

新型 Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr 合金 单级时效行为研究

李锡武, 熊柏青, 张永安, 华 成, 李志辉, 朱宝宏, 刘红伟

(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: 通过力学性能和电导率测试以及显微组织的 TEM 分析, 研究新型 Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr 合金的单级时效行为特征。结果表明: 当时效温度由 100 °C 升高至 160 °C 时, 合金时效硬化响应速度明显加快, 合金进入过时效状态所需的时间缩短, 合金的电导率明显提高。与通常的 120 °C, 24 h 峰时效态相比, 合金经 140 °C, 14 h 时效处理后, 抗拉强度、屈服强度、断后伸长率和电导率分别达到 585 MPa, 560 MPa, 16.1 % 和 22.6 MS/m, 其抗拉强度仅降低 1%, 屈服强度却提高 4%, 电导率更是提高 11%, 作为单级时效制度具有较明显的优势。合金峰时效状态下的主要强化相是细小弥散分布的 η' 相和 GP 区。随着时效温度的升高, 晶内和晶界的析出相粗化, 140 °C 时效时出现明显的晶间析出带。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 合金; 单级时效; 显微组织; 性能

中图分类号: TG113; TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1589-05

7XXX 系 (Al-Zn-Mg-Cu) 合金具有高的室温强度和良好的综合性能, 是世界各国航空、航天、交通运输等领域不可或缺的结构材料。经过几十年的发展, 7XXX 系铝合金已先后成功开发出 7075, 7050, 7055 等系列合金, 得到了广泛应用。随着新一代飞机的发展, 上述 7XXX 系高强铝合金由于存在淬火敏感性高的问题, 都难以满足当今对超大厚度 (150 mm 以上) 航空铝合金锻件、预拉伸板制品提出的紧迫需求^[1-4]。为此, 美国铝业公司 (ALCOA) 于 2003 年在国际上率先推出具有高强韧性和低淬火敏感性的 7085 合金 (Al-7.5Zn-1.5Mg-1.6Cu-0.12Zr), 据报道, 7085-T7 状态合金预拉伸超厚板 (152 mm) 的芯部强度与表层强度差显著减小, 与同厚度 7050-T7 状态合金预拉伸超厚板相比, 制品的芯部强度提高 15%, 抗应力腐蚀性能和断裂韧性 K_{IC} 值则基本相当, 特别适合于现代飞机上大厚度整体式结构件的制造, 现已在空客 A380 客机中用于制造翼梁和翼肋等主承力结构件^[5-8]。但由于 7085 铝合金中主强化元素 Mg 的含量相对过低, 制约了合金强度的进一步提高。为此, 本研究是在镁铝 7085 合金的基础上, 针对 7085 合金强度性能尚显不足的问题, 通过适当提高合金中主强化元素 Mg 的含量, 并进一步降低合金中淬火敏感性元素 Cu 的含

量, 探索研究一种新型的 Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr 合金。

7XXX 系铝合金是一种典型的时效强化型铝合金, 常见的析出序列为: 过饱和固溶体 (α) \rightarrow GP 区 $\rightarrow \eta'$ $\rightarrow \eta$ (MgZn₂), 其中, GP 区和 η' 相通常在时效的早期析出, GP 区与基体呈共格关系, 存在有 GPI 区和 GPII 区两种形式, 而且都可以作为 η' 相的先驱体, η' 相与基体呈半共格关系, 合金的强度主要依赖于合金在时效过程中沉淀析出的 GP 区和 η' 相^[9-12]。恰当地控制合金的时效析出, 获得细小弥散分布的析出相将有利于合金得到最佳的组织 and 性能, 不同的时效处理会对其产生不同的影响。为此本工作系统研究了新型合金在 100~160 °C 下的单级时效行为特征, 以为新型合金的工业化应用奠定理论和实验基础, 具有十分重要的意义。

1 实 验

实验合金的化学成分 (质量分数%, 下同) 为: Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr, 0.02Fe, 0.01Si。合金铸锭经均匀化热处理后, 热挤压成截面为 102 mm \times 25 mm 的板带。固溶制度采用 475 °C, 50 min, 水淬; 随后在不同温度 (100, 120, 140, 160 °C) 下进行单级时

收稿日期: 2008-09-03

基金项目: 国家“863”计划专题项目(2008AA03Z506)

作者简介: 李锡武, 男, 1979 年生, 博士生, 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, 电话: 010-82241172, E-mail: xiwulee@yahoo.com.cn

效，时效时间 0~124 h。

合金的硬度测试在莱州华银 62.5 型小负荷布氏硬度计上进行；拉伸力学性能测试在 MTS-810 型试验机上进行。采用 7501 型涡流电导仪测试合金的电导率。显微组织观察在 JEM-2010FX 高分辨透射电镜(TEM)上进行，工作电压 200 kV。TEM 样品用 MTP-1 双喷电解减薄仪制取，电解液为含 25% HNO_3 的甲醇溶液，温度控制在 $-30\sim-20\text{ }^\circ\text{C}$ 之间，电压为 15~20 V。

2 结果与讨论

2.1 合金性能的变化

新型合金经固溶处理后，分别在 100, 120, 140 和 160 $^\circ\text{C}$ 下进行单级时效处理，其硬度与时间的变化规律如图 1 所示。可以看出，在时效初期(欠时效阶段)，时效硬化响应较快，合金的硬度快速上升，在 120 $^\circ\text{C}$ 时效 4~8 h 后硬度便已接近峰值硬度，表明该合金有很强的时效硬化能力。时效过程是合金中强化相的不断析出和长大，两者共同决定着合金的强化效果。在时效初期，合金中析出大量的弥散强化相，而且在这一过程中弥散强化相的析出速度远远大于其长大速度，因此合金的硬度迅速上升。随着时效时间的延长，合金达到峰时效状态。随着时效温度的升高，弥散强化相的析出速度就越快，合金时效硬化响应速度加快，达到峰值硬度的时间显著缩短。合金在 100, 120, 140 和 160 $^\circ\text{C}$ 下进行时效处理达到峰值硬度所需时间分别是 36~40 h、22~26 h、12~14 h、3~5 h。显然，时效温度对合金的性能影响较大。合金在 120 和 140 $^\circ\text{C}$ 时效一定的时间，均可以获得较高的峰值硬度。

合金经过峰时效阶段后进入过时效状态。不同温度下的过时效状态呈现出不同的变化趋势，当时效温度相对较低(100 和 120 $^\circ\text{C}$)时，合金的硬度呈现出一个

较长的时效平台；而当时效温度升高至 140 和 160 $^\circ\text{C}$ 时，随着时效时间的延长，合金的硬度显著降低。这是因为在过时效阶段，强化相的析出基本完成，强化相的长大成为影响合金性能的主要因素；当时效温度较低时，强化相的长大速度缓慢，合金的性能变化不明显；而当时效温度较高时，合金中强化相的长大速度显著增加，合金的硬度不断下降，在 160 $^\circ\text{C}$ 时效时，硬度的降幅更为明显。

随着时效的进行，基体固溶度的降低、析出相发生转变致使共格关系的逐渐失去、析出相的长大以及晶界析出相的断开均可以有效地降低合金基体中的畸变程度，减少电子散射，从而有利于合金电导率的提高^[13]。

图 2 给出了合金在 100, 120, 140 和 160 $^\circ\text{C}$ 下进行单级时效过程中电导率随时间的变化规律。可以看出，当时效温度一定时，随着时效时间的延长，电导率逐渐升高；当时效温度升高时电导率会迅速提高。在 100 $^\circ\text{C}$ 时效时，电导率较低且随时效时间的延长增幅很小；在 120 $^\circ\text{C}$ 时效 24 h 后合金的电导率为 18.5 MS/m ；当温度升高至 140 和 160 $^\circ\text{C}$ 后，合金的电导率迅速升高，140 $^\circ\text{C}$ 时效 14 h 后电导率达到 22.6 MS/m ，160 $^\circ\text{C}$ 仅时效 4 h 后电导率便可以达到 22.8 MS/m 。表 1 列出了不同时效温度下合金峰时效态的拉伸力学性能和电导率值。可见，与 120 $^\circ\text{C}$ ，24 h 峰时效状态相比，合金经 140 $^\circ\text{C}$ 时效 14 h 后极限抗拉强度下降不足 1%，屈服强度和电导率却分别上升了 4%和 11%；而电导率的高低能间接的反映合金抗应力腐蚀能力的高低。显然，从力学性能和抗应力腐蚀性能的角度考虑，并考虑到工业生产效率，合金的单级峰时效制度选择 140 $^\circ\text{C}$ ，14 h 更为适宜。

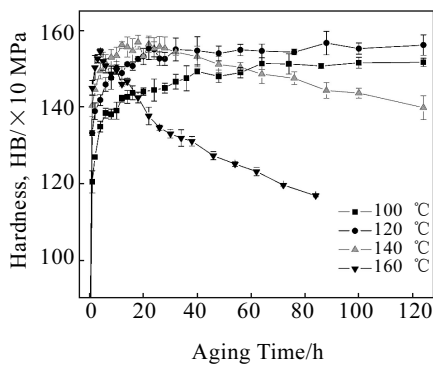


图 1 新型合金在不同温度下单级时效时硬度与时间的变化
Fig.1 Variation on hardness of the novel alloy at different aging temperatures

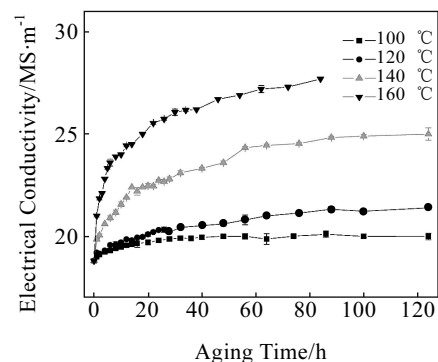


图 2 新型合金在不同温度下单级时效时电导率与时间的变化
Fig.2 Variation on electrical conductivity of the novel alloy at different aging temperatures

表 1 单级时效峰值状态下新型合金的拉伸力学性能和电导率值

Table 1 Mechanical properties and electrical conductivity of the alloy under T6 temperature condition

Aging temperature/°C	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%	γ /MS·m ⁻¹
100 (36 h)	600	535	15.4	19.9
120 (24 h)	590	540	16.5	20.4
140 (14 h)	585	560	16.1	22.6
160 (4 h)	580	560	15.0	22.8

2.2 合金显微组织的变化

图 3 和图 4 分别给出了新型合金在 120 和 140 °C 时效处理过程中不同阶段的 TEM 照片。可以看出，在一定的时效温度下，随着时效时间的延长，晶内和晶界析出相均逐渐长大粗化，晶界变宽且晶界析出相断开呈不连续分布，并出现明显的晶间无析出带 (PFZ)；当时效温度由 120 升至 140 °C，这种析出相

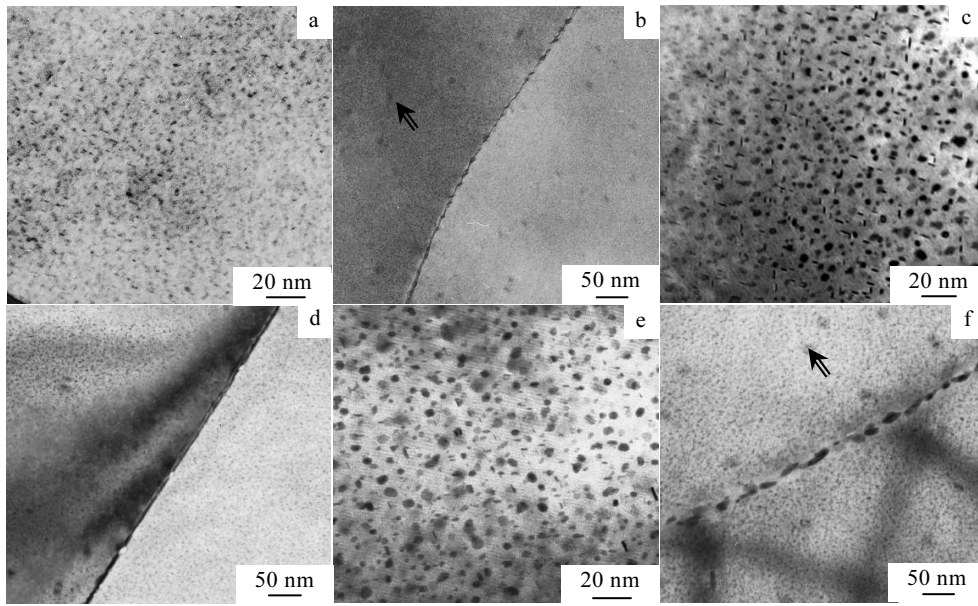


图 3 新型合金在 120 °C 时效不同阶段状态下的透射电镜明场像

Fig.3 TEM BF images of the novel alloy aged at 120 °C for different time: (a, b) 4 h, (c, d) 24 h, and (e, f) 64 h

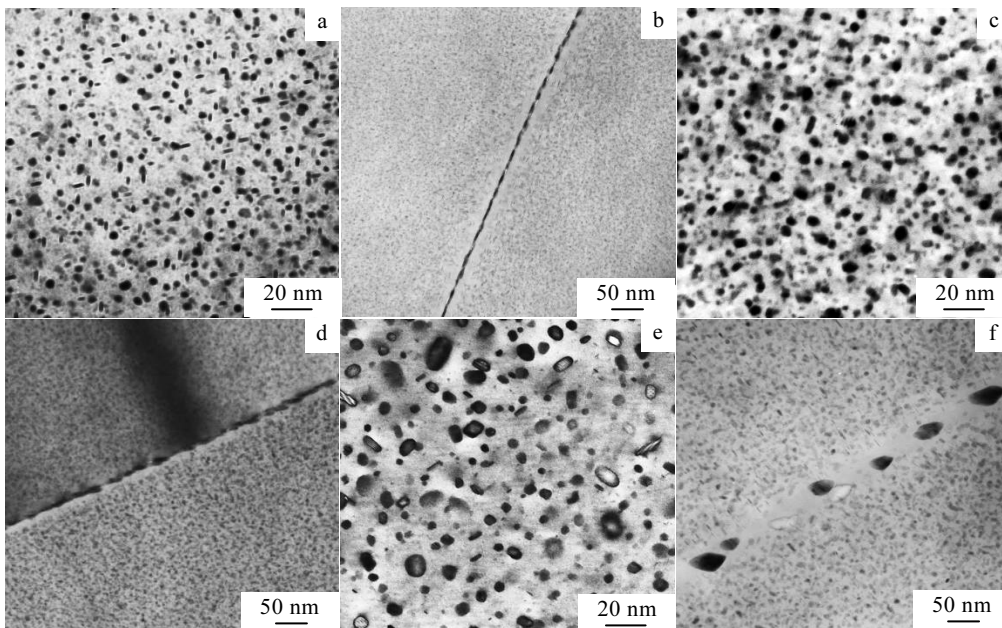


图 4 新型合金在 140 °C 时效不同阶段状态下的透射电镜明场像

Fig.4 TEM BF images of the novel alloy aged at 140 °C for different time: (a, b) 4 h, (c, d) 14 h, and (e, f) 64 h

的粗化和晶界的宽化速度明显加快。经 120 °C, 4 h 时效后合金晶内析出相非常细小弥散、尺寸仅为 1~2 nm、晶界很窄、析出相还未长成连续状 (图 3a, 3b); 时效 24 h 后晶内析出相尺寸大致为 3~6 nm、晶界析出相已呈连续状 (图 3c, 3d); 等时效 64 h 后晶内析出相尺寸已长大至 4~10 nm, 晶界析出相明显粗化并断开, 并有 PFZ 出现 (图 3e, 3f); 晶内还存在离散分布的球状 Al₃Zr 粒子 (如箭头所示)。当时效温度升高至 140 °C 时, 合金仅时效 4 h 晶内析出相就已经长大至到 3~6 nm, 而且晶界析出相已呈现出断开的趋势, 并有 PFZ 出现 (图 4a, 4b); 时效 14 h 后晶内析出相尺寸大致为 5~10 nm, 晶界析出相已完全断开 (图 4c, 4d); 等时效 64 h 后晶内析出相长大到 5~20 nm, 数量明显减少, 晶界析出相完全断开呈孤岛状分布, 并存在有一个宽度大致为 30~50 nm 的 PFZ (图 4e, 4f)。显然, 在 120 °C 时效的过程中晶内析出相的长大速度较慢, 基本保持着细小弥散分布, 这也导致了前面所述的合金时效硬化曲线上存在着一个平台。而在 140 °C 时效过程中晶内析出相的长大较快, 过时效的进度加快, 导致合金的硬度不断下降; 同时由于晶界析出相明显粗化并断开, 促使合金的电导

率显著提高。

图 5 为新型合金经 120 °C, 24 h 和 140 °C, 14 h 两种峰时效处理后铝基体<112>, <100>晶带轴的选区电子衍射花样。从<112>晶带轴的衍射花样中可以清楚地看到, 在{110}位置处 Al₃Zr 的衍射斑点; 同时在 1/2{311}位置处出现有较弱的衍射斑点, 说明有较多的 GPII 区存在; 在 1/3{220}和 2/3{220}处, 沿{111}方向出现有一些衍射斑和强的散射条纹, 表明存在有大量的 η'相。从<100>晶带轴的衍射花样中也可以清楚地看到 Al₃Zr 的衍射斑点, 位于{100}和{110}位置处; 在个别{1, (2n+1)/4, 0}处还可以看到, 弱斑点的存在, 表明存在有少量的 GPI 区; 在 1/3{220}和 2/3{220}处, 明显存在着 η'相的衍射斑点; 在 2/3{220}处 η'相斑点临近位置出现了较弱的分离开的斑点, 表明已有少量的 η 相形成^[10-12]。可以看出, 合金中峰时效态的主要强化相是 η'相和 GP 区。合金经 120 °C, 24 h 时效和 140 °C, 14 h 时效后, 其衍射花样基本一致, 只是强弱程度略有差异, 这与两种峰时效态的强度差别不大是相一致的。

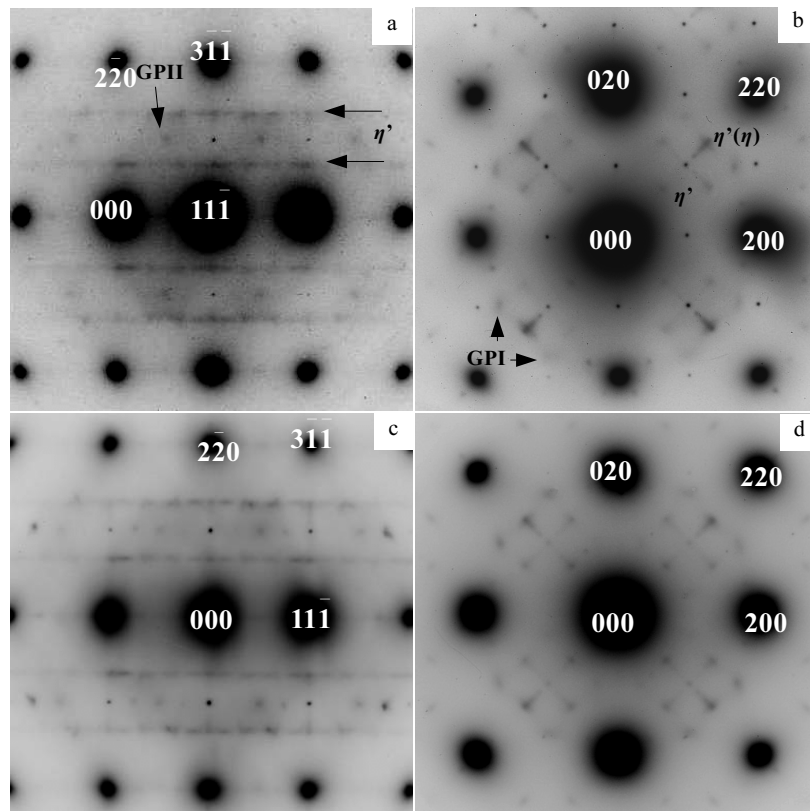


图 5 新型合金在不同时效状态下的选区电子衍射花样

Fig.5 SAED patterns of the novel alloy in different T6 temper conditions: (a) <112>, (b) <100> SAED patterns of sample aged at 120 °C for 24 h, respectively; (c) <112>, (d) <100> SAED patterns of sample aged at 140 °C for 14 h, respectively

3 结 论

1) 时效过程强烈影响着合金中相的析出和合金的性能, 时效温度的影响更为显著。时效温度由 100 升高至 160 °C 时, 合金时效硬化响应速度明显加快, 合金进入过时效状态所需的时间缩短, 合金在 120 和 140 °C 分别保温一定时间均可以获得较高的峰值硬度; 在 100 °C 时效时合金的电导率较低且随时效时间的延长增幅很小, 随着时效温度的升高, 电导率的增长速率明显加快。

2) 新型合金经 140 °C, 14 h 时效处理后, 抗拉强度、屈服强度、断后伸长率和电导率分别达到 585 MPa、560 MPa、16.1 % 和 22.6 MS/m; 与 120 °C, 24 h 的时效态相比, 其抗拉强度仅降低 1%, 屈服强度却提高 4%, 电导率更是提高 11%, 作为单级时效制度具有较明显的优势。

3) 新型合金峰时效状态下的主要强化相是细小弥散分布的 η' 相和 GP 区。随着时效温度的提高, 晶内和晶界的析出相粗化, 140 °C 时效时出现明显的晶间无析出带。在 120 °C 时效时, 随着时效时间的延长, 析出相的粗化和晶界的宽化都比较缓慢; 当温度升高至 140 °C 时, 析出相的粗化速度则明显加快, 晶界析出相断开呈不连续分布, 同时晶间无析出带也明显宽化。

参考文献 **References**

- [1] John L. *Mater Sci Forum*[J], 2006 (519-521) :1233
- [2] Warner T. *Mater Sci Forum*[J], 2006 (519-521) :1271
- [3] Heinz A, Haszler A, Keidel C *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2000, 280(3):102
- [4] Starke E A, Staley J T. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 1996, 32(2~3):131
- [5] Chakrabarti D J, Liu J, Sawtell R R *et al. Proceedings of ICAA9*[C]. Melbourne: Institute of Materials Engineering Australasia Ltd, 2004
- [6] Chen Wen (陈文). *Aviation Maintenance & Engineering*(航空维修与工程) [J], 2005, 2:40
- [7] Boselli J, Chakrabarti D J, Shuey R T. *Proceedings of ICAA 11*[C]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008
- [8] Karabin M E, Barlat F, Schultz R W. *J Mater Proc Tech*[J], 2007, 189(1):45
- [9] Clinch M R, Harris S J, Hepples W *et al. Proceedings of ICAA 11*[C]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008
- [10] Gang S, Alfred C. *Acta Mater*[J], 2004, 52(15):4503
- [11] Engdahl T, Hansen V, Warren P J *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2002, 327:59
- [12] Starink M J, Li X M. *Metal Mater Trans A*[J], 2003, 34A(4):899

One-Step Ageing Behavior of a Novel Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr Alloy

Li Xiwu, Xiong Baiqing, Zhang Yong'an, Hua Cheng, Li Zhihui, Zhu Baohong, Liu Hongwei

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

Abstract: The one-step ageing behavior of a novel Al-7.5Zn-1.7Mg-1.4Cu-0.12Zr alloy was studied by measuring the mechanical properties and electrical conductivity, and the evolution of microstructure during the aging was investigated by using TEM. The results show that the aging response rate was greatly accelerated with elevating the aging temperature from 100 °C to 160 °C, and the time achieved to over-aged stage was remarkably decreased, while the electrical conductivity of the alloy became higher. After aging for 14 h at 140 °C, the UTS, TYS, Elongation and Electrical conductivity values were achieved to 585 MPa, 560 MPa, 16.1% and 22.6 MS/m, respectively; Comparing with the T6 temper condition performed at 120 °C for 24 h, the UTS decreased only by 1%, whereas the TYS and the electrical conductivity obviously increased by 4% and 11%, respectively. The major strengthening precipitates of the peak-aged alloy were the η' phase and GP zones. The precipitates in both the matrix and the grain boundary became coarser with rising aging temperature. There were obvious PFZs along the grain boundary when the aging treatment was performed at 140 °C.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu alloy; one-step ageing; microstructure; properties

Biography: Li Xiwu, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Fabrication and Processing of Non-Ferrous Metals, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241172, E-mail: xiwulee@yahoo.com.cn