



双级峰时效对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金 微观组织与力学性能的影响

韩宝帅, 曾元松, 荣刚, 刘雅菲, 马晓光, 徐严谨, 韩秀全

(中国航空制造技术研究院, 材料应用研究部, 北京 100024)

摘要: 800 MPa 级超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金对航空结构轻量化具有重要意义, 但存在断裂伸长率波动较大的问题。本文提出了双级峰时效制度, 系统对比了 120 °C 单级时效、80 °C 一级时效和 120 °C 二级时效处理后的微观组织和力学性能。结果发现: 双级时效过程中, 经一级时效处理后合金基体内析出了高密度的 GP 区, 促进后续二级时效过程中晶内形成细小弥散的 η' 相, 并减小了晶界无析出带宽度; 二级时效时间在 8~10 h 之间时, 合金强度最高且伸长率在 10% 以上。晶界无析出带宽度减小是伸长率提高的直接原因。

关键词: 超高强铝合金; 预时效; 析出相; 晶界无析出带; 伸长率

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0679-13

中图分类号: TG379

文献标志码: A

引文格式: 韩宝帅, 曾元松, 荣刚, 等. 双级峰时效对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 679-691. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42436

HAN Bao-shuai, ZENG Yuan-song, RONG Gang, et al. Effect of two-stage peak ageing on microstructure and mechanical properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 679-691. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42436

强度接近 800 MPa 的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金^[1], 较 500~600 MPa 级别的 7050、7475 和 7085 等铝合金具有显著的强度优势^[2]。为实现高强度, 通常采用峰时效制度对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行热处理, 一般为 120 °C 保温 16~24 h^[1, 3-8]。但由于合金元素含量高, 如 Zn 含量通常在 10%(质量分数, 下同)以上, 时效驱动力显著高于常规 Al-Zn-Mg-Cu 合金^[9], 在时效过程中析出相长大速度快、容易粗化以及形成较宽的晶界无析出带 (Precipitation free zone, PFZ)^[10], 对力学性能产生了不利的影响。研究发现, 经峰时效处理的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金^[3, 6, 11-18]的伸长率通常低于 10%, 不能满足复杂受力情况下航空结构件使用需求。为

了提高塑性, 必须对时效制度进行优化。

Al-Zn-Mg-Cu 合金时效过程中析出序列为^[19]: α (过饱和固溶体)—GP 区 (Guinier-Preston zone, 脱溶原子偏聚区)— η' 相 (亚稳态 MgZn_2)— η 相 (稳定态 MgZn_2)。研究认为^[20], 在 20~100 °C 之间, 合金元素从过饱和固溶体中脱溶形成 GP 区。在前期研究中, 75~90 °C 的温度区间常被用来研究 GP 区的析出行为^[21-22]; 当温度升高至 120~150 °C 时, GP 区长成为 η' 相; 进一步升高温度时, η' 相粗化成为 η 相^[20]。在过时效工艺^[23]中, 为避免 η 相过于粗大, 通常采用双级时效制度, 即首先在 120 °C 左右形成 GP 区和 η' 相作为后续时效的前驱体, 然后升高温度至 150~170 °C 形成 η' 相和 η 相。LEE 等^[24]认为, 7075 铝合金钣金件通过在 60~150 °C 预时效 5~240

基金项目: 国防基础科研计划资助项目 (JCKY2018110C050); 国家自然科学基金资助项目 (51971206)

收稿日期: 2021-09-28; 修订日期: 2021-11-09

通信作者: 徐严谨, 研究员, 博士; 电话: 010-85701427; E-mail: xuyj_avic@aliyun.com

min, 可促进基体内形成GP区, 有效抑制后续在180℃烘烤过程中析出相粗化, 提高强度。这种分级时效的方法, 为优化超高强Al-Zn-Mg-Cu合金峰时效制度提供了思路。

基于上述研究, 本文提出了一种双级峰时效工艺, 即首先参考GP区的形成温度, 在80℃进行一级时效, 然后参考常规峰时效工艺, 在120℃进行二级时效。通过分析不同时效阶段的析出相形态、硬度、电导率以及拉伸力学性能, 研究微观组织和力学性能变化规律。

1 实验

本文采用的材料是由江苏豪然喷射成形技术有限公司提供的Al-11.88Zn-2.85Mg-1.00Cu-0.13Zr合金挤压棒, 棒材直径为160 mm, 实验样品取自棒材1/2半径以内区域。样品经双级固溶处理, 固溶制度为: 450℃保温2 h、475℃保温2 h后水淬, 淬火介质为(50±5)℃的水, 淬火转移时间不超过5 s。单级峰时效工艺为120℃保温16 h。双级时效工艺包括了一级时效(80℃处理8~28 h)和二级时效(120℃处理4~16 h); 一级时效结束后以3℃/min速率升温至二级时效温度, 时效完毕后取出样品空冷至室温。为了简便, 双级时效处理简称为x+y时效, 其中x、y分别为80℃、120℃的时效时间。

利用透射电镜(TEM, JEL-2100, JEOL Ltd., Japan)表征晶内和晶间析出相, 利用电子万能力学实验机(Instron 5569, Instron Co, USA)测试拉伸力学性能, 利用扫描电镜(Model S-4300, Hitachi, Japan)观察样品断后形貌, 利用维氏硬度计(TUKON2500, Wilson, USA)分析硬度, 利用电导率测试仪(SIGMATEST 2.069, FOERSTER, German)测量样品电导率。更多实验细节详见前期发表的论文^[25-26]。

2 实验结果

2.1 单级时效

单级时效超高强Al-Zn-Mg-Cu合金的微观组织如图1所示。在明场相TEM图像中, 晶内析出相均匀分布在合金基体上, 平均长度为5.1~7.3 nm(见图1(a)); 高分辨图像显示, 析出相与Al基体呈共格关系(见图1(b)); 在 $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ 方向选取电子衍射图

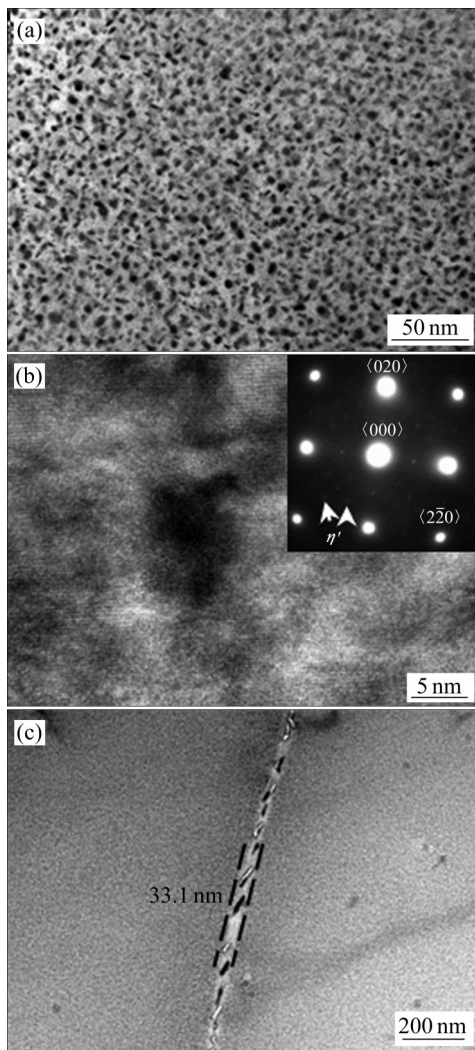


图1 单级时效超高强Al-Zn-Mg-Cu合金的微观组织
Fig. 1 Microstructures of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by single-stage ageing: (a) TEM image; (b) HRTEM image of precipitates; (c) Intergranular precipitate morphologies (Inset in (b) is SAED patterns at $\langle 100 \rangle$ direction)

中, 衍射斑点占据了1/3和2/3 $\{220\}$ 的位置, 符合 η' 相的形貌特点^[27]。晶间析出相(GBPs)离散分布在晶界上, 尺寸主要分布在38.6~59.5 nm之间, 同时存在部分尺寸小于20 nm的析出相; PFZ平均宽度为33.1 nm。单级时效超高强Al-Zn-Mg-Cu合金的平均抗拉强度为(777±9) MPa, 伸长率在5.4%~8.2%之间内波动。

2.2 一级时效过程组织性能变化

在80℃下一级时效不同时间的超高强Al-Zn-Mg-Cu合金的晶内析出相形貌如图2所示。在

80 °C 下一级时效不同时间超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能如表 1 所示。经 8 h 一级时效(见图 2(a))的析出相尺寸分布在 0.5~1.5 nm 之间,与基体呈共格关系(见图 2(b))。延长时效时间至 12 h(见图 2(c)),析出相尺寸分布范围为 1.1~2.2 nm。时效时间超过 16 h 后,析出相尺寸增加变缓(见图 2(d)~(f));当时间延长至 28 h 时,析出相尺寸分布在 1.5~2.5 nm 之间(见图 2(g)~(h)),并与基体始终保持共格关系;选区电子衍射图谱显示,[001]晶面衍射斑点(见图 2(h))占据 $\{1, (2n+1)/4, 0\}$ 位置,符合 GP 区的结构特征。

在 80 °C 下一级时效不同时间的超高强 Al-Zn-

Mg-Cu 合金的晶间析出相形貌如图 3 所示。当一级时效时间为 8~16 h(见图 3(a)~(c))时,没有明显的 PFZ 存在;当时效时间从 20 h 增加至 28 h 时,PFZ 宽度从 16.3 nm 增大至 17.8 nm。此外,除 28 h 时效样品外,晶间析出相尺寸均保持在 15~35 nm 之间。

在 80 °C 下一级时效不同时间的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能如图 4 所示。当时效时间从 8 h 增加至 12 h 时,抗拉强度和屈服强度迅速增加;当时效时间超过 12 h 后,增加程度趋缓;当时效时间为 28 h 时,合金的抗拉强度和屈服强度最高,为 (737 ± 7) MPa 和 (736 ± 7) MPa,伸长率在 10%~12% 之间波动(见图 4(a))。合金的硬度和电导率变化规

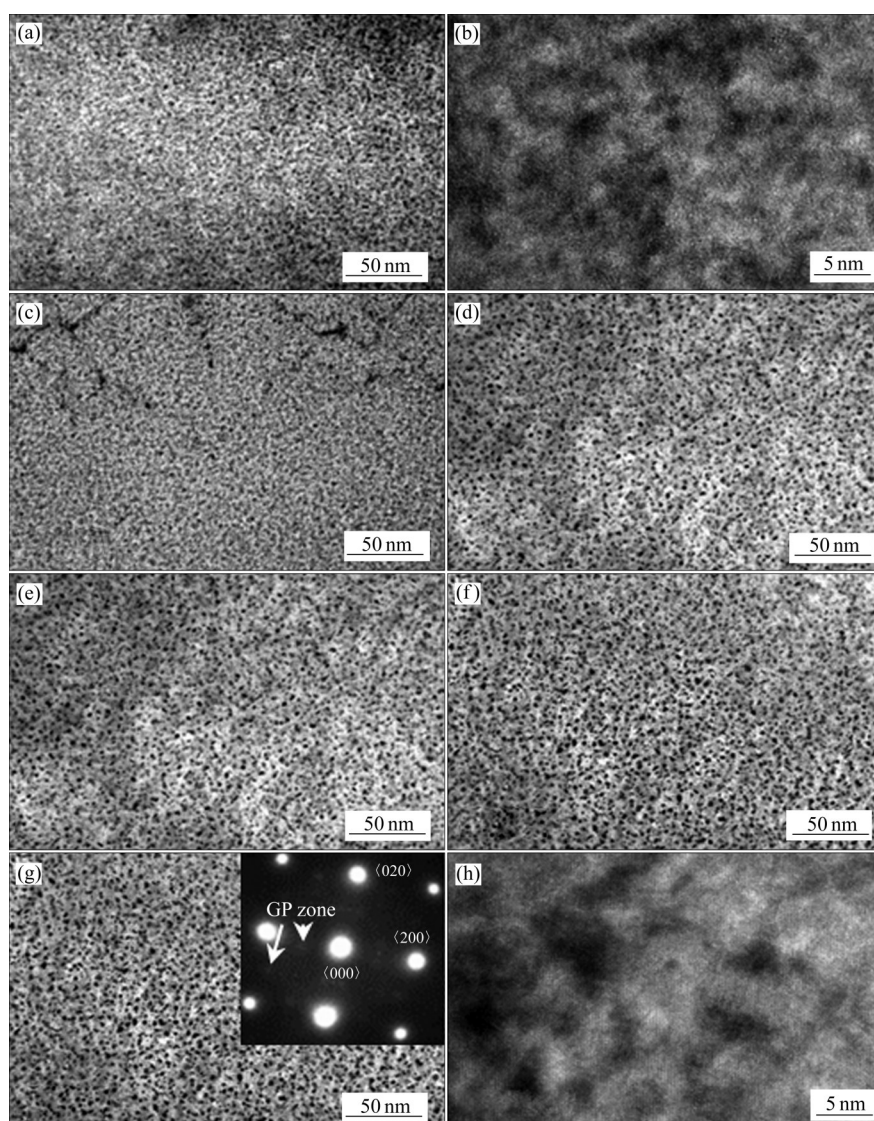


图2 在 80 °C 下一级时效不同时间的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的晶内析出相形貌

Fig. 2 Transgranular precipitate morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by first-stage ageing at 80 °C for different time: (a), (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 16 h; (e) 20 h; (f) 24 h; (g), (h) 28 h (Inset in (g) is SAED patterns at $\langle 100 \rangle$ direction)

律与抗拉强度变化规律相似,先快速增加、12 h后增加速率明显放缓;时效时间超过 20 h后,力学性能和导电性能无明显增加(见图 4(b))。可以认为,在一级时效过程中 GP 区形成并长大,在 0~8 h 之间,GP 区尺寸较小,但对力学性能和导电性能提升明显;时效时间超过 12 h后,GP 区增长缓慢,力学性能和导电性能缓慢增加;时效时间超过 20 h后,力学性能和导电性能变化有限。

2.3 一级时效时间对双级时效组织性能影响

为了研究一级时效时间对双级时效后微观组织和力学性能影响,固定二级时效制度为 120 °C 保温 8 h。双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶内析出相形貌如图 5 所示。双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶间析出相形貌如图 6 所示。二级时效处理为(120 °C, 8 h)的双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能如表 2 所示。

表 1 在 80 °C 下一级时效不同时间超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能

Table 1 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by first-stage ageing at 80 °C for different time

Time of first-stage ageing, x/h	Tensile strength/ MPa	Yield strength/ MPa	Elongation/ %	Hardness, HV	Electrical conductivity/ (MS·m ⁻¹)
8	697±10	680±13	11.9±0.6	193±5	14.62±0.11
12	723±9	714±9	11.1±0.4	207±10	15.43±0.10
16	720±16	711±22	10.8±0.6	208±8	15.65±0.05
20	729±15	723±16	12.5±0.6	226±13	15.68±0.04
24	731±8	724±9	11.3±0.6	227±16	15.69±0.04
28	737±7	736±7	10.7±0.6	228±8	15.70±0.04

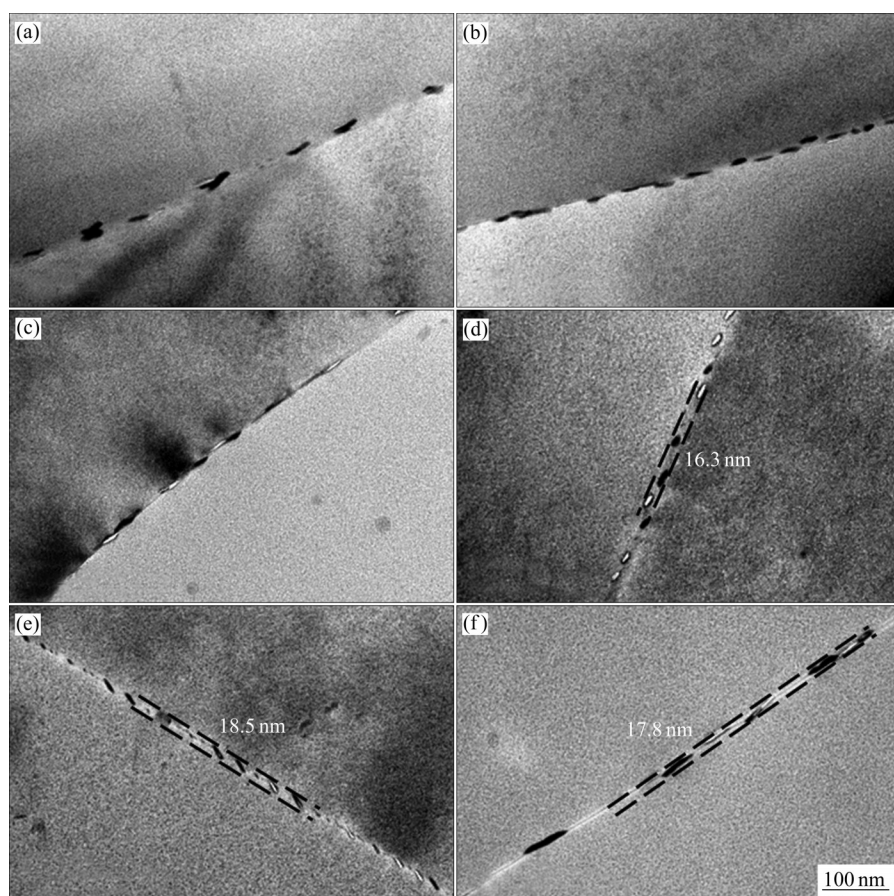


图 3 在 80 °C 下一级时效不同时间的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的晶间析出相形貌

Fig. 3 Intergranular precipitate morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by first-stage ageing at 80 °C for different time: (a) 8 h; (b) 12 h; (c) 16 h; (d) 20 h; (e) 24 h; (f) 28 h

由图5可见, 当一级时效时间为8 h时, 析出相的尺寸范围为4.4~7.4 nm(见图5(a)); 当一级时效时间为12 h时, 析出相的尺寸略有减小, 尺寸范围为3.4~6.8 nm; 随着时间继续延长, 析出相的尺寸缓慢增大, 当一级时效时间为28 h时, 析出相尺寸为3.9~7.2 nm。由图6可见, 当一级时效时间为8 h时, PFZ宽度为26.2 nm, 晶界析出相尺寸分布在

47.7~76.9 nm之间。当一级时效时间延长至12 h时, PFZ宽度开始减小, 为22.8 nm; 当一级时效时间延长至20 h时, PFZ宽度最小为21.5 nm; 当一级时效时间继续延长至28 h时, PFZ宽度略有增大, 为24.9 nm, 但仍低于单级时效和8+8时效。

双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的力学性能和电导率变化如图7所示。由图7(a)可见, 随

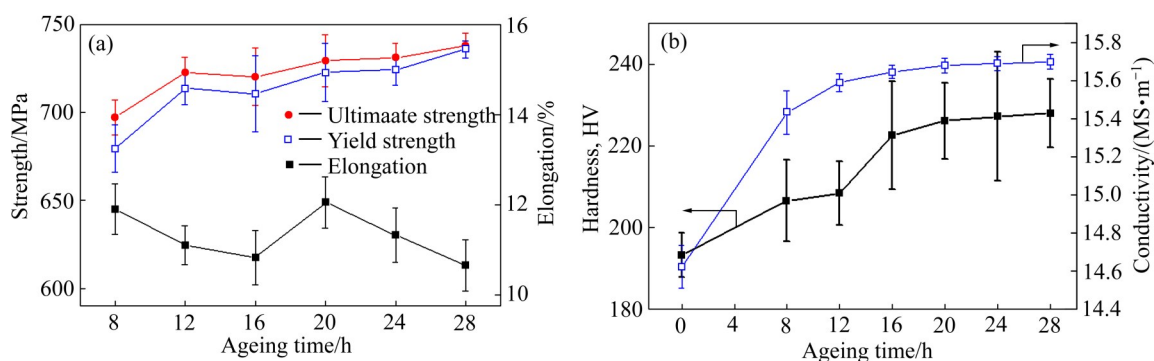


图4 在80 °C下一级时效不同时间的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能

Fig. 4 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by first-stage ageing at 80 °C for different time: (a) Tensile mechanical properties; (b) Electrical conductivity and hardness

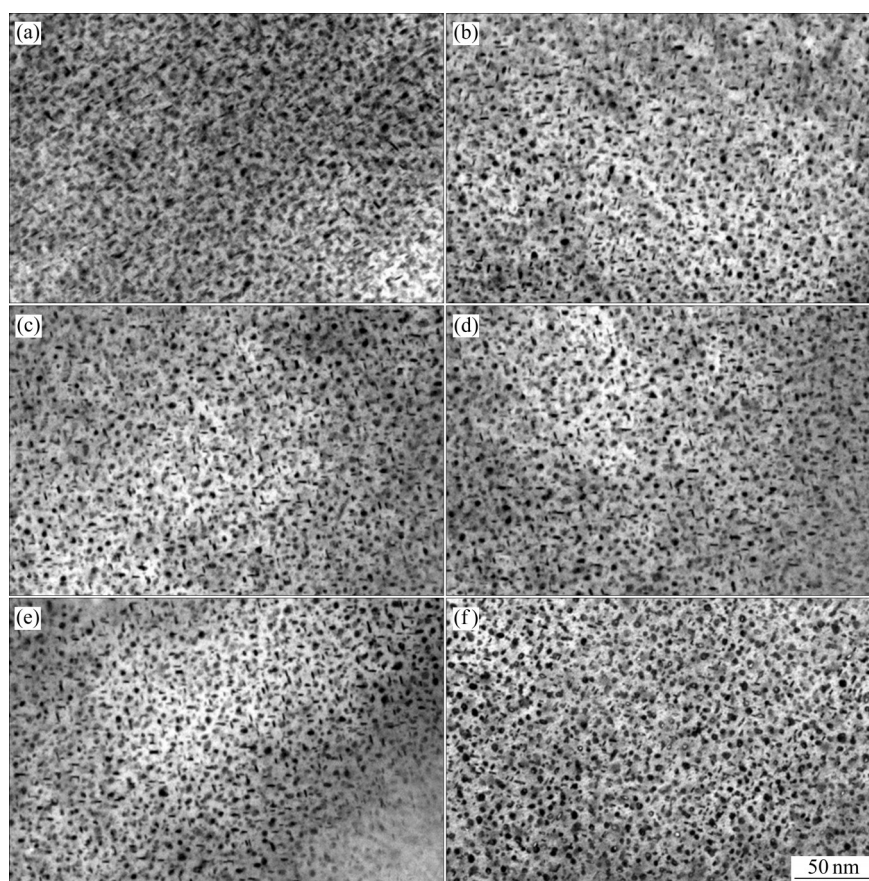


图5 双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶内析出相形貌

Fig. 5 Precipitates morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes: (a) 8+8 ageing; (b) 12+8 ageing; (c) 16+8 ageing; (d) 20+8 ageing; (e) 24+8 ageing; (f) 28+8 ageing

着一级时效的时间由 8 h 延长至 16 h 时, 合金强度和伸长率基本呈递增趋势。当一级时效时间为 16 h 时, 抗拉强度和屈服强度分别为 (788 ± 6) MPa 和 (787 ± 5) MPa; 当一级时效时间超过 20 h 后, 合金强度开始出现轻微下降。当一级时效时间为 8 h 时, 伸长率为 $(8.8\pm 1.6)\%$; 当一级时效时间超过 12 h 后, 伸长率超过了 10%; 随着时间进一步延

长, 伸长率变化不明显, 均在 10% 以上。合金硬度和电导率变化如图 7(b) 所示, 12+8 时效时, 合金硬度最高; 继续延长一级时效时间, 合金硬度则开始下降, 电导率呈递增趋势; 当一级时效时间延长至 20 h 后, 硬度和电导率的变化幅度开始趋缓。总的来看, 一级时效时间在 12~20 h 之间较为合适。

表 2 二级时效处理为 $(120\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h})$ 的双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能

Table 2 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes with $(120\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h})$ of second-stage ageing treatment

Time of first-stage ageing, x/h	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	Hardness, HV	Electrical conductivity/ $(\text{MS}\cdot\text{m}^{-1})$
8	785 ± 4	773 ± 3	8.8 ± 1.6	214 ± 6	16.56 ± 0.02
12	786 ± 5	778 ± 5	10.9 ± 0.8	227 ± 2	16.62 ± 0.13
16	788 ± 6	787 ± 5	10.8 ± 0.8	223 ± 3	16.70 ± 0.03
20	787 ± 8	784 ± 7	11.3 ± 0.2	216 ± 2	16.73 ± 0.03
24	775 ± 6	767 ± 6	11.2 ± 0.3	215 ± 3	16.73 ± 0.02
28	773 ± 9	765 ± 11	10.6 ± 0.5	208 ± 5	16.77 ± 0.02

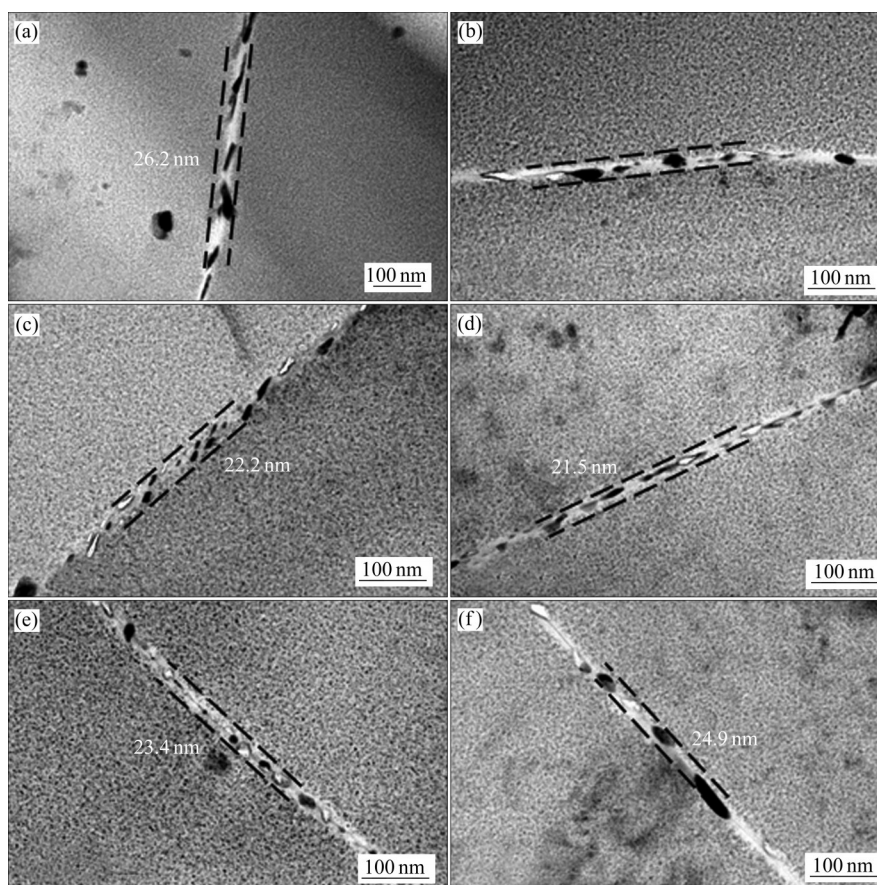


图 6 双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶间析出相形貌

Fig. 6 Intergranular precipitates morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes with $(120\text{ }^{\circ}\text{C}, 8\text{ h})$ of second-stage ageing: (a) 8+8 ageing; (b) 12+8 ageing; (c) 16+8 ageing; (d) 20+8 ageing; (e) 24+8 ageing; (f) 28+8 ageing

2.4 二级时效时间对组织性能影响

为了研究不同二级时效时间作用下的力学性能、硬度和电导率的关系, 设定一级时效时间为

12 h、16 h 和 20 h, 结果如图 8 所示。三组实验力学性能分布规律相似(见图 8(a)~(c)), 随着二级时效时间延长, 屈服强度和抗拉强度先呈递增趋势, 并

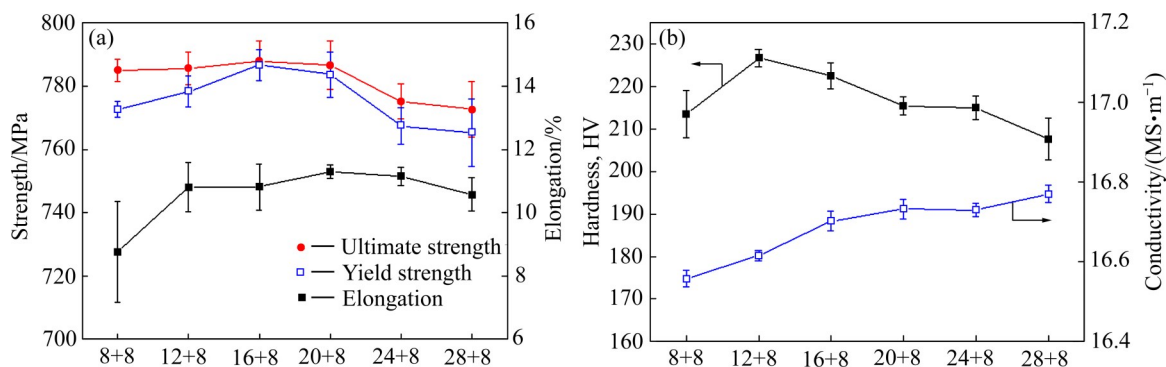


图 7 双级时效处理超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的性能

Fig. 7 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes with (120 °C, 8 h) of second-stage ageing: (a) Tensile mechanical properties; (b) Electrical conductivity and hardness

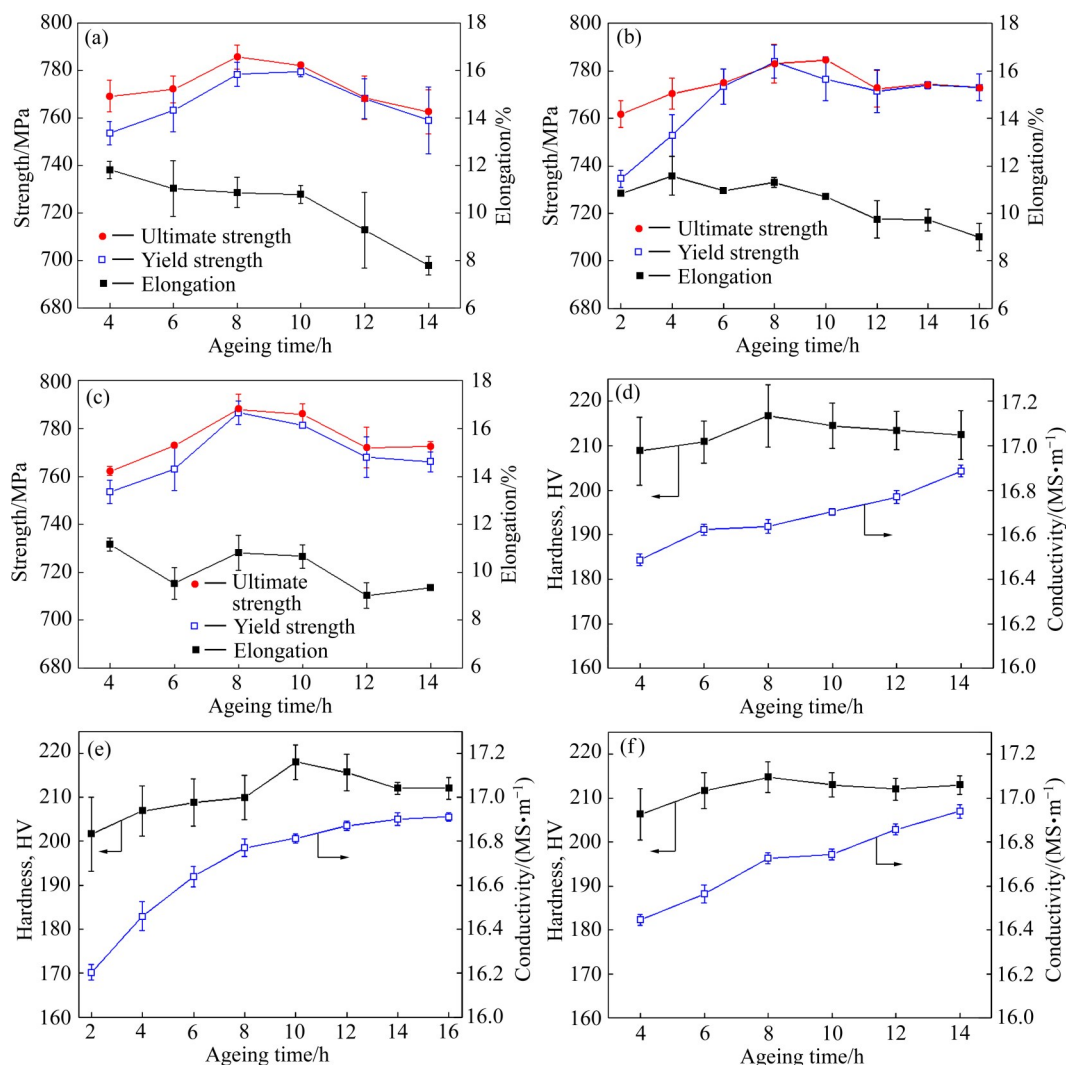


图 8 双级时效超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能

Fig. 8 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes ($y=4-16$): Tensile mechanical properties of 12+y ageing (a), 16+y ageing (b) and 20+y ageing (c); Hardness and electrical conductivity of 12+y ageing (d), 16+y ageing (e) and 20+y ageing (f)

在8~10 h达到最大值,超过10 h后合金强度开始呈下降趋势;伸长率整体呈下降趋势,当二级时效时间超过10 h后则低于10%。硬度变化规律与屈服强度相似,电导率则随着二级时效时间延长呈单调递增的趋势(见图8(d)~(f))。本文认为,合理的二级时效时间为8~10 h。采用双级时效制度处理高强Al-Zn-Mg-Cu合金时,如12+8时效、16+8时效、16+10时效等,抗拉强度和屈服强度比采用单级时效制度时提高了10~12 MPa,伸长率稳定保持在10%以上。

一级时效处理为(80 °C, 16 h)的双级时效晶内析出相形貌如图9所示。当二级时效时间为4 h时(见图9(a)、(b)),选区电子衍射图谱中开始出现1/3及2/3<200>的衍射斑点;晶内析出相尺寸为3.1~6.2 nm,析出相与基体呈共格关系,即此时出现了 η' 相。随着二级时效时间延长,晶内析出相尺寸增加、密度降低(见图9(c)、(d));当二级时效时间增加至16 h时, η' 相衍射斑点亮度明显增加,但未能

观察到不共格的 η 相(见图9(e)、(f))。PFZ宽度随着二级时效时间延长而增大,如图10所示,当二级时效时间为16 h时,PFZ宽度最大,约为26.2 nm,但仍低于单级时效。

3 分析与讨论

一级时效过程中,超高强Al-Zn-Mg-Cu合金晶内形成GP区,并随着时效时间延长而逐渐长大。随着时效的进行,合金基体过饱和程度降低,析出相长大驱动力也降低,析出相的尺寸增长趋于缓慢,如图2所示。当析出相尺寸较小时,如GP区以及较小尺寸的 η' 相,变形过程中位错以切过方式作用于析出相,析出强化效果可以表示为^[28]:

$$\Delta\sigma_A = c_1 f^m r^n \quad (1)$$

式中: $\Delta\sigma_A$ 为切过机制作用下的屈服强度强化效果; c_1 、 m 、 n 都为正常数; f 为析出相体积分数; r 为析出相半径。随着时效时间延长,GP区尺寸 r 增

表3 双级时效超高强Al-Zn-Mg-Cu合金性能

Table 3 Properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes

Time of first-stage ageing, x/h	Time of second-stage ageing, y/h	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	Hardness, HV	Electrical conductivity/(MS·m ⁻¹)
12	4	769±7	754±5	11.8±0.4	209±8	16.49±0.03
	6	772±6	763±9	11.0±1.2	211±5	16.62±0.03
	8	786±5	778±5	10.9±0.6	217±7	16.64±0.03
	10	782±5	780±2	10.8±0.4	215±5	16.70±0.02
	12	769±9	768±8	9.3±1.6	213±4	16.77±0.03
	14	769±9	759±14	7.8±0.4	212±5	16.89±0.03
16	2	762±6	735±4	10.8±0.1	202±8	16.20±0.04
	4	770±7	753±9	11.6±0.8	207±6	16.46±0.07
	6	775±1	773±7	11.0±0.1	209±5	16.64±0.05
	8	783±8	784±7	11.3±0.2	210±5	16.77±0.04
	10	785±8	777±9	10.7±0.1	218±4	16.81±0.02
	12	773±8	772±9	9.8±0.8	216±4	16.87±0.02
	14	775±1	774±1	9.7±0.5	212±1	16.90±0.03
	16	773±6	773±6	9.0±0.6	212±3	16.91±0.02
20	4	762±2	754±5	11.2±0.3	206±6	16.45±0.03
	6	773±1	763±9	9.5±0.7	211±4	16.56±0.04
	8	788±6	787±5	10.8±0.7	215±4	16.73±0.03
	10	786±4	782±1	10.7±0.5	213±3	16.73±0.03
	12	772±8	768±8	9.0±0.5	212±3	16.86±0.03
	14	773±2	766±4	9.4±0.1	213±2	16.94±0.03

大及体积分数 f 增加。因此,在一级时效和二级时效时间均低于8 h的过程中,屈服强度、抗拉强度和硬度均增大。另外,第二相析出消耗了大量的合金元素,影响固溶原子及第二相所引起的应力场降低^[29],电导率升高。

在二级时效过程中,一级时效产生的GP区可以作为形核质点促进 η' 相形成^[24]。由于一级时效温度较低,溶质原子扩散速率低,GP区大量弥散形成,大大增加了 η' 相形核质点,析出相的弥散程度提高。采用双级时效可以促进析出相细小、弥散地形成。根据式(1),双级时效铝合金的强度也提高,如图8所示。但是,部分尺寸较小的GP区稳定性较差,在二级时效过程中会被重新溶解^[24],无法起到时效前驱体的作用。不同一级时效处理的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金 DSC 曲线如图11所示。由图11可见,自然时效(NA, Natural ageing)态GP区的溶

解峰值温度为114℃,经过80℃时效4~28 h的溶解峰值温度分别为133、135、143、146、148、148和149℃。当一级时效时间超过12 h后,溶解峰值温度差别不大,GP区稳定性显著增加。当一级时效时间为4~8 h时,GP区的高温稳定性差、易在较长时间的时效过程中被溶解,对后续时效过程的作用有限。因此,8+8时效形成的晶内和晶间析出相的尺寸比较粗大。综合分析,本文中一级时效时间应不低于12 h,一级时效过长会导致GP区粗化,减少二级时效过程中的形核质点,降低 η' 相的密度,进而影响合金强度。因此,一级时效时间应分布在一定的范围内,本文认定为12~20 h。

另外,一级时效对PFZ的宽度有直接影响。在一级时效过程中,由于温度较低,合金元素向晶界扩散速率较慢,晶界毗邻区合金元素贫乏程度低,PFZ宽度小于单级时效。在二级时效过程中,由于

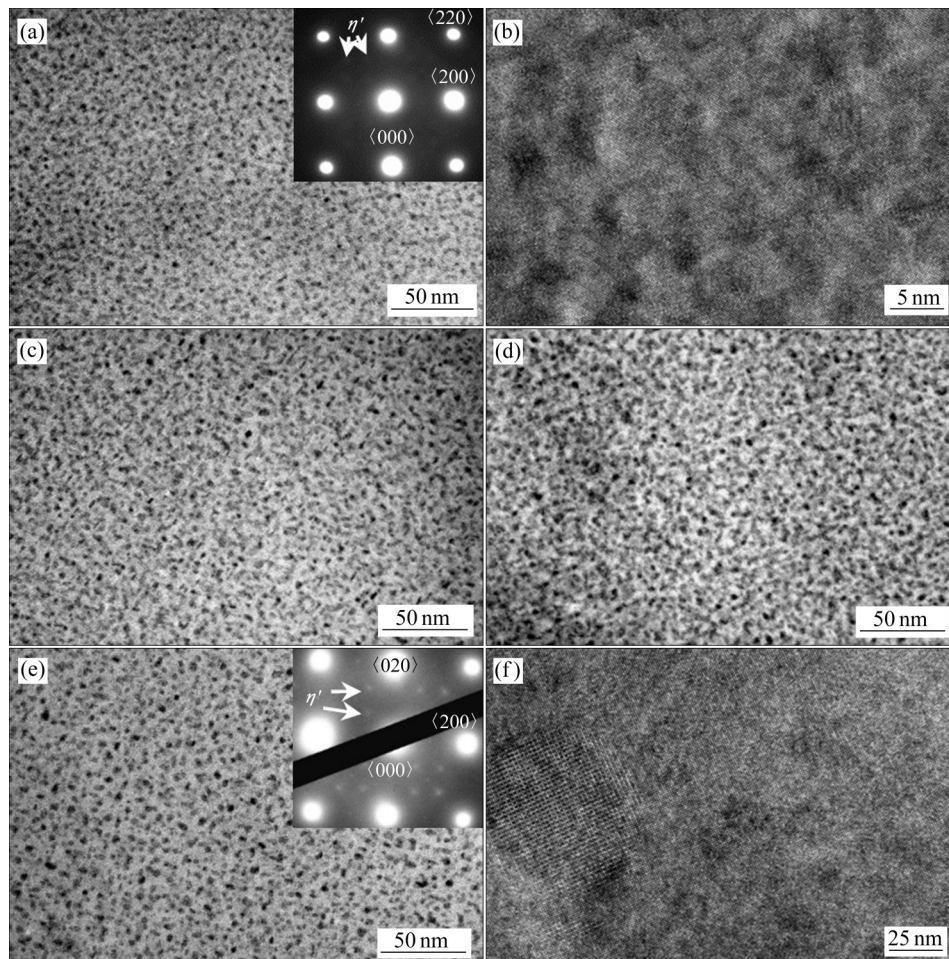


图9 一级时效处理为(80℃, 16 h)的双级时效超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金 TEM 像和 SAED 谱

Fig. 9 TEM images and SAED patterns (insets in (a) and (e)) of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by two-stage ageing processes with (80℃, 16 h) of first-stage ageing: (a), (b) 16+4 ageing; (c) 16+10 ageing; (d) 16+12 ageing; (e), (f) 16+16 ageing

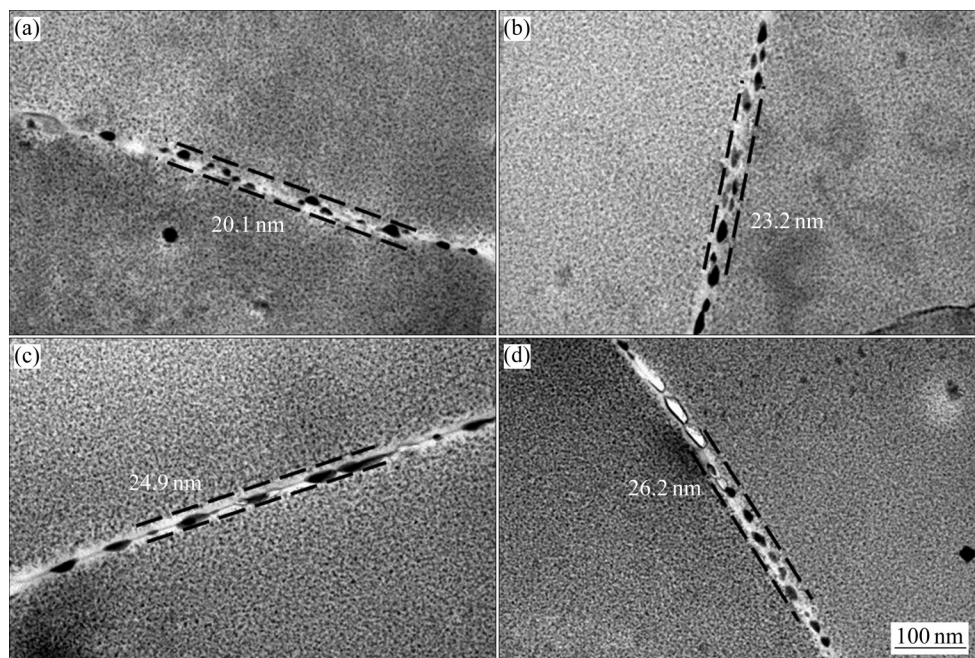


图 10 一级时效处理为(80 °C, 16 h)的双级时效超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶间析出相形貌

Fig. 10 Intergranular precipitate morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy treated by two-stage ageing processes with (80 °C, 16 h) of first-stage ageing: (a) 16+4 ageing; (b) 16+10 ageing; (c) 16+12 ageing; (d) 16+16 ageing

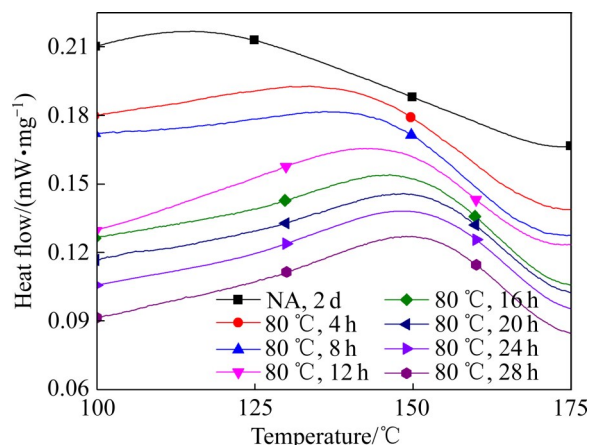


图 11 不同一级时效处理的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys treated by different first-stage ageing processes

一级时效阶段消耗了大量的合金元素、缩小了晶内与晶间浓度差异, 降低了合金元素由晶内向晶间扩散的驱动力, 减弱了合金元素由晶界毗邻区向晶界扩散。因此, 相较于单级时效, 双级时效减小了晶界析出相尺寸和 PFZ 的宽度。

目前认为, PFZ 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的塑性有不利的影响。由于缺少析出相的强化作用, PFZ 在变形过程中作为薄弱区域优先失效^[30], 较宽的 PFZ

降低了晶界的结合强度^[31], 易导致晶间开裂。从图 8 和 10 中以及前期的实验结果^[25-26]可知, PFZ 的宽度与伸长率呈近似负相关的关系。不同热处理状态下超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的断口形貌如图 12 所示。由图 12 可见, 单级时效合金断口中, 包含了大比例的沿晶断裂以及部分穿晶断裂区域, 其中沿晶断裂区域面积比例占比超过 50%, 穿晶区域则呈现典型的准解理断裂断口形貌。在 8+8 时效中, 沿晶开裂现象显著降低, 穿晶断裂区域与沿晶断裂区域交叉分布, 而在 16+8 和 16+10 时效样品断口中, 断裂形式主要为穿晶断裂。本文认为, PFZ 宽度减小和晶间析出相尺寸减小均有助于提高晶界结合强度, 降低晶界处的应力集中, 抑制裂纹沿晶界扩展, 提高塑性。因此, 双级时效超高强铝合金的断裂伸长率普遍高于单级时效。

一级时效时间分别为 12、16 和 20 h 时, 铝合金的硬度、抗拉强度和屈服强度在二级时效过程中呈现相似的变化规律, 均随着时间延长先增加, 在 8~10 h 达到最高值, 然后开始降低。这表明当二级时效时间超过 8 h 后, 一级时效时间对最终强度影响不大, 影响强度主要因素为二级时效时间。二级时效过程主要是 η' 相的形成与长大, η' 相是 Al-Zn-

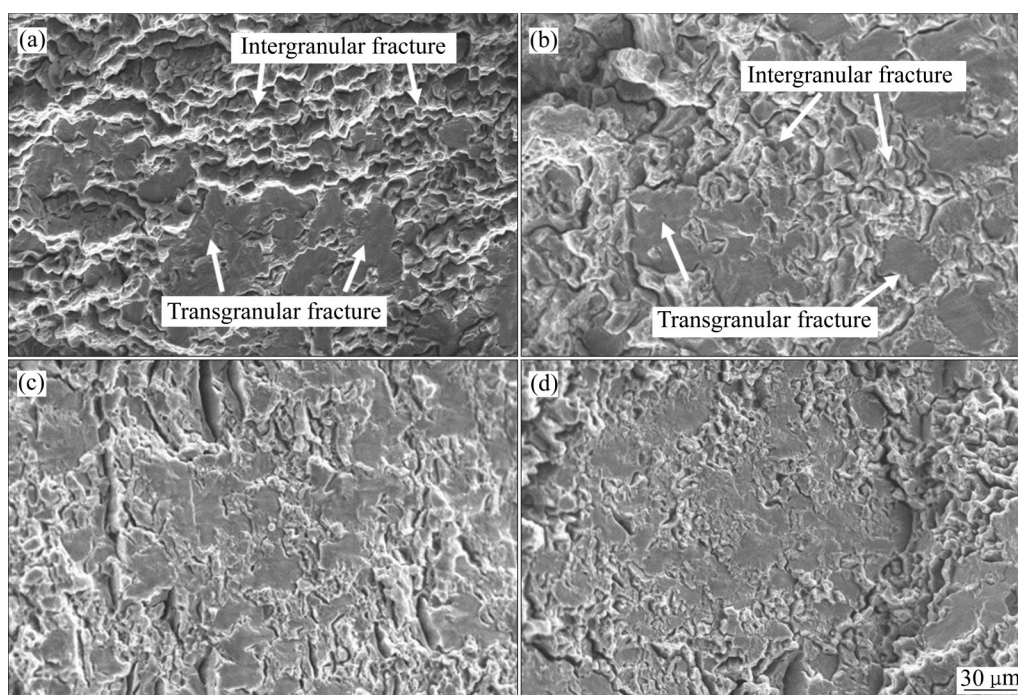


图 12 不同热处理状态下超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的断口形貌

Fig. 12 Fracture morphologies of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy treated by different ageing state: (a) Single-stage ageing; (b) 8+8 ageing; (c) 12+8 ageing; (d) 16+10 ageing

Mg-Cu 合金的主要强化相。根据前文式(1), η' 相尺寸增大为强度的主要影响因素, 在二级时效时间为 8~10 h 时达到峰值。二级时效时间超过 10 h 后, η' 体积分数降低则成为强度主要影响因素, 导致合金性能下降。另外, 随着合金元素在二级时效过程中持续脱溶, 铝固溶体的应力场持续释放, 电导率持续升高。

4 结论

1) 一级时效过程中, 合金基体形成大量的 GP 区作为二级时效的前驱体, 有利于促进形成细小弥散析出相, 并控制晶界无析出带宽度。一级时效时间低于 8 h 时, GP 区因稳定性差易被重溶, 无法作为有效的预析出相存在, 合理的一级时效时间范围为 12~20 h。

2) 二级时效过程中, 硬度、抗拉强度和屈服强度随着二级时效时间延长先增加后降低, 在 8~10 h 之间形成峰值, 伸长率随二级时效时间延长呈递减趋势, 而电导率的变化趋势则相反。

3) 通过优化双级时效处理, 使得超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金抗拉强度在 780 MPa 左右, 伸长率保持

在 10% 以上。伸长率的提高与晶界无析出带宽度的减小呈正相关关系。

REFERENCES

- [1] DITTA A, WEI L J, XU Y J, et al. Microstructural characteristics and properties of spray formed Zn-rich Al-Zn-Mg-Cu alloy under various aging conditions[J]. Materials Characterization, 2020, 161: 110133.
- [2] DURSUN T, SOUTIS C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys[J]. Materials & Design, 2014, 56: 862-871.
- [3] LI H C, CAO F Y, GUO S, et al. Microstructures and properties evolution of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys with scandium addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 482-488.
- [4] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the spray-deposited Al-10.8Zn-2.8Mg-1.9Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 486(1/2): 648-652.
- [5] DITTA A, WEI L J, XU Y J, et al. Effect of hot extrusion and optimal solution treatment on microstructure and properties of spray-formed Al-11.3Zn-2.65Mg-1Cu alloy[J]. Journal of

- Alloys and Compounds, 2019, 797: 558–565.
- [6] LI H C, CAO F Y, GUO S, et al. Effects of Mg and Cu on microstructures and properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 89–96.
- [7] CHEN Z Y, MO Y K, NIE Z R. 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.
- [8] WEN K, FAN Y Q, WANG G J, et al. Aging behavior and precipitate characterization of a high Zn-containing Al-Zn-Mg-Cu alloy with various tempers[J]. *Materials & Design*, 2016, 101: 16–23.
- [9] WERENSKIOLD J C, DESCHAMPS A, BRÉCHET Y. Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 293(1/2): 267–274.
- [10] DESCHAMPS A, BRECHET Y. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy—II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress[J]. *Acta Materialia*, 1998, 47(1): 293–305.
- [11] DE SANCTIS M. Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloys produced by spray deposition[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1991, 141(1): 103–121.
- [12] SHARMA M M, AMATEAU M F, EDEN T J. Aging response of Al-Zn-Mg-Cu spray formed alloys and their metal matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 424(1/2): 87–96.
- [13] ZHAO W J, CAO F Y, GU X L, et al. Isothermal deformation of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Mechanics of Materials*, 2013, 56: 95–105.
- [14] FAURE J F, DUBOST B. Process for the production of aluminum alloys by spray deposition, US04995920A[P]. 1991–02–26.
- [15] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Microstructure and mechanical properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy processed through hot rolling and heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 518(1): 144–149.
- [16] MA K K, WEN H M, HU T, et al. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 62(5): 141–155.
- [17] SHARMA M M. Microstructural and mechanical characterization of various modified 7XXX series spray formed alloys[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(1): 91–99.
- [18] LI H, CHEN P, WANG Z X, et al. Tensile properties, microstructures and fracture behaviors of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during ageing after solution treating and cold-rolling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 742: 798–812.
- [19] WANG S S, JIANG J T, FAN G H, et al. Accelerated precipitation and growth of phases in an Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by surface abrasion[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 233–245.
- [20] PARK J K, ARDELL J. Microstructures of the commercial 7075 Al alloy in the T651 and T7 tempers[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1983, 14(10): 1957–1965.
- [21] LECH-GREGA M, HAWRYŁKIEWICZ S, RICHERT M, et al. Structural parameters of 7020 alloy after heat treatment simulating the welding process[J]. *Materials Characterization*, 2001, 46(2/3): 251–257.
- [22] CHEMINGUI M, KHITOUNI M, JOZWIAK K, et al. Characterization of the mechanical properties changes in an Al-Zn-Mg alloy after a two-step ageing treatment at 70 °C and 135 °C[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(6): 3134–3139.
- [23] WANG Y L, JIANG H C, LI Z M, et al. Two-stage double peaks ageing and its effect on stress corrosion cracking susceptibility of Al-Zn-Mg alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(7): 1250–1257.
- [24] LEE Y S, KOH D H, KIM H W, AHN Y S. Improved bake-hardening response of Al-Zn-Mg-Cu alloy through pre-ageing treatment[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 147: 45–49.
- [25] 韩宝帅, 魏立军, 徐严谨, 等. 预变形对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金时效组织与力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2020, 56(7): 1007–1014.
- HAN Bao-shuai, WEI Li-jun, XU Yan-jin, et al. Effect of pre-deformation on microstructure and mechanical properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy after ageing treatment[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(7): 1007–1014.
- [26] 韩宝帅, 曾元松, 徐严谨, 等. 超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金挤压型材粗晶环的热处理调控工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2022–2031.
- HAN Bao-shuai, ZENG Yuan-song, XU Yan-jin, et al. Heat treatment control process of coarse-grained rings of ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloy extrusion profiles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2022–2031.
- [27] MAZZER E M, AFONSO C R M, BOLFARINI C, et al. Microstructure study of Al 7050 alloy reprocessed by spray forming and hot-extrusion and aged at 121 °C [J]. *Intermetallics*, 2013, 43: 182–187.

- [28] SHERCLIFF H R, ASHBY M F. A process model for age hardening of aluminium alloys—I. the model[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990, 38(10): 1789–1802.
- [29] PENG X Y, GUO Q, LIANG X P, et al. Mechanical properties, corrosion behavior and microstructures of a non-isothermal ageing treated Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 688(14): 146–154.
- [30] ZHANG Q, ZHU Y M, GAO X, et al. Training high-strength aluminum alloys to withstand fatigue[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5198.
- [31] PARK J K, ARDELL A J. Microchemical analysis of precipitate free zones in 7075-Al in the T6, T7 and RRA tempers[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(4): 591–598.

Effect of two-stage peak ageing on microstructure and mechanical properties of ultra-high strength Al-Zn-Mg Cu alloy

HAN Bao-shuai, ZENG Yuan-song, RONG Gang, LIU Ya-fei, MA Xiao-guang, XU Yan-jin, HAN Xiu-quan

(Department of Materials Application Research, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: The ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy of 800 MPa is of great significance to the lightweight of the aviation structure, but the fracture elongation fluctuates greatly at present. In this paper, a two-stage peak ageing process was proposed. The microstructures and mechanical properties of the alloys treated by single-stage ageing at 120 °C, first-stage ageing at 80 °C and second-stage ageing at 120 °C were systematically compared. The results show that after the first-stage ageing treatment, high-density GP zones precipitate in the matrix, which promotes the formation of fine dispersion η' phase during the second-stage ageing process. Compared with the single-stage ageing state, the width of precipitation free zone (PFZ) at grain boundary is reduced. When the second ageing time is between 8–10 h, the strength is the highest and the elongation is more than 10%. The decrease of the width of PFZ at grain boundary is the direct reason for the increase of elongation.

Key words: ultra-high strength Al alloy; pre-ageing; precipitate; precipitation free zone; elongation

Foundation item: Project(JCKY2018110C050) supported by the Defense Industrial Technology Development Program, China; Project(51971206) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-09-28; **Accepted date:** 2021-11-09

Corresponding author: XU Yan-jin; Tel: +86-10-85701427; E-mail: xuyj_avic@aliyun.com

(编辑 何学锋)