

回归冷却速率对 Al-Zn-Mg-Cu 合金型材组织与性能的影响^①

关悦¹, 高靖靖¹, 胡庆宽¹, 郑鹏辉¹, 柯书忠¹, 贺春花², 叶凌英²

(1.河南省紧固连接技术重点实验室,河南 信阳 464000; 2.中南大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘要: 通过硬度、电导率、室温拉伸、局部腐蚀和应力腐蚀等性能测试,结合金相显微镜和透射电镜等微观组织表征方法,研究了回归再时效工艺中不同回归冷却速率对 Al-Zn-Mg-Cu 合金型材组织与性能的影响。结果表明,回归冷却速率分别为 660.0、12.7 和 0.5 °C/min 时,合金的抗拉强度分别为 663.1、653.4 和 636.9 MPa,电导率分别为 35.1%IACS、35.2%IACS 和 36.8%IACS,剥落腐蚀等级分别为 EC、EB- 和 EB,应力腐蚀敏感性指数值分别为 4.7%、4.0% 和 3.2%,晶界析出相沿长度方向的平均尺寸分别为 48.7、54.7 和 68.7 nm,晶界析出相分布间距分别为 28.9、33.6 和 40.3 nm。析出相尺寸与分布的变化是引起合金性能变化的主要原因;综合考虑合金力学性能与抗腐蚀性能,适宜的回归冷却速率范围为 0.5~12.7 °C/min。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 合金; 回归冷却速率; 力学性能; 抗腐蚀性能; 应力腐蚀; 剥落腐蚀; 晶界析出相; 微观组织; 回归再时效

中图分类号: TG139

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.032

文章编号: 0253-6099(2023)03-0140-05

Effect of Retrogression with Different Cooling Rates on Microstructure and Properties of Al-Zn-Mg-Cu Alloy Profiles

GUAN Yue¹, GAO Jingjing¹, HU Qingkuan¹, ZHENG Penghui¹, KE Shuzhong¹, HE Chunhua², YE Lingying²

(1.Henan Key Laboratory of Fastening Connection Technology, Xinyang 464000, Henan, China; 2.School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The effects of different cooling rates in retrogression and re-aging on the microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy profiles were investigated by performing tests on hardness, electrical conductivity, room temperature tensile, local corrosion and stress corrosion, combined with microstructure characterization by using metallographic microscopy and transmission electron microscopy. The results show that retrogression with cooling rates of 660.0, 12.7 and 0.5 °C/min, the alloy has a tensile strength of 663.1, 653.4 and 636.9 MPa, an electrical conductivity of 35.1%IACS, 35.2%IACS and 36.8%IACS, an exfoliation corrosion in the form of EC, EB- and EB, and a stress corrosion sensitivity of 4.7%, 4.0% and 3.2%, respectively. The precipitates at grain boundaries along the direction of length, with an average size of 48.7, 54.7 and 68.7 nm, are distributed with a spacing of 28.9, 33.6 and 40.3 nm, respectively. The variation in size and distribution is the main reason for variation of the above-mentioned properties. With both mechanical properties and corrosion resistance taken into consideration, it is appropriate to select cooling rates ranging from 0.5 °C/min to 12.7 °C/min for retrogression.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu alloy; cooling rate for retrogression; mechanical properties; corrosion resistance; stress corrosion; exfoliation corrosion; precipitates at grain boundary; microstructure; retrogression and re-aging

Al-Zn-Mg-Cu 合金因其强度高、质量轻、抗腐蚀性能好等优点而被广泛应用于轨道交通、航空航天等领域^[1-4]。析出相种类、尺寸和分布等因素均能较大程度

地影响合金的组织与性能^[5]。20 世纪 70 年代,研究发现合金经峰时效处理,然后短时高温回归,最后进行低温再时效处理能兼顾合金的力学性能和抗腐蚀性

① 收稿日期: 2022-12-10

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3403700)

作者简介: 关悦(1986—),男,河南信阳人,高级工程师,主要从事航空航天紧固件设计及制造。

通信作者: 叶凌英(1981—),男,吉林九台人,博士,教授,主要从事高性能铝合金组织与性能调控研究。

能^[6-8], 并称该热处理过程为回归再时效 (RRA, retrogression and re-aging treatment)。RRA 工艺自发现以来已被广泛应用于 Al-Zn-Mg-Cu 合金中^[9], Ren 等人发现 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金经 170 °C 回归处理后抗拉强度可达到 739.7 MPa, 但抗腐蚀性能有待提高^[10]。游江海等人发现 RRA 处理比峰值时效 (T6) 处理的合金抗晶间腐蚀性能更好^[11]。

本文研究了不同回归冷却速率对 Al-Zn-Mg-Cu 合金力学性能、显微组织和腐蚀性能的影响, 结果可为优化 RRA 工艺提供有益参考。

1 实验材料与方法

本次实验的原材料为 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 具体成分为 Al-6.02% Zn-2.24% Mg-2.30% Cu-0.11% Zr。合金经 470 °C 固溶 1 h, 立即进行室温水淬, 随后进行回归再时效处理, 在预时效和再时效处理完成后均进行室温水淬处理, 仅改变回归处理后的冷却方式以控制其冷却速率, 具体时效工艺见表 1。

表 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金具体时效工艺

预时效	回归处理	冷却方式	再时效
120 °C/24 h	190 °C/30 min	水冷 空冷 炉冷	120 °C/24 h

试样水冷、炉冷和空冷时温度随时间变化曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 从 190 °C 随炉冷却时平均冷却速率为 0.5 °C/min; 试样在空气中平均冷却速率为 12.7 °C/min; 水冷的冷却速率约为 660.0 °C/min。

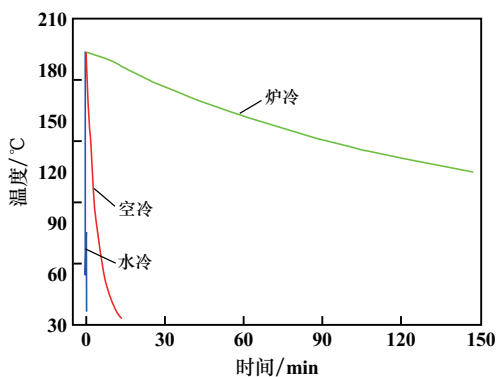


图 1 试样水冷、炉冷和空冷时温度随时间变化曲线

在 Talos F200X 透射电子显微镜上观察显微组织。试样经粗磨和细磨后, 得到光亮平整的表面, 在 Fischer SMP350 电导率测量仪上测定电导率。在 MTS 疲劳试验机上进行室温拉伸, 拉伸速度为 2 mm/min。

在 YYF-100 慢应变速率拉伸应力腐蚀试验机上进行应力腐蚀性能测试, 分别用硅油和 3.5% NaCl 溶液作为惰性介质和腐蚀介质, 环境温度恒定在 50 °C 左右, 拉伸应变速率为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。依照国标 GB/T 22639—2008《铝合金加工产品的剥落腐蚀试验方法》及美标 AMS 4252C 标准进行剥落腐蚀, 实验前用密封胶将非实验表面封装, 然后浸泡在 234 g/L NaCl+50 g/L KNO₃+6.3 mL/L HNO₃ 的腐蚀溶液中, 实验温度为 25 °C。

2 实验结果

2.1 电导率和力学性能

合金经不同时效处理后的电导率和力学性能如表 2 所示。回归冷却速率对合金性能影响明显。660.0 °C/min 冷却试样电导率为 35.1% IACS, 硬度为 204.5HV, 抗拉强度和屈服强度分别为 663.1 MPa 和 647.2 MPa, 伸长率为 12.4%; 12.7 °C/min 冷却试样电导率为 35.2% IACS, 硬度 203.0HV, 抗拉强度和屈服强度分别是 653.4 MPa 和 638.2 MPa, 伸长率为 13.1%; 而 0.5 °C/min 冷却的试样电导率增加至 36.8% IACS, 硬度轻微降低至 199.1HV, 抗拉强度和屈服强度分别是 636.9 MPa 和 618.1 MPa, 伸长率为 13.3%。综上所述, 回归冷却速率减慢, 合金硬度、抗拉强度和屈服强度降低, 而电导率和伸长率升高。不同时效处理样品强度变化规律同硬度变化规律相似。回归冷却速率变慢, 合金强度损失率增加。

表 2 不同时效处理后合金的电导率和力学性能

冷却速率/ (°C · min ⁻¹)	电导率/ % IACS	硬度 (HV)	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/%
660.0	35.1±0.1	204.5±1.3	647.2±3.5	663.1±2.6	12.4±0.1
12.7	35.2±0.1	203.0±1.1	638.2±6.5	653.4±5.4	13.1±0.2
0.5	36.8±0.1	199.1±1.2	618.1±6.6	636.9±4.2	13.3±0.3

2.2 慢应变速率拉伸应力腐蚀

表 3 为不同时效处理样品在不同介质环境中慢应变速率拉伸应力腐蚀实验结果。从表 3 可以看出, 不同回归冷却速率下, 试样在 3.5% NaCl 腐蚀环境中的强度、伸长率较硅油惰性介质中均有一定损失。随着

表 3 不同时效处理后慢应变速率拉伸应力腐蚀结果

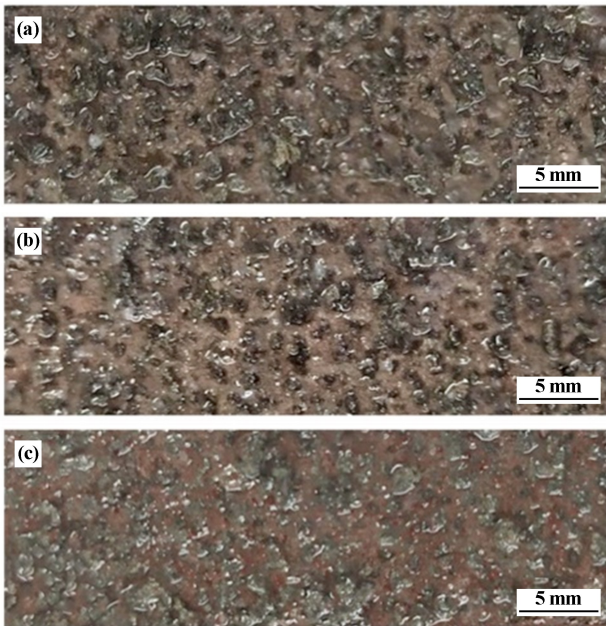
冷却速率/ (°C · min ⁻¹)	拉伸介质	平均抗拉 强度/MPa	平均伸长 率/%	<i>I</i> _{SSRT} /%
660.0	硅油	635.7±1.6	12.5±0.6	4.7±0.1
	3.5% NaCl 溶液	624.9±3.2	9.0±0.8	
12.7	硅油	628.5±1.6	12.8±0.2	4.0±0.2
	3.5% NaCl 溶液	617.5±3.2	10.6±0.4	
0.5	硅油	605.4±2.4	13.1±0.1	3.2±0.1
	3.5% NaCl 溶液	594.2±4.0	11.6±0.2	

回归冷却速率下降,合金抗拉强度降低,但伸长率提高,上述结果与室温拉伸所呈现的规律保持一致。

利用合金在不同环境下得到的平均强度和平均伸长率计算出不同时效处理下的应力腐蚀敏感指数(I_{SSRT} 值)。随回归冷却速率降低, I_{SSRT} 值呈下降趋势,表明合金抗应力腐蚀性能不断提高。从合金抗拉强度和伸长率的变化来看,回归冷却速率大幅度下降并没有引起合金力学性能的显著降低,仍然保持着较高水平。

2.3 剥落腐蚀

图2为不同时效处理后样品在剥落腐蚀溶液中浸泡48 h后的腐蚀表面形貌。从图2可以看出,3种不同冷却速率试样表面均产生明显分层,但腐蚀程度有所不同,660.0 °C/min冷却试样表面分层破裂成几块,12.7 °C/min冷却试样表面存留一大块分层,0.5 °C/min冷却试样表面也有部分腐蚀产物脱离基体。同时发现,3种冷却速率下均能在实验容器底部观察到试样表面脱落的分层及部分黑色腐蚀产物,同时在试样表面可观察到残留大量黑色腐蚀产物;冷却速率越低,剥落腐蚀产物量越少。

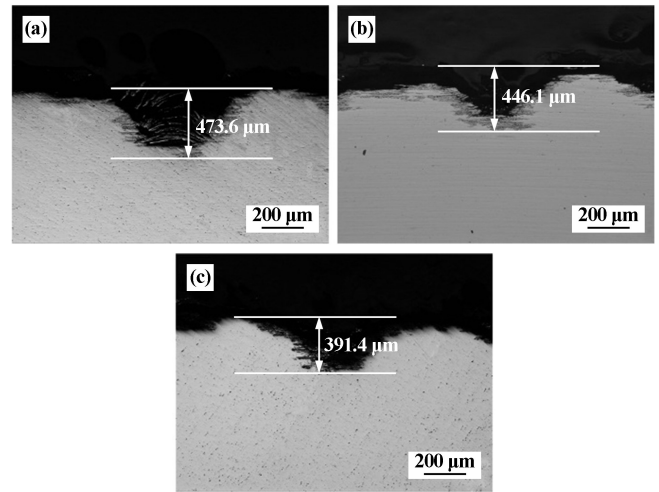


(a) 660.0 °C/min; (b) 12.7 °C/min; (c) 0.5 °C/min

图2 不同时效处理样品剥落腐蚀表面形貌

采用金相显微镜观察了试样浸泡48 h后的腐蚀深度情况,结果如图3所示。3种不同冷却速率下最大腐蚀深度分别是473.6 μm 、446.1 μm 和391.4 μm 。根据剥落腐蚀试验标准进行剥落腐蚀等级评定,660.0 °C/min、12.7 °C/min和0.5 °C/min冷却试样表层均脱落,且表

面存在大量腐蚀产物,其腐蚀等级分别评定为EC、EB-和EB。

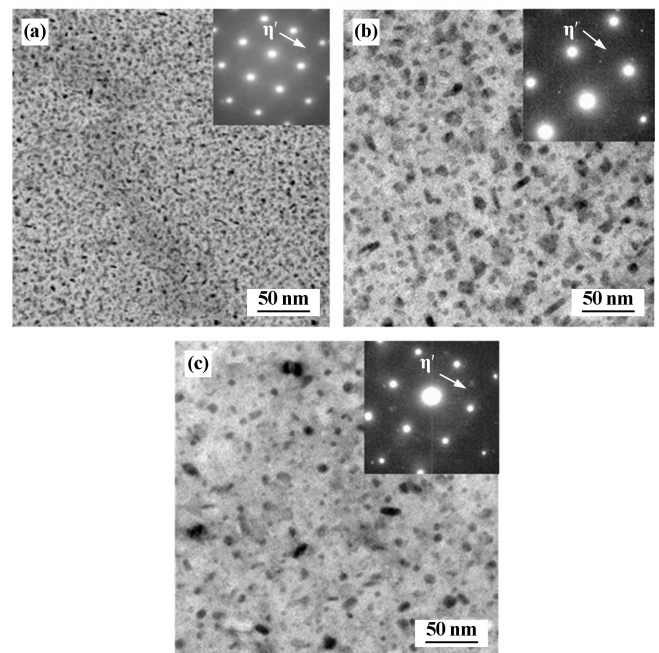


(a) 660.0 °C/min; (b) 12.7 °C/min; (c) 0.5 °C/min

图3 不同时效处理样品剥落腐蚀金相照片

2.4 显微组织

图4为不同时效处理样品晶内析出相的TEM照片及选区电子衍射花样。结合合金在<110>方向上的衍射斑点及TEM照片分析可知,合金晶粒内部存在大量 η' 相。随着冷却速率下降,试样晶内析出相尺寸增大。且随着冷却时间延长,晶内针状相数量增多。



(a) 660.0 °C/min; (b) 12.7 °C/min; (c) 0.5 °C/min

图4 不同时效处理样品晶内析出相TEM图及选区电子衍射花样

图5为不同时效处理试样晶内析出相粒径尺寸分

布图。从图5可以看出,0.5 °C/min 冷却试样晶内析出相尺寸大于8 nm 的析出相数量较 12.7 °C/min 冷却试样增加,12.7 °C/min 冷却试样晶内析出相尺寸大于4 nm 的析出相数量较 660.0 °C/min 冷却试样增加。总之,冷却速率越小,晶内析出相尺寸越大。

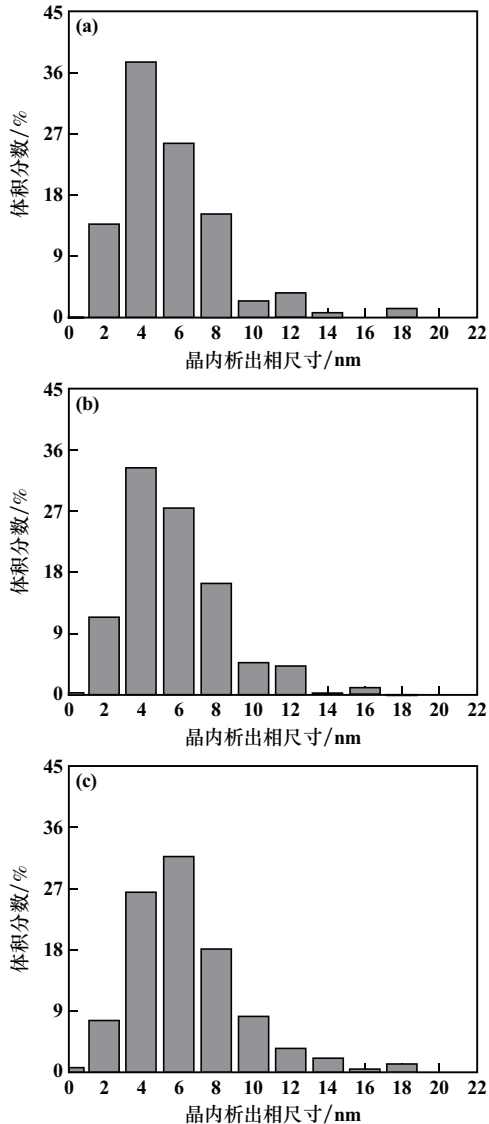


图5 不同时效处理样品晶内析出相粒径分布图

图6为不同时效处理试样晶界析出相的TEM照片。从图6可以得知,回归冷却速率较慢时,合金晶界析出相发生一定程度的长大。运用 Nano Measurer 和 Image J 软件对晶界析出相的尺寸、分布间距及其面积分数进行统计,当回归冷却速率分别为 660.0 °C/min, 12.7 °C/min 和 0.5 °C/min 时,试样晶界析出相沿长度方向的平均尺寸、分布间距和面积分数分别为 48.7 nm、28.9 nm 和 23.6%, 54.7 nm、33.6 nm 和 23.4%, 68.7 nm、40.3 nm 和 18.3%。

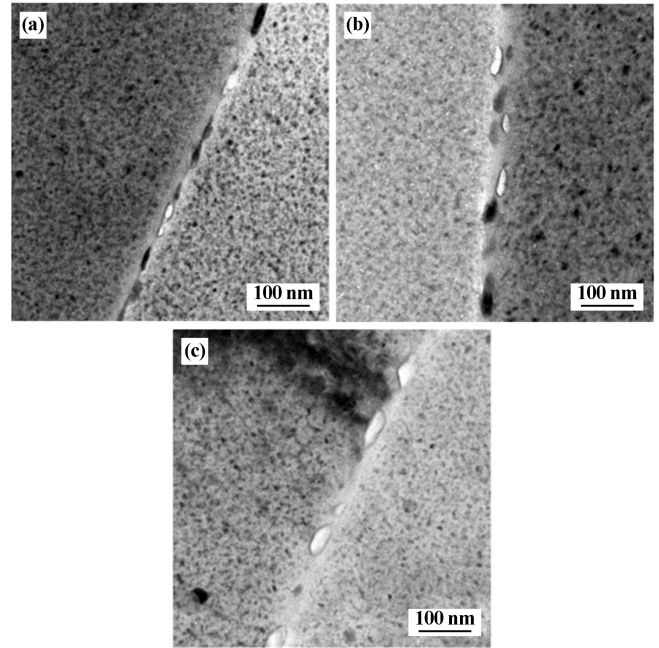


图6 不同时效处理样品晶界析出相的TEM照片

3 分析与讨论

3.1 回归冷却速率对电导率和力学性能的影响

Al-Zn-Mg-Cu 合金型材组织和性能受温度的影响较大。在高温回归过程中,临界尺寸以下的析出相溶解到基体中,而临界尺寸以上的析出相将会长大、粗化。回归冷却速率 12.7 °C/min 时,比水冷的冷却速率 (660.0 °C/min) 慢,试样保持相对较久的高温回归状态;回归冷却速率 0.5 °C/min 时,随着温度下降,析出相临界尺寸减小,临界尺寸以上的析出相消耗周围溶质原子继续长大,即在降温过程中,析出相不断粗化。因此,回归冷却速率越小,析出相尺寸更大。

从图5可以看出,回归冷却速率 0.5 °C/min 时试样内部较大尺寸析出相数量比回归冷却速率 12.7 °C/min 时的试样增多,而回归冷却速率 12.7 °C/min 时试样内部较大尺寸析出相数量又比回归冷却速率 660.0 °C/min 时的试样增多,析出相在慢速回归冷却过程中不断长大,且部分 η' 相转化成 η 相,使合金强度降低。析出相在长大过程中,消耗大量的溶质原子,基体固溶度低,再时效过程产生的二次析出相数量少,强度作用较弱。另一方面,析出相粗化程度越严重,对电子散射作用越小,从而电导率增加。

3.2 回归冷却速率对腐蚀性能的影响

Al-Zn-Mg-Cu 合金型材应力腐蚀和剥落腐蚀的发生与合金内部析出相的种类、分布、尺寸及化学成分密

切相关。合金内部析出相分布和尺寸与 RRA 高温回归阶段的温度以及时间有着密不可分的联系。回归冷却速率 0.5 °C/min 时的试样抗应力腐蚀性能和抗剥落腐蚀性能均优于回归冷却速率 12.7 °C/min、660.0 °C/min 时的试样。从图 6 可知,回归冷却速率 0.5 °C/min 时试样析出相粗化程度较回归冷却速率 12.7 °C/min、660.0 °C/min 时的试样更为严重,而且晶界析出相分布间距逐渐增大、面积分数减小。当晶界析出相发生溶解时,回归冷却速率 0.5 °C/min 时试样的晶界析出相间距较大,合金发生腐蚀时,将优先沿着合金晶界进行。合金一旦发生腐蚀,尺寸和间距更大的晶界析出相在溶解后难以形成腐蚀通道,在一定程度上会阻缓腐蚀过程的发生,因此,回归冷却速率 0.5 °C/min 时的试样抗腐蚀性能优于回归冷却速率 12.7 °C/min、660.0 °C/min 时的试样。

综合考虑合金力学性能与抗腐蚀性能,适宜的回归冷却速率范围为 0.5~12.7 °C/min。

4 结 论

1) 采用不同回归冷却速率对 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行 RRA 热处理,随回归冷却速率减慢,合金强度、硬度下降,电导率、伸长率增加。回归冷却速率分别为 660.0、12.7 和 0.5 °C/min 时,试样抗拉强度分别为 663.1、653.4 和 636.9 MPa,电导率分别为 35.1%IACS、35.2%IACS 和 36.8%IACS。

2) 随着冷却时间延长(冷却速率下降),合金腐蚀敏感性降低。回归冷却速率分别为 660.0、12.7 和 0.5 °C/min 时,试样应力腐蚀敏感性指数分别为 4.7%、4.0%和 3.2%,剥落腐蚀等级分别为 EC、EB-和 EB。

3) 低回归冷却速率下合金析出相长大程度严重,回归冷却速率分别为 660.0、12.7 和 0.5 °C/min 时,试样晶界析出相沿长度方向的平均尺寸分别为 48.7、54.7 和 68.7 nm,分布间距分别为 28.9、33.6 和 40.3 nm。

参考文献:

- [1] MA Zhi-min, LIU Jia, LIU Sheng-dan, et al. Quench-induced contributions of high angle grain boundary and low angle grain boundary to exfoliation corrosion propagation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 6866-6870.
- [2] Jacumasso S, Oliveira P, Martins J, et al. Microstructural characterization of interrupted aging on an AA7050 aluminum alloy[J]. Materials Characterization, 2019, 152: 180-187.
- [3] Kverneland A, Hansen V, Thorkildsen G, et al. Transformations and structures in the Al-Zn-Mg alloy system: A diffraction study using synchrotron radiation and electron precession[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3): 880-887.
- [4] 张新明,邓运来,张 勇. 高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J]. 金属学报, 2015, 51(3): 257-271.
- [5] 韩念梅,张新明,刘胜胆,等. 回归再时效对 7050 铝合金强度和断裂韧性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1871-1882.
- [6] KE Bin, YE Ling-ying, ZHANG Yong, et al. Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of an Al-Zn-Mg aluminum alloy through variable-rate non-isothermal aging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 890: 161933.
- [7] LI Jin-feng, Birbilis N, LI Chao-xing, et al. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminum alloy AA7150[J]. Materials Characterization, 2009, 60(11): 1334-1341.
- [8] Oliveira A, Barros M, Cardoso K, et al. The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 379(1-2): 321-326.
- [9] 张 研,邓运来,范世通,等. 回归时间对 7150 铝合金力学性能与组织的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(12): 131-136.
- [10] REN Jian, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Multistage aging treatment influenced precipitate characteristics improve mechanical and corrosion properties in powder hot-extruded 7055 Al alloy[J]. Materials Characterization, 2020, 170: 110683.
- [11] 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(自然科学版), 2008, 39(5): 968-974.

引用本文: 关 悦,高靖靖,胡庆宽,等. 回归冷却速率对 Al-Zn-Mg-Cu 合金型材组织与性能的影响[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 140-144.

版权声明

本刊已许可国内外文献检索系统或数据库在其官网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。同时矿冶工程杂志官网已实行论文全文免费开放获取。本刊按矿冶工程杂志相关规定向作者一次性支付稿酬及著作权使用费后,本刊及相关合作单位不再向作者支付其他费用。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意本刊上述声明。

矿冶工程杂志编辑部

2023年6月