



# 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的 铸态及均匀化态组织

袁丁玲<sup>1,3</sup>, 陈送义<sup>1,3</sup>, 周亮<sup>1,3</sup>, 昌江郁<sup>1,3</sup>, 陈康华<sup>1,2,3</sup>

(1. 中南大学 轻合金研究院, 长沙 410083;

2. 中南大学 轻质高强结构材料重点实验室, 长沙 410083;

3. 中南大学 有色金属先进结构材料与制造协同创新中心, 长沙 410083)

**摘要:**利用 Thermo-calc 软件计算及 OM、SEM、XRD、DTA 等分析手段,对比研究几种高 Zn 型超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的铸态与均匀化态组织。结果表明:高 Zn 低 Cu 含量的 7037、7056、7097 铝合金铸态组织中主要存在  $\alpha(\text{Al})+\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$  共晶组织,经多级均匀化热处理后非平衡结晶相基本溶解;高 Zn 高 Cu 含量的 7095 铝合金沿晶界呈网状分布的粗大凝固组织主要由  $\alpha(\text{Al})$ 、 $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$  相、 $T(\text{AlZnMgCu})$  相以及少量的  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相组成,经均匀化热处理后,仅存在少量  $\text{AlZnMgCu}$  相;高 Zn 低 Cu 含量合金凝固及均匀化组织中非平衡结晶相少的主要原因是合金成分远离极限固溶度曲线。

**关键词:** Al-Zn-Mg-Cu 系合金; 相图计算; 铸态组织; 均匀化

文章编号: 1004-0609(2018)-12-2393-11

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金具有较高的强度、优异的断裂韧性及良好的耐腐蚀性能被广泛的应用于航空航天领域<sup>[1-4]</sup>。合金成分优化设计是获得超强高韧耐蚀的根本保证。如 Cu 含量对合金中相种类、分布及形态均有影响。当 Zn、Mg 质量比较低时, Cu 元素的添加能促进  $\text{MgZn}_2$  的形成,提高合金的强度; Zn、Mg 质量比较高时, Cu 元素对合金的强度影响减小。此外, Cu 是  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  相、 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相的重要组成元素,合金中 S 相、 $\theta$  相的数量随 Cu 含量的提高而增加,降低了合金的淬透性<sup>[5-7]</sup>及断裂韧性。

研究表明,主合金元素的含量将显著影响凝固和均匀化组织中相的种类和数量,如 Al-6.31Zn-2.33Mg-1.7Cu 合金均匀化过程中发现  $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$  相转变成难溶性的  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  相<sup>[8]</sup>; 7055 合金的铸态组织中存在的相为  $T-(\text{AlCuZn})_{49}\text{Mg}_{32}$ 、 $\eta-(\text{AlCuZn})_{23}\text{Mg}$  及  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  相<sup>[9]</sup>; Al-8.5Zn-xMg-xCu 的铸态组织中存在  $\text{Mg}(\text{Zn,Al,Cu})_2$  相,并未发现  $(\text{AlCuZn})_{49}\text{Mg}_{32}/\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  相和 S 相,但在低 Mg 高 Cu 的合金成分中有  $\theta$  相存在<sup>[10]</sup>。与低 Zn 高 Cu 型 7A55 合金<sup>[11]</sup>和 7050 合金<sup>[12]</sup>相比,新型 7056(Al-9.1Zn-1.9Mg-1.6Cu)铝合

金<sup>[13]</sup>组织中不易形成难溶 S 相。

通过相图计算软件对非平衡态合金凝固结晶相种类、数量及均匀化过程中残余相种类进行预测分析是一种重要手段<sup>[14-15]</sup>。LIU 等<sup>[16]</sup>利用相图计算研究了 Al-9.2Zn-1.7Mg-2.3Cu 合金的微观组织及相组成,发现该合金铸态组织中相组成主要是  $\eta$  相、 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相、 $\text{Mg}(\text{Al,Cu,Zn})_2$  和  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  相。孔晓华等<sup>[17]</sup>研究了 Al-Zn-Mg-Cu 系富铝角等温(480 °C)截面图,分析其相区的变化及第二相在固溶处理中的溶解情况。

近些年,为了适应航空航天对新一代材料的需求,国际上研发了系列高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金,如 7037 合金、7056 合金、7097 合金和 7095 合金。对比分析发现,与现在广泛应用的 7150 和 7055 相比,高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的成分设计主要有两类发展趋势: 1) 高 Zn 低 Cu 的主成分设计,如德系 7037 合金、法系 7056 合金、美系 7097 合金; 2) 高 Zn 高 Cu 的主成分设计,如 7095 铝合金。目前,针对上述 4 种高 Zn 超强铝合金的铸态及均匀化组织尚未展开深入的研究。本文研究的目的是结合相图计算以及多种表征手段对比研究了几种新型高 Zn 超强

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0300801); 国家自然科学基金重大科研仪器设备研制专项(51327902)

收稿日期: 2017-06-05; 修订日期: 2017-11-14

通信作者: 陈康华, 教授, 博士; 电话: 0731-88830714; E-mail: khchen@mail.csu.edu.cn

Al-Zn-Mg-Cu系(7037, 7056, 7095, 7097)合金的铸态及均匀化态组织, 为深入理解新一代合金的设计思路以及提高合金的综合性能提供指导。

## 1 实验

实验用材均采用工业高纯铝(99.99%(质量分数))、纯镁、纯铜、纯锌及 Al-5.0Zr、Al-5.1Ti、Al-30Si 中间合金为原料, 文中未标明成分的均为质量分数。在 760~800 °C 的坩埚电阻炉中熔炼, 710~730 °C 下加入  $C_2Cl_6$  进行精炼, 温度为 710 °C 左右时, 将熔体浇入水冷模(铸铁模)中, 实验所用合金的化学成分如表 1 所示, 其中杂质元素 Fe 的含量控制在 0.01%(质量分数)以下。

通过 Thermo-calc 热力学计算软件分别研究了德系 7037、法系 7056、美系 7097 及 7095 这 4 种高 Zn 超强型不同牌号合金的相组成, 结合相图理论计算, 比较不同成分合金其相区变化规律, 为后续热处理工艺提供参考。为消除或减小铸锭内部残余应力与枝晶偏析程度, 采用三级均匀化热处理制度: (410 °C, 8 h)+(465 °C, 6 h)+(470 °C, 36 h), 水冷, 并在圆锭的同一位置切取试样进行实验研究。

试样经粗磨、细磨、抛光后用 Keller 试剂 (0.5%HF+1.5%HCl+HNO<sub>3</sub>(体积分数))腐蚀表面, 在德国 PME3-313uN 型倒置式金相显微镜下观察其组织微观形貌。将抛光好的待测试样浸没在酒精中并放入 KQ-700GVDV 型超声波清洗机中, 数分钟后取出吹干, 在 JSM-6360LV 型扫描电镜下观察合金中第二相形貌, 利用能谱分析(EDS)确定第二相中元素的原子

比, 从而确定第二相的种类。

在 D/Max 2550 VB 型 18 KW 转靶 X 射线衍射仪上对样品以 10 °C/min 的加热速率进行升温, 通过慢速扫描检测基体中物相的衍射谱, 进一步确定铸态组织与均匀化组织中第二相的种类。采用法国 SETSYS EV018/24 差热分析以 10 °C/min 将样品升温至 550 °C 以测试了高 Zn 高 Cu 含量(7095)合金中非平衡结晶相的过烧温度。

## 2 实验结果

### 2.1 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系富铝角相平衡计算

图 1 所示为 Al-8.4Zn-Mg-Cu 合金、Al-9.1Zn-Mg-Cu 合金的富铝角等温(470 °C)等 Zn 截面相图。结合图 1 中等温等 Zn 截面相图计算结果, 对于高 Zn 型 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的相主要由  $\alpha$  单相区、 $\alpha+M$ 、 $\alpha+\theta$ 、 $\alpha+S$ 、 $\alpha+T$  两相区及  $\alpha+\theta+S$ 、 $\alpha+S+M$ 、 $\alpha+S+T$ 、 $\alpha+M+T$  三相区组成, 相图中没有液相出现。当 Zn 含量由 8.4% 增至 9.1%(质量分数)时,  $\alpha$  单相固溶区、 $\alpha+S$  区域缩小,  $\alpha+T$ 、 $\alpha+M$ 、 $\alpha+S+M$ 、 $\alpha+M+T$  区域均有扩展。由图 1 中的等温等 Zn 平衡相图理论计算结果可知, 随着锌含量的增加,  $\alpha+M$  相区扩大, 即  $MgZn_2$  数量增加, 这与 CHEN 等<sup>[8]</sup>的研究结果一致。一方面, Zn 含量的提高, Mg 元素在 Al 基体中的极限固溶度由 4.1% 降低到 3.7%, Cu 在基体中的极限固溶度变化不大; 另一方面, Zn 含量的提高使得 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 T(AlZnMgCu)相的数量增加, 难溶  $S(Al_2CuMg)$  相的数量减少。图 1(a)、(b)中的长方形框表示各合金在 470 °C 等温等 Zn 截面相图中的成分区域, 黑色点代表实

表 1 实验合金元素化学成分

Table 1 Composition of investigated aluminum alloys

Alloy	Value source	Mass fraction/%						
		Zn	Mg	Cu	Zr	Ti	Si	Al
7037	Registered	7.8-9.0	1.3-2.1	0.6-1.1	0.06-0.25	0.10	0.10	Bal.
	Analyzed	9.0	2.0	0.9	0.13	0.01	0.02	Bal.
7097	Registered	7.4-8.4	1.9-2.5	0.9-1.5	0.08-0.15	0.06	0.10	Bal.
	Analyzed	8.4	2.2	1.5	0.13	0.01	0.02	Bal.
7095	Registered	8.6-9.8	1.4-2.0	2.0-2.8	0.08-0.15	0.06	0.10	Bal.
	Analyzed	9.1	2.0	2.2	0.13	0.01	0.02	Bal.
7056	Registered	8.5-9.7	1.5-2.3	1.2-1.9	0.05-0.15	0.08	0.10	Bal.
	Analyzed	9.1	2.0	1.5	0.13	0.01	0.02	Bal.

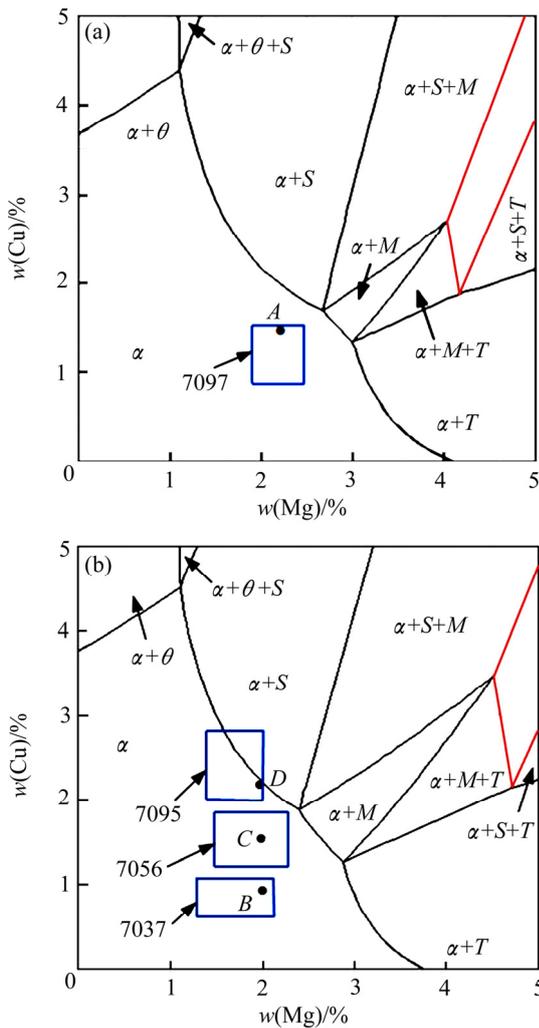


图 1 470 °C 下不同锌含量的 Al-Zn-Mg-Cu 合金等温等 Zn 截面计算相图

Fig. 1 Isothermal section phase diagrams of Al-Zn-Mg-Cu alloys with different Zn contents at 470 °C: (a) w(Zn)=8.4%; (b) w(Zn)=9.1%

验所用每个合金的成分。

从图 1 所标记的黑色实心圆点(A, B, C)中可以看出, 7097、7037、7056 合金分别在 470 °C 等温等 Zn 截面相图中均位于  $\alpha$ (Al) 单相区内。图 1(b) 中所标记的 7095(D) 合金成分位于固溶度曲线附近, 当 Cu 含量继续增加, 合金的相区将由  $\alpha$  单相区过渡到  $\alpha+S$  两相区。

图 2 所示为不同 Cu 含量 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的等温等 Cu 截面计算相图。从图 2 中可以看出, 随 Cu 含量的增加,  $\alpha$  单相区、 $\alpha+T$  两相区缩小;  $\alpha+M$ 、 $L+\alpha$  两相区扩大。7037、7056 合金均位于  $\alpha$  单相区, 7095 合金成分非常接近极限固溶曲线, 在非平衡凝固条件下, 合金易进入多相区, 随着 Cu 含量增加, Mg 在基体中的极限固溶度降低, 加大了后续热处理的难度。

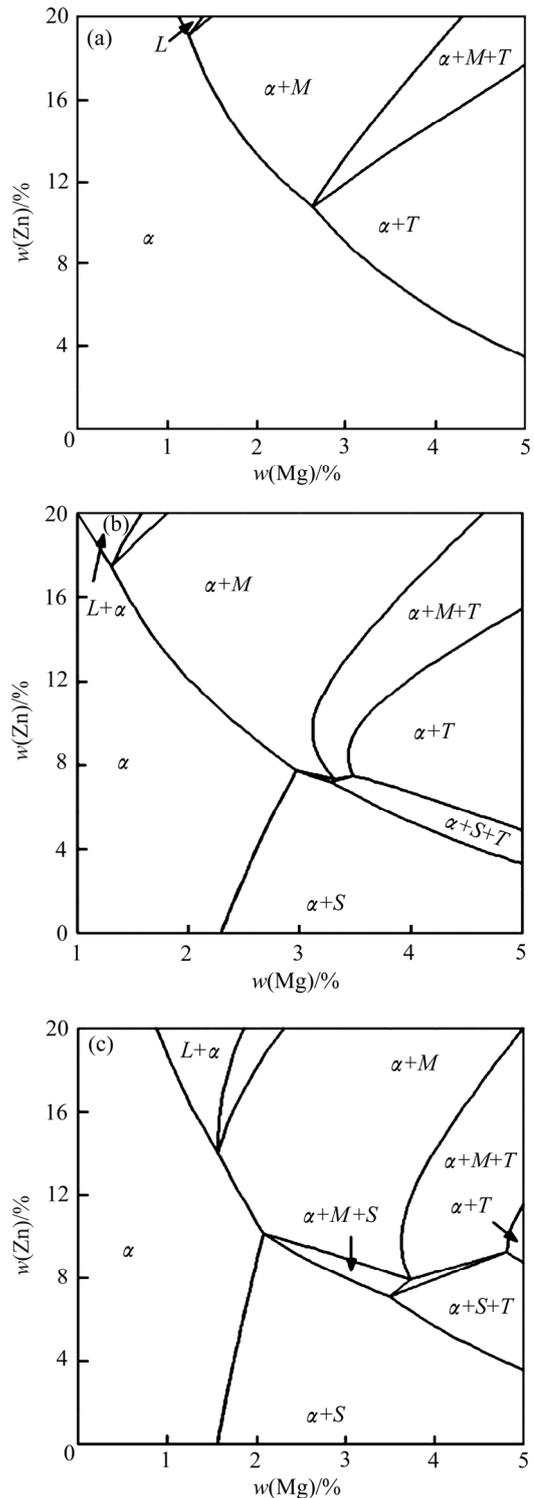


图 2 470 °C 下不同铜含量的 Al-Zn-Mg-Cu 合金等温等铜截面计算相图

Fig. 2 Isothermal sections phase diagrams of Al-Zn-Mg-Cu alloys with different Cu contents at 470 °C: (a) w(Cu)=0.9%; (b) w(Cu)=1.55%; (c) w(Cu)=2.2%

图 3 所示为 Al-9.1Zn-2.0Mg-xCu 系合金变温垂直截面相图。主要由 L、 $L+\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha+S$ 、 $\alpha+M+S$ 、 $\alpha+M$ 、 $\alpha+M+\theta+S$  组成。结合相图计算结果, 合金液相线随

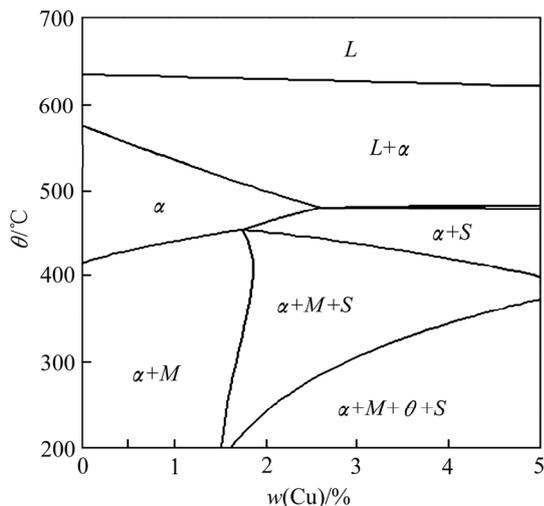


图3 Al-9.1Zn-2.0Mg-xCu系合金变温垂直截面相图

Fig. 3 Vertical section of Al-9.1Zn-2.0Mg-xCu alloy

Cu 含量增加而降低。通过相图理论计算 7037 合金的室温组织中主要有 $\alpha$ (Al)、 $M$ (MgZn<sub>2</sub>)相; 7056 合金主要存在 $\alpha$ 、 $M$ 相; 7095 合金中主要有 $\alpha$ 、 $M$ 、 $S$ 、 $\theta$ 相。

图 4 所示为 Jmat-Pro 软件计算的 7095 合金凝固冷却过程中结晶相的变化规律。从图 4 中可知, 7095 合金的主要组成相为 $\alpha$ 、 $M$ 、 $\theta$ 相, 没有 $S$ 相出现。然而实验条件下无法完全达到平衡状态, 会与相图理论计算结果有所偏差, 所以合金在凝固及均匀化过程中, 难免会有未溶相残留于基体中, 但相区总体变化规律及趋势与实验结果大体一致。

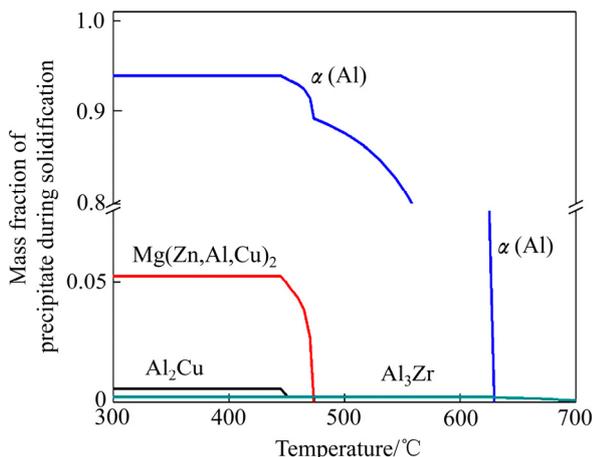


图4 7095 合金平衡条件下热力学计算曲线

Fig. 4 Thermodynamic calculation curves of 7095 alloy under equilibrium condition

## 2.2 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的均匀化温度研究

从图 1 等温(470 °C)等 Zn 截面可知没有液相区出现, 结合图 2 中等温 Cu 截面计算相图结果, 由于随

Cu 含量增加,  $L+\alpha$ 相区增大, 虽高 Zn 高 Cu 含量 7095 合金成分偏离平衡液相( $L+\alpha$ )区有一定距离, 但从图 2(c)中可知, 当 Zn 和 Mg 含量稍产生偏析, 合金成分点更易进入 $\alpha+M$ 相区, 在热处理过程中有可能会形成过渡液相区, 因而本文选用高 Zn 高 Cu 型 7095 合金来测定合金的均匀化温度。如图 5 所示, 7095 合金铸态与均匀化态 DTA 曲线均出现一个较明显的吸热峰, 未发现 $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu)相吸热峰出现, 可能与合金中 $\theta$ 相含量较少有关。图 5 实验结果表明, 7095 合金均匀化温度不宜超过 472.1 °C, 因此, 选定的最终均匀化温度为 470 °C, 在三级均匀化处理, 7095 合金吸热峰明显变小, 这与等温等 Zn 截面相图计算结果以及后面研究的均匀化组织中未出现过烧现象相符合。

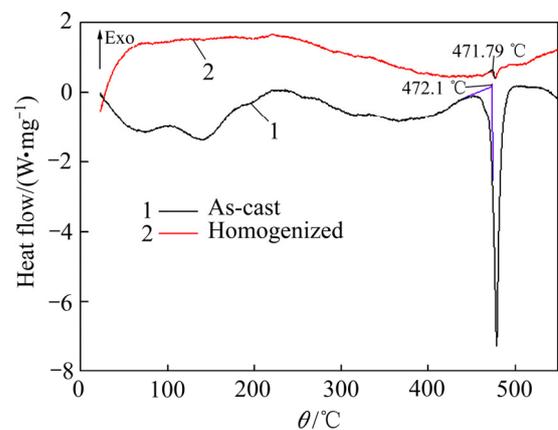


图5 7095 合金铸态及均匀化态的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curves of as-cast and homogenized 7095 alloy

## 2.3 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金铸态组织与相组成

图 6 所示为各高 Zn 型 Al-Zn-Mg-Cu 系合金典型铸态显微组织图, 其中浅灰色区域为 $\alpha$ (Al)基体, 白色区域为凝固过程形成的连续的非平衡共晶组织。从图 6(b3)、(d3)中可见, 这 4 种合金非平衡凝固结晶相是由呈层片状灰白相间的共晶组织和粗大条状相组成, 且晶界边缘处有短棒状的 MgZn<sub>2</sub> 析出。与 7037、7097 合金相比, 7056、7095 合金铸态组织中沿晶界分布的网状组织较发达, 且 7095 合金的晶粒度明显细化, 枝晶间距较窄。从图 6(c1)、(d1)中可以看出, 与 7095 相比, 7097 合金凝固组织中独立相大多呈片层状组织, 而 7095 合金中独立相呈棒条状, 不具共晶组织特征, 这与滕海涛等<sup>[19]</sup>的研究发现在某种程度上有着相似之处。

表 2 所列为图 6 所示的各合金铸态组织中结晶相的能谱分析结果。结果表明: 这 4 种合金的晶界处分布的呈片层状的粗大共晶组织为( $\alpha$ (Al))+AlZnMgCu 四

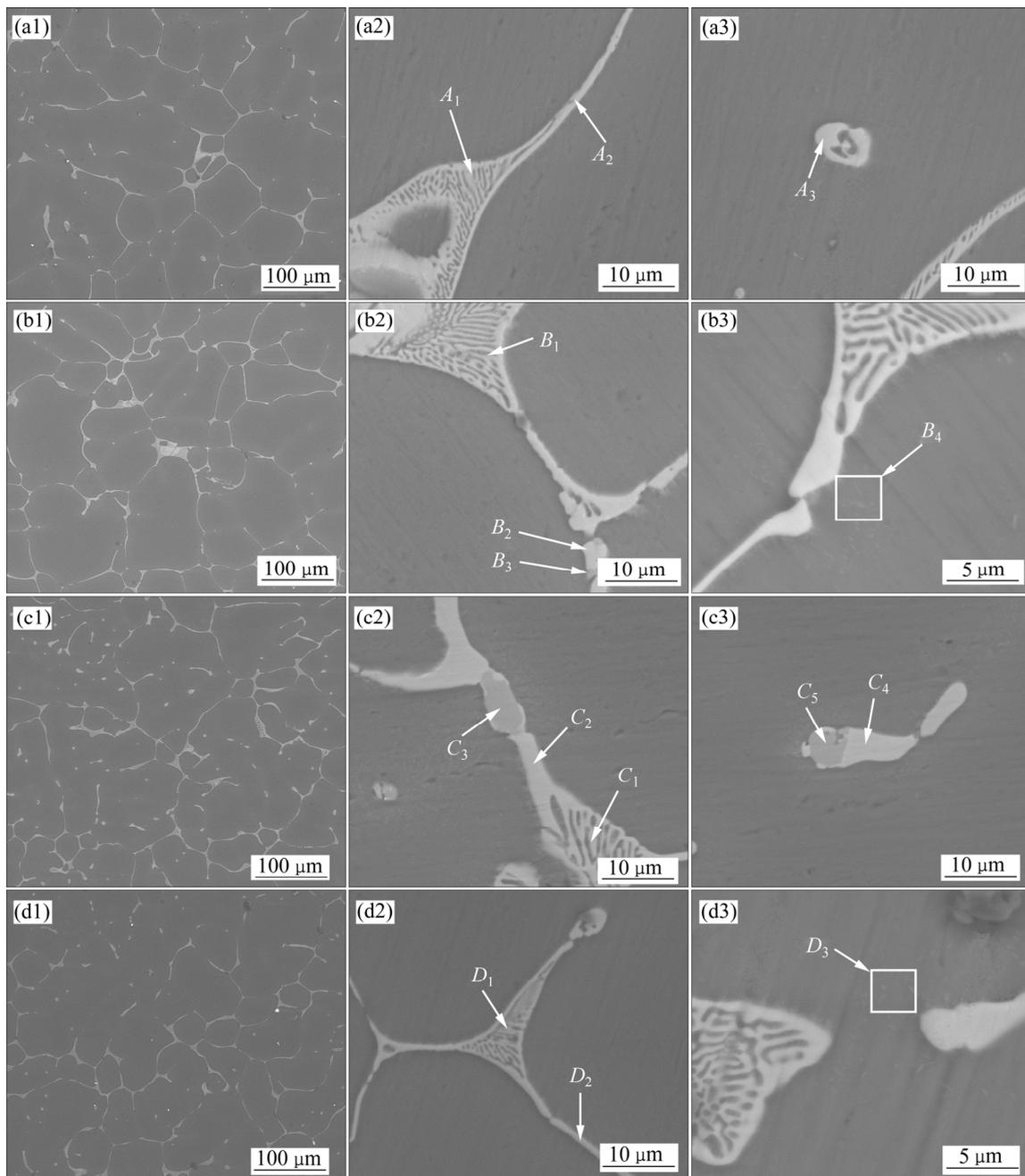


图 6 Al-Zn-Mg-Cu 系合金凝固态结晶相的 SEM 像

**Fig. 6** SEM images of crystallization phase in as-cast aluminum alloys: (a1), (a2), (a3) 7037 alloy; (b1), (b2), (b3) 7056 alloy; (c1), (c2), (c3) 7095 alloy; (d1), (d2), (d3) 7097 alloy

元相), 如图 6(a2)、(b2)、(c2)、(d2)中分别标记  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$ 、 $D_1$  所示; 与片层状非平衡共晶组织相连的粗大条状相也均为 AlZnMgCu 四元相, 如图 6(a2)、(b2)、(c2)、(d2)中分别标记  $A_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$ 、 $D_2$  所示; 靠近晶界边缘的内侧可以看到有呈短棒状的  $MgZn_2$  析出, 如图 6(b3)、(d3)中分别标记  $B_4$ 、 $D_3$  所示; 7037 合金中独立相主要为 AlZnMgCu 四元相, 如图 6(a3)中标记  $A_3$  所示; 图 6(b2)中标记  $B_3$  为 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中

常见的杂质相  $Al_7Cu_2Fe$ , 其周围相是以该杂质相作为形核质点而形核长大的 AlZnMgCu 四元相。结合 EDS 分析, 由于  $Al_2Cu$  相几乎不固溶 Mg 原子, 对于 Cu 含量较高的 7095 合金, 在其沿晶界处析出的白色条状相上分布着少量深灰色且尺寸为  $5 \mu m$  左右的相其  $n(Al):n(Cu) \approx 2:1$ , 即  $\theta(Al_2Cu)$  相。除此之外, 在其独立相上也发现有相伴而生的  $\theta$  相和  $T$  相, 如图 6(c3)所示。同时, 在 EDS 结果分析中并未发现这 4 种新型高 Zn

型合金的铸态组织中有难溶  $S$  相的存在<sup>[20-21]</sup>。

从表 2 中可见, Zn、Mg 含量相同、Cu 含量不同合金的凝固结晶相中 Cu 的含量随合金中 Cu 含量的增加而增加, 由大到小依次为(7095) $C_1$ 、(7056) $B_1$ 、(7037) $A_1$ ; (7095) $C_2$ 、(7056) $B_2$ 、(7037) $A_2$ 。Cu 含量最低的 7037 合金中 AlZnMgCu 四元相中 Cu 含量也最低, 7095 合金中 AlZnMgCu 四元相中含 Cu 含量最高。众所周知, 合金组织与相具有遗传性, 在经过均匀化处理, 这 4 种合金残留结晶相的种类及成分会有哪些差异, 这将在后文进一步做出更为详细的描述与分析。

表 2 由 EDS 检测的图 6 中所标记的析出相的成分

Table 2 Composition of precipitates marked in Fig.6 measured by EDS

Position	Mass fraction/%				
	Al	Zn	Mg	Cu	Fe
$A_1$	29.07	44.04	13.58	13.31	—
$B_1$	34.83	36.14	12.66	16.37	—
$C_1$	32.93	34.11	12.78	20.18	—
$D_1$	34.6	35.33	11.61	18.46	—
$A_2$	32.66	43.99	10.63	12.72	—
$B_2$	14.79	47.21	14.91	23.09	—
$C_2$	14.35	41.67	18.42	25.56	—
$D_2$	33.09	34.06	14.12	18.2	—
$A_3$	11.38	55.75	17.22	15.65	—
$B_3$	53.65	—	2.77	23.52	20.06
$B_4$	81.62	13.10	5.28	—	—
$C_3$	48.26	—	—	51.74	—
$C_4$	52.47	—	—	47.53	—
$C_5$	11.34	43.13	17.05	28.48	—
$D_3$	82.06	12.86	5.08	—	—

图 7 所示为各合金铸态组织的 XRD 谱, 图 7(b) 所示为 7095 合金放大后的 XRD 谱。从图 7(a) 的物相衍射峰可以看出, 合金的铸态组织主要由  $MgZn_2$  相和  $\alpha(Al)$  基体组成。结合这 4 种合金成分的 SEM 及 EDS 分析结果, 其凝固态组织中存在的相主要为  $\alpha(Al)$  与 AlZnMgCu 四元相, 7095 合金中存在少量的  $\theta(Al_2Cu)$  相, 将 7095 的衍射峰放大观察发现在衍射角为  $\theta \approx 20^\circ$  左右的位置出现  $Al_2Cu$  的衍射峰, 但在 XRD 谱中未发现 AlZnMgCu 四元相的衍射峰。有相关研究<sup>[22-25]</sup>表明, AlZnMgCu 四元相具有  $Mg(Zn, Al, Cu)_2$  结构的非平衡共晶相。

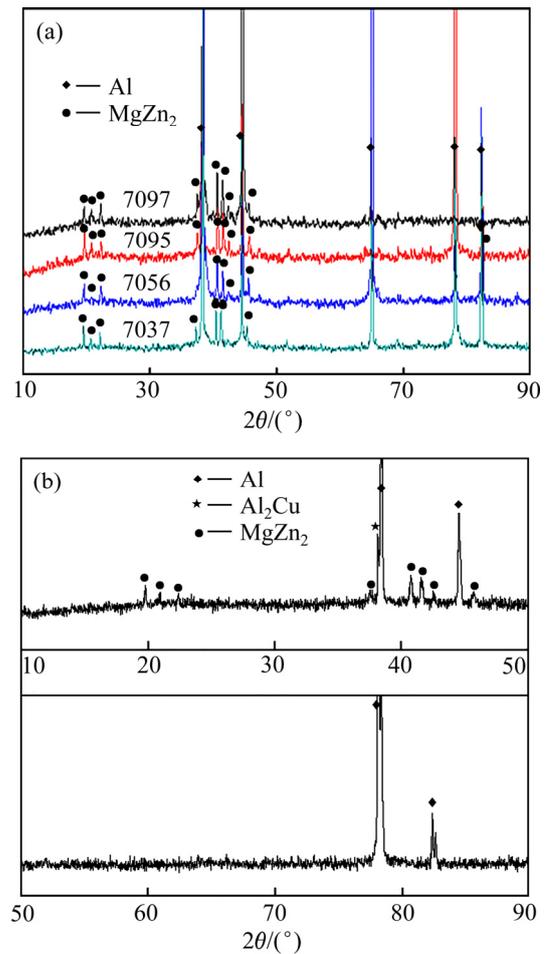


图 7 不同成分合金铸态组织的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns in as-cast aluminum alloys with different compositions: (a) 7037, 7056, 7095, 7097 alloy; (b) 7095 alloy

## 2.4 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金均匀化组织与相组成

图 8 所示为不同合金的均匀化组织形貌。从图 8(a1)、(b1)、(c1)、(d1) 中可见, 经均匀化后除了高 Cu 型 7095 合金晶界处有残余的粗大相外, 其他合金均匀化后晶界处大部分非平衡结晶相已经固溶到基体中, 晶粒内部没有明显的粗大相存在。

结合表 3 中均匀化后第二相的化学成分分析结果表明: 经三级均匀化后, 7037、7056 铝合金内的凝固结晶相几乎完全消失, 基体中残留的仅为尺寸较小的呈暗灰色难溶 Fe-Si 相, 如图 8 中 A、B 标记所示<sup>[26]</sup>。7097 铝合金晶内除了杂质相 ( $Al_7Cu_2Fe$ ) 外, 其周围相伴而生的还有少量尺寸较小的 AlZnMgCu 四元相, 如图 8(d2) 所示。从图 8(c1) 可见, 7095 合金经三级均匀化后, 晶界上存在未溶解的粗大结晶 T 相, 尺寸为 8~10  $\mu m$  左右, 但未发现  $\theta$  相及 S 相。从 7095 均匀化后残余相的形貌可知, 晶界上具有共晶特征的组织基本完

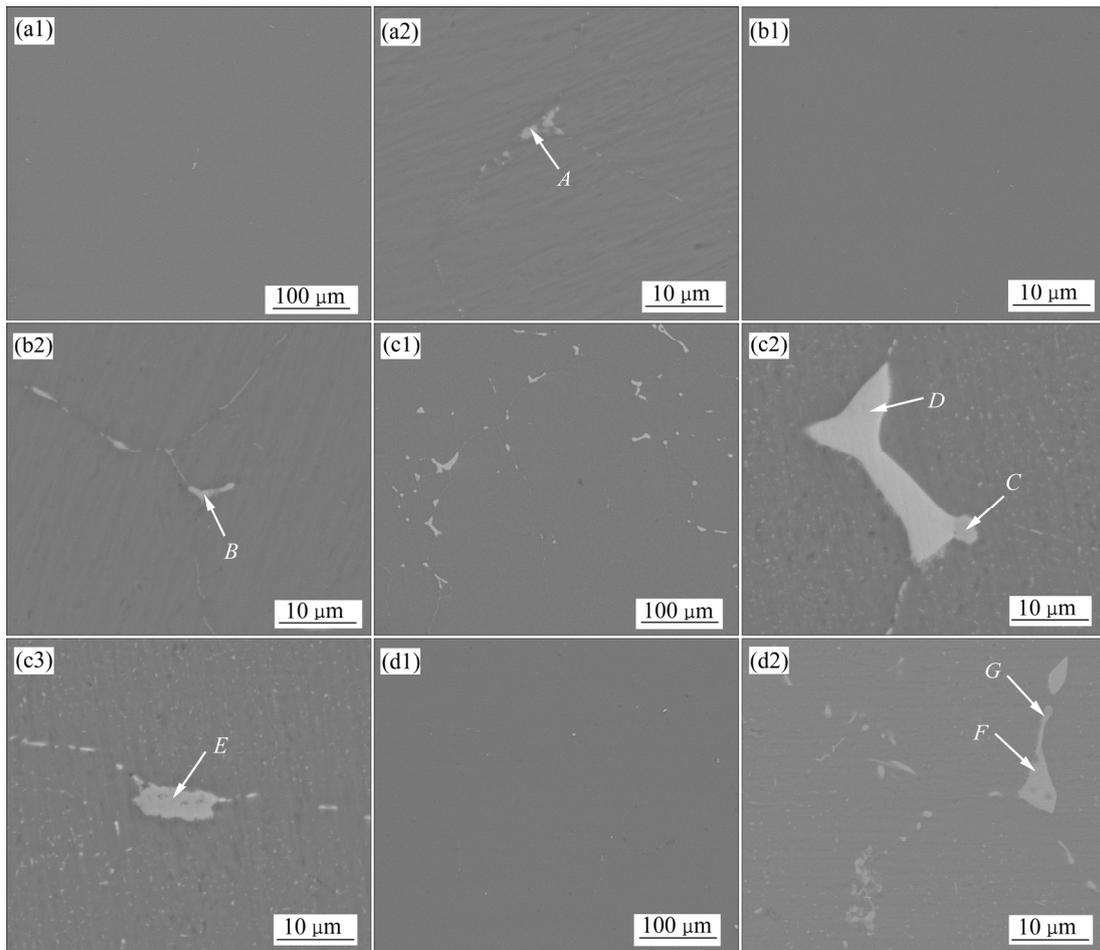


图 8 Al-Zn-Mg-Cu 系合金均匀化态的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of annealed Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys: (a1), (a2) 7037 alloy; (b1), (b2) 7056 alloy; (c1), (c2), (c3) 7095 alloy; (d1), (d2) 7097 alloy

表 3 由 EDS 检测的图 8 中所标记的析出相的成分

Table 3 Composition of precipitates marked in Fig.8 measured by EDS

Position	Mass fraction/%					
	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si
A	68.12	5.2	1.63	—	23.15	1.89
B	56.82	—	3.45	23.69	16.04	—
C	53.7	—	—	33.41	12.89	—
D	13.51	40.62	17.23	28.65	—	—
E	53.58	—	—	32.21	14.21	—
F	14.56	43.17	19.31	22.96	—	—
G	58.36	—	3.94	26.63	11.07	—

全溶解, 残余的相大多为不具有共晶形貌的 AlZnMgCu 四元相, 与 7095 铸态组织中 AlZnMgCu 相成分比较发现, 均匀化后残留相的化学成分 Zn、Mg

质量比及 Zn+Mg 与 Cu 的质量比与铸态组织中晶界处分布的粗大条状相及晶内独立相的成分十分相似<sup>[27]</sup>。

图 9 所示为不同成分合金的均匀化态 XRD 谱。

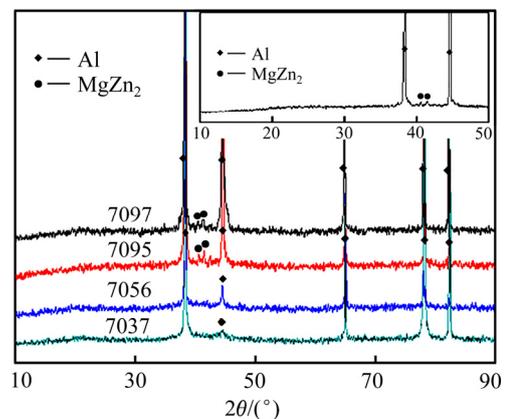


图 9 不同成分时效合金铸态组织的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of as-cast structure in annealed aluminum alloys with different compositions

由图9中可知,均匀化后各合金中  $\text{MgZn}_2$  相衍射峰基本消失,仅  $\alpha(\text{Al})$  基体特征峰存在,且未发现它相的衍射峰,对 7095 均匀化态组织以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  慢扫描后 XRD 谱如图9中右上角所示,在  $20^\circ$  左右的位置未发现  $\theta$  相衍射峰。

图10所示为 ImageJ 软件对这4种合金的铸态组织及均匀化组织进行非平衡结晶相的定量分析。结果表明,高 Zn 高 Cu 型 7095 铝合金的非平衡结晶面积分数最高,且随 Cu 含量的降低合金中非平衡结晶面积分数显著减少。

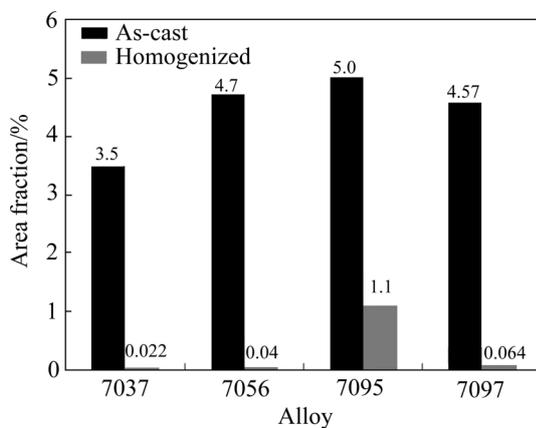


图10 不同成分合金非平衡结晶相的定量计算

Fig. 10 Area fraction of non-equilibrium eutectic phases in aluminum alloy with different compositions

### 3 分析与讨论

#### 3.1 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金铸态组织中相组成分析

高 Zn 型 Al-Zn-Mg-Cu 系合金凝固结晶相的形成过程为:合金在凝固冷却过程中温度降到匀晶转变点时,  $\alpha(\text{Al})$  相将从熔体中形核析出,并逐渐长大。在合金凝固时固液界面的液体中总是会存在一层较薄的边界层,溶质的扩散只能通过该边界层到达边界层外的液流中来实现运输,由于边界层几乎不流动,边界层附近的溶质原子很难通过边界层扩散,从而在边界层处聚集,即 Zn、Mg、Cu 溶质原子在晶界处富集。待温度降到共晶温度点时,合金中发生共晶转变  $L$  转变为  $\alpha(\text{Al})+T(\text{AlZnMgCu}$  四元相),进而形成图7中沿晶界呈网状分布的非平衡共晶组织形貌。由于晶界周围溶质原子的浓度低于晶界处的浓度,高于晶内溶质原子浓度, Zn、Mg 合金元素的偏析程度不够,从而在

晶界周围析出细小的短棒状相,即  $\text{MgZn}_2$  相。当  $(m(\text{Cu})/m(\text{Mg})) > 1$ ,  $w(\text{Cu}) \geq 2.2\%$  时,合金主要形成相为  $T$  相和  $\theta$  相,对于 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中  $\theta$  相的形成众说纷纭,其中有两种观点解释了  $\theta$  相的析出与长大过程:1)  $\theta$  相的形成与  $S$  相有关,合金在凝固过程中  $S$  相易吸收 Cu 原子而将自身所含的 Mg 原子推向另一边,从而形成了 7095 合金组织中图 6(c3)所示相伴而生的  $\theta$  相与  $T$  相<sup>[28]</sup>;2) 根据 Al-Cu 二元相图中共晶反应  $L$  转变为  $\alpha(\text{Al})+\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  来解释  $\theta$  相的形成过程<sup>[18]</sup>。结合合金相图计算与组织分析,7095 合金中并未发现  $S$  相存在,合金凝固过程中,合金中 Cu 元素偏析较严重的地方,富高熔点组元相先析出,为  $\theta$  相形成提供成分起伏,在凝固过程中易发生共晶转变成  $\theta$  相。

在凝固过程中合金元素对晶粒的生长起着重要作用, Cu 含量增加,合金凝固时产生的大量第二相质点能有效地阻碍晶界的迁移,从而起到一定细化晶粒的作用。此外,根据晶粒生长限制因素( $G$ )理论也可以很好的解释合金中晶粒细化的原因:

$$G = mc_0(k-1) \quad (1)$$

式中:  $m$  为液相线的斜率;  $c_0$  为原始合金成分;  $k$  为合金元素的再分配系数。  $G$  数值越大,意味着合金凝固过程中形成的晶粒越细<sup>[29-30]</sup>。

随着 Cu 含量增加,其液相线斜率增加,  $G$  数值增大,晶粒越细,这与图6中组织形貌相符。7037、7056、7097 合金属于高 Zn 低 Cu 型 Al-Zn-Mg-Cu 系合金,其铸态组织中非平衡共晶相的数量均低于 7095 合金中的。相图计算结果表明,随着 Cu 含量增加,  $T$  相数量减少,  $\alpha(\text{Al})+M$  相增多,合金中 Al、Cu 原子能替代  $\text{MgZn}_2$  中 Zn 原子的位置,由此认为,晶界处析出的非平衡共晶相为  $\text{Mg}(\text{Zn},\text{Al},\text{Cu})_2$  相,这也是铸态合金中  $\text{MgZn}_2$  衍射峰与标准峰发生偏移的原因,因为不同原子半径的原子替换会使得晶格产生点阵畸变。元素在不同成分合金中的  $\text{Mg}(\text{Zn},\text{Al},\text{Cu})_2$  相中所占的质量分数也不相同,7037、7056 合金 Cu 含量较低,  $\text{MgZn}_2$  中 Zn 原子大部分被 Al 替换;而在 7095 合金中 Zn 原子大部分被 Cu 所替换。铸态组织中 Cu 含量高的合金,其  $\text{Mg}(\text{Zn},\text{Al},\text{Cu})_2$  相中 Cu 含量也高,这与 MARLAUD 等<sup>[31]</sup>采用 APT 技术分析不同成分合金时效析出相  $\eta$  中 Cu 与 Al 含量类似, Cu 含量高的合金中  $\eta$  相中 Cu 含量也较高。MONDAL 等<sup>[32]</sup>研究发现,随着合金中 Cu、Mg 质量比升高,合金中  $T$  相的 Cu 含量随之增加,  $T$  相的点阵常数随之变小。

### 3.2 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金均匀化态组织中相组成分析

均匀化热处理的目的主要是消除铸锭中的枝晶偏析和残余应力, 防止其在后续加工过程中因粗大结晶相和应力集中而导致的开裂现象。从合金凝固态组织的分析结果可知, Cu、Zn、Mg 元素主要分布在晶界处, 使得元素在晶界与晶内之间产生较大浓度梯度, 均匀化时, 合金元素将从化学势较高的晶界区域向化学势低的晶内扩散, 从而达到成分均匀的目的。

均匀化处理后 7037、7097、7056 合金组织中的绝大部分非平衡结晶相均已溶解, 未溶的残留相为尺寸较小的初生难溶富铁相, 在均匀化过程中无法消除。Al-Zn-Mg-Cu 系合金中元素的扩散速率由大到小依次为 Zn、Mg、Cu, 凝固过程中形成的  $T$  相、 $MgZn_2$  相属于低熔点相, 特别是尺寸小的  $T$  相及细小短棒状的  $MgZn_2$  相在 470 °C 的长时间保温中, 元素很快扩散固溶到基体中。从 XRD 衍射谱及 EDS 分析结果可知, 均匀化过程中未发现新相的生成, 除此之外, 7095 铸态组织中出现的  $\theta$  衍射峰经均匀化后消失了, 将图中残留的相一一做 EDS 分析, 仍未发现  $\theta$  相出现, 运用 Jmat-Pro 软件对 7095 合金进行热力学计算, 计算结果中可明显观察到  $\theta$  相在 460 °C 左右能够溶解, 这与 SHU 等<sup>[33]</sup>研究 Al-8.59Zn-2.0Mg-2.44Cu 合金在 460 °C 均匀化过程中  $\theta$  相逐渐溶解的结论一致, 但  $\theta$  相在 2xxx 铝合金中的溶解温度却在 500 °C 以上, 这说明在不同合金体系中其溶解的温度是有所差异的。

均匀化处理后 7095 合金中仍明显可见粗大的 AlZnMgCu 四元相, 分析该相中元素含量发现未溶相中  $w(\text{Cu}) \approx 28.65\%$ , 这与其铸态组织中粗大条状相及独立的条棒状相中的 AlZnMgCu 相所含的 Cu 含量十分相似, 推测 7095 合金中 AlZnMgCu 四元相未溶的原因可能与该相中固溶的 Cu 含量有关。 $Mg(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu})_2$  相在均匀化过程中, 原子的扩散是通过原子的迁移完成的, 由于 Cu 扩散系数小, 原子所需的原子迁移所需扩散激活能就越大, 在相同的均匀化温度与时间下, 特别是置换固溶体中 Cu 原子含量较多时, 原子扩散激活能总量就越大, 使得局部区域尺寸较大、Cu 含量较高的 AlZnMgCu 四元相不能充分固溶于基体。

## 4 结论

1) 高 Zn 超强 Al-Zn-Mg-Cu 系 7037、7056、7097 合金铸态组织中主要存在  $\alpha + Mg(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$  共晶组织, 其中 7097 合金组织的共晶特征最明显, 独立相数量较

多, 且大多呈共晶组织特征, 7095 合金的铸态组织中独立相大多呈棒条状, 在合金的局部区域有  $\theta$  相与  $T$  相相伴而生的结构形貌。

2) Zn、Mg 元素含量相同的合金的凝固结晶相中所含 Cu 元素的质量分数随合金中 Cu 含量的增加而增加。

3) 经(410 °C, 8 h)+(465 °C, 6 h)+(470 °C, 36 h)三级均匀化后, 7037、7056、7097 合金中大部分的非平衡结晶相均已溶解, 未溶相仅为尺寸较小富 Fe 难溶性杂质相。7095 合金均态组织中仍存在未溶的 AlZnMgCu 四元相。

## REFERENCES

- [1] ANTIPOV V, SENATOROVA O, TKACHENKO E A, VAKHROMOV R O. High strength Al-Zn-Mg-Cu alloys and light Al-Li alloys[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 2012, 53(9): 1-6.
- [2] HEINZ A, HASZLER A, KEIDEL C, MOLDENHAUER S, BENEDICTUS R, MILLER W S. Recent development in aluminum alloys for aerospace applications[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 280(1): 102-107.
- [3] 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): 1075-1715.  
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): 1705-1714.
- [4] TANAKA M, HENON C, WARNER T. Microstructure evolution of a new aerospace 7xxx alloy during retrogression and re-aging treatment[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 519/512: 345-350.
- [5] 熊柏青, 李锡武, 张永安, 李志辉, 朱宝宏, 王 锋, 刘红伟. 新型高强韧低淬火敏感性 Al-7.5Zn-1.65Mg-1.4Cu-0.12Zr 合金[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1539-547.  
XIONG Bai-qing, LI Xi-wu, ZHANG Yong-an, LI Zhi-hui, ZHU Bao-hong, WANG Feng, LIU Hong-wei. Novel Al-7.5Zn-1.65Mg-1.4Cu-0.12Zr alloys with high strength high toughness and low quench sensitivity[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(9): 1539-1547.
- [6] 张新明, 王 雷, 刘胜胆, 欧阳惠, 胡继龙. Cu 含量对 Al-9.0Zn-1.5Mg-xCu 合金淬火敏感性的影响[J]. *金属热处理*, 2013, 38(11): 45-50.  
ZHANG Xin-ming, WANG Lie, LIU Sheng-dan, OUYANG Hui, HU Ji-long. Influence of Cu content on quenching sensitivity of Al-9.0Zn-1.5Mg-xCu alloys[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2013, 38(11): 45-50.
- [7] ZHANG Xin-ming, LIU Wen-jun, LIU Sheng-dan, ZHOU Ming-zhe. Effect of processing parameters on quench sensitivity

- of an AA7050 sheet[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(3): 795–802.
- [8] FAN Xi-gang, JIANG Da-ming, MENG Qing-chang, ZHONG Li. The microstructure evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization[J]. *Materials Letters*, 2005, 60(12): 1475–1479.
- [9] CHEN Kang-hua, LIU Hong-wei, ZHANG Zhuo, LI Song, TODD R I. The improvement of constituent dissolution and mechanical properties of 7055 aluminum alloy by stepped heat treatments[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142(1): 190–196.
- [10] SHU W X, HOU L G, LIU J C, ZHANG C, ZHANG F, LIU J T, ZHUANG L Z, ZHANG J S. Solidification paths and phase components at high temperatures of high-Zn Al-Zn-Mg-Cu alloys with different Mg and Cu contents[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(11): 5375–5392.
- [11] LÜ Xin-yu, GUO Er-jun, LI Zhi-hui, WANG Guo-jun. Research on microstructure in as-cast 7A55 aluminum alloy and its evolution during homogenization[J]. *Rare Metals*, 2011, 30(6): 664–668.
- [12] 鲁法云, 赵 凤, 穆 楠, 王 昭, 郭富安. 7050 铝合金均匀化过程中组织转变[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(5): 17–23.  
LU Fa-yun, ZHAO Feng, MU Nan, WANG Zhao, GUO Fu-an. Microstructure evolution of 7050 aluminum alloy during homogenization[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(5): 17–23.
- [13] 韩 逸, 李 炼, 牟申周, 邓桢桢, 乐永康, 张新明. Al-9.1Zn-1.9Mg-1.6Cu 合金均匀化工艺研究[J]. *特种铸造及有色合金*, 2010, 30(10): 891–893.  
HAN Yi, LI Lian, MOU Sheng-zhou, DENG Zhen-zhen, LE Yong-kang, ZHANG Xin-ming. Study on homogenization process of Al-9.1Zn-1.9Mg-1.6Cu alloys[J]. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*, 2010, 30(10): 891–893.
- [14] SAUNDERS N. The application of calculated phase equilibria to multi-component aluminum alloys[J]. *Science and Technology of Light Metals*, 2001, 51(3): 141–150.
- [15] CHEN Shuang-lin, ZUO Y, LIANG Han-yan, CHANG Y A. A thermodynamic description for the ternary Al-Mg-Cu system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 1997, 28(2): 435–446.
- [16] LIU Jun-tao, ZHANG Yong-an, LI Xi-wu, LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Ji-shan. Thermodynamic calculation of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(5): 1481–1487.
- [17] 孔晓华, 陈康华, 董鹏轩, 陈送义, 祝昌军. Al-Zn-Mg-Cu 系富铝角相平衡计算及实验研究[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(增刊): 239–244.  
KONG Xiao-hua, CHEN Kang-hua, DONG Peng-xuan, CHEN Song-yi, ZHU Chang-jun. Phase equilibrium calculation and experimental study of the Al-rich corner of Al-Zn-Mg-Cu system[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(Suppl): 239–244.
- [18] CHEN Zi-yong, MO Yuan-ke, NIE Zuo-ren. Effect of Zn content on the microstructure and properties of super-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44 (8): 3910–3920.
- [19] 滕海涛, 熊柏青, 张永安, 刘红伟, 贺 昕. 高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的凝固态显微组织[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 852–865.  
TENG Hai-tao, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, LIU Hong-wei, HE Xin. Solidification microstructure of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 852–865.
- [20] 王 杰, 张永安, 范云强, 金龙兵, 李锡武, 李志辉. Zn 和 Mg 元素对高 Zn 含量 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态及其均热态组织的影响[J]. *稀有金属*, 2016, 40(11): 1081–1087.  
WANG Jie, ZHANG Yong-an, FAN Yun-qiang, JIN Long-bing, LI Xi-wu, LI Zhi-hui. Microstructure of semicontinuous casting ingot and homogenization of high zinc-containing Al-Zn-Mg-Cu alloys with Zn and Mg additives[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(11): 1081–1087.
- [21] 刘洪雷, 金龙兵, 刘俊涛, 王国军, 刘显东, 李锡武, 李志辉, 孙黎明. 高合金化 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态及均匀化态组织[J]. *轻合金加工技术*, 2016, 44(9): 17–22.  
LIU Hong-lei, JIN Long-bing, LIU Jun-tao, WANG Guo-jun, LIU Xian-dong, LI Xi-wu, LI Zhi-hui, SUN Li-ming. As-cast and homogenized microstructure of Al-Zn-Mg-Cu alloy with high Zn content[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2016, 44(9): 17–22.
- [22] ZHONG Hao, HAN Yi, DENG Zhen-zhen, LE Yong-kang. Study on the microstructure of as-cast and homogenized 7150 aluminum alloy[J]. *Heat Treatment Metals*, 2008, 33(4): 36–38.
- [23] FAN Xi-gang, JIANG Da-ming, MENG Qing-chang, ZHONG Li. Evolution of eutectic structures in Al-Zn-Mg-Cu alloys during heat treatment[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(3): 577–581.
- [24] LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, ZHU Bao-hong, WANG Feng, LIU Hong-wei. Microstructural evolution of alloy 7B04 thick plate by various thermal treatments[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(1): 40–45.
- [25] STYLES M J, BASTOW T J, GIBSON M A, HUTCHINSON C R. Substitution of Cu and/or Al in  $\eta$  phase(MgZn<sub>2</sub>) and the implications for precipitation in Al-Zn-Mg-(Cu) alloys[J]. *Intermetallics*, 2014, 49: 40–51.
- [26] 蒋建辉. 7056 铝合金热处理工艺与组织性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 27–36.  
JIANG Jian-hui. The research on heat treatment process, microstructure and mechanical properties of 7056 aluminum alloys[J]. Changsha: Central South University, 2012: 27–36.
- [27] II Yang-xia, LI Ping, ZHAO Gang, LIU Xiao-xiao, CUI Jian-zhong. The constituents in Al-10Zn-2.5Mg-2.5Cu aluminum

- alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 397(1): 204–208.
- [28] 万里, 邓运来, 张云崖, 张新明. Al-(7.8–9.0)Zn-1.6Mg-(1.0~2.2)Cu 合金铸态及均匀化组织[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(9): 1698–1704.
- WANG Li, DENG Yun-lai, ZHANG Yun-ya, ZHANG Xin-ming. Microstructure of as-cast and homogenized Al-(7.8–9.0)Zn-1.6Mg-(1.0–2.2)Cu aluminum alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(9): 1698–1704.
- [29] ALI Ya-hia, QIU Dong, JIANG Bin-B, PAN Fu-sheng, ZHANG Ming-xing. Current research progress in grain refinement of cast magnesium alloys: A review article[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 639–651.
- [30] ZHU Shao-zhen, LUO Tian-jiao, ZHANG Ting-an, LI Ying-ju, YANG Yuan-sheng. Effects of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and heat treat Mg-6Zn-4Al magnesium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 689: 203–211.
- [31] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, LEFEBVRE W, BAROUX B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(1): 248–260.
- [32] MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K. On the nature of  $T(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$  and  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 391(1): 367–376.
- [33] SHU Wen-xiang, LIU Jun-cheng, HOU Long-gang, CUI Hua, LIU Jun-tao, ZHANG Ji-shan. Microstructure evolution of Al-8.59Zn-2.00Mg-2.44Cu during homogenization[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, 21(12): 1215–1221.

## Microstructures in as-cast and as-homogenized Al-Zn-Mg-Cu alloys with high zinc ultra-high strength

YUAN Ding-ling<sup>1,3</sup>, CHEN Song-yi<sup>1,3</sup>, ZHOU Liang<sup>1,3</sup>, CHANG Jiang-yu<sup>1,3</sup>, CHEN Kang-hua<sup>1,2,3</sup>

(1. Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Science and Technology on High Strength Structural Materials Laboratory,  
Central South University, Changsha 410083, China;

3. Collaborative Innovation Center of Advanced Nonferrous Structural Materials and Manufacturing,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The microstructure in as-cast and homogenized Al-Zn-Mg-Cu alloys with high Zn ultra-high strength were investigated by thermo-calc software, OM, SEM, XRD, DTA. The results indicate that the as-cast microstructure of alloys 7037, 7056 and 7097 with high Zn low Cu content, in which eutectic microstructure mainly contains  $\alpha(\text{Al})$  and  $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$  after multi-homogenizing, the non-equilibrium crystalline phases are almost dissolved. The coarse solidification microstructure along the grain boundaries of 7095 alloy with high Zn, Cu contents is composed of  $\alpha(\text{Al})$ ,  $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al})_2$  phase,  $T(\text{AlZnMgCu})$  phase and a small amount of  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  phase, only some of AlZnMgCu phases still remains in matrix after being homogenized. The main reason for less non-equilibrium crystalline phases in aluminum alloys with high Zn low Cu content is that the composition of alloys is far from the limit of solubility curves.

**Key words:** Al-Zn-Mg-Cu alloys; thermodynamic calculation; as-cast microstructure; homogenization

**Foundation item:** Project(2016YFB0300801) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(51327902) supported by the Major Research Equipment Development Projects of National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2017-06-05; **Accepted date:** 2017-11-14

**Corresponding author:** CHEN Kang-hua; Tel: +86-731-88830714; E-mail: khchen@mail.csu.edu.cn

(编辑 李艳红)