

文章编号: 1004-0609(2005)07-1013-06

Zn 含量对喷射成形 7×××系高强铝合金 组织与性能的影响^①

张永安, 朱宝宏, 刘红伟, 张智慧, 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了不同 Zn 含量的 7×××系超高强铝合金, 研究了 Zn 含量对材料的显微组织及室温力学性能的影响。结果表明: 喷射成形工艺可显著细化晶粒, 有效抑制合金内的偏析, 获得细小、均匀的等轴晶组织, 采用相同工艺制备的不同 Zn 含量的材料的晶粒尺寸为 10~20 μm。喷射成形制备的 7×××系超高强铝合金中的主要组成相为: α(Al)、六方晶格的 MgZn₂、四方晶格的 Al₂Cu 和面心斜方晶格的 Al₂CuMg。Zn 含量在 9.5%~11.5% 时, 经过适当的热处理, 材料的强度可以达到 800 MPa 以上。综合考虑材料的组织和性能, 确定喷射成形 7×××系铝合金中的 Zn 含量应控制在 9.5%~11.5%。

关键词: 7×××系高强铝合金; 喷射成形; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 135; TG 146.2

文献标识码: A

Influence of Zn content on microstructure and properties of spray-formed 7××× series aluminum alloys

ZHANG Yong-an, ZHU Bao-hong, LIU Hong-wei,

ZHANG Zhi-hui, XIONG Bai-qing, SHI Li-kai

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

Abstract: The ultra-high strength aluminum alloys with high Zn content were prepared by spray forming technology, and the microstructure and properties of alloys were studied. The results show that the as-deposited materials reveal a spheroid grain morphology with an average grain size of 10~20 μm. XRD analysis results indicate that the as-deposited alloys consist of α(Al), MgZn₂, Al₂Cu and Al₂CuMg phases. The ultimate tensile strength of the alloy with 9.5%~11.5% Zn content can get to 815 MPa after T6 heat treatment. Based on the microstructure and properties, the Zn content should be controlled between 9.5% and 11.5%.

Key words: ultrahigh-strength aluminum alloy; spray forming technology; microstructure; mechanical property

7×××系(AlZnMgCu 系)高强铝合金是以航空航天用材为背景研制并发展起来的一类铝合金材料, 长期以来被广泛用于各种飞机机身、机翼梁、机舱壁板、核工业和火箭高强度结构件的制造, 是世界各国航空航天工业中不可缺少的重要材料^[1~4]。近年来, 工业发达国家通过不断优化合金成分、改变 7×××系铝合金中微量元素的添加种类及含量、

改进半连续制坯工艺、开发新型的热处理工艺, 使该材料的极限抗拉强度(σ_b)从早期的 500~580 MPa 提高至 630~680 MPa, 同时材料的塑性、断裂韧性和耐腐蚀性能也得到提高^[5~8]。

目前各国材料工作者已达成共识的是材料的强度随着 7×××系合金中(Zn+Mg)含量的增加而提高, 但由于随着 7×××系铝合金中 Zn 含量的增

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA332030)

收稿日期: 2004-10-28; 修订日期: 2005-04-26

作者简介: 张永安(1971-), 男, 博士, 教授级高级工程师。

通讯作者: 张永安, 博士; Tel: 010-82241163-209; E-mail: zhangyongan@mail.grim.com.cn

加,材料中的宏观偏析和铸造过程中的热裂倾向加大,严重影响到铸锭的成品率和材料的最终使用性能。20 世纪 90 年代初期,随着以喷射成形技术为代表的新一代快速凝固/粉末冶金工艺走向大规模应用,使得大规模制备各种实用化的 7×××系超高强铝合金材料及产品变成现实。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% 以上(最高达 14%,质量分数)、 σ_s 为 780~830 MPa、 δ_0 为 4%~6% 的新一代 7×××系超高强铝合金,但世界各国均是在传统 7×××系铝合金的基础上,对合金成分略做改进,进行的探索性研究,并未充分发挥喷射成形技术快速凝固的特点^[9-13]。

正是基于以上认识,本文作者利用喷射成形技术制备了 Zn 含量为 9%~15% 的 7 种 7×××系超高强铝合金,系统研究了 Zn 含量对材料组织及室温力学性能的影响,确定了 7×××系铝合金中适合于喷射成形工艺特点的最佳 Zn 含量,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 喷射成形设备上进行,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 ℃,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,制备出不同 Zn 含量的 7×××系高强铝合金沉积坯件(d_{180} ~200 mm)。

将沉积态合金棒坯剥皮至 d_{150} mm,在 420 ℃挤压成 d_{30} mm 的挤压棒材,然后选用了 T6 峰时效热处理工艺,T6 工艺为:450 ℃,1 h+475 ℃,

1.5 h 固溶处理+120 ℃,20 h。然后进行性能测试和组织分析,在 JSM-840 型扫描电镜上观察沉积态组织,在 JEM-2000FX 型透射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 合金成分

多年的研究结果证明 7×××系高强铝合金的强度绝对值与主合金元素总含量有很大的关系,通常随着主合金元素含量的增加而增大,但是由于受到材料制备和后续处理工艺的局限,通常对主合金元素含量有严格的限制。喷射成形技术工艺的冷却速度可以达到 $10^2 \sim 10^3$ K/s^[14, 15],所以喷射成形技术制备的材料具有元素固溶度大、晶粒细小、组织均匀、宏观及微观偏析受到抑制等快速凝固材料的优点,这就突破了传统 7×××系高强铝合金的成分设计限制,可以将合金中(Zn+Mg+Cu)总量增加至 13% 以上。为了确定不同 Zn 含量对材料组织及最终性能的影响规律,设计了 7 种不同 Zn 含量的合金,具体成分如表 1 所示。

2.2 Zn 含量对显微组织的影响

图 1 所示为在相同制备工艺条件下(即相同冷却速度),不同成分(Zn 含量从 9% 至 15%)的沉积坯件的 SEM 组织对比。从图 1 中可以看出,喷射成形工艺可以显著地细化晶粒,有效地抑制合金内的偏析,获得细小、均匀的等轴晶组织,晶内弥散分布着大量细小的一次析出相,晶界上则析出不连续的条状相,采用相同制备工艺制备的不同 Zn 含量的沉积坯件的晶粒平均尺寸约为 10~20 μm (半连续铸造的材料晶粒尺寸在 100 μm 以上)。从图 1 还可看出 8.5%~10.5% Zn 含量的合金沉积坯件

表 1 设计的新型合金成分

Table 1 Compositions of new type alloys (mass fraction, %)

Alloy	Zn	Mg	Cu	Zr	Ni
Al9Zn2.8Mg1.8Cu	8.5~9.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al10Zn2.8Mg1.8Cu	9.5~10.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al11Zn2.8Mg1.8Cu	10.5~11.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al12Zn2.8Mg1.8Cu	11.5~12.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al13Zn2.8Mg1.8Cu	12.5~13.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al14Zn2.8Mg1.8Cu	13.5~14.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1
Al15Zn2.8Mg1.8Cu	14.5~15.5	2.6~3.0	1.6~2.0	0.12~0.16	0.1

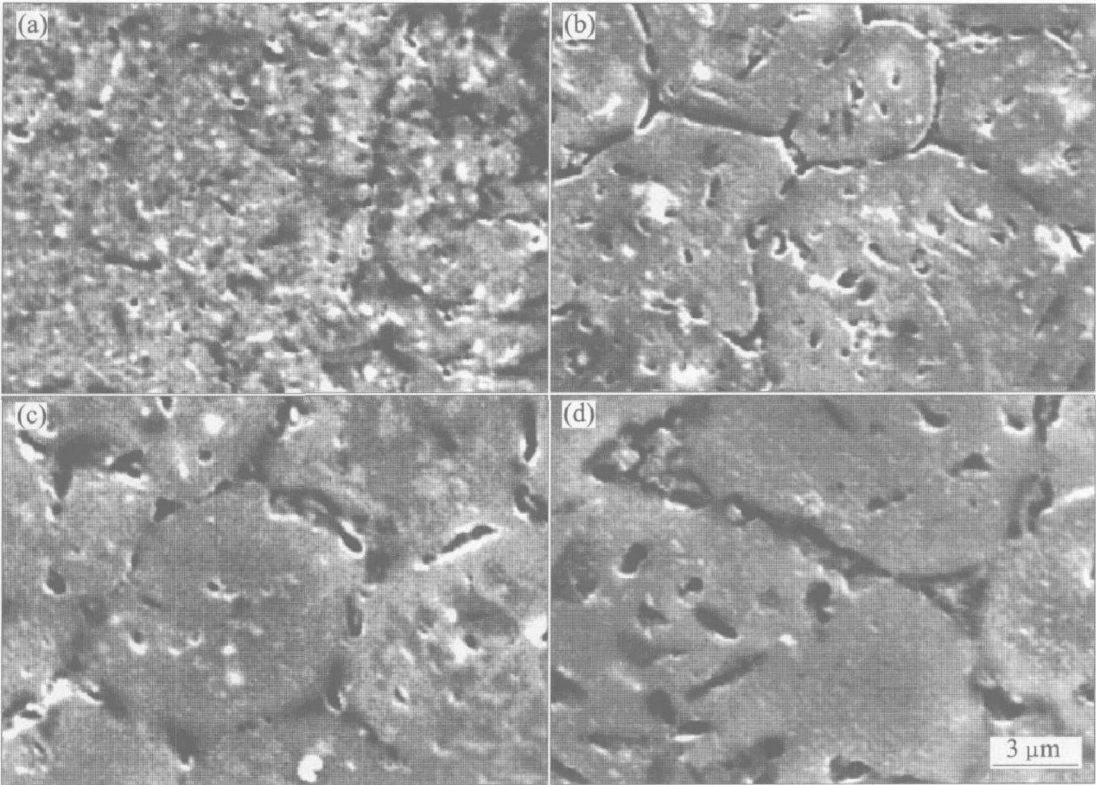


图 1 不同 Zn 含量沉积坯件的 SEM 像

Fig. 1 SEM photographs of spray-deposited alloys with different Zn contents
(a) -Al9Zn2.8Mg1.8Cu; (b) -Al10Zn2.8Mg1.8Cu;
(c) -Al11Zn2.8Mg1.8Cu; (d) -Al13Zn2.8Mg1.8Cu

中有一定的第二相析出物,但是晶界析出物非常少;而当 Zn 含量达到 11.5% 时,晶内析出物变化不大,晶界析出物逐渐增多,但晶界析出物数量和尺寸均在可接受的范围内;而当 Zn 含量达到 13.5% 时,晶界的析出物明显增多,晶界逐渐增厚。

Zn 在高温下的极限固溶度可以达到 82.2%,而在室温下的平衡固溶度只有 4%,虽然喷射成形所制备的材料在凝固时固/液界面推进速度很快,发生了溶质捕获,可以大幅度提高固溶度,但是喷射成形制坯工艺的沉积成形阶段的冷却速度只有 $10^2 \sim 10^3$ K/s,因此 Zn 在 Al 基体中的实际固溶量有一定限度,从组织分析结果来看,Zn 含量应控制在 11.5% 以下。

2.3 沉积态材料相组成分析

从沉积坯件的 XRD 分析结果(图 2)可知,喷射成形制备的超高强 Al11Zn2.8Mg1.8Cu 合金中的主要组成相为: α (Al)、六方晶格的 $MgZn_2$ 、四方晶格的 Al_2Cu 和面心斜方晶格的 Al_2CuMg 。另外,从 X 射线衍射谱中衍射峰的强度可以判断 $MgZn_2$ 含量较多。

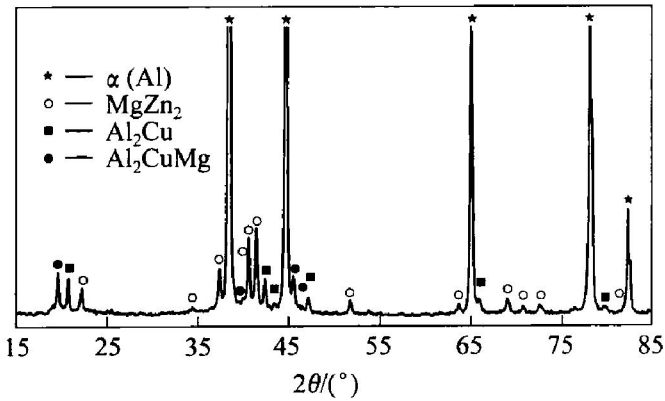


图 2 沉积态 Al11Zn2.8Mg1.8Cu 的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD pattern of as-deposited Al11Zn2.8Mg1.8Cu alloy

2.4 沉积坯件的透射电镜分析

图 3(a) 所示为 Al11Zn2.8Mg1.8Cu 沉积坯件在透射电镜下的组织形貌,可以发现,晶粒内第二相呈针状、块状 2 种形态,晶界上有不连续的块状和类似骨骼状相形成,分别利用能谱和衍射花样,对这些组成相的成分及结构进行分析。

图 3(a) 中呈块状的 b 相,经过 EDS 成分分析发现,各元素摩尔分数分别为: 9.39% Al、48.21%

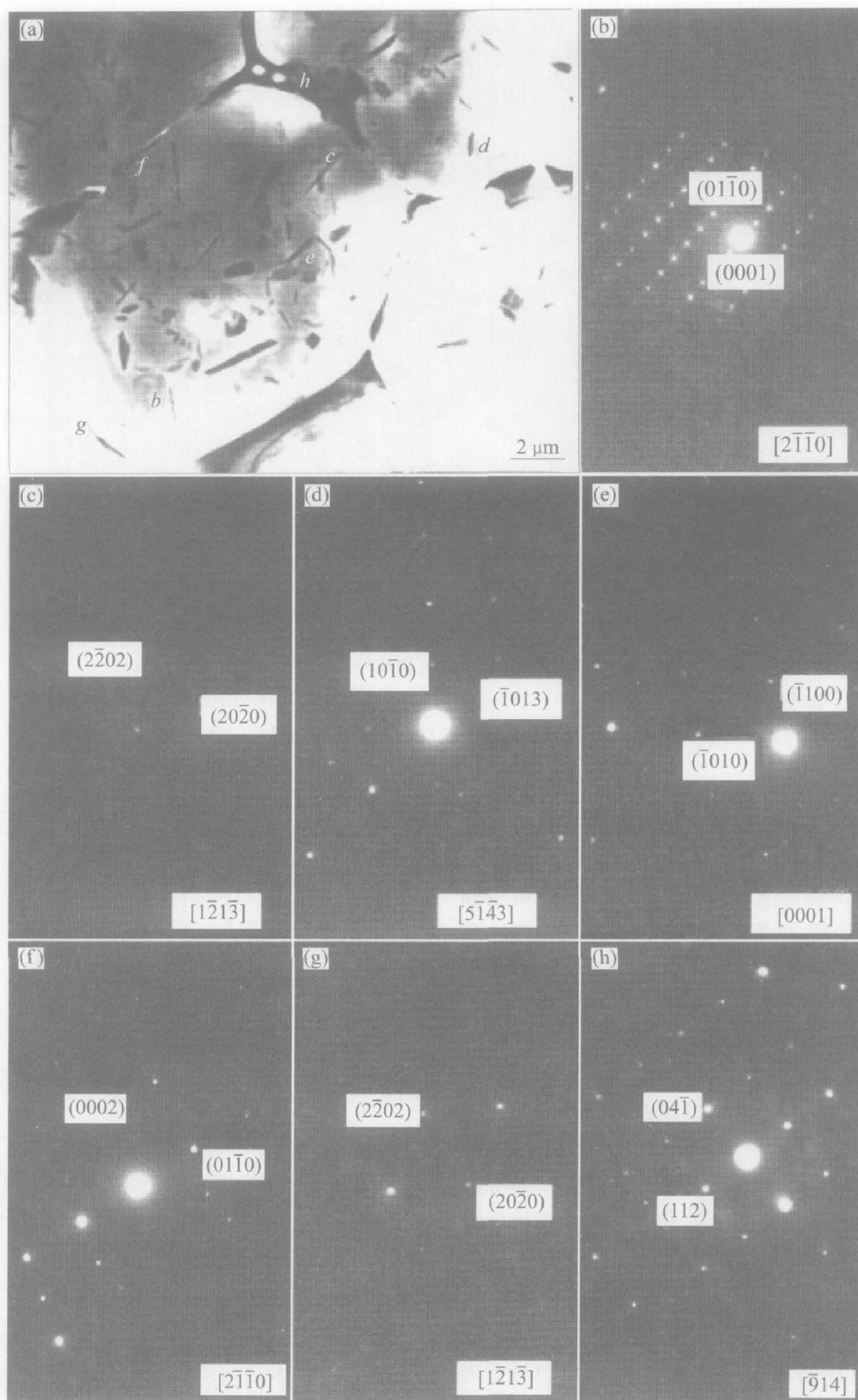


图 3 沉积态 Al₁₁Zn_{2.8}Mg_{1.8}Cu 合金的透射电镜照片和衍射花样

Fig. 3 TEM morphology and diffraction patterns of spray-deposited Al₁₁Zn_{2.8}Mg_{1.8}Cu alloy

(a) —Morphology; (b) —*b* phase; (c) —*c* phase; (d) —*d* phase;
(e) —*e* phase; (f) —*f* phase; (g) —*g* phase; (h) —Triangle grain boundary

Zn、31.89% Mg 和 10.51% Cu; 图 3(a) 中的针状相 *c*、*d* 和块状相 *e*、*f* 的 EDS 成分分析表明各元素的含量与 *b* 的相似, 锌与铜原子含量之和与镁原子含量之间基本符合 2:1 的化学计量比, 可以判断这些尺寸细小的第二相为 $Mg(Zn, Cu)_2$ 。能谱分析中出现铜的主要原因是铜原子的替代作用, 在某些相中铜原子会置换锌原子使 $MgZn_2$ 转变成为 $Mg(Zn, Cu)_2$, 但是 $MgZn_2$ 的晶体结构不会改变。对图 3(a) 中标出的不同形貌的相分别进行选区电子衍射分析, 得到的衍射花样如图 3(衍射花样编号分别对应图 3(a) 中 7 种不同形态相) 所示, 经过衍射花样标定, 确定块状、针状和晶界上的不连续针状相均为 $MgZn_2$ 相。图 3(h) 为三角晶界的衍射花样, 经过分析标定为 Al_2CuMg 相。

2.5 Zn 含量对力学性能的影响

图 4 所示为不同 Zn 含量的材料在 450 °C, 1 h + 475 °C, 1.5 h + 120 °C, 20 h(近似 T6 状态) 时的力学性能。从图 4 中可以发现: $Al9Zn2.8Mg1.8Cu$

合金的极限抗拉强度可以达到 770~790 MPa, 此时材料的延伸率为 9.5%~10%; $Al10Zn2.8Mg1.8Cu$ 合金的极限抗拉强度可以达到 805~815 MPa, 延伸率为 10%~11%; $Al11Zn2.8Mg1.8Cu$ 合金的极限抗拉强度可以达到 810~815 MPa, 延伸率为 7%~10%; $Al12Zn2.8Mg1.8Cu$ 合金的极限抗拉强度下降为 776~785 MPa, 延伸率为 6.0%~7.5%; 随着 Zn 含量进一步增至 15%, 材料的极限抗拉强度下降至 600~630 MPa, 延伸率也下降至 5.5%~7%。

综合来看, Zn 含量在 9.5%~11.5% 时强度和塑性比较均衡, 经过近似 T6 处理, 材料的强度可以达到 815 MPa, 同时延伸率保持在 7%~11%。而当 Zn 含量达到 12% 时, 虽然材料的强度仍然可以保持较高的水平, 但是塑性已经发生明显的下降, 这主要是当 Zn 含量过剩以后, 除了在 Al 基体中固溶和形成较小的 $MgZn_2$ 相、S 相以外, 还会形成的大量大尺寸的 T 相。这些相在后续热变形加工和热处理过程中很难完全回溶, 形成的大尺寸相残留在 Al 基体和晶界上, 所以在强度仍然处在较高的水平下, 塑性急剧下降。因此喷射成形 7××× 系超高强铝合金中 Zn 含量应该设计控制在 9.5%~11.5%。

3 结论

1) 喷射成形工艺可以显著细化晶粒, 不同 Zn 含量的沉积坯件的晶粒平均尺寸约为 10~20 μm。XRD 和 TEM 分析结果表明, 沉积坯件中的第二相主要为六方晶格的 $MgZn_2$ 、四方晶格的 Al_2Cu 和 Al_2CuMg 相。

2) Zn 含量在 11.5% 以下时, 晶内和晶界析出物的数量和尺寸均较小; 而当 Zn 含量达到 13.5% 时, 晶界的析出物明显增多, 晶界逐渐增厚; Zn 含量在 9.5%~11.5% 时, 喷射成形 7××× 系超高强铝合金的强度和塑性比较均衡, 经过近似 T6 处理, 材料的强度可以达到 800 MPa 以上, 同时延伸率保持在 7%~11%。综合考虑喷射成形 7××× 系超高强铝合金的组织与性能, 确定喷射成形 7××× 系铝合金中的 Zn 含量应控制在 9.5%~11.5%。

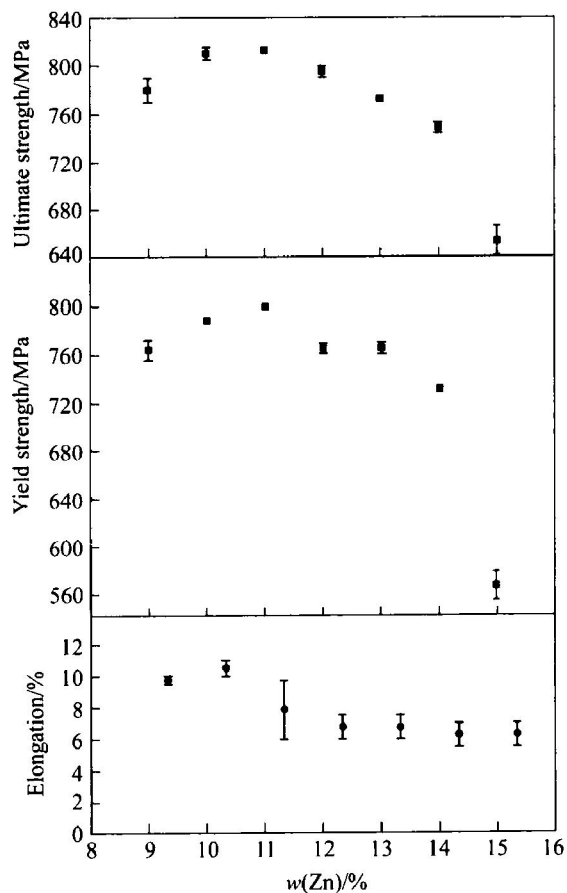


图 4 不同 Zn 含量的材料在 T6 处理后的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of spray-deposited alloys with different Zn contents after T6 treatment

REFERENCES

- [1] Hirsch J, Karhausen K F, Lochte L. Advances in industrial aluminum research and development[J]. Ma-

- terials 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 - 51.
- [3] Fridlyander I N. Russian aluminum alloys for aerospace and transport applications [J]. Materials Sci 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(A): 1145 - 1152.
- [6] Song R G, Dietzel W, Zhang B J, et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an AlZn-MgCu alloy [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 AlZn-Mg alloys [J]. Journals of Alloys and Compounds, 2004, 378: 52 - 60.
- [9] Lengsfeld P, Juarez J A, Lavernia E J, et al. Microstructure and mechanical behavior of spray deposited Zn modified $7 \times \times \times$ Al alloys [J]. Inter J of Rapid Solidification, 1995, 8: 237 - 265.
- [10] 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.
- [11] Sanctics M De. Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength AlZnMg-Cu alloys produced by spray deposition [J]. Materials Science and Engineering, 1991, A141: 103 - 121.
- [12] Salamci E. Directionality in the mechanical properties of spray cast and extruded $7 \times \times \times$ series aluminum alloys [J]. Turkish J Eng Env Sci, 2003, 27: 169 - 176.
- [13] Duan X M, Hao Y Y, Grant N J, et al. Liquid dynamic compaction of aluminum alloy 7150 [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1993, 29(2): 149 - 159.
- [14] 张永安, 熊柏青, 石力开, 等. 喷射成型过程中雾化粒滴的数值模拟 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(S1): 78 - 83.
- ZHANG Yong-an, XIONG Ba-qing, SHI Li-kai, et al. Computer simulation of droplets in flight stage during spray forming process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 78 - 83.
- [15] 张永安, 熊柏青, 石力开, 等. CuCr25 触头材料的喷射成形制备及组织分析 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1067 - 1070.
- ZHANG Yong-an, XIONG Ba-qing, SHI Li-kai, et al. Spray forming process and microstructure of CuCr25 contactor material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1067 - 1070.

(编辑 杨 兵)