

时效工艺对 Al-Zn-Mg-Cu 挤压棒材组织和性能的影响^①

高靖靖¹, 李旭健¹, 付建建¹, 周玉宝¹, 马勇¹, 黄青梅², 杨献文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:研究了时效工艺对 Al-Zn-Mg-Cu 挤压棒材组织和性能的影响。结果表明,合金经双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理后,均获得了优于 T73 时效处理的抗晶间腐蚀性能,最大腐蚀深度由 70 μm 分别降至 19、48 和 30 μm 。合金经过双级+再时效处理后,获得了与回归再时效和非等温时效处理样品相近的抗拉强度和屈服强度,而抗晶间腐蚀性能明显优于回归再时效和非等温时效。合金经 T73、双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理后,晶界析出相平均尺寸分别为 27.7、39.2、31.6 和 25.5 nm,基体沉淀相平均尺寸分别为 8.1、10.2、10.9 和 11.0 nm。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu; 挤压棒材; 时效工艺; 双级+再时效; 回归再时效; 非等温时效; 组织; 力学性能; 抗腐蚀性能

中图分类号: TG156

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.032

文章编号: 0253-6099(2024)01-0147-05

Effects of Aging Treatment on Microstructure and Properties of Al-Zn-Mg-Cu Extruded Bar

GAO Jingjing¹, LI Xujian¹, FU Jianjian¹, ZHOU Yubao¹, MA Yong¹, HUANG Qingmei², YANG Xianwen², 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 aging treatment on the microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu extruded bars were investigated. The results show that the alloys treated by two-stage aging and re-aging (TSR), retrogression and re-aging (RRA), and non-isothermal aging (NIA), compared to the treatment with T73, all present better intergranular corrosion (IGC) resistance, with the maximum corrosion depth down from 70 μm to 19, 48, and 30 μm , respectively. Compared to those treated by RRA and NIA, the TSR-treated alloy has the similar tensile strength and yield strength, but obviously superior IGC. After the treatment of T73, TSR, RRA, and NIA, the alloy has its grain boundary precipitates with average size of 27.7, 39.2, 31.6, and 25.5 nm, respectively, and matrix precipitates with average size of 8.1, 10.2, 10.9, and 11.0 nm, respectively.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu; extruded bar; aging treatment; two-stage aging and re-aging (TSR); retrogression and re-aging (RRA); non-isothermal aging (NIA); microstructure; mechanical properties; corrosion resistance performance

Al-Zn-Mg-Cu 合金是一种可时效强化的铝合金,因强度高、韧性好和抗疲劳性能良好而被广泛应用于航空航天和轨道交通等领域^[1-4],然而基于该合金的成分特性,其对晶间腐蚀(intergranular corrosion, IGC)和应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking, SCC)表现出较高的敏感性^[1,5-6]。文献[7]发现回归再时效(retrogression and re-aging, RRA)能协调样品中晶内和晶界的析出相,从而获得与 T6 态合金相近的强度水平

和比过时效 T7X 样品更优异的抗腐蚀性能。文献[8]研究了非等温时效(non-isothermal aging treatment, NIA)温度变化期间析出相的形核、生长和粗化行为,发现除温度外,加热速率也会影响析出相的析出特征。

本文以一种 Al-Zn-Mg-Cu 合金挤压棒材为原料,针对其力学性能、抗 IGC 和 SCC 协同提高的需求,研究并讨论了 T73、双级时效+再时效(two-stage + re-aging, TSR)、RRA 和 NIA 等时效工艺对合金力学性

① 收稿日期: 2023-08-26

基金项目: 河南省紧固连接技术重点实验室开放课题(JGLJ2208)

作者简介: 高靖靖(1987—),男,河南信阳人,硕士,高级工程师,主要从事紧固件设计及材料研究。E-mail:762574739@qq.com

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。E-mail:lingyingye@csu.edu.cn

能和抗腐蚀性能的影响。

1 实验材料与方法

实验材料为 Al-Zn-Mg-Cu 合金挤压棒材,直径 12 mm,具体化学成分如表 1 所示。将原材料进行 450 °C/1 h+490 °C/1 h 双级固溶处理后,经室温水淬后进行时效处理,淬火转移时间小于 5 s,具体时效工艺及参数见表 2,其中 T73 工艺参数按 AMS 2770H—2006《锻造铝合金零件热处理》标准选取。

表 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金化学成分(质量分数) %

Zn	Mg	Cu	Fe	Cr	Ti	Si	Mn	Ni	Al
5.82	2.63	1.68	0.16	0.20	0.02	0.06	0.02	0.01	余量

表 2 时效工艺及参数

时效工艺	简称	时效参数
T73	T73	120 °C/5 h+177 °C/8 h
双级时效+再时效	TSR	120 °C/5 h+177 °C/24 h+120 °C/24 h
回归再时效	RRA	120 °C/5 h+200 °C/4 h+120 °C/24 h
非等温时效	NIA	120 °C/5 h+200 °C/4 h+ 200 °C→100 °C(V=20 °C/h)

使用同一试样测试电导率、硬度,测试前保证试样待测面光滑平整。采用电导率仪(Fischer SMP 350)测量电导率。硬度测试在显微硬度计(HVS-1000S)上进行,加载载荷 19.61 N,加载时间 15 s。在电子万能试验机(DDL100)上进行室温拉伸实验,室温拉伸试样沿挤压方向选取,标距长度 50 mm,直径 10 mm,拉伸速度 2 mm/min,取 3 个有效平行样的平均值作为实验最终结果。按照 GB/T 7998—2005《铝合金晶间腐蚀测定方法》进行晶间腐蚀试验。棒材纵截面为工作面,试样在恒温水浴锅中浸泡 6 h,腐蚀溶液成分为:1 L H₂O+57 g NaCl+10 mL H₂O₂,温度控制在 35 °C 左右,试样面容比 4 mm²/mL。浸泡实验完成后,切取横截面组织观察晶间腐蚀情况,并测量最大腐蚀深度。TEM 试样预磨至约 80 μm,接着用冲孔器制成 Φ3 mm 的圆片,再用 RL-2 型减薄仪进行双喷减薄处理,温度和电压分别控制在 -30 °C 和 20 V 左右。采用透射电子显微镜(FEI-TecnaiG2 20)分析材料组织结构,加速电压为 200 kV。

2 实验结果

2.1 力学性能和电导率

经不同时效工艺处理后,Al-Zn-Mg-Cu 合金电导率和力学性能结果见表 3。本文突破了 AMS 2770H—2006 标准中规定的 T73 工艺第二级时效时间限制,采

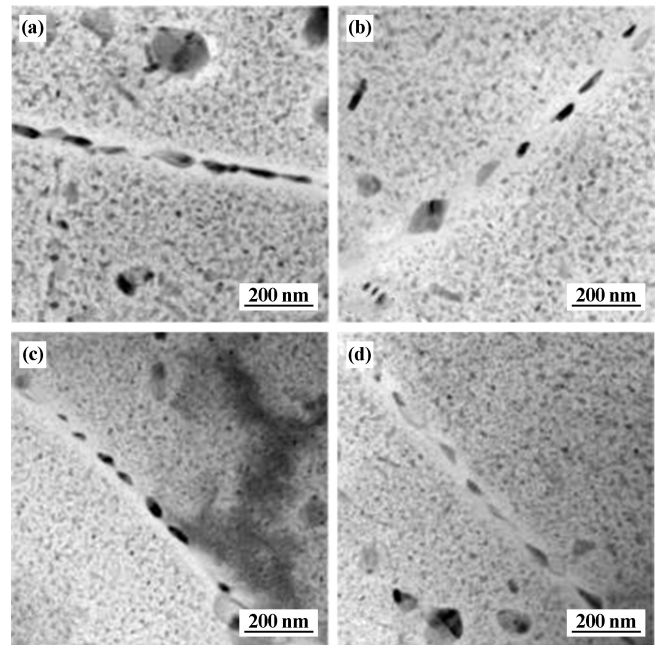
取 120 °C/5 h+177 °C/24 h 双级时效和 120 °C/24 h 再时效工艺,电导率可显著提高至 39.8%IACS。此外,经 RRA 和 NIA 处理后,合金的电导率略低于 TSR 工艺,而硬度和强度差别不大,延伸率略有下降。相较于 RRA,采用 NIA 处理的合金的电导率提升了 0.5% IACS,硬度、强度和延伸率稍有提高,合金时效时间由 33 h 降至 14 h。

表 3 不同时效工艺处理后合金的电导率和力学性能

时效工艺	电导率/ %IACS	硬度(HV)	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	延伸率/%
T73	36.9±0.1	170.4±1.2	607.7±4.4	567.2±5.2	12.5±0.4
TSR	39.8±0.1	154.6±1.2	518.8±1.1	450.3±3.6	13.9±0.2
RRA	38.9±0.1	154.8±3.1	520.7±2.1	454.6±1.7	13.2±0.6
NIA	39.4±0.1	155.9±2.6	523.3±1.6	456.3±2.3	13.5±0.1

2.2 析出相分析

图 1 为 Al-Zn-Mg-Cu 合金经不同时效工艺处理后晶界析出相(grain boundary precipitates, GBPs)的 TEM 明场像。从图 1 可以看出,经过 T73 处理后,合金中的 GBPs 连续、紧密地沿晶界分布,其平均尺寸为 27.7 nm。合金经 TSR、RRA 和 NIA 处理后,GBPs 形态和分布与 T73 工艺相比有明显差异,GBPs 由连续分布变为不连续分布,且间距变大。经 TSR、RRA 和 NIA 处理后,GBPs 的平均尺寸分别为 39.2、31.6 和 25.5 nm。

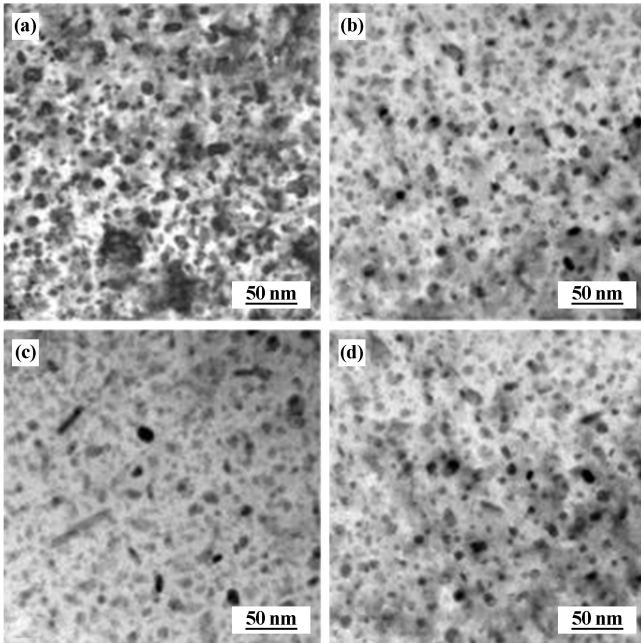


(a) T73; (b) TSR; (c) RRA; (d) NIA

图 1 不同时效工艺处理后 GBPs 明场像

Al-Zn-Mg-Cu 合金经不同时效工艺处理后基体析出相(matrix precipitates, MPs)的 TEM 明场像见图 2。

从图 2 可以看出,经 T73 处理后,数量较多的 MP_s 均匀弥散地分布在铝基体内,其平均尺寸为 8.1 nm。合金经 TSR、RRA 和 NIA 处理后,MP_s 数量与 T73 工艺相比明显减少,且在部分区域出现了粗大的析出相,弥散程度均有不同程度地降低,MP_s 平均尺寸分别为 10.2、10.9 和 11.0 nm。

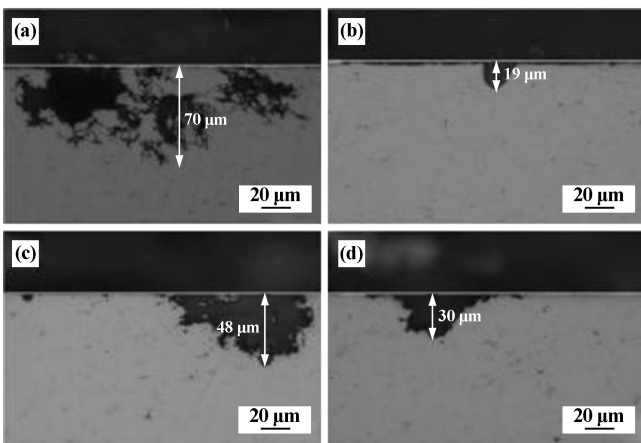


(a) T73; (b) TSR; (c) RRA; (d) NIA

图 2 不同时效工艺处理后 MP_s 明场像

2.3 晶间腐蚀性能

图 3 为 Al-Zn-Mg-Cu 合金经过不同时效工艺处理及晶间腐蚀液浸泡 6 h 后的金相组织显微图。合金经 T73 处理后,晶间腐蚀沿晶界发生并扩展至合金基体深处,部分晶粒形成腐蚀产物并发生堆积,其在脱离金属基体后形成深度均匀且相对连续的腐蚀坑,最大腐



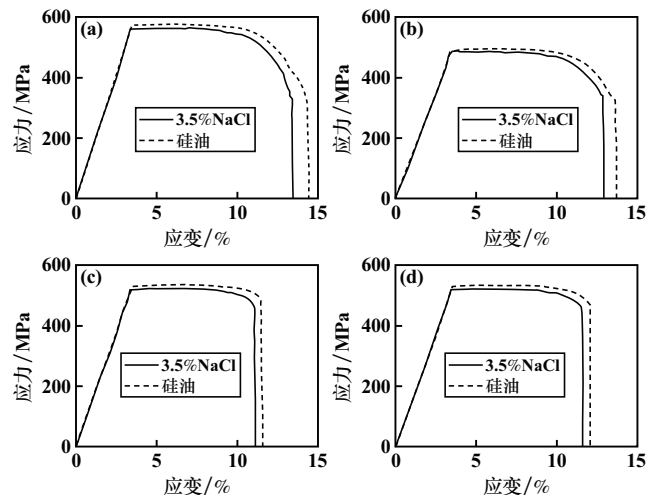
(a) T73; (b) TSR; (c) RRA; (d) NIA

图 3 不同时效工艺处理后合金晶间腐蚀金相组织

蚀深度约 70 μm。合金经 TSR、RRA 和 NIA 处理后,没有明显的网格状腐蚀花纹,只存在一些不连续分布的点蚀坑。不同时效工艺处理后晶间腐蚀坑的深度略有不同,TSR、RRA 和 NIA 时效处理后的晶间腐蚀坑最大深度分别为 19、48 和 30 μm。

2.4 慢应变速率拉伸应力腐蚀开裂性能

Al-Zn-Mg-Cu 合金经过不同时效工艺处理后的慢应变速率拉伸应力应变曲线见图 4,其为 3 组平行样的平均值。从图 4 可以看出,试样经过不同时效工艺处理后在 50 °C-硅油中的强度和伸长率均大于合金在 50 °C-3.5%NaCl 溶液中的强度和伸长率,这主要是因为 50 °C-3.5%NaCl 溶液中的 Cl⁻ 具有较强的腐蚀性,在破坏合金表面的氧化膜后会进一步腐蚀铝基体,导致合金性能变差。



(a) T73; (b) TSR; (c) RRA; (d) NIA

图 4 不同时效工艺处理后慢应变速率拉伸应力应变曲线

为了评价不同时效工艺处理后合金的慢应变速率拉伸应力腐蚀开裂性能,将试验得到的数据加以综合处理,得到应力腐蚀敏感指数 I_{SSRT} ,其计算公式如下:

$$I_{SSRT} = 1 - \frac{R_m(\text{腐蚀环境})(1 + A_{\text{腐蚀环境}})}{R_m(\text{惰性环境})(1 + A_{\text{惰性环境}})} \quad (1)$$

式中 R_m 为抗拉强度; A 为断后伸长率。应力腐蚀敏感指数 I_{SSRT} 越大,说明合金对应力腐蚀开裂越敏感,合金抗应力腐蚀开裂性能越差。

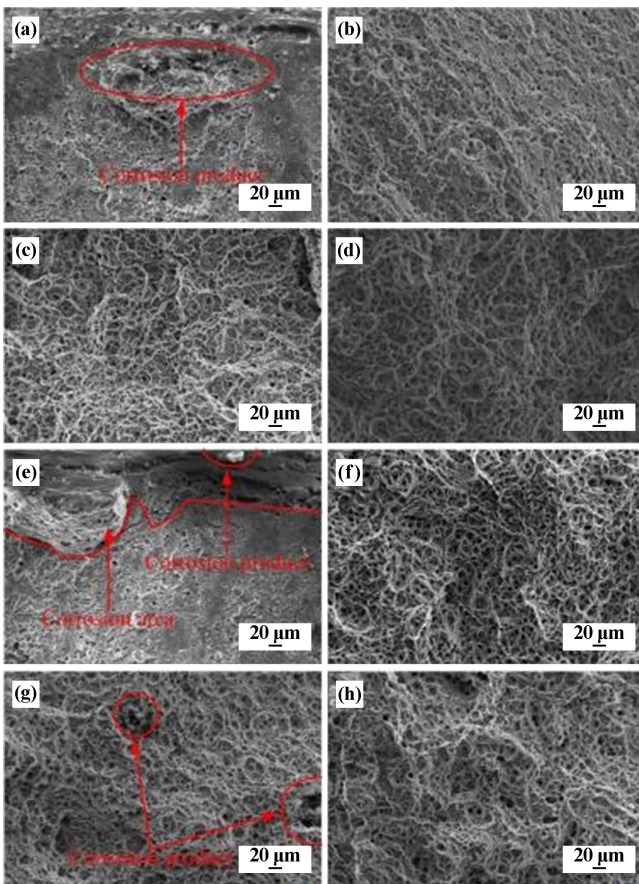
Al-Zn-Mg-Cu 合金经不同时效工艺处理后慢应变速率拉伸应力腐蚀性能见表 4。50 °C-3.5%NaCl 溶液中的 Cl⁻ 具有较强的活性和腐蚀性,会在一定程度上侵蚀时效处理后的合金,在一定程度上造成合金强度(抗拉强度)和韧性(伸长率)损失。合金分别进行 T73、TSR、RRA 和 NIA 时效处理后,抗拉强度损失率分别为 2.0%、1.5%、2.6% 和 2.2%。经 T73、TSR、RRA

和 NIA 时效处理后,合金抗应力腐蚀敏感指数 I_{SSRT} 分别为 2.8%、2.2%、3.0% 和 2.6%, 差别不大。

表 4 不同时效工艺处理后合金慢应变速率拉伸应力腐蚀结果

时效工艺	介质	σ /MPa	δ /%	应力损失/%	I_{SSRT} /%
T73	50 °C-3.5%NaCl	562.8±2.2	13.5±0.1	2.0±0.5	2.8±0.6
	50 °C-硅油	574.0±2.4	14.5±0.3		
TSR	50 °C-3.5%NaCl	485.0±2.1	12.9±0.1	1.5±0.4	2.2±0.2
	50 °C-硅油	492.5±1.8	13.7±0.1		
RRA	50 °C-3.5%NaCl	518.1±1.7	11.1±0.1	2.6±0.3	3.0±0.2
	50 °C-硅油	531.8±2.0	11.6±0.1		
NIA	50 °C-3.5%NaCl	521.8±2.2	11.6±0.1	2.2±0.4	2.6±0.2
	50 °C-硅油	533.4±1.9	12.1±0.1		

图 5 为 Al-Zn-Mg-Cu 合金经不同时效工艺处理后慢应变速率拉伸应力腐蚀开裂断口的 SEM 图。从图 5 可以清晰看出,合金经 TSR 处理后在 50 °C-3.5%NaCl 溶液中腐蚀,有大量韧窝形成,为以穿晶断裂为主的混



(a) T73, 3.5%NaCl; (b) T73, 硅油;
 (c) TSR, 3.5%NaCl; (d) TSR, 硅油;
 (e) RRA, 3.5%NaCl; (f) RRA, 硅油;
 (g) NIA, 3.5%NaCl; (h) NIA, 硅油

图 5 不同时效工艺处理后慢应变速率拉伸应力腐蚀开裂断口 SEM 图

合型断裂。合金经 T73、RRA 和 NIA 处理后在 50 °C-3.5%NaCl 溶液中发生了比较明显的腐蚀,部分腐蚀产物发生堆积形成比较明显的腐蚀团簇状产物,在腐蚀稍微严重的区域,大片腐蚀产物堆积形成异于基体的明亮区域。NIA 处理后的样品在 50 °C-3.5%NaCl 溶液中腐蚀,只存在少量离散分布的腐蚀团状产物,而 T73 和 RRA 处理后的样品均存在大面积腐蚀区域。所有样品在 50 °C-硅油中的断口形貌差别不大,均存在大量韧窝,是以穿晶断裂为主的混合型断裂。

3 讨 论

3.1 时效处理对合金力学性能的影响

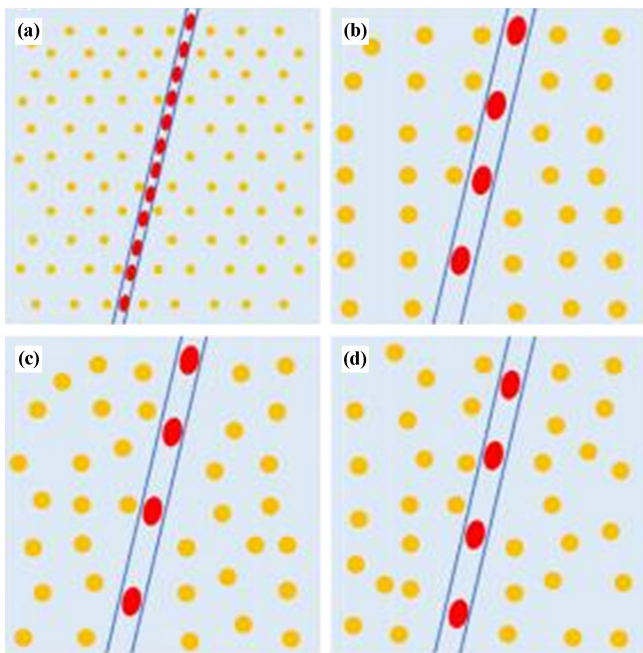
Al-Zn-Mg-Cu 合金的力学性能与 MP_s 和 GB_ps 尺寸、数量和分布等因素有着密不可分的联系,时效过程又显著影响合金析出相的析出行为^[9-10]。在自然时效或人工时效早期,Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织中会形成与铝基体共格的 GP(I, II)区和半共格的 η' 析出相,二者均具有较小的尺寸且呈弥散分布,在合金发生变形时能有效钉扎位错,起到较好的强化作用。合金在较高时效温度下时,GP(I, II)区和 η' 析出相逐渐长大形成与铝基体非共格的 η 析出相。因为 η 析出相尺寸与 GP(I, II)区和 η' 析出相相比更加粗大,其在合金发生变形时起到的钉扎效果较弱,导致合金强度在一定程度上有所降低。

由图 2 可知,经过不同时效工艺处理后,MP_s 的析出行为存在一定差异。经 T73 处理后,MP_s 平均尺寸为 8.1 nm,均匀弥散地分布在铝基体内,起到的强化效果较好,合金抗拉强度和屈服强度分别达到了 607.7 MPa 和 567.2 MPa。经过 TSR、RRA 和 NIA 处理后,由于在高温阶段停留的时间相对较长,MP_s 会在一定程度上长大,其平均尺寸由 8.1 nm 分别增至 10.2、10.9 和 11.0 nm。与 T73 工艺相比,MP_s 数量明显减少,在铝基体部分区域出现粗大的 η 析出相,且在分布的均匀程度上也稍差于 T73 工艺。这三种工艺处理的样品基体内 MP_s 析出行为没有太大差异,其强度也没有太大差异,但均稍低于 T73 处理后样品的强度。

3.2 时效处理对合金综合抗腐蚀性能的影响

Al-Zn-Mg-Cu 合金的综合抗腐蚀性能与 GB_ps 的大小、形貌和连续程度等因素有着密不可分的联系^[11-12]。一般来说,Al-Zn-Mg-Cu 合金中腐蚀优先在 GB_ps 处产生,并沿晶界扩展^[13]。不同时效工艺处理后晶界附近的组织如图 6 所示。经 T73 处理后,合金中的 GB_ps 沿晶界连续分布,腐蚀一旦发生就会沿连续析出的 GB_ps 形成腐蚀扩展通道,因此样品中出现

了明显的晶间腐蚀, 腐蚀情况相对严重。



(a) T73; (b) TSR; (c) RRA; (d) NIA
图6 不同时效工艺处理后晶界附近组织

经过 TSR、RRA 和 NIA 处理后, GBP 连续分布程度明显降低, 在这种情况下, 虽然腐蚀仍在 GBP 处发生, 但粗大且不连续的 GBP 破坏了沿晶界扩展的腐蚀通道, 阻碍了腐蚀进程。因此, 在这三种时效制度下, 合金抗晶间腐蚀性能均较 T73 工艺有不同程度地提高。其中, 合金经 TSR 处理后表现出适宜的抗晶间腐蚀性能, 并在慢应变速率拉伸应力腐蚀开裂性能测试中表现优异, 在 50 °C -3.5% NaCl 溶液中也未发生腐蚀, 说明合金经 TSR 处理后具有较好的综合抗腐蚀性能。

4 结 论

1) 合金经 TSR、RRA 和 NIA 时效处理后, 均获得优于 T73 时效处理所得样品的抗晶间腐蚀性能, 最大腐蚀深度由 70 μm 分别降至 19、48 和 30 μm。

2) 合金经 TSR 处理后, 与 RRA 和 NIA 处理相比, 抗拉强度和屈服强度基本没有变化, 抗晶间腐蚀性明显优于 RRA 和 NIA 处理的样品。应力腐蚀敏感指数 I_{SSRT} 仅 2.2%, 且在 50 °C -3.5% NaCl 溶液中并未观察到腐蚀现象。

3) 合金分别进行 T73、TSR、RRA 和 NIA 处理后, GBP 尺寸分别为 27.7、39.2、31.6 和 25.5 nm; MP 尺

寸分别为 8.1、10.2、10.9 和 11.0 nm。

4) 合金经 TSR 时效处理后能获得较高的强度和较好的抗腐蚀性能, 同时实现力学性能和腐蚀性能的提高。

参考文献:

- [1] KE B, YE L Y, ZHANG Y, 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.
- [2] 贺春花, 李红萍, 叶凌英, 等. 晶粒组织对 7150 铝合金抗腐蚀性能的影响[J]. *材料导报*, 2021, 35(22):22109-22114.
- [3] 王鹏宇, 叶凌英, 柯 彬, 等. 晶粒组织对 Al-Zn-Mg 合金力学性能和腐蚀性能的影响[J]. *材料导报*, 2023(19):1-16.
- [4] KE B, YE L Y, TANG J G, et al. Hot deformation behavior and 3D processing maps of AA7020 aluminum alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845:156113.
- [5] XU W F, LU H J, LUO Y X, et al. Microstructure evolution and stress corrosion cracking sensitivity of friction stir welded high strength AA7085 joint[J]. *Materials & Design*, 2021, 212:110297.
- [6] Knight S, Pohl K, Holroyd N, et al. Some effects of alloy composition on stress corrosion cracking in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Corrosion Science*, 2015, 98:50-62.
- [7] Rao A U, Vasu V, Govindaraju M, et al. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6):1447-1471.
- [8] Nicolas M, Deschamps A. Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(20):6077-6094.
- [9] SUN X Y, ZHANG B, LIN H J, et al. Correlations between stress corrosion cracking susceptibility and grain boundary microstructures for an Al-Zn-Mg alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 77:103-112.
- [10] 黄青梅, 程全士, 叶凌英, 等. 强化固溶对紧固件用 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(9):2390-2402.
- [11] YUAN D L, CHEN K H, CHEN S Y, et al. Effect of pre-strain and quench rate on stress corrosion cracking resistance of a low-Cu containing Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 833:142374.
- [12] Kayani S H, Park S, Euh K, et al. Dislocation-aided electrochemical behavior of precipitates in stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Materials Characterization*, 2022, 190:112019.
- [13] Ralston K, Birbilis N, Davies C. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(12):1201-1204.

引用本文: 高靖靖, 李旭健, 付建建, 等. 时效工艺对 Al-Zn-Mg-Cu 挤压棒材组织和性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(1):147-151.