文章编号：1004-0609(2013)05-1234-07

回归冷却速率对 7050 铝合金力学性能及晶间腐蚀抗力的影响

李国锋[1]，张新明[2]

(1．长沙学院 机电工程系，长沙 410003；
2．中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要：采用室温拉伸、抗晶间腐蚀性能测试(IGC)、光学显微镜(OM)及透射电镜(TEM)观察等手段，研究 3 种回归冷却速率(17 ℃/s，3 ℃/s，0.02 ℃/s)对回归再时效(RRA)态 7050 铝合金力学性能及抗晶间腐蚀性能的影响。结果表明，在快冷(17 ℃/s)条件下，回归态组织的过饱和固溶体含有较高的空位浓度，有利于再时效析出，再时效态组织的晶界析出相为较粗大的非连续颗粒，并有较宽的无沉淀析出带(PFZ)；慢冷(3 ℃/s 或 0.02 ℃/s)条件下，在冷却过程中晶界和晶内均析出了微小的第二相，导致固溶体内空位浓度降低，影响再时效析出，使得再时效态组织的晶界析出相颗粒粗细不均匀，无沉淀析出带变窄。相应地，随冷却速率降低，合金的拉伸强度单调下降，抗晶间腐蚀性能先下降，后略有升高。
关键词：7050 铝合金；回归再时效(RRA)处理；回归冷却速率；力学性能；晶间腐蚀
中图分类号：TG146.2 **文献标志码**：A

Effect of retrogression cooling rate on mechanical properties and resistance to intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy

LI Guo-feng[1], ZHANG Xin-ming[2]

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Changsha University, Changsha 410003, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of retrogression cooling rate (17 ℃/s, 3 ℃/s and 0.02 ℃/s) on the mechanical properties and resistance to intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy were investigated by tensile testing, intergranular corrosion (IGC) testing, optical microscopy(OM) and transmission electron microscopy(TEM). The results show that by quenching at the rate of 17 ℃/s (quick cooling), the supersaturated solid solution as retrogression contains high vacancy concentration which is beneficial to re-aging. So, there are wider precipitate free zones (PFZ) and coarser discontinuous precipitates at grain boundaries in the re-aging microstructure. However, slow cooling at the rates of 3 ℃/s and 0.02 ℃/s, some of fine particles of the second phase precipitate gradually on grain boundaries and in grains, which leads to decreasing the vacancy concentration generally. Precipitation is difficult during re-aging, and the precipitate size at the boundary is not uniform besides ambiguous precipitation free zones (PFZs). Accordingly, with the decrease of the cooling rate, the tensile strength decreases monotonously, but the resistance to corrosion decreases firstly and then increases slightly.
Key words: 7050 aluminum alloy; retrogression and re-aging (RRA) treatment; retrogression cooling rate; mechanical properties; intergranular corrosion

---

1974 年，CINA[1]发明了一种回归再时效(Retrogression and re-aging)工艺，简称 RRA 处理[1]，已成功应用于 7XXX 铝合金的时效热处理。RRA 处理可以使铝合金接近或保持 T6 态强度的同时提高耐腐

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB619500)；湖南省科技厅计划项目(2012FJ3014)；湖南省重点学科建设项目
收稿日期：2012-08-13；**修订日期**：2012-12-05
通信作者：李国锋，教授；电话：0731-84261359；E-mail：lgf1008@cssu.cn

蚀性[2]。该工艺的特点是将时效分为 3 级，第 1 级和第 3 级时效相当于峰值时效，第二级高温回归(Retrogression)时效是整个工艺的关键。在过去的几十年中，为了使 7XXX 铝合金的力学性能与抗腐蚀性能达到最佳配合，众多学者针对 RRA 处理工艺的机制及其对 7XXX 铝合金力学性能和腐蚀行为的影响从不同角度进行了深入研究[3−10]。LI 等[11]研究了回归温度和时间对 7150 铝合金力学性能和剥落腐蚀行为的影响；OLIVEIRA 等[12]研究了 RRA 处理对 7050 和 7150 铝合金强度和晶间腐蚀抗力的影响。然而，这些研究工作都主要集中在回归温度和时间对合金组织与性能的影响方面，有关回归冷却速率对合金的力学与抗腐蚀性能影响的研究鲜见报道。事实上，回归阶段温度高、保温时间短，在保温结束后从高温到室温的冷却过程中，其合金元素的扩散、GP 区与第二相的组织演变仍将继续发生，显然冷却速率对这一演变过程必然产生重要影响。作为工程应用，在厚板的 RRA 处理中，需要控制其表层与心部的冷却速率才能获得较好的综合性能。因此，研究回归冷却速率对合金的力学与抗腐蚀性能的影响，为进一步探明 RRA 处理机制、制定合理的 RRA 处理工艺具有重要意义。

1　实验

实验合金为 18 mm 厚 7050 热轧板，由西南铝业(集团)有限责任公司提供，其化学成分如表 1 所列。

表 1　合金的化学成分

Table 1　Chemical composition of alloy (mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Al
5.83	2.32	2.15	0.10	0.11	0.02	Bal.

板材经 420 ℃保温 90 min 处理后，热轧至 2 mm，以备实验取样。所取样品经 473 ℃、60 min 固溶处理、室温水淬(转移时间＜5 s)后，立即进行回归再时效处理，其处理制度如表 2 所列。回归冷却速率分 3 种：20 ℃水冷(平均降温速率为 17 ℃/s)、70 ℃水冷(平均降温速率为 3 ℃/s)和随炉冷却(平均降温速率为 0.02 ℃/s)，所对应的回归及回归再时效(RRA)处理状态分别简记为 R-17 和 RRA-17、R-3 和 RRA-3、R-0.02 和 RRA-0.02。回归加热均采用空气炉加热(平均升温速率 1 ℃/s)。

采用 7501 型涡流电导仪对样品进行面电导率测试，每个样品测量 5 次，取其平均值，并将结果转化为国际退火铜标准(International annealed copper standard，IACS，%)电导率。拉伸力学性能测试在 CSS−44100 万能电子拉伸机上进行。

晶间腐蚀实验按照 GB7998—87 标准进行。每个状态取 3 块平行试样，大小为 25 mm×15 mm，先用金相砂纸打磨各面，并机械抛光。将样品垂直悬挂在腐蚀液(30 g/L NaCl+10 mL/L HCl，加蒸馏水至 1 L)中，浸泡 24 h，溶液温度保持在(35±2) ℃，面容比小于 2 dm^2/L。实验结束后，将悬挂端切去 5 mm，打磨抛光后在 XJP−6A 型金相显微镜下进行金相组织观察，腐蚀产物用 30%HNO_3(质量分数)去除，并进行 IGC(Intergranular corrosion)等级评定。

试样的微观组织观察采用 TECNAI G^2 20 型透射电镜，加速电压为 200 kV，TEM 观察样品先预减薄至厚度约为 0.1 mm 的薄片，并冲成 d3 mm 的圆片，然后在 MTP−1A 双喷减薄仪上进行双喷减薄，双喷液采用 30%HNO_3(质量分数)+70%CH_3OH(质量分数)，温度控制在−20 ℃以下。

2　实验结果

2.1　合金的室温拉伸性能

在高(17 ℃/s)、中(3 ℃/s)、低(0.02 ℃/s) 3 种回归冷却速率下，随回归时间延长 RRA 态合金的室温拉伸性能的变化趋势如图 1 所示。

表 2　不同回归冷却速率下的 RRA 处理制度

Table 2　RRA processes at different retrogression cooling rates

RRA process	Pre-aging	Retrogression	Retrogression cooling rate/(℃·s^{-1})	Re-aging
RRA-17	120 ℃, 20 h	190 ℃, 0.5−120 min	17	120 ℃, 24 h
RRA-3	120 ℃, 20 h	190 ℃, 0.5−120 min	3	120 ℃, 24 h
RRA-0.02	120 ℃, 20 h	190 ℃,　0.5−120 min	0.02	120 ℃, 24 h

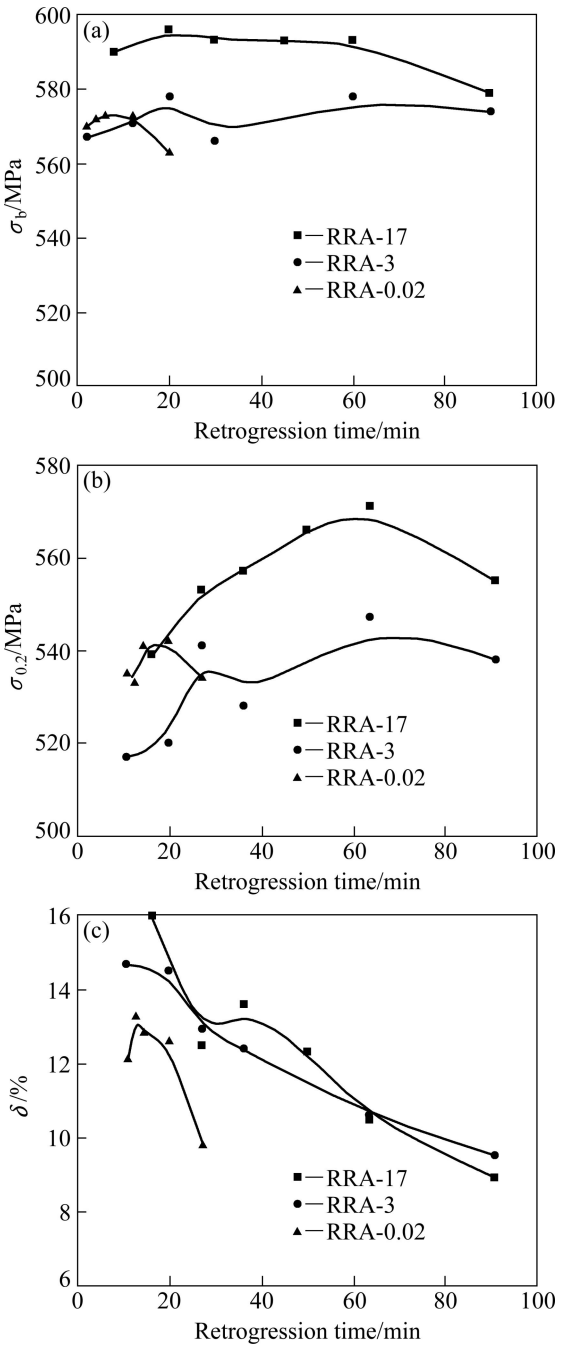

图 1 不同冷却速率下合金的拉伸性能随回归时间的变化

Fig. 1 Variation of tensile properties with retrogression time at different retrogression cooling rates: (a) Ultimate tensile strength; (b) Yield strength; (c) Elongation

由图 1(a)和(b)可见，3 种冷却速率下合金强度的变化具有相同特征，即随回归时间的延长，合金强度先缓慢上升，然后在一段时间内基本保持不变，而后缓慢下降。其中，RRA-17 合金的峰值强度最高，RRA-0.02 态合金的峰值强度最低。但是，3 种冷却速率下各自达到峰值强度的时间有较大差异，RRA-3 和 RRA-0.02 态合金的屈服强度与抗拉强度的峰值时间基本一致，而 RRA-17 的屈服强度的峰值时间比抗拉强度的峰值时间显著延长。从图 1(c)来看，3 种情况下合金伸长率变化趋势也存在较大差别，RRA-17 态合金的伸长率先随回归时间延长快速下降，然后在一段时间内基本保持不变，而后单调下降；RRA-3 态合金的伸长率基本上是随回归时间延长单调降低；而 RRA-0.02 态合金的伸长率随回归时间延长先快速增加至最大值，然后再快速降低。然而，三者的屈服强度达到峰值时所对应的伸长率基本是相当的。

由三者的拉伸性能曲线可见，RRA-3 和 RRA-0.02 态合金分别在回归 60 min 和 12 min 时，其抗拉强度和屈服强度均达到峰值，而 RRA-17 态合金在回归 60 min 时，其屈服强度达到峰值，在此之前其抗拉强度的变化并不大，由此可以推断回归 60 min 对 RRA-17 态合金来说具有较好的综合力学性能。因此，可以将回归 60 min、60 min 和 12 min 分别作为 RRA-17、RRA-3 和 RRA-0.02 在此 3 种冷却速率下的典型回归时间。此时，3 种典型 RRA 态合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率如表 3 所列。由此可见，在 20 ℃水冷条件下，合金具有最高的拉伸强度，随冷却速率降低，合金的拉伸强度单调下降，但伸长率有所升高。

表 3 不同回归冷却速率下典型 RRA 态合金的拉伸性能

Table 3 Tensile properties of RRA-treated alloys at different retrogression cooling rates

Heat treatment	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/ %
RRA-17 (190 ℃, 60 min)	593	571	10.5
RRA-3 (190 ℃, 60 min)	578	547	10.6
RRA-0.02 (190 ℃, 12 min)	573	542	12.6

2.2 合金的抗晶间腐蚀性能

将上述 3 种典型状态的试样(RRA-17，RRA-3，RRA-0.02)放入晶间腐蚀液中进行实验，经观察发现，在实验初期，表面很快有气泡产生，2 h 后气泡数量增多，且所有试样表面开始变为浅褐色，并附着有白色物质。24 h 后，试样发生了不同程度的腐蚀，RRA-3 态试样腐蚀最严重，RRA-17 态试样腐蚀最轻。试样经酸洗后，表面沿轧向有明显的腐蚀沟，RRA-3 的最深，RRA- 17 的最浅，各试样的截面形貌如图 2 所示，

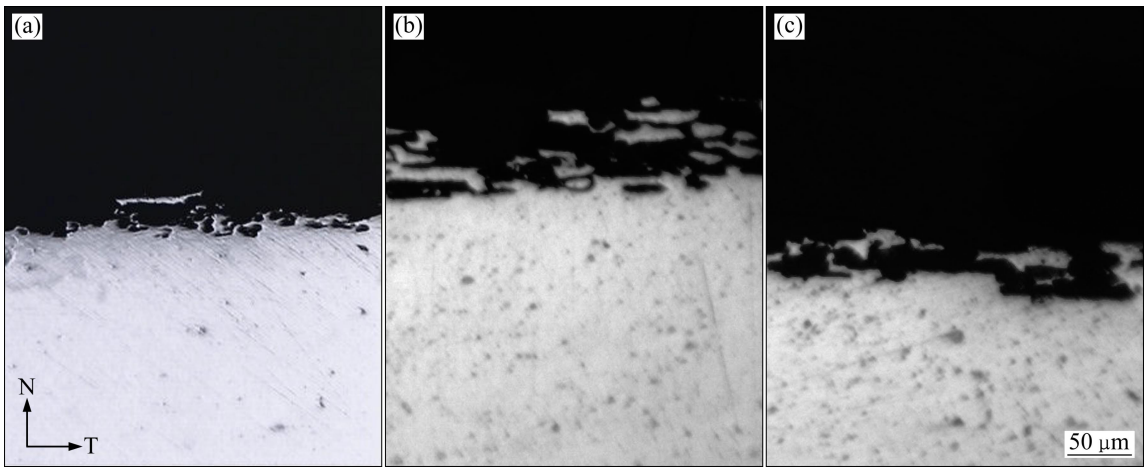

图 2　3 种典型 RRA 态合金的晶间腐蚀试样的截面形貌

Fig. 2　Three typical intergranular corrosion morphologies of alloys after RRA treatments: (a) RRA-17; (b) RRA-3; (c) RRA-0.02

各试样的晶间腐蚀最大深度及等级评定如表 4 所列。由此可看出，RRA-17 态合金的抗晶间腐蚀能力最强，晶间腐蚀最大深度为 50 μm，腐蚀等级为 3 级。随冷却速率的降低，晶间腐蚀深度先增大后有所减小。

表 4　试验合金的晶间腐蚀深度及腐蚀评定等级

Table 4　Maximum depth and grades of intergranular corrosion of tested alloys

Heat treatment	Maximum depth/μm	Grade
RRA-17	50	3
RRA-3	100	4
RRA-0.02	70	3

2.3　合金的电导率

3 种冷却速率下 RRA 态合金的电导率随回归时间的变化如图 3 所示。由图 3 可见，随回归时间的延长，电导率单调增加。其中，在回归初期，RRA-17 态合金的电导率增长最快，RRA-3 态合金的电导率增加缓慢，但在相同时间下 RRA-0.02 态合金的电导率最高。

然而，如前所述，在 RRA-17、RRA-3 和 RRA-0.02 3 种情况下合金的典型回归时间分别为 60、60 和 12 min，此时，3 种典型状态合金的电导率(IACS)分别为 41.2%、34.7%和 39.7%，如表 5 所列。由表 5 可见，典型回归再时效状态下，RRA-17 态合金的电导率最高，其次是 RRA-0.02，RRA-3 态合金的电导率最低。

2.4　合金的微观组织

2.4.1　回归态合金的微观组织

3 种典型回归态合金的微观组织如图 4 所示。由

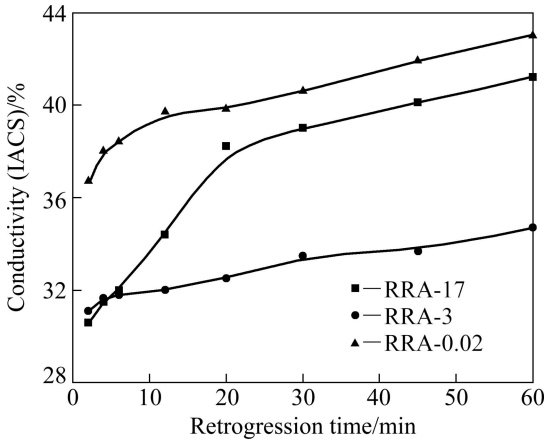

图 3　不同回归冷却速率下 RRA 态合金的电导率随回归时间的变化

Fig. 3　Variation of electrical conductivity with retrogression time for RRA-treated alloys at different retrogression cooling rates

表 5　3 种典型回归再时效态合金的电导率

Table 5　Electrical conductivity of alloys treated by three typical RRA processes

Heat treatment	Heat treatment technique	Electrical conductivity (IACS)/%
RRA-17	(120 ℃, 20 h)+(190 ℃, 60 min)+(120 ℃, 24 h)	41.2
RRA-3	(120 ℃, 20 h)+(190 ℃, 60 min)+(120 ℃, 24 h)	34.7
RRA-0.02	(120 ℃, 20 h)+(190 ℃, 12 min)+(120 ℃, 24 h)	39.7

图 4 可见，随冷却速率的降低，晶内析出相越来越弥散，颗粒变得更细小，无沉淀析出带变窄。这说明在缓慢冷却过程中，部分第二相从过饱和固溶体中逐渐析出，使基体的固溶度降低，空位浓度下降，不利于再时效过程的析出。

2.4.2 再时效态合金的微观组织

3 种典型再时效态合金的微观组织如图 5 所示。

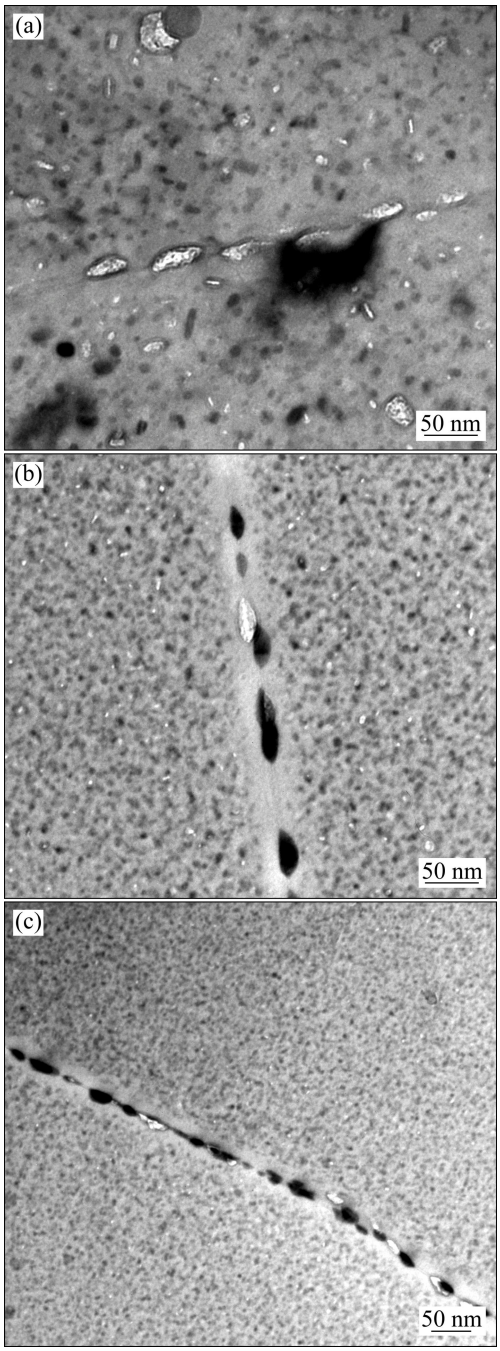

图 4 不同回归冷却速率下 3 种典型回归态合金的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of alloys after retrogression treatment at different retrogression cooling rates: (a) RRA-17; (b) RRA-3; (c) RRA-0.02

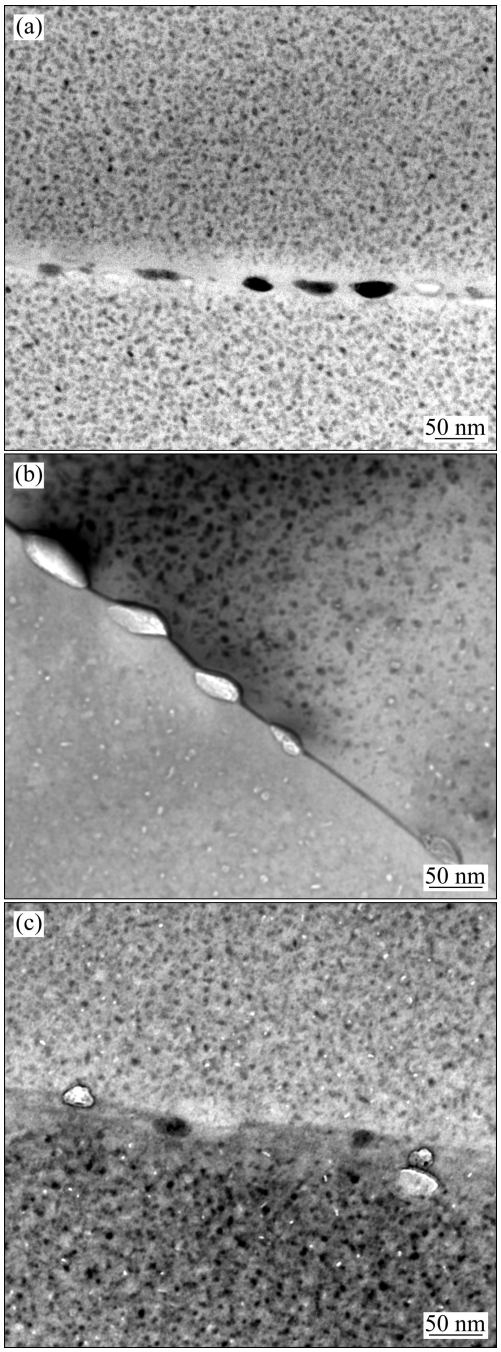

图 5 不同回归速率下 3 种典型回归再时效态合金的 TEM 像

Fig. 5 TEM images of alloys after RRA treatment at different retrogression cooling rates: (a) RRA-17; (b) RRA-3; (c) RRA-0.02

由图 5 可见，3 种试样的晶界析出相大都呈不连续分布，但分布状况和颗粒大小有很大不同。RRA-17 试样和 RRA-3 试样的晶界析出相大小和分布相差不大，但 RRA-17 有较宽的无沉淀析出带(PFZ)，约为 42 nm，RRA-3 试样的约为 19 nm。RRA-0.02 试样基本

上没有明显的 PFZ，而且晶界析出相数量较少，颗粒大小与前两者的差不多。3 种试样的晶内析出相也有很大的差别，RRA-17 态合金的晶内析出相的比较细小，而 RRA-0.02 的比较粗大，RRA-3 的介于两者之间。

3　分析与讨论

3.1　回归冷却速率对合金拉伸强度的影响

7XXX 系铝合金的预时效态组织主要由分布于晶内大量细小的 GP 区、少量的 η'相及沿晶界分布的 η 相构成。在回归阶段，这些 GP 区和 η'相将回溶或长大转变为 η'相和 η 相，使得基体的固溶度增加，有利于再时效析出。同时，晶界析出相逐渐粗化，无沉淀析出带变宽，有利于提高合金的抗晶间腐蚀性能。

从图 4 和 5 可知，在 20 ℃水中快速冷却的合金，其回归态组织中弥散析出相较少，基体内溶质原子的过饱和度较大，空位浓度较高，在再时效过程中有较强的析出动力，有大量的 GP 区和 η'相析出，使得再时效态组织比较细密，拉伸强度高。但随回归冷却速率的降低，合金在冷却过程中发生了第二相析出，导致基体的过饱和程度下降，空位浓度降低。在再时效过程中，新的第二相析出动力减小，析出困难，固溶体中的溶质原子主要沿已有的第二相周边析出，使原有的第二相颗粒继续长大粗化，从而导致回归再时效态组织较快速冷却的粗大得多，而且弥散度也大大降低，近似于一种过时效组织，合金的强度随之降低。此外，由于在原有第二相的周边有大量溶质原子析出，导致在粗大的第二相周围形成微区无沉淀析出区，这种尺寸过大、密度较高的微区无析出区将导致合金强度有更大的损失[13]，所以合金的强度更进一步降低。

3.2　回归冷却速率对晶间腐蚀抗力的影响

7XXX 铝合金的抗晶间腐蚀性能与晶界区的组织状态，即晶界析出相的大小、分布及 PFZ 的宽度等密切相关。7050 铝合金的晶界析出相主要为 η'相和 η 相，无沉淀析出带可近似看作纯铝。根据文献[14]，处于腐蚀介质时，晶界析出相的电位为−1.05 V，PFZ 的电位为−0.85 V，晶内基体的电位为−0.75 V，可见，晶界析出相电位最负，为阳极相，PFZ 的电位和基体为阴极相，三者构成一组多电极系统。根据阳极腐蚀理论[15]，晶界析出相作为阳极而被溶解，如果晶界析出相为细小、连续的颗粒，则很容易形成连续的腐蚀通道，产生晶间腐蚀；反之，抗晶间腐蚀能力提高。此外，从三者的电位来看，晶间析出相与 PFZ 之间的电位差小于晶间析出相与基体之间的电位差，PFZ 宽化对缓解晶间腐蚀是有利的。

根据 Mathiessen 的理论，合金的电阻率可表示如下[16]：

$$\rho=\rho_0+\Delta\rho_{固溶}+\Delta\rho_{析出}+\Delta\rho_{空位}+\Delta\rho_{位错}+\Delta\rho_{晶界} \quad (1)$$

固溶在铝基体中的溶质原子引起的点阵畸变对电子具有强烈的散射作用，因此，对电阻率影响最大的是 $\Delta\rho_{固溶}$。随着第二相析出，固溶于基体的溶质原子大幅度减少，电导率随之升高。

基于上述阳极腐蚀理论和 Mathiessen 理论，可对本实验结果作如下分析：在典型回归再时效处理状态下，RRA-17 态合金的电导率最高，说明其基体的脱溶程度高，降低了基体与晶间析出相的电位差，有利于提高抗晶间腐蚀能力，而且晶间析出相粗大，不连续，在三者中具有最宽的 PFZ，所以其抗晶间腐蚀能力最强；RRA-0.02 态合金的电导率次之，其再时效态组织实际上是一种过时效组织，如图 5(c)所示，基体脱溶程度高，晶间析出相粗大且不连续，尽管其 PFZ 很窄，但仍有较优的抗晶间腐蚀性能；RRA-3 的电导率最低，PFZ 也较窄，所以，比较而言其抗晶间腐蚀能力最低。

4　结论

1) 回归冷却速率对 7050 铝合金的拉伸性能有显著影响，在快速(17 ℃/s)冷却条件下，经适当的回归再时效处理后，合金的拉伸力学性能为 σ_b=593 MPa，$\sigma_{0.2}$=571 MPa，δ=10.5%，比慢速(3 ℃/s，0.02 ℃/s)冷却条件下具有更高的拉伸强度。

2) 回归冷却速率对 7050 铝合金的抗晶间腐蚀性能有显著影响，在保证回归再时效态合金具有最佳力学性能的情况下，快速(17 ℃/s)冷却的合金比慢速(3 ℃/s 和 0.02 ℃/s)冷却的合金具有更好的抗晶间腐蚀性能，其晶间腐蚀最大深度为 50 μm，腐蚀等级为 3 级。

3) 在快速(17 ℃/s)冷却条件下，经适当的回归再时效处理后，合金的组织结构较慢速冷却条件下的更合理，其晶内分布着均匀、细小的第二相，而晶界析出相为较粗大的非连续颗粒，并有较宽的无沉淀析出带。

REFERENCES

[1] CINA B. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminium alloys, to stress corrosion cracking: USA,

3856584[P]. 1974−12−24.

[2] VIANA F, PINTO A M P, SANTO H M C, LOPES A B. Retrogression and re-aging of 7075 aluminium alloy: Microstructural characterization[J]. Materials Processing Technology, 1999, 92/93: 54−59.

[3] LIN J C, LIAO H L, JEHNG W D, CHANG C H, LEE S L. Effect of heat treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution[J]. Corrosion Science, 2006, 48(10): 3139−3156.

[4] LIAO H L, LIN J C, LEE S L. Effect of pre-immersion on the SCC of heat-treated AA7050 in an alkaline 3.5%NaCl[J]. Corrosion Science, 2009, 51(2): 209−216.

[5] 游江海, 李鹏辉, 李国锋, 刘胜胆, 朱航飞. 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.
YOU Jiang-hai, LI Peng-hui, LI Guo-feng, LIU Sheng-dan, ZHU Hang-fei. Effect of retrogression processing on mechanical properties and intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(5): 968−974.

[6] FENG Chun, LIU Zhi-yi, NING Ai-lin, LIU Yan-bin, ZENG Su-min. Retrogression and re-aging treatment of Al-9.99%Zn-1.72%Cu-2.5%Mg-0.13%Zr aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1163−1170.

[7] MURAT B, HUSEYIN C, SABRI K E. Improved resistance to stress corrosion cracking failures via optimized retrogression and reaging of 7075-T6 aluminum sheets[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(10): 2470−2479.

[8] NING Ai-lin, LIU Zhi-yi, PENG Bei-san. Redistribution and re-precipitation of solute atom during retrogression and re-aging of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(5): 1005−1011.

[9] DESCHAMPS A, TEXIER G, RINGEVAL S. Influence of cooling rate on the precipitation microstructure in a medium strength Al-Zn-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 501(1/2): 133−139.

[10] 曾 渝, 尹志民, 朱远志, 潘青林，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): 1188−1194.
ZENG Yu, YIN Zhi-min, ZHU Yuan-zhi, PAN Qin-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): 1188−1194.

[11] LI J F, BIRBILIS N, LI C X, JIA Z Q, CAI B, ZHENG Z Q. Influence of retrogression temperature and time on the mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of aluminium alloy AA7150[J]. Materials Characterization, 2009, 60(11): 1334−1341.

[12] OLIVEIRA J A F, de BARROS M C, CARDOSO K R, TRAVESSA D N. The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379(1/2): 321−326.

[13] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Modelling Al_3Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 352(1/2): 240−249.

[14] DAVIES J R. Corrosion of aluminum and aluminum alloys[M]. Ohio: ASM International, 1999: 28−29.

[15] BROWN A P. Corrosion of aluminum in solium polysulfides and sulfur at 350 ℃[J]. Jurnal of the Electrochemical Society, 1987, 134(10): 2506−2507.

[16] 田 莳, 李秀臣, 刘正堂. 金属物理性能[M]. 北京: 航空工业出版社, 1994: 36.
TIAN Shi, LI Xiu-chen, LIU Zheng-tang. Physical properties of metal[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 1994: 36.

(编辑 陈卫萍)