

Effect of Two-Step Aging Treatment on Microstructure and Property of 7N01 Aluminum Alloy

Ying Huang^{1,2}, Yunlai Deng^{1,2}, Long Chen^{1,2}, Xinming Zhang^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha

²Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha

Email: hy303358874@126.com, luckdeng@mail.csu.edu.cn

Received: Mar. 24th, 2014; revised: Apr. 22nd, 2014; accepted: May 1st, 2014

Copyright © 2014 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

Abstract

The optical microscopy, transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, hardness and electric conductivity measurements are employed to focus on studying the effect of aging treatment on the microstructure evolution and property of 7N01 aluminum alloy. Several aging regimes were designed and optimized, and were dealt with contrast tests respectively. And a suitable aging regime for actual production was formulated. The results show that the hardness, conductivity and tensile strength of the alloy are 123 HV, 36.3%IACS and 375.8 MPa respectively after duplex aging (105°C/12h + 150°C/8h). The precipitations of η' (MgZn_2) appear on grain interior; the discontinuous distribution of MgZn_2 phase and the precipitated-free zones (PFZ) appear on the grain boundaries. With an appropriate deduction of hardness, which effectively improves the distribution of the precipitates on the grain boundary, a better corrosion resistance can be achieved.

Keywords

7N01 Aluminum Alloy, Two-Step Aging, Microstructure

双级时效对7N01合金组织与性能的影响

黄 英^{1,2}, 邓运来^{1,2}, 陈 龙^{1,2}, 张新明^{1,2}

¹中南大学材料科学与工程学院, 长沙

²中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙
Email: hy303358874@126.com, luckdeng@mail.csu.edu.cn

收稿日期: 2014年3月24日; 修回日期: 2014年4月22日; 录用日期: 2014年5月1日

摘 要

采用光学显微镜、透射电镜、差示扫描量热法、硬度和电导率, 针对不同的时效制度对A7N01铝合金车体板材性能与微观组织演变的影响进行了深入的研究与探讨。优化设计了几种时效制度, 并分别进行了对比试验。制定了适合实际生产的时效制度。研究表明, 7N01合金适宜的双级时效工艺为105℃/12h + 150℃/8h, 此时合金的硬度、电导率和抗拉强度分别为123 HV、36.3%IACS、375.8 MPa。双级时效后, 合金的晶内组织为细小弥散分布的 η' (MgZn₂)相, 晶界上有断续分布的晶界析出相MgZn₂和较明显的无沉淀析出带。通过采用合适的双级时效工艺可在适当降低合金强度的前提下有效的改善晶界析出相的分布, 提高了合金的抗应力腐蚀性能。

关键词

7N01铝合金, 双级时效, 微结构

1. 引言

AA7N01 铝合金是 7000 系铝合金中的中高强度 Al-Zn-Mg 合金。最早由日本仿制美铝 AA7005 合金制成, 是理想的中高强度焊接结构材料。7N01 铝合金由于兼具优良的挤压性能、焊接性能及耐腐蚀性能而被广泛的应用于铝制高速列车的受力部位, 型材可用于断面梁、底座、车架枕梁等[1]-[4]。目前国内自行生产 7N01 铝合金型材的能力有限, 在一定程度上制约了我国高速列车的发展水平。

7N01 合金在高速列车上使用不可避免的要在某些自然环境恶劣的地域运行, 这就要求车体材料有良好的环境适应性, 即良好的耐腐蚀性能。常用于改善 7000 系铝合金腐蚀性能的时效制度有 T7、T77、RRA、高温预析出等技术[5]-[8]。然而与多数 7000 系铝合金不同, 7N01 合金的主要时效制度为自然时效[9], 在自然时效过程中, 该合金逐渐析出 GP 区, 经固溶后充分自然时效合金的强度可达到 400 MPa, 但此状态下的合金对应力腐蚀开裂非常敏感。另一方面[10]由于现有 7N01 合金在生产中常采用的单级时效工艺(加热温度为 120℃, 保温时间为 20 h), 是一种获得高强度、低耐蚀性能的工艺制度, 在一定程度上限制了合金的应用与进一步发展, 制约了其在高速轨道列车领域的应用[11]。因此, 本章针对此种现象, 在前期研究的基础上提出一种适合实际生产的双级时效制度, 以期达到力学性能与耐腐蚀性能兼具的优良综合性能。

2. 试验材料与方法

试验材料的化学成分如表 1 所示。采用电阻炉熔炼合金, 在水冷铁模内浇铸成铸锭, 铸锭经过均匀化和车皮处理后, 在 $\Phi 190$ mm 的挤压筒内挤压成 100 mm × 8 mm 的板材, 挤压速度为 2 mm/s, 挤压温度为 400℃, 挤压比 $\lambda = 36$, 挤出后进行在线喷水淬火。自然时效时间为 40 天。试样经 101A-3 型热风循环空气炉中进行双级时效处理后测试相关性能, 具体的时效工艺制度如表 2 所示。

硬度测试采用 HV-5 型小负荷维氏硬度计进行测试, 载荷为 3 kg, 保载时间 15 s。电导率测试用 D60K 数字金属型涡流电导仪, 参照 GB/T12966-91 执行, 测量前用标准块进行校准。示差扫描量热(DSC)分析

Table 1. Chemical composition of alloy (% , mass fraction)**表 1.** 实验所用材料的化学成分

Alloy	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Ti	Fe	Si	Al
7N01	4.50	1.24	0.16	0.33	0.23	0.16	0.04	0.11	0.04	Bal.

Table 2. Parameters of two-step aging of 7N01 aluminum alloy**表 2.** 7N01 合金双级时效工艺参数

预时效温度/℃	预时效时间/h	终时效温度/℃	终时效时间/h
90	8	150	4
		160	8
		170	10
105	12	160	12
		170	16
		170	24

采用 NET2SCH-200 F3 热分析仪, 从试样上截取一块质量约为 10 mg、直径为 5 mm 的圆片, 室温升温至 500℃, 升温速度为 10℃/min。透射电子显微(TEM)采用 JEM-2100F 型场发射透射电镜, 加速电压为 200 kV。光学金相显微(OM)采用 XJP-6A 型金相显微镜, 金相试样腐蚀试剂为 Graff Sargent 试剂。该试剂应用于 7×××系铝合金时效处理后的金相试样时, 不仅能腐蚀晶界, 而且能腐蚀亚晶界。经该腐蚀剂腐蚀后的晶界、亚晶呈黑色, 再结晶晶粒内部因几乎不含亚晶组织, 腐蚀后呈白色[12]。

3. 实验结果与讨论

3.1. 硬度随时效制度的变化

时效处理过后, 测试各组试样的硬度值, 相关结果列于图 1、图 2 中。由图 1 和图 2 可知, 合金的硬度在二级时效初期先增加至峰值, 时效 4~6 h 后, 硬度达到峰值; 随二级时效时间的继续延长, 合金的硬度开始出现不同程度的下降。其中, 当二级时效温度为 150℃时, 随二级时效时间的增加, 合金硬度达到峰值后下降幅度不大。二级时效温度为 160℃和 170℃时, 随二级时效时间的增加, 合金的硬度逐步降低, 并且在 170℃时效时, 合金硬度下降的速率更快。此外, 当二级时效制度固定时, 增加一级时效温度和延长一级时效时间将会略微增加合金硬度。

3.2. 电导率随时效制度的变化

双级时效处理后, 测定各组试样的电导率, 结果列于图 3、图 4 中。由图 3 和图 4 可知: 随着二级时效时间的增加, 合金的电导率逐渐增大。二级时效温度为 150℃时, 随着二级时效时间的增加, 合金电导率缓慢增大; 二级时效温度为 160℃时, 随着二级时效时间的增加, 合金电导率逐步增大; 二级时效温度为 170℃时, 随着二级时效时间的增加, 合金电导率较快增大。即: 随着二级时效温度的升高, 电导率随二级时效时间的增长速率也不断加快。由图 3、图 4 可知: 二级时效制度相同的情况下, 延长一级预时效时间将略微增加合金的电导率。

3.3. 不同预时效制度下的差热分析 DSC

图 5、图 6 分别给出了 7N01 铝合金在不同预时效状态的一级热处理条件下的差热曲线, 图中标出了四个峰, 2 个溶解峰和 2 个析出峰, 根据相关文献[13]报道可知峰 II、III、IV 分别对应 η' 相溶解, η 相析出, η 相溶解。图 5 为预时效温度相同, 不同预时效保温时间对 DSC 曲线的影响。由于此时合金处于低

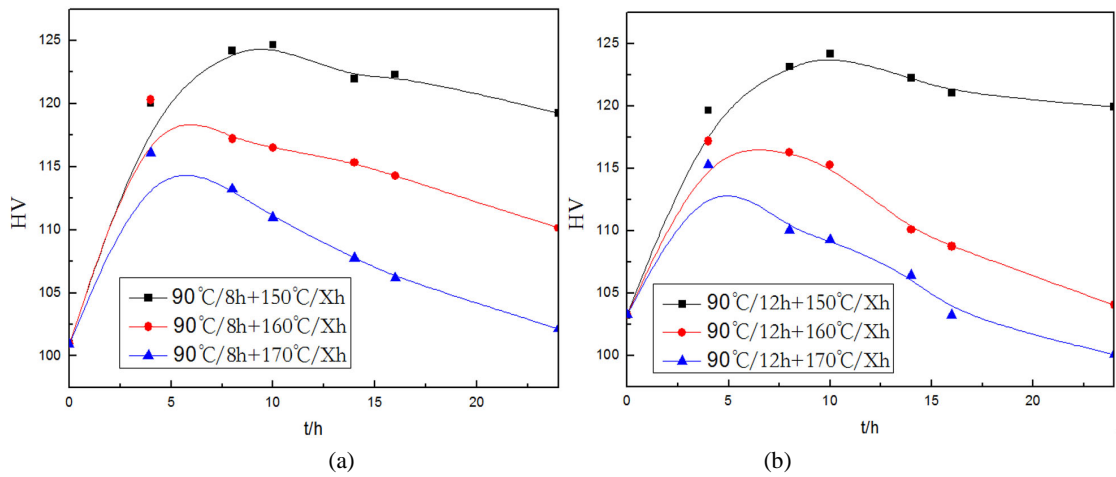


Figure 1. Curve: Variations of hardness of 7N01 alloy with pre-aging temperature at 90°C

图 1. 硬度随时效温度及时间的变化曲线(一级时效为 90°C)

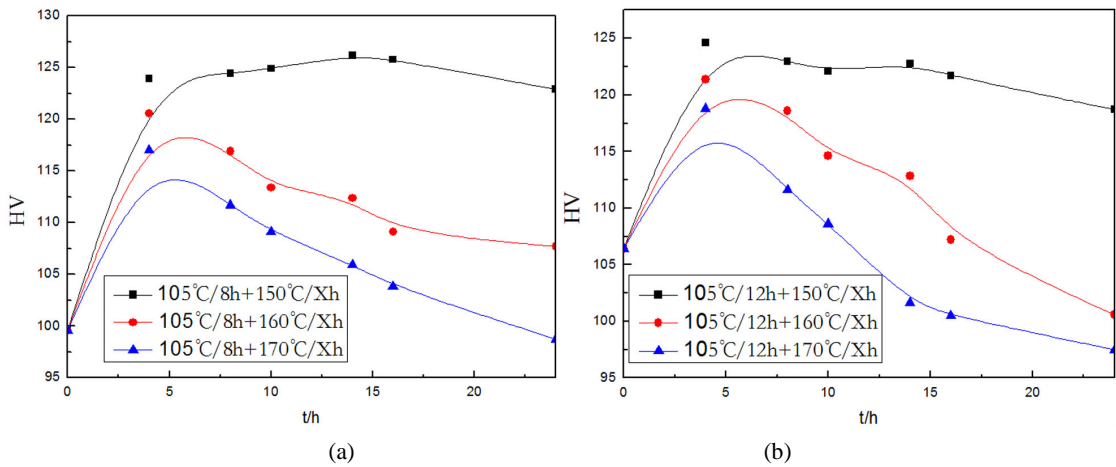


Figure 2. Curve: Variations of hardness of 7N01 alloy with pre-aging temperature at 105°C

图 2. 硬度随时效温度及时间的变化曲线(一级时效为 105°C)

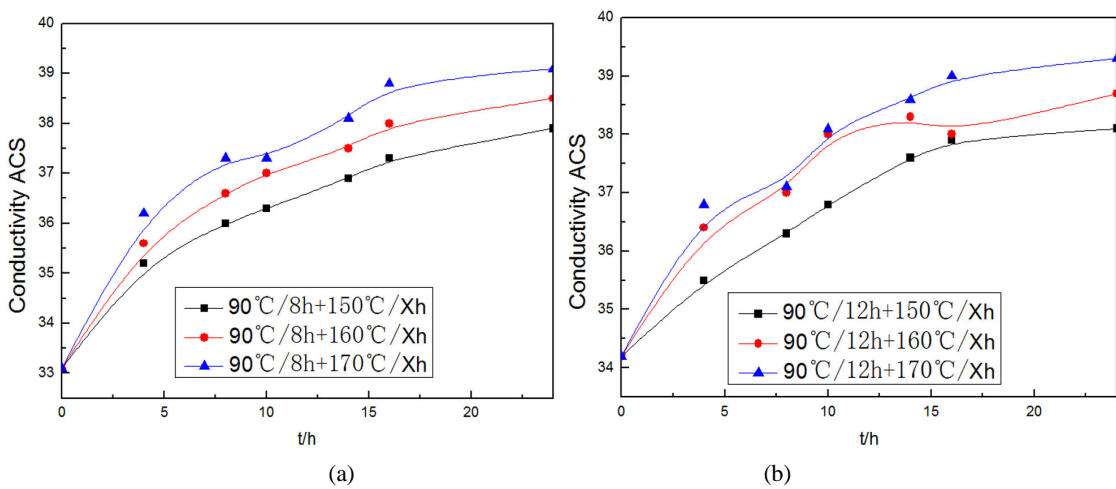


Figure 3. Variations of conductivity of 7N01 alloy with pre-aging temperature at 90°C

图 3. 电导率随时效时间的变化曲线(一级时效为 90°C)

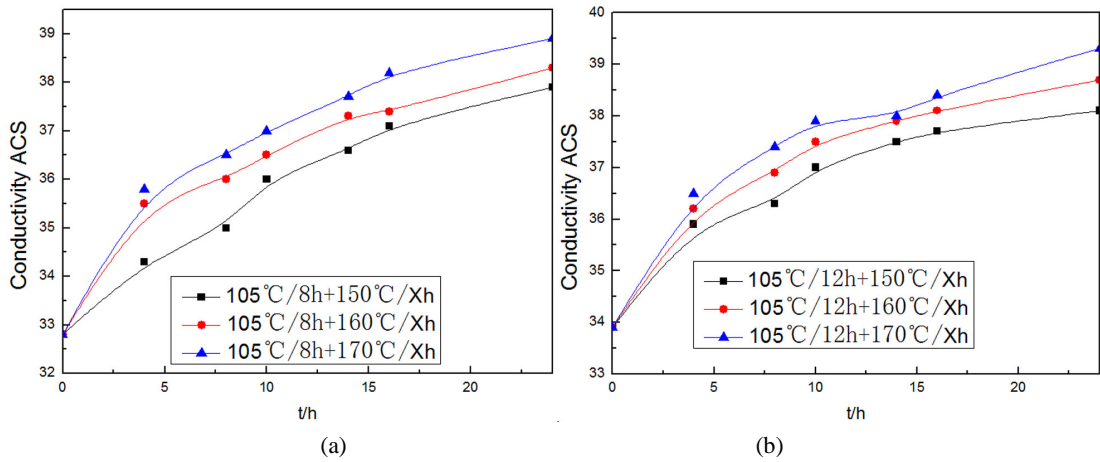


Figure 4. Variations of conductivity of 7N01 alloy with pre-aging temperature at 105°C
图 4. 电导率随时效时间的变化曲线(一级时效为 105°C)

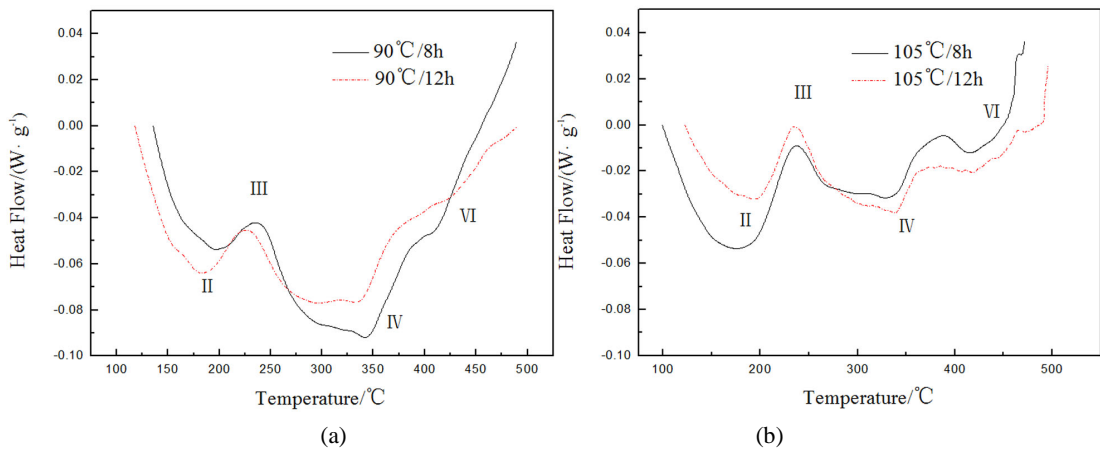


Figure 5. Influence of holding time on DSC curve of as-aged 7N01 aluminum alloy at holding temperature: (a) 90°C; (b) 105°C
图 5. 等预时效温度下, 不同保温时间对 7N01 合金 DSC 曲线的影响: (a) 90°C; (b) 105°C

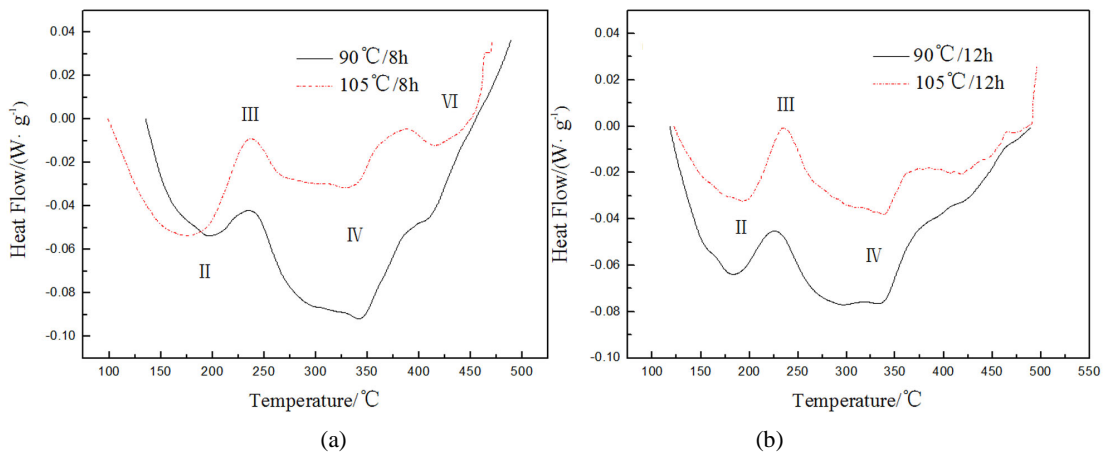


Figure 6. Influence of pre-aging temperature on DSC curve of as-aged 7N01 aluminum alloy at holding time: (a) 8 h; (b) 12 h
图 6. 等保温时间下, 不同预时效温度对 7N01 时效态 DSC 曲线的影响: (a)保温 8 h; (b)保温 12 h

温时效状态, GP 区的形成和溶解(峰 I)和多数 η' 相的析出已经先于 DSC 实验完成, 因此这些反应没出现在 DSC 曲线中。此外, 由于 7N01 合金中 Cu 含量很低, 因此, 在高温阶段(400°C~500°C)时没有出现 S 相的析出和溶解峰。此外, 图 5(a)还揭示了当在 90°C 下预时效, 增加预时效保温时间, 相应的析出和溶解峰都会提前, 即在更低的温度发生析出和溶解反应。

图 5(b)为 105°C 下不同预时效保温时间对 DSC 曲线的影响。与 90°C 下保温不同时间 DSC 曲线不同的是, 此时延长保温时间会延迟相应的析出和溶解过程, 即需要在更高的温度下发生析出和溶解反应。此外, 在 410°C~430°C 附近出现了一处明显的溶解峰 VI, 而此峰在 90°C 的 DSC 曲线中并不明锐。据文献[13]报道此处应为富 Zn 的 T 相的溶解峰。

此外, 不同预时效温度下(如图 6(a)和图 6(b)所示), 合金的 DSC 曲线趋势基本相似, 只是具体峰值点的温度和热流量数值有所差异(如表 3 所示), 因此可以认为预时效温度和时间对合金析出相的数量和析出温度能够产生一定的影响。

综合上述结果, 由于一级时效制度对合金性能影响不大, 所以固定一级时效制度为 105°C/12h。由于 7N01 合金的成分与 7005 合金近似, 因此根据文献[14]中提供的 7005 合金在高速列车、地铁列车的使用要求室温力学性能的参考标准(如表 4 所示)。选定二级时效温度为 150°C, 下面将改变二级时效时间, 观察合金强度的变化, 具体的时效制度为(105°C/12h + 150°C/Xh)。

7N01 合金经 105°C/12 h 时效, 然后转移至 150°C 时效炉内进行第二级时效, 在 4 h 时强度达到峰值, 其后续的强度和电导率与第二级 150°C 时效时间的关系如图 7 所示。7N01 合金的强度随第二级时效时间的延长而单调下降, 其电导率单调上升。工业标准规定 7N01 合金的使用强度大于 350 MPa。由图 7 可见第二级时效时间内合金的硬度和电导率均可超过工业最低要求。此外, 合金的电导率数值可间接反映合金的抗应力腐蚀性能。由于该合金在服役过程中不可避免地要接触腐蚀环境, 在应力与腐蚀环境的共同作用下易诱发应力腐蚀。在选择合适工艺制度时需同时考虑合金强度与耐腐蚀性能的结合, 因此选择 150°C 为第二级时效温度时, 第二级时效时间在 8 h~16 h 之间合金均可获得较高的强度、韧性和抗蚀性的结合。考虑工业效率可将第二级时效时间选为 8 h。

3.4. 微观组织变化

图 8 为不同预时效制度对合金晶内析出相的影响。在 90°C 下保温 8 h 后, 基体内析出少量细小的 GP 区, 延长预时效保温时间, 基体内的析出相的数量有所增加, 同时 GP 区的尺寸也有所长大。当预时效温度升高至 105°C 时, 基体析出的 GP 区数量较低温预时效更多, 且 GP 区尺寸发生了一定程度的粗化。

图 9 为经 90°C/8 h + 160°C/Xh 双级时效处理后的不同终时效保温时间对晶内、晶界析出相影响的

Table 3. Peak temperature of second particle in Figure 5 and Figure 6

表 3. 图 5、图 6 中第二相粒子的峰值温度

预时效制度	II 效应峰值温度	III 效应峰值温度	IV 效应峰值温度	VI 效应峰值温度
90°C/8h	197	234	343	-
90°C/12h	185	225	334	-
105°C/8h	174	237	333	415
105°C/12h	192	235	339	420

Figure 4. Performance indicators of 7N01 aluminum alloy [14]

表 4. 7N01 铝合金性能指标[14]

	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	Conductivity
工业要求	≥ 350	≥ 225	≥ 10	~ 28
进口现状	~ 368	~ 314	~ 15	~ 34.6

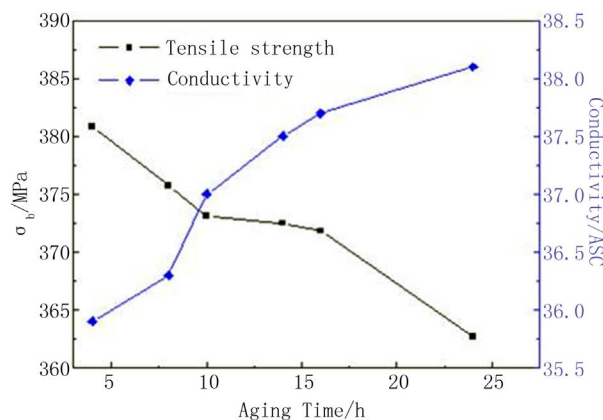


Figure 7. Variations of tensile strength and conductivity with time of second-step aging at 150°C

图 7. 7N01 合金的抗拉强度和电导率随第二级 150°C 时效时间的变化

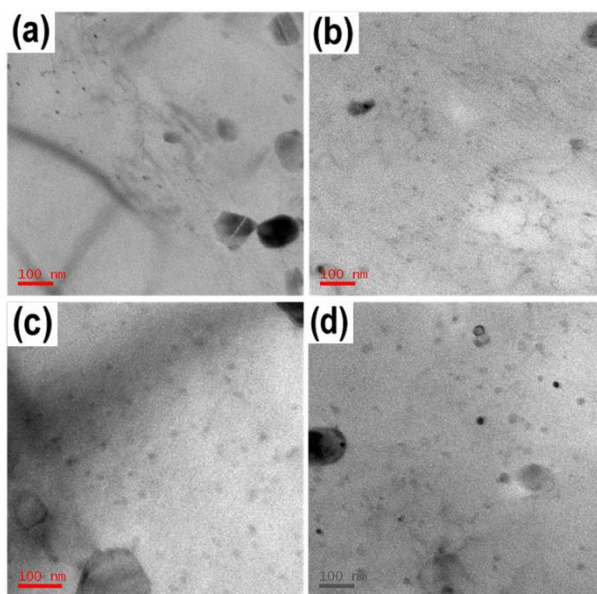


Figure 8. The TEM images of 7N01 alloys aged at different pre-aging treatments: (a) 90°C/8h; (b) 90°C/12h; (c) 105°C/8h; (d) 105°C/12h

图 8. 不同预时效制度下合金晶内析出相的 TEM 像：(a) 90°C/8h；(b) 90°C/12h；(c) 105°C/8h；(d) 105°C/12h

TEM 照片以及 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向选区电子衍射谱。其中从图 9(a)可以看出，经 90°C/8h 单级时效处理后，晶内只析出了少量的析出相，局部出现尺寸较大析出相。等温保温 2 h 后，晶内析出了大量尺寸为 3~15 nm 的细小弥散析出相，此时合金的强度较高。等温保温 8 h 后，晶内析出尺寸大多为 10~25 nm，析出相的间距增大。等温保温 24 h 后，晶内析出相的尺寸明显增大，析出相间距继续增大，析出相的数量明显减少。随保温时间的延长，晶内析出相的尺寸增大，析出相间距增加，数量逐渐减少。只经单级时效处理后晶界呈连续线状。经第二级时效处理后，随着等温保温时间的延长(2~24 h)，晶界析出相尺寸、间距逐渐增大，数量逐渐减少，晶界无沉淀析出带逐渐变宽(20 nm~35 nm)。

经不同保温时间后基体 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向选区电子衍射花样，从图 9(a)~(d)看出，出现与 $\{111\}$ 平行的芒

线，这些芒线可能是由层错引起的，也可能是由 GPII 区薄片引起的。时效后合金晶内主要的析出相为 GPII 区、 η' 相和 η 相，且随着保温时间的延长，GPII 区和 η' 相斑点强度逐渐减弱， η 相斑点强度增强，说明合金基体中 GPII 区和 η' 析出相逐渐被 η 相所取代。

图 10 为 105°C/8h + 150°C/Xh 下不同终时效保温时间对 7N01 合金晶内、晶界析出相分布的影响。经该制度处理后，随着保温时间的延长，晶内的析出相尺寸逐渐增大，保温 4 h 时晶内析出了大量细小

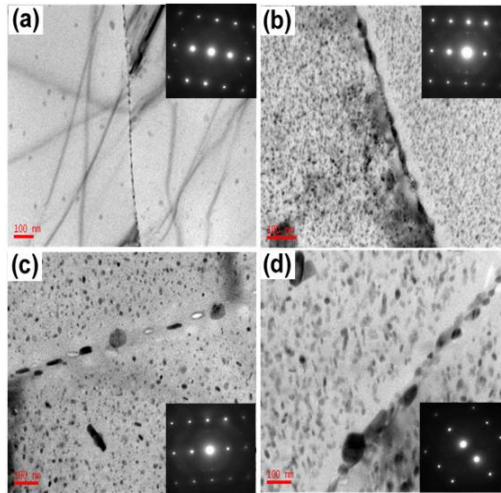


Figure 9. The TEM image and SAED of precipitates of aged alloy after holding different times at 90°C/8h + 160°C/Xh and $\langle 112 \rangle_{Al}$ direction: (a) 0 h; (b) 4 h; (c) 8 h; (d) 24 h

图 9. 90°C/8h+160°C/Xh 下不同终时效保温时间合金析出相的 TEM 像和 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向选区电子衍射谱: (a) 0 h; (b) 2 h; (c) 8 h; (d) 24 h

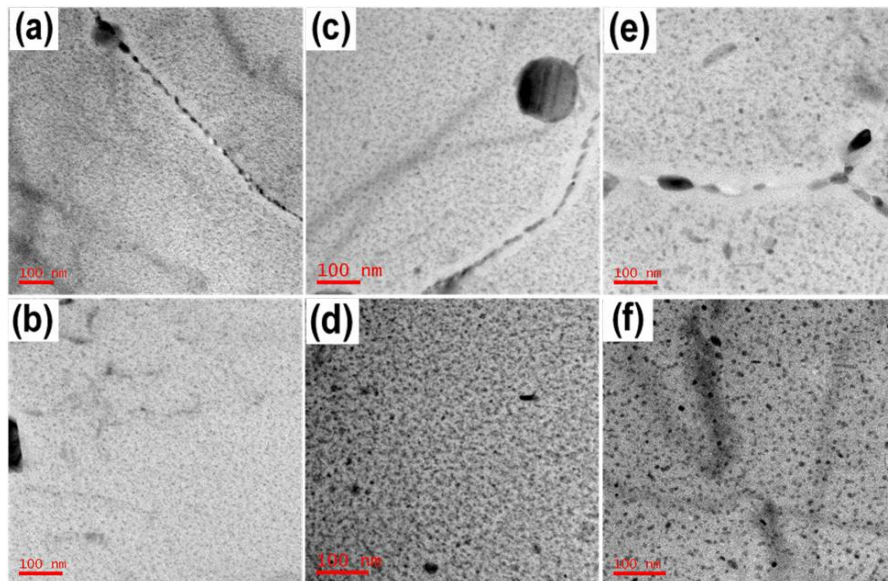


Figure 10. The TEM image and SAED of precipitates of aged alloy after holding different times at 105°C/12h + 150°C/Xh: (a) (b) 4 h; (c) (d) 8 h; (e) (f) 24 h

图 10. 105°C/12h+150°C/Xh 下不同终时效保温时间合金析出相的 TEM 像: (a) (b) 4 h; (c) (d) 8 h; (e) (f) 24 h

弥散分布的析出相,此时合金的硬度达到最高值。相较 90°C/8 h + 160°C/Xh 下保温时,该制度在保温 24 h 后晶内的析出相没有发生明显的粗化。且该制度下的析出相更为细小弥散,因此该制度下合金的硬度值均高于 90°C/8h + 160°C/Xh。此外,随保温时间的延长,晶界的析出相也逐渐长大,呈现明显的断续分布,延长保温时间还对晶界处的 PFZ 产生影响,经该制度处理下的 PFZ 宽度从 25 nm 增至 45 nm,较 90°C/8h + 160°C/Xh 时更宽。

3.5. 讨论

双级时效通常由低温预时效和高温终时效组成,低温预时效阶段要尽量析出大量弥散质点以作为后续时效强化相 η' 的形核核心。本实验中采用了两种预时效温度 90°C 和 105°C。当预时效温度为 90°C 时,由于此时预时效温度较低,该状态下析出的大部分 GP 区尺寸小于稳定的尺寸,因此在后续高温时效过程中,大部分的 GP 区回溶,只有少量达到稳定尺寸以上的 GP 区才能进一步转变成 η' 相和 η 相,同时基体中还会析出与时效温度相对应的析出组织 η' 相 + η 相。当预时效温度为 105°C 时,在较高温度下预时效时,由于此时储能较高,基体内主要析出稳定尺寸以上的 GP 区,经高温时效时,可直接作为后续强化相析出的质点,形成细小且弥散的析出组织,只有那些尺寸小于临界尺寸的 GP 区才发生溶解。

在低温预时效过程中,基体内析出相的数量少且不稳定,不能有效的作为后续强化相形核的核心,获得的强化相尺寸也较为粗大,且体积分数较少,因此对位错运动的阻碍作用小,合金的强度也低。高温预时效过程中,获得的大量稳定尺寸 GP 区能够直接转变成强化相,使得基体内强化相细小弥散,从而有效地阻碍位错运动,获得较高的强度。

经过 105°C/12h + 150°C/8h 时效处理后,合金基体晶内析出相呈细小弥散状分布,与峰值时效态类似;与此同时,合金的晶界结构与过时效相近,晶界析出相呈断续状分布,同时存在较为明显的无沉淀析出带。根据氢脆断裂模型和阳极溶解模型[15] [16],这种晶界结构有助于提高合金的抗应力腐蚀性能。因此,通过采用本章提出的双级时效工艺,可以使合金在保持中高强度的同时,显著改善合金的抗应力腐蚀性能。

4. 结论

(1) 双级时效可调控 7N01 铝合金的硬度和电导率。一级时效制度对合金硬度和电导率的影响不大。在一级时效的基础上进行二级时效,随着二级时效时间的延长,合金的硬度先上升后下降,电导率一直上升。二级时效温度越高,合金的硬度越低,过时效速率越快,但电导率越高。

(2) 在 90°C 下预时效,增加预时效保温时间,相应的析出和溶解峰都会提前,即在更低的温度发生析出和溶解反应;105°C 下不同预时效延长保温时间会延迟相应的析出和溶解过程,即需要在更高的温度下发生析出和溶解反应。

(3) 7N01 合金适宜的双级时效工艺为 105°C/12h + 150°C/8h。此时合金的硬度和电导率分别为 123 HV、36.3%IACS。

(4) 采用本文提出的双级时效工艺,可有效的改善合金晶界析出相的分布,呈现断续分布。使得合金在保持中高强度的同时,有效的改善合金的抗应力腐蚀性能。

基金项目

国家重点基础研究发展计划(“973”)项目(编号:2010CB731700,2012CB619500);高性能复杂制造国家重点实验室(中南大学)资助项目(编号:zzyjkt2013-03)。

参考文献 (References)

- [1] 刘君城, 金龙兵, 何振波, 等 (2011) 7N01 铝合金热压缩流变行为研究. *稀有金属*, **36**, 812-817.
- [2] 刘杰 (2008) 7N01 铝合金高温变形行为研究. 湖南大学, 长沙.
- [3] 李海仙, 张延辉, 滕志贵 (2007) 7N01 合金扁铸锭熔铸工艺探讨. *技术与装备*, **6**, 25-28.
- [4] 邓波, 钟毅, 起华荣, 等 (2006) 7N01 铝合金高速反向挤压实验研究. *云南冶金*, **35**, 50-52, 83.
- [5] Oliveira, A.F., De Barros, M.C., Cardoso, K.R., et al. (2004) The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **379**, 321-326.
- [6] Peng, G.S., Chen, K.H. and Fang, H.C. (2011) The effect of recrystallization on corrosion and electrochemical behavior of 7150 Al alloy. *Material and Corrosion*, **62**, 35-40.
- [7] Huang, L.P., Chen, K.H., Li, S. and Song, M. (2007) Influence of high-temperature pre-precipitation on local corrosion behaviors of Al-Zn-Mg alloy. *Scripta Materialia*, **56**, 305-308.
- [8] 黄兰萍, 陈康华, 李松, 等 (2005) 高温析出对 Al-Zn-Mg 铝合金组织力学性能和应力腐蚀性能的影响. *中国有色金属学报*, **15**, 727-733.
- [9] 张建波, 张永安, 何振波, 等 (2012) 自然时效对 7N01 铝合金组织和性能的影响. *稀有金属*, **36**, 191-195.
- [10] 高安江, 宋高乔 (2011) 7N01 铝合金 120℃单级时效的组织 and 性能. *材料热处理学报*, **32**, 104-109.
- [11] 苟国庆, 黄楠, 陈辉, 等 (2012) 高速列车 A7N01S-T5 铝合金应力腐蚀行为研究. *材料科学与工程*, **20**, 134-139.
- [12] 熊创贤, 邓运来, 万里, 等 (2010) 7050 铝合金板在固溶过程中微结构与织构的演变. *中国有色金属学报*, **20**, 427-434.
- [13] Li, X.M. and Starink, M.J. (2000) Analysis of precipitation and dissolution in overaged 7xxx aluminium alloys using DSC. *Materials Science Forum*, **331-337**, 1071-1076.
- [14] 汪明朴, 王志伟, 王正安, 等 (2001) 地铁用 7005 铝合金力学性能及微观结构分析. *中国有色金属学报*, **11**, 1069-1073.
- [15] Mukhopadhyay, A.K., Yang, Q.B. and Singh, S.R. (1994) The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary Al-Zn-Mg alloy. *Acta Metallurgica Materialia*, **42**, 3083-3091.
- [16] Burleigh, T.D. (1991) The postulated mechanisms for stress corrosion cracking of aluminum alloys: A review of the literature 1980-1989. *Corrosion*, **47**, 89-98.