文章编号: 1004-0609(2011)01-0080-08

欠时效态 7150 合金的高温回归时效行为

韩小磊1,熊柏青2,张永安2,李志辉2,朱宝宏2,王锋2

- (1. 北京有色金属研究总院 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088;
- 2. 北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘 要: 通过维氏硬度、电导率及拉伸性能测试和 TEM 观察研究欠时效状态 7150 合金的高温回归时效行为。结 果表明:回归过程对合金的硬度和电导率影响显著。随着回归温度的提高,回归曲线上的谷值点变低,达到谷值 点所需的时间变短; 在 190 ℃回归超过 30 min 后,晶界析出相明显粗化,并且断开;经过(110 ℃,16 h)+(190 ℃, 120 min)+(120 ℃, 24 h)的三级时效处理后,合金的抗拉强度为 595 MPa,屈服强度为 565 MPa,伸长率为 12.5%, 电导率为 21.9 MS/m。采用此三级时效制度,合金的电导率较高,强度损失较小。此三级时效处理具有较长的第 二级高温时效时间,适宜工业化操作。

关键词: 7150 合金; 回归; 维氏硬度; 显微组织; 电导率

文献标志码: A

中图分类号: TG146.2

High-temperature retrogression behavior of under-aged 7150 aluminum alloy

HAN Xiao-lei¹, XIONG Bai-qing², ZHANG Yong-an², LI Zhi-hui², ZHU Bao-hong², WANG Feng²

- (1. National Analysis and Testing Center for Nonferrous Metals and Electronic Materials,
 - Central Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;
 - 2. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes,

General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The Vickers hardness, electrical conductivity, tensile properties testing and TEM were used to investigate the high-temperature retrogression behavior of under-aged 7150 aluminum alloy. The results indicate that the hardness and electrical conductivity are strongly influenced by retrogression process. The valley values of retrogression curves become lower and the time to reach the valley values becomes shorter with the increase of retrogression aging temperature. After retrogression at 190 °C for 30 min, the precipitates on the grain boundaries become coarse and are sparsely distributed. After (110 °C, 16 h)+(190 °C, 120 min)+(120 °C, 24 h) aging treatment, the ultimate strength, yield strength, elongation and electrical conductivity of the alloy are 595 MPa, 565 MPa, 12.5% and 21.9 MS/m, respectively. The electrical conductivity of the alloy can be increased with less reduction in strength by this triple step aging treatment. This triple aging treatment is suitable for industry because of a relative long time of the second step aging.

Key words: 7150 aluminum alloy; retrogression; Vickers hardness; microstructure; electrical conductivity

业的主要结构材料之一[1-2]。7000 系铝合金通过 T6 峰

7000 系铝合金为典型的沉淀强化合金,是航空工 时效处理后,晶内沉淀相为析出细小的 GP 区和 η'相, 从而使合金得到最大强化效果,但 T6 状态下合金的

基金项目: 国家"十一五"科技支撑计划资助项目(2007BAE38B06); 国家自然科学基金资助项目(150904010); 国际科技合作项目(2010DFB50340)

收稿日期: 2010-03-16; 修订日期: 2010-04-28

抗应力腐蚀性能较差^[3-4]。采用双级时效制度虽然可以提高合金的抗应力腐蚀性能,但会使强度降低 10%~15%^[5]。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^[6]提出了一种三级时效工艺——回归再时效(RRA)处理工艺。经 RRA 处理后,晶内与 T6 态的组织相似,晶界与 T7 态的组织相似,使合金获得较高强度和良好的抗应力腐蚀性能。但由于这种工艺的特点是第二级时效温度较高(200~260 ℃),回归时间很短,因而很难在实际工业中应用^[7]。在 RRA 的研究基础上,1989 年,Alcoa 公司的SRIVATSAN 等^[8]以 T77 为名注册了世界上第一个三级时效热处理工艺实用规范,并开始走向实用化阶段。7150-T77 厚板和挤压件已广泛应用于飞行器的上翼结构件^[9]。

近年来的研究表明,RRA 处理是个复杂的过程,必须对各种因素进行综合考虑。对于 RRA 处理应采用何种预时效处理,学术界争议较大。大西忠一和张林平^[10]认为预时效应达到最佳峰值时效状态。而阎大京等^[11]在取消预时效处理的条件下,获得了比在标准RRA 处理条件下更好的抗应力腐蚀性能,而强度损失很小。Alcoa 公司的 LIN 和 KERSKER^[12]则认为稍欠时效状态的预时效处理可获得较好的结果。冯春等^[13]认为回归处理时间应为回归硬度曲线的谷值处的时间。后来,WU等^[14]和 REDA等^[15]证明,最佳条件并不一定对应于回归的最小值;通过进行较长时间的回归处理,也能获得充分的效果。曾渝等^[16]和张坤等^[17]研究了 RRA 处理对 Zn 含量分别为 9.0%(质量分数)和 10.4.% (质量分数)的超高强铝合金微观组织和性能的影响。

7150 铝合金是重要的航空结构材料,7150-T77工艺是国外专利,其关键工艺至今尚未公开。7150 铝合金的 Zn 含量为5.9%~6.9%(质量分数),由于 Zn 含量的不同,其时效行为与曾渝等[16]和张坤等[17]研究的高 Zn 铝合金有明显的不同。本文作者研究预时效为欠时效状态7150合金的硬度、电导率、拉伸性能和显微组织随第二级时效温度和时间的变化,为研究合金预时效和回归处理制度的匹配问题及制定适合7150合金工业化处理的第二级时效制度提供实验及理论基础。

1 实验

试验所用合金 Al-6.33Zn-2.35Mg-2.39Cu-0.12Zr 由高纯 Al、高纯 Zn、高纯 Mg、Al-Cu 及 Al-Zr 中间

合金等原料配比熔炼而成。本试验采取双级均匀化制 度,为(440°C,12 h)+(475°C,24 h)。对均匀化处理 后的试样进行挤压,将圆锭挤压成截面为100 mm×25 mm 规格的板带,挤压比为 12.6。对合金试样进行(475 C, 2 h)的固溶处理, 水淬, 立即进行(110 C, 16 h) 的预时效处理; 第二级时效温度为 180~200 ℃, 时间 为 0~180 min; 合金的再时效制度采用(120 ℃, 24 h)。 试样硬度测试均在维氏硬度计上进行,载荷为98N, 加载时间为 10 s; 采用 7501 涡流导电仪测量试样的电 导率, 电导率试样尺寸为 25 mm×25 mm×3 mm 的片 状试样;在 MTS-810 型试验机上测量合金的室温拉 伸性能,试样的取样方向为 L 向,按照 GB/T228-2002 标准,测定合金的抗拉强度 $(R_{\rm m})$, 屈服强度 $(R_{\rm p0.2})$ 和伸 长率(A)。显微组织在 JEM-2000FX 型分析电镜上进 行,工作电压为 160 kV。TEM 样品用 MTP-1 双喷电 解减薄仪制取, 电解液为含 25%HNO; 的甲醇溶液, 温度为-30~-20℃, 电压为 15~20 V。

2 结果与讨论

图 1 所示为合金经 110 ℃, 16 h 时效处理后晶内析出相和晶界析出相的显微组织。由图 1 可以看出,

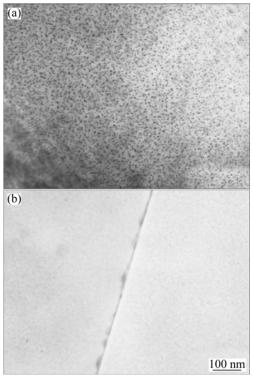


图 1 预时效合金的 TEM 像

Fig.1 TEM images of pre-aged alloy: (a) Precipitates in matrix; (b) Precipitates on grain boundaries

合金的晶内析出相细小,为球形,尺寸为 $3\sim5$ nm,晶界析出相析出完整。前期的试验结果表明,(110 \mathbb{C} , 16 h)欠时效状态下合金的晶内析出相比(120 \mathbb{C} , 24 h)峰时效状态的合金的晶内析出相更细小,这样的组织有利于合金在第二级高温回归处理时晶内析出相的回溶;在高强铝合金中,晶界具有优先析出的倾向,经(110 \mathbb{C} , 16 h)时效处理后,合金的晶界析出相析出连续完整,以非共格的 η 相为主,在高温下,这些晶界析出相不会回溶,而会聚集粗化。因此,以(110 \mathbb{C} , 16 h)的欠时效制度作为合金的预时效制度,并不影响合金的晶界析出相在回归处理时断开。

图 2 所示为在不同温度进行回归及再时效处理后合金的硬度变化。回归硬度曲线可以分为 3 个阶段:回归初期,晶内析出相的变化以 GP 区的大量溶解为主,合金硬度快速下降;第 2 阶段,未回溶的 GP 区向与基体半共格的 η '相转化,在达到沉淀析出相最佳尺寸及分布前,合金的硬度上升;第 3 阶段硬度又开始下降,这是由于 η '相的粗化并且向与基体非共格的 η 相转化的结果^[17]。而合金的回归再时效硬度曲线可

以分为 2 个阶段:第1阶段,合金的硬度上升;第2 阶段,合金的硬度单调下降。第1阶段,合金回归的 时间相对较短,再时效过程以η'相的形核长大以及晶 内未回溶的 GP 区向η'相转化为主。再时效过程后, 合金的晶内析出相以η'相为主,合金的硬度高于预时 效状态时合金的硬度。在这一阶段,合金的回归程度 随时间的延长而增大,合金在再时效过程中析出的η' 相的体积分数增加,从而使合金的回归再时效曲线在 第1阶段呈上升趋势。在第2阶段,合金的回归时间 进一步延长,合金的晶内析出相以粗化过程为主,合 金的过饱和度随着回归时间的延长不断降低,再时效 后,合金析出η'相的数量比第1阶段合金析出η'相的 数量减少,使合金在再时效过程中硬度的提高幅度减 小,从而使合金在回归硬度峰值前能达到回归再时效 的硬度峰值。

合金的回归硬度曲线和回归再时效硬度曲线上关键点的硬度及到达该硬度的时间如表 1 所列。由表 1 可以看出,随着回归温度的提高,合金回归曲线上的谷值点硬度降低,回归曲线达到谷值点、峰值点,回

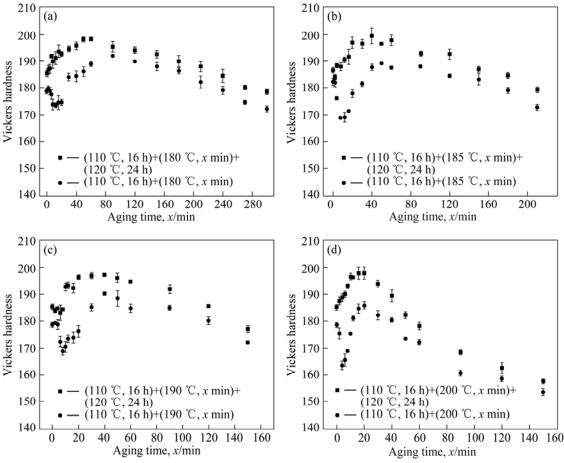


图 2 在不同温度下进行回归及再时效处理后合金的硬度变化

Fig.2 Variation of Vickers hardness of samples during retrogression at different temperatures and after retrogression plus re-aging treatment: (a) 180 °C; (b) 185 °C; (c) 190 °C; (d) 200 °C

表 1 硬度曲线上关键点的硬度及时间

Retrogression temperature/°C	HV_1	t ₁ /min	HV_2	t ₂ /min	HV ₃	t ₃ /min
180	173	12	192	90	198	60
185	168	8	189	50	199	40
190	168	8	190	40	197	40
200	163	4	186	20	198	20

 HV_1 : Valley value of retrogression curve; t_1 : Time to reach HV_1 ; HV_2 : Peak value of retrogression curve; t_2 : Time to reach HV_2 ; HV_3 : Peak value of re-aging curve; t_3 : Time reach HV_3 .

归再时效曲线达到峰值点的时间明显缩短。这是因为较高的回归温度可以使合金沉淀析出相的临界回溶尺寸变大,使更多的强化相回溶,从而使回归曲线的硬度谷值点降低。提高合金的回归温度,Zn 和 Mg 原子的扩散速率增大,导致 GP 区回溶和 η′相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。

合金电导率的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。对于 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 电导率是研究沉淀析出过程的 一个重要参数,可用来评估合金的抗应力腐蚀性能。 通常电导率越高,合金的抗应力腐蚀性能越好。图 3 所示为在不同温度下进行回归及再时效处理后合金的 电导率变化。合金的电导率随着高温时效时间变化的 曲线大致可以分为3个阶段。第1阶段,合金的电导 率基本不变。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,使电导率减小。此 外,当共格析出相周围应力场小时会引起电导率增加。 两者作用叠加,使合金的电导率基本不变或略微增加。 第2阶段,合金的电导率快速上升。在这一阶段,半 共格和非共格沉淀相大量析出, 晶内析出相的体积分 数增大,基体固溶度迅速下降,导致合金电导率快速 上升。第3阶段,合金的电导率升高速度变慢。随着 第二级高温处理时间的进一步延长, 固溶体的过饱和 程度明显下降,合金晶内析出相析出和长大速度变缓, 导致合金电导率的变化速度变缓。

由图 3 还可以看出,合金电导率上升速率随着第二级回归温度的升高而加快。美国铝业的 7150—T77

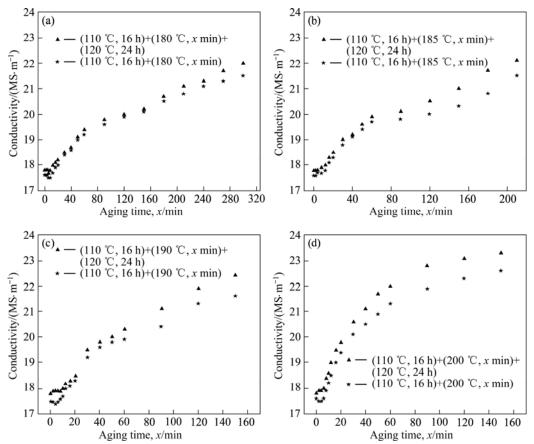


图 3 在不同温度下进行回归及再时效处理后合金的电导率变化

Fig.3 Variation of conductivity of samples during retrogression at different temperatures and after retrogression plus re-aging treatment: (a) 180 °C; (b) 185 °C; (c) 190 °C; (d) 200 °C

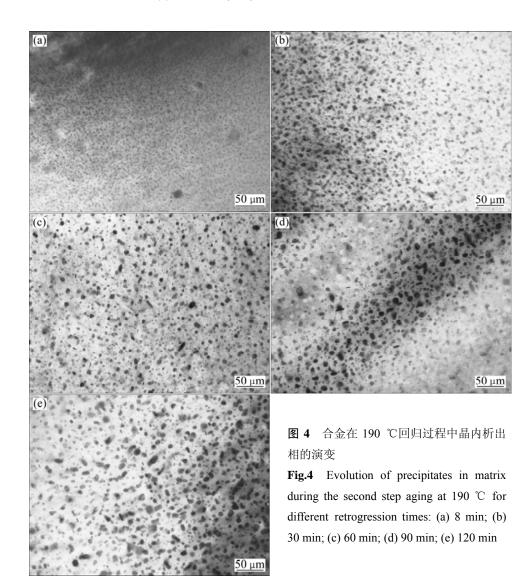
标准规定合金的电导率不低于 20.9 MS/m^[18]。为了达到 7150—T77 标准规定的电导率水平,当第二级回归处理温度为 180、185、190 和 200 ℃时,合金的回归时间分别不能低于 210、150、90 和 40 min。对于本实验合金,若选择回归硬度曲线的谷值时间作为第二级时效时间,电导率不能达到 7150—T77 标准的要求。

合金在 190 ℃回归 8~120 min 晶内析出相的形貌 如图 4 所示。 由图 4 可以看出,合金在 190 ℃时效 8 min 后,晶内析出相的尺寸为 5 nm 左右。与(110 ℃,16 h)时的情况相比,合金的晶内析出相密度降低,这是由于在 190 ℃时效初期,晶内析出相出现部分回溶现象。回归处理 30 min 后,晶内析出相出现明显的长大,一些析出相的尺寸达到 10 nm。随着回归时间的进一步延长,晶内析出相不断粗化。回归 120 min 后,晶内析出相的尺寸为 6~18 nm。

图 5 所示为合金在 190 ℃回归 8 和 120 min 在 [112]_{Al} 晶带轴的选区衍射斑点。图 5(a)中,在 1/3 {311}

和 2/3{311}处出现 GP 区的衍射斑点;在 1/3{220}和 2/3{220}处出现模糊斑点,在 1/3{220}和 2/3{220}处沿{111}方向出现芒线,这些衍射特征与 η' 相有关。图 5(b)中,1/3{220}和 2/3{220}处的衍射斑点变得更强,有些斑点表现为复杂形状,其中一部分斑点与稳定相 η 的衍射有关。以上分析表明:合金在 190 °C回归 8 min,晶内沉淀相以未回归的 GP 区和 η' 为主,而回归 120 min 后,合金的晶内析出相以 η' 和 η 相为主。

合金在 190 ℃回归 8~120 min 晶界析出相的形貌 如图 6 所示。合金在 190 ℃回归 8 min,晶界析出相 呈连续~半连续分布,无沉淀析出带(PFZ)的宽度为 10 nm 左右。本试验合金在 190 ℃回归 8 min 时并未达到 断开晶界析出相的目的。合金在 190 ℃回归 30 min 后,晶界析出相长大并断开,PFZ 变宽。随着回归时间的 进一步延长,晶界析出相不断粗化。合金在 190 ℃回归 120 min 后,大多数晶界析出相的尺寸为 50~100 nm,完全断开,与双级过时效状态下晶界析出相及



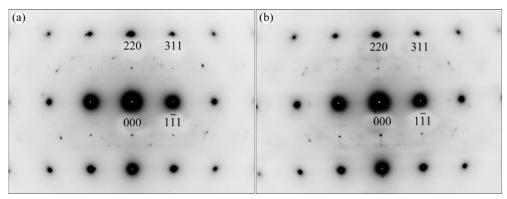
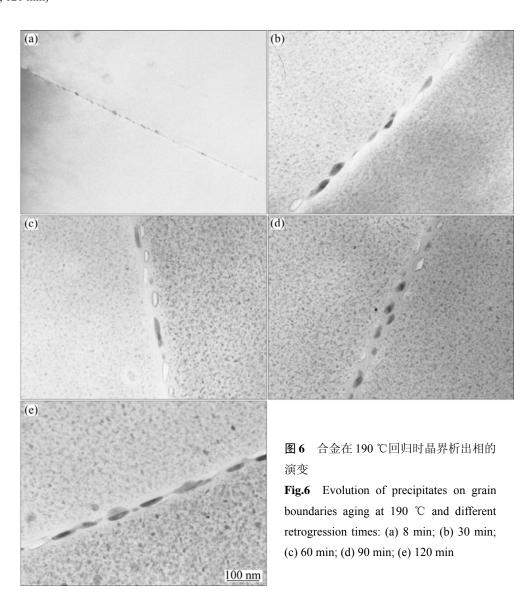


图 5 合金晶内析出相[112]AI 晶带轴的选区衍射斑点

Fig.5 SAED patterns of $[\overline{1} \ 12]_{Al}$ zone axis of precipitates in matrix of alloy: (a) (110 °C, 16 h)+(190 °C, 8 min); (b) (110 °C, 16 h)+(190 °C, 120 min)



PFZ 的形态一致。完全断开的晶界析出相在应力腐蚀 开裂过程中能阻碍阳极通道的形成,有利于提高合金 的抗应力腐蚀性能。另外,合金出现宽度为 40~50 nm

的 PFZ。

合金经三级时效处理后的拉伸性能如图 7 所示, 横轴表示第二级回归处理的时间。当回归温度为 185

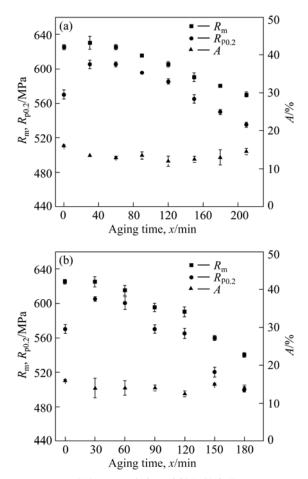


图 7 经三级时效处理后合金拉伸性能的变化

Fig.7 Variation of tensile properties of alloys after triple aging treatment: (a) $(110 \, ^{\circ}\text{C}, 16 \, \text{h})+(185 \, ^{\circ}\text{C}, x \, \text{min})+(120 \, ^{\circ}\text{C}, 24 \, \text{h});$ (b) $(110 \, ^{\circ}\text{C}, 16 \, \text{h})+(190 \, ^{\circ}\text{C}, x \, \text{min})+(120 \, ^{\circ}\text{C}, 24 \, \text{h})$

℃时, 合金的抗拉强度和屈服强度在 30 min 时达到最 大值。随着回归时间的进一步延长,抗拉强度和屈服 强度下降, 合金的伸长率为 10%~15%。 合金经(110 ℃, 16 h)+(185 ℃, 150 min)+(120 ℃, 24 h)三级时效处理 后, 抗拉强度为 590 MPa, 电导率为 21.0 MS/m。当 合金的回归温度为 190 ℃时,回归 30 min 后,其抗拉 强度与经(110 ℃, 16 h)+(120 ℃, 24 h)处理后的抗拉强 度基本相同。而合金的屈服强度在 30 min 时达到最大 值。经(110 ℃, 16 h)+(190 ℃, 120 min)+(120 ℃, 24 h) 三级时效处理后, 合金的抗拉强度、屈服强度、伸长 率和电导率分别为 595 MPa、565 MPa、12.5% 和 21.9 MS/m, 合金的强度和电导率均高于经(110 ℃, 16 h)+(185 ℃, 150 min)+(120 ℃, 24 h)处理后的合金强度 和电导率。合金在 190 ℃回归 120 min 时获得比在 185 ℃回归 150 min 时更好的强度与电导率匹配。这与合 金在 190 ℃晶内析出相的回溶效果优于在 185 ℃的回 归效果有关。回溶效果较好, 使合金在第三级再时效 处理时重新析出的细小晶内析出相增多,从而使合金 获得较好的强度与电导率匹配。若合金在更高温度下 进行回归处理,虽可以使合金的回溶效果更好,但由 图 2(d)可以看出,当回归温度过高时,为了保持合金 强度,必须严格控制合金的回归时间,这将使工艺操 作控制困难。

通过(110 \mathbb{C} , 16 h)+(190 \mathbb{C} , 120 min)+(120 \mathbb{C} , 24 h)三级时效处理,合金的抗应力腐蚀性能提高,同时强度损失减少。此三级时效处理具有相对较长的第二级高温时效时间,适宜工业化操作。

3 结论

- 1) 回归过程对合金的硬度和电导率影响显著。随着回归温度的提高,回归曲线上的谷值点变低,达到谷值点所需时间变短。
- 2) 本实验中合金在回归曲线谷值处,晶界析出相 未断开。在190 ℃回归超过30 min 后,晶界析出相明 显粗化,并且断开。在第二级回归处理过程中,PFZ 变宽。
- 3) 经过(110 ℃, 16 h)+(190 ℃, 120 min)+(120 ℃, 24 h)的三级时效处理后,合金的抗拉强度为 595 MPa, 电导率为 21.9 MS/m。采用此三级时效处理,合金的电导率得到提高,同时强度损失减少。此三级时效处理具有相对较长的第二级回归处理时间,适宜工业化操作。

REFERENCES

- [1] WARNER T. Recently-developed aluminum solutions for aerospace applications[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521(2): 1271–1278.
- [2] MUKHOPADHYA A K. High strength aluminium alloys for structural application[J]. Matals Materials and Processes, 2007, 19(1): 1–26.
- [3] OLIVEIRA A F, 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]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379: 321–326.
- [4] LI Z H, XIONG B Q, ZHANG Y A, ZHU B H, WANG F, LIU H W. Ageing behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plate[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(6): 246–250.
- [5] STILLER K, WARREN P J, HANSEN V, ANGENETE J, GJONNES J. Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 °C and 150 °C [J].

- Materials Science and Engineering A, 1999, 207: 55-63.
- [6] CINA B. Reducing the susceptibility of alloys, particularly aluminium alloys, to stress corrosion cracking. US Patent: 3856584[P]. 1974–12–24.
- [7] WANG D, NI D R, MA Z Y. Effect of pre-strain and two-step aging on microstructure and stress corrosion cracking of 7050 alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 494: 360–366.
- [8] SRIVATSAN T S, GURUPRASAD G, VASUDEVAN V K. The quasi static deformation and fracture behavior of aluminum alloy 7150[J]. Materials and Design, 2008, 29: 742–751.
- [9] SRIVATSAN T S. The low-cycle fatigue and cyclic fracture behaviour of 7150 aluminium alloy[J]. International Journal of Fatigue, 1991, 13(4): 313–321.
- [10] 大西忠一, 张林平. 降低 Al-Zn-Mg-Cu 系合金应力腐蚀开裂 敏感性的热处理方法[J]. 轻合金加工技术, 1989, 12: 32-42. OHNISHI T, ZHANG Lin-ping. Heat treatment of reducing SCC of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology. 1989, 12: 32-42.
- [11] 阎大京, 张宇东, 王洪顺, 王少曼. 时效制度对 7475 和 7050 铝合金应力腐蚀及剥层腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 1993, 2: 13-16.
 YAN Da-jing, ZHANG Yu-dong, WANG Hong-shun, WANG Shao-man. Effect of aging condition on SCC resistance and exfoliation corrosion behavior of 7475 and 7075 Al alloys[J].
- [12] LIN J, KERSKER M M. Heat treatment of precipitation hardening alloy. US Patent: 5108520. 1992-04-28.

Materials Engineering, 1993, 2: 13-16.

[13] 冯春, 刘志义, 宁爱林, 曾苏民. 超高强铝合金 RRA 热处理工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4): 98-101.

- FENG Chun, LIU Zhi-yi, NING Ai-lin, ZENG Su-min. Research and progress in retrogression and reaging treatment of super-high strength aluminum alloy[J]. Materials Review, 2006, 20(4): 98–101
- [14] WU X J, RAIZENNE M D, HOLT R T, POON C, WALLACE W. Thirty years of retrogression and re-aging(RRA)[J]. Canadian Aeronautics and Space Journal, 2001, 47(3): 131–138.
- [15] 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: 468–475.
- [16] 曾 渝, 尹志民, 朱远志, 潘青林, 周昌荣. 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, PAN Qing-lin, ZHOU Chang-rong. 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.

- [17] 张 坤, 刘志义,郑青春, 许晓嫦, 叶呈武. 高 Zn 超高强铝合金的回归再时效处理[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2005, 36(2):188-192.

 ZHANG Kun, LIU Zhi-yi, ZHENG Qing-chun, XU Xiao-chang, YE Cheng-wu. Effects of different retrogression and reaging heat treatment on high-zinc super-high aluminum alloy[J]. Journal of Central South University of Technology: Science and Technology, 2005, 36(2): 188-192.
- [18] AMS 4345B. Aluminum alloy, extrusions 6.4Zn-2.4Mg-2.2Cu-0.12Zr (7150-T77511) solution heating treated, stress relieved, and overaged[S]. 2005.

(编辑 陈卫萍)