



共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子提升高强铝合金棒材强度和耐蚀性能的机理

黄继武^{1,2}, 朱鑫文¹, 赖毅¹, 郭一帆¹, 张果¹, 徐国富^{1,2}, 邓英^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙, 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 本文运用低钪和锆微合金化技术、力学和腐蚀性能测试及现代显微组织表征方法, 在 Al-5.98Zn-1.88Mg-0.41Cu 合金棒材中添加 0.10% Sc 和 0.09% Zr(质量分数), 引入二次共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子, 且避免了初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子生成。结果表明: 共格粒子平均尺寸为 15 nm, 与基体完全共格, 点阵错配度约为 1.16%, 可使挤压态、固溶态、T5 和 T6 态 Al-Zn-Mg-Cu 合金屈服强度分别提升 230 MPa(72.1%)、78 MPa(55.3%)、138 MPa(32.1%)和 112 MPa(24.2%), 强化效果显著。理论计算表明, 奥罗万析出强化为该粒子的主要强化机制。此外, 尽管是钪添加量低, 但生成的共格粒子仍可有效减小成品棒材中的大角度晶界比例, 抑制晶界周围溶质原子区域的形成, 可使欠时效、峰时效和过时效合金平行于挤压方向的抗剥落腐蚀等级由 EC、EB 和 EA 分别提高至 EA、EA 和 PC 级(垂直于挤压方向无晶间腐蚀敏感性), 并使欠时效、峰时效和过时效合金的晶间腐蚀深度分别由 34.1 μm 、29.1 μm 和 25.5 μm 降至 27.7 μm 、24.5 μm 和 17.4 μm 。

关键词: 铝合金; 强化机制; 腐蚀性能; 共格粒子; 显微组织

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1436-16

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 黄继武, 朱鑫文, 赖毅, 等. 共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子提升高强铝合金棒材强度和耐蚀性能的机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1436–1451. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39741

HANG Ji-wu, ZHU Xin-wen, LAI Yi, et al. Mechanisms of simultaneously improving strength and corrosion performance of Al-5.98Zn-1.88Mg-0.41Cu alloy bars by coherent $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1436–1451. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39741

Al-Zn-Mg-Cu 系合金因高比强度, 常被用于制造航天航空领域承载构件材料^[1]。探索同步提高高强铝合金强度和腐蚀性能的方法, 是目前的研究难点和热点。难点在于, 合金的强度和耐蚀性能提升往往呈反比例关系^[2], 如通过提高锌和铜的含量虽可提高铝合金强度, 但主合金元素的增加, 往往致使腐蚀性能下降; 而过时效处理和回归再时效处理虽可一定程度提高合金耐蚀性能, 但合金强度会显著降低^[3]。热点在于, 为满足目前国家航天器可持

续发展战略需求, 及大飞机复杂服役环境需要, 航天航空用高强铝锌镁铜合金必须同时兼具高强和耐蚀性能, 只一味强调合金强度不考虑腐蚀性能的合金, 在实际应用中可引发灾难性后果及产生严重的经济损失^[4]。然而, 目前并无同步提高铝合金强度和腐蚀性能行之有效的方法。

本文作者前期通过微合金化技术, 在铝镁和铝锌镁合金中添加 0.25%钪(质量分数)和 0.12%锆, 可使合金板材的强度提高约 17%~68%^[5-6], 同时改善

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51601229); 中国科协青年人才托举工程资助项目(2015QNRC001); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4114, 2016JJ3151)

收稿日期: 2020-09-20; **修订日期:** 2020-12-20

通信作者: 邓英, 副教授, 博士; 电话: 15974183275; E-mail: csudengying@163.com

了合金的腐蚀性能^[7-8]。前期研究结果初步表明, 强度和腐蚀性能的提高主要归于钪锆在铝合金中形成了次生的 $\text{Al}_3\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x$ 纳米共格粒子。然而, 报道的铝钪合金中的钪添加量一般为 0.15%~0.6%(质量分数), 高钪添加大幅增加了合金生产成本^[9-11], 且在铝合金(工业铝常含有锆)中不可避免地形成了粗大的初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子。研究表明^[9], 该粒子为脆性相, 可促进应力腐蚀裂纹萌生。因此, 初生和次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子共存不仅对合金塑性和腐蚀性能产生不利影响, 而且还限制了精确探明共格 $\text{Al}_3\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x$ 粒子对铝合金强度和腐蚀的定量贡献。基于此, 本论文将通过低钪锆添加, 抑制初生粒子的产生, 单独研究 $\text{Al}_3\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x$ 共格粒子对铝合金强度和腐蚀性能的影响规律, 以期同步提高铝合金强度和腐蚀性能提供一种新途径。

此外, 现有含钪铝合金材料的制备及研究报道较多, 但大多限于板材^[5-9, 12-14], 针对工程常用铝钪挤压棒材的研究虽有少量报道, 但主要集中在其力学性能研究^[15], 关于同时考虑铝钪合金棒材强度和腐蚀综合性能的研究则鲜见报道。然而, 一种新合金要获得广泛的工程应用, 板材、棒材、挤压型材等多种类产品的研究必不可少, 与此同时, 考虑航天航空用铝材的使用环境, 强度和腐蚀性能两者均需综合考虑。在国外, 铝钪合金制成的不同产品已成功用于制作米格-20、米格-29、图-204 客机和雅克-36 直升机等的结构材料, 以及制作安东诺夫运输机机身纵梁、最新式的防身用左轮手枪、核反应堆中抗中子辐射材料、航天飞行器储箱结构和导弹导向尾翼等^[16-18]; 然而, 我国铝钪合金在航天航空工程应用存在明显短板, 为克服这一问题, 开展同步提升含钪铝合金挤压棒材强度和腐蚀性能相关研究, 对拓宽我国铝钪合金的工程应用范围具有重要意义。

综上所述, 本论文拟在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中通过添加低含量钪和锆, 避免粗大初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$

微米粒子脆性相的形成, 结合均匀化热处理工艺, 引入次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 纳米粒子, 在此基础上, 对比无钪和低钪合金组织性能, 研究 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 纳米共格粒子对 Al-Zn-Mg-Cu 合金挤压棒材强度、腐蚀性能和微观组织的定量作用, 旨在为同步提高铝合金棒材强度和腐蚀性能提供一种新方法, 构建提高铝锌镁铜合金强度和耐蚀性的微观组织适配模型, 为开发研制高强高耐蚀铝合金提供科学理论支撑。

1 实验

实验原材料为纯铝、纯镁、纯锌、Al-50%Cu、Al-11%Mn、Al-2%Sc、Al-5%Ti 和 Al-5%Zr(质量分数)中间合金。为进行对比研究, 设计未添加和添加低含量钪锆的 Al-Zn-Mg-Cu 合金。同时, 由于高含量的铜易形成铸造裂纹, 且易与钪结合形成 W 相^[10], W 相会导致合金强度、塑性下降, 因此, 本论文铜添加选用低含量, 低含量铜主要以固溶原子的形式存在于合金铸锭中。将实验原料按照成分设计配比置于石墨坩埚中, 在 760~770 ℃进行熔炼, 经机械搅拌、除气扒渣后在 720~730 ℃下浇铸倒入水冷铜模中, 得到合金圆锭, ICP-OES 实测合金铸锭的成分如表 1 所示。

铸锭经 470 ℃、24 h 均匀化后, 在 400 ℃下保温 4 h, 之后进行热挤压, 热挤压温度控制在 350~380 ℃, 挤压比为 22, 挤压后直径为 13 mm, 之后挤压棒材在 470 ℃下固溶 1 h 后水淬, 最后在 120 ℃下时效处理 12 h、24 h 和 36 h。之后对挤压态、固溶态和时效态合金进行性能测试及微观结构表征。

常温力学性能测试在 MTS-858 型拉伸试验机上进行, 拉伸速率为 2 mm/min, 每个状态平行样品为 3 个, 计算平均值及标准偏差; 晶间腐蚀按照 GB/T 7998—2005 和 HB 5255—83 执行, 取各热处理状态下合金平行于挤压方向的平面进行实验, 腐

表 1 铸锭合金成分

Table 1 Compositions of ingot alloys

Alloy	Mass fraction/%									
	Zn	Mg	Cu	Mn	Fe	Si	Ti	Sc	Zr	Al
Sc-free	5.98	1.88	0.41	0.31	0.25	0.08	0.05	0	0	Bal.
Sc-enriched	5.88	1.90	0.45	0.32	0.19	0.09	0.04	0.10	0.09	Bal.

蚀介质为 0.1 mol/L HCL+0.5 mol/L NaCl, 腐蚀溶液体积与被浸泡试样面积之比为 25 mL/cm², 恒温 ((35±1) °C) 水浴 24 h。依据 GB/T 22639—2008 进行剥落腐蚀实验, 取各热处理状态下合金平行和垂直于挤压方向的截面进行实验, 腐蚀介质为 0.5 mol/L KNO₃+4 mol/L NaCl+0.1 mol/L HNO₃, pH=0.4, 腐蚀溶液体积与被浸泡试样面积之比为 18 mL/cm², 恒温((25±2) °C) 水浴 72 h。

对挤压态、固溶态和时效态合金进行显微组织观察。采用透射电镜 TECNAI G²20 完成 TEM 明场像、暗场像和电子衍射花样采集, 加速电压为 200 kV; 高分辨透射像在 Titan G2 60–300 双球差校正电镜上完成, 加速电压为 300 kV; EBSD 观察在 A

ZEISS EVO10–3412 场发射扫描电镜上完成, 配备有 EBSD 探头, 加速电压为 20 kV; 电子探针面扫描在 JEOL JXA–8230 上完成, 配备有定量 X 射线波普仪, 工作电压为 20 kV。

2 结果与分析

2.1 挤压后合金显微组织

无钕和低钕的挤压态 Al-Zn-Mg-Cu 合金电子探针(EPMA)显微组织及元素面分布分别如图 1 和 2 所示。由图可知, 两种合金内非平衡相尺寸粗大, 密度较高, 沿轧向呈流线分布; 电子探针面分析表明, 非平衡相主要富锰和铁, 贫铝、锌和镁。相比

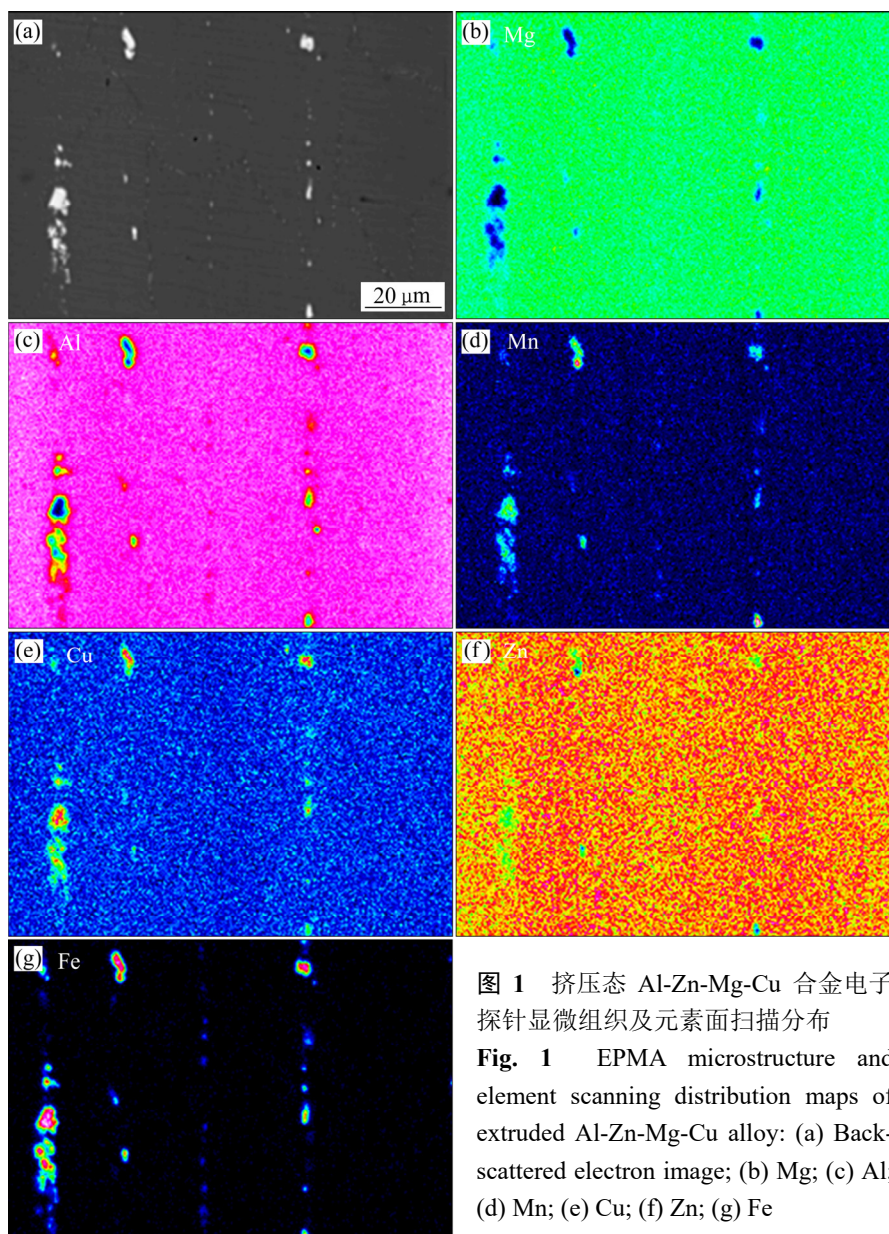


图 1 挤压态 Al-Zn-Mg-Cu 合金电子探针显微组织及元素面扫描分布

Fig. 1 EPMA microstructure and element scanning distribution maps of extruded Al-Zn-Mg-Cu alloy: (a) Back-scattered electron image; (b) Mg; (c) Al; (d) Mn; (e) Cu; (f) Zn; (g) Fe

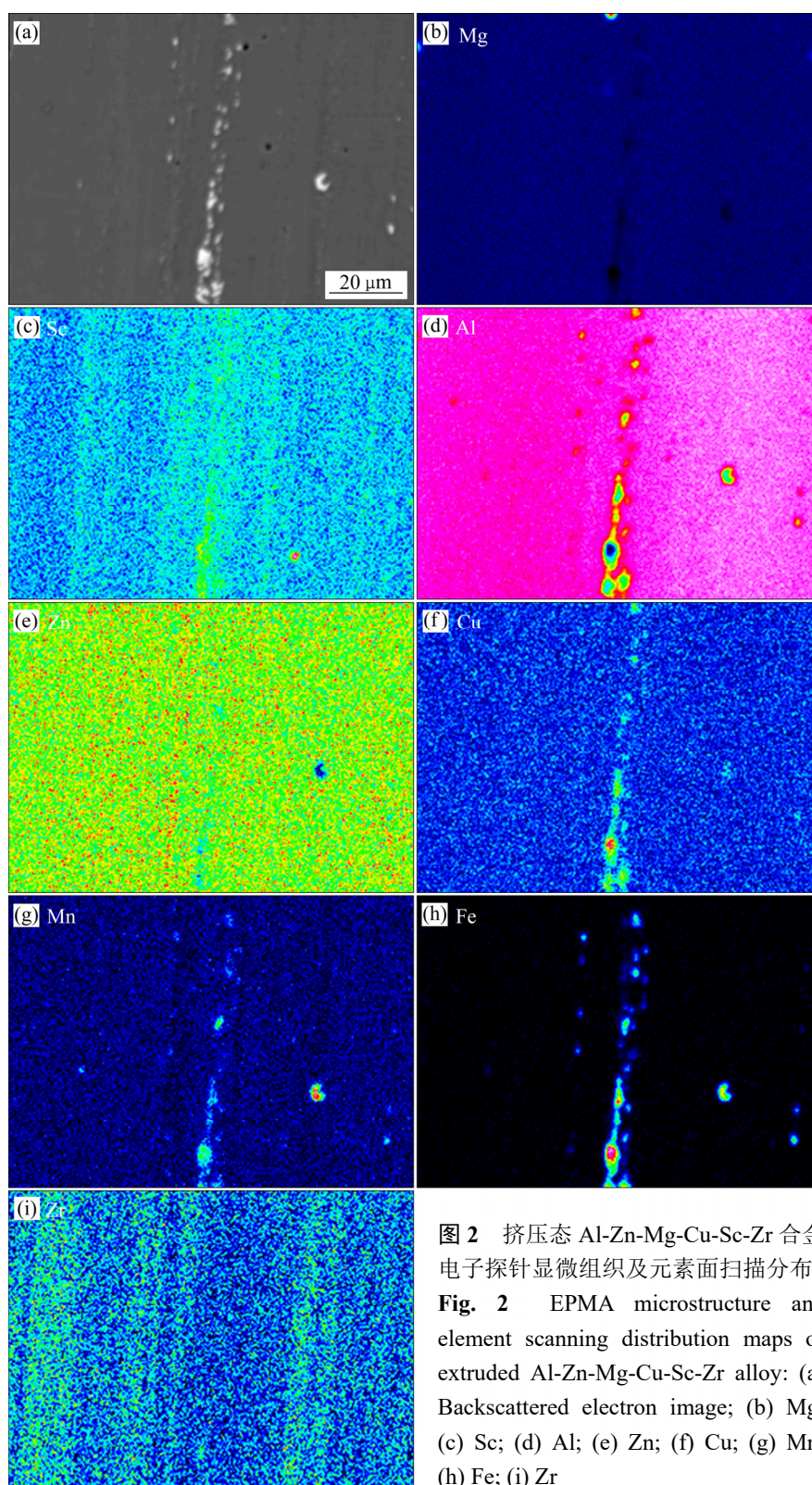


图 2 挤压态 Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金电子探针显微组织及元素面扫描分布

Fig. 2 EPMA microstructure and element scanning distribution maps of extruded Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy: (a) Backscattered electron image; (b) Mg; (c) Sc; (d) Al; (e) Zn; (f) Cu; (g) Mn; (h) Fe; (i) Zr

Al-Zn-Mg-Cu 合金, Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金还存在少量钪的富集, 钪分布均匀, 未见粗大初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子, 说明本研究中的低钪和钪添加成功避免了初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子的形成。

两种挤压态合金电子背散射衍射(EBSD)位向图、晶界取向差角分布图、ODF 图、TEM 明场像和电子衍射斑点如图 3 所示。由图 3 可知, 热挤压态 Al-Zn-Mg-Cu 合金由等轴晶构成(见图 3(a)), 晶

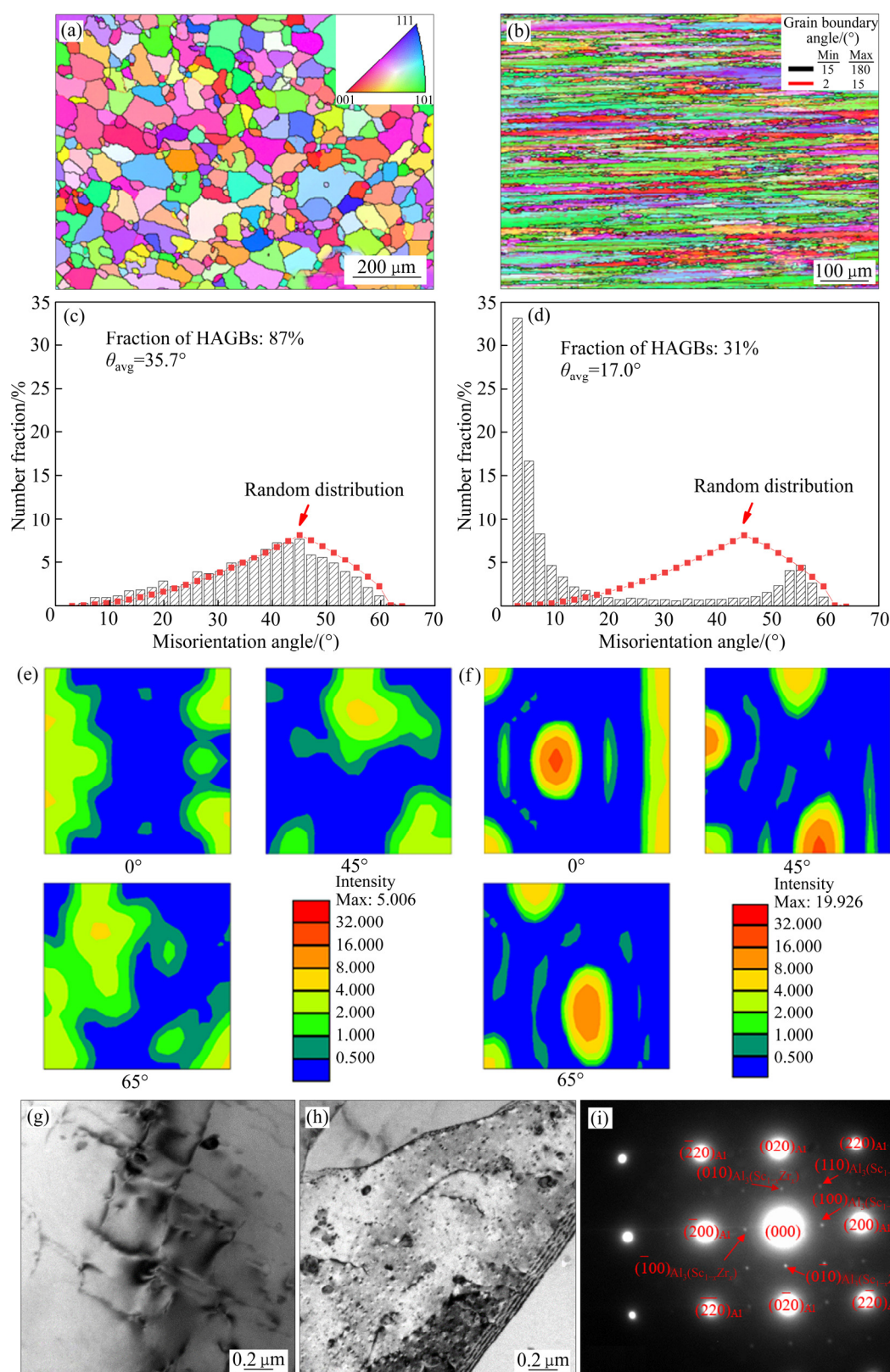


图 3 挤压态合金 EBSD 显微组织和 TEM 像

Fig. 3 EBSD microstructure and TEM images of extruded alloys: (a) Orientation map of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (b) Orientation map of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (c) Grain boundary angle distribution of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (d) Grain boundary angle distribution of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (e) ODF of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (f) ODF of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (g) TEM bright-field image of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (h) TEM bright-field image of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (i) SAD in $[001]_{\text{Al}}$ projection of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy

界主要为大角度晶界, 晶界取向差角呈随机分布(见图 3(c)), 无明显择优取向织构(见图 3(e)); 与无钪挤压态合金组织形成鲜明对比的是, 低钪添加合金主要由拉伸变形晶粒构成(见图 3(b)), 小角度亚晶占绝对优势(见图 3(d)), 且其择优织构为强烈的变形织构($\text{Brass}\{011\}\langle 112\rangle$ 织构最强)和微弱的立方织构构成(见图 3(f)), 说明低钪添加亦可抑制 Al-Zn-Mg-Cu 合金热挤压过程中的再结晶的发生。两种热挤压态合金中均保留一定的位错亚结构(见图 3(g)和(h)), 无钪合金内晶粒尺寸明显大于低钪合金, 与 EBSD 结果一致; 此外, 在低钪合金晶内可以观察到大量的细小弥散的纳米级粒子(见图 3(h))

和(i)), 从选取电子衍射花样鉴定可知, 这些粒子为次生的 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子, 超点阵衍射斑点出现在 (100)和(110)超点阵位置。

2.2 固溶处理态合金显微组织

图 4 和 5 所示分别为无钪和低钪挤压合金经固溶-水淬后的电子探针面分布显微组织。由图可知, 经固溶处理后, 两种合金成分非均匀性显著降低, 锌和镁的分布更加均匀, 由于锰和铁元素扩散速度慢, 因此, 固溶处理并不能明显改善其富集程度。与挤压态 Al-Zn-Mg-Cu 合金类似, Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金经固溶态仍存在少量的钪

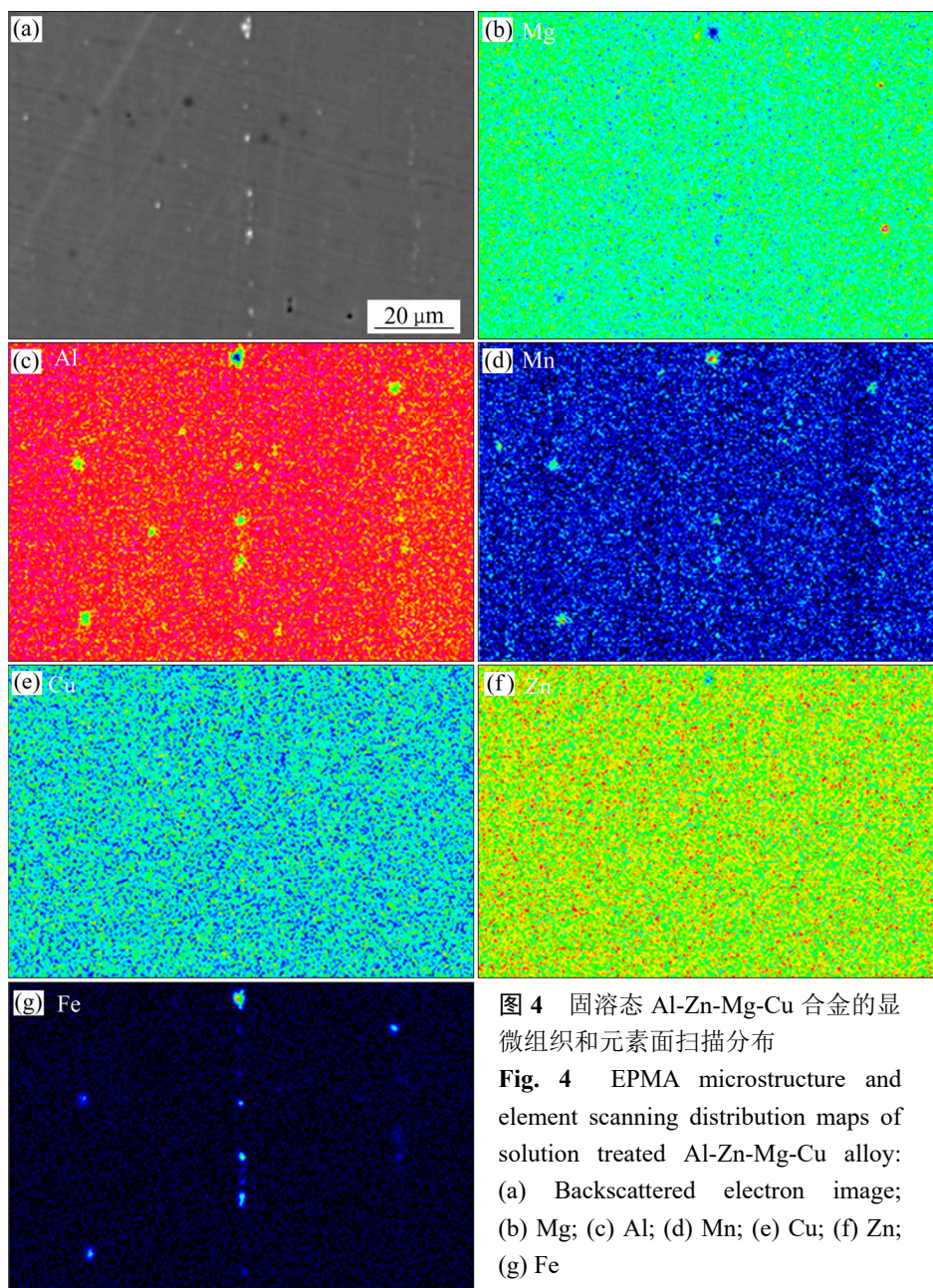


图 4 固溶态 Al-Zn-Mg-Cu 合金的显微组织和元素面扫描分布

Fig. 4 EPMA microstructure and element scanning distribution maps of solution treated Al-Zn-Mg-Cu alloy: (a) Backscattered electron image; (b) Mg; (c) Al; (d) Mn; (e) Cu; (f) Zn; (g) Fe

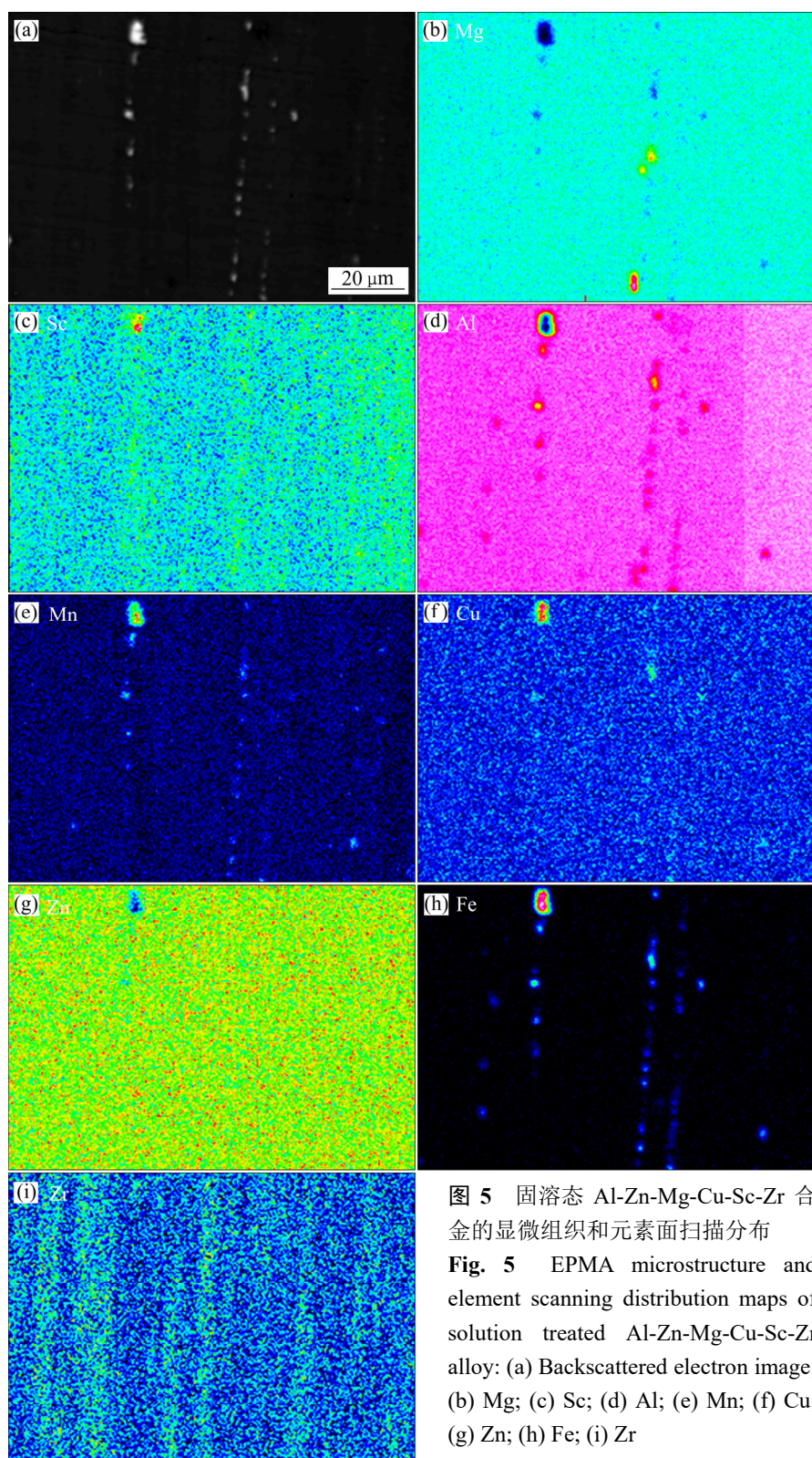


图 5 固溶态 Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金的显微组织和元素面扫描分布

Fig. 5 EPMA microstructure and element scanning distribution maps of solution treated Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy: (a) Backscattered electron image; (b) Mg; (c) Sc; (d) Al; (e) Mn; (f) Cu; (g) Zn; (h) Fe; (i) Zr

富集，无初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子。

固溶态合金的 TEM 显微组织如图 6 所示。对比图 3 可知，固溶态合金内位错亚结构减少(图 6(a)和(b)，说明挤压合金在固溶处理中发生了一定的静

态软化，但低铈合金内仍保留一定的亚晶结构；经放大观察可以发现，晶内和晶界均存在 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子，且该粒子强烈钉扎晶界/亚晶界(见图 6(c))； $(100)_{\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)}$ 超点阵中心暗场像进一步表明(见图

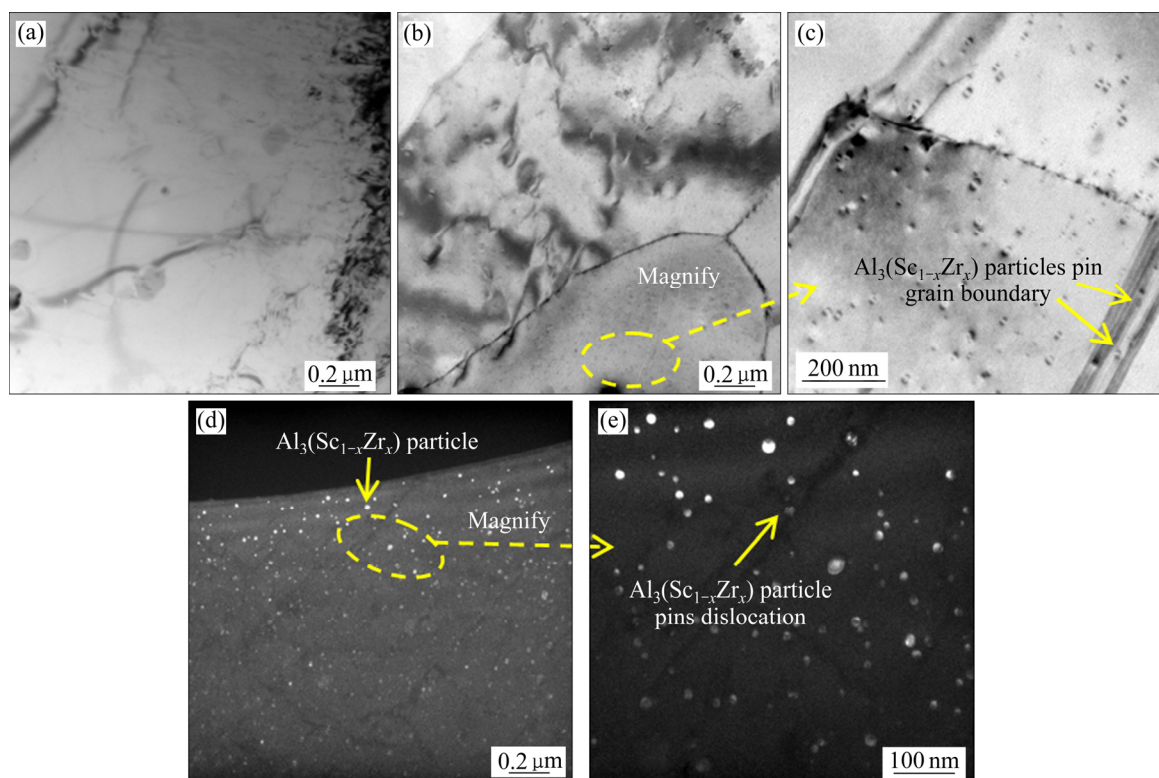


图 6 固溶态合金 TEM 显微组织

Fig. 6 TEM microstructures of solution treated alloys: (a) Bright-field image of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (b), (c) Bright-field images of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (d), (e) $(100)_{\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)}$ superlattice centered dark field images of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy

6(d)~(e)), 该粒子为球形, 具有高密度, 可阻碍位错运动(见图 6(e))。 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子与晶界和位错的强烈交互作用, 是 Al-Zn-Mg-Sc-Zr 合金在热处理过程中保持非再结晶组织的主要原因。

2.3 成品棒材合金显微组织

2.3.1 晶粒形貌、微观组织及晶界特征

图 7 所示为峰时效成品态合金晶粒形貌、微观组织和晶界特征照片。由图 7 可知, 无钪合金晶粒主要由等轴再结晶粒构成(见图 7(a)), 大角度晶界占 93%, 平均晶界取向差角为 50° , 晶界取向差角分数分布接近随机分布曲线(见图 7(c)), 晶粒无择优取向(见图 7(e)); 对比热挤压态合金可知, 经固溶时效后合金晶粒尺寸、大角度晶界比例和平均取向差角均增加, 说明挤压合金在随后的热处理过程中发生了进一步的再结晶和晶粒长大。

与无钪合金形成鲜明对比的是, 低钪时效态合金仍然保留拉长的变形晶粒形貌(见图 7(b)), 大角度晶界占 60%, 平均晶界取向差角为 21.4° (见图 7(d)), 存在较强的变形组织(见图 7(f)); 与无钪合金

类似, 对比热挤压含钪合金可知, 合金在固溶时效过程中发生了进一步的再结晶和晶粒长大。此外, 时效态合金变形组织强度高于热挤压合金, 根据之前的研究^[19], 含钪铝合金的再结晶机制为高储能形核和长大机制, 变形组织晶粒(主要为 Brass 取向晶粒)含有较高变形储能, 因此, 再结晶晶粒可快速形核长大, 进一步增加了变形组织的强度; 对比无钪合金显微组织可以发现, 含钪合金具有更小的晶粒尺寸、更低的大角度晶界比例和更强的加工组织, 说明低钪添加对抑制合金在热力处理过程中再结晶的发生是有效的。

2.3.2 时效相及共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子形态

T6 态 Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr 合金的 TEM 明场像、选区电子衍射花样、超点阵暗场像和高分辨像如图 8 所示。由图 8 可知, 晶内存在大量弥散的时效相和无衬度线的球状 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相(见图 8(a)), 时效相衍射斑点出现在 $1/3(220)_{\text{Al}}$ 和 $2/3(220)_{\text{Al}}$ 位置(入射方向为 $[001]_{\text{Al}}$)(见图 8(b)), 结合文献^[20], 鉴定为亚稳相 η' , 从 $(100)_{\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)}$ 超点阵中心暗场图片可以看出, 球状 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 高度弥散(见图 8(c)), 尺

寸与挤压态合金内的尺寸基本相同(15 nm)左右,该粒子高分辨照片进一步显示该粒子与基体界面完全共格,点阵畸变约为 1.16%(见图 8(d)~(f)),说明该粒子在热挤压、固溶时效处理等复杂热力处理过程能与基体保持稳定的共格关系,从而使成品态的低钪合金仍然保留非再结晶晶粒和强烈的变形组织。

2.4 共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 对力学性能影响机制

图 9 和表 1 所示分别为为无钪和低钪添加合金挤压态、固溶态、T5 和 T6 态下的应力-应变曲线和力学性能数据。由图 9 可知,其曲线变化趋势相同:在拉伸初期,由于位错的运动,致使样品晶界、杂质及第二相粒子处形成大量的位错缠结、塞积,使得变形抗力陡然升高;在第二阶段,拉应力与变

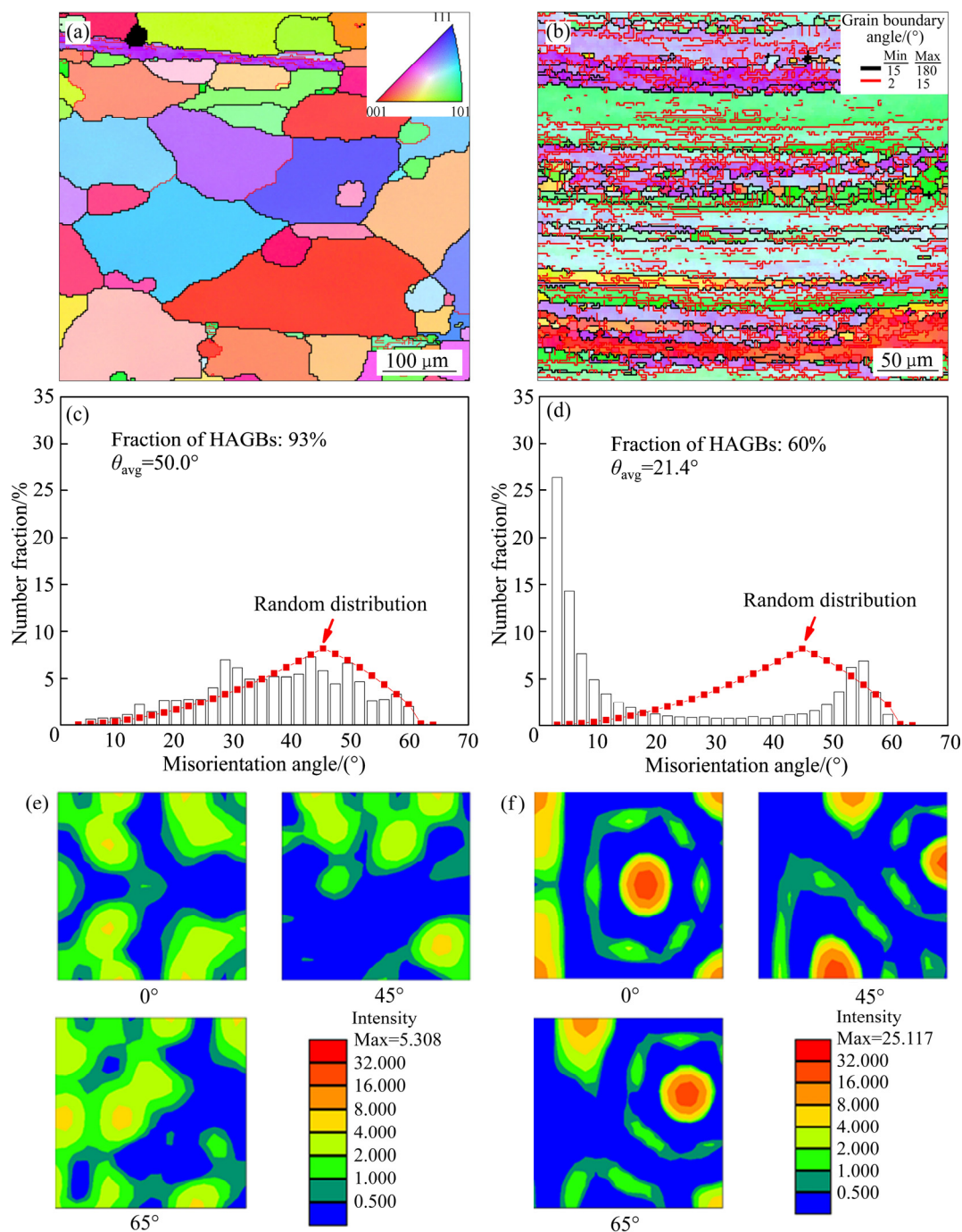


图 7 峰时效合金 EBSD 显微组织

Fig. 7 EBSD microstructure of peak-aged alloys: (a) Orientation map of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (b) Orientation map of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (c) Grain boundary angle distribution of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (d) Grain boundary angle distribution of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy; (e) ODF of Al-Zn-Mg-Cu alloy; (f) ODF of Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy

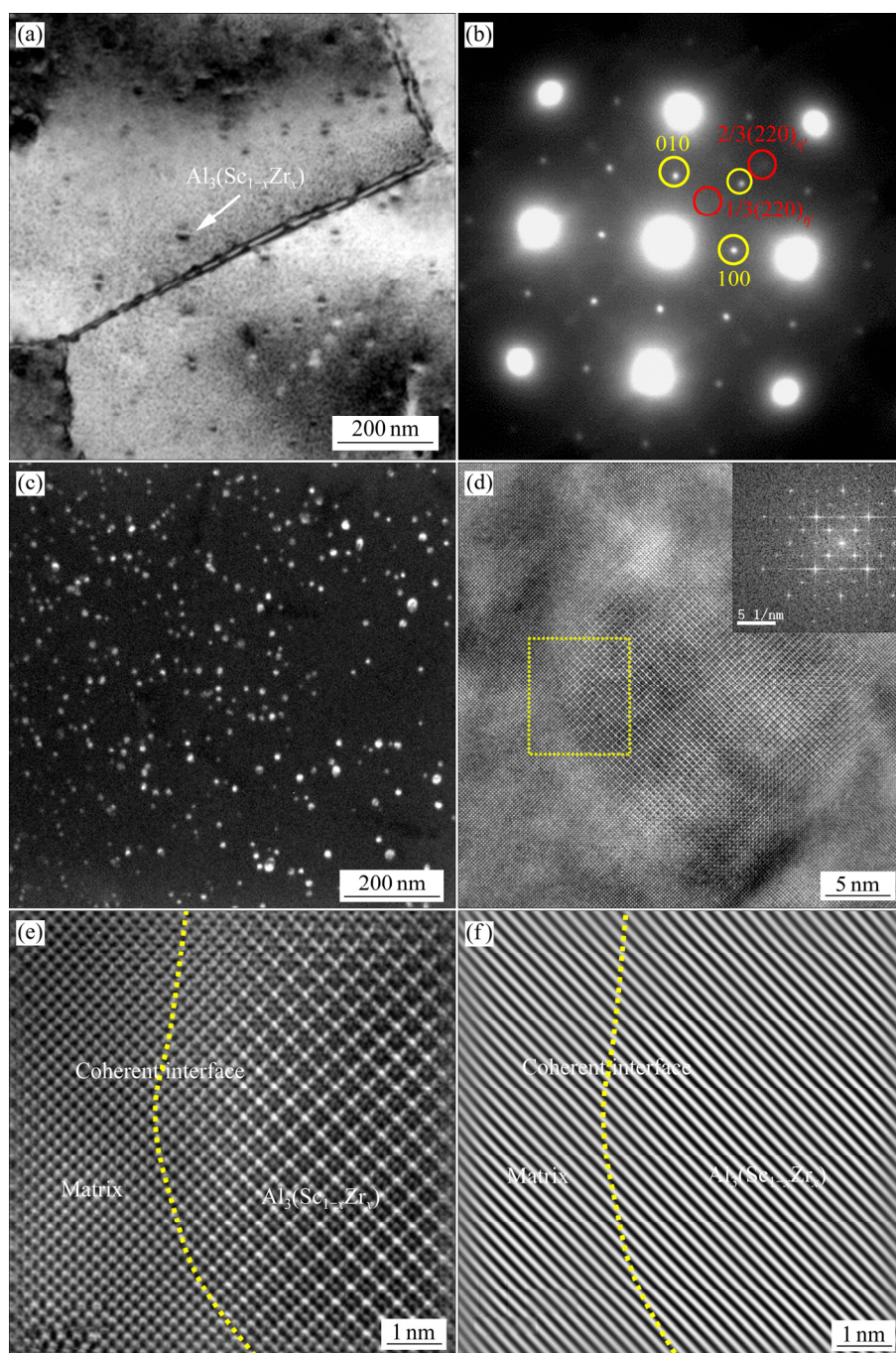


图 8 T6 合金时效相和 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子形态

Fig. 8 Morphologies of aging phase and $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles of T6 Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy: (a) Bright field image; (b) SAD in $[001]_{\text{Al}}$ projection; (c) $(100)_{\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)}$ superlattice centered dark field image; (d) HRTEM image of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles with its fast Fourier transformation (FFTs) as inset; (e) HRTEM image of interface between particle and matrix, location approximately determined by superlattice contrast of L_{12} structured $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles and denoted with white dashed circles; (f) Inverse Fourier-filtered image of Fig. 8(e)

形抗力近似平衡, 进入稳态流变阶段; 在第三阶段, 由于出现颈缩, 最终样品断裂。结合图 9 和表 1 可知, 低钪和锆的添加, 可使热挤压态 Al-Zn-Mg-Cu 合金屈服强度从 (319 ± 1) MPa 提高到 (549 ± 3) MPa, 抗拉强度从 (463 ± 3) MPa 提高到 (594 ± 4) MPa, 与此

同时, 伸长率保持在 $(11.6 \pm 1.5)\%$ 高水平; 使固溶态合金屈服强度从 (141 ± 2) MPa 提高到 (219 ± 2) MPa, 抗拉强度从 (280 ± 2) MPa 提高到 (377 ± 3) MPa, 与此同时, 伸长率较高 $((12.4 \pm 1.8)\%)$; 使 T5 态合金屈服强度从 (430 ± 20) MPa, 提高到 (568 ± 2) MPa, 抗拉强

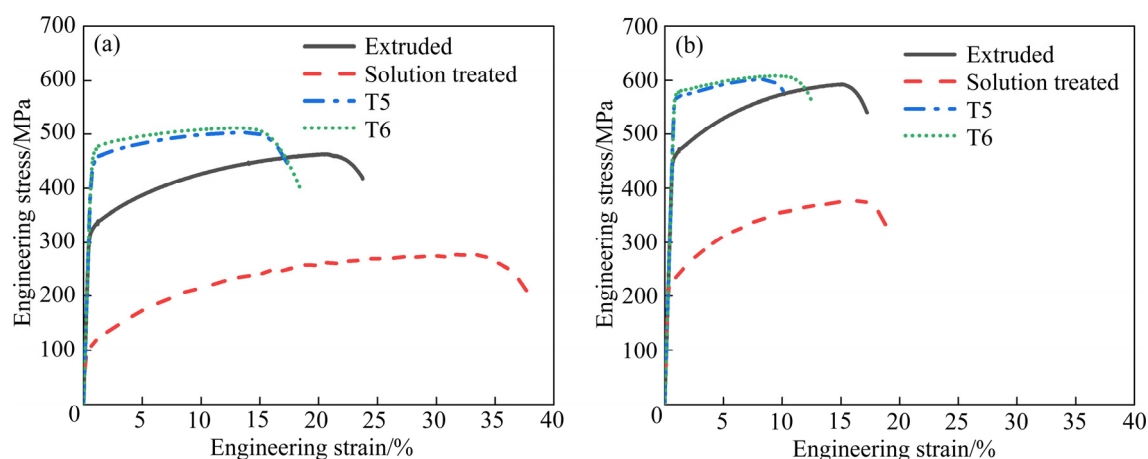


图9 不同热处理条件下合金的室温拉伸曲线

Fig. 9 Tensile curves of alloys under different treatment conditions at room temperature: (a) Al-Zn-Mg-Cu alloy; (b) Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy

表2 不同热处理条件下合金的拉伸力学性能

Table 2 Mechanical properties of alloys under different treatment conditions

Material	Condition	Yield Strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
Sc-free alloy	Extruded	319±1	463±3	19.2±2.2
	Solution treated	141±2	280±2	31.6±2.5
	T5	430±20	495±11	14.2±0.9
	T6	462±2	510±3	15.5±1.8
Sc-enriched alloy	Extruded	549±3	594±4	11.6±1.5
	Solution treated	219±2	377±3	12.4±1.8
	T5	568±2	604±2	8.7±0.1
	T6	574±3	608±2	10.1±1.1

度从(495±11) MPa 提高到(604±2) MPa,但其伸长率有显著降低,从(14.2±0.9)%降低到(8.7±0.1)%;使T6态合金屈服强度从(462±2) MPa 提高到(574±3) MPa,抗拉强度从(510±3) MPa 提高到(608±2) MPa,与此同时,伸长率保持在(10.1±1.1)%的高水平。

低钪和锆添加使挤压态、固溶态、T5 和 T6 态的 Al-Zn-Mg-Cu 合金屈服强度分别提高了 230 MPa (72.1%)、78 MPa (55.3%)、138 MPa (32.1%)和 112 MPa (24.2%),由此可见,共格粒子具有显著的强化效果。T6 态合金相比 T5 态具有更高强度和更大的伸长率,这主要是因为 T6 态合金进行了固溶处理。固溶处理可使合金的成分更加均匀,为时效析出做准备,优化析出从而提高强度。此外,固溶处理亦可消除挤压过程中的残余应力,从而提高伸长率。

本文将以 T6 态合金中共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子的

强化机制为例,阐明共格粒子对合金强度的影响。结合 TEM 和 EBSD 显微组织结果可知,低钪合金相比无钪合金具有更小的晶粒尺寸,且低钪锆是以 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 共格粒子存在,因此,对合金强度的提高主要来源于粒子引起的细晶强化和本身的析出强化,鉴于本研究中观察到的粒子尺寸约在 15 nm 左右,析出强化以奥罗万强化机制为主。

1) 细晶强化

细晶强化一般采用经典的 Hall-Petch 公式表示:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中: d 为晶粒尺寸大小; k 为常数; σ_0 为纯铝强度。

对于本实验合金而言,由低钪和锆添加引起的强度增加值 $\Delta\sigma = k(d_{\text{Sc}}^{-1/2} - d_{\text{Sc-free}}^{-1/2})$ 。其中, k 取 0.04

$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 根据 EBSD 统计数据 ($d_{\text{Sc}} \approx 1.2 \mu\text{m}$, $d_{\text{Sc-free}} \approx 167 \mu\text{m}$), 代入式(1)计算可得, 由 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子引起的细晶强化值约为 36 MPa。

2) 析出强化

对于次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子引入的奥罗万析出强化可表示为:

$$\Delta\sigma_{\text{Or}} = KM(1-\nu)^{-0.5}(Gb/\lambda)\ln(d_s/b) \quad (2)$$

式中: M 为泰勒常数; ν 和 G 分别为泊松比和弹性模量; b 为铝合金的布拉格矢量; K 为一常数, 其大小取决于 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子的大小及分布情况; d_s 和 λ 分别为粒子的直径和有效间距。而对于 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 球形粒子而言:

$$d_s = \pi d_m / 4 \quad (3)$$

$$\lambda = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{0.5} - 1 \right] \frac{\pi d_m}{4} \quad (4)$$

对于含钪合金而言, $K \approx 0.127$, $M = 0.36$, $\nu = 0.331$, $G = 27.8 \text{ GPa}$, $b = 0.286 \text{ nm}$, 代入式(2)得:

$$\Delta\sigma_{\text{Or}} = 13209(b/\lambda)\ln(\pi d_m/4b) \quad (\text{MPa}) \quad (5)$$

根据 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子中心暗场像, 经统计可得 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子直径约为 $d_m = 15 \text{ nm}$, 数目分数约为 $1.08 \times 10^{21}/\text{m}^3$ 。对于透射样品而言, 其厚度约为 80 nm , 因此计算可知体积百分数为 1.91×10^{-3} , 代入式(5)得 $\Delta\sigma_{\text{Or}} = 77 \text{ MPa}$ 。

表2 时效态合金剥落腐蚀评级

Table 2 Exfoliation corrosion rating of aged alloys

Alloy	Heat treatment	Relationship with extrusion direction	Visual ratings
Sc-free	Under aged	Parallel	EC
		Perpendicular	N
	Peak aged	Parallel	EB
		Perpendicular	N
	Over aged	Parallel	EA
		Perpendicular	N
Sc-enriched	Under aged	Parallel	EA
		Perpendicular	N
	Peak aged	Parallel	EA
		Perpendicular	N
	Over aged	Parallel	PC
		Perpendicular	N

根据拉伸实验结果, 低钪和钪的添加可使时效态 Al-Zn-Mg-Cu 合金的屈服强度增加 112 MPa, 由理论计算可知, 由 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子引起的析出强度增加值为 77 MPa, 细晶强化引起的强度增加值为 36 MPa, 理论强度提高值为 113 MPa, 与实测值接近。综上所述, 低钪和钪添加提高 Al-Zn-Mg 合金强度以奥罗万析出强化为主。

2.5 共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子对腐蚀性能的影响机制

欠时效、峰时效和过时效合金平行于挤压方向和垂直于挤压方向的横截面剥落腐蚀评定等级如表 2 所示。由表 2 可知, 在平行于挤压方向的样品上, 提高时效程度可显著提高两种合金的抗剥落腐蚀抗力; 通过对比不含钪和低钪合金可知, 低钪的加入可使欠时效、峰时效和过时效合金的抗剥落腐蚀等级由 EC, EB 和 EA 提高至 EA, EA 和 PC 级。对于垂直于挤压方向的样品而言, 不同时效态下两种合金均没有剥落腐蚀敏感性, 腐蚀等级为 N 级。

图 10 所示为欠时效、峰时效和过时效合金晶间腐蚀横截面形貌图。由图 10 可知, 两种合金均发生了不同程度的晶间腐蚀, 且两种合金的晶间腐蚀腐蚀深度均随着时效程度的增加而减小, 这说明过时效处理可提高两种合金的抗晶间腐蚀性能; 低钪合金的添加, 可使欠时效, 峰时效和过时效合金的晶间腐蚀深度由 $34.1 \mu\text{m}$ 、 $29.1 \mu\text{m}$ 和 $25.5 \mu\text{m}$ 分别降至 $27.7 \mu\text{m}$ 、 $24.5 \mu\text{m}$ 和 $17.4 \mu\text{m}$, 这说明低钪添加可以有效提高合金的晶间腐蚀抗力。

剥落腐蚀是一种特殊形式的晶间腐蚀,因此,要讨论粒子对剥落腐蚀和晶间腐蚀的机制,主要是比较低钎和无钎合金的晶界差异。对于 Al-Zn-Mg-Cu 合金而言,晶界作为一种面缺陷,因其具有较高的表面能,因此溶质原子易扩散至晶界,从而导致第

二相的析出和晶界贫溶质原子的形成。而正因为晶界处第二相、晶界贫溶质原子区与晶内存在一定的电位差,因此晶界常常作为腐蚀阳极而与晶粒形成众多腐蚀微电池,从而导致腐蚀的发生。研究合金各时效态的 TEM 明场像如图 11 所示。通过对比可

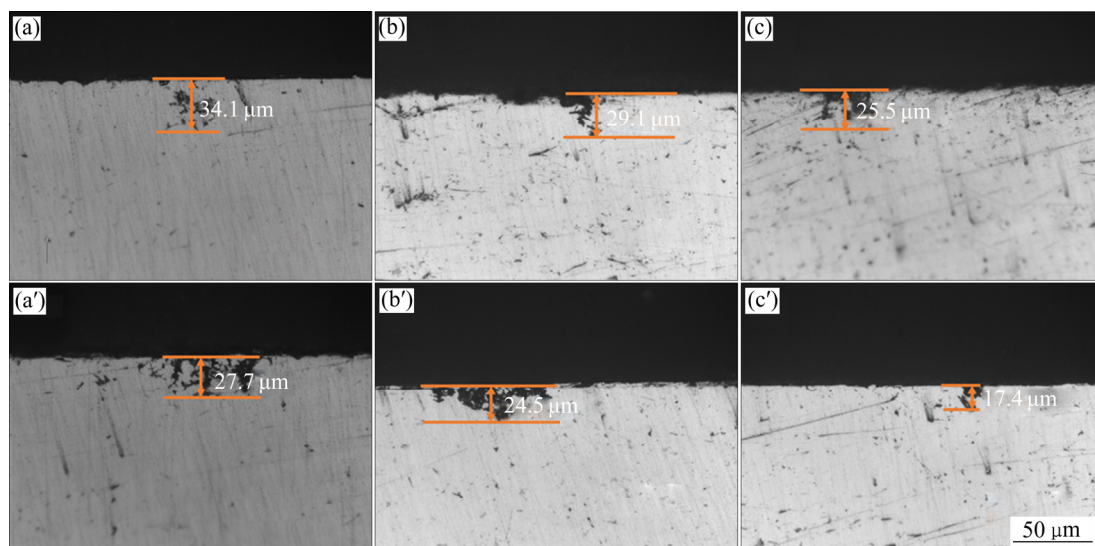


图 10 时效态合金晶间腐蚀横截面形貌

Fig. 10 Intergranular corrosion and its cross-sectional morphology of aged alloys: (a) Al-Zn-Mg-Cu, under aged; (a') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr, under aged; (b) Al-Zn-Mg-Cu, peak aged; (b') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr, peak aged; (c) Al-Zn-Mg-Cu, over aged; (c') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr, over aged

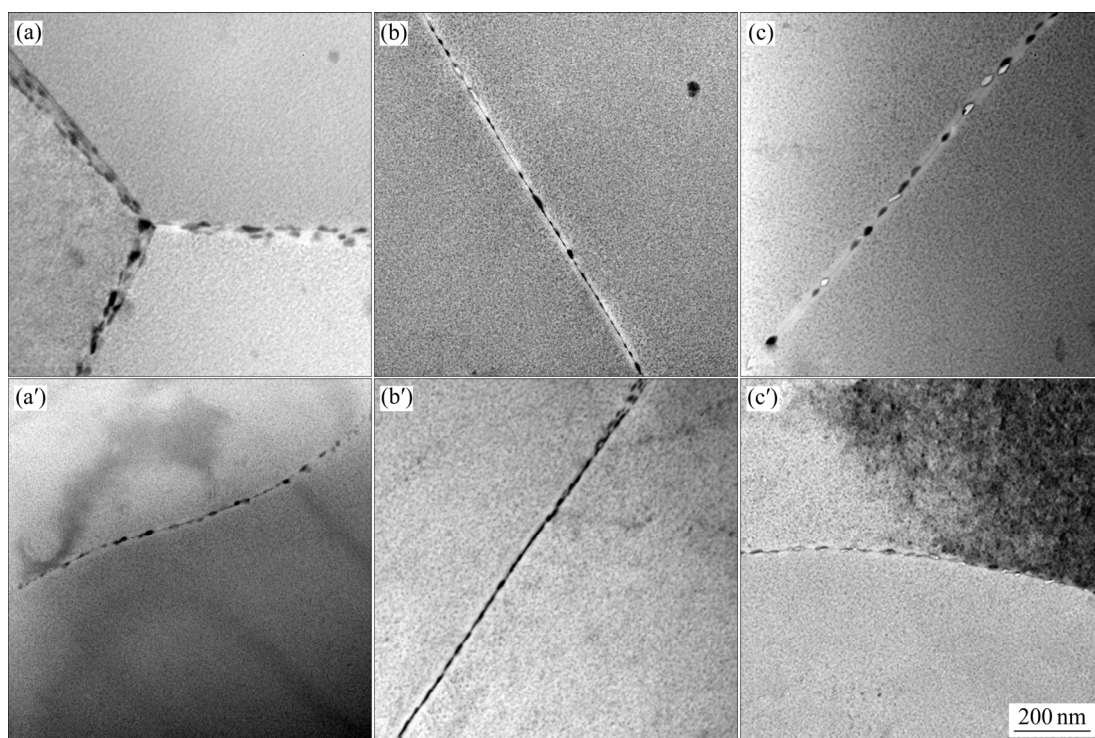


图 11 时效态合金 TEM 明场像

Fig. 11 Bright field images of aged alloys: (a) Al-Zn-Mg-Cu, under aged; (a') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy, under aged; (b) Al-Zn-Mg-Cu, peak aged; (b') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr, peak aged; (c) Al-Zn-Mg-Cu, over aged; (c') Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr, over aged

以发现,在相同时效态下合金的晶内析出无甚区别,但低钪合金晶界贫溶质原子区(PFZ(无沉淀析出带))远远小于无钪合金,而窄化的PFZ可以降低晶内与晶界析出相的电化学性能差异,从而抑制阳极溶解的发生,从而提高Al-Zn-Mg-Cu合金的剥落腐蚀和晶间腐蚀性能。

3 结论

1) 在Al-5.70Zn-1.98Mg-0.41Cu合金中添加0.10% Sc和0.09% Zr,可成功引入二次共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子,且避免了初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 微米粒子生成,共格粒子平均尺寸为15 nm,与基体完全共格,点阵错配度约为1.16%,可使挤压态、固溶态、T5和T6态Al-Zn-Mg-Cu合金屈服强度分别提升230 MPa(72.1%)、78 MPa(55.3%)、138 MPa(32.1%)和112 MPa(24.2%),共格粒子强化效果显著。

2) 热挤压态无钪合金由等轴晶构成,晶界主要为大角度晶界,经固溶时效处理后,晶粒粗化,无明显的择优织构;热挤压态低钪合金由拉长的变形组织构成,经固溶时效处理后,晶粒仍然保持变形组织,主要由强烈的变形织构构成。

3) 理论计算表明,由 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子引起的析出强度增加值为77 MPa,细晶强化引起的强度增加值为36 MPa,理论强度提高值为113 MPa,与实测值112 MPa接近,共格粒子强化机制以奥罗万析出强化为主。

4) 尽管是0.10% Sc(质量分数)的低钪添加,但生成的 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 共格粒子仍可有效降低合金在热挤压和固溶时效热处理过程中大角度晶界的增加,抑制晶界周围贫溶质原子区域的形成,可使欠时效、峰时效和过时效合金平行于挤压方向的抗剥落腐蚀等级由EC、EB和EA分别提高至EA、EA和PC级,并使三者晶间腐蚀深度由34.1 μm 、29.1 μm 和25.5 μm 分别降至27.7 μm 、24.5 μm 和17.4 μm 。

5) 共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子提高Al-Zn-Mg-Cu合金强度和耐蚀性的微观组织适配模型为如下:通过

共格 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 纳米粒子本身的高热稳定性和弥散性获得有效的奥罗万析出强化来显著提高合金强度,通过 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 粒子在棒材制备过程中与晶界的强交互作用,抑制Al-Zn-Mg-Cu合金成品中大角度晶界和晶界附近周围贫溶质原子区域的形成,从而提高合金的腐蚀性能。该理论可为开发研制高强高耐蚀铝合金提供科学理论支撑。

REFERENCES

- [1] 刘兵,彭超群,王日初,等.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, et al. Recent development and prospects for giant plane aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.
- [2] XU W, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy[J]. Nature Materials, 2015, 14(12): 1229-1235.
- [3] 冯迪,刘胜胆,韩念梅,等.7A55铝合金-RRA态厚板组织和性能及其不均匀性的多因素影响[J].中国有色金属学报,2019,29(6):1150-1160.
FENG Di, LIU Sheng-dan, HAN Nian-mei, et al. Multifactorial effects on microstructure, properties and through-thickness in homogeneity of 7A55-RRA treated aluminum alloy thick plate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1150-1160.
- [4] LI Xiao-gang, ZHANG Da-wei, LIU Zhi-yong, et al. Materials science: Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527(7579): 441-442.
- [5] DENG Ying, YIN Zhi-min, ZHAO Kai, et al. Effects of Sc and Zr microalloying additions on the microstructure and mechanical properties of new Al-Zn-Mg alloys[J]. Journal of Alloys Compounds, 2012, 530(7): 71-80.
- [6] DENG Ying, ZHANG Guo, YANG Zi-ang, et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of new aerospace Al-Mg-Mn alloys with $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ or $\text{Al}_3(\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x)$ nanoparticles[J]. Materials Characterization, 2019, 153: 79-91.
- [7] 邓英,尹志民,徐国富.铝锌镁系合金钪锆复合微合金化[M].长沙:中南大学出版社,2015.
DENG Ying, YIN Zhi-min, XU Guo-fu. Al-Zn-Mg series

- alloys microalloyed with Sc and Zr[M]. Changsha: Central South University Press, 2015.
- [8] PENG Yong-yi, LI Shu, DENG Ying, et al. Synergetic effects of Sc and Zr microalloying and heat treatment on mechanical properties and exfoliation corrosion behavior of Al-Mg-Mn alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 66: 61–71.
- [9] DENG Ying, PENG Bing, XU Guo-fu, et al. Stress corrosion cracking of a high-strength friction-stir-welded joint of an Al-Zn-Mg-Zr alloy containing 0.25 wt% Sc[J]. *Corrosion Science*, 2015, 100: 57–72.
- [10] DAVYDOV V G, ROSTOVA T D, ZAKHAROV V V, et al. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 280: 30–36.
- [11] CAVANAUGH M K, BIRBILIS N, BUCHHEIT R G, et al. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al₃Sc in high strength Al-alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 995–998.
- [12] 尹志民, 邓英, 赵凯, 等. 高强高韧铝锌镁钪合金板材制备及其组织性能演变[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2616–2630.
- YIN Zhi-min, DENG Ying, ZHAO Kai, et al. Preparation of Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy plate and its microstructure-properties evolution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2616–2630.
- [13] 王祝堂. 爱励铝业公司批量生产航空铝-镁-钪合金板材[J]. *轻金属*, 2015(5): 62.
- WANG Zhu-tang, Mass production of Al-Mg-Sc alloy plate by Aleris[J]. *Light Metals*, 2015(5): 62.
- [14] STOCK H R, KÖHLER B, BOMAS H, et al. Characteristics of aluminium-scandium alloy thin sheets obtained by physical vapour deposition[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: S76–S81.
- [15] XIAO Q F, HUANG J W, JIANG Y G, et al. Effects of minor Sc and Zr additions on mechanical properties and microstructure evolution of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Transaction Nonferrous Metal Society of China*, 2020, 30(6): 1429–1438.
- [16] 林河成. 铝钪合金材料的生产、应用及市场[J]. *世界有色金属*, 2011, 12: 68–71.
- LIN He-cheng. Production, application and market of Al-Sc alloys[J]. *World Nonferrous Metal*, 2011, 12: 68–71.
- [17] 刘静安. 俄国铝合金研发现状与技术发展趋势[J]. *世界有色金属*, 2007(4): 17–19.
- LIU An-jing. Research status and technology development trend of aluminium alloy in Russia[J]. *World Nonferrous Metal*, 2007(4): 17–19.
- [18] 王祝堂. 航空航天铝-钪合金新进展[N]. *中国有色金属报*, 2017-02-25(003).
- WANG Zhu-tang, New progress of aerospace aluminum-scandium alloy[N]. *China Nonferrous Metals News*, 2017-02-25(003).
- [19] DENG Ying, XU Guo-fu, YIN Zhi-min, et al. Effects of Sc and Zr microalloying additions on the recrystallization texture and mechanism of Al-Zn-Mg alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580: 412–426.
- [20] BERG L K, GJNES J, HANSEN V, et al. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(17): 3443–3451.

Mechanisms of improving strength and corrosion resistance of high-strength aluminum alloy bars by coherent $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles

HUANG Ji-wu^{1,2}, ZHU Xin-wen¹, LAI Yi¹, GUO Yi-fan¹, XU Guo-fu^{1,2}, ZHANG Guo¹, DENG Ying^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, the effects of 0.10% Sc and 0.09% Zr (mass fraction) on microstructures and properties of extruded Al-5.98Zn-1.88Mg-0.41Cu alloy bars during preparation were investigated by microalloying technique of low-content Sc and Zr, mechanical and corrosion testing and microstructure characterization methods. The results show that low-content Sc and Zr exist in the form of secondary coherent $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles, avoiding the formation of primary $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles. The average size of coherent particles is about 15 nm, and they keep completely coherent relationship with matrix, with lattice misfit of about 1.16%. Those particles can improve the yield strength of extruded, solution treated, T5 and T6 alloys by 230 MPa (72.1%), 78 MPa (55.3%), 138 MPa (32.1%) and 112 MPa (24.2%), showing significantly strengthening effects. The theoretical calculation shows that Orowan precipitate strengthening is the main mechanism of coherent $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles. In addition, although the addition of Sc is very few, the formed coherent $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ particles still can effectively decrease the fraction of high angle grain boundaries of aged alloy bars, and can inhibit the formation of solute-atomic-free regions around grain boundaries, improving the EXCO rating from EC, EB and EA to EA, EA and PC, and decreasing the intergranular corrosion depth from 34.1 μm , 29.1 μm and 25.5 μm to 27.7 μm , 24.5 μm and 17.4 μm in under aged, peak aged and over aged Al-Zn-Mg-Cu bars parallel to the extrusion direction. This study provides a new way for simultaneously improving the strength and corrosion performance of alloys, moreover, the microstructural adaptation model for enhancing strength and corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloy can provide scientific theoretical support for the development of high strength and high corrosion resistance aluminum alloy.

Key words: aluminum alloys; strengthening mechanism; corrosion performance; coherent particles; microstructures

Foundation item: Project(51601229) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2015QNRC001) supported by the China Association for Science and Technology; Projects (2020JJ4114, 2016JJ3151) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2020-09-20; **Accepted date:** 2020-12-20

Corresponding author: DENG Ying; Tel: +86-15974183275; E-mail: csudengying@163.com

(编辑 龙怀中)