



喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金 研究进展

向开云¹, 丁立鹏², 贾志宏^{1,2}, 谢志强¹, 范曦³, 马万太⁴, 张豪³

(1. 重庆大学 材料与科学学院, 重庆 400044;

2. 南京工业大学 先进轻质高性能材料研究中心, 南京 210009;

3. 江苏豪然喷射成形合金有限公司, 镇江 212009;

4. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘要: 采用喷射成形技术制备的金属材料锭坯具有成分均匀、晶粒细小、内应力小、可高合金化等特点。该技术自20世纪60年代发明起, 受到广泛的研究并实现产业化推广应用。我国自20世纪90年代起逐步开展了大量基于实验室条件的基础和应用研究, 但许多研究者认为喷射成形材料不可避免的孔隙问题限制了其应用。随着我国喷射成形关键技术的突破, 实现了大规格($d600\sim 800$ mm)铝合金锭坯的工业化生产, 为围绕该技术及其高性能金属材料产品的研究、开发与应用提供新的可能。本文综述了喷射成形的原理及特点、技术现状与应用, 重点围绕喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 从整体研究进展及应用情况、显微组织与性能、变形加工技术、热处理工艺等方面进行了综述, 提出研发展望, 以期为喷射成形高性能 Al-Zn-Mg-Cu 合金的研究与开发应用提供参考。

关键词: 喷射成形; 超高强铝合金; Al-Zn-Mg-Cu 合金

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1199-25

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 向开云, 丁立鹏, 贾志宏, 等. 喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1199–1223. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40147

XIANG Kai-yun, DING Li-peng, JIA Zhi-hong, et al. Research progress of ultra-high strength spray-forming Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1199 – 1223. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40147

喷射成形(Spray forming, SF)技术是一种非常有效的近净成形加工方式^[1]。该技术可将金属雾化和熔滴沉积自然结合, 以较少工序直接从液态金属制备致密金属块体材料。喷射成形技术最早由英国 Swansea 大学的 SINGER 教授提出^[2], 其工艺原理如图1所示。在惰性气体(通常是 He、Ar 或 N₂)的保护下, 熔融的液态金属或者合金通过自身的重力从导流管流出(紧密耦合式), 或通过自身重力直接从

坩埚底部自由下落(自由下落式)至从喷嘴中喷出的气体形成的雾化区; 在雾化区高压气体将液态金属或合金雾化成细小液滴并喷向沉积板; 液滴在飞行过程中急速降温(可达 $10^3\sim 10^4$ K/s), 最后以半凝固状态落在沉积板上, 半凝固态液滴聚集在一起, 继续降温, 最后凝结形成沉积坯。该技术主要有以下优势: 首先, 由于冷却速率较大, 因此所得沉积坯料组织均匀, 晶粒细小, 无宏观偏析现象; 其次,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871035)

收稿日期: 2021-04-12; 修订日期: 2021-08-29

通信作者: 贾志宏, 教授, 博士生导师; 电话: 025-83589187; E-mail: zhihongjia@cqu.edu.cn

喷射成形能有效提高合金元素的溶解度, 提高合金化程度, 且该工艺不受合金含量瓶颈约束, 可开辟无主元素的合金体系; 最后, 该工艺程序简单, 成本可控, 可工业生产大型坯件^[3-4]。

1 喷射成形技术研究现状及应用

喷射成形工艺在国外发展较早, 其理论在 20 世纪 60 年代末提出后不久, 英国 Osprey 公司便取得了该工艺专利^[5]。随后该公司对喷射成形技术进行了大量研究, 并于 1984 年推出了第一代商业化的实验设备。同期, 牛津大学、麻省理工学院通过自制小型设备也对喷射成形技术进行了实验探究及理论分析^[6]。随着基础实验的大量探究及理论分析的深入, 在 20 世纪末, 研究人员建立了各种喷射模型。如美国 Drexel 大学的 LAWLEY 教授建立了首个喷射成形理论模型^[7-9], 英国牛津大学的 GRANT 等建立的喷射模型^[10-12], 美国加州大学的 CAI 等建立了关于孔隙的模型^[13-14], XU 等建立了沉积过程中热行为^[15]、晶粒形核及生长的模型^[16]以及沉积材料顶部半液态“糊状层”形成的模型^[17]。随着喷射成形技术的发展, 德国不莱梅大学主办的喷射沉积与熔体雾化国际会议(Spray deposition & melt atomization, SDMA)同英国 Osprey 公司主办的喷射成形国际会议(International conference on spray forming, ICSF)于 2000 年合办, 每三年召开一次^[18]。两会的合办使得喷射成形技术在产业领域具有相当影响。

我国对于喷射成形技术的研究起于 20 世纪 80 年代末, 虽然晚于国外发展, 但在国家及各省自然科学基金的大力支持下, 取得了相当丰富的成果, 并在

喷射成形技术本身发展、理论模型建立以及研究领域拓展等方面均有一定成果。例如, 陈振华等^[19-20]为解决大尺寸厚壁管坯、厚板坯和大直径圆柱锭坯的制备问题, 在传统喷射成形基础上, 提出了多层喷射沉积概念, 发明了多层喷射沉积技术以及相关装置, 并在 1995 年、1998 年取得两项发明专利。张豪等^[21]在解决大尺寸锭坯问题上, 提出控制往复喷射成形工艺, 并于 2003 年取得工艺及设备相关专利, 随后, 创新性地开发了双喷嘴工艺, 使得锭坯圆柱锭坯尺寸直径达 600~800 mm。陈业高等^[22]为解决喷射成形过程中的能量浪费问题, 提出了喷射沉积与挤压一体化的生产工艺及相关装置。该工艺利用喷射沉积锭坯的余温进行高温挤压致密化, 避免了二次加热, 该装置在 2016 年取得专利。在理论研究方面, CAO 等^[23]基于孔隙形成原理建立了锭坯温度分布模型。刘东明等^[24-25]以 Al-Zn 合金为例, 对喷射成形合金凝固过程进行了模拟研究。我国喷射成形合金主要包括钢铁^[26]、高温材料^[27]、铝合金^[4]等各种金属材料。进入 21 世纪以来, 我国在喷射成形方面进步较快, 上海宝钢、河冶科技、江苏豪然等企业已累计相当数量专利。为我国喷射成形技术发展打下一定基础^[28]。

目前喷射成形产品已广泛应用于航空航天、交通运输、微电子等领域。表 1^[29]展示了目前国内外喷射成形产品的应用情况, 可以发现国外研究单位对于喷射成形工艺的发展已达到多产品、工业化应用阶段, 且对于一些产品的关键技术趋于稳定。而我国对于喷射成形工艺及材料锭坯制备虽然进行了大量基础研究, 但是科技成果转化较低, 据公开报道^[21, 30]显示, 目前国内使用喷射成形技术工业化生产的企业仅江苏豪然喷射成形有限公司一家。其产

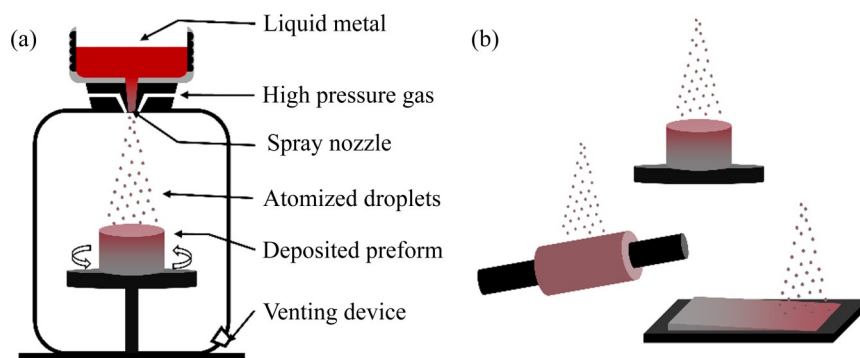


图1 喷射成形技术原理图及产品形态示意图

Fig. 1 Schematic diagram of spray forming technology(a) and product form(b)

品包含 7055、2195、Al-Si 及 Al-Fe 等铝合金产品。目前其生产的 7055 合金已于国产 919 大飞机机翼长桁得到验证, 成功应用于某坦克减速器壳体、天宫二号空间实验室压力机系统、某洲际弹道导弹喷管壳体等。其综合性能达到国际先进水平, 在高精尖的航空航天及武器装备领域填补了国内产业化的空白。

2 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金

Al-Zn-Mg-Cu 系合金是强度最高的铝合金, 广泛用于航空航天领域。其合金元素众多, 根据合金元素成分不同, 目前已开发出数十种合金牌号。表 2^[35]展示了部分常见 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的合金成分。由于 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金属于可热处理强

化合金, 因此, 调控合金成分及热处理工艺均能实现对微观组织和力学性能的有效调控。

Al-Zn-Mg-Cu 系合金力学性能主要取决于 Zn、Mg 元素的含量。随着 Zn、Mg 元素含量增加, 时效热处理过程中析出的强化相 η' 增加, 合金力学性能显著增大, 但同时伴随着塑性、韧性及耐腐蚀性能的降低^[36-37]。一般情况下, 当 Zn 含量超过 8%(质量分数), 使用常规铸造法制备合金时, 由于冷却速率较慢, 结晶温度较宽, 合金中会形成粗大的网状第二相, 对合金性能有严重影响^[38-39]。这成为了制约常规铸造合金性能的一大关键问题。除主合金元素之外, 微合金元素如 Zr、Sc、Cr、Yb、Ni、Ti、Ag 等, 对合金性能也有较大影响^[40]。由于常规铸造法凝固的特点, 微合金元素存在严重偏析现象, 使微合金元素作用大大降低。Al-Zn-Mg-Cu 合

表 1 国内外各企业喷射成形产品及应用情况^[29]

Table 1 Spray forming products and application of domestic and foreign enterprises^[29]

Materials	Company name	Products and applications	References
Aluminium alloy	Peak	Al-25Si-4Cu-1Mg alloy, used for cylinder liner of Mercedes Benz engine	
	Sumitomo Light Metal	Al-Si alloy, used for Mazda Automobile Engine Blades	[31]
	Osprey Metals	Super high strength Al-Zn, Al-Cu alloys, used for racing engine connecting rod, shaft support seat	
	Howmet	Engine ring	[29]
	KIST	High silicon aluminum alloy, used for automobile engine cylinder liner and piston	
	Jiangsu Haoran	Wing truss, tank reducer shell, Tiangong 2 press system, intercontinental missile nozzle shell	[21]
Copper alloy	Swiss Metal Wieland	High tin bronze, superconducting conductor, replacing high elastic components, communication electrode head	[32]
Special steel and superalloy	Dansprey	D2 carbon steel, creep resistant 12Cr steel, T75 high speed steel, D2 cold rolled tool steel	[33]
	GEand Allvac	Gas turbine	
	Spray form Technologies	Gas turbine superalloy ring, seal	
	NSWC	Alloy625 nickel base superalloy pipe, in625 alloy pipe, used for submarine, torpedo pipe and gun pipe	[29]
	Sandvik Steel	Stainless steel pipe, nickel alloy pipe, composite pipe, used for municipal waste incinerator	
Roll material	Sumitomo Heavy Industries	High chromium cast iron, high carbon high speed steel, used for rolls or clad rolls	[34]
	Sheffield Forge Rolls	0.8C-3Cr, 0.8C-5Cr cold roll, 2.5C-17Cr, high speed steel hot roll	

金主要应用在航空航天等领域,这些领域对合金的强度、韧性、耐蚀性、疲劳及蠕变性能均提出了较高的要求,因此,在提高 Al-Zn-Mg-Cu 合金的综合力学性能方面,传统的熔铸工艺已遇到“瓶颈”问题。而喷射成形工艺,因为其快速凝固的优点,可获得高合金化锭坯,且组织均匀,晶粒细小,能有效解决上述难题^[41],从而有效提高合金的综合力学性能。目前,喷射成形工艺制备 Al-Zn-Mg-Cu 合金得到广泛关注,并在铝合金领域具有一定的应用^[42-43]。

喷射成形技术的发展为协同提高合金的强度、韧性、耐蚀性等关键性能提供了有效途径。近十年来,喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金已成为学术研究的热点。国内对于喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金已有大量研究。参与研究的单位包括北京有色金属总

院^[44-51]、北京科技大学^[52-57]、内蒙古工业大学^[58-62]、哈尔滨工业大学^[39,63-68]、中南大学^[69-73]、沈阳工业大学^[74-79]、北京航空航天大学^[80-81]、江苏科技大学^[82-85]、江苏大学^[86-87]、重庆大学^[88]等高校及中国一重^[89]、中国兵器研究所^[90]、东北轻合金有限公司^[91]、江苏豪然喷射成形有限公司^[21]等企业。图2所示为我国针对喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金研究已发表论文的统计结果,由此可知,21 世纪以来,我国在该领域已有相当数量的研究成果。但是,我国目前喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金的工业化规模及应用面还相当狭窄。究其原因在于:1) 大量研究均以实验室小型喷射设备及小尺寸试样为主,对于喷射成形核心技术掌握不完全,理论研究不够深入,各类参数仅根据文献结合经验确定,导致喷射锭坯高致密度可控性及后续性能差异大,难以为

表2 常见 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金化学成分^[35]

Table 2 Chemical composition of common Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys^[35]

Alloy	Chemical composition (mass fraction, %)											Al
	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr	Fe	Si	Mn	Ti	Other impurities		
										Single	Total	
7075	5.1–6.1	2.1–2.9	1.2–2.0	0.18–0.28	–	≤0.5	≤0.4	≤0.3	≤0.2	≤0.05	≤0.15	Bal.
7049	7.2–8.2	2.0–2.9	1.2–1.9	0.10–0.22	–	≤0.35	≤0.25	≤0.20	≤0.10	≤0.05	≤0.15	Bal.
7475	5.2–6.2	1.9–2.6	1.2–1.9	0.18–0.25	–	≤0.12	≤0.10	≤0.06	≤0.06	≤0.05	≤0.15	Bal.
7050	5.7–6.7	1.9–2.6	2.0–2.6	≤0.04	0.08–0.15	≤0.15	≤0.12	≤0.10	≤0.06	≤0.05	≤0.15	Bal.
7149	7.2–8.2	2.0–2.9	1.2–1.9	0.10–0.22	–	≤0.20	≤0.15	≤0.20	≤0.10	≤0.05	≤0.15	Bal.
7010	5.7–6.7	2.1–2.6	1.5–2.0	≤0.05	0.11–0.17		≤0.12	≤0.10	Ni≤0.05	≤0.05	≤0.15	Bal.
7150	5.9–6.9	2.0–2.7	1.9–2.5	≤0.04	0.08–0.15	≤0.15	≤0.15	≤0.10	≤0.06	≤0.05	≤0.15	Bal.
7055	7.6–8.4	1.8–2.3	2.0–2.6	≤0.01	0.05–0.25	≤0.10	≤0.1	≤0.05	≤0.06	≤0.05	≤0.15	Bal.

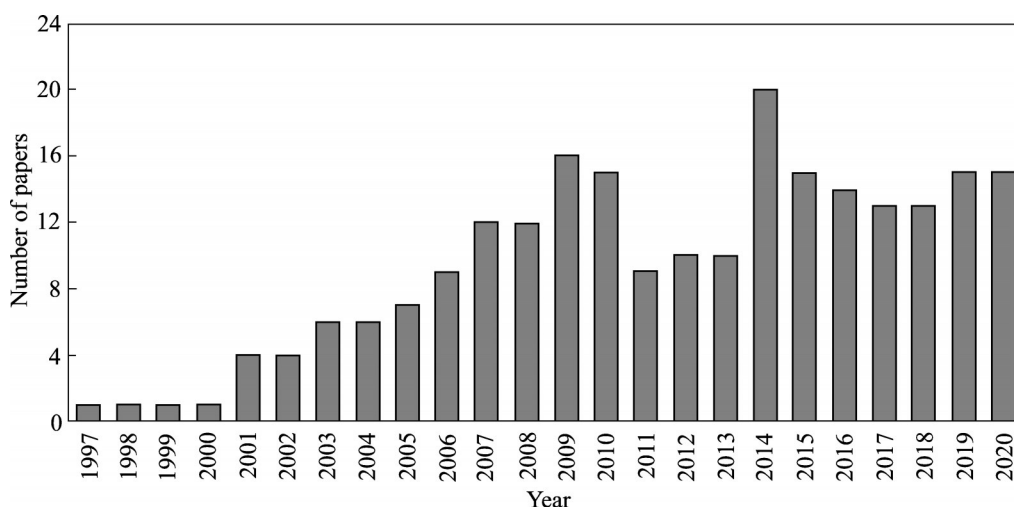


图2 国内喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金期刊文章统计

Fig. 2 Statistics of domestic journal articles on spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy

工业大规格高质量锭坯喷射成形制备关键技术的突破提供有效指导;2)虽然近年大规格高致密度喷射锭坯及其装备实现国产化,但缺乏对后续变形加工热处理工艺的系统研究与认识,未能形成针对喷射锭坯组织特征的相关稳定化工艺;3)针对喷射成形技术特点的合金设计与工艺设计系统研究缺乏,以及产学研用深度融合不足,导致合金种类单一与应用产品制备过程问题难以解决。

我国航空航天等领域的发展对高性能金属结构材料提出了更高的性能要求和战略需求,而目前应用最广和最多的传统熔铸 Al-Zn-Mg-Cu 高性能轻量化结构材料还不能完全国产化,而大规格 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金喷射成形工业化才刚刚起步。因此,综述分析喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金研究进展,深刻了解喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织性能特征、工业化生产难点及其与传统铸造的区别,对于推动我国相关技术发展及产业化应用具有重要作用。

2.1 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金沉积坯微观组织特征

喷射成形锭坯成形原理与常规铸造有较大区别,导致该合金喷射态锭坯组织与传统铸锭有着显著区别。喷射成形锭坯组织较为均匀,晶粒细小,第二相弥散分布,该组织特征是使铝合金达到超高性能的基本前提。了解锭坯组织对指导前期工艺改善有重要作用。

2.1.1 孔隙及其分布特征

喷射成形锭坯由气体雾化后的液滴结合在一起形成,由于每个液滴落在沉积坯上的凝固状态不一致,因此在铝合金锭坯中将会出现 1%~10% 的孔隙^[13]。根据孔隙形成原理(示意图见图 3^[55]),可将孔隙分为三类^[1],即气孔、间隙孔和收缩孔。在所有的孔隙中,气孔和间隙孔隙都是常见的孔隙。以下是三类孔隙的特点:

1) 气孔(Gas porosity)。通常也称之为热孔隙,该类孔隙通常由气体夹带引入。气体被带入熔体的含量取决于液体的体积分数、黏度及糊状层的厚度。在液相较低的糊状层中,由于气体在锭坯完全凝固前可迁移一段距离而逸出,因此形成的气孔一般较小;而在高液相层中,由于被带入的气体聚集,会产生球形且尺寸较大的气孔。除此之外,熔融金属中溶解的气体在凝固过程中,由于溶解度急

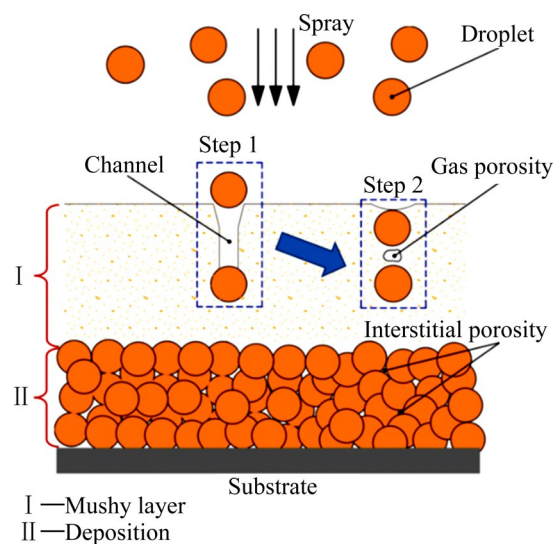


图3 喷射成形合金锭坯中孔隙形成原理示意图^[55]

Fig. 3 Schematic diagram of pore formation in spray formed alloy ingot^[55]

剧降低而析出,也可能导致气孔。气孔形貌呈圆形,内壁较光滑。图4(a)所示为典型气孔形貌。

2) 间隙孔(Interstitial porosity)。该类孔隙是由于沉积阶段,冷却速率较快,液滴中固体成分较高,导致颗粒相互碰撞并重叠在一起后,没有足够的液体填充颗粒之间的间隙,因此形成一些沿着晶界分布且不规则形态的孔隙。图4(b)所示为间隙孔的典型形貌。

3) 收缩孔(Shrinkage porosity)。该类孔隙主要存在于沉积时液体成分过高的区域。由于液体与固体密度的差异,导致锭坯凝固后存在一定量缩孔。这类孔隙相较于前两类而言,其数量少很多,在锭坯中并不明显。

孔隙率检测的方式一般有金相或扫描照片统计、密度测试、工业CT技术等。图片统计法是对锭坯进行打磨平整,对平面进行照片采集,对采集的图形中孔隙占比进行统计和计算。YIN^[92]利用光学显微镜对喷射成形(雾化压力 0.7~0.8 MPa,沉积距离 600~630 mm)Al-10.8Zn-2.8Mg-1.9Cu-0.16Zr 合金的孔隙进行了表征,结果表明,在锭坯心部上端存在不规则的孔隙,其尺寸小于 30 μm ,除此之外还存在一些略大的、由多孔连接而成的连接孔;在锭坯边缘位置,不规则的间隙孔尺寸最大在 40 μm 以上,多孔连接在一起的孔隙尺寸更是超过 50 μm 。SI 等^[55]通过金相测得喷射沉积(雾化压力

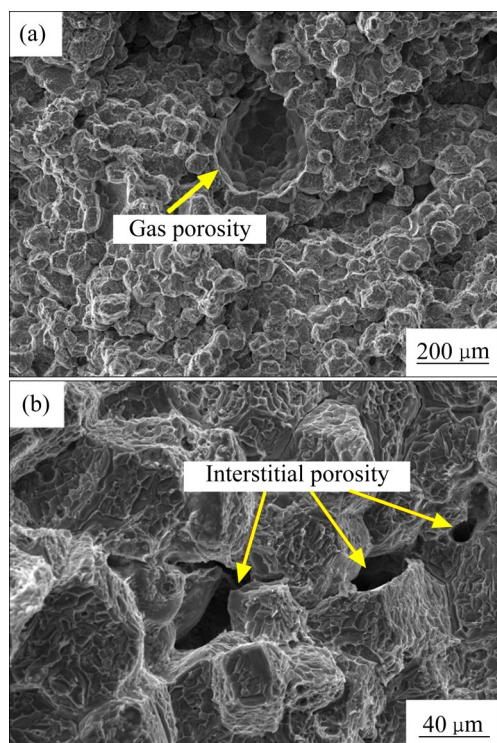


图4 典型孔隙形貌

Fig. 4 Typical pore morphologies: (a) Gas porosity, (b) Interstitial porosity

0.6 MPa, 沉积距离 500 mm)7055 合金孔隙尺寸为 1~20 μm。图片统计法计算的孔隙率仅反映当前二维截面孔隙率大小, 且所测孔隙尺寸仅为孔隙的截面尺寸, 该办法不能反映锭坯整体的真实孔隙率。

密度测试法是通过测试当前锭坯密度与理论密度之差来计算锭坯孔隙率的一种方法。其结果可由以下公式计算:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_t} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_e 是实际锭坯测试密度; ρ_t 是锭坯理论密度; P 即测试所得孔隙率。CAO 等^[22]通过密度测试法对喷射成形 7055(熔体温度 775 °C, 雾化压力 1.2 MPa, 沉积距离 500 mm)锭坯的不同部位进行了孔隙测试。结果表明, 在整个锭坯的上、中、下及中心、1/4 直径、边缘等地方, 各自的孔隙率均有一定差距。其中先沉积部位, 孔隙率较大, 这是因为底部液滴优先接触沉积板, 冷却速率较快, 导致液体中固体成分较多, 液滴碰撞结合在一起的时候没有足够的液体填充孔隙, 导致底部孔隙率可达 10% 左右。随着沉积过程持续, 沉积室内环境及沉积参

数稳定, 锭坯孔隙逐渐降低。而在沉积最后阶段, 表层散热增加, 孔隙率略高于中心稳定沉积部位。测试结果还表明, 锭坯边缘的孔隙率大于心部。密度测试法能反映所取样品的宏观孔隙率, 但是不能反映单独孔隙的形貌及尺寸。由于图片统计法与密度测试法的统计原理不同, 因此, 一般通过两种方法检测出来的孔隙率数值也有一定差异。

工业 CT 技术是一种可检测材料内部缺陷的无损检测技术。利用该技术对喷射成形锭坯孔隙进行检测有以下几个优点: 1) 可检测样品尺寸较大, 能反应孔隙率宏观检测结果; 2) 测试精度较高, 检测极限达亚微米级别, 能有效反映微观孔隙的尺寸及形貌; 3) 能够对孔隙的三维分布进行检测, 可获得单独孔隙的形貌、尺寸等信息, 能对大量孔隙进行有效统计分析。因此, 本文采用 Micro-CT 技术 (Zeiss Xradia 620 Versa) 对工业大规格 (d 600 mm) 喷射成形 7055 合金锭坯孔隙的三维分布进行了表征, 并对孔隙尺寸进行了统计, 其结果如图 5 所示。由图 5 可知, 在三维空间中, 大量的间隙孔隙连接在一起, 形成大尺寸连接孔, 其尺寸大多大于光学显微镜所测量的尺寸。鉴于实验时间控制、设备分辨率以及孔隙三维真实尺寸, 该合金中可见的最小孔隙尺寸约 8 μm, 在边缘处最大孔隙尺寸可达 430 μm。除此之外, 孔隙在各个部位分布不均匀, 其中边缘部位无论是最大孔隙尺寸还是平均尺寸均较大。该方法综合了前两种常规检测方法优点, 既得到了微观孔隙信息, 又反映了孔隙宏观分布特征。

锭坯中孔隙率主要由喷射参数决定。CAI 等^[13]通过一种孔隙率模型研究了喷射参数对 Al-4Cu 合金孔隙率的影响。结果表明, 熔体过热度、沉积距离、雾化压力和熔体流动速率等工艺参数对孔隙率均有显著影响, 且各个参数均呈现“V”字型模型, 即随着各参数值的增加, 孔隙率先降低再升高。图 6 所示为孔隙率随雾化压力的变化趋势。

SI 等^[55]对低压雾化(熔体温度 800 °C, 雾化压力 0.6 MPa, 沉积距离 500 mm)的喷射成形 7055 合金锭坯进行了密度测试, 在稳定阶段, 锭坯孔隙率约 6.57%。CAO 等^[23]在 1.2 MPa 气压下进行 7055 合金雾化沉积时, 在稳定沉积阶段的锭坯孔隙率在 1.083%~3.618% 之间。

由此可见, 在工业生产过程中, 在设备允许的情况下, 适当提升雾化压力, 可降低锭坯孔隙率。

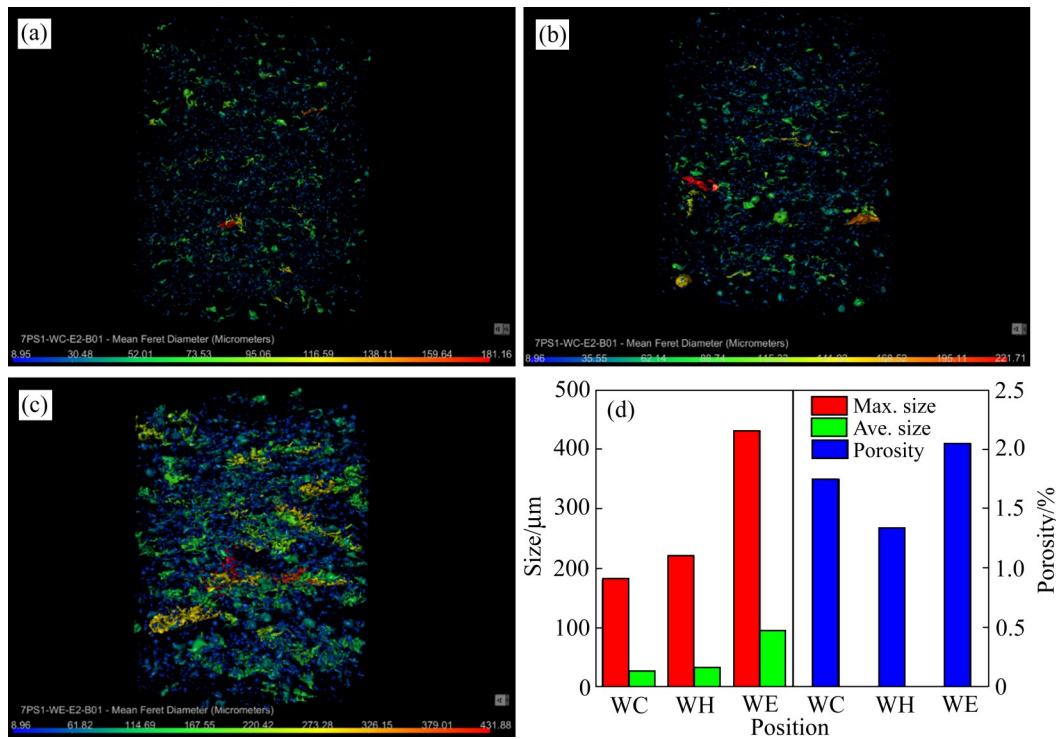


图5 喷射成形工业大规格(d 600 mm)7055圆锭尾部孔隙三维图

Fig. 5 Three dimensional pore diagram of spray formed 7055 round ingot tail with industry large size(d 600 mm): (a) Centre (WC); (b) Quarter diameter(WH); (c) Edge(WE); (d) Size and porosity statistics

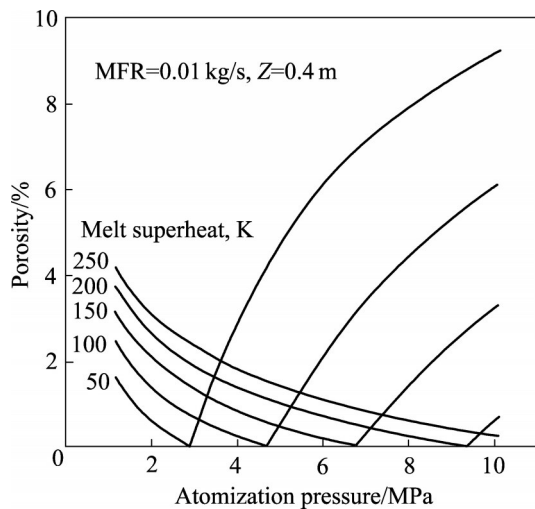


图6 Al-4Cu合金孔隙率与雾化压力关系^[13]

Fig. 6 Relationship between porosity and atomization pressure of Al-4Cu alloy^[13] (deposition distance of 400 mm, liquid flow rate of 0.01 kg/s)

2.1.2 晶粒尺寸及分布特征

根据霍尔-配奇公式可知, 晶粒越小, 合金强度和伸长率越高。根据金属凝固原理可知, 锭坯晶粒尺寸与晶粒的形核、长大过程密切相关。在喷射沉积过程中, 根据喷射成形工艺原理, 可将喷射成

形的凝固过程分为两个步骤: 1) 熔融液体被气体雾化形成液滴, 液滴在飞行过程中, 快速降温, 液滴中产生部分固态晶核, 或液滴完全固化。其中半凝固态液滴撞击在沉积坯上, 已经形成的细小枝晶被破碎, 将形成残余液体凝固的形核起点。2) 半固态的液滴落在沉积坯上, 液滴中剩下的液体继续凝固, 破碎的液滴及枝晶臂均匀生长、粗化形成一个球状的晶粒, 最后形成等轴晶, 在此阶段, 由于降温较慢, 其凝固过程通常较为缓慢。在整个凝固过程中, 由于第一阶段的快速降温, 液滴中形成大量形核质点, 使得喷射锭坯中晶粒尺寸保持在10~50 μm , 较少超过100 μm ^[55-56, 59, 93], 这远小于传统铸造法制备的合金晶粒尺寸(100~200 μm)。图7所示为喷射成形工业大规格7055合金与实验室小规格常规铸造法生产的同种合金锭坯的典型晶粒尺寸金相图片对比^[88]。由图7可知, 喷射成形法制备的7055合金晶粒细小, 呈等轴状, 尺寸为(42 $\pm$ 15) μm 。而实验室传统铸造法制备的7055合金, 其晶粒粗大, 且尺寸分布较离散, 尺寸为(85 $\pm$ 30) μm 。相比于实验室小规格铸锭, 工业大规格铸锭散热更

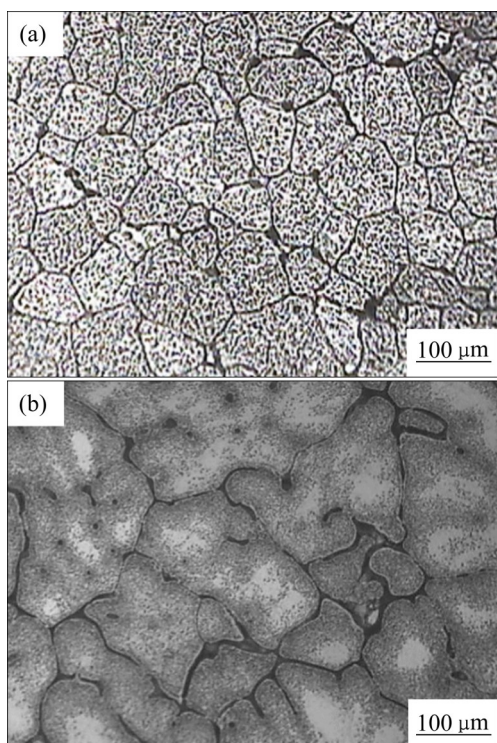


图7 喷射成形及传统铸造法制备的7055合金铸锭金相图片^[88]

Fig. 7 OM images of microstructures of 7055 alloy ingots prepared by^[88] spray forming(a) and conventional ingot metallurgy(b)

为缓慢,使得晶粒尺寸将进一步增大至100 μm以上。

喷射成形锭坯晶粒尺寸分布与锭坯中位置有较大关系。对于柱状锭坯横截面,沿半径由中心向外,晶粒尺寸不断减小^[57]。此外,锭坯尾部晶粒尺寸也相比中心部位较小^[39]。GRANT^[94]根据喷射成形的凝固过程提出了两条假设:1)固体或半固体颗粒沉积后立即成为晶胚;2)沉积坯中晶胚均来自于前一过程中的固体或半固体颗粒,第二过程中基于较小的过冷度而形成的有限晶核数量忽略不计。并在两条假设前提条件下建立了沉积坯晶粒尺寸模型。根据其模型,沉积坯中平均晶粒尺寸 $\bar{d}_0$ 可用以下公式进行估算^[94]:

$$\bar{d}_0 \approx \left[\frac{\bar{f}_s}{N_v} \right]^{1/3} \quad (2)$$

式中: N_v 是单位体积内固体颗粒的数量,其值可由以下公式表示^[94]:

$$N_v = \sum_{i=1}^n N_{v,i} \quad (3)$$

$$N_{v,i} = \frac{6}{\pi} \frac{g_i \Delta x_i}{x_i^3} \quad (4)$$

式中: x_i 指液滴直径; g_i 指直径为 x_i 的液滴概率分布函数。 $N_{v,i}$ 表示在 Δx_i 范围内的固体颗粒数量。式(2)中的 $\bar{f}_s$ 表示被雾化的液体喷雾中平均固体分数,其值可由不同直径液滴到达沉积坯时固体分数的分布函数积分得出^[13]:

$$\bar{f}_s = \int_0^\infty f_s(x, z) g(x) dx \quad (5)$$

式中: $f_s(x, z)$ 是单个液滴的固体分数,其值跟雾化压力 p 、沉积距离 z 和熔体流量 m 有关。 $g(x)$ 与式(4)中的 g_i 相同,是直径为 x 的液滴概率分布函数。CAI等^[13]根据上述表达式,以Al-4Cu合金为模型计算了平均固体分数与沉积距离、雾化压力、熔体流量等相关参数的关系。结果表明,沉积距离增大以及雾化压力增大均使喷雾中的固体分数增加,熔体流量增大则降低喷雾中的固体分数。因此,结合式(2)~(5),沉积坯中晶粒尺寸的影响因素可由以下公式表达:

$$\bar{d}_0 \propto \begin{cases} p^{-1} \\ z^{-1} \\ m \end{cases} \quad (6)$$

由此可见,锭坯边缘晶粒尺寸较小,可能与边缘液滴沉积距离较远,导致液滴中固体成分偏高有关,即影响喷雾中固体分数的因素均能影响沉积坯的晶粒尺寸。

2.1.3 第二相成分及分布特征

基于喷射成形工艺的快速凝固原理,使用该方法制备的Al-Zn-Mg-Cu合金,除晶粒尺寸与传统铸造的Al-Zn-Mg-Cu合金有较大差异,其第二相形貌、尺寸、类别、成分及位置分布也明显不同。

常规铸造法制备的锭坯中,第二相一般沿晶界呈网状分布,尺寸较大,晶内一般不存在大尺寸第二相。而在喷射成形法制备的锭坯中,第二相在晶界处呈半连续网状分布,而晶内弥散分布1~5 μm圆球状或短棒状第二相,整体分布较为均匀。图8所示为典型喷射成形与传统铸造法生产的7055合金铸锭微观组织对照图。从图8中可看出两种铸锭中第二相的分布存在显著区别。在图8(b)所示传统铸锭中,在沿晶界或晶内颗粒周围,还存在一些细

小的第二相, 可明显看出成分偏析现象。

对于分布于晶界的第二相, 喷射成形法制备的锭坯晶界第二相与晶内第二相成分相近, 以 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu})_2$ 相为主。沿晶界分布的第二相形貌为半连续短棒状, 而传统铸造制备的锭坯晶界处第二相呈现枝晶层状结构, 由不同成分的双相共晶组织组成, 包括白色 $\text{Mg}(\text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu})_2$ 相和灰色的 $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ 相。图9所示为通过两种方法生产的铸锭

晶界组织放大后细节对比^[88]。

对于传统铸造合金, 第二相主要有 $\eta\text{-MgZn}_2$ 、 $T\text{-Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ 、 $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ 及 $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ ^[95]。对于特定成分的合金, 喷射成形工艺可改变锭坯中第二相种类和含量。当合金中 Cu 含量低于 2% 时, 喷射成形工艺制备的 Al-Zn-Mg-Cu 合金中不存在 S 相^[39, 93, 95]。对于 Cu 含量较高的合金体系中, 也仅发现少量 S 相^[55, 87]。表 3 总结了部分文献中 S 相与合金成分关系情况。

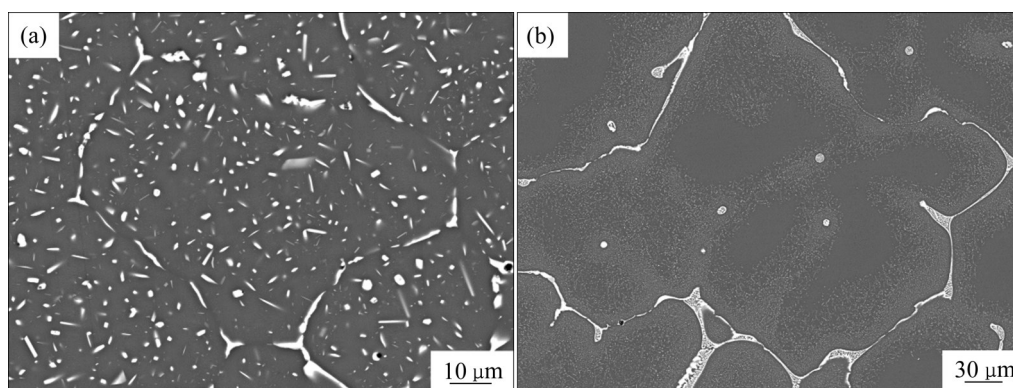


图8 喷射成形及传统铸造法制备的 7055 合金铸锭微观组织 SEM 像^[88]

Fig. 8 SEM images of microstructure of 7055 alloy ingots prepared by spray forming(a) and conventional ingot metallurgy(b)^[88]

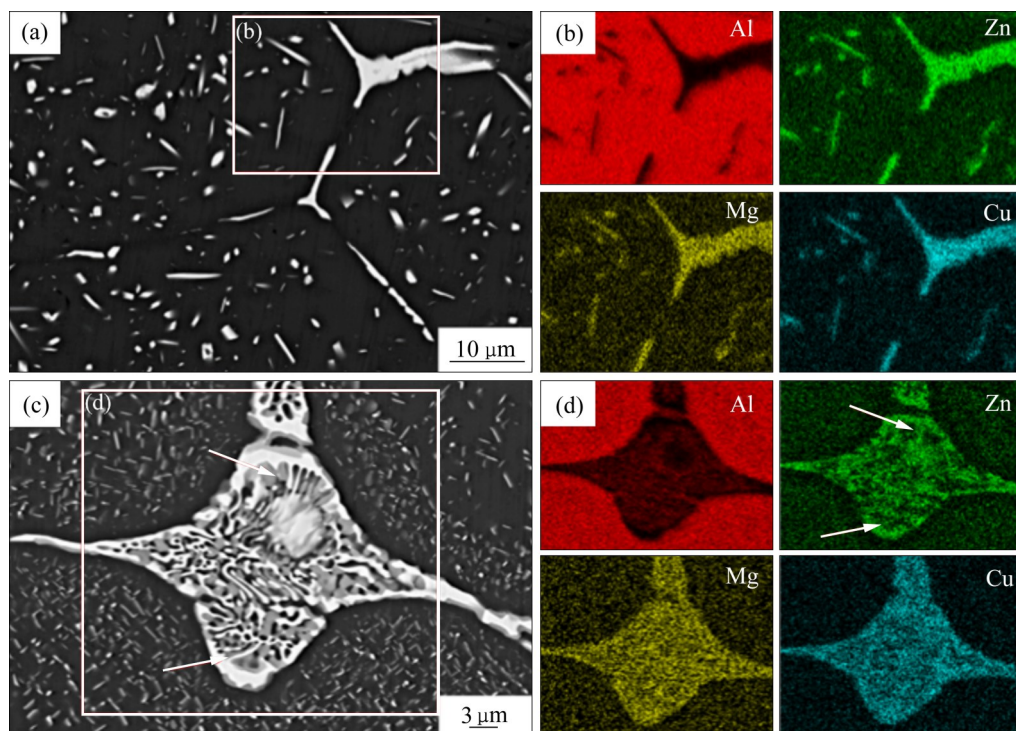


图9 喷射成形及传统铸造法制备的 7055 合金铸锭晶界组织及相应的能谱表征^[88]

Fig. 9 Grain boundary structure and corresponding energy spectrum characterization of 7055 alloy ingots prepared by spray forming((a), (b)) and conventional ingot metallurgy((c), (d))^[88]

7000系铝合金中 S 相主要受合金成分如Zn/Mg摩尔比^[95]、热处理过程中相转化^[96-97]等因素影响。喷射成形通过调控元素扩散速率而影响 S 相含量。Cu元素作为形成 S 相必须元素,其扩散速率很慢,在快速凝固过程中,大部分Cu元素仍固溶于基体中,实际参与形成初生相的Cu元素含量较低,达不到形成 S 相的必要条件,因此喷射成形工艺抑制了 S 相的形成。

综上所述,喷射成形技术能显著改变锭坯中第二相成分、尺寸、含量及分布等特征,且均易于性能的调控改善。在调控第二相成分、分布等方面体现了喷射成形技术制坯的优势。

2.1.4 成分分布特征

喷射成形工艺相比于传统铸造的一大优势是均匀化合金成分,该工艺除能使得初生第二相均匀分布外,还能使得基体中合金元素均匀分布。尤其是对于易偏析的微量合金元素,如Zr等有明显的均匀作用。图10所示为采用EPMA设备对图8中两种合金的基体成分线扫描分布图。由图10可知,在传统铸造合金中,主合金元素如Zn、Mg、Cu在枝

表3 合金成分与 S 相存在性关系

Table 3 Relationship between alloy composition and existence of S phase

Alloy composition	S -Al ₂ CuMg	θ -Al ₂ Cu	Ref.
Al-11.3Zn-2.65-1.06Cu	×	×	[93]
Al-11.5Zn-2.0Mg-1.6Cu	×	×	[39]
Al-10.63Zn-2.65Mg-1.95Cu	×	×	[98]
Al-10.57Zn-2.67Mg-1.36Cu	×	×	
Al-10.78Zn-2.45Mg-1.7Cu	×	×	
Al-10.39Zn-2.02Mg-1.93Cu	×	×	
Al-8.2Zn-2.2Mg-2.4Cu	√	×	[55]
Al-8.2Zn-2.1Mg-2.45Cu	√	×	[87]

晶界出存在偏析,并在凝固冷却过程中形成细小第二相;同时,微量合金元素如Zr发生在枝晶中心存在明显偏析。结合第二相分布和基体的元素成分分布,可以看出,在喷射成形合金中,基本不存在成分偏析现象。

喷射成形合金成分分布均匀的原因与液体中元素均匀分布以及喷射成形合金快速凝固过程有关。

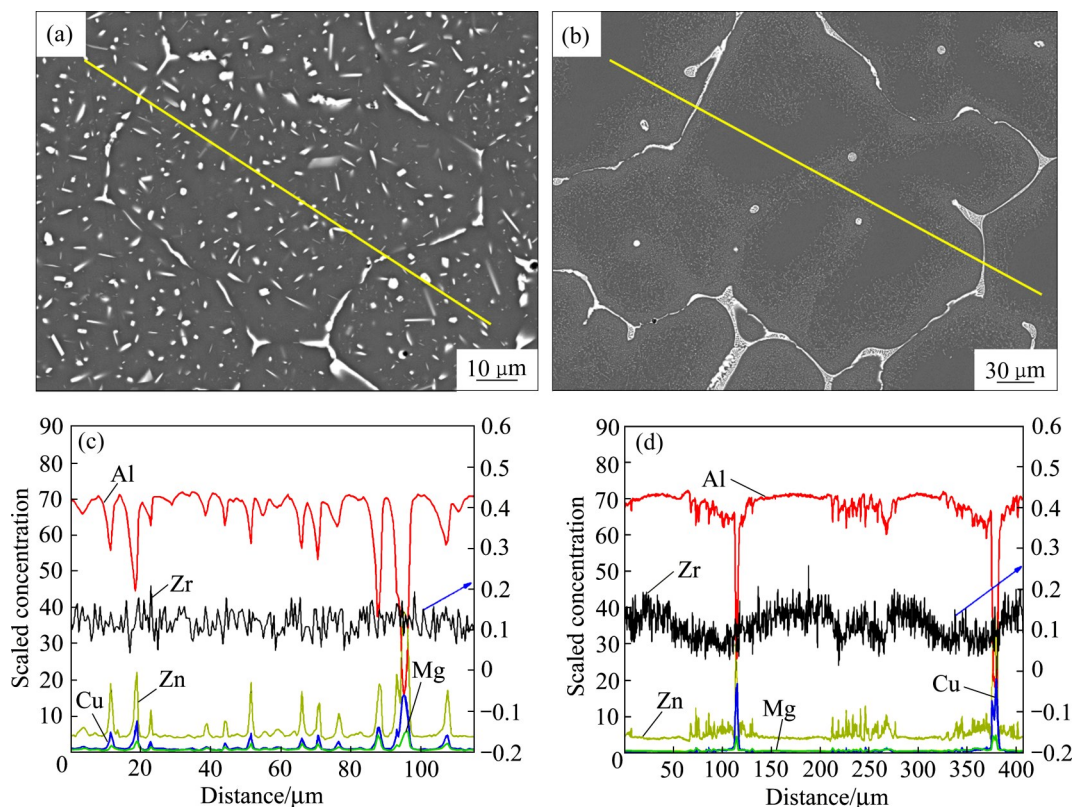


图10 喷射成形与传统铸造法制备的7055合金铸造锭单个晶粒内元素线分布图^[88]

Fig. 10 Line distribution of elements in single grain of 7055 alloy ingots prepared by^[88]: (a), (c) Spray forming; (b), (d) Conventional ingot metallurgy

在喷射前,熔融的液体中,合金元素保持了足够的均匀分布,这种分散的现象为后续凝固合金中无论是第二相的均匀分布还是基体成分的均匀分布提供了前提条件。当温度快速降低后,由于过冷度较大,第二相在晶粒内各处形核的概率相同,导致了均匀形核现象的发生,使得第二相在基体中弥散分布。而剩余的溶质原子由于在较低温度下,没有足够的驱动力,无法进行长距离迁移而原地保留在基体中,得到了与液相中相似分布情况,因此基体中合金元素成分分布均匀。

2.2 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金变形工艺

2.2.1 挤压

挤压是最常见的喷射成形锭坯变形工艺,通过三向压力的作用,使得合金达到致密化,同时碎化基体中粗大的第二相颗粒,使其分布均匀,从而提高锭坯力学性能。但是挤压过程中,也存在一定缺陷,如圆锭坯常常存在表、内层变形量不一致的问题。其原理是由于锭坯与模具之间的摩擦(正挤压),使得圆锭表层组织变形量较大,使得后续的热处理过程中,表层组织发生再结晶,产生明显的粗晶环现象,严重情况下,粗晶环尺寸达毫米级。而实际生产过程中,这部分材料由于不能满足性能要求而被车削掉,造成严重的资源和能源浪费。

挤压比是控制组织结构的关键因素。较小的挤压比一般用于焊合喷射组织中的孔隙,使其致密化,较大的挤压比一般用于细化组织结构。WANG等^[99]针对工业大规格喷射成形 7055 合金设计了两道次挤压工艺。第一道次采用 3.84:1 的挤压比焊合孔隙,均匀组织,得到了 347 MPa 的抗拉强度。第二道次采用 8.65:1 的挤压比,合金抗拉强度提升到 382 MPa。曲迎东等^[100]对喷射成形 7A04 合金进行了 10:1~40:1 等不同挤压比的挤压实验。结果表明,在较低的挤压比(10:1)之下,锭坯并不能完全致密。随着挤压比增大,挤压后锭坯性能先升高后降低;在 30:1 的挤压比之下得到最大力学性能,其挤压态抗拉强度达 555.4 MPa,伸长率达 6.4%。

正、反挤压是调控组织的另一重要方式。正、反挤压基本原理如图 11 所示。在反挤压过程中,锭坯与挤压筒之间没有相对运动,挤压方向与锭坯流动方向相反^[101]。反挤压由于其基本原理不同而具有一些特有的优点:锭坯获得变形量大,锭坯变

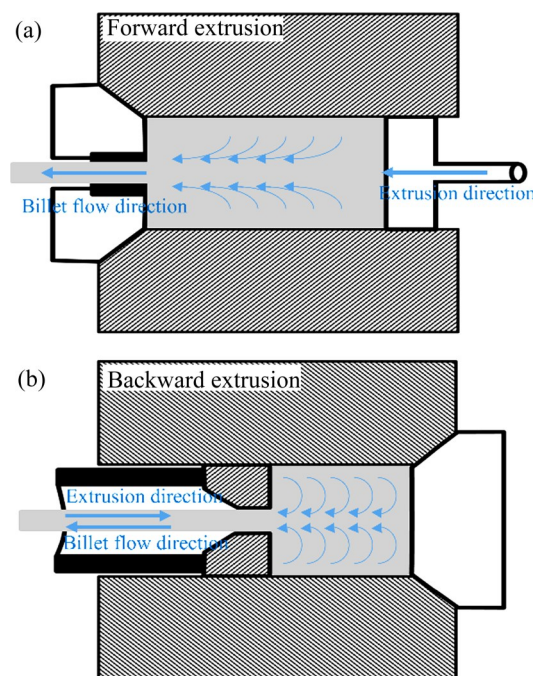


图 11 挤压原理示意图

Fig. 11 Schematic diagrams of extrusion principle: (a) Forward extrusion; (b) Backward extrusion

形均匀,锭坯各部位温差小,挤压力需求小等。相比于正挤压,反挤压锭坯最终力学性能无论是 T6 态还是 T76 态均稍低于正挤压锭坯。这主要是因为反挤压锭坯在挤压过程中变形量较大,金属内部储存能较高,使得合金在后续热处理过程中出现再结晶现象,导致合金力学性能降低。乔及森等^[102]对工业级规格喷射成形 7055 合金进行了挤压比为 8 的反向挤压实验,并进行了 T76 热处理,经过测试其抗拉强度为 680 MPa,伸长率 10%。YU 等^[69]对工业规格 7055 合金也进行了反挤压测试,采用的挤压比为 50:1,随后进行 T6 处理,其力学性能达抗拉 690 MPa。

在实际生产过程中,针对使用范围,可搭配不同挤压比,合理使用正、反挤压工艺,以得到优良的力学性能。

2.2.2 锻造

锻造工艺是喷射成形合金热变形工艺之一,也能用于锭坯致密化处理。该工艺能避免挤压过程中的表层粗晶问题,使合金均匀变形。因此,对于喷射成形合金,也常采用热锻造的方式进行铸锭开坯。

MUHAMMAD 等^[56]采用锻造结合挤压(挤压比

24:1)的方式对喷射成形 7055 合金进行了热变形加工,使组织细化,抗拉强度达到了 415 MPa,高于前文所述同种合金仅单独挤压后的性能^[87,99]。江苏豪然喷射成形公司在制造某设备盖体时,用到了两种锻造工艺,其原理图如图 12 所示,左图为先墩粗再锻造成型两步工艺,右图为一步锻造成型工艺。盖体经过 T6 处理后,经过性能检测,两步工艺得到的盖体底部各向性能在 720~740 MPa 之间,伸长率保持在 5%~7% 之间。一步成型工艺得到的盖体性能仅在 700~720 MPa 之间,且伸长率普遍低于 4%。以上结果表明,锻造成型之前,对锭坯进行墩粗处理,焊合铸锭内部孔隙,有利于提高后续力学性能。

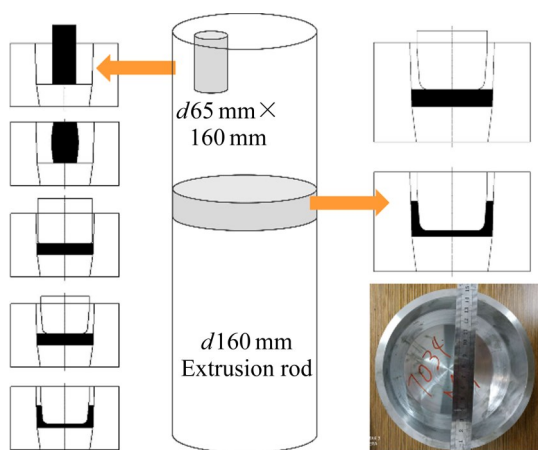


图 12 江苏豪然制造某盖体时锻造成型示意图

Fig. 12 Forging process diagram of a cover body manufactured by Haoran

2.2.3 半固态轧制

半固态轧制是将锭坯加热至合金液相线以下 100 °C 左右进行的轧制工艺。对于工业大规格锭坯,常规热挤压或锻造需求的设备吨位较大,因此成本较高。而半固态轧制工艺通过提高变形温度,降低金属变形抗力,降低了设备吨位需求。但是在合金变形温度较高、变形量较大时,锭坯容易发生再结晶行为,导致力学性能降低。

李凤仙等^[103]对喷射成形 7050 合金进行了 560~620 °C 半固态轧制实验,结果表明,随着轧制温度升高,合金晶粒粗化速率急剧增大,液相成分也增加,其具体变化趋势如图 13 所示。相比于传统热轧,半固态轧制能使材料更好地致密化,使得材料性能得到一定提高,在最佳温度 590 °C 半固态轧制

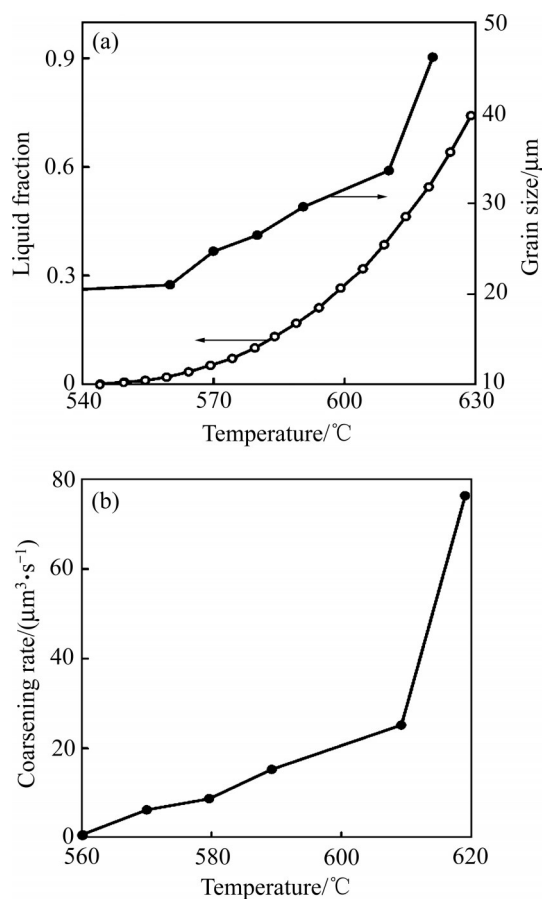


图 13 温度对喷射成形 7050 合金液相分数、晶粒尺寸及粗化速率的影响^[103]

Fig. 13 Effects of temperature on liquid fraction, grain size(a) and coarsening rate(b) of spray formed 7050 alloy^[103]

后,经过热处理,其抗拉强度由 492.6 MPa 提升到 559.4 MPa。

2.2.4 楔形压实

楔形压实是解决工业大规格锭坯对设备吨位高需求问题的一种致密化工艺^[104-105]。该工艺采用单道次小压下量、连续步进式、多道次方式,这样反复压实,直至锭坯完全致密。该工艺原理如图 14 所示。根据其原理,孔隙的变化主要受两个方面的作用:1) 楔压过程中,颗粒相互滑动,大的孔洞直接被颗粒填充。2) 颗粒在压力作用下产生塑性变形,填充小孔隙。该工艺既能解决设备吨位高需求问题,又能减少半固态轧制中出现的快速再结晶现象。

何武强等^[106]采用楔形压制工艺对 400 mm×360 mm×180 mm 规格的喷射成形 7075 锭坯进行了热变

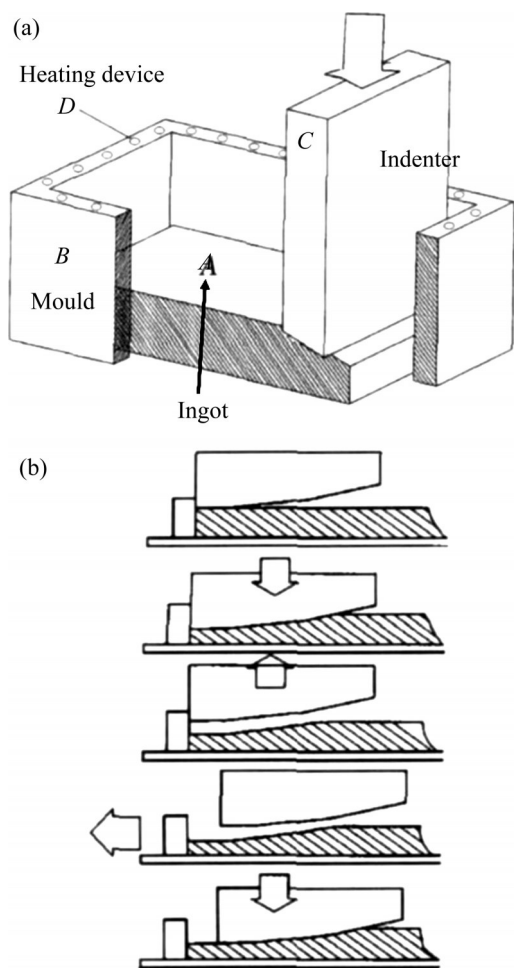
图 14 楔形致密化工艺理论示意图^[106]

Fig. 14 Schematic diagrams of wedge densification process(a), and wedge pressing process(b)^[106]

形加工。研究表明, 当楔压累积变形量达到 60% 时, 锭坯性能在压制方向上一致, 锭坯接近完全致密, 其密度达理论密度的 99.6%。经过性能测试, 室温下其抗拉强度达 395 MPa, 伸长率达 6.15%。

2.2.5 喷挤、喷轧一体化

喷挤、喷轧一体化工艺是利用喷射成形锭坯的余热进行挤压或轧制的连续热加工工艺。当喷射成形锭坯完成后, 由于后续致密化加工过程中需要热变形, 因此会再次对锭坯加热, 这一操作过程严重浪费能源。除此之外, 喷挤、喷轧一体化工艺更为重要的作用是利用液相的存在, 在完全闭合孔隙、实现完全致密化的同时, 使孔隙中的气体能够沿着液相完全从沉积材料中排出, 消除留存在材料中的气体对性能的损害以及材料在服役过程中留存气体带来的隐患。因此, 这类一体化工艺既节约了能

源, 又简化了工艺, 同时使得锭坯具有更优的组织及性能。其原理图如图 15 所示。在喷射过程中, 控制喷射时液体分散范围, 使锭坯在半凝固态直接进入挤压或者轧制工序, 避免二次加热。

陈业高等^[107]使用喷挤一体化工艺对 7075 合金进行了研究, 结果表明, 经过后续挤压操作, 锭坯晶粒细化至 1~2 μm , 挤压态合金抗拉性能达到 363 MPa, 伸长率达 11%。

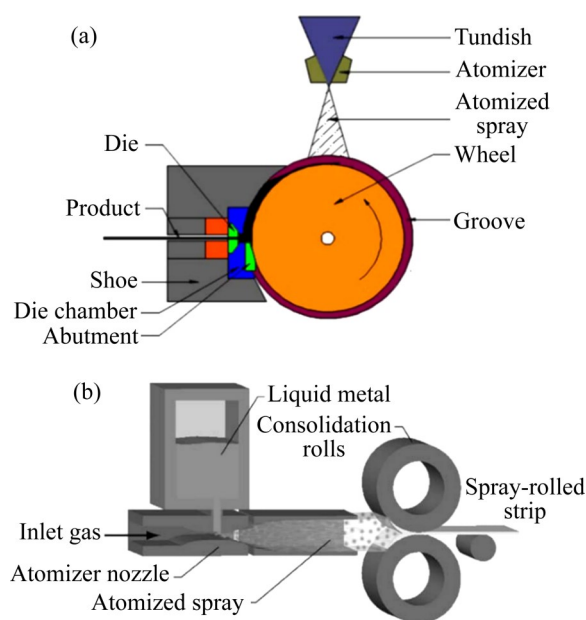
图 15 喷挤^[107]、喷轧^[108]一体化工艺原理示意图

Fig. 15 Schematic diagrams of integrated process: (a) Spray forming and extrusion^[107]; (b) Spray forming and rolling^[108]

2.3 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金热处理工艺及组织

2.3.1 均匀化处理

在传统铸造锭坯中, 均匀化处理是一个必不可少的步骤。首先, 均匀化处理可改善锭坯中的成分偏析, 降低粗大脆性第二相等非平衡凝固共晶组织含量, 使得合金在后续的热加工过程中开裂趋势降低。其次, 均匀化处理可以使得含 Zr、Mn、Cr 等元素的合金中析出 Al_3Zr 、 Al_6Mn 、 Al_7Cr 等颗粒, 其中与基体共格的 Al_3Zr 纳米级粒子可有效阻碍晶界移动, 达到抑制再结晶的作用。最后, 均匀化处理还能消除铸锭中的残余应力, 减少合金后续可加工性。对于喷射成形锭坯, 其微观组织不存在严重成分偏析, 第二相分布均匀且内应力低。一些研究者^[39, 109]认为对于喷射成形锭坯不需要进行均匀化

处理,直接挤压变形加工,以减少工序。但是,如前所述,均匀化处理的目的是不仅仅是使组织均匀化,其作用还可以使含Zr铝合金中析出 Al_3Zr ,促使其在基体中弥散分布,调控合金变形加工与热处理过程的再结晶行为。XIE等^[88]对比研究了喷射成形和传统铸造7055合金(0.12% Zr)在双级均匀化处理((350 °C, 5 h)+(470 °C, 24 h))后的 Al_3Zr 析出情况,结果表明,相比传统铸造合金,喷射成形7055合金在近界面处也形成均匀分布的 Al_3Zr 弥散相,可以更加有效地抑制后续固溶处理过程中再结晶,进而解决实际生产中形成粗晶环的问题。

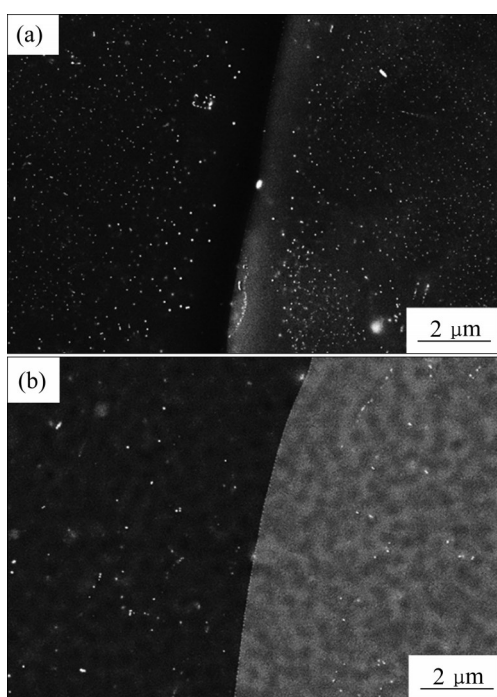


图16 7055合金双级均匀化处理后晶界区域的 Al_3Zr 颗粒SEM像^[88]

Fig. 16 SEM images of Al_3Zr particles in grain boundary of 7055 alloy after double stages homogenization^[88]: (a) As-spray forming; (b) Conventional ingot metallurgy

2.3.2 固溶处理

固溶处理作用是尽可能回溶基体中的第二相,得到过饱和固溶体,使之在后续时效过程中能析出更多的弥散分布的沉淀相。固溶过程基本原理是溶质原子扩散的过程。根据菲克第一定律,在扩散过程中,单位时间内,单位截面的扩散通量 J 可由以下表达式确定^[110]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

式中: D 是扩散系数; c 指各处溶质摩尔浓度; x 指

扩散距离; dc/dx 是溶质元素体积浓度梯度。负号表示扩散的方向与基体中溶质浓度梯度方向相反。由此可见,固溶处理过程中,原子的扩散主要受扩散系数和浓度梯度决定。扩散系数 D 可由以下公式子确定^[110]:

$$D = D_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (8)$$

式中: D_0 是扩散常数; Q 为扩散激活能; R 是摩尔气体常数; T 是热力学温度。在常规热处理过程中,溶质原子扩散系数主要由温度决定,而固溶温度过高容易引起过烧现象^[111]。因此,在温度确定的前提下,影响扩散效率的另一因素为浓度梯度。对于喷射成形工艺生产的铸锭,由于合金元素含量较高,导致基体中溶质浓度较高,浓度梯度较低,降低了原子扩散单位通量,降低了扩散效率,使得需要更长的热处理时间。DITTA等^[93]在475 °C下对喷射成形Al-11.3Zn-2.65Mg-1.06Cu-0.14Zr-0.10Fe(质量分数,%)合金进行了不同时间的单级固溶处理,结果发现在1 h时间内,粗大的第二相不能完全回溶,需要将时间延长至3 h才能得到较好的固溶效果。也有研究报道,单级固溶处理不能充分回溶第二相^[112]。

因此,针对喷射成形高合金元素含量的合金,需要适当调整单级固溶参数或采用双级固溶处理工艺,形成专用于喷射成形锭坯的固溶热处理参数。

2.3.3 时效处理

时效处理目的是使固溶过程中回溶的溶质元素均匀弥散地析出,形成细小强化颗粒,提高合金力学性能。常见的时效处理方式有单级时效(T6)、双级时效(T7)及回归时效(RRA)。

对于喷射成形合金,在常见时效过程中其达到峰时效的时间较短。且随着Zn含量的提高,达到峰时效的时间越短^[112]。合金时效过程中,其溶质原子析出需要一个驱动力,其驱动力 Δg 可由以下公式确定^[113-114]:

$$\Delta g = -\frac{KT}{V_{at}} \ln \left(\frac{c}{c_{eq}} \right) \quad (9)$$

式中: K 是玻尔兹曼常数; T 是热力学温度; V_{at} 是溶质原子体积(可看做常数); c 是基体溶质摩尔浓度; c_{eq} 是平衡状态的溶质摩尔浓度。时效过程一般在固定的温度下进行,因此,根据式(9)可知,影响析出驱动力的因素主要为基体溶质摩尔浓度。当

喷射成形合金中合金元素含量较高时,在固溶过程中溶入基体的原子数量更多,使得其在基体中的浓度较大,增大了时效过程中原子析出驱动力,因此使得合金更快达到峰时效。

LI等^[115]对喷射成形 Al-8.15Zn-2.46Cu-1.97Mg-0.15Fe-0.13Zr-0.04Cr 合金进行了单级时效(T6)、双级时效(T7)以及非等温回归时效工艺(NRRA)处理。结果表明,通过NRRA((120℃, 24 h)+3℃/min升温至190℃+(190℃, 40 min)+(120℃, 24 h))时效处理后,合金表现出优良的综合力学性能;在常规拉伸下,其抗拉强度接近T6状态,伸长率保持10.5%,且其耐腐蚀性优于T6态合金。对于喷射成形合金而言,由于其合金元素含量高,导致其耐腐蚀性较差。

因此,开发针对高合金含量的喷射成形锭坯时效处理工艺,在保持合金高力学性能的同时,提高其耐腐蚀性对推进喷射成形合金发展具有开创性作用。

2.4 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金性能特征

2.4.1 拉伸性能

Al-Zn-Mg-Cu 合金广泛用于航空航天产业,主要是因为其高强度。随着行业发展及产业需求,对铝合金性能的要求越来越高。喷射成形法制备的铝合金,经过实际检测,其强度可达到800 MPa,可以满足更高的需求。图17所示为部分喷射成形法和常规铸造法制备的铝合金性能对比。由此可见,对于喷射成形的铝合金,其抗拉强度大多保持在800 MPa以上,伸长率保持在6%~10%。

金属材料强化方式主要有加工硬化、固溶强化、细晶强化、析出强化等。Al-Zn-Mg-Cu 合金作为可热处理强化的铝合金,以析出强化为主。

在时效过程中析出的弥散第二相粒子与位错的交互作用可分为位错切过(Shear)和绕过(Bypass)弥散粒子两种方式,两种机制下的剪切力($\Delta\tau$)可由以下公式表达^[130]:

$$\Delta\tau_{\text{shear}} = \alpha f^{1/2} r^{1/2} \quad (10)$$

$$\Delta\tau_{\text{bypass}} = \beta f^{1/2} r^{-1} \quad (11)$$

式中: α 、 β 均为常数; f 是弥散析出相体积分数; r 是弥散析出相半径。由以上公式可看出,无论是剪切机制还是绕过机制,位错越过析出相所需的剪切力都与弥散析出相的体积分数呈正相关。因此,提

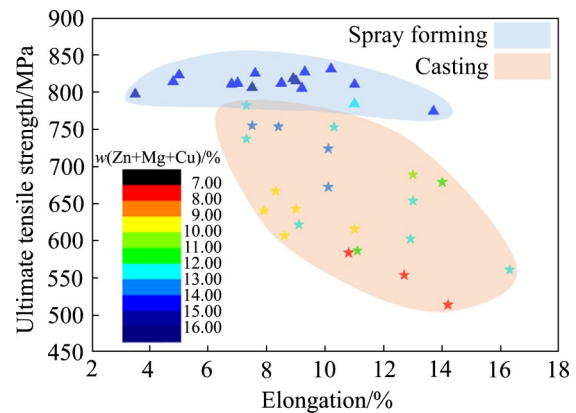


图17 喷射成形法和常规铸造法制备的 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金力学性能^[56, 64, 71, 93, 95, 98, 116-129]

Fig. 17 Mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by spray forming and conventional ingot metallurgy (casting)^[56, 64, 71, 93, 95, 98, 116-129]

高 Al-Zn-Mg-Cu 合金强度的主要方式是提高合金元素的含量。其中提高 Zn 含量可促进析出相 η' 的形成,从而达到提高析出强化的作用。从图17可以看出,随着总合金元素含量的提升(主要是 Zn 含量的提升),合金强度逐渐提高,但是由于传统铸造法生产工艺的限制, Zn 含量一般难以超过8%。而喷射成形制备技术具有高合金化优势,可以突破传统铸造法合金元素含量上限约束,为开发强度大于800 MPa 的高强铝合金提供新的途径。

对于同一个合金,采用喷射成形法制备与传统铸造法制备合金的强度也有较大区别。如前所述,喷射成形法制备的合金中,初生相弥散分布于基体中,在后续均匀化处理或者固溶处理过程中,第二相能更多地回溶进基体,使得其在时效过程中能充分析出,从而提高合金强度。而传统铸造中,未完全溶解的共晶组织在拉伸过程中可能成为应力集中点,在应力作用下产生微裂纹,使得伸长率较低。例如,采用传统铸造法制备的 Al-8.1Zn-2.05Mg-2.3Cu-0.12Zr-0.2Sc(质量分数,%)合金^[131],经过T6峰时效处理后,其屈服强度为651 MPa,抗拉强度为694 MPa,伸长率为7.9%。而通过喷射成形制备的成分相近的合金(Al-8.15Zn-1.97Mg-2.46Cu-0.15Fe-0.13Zr-0.04Cr,质量分数,%)^[115],其屈服强度达687 MPa,抗拉强度达731 MPa,伸长率达14.8%。

由此可见,通过喷射成形工艺制备锭坯,可以

有效提高合金力学性能。第一,可以显著提高合金元素含量,直接提升合金力学性能。第二,可以有效利用合金元素。由于其快速凝固工艺,使得合金中第二相均匀分布,在后续热处理过程中能更容易且显著地回溶第二相,提升时效析出相数量,并减少粗大颗粒导致的应力集中现象。

2.4.2 断裂韧性

在工程应用中,断裂韧性是非常重要的指标,材料断裂韧性主要受第二相以及晶粒结构决定^[132],其中第二相包括粗大的难溶第二相以及时效析出的第二相等。在应力条件下,粗大难溶相处容易产生应力集中,导致裂纹的萌生,降低合金断裂韧性。晶粒结构对断裂韧性也有一定影响,挤压加工后的纤维组织韧性高于再结晶组织。细小的晶粒以及亚晶界均能降低应力集中现象,增加裂纹产生的阻力,提高合金断裂韧性。喷射成形作为先进凝固工艺制备锭坯时,能显著使组织均匀化,降低第二相颗粒尺寸,使得在随后热处理过程中显著回溶粗大第二相,有效降低了应力集中风险。其次,喷射成形锭坯晶粒组织细小,有利于阻碍裂纹的扩展,提

升材料断裂韧性。

滕奎等^[133]对喷射成形法制备的大规格 7055 合金进行了锻造处理,并对该合金制备的轮毂进行了不同的时效处理,并测试了不同状态下材料的强塑性及断裂韧性,结果表明,经过双级时效处理,可以显著提高材料断裂韧性。邓运来等^[132]对 Al-4.53Zn-1.2Mg-0.12Cu-0.22Cr-0.21Fe-0.11Si-0.13Zr-0.32Mn 合金在 440~450 ℃ 及 480~490 ℃ 两个温度区间内进行了挤压处理,对并挤压棒材表面及中心区域分别进行了断裂韧性测试。结果表明,随着挤压温度的升高,动态再结晶程度提高,较高的挤压温度使得回溶的 MgZn₂ 增多,时效析出强度提高,断裂韧性降低。PEEL 等^[134]对不同成分的 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行了时效处理后进行断裂韧性测试。结果表明,较高的 Fe 含量对断裂韧性有显著不良影响。随着 Fe 含量(质量分数)从 <0.05% 提高至 0.74%,在 L-T 方向,其断裂韧性可由 37.6 MPa·m^{1/2} 降低至 20.3 MPa·m^{1/2}。表 4 总结了文献中部分合金断裂韧性值。

在过去的实践中,由于对断裂韧性认识不足,发生过多次重大事故。为提高合金材料断裂韧性,

表 4 部分 Al-Zn-Mg-Cu 合金断裂韧性值

Table 4 Fracture toughness of some Al-Zn-Mg-Cu alloys

Alloy composition	Heat treatment process	Load direction	Fracture toughness/ (MPa·m ^{0.5})	Manufacturing process	Ref.
Al-8.2Zn-2.2Mg-2.4Cu-0.2Zr	120 ℃, 24h	L-T	20	SF	[133]
Al-8.2Zn-2.2Mg-2.4Cu-0.2Zr	(120 ℃, 6 h)+(160 ℃, 8 h)	L-T	25.18*	SF	
Al-8.2Zn-2.2Mg-2.4Cu-0.2Zr	(120 ℃, 6 h)+(160 ℃, 18 h)	L-T	31.33*	SF	
Al-8.2Zn-2.2Mg-2.4Cu-0.2Zr	(120 ℃, 6 h)+(160 ℃, 30 h)	L-T	41.15*	SF	
Al-8.2Zn-2.1Mg-2.45Cu-0.15Zr	(120 ℃, 24 h)	—	22.3	SF	[87]
Al-8.2Zn-2.1Mg-2.45Cu-0.15Zr	(120 ℃, 8 h)+(160 ℃, 8 h)	—	25.6	SF	
Al-8.2Zn-2.1Mg-2.45Cu-0.15Zr	(120 ℃, 8 h)+(160 ℃, 16 h)	—	33.5	SF	
Al-8.2Zn-2.1Mg-2.45Cu-0.15Zr	(120 ℃, 8 h)+(160 ℃, 24 h)	—	42.4	SF	
Al-8.24Zn-1.97Mg-2.5Cu-0.12Zr	(120 ℃, 8 h)+(160 ℃, 8 h)	L-T	30.7	SF	[30]
Al-7.9Zn-2.1Mg-2.2Cu-0.15Zr	T6	—	28.7	Casting	[135]
Al-7.9Zn-2.1Mg-2.2Cu-0.15Zr	T7951	—	30.7	Casting	
Al-6.2Zn-2.25Mg-2.3Cu-0.12Zr-0.12Si-0.15Fe	T651	L-T	39	Casting	[136]
Al-6.03Zn-2.59Mg-0.7Cu-0.28Mn-0.05Fe	135 ℃, 16 h	L-T	37.6	Casting	[134]
Al-5.76Zn-2.48Mg-0.67Cu-0.28Mn-0.3Fe	135 ℃, 16 h	L-T	28.4	Casting	
Al-5.85Zn-2.47Mg-0.68Cu-0.34Mn-0.74Fe	135 ℃, 16 h	L-T	20.3	Casting	

* Average value from reference data. SF: Spray forming, Casting: Conventional ingot metallurgy

表5 喷射成形与传统铸造法制备的 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金疲劳极限比较^[143]

Table 5 Comparison of fatigue limit between Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by spray forming and conventional ingot metallurgy^[143]

Alloy	Manufacturing process	Working process	Aging treatment	Factor of stress concentration	Fatigue limit/MPa
7075	Casting	Extrusion	T73510	1	290
7075	Casting	Extrusion	T73510	3	120
7475	Casting	Plate	T7351	1	310
7475	Casting	Plate	T7351	3	125
Al-10.8Zn-2.9Mg-1.9Cu	SF	Extrusion	T6+(160 ℃, 4 h)	1	400
Al-10.8Zn-2.9Mg-1.9Cu	SF	Extrusion	T6+(160 ℃, 4 h)	3	120

SF: Spray forming, Casting: Conventional ingot metallurgy

大量学者致力于相关研究。如建立微观组织与断裂韧性关系模型^[137-139]、改变加工工艺及热处理工艺进行调控微观组织^[133, 140]。对于喷射成形, 该工艺主要优点体现在前期制坯阶段, 前期良好的锭坯组织为后续组织调控提供了基础。该工艺作以调控锭坯组织为手段为提升材料性能提供了新方法。

2.4.3 疲劳性能

随着航空航天工业对材料性能要求越来越高, 除拉伸性能要求之外, 疲劳性能也是关注的重点。按破坏原因可将铝合金疲劳破坏分为三类, 即热疲劳、腐蚀疲劳和机械疲劳。而铝合金设备最常见的为机械疲劳破坏^[141]。影响疲劳性能的因素同断裂韧性类似, 主要受不同组织的影响。常见的影响因素有二次枝晶臂间距、第二相颗粒、孔隙等^[142]。

目前, 对于喷射成形法制备的 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 其相关疲劳性能研究较少。王资兴等^[143]对喷射成形 Al-10.8Zn-2.9Mg-1.9Cu 的高周疲劳性能进行了研究, 并与常规铸造合金进行了对比(见表 5), 结果表明, 在应力集中系数为 1 时, 喷射成形法制备的合金疲劳性能远优于常规铸造法制备的合金。

对于喷射成形合金, 相比于传统铸造合金, 首先, 其优点在于均匀分布的第二相减少了粗大第二相的存在, 降低了应力集中风险; 其次, 由于其快速凝固, 锭坯中没有枝晶组织, 组织各部分力学性能稳定, 在循环载荷下, 组织变形均匀。

3 结语

我国在喷射成形技术及其用于高强铝合金制备开发方面获得了丰富的研究积累, 突破了高致密度

高稳定性合金锭坯喷射成形关键技术, 形成了工业大规格(d 600~800 mm)高性能合金锭坯喷射制备、装备制造及产业化生产全自主能力, 为国家重大工程所需关键轻量化结构材料的开发应用提供新的途径。虽然目前喷射成形制备的 Al-Zn-Mg-Cu 合金已实现一些应用场景的验证和部分应用, 但存在材料种类单一、应用面较窄、广泛应用验证缺乏等不足。针对上述现状和问题, 应加强开展以解决材料生产和应用过程表现出的问题为导向的全流程式研究, 推动材料稳定化制备及应用验证; 针对喷射成形高合金化优势, 开展合金成分设计、喷射工艺设计与精细化控制、变形加工与热处理适应性工艺、全流程模拟模型及仿真、显微组织演变/遗传规律及其与本征性能的关联关系、应用性能失效的微观机理等研究, 开发高综合性能铝合金以及特殊用途的特种铝合金; 发展多元化喷射成形技术、喷射成形-变形加工产业化集成技术与装备, 支撑新型材料开发及拓展应用领域。

REFERENCES

[1] HENEIN H, UHLENWINKEL V, FRITSCHING U. Metal sprays and spray deposition[M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017: 1-2.

[2] GRANT P S. Spray forming[J]. Progress in Materials Science, 1995, 39(4/5): 497-545.

[3] 王 军, 严 彪, 徐 政. 喷射成形技术的发展应用[J]. 上海有色金属, 2002, 23(3): 133-138.

WANG Jun, YAN Biao, XU Zheng. Development and application of spray forming technology[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002, 23(3): 133-138.

- [4] 范洪波, 沈 军, 崔成松, 等. 喷射成形快速凝固技术在铝合金中的应用[J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(2): 137-142.
FAN Hong-bo, SHEN Jun, CUI Cheng-song, et al. Application of spray forming rapid solidification technology in aluminum alloy[J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(2): 137-142.
- [5] 彭超群, 黄伯云. 喷射沉积技术[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 12-15, 26.
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun. Spray deposition technology[J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(1): 12-15, 26.
- [6] 田世藩, 李 周, 张国庆, 等. 喷射成形的发展及其产业化趋势[J]. 粉末冶金工业, 1999, 9(3): 41-48.
TIAN Shi-fan, LI Zhou, ZHANG Guo-qing, et al. The development and commercialization trends in spray forming[J]. Powder Metallurgy Industry, 1999, 9(3): 41-48.
- [7] MATHUR P, ANNAVARAPU S, APELIAN D, et al. Process control, modeling and applications of spray casting[J]. JOM, 1989, 41: 23-29.
- [8] MATHUR P, ANNAVARAPU S, APELIAN D, et al. Spray casting: An integral model for process understanding and control[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 142: 261-276.
- [9] MATHUR P, APELIAN D, LWALEY A. Analysis of the spray deposition process[J]. Acta Metallurgica, 1989, 37(2): 429-443.
- [10] GRANT P S, CANTOR B, KATGERMAN L. Modelling of droplet dynamic and thermal histories during spray forming-I: Individual droplet behaviour[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(11): 3097-3108.
- [11] GRANT P S, CANTOR B, KATGERMAN L. Modelling of droplet dynamic and thermal histories during spray forming-II: Effect of process parameters[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(11): 3109-3118.
- [12] GRANT P S, CANTOR B. Modelling of droplet dynamic and thermal histories during spray forming—III. Analysis of spray solid fraction[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(3): 913-921.
- [13] CAI W D, LAVERNIA E J. Modeling of porosity during spray forming: Part I. Effects of processing parameters[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29: 1085-1096.
- [14] CAI W D, LAVERNIA E J. Modeling of porosity during spray forming: Part II. Effects of atomization gas chemistry and alloy compositions[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29: 1097-1106.
- [15] XU Q, GUPTA V V, LAVERNIA E J. Thermal behavior during droplet-based deposition[J]. Acta Materialia, 2000, 48(4): 835-849.
- [16] XU Q, LAVERNIA E J. Influence of nucleation and growth phenomena on microstructural evolution during droplet-based deposition[J]. Acta Materialia, 2001, 49(18): 3849-3861.
- [17] XU Q, GUPTA V V, LAVERNIA E J. On the mechanism of mushy layer formation during droplet-based processing[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, 30(3): 527-539.
- [18] 章靖国. 2006喷射成形国际会议简介(1)—喷射成形快速原型技术[J]. 理化检验(物理分册), 2007, 43(3): 160-162.
ZHANG Jing-guo. Introduction to 2006 International conference on spray forming(1) —Rapid prototyping technology of spray forming[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A(Physical Testing), 2007, 43(3): 160-162.
- [19] 陈振华, 严红革, 陈 刚, 等. 多层喷射沉积的装置和原理[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2001, 28(5): 20-28.
CHEN Zhen-hua, YAN Hong-ge, CHEN Gang, et al. Principle and setups of multi-layer spray deposition technology[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences Edition), 2001, 28(5): 20-28.
- [20] 陈振华, 严红革, 康智涛, 等. 制备大型沉积坯的多层喷射沉积方法和设备: 中国, CN98112773.8[P]. 2000-06-14.
CHEN Zhen-hua, YAN Hong-ge, KANG Zhi-tao, et al. Multi-layer spray deposition method and equipment for preparing large-scale deposition billet: Chinese, CN98112773.8[P]. 2000-06-14.
- [21] 张 豪, 张 捷, 马万太, 等. 论喷射成形7055铝合金锻件的应用及相关标准制定情况[J]. 世界有色金属, 2017(2): 24-26.
ZHANG Hao, ZHANG Jie, MA Wan-tai, et al. The application of spray forming 7055 aluminum alloy forgings and the development of relevant standards[J]. World Nonferrous Metals, 2017(2): 24-26.
- [22] CHEN Y G, ZHONG Y, YIN J C, et al. Spray conform 7075 Al[J]. RSC Advances, 2015, 5: 97612-97618.
- [23] CAO F Y, LI H C, NING Z L, et al. The formation mechanism of porosity for spray-deposited 7075 alloy[J]. Materials Research, 2015, 18(S1): 89-94.
- [24] 刘东明, 董 盈, 王 凯, 等. 喷射成形Al-Zn合金凝固过程模拟I: 单个液滴凝固行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(9): 657-659, 651.
LIU Dong-ming, DONG Ying, WANG Kai, et al. Modeling of solidification process of Al-Zn droplet during spray forming, part I: Solidification behavior of single droplet[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(9): 657-659, 651.
- [25] 刘东明, 董 盈, 王 凯, 等. 喷射成形Al-Zn合金凝固过程

- 模拟II:雾化锥凝固行为[J].特种铸造及有色合金,2008,28(10):746-748,733.
- LIU Dong-ming, DONG Ying, WANG Kai, et al. Modeling of solidification process of Al-Zn droplet during spray forming, part II: Spray, cone behaviors[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(10): 746-748, 733.
- [26] 李杰,雷皓,张玉红,等.喷射成形技术制备钢铁材料的研究进展[J].材料导报,2012,26(S1):150-152.
- LI Jie, LEI Hao, ZHANG Yu-hong, et al. Development of spray forming technology in fabrication of iron & steel material[J]. Materials Review, 2012, 26(S1): 150-152.
- [27] 孙剑飞,沈军,曹福洋,等.喷射成形镍基高温合金的研究进展[J].材料导报,1999,13(2):10-12.
- SUN Jian-fei, SHEN Jun, CAO Fu-yang, et al. Development of spray formed nickel base superalloys[J]. Materials Review, 1999, 13(2): 10-12.
- [28] 李小明,吴立志.国内喷射成形技术制备合金钢专利分析[J].河北冶金,2015(11):26-30.
- LI Xiao-ming, WU Li-zhi. Analysis about patents of alloy steel manufacture with injection forming technique at home[J]. Hebei Metallurgy, 2015(11): 26-30.
- [29] 李荣德,刘敬福.喷射成形技术国内外发展与应用概况[J].铸造,2009,58(8):797-803.
- LI Rong-de, LIU Jing-fu. Development and application of spray forming technology at home and abroad[J]. Foundry, 2009, 58(8): 797-803.
- [30] 盘应曦.直升机轮毂材料用喷射成形7055铝合金性能[J].精密成形工程,2017,9(6):193-197.
- PAN Ying-xi. Performance of spray forming 7055 aluminum alloy for helicopter hub materials[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(6): 193-197.
- [31] 熊柏青,张永安,石力开.喷射成形技术制备高性能铝合金材料[J].材料导报,2000,14(12):50-55.
- XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, SHI Li-kai. High-property aluminum alloys prepared by spray forming process[J]. Materials Review, 2000, 14(12): 50-55.
- [32] ZAUTER R, MULLER H R, KUDASHOV D V. Spray-formed high-tin bronze—A homogeneous pre-material for Nb₃Sn-based superconductor wire[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2007, 17(2): 2572-2575.
- [33] KJELDSTEEN P. Development of high alloyed tool steels using spray forming on an industrial scale[J]. Powder Metallurgy, 2003, 46(4): 297-298.
- [34] Sumitomo 'Ospreys' rolling mill rolls[J]. Metal Powder Report, 1990, 45: 813-814.
- [35] 甘卫平,范洪涛,许可勤,等. Al-Zn-Mg-Cu系高强铝合金研究进展[J].铝加工,2003(3):6-12.
- GAN Wei-ping, FAN Hong-tao, XU Ke-qin, et al. Study progress of Al-Zn-Mg-Cu series high-strength aluminum alloys[J]. Aluminum Fabrication, 2003(3): 6-12.
- [36] 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: 3910-3920.
- [37] SHU W X, HOU L G, ZHANG C, et al. Tailored Mg and Cu contents affecting the microstructures and mechanical properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 657: 269-283.
- [38] 张永安,朱宝宏,刘红伟,等. Zn含量对喷射成形7xxx系高强铝合金组织与性能的影响[J].中国有色金属学报,2005,15(7):1013-1018.
- ZHANG Yong-an, ZHU Bao-hong, LIU Hong-wei, et al. Influence of Zn content on microstructure and properties of spray-formed 7xxx series aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1013-1018.
- [39] GUO S, NING Z L, CAO F Y, et al. Microstructural evolution of spray-formed Al-11.5Zn-2.0Mg-1.6Cu alloy during hot-extrusion and heat-treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(S2): s343-s348.
- [40] 杨云龙,周兴华,李金鑫. Al-Zn-Mg-Cu系合金的微合金化研究进展[J].技术与教育,2018,32(3):11-16.
- YANG Yun-long, ZHOU Xing-hua, LI Jin-xin. Study progress of the micro-alloying of Al-Zn-Mg-Cu series alloys[J]. Technique & Education, 2018, 32(3): 11-16.
- [41] 张永安,熊柏青,石力开.快速凝固7000系超高强铝合金的研究现状[J].材料导报,2005,19(10):91-93.
- ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, SHI Li-kai. Research status of rapidly solidified ultra-high strength aluminum alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(10): 91-93.
- [42] 姬浩.7000系高强铝合金的发展及其在飞机上的应用[J].航空科学技术,2015,26(6):75-78.
- Ji Hao. Development and application of 7000 high strength aluminum alloys on airplane[J]. Aeronautical Science & Technology, 2015, 26(6): 75-78.
- [43] 曹春晓.一代材料技术,一代大型飞机[J].航空学报,2008,29(3):701-706.
- CAO Chun-xiao. One generation of material technology, One generation of large aircraft[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(3): 701-706.
- [44] 韦强,熊柏青,张永安,等.喷射成形Al-Zn-Mg-Cu系高强铝合金的组织与性能[J].中国有色金属学报,2001,11(2):279-283.
- WEI Qiang, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, et al.

- Structure and property of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy by spray forming[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(2): 279–283.
- [45] 张永安, 熊柏青, 韦强, 等. 喷射成形制备 Al-Zn-Mg-Cu 系高强高韧铝合金的研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(6): 425–428.
- ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, WEI Qiang, et al. Research on ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys with spray forming[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(6): 425–428.
- [46] WANG Z X, ZHANG Y A, ZHU B H, et al. Tensile and high-cycle fatigue properties of spray formed Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu alloys after two-stage aging treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(4): 808–812.
- [47] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Age-hardening characteristic of an Al-Zn-Mg-Cu alloy produced by spray deposition[J]. Rare Metals, 2007, 26(2): 163–168.
- [48] 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.
- [49] HE X Q, XIONG B Q, SUN Z M, et al. Solidification microstructures of Al-Zn-Mg-Cu alloys prepared by spray deposition and conventional casting methods[J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 210–215.
- [50] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Microstructural development of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy during subsequent processing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1/2): 616–621.
- [51] 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(1/2): 144–149.
- [52] 王洪斌, 黄进峰, 崔华, 等. 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金的显微组织演变[J]. 金属学报, 2004, 40(8): 827–832.
- WANG Hong-bin, HUANG Jin-feng, CUI Hua, et al. Microstructure evolution of ultrahigh strength spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(8): 827–832.
- [53] LI Z L, XIE J X, CHEN W, et al. Experimental investigation on microstructure and segregation of ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sc-Ni alloy during homogenization[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S3): 83–87.
- [54] CAI Y H, CUI H, ZHANG J S. Microstructures and precipitation behaviour of cryomilled Al-Zn-Mg-Cu-Mn powders[J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(3): 352–355.
- [55] SI C R, TANG X L, ZHANG X J, et al. Microstructure and mechanical properties of low-pressure spray-formed Zn-rich aluminum alloy[J]. Materials Express, 2017, 7(4): 273–282.
- [56] KHAN M A, WANG Y W, AFIFI M A, et al. Microstructure and mechanical properties of an Al-Zn-Cu-Mg alloy processed by hot forming processes followed by heat treatments[J]. Materials Characterization, 2019, 157: 109901.
- [57] CAI Y H, LIANG R G, SU Z P, et al. 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.
- [58] 侯小虎, 张秀云, 白朴存, 等. 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 合金热处理工艺与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S3): 320–323.
- HOU Xiao-hu, ZHANG Xiu-yun, BAI Pu-cun, et al. Heat-treatment technology and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy by spray deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(S3): 320–323.
- [59] BAI P C, HOU X H, ZHANG X Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a large billet of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy with high Zn content[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 508(1/2): 23–27.
- [60] 侯小虎, 白朴存, 崔小明, 等. 喷射沉积沉积态 Al-12Zn-2.4Mg-1.1Cu-0.5Ni 合金显微组织及性能研究[J]. 电子显微学报, 2012, 31(5): 427–431.
- HOU Xiao-hu, BAI Pu-cun, CUI Xiao-ming, et al. Microstructure and mechanical property research of as-spray-deposited Al-12Zn-2.4Mg-1.1Cu-0.5Ni alloy[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2012, 31(5): 427–431.
- [61] 侯小虎, 白朴存, 沈元国, 等. 回归再时效对高锌 7000 系铝合金微观组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(10): 34–38.
- HOU Xiao-hu, BAI Pu-cun, SHEN Yuan-guo, et al. Effect of retrogression reaging treatment on microstructure and properties of high Zn 7000 series aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(10): 34–38.
- [62] 侯小虎, 白朴存, 沈元国, 等. 7000 系铝合金析出相应变的 HRTEM 几何相位分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(5): 1161–1164.
- HOU Xiao-hu, BAI Pu-cun, SHEN Yuan-guo, et al. Geometric phase analysis of strain in 7000 series aluminium alloy by HRTEM[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(5): 1161–1164.
- [63] NING Z L, GUO S, CAO F Y, et al. Microstructural evolution during extrusion and ECAP of a spray-deposited

- Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(11): 3023–3029.
- [64] JIA Y D, CAO F Y, NING Z L, et al. Influence of second phases on mechanical properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials & Design*, 2012, 40: 536–540.
- [65] NIGN Z L, CAO F Y, GUO S, et al. Tensile behaviours of equal channel angular pressed Al-11.5Zn-2Mg-1.5Cu-0.2Sc-0.15Zr alloy fabricated by spray forming at ambient and elevated temperatures[J]. *Materials Science and Technology*, 2013, 29(2): 234–239.
- [66] JIA Y D, CAO F Y, GUO S, et al. Hot deformation behavior of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 79–85.
- [67] WANG S S, HUANG I W, YANG L, et al. Effect of Cu content and aging conditions on pitting corrosion damage of 7xxx series aluminum alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(4): C150–C160.
- [68] NING Z L, GUO S, ZHANG M X, et al. Characterization of the secondary phases in spray formed Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr alloy during hot compression[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(16): 2465–2472.
- [69] YU H C, WANG M P, JIA Y L, et al. High strength and large ductility in spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 601: 120–125.
- [70] 廖开举, 汪明朴, 虞红春, 等. 热挤压对喷射沉积 7055 铝合金显微组织和力学性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(5): 802–807.
- LIAO Kai-ju, WANG Ming-pu, YU Hong-chun, et al. Effect of hot extrusion on microstructures and mechanical properties of spray-formed 7055 aluminum alloy[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2015, 20(5): 802–807.
- [71] LIU B, LEI Q, XIE L Q, WANG M P, et al. Microstructure and mechanical properties of high product of strength and elongation Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys fabricated by spray deposition[J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 217–223.
- [72] XIE L Q, LEI Q, WANG M P, et al. Effects of aging mechanisms on the exfoliation corrosion behavior of a spray deposited Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(6): 1105–1117.
- [73] SHENG X F, LEI Q, XIAO Z, et al. Precipitation behavior and quenching sensitivity of a spray deposited Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, 10(9): 1100.
- [74] SU R M, QU Y D, LI R D. Effect of aging treatments on the mechanical and corrosive behaviors of spray-formed 7075 alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(11): 3842–3848.
- [75] QU Y D, SU R M, YOU J H, et al. Study on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of spray formed 7075 alloy[J]. *Materials Today Communications*, 2015, 4: 109–115.
- [76] SU R M, QU Y D, YOU J H, et al. Effect of pre-aging on stress corrosion cracking of spray-formed 7075 alloy in retrogression and re-aging[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(11): 4328–4332.
- [77] SU R M, QU Y D, YOU J H, et al. Study on a new retrogression and re-aging treatment of spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(5): 573–579.
- [78] LI R D, LIU T, SU R M, et al. Microstructure and mechanical properties of spray-formed 7075 alloy during retrogression[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(9): 4437–4443.
- [79] SU R M, LIU T, QU Y D, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of spray-formed 7075 alloy with one-stage aging[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(4): 2212–2220.
- [80] LI L, ZHOU T T, LI H X, et al. Effect of additional elements on aging behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloys by spray forming[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(3): 532–538.
- [81] 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.
- [82] ZHAO Y, WANG Q Z, CHEN H B, et al. Microstructure and mechanical properties of spray formed 7055 aluminum alloy by underwater friction stir welding[J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2014, 56: 725–730.
- [83] 蒋云泽, 张 豪, 许俊华. 回归再时效对喷射成形 7055 铝合金组织和力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(4): 233–236, 239.
- JIANG Yun-ze, ZHANG Hao, XU Jun-hua. Effects of retrogression and re-aging on microstructure and mechanical properties of spray formed 7055 Al alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(4): 233–236, 239.
- [84] WANG Q Z, ZHAO Y, YAN K, et al. Corrosion behavior of spray formed 7055 aluminum alloy joint welded by underwater friction stir welding[J]. *Materials & Design*, 2015, 68: 97–103.
- [85] WANG Q Z, ZHAO Z X, ZHAO Y, et al. The strengthening mechanism of spray forming Al-Zn-Mg-Cu alloy by underwater friction stir welding[J]. *Materials and Design*,

- 2016, 102: 91–99.
- [86] 陆正萍, 张 桢, 蒋云泽. Cu含量对喷射成形7055铝合金微观组织和力学性能的影响[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(1): 1–5, 14.
- LU Zheng-ping, ZHANG Zhen, JIANG Yun-ze. Effects of Cu content on microstructure and mechanical properties of spray formed 7055 aluminum alloy[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2018, 39(1): 1–5, 14.
- [87] YANG Y G, ZHAO Y T, KAI X Z, et al. Effects of hot extrusion and heat treatment on microstructure and properties of industrial large-scale spray-deposited 7055 aluminum alloy[J]. Materials Research Express, 2018, 5(1): 016519.
- [88] XIE Z Q, JIA Z H, XIANG K Y, et al. Microstructure evolution and recrystallization resistance of a 7055 alloy fabricated by spray forming technology and by conventional ingot metallurgy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(10): 5378–5388.
- [89] 魏丽晶, 肖 鹏. 喷射沉积高强铝合金锻件成形组织与性能研究[J]. 一重技术, 2014, 159(3): 25–28.
- WEI Li-jing, XIAO Peng. Research on microstructure and mechanical property of spray deposited high-strength aluminium alloy[J]. CFHI Technology, 2014, 159(3): 25–28.
- [90] 章国伟, 陈 刚, 翟 景, 等. 喷射沉积超高强铝合金自然时效行为分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 56–58.
- ZHANG Guo-wei, CHEN Gang, ZHAI Jing, et al. Natural aging behavior of spray formed superhigh strength aluminum alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(2): 56–58.
- [91] 雷金琴, 王海彬, 白朴存, 等. 喷射沉积 $\text{AlZn}_{11}\text{Mg}_2\text{Cu}_1$ 合金的固溶处理制度研究[J]. 铝加工, 2015, 225: 49–52.
- LEI Jin-qin, WANG Hai-bin, BAI Pu-cun, et al. Research on solution treatment of spray deposited $\text{AlZn}_{11}\text{Mg}_2\text{Cu}_1$ alloy[J]. Aluminium Fabrication, 2015, 225: 49–52.
- [92] YIN Y B, ZHANG Y A, XIONG B Q, et al. Distribution and evolution of porous defects in spray formed 7xxx aluminum alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 2974–2979.
- [93] 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.
- [94] GRANT P S. Solidification in spray forming[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(7): 1520–1529.
- [95] 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.
- [96] PENG G S, CHEN K H, CHEN S Y, et al. Evolution of the second phase particles during the heating-up process of solution treatment of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 641: 237–241.
- [97] WEN K, XIONG B Q, FAN Y Q, et al. Transformation and dissolution of second phases during solution treatment of an Al-Zn-Mg-Cu alloy containing high zinc[J]. Rare Metals, 2018, 37(5): 376–380.
- [98] 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.
- [99] WANG X D, PAN Q L, LIU L L, et al. Characterization of hot extrusion and heat treatment on mechanical properties in a spray formed ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 144: 131–140.
- [100] 曲迎东, 苏睿明, 李荣德. 挤压比对喷射成形Al-Zn-Mg-Cu合金的影响[C]//2012年中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会. [S.l.: s. n.], 2012: 161–163.
- QU Ying-dong, SU Rui-ming, LI Rong-de. Effect of extrusion ratio on spray forming Al-Zn-Mg-Cu alloy[C]. 2012 China Die Casting, Squeeze Casting and Semi Solid Processing Annual Conference. [S.l.: s. n.], 2012: 161–163.
- [101] 刘静安. 金属反向挤压技术及其应用(1)[J]. 铝加工, 1999, 22(5): 17–21, 26, 29.
- LIU Jing-an. Metal backward extrusion technology and its application(1)[J]. Aluminum Fabrication, 1999, 22(5): 17–21, 26, 29.
- [102] 乔及森, 夏 浩, 夏天东, 等. 喷射成形7055铝合金型材的力学性能[J]. 材料研究学报, 2014, 28(12): 914–918.
- QIAO Ji-sen, XIA Hao, XIA Tian-dong, et al. Mechanical properties of extrusions of spray formed 7055 Al alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(12): 914–918.
- [103] 李凤仙, 刘允中, 李志龙, 等. 半固态轧制对沉积态7050铝合金显微组织的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2013, 41(2): 129–134, 140.
- LI Feng-xian, LIU Yun-zhong, LI Zhi-long, et al. Effect of semisolid rolling on microstructure of deposited 7050 aluminum alloy[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition), 2013, 41(2): 129–134, 140.
- [104] 陈志刚. 大尺寸喷射沉积铝合金管坯的制备及楔压致密化研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009: 21–22.
- CHENG Zhi-gang. Study on Preparation and wedge compaction of large size spray deposited aluminum alloy

- tube blank[D]. Changsha: Hunan University, 2009: 21–22.
- [105] 范才河. 喷射沉积 5A06 铝合金楔压致密化工艺的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006: 16–17.
- FAN Cai-he. Study on the densification process of spray-deposited 5A06 aluminum alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2006: 16–17.
- [106] 何武强, 陈振华, 范才河, 等. 大尺寸喷射沉积 7075 铝合金楔压致密化工艺[J]. 塑性工程学报, 2010, 17(5): 66–70.
- HE Wu-qiang, CHEN Zhen-hua, FAN Cai-he, et al. Densification technology of heavy gauge spray-deposited 7075 aluminium alloy in wedge pressing[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2010, 17(5): 66–70.
- [107] CHEN Y G, LU W S, YIN J C, et al. Effect of extrusion ratio on the microstructure and property of the Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by spray conform[J]. Materials Research Express, 2019, 6(10): 106536.
- [108] MCHUGH K M, DELPANQUE J P, JOHNSON S B, et al. Spray rolling aluminum alloy strip[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 383(1): 96–106.
- [109] 祝铭亮, 周铁涛, 刘培英, 等. 最初形成的喷射沉积 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金的显微组织分析[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 455–458.
- ZHU Ming-liang, ZHOU Tie-tao, LIU Pei-ying, et al. Microstructure research of the initial spray forming Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 455–458.
- [110] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 2007: 220–225.
- CUI Zhong-qi, QIN Yao-chun. Metallurgy and heat treatment[M]. 2nd ed. Beijing: China Machine Press, 2007: 220–225.
- [111] XU D K, ROMETSCH P A, BIRBILIS N. Improved solution treatment for an as-rolled Al-Zn-Mg-Cu alloy. Part I. Characterisation of constituent particles and overheating[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 534: 234–243.
- [112] 王洪斌, 陈美英, 刘慧敏, 等. 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 系超高强度铝合金热处理制度的实验研究[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 436–440.
- WANG Hong-bin, CHEN Mei-ying, LIU Hui-min, et al. Experimental investigation on heat treatment of spray forming ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 25(5): 436–440.
- [113] PENG X Y, LI Y, LIANG X P, et al. Precipitate behavior and mechanical properties of enhanced solution treated Al-Zn-Mg-Cu alloy during non-isothermal ageing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 964–974.
- [114] AARONSON H I, KINSMAN K R, RUSSELL K C. The volume free energy change associated with precipitate nucleation[J]. Scripta Metallurgica, 1970, 4(2): 101–106.
- [115] LI L, WEI L J, XU Y J, et al. Study on the optimizing mechanisms of superior comprehensive properties of a hot spray formed Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 742: 102–108.
- [116] 王洪斌, 刘慧敏, 黄进峰, 等. 热处理对喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 398–404.
- WANG Hong-bin, LIU Hui-min, HUANG Jin-feng, et al. Effects of heat-treatment on microstructure and mechanical properties of ultra-high strength spray deposited Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 398–404.
- [117] 郝广瑞, 王洪斌, 黄进峰, 等. 喷射成形超高强度 Al-Zn-Mg-Cu 合金的固溶处理[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(5): 502–506.
- HAO Guang-rui, WANG Hong-bin, HUANG Jin-feng, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 26(5): 502–506.
- [118] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Microstructure and mechanical properties of spray-deposited Al-10.8Zn-2.8Mg-1.9Cu alloy after two-step aging treatment at 110 and 150 °C[J]. Materials Characterization, 2007, 58(1): 82–86.
- [119] WANG F, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Microstructure and mechanical properties of spray-deposited Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2007, 28(4): 1154–1158.
- [120] 张永安, 熊柏青, 朱宝宏, 等. Al10Zn2.9Mg1.7Cu 超高强铝合金的喷射成形制备研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(5): 609–613.
- ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, ZHU Bao-hong, et al. Research on ultra-high strength Al10Zn2.9Mg1.7Cu alloys from spray forming[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(5): 609–613.
- [121] MA G N, WANG D, LIU Z Y, et al. An investigation on particle weakening in T6-treated SiC/Al-Zn-Mg-Cu composites[J]. Materials Characterization, 2019, 158: 109966.
- [122] DONG P X, CHEN S Y, CHEN K H. Effects of Cu content on microstructure and properties of super-high-strength Al-9.3Zn-2.4Mg-xCu-Zr alloy[J]. Journal of Alloys Compounds, 2019, 788: 329–337.
- [123] FU Y J, LI X W, WEN K, et al. Effect of heat treatment on microstructures and properties of a novel Al-Zn-Mg-Cu alloy

- for oil drilling[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2019, 29(2): 217–223.
- [124] ZUO J R, HOU L G, SHI J T, et al. The mechanism of grain refinement and plasticity enhancement by an improved thermomechanical treatment of 7055 Al alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 702: 42–52.
- [125] TENG G B, LIU C Y, MA Z Y, et al. Effects of minor Sc addition on the microstructure and mechanical properties of 7055 Al alloy during aging[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 713: 61–66.
- [126] LI B, PAN Q L, HUANG X, et al. Microstructures and properties of Al-Zn-Mg-Mn alloy with trace amounts of Sc and Zr[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 616: 219–228.
- [127] LI G, ZHAO N Q, LIU T, et al. Effect of Sc/Zr ratio on the microstructure and mechanical properties of new type of Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 617: 219–227.
- [128] PENG G S, CHEN K H, FANG H C, et al. Effect of Cr and Yb additions on microstructure and properties of low copper Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. Materials & Design (1980–2015), 2012, 36: 279–283.
- [129] LI X W, CAI Q Z, ZHAO B Y, et al. Precipitation behaviors and properties of solution-aging Al-Zn-Mg-Cu alloy refined with TiN nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 746: 462–470.
- [130] 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.
- [131] XIAO Y P, PAN Q L, LI W B, et al. Influence of retrogression and re-aging treatment on corrosion behaviour of an Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2011, 32(2): 2149–2156.
- [132] 邓运来, 王亚风, 林化强, 等. 挤压温度对Al-Zn-Mg合金力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2016, 30(2): 87–94.
- DENG Yun-lai, WANG Ya-feng, LIN Hua-qiang, et al. Effect of extrusion temperature on strength and fracture toughness of an Al-Zn-Mg alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(2): 87–94.
- [133] 滕奎, 李滨来, 陈文云, 等. 时效制度对喷射成形7055铝合金机轮轮毂锻件性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(1): 83–88.
- TENG Kui, LI Bin-lai, CHEN Wen-yun, et al. Effect of aging treatment on properties of spray-forming 7055 aluminum alloy wheel hub forgings[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(1): 83–88.
- [134] PEEL C J, FORSYTH P J E. The effect of composition changes on the fracture toughness of an Al-Zn-Mg-Cu-Mn forging alloy[J]. Metal Science Journal, 1973, 7(1): 121–127.
- [135] ZHOU S, WANG L, XIE L, et al. Effect of T7951 secondary aging treatment on crack propagation behavior of 7055 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 938–944.
- [136] DESHPANDE N U, GOKHALE A M, DENZER D K, et al. Relationship between fracture toughness, fracture path, and microstructure of 7050 aluminum alloy: Part I. Quantitative characterization[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(4): 1191–1201.
- [137] HORNBOKEN E, STARKE E A JR. Overview no. 102 Theory assisted design of high strength low alloy aluminum[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(1): 1–16.
- [138] EHRSTRÖM J C, ACHON P, HÉBERT J F, et al. Microstructural modelling of fracture toughness of Al alloys[J]. Materials Science Forum, 1996, 217/218/219/220/221/222: 1539–1546.
- [139] HAHN G T, ROSENFELD A R. Metallurgical factors affecting fracture toughness of aluminum alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6(4): 653–668.
- [140] 师琳, 刘楚明, 胡少虬, 等. 时效对喷射沉积Al-Zn-Mg-Cu合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2008, 37(18): 66–68, 66.
- SHI Lin, LIU Chu-ming, HU Shao-qiu, et al. Effect of aging on microstructure and properties of spray Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(18): 66–68, 66.
- [141] 吴私, 王旭, 周吉学, 等. 铝合金疲劳性能的研究进展[J]. 金属世界, 2013(4): 64–68.
- WU Si, WANG Xu, ZHOU Ji-xue, et al. Research progress on fatigue property of aluminum alloy[J]. World Metals, 2013(4): 64–68.
- [142] 莫德锋, 何国求, 胡正飞, 等. 孔洞对铸造铝合金疲劳性能的影响[J]. 材料工程, 2010, 7: 92–96.
- MO De-feng, HE Guo-qiu, HU Zheng-fei, et al. Effect of porosity on fatigue property in aluminum cast alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, 7: 92–96.
- [143] 王资兴, 张永安, 何小青, 等. 喷射成形Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu超高强铝合金的高周疲劳性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(S2): 10–16.
- WANG Zi-xing, ZHANG Yong-an, HE Xiao-qing, et al. High-cycle fatigue properties of ultra-strength Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu aluminum alloys by spray forming[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(S2): 10–16.

Research progress of ultra-high strength spray-forming Al-Zn-Mg-Cu alloy

XIANG Kai-yun¹, DING Li-peng², JIA Zhi-hong^{1,2}, XIE Zhi-qiang¹, FAN Xi³, MA Wan-tai⁴, ZHANG Hao³

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Key Laboratory for Light-Weight Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China;

3. Jiangsu Haoran Spray Forming Alloy Co., Ltd., Zhenjiang 212009, China;

4. College of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: The metal ingot produced by spray forming technology has the characteristics of uniform composition, fine grain, low internal stress and high alloying ability. Since its invention in the 1960s, this technology has been widely studied and industrialized. A lot of basic and applied researches based on laboratory conditions have been carried out in China since the 1990s, but many researchers believe that the inevitable porosity problem of spray forming materials limits its application. With the breakthrough of key technology of spray forming in China, the industrial production of large size (d 600–800 mm) aluminum alloy ingot has been realized, which provides new possibilities for the research, development and application of this technology and its high-performance metal products. In this paper, the principle, characteristics, technology status and application of spray forming were reviewed. Focusing on spray forming high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy, the overall research progress and application, microstructure and properties, deformation processing technology, heat treatment process and other aspects were summarized. The research and development prospect were put forward, so as to provide reference for the research, development and application of spray forming high-performance Al-Zn-Mg-Cu alloy.

Key words: spray forming; ultra-high strength aluminum alloy; Al-Zn-Mg-Cu alloy

Foundation item: Project(51871035) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-04-12; **Accepted date:** 2021-08-29

Corresponding author: JIA Zhi-hong; Tel: +86-25-83589187; E-mail: zhihongjia@cqu.edu.cn

(编辑 何学锋)