

7A52 铝合金中第二相分析及微区电位测试

张 平, 李 奇, 赵军军, 曾庆强

(装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 采用金相显微镜、扫描电镜及能谱、透射电镜、扫描开尔文探针力显微镜对 7A52 铝合金的第二相进行观察及表征, 并对微米量级的第二相进行电位测试。结果表明: 长条状的 η 相与基体非共格, 其强化效果较弱; 圆片状的 η' 相与基体半共格, 是最主要的时效强化相; 近似方块状的 Al_6Mn 分布在晶界和晶内; 近似于球形的 Al_3Zr 粒子尺寸小、密度大, 能够强烈地钉扎位错; 形状不规则的 AlMnFe 和 Mg_2Si 沿轧制方向弥散分布在基体上, 其伏打电位均低于基体的电位, 在腐蚀环境中容易被溶解而腐蚀, 成为应力腐蚀裂纹源; 而且同类相的尺寸不同, AlMnFe 相对基体的伏打电位值也不同; $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ 相对基体的伏打电位值要比 Mg_2Si 的更低, 说明在腐蚀环境中, $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ 更容易被腐蚀。本试验有助于分析应力腐蚀断裂中裂纹的起始点。

关键词: 7A52 铝合金; 第二相; 显微结构; 电位

中图分类号: TG146.21

文献标志码: A

Analysis of secondary phases and measurement of volta potential of 7A52 aluminum alloy

ZHANG Ping, LI Qi, ZHAO Jun-jun, ZENG Qing-qiang

(National Defense Key Laboratory for Remanufacturing Technology,
Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: The metallographic microscope, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, scanning Kelvin probe force microscope were used to observe and characterize the secondary phases of 7A52 aluminum alloy, and the volta potential of micron dimension secondary phases was tested. The results indicate that the η phase in long strip shape is incoherent with the matrix, whose strengthening effect is relatively weak. The η' phase in disk shape semi coherent with the matrix is the most important ageing strengthening phase. The Al_6Mn precipitates in approximate square block shape distribute in the grains and grain boundaries. The Al_3Zr precipitates in ball shape are very small and their density is very high, forming a strong pinning effect on the dislocations. The irregularly shaped intermetallics AlMnFe and Mg_2Si disperse along the rolling direction in the matrix, and their volta potentials are lower than those of the matrix. Hereby, they are easy to be dissolved and corroded in erosive environments, thus becoming the stress corrosion cracking initiation sites. The same second phase with different sizes show different relative volta potentials to the matrix. The volta potential of AlMnFe is lower than that of Mg_2Si intermetallics, which means that AlMnFe intermetallics are easier to be corroded in erosive environments. These measurement results will help in the crack initiation analysis in stress corrosion cracking.

Key words: 7A52 aluminum alloy; second phases; microstructure; volta potential

7A52 铝合金是一种高比强度材料, 其熔点、密度较小, 热传导系数大, 是唯一列入国军标的铝合金材

料, 已在航空、航天、军工和交通等领域获得批量应用^[1]。然而, 7A52 铝合金在 Cl^- 环境中具有较高的应

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50801066); 国防科技重点实验室基金资助项目(9140C8504030809)

收稿日期: 2010-06-22; **修订日期:** 2010-10-22

通信作者: 张 平, 教授, 博士; 电话: 010-66719249; E-mail: zhangp5801@sina.com

力腐蚀敏感性, 长期在沿海地区使用, 容易引起应力腐蚀开裂, 造成安全事故。

物相组织及微区电位的分析是研究应力腐蚀行为和机理的基础。7A52 铝合金中第二相的种类、数量、形状、大小和电位等都对应力腐蚀行为有重要的影响。在阳极溶解过程中, 有些第二相易形成小阳极大阴极的自腐蚀电池, 在应力腐蚀过程中会优先溶解, 促进应力腐蚀开裂^[2]。因此, 必须确定第二相的具体组成及微区电位, 以确定其在应力腐蚀过程中的影响程度。目前, 已有一些关于 7A52 铝合金第二相组成的研究, 但是利用扫描开尔文探针力显微镜对该合金的第二相进行伏打电位测试却鲜见报道。

1 实验

试验用材料为西南铝业集团公司生产的 8 mm 厚 7A52 铝合金板材, 材料为淬火人工时效状态, 其化学成分见表 1。对合金板材横向取样, 用水磨砂纸逐级打磨至 1500[#], 抛光后用酒精进行超声波清洗, 然后用 Keller's 试剂浸蚀, 再用蒸馏水和酒精清洗并用冷风吹干。利用(OLYMPUS)BX2M 金相显微镜对合金的显微组织进行观察。用 Quanta250 型扫描电镜观察第二相的形貌和分布, 采用能谱仪分析第二相成分。利用透射电镜进一步观察第二相的形貌并确定其组成, 电镜试样采用双喷法减薄, 电镜分析在 JEM-2010 型透射电镜上进行。

表 1 7A52 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 7A52 aluminum alloy (mass fraction, %)

Zn	Mg	Mn	Cr	Ti
4.6	2.58	0.35	0.20	0.14
Zr	Cu	Fe	Si	Al
0.12	0.086	<0.15	<0.10	Bal.

利用扫描开尔文探针技术表征微米量级第二相的伏打电位, 该技术可同时实现原子力显微和扫描隧道显微^[3-8]。本试验采用美国 Veeco 公司的 DimensionTM V 扫描开尔文探针力显微镜(Scanning Klevin probe force microscope, SKPFM)。试验在室温、相对湿度为 10%~20%下进行, 扫描高度为 100 nm, 像素密度为 256×256, 扫描频率为 0.1 Hz, 采用涂有 PtIr5 的 n⁺ 硅针尖。第二相的伏打电位低于基体的伏打电位, 意

味着该相属于阳极。在进行伏打电位测试前, 需要先用 SEM-EDS 确定第二相的形貌和成分。在伏打电位分析图中, 以最左侧的竖线为基准。

2 结果与分析

2.1 7A52 铝合金第二相分析

7×××系铝合金沉淀相的主要组织结构和成分在学术界存在很大的分歧。RHODES 等^[9]通过透射电镜观察发现, 在 7075 强化相中 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 相和 Mg(Zn₂,AlCu)相同时存在。本文作者通过实验研究发现, 沿轧制方向分布的粗大第二相大致分为两类: AlMnFe 和 Mg₂Si。这是由于铸造过程中残留的杂质 Fe 元素和 Si 元素分布在晶粒内部或者晶界上, 且在室温下很难溶解, 在热加工变形后, 容易与合金元素化合, 形成沿变形方向断续排列的带状组织。在塑性变形过程中, 由于基体与脆性相变形不协调, 容易在部分颗粒-基体边界上形成空隙, 产生微裂纹, 成为宏观裂纹源, 对合金的塑性, 特别是对合金的断裂韧性有非常不利的影响。

图 1 所示为基体的背散射电子像。对图 1(a)中灰色第二相 A 进行能谱分析可知, 该相包含 Al、Fe、Mn, 其摩尔分数分别为 82.74% Al、14.02% Fe 和 3.23% Mn。其它灰色第二相的能谱分析结果与 A 的相似, 均含有 Al、Fe 和 Mn, 长度从几微米到十几微米, 此类第二相的成因是 Fe 原子部分的置换了 Al₆Mn 中的 Mn 原子, 形成 AlMnFe。对图 1(b)中黑色第二相 B 的能谱分析可知, 该相包含 Al、Mg、Si、O 和 Zn, 其摩尔分数分别为 47.23% Al、22.65% Mg、17.48% Si、11.65% O、0.99% Zn, 长度为几微米, 由于 Mg 和 Si 在 7A52 铝合金中只能以 Mg₂Si 的形式化合, 因此, 该类第二相为 Mg₂Si。

纳米量级的析出相可以阻止位错及晶界的迁移, 从而提高合金的再结晶温度, 有效地阻止晶粒的长大, 从而细化晶粒, 并保证组织在热加工及热处理后保持未再结晶或部分再结晶状态, 使强度提高的同时具有较好的抗应力腐蚀性能。

2.1.1 η 相和 η' 相的表征

研究证实, Al-Zn-Mg-Cu 系合金的沉淀序列如下: α 过饱和固溶体—GP 区—过渡相 η'(MgZn₂)—平衡相 η(MgZn₂)或 T 相(Mg₃₂(Al,Zn)₄₉)。对于 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 半共格的过渡相 η'是主要强化相, 能显著提高合金的硬度和强度。而非共格的平衡相 η 对合金强化的贡献比 η'相的要差一些^[10]。

图 2 所示为 η' 相的明场像及电子衍射花样。由图 2 可以看出, η' 相与 $(111)_{\text{Al}}$ 半共格, 是最主要的时效强化相。其形貌为圆片状, 直径约为 60~80 nm。时效时间延长或者温度升高, 过渡相 η' 将转化为平衡相 η 。 η 相的晶格常数为 $a=0.520$ nm, $c=0.860$ nm, 与基体存在 9 种取向关系^[11]。 η 相与基体非共格, 强化效果较弱。 η 相的明场像及电子衍射花样如图 3 所示。由图 3 可以看出, 其形貌为长条状, 具有六方结构, 直径约为 30~40 nm, 长度约为 100~300 nm。

2.1.2 Al_3Zr 粒子的表征

图 4 所示为 Al_3Zr 的明场像及电子衍射花样。由电子衍射花样判断, 该球形粒子为 Al_3Zr , 尺寸约为 40 nm。此结果与 LIU 等^[12]的试验结果一致。 Al_3Zr 颗粒是合金在均匀化处理时从过饱和固溶体中分解析出的。这种弥散度极高的质点, 尺寸小、密度高, 能够强烈地钉扎位错, 稳定变形组织的亚结构, 阻碍亚晶界发展为大角度晶界过程, 从而阻碍再结晶形核、长大过程。

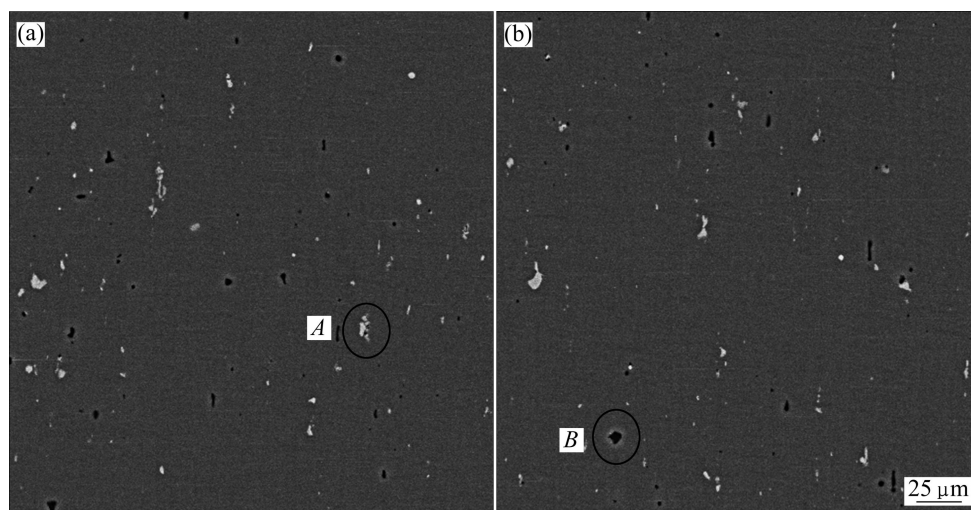


图 1 7A52 铝合金与第二相的背散射电子像

Fig.1 BSED images of 7A52 aluminum alloy and second phases: (a) AlMnFe intermetallics; (b) Mg_2Si intermetallics

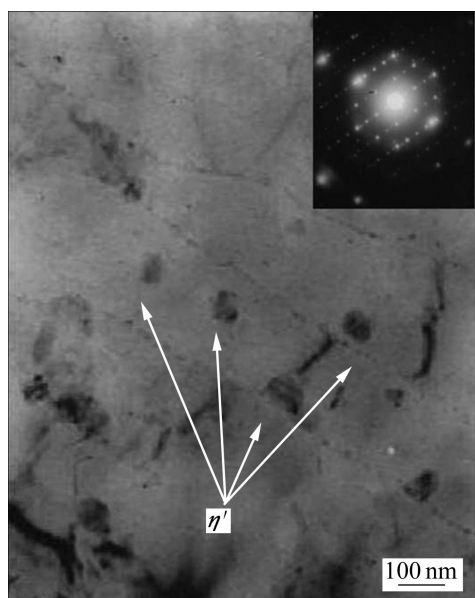


图 2 η' 相的明场像及电子衍射花样

Fig.2 Bright-field image and electron diffraction pattern of η' phase

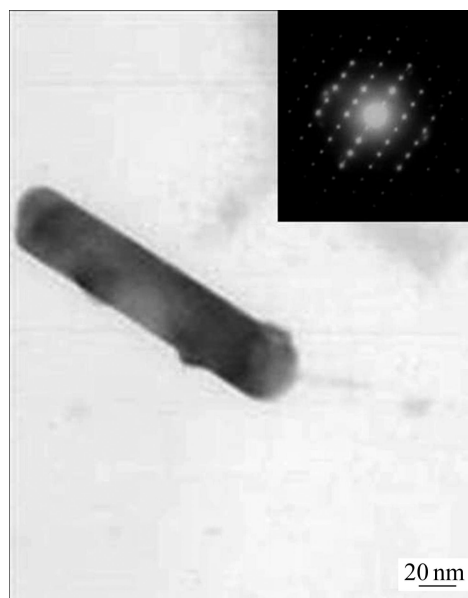


图 3 η 相的明场像及电子衍射花样

Fig.3 Bright-field image and electron diffraction pattern of η phase

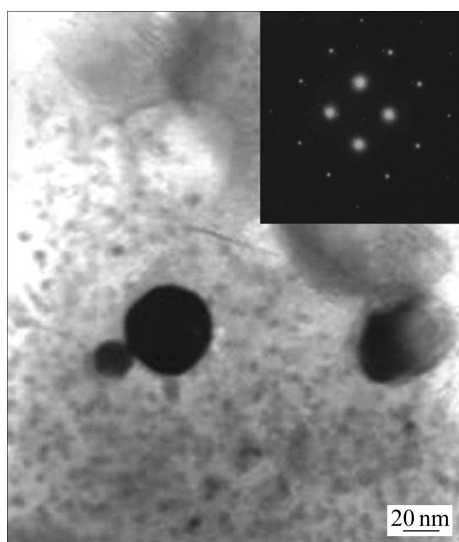
图 4 Al_3Zr 的明场像及电子衍射花样

Fig.4 Bright-field image and electron diffraction patterns of Al_3Zr

2.1.3 Al_6Mn 的表征

在均匀化退火时, 晶粒内部的不均匀部分, 进行均匀扩散。存在于树枝状晶晶界的脆性化合物(MgZn_2 和 Mg_2Si 等)溶解到 Al 中。但是, Mn 则与其它元素相反, 其它元素凡能溶于 Al 中的都向 Al 中溶解, Mn 却从 α 固溶体中向外析出, 以 Al_6Mn 和 $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ 化合物的形式存在于合金基体和晶界上。因为溶解在 Al 中的 Mn, 在铸锭结晶凝固时, Mn 在 Al 中已经形成了过饱和固溶体。在结晶时冷却速度快, Mn 来不及析出, 以不稳定状态存在于 α 固溶体中, 在均匀化退火温度下, Mn 就从过饱和固溶体中析出, 均匀化退火的时间越长, Mn 从固溶体中析出的越多。图 5 所示为 Al_6Mn 的明场像及电子衍射花样。由图 5 可知, Al_6Mn 近似方块状, 分布在晶界和晶内, 长度约为 200~500 nm。 Al_6Mn 还可以钉扎在 3 个晶粒的交界处, 有效阻止位错及晶界的迁移, 从而提高合金的再结晶温度, 可以阻止晶粒的长大, 从而细化晶粒(见图 6)。

2.2 7A52 铝合金中第二相的微区电位分析

结合 SEM-EDS 确定的两类粗大第二相, 利用扫描开尔文探针力显微镜(SKPFM)对其进行微区电位分析。伏打电位的测试结果有可能受到第二相与基体之间高度差的影响^[3-4]。但是, 本测试结果的范围相当大(差值从 100 mV 到几百 mV)。因此可以认为, 本测试中高度差对伏打电位的影响并不大。影响伏打电位的因素主要是第二相与基体的成分差异, 这一点已经得到证实^[13-14]。

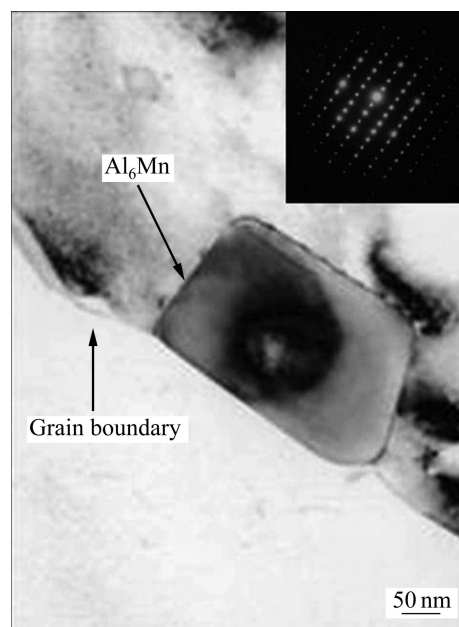
图 5 Al_6Mn 的明场像及电子衍射花样

Fig.5 Bright-field image and electron diffraction patterns of Al_6Mn

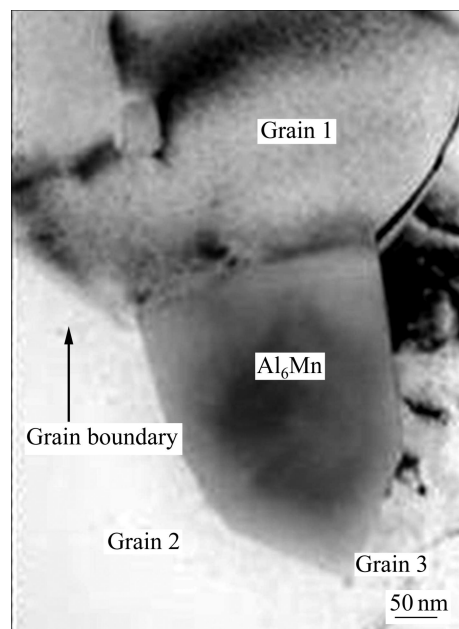
图 6 起细化晶粒作用的 Al_6Mn 的形貌

Fig.6 Morphology of Al_6Mn acting as refining grains

图 7(a)所示为利用 SKPFM 观察图 1(a)中 A 的表面形貌图, 图中有 3 个尺寸不同的 AlMnFe 。图 7(b)和(c)所示为伏打电位测试图及伏打电位分析图。图 7(b)中 3 个 AlMnFe 相对基体呈深色, 表明它们相对基体呈阳极。图 7(c)中最左侧的垂直虚线代表基体电位, 3 个 AlMnFe 相对基体的伏打电位分别为-236、-296 和-320 mV。可见, AlMnFe 的尺寸不同, 相对

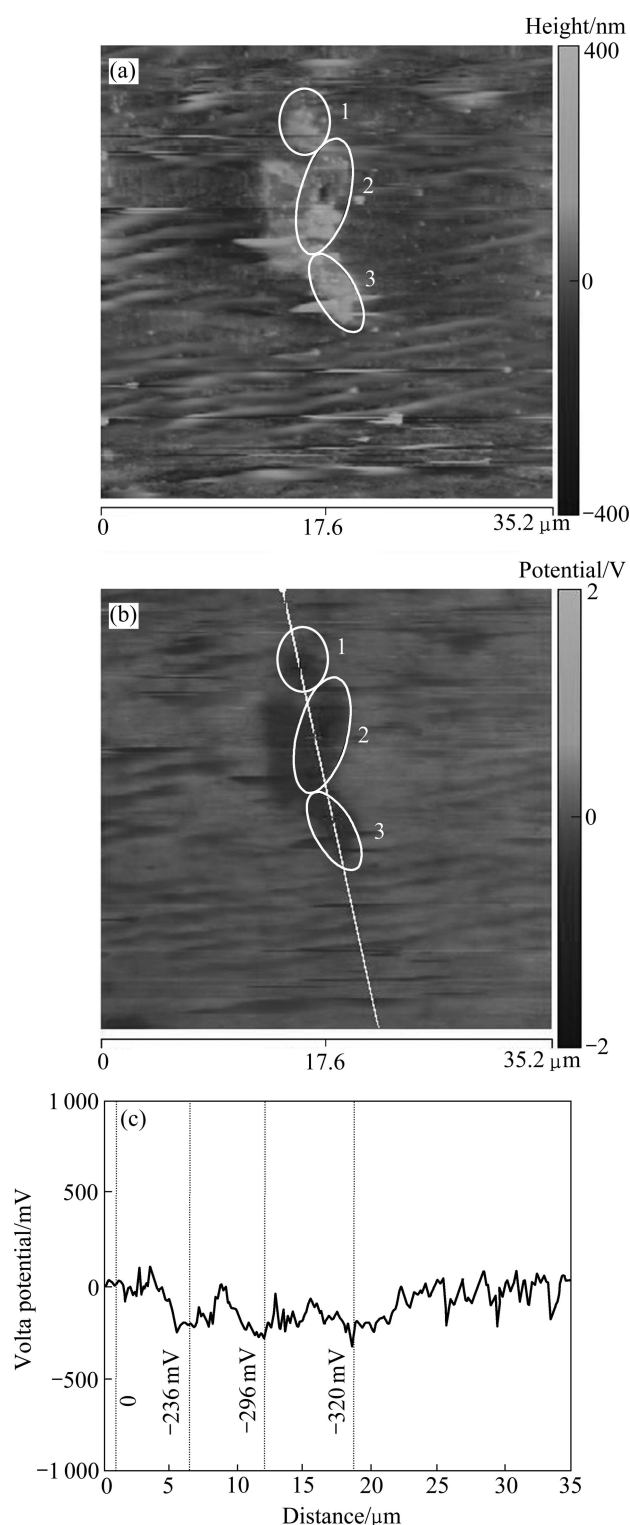


图 7 不同尺寸 AlMnFe 的形貌图(图 2(d)), 伏打电位图和伏打电位曲线

Fig.7 Topography(Fig.2(d))(a), volta potential maps(b) of AlMnFe intermetallics with different sizes and volta potential section curve(c)

基体的伏打电位值也不同。

图 8(a)和(b)所示为利用 SKPFM 观察图 1(a)中

Mg_2Si 的表面形貌图和伏打电位测试图。从图 8 可以看出, Mg_2Si 相对基体也呈阳极。从图 8(c)所示的伏打电位分析曲线可知, Mg_2Si 的伏打电位比基体的低 160 mV。ANDREATTA 等^[15]利用 SKPFM 技术测试 AA7075 中 Mg_2Si 相对基体的伏打电位在 -100~-180 mV 范围内。

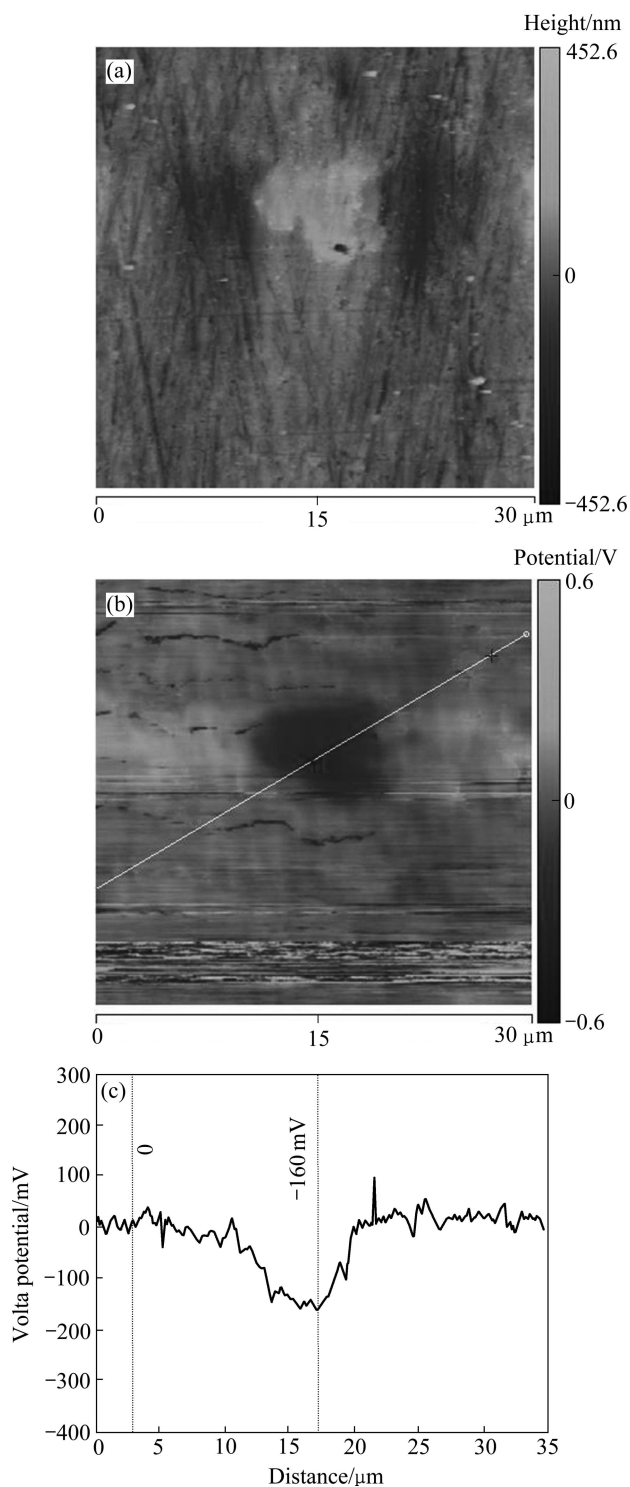


图 8 Mg_2Si 形貌图, 伏打电位图和伏打电位分析曲线

Fig.8 Topography(a), volta potential maps(b) of Mg_2Si intermetallics and volta potential section curve(c)

综上所述, AlMnFe 和 Mg_2Si 的伏打电位均低于基体的, 作为阳极发生溶解, 成为应力腐蚀裂纹的起裂点。且同类第二相的尺寸不同, 相对基体的伏打电位值也不同。AlMnFe 相对基体的伏打电位值要比 Mg_2Si 的更低, 说明在腐蚀环境中, AlMnFe 更容易被腐蚀。

3 结论

1) 7A52 铝合金第二相组成主要为 η 相和 η' 相 ($MgZn_2$)、 Al_6Mn 、 Al_3Zr 、AlMnFe 和 Mg_2Si 。

2) 纳米级的 η 相与基体非共格, 其强化效果较弱, 形貌为长条状, 具有六方结构。 η' 相与基体半共格, 是最主要的时效强化相, 其形貌为圆片状。 Al_6Mn 近似方块状, 分布在晶界和晶内, 还可以钉扎在 3 个晶粒的交界处。 Al_3Zr 粒子近似于球形, 尺寸小、密度高, 能够强烈地钉扎位错。微米级的 AlMnFe 和 Mg_2Si 形状不规则, 沿轧制方向弥散分布在基体上。

3) AlMnFe 和 Mg_2Si 的伏打电位均低于基体的, 呈阳极, 容易被溶解而腐蚀。而同类第二相的尺寸不同, 相对基体的伏打电位值也不同。AlMnFe 相对基体的伏打电位值低于 Mg_2Si 的。

REFERENCES

- [1] 赵军军, 张平, 王卫欣, 马琳, 胡卫伍. 7A52 铝合金搅拌摩擦焊的焊缝成形[J]. 焊接学报, 2005, 26(5): 61–64.
ZHAO Jun-jun, ZHANG Ping, WANG Wei-xin, MA Lin, HU Wei-wu. Weld bead shaping of friction stir welded 7A52 aluminum alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(5): 61–64.
- [2] 李奇, 赵军军, 张平, 曾庆强. 7A52 铝合金便携式搅拌摩擦焊接头的组织与性能分析[J]. 装甲兵工程学院学报, 2010, 24(4): 73–76.
LI Qi, ZHAO Jun-jun, ZHANG Ping, ZENG Qing-qiang. Structure and property investigation of portable friction stir welding of 7A52 aluminum alloy[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2010, 24(4): 73–76.
- [3] ANDREATTA F, TERRY H, DE WIT J H W. Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2851–2862.
- [4] ANDREATTA F, APACHITEI I, KODENTSOV A A, DZWONCZYK J, DUSZCZYK J. Volta potential of second particles in extruded AZ80 magnesium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3551–3557.
- [5] LACROIX L, RESSIER L, BLANC C, MANKOWSKIA G. Statistical study of the corrosion behavior of Al_2CuMg intermetallics in AA2024-T351 by SKPFM[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155(1): C8–C15.
- [6] DE WIT J H W. Local potential measurements with the SKPFM on aluminium alloys[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 2841–2850.
- [7] MUSTERZ T H, HUGHES A E. Applications and limitations of scanning Kelvin probe force microscopy for the surface analysis of aluminum alloys[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(11): B474–B485.
- [8] TANEM BJØRN S, GAUTE S, JOSTEIN M. Relations between sample preparation and SKPFM Volta potential maps on an EN AW-6005 aluminium alloy[J]. Corrosion Science, 2005, 47: 1506–1519.
- [9] RHODES C G, MAHONEY M W, BINGEL W H. Effects of friction stir welding on microstructure of 7075 aluminum[J]. Scripta Materials, 1997, 36: DD69–15.
- [10] DAVIES C H J. Ageing kinetics of a silieon carbide reinforced Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Metallic Material, 1994, 42(1): 309–318.
- [11] PARK J K, ARDELL A J. Microstructures of the commercial 7075 Al alloy in the T651 and T7 tempers[J]. Metallic Transactions A, 1983, 14(10): 1957–1965.
- [12] LIU Sheng-dan, ZHANG Yong, LIU Wen-jun, DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Effect of step-quenching on microstructure of aluminum alloy 7055[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 2–7.
- [13] BENGTTSSON BLUCHER D, SVENSSON J E, JOHANSSON L G, ROHWERDER M, STRATMANN M. Scanning Kelvin probe force microscopy a useful tool for studying atmospheric corrosion of MgAl alloys in situ[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151 (12): B621–B626.
- [14] DAVOODI A, PAN J, LEYGRAF, NORGREN S. The role of intermetallic particles in localized corrosion of an aluminum alloy studied by SKPFM and integrated AFM/SECM[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008, 155(5): C211–C218.
- [15] ANDREATTA F, TERRY H, DE WIT J H W. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1733–1743.

(编辑 龙怀中)