doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.01.015

不同取向 7050 铝合金试样的晶间腐蚀动力学 *

郝雪龙^a,张东晖^a,宋晓云^b,孙泽明^a

(北京有色金属研究总院 a. 国家有色金属及电子材料分析测试中心 b. 有色金属材料制备加工国家重点实验 室,北京 100088)

摘 要: 7050 铝合金在使用中易发生晶间腐蚀,不同取向存在差异。采用光学金相显微镜、扫描电镜研究 了 60 mm 厚 7050 铝合金板材不同取向试样的组织分布、晶间腐蚀行为。结果表明:晶粒沿板材轧制方向呈 扁平状,晶界处呈链状分布的第二相;晶间腐蚀开始于晶界的第二相处,L(纵向)-T(横向)面的晶界腐蚀后 容易呈片状脱落,晶间腐蚀最大深度值最小,为3级晶间腐蚀;T-S(短横向)面和L-S面存在较多晶界,腐蚀 容易向深度方向发展,T-S面的晶间腐蚀最大深度最大,为4级晶间腐蚀;腐蚀失重表明,T-S面的腐蚀失 重最大,有较多的腐蚀产物脱落。此外,得到了不同取向试样的腐蚀失重和最大腐蚀深度随时间变化规律, 并拟合得到了晶间腐蚀动力学方程。

关键词:7050 铝合金;晶间腐蚀;轧制方向;动力学 中图分类号:TG174.33
文献标识码:A
文章编号:1007-9289(2014)01-0093-07

Intergranular Corrosion Dynamics of Different Oriented 7050 Aluminum Alloy

HAO Xue-long^a, ZHANG Dong-hui^a, SONG Xiao-yun^b, SUN Ze-ming^a

(a. National Center of Analysis and Testing for Non-ferrous Metals & Electronic Materials, b. Nonferrous Metals State Key Laboratory for Fabrication and Processing, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088)

Abstract: For 7050 aluminum alloy, the intergranular corrosion is apt to occur during use, and there are differences in the corrosion phenomena with varing its sampling directions. In this paper, the tissue distribution and the intergranular corrosion performance of different orientation 7050 aluminum alloy samples with the thickness of 60 mm were investigated using the optical microscope and the scanning electron microscope. Results show that the grains along the sheet rolling direction are flat and present the second phase chain distribution around the grain boundaries, and the intergranular corrosion starts from the second phase of the grain boundaries. The grain boundaries of the L-T side after corrosion are easy to exfoliate, and the maximum intergranular corrosion depth is the minimum, belonging to the third level intergranular corrosion. For the T-S and L-S sides, since there are more grain boundaries after corrosion depth of the T-S side is the maximum, belonging to the fourth level intergranular corrosion. The corrosion weight loss of the T-S side sample is maximum, which indicates that there are more corrosion products exfoliated. For different orientation sampling specimens, the laws of the corrosion weight loss and the maximum corrosion depth varying with the time are obtained, and the intergranular corrosion kinetics equations are presented after fitting.

Key words: 7050 aluminum alloy; intergranular corrosion; rolling direction; dynamics

收稿日期: 2013-10-12; 修回日期: 2013-12-05; 基金项目: *国家自然科学基金(51201016)

作者简介:郝雪龙(1977—),男(汉),河北保定人,工程师,博士;研究方向:材料腐蚀与防护、腐蚀电化学、表面处理技术

网络出版日期: 2013-12-20 07: 26; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0726.010.html 引文格式: 郝雪龙,张东晖,宋晓云,等.不同取向 7050 铝合金试样的晶间腐蚀动力学 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 93-99.

0 引 言

7050 高强铝合金(Al-Zn-Mg-Cu 系)由于 其具有质轻、强度高、工艺性能优异的特点,被广 泛应用于航空航天领域[1-4]。随着我国航空航天 工业的迅速发展,对高强7系铝合金的性能提出 了越来越高的要求,不仅要求其具有较高的强 度,还要求其具有较强的抗腐蚀性能^[5-6]。高强铝 合金的腐蚀一般沿晶界扩展,易发生晶间腐蚀, 晶间腐蚀成为研究的重点[7-9]。贾科等[10]研究了 单级失效对 7050 铝合金力学性能及晶间腐蚀性 能的影响,结果表明合金的晶间腐蚀敏感性与晶 间析出相和无沉淀析出带的特征有关。黄明 初^[11]采用金相显微镜、透射电镜研究了晶粒组织 对 7475 铝合金晶间腐蚀性能的影响,表明部分 再结晶的铝合金较完全再结晶的铝合金有更正 的腐蚀电位,具有更好的抗晶间腐蚀能力。张新 明等[12]研究了回归时间对 7050 铝合金晶间腐蚀 性能的影响,结果表明:随着回归时间的延长,晶 界析出相逐渐粗大且不连续分布,提高了合金的 抗晶间腐蚀性能。李国峰等[13]研究了回归冷却 速率对 7050 铝合金力学性能及晶间腐蚀抗力的 影响规律。罗勇等[14]研究表明强化固溶处理改 善了 7075 铝合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀性能。

然而,对 7050 铝合金轧制厚板不同取向试 样的晶间腐蚀行为的研究鲜有报道。为此,文中 针对 7050 铝合金厚板不同取向,系统研究了 3 种 取向试样的晶间腐蚀行为,结合晶间腐蚀形貌, 给出了不同取向试样的晶间腐蚀失重及腐蚀深 度的动力学规律,以期为其作为重要结构件的加 工制备提供依据。

1 试 验

1.1 试验材料

试验材料为 60 mm 厚的 7050 铝合金厚板, 其热处理状态为 T7451,其化学成分为(质量分数/%):0.12 Si;0.15 Fe;2.40 Cu;0.10 Mn; 2.10 Mg;0.04 Cr;6.20 Zn;0.06 Ti;0.12 Zr;余 量为 Al。

晶间腐蚀试样均为 2.5 cm×2.5 cm 的正方 形薄片,其中试样厚度为 5 mm,用砂纸去除其表 面氧化层并打磨至 1 500 号,对试样边缘封样保 护,取样和封样方式如图 1 所示。分别在 3 个板 材成型方向,即纵向 L、横向 T 和短横向 S 取样, 试验时分别腐蚀 L-T 面、T-S 面和 L-S 面,研究 每个面的晶间腐蚀情况。



图 1 取样方向示意图 Fig. 1 Schematic diagram of the sample direction

1.2 试验方法

晶间腐蚀试验根据 GB/T7998-2005 进行。 试验前对试样腐蚀面进行预处理:砂纸打磨、封 样、除油、去离子水冲洗、吹干。将样品垂直悬挂 于腐蚀溶液(腐蚀介质为:57 g NaCl+10 mL $H_2O_2+1LH_2O$)中浸泡,溶液体积与试样表面积 之比不少于 5 mL/cm²,温度控制在(35±1) ℃。 在腐蚀 6、12 和 24 h 时取出试样去除腐蚀产物后 用扫描电镜观察表面腐蚀形貌。在腐蚀0.5、1、 2、4、6、8、10、12、18 以及 24 h 后每个时间点取 3 个平行试样,采用腐蚀失重法分析该材料不同取 样方向的晶间腐蚀失重情况。将每个时间点的 样品垂直试验面方向一端切去 5 mm, 切后制备 截面金相试样,并在金相显微镜上观察晶间腐蚀 深度,并进行晶间腐蚀深度研究。对腐蚀6h后 的试样进行晶间腐蚀等级评价。采用 HB5257-83 来进行腐蚀试验结果的重量损失测定和腐蚀 产物的清除。

2 结果与分析

2.1 金相组织

图 2 为 7050 铝合金厚板的 L-T、T-S和 L-S 3 个面的金相组织。由图可知:材料在轧制过 程中晶粒沿轧制方向挤压变得细长,整个晶粒呈 扁平状;由大量的细小亚晶界和粗大再结晶晶粒 组成;腐蚀后再结晶区域如图 2(a)所示。未再结 晶区域含大量亚晶界,腐蚀后呈黑色;横断面上 的再结晶呈类等轴状,纵向面和轧制面上的再结 晶晶粒沿轧向拉长。粗大的第二相以链状形式 沿轧制方向分布,从板材表层到中心,第二相尺 寸明显增大,粗大第二相多分布在再结晶晶粒内



(a) L-T side (b) T-S side (c) L-S side
 图 2 7050 铝合金的金相组织
 Fig. 2 Metallographic structure of the 7050 aluminum alloy

部,主要是未固熔的 S 相(CuMgAl₂)、T 相 (AlZnMgCu)以及一些难溶相。

2.2 晶间腐蚀形貌

腐蚀开始时 3 种取向试样表面的腐蚀损伤 情况差别不大,但 T-S 面取向试样较其它取向试 样表面多一些点蚀坑。点蚀发展到一定阶段就会 诱发晶间腐蚀,而点蚀坑正是诱发源。腐蚀 6 h 后,取出试样用去离子水冲洗吹干后在扫描电镜 下观察,得到了 L-T 面、T-S 面和 L-S 面的腐蚀 形貌,如图 3 所示。从图中可以看到晶界被腐蚀 之后裸露出来的晶粒,而且在被腐蚀的晶界附近 堆积着大量的腐蚀产物。可见,T-S面试样表面 有大量的孔洞出现,而且这些孔洞与其它 2 个面 试样相比要显得更深一点。这说明腐蚀在 T-S 面向内部发展的更深,腐蚀最严重(如图 3(b))。 L-T 面与 T-S 面相比,腐蚀情况要弱一些,在图 中我们发现其裸露出来的部分较细,晶界处虽然 有产物堆积,但是数量很少。L-T 面孔洞几乎没 有,而且产物堆积很少,在腐蚀过程中晶界被腐 蚀后,晶粒容易脱落。L-S 面的晶界发生了明显 的腐蚀,呈现"层片状"形貌,而且腐蚀产物的堆 积较少。



(a) L-T side (b) T-S side (c) L-S side
 图 3 7050 铝合金晶间腐蚀 6 h 后的形貌
 Fig. 3 Morphologies of the 7050 aluminum alloy after intergranular corrosion for 6 h

晶界腐蚀 12 h 时,7050 铝合金 3 个试验面 的腐蚀情况都很严重,如图 4 所示。试样表面堆 积着大量的腐蚀产物,而且晶粒的形状已经不能 很明显的区分开来。与 6 h 时的腐蚀形貌相比, 腐蚀 12 h 时试样的 L-S 面和 T-S 面几乎看不到 任何孔洞的存在,这是因为随着腐蚀的进行,产 物不断堆积,填塞在孔洞之中。填塞在孔洞中的 腐蚀产物,一方面阻碍了孔洞内外腐蚀溶液的流 通,更有利于点蚀的发生;另一方面,腐蚀产物堆 积所产生的楔形力也促使晶粒的剥落。L-T面 试样,腐蚀产物已经完全覆盖了晶粒,以至于没 有了与6h相比较深的腐蚀痕迹。腐蚀产物覆盖 了晶界,所以此时很难分辨该材料的3个试验面 中哪个腐蚀最快。

腐蚀试验进行到 24 h时(见图 5),试样表面 包裹了厚厚的一层腐蚀产物,但是和 12 h相比, 试样表面腐蚀晶界的形貌较清楚,所以可以推断 24 h时看到的腐蚀形貌是在 12 h的腐蚀产物脱 落以后产生的新一轮晶间腐蚀。腐蚀以后的晶 界上包裹了厚厚的一层腐蚀产物,而且腐蚀产物 呈疏松多孔状。与T-S面相比,L-T面试样的 表面晶界的形状较为清晰,包裹的腐蚀产物略少 于前者。T-S面试样表面的腐蚀形貌较为平整, 脱落的为宽大、片层状的晶粒。

通过以上对铝合金厚板不同试验面 6、12 和

24 h 扫描形貌的分析,可以发现在 6 h 之前,T-S 面的腐蚀发展要快。当腐蚀到 12 h 时,试验表面 堆积了大量腐蚀产物以至于不能清楚分辨出晶 界的形状,而且 L-S 和 T-S 面腐蚀较深。腐蚀 到 24 h 时,L-T 面有轻微的脱落痕迹,其余 2 种 试样的表面的腐蚀向着更深层发展。腐蚀的发 展与材料轧制过程中的金相组织分布相关。



(a) L-T side (b) T-S side (c) L-S side 图 4 7050 铝合金晶间腐蚀 12 h 后的形貌

Fig. 4 Morphologies of the 7050 aluminum alloy after intergranular corrosion for 12 h



(a) L-T side (b) T-S side (c) L-S side
 图 5 7050 铝合金晶间腐蚀 24 h 后的形貌
 Fig. 5 Morphologies of the 7050 aluminum alloy after intergranular corrosion for 24 h

2.3 晶间腐蚀深度形貌

将晶间腐蚀 6 h 的 L-T 面、T-S 面和 L-S 面试样做切面金相试样,得到不同腐蚀方向晶间腐蚀深度的形貌图,如图 6 所示。

由图可知:在6h时,3种试样已经出现了晶间腐蚀的典型形貌,并且有局部脱落。L-T面试样腐蚀6h后截面如图6(a)所示,可以看到即将脱落的晶粒。T-S面、L-S面的腐蚀更容易沿着晶界向纵深发展。

试验结束后,测量其最大腐蚀深度如表1所示。由表1可知,L-T面腐蚀试样的晶间腐蚀为3级,其它2个面的晶间腐蚀为4级。T-S面的晶间腐蚀更容易向着L方向发展,晶间腐蚀深度

最大,L-T 面晶间腐蚀的最大腐蚀深度最小,腐 蚀不容易沿 S 方向进行。

2.4 晶间腐蚀失重动力学

分别计算 3 种试样在不同晶间腐蚀时间后的腐蚀重量损失,得到其腐蚀失重随腐蚀时间变化的曲线图,如图 7 所示。

由图可见,T-S面试样的腐蚀失重略高于其他2个方向。结合金相组织和晶间腐蚀形貌可知,T-S方向试样单位体积内晶界含量多,所以更有利于晶间腐蚀的发展。另一方面,因为T-S面晶界短小杂乱,晶粒之间的堆叠较小,所以晶粒的晶界被完全腐蚀的可能性较大,即随着腐蚀的进行,T-S面会有较多的腐蚀产物脱落。



(a) L-T side (b) T-S side (c) L-S side
 图 6 7050 铝合金晶间腐蚀 6 h 后的截面形貌
 Fig. 6 Cross section morphologies of the 7050 aluminum alloy after intergranular corrosion for 6 h

表17050铝合金不同取向的晶间腐蚀深度

Table 1 Intergranular corrosion depth of the different oriented 7050 aluminum alloy

Orientation	Corrosion depth/ μm	Corrosion level
T-S	116	4
L-S	105	4
L-T	97	3



图 7 7050 铝合金晶间腐蚀失重曲线

Fig. 7 Intergranular corrosion weight loss curves of the 7050 aluminum alloy

腐蚀失重数据常采用幂函数拟合^[15-16],现将 腐蚀失重曲线按照公式 $W = a \cdot t^b$ 进行拟合,得 到图 8 所示曲线,拟合参数如表 2 所示。其中,W 代表腐蚀失重,g;a、b 为常数;t 表示腐蚀时间,h。 比较表中的拟合相关系数 R 值可知:曲线拟合程 度很高,很好的表现了腐蚀失重随腐蚀时间的变 化规律。常数 a、b 差距不大,腐蚀 0~1.48 h 时, L-S 面的腐蚀失重大,腐蚀 1.48 h 之后 T-S 面 的腐蚀失重最大。

对腐蚀失重进行计算,得到平均腐蚀速度曲





Fig. 8 Intergranular corrosion weight loss fitting curves of the 7050 aluminum alloy

表 2 腐蚀失重曲线拟合参数值

Table 2 Fitting data of the corrosion weight loss curves

Orientation	n a	b	Fitting formula	R-square
L-T	0.024	0.472	$W = 0.024 t^{0.472}$	0.913
L-S	0.032	0.446	$W = 0.032t^{0.446}$	0.940
T-S	0.031	0.472	$W = 0.031 t^{0.472}$	0.948

线图,如图9所示。可见,3种试验面走势非常相 似。在0~1.5h之内,3种试样的腐蚀速度都是 急剧增大,这主要是因为在此期间反应刚刚开 始,铝合金基体完全暴露在腐蚀溶液中,所以腐 蚀发展非常顺利。腐蚀速度在1.5h左右到达最 高峰,之后开始下降。这可能是因为1.5h时点 蚀达到饱和,腐蚀产物开始在表面堆积,铝合金 基体因为腐蚀产物的覆盖和腐蚀溶液接触面减 少,所以腐蚀速度开始下降。之后产物堆积越来 越多,虽然因为产物的剥落,有新面露出,但是腐 蚀速度总体仍然是逐渐降低的。





Fig. 9 Intergranular corrosion speed curves of the 7050 aluminum alloy

2.5 晶间腐蚀深度动力学

测量试样晶间腐蚀的最大深度(平均值),如 图 10 所示。从图中可知,腐蚀开始时,深度增加 明显,L-S 面试样的腐蚀深度大;随着晶界腐蚀 的不断进行,T-S 面晶界腐蚀深度最大,该面的 晶间腐蚀更容易向纵深方向发展。





Fig. 10 Intergranular corrosion depth curves of the 7050 aluminum alloy

将腐蚀深度按照公式 y=a・t^b进行拟合,得 到腐蚀深度随时间变化曲线如图 11 所示,拟合 参数如表 3 所示,其中,y 表示腐蚀深度,cm;a、b 为常数;t 表示腐蚀时间,h。表中的拟合相关系 数值很接近 1,曲线拟合程度很高,很好的反应了 腐蚀深度随腐蚀时间的变化的动力学规律。常 数 a、b 差距不大,发生腐蚀时,T-S面腐蚀的试 样更容易向纵向深度发展。

3 结 论

(1) 7050 铝合金厚板晶粒沿轧向扁平分布,



图 11 7050 铝合金晶间腐蚀深度曲线拟合

Fig. 11 Intergranular corrosion depth fitting curves of the 7050 aluminum alloy

表3腐蚀深度曲线拟合参数值

Table 3 Fitting data of the corrosion depth curves

Orientation	а	b	Fitting formula	R-square
L-T	0.056	0.448	$W = 0.056t^{0.448}$	0.903
L-S	0.062	0.468	$W = 0.062t^{0.468}$	0.909
T-S	0.063	0.488	$W = 0.063t^{0.488}$	0.945

横断面再结晶呈类等轴状,粗大第二相以链状分 布在晶界,主要是未固熔 S 相、T 相以及一些难 溶相,这是导致晶间腐蚀行为差异的主要原因。

(2)腐蚀形貌及晶间腐蚀深度形貌研究表明,腐蚀始于晶界处的第二相,由轧制造成的晶 粒形状分布不均导致3个方向腐蚀情况存在较 大差异,L-T面为3级晶间腐蚀;T-S面和L-S 面存在较多的晶界,更易向纵深腐蚀,发生4级 晶间腐蚀。

(3) 晶间腐蚀失重研究表明,T-S 面的腐蚀 失重最大,有较多的腐蚀产物脱落。采用幂函数 方法拟合了腐蚀失重曲线,得到了 L-T、T-S 和 L-S 面腐蚀失重随时间变化的拟合方程。

(4)得到了不同取向试样的晶间腐蚀深度随腐蚀时间变化曲线,并对其进行了幂函数拟合,得到了腐蚀深度随时间变化的晶间腐蚀动力学方程。

参考文献

 Li P Y, Xiong B Q, Zhang Y A, et al. Quench sensitivity and microstructure character of high strength AA7050 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(2): 268-274.

[2] Gao P, Zhou T T, Xu X Q, et al. Refinement mechanism

research of A13Ni phase in Ni-7050 alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(1): 6-13.

- [3] 李文斌,潘清林,邹亮,等.含 Sc 的超高强 Al-Zn-Cu-Mg-Zr 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀行为 [J]. 航空材料学 报,2008,28(1):53-58.
- [4] Liao H L, Lin J C, Lee S L. Effect of pre-immersion on the SCC of heat-treated AA7050 in an alkaline 3.5% NaCl
 [J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 209-216.
- [5] 张新明,张小艳,刘胜胆,等.固溶后降温预析出对 7A55 铝合金力学及腐蚀性能的影响 [J].中南大学学报,2007, 38(5):789-794.
- [6] 刘建华,郝雪龙,李松梅,等.新型含钪 Al-Mg-Cu 合金的抗应力腐蚀开裂特性的研究 [J].中国有色金属学报, 2010,20(3):415-419.
- [7] 游江海,李鹏辉,李国锋,等.回归处理工艺对7050 铝合 金力学和晶间腐蚀性能的影响[J].中南大学学报,2008, 39(5):965-974.
- [8] 张福豹,许晓静,吴桂潮,等. 锆微合金化 6013 型铝合金的 抗晶间腐蚀性能 [J]. 航空材料学报,2011,31(1):52-57.
- [9] 潘道召,王芝秀,李海,等.双级时效对 6061 铝合金拉伸 性能和晶间腐蚀性能的影响 [J].中国有色金属学报, 2010,20(3):435-441.
- [10] 贾科,潘清林. 单级时效对 7050 铝合金力学性能及晶间腐蚀

性能的影响 [J]. 材料热处理技术, 2012, 41 (11): 194-198.

- [11] 黄明初. 晶粒组织对 7475 铝合金晶间腐蚀性能的影响 [J]. 矿冶工程, 2012, 30(6): 194-198.
- [12] 张新明,李鹏辉,刘胜胆,等.回归时间对7050铝合金晶间腐蚀性能的影响[J].中国有色金属学报,2008,18 (10):1795-1800.
- [13] 李国锋,张新明.回归冷却速率对7050 铝合金力学性能及 晶间腐蚀抗力的影响 [J].中国有色金属学报,2013,23 (5):202-208.
- [14] 罗勇,许晓静,张允康,等.强化固溶处理对7075 铝合金 晶间腐蚀和剥落腐蚀性能的影响[J].材料热处理技术, 2012,41(14):203-208.
- [15] 周和荣,马坚,陆启凯,等.典型铝合金在江津自然大气环 境中腐蚀行为研究[J].装备环境工程,2009,6(3):10-14.
- [16] Fuente D de la, Otero-Huerta E, Morcillo M. Studies of long-term weathering of aluminium in the atmosphere [J]. Corrosion Science, 2007, 49(7): 3134-48.

作者地址:北京市西城区新外大街2号 100088 北京有色金属研究总院 Tel: (010) 8224 1372 E-mail: xlhaogrinm@126. com

(责任编辑:黄艳斐)

•本刊讯•

本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714-2005,并参考 CAJ-CDB/T1-1998 技术规范,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献 应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称 且首字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在3名以上只列前3名,后加",等";题名后应标注 文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ① 期刊:[序号] 作者. 文名[J]. 刊名,出版年,卷(期):起止页码.
- ② 论文集:[序号] 作者.题名[C].编者.文集名,出版地:出版者,出版年,起止页码.
- ③ 学位论文:[序号] 作者. 题名[D]. 保存地:学位授予单位,年份.
- ④ 专著:[序号] 著者名. 书名[M]. 版本. 出版地:出版者,出版年.
- ⑤ 报告:[序号] 作者名. 报告题名[R]. 出版地:出版者,出版年.
- ⑥ 标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号一发布年. 标准名称[S].
- ⑦ 专利:[序号] 专利所有者. 专刊题名[P]. 专利国名:专利号. 年一月一日(批准日期).
- ⑧ 报纸:[序号] 作者. 题名[N]. 报纸名, 年一月一日(版次).

⑨ 电子文献:[序号] 作者名.题名[J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]).电子文献出处或可获得的地址,发表或更新日期.