含量(Cr、Mn、Ti、Zr、Cu)高、 低两种情况对 Al-Zn-Mg 系再结晶程度、强度、抗应 力腐蚀性能、耐剥落蚀性能及电化学性能的影响,期 望能对 Al-Zn-Mg 合金的成分与组织模式优化及加工 工艺改进提供参考。

1 实验

本研究中用到的两种成分 Al-Zn-Mg 合金,设计 成主合金元素 Zn、Mg,以及杂质元素 Fe、Si 含量相 同,而微量元素 Cr、Mn、Ti、Zr、Cu 的含量分成高(用 合金 A 表示)、低(用合金 B 表示)两个水平,均采用中 间合金方式加入合金中。原料备好采用电阻炉熔炼合 金,在水冷铁模内浇铸成铸锭,随炉浇铸的成分试样 测试的实际成分如表 1 所列。 两种试验合金铸锭经过均匀化和车皮处理后进行 轧制。初轧温度为 430 ℃,将板材轧制至 20 mm 厚。 合金轧制后固溶,固溶温度为 470 ℃,固溶时间为 1 h。 固溶后在 1 h 内进行变形量为 2%的预拉伸,然后停放 使之进行自然时效,停放 60 d 后开展实验。

实验的力学及腐蚀性能试样均测试其轧向性 能^[12],拉伸试验和冲击韧度厚度均为 10 mm。在 CSS-44100型电子万能试验机上进行常温拉伸试验, 实验速率 2 mm/min。冲击韧性测试在摆锤式冲击试验 机上进行,冲击韧度取值为冲击吸收功/试样横截面 积。C环应力腐蚀实验遵照国家标准GB/T 15970.5-1998进行,采用经校准的弹簧加载,之后在 3.5%NaCl 溶液中室温腐蚀, 每隔 12 h 观察试样并拍 照记录。从板材中切取拉伸试样进行剥落腐蚀实验, 经打磨和表面处理后,用清水冲洗干净并吹干。在试 样中间留出标距为 70 mm 的区域,其余部分用松香封 住。剥落腐蚀液为: 234 g NaCl+50 g KNO3+6.3 mL HNO₃加蒸馏水稀释至1L,容面比为15 mL/cm²,试 验在(25±3)℃的恒温水浴箱中进行。在 Im6e 型电化学 工作站进行 Tafel 曲线测试, 溶液体系为 3.5%NaCl 溶 液。

样品经机械抛光后,分别用 Graff Sargent 试剂腐 蚀和氟硼酸水溶液电解抛光覆膜,前者在光学金相显 微镜下观察合金组织,后者置于偏振光下观察合金组 织。在 FEI-Sirion200 型场发射扫描电子显微镜下进行 试样的扫描电镜观察。在 Tecnai G₂20 型透射电镜下进 行两种 Al-Zn-Mg 铝合金的组织观察,将样品减薄至 80 µm 左右并冲成直径为 3 mm 的小圆片,之后进行 双喷减薄,选择的双喷温度为-25 ℃、双喷腐蚀液为 30%HNO₃+70%CH₃OH。

2 实验结果

2.1 Al-Zn-Mg 合金的显微组织

图 1 所示为实验合金的自然时效态光学显微组 织。从图 1 中可以看出,两种合金为明显的轧制组织, 晶粒呈现纤维状。从图 1(a)和(c)可观察到合金 A 晶粒

表1 试验用 Al-Zn-Mg 铝合金的化学	成分
------------------------	----

 Table 1
 Chemical composition of investigated Al-Zn-Mg alloys

		-		-	-	-					
A 11						Mass	fraction/%	•			
Alloy	Fe	Si	Zn	Mg	Mn	Cu	Cr	Zr	Ti	Microelement gross	Al
А	0.18	0.12	4.52	1.46	0.37	0.15	0.19	0.12	0.04	0.87	Bal.
В	0.17	0.13	4.63	1.41	0.35	0.04	0.09	0.08	0.02	0.57	Bal.



图1 Al-Zn-Mg 合金金相照片

Fig. 1 Optical micrographs of Al-Zn-Mg alloys: (a), (c) Alloy A; (b), (d) Alloy B

细小且保持扁平的纤维状组织,而从图 1(b)和(d)可到 看到,合金 B 已发生局部再结晶,亚晶粒合并长大的 现象较为明显。这表明较多微量元素的添加能提升合 金抑制再结晶性的能力,使得合金经较高温度处理后 仍能保持细小的亚晶组织。

图 2 所示为两种 Al-Zn-Mg 合金的 TEM 明场像及 斑点衍射图谱(SAED)。由 SAED 谱可知两种合金中析 出相的种类相同,均存在 GP 区、η'相及 Al₃Zr、Al₃Cr 等。由图 2(a)和(b)可知,合金 A 晶界不连续,晶界及 靠近晶界处有较多尺寸为 50~200 nm 的深色第二相粒 子,在合金 B 中也存在该类粒子,但其颜色较浅,数 量很少且在晶界上几乎无分布,而且其晶界很干净。 文献[13]证实这些是含 Cr 的 E 相(Al₁₈Cr₂Mg₃),并能 在粒子周围形成无析出区,这些粒子对提高合金的强 度有很大贡献。

图 3 所示为两种合金的第二相 SEM 像及 EDS 谱 分析结果。由图 3 可知,两种合金的第二相均大致沿 轧向呈现链状分布,这些第二相主要有长条状、块状和 点状相。对比图 3(a)和(b)可知,合金 A 中第二相的尺 寸明显要大,数量也更多。对第二相粒子进行 EDS 分 析,从图 3(c)和(d)可发现,两种合金中均主要为 AlFeMnCu 相和 Zn₂Mg 相的聚合体。说明所添加的微 量元素能结合合金中其它元素形成几种金属间化合物 的聚合体,而且使得第二相的尺寸及密度均变大。这 些第二相粒子硬度大且脆性高,能提高合金强度,但 会对韧性、塑性和耐剥落腐蚀性能产生不良影响。

2.2 力学性能实验

表 2 所示为 Al-Zn-Mg 合金的拉伸性能与冲击韧度。由表 2 可知,在 Al-Zn-Mg 铝合金中添加较多微量元素使得合金的屈服强度和抗拉强度分别提高了 33 MPa、69 MPa,而伸长率下降了 6%,冲击韧度下降了 11 J/cm²。

图 4 所示为 Al-Zn-Mg 合金的拉伸断口形貌。由 图 4(a)可以观察到合金 A 拉伸断口呈碎片状解理开 裂,撕裂棱粗大,韧窝数量较少,但其尺寸大小及分 布不均匀且深度浅。而合金 B 为典型的第二相引发的 穿晶韧性断裂,这些韧窝的排列没有明显的方向性而 分布较为均匀,平均直径大概在 10 µm 左右,且较深。

图 5 所示为 Al-Zn-Mg 合金的冲击韧度断口 SEM 像。可知两种合金 A、B 的冲击韧度断口均可观察到 韧窝周围及底部有许多第二相,由此可知,两种合金 在摆锤实验中的断裂方式主要是由粗大第二相引发的 韧窝开裂。比较图 5(a)和(b)可知,合金 A 的韧窝中有



图 2 Al-Zn-Mg 合金的 TEM 像和 SAED 谱

Fig. 2 TEM images((a), (b)) and SAED patterns((c), (d)) of Al-Zn-Mg alloys: (a), (c) Alloy A; (b), (d) Alloy B



图 3 Al-Zn-Mg 合金的 SEM 像和 EDS 分析

Fig. 3 SEM images((a), (b)) and EDS analysis((c), (d)) of Al-Zn-Mg alloys: (a), (c) Alloy A; (b), (d) Alloy B

2636

Table 2Tensile properties and impact toughness ofAl-Zn-Mg alloys

Alloy	σ/MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_{10} /%	Impact toughness/ (J·cm ⁻²)
А	465	324	14	29
В	396	291	20	40



图 4 Al-Zn-Mg 合金拉伸断口 SEM 像

Fig. 4 Tensile fractural SEM images of Al-Zn-Mg alloys: (a) Alloy A; (b) Alloy B

撕裂时残存的条状物比合金 B 的多,而合金 B 的韧窝 比合金 A 的深,韧窝里又有小韧窝,是韧性好的典型 表现。合金 A 大韧窝的周围有许多细小碎片状结构, 这些碎片呈一定台阶状;而合金 B 的大韧窝里面和周 围有许多小韧窝的分布,这些小韧窝的存在进一步提 升了合金的冲击韧性。

2.3 C环应力腐蚀试验

表 3 所列为 C 环腐蚀试验结果。由表 3 可知,合金 A 的开裂时间比合金 B 的晚 108 h,且两者裂纹形貌不同,合金 A 呈蜿蜒状,而合金 B 裂纹呈直线发展,最长为 15 mm。



图 5 Al-Zn-Mg 合金冲击韧度断口 SEM 像

Fig. 5 Impact toughness fractural SEM images of Al-Zn-Mg alloys: (a) Alloy A; (b) Alloy B

表3 恒应变C环腐蚀实验结果

Table 3 Corrosion experiment results of C-ri	ngs
--	-----

Alloy	First craking time/h	Status after corrosion for 720 h
А	396	Wind crakings
В	288	Linear crakings to 15 mm

图 6 所示为 C 环应力腐蚀表面 SEM 像。由图 6(a) 和(b)可看出,两种合金均有明显的应力腐蚀裂纹,裂 纹最大宽度均为 70 µm 左右。其中合金 A 的裂纹条数 多,呈枝条状发展,可以发现明显的裂纹尖端和二次 裂纹;合金 B 的裂纹基本都呈直线型,裂纹长度贯穿 整个试样,未发现二次裂纹。在两种合金应力腐蚀裂 纹周围都有可以观察到点蚀。图 6(c)和(d)所示分别为 合金 A、B 点蚀严重区域高倍 SEM 像。合金 A 的蚀 坑深度大,蚀坑内部呈沟槽状,蚀坑间还有剩余的白 色条状物相连接,这些条状物为第二相,作为阴极与 基体形成微电池,而使基体腐蚀而剥落,这种现象称之 为沟状溶解(Enching process)^[14];而合金 B 主裂纹周围 的合金受腐蚀而出现层状剥落,裂纹左侧剥落区域尺



图 6 C 环应力腐蚀表面 SEM 像

Fig.6 Low magnification((a), (b)) and high magnification((c), (d)) surface SEM images of C-rings after stress corrosion: (a), (c) Alloy A; (b), (d) Alloy B

寸约为 100 μm×100 μm。合金 B 的抗应力腐蚀性能 比合金 A 的要差,而表面蚀坑较少,且蚀坑半径较小 深度较浅。从图 6 中并不能看出应力腐蚀性能的明显 差异。

2.4 剥落腐蚀实验

合金开始放入腐蚀液即产生大量气泡,腐蚀7h 后,表面开始变色;腐蚀8h时,表面即开始轻微爆 皮;腐蚀24h时,表面基本被黑色的腐蚀产物所覆盖, 一些腐蚀产物已经溶解并沉入容器底部;腐蚀到48h 时,样品表面腐蚀产物层厚度增加。图7所示为样品 去除腐蚀产物前后的腐蚀形貌,由图7(a)和(b)可知, 合金A的腐蚀产物厚度约为9.5mm,合金B的约为5 mm,可知合金A腐蚀更加深入到组织内部。由图7(c) 和(d)可知,合金A由于剥落严重,已经露出大面积有 光泽的新鲜表面(EB级),而合金B的腐蚀深度相对较 浅(EA级),而腐蚀产物粘连较为严重。

合金经过 48 h 剥落腐蚀后进行常温拉伸测试,其结果如表 4 所列。由表 4 可知,合金 A 经过 48 h 剥落

腐蚀后抗拉强度和屈服强度分别降至 393 和 295 MPa, 损失率分别为 15%和 9%; 合金 B 分别降至 354 和 278 MPa, 损失率分别为 10%和 4.5%。合金 A、B 剥落腐 蚀后伸长率损失分别为 40%和 50%。结果显示剥落腐 蚀会恶化合金拉伸性能,尤其降低合金的塑性,而合 金 A 的强度损失明显高于合金 B 的,塑性损失率略低 于合金 B 的。

2.5 极化曲线实验

图 8 所示为 Al-Zn-Mg 合金的极化曲线。表 5 所 列为 Al-Zn-Mg 合金的极化曲线腐蚀参数。从图 8 和 表 5 可知,合金A的自腐蚀电位和电流分别为-0.64 V、 4.5×10^{-4} A/cm²; 合金 B 的自腐蚀电位为-0.7 V,腐 蚀电流密度为 4.9×10^{-4} A/cm²。虽然合金 A 的腐蚀电 位高较合金 B 的、电流密度较合金 B 的小。而自腐蚀 点位高的金属耐蚀性强,腐蚀电流密度跟腐蚀速率成 正比,表明合金 A 的抗应力腐蚀性能更强,此结果反 映的合金腐蚀倾向和合金的抗应力腐蚀性能吻合,而 与表面点蚀情况相反。



图 7 Al-Zn-Mg 合金去除腐蚀产物前后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of Al-Zn-Mg alloy before((a), (b)) and after((c), (d)) exfoliation corrosion: (a), (c) Alloy A; (b), (d) Alloy B

表 4	剥落腐蚀后	Al-Zn-Mg	合金拉伸性能
-----	-------	----------	--------

Table 4	Tensile per	formance of	Al-Zn-Mg	alloys aft	er exfoliation	corrosion
---------	-------------	-------------	----------	------------	----------------	-----------

Alloy	σ/MPa	Loss rate of σ /%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	Loss rate of $\sigma_{0.2}$ /%	δ /%	Loss rate of δ /%
А	393	15	295	9	9	40
В	354	10	278	4.5	10	50



图 8 Al-Zn-Mg 合金极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of Al-Zn-Mg alloys

表5 Al-Zn-Mg 合金的极化曲线腐蚀参数

 Table 5
 Corrosion parameters of polarization curves of

 Al-Zn-Mg alloys

Alloy	$\varphi_{\rm corr}/{ m V}$	$J_{\rm corr}/(10^{-4}{\rm A\cdot cm}^{-2})$	$R_{\rm P}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$
А	-0.646	4.5	4.5
В	-0.696	4.9	4.9

3 分析与讨论

从图 1 和 2 可以看出,较多 Cr、Mn、Ti、Zr、 Cu 元素的添加使得 Al-Zn-Mg 合金保持了纤维状的变 形组织,亚结构完整且亚晶尺寸较小;而没有添加的 合金已发生明显的局部再结晶,部分亚晶界消失,小 尺寸的亚晶粒合并成大晶粒。这是由于合金 A 在铸锭 均匀化处理和后续的加工工序中会形成大量 Al₃Cr 等 铝基体与合金元素形成的第二相,稳定变形组织,使 得亚晶界难以迁移,阻碍亚晶合并形成大角度晶粒。

铝合金的强度主要受晶内沉淀相、难溶硬脆第二 相、晶粒尺寸及位错密度等因素的影响。结合图 1~3 的组织观察结果可推知,两种合金的强化机制是亚结 构强化、弥散强化和脆性第二相强化的综合效果。合 金 A 亚结构尺寸小、数量多,Cu 的存在使得其在位 错附近聚集,这种聚集不仅能钉扎位错,起到强化效 果,还能阻碍晶界的迁移,阻止晶粒的长大。从理论 上讲,大量亚晶界的存在有利于分散应力,有利于合 金塑性,使得伸长率提高,但合金 A 中由于 Cu 元素 容易在晶界偏析,容易结合其他元素形成大量尺寸较

2639

大的第二相。而韧窝往往沿着这些第二相粒子产生, 合金在经受冲击载荷的作用下在第二相粒子处产生应 力集中,第二相粒子开裂或与基体分离,形成微孔。 这些微孔聚集长大,形成宏观裂纹,最终断裂。通常 认为超过 1 μm 的第二相粒子会对合金的塑性和疲劳 性能产生不良影响^[15]。而合金 B 中的位错在晶界处塞 积严重,造成应力集中,降低了晶内与晶界的强度差, 且该合金中的难溶第二相粒子较少,故其塑性韧性较 高。

一般而言,与粗大的再结晶晶粒相比,小角度晶 界或亚晶界有着更强的抗应力腐蚀能力。7xxx 系合金 的应力腐蚀通常是从晶界拓展,因此,析出相在晶界 的分布对合金的抗应力腐蚀性能产生重要影响。大多 数学者认为,晶界不连续的析出相分布能切断阳极腐 蚀通道,从而提高合金的抗应力腐蚀性能。从 TEM 像观察可知,合金A晶界处析出相尺寸较大,这种粗 大不连续的析出相分布能够切断阳极腐蚀的通路,且 较多微量元素的加入抑制了合金的再结晶,使得合金 固溶淬火后仍能保持明显的变形组织,阻止了大角度 晶界的形成,而小角度晶界的能量比大角度晶界的要 低,析出相在晶界上的析出程度低于大角度晶界的, 不易形成连续的析出相,有利于抗应力腐蚀的提高 ^[16-17]。Cu 元素的加入能降低基体与晶界处的电位差, 使得腐蚀均匀进行。

点蚀的形成分为蚀孔的形核和发展两个阶段,即 点蚀首先在金属表面的某些敏感处孕育形核,然后在 化学或物理的作用下蚀孔不断向金属内部纵深发展。 铝合金表面的缺陷、异质相颗粒等能充当这些敏感部 位优先萌生点蚀的位置,此种观点已经成为共识。合 金A中的异质相的密度比合金B的要大,使得其容易

被侵蚀。这些颗粒在加工过程中会破坏表面氧化膜的 连续性,在其附近是钝化膜破裂的优先位置^[18]。致密 的氧化膜保护金属不受腐蚀, 而裂纹、缺陷多的疏松 氧化膜反而能促进腐蚀的发展。图9所示为合金A表 面点蚀机制简单示意图。由图9可知,第二相颗粒处 的氧化膜更加容易被破坏,铝合金表面的金属间化合 物颗粒由于和基体存在电位差而形成微电池发生电化 学腐蚀,含Fe、Cu的第二相腐蚀电位比基体的要高, 在这些第二相颗粒上发生的反应为: O₂+2H₂O+4e⁻→ 4OH-, 使得这些相周围的合金基体逐渐溶解从而发生 去合金化反应。这点从蚀坑的 SEM 像可以看出。且 前者的蚀坑内部有腐蚀产物覆盖, 使得局部电解液侵 蚀条件得以维持,从而蚀坑进一步发展、连通。 亚结 构的高能状态也能促使合金点蚀的发生与发展,在 C 环试样 SEM 像中可以观察到冰糖状溶解,相比铝合 金表面包含腐蚀电位差距更大的异质相颗粒, 亚晶粒 与晶粒的电位差别是微乎其微的,在 3.5%NaCl 溶液 中不太容易形成溶解迅速的原电池, 亚晶粒的溶解更 多的可能是与溶液的化学溶解。

关于剥落腐蚀,目前被广泛接受的是 ROBINSON 等^[19-20]认为,拉长的晶粒和晶界电偶腐蚀是其发生的 两个必要条件。腐蚀发生后,晶界处的腐蚀产物比原 来被腐蚀的基体体积要大,因而会对晶界产生一种额 外的楔形应力,致使晶粒剥落并逐渐向内发展。合金 A 中的第二相平均尺寸及密度都比合金 B 的要大,而 亚结构尺寸小且密度大。大量第二相的存在会与基体 形成更多的微电池进行腐蚀,从而生成更多的腐蚀产 物; KELLY 等^[21]发现腐蚀产物对晶界应力值越大, *K*_{ISCC} 值越小,确认了剥落腐蚀的扩展其实是以应力辅 助腐蚀的方式进行的。由此可知,剥落腐蚀跟晶粒的



图9 合金A表面点蚀过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram surface pitting process of Alloy A

长宽比存在一定关联,长宽比大的合金晶粒剥落时所 需要的应力会比长宽比小的合金的要小。如前所述, 合金A腐蚀时由于腐蚀产物多,必然导致腐蚀产物所 产生的应力要大,且该合金中保持了细长的纤维状组 织,亚结构多,故腐蚀时腐蚀产物更容易将晶粒顶起 并产生剥落。从而产生图7所示的基体呈大面积的剥 落现象,从而合金A的剥落腐蚀性能要劣于合金B的。

4 结论

1) 较多微量元素的加入能阻碍亚晶界向大角度 再结晶晶界转变,从而降低 Al-Zn-Mg 铝合金板材的 再结晶程度,整体而言使得合金 A 的综合性能高于合 金 B 的。

2) 较多微量元素的加入能提高 Al-Zn-Mg 铝合金的力学性能,其中抗拉强度提高 69 MPa,屈服强度提高 33 MPa,由于合金内部产生较多粗大 AlFeMnCu 硬脆相,使得合金的塑性和韧性下降,其中伸长率降低 6%,冲击韧度由 40 J/cm² 降至 29 J/cm²,降幅为 27.5%。

3) 较多微量元素尤其是 Cr、Cu 元素的添加使得 合金 A 较合金 B 的抗应力腐蚀性能明显增强,在 3.5%NaCl 溶液中、加载 90% σ_{0.2}条件下,其开裂时间 比含微量元素总量较少的合金 B 延迟 108 h,且腐蚀 电位升高,腐蚀电流密度减小,极化电阻增大,腐蚀 的均匀性也更好;但是其表面耐蚀性有所下降,硬脆 相作为阴极和基体形成微电池发生腐蚀及去合金化, 点蚀密度比没有添加这两种元素合金的要高,点蚀的 直径和深度也更大。

4) 较多微量元素的添加使得 Al-Zn-Mg 组织中粗 大第二相增加, 晶粒的长宽比变大, 这些使得其剥落 腐蚀敏感性增加。

REFERENCES

- DENG Bo, ZHONG Yi, QI Hua-rong, ZHANG Jia. Experiment on high speed reverse-extrusion of 7No1 aluminum alloy[J]. Yunnan Metallurgy, 2006, 35(4): 50–52.
- [2] 张建波,张永安,何振波,金龙兵,朱宝宏,李志辉. 自然时 效对 7N01 铝合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 191-195.

ZHANG Jian-bo, ZHANG Yong-an, HE Zhen-bo, JIN Long-bing, LI Zhi-hui. Effects of natural age on microstructure and properties of 7N01 aluminium alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(2): 191–195.

- [3] SINGH V, SATYA P K, GOKHALE A A. Effect of minor Sc additions on structure, age hardening and tensile properties of aluminium alloy AA8090 plate[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(6): 903–908.
- [4] SUH D W, LEE S Y, LEE K H, LIM S K, OH K H. Microstructural evolution of Al-Zn-Mg-Cu-(Sc) alloy during hot extrusion and heat treatments[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155: 1330–1336.
- [5] WU Yi-lei, LI Cheng-gong, FROES F S, ALVAREZ A. Microalloying of Sc, Ni, and Ce in an advanced Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(4): 1017–1024.
- [6] DADZIS K, EHRIG J, NIEMIETZ K, PÄ TZOLD O, WUNDERWALD U, FRIEDRICH J. Model experiments and numerical simulations for directional solidification of multicrystalline silicon in a traveling magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 333(1): 7–15.
- [7] SARKAR B, MAREK M, STARKE E. The effect of copper content and heat treatment on the stress corrosion characteristics of Ai-6Zn-2Mg-XCu alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12(11): 1939–1943.
- [8] LIU Xue-song, ZHANG Liang, WANG Lin-sen, WU Shuang-hui, FANG Hong-yuan. Fatigue behavior and life prediction of A7N01 aluminum alloy welded joint[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 2930–2936.
- [9] 闫德俊,刘雪松,方洪渊,赵华生,彭爱林,杨建国,张 健. 高速列车用高强铝合金焊接接头疲劳裂纹的扩展特性[J].中 国有色金属学报,2012,22(12):3313-3319.
 YAN De-jun, LIU Xue-song, FANG Hong-yuan, ZHAO Hua-sheng, PENG Ai-lin, YANG Jian-guo, ZHANG Jian. Fatigue crack propagation characteristics of high strength aluminum alloy welded joint used by high speed train[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3313-3319.
- [10] 孟立春,赵明书,栾国红. 7N01-T4 和 7N01-T5 铝合金焊接位 置的选择对搅拌摩擦焊接头性能的影响[J]. 航空制造技术, 2011(1/2): 132-133, 138.
 MENG Li-chun, ZHAO Ming-shu, LUAN Guo-hong. Effect of 7N01-T4 and 7N01-T5 aluminium position change on friction stir welding joint properties[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(1/2): 132-133, 138.
- [11] 宋 涛, 高家诚, 乔丽英, 高安江. 7N01 铝合金 120 ℃单级时 效的组织和性能[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(7): 104-109. SONG Tao, GAO Jia-cheng, QIAO Li-ying, GAO An-jiang. Microstructure and properties of 7N01 aluminium alloy after single-aging at 120 ℃[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(7): 104-109
- [12] AMIN M A, KHALED K, FADL-ALLAH S A. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of

cold rolled steel in HCl solutions-experimental and theoretical studies[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 140–151.

- [13] WERT J A, PATON N, HAMILTON C, MAHONEY M. Grain refinement in 7075 aluminum by thermomechanical processing[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12(7): 1267–1276.
- [14] RYNDERS R M, PAIK C H, KE R, ALK R C. Use of in situ atomic force microscopy to image corrosion at inclusions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(6): 1439–1445.
- [15] SUN Dao-ming, JIANG Yi-ming, TANG Yu, XIANG Qiu-wei, ZHONG Cheng, LIAO Jia-xing, LI Jin. Pitting corrosion behavior of stainless steel in ultrasonic cell[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(5): 1558–1563.
- [16] MUKHOPADHYAY A. Microstructure and properties of high strength aluminium alloys for structural applications[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009, 62(2): 113–122.
- [17] 陈学海,陈康华,梁信,陈送义,彭国胜. 热变形温度对 7085 铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 88-94.

CHEN Xue-hai, CHEN Kang-hua, LIANG Xin, CHEN Song-yi, PENG Guo-sheng. Effects of hot deformation temperature on microstructure and properties of 7085 aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 88–94.

- [18] 李红英, 王长建, 曾再得. 微量元素对 1050 铝基 PS 版电蚀性 能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 194-197.
 LI Hong-ying, WANG Chang-jian, ZENG Zai-de. Effects of microelements on electrolysis properties of 1050 aluminium substrate plate[J]. Corrosion and Protection, 2007, 28(4): 194-197.
- [19] ROBINSON M. The role of wedging stresses in the exfoliation corrosion of high strength aluminium alloys[J]. Corrosion Science, 1983, 23(8): 887–899.
- [20] ROBINSON M, JACKSON N. Exfoliation corrosion of high strength Al-Cu-Mg alloys: Effect of grain structure[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(1): 45–49.
- [21] KELLY D, ROBINSON M. Influence of heat treatment and grain shape on exfoliation corrosion of Al-Li alloy 8090[J]. Corrosion, 1993, 49(10): 787–795.

(编辑 王 超)