

文章编号: 1004-0609(2004)03-0398-07

热处理对喷射成形超高强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的影响^①

王洪斌¹, 刘慧敏¹, 黄进峰¹, 张济山¹, 张永安², 熊柏青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: 研究了 2 种不同热处理方式对喷射成形超高强度 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的显微组织和力学性能的影响。观察了沉积态、挤压态、固溶及时效处理后样品的显微组织, 对经时效处理的样品进行了力学性能测试。结果表明: 沉积态合金晶粒均匀细小; 挤压态合金存在大量的第二相颗粒, 为富铜相; 固溶处理后, 合金出现了再结晶现象。在 T6 条件下, 采用常规 470 ℃单级固溶和时效处理, 其抗拉强度仅为 710 MPa, 延伸率为 6.5%; 采用双级固溶和时效处理, 其抗拉强度超过 800 MPa, 延伸率达到 9.3%。

关键词: 超高强度铝合金; 固溶处理; 时效处理

中图分类号: TG 146.2; TF 124.391; TG 156.9

文献标识码: A

Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ultra-high strength spray deposited Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy

WANG Hong-bin¹, LIU Hui-min¹, HUANG Jin-feng¹, ZHANG Ji-shan¹,
ZHANG Yong-an², XIONG Bai-qing²

(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 microstructures of as-deposited, extruded and heat treated ultra-high strength aluminum alloys (Al-Zn-Mg-Cu) were investigated. The tensile properties of the heat-treated alloys were tested. The results show that fine and homogeneous grain structure is obtained in as-deposited alloy. However, there are a large amount of Cu-rich particles as determined by energy dispersion spectroscopy (EDX) in as-extruded alloy. The recrystallization occurs in the heat-treated alloy. On the condition of T6 treatment, the ultimate tensile strength of the alloy following single solid-solution treatment is kept on no more than 700 MPa with an elongation of 6.5%. However, the tensile strength of the alloy following dual solid-solution treatment is kept over 800 MPa with an elongation of 9.3%.

Key words: ultrahigh strength aluminum alloy; solid-solution treatment; ageing treatment

超高强度 Al-Zn-Mg-Cu (7000 系) 铝合金^[1~3]具有高比强度及优良的综合性能, 是航空航天、交通运输及其他工业部门的重要结构材料。通过选择合适的制坯工艺及热处理制度, 这种材料能够获得较高的硬度、强度和断裂韧性, 还可改善其热稳定

性, 增加抗剥落腐蚀和抗应力腐蚀的能力。特别是快速凝固(如喷射成形)技术的成功应用, 为提高铝合金的强度提供了一条新的途径。

喷射成形技术具有改善合金元素的固溶度, 减少偏析, 细化晶粒, 改善第二相的尺寸、形状及分

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2001AA332030)

收稿日期: 2003-07-03; 修订日期: 2003-11-17

作者简介: 王洪斌(1970-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 王洪斌, 电话: 010-62332244; E-mail: whbvip@tom.com

布等优点, 受到了广泛的重视。美国、德国、瑞士等国^[4-9]已开展了喷射成形超高强度铝合金的研究, 取得了一定的成果。中国对喷射成形超高强度铝合金的研究较晚^[10, 11], 对强韧化的各种机理尚不清楚。尤其是 Zn 含量在 9% (质量分数) 以上的铝合金, 其热处理制度更加复杂, 需进一步探索。

本文的主要目的是研究具有较高 Zn 含量 (10%) 的喷射成形 Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金合理的热处理工艺。热处理制度的选择, 特别是固溶制度的选择参考了国内外的一些文献^[6-14]。这些文献中所采用的热处理制度可概括为 2 种: 一种为单级固溶处理^[6-11]; 另一种为双级固溶处理^[12-14]。2 种不同的热处理工艺导致合金的抗拉强度存在差异, 但总体上, 合金的抗拉强度能够稳定地达到 700 MPa 以上。因此, 通过研究不同热处理制度对喷射成形 Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金显微组织及力学性能的影响, 可实现优化热处理工艺的目的。

1 实验方法

喷射成形实验所用的 7000 系铝合金成分见表 1。采用的雾化气体为氮气, 雾化主气路压力为 0.5 ~ 0.65 MPa, 喷射沉积温度为 880 ℃。所得到的沉积态圆锭经机加工后 (d 122 mm) 进行热挤压, 挤压温度为 420 ℃, 挤压速度为 0.17~ 0.23 m/min, 挤压比为 24: 1, 最终挤压成为圆形棒材 (d 25 mm)。采用固溶温度 470 ℃, 保温 1 h 及 450 ℃保温 3 h+ 485 ℃保温 3 h 2 种固溶制度, 采用水淬及 120 ℃保温 24 h 的时效处理。通过 leitz-DMIXT 型光学显微镜、CAMBRIDGE-S250 型扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等对晶粒结构、形貌、分布以及

断口表面等进行了观察与分析; 采用 Leica 显微维氏硬度测量仪对单级固溶时效后的样品进行了硬度测试, 所用载荷质量为 50 g, 加载时间为 10 s; 拉伸试验在 MTS-810 力学性能实验机上进行。

表 1 实验合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of alloy (mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Zr	Ni	Al
10.01	2.86	1.70	0.13	0.15	Bal.

2 结果及讨论

2.1 沉积态组织

图 1(a) 所示为沉积态合金的典型组织形貌, 其晶粒尺寸一般为 20~ 40 μm , 晶粒形状为球形。各晶粒间晶界明显, 存在着孔隙, 孔隙大小和晶粒大小与喷射沉积时的雾化压力、沉积速率及沉积距离等因素有关。这与 Lengsfeld 等^[6, 7]研究喷射沉积 7150Al 合金时所观察到的组织形貌基本一致, 其平均晶粒尺寸在 25~ 35 μm 之间。通过 X 射线衍射分析 (图 1(b)) 可知沉积态合金由 α (Al), CuAl_2 及 MgZn_2 相组成。

2.2 挤压态组织

图 2 所示为挤压态合金的显微组织, 这与文献 [6, 9~ 11] 中的显微组织形貌相似。文献 [6] 中, 7150 $\times$ 合金挤压温度为 400 ℃和 375 ℃, 挤压比为 16: 1, 在挤压温度为 400 ℃时材料出现了再结晶, 而在 375 ℃时未发现再结晶。而本次实验采用的挤压温度为 420 ℃, 挤压比为 24: 1; 对合金显微组

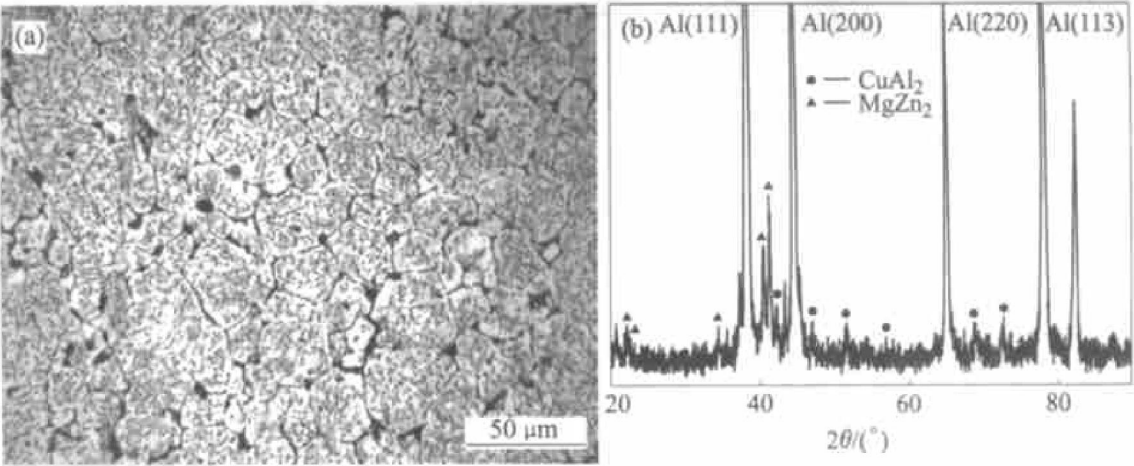


图 1 沉积态合金的显微组织和 X 射线衍射谱
Fig. 1 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of as-deposited alloy

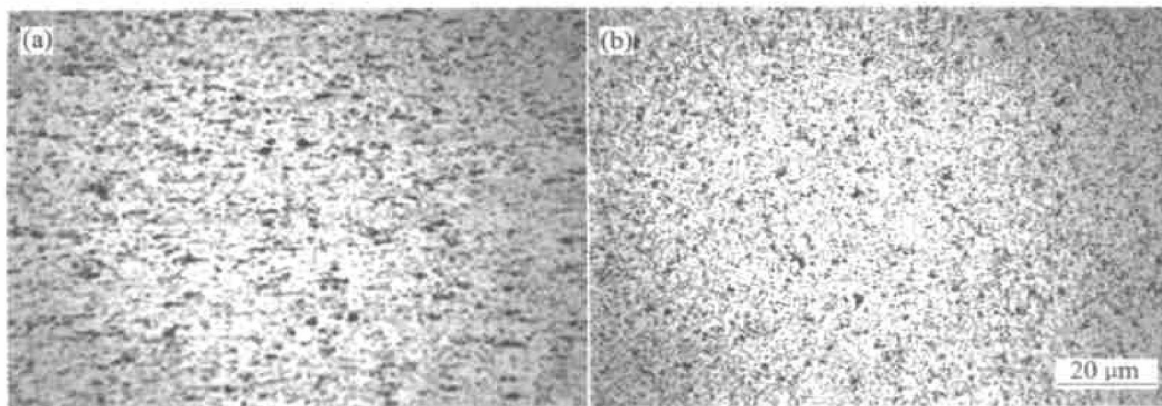


图 2 挤压态合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of as-extruded alloy
(a) —Longitude direction; (b) —Transverse direction

织进行观察, 没有发现出现再结晶, 这与文献[6]所述的结果有所不同。从图 2 中还发现, 合金内存在大量的均匀细小颗粒(黑点), EDX(表 2)分析表明这些颗粒为富铜相颗粒; 而合金内部大的颗粒(大黑点)经过能谱分析(表 3)表明为富铁相, 这属于合金的杂质相, 对合金的性能是不利的, 这种大块颗粒相的存在与母合金熔炼等因素有关。挤压棒材的 X 射线衍射分析结果与沉积态合金的衍射结果基本相同, 说明在挤压过程中合金内各相没有发生太大的变化。

表 2 富铜合金颗粒能谱数据

Table 2 EDX data of Cu-rich particle

Element	Mole fraction/%	Mass fraction/%	Error (±)	Norm mass fraction/%
Al	56.62	35.58	0.16	35.58
Cu	38.23	56.58	1.23	56.58
Zn	5.15	7.84	0.74	7.84

表 3 富铁合金颗粒能谱数据

Table 3 EDX data of Fe-rich particle

Element	Mole fraction/%	Mass fraction/%	Error (±)	Norm mass fraction/%
Mg	5.48	3.96	0.12	3.96
Al	73.12	58.70	0.35	58.70
Fe	13.89	24.28	0.77	24.28
Ni	3.36	5.13	0.64	5.13
Cu	2.92	5.53	0.66	5.53
Zn	1.23	2.39	0.60	2.39

2.3 热处理

为了研究热处理对喷射成形挤压态铝合金的显

微组织和力学性能的影响, 采用了 2 种不同的固溶处理方式。图 3(a) ~ 3(d) 所示分别为单级固溶处理及双级固溶处理的显微组织照片。

采用单级固溶处理^[6~11], 对合金进行 450, 460, 470, 480, 490, 500 °C 各保温 1 h 的固溶处理。图 3(a) 所示为 470 °C 保温 1 h 的金相照片。可以看到, 与挤压态合金相比, 第二相富铜颗粒大量溶解, 同时出现了再结晶现象, 并且再结晶晶粒明显长大。由各固溶温度下的显微组织可以发现, 随着固溶温度的升高, 第二相富铜颗粒随之减少, 再结晶晶粒发生长大。根据合金在各固溶温度下出现再结晶和第二相颗粒溶解情况, 判定 470 °C 是比较合适的固溶处理温度。

采用双级固溶处理^[12~14], 第 1 级固溶处理采用 450 °C 保温 3 h, 迅速升温至第 2 级固溶处理 (465, 475, 480, 485 °C) 各保温 3 h。第 1 级固溶处理主要是均匀化, 使 Zr 及 Ni 原子均匀扩散到晶界附近, 抑制再结晶晶粒的长大^[15, 16]; 第 2 级固溶处理的目的是通过提高固溶温度来减少第二相富铜颗粒, 使其大量溶解。图 3(b) ~ 3(d) 所示为采用 (450 °C, 3 h) + (485 °C, 3 h) 双级固溶处理的各阶段的显微组织。从图 3(b) 中发现在 450 °C 固溶时, 合金颗粒相发生溶解, 并出现了再结晶; 经 485 °C 固溶处理后(图 3(c)), 富铜颗粒相进一步减少, 再结晶晶粒进一步长大; 观察时效处理前后的显微组织(图 3(c) 和图 3(d)), 富铜颗粒相及再结晶晶粒尺寸没有太大的变化。

比较图 3(a) 和图 3(c) 发现, 采用单级 470 °C 固溶处理的第二相颗粒尺寸比采用双级 (450 °C, 3 h) + (485 °C, 3 h) 固溶处理的第二相颗粒尺寸大, 而再结晶晶粒没有双级固溶后的再结晶晶粒尺

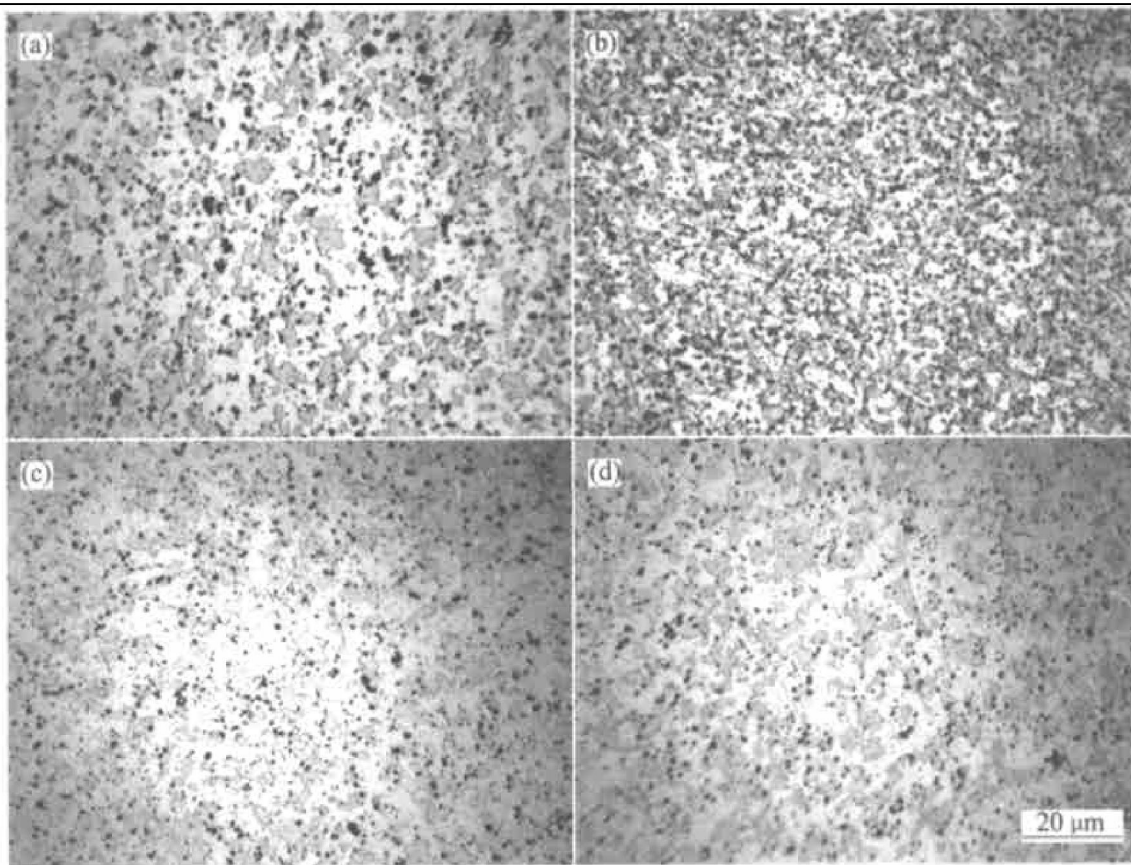


图 3 2 种固溶处理合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of solid solution treated alloy

(a) $-470\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h; (c) $-(450\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}) + (485\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h})$;
(d) $-(450\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}) + (485\text{ }^{\circ}\text{C}, 3\text{ h}) + (120\text{ }^{\circ}\text{C}, 24\text{ h})$

寸大。出现这种情况的原因, 认为是采用双级固溶处理时, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温固溶处理可消除合金内存在的挤压变形残余应力, 降低富铜颗粒及再结晶晶粒长大的动力, 从而实现均匀化的目的; 至 $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 富铜颗粒继续溶解、减小。对合金的再结晶进行分析, 认为第二相颗粒对合金的再结晶晶粒大小有影响, 这与第二相颗粒位于晶界处, 对再结晶晶粒起钉扎作用有关。

总的说来, 提高温度会使再结晶晶粒发生长大, 导致合金强度的降低, 使合金的力学性能下降; 但由于温度升高, 第二相颗粒的回溶数量会增加, 能够促进合金强化相析出的数量, 从而增加合金的强度。因此, 在不出现晶界熔化^[12]及完全再结晶, 保证第二相颗粒大量回溶的条件下, 采用升高温度的方法, 是提高强度的有效途径之一。

图 4 所示为挤压态合金单级固溶处理后的 X 射线衍射谱。可以看出 CuAl_2 及 MgZn_2 已溶解到基体中, 合金内只有 $\alpha(\text{Al})$ 相。双级固溶处理合金的 X 射线衍射结果与单级固溶处理的结果一致。但采用 X 射线衍射还无法确定单级固溶处理及双级固溶处理后, 合金回溶的量的变化。

2.4 力学性能

2.4.1 单级固溶处理

由于合金的硬度与强度之间存在一定的关系, 可以通过测量合金硬度的方法来找出合理的时效时间。采用的固溶温度为 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h; 时效温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时效时间为 3~33 h。图 5 所示为合金时效后的硬度曲线。可以看出, 在时效时间 20~25 h 之间合金存在最大硬度值, 这与文献[6~9]所述的采用 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 24 h 的结果一致。力学性能测试结果见表 4。

2.4.2 双级固溶处理

在维持第 1 级固溶处理制度不变的前提下, 对第二级固溶处理的温度进行了研究, 采用与单级固溶相同的时效制度。力学性能测试结果见表 4。

由表 4 可以看出, 合金在 2 级固溶温度为 $465\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着固溶温度的升高, 抗拉强度增大, 到 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到了强度最大值, 而到了 $485\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时强度有所下降, 这可能与前述的再结晶晶粒长大及第二相颗粒的溶解有关。

对比文献[6~11]结果可见, $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固溶 1 h 时效后, 合金的屈服强度和抗拉强度比较低。文献

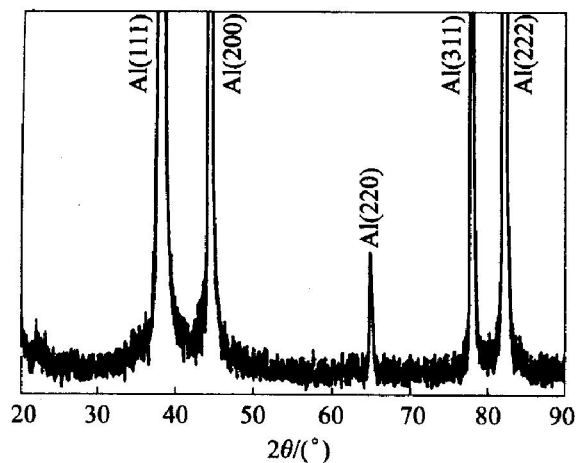


图 4 单级固溶处理合金的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern of solid-solution treated alloy

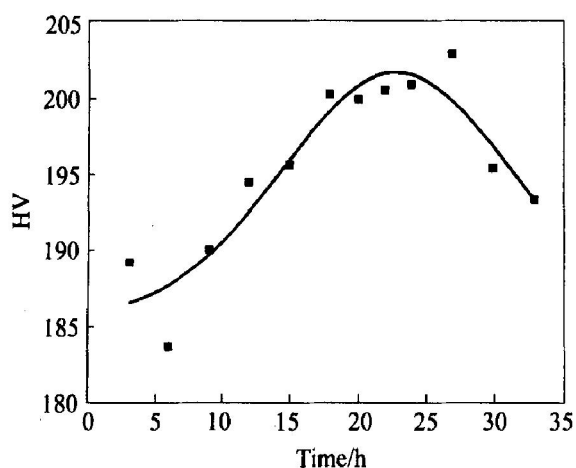


图 5 单级固溶合金在 120 °C 时效的硬度曲线

Fig. 5 Hardening curve of alloy aged at 120 °C

表 4 合金的室温拉伸性能

Table 4 Tensile properties of solid-solution treated and aged alloys

Sample No.	Heat treatment	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ / %
1	470 °C, 1 h	710	710	6.5
2	(450 °C, 3 h) + (465 °C, 3 h)	763	753	9.0
3	(450 °C, 3 h) + (475 °C, 3 h)	780	775	8.0
4	(450 °C, 3 h) + (480 °C, 3 h)	812	799	8.5
5	(450 °C, 3 h) + (485 °C, 3 h)	803	785	9.3

[6] 采用 480 °C 固溶, 抗拉强度为 818 MPa, 延伸率为 6.5%; 文献[11] 采用 460 °C 固溶, 抗拉强度为 754 MPa, 延伸率为 8%; 而本实验结果仅为 710 MPa, 延伸率为 6.5%, 这说明合金采用此种固溶处理, 延伸率比较低。文献[12] 采用(455 °C, 1 h) +

(487 °C, 2 h) 双级固溶处理, 合金屈服强度达到 770 MPa, 抗拉强度达到 805 MPa, 延伸率为 9.0%。本实验合金采用(450 °C, 3 h) + (485 °C, 3 h) 双级固溶处理后, 屈服强度达到 785 MPa, 抗拉强度达到 803 MPa, 延伸率为 9.3%。说明采用此种热处理方式具有与文献[12] 相似的特性, 并且合金的强度及延伸率比单级固溶时的强度和延伸率都得到了明显的改善, 特别是抗拉强度达到 800 MPa 以上。

由此可知, 固溶处理制度对合金的力学性能有显著影响, 本实验合金由于固溶制度的差异, 抗拉强度已相差 100 MPa 左右。为找到出现这种情况的原因, 对挤压态合金进行了 DSC 分析(图 6), 发现合金在 474.6 °C 时, 存在 1 个吸热峰。也就是说, 在 474.6 °C 时, 合金内可能存在着相变, 且此相变可能是导致合金强度和延伸率提高的重要原因。经分析认为, 这种相变导致大量的第二相溶解, 使合金的析出强化能力增强。但相变如何影响合金的强度及延伸率, 还将做进一步的研究。

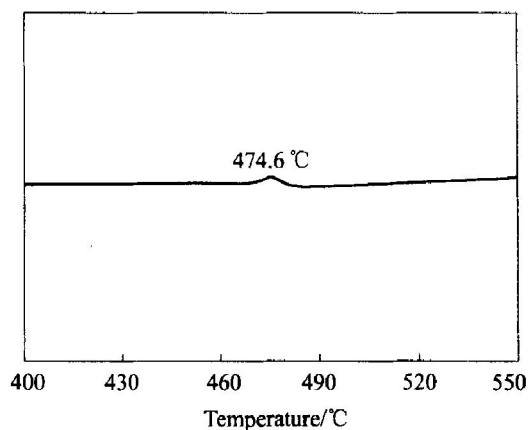


图 6 挤压态合金的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curve of extruded alloy

关于双级固溶处理显著提高合金力学性能的原因, Bruce 等^[15, 16] 认为与晶界处微量元素 Zr 及 Ni 原子抑制再结晶晶粒长大^[15, 16] 及富铜相的溶解数量有关。一般说来, 第 1 级固溶处理属于低温处理, 这种处理方式使 Zr 及 Ni 原子能够均匀细小地分布在晶界处, 达到抑制第 2 级固溶处理后再结晶晶粒长大的目的; 而单级固溶处理由于固溶温度较高, Zr 及 Ni 原子来不及均匀扩散, 直接发生了自身的长大, 从而导致其抑制再结晶晶粒长大效果的减弱。同时更高的第 2 级固溶处理温度, 使得大量的富铜相颗粒溶解, 增高了固溶度, 增加了时效析出强化效果。所以, 合金采用双级固溶处理的比采用单级固溶处理的必然具有更优越的力学性能。

图 7 所示为 2 种热处理条件下试样的断口形

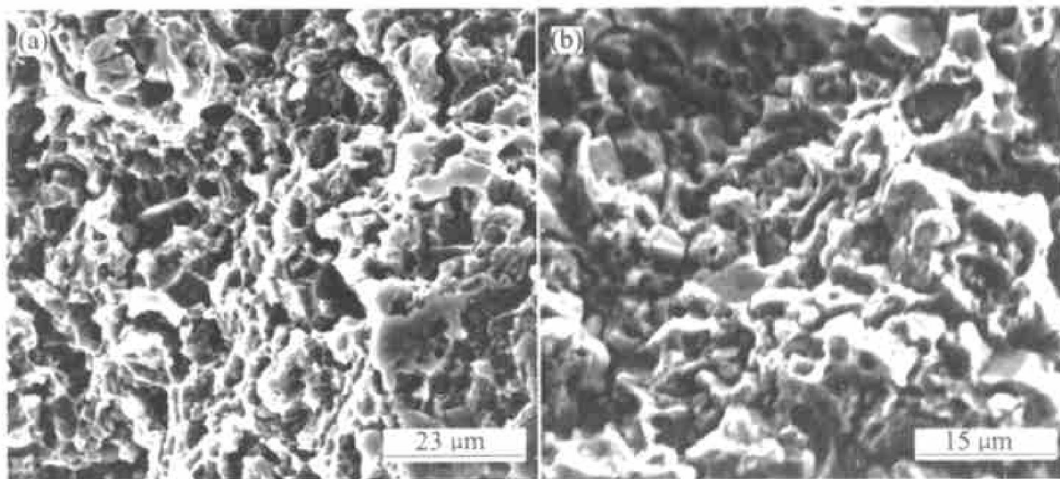


图 7 2 种固溶处理条件下合金断口的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphologies of fracture surfaces of alloys
(a) —Single solid solution; (b) —Dual solid solution

貌^[9]。图 7(a) 所示的断口形貌为蜂窝形, 韧窝周边形成塑性变形程度较大的突起撕裂棱, 这与合金内存在大量的第 2 相粒子有关; 而第 2 相粒子在拉伸变形时易形成裂纹源, 可导致性能下降。而图 7(b) 所示的断口为穿晶韧性断裂, 其晶粒尺寸为 2~5 μm, 可看到未脱落的颗粒和圆形蜂窝; 由于第二相颗粒溶解效果好, 导致裂纹源减少, 保证了强度的提高。2 种不同的断裂形貌也证实合金的强度必然不同。

3 结论

1) 喷射成形沉积态合金的显微组织为球形等轴晶粒, 晶粒尺寸为 20~40 μm, 由 α(Al), CuAl₂ 及 MgZn₂ 相组成。

2) 在挤压态合金内存在着大量第二相颗粒, 为富铜相; 在 450 °C 固溶时, 合金出现了再结晶现象, 而在 470 °C 固溶时, 合金第二相颗粒有所长大。

3) 合金在 474.6 °C 存在一个吸热峰, 故 475 °C 以上的固溶温度是最为合理的固溶温度。

4) 在 T6 条件下, 采用常规 470 °C 单级固溶时, 合金的抗拉强度仅为 710 MPa, 延伸率为 6.5%; 而采用双级固溶时, 其抗拉强度能够超过 800 MPa, 延伸率达到 9.3%。

REFERENCES

[1] 陈昌麒. 超高强度铝合金的发展[J]. 中国有色金属学

报, 2002, 12(铝合金专辑): 22~27.

CHEN Chang-qi. Development of ultrahigh-strength aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(Al Special): 22~27.

[2] 熊柏青, 张永安, 朱宝宏, 等. 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, ZHU Bao-hong, et al. High-property aluminum alloys prepared by spray-forming process[J]. Materials Review, 2000, 14(12): 50~55.

[3] 熊柏青. 喷射成形技术的产业化现状及应用发展方向[J]. 稀有金属, 1999, 23(6): 427~431.

XIONG Bai-qing. Present situation and development of spray forming technology[J]. Chinese Journal of Rare Materials, 1999, 23(6): 427~431.

[4] Plies J B, Grant N J. Structure and properties of spray formed 7150 containing Fe and Si[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1994, 30(3): 335~343.

[5] Leatham A G, Lawley A. The osprey process: principles and applications[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1993, 29(4): 321~329.

[6] Lengsfeld P, Juarez-Islas J A, Cassada W A, et al. Microstructure and mechanical behavior of spray deposited Zn modified 7xxx series Al alloys[J]. International Journal of Rapid Solidification, 1995, 8(4): 237~265.

[7] Juarez-Islas J A, Perez R. Microstructural and mechanical evaluations of spray-deposited 7xxx Al-alloys after conventional consolidation[J]. Materials Science and Engineering A, 1994, 179/180: 614~618.

[8] M-chler R, Uggowitzer P J, Solenthaler C, et al. Structure, mechanical properties, and stress corrosion behaviour of high strength spray deposited 7000 series alu-

- minum alloy [J]. Materials Science and Technology, 1991, 7: 447 - 451.
- [9] de Sanctis M. Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength AlZrMg-Cu alloys produced by spray deposition[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 141(1): 103 - 121.
- [10] WEI Qiang, XIONG Baqing, ZHANG Yong'an, et al. Production of high strength AlZrMg-Cu alloys by spray forming process[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 258 - 262.
- [11] 韦 强, 熊柏青, 张永安, 等. 喷射成形 AlZrMg-Cu 系高强度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 Baqing, ZHANG Yong'an, et al. Structure and property of high strength AlZrMg-Cu alloy by spray forming[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 279 - 283.
- [12] CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Strengthening-toughening of 7 × × × series high strength aluminum alloys by heat treatment[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 484 - 490.
- [13] 陈康华, 刘红卫, 刘允中, 等. 强化固溶对 7055 铝合金力学性能和断裂行为的影响[J]. 中南工业大学学报, 2002, 31(6): 528 - 531.
- CHEN Kang-hua, LIU Hong-wei, LIU Yurzhong, et al. The effect of promotively-solutionizing treatment on the mechanical properties and fracture of ultra high strength 7055 aluminum alloy[J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 31(6): 528 - 531.
- [14] 刘晓涛, 董 杰, 崔建忠, 等. 高强铝合金均匀化热处理[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 909 - 913.
- LIU Xiaotao, DONG Jie, CUI Jianzhong, et al. Homogenizing treatment of high strength aluminum alloy cast under electric magnetic field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 13(4): 909 - 913.
- [15] Bruce M, Claire M, Ravi S, et al. The influence of Al₃Zr dispersoids on the recrystallization of hot-deformed AA7010 alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(3): 625 - 632.
- [16] Wang S H, Uan J Y, Lui T S, et al. Examination on the aging and tensile properties of AlZrMg/Al₃Ni eutectic composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(3): 707 - 711.
- (编辑 陈爱华)