

含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的回归再时效处理制度

李文斌^{1,2}, 潘清林¹, 刘俊生¹, 刘晓艳¹, 郭昀抒¹, 张心明¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 湖南城市学院 土木工程学院, 益阳 413000)

摘要: 采用透射电镜分析、力学拉伸性能测试和电导率测试, 研究不同回归再时效 (RRA) 处理制度对含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织与性能的影响。结果表明: 采用 120 °C, 24 h 预时效+180 °C, 30 min 回归处理+120 °C, 24 h 终时效的 RRA 处理工艺, 可以使合金获得理想的力学性能和抗应力腐蚀性能; 与 T6 态相比, 该工艺获得的合金强度仅略微下降, 而电导率则大大提高; 含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金经 RRA 处理后, 晶内含大量均匀细小的 η' 相和少量的 η 平衡相, 合金晶界处的平衡相粗化明显, 呈现断续、孤立分布; 与 T6 态处理的合金相比, 无沉淀析出带变宽; 其晶内析出相与 T6 峰值时效态的类似, 晶界组织与双级过时效态的组织类似。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金; Sc; 超高强; 再时效; 力学性能; 微观组织

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Optimum retrogression and reaging heat treatment of super-high strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy containing Sc

LI Wen-bin^{1,2}, PAN Qing-lin¹, LIU Jun-sheng¹, LIU Xiao-yan¹, GUO Yun-shu¹, ZHANG Xin-ming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Civil Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The effects of retrogression and reaging (RRA) treatment on the microstructures and mechanical properties of super-high strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy containing Sc were studied by transmission electron microscopy, tensile and conductivity tests. The results show that perfect mechanical and stress corrosion resistance properties can be gained if the alloy is treated by the RRA heat treatment of 120 °C, 24 h pre-ageing, 180 °C, 30 min retrogression and 120 °C, 24 h re-ageing. Compared with the T6 sample, the strength of the alloy decreases slightly while the conductivity increases greatly. Treated by RRA, a great amount of fine and homogenized distributed precipitations η' and few equilibrium phases η are observed inside the grains, while the equilibrium phases on the grain boundaries coarsen obviously, distributing discontinuously and isolated. The precipitation free zones are broadened than that of the T6 sample. The microstructure inside the grains is similar to that of the T6 sample while the microstructure of the grain boundary is similar to that of the duplex over-aged sample.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy; Sc; super-high strength; re-aging; mechanical properties; microstructure

超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金是一种高性能结构铝合金材料, 应用于航空航天工业领域。近年来, 为了进一步提高合金性能, 在合金中添加微量 Ag、Zr 和 Sc

等元素^[1-3]。其中 Sc 是迄今为止所发现的对优化铝合金性能最为有效的合金元素^[3], 通常都采取复合添加 Sc 和 Zr 的方式^[4-5]。含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合

金在峰值时效(T6)状态下具有很高的强度,但对应力腐蚀开裂(SCC)敏感。采用双级过时效处理虽然可以提高合金的抗应力腐蚀性能,但其强度要下降 10%~15%^[6],仍不能将合金强度和抗应力腐蚀性能有机统一起来。研究表明^[7-8],回归再时效(Retrogression and reaging, RRA)处理能使超高强铝合金在保持 T6 状态强度的同时获得接近 T73 状态的抗应力腐蚀性能,是提高超高强铝合金综合性能的有效手段。其处理方法主要是由预时效处理、高温短时回归处理和低温再时效处理三级时效过程组成。对于超高强铝合金的 RRA 处理,曾渝等^[9]、王洪斌等^[10]和 WEI 等^[11]报道,其回归温度在 180~240 °C 之间,回归时间为 0~600 s,并提出回归温度越高,所用的回归时间越短。但高温回归不适用于工业应用,冯春等^[12]、FENG 等^[13]和宁爱林等^[14]研究高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金在较低温度下回归对抗应力腐蚀性能的影响,表明较低温度回归仍能较大程度地提高合金的抗应力腐蚀性能,但仍然缺乏对不同 RRA 处理对合金性能和组织影响的研究。本文作者研究不同回归温度和时间对含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金性能和组织的影响,确定了含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的最优 RRA 处理制度,为含 Sc 超高强铝合金的热处理工艺选择提供理论和实验依据。

1 实验

本实验所采用的合金成分为 Al-8.1Zn-2.05Mg-2.3Cu-0.12Zr-0.2Sc(质量分数, %),合金在坩埚电阻炉中熔炼,采用水冷铜模急冷铸造。铸锭经 460 °C 保温 24 h 均匀化处理后铣面,轧制成 2.3 mm 厚的板材。采用的固溶制度为 465 °C, 40 min 以及 490 °C, 30 min 和水淬。预时效制度为 120 °C, 24 h。由于高温回归不适用于工业应用,本实验采用的是较低温度下较长时间回归。回归处理实验方案为: 1) 固定回归时间为 30 min, 回归温度为 160、170、180、190 和 200 °C, 水淬; 2) 固定回归温度为 180 °C, 回归时间为 15、30、45 和 60 min, 水淬。再时效与预时效处理制度均为 120 °C, 24 h。

实验合金经热处理后按照 GB/T 228—2002 的规定加工试样。拉伸试验在 CSS-44100 电子万能材料试验机上完成。电导率测试在 7501 型涡流电导仪上进行,测量前用标准块进行校准。采用透射电子显微镜(TEM)观察合金的微观组织。透射电镜样品经机械预

减薄后双喷穿孔而成,电解液为硝酸和甲醇(体积比为 1:3)混合液,温度低于 20 °C。TEM 组织观察在 TECNAI G²20 电镜上进行,加速电压为 200 kV。

2 结果与分析

2.1 RRA 处理对合金力学性能的影响

回归时间为 30 min, 回归温度与合金力学性能和电导率的关系如图 1 所示。从图 1 中可见,随着回归温度升高,合金强度呈先上升后下降的趋势,合金强度的峰值出现在 170 °C; 伸长率随回归温度升高而不断下降(见图 1(a)); 合金电导率随回归温度升高而单调上升,且幅度较大(见图 1(b))。合金在 180 °C 回归时强度值与 170 °C 相差不大,但是电导率提高较多,考虑到合金用 RRA 处理是为了提高合金抗应力腐蚀性能,而电导率又与合金抗应力腐蚀性能紧密相联^[14-15]。综合以上确定含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金 RRA 处理的回归温度为 180 °C。

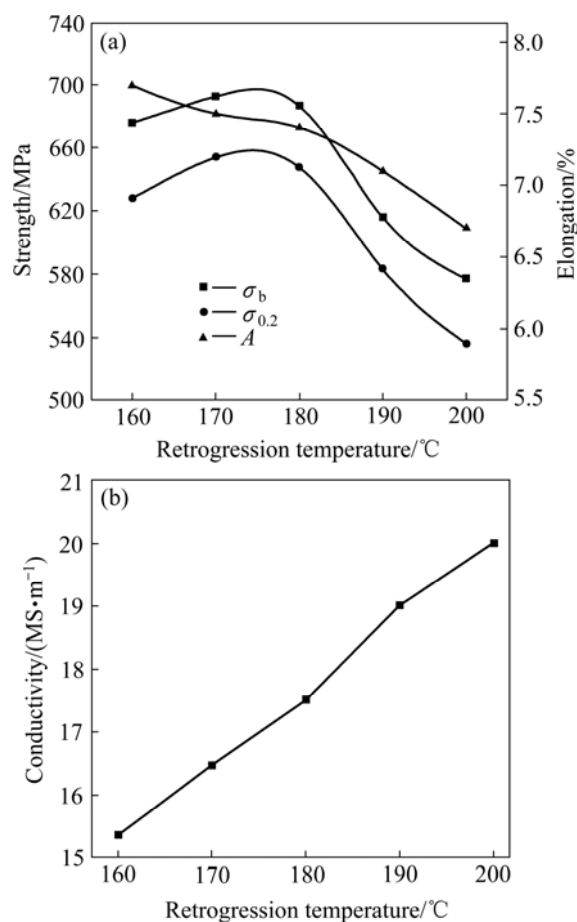


图 1 回归温度与合金力学性能和电导率的关系

Fig.1 Relationships among retrogression temperature and mechanical properties(a) and conductivity(b) of alloys

在确定回归温度之后, 采用调整回归时间的方法来优化合金 RRA 处理制度。图 2 所示为回归温度 180 °C 时回归时间与合金力学性能和电导率的关系。从图 2 可见, 其变化规律与图 1 相似, 随着回归时间的延长, 合金强度先升高而后降低, 其峰值出现在回归时间 30 min 处, 伸长率呈不断升高趋势; 合金电导率随回归时间延长而单调上升, 只是增加幅度较小。综合确定含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金 RRA 处理的回归时间为 30 min。

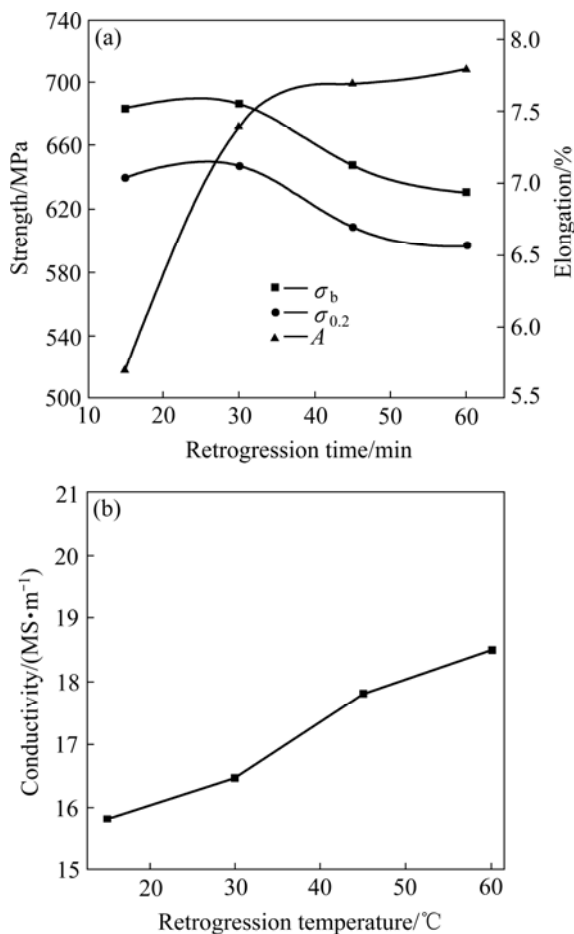


图 2 回归时间与合金力学性能和电导率的关系

Fig.2 Relationships among retrogression time and mechanical properties(a) and conductivities(b) of alloys

适宜的 RRA 时效工艺, 应能使合金得到良好的抗应力腐蚀性能(高电导率), 同时尽量减少强度和塑性损失。基于上述实验结果, 本研究选取 180 °C, 30 min 为含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金 RRA 处理时的回归处理制度。经此 RRA 处理后, 合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率和电导率分别为 687 MPa、648 MPa、7.4%和 17.5 MS/m, 与峰值时效态合金性能 694 MPa、651 MPa、7.9%和 14.2 MS/m 相比, 强度和塑

性只是稍有损失, 但电导率提高了较多, 反应出合金的抗应力腐蚀性能大大改善。

2.2 回归再时效处理对合金微观组织的影响

图 3 所示为不同 RRA 处理后合金的 TEM 像。由图 3(a)可见, 合金在 T6 态下, 晶内析出相细小弥散分布, 晶界上的析出相呈连续链状分布。晶内析出相主要为 η' 相(MgZn₂)的混合物, 晶界析出相主要为 η 相。从图 3(b)、(c)和(d)可以看出, 经 160 和 180 °C RRA 处理后的晶内粒子较 T6 态的略有长大, 其析出相为 η' 相和少量的 η 平衡相; 经 200 °C 回归时合金晶内粒子长大, 主要为 η 平衡相, 故合金的强度大幅度下降。随着回归温度的升高, 合金晶界处的平衡相粗化明显, 断续分布程度增加, 无沉淀析出带(PFZ)变宽现象。晶界处平衡相越粗大, 且呈孤立分布, 表明合金的抗应力腐蚀性能越好, 与电导率表现的规律一致。图 3(c)、(e)和(f)则体现了合金在不同回归时间下微观组织变化规律。由图 1 可知, 所有状态下的晶内组织都比 T6 态的组织粗大, 回归 15 和 30 min 后, 粒子长大不明显, 回归 60 min 后晶内组织已显得粗大。随着回归时间的延长, 合金晶界处析出相越来越粗大, 孤立分布的程度越来越明显。PFZ 宽度也增加。合金经回归再时效处理后微观组织呈现为与峰值时效类似的均匀弥散的晶内析出相和与双级过时效类似的晶界结构, 故而合金经 RRA 处理后既保持了高的强度而又增强了抗应力腐蚀性能。

3 讨论

RRA 处理是一种特殊的时效制度, 其关键在于回归处理阶段, 正是由于进行回归处理, 才使得 RRA 合金在具有峰值时效强度的同时, 又具有双级过时效的抗应力腐蚀能力。

3.1 RRA 处理对合金组织和性能的影响

由于含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中 Sc、Zr 的添加只影响其时效动力学, 而不影响合金的沉淀析出序列^[16], 所以含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金时效析出与一般的 Al-Zn-Mg-Cu 合金无异。Al-Zn-Mg-Cu 合金中强度和硬度的变化主要由 GP 区、 η' 相和 η 相的尺寸、数量和分布所决定。合金的时效析出过程按过饱和固溶体—GP 区— η' 相— η 相的顺序进行。第一级时效处理为预时效处理, 与峰值时效制度相同, 具有峰值时效的组织特征, 基体为均匀细小的 η' 相,

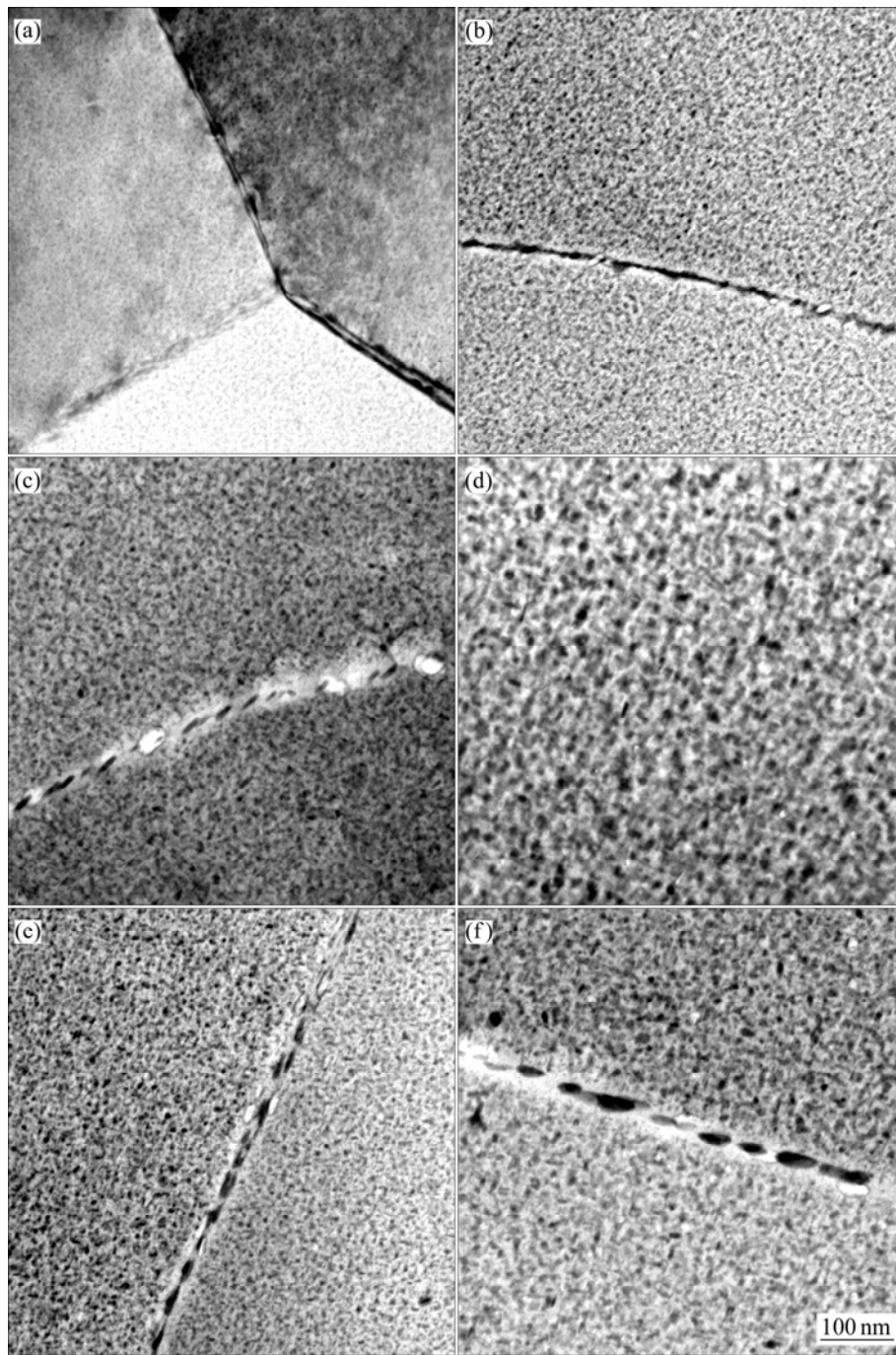


图3 不同回归处理合金的TEM像

Fig.3 TEM images of alloys after different retrogressions treatment: (a) T6; (b) 160 °C, 30 min; (c) 180 °C, 30 min; (d) 200 °C, 30 min; (e) 180 °C, 15 min; (f) 180 °C, 60 min

晶界为连续链状析出物 η' 和 η 相；第二级时效即为回归处理，由于合金晶界区域原子偏离平衡位置，析出相成核的自由能障碍小，溶质偏析程度高，成核速度快，析出相成核后迅速长大，且在此阶段已形成较稳定的 η' 和 η 相在高温下不回溶，而向着更稳定的方向发展，晶界析出物尺寸加大并开始聚集、孤立，成为断续结构；第三级时效为再时效处理，使高温过饱和

状态的回归合金重新析出强化相，合金强度得到回复和提高。最终使 RRA 处理保持了 T6 峰值状态的强度，晶界析出相特征类似于 T73 状态的。

随回归温度升高和回归时间延长，合金强度先升高后下降，可能的原因如下：由于温度越高时，晶界与晶内的溶质原子与空位的扩散速度越快，达到最佳回归状态所需的时间也就越短；随着时效温度的升高，

可能在很短的时间内回归就已经完成, 随后则是过度回归了。回归过度时, 虽可使晶界充分进入过时效阶段, 但晶内相回溶后重新析出尺寸较大的 η' 和 η 相, 成为过时效组织, 强度会大幅度降低^[17-18]。在随后的最终时效过程中, 这些析出相会继续长大, 由于这些粗大相降低了最终时效后晶内析出相的弥散度, 所以强度会降低。

回归初期, 晶内共格析出相回溶, 导致基体固溶度增大, 晶格畸变严重, 会使电导率减小。同时, 共格析出相周围应力场消失, 会引起电导率增加。随着回归时间的延长, 半共格和共格沉淀相大量析出, 基体固溶度下降, 电导率提高。提高回归温度, 沉淀相析出加快, 基体加速贫化, 电导率上升。由此可见, 选择合适的回归温度和回归时间至关重要。

3.2 RRA 处理对合金抗应力腐蚀性能的影响

合金电导率的变化表明, 与单级峰值时效相比, RRA 处理后, 合金的抗应力腐蚀性能明显改善。应力腐蚀的作用机理主要有两种观点^[19]: 一种认为晶界析出相在腐蚀介质下优先阳极溶解; 另一种观点则认为氢在晶界富集导致氢脆, 这些都与晶界有重要关系。因此, 合金的应力腐蚀性能主要由晶界析出相的粒度和分布决定。晶界分布尺寸和间距较大的析出相均有利于提高抗应力腐蚀性能。而晶界析出粒子由链状转变为孤立状分布, 5 个回归再时效状态均具有分立、尺寸较大的晶界析出相(η), 因此具有优良的抗应力腐蚀性能(见图 3(b)~(f))。由于晶内与晶界在析出相的形核与长大热力学与动力学上的差异, 7×××系超高强铝合金晶内与晶界的析出组织差异显著。晶内析出相通常为 η' 和 η 相, 晶内平衡析出相(η 相)析出少, 亚稳相(η' 相)析出多且尺寸小而弥散, 沉淀强化效应越显著, 合金的强度越高; 晶界析出相为 η 相并存在晶界无沉淀区, 而晶界析出相(η 相)尺寸和间距越大, 应力腐蚀抗力越高。

通过上面的分析可知, 合金经 RRA 处理后, 晶内析出物为类似于 T6 峰值时效态的组织, 即大量弥散均匀分布的 η' 和少量粗大的 η 相, 而晶界则主要是粗大的不连续分布的 η 相, 且晶界无沉淀区较宽。在应力腐蚀条件下, 晶界析出相可作为阳极优先溶解, 晶界上粗大的断续析出物可在一定程度上切断阳极腐蚀通道, 增加应力腐蚀开裂的阻力, 使得晶界区域阳极溶解的速度减慢。另外, 粗大晶界析出相是氢陷阱, 能减轻基体中晶界附近氢原子聚集, 降低晶界氢含量, 抑制氢脆。因此, RRA 处理扩大了晶内与晶界附近析出组织的差异, 可以保证 7×××系合金具有高强度的同

时, 并提高其抗应力腐蚀性能。

4 结论

1) 采用 120 °C, 24 h 预时效、180 °C, 30 min 回归处理和 120 °C, 24 h 终时效的 RRA 处理工艺, 可以使含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金获得理想的力学性能和抗应力腐蚀性能。其强度与 T6 态的相比仅略微下降, 而电导率则大大提高。

2) 含 Sc 超高强 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金经 RRA 处理后, 晶内为均匀细小的 η' 相和少量的 η 平衡相, 合金晶界处的平衡相粗化明显, 呈现断续、孤立分布, 无沉淀析出带较 T6 态的宽。其晶内析出相与 T6 峰值时效态的类似, 晶界结构与双级过时效态的结构类似。

REFERENCES

- [1] 张 坤, 刘志义, 冯 春. 添加微量 Ag 对高 Zn 超高强铝合金微观组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 116-122.
ZHANG Kun, LIU Zhi-yi, FENG Chun. Effect of small addition of silver on microstructure and mechanical properties of high-zinc super-high strength aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 116-122.
- [2] 杨守杰, 谢优华, 陆 政, 苏 彬, 戴圣龙, 颜鸣皋. Zr 对超高强铝合金时效过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(2): 226-230.
YANG Shou-jie, XIE You-hua, LU Zhen, SU Bin, DAI Sheng-long, YAN Ming-gao. Influence of zirconium on ageing process in super-high strength aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(2): 226-230.
- [3] 戴晓元, 夏长清, 刘昌斌. 加钪对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 913-915.
DAI Xiao-yuan, XIA Chang-qing, LIU Chang-bin. Effect of Sc addition on microstructures and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 913-915.
- [4] YIN Z M, PAN Q L, ZHANG Y H, JIANG F. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg based alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 280(1): 151-155.
- [5] OCENASEK V, SLAMOVA M. Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al-Mg alloys[J]. Materials Characterization, 2001, 47(2): 157-162.
- [6] 张 坤, 刘志义, 郑青春, 许晓嫦, 叶呈武. 高 Zn 超高强铝合金的回归再时效处理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(2): 188-192.
ZHANG Kun, LIU Zhi-yi, ZHENG Qing-chun, XU Xiao-chang,

- YE Cheng-wu. Effects of different retrogression and reaging heat treatment on high-zinc super-high aluminum alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(2): 188-192.
- [7] KANNO M, ARAKI I. Precipitation behavior of 7000 alloys during retrogression and reaging treatment[J]. Materials Science and Technology, 1994, 10(6): 599-603.
- [8] HALL M B. The effect of retrogression temperature on the properties of an RRA 7150 aluminum alloy[J]. Light Metal Age, 1991, 49(10): 11-15.
- [9] 曾渝, 尹志民, 朱远志, 潘清林, 周昌荣. RRA 处理对超高强铝合金微观组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(7): 1189-1194.
- ZENG Yu, YIN Zin-min, ZHU Yuan-zhi, PAN Qing-lin, ZHOU Chang-rong. Effect of RRA on microstructure and properties of new type ultra high strength aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(7): 1189-1194.
- [10] 王洪斌, 崔华, 郝斌, 程军胜, 黄进峰, 张济山. 喷射沉积超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的回归再时效处理[J]. 金属学报, 2005, 41(12): 1267-1271.
- WANG Hong-bin, CUI Hua, HAO Bin, CHENG Jun-sheng, HUANG Jin-feng, ZHANG Ji-shan. Retrogression and reaging treatment of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(12): 1267-1271.
- [11] WEI X H, TIAN N, LI N K. Retrogression and reaging treatment of Al-6.1Zn-2.6Mg-1.6Cu aluminum alloy[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 6(2): 138-141.
- [12] 冯春, 刘志义, 宁爱林, 曾苏民. 超高强铝合金 RRA 热处理工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 98-101.
- FENG Chun, LIU Zhi-yi, NING Ai-lin, ZENG Su-min. Research and progress in retrogression and reaging treatment of super-high strength aluminum alloy[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 98-101.
- [13] FENG C, LIU Z Y, NING A L, LIU Y B, ZENG S M. Retrogression and re-aging treatment of Al-9.99%Zn-1.72%Cu-2.5%Mg-0.13%Zr aluminum alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(6): 1193-1170.
- [14] 宁爱林, 刘志义, 冯春, 曾苏民. Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和电导率及抗应力腐蚀性能研究[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(2): 108-113.
- NING Ai-lin, LIU Zhi-yi, FENG Chun, ZENG Su-min. Study of microstructure, electrical conductivity and stress corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(2): 108-113.
- [15] BRAUM R. Slow strain rate testing of aluminum alloy 7050 in different tempers using various synthetic environment[J]. Corrosion, 1997, 53(6): 467-474.
- [16] 曾渝, 尹志民, 潘青林, 郑子樵, 刘志义. 超高强铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(6): 592-596.
- ZENG Yu, YIN Zhi-min, PAN Qing-lin, ZHENG Zi-qiao, LIU Zhi-yi. Present research and developing trends of ultra high strength aluminum alloys[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(6): 592-596.
- [17] 顾景诚. 铝合金时效过程(上)[J]. 轻合金加工技术, 1985(3): 25-28.
- GU Jing-cheng. The ageing process of aluminum alloys[J]. Machining Technology of Light Metal, 1985(3): 25-28.
- [18] 顾景诚. 铝合金时效过程(下)[J]. 轻合金加工技术, 1985(4): 14-18.
- GU Jing-cheng. The ageing process of aluminum alloys[J]. Machining Technology of Light Metal, 1985(4): 14-18.
- [19] BURLEIGH T D. The postulated mechanisms for stress corrosion cracking of aluminum alloy: A review of the literature 1980-1989[J]. Corrosion, 1991, 47(2): 89-98.

(编辑 李艳红)