

时效工艺对 7A75 铝合金组织与性能的影响

康元^{1,2}, 张文静^{1,2}, 程全士^{1,2,3}, 黄青梅³, 杨献文³, 叶凌英³

(1. 天津市紧固连接技术企业重点实验室, 天津 300300; 2. 航天精工股份有限公司, 天津 300300;
3. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 采用光学显微镜、透射电镜、室温拉伸试验、电导率测试等研究了不同时效工艺对 7A75 铝合金显微组织、力学性能、电导率和剥落腐蚀性能的影响。结果表明: 合金经双级+再时效和非等温时效处理可使电导率由 T73 的 36.9 % IACS 提高至 39.8 % IACS 和 39.4 % IACS, 试样中心最大剥落腐蚀深度由 723 μm 减小至 620 μm 和 555 μm 。这主要是由于双级+再时效和非等温时效处理的降温过程能促进细小弥散相的析出, 使双级+再时效和非等温时效比 T73 时效具有更高的晶内析出相面积分数, 同时晶界相含 Cu 量提高、尺寸增大且分布更加离散, 降低了合金的剥落腐蚀敏感性。

关键词: 7A75 铝合金; 时效工艺; 显微组织; 力学性能; 剥落腐蚀

中图分类号: TG146.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2023)06-0062-10

Effect of aging process on microstructure and properties of 7A75 aluminum alloy

KANG Yuan^{1,2}, ZHANG Wen-jing^{1,2}, CHENG Quan-shi^{1,2,3}, HUANG Qing-mei³,
YANG Xian-wen³, YE Ling-ying³

(1. Tianjin Key Laboratory of Fastening Technology, Tianjin 300300, China; 2. Aerospace Precision
Production Co Ltd, Tianjin 300300, China; 3. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effect of different aging processes on microstructure, mechanical properties, conductivity and exfoliation corrosion resistance of 7A75 aluminum alloy was studied by means of optical microscope, transmission electron microscopy, tensile test at room temperature and electrical conductivity test. The results show that the conductivity of the alloy after two-stage+reaging and non-isothermal aging treatment can be increased from 36.9 % IACS of T73 to 39.8 % IACS and 39.4 % IACS, and the maximum exfoliation corrosion depth of the sample center can be reduced from 723 μm of T73 to 620 μm and 555 μm . This is mainly because the cooling process of two-stage+reaging and non-isothermal aging treatment can promote the precipitation of fine dispersed phase, which makes the area fraction of precipitation phase in the crystal of two-stage+reaging and non-isothermal aging have higher than that of T73 aging. At the same time, the content of Cu in the grain boundary precipitates is increased, the size is increased and the distribution is more discrete, which reduces the exfoliation corrosion sensitivity of the alloy.

Keywords: 7A75 aluminum alloy; aging process; microstructure; mechanical property; exfoliation corrosion

Al-Zn-Mg-Cu 合金因其强度高、韧性好等特性而广泛用于航空航天和轨道交通的关键结构部件中^[1-4]。但在实际应用中合金往往容易发生腐蚀导致性能弱化。优化时效工艺是改善 Al-Zn-Mg-Cu 合金耐腐蚀性能的重要手段。合金的耐腐蚀性能可以通

过电导率间接反映^[5]。对于 T73 等过时效状态, 具有优良耐腐蚀性能的电导率值相对较高^[6], 但在实际应用中常常出现电导率较低而对腐蚀表现较为敏感的情况。

众所周知, T6 态的 Al-Zn-Mg-Cu 合金具有最高

收稿日期: 2022-11-13 修订日期: 2023-02-17

基金项目: 天津市紧固连接技术企业重点实验室 2022~2023 年度开放课题(TKLF2022-02-C-02)

作者简介: 康元(1984—), 男, 高级工程师, 主要从事金属材料理化检测研究, 发表论文 10 余篇, E-mail: tianjinkang1984@163.com。

通信作者: 叶凌英(1981—), 男, 副教授, 博士, 主要从事高性能铝合金研究, 发表论文 100 余篇, E-mail: lingyingye@csu.edu.cn。

引用格式: 康元, 张文静, 程全士, 等. 时效工艺对 7A75 铝合金组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(6):62-71.

KANG Yuan, ZHANG Wen-jing, CHENG Quan-shi, et al. Effect of aging process on microstructure and properties of 7A75 aluminum alloy[J].
Transactions of Materials and Heat Treatment, 2023, 44(6):62-71.

的力学性能,但耐腐蚀性能较差。为了提高合金的耐腐蚀性,可对合金进行如 T73、T74 和 T76 等过时效处理^[7]。但会损失合金一定的强度,如合金经 T73 过时效处理可获得较高的电导率和优良的耐腐蚀性能,但强度损失 15%~20%^[8-9]。刘维等^[10-11]发现在双级过时效的基础上进行再时效处理,合金的强度和耐腐蚀性能可进一步提高。近年来,非等温时效(NIA, Non-isothermal aging)成为新的研究热点。Jiang 等^[12]采用升降温速率均为 20 °C/h 的 NIA 工艺(40 °C→190 °C→100 °C),发现在升温过程中合金会产生时效强化,在降温过程中还会产生二次强化,使得合金的综合性能得到提高。张雪^[13]通过研究 7050 铝合金的线性升温工艺(40 °C→210 °C, $V=20$ °C/h),发现在 180 °C 以后合金硬度明显下降。可以通过合理控制降温时效工艺的参数,如温度和速率等使合金综合性能得到较好提升^[14]。现有的研究主要集中在不同时效工艺对合金组织、力学性能及耐腐蚀性能影响,而对与合金耐腐蚀性能相关联的电导率关注较少。

基于上述性能调控的技术思路,本文针对紧固件用 7A75 铝合金耐蚀性能较差的问题,采用双级+再时效、回归再时效和非等温时效等不同工艺,研究其对 7A75 铝合金组织与性能的影响,并与 T6 和 T73 时效进行对比,探究合金组织与电导率、力学性能和腐蚀性能的关联规律与机理。这对解决紧固件用高强铝合金电导率偏低,实现合金力学性能与耐蚀性能的协同调控具有重要意义。

1 试验材料与方法

试验原材料采用直径为 15 mm 的 7A75 铝合金挤压棒材,其化学成分如表 1 所示。将原材料进行 450 °C×1 h+490 °C×1 h 双级固溶处理,经室温水淬后进行不同时效处理,淬火转移时间小于 5 s,时效工艺参数如表 2 所示,其中 T6 和 T73 工艺参数参照 AMS 2770H《变形铝合金热处理》标准选取。

表 1 7A75 铝合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of the 7A75 aluminum alloy (mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Ni	Ti	Fe	Si	Al
5.82	2.63	1.68	0.02	0.20	0.01	0.02	0.16	0.06	Bal.

电导率、硬度测试使用同一试样,测试前保证试样表面光滑平整。电导率测试采用 Fischer SMP 350 型电导率仪。硬度测试在 HVS-1000S 型显微硬度计上进行,加载载荷为 300 g,加载时间为 15 s,电导率、

表 2 时效工艺及参数

Table 2 Aging process and parameters

Aging treatment	Aging treatment parameter
T6	120 °C×24 h
T73	120 °C×5 h+177 °C×8 h
Two-stage + re-aging	120 °C×5 h+177 °C×24 h+120 °C×24 h
Regression re-aging	120 °C×5 h+200 °C×4 h+120 °C×24 h
Non-isothermal aging	120 °C×5 h+200 °C×4 h+(200 °C→100 °C, $V=20$ °C/h)

硬度均测量 5 个数据后取平均值。室温拉伸试样标距长度为 50 mm,直径为 10 mm,在 DDL100 型电子万能试验机上进行试验,拉伸速度为 2 mm/min,取 3 个平行样的平均值作为试验结果。剥落腐蚀(EXCO, Exfoliation corrosion)试样沿挤压方向剖开,取纵截面为工作面,尺寸为 30 mm×14 mm,非工作面用密封胶密封。样品经打磨、抛光、水洗、吹干后,浸入 4.0 mol/L NaCl+0.5 mol/L KNO₃+0.1 mol/L HNO₃ 的溶液中进行浸泡试验。溶液体积与试样工作面面积比为 19 mL/cm²,总浸泡时间为 48 h。表面腐蚀等级的评定按照国标 GB/T 22639—2008《铝合金加工产品的剥落腐蚀试验方法》进行。然后沿挤压方向截取试样制备金相样品,采用 DM2700M 型光学显微镜观察腐蚀形貌。透射电镜(TEM)试样预磨至厚度为 80 μm,冲成 φ3 mm 圆片,在 RL-2 型双喷电解减薄仪进行双喷减薄处理,环境温度为-30 °C 左右,工作电压为 20 V。合金的组织分析是在 FEI-Tecnaig2 20 型透射电镜上进行,并用配套的能谱仪(EDS)进行成分分析,加速电压为 200 kV。

2 结果与分析

2.1 电导率和力学性能

表 3 为合金经不同工艺时效处理后的电导率和力学性能。T6 态具有最高的硬度和抗拉强度,分别达到 191.9 HV0.3 和 663.5 MPa,但电导率仅有 29.0 %IACS。合金经 T73 处理后,电导率显著提高,由 29.0 %IACS 上升到 36.9 %IACS,同时抗拉强度降低到 607.7 MPa。本文突破 AMS 2770H 标准中规定的 T73 处理第二级时效时间限制,通过延长二级时效时间采取 120 °C×5 h+177 °C×24 h 双级时效处理并接着进行 120 °C×24 h 的再时效处理,发现电导率可提高到 39.8 %IACS。由表 3 可知,合金经回归再时效处理后电导率提升至 38.9 %IACS,比双级+再时效处理低 0.9 %IACS,而硬度和强度差别不大,伸长率稍有下降。而相比于回归再时效,采取

非等温时效处理的合金电导率提升了 0.5 %IACS, 硬度、强度和伸长率稍有提高, 并且可将合金时效处理

时间由双级+再时效处理和回归再时效的 53 和 33 h 减小至 14 h, 分别节约 39 和 19 h。

表 3 不同工艺时效处理的合金电导率和力学性能

Table 3 Conductivity and mechanical properties of the alloy aged by different processes

Aging treatments	Conductivity/%IACS	Hardness/HV0.3	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%
T6	29.0±0.1	191.9±1.5	663.5±1.6	620.6±1.2	11.7±0.4
T73	36.9±0.1	170.4±1.2	607.7±4.4	567.2±5.2	12.5±0.4
Two-stage + re-aging	39.8±0.1	154.6±1.2	518.8±1.1	450.3±3.6	13.9±0.2
Regression re-aging	38.9±0.1	154.8±3.1	520.7±2.1	454.6±1.7	13.2±0.6
Non-isothermal aging	39.4±0.1	155.9±2.6	523.3±1.6	456.3±2.3	13.5±0.1

2.2 TEM 组织

图 1 为 7A75 铝合金经 T6 和 T73 时效处理后的 TEM 明场像。T6 态的晶内相 (Matrix precipitates, MP) 主要为 η' 相, 晶界相 (Grain boundary precipitates, GBP) 主要为 η 相。经 T73 处理后合金的晶内相主要为少量 η' 相和大量 η 相, 晶

界相主要为 η 相, 如图 1(a)~1(d) 所示。7A75 铝合金经 T73 处理后晶界相更粗且间距加宽, 相平均尺寸为 53.9 nm, 无沉淀析出带 (PFZ, Precipitate free zone) 宽度约为 50.8 nm。晶内相平均尺寸由 T6 态的 5.3 nm 增加到 10.3 nm, 体积分数由 68.2% 下降到 37.8%。

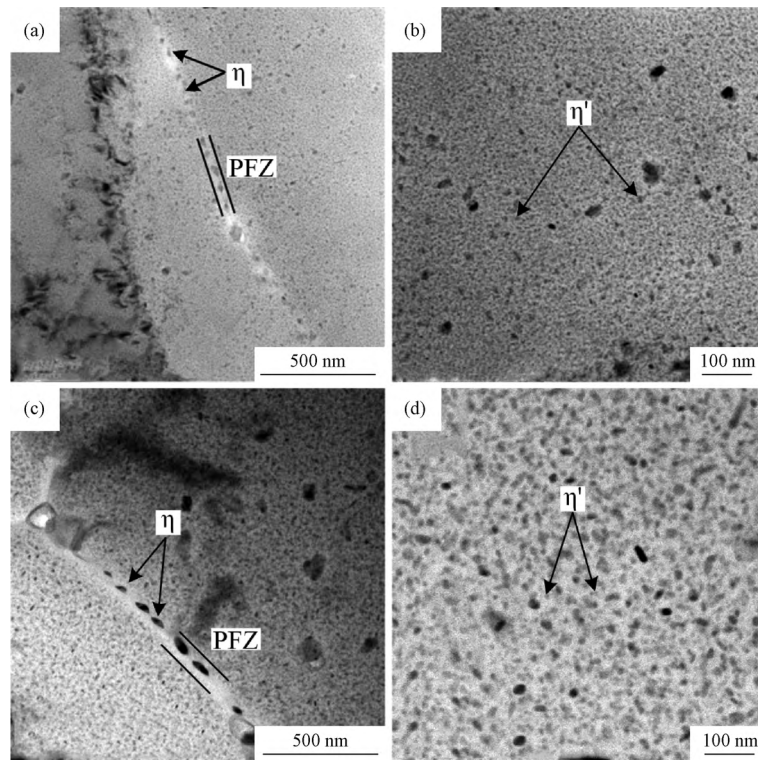


图 1 7A75 铝合金经 T6 和 T73 时效处理后的 TEM 明场像

(a) T6-晶界; (b) T6-晶内; (c) T73-晶界; (d) T73-晶内

Fig. 1 TEM bright field images of the 7A75 aluminum alloy aged by T6 and T73 processes

(a) T6-grain boundary; (b) T6-in grain; (c) T73-grain boundary; (d) T73-in grain

图 2 为 7A75 铝合金经双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理的 TEM 明场像, 表 4 给出了对析出相尺寸定量统计的结果。对比图 1(c)、1(d) 和图 2(a)、2(b) 可知, 合金经双级+再时效处理的晶界

相较 T73 时效处理更粗且间距加宽, 相平均尺寸约为 106.0 nm, PFZ 宽度约为 77.1 nm。晶内相平均尺寸由 10.3 nm 增加到 20.3 nm, 分布更致密, 体积分数由 37.8% 增加到 59.1%。Liao 等^[15] 对 Al-Zn-Mg-Cu

合金采取 T76+T6 的时效处理,分析衍射斑点发现在双级过时效 T76 的基础上,再进行 T6 时效处理形成了新 GP 区。由图 2(c)和图 2(d)可以发现,回归再时效晶界上出现了粗大离散分布的 η 相,平均尺寸约为 103.9 nm,PFZ 显著加宽,约为 106.5 nm。而晶内相则要更细小,尺寸约为 18.5 nm,体积分数有所减少,为 55.3%。由图 2(e)和 2(f)可见,合金经非等温时效处理后,晶界相平均尺寸约为 105.5 nm,相间距离显著增加,同时观察到比回归再

时效处理更窄的 PFZ,为 78.3 nm。非等温时效处理合金晶内相之间尺寸差异较大,出现了更多粗大的 η 相,这主要是由降温时效过程中的析出相粗化所致^[16]。同时,观察到在原析出相的间隙中新形成高密度的细小析出相,从而导致析出相的数量密度增加。由于已有析出相粗化与新的细小相生成的共同作用,相平均尺寸约为 21.7 nm,比回归再时效处理的有所增大,同时体积分数也提高到 60.1%。

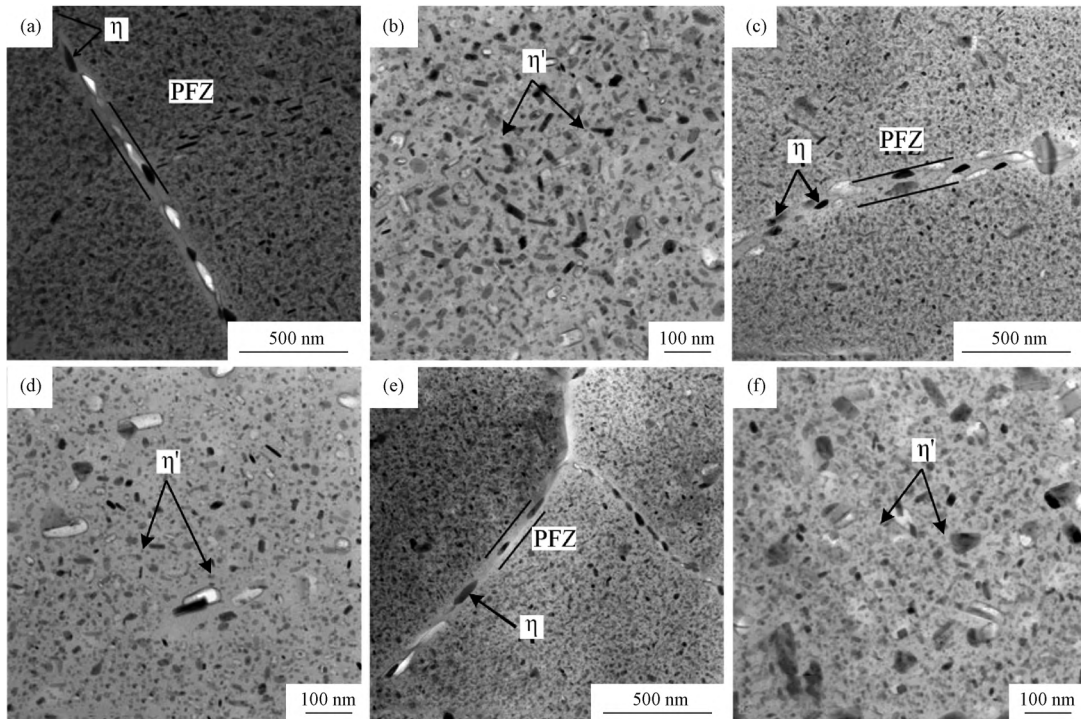


图 2 7A75 铝合金经双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理的 TEM 明场像

(a) 双级+再时效-晶界; (b) 双级+再时效-晶内; (c) 回归再时效-晶界; (d) 回归再时效-晶内;
(e) 非等温时效-晶界; (f) 非等温时效-晶内

Fig. 2 TEM bright field images of the 7A75 aluminum alloy aged by two-stage + re-aging, regression re-aging and non-isothermal aging processes (a) two-stage+re-aging-grain boundary; (b) two-stage+re-aging-in grain; (c) regression re-aging-grain boundary; (d) regression re-aging-in grain; (e) non-isothermal aging-grain boundary; (f) non-isothermal aging-in grain

表 4 GBP、MP 和 PFZ 尺寸以及面积分数

Table 4 Size and area fraction of GBP, MP and PFZ

Aging treatment	d_{GBP}/nm	W_{PFZ}/nm	d_{MP}/nm	$f_{MP}/\%$	$f_{GBP}/\%$
T6	39.0±12.3	43.9±6.8	5.3±2.6	68.2±6.2	40.2±5.5
T73	53.9±16.5	50.8±6.8	10.3±3.4	37.8±8.2	24.7±6.9
Two-stage + re-aging	106.0±5.6	77.1±9.2	20.3±3.9	59.1±11.3	29.5±5.8
Regression re-aging	103.9±13.5	106.5±3.6	18.5±5.4	55.3±16.2	41.3±12.3
Non-isothermal aging	105.5±15.8	78.3±4.4	21.7±2.6	60.1±13.2	28.5±8.9

T6、T73、双级+再时效、回归再时效和非等温时效 5 种状态的晶界相中 Zn、Mg 和 Cu 分布情况如图 3 所示。对选定的 PFZ 和晶界相进行线扫描分析其成

分变化,图 3 所示曲线显示了元素含量的变化规律。T6 态中,Cu 在晶界相中没有偏析,Zn 和 Mg 的偏析程度较低。合金经 T73 处理后,溶质的浓度显著增加

并出现强烈偏析, Zn 在晶界相中的偏析最为显著。相比于 T73, 双级+再时效处理的合金的溶质浓度还继续增加, 同时发现 Cu 和 Mg 富集的程度较大。而回归再时效与双级+再时效处理相比, 溶质浓度降低, Mg 和 Cu 的富集情况与 T73 时效处理相差不大, 但是 Zn 的富集偏低。非等温时效处理合金 PFZ 中的溶质损耗较大, 但是可以发现 Zn、Mg 和 Cu 在晶界相中的偏析程度比其他 3 种时效处理要低得多, 说明这些元素主要在晶内相中发生了富集。文献[18]研

究表明在 190 °C→100 °C 降温时效过程中, 晶界相中的 Cu 含量略有变化, 但仍保持在较低水平。晶界相含有高含量的 Zn 和 Mg, 这种成分差异可导致时效铝合金中基体、晶界相和 PFZ 之间的腐蚀电位存在差异, 促进不同相之间微电偶的形成, 并因此加速沿晶界的局部腐蚀。通过 EDS 获得的化学成分组成列于表 5 中。由表 5 可知, T6 态的 Cu 含量最低, 为 1.24 at%, 4 种过时效处理的 Cu 含量分别为 1.36、2.24、1.79 和 1.49 at%。

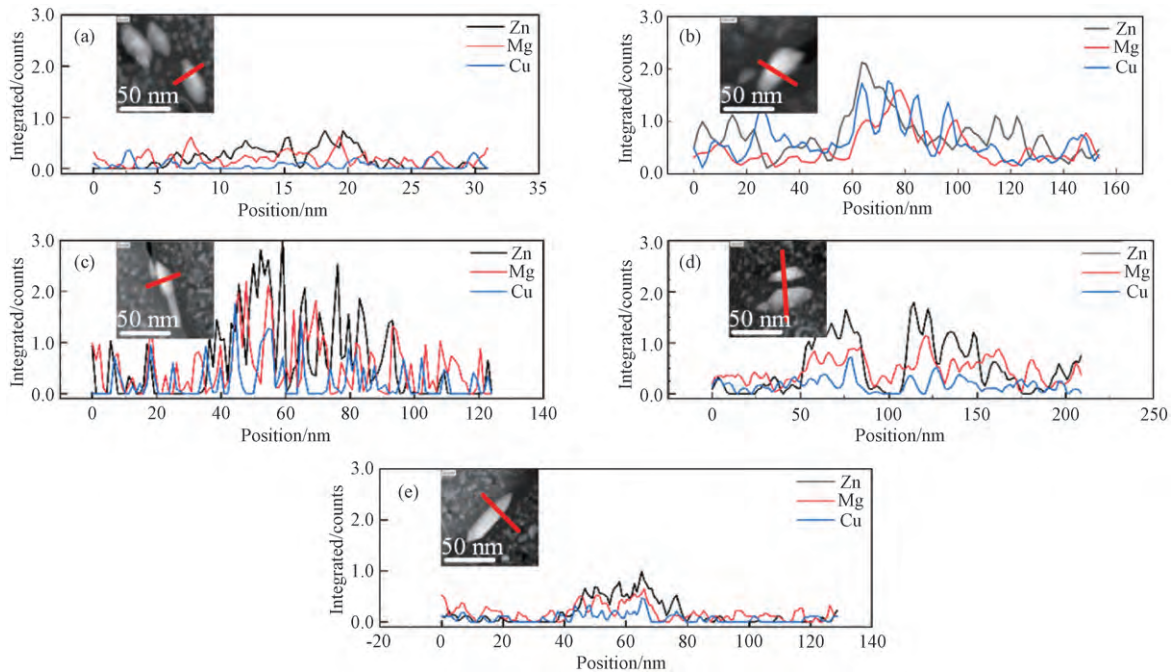


图3 Zn、Mg 和 Cu 在 GBP 中的分布情况

(a) T6; (b) T73; (c) 双级+再时效; (d) 回归再时效; (e) 非等温时效

Fig. 3 Distribution of Zn, Mg and Cu in GBP

(a) T6; (b) T73; (c) two-stage+re-aging; (d) regression re-aging; (e) non-isothermal aging

表 5 合金经不同时效处理后的 GBP 能谱分析结果

Table 5 Energy spectrum analysis results of GBP of the alloy after different aging treatments

Aging treatment	Element/at%		
	Zn	Mg	Cu
T6	3.87	1.68	1.24
T73	6.23	5.45	1.36
Two-stage + re-aging	8.40	6.05	2.24
Regression re-aging	6.07	4.23	1.79
Non-isothermal aging	5.31	3.89	1.49

2.3 腐蚀性能

图 4 为不同工艺时效处理后合金在 EXCO 溶液中浸泡后的表面形貌。由图 4 可知, T6 态浸泡 36 和 48 h 后出现了严重的剥落腐蚀, 试样表面大片晶粒出现从试样中间翘起分层剥落的现象。T73、双

级+再时效、回归再时效和非等温时效处理试样浸泡 36 和 48 h 后, 试样表面腐蚀产物堆积更加明显, 其中回归再时效处理试样中心腐蚀产物堆积最严重, 其次是 T73、双级+再时效和非等温时效处理试样。

试样中心和 1/2 半径处腐蚀形貌差别较大, 对不同时时效处理试样的腐蚀等级进行评级, 结果如表 6 所示。T6 态在试样中心和 1/2 半径处分别为 ED 级和 EC 级, 而经其他 4 种不同工艺时效处理后, 试样中心和 1/2 半径处的腐蚀情况均得到了一定程度的改善, T73、双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理的试样在 1/2 半径处的腐蚀等级均为 PC 级。而在试样中心的腐蚀等级存在差异, T73、双级+再时效处理

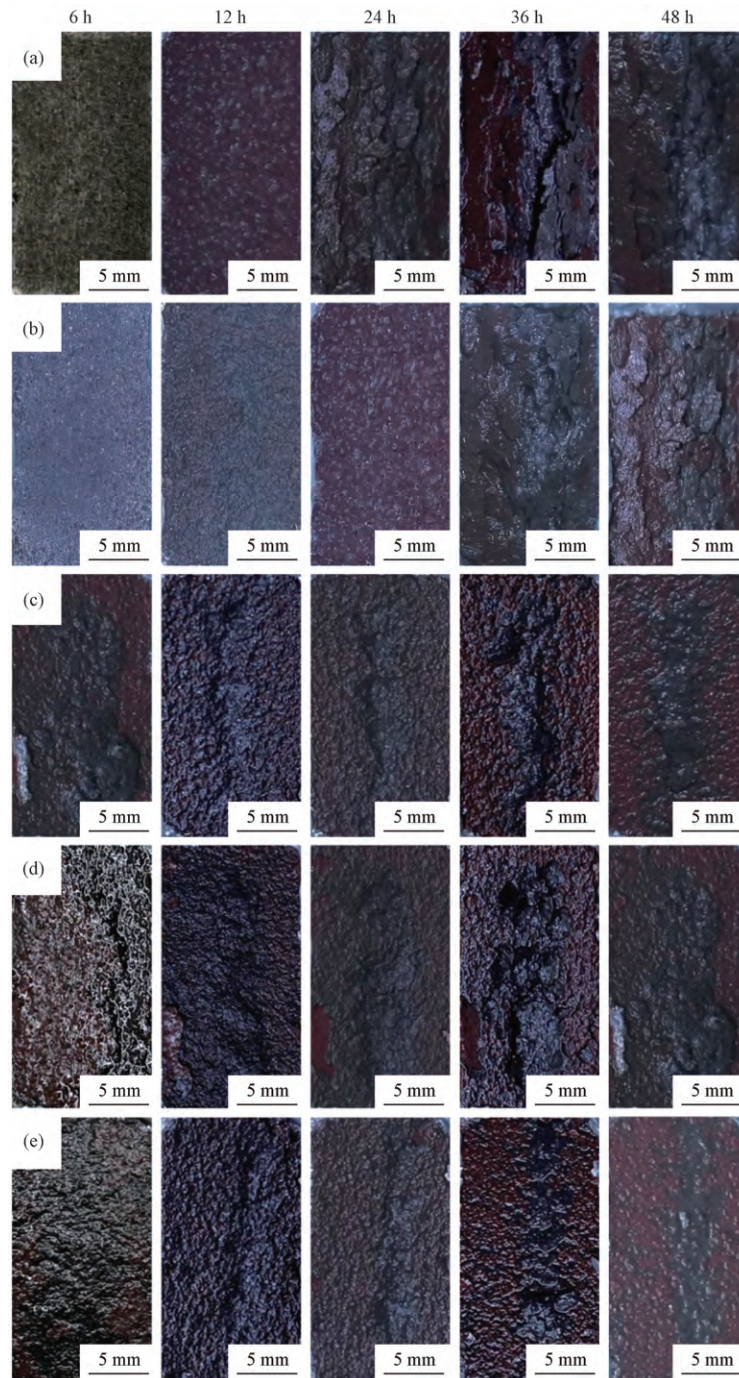


图 4 不同工艺时效处理后合金在 EXCO 溶液中浸泡不同时间的表面形貌
(a) T6; (b) T73; (c) 双级+再时效; (d) 回归再时效; (e) 非等温时效

Fig. 4 Surface morphology of the alloy aged by different processes after immersion in EXCO solution for different time
(a) T6; (b) T73; (c) two-stage+re-aging; (d) regression re-aging; (e) non-isothermal aging

试样为 EC, 回归再时效处理试样腐蚀程度加深, 腐蚀等级为 ED 级, 非等温时效处理的试样耐腐蚀性能最好, 为 EB 级。

图 5 为不同工艺时效处理后合金的纵截面形貌。T6 试样中心腐蚀产物易发生堆积, 其体积膨胀产生楔形应力引起层状剥起, 最终与基体分离、脱落。同

样, 1/2 半径处也表现出典型的层状剥落现象, 但试样中心的剥蚀现象更为显著, 由图 5(a) 和 5(b) 可见沿纤维晶晶界的腐蚀裂纹已扩展至合金深处, 同时纤维晶中的亚晶界也可见明显的腐蚀痕迹。图 5(c) ~ 5(f) 为 T73 和双级+再时效处理的腐蚀形貌, 晶粒被腐蚀导致大面积脱落。图 5(g) 和 5(h) 为回归再时

表6 不同工艺时效处理后合金浸泡48 h后的腐蚀等级
Table 6 Corrosion grade of the alloy aged by different processes after immersion for 48 h

Aging treatments	Corrosion level in the center of the sample	Corrosion level at 1/2 radius of the sample
T6	ED	EC
T73	EC	PC
Two-stage + re-aging	EC	PC
Regression re-aging	ED	PC
Non-isothermal aging	EB	PC

效处理试样的腐蚀形貌,可以发现试样中心发生了典型的沿晶腐蚀,出现了较深的晶间腐蚀网络,大部分等轴晶与基体脱离但未完全腐蚀。图5(i)和5(j)为非等温时效处理试样的腐蚀形貌,与回归再时效相

比,腐蚀程度较轻。不同工艺时效处理试样剥落腐蚀的最大腐蚀深度如表7所示。T6在试样中心和1/2半径处的最大腐蚀深度分别为785和555 μm 。T73和双级+再时效处理在试样中心和1/2半径处的最大腐蚀深度均比T6态要小,其中T73在试样中心和1/2半径处的最大腐蚀深度分别为723和438 μm ,双级+再时效相对应最大腐蚀深度分别为620和220 μm 。回归再时效在1/2半径处的最大腐蚀深度比T73和双级+再时效略微提高,但是在试样中心的深度明显增大,为882 μm 。非等温时效处理的深度最小,在试样中心和1/2半径处的最大腐蚀深度分别为555和229 μm 。

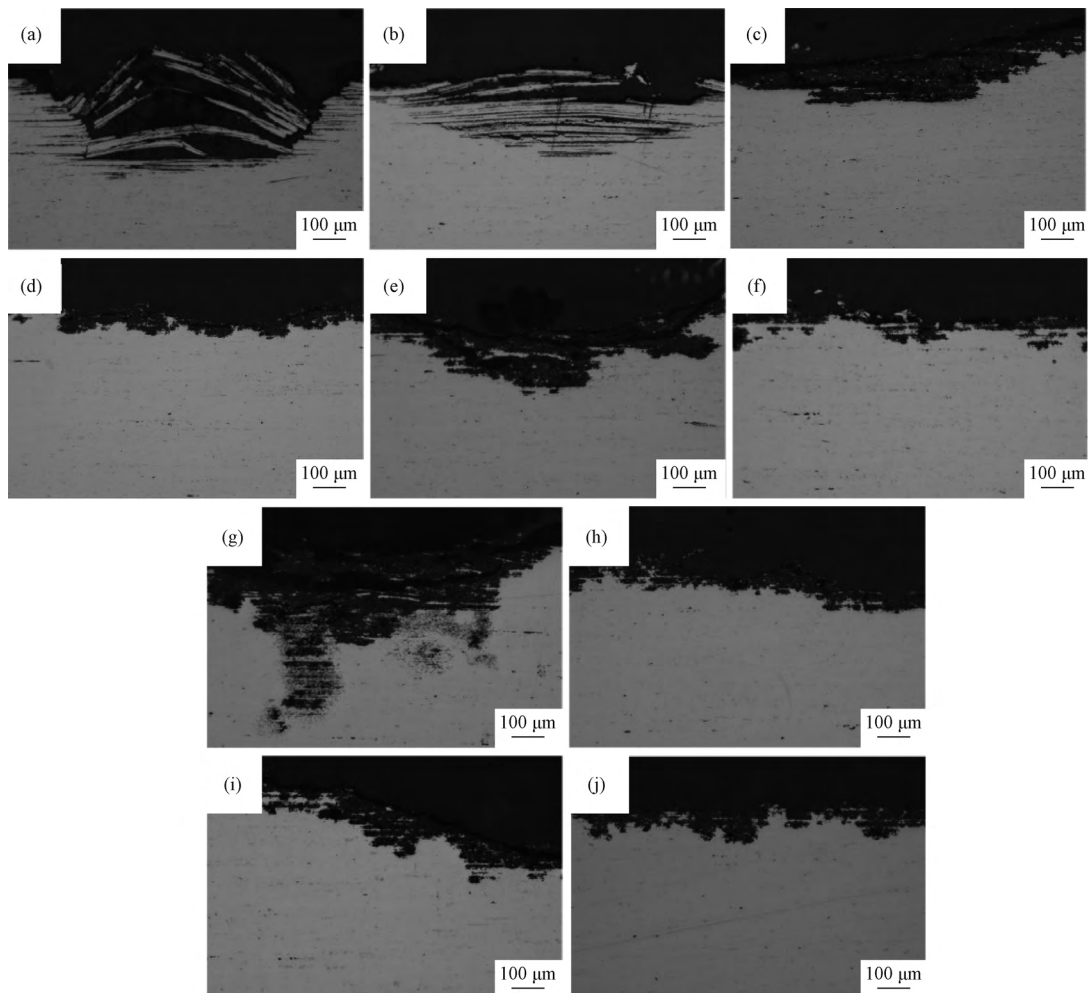


图5 不同工艺时效处理合金的剥落腐蚀形貌 (a) T6-试样中心; (b) T6-1/2半径; (c) T73-试样中心; (d) T73-1/2半径; (e) 双级+再时效-试样中心; (f) 双级+再时效-1/2半径; (g) 回归再时效-试样中心; (h) 回归再时效-1/2半径; (i) 非等温时效-试样中心; (j) 非等温时效-1/2半径

Fig. 5 Exfoliation corrosion morphology of the alloy aged by different processes (a) T6-sample center; (b) T6-1/2 radius; (c) T73-sample center; (d) T73-1/2 radius; (e) two stage+re-aging-sample center; (f) two stage+re-aging-1/2 radius; (g) regression re-aging-sample center; (h) regression aging-1/2 radius; (i) non-isothermal aging-sample center; (j) non-isothermal aging-1/2 radius

表7 不同工艺时效处理后合金的最大腐蚀深度
Table 7 Maximum corrosion depth of the alloy aged by different processes

Aging treatment	Maximum corrosion depth in the center of the sample/ μm	Maximum corrosion depth at 1/2 radius of the sample/ μm
T6	785 \pm 11	555 \pm 9
T73	723 \pm 10	438 \pm 8
Two-stage + re-aging	620 \pm 12	220 \pm 10
Regression re-aging	882 \pm 14	260 \pm 11
Non-isothermal aging	555 \pm 9	229 \pm 7

3 分析与讨论

3.1 不同时效工艺对合金电导率、力学性能的影响

在时效过程中,合金的强化效果主要取决于晶内相,并随析出相的尺寸、分布和体积分数等因素而变化。当析出相半径小于某一临界尺寸时,位错将发生切割机制,此时析出相尺寸越大,阻碍位错运动的效果越显著,强化效果越好。当析出相半径大于某一临界尺寸时,位错将发生绕过机制,此时析出相尺寸越大,阻碍位错运动的效果越弱,强化效果越差^[19]。移动电子与溶质原子、第二相和位错等形成的局部应变场相互作用时,形成散射场引起电导率的变化^[20]。铝合金的过时效处理可以提高合金耐腐蚀性能,主要是非共格 η 相的形成,同时晶界相出现不连续分布,这些析出相的变化减少了对电子传导的阻挡,有助于增强导电性^[21]。由表3可知,与T73处理相比,合金经双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理均获得了较高的电导率,且合金的耐腐蚀性能得到显著提升。这主要是由于上述工艺提高了时效温度或延长了时效时间,促进了析出相的生长而显著降低了基体溶质含量,使合金局部应变场得以释放,电导率也随之增加。

与双级+再时效工艺相比,回归再时效处理试样析出相尺寸减小和体积分数稍有降低(如表4所示),导致电导率降低,强度上升。而非等温时效处理试样的电导率比回归再时效处理试样的高0.5% IACS,由于非等温时效的降温阶段温度仍然高于120 $^{\circ}\text{C}$,所以 η' 相形核位置比高温回归再时效中的T6多,粗化也变慢,在降温过程的后期阶段140 $^{\circ}\text{C}$ →100 $^{\circ}\text{C}$ 又有细小相在原始析出相的空隙位置析出,细小析出相体积分数的提高增大了剪切强化效果,提高了合金强度,而高温回归再时效处理在120 $^{\circ}\text{C}$ ×24 h时效时,溶质在低温下析出量有限。晶界相粗化和相间距加宽可提高非等温时效处理试样

的伸长率^[22]。

3.2 不同时效工艺对合金剥落腐蚀性能的影响

强化固溶处理可以使全部S相和较多的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相溶解到Al基体中,减少点蚀的部位,减缓腐蚀速度^[12]。如表5所示T6中的晶界相具有较低的Cu含量,为1.24 at%,其腐蚀电位比PFZ和相邻基体的腐蚀电位更负,易发生电偶腐蚀,沿着晶界传播,而晶界相是连续分布的(图1a),有助于晶界的不断溶解。此外,晶界相尺寸小,作为可逆的氢陷阱,可能发生氢的释放,并达到临界氢浓度以上,以诱发氢致开裂。晶间腐蚀敏感性增加,对剥落腐蚀的敏感性同步增加。

T73和双级+再时效处理,晶界相中Cu富集,Cu含量分别为1.36和2.24 at%。较高的Cu含量会降低晶界相和周围基体之间的电位差,晶界 η 相变得粗大不连续,导致晶界阳极溶解速率减缓。文献^[23]称随着时效时间的增加,晶界相中Cu的浓度增加。回归再时效处理后Cu含量为1.79 at%,因此晶界相中Cu的作用不如双级+再时效处理明显,观察到几个晶界中,晶界相为粗大分立并排的 η 相,相间距减小,PFZ显著加宽。并且由于回归再时效处理后,在晶界处和晶粒内部均形成了大量大的 η 相,这可能是因为再时效过程中晶界上的二次沉淀,这样会引起基体和晶界区域之间的电势差变低,导致形成图5(g)中晶间腐蚀和晶粒侵蚀的混合腐蚀形貌。

据文献^[24]报道称在回归再时效处理后,Cu倾向于偏聚在较高体积分数的析出相(η' 和 η)中。基体析出相中增加的Cu也可减少与晶界析出相的Cu差异,从而减少晶内相和晶界相之间阳极反应速率。由图5可知,非等温时效处理合金的耐剥落腐蚀性能显著提高。分析其原因:首先,Cu在晶界相中的偏析较少,含量仅为1.49 at%,在PFZ处也存在溶质损耗,Cu在基体相中偏聚减小了与晶界相的阳极反应速率。此外,晶界Zn和Mg的偏析程度比双级+再时效和回归再时效处理的低,Mg的偏析会进一步增强晶界处的H吸收,从而增强了Mg-H相互作用,出现氢致开裂。双级+再时效处理过程中较长的高温时效过程(177 $^{\circ}\text{C}$ ×24 h)提高了晶界相的Cu含量的同时,也引发了Zn和Mg的偏聚,可能会导致腐蚀速率增大。其次,晶界上相间距相比于其他时效处理更大, η 相尺寸也较大,晶界腐蚀中断,减缓腐蚀速率。而且晶内相尺寸的增加,以及从GP区到半共格 η' 和非共格 η 相的变化对滑移也有影响,均匀的滑移模

式可以有效地减少氢向晶界的迁移,减少了氢致开裂的影响^[25]。

另外,T73、双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理的电导率分别为36.9、39.8、38.9和39.4%IACS,总体上满足电导率越大,腐蚀性能越好的规律,但也出现腐蚀性能波动的地方,这主要是因为不同时效处理获得了晶界不同的 η 相形貌、尺寸、间距、微化学变化和PFZ宽度,而电导率并不能准确反映这些组织与微成分的变化对腐蚀性能的影响。

4 结论

1) 与T73相比,双级+再时效、回归再时效和非

等温时效处理合金的电导率由36.9%IACS提高至39.8、38.9和39.4%IACS,耐剥落腐蚀性能随之提高;

2) 双级+再时效、回归再时效和非等温时效处理后合金的力学性能相当,但是电导率有着不同程度的差异,最大剥落腐蚀深度有着明显的差异,分别是620、882和555 μm ;

3) 由于双级时效后的再时效和非等温时效处理的降温过程促进细小弥散相析出,使双级+再时效和非等温时效比T73时效具有更高的析出相体积分数,同时使晶界相含Cu量提高、尺寸增大且分布更加离散,降低了对电子运动的阻碍从而提高了合金电导率,并降低了合金的剥落腐蚀敏感性。

参 考 文 献

- [1] Xu X S, Zheng J X, Li Z, et al. Precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy during isothermal aging: atomic-scale HAADF-STEM investigation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 691(13): 60-70.
- [2] Yang X B, Chen J H, Liu J Z, et al. Spherical constituent particles formed by a multistage solution treatment in Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. *Materials Characterization*, 2013, 83: 79-88.
- [3] 邓桢桢,郭世杰,刘成. 时效工艺对6056铝合金线杆力学性能和晶间腐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2022, 43(8): 69-77.
DENG Zhen-zhen, GUO Shi-jie, LIU Cheng. Effect of aging process on mechanical properties and intergranular corrosion properties of 6056 aluminum alloy rod[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2022, 43(8): 69-77.
- [4] Reda Y, Yehia H, El-Shamy A. Microstructural and mechanical properties of Al-Zn alloy 7075 during RRA and triple aging[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2022, 31(1): 9-13.
- [5] Gökhan Ö, Karaaslan A. Effects of RRA heat treatment on the exfoliation corrosion (EXCO), intergranular corrosion (IGC), and electrical conductivity of AA7075 alloy[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(3): 549-557.
- [6] 宁爱林,刘志义,冯春,等. Al-Zn-Mg-Cu合金组织和电导率及抗应力腐蚀性能研究[J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(2): 108-113.
NING Ai-lin, LIU Zhi-yi, FENG Chun, et al. Microstructure, electrical conductivity and stress corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, 29(2): 108-113.
- [7] 贵星卉,孙大翔,叶凌英,等. 时效工艺对2519A铝合金力学性能及抗应力腐蚀开裂性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2021, 42(3): 73-79.
GUI Xing-hui, SUN Da-xiang, YE Ling-ying, et al. Effect of aging process on mechanical properties and resistance to stress corrosion cracking of 2519A aluminum alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2021, 42(3): 73-79.
- [8] Liu D M, Xiong B Q, Bian F G, et al. Quantitative study of precipitates in an Al-Zn-Mg-Cu alloy aged with various typical tempers [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 588(20): 1-6.
- [9] 曹振华,孙巍,荣伟,等. 7075铝合金挤压型材时效工艺研究[J]. *热处理技术与装备*, 2014, 35(4): 31-33.
CAO Zhen-hua, SUN Wei, RONG Wei, et al. Study on aging process of 7075 aluminum alloy extruded profile[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2014, 35(4): 31-33.
- [10] 刘维,陈康华,陈送义,等. 再时效对过时效7B50合金力学及腐蚀性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(8): 2600-2607.
LIU Wei, CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, et al. Effect of re-aging on mechanical properties and corrosion properties of over-aged 7B50 alloy[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(8): 2600-2607.
- [11] 范淑敏,陈送义,张星临,等. 多级时效热处理对7056铝合金析出组织与耐蚀性的影响[J]. *材料工程*, 2019, 47

- (6):136-143.
- FAN Shu-min, CHEN Song-yi, ZHANG Xing-lin, et al. Effect of multistage aging treatment on precipitation microstructure and corrosion resistance of 7056 aluminum alloy[J]. *Materials Engineering*, 2019, 47(6):136-143.
- [12] Jiang J T, Xiao W Q, Yang L, et al. Ageing behavior and stress corrosion cracking resistance of a non-isothermally aged Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 605:167-175.
- [13] 张雪. 7050 铝合金非等温时效过程组织演变研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2012.
- ZHANG Xue. Study on microstructure evolution of 7050 aluminum alloy during non-isothermal aging[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [14] Li Y, Xu G F, Peng X Y, et al. Effect of non-isothermal aging on microstructure and properties of Al-5.87Zn-2.07Mg-2.42Cu alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(10):2899-2908.
- [15] Liao X Z, Kong X H, Dong P X, et al. Effect of pre-aging, over-aging and re-aging on exfoliation corrosion and electrochemical corrosion behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2020, 8(2):7881-7888.
- [16] Li G J, Guo M X, Du J Q, et al. Synergistic improvement in bake-hardening response and natural aging stability of Al-Mg-Si-Cu-Zn alloys via non-isothermal pre-aging treatment[J]. *Materials & Design*, 2022, 218:110714.
- [17] Zhang D, Xiong J T, Ma Y K, et al. Study of microstructure characteristics and corrosion behavior of 2524 aluminum alloy RFSSW joint[J]. *Materials Characterization*, 2022, 190:112057.
- [18] Chen J Z, Li G A, Cai X, et al. Microstructure evolution and the resulted influence on localized corrosion in Al-Zn-Mg-Cu alloy during non-isothermal ageing[J]. *Materials*, 2018, 11(5):720-732.
- [19] Rao A, Vasu V, Govindaraju M, et al. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys; A literature review [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6):1447-1471.
- [20] Femminella O, Starink M, Gunn S, et al. Neurofuzzy and SUPANOVA modelling of structure-property relationships in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331-337:1255-1260.
- [21] Starink M, Li X M. A model for the electrical conductivity of peak-aged and overaged Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(4):899-911.
- [22] Wang Y C, Cao L, Wu X, et al. Effect of retrogression treatments on microstructure, hardness and corrosion behaviors of aluminum alloy 7085[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814:152264.
- [23] Shi Y J, Pan Q L, Li M J, et al. Influence of alloyed Sc and Zr, and heat treatment on microstructures and stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 621:173-181.
- [24] Ferrer C, Koul M, Connolly B, et al. Improvements in strength and stress corrosion cracking properties in aluminum alloy 7075 via low-temperature retrogression and re-aging heat treatments[J]. *Corrosion*, 2003, 59(6):520-529.
- [25] Zhang Z G, Ma X W, Zhang C S, et al. Effect of stress-aging treatment on the mechanical and corrosion properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 838:142791.