

文章编号: 1004 - 0609(2004) 07 - 1188 - 07

RRA 处理对超高强铝合金微观组织与性能的影响^①

曾 渝, 尹志民, 朱远志, 潘青林, 周昌荣
(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、DSC 热分析及 TEM 观察等手段, 研究了回归再时效处理对一种新型低频电磁铸造超高强铝合金组织与性能的影响。研究发现: 合金在 120 °C 时效 24 h 后具有较高的硬度和强度水平。合金适宜的回归再时效处理工艺为 120 °C、24 h 预时效, 180 °C、60 min 回归, 之后 120 °C、24 h 再时效。在此条件下, 合金的抗拉强度、屈服强度、延伸率和电导率(IACS) 分别为 721 MPa、700 MPa、8.1% 和 34.5%。TEM 观察表明: 回归再时效过程中合金性能的变化与其微观组织的演变密切相关; 回归初期, GP 区和 η' 相的回溶导致合金硬度下降; 随后, η' 和 η 相的析出使硬度重新上升至峰值; 最后, η' 相转变成 η 、以及 η 相粗化引起硬度单调下降; 再时效后析出的 η' 相提高了合金的强度、硬度和电导率。

关键词: RRA; 电磁铸造; 超高强度; 铝合金; 微观组织; 性能

中图分类号: 146.2

文献标识码: A

Effect of RRA on microstructure and properties of new type ultra high strength aluminum alloy

ZENG Yu, YIN Zhi-min, ZHU Yuan-zhi, PAN Qing-lin, ZHOU Chang-rong
(College of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of Retrogression and re-aging treatments on the microstructure and properties of a new type low frequency electromagnetic casting ultra high-strength aluminum alloy were investigated using hardness and electric conductivity tests, DSC analysis and TEM observation. It is found that after ageing at 120 °C for 24 h, the studied alloy can gain high hardness and strength. After pre-aging at 120 °C for 24 h, retrogression at 180 °C for 60 min, and then re-aging at 120 °C for 24 h, the tensile strength, yield strength, elongation and electric conductivity(IACS) of the studied alloy are 721 MPa, 700 MPa, 8.1% and 34.5% respectively. The TEM observation shows that the property changes of the alloy during RRA are closely related to the microstructural evolution. In the early stage of retrogression, the re-dissolution of GP zone and η' leads to the decrease of hardness, while precipitation of η' and η makes hardness increase again to a peak value. Then, the transition of $\eta' \rightarrow \eta$ and coarsening of η lead to the decrease of hardness. Precipitation of η' after re-aging increases the hardness, strength and electric conductivity of the studied alloy.

Key words: RRA; electromagnetic casting; ultra high strength; aluminum alloy; microstructure; property

现代航空航天工业的不断发展, 要求高强铝合金具有更高的强度和良好的综合性能^[1]。高合金化, 尤其是高锌合金化, 能够提高时效强化和固溶

强化效果, 是提高 7XXX 系合金强度的主要途径。由于该系合金结晶范围宽, 普通铸造工艺生产的高合金化 Al-Zr-Mg-Cu 合金铸锭中未溶共晶相多, 塑

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA332030)

收稿日期: 2003-12-05; 修订日期: 2004-02-16

作者简介: 曾 渝(1971-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 尹志民, 教授; 电话: 0731-8830262; E-mail: yirgrp@mail.csu.edu.cn

性加工后未溶相数目多, 尺寸大, 后续的热处理不能完全消除, 导致韧性、抗应力腐蚀等性能劣化^[2]。低频电磁半连续铸造技术可以细化晶粒、改进表面质量、提高溶质元素晶内固溶度, 为高合金化超高强铝合金的制备创造了基本条件^[3]。在优化成份设计的基础上, 采用低频电磁铸造技术制备出合格的铸锭, 辅之以合适的成形加工、热处理尤其是时效处理工艺, 可望研制开发出新一代高合金含量 Al-Zr-Mg-Cu 系超高强度高韧性合金。

回归再时效(RRA)处理是1974年以色列飞机公司的Cina开发的1种三级时效工艺, 该工艺能使7XXX系合金在保持T6状态硬度的同时获得接近T73状态的抗应力腐蚀性能^[4-6]。这种热处理工艺主要包括3个阶段: 先在较低的温度下进行峰值预时效, 然后进行高温短时时效, 最后重新进行峰时效处理。在国外, RRA处理制度已进入实用阶段, 其工艺代号为T77, 但具体制度尚未公开。RRA工艺在我国的研究仍停留在实验室阶段, 未见有工业实验的报道^[7]。本文作者以1种新型电磁铸造高合金化超高强铝合金为对象, 在研究合金单级时效特性的基础上, 研究RRA处理温度和时间对合金硬度和电导率的影响, 探讨RRA处理过程中合金的微观组织演变规律, 旨在为超高强铝合金热处理工艺优化提供理论和实验依据。

1 实验

研究用合金铸锭采用低频电磁半连续铸造法制备, 合金成分(质量分数, %)为Al-9.0Zr-2.3~2.6Mg-2.0~2.4Cu-0.2~0.25Ag-0.1~0.15Zr。铸锭经均匀化处理后热挤压成 \varnothing 12 mm的棒材, 试样经450℃、2h+470℃、1h固溶处理, 室温水淬后分别进行单级时效和回归再时效处理。单级时效的温度为120℃, 时间为0~80h。三级时效(RRA处理)先进行120℃、24h的预时效, 然后将试样分别在180、190、200、220℃保温1~120min进行回归处理, 最后进行120℃、24h的再时效。

硬度测试在HAV-10A型小负荷维氏硬度计上进行, 拉伸力学性能在CSS-44100型拉伸机上进行。文献[8]表明, 应力腐蚀抗力的变化与电导率之间存在着正相关的关系。因此, 本实验采用电导率测试来代替应力腐蚀试验, 判定不同时效条件下合金的应力腐蚀倾向。电导率测量采用国产7501型涡流电导仪, 每次取值均为5次测量的平均值。电镜观察在日立HV-800透射电镜上进行。在

DUPONT9900差热分析仪上对峰值时效态试样进行了热分析实验。

2 实验结果

2.1 合金的单级时效特性

120℃时效时, 合金硬度、电导率和拉伸力学性能随时效时间变化曲线见图1。合金的峰值时效大约在120℃、24h, 在此条件下, 合金的硬度和电导率(IACS)分别为HV210和29.8%。抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为730MPa、705MPa和8.8%。

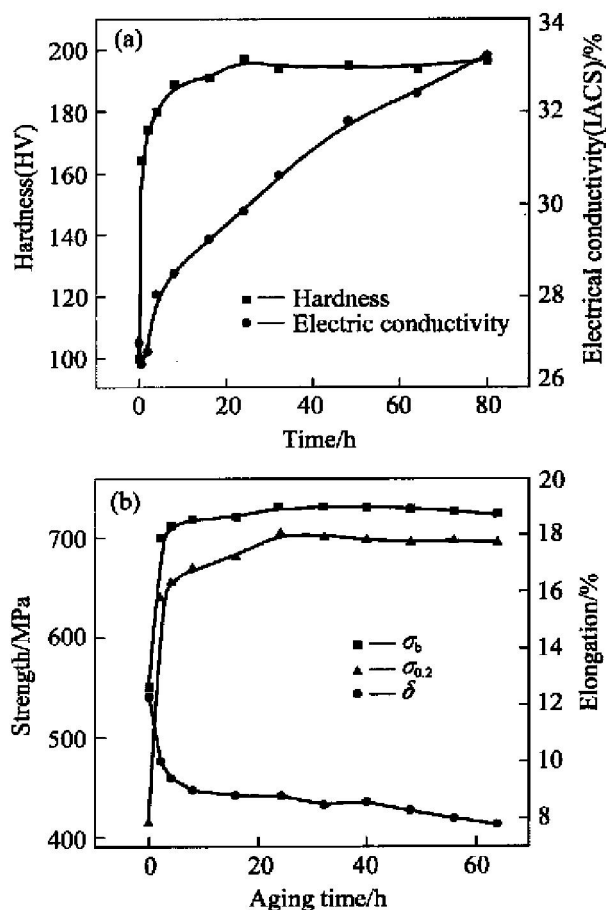


图1 120℃单级时效的硬度、电导率(a)和拉伸力学性能(b)曲线

Fig. 1 Hardness, electric conductivity(a) and tensile properties(b) curves of studied alloy ageing at 120℃

2.2 DSC分析

120℃、24h(T6)时效条件下, 合金的DSC热分析结果见图2。可以看出, T6态合金主要强化相的溶解温度范围在125℃至225℃之间, 溶解的峰值温度在190℃左右。

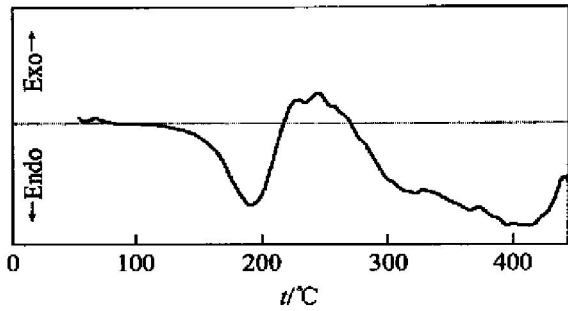


图2 T6态合金的DSC分析
Fig. 2 DSC analysis of studied alloy in T6 state

2.3 合金在回归及回归再时效过程中的硬度变化和拉伸力学性能结果

图3所示为合金在不同回归温度条件下回归(RR)及回归再时效(RRA)后的硬度变化曲线。表1列出了不同温度下回归曲线上硬度谷值和峰值所对应的时间，表2还列举了典型回归和回归再时效处理条件下合金的拉伸力学性能。从图3和表1中可以得出如下几点结论。

1) 合金在不同温度下回归，表现出类似的硬化行为：回归初期，硬度迅速下降至最低值，继续延长回归时间，合金硬度重新上升，直至峰值，随后硬度单调下降。

表1 不同温度下回归硬度谷值和峰值所对应的时间

Table 1 Time corresponding to lower and upper peak hardness at various retrogression temperatures

Temperature/ °C	Time/ min	
	Lower peak hardness	Upper peak hardness
180	20	45
190	15	30
200	8	15
220	3	8

表2 典型时效状态下合金的拉伸力学性能

Table 2 Tensile strength of studied alloy in typical aged states

Ageing treatment	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %	ψ (IACS)/ %
120 °C for 24 h	730	705	8.8	29.8
RR at 180 °C for 60 min	680	659	8.0	33.8
RRA at 180 °C for 60 min	721	700	8.1	34.5
RR at 190 °C for 45 min	687	672	7.5	35.4
RRA at 190 °C for 45 min	730	713	6.0	36.6
RR at 200 °C for 30 min	630	604	6.6	35.8
RRA at 200 °C for 30 min	671	660	6.4	37.0

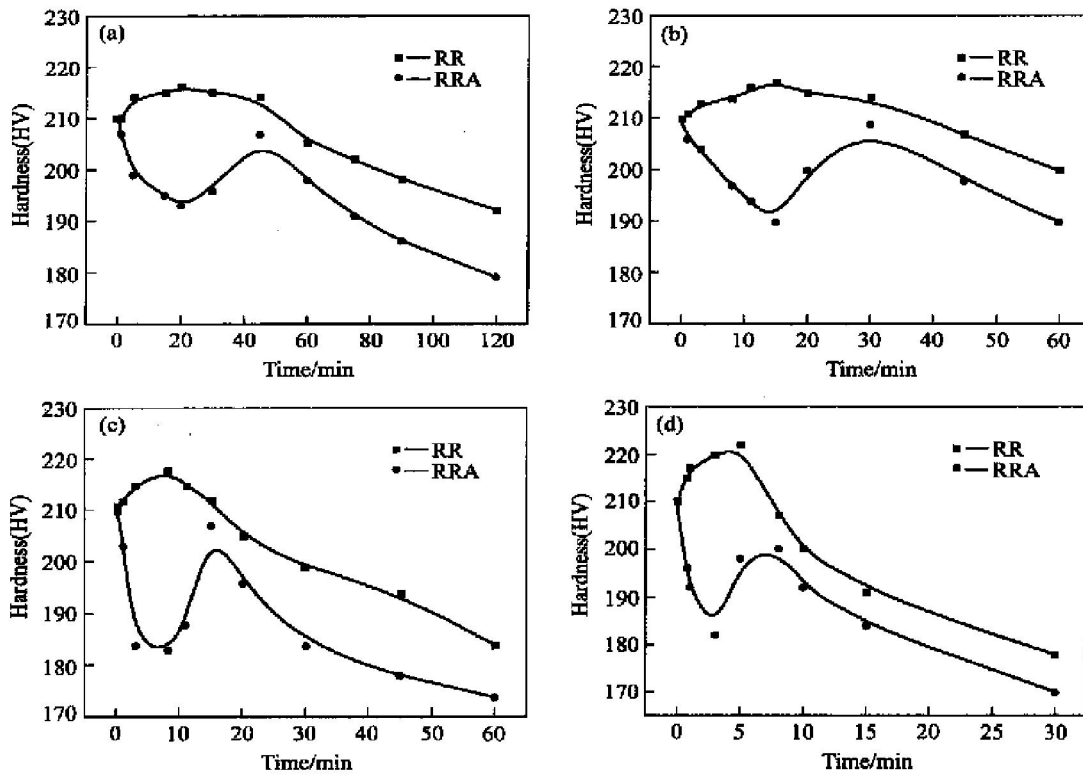


图3 不同温度下回归及回归再时效过程中合金的硬度变化曲线

Fig. 3 Hardness curves during retrogression and re-aging at different temperatures

(a) 180 °C; (b) 190 °C; (c) 200 °C; (d) 220 °C

2) 回归过程中, 硬度达到最低点和峰值的时间取决于所采用的回归温度(表 1)。随着回归温度的提高, 硬度达最低值和峰值的时间提前, 硬度谷底所对应的最小硬度值有降低的趋势。

3) 再时效可提高经回归处理后材料的硬度。图 3 表明, 在回归曲线上硬度峰值之前再时效, 可以得到不低于峰值时效的硬度。随着回归温度提高, 再时效时达峰值硬度所需时间缩短且峰值硬度略有提高。

4) 合金经回归处理后, 强度和延伸率下降, 回归后再时效, 合金强度有所回升, 延伸率接近回归处理状态。

2.4 合金在回归再时效过程中的电导率变化

试样在不同温度下进行回归及回归再时效处理时, 电导率随时间的变化关系见图 4。

图 4 的结果表明, 回归温度一定时, 随着回归时间延长, 电导率呈上升趋势。回归温度越高, 电导率增长越快。在 180 °C 回归时, 电导率上升幅度

较小, 75 min 后电导率(IACS)基本达到 36%。220 °C 回归时, 5 min 后电导率(IACS)即可达 36%。再时效进一步提高了合金的电导率。

2.5 回归再时效工艺的优化

研究合金的拉伸力学性能目标为 $\sigma_b \geq 700$ MPa, $\sigma_{0.2} \geq 680$ MPa, $\delta \geq 8\%$ 。因此, 综合考虑合金的拉伸性能和电导率, 合宜的 RRA 处理工艺为: 120 °C、24 h 预时效, 180、60 min 回归, 之后 120 °C、24 h 再时效。在此条件下, 合金的抗拉强度、屈服强度、延伸率和电导率(IACS)分别为 721 MPa、700 MPa、8.1% 和 34.5%。

2.6 120 °C/24 h 预时效合金的显微组织

图 5 所示为合金经 T6 处理后的典型透射电子显微组织及其电子衍射花样。从图 5(a) 可以看出, T6 态合金晶内强化相呈细小弥散分布, 晶界上较粗大的平衡析出物呈连续链状分布。电子衍射分析(图 5(b))及相应的暗场相观察表明此时析出相应

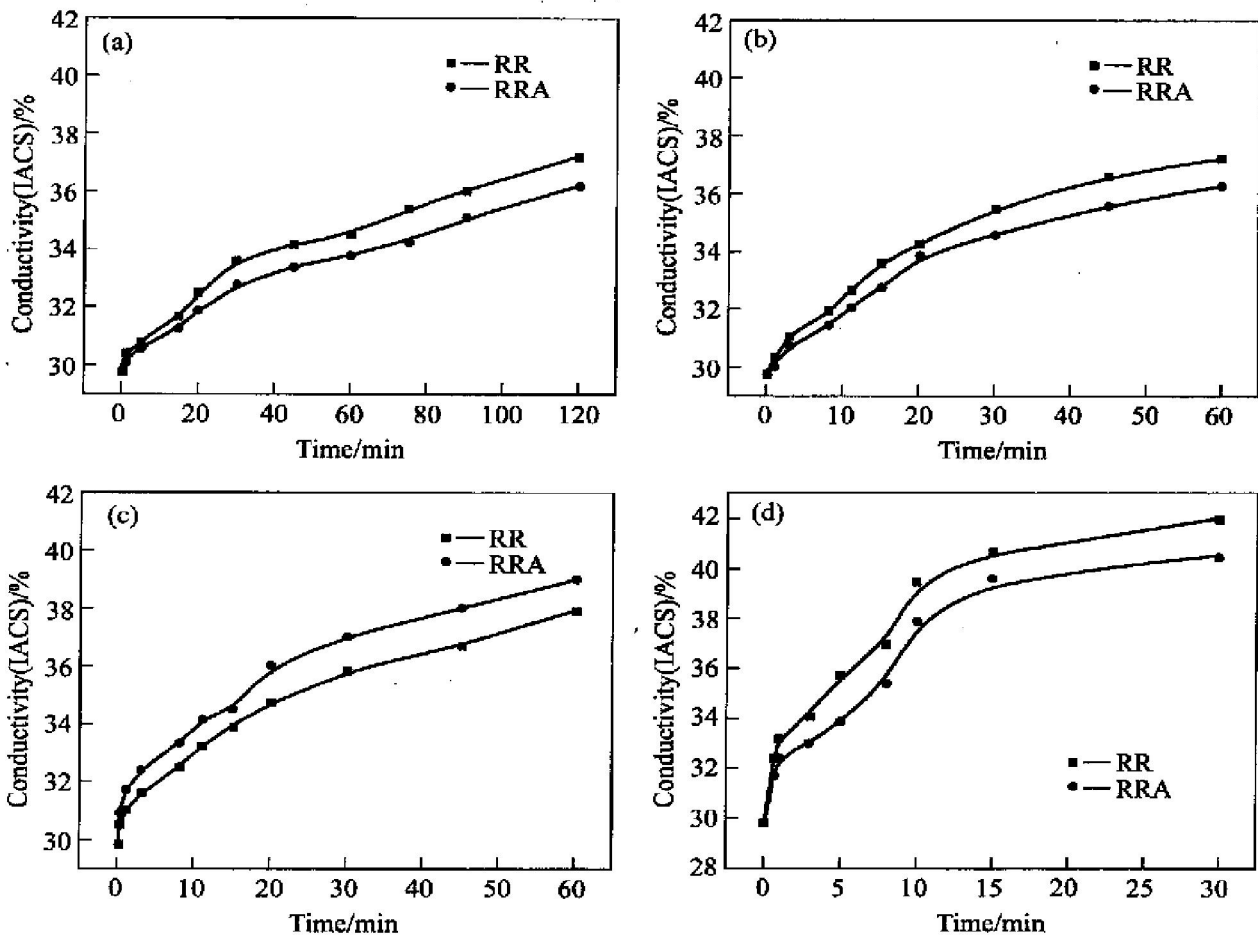


图 4 回归及再时效过程中合金电导率变化曲线

Fig. 4 Electric conductivity curves during retrogression and reageing at different temperatures

(a) -180 °C; (b) -190 °C; (c) -200 °C; (d) -220 °C

为 η 相和 GP 区的混合析出物, 与前人的观察结果一致^[9-12]。

2.7 回归及回归再时效过程中合金的显微组织观察

图 6 所示为合金分别在 180 °C 不同时间回归及回归再时效后的典型透射电子显微组织。从 180 °C、20 min(硬度谷值), 180 °C、45 min(硬度峰值)和 180 °C、120 min 回归所对应的显微组织(图 6(a)~(c))可以看出, T6 态合金经过 180 °C、20 min 回归处理后, 基体中部分析出物回溶, 未溶析出物有

所长大(图 6(a))。延长回归时间至 45 min(硬度峰值), 基体中重新析出细密的第二相(图 6(b))。120 min 回归后, 晶内析出相明显粗化,(图 6(c))。晶界析出相随着回归时间的延长逐渐长大, 质点间距增大。

图 6(d)、(e) 分别为合金在 180 °C、20 min, 180 °C、45 min 回归再时效所对应的显微组织。从图中可以明显看出, 再时效后晶内重新析出了细小的第二相(图 6d), 形成了粗细相间的基体组织。180 °C、45 min 回归再时效样品的电子衍射花样分析表明(图 7(a)、(b)), 再时效后基体析出相主要

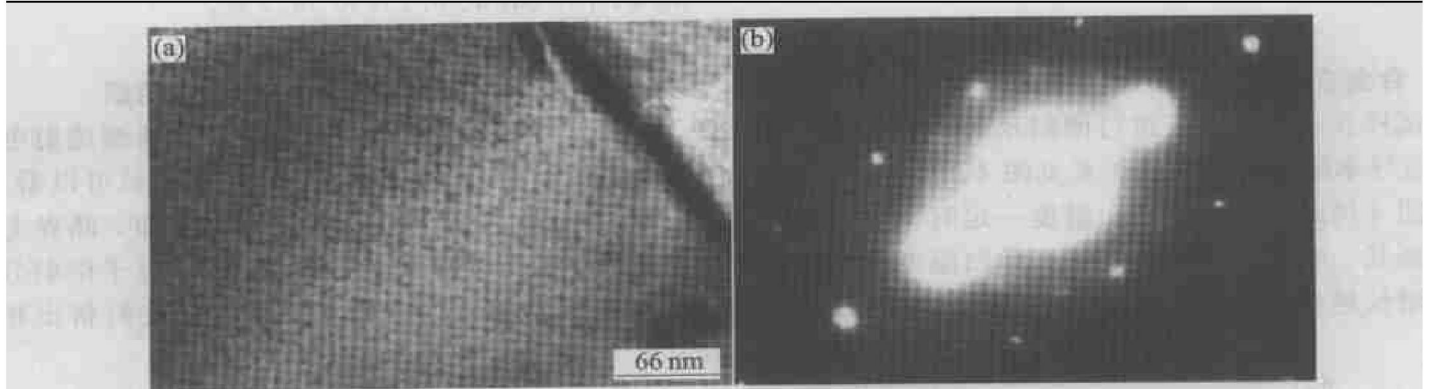


图 5 120 °C、24 h 时效后合金的显微组织

Fig. 5 Microstructures of studied alloy after ageing at 120 °C for 24 h

(a) —Bright field image; (b) —Electron diffraction patterns

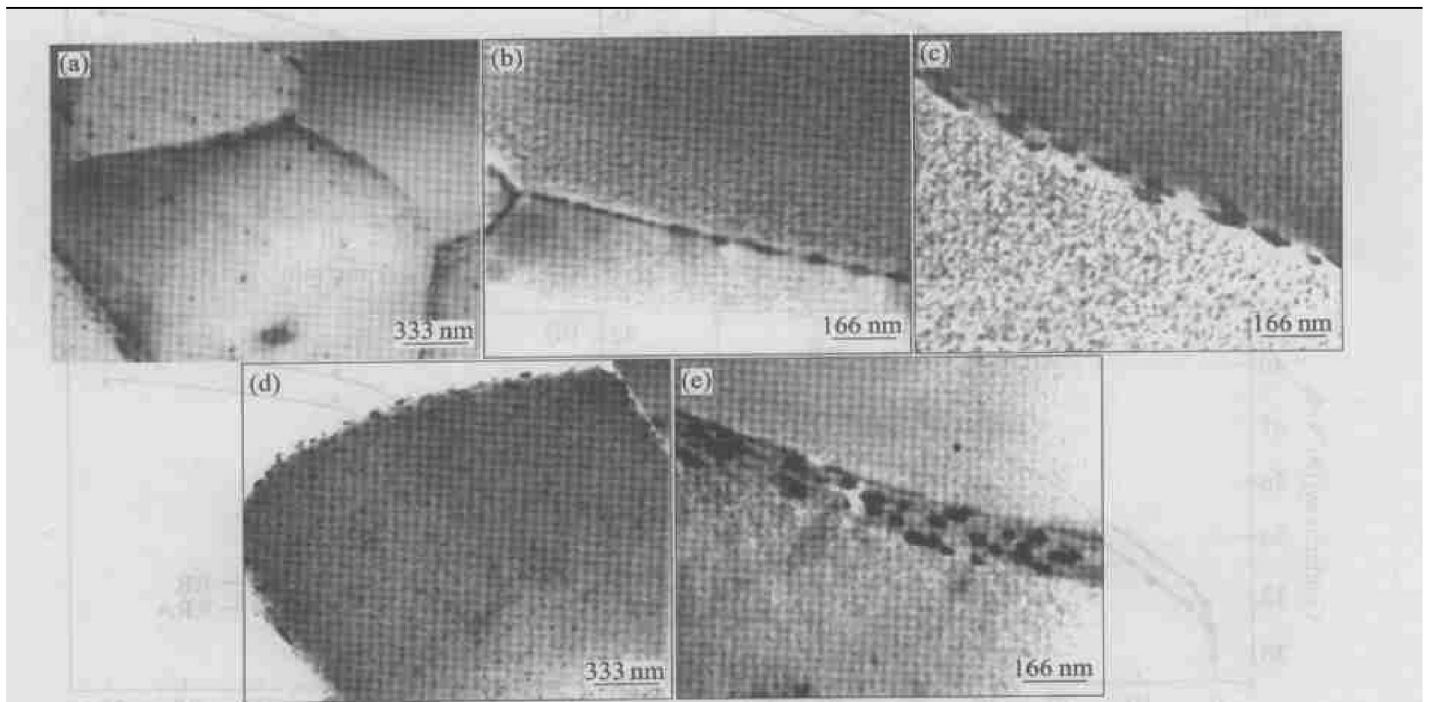


图 6 回归及回归再时效过程中的显微组织演变

Fig. 6 Microstructural evolution of studied alloy during retrogression and reageing

(a) —Retrogression at 180 °C for 20 min; (b) —Retrogression at 180 °C for 45 min;
(c) —Retrogression at 180 °C for 120 min; (d) —Retrogression at 180 °C for 20 min and reageing;
(e) —Retrogression at 180 °C for 45 min and reageing

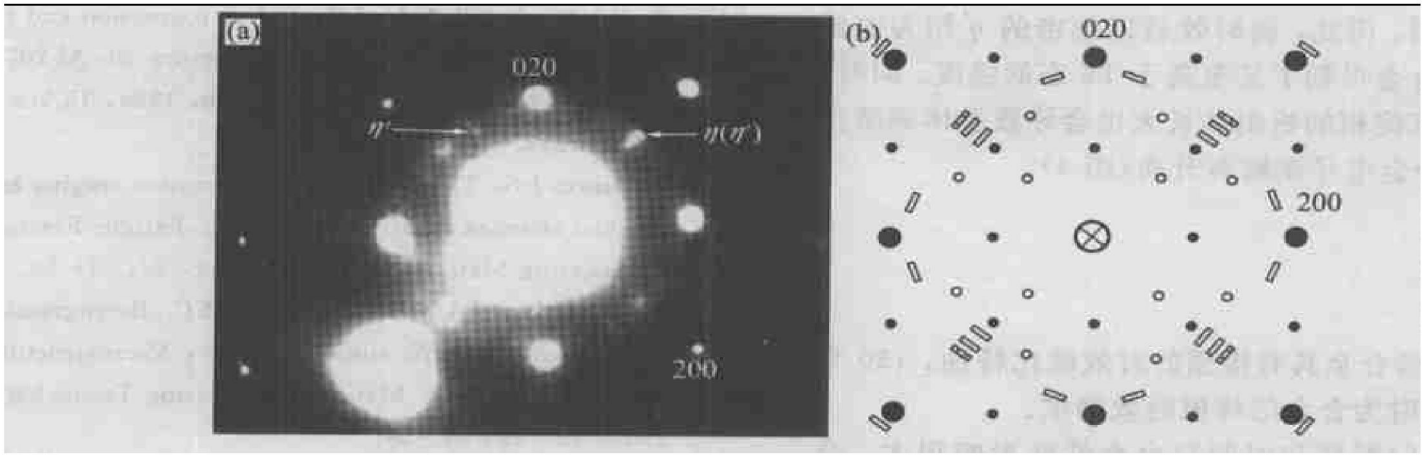


图 7 电子衍射花样分析图

Fig. 7 Electron diffraction patterns

(a) -SADP corresponding to Fig. 6(e); (b) -Characteristic spots of η' and η in [001] Al zone axis
 ● -Al; ◐ -Al₃Zr; ⊖ - η' ; □ - η

由 η' 和 η 相组成。与此同时, 再时效过程中晶界析出物进一步长大。

3 分析与讨论

3.1 回归处理对合金硬度和电导率的影响

实验结果表明, 回归过程中硬度变化可分为 3 个阶段: 回归初期硬度迅速下降至最低点, 然后硬度重新上升至第二个峰值, 最后硬度单调下降。电导率则随着回归时间的延长单调上升, 回归温度升高, 硬度谷值和峰值对应的时间提前, 电导率上升速度加快。

Al-Zn-Mg-Cu 合金中沉淀相的析出顺序为^[13]: α (过饱和固溶体) -GP 区 - η' (MgZn₂) - η (MgZn₂)。其中 GP 区与基体共格, η' 相与基体半共格, 这两种相在合金中起主要的强化作用。 η 平衡相与基体非共格, 其强化作用较小。回归过程中性能的变化主要由 GP 区、 η' 相、 η 相的尺寸、数量和分布所决定。

根据 TEM 观察及 SAED 分析(图 5)可知, 合金回归前的原始组织包括 GP 区和 η' 相。结合 DSC 分析结果(图 2), T6 态组织的溶解开始温度在 125 °C 左右, 结束温度约为 230 °C。因此, 回归初期, 部分 GP 区和细小的 η' 相回溶(图 6(a)), 导致合金硬度急剧下降。在图 6(a)中, 还可以看到少量较粗的未溶相, 可以认为在 GP 区和 η' 相回溶过程中, 大于临界尺寸的 GP 区和 η' 相长大。当 GP 区和细小 η' 相的基本溶解, 而残留和新析出的 η' 相体积分数较少时, 硬度下降到最低点。随后, η' 相和 η 相大量析出, 合金硬度提高, 当析出相体积分数达

到最大时, 硬度至峰值(图 6(b))。进一步延长回归时间, η' 相逐渐转化为 η 相, η 相粗化, 硬度单调下降(图 6(c))。提高回归温度, Zn、Mg 原子的扩散速率增加, 导致 GP 区回溶速率和 η' 相的析出和长大速率加快, 回归曲线上硬度谷值和峰值对应的时间提前。而且, 较高的回归温度可以使更多的强化相溶解, 使得回归初期硬度谷值下降(图 1)。

电导率大小主要与基体内溶质的固溶程度及共格脱溶相周围的应变能大小相关^[14]。回归初期, 晶内共格析出相回溶, 导致基体固溶度增大, 晶格畸变严重, 会使电导率减小。同时, 共格析出相周围应力场消失, 会引起电导率增加, 由于后者的作用大于前者, 导致总的电导率升高。延长回归时间, 半共格和非共格沉淀相大量析出, 基体固溶度下降, 电导率提高。提高回归温度, 沉淀相析出加快, 基体加速贫化, 电导率快速上升(图 2)。

3.2 回归再时效对合金硬度和电导率的影响

由 TEM 及 SAED 分析结果可知(图 6(e), 图 7), 再时效后基体组织主要为 η' 相和 η 相。根据前面的热分析结果, 实验温度下的回归处理只会导致基体内强化相部分溶解, 这样, 残留的 GP 区和细小 η' 相可作为 η' 相的形核核心, 促进再时效过程中 η' 相形核。而且, GP 区的溶解, 增加了基体中的 Zn、Mg 含量, 同样会促进 η' 的形核和长大。因此, 尽管再时效过程中 η' 相和 GP 区的形核和长大也会同时发生, η' 相的形核长大应该是主要的过程。因此再时效后得到了大量的 η' 相, 而回归过程中未溶的 GP 区和 η' 相再时效后则转变成 η' 和 η 相。由于 η' 相以绕越机制引起的强化作用大于 GP 区以切割

机制的作用, 因此, 再时效后以细密的 η' 相为主要强化相的合金得到了甚至高于 T6 态的强度。同时, 再时效后沉淀相的析出和长大也会导致基体固溶度减小, 使合金电导率略有升高(图 4)。

4 结论

1) 实验合金具有很强的时效硬化特性, 120 °C 时效 24 小时为合金的峰值时效制度。

2) 回归温度和时间对合金性能影响很大, 合适的回归再时效处理工艺为 120 °C、24 h 预时效, 180、60 min 回归, 之后 120 °C、24 h 再时效。在此条件下, 合金的抗拉强度、屈服强度、延伸率和电导率(IACS) 分别为 721 MPa, 700 MPa, 8.1% 和 34.5%。

3) 回归再时效过程中性能的变化与显微组织的变化密切相关。回归过程中, 回归初期 GP 区和 η' 相的溶解导致合金硬度下降。随后, η' 相和 η 相的析出使硬度重新上升至峰值。继续延长回归时间, η' 相转变成 η 相和 η 相的粗化引起硬度单调下降。回归后再时效, η' 相重新析出, 合金的强度、硬度和电导率升高。

4) 提高回归处理温度, GP 区溶解和 η' 相析出加速, 回归曲线上合金的硬度谷值和峰值时间提前。

REFERENCES

- [1] David A L, Ray M H. Aluminum alloy development efforts for compression dominated structure of aircraft[J]. *Light Metal Age*, 1991, 2(9): 11 - 15.
- [2] 韦 强, 熊柏青, 张永安, 等. 喷射成形 Al-Zr-Mg-Cu 系高强铝合金的组织与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 279 - 283.
WEI Qiang, XIONG Baiqing, ZHANG Yong'an, et al. Structure and property of high strength Al-Zr-Mg-Cu alloy by spray forming[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 279 - 283.
- [3] 张 勤, 崔建忠. CREM7075 铝合金的微观组织和性能[J]. *材料导报*, 2002, 3(1): 61 - 65.
ZHANG Qing, CUI Jianzhong. Microstructure and properties of CREM7075 aluminum alloy[J]. *Material review*, 2002, 3(1): 61 - 65.
- [4] Park J K, Ardell A J. Affect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T651[J]. *Metallurgical Transactions*, 1984, 15A (8): 1531 - 1543.
- [5] Robinson J S, Tanner D A. Retrogression reaging and residual stresses in 7010 forgings[J]. *Fatigue Fracture Engineering Material Structure*, 1999, 22: 51 - 58.
- [6] Viana F, Pinto A M P, Santos H M C. Retrogression and reageing of 7075 aluminum alloy: Microstructural characterization[J]. *Materials Processing Technology*, 1999, 92 - 93: 54 - 59.
- [7] 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 reaging treatment of a 7055 type aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 5(11): 771 - 776.
- [8] Wolverton C. Crystalstructure and stability of complex precipitation phase in Al-Cu-Mg-Si and Al-Zr-Mg alloys [J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 3129 - 3142.
- [9] Alder P N, Deiasi R. Influence of microstructure on the mechanical properties and stress corrosion susceptibility of 7075 aluminum alloy[J]. *Metall Trans*, 1972, 3: 3191 - 3200.
- [10] Jeglitsch F, Ratzl R. Strength and Toughness of high-strength Al alloys[J]. *Mater Sci Forum*, 1987, 13/ 14: 157 - 174.
- [11] Lorimer G W. The Mechanism of phase transformations in crystalline solids[J]. *Inst Metals*, 1968(1): 36 - 41.
- [12] Stiller K, Warren P J, Hansen V, et al. Investigation of precipitation in an Al-Zr-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 °C and 150 °C[J]. *Material Science and Engineering A*, 1999, A270: 55 - 63.
- [13] Danh D. A TEM study of microstructural changes during retrogression and reageing in 7075 aluminum[J]. *Metallurgical Transactions*, 1983, 14A (9): 1843 - 1850.
- [14] 田荣璋. 金属热处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 132.
TIAN Rong-zhang. *Metal Heat Treatment*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 132.

(编辑 何学锋)