

文章编号: 1004-0609(2006)11-1845-05

喷射成形 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金沉淀析出强化行为^①

张永安, 王 锋, 朱宝宏, 刘红伟, 熊柏青, 石力开

(北京有色金属研究总院 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

摘 要: 采用喷射成形技术制备 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 高强铝合金, 利用力学性能测试、高分辨透射电镜 (HREM)、选区衍射 (SAED) 等手段系统研究 120 ℃ 下该合金的时效曲线和沉淀析出行为。研究表明: 该合金在 120 ℃ 时效 4 h 强度即可达到 800 MPa 以上; 16 h 达到峰时效状态, 强度可达 820 MPa, 此阶段 GP I 区和 GP II 区联合强化起主导作用; 44 h 后存在长时间的时效平台, 强度在 800 MPa 左右, 此阶段 η' 相和 η 相起主导强化作用。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 合金; 喷射成形; 沉淀析出; 力学性能

中图分类号: TG 135+.1; TG 146.2

文献标识码: A

Microstructural evolution of spray formed Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu alloy during artificial aging process

ZHANG Yong-an, WANG Feng, ZHU Bao-hong,

LIU Hong-wei, XIONG Bai-qing, SHI Li-kai

(State Key Laboratory for Fabrication and Processing of Nonferrous Metals,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu alloy was prepared by spray forming technology. The microstructural evolution and the age-hardening characteristic of spray-formed Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu alloy were studied by high resolution transmission electron microscopy (HREM) and selected area electron diffraction (SAED). The results show that the peak ultimate tensile strength (UTS) can get up to 822 MPa at 120 ℃, and the corresponding time to reach this peak strength is 16 h, the microstructure of this stage contains predominantly the spherical GP I zones and sheet GP II zones. The UTS will decrease after peak aging treatment and then keep little change for a relative long time. After 44 h, the microstructure of this stage contains predominantly the η' phase and the η phase.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu alloy; spray forming; precipitate; mechanical property

7×××系 (AlZnMgCu 系) 高强铝合金是强度最高的铝合金, 长期以来被广泛用于航空航天、核工业和交通运输领域中高强度结构件的制造, 是关键的结构材料^[1-4]。近年来, 工业发达国家通过不断优化合金成分设计、改变 7×××系铝合金中各种微量元素的添加种类及含量, 改进传统半连续制坯工艺, 应用新型制坯技术, 开发新型的热处理工艺等, 材料的极限抗拉强度 (σ_b) 范围从早期的

500~580 MPa 提高至 630~680 MPa, 甚至达到 800 MPa 以上, 同时材料的塑性、断裂韧性和耐腐蚀性能也得到了提高^[5-8]。

7×××系铝合金是典型的时效强化铝合金, 固溶处理后的 7×××系高强铝合金在后续的时效过程中, 过饱和固溶体分解, 具体沉淀顺序为^[9-13]

SSS $\rightarrow$ α + GP 区 $\rightarrow$ α + η' $\rightarrow$ α + η

其中 SSS 为过饱和固溶体, α 为析出沉淀相后的

① 基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2005CB623704)

收稿日期: 2006-03-06; 修订日期: 2006-08-14

通讯作者: 张永安, 教授; 电话: 010-82241163-209; E-mail: zhangyongan@grimm.com

固溶体, η 是与基体半共格的析出相, η 为与基体非共格的平衡析出相 (MgZn_2)。时效态的 $7 \times \times \times$ 系高强铝合金中析出相的种类、形态相对比较复杂, 处于不同处理状态的材料性能差别较大, 这主要是由不同状态的材料中的析出相的种类、数量、尺寸等所决定的。

以美国、日本、英国、德国、法国、意大利为代表的工业发达国家均在 20 世纪 90 年代初采用喷射成形技术开发成功了含 Zn 量 8% (质量分数) 以上 (最高达 14%)、 σ_0 为 780~830 MPa、 δ_0 为 4%~6% 的新一代 $7 \times \times \times$ 系超高强铝合金^[14~16]。但是大量的研究工作集中在工艺和性能, 而对于这种高合金化的快凝超高强铝合金的沉淀析出强化行为研究很少。

正是基于以上认识, 本文作者利用喷射成形技术制备了 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 高强铝合金, 研究了 120 °C 时效曲线及不同时效状态下的沉淀析出行为, 为利用喷射成形技术发展高性能的超高强铝合金奠定基础。

1 实验

喷射成形实验在北京有色金属研究总院自行研制的 SF-200 喷射成形设备上, 选用工业纯 Al、纯 Zn、纯 Mg、纯 Cu、及 AlZr 和 AlNi 中间合金。具体的喷射成形工艺参数如下: 雾化温度 800~850 °C, 雾化距离 400~500 mm, 斜喷角 20°~30°, 接收盘旋转速度 30~60 r/min, 下降速度 1~3 mm/s, 制备了 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 铝合金沉积坯件 ($d180 \sim 200$ mm)。

将沉积态合金棒坯剥皮至 $d150$ mm, 在 420 °C 挤压成 $d30$ mm 的挤压棒材, 450 °C、1 h+475 °C、1.5 h 固溶处理, 120 °C 时效处理。然后进行性能测试和组织分析, 在 JEM-2000FX 型透射电镜和 JEM-2100 型高分辨电镜上进一步观察合金的组织, 合金的力学性能测试在 MTS-810 型试验机上进行。

2 结果与讨论

2.1 时效曲线

图 1 所示为 450 °C、1 h+475 °C、1.5 h 固溶处理后 120 °C 时效曲线。由图可见, 当材料固溶处理后的极限抗拉强度达到 733~736 MPa 时, 屈服强

度为 580 MPa, 与极限抗拉强度有 150 MPa 的差值, 延伸率保持在 13.4%~14%; 时效 4 h 后极限抗拉强度增至 800 MPa 以上, 屈服强度急剧上升至 750~770 MPa, 延伸率为 11% 左右。这说明经过短时间的时效处理材料的极限抗拉强度就可上升到 800 MPa, 但是材料屈服强度上升的幅度和速率远远大于极限抗拉强度; 经过 16 h 的时效处理就达到峰时效点, 此时的极限抗拉强度可以达到 816~822 MPa, 同时延伸率仍然保持在 9%~12% 之间; 随着时效时间的延长, 极限抗拉强度略有下降, 而屈服强度基本维持在 780~800 MPa 的范围内波动, 延伸率也保持在 7%~9.5% 之间, 当时效时间达到 72 h 时仍然保持在该范围内, 即在达到峰时效后材料存在一个时效平台, 强度波动的幅度很小。

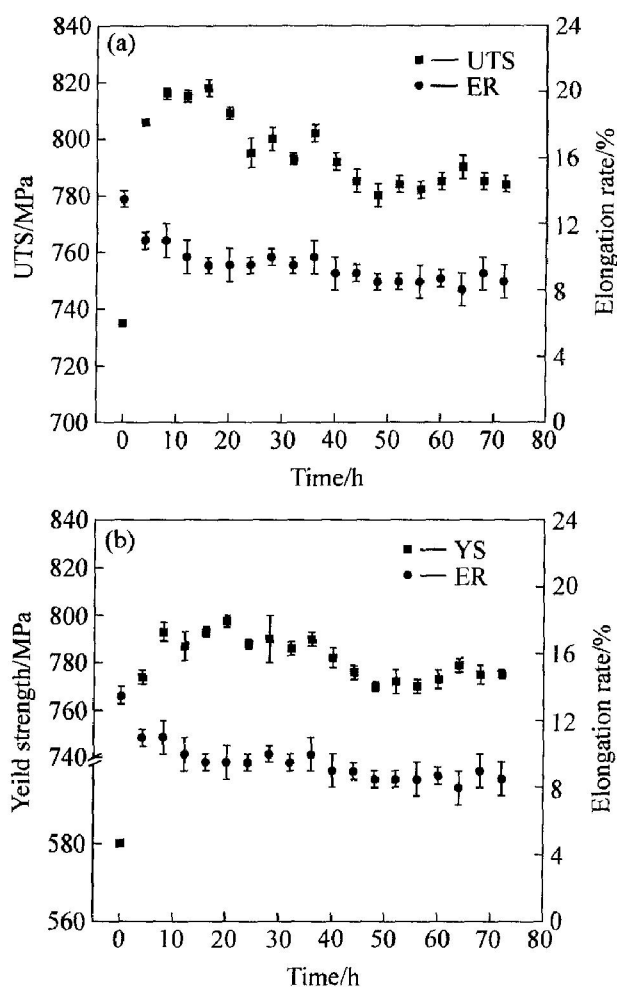


图 1 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 450 °C、1 h+475 °C、1.5 h 固溶处理后 120 °C 时效曲线

Fig. 1 Aging curve of Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu alloy at 120 °C after 450 °C, 1 h+475 °C, 1.5 h solute treatment

2.2 沉淀析出分析

为了很好地鉴别 AlZnMgCu 合金的沉淀析出

相结构和形态, HREM 分析通常从 Al 基体的 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[112]$ 晶带轴入射。图 2 所示为 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金 120 °C、1 h 时效后 HREM 像及对应的 $[100]$ 晶带轴衍射花样, 从中可以发现存在大量的直径 2~3 nm 的黑色球状聚集相, $[100]$ 晶带轴衍射花样的 $\{1, (2n+1)/4, 0\}$ 处有微弱附加斑点, 说明 GPI 区已经形成。

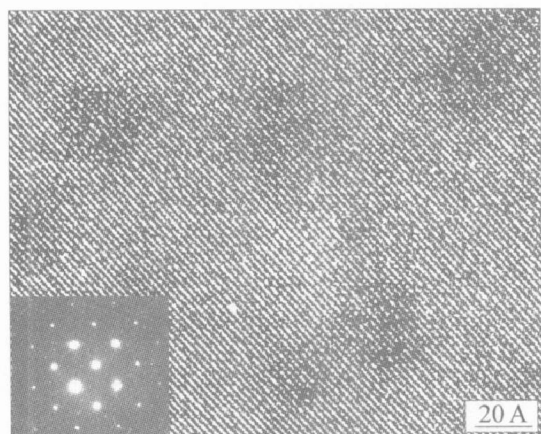


图 2 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 °C, 1 h 时效后 $[100]$ 晶带轴衍射花样及对应的 HREM 像

Fig. 2 HREM image and SAED pattern along $[100]_{\text{Al}}$ from sample aged for 1 h at 120 °C

GP II 区可以通过 $[110]$ 入射轴的 HREM 像鉴别。图 3 所示为 120 °C 时效 4 h 的 HREM 像和 $[110]$ 入射轴的衍射花样, 从中可以判断 GP II 区的存在, GP II 区大约 1 nm 厚、3~4 nm 长, 平行于 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面, 与 Al 基体完全共格, 没有明显的畸变。图 4 所示为 120 °C 时效 16 h 后 $[110]$ 晶带轴入射的 HREM 像, 从中可以发现两种类型的 GP 区 (圆盘状的 GPI 区和条状的 GP II 区), 说明在峰时效条件下 GPI 区和 GP II 区起主要强化作用。GPI 区是 Mg 和 Zn 原子团簇形成的, 主要存在于 $\{100\}_{\text{Al}}$ 面, 可在 140 °C 以下稳定存在。GP II 区是 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面的富空位的溶质原子团簇, 是 $7 \times \times \times$ 系铝合金在 450 °C 以上淬火、70 °C 以上时效时形成的。在图 4 中没有明确的证据证明半共格相 η' 的存在, 说明在此状态下 η' 不是主强化相。

图 5 所示为喷射成形 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 °C, 44 h 时效后 $[100]$ 晶带轴入射的 HREM 像。从图 5(a) 可以很明显地看出在铝基体上存在大量的球状相。图 5(b) 所示为对应的单个析出相的高分辨像, 该相与 Al 基体是半共格关系, 说明是 η' 相。另外, 此状态材料的衍射斑点证明 η 相的存在。图 5(c) 和 (d) 所示分别对应 η' 和 η 相的

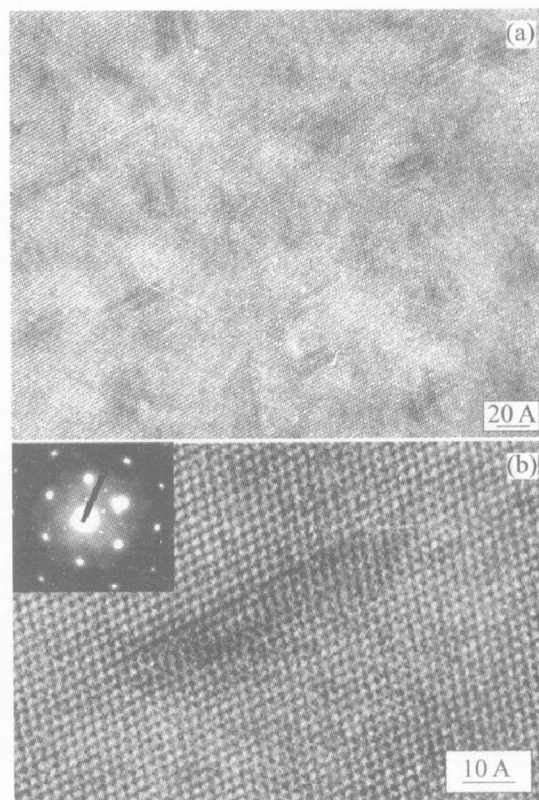


图 3 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 °C, 4 h 时效后 $[110]$ 晶带轴衍射花样及对应的 HREM 像

Fig. 3 HREM image(a) and SAED pattern(b) from sample aged at 120 °C for 4 h in $[110]_{\text{Al}}$ projection, showing GP II zones on (111) plane

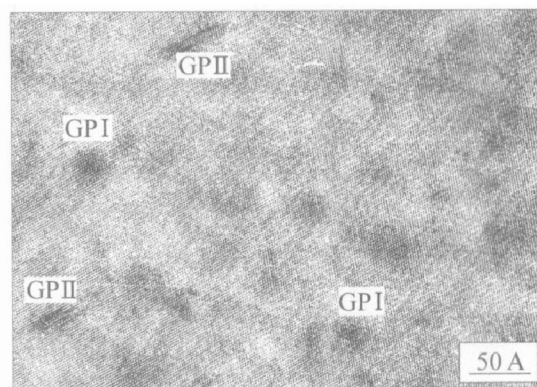


图 4 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 °C, 16 h 时效后 $[110]$ 晶带轴入射的 HREM 像

Fig. 4 HREM image along $[110]_{\text{Al}}$ from sample aged for 16 h at 120 °C

衍射斑点。

近年来国内外对 $7 \times \times \times$ 系合金在不同热处理状态时究竟是哪一种强化相起强化作用仍存在较大争议。Park 等^[9] 认为在 T6 状态时主要为 η' 相强化, 在 T73 状态时主要为 η 相强化; De Sanctis^[15] 认为喷射成形 $7 \times \times \times$ 系高强铝合金在 T6 状态下

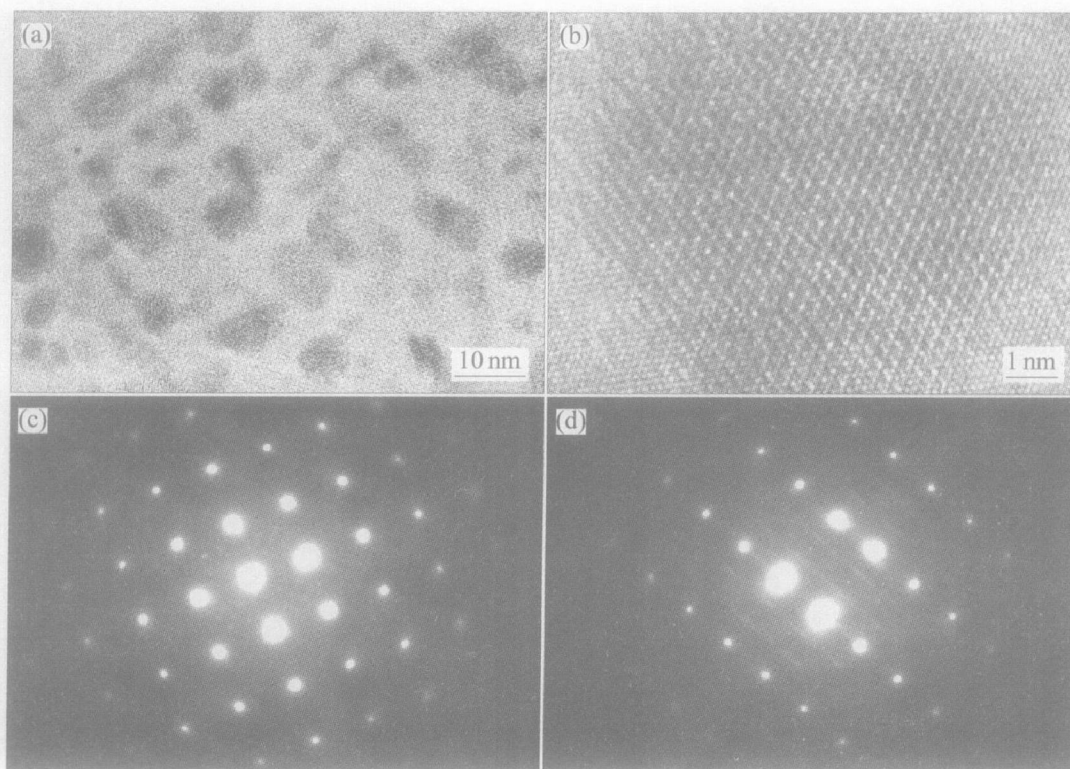


图 5 喷射成形 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 ℃、44 h 时效后 [100] 晶带轴入射的 HREM 像及衍射花样

Fig. 5 HREM images of η precipitate along $[111]_{\text{Al}}$ zone axis and SAED patterns

(a) —Low resolution; (b) —High resolution; (c) — $[100]_{\text{Al}}$; (d) — $[111]_{\text{Al}}$

主要是 GP 区和弥散的 η 相强化, 强化粒子的颗粒直径为 5 nm, 呈薄片状, 并可看到基体中还分布着许多直径 0.5~1 nm 的颗粒聚集区, 并认为这是球形有序区域开始形成的结果。Paris 等^[17] 认为 $7 \times \times \times$ 系合金在 120 ℃ 以下时效时主要为 GP 区强化, 即使在 120 ℃ 时效到峰时效点, 沉淀相仍主要是 GP 区, 而当合金过时效时, GP 区转变为 η 和 η' 相。本文作者利用高分辨透射电镜直接研究得出的结论是峰时效阶段 GP I 区和 GP II 区联合强化起主导作用, 单级过时效阶段 η' 和 η 相强化起主导作用。

3 结论

1) 喷射成形 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 ℃ 时效 4 h 后极限抗拉强度增至 800 MPa 以上; 经过 16 h 的时效处理就达到峰时效点, 极限抗拉强度可以达到 816~822 MPa, 此阶段 GP I 区和 GP II 区联合强化起主导作用; 达到峰时效后材料存在很长的时效平台, 强度波动的幅度很小。

2) 喷射成形 Al10.8Zn2.8Mg1.8Cu 合金经 120 ℃、44 h 时效后存在大的时效平台区, 此阶段

η' 和 η 相强化起主导作用。

REFERENCES

- [1] Hirsch J, Karhausen K F, Lochte L. Advances in industrial aluminum research and development [J]. Materials Science Forum, 2002, 396 - 402: 1721 - 1730.
- [2] Lukasak D A, Hart R M. Strong aluminum alloy shave airframe weight [J]. Advanced Materials and Processes, 1991, 10: 46 - 49.
- [3] Fridlyander I N. Russian aluminum alloys for aerospace and transport applications [J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 921 - 925.
- [4] Zehnder J. Aluminium in the rail transportation market [J]. Materials Science Forum, 2002, 396 - 402: 3 - 8.
- [5] Gao M, Feng C R, Wei R P. An analytical electron microscopy study of constituent particle in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 1998, 29: 1145 - 1150.
- [6] Song R G, Dietzel W, Zhang B J, et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an AlZn-MgCu allo [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 4724 - 4743.

- [7] Adrien J, Maize E, Esterez R, et al. Influence of the thermomechanical treatment on the microplastic behaviour of a wrought AlZnMgCu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 1653 - 1661.
- [8] Chinh N Q, Lendvai J, Ping D H, et al. The effect of Cu on mechanical and precipitation properties of AlZnMg alloys[J]. *Journals of Alloys and Compounds*, 2004, 378: 52 - 60.
- [9] Park J K, Ardell A J. Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al7075-T7651[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1984, 15: 1531 - 1543.
- [10] Delasi R, Adler P N. Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys: I. Matrix precipitate characterization of 7075[J]. *Metallurgical Transaction A*, 1977, 8: 1177 - 1183.
- [11] Hornbogen E. Formation of nm-size dispersoids from supersaturated solutions of aluminum[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331 - 337: 879 - 888.
- [12] Nie J F, Muddle B C, Polmear I J. Effect of precipitate shape and orientation on dispersoids strengthening of aluminum alloys[J]. *Materials Science Forum*, 1996, 217 - 222: 1255 - 1262.
- [13] Waterloo G, Hansen V, Gjønnes J, et al. Effect of predeformation and preaging at room temperature in AlZnMg(Cu, Zr) alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 303: 226 - 233.
- [14] WEI Qiang, XIONG Ba-qing, ZHANG Yong-an, et al. Production of high strength ALZnMgCu alloys by spray forming process[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(2): 258 - 261.
- [15] De Sanctis M. Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength AlZnMg-Cu alloys produced by spray deposition[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1991, 141: 103 - 121.
- [16] Salamci E. Directionality in the mechanical properties of spray cast and extruded 7 × × × series aluminum alloys[J]. *Turkish J Eng Env Sci*, 2003, 27: 169 - 176.
- [17] Paris H G, Sanders T H Jr, Riddle Y W. Assessment of scandium additions in aluminum alloy design [A]. *Proceedings of the Sixth International Conference on Aluminum Alloys*[C]. Tokyo, Japan, 1998: 499 - 504.

(编辑 何学锋)