

文章编号: 1004-0609(2011)08-1820-08

## Al<sub>3</sub>Zr 析出对 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu 合金组织和 结构的影响

鲍子成<sup>1,2</sup>, 万里<sup>2</sup>, 张云崖<sup>2</sup>, 邓运来<sup>2</sup>

- (1. 中国航天科工集团 二院总装调部, 北京 100854;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 研究三级均匀化对 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu(AA7085)合金铸锭中 Al<sub>3</sub>Zr 粒子析出行为, 以及 Al<sub>3</sub>Zr 粒子析出状态对轧制板材的微结构与组织的影响。结果表明: 铸锭三级均匀化处理第二级的加热温度显著影响 MgZn<sub>2</sub> 和 Al<sub>3</sub>Zr 粒子的析出行为; 大量析出的 MgZn<sub>2</sub> 平衡相粒子作为 Al<sub>3</sub>Zr 粒子析出的异质核心, 促进了 Al<sub>3</sub>Zr 粒子在晶内和晶界的均匀析出, 弱化轧制板材中沿  $\beta$  取向线分布的 {112} <111> 和 {123} <634> 织构, 抑制了 {001} <100> 再结晶织构, 降低了再结晶分数。

**关键词:** Al-Zn-Mg-Cu 合金; 均匀化; 析出; 织构; 再结晶

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

## Effect of Al<sub>3</sub>Zr precipitation on microstructures and textures of Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu alloy plates

BAO Zi-cheng<sup>1,2</sup>, WAN Li<sup>2</sup>, ZHANG Yun-ya<sup>2</sup>, DENG Yun-lai<sup>2</sup>

- (1. The Assembly and Dispatch Department of the Second Academy, China Aerospace Science and Industry Corp, Beijing 100854, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The precipitation behaviours of the Al<sub>3</sub>Zr particles during three-staged homogenizations and the effect of precipitation status of the Al<sub>3</sub>Zr particles on the microstructures and textures of the rolled plates were investigated. The results show that the precipitation behaviours of the MgZn<sub>2</sub> and Al<sub>3</sub>Zr particles are evidently affected by the heating temperatures during the second stage of the three-staged homogenizations. Lots of rod particles of the MgZn<sub>2</sub> equilibrium phase as the heterogeneous nuclei of precipitating Al<sub>3</sub>Zr particles improve the homogeneity precipitation of the Al<sub>3</sub>Zr particles within the grains and on the grain boundary. The homogeneous Al<sub>3</sub>Zr precipitation can weaken the {112} <111> and {123} <634> textures along the  $\beta$ -fiber, inhibit the {001} <100> recrystallization texture and decrease the area and volume fraction of the recrystallization grains.

**Key words:** Al-Zn-Mg-Cu alloy; homogenization; precipitation; texture; recrystallization

铝合金均匀化处理的目的是使非平衡凝固组织溶入基体, 消除枝晶偏析<sup>[1-6]</sup>。7×××系铝合金中添加微量元素 Zr 可以在均匀化过程中形成亚稳 Al<sub>3</sub>Zr 粒子, 该粒子能减少基体在后续加工过程中发生再结晶的体

积分数, 从而提高该类铝合金材料的综合性能<sup>[7-9]</sup>。然而, Al 和 Zr 元素熔点差距大, Al-Zr 凝固时为包晶反应, Zr 原子可成为结晶核心, 富集在枝晶中间, 易形成晶内偏析。采用传统的单级均匀化工艺, 往往会在

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目(2010CB731700)

收稿日期: 2010-07-20; 修订日期: 2010-09-10

通信作者: 邓运来, 教授, 博士; 电话: 0731-88876913; E-mail: dengylcsu@126.com

晶界附近区域产生一条 Al<sub>3</sub>Zr 粒子的无沉淀析出带<sup>[10-11]</sup>。虽然, 目前对含 Zr 的 7×××系铝合金铸锭采取缓慢升温或逐级升温的均匀化技术在一定程度上可以减小无沉淀析出带的宽度, 但晶界处 Al<sub>3</sub>Zr 粒子尺寸较大、数量较少, 对随后加工过程中再结晶的抑制作用有限<sup>[8, 10-13]</sup>。因此, 要获得优异性能的 7×××系铝合金板材, 需对均匀化过程中 Al<sub>3</sub>Zr 粒子的析出行为及其对组织、织构形成的影响机理与技术途径作进一步的研究。

本文作者以实验室制备的 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu 铝合金为对象, 研究了三级均匀化过程中工艺参数对 MgZn<sub>2</sub> 和 Al<sub>3</sub>Zr 粒子析出行为的影响, 以及 Al<sub>3</sub>Zr 粒子的分布状态对轧制板材组织与织构的影响。探明 MgZn<sub>2</sub> 相粒子调控 Al<sub>3</sub>Zr 析出分布状态的均匀化原理, 获得了一种晶内、晶界 Al<sub>3</sub>Zr 粒子均匀、弥散分布的三级均匀化制度, 为制备优异综合性能的 7×××系铝合金板材提供一定的理论基础。

## 1 实验

采用高纯铝、纯锌、纯镁和铝-铜、铝-锆中间合金配料, 晶粒细化剂采用 Al-5Ti-B。用电阻炉加热, 在石墨坩埚中进行熔炼, 熔炼温度为 750~780 °C, 精炼温度为 730~750 °C, 铸造温度为 710~720 °C, 除气剂采用 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>。将铝合金熔体浇入铁模中获得 40 mm×80 mm×120 mm 的铸锭, 其化学成分如表 1 所列。随后对铸锭进行不同参数的均匀化处理, 样品的编号及具体工艺条件参数如表 2 所列。不同三级均匀化制度处理后的铸锭采用相同条件的热轧(热轧温度为 420 °C, 变形量为 70%)、固溶(475 °C, 2 h)和时效处理(120 °C, 24 h), 并分别在均匀化处理的样品编号中将“H”改为“R”、“S”或“A”。

透射样品分析在 TECNAIG<sup>2</sup> 20 型透射电镜上进行, 加速电压为 200 kV。扫描电子显微(SEM)观察与分析用 JSM-6360LV 扫描电镜及其能谱仪(EDS)附件。用 XJP-6A 型金相显微镜进行光学金相观察, 试样腐蚀试剂(Graff Sargent)成分为 1 mL HF+16 mL HNO<sub>3</sub>+3 g CrO<sub>3</sub>+83 mL 蒸馏水。物相分析采用 Rigaku D/Max 2500 型衍射仪。对于样品的织构组态, 采用 Brucker D8 Discovery 测试{111}、{200}、{220}、{113} 4 个不完全极图, 然后运用球谐函数级数展开法求出  $l=22$  的取向分布函数(ODF)<sup>[14]</sup>, 并采用织构组分分解法<sup>[15]</sup>求出“真 ODF ( $l=23$ )”, 以清除“鬼峰”。

表 1 实验所用铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of investigated Al alloy (mass fraction, %)

Alloy	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe
AA7085	7.0-8.0	1.2-1.8	1.3-2.0	0.08-0.15	≤0.08
Actual alloy	7.81	1.62	1.81	0.13	0.07
Alloy	Si	Cr	Mn	Ti	Al
AA7085	≤0.06	≤0.04	≤0.04	≤0.06	Bal.
Actual alloy	0.05	0.03	0.04	0.06	Bal.

表 2 样品的均匀化处理工艺参数

Table 2 Homogenizations technologic parameters of samples

Sample No.	Technologic parameter
M450	450 °C, 36 h
M450R	M450+(480 °C, 12 h)
M350	(450 °C, 12 h)+(350 °C, 24 h)
M350R	M350+(480 °C, 12 h)
M250	(450 °C, 12 h)+(250 °C, 24 h)
M250R	M250+(480 °C, 12 h)

## 2 实验结果

### 2.1 粗大第二相在均匀化过程中的演变

图 1 所示为采用不同温度均匀化保温后水淬获得的 M450、M350、M250 样品的金相组织。由图 1(a) 可以看出, 铸态合金经过 450 °C 保温后, 晶界连续网状非平衡共晶相及晶内独立粗大第二相基本都已溶入基体, 除晶界上还有极少量第二相粒子外。降温至 350 °C 保温时(见图 1(b)), 晶界和晶内都密集地析出条状第二相。降温至 250 °C 保温时(见图 1(c)), 晶界和晶粒中心区域的析出相同样呈明显的条状, 而在晶界至晶粒中心的大片区域则是细小弥散的球状相。

上述经均匀化保温后各状态试样的背散射组织如图 2 所示。M450(见图 2(a))样品中集中于晶界处的少量第二相为 Al<sub>2</sub>CuMg 相, 该相有可能在凝固过程中形成, 也有可能是在均匀化处理的升温过程中形成, 详细的研究可参见文献[13]。降温至 350 °C 保温时(见图 2(b)), 可以明显看出样品中晶界和晶内大量析出与基体呈一定位相关系的条状相, 且其分布弥散、均匀, 同时晶界附近有很少的细小球状相出现。降温至 250 °C 保温时(见图 2(c)), 与 M350 的析出相相比, 晶界附近析出的细小的球状相带宽化。

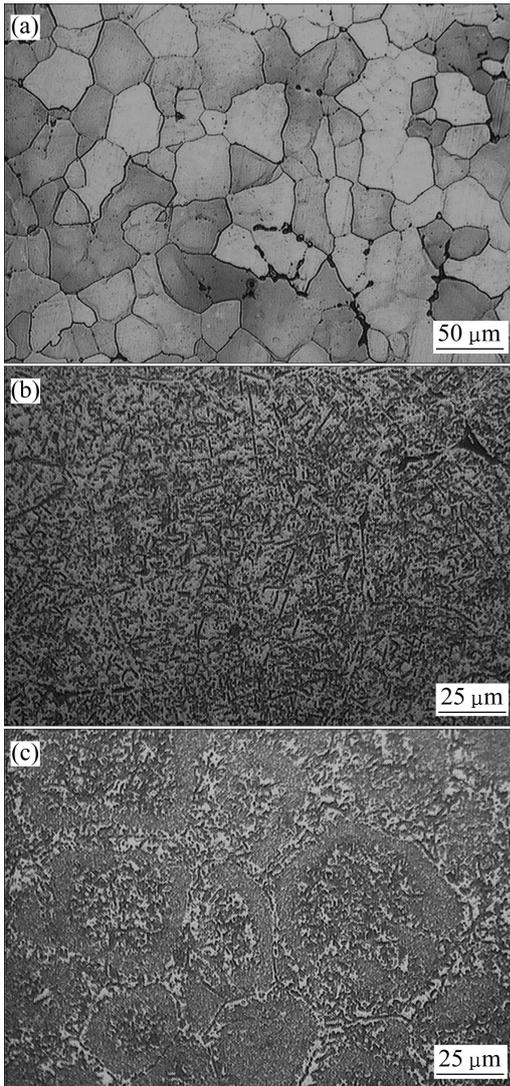


图1 均匀化保温后各状态试样的金相组织

**Fig.1** Optical micrographs of alloys after various homogenizations: (a) M450; (b) M350; (c) M250

图3所示为M450、M350和M250样品的XRD谱。从图3可见，由于M450状态下，基体组织中的第二相粒子较少，X射线探测不到，衍射曲线中仅有基体的衍射峰存在。而其他两样品的衍射谱线中，除基体的衍射峰外，均只能标识出 $MgZn_2$ 相，因此，M350和M250的析出相以 $MgZn_2$ 相为主，只是析出状态(数量、大小、形貌)在晶粒的不同区域存在差异。

## 2.2 $Al_3Zr$ 粒子的析出行为

对三极保温均匀化制度处理后的样品M450H、M350H和M250H进行了TEM观察，晶界区域与晶粒内部 $Al_3Zr$ 粒子的分布情况如图4所示。从晶粒内部的分布情况来看(见图4(a)~(c))，采用3种均匀化制

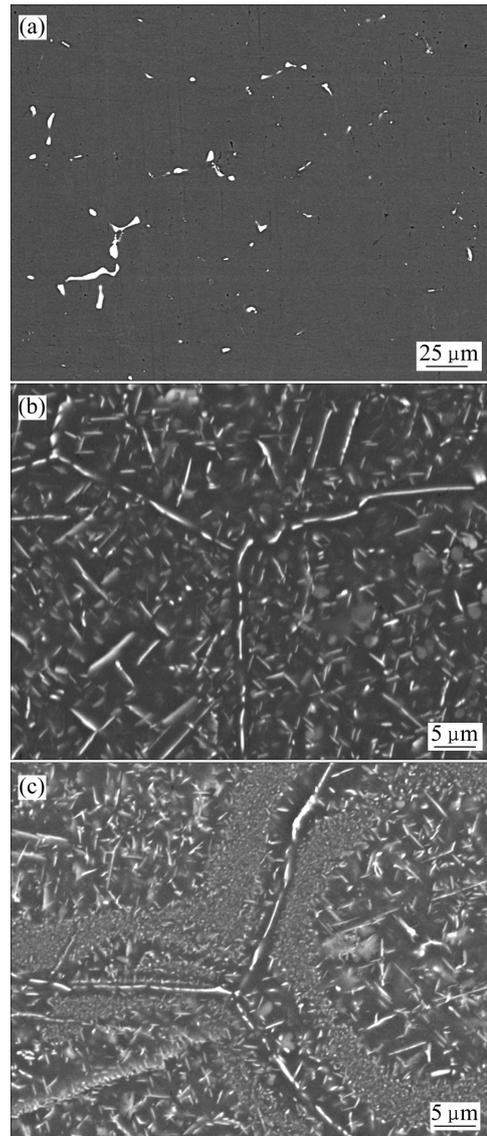


图2 均匀化保温后各状态试样的背散射照片

**Fig.2** Backscattered electron images of alloys after various homogenizations: (a) M450; (b) M350; (c) M250

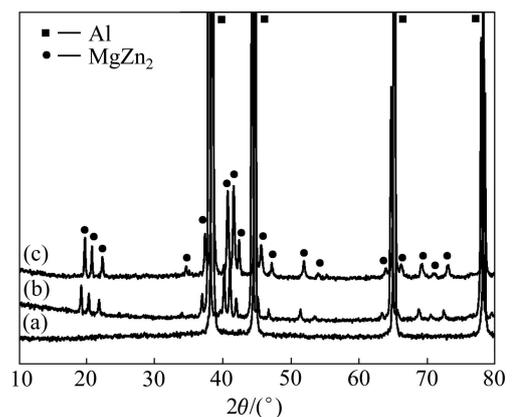


图3 均匀化保温后各状态试样的XRD谱

**Fig.3** XRD patterns of alloys after various homogenizations: (a) M450; (b) M250; (c) M350

度处理后  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子都能均匀、弥散析出。粒子形貌呈十分明显的马蹄形, 粒径尺寸大约为 20 nm。但 M350H 中  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的数量明显较其余两种制度处理后的多。而从晶界区域  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的分布情况来看(见图 4(d)~(f)), 均匀化制度对其析出情况造成的差异十分明显。M450H 中晶界区有一个很明显的  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子无沉淀析出带(PFZ), 宽度大约为 1.2  $\mu\text{m}$ 。这是因为在熔铸过程中, Al-Zr 凝固时为包晶反应, Zr 原子可成为结晶核心, 富集在枝晶中间, 产生晶内偏析。在均匀化过程中, 在晶内易于析出  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子, 而在晶界

附近由于 Zr 原子数量较少, 不易析出  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子。在 M350H 样品中, 晶界区域几乎看不出明显的无沉淀带,  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子分布均匀、弥散, 尺寸约为 10~20 nm, 这与图 4(b)中  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子在晶粒内部的分布情况相似。而在 M250H 样品中, 晶界区域有  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子析出但分布不均匀。

值得特别注意的是, 图 4 中  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的析出情况与图 2 中条状  $\eta$  平衡相分布十分相似, 这表明三级保温均匀化能运用  $\text{MgZn}_2$  相调控  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的析出状态, 减少其分布的不均匀性。因为降温形成的  $\eta$  相对

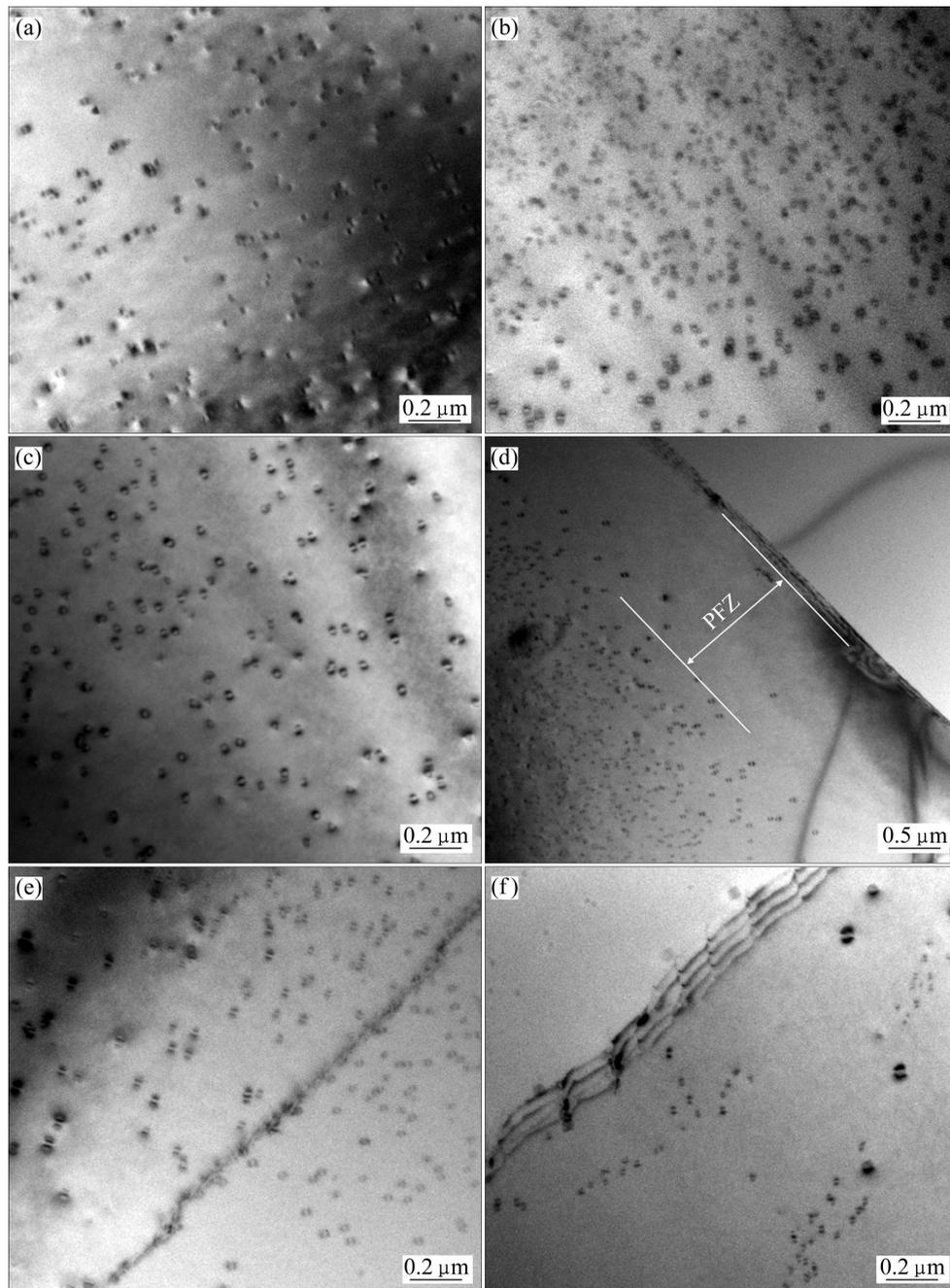


图 4 三级均匀化处理后各状态试样的 TEM 像

Fig.4 TEM images of specimens after various three-staged homogenizations: (a), (d) M450H; (b), (e) M350H; (c), (f) M250H

$\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的析出具有异质形核的作用, 可促进  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子的析出。但是,  $\text{MgZn}_2$  相的析出状态对  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子析出有很大的影响, 条状的  $\eta$  平衡相比球状相具有更大的尺寸与界面能, 只有使其在晶粒范围内均匀分布, 才能促进  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子均匀、弥散析出。

### 2.3 热轧板及其固溶后的组织组态

图 5 所示为不同均匀化制度处理铸锭在相同条件热轧和固溶处理样品的“真 ODF”。图中取向密度( $f(g)$ )等高线水平分别为 1.0、2.0、4.0、6.0 和 8.0。同时表 3 列出了面心立方金属典型的热轧织构<sup>[16]</sup>。从图 5 可以看出, 热轧织构主要分布在  $\beta$  取向线和  $\alpha$  取向线上的  $\{112\} \langle 111 \rangle$  (C),  $\{123\} \langle 634 \rangle$  或  $\{124\} \langle 211 \rangle$  (S),  $\{011\} \langle 211 \rangle$  (B) 和  $\{011\} \langle 100 \rangle$  (G) 等取向。M350H 均匀化处理的铸锭经热轧(M350R)及固溶处理(M350S)后, 样品中均没有出现  $\{001\} \langle 100 \rangle$  (Cube) 织构, 其它均匀化制度铸锭经热轧及固溶处理后样品的 ODF 中或多或少地

都含有 Cube 织构。

为了更清晰地比较不同的三级均匀化制度对热轧及固溶样品织构组份的影响, 图 6 列出了热轧样品的  $\beta$  取向线和 Cube\_Rot 取向线分析结果。从图 6 可以看出, 均匀化过程中晶界  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子较少的 M450R 和 M250R 热轧板样品中  $\beta$  取向线的 C、S 织构组分强于  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子均匀、弥散析出的 M350R 样品。从 Cube\_Rot 取向线可以看出, M250R 和 M450R 中含有少量 Cube 织构。从图 6 还可以看出, 固溶并未明显改变样品中的织构组态, 均匀化过程中晶界  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子较少的 M450R 和 M250R 热轧板固溶处理后(M450S 和 M250S), 其  $\beta$  取向线的 C、S 和 B 织构的  $f(g)$  均有不同程度的增强。同时, 固溶处理的 M450S 和 M250S 样品中 Cube 织构也相应地强于其热轧态 M450R 和 M250R 样品的。联系固溶样品的微观组织会发现, 经三级保温方案的 3 种均匀化制度处理的固溶样品中都已出现不同程度的再结晶(见图 7), 据此可以肯定, 固

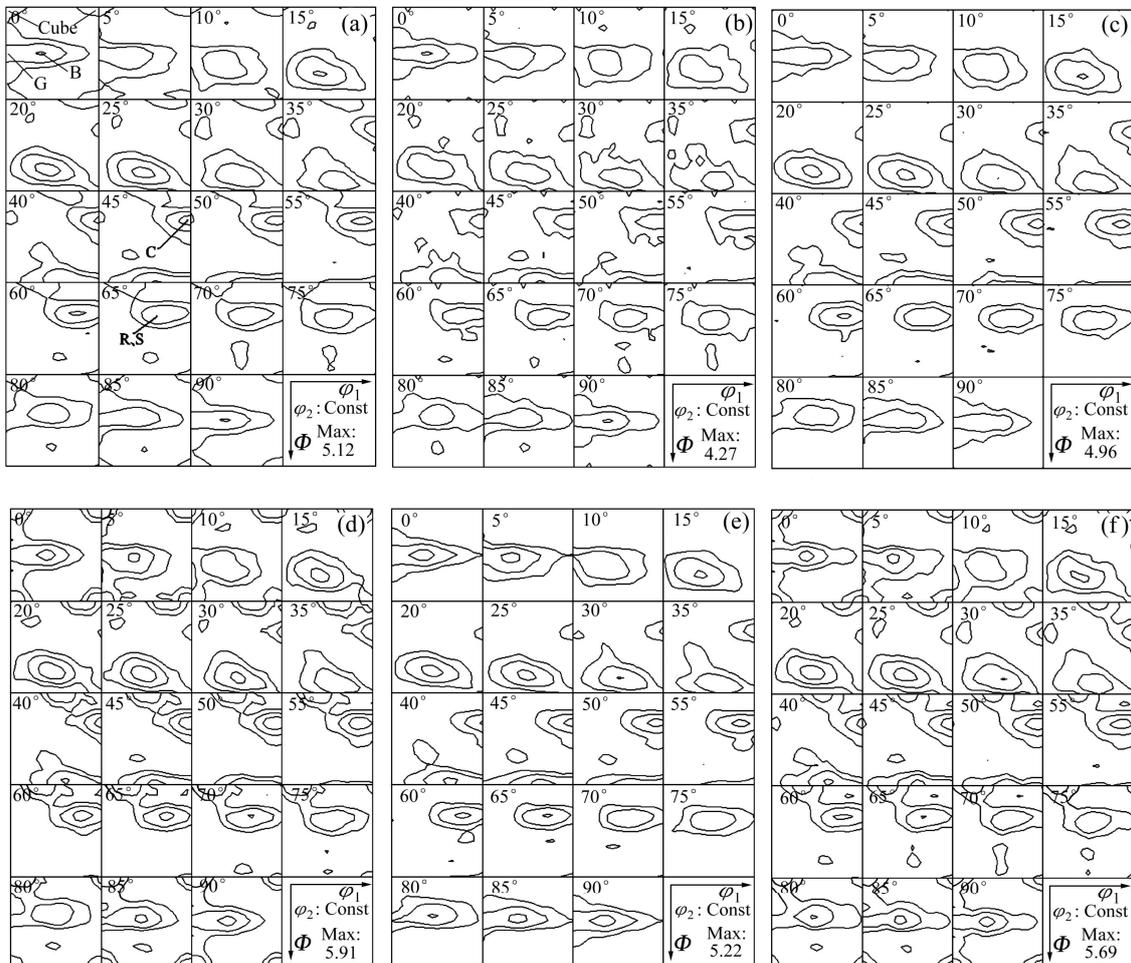


图 5 各状态试样热轧及固溶后的 ODF 结果

Fig.5 Orientation distribution functions (ODFs) of specimens after rolling and solution heat treatments: (a) M450R; (b) M350R; (c) M250R; (d) M450S; (e) M350S; (f) M250S

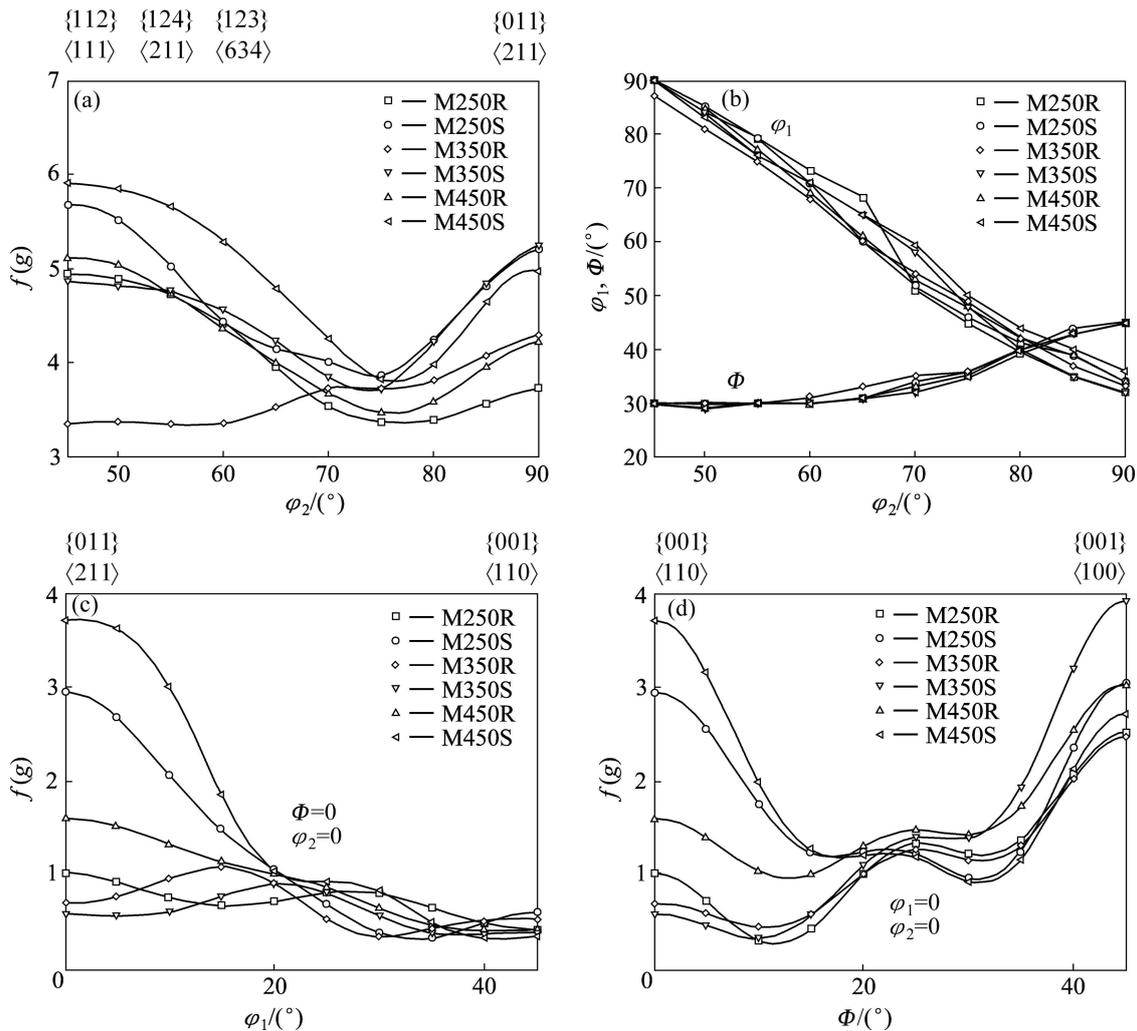


图 6 图 5 中 ODF 结果的取向线

Fig.6 Orientation fibers of ODFs in Fig.5: (a), (b)  $\beta$ -fibers; (c), (d) Cube\_Rot

表 3 面心立方金属典型的热轧织构组分

Table 3 Approximated typical hot-rolled texture components of face-centered cubic alloys

Texture	Miller indice {hkl} <uvw>	Euler angle/(°)		
		$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$
G	{011} <100>	0	45	0/90
B	{011} <211>	35	45	0/90
R	{124} <211>	55	30	65
S	{123} <634>	60	40	65
C	{112} <111>	90	30	45
Cube	{001} <100>	0	0	0/90

溶过程中基体组织应主要发生回复/连续再结晶。

### 2.4 时效态板材的微观组织

图 7 所示为经不同均匀化制度处理时效态板材样

品的金相组织照片。经机械抛光后采用 Graff Sargent 试剂对试样进行腐蚀, 因为在该腐蚀试剂下晶界与取向较大的亚晶界都会被腐蚀, 浅色晶粒内相邻亚晶的取向差小, 不会被腐蚀, 一般据此认为此类晶粒构成再结晶区域; 而深色晶粒内相邻亚晶的取向差较大, 一般据此认为此类形变组织只发生了回复, 而没有发生再结晶<sup>[16]</sup>。从图 7 可以看出, 3 个样品中都含有不同分数的再结晶晶粒, 对多个视场中再结晶分数(面积分数)的统计结果表明, M350A 样品的再结晶分数最小(约 20%), 而 M450A 和 M250A 样品的再结晶分数分别达 35%和 30%。联系上述对这些样品的织构演变研究结果可以看出, 上述样品在经历热轧后再进行固溶处理时, 主要发生回复/连续再结晶, 尽管形成了大量晶内相邻取向差极小的再结晶晶粒, 但晶粒取向并未发生明显改变, 只是使形变晶粒内部微取向分布更加集中。因此, 固溶处理后, 沿  $\beta$  取向线的轧制织构组份(如 C、S 织构)的取向密度还略有上升。

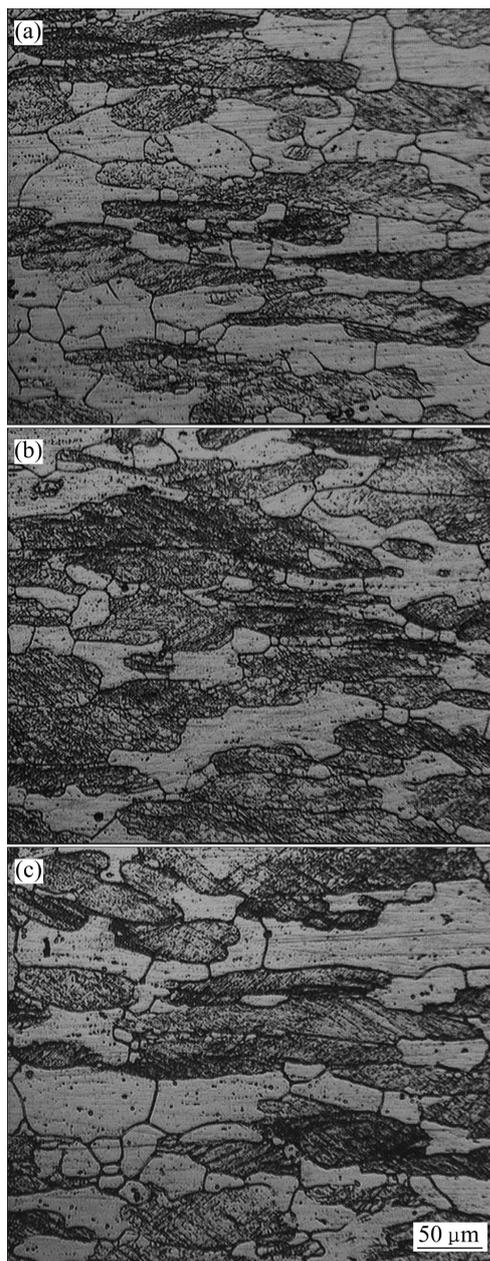


图7 各状态试样经时效处理后的金相组织

Fig.7 Optical micrographs of specimens after aging: (a) M450A; (b) M350A; (c) M250A

### 3 结论

1) 采用三级保温均匀化处理含微量 Zr 元素的 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu 合金, 可以利用均匀、弥散分布的条状  $MgZn_2$  平衡相粒子的异质形核作用, 促进  $Al_3Zr$  粒子在晶内和晶界均匀析出。

2)  $Al_3Zr$  粒子析出状态不同的 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu 合金铸锭, 经相同的热轧与固溶条件下,  $Al_3Zr$

弥散粒子数量多、分布均匀的板材样品中  $\beta$  取向线的 C、S 织构组分减弱, 且不会出现 Cube 织构。

3) 450 °C~350 °C~480 °C 的三级均匀化制度显著提高了铸锭中  $Al_3Zr$  粒子析出数量与分布均匀性, 可降低加工板材中再结晶分数约 10%。

### REFERENCES

- [1] LI Y X, LI P, ZHAO G, LIU X T, CUI J Z. The constituents in Al-10Zn-2.5Mg-2.5Cu aluminum alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005; 397(1/2): 204-208.
- [2] 刘文军, 张新明, 刘胜胆, 周新伟. 均匀化对 7050 铝合金板材淬火敏感性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(6): 1102-1109.  
LIU Wen-jun, ZHANG Xin-ming, LIU Sheng-dan, ZHOU Xin-wei. Effect of homogenization on quenching sensitivity of 7050 aluminum alloy plates[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(6): 1102-1109.
- [3] LI H, CAO D H, WANG Z X, ZHENG Z Q. High-pressure homogenization treatment of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(5): 1583-1586.
- [4] FAN X G, JIANG D M, MENG Q C, ZHONG L. The microstructural evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(12): 1475-1479.
- [5] 李国锋, 张新明, 朱航飞, 李鹏辉. 7B50 高强铝合金的均匀化[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(5): 764-770.  
LI Guo-feng, ZHANG Xin-ming, ZHU Hang-fei, LI Peng-hui. Homogenizing treatment of 7B50 high strength aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 764-770.
- [6] 黄继武, 尹志民, 方家芳, 聂波, 何振波. 均匀化处理对 7A52 铝合金组织和性能的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 37(6): 1070-1074.  
HUANG Ji-wu, YIN Zhi-min, FANG Jia-fang, NIE Bo, HE Zhen-bo. Effect of homogenization treatment on microstructure and properties of 7A52 aluminum alloy[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(6): 1070-1074.
- [7] DESHPANDE N U, GOKHALE A M, DENZER D K, LIU J. Relationship between fracture toughness, fracture path, and microstructure of 7050 aluminum alloy: Part I. Quantitative characterization[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29(4): 1191-1201.
- [8] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Predicting recrystallized volume fraction in aluminium alloy 7050 hot rolled plate[J]. *Materials Science and Technology*, 2002, 18(6): 607-614.
- [9] 刘胜胆, 张新明, 游江海, 张小艳. 微量锆对 7055 型铝合金淬火敏感性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(4): 607-611.

- LIU Sheng-dan, ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hai, ZHANG Xiao-yan. Influence of trace Zr on quench sensitivity of 7055 type aluminum alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 607-611.
- [10] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49(4): 599-613.
- [11] MORERE B, MAUCICE C, SHAHANI R, DRIVER J. The influence of Al<sub>3</sub>Zr dispersoids on the recrystallization of hot-deformed AA 7010 alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(3): 625-632.
- [12] CHAKRABARTI D J, LIU J, GOODMAN J H, VENEMA G B, SAWTELL R R, KRIST C M, WESTERLUND R W. US 6972110 B2[P]. 2005.
- [13] DENG Y L, WAN L, WU L H, ZHANG Y Y, ZHANG X M. Microstructural evolution of Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(4): 875-881.
- [14] BUNGE H J. Mathematic method of texture analyse[M]. Berlin: Akademie-Verlag, 1969. (in German)
- [15] LUCKE K, POSPIECH J, VIRNECH K H, JURA J. On the problem of the reproduction of the true orientation distribution from pole figures[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(1): 167-185.
- [16] DENG Y L, WAN L, ZHANG Y, ZHANG X M. Evolution of microstructures and textures of 7050 Al alloy hot-rolled plate during staged solution heat-treatments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 498(1): 88-94.

(编辑 龙怀中)