

块体纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金的热处理

陈汉宾¹, 程军胜¹, 杨 滨¹, 张济山¹, 樊建中², 田晓风²

- (1. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要: 利用液氮球磨、真空热压和挤压工艺制备块体纳米晶Al-Zn-Mg-Cu合金, 并对其固溶和时效处理进行研究, 得到时效硬度曲线。利用X射线衍射仪和透射电镜对该合金热处理前后的微观组织进行分析, 结果表明: 块体制备过程中析出的MgZn₂可以通过固溶处理使其回溶并在时效后沉淀析出; 热压后晶粒尺寸为50~100 nm, 热处理后晶粒长大到100 nm, 部分晶粒达到200 nm。

关键词: 铝合金; 块体纳米晶; 低温球磨; 固溶处理; 时效处理; 微观组织
中图分类号: TG 156 **文献标识码:** A

Heat treatment of bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy

CHEN Han-bin¹, CHENG Jun-sheng¹, YANG Bin¹, ZHANG Ji-shan¹, FAN Jian-zhong², TIAN Xiao-feng²

- (1. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy was fabricated by cryomilling combined with vacuum hot pressing and extrusion. The aging-curve was obtained. The crystal structures and microstructures before and after heat treatment were investigated by X-ray diffractometry (XRD) and transmission electron microscopy(TEM), respectively. The results show that the deposition(MgZn₂) of consolidation can be dissolved again by solid-solution, and precipitated during aging. The grain sizes of the bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy produced by vacuum hot pressing are 50–100 nm, some of them grow to 100 nm even part of them reach 200 nm after heat-treatment.

Key words: aluminum alloy; bulk nanocrystalline; cryomilling; solid-solution; aging; microstructure

在航天航空领域, 超高强度Al-Zn-Mg-Cu合金因其高比强度以及优良的综合性能而作为一种重要的结构材料, 因而受到世界各国的高度重视。但是Al-Mg合金为加工硬化型合金, 而超高强度铝合金为典型的时效强化型合金, 热处理制度是调控其强化相分布、实现沉淀强化的主要手段。雾化和低温球磨能增加合金元素的固溶度, 这为后续时效析出创造了条件。低温球磨是在机械球磨过程中引入液氮或液氩等低温介质的一种材料制备技术, 因其制备的纳米晶粉

体具有高的热稳定性^[1-3], 已成为制备纳米晶材料的一种重要方法。Lavernia研究小组采用低温球磨加热等静压并进行挤压的方法制备了高强度块体纳米晶Al-Mg合金^[4-7], 并对该系列合金进行了大量的研究。

细化晶粒可明显提高合金强度。文献[8-9]对超细晶7000系合金的时效处理研究发现晶粒细化到“近纳米”和纳米尺度时, 时效速度显著加快, 并且时效强化可以显著提高材料的硬度。纳米晶Al-Zn-Mg-Cu合金粉体具有高的热稳定性是其致密化烧结和进行热处

理的前提条件。文献[10–12]研究了液氮球磨制备的该系纳米晶合金粉末的热稳定性, 发现其具有很高的热稳定性, 这为其热处理奠定了实验基础。本文作者拟对采用液氮球磨技术制备 Al-Zn-Mg-Cu 纳米晶粉末, 经真空热压再进行挤压工艺制备的高致密块体纳米晶合金进行热处理制度的初步实验研究。

1 实验

采用气雾化技术制备 Al-10Zn-3Mg-1.8Cu-0.01Zr(质量分数, %)铝合金粉末。将粒度为 70 μm 的雾化粉末置于自制的搅拌式球磨机中, 在液氮条件下进行球磨, 球磨 8 h 的粉末再置于自制高能球磨机中室温高速球磨 5 h。球磨罐和磨球材料均为不锈钢, 球料质量比为 25:1, 液氮罐内温度 $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌式球磨机转速为 200 r/min。将球磨后的粉末置于石墨模具中采用 ZK-315 真空热压炉真空热压, 热压温度 500 $^{\circ}\text{C}$, 压强约为 500 MPa, 升温加热时间为 2 h。随后将热压后的材料在 800 t 挤压机上进行热挤压, 温度为 410 $^{\circ}\text{C}$ 。所得材料采用排水法测量得到的密度为 2.95 g/cm^3 。

热处理设备采用 CWF13/5 箱式马弗炉, 控温精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。硬度测试采用 Leica-VMHT-30M 显微硬度测量仪, 所用载荷为 0.49 N, 加载时间为 15 s。材料的晶体结构采用 PHILIPS APD-10 X 射线衍射仪 (XRD) 测量分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 单色器为石墨。材料的显微结构采用 HITACHI H-800 透射电镜 (TEM) 研究, 加速电压 160 kV。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为 Al-Zn-Mg-Cu 合金雾化态粉末、球磨态粉末、热压挤压后的块体、固溶态以及时效态的 X 射线衍射谱。从图 1(a) 和 (b) 中曲线可以看出, 雾化的合金粉末在球磨后成为过饱和固溶体, 这是因为气雾化工艺虽然有利于提高合金元素的固溶度, 但由于高 Zn、Mg 含量, 粉末组织中还是存在一定量的 MgZn_2 相。虽然低温对扩散不利, 但是在后续的液氮球磨过程中, 一方面低温使粉末延性降低, 使得粉末颗粒界面大尺寸缺陷增加, 造成严重的晶格畸变使扩散激活能降低, 另一方面粉末严重塑性变形, 产生高密度缺陷, 粉末晶粒细化到纳米尺寸后的自由能提高。这些

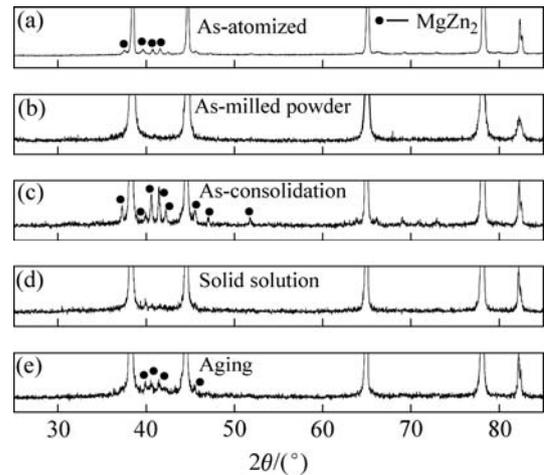


图 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of Al-Zn-Mg-Cu alloys after different treatments: (a) As-atomized; (b) As-milled; (c) As-consolidation; (d) Solid solution; (e) Aging

均有利于扩散的进行, 通过固态反应机制, 合金原子逐渐固溶到 $\alpha(\text{Al})$ 晶格之中, 形成过饱和固溶体。球磨过程中形成的过饱和固溶体处于不稳定状态, 在随后的热压和挤压过程中第二相会从固溶体析出^[13]。从图 1(c) 可以看出, 经过热压挤压后 Al-Zn-Mg-Cu 合金的主要强化相 (MgZn_2) 大量析出, 由于热压挤压温度比常规人工时效温度高很多, 第二相析出后充分长大粗化, 起不到峰时效强化的作用, 故需要通过重新固溶处理使这些析出的第二相回溶于基体。图 1(d) 所示为采用 445 $^{\circ}\text{C}$, 30 min+470 $^{\circ}\text{C}$, 30 min 双级固溶后的 X 射线衍射谱, 从图 1(d) 可知块体制备过程中析出的第二相基本回溶于基体。人工时效处理的目的是使第二相从基体中均匀析出, 起到时效强化的作用 (图 1(e))。

2.2 固溶温度的确定

为了制定合理的固溶温度需要对 MgZn_2 相相的回溶温度进行确定。通过对比液氮球磨粉末和挤压后的块体的 DSC 曲线可以确定第二相的回溶温度。图 2(a) 和 (b) 所示分别为二者的 DSC 测试结果。从图 2(a) 和 (b) 中峰 III 处可知 473 $^{\circ}\text{C}$ 附近均有 1 个吸热峰, 而块体合金在 II 处存在 1 个吸热峰, 经分析认为, 可能是在此温度某种第二相发生相变, 但对应的 XRD 检测不到相应的相。因此 473 $^{\circ}\text{C}$ 是块体纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金的相变温度点, 是确保主要第二相充分溶解的温度, 为制定合适固溶温度的重要参数。王洪斌等^[14–15]对喷射成形制备的同成分铝合金的热处理进行大量研究, 认为 475 $^{\circ}\text{C}$ 以上是固溶充分的温度, 采用 470 $^{\circ}\text{C}$ 延长时间也是合适的固溶温度。双级固溶处理能显著提高

合金的力学性能,这与晶界处微量元素Zr和Ni原子抑制再结晶晶粒长大以及富铜相的溶解有关^[16]。因单级固溶温度高,Zr和Ni等微量原子来不及均匀扩散就直接长大,发挥不了抑制再结晶晶粒的长大的作用。双级固溶的第二级固溶处理温度高,能够使得大量的富铜相溶解,提高了合金的固溶度。因此本材料固溶处理采用双级固溶处理,时间确定为30 min,表1所列为固溶制度实验方案。淬火剂为体积分数10%的KR6380PAG水溶性淬火。

表1中前3个试样均出现淬火开裂,经过分析认为是由于残余应力和淬火热应力过大引起。采用300℃,3h的均匀化退火以及淬火介质是为了消除残余应力以及降低淬火热应力,可是没有达到预期的目的;而降低固溶温度可以消除淬火热应力,这说明淬火热应力是引起开裂的主要原因,而球磨以及热挤压过程中产生的残余应力在第一固溶处理时得到了

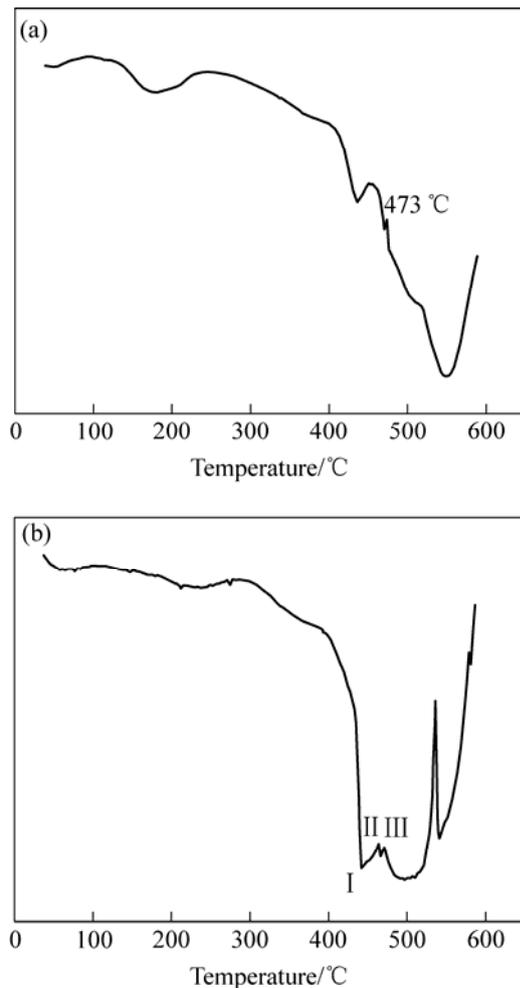


图2 液氮球磨粉末和挤压态块体纳米晶合金的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of cryomilled powders and extruded bulk nanocrystalline alloys, respectively: (a) Cryomilled powders for 8 h; (b) Extruded nanocrystalline bulk

表1 块体纳米晶Al-Zn-Mg-Cu合金的固溶处理方案

Table 1 Solution heat treatment schedules of bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy

Process No.	Solution heat-treatment	Remark
1	450 °C, 30 min+475 °C, 30 min, quenched in ambient water	Fracture
2	300 °C, 3 h+450 °C, 30 min+475 °C, 30 min, quenched in ambient water	Fracture
3	300 °C, 3 h+450 °C, 30 min+475 °C, 30 min, quenched in ambient hardener	Fracture
4	445 °C, 30 min+470 °C, 30 min, quenched in ambient water	

释放。降低淬火热应力可以通过适当降低固溶温度来解决,但是固溶温度偏低时第二相不能完全溶解,原因是:为了制备致密的块体材料,热压温度比主要强化相(MgZn₂)的析出温度高,球磨形成的过饱和固溶体在热压时第二相析出并充分长大,随后的挤压会进一步使第二相粗化;固溶温度低必然需要适当延长保温时间,但是保温时间越长晶粒长大越明显,因此采用上述的双级固溶是一个合理的固溶制度。

2.3 时效处理及时效动力学曲线

对固溶处理后的试样进行时效处理,使过饱和固溶体发生脱溶沉淀,以达到时效强化的目的。因合金的硬度和强度之间存在一定的关系,故可以通过测量合金各个时效温度下不同时效时间的硬度,绘制合金时效过程的硬度变化曲线来制定合理的时效制度。为了探索该种工艺制备的纳米块体铝合金的时效制度,分别采用110、120和130℃,时效时间为0~24 h,获得了3种时效制度的动力学曲线(图3)。

Al-Zn-Mg-Cu合金一般遵循的固溶体脱溶顺序为:过饱和固溶体—GP区(球状)—η'(片状)—η(MgZn₂) (片或条状),即时效初期因为形成GP区要求的形核位垒低,所以其优先于过渡相和平衡相析出。随着时效时间的延长,GP区向过渡相η'转变,进一步降低体系能量,达到硬度的最高值—时效峰值,出现时效峰值后η'向η转变,硬度值开始降低。由图3可知,110℃时效时,因时效温度偏低,不可能完全形成η',故相应的时效峰值硬度比其他两个偏低;130℃时效时,因为时效温度过高,沉淀析出迅速,η'在形成后,因为温度偏高,迅速向η相转变,并且析出的小颗粒将发生Ostwald粗化,使得合金硬度降低;合金在120℃时效15 h左右达到时效峰值,达到时效峰值时间比采用喷射成形同成分铝合金达到时效峰值时间

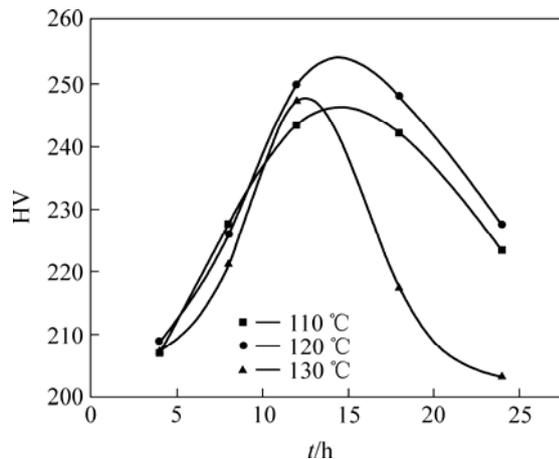


图 3 合金在 110、120、130 °C 时效的硬度曲线

Fig.3 Hardening curves of alloys after aging at 110, 120, 130 °C, respectively

提前 10 h 左右^[14], 这是因为: 晶粒细化到纳米量级后, 晶界分数大大增加, 晶界处原子的排列不规则, 并且与晶粒内部溶质原子浓度不同, 这些地方的扩散系数变大, 成为溶质原子的快速扩散通道。固溶处理后获得过饱和浓度的空位加快了溶质原子扩散, 加快了形核过程。

2.4 热压态、峰时效态的微观组织

图 4(a)和(b)所示分别为热压态和峰时效态时块体纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织。由图 4(a)可知, 热压块体纳米铝合金的平均晶粒尺寸在 100 nm 以下, 且为等轴晶; 与热压态的微观组织相比, 峰时

效时态的微观组织(图 4(b))晶粒尺寸长大到 100 nm 以上, 部分晶粒达到 200 nm, 晶界和晶内有大量的第二相, 尤其在晶界处(如箭头所示)。

热压和挤压过程晶粒会发生再结晶晶粒长大, 以致会出现粗细晶混和的双模结构^[6]。Jeon 等^[17]认为热压过程中发生再结晶是由于热压过程中孔隙的坍塌产生的应变能引起的。Park^[5]和Liang 等^[18]发现块体纳米晶经挤压后出现粗大的晶粒, 认为是由于纳米级的铝晶粒在挤压过程中发生再结晶晶粒长大, 挤压过程中的剪切应变加速了晶粒粗化并且挤压温度越高晶粒在挤压过程中长大越迅速。球磨过程产生大量的表面缺陷和晶格畸变, 使得粉末含有大量的储存能, 这些储存能成为热压过程中再结晶的驱动力, 与此同时过饱和固溶体在热压过程中发生脱溶, 二者同时进行, 脱溶析出的第二相粒子可以影响再结晶形核和钉扎晶界, 从而延缓再结晶, 所以热压过程中晶粒长大缓慢。尽管挤压温度在材料的热稳定温度范围内(图 2(b)中峰 I 所示的温度为 440 °C), 挤压后马上淋水冷却, 但是挤压过程中晶粒的相对运动, 使得晶界处抑制晶粒长大的粒子发生运动失去了抑制晶粒长大的作用, 晶粒在此过程中长大迅速。固溶处理由于保温时间长、温度高于材料的热稳定温度, 是另一个晶粒容易长大的过程。时效处理温度低, 不会引起晶粒长大, 只会使过饱和固溶体均匀析出, 起到沉淀强化作用。沉淀强化是粗晶材料一种重要的强化方式, 当晶粒尺寸细化到纳米量级时, 由于晶粒尺寸和析出相的尺寸差变很小, 二者如何共同作用来强化材料的力学性能是一个值得研究的问题。

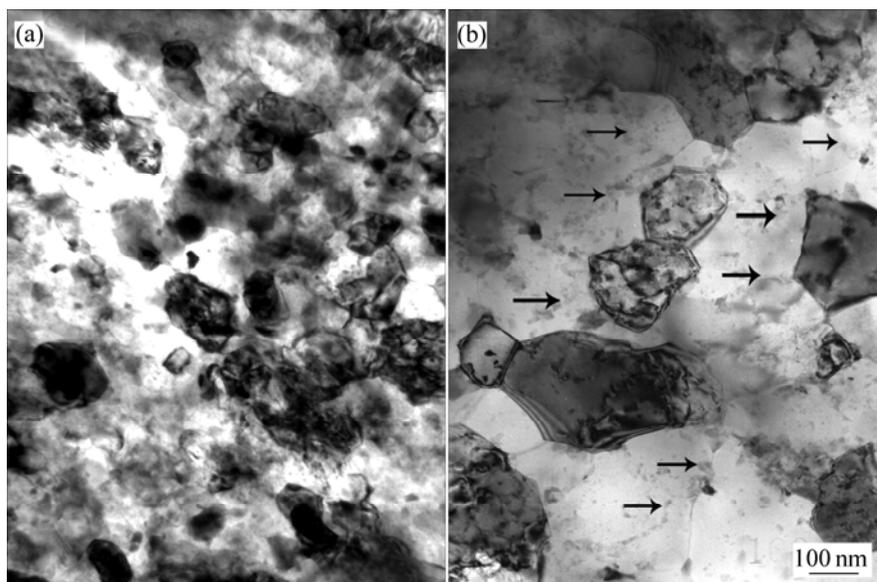


图 4 块体纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 TEM 像

Fig.4 TEM photographs of bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy: (a) Hot pressed; (b) Aging for 12 h

3 结论

1) 真空热压块体纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶粒尺寸为 50~100 nm, 且为大量自由取向的等轴纳米晶粒; 经挤压和热处理后晶粒长大到 100 nm 以上, 部分通过再结晶长大到 200 nm。

2) 块体材料制备过程中析出的第二相可以通过 445 °C, 30 min+470 °C, 30 min 双级固溶回溶于基体形成过饱和固溶体, 时效后重新析出, 析出的第二相均匀分布在晶内和晶界, 以晶界为主, 120 °C 保温 15 h 为最佳时效制度。

REFERENCES

- [1] Huang B, Perez R J, Lavernia E J. Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, A255: 124-132.
- [2] Miller M K, Wirth B D, Odette G R. Precipitation in neutron-irradiated Fe-Cu and Fe-Cu-Mn model alloys: a comparison of APT and SANS data[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A354: 133-139.
- [3] Yin W M, Whang S H, Mirshams R A. Effect of interstitials on tensile strength and creep in nanostructured Ni[J]. *Acta Mater*, 2005, 53: 383-392.
- [4] Han B Q, Matejczyk D, Zhou F, et al. Mechanical behavior of a cryomilled nanostructured Al-7.5 pct Mg alloy[J]. *Metall Mater Trans A*, 2004, A35: 947-949.
- [5] Park Y S, Chung K H, Kim N J, et al. Microstructural investigation of nanocrystalline bulk Al-Mg alloy fabricated by cryomilling and extrusion[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, A374: 211-216.
- [6] Witkin D, Lee Z, Rodriguez R, Nutt S, et al. Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility[J]. *Scripta Mater*, 2003, 49: 297-302.
- [7] Han B Q, Lee Z, Nutt S R, et al. Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 Pct Mg alloy[J]. *Metall Mater Trans A*, 2003, A34: 603-613.
- [8] Zheng L J, Chen C Q, Zhou T T, et al. Structure and properties of ultrafine-grained Al-Zn-Mg-Cu and Al-Cu-Mg-Mn alloys fabricated by ECA pressing combined with thermal treatment[J]. *Mater Character*, 2002, 49: 455-461.
- [9] Stolyarov V V, Latysh V V, Shundalov V A, et al. Influence of severe plastic deformation on aging effect of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A234: 339-342.
- [10] 杨滨, 程军胜, 樊建中, 等. 低温球磨纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织的演变[J]. *金属学报*, 2005, 41(11): 1195-1198.
- [11] YANG Bing, CHENG Jun-sheng, FAN Jian-zhong, et al. Microstructural evolution of nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy powders by cryomilling[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(11): 1195-1198.
- [12] 程军胜, 陈汉宾, 杨滨, 等. 低温球磨制备高热稳定性纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金块体材料[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1196-1201.
- [13] CHENG Jun-sheng, CHEN Han-bin, YANG Bing, et al. Preparation of bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy with high thermal stability by cryomilling[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1196-1201.
- [14] Hu L, Li Z, Wang E. Influence of extrusion ration and temperature on microstructure and mechanical properties of 2024 aluminium alloy consolidated from nanocrystalline alloy powders via hot hydrostatic extrusion[J]. *Powder Metall*, 1999, 42(2): 153-156.
- [15] 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.
- [16] WANG Hong-bin, CHEN Mei-ying, LIU Hui-ming, et al. Experiment 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.
- [17] 王洪斌, 刘慧敏, 黄进峰, 等. 热处理对喷射成形超高强度 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.
- [18] WANG Hong-bin, LIU Hui-ming, HANG 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.
- [19] Wang S H, Uan J Y, Liu T S, et al. Examination on the aging and tensile properties of Al-Zn-Mg/Al₃Ni eutectic composite[J]. *Metall Mater Trans A*, 2002, A33: 707-711.
- [20] Jeon J H, Codfrey A B, Blenkinsop P A, et al. Recrystallization in cast 45-2-2 XDTM titanium aluminide during hot isostatic pressing[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A271: 128-133.
- [21] Liang G X, Li Z C, Wang E, et al. Structural change of rapidly solidified 2024 aluminum alloy powders in mechanical milling and subsequent consolidation process[J]. *J Mater Process Technol*, 1996, 58: 247-250.

(编辑 陈爱华)