文章编号: 1004-0609(2014)04-0888-06

## 7055 铝合金晶界 η 相回归阶段的粗化动力学

邓运来<sup>1,2</sup>,万里<sup>1,2</sup>,李鑫<sup>1,2</sup>,张劲<sup>1,2</sup>,张新明<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083;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 410012)

**摘 要:**采用透射电镜、拉伸试验、剥落腐蚀试验等手段,研究 7055 铝合金在回归时效阶段的晶界 η 相形貌、 尺寸、间距及其粗化动力学行为,以及对最终材料性能的影响。结果表明:随着回归温度的升高或回归时间的延 长,晶界 η 相不断粗化,间距也不断增大;且回归温度越高,晶界 η 相粗化速率越快。在本实验条件下,该合金 晶界 η 相的粗化激活能 *Q*=1.13 eV,据此建立晶界相粗化动力学模型。

关键词: 7055 铝合金; 回归时效; 晶界析出相; 粗化动力学 中图分类号: TG166.3 文献标志码: A

# Coarsening kinetics of grain boundary precipitates in 7055 aluminium alloy

DENG Yun-lai<sup>1,2</sup>, WAN Li<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin<sup>1,2</sup>, ZHANG Xin-ming<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education,

Central South University, Changsha 410012, China)

Abstract: The morphology and coarsening kinetics of grain boundary precipitates ( $\eta$ ) in the regression aging stage of 7055 aluminium alloys were studied by transmission electron microscopy (TEM), and the corresponding effects on the mechanical property and corrosion resistance were measured by tensile tests and exfoliation corrosion tests. The results show that the grain boundary precipitates ( $\eta$ ) are coarsened and the inter-space increases with the retrogression temperature or retrogression time increasing. The coarsening rate of  $\eta$  precipitates increases with retrogression temperature increasing. The coarsening activation energy is 1.13 eV, and a modified coarsening kinetics model of grain boundary precipitates was proposed.

Key words: 7055 aluminium alloy; regression aging; grain boundary precipitates; coarsening kinetics

Al-Zn-Mg-Cu 合金具有比强度高、加工性能好的 优点,在航空航天、交通运输等领域有着广泛的应 用<sup>[1-4]</sup>。基于回归再时效(RRA)技术建立起来的 T77 热 处理制度能兼顾强度、韧性与耐腐蚀性能<sup>[5-7]</sup>,已被列 为波音、空客等系列飞机用超高强铝合金(如 7150、 7055 等)材料的首选热处理制度<sup>[8-12]</sup>。

已有许多研究者利用透射电镜、示差量热分析、

小角度散射等技术研究 Al-Zn-Mg-Cu 合金在 RRA 各阶段中析出相的演变规律<sup>[13-17]</sup>。研究结果表明,在回 归阶段,晶内析出相的体积分数会经历降低、增加、 稳定 3 个阶段,降低过程可能是由于 GP 区或者 η'相 的大量回溶,而增加过程是因为 η'相重新析出和 η 相 的粗化,稳定过程则是由于析出相的溶解和析出、粗 化达到了动态平衡;在再时效阶段:未溶 η'相的长大

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB731700, 2012CB619500) 收稿日期: 2013-01-24; 修订日期: 2013-12-20

通信作者:邓运来,教授,博士;电话: 13873152095; E-mail: dengylcsu@126.com

和新 η'相的析出以及 η'相向稳定 η 相的转化,导致晶 内析出相的体积分数和密度增大。但是,对于 RRA 时效过程中晶界析出相的动力学行为却鲜有报道,而 这恰恰是 RRA 处理的关键,由于晶界相的尺寸、分 布和材料的韧性与耐蚀性能息息相关<sup>[16]</sup>,所以揭示 RRA 时效过程中晶界相长大的动力学规律,对于建立 工业合金的 RRA 时效制度非常重要。

本文作者采用经过预时效处理的 7055 铝合金板 材,重点研究其在回归阶段的晶界析出相长大动力学 基本规律,建立晶界相长大的动力学模型,预测不同 回归路径(不同的回归温度、时间组合)的晶界相尺寸, 为该类合金厚截面材料的 RRA 工艺制度提供参考。

## 1 实验

试验用料为 30 mm 厚 7055 铝合金热轧板材,在 430 ℃预热 30 min 后经 5 道次轧至约 5 mm 厚。按图 1 所示的研究方案进行热处理试验和检测分析。按照 GB/T16865—1997 的规定制作拉伸试样和测试,试样 标距为 50 mm。按照 GB/T22639—2008 的规定制作剥 落腐蚀样品并进行试验。预时效阶段和再时效阶段采 用空气循环时效炉,回归阶段采用盐浴炉加热,温差 控制±1 ℃以内。

透射电镜试样制备采用砂纸机械减薄到约 80 μm,然后采用电解双喷减薄,电解液为硝酸、甲醇溶 液,温度为-20 ℃以下。透射电镜试样观察分析在 TECNAIG2 20 电镜上进行,加速电压为 200 kV。为 了能更加准确地获取晶界 η 相的定量尺寸(长半轴方 向上的直径),借助于图象分析软件,每种回归路径样 品上至少测量 30 个 η 相的尺寸,然后求其平均值。

### 2 结果与分析

#### 2.1 晶界 η 相形貌、尺寸、间距

图 2(a)所示为经过 120 ℃、24 h 预时效(TP)试样 的 TEM 像。从图 2(a)中可以看出,只进行了单级预时 效处理的 7055 合金,与其他同属于 Al-Zn-Mg-Cu 系 列的铝合金具有相似的析出规律,即晶内析出相粒子 多为与基体共格或半共格的 η'相,由于晶界处于明显 高于晶内的能量状态,晶界析出相为不共格的 η 相, 其尺寸也明显大于晶内 η'相粒子。经图像分析软件统 计分析,晶界 η 相粒子的平均尺寸约为 17.92 nm,粒 子间距约为 8.18 nm。

图 2(b)所示为经过 TP+180 ℃、10 min 回归时效 试样的 TEM 像。从图 2(b)中可以看出,经过回归时效 处理后,晶内析出相的数量减少,与晶界 η 相粒子的 尺寸差变大。晶界 η 相粒子已明显长大,且粒子间距 也增大,也就是说,晶界相在回归处理过程中是粗化 机制;而晶内相粒子也略有长大,但数量大幅度减小, 总体上是溶解机制。图 2(c)和(d)所示分别为经 TP+180 ℃、30 min 和 TP+210 ℃、10 min 回归时效试样的 TEM 像。从图 2(c)和(d)中可以看出,随着回归时间延长与 回归温度升高,晶界 η 相粒子尺寸均明显长大。

为了探明回归温度与时间影响晶界相粗化的规律,表1列出了180、190和200 ℃温度下分别回归10、20和30min样品中统计的晶界相粒子尺寸及其间距。从表1中可以看出,当时效时间一定,时效温度为180、190和200℃时,粗化率分别为30.6%、45.4%和37.7%;当时效温度一定,时效时间从10min延长到30min时,粗化率分别为45.5%、53.2%和53.5%。



图 1 7055 铝合金热处理研究方案

Fig. 1 Schedule of heat treatment of 7055 aluminum alloy



#### 图 2 不同热处理试样的晶界 TEM 像

**Fig. 2** TEM images of samples after different heat treatments: (a) TP(120 °C, 24 h); (b) TP+(180 °C, 10 min); (c) TP+(180 °C, 30 min); (d) TP+(200 °C, 10 min)

表1	不同热处理后晶界	·η相的尺寸和间距
----	----------	-----------

Table 1	Size and inter-spa	ice of $\eta$	precipitates	at boundaries	after	different	heat treatments
---------	--------------------	---------------	--------------	---------------	-------	-----------	-----------------

Retrogrssion	Size/ nm	Inter- space/ nm	Retrogrssion	Size/ nm	Inter- space/ nm	Retrogrssion	Size/ nm	Inter- space/ nm
180 °C, 10 min	26.17	13.58	190 °C, 10 min	29.45	22.26	200 °C, 10 min	34.18	23.05
180 °C, 20 min	29.81	18.08	190°C, 20 min	38.56	23.17	200 °C, 20 min	43.33	24.23
180 °C, 30 min	38.09	23.56	190°C, 30 min	45.09	28.29	200 °C, 30 min	52.46	36.13

由此可见,回归处理段的温度和时间对粗化行为都会 产生非常显著的影响。

#### 2.2 晶界 η 相粗化动力学计算

图 3 所示为不同回归温度(180 ℃、190 ℃、200 ℃)、不同回归时间试样中晶界 η 相平均尺寸的立方与时间的关系图。由图 3 可见,合金在某一温度回归时效时,晶界 η 相平均尺寸的立方与时效时间基本符合线性关系,即合金中晶界 η 相的粗化符合 LSW 模型<sup>[18-19]</sup>。合金经不同温度回归时效时,晶界 η 相粗化 速率不同,回归温度越高,粗化速率越大,这可能是 由于温度较高时合金中原子振动频率更大,扩散速率 较快,从而加快了晶界η相的粗化速度。计算图 3 中 3 条直线的斜率可知,200 ℃回归时效时,粗化速率为 4.03 nm/s; 190 ℃回归时效时,粗化速率为 3.45 nm/s; 180 ℃回归时效时,粗化速率为 2.79 nm/s。

LSW 粗化动力学模型中晶界析出相的平均尺寸 与保温温度、时间满足以下关系:

$$R_{\rm a}^3 = R_0^3 + \frac{8D\sigma Vc(\infty)}{9k_{\rm B}T}t\tag{1}$$

式中:  $R_a$ 为 t 时刻析出相的平均尺寸, nm;  $R_0$ 为初始 状态下析出相的平均尺寸, nm; V为平均原子体积,



**图3** 不同回归温度下晶界η相平均尺寸的立方值与回归时 间的关系

Fig. 3 Relationship between cubic value of size of  $\eta$  and retrogression time under different retrogression temperatures

nm<sup>3</sup>;  $\sigma$  为析出相-母相界面能, J;  $c(\infty)$ 为平衡溶质的 浓度; D 为扩散系数;  $k_{\rm B}$  为波尔兹曼常数,  $k_{\rm B}$ = 1.3806505×10<sup>-23</sup> J/K; T 为时效温度, K。

在某一恒定温度时效时,式(1)可简化为

$$R_{\rm a}^3 = R_0^3 + Kt \tag{2}$$

其中:

$$K = \frac{8Vc(\infty)\sigma D}{9k_{\rm B}T}$$
(3)

根据扩散理论[15]可知:

$$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{k_{\rm B}T}) \tag{4}$$

所以粗化速率 K 又可以表示为

$$K = \frac{8Vc(\infty)\sigma D_0}{9k_{\rm B}T} \exp(-\frac{Q}{k_{\rm B}T})$$
(5)

在一定温度范围内,式(5)中项
$$\frac{8Vc_{eq}\sigma D_0}{9k_B}$$
为一定

值,用常数C代替,然后对式(5)取自然对数得

$$\ln(KT) = \ln C - \frac{Q}{k_{\rm B}T} \tag{6}$$

作  $\ln(KT)$ — $T^{-1}$ 的关系曲线,其斜率就是 – $\frac{Q}{k_{\rm B}}$ 的

值,然后再求出粗化激活能Q。

图 4 所示为依据表 1 数据所作的  $\ln(KT)$ — $T^{-1}$ 的关系曲线。计算图 4 中直线的斜率,可知本研究中预处理 7055 铝合金试样中晶界  $\eta$  相的粗化激活能 Q 约为 1.13 eV。



图 4 7055 铝合金 ln(KT)与 T<sup>-1</sup>的关系

**Fig. 4** Relationship between ln(KT) and  $T^{-1}$  of 7055 aluminum alloy

一般地 Al-Zn-Mg-Cu 合金中晶界  $\eta$  相构成元素为 Mg、Zn,另外也有少量 Cu 和 Al 元素,Al 的自扩和 Cu、Mg、Zn 元素在铝中的扩散激活能<sup>[19]</sup>分别为  $Q_{Al}$ =1.47 eV、 $Q_{Cu}$ =1.4 eV、 $Q_{Mg}$ = (1.17~1.34) eV、  $Q_{Zn}$ =(1.25~1.34) eV。由此可见,本研究中求算的晶界  $\eta$  相粗化激活能比其组成元素在铝中的扩散激活能都 低。另据文献[20]报道,7055 铝合金晶内  $\eta$  相的粗化 激活能为(1.25±0.02) eV,也大于本研究中计算得到的 晶界  $\eta$  相粗化激活能,说明本研究计算得到的晶界  $\eta$ 相的粗化激活能应该是可信的,因为相较于晶内,晶 界上缺陷多,扩散路径多,晶界  $\eta$  相粗化激活能理应 小于晶内的。

将所求得的晶界析出相粗化激活能*Q*和*K*值代入式(2)得到晶界析出相平均尺寸 *R*<sub>t</sub>与回归时效时间 *t* 和 温度 *T* 的关系:

$$R_{\rm t}^3 = 5.76 \times 10^3 + \frac{3.13 \times 10^{16}}{T} \exp \frac{-1.31 \times 10^4}{T} t \tag{7}$$

为验证式(7)在 180~200 ℃以外其计算结果的准 确性,表2所列为合金在温度 150 ℃和 240 ℃回归时 效若干时间后,晶界η相平均尺寸的测量值、计算值 及二者之间的偏差值。表2说明实验所得的式(7)可以 较好地描述晶界η相粗化行为与时效温度和时效时间 的关系,所以式(7)可以作为制定回归时效工艺的参考 依据。

#### 2.3 动力学公式的应用

在实际的工业生产中,一个完整的 RRA 时效制 度应该包括预时效、回归时效、再时效 3 个阶段;通 中国有色金属学报

Table 2	Measured value, calculated value, deviate of $\eta$ precipitates size after different heat treatments						
	Retrogression	Measured value/nm	Calculated value/nm	Deviate/%			
	150 °C, 3 h	30.07	33.67	11.97			
	150 °C, 4 h	33.02	36.59	10.81			
	150 °C, 5 h	37.18	39.10	5.16			
	240 °C, 10 s	24.44	22.43	8.99			
	240 °C, 30 s	31.88	28.17	13.18			
	240 °C, 60 s	36.51	33.90	7.71			

表2 不同热处理工艺 η 相尺寸的测量值、计算值以及偏差值

表3 不同 RRA 处理的 7055 铝合金性能参数

 Table 3
 Properties parameters of 7055 aluminium alloys after different RRA conditions

Retrogression and re-aging condition	Measured value of $\eta$ phase size/nm	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	Elongation/%	Exfoliation corrosion
TP+(150 °C, 5 h)+TU	37	608	648	11.9	EB-
TP+(195 °C, 20 min)+TU	45	603	626	12.5	EB
TP+(195 °C, 30 min)+TU	50	605	624	9.4	EB
TP+(195 °C, 40 min)+TU	55	600	619	13.5	EB+
TP+(210 °C, 20 min)+TU	52	576	599	11.5	EB+

常认为在最后的再时效阶段,晶内析出相重新析出、 长大,并达到 T6 态水平,这也是 RRA 态材料能获得 高强度的一个主要原因;另外,在这个阶段晶界析出 相会继续长大粗化。表 3 所列为本研究中 7055 铝合金 经 5 种 RRA 制度处理后的力学性能、耐腐蚀性能和 实测晶界相的尺寸。本研究中再时效工艺(120 ℃, 24 h)记为 TU。从表中数据可以看出,除了 TP +(210 ℃, 20 min)+TU,其他 4 种 RRA 工艺均能使 7055 铝合金 材料获得略高于 7055-T7751 板材标准(AMS4206A— 2006)<sup>[5]</sup>规定的力学和耐腐蚀性能指标,相对而言,其 中 TP+(195 ℃, 40 min)+TU 具有最优的综合性能。同 时也可以发现,实测晶界相尺寸与式(7)预测结果吻合 较好。

上述结果表明,依据本研究中建立的7055 铝合金 晶界相粗化动力学模型,在探明实现综合性能的晶界 相尺寸的基础上,在150~210 ℃(甚至240 ℃,不过此 温度下时间很短,可能只允许数分钟)范围内,可以运 用多种温度一时间制度进行回归处理,均有可能将晶 界析出相与综合性能调控到最佳状态。这将为厚板 RRA 时效处理时实现组织与性能均匀性调控的板材 温度场、加热温度一时间曲线设计等提供重要依据。

## 3 结论

1) 7055 铝合金在回归时效阶段,晶界η相粗化长 大,回归温度越高,粗化速率越快,这可能是由于温 度的升高会加快合金中元素的振动频率,增加扩散速 率,从而加快了析出相的粗化速度;另外,回归温度 越高,时间越长,晶界η相的间距越大。

2) 在本实验条件下, 求算的 7055 铝合金晶界  $\eta$ 相的粗化激活能 *Q*=1.13 eV, 晶界  $\eta$  相平均尺寸、时 效时间 *t* 和时效温度 *T* 的关系为  $R_a^3 = 5.76 \times 10^3 + \frac{3.13 \times 10^{16}}{T} \exp \frac{-1.31 \times 10^4}{T} t$ 。

3)运用上述晶界相粗化动力学模型发现,在 150~210 ℃范围内,可以运用多种温度一时间制度进行回归处理,将晶界析出相与综合性能调控到最佳状态。

#### REFERENCES

[1] 闫亮明, 王志强, 沈 健, 李周兵, 李俊鹏, 毛柏平. 7055 铝

合金的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2009, 23(9): 69-73. YAN Liang-ming, WANG Zhi-qiang, SHEN Jian, LI Zhou-bing, LI Jun-peng, MAO Bai-ping. Research status and expectation of 7055 aluminum alloy[J]. Materials Review, 2009, 23(9): 69-73.

- [2] DIXIT M, MISHRA R S, SANKARAN K K. Structure-property correlations in Al7050 and Al7055 high-strength aluminum alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 478(1/2): 163–172.
- [3] 郑子樵,李红英,莫志民. 一种7055型铝合金的RRA处理[J]. 中国有色金属学报,2001,11(5):771-776.
  ZHENG Zi-qiao, LI Hong-ying, MO Zhi-ming. Retrogression and re-aging treatment of a 7055 type aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 771-776.
- [4] FANG S F, WANG M P, SONG M. An approach for the aging process optimization of Al-Zn-Mg-Cu series alloys[J]. Materials and Design, 2009, 30(7): 2460–2467.
- [5] SAE AMS 4206A. Aluminum alloy, plate (7055-T7751)8.0Zn-2.3Cu-2.0Mg-0.16Zr solution heat treated, stress relieved, and overaged[S].
- [6] 李 海,郑子樵,王芝秀. 含银 7055 铝合金回归再时效过程中的组织与性能变化[J].稀有材料与工程,2004,33(7):719-722.

LI Hai, ZHENG Zi-qiao, WANG Zhi-xiu. Retrogression and re-aging of Ag-containing 7055 al alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 719–722.

 [7] 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,2008,10,39(5):968-974.
 YOU Jiang-hai, LI Peng-hui, LI Guo-feng, LIU Sheng-dan, ZHU

Hang-fei. Effect of retrogression procession on mechanical properties and intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(5): 968–974.

- [8] LI Guo-feng, ZHANG Xin-ming, LI Peng-hui. Effects of retrogression heating rate on microstructures and mechanical properties of aluminum alloy 7050[J]. Transactions of Nonferrous Metals of China, 2010, 20(6): 935–941.
- [9] LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, ZHU Bao-hong, WANG Feng, LIU Hong-wei. Investigation on strength, toughness and microstructure of an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plates in various aging tempers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(4): 2021–2027.
- [10] 何振波, 闫 炎, 钟 申, 郑子樵. 时效制度对 7A55 合金微 观组织与腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2291-2297.

HE Zhen-bo, YAN Yan, ZHONG Shen, ZHENG Zi-qiao. Effect of aging treatments on microstructure and corrosion behavior of 7A55 alloy plate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2291-2297.

- [11] 龙 佳,郑子樵,魏修宇,周 娴,闫 焱,佘玲娟. 7A55 铝 合金在常规 RRA 和连续 RRA 处理过程中的性能及组织演变
  [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1588-1592.
  LONG Jia, ZHENG Zi-qiao, WEI Xiu-yu, ZHOU Xian, YAN Yan, SHE Ling-juan. Microstructural evolution and properties of 7A55 aluminum alloy during conventional RRA treatment and continuous RRA treatment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 1588-1592.
- [12] OLIVEIRA A F, BARROS M C, CARDOSO K R. 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.
- [13] TANAKA M, HENON C, WARNER T. Microstructural evolution of a new aerospace 7xxx alloy during retrogression and re-aging treatment[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521: 345–350.
- [14] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F. Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-ageing heat treatment of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2010, 58(14): 4814–4826.
- [15] RANGANATHA R, RAGHOTHAMA D R, BHAT D R R. Retrogression and re-aging treatment of AA 7049 aluminum alloy[J]. International Journal of Engineering Science and Technology, 2011, 3(7): 5646–5651.
- [16] 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.
- [17] VIANA F, PINTO A M P, SANTOS H M C, LOPES A B. Retrogression and re-aging of 7075 aluminum alloy: Microstructural characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92/93: 54–59.
- [18] 冯 端,师昌绪,刘治国. 材料科学导论[M]. 北京: 化学工 业出版社, 2002: 562-568.
   FENG Duan, SHI Chang-xu, LIU Zhi-guo. Introduction to materials science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:
- [19] DU Z W, SUM Z M, SHAO B L, ZHOU T T, CHEN C Q. Quantitative evolution of precipitates in an Al-Zn-Mg-Cu alloy after isothermal aging[J]. Materials Characterization, 2006, 56(2): 121–128.

562-568.

[20] GUYOT P, CONTTIGNIES L. Precipitation kinetics, mechanical strength and electrical conductivity of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 1996, 44(10): 4161–4167.