



半固态与铸态 7A04 铝合金腐蚀行为的对比

朱艳丽¹, 胡光忠², 徐晓龙³, 潘训海¹, 赵君文⁴

- (1. 四川理工学院 工程实践中心, 自贡 643000;
2. 四川理工学院 机械工程学院, 自贡 643000;
3. 四川大西洋焊接材料股份有限公司, 自贡 643010;
4. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031)

摘要: 利用金相显微镜分析 7A04 铝合金半固态与铸态组织, 对半固态与铸态 7A04 铝合金进行极化曲线与阻抗谱电化学测试分析, 通过中性盐雾实验对比分析二者的质量损失率、腐蚀面积率和腐蚀坑深度, 并采用激光共聚焦显微镜分析腐蚀形貌差异。结果表明: 半固态初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒细小圆整, 半固态试样的耐腐蚀性能优于铸态试样的, 半固态试样腐蚀质量损失率较低, 半固态试样的蚀坑平均深度及最大深度均小于铸态试样的。半固态工艺可显著提高 7A04 铝合金的耐腐蚀性能。

关键词: 7A04 铝合金; 半固态; 铸态; 极化曲线; 阻抗谱; 盐雾腐蚀

中图分类号: TG172

文献标志码: A

Comparison of corrosion behaviors of semi-solid and as-cast 7A04 aluminum alloy

ZHU Yan-li¹, HU Guang-zhong², XU Xiao-long³, PAN Xun-hai¹, ZHAO Jun-wen⁴

- (1. Engineering Practice Center, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000;
2. College of Mechanical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000;
3. Sichuan Atlantic Welding Consumables Co., Ltd., Zigong 643010;
4. School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract: The microstructure of semi-solid and as-cast 7A04 aluminum alloys was studied by optical microscopy, and the electrochemical corrosion behavior was investigated mainly by polarization curve and impedance spectroscopy. The mass loss rate, corrosion area rate and corrosion depth were researched by the salt spray corrosion, the corrosion morphologies were observed by laser scanning confocal microscopy. The results show that the semi-solid processing leads to a structure with fine and round grains (primary $\alpha(\text{Al})$), corrosion resistance of semi-solid sample is better than that of the as-cast sample. Both mass-loss and average corrosion depth of semi-solid sample are smaller than those of the as-cast sample. The semi-solid processing can improve the corrosion resistance of 7A04 aluminum alloy obviously.

Key words: 7A04 aluminum alloy; semi-solid; as-cast; polarization curve; impedance spectroscopy; salt spray corrosion

铝及其合金因其质量轻、比强度高、塑性好以及可回收利用等优点, 广泛应用于航空航天、轨道交通等领域^[1-3]。7A04 铝合金属于 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 该类合金还具有较强的韧性以及优良的焊接性能, 在

交通运输业中占据非常重要的地位^[4-6], 是交通运输工具轻量化的首选材料之一。

但铝合金的凝固温度范围宽, 传统铸造成型难以避免疏松、偏析、缩孔及热裂等缺陷, 塑性加工虽然

可以得到高质量零件,但其所需资金投入大,成型周期长,且难以成型复杂结构零件。半固态成型技术则结合了二者优点,是一种低成本近净成型该类变形铝合金的适宜方法^[7]。金属半固态成型技术经过几十年的研究、开发和应用,已经在欧美及亚洲等发达国家有了较大的发展,尤其是铝合金的半固态成型工艺已经成熟应用于汽车、摩托车、兵器等零部件的生产^[8]。

关于传统铸态铝合金的腐蚀^[9-11]问题已得到广泛研究;在半固态铝合金腐蚀研究方面,FORM 等^[12]采用电化学方法对比研究 A380 半固态铝合金在不同热处理状态下的腐蚀行为,但是没有与铸态组织的进行对比研究;MATHIEU 等^[13]对比研究半固态与铸态 AZ91D 镁合金的腐蚀行为。然而,针对铸态与半固态工艺下 7A04 铝合金腐蚀行为的对比研究还鲜见报道。本文作者制备了半固态与铸态 7A04 铝合金,通过电化学试验及盐雾腐蚀试验,并结合微观组织,重点讨论了二者的腐蚀行为差异。

1 实验

试验材料为半固态和铸态 7A04 铝合金,化学成分分为 6.25%Zn、1.80%Mg、1.79%Cu、0.17%Cr、0.5%Fe、0.5%Si、0.28%Mn(质量分数),其余为 Al。7A04 半固态铝合金采用半固态电磁搅拌工艺制备,将 7A04 铝合金原料加热到 700 °C 以上充分熔融后停止加热,然后进行电磁搅拌至半固态温度范围时,在最佳工艺参数组合(搅拌电压 230 V、熔体温度 638 °C、搅拌频率 5 Hz)^[14]下取样水淬。相同试验条件下,取未搅拌铝合金熔体水淬制备铸态 7A04 铝合金试样,分析金相显微组织差异,采用扫描电镜线扫描功能分析元素分布均匀性,通过电化学测试(包括极化曲线和阻抗谱)和盐雾腐蚀试验对比研究半固态和铸态 7A04 铝合金的耐腐蚀性。

1.1 电化学测试

采用三电极体系在 CS310 型电化学工作站进行电化学测试,其中试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,腐蚀介质为 3.5% NaCl(质量分数)溶液。极化曲线试验参数为:动电位范围 -0.3~0.3 V,扫描速度 0.17 mV/s;阻抗谱试验参数为:激励信号幅值 10 mV,频率范围 0.01 Hz~100 kHz。

1.2 盐雾腐蚀试验

按照 GB/T 10125-1997《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》标准在 YWQ-250 型盐雾试验箱进行。试验参

数为:(50±5) g/L NaCl 溶液连续喷雾,pH 值范围 6~7,试验温度为(35±2) °C。在半固态、铸态工艺下分别取 3 个平行试样作为盐雾试样(尺寸为 20 mm×15 mm×5 mm),经粗磨、细磨及简单抛光后置于丙酮中超声清洗,干燥并称取质量后置于盐雾箱,分别于腐蚀第 3 d、7 d、14 d、21 d 后取出试样。采用 VHX-1000 型激光共聚焦显微镜观察试样表面腐蚀形貌,清洗、称取质量后计算质量损失率,然后采用 Image Pro Plus 软件统计腐蚀面积,求得相应的腐蚀面积率;采用 VK Analyzer 软件统计试样腐蚀坑的平均深度及最大深度。

2 结果与讨论

2.1 金相组织

图 1 所示为 7A04 铝合金的铸态与半固态金相组织。由图 1 可看出,半固态组织主要由球形或近球形的初生 α (Al)晶粒、 α_2 及部分液相组成(液相主要指少量共晶相溶解分布在 α 相晶界^[8]),初生 α (Al)晶粒圆整且分布比较均匀,而铸态组织初生 α (Al)为发达的枝晶组织

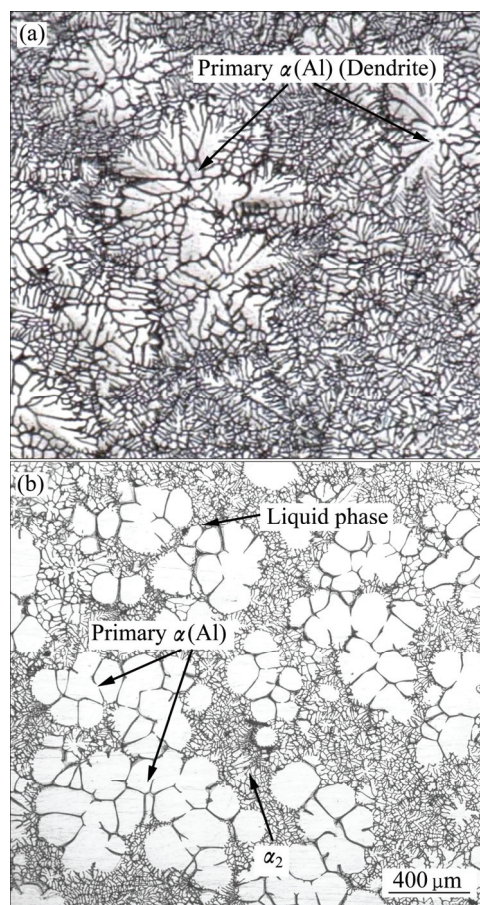


图 1 7A04 铝合金铸态和半固态金相组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast(a) and semi-solid(b) 7A04 aluminum alloy

及部分液相, 且枝晶尺寸明显大于半固态组织的^[15]。

2.2 电化学测试

图 2 所示为采用三电极体系测定的 7A04 铝合金半固态和铸态试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。从极化曲线上可以获得两种试样的自腐蚀电位(ϕ_{corr})、自腐蚀电流密度(J_{corr})以及腐蚀速率(v_{corr})等电化学参数, 将其列于表 1。半固态试样的自腐蚀电位大于铸态试样的, 其极化曲线具有明显的钝化特征, 半固态试样的自腐蚀电流密度与腐蚀速率均小于铸态试样的, 表明半固态试样相比于铸态试样具有较高的耐蚀性。

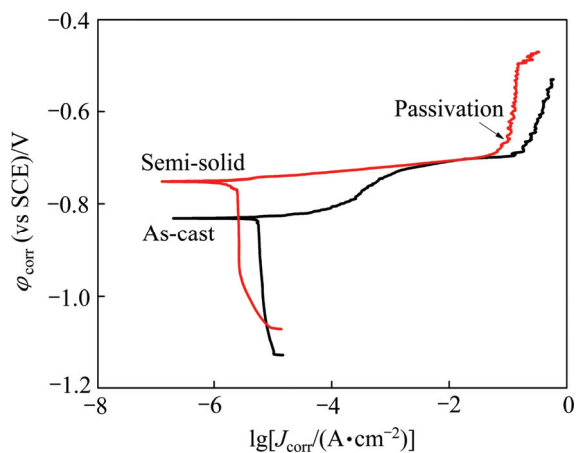


图 2 7A04 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.2 Polarization curves of 7A04 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution

表 1 7A04 铝合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的极化曲线参数

Table 1 Parameters of polarization curves of 7A04 aluminum alloys in 3.5% NaCl (mass fraction) solution

Sample	ϕ_{corr} (vs SCE)/ V	J_{corr} / ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	v_{corr} / ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
As-cast 7A04	-0.83	5.58	0.061
Semi-solid 7A04	-0.75	2.51	0.027

图 3 所示为经过极化曲线测试后铸态与半固态试样表面的显微形貌。由图 3 可看出, 铸态试样表面出现严重鼓泡和剥蚀(见图 3(a)); 试样表面堆积较多灰白色腐蚀产物, 晶界模糊(见图 3(b)); 而半固态试样表面则以点蚀为主, 表面基本平整(见图 3(c)), 未出现剥蚀, 晶界清晰可见。图 3(d)中白色区域为半固态初生晶粒。由于半固态组织中初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒较多且圆整, 同时, 枝晶组织面积小于铸态组织的, 且单个枝晶尺寸(a_2)也比铸态枝晶尺寸细小均匀(见图 1), 半固态试样的自腐蚀电位高于铸态试样的, 使半固态试样更易

钝化, 导致半固态试样更易形成致密均匀的钝化膜, 有效阻挡自由电子向电极表面的转移和 Cl^- 向基体内部的渗透, 因此, 在极化曲线测试过程中, 7A04 半固态铝合金的耐腐蚀性优于铸态的。与未腐蚀前的显微组织对比发现, 腐蚀主要发生在枝晶组织处, 枝晶是腐蚀的薄弱区域。

图 4 所示为 7A04 铝合金铸态和半固态试样阻抗谱。由图 4(a)可看出, 曲线由一个高中频容抗弧和一个中低频感抗弧组成。由图 4(b)中可看出, 曲线呈现两个容抗弧, 分别位于高、低频区, 此外还有一个感抗弧。高频区反映的是合金表面原始氧化膜与所接触腐蚀溶液之间的信息, 低频区反映的则是钝化膜破坏后, Cl^- 渗透到新裸露基体金属表面与其电化学作用的结果。两种材料都有的感抗弧则往往被认为是钝化膜下的金属基体在点蚀诱导期钝化膜保护性减弱所致^[16-17]。

对比半固态与铸态 7A04 铝合金的阻抗谱可以发现, 半固态阻抗谱多一段容抗弧。原因分析如下: 一方面, 半固态工艺改变了 7A04 铝合金的微观组织形态及分布特征, 形成致密圆整、细小的初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒(见图 1(a))。另一方面, 半固态与铸态组织线扫描结果表明, 铸态组织在晶界位置富集较高的 Cu, 而半固态组织晶界晶内元素分布比较均匀(见图 5), 这也说明由于电磁搅拌作用半固态工艺还可以显著减轻元素偏析, 使元素分布趋于均匀化。7A04 铝合金主要含有的第二相为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 $(\text{AlCu})_6(\text{FeCu})$ 和 MgZn_2 , 其中富 Cu 的第二相相对 α 铝基体的电位要正而在局部腐蚀中作为阴极^[18], 半固态工艺显著促进 Cu 元素均匀分布, 晶界与晶内的 Cu 含量比值比铸态的小, 从而降低电偶腐蚀的阴极和阳极的面积比^[19]。以上两方面使半固态组织表面更易形成致密的钝化膜, 有效阻碍 Cl^- 渗透到基体金属内部, 表现为半固态组织多一段容抗弧。

2.3 中性盐雾试验

7A04 铝合金半固态与铸态试样的腐蚀质量损失率如图 6 所示, 质量损失率曲线均随腐蚀天数的增加呈递增趋势。由图 6 可看出, 当腐蚀时间未超过 7 d 时, 由于腐蚀时间较短, Cl^- 对氧化膜的破坏并不严重, 二者腐蚀质量损失率差别不大; 而当腐蚀天数达到 14 d 时, 两种试样质量损失率逐渐出现差异, 试样表面氧化膜被破坏的面积逐渐增加; 当腐蚀时间到达 21 d 时, 铸态 7A04 铝合金腐蚀质量损失率明显大于半固态铝合金的, 此时, 试样表面的氧化膜已经被 Cl^- 大面积破坏。

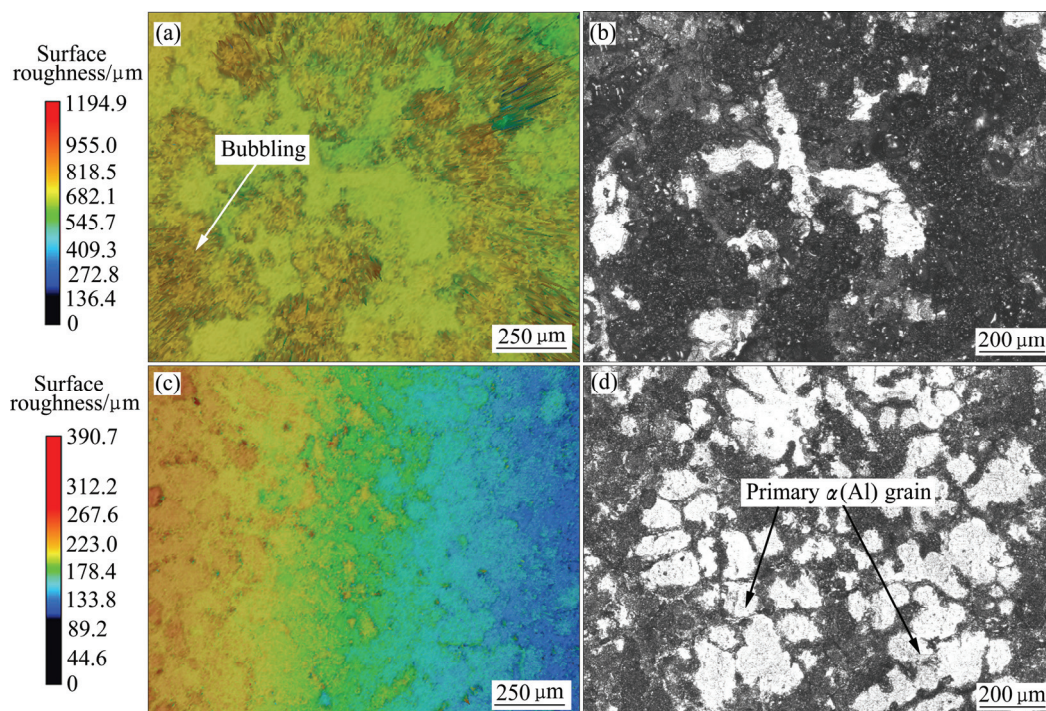


图 3 极化试验后 7A04 铝合金铸态和半固态试样的显微形貌

Fig. 3 Micro-morphologies of as-cast((a), (b)) and semi-solid((c), (d)) 7A04 aluminum alloys after polarization test: (a), (c) Three-dimensional morphologies; (b), (d) Two-dimensional morphologies

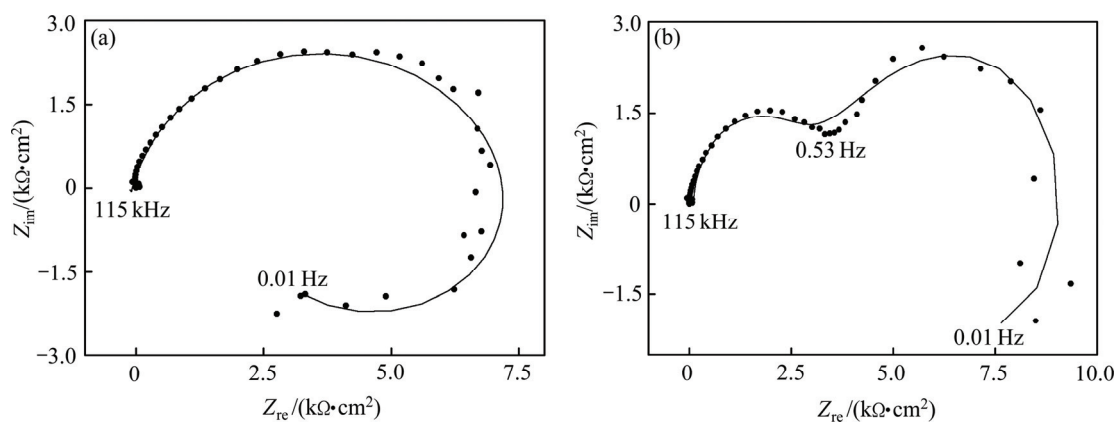


图 4 7A04 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectroscopies of 7A04 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution: (a) As-cast; (b) Semi-solid

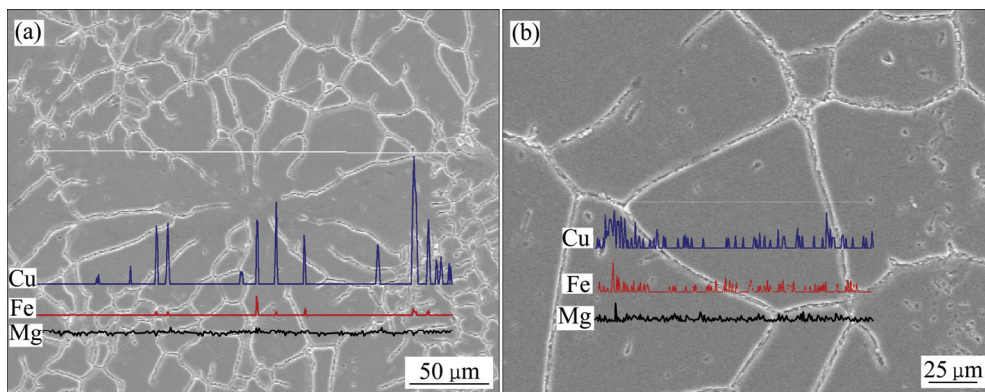


图 5 7A04 铝合金半固态和铸态组织线扫描结果

Fig. 5 Line scanning microstructures of 7A04 aluminum alloy: (a) As-cast; (b) Semi-solid

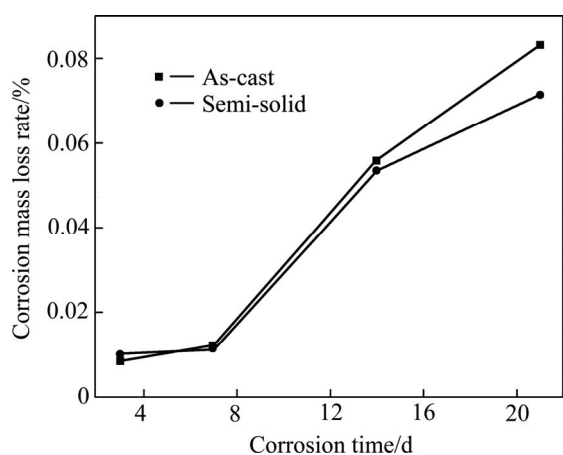


图 6 铸态和半固态 7A04 铝合金的腐蚀质量损失率

Fig. 6 Corrosion mass loss rates of as-cast and semi-solid 7A04 aluminum alloy

中性盐雾腐蚀试验不同时间段的铸态与半固态试样在激光共聚焦显微镜(LCSM)下的三维腐蚀形貌如图 7 所示。两种试样的腐蚀深度和腐蚀面积均随腐蚀天数的增加而增加, 腐蚀优先发生于细小液相处及晶界, 到腐蚀后期晶界腐蚀不断扩展, 部分较小尺寸的晶粒从试样表面脱落。铸态试样整体脱落的小晶粒较少, 但腐蚀较深; 半固态试样细小晶粒的脱落数量较多, 但腐蚀较浅。

腐蚀面积率随时间的变化曲线结果(见图 8)与质量损失率随时间变化的趋势基本一致, 为腐蚀时间超过 7 d 时, 试样表面的氧化膜遭到严重破坏, 腐蚀速度加快。但随着腐蚀时间的增加, 半固态试样的腐蚀面积率逐渐高于铸态试样的, 这是由于铸态试样的枝晶整体尺寸较大, 所以, 整体脱落的液相及小尺寸晶粒较少, 而半固态试样大部分是整体尺寸小于铸态枝

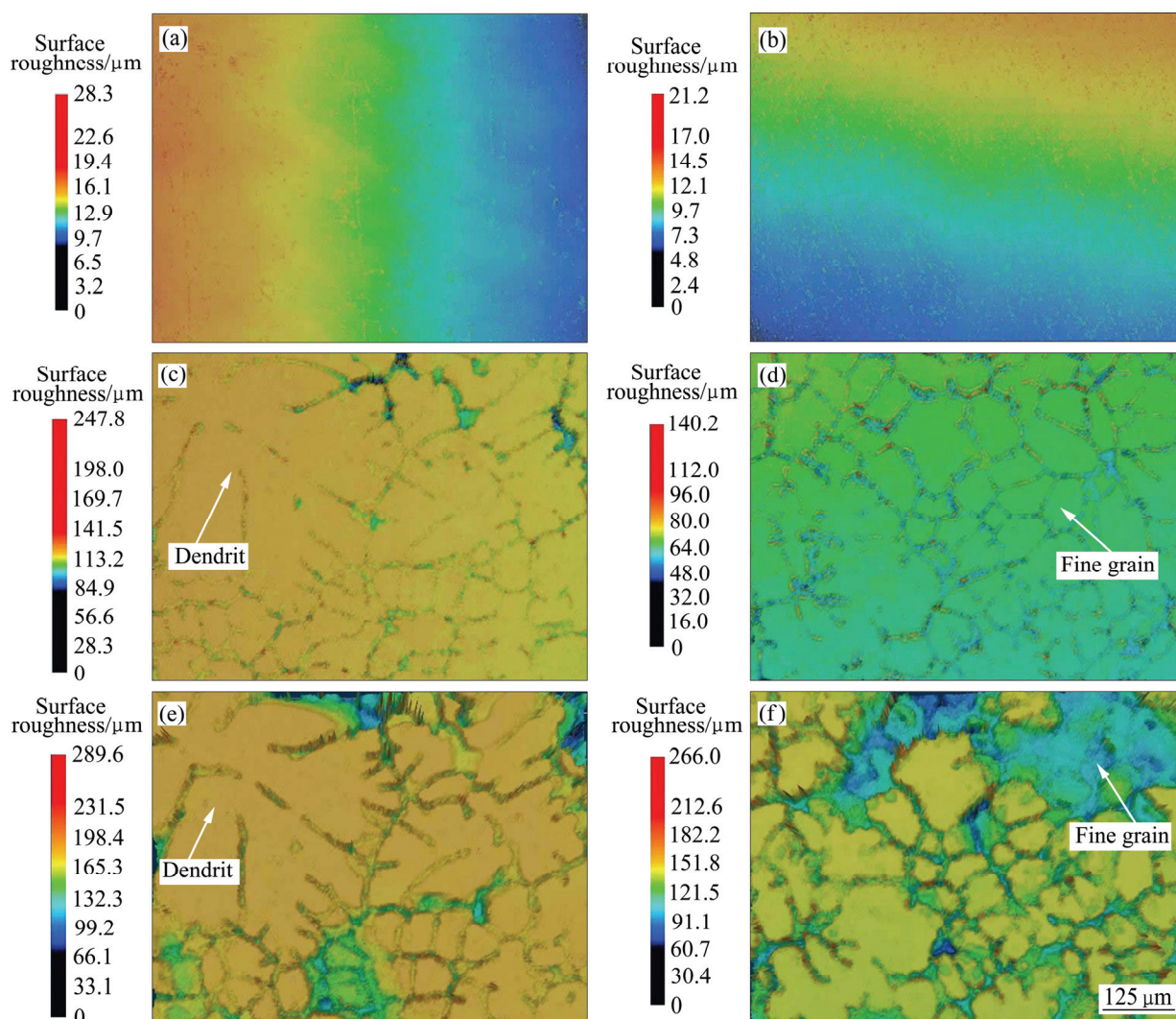


图 7 铸态和半固态 7A04 铝合金在不同腐蚀时间下的三维形貌

Fig. 7 Three-dimensional microstructures of as-cast((a), (c), (e)) and semi-solid((b), (d), (f)) 7A04 aluminum alloy at different corrosion time: (a), (b) 0; (c), (d) 7 d; (e), (f) 21 d

晶的半固态圆整晶粒, 同样腐蚀时间下, 细小的半固态圆整晶粒的脱落数量多。

两种试样的蚀坑平均深度及蚀坑最大深度均随着腐蚀天数增加而增加(见图 9), 但铸态试样的蚀坑平均

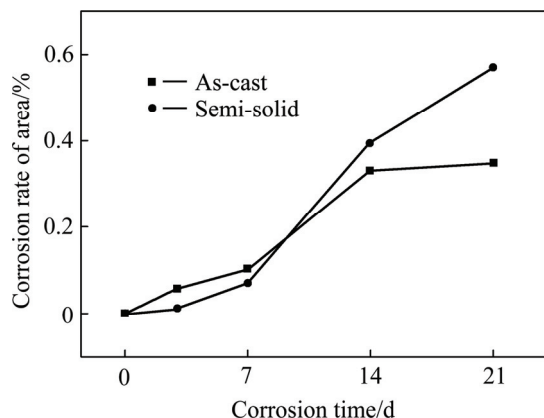


图 8 铸态和半固态 7A04 铝合金在不同腐蚀时间下的腐蚀面积率

Fig. 8 Corrosion area rates of as-cast and semi-solid 7A04 aluminum alloy at different corrosion time

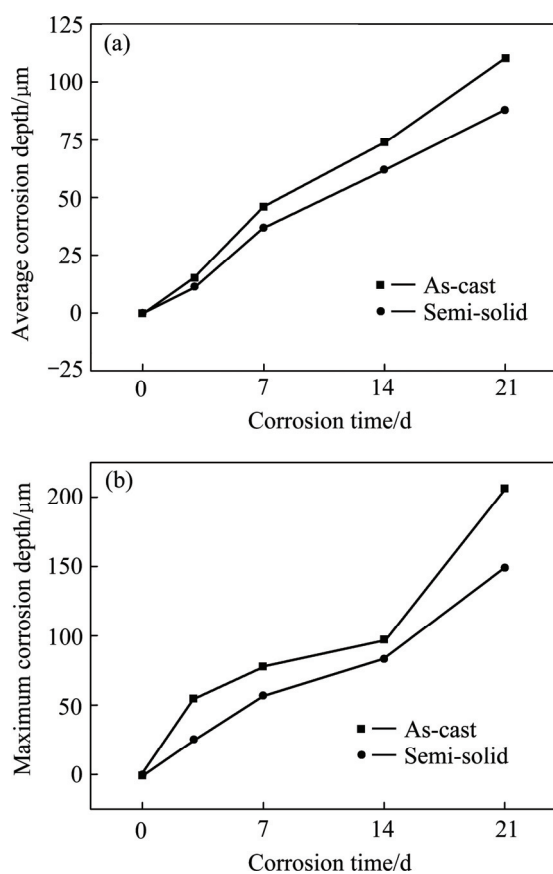


图 9 铸态和半固态 7A04 铝合金在不同腐蚀时间下的蚀坑深度

Fig. 9 Average corrosion depths(a) and maximum corrosion depths(b) of as-cast and semi-solid 7A04 aluminum alloy at different corrosion time

深度及最大深度均大于半固态试样的。铸态试样的枝晶整体尺寸大, 且形状不规则, 粗大枝晶间的晶界曲折、交叉, 应力集中程度高, 成为腐蚀的薄弱区域, 腐蚀坑极易向纵深方向扩展; 半固态试样则主要以晶粒平均尺寸远小于铸态枝晶尺寸的圆整晶粒为主, 晶界圆滑规则, 能够有效阻挡蚀坑扩展, 所以腐蚀坑深度较浅。腐蚀面积率与蚀坑深度变化的叠加作用综合表现为 7A04 铝合金半固态试样的质量损失率低于铸态试样的, 而耐腐蚀性优于铸态试样的。

3 结论

1) 半固态工艺改变了合金组织形态, 形成均匀细小的球状初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒, 显著减轻元素偏析, 有利于耐腐蚀的钝化膜形成, 极化曲线、电化学阻抗谱测试及腐蚀形貌结果表明, 半固态试样的耐腐蚀性能优于铸态试样的。

2) 中性盐雾腐蚀超过 7 d 后, 半固态试样的腐蚀面积率逐渐高于铸态试样的, 而铸态试样的蚀坑平均深度及最大深度均大于半固态试样的, 二者综合作用表现为半固态试样的腐蚀质量损失率低于铸态试样的, 说明 7A04 铝合金半固态组织的耐腐蚀性能优于铸态组织的。

REFERENCES

- [1] WARNER T. Recently-developed aluminum solutions for aerospace applications[J]. Mater Sci Forum, 2006, 521(2): 1233-1238.
- [2] 潘复生, 张丁非. 铝合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 326-331.
PAN Fu-sheng, ZHANG Ding-fei. Aluminum alloy and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 326-331.
- [3] XIE G, THOMPSON D J, JONES C J C. A modelling approach for the vibroacoustic behaviour of aluminium extrusions used in railway vehicles[J]. Journal of Sound and Vibration, 2006, 293: 921-932.
- [4] 陈小明, 宋仁国, 李杰. 7xxx 系铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2009, 23(2): 67-69.
CHEN Xiao-ming, SONG Ren-guo, LI Jie. Current research status and development trends of 7xxx series aluminum alloys[J]. Materials Review, 2009, 23(2): 67-69.
- [5] BALASUBRAMANIAN V, RAVISANKAR V, MADHUSUDHANREDDY G. Effect of pulsed current welding on fatigue behaviour of high strength aluminium alloy joints[J]. Materials

- and Design, 2008, 29: 492–500.
- [6] 方华婵, 陈康华, 巢宏, 陈祥, 叶登峰. Al-Zn-Mg-Cu 系超强铝合金的研究现状与展望[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(6): 351–358.
- FANG Hua-chan, CHEN Kang-hua, CHAO Hong, CHEN Xiang, YE Deng-feng. Current research status and prospects of ultra strength Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(6): 351–358.
- [7] LASHKARI O, GHOMASHCHI R. The implication of rheology in semi-solid metal processes: An overview[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 229–240.
- [8] 谢水生, 李兴刚, 王浩, 张莹. 金属半固态加工技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 118–128.
- XIE Shui-sheng, LI Xing-gang, WANG Hao, ZHANG Ying. Semi-solid metal process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 118–128.
- [9] 上官晓峰, 董大军, 黄淑菊, 楼瑞祥. 铸造铝合金 A356 抗应力腐蚀性能研究[J]. 铸造技术, 2008, 29(3): 344–346.
- SHANGGUAN Xiao-feng, DONG Da-jun, HUANG Shu-ju, LOU Rui-xiang. Research on stress corrosion resistance of as-cast aluminum alloy A356[J]. Foundry technology, 2008, 29(3): 344–346.
- [10] KRAWIEC H, SZKLARZ Z, VIGNAL V. Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg₂ as-cast aluminium alloy in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 387–396.
- [11] WINKLER S L, RYAN M P, FLOWER H M. Pitting corrosion in cast 7xxx aluminium alloys and fibre reinforced MMCs[J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 893–902.
- [12] FORM A, RUPEREZ E, BAILE M T, CAMPILLO M, MENARGUES S, ESPINOSA I. Corrosion behavior of A380 aluminum alloy by semi-solid rheocasting[C]// CUETO E, CHINESTA F. 10th ESAFORM Conference on Material Forming. New York: AIP, 2007: 1161–1166.
- [13] MATHIEU S, RAPIN C, HAZAN J, STEINMETZ P. Corrosion behavior of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2737–2755.
- [14] 朱艳丽, 赵君文, 李微, 朱振宇, 戴光泽, 张鲲. 电磁搅拌对 7A04 铝合金大体积半固态浆料组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2732–3742.
- ZHU Yan-li, ZHAO Jun-wen, LI Wei, ZHU Zhen-yu, DAI Guang-ze, ZHANG Kun. Effect of the electromagnetic stirring on microstructure of the large-volume semi-solid slurry of 7A04 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2732–3742.
- [15] LI Yan-lei, LI Yuan-dong, LI Chun, WU Hui-hui. Microstructure characteristics and solidification behavior of wrought aluminum alloy 2024 rheo-diecast with self-inoculation method[J]. China Foundry, 2012, 9(4): 328–336.
- [16] KEDDAM M, KUNTZ C, TAKENOUTH H, SCHUSTER D, ZUILI D. Exfoliation corrosion of aluminum alloys examined by electrode impedance[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(1): 87–97.
- [17] 曹楚南, 王佳, 林海潮. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 261–270.
- CAO Chu-nan, WANG Jia, LIN Hai-chao. Effect of Cl⁻ ion on the impedance of passive-film-covered electrodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1989, 9(4): 261–270.
- [18] 董超芳, 安英辉, 李晓刚, 生海, 肖葵. 7A04 铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 346–352.
- DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, SHENG Hai, XIAO Kui. Electrochemical performance of initial corrosion of 7A04 aluminum alloy in marine atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 346–352.
- [19] MATHATHIEU S, RAPIN C, HAZAN J, STEINMETZ P. Corrosion behavior of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2737–2756.

(编辑 李艳红)