

# 高压扭转对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金抗应力腐蚀性能影响

李萍, 吴广善, 魏学峰, 王薄笑天, 严思梁, 薛克敏

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** 在 400 °C 下对铸态 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金进行压强为 1 GPa 的高压扭转和热处理实验, 并利用金相显微镜、电化学工作站、慢应变速率拉伸机测试初始及变形试样的显微组织、电化学腐蚀性能及抗应力腐蚀性能。结果表明, 高压扭转通过调控晶粒和第二相的尺寸与分布, 可以同时提升 7 系铝合金的抗拉强度和抗应力腐蚀性能。铸态合金由于晶界处团聚的粗大第二相持续腐蚀, 导致明显的晶间腐蚀及较差的抗应力腐蚀性能。0.5 圈变形后第二相破碎及含量减少导致试样腐蚀敏感性降低, 同时晶粒细化能减小面滑移而增大均值滑移模式, 使 HPT 变形后试样的抗应力腐蚀性能显著提升。2 圈变形后试样为尺寸更加细小的均匀细晶组织, 其均值滑移模式相比于 0.5 圈变形试样进一步增强, 但在剧烈点蚀与应力集中的共同作用下, 抗应力腐蚀性能略有降低。

**关键词:** Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金; 高压扭转; 电化学腐蚀; 抗应力腐蚀

**中图分类号:** TG311;TG146.21

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)09-2981-06

Al-Zn-Mg-Cu 等超强铝合金由于具有低密度、高强度和优良的抗疲劳性能, 被广泛应用于航空航天等领域, 其优良的性能来源于高度的合金化<sup>[1-3]</sup>。然而, 高度的合金化使 Al-Zn-Mg-Cu 系合金内形成大量第二相, 进而导致点蚀、晶间腐蚀及应力腐蚀的敏感性提高<sup>[4-7]</sup>。特别是在应力腐蚀条件下, 阳极第二相不断溶解导致应力腐蚀裂纹的形核及扩展, 材料通常会在远低于其屈服强度的条件下断裂<sup>[8-10]</sup>。为获得同时具备优良机械性能和抗腐蚀性能的高强铝合金, 研究者做出了大量的努力。主要途径包括通过充分的热处理(包括固溶、淬火及时效等工艺)以优化晶界第二相 (grain boundary precipitate, GBP) 的尺寸及分布, 但研究发现抗腐蚀性能的提高往往会伴随合金强度的降低<sup>[2,11]</sup>。近年来的研究发现, 大塑性变形可以在提高材料强塑性的同时, 降低其腐蚀敏感性。有学者发现, 由于变形过程中第二相的破碎回溶等因素, 等径角挤压工艺可以提高铝合金的抗腐蚀性能<sup>[12-14]</sup>。J. J. Pang 等人通过对 7075 铝合金进行搅拌摩擦焊, 发现合金在空气环境下变形后具有更好的耐腐蚀性<sup>[15]</sup>。可以看出, 现有研究多为大塑性变形对材料电化学腐蚀行为的影响, 而对合金的抗应力腐蚀性能方面的研究则相对较少, 同时所采用的工艺也多为等径角挤压或搅拌摩擦焊, 而组织细化能力更强的高压扭转工艺却少有研究。因此,

本实验将采用高压扭转工艺对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金进行变形, 并对变形后材料的抗应力腐蚀性能进行分析。

## 1 实验

实验用铸态 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的成分如表 1 所示。在 400 °C 下分别进行压强为 1 GPa, 扭转圈数为 0.5 和 2 圈的高压扭转实验, 获得尺寸为  $\Phi 100 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的试样, 空冷至室温后对变形试样进行 T6 热处理, 即 473 °C 固溶 2 h+135 °C 时效 16 h。切取变形试样距中心处 40 mm 部分进行后续组织分析及性能测试。通过 MR2000 型倒置金相显微镜观察显微组织; 利用电化学工作站分析其电化学腐蚀性能; 在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液环境中进行 70 h 的浸泡腐蚀实验; 通过 WDML-50 型慢应变速率拉伸机分别在空气和 3.5%NaCl 溶液腐蚀环境中进行室温慢应变速率拉伸实验, 拉伸速率为  $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 组织变化

图 1 为 HPT 变形前后试样的显微组织图, 其中  $x$  轴代表试样切向,  $y$  轴代表试样径向,  $z$  轴代表试样轴向。铸态 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 铝合金中, 晶粒为粗大的等

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51575153); 国家自然科学基金青年科学基金 (51705119)

作者简介: 李萍, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901368, E-mail: li\_ping@hfut.edu.cn

轴晶，晶粒尺寸为 250 μm 左右，且粗大的第二相团聚于晶界。经过 0.5 圈的 HPT 变形后，部分晶粒明显细化至 10 μm 左右，但仍有部分 50 μm 左右的粗大晶粒，晶界第二相破碎细化且整体含量明显降低。当扭转圈

数提升至 2 圈后，试样的晶粒得到持续的细化且尺寸均匀性得到提升，但由于晶粒细化提升了晶界含量，导致晶界第二相面积分数（晶界第二相面积除以晶界长度）的降低。

表 1 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of the as-received Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy (wt%)

Element	Zn	Mg	Cu	Zr	Ti	Fe	Si	Al
Content	12	3	2.6	0.2	0.05	0.05	0.05	Bal.

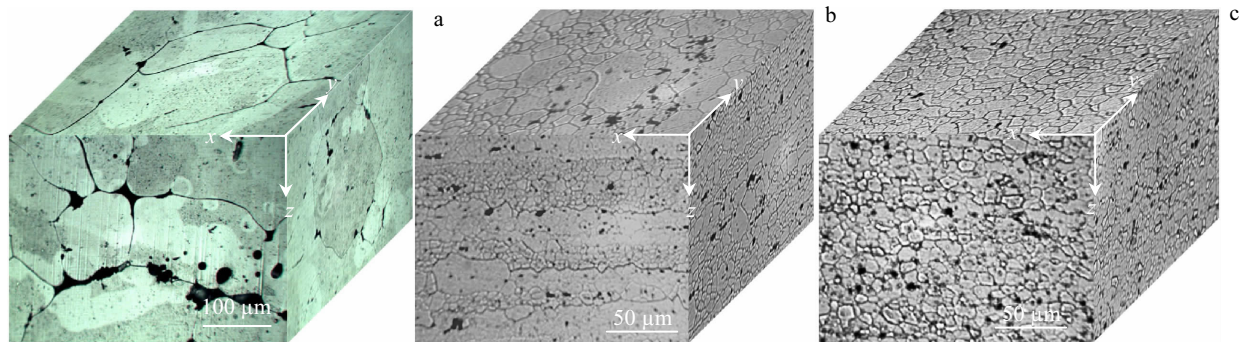


图 1 不同扭转圈数试样的金相照片

Fig.1 Metallographic images of as-received Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy (a) and the alloy processed by HPT with 0.5 turn (b) and 2 turns (c)

## 2.2 电化学腐蚀性能

图 2 为不同扭转圈数下试样的极化曲线，表 2 为通过 Tafel 外推法计算出的试样腐蚀电流密度及腐蚀电位值。由表 2 可知，初始样的腐蚀电流密度( $j$ )为 0.21 mA/cm<sup>2</sup>，HPT 变形后，腐蚀电流密度显著降低，0.5 和 2 圈变形试样的腐蚀电流密度分别约为 0.068 和 0.074 mA/cm<sup>2</sup>。同时由图 2 可知，当电位升高至 -0.1 V 后，各试样的电流密度快速增长，说明此时试样的钝化膜被击穿。随着电位的继续上升，初始样和 0.5 圈变形试样出现再钝化现象，并且初始试样的再钝化区存在相对明显的稳定钝化区，而 2 圈变形试样的极化曲线无明显的再钝化区。

图 3 为不同扭转圈数试样的阻抗图谱，采用图 4 所示的等效电路模型进行拟合，得到溶液电阻  $R_s$ 、双电层电容  $C$  和极化电阻  $R_p$ ，表 3 为拟合获得的不同扭转圈数试样的极化电阻。可以看出，初始试样的极化电阻最高，为 93.6 kΩ·cm<sup>2</sup>；在 0.5 圈变形后，试样的极化电阻略微下降至 80.9 kΩ·cm<sup>2</sup>；而 2 圈变形后，极化电阻持续降低至 34.6 kΩ·cm<sup>2</sup>。这与试样在电化学腐蚀过程中钝化膜的致密度和修复能力有关，具体机理将在后续讨论部分阐述。

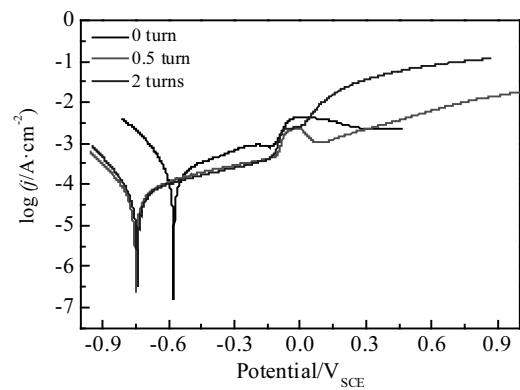


图 2 不同扭转圈数试样的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of HPT-processed samples with different torsion turns

表 2 不同扭转圈数试样的腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion current density of HPT-processed samples with different torsion turns

Current	Initial	0.5 turn	2 turns
$j/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.21	0.068	0.074

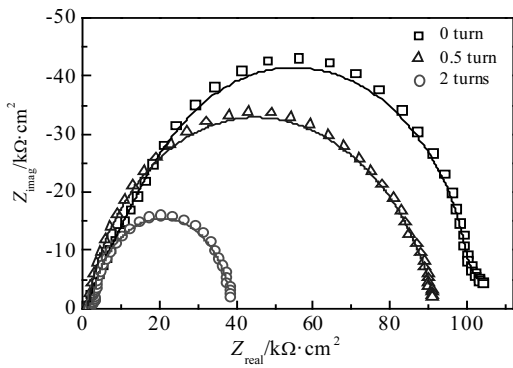


图 3 不同扭转圈数试样的阻抗图谱

Fig.3 Impedance diagram of HPT-processed samples with different torsion turns

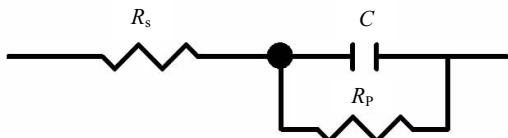


图 4 等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit diagram

表 3 不同扭转圈数试样的极化电阻

Table 3 Polarization resistance of HPT-processed samples with different torsion turns

Polarization resistance	Initial	0.5 turn	2 turns
$R_p/k\Omega\cdot cm^2$	93.6	80.9	34.6

### 2.3 浸泡腐蚀

图 5 是不同扭转圈数试样在 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡 70 h 后的金相组织。可以看出，铸态合金的腐蚀类型以晶间腐蚀为主，且腐蚀的程度较深。在经过 0.5

圈 HPT 变形后，由于第二相的破碎细化和在晶界处偏析含量的降低，其腐蚀类型由晶间腐蚀变为点蚀与晶间腐蚀的混合类型，同时晶间腐蚀程度明显减弱。随着扭转圈数的增加，点蚀现象越发明显，且点蚀坑的深度及数量均有增加，推测此时试样的腐蚀类型以点蚀为主，这可能和钝化膜的致密性有关。

### 2.4 慢应变速率拉伸

表 4 为不同扭转圈数下合金慢应变速率拉伸的力学性能。由表 4 可见，初始样在空气中的抗拉强度及延伸率分别为 224 MPa 和 3.4%，在溶液环境为 124 MPa 和 1.6%；HPT 变形后，试样在空气及溶液环境中的抗拉强度及延伸率相比于初始试样均有明显提升。其中 0.5 圈变形试样在空气中的抗拉强度及延伸率分别为 631 MPa 和 6.7%，分别为初始样的 2.8 倍和 1.9 倍；在溶液环境中分别为 451 MPa 和 5.0%，分别为初始样的 3.6 倍和 3.3 倍。随着变形程度的增加，当扭转圈数达到 2 圈后，试样在空气环境中的抗拉强度及延伸率与 0.5 圈变形试样无明显差异，虽然在 3.5%NaCl 溶液介质中，试样的抗拉强度及延伸率有一定程度下降，但仍高出初始态 218% 和 111%。

根据应力腐蚀敏感性指数 ( $I_{SSRT}$ ) 计算公式处理慢应变速率拉伸测试得到的力学性能，进而得到  $I_{SSRT}$ ，较单项力学性能指数更能更好地反映应力腐蚀断裂敏感性，相应的公式为：

$$I_{SSRT} = 1 - \frac{\sigma_{fw} \cdot (1 + \delta_{fw})}{\sigma_{fa} \cdot (1 + \delta_{fa})} \tag{1}$$

式中： $\sigma_{fw}$  和  $\sigma_{fa}$  分别代表试样在腐蚀环境和空气环境中的抗拉强度， $\delta_{fw}$  和  $\delta_{fa}$  分别代表试样在腐蚀环境和空气环境中的延伸率。

由表 4 可知，试样在经过 0.5 圈压扭变形后，其应力腐蚀敏感性系数由 0.46 降低至 0.30。当试样的扭转圈数达到 2 圈后，虽然应力腐蚀敏感性系数略微上升至 0.39，但仍低于初始态。

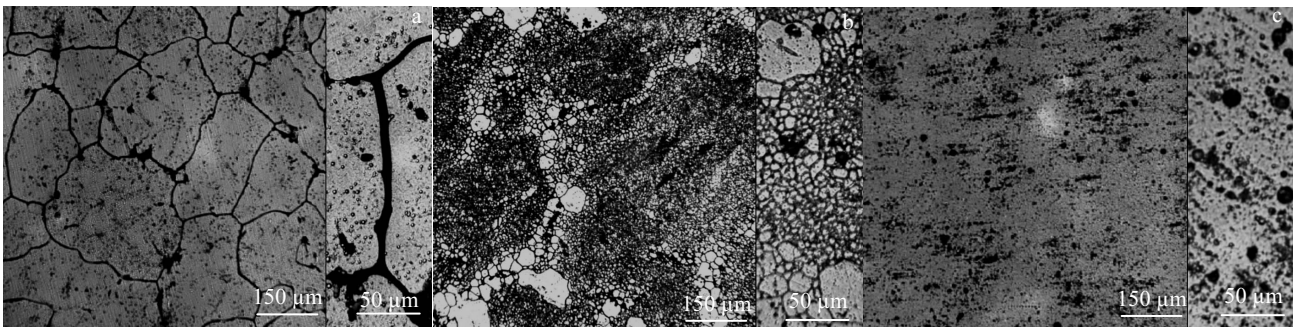


图 5 不同扭转圈数试样的浸泡腐蚀后照片

Fig.5 Immersion corrosion images of as-received Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy (a) and the alloy processed by HPT with 0.5 turn (b) and 2 turns (c)

表 4 不同扭转圈数试样的抗应力腐蚀性能

Table 4 Stress corrosion resistance of HPT-processed samples with different torsion turns

Alloy	$\sigma_b$ /MPa		$\sigma_b$ loss/%	$\delta$ /%		$\delta$ loss/%	$I_{SSRT}$
	Air	Sol		Air	Sol		
Initial	224	124	45	3.4	1.6	53	0.46
0.5 turn	631	451	29	6.7	5.0	25	0.30
2 turns	629	394	37	6.5	3.8	41	0.39

### 3 讨论

晶粒大小、位错密度及第二相尺寸与分布等组织特征与合金的腐蚀行为紧密相关，而高压扭转变形和后续热处理工艺对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的组织有显著影响，进而引起合金抗应力腐蚀性能的变化。

图 6 为不同扭转圈数试样的腐蚀原理示意图。在腐蚀初期，Al 基体表面发生水化反应生成水合氧化膜 ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )，水合氧化膜与自生氧化膜构成混合钝化膜，可以减缓铝基体的腐蚀。由电化学腐蚀数据分析可知，铸态合金的极化电阻较高，且当钝化膜被击穿后有较强的修复能力，说明钝化膜致密度较高，对铝基体的保护作用相对较强。晶界处粗大第二相作为阳极，在腐蚀过程优先溶解并形成较高的电流密度，并且腐蚀沿连续分布于晶界的第二相不断深入，导致明显的晶间腐蚀，并在慢应变速率拉伸过程中促进裂纹的扩展，降低合金抗应力腐蚀性能，如图 6a 和 6b 所示。

0.5 圈变形后，由于变形导致部分晶粒明显细化，

基体内晶界等缺陷密度也相应增加，引起钝化膜的致密性降低，Cl<sup>-</sup>更易穿过钝化膜并腐蚀金属基体，使试样的极化电阻小幅降低并在部分区域形成点蚀<sup>[16-18]</sup>。此外，晶界处的粗大第二相被破碎细化且整体含量降低，导致此时的腐蚀电流密度相应减小，降低了试样的腐蚀敏感性，并且试样的腐蚀类型由明显的晶间腐蚀变为较弱的晶间腐蚀与点蚀的混合类型，如图 6c 及 6d 所示。试样腐蚀敏感性的降低抑制裂纹的扩展，同时晶粒细化能减小面滑移而增大均值滑移模式，使 HPT 变形后试样的抗应力腐蚀性能显著提升。

由图 6e 可知，当扭转圈数达到 2 圈后，晶界等缺陷持续增加，钝化膜的致密性进一步降低，导致极化电阻的大幅减小和钝化膜修复能力的弱化，使 2 圈变形试样无法形成再钝化区，进而导致在腐蚀溶液中形成整体的点蚀。阳极第二相完全溶解后，高浓度的 Cl<sup>-</sup>容易吸附在钝化膜表面，导致钝化膜的溶解，此时腐蚀点的后续发展与钝化膜的致密性有关<sup>[19]</sup>。由于 2 圈

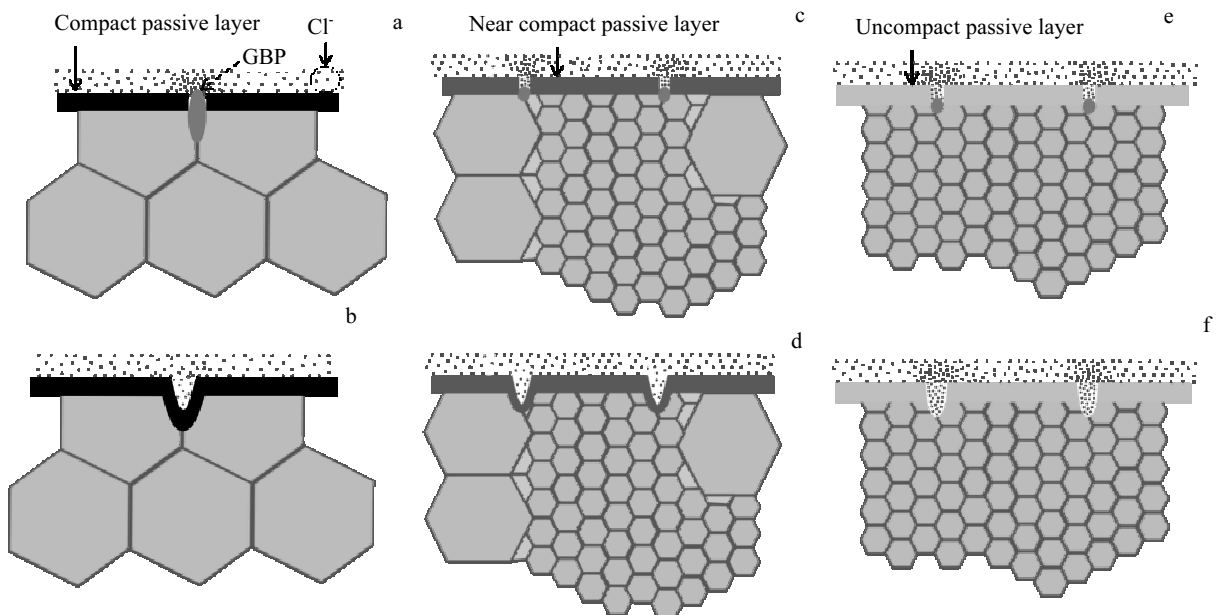


图 6 不同扭转圈数试样的腐蚀类型转变原理图

Fig.6 The corrosion type transformation principle diagram of as-received Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy (a, b) and the alloy processed by HPT with 0.5 turn (c, d) and 2 turns (e, f)

变形试样的钝化膜致密性较低, 钝化膜的溶解速度较快, 腐蚀点的电流密度也较高, 导致  $\text{Cl}^-$  的扩散相对困难, 局部高浓度的  $\text{Cl}^-$  会进一步加速钝化膜的溶解并形成腐蚀孔。一旦腐蚀孔形成, 孔内的  $\text{Cl}^-$  向外扩散变得更加困难, 进而形成持续剧烈的点蚀, 如图 6f 所示。

2 圈变形试样的晶粒尺寸持续降低, 均值滑移模式相比于 0.5 圈变形试样进一步增大, 有利于提高试样的抗应力腐蚀性能, 但  $I_{\text{SSRT}}$  却没有相应降低, 分析其原因有以下几点: 2 圈变形试样在慢应变速率拉伸过程中, 剧烈的点蚀会引起明显的应力集中及裂纹过早形成<sup>[20]</sup>。同时,  $\text{Cl}^-$  在试样裂纹尖端聚集, 加速裂纹尖端合金的腐蚀, 进而促进裂纹沿晶界扩展。此外, 在腐蚀环境中产生的 H 原子沿晶界等通道进入裂纹尖端并引发氢脆。但晶界第二相能捕获 H 原子, 进而降低相邻 Al 基体中的 H 浓度; 当晶界第二相面积分数较高时, 可抑制氢脆。而 2 圈变形试样由于晶界密度更高, 其晶界第二相面积分数相应降低, 对氢脆的抑制作用随之减弱<sup>[9]</sup>。最终在剧烈点蚀及应力集中等因素的共同作用下, 试样的抗应力腐蚀性能低于 0.5 圈变形试样。

综上可知高压扭转可显著提高铸态 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的强度和抗应力腐蚀性能。但在合金腐蚀敏感性、滑移模式、钝化膜致密性及氢脆的共同作用下, 合金抗应力腐蚀性能与变形程度不是简单的线性叠加关系。通过以上研究结果, 作者推测, 通过适当的变形量及热处理工艺, 将晶粒尺寸、第二相尺寸与分布以及晶界第二相的面积分数等影响因素控制在合理范围内, 可以在提升合金力学性能的同时, 最大限度降低其应力腐蚀敏感性。

## 4 结 论

1) 铸态合金钝化膜的保护作用较强, 但由于晶界粗大第二相的影响, 合金腐蚀电流密度较高, 且腐蚀沿晶界第二相不断深入, 导致明显的晶间腐蚀及较差的抗应力腐蚀性能。

2) HPT 变形后, 晶界粗大第二相的细化及整体含量减少使试样腐蚀敏感性降低, 同时晶粒细化能减小面滑移而增大均值滑移模式, 最终使 HPT 变形后试样的抗应力腐蚀性能显著提升。

3) 2 圈变形后试样均为均匀的细晶组织, 均值滑移模式相比于 0.5 圈变形试样进一步增强, 但钝化膜致密性的持续降低导致点蚀程度的加重。最终在剧烈点蚀与应力集中的共同作用下, 2 圈变形试样的抗应力腐蚀性能略有降低。因此, 只有将晶粒和第二相的尺寸与分布等影响因素控制在合理范围内, 才能最大限度降低合金的应力腐蚀敏感性。

## 参考文献 References

- [1] Knight S P, Pohl K, Holroyd N J H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 98: 50
- [2] Tian W, Li S, Chen X *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 107: 211
- [3] Ryl J, Wysocka J, Jarzynka M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 87(5): 150
- [4] Deng Y, Ye R, Xu G *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 90: 359
- [5] Bertocello J C B, Manhabosco S M, Dick L F P. *Corrosion Science*[J], 2015, 94: 359
- [6] Knight S P, Birbilis N, Muddle B C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(12): 4073
- [7] Liu Guili(刘贵立), Fang Geliang(方戈亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1598
- [8] Cai Zhihai(蔡志海), Li Qi(李奇), Wang Xiancheng(王宪成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 541
- [9] Sun X Y, Zhang B, Lin H Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 77(12): 103
- [10] Song R G, Dietzel W, Zhang B J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2004, 52(16): 4727
- [11] Yang Wenling(杨文玲), Chen Zhiguo(陈志国), Huang Yujin(黄裕金) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1206
- [12] Brunner J G, Birbilis N, Ralston K D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 57(2): 209
- [13] Injoon S. *Materials Transactions*[J], 2006, 69(10): 892
- [14] Hockauf M, Meyer L W, Nickel D *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(23-24): 7409
- [15] Pang J J, Liu F C, Liu J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 106: 217
- [16] Gollapudi S. *Corrosion Science*[J], 2012, 62: 90
- [17] Tong Lu(童路), Xu Qiaoliang(胥桥梁), Ma Yanping(马燕苹) *et al.* *Journal of Chongqing University of Technology* (重庆理工大学学报)[J], 2016, 30(7): 52
- [18] Ralston K D, Fabijanic D, Birbilis N. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(4): 1729
- [19] Cao Chunan(曹楚南). *Principles of Electrochemistry of Corrosion*(腐蚀电化学原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 165
- [20] Meng Xiangqi(孟祥琦). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012

## Effect of High Pressure Torsion on Stress Corrosion Resistance of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy

Li Ping, Wu Guangshan, Wei Xuefeng, Wang Boxiaotian, Yan Siliang, Xue Kemin

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** High pressure torsion (HPT) experiment and subsequent heat treatment were carried out on as-received Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy at 400 °C under the pressure of 1 GPa. Optical microscope, electrochemical workstation and slow strain rate tensile machine were used for microstructure observation, electrochemical corrosion and stress corrosion resistance test for the as-received and HPT processed samples. The results show that HPT processing can improve the tensile strength and stress corrosion resistance by modifying the size and distribution of grains and secondary phases. The secondary phases agglomerated at the grain boundary corrode continuously, which leads to obvious intergranular corrosion and weak stress corrosion resistance of the as-received alloy. After 0.5 turn of HPT processing, the fragmentation and content reduction of secondary phase reduce the corrosion sensitivity; at the same time, the planar slip decreases and homogeneous slip mode increases due to grain refinement, which synergetically results in a significant improvement of the stress corrosion resistance. The HPT processed sample with 2 turn has finer grains with uniform distribution, which leads to the further increases of homogeneous slip mode compared to that with 0.5 turn, but under the interaction of intense pitting and stress concentration, the resistance to stress corrosion slightly decreases.

**Key words:** Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminium alloy; high pressure torsion; electrochemical corrosion; stress corrosion resistance

---

Corresponding author: Xue Kemin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901368, E-mail: xuekm0721@sina.com