



7075 铝合金回归过程的电化学分析

苏睿明, 王磊, 李广龙, 曲迎东, 李荣德

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘要: 为探究和改善 7xxx 系铝合金耐腐蚀性能, 采用电化学分析和透射电镜观察等手段, 针对 7075 铝合金回归再时效(RRA)处理过程中的不同回归程度进行电化学腐蚀行为研究。结果表明: 较为充分的回归处理有利于基体析出相回溶, 经再时效处理后基体析出相细小弥散, 有利于钝化膜的修补; 晶界析出相粗大且断开分布, 阻断腐蚀通道, 延缓腐蚀的进行; 较为明显的晶间无析出带, 更大程度地减缓了基体与晶界析出相之间的电位差, 缓解合金的腐蚀敏感性。RRA 处理后的合金电化学腐蚀抗性均优于峰值时效处理的, 经过 120 °C 预时效 20 h、190 °C 回归 15 min、120 °C 再时效 20 h 处理的样品在电化学腐蚀过程中自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率分别为-1.12 V、3.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和为 0.11 mm/a, 电化学腐蚀抗性得到显著改善。

关键词: 7075 铝合金; 电化学; 析出相; 极化曲线; 阻抗

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0670-09

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 苏睿明, 王磊, 李广龙, 等. 7075 铝合金回归过程的电化学分析[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 670-678. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42376

SU Rui-ming, WANG Lei, LI Guang-long, et al. Electrochemical analysis of 7075 aluminum alloy during retrogression[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 670 - 678. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42376

7xxx 系超高强铝合金因其强度高、质轻、加工性能好等优点, 已广泛应用于航空航天和轨道交通等领域^[1-2]。但是由于该类合金耐腐蚀性能相对较差, 在行业应用上有所局限^[3]。随着现代工业的发展, 对 7xxx 系铝合金的性能提出了更高的要求, 提升包含耐腐蚀性能在内的综合性能成为该系合金的发展目标^[4-5]。

热处理技术作为 7xxx 系铝合金性能优化的一个重要手段, 在改善合金的耐腐蚀性能上起到了举足轻重的作用^[6], 从早期的 T73、T76、T74 等处理工艺的研究^[7], 到近些年颇受推崇的回归再时效(RRA)处理, 无疑都为 7xxx 系铝合金未来的发展奠

定了重要的理论与应用基础^[8-9]。

RRA 处理是一种比较复杂的三级时效处理工艺, 可分为预时效、回归和再时效三个阶段^[10-11]。如何巧妙利用这三个阶段的特点, 相互配合、完美衔接, 使合金既保持较高的力学性能同时又拥有良好的耐腐蚀性能, 一直是科研工作者的追求目标^[12-13]。但随着对 RRA 工艺研究的不断深入, 该工艺也暴露出自己独特的问题: 一是在回归处理阶段的操作方面, 温度高、时间短的回归处理所得性能指标相对优秀, 但实操困难^[14-15]; 二是在综合性能方面, 力学性能与耐腐蚀性之间总是若即若离,

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB1104000); 辽宁省自然科学基金资助项目(2021-MS-235)

收稿日期: 2021-09-22; **修订日期:** 2021-10-26

通信作者: 苏睿明, 副教授, 博士; 电话: 18904042080; E-mail: suruiming1984@163.com

很难利用简单操作有效地将二者完美结合^[16-17]。

为此, 本文作者采用电化学分析与透射电镜观察相结合的方法, 针对 7075 铝合金进行 RRA 处理过程的电化学腐蚀行为研究, 探索各种微观组织对该类合金腐蚀的影响, 为进一步提升 7xxx 系铝合金的综合性能、扩大其应用范围提供的一定的理论基础。

1 实验

本试验过程中所用原料为国标 7075 铝合金, 合金经化学分析测试后成分(质量分数)如下: Zn 为 5.83%, Mg 为 2.40%, Cu 为 1.61%, Cr 为 0.18%, Mn 为 0.02%, Si 为 0.08%, Fe 为 0.13%, Al 为余量。

对样品进行(450 ℃, 1 h)+(470 ℃, 2 h)的双级固溶处理, 水淬。之后将试样进行(120 ℃, 20 h)的峰值时效(T6)处理并空冷, 同时也将该工艺定为 RRA 处理中预时效工艺。预时效结束后对样品进行回归处理, 回归温度为 190 ℃, 保温时间分别为 5 min、10 min、15 min 和 20 min, 出炉后水冷。最后将样品进行(120 ℃, 20 h)的再时效处理后出炉空冷。具体时效处理参数及试样编号如表 1 所示。

表 1 试样时效处理参数
Table 1 Aging treatment parameters of samples

Process	Pre-aging	Retrogression	Re-aging
T6	(120 ℃, 20 h)	—	—
RRA5	(120 ℃, 20 h)	(190 ℃, 5 min)	(120 ℃, 20 h)
RRA10	(120 ℃, 20 h)	(190 ℃, 10 min)	(120 ℃, 20 h)
RRA15	(120 ℃, 20 h)	(190 ℃, 15 min)	(120 ℃, 20 h)
RRA20	(120 ℃, 20 h)	(190 ℃, 20 min)	(120 ℃, 20 h)

透射样品经机械减薄至 50 μm 后冲成直径 3 mm 圆片, 然后在-30 ℃下, 利用体积比为 3:7 的硝酸甲醇溶液进行双喷电解减薄, 最后在 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)上观察。

电化学测试在 CS310 电化学工作站进行, 该工作站为三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为样品本身, 测试介质为含量为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液, 测试温度为 25 ℃。将边长为 10 mm 的正方体样品除待腐蚀面以外均用树脂冷镶包裹, 保证其他部位不与测试

介质相接触, 并将待腐蚀面打磨并抛光。待测样品放在测试介质中适应 30 min, 等电位稳定后再进行实验。极化曲线以 2 mV/s 速率进行扫描, 最后计算出自腐蚀电位(φ_{corr})、自腐蚀电流密度(J_{corr})和腐蚀速率(v_{corr})。阻抗谱以 0.01~100000 Hz 为测试频率范围, 正弦交流信号幅值为 10 mV, 利用 Zview 软件拟合等效电路。

2 结果与讨论

2.1 电化学腐蚀

图 1 所示为不同时效处理后 7075 铝合金的电化学极化曲线。由图 1 可知, 不同的时效工艺所获得的极化曲线差异显著。T6 时效处理后的试样经过极化过自腐蚀电位后, 随着电极电位的升高电流密度迅速升高, 腐蚀过程中几乎未见钝化现象。这是试样表面未能形成有效的钝化膜, 进而让渗透能力极强的 Cl⁻ 持续腐蚀基体所致。而 RRA 处理后的试样在极化至活性溶解区后, 电极电位虽逐渐升高, 但电流密度却变化极小, 该区域称为合金的钝化区, 这是由于合金表面形成的钝化膜(成相膜和吸附层)对电化学腐蚀起到了一定的阻碍作用。其中以 RRA15 试样尤为明显, 与其他 RRA 工艺相比, 该试样更早地进入钝化区, 且钝化区较宽, 甚至在钝化过程中电流密度略有降低。随着电极电位的进一步升高, 钝化膜溶解与修复的平衡被打破, 钝化作用已抵挡不住 Cl⁻ 的渗透, 随即合金将发生点蚀。

表 2 中展示了对上述极化曲线进行分析计算所

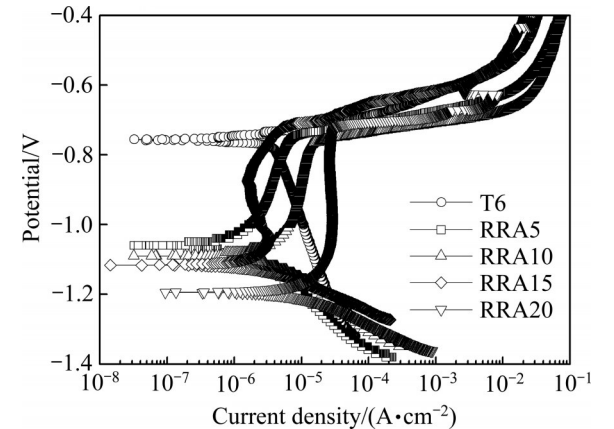


图 1 不同时效处理后 7075 铝合金的极化曲线
Fig. 1 Polarization curves of 7075 aluminum alloys after different aging treatments

表2 7075 铝合金在不同时效处理后的电化学腐蚀数据

Table 2 Electrochemical corrosion data of 7075 aluminum alloys with different aging treatments

Process	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$v_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
T6	-0.76	27.9	0.92	7.30	497	0.85	390	—	—	—
RRA5	-0.96	17.4	0.57	7.07	122	0.87	457	1991	0.68	1659
RRA10	-1.06	5.8	0.19	7.42	14	0.91	4311	443	0.79	28000
RRA15	-1.12	3.4	0.11	7.59	96	0.90	7617	237	0.85	38975
RRA20	-1.19	4.7	0.16	7.53	102	0.89	9632	1318	0.76	22556

得到的自腐蚀电位(φ_{corr})、自腐蚀电流密度(J_{corr})和腐蚀速率(v_{corr})。与 T6 时效处理后的试样相比, RRA 处理后的试样自腐蚀电位均向负移, 自腐蚀电流密度明显降低, 这说明了 RRA 工艺可以有效提高合金的耐腐蚀性能。在不同 RRA 处理后的试样中, 自腐蚀电位随回归时间的延长而逐渐负移, 自腐蚀电流密度则先快速减小而后略有增大。其中 RRA15 试样的自腐蚀电流密度最低, 仅为 $3.4\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 相应自腐蚀电位为 -1.12 V 、腐蚀速率为 0.11 mm/a 。

虽然极化曲线能够较为直观地表现合金在不同时效处理后的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度, 但电化学腐蚀过程中的一些特征则需要拟合电化学阻抗谱(EIS)来协助分析^[18]。EIS 可以展现出材料在不同阶段的腐蚀机理和腐蚀特征等信息, 从而确定合金进入各个腐蚀阶段的时间点, 以及各种时效处理对各腐蚀阶段带来的影响。

图2所示为不同时效处理后 7075 铝合金所拟合的阻抗谱 Nyquist 图。从图2中可以看出, 不同类型时效处理后合金的阻抗谱差异比较明显。T6 时效处理的阻抗谱为单一的高频区容抗弧, 而 RRA 处理的阻抗谱则是既有高频区又有低频区的双容抗弧。高频区的容抗弧体现了基体与电解质溶液之间的双电层电容界面阻抗的大小, 该容抗弧对整个系统的阻抗有着至关重要的影响^[19]。高频区容抗弧半径越大, 其界面阻抗越大, 表现为电荷通过越困难, 合金耐腐蚀性能越好^[20]。而低频区的容抗弧, 则是钝化膜与电解质溶液之间的双电层电容界面阻抗的大小, 对应表现为合金表面钝化膜(吸附层)的修复能力。

从图2中可发现, RRA 处理后合金高频区的容抗弧半径均大于 T6 时效处理后的结果, 并随着

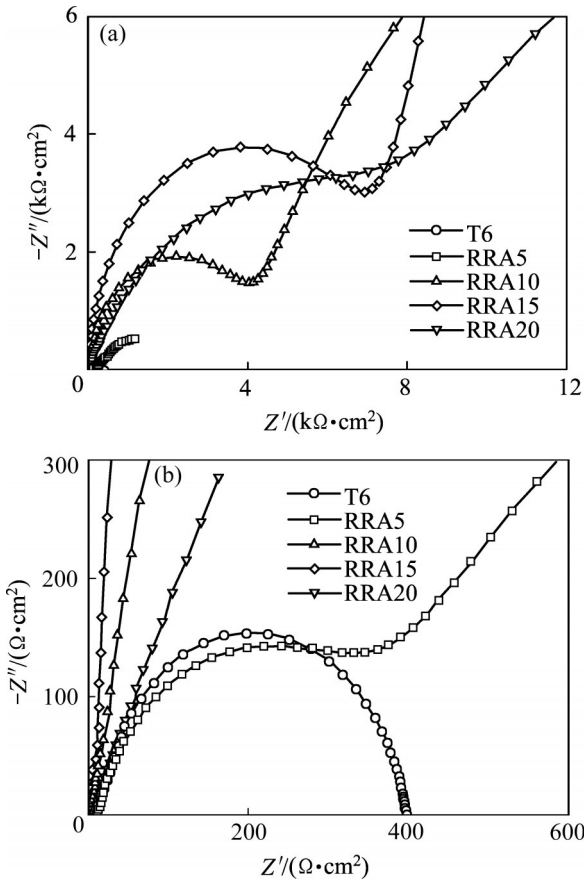


图2 不同时效处理后 7075 铝合金阻抗谱图
Fig. 2 EIS diagrams of 7075 aluminum alloys after different aging treatments

RRA 处理中回归处理时间的增加, 容抗弧半径越发增大。而 RRA 处理后合金低频区的容抗弧半径则随着回归处理时间的增加呈现出先急剧增大而后略微减小的趋势。可见, RRA 处理可有效提高合金的耐腐蚀性能, 并随着回归处理程度的增加, 合金的耐腐蚀性能也相应有所增强。当回归处理达到一定程度时, 合金表面抵抗腐蚀的能力也达到巅峰, 此时合金表现出最佳的耐腐蚀性能。

图3所示为不同时效处理后 7075 铝合金的等效

电路,根据电化学腐蚀原理可知,图中 R_s 为溶液电阻; R_1 和 R_2 为电荷转移电阻; CPE_1 和 CPE_2 为常相位角原件。

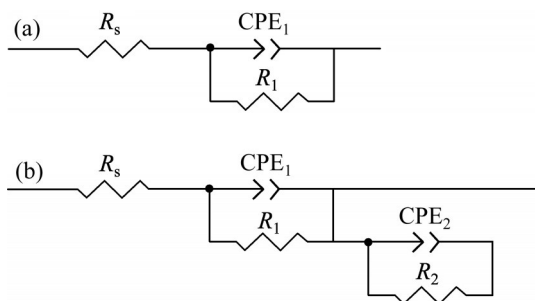


图3 不同时效处理后7075铝合金的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuits of 7075 Al alloys after different aging treatments: (a) T6 treatment; (b) RRA treatments

电荷转移电阻对评判一个试样的耐腐蚀性能起到了很大的作用,图2中容抗弧半径与电荷转移电阻有关,数值上则表现为:容抗弧半径越大代表电荷转移电阻值越大,进而表明合金耐腐蚀性越好。溶液电阻、电荷转移电阻等数值均列于表2中。其中,常相位角原件 CPE_1 和 CPE_2 在数学上模拟双电层电容,其阻抗值 Z_{CPE} 如式(1)所示^[21]:

$$Z_{CPE} = \frac{Z_0}{(j\omega)^n} \quad (1)$$

式中: Z_0 为常数; j 为虚数单位; ω 为角频率; n 为弥散指数。当 $n=0$ 时, CPE 代表为纯电阻;而当 $n=1$ 时, CPE 则代表为理想电容。

表2中 n_1 和 n_2 的数值均较大且变化范围较小,分别为0.85~0.91和0.68~0.85,说明产生的双电层结构虽不是理想电容,但更偏向于电容的特征,同时也表明在NaCl溶液中不同RRA处理后的7075铝合金均有不同程度的腐蚀现象发生。

2.2 微观组织

图4所示为T6处理后7075铝合金的TEM像。从图4中可以看出,此时合金的组织形貌呈现出典型的峰值时效处理之后特征,晶界析出相尺寸相对较小且沿晶界连续分布,晶间无析出带不明显;基体析出相尺寸比较粗大,分布相对杂乱。

图5所示为不同RRA处理后7075铝合金的TEM像。从图5(a)中可以看到,当合金经过190℃回归仅5 min的RRA处理(RRA5),多数的晶界析出相仍连续地分布在晶界上,仅有个别的晶界析出相

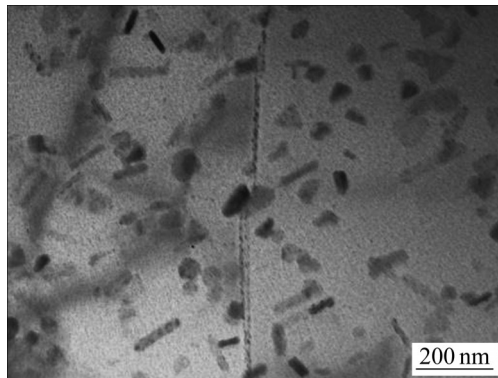


图4 T6处理后7075铝合金的TEM像

Fig. 4 TEM image of 7075 aluminum alloy after T6 treatment

小距离断开;晶间无析出有所显现;基体析出相仅经历了短暂的回归处理,再时效处理后基体析出相团聚粗化现象仍旧较为普遍。

当RRA处理的回归阶段的处理时间增加至10 min后(RRA10),由于晶界析出相长大程度有所增加,其形貌开始变得断断续续,呈现连续与断开混合分布状态;晶间无析出带相对明显,有一定宽度;基体析出相在相对充足的回溶时间里回溶效果较为充分,再时效处理后团聚粗化现象有所减弱,大尺寸析出相明显减少(见图5(b))。

当RRA处理的回归时间达到15 min时(RRA15),合金晶界析出相断开分布的程度愈加明显,仅有少数的晶界析出相仍然相连;晶间无析出带与之前相比大体相当、变化不大;预时效处理后的基体析出相在回归过程基本全部回溶,再时效处理过程中再次以细小、弥散的析出相形式出现,基体中几乎未见团聚粗化现象(见图5(c))。

然而,随着回归时间的继续增加到20 min时(RRA20),合金晶界析出相断开分布、间隔明显;晶间无析出带也有着清晰的宽度;但由于回归处理时间相对较长,合金中个别区域再次出现了团聚粗化的基体析出相,并且个别区域的粗化情况较为严重(见图5(d))。

3 分析与讨论

7xxx系超高强铝合金的微观组织与性能有着密切的关系,合金中的基体析出相、晶界析出相和晶

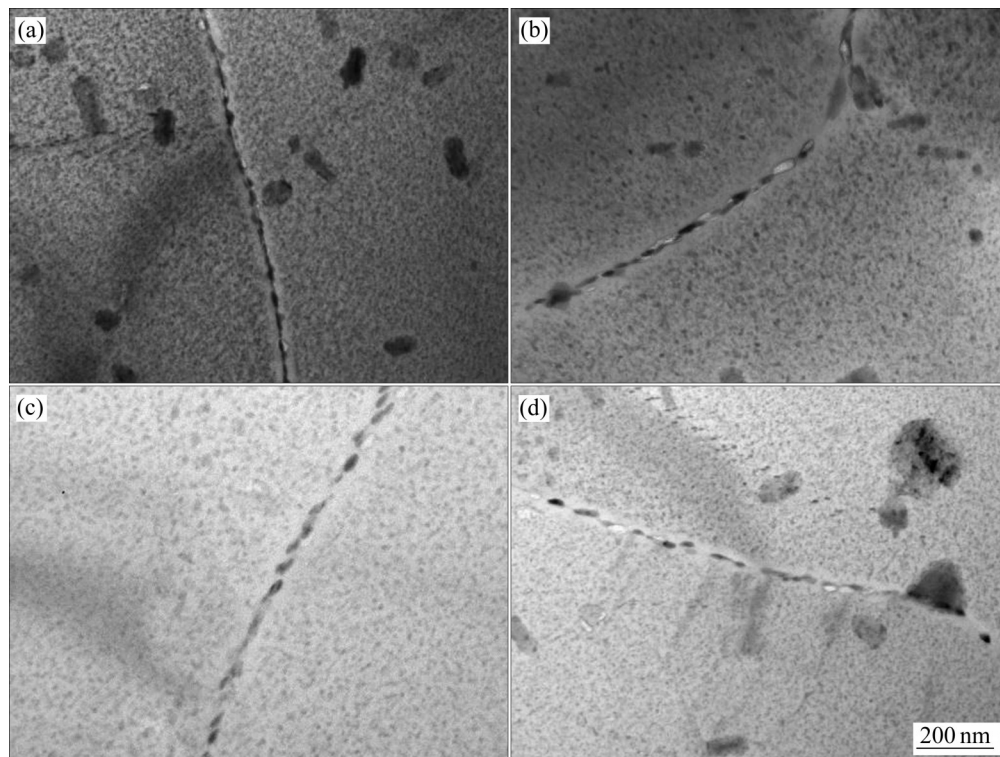


图5 不同RRA处理后7075铝合金的TEM像

Fig. 5 TEM images of 7075 aluminum alloys after different RRA treatments: (a) RRA5; (b) RRA10; (c) RRA15; (d) RRA20

间无析出带的差异, 将导致合金性能的大幅变化。

3.1 晶界析出相与腐蚀通道

根据阳极溶解理论, 7xxx系超高强铝合金的晶界析出相在腐蚀过程中将作为阳极优先发生溶解^[22-23]。连续分布的晶界析出相可以看作连续存在的阳极, 极易形成腐蚀通道进而加速合金的腐蚀, 而断开分布的晶界析出相则会中断这种阳极腐蚀通道从而减缓合金的腐蚀行为^[24-26]。

T6峰值时效过后的试样晶界析出相尺寸较小且呈连续状态, 形成沿晶界分布的阳极, 此时晶界析出相对基体将造成连续的腐蚀破坏, 故该时效状态下合金的自腐蚀电流密度相对较大, 腐蚀速率较快。

RRA处理由于增加了回归和再时效两个处理阶段, 极大地提高了时效处理的程度。尤其在晶界组织上, RRA处理可使晶界析出相不再连续。腐蚀通道的中断一定程度上可以阻碍腐蚀的进行, 致使腐蚀的反应速率降低, 自腐蚀电流密度减小, 合金耐腐蚀性能增加。而随着RRA处理中回归时间的延长, 晶界析出相的尺寸和断开分布间距均不断

增加, 中断的腐蚀通道对腐蚀速率的削弱程度也在逐渐加大, 自腐蚀电流密度相应减小, 合金耐腐蚀性能相继提升。

3.2 晶间无析出带与电位差

晶间无析出带在铝合金的耐腐蚀性能方面, 一直起到积极作用^[27-29]。根据研究可知, 晶界析出相、晶间无析出带与合金基体之间的电位不同, 晶间无析出带的电位正处于晶界析出相与合金基体之间^[30-31], 即晶界析出相与晶间无析出带之间的电位差小于晶界析出相与基体之间的电位差。因此, 越发宽泛的晶间无析出带可以在更大程度上缓解合金的腐蚀敏感性。

经过T6峰值时效处理之后, 合金晶界附近处基本不存在晶间无析出带, 显然这样的晶界附近组织对合金的耐腐蚀性能基本没有促进作用。

而RRA处理可使合金的晶间无析出带明显宽化, 作为可以减弱合金腐蚀过程中阳极(晶界析出相)与基体之间电位差的晶间无析出带, 其缓解合金腐蚀敏感性的能力明显高于T6处理。而对于不同回归时间的RRA处理, 晶间无析出带的宽度彼

此之间相差不大,即在提高合金耐腐蚀性能方面,其有着独特的作用。

3.3 基体析出相与钝化膜

在钝化理论当中,成相膜理论和吸附理论均占据重要的地位。成相膜理论认为,铝合金基体由于其特殊性,极易在表面形成一层极薄的氧化铝成相膜。而相较于合金基体,析出相表面成相膜的形成则相对困难,并且析出相与铝合金基体表面的成相膜性质不同、差异较大,故在二者之间的过渡区稳定性较差,在腐蚀过程中,粗大的析出相极易被电解质溶液中的 Cl^- 所渗透^[32]。

而吸附理论认为,吸附层的产生比成相膜相对容易,吸附层对于破损或被渗透的成相膜起到了一定程度的修复作用。但是,由于吸附层仅为分子或离子的富集层,很难大面积形成,故在较小的范围内可以起到相对良好的作用,相比于大范围突破成相膜而形成的全面腐蚀情况,其修复与抵挡作用相对较弱。

尺寸粗大、分布杂乱的基体析出相将对基体表面的成相膜造成比较严重的破坏,电解质溶液中的 Cl^- 很容易在此类大尺寸析出相的表面或周边进行渗透,加之大面积的成相膜破损或被渗透之后,吸附层也很难形成有效的修复。这是T6峰值时效处理后的试样在电化学腐蚀过程中始终未形成有效的钝化膜的原因。

RRA处理通过高温回归处理能使基体析出相得到一定程度的回溶,达到尽量消除大尺寸相、细化基体析出相的目的,从而在一定程度上解决大尺寸析出相对成相膜和吸附层的影响。但由于回归程度的不同,各试样基体析出相的形貌有一定的差异,造成了耐腐蚀性能的差别。

当回归时间较短时,基体析出相来不及完全回溶,部分未回溶的析出相在再时效过程中团聚粗化,在RRA处理结束后仍有大尺寸析出相残留基体中。合金虽能在电化学腐蚀过程中形成双容抗弧形式,但无论高频区容抗弧还是低频区容抗弧的半径均很小,即成相膜的完整程度和吸附层的修复抵抗效果均一般,可见此时RRA处理对合金耐腐蚀性能提升有限。

随着回归处理时间的延长,基体析出相逐渐获得了较为充足的回溶时机。基体析出相应变得更

为细小弥散,大尺寸析出相数量不断减少,电化学腐蚀过程中钝化膜的作用也逐渐提升。当回归处理时间增加到一个较为合理的范围时,基体析出相近乎全部回溶到了基体当中,经再时效处理后,基体内重新析出细小的析出相。RRA15处理后合金的电化学腐蚀抗性较高,原因是高频区容抗弧和低频区容抗弧半径均较大,说明该状态下合金小尺寸的基体析出相对基体表面成相膜的破坏较小,同时由于破损区域小也有利于吸附层开展修复和抵抗腐蚀的工作。

但随着回归处理时间的继续延长,基体析出相除了随之回溶外还有了团聚粗化的可能,造成再时效处理后合金基体中再次出现了一定数量的大尺寸析出相,这些大尺寸相如上所述将再度削弱合金表面钝化膜(成相膜和吸附层)的抗腐蚀效果。

4 结论

1) 回归再时效(RRA)处理可有效的提高7075铝合金的耐腐蚀性能。其中,120℃预时效20h、190℃回归15min、120℃再时效20h的RRA处理工艺提升效果最为显著,合金的自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和腐蚀速率分别为-1.12V、3.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和0.11mm/a。

2) 对比T6峰值时效处理,RRA处理可使原本连续分布的晶界析出相呈不同程度的断开分布,这阻断了阳极腐蚀通道,延缓了合金的腐蚀。同时,逐渐宽化的晶间无析出带,减缓了晶界析出相与基体之间的电位差,从而缓解了合金的腐蚀敏感性。

3) 合理的回归处理程度可使预时效处理后基体中析出相更加有效地回溶,并在再时效处理过程中再度以细小且弥散的析出相形式析出,进而减小析出相对基体钝化膜的破坏作用,即便在腐蚀脱落后也仅影响较小的区域,有助于钝化膜的修补,从而再度提升合金耐腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 郑运来,张新明.铝及铝合金材料进展[J].中国有色金属学报,2019,29(9):2115-2141.
ZHENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Development of aluminium and aluminium alloy materials[J]. The Chinese

- Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115–2141.
- [2] 余欣未, 蒋显全, 谭小东, 等. 中国铝产业的发展现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 709–718.
SHE Xin-wei, JIANG Xian-quan, TAN Xiao-dong, et al. Status and prospect for aluminum industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 709–718.
- [3] 梁广, 朱胜, 王文字, 等. 铝合金腐蚀防护技术研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1429–1436.
LIANG Guang, ZHU Sheng, WANG Wen-yu, et al. Research status and development trend of aluminum alloy anticorrosion technology[J]. Materials Reports, 2020, 34(S2): 1429–1436.
- [4] SU Rui-ming, SU Jian-hao, QU Ying-dong, et al. Retrogression on corrosion behavior of spray formed Al-7075[J]. Journal of Materials Research, 2017, 32(13): 2621–2627.
- [5] 李帅, 董红刚, 王星星, 等. 热矫正次数对7N01铝合金应力腐蚀开裂的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(5): 1010–1018.
LI Shuai, DONG Hong-gang, WANG Xing-xing, et al. Effect of times in heat straightening on stress corrosion cracking of 7N01 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1010–1018.
- [6] 李海, 韦玉龙, 王芝秀. 固溶处理温度对峰值时效7050铝合金晶间腐蚀敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2225–2235.
LI Hai, WEI Yu-long, WANG Zhi-xiu. Effect of solution-treating temperature on intergranular corrosion of peak-aged 7050 Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2225–2235.
- [7] 韦士龙, 冯艳, 王日初, 等. 热处理对7056和7095铝合金力学性能和SCC的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1739–1749.
WEI Shi-long, FENG Yan, WANG Ri-chu, et al. Effect of heat treatment on mechanical properties and SCC of 7056 and 7095 aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1739–1749.
- [8] 黄乐瑜, 张新明, 刘胜胆, 等. 回归处理对7055铝合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 178–182.
HUANG Le-yu, ZHENG Zi-qiao, LIU Sheng-dan, et al. Effect of retrogression treatment on microstructure and properties of 7055 aluminum alloy[J]. Hot working Technology, 2012, 41(2): 178–182.
- [9] 郑子樵, 李红英, 莫志民. 一种7075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-min. Retrogression and reaging treatment of 7075 type aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 771–776.
- [10] OZER G, KARAASLAN A. Properties of AA7075 aluminum alloy in aging and retrogression and reaging process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(11): 2357–2362.
- [11] 苏睿明, 曲迎东, 李荣德. 喷射态7075合金回归再时效中预时效的研究[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 863–870.
SU RUI-MING, QU YING-DONG, LI RONG-DE. Pre-aging of retrogression and re-aging of spray formed 7075 alloy[J]. ACTA METALLURGICA SINICA, 2014, 50(7): 863–870.
- [12] ZIELINSKI A, CHRZANOWSKI J, WARMUZEK M, et al. Influence of retrogression and reaging on microstructure, mechanical properties and susceptibility to stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg alloy[J]. Materials and Corrosion, 2004, 55(2): 77–87.
- [13] REDA Y, ABDEL-KARIM R, ELMAHALLAWI I. Improvements in mechanical and stress corrosion cracking properties in Al-alloy 7075 via retrogression and reaging[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 485(1/2): 468–475.
- [14] 龙佳, 郑子樵. 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. Microstructure evolution and properties of 7A55 aluminum alloys during conventional RRA treatment and continuous RRA treatment[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 1588–1592.
- [15] SU Rui-ming, QU Ying-dong, YOU Jun-hua, et al. Study on a new retrogression and re-aging treatment of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Journal of Materials Research, 2016, 31(5): 573–579.
- [16] 张新明, 李鹏辉, 刘胜胆, 等. 回归时间对7050铝合金晶间腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1795–1801.
ZHANG Xin-ming, LI Peng-hui, LIU Sheng-dan, et al. Effect of retrogression time on intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1795–1801.
- [17] 孙擎擎, 董朋轩, 孙睿吉, 等. 时效制度对挤压Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu铝合金电化学腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 866–874.
SUN Qing-qing, DONG Peng-xuan, SUN Rui-ji, et al. Effect of aging process on electrochemical corrosion property of extruded Al-6.2Zn-2.3Mg-2.3Cu aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 866–874.
- [18] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社

- 社, 2008.
- CAO Chu-nan. Principles of corrosion electrochemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [19] HUANG Lan-ping, CHEN Kang-hua, LI Song. Influence of grain-boundary pre-precipitation and corrosion characteristics of inter-granular phases on corrosion behaviors of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering B, 2012, 117(11): 862–868.
- [20] LIU S D, CHEN B, LI C B, et al. Mechanism of low exfoliation corrosion resistance due to slow quenching in high strength aluminium alloy[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 203–212.
- [21] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction of electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [22] KNIGHT S P, BIRBILIS N, MUDDLE B C, et al. Correlations between intergranular stress corrosion cracking grain-boundary microchemistry and grain-boundary electrochemistry for Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Corrosion Science, 2010, 52(12): 4073–4080.
- [23] WANG Yi-lin, PAN Qing-Lin, WEI Li-li, et al. Effect of retrogression and reaging treatment on the microstructure and fatigue crack growth behavior of 7050 aluminum alloy thick plate[J]. Materials & Design, 2014, 55(6): 857–863.
- [24] DU Z W, SUN Z M, SHAO B M, et al. Quantitative evaluation of precipitates in an Al-Zn-Mg-Cu alloy after isothermal aging[J]. Materials Characterization, 2006, 56(2): 121–128.
- [25] LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, et al. Investigation of microstructural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115 and 160 °C in an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plate[J]. Materials Characterization, 2008, 59(3): 278–282.
- [26] NANDANA M S, UDAYA B K, MANJUNATHA C M. Effect of retrogression heat treatment time on microstructure and mechanical properties of AA7010[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(4): 1628–1634.
- [27] ZUO Jin-rong, HOU Long-gang, SHI Jin-tao, et al. Enhanced plasticity and corrosion resistance of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by an improved thermomechanical processing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 716: 220–230.
- [28] 董超芳, 安英辉, 李晓刚, 等. 7A04 铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 346–352.
- DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, et al. Electrochemical performance of initial corrosion of 7A04 aluminium alloy in marine atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 346–352.
- [29] FANG H C, LUO F H, CHEN K H. Effect of intermetallic phases and recrystallization on the corrosion and fracture behavior of an Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Yb-Cr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 684: 480–490.
- [30] 李国锋, 张新明. 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[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1234–1240.
- LI Guo-feng, ZHANG Xin-ming. Effect of retrogression cooling rate on mechanical properties and resistance to intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1234–1240.
- [31] XU Yong-qian, ZHAN Li-hua, LI Shu-jian, et al. Effect of stress-aging treatments on precipitates of pre-retrogressed Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(2): 355–362.
- [32] 吴凤民, 王江涛, 张永康, 等. 深海用铝合金海工钻杆抗电化学腐蚀性能的研究[J]. 机电工程技术, 2021, 50(2): 30–32, 75.
- WU Feng-min, WANG Jiang-tao, ZHANG Yong-kang, et al. Research of electrochemical corrosion performance of aluminum alloy offshore drill served in deep ocean[J]. Mechanical and Electrical Engineering Technology, 2021, 50(2): 30–32, 75.

Electrochemical analysis of 7075 aluminum alloy during retrogression

SU Rui-ming, WANG Lei, LI Guang-long, QU Ying-dong, LI Rong-de

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: In order to explore and improve the corrosion resistance of 7xxx series aluminum alloys, the electrochemical corrosion behavior of 7075 aluminum alloy treated via retrogression and re-aging (RRA) with different retrogression was studied by electrochemical analysis and transmission electron microscope. The results show that a more adequate retrogression treatment is beneficial to re-dissolution of matrix precipitates. After re-aging treatment, the matrix precipitates are fine and dispersed, which are conducive to repair the passivation film. In addition, the coarse and disconnected grain boundary precipitates are blocking the corrosion channel and delaying the progress of corrosion. A more obvious precipitate-free zone effectively reduces the potential difference between the matrix and the grain boundary precipitates, and the corrosion sensitivity of the alloy is alleviated. The electrochemical corrosion resistance of RRA-treated alloy is better than that of peak-aged. The self-corrosion potential, self-corrosion current density and corrosion rate of the sample, which is pre-aged at 120 °C for 20 h, retrogression at 190 °C for 15 min and re-aged at 120 °C for 20 h, are -1.12 V, $3.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and 0.11 mm/a, respectively. The electrochemical corrosion resistance is remarkably improved.

Key words: 7075 aluminum alloy; electrochemistry; precipitates; polarization curve; impedance

Foundation item: Project (2017YFB1104000) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project (2021-MS-235) supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China

Received date: 2021-09-22; **Accepted date:** 2021-10-26

Corresponding author: SU Rui-ming; Tel: +86-18904042080; E-mail: suruiming1984@163.com

(编辑 李艳红)