

7A09 合金低应力腐蚀敏感性机理

陈小明¹ 宋仁国¹ 陈小波²

(1 浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室,杭州 310014)

(2 皖西学院经济管理系国际经济与贸易专业,六安 237100)

摘 要 采用洛氏硬度计(HRB)、电子拉伸试验机、透射电镜(TEM)、俄歇能谱(AES)等手段研究了不同时效状态下7A09合金的硬度、强度、应力腐蚀以及晶界附近的化学成分。结果表明:合金的硬度、强度均具有“双峰”特征;合金的应力腐蚀敏感性随时效时间的延长而降低;在第二时效峰状态时合金具有高强度低应力腐蚀敏感性。提出了“相变-Mg-H”复合理论,并用其解释了7A09合金第二时效峰状态时的高强度低应力腐蚀(SCC)敏感性机理。

关键词 7A09合金,强度,应力腐蚀(SCC)敏感性,“相变-Mg-H”复合理论

Mechanism of High-Strength and Low-SCC-Susceptibility 7A09 Alloy

Chen Xiaoming¹ Song Renguo¹ Chen Xiaobo²

(1 Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation of Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

(2 International Economy and Trade, Department of Economy (&) Management, West Anhui University, Lu'an 237100)

Abstract The hardness, strength, SCC susceptibility and composition of grain boundary of 7000 series aluminum alloys were investigated by means of Rochwell hardness, electronic tensile machine, TEM and AES. It was shown that the hardness and strength both had double peaks, the SCC susceptibility declined with increasing aging time, and the alloy at second-peaking during aging had higher strength and lower SCC susceptibility. A “phase-changing-Mg-H” theory was put forward firstly, and the mechanism of high-strength and low-SCC-susceptibility for Al-Zn-Mg-Cu alloy at second-peaking during aging was explained properly by this theory.

Key words 7A09 alloy, Strength, SCC susceptibility, “Phase-Changing-Mg-H” theory

0 引言

Al-Zn-Mg-Cu系合金具有高强度、低密度、良好的加工性能和焊接性能,广泛应用于航空航天工业、车辆、船舶、桥梁等领域,是重要的结构材料之一^[1-10]。然而,Al-Zn-Mg-Cu系合金的强度和应力腐蚀敏感性的矛盾至今仍是突出问题,迫切需要解决。20世纪80年代末期到90年代中期,阎大京^[11]和宋仁国^[12]等人分别在研究7475合金和7175合金时发现了合金的硬度和强度在超长时间时效后具有“双峰”特征;宋仁国还发现,合金在第二时效峰状态下具有高强度低应力腐蚀敏感性的优越性能。把Al-Zn-Mg-Cu系合金经过超长时间时效且强度、硬度等性能具有“双峰”特征的新的时效工艺,称之为“双峰”时效工艺。显然,“双峰”时效工艺为解决Al

-Zn-Mg-Cu系合金强度与应力腐蚀敏感性之间的矛盾,提供了新途径。本文对不同时效状态下7A09合金的硬度、强度、应力腐蚀性能以及晶界附近的化学成分进行了测试,提出了“相变-Mg-H”复合理论,以期从试验和理论上解释上述科学问题。

1 试验

7A09铝合金板材,厚80mm,东北轻合金有限责任公司生产,其化学成分见表1。合金热处理状态是T651,变形量为63%。采用空气炉753K保温70min进行固溶处理,淬火转移时间为5s以内。水温<283K,然后393~413K进行“双峰”时效。

硬度试验在HR-150型洛氏硬度计上进行,测定5个试样取平均值。拉伸试验按GB/T16865—1997标准执行,标距为30mm,试样长轴垂直于轧制

收稿日期:2008-12-18;修回日期:2009-01-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50771093)

作者简介:陈小明,1983年出生,硕士,主要研究方向为7xxx系铝合金。E-mail:xiaoming840@163.com

方向。拉伸试验在日本岛津 AG-10TA 型万能材料试验机上进行,应变速率为 $8.33 \times 10^{-4}/s$,测定 3 个试样取平均值。试验前依次用 200[#]、400[#]、600[#]、800[#]、1 000[#]、1 200[#] 砂纸将试样表面磨光,除去热处理过程形成的氧化膜。

表 1 用料化学成分

Tab.1 Chemical composition of 7A09 alloy

%(质量分数)								
Zn	Mg	Cu	Ti	Mn	Cr	Fe	Si	Al
5.66	2.74	1.52	0.04	0.08	0.21	0.39	0.09	余

应力腐蚀试验按照 GB/T16865—1997 执行,标距为 20 mm,试样长轴为短横向,以保证断裂后具有与 SCC 最敏感方向一致的开裂面。试样经热处理并去除氧化膜后分为两组:一组在空气中拉伸;另一组在 3.5% NaCl 水溶液中拉伸。初始应变速率为 $5 \times 10^{-5}/s$ 。采用直径比较小的试样,主要是为了提高两组试验数据的对比度,因为试样直径越小在同样条件下受到 3.5% NaCl 水溶液的影响就越大。

在 EM400T 透射电镜上对合金不同时效状态的晶界附近经行 Aguer 能谱点分析。图 1 为晶界附近取点示意图。每种状态分析 5~8 条晶界,取平均值。

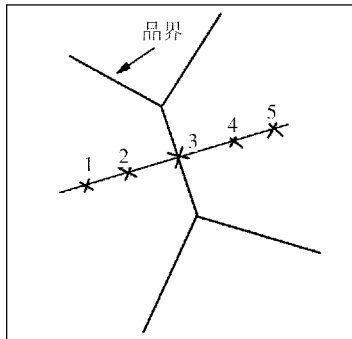


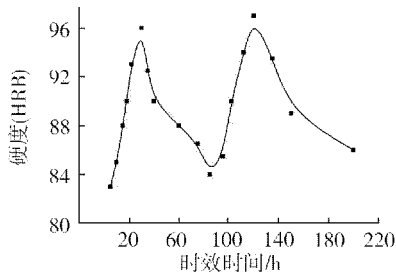
图 1 晶界能谱分析示意图

Fig.1 Schematic presentation of energy spectra analysis on grain boundary

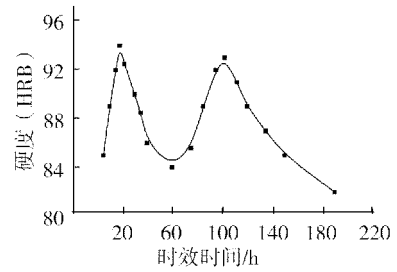
2 结果与讨论

2.1 时效对 7A09 合金硬度的影响

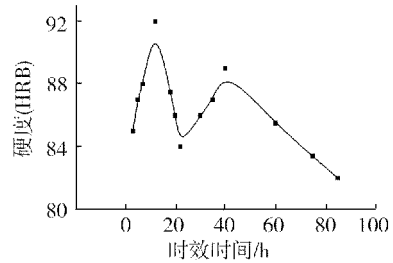
图 2 为合金硬度随时效时间变化的曲线。



(a) 393 K



(b) 413 K



(c) 443 K

图 2 7A09 合金时效硬化曲线

Fig.2 Aging hardening curves of 7A09 alloy

由图 2 可见,合金在不同温度下时效均具有“双峰”特征,但这两个峰的峰值大小相差不大。393 K 时效的第二峰比第一个峰略高,而 413 和 443 K 时效的第二峰比第一个峰略低;而且随着是时效温度的提高两个峰的硬度值都有不同程度的下降。

2.2 时效对 7A09 合金力学性能的影响

为了证明合金在长期时效过程中强度的变化也具有“双峰”特征,对 413 K 时效的一组试样的力学性能进行了分析(图 3),与图 2(b)比较,可以发现合金的强度和硬度变化规律相同,同样具有基本一致的“双峰”特征,证明了 7A09 和 7475^[11]、7175^[12] 合金一样,在长期时效过程中确实具有“双峰”强化效果,合金在第二时效峰状态时具有较好的塑性。

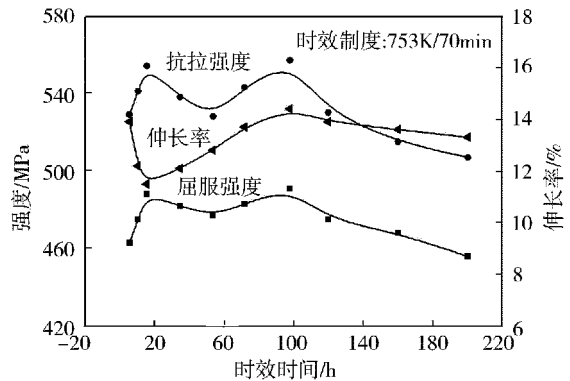


图 3 7A09 合金的力学性能

Fig.3 Mechanical properties of 7A09 alloy

2.3 时效对 7A09 合金 SCC 性能的影响

表 2 为不同时效状态下 7A09 合金的慢应变拉伸试验结果。由表可见,在 3.5% NaCl 水溶液中的合

金的强度及塑性性能均有明显下降。采用 $\delta(\text{Air})/\delta(\text{NaCl})$ 作为衡量材料 SCC 敏感性的指标, 比值越大, 则 SCC 敏感性越大; 比值越小, 则 SCC 敏感性越小。

不难看出, 7A09 合金的 SCC 敏感性随着时效时间的延长不断降低, 第二时效峰状态下合金的 SCC 敏感性较低。

表 2 7A09 合金 SCC 敏感性(初始 $\epsilon = 5 \times 10^{-5}/\text{s}$)
Tab.2 Stress corrosion susceptibility of 7A09 alloy with origin strain rate of $5 \times 10^{-5}/\text{s}$

时效制度	空气		3.5% NaCl 溶液		$\delta(\text{空气})/\delta(\text{NaCl})$
	σ_b/MPa	$\delta/\%$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	
753K/70min + 413K/7h	510	9.20	491	5.94	1.55
753K/70min + 413K/18h	520	8.66	510	6.52	1.39
753K/70min + 413K/70h	512	8.45	490	6.90	1.22
753K/70min + 413K/102h	532	8.71	518	7.64	1.14
753K/70min + 413K/202h	501	8.49	496	7.79	1.09

2.4 时效对 7A09 合金 Mg 晶界偏析的影响

表 3 为不同时效状态下, 7A09 合金晶界附近化学成分的分析结果。结合图 1 和表 3 可以看出, Mg 元素在晶界附近分布较多。但是, 随着时效时

间的延长, Mg 元素在晶界处的原子分数和晶粒内部的原子分数差距不断减小。另外, 可以发现 Mg 元素在晶界处的总量随着时效时间的延长, 不断减少; Mg 元素在晶粒内部的总量不断增加。

表 3 不同时效状态下晶界附近的化学成分
Tab.3 Chemical composition nearby grain boundary under different aging states

时效制度	元素	分析点原子分数/%				
		1	2	3	4	5
753K/70min + 413K/7h	Mg	2.85	7.59	8.50	6.54	3.09
	Zn	2.60	2.99	3.23	3.20	2.52
	Cu	2.17	3.86	4.20	4.12	3.17
753K/70min + 413K/18h	Mg	2.90	5.15	7.10	5.11	3.00
	Zn	2.18	3.05	3.43	2.85	2.10
	Cu	2.43	3.32	3.96	3.32	2.81
753K/70min + 413K/72h	Mg	3.01	5.01	6.50	5.00	3.02
	Zn	2.08	3.35	3.95	3.02	2.15
	Cu	2.01	2.95	3.24	3.04	2.05
753K/70min + 413K/102h	Mg	3.05	4.90	6.00	4.83	2.97
	Zn	2.11	3.45	4.35	3.75	2.38
	Cu	1.88	2.12	2.52	2.04	1.43
753K/70min + 413K/202h	Mg	2.96	4.25	5.52	4.04	2.98
	Zn	2.94	3.95	4.91	3.82	3.01
	Cu	1.32	1.53	1.97	1.28	1.25

2.5 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 SCC 敏感性机理

国内外学者对 7A09 合金的 SCC 机理进行了大量的研究, 并取得了一定的成果, 但目前仍然没有形成统一的认识。比较熟知的理论有阳极溶解理论^[13~14]、钝化膜破裂理论、氢致断裂理论^[15~17]和“Mg-H”复合体理论等^[18~19]。由于 7A09 合金的 SCC 裂纹扩展一般沿着晶界进行, 因此晶界上溶质原子的偏聚必将对合金的 SCC 有着重要的影响, 很多实验结果证实了这一观点^[20]。Joshi 等人^[21]发现晶界上固溶 Mg、Zn、Cu 偏析量与 SCC 的平台速率有着明显的关系。Viswanadham 等人^[22]提出“Mg-H”复合体理

论, 认为晶界上存在着过量的自由 Mg, 即晶界 Mg 偏析, 由于 Mg-H 相互作用而形成“Mg-H”复合体, 导致晶界上氢固溶度的增加, 氢在晶界上的偏聚将降低晶界的结合能, 从而促进了裂纹的扩展。曾梅光等人^[18]也证实 Al-Zn-Mg-Cu 合金的应力腐蚀开裂和腐蚀疲劳过程中的确存在 Mg-H 相互作用的存在。因此, Mg-H 相互作用很可能是应力腐蚀开裂的物理本质。即第二时效峰时 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 SCC 敏感性较低, 主要原因是晶界偏析 Mg 不断减少导致 Mg-H 相互作用对 SCC 敏感性影响降低。

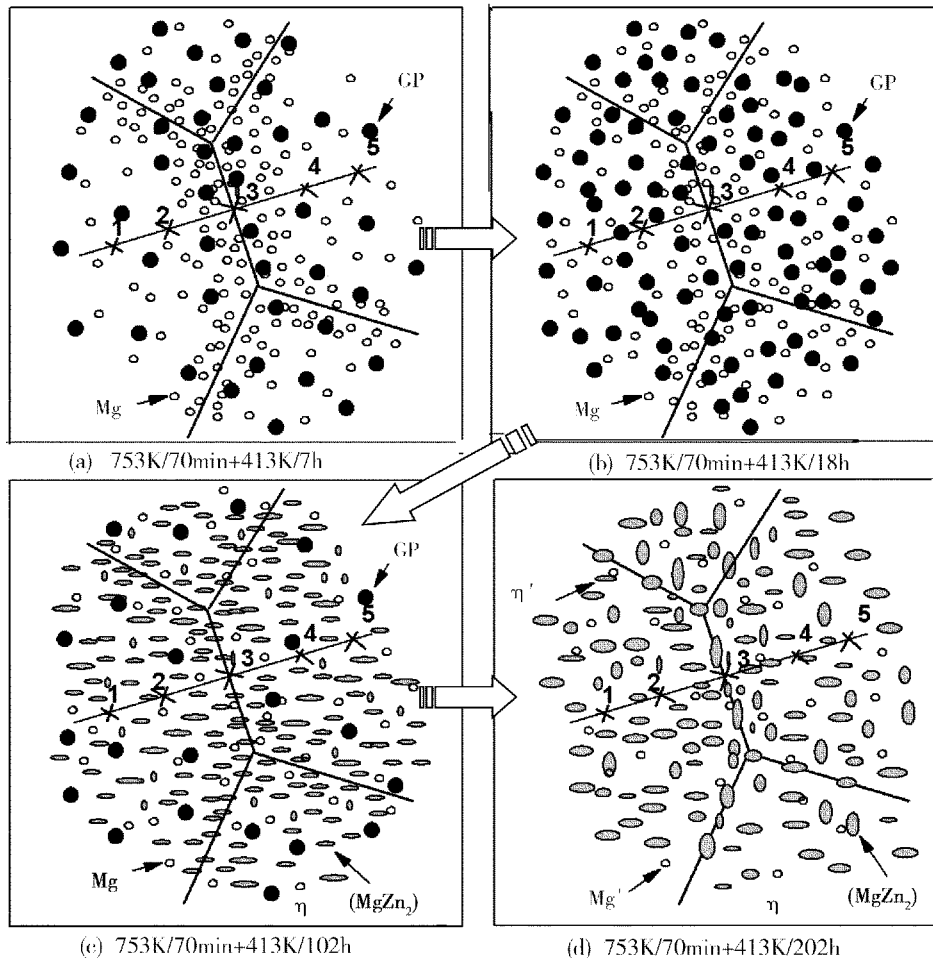


图4 7A09合金相变模型

Fig.4 Phase-changing model of 7A09 alloy

晶界上 Mg 总量为什么会减少, Mg 偏析为什么会减少, 这些问题至今还没有人研究。随着时效时间的延长, 合金内部发生如图 4 的相变。随着相变的进行, 合金晶粒内部形成的 η' (MgZn_2) 相体积分数不断增加, 大量的 η' (MgZn_2) 在晶粒内部形成则首先消耗掉晶粒内部的自由 Mg, 会形成贫 Mg 区。而晶界上偏析了大量的 Mg, 属于富 Mg 区。由于浓度差, 富 Mg 区自由 Mg 将通过空位扩散到贫 Mg 区, 为 η' (MgZn_2) 相的进一步形成服务。这样就消耗了晶界上的自由 Mg, 因此晶界上 Mg 总量不断减少。另外, 在晶界上也会形成 η' (MgZn_2), 这样晶界上的自由 Mg 就会进一步减少。这样就会导致两个作用: (1) 使晶界断裂应力及晶界结合能提高, 降低 Mg 晶界脆化作用; (2) 由于自由 Mg 的减少, 减少了 Mg - H 相互作用, 从而减少因自由 Mg 促进氢吸收而提高了氢在晶界上固溶度, 减少了氢脆的作用。由于上述转变的进行, 使得合金在时效时间约在 102 h 时合金基体析出大量细小均匀的 η' (MgZn_2) 相, 而该相对合金基体有很好的强化作用^[11~12], 因此合金的硬度、强度在时效

时间约为 102 h 时出现第二个峰值。这种因为相变导致晶界自由 Mg 减少, 从而降低自由 Mg 和 Mg - H 相互作用对应力腐蚀断裂敏感性影响的理论, 称为“相变 - Mg - H”理论。这个理论更有力地解释了 7A09 合金的第二时效峰时合金的高强度低 SCC 敏感性的现象。

3 结论

(1) 7A09 合金的硬度、强度均具有“双峰”特征, 且合金在第二时效峰状态时具有较好的塑性; 结合文献[11~12]可以初步得出: 双峰强化现象在 Al - Zn - Mg - Cu 中具有普遍性。

(2) 7A09 合金的应力腐蚀敏感性随时效时间的延长而降低; Mg 晶界偏析随着时效时间的延长而减少; 在第二时效峰状态时合金具有高强度低应力腐蚀敏感性。

(3) “相变 - Mg - H”复合理论仍然属于氢致断裂理论的范畴, 是在“Mg - H”复合理论的基础上对氢致断裂论的进一步发展, 解释了 7A09 合金第二时效峰状态时的高强度低应力腐蚀 (SCC) 敏感性机理。

参考文献

- 1 潘复生,张丁非. 铝合金及应用. 北京:化学工业出版社,2006;59~118
- 2 宋仁国. 高强度铝合金的研究现状及发展趋势. 材料导报,2000;14(1):20~34
- 3 Song R G,Zhang Q Z. Heat treatment technique optimization for 7175 aluminum alloy by an artificial neural network and a genetic algorithm. Journal of Materials Processing Technology, 2001;117:84
- 4 Song R G,Zhang Q Z. Heat treatment optimization for 7175 aluminum alloy by genetic algorithm. Materials Science and Engineering C,2001;C17:133
- 5 Robinson J S,Tanner D A. The influence of aluminum alloy quench sensitivity on the magnitude of heat treatment induced residual stress. Materials Science Forum,2006;524~525:305~310
- 6 Joachim Wloka,Theo Hack,Sammakaisa Virtanen. Influence of temper and surface condition on the exfoliation behaviour of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys. Corrosion Science, 2007;49(3):1437~1449
- 7 刘晓涛,崔建忠. Al-Zn-Mg-Cu 系超高强铝合金的研究进展. 材料导报,2005;19(3):47~51
- 8 Tanner D A,Robinson J S. Residual stress magnitudes and related properties in quenched aluminum alloys. Materials Science and Technology,2006;22(1):77~85
- 9 Imamura T. Current status and trend of applicable material technology for aerospace structure. Journal of Japan Institute of Light Metals,1999;49(7):302~309
- 10 Lukask D A,Hart R M. Strong aluminum alloy shaves airframe weight. Advanced Materials & Processes,1991;10:46
- 11 阎大京. 从 7475 铝合金的时效看 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的强化. 材料工程,1991;(2):15
- 12 宋仁国,张宝金,曾梅光等. 7175 铝合金时效“双峰”应力腐蚀敏感性的研究. 材料热处理学报,1996;17(2):51~54
- 13 Mears R B,Brown R H,Dix E H. A generalized theory of the stress corrosion of alloys. In:Symposium on stress corrosion cracking of metals. ASTM and AIME,1945:323
- 14 Sprowls D O,Brown R H. Stress corrosion mechanisms for aluminum alloys. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. NACE,1969:466
- 15 Speidel M O. Current understanding of stress corrosion cracking growth in aluminum alloys. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. NATO,1971:289
- 16 任广军,赵春军. 铝合金的应力腐蚀电化学行为. 沈阳工业学院学报,2002;21(2):110~113
- 17 刘继华,李荻,朱国伟. 7075 铝合金应力腐蚀敏感性的 SSRT 和电化学测试研究. 腐蚀与防护,2005;26(1):6~9
- 18 宋仁国,曾梅光. 高强铝合金的氢脆. 材料科学与工程,1995;13(1):63~65
- 19 Yue T M,Lan L J,Dong C F et al. Stress corrosion cracking behaviour of laser treated aluminium alloy 7075 using a slow strain rate test. Mater. Sci. & Technol. ,2005;21:961~965
- 20 宋仁国,曾梅光,张宝金等. 7050 铝合金晶界偏析与应力腐蚀、腐蚀疲劳行为的研究. 中国腐蚀与防护学报,1996;16:1
- 21 Joshi A J. The relationship between solutionizing temperature and SCC susceptibility of 7075 aluminum alloys. Acta. Metal. ,1981;12(8):81~85
- 22 Viswanadham R K,Sun T S,Green J A S. Grain boundary segregation in Al-Zn-Mg-implications to stress corrosion cracking. Metall. Trans. ,1980;11A:151

(编辑 吴坚)