

微量 Cr 和 Nb 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金力学性能和应力腐蚀性能的影响

张 茁, 陈康华, 方华婵

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 通过金相显微分析、硬度、强度和应力腐蚀性能的测试, 研究添加微量 Cr 和 Nb 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金力学性能、再结晶与应力腐蚀行为的影响。结果表明, 在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量 Cr 和 Nb 能提高合金的抑制再结晶能力, 并显著提高合金的抗应力腐蚀性能, 使合金在保持高的强度和塑性的同时, 应力腐蚀临界应力强度因子 K_{ISCC} 由 $9.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $15.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金; 力学性能; 再结晶; 应力腐蚀

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effects of trace Cr and Nb additions on mechanical properties and stress corroded cracking of Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminium alloy

ZHANG Zhuo, CHEN Kang-hua, FANG Hua-chan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Cr and Nb additions on mechanical and stress corrosion cracking properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminium alloy were investigated by microscopy, hardness, tensile test and stress corrosion cracking test. The results show that the Cr and Nb additions to high strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminum alloys can significantly inhibit recrystallization during solution treatment. The tensile and yield strengths, elongation, hardness, stress corrosion cracking resistance of the Cr and Nb containing alloys are moderately improved, comparing with the alloys without Cr and Nb additions. By Cr and Nb additions the critical stress intensity (K_{ISCC}) is enhanced from $9.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ up to $15.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ with maintaining high strength and ductility.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy; mechanical properties; recrystallization; stress corrosion

航天航空器的轻量化要求铝合金结构材料具有更高的强度并保持高韧性和高应力腐蚀抗力^[1-2]。为适应这种要求, 人们研发了 7055、B96、7A60 等超强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金, 但该系列合金在服役过程中由于受潮湿空气等外界环境的影响, 往往会发生应力腐蚀损伤, 严重影响了该系列铝合金潜力的进一步发挥, 因而如何提高该系合金的抗应力腐蚀性能成为迫切需要解决的问题^[3-4]。

热处理工艺是改善该系列合金综合性能的重要手段, 人们研究了双级时效制度, 通过控制晶界析出相的尺寸和分布, 晶界无沉淀带(PFZ)的宽度和强度, 使抗腐蚀性能得到改善, 但其强度损失 10%~15%; 回归再时效(RAA)及随后发展起来的三级时效制度, 虽然能达到强度和腐蚀性能的良好结合, 但是由于在较高的温度下短时保温, 很难在工业生产中应用。

利用过度族元素对 Al-Zn-Mg-Cu 系合金进行微合

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623704); 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(50721003); 教育部国防基金和新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-04-0752); 国家自然科学基金资助项目(50471057)

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2007-03-12

通讯作者: 张 茁; 电话: 0731-8830714; E-mail: zhangzhuo1998@163.com

合金化,从而开发出适合不同需要的新型高强铝合金是现阶段高强铝合金研究、开发的一个重要热点^[5-7]。添加微量元素可以细化铝合金的铸锭组织,显著提高合金的强度、断裂韧性,改善合金的加工性能^[8-12]。Zr是Al-Zn-Mg-Cu系铝合金重要的合金化元素,形成与基体共格的L1₂型Al₃Zr弥散相,Al₃Zr可以有效的钉扎位错和亚晶,抑制合金的再结晶,从而提高合金强度、韧性及合金抗腐蚀性能。但在铸造过程中由于Zr的偏析,使得Al₃Zr在后续的热处理过程中合金中不均匀析出^[13],在Al₃Zr密度低的区域容易发生再结晶,影响了合金性能的进一步提高。因此,本文作者在添加Zr的基础上,研究了添加微量Cr和Nb对Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金力学性能和腐蚀行为的影响,发现Cr和Nb的加入提高了合金的抑制再结晶能力,使合金的力学性能和抗应力腐蚀开裂性能提高,并申报了专利^[14]。

1 实验

选择工业纯Al(99.9%)、工业纯Zn(99.9%)、工业纯Mg(99%)和Al-4.56Cr、Al-4.18Zr、Al-2Nb中间合金为原料,制备了表1所列的2种合金。合金的熔炼在坩埚炉中进行,温度控制在700~740℃,采用0.2%~0.4%的六氯乙烷(C₂Cl₆)精练,静置10~15 min,浇入直径为45 mm的石墨模中,之后在460℃将铸锭均匀化处理24 h。铸坯的热挤压在500 t的压机上进行,挤压前预热温度为400~430℃,挤压筒直径为45 mm,挤压摸孔直径为15 mm,挤压比为9,适当控制挤压速度以保证变形组织的均匀性。

表1 实验合金的名义成分

Alloy No.	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Nb	Trace elements	Al
1	8.6	2.5	2.2	0.16			≤0.2	Bal.
2	8.6	2.5	2.2	0.16	0.15	0.05	≤0.2	Bal.

本实验采用了逐步升温固溶,即先在450℃保温1 h,然后用20 min升到470℃保温1 h,接着用20 min升到485℃保温2 h,淬火后立即进行人工时效,时效温度为120℃,时间24 h;在箱式电阻炉中进行退火处理,时间为2 h。

用HRBVU-187.5型布洛维光学硬度计测定洛氏硬度,取5个点平均值;拉伸实验在CSS-44100型电

子拉伸机上进行,拉伸速度为2 mm/min。取3个试样的平均值。金相观察在Poly-Met型光学显微镜上进行,采用经氟硼酸水溶液电解抛光复膜后的偏光观察和用混合酸(1 mLHF+1.5 mLHCl+2.5 mLHNO₃+95 mLHNO₃)腐蚀后直接观察的两种方法。

应力腐蚀性能测试采用双悬臂(DCB)试样,实验参照GB12445.1—90《高强度合金双悬臂(DCB)试样应力腐蚀实验方法》^[8]进行,实验介质为3.5% NaCl水溶液,溶液温度控制在(35±1)℃。在裂纹扩展速率小于或等于10⁻⁹ m/s时停止实验,取得应力腐蚀开裂界限强度因子K_{ISCC},由每个测量时间的平均裂纹长度a(mm),用下式计算相应的应力强度因子K_I(GPa·m^{1/2})

$$K_I = \frac{E\lambda h[3h(a+0.6h)^2 + h^3]^{1/2}}{4[(a+0.6h)^3 + h^2a]}$$

式中λ为加载位移,mm;E为弹性模量,MPa;h为试样的半高度,mm;K_I为应力强度因子,MPa·m^{1/2}。由此绘出应力腐蚀扩展速率速率da/dt—K_I曲线。

2 实验结果

2.1 Cr和Nb对合金力学性能的影响

经过固溶时效处理的合金,力学性能见表2。由表可知,在Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金中添加0.15%Cr+0.05%Nb,合金的强度、伸长率均有提高,抗拉强度、屈服强度和伸长率分别提高11 MPa、23 MPa和0.5%。可见,微量Cr和Nb的添加可以提高Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金的力学性能。

表2 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of studied alloys

Alloy No.	Aging	HRB	σ _b /MPa	σ _{0.2} /MPa	δ/%
1	T6	95.2	710	684	8.9
2	T6	96.8	721	707	9.4

2.2 Cr和Nb对合金铸态组织的影响

图1所示为添加Cr和Nb的2号合金与不添加Cr和Nb的1号合金的铸态组织。可见,添加Cr和Nb可以显著细化Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金的铸态晶粒。

2.2 Cr和Nb对合金退火组织和硬度的影响

图2(a)~(f)分别为Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金和Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Nb合金在不同温度淬火后用氟硼酸水溶

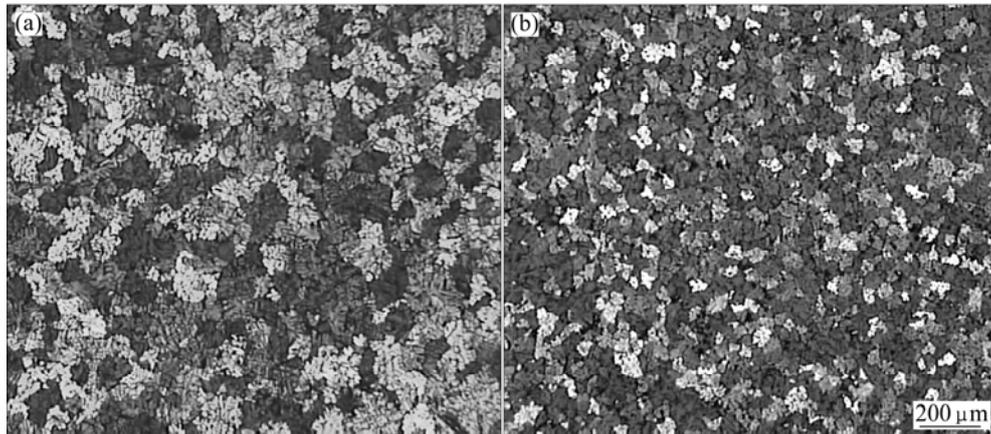


图 1 实验合金的铸态组织

Fig.1 Optical micrographs of as-cast studied alloys: (a) Al-Zn-Mg-Cu-Zr; (b) Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Nb

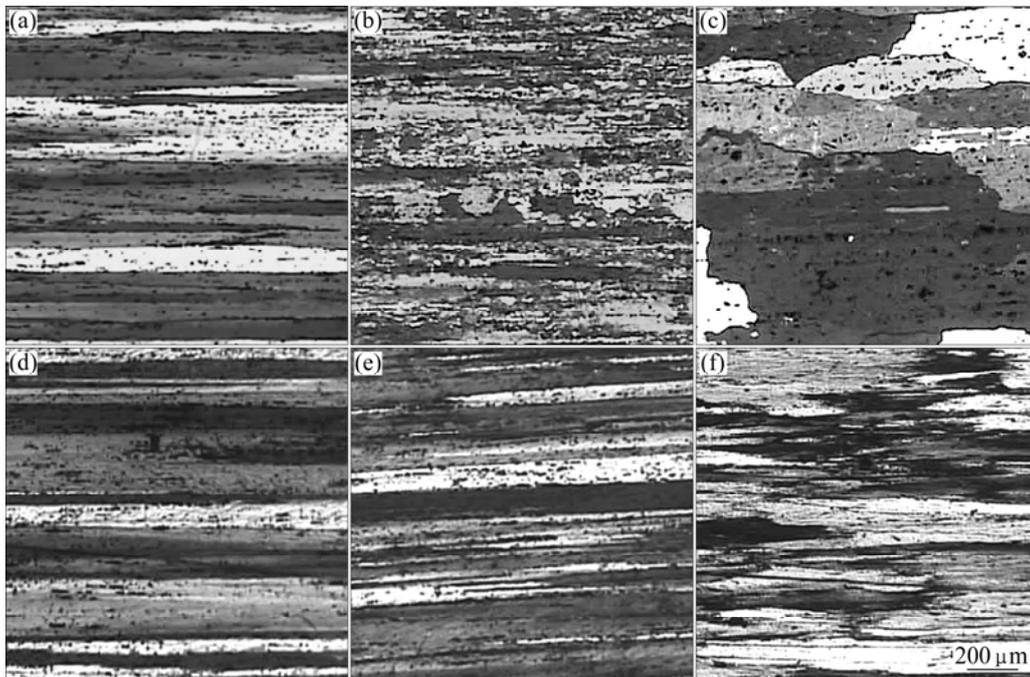


图 2 不同退火温度下实验合金的金相显微组织

Fig.2 Optical micrographs of studied alloys under different annealed conditions: Al-Zn-Mg-Cu-Zr, (a) Hot extruded condition; (b) 470 °C for 2 h; (c) 480 °C for 2 h; Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Nb, (d) Hot extruded condition; (e) 470 °C for 2 h; (f) 480 °C for 2 h

液电解抛光复膜后偏光观察的金相显微组织。由图可以看出: 热挤压态时两种合金的晶粒沿挤压方向被拉长压扁, 均为典型的纤维组织 (图2(a), (d)); 经470 °C退火2 h后Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金已有再结晶晶粒出现, 但整体上合金仍显出加工态组织形貌(图2 (b)); 温度为480 °C时, Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金中晶粒已全部转变为等轴晶, 而且有些晶粒已开始长大(图2 (c)), 说明此时再结晶已完成, 反映到硬度曲线上在480 °C硬度达到最低值(图3)。Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Nb合金经470 °C

退火2 h后, 组织仍保持着完全未再晶的纤维状组织形貌合金 (图2(e)); 温度为480 °C时, 纤维状组织间才出现部分再结晶晶粒, 但纤维状组织依然可见(图2(f), 表明合金还没有发生完全的再结晶, 因此硬度变化不如Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金明显, 这个结果与硬度法测试的结果吻合。

图 3 所示为合金在不同温度淬火后的硬度与退火温度的关系曲线。由图可以看出, 两种合金在 450 °C 到 470 °C 之间硬度呈上升趋势, Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Cr-Nb

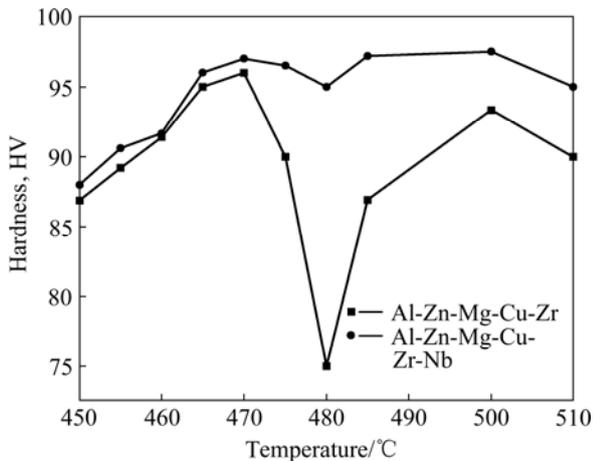


图3 合金硬度与退火温度的关系

Fig.3 Relationships between hardness and annealing temperature of studied alloys

合金的硬度要高于 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的; 在 470 °C 到 480 °C 之间硬度呈下降趋势, Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金硬度的下降幅度更大, 最小硬度值为 HV75, Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Nb 合金硬度的下降幅度小, 最小硬度为 HV96.2, 比 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的最小硬度高 HV 21.2; 在 480 °C 之后, 硬度又呈现上升趋势, 而在 500 °C 以后, 硬度下降。

图 4 所示为经混合酸腐蚀后, 在光学显微镜下的实验合金 T6 时效态的组织结构。由图 4 可以看出, Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金晶粒内出现清晰可见的亚晶界; 而 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Nb 合金晶粒内只显示出的少量的亚晶界, 表明只有部分晶粒内形成亚晶, 或形成的亚晶为小角度晶界难以浸蚀。这表明添加 Cr 和 Nb 可以提高合金抑制再结晶能力, 有利于形变回复组织的保持。

2.3 Cr 和 Nb 对合金抗应力腐蚀性能的影响

图 5 所示为合金应力腐蚀裂纹扩展速率和应力强度因子关系曲线。由图可以看出, 添加 Cr 和 Nb 后 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的应力强度因子由 $9.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $15.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 应力腐蚀平台区的裂纹扩展速率也明显降低。可见, 添加 Cr 和 Nb 可以提高 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金抗应力腐蚀开裂性能。

3 讨论

已有研究发现^[15-16], L12型Al₃Zr中的Zr可以被Nb部分取代, 部分Al可以被Cr取代, 进一步降低了其

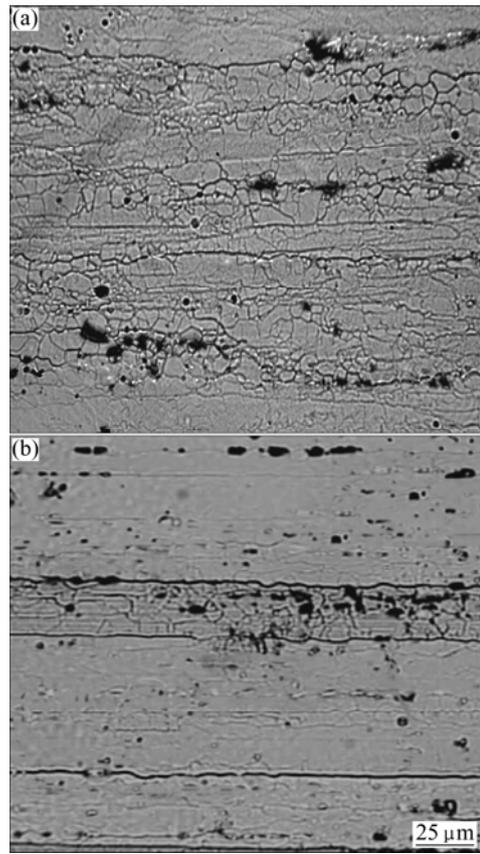


图4 实验合金T6时效状态下的金相组织

Fig.4 Optical microstructures of studied alloys with T6 temper: (a) Al-Zn-Mg-Cu-Zr; (b) Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Nb

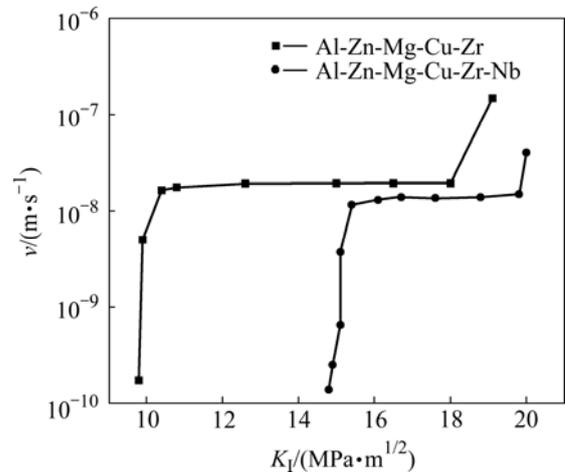


图5 合金应力腐蚀裂纹扩展速率和应力腐蚀强度因子关系曲线

Fig.5 Curves of stress corrosion crack growth rate v vs stress intensity factor K_I of studied alloys

与Al基体的界面能, 形成更加稳定性的L12型Al₃X相。同样, 在Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Nb很可能也形成了与基

体共格的亚稳定的L1₂型Al₃X相,一方面这些相比Al₃Zr稳定,有更好晶粒细化效果;另一方面,这些弥散相颗粒对位错和亚晶界具有强烈的钉扎作用,可以阻碍位错重组和亚晶界的迁移,使冷变形组织中的胞状结构模糊、位错缠结严重,阻碍多边化和亚晶生长等形核方式的进行,从而延缓了再结晶晶核的形成。在再结晶晶核长大的过程中,细小弥散相质点又会产生阻碍作用,因为晶粒长大过程也是一个晶界迁移的过程,细小弥散相质点可以阻碍大角度晶界的迁移而抑制再结晶核心的生长,从而抑制了再结晶的进行。

从表2可以看出, Cr和Nb可以提高Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金的力学性能。根据霍尔配奇公式

$$\Delta\sigma_{y, \text{grain}} = K \cdot d^{-1/2}$$

式中 d 为多晶体各晶粒的平均直径; K 为表征晶界对强度影响程度的常数。可知,合金晶粒尺寸越小,则合金的屈服强度越高。

这里包括两个晶粒细化过程:合金熔炼浇铸过程中合金铸件晶粒的细化;合金变形后发生再结晶,由于弥散相阻碍再结晶晶粒长大,使合金保持小角度晶界,引起再结晶晶粒和亚晶的细化。从实验结果可以看出, Cr和Nb复合添加细化Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金铸态晶粒组织,结合图2可以看出, Cr和Nb可以抑制合金的再结晶,使合金固溶处理后仍能保持形变回复组织,合金得到强化。

一般而言,粗大的再结晶晶粒组织对合金的腐蚀性能产生不利影响,而小角度晶界或亚晶界有更强的抗应力腐蚀能力^[17]。7000系合金的应力腐蚀通常是沿晶界扩展,因此晶界的性质对合金抗应力腐蚀性能产生重要影响。晶界是一种重要的面缺陷,如晶界具有表面能,扩散快,晶界附近容易聚集杂质,相变容易发生等,由于溶质原子聚集在晶界上会导致整个系统能量下降,还可降低界面能,这就为晶界上优先形成析出相提供了驱动力。铝合金晶界析出相的大小分布对材料的应力腐蚀性能有明显的影 响。在溶液环境中,铝合金的应力腐蚀敏感,事实上,晶界沉淀相往往作为阳极,使应力腐蚀有沿晶界沉淀相优先进行的倾向。当晶界析出相不连续分布时,在一定程度上切断了阳极腐蚀通路,从而改善了材料的抗应力腐蚀性能。Cr和Nb的加入提高了合金抑制再结晶的能力,阻碍了大角度晶界的形成,使合金固溶淬火后仍能保持回复变形组织。小角度晶界能量比大角度晶界低,时效析出相在小角度晶界上的富集程度低于大角度晶界,不易形成连续的晶界析出相,有利于合金抗应力腐蚀性能的提高。

4 结论

1) 添加 Cr 和 Nb 可以细化 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金铸态组织晶粒。

2) 添加 Cr 和 Nb 可以提高 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的抑制再结晶能力。

3) 添加Cr和Nb可以使Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金在保持高的强度和塑性的同时,应力腐蚀临界应力强度因子 K_{ISCC} 由9.8 MPa·m^{1/2}提高到15.2 MPa·m^{1/2}。

REFERENCES

- [1] JAME T S, JOHN L, WARREN H H Jr. Aluminum alloys for aerostructures[J]. *Advanced Materials and Process*, 1992, 10: 17-20.
- [2] DAVID A L, RAY M H. Strong aluminum alloy shaves airframe weight[J]. *Advanced Materials and Process*, 1991, 10: 46-49.
- [3] NAJJAR D, MAGNIN T, WARNER T J. Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminum alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 238(2): 293-302.
- [4] 刘继华, 李 荻, 郭宝兰. 7×××系列铝合金应力腐蚀开裂的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(4): 218-222.
LIU Ji-hua, LI Di, GUO Bao-lan. Investigation of stress corrosion cracking of 7××× series aluminum alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2001, 13(4): 218-222.
- [5] MULLIS A M, COCHRANE R F. A phase field model for spontaneous grain refinement in deeply undercooled metallic melts[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(12): 2205-2214.
- [6] LEE S, UTSUNOMIYA A, AKAMATSU H, NEISHI K, FURUKAWA W, HORIA Z, LANGDOR T G. Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al-Mg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(3): 553-564.
- [7] 贺永东, 张新明, 陈健美, 唐建国. 微量 Sc 和 Zr 对 7A55 合金铸锭组织的细化机理[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2005, 36(6): 919-923.
HE Yong-dong, ZHANG Xin-ming, CHEN Jian-mei, TANG Jian-guo. Refinement mechanism of trace Sc and Zr as-cast 7A55 alloys[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2005, 36(6): 919-923.
- [8] 贺永东, 张新明. 微量 Cr、Mn、Ti、Zr 细化 7A55 铝合金铸锭组织的效果与机理[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(10): 1594-1601.
HE Yong-dong, ZHANG Xin-ming. Refinement mechanism of

- trace Cr, Mn, Ti and Zr as cast 7A55 alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(10): 1594-1601.
- [9] KMALONEY S, HONO K, POLMCAR I J. The chemistry of precipitates in aged Al-2.1Zn-1.7Mg% alloy[J]. *Scripta Metaterialia*, 1999, 41: 1031-1038.
- [10] KEAMS M A. The mechanism of phase transformations in crystalline solids[J]. *Light Metals*, 1996, 59(17): 713-720.
- [11] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. *Acta Metall*, 1995, 43(5): 2003-2011.
- [12] ENGDAL T I, WARREN H V. Investigation of fine precipitates in an Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 327: 59-64.
- [13] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Predicting recrystallised volume fraction in aluminium alloy 7050 hot rolled plate[J]. *Mater Sci Tech*, 2002, 18(6): 607-614(8).
- [14] 陈康华, 张 茁, 方华婵, 祝昌军. 一种含铌抗再结晶耐蚀铝合金. 中国: 200710035433. 0[P], 2007-7-25.
- CHEN Kang-hua, ZHANG Zhuo, FANG Hua-chan, ZHU Chang-jun. A high strength, high toughness and high corrosion resistant aluminium alloy containing Nb. China: 200710035433. [P], 2007-7-25.
- [15] 苏 勇, 陈翌庆, 丁厚福, 黄新民. 快速凝固 Al-Cr-Zr-Nb 合金的显微组织及析出过程[J]. *兵器材料科学与工程*, 2001, 24(5): 7-10.
- SU Yong, CHEN Yi-qing, DING Hou-fu, HUANG Xin-min. Microstructure and precipitation process of rapidly solidified AL-Zr-Cr-Nb alloy[J]. *Ordance Material Science and Engineering*, 2001, 24(5): 7-10.
- [16] KUMAR K S. Ternary intermetallics in aluminium-refractory metal-X(X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) systems[J]. *International Materials Reviews*, 1990, 35(6): 293-328.
- [17] SINYAVSKII V S, ULANOVA V V, KALININ V D. On the mechanism intergranular corrosion of aluminum alloys[J]. *Protection Metals*, 2004, 40(5): 537-546.

(编辑 何学锋)