

[文章编号] 1004- 0609(2002) 02- 0226- 05

Zr 对超高强铝合金时效过程的影响^①

杨守杰, 谢优华, 陆 政, 苏 彬, 戴圣龙, 颜鸣皋

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

[摘 要] 系统研究了不同 Zr 含量的超高强铝合金的时效硬化行为, 发现: Zr 对合金的时效硬化曲线有着明显的影响, 曲线按其特征可分为 3 类, $w(\text{Zr}) \leq 0.02\%$ 和 $0.02\% < w(\text{Zr}) \leq 0.06\%$ 时, 时效硬化效果不佳, 而 Zr 含量在 $0.10\% \sim 0.16\%$ 之间的合金, 时效硬化效果良好, 峰值时效均在 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 h 左右。透射电镜分析表明, Al_3Zr 可使合金中的位错密度增高, 抑制亚晶界的移动, 在 Al_3Zr 粒子周围发现了尺寸较大的 η 相。

[关键词] 超高强铝合金, 时效, TEM, Zr

[中图分类号] TG 146. 2

[文献标识码] A

在所有铝合金中, Al-Zr-Mg-Cu 系合金的强度最高, 当添加 Mn, Cr 等元素后, 合金的抗应力腐蚀性能得到显著改善, 但合金的淬火敏感性却大大增加^[1, 2]。为此, Frindlyander 于 1956 年首次尝试在铝合金中添加 Zr 元素, 代替 Mn 和 Cr, 结果发现 Zr 同样可以改善 Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金的抗应力腐蚀性能, 而同时不会导致合金严重的淬火敏感性。Frindlyander 由此开发出了世界上第一个超高强铝合金—B96 II。之后, Zr 在铝合金中的作用引起了材料工作者的极大兴趣, 并对此展开了系统而又深入的研究^[3, 4]。Zr 元素现在已成为发展超高强铝合金的必需合金化元素。本文作者的目的是配合我国超高强度铝合金的研究, 重点考察 Zr 元素对超高强铝合金时效行为的影响, 并为合金的时效工艺提供依据。

1 实验

所采用的合金成分如表 1 所示。合金在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下等温模锻, 对锻件进行 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h+ 水淬固溶处理, 为防止自然时效过程的影响, 固溶后试样置于 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱内保存。为研究 Zr 对合金时效硬化过程的影响, 对 1[#] ~ 8[#] 试样进行 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0~ 48 h 不同保温时间的时效处理。时效后试样在 MVK-E 型显微硬度计上进行硬度测试, 载荷为 50 g, 保压时间为 10 s。

对锻压后和时效后的试样在 Philips CM 12 型

表 1 实验用合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys
(mass fraction, %)

Specimen	Zn	Mg	Cu	Zr	Al
1 [#]	8.68	2.71	2.51		Bal.
2 [#]	8.78	2.74	2.60	0.02	Bal.
3 [#]	8.61	2.70	2.52	0.05	Bal.
4 [#]	8.86	2.76	2.64	0.06	Bal.
5 [#]	8.72	2.67	2.51	0.10	Bal.
6 [#]	8.74	2.66	2.52	0.12	Bal.
7 [#]	8.95	2.78	2.70	0.14	Bal.
8 [#]	8.82	2.67	2.56	0.16	Bal.

$w(\text{Fe}) < 0.05\%$, $w(\text{Si}) < 0.05\%$

透射电镜上进行微观组织分析, 加速电压为 120 kV。透射电镜试样按常规方法制取。

2 实验结果

2.1 时效硬化曲线

不同 Zr 含量的合金在 0~ 48 h 内的时效硬化曲线如图 1 所示。图中结果显示: 超高强铝合金的时效曲线上都出现了两个时效峰, 第一个峰值均在 8 h 左右, 而第二个峰的位置与 Zr 含量有关。当 $w(\text{Zr}) \leq 0.06\%$ 时, 两个时效峰间有明显的谷底, 说明合金时效时 GP 区 $\rightarrow \eta$ 相的转变有明显时间间隔; 而当 $w(\text{Zr}) > 0.06\%$ 时, 合金的第一个时效峰变化为一个平台, 时效时间延长后, 曲线上未出现

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064907)

[作者简介] 杨守杰(1974-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2001- 07- 24; [修订日期] 2001- 09- 17

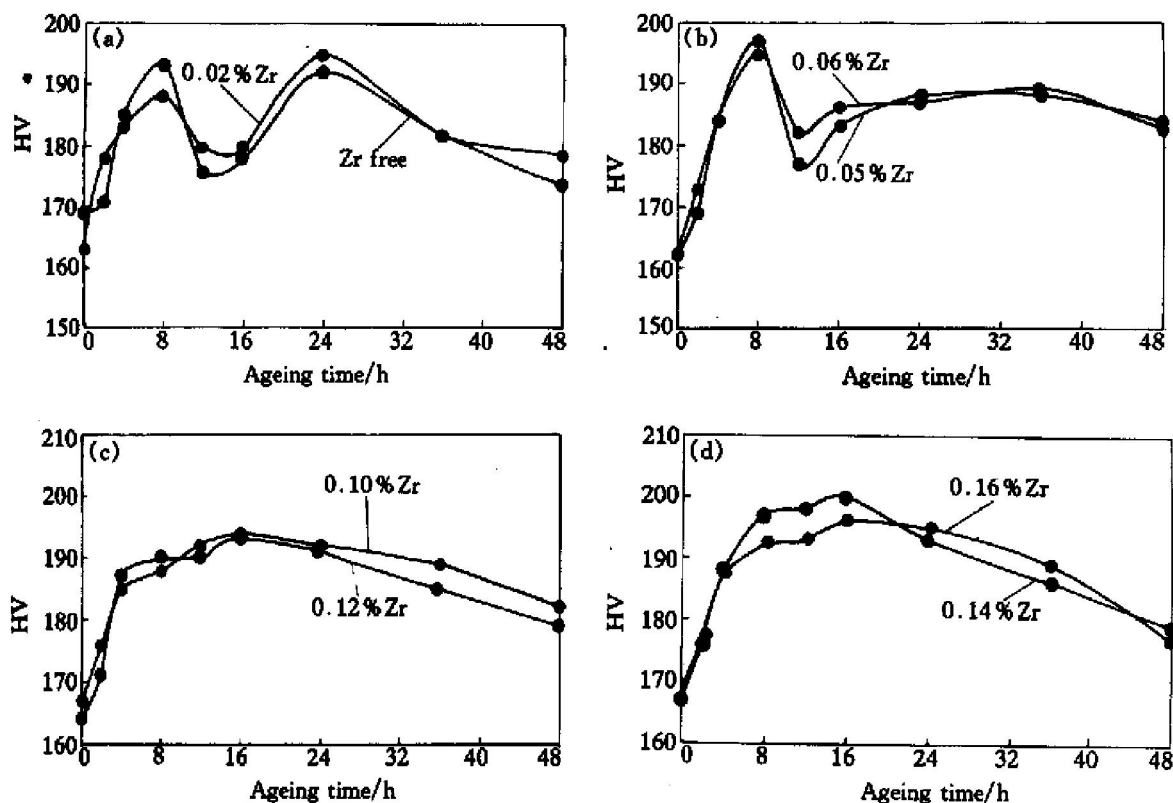


图1 合金在0~48 h的时效硬化曲线

Fig. 1 Ageing-hardening curves of alloys within 0~48 h

谷底,而是缓慢上升到第二个时效峰,这说明Zr促进了合金第二时效阶段的进程。

2.2 显微组织分析

为研究Zr对合金微观组织的影响,在Philips CM12型透射电镜上对锻压、固溶和时效后的试样进行了组织观察。图2(a)是7[#]合金(0.14%Zr)在锻压后的透射电镜照片,可以看出,Al₃Zr粒子与位错缠结在一起,从而增大了合金中的位错密度。合金经固溶处理后的透射电镜照片见图2(b),可见固溶处理虽然使合金中的位错减少,但由于Al₃Zr粒子的存在,合金内的晶体缺陷密度仍较高,这必将对后续的时效处理过程产生影响。

图3是7[#]合金在时效后的透射电镜照片。由图中可见,Al₃Zr粒子分布在亚晶界和晶内,在亚晶界上的数量较多。这些亚晶界上的Al₃Zr会对亚晶界的移动产生“拖曳”作用,从而阻碍了合金中的再结晶进程。同时发现,在Al₃Zr周围有较多尺寸较大的 η' 相析出,这说明 η' 相易在亚晶界和Al₃Zr粒子周围非均匀析出。

3 分析和讨论

Zr元素可以作为铝合金中有效的细化晶粒和

抑制再结晶的添加剂,这一点已基本得到公认,但关于Zr对铝合金时效行为的影响却有不同结论。在Al-Cu, Al-Li, Al-Cu-Li系合金的时效过程中,Zr往往促进亚稳相的析出^[5~7],但是在Al-Ag, Al-Mn, Al-Cu-Mg系合金时效过程中,Zr却抑制时效进程的发展,减少GP区及亚稳相的数量,从而降低时效效果^[8]。

Ryum^[9]研究了Al-Zr-Mg系合金的沉淀析出过程后认为,合金中可能同时存在着下列3个反应:

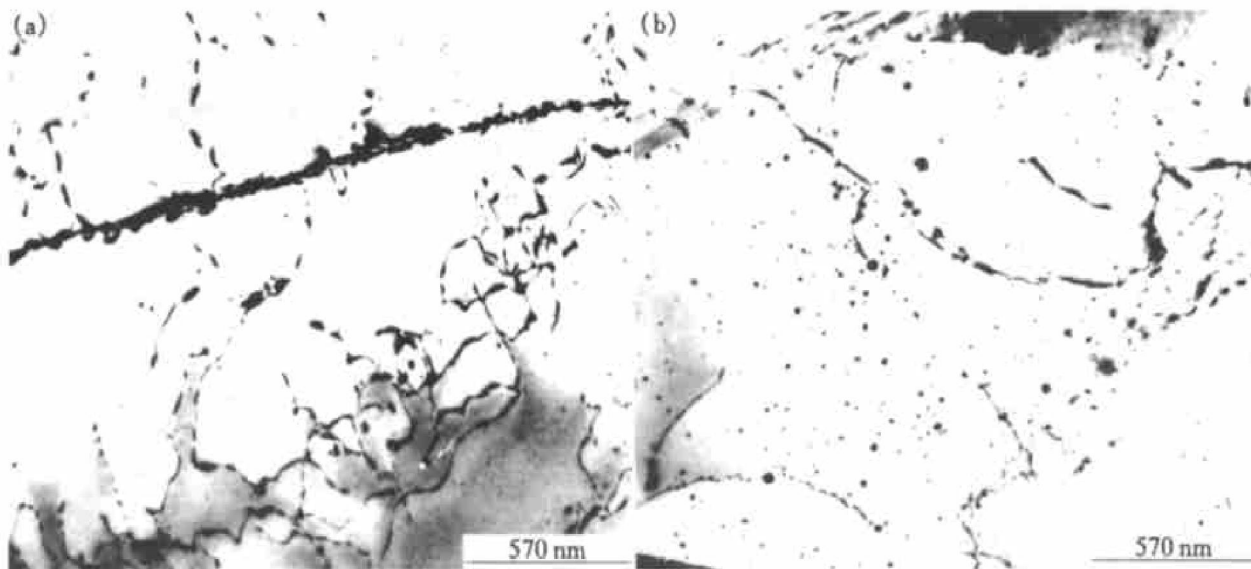
α 沉淀序列: $SSS \rightarrow \eta$

β 沉淀序列: $SSS \rightarrow GP \text{ 区} \rightarrow \eta' \rightarrow \eta$

γ 沉淀序列: $SSS \rightarrow \eta' \rightarrow \eta$

SSS代表过饱和固溶体。第一个反应因所需的能量起伏和成分起伏都较大,因此发生的几率较低,第二个反应是合金中的主要反应,第三个反应也很常见,并且认为晶界无析出带(PFZ)的形成与最后一个反应有关。Zr对Al-Zr-Mg系和Al-Zr-Mg-Cu系合金时效过程的影响实质上就是Zr对上述3个反应过程的影响。

Mukhopadhyay^[4, 10]利用差热扫描技术(DSC)研究了Zr对Al-5.75Zr-0.74Mg合金时效过程的影响。从DSC结果看,Zr阻碍了合金在时效初期GP区的形成,并使随后形成的亚稳相 η' 的数量减少。

图 2 Al_3Zr 粒子与位错的交互作用**Fig. 2** Interaction between Al_3Zr particles and dislocations

(a) —Forged; (b) —Quenched

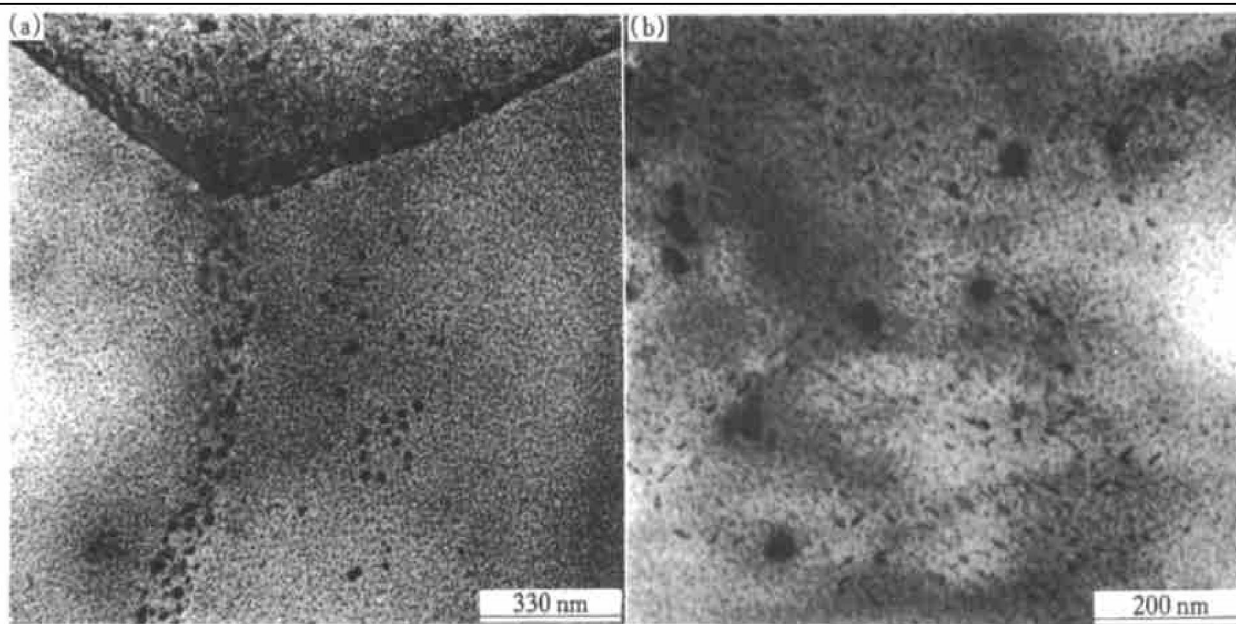


图 3 时效后合金的组织

Fig. 3 Microstructures of 7[#] alloy after ageing(a) —Subgrain; (b) — $\bar{\pi}$ phase around Al_3Zr

这主要是因为固溶在 Al 基体中的 Zr 与合金中淬火空位的结合能较高, 约为 0.33 eV。因此, 一方面 Zr 易与空位结合, 降低了合金淬火后自由空位的浓度, 从而降低了富空位 GP 区的形成; 另一方面, Zr 与空位的结合能远高于 Zn, Mg, Cu 元素的, 因此 Zn, Mg, Cu 元素的扩散速率降低, 同时也降低了富溶质原子 GP 区的形成。富空位 GP 区和达到一定临界尺寸的富溶质原子 GP 区都可作为 $\bar{\pi}$ 相的形核核心。当加入 Zr 后, 使得这两类 GP 区数量减少, 因此, $\bar{\pi}$ 相的数量也相应减少。本文作者还研究 Zr 对未时效试样的影响, 根据实验结果绘制了

图 4 所示曲线。由图中可见, 不添加 Zr 元素的 1[#] 试样硬度较高, 添加微量 Zr 后硬度迅速降低, 这一点可用 Mukhopadhyay 的观点解释, 即 Zr 的加入使合金内 GP 区形成数量减少, 从而使合金硬度降低; 但当 Zr 含量逐渐增加时, 合金的硬度又上升, 这难以用 Mukhopadhyay 的观点解释, 结合合金成分和透射电镜分析结果, 这显然应归因于合金中析出的 Al_3Zr 粒子的影响。

Chinh^[11, 12] 等人研究了 Cu, Zr 对 Al-5.7Zr-1.9Mg 合金时效过程的影响。结果发现, 同时含有 Cu, Zr 元素的合金在时效时出现双峰现象, 表现出

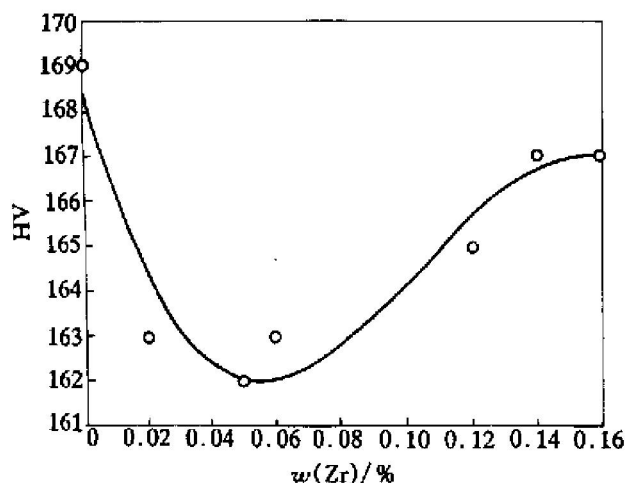


图4 Zr 含量对未时效合金硬度的影响

Fig. 4 Effect of Zr content on microhardness of alloys without aging

既类似 Al-Zr-Mg 合金又类似 Al-Zr-Mg-Cu 合金的双重行为。为解释上述实验现象, 作者提出了一个假设模型, 认为合金中存在两种类型的 GP 区: 一是不含 Cu 的三元 GP 区 a_1 , 其溶解温度低于 120 °C; 另一个是含有 Cu 元素的四元 GP 区 a_2 , 其溶解温度高于 120 °C。当合金中同时含有 Cu, Zr 元素时, Zr 的加入使合金具有细晶组织, 而 Cu 原子易于向晶界扩散, 因为淬火时的非平衡偏析, 便在晶界附近形成一个 Cu 原子耗尽层, 这样晶界附近便主要形成 α_1 型 GP 区, 而晶内主要形成 α_2 型 GP 区, Al-Zr-Mg-Cu-Zr 合金晶粒较 Al-Zr-Mg, Al-Zr-Mg-Cu 合金的细小, 因此合金中的 a_1 与 a_2 数量相当。随着时效温度的升高, 该合金表现出双重行为。本文研究结果显示, Al-Zr-Mg-Cu 和 Al-Zr-Mg-Cu-Zr 合金在时效过程中都出现了双峰现象, 这两个时效峰难以用 Chinh 的假设来解释, 而把它们解释成分别对应于 GP 区强化和 η 相强化更合理些。Zr 对合金时效行为的影响实际上与 Al_3Zr 促进 η 相的析出有关, 在时效硬化曲线上的表现之一就是 Zr 的加入使时效双峰间的谷底逐渐升高, 直至完全消失, 这一点可通过图 1 看出。其原因是 Al_3Zr 使得 η 相的析出提前, 即使得合金在时效过程中 γ 反应逐渐加强。

Mukhopadhyay 和 Chinh 都主要是考虑了时效过程中淬火空位和溶质原子的扩散问题, 然而 Zr 在铝合金中多以 Al_3Zr 的形式存在, 相对而言, 固溶在 Al 基体中的 Zr 数量较少。因此, 考察 Zr 对铝合金时效行为的影响时不能不考虑 Al_3Zr 相的影响。实际上, Zr 对超高强铝合金时效行为的影响受固溶 Zr 和 Al_3Zr 粒子两方面的作用。固溶 Zr 主要是以“Zr-空位”对的形式存在, 而 Al_3Zr 多以立方亚

稳相形式存在, 但也不排除四方 Al_3Zr 相的存在。固溶 Zr 与 Al_3Zr 对合金时效行为造成的影响是不同的。单独看固溶 Zr 的作用, 正如 Mukhopadhyay 所言, Zr 将阻碍 GP 区和 η 相的形成。而 Al_3Zr 粒子的存在将对合金产生更加复杂而又多方面的影响。首先, Al_3Zr 粒子可抑制合金中的再结晶, 使合金在热变形和热处理后仍保留较高的位错密度; 其次, 当固溶 Zr 偏聚形成 Al_3Zr 时, 会释放空位, 这些空位可能会进一步形成位错, 围绕在 Al_3Zr 粒子周围, 图 2 说明 Al_3Zr 粒子周围的位错密度的确较高; 再者, $Al_3Zr/\alpha(Al)$ 之间存在着界面错配, 这必然会引起 Al_3Zr 附近晶格的畸变, 使该地区的能量升高。因此在 Al_3Zr 周围出现了尺寸较大的 η 相, 图 3(b) 可证明这一点。

综合考虑固溶 Zr 和 Al_3Zr 的影响, 可解释 Al-Zr-Mg-Cu 超高强铝合金在时效硬化时所表现出的复杂行为。从图 1 中可见, Zr 对超高强铝合金时效行为的影响可分为 3 类: 1[#] 和 2[#] 合金为第 I 组, 3[#] 和 4[#] 合金为第 II 组, 5[#] ~ 8[#] 合金为第 III 组。在第 I 组中, 2[#] 合金中的 Zr 含量低, 析出的 Al_3Zr 极少, 此时, 固溶 Zr 对合金时效行为起决定作用。因此, 添加少量 Zr 后会引起合金第一时效峰的硬度下降。此时, 合金中主要发生 β 沉淀序列, 第二时效峰主要是由 GP 区转变的 η 相而引起。在第 II 组中, 合金内析出的 Al_3Zr 增多, 可使 β , γ 沉淀序列同时发生, 但由于 Al_3Zr 的数量不够多, η 相的形核位置较少, 而同时固溶 Zr 使得合金内由 GP 区转化成 η 相的数量也较少, 因此, 其第二时效峰值较低, 且时间较长。第 III 组合金内析出的 Al_3Zr 数量足够多, 使得 η 相的优先形核位置大大增多, 此时合金中主要发生 γ 沉淀序列, 因此可使 η 相大量而又快速的生成, 因此第二时效峰前移。

4 结论

1) Zr 对超高强铝合金的时效行为产生明显影响, 尤其是对 η 相的析出过程影响更加明显。

2) Al_3Zr 与合金中的位错缠结在一起, 增大了合金中的位错密度, 从而影响合金的时效行为。

3) 当 $w(Zr) \leq 0.06\%$ 时, 合金时效硬化效果不佳, 而 Zr 含量在 0.10% ~ 0.16% 之间的合金时效硬化效果较好, 其时效峰值均在 135 °C, 16 h 左右。

[REFERENCES]

- [1] Conserva M, Russo E di, Calni O. Comparison of the influence of chromium and zirconium on the quench sensitivity of Al-Zr-Mg-Cu alloys [J]. Metall Trans, 1971 (2): 1227– 1232.
- [2] Wagner J A, Shenoy R N. The effect of copper, chromium, and zirconium on the microstructure and mechanical properties of Al-Zr-Mg-Cu alloys [J]. Metall Trans, 1991, 22A: 2809– 2818.
- [3] Ohashi T, Zehikawa R. Duplex-precipitation hardening in Al-Zr-Mg alloys highly super-saturated with Zr [J]. Metall Trans, 1981, 12A: 546– 549.
- [4] Mukhopadhyay A K, Shiflet G J, Starke E A Jr. Role of vacancies on the precipitation processes in Zr modified aluminum based alloys [J]. Scripta Metall, 1989, 24: 307– 312.
- [5] Vecchio K S, Williams D B. Convergent beam electron diffraction study of Al_3Zr in Al-Zr and Al-Li-Zr alloys [J]. Acta Metall, 1987, 35(12): 2959– 2970.
- [6] Gayle F W, VanderSande J B. "Composite" precipitation in an Al-Li-Zr alloy [J]. Scripta Metall, 1984, 18: 473– 479.
- [7] Gailbraith J M, Tosten H M, Howell P R. On the nucleation of θ' and T1 on Al_3Zr precipitates in Al-Li-Cu-Zr alloys [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 27– 36.
- [8] Ozbilen S, Flower H M. Zirconium-vacancy binding and its influence on S' -precipitation in an Al-Cu-Mg alloy [J]. Acta Metall, 1989, 37: 2993– 3000.
- [9] Ryum N. Precipitation kinetics in an Al-Zr-Mg alloy [J]. Z Metallkd, 1975, 6: 338– 343.
- [10] Mukhopadhyay A K, Yang Q B, Singh S R. The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary Al-Zr-Mg alloy [J]. Acta Metall, 1994, 42: 3083– 3091.
- [11] Chinh N Q, Kovacs Zs, Reich L, et al. Precipitation and work hardening in high strength $\text{AlZnMg}(\text{Cu, Zr})$ alloys [J]. Materials Science Forum, 1996, 217– 222: 1293– 1298.
- [12] Chinh N Q, Kovacs Zs, Reich L, et al. Precipitation in $\text{Al-Zr-Mg}(\text{Cu, Zr})$ alloys [J]. Z Metallkd, 1997, 88 (8): 607– 611.

Influence of zirconium on ageing process in super-high strength aluminum alloy

YANG Shou-jie, XIE You-hua, LU Zhen, SU Bin, DAI Sheng-long, YAN Ming-gao
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[Abstract] The age-hardening behavior of super-high strength aluminum alloys with different zirconium contents was investigated. It is found that the influence of Zr on ageing is remarkable. The curves of age-hardening can be identified into three types according to their characteristics. When the Zr content is less than 0.06%, ageing treatment produces unexpected effect on the hardness. But when the content of Zr is between 0.10% and 0.16%, it can achieve good results through ageing and the ageing peaks almost all locate at 135 °C, 16 h. The results of TEM observation show that the Al_3Zr particles can keep a relative high level density of dislocation and retard the movement of the subgrains. It is also found that the larger and more η' phase can be observed around the Al_3Zr particles.

[Key words] super-high strength aluminum alloy; ageing; TEM; Zr

(编辑 杨 兵)