

喷射成形 Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金的显微组织演变规律研究

张智慧, 熊柏青, 张永安*, 朱宝宏, 刘红伟, 王峰, 石力开
(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: 主要采用金相、X 射线衍射和透射电镜等测试手段, 对 Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金在沉积、挤压和热处理 3 种状态的显微组织演变规律进行研究。结果表明: 合金在沉积和挤压前预热两种状态中基体都由等轴晶粒组成, 晶粒的平均尺寸分别约为 23 和 24 μm , 热挤压之后, 晶粒平行挤压方向被拉长。在沉积和挤压两种状态中一次析出相主要为 MgZn_2 , Al_2Cu 和 Al_2CuMg 3 种, 没有发生变化; 热处理之后, 一次析出相大部分回溶, 少量的 Al_2CuMg 相没有回溶。Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金经过热处理之后, 晶内分布大量弥散的尺寸约为 6~15 nm 的 η' , 晶界上分布不连续、尺寸在 10~20 nm 左右的 η 相, 不存在明显的晶间析出带。

关键词: 喷射成形; AlZnMgCu; 沉积态; 热挤压; 热处理; 显微组织

中图分类号: TG135.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2005)05-0599-05

Al-Zn-Mg-Cu 合金从发展初期到 20 世纪 70 年代, 一直采用传统的铸锭冶金技术来制备^[1,2]。在利用传统铸锭冶金技术制备铝合金过程中, 铸锭凝固冷却速率约 $10^{-3} \sim 10^1 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 这么低的冷却速率会造成: 一方面, 合金元素的极限固溶度降低, 强化相总量受到限制; 另一方面, 常常形成粗大的晶粒组织。这两方面严重影响了铝合金材料力学性能的提高, 导致铝合金的极限抗拉强度 (R_m) 长期以来很难突破 700 MPa^[3]。

20 世纪 80 年代开始采用快速凝固/粉末冶金 (RS/PM) 技术来制备新一代高强高韧铝合金, 细小液滴凝固成粉末时冷却速度约为 $10^3 \sim 10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[4,5], 比常规铝合金铸锭凝固冷却速度大几个数量级, 过冷度增加了几十至几百度, 大大提高了凝固结晶时的形核率, 而且晶粒长大的有效时间减少^[6]。日本住友轻合金金属公司利用平流铸造/粉末冶金技术在实验室里成功制备了 $R_m > 700 \text{ MPa}$ 的铝合金材料^[7]。但是, RS/PM 技术工艺过程繁琐、对设备要求高, 因此在制备铝合金方面并未广泛推广使用^[8]。

20 世纪 90 年代, 随着喷射成形技术^[9-12]的发展, 使得以生产规模制备各种超高强 7xxx 系铝合金变为现实。喷射成形工艺除保持 RS/PM 技术制

备铝合金工艺的优点外^[3], 还有: (1) 工艺过程简单, 缩短生产周期; (2) 降低了生产成本; (3) 提高了生产效率; (4) 铝合金被氧化的程度减小, 减轻了材料受污染的程度等一系列优点。

在合金成分和制备方法固定的前提下, 通过变形加工和热处理控制基体沉淀 (MPT) 和晶界沉淀 (GBP) 分布, 是获得材料具有良好综合性能的关键。所以要想得到具有良好综合性能的材料, 对于它的显微组织的研究是非常有必要的。

1 试验方法

喷射成形试验在北京有色金属研究总院自行研制的 SF-200 型设备上完成; 将沉积坯件扒皮, 在 415 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1.5 h 后用 800 t 挤压机进行热挤压; 在 450 $^{\circ}\text{C}/1 \text{ h} + 475 \text{ }^{\circ}\text{C}/1.5 \text{ h} + 120 \text{ }^{\circ}\text{C}/16 \text{ h}$ 制度下进行热处理。

利用 NEOPHOT-2 型光学显微镜进行宏观组织观察; Dmax-RB 型 X 射线衍射仪上进行相分析; JEM-2000FX 型透射电镜及附加配置 NORAN-VOYAGER 型能谱仪做详细的显微组织和成分分析。

2 试验结果与分析

收稿日期: 2005-07-18; 修订日期: 2005-08-18

基金项目: 国家“863”高技术计划新材料领域“十五”重点项目 (2001AA332030)

作者简介: 张智慧 (1978-), 女, 山东青州人, 硕士研究生; 研究方向: 喷射成形 7xxx 超高强铝合金

* 通讯联系人 (E-mail: sprayform@grinm.com)

2.1 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金在不同处理状态中晶粒和第二相形貌变化

2.1.1 合金沉积状态的显微组织分析 图1为喷射成形 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金沉积状态的显微组织形貌照片和衍射花样。由喷射成形 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金沉积状态的显微组织照片可以看出：沉积坯件主要由等轴晶粒组成，根据国标(GB6394-86)平均晶粒度的测量方法，测量出沉积坯件的晶粒平均尺寸约为 23 μm。晶内弥散分布着大量细小的一次析出相，晶界上则析出不连续的条状相。晶内的相主要呈长针状和类似块状两种形态，晶界上的相主要呈不连续的条状和不规则形状两种形态。利用衍射花样分别对这些相的结构进行分析，如图1(c)，(g)，(h)，(k)，结果显示晶内呈长针状、类似块状两种形态的相以及晶界上呈不连续条状的相都为 MgZn₂ 相，晶界上的不规则形状相为 Al₂CuMg 相。

2.1.2 合金挤压状态的显微组织分析 图2为喷射成形 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金沉积坯件热挤压状态的显微组织形貌照片和衍射花样。由图2可以看出，合金沉积坯件热挤压之前预热状态晶粒

形貌和尺寸都没有发生明显变化，经过热挤压之后，晶粒沿挤压方向被拉长。挤压坯件中的第二相形貌未发生明显变化，但是尺寸更为细小。通过衍射花样分析，晶内相主要为 MgZn₂ 相，晶界上不规则形状相为 Al₂CuMg 相，种类也没有发生明显变化。

2.1.3 合金热处理后的显微组织分析 图3为喷射成形 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金热处理后的显微组织形貌照片和衍射花样。由图3可以看出，在此热处理制度下，基体晶粒的形貌、尺寸与挤压状态时没有发生明显变化，仍旧为沿挤压方向拉长的变形组织。晶内弥散分布大量的尺寸约在 6~15 nm 范围的第二相；晶界上弥散分布的第二相尺寸略大，约在 10~20 nm 范围，尺寸不均匀；晶界附近不存在明显的晶间析出带。根据合金的衍射花样照片可以初步确定晶内的尺寸细小的第二相为 η' 相^[13-16]。

2.2 喷射成形 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金3种状态的 XRD 图谱分析

图4中(1)，(2)，(3)3条曲线分别为 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金沉积、挤压和热处理后3种不同状态的XRD图谱，结合相关文献[18~

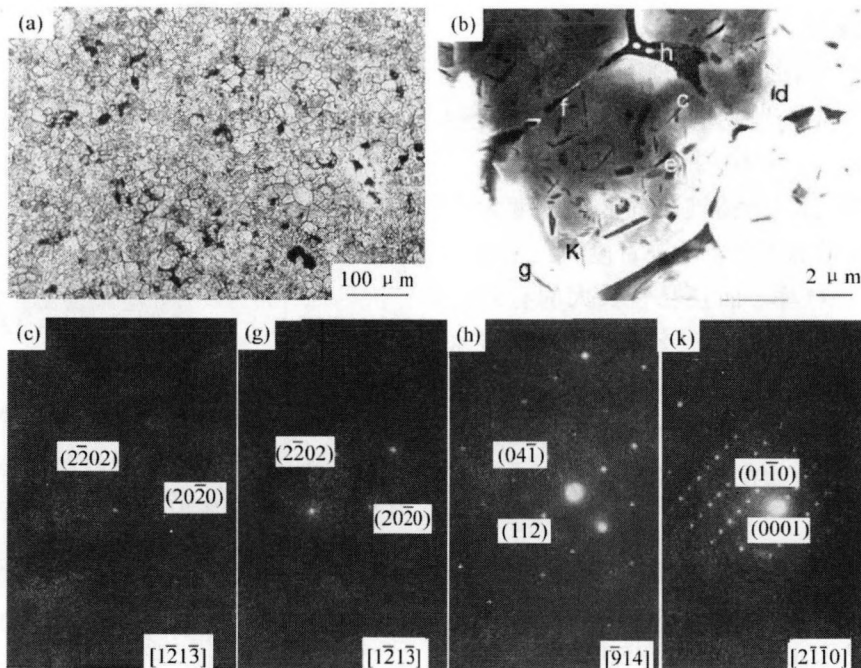


图1 Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu 合金沉积状态显微组织形貌和衍射花样

(a) 合金的金相照片；(b) 合金的透射电镜照片；(c) 晶内针状相衍射花样；(g) 晶界条状相衍射花样；(h) 晶界上不规则形状相衍射花样；(k) 晶内块状相衍射花样

Fig.1 Morphology and diffraction patterns of as-deposited Al_{10.8}Zn_{2.9}Mg_{1.9}Cu alloy

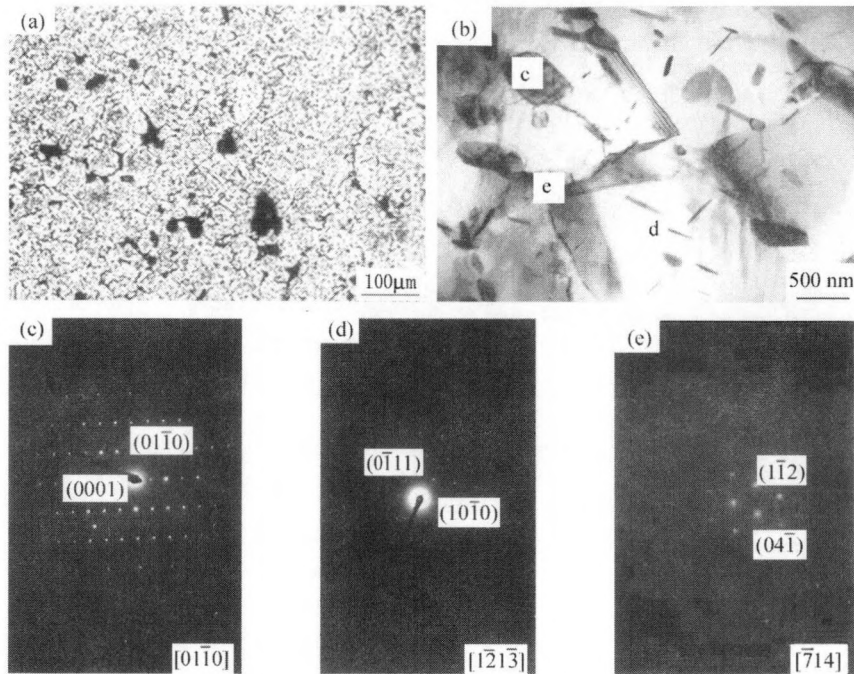


图2 合金沉积坯件热挤压状态显微组织形貌照片和衍射花样

(a) 热挤压前预热后金相照片；(b) 热挤压之后透射电镜照片；(c) 晶内块状相衍射花样；(d) 晶内长针状相衍射花样；(e) 晶界上不规则形状相衍射花样^[17]

Fig.2 Morphology and diffraction patterns of as-deposited alloy after extrusion

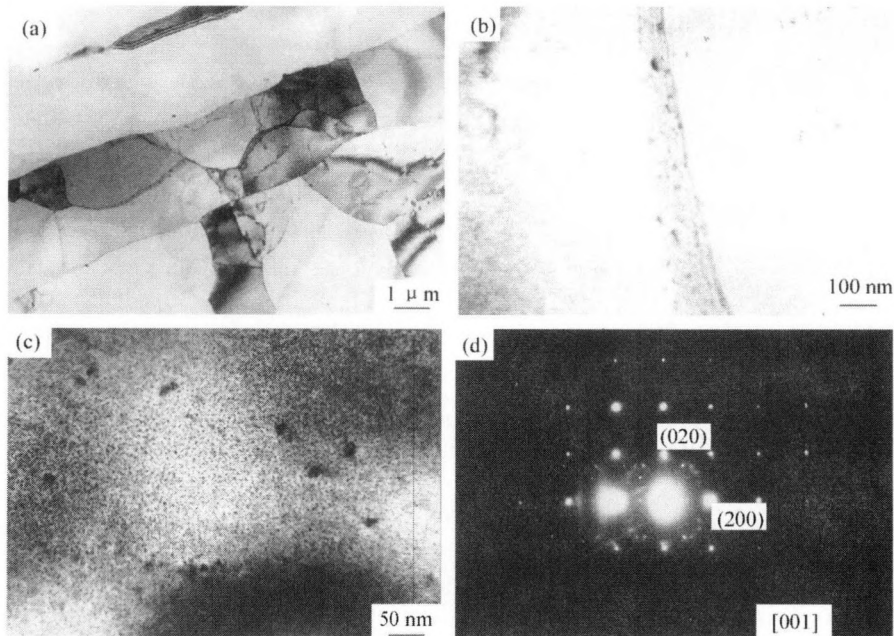


图3 合金热处理之后显微组织形貌照片和衍射花样

(a), (b), (c)透射电镜形貌照片；(d)晶内弥散相衍射花样

Fig.3 Morphology and diffraction patterns alloy after ageing treatment

20]标定后发现,合金在沉积和挤压两种状态中,主要一次析出相的组成没有发生变化;热处理后

合金中的第二相发生较大变化,主要是因为一次析出相大部分回溶,数量大大减少。

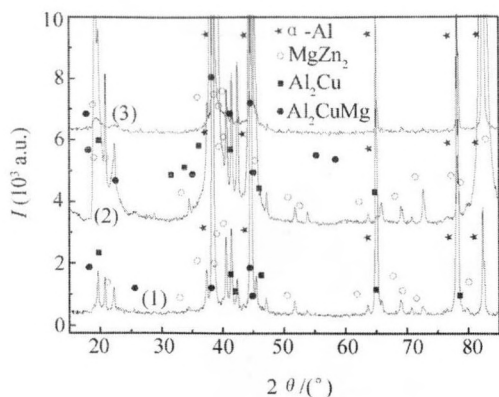


图4 喷射成形 Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金 3 种状态的 XRD 图谱分析

(1) 沉积坯件; (2) 挤压坯件; (3) 热处理坯件

Fig.4 X-ray diffraction spectrum of Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu alloy

3 结 论

1. Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金在沉积和热挤压前预热后晶粒平均尺寸分别约 23 和 24 μm , 尺寸没有发生明显长大; 热挤压之后晶粒沿挤压方向伸长; 热处理之后基体晶粒的形貌、尺寸与挤压状态时没有发生明显变化, 仍旧为沿挤压方向拉长的变形组织。

2. Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金在沉积和挤压两种不同的状态, 一次析出相主要为: MgZn_2 , Al_2Cu 和 Al_2CuMg 3 种, 没有发生变化; 热处理之后, 一次析出相大部分回溶, 少量的 Al_2CuMg 相没有回溶。

3. Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu 合金经过热处理之后, 晶内分布大量弥散的尺寸约为 6~15 nm 的 η' 相, 晶界上分布不连续、尺寸在 10~20 nm 左右的 η 相, 不存在明显的晶间析出带。

参考文献:

[1] 韦 强, 熊柏青, 张永安, 等. 喷射成形 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的组织与性能 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 279.

[2] Deschamps A, F Livet, Brechet Y. Influence of predeformation on ageing in an AlZnMgCu alloy-I. Microstructure evolution and mechanical properties [J]. Acta. Materialia, 1999, 47(1): 281.

[3] Sanctis M De. Structure and properties of rapidly solidified ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu alloys produced by spray deposi-

tion [J]. Materials Science and Engineering, 1991, A141: 103.

[4] Peter Jurci. Powder metallurgy in tooling-theoretical background, material production and processing [J]. Switzerland: Materials Science Forum, 2003, 426-432: 4191.

[5] Lavernia E J, Grant N J. Spray deposition of metal a review [J]. Material Science and Engineering, 1998, (98): 381.

[6] 田荣璋, 王祝堂. 铝合金及其加工手册 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 1988. 311.

[7] Folzer A, Tornberg C. Advances in processing technology for powder-metallurgical tool steels and high speed steels giving excellent cleanliness and homogeneity [J]. Materials Science Forum, 2003, 426-432: 4167.

[8] 陈昌麟. 超高强铝合金的发展 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(Al Special): 22.

[9] Singer A R E. The principles of spray rolling of metals [J]. Metals and Materials, 1970, (4): 246.

[10] Lawley A, Apelian D C. Spray forming and metal matrix composite [A]. Proc. The Second International Conference on Spray Forming [C]. 1993. 267.

[11] Evans R W, Leatham A G, Brook R E, et al. The osprey perform process [J]. Powder Metallurgy, 1970, (4): 246.

[12] Mathur P, Annavarap S, Apelian D, et al. Process control modeling and application of spray casting [J]. Jom., 1989. 163.

[13] Adler P N, Delasi R, Geschwind G, et al. Influence of microstructure on the mechanical properties and stress corrosion susceptibility of 7075 aluminum alloy [J]. Metallurgical Transactions, 1971, 3: 3191.

[14] GjØnnes J, Simensen J. An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminum-zinc-magnesium alloy [J]. Acta. Metallurgica, 1970, 18: 881.

[15] Lyman C E, Vander S J B. A TEM transmission electron microscopy investigation of the early stages of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy [J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 7A: 1976.

[16] Berg L K, GjØnnes J, Hansen V. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging [J]. Acta. Mater., 2001, 49: 3443.

[17] 张智慧, 熊柏青, 张永安, 等. 喷射成形 Al11.4Zn2.6Mg1.7Cu 合金沉淀、预热和挤压 3 种状态的显微组织分析 [J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 534.

[18] 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): 237.

[19] 杨守杰. 新型高强铝合金的强韧化研究 [D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2002.

[20] 张永安. 喷射成形超高强铝合金的制备及组织性能研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2004.

Evolution on Microstructure of Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu Aluminum Alloys Formed by Spray Forming

Zhang Zhihui, Xiong Baiqing, Zhang Yongan^{*}, Zhu Baohong, Liu Hongwei, Wang Fen, Shi Likai
(*State Key Laboratory of Fabrication & Processing of Non-Ferrous Metals, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China*)

Abstract: The microstructures of as-deposited, extruded and treated Al10.8Zn2.9Mg1.9Cu aluminum alloy prepared by spray forming process were analyzed by OM, XRD and TEM. The results show that the microstructures of as-deposited and as-preheated alloys are composed of some equiaxed grains with no distinct difference, and the average grain sizes under two different conditions are 23 and 24 μm , respectively. The grains of extruded alloy are elongated along extrusion direction. MgZn_2 , Al_2Cu and Al_2CuMg phases are the

main secondary phases of as-deposited and extruded alloys. Some MgZn_2 and Al_2CuMg phases with large size distribute along the extruded alloys, and the MgZn_2 phase inside the grains are also broken to some extent and dispersed over the grain. After heat treatment, the matrix precipitates are mainly η' phase with the size 6 ~ 15 nm. Grain boundary precipitates are η phase in the size of 8 ~ 15 nm, and there are no apparent PFZ as well.

Key words: spray forming; AlZnMgCu; as-deposited; extruded; heat treatment; microstructure