



冷却速率对 7020 铝合金显微组织和应力腐蚀断裂敏感性的影响

刘文军¹, 廖文博², 郭琛³, 刘胜胆³, 张时家¹

- (1. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 长沙 410007;
2. 湖南省特种设备检验检测研究院, 长沙 410117;
3. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用慢应变速率试验、金相显微镜、扫描电镜、扫描透射电镜等手段研究 350 °C 冷却至 100 °C 时的冷却速率从 1720 °C/min 减小至 30 °C/min 对 7020 铝合金显微组织和应力腐蚀断裂敏感性的影响。结果表明: NaCl 溶液中拉伸的强度和伸长率较空气中的都更低, 抗拉强度下降率随冷却速率减小而增加, 但伸长率下降率先减小再增加。冷却速率减小, 应力腐蚀指数 I_{SSRT} 增加, 合金的应力腐蚀断裂敏感性升高。通过冷却速率减小时晶界第二相尺寸、间距、化学成分及无沉淀析出带宽度和成分的变化来分析和探讨应力腐蚀断裂敏感性增加的原因。

关键词: 7020 铝合金; 冷却速率; 应力腐蚀断裂; 显微组织

文章编号: 1004-0609(2019)-07-1367-10

中图分类号: TG249.9

文献标志码: A

7000 系铝合金是典型的可热处理强化合金, 时效后强度显著升高, 大量用作轨道交通、航空航天等领域的结构材料^[1-2]。固溶、淬火和时效是 7000 系铝合金的关键热处理工序。为了获得最佳的时效强化效果, 合金固溶后必须足够快速地冷却至室温。但在实际制备过程中, 有时需要降低冷却速率以控制材料翘曲变形及残余应力, 或由于材料截面尺寸变大, 冷却速率减小, 这通常会降低时效后合金的力学性能^[3], 但对局部腐蚀性能的影响还有不同的看法。如 CHEN 等^[4]发现 7085 铝合金的抗应力腐蚀性能随冷却速率减小先升高后降低; 而 KNIGHT 等^[5]发现冷却速率减小能改善 7079 铝合金的应力腐蚀性能。SONG 等^[6]发现冷却速率减小, 7050 铝合金的晶间腐蚀性能下降。LIU 等^[7]发现冷却速率减小降低了 7055 铝合金的剥落腐蚀性能。因此, 有必要不断研究从而深入认识冷却速率对 7000 系铝合金局部腐蚀性能的影响规律及影响机理, 这能为淬火工艺的设计和 optimization 提升合金的综合性能提供参考。

7020 铝合金是一种常用于轨道交通领域的中强 7000 系铝合金, 实际服役过程中, 力和腐蚀介质的综合作用能导致该合金出现应力腐蚀开裂现象^[8], 严重影响结构件的可靠性, 缩短使用寿命。人们在 7020

铝合金的热处理工艺^[9-10]、连续冷却后组织和力学性能^[11-12]、腐蚀环境对强韧性^[13]等方面开展了研究, 但在冷却速率对其局部腐蚀的影响方面研究很有限, 仅有耐剥落腐蚀性能的报道^[14]。应力腐蚀断裂也是 7000 系铝合金常见的一种局部腐蚀形式。本文的目的在于进一步研究冷却速率对 7020 铝合金板材应力腐蚀断裂敏感性的影响, 结合显微组织的观察对影响机理进行了分析和探讨。

1 实验

所用的材料是 12 mm 厚的 7020 铝合金轧制板材, 化学成分为(质量分数, %): Zn 4.65, Mg 1.13, Cu 0.15, Cr 0.18, Mn 0.36, Zr 0.14, Fe 0.41, Si 0.14, 其他小于 0.05, Al 余量。从板材上切取长 150 mm 宽 30 mm 的试样, 在 SX-4-10 型箱式电阻炉中 470 °C/h 固溶后, 分别在室温水(约 20 °C)、沸水、空气中冷却至室温, 然后立即在空气炉中进行人工时效, 时效工艺为 (90 °C, 12 h)+(170 °C, 11 h)。另取相同尺寸的试样, 在其中心处钻出小孔埋置热电偶, 通过数据采集卡连至计算机, 记录其在不同介质中冷却过程的时间-温度

基金项目: 湖南省质监局科技计划项目(2017KYJH18); 湖南省科技重大专项(2016GK1004); 中南大学升华育英计划(20130603)

收稿日期: 2018-07-04; 修订日期: 2018-11-06

通信作者: 刘胜胆, 教授, 博士; 电话: 0731-88830265; E-mail: lsd_csu@csu.edu.cn

曲线。淬火敏感温度区间的冷却速率大小对 7000 系铝合金时效后的性能有决定性影响^[3], 7020 铝合金的淬火敏感温度区间约为 350~100 °C^[12], 因此根据时间-温度曲线计算出试样在室温水、沸水和空气中冷却时该温度区间冷却速率分别约为 1720 °C/min, 160 °C/min 和 30 °C/min。

采用慢应变速率应力腐蚀试验来评价不同状态试样的应力腐蚀断裂敏感性。根据 GB/T 15970.7-2000 制备样品在 RSW-50 微应变拉伸机上进行试验, 拉伸速率为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 试验条件分别为惰性介质室温空气和环境介质室温 3.5%NaCl 溶液, 每种状态试验样品 3 个。采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和扫描透射电子显微镜(STEM)观察并分析不同状态试样中显微组织特征。OM 试样按常规金相方法制备, 于组成为 3 g CrO₃+1 mL HF+16 mL HNO₃+ 83 mL 溶液中浸蚀后在 BX51M 型显微镜下观察晶粒组织。第

二相和断口形貌的观察在 ZEISS EVO10 型扫描电镜上进行。STEM 分析在 Titan G² 60-300 型电镜上进行, 加速电压为 300 kV, 在高角环形暗场(HAADF)模式观察晶界第二相形貌、分布等特征并分析化学成分; STEM 样品首先通过线切割从试样上切取约 1 mm 左右厚的薄片, 用水磨砂纸磨至约 100 μm 厚后冲成直径为 3 mm 的小圆片, 然后双喷减薄, 电解液为 30% HNO₃+70% CH₃OH(体积分数), 利用液氮将温度控制在 -20 °C 以下。

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 所示为不同冷却速率试样的 OM 照片和 SEM 像。由图 1(a)可知, 冷却速率为 1720 °C/min 的试样中

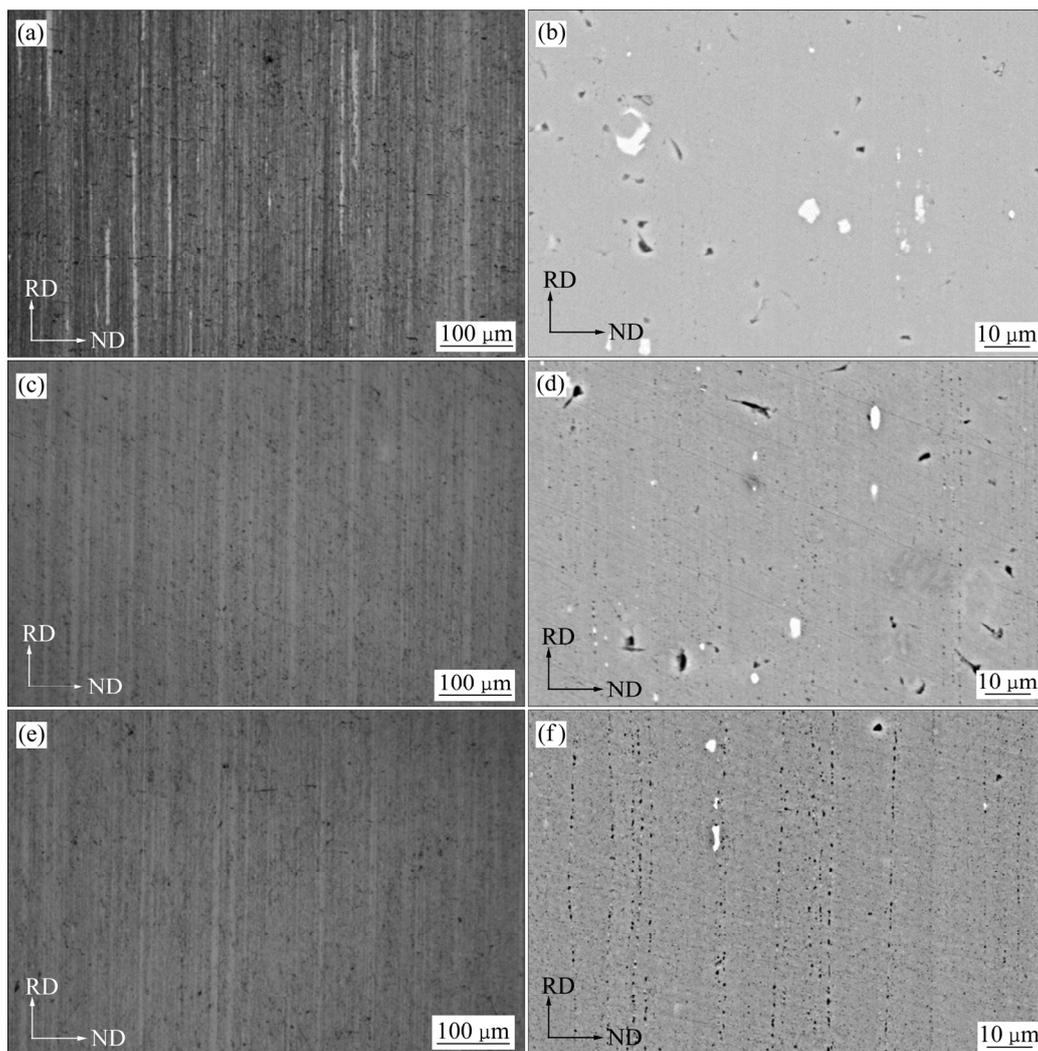


图 1 不同冷却速率试样的 OM 像和 SEM 像

Fig. 1 OM((a), (c), (e)) and SEM((b), (d), (f)) images of specimens cooled with different rates(RD: Rolling direction, ND: Normal direction): (a), (b) 1720 °C/min; (c), (d) 160 °C/min; (e), (f) 30 °C/min

的晶粒沿轧制方向上拉长而呈现纤维状, 发生了部分再结晶, 可以观察到少量长条状亮白色的再结晶晶粒, 暗色区域为包含大量细小亚晶的未再结晶晶粒; 再结晶分数大约为 7%。该合金中含有 Zr、Cr 等微量元素, 生成的弥散相粒子能有效地抑制高温固溶处理时的再结晶^[15], 因此再结晶分数很低。冷却速率减小对晶粒组织基本没有影响, 但试样中晶粒组织特征变得不清晰(见图 1(c)、(e)), 这是因为试样冷却过程中析出的第二相粒子被腐蚀而影响了晶粒组织的显现^[7], 如图 1(b)、(d)、(f)所示。

冷却速率为 1720 °C/min 试样中几乎只能观察到微米级的第二相粒子, 如图 1(b)所示, 能谱分析表明它们是主要含 Mn、Fe 和 Si 元素的初生相, 在板材中沿着轧制方向呈链状分布, 这种特征在后续的固溶等热处理后也没有变化。在溶液中这些初生相常常诱发点腐蚀^[16], 但冷却速率对这些相基本没有影响, 因此不是本研究关注的重点。冷却速率减小至 160 °C/min 时, 试样中除了初生相外, 还可看到一些因第二相被腐蚀而留下的黑色小坑, 并有沿着轧制方向呈链状分布的倾向, 如图 1(d)所示。冷却速率继续减小至 30 °C/min 时, 这种现象更明显, 如图 1(f)所示, 黑色坑的数量更多, 尺寸更大, 它们的分布特点衬托出了晶粒的大致形貌, 晶粒内部也有一些黑色小坑出现, 但数量更少, 尺寸更小。

众所周知, 7000 系铝合金固溶后缓慢冷却时, 过饱和固溶体会发生分解而析出 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 等相^[3, 11, 17-18]。 η 相倾向在晶粒内部的弥散相与基体的界面处以及晶界上形核和长大; 冷却速率越小, η 相的数量越多, 尺寸越大。 η 相通常为阳极相而在浸蚀剂中被优先腐蚀^[19], 因此, 不同冷却速率试样浸蚀后的 OM 像和 SEM 像呈现出如图 1 所示的特征。这种现象在对其他 7000 系铝合金的研究中也有发现^[7, 18]。 η 相在晶界非均匀形核析出后会改变时效后晶界第二相状态, 进而影响应力腐蚀开裂等局部腐蚀性能^[4-7]。因此, 作为代表, 图 2 所示为不同冷却速率试样晶界处的 STEM-HAADF 图片。由图 2 可知, 冷却速率减小, 晶界第二相尺寸、间距和晶界无沉淀析出带(PFZ)宽度均呈现增加的趋势, 这种变化在冷却速率从 160 °C/min 减至 30 °C/min 时尤为明显。对试样中多个区域的晶界特征进行观察, 分析统计其上的第二相尺寸、间距、化学成分以及 PFZ 宽度等结果, 如图 3 和图 4 所示。

冷却速率为 1720 °C/min 试样中晶界第二相尺寸为 25~70 nm, 间距为 15~40 nm, 大部分晶界 PFZ 宽度为 71~100 nm。冷却速率减小至 160 °C/min 时, 晶

界第二相间的尺寸范围变化不大, 但是尺寸在 25~40 nm 的第二相比例减少, 41~70 nm 范围的第二相比例增加, 因此总体而言第二相尺寸增加; 第二相间距也显著增加, 间距为 41~100 nm 的比例明显更高。虽然少量晶界的 PFZ 宽度减小, 但一些晶界 PFZ 的宽度增加至 130~160 nm, 因此, 晶界 PFZ 宽度差别显著增加。

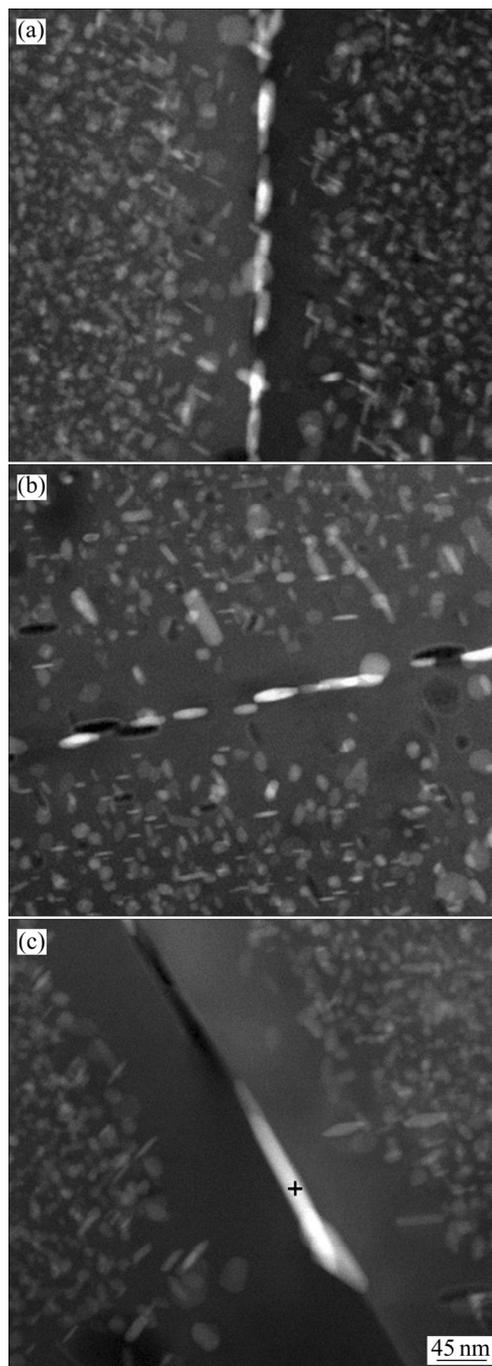


图 2 不同冷却速率试样晶界区域的 STEM-HAADF 像
Fig. 2 STEM-HAADF images of grain boundary region of specimens cooled at different rates: (a) 1720 °C/min; (b) 160 °C/min; (c) 30 °C/min

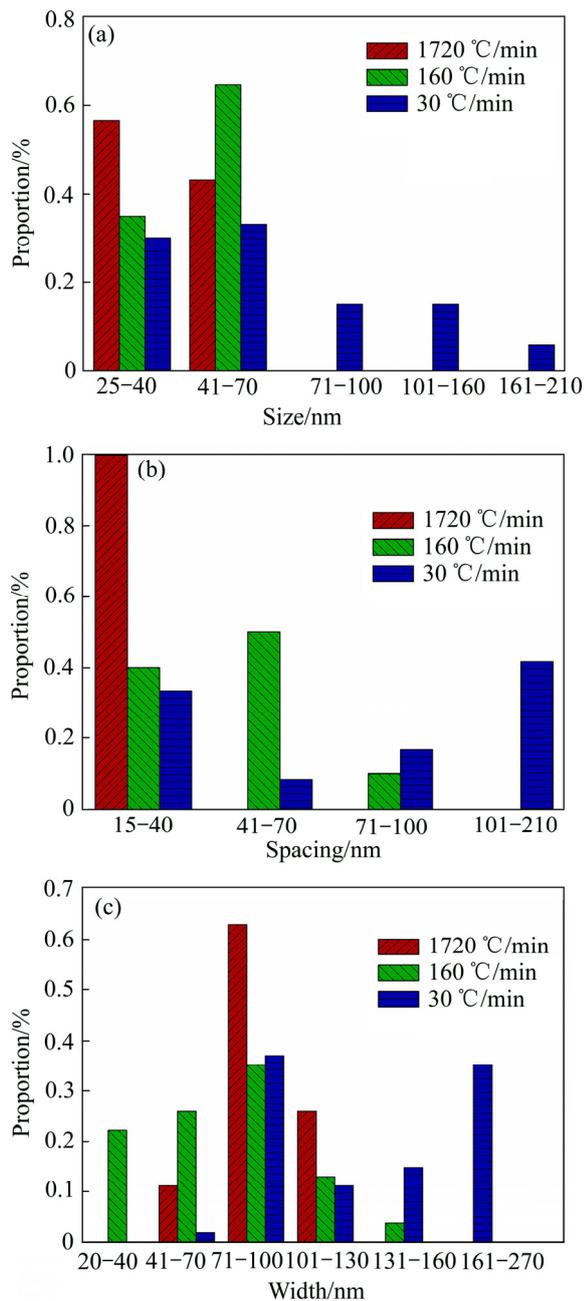


图3 冷却速率对晶界第二相尺寸、间距及无沉淀析出带宽度的影响

Fig. 3 Effect of cooling rate on size(a) and spacing(b) of second phase at grain boundary and width of precipitate free zone(c)

冷却速率继续减小至 30 °C/min 时, 晶界第二相间的尺寸差别显著增加, 小的约 40 nm, 大的可达 200 nm 左右, 整体而言尺寸显著增加; 晶界第二相间距也呈增大趋势, 其差别也更大, 间距小的约 15~40 nm, 大的可达到 200 nm 左右; 晶界 PFZ 宽度也有类似的变化趋势, 窄的约 50 nm, 宽的可达约 250 nm, 宽度在 130~270 nm 范围的晶界数量显著增加。

冷却速率减小时, 第二相可以在晶界上形成, 它们在后续时效时能稳定存在, 并吸收周围的溶质原子而快速长大, 同时抑制其附近新的第二相析出, 最终其尺寸大于时效时晶界上析出的新的第二相, 不仅导致晶界相大的尺寸差异, 还使相间距变得更大^[3, 7, 18]; 缓慢冷却过程中晶界上析出了第二相, 导致其附近的溶质原子浓度大大降低, 空位浓度也更低, 因此在后续时效时沉淀强化相难以在晶界附近形核和长大, 最终形成了很宽的 PFZ^[20]。这种现象在冷却速率从 160 °C/min 减至 30 °C/min 时尤为明显, 如图 2 所示, 并形成了如图 3 所示的尺寸分布特征。这些结果与以往对 7050 等铝合金等^[4, 6-7, 18-19]研究发现的规律类似。

冷却速率还影响了晶界第二相及无沉淀析出带的化学成分, 如图 4 所示。在 STEM-HAADF 模式下进行成分分析时采用的探针尺寸为 1 nm, 可以获得较准确的结果。由图 4(a)可知, 晶界第二相中 Zn 和 Mg 元素含量远高于 Cu 元素含量, Zn 元素最高, Mg 元素次之, $c(\text{Zn})/c(\text{Mg})$ 大约为 2, 进一步证实其为 η 相

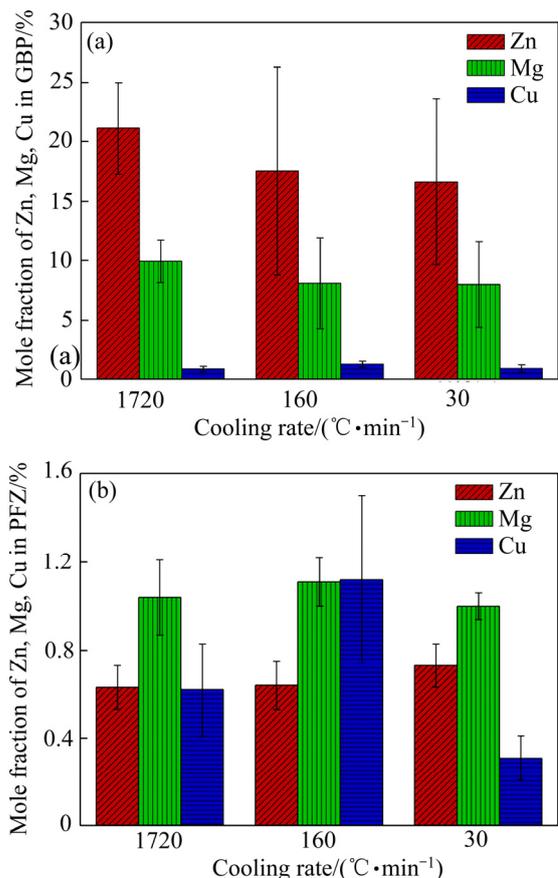


图4 冷却速率对晶界析出相以及无沉淀析出带中 Zn、Mg 和 Cu 元素含量的影响

Fig. 4 Effect of cooling rate on content of Zn, Mg, Cu elements in grain boundary precipitates(a) and precipitates free zone(b)

(MgZn₂), 其中溶解了 Cu 和 Al 元素。冷却速率从 1720 °C/min 减小至 160 °C/min 时, 晶界第二相中 Zn 和 Mg 元素含量有较明显的下降; 冷却速率继续减小至 30 °C/min 时, Zn 和 Mg 元素含量略有降低; Cu 元素含量随冷却速率减小变化不大。这些元素含量的变化趋势与以往的研究结果有类似之处, 也有不同之处。如 CHEN 等^[4]发现冷却速率从 9000 °C/min 减小至 60 °C/min 时, 7085 铝合金晶界第二相中 Zn 元素含量稍有降低, 但 Cu 元素含量显著降低, Mg 元素含量基本不变。LIU 等^[7]发现冷却速率从 1250 °C/min 减小至 138 °C/min 时, 7055 铝合金晶界第二相中 Zn 和 Mg 元素含量呈上升趋势, Cu 元素基本不变, 低于 164 °C/min 时才有明显的上升。

以往在冷却速率对 7000 系铝合金晶界 PFZ 中元素含量的影响方面仅有 LIU 等^[7]进行了研究和公开报道。本研究发现的规律与他们的研究结果有类似之处, 也有不同之处。他们发现冷却速率最高时 (1250 °C/min), 7055 铝合金晶界 PFZ 中 Zn 元素含量最高, 其次为 Mg 元素, 最低为 Cu 元素; 但冷却速率减小时, Zn 元素含量降低, Mg 元素成为含量最高的元素, 而且 Mg 元素含量基本不受冷却速率影响, Cu 元素含量呈下降趋势。由图 4(b)可知, 冷却速率为 1720 °C/min 时, 7020 铝合金晶界 PFZ 中 Mg 含量最高, Zn 和 Cu 元素含量相当; 160 °C/min 时, 晶界 PFZ 中 Mg 和 Cu 元素含量相当且高于 Zn 元素含量; 30 °C/min 时, Mg 元素含量最高, Zn 元素的次之, Cu 元素的最低。冷却速率从 1720 °C/min 减小至 160 °C/min 时, 晶界无沉淀析出带中的 Zn 和 Mg 元素含量基本不变, 但 Cu 元素含量显著升高; 冷却速率继续减至 30 °C/min 时, Zn 元素含量略有升高, Mg 元素含量略有降低, 但 Cu 元素含量降低较明显。晶界 η 相及 PFZ 中 Zn、Mg、Cu 各元素含量随冷却速率减小的变化规律, 涉及到不同元素在冷却过程及后续时效过程的复杂扩散行为, 并受到合金的化学成分、元素比例、冷却速率及后续时效温度等多种因素的影

响, 因此还有待于进一步研究。

2.2 慢应变速率试验结果

图 5 所示为不同状态试样慢应变速率试验的典型应力-应变曲线, 表 1 所列为抗拉强度和伸长率结果。

由此可知, 无论在空气中还是在 NaCl 溶液中, 冷却速率减小, 试样的强度降低, 伸长率升高。冷却速率从 1720 °C/min 减小至 160 °C/min 时, 强度略有下降, 比如空气中拉伸强度从 360.2 MPa 降至 353.3 MPa, 下降率约为 1.92%; 继续减小至 30 °C/min 时,

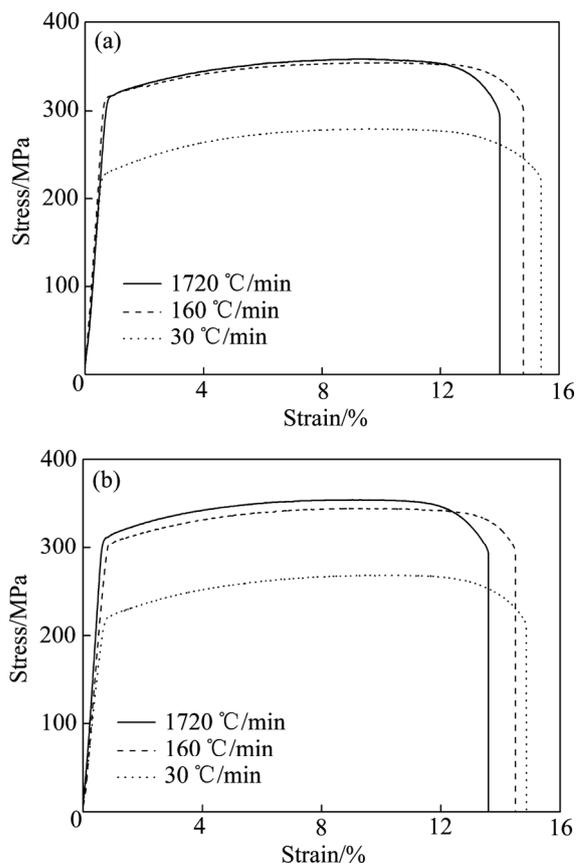


图 5 不同冷却速率试样的慢应变速率试验应力-应变曲线
Fig. 5 Slow strain rate test curves of specimens cooled at different rates in air(a) and 3.5%NaCl solution(b)

表 1 不同冷却速率试样慢应变速率试验结果

Table 1 Slow strain rate test results of specimens cooled at different rates

Cooling rate/ (°C·min ⁻¹)	Ultimate tensile strength/MPa			Elongation/%		
	Air	NaCl solution	$\Delta_U^{(1)}$	Air	NaCl solution	$\Delta_E^{(1)}$
1720	360.2±1.2	354.7±0.7	1.5	13.9±0.1	13.5±0.1	2.9
160	353.3±0.6	344.1±1.8	2.6	14.7±0.1	14.4±0.1	2.0
30	275.6±3.6	267.8±1.9	2.8	15.1±0.2	14.6±0.2	3.3

1) $\Delta_U = (\text{Strength in air} - \text{Strength in NaCl solution}) / \text{Strength in air} \times 100\%$

$\Delta_E = (\text{Elongation in air} - \text{Elongation in NaCl solution}) / \text{Elongation in air} \times 100\%$

强度大幅度下降,从 353.3 MPa 降至 275.6 MPa,下降率约为 22.0%。显然,这是因为冷却速率小时,合金淬火过程中形成了一些较粗大的第二相粒子(见图 1),它们基本没有强化作用,反而减少了后续时效得到沉淀强化相的数量,降低了强度^[3];时效后这些粗大粒子周围形成的软无沉淀析出带容易发生变形,整体而言试样中变形更加均匀,伸长率提高。同一冷却速率的试样在 NaCl 溶液较空气中拉伸获得的强度和伸长率都更低,其下降程度因冷却速率的不同而不同。冷却速率减小,强度下降程度呈上升趋势,1720 °C/min 冷却试样的强度仅为 1.5%,160 °C/min 冷却试样的强度上升至 2.6%,30 °C/min 冷却试样的强度为 2.8%。但伸长率下降程度随冷却速率减小却呈现先降低后上升的趋势,1720 °C/min、160 °C/min 和 30 °C/min 冷却试样的强度分别为 2.9%、2.0%和 3.3%;这与 CHEN 等^[4]对 7085 铝合金研究的结果类似。

应力腐蚀指数(I_{SSRT})综合了强度和伸长率的结果,可更好地反映应力腐蚀断裂敏感性^[21-22],其计算公式为

$$I_{SSRT} = 1 - [\sigma_{fw} \cdot (1 + \delta_{fw})] / [\sigma_{fa} \cdot (1 + \delta_{fa})] \quad (1)$$

式中: σ_{fw} 和 σ_{fa} 分别为在 3.5%NaCl 溶液和空气中的断裂强度,MPa; δ_{fw} 和 δ_{fa} 分别为在 3.5%NaCl 溶液和空气中的断裂伸长率,%。 I_{SSRT} 值在 0~1 范围,该值越大,意味着合金的应力腐蚀断裂敏感性越大。 I_{SSRT} 指数结果如图 6 所示。 I_{SSRT} 值在冷却速率从 1720 °C/min 减小至 160 °C/min 时略微上升,继续减至 30 °C/min 时显著上升。因此,整体而言,7020 铝合金板材的应力腐蚀断裂敏感性随着冷却速率的减小呈上升趋势。

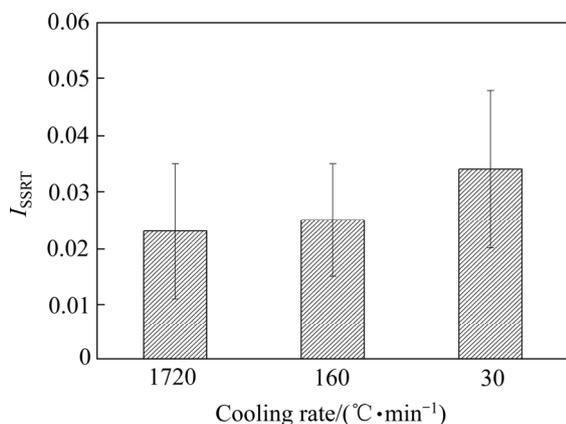


图 6 冷却速率对 I_{SSRT} 值的影响

Fig. 6 Effect of cooling rate on I_{SSRT} value

2.3 拉伸断口

图 7 所示为不同冷却速率试样在 NaCl 溶液中拉伸断口的 SEM 像。冷却速率为 1720 °C/min 和 160 °C/min 时,断口形貌差别不大,如图 7(a)和(b)所示,都能观察到较多的大韧窝和较平整成片的小韧窝,呈现出穿晶和沿晶混合断裂特征。沿晶裂纹上成片小韧窝的出现可能与其中晶界第二相特征有关。大的韧窝尺寸可达 10 μm 以上,其中往往能看到第二相粒子,能谱分析表明其主要含有 Fe、Mn 和 Si 等元素,说明它们大都是图 1 所示的微米级初生相粒子。冷却速率为 30 °C/min 时,断口形貌明显不同,如图 7(c)所示,大韧窝的数量显著减少,沿晶断裂的比例大幅度增加,这说明应力腐蚀断裂敏感性提高^[4],与 I_{SSRT} 值的变化吻合。

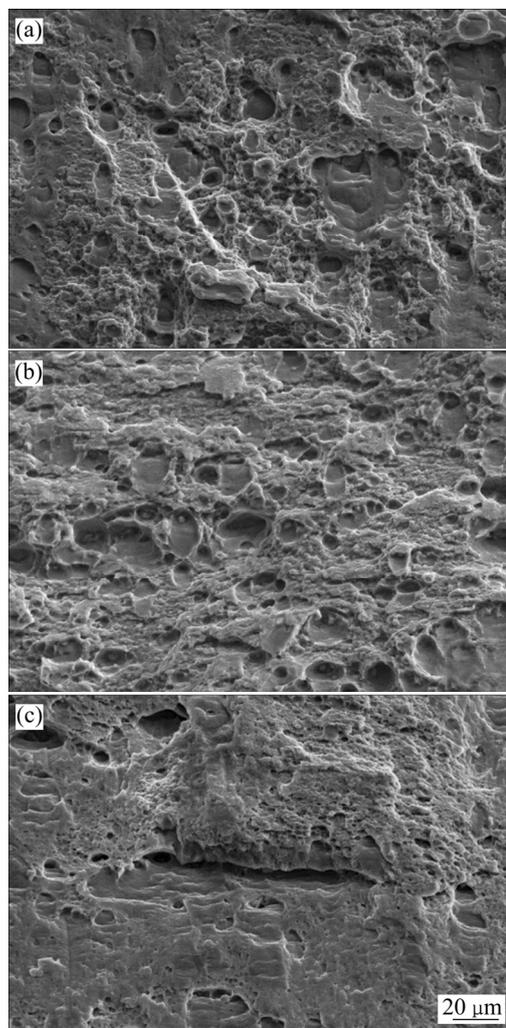


图 7 不同冷却速率试样在 3.5%NaCl 溶液中拉伸断口的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of fracture surfaces tested in 3.5% NaCl solution of specimens cooled at different rates: (a) 1720 °C/min; (b) 160 °C/min; (c) 30 °C/min

3 分析与讨论

7000 系铝合金应力腐蚀断裂是在腐蚀介质和外力的共同作用下发生的一种复杂的局部腐蚀模式, 其机理一般认为是阳极溶解或氢脆或者两者的共同作用^[23-29]。除了环境等因素外, 对某一种 7000 系铝合金其应力腐蚀断裂敏感性主要与晶界第二相化学成分、尺寸、间距等许多因素有关^[4-5, 10, 23-24]。对于所研究的 7020 铝合金板材, 冷却速率减小引起了如图 1~4 所示的晶界第二相、无沉淀析出带特征的复杂变化, 其中有些变化可能对降低应力腐蚀敏感性有利, 有些则不利, 但总体而言不利作用显然超过了有利作用占了主导地位, 因此最终增加了应力腐蚀断裂敏感性。

众所周知, 7000 系铝合金在溶液中慢应变速率拉伸时, 外加拉应力会导致表面氧化膜破裂, 裸露的金属发生腐蚀; 晶界上的 η 相往往优先溶解而促使腐蚀沿晶发展, 两者的共同作用促使裂纹沿着腐蚀晶界快速扩展最终导致试样提前断裂^[23, 29]。因此, 7020 铝合金在 NaCl 溶液中慢应变速率拉伸较惰性介质空气中获得的强度、伸长率均更低, 如图 5 和表 1 所示, 但冷却速率更小时, 试样体现出更高的应力腐蚀断裂敏感性, 如图 6 所示。晶界 η 相与基体之间电位差越小, 则腐蚀越难发生, 这对降低应力腐蚀断裂敏感性是有利的。虽然化学成分对 η 相的电化学腐蚀行为有着复杂的影响, 但一般认为 Zn、Mg 元素含量升高及 Cu 元素含量降低使 η 相变得更活泼而容易被腐蚀^[7, 30-32]。因此, 据图 4(a)认为, 晶界 η 相中 Zn、Mg 元素含量随冷却速率减小而降低的趋势, 一定程度上可能有利于延缓阳极溶解; 但是在冷却速率 30 °C/min 时, 晶界 PFZ 中 Cu 元素显著降低、其宽度显著增加, 这反而导致晶界 η 相和 PFZ 之间的电位差变大, η 相更容易被腐蚀^[7], 加速阳极溶解及沿晶裂纹的形成, 提高应力腐蚀断裂敏感性。

裂纹萌生后会沿着晶界不断扩展, 晶界 η 相的尺寸和间距变大, 能阻断阳极溶解通道, 延缓腐蚀过程^[31-35]; 同时, 粗大的晶界相更有利于腐蚀过程产生的氢原子在其界面上富集而形成氢分子逸出^[34-35], 从而降低晶界处氢原子含量, 有效地消除了氢原子对裂纹尖端金属键的削弱作用, 抑制氢脆。因此, 晶界 η 相尺寸和间距增加往往能降低合金的应力腐蚀断裂敏感性。由图 2 和 3 可知, 冷却速率减小时, 晶界 η 相的尺寸和间距呈增加趋势, 但 7020 铝合金的应力腐蚀断裂敏感性却升高, 这应该是因为它们的有利作用应

被晶界 PFZ 宽化所带来的不利作用所抵消甚至超过。7000 系铝合金中宽的晶界无沉淀析出带能体现出很强的阳极特性而快速溶解^[36-37], 显著增加了腐蚀沿晶扩展速率, 降低了剥落腐蚀等性能^[7]。此外, 晶界无沉淀析出带较基体更软^[38], 在外力的作用下更易产生塑性变形而出现位错的堆积, 腐蚀过程产生的氢原子能够沿着位错扩散至基体而削弱金属键, 促使裂纹沿晶快速扩展。因此, 这两方面的原因导致宽 PFZ 的晶界成为薄弱位置, 沿晶裂纹比例增加, 提高了合金的应力腐蚀断裂敏感性。如图 3(c)可知, 冷却速率从 1720 °C/min 减至 160 °C/min 时, 虽然晶界第二相尺寸和间距都增加, 但一些晶界 PFZ 宽度达到 131~160 nm, 因此, 以上因素的综合作用导致抗拉强度下降率增加, 伸长率下降率减小, I_{SSRT} 值略有增加, 应力腐蚀断裂敏感性略微提高; 但冷却速率继续减至 30 °C/min 时, PFZ 宽度达到 131~160 nm 甚至 161~270 nm 的晶界数量显著增加, 其断口形貌以沿晶断裂特征为主, 其不利作用显著, 抗拉强度和伸长率下降率都增加, I_{SSRT} 值上升幅度较大, 应力腐蚀断裂敏感性明显提高。

4 结论

1) 无论在空气中还是在 NaCl 溶液中慢应变速率拉伸, 冷却速率减小, 7020 铝合金的强度降低, 伸长率升高。与空气中拉伸相比, NaCl 溶液中慢应变速率拉伸的强度和伸长率都更低, 抗拉强度下降率随冷却速率减小而增加, 但伸长率下降率先减小再增加。冷却速率减小, I_{SSRT} 值增加, 合金的应力腐蚀断裂敏感性升高。

2) 冷却速率减小, 晶界 η 相中 Zn、Mg 元素含量呈下降趋势, Cu 元素含量基本不变, 晶界 η 相的尺寸和间距呈增加趋势, 这都有利于应力腐蚀断裂敏感性的降低; 但这种作用被晶界 PFZ 宽化的负面作用所超过, 这在冷却速率从 160 °C/min 减小至 30 °C/min 时尤为明显, 应力腐蚀断裂敏感性升高, 合金在 NaCl 溶液中拉伸断口沿晶断裂比例显著增加。

REFERENCES

- [1] 张新明, 邓运来, 张勇. 高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J]. 金属学报, 2015, 51(3): 257-271.
ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai, ZHANG Yong. Development of high strength aluminum alloys and

- processing techniques for the materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(3): 257–271.
- [2] 金龙兵, 赵刚, 冯正海, 路丽英. 高速列车用中强可焊 Al-Zn-Mg 合金材料[J]. *轻合金加工技术*, 2010, 38(12): 47–51.
JIN Long-bing, ZHAO Gang, FENG Zheng-hai, LU Li-ying. Weldable moderate strength Al-Zn-Mg alloy used for high speed train[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2010, 38(12): 47–51.
- [3] 刘胜胆, 李承波, 欧阳惠, 邓运来, 张新明, 刘星兴. 超高强 7000 系铝合金的淬火敏感性[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 927–938.
LIU Sheng-dan, LI Chen-bo, OUYANG Hui, DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming, LIU Xing-xing. Quench sensitivity of ultra-high strength 7000 series aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 927–938.
- [4] CHEN S Y, CHEN K H, PENG G S, LIANG X, CHEN X H. Effect of quenching rate on microstructure and stress corrosion cracking of 7085 aluminum alloy[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(1): 47–52.
- [5] KNIGHT S P, BIRBILIS N, MUDDLE B C, TEUEMAN A R, LYNCH S P. Correlations between intergranular stress corrosion cracking, grain-boundary microchemistry and grain-boundary electrochemistry for Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Corros Sci*, 2010, 52(12): 4073–4080.
- [6] SONG F, ZHANG X, LIU S, TAN Q, LI D. The effect of quench rate and overaging temper on the corrosion behavior of AA 7050 [J]. *Corros Sci*, 2014, 78: 276–286.
- [7] LIU S D, CHEN B, LI C B, DAI Y, DENG Y L, ZHANG X M. Mechanism of low exfoliation corrosion resistance due to slow quenching in high strength aluminium alloy[J]. *Corros Sci*, 2015, 91: 203–212.
- [8] 王荣, 陈冰川, 李光福. 7020 铝合金应力腐蚀开裂特征[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(9): 688–693.
WANG Rong, CHEN Bing-chuan, LI Guang-fu. Stress corrosion cracking of 7020 aluminum alloy[J]. *Corrosion & Protection*, 2010, 31(9): 688–693.
- [9] 于帆, 刚建伟, 张宏伟, 刘记伟, 穆永明. 7020 铝合金热处理工艺[J]. *轻合金加工技术*, 2010, 38(2): 51–55.
YU Fan, GANG Jian-wei, ZHANG Hong-wei, LIU Ji-wei, MU Yong-ming. Heat treatment process of 7020 aluminum alloy[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2010, 38(2): 51–55.
- [10] 杨涛, 叶凌英, 单朝军, 王绍玲, 邓运来, 张新明. 预时效工艺对 7020 铝合金显微组织和应力腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(5): 947–956.
YANG Tao, YE Ling-ying, SHAN Zhao-jun, WANG Shao-ling, DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Effect of pre-aging on microstructure and stress corrosion resistance of 7020 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(5): 947–956.
- [11] 刘蛟蛟, 李红英, 汤玥, 熊亮. 连续冷却对 7020 合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(5): 897–906.
LIU Jiao-jiao, LI Hong-ying, TANG Yue, XIONG Liang. Effect of continuous cooling on microstructures and properties of 7020 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(5): 897–906.
- [12] ZHANG Y, MILKEREIT B, KESSLER O, SCHICK C, ROMETSCH P A. Development of continuous cooling precipitation diagrams for aluminium alloys AA7150 and AA7020[J]. *J Alloy Comp*, 2014, 584: 581–589.
- [13] 肖涛, 林化强, 叶凌英, 孙琳, 邓运来. 腐蚀条件对 Al-Zn-Mg 铝合金强韧性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(7): 1391–1399.
XIAO Tao, LIN Hua-qiang, YE Ling-ying, SUN Lin, DENG Yun-lai. Effect of corrosion conditions on strength and toughness of Al-Zn-Mg aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(7): 1391–1399.
- [14] 刘胜胆, 郭琛, 叶凌英, 杨臻琮, 邓运来. 淬火速率对 7020 铝合金板材耐剥落腐蚀性能的影响[J]. *材料研究学院*. 2018, 32(6): 423–431.
LIU Sheng-dan, GUO Chen, YE Ling-ying, YANG Zhen-shen, DENG Yun-lai. Influence of quench rate on exfoliation corrosion resistance of rolled 7020 Al-alloy plate[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2018, 32(6): 423–431.
- [15] LIN H, YE L, SUN L, XIAO T, LIU S, DENG Y, ZHANG X. Effect of three-step homogenization on microstructure and properties of 7N01 aluminum alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(5): 829–838.
- [16] 戴芸, 刘胜胆, 邓运来, 张新明. 7020 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*. 2017, 37(3): 279–286.
DAI Yun, LIU Sheng-dan, DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Pitting corrosion of 7020 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2017, 37(3): 279–286.
- [17] LI C, WANG S, ZHANG D, LIU S, SHAN Z, ZHANG X. Effect of Zener-Hollomon parameter on quench sensitivity of 7085 aluminum alloy[J]. *J Alloy Comp*, 2016, 688: 456–462.
- [18] LIU S, LI Q, LIN H, SUN L, LONG T, YE L, DENG Y. Effect of quench-induced precipitation on microstructure and

- mechanical properties of 7085 aluminum alloy[J]. *Mater Des*, 2017, 132: 119–128.
- [19] LI C, WANG S, LIU S, ZHANG X. Response of microstructure in high strength aluminum alloy to Graff Sargent etchant[J]. *Materials Science Forum*, 2017, 877: 508–513.
- [20] PORTER D A, EASTERLING K E, SHERIF M. Phase transformations in metals and alloys[M]. 3rd ed. Florida: CRC Press, 2009.
- [21] 张晓云, 张成国, 霍乾明, 郭孟秋, 高健. 电化学极化对 2D12 铝合金应力腐蚀断裂敏感性的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(8): 531–533.
- ZHANG Xiao-yun, ZHANG Cheng-guo, HUO Qian-ming, GUO Meng-qiu, GAO Jian. Effect of electrochemical polarization on stress corrosion cracking susceptibility of 2D12 aluminum alloy[J]. *Corrosion & Protection*, 2009, 30(8): 531–533.
- [22] 胡桂云, 陈康华, 陈送义, 姜慧丽. 轨道交通用 7003 铝合金型材失效行为分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(4): 802–808.
- HU Gui-yun, CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, JIANG Hui-li. Failure behavior analysis of railway 7003 aluminum alloy extrusions[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2018, 49(4): 802–808.
- [23] 刘继华, 李 荻, 郭宝兰, 张佩芬. LC4 高强铝合金的慢应变速率拉伸试验[J]. *材料科学与工艺*, 2001, 9(1): 37–41.
- LIU Ji-hua, LI Di, GUO Bao-lan, ZHANG Pei-fen. Slow strain rate tension test of high-strength aluminum alloy 7075[J]. *Materials Science & Technology*, 2001, 9(1): 37–41.
- [24] VARGEL C, JACQUES M, SCHMIDT M P. Corrosion of aluminium[M]. Oxford: Elsevier, 2004.
- [25] 郑传波, 益 帼, 高延敏. 高强铝合金应力腐蚀及氢渗透行为研究进展[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(7): 600–604.
- ZHENG Chuan-bo, YI Guo, GAO Yan-min. Research progress of stress corrosion cracking and hydrogen permeation behavior of high strength aluminum alloys[J]. *Corrosion & Protection*, 2013, 34(7): 600–604.
- [26] 刘继华, 李 荻, 张佩芬. 氢对 LC4 高强铝合金应力腐蚀断裂的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(5): 308–310.
- LIU Ji-hua, LI Di, ZHANG Pei-feng. Effect of H on stress corrosion cracking of LC4 high strength aluminium alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2002, 22(5): 308–310.
- [27] WOODTLI J, KIESELBACH R. Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2000, 7(6): 427–450.
- [28] POLMEAR I. Light alloys: From traditional alloys to nanocrystals[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006.
- [29] KNIGHT S. Stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Cu alloys[D]. Clayton: Monash University, 2008.
- [30] BIRBILIS N, BUCHHEIT R G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys—An experimental survey and discussion[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(4): 140–151.
- [31] RAMGOPAL T, GOUMA P I, FRANKEL G S. Role of grain boundary precipitates and solute-depleted zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150[J]. *Corrosion*, 2002, 58(8): 687–697.
- [32] SONG M, CHEN K. Effects of the enhanced heat treatment on the mechanical properties and stress corrosion behavior of an Al-Zn-Mg alloy[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(15): 5265–5273.
- [33] 陈康华, 黄兰萍, 郑强, 胡化文. 高温析出对 7A52 合金应力腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(3): 441–445.
- CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping, ZHENG Qiang, HU Hua-wen. Effect of high temperature pre-precipitation on stress corrosion cracking of 7A52 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(3): 441–445.
- [34] SONG R G, DIETZEL W, ZHANG B J, LIU W J. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Acta Mater*, 2004, 52(16): 4727–4743.
- [35] BOBBY K M, RAJA V S. Hydrogen embrittlement susceptibility of over aged 7010 Al alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(17): 5495–5499.
- [36] 张 琦, 李 荻, 丁学谊, 张玉梅. LC4 铝合金晶间腐蚀电化学机理[J]. *材料保护*, 1996, 29(8): 6–8.
- ZHANG Qi, LI Di, DING Xue-yi, ZHANG Yu-mei. Electrochemical mechanism of intergranular corrosion in LC4 aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Protection*, 1996, 29(8): 6–8.
- [37] RALSTON K, BIRBILIS N, WEYLAND M, HUTCHINSON C. The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al-Cu-Mg alloys[J]. *Acta Mater*, 2010, 58(18): 5941–5948.
- [38] OGURA T, HIROSAWA S, SATO T. Quantitative characterization of precipitate free zones in Al-Zn-Mg(-Ag) alloys by microchemical analysis and nanoindentation measurement[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2004, 5(4): 491–496.

Effect of cooling rate on microstructure and stress corrosion cracking susceptibility of 7020 aluminium alloy

LIU Wen-jun¹, LIAO Wen-bo², GUO Chen³, LIU Sheng-dan³, ZHANG Shi-jia¹

(1. Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, Changsha 410007 China;

2. Hunan Special Equipment Inspection and Testing Research Institute, Changsha 410117 China;

3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of cooling rate decreasing from 1720 °C/min to 30 °C/min through 350–100 °C on microstructure and susceptibility to stress corrosion cracking (SCC) of 7020 aluminium alloy were investigated by slow strain rate test, optical microscopy, scanning electron microscopy and scanning transmission electron microscopy. The results show that the strength and elongation of specimens tested in NaCl solution are lower than that tested in air, the strength decrement tends to increase with the decrease of cooling rate, while the elongation decrement tends to decrease first and then increase. SCC susceptibility increases with the decrease of cooling rate as a lower cooling rate results in a larger I_{SSRT} . The reason was discussed according to the change of the size, spacing, chemical compositions of second phase at grain boundaries and width and chemical compositions of precipitates free zones adjacent to grain boundaries caused by the decrease of cooling rate.

Key words: 7020 aluminium alloy; cooling rate; stress corrosion cracking; microstructure

Foundation item: Project(2017KYJH18) supported by Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, China; Project(2016GK1004) supported by Hunan Science and Technology Major Project, China; Project(20130603) supported by Shenghua Yuying Project of Central South University, China

Received date: 2018-07-04; **Accepted date:** 2018-11-06

Corresponding author: LIU Sheng-dan; Tel: +86-731-88830265; E-mail: lsd_csu@csu.edu.cn

(编辑 王 超)