

主元素改变对 Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr 合金显微组织与腐蚀性能的影响

王少华¹, 汤中英¹, 武晓辉², 邢清源¹, 孟令刚², 张兴国²

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116024)

摘要: 以自制的Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr铝合金为基础, 通过调整主元素Zn、Mg、Cu的含量研究了三者与外加微量Er元素交互作用下的合金组织演变过程及其对合金腐蚀性能的影响。研究表明: Cu的加入可与Er在晶界形成大量的颗粒状 Al_8Cu_4Er 相, 而Zn、Mg含量的增加可使颗粒状 Al_8Cu_4Er 相转变为粗大块状相。颗粒状 Al_8Cu_4Er 相具有更高的耐腐蚀性能, 其点蚀坑深度明显低于无Cu合金的残余相, 且无晶间腐蚀发生。Cu元素的加入将大量Er元素固定于晶界, 影响了合金在不同状态下的抗剥落腐蚀性能。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu-Er铝合金; 显微组织; 晶间腐蚀; 剥落腐蚀

Al-Zn-Mg-Cu铝合金具有高强度、低密度和优良的加工性能等优点, 在航天飞机制造材料的选用上占有很重要的地位^[1-3]。Zn是该系列铝合金中最主要的元素, Zn含量的提高可以增加合金亚稳相体积分数, 从而提升合金的强度和抗蚀性能。但是单独加Zn元素对合金的强度提升有限, 同时也会导致抗应力腐蚀性能变差。在合金中同时加入Zn元素和Mg元素, 会形成强化相M ($MgZn_2$) 相和T ($Al_2Mg_2Zn_3$) 相, (Zn+Mg) 含量之和的提高会增加合金的强化相, 然而高的Zn、Mg元素含量会对合金的韧性、淬火敏感性和抗应力腐蚀性能造成不利的影晌^[4-5]。在高Zn含量铝合金中加入一定量的Cu元素, 可以改善合金的综合性能, 如强度、塑性和抗应力腐蚀性能, 同时也会在晶界处生成粗大的残余共晶相, 一定程度上恶化了合金的抗蚀性^[6-7]。三种主合金元素不同比例的添加对合金组织和性能的影响已经进行了广泛的研究, 但是三种元素最佳的配比却没有统一的定论, 需要根据实际合金需求进行调整。

此外, 为了获得更高性能的合金, 通常会在合金中添加少量的过渡元素和稀土元素, 如Zr, Sc, Ni, Er, La, Ag等^[8-9]。其中Er的价格低廉, 微量Er元素的添加就会在合金中生成细小弥散的 Al_3Er 粒子, 可以显著的细化晶粒、阻碍位错和亚晶界的迁移, 大幅提高合金力学性能及再结晶抗力^[10-11]。当铝合金中存在Cu元素时, Er的作用机理会发生改变, 合金在凝固过程中会形成 Al_8Cu_4Er 相, 在之后的固溶处理也难以溶解到基体中, Al_8Cu_4Er 相可以在再结晶过程中细化晶粒, 使合金中的S (Al_2CuMg) 相由连续向不连续转变, 从而提高合金对晶间腐蚀的抗性^[12-13], 但该相对合金耐腐蚀性的调节作用尚未得到系统的讨论。

众多的研究者已经发现在Al-Zn-Mg-Cu系铝合金添加稀土元素Er会形成 Al_8Cu_4Er 相, 但是该相的形成过程以及该相对合金的腐蚀性能影响规律尚未完善, 尤其是合金中主元素对该相的影响规律尚未进行系统研究。本文以自制的Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr合金为基础, 通过调整主元素Zn和Mg的含量, 同时结合Cu元素的加入与否来确定 Al_8Cu_4Er 相的形成规律以及探索其对合金腐蚀性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

本试验所用的合金铸锭采用传统的金属型铸造工艺制备。熔炼合金所使用的原

作者简介:

王少华(1983-), 男, 高级工程师, 博士, 从事高强铝合金研究。电话: 010-62496399, E-mail: shaohuawang1983@163.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

10-1245-06

收稿日期:

2022-02-14 收到初稿,

2022-03-11 收到修订稿。

材料为纯铝(99.9wt.%)、纯锌(99.9wt.%)、纯镁(99.9wt.%)及Al-50Cu、Al-20Er、Al-2Sc、Al-5Zr中间合金。试验合金化学成分如表1所示,四种合金的主要区别是主元素Zn、Mg和Cu的含量不同,其中,1[#]和2[#]合金的Zn、Mg含量相同,同步低于3[#]和4[#]合金;此外,2[#]和4[#]合金相对于1[#]和3[#]合金添加了Cu元素。

表1 合金的实际化学成分

Table 1 Chemical compositions of the experimental alloys
w_B /%

合金	Zn	Mg	Cu	Sc	Er	Zr
1 [#]	8.39	1.43	-	0.09	0.08	0.06
2 [#]	8.36	1.38	0.47	0.09	0.09	0.07
3 [#]	9.05	1.68	-	0.09	0.08	0.06
4 [#]	9.03	1.68	0.48	0.09	0.09	0.05

1.2 试验流程

采用井式电阻炉进行合金熔炼,浇注温度保持在720~730℃之间。将铸锭置于箱式炉中进行双级均匀化退火,铣面后轧制变形形成薄板,并对一部分轧制后的试样进行固溶处理。其中,均匀化退火工艺为:先在400℃温度下保温4h,随后在10min内加热到470℃保温48h,最后室温冷却;轧制工艺为:在425℃温度下经过十个道次将20mm的板坯轧到4mm左右厚度,接着在400℃温度下退火处理,最后轧制成2mm左右厚的薄板;固溶工艺为:炉温加热到470℃,到温放样,保温时间为3h,最后室温水淬。

金相试样采用的腐蚀剂为Keller试剂。对均匀化退火态合金进行晶间腐蚀测试,晶间腐蚀按照GB/T7998—2005标准进行。试样规格为10mm×10mm×10mm,将试样在57g/L氯化钠、10mL过氧化氢的溶液中浸泡,溶液温度为(35±2)℃,测试过程中要避免试样与容器及试样之间相互触碰。对轧制态与轧制+固溶态合金进行剥落腐蚀测试。剥落试验采用GB/T22639—2008标准和ASTM G34—2001标准进行,标准EXCO溶液中NaCl、KNO₃和HNO₃的浓度分别为4.0mol/L、0.5mol/L和0.1mol/L,溶剂为去离子水。溶液温度恒定为(25±2)℃,腐蚀介质体积与待腐蚀面积之比为20mm²/mL。

1.3 检测方法

采用日本岛津公司的XRF-1800型X射线荧光光谱仪对合金进行化学成分检测;采用奥林巴斯OLS400型激光共聚焦显微镜来测量样品腐蚀后的宏观形貌;采用LEICA DMI8型金相显微镜、JXA-8530F Plus电子探针显微分析仪对合金组织进行检测,并使用电子探针自带的波谱仪分析合金中第二相的成分及合金微区元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 合金铸态与退火态的显微组织特征

图1所示为试验合金的铸态金相组织。从图中可以看出,四种成分合金均表现为典型的树枝晶组织,

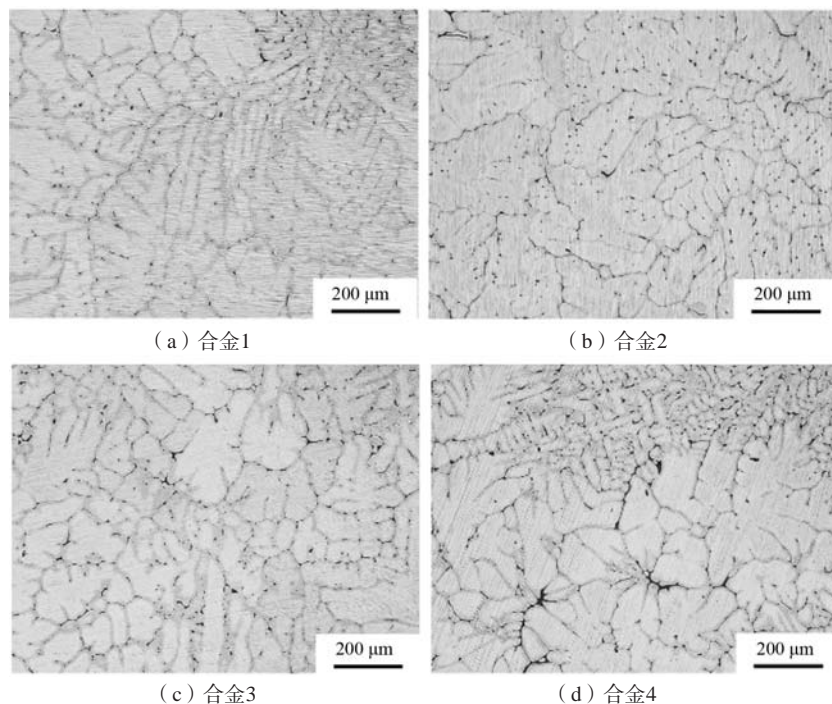


图1 合金铸态金相组织

Fig. 1 Optical micrographs of the as-cast alloys

Zn、Mg元素的提升以及Cu元素的加入并未对合金的铸态组织产生明显影响。

经均匀化退火后，不同成分合金的晶界残余相存在显著差异。从图2所示的均匀化退火态合金电子探针背散射电子图像可以看出，Cu元素的加入可以大幅增加合金晶界的残余相数量，主要表现为大量的颗粒相出现以及增多的大块不规则块状相。表2所示为对特定形貌相的化学成分分析结果，对于1[#]、3[#]合金，除少量残余颗粒外，骨骼状相主要包含两种相，一种是位置1和位置5

所示衬度较亮的Al₃Er相，另一种是位置2所示衬度较暗的含Fe杂质相，两种相呈伴生生长状态。

当加入Cu元素后，形成的大量颗粒相主要为高Cu、Er的Al₈Cu₄Er相，如位置3和位置6所示。值得注意的是，从2[#]合金中白亮色块状相的放大图可以看出（位置3），该相呈现出大量颗粒状相聚集且依附生长的形貌特征。与无Cu合金相比，添加Cu后晶界处出现很多小颗粒状Al₈Cu₄Er相，当Zn、Mg含量升高后，颗粒状的Al₈Cu₄Er相进一步聚集，形成粗大的块状相。而当

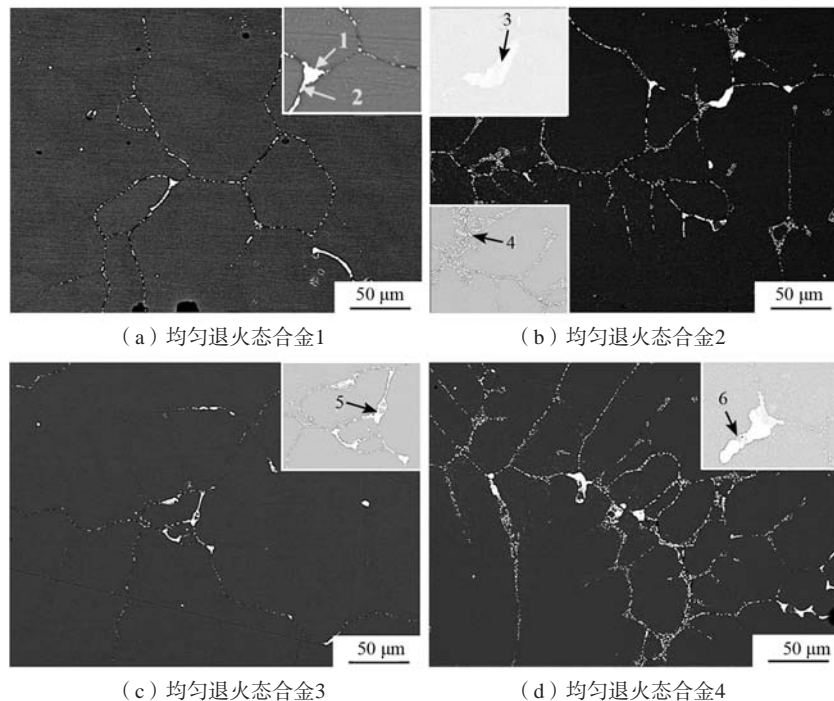


图2 合金均匀化退火态背散射电子图像

Fig. 2 Backscattered electron images of the as-homogenized alloys

表2 晶界第二相成分分析

Table 2 Chemical compositions of the secondary phases of the alloys

位置	相类型	Al	Zn	Mg	Cu	Er	Sc	Fe	w _B /%
1	Al ₃ Er	74.79	2.69	0.69	-	18.26	3.53	0.06	
2	Al-Fe	67.21	1.78	0.86	-	0.02	0.01	26.77	
3	Al ₈ Cu ₄ Er	54.92	8.66	1.20	23.14	5.97	6.89	0.42	
4	Al ₈ Cu ₄ Er	47.97	12.33	6.72	28.04	3.02	-	1.52	
5	Al ₃ Er	73.13	2.71	0.60	-	14.97	7.98	0.02	
6	Al ₈ Cu ₄ Er	56.07	9.62	0.11	20.47	6.51	6.82	0.37	
7	Al-Fe	73.16	2.59	1.06	4.10	0.13	0.08	18.91	

Zn、Mg含量升高后，该相变为了形貌完整的Al₈Cu₄Er相，其周围未再发现颗粒状相。该结果表明，Zn、Mg含量的增多不仅在一定程度上增加了颗粒状相的数量，还改变了Al₈Cu₄Er相的形成过程，在凝固过程中Al₈Cu₄Er相更易形成粗大的块状相。

2.2 合金腐蚀性能

图3所示为四种成分合金的晶间腐蚀形貌图。结果显示，各成分合金主要以点蚀（或坑蚀）为主，合金成分的变化对合金腐蚀性能的影响显著。含Cu的2[#]和4[#]合金耐腐蚀性能显著低于无Cu的1[#]和3[#]合金。其中，1[#]合金腐蚀程度最小，点蚀坑深度为126 μm；添加Cu的2[#]合金腐蚀程度增加，点蚀坑深度上升至178 μm；Zn、Mg含量提升后的3[#]合金点蚀坑深度达到156 μm；添加Cu后的4[#]合金腐蚀程度最大，达到258 μm。可以看出，Zn、Mg含量的提升使晶界残余相增多，一定程度上增大了腐蚀倾向，尤其是4[#]合金，Cu、Er以及高的Zn、Mg含量共同作用导致合金的抗腐蚀性能大幅度下降。

研究表明^[14]，铝合金中加入铜元素，合金凝固过程中容易在基体中生成粗大共晶相，诱发点蚀，在晶界处形成腐蚀通道，而本文所研究合金因Er与Cu两种

元素的同步加入,形成了大量的颗粒状 $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Er}$ 相,避免了连续相的形成并阻碍了晶间腐蚀的发生,且2#合金的点蚀深度增加较小。 $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Er}$ 相虽然不具备连续性,但仍成为了点蚀的腐蚀起点,尤其是当其完全转变为4#

合金中的大块相后,合金的点蚀倾向加剧。

合金轧制态以及轧制+固溶态的剥落腐蚀试验结果分别如图4和5所示,长度方向均为轧制方向。合金剥落腐蚀性能与合金状态、Cu含量以及稀土元素均密切

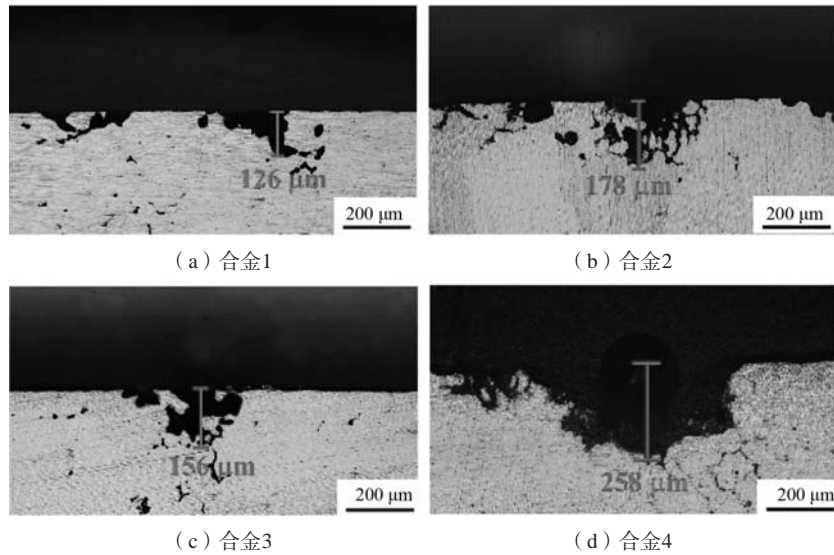


图3 合金晶间腐蚀形貌金相图

Fig. 3 Intergranular corrosion morphologies of the alloys

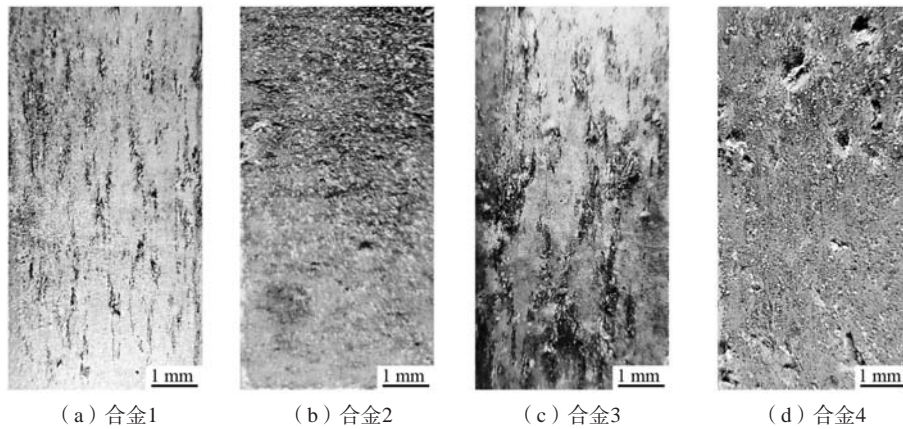


图4 轧制态合金剥落腐蚀结果

Fig. 4 Exfoliation corrosion results of the as-rolled alloys

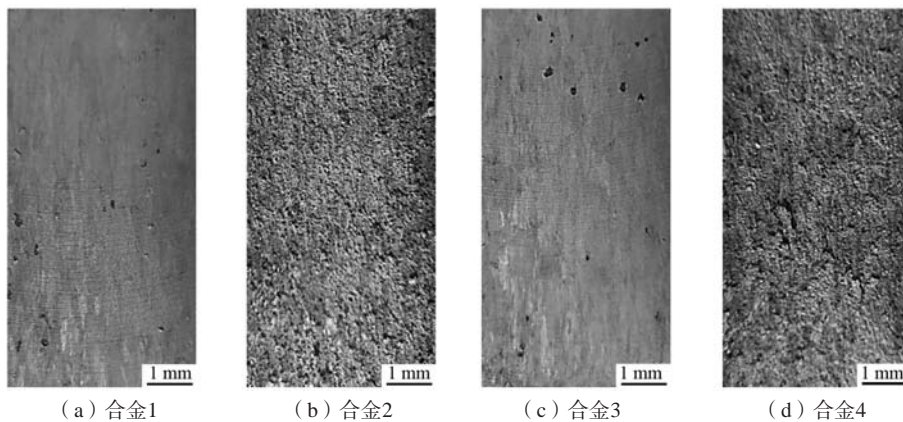


图5 固溶态合金剥落腐蚀结果

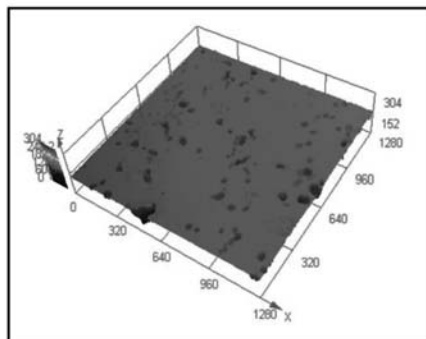
Fig. 5 Exfoliation corrosion results of the solid solution alloys

相关。一般情况下, 固溶后的样品要比轧制态样品抗剥落腐蚀能力弱, 但Cu元素的添加导致试验结果出现了两种截然相反的现象。针对无Cu的1[#]和3[#]轧制态合金, 表现出了沿轧制方向连续的点蚀与起皮, 并且与合金元素的含量密切相关, Zn、Mg含量越高, 腐蚀程度越严重。然而, 固溶态剥落腐蚀表现较优异, 仅存在少量的点蚀和起皮现象。针对含Cu的2[#]和4[#]合金, 其轧制态的抗剥蚀性能规律正常, 固溶态合金的抗剥落腐蚀性能大幅度恶化, 出现了非常严重的分层现象, 腐蚀深度可达毫米级。

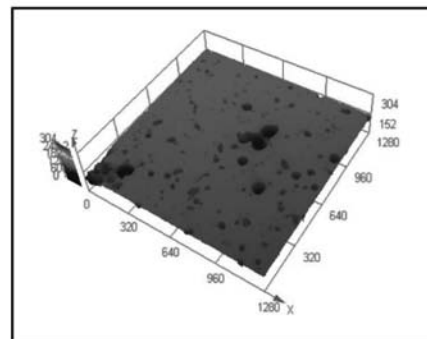
剥落腐蚀是晶间腐蚀与内应力协同作用下发生的一种腐蚀形态, 因此晶界析出状态的变化会显著影响合金的抗剥落腐蚀性能。综合之前的合金组织特征与成分分析结果可知, 当无Cu时, 晶界相比较少, 稀土元素以固溶或其他形式存在于基体组织中, 对合金的耐腐蚀性能提升起到了显著作用, 这与其他学者的研究结果相一致^[15]; 当加入Cu时, 大量 Al_8Cu_4Er 相的形成将Er元素固溶于晶界, 显著地改变了合金的腐蚀特征, 恶化了合金的抗剥蚀性能。

晶界的残余相是合金发生点蚀的核心原因, 为了判断晶界残余相相对合金腐蚀的影响规律, 对3[#]和4[#]合金晶间腐蚀后的表面形貌进行激光共聚焦显微镜观察, 结果如图6所示。从图中可以看出, 4[#]具有更多的大尺寸腐蚀坑, 这与两者的组织特点相符。对主要腐蚀坑的直径与深度进行测量, 所得结果如图7所示。该数据分布图可明显看出两个区域特征, 在较低的腐蚀坑直径下, 3[#]合金具有明显的更深的点蚀深度, 也就是更易腐蚀, 而含有大量颗粒状 Al_8Cu_4Er 相的4[#]合金腐蚀坑深度明显小于3[#]合金。仅在少量的大直径腐蚀坑上才表现出更高的腐蚀深度, 这主要是大块状 Al_8Cu_4Er 相所致。

研究表明^[16], Er元素的加入可以改变原合金晶界相的电极电位, 平衡晶界相与基体的电位差, 提升合金的耐腐蚀性能。显然, 相比无Cu的晶界残余相, Al_8Cu_4Er 相的耐蚀性能更为优异, 通过控制该相的数量、尺寸与分布, 可以保证合金获得与无Cu合金相近的耐腐蚀性能, 而Zn、Mg含量的变化将与Cu、Er元素发生明显的交互, 从而使其获得一定程度上的调控。



(a) 合金3



(b) 合金4

图6 3[#]和4[#]合金同腐蚀条件下表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of the alloy 3 and alloy 4 under the same corrosion condition

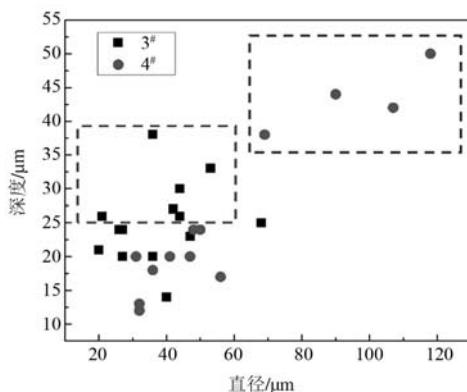


图7 相同腐蚀条件下的点蚀坑直径与深度分布图

Fig. 7 Distribution map of the pit diameter and depth of the alloys under the same corrosion condition

3 结论

(1) 主元素Cu与外加微量元素Er的相互作用可使Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr合金在晶界处形成大量的颗粒状 Al_8Cu_4Er 相, 而主元素Zn、Mg含量的提升则可增大该相的形成倾向, 使其更易转变为粗大块状。

(2) 无Cu条件下, Er元素可通过固溶于晶粒内部提升合金的耐蚀性能, 但当Cu加入后, Er元素则更易以第二相的形式存在于晶界处, 从而弱化了其对合金的整体耐蚀性能的提升作用。

(3) Al_8Cu_4Er 相的耐蚀性能优于无Cu条件下的晶界残余相, 具有更小的点蚀坑深度, 但其形成与Zn、Mg、Cu多种元素密切相关, 多种元素的综合控制是充分发挥Er元素对合金耐蚀性能提升的关键。

参考文献:

- [1] JAMES C W, EDGAR A S. Progress in structural materials for aerospace systems [J]. Acta Materialia, 2003, 51: 5775–5799.
- [2] WARNER T. Recently-Developed Aluminium Solutions for Aerospace Applications [A] Materials Science Forum [C]. Trans Tech Publications Ltd, 2006.
- [3] 杨云龙, 周兴华, 李金鑫. Al-Zn-Mg-Cu系合金的微合金化研究进展 [J]. 技术与教育, 2018, 32 (03): 11–16.
- [4] 李超, 张新明, 刘文军, 等. 锌镁比对7085铝合金时效组织演变的影响 [J]. 热加工工艺, 2013, 42 (4): 219–222.
- [5] MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K. On the nature of T ($Al_2Mg_3Zn_3$) and S (Al_2CuMg) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2005, 391 (1-2): 367–76.
- [6] MENG Q, FRANKEL G S. Effect of Cu content on corrosion behavior of 7xxx series aluminum alloys [J]. Corrosion -Houston Tx-, 2004, 60 (5): 1403–1411.
- [7] LIAO Y G, HAN X Q, ZENG M X, et al. Influence of Cu on microstructure and tensile properties of 7XXX series aluminum alloy [J]. Materials & Design, 2015, 66: 581–586.
- [8] 赵燕, 张宇博, 李廷举, 等. 稀土元素La对Al-0.5Mg-0.24Si合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41 (10): 1219–1223.
- [9] 叶珍, 苗赛男, 郑长清, 等. 稀土复合微合金化对A356.2铝合金组织与性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (3): 356–360.
- [10] WANG D, XIONG Y, TING L I. Effect of Er on microstructure and properties of aluminum alloy for vehicle frame [J]. Development and Application of Materials, 2019, 57–69
- [11] HU Xiaowu, FU Gang. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 538: 27–29.
- [12] SHI W N, ZHOU H F, ZHANG X F. Effects of Al_8Cu_4Er phase on corrosion behavior of Al-Cu-Mg alloy with Er addition [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 33: 1379–1387.
- [13] 韩逸, 邓祯祯, 李炼, 等. 含稀土铈元素Al-Zn-Mg-Cu合金微观组织及力学性能的研究 [J]. 铸造, 2010, 59 (9): 603–606.
- [14] SHU W X, HOU L G, ZHANG C, et al. Tailored Mg and Cu contents affecting the microstructures and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 719: 89–96.
- [15] 王旭东, 聂祚仁, 林双平, 等. Er对Al-Zn-Mg-Cu合金抗腐蚀性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 29 (1): 76–78.
- [16] 张欣. Er对海工5052铝合金腐蚀行为的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41 (5): 686–690.

Effect of Main Element Change on Microstructure and Corrosion Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr Alloy

WANG Shao-hua¹, TANG Zhong-ying¹, WU Xiao-hui², XING Qing-yuan¹, MENG Ling-gang², ZHANG Xing-guo²

(1. AECC Beijing institute of aeronautical materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract:

In the present work, based on the self-made Al-Zn-Mg-Cu-Er-Sc-Zr aluminum alloy, the microstructure evolution process of the alloy under the interaction of the three elements, the external trace Er element and its effect on the corrosion performance of the alloy were studied by adjusting the content of the main elements Zn, Mg, and Cu. The results showed that the addition of the Cu formed a large number of granular Al_8Cu_4Er phases with Er at the grain boundaries, and the increase of the Zn and Mg contents could transform the granular phase into a coarse bulk phase. The granular Al_8Cu_4Er phase had higher corrosion resistance, and its pitting pit depth was significantly lower than that of the residual phase of the Cu-free alloy, and no intergranular corrosion occur. The addition of the Cu element fixed a large amount of Er element on the grain boundary, which affected the exfoliation performance of the alloy in different states.

Key words:

Al-Zn-Mg-Cu-Er alloy; microstructure; intergranular corrosion; exfoliation corrosion