

Effects of the Temperature in RRA on Al-Zn-Mg Alloy

Long Zhao^{1,2}, Lingying Ye^{1,2}, Yunlai Deng^{1,2,3}, Zhen Zhang^{2,3}, Pengwei Qian^{2,3}, Shuhao Deng^{1,2}

¹School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

²Nonferrous Metal Oriented Advanced Structural Materials and Manufacturing Cooperative Innovation Center, Central South University, Changsha Hunan

³Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha Hunan

Email: 125339488@qq.com

Received: May 7th, 2018; accepted: May 22nd, 2018; published: May 30th, 2018

Abstract

Through the test of conductivity, hardness, tensile strength, electrochemical corrosion and TEM, the effect of mechanical properties and electrochemical corrosion properties of the Al-Zn-Mg aluminum during preaging and the third step aging in Retrogression and Re-ageing was investigated. The effect of the result between the different temperatures in preaging and third step aging was studied. The results show that after the treatment of 110°C/24 h + 185°C/105 min + 120/24 h, the tensile strength of the alloy is the highest, but the electrochemical corrosion property is bad. After the treatment of 110°C/24 h + 185°C/105 min + 150°C/24 h, the electrochemical corrosion property is the best while the tensile strength is the worst. The higher preaging temperature could accelerate the precipitation reaction of η which won't be dissolved in retrogression; it accelerates the alloy to over aging to obtain better corrosion resistance.

Keywords

Al-Zn-Mg Aluminum, Three-Step Aging, Property, Electrochemical Corrosion

回归再时效温度对Al-Zn-Mg合金性能的影响

赵 龙^{1,2}, 叶凌英^{1,2}, 邓运来^{1,2,3}, 张 臻^{2,3}, 钱鹏伟^{2,3}, 邓舒浩^{1,2}

¹中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

²中南大学有色金属先进结构材料与制造协同创新中心, 湖南 长沙

³中南大学轻合金研究院, 湖南 长沙

Email: 125339488@qq.com

收稿日期: 2018年5月7日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月30日

摘要

通过电导率、硬度、拉伸、电化学腐蚀以及透射分析等实验,研究了回归再时效(RRA)中预时效温度和第三级时效温度的改变对Al-Zn-Mg铝合金型材的力学性能和电化学腐蚀性能的影响。研究了其两个阶段温度的变化对实验结果产生的相互作用以及对实验结果产生的影响。结果表明:110℃/24 h + 185℃/105 min + 120℃/24 h合金拉伸强度最高,腐蚀性能一般。110℃/24 h + 185℃/105 min + 150℃/24 h合金耐腐蚀性能最好,但拉伸强度最差;较高的预时效温度会加快晶内析出 η 相,回归时效时不能溶解 η 相,从而加速合金在第三级时效产生过时效,获得较好的耐腐蚀性能。

关键词

Al-Zn-Mg铝合金, 三级时效, 力学性能, 电化学腐蚀

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Al-Zn-Mg 铝合金挤压型材不但具有良好的挤压性能和力学性能,并且具有优良的焊接性能,是理想的中强可焊接结构合金,被广泛应用于桥梁、大型建筑、车辆和航空航天等领域,是高速列车和地下铁道列车以及大型运载货车用的大型薄壁高精度复杂实心型材和空心型材的主要合金[1] [2] [3]。

Al-Zn-Mg 铝合金是一种可时效强化的铝合金,而且主要是通过时效析出相来强化合金[4] [5],其时效制度主要有单级时效,双级时效和三级时效制度,合金在经过峰值时效 T6 处理后,合金具有较好的强度,但其腐蚀性能较差,过时效 T7 能够有效地提高合金的耐腐蚀性能,却是以牺牲合金的强度作为代价[6] [7] [8]。为此,学者们发明了多级时效制度例如回归再时效制度(RRA)来使合金既具有类似 T6 制度的力学性能,同时又使其能保持良好的腐蚀性能[9]。

由 Cina [10]发现的 retrogression 和 re-aging (RRA)处理已经在多种 7xxx 系铝合金得到应用[11],RRA 处理现在已经在商业中得到应用并称为 T77。虽然合金经过回归再时效(RRA)处理后,合金在不损失强度的前提下,耐腐蚀性能能够得到有效加强[12] [13]。但是回归再时效过程中预时效温度参数和回归温度参数对合金强度和腐蚀性能的影响缺乏细致的研究。本文主要通过硬度,电导率,电化学和透射电镜详细研究预时效温度和再时效温度对 RRA 性能的影响。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验材料

实验所用材料为某公司生产的 Al-Zn-Mg 合金挤压型材,其化学成分“如表 1”所示。对其进行 4 种三级时效处理,冷却方式为空冷,具体的时效工艺方案“见表 2”。

2.2. 实验方法

合金电导率测试用涡流电导仪 7501 型测量电导率,测三个位置的电导率,计算平均值,单位用国际退火铜的标准(IACS)%。采用华银 HV-5 型维氏硬度仪测量合金硬度,加载力为 3 kg,加载时间为 15 s。

Table 1. Chemical composition of the tested Al-Zn-Mg alloy (mass fraction, %)**表 1.** 试验 Al-Zn-Mg 铝合金化学成分(质量分数%)

成分	Zn	Mg	Zr	Cu	Si	Fe	Al
含量/wt%	4.3~4.5	1.2~1.3	0.13~0.14	≤0.1	≤0.1	≤0.1	余量

Table 2. Parameters of the aging treatment of the Aluminum**表 2.** 铝合金时效处理参数及编号

编号	热处理参数		
	一级时效	二级时效	三级时效
1#	90°C/(0~24 h)	185°C/(0~105 min)	120°C/(0~12 h)
2#	90°C/(0~24 h)	185°C/(0~105 min)	150°C/(0~12 h)
3#	110°C/(0~24 h)	185°C/(0~105 min)	120°C/(0~12 h)
4#	110°C/(0~24 h)	185°C/(0~105 min)	150°C/(0~12 h)

拉伸力学性能实验在 DDL00 电子拉伸机上进行。电镜薄膜样品采用电解双喷减薄, 电解液为 30%硝酸和 70%甲醇(体积分数), 双喷电压为 15~18 V, 电流为 80~100 mA, 温度控制在-25°C左右。透射电镜观察在 FEI Tecnai G20 透射电镜上进行。利用 IM6ex 电化学工作站在 3.5 wt.% NaCl 腐蚀溶液中对 1 cm² 试样表面进行极化曲线测试, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 试验温度为 25°C。

3. 实验结果及分析

3.1. 电导率

4 种三级时效制度下电导率曲线“如图 1”所示。由图可知, 4 组试样的电导率均呈现上升趋势, 在预时效时, 时效温度高(110°C)的 3#, 4#试样比时效温度低(110°C)的 1#, 2#试样的电导率上升速度快; 在二级时效时, 4 组试样的电导率上升速度比预时效增加; 在三级时效时, 2#和 4#试样电导率一直呈上升趋势, 而 1#和 3#试样的电导率先下降然后再缓慢上升。最终, 4#试样电导率最高, 1#试样电导率最低, 4 种制度的最终电导率“如表 3”所示。

3.2. 硬度

4 组试样的硬度呈现出一定的规律, 其硬度曲线“如图 2”所示。由图可知, 4 组试样在一级预时效时, 硬度快速上升, 时效温度高(110°C)的 3#, 4#试样比时效温度低(110°C)的 1#, 2#试样的硬度上升速度快; 二级时效时, 4 组试样的硬度均缓慢下降; 三级时效时, 4 组试样均效处理 3 h 内硬度值显著上升 6%左右, 而后, 第三级时效温度高(150°C)的 1#, 3#试样硬度连续上升, 在时效 9 小时时候上升变缓慢, 最终硬度值比初始分别提高 44.5%和 48.2%, 而第三级时效温度高(150°C)的 2#样品在的硬度在时效 9 h 后达到最大值 125.4 HV, 之后硬度开始下降, 且最终硬度为 122.1 HV, 比初始提高 40.3%, 第三级时效温度高(150°C)的 4#样品的硬度在时效 11 小时后达到最大值 127.9 HV, 之后同样开始下降, 最终硬度为 120.92 HV, 比初始硬度提高 38.6%。“表 4”为 4 个试样最终硬度值和与初始值比例。

3.3. 拉伸强度和延伸率

“图 3”为 4 组试样在做完三级时效处理后的最终拉伸强度和延伸率, 由图可以看出, 4 组试样中, 3#试样的拉伸强度最高, 达到了 408 MPa, 其延伸率也比较高 15.4%, 1#试样拉伸强度低于 3#, 但延伸率最高 15.5%, 4#试样的拉伸强度最低, 为 370.0 MPa, 延伸率也最低 15.0%。4 组试样的强度关系

Table 3. Electrical conductivity of the alloy after different aging treatments (%IACS)

表 3. 不同时效处理后合金的电导率(%IACS)

编号	1#	2#	3#	4#
电导率/%IACS	36.3	38.5	36.5	39.1

Table 4. Hardness of the alloy after different aging treatments

表 4. 不同时效处理后铝合金的硬度值

	1#	2#	3#	4#
硬度(HV)	125.72	122.1	128.97	120.92
提升%	44.5	40.3	48.2	38.9

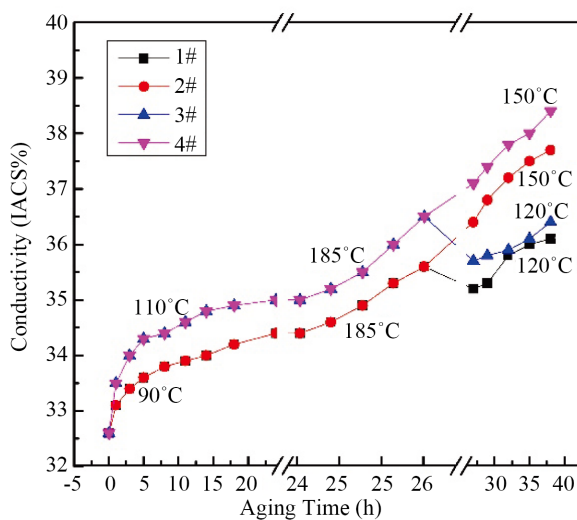


Figure 1. Electrical conductivity of the alloy after different aging treatments

图 1. 不同时效状态下的电导率曲线

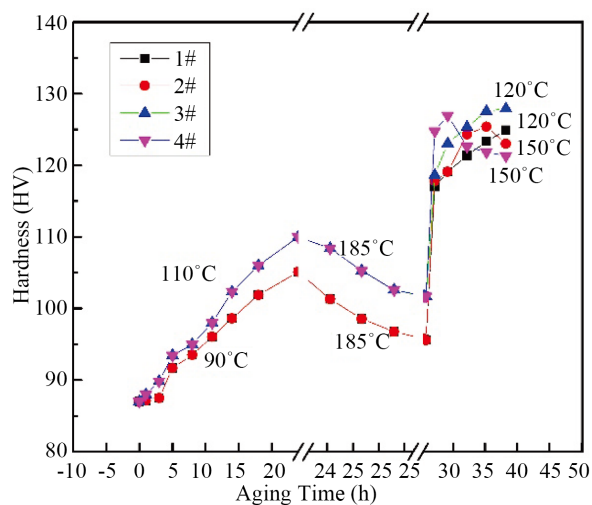


Figure 2. Hardness curves of the alloy after different aging treatments

图 2. 不同时效处理后合金的硬度曲线

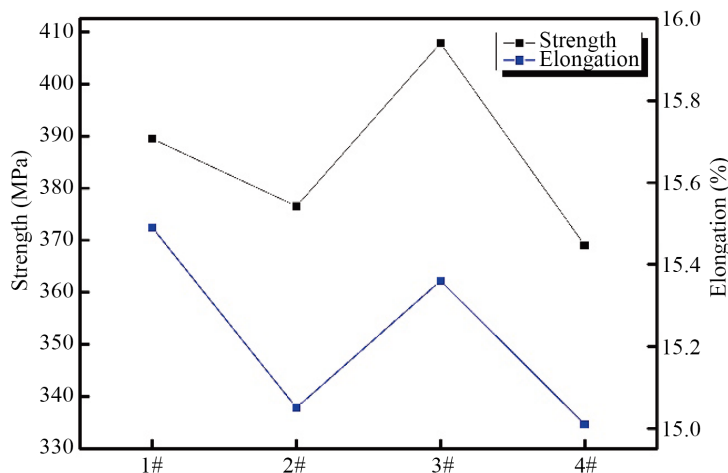


Figure 3. Strength and elongation of the alloy after different aging treatments
图 3. 不同时效制度下合金的强度和延伸率

为, $3\# > 1\# > 2\# > 4\#$, 这一结果与硬度试验所得出来的结果相对于, 因此 3#试样所对应的 $110^{\circ}\text{C}/24\text{ h} + 183/105\text{ min} + 120/24\text{ h}$ 的三级时效制度下材料的强度最高。

3.4. 极化曲线

“图 4”所示为不同时效处理后的合金型材在 3.5 wt% NaCl 腐蚀溶液中的极化曲线测试结果, 其相对应的电化学参数“见表 5”。由此可知 1#试样的自腐蚀电位最高(-0.517 V), 腐蚀电流密度最大($1.479 \times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$); 相比之下, 4#试样的自腐蚀电位最低(-0.592 V), 并且腐蚀电流密度最小($7.735 \times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 而 2#和 3#试样自腐蚀电位和腐蚀电流位于 1#和 4#试样之间。铝合金的自腐蚀电位越高, 越容易发生腐蚀, 而腐蚀电流密度越大, 合金的腐蚀速度越快, 故 4 种时效制度的抗腐蚀性能顺序为, $4\# > 2\# > 3\# > 1\#$ 。这一结论与之前电导率结论相对应。

3.5. TEM 透射组织

“图 5”为不同时效处理后合金的 TEM 透射显微组织。由图 5(A)可知, 在 1#试样在经过时效处理后, 晶内析出大量细小的沉淀相 η' 相和部分 η 相, 且呈均匀、弥散地分布着, 晶界处的析出相细小且呈半连续状分布 η 相, 存在无析出沉淀带(PFZ), 且宽度为 95 nm; 由图 5(B)可知, 在 2#试样所对应的时效处理后, 晶内析出相 η 相尺寸增大, 数量减少, 晶界处出现部分断续分布, 且同样存在 PFZ, 宽度为增大为 103 nm; 由图 5(C)可知, 在 3#试样所对应的时效处理后, 晶内均匀分布着大量细小的 η' 相, 晶界处析出相细小呈离散状分布, 但晶界析出相尺寸及间距较小, PFZ 宽度为 82 nm; 由图 5(D)可知, 在 4#试样所对应的时效处理后, 晶内析出相尺寸明显增加, 数量明显减少, 晶界处断续分布着粗化的析出相(晶界析出相尺寸: $20\sim 80\text{ nm}$), 析出相间距较大(晶界析出相间距: $30\sim 100\text{ nm}$), PFZ 宽度为 113 nm。

4. 分析和讨论

Al-Zn-Mg 铝合金的强韧性和耐腐蚀性能主要由合金时效后晶内、晶界上析出相(主要为 GP 区、 η' 相、 η 相)的种类、数量、尺寸、体积分数及分布情况以及晶界无沉淀带特征情况所决定。一般情况下 Al-Zn-Mg 铝合金在时效时, 其析出相顺序为, 过饱和固溶体(sss) \rightarrow 溶质原子聚集区(GP 区) \rightarrow η' 相(亚稳相) \rightarrow η 相(稳定相) [14]。由此引起晶格畸变能降低, 内部应力下降自由电子迁移变易, 从而使得合金电导率上升。同时析出相能阻碍位错运动, 其对为错的阻碍作用主要有切过机制和奥罗万机制两种 [15], 在沉淀相析出早

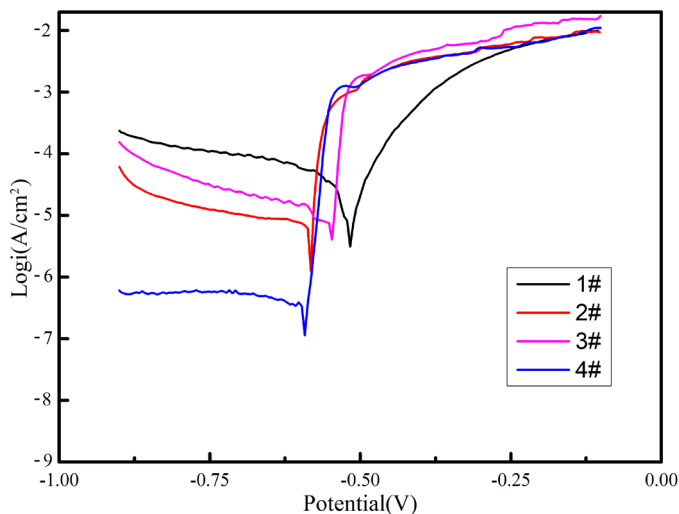
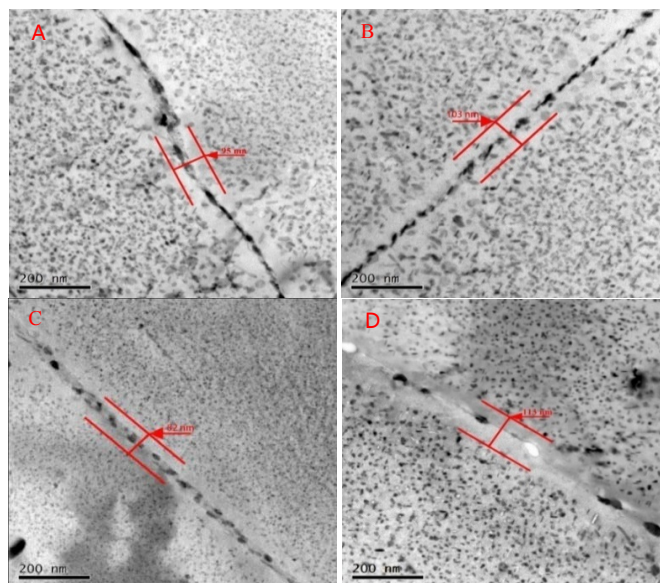


Figure 4. Polarization curves of the alloy after different aging treatments
图 4. 不同时效制度下合金的极化曲线



A. 90°C/24 h + 185°C/105 min + 120°C/12 h, **B.** 90°C/24 h + 185°C/105 min + 150°C/12 h, **C.** 110°C/24 h + 185°C/105 min + 120°C/12 h, **D.** 110°C/24 h + 185°C/105 min + 150°C/12 h

Figure 5. The TEM microstructure of the alloy after different aging treatments
图 5. 不同时效处理后合金的 TEM 透射显微组织

Table 5. Corrosion parameters of the alloy after different aging treatments
表 5. 不同时效处理后合金的电化学参数

编号	E/V	$I/A \cdot cm^{-2}$
1#	-0.517	1.479×10^{-5}
2#	-0.582	4.589×10^{-6}
3#	-0.548	2.235×10^{-5}
4#	-0.592	7.357×10^{-7}

期, 由于 GP 区和 η' 相尺寸较小, 位错需要切过这些析出相才能移动, 因此, 合金得到强化; 随着时效时间的延长, 析出相粒子长大, 位错切过这些粒子所需的力增大, 使合金持续强化; 但是在时效后期, 亚稳相 η' 转化为粗大的 η 相, 位错不能切过这些粗大相, 转而直接绕过这些粗大相, 由于, 位错绕过粒子所需的临界力小于切过所需要的临界力, 因此在时效强化后期, 强化效果降低, 材料强度下降。

在三级时效初期, 两种时效温度均未能达到 η 的形成温度, 合金内部主要为 GP 区和 η' 相析出为主, 电导率得到提高, 硬度上升。在第二级时效阶段, 合金晶界主要以 η 相析出为主, 合金晶内 η' 相向 η 相转变, 少量 η 相直接由基体析出, 部分 GP 区与 η' 相回溶于基体, 补充基体溶质原子浓度, 合金硬度小幅度下降, 电导率快速上升。第二级时效主要通过提高温度使合金晶界析出相断续分布, 提高合金耐腐蚀性能。

在第三级 120℃ 时效阶段, 由于温度较低, 时效初期, 合金内部会析出与基体完全共格的 GP 区, 合金电导率小幅度下降, 随时间延长, 晶内开始析出与基体半共格 η' 相, 合金电导率缓慢上升, 由于 GP 区和 η' 相均属于 Al-Zn-Mg 合金的主要强化相, 合金硬度持续提高。在 150℃ 时效阶段, 由于温度接近 η 相析出温度, 合金内部主要为 GP 区与 η' 相开始向 η 相转变, 同时部分 η 相直接由基体析出, 合金电导率快速上升, 硬度呈现先快速上升在下降的趋势。

同时, 预时效温度会影响第三级时效达到峰值的时间和大小, “如图 2” 中 2# 试样, 其预时效温度较低(90℃), 达到峰值硬度时间为 35 h, 硬度值为 125.4 HV, 图 2 中预时效温度较高(110℃)的 4# 试样, 达到峰值硬度时间更快(29 h), 硬度值为 127.9 HV。这说明在一定范围内, 较高的预时效温度能够加速合金在第三级时效达到峰值的时间。

合金电化学腐蚀性能和材料的晶界析出相有着很重要的联系, 而合金强度主要与合金晶内析出相相关。图 5(A) 所对应的 1# 试样晶界析出相细小且部分连续, 使晶界优先成为阳极腐蚀通道, 耐腐蚀性能降低, 因此其自腐蚀电位最高(-0.517 V), 腐蚀电流密度最大($1.479 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明其耐腐蚀性能最差, 而其晶内析出相多而细小, 分布较均匀, 其强度较高, 为 389 MPa。图 5(C) 所对应的 3# 试样由于晶内析出相数量最多, 分布最均匀, 因此其强度最高, 为 408 MPa。如图 5(D) 所对应的 4# 试样晶界析出相较大(尺寸约为 20~80 nm), 且不连续, 阻碍了腐蚀电流沿晶界流动, 从而减缓腐蚀速率, 可以看出的极化曲线的自腐蚀电位最低(-0.592 V), 腐蚀电流密度最小($3.409 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明其耐腐蚀性能最好, 但是由于晶内析出相数量相对较少且粗大, 因而其强度最低, 只有 370 MPa。

5. 结论

- 1) 通过三级时效不同阶段的温度研究, 预时效温度高会加快合金至强度峰值的时间。
- 2) 时效制度为 110℃/24 h + 185℃/105 min + 120℃/24 h 合金晶内析出相数量最多, 分布最均匀, 其硬度和拉伸强度最高, 硬度为 128.97 HV, 拉伸强度为 408 MPa。
- 3) 时效制度为 110℃/24 h + 185℃/105 min + 150℃/24 h 合金自腐蚀电位最低(-0.592 V), 腐蚀电流密度最小($7.357 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), 耐腐蚀性能最好。

基金项目

国家重点研究发展计划项目(2016YFB0300901); 国家重点基础研究计划资助项目(2012CB619500); 国家自然科学基金资助项目(51375503)。

参考文献

- [1] 王炎金, 丁国华. 铝合金车体制造关键技术研究[J]. 焊接, 2007(7): 12-16.

- [2] 张允康, 许晓静, 罗勇, 吴桂潮, 宋涛, 张振强. Al-Zn-Mg-Cu 系合金微合金化的研究现状与展望[J]. 热加工工艺, 2012, 41(6): 18-21
- [3] 刘静安. 大型工业铝合金型材的挤压生产工艺与关键技术(续) [J]. 铝加工, 2001, 24(2): 1-6
- [4] 杨修波. Al-Zn-Mg(Cu)合金的热处理、微观结构与性能研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- [5] 李威威, 左孝青, 刘占勇, 胡松. 高强韧铝合金的组织特征及其研究进展[J]. 热加工工艺, 2015(10): 12-15.
- [6] Liao, C.M. Al-3.7%Zn-2.5%Mg (重量比)合金在 3.5% NaCl 溶液中焊接前后的 SCC 性能[J]. 铝加工技术, 1994(4): 43-50.
- [7] Heinz, A., Haszler, A., Keidel, C., Moldenhauer, S., Benedictus, R. and Miller, W.S. (2000) Recent Development in Aluminum Alloys for Aerospace Applications. *Materials Science and Engineering A*, **280**, 102-107. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00674-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00674-7)
- [8] Chen, K.-H. and Huang, L.-P. (2003) Strengthening Toughening of 7xxx Series High Strength Aluminum Alloys by Heat Treatment. *Trans Nonferrous MetSoc China*, No. 3, 0484-07.
- [9] 张建波, 张永安, 何振波, 等. 自然时效对 7N01 铝合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 1191-195.
- [10] Cina, B. (1974) Reducing the Susceptibility of Alloy, Particularly Aluminum Alloys to Stress Corrosion Cracking. Pat. 3856584, US patent, Office, Washington, DC.
- [11] Park, J.K. and Ardell, A.J. (1984) Effect of Retrogression and Reaging Treatments on the Microstructure of Al-7075-T651. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **15A**, 1531-1543. <https://doi.org/10.1007/BF02657792>
- [12] 钱鹏伟, 邓运来, 张臻, 赵龙, 唐鸿远, 叶凌英. 自然时效对 Al-Zn-Mg 合金型材抗应力腐蚀性能影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1542-1550.
- [13] 肖涛, 林化强, 叶凌英, 孙琳, 邓运来. 腐蚀条件对 Al-Zn-Mg 铝合金强韧性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1391-1399.
- [14] 王井井, 黄元春, 刘宇, 许天成. 时效工艺对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Er 铝合金组织与耐腐蚀性的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2018(2).
- [15] 张臻, 邓运来, 郭辉, 钱鹏伟, 唐鸿远, 叶凌英. 应变速率对 Al-Zn-Mg 合金室温拉伸性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(7): 7215-7220.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org