



稀土 Ce 对 7A52 铝合金组织与性能的影响

胡桂云^{1,3}, 陈送义^{1,3}, 姜慧丽^{1,3}, 王培吉^{2,3}, 陈康华^{1,2,3}

(1. 中南大学 轻合金研究院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

3. 中南大学 有色金属先进结构材料与制造协同创新中心, 长沙 410083)

摘 要: 采用金相、扫描电镜(SEM)观察、力学拉伸实验、剥落腐蚀实验、电化学腐蚀实验以及慢应变速率拉伸实验等分析测试方法研究稀土 Ce 对 7A52 铝合金组织与性能的影响。研究表明: 稀土 Ce 降低合金的强度, 随着 Ce 含量从 0 增加至 0.6%(质量分数), 合金的抗拉强度由 494.81 MPa 降低至 476.46 MPa, 屈服强度由 454.24 MPa 降低至 435.84 MPa, 伸长率由 10.15%降低至 7.06%; 稀土 Ce 导致合金的耐腐蚀性能得到大幅提高, 耐腐蚀性能由大到小的顺序为: 0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。其原因是, 添加稀土 Ce 的合金中会形成一种大块多边形形状的脆性稀土相($\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_z(\text{TiCr})_m\text{Ce}$), 该脆性稀土相容易成为拉伸断裂的裂纹源, 降低 7A52 铝合金的强度。同时, 稀土 Ce 能提高合金表层氧化膜腐蚀时的电荷转移电阻(R_t), 使其耐腐蚀性能得到提高。

关键词: 7A52 铝合金; Ce; 应力腐蚀; 力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

7A52 铝合金是我国自主研发的一类中高强可焊铝合金, 该合金具有优异的热加工性、较高的比强度、可焊性和耐蚀性等优点, 是航天航空领域、军用设备器材以及装甲车辆等的主要结构材料。7A52 铝合金属于 Al-Zn-Mg 系合金, 该系列合金的应力腐蚀敏感性和剥落腐蚀倾向较大^[1-3]。近年来, 人们对 7A52 铝合金腐蚀敏感性的研究开展了一系列工作, 尹志民等^[4]研究了时效工艺对 7A52 铝合金晶间腐蚀和剥蚀行为的影响, 指出 7A52 铝合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀敏感性随着时效温度的升高和时效时间的增加而减小; 张平等^[5]通过电化学腐蚀手段进一步研究了 7A52 铝合金中的局部腐蚀规律, 指出合金中的 Mg_2Si 相优先阳极溶解, 产生点蚀坑, 而合金中的 AlMnFe 相并未腐蚀; 郑强等^[6]认为高温预析出主要改变晶界结构, 而晶界结构对应力腐蚀起关键作用, 高温预析出提高了 7A52-T4 和 7A52-T61 合金的抗应力腐蚀; 赵军军等^[7]认为外加电位对 7A52 铝合金在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的应力腐蚀开裂敏感性有很大的影响, 指出当外加电位为 -0.95V 时, 合金的 SCC 敏感性最低, 当外加电位为 -1.1 V 时, 合金的 SCC 敏感

性最高。目前, 人们开展了一系列对通过添加稀土元素来提高铝合金的耐蚀性的研究工作, 高妍等^[8]通过在 7085 合金中分别添加微量的 Sc、Er 和 Y 元素研究了合金的抗腐蚀性能, 指出稀土元素的添加显著提高了合金的抗应力腐蚀性能; 朱志云等^[9]认为稀土 Ce 可在一定程度上改善 7249 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀性能, 当稀土 Ce 添加量为 0.03%时, 合金的抗晶间腐蚀和抗剥落腐蚀性能最优。但是, 目前通过添加稀土元素对 7A52 铝合金的腐蚀敏感性研究未见报道。

近年来, 稀土元素广泛应用于铝合金中, 以达到特定优异的性能。陈康华等^[10]在 7A60 合金中添加微量的 Yb 元素, 合金的强度和韧性得到提高。在铝合金中添加适量的稀土 Ce 时, 稀土 Ce 主要富集在晶界处, 与杂质元素结合形成稀土化合物, 净化了晶界, 且消除了杂质元素的有害作用。另外, 稀土 Ce 能有效细化晶粒组织, 能与合金中的合金元素相互作用形成合金化合物, 改变合金中的相组成, 时效析出后稀土相能起到弥散强化作用。因此, 本文作者研究稀土 Ce 对 7A52 铝合金组织与性能的影响。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB619502); 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0300800); 国家自然科学基金资助项目(51201186); 国家重大科研仪器设备研制专项(51327902); 研究生自主探索创新项目(2016zzts317)

收稿日期: 2015-12-04; **修订日期:** 2016-04-05

通信作者: 陈康华, 教授, 博士; 电话: 0731-88830714; E-mail: khchen@mail.csu.edu.cn

1 实验

合金试样按 7A52 铝合金基本化学成分配置,并向其中分别添加 0、0.25%、0.5%及 0.6%(质量分数)的稀土元素 Ce,具体名义成分见表 1。合金所用原料为工业铝(含 0.105%Fe 及 0.04%Si)、工业纯 Zn(99.9%)、工业纯 Mg(99.9%)和工业纯 Ce(100%),及其他中间合金(Al-5.1Zr、Al-49.8Cu、Al-4.05Cr、Al-14.55Mn、Al-5.1Ti)。熔炼温度为 760~800℃,经 C₂Cl₆ 精炼除气扒渣,熔体在 720~760℃浇铸成直径为 90 mm 的圆柱体铸锭。

对浇铸后的铸锭采用两级均匀化工艺,即先在 420℃的温度下保温 4 h,然后升温到 465℃保温 24 h,最后空冷。均匀化后的铸锭通过热挤压的方式成形,挤压变形在 500 t 压机上进行,挤压时铸锭和模具预热到 450~460℃,挤压筒直径为 90 mm,挤压比为 11,适当控制挤压速率以保证组织变形的均匀性。

挤压后的合金采用随炉升温固溶处理制度进行固溶。首先在室温下经 1 h 快速升温至 450℃,再以 0.7℃/min 慢速升温至 470℃保温 1 h 后,立即淬入室温水,淬火转移速度不超过 5s。固溶处理后的样品再进行双级时效(105℃,5 h)+(155℃,6 h)。

合金经过粗磨、精磨和抛光后制得扫描试样,在 Nova NanoSEM230 型场发射扫描电镜上观察合金的表面形貌以及进行结晶相的能谱分析。之后用铬酸腐蚀试剂(3g Cr₂O₃+1 mL HF+16 mL HNO₃+83 mL H₂O)腐蚀后制得金相试样,在德国莱卡 DM4000M 型智能型显微镜下观察合金的金相组织。

拉伸试验按照 GB6397-86《金属拉伸实验试样》标准的规定进行,实验设备为美国 Instron3369 型力学性能拉伸机,拉伸方向为合金挤压方向,实验测量结果取两个拉伸试样的平均值。

剥落腐蚀实验按照 HB5455-90 标准进行。合金在腐蚀前先经过粗磨、精磨、抛光、乙醇清洗及风干过

程,然后将试样浸入事先配好的剥落腐蚀溶液(234 g/L NaCl+50 g/L KNO₃+6.5 mL/L HNO₃)中,保证腐蚀溶液体积与剥蚀面面积之比为 30 mL/cm²,腐蚀时间为 48 h,实验温度为(25±2)℃。对照 HB5455-90 标准对腐蚀试样进行评级。

电化学腐蚀实验采用上海辰华 CHI 660C 型电化学工作站进行,合金的电化学测试采取三电极体系:饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极,合金本身作为研究电极。测试面选取 S-L 面,腐蚀面积为 1 cm²,腐蚀溶液为 3.5%NaCl 溶液,实验在常温下进行。

慢应变速率拉伸实验用来研究材料的应力腐蚀敏感性,试样选取 L-T 方向。实验在西安力拓慢应变速率腐蚀拉伸机上进行,应变速率为 3.34×10⁻⁸ s⁻¹,腐蚀溶液为 30 g/L NaCl+10 mL/L HCl。按照 HB7535-95 计算所得应力腐蚀敏感指数(I_{SSRT})评价材料的应力腐蚀敏感性。

2 结果与分析

2.1 不同 Ce 含量合金的显微组织

图 1 所示为不同 Ce 含量合金的金相显微组织,由图 1 可以看出,不含 Ce 的合金组织中产生等轴晶粒,结晶相细小均匀弥散;添加 Ce 的合金组织里面出现一种特别的多边形块状结晶相(图 1 中圆圈里面的块状),并且这种块状结晶相随着 Ce 添加量的增加呈现体积变大、数目变多现象。另外,块状结晶相的尺寸在 20 μm 左右,明显大于晶粒尺寸(10 μm 左右),靠近大块状结晶相的基体晶粒尺寸小于远离处的晶粒尺寸。由图 1(b)、(c)和(d)可知,该类块状结晶相是一种与基体非共格的相,由于尺寸较大,易使周围基体变形较剧烈,产生大量位错,进而细化周围晶粒。

图 2 所示为合金的 SEM 和 EDS 像。由图 2 可知,7A52 合金里分布着许多大小和形状各异的块状结晶相。从图 2(a)中 SEM 和 EDS 能谱可以看出,在不含

表 1 实验合金化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys

Sample No.	Mass fraction/%										
	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Mn	Ti	Si	Fe	Ce	Al
1	4.6	2.6	0.12	0.12	0.2	0.36	0.12	0.05	0.13	0	Bal.
2	4.6	2.6	0.12	0.12	0.2	0.36	0.12	0.05	0.13	0.25	Bal.
3	4.6	2.6	0.12	0.12	0.2	0.36	0.12	0.05	0.13	0.5	Bal.
4	4.6	2.6	0.12	0.12	0.2	0.36	0.12	0.05	0.13	0.6	Bal.

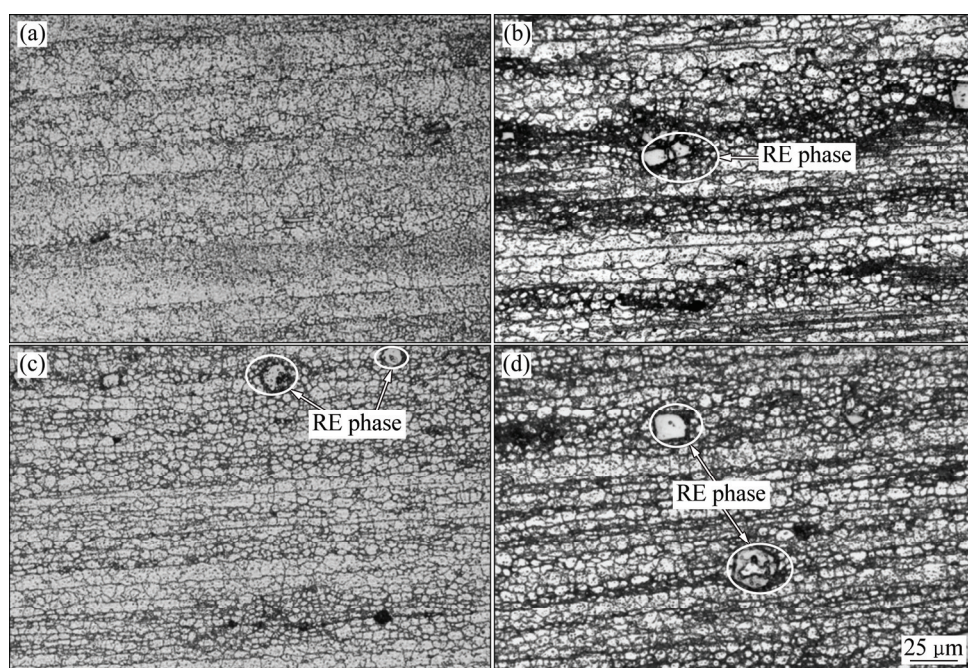


图 1 不同 Ce 含量合金的金相显微组织

Fig. 1 Microstructures of alloys with different Ce contents: (a) 0Ce; (b) 0.25%Ce; (c) 0.5%Ce; (d) 0.6%Ce

Ce 的合金里主要分布着一类长条状的大块结晶相, 该结晶相尺寸为 $5\sim 8\ \mu\text{m}$, 并且其成分为 $\text{Al}_x(\text{Fe}_4\text{Mn})_y\text{Mg}$ 。图 2(b)、(c)和(d)所示为添加 0.25%Ce 的合金 SEM 和 EDS 像。从图 2 中可以看出, 合金里分布着一类白色的大块多边形形状稀土相, 该稀土相里含有 Al、Mg、Zn、Ce、Ti、Cr 元素, 由能谱可知该稀土相的成分为 $\text{Al}_x\text{Mg}_y\text{Zn}_z(\text{TiCr})_m\text{Ce}$ 。在大块状的结晶相周围还均匀弥散分布着许多灰色的细小相, 其成分分别为 $\text{Al}_x(\text{FeMn})_y\text{Si}$ 、 $\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{Mn}$ 。在添加 0.25%Ce 的合金里出现了一种含 Ce 的稀土相, 且由图 1 可知, 该类相的体积随着 Ce 含量的增加而增大。另外, 块状的稀土相里含有大量的 Zn、Mg 元素。

图 3 所示为添加 0.25%Ce 合金的局部 SEM 像。从图 3 中可以看出, 多边形的大块状稀土相是一类脆性相, 该脆性相在挤压受力不均的情况下容易出现裂纹, 这些裂纹在很大程度上降低了材料的力学性能。因此, 为防止块状相在挤压过程中断裂, 需保证挤压过程中锭子四周的摩擦力一致且较小。

2.2 力学性能和电导率

图 4 所示为添加不同 Ce 含量的合金硬度、电导率、强度和伸长率的变化曲线。由图 4 可知, 稀土 Ce 的添加对合金硬度影响不大, 但降低了合金的抗拉强度和屈服强度, 并在达到 0.5%后明显下降趋势, 电导率和伸长率也随着 Ce 含量的增加出现明显的降低。

表 2 列出了不同 Ce 含量的力学性能与电导率具体数值。由表 2 可知, 在不含 Ce 的 7A52 铝合金中, 抗拉强度、屈服强度、伸长率及电导率均达到峰值, 随着 Ce 含量从 0 增加至 0.6%, 合金的硬度由 162HV 略降低到 160HV, 电导率由 31.659%IACS 降低到 30.275%IACS, 抗拉强度由 494.81 MPa 降低到 476.46 MPa, 屈服强度由 454.24MPa 降低到 435.84 MPa, 伸长率由 10.15%降低到 7.06%。因此, 稀土 Ce 元素的添加会降低 7A52 铝合金的力学性能。

2.3 剥落腐蚀

图 5 所示为经过剥落腐蚀溶液浸泡 48h 后合金样品的表面形貌。由图 5 可以看出, 添加不同 Ce 含量的合金表面产生了不同程度的剥蚀。按照 HB5455-90 评级标准对腐蚀后的合金表面进行评级。添加 0Ce、0.25%Ce、0.5%Ce 和 0.6%Ce 的合金腐蚀等级分别为: E_C 、 E_B 、P 和 E_A 级(评级代号: N 为试样表面允许变色或腐蚀, 但没有点蚀和剥蚀的迹象; P 为点蚀, 不连续的腐蚀点, 在点的边缘可能有轻微鼓起; E_A 为表面少量鼓泡裂开, 有轻微的剥层; E_B 为明显的分层并扩展到金属内部; E_C 为剥蚀扩展到较深的金属内部; E_D 为剥蚀扩展到比 E_C 更深的金属内部, 并伴有大量的金属层剥落)。从图 5 可见: 不加 Ce 的合金表面有明显的剥层, 但仍保留少量光亮的金属表面层, 腐蚀层已明显扩展到较深的金属内部; 添加 0.25%Ce 的合

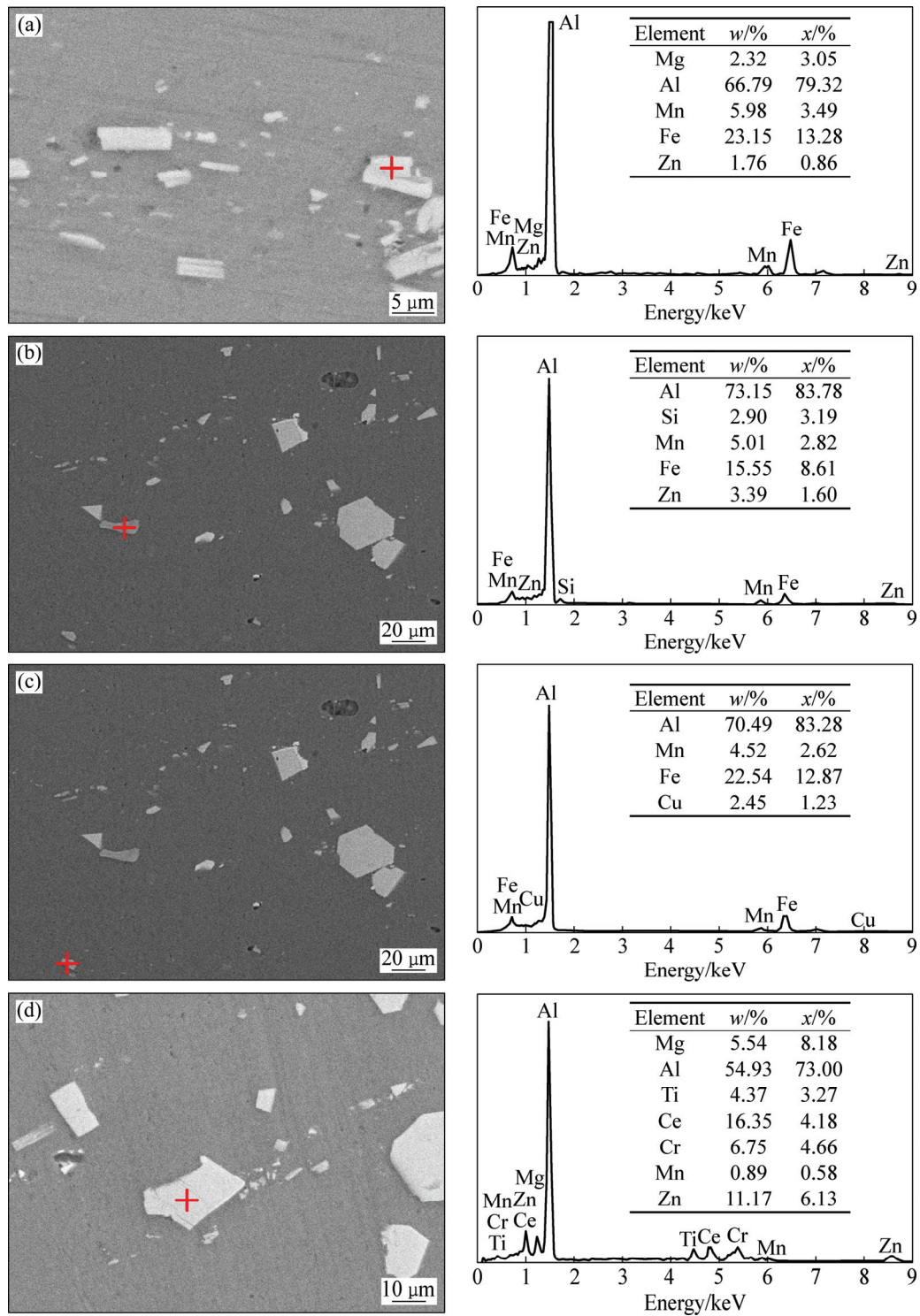


图 2 合金 SEM 和 EDS 像

Fig. 2 SEM images and EDS patterns of alloy: (a) 0Ce; (b), (c), (d) 0.25%Ce

金表面仍出现一定的剥层, 但腐蚀层没有扩展到较深的金属内部, 腐蚀后的表面也保留较多的金属光泽, 抗剥蚀性能得到一定提高; 添加 0.6%Ce 的合金表面出现少量鼓泡开裂, 有轻微的剥层, 合金抗剥蚀性能得到明显提高; 添加 0.5%Ce 的合金表面出现不连续

的点蚀孔, 在孔的边缘有轻微隆起, 抗剥蚀能力明显优于其他几种合金的。Ce 对 7A52 铝合金抗剥落腐蚀性能提高程度的顺序为: 0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。因此, 实验证明 Ce 对 7A52 铝合金的耐腐蚀性能有很大的提高。

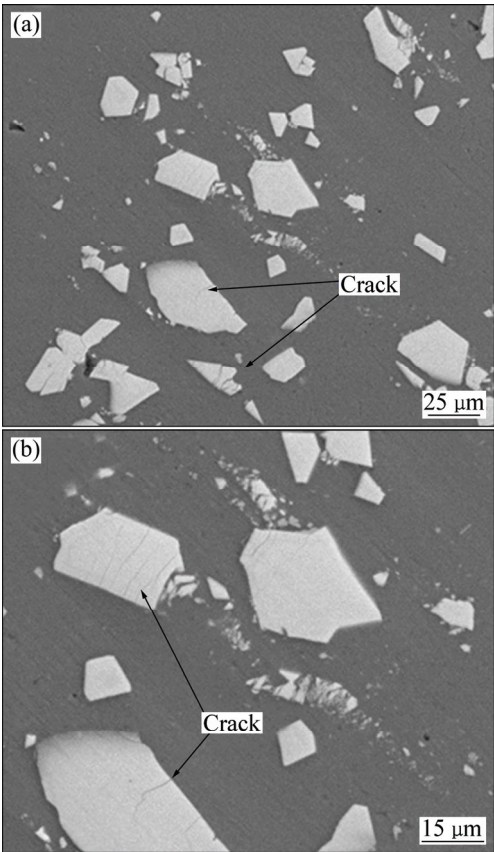


图 3 添加 0.25%Ce 合金的表面形貌 SEM 像
Fig. 3 SEM image of 0.25%Ce addition alloy: (a) Low magnification; (b) High magnification

2.4 3.5%NaCl 溶液中合金的电化学腐蚀

2.4.1 循环极化曲线

将试样浸泡 10 min 后进行循环极化曲线的测量。图 6 所示为不同 Ce 含量的合金在 3.5% NaCl 溶液中的循环极化曲线。通过 CHI 660C 电化学工作软件可以从循环极化曲线上获得一些参数，如自腐蚀电位(φ_{corr})、点蚀电位(φ_{pit})、保护电位(φ_{rep})、保护电流密度(J_{rep})、自腐蚀电流密度(J_{corr})、自腐蚀电位处线性极化电阻(R_{corr})、保护电位处线性极化电阻(R_{rep})等，将数据列于表 3。

表 2 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金的力学性能和电导率

Table 2 Mechanical properties and electrical conductivity of 7A52 aluminum alloy with different Ce contents

Sample No.	Hardness, HV	Conductivity (IACS)/%	Tensile strength /MPa	Yield strength /MPa	Elongation/%
1	162	31.659	494.81	454.24	10.15
2	163.3	30.621	490	445.96	8.96
3	160.3	30.275	489.94	443.17	7.67
4	160	30.275	476.46	435.84	7.06

结合图 6 和表 3 可以得知，添加 0Ce 的合金的自腐蚀电流密度(J_{corr})大于加 Ce 的合金的，加 0.5%Ce 的自腐蚀电流密度最小，合金自腐蚀电流密度(J_{corr})由

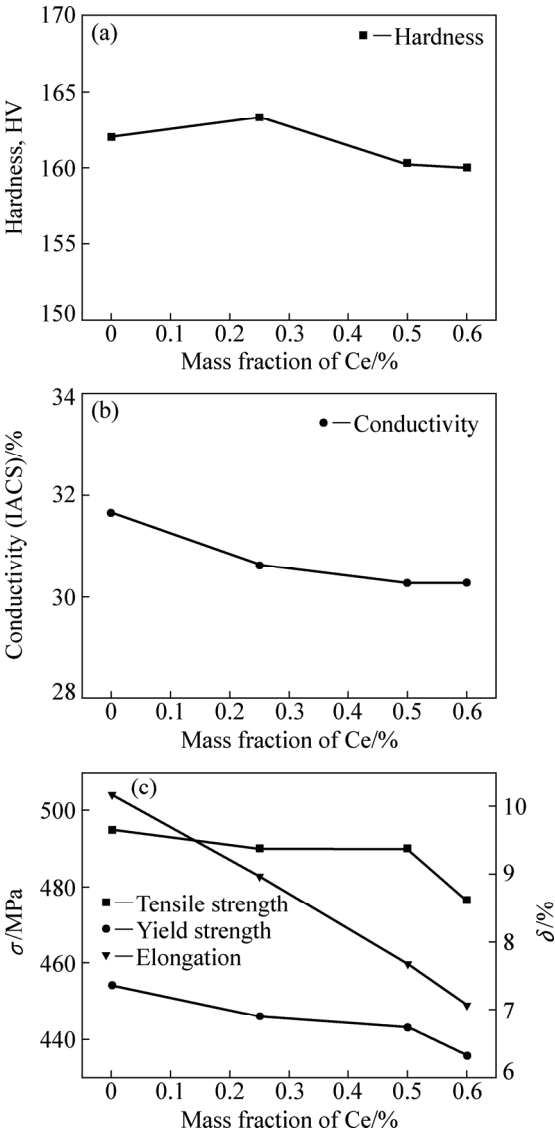


图 4 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金的电导率和力学性能变化曲线

Fig. 4 Conductivity and mechanical performance of 7A52 aluminum alloy with different Ce contents: (a) Hardness; (b) Conductivity; (c) Intensity curve

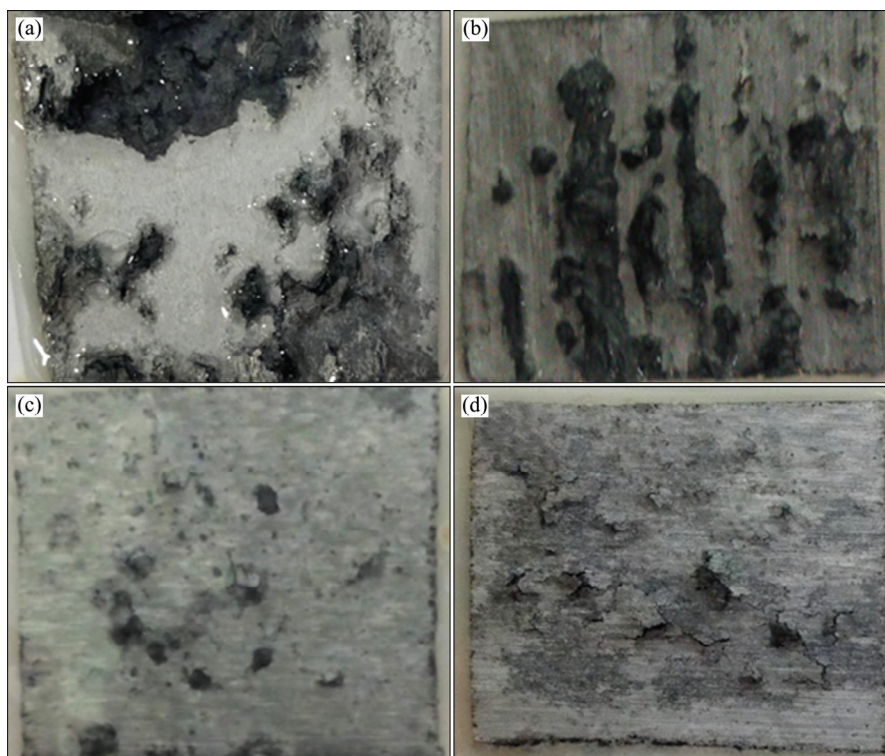


图 5 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金的剥落腐蚀形貌图

Fig. 5 Exfoliation corrosion morphologies of 7A52 aluminum alloy with different Ce contents: (a) 0Ce; (b) 0.25%Ce; (c) 0.5%Ce; (d) 0.6%Ce

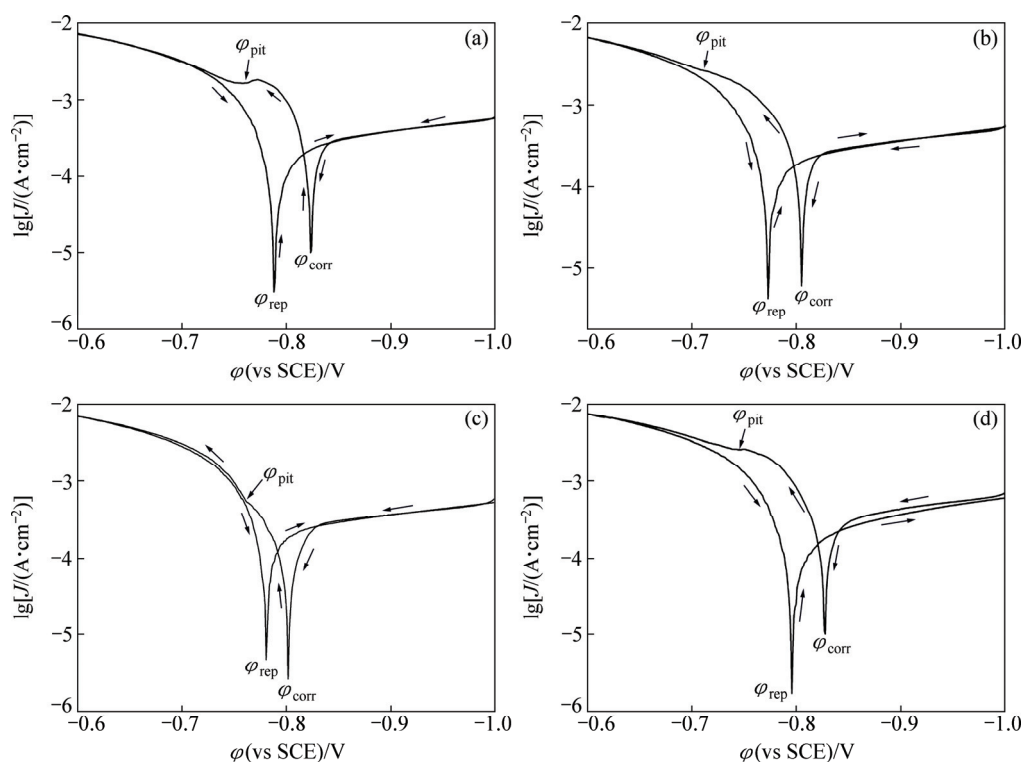


图 6 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的循环极化曲线

Fig. 6 Cyclic polarization curves of 7A52 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution with different Ce contents: (a) 0Ce; (b) 0.25%Ce; (c) 0.5%Ce; (d) 0.6%Ce

表 3 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的循环极化曲线的参数

Sample No.	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{corr}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\varphi_{\text{pit}}/\text{V}$	$\varphi_{\text{rep}}/\text{V}$	$J_{\text{rep}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{rep}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$(\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}})/\text{V}$
1	-0.823	5.93×10^{-4}	39.3	-0.759	-0.785	2.35×10^{-4}	86.7	-0.038
2	-0.805	5.06×10^{-4}	47.1	-0.725	-0.773	2.58×10^{-4}	72.1	-0.032
3	-0.802	3.85×10^{-4}	89	-0.757	-0.781	2.84×10^{-4}	67.5	-0.021
4	-0.828	4.99×10^{-4}	46.6	-0.746	-0.796	1.82×10^{-4}	96.2	-0.032

大到小的顺序为：0Ce、0.25%Ce、0.6%Ce、0.5%Ce。单位面积上的线性极化电阻和自腐蚀电流密度(J_{corr})趋势恰恰相反。这说明不加 Ce 的试样在电化学腐蚀过程中腐蚀速率最大，耐腐蚀性能最差，而加 Ce 的试样腐蚀速率都相对有所降低，耐腐蚀性能得到提高，其中以加入 0.5%Ce 的试样耐腐蚀性能最好，耐腐蚀性能大小顺序为：0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce，这与剥落腐蚀的结论是一致的。自腐蚀电位(φ_{corr})是一个混合电位，它并不是一个热力学参数，它的值由阴极反应和阳极反应共同确定，因此不能作为评判腐蚀敏感程度的判据^[11-12]。但是，自腐蚀电位和保护电位之差($\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}}$)是评价局部腐蚀发展程度的重要判据。在局部腐蚀发展初期，该值越大，局部腐蚀发展程度越大^[13]。由表 3 可知：不加 Ce 的合金对应的($\varphi_{\text{corr}}-\varphi_{\text{rep}}$)差值最大，加 0.5%Ce 的合金对应的差值最小。因此，合金局部腐蚀发展程度由大到小的顺序为：0Ce、0.25%Ce、0.6%Ce、0.5%Ce，这与上面结论是一致的。另外，在循环阳极极化曲线中可看见明显的点蚀电位，点蚀电位(φ_{pit})的正移，表明试样表面再钝化能力逐渐增强。

2.4.2 电化学阻抗谱

图 7 所示为添加不同 Ce 含量的试样在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。添加不同 Ce 含量试样的 Nyquist 图中电化学阻抗出现不同的弛豫过程：添加 0Ce、0.25%Ce 和 0.5%Ce 的合金包括两个弛豫过程，分别为中高频的容抗弧和低频的感抗弧(加 0Ce 和 0.25%Ce 的合金低频感抗出现收缩现象)；添加 0.6%Ce 的合金只出现容抗弧，感抗行为消失。从 Nyquist 图可以看出，4 种合金的中高频容抗行为随着 Ce 含量的增加而增加。Bode 图对应着一个相位角，不加 Ce 的合金相位角明显小于加 Ce 合金的，加 0.5% Ce 的合金相位角最大，相位角由大到小的顺序为：0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。另外，加 Ce 的合金阻抗模值对数大于不加 Ce 合金的。

根据体系的特点，选取如图 8 等效电路对阻抗进行拟合^[14]。其中， R_s 对应溶液电阻； R_p 为钝化膜电阻； R_{pit} 为点蚀坑电阻； R_t 为电荷转移电阻； CPE_p 是钝化

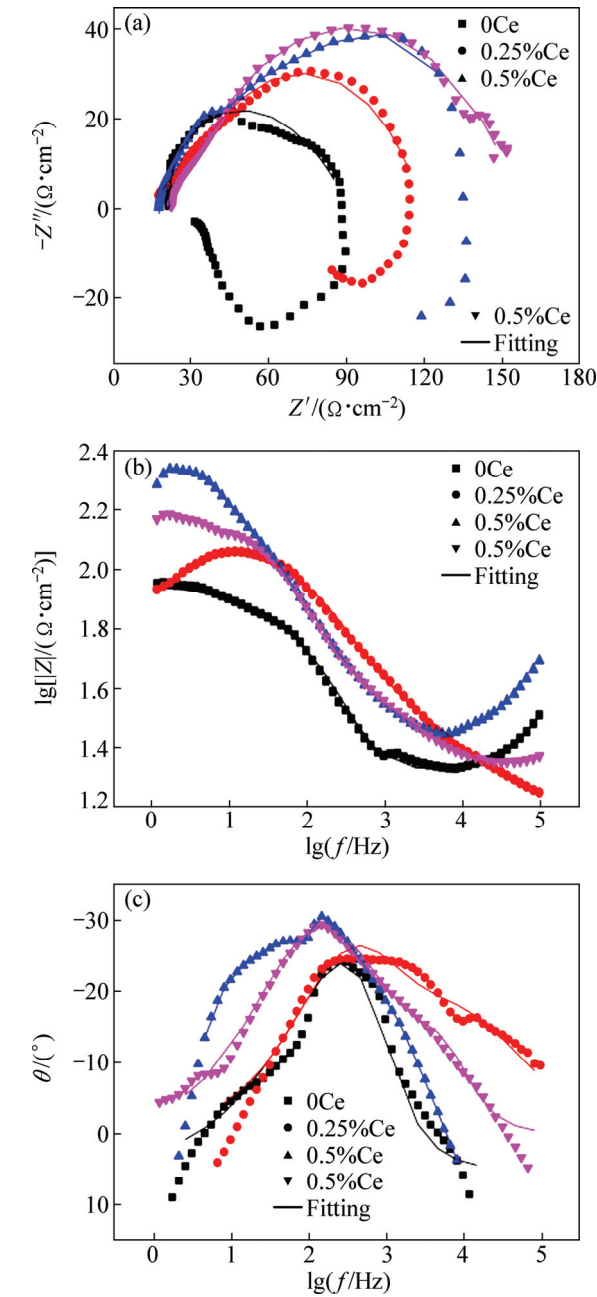


图 7 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 Nyquist (a) and Bode ((b), (c)) plots of 7A52 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution with different Ce contents: (a) Nyquist figure; (b), (c) Bode figure

膜对应的常相角原件; CPE_{pit} 为点蚀坑对应的常相角原件。用 ZView2 拟合后的参数列于表 4。

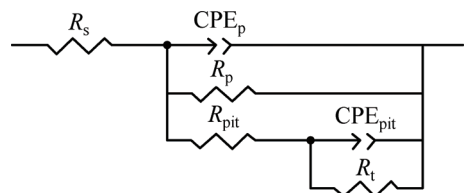


图 8 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中电化学阻抗谱的等效电路图

Fig. 8 Equivalent circuits of EIS of 7A52 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution with different Ce contents

表 4 不同 Ce 含量合金在 3.5%NaCl 溶液中电化学阻抗谱参数

Table 4 Parameters of EIS of 7A52 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution with different Ce contents

Sample No.	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_{pit}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
1	21.94	121.4	1.425	156.6
2	16.13	180.2	29.23	210.5
3	18.98	176.2	42.02	615.3
4	23.38	141.3	35.15	589.7

Nyquist 图中的中高频容抗弧是由铝电极表面覆盖着的氧化膜产生的, 其容抗弧的半径与电荷转移电阻(R_t)有密切关联, 容抗弧半径越大, 合金的耐腐蚀性能越好。低频感抗弧的出现是由一类不可逆反应而产生的, 如合金腐蚀过程中 Cl^- 的吸附^[15]。低频区没有出现 Warburg 阻抗, 表明在该测试条件下合金的腐蚀反应受电子转移动力学控制。加入稀土 Ce 后, 中高频的容抗弧明显变大, 说明铝基体的溶解受到抑制, 耐腐蚀性能提高。Bode 图包括两条曲线, 一般通过阻抗模值对数的大小反映耐腐蚀性的强弱, 或通过相位角的数量或高低判断样品界面的数量和耐蚀性的强弱^[16]。因此, 由 Bode 曲线图可知, 加 Ce 合金耐腐蚀优于不含 Ce 合金的。点蚀坑电阻(R_{pit})和电荷转移电阻(R_t)的大小分别代表合金耐腐蚀能力的强弱。表 4 表明, 添加 0.5%Ce 的合金 R_{pit} 最大, 不加 Ce 的合金 R_{pit} 最小, 加 Ce 的合金 R_{pit} 成几十倍地增加, R_{pit} 由大到小的顺序为: 0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。另外, 电荷转移电阻(R_t)的结果也显示加 Ce 的合金明显大于不加 Ce 合金的, R_t 由大到小的顺序为: 0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。因此, 无论是从电化学阻抗谱图还是阻抗谱参数, 它的表征结果与循环极化曲线

中性线性极化电阻变化趋势基本一致, 说明添加 Ce 的合金耐腐蚀能力得到增强。

2.5 抗应力腐蚀

慢应变速率拉伸(SSRT)试验主要用于研究材料的应力腐蚀敏感性, 其优点是测量周期短, 能比较快速地评定材料的应力腐蚀敏感性。图 9 所示为添加不同 Ce 含量的 7A52 铝合金在不同介质中的慢应变速率拉伸曲线, 图 9(a)所示为腐蚀溶液(30 g/LNaCl+10 mL/LHCl)中的拉伸曲线, 图 9(b)所示为空气中的拉伸曲线。从图 9(a)可知, Ce 的添加对合金在腐蚀溶液中的抗拉强度有所提高, 但断裂时间大幅度缩减, 不加 Ce 的合金在腐蚀溶液中的断裂时间为 28.95 h。从图 9(b)可以看出, 在空气中拉伸时, 不加 Ce 的合金抗拉强度高于加 Ce 合金的, 同样在断裂时间上也明显优于加 Ce 合金的, 其断裂时间为 39.45h。另外, 比较图 9(a)和(b)可以发现, 图 9(a)中不同 Ce 含量的合金断裂应力和断裂时间都有不同程度的降低。因此, 7A52 铝合金在该腐蚀溶液中存在应力腐蚀开裂敏感性。

根据中华人民共和国航空工业标准(HB7535-95), 慢应变速率拉伸试验得到的各项力学

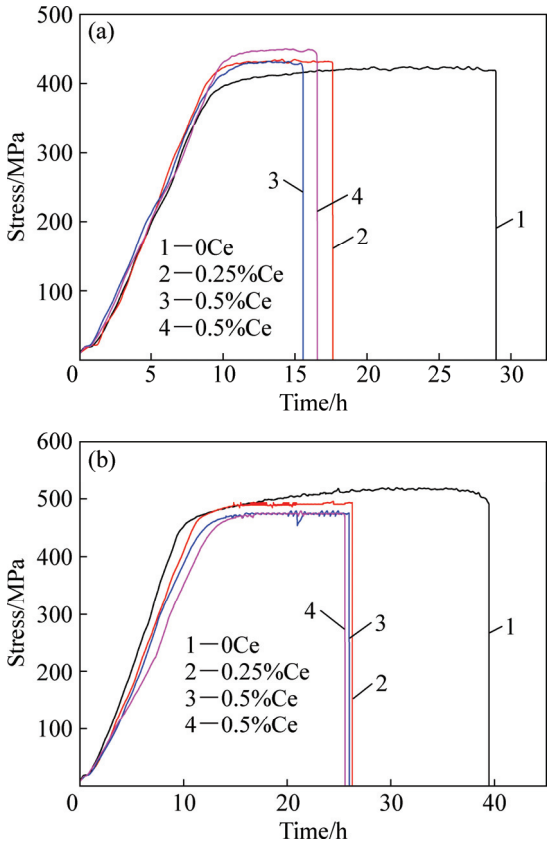


图 9 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金慢应变速率拉伸曲线

Fig. 9 Slow strain rate tensile curves of 7A52 aluminum alloy with different Ce contents: (a) Etching solution; (b) Air

性能指标加以计算所得的应力腐蚀指数(I_{SSRT}),比起单一的力学性能指数能更好地反映应力腐蚀开裂敏感性,通常将其作为评价应力腐蚀的重要判据,其计算公式为:

$$I_{SSRT} = 1 - \frac{[\sigma_{fw} \times (1 + \delta_{fw})]}{[\sigma_{fA} \times (1 + \delta_{fA})]} \quad (1)$$

式中: σ_{fA} 为在惰性介质(如空气)中的断裂强度, MPa; σ_{fw} 为在腐蚀溶液中的断裂强度, MPa; δ_{fA} 为在惰性介质中的断裂伸长率, %; δ_{fw} 为在腐蚀溶液中的断裂伸长率, %。应力腐蚀指数(I_{SSRT})的值越大,表示应力腐蚀断裂敏感性越高,即 I_{SSRT} 越接近 1, 应力腐蚀断裂敏感性越高,反之越低。

图 10 所示为不同 Ce 含量的 I_{SSRT} 图。如图 10 所示,不加 Ce 的合金应力腐蚀指数最大,即应力腐蚀敏感性最高,加 Ce 的合金 I_{SSRT} 值都显著的降低,添加 0.5%Ce 的合金应力腐蚀指数最低,即应力腐蚀敏感性最低,合金的应力腐蚀敏感性由高到低的顺序为: 0Ce、0.25%Ce、0.6%Ce、0.5%Ce。加 Ce 的合金应力腐蚀敏感性降低,这与其耐腐蚀性能的提升有很大的关系。

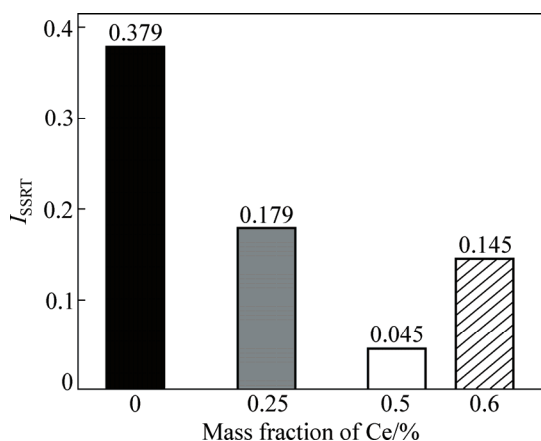


图 10 不同 Ce 含量的 7A52 铝合金的应力腐蚀指数(I_{SSRT})图

Fig. 10 I_{SSRT} of 7A52 aluminum alloy with different Ce contents

3 分析与讨论

3.1 稀土 Ce 对 7A52 铝合金力学性能的影响

稀土 Ce 降低了 7A52 铝合金的强度,其原因有:

1) 稀土 Ce 吸收了大量的 Zn、Mg 元素,从而减少了基体内 η' 相的析出, η' 相对合金起到第二相强化作用,

所以,合金的强度会有所降低; 2) 稀土 Ce 吸收了 Zn、Mg 等元素后在组织中形成了许多的大块多边形状结晶相,根据图 3 可知,在该相的周围和中间产生了不同程度的裂纹,这些裂纹往往会成为拉伸断裂的裂纹源,同时也说明了块状结晶相是一类脆性相。

3.2 稀土 Ce 对 7A52 铝合金耐腐蚀性能的作用

7A52 铝合金晶粒内会析出细小的 η' (MgZn₂) 非平衡相,晶界附近的 Zn、Mg 元素扩散到晶界上析出细小连续或不连续的 η' (MgZn₂) 相^[17]。从图 2 可知,在添加稀土 Ce 的合金里出现一类大块状的稀土相,这类稀土相的成分里含有较多的 Zn、Mg 元素,即稀土 Ce 吸收了大量的 Zn、Mg 元素,造成合金内 η 和 η' 相的减少,晶界上更多地分布着不连续的 η 相,因此,合金在腐蚀过程中无法形成连续的阳极通道,这样就提高了合金的耐腐蚀性。

电化学阻抗谱实验可以表征铝合金表面氧化膜的耐腐蚀性。Nyquist 图中的中高频容抗弧是由铝电极表面的氧化膜产生的,容抗弧的半径对应着氧化膜腐蚀时的电荷转移电阻(R_t),稀土 Ce 元素的添加增大了反应时的电荷转移电阻,即稀土 Ce 改变了合金表层氧化膜腐蚀的难易程度。另外,合金中的稀土 Ce 元素在腐蚀环境中极易与溶液中的 Cl^- 或 O^{2-} 发生化学反应,生成致密的稀土氯化物或氧化物钝化层,该钝化层吸附在基体的表面,能有效地阻止合金的进一步腐蚀^[9, 18-19]。

另外,加入稀土 Ce 能有效降低熔体的含氢量^[20]。添加稀土 Ce 后,铝液表面会生成一层平整、没有开裂痕迹的氧化膜层,这层氧化膜能阻止铝液与水的反应,降低了熔体的含氢量,从而减少了氢腐蚀的发生。

4 结论

1) 在 7A52 铝合金中,稀土 Ce 容易结合 Zn、Mg 等元素形成大块状多边形的 $Al_xMg_yZn_z(TiCr)_mCe$ 结晶相,在该相的周围和中间分布着许多裂纹,这些裂纹将成为拉伸断裂的裂纹源。

2) 稀土 Ce 降低了合金的力学性能。随着 Ce 含量从 0 增加至 0.6%,合金的硬度由 162HV 略降低到 160HV,电导率由 31.659%(IACS)降低至 30.275%(IACS),抗拉强度由 494.81 MPa 降低至 476.46 MPa,屈服强度由 454.24 MPa 降低至 435.84 MPa,伸长率由 10.15%降低至 7.06%。

3) 稀土 Ce 对合金的耐腐蚀性能有很大的提高。

其耐腐蚀性能由大到小的顺序为: 0.5%Ce、0.6%Ce、0.25%Ce、0Ce。

REFERENCES

- [1] MCNAUGHTAN D, WORSFOLD M, ROBINSON M J. Corrosion product force measurements in the study of exfoliation and stress corrosion cracking in high strength aluminium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(10): 2377-2389.
- [2] 林高用, 张颖, 杨立斌, 彭大署. 时效制度对 LC52 铝合金组织与性能的影响[J]. *金属热处理*, 2004, 29(10): 50-54.
LIN Gao-yong, ZHANG Ying, YANG Li-bin, PENG Da-shu. Effects of ageing treatment on structure and properties of LC52 aluminum alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2004, 29(10): 50-54.
- [3] 冯春, 刘志义, 宁爱林, 曾苏民. RRA 处理对超高强铝合金抗应力腐蚀性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(6): 1054-1059.
FENG Chun, LIU Zhi-yi, NING Ai-lin, ZENG Su-ming. Effect of retrogression and reaging treatment on stress corrosion cracking resistance of super high strength aluminum alloy[J]. *J Cent South University (Science and Technology)*, 2006, 37(6): 1054-1059.
- [4] 尹志民, 方家芳, 黄继武, 聂波, 单长智, 郭佳林, 王琳. 时效工艺对 7A52 铝合金晶间腐蚀和剥蚀行为的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2007, 38(4): 617-622.
YIN Zhi-min, FANG Jia-fang, HUANG Ji-wu, NIE Bo, SHAN Chang-zhi, GUO Jia-lin, WANG Lin. Effects of aging treatment on intercrystalline corrosion and exfoliation corrosion behavior of 7A52 aluminum alloy[J]. *J Cent South University (Science and Technology)*, 2007, 38(4): 617-622.
- [5] 张平, 李奇, 赵军军, 蔡志海, 底月兰, 杨臻. 7A52 铝合金电化学局部腐蚀行为[J]. *沈阳工业大学学报*, 2012, 34(2): 154-158.
ZHANG Ping, LI Qi, ZHAO Jun-jun, CAI Zhi-hai, DI Yue-lan, YANG Zhen. Electrochemical local corrosion behavior of 7A52 aluminum alloy[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2012, 34(2): 154-158.
- [6] 郑强, 陈康华, 黄兰萍, 胡化文. 高温析出和固溶温度对 7A52 合金应力腐蚀开裂的影响[J]. *金属热处理*, 2005, 30(7): 14-16.
ZHENG Qiang, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping, HU Hua-wen. Effect of high temperature pre-precipitation and solution temperature on SCC of 7A52 alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(7): 14-16.
- [7] 赵军军, 张平, 李奇, 原津萍. 外加电位条件下 7A52 铝合金应力腐蚀开裂敏感性研究[J]. *装甲兵工程学院学报*, 2011, 25(5): 84-87.
ZHAO Jun-jun, ZHANG Ping, LI Qi, YUAN Jin-ping. Investigation of stress corrosion cracking susceptibility of 7A52 aluminum alloy under different applied potentials[J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2011, 25(5): 84-87.
- [8] 高妍, 陈文琳, 郭震, 王梁. 微量稀土对 7085 铝合金强度和腐蚀性能的影响[J]. *材料热处理*, 2015, 36(11): 112-118.
GAO Yan, CHEN Wen-lin, GUO Zhen, WANG Liang. Effect of rare earth on strength and corrosion properties of 7085 aluminum alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(11): 112-118.
- [9] 朱志云, 张雪辉, 陈慧玲, 陈一胜, 刘位江, 刘政. 稀土 Ce 对 7249 铝合金晶间及剥落腐蚀行为的影响[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(9): 74-78.
ZHU Zhi-yun, ZHANG Xue-feng, CHEN Hui-ling, CHEN Yi-sheng, LIU Wei-jiang, LIU Zheng. Effect of cerium on intergranular corrosion and exfoliation corrosion behavior of 7249 aluminum alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(9): 74-78.
- [10] 陈康华, 方华婵, 齐雄伟, 张苗. 微量 Yb 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 超高强铝合金的强韧化作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2008, 39(4): 712-717.
CHEN Kang-hua, FANG Hua-chan, QI Xiong-wei, ZHANG Zhuo. Effect of addition of Yb on strength and toughness of Al-Zn-Mg-Cu-Zr high-strength aluminum alloy[J]. *J Cent South University (Science and Technology)*, 2008, 39(4): 712-717.
- [11] 孙擎擎, 孙睿吉, 陈送义, 陈启元, 陈康华. 大气污染物对 7B50 铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 575-581.
SUN Qing-qing, SUN Rui-ji, CHEN Song-yi, CHEN Qi-yuan, CHEN Kang-hua. Effect of atmospheric pollutants on electrochemical corrosion behaviour of 7B50 aluminium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 575-581.
- [12] 孙擎擎, 董朋轩, 孙睿吉, 陈启元, 陈康华. 时效制度对挤压 Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu 铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 866-874.
SUN Qing-qing, DONG Peng-xuan, SUN Rui-ji, CHEN Qi-yuan, CHEN Kang-hua. Effect of ageing process on electrochemical corrosion property of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 866-874.
- [13] TRDAN U, GRUM J. Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59(1): 324-333.
- [14] CHEN Song-yi, CHEN Kang-hua, PENG Guo-sheng, JIA Le, DONG Peng-xuan. Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy[J]. *Materials & Design*, 2012, 35(1): 93-98.
- [15] 陈康华, 陈送义, 彭国胜, 方华婵, 肖代红. 变形程度对 7150 铝合金再结晶及性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*,

- 2010, 30(2): 103–107.
- CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, PENG Guo-sheng, FANG Hua-chan, XIAO Dai-hong. Effect of deformation degree on recrystallization and properties of 7150 aluminum alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2010, 30(2): 103–107.
- [16] 彭国胜. 变形和热处理对 Al-Zn-Mg-Cu 系超强铝合金组织和性能的影响[D]. 长沙: 中南大学粉末冶金研究院, 2011: 30–37.
- PENG Guo-sheng. Effect of deformation and annealing on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys[D]. Changsha: Powder Metallurgy Institute of Central South University, 2011: 30–37.
- [17] 方家芳. 7A52 铝合金组织与性能的研究[D]. 长沙: 中南大学材料物理与化学系, 2006: 28–68.
- FANG Jia-fang. Study on microstructure and properties of 7A52 aluminum[D]. Changsha: Central South University, 2006: 28–68.
- [18] DAVIS G D, MOSHIER W C, FRITZ T L, COTE G O. Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, supersaturated Al alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(1): 422–427.
- [19] 杨辉. 含稀土铝合金表面氧化膜结构与性能关系研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2002: 32–73.
- YANG Hui. The structure and property relationship in rare earth aluminum alloy surface oxide film[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2002: 32–73.
- [20] 欧阳志英, 毛协民, 红梅. RE 对铝合金表面氧化膜保护效果的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2006, 26(10): 666–668.
- OUYANG Zhi-ying, MAO Xie-min, HONG Mei. Effect of RE on the protective of the oxide film on the aluminum surface[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2006, 26(10): 666–668.

Effect of RE Ce on microstructure and properties of 7A52 aluminum alloy

HU Gui-yun^{1,3}, CHEN Song-yi^{1,3}, JIANG Hui-li^{1,3}, WANG Pei-ji^{2,3}, CHEN Kang-hua^{1,2,3}

(1. Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Nonferrous Metal Oriented Advanced Structural Materials and Manufacturing Cooperative Innovation Center, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of RE Ce on the microstructure and properties of 7A52 aluminum alloy were studied by optical microstructure, scanning electron microscopy(SEM), mechanical tensile testing, exfoliation corrosion testing, electrochemical corrosion testing and slow strain rate tensile testing. The results show that the tensile strength decreases from 494.81 MPa to 476.46 MPa, the yield strength decreases from 454.24 MPa to 435.84 MPa and the elongation decreases from 10.15% to 7.06% when Ce content increases from 0 to 0.6% (mass fraction). The corrosion resistance of 7A52 alloy is greatly improved by Ce addition, with descending order as follows: 0.5%, 0.6%, 0.25%, 0. It is attributed to that by Ce addition, a brittle polygonal shape RE-rich-phase ($Al_xMg_yZn_z(TiCr)_mCe$) forms in the alloy, which becomes the crack source in the tensile test, leading to the decrease of the strength of 7A52 alloy. Moreover, the charge transfer resistance of the oxide film on the surface is enhanced by Ce addition, and thus the corrosion resistance is improved.

Key words: 7A52 aluminum alloy; Ce; stress corrosion; mechanical property

Foundation item: Project (2012CB619502) supported by the National Basic Research Program of China; Project (2016YFB0300800) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(51201186) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(51327902) supported by the Major Research Equipment Development Projects of National Natural Science Foundation of China; Project(2016zzts317) supported by the Graduate students explore innovation projects, China

Received date: 2015-12-04; **Accepted date:** 2016-04-05

Corresponding author: CHEN Kang-hua; professor; Tel: 0731-88830714; E-mail: khchen@mail.csu.edu.cn

(编辑 王超)