

从 7475 铝合金的时效看 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的强化

沈阳航空工业学院 阎大京

本文研究了 7475 铝合金在 110~140℃ 时效过程中显微组织及力学性能的变化规律。通过 TEM 观察以及时效过程中沉淀相激活能的计算,确定了在不同温度、不同时间条件下,沉淀相的大小、分布、形态和种类,以及它们对合金强度的影响。

关键词: 铝合金、时效、激活能

Analysis about Strengthening Mechanism from the Ageing Process of 7475 Al Alloy

Yan Dajing

(Shenyang Institute of Aeronautical Engineering)

The change law about microstructures and mechanical properties of 7475 Al alloy during its ageing process at the temperatures of 110~140℃ was investigated. By the observation and the calculation of activation energy of precipitates, the size, distribution, shape and type of the precipitates in various temperatures and periods, as well as their effects on the alloy's strength have been determined.

Keywords: Al alloy, ageing, activity energy

一、前言

7475 铝合金是在 7075 铝合金基础上发展起来的一种 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金。长期以来,Al-Zn-Mg-Cu 系合金使用的峰值及双级过时效状态都不能获得令人满意的综合性能。前者强度高,但合金应力腐蚀开裂(SCC)敏感性强。而后者则是以较大幅度牺牲合金强度来降低 SCC 敏感性的。一些研究结果表明^[1],在显微组织中,当基体沉淀相主要由 GP 区构成时,合金才有可能获得最高强度。而具有这种组织的合金产生很强的 SCC 敏感性。为寻求有利于合金综合性能的显微组织,本试验通过对 7475 铝合金在 110~140℃ 温度下长期时效,系统分析了时效过程中显微组织参数的变化及其对合金强度、硬度和电导率的影响,并通过时效各阶段中 GP 区、 η' 过渡相形成激活能的计算、显微组织参数与性能之间的关系,确定了 GP 区和 η' 相对合金力学性能的影响。

二、试验方法

1. 试验用料

本试验采用东北轻合金加工厂生产的 2mm 厚的 7475 铝合金板材。其化学成分见表 1。

2. 热处理

表 1 2mm 厚的 7475 铝合金板材的化学成分(wt%)

成分	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Ti	Fe	Si	Al
含量	5.96	2.22	1.60	0.22	0.06	0.06	0.064	0.028	余量

合金的固溶处理温度为 $475 \pm 5^\circ\text{C}$ 。水冷后,分别在 110、120、130 及 140℃ 温度下时效。

3. 性能试验

为了解时效后合金的硬化规律,对其各种状态均进行了硬度及电导率的测定。此外,为试验合金强度与硬度变化规律的一致性,还对合金在 120℃ 长期时效过程中强度及延伸率变化规律进行了试验。

电导率测定采用国产 7501 涡流电导仪。

显微组织观察在 H-420TEM 上进行,加速电压为 100kV。

三、试验结果

1. 合金经不同时效温度处理后,硬度和电导率随时间的变化规律见图 1。

2. 合金经不同时效温度处理后,第一硬度峰对应的显微组织见图 2a、b、c、d。图 3a、b、c、d、e 分别为合金在 120℃ 时效 73、115、180、380 及 500h 时的显微组织照片,放大倍数均为 50000。

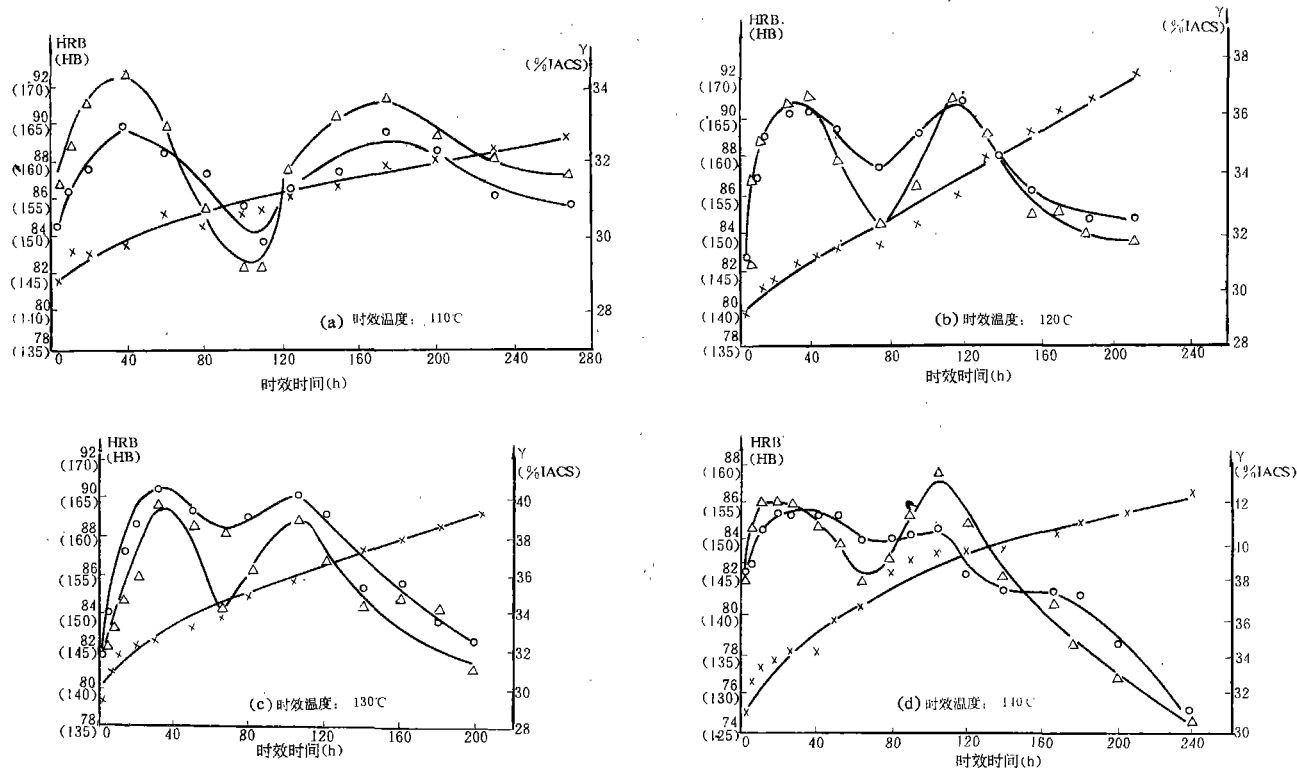
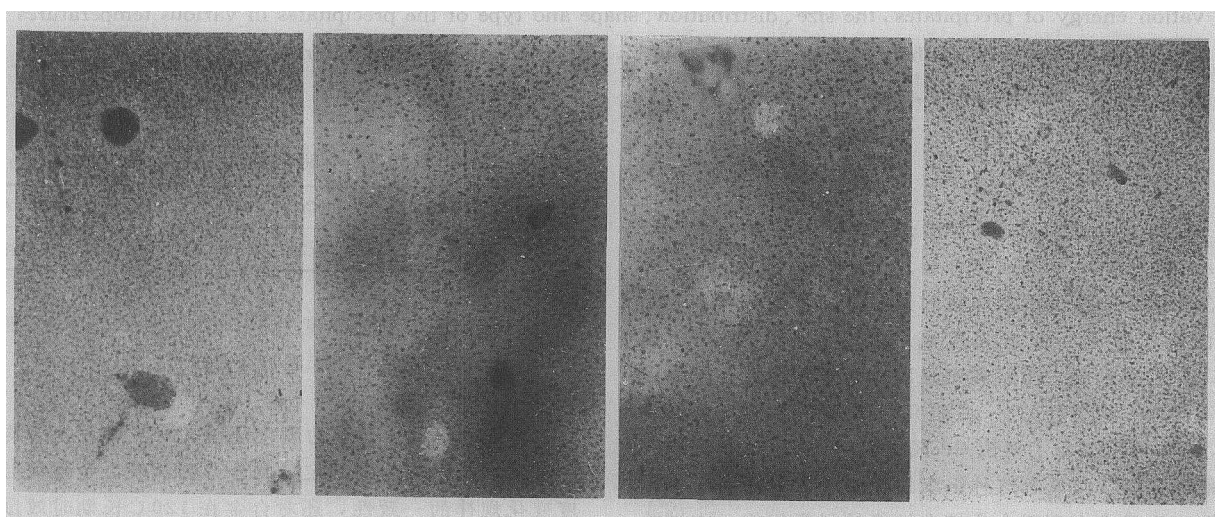


图 1 不同时效温度下 HRB, HB 及 γ 随时间变化曲线



(a) 110°C × 40h

(b) 120°C × 35h

(c) 130°C × 30h

(d) 140°C × 18h

图 2 不同时效温度处理后, 第一硬度峰对应的显微组织

3. 合金经 120°C 长期时效, 其强度变化与图 1b 相比有相同的变化规律, 在第一峰处 (见图中 $t=30h$), 拉伸强度 $\sigma_b=539MPa$, 屈服强度 $\sigma_{0.2}=483MPa$, 延伸率 $\delta=17.2\%$; 在双峰之间的“谷”处 ($t=73h$), 拉伸强度 $\sigma_b=525MPa$, 屈服强度 $\sigma_{0.2}=475MPa$, 延伸率 $\delta=14.1\%$; 在第二峰处 ($t=115h$), $\sigma_b=551MPa$, $\sigma_{0.2}=494MPa$, $\delta=16.9\%$ 。

4. 在 110~140°C 温度下的时效初期, 经过 15~35min, 合金的电导率均从 $\gamma=33.89\%IACS$ 下降到最低点 28.29~29.03%IACS, 然后再缓慢上升。此时硬度值

为 HRB 81.8~84.1。

四、讨论

1. 关于 GP 区与 η' 过渡相的形成激活能

Al-Zn-Mg-Cu 系合金时效过程通常为: α 溶质集团—GP 区— η' 过渡相— η 稳定相 ($MgZn_2$)^[2,3]。这一沉淀过程是呈连续变化的 (见图 1)。铝合金的时效, 组织变化的动力学因素主要由溶质原子的扩散速度决定。而溶质原子的扩散必须借助于空位的帮助^[4], 任一元素的扩散

激活能由空位形成能 E_F 与溶质原子迁移激活能 E_m 决定。

计算沉淀相形成激活能可采用下式^[5]：

$$\tau_m = \tau_0 \exp [Q_F / kT_A]$$

式中： τ_m —形成沉淀相需要的时间

τ_0 —常数

Q_F —沉淀相形成激活能

k —波尔兹曼常数 ($8.61 \times 10^{-5} \text{eV}$)

T_A —时效温度

利用最小二乘法拟合，上式可表达为：

$$Q_F = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_{Ai}} \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{\tau_{mi}} - n \sum_{i=1}^n (\frac{1}{T_{Ai}} \ln \frac{1}{\tau_{mi}})}{n \sum_{i=1}^n (\frac{1}{T_{Ai}})^2 - (\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_{Ai}})^2}$$

将图 1 中的结果代入上式，得出下述结果：在第一

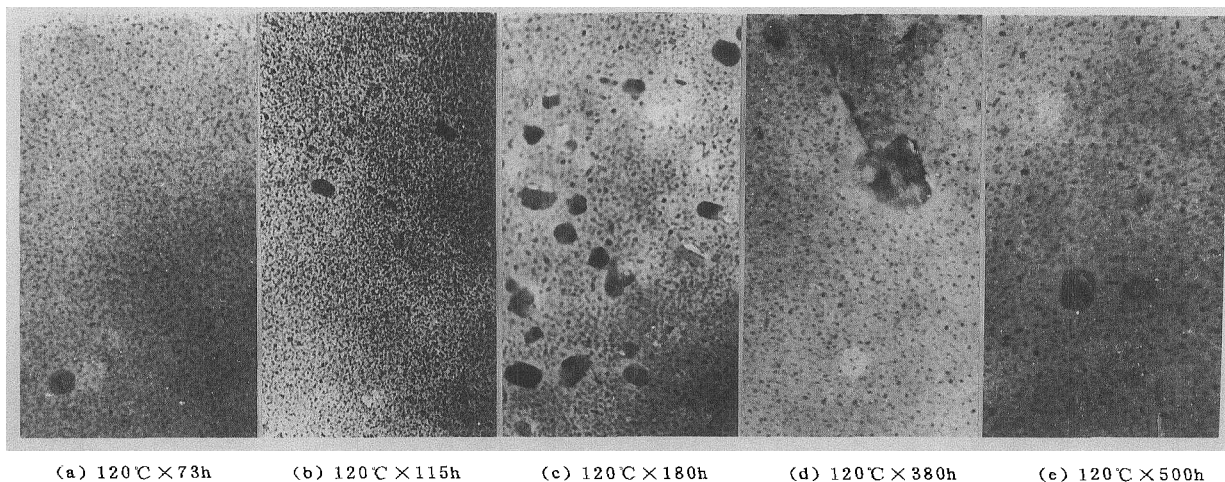


图 3 在 120℃ 时效时的显微组织

峰值处 $Q_F = 0.416 \text{eV}$ ；在双峰间的“谷”处， $Q_F = 0.653 \text{eV}$ ；在第二峰值处， $Q_F = 0.703 \text{eV}$ 。

2. GP 区与 η' 过渡相析出分析

图 2 至图 3 的 TEM 照片表明，随着时效时间的延长及温度的升高，球状 GP 区的密度下降、尺寸增大，并出现与基体半共格的针状 η' 相^[2]。如果在时效期间强度、硬度出现第一个峰值，即 GP 区形成，长大到能均匀分布于基体并对合金力学性能起重要作用时的激活能看作是 GP 区形成激活能，它应是 GP 区的形核与核长大激活能之和。当然，GP 区的形核要比核长大激活能高得多。由于有了大量空位的帮助，晶核能在固溶处理后快速形成，而核长大则需较长时间。

用同样的方法，可以将对应于时效过程中强度、硬度出现第二个峰值，即在 120℃ 时效 115h、 η' 相约占总沉淀相 25% 时，沉淀相形成激活能看成 η' 相的形成激活能。因为此时 η' 相的尺寸、密度及分布已达到了对合金力学性能起重要作用的阶段。

固溶处理后留在基体中的空位，在较低温度下时效时，主要用于促进大量 GP 区的形成。如果在高于 GP 区的溶解温度下时效，大量生成的将是 η' 过渡相或 η 稳定相。显然，合理控制时效温度与时间，就可有效地调节 GP 区、 η' 相及 η 相的相对量，达到控制合金综合性能的目的。

3. 显微组织参数与性能之间的关系

在时效过程中，电导率达到最低点对应的硬度值

材料工程

HRB81.8~84.1，虽然已有了明显的硬化效果，但距峰值还有一定的差距。关于时效到第一峰值的硬化机理，本世纪 60 年代人们就开始了系统的研究^[6]。而第二个峰值的强化，至今还未引起人们的注意。一些试验结果还表明，随着时效时间的延长，不但合金的强度有所回升，延伸率也得到提高。从显微组织上看，强度的提高说明 η' 相与 GP 区共同作用效果要优于单独 GP 区的强化。第一个强度峰的强化靠高密度的 GP 区消耗更多的、位错线切过该区域时的能量来获得；而第二个强度峰则增加了具有一定尺寸、使位错线不能切过只能绕过的 η' 相粒子，尽管总的沉淀相密度下降，但强化效果增强了。同时，这种均匀分布的 η' 相粒子还会使变形均匀分布在基体中，宏观上体现塑性回升。

双峰之间的“谷”力学性能差，原因有二：一是随着时效时间的延长，沉淀相密度下降，尺寸增大，故硬化效果差；其二是在低谷附近 η' 相粒子尺寸小，不能明显地担负起阻碍位错线运动的作用。当时效时间进一步延长时， η' 相作用能够补偿上述两项损失。

4. 热处理制度的探讨

以 GP 区为主强化相不利于合金的综合性能。要想得到接近峰值强度，又具有良好的综合性能，合金的强化相应由 GP 区与 η' 共同组成。在时效过程中，GP 区、 η' 和 η 相的形成激活能是依次升高的。所以，时效温度越高， η' 及 η 相越易形成。固溶处理后留在基体中的空

(下转 5 页)

供电电路电压: 380V
 额定功率: 470kW
 所需功率: 320kW
 工作介质: Pa (mm 水银柱)
 真空: 665×10^{-3} (5×10^{-3})
 惰气: 4×10^4 (300)
 坩埚容量: 10Kg
 坩埚内金属的温度: 1700℃
 模组尺寸: 130mm×260mm×350mm
 液体金属结晶器内的材料: Al
 结晶器的温度: 700~800℃
 结晶速度, mm/min
 1 级 10~15
 2 级 1.4~170
 生产率: 10~12 炉次/昼夜
 外廓尺寸: 6500mm×5600mm×3500mm
 重量: 14000kg
 装置的工作方式如下 (参见图 2):

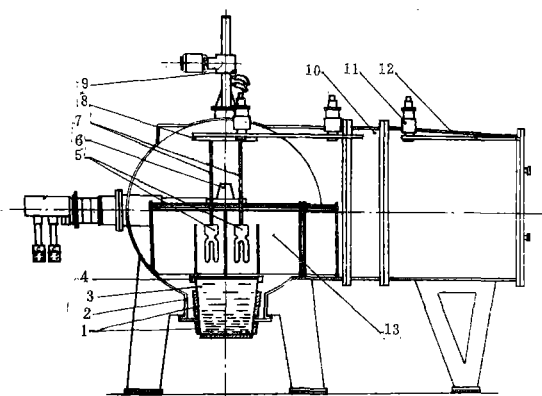


图2 VБHK-8II 装置的工作情况

1-熔铝预热器; 2-真空室; 3-液体金属冷却剂 (Al);
 4-环形水冷器; 5-陶瓷铸型; 6-感应熔化炉; 7-铝制铸型挂架; 8-滑车; 9-垂直移动传动装置; 10-真空阀; 11-水平移动传动装置; 12-装、卸铸型室; 13-铸型加热炉

借助铝制挂架将 2 个陶瓷模组 (每组 6 个叶片) 固定到位于装置之外支架上的活动滑车上。借助石墨片将浇注漏斗固定在同一挂架上。打开间隔小室外门, 使滑车与小室内的水平移动机构的齿轮啮合。将带铸型的滑架移入小室后, 外门关闭。小室内形成 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ mm 水银柱的真空。此后, 间隔小室的内门和铸型预热炉门打开, 带陶瓷模组的滑架移入工作室, 工作室始终保持 1×10^{-3} mm 水银柱的真空度。铸型预热炉门和间隔小室内门关闭后, 铸型预热炉内的温度开始升高。在 40~60min 内陶瓷壳型的温度可达 $1480 \pm 20^\circ\text{C}$ 。

达到上述温度时已定量装好高温合金炉料的感应熔化炉接通。在 5~10min 内进行熔化、测温、往预热的壳型内浇注金属。浇铸金属的温度为 $1560 \pm 20^\circ\text{C}$ 。

金属浇入铸型和在同于加热壳型的温度下短暂保温后, 将垂直移动的传动装置接通, 借助它使铸型浸入温度为 $710 \pm 50^\circ\text{C}$ 熔融铝中, 浸入的速度取决于合金的化学成分, 其调节范围为 $1 \sim 20 \text{ mm/min}$ 。当铸型浸入熔融铝中的深度达叶片的整个高度时, 将铸型预热炉断电。

当铸型预热炉中的温度降到 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 时, 用该垂直移动传动装置将带铸件的壳型从冷却槽提起。然后, 使带铸件的壳型通过预先打开的铸型预热炉门和间隔小室的门移入小室内。关闭小室内门, 使空气流入小室。打开工作室的外门, 取出铸件。然后更换陶瓷壳型和重复此工艺过程。装置备有速度调节范围较宽的垂直移动传动装置, 温度梯度 $\approx 60 \sim 80^\circ\text{C/cm}$ 的双区电阻加热器, 可保证沿铸件高度获得最佳组织。

目前, 在苏联航空工业中已有许多批生产厂和试制厂装备了此种装置。 (袁文钊译)

* * * * *

(上接 17 页)

位能有效地帮助沉淀相生成。常规的时效制度都是利用这些空位来形成 GP 区。如果能够在固溶处理后首先在高于 140°C 温度进行短期时效, 让保留的空位在帮助 GP 区形成的同时帮助 η' 相成核, 生长, 然后再在还有一定过饱和度的基体中沉淀出部分 GP 区, 这样的显微组织应具有较好的综合性能。显然这种双级时效制度与常规双级时效制度的不同点是, 它能获得更多的 η' 相, 而不是 GP 区。低温长时间时效并不适用于工业生产, 但这种较高综合性的组织却为热处理工艺的改进提供了方向。

五、结 论

1. $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 长时效的 7475 铝合金具有“双峰”强化效果。第一峰靠高密度的 GP 区强化; 第二峰的强化相由 GP 区与 η' 相共同构成。

2. 基体沉淀相由约 25% 的 η' 相与 GP 区组成时, 合金具有良好的力学性能, 除强度外, 其它性能可望达到或接近常规双级时效的合金。

参考文献

1. Adler P., et al, 《Met. Trans.》, 2A (1972) 12, P3191~3198
2. Lyman C. E., et al, 《Met. Trans.》, 7A (1976) 7, P1211~1216
3. Rioja R. J., 《J. of Mate.》, 32 (1980) 8, P34~43
4. Löffler H., et al, 《Cryst. Res. Tech.》, 22 (1987) 5, P615~619
5. Pamask AC et al, “Point Defect in Metals”, London, (1963), P198
6. Kelly, A., et al, 《Progress in Materials Sci.》, (1963) 10, P149~154