

铝合金回归再时效状态的超峰时效强度行为分析*

宁爱林^{1,2)} 刘志义¹⁾ 冯春¹⁾ 曾苏民^{1,2)}

1) 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083

2) 邵阳学院机械工程系, 邵阳 422000

摘要 3 种 Al-Zn-Mg-Cu 合金经过 100 °C 或者 120 °C 预时效 24 h, 并在 200 °C 分别回归一定时间后再时效, 均显示出超过该合金预时效状态的强度, 甚至高于相同温度单级时效的峰值强度, 最高达到 795 MPa, 且显示出较好的延伸率. 显微组织分析及微区成分分析表明, 较短时间的回归处理所引起的晶界无析出带经过再时效后变窄甚至消失, 对应的晶内组织也非常弥散. 而峰时效状态下虽然晶内组织弥散, 但都显示出明显的晶界无析出带组织特征. 铝合金回归再时效 (RRA) 状态的超峰值时效强度的原因可以归结为, 再时效使回归时产生的晶界无析出带变窄或消失, 使晶界强度提高; 与此同时, 晶内仍然保持和获得更加弥散的组织状态及更高的析出强化效应.

关键词 铝合金, 回归再时效, 时效强度, 晶界无析出带

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)12-1253-06

ANALYSIS ON THE BEHAVIOR OF EXCEEDING PEAK AGING STRENGTH OF ALUMINUM ALLOY AT CONDITION OF RETROGRESSION AND REAGING

NING Ailin^{1,2)}, LIU Zhiyi¹⁾, FENG Chun¹⁾, ZENG Sumin^{1,2)}

1) School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083

2) Department of Mechanical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422000

Correspondent: NING Ailin, professor, Tel: (0731)8836927, E-mail: nal57@163.com

Supported by National High Technical Research and Development Program of China (No.2001AA332030)

and Key Project of Science and Technology Department of Hunan Province (No.05GK2018)

Manuscript received 2006-01-04, in revised form 2006-06-23

ABSTRACT The tensile test indicated that after preaging at 100 or 120 °C for 24 h and retrogressing at 200 °C for various times and reaging treatment, the strengths of the three Al-Zn-Mg-Cu alloys are greater than those at preaging condition, some of them even exceed the peak strength of single-step artificial aging (T6), reach up to 795 MPa. The alloys exhibit a desired combination of tensile strength and elongation after retrogression and reaging (RRA) treatment. TEM and EDS analyses show that the precipitate free zones (PFZ) formed during retrogressing in short period became narrowed and even disappeared after reaging treatment, while the second phase distributed dispersely in grain interior. Although the second phase in the alloys treated at T6 temper dispersed in grain interior, the PFZ in alloys still existed obviously. It is suggested that the exceeding peak aging strength in the RRA condition is ascribed to narrowing and even disappearing of PFZ, which reinforced the grain boundary, while the precipitates in the matrix still maintain a more dispersed distribution.

KEY WORDS aluminum alloy, retrogression and reaging, aging strength, precipitate free zone

Cina^[1] 于 1974 年提出的回归再时效 (RRA) 工艺

能够在保持铝合金 T6 状态强度的基础上将抗应力腐蚀性能提高到接近 T73 的水平, 为此各国开展了大量的研究工作^[2-8]. 但这些研究主要关注的是如何将 Cina 提出的工艺实用化, 而忽视了 RRA 对室温力学性能影响规律的深入分析. 而且, 目前在该方面也出现了不一致的报道, 如: 大西忠一^[9] 得出的不同温度下 7475 铝合金回归和再时效的硬度曲线, 呈现出大小与单级峰值时效硬度相

* 国家高技术研究发展计划项目 2001AA332030 和湖南省科技厅重点项目 05GK2018 资助

收到初稿日期: 2006-01-04, 收到修改稿日期: 2006-06-23

作者简介: 宁爱林, 男, 1957 年生, 教授, 博士生

同的硬度平台式变化规律. 在 Oliveira^[10] 的研究中也出现了近乎平台式的硬度变化规律. 而许多研究者^[11-13] 得出了比峰时效硬度更高的回归再时效硬度, 且呈单峰状变化特征. 这说明铝合金回归再时效的组织与室温力学性能的关系还远远没有被认识清楚. 为此, 本工作以 3 种 Al-Zn-Mg-Cu 合金为实验材料, 通过 RRA 处理、硬度及拉伸性能测试、透射电镜及能谱分析, 充分论证 RRA 状态下合金组织与室温力学性能的关系.

1 实验方法

实验材料为 3 种 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金, 化学成分如表 1 所示. 3 种合金按照如表 2 所示的工艺进行均匀化、热挤压和固溶处理. 按照表 3 所示的工艺参数对 3 种合金进行 RRA 处理. 合金硬度测试在 HVA-10A 型 Vickers 硬度试验机上进行, 实验载荷为 98 N, 持续时间 10 s, 每个测定值为 3 次测量的平均值. 拉伸力学性能实验在 CSS-44100 万能电子拉伸机上进行. 电镜薄膜样品先机械减薄至 10 μm , 然后采用电解双喷减薄, 双喷电压为 12—15 V, 电流为 70—90 mA, 液氮冷却样品. 透射电镜 (TEM) 观察在 Tecnai G² 20 透射电镜上进行, 电压为 200 kV. 并在透射电镜上采用能谱探头对各状态的晶界、晶内合金元素含量进行了分析.

表 1 3 种实验合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of three alloys tested

Alloy No.	(mass fraction, %)						
	Zn	Mg	Cu	Ag	Zr	Cr	Al
1	6.28	2.19	1.60	-	-	0.15	Bal.
2	9.99	2.50	1.72	-	0.13	-	Bal.
3	12.2	2.48	2.0	0.166	0.15	-	Bal.

表 2 3 种合金的实验热处理工艺

Table 2 The heat treatment of three alloys tested

Alloy No.	Homogenization	Extrusion ratio	Solid-resolution
1	460 °C / 36 h	17	470 °C / 1 h
2	400 °C / 12 h+	16.7	450 °C / 2 h+
	460 °C / 32 h		470 °C / 1 h
3	430 °C / 6 h+	17.5	450 °C / 2 h+
	455 °C / 16 h		470 °C / 1 h

表 3 对 3 种实验合金进行 RRA 各级时效处理的工艺参数

Table 3 Parameters used in retrogression and reageing heat treatment of three alloys tested

Alloy No.	Preageing temp. for 24 h, °C	Retrogression time at 200 °C, min	Reageing temp. for 24 h, °C
1	120	2, 6, 10, 18, 45	120
2	100	2, 4, 7, 10, 12, 17, 45	100
3	100	2, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 45	100

2 实验结果及分析

2.1 硬度与拉伸性能

硬度测试结果表明, 合金 1, 2 回归硬度曲线表现出双峰变化特征. 回归后合金 1, 2 对应的硬度低谷值分别在回归 6 和 7 min 处. 在再时效阶段, 硬度表现出单峰变化规律, 如图 1 所示. 从图中还可以看出, 合金 1, 2 在一定时间内回归后再时效的硬度均高于预时效状态 (合金 1, 120 °C / 24 h; 合金 2, 100 °C / 24 h)、甚至单级峰值时效态, 其规律与文献 [9, 10] 不同, 而与文献 [11—13] 相同.

表 4 给出了 3 种合金单级时效不同时间的拉伸性能. 图 2 是 3 种合金在 200 °C 回归再时效的力学性能变化曲线. 由图 2 可见, 合金 1 的两个不同回归时间 (200 °C / 2, 6 min) 的三级时效状态的抗拉强度 (见图 2a) 均高于单级峰值时效态 (120 °C / 24 h). 合金 2 经历 100 °C / 24 h 预时效处理及回归 10 min 以前的 RRA 状态的抗拉强度均高于合金的预时效状态, 而且 100 °C / 24 h + 200 °C / 7 min + 100 °C / 24 h RRA 状态的抗拉强度 (见图 2b) 甚至高于该合金单级峰值时效态的强度. 合金 3 在回归 15 min 以前的 RRA 状态的抗拉强度均高于合金的预时效状态, 而 100 °C / 24 h + 200 °C / 7 min + 100 °C / 24 h RRA 态的抗拉强度 (如图 2c 所示) 高于合金的峰值时效强度. 由此可见, RRA 状态的抗拉强度不仅可以

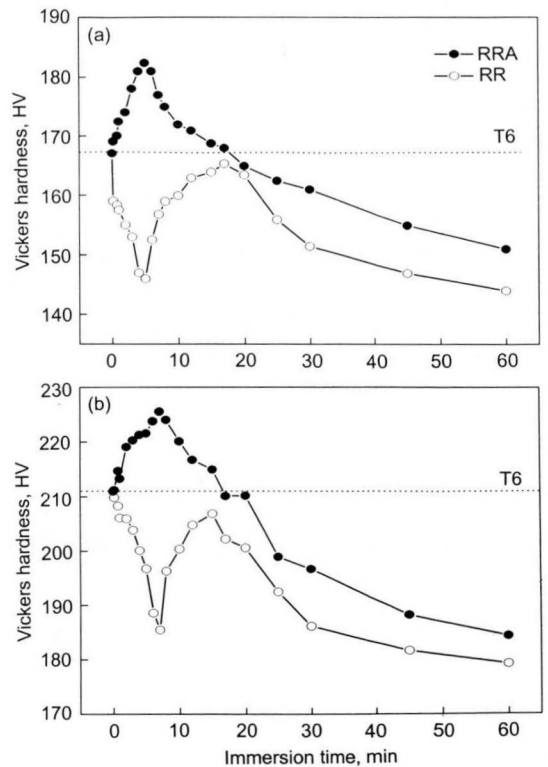


图 1 合金 1 和 2 在 200 °C 回归及再时效过程中的硬度曲线
Fig. 1 Curves of hardness of the alloys No.1 (a) and No.2 (b) during retrogression (RR) at 200 °C and after retrogression plus reageing (RRA) treatment

超过预时效状态，而且完全能够超过单级峰值时效强度，并且仍然表现出良好的延伸率配合。

表 4 合金单级峰值时效不同时效时间的拉伸性能
Table 4 Tensile property of the alloys after single-step artificial ageing for different times

Alloy No.	Parameter of ageing	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	δ_5 %
1	120 °C /24 h ¹⁾	665	617	11.4
2	100 °C /24 h	770	733	9.1
	100 °C /48 h ¹⁾	788	741	9.3
3	100 °C /24 h	727	655	9.8
	100 °C /80 h ¹⁾	754	689	9.0

1) peak ageing

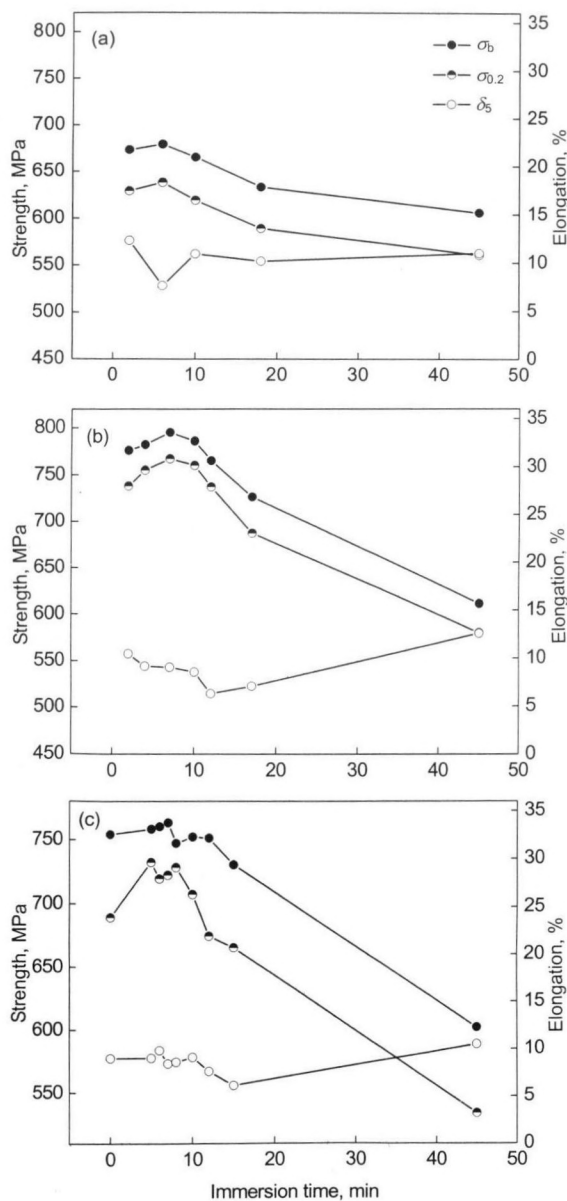


图 2 3 种合金 200 °C 回归再时效的力学性能变化曲线

Fig.2 Curves of mechanical properties of the alloys No.1 (a), No.2 (b) and No.3 (c) after RRA heat treatment

2.2 组织观察

对 3 种合金峰值时效态 (表 4) 的 TEM 观察表明，3 种合金显微组织中均出现较多的短棒状 η' (MgZn₂) 相 (如图 3 中箭头所示) 和大量的 GP 区，晶内析出相高度弥散，与这 3 种合金高达 665—788 MPa 的峰值时效强度 (见表 4) 相对应，是一种典型的 7000 系铝合金峰值时效的晶内组织状态。同时，3 种合金的峰值时效状态都出现了晶界无析出带组织，如图 4 所示。对合金 1 的 TEM 观察表明，合金 1 以峰值时效为预时效状态进行回归处理，晶界无析出带发生进一步宽化 (见图 4a, 5a)，经 120 °C /24 h 再时效后，无析出带变窄 (见图 5b, c)，甚至比预时效态 (峰值时效) 的无析出带的宽度还小，晶内析出相的弥散度也比峰值时效态的更大，如图 4a, 5c 所示。

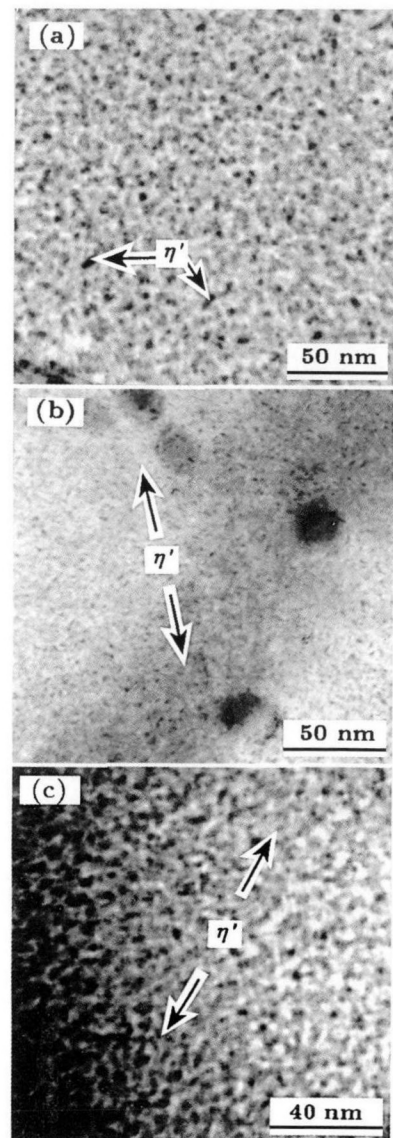


图 3 3 种合金峰值时效态组织的 TEM 像

Fig.3 TEM morphologies of precipitates in grain of the alloys No.1 (120 °C /24 h) (a), No.2 (100 °C /48 h) (b) and No.3 (100 °C /80 h) (c) at peak ageing state (short rod-like η' phases and GP zone)

对合金 2 的 TEM 观察表明, 该合金以 100 °C /24 h 欠时效态为预时效组织时, 未出现晶界无析出带 (见图

6a), 经过 200 °C /7 min 回归处理, 晶界出现较宽的无析出带 (见图 6b), 该无析出带在 100 °C /24 h 的再时效

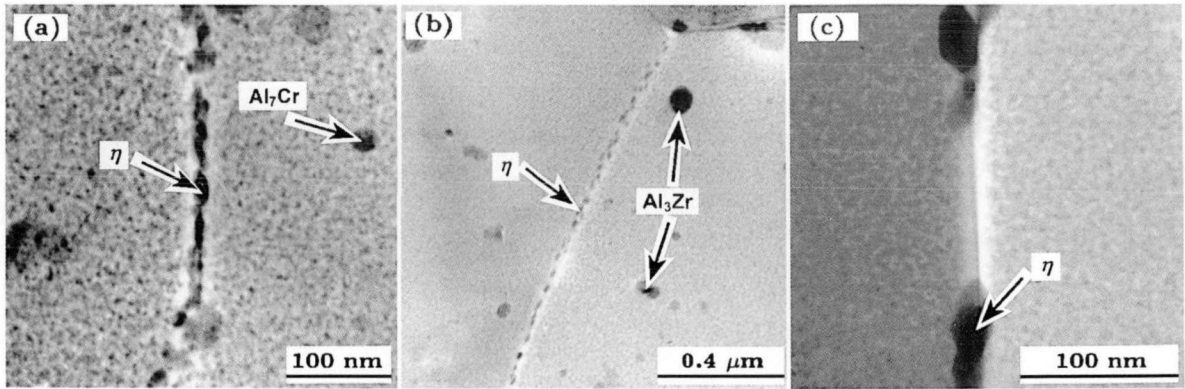


图 4 3 种合金峰值时效态晶界无析出带的 TEM 像

Fig.4 TEM images of precipitate free zone (PFZ) at grain boundary of the alloys No.1 (120 °C /24 h) (a), No.2 (100 °C /48 h) (b) and No.3 (100 °C /80 h) (c) at peak ageing state

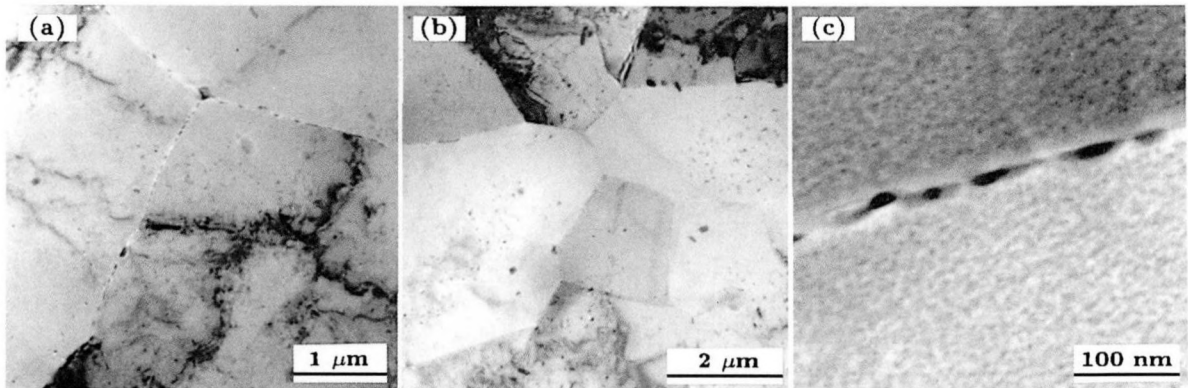


图 5 合金 1 回归再时效后晶界无析出带的 TEM 像

Fig.5 TEM images showing PFZ changed from wide to narrow zones for alloy No.1 (a) retrogressed at 200 °C for 6 min (b) reaged at 120 °C for 24 h at low magnification (c) reaged at 120 °C for 24 h at high magnification

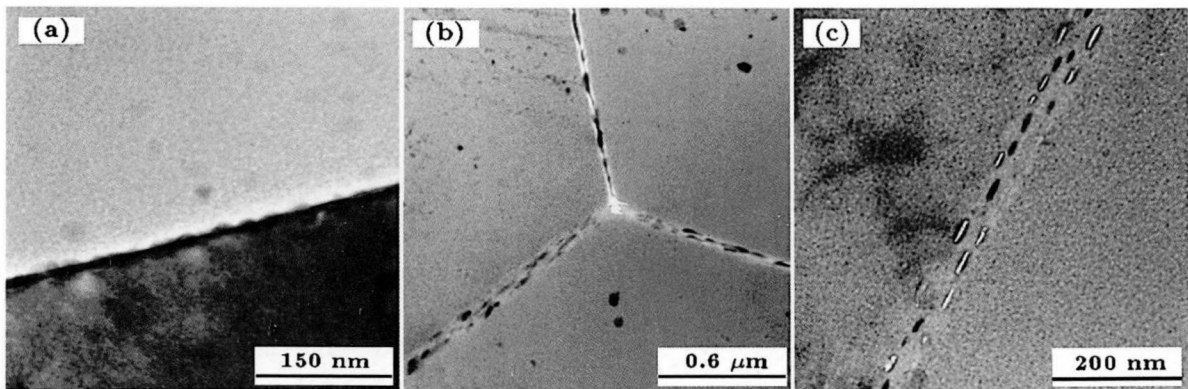


图 6 合金 2 晶内与晶界组织的 TEM 像

Fig.6 TEM morphologies of grain interior and grain boundary of alloy No.2

(a) no PFZ formed when preaged at 100 °C for 24 h (b) PFZ formed when retrogressed at 200 °C for 7 min (c) PFZ narrowed and "filled" by re-precipitating when reaged at 100 °C for 24 h, the second phases in grain still dispersely distributed

中被相当大程度地弥合 (见图 6c), 此时晶内组织具有与峰值时效组织同等的弥散程度。

能谱分析结果表明, 合金 2 预时效态 (100 °C /24 h) 的晶内、晶界溶质原子分布基本均衡; 经过 200 °C /7 min 的回归后, 晶界的溶质原子含量相对晶内的下降较多; 而经过 100 °C /24 h 的再时效处理, 晶界的溶质原子含量又大幅度回升, 达到了接近晶内溶质原子含量的水平, 如表 5 所示。

表 5 合金 2 在不同处理条件下溶质原子在晶内及晶界上的分布
Table 5 Concentrations of solute atoms in grain interior (G.I.) and at grain boundary (G.B.) of alloy No.2 under different treatment conditions

Treatment condition	Position	(mass fraction, %)			
		Zn	Mg	Cu	Al
100 °C /24 h	G.B.	6.50	3.90	3.10	86.50
	G.I.	6.45	4.05	3.00	86.50
100 °C /24 h+	G.B.	4.90	4.55	2.55	88.00
	200 °C /7 min	G.I.	6.90	6.00	2.60
100 °C /24 h+200 °C /	G.B.	6.30	4.90	3.70	85.10
	7 min+100 °C /24 h	G.I.	6.70	4.40	4.20

3 讨论

从图 1, 2 和表 4 的硬度和拉伸强度测试结果可以看出, 合金 1 的两个不同回归制度 (200 °C /2, 6 min) 的三级时效状态的抗拉强度均高于单级峰值时效态 (120 °C /24 h); 合金 2, 3 以表 3 所示的工艺参数进行 RRA 处理的试样在 200 °C 回归时间分别小于 10 和 15 min 的抗拉强度均高于其预时效状态 (100 °C /24 h) 强度; 而且合金 2, 3 在 100 °C /24 h+200 °C /7 min+100 °C /24 h 的 RRA 状态下的抗拉强度都高于其单级峰时效强度. 这说明, 回归再时效可以获得高于预时效甚至单级峰值时效的抗拉强度。

3.1 晶界组织演变及其影响

图 3 和图 4 显示, 3 种合金峰值时效态的析出相非常弥散, 以 GP 区为主, 还有少量的短棒状 η' 相, 这与其超高强度相对应. 但是 3 种合金都出现了晶界无析出带. 通常认为^[14-15]晶界无析出带是合金组织的薄弱部分, 削弱了晶粒间的结合力, 容易发生晶界集中变形, 降低了合金强度. 这说明 3 种合金的强化效应潜力并未得到充分挖掘。

合金 1 以峰时效态为预处理组织, 进行 200 °C /6 min 的回归处理, 晶界无析出带加宽 (见图 5a), 这显然是由于邻近晶界无析出带的基体析出相在回归过程中回溶的溶质原子向晶界平衡相 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 扩散并沉淀析出, 使得晶界平衡相粗化的同时, 造成晶界无析出带进一步加宽. 同理, 合金 2 的欠时效态虽然没有出现晶界无析出带, 但在 200 °C /7 min 的回归过程中都产生了不同程度的晶界无析出带, 而且晶界的第二相粒子也不同程度地聚集长大, 如图 6b 所示. 然而, 无论是以欠时效状态还是以峰

时效状态为 RRA 的预处理组织, 合金 1, 2 分别在 200 °C /6 min 和 200 °C /7 min 回归时形成的晶界无析出带, 都在 120 °C /24 h 和 100 °C /24 h 再时效中得到弥合, 如图 5b, 5c, 6c 所示. 能谱分析结果也表明, 合金 2 在 100 °C /24 h 的预时效状态下晶界、晶内的溶质原子含量基本相近, 没有晶界无析出带产生; 经过 200 °C /7 min 的回归处理, 晶界的溶质原子含量明显低于晶内的溶质原子含量, 显示出明显的晶界无析出带; 再经 100 °C /24 h 时效后, 晶界溶质原子含量又恢复到接近晶内溶质原子含量的水平, 显示出晶界无析出带基本被弥合及消除, 如表 5 所示. 很显然, 这是回归固溶的溶质原子在再时效过程中, 发生重新析出及分布的结果. 图 3a, 6a 所示的合金 1, 2 预处理状态都是以 GP 区为主, 含有少量短棒状 η' 相的组织. 该组织在 200 °C /6 min 和 200 °C /7 min 回归时, 大量的小尺寸 GP 区和 η' 相会溶解进入基体^[16-17], 增大了基体溶质原子的固溶度, 这些进入基体的溶质原子会通过扩散发生重新分布, 由高浓度的晶界两侧基体处向低浓度的晶界无析出带处扩散, 使得晶界无析出带处重新获得溶质原子的补充. 这些扩散进入晶界无析出带的溶质原子在再时效时以析出相的形式析出, 使得回归产生或宽化的晶界无析出带变窄甚至消除. 晶界无析出带的消除强化了晶界, 阻止了晶界的集中变形, 而促进晶内的均匀变形, 这无疑能够充分发挥合金的强化效应潜力, 对提高合金的强度有较大的贡献。

3.2 晶内组织演变及其影响

RRA 状态下合金室温力学性能的另一个重要影响因素, 就是再时效后的析出相弥散程度及相组成. 从 TEM 观察结果可以发现, 合金 1 以峰时效组织为 RRA 的预处理组织, 经过 RRA 后, 晶内析出相组织达到了与该合金峰时效析出相组织同等的弥散度, 其相组成都是由少量短棒状 η' 相和大量的 GP 区构成, 如图 3a, 5c 所示. 这样在晶内组织具有同等弥散度的情况下, 相对峰时效 (σ_b : 665 MPa, δ_5 : 11%) 而言, 晶界无析出带的消除使得合金 RRA 后具有更高的强度 (最高达到 679 MPa), 同时还能够保持高达 8% 的延伸率, 如图 3 及表 4 所示. 而合金 2 以 100 °C /24 h 欠时效态为 RRA 的预时效组织, 经过 RRA 后, 合金内的相组成仍然由大量的 GP 区和 η' 相构成, 但相对 100 °C /24 h 的预时效状态而言, 短棒状 η' 相明显增多, 而且 η' 相发生长大, 长度达到约 6 nm, 析出相数量及弥散度也相对增大, 如图 6a, b 所示. 显然, 虽然 100 °C /24 h 预时效态组织也没有出现晶界无析出带降低强度的因素, 但是在 RRA 状态下, 合金组织中 η' 相的增多、析出相数量及弥散度的增大都将有助于合金强度的提高, 使得合金 2 的 RRA 状态的强度高于 100 °C /24 h 预时效态, 如图 3b 及表 4 所示. 即使相对于峰时效状态而言, 合金 2 的 RRA 态的析出相数量及弥散度也明显增大, 如图 3b, 6b 所示. 在基本消除晶界无析出带的

前提下, 回归再时效态的抗拉强度达到了 795 MPa, 高于析出相弥散度较低的 100 °C /24 h 预时效态 (770 MPa) 及具有晶界无析出带的峰时效态 (788 MPa), 同时还保持了 9% 以上的延伸率. 同样的道理, 合金 3 在该 RRA 状态下也获得了超过其峰时效状态的抗拉强度.

4 结论

(1) 在一定的回归时间范围内, 合金 1, 2 经 RRA 后的硬度值均表现出高于预时效甚至峰时效硬度值的单峰变化特征.

(2) 合金 1 以峰时效状态为预时效组织, 其在 200 °C /6 min 回归及 120 °C /24 h 再时效后, 能获得超过合金峰时效 (665 MPa) 的抗拉强度, 最高达到 679 MPa; 而合金 2, 3 以 100 °C /24 h 欠时效状态为预时效组织, 在 200 °C /7 min 回归及 100 °C /24 h 再时效后, 获得超过预时效 (770 MPa) 甚至峰时效 (788 MPa) 的抗拉强度, 最高达 795 MPa, 并保持高达 9% 以上的延伸率.

(3) RRA 过程中的再时效可以消除合金在预时效及较短时间回归过程中产生的晶界无析出带, 同时还提高了合金晶内组织的弥散度.

参考文献

[1] Cina B. *US Pat*, 3,856,584, 1974-12-24

- [2] Wallace W, Beddoes J C, Demalherbe M C. *Can Aeronaut Space J*, 1981; 27: 222
- [3] Islam M U, Wallace W. *Met Technol*, 1983; 10(10): 386
- [4] Nguyen C D, Rajan K, Wallace W. *Metall Trans*, 1983; 14A: 1843
- [5] Danh N, Rajan, K, Wallace W. *Metall Trans*, 1985; 16A: 2068
- [6] Islam M U, Wallace W. *Met Technol*, 1984; 11(8): 320
- [7] Holt R T, Parameswaran V R, Wallace W. *Can Aeronaut Space J*, 1996; 42: 83
- [8] Rajan K, Wallace W, Beddoes J C. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2817
- [9] Oonishi C. *Heat Treat*, 1992; 32(2): 83
(大西忠一. 热处理, 1992, 32(2): 83)
- [10] Oliveira A F Jr. *Mater Sci Eng*, 2004; A379: 321
- [11] Meng Z F, Zheng Y, Long H W, Liu Y H. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 479
(孟昭富, 郑勇, 龙厚文, 刘玉惠. 金属学报, 1997; 33: 479)
- [12] Mo Z M, Zheng Z Q. *Alum Process*, 1996; 19(1): 28
(莫志民, 郑子樵. 铝加工, 1996; 19(1): 28)
- [13] Ural K. *J Mater Sci Lett*, 1994; 13: 383
- [14] Park J K, Ardell A J. *Acta Metall Mater*, 1991; 39: 591
- [15] Park D S. *Mater Sci Technol*, 1995; 11: 921
- [16] Knano M, Araki I, Cui Q. *Mater Sci Technol*, 1994; 10: 599
- [17] Robinson J S, Whelan S D, Cudd R L. *Mater Sci Technol*, 1999; 15: 717