



汽车用 Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn)合金的析出和抗晶间腐蚀行为

韩少杰¹, 鄢勇^{2,3}, 郭明星¹, 冯伟俊^{2,3}, 李苗苗¹, 庄林忠¹, 张济山¹

- (1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
2. 宝山钢铁股份有限公司 中央研究院 宝武铝业技术中心, 上海 201900;
3. 中国宝武三门峡铝基新材料研发中心, 三门峡 472000)

摘要: 通过 SEM、TEM 观察及性能测试等手段研究了 Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn)合金析出和抗晶间腐蚀行为。结果表明: 添加 Zn 可有效促进时效态合金 185 °C 时效初期硬化速率和峰值强度(峰值硬度、屈服强度和抗拉强度分别可达 1200 MPa、313.9 MPa 和 358.8 MPa), 但是伸长率却降低不明显, SEM 断口形貌呈典型的塑性断裂特征; 添加 2.0%Zn 的峰时效态合金还具有优异的抗晶间腐蚀性能, 最大晶间腐蚀深度可由不含 Zn 合金的 90 μm 降低至 40 μm。TEM 组织表征显示, 溶质元素 Zn 的添加可以显著促进合金晶内和晶界沉淀相的析出, 晶内仍以 Mg-Si 沉淀相为主, 而晶界附近分布有 Mg-Zn 沉淀相, 偏离晶界较远处却分布有由多种元素构成的 AlMgSiCuZn 沉淀相; 基于组织和性能演化规律, 提出了含 2.0%Zn 合金晶内和晶界沉淀析出过程模型图, 及其相关抗晶间腐蚀影响作用机制。

关键词: Al-Mg-Si-Cu-Zn 合金; 时效响应; 峰时效; 晶间腐蚀; 模型; 机制

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2198-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 韩少杰, 鄢勇, 郭明星, 等. 汽车用 Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn)合金的析出和抗晶间腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2198-2208. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42340

HAN Shao-jie, YAN Yong, GUO Ming-xing, et al. Precipitation and intergranular corrosion behaviors of Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn) alloys for automotive applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2198-2208. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42340

随着汽车产业持续蓬勃发展, 汽车燃油消耗及环境污染问题日趋严重, 汽车轻量化无疑是解决上述问题的有效途径之一, 而铝合金作为汽车轻量化的关键材料也日益受到重视^[1-2]。以典型 Al-Mg-Si 系合金为例, 由于其质轻、耐蚀、可热处理强化、良好的成形性和快速时效响应等特性, 该系合金越来越多地被应用于汽车车身外板的制造^[2]。不过随着汽车轻量化进程的加快以及应用条件越来越严

苛, 该系合金的成形性能和烤漆硬化性能等仍有待进一步提高。针对上述问题, 国内外科技工作者开展了大量相关研究, 并取得了一定进展^[3-8]。研究表明, 通过设计优化 Mg、Si 和 Cu 含量, 或者引入微量的 Ag 和 Sn 等溶质元素可在一定程度上提高合金的烤漆硬化增量, 而且会导致沉淀序列发生衍生, 即由普遍序列(过饱和固溶体→溶质原子团簇→GP 区→β''(针状)→β'(棒状)→β)衍生为(过饱和固

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFE0115900); 国家自然科学基金资助项目(51871029, 51571023, 51301016); 政府引导类计划-政府间双边创新合作项目(BZ2019019)

收稿日期: 2021-09-14; **修订日期:** 2021-10-18

通信作者: 郭明星, 教授, 博士; 电话: 010-62332508; E-mail: mingxingguo@skl.ustb.edu.cn

溶体→溶质原子团簇→GP区→ β'' → β' +U1+U2+Q'/B'→ β +Q)等序列^[4-8]。不过此种成分设计思路对于该系合金烤漆硬化增量的提高较为有限,普遍仅处在80~110 MPa水平^[9-10]。为此,本研究团队近几年提出了一种新的成分设计思路,即在传统Al-Mg-Si-Cu系合金成分基础上引入一定量7xxx系主合金元素Zn,以期使所开发的新型Al-Mg-Si-Cu-Zn系合金能够析出Mg-Si和Mg-Zn等多种沉淀相,或者在Zn元素的诱发下显著提高合金内Mg-Si沉淀相的析出速率,从而使该新型铝合金能够兼具高烤漆硬化特性、高成形性和较低的生产成本^[10-14]。研究表明^[10,13],元素Zn的添加可使合金烤漆硬化增量获得有效提高。考虑到汽车用铝合金板材在冲压成形后,仅进行短时间的烤漆硬化处理(相当于185℃、20 min的短时热处理),板材冲压过程中产生的位错不能完全回复,局部甚至会存在应力集中(尤其合金板材经过弯边变形后,局部应力集中更为显著),无论位错还是应力集中均会对合金板材的耐腐蚀性能产生影响^[15]。传统Al-Mg-Si-Cu系合金普遍具有优异的抗晶间腐蚀性能^[16],但是Zn元素的添加是否会显著影响合金的抗晶间腐蚀性能进而影响合金板材的使用寿命仍然不清楚。虽然已有研究表明,Al-Zn-Mg-Cu系合金如果晶界分布有连续的Mg-Zn沉淀相其抗应力腐蚀性能会发生显著降低,可通过回归热处理加以改善^[17],但是Al-Mg-Si-Cu系合金内引入溶质元素Zn后,应该也会影响沉淀析出行为。如果在时效过程中形成连续的Mg-Zn沉淀相,必然会大幅度降低该新型铝合金的抗晶间腐蚀性能。为此,针对该系合金的研究现状和可能存在的问题,急需系统深入研究添加较高含量Zn元素对Al-Mg-Si-Cu-Zn系合金的沉淀行为以及抗晶间腐蚀性能的影响规律及其相关机制,以期为该系铝合金组织性能一体化调控方法提供指导。

1 实验

实验用Al-Mg-Si-Cu系合金成分设计如表1所示。所用材料为99.99%的高纯Al,99.9%工业纯Mg和纯Zn,以及Al-10%Mn,Al-20%Fe,Al-20%Si,Al-50%Cu,晶粒细化剂Al-5%Ti-1%B(质

量分数)等中间合金。将材料按一定顺序放入SG²-12-10型电阻坩埚井式加热炉中熔化,然后将合金熔体浇入水冷钢模中成形,钢模尺寸为180 mm×110 mm×90 mm。随后对铸锭进行切头铣面,经(485℃,3 h)+(555℃,16 h)双级均匀化处理后进行热轧变形,开轧温度550℃,终轧温度低于300℃,终轧厚度为4 mm;然后经400℃中间退火1 h后冷轧至1 mm。冷轧样品经555℃盐浴固溶处理2 min、水淬和(80℃、12 h)预时效处理,随后对其进行185℃人工时效处理,并对其进行硬度、拉伸和抗晶间腐蚀性能测试。

显微硬度测试采用401MVD型Vickers硬度计进行,加载载荷为2 N,加载时间15 s,每个试样测5个点,取其平均值。拉伸实验在MTS810电液伺服材料试验机上进行,拉伸速率为3 mm/min,拉伸试样按照GB 3076—1982的要求沿轧制方向取样。晶间腐蚀实验按照ASTM G110标准进行,样品大小取15 mm×30 mm,在刻蚀液(945 mL去离子水+5 mL浓度48% HF+50 mL浓度70% HNO₃)中93℃刻蚀60 s,再在浓度70% HNO₃中酸洗1 min,最后浸泡在腐蚀液(57 g NaCl+10 mL H₂O₂,用去离子水稀释至1 L)中,实验温度30℃,浸泡时间24 h,取出后冲洗干净并吹干,取其截面磨制和抛光,并使用PhenomProX型扫描电镜对样品截面的晶间腐蚀形貌进行观察,测量其晶间腐蚀深度。断口形貌观察在带有能谱仪(EDS)的SUPRA 55扫描电镜(SEM)下进行,操作电压15 kV。合金晶内和晶界沉淀相结构、形态和分布状态等精细的组织结构表征在Tecnai G2 F30场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)上进行,操作电压300 kV,沿[001]_{Al}方向进行观察,样品采用机械减薄后再双喷电解减薄获得,电解双喷液为25% HNO₃+75% CH₃OH(体积分数)的混合液,温度控制在-25~-10℃,电压为20~30 V。

表1 两种实验合金的化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions of two experimental alloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Mass fraction/%						
	Mg	Si	Cu	Zn	Mn	Fe	Al
1 [#]	0.9	0.6	0.2	0	0.15	0.2	Bal.
2 [#]	0.9	0.6	0.2	2	0.15	0.2	Bal.

2 实验结果

2.1 等温时效析出规律

图1所示为两种固溶淬火态合金经80℃、12h预时效处理后,再在185℃进行不同时间等温时效的硬度变化规律。由图1可以看出,随着时效时间的增加,两种合金硬度均不断上升,然后达到峰值后开始下降。不过相比而言,含Zn的合金2#时效硬化速率和峰值硬度更高。合金1#经(185℃、20min)时效后其硬度由原来的851MPa升高到926MPa,而合金2#却由原来的914MPa快速升高到1000MPa以上,短时硬化增量明显高于合金1#的,这与以往添加一定量Zn能显著促进Al-Mg-Si-Cu系合金时效响应速率结果相似^[10-14],不过由于合金成分不同,其短时硬化增量也有所不同。此外,虽然合金2#经185℃、20min处理后的短时硬化增量明显高于合金1#的,但是该合金达到峰值硬度时间略长于合金1#的(合金2#需要2.5h,而合金1#需要2h)。此外,添加溶质元素Zn的合金2#峰值硬度明显高于合金1#的,前者可达1200MPa,而后者仅为1080MPa。有关合金2#时效峰值所需时间略高于合金1#的原因可能是Mg-Si和Mg-Zn相同时作用,在一定成分和时效状态下可能添加该含量的Zn元素与Mg产生的作用力与Mg-Si之间的作用力相近,所以当时效到一定程度时,若Mg-Si和Mg-Zn元素间作用力相当就相互竞争,从而延长到达峰时效态时间,这一点与文献[13]报道的相关机制类似。

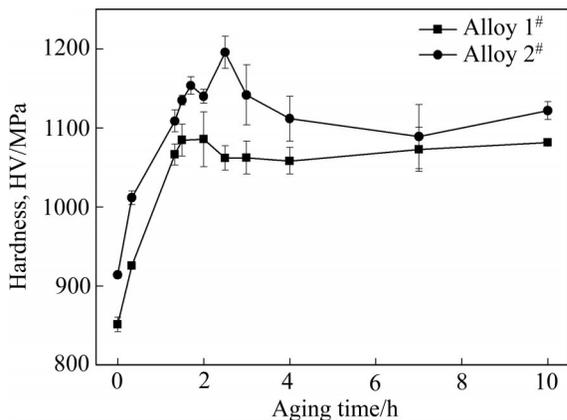


图1 预时效态合金经185℃时效时的硬度变化曲线
Fig. 1 Hardness change curves of pre-aged alloys aged at 185℃

2.2 峰时效态拉伸性能

虽然峰值硬度可以表征合金的时效硬化行为,但是两种合金的峰时效强度差异程度仍然有待于对其进行相应的测量。图2所示为两种合金峰时效态下合金1#185℃时效2h,合金2#185℃时效2.5h的应力-应变曲线。由图2可以看出,两种合金强度差异较大,添加2.0%Zn之后,峰时效态合金的屈服强度可由287.8MPa增加到313.9MPa,而抗拉强度可由344.8MPa增加到358.8MPa,均有较大幅度的提高。不过添加溶质元素Zn之后,合金的伸长率由15.9%降低至13.8%,虽有降低但是降低幅度较小(仅为2.1%)。由此可见,溶质元素Zn的添加有利于提高合金的综合性能。

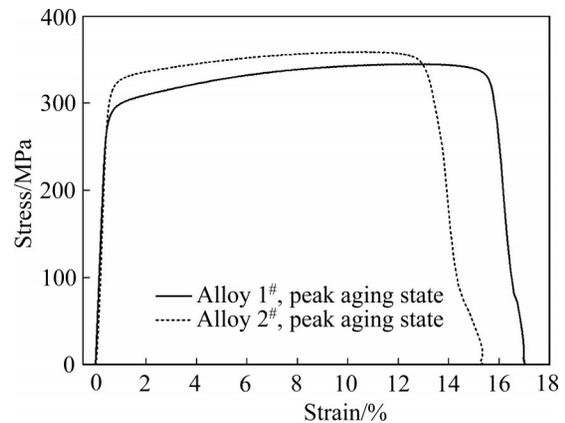


图2 峰时效态合金的应力-应变曲线
Fig. 2 Stress-strain curves of peak aged alloys

为了更好地对比分析两种合金峰时效态的断裂行为,进一步对其拉伸断口进行了SEM表征,其结果如图3所示。同时为了能够更好地观察到韧窝周围粒子的分布情况,在此采用背散射电子模式对两种合金的拉伸断口进行了观察。由图3可以看出,两种合金断口均分布有大量的韧窝组织,韧窝尺寸存在一定差异,但是并不显著,两者均为典型的韧性断裂。此外,两种合金的大韧窝周围均分布有一定量的小韧窝,这应该是由基体内晶粒尺寸不同所致。同时两种合金韧窝内部和边缘均分布有一定量的白色粒子。由图3可以看出,合金2#的白色粒子浓度明显高于合金1#的,并对其进行EDS分析,发现合金1#的粒子以AlFeMn相为主,而合金2#内的粒子以AlFeMnSi相为主(见图3(c)和(d))。说明合金2#添加溶质元素Zn之后,在熔铸和热加工过程中溶质元素Zn均会与Mg产生作用,从而会促

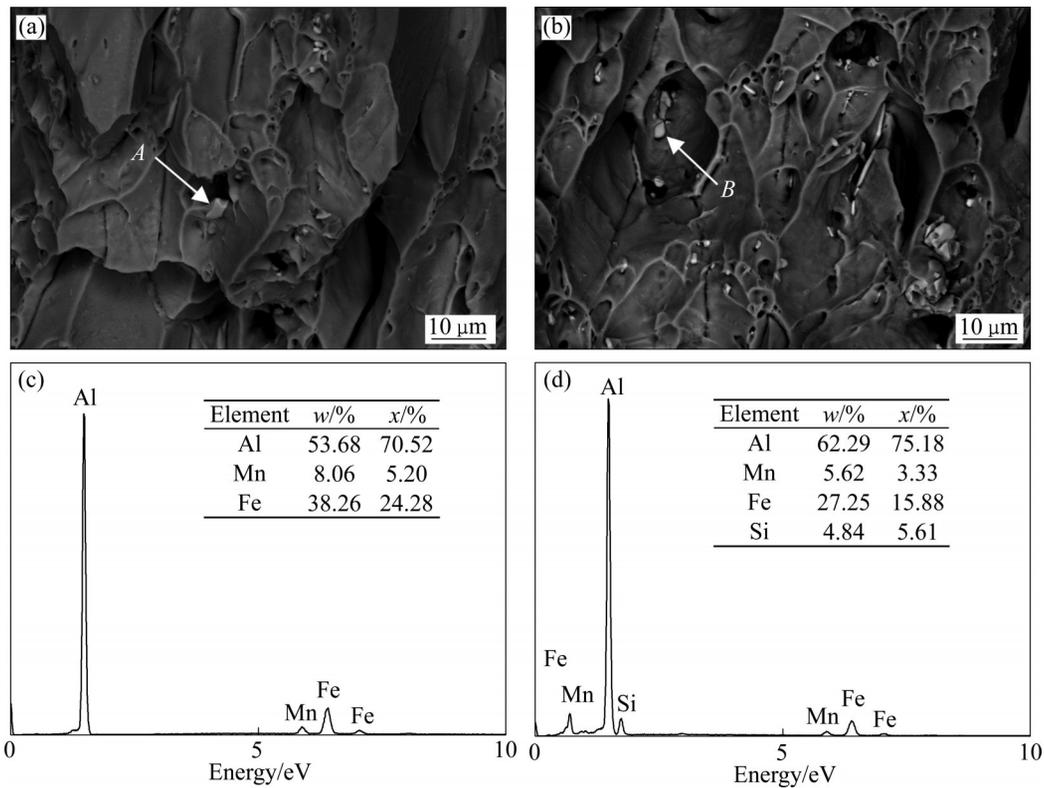


图3 合金拉伸断口形貌的SEM像和EDS分析结果

Fig. 3 SEM image fracture morphologies ((a), (b)) and EDS analysis results ((c), (d)) of alloy 1[#] ((a), (c)) and alloy 2[#] ((b), (d))

进部分Si元素向富铁相的扩散, 最终使得基体内的富铁相以AlFeMnSi相为主, 而且此相的浓度有所增加。此外, 无论富铁相粒子分布在韧窝内还是韧窝边缘, 均未观察到其诱发微裂纹萌生和扩展的现象。

2.3 峰时效态抗晶间腐蚀性能

7xxx系铝合金由于溶质元素Zn沿晶界扩散速率较快, 峰时效态合金很容易在晶界处形成连续的Mg-Zn沉淀相, 进而会对相应7xxx系铝合金的抗晶间腐蚀性能产生显著恶化效应。本文所研究的合金2[#]由于添加了较高含量的Zn元素, 其在时效过程中一定会与传统Al-Mg-Si-Cu系合金的析出行为不同(如上所述), 由此必然会导致组织和抗晶间腐蚀性能的不同。因此, 非常有必要对典型峰时效态的两种合金进行抗晶间腐蚀性能评价。由图4可以明显看出, 两种合金的最大晶间腐蚀深度明显不同, 不过值得关注和意外的是, 添加溶质元素Zn的合金2[#]并未发生抗晶间腐蚀性能下降, 反而该合

金的抗晶间腐蚀性能有所提高。不含Zn的合金1[#]峰时效态的晶间腐蚀敏感性较强, 最大晶间腐蚀深度可达90 μm, 而添加2.0%Zn的合金2[#]峰时效态晶间腐蚀敏感性较弱, 最大晶间腐蚀深度降低至40 μm, 降幅达一半以上。其原因应该是晶内和晶界沉淀相分布发生了显著变化。

2.4 TEM组织表征

综上所述, 添加溶质元素Zn可以显著改善合金的力学性能和抗晶间腐蚀性能, 同样应该也会显著影响合金的沉淀相分布特征。因此, 有必要对两种合金峰时效态的晶内和晶界组织进行精细表征和分析。图5所示为两种合金峰时效态的TEM和HRTEM像。由图5可以看出, 合金1[#]峰时效态所分布的沉淀相数量密度并不大, 而且析出的沉淀相尺寸较小, 大部分仍与合金基体呈共格或半共格关系, 部分点状沉淀相为β''相且满足如下取向关系: [010]//[001]; (403)/(200); (601)/(020)(见图5(a)和(b))。这主要是由于合金1[#]中Mg与Si摩尔比较高,

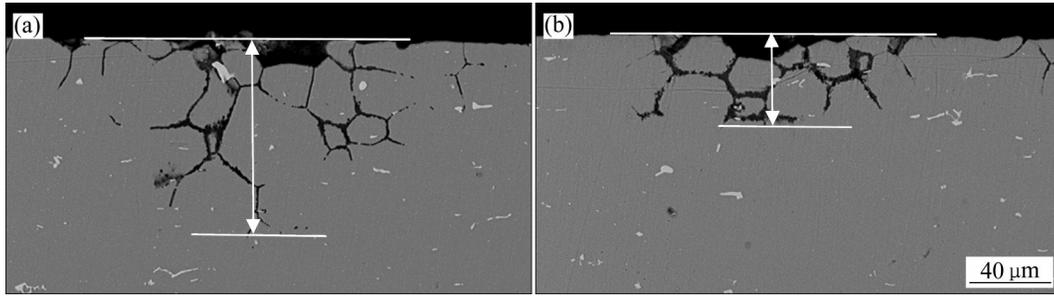


图4 合金峰时效态的晶间腐蚀形貌

Fig. 4 Intergranular corrosion micrographs of alloys: (a) Alloy 1[#], aged at 185 °C for 2 h; (b) Alloy 2[#], aged at 185 °C for 2.5 h

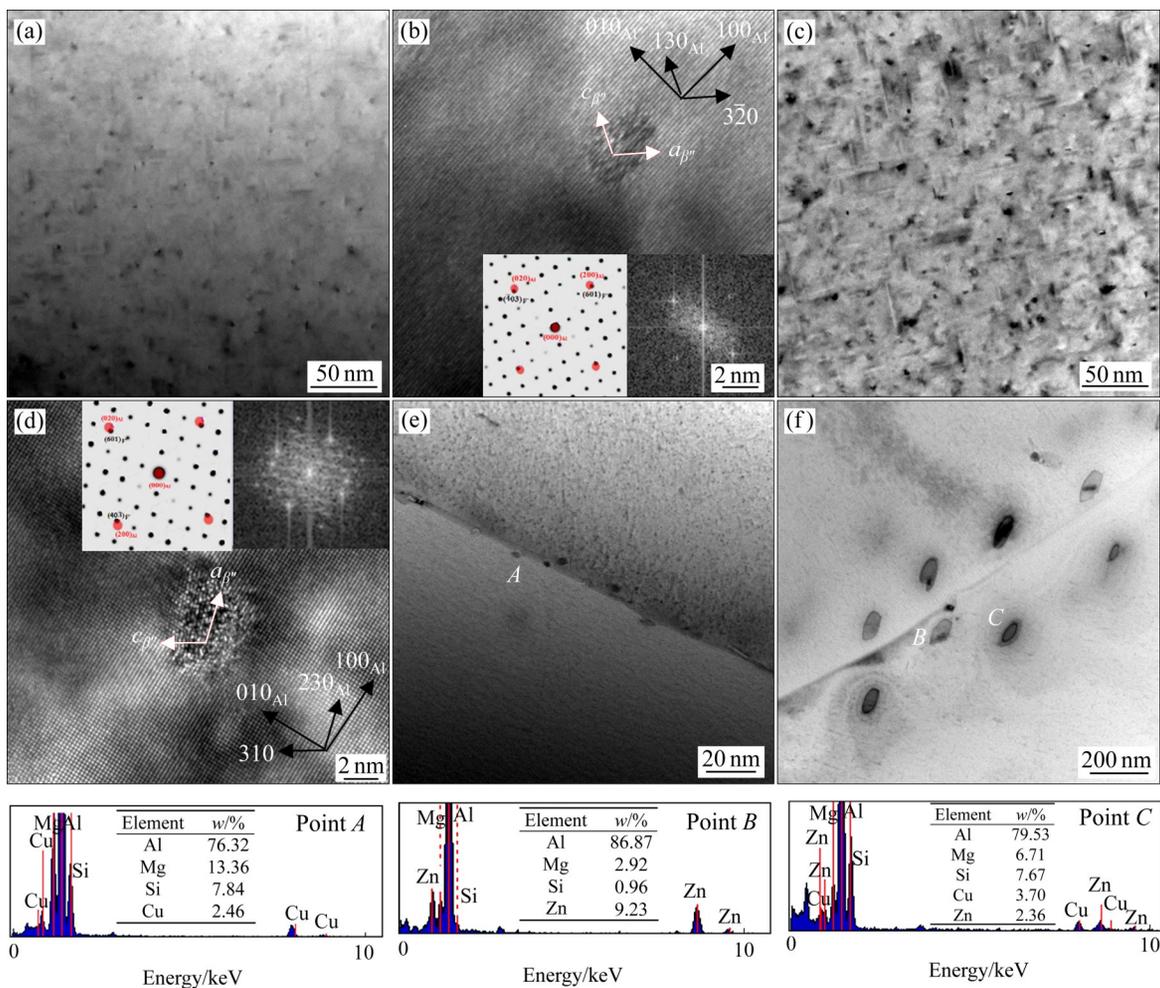


图5 峰时效态合金晶内析出相的TEM和HRTEM像以及晶界析出相的TEM像和相应点的EDS分析结果

Fig. 5 TEM and HRTEM images of intragranular precipitates and TEM images of grain boundary precipitates for peak aged alloys 1[#] ((a), (b), (e)) and 2[#] ((c), (d), (f)) and corresponding EDS analysis results of points A, B, C

时效析出过程中不利于沉淀相的快速析出和长大, 这一点已在大量Al-Mg-Si-Cu系合金内获得证实。因此, 目前大部分Al-Mg-Si-Cu系合金成分设计时普遍采用Si元素过量的设计思路。不过此种成分设计方案虽然可以提高Al-Mg-Si系合金的时效响应

速率、峰时效态强度(由Mg-Si沉淀相数量密度的增加所致), 但是很容易在时效过程中发生Si的晶界偏聚进而降低弯边性能, 同时也会影响合金抗晶间腐蚀性能的提高^[18-20]。此外, 研究也发现Si的过量基本不会改变合金的沉淀析出序列, 仍以如下沉淀

析出序列为主:过饱和固溶体→溶质原子团簇→GP区→ β'' (针状)→ β' (棒状)→ β 等。相比而言,如果在增加Mg、Si质量比的同时,能够进一步引入溶质元素Zn,那么不仅可以充分利用Mg-Si和Mg-Zn双相协同快速析出,有效避免高Mg、Si质量比合金时效析出速率慢的问题,而且还可有效避免溶质元素Si在晶界的偏聚,进而有效避免Si偏聚对合金弯边性能和耐腐蚀性能的不利影响。因此,本文在引入溶质元素Zn的同时,合金对应的Mg与Si摩尔比设计值较高。

由图5可见,添加溶质元素Zn的合金2[#]经过峰时效处理后,合金基体内的沉淀相密度明显增加,而且尺寸也较小(见图5(c)),对点状沉淀相进行精细的HRTEM组织结构表征,发现其仍然为 β'' 相(见图5(d)),而且其取向满足如下关系: $[0\bar{1}0]//[001]$; $(40\bar{3})//(200)$; $(601)//(020)$ 。通过大量精细组织结构表征并未发现Mg-Zn沉淀相,此结果与文献[10-11]中的结果类似。其原因应该如下:虽然预时效处理过程中Mg原子与Si和Zn原子会同时作用,但是一般情况下Mg-Si之间的形成焓 $\Delta H_{\text{Mg-Si}}$ (-16.4 kJ/mol)远低于Mg-Zn溶质原子团簇的形成焓 $\Delta H_{\text{Mg-Zn}}$ (-6.1 kJ/mol)^[21],沉淀析出会以Mg-Si相为主,但是随着Zn元素的添加及其含量的增加,也可能会形成Mg-Si-Cu-Zn复合溶质原子团簇或者Mg-Zn溶质原子团簇^[22]。预时效态合金2[#]随后在185℃高温时效时,所形成的Mg-Si-Cu-Zn复合溶质原子团簇或者Mg-Zn团簇并不能稳定存在,其会发生成分转变或者彻底回溶(尤其对于Mg-Zn溶质原子团簇),这一点与Al-Zn-Mg-Cu系合金在170~190℃进行回归热处理时所发生的Mg-Zn沉淀相回溶基本一致^[17],因此,即使在峰时效态也不能观察到Mg-Zn沉淀相的存在。虽然以往研究也发现在185℃时效后不能在合金基体内观察到Mg-Zn沉淀相,但是在添加1.0%Zn的Al-Mg-Si系合金利用3DAP精细表征却发现,形成的Mg-Si沉淀相内同时分布有Zn原子,即形成所谓的复合溶质原子团簇^[10,22],利用HAAD-STEM表征也发现,Zn会替换部分Al原子而进入Si原子网格骨架参与沉淀相的析出^[23]。此处合金2[#]形成的 β'' 也应该同时含有溶质元素Zn,不过有关此方面的研究仍需后续采用3DAP和HAAD-STEM等手段对其加以精细表征。

除了上述两种合金峰时效态晶内沉淀相分布存

在较大差异之外,其对应的晶界沉淀相分布和构成也存在显著不同。图5(e)和(f)分别示出了两种合金峰时效态晶界沉淀相的分布情况。由图5(e)和(f)可以看出,合金1[#]晶界沉淀相尺寸较小,不过基本均呈不连续分布状态。对晶界附近的A粒子进行EDS分析发现其主要为AlMgSiCu相(见图5(e))。这与大部分Al-Mg-Si-Cu系合金峰时效态晶界沉淀析出的Q相类似,由于该相普遍均呈不连续分布状态,所以传统Al-Mg-Si-Cu系合金均能够表现出优异的抗晶间腐蚀性能。但是随着Zn元素的添加,其不仅可以显著促进晶内沉淀相的析出,而且还可以大幅度提高合金晶界沉淀相的析出。由图5(f)可以看出,含2.0%Zn的合金2[#]峰时效态晶界上分布有较多且尺寸较大的沉淀相,而且仔细观察可以发现沉淀相呈两种类型,一种分布在晶界附近,而另一种分布在偏离晶界较远的晶内(见图5(f))。为了清楚掌握该两种沉淀相的形成机制,同样对B和C沉淀相粒子进行了EDS分析(见图5(f))。分析结果显示,分布在晶界附近的沉淀相B粒子主要为Mg-Zn相(当然还含有很少量的Si元素),而分布在离晶界较远的C沉淀相粒子却为AlMgSiCuZn相。出现此种差异主要是由于合金基体内分布有Zn元素。Zn元素的引入一方面会影响固溶过程中的再结晶速率,从而影响晶界角度;另一方面还会影响溶质元素沿晶界的扩散、形核和析出长大过程。

3 分析与讨论

3.1 沉淀相析出模型

由TEM组织结构表征结果可以明显看出,添加溶质元素Zn对Al-Mg-Si-Cu合金晶内和晶界沉淀析出行为均会产生重要影响,为了更好地说明两种典型合金的组织演化过程,图6所示为两种合金随热处理过程进行的组织演化模型示意图。由于添加溶质元素Zn后,合金基体内所含溶质元素的总固溶度获得显著提高,经热加工后合金基体内会储存更多的应变储能,再加上含Zn的合金2[#]基体内Si元素还会参与富铁相的形成,这几方面综合作用必然会使得合金基体内分布有较多的富铁相粒子。这一点在图3所示拉伸断口中就可以清楚看到,合金1[#]断口韧窝内分布有较低浓度的白色AlFeSi富铁相粒子,而合金2[#]断口韧窝内分布有较高浓度的白色

AlFeMnSi富铁相粒子(见图3)。合金2[#]内分布有较高浓度的富铁相粒子必然又会使得合金在热加工过程中储存更多的应变储能。应变储能的增加最终又必然会使得合金2[#]固溶处理过程中发生的再结晶程度更加明显,与合金1[#]相比其再结晶大角度晶界会更多,而且角度也会更大^[24]。图6中用虚线表示再结晶晶界,虚线越粗表示角度越大。由于淬火过程中会产生大量空位,尤其合金2[#]由于固溶度较高,空位浓度也会更高,因此,合金2[#]内Mg、Si和Zn原子不仅会与其作用形成相应的溶质原子-空位对,而且其浓度明显会高于合金1[#]中Mg和Si与空位形成溶质原子-空位对的浓度(见图6(a)和(e))。随着时效的进行,两种合金基体中均会形成大量溶质原子团簇,不过合金1[#]以Mg-Si溶质原子团簇为主,而合金2[#]则以Mg-Si和Mg-Zn溶质原子团簇为主(见图6(b)和(f))。此外,由文献[21]理论计算可以明显发现,Mg-Si之间的形成焓 $\Delta H_{\text{Mg-Si}}(-16.4\text{ kJ/mol})$ 远大于Mg-Zn溶质原子团簇的形成焓 $\Delta H_{\text{Mg-Zn}}(-6.1\text{ kJ/mol})$,但是随着Zn元素浓度的增加,Mg-Zn之间的作用力也会逐渐增强,有利于Mg-Zn相的析出,这一点类似于文献[14]中不同Zn含量对溶质元素间相互作用的影响规律。因此,时效态合金2[#]基体中应该同时分布有Mg-Si和Mg-Zn溶质原子团

簇。此外,由于溶质元素Zn扩散速率较快,即使在较低温度的时效处理,其沿大角度晶界也会有轻微的扩散(见图6(f)),这也是添加溶质元素Zn会轻微降低时效态合金伸长率的部分原因^[14]。如果对时效态合金1[#]和2[#]进一步进行185℃高温时效处理,合金晶内和晶界沉淀相均会发生显著变化。合金1[#]由于不含溶质元素Zn且Mg、Si质量比较高(传统6xxx系铝合金Mg、Si质量比普遍小于1),所以合金基体内析出的沉淀相以GP区为主,部分还分布有尺寸较小的 β'' 相。同时由于晶界角度不高,沿晶界析出的沉淀相以连续沉淀相为主,而且还分布有一定量的富Cu膜,类似于其他Al-Mg-Si-Cu系合金高温热处理欠时效态的晶界组织特征。但是对于添加溶质元素Zn的合金2[#],由于其可以显著加快合金的时效析出速率,即使欠时效态下合金基体内也会分布有大量GP区和 β'' 相,不过由于Mg-Zn沉淀相在此温度下并不能稳定存在,所以时效形成的Mg-Si-Cu-Zn复合溶质原子团簇或Mg-Zn溶质原子团簇主要作为Mg-Si沉淀相的形核点而参与其后续析出,最终在合金基体内出现由Mg-Si-Zn构成的GP区和 β'' 相,类似于文献[22-23]所述结果(Zn原子替换了部分Al原子而进入Si原子网格骨架参与沉淀相的析出)。此外,由于溶质元素Zn的扩

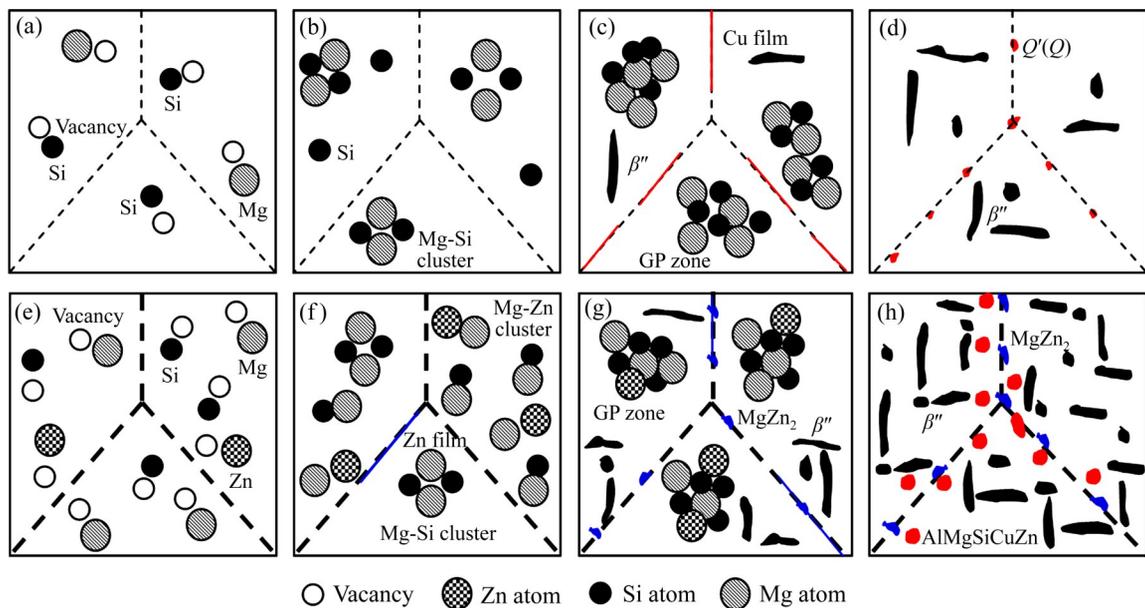


图6 Al-Mg-Si-Cu-(Zn)合金晶内和晶界沉淀相形成模型示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of formation of precipitates in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) alloy: (a) As-quenched; (b) Pre-aged; (c) Under-aged; (d) Peak-aged (Al-Mg-Si-Cu alloy); (e) As-quenched; (f) Pre-aged; (g) Under-aged; (h) Peak-aged (Al-Mg-Si-Cu-Zn alloy)

散速率较快, 其在高温时效过程中会很快沿大角度晶界进行扩散, 形成连续分布的富 Zn 膜或 Mg-Zn 膜。随着时效时间的延长, 富 Zn 膜或 Mg-Zn 膜逐渐发生球化而转化为 Mg-Zn 沉淀相(见图 6(g)), 如果进一步延长时效时间到峰值状态, 两种合金晶内和晶界的沉淀相进一步析出并发生长大(见图 6(d)和 (h)), 不过与不含 Zn 的合金 1[#]相比, 合金 2[#]的晶内沉淀相密度会更高, 而尺寸却仍然较小(见图 6(h)和图 5(c))。此外, 由于合金 2[#]的固溶度较高, 且溶质元素 Zn 参与晶界沉淀相的析出, 所以该合金峰时效态晶界沉淀相尺寸更大, 而且晶界析出很快向晶内推移并形成含有溶质元素 Zn 的 AlMgSiCuZn 复合沉淀相, 而且呈不连续分布状态(见图 6(h)和图 5(f))。由于传统 Al-Mg-Si-Cu 系合金峰时效态晶界析出相(Q' 或 Q 相)主要由 AlMgSiCu 构成^[24-25], 而含 Zn 合金 2[#]的晶界析出相同时含有 AlMgSiCuZn 溶质元素, 由此可判断溶质元素 Zn 也可能同时参与了 Q' 或 Q 相的析出, 这也是该合金晶界沉淀相析出长大速率更快的部分原因。

3.2 抗晶间腐蚀机制

大量研究结果均表明^[16, 20, 26-29], 铝合金的抗晶间腐蚀性能除了与晶内析出相的种类、大小、数量和分布有关之外, 还很大程度上取决于晶界上析出相的分布情况, 而且由于晶界具有的较高界面能可

作为溶质元素的快速扩散通道而优先形核并长大, 因此, 晶界分布的沉淀相对于抗晶间腐蚀性能的调控十分重要。对于传统 Al-Mg-Si-Cu 系合金, 由于抗晶间腐蚀性能受 Cu 元素影响显著, 目前车身外板用铝合金在保证综合性能满足要求的情况下都采用尽可能降低 Cu 含量的成分设计思路。其原因主要是由于 Cu 含量增加很容易促进晶界 Q 相(AlMgSiCu)以及连续 Cu 膜的形成(见图 7^[28]), 其电位均较高。而且热力学计算表明连续 Cu 膜并非单纯的 Cu 元素或 AlCu 相等, 而更可能的是 Q 相的前驱体^[28-29]。富 Cu 膜和 Q 相一旦形成, 其周围就会出现溶质贫化区, 与基体相比其电位较低, 因此, 在腐蚀过程中很容易作为阳极被优先溶解(见图 7), 而且合金内 Cu 含量越高时会进一步增加基体与贫化区间的电位差而促进晶间腐蚀发生。对于本文中不含 Zn 的合金 1[#], 其晶间腐蚀过程与上述类似, 腐蚀过程同样主要受含 Cu 沉淀相的分布特征影响。

综上所述, 合金 2[#]峰时效态无论晶界还是晶内均析出了大量沉淀相, 而且晶界沉淀相除了尺寸较大之外, 还向晶内发生了推移, 最终形成沿晶界附近的 AlMgZn 相(含有少量的 Si, 但是其元素构成近似 MgZn₂)和偏离晶界一定距离的 AlMgSiCuZn 相。正是由于此种晶内和晶界沉淀相的形成而使得合金 2[#]峰时效态的抗晶间腐蚀性能明显优于合金 1[#]的(见图 4)。此现象的出现应该是由如下几方面因素共同

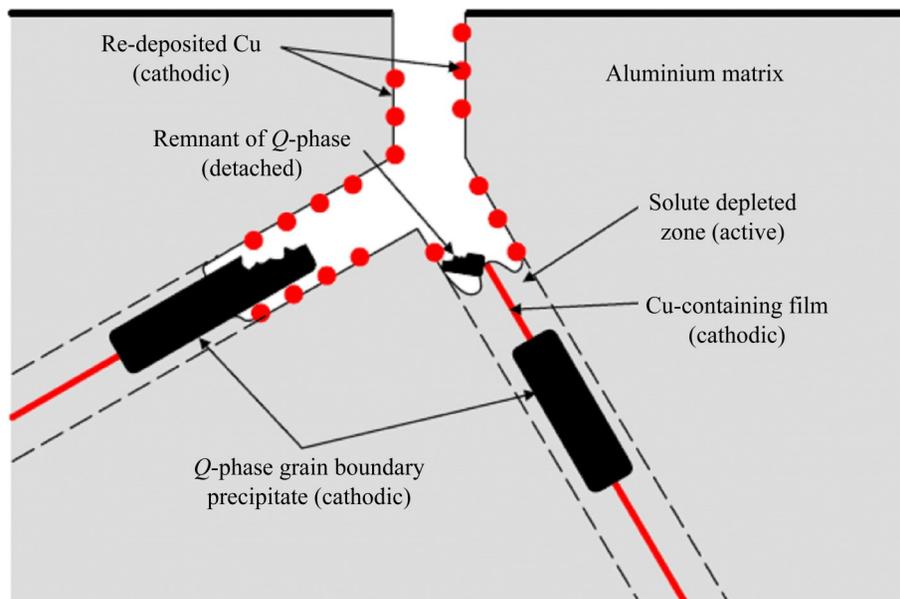


图 7 典型峰时效态 Al-Mg-Si-Cu 系合金晶界腐蚀机制模型图^[27]

Fig. 7 Schematic diagram of intergranular corrosion mechanism of Al-Mg-Si-Cu alloys in peak aged state^[27]

作用所致：1) 虽然溶质元素 Zn 扩散速率较快，更容易在晶界形成连续的富 Zn 膜或富 Zn 相而降低合金的抗晶间腐蚀性能(类似于 7xxx 系)，但是由于添加 Zn 元素之后，该系合金时效析出速率较快，沿晶界析出速率更快，所以峰时效态合金晶界的沉淀相不存在连续的富 Zn 膜或富 Zn 相，而是先形成 AlMgZn 相，随后进一步形成 AlMgSiCuZn 相，此种不连续沉淀相的形成非常有利于抗晶间腐蚀性能的提高；2) 虽然晶界粗大沉淀相的形成必然会在其附近形成溶质贫化区，易于基体之间产生电位差进而降低合金的抗晶间腐蚀性能，但是由于合金基体析出速率也较快，因此溶质贫化区与基体之间的电位差并不高，所以该合金的抗晶间腐蚀性能非常优异；3) 由于晶界附近形成的粗大不连续沉淀相较多，且向晶内推移了较长距离，从而使得溶质贫化区宽度较宽，即使溶质贫化区容易被腐蚀，但是如果其宽度大幅增加，那么其被彻底腐蚀掉的概率也必然会降低。正是上述多方面因素共同作用最终使得该新型 Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn)合金的抗晶间腐蚀性能非常优异，但是随着合金成分和 Zn 含量的变化，其峰时效态的组织必然也会不同，导致合金的抗晶间腐蚀性能也必然发生变化。

4 结论

1) 添加 2.0%Zn 溶质元素可以显著促进预时效态合金在 185 °C 时效初期的硬化速率和峰时效态强度，峰值硬度、屈服和抗拉强度分别可达 1200 MPa、313.9 MPa 和 358.8 MPa，但是伸长率降低却并不明显，SEM 断口形貌仍以典型的塑性断裂特征为主。

2) 添加 2.0%Zn 溶质元素的 Al-Mg-Si-Cu-Zn 合金峰时效态的抗晶间腐蚀性能明显优于不含 Zn 的 Al-Mg-Si-Cu 合金峰时效态的性能，最大晶间腐蚀深度可由不含 Zn 合金的 90 μm 降低至 40 μm，降幅达一半以上。

3) TEM 组织表征显示，溶质元素 Zn 的添加可以显著促进 Al-Mg-Si-Cu 合金晶内和晶界沉淀相的析出，晶内仍以 Mg-Si 沉淀相为主，而晶界附近分布有 Mg-Zn 沉淀相(含有少量的 Si)，偏离晶界较远处却分布有由多种元素构成的 AlMgSiCuZn 沉淀相；最后基于组织和性能演化规律，提出了含

2.0%Zn 合金的晶内和晶界沉淀析出过程模型图，同时提出了该合金抗晶间腐蚀性能的相关影响机制。

REFERENCES

- [1] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115–2141.
DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Development of aluminium and aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115–2141.
- [2] HIRSCH J. Recent development in aluminium for automotive applications[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 1995–2002.
- [3] LI Zhen-guo, ZHAO Pi-zhi, JIA Zhi-hong, et al. Effects of Mg and Si contents on the microstructure and mechanical properties of AA6014 alloys in T4P and T6P temper[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 740/741: 187–200.
- [4] LI Yong, GAO Guan-jun, WANG Zhao-dong, et al. Effects of the Mg/Si ratio on microstructure, mechanical properties, and precipitation behavior of Al-Mg-Si-1.0wt%-Zn alloys[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2018, 11(12): E2591.
- [5] WENG Yao-yao, JIA Zhi-hong, DING Li-peng, et al. Effect of Ag and Cu additions on natural aging and precipitation hardening behavior in Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 2444–2452.
- [6] DING Li-peng, JIA Zhi-hong, NIE Jian-feng, et al. The structural and compositional evolution of precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 145: 437–450.
- [7] XIAO Qiao, LIU Hui-qun, YI Dan-qing, et al. Effect of Cu content on precipitation and age-hardening behavior in Al-Mg-Si-xCu alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1005–1013.
- [8] DING Li-peng, JIA Zhi-hong, LIU Ying-ying, et al. The influence of Cu addition and pre-straining on the natural aging and bake hardening response of Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 362–367.
- [9] BIROL Y. Preaging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 391(1/2): 175–180.
- [10] GUO Ming-xing, SHA Gang, CAO Ling-yong, et al. Enhanced bake-hardening response of an Al-Mg-Si-Cu alloy with Zn addition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 162: 15–19.
- [11] GUO Ming-xing, ZHANG Xu-kai, ZHANG Ji-shan, et al. Effect of Zn addition on the precipitation behaviors of Al-

- Mg-Si-Cu alloys for automotive applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(3): 1390–1404.
- [12] WANG Xiao-feng, GUO Ming-xing, CHAN Yi, et al. Effect of thermomechanical processing on microstructure, texture evolution, and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu alloys with different Zn contents[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2017, 48(7): 3540–3558.
- [13] GUO Ming-xing, ZHANG Yi-xin-ya, ZHANG Xu-kai, et al. Non-isothermal precipitation behaviors of Al-Mg-Si-Cu alloys with different Zn contents[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 669: 20–32.
- [14] WANG Xiao-feng, GUO Ming-xing, ZHANG Ji-shan, et al. Effect of Zn addition on the microstructure, texture evolution and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 677: 522–533.
- [15] 宋宇峰, 肖来荣, 丁学锋, 等. 残余应力和第二相对 Al-Cu-Mg 合金微尺寸变化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(3): 467–473.
- SONG Yu-feng, XIAO Lai-rong, DING Xue-feng, et al. Effect of residual stress and second phases on dimensional change of Al-Cu-Mg alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(3): 467–473.
- [16] KAIRY S K, ALAM T, ROMETSCH P A, et al. Understanding the origins of intergranular corrosion in copper-containing Al-Mg-Si alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(3): 985–989.
- [17] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, et al. Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-aging heat treatment of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(14): 4814–4826.
- [18] GUPTA A K, LLOYD D J, COURT S A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 316(1): 11–17.
- [19] HIRTH S M, MARSHALL G J, COURT S A, et al. Effects of Si on the aging behaviour and formability of aluminium alloys based on AA6016[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 319/321: 452–456.
- [20] LIANG Wen-jie, ROMETSCH P A, CAO Ling-fei, et al. General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 119–128.
- [21] WOLVERTON C. Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(16): 3129–3142.
- [22] GUO Ming-xing, ZHANG Yi-dong, LI Gao-jie, et al. Solute clustering in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) alloys during aging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 347–363.
- [23] SAITO T, WENNER S, OSMUNDSEN E, et al. The effect of Zn on precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2014, 94(21): 2410–2425.
- [24] WANG Xiao-feng, GUO Ming-xing, LUO Jin-ru, et al. Effect of Zn on microstructure, texture and mechanical properties of Al-MgSi-Cu alloys with a medium number of Fe-rich phase particles[J]. *Materials Characterization*, 2017, 134: 123–133.
- [25] TORSATER M, LEFEBVRE W, MARIOARA C D, et al. Study of intergrown L and Q' precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(9): 817–820.
- [26] 李承波, 邓运来, 唐建国, 等. 淬火速率对汽车用新型高强韧铝合金晶间腐蚀的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(8): 1575–1582.
- LI Cheng-bo, DENG Yun-lai, TANG Jian-guo, et al. Influence of quenching rate on intergranular corrosion of novel high strength and toughness automobile aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(8): 1575–1582.
- [27] 王芝秀, 朱凡, 郑凯, 等. 过时效阶段 Al-Mg-Si-Cu 合金的晶间腐蚀再敏化[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(11): 2199–2205.
- WANG Zhi-xiu, ZHU Fan, ZHENG Kai, et al. Re-sensitization to intergranular corrosion in Al-Mg-Si-Cu alloy during over-ageing[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(11): 2199–2205.
- [28] SVENNINGSEN G, LARSEN M H, WALMSLEY J C, et al. Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(6): 1528–1543.
- [29] SVENNINGSEN G, LARSEN M H, NORDLIEN J H, et al. Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi(Cu) model alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 258–272.

Precipitation and intergranular corrosion behaviors of Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn) alloys for automotive applications

HAN Shao-jie¹, YAN Yong^{2,3}, GUO Ming-xing¹, FENG Wei-jun^{2,3}, LI Miao-miao¹,
ZHUANG Lin-zhong¹, ZHANG Ji-shan¹

- (1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Baowu Aluminum Technical Center, Baosteel Central Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China;
3. Sanmenxia Aluminum-based New Material Research & Development Center, China Baowu Steel Group, Sanmenxia 472000, China)

Abstract: In this work, the precipitation and corrosion behaviors of Al-Mg-Si-Cu-(2.0%Zn) alloys were studied through SEM, TEM characterization and mechanical property and intergranular corrosion measurements. The results reveal that Zn addition can greatly improve the initial age hardening rate and peak aging strengths, the peak hardness, yield and ultimate tensile strengths are 1200 MPa, 313.9 MPa and 358.8 MPa, respectively, but the elongation is only reduced a little bit, and ductile fracture is the main fracture feature as observed by SEM examination of fracture surface. Additionally, the peak aged Al-Mg-Si-Cu alloy added 2.0%Zn also possesses an excellent resistance ability to occur, the intergranular corrosion, the deepest corrosion depth can be reduced from 90 μm for the Zn-free alloy to the value of 40 μm . According to the TEM microstructure characterization, it has been found that Zn addition can greatly improve precipitation rates of phases formed within grains and grain boundaries, Mg-Si precipitates are still the main precipitates formed within the grains, while both Mg-Zn precipitates near the grain boundaries and AlMgSiCuZn precipitates are the main precipitates formed around the grain boundaries under the Zn-added alloy in the peak aging condition. Based on the microstructure evolution and properties, the schematic diagram of forming precipitates within the grains and around the grain boundaries and the intergranular corrosion mechanism of the two Al-Mg-Si-Cu alloys were put forward in this paper.

Key words: Al-Mg-Si-Cu-Zn alloys; aging hardening response; peak aging; intergranular corrosion; modelling; mechanism

Foundation item: Project(2021YFE0115900) supported by the National Key Research and Development Program of China; Projects(51871029, 51571023, 51301016) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(BZ2019019) supported by the Government Guided Program-Intergovernmental Bilateral Innovation Cooperation Project, China

Received date: 2021-09-14; **Accepted date:** 2021-10-18

Corresponding author: GUO Ming-xing; Tel: +86-10-62332508; E-mail: mingxingguo@skl.ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)