

喷射沉积超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 回归再时效处理*

王洪斌^{1,2)} 崔华¹⁾ 郝斌¹⁾ 程军胜¹⁾ 黄进峰¹⁾ 张济山¹⁾

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

2) 鞍山科技大学材料科学与工程学院, 鞍山 114044

摘要 研究了回归及回归再时效处理对高 Zn 含量 (质量分数为 11.64%) 的喷射沉积 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金的显微组织及力学性能的影响. 通过透射电子显微镜 (TEM) 观察了回归及再时效合金的显微组织, 并对合金进行了力学性能测试. 结果表明, 随回归温度的升高及时间的延长, 其回归强度曲线呈现下降趋势, 再时效强度曲线为抛物线走势; 采用峰时效 (120 °C, 24 h) + 回归处理 (180 °C, 30 min) + 再时效 (120 °C, 24 h) 的处理制度, 不仅能够获得优于峰时效的抗拉强度, 而且细化晶内组织, 是一种理想的回归再时效处理制度.

关键词 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 喷射沉积, 回归再时效, 显微组织, 力学性能

中图法分类号 TG146.21

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)12-1267-05

RETROGRESSION REAGING TREATMENT OF SPRAY DEPOSITED Al-Zn-Mg-Cu ALLOYS

WANG Hongbin^{1,2)}, CUI Hua¹⁾, HAO Bin¹⁾, CHENG Junsheng¹⁾, HUANG Jinfeng¹⁾,
ZHANG Jishan¹⁾

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Materials Science and Engineering, Anshan University of Science and Technology, Anshan 114044

Correspondent: WANG Hongbin, Tel: (010)62332244, E-mail: whbvip@tom.com

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No.2001AA332030)

Manuscript received 2005-04-13, in revised form 2005-06-17

ABSTRACT The microstructure and mechanical properties of retrogression and retrogression reaging (RRA) treated Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys with 11.64%Zn (mass fraction) prepared by spray deposited technology were studied using transmission electron microscopy (TEM) and MTS-810 materials test system. The results showed that with the increase of retrogression temperature and retrogression time, the ultimate tension strength (UTS) of the alloy were declined and that of RRA treated alloy exhibited a parabola feature. The UTS of the alloy treated under 120 °C, 24 h + 180 °C, 30 min + 120 °C, 24 h is superior to that of peak aging alloy, which is an ideal RRA treatment system for spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys.

KEY WORDS Al-Zn-Mg-Cu alloy, spray deposition, retrogression reaging, microstructure, mechanical property

采用传统铸造技术制备的 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 由于受到合金元素固溶度的限制, 其强度很难提高^[1-6]. 但采用喷射成形技术制备该合金^[7-12], 能够得到晶粒细小、组织均匀、偏析度小、致密度高的组织结构, 从而实

现了高的合金化程度, 为合金强度的进一步提高提供了可能. Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金属于时效硬化型合金, 采用 T6 处理, 能够实现近乎最高的强度. 采用回归再时效 (RRA) 处理, 合金不仅具有更高的强度, 而且还具有良好的抗应力腐蚀性能^[4-6].

对于 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的 RRA 处理, 大量文献^[2-6]报道, 其回归温度在 180—240 °C 之间, 回归时间为 0—600 s, 并且提出回归温度越高所用的回归时间越短. Park 等^[5]采用的回归温度为 240 °C, 得到的合理回

* 国家高技术研究发展规划资助项目 2001AA332030

收到初稿日期: 2005-04-13, 收到修改稿日期: 2005-06-17

作者简介: 王洪斌, 男, 1970 年生, 博士生

归时间为 30 s,但这种结果仅适于小试样(厚度 <1 mm).对于具有一定尺寸的拉伸棒材,需要重新调整回归时间和时间.目前,对于采用喷射成形技术制备的 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金,其 RRA 处理的组织与性能变化规律研究较少,特别是采用何种回归处理制度能够有效地提高强度尚需进行深入研究.

本工作研究了回归及再时效处理对喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的组织与性能的影响规律,确定了合理的 RRA 处理制度,为下一步的应力腐蚀性能研究打下了基础.

1 实验方法

本工作所采用的实验合金的化学成分(质量分数,%)为: Zn 11.64, Mg 2.84, Cu 1.98, Zr 0.20, Fe 0.072, Si 0.058, 余为 Al.

进行显微组织分析与力学性能测试的试样来自于喷射沉积挤压棒材(直径为 20 mm,长为 100 mm),其挤压比为 39.采用的固溶处理制度为: 450 °C, 1 h+475 °C, 1.5 h.峰时效处理制度为: 120 °C, 24 h, 水淬.由于实验条件的限制及工业化生产的需要,本工作选取了较长回归处理时间的方法.回归处理制度由两部分组成:(1)回归温度为 180 °C,回归时间分别为 15, 30, 60 和 120 min, 水淬.(2)回归时间为 30 min,回归温度分别为 180, 200 和 220 °C, 水淬.再时效与峰时效的处理制度相同,亦为 120 °C, 24 h.

采用 H-800 透射电子显微镜(TEM, 200 kV)对合金的微观组织进行观察及分析. TEM 所用薄片取材于拉断后的试样,采用双喷电解抛光.采用 MTS-810 型材料试验机对拉伸棒材进行测试,每种处理制度下拉伸 3 根棒材,取其平均值作为实验测量值.

2 实验结果

2.1 回归再时效处理对合金力学性能的影响

回归温度为 180 °C 时,回归时间与合金抗拉强度的关系曲线见图 1.从图可见,随回归时间的延长,合金的拉伸强度近乎成直线下降趋势;经再时效处理后,合金的拉伸强度成“抛物线”特征.采用回归温度为 180 °C, 30 min 的 RRA 处理的合金抗拉强度最高,且优于峰时效的抗拉强度.这种结果与 Park 等^[5]在研究 RRA 处理时得到的规律基本一致.但对于大试样,合金需要在较长的回归时间才能达到最大强度.本工作考虑到工业化生产的需要,确定回归时间不低于 15 min.所以,从实验结果可知,回归时间为 30 min 是合适的.

在确定回归时间之后,采用调整回归温度的方法优化 RRA 处理制度.图 2 示出回归时间为 30 min 时回归温度与合金的抗拉强度的关系曲线.从图可见,其变化规律与图 1 相似.随着回归温度的升高,抗拉强度随之降低.在回归温度为 220 °C 时,与峰时效相比,抗拉强度下降了 100 MPa 左右.采用 120 °C, 24 h 的再时效处理,抗

拉强度有所改善.由图 2 可知,采用 180 °C 回归及再时效处理的抗拉强度最高.

总之,回归处理使合金的拉伸性能降低,再时效处理使回归合金的性能重新提高.对于回归处理降低强度的原因可解释为:一方面,回归处理使合金内大量细小的强化相溶解,强化相进一步减少,使合金的性能下降;另一方面,回归处理使合金内较大的析出强化相粗化,使合金性能降低.这两方面的综合效应使合金强度迅速降低.再时效处理重新提高合金强度的原因与强化相的析出有关,这是因为回归处理时所溶解的强化相对于再时效处理温度来说,属于过饱和固溶状态,采用再时效处理能够使合金重新析出强化相,使合金的拉伸性能重新升高.

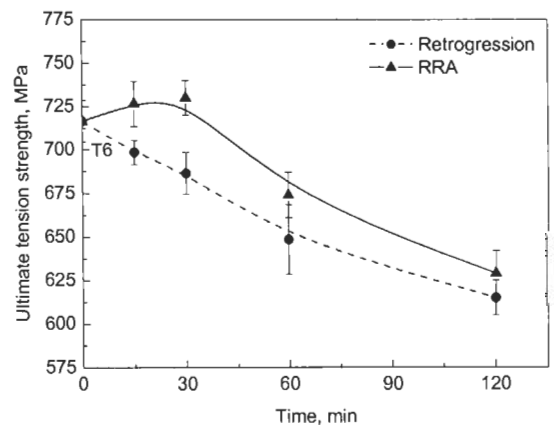


图 1 回归温度为 180 °C 时回归时间对喷射沉积 Al-11.64Zn-2.84Mg-1.98Cu 的抗拉强度的影响

Fig.1 Relationships of retrogression time and ultimate tension strength for the spray forming Al-11.64Zn-2.84Mg-1.98Cu, RRA curve performed a parabola feature (solution treatment: 450 °C, 1 h + 475 °C, 1.5 h, peak aging: 120 °C, 24 h + W.Q., regression temperature: 180 °C, RA in RRA: 120 °C, 24 h)

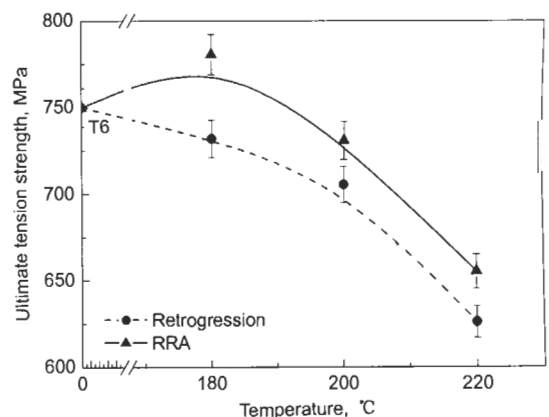


图 2 回归时间为 30 min 时回归温度对实验合金抗拉强度的影响

Fig.2 Relationships of retrogression temperature and ultimate tension strength, the UTS of RRA alloy is the highest at 180 °C (retrogression time: 30 min)

基于上述实验结果, 本工作选取 180 °C, 30 min 作为合金 RRA 处理时的回归处理制度. 但需要指出的是, 由于测试回归时间 (图 1) 和回归温度 (图 2) 的影响时采用了不同的实验条件, 所以导致两种拉伸性能结果存在一定的差异, 但其变化规律却具有重要的参考价值.

同时也发现, 实验合金在峰时效的条件下其抗拉强度仅为 750 MPa 左右, 没有实现本工作前期进行固溶处理制度研究时的实验结果 (抗拉强度高于 800 MPa)^[13]. 导致合金性能降低的原因有很多, 此处不再赘述.

2.2 回归再时效处理的时效析出行为

图 3 为峰时效合金的暗场像及基体 [332]_{Al} 带轴的选区电子衍射谱. 从图 3a 可知, 合金经固溶及峰时效处理后, 在晶内和晶界处析出大量强化相. 这种强化相是以半共格的 η' (MgZn₂) 相为主, 并有少量的 GP 区, 从而保

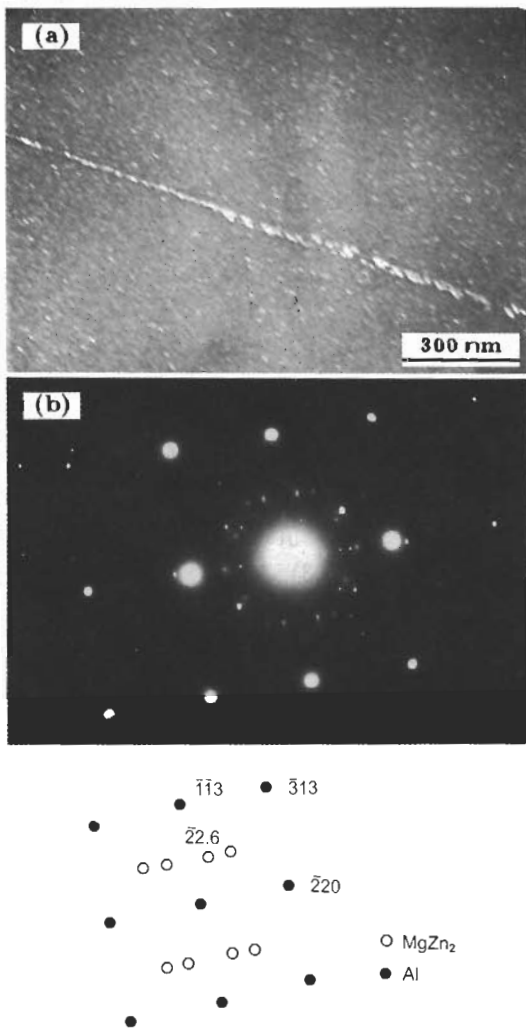


图 3 峰时效合金的暗场像、选区电子衍射谱照片及标定
Fig.3 Dark field image taken from spot $\bar{2}2.6$ of η' phase
 (a) EDP and indexing
 (b) of the peak aging alloy (120 °C, 24 h; [332]_{Al}), showing the η' phase distributed in the grain and at grain boundary

证了峰时效合金的高强度, 这也与文献 [14] 所报道的组织特征相似. 图 3a 是由 η' 相 $\bar{2}2.6$ 衍射斑 (图 3b) 形成的暗场像, 显示存在着大量的 η' 强化相.

利用 TEM 观测了回归时间对再时效合金显微组织的影响. 图 4 仅给出了 30 和 120 min 的结果. 随着回归时间的延长, 再时效合金的晶内析出相有所长大; 晶界析出相也有一定的变化, 但变化规律不明显. 特别是晶内析出相的长大与回归时间密切相关, 回归时间越长, 溶解的晶内析出相就越多, 合金的二次过饱和度越大, 导致再时效时重新析出的强化相也就越多, 晶内析出相细小. 但随着回归时间的延长, 合金在一定温度下是有一个固定溶解度的, 达到溶解度极限后, 没有发生溶解的一次强化相就会长大粗化, 出现如图 4b 所示的晶内强化相粗化现象.

与峰时效合金的析出相 (图 3) 对比可见, 回归时间为 30 min 时 (图 4a), 合金晶内析出相尺寸有所减小; 且晶界无沉淀带, 比较清晰.

由图 4 和图 1 的结果可知, 回归处理制度为 180 °C, 30 min 时, 能够实现再时效合金的组织与性能的优化, 是一个值得考虑的回归制度.

图 5 示出回归温度对再时效处理前、后合金组织的影响. 从 180 °C, 30 min 回归处理的 TEM 照片 (图 5a) 可以看出, 晶界析出相具有轻微断续的特征, 晶内析出相

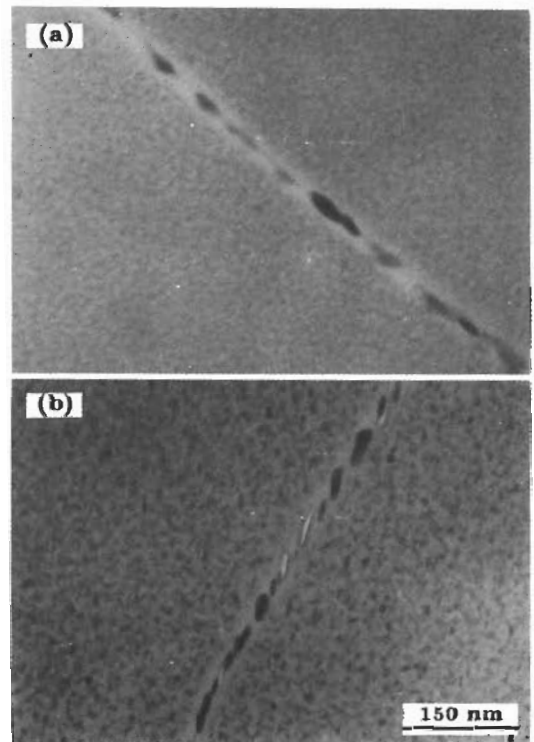


图 4 回归温度为 180 °C、回归时间分别为 30 和 120 min 时回归再时效合金的 TEM 像
Fig.4 TEM bright field micrographs of RRA alloys for retrogression times of 30 min (a) and 120 min (b). The second phases in grain grew up gradually with the extension of retrogression time

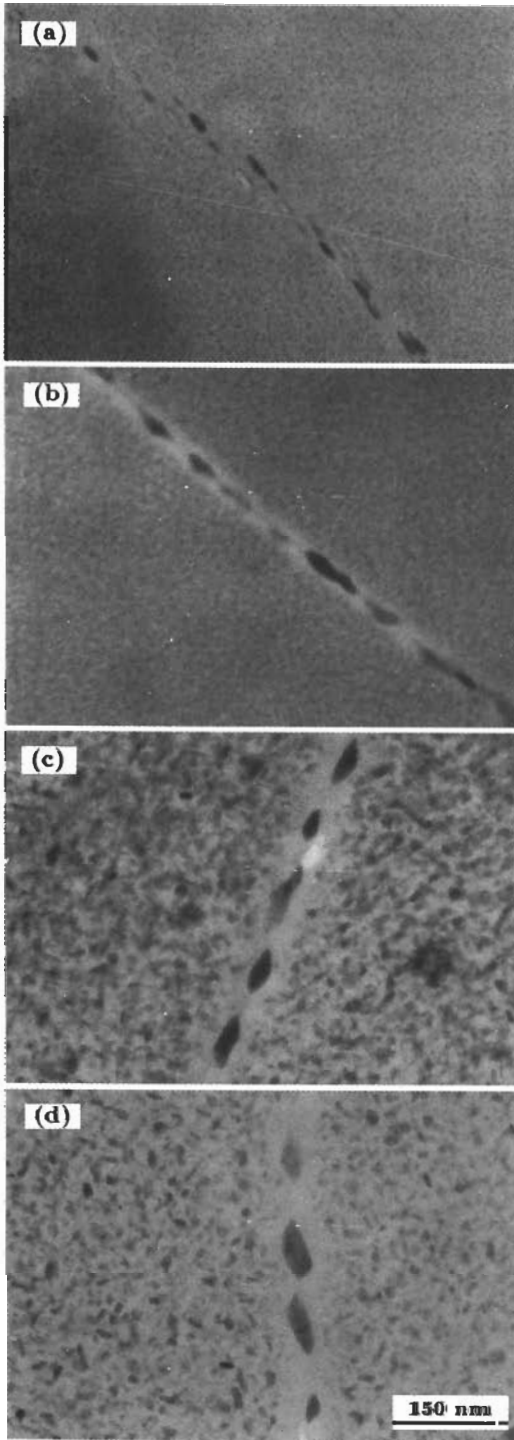


图5 回归再时效温度对实验合金 TEM 组织的影响

Fig.5 Bright field micrographs of regression alloys and RRA alloys at different regression temperatures, showing that the second phase of grain interior and grain boundary grew up gradually with the increase of regression temperature

- (a) T6 + 180 °C, 30 min
- (b) T6 + 180 °C, 30 min + T6, precipitates appeared in grain
- (c) T6 + 220 °C, 30 min, precipitates growing
- (d) T6 + 220 °C, 30 min + T6 (T6: 120 °C, 24 h), GP zone appeared

与峰时效合金相比明显减少,这是合金经低温短时时效处理,晶内析出相发生重熔的结果.采用再时效处理(图5b),晶界析出相的轻微断续特征没有改变,但晶内又开始有新相析出.

采用 200 °C, 30 min 回归处理的合金,与图 5a 相比,无论是晶内还是晶界都发生了明显的变化.特别是与峰时效相比,晶内析出相不是减少,而是发生了长大;晶界析出相也发生了长大,属于长大的初期阶段,呈链状分布特征.出现这种现象的原因是由于合金经 200 °C 回归后,一部分小的晶内析出相发生了溶解,另一部分较大的晶内析出相发生了长大现象的缘故.经再时效处理,晶界上表现为断续的点状分布特征,具有明显的晶界无偏析带.

采用 220 °C, 30 min 回归处理的合金(图 5c),其晶内析出相的长大更明显,出现了 η' 相和 η 相的混合特征,这直接导致合金强度下降.晶界析出相也具有断续点状分布特征.经再时效处理(图 5d),基体里重新析出 GP 区,使强度有所提高,但由于基体析出相长得过于粗大,性能提高受到限制.晶界析出相完全呈点状分布,其长度长大到 70—80 nm.

由上述各组织状态与性能分析可以认为,采用峰时效 120 °C, 24 h + 回归处理 180 °C, 30 min + 再时效 120 °C, 24 h 的处理制度是一种理想的时效处理制度.

3 讨论

回归再时效处理(RRA)是一种特殊的时效制度,其关键在于回归处理阶段.正是由于回归处理,才使得 RRA 合金在具有峰值时效强度的同时,具有 T7 状态的抗应力腐蚀能力^[4,5].

第一级时效处理与峰值时效的制度相同,具有峰值时效时的组织特征(如图 3),基体是均匀细小的 GP 区和少量的 η' 相,晶界是连续链状析出物($\eta' + \eta$).第二级时效即回归处理,由于温度高(180—220 °C),使晶内的 GP 区部分溶解,同时由于合金的晶界区域原子偏离平衡位置,能位较高,析出相成核的自由能障碍小,溶质偏析浓度高,成核速度快,无论在高角度还是低角度晶界上,析出相成核后迅速长大,且在此阶段已形成较稳定的 η' 和 η 相,在高温下不会回溶,还会向更稳定的方向发展,即析出物的尺寸加大并开始聚集,彼此失去联系,成为断续结构(如图 5 所示).第三级时效是再时效处理,能使高温过饱和状态的回归合金重新析出 GP 区,实现析出强化效应,使合金的强度得到回复和进一步提高.

不同回归条件下的 TEM 组织表明,回归温度越高,回归时间越长,回归效果越明显.这是因为温度越高,晶界与晶内的溶质与空位的扩散速度越快.回归处理制度为 180 °C, 30 min, 在再时效处理后合金强度最高;而对于经 200 °C, 30 min 和 220 °C, 30 min 及 180 °C, 60 min 和 180 °C, 120 min 回归处理的合金,在再时效

处理后试样强度较低,表明合金的回归处理过度.这种回归过度虽可使晶界充分进入过时效阶段,但晶内析出相已演变为大尺寸的 η' 和 η 相,属于过时效组织,则导致强度大幅度下降.所以,选择合适的回归温度和回归时间至关重要.

上述 RRA 处理制度的研究表明,采用 120 °C, 24 h+180 °C, 30 min+120 °C, 24 h 的时效制度能够提高合金的抗拉强度.至于该制度是否能够有效地提高抗应力腐蚀性能,尚需进一步研究.

4 结论

(1) 对喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金来说,随回归温度的升高和回归时间的延长,回归合金的拉伸强度成直线下降的趋势;回归再时效 (RRA) 合金的拉伸强度成“抛物线”特征.

(2) 过高的回归温度和过长的回归时间,使合金的晶界和晶内析出强化相长大及粗化,是合金强度大幅度降低的直接原因.

(3) 本实验合金采用峰时效 120 °C, 24 h + 回归处理 180 °C, 30 min + 再时效 120 °C, 24 h 的处理制度,获得了优于峰时效的抗拉强度,且细化了晶内组织.是一种理想的回归再时效处理制度.

参考文献

- [1] Hashemi H R, Ashoori H, Davami P. *Mater Sci Technol*, 2001; 7: 6394
- [2] Islam M U, Wallace W. *Met Technol*, 1983; 10: 386
- [3] Kanno M, Araki I, Cui Q. *Mater Sci Technol*, 1994, 10: 599
- [4] Rajan K, Wallace W, Beddoes J C. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2817
- [5] Park J K, Ardell A J. *Metall Trans*, 1984; 15A: 1531
- [6] Danh N C, Rajan K, Wallace W. *Metall Trans*, 1983; 14A: 1843
- [7] Lengsfeld P, Juarez-Islas J A, Cassada W A, Lavernia E J. *Int J Rapid Solidif*, 1995; 8: 237
- [8] Juarez-Islas J A, Perez R. *Mate Sci Eng*, 1994; A179/180: 614
- [9] Wei Q, Xiong B Q, Zhang Y A, Zhu B H, Shi L K. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2001; 11: 258
- [10] Belfort O, Solenthaler C, Speidel M O. *Mater Sci Eng*, 1995; A191: 113
- [11] Sanctis M D. *Mater Sci Eng*, 1991; A141: 103
- [12] Plies J B, Grant N J. *Int J Powder Metall*, 1994; 30: 335
- [13] Wang H B, Huang J F, Cui H, Zhang Y A, Xiong B Q, Zhang J S. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 827
(王洪斌, 黄进峰, 崔华, 张永安, 熊柏青, 张济山. 金属学报, 2004; 40: 827)
- [14] Salamci E, Cochrane R F. *Mater Sci Technol*, 2003; 19: 1130