

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1196 - 06

低温球磨制备高热稳定性纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金块体材料^①

程军胜¹, 陈汉宾¹, 杨 滨¹, 樊建中², 田晓风², 张济山¹

(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: 利用液氮球磨和真空热压技术制备纳米晶 Al-10Zn-3Mg-1.8Cu (质量分数, %) 合金块体材料。采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)对材料在制备过程中的固态相变、晶粒尺寸和热稳定性进行分析。结果表明,材料经过液氮球磨 15 h 后晶粒尺寸为 37 nm, 真空热压后材料晶粒保持在 100 nm, 热挤压后晶粒尺寸约为 300 nm, 热处理后晶粒尺寸保持不变。材料的高热稳定性原因在于大量合金元素和杂质元素超饱和固溶于 Al 基体中阻止了晶粒的长大, 以及细小析出 MgZn₂ 相和 Al₂O₃ 颗粒对于晶界的钉扎作用。

关键词: 低温球磨; 纳米晶块体材料; Al-Zn-Mg-Cu 合金; 热稳定性

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Preparation of bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy with high thermal stability by cryomilling

CHENG Jun-sheng¹, CHEN Han-bin¹, YANG Bin¹,

FAN Jian-zhong², TIAN Xiao-feng², ZHANG Ji-shan¹

(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: The preparation of bulk nanocrystalline Al-10Zn-3Mg-1.8Cu (mass fraction, %) alloy by mechanically milling at cryogenic temperature (cryomilling) and hot pressing in vacuum was studied. By X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), the effects of cryomilling process on the phase transformations in solid, the grain size and the thermal stability for this alloy were investigated. The results show that the grain size of the as-atomized Al-Zn-Mg-Cu alloy powder is gradually reduced and approaches 37 nm after 15 h cryomilling. The average grain size reaches about 100 nm after hot pressing in vacuum. After hot extrusion and heat treatment, the grains grow to about 300 nm. The results obtained herein suggest that the significant thermal stability of the bulk nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy may be attributed to the solute drag of the alloy elements and the impurity elements, which can prevent the grain growth. And more, the zener pinning from grain boundary of the nano-scale Al₂O₃ arising from cryomilling and the fine MgZn₂ phase also play an important role.

Key words: cryomilling; bulk nanocrystalline materials; Al-Zn-Mg-Cu alloy; thermal stability

纳米材料是指晶粒尺寸为纳米级的超细材料。当晶粒细化到纳米级后材料的许多力学性能会发生

明显的变化^[1-3], 例如强度升高^[4-6], 硬度增大^[7-9], 有些材料还会出现超塑性的现象^[10, 11], 这为材料

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA302502)

收稿日期: 2005-12-18; 修订日期: 2006-04-25

通讯作者: 杨 滨, 教授, 博士; 电话: 010-62333351; E-mail: byang@skl.ustb.edu.cn

的强化提供了新的途径。Al-Zr-Mg-Cu 合金是强度最高的变形铝合金, 是航空航天工业中重要的结构材料。目前一般粗晶 Al-Zr-Mg-Cu 合金的强度在 500~700 MPa^[12], 采用雾化沉积方法制备的微米晶 Al-Zr-Mg-Cu 合金, 强度能够稳定达到 750~800 MPa^[13], 但是再采用传统强化手段, 强度的提升空间已经有限。纳米晶 Al-Zr-Mg-Cu 合金块体的研究将是提高材料强度的有益探索, 可能为提高材料强度提供一种新的工艺手段。

纳米材料按照三维尺寸可以划分为^[14]: 零维纳米材料(纳米粉体)、一维纳米材料(纳米线和纳米管)、二维纳米材料(纳米薄膜)和三维纳米材料(块体纳米和涂层)。目前纳米粉体的制备技术相对成熟, 但是在纳米块体材料的研究方面, 由于纳米粉体的比表面积大, 表面性质活泼, 对温度、气氛、压力等外界条件非常敏感, 因而对高热稳定性纳米晶块体的制备相对困难。液氮球磨技术通过材料粉末的反复碾压、断裂与焊合作用, 能够迅速破碎晶粒, 制备出多种非平衡态材料, 比如超饱和固溶体、纳米晶、非晶等。液氮环境能够有效防止材料过分氧化, 增加脆性。

本文作者采用液氮球磨和真空热压技术制备了纳米晶 Al-10Zr-3Mg-1.8Cu(质量分数, %)合金块体, 并对材料的晶粒热稳定性进行了初步分析。目的在于探索一条制备较高热稳定性纳米晶 Al-Zr-Mg-Cu 合金块体材料的途径, 为下一步对纳米晶 Al-Zr-Mg-Cu 合金块体的力学性能的研究奠定基础。

1 实验

实验先采用气雾化技术制备 Al-10Zr-3Mg-1.8Cu 铝合金粉末。在液氮球磨时, 将粒径小于 150 μm 的雾化粉末置于自制的搅拌式球磨机中, 液氮环境下球磨 15 h。主轴转速 200 r/min, 球磨罐和磨球材料均为不锈钢, 球料质量比 25:1, 罐内温度 -140 °C。

将球磨后的粉末放置于模具中真空热压成棒材。具体步骤为: 从室温以 10 °C/min 升温至 500 °C, 施以 300 MPa 轴向压力, 保温保压 20 min 后, 随炉冷却。随后将热压后的试棒进行热挤压, 热挤压温度 410 °C, 挤压比 20:1。材料的热处理制度采用 470 °C 固溶处理 1 h 后淬水和 120 °C 时效处理 12 h。

材料的晶粒尺寸和晶体结构采用 APD-10 X

射线衍射仪(XRD)测量分析, 辐射源为 Cu K α , 单色器为石墨。XRD 的衍射峰形经过仪器宽化和 K α 校正以后, 采用单波长法计算材料的平均晶粒尺寸^[15]。对材料微观结构的分析采用 HITACHI H-800 透射电镜(TEM)研究, 加速电压为 100 kV。透射电镜样品制备采用双喷减薄方式, 腐蚀液为硝酸和甲醇混合液, 体积配比 1:3。

2 结果与讨论

2.1 纳米晶粉末的制备

取球磨前后的粉末样品进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。可见, 粉末在雾化冷却过程中有 MgZn₂ 相的析出。材料经过球磨以后, MgZn₂ 相已经不再存在, 合金原子固溶于 α (Al) 晶格之中, 形成过饱和固溶体。计算可知, α (Al) 晶格参数从 0.4053 nm 降低到 0.4045 nm。这是由于 Zn、Mg 和 Cu 原子溶入 α (Al) 之中与 Al 原子发生了置换, 而他们的原子半径均小于 Al 原子, 因此造成基体晶格参数减小。

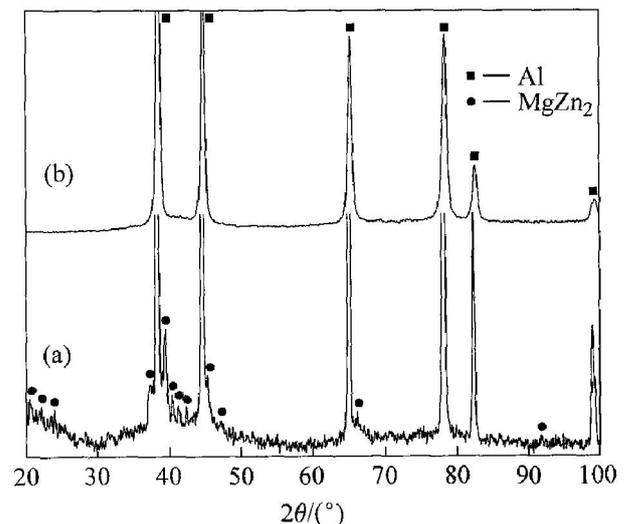


图 1 液氮球磨前后 Al-Zr-Mg-Cu 合金粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of Al-Zr-Mg-Cu alloy powders (a) —Atomized; (b) —Cryomilled for 15 h

一般情况下, Zn、Mg 和 Cu 原子在 Al 中的室温溶解度都很小。采用常规制备方法制备的 Al-Zr-Mg-Cu 合金中 Zn 含量均不能超过 8%。而从球磨后粉末的 X 射线衍射谱中看, 合金原子已经都完全固溶到 Al 基体中去了, 超出了普通固溶范围。分析认为当晶粒细化到纳米尺寸后, 晶粒总自由能随着晶粒尺寸的下降而增加。根据 Gibbs-Thomson

关系^[16]，自由能提高的效应之一就是固溶度的提高。此外，剧烈的机械球磨作用也同样能够增大合金粉末的固溶度。

另外从图1中还可看出，粉末球磨后衍射峰发生宽化，强度降低。一般地，衍射峰宽化是由于晶粒细化和微观应力两个原因导致的。在考虑了微观应力影响的情况下，计算结果表明粉末平均晶粒减小到37 nm。

球磨一段时间后，随着粉末的细化，球磨的破碎作用逐渐减弱，而细微粉末之间的冷焊作用逐步显著起来。液氮球磨 Al-Zr-Mg-Cu 合金粉末的 TEM 形貌如图2所示。球磨粉末粒度都在100 nm以下，冷焊在一起后达到数百纳米以上；在每个粉末颗粒上存在有数目不一的纳米晶粒，晶粒大小在10~40 nm之间，和XRD结果基本符合。此外，SAED显示在球磨过程中有 Al₂O₃ 的生成。而 Al₂O₃ 的生成能够钉扎晶界有效地阻止晶界的迁移。

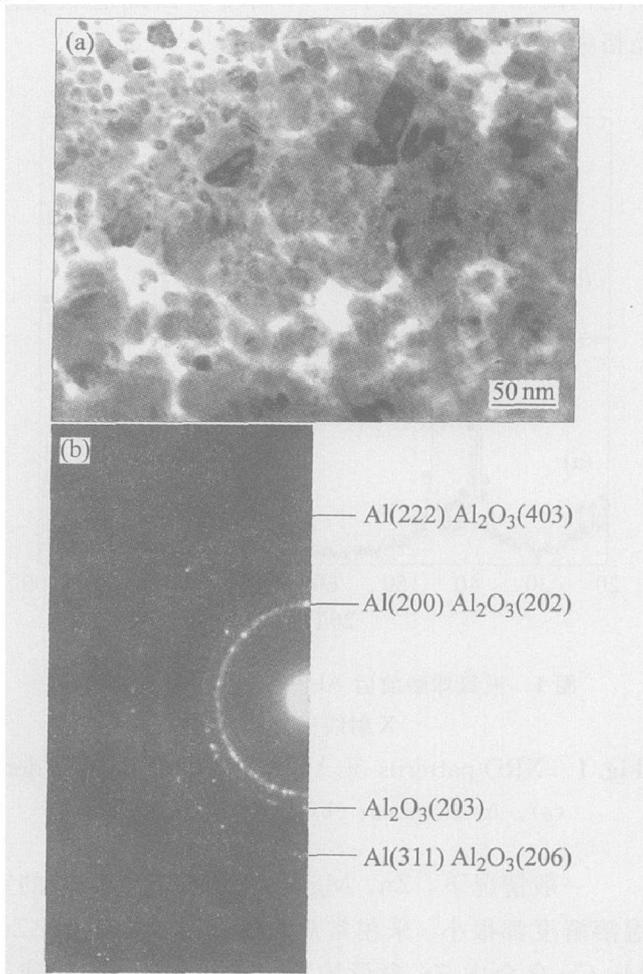


图2 液氮球磨 Al-Zr-Mg-Cu 合金粉末的 TEM 形貌(a) 和 SAED 谱(b)

Fig. 2 TEM image(a) and SAED patter(b) of Al-Zr-Mg-Cu alloy powders cryomilled for 15 h

2.2 纳米晶块体的制备

Al-Zr-Mg-Cu 合金粉末经过球磨以后，将粉末进行真空热压和热挤压加工成形。所得合金材料无明显大的孔洞，采用阿基米德排水法测量计算得到热压后密度为 2.91 g/cm³，热挤压后密度更达到 2.95 g/cm³。

图3所示为球磨以后的粉末经过热压、热挤压和热处理后的X射线衍射谱。发现材料经过热压以后，球磨中固溶于 α(Al) 的合金原子出现脱溶现象，重新以 MgZn₂ 相的形式析出。并且在随后的热挤压过程中，MgZn₂ 相得到继续长大。直到材料再经过固溶时效热处理以后，这些 MgZn₂ 相才又重新溶解于 α(Al) 晶体中，并以细小的弥散相形式均匀析出，以达到强化效果。

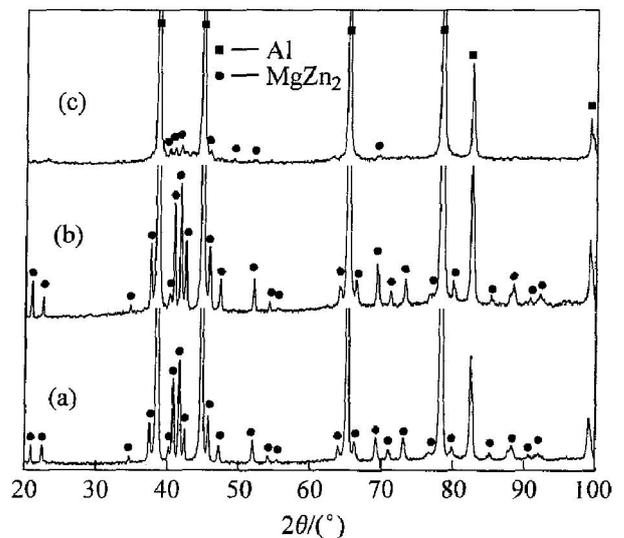


图3 Al-Zr-Mg-Cu 合金块体在不同状态下的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of bulk nanocrystalline Al-Zr-Mg-Cu alloy

(a) —Hot pressed; (b) —Hot extruded; (c) —Heat treated

图4所示为块体材料在各种加工状态下的 TEM 和 SAED 谱照片。如图4(a)所示，材料经过热压以后，晶粒发生长大，平均晶粒尺寸达到100 nm。选区电子衍射 SAED 显示为均匀连续的衍射环，说明基体为大量分布的细小且各向异性的晶粒(见图4(b))。衍射环半径的标定结果列于表1，显示强衍射环的晶面指数符合面心立方晶体的衍射消光规律，且标定的面间距和 Al 完全符合，确定材料基体相为面心立方结构的 Al。材料经过真空热压以后晶粒取向呈随机分布状态。同时 SAED 中还显示有其它微弱的衍射斑的存在，经过标定为六方结构的 MgZn₂ 和六方结构的 Al₂O₃。由于其数量与

Al 相比很少, 因此衍射斑亮度被 Al 的衍射环所覆盖, 不易发现。

图 4(c) 所示为合金块体经过热挤压变形处理后垂直于挤压方向的晶粒组织。发现材料在热挤压过程中, 晶粒再次长大至约 300 nm, 粒径分布均匀。但是某些第二相也随之发生粗化, 有的达到 50 nm 以上, 如图中箭头所示。这与前者 XRD 结果相一致。XRD 显示材料经过热挤压以后, 第二相 MgZn₂ 的衍射峰强度明显增强, 说明材料在热挤压过程中合金原子继续从 Al 晶格中脱溶形成 MgZn₂ 第二相, 并且晶粒受热逐渐长大。晶粒的继续长大和第二相的粗化原因可能是由于材料挤压变形后缓慢冷却的原因造成的。

为了消除在热压和热挤压过程中形成的粗大第二相, 最后对热挤压块体材料进行热处理, 希望将材料加热到固溶温度线以上, 能将粗大的第二相回

溶到 Al 基体中去, 并且在随后的时效过程中, 合金原子能以细小弥散相的形式均匀析出, 起到强化基体的效果。图 4(d) 所示为块体材料经时效后垂直于挤压方向的 TEM 形貌。显示晶粒尺寸与热处理前保持基本相同。说明材料经过热处理以后晶粒没有发生进一步长大。同时粗大的析出相经过热处理后也已经消失, 细小的析出相均匀分布于晶界上。

2.3 晶粒热稳定性的讨论

纳米晶材料由于晶粒细小, 晶粒界面能较高, 材料处于不稳定状态, 有自发的晶粒长大倾向。晶粒粗化以后材料将失去纳米特性, 所以晶粒的热稳定性对于保持材料的特性具有非常重要的作用。控制晶界迁移有利于抑制晶粒的长大和增强材料的热稳定性, 因此纳米晶材料的关键问题在于如何控制晶界迁移带来的晶粒长大。

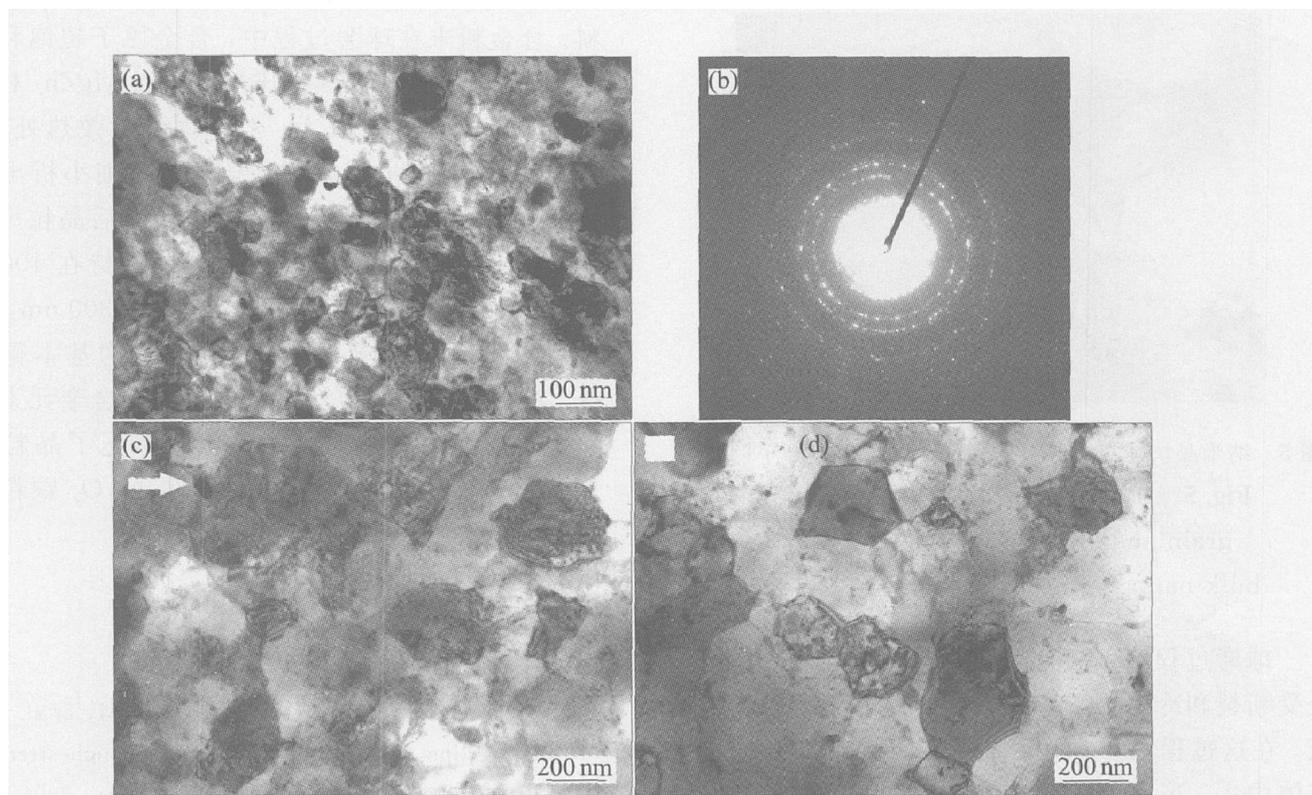


图 4 Al-Zr-Mg-Cu 合金块体在不同状态下的晶粒组织的 TEM 及选区电子衍射(SAED) 照片

Fig. 4 TEM image and SAED pattern of bulk nanocrystalline Al-Zr-Mg-Cu alloy

(a) —Hot pressed; (b) —SAED pattern, hotpressed; (c) —Hot extruded; (d) —Heat treated

表 1 图 4(b) 中选区电子衍射(SAED) 数据标定结果

Table 1 SAED results of Fig. 4(b)

Phase	D/nm									
	0.2386	0.2079	0.1891	0.1721	0.1458	0.1235	0.1200	0.1039	0.0925	0.0840
Al	(111)	(200)	—	—	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(422)
Al ₂ O ₃	—	(202)	(203)	(212)	(205)	—	(313)	(208)	(326)	—
MgZn ₂	—	—	—	(210)	—	—	(206)	—	—	—

采用液氮球磨和真空热压技术制备的纳米晶块体材料具备了细小的纳米晶结构。虽然在随后强烈的热挤压变形后晶粒长大至 300 nm, 但是仍基本处于纳米级水平, 具备了较好的热稳定性。球磨制备的纳米晶材料的纳米结构具备热稳定性的原因可能在于杂质元素的固溶钉扎作用、孔隙拖拽作用、第二相粒子的钉扎作用(Zener 钉扎)。

大量合金元素在基体中的存在能有效抑制晶粒的长大。采用液氮球磨技术能够将 Zn 原子超饱和固溶到 Al 基体中去, Mg 和 Cu 原子也同时固溶进去。大量的合金原子存在于 Al 晶格中, 导致晶格发生畸变, 阻止位错滑移与动态再结晶。经过随后的热压与热处理后, 一部分合金元素以细小的合金相形式重新析出, 分布于晶内或钉扎于晶界(见图 5), 阻碍晶界迁移, 抑制晶粒长大。

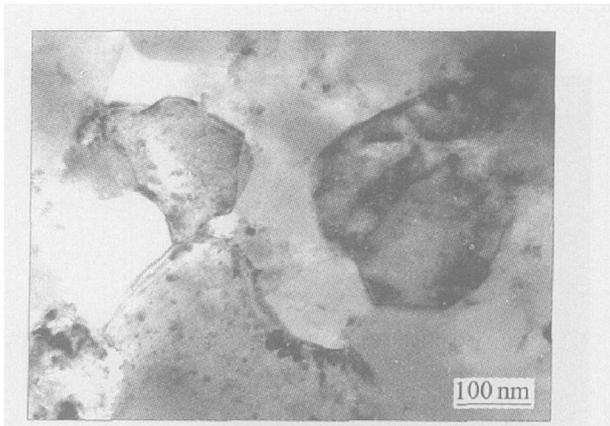


图 5 纳米晶块体材料晶粒内和晶界上分布的细小颗粒相

Fig. 5 TEM image of fine particles in grain and around grain boundary of bulk nanocrystalline Al-Zr-Mg-Cu alloy

球磨过程中, 粉末在强烈的撞击作用下, 颗粒经受断裂和冷焊的反复作用, 晶粒逐步细化到纳米级。在这过程中, 杂质元素也必定会带入合金材料基体中去, 形成固溶体。这些杂质元素中, 有的会固溶入基体中去, 比如 Fe 和 Ni; 有的会和基体材料发生反应, 比如 O 和 N, 生成氧化物和氮化物存留于晶界表面。这些氮化物和氧化物(如标定的 Al_2O_3) 会起到 Zener 钉扎的作用, 抑制晶粒长大。

关于球磨过程中产生的 Zener 钉扎(弥散相钉扎)作用, 有些人正在对其进行研究^[17]。根据 Zener 钉扎理论, 随着晶界切过弥散颗粒的最大截面处以后, 界面面积将会逐步增大, 这样总表面能也会增加。这样 Zener 钉扎作用力在晶界处产生来阻止晶界的迁移。如果假设在半径为 R 的颗粒作用下, 稳定晶粒尺寸为 D , 那么所需钉扎颗粒的体积分数 f

就是 $1.33R/D$ 。考虑本实验中材料的晶粒大小和颗粒尺寸情况, 假设晶粒大小为 250 nm, 颗粒半径为 5 nm, 那么所需颗粒的体积分数为 2.26%, 显然材料中并没有这么多弥散颗粒的存在。由此断定 Zener 钉扎作用并不是唯一的稳定晶粒大小的因素。球磨中引入的杂质元素固溶作用在稳定晶粒大小中也会起到积极作用。Koch 等^[18] 曾经提出合金元素置换固溶入基体晶格中去后, 将稳定基体的晶粒大小, 而间隙固溶原子则不能起到作用。由此认为球磨中的杂质 Fe、Ni 原子也会抑制晶粒的长大。而 O 原子在这里将不会起到作用。

3 结论

采用液氮球磨和真空热压技术制备了纳米晶 Al-10Zr-3Mg-1.8Cu (质量分数, %) 合金块体材料。合金粉末在球磨过程中, 合金原子超饱和固溶于 α (Al) 中; 热压和热挤压过程中以 $MgZn_2$ 相的形式重新析出并逐步长大; 经过固溶时效热处理后, 粗大的 $MgZn_2$ 相回溶到基体, 并以细小析出相形式分布于晶界。材料经过液氮球磨以后晶粒尺寸为 37 nm, 经过真空热压后晶粒能够保持在 100 nm。热挤压后晶粒有所长大, 晶粒大小约 300 nm, 热处理后晶粒尺寸保持不变, 纳米晶结构基本得到保持。材料的高热稳定性原因在于大量合金元素和杂质元素超饱和固溶于 Al 基体中阻止了晶粒的长大, 以及细小析出的 $MgZn_2$ 相和 Al_2O_3 颗粒相对于晶界的钉扎作用。

REFERENCES

- [1] Inoue A, Kawamura Y, Kimura H M, et al. Nanocrystalline Al-based bulk alloys with high strength above 1 000 MPa[J]. Mater Sci Forum, 2001, 360-362: 129-136.
- [2] Kumar K S, Swygenhoven H V, Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys[J]. Acta Mater, 2003, 51: 5743-5774.
- [3] Jia D, Ramesh K T, Ma E. Failure mode and dynamic behavior of nanophase iron under compression[J]. Scripta Mater, 2000, 42: 73-78.
- [4] Han B Q, Matejczyk D, Zhou F, et al. Mechanical behavior of a cryomilled nanostructured Al-7.5% Mg alloy[J]. Metal Mater Trans, 2004, 35A: 947-949.
- [5] Bonetti E, Pasquini L, Sampaolesi E. The influence of grain size on the mechanical properties of nanocrystal-

- line aluminium[J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 9: 611 - 614.
- [6] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium[J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 4019 - 4025.
- [7] Tellkamp V L, Lavernia E J. Processing and mechanical properties of nanocrystalline 5083 Al alloy [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 12: 249 - 252.
- [8] Siegel R W, Fougere G E. Mechanical properties of nanophase metals [J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 6: 205 - 216.
- [9] Kim H S. A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39: 1057 - 1061.
- [10] 卢柯, 卢磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展 [J]. *金属学报*, 2000, 36(8): 785 - 789.
LU Ke, LU Lei. Progress in mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(8): 785 - 789. (in Chinese)
- [11] Huang Z, Gu L Y, Weertman J R. Temperature dependence of hardness of nanocrystalline copper in low-temperature range [J]. *Scripta Mater*, 1997, 37: 1071 - 1075.
- [12] Dumont D, Deschamps A, Brechet Y. On the relationship between microstructure, strength and toughness in AA7050 aluminum alloy [J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 356A: 326 - 336.
- [13] 王洪斌, 刘慧敏, 黄进峰, 等. 热处理对喷射成形超高强 Al-Zr-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 Huimin, HUANG Jinfeng, et al. Effects of heat-treatment on microstructure and mechanical properties of ultrahigh strength spray deposited Al-Zr-Mg-Cu aluminum alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 398 - 404.
- [14] 程军胜, 杨滨, 张济山, 等. 块体金属纳米材料成形技术研究进展 [J]. *材料导报*, 2004, 18(11): 63 - 65.
CHENG Junsheng, YANG Bing, ZHANG Jishan, et al. Advance in research on the forming technology of bulk nanocrystalline metals [J]. *Materials Review*, 2004, 18(11): 63 - 65.
- [15] 范雄. X 射线金属学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981. 153.
FAN Xiong. X-ray Metallography [M]. Beijing: China Machine Press, 1981. 153.
- [16] 卢柯, 刘学东, 张皓月, 等. 纯镍纳米晶体的晶格膨胀 [J]. *金属学报*, 1995, 31(2): 74 - 78.
LU Ke, LIU Xuedong, ZHANG Haoyue, et al. Lattice expansion in nanocrystalline pure Ni [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, 31(2): 74 - 78.
- [17] Zhou F, Lee J, Dallek S, et al. High grain size stability of nanocrystalline Al prepared by mechanical attrition [J]. *J Mater Res*, 2001, 16: 3451 - 3458.
- [18] Malow T R, Koch C C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition [J]. *Acta Mater*, 1997, 45(5): 2177 - 2186.

(编辑 何学锋)