

深冷处理对 7A99 铝合金峰值时效析出相的影响

高文林^{1,2,3}, 王向杰¹, 陈军洲^{2,3}, 班春燕¹, 崔建忠¹, 陆政^{2,3}

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

(3. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 对 7A99 超高强铝合金反向挤压材采用 T6 峰值时效处理与冷热循环峰值时效热处理 (简称 T6-DCT), 通过 TEM、HRTEM 与 3DAP 研究深冷处理对峰值时效析出相的种类、分布、尺寸以及析出密度的影响。结果表明, 冷热循环峰值时效处理后晶粒内部析出相种类增多, 由 η' 相变成 η' 相与 η 相共存; 冷热循环峰值时效处理可以将析出相的平均等效半径由 1.201 nm 减小为 1.001 nm, 将析出相的密度由 $4.53 \times 10^{24}/\text{m}^3$ 提升至 $7.55 \times 10^{24}/\text{m}^3$, 实现弥散强化; 深冷处理可以降低 Zn、Mg 元素的微观偏聚, 提高析出相的分布均匀性。

关键词: 深冷处理; 7A99 铝合金; TEM; HRTEM; 3DAP; 析出相

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1155-06

7xxx 超高强铝合金具备密度低、强度高、韧性好、加工性能好等优点, 广泛应用于航空航天领域的结构材料^[1-6], 我国超高强铝合金起步较晚, 航空航天工业初期大量使用的高强铝合金仍以类似于苏联 B95 和美国 7075 的 LC4、LC9 为主, 20 世纪 90 年代至今北京航空材料研究院陆续开发了 7A55、7A60、7A85 及 7A99 等超高强铝合金。在超高强铝合金材料的研制发展过程中, 追求材料的强度和解决由此带来的如何提高其抗应力腐蚀性能、断裂韧性和疲劳强度等问题, 一直是研究的主题, 相应地开发了 T6→T73→T76→T74→T77→T78→T79 等时效热处理工艺, 但在 T79 工艺应用后一直没有成熟稳定的新工艺出现^[7-9]。

为尝试开发全新的热处理工艺, 近几年部分科研人员将深冷处理与超高强铝合金的固溶时效工艺结合起来。深冷处理(deep cryogenic treatment, DCT), 是以液氮为制冷剂在低于 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下对材料进行处理的方法, 是将待处理的零件置于特定的、可控的低温环境中, 使材料的微观组织结构发生变化, 从而改善材料机械物理性能的一种方法^[10-13]。目前, 关于深冷处理对铝合金的作用机理也有一定的研究, 李桂荣^[14]等对 7055 铝合金挤压材进行了 4 道次冷热循环时效处理, 发现随着循环次数的增加析出相尺寸减小、位错密度增加; 陈鼎^[15]等对 1~8 系 12 种常用铝合金材料进行深冷处理研究, 发现深冷处理可以提高 1230、2017、2024、3003、4032、

7075 和 8009 合金的室温拉伸强度, 但塑性有所下降; 欧阳求保^[16]等人对深冷处理同碳化硅铝基复合材料热膨胀性能关系开展研究, 发现深冷处理次数越多, 铝基复合材料的膨胀系数越小, 但关于深冷处理对高饱和度超高强铝合金析出相的种类、分布、尺寸以及析出密度的定量研究却鲜有报道。

为此, 本研究采用 T6 与 T6-DCT 方式处理 7A99 铝合金, 并利用 TEM、HRTEM、3DAP 等分析测试方法, 研究深冷处理对 7A99 铝合金强韧化机理及其析出相的影响。

1 实验

采用北京航空材料研究院半连续铸造制备的 $\Phi 540$ mm 7A99 铸锭, 合金成分如表 1 所示。

铸锭退火、均匀化后在 55 MN 反向挤压机上挤压, 挤压板材截面面积为 $60\text{ mm} \times 300\text{ mm}$, 完成挤压后将挤压材加工为 140 mm 长/段, 并进行 T6 与 T6-DCT 热处理, 其中 T6 热处理制度如下: 材料完成固溶淬火后, 进行 $120\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ 人工时效处理; 如图 1 所示, T6-DCT

表 1 7A99 铝合金的成分

Table 1 Composition of 7A99 aluminum alloy ($\omega/\%$)

Zn	Mg	Cu	Zr	Ti	Fe	Si	Be
7.6~8.1	1.7~2.5	1.2~2.0	0.05~0.20	0.05	≤ 0.08	≤ 0.06	0.002

收稿日期: 2018-04-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0300901); 国家自然科学基金 (U1608252, 51574075)

作者简介: 高文林, 男, 1986 年生, 博士生, 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 13241663121@163.com

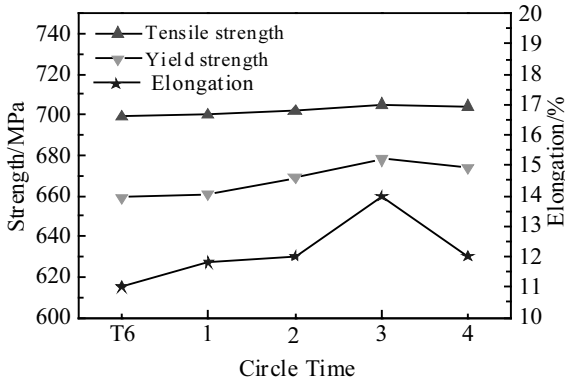


图 1 7A99 挤压板材 1~4 次冷热循环峰值时效性能结果

Fig.1 Results of 7A99 extrusion plate after 1, 2, 3 and 4 cold-heat circle by T6-DCT

制度是分别对比 1 次、2 次、3 次、4 次冷热循环实验结果最终确定的最优制度，T6-DCT 具体工艺过程见图 2：材料固溶处理后立刻（30 s 内）进行低温冷处理，低温冷处理后立刻（30 s 内）将挤压材进行人工时效，人工时效完成后空冷至室温，完成 1 次冷热循环处理，然后按照如上工艺完成 2 次与 3 次冷热循环处理，最终补全剩余的时效进程（时效总时间按峰值时效的 24 h 计算）。本研究采用 JEM-1200EX 透射电镜对材料微观组织中析出相尺寸以及形貌进行观察；采用 LEAP 4000 HR 三维原子探针针对材料中 Zn、Mg 元素及析出相进行定性定量测试分析。

2 结果与分析

2.1 深冷处理与析出相种类的关系

图 3a, 3b 分别是 7A99 铝合金反向挤压材 T6 与 T6-DCT 处理状态的高分辨照片，旨在观察 2 种热处理条件下析出相的种类。图 3a 为沿<001>_a 晶带轴方向观察，从图中衍射斑特征可知材料经 T6 处理后析出相是

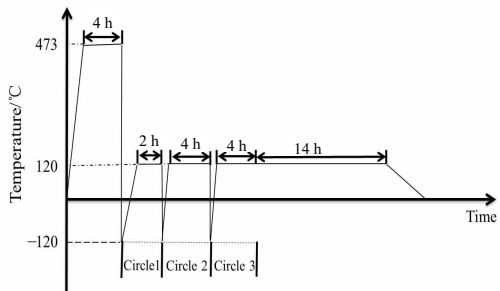


图 2 冷热循环峰值时效 (T6-DCT) 工艺图

Fig.2 Schematic diagram of process of T6-DCT

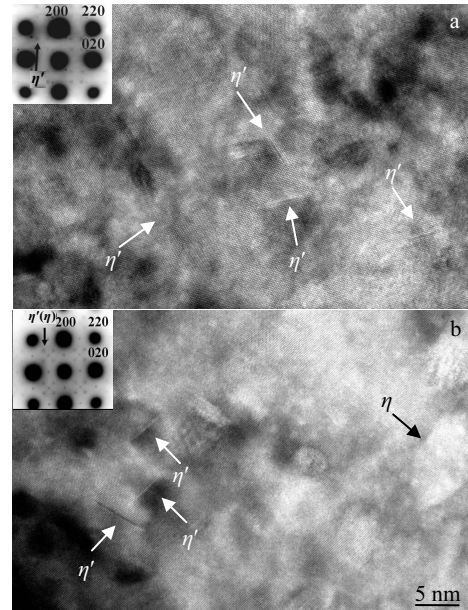


图 3 7A99 铝合金挤压材 T6 与 T6-DCT 处理的 HRTEM 照片
Fig.3 HRTEM images of 7A99 extrusion plates aged by T6 (a) and T6-DCT (b) along <001>_a

η' -MgZn₂ 相。图 3b 为沿<001>_a 晶带轴方向观察，从图中衍射斑特征可知材料经 T6-DCT 处理后析出相以 η' -MgZn₂ 相为主，伴有少量 η -MgZn₂ 相，其中 η -MgZn₂ 相以非共格的形式分布在基体中。

在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中，一般认为合金的析出相析出序列为：SSSS (super saturated solid solution, 过饱和固溶体)-GP 区 (GP I 与 GP II) - η' (与基体半共格的亚稳平衡相) - η (与基体非共格的稳定平衡相 MgZn₂) [17-23]。T6 处理完成时，晶内析出相主要以 η' 相为主，极少数的伴有少量的 GP I 区。在整个时效过程来看，GP 区和 η' 相经历了竞争生长以及此消彼长的过程，随着时效的进行，GP 区一方面逐渐转变成 η' 相，另一方面也有极少数的 GP 区稳定存在，当时效继续进行至 48 h 时，晶内就会开始形成 η 相 [24]。如图 4a 所示，固溶后未深冷处理的材料经过 120 °C/2 h 处理后暗场衍射斑点较弱，说明析出相还处于形核初期，未形成稳定结构；从图 4b 的 FFT 过滤像可知此时材料晶粒内部形成了 GP 区 [25]，且 GP 区与基体呈半共格关系，GP 区近似为圆形，尺寸约 2 nm。如图 4c、4d 所示，固溶后深冷处理的材料经过 120 °C/2 h 处理后，晶内开始形成较多与基体半共格的初生 η' 相，初生 η' 相之所以长大速度如此之快是由于溶质原子以高能量的位错为形核核心、以深冷处理过程中吸收的低温能量和晶格内残余的形变能作为驱动力，在初期时效过程中就以大于常规形核的速度迅速进行形核长大，

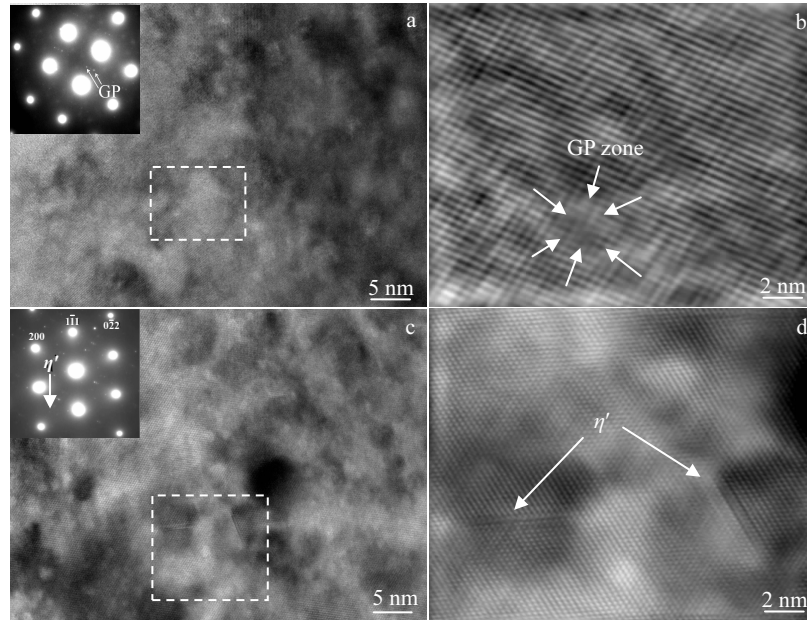


图 4 7A99 铝合金挤压材时效初期 120 °C/2 h 晶内析出相的高分辨像及 FFT 过滤像

Fig.4 HRTEM and FFT images of 7A99 extrusion plates in early aged stage (120 °C/2 h): (a, b) T6, η' <011> and (c, d) T6-DCT, η' <011>

GP I 区快速向 GP II 区和 η' 相转变，第一阶段时效完成时 GP I 区已经转变为初期 η' 相。

因此，按照图 2 所示的热处理工艺完成冷热循环峰值时效热处理后，材料时效进程已经进入过时效状态，意味着少量与基体半共格的亚稳平衡相 η' 转变为与基体非共格的稳定平衡相 η ，因此在 T6-DCT 处理完成后晶粒内析出相以亚平衡稳定的 η' 相为主，伴有少量稳定平衡的 η 相。

2.2 深冷处理对析出相分布均匀性的影响

图 5 是 7A99 铝合金挤压材 T6 与 T6-DCT 处理后的 TEM 照片。如图 5a 所示，T6 热处理后 η' 相比较均匀地分布于晶内；从图 5b 中可知，T6-DCT 处理后，析出相的尺寸略有减小、数量略有增多，但分布均匀性显著提高。

T6-DCT 处理后晶内析出相由 η' 相与 η 相组成，其中 η' 相同基体属于半共格关系，而 η 相同基体属于共格关系，二者的晶体学、成分组成均不相同，但都是由 Mg、Zn 元素组成^[26]。图 6 和图 7 分别是三维原子探针定性与定量分析冷热循环峰值时效处理后 Zn、Mg 元素在铝基体中的分布情况。从图 6 中可知深冷处理后 Zn、Mg 元素的偏析程度显著降低，大尺寸的原子减少，小尺寸的原子增多。冷热循环处理后 10~20 nm 的 Zn、Mg 元素原子在基体中的比例显著提高，分别由 0.49%、0.57% 提高至 0.97%、1.08%，20~50 nm 的 Zn、Mg 元素原子基体中的比例分别由 0.384%、0.379% 提高至 0.415%、0.422%，尺寸大于 1000 nm 原子基体中的比例

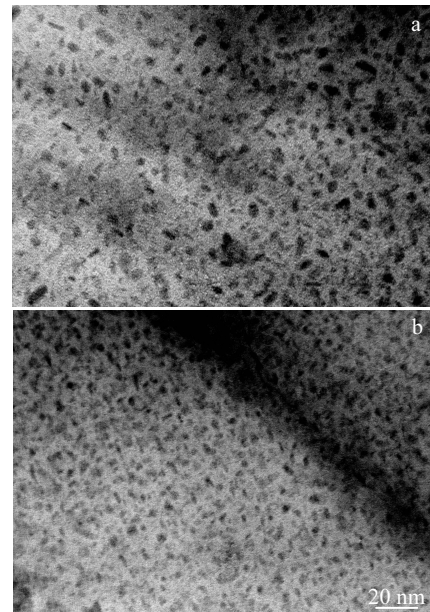


图 5 7A99 铝合金挤压材 T6 与 T6-DCT 处理后的 TEM 照片
Fig.5 TEM images of 7A99 extrusion plates aged by T6 (a) and T6-DCT (b)

分别由 13.53%、9.36% 降低至 8.81%、5.70%。Zn 元素与 Mg 元素的变化规律一致，因此二者形成的 η' -MgZn₂ 相与 η -MgZn₂ 相存在同样变化规律。

在深冷处理过程中元素的原子扩散很难进行，Zn、

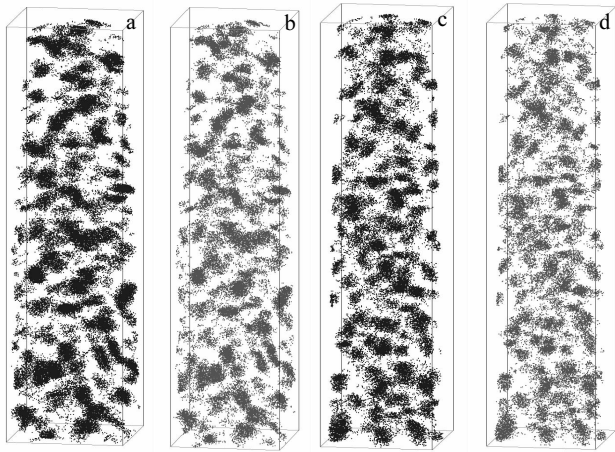


图 6 T6 与 T6-DCT 处理后 7A99 铝合金挤压材中 Zn、Mg 元素的定性变化

Fig.6 Qualitative results of the Zn (a, c) and Mg (b, d) elements in 7A99 extrusion plates aged by T6 (a, b) and T6-DCT (c, d)

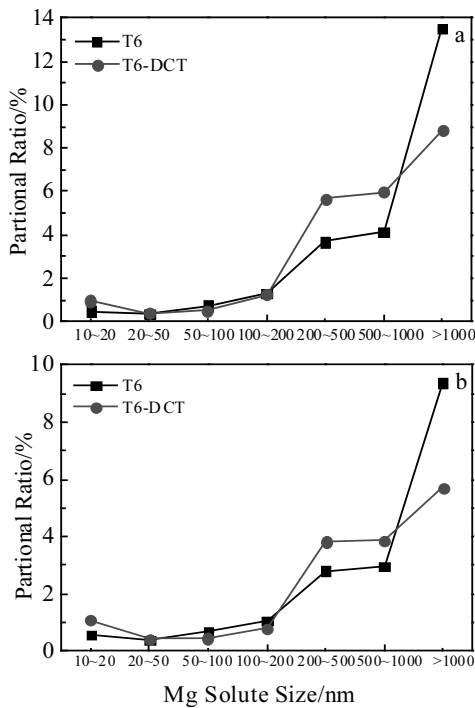


图 7 T6 与 T6-DCT 处理后 7A99 铝合金挤压材中 Zn、Mg 元素原子定量变化

Fig.7 Quantitative variations of the Zn and Mg elements in 7A99 extrusion plates aged by T6 (a) and T6-DCT (b)

Mg 元素的原子团簇处于“冻结”状态，但当由-120 °C 低温环境恢复至 120 °C 环境时，Zn、Mg 合金元素的原子团簇会快速发生扩散，分解成数量更多、尺寸更小的原子团簇，在第 2 次、第 3 次冷热循环过程中，较大尺寸的原

子团簇在热胀冷缩过程中均会逐渐分解成尺寸更小的原子团簇，基体中的贫溶质元素区也逐渐被更多小尺寸原子填充，因此时效完成时晶内析出相尺寸变得相对细小、分布更加弥散均匀。

2.3 深冷处理对析出相尺寸与析出密度的影响

从图 5a、5b 可知，T6-DCT 处理后析出相的分布更加均匀弥散，说明析出相的密度可能有所提高。为此，采用三维原子探针技术对时效终态组织中的析出相密度进行定量计算。

为方便研究，我们将析出相视为球形，其等效半径公式如式 (1) 所示，析出相数量密度公式如式 (2) 所示：

$$R_p = \left(\frac{3n_p \Omega}{4\pi \xi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

$$N_v = \frac{N_p \xi}{n_a \Omega} \quad (2)$$

其中， R_p 为析出相等效半径， n_p 是一个析出相中包含的原子数， N_v 为析出相密度，即单位体积中析出相颗粒数量； N_p 是分析体积中析出相的数量； ξ 是检测效率，一般取 0.36； n_a 是分析体积总原子数； Ω 是 1 个晶胞中原子的体积，为 $1.66 \times 10^{-2} \text{ nm}^3$ ；其中 N_v 、 N_p 、 n_p 由三维原子探针测得，将上述各项参数代入式 (1) 与式 (2) 得到表 2 结果。

从表 2 可知，冷热循环峰值时效处理后的析出相平均等效半径由 1.201 nm 减小至 1.001 nm，单位体积内析出相数量由 4.53×10^{24} 个提升至 7.55×10^{24} 个。

如图 8 所示，冷热循环峰值时效处理后材料中 50~

表 2 析出相等效半径与析出密度

Table 2 Radius and density of precipitated phases

Heat-treatment	R_p/nm	$N_v/\times 10^{24} \text{ m}^{-3}$
T6	1.201	4.53
T6-DCT	1.001	7.55

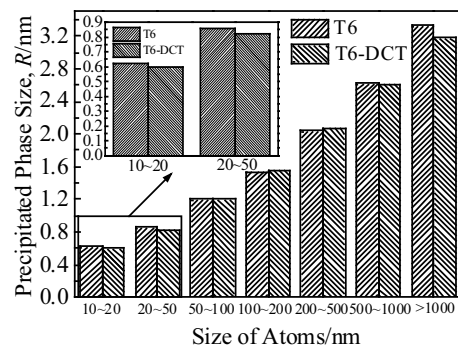


图 8 T6 与 T6-DCT 处理后析出相尺寸变化

Fig.8 Dimensional variation diagram of the precipitated phase after T6 and T6-DCT

100 nm 与 100~200 nm 原子范围内的析出相尺寸变化甚微, 而 10~20 nm 原子、20~50 nm 原子、500~1000 nm 原子、1000 nm 以上原子中的析出相平均尺寸半径分别由 0.62 nm 降至 0.6 nm、0.86 nm 降至 0.82 nm、2.62 nm 降至 2.6 nm、3.33 nm 降至 3.0 nm, 因此析出相平均尺寸减小。这说明析出相的平均体积减小、单位体积内的数量增多, 主要原因如下:

(1) 析出相的形核率提高。材料完成固溶淬火后即进入时效阶段, 晶格内部的溶质原子和空位首先形成各自 GP 区, 溶质原子 GP 区是由各元素原子借助淬火过程中形成的空位迁移而形成的^[27]。7A99 合金中含有 0.12% 的 Zr 元素, 一方面 Zr 与空位结合, 降低了合金淬火后自由空位的浓度, 从而降低富空位 GP 区的形成, 另一方面 Zr 与空位的结合能低于 Zn、Mg 元素, 因此 Zn、Mg 元素的扩散速率降低, 也降低了富溶质 GP 区的形成。富空位 GP 区和达到一定尺寸的富溶质 GP 区都可以作为析出相的形核核心。当材料在固溶淬火后立即进行深冷处理, 晶格将受到三向的压应力, 晶格内部为保持应力状态下的平衡需要重新进行原子与空位分布, 在三向压应力作用下“Zr-空位”对的形成受到明显抑制, 从而获得了更多的自由空位, 进而可能提高富 Zn、Mg 溶质原子与空位结合的概率, 形成更多的富空位 GP 区和富溶质 GP 区, 提升析出相的形核率。

(2) 析出相形核长大的驱动力提高。材料在深冷处理过程中组织内部存储了较多的应变能, 这些应变能为时效析出提供驱动力, 当由低温环境快速进入高温时效环境时, Zn、Mg 元素的原子团簇以高于正常扩散速度进行时效, 因此到达时效温度以后, 在相同的时效时间内 Zn、Mg 元素的扩散更加充分, 时效进程更快, 形成数量更多、尺寸相对细小的析出相。

3 结 论

1) 在固溶处理后对 7A99 挤压材进行深冷处理可以起到促进时效的作用, 当冷热循环峰值时效完成时晶粒内部的析出相以 η' -MgZn₂ 相为主, 伴有少量 η -MgZn₂ 相。

2) 在 T6 峰值时效热处理过程中施加深冷处理可以降低 7A99 挤压材组织中 Zn、Mg 元素的偏聚, 提高 Zn、Mg 元素 10~20 nm、20~50 nm 原子的比例、降低 1000 nm 以上原子比例, 提高 Zn、Mg 元素及析出相的分布均匀性。

3) 在 7A99 铝合金固溶与时效处理之间加入深冷处理可以减小时效终态析出相的平均等效半径, 将等效半径由 1.201 nm 减小至 1.001 nm; 可以提高单位体积内析出相数量, 将析出相数量由 $4.53 \times 10^{24}/\text{m}^3$ 提升至 $7.55 \times 10^{24}/\text{m}^3$, 实现弥散强化的效果。

参考文献 References

- [1] Goebel J, Ghidini T, Graham A J. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 673: 16
- [2] Chen S Y, Chen K H, Peng G S *et al. Materials & Design*[J], 2012, 35: 93
- [3] Liu S D, Chen B, Li C B *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 91: 203
- [4] Chen Yanxia, Yang Yanqing, Feng Zongqiang *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 726: 367
- [5] Zhang Xinming(张新明), Tan Qi(谈琦), Liu Shengdan(刘胜胆) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(4): 870
- [6] Yang Wenjing, Ding Hua, Mu Yongliang *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2017, 707: 193
- [7] Lin L H, Liu Z Y, Bai S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 682: 640
- [8] Ma C Q, Hou L G, Zhang J S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 657: 322
- [9] Luong H, Hill M R. *Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(3): 699
- [10] Wang J, Fu R D, Li Y J *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2014, 609: 147
- [11] Wu Hongyan(吴红艳), Ai Zhengrong(艾峥嵘), Liu Xianghua(刘相华). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(12): 1
- [12] Wang K K, Tan Z L, Gu K X *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 684: 559
- [13] Li H Z, Tong W P, Cui J J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 662: 356
- [14] Li Guirong(李桂荣), Wang Hongming(王宏明), Yuan Xueting(袁雪婷) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 251
- [15] Chen Ding(陈鼎), Li Wenxian(黎文献). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(6): 891
- [16] Ouyang Qiubao(欧阳求保), Cui Guanghua(崔光华), Zhang Di(张荻) *et al. Materials For Mechanical Engineering*(机械材料)[J], 2010, 34(2): 18
- [17] Sha G, Cerezo A. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(15): 4503
- [18] Lityńska-Dobrzyńska L, Dutkiewicz J, Maziarz W *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(S1): 304
- [19] Chen S Y, Chen K H, Peng G S *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2012, 537: 338
- [20] Nes E, Marthinsen K. *Materials Science & Engineering A*[J], 2002, 322(1-2): 176
- [21] Starink M J, Wang S C. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(17): 5131

- [22] Yang Shoujie(杨守杰), Xie Youhua(谢优华), Zhu Na(朱娜) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2002, 16(4): 406
- [23] Asl K M, Tari A, Khomamizadeh F. *Materials Science & Engineering A*[J], 2009, 523(1-2): 27
- [24] Sha G, Cerezo A. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(4): 907
- [25] Chen Junzhou(陈军洲). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008
- [26] Zhang T, Lu S H, Wu Y X *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27 (6): 1327
- [27] Zhang Jing(张静), Yang Liang(杨亮), Zuo Rulin(左汝林). *Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 956

Influences of Deep Cryogenic Treatment on Precipitated Phase of 7A99 Aluminium Alloy

Gao Wenlin^{1,2,3}, Wang Xiangjie¹, Chen Junzhou^{2,3}, Ban Chunyan¹, Cui Jianzhong¹, Lu Zheng^{2,3}

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(3. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Application, Beijing 100095, China)

Abstract: Backward extrusion 7A99 ultrahigh-strength aluminium alloy was treated by T6 peak aging treatment and peak cold-heat cycle aging treatment (T6-DCT). The influences of T6-DCT treatment on the types, distribution, size and density of the precipitated phases were investigated by TEM, HRTEM and 3DAP. The result shows that the types of the precipitated phases increase, i.e. η' phase turn to η' phase and η phase. The average equivalent radius of the precipitated phases changes from 1.201 nm to 1.001 nm after T6-DCT. The density of the precipitated phases increases from $4.53 \times 10^{24}/\text{m}^3$ to $7.55 \times 10^{24}/\text{m}^3$, which leads to dispersion-strengthening. After T6-DCT, the segregation of Zn and Mg decreases, and the precipitated phases distribute more homogeneously than those in the T6 treated sample.

Key words: deep cryogenic treatment; 7A99 aluminium alloy; TEM; HRTEM; 3DAP; precipitated phase

Corresponding author: Wang Xiangjie, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: wangxj@epm.neu.edu.cn