文章编号:1673-9469(2019)03-0101-05

doi:10.3969/j.issn.1673-9469.2019.03.019

时效处理对 7050 铝合金组织与性能的影响

崔振华,刘晓艳,刘彦鹏,王路路,郑立允 (河北工程大学 材料科学与工程学院,河北 邯郸 056038)

摘要:对 7050 铝合金进行硬度测试、腐蚀性能测试和透射电子显微分析 (TEM),研究了单级时 效处理对合金组织与性能的影响。实验结果表明:7050 铝合金具有较强的时效硬化效应。单级时 效温度由 120℃升高到 160℃时,合金时效硬化速度显著加快,合金进入峰时效状态所需时间显著 缩短,但合金的峰值点的硬度降低。时效处理后合金晶内析出了大量的尺寸细小的 n'相,弥散 分布在基体中。合金晶界处析出了粗大的平衡相,成分为 MgZn₂, PFZ 出现。随着时效温度的升 高,合金晶间析出相连续且粗大, PFZ 宽化,合金的抗晶间腐蚀性能持续下降。对于剥落腐蚀来说, 合金的腐蚀程度不仅与晶界结构有关,还与晶界数量有关,温度上升,合金晶粒尺寸迅速增大, 晶界数目显著减少,二者相互作用最终导致了合金的抗剥落腐蚀性能的提高。 关键词:7050 铝合金;单级时效;力学性能;腐蚀性能;微观组织

中图分类号: TG146.1 文献标识码: A

Effect of Aging Treatment on Microstructure and Properties of 7050 Aluminium Alloy

CUI Zhenhua, LIU Xiaoyan, LIU Yanpeng, WANG Lulu, ZHENG Liyun (College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The 7050 aluminium alloys are widely used in the aviation and aerospace for their higher strength, fracture toughness property and anti-fatigue performance. The effects of single-stage aging on alloy tissue and performance were studied by the hardness test, corrosion test and transmissive electron microscopic analysis (TEM) of 7050 aluminum alloys. The experimental results show that the 7050 aluminum alloys have a strong aging hardening effect. When the single-stage aging temperature rises from 120°C to 160°C, the speed of alloy aging hardening accelerates significantly, and the time required for alloys to enter the peak aging state is significantly shortened, but the hardness of the peak point of the alloys reduces. After aging treatment, the alloy precipitates abundant of fine n' phase dispersing in the matrix. A coarse equilibrium phase is precipitated at the grain boundary of the alloy with MgZn2 as the component and PFZ appears. With increasing aging temperature, the precipitation phase on the grain boundary is continuous and coarse, PFZ is widened and the intergranular corrosion resistance of the alloy continues to decrease. For exfoliation corrosion, the degree of alloy corrosion is related not only to the structure of the grain boundary but also to the number of it. As the temperature rises, the grain size of the alloy increases rapidly, and the number of the grain boundary reduces significantly, the interaction of which results in the improvement of the alloy' s anti-corrosion property.

Key words: 7050 aluminium alloy, single-stage aging, mechanical properties, corrosion properties, microstructures

收稿日期: 2019-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51601053),河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2018213),河北省自然科学基金资助项目 (E2017402039, E2017402139)

作者简介: 崔振华(1995-), 男, 山东菏泽人, 硕士研究生, 从事高性能金属材料研究。

7XXX 铝合金因具有低密度、高强度、优良的 延展性和抗疲劳性能而被广泛用于飞机壁板制造, 用于机身、桁条、机翼等,但该类合金的抗腐蚀性 能较差^[1-2]。作为可热处理强化铝合金,研究人员对 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金热处理工艺的探索一直未曾 停止。高丽芳等^[3]发现回归再时效 (RRA) 处理制度 可以改善其抗腐蚀性,回归时间的延长会使 RRA 态 合金晶内的析出相(基体内未溶的半共格相)逐渐 由亚平衡态向平衡态转化,变为非共格的η相,且 晶界处的非共格 η 相尺寸更加粗大, η 相粒子之间 更加离散,晶界附近的 PFZ 宽化,使得合金的腐蚀 敏感性变小。Zuo 等^[4] 发现采用预变形 + 短时间退 火+热轧的方式能够细化晶粒,使晶界析出相呈不 连续分布,从而提高合金的拉伸塑性和抗腐蚀性能。 上述方案较为复杂。铝合金晶内和晶界的析出相尺 寸大小、分布范围对合金的力学与腐蚀性能的优劣 有着直接的影响,通过控制各工艺参数,在加温、 保温、冷却过程中改变和控制铝合金微观组织成分 与结构,使合金达到最佳综合性能一直是热处理追 求的目标^[5-6]。为通过更简洁的方式获得较优异的综 合性能,本文对7050铝合金进行了单级时效处理, 并通过硬度测试、腐蚀性能测试和透射电子显微分 析(TEM),研究了该处理对合金组织与性能的影响。

1 实验材料与方法

试验用 7050 铝合金板成分为 Al-6.2Zn-2.3Cu-2.2Mg-0.12Zr(wt.%)。材料经熔炼、轧制、均匀化退 火,线切割为 240 mm×200 mm×2 mm 板材,按实 验所需制备试样。试样经 475℃/1 h 固溶处理后, 立刻进行时效处理。采用 TMVS—IS 型电子显微硬 度计进行硬度测试,确定 120℃、140℃和 160℃合 金硬度峰值时效时间,以此确定峰值时效制度,并 在此类制度处理后安排合金腐蚀性能测试。

晶间腐蚀测试实验参照国家标准 ASTM G110^[7]进行,须保证每升腐蚀液含有 57 g NaCl+10 ml H₂O₂, 面容比为 16.67 mm²/mL,在恒温水浴箱中 (35±2)℃ 下腐蚀 6 h。沿垂直于主应变方向切去 5 mm,冲洗 干净重新镶样,磨抛后观察晶间腐蚀,测量腐蚀最大 深度,并根据实验标准给出晶间腐蚀等级。剥落腐蚀 实验参照 ASTM G34^[8]标准进行,根据标准,每升 腐蚀液含有 234 g NaCl+50.5 g KNO₃+6.3 ml HNO₃, 溶液体积与试样面积比为 20 mL/cm²,实验温度为 (25±1)℃,根据腐蚀后表面及洗去腐蚀产物后的 宏观形貌对实验样品进行评级。使用 MTP—1A 型 双喷电解减薄仪进行减薄,电解液配比:硝酸:甲 醇(体积分数)为1:3,工作温度使用液氮降低至 -30℃以下,工作电流为70 mA,工作电压为20 V。 减薄结束后,须用酒精对试样冲洗干净,组织观 察在 TECNALG220 透射电镜上进行,加速电压为 300 kV。

2 实验结果与分析

为确定不同温度下的峰值时效时间,先分别测 定合金在120℃、140℃和160℃下的时效硬化曲线, 如图1所示。可确定峰值时效制度分别为120℃/24h、 140℃/12h、160℃/2h。



图 2 给出了不同温度单级时效处理后 7050 铝 合金在晶间腐蚀液中浸泡 6 h 后的截面形貌。由低 倍镜照片图 2(b)、(d)、(f)可知,试样均发生了不同 程度的晶间腐蚀,合金表面并未出现大面积腐蚀。 由高倍镜照片图 2(a)、(c)、(e)可知,时效温度由 120℃升高至 160℃时,最大腐蚀深度逐渐增大: 66.67 µm<86.63 µm<101.55 µm。根据国标 ASTM G110 评级,120℃、140℃下时效处理试样腐蚀等级 为 3 级,160℃试样腐蚀等级为 4 级。即随时效温度 的升高,合金的抗晶间腐蚀能力降低。

图 3 给出了不同温度单级时效处理后 7050 铝合 金在剥落腐蚀液中浸泡 48 h 后的宏观形貌,图 3(a) 试样表层呈黑褐色,有大面积腐蚀产物脱落,腐蚀 较为严重;图 3(b)试样表面有鼓泡且少量开裂,部 分腐蚀产物脱落,腐蚀程度减轻;图 3(c)试样表面



(e)160°C /2 h×350

图 2 7050 铝合金晶间腐蚀照片 Fig.2 Microstructure of intergranular corrosion of 7050 aluminum alloy



(a)120°C /24 h

(b)140°C /12 h (c)160°C /2 h 图 3 7050 铝合金剥落腐蚀照片 Fig.3 Macroscopic morphologies of exfoliation corrosion of 7050 aluminum alloy

大面积鼓泡,但未出现开裂,腐蚀程度进一步减轻。 根据国标 ASTM G34 对试样进行剥落腐蚀评级,图 3(a)、(b)、(c) 试样的腐蚀程度为: ED < EC+< EC。 即提高时效温度能提高合金的剥落腐蚀抗性。

图 4 给出了 7050 铝合金 TEM 照片, 如图 4(a) 所示, 无沉淀析出带 (PFZ) 在晶界处出现, 晶间析 出相(GBP)呈连续链状分布。经查证文献得知,析 出相为η和η',成分为MgZn₂。如图 4(b) 所示,铝



图 4 7050 铝合金 TEM 照片 Fig.4 TEM photograpies of 7050 aluminum alloy

合金在经过 120℃ /24 h 时效处理后,尺寸仅为几个 纳米的 η' 相在晶内呈弥散态析出。如图 4(c) 所示, 在经过 140℃ /12 h 时效处理后,晶界无沉淀析出带 宽化,且合金晶内析出相 η' 相略有长大,其等轴比 较 120℃ /24 h 时效处理试样更大,弥散度更小(图 4(d))。

3 分析与讨论

经固溶淬火处理后,可以得到 7050 合金的过饱 和固溶体,在随后的单级时效过程中,溶质原子不 断从基体中析出。影响原子扩散系数大小的因素有 很多,最主要的因素就是温度。溶质原子扩散的速 度随着时效温度的升高而加快,温度越高,过饱和 固溶体就分解得越快^[9]。因此,在时效初期,7050 合金析出相的大量析出使硬度急剧增大,产生了十 分显著的时效硬化现象,且伴随着温度的升高,合 金达到硬度最大值的时间越来越短。随着温度的升 高,α-Al 基体的固溶度逐渐增大,由于溶质原子的 减少,而这些用于强化相析出的溶质原子的减少会使 强化相体积分数越来越小,因此导致了硬度的下降。

对于 7050 铝合金来说, 晶界腐蚀和剥落腐蚀

均为电化学腐蚀,且均沿着晶界进行,晶界结构主 导合金的抗腐蚀性能。晶界附近结构可分为晶界 析出相和 PFZ。其中, PFZ 内没有析出相且溶质原 子极少,可认为其成分接近于纯 Al,晶界析出相 成分为 MgZn₂。Li 等^[10] 曾测试了 Al 和 MgZn₂ 在 3.5% NaCl 中的腐蚀电位,发现二者腐蚀电位分别 为-0.855 V和-1.015 V。在电化学腐蚀中,电位更 低的 MgZn₂ 作为阳极,在腐蚀液中优先腐蚀。因此, 晶界上粗大的 MgZn2 的尺寸和分布对 7050 合金电 化学腐蚀性能起重要作用。晶界析出相越粗大、越 连续,其腐蚀通道越宽、越连续,7050合金的抗腐 蚀性能越差。结合 TEM 照片,对于晶间腐蚀来说, 随着时效温度的升高,合金晶间析出相连续且粗大, PFZ 宽化,合金的抗晶间腐蚀性能持续下降。对于 剥落腐蚀来说, 合金的腐蚀程度不仅与晶界结构有 关,还与晶界数量有关,温度上升,合金晶粒尺寸 迅速增大,晶界数目显著减少,二者相互作用最终 导致了合金的抗剥落腐蚀性能的提高。

4 结论

1)7050 铝合金具有较强的时效硬化效应。单级 时效温度由 120℃升高到 160℃时,合金时效硬化速 度显著加快,合金进入峰时效状态所需时间显著缩 短,但合金的峰值点的硬度降低。

2) 时效处理后合金晶内析出了大量的尺寸细小 的 η' 相,弥散分布在基体中。合金晶界处析出了粗 大的平衡相,成分为 MgZn₂, PFZ 出现。随着合金 时效温度的升高,晶内和晶界析出相都发生不同程 度的长大。

3)随时效温度的升高,合金的抗晶间腐蚀性能 下降,抗剥落腐蚀性能提高。随着时效温度的升高, 合金晶间析出相连续且粗大,PFZ 宽化,合金的抗 晶间腐蚀性能持续下降。对于剥落腐蚀来说,合金 的腐蚀程度不仅与晶界结构有关,还与晶界数量有 关,温度上升,合金晶粒尺寸迅速增大,晶界数目 显著减少,二者相互作用最终导致了合金的抗剥落 腐蚀性能的提高。

参考文献:

- [1]TANAHA H, ESAKI H, YAMADA K, et al. Improvement of mechanical properties of 7475 based aluminum alloy sheets by controlled warm rolling[J]. Materials Transactions, 2004, 45(1): 69-74.
- [2] 刘晓涛,崔建忠.Al-Zn-Mg-Cu 系超高强铝合金的研究 进展 [J]. 材料导报,2005,19(3):47-51.
- [3] 高丽芳,刘志义.RRA 热处理对 Al-Zn-Mg-Cu 合金 力学性能和抗剥落腐蚀性能的影响[J].矿冶工程, 2012(4): 102-105.

- [4]ZUO J R, HOU L G, SHI J T, 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(5): 220-230.
- [5]DUMONT D, DESCHAMPS A.On the relationship between microstructure, strength and toughness in AA7050 aluminum alloy[J].Materials Science and Engineering A, 2003, 356; 329-336.
- [6]KAMO N, SULLIVAN A, TOMASI R, et al.Modelling of heterogeneous precipitate distribution evolution during friction stir welding process[J].Acta Materialia, 2006, 54(8): 1501-1511.
- [7]ASTM G110(2009), Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride + Hydrogen Peroxide Solution[S].
- [8]ASTM G34(2001), Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2xxx and 7xxx series aluminum alloys (EXCO Test)[S].
- [9]SMITH F. 工程合金的组织和性能 [M]. 张泉译. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [10]LI J F, ZHENG Z Q, LI S C, et al.Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys[J].Corrosion Science, 2007, 49: 2436-2449.

(责任编辑 王利君)