

预回复对 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 挤压材固溶-T652 组织与性能的影响

许晓静, 蒋伟, 邓平安, 张香丽, 谈成, 孙良省, 范亚洲

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用硬度与电导率测试、拉伸试验、晶间腐蚀和剥落腐蚀试验并借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、电子背散射衍射 (EBSD) 等方法, 研究了预回复退火对 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 铝合金挤压材固溶-T652 处理组织与性能的影响。结果表明: 与未经预回复退火相比, 预回复退火可有效抑制合金的再结晶, 细化晶粒尺寸, 降低平均晶界角度, 显著提高低角度晶界百分比; 预回复退火能够保持同等抗拉强度的情况下, 提高该合金的屈服强度和抗腐蚀性能; 位错强化和低角度晶界强化是合金屈服强度提高的主要因素。

关键词: 预回复退火; 挤压材; 拉伸性能; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.2^{*1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185-(2017)03-0796-06

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金具有高的比强度和硬度、较好的耐腐蚀性能、较高的韧性以及优良的加工性能, 成为航空航天工业中重要的结构材料之一^[1-3]。然而随着工业的飞速发展, 对铝合金的性能提出不同要求, 而我国在高端铝合金的研究严重落后, 特别是预回复退火对铝合金组织与性能影响的研究极少。

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金是一种热处理强化型铝合金, 其合金性能与热处理工艺密切相关。Zn、Mg 含量越高, 元素偏析倾向越大, 成分越不均匀。固溶处理能够充分溶解粗大第二相, 提高其成分均匀性, 提高合金的力学性能。由于铝合金在挤压过程中发生很大变形, 合金内部储存了较大的形变储能。Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金挤压材在固溶处理时, 温度较高、时间较长, 形变储能易为再结晶提供再结晶驱动力使合金发生再结晶, 形成大尺寸晶粒, 不利于合金综合性能的提升^[4]。若铝合金挤压材在固溶处理之前进行预回复退火处理, 则能释放一部分内部形变储能, 减弱合金的再结晶驱动力, 从而有效抑制再结晶现象的发生。因此, 研究了预回复退火对 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 挤压材固溶-T652 组织与性能的影响, 以期为新型超高强铝合金挤压材热处理工艺的优化提供参考依据。

Mg (99.9%)、工业纯 Zn (99.9%) 和 Al-50%Cu、Al-4%Zr 及 Al-10%Sr 中间合金为原料, 熔炼温度为 700~740 °C, 浇注在 $\Phi 220$ mm 的铸铁模中, 铸锭质量大约为 28 kg。合金铸锭经 400 °C/6 h+420 °C/6 h+440 °C/6 h+460 °C/12 h 进行多级均质化处理后。在 480 °C 下挤压成 $\Phi 35$ mm 的棒料, 挤压比为 12:1。合金成分分析在德国 SPEC 光谱仪上测量。合金的化学成分测量结果如表 1 所示。预回复退火工艺为: 250 °C/24 h+300 °C/6 h+350 °C/6 h+400 °C/6 h。固溶处理采用三级固溶, 其工艺为: 450 °C/2 h+460 °C/2 h+470 °C/2 h, 固溶后立即水淬, 并随即施加 2%~3% 的压缩, 随后分别进行 T6 (121 °C/24 h) 时效处理。

金相试样的腐蚀试剂采用 Graff Sargent 试剂 (1 mL HF + 16 mL HNO₃ + 3 g CrO₃ + 83 mL 蒸馏水)。微观形貌在 Nikon EPIPHOH 300 金相显微镜和 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察。硬度采用 HV-1000 型显微硬度测试仪进行硬度测试, 电导率的测试采用 7501 型涡流导电仪。拉伸性能测试按照 GB/T 228-2002 标准, 在 WDW-200G 万能材料试验机上进行。XRD 分析在 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪上测

表 1 铝合金的实测成分

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloy ($\omega/\%$)					
Zn	Mg	Cu	Zr	Sr	Al
11.54	3.51	2.26	0.24	0.0025	Bal.

1 实验

合金制备采用 A00 工业纯 Al (99.79%)、工业纯

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 江苏省工业科技支撑计划项目 (BE2008118); 江苏大学优秀青年学术骨干培育专项基金 (1211110001); 江苏省高校研究生科研创新计划项目 (CX1110563); 江苏高校优势学科建设工程项目

作者简介: 许晓静, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn

试。晶间腐蚀试验按照 GB 7998-2005 标准^[5]和 ASTM G110-1992(2009)标准^[6]进行。剥落腐蚀(EXCO)试验采用 GB/T 22639-2008 标准^[7]和 ASTM G34-2001 标准^[8]进行,采用数码相机记录整体宏观形貌。评级代号: N 腐蚀不严重:表面上有微腐蚀或脱色现象; PA 表面轻微的点蚀; PB 表面点蚀严重; PC 表面呈严重点蚀,出现疱疤爆皮,并轻微的深入试样表面; EA、EB、EC、ED 分别代表剥落腐蚀逐渐加重。

2 结果与分析

2.1 金相组织

图1为 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 挤压材铝合金预回复+固溶+T652 和固溶+T652 处理后的金相组织。由图可见,2 种热处理状态下的合金金相组织中的晶粒均很细小,但存在少部分粗大未(难)溶第二相。粗大未(难)溶第二相的存在易在受力后容易成为裂纹源,影响材料的性能。

2.2 XRD 分析与位错强化

图2为分别经预回复+固溶+T652 和固溶+T652 处理后合金的 XRD 图谱及半高峰宽。

XRD 相干衍射区尺寸(d)、晶格畸变($\langle e^2 \rangle$)与半高峰宽($\delta 2\theta$)、各衍射峰最高峰位置(θ_0)、Cu K α 射线波长(λ)之间的关系,一般用下面函数描述^[9]:

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{(\tan \theta)^2} = \frac{\lambda}{d} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0} \right) + 25 \langle e^2 \rangle \quad (1)$$

图3分别为预回复+固溶+T652 和固溶+T652 处理

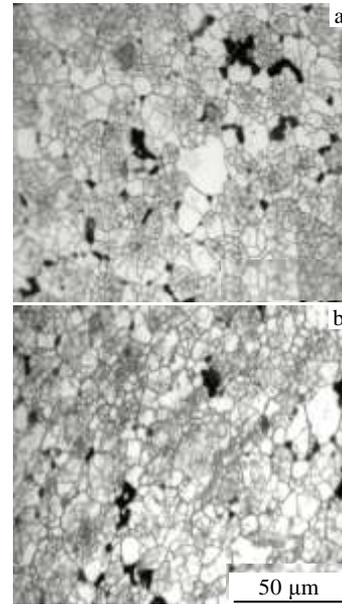


图1 不同热处理工艺的铝合金金相组织

Fig.1 Microstructures of Al Alloys with different heat treatments:

- (a) pre-recovery-annealing+solid-solution+T652 and
- (b) solid-solution+T652

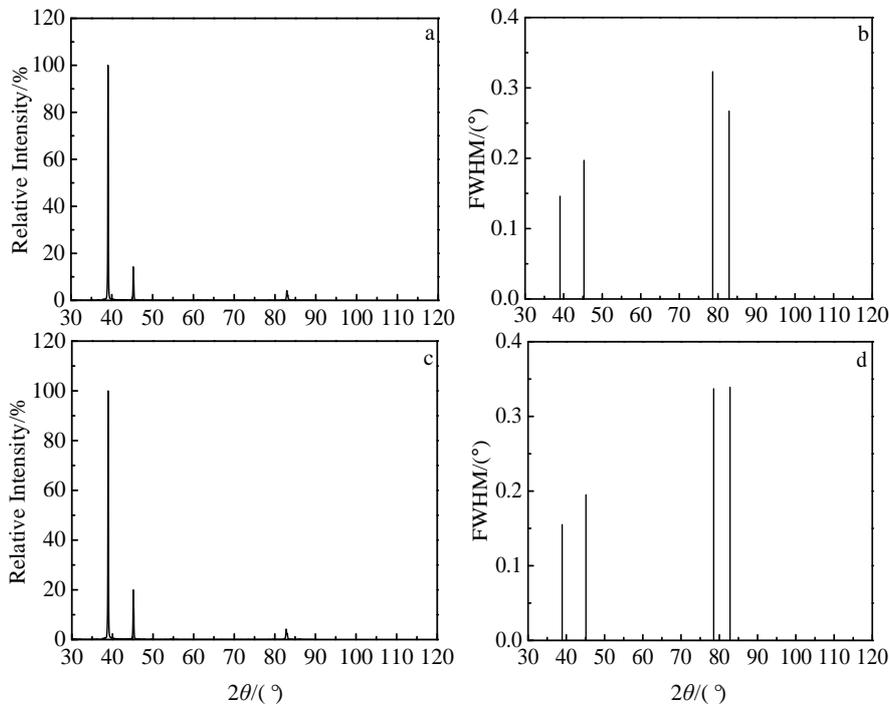


图2 不同热处理下的 XRD 图谱和半高峰宽

Fig.2 XRD patterns (a, c) and FWHM (b, d) of Al alloys after different heat treatments: (a, b) pre-recovery-annealing and solid-solution+T652; (c, d) solid-solution+T652

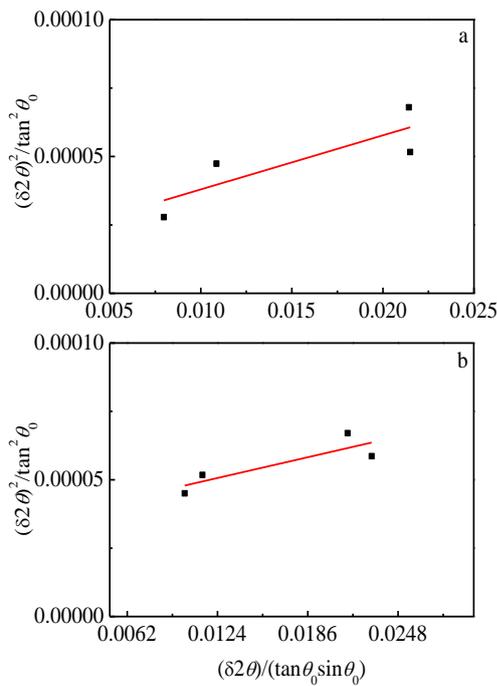


图 3 从 XRD 数据计算 XRD 相干衍射区尺寸和晶格应变
Fig.3 Integral breadth analysis to calculate average crystallite size and lattice strain from XRD data: (a) pre-recovery-annealing+ solid solution+T652 and (b) solid solution+T652

后铝合金 $(\delta 2\theta)^2 / \tan^2 \theta_0$ 与 $\delta 2\theta / (\tan \theta_0 \sin \theta_0)$ 之间的关系。通过线性回归，得出相干衍射区尺寸(d)和晶格畸变($\langle e^2 \rangle$)，其结果列于表 2。位错密度(ρ)与相干衍射区尺寸(d)之间的关系可用如下函数描述^[9]：

$$\rho = (2\sqrt{3} \langle e^2 \rangle^{1/2}) / db \quad (2)$$

式中， b 为柏氏矢量，对于 Al，值为 0.286 nm。计算得到的位错密度值列于表 2。

位错对强度的贡献 (σ_ρ) 与位错密度(ρ)之间的关系一般可由如下函数描述：

$$\sigma_\rho = M\alpha G b \rho^{1/2} \quad (3)$$

式中， M 、 α 、 G 分别为 Taylor 位向因子(不考虑织构时为 3.06)、数值因子(0.24)、剪切模量(26 GPa)，通过上式，计算得到位错强化 σ_ρ ，其值列于表 2。

由表 2 可以看出，与未经预回复退火的合金相比，

经过预回复工艺后，合金位错密度略高，说明预回复退火一定程度上能够保留合金的原始位错，抑制了合金的再结晶。其位错对强度的贡献约为 62.81 MPa，较未预回复退火提高了约 4.5 MPa。

2.3 EBSD 分析与低、高角度晶界强化

图 4 为经预回复和未经预回复处理的 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 铝合金的 EBSD 照片。表 3 为从 EBSD 分析计算得到的平均晶粒尺寸(L)、高及低角度晶界的百分比、高及低角度晶界的角度平均值。

由图 4 可见，与未经预回复退火的铝合金相比，经预回复退火处理的铝合金中大角度晶界明显较少。由表 3 可知，经预回复退火处理的铝合金中低角度晶界比例高达 79.3%，较固溶+T652 处理后合金的 54.7%，有大幅度提高。未经预回复退火处理的铝合金的晶粒平均尺寸和平均晶界角度分别为 10.19 μm ($\geq 1^\circ$)和 22.85°，而经预回复退火+固溶+T652 处理合金的晶粒尺寸和平均晶界角度分别为 4.32 μm ($\geq 1^\circ$)和 10.94°。可见，预回复退火处理后合金晶粒尺寸大幅度减小，晶粒明显细化。

位错强化 σ_ρ 、低角度晶界强化 σ_{LAGB} 及高角度晶界强化 σ_{HAGB} 对合金屈服强度的贡献可由下面函数进行描述^[10,11]：

$$\sigma_\rho + \sigma_{\text{LAGB}} = M\alpha G(b^2\rho + 3b(1-f)\theta_{\text{LAGB}}/L)^{1/2} \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{LAGB}} = M\alpha G[3b(1-f)\theta_{\text{LAGB}}/L]^{1/2} \quad (5)$$

$$\sigma_{\text{HAGB}} = K_{\text{H-P}}(f/L)^{1/2} \quad (6)$$

式中， f 为高角度晶界百分比， $K_{\text{H-P}}$ 为 Hall-Pech 系数，值为 0.04 MPa $\text{m}^{-1/2}$ 。晶界强化和位错强化对屈服强度的贡献值列于表 4。

由表 4 可知，2 种热处理状态下合金强化的主要区别在于低角度强化。与未预回复退火处理的合金相比，预回复退火后合金的低角度晶界强化提高了近 15 MPa，而高角度晶界强化提高不明显，仅提高了约 0.3 MPa。位错强化及晶界强化达 93 MPa，提高了近 14 MPa。因为预回复退火后，合金晶粒明显细化，保留了大量的低角度晶界，抑制了再结晶，从而提高了合金的抗拉强度。说明预回复退火处理能够提高合金的抗再结晶能力，保留大量的低角度晶界及亚晶组织，从而提高合金的屈服强度。

表 2 从 XRD 数据计算出的一些微观结构与力学性能的特征参数
Table 2 Microstructural and mechanical features calculated from XRD data

Heat treatment	Average grain size of coherent diffraction region, d/nm	Lattice strain/ $\times 10^{-4} \%$	Dislocation density, $\rho/\times 10^{14} \text{m}^{-2}$	Dislocations strengthening, σ_ρ/MPa
Pre-recovery-annealing+ solid-solution+T652	78.08	8.53	1.323033	62.81
Solid-solution+T652	126.72	11.9	1.138404	58.27

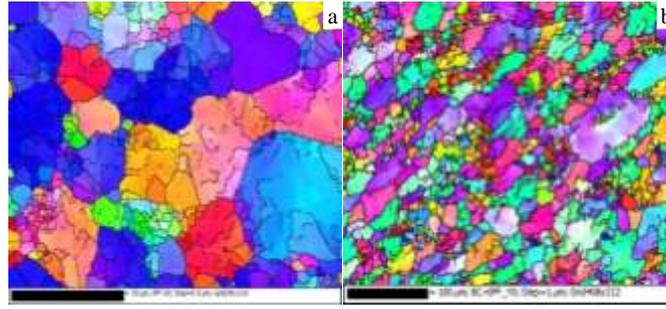


图 4 经不同热处理处理后铝合金的 EBSD 照片

Fig.4 EBSD microstructure of aluminum alloys after different heat treatments: (a) pre-recovery-annealing+ solid-solution+T652 and (b) solid-solution+T652

表 3 从 EBSD 分析计算得到的平均晶粒尺寸(L)、高及低角度晶界的百分比、高及低角度晶界的角度平均值

Table 3 Average values of grain size, percentage and average values of high-angle and low-angle grain boundaries from EBSD

Heat treatment	≥1°		1°~15°			≥15°		
	L/μm	θ/(°)	L _{LAGB} /μm	1-f	θ _{LAGB} /(°)	L _{HAGB} /μm	f	θ _{HAGB} /(°)
Pre-recovery-annealing+ solid-solution+T652	4.32	10.94	0.77	0.79	3.12	14.42	0.207	40.96
Solid-solution+T652	10.19	22.85	0.31	0.55	5.55	14.35	0.453	43.76

表 4 不同热处理下合金的晶界强化与晶粒内部位错强化

Table 4 Dislocation strengthening and grain-boundaries strengthening of aluminum alloy

Heat treatment	$\sigma_p + \sigma_{LAGB}/\text{MPa}$	σ_{LAGB}/MPa	σ_{HAGB}/MPa	$\sigma_p + \sigma_{LAGB} + \sigma_{HAGB}/\text{MPa}$
Pre-recovery-annealing+solid-solution+T652	84.10	55.92	8.75	92.85
Solid-solution +T652	70.86	40.32	8.44	79.29

2.4 硬度、电导率及拉伸性能

表 5 为预回复和未经预回复处理后的电导率、硬度、屈服强度、抗拉强度和延伸率。由表 5 可知，经预回复退火处理后合金电导率和硬度分别为 25.56 %IACS 和 2355 MPa，与未经预回复退火处理的合金相当。2 次热处理状态下，合金的抗拉强度均高达近 728 MPa，而预回复退火后屈服强度比未经预回复退火提高了近 15 MPa，这与理论结果相吻合。另外，预回复退火后合金的延伸性大幅度提高，提高了 13.0%。

2.5 晶间腐蚀和剥落腐蚀性能

图 5 为 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 铝合金挤压材在不同热处理下的晶间腐蚀形貌。由图 5 可知，与未经预回复退火处理合金相比，经预回复退火处理的合金的最大腐蚀深度为 120.0 μm，下降了 36.9 μm。

图 6 为 Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr 铝合金挤压材在不同热处理下的剥落腐蚀形貌。由图 6 可知，经

预回复退火处理后，合金右侧有部分区域没有发生剥落腐蚀，大部分表面发生轻微起层现象，其剥落腐蚀等级为 EB 级。而未经预回复退火处理的合金试样表面布满了腐蚀的点蚀坑，点蚀大量相连造成合金表面剥落腐蚀较严重，腐蚀等级为 EC 级。

晶界可以看作是有空位、间隙原子以及位错堆积起来的一种面层状晶体缺陷，也是各种杂质原子聚集的场所。晶界腐蚀与晶界上析出物形态分布密切相关，而剥落腐蚀又是一种特殊的晶间腐蚀，是表层晶界腐蚀产物体积增大，在晶界产生内应力，相互作用产生“楔子效应”撑起表层的金属层，引起表层起泡、剥层等现象，其影响因素与晶间腐蚀的基本相同^[12,13]。预回复退火能提高合金的抗腐蚀性能，其原因可能有以下几个方面：(1) 预回复过程中，原子在长时间高

表 5 经不同热处理下合金的硬度、屈服强度、抗拉强度、延伸率和电导率

Table 5 Electrical conductivity, hardness, yield strength, tensile strength and elongation after different treatments

Heat treatment	Hardness, HV/MPa	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Electrical conductivity/%IACS
----------------	------------------	--------------------	----------------------	--------------	-------------------------------

Pre-recovery-annealing+ solid-solution+T652	2355	668.2	727.7	6.4	25.56
Solid-solution +T652	2383	652.9	727.6	5.7	24.62

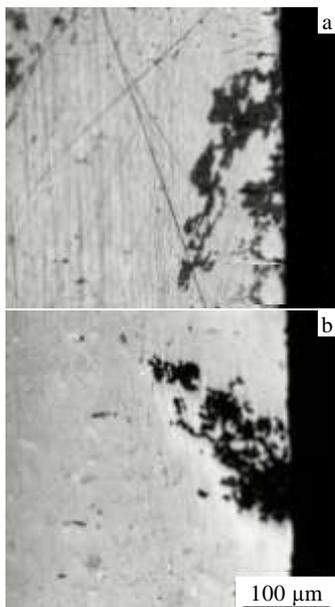


图 5 不同热处理下合金的晶间腐蚀形貌

Fig.5 Inter-granular corrosion morphologies of experimental alloy: (a) pre-recovery-anneal+solid-solution+T652 and (b) solid-solution +T652

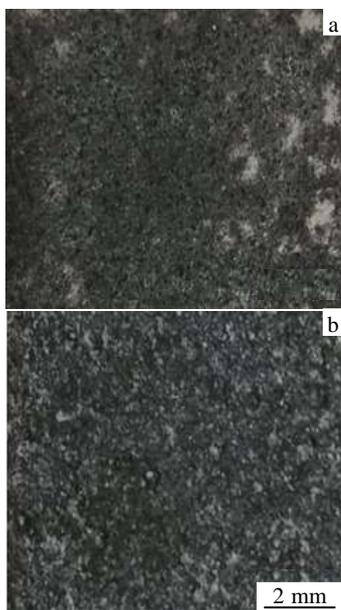


图 6 不同热处理下合金的剥落腐蚀形貌

Fig.6 EXCO morphologies of experimental alloy: (a) pre-recovery-annealing+solid-solution+T652 and (b) solid-solution+T652

温下保温，原子扩散速度加快，合金元素分布更加均匀，从而减少腐蚀源。(2) 预回复退火后，晶粒尺寸减小，其低角度晶间比例明显提高，降低了合金的晶界能，使得晶界活性降低，从而提高了抗腐蚀性。

3 结 论

1) 与未预回复退火处理的铝合金挤压材相比，预回复退火处理可有效细化合金的晶粒尺寸（从 10.18 μm 减小到 4.32 μm），降低晶界平均角度（从 22.9° 降低至 10.9°），显著提高低角度晶界百分比（从 54.7% 提高到 79.3%），抑制再结晶。

2) 与未预回复退火处理的铝合金挤压材相比，预回复退火处理后合金抗拉强度基本不变（728 MPa），屈服强度提高了约 15 MPa，延伸率提高了 13%，显著提高了拉伸性能。

3) 与未预回复退火处理的铝合金挤压材相比，预回复退火后合金的最大晶间腐蚀深度从 156.9 μm 减小到 120.0 μm，剥落腐蚀从 EA 级提高到 PC 级，抗腐蚀性能略有改善。

4) 经计算，与未预回复退火处理的铝合金挤压材相比，预回复退火后合金的位错强化及晶界强化从 79 MPa 提高到 93 MPa，其中低角度晶界为主要强化因素，与试验结果相吻合。

参考文献 References

[1] Wang Tao(王 涛), Yin Zhimin(尹志民). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(2): 19

[2] Cao Chunxiao(曹春晓). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2008, 29(3): 701

[3] Liu Xiaotao(刘晓涛), Cui Jianzhong(崔建忠). *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(3): 47

[4] Dai Xiaoyuan(戴晓元), Xia Changqing(夏长清), Liu Changbin(刘昌斌) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2007, 28(4): 59

[5] GB/T 7998-2005[S]. 2005

[6] ASTM G110-1992(2009)[S]. 1992

[7] GB/T 22639-2008[S]. 2008

[8] ASTM G34-2001(2007)[S]. 2001

[9] Xu Xiaojing(许晓静), Zhang Yunkang(张允康), Deng Ping'an(邓平安) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2014, 35(8): 36

[10] Marcello C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 413

- [11] Luo P, McDonald D T, Xu W. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(10): 785
- [12] Su Jingxin(苏景新), Zhang Zhao(张 昭), Cao Fahe(曹发和), *et al. Journal of the Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(3): 187
- [13] Li Wenbin(李文斌), Pan Qinglin(潘清林), Zou Liang(邹 亮), *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(1): 53

Effect of Pre-Recovery on Microstructure and Properties of Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr-0.0025Sr Aluminum Alloy Extrusion Subjected to Solid Solution-T652 Treatment

Xu Xiaojing, Jiang Wei, Deng Ping'an, Zhang Xiangli, Tan Cheng, Sun Liangsheng, Fan Yazhou
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Effect of pre-recovery solid solution-T652 treatment and solid solution-T652 treatment on microstructure and properties of Al-11.5Zn-3.5Mg-2.3Cu-0.24Zr-0.0025Sr aluminum alloy extrusion were studied by micro-hardness tester and electrical conductivity test, tensile test, intergranular and exfoliation corrosion experiment, scanning electron microscope (SEM) and electron back-scattered diffraction (EBSD). The results show that pre-recovery-annealing treatment can restrain recrystallization effectively, refine the grain size, reduce the average angle of grain boundaries, and increase the percentage of low angle grain boundaries significantly. Pre-recovery-annealing can improve the yield strength and the corrosion resistance performance, and maintain the same tensile strength. The increase of the yield strength is attributed to dislocation strengthening and low angle grain boundaries strengthening.

Key words: pre-recovery-annealing; extrusion; tensile properties; corrosion performance

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn