

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0771-06

一种 7055 型铝合金的 RRA 处理^①

郑子樵, 李红英, 莫志民

(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)

[摘 要] 通过时效曲线测定和慢应变拉伸实验以及透射电镜观察, 研究了不同热处理制度对一种 7055 型铝合金拉伸性能、时效组织和抗应力腐蚀性能的影响。结果表明, 实验合金采用 RRA 处理, 可使晶内保持类似于 T6 状态的显微结构, 同时使晶界析出物的尺寸和分布特征与过时效状态相当, 从而可使强度达到 T6 峰值状态的水平, 抗应力腐蚀性能则优于 T6 状态。RRA 处理改善抗应力腐蚀性能的原因可能与粗大、孤立分布的晶界析出物有助于阻止氢脆以及缩小界内和晶界电化学差异有关。

[关键词] RRA 处理; 应力腐蚀; 显微组织; 7055 合金

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

时效硬化型 7××× 系高强铝合金是广泛应用于航空航天工业的重要结构材料。但这类合金时效到峰值强度 T6 状态时, 应力腐蚀开裂(SCC)倾向明显增加, 使其应用的安全可靠性受到影响。为此, 人们对 7××× 系合金的应力腐蚀机理以及改进方法进行了大量的研究, 并开发了一些可提高抗应力腐蚀性能的热处理工艺, 如 T73, T74 和 T76 处理等。由于这些热处理工艺都属于过时效处理, 因此在改善抗应力腐蚀性能的同时使强度损失了 10%~15%^[1]。为了解决强度和抗应力腐蚀性能之间的矛盾, 1974 年以色列飞机公司的 Cina^[2]发明了一种三级时效工艺, 简称 RRA 处理(Retrogression and Reaging treatment), 但由于这种工艺的特点是第二级时效温度较高(200~260℃), 时效时间很短(几 s 至几 min), 因而很难在实际工业中应用。随后, 各国对 RRA 工艺开展了广泛深入的研究和改进, 主要是如何在保证合金综合性能的条件下降低第二级时效温度和延长时效时间。1989 年美国的 Alcoa 公司以 T77 热处理状态为名注册了第一个可工业应用的 RRA 处理工艺规范, 并将这种工艺用于 7150 合金的热处理, 使之既保持了 T6 状态的强度又达到了 T76 状态的抗应力腐蚀性能, 并首次将经过 T77 处理的 7150 合金厚板和挤压件用于 C-17 军用运输机^[3]。由于这种热处理工艺属专利技术和公司商业机密, 其详细内容至今没有公开。后来 Alcoa 公司在 1993 年又开发了牌号为 7055 的新型铝合金, 该合金由于增加了 Zn 含量使其强度进一步提高^[4]。采用 T77 工艺处理的 7055 合金强度

比 7075-T6 和 7075-T76 分别提高 25% 和 40%, 比 7150-T6 和 T77 也提高 10%, 而抗应力腐蚀性能介于 7150-T6 和 T77 之间。7055 合金的优异性能受到用户的高度重视, Boeing 公司拟将 7055-T77 产品作为 B777 大型客机的主体结构材料^[5]。“九五”期间, 我国东北轻合金加工厂等单位在国家有关部门的支持下, 也开展了 7055 类似合金的初步研究工作, 但国内外公开发表的有关 7055 合金的研究报道甚少。作者的目的是研究一种 7055 型合金的时效处理工艺与合金显微组织和性能之间的关系, 重点考察 RRA 处理对拉伸性能和抗应力腐蚀性能的影响。

1 实验

实验合金采用高纯铝、锌、镁锭和铝-铜、铝-锆中间合金按 7055 合金成分配制, 电阻炉熔炼, 并用溶剂覆盖和六氯乙烷除气精炼, 水冷铜模中浇铸。合金成分分析结果如表 1 所列。铸锭在盐浴炉中经 460℃, 24 h 均匀化处理后铣面, 热轧至 2 mm 厚板材。试样经 470℃, 0.5 h 固溶处理, 水淬后, 分别进行单级、双级和三级(RRA)时效处理, 单级时效温度为 120℃, 双级时效温度分别为 120℃和 160℃, 三级时效温度分别为 120℃, 185℃和 120℃。

常规拉伸试样标距间距离为 20 mm, 采用 WD-10A 型电子拉伸机, 拉伸速度为 2 mm/min。采用慢应变拉伸实验评价应力腐蚀性能^[6], 实验在

① [收稿日期] 2001-04-25; [修订日期] 2001-06-17

[作者简介] 郑子樵(1944-), 男, 教授。

表 1 合金化学成分分析值

Table 1 Composition analyses of tested alloy %						
Zn	Mg	Cu	Zr	Si	Fe	Al
8.0	2.2	2.2	0.12	0.04	0.06	Bal.

Instron 8032 电子拉伸机上进行, 应变速率为 10^{-5} s^{-1} , 腐蚀溶液为 3.0% NaCl+ 0.5% H_2O_2 水溶液, 溶液温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。透射电镜观察在 Philips EM420 上进行, 并在 Hitachi 650 扫描电镜上观察断口形貌。硬度测试在布洛维硬度计上进行, 采用 1.59 mm 钢球压头, 载荷 980 N, 直接读取试样的 HRB 值。

2 实验结果

2.1 时效特性

图 1 所示为合金在 120 $^{\circ}\text{C}$ 进行单级时效以及经过 120 $^{\circ}\text{C}$, 200 min 第 1 级时效后再在 160 $^{\circ}\text{C}$ 进行第 2 级时效的室温拉伸性能随时效时间变化的曲线。该合金在淬火状态下强度较低, 测得的抗拉强度和屈服强度分别为 385 MPa 和 181 MPa。在进行时效时, 时效硬化响应很快, 120 $^{\circ}\text{C}$ 时效 200 min, 抗拉强度便可达到 600 MPa 以上, 表明该合金有很强的时效硬化能力。随后强度上升较为缓慢, 延伸率则随时效时间的延长而逐渐下降, 达到峰值强度的时间大约为 25 h。120 $^{\circ}\text{C}$, 200 min 时效后再在 160 $^{\circ}\text{C}$ 时效时, 合金强度也迅速提高, 时效大约 400 min 拉伸强度和屈服强度达到峰值, 分别为 636 MPa 和 621 MPa, 延伸率为 9%。随后继续时效时, 强

度逐渐下降, 延伸率略有回升。比较单级时效和双级时效结果发现, 双级时效所能达到的峰值比单级时效高 15~ 20 MPa, 延伸率则低 2% ~ 3%, 达到峰值强度的总时间短于单级时效。

2.2 回归曲线(R 曲线)和回归再时效曲线(RRA 曲线)

图 2 所示为合金在 120 $^{\circ}\text{C}$ 分别预时效 200, 500 和 1 500 min 后, 在 185 $^{\circ}\text{C}$ 进行回归处理以及回归

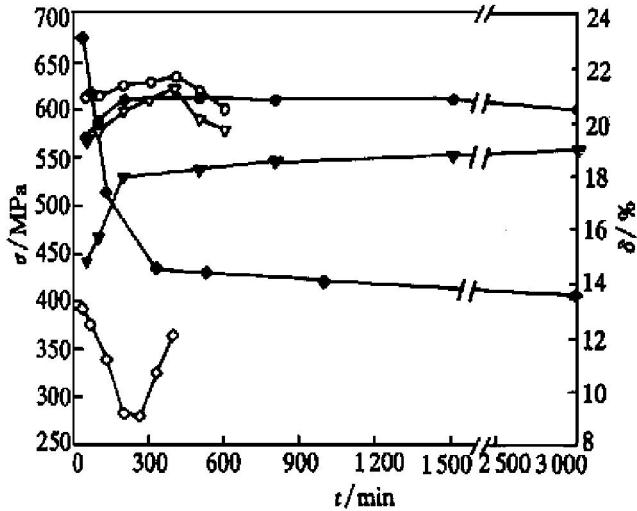


图 1 单级时效和双级时效的时效曲线

Fig. 1 Aging curves of samples during single and double aging

○— σ_b ; ▽— σ_s ; ◇— δ of double aging;
●— σ_b ; ▼— σ_s ; ◆— δ of single aging

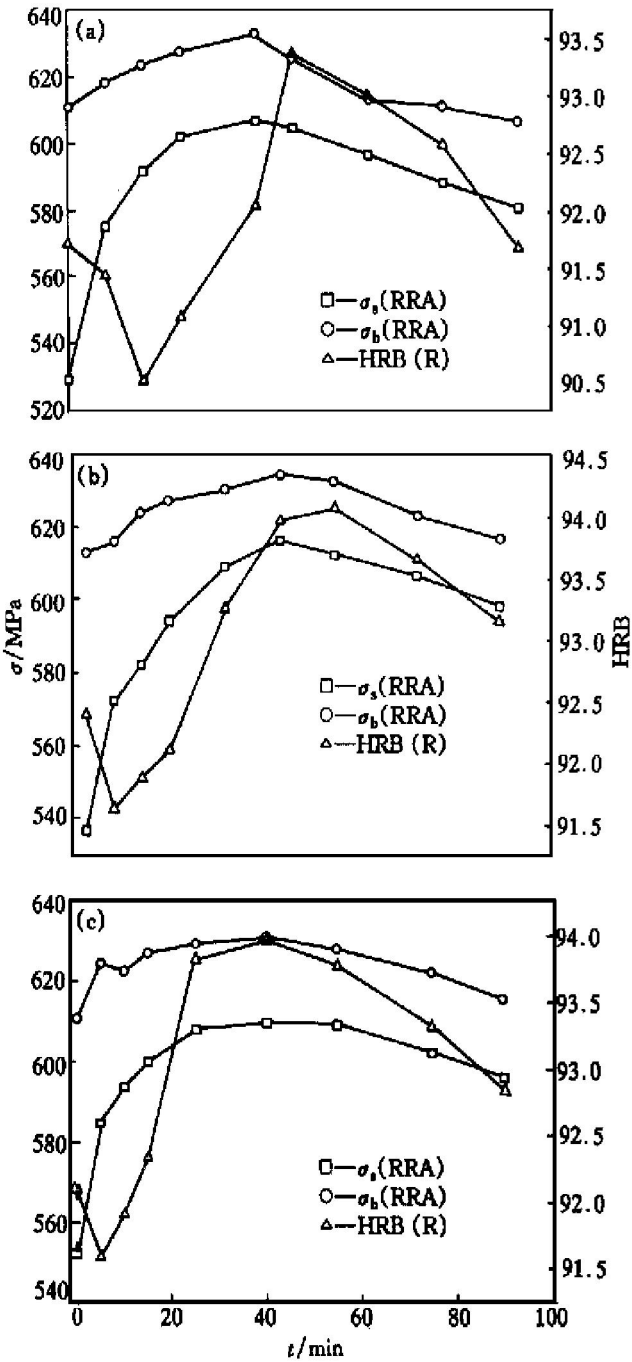


图 2 回归特性曲线

Fig. 2 Variation of hardness/ strength of retrogressed and reaged samples as function of time at 185 $^{\circ}\text{C}$ with different pre-aging times (a) —200 min; (b) —500 min; (c) —25 h

不同时间后再经 120 ℃, 24 h 重新时效时, 硬度/强度随回归时间变化的曲线, 也分别称之为 R 曲线和 RRA 曲线。由图 2 可以看出, 对应不同预时效时间的 3 条 R 曲线都表现出典型的 R 曲线形状, 即在回归初期, 硬度下降, 而后硬度又逐渐回升, 达到峰值后重新下降。此外还可以发现, 随着第 1 级预时效时间的延长, R 曲线上的谷点值与回归前初始硬度的差值减小, 硬度达到峰值所需的回归时间增加, 达到峰值后硬度的下降也更平缓。比较 RRA 曲线和 R 曲线可以发现, RRA 曲线上的峰值与 R 曲线上的峰值几乎对应相同的回归时间, 并且随着回归时间的延长, RRA 曲线表示的强度值也逐渐下降。此外, 第 1 级时效时间越长, 对应的 RRA 曲线下下降更平缓, 说明较长时间的预时效后, 即使在回归温度暴露较长时间, 也不会在第 3 级时效时带来很大的强度损失, 这一特点对实际工业应用是十分有利的。从 RRA 曲线还可以看到, 经过 RRA 处理后, 合金强度完全可以保持 T6 状态的峰值水平。例如, 在本实验条件下, 采用 120 ℃, 25 h+ 185 ℃, 40 min+ 120 ℃, 24 h 的工艺, 合金抗拉强度为 631 MPa, 屈服强度为 610 MPa, 延伸率为 9%, 与前述双级时效的峰值 T6 水平基本相当, 仅屈服强度低 10 MPa 左右。这说明对于 7055 合金, 采用 RRA 处理完全可以保持 T6 状态的峰值强度。

2.3 慢应变拉伸实验

为了评价不同热处理工艺对 7055 合金抗应力腐蚀性能的影响, 将经过 T6 峰值时效处理以及 R200, R500 和 R1500 4 种工艺处理的试样分别在空气中和 NaCl+ H₂O₂ 水溶液腐蚀环境中进行了慢应变拉伸实验, 实验结果如表 2 所示。

由此可知, 在空气中进行慢应变拉伸时, 不同状态的合金均表现出较常规拉伸更高的强度, 但塑

性明显减少, 当在 NaCl+ H₂O₂ 水溶液腐蚀环境中进行慢应变拉伸时, 对于 RRA 工艺, 强度与空气环境相比, 损失很小, 但塑性有不同程度的损失; 而对于 T6 工艺, 不仅强度有明显损失, 而且塑性损失更大。比较 $\delta_{NaCl}/\delta_{air}$ 值可以看出, RRA 工艺可在保持强度不受损失的前提下, 明显减少在腐蚀介质中的塑性损失, 即改善了抗应力腐蚀性能^[6]。

在腐蚀介质中拉伸后, 对断口侧面的断口观察结果表明(见图 3), T6 状态试样的晶间裂纹已扩展深入内部, 晶粒间的结合已被破坏, 而 RRA 工艺处理的试样, 晶间裂纹扩展的程度明显轻微一些, 这也说明采用 RRA 工艺处理的试样抗应力腐蚀性能得到明显提高。

2.4 显微组织

图 4 所示是在 120 ℃时效 500 min 后, 试样的透射电镜观察结果。从图中可以看到晶内析出物呈细小弥散分布, 主要为 GP 区和 η' 相的混合析出物, 晶界析出物则较晶内析出物粗大, 且呈连续链状分布。

图 5 所示是试样经 120 ℃, 200 min+ 160 ℃, 400 min 双级时效后的析出组织, 对应表 2 拉伸试验中的 T6 峰值强度状态, 和单级时效相比, 晶内析出物的形貌特征和分布密度没有太大差别, 但析出相尺寸略有增大, 晶间析出物的链状分布特征也很明显。

图 6 所示是经 RRA 处理的试样的显微组织, 与图 4, 图 5 相比, 晶内析出物的尺寸和分布相差不大, 但晶界析出物明显粗化, 特别是第一级时效时间越长, 晶界析出物越粗大, 而且呈现出孤立分布的特征越明显(图 6(a) 和图 6(b) 相比), 这些显微组织特征和抗应力腐蚀性能之间是密切相关的。

表 2 慢应变拉伸试验结果

Table 2 Results of slow strain tensile test

Treatment condition	Conventional tension		Slow strain tension				
	σ_b /MPa	δ /%	$\sigma_{l,air}$ /MPa	$\sigma_{l,NaCl}$ /MPa	δ_{air} /%	δ_{NaCl} /%	$\delta_{NaCl}/\delta_{air}$
T6	636.0	9.0	666.0	617.0	3.2	1.1	0.34
R200	632.0	12.0	663.0	654.0	5.2	3.2	0.62
R500	635.0	10.0	657.0	657.0	4.1	3.1	0.75
R1500	631.0	9.0	654.0	649.0	4.3	3.5	0.81

R200—(120 ℃, 200 min) + (185 ℃, 40 min) + (120 ℃, 24 h aging);
R500—(120 ℃, 500 min) + (185 ℃, 40 min) + (120 ℃, 24 h aging);
R1500—(120 ℃, 25 h) + (185 ℃, 40 min) + (120 ℃, 24 h aging)

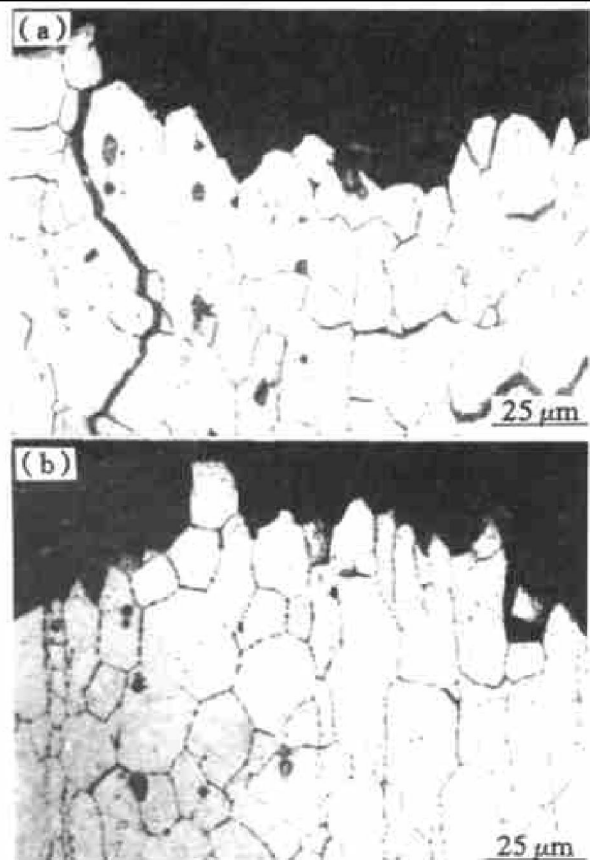


图 3 在腐蚀液中进行慢应变拉伸后的断口形貌

Fig. 3 Micrograph of samples deformed at 10^{-5} s^{-1} in 3.0% NaCl+ 0.5% H_2O_2 solution

(a) —T6 treatment; (b) —RRA treatment

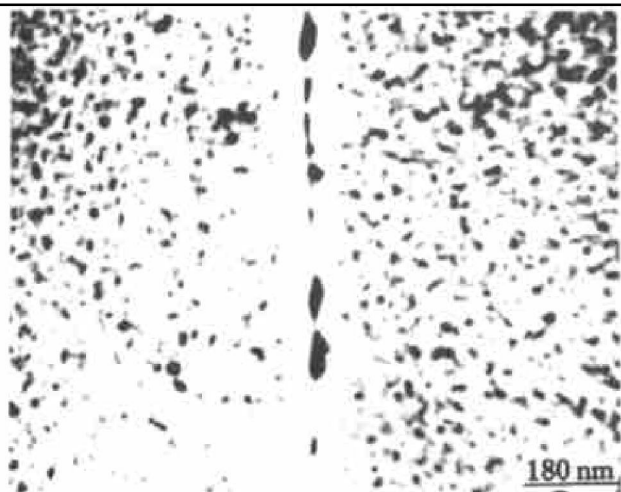


图 4 试样在 120 °C, 500 min 时效后的微观组织

Fig. 4 TEM micrograph of sample aged at 120 °C for 500 min

3 讨论

3.1 RRA 处理时的析出特征

从图 2 所示的 R 曲线可知, 经过第一级时效后的试样在较高的温度进行回归处理时, 硬度/强度的变化经过了一个降低→升高→再降低的过程, 这应该与析出强化相的溶解→析出→粗化过程相对应。大量研究表明, Al-Zn-Mg-Cu 系合金的时效析

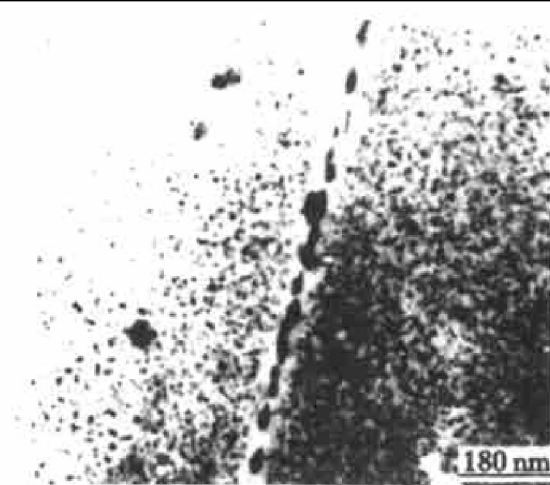


图 5 双级时效的微观组织

Fig. 5 TEM micrograph of sample after two-step aging

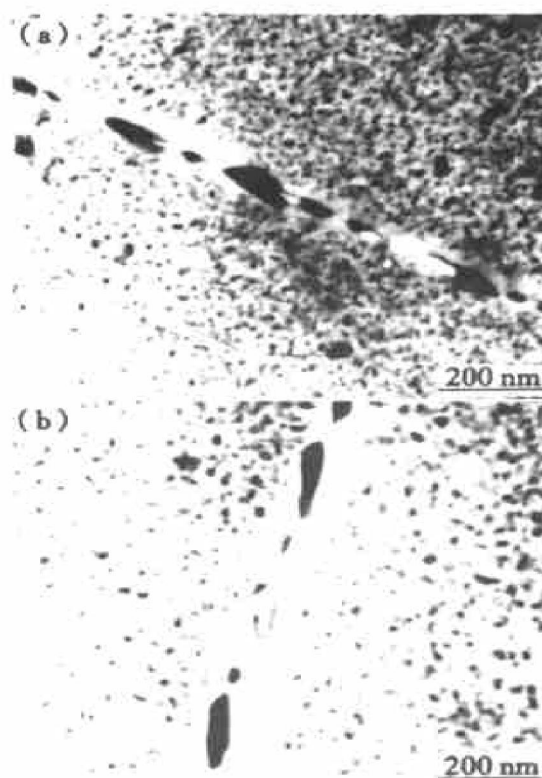


图 6 经 RRA 处理试样的微观组织

Fig. 6 TEM micrographs of samples after RRA treatment

(a) —R500; (b) —R1500

出过程按过饱和固溶体→GP 区→ η' → η 相的顺序进行^[7~9]。120 °C 时效时, 晶内主要析出 GP 区和 η' 相等共格强化相, 而晶界则优先析出 η 平衡相。经过第一级时效后的样品再回归处理时, 由于温度较高, GP 区和部分细小的 η' 相首先发生溶解, 导致硬度下降形成低谷, 随着回归时间的延长, 有理由相信, 那些在第一级时效时析出的较大尺寸的 η' 相不仅不会溶解, 相反还会长大或者转变成 η 相, 从而导致硬度回升直至峰值。进一步回归, 则可能

因为这些析出相的粗化而使硬度进一步减小。在回归处理过程中, 晶界析出物将持续长大。回归处理后再在较低温度重新时效时, 因回归处理而回溶到基体中的溶质原子再次析出, 产生细小的 GP 区或 η' 相, 而那些在回归时只发生部分溶解的 η' 相则重新长大, 最终晶内的析出物由细小的 GP 区和 η' 相, 较大的 η' 相以及粗大的 η 相等组成。图 6 的微观组织反映这种组织结构特征。正是这些不同大小、不同种类的强化相使试样得以保持了 T6 峰值强度。另一方面, 在第三级时效时, 晶界析出物仍然会继续长大, 晶界析出物的体积分数增加, 析出物间距进一步加大。最终使 RRA 处理的试样晶界析出物特征类似于 T76, 甚至 T73 状态。

3.2 RRA 处理对抗应力腐蚀性能的影响

由以上的实验结果和讨论可知, RRA 处理对合金显微组织的主要影响是使晶内具有类似 T6 峰值状态的析出强化相特征, 同时又使晶界析出物的大小和分布特征与过时效状态相当。对 T6 和 3 种 RRA 工艺处理的试样进行慢应变试验的结果表明, 和 T6 状态相比, 3 种 RRA 处理试样的抗应力腐蚀性能都有一定的改善, 其中以 R1500 的改善最多, 这与图 6 所示的晶界析出物特征有很好的对应关系, 即晶界析出物越粗大, 且彼此间距越大, 越有利于抗应力腐蚀性能的改善。

关于 $7 \times \times \times$ 系合金的抗应力腐蚀机理, 虽然进行了大量的研究, 但仍未形成统一的认识, 较为熟知的说法有钝化膜破裂理论, 阳极溶解理论和氢致破裂理论^[10], 其中氢致破裂理论得到了较多研究者的认同。氢脆理论的基本观点是, 腐蚀过程中产生的氢在拉应力作用下沿晶界扩散进入裂纹尖端区引起氢脆, 从而加速裂纹扩展。有研究表明^[11, 12], 晶界上粗大的析出物粒子能够捕捉自由的氢原子使之重新合成氢分子, 并形成气泡而逸出, 因此减少晶界原子氢浓度和降低裂纹扩展速率, 从而提高了抗应力腐蚀性能。

因此可以认为, 在拉伸应力作用下, 持续的应变使合金表面氧化膜不断破裂露出新鲜表面, 发生腐蚀反应: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6[\text{H}]$, 生成的原子氢沿晶界扩散, 或通过形变产生的位错管道输运, 聚集到裂纹尖端前沿, 从而加速应力腐蚀过程。RRA 工艺处理形成的粗大晶界析出物捕捉这些氢原子, 并使之重新合成氢分子逸出, 降低了裂纹扩展速率, 从而使试样在应力和腐蚀介质的共同作用下能坚持更长的时间, 表现为 RRA 处理改善了合

金的抗应力腐蚀性能。另一方面, 由于晶界上平衡相充分析出, 溶质原子因进入析出相而使偏聚程度减轻, 致使晶内和晶界的电化学差异缩小, 相信这也有利于改善抗应力腐蚀性能。

4 结论

1) 7055 型铝合金有很强的时效硬化能力, 并且在时效初期显示很快的时效硬化速率。

2) RRA 处理可使晶内保持类似于 T6 状态的显微组织结构, 同时使晶界析出物的大小和分布特征与过时效状态相当。

3) 7055 型合金采用 RRA 处理, 即使回归温度较低, 也可使强度达到 T6 峰值状态的水平, 抗应力腐蚀性能则明显优于 T6 状态。

4) RRA 处理改善试验合金抗应力腐蚀性能的原因可能与粗大孤立分布的晶界析出物有助于减少氢脆以及晶内和晶界的电化学差异有关。

5) 适当延长第一级时效时间, 可在保证获得高强度和良好抗应力腐蚀性能的前提下, 延长回归处理时间, 这有利于实际工业应用。

[REFERENCES]

- [1] Starke E A, Staley J T. Application of modern aluminum alloys to aircraft [J]. Prog Aerospace Sci, 1996, 32(2): 131.
- [2] Cina B M. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminum alloys, to stress corrosion cracking [P]. US 3856584, 1974.
- [3] Lukasak D A, Hart R M. Aluminum alloy development efforts for compression dominated structure of aircraft [J]. Light Metal Age, 1991, 49(5): 11.
- [4] Lukasak D A, Hart R M. Strong aluminum alloy shaves airframe weight [J]. Advanced Materials and Processes, 1991, 39(10): 45.
- [5] Staley J T, Lege D J. Advanced in aluminum alloy products for structural applications in transportation [J]. J Dephysique IV, colloque C T, 1993, 3(2): 179.
- [6] Srivatsan T S. Microstructure, tensile properties and fracture behavior of aluminum alloy 7150 [J]. J Mater Sci, 1992, 27(7): 4772.
- [7] Löffler H, Kovacs I, Lendvai J. Review: decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys [J]. J Mater Sci, 1983, 18(8): 2215.
- [8] Danh N C, Rajan K, Wallace W. A TEM study of microstructural changes during retrogression and reaging in 7075 aluminum [J]. Met Trans A, 1983, 14A(9): 2215.

- 1843.
- [9] Kanno M, Araki I, Cui Q. Precipitation behavior of 7000 alloys during retrogression and reaging treatment [J]. Mater Sci and Technol, 1994, 10(7): 599.
- [10] Burleigh T D. The postulated machenisms for stress corrosion cracking of aluminum alloy: a review of the literature 1980~ 1989 [J]. Corrosion, 1991, 47(2): 89.
- [11] Rajan K, Wallace W, Beddoes J C. Microstructural study of a high-strength stress-corrosion resistant 7075 aluminum alloys [J]. J Mater Sci, 1982, 17: 2817.
- [12] Islam M V, Wallace W. Retrogression and reaging response of 7475 aluminum alloy [J]. Metals Technol, 1983, 10(A): 386.

Retrogression and reaging treatment of a 7055 type aluminum alloy

ZHENG Zhi-qiao, LI Hong-ying, MO Zhi-ming

(The Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering of Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The influence of heat treatment on the tensile properties, microstructure and resistance to SCC of a 7055 type aluminum alloy was investigated using aging curves measurement, slow strain tensile test and TEM observations. The results show that RRA treatment can provide the microstructure of a T6 temper in the matrix and the grain boundary precipitate structure possessed of a overaged(T7) condition. Thus strength of the alloy can be achieved the levels of T6 temper and the resistance to SCC better than that of T6 temper. Improved resistance to SCC by the RRA treatment is believed to result from the large coarsening grain boundary precipitates, which form during RRA treatment and can inhibite hydrogen embrittlement and decrease the electrochemical difference between grain boundaries and grain interior.

[Key words] RRA treatment; stress corrosion; microstructure; 7055 alloy

(编辑 黄劲松)