

回归时间对 7050 铝合金晶间腐蚀性能的影响

张新明^{1,2}, 李鹏辉^{1,2}, 刘胜胆^{1,2}, 李国锋^{1,2}, 朱航飞^{1,2}, 周新伟^{1,2}

(1. 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 410083;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用硬度、电导率测试、金相及透射电镜观察等手段, 研究了回归时间对 7050 铝合金力学和晶间腐蚀性能的影响。结果表明: 合金经 190 °C/60 min 回归和再时效处理, 屈服强度最高, 抗晶间腐蚀能力最好, 具有最佳的综合性能; 但合金在接近回归硬度曲线的谷值时, 经 190 °C/4 min 回归处理, 抗晶间腐蚀性能最差。透射电镜观察表明, 190 °C 回归 4 min 时, 晶界析出相粗大, 基本连续分布, 没有明显无沉淀析出带, 4 min 后, 随回归时间的延长, 晶界无沉淀析出带略宽, 同时晶界析出相逐渐粗大且不连续分布, 进而提高了合金的抗晶间腐蚀性能。

关键词: 7050 铝合金; 回归时间; 力学性能; 晶间腐蚀

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Effect of retrogression time on intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy

ZHANG Xin-ming, LI Peng-hui, LIU Sheng-dan, LI Guo-feng, ZHU Hang-fei, ZHOU Xin-wei

(1. Educational Key Laboratory of Non-Ferrous Metal Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of retrogression time on the mechanical properties and intergranular corrosion (IGC) resistance of 7050 aluminum alloy were investigated by means of hardness and electrical conductivity test, optical microscopy (OM) and transmission electron microcopy (TEM). The results show that the highest yield strength and IGC resistance are obtained by 190 °C/60 min retrogression and reaging. But when the alloy is treated near the lowest value of hardness curve of retrogression, the lowest IGC resistance is gotten by 190 °C/4 min retrogression treatment. The TEM observation shows that the grain boundary precipitates are continuous and coarse by 190 °C/4 min retrogression treatment, and no obvious precipitate free zone (PFZ) is observed. With retrogression time increasing, more spaced and coarser grain boundary precipitates are observed, and the PFZ becomes wider, which can attribute to improve IGC resistance of 7050 aluminum alloy.

Key words: 7050 aluminum alloy; retrogression time; mechanical properties; intergranular corrosion

超高强 7×××系铝合金, 广泛应用于航空航天工业。其中 7050 铝合金, 欧美已大量应用于波音 777 客机和幻影 2000 等军用飞机, 而在我国尚未得到广泛应用^[1-2]。合金经峰值时效(T6)处理后有优异的强度,

但容易发生晶间腐蚀^[3]。为了改善腐蚀性能, 国内外有大量研究表明^[4-6]: 过时效(T7)处理虽然可以显著提高合金耐蚀性, 但要损失 10%~15% 的强度; 回归再时效(Retrogression and reaging treatment简称RRA)处理,

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623700)

收稿日期: 2008-01-10; 修订日期: 2008-03-21

通讯作者: 张新明, 教授, 博士; 电话: 0731-8830265; Email: xmzhang@mail.csu.edu.cn

可以使合金接近或保持T6态强度的同时提高耐蚀性。该工艺的回归(简称R)处理是回归再时效(RRA)处理过程中非常关键的阶段,人们对中断回归处理的时间意见不一:CINA^[5]和KOMISAROV等^[7]研究表明,最佳的回归时间应与R曲线上的最小硬度值对应;AHMET等^[8]研究表明,最佳的回归时间应与R曲线上的第二个最大硬度值对应;而URAL^[9]的研究表明,最佳的回归时间比R曲线上的最小硬度值对应的时间稍长一些,但短于R曲线上第二个最大硬度值所对应的时间。国内外目前鲜有关于RRA处理对7050铝合金晶间腐蚀性能影响的研究,因此,本文作者通过研究回归时间对合金强度、晶间腐蚀性能和微观组织的影响,探求合适的RRA处理制度,以期获得强度和抗晶间腐蚀性能的最佳匹配。

1 实验

实验用合金为西南铝业(集团)有限责任公司提供得18 mm厚7050铝合金热轧板,名义成分(质量分数)为Al-6.0%Zn-2.5%Mg-2.2%Cu-0.12%Zr。

板材在420℃保温90 min后,轧至2 mm。取样进行473℃、60 min固溶处理,室温水淬后,立即进行单级时效(T6)和RRA处理,每一级时效后都采用室温水冷。120℃、20 h水冷后的样品,放入190℃的空气炉中进行回归,经过不同时间保温后,进行120℃、24 h再时效处理,具体工艺如表1所列。

表1 7050的T6和RRA热处理制度

Aging treatment	First aging	Retrogression	Reaging
T6	120℃, 20 h		
RRA	120℃, 20 h	190℃, 2–120 min	120℃, 24 h

采用中国Model HV-10B型硬度计测试硬度,载荷为30 N,每个样品测量5次,除去最大值和最小值,取其余值的平均值;采用中国7501型涡流电导仪测试电导率,测量3次取平均值,并将结果换算成国际退火铜标准(IACS%);室温拉伸性能测试在中国CSS-44100万能电子拉伸机上进行,加载速率为2 mm/min。晶间腐蚀实验按照GB7998—87^[10]标准进行,每个状态取平行试样3个,先用金相砂纸打磨各面,并机械抛光。将样品垂直悬挂腐蚀液(NaCl 30 g/L+HCl 10 mL/L,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 dm²/L。实验结束后将悬挂端切去5 mm进行金相组织观察,腐蚀产物用体积分数为30%的HNO₃去除,并进行晶间腐蚀等级评定;采用荷兰TECNAI G²20型透射电镜观察样品微观组织,加速电压为200 kV,TEM观察样品在中国MTP-1A型双喷减薄仪上进行双喷减薄,电解液为30%HNO₃+70%CH₃OH(体积分数),温度控制在-20~30℃。

2 实验结果

2.1 RRA处理过程中合金力学性能和电导率的变化

图1所示为合金在190℃回归(R)及其RRA处理的硬度、电导率曲线。由图中可以看出,随着回归时间的延长,R硬度曲线先下降,6 min时至谷值,后上升,30 min时至峰值再下降;RRA硬度曲线先上升,20 min时至峰值,而后下降;R和RRA电导率曲线都先快速增加,后缓慢单调增加。RRA处理后的硬度值和电导率值都高于相应回归时的值。

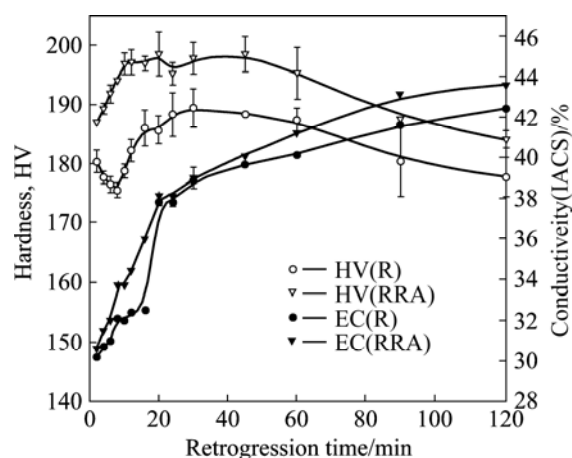


图1 在190℃回归及回归再时效过程中合金的硬度和电导率变化

Fig.1 Variations of hardness and electric conductivity of 7050 aluminum alloy during retrogression at 190℃ and after retrogression plus reaging treatment

表2所列为合金190℃回归不同时间再时效后的室温拉伸性能。可以看出,其变化规律与硬度曲线基本一致。回归从20 min至60 min,抗拉强度基本不变,屈服强度缓慢上升,伸长率先上升,后缓慢下降。与T6态相比,合金经190℃、60 min回归和再时效处理后抗拉强度提高3.7%,屈服强度提高6.3%,伸长率为10.5%。

表 2 不同热处理状态合金的室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of 7050 aluminum alloy after different heat treatments

Aging treatment	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
T6(120 ℃, 20 h)	572	537	18.9
RRA(190 ℃, 6 min R)	590	539	16.0
RRA(190 ℃, 20 min R)	596	553	9.0
RRA(190 ℃, 30 min R)	593	557	11.9
RRA(190 ℃, 45 min R)	593	566	11.7
RRA(190 ℃, 60 min R)	593	571	10.5
RRA(190 ℃, 120 min R)	579	554	8.9

2.2 RRA 处理过程合金晶间腐蚀性能的变化

合金回归、RRA 态和 T6 态的试样放入晶间腐蚀液时, 表面很快有气泡产生, 1 h 后气泡数量增多, 且试样表面开始变为黄褐色, 并附着有白色物质。24 h 后, 试样发生了不同程度的腐蚀, T6 态试样最严重。取出试样, 可以看到, 随着回归时间的延长, 试样表面颜色逐渐由深灰到黑到暗红, 其中 190 ℃、4 min 回归试样表面颜色最深, 190 ℃、60 min 回归试样表面颜色最浅; RRA 态试样表面的颜色比相应回归时的颜色更浅; 而 T6 态试样表面的颜色比回归和 RRA 态试样表面的颜色都要深。试样经硝酸洗后, 在表面, 沿轧向有明显的腐蚀沟, 其中 T6 态的最深, 190 ℃/4 min 回归的次深。各试样的晶间腐蚀截面形貌如图 2 所示。

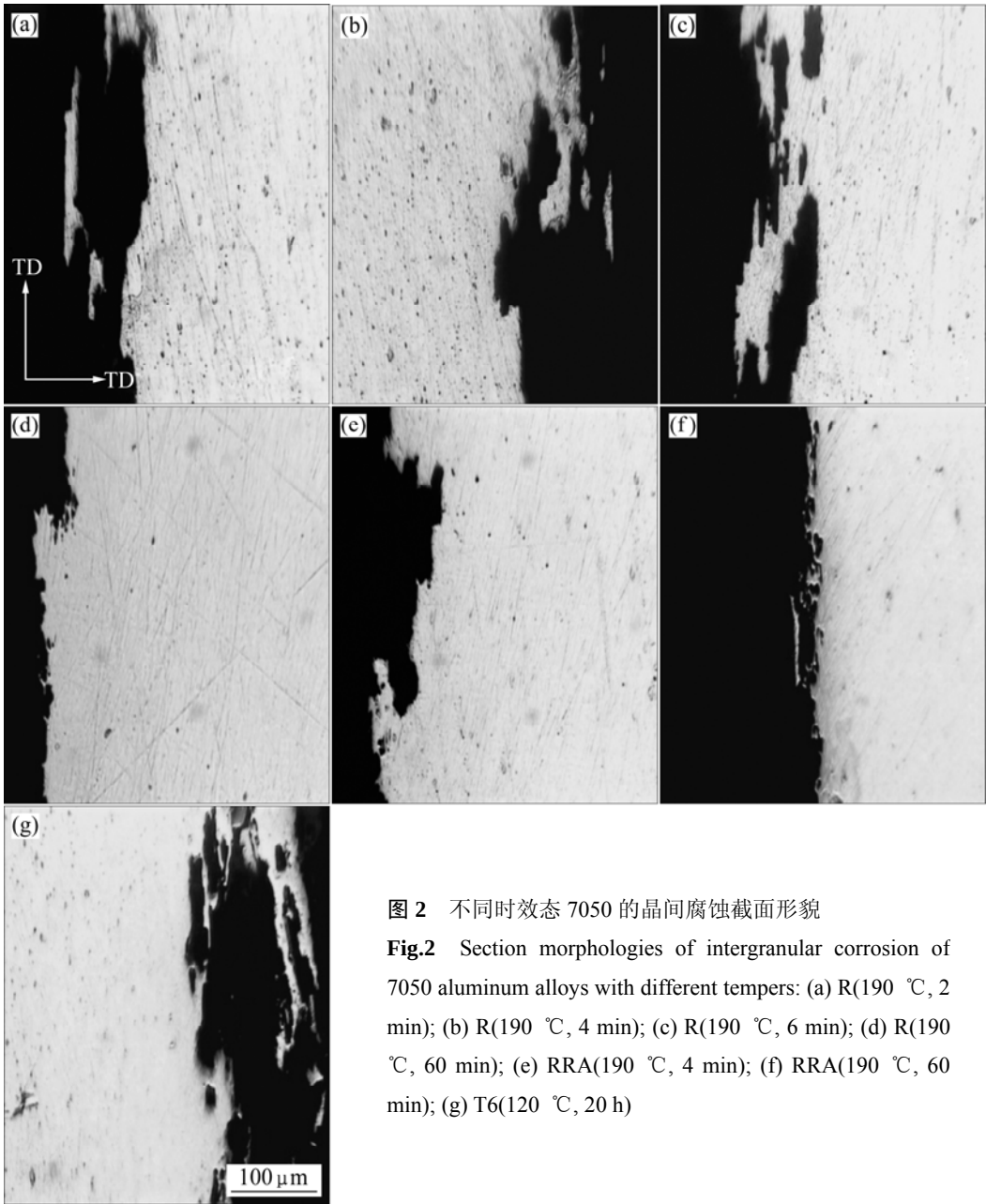


图 2 不同时效态 7050 的晶间腐蚀截面形貌

Fig.2 Section morphologies of intergranular corrosion of 7050 aluminum alloys with different tempers: (a) R(190 ℃, 2 min); (b) R(190 ℃, 4 min); (c) R(190 ℃, 6 min); (d) R(190 ℃, 60 min); (e) RRA(190 ℃, 4 min); (f) RRA(190 ℃, 60 min); (g) T6(120 ℃, 20 h)

图2(a)~(g)晶间腐蚀最大深度依次分别为110、130、105、65、110、50和160 μm ，可看出，T6态(图2(g))的晶间腐蚀最严重，而回归及回归再时效态中，190 $^{\circ}\text{C}$ 、4 min 回归态(图2(b)图)的晶间腐蚀最严重，190 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min 回归并再时效态(图2(f)图)的晶间腐蚀最轻。

合金经不同时间的回归及其RRA态的晶间腐蚀最大深度曲线如图3所示。文献[11]表明：RRA处理过程中，合金的抗应力腐蚀性能与电导率成正相关关系。而回归及RRA态的晶间腐蚀最大深度随回归时间的延长都先增加再降低，亦即抗晶间腐蚀能力先降低而后逐渐提高，抗晶间腐蚀能力并不总是与电导率成正相关。RRA态的晶间腐蚀最大深度小于对应的回归态时的最大深度，这表明RRA处理进一步提高了合金的抗晶间腐蚀性能。同时，由图3中可看出，回归及RRA态晶间腐蚀最大深度时的回归时间(190 $^{\circ}\text{C}$ 、4 min)接近R曲线上最小硬度值所对应的回归时间(190 $^{\circ}\text{C}$ 、6 min)，此时RRA处理后合金的屈服强度比190 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min RRA处理后的强度低32 MPa。所以回归处理时，最佳的回归时间应避开R曲线上最小硬度值对应的时间，应长于R曲线上第二个最大硬度值对应的时间，这与KOMISAROV等^[6]和ARAN等^[7]的研究结果不同，可能与合金的时效特性有关。

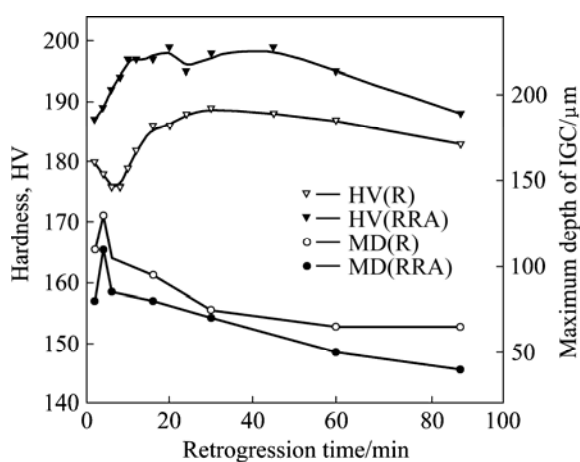


图3 回归及RRA处理过程中晶间腐蚀的最大深度和硬度
Fig.3 Variations of maximum depth of intergranular corrosion and hardness of 7050 aluminum alloy during retrogression at 190 $^{\circ}\text{C}$ and after retrogression plus reaging treatment

2.3 组织观察

合金回归、RRA和T6态的微观组织及电子衍射花样观察结果如图4所示。从图中可看出，回归及RRA态的晶界呈不连续分布、两侧有沉淀无析出带。图4(a)~(d)所示为合金回归(R)态的微观组织，从其中可看出随着回归时间的延长，晶内、晶界析出相逐渐粗

化，而无沉淀析出带先变窄后变宽，190 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min 回归态的宽度与回归初期(190 $^{\circ}\text{C}$ 、2 min)相差不多；图4(e)~(f)所示为合金RRA态的微观组织，可看出，晶内析出相主要为 η' 相和 η 相^[11]，晶界析出相比相应回归态的更加不连续且粗化。图4(g)和(h)所示为T6态的微观组织，可看出晶内析出相主要为GP区和 η' 相^[11]，晶界连续分布，无明显PFZ，晶内析出相细小、弥散分布，与190 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min回归并再时效态的晶内析出相相似。

3 分析与讨论

3.1 RRA处理对7050硬度和拉伸力学性能的影响

回归及RRA处理过程中硬度随回归时间的变化曲线如图1所示。从中可看出，回归过程中，硬度降低→升高→再降低。7×××系铝合金沉淀析出相顺序一般为^[12]：SSSS(过饱和固溶体)→GP区→ η' 相(MgZn₂)→ η 相(MgZn₂)。其中与基体共格的GP区和与基体半共格的 η' 相对合金起主要强化作用。

回归前的T6态合金，基体中弥散分布着大量的GP区和 η' 相(图4(h))。回归初期，由于回归温度较高虽然使少量 η' 相和 η 相的长大^[8]，使晶内和晶界析出相略微粗化，但主要导致大量的GP区和细小的 η' 相回溶，因此硬度下降；随后未溶的GP区促进原有 η' 相的长大和新 η' 相的形成，强化相体积分数增加，硬度升高；继续回归， η' 相开始长大并粗化，形成了 η 非共格平衡相，硬度单调下降^[11, 13]。

RRA处理后合金的基体组织主要为 η' 相和 η (图4(f))。回归过程中基体内的强化相只发生部分回溶，未回溶的GP区和细小的 η' 相作为再时效过程中 η' 相的形核核心，促进 η' 相形核，原有的 η' 相继续长大，同时有新的GP区产生，强化相体积分数增加，强化效果增加，因此RRA处理后的硬度高于回归时的硬度。同时RRA处理后，合金可得到高于T6态的强度，这主要是由于RRA处理后基体内有大量 η' 相，多于T6态时基体内GP区和 η' 相，而 η' 相的强化效果比可剪切的GP区大^[11, 14]。

3.2 RRA处理对7050电导率和抗晶间腐蚀性能的影响

回归及RRA处理过程中电导率随回归时间的变化曲线如图1所示，从中看出回归过程中，电导率单调增加。电导率的变化与基体共格脱溶相周围的应力场的改变及基体内溶质原子的固溶程度有关^[15]。回归初期，与基体共格的GP区的回溶导致基体固溶程度

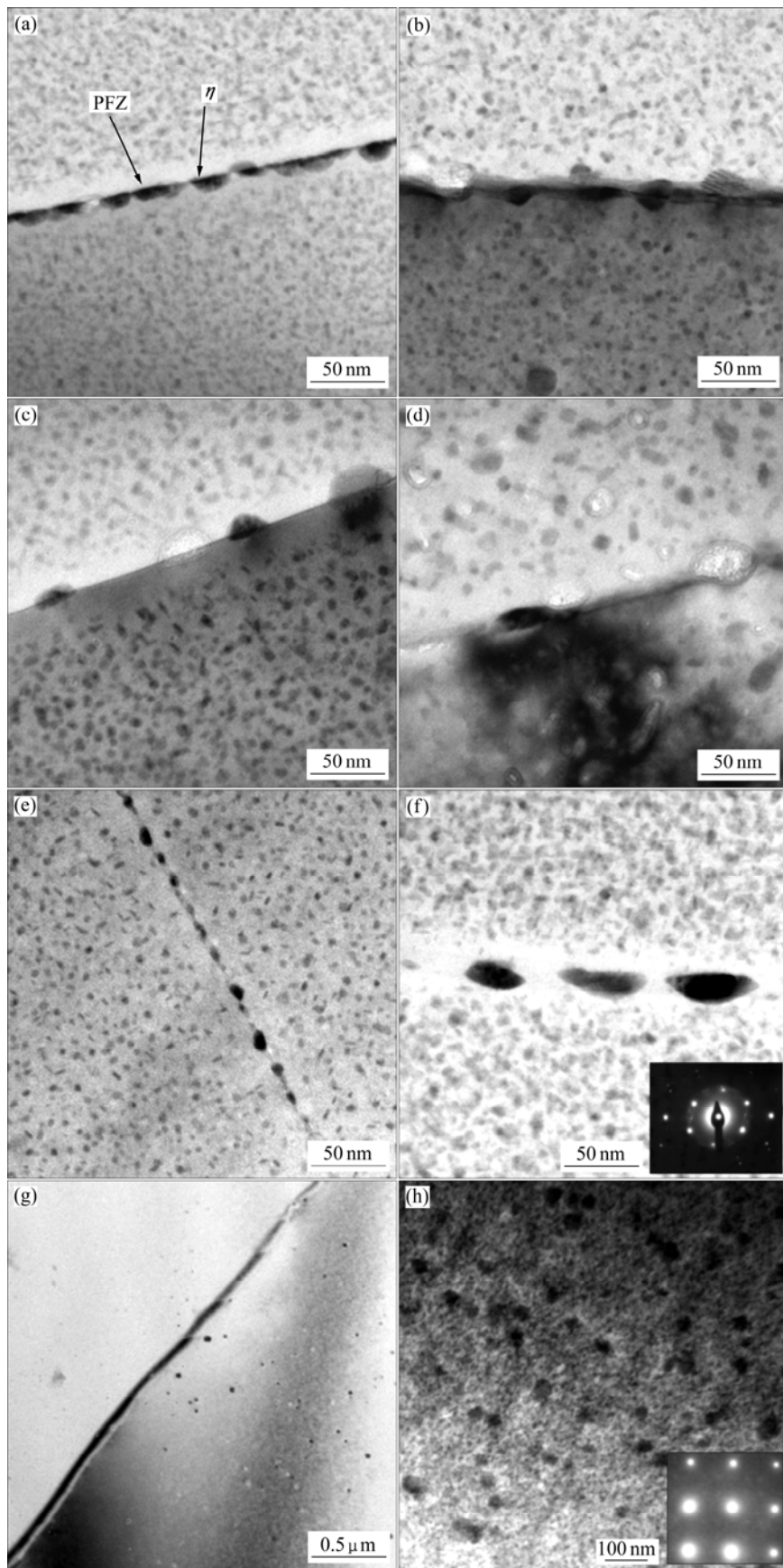


图 4 不同时效态 7050 的 TEM 像

Fig.4 TEM images of 7050 aluminum alloy with different temperatures: (a) R(190 °C, 2 min); (b) R(190 °C, 4 min); (c) R(190 °C, 6 min); (d) R(190 °C, 60 min); (e) RRA(190 °C, 6 min); (f) RRA(190 °C, 60 min); (g)-(h) T6(120 °C, 20 h)

的增大,使晶格畸变严重,电导率减小;但同时原GP区周围的应力场也消失,使电导率增加,此时增加的幅度大于减小的,致使电导率上升^[13, 15]。随回归时间延长, η' 相和 η 相大量析出,基体的固溶程度降低,所以电导率继续升高。再时效后,沉淀相进一步析出和长大导致基体的固溶程度进一步减小,所以再时效后的电导率比回归时进一步提高。

晶间腐蚀是一种微电池作用而引起的局部破坏现象。典型 7××× 铝合金晶间腐蚀理论为:阳极相的晶界构成物与晶格本体的腐蚀电位差异形成电偶腐蚀,进而导致晶间腐蚀^[9]。该理论可成功解释奥氏体不锈钢和杜拉铝在各自腐蚀条件下出现的晶间腐蚀现象。

7050 铝合金的析出相主要为 η 相和 η' 相,PFZ可近似看作纯铝。文献[17]指出,在NaCl 53 g/L+H₂O₂ 3 g/L溶液中,晶界平衡相的电位为-1.05 V,PFZ为-0.85 V,晶内基体的电位为-0.75 V,可看出晶界平衡相电位最负,为阳极相,PFZ和基体为阴极相,三者构成一组多电极系统。T6 态时,晶界析出相连续分布,且PFZ不明显,置于腐蚀介质中时,晶界析出相作为阳极相溶解,从而腐蚀沿晶间快速扩展,此时晶间腐蚀敏感性最高。回归处理过程中,回归 2 min时,晶界析出相开始不连续,且有明显的PFZ(图 4(a)),由于晶界的不连续性致使晶间腐蚀速率变慢;回归 4 min时,晶界析出相稍微粗化,但PFZ不明显,由于晶界析出相与基体的电位差比晶界析出相与PFZ的电位差大,故腐蚀性能降低;随着回归时间延长至 6 和 60 min,晶界析出相已经明显不连续,比较粗大,PFZ的宽度和回归 2 min的相差不多,但回归 60 min时晶界析出相最不连续、最粗大,所以回归 6 min后,随回归时间的延长晶间腐蚀性能逐渐提高。再时效后晶界析出相更加不连续和粗化,有助于减小晶内晶界电位差^[13],腐蚀性能进一步提高。

4 结论

1) RRA 处理使合金的抗晶间腐蚀性能比 T6 态的显著提高,这主要由于晶界析出相粗大孤立分布、有明显的 PFZ,有助于减少晶内和晶界的电位差。

2) 回归时间接近 R 曲线硬度最低值时,合金的抗晶间腐蚀性能最差,因此,进行 RRA 处理时,回归时间需避开 R 曲线上最低硬度值时对应的时间,回归时间长于 R 曲线上第二个最大硬度值对应的时间可获

得最佳的综合性能。对实验合金,190 °C 回归最佳的回归时间为 60 min,不仅强度高于 T6 态,而且晶间腐蚀最大深度由 160 μm 减小到 50 μm ,抗晶间腐蚀性能由 4 级提高到 3 级。

3) RRA 处理时,合金的抗晶间腐蚀性能并不总是和电导率成正相关。

REFERENCES

- [1] CLARK D A, JOHNSON W S. Temperature effects on fatigue performance of cold expanded holes in 7050-T7451 aluminum alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2003, 25: 159-165.
- [2] 杨守杰, 戴圣龙. 航空铝合金的发展回顾与展望[J]. *材料导报*, 2005, 19(2): 76-80.
YANG Shou-jie, DAI Sheng-long. A Glimpse at the development and application of aluminum alloys in aviation industry[J]. *Materials Review*, 2005, 19(2): 76-80.
- [3] 苏景新, 张 昭, 曹发和, 张鉴清, 曹楚南. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(3): 187-192.
SU Jing-xin, ZHANG Zhao, CAO Fa-he, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Intergranular corrosion and exfoliation corrosion of aluminum alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(3): 187-192.
- [4] 田福泉, 崔建忠. 双级时效对 7050 铝合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(6): 958-963.
TIAN Fu-quan, CUI Jian-zhong. Effect of duplex aging on microstructure and properties of 7050 aluminium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(6): 958-963.
- [5] CINA B M. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminum alloys, to stress corrosion cracking, US 3856584[P]. 1974.
- [6] OLIVEIRA A F JR, 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]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 379: 321-326.
- [7] KOMISAROV V, TALIANKER M, CINA B. Effect of retrogression and reaging on the precipitates in an 8090 Al-Li alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 242: 39-49.
- [8] ARAN A. Optimization of the strength and intergranular corrosion properties of the 7075 Al alloy by retrogression and reaging[J]. *Z Metallkunde*, 1989, 3: 170-178.
- [9] URAL K. Study of optimization of heat-treatment conditions in retrogression and reaging treatment of 7075-T6 aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Science Letter*, 1994, 13(5): 383-340.
- [10] GB7998—87. 铝合金晶间腐蚀测定方法[S]. 1987.
GB7998—87. The method for determining the intergranular corrosion of aluminum alloy[S]. 1987.

- [11] 曾 渝, 尹志民, 朱志远. 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. 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.
- [12] STARINK M J, WANG S C. A model for the yield strength of overaged Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 5131–5150.
- [13] ROBINSON J S. Influence of retrogressing and reaging on the stress corrosion cracking resistance of 7010[C]// The 7th International Conference on Aluminium Alloys. Charlottesville, 2000: 9–14.
- [14] 宁爱林, 刘志义, 冯 春, 曾苏民. 铝合金回归再时效状态的超峰时效强度行为分析[J]. 金属学报, 2006, 42(12): 1253–1258.
- NING Ai-lin, LIU Zhi-yi, FENG Chun, ZENG Su-min. Analysis on the behavior of exceeding peak aging strength of aluminum alloy at condition of retrogression and reaging[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(12): 1253–1258.
- [15] 李松瑞, 周善初. 金属热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 234–235.
- LI Song-rui, ZHOU Shan-chu. Heat treatment of metal[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 234–235.
- [16] ROMGOPAL T, GOUMA P I, FRANKEL G S. Role of grain-boundary precipitates and Solute-depleted Zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150[J]. Corrosion Science Section, 2002, 58(8): 687–697.
- [17] DAVIES J R. Corrosion of aluminum and aluminum alloys[M]. Ohio: ASM International, 1999: 28–29.
- (编辑 何学锋)