

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101792891 B

(45) 授权公告日 2011.04.27

(21) 申请号 201010158247.8

(22) 申请日 2010.04.28

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路1号

(72) 发明人 陈康华 彭国胜 陈送义

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡奕

(51) Int. Cl.

G22F 1/04 (2006.01)

G22F 1/053 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 85103014 A, 1986.09.10, 全文.

CN 101570838 A, 2009.11.04, 全文.

CN 1507501 A, 2004.06.23, 全文.

US 4477292 A, 1984.10.16, 全文.

US 3856584 A, 1974.12.24, 全文.

陈萍等. AlZnMgCu 合金的回归和再时效处理. 《沈阳工业学院学报》. 1994, 第13卷(第4期), 第67-71页.

宁爱林等. Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和电导率及抗应力腐蚀性能研究. 《材料热处理学报》. 2008, 第29卷(第2期), 第108-113页.

审查员 曾彩霞

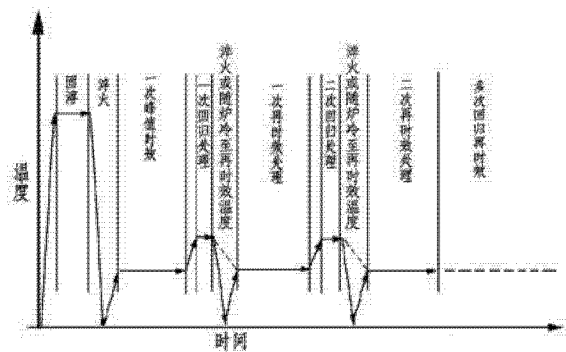
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的时效处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的时效处理工艺, 时效温度为 120℃ 保温 24h, 回归温度为 170-200℃ 保温 5-30min, 回归完毕后, 进行淬火处理或随炉冷却至再时效温度, 再时效温度为 120℃ 保温 24h; 在一次回归再时效后, 再进行一次或多次以上回归再时效处理。针对现有 Al-Zn-Mg-Cu 系合金峰值时效、过时效以及一次回归再时效热处理技术的不足和缺陷, 本发明者基于 Al-Zn-Mg-Cu 合金一次回归再时效后的再次回归处理中, 晶界析出相可继续长大和离散, 而晶内析出相仍可以再次溶入基体, 后续再时效时仍可再次析出至峰值时效状态的发现, 提出一种新的时效处理方法, 该处理方法能使 Al-Zn-Mg-Cu 系合金在保持强度的前提下, 大幅度提高抗腐蚀性能。



1. 一种 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的时效处理工艺,其特征在于:时效温度为 120℃保温 24h,回归温度为 170-200℃保温 5-30min,回归完毕后,进行淬火处理或随炉冷却至再时效温度,再时效温度为 120℃保温 24h;在一次回归再时效后,再进行一次或多次回归再时效处理。

2. 如权利要求 1 所述的铝合金的时效处理工艺,其特征在于:所述 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金为 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金。

3. 如权利要求 2 所述的铝合金的时效处理工艺,其特征在于:所述 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组分为:按质量百分数 Al-6.5Zn-2.4Mg-2.2Cu-0.13Zr。

4. 如权利要求 2 所述的铝合金的时效处理工艺,其特征在于:所述 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组分为:按质量百分数 Al-7.5Zn-1.5Mg-1.6Cu-0.12Zr。

5. 如权利要求 1~4 所述的铝合金的时效处理工艺,其特征在于:所述再进行多次回归再时效处理中的多次为两次。

## 一种 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的时效处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于铝合金热处理方法,特别涉及一种 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的时效处理工艺。

### 背景技术

[0002] Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金是一种可热处理强化的高强铝合金,利用淬火时效工艺可提高合金的强度,但在时效过程中晶界上析出相富集,呈连续分布,降低合金的韧性及抗腐蚀性能。为改善合金的韧性及抗腐蚀性能,人们主要通过多级时效工艺,调节晶内和晶界析出相分布状态。采用峰时效+过时效的双级时效工艺(中南大学学报(自然科学版),2007年,38卷第6期,P1045),其中第一级时效为低温预时效,相当于成核阶段,形成大量的 GP 区;第二级为高温时效,使晶界上的  $\eta'$  相和  $\eta$  相质点聚集、球化,从而破坏晶界析出相的连续性,改善合金的韧性及抗腐蚀性能。但在第二级时效时,晶内析出相的质点发生了粗化,因此,该时效制度是以牺牲合金强度来提高综合性能的。为解决强度和抗腐蚀性能之间的矛盾,Cina 提出回归再时效的三级时效工艺(US4477292, Metallurgical Transactions, 1984, Vols. 15A, P1531),该时效工艺是在峰值时效后加短时间的高温回归处理,然后再进行峰值时效处理,经过一次完整的回归再时效处理后,晶粒内部形成如同峰值时效状态的析出相而获得最大强度,而晶界析出相较粗大且不连续,改善合金的耐腐蚀性能。但由于回归时间有限,晶界析出相不能充分长大和分离,耐蚀性改善受到了限制。在回归再时效中,若延长回归时间,晶内析出大量平衡相降低了再时效的硬化效果,不能实现保持强度的同时进一步提高抗腐蚀性能。

### 发明内容

[0003] 针对现有 Al-Zn-Mg-Cu 系合金峰值时效、过时效以及一次回归再时效热处理技术的不足和缺陷,本发明者基于 Al-Zn-Mg-Cu 合金一次回归再时效后的再次回归处理中,晶界析出相可继续长大和离散,而晶内析出相仍可以再次溶入基体,后续再时效时仍可再次析出至峰值时效状态的发现,提出一种新的时效处理方法,该处理方法能使 Al-Zn-Mg-Cu 系合金在保持强度的前提下,大幅度提高抗腐蚀性能。

[0004] 本发明技术方案为:时效温度为 120℃ 保温 24h,回归温度为 170-200℃ 保温 5-30min,回归完毕,进行淬火处理或随炉冷却至再时效温度,再时效温度为 120℃ 保温 24h;在一次回归再时效后,再进行一次或多次回归再时效处理。

[0005] 发明人在研究中发现,对 Al-Zn-Mg-Cu 合金一次回归再时效后的再次回归处理中,晶界析出相可继续长大和离散,而晶内析出相仍可以再次溶入基体,后续再时效时仍可再次析出至峰值时效状态。经二次回归再时效处理的合金具有峰值时效强度,耐蚀性较一次回归再时效进一步提高。这为通过多级时效热处理工艺改善 Al-Zn-Mg-Cu 综合性能开拓了新的途径。

[0006] Al-Zn-Mg-Cu 系合金在一级时效中晶内析出细小非平衡强化相,在短时回归过程

中发生回溶；而晶界析出粗大平衡相，在回归过程中长成粗大和离散状使合金的沿晶腐蚀阻力得到提高，从而提高合金的耐蚀性；接下来的再时效过程中，晶内回溶的析出相重新析出产生强化效应，这是一次回归再时效的基本特征。但若要通过一次回归再时效工艺进一步提高合金的耐蚀性，势必要求延长回归时间以便进一步提高晶界析出相粗化和离散程度，但延长回归时间导致晶内析出相粗化长大而降低强化效果。为了解决一次回归再时效工艺提高耐蚀性和维持强度之间的矛盾，本发明提出多次回归再时效处理，其原理是通过多次回归处理，晶界析出相进一步粗化和离散、达到充分过时效状态，使合金获得高耐蚀性；而晶内析出相在多次回归再时效过程中重复发生溶解和再析出过程，不至于长大粗化，保持细小弥散峰时效状态，使合金保持峰值时效的高强度。

[0007] 与现有技术相比，本发明的优点在于：该时效方法能使 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的晶界析出相在一次回归再时效基础上进一步粗化、进一步增大离散度，使晶界析出相达到显著过时效状态，同时使合金的晶内析出相保持类似峰值时效析出状态，获得高强度，从而在保持硬度（强度）的前提下，大幅度提高合金抗腐蚀性能。

[0008] 采用本发明的二次回归再时效处理的样品，其电导率（% IACS）与二级过时效处理的样品的电导率相当，其硬度与一次回归再时效处理的样品相当。采用三次回归再时效处理的样品，其电导率（%IACS）比二级过时效处理的高，硬度比一次回归再时效处理的样品略低。与一次回归再时效处理样品比较，二次或三次回归再时效样品耐剥落腐蚀性能得到显著提高，比 T73 过时效样品更好。可见，经多次回归再时效工艺处理后，合金材料在保持强度的前提下，合金的抗腐蚀性能大幅度提高。

#### 附图说明

[0009] 图 1 是本发明工艺流程示意图；

[0010] 图 2 是合金经过不同时效工艺处理的电导率与维氏硬度；

[0011] 图 3 是合金经过不同时效工艺处理的剥落腐蚀性能，其中：N 是指未出现剥蚀，P 是指点蚀，E<sub>A</sub>-E<sub>D</sub> 是指剥蚀逐渐变严重。

#### 具体实施方式

[0012] 实施例 1-6 和对比例 1-2 采用 20mm 厚热轧态 Al-6.5Zn-2.4Mg-2.2Cu-0.13Zr（质量分数）铝合金板材。对比例 3 和实施例 7 采用 20mm 厚热轧态 Al-7.5Zn-1.5Mg-1.6Cu-0.12Zr（质量分数）铝合金板材。

[0013] 热轧后的材料采用固溶热处理工艺（480℃ /30min）后，通过二次或三次回归再时效处理制度进行时效，并与一次回归再时效处理和二级过时效处理制度进行比较（参见图 1）。除实施例 5 回归后采用随炉冷却外，其余例子回归后均采用淬火处理。

[0014] 剥落腐蚀（EXCO）实验参照美国 ASTM-G34-1979 标准进行，标准 EXCO 剥蚀溶液配比为 NaCl 4.0mol/L, KNO<sub>3</sub> 0.5mol/L 和 HNO<sub>3</sub> 0.1mol/L, 余量为蒸馏水（或去离子水），实验温度恒定为（25±2）℃，腐蚀介质体积与腐蚀面面积之比为 20ml : 1cm<sup>2</sup>。将试样在溶液中浸渍 48 h，在 0 ~ 24 h 内不间断观察评定等级。48 h 后将样品取出在潮湿状态时直接检验试样并评定等级，然后用水冲洗试样，在 30% 硝酸溶液中浸泡 2 ~ 3 min 去除腐蚀产物，再经水洗、吹干。

[0015] 对比例 1：

[0016] 试样采用二级 (110℃ /6h → 160℃ /10h) 过时效方式进行时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。随后将时效样品进行剥落腐蚀等级评定。评定结果如图 3 示。

[0017] 对比例 2：

[0018] 试样采用一次回归再时效 (120℃ /24h → 170℃ /30min → 120℃ /24h) 时效方式处理。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0019] 对比例 3：

[0020] 除试样合金成份不同外,方法同对比例 2。

[0021] 实施例 1：

[0022] 试样按对比例 2 进行一次回归再时效后,再按 170℃ /5min → 120℃ /24h 进行二次回归再时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0023] 实施例 2：

[0024] 试样按对比例 2 进行一次回归再时效后,再按 170℃ /30min → 120℃ /24h 进行二次回归再时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0025] 实施例 3：

[0026] 试样按对比例 2 进行一次回归再时效后,再按 200℃ /5min → 120℃ /24h 进行二次回归再时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0027] 实施例 4：

[0028] 试样按对比例 2 进行一次回归再时效后,再按 200℃ /30min → 120℃ /24h 进行二次回归再时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0029] 实施例 5：

[0030] 方法同实施例 2,除回归处理后随炉冷却至再时效温度。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0031] 实施例 6：

[0032] 试样按实施例 2 进行二次回归再时效后,再按 170℃ /30min → 120℃ /24h 进行三次回归再时效。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

[0033] 实施例 7：

[0034] 除试样合金成份不同外,方法同实施例 2。时效结束后进行硬度和电导率测试,实验结果如图 2 所示。剥落腐蚀等级评定,评定结果如图 3 所示。

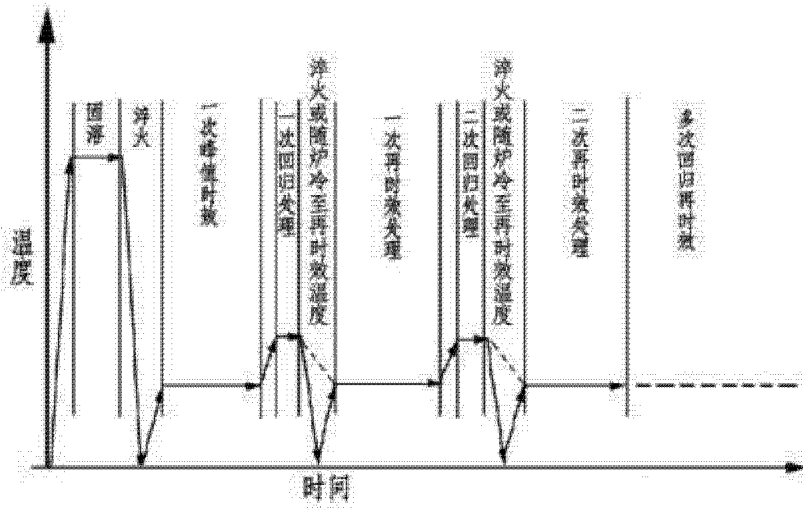


图 1

| 实例    | 时效方式      | 电导率 (IACS, %) | 硬度 (H <sub>v</sub> ) |
|-------|-----------|---------------|----------------------|
| 对比例 1 | 二级过时效处理   | 34.6          | 155                  |
| 对比例 2 | 一次回归再时效处理 | 32.5          | 180                  |
| 对比例 3 | 一次回归再时效处理 | 35.5          | 173                  |
| 实施例 1 | 二次回归再时效处理 | 35.1          | 179                  |
| 实施例 2 | 二次回归再时效处理 | 36.5          | 181                  |
| 实施例 3 | 二次回归再时效处理 | 35.5          | 183                  |
| 实施例 4 | 二次回归再时效处理 | 38.1          | 179                  |
| 实施例 5 | 二次回归再时效处理 | 39            | 177                  |
| 实施例 6 | 三次回归再时效处理 | 40            | 176                  |
| 实施例 7 | 二次回归再时效处理 | 37.6          | 170                  |

图 2

| 实例 <sup>Ⓔ</sup>    | 热处理方式 <sup>Ⓔ</sup>     | 剥落腐蚀时间(h) <sup>Ⓔ</sup> |                 |                  |                  |                  |                  |                  |
|--------------------|------------------------|------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                    |                        | 1 <sup>Ⓔ</sup>         | 2 <sup>Ⓔ</sup>  | 4 <sup>Ⓔ</sup>   | 8 <sup>Ⓔ</sup>   | 12 <sup>Ⓔ</sup>  | 24 <sup>Ⓔ</sup>  | 48 <sup>Ⓔ</sup>  |
| 对比例 1 <sup>Ⓔ</sup> | 二级过时效处理 <sup>Ⓔ</sup>   | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> | EB <sup>Ⓔ</sup>  |
| 对比例 2 <sup>Ⓔ</sup> | 一次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>+Ⓔ</sup> | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> | EB <sup>Ⓔ</sup>  | EC <sup>Ⓔ</sup>  |
| 对比例 3 <sup>Ⓔ</sup> | 一次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>+Ⓔ</sup> | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> | EB <sup>-Ⓔ</sup> | EB <sup>Ⓔ</sup>  |
| 实施例 1 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> |
| 实施例 2 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  |
| 实施例 3 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> |
| 实施例 4 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  |
| 实施例 5 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>Ⓔ</sup>  | EA <sup>+Ⓔ</sup> |
| 实施例 6 <sup>Ⓔ</sup> | 三次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  |
| 实施例 7 <sup>Ⓔ</sup> | 二次回归再时效处理 <sup>Ⓔ</sup> | N <sup>Ⓔ</sup>         | P <sup>Ⓔ</sup>  | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | P <sup>Ⓔ</sup>   | EA <sup>-Ⓔ</sup> | EA <sup>Ⓔ</sup>  |

图 3