



高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的 凝固态显微组织

滕海涛^{1,2}, 熊柏青^{1,2}, 张永安², 刘红伟², 贺 昕¹

(1. 北京有色金属研究总院 有研亿金新材料有限公司, 北京 102200;

2. 北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘 要: 利用 OM、SEM、XRD 及 TEM 等分析方法, 对几种高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的凝固态组织进行研究, 通过比较不同合金中一次凝固析出相的种类、形貌结构及合金元素在各相中的显微分布, 揭示了不同凝固析出相的形成过程与机理。结果表明: 法系 7449、7056 合金晶界处粗大析出相为 $T(\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2)$ 四元相共晶组织, 且大部分共晶组织网层状结构发达, 共晶组织特征明显; 美系 7136 与 7095 合金晶界处粗大的网状结构第二相数目大大减少, 主要以棒条状结构存在, 且部分粗大第二相是以两相($T(\text{AlZnMgCu})$ 与 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$)伴生的结构形态存在; 不同合金凝固态显微组织的差异是由合金成分的不同而导致的凝固进程的差异造成的; 其中, Cu 元素含量对凝固态组织中一次凝固析出相的种类及结构形貌有较大影响。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金; 显微组织; 非平衡共晶相; 凝固析出相

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Solidification microstructure of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys

TENG Hai-tao^{1,2}, XIONG Bai-qing^{1,2}, ZHANG Yong-an², LIU Hong-wei², HE Xin¹

(1. GRIKIN Advanced Materials Co., Ltd., General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 102200, China;

2. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Process,

General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The solidification microstructure of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys was studied by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The as-cast microstructure characteristics of alloys 7449, 7056, 7136 and 7095, including the once solidification precipitate type, morphology and the microdistribution of alloying elements, were investigated. And then the formation process and mechanism of different solidification precipitates were analyzed. The results show that the solidification precipitates in grain boundaries of alloy 7449 and alloy 7056 are non-equilibrium eutectic $T(\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2)$ phases, showing well-developed and obvious lamellar eutectic structure. Whereas, the number of coarse secondary phases that appears lamellar structure in as-cast alloy 7136 and alloy 7095 significantly decreases, and the non-equilibrium eutectic phases in grain boundaries mainly present rod-like morphology. Moreover, a association of $T(\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2)$ phase with $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ phase is often observed in the rod-like eutectic phases. The as-cast microstructure is determined by solidification process, which is affected by alloy composition to a great extent. The mass fraction of element Cu plays a crucial role in controlling the type and morphology of the non-equilibrium eutectic phases in grain boundaries.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu alloy; microstructure; non-equilibrium eutectic phase; solidification precipitate

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金, 又称为 7XXX 系铝合金, 是航空航天工业的重要结构材料之一, 是目前已成功实现商业化应用的各种变形铝合金中强度最高的一类。由于其具有密度低、强度高、热加工性能好、耐腐蚀性能较好和成本低等优点, 已广泛应用于航空航天和交通运输领域, 在国防建设和国民经济发展中具有极其重要的战略地位^[1-6]。

7XXX 系铝合金属于典型的热处理强化型铝合金, 其最终产品要依次经过铸锭坯熔铸、均匀化热处理、热变形加工、固溶淬火和时效热处理等制备加工工序。在不同工艺阶段, 合金的显微组织都会发生显著变化, 并将影响到后续工序合金的显微组织与结构。铸锭坯的熔铸是 7XXX 系铝合金制备加工工艺的起始与基础, 锭坯凝固态组织结构(如晶粒形态与尺寸, 凝固析出相的种类、形貌、数量与分布, 宏观与微观组织均匀性等)将直接影响到后续所有工艺过程与技术参数设计, 并在很大程度上决定着最终合金产品的微观组织与综合性能。目前, 国内外对于 7XXX 系铝合金的研究侧重于其锭坯熔铸工序后的均匀化、热变形加工、时效热处理工艺及各阶段过程中微观组织演化与合金性能等方面^[7-15]; 已有针对 7XXX 系铝合金凝固态组织的研究大都是关于微合金化元素添加对铸态组织的影响^[16-19]、喷射成形快速凝固后合金铸态组织特点^[20-23]等方面, 而对于高 Zn 含量 7XXX 系铝合金的凝固态组织, 特别是主合金元素 Zn、Mg 和 Cu 含量对凝固析出相的形貌结构、种类分布的影响及各析出相的形成过程与机理等方面的研究报道较少, 且研究缺乏深入的分析与讨论^[24-25]。

在此, 本文作者通过对法系合金 7449、7056 及美系合金 7136、7095 这 4 种高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的凝固态组织研究, 分析讨论合金化学成分的差异对其凝固态显微组织的影响以及不同凝固析出相

的形成过程, 揭示导致不同化学成分合金的凝固态组织中一次凝固析出相种类、形貌、分布等存在差异的原因, 从而最终确定合金组元 Zn、Mg 和 Cu 在 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金凝固过程中的合金化机理与作用。

1 实验

1.1 实验材料

根据实验选用的 7449、7056、7136 及 7095 这 4 种合金的注册化学成分范围^[26], 确定了各合金的实际化学组成, 如表 1 所列。合金铸锭坯熔铸选择原料分别为高纯 Al、高纯 Zn、高纯 Mg、高纯电解 Cu 及 Mg-Zr 中间合金(Zr 含量为 30%)、晶粒细化剂 AlTi5B1 丝。

1.2 实验过程与检测方法

液态金属的凝固组织除了受材料的化学成分影响外, 铸造工艺也是决定其最终显微组织的重要因素, 因为铸造工艺决定了熔体凝固过程的传热、传质及液体流动等^[27]。本研究中用不同牌号的合金熔铸均采用相同的工艺条件, 研究样品均选取铸锭的相同位置, 因此, 可以认为合金成分是导致不同研究用合金凝固态组织存在差别的唯一因素。

金相试样经粗磨、细磨和机械抛光后, 用 2.5% HNO_3 +1.5% HCl +1% HF (体积分数)的混合水溶液侵蚀, 采用 Zeiss Axiovert 200 MAT 型光学金相显微镜(OM)观察各合金的显微组织。XRD 及 SEM 分析样品均未经过腐蚀, 利用 X' Pert Pro MPD 型多晶 X 射线衍射仪进行 XRD 分析, 在 HITACHI-S4800 型扫描电子显微镜上进行显微组织观察和能谱分析(EDS)。

表 1 实验选用的高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 合金的注册化学成分范围^[26]及实际检测成分组成

Alloy	Value source	Mass fraction/%									
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Special	Al
7449	Registered	0.12	0.15	1.4-2.1	0.20	1.8-2.7	—	7.5-8.7	—	0.25Ti+Zr	Bal.
	Analyzed	<0.06	<0.08	1.90	—	2.28	—	8.59	—	0.11Zr	Bal.
7056	Registered	0.10	0.12	1.2-1.9	0.20	1.5-2.3	—	8.5-9.7	0.08	0.05-0.15Zr	Bal.
	Analyzed	<0.06	<0.08	1.63	—	2.01	—	9.42	—	0.11Zr	Bal.
7136	Registered	0.12	0.15	1.9-2.5	0.05	1.8-2.5	0.05	8.4-9.4	0.10	0.10-0.20Zr	Bal.
	Analyzed	<0.06	<0.08	2.16	—	1.95	—	8.58	—	0.11Zr	Bal.
7095	Registered	0.10	0.12	2.0-2.8	0.05	1.4-2.0	—	8.6-9.8	0.06	0.08-0.15Zr	Bal.
	Analyzed	<0.06	<0.08	2.24	—	1.78	—	9.09	—	0.11Zr	Bal.

凝固态试样通常不够致密, 利用 GATAN 公司生产的 PIPS-691 型精密离子减薄仪进行减薄以制取合格的透射电镜分析样品; 利用 JEM-2000FX 分析电镜对不同凝固析出相进行观察, 利用附加配置 NORAN-VOYAGER 型能谱仪对结构不确定的粗大第二相进行成分分析。

2 实验结果

2.1 合金的凝固态组织

实验选用 7449、7056、7136 及 7095 合金作为研

究对象, 图 1 所示为各合金的凝固态组织形貌。各合金的凝固态组织均为典型的枝晶结构, 其中浅色区域为 $\alpha(\text{Al})$ 基体, 在晶界处网状分布的黑色区域为非平衡凝固时形成的共晶组织。

图 2 所示分别为 7449、7095 合金晶间粗大凝固析出相组织相貌。可以看出, 7449 合金晶间凝固析出相为黑白相间的层片状结构, 为典型的共晶组织形貌; 而 7095 合金晶界相对较窄, 晶间析出相共晶组织特征不明显。同时, 在晶粒外缘靠近晶界周围存在大量细小的灰色组织, 这部分凝固析出相为 MgZn_2 相, 其组织形貌将在后面利用 SEM 及 TEM 进行更加详细的观察分析。

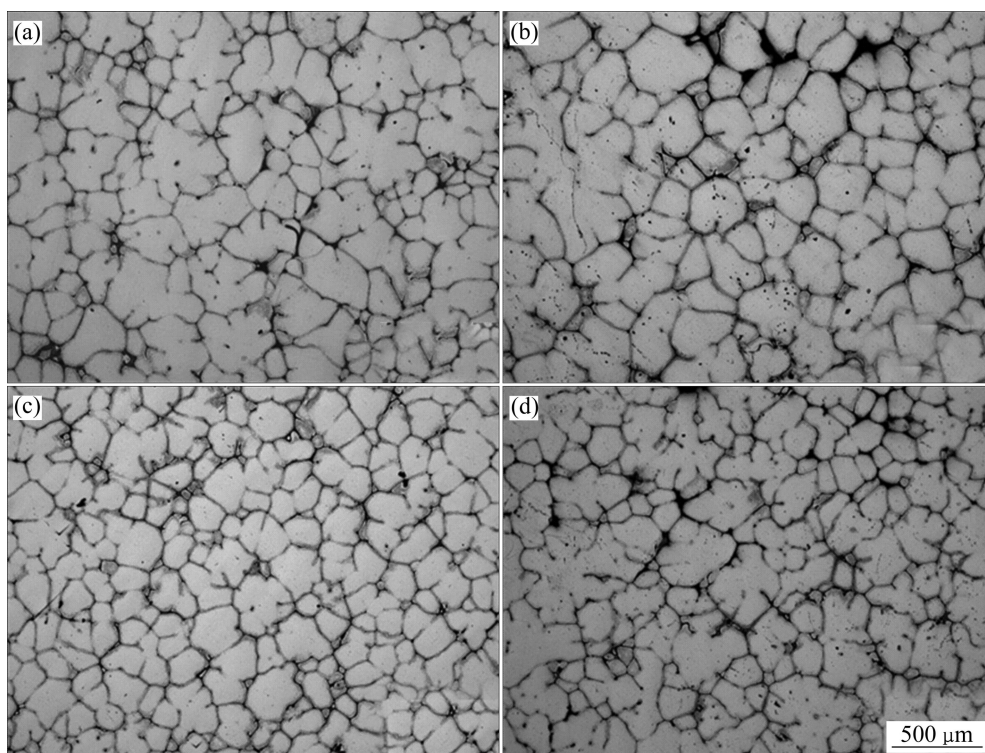


图 1 不同化学成分的 Al-Zn-Mg-Cu 合金凝固态光学显微组织

Fig. 1 Solidification optical micrographs of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloys with different chemical compositions: (a) 7449; (b) 7056; (c) 7136; (d) 7095

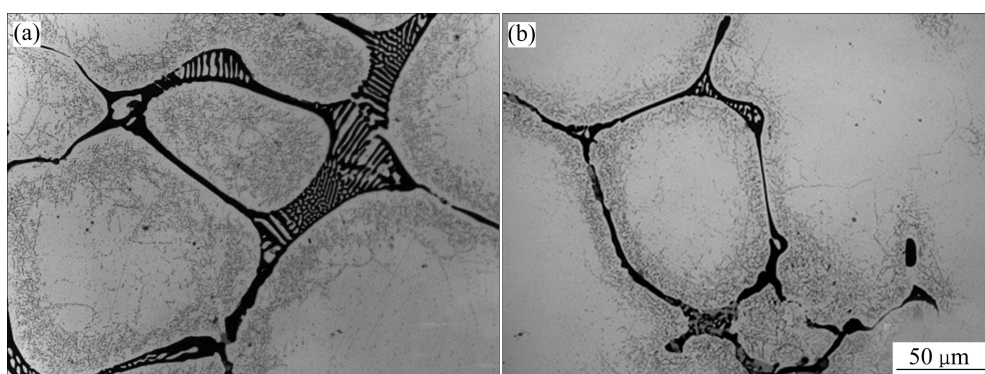


图 2 Al-Zn-Mg-Cu 合金凝固态晶界处非平衡共晶组织形貌

Fig. 2 Non-equilibrium eutectic microstructures of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloys: (a) 7449; (b) 7095

2.2 凝固态组织 SEM 观察分析

图 3 所示为法系 7449、7056 合金凝固态组织 SEM 图像。两种合金中凝固析出相在形貌、种类及分布形态上有着相似的特点, 其中浅色区域为非平衡凝固形成的粗大共晶组织, 且两种合金晶界处的非平衡共晶组织多为网层状结构, 如图 3(b)和(d)所示。

以 7449 合金为例对不同形貌凝固析出相进行 EDS 分析, 其结果如图 3(e)和(f)所示。结果表明: 晶界处粗大网层状结构相(见图 3(e)中 A)为 AlZnMgCu 四元相; 晶粒边缘靠近晶界处大量针状(实际为片状结构截面)析出相(见图 3(e)中 B)为 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相, 其组成元素 $n(\text{Zn}):n(\text{Mg})\approx 2:1$; 少量尺寸只有几微米大小的颗粒状析出相(见图 3(f)), 能谱分析显示为富 Fe 相(见图 3(f)中 C), 该相是 7XXX 系铝合金中较常见的一个高熔点难溶杂质相, 通常是以 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 的形式存在; 在富 Fe 相周围依附其长大的浅色析出相(见图 3(f)中 D)

依旧是 AlZnMgCu 四元相。上述各相具体元素含量如表 2 所示。

图 4 所示为 7136、7095 合金凝固态组织的 SEM 像。可以看出, 两种美系合金显微组织同样具有相似的特点, 其中浅色区域为非平衡凝固时形成的粗大第二相, 与法系的 7449、7056 合金相比, 美系 7136、

表 2 7449 合金凝固态组织中第二相的化学成分
Table 2 Composition of second phase in as-cast 7449 alloy measured by EDS

Zone	Mole fraction/%				
	Al	Zn	Mg	Cu	Fe
A	24.61	24.80	33.56	17.02	—
B	93.05	4.34	2.21	0.40	—
C	64.06	1.78	1.19	22.12	10.85
D	26.23	25.73	31.46	16.58	—

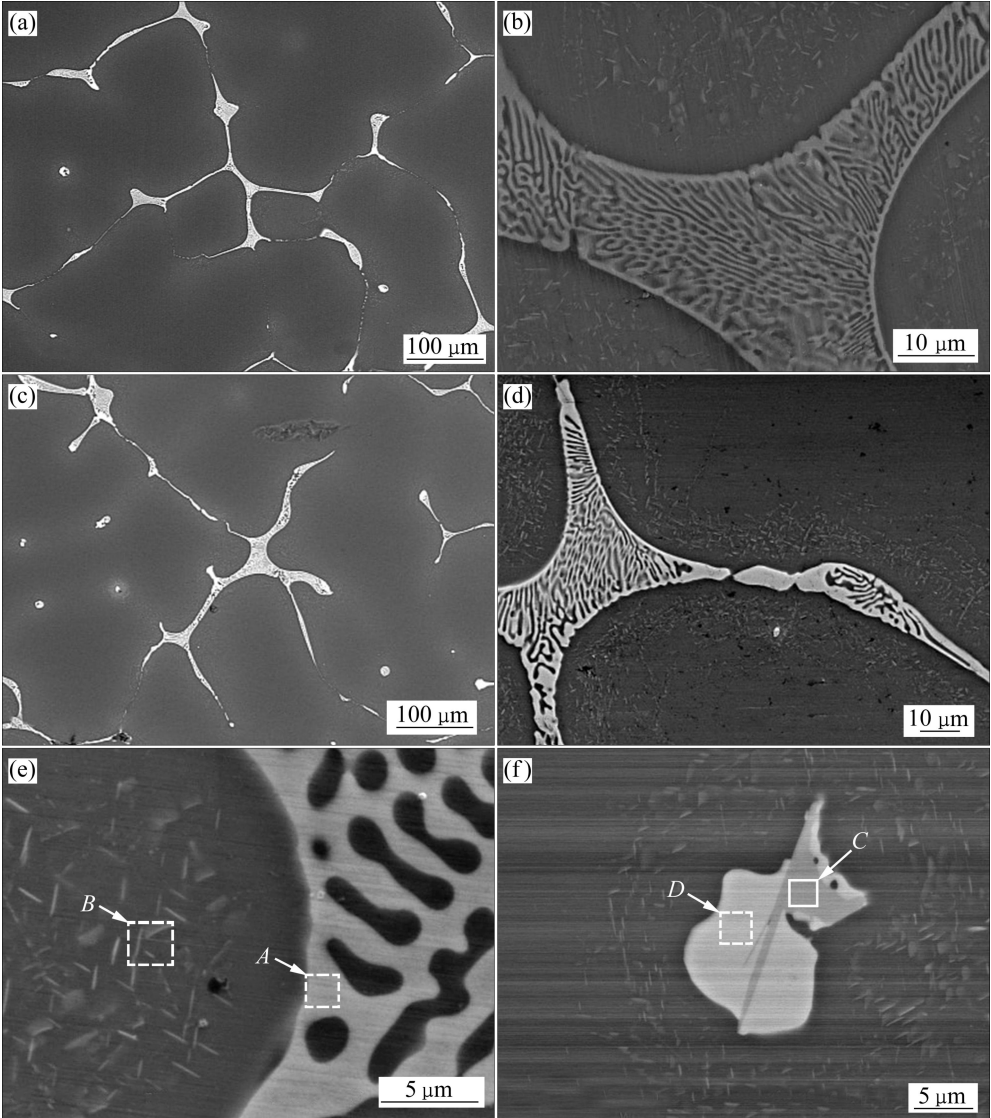


图 3 7449 及 7056 合金凝固态组织中凝固析出相的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of solidification precipitates of as-cast 7449 alloy((a), (b), (e), (f)) and 7056 alloy((c), (d))

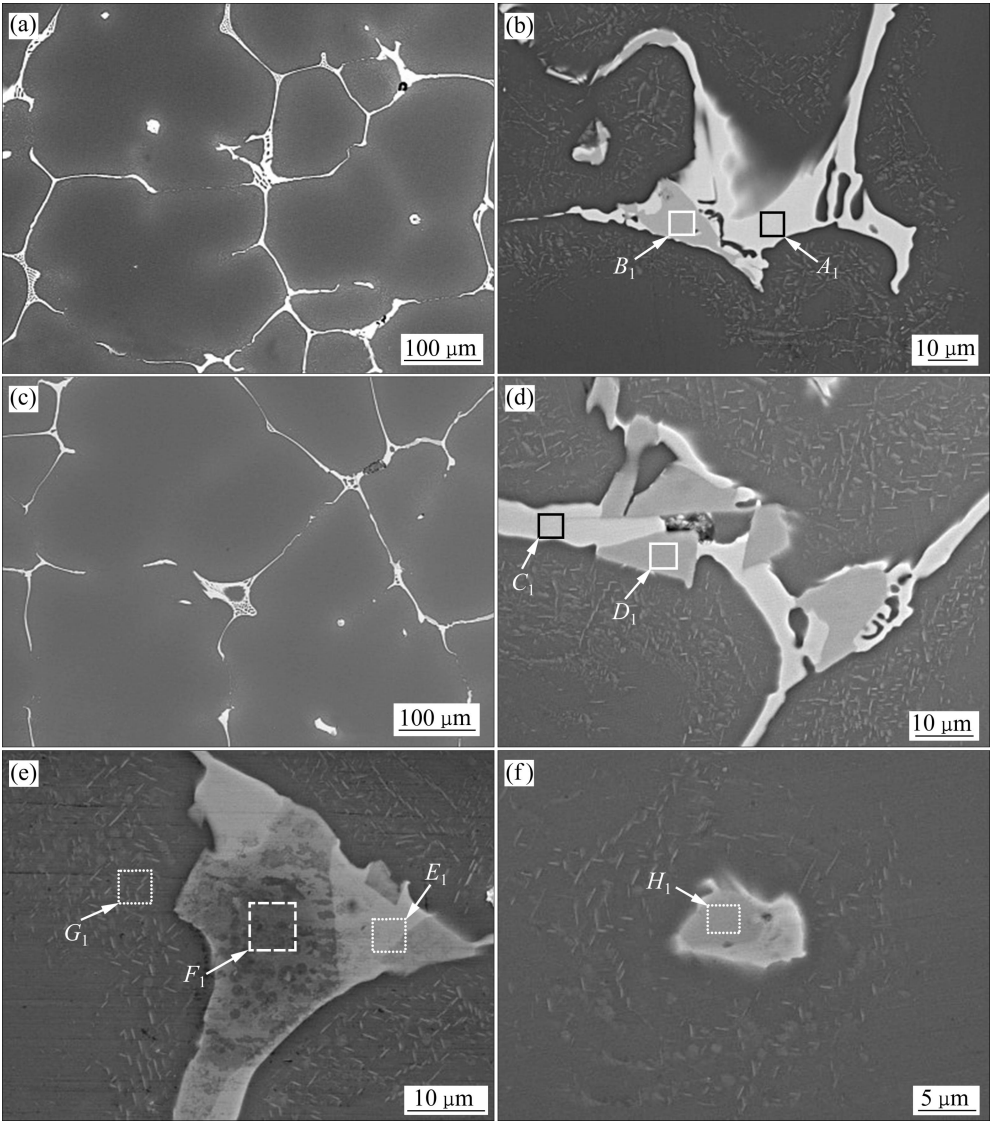


图 4 7136 及 7095 合金凝固态组织中凝固析出相的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of solidification precipitates of as-cast 7136 alloy((a), (b), (e), (f)) and 7095 alloy((c), (d))

7095 合金的晶界处粗大的网层状结构第二相数目大大减少，主要以棒条状结构存在；同时，某些棒条状结构的粗大第二相并不是由单一相构成，而是由两相或多相共同组成，如图 4(b)和(d)所示；基体组织中也存在大量弥散析出的细小 $MgZn_2$ 相。

对图 4 中标记组织进行 EDS 分析，结果表明，晶界处粗大第二相中浅色区域为 $AlZnMgCu$ 四元相，如图 4(b)、(d)、(e)中标记 A_1 、 C_1 和 E_1 所示；而与之相伴而生的深灰色区域为富 Cu 金属间化合物，如图 4(b)、(d)、(e)中标记 B_1 、 D_1 和 F_1 所示，其主要组成元素为 Al 和 Cu ，根据元素含量配比，判断其为 $\theta(Al_2Cu)$ 相；同时，凝固组织中还存在一些尺寸只有几微米大小的富 Cu 相与 $AlZnMgCu$ 四元相相伴而生的第二相颗粒，如图 4(f) 所示；以上所述各相的具体元素含量如表 3 所列。

表 3 7136 合金与 7095 合金凝固态组织中第二相的化学成分

Table 3 Chemical composition of second phase in as-cast 7136 alloy and 7095 alloy measured by EDS

Zone	Mole fraction/%			
	Al	Zn	Mg	Cu
A_1	23.85	25.01	33.99	17.15
B_1	70.39	—	—	29.61
C_1	23.30	28.40	32.66	15.64
D_1	69.87	1.90	0.54	27.68
E_1	25.34	28.55	30.48	15.63
F_1	65.75	4.20	2.66	27.39
G_1	92.35	4.39	2.16	1.10
H_1	69.41	2.92	0.83	26.84

能谱分析给出了各合金元素在不同析出相中的分布情况, 为更大范围地观察显微组织中各元素在基体与第二相中的分布与偏析情况, 对法系 7056、美系 7136 合金分别进行元素面扫描分析, 其结果如图 5 和 6 所示。可以看出, 元素 Zn、Mg 和 Cu 在晶界共晶组织处及第二相粒子上均存在着明显的富集现象, 但各元素的富集偏析程度也存在差别: 基体元素 Al 在晶粒与晶界处存在着最大程度的成分起伏, 而主合金元素中, Cu 元素偏析最严重, Zn 元素偏析次之, Mg 元素偏析状况较轻。

综上所述, 比较法系 7449、7056 及美系 7136、7095 这 4 种合金的组织形貌、一次凝固析出相的种类与结构、合金元素的分布, 可以看出: 1) 组织形貌。4 种合金的凝固态组织均为典型的枝晶结构, 在晶界处存在大量粗大的凝固析出相, 基体中存在大量细小的针状(实际为片状结构)相。2) 析出相的种类及结构。法系 7449 和 7056 合金晶界处的析出相为

AlZnMgCu 四元相共晶组织, 且大部分共晶组织网层状结构发达。美系 7136 和 7095 合金晶界处粗大第二相的网层状形态大大减少, 主要以棒条状结构存在; 棒条状第二相中存在两相($T(\text{AlZnMgCu})$ 四元相与 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相)相伴而生的组织结构。4 种合金基体组织中均存在大量细小的 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相。3) 元素分布趋势。合金元素 Zn、Mg 和 Cu 在晶界处偏聚, 形成 AlZnMgCu 四元相; 在第二相 Al_2Cu 形成区域, 元素 Al 和 Cu 富集偏聚, 而元素 Zn 和 Mg 的含量很少。显微组织面扫描分析表明, 基体元素 Al 在晶内与晶界处存在着最大程度的成分起伏, 主合金元素中, Cu 元素的偏析最严重, Zn 元素的次之, Mg 元素的相对最轻。

2.3 凝固态组织的 XRD 分析

利用 XRD 分析确定各合金凝固态组织中的相组成, 检测结果如图 7 和 8 所示。图 7 所示为快速扫描 XRD 谱(步长 0.0330° , 步进时间 20 s)。可以看出, 各

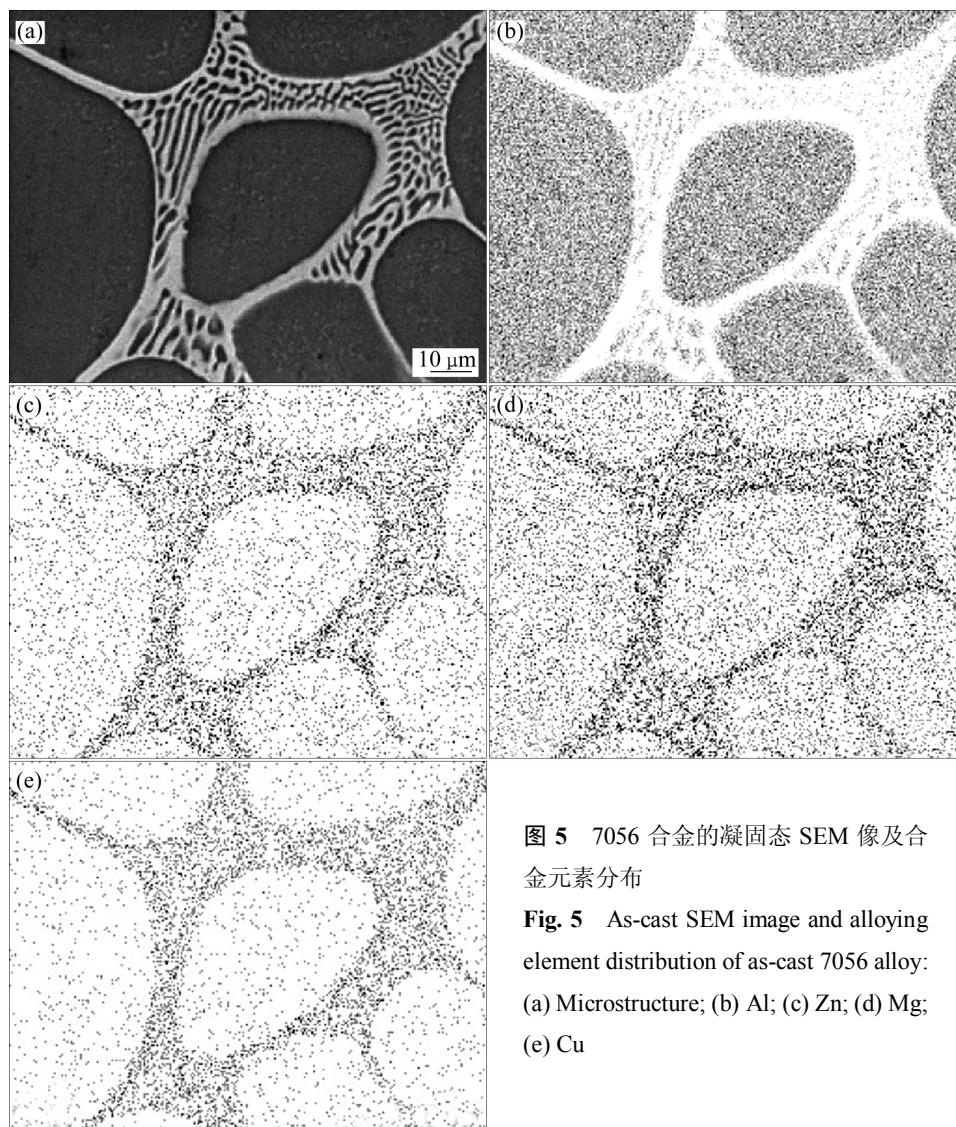


图 5 7056 合金的凝固态 SEM 像及合金元素分布

Fig. 5 As-cast SEM image and alloying element distribution of as-cast 7056 alloy: (a) Microstructure; (b) Al; (c) Zn; (d) Mg; (e) Cu

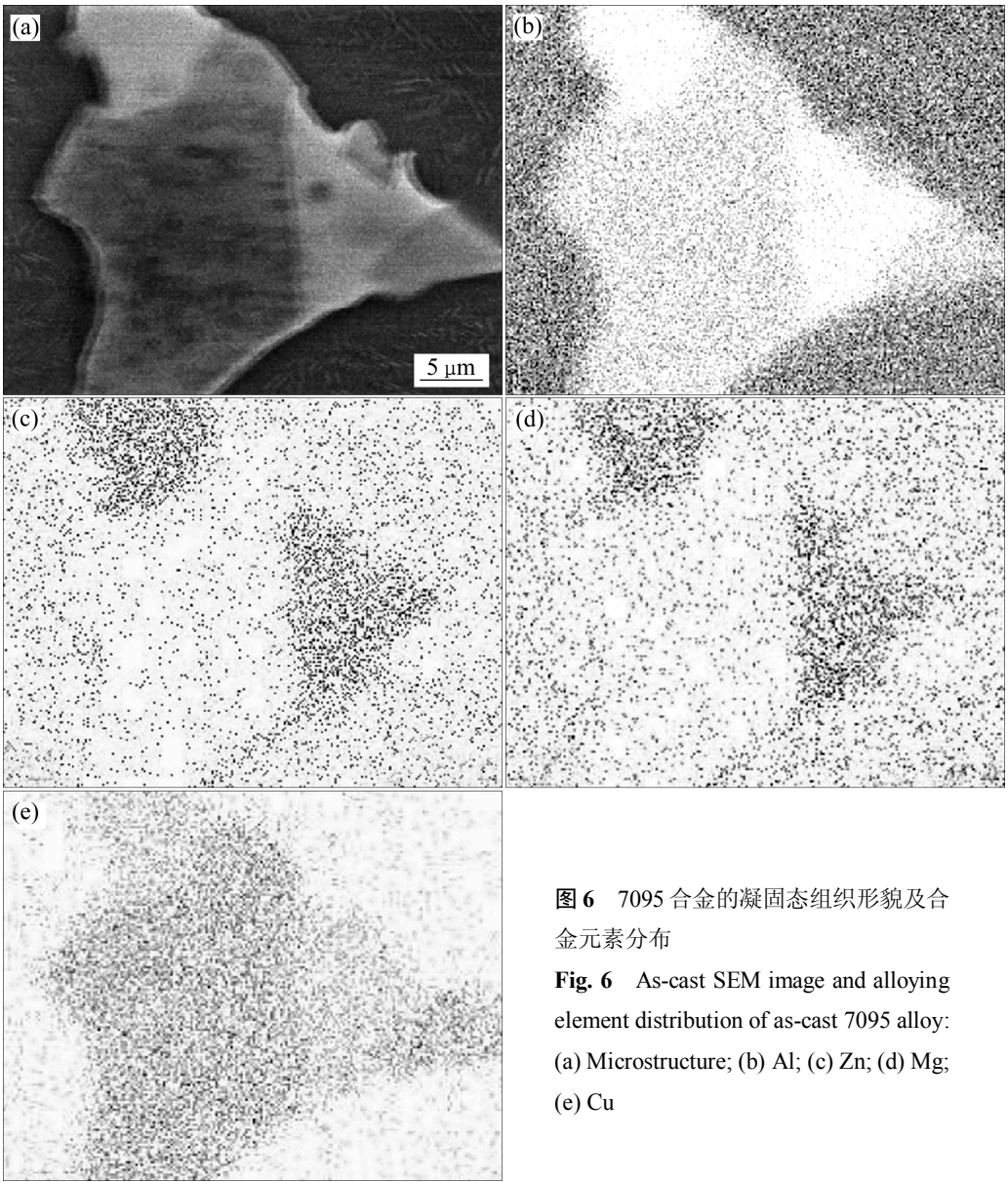


图 6 7095 合金的凝固态组织形貌及合金元素分布

Fig. 6 As-cast SEM image and alloying element distribution of as-cast 7095 alloy: (a) Microstructure; (b) Al; (c) Zn; (d) Mg; (e) Cu

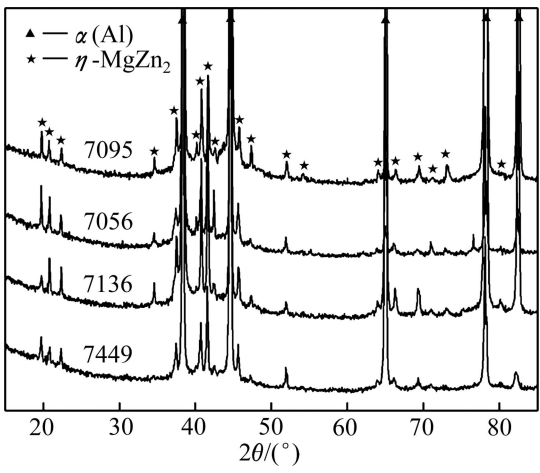


图 7 Al-Zn-Mg-Cu 合金凝固态组织的 XRD 谱
Fig. 7 XRD patterns of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloys

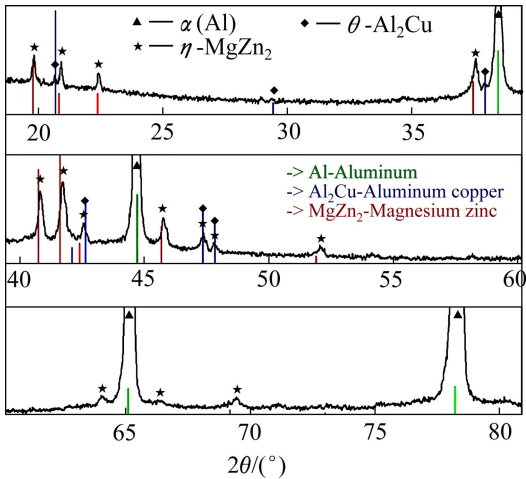


图 8 7095 合金凝固态组织的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of as-cast 7095 alloy

合金 XRD 谱中均只存在 $\alpha(\text{Al})$ 和 MgZn_2 两种相的衍射峰。前述 SEM 分析表明, 在铸态组织中存在大量粗大析出相(AlZnMgCu 四元相, 及 7136 和 7095 合金中的 Al_2Cu 相), 而 XRD 谱中并未发现这些相的衍射峰。文献[28–34]对此现象已有表述: AlZnMgCu 四元非平衡共晶相具有 MgZn_2 的结构, Cu 和 Al 原子进入 MgZn_2 相置换了其中 Zn 的位置而形成了 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 结构相, XRD 谱中 MgZn_2 相对应位置衍射峰, 实为同具有 MgZn_2 相结构的 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 相的衍射峰。在 7136 及 7095 合金的 XRD 谱中未见 Al_2Cu 相衍射峰, 表明铸态组织中 Al_2Cu 相的含量不够多。

减小 XRD 扫描步长(步长 0.0170° , 步进时间 30 s)对各合金进行分析, 结果表明, 7449、7056 和 7136 合金的 XRD 谱中还是只存在 $\alpha(\text{Al})$ 和 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 两种相的衍射峰; 而对 7095 合金的慢扫 XRD 谱分段放大观察发现了 Al_2Cu 相的衍射峰, 如图 8 所示。另外, 各合金的 MgZn_2 相的衍射峰相对于其标准峰的位置存在一定的偏移(见图 8)。这是因为 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 结构的四元相是由 Cu 和 Al 原子进入 MgZn_2 相置换了其中 Zn 的位置而形成的, 使得其衍射峰变宽, 而且出现少许偏移。

2.4 凝固析出相的 TEM 观察分析

以美系 7095 合金为例, 利用 TEM 观察分析其显微组织中不同凝固析出相的形貌及结构组成。图 9 所示为 7095 合金中粗大非平衡凝固析出相的 TEM 形貌及其选区电子衍射花样。能谱分析显示, 图 9(a)、(c) 中大块析出相均为 AlZnMgCu 四元相; 对其相应的衍射花样进行标定(见图 9(b)、(d)), 结果表明, 衍射花样标定结构完全符合 MgZn_2 结构, 考虑到 Mg、Zn、Cu 和 Al 原子尺寸关系(其原子半径依次为 0.160、0.139、0.128 和 0.143 nm), Cu 和 Al 配对替换 Zn 引起的晶格畸变相对较小, 这种替换更容易发生, 因此, AlZnMgCu 四元相是以具有六方结构的 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 结构形态存在。另外, 图 9(a)中虚线圈定处为凝固组织中另一大量存在的析出相 MgZn_2 相, 可以看出, 其以片状形态分布于基体中。

图 10 所示为凝固组织中尺寸只有十几微米大小的非平衡共晶组织的 TEM 像及其选区电子衍射花样。对共晶组织中不同形貌两个选区(标记 A_2 、 B_2)衍射花样的标定表明, 标记 A_2 所指相为 $\alpha(\text{Al})$ 相, 标记 B_2 所指相为 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 结构四元相。同时, 对 A_2 、 B_2 两标记位置进行了 EDS 分析, 成分测试结果如表 4 所列; 可以看出, 标记 A_2 为主要含 Al 元素的 $\alpha(\text{Al})$ 基体

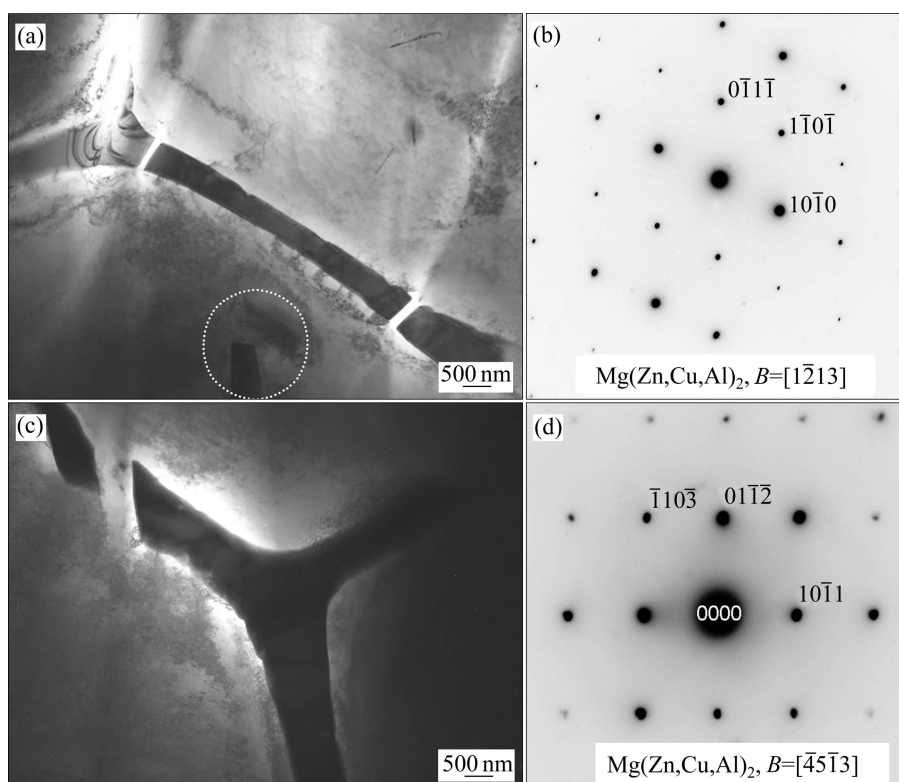


图 9 凝固组织中粗大析出相的 TEM 像及其选区电子衍射花样

Fig. 9 TEM images((a), (c)) and SAED patterns((b), (d)) of coarse precipitate AlZnMgCu phase in as-cast alloy: (a), (c) BF images; (b), (d) SAED patterns

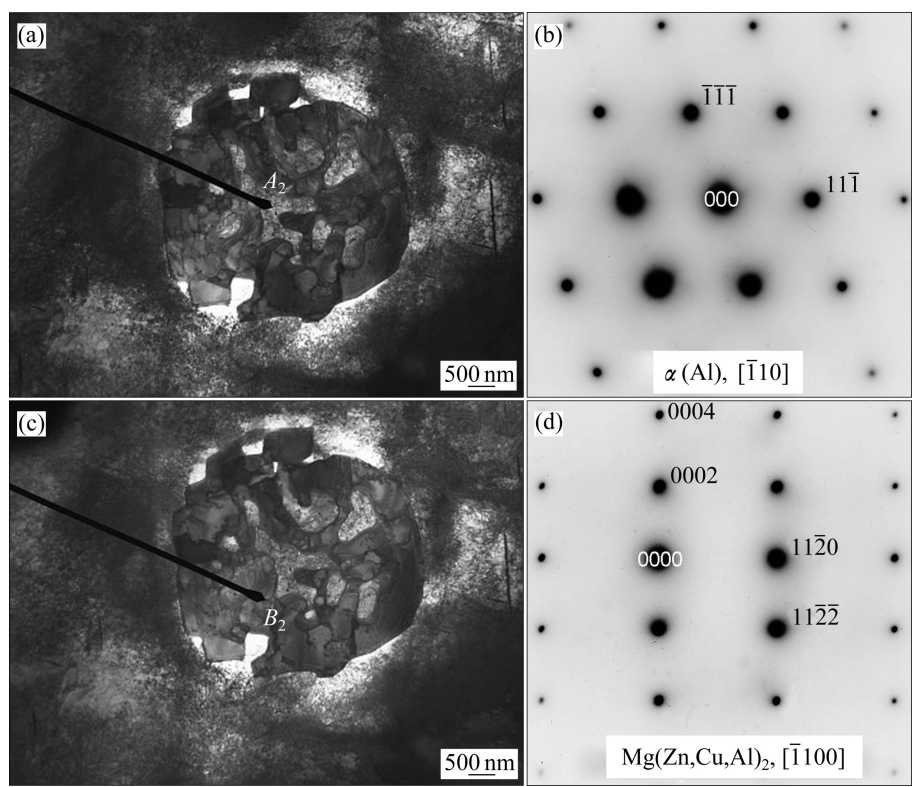


图 10 凝固态组织中共晶组织的 TEM 像及其选区电子衍射花样
Fig. 10 TEM images((a), (c)) and SAED patterns((b), (d)) of eutectic phase in as-cast alloy: (a), (c) BF images; (b), (d) SAED patterns

表 4 凝固态组织中共晶相的化学成分

Table 4 Chemical composition of eutectic phase in as-cast alloy

Zone	Mole fraction/%			
	Al	Zn	Mg	Cu
A ₂	92.19	2.96	—	4.85
B ₂	26.30	20.86	34.60	18.24

相, 标记 B_2 相为含有 Al、Zn、Mg、Cu 元素的四元相, 这与衍射花样对两相的标定结果一致。

图 11 所示为在 7095 合金中观察到的另一粗大第二相的 TEM 像及其选区电子衍射花样。能谱分析显示, 此大块析出相的主要组成元素为 Al 和 Cu; 对其衍射花样进行标定, 如图 11(b)所示, 斑点标定结构与 Al_2Cu 完全符合, 表明 7136、7095 合金凝固组织中的富 Cu 相确是以 Al_2Cu 相四方结构形态存在。

图 12 所示为凝固态组织中 $\eta(MgZn_2)$ 相的 TEM 像及其选区电子衍射花样。由图 12(a)标记处可以看出, $\eta(MgZn_2)$ 相是以片状结构形态在晶内析出的, 图 12(a)和(c)中大量针状形貌实为片状结构的截面。图 12(d)所示为 $MgZn_2$ 相的选区电子衍射花样, 可以看出, 原

本应该消光的位置(消光条件是: $h+2k=3n$, 且 l 为奇数; (0001)、(0003)等位置应该是不出现衍射斑点的)(0001)、(000 $\bar{1}$)和(0003)、(000 $\bar{3}$)处也出现了衍射斑点(见图 12(d)中黑色圆圈所标), 但是强度较(0002)和(000 $\bar{2}$)处斑点弱很多。这是由于 Cu 和 Al 原子置换 $MgZn_2$ 结构中的 Mg 或 Zn 使得晶体中原本消光的晶面族的结构因子变得不再等于 0, 于是在满足布拉格条件时出现了一定强度的衍射斑点^[4]。

3 分析与讨论

3.1 AlZnMgCu 相的形成与合金元素显微分布

结合金属的凝固理论及合金化机理, 分析晶界处粗大 AlZnMgCu 四元相的形成与合金元素显微分布的关系。Al-Zn-Mg-Cu 铝合金凝固过程中, 当液态金属达到液相线温度时, 发生相变 $L \rightarrow \alpha(Al)$, 此时 $\alpha(Al)$ 固溶体首先从熔体中形核析出; 当过冷的液相中存在固相 $\alpha(Al)$ 结晶核心时, 液相原子会不断向固相沉积, 导致凝固界面向液相推进, 实现液相的持续凝固, 随着温度的降低, $\alpha(Al)$ 结晶核心以树枝状生长方式不断凝固长大; $\alpha(Al)$ 相的析出长大导致周围液相成分发生

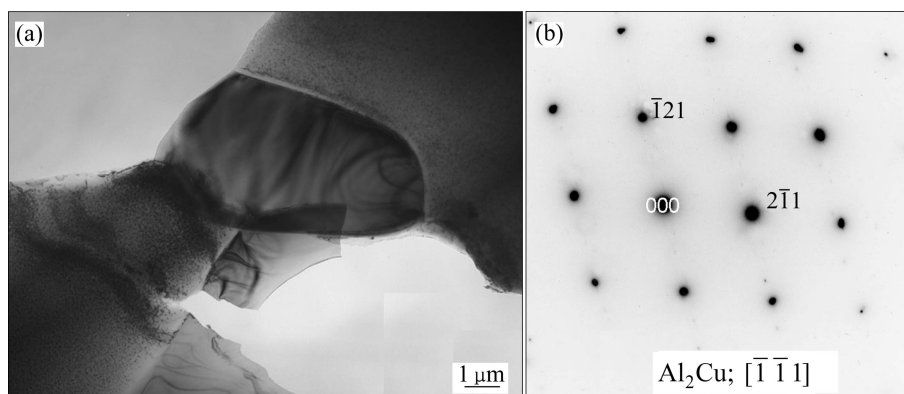


图 11 7095 合金凝固组织中 Al_2Cu 相的 TEM 像及其选区衍射花样

Fig. 11 TEM image and SAED pattern of Al_2Cu phase in as-cast 7095 alloy: (a) BF image; (b) SAED pattern

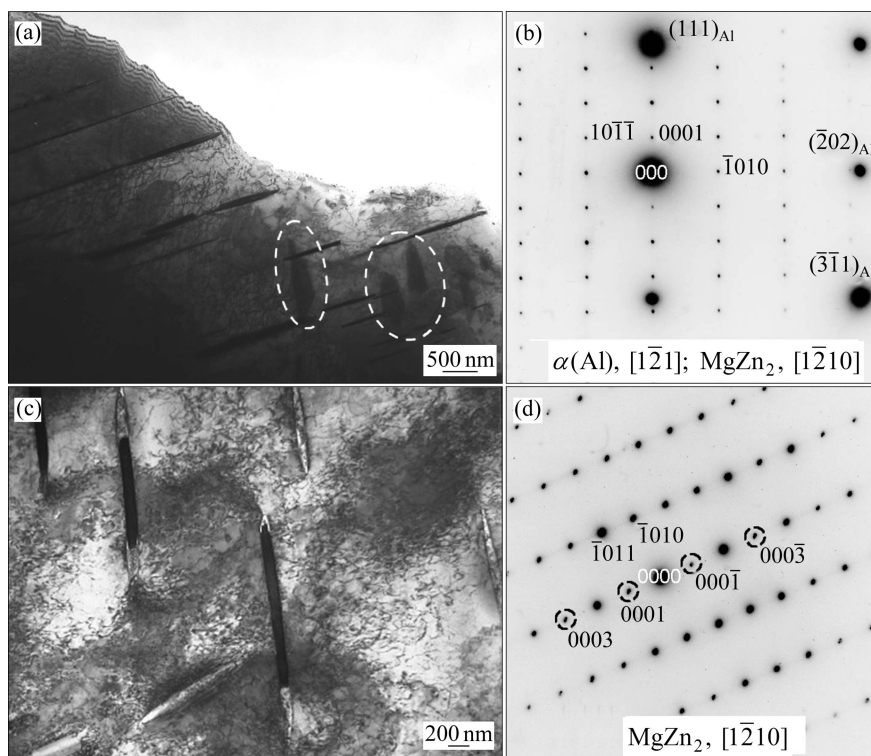


图 12 凝固态组织中 MgZn_2 相的 TEM 像及其选区电子衍射花样

Fig. 12 TEM images((a), (c)) and SAED patterns((b), (d)) of MgZn_2 phase in as-cast alloy: (a), (c) BF images; (b), (d) SAED patterns

变化, 固液界面前沿的溶质元素 Zn、Mg 和 Cu 不断向残留液相扩散富集, 并在液相和固相内造成成分梯度, 从而引起扩散现象, 发生溶质再分配; 随着残留液体中溶质浓度的不断升高, 当温度降到合金的共晶转变温度(约 475°C , 由于非平衡凝固及溶质再分配使得残留液相此时的固相线温度低于此温度)时, 在枝晶间隙发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$, 从而在晶间位置析出大量粗大的 AlZnMgCu 四元非平衡共晶相, 同时造成元素 Zn、Mg 和 Cu 在此区域的富集偏析。

刚凝固完全的铸锭组织中, 晶粒边缘区域紧邻晶界处粗大析出相, 此区域在凝固过程中处于最终的固液界面前沿, 因此, 溶质元素在已凝固的 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒边缘会有较高的固溶度; 在合金熔体凝固完成后的冷却过程中, 固溶于晶粒边缘的合金元素的溶解度随着温度的降低而急剧下降, 并在此区域沉淀析出大量细小的片状 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相。

3.2 两相伴生结构粗大第二相的形成过程

7136 和 7095 合金凝固态组织中存在两相

($T(\text{AlZnMgCu})$ 四元相与 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相)相伴而生的组织结构(见图 4), 由于多元系合金的凝固通常可用二元系合金的凝固特征加以分析, 根据 7136 和 7095 合金的成分特点, 结合 Al-Cu 二元相图(见图 13(a))及 Al-Zn-Mg 三元合金富铝角相图(见图 13(b)), 对这种特殊结构形态的晶界粗大第二相的形成过程进行分析。

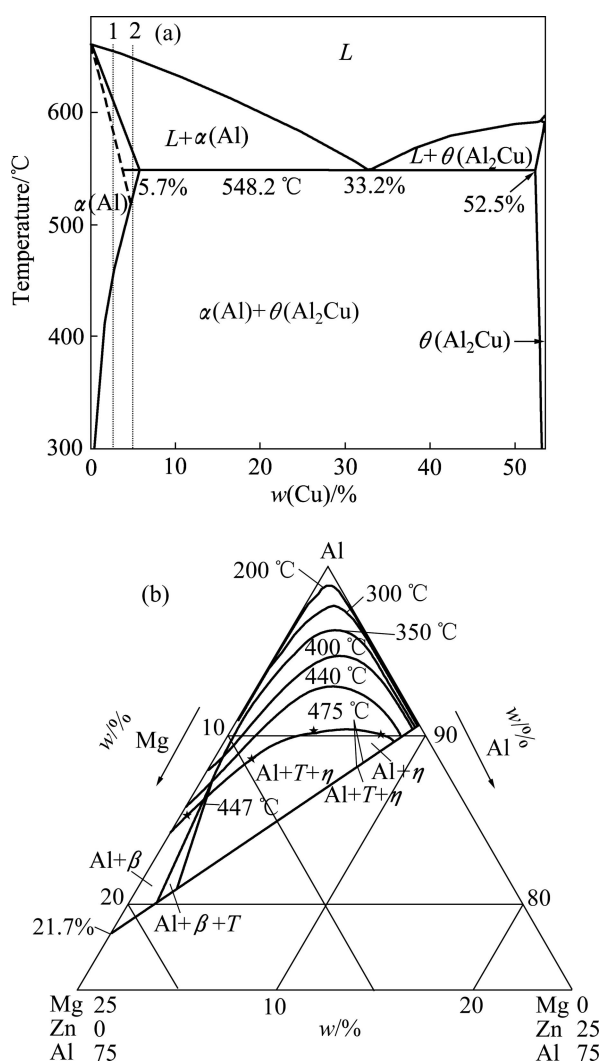


图 13 Al-Cu 二元合金相图及 Al-Zn-Mg 三元合金富铝角相图

Fig. 13 Phase diagram of Al-Cu binary alloy(a) and Al-Zn-Mg ternary alloy in Al-rich corner(b)

与 AlZnMgCu 四元相形成过程的初始阶段一样, 当液态金属降温至液相线温度时, 液态合金首先发生匀晶转变, $\alpha(\text{Al})$ 相从熔体中形核析出。随着温度的降低, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相以枝晶状生长方式不断凝固长大, 同时溶质元素 Zn、Mg 和 Cu 不断向残留液相扩散富集。由合金的元素面扫描结果(见图 5 和图 6)可以看出, 相对于元素 Zn 和 Mg, 元素 Cu 具有更严重的偏析程度,

说明凝固过程中的溶质再分配, Cu 原子更倾向于不断向残留液相中移动, 而 Zn、Mg 则在此过程中相对于 Cu 有更多部分固溶于基体晶粒中; 同时, 又由于 7136 与 7095 合金均具有较高的 Cu 含量(见表 1), 因此残留液体中溶质 Cu 的浓度升高将更加明显, 其成分含量将由图 13(a)中的位置 1 偏移到位置 2。在非平衡凝固过程中, 图 13(a)中固相线位置沿图中虚线所示, 当液态金属温度降低到 Al_2Cu 相的共晶转变温度时, 枝晶间隙的残留熔体发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu})$, Al_2Cu 相开始从熔体中形核析出并长大。随着温度的进一步降低, 当残留液体温度达到 AlZnMgCu 四元相的共晶转变温度(约 475 °C)时, 开始发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$, 开始有 AlZnMgCu 四元相的形核析出。由于此时液相中存在着大量大小不等的固相晶核 $\alpha(\text{Al})$ 及 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$, 于是 AlZnMgCu 四元相将优先选择依附于这些固相颗粒非均匀形核(异质形核)析出; 那些依附于 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相形核长大的 AlZnMgCu 四元相, 将最终形成如图 4 所示的两相相伴而生的组织结构。

图 14 所示为 7095 合金中观察到的两相相伴而生特殊结构的典型形貌, 验证了上述对于两相伴生结构第二相形成过程的分析, 即 T - θ 两相伴生结构的粗

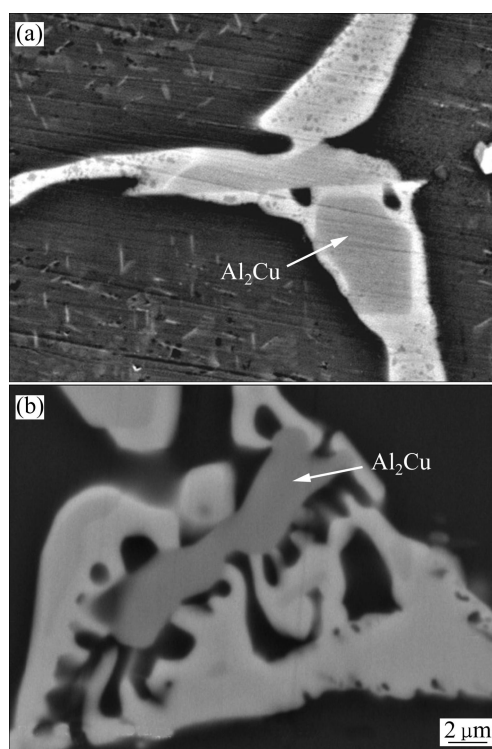


图 14 7095 合金凝固态组织中两相伴生结构组织的典型形貌

Fig. 14 SEM micrographs of typical $T(\text{AlZnMgCu})$ - $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ structure of as-cast 7095 alloy: (a) SEI image; (b) BES image

大第二相的形成是合金凝固过程中 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相首先形核析出,而后残留液将其围绕或依附其形核长大生成 AlZnMgCu 四元相。

3.3 晶间粗大析出相的形貌差异

对4种不同合金凝固态组织的晶间粗大凝固析出相的研究表明,这些相不但种类上不尽相同,其析出形貌结构上也存在差别:法系7449和7056合金晶间凝固析出相为非平衡凝固 AlZnMgCu 四元共晶相,其大部分呈网层状结构,为典型的共晶组织形貌;而美系7136和7095合金的晶间析出相除了 AlZnMgCu 四元共晶相外,还有相当数量的 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相存在,这些析出相只有少部分呈网层状共晶组织结构,且网层状结构不发达,大部分析出相呈棒条状结构形态。

对于7449和7056合金,从液态熔体到固态铸锭的整个凝固过程中需经历两个主要的相转变:在液相线温度(约635℃)处发生匀晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al})$;在共晶温度(约475℃)发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$ 。可以看出,两相转变之间温度区间很大,在非平衡凝固条件下,有利于先形核的 $\alpha(\text{Al})$ 相以枝晶状生长方式充分长大,于是造成残留液相中溶质元素的充分偏析富集,从而到达共晶转变温度时能够发生共晶转变的残留液相数量多。 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$ 共晶转变时,数量较多的残留液相会发生共晶转变,易形成 $\alpha(\text{Al})$ 相与 $T(\text{AlZnMgCu})$ 四元相共生的网层状结构共晶组织,且共晶组织的共晶特征明显。

对于7136和7095合金凝固过程,在匀晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al})$ 与共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$ 温度之间,发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 。但由于在此温度时,初生 $\alpha(\text{Al})$ 相长大还不够充分,残留液相中溶质元素的偏析富集程度还不够,只有少部分熔体达到 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 共晶反应成分,于是发生共晶转变形成的 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_2Cu 共晶组织很少。由文献[27, 35–38]可知,当合金中共晶组织所占体积分数很少,先共晶相所占体积分数很大时,共晶组织中与先共晶相相同的组成相就会依附先共晶相长大,将另一组成相孤立起来;共晶组织数量较少时,它们常位于先共晶相的晶界,结果就形成了以先共晶相为基体,另一组成相呈现单独分布的组织。另外,在两相均为非小平面相的共晶系中,当某一相的体积分数远小于另一相的时,则该相以棒状方式生长。因此, $\alpha(\text{Al})$ 相与 Al_2Cu 相形成的少量共晶组织难以以两相共生的网层状结构形态存在, Al_2Cu 相以棒条状形态单独分布于初生相 $\alpha(\text{Al})$ 相周围。同理,随着残留液相的温度进一步降低,在共晶反应 $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu})$ 后形成的 $\alpha(\text{Al})$ 相与

AlZnMgCu 相共晶组织,一部分依附 $\alpha(\text{Al})$ 相形核以棒条状长大,一部分依附 Al_2Cu 相形核长大为两相伴生的棒条状结构相,只有少部分形成层网状结构(但层网状结构不发达)形态的共晶组织。

4 结论

1) Al-Zn-Mg-Cu系铝合金的凝固态组织均为典型的枝晶结构,晶界处存在大量粗大的凝固析出相,基体晶粒边缘区域存在大量细小的片状结构的 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相,组织中还有极少量的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相存在。

2) Al-Zn-Mg-Cu系铝合金中Cu元素含量对凝固态组织中一次凝固析出相种类及结构形貌有较大影响。法系7449、7056合金中Cu元素含量较少,其晶间粗大凝固析出相为 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$,且多呈共晶组织特征明显的网层状结构;美系7136、7095合金中含有较多的Cu元素,晶界处粗大凝固析出相大部分呈棒条状结构形态,并出现 $T(\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2)$ 与 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相伴而生的组织结构。

3) 合金元素Zn、Mg和Cu在晶界处偏聚,形成 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ 四元相;在第二相 Al_2Cu 形成区域,主要是元素Al和Cu在此处富集偏聚。基体元素Al在晶粒与晶界处存在着最大程度的成分起伏;而主合金元素中,Cu元素的偏析最严重,Zn元素的次之,Mg元素的状况相对较轻。

REFERENCES

- [1] WARNER T. Recently-developed aluminium solutions for aerospace applications[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521: 1271–1278.
- [2] HEINZ A, HASZLER A, KEIDEL C, MOLDENHAUER S, BENEDICTUS R, MILLER W S. Recent development in aluminium alloys for aerospace applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280(1): 102–107.
- [3] 肖亚庆, 谢水生, 刘静安, 王涛. 铝加工技术实用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 176–196.
XIAO Ya-qing, XIE Shui-sheng, LIU Jing-an, WANG Tao. Practical handbook of aluminium technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 176–196.
- [4] 李锡武. 新型高强韧低淬火敏感性Al-Zn-Mg-Cu合金研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2009.
LI Xi-wu. Research of a novel Al-Zn-Mg-Cu alloy with high strength high toughness and low quench sensitivity[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2009.
- [5] NAKAI M, ETO T. New aspect of development of high strength

- aluminum alloys for aerospace applications[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 285(1/2): 62–68.
- [6] 刘 兵, 彭超群, 王日初, 王小锋, 李婷婷. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(9): 1705–1715.
- LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LI Ting-ting. Recent development and prospects for giant plane aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1705–1715.
- [7] 刘胜胆, 李承波, 欧阳惠, 邓运来, 张新明, 刘星兴. 超高强7000系铝合金的淬火敏感性[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 927–938.
- LIU Sheng-dan, LI Cheng-bo, OUYANG Hui, DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming, LIU Xing-xing. Quench sensitivity of ultra-high strength 7000 series aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 927–938.
- [8] ZHANG X M, LIU W J, LIU S D. Effect of processing parameters on quench sensitivity of an AA7050 sheet[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(3): 795–802.
- [9] 李培跃, 熊柏青, 张永安. 7050 铝合金淬火特性与微观组织[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(3): 513–521.
- LI Pei-yue, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an. Hardenability characteristic and microstructure of 7050 Al alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(3): 513–521.
- [10] 张新明, 刘文军, 李红萍, 刘胜胆, 钟奇鸣. 轧制变形速率对7050 铝合金板材淬火敏感性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9): 2060–2067.
- ZHANG Xin-ming, LIU Wen-jun, LI Hong-ping, LIU Sheng-dan, ZHONG Qi-ming. Effect of rolling rates on quench sensitivity of 7050 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(9): 2060–2067.
- [11] LI P Y, XIONG B Q, ZHANG Y A, LI Z H, ZHU B H. Quench sensitivity and microstructure character of high strength AA7050[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(2): 268–274.
- [12] 刘 英, 朱宝宏, 张永安, 李锡武, 刘红伟, 熊柏青. 7449 高强度铝合金均匀化热处理及微观组织演变[J]. *稀有金属*, 2012, 36(4): 529–534.
- LIU Ying, ZHU Bao-hong, ZHANG Yong-an, LI Xi-wu, LIU Hong-wei, XIONG Bai-qing. Homogenization treatment and microstructure of high-strength and high-toughness 7449 aluminum alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(4): 529–534.
- [13] MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K, RAGHU T, PRASAD K S. Extrusion processing of high-strength Al alloy 7055[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2007, 22(4): 424–428.
- [14] LIU Y, JIANG D, XIE W, HU J, MA B. Solidification phases and their evolution during homogenization of a DC cast Al-8.35Zn-2.5Mg-2.25Cu alloy[J]. *Materials Characterization*, 2014, 93: 173–183.
- [15] WANG H, XU J, KANG Y, TANG M, ZHANG Z. Study on inhomogeneous characteristics and optimize homogenization treatment parameter for large size DC ingots of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585(5): 19–24.
- [16] WANG S H, MENG L G, YANG S J, FANG C F, HAO H, DAI S L, ZHANG X G. Microstructure of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-0.5Er alloy under as-cast and homogenization conditions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1449–1454.
- [17] 戴晓元, 夏长清, 马 科, 刘 娟. Sc对Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金铸态组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(8): 1324–1329.
- DAI Xiao-yuan, XIA Chang-qing, MA Ke, LIU Juan. Effect of Sc on as-cast microstructures and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(8): 1324–1329.
- [18] 倪培相, 左秀荣, 李贞明, 赵 亮, 王齐伟. 微合金化元素对7005 铝合金铸态组织与性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(3): 94–98.
- NI Pei-xiang, ZUO Xiu-rong, LI Zhen-ming, ZHAO Liang, WANG Qi-wei. Effect of trace elements on microstructure and properties of as-cast 7005 aluminum alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, 29(3): 94–98.
- [19] 肖代红, 巢 宏, 陈康华, 黄伯云. 微量Sc对AA7085铝合金组织与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(12): 2145–2150.
- XIAO Dai-hong, CHAO Hong, CHEN Kang-Hua, HUANG Bai-yun. Effect of minor Sc addition on microstructure and properties of AA7085 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(12): 2145–2150.
- [20] HE X, XIONG B, SUN Z, ZHANG Y, WANG F, ZHU B. Solidification microstructures of Al-Zn-Mg-Cu alloys prepared by spray deposition and conventional casting methods[J]. *Rare Metals*, 2008, 27(2): 210–215.
- [21] CAI Y H, LIANG R G, SU Z P, ZHANG J S. Microstructure of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy with Mn addition[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(1): 9–14.
- [22] YU H, WANG M, SHENG X, LI Z, CHEN L, LEI Q, CHEN C. Microstructure and tensile properties of large-size 7055 aluminum billets fabricated by spray forming rapid solidification technology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578(25): 208–214.
- [23] SHARMA M M, AMATEAU M F, EDEN T J. Mesoscopic structure control of spray formed high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(10): 2919–2924.
- [24] 钟 皓, 韩 逸, 陈 琦, 邓祯祯, 翁文凭, 乐永康. 7150 铝合金铸态组织中第二相的形貌及相组成[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(2): 106–108.
- ZHONG Hao, HAN Yi, CHEN Qi, DENG Zhen-zhen, WENG

- Wen-ping, LE Yong-kang. Morphology and phase constituent of secondary phase in as-cast microstructure of 7150 aluminum alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2008, 28(2): 106–108.
- [25] 刘 萍, 陈江华, 刘吉梓, 杨修波, 秦 芳, 陈 勇. 主要合金元素对 7000 系铝合金铸态和均匀化状态的组织影响[J]. *电子显微学报*, 2013, 32(1): 6–13.
- LIU Ping, CHEN Jiang-Hua, LIU Ji-zi, YANG Xiu-bo, QIN Fang, CHEN Yong. Influence of the main alloy elements on the microstructures of as-cast and homogenization treated state of 7000 series aluminum alloys[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2013, 32(1): 6–13.
- [26] The Aluminum Association, Inc. International alloy designations and chemical composition limits for wrought aluminum and wrought aluminum alloys[S]. 2006 & 2009.
- [27] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 1–5, 52, 64–66.
- ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. Solidification technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 1–5, 52, 64–66.
- [28] HE Y D, ZHANG X M, YOU J H. Effect of minor Sc and Zr on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(5): 1228–1235.
- [29] FAN X, JIANG D, MENG Q, ZHONG L. The microstructural evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(12): 1475–1479.
- [30] FAN X G, JIANG D M, MENG Q C, ZHANG B Y, WANG T. Evolution of eutectic structures in Al-Zn-Mg-Cu alloys during heat treatment[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(3): 577–581.
- [31] FAN X, JIANG D, MENG Q, LAI Z, ZHANG X. Characterization of precipitation microstructure and properties of 7150 aluminium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 427(1/2): 130–135.
- [32] DONG X, LI Z. Microstructure and properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched plate under various ageing conditions[J]. *Rare Metals*, 2008, 27(6): 652–656.
- [33] LI Z, XIONG B, ZHANG Y A, ZHU B, WANG F, LIU H. Microstructural evolution of aluminum alloy 7B04 thick plate by various thermal treatments[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(1): 40–45.
- [34] LIN G, ZHENG X, YANG W, FENG D, PENG D. Study on the hot deformation behavior of Al-Zn-Mg-Cu-Cr aluminum alloy during multi-stage hot compression[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2009, 22(2): 110–116.
- [35] PORTER D A, EASTERLING K E. Phase transformation in metals and alloys[M]. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1992: 207–231.
- [36] CHRISTIAN J W. The theory of transformations in metals and alloys[M]. 3rd ed. London: Pergamon Press, 2002.
- [37] DAVIS S H. Theory of solidification[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [38] 侯增寿, 卢光熙. 金属学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 74–75.
- HOU Zeng-shou, LU Guang-xi. Metal science[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1990: 74–75.

(编辑 龙怀中)