

1973 铝合金铸态组织及均匀化退火组织研究

Microstructure of As-cast and Homogenized 1973 Aluminum Alloy

王正安^{1,2}, 汪明朴¹, 杨文超¹, 张 茜¹, 盛晓菲¹, 李 周¹

(1 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2 中南大学 教育部有色金属材料科学与工程实验室, 长沙 410083)

WANG Zheng-an^{1,2}, WANG Ming-pu¹, YANG Wen-chao¹,
ZHANG Qian¹, SHENG Xiao-fei¹, LI Zhou¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2 Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 采用光学金相显微镜、扫描电镜、X 射线、DSC 等分析手段研究了 1973 高强铝合金铸态和均匀化态的显微组织和成分分布。结果表明: 合金铸态组织为枝晶结构, 主要存在 α -Al、MgZn₂(η 相) 和 Al₂CuMg(S 相), 还存在少量的 Al₁₃(FeCu)₄ 相。其中 MgZn₂ 相中固溶部分 Al 原子和 Cu 原子, Al₂CuMg 相中固溶分布 Zn 原子。该合金合适的均匀化处理工艺为 470℃/24h。均匀化后, 原铸态合金中的 MgZn₂(η 相) 和 Al₂CuMg(S 相) 回溶到基体, 仅残留少量 Al₁₃(FeCu)₄ 相和 Al₇Cu₂Fe 相, 晶内析出大量弥散分布的球形 Al₃Zr 粒子。

关键词: Al-Zr-Mg-Cu 合金; 均匀化; 显微组织

中图分类号: TG113.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)05-0056-08

Abstract: The microstructure and the composition distribution of as-cast and homogenized 1973 alloy were studied by means of optical micrograph, scanning electron micrograph, X-ray diffractometry and DSC. The as-cast microstructure and the homogenizing temperatures of the alloy were determined. The results show that the as-cast microstructure is dendrite structure. It mainly consists of α -Al, MgZn₂(η) phase and Al₂CuMg(S) phase, and Al₁₃(FeCu)₄ phases were also observed. The η phase (MgZn₂) dissolves aluminum and copper, and Al₂CuMg phase shows solubility of zinc. The proper homogenizing process of this alloy is at 470 °C for 24h. After homogenization, η phase and S phase dissolve almost into the matrix, leaving a small amount Al₁₃(FeCu)₄ phase and Al₇Cu₂Fe phases only. A large number of Al₃Zr phases with spheric shape were also observed, dispersing inside grains.

Key words: Al-Zr-Mg-Cu alloy; homogenization; microstructure

1973 高纯铝合金挤压厚板/型材是某型号机所需的关键承力结构材料, 主要用于飞机的机翼整体结构油箱。该材料也是国外新一代飞机的重要结构材料之一, 它具有优良的力学性能、疲劳断裂韧性和冷加工成形性能, 是制造具有优异综合性能的航空用宽厚板的先进铝合金材料。与传统的国产高强高纯 7A09 铝合金相比, 在保持高强度的前提下 1973 合金断裂韧性要高 10%~15%、裂纹试样冲击功要高 0.5~1 倍、剩余强度要高 25%~30%、抗疲劳裂纹扩展约低 20%~40%。

1973 合金属于可热处理强化 Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金, 采用半连续水冷铸锭时, 由于合金凝固速度过快, 合金化元素在铸锭中不可避免地会存在偏离平衡状态的组织, 即所谓的枝晶偏析和较多的非平衡共晶

组织, 这种成分和组织的不均匀性将使合金在热加工过程中容易发生过热, 热加工塑性明显降低并形成带状组织, 有时还会产生热加工开裂现象, 并增加了合金的各向异性和腐蚀敏感性^[1-3]。而通过均匀化处理, 可以消除这种成分和组织的不均匀性, 降低铸锭热加工过程中的流变应力, 改善铸锭的热塑性^[4,5]。在目前报道的研究文献中^[2,5-8], Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金铸锭主要存在四种类型的第二相: α -Al 相、 η -MgZn₂ 相、T-Al₂Zn₃Mg₃ 相和 S-Al₂CuMg 相。Mondal 和 Mukhopadhuay^[9-11]等在 7055 合金的铸锭中还发现存在 θ -Al₂Cu 相, 在 450℃均匀化 35h 后, η -MgZn₂ 相和 θ -Al₂Cu 相基本回溶到基体当中, 剩下第二相为 S 相和富 Cu 的 T 相; 而 Xie^[12]等在研究 7050 合金中, 发现

其铸态组织主要存在 α -Al, α -(AlCuZn)₂Mg 相, S-Al₂CuMg 相, θ -Al₂Cu 相, Mg₂Si 相, Al₇Cu₂Fe 和 Al₁₃Fe₄ 相。AlZrMg-Cu 系铝合金铸态组织中存在的相,在均匀化退火过程中也可能发生成分的改变甚至是相转变^[13, 14],因此了解 AlZrMg-Cu 系铝合金铸锭和均匀化过程第二相的组织与形貌是非常重要的。

本工作的研究目的主要是通过金相显微镜、扫描电镜、X 射线和 DSC 相结合的方法,系统地研究 1973 铝合金铸态和均匀化态显微组织特征与相组成的组成,其结果对优化 1973 铝合金均匀化制度具有重要的指导意义。

1 实验方法

采用半连续铸轧工艺制备了 ϕ 600mm 的 1973 铝合金锭坯。表 1 为铸锭的化学成分。对锭坯进行线切割,在锭坯半中间部位取样分析,在厢式电阻炉里均匀

化退火,退火温度分别为 450, 460 ℃和 470 ℃,退火时间均为 24h,退火后试样直接淬入室温水

中。采用 Leica DM ILM HC 金相显微镜和 FEI Sirion200 场发射扫描电镜以及 FEI Tecnai G20 透射电镜观察铸态和均匀化处理后合金的晶粒、境界、第二相以及弥散相,并利用扫描电镜所配 EDAX 能谱分析第二相的元素组成。利用 D/max 2500 型 X 射线衍射仪对不同状态合金的物相进行分析,扫描速度为 8(°)/min。对所得的 XRD 衍射谱,使用 MDI Jade 5.0 软件进行分析。利用 DSC 实验,探测铸锭中低熔点相的溶解温度,进而确定合金的均匀化温度。DSC 试样取直径 5.5mm、厚度为 4.0mm 的圆片,在 550 ℃固溶处理 60min 后水淬,然后立即在 STA449C 同步热分析仪上进行 DSC 实验,实验环境在氩气保护下进行,试样从室温加热至 650 ℃,加热速度为 10 ℃/min。

表 1 1973 铝合金铸锭的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of as cast 1973 aluminum alloy (mass fraction/%)

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zr	Zn	Ti	Ni
Content	0.031	0.096	1.78	< 0.01	2.30	< 0.01	0.11	6.27	0.031	< 0.01

2 结果与分析

2.1 铸态显微组织分析及其成分分析

图 1 为实验合金的铸态金相照片。由图 1 可见,合金的铸态组织主要由 α -Al 固溶体与晶界上和枝晶间的低熔点共晶相组成。晶粒基本呈等轴状,尺寸约为 150 μ m,在晶界处和晶内均分布有大量的第二相颗粒,并且在晶界上还能看到存在一些显微疏松组织(图 1(c)所示)。这些疏松组织产生的原因可能在于合金

液态收缩和凝固收缩大于固态收缩、凝固期过长、气体含量过高,在后凝固部位很容易出现疏松组织,它们割裂了晶粒间的联系,应力在这些地方容易集中成为裂纹源,从而产生裂纹开裂现象,对合金的力学性能的影响较为显著,严重影响合金的加工性能。而这些呈网状连续分布的晶界间非平衡共晶相,其脆性大,塑性低,由于合金组织的遗传性特征,这种不均匀组织在加工后会极大地影响合金的强韧性,并增加合金的各向异性。

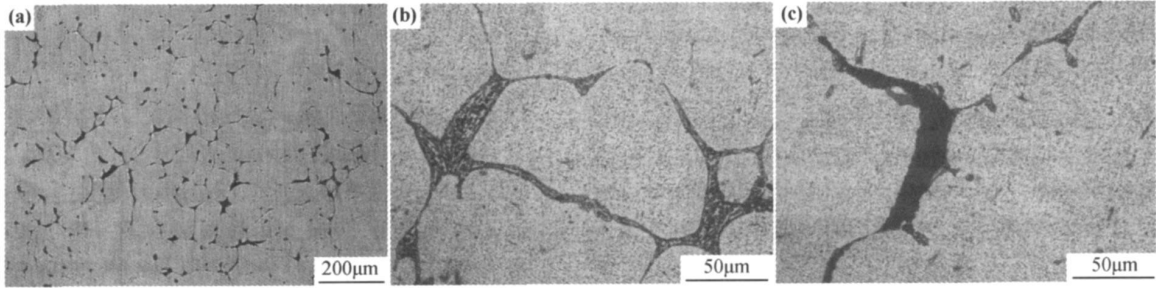


图 1 铸态合金金相显微组织照片

(a) 低倍显微组织; (b) 非平衡共晶组织; (c) 显微疏松组织

Fig. 1 Optical micrographs of as cast alloys

(a) macrostructure; (b) non equilibrium eutectic structure; (c) micro loose structure

对铸态合金组织进行扫描电镜面扫描分析,其结

果如图 2 所示。由图 2 可见,铸态组织中合金元素的

分布是不均匀的,在晶界与枝晶间及其非平衡第二相
间合金元素显著富集,其偏析程度 $Cu > Mg > Zn$ 。在

晶粒内部,越靠近晶界附近,合金元素含量越高,区域
偏析越严重。

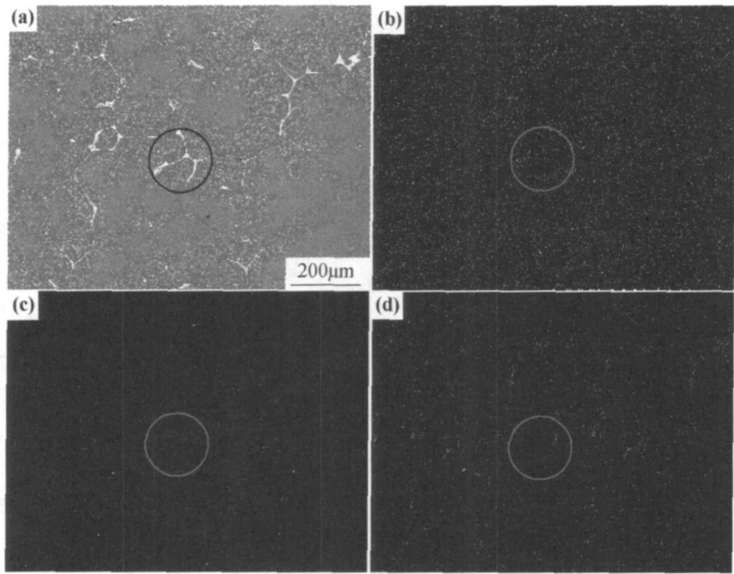


图 2 铸态组织及其主要合金元素的面分布

(a) 铸态背散射电子像; (b) Zn; (c) Mg; (d) Cu

Fig. 2 Microstructure and elements distribution of as-cast alloy

(a) BSE of as-cast microstructure; (b) Zn; (c) Mg; (d) Cu

进一步对铸态组织进行 X 射线物相分析和扫描
电镜定点能谱分析,结果如图 3、图 4 和表 2 所示。由
X 射线衍射图谱可见(图 3),铸态组织主要由 α (Al),
 η (MgZn₂) 与 S (Al₂CuMg) 相组成。扫描电镜能谱分
析表明(图 4),铸态合金中,晶内和晶界的粗大第二相
主要为 Al₂CuMg 和 MgZn₂ 相,其中 Al₂CuMg 相呈灰
色, MgZn₂ 呈白色,晶内分布的大量细小棒状白色第
二相,经分析也为 MgZn₂ 相。由定点能谱分析结果
(表 2)可知, Al₂CuMg 相中固溶了 2.99% (原子分数,
下同)的 Zn; MgZn₂ 相中固溶了 9.27% Cu 和部分的
Al,因而 MgZn₂ 相可表示为 Mg(Al, Zn, Cu)₂ 扩展

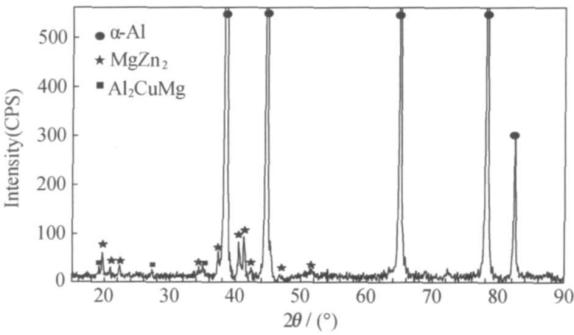


图 3 铸态合金的 X 射线衍射图谱分析

Fig. 3 XRD pattern of the as-cast alloy

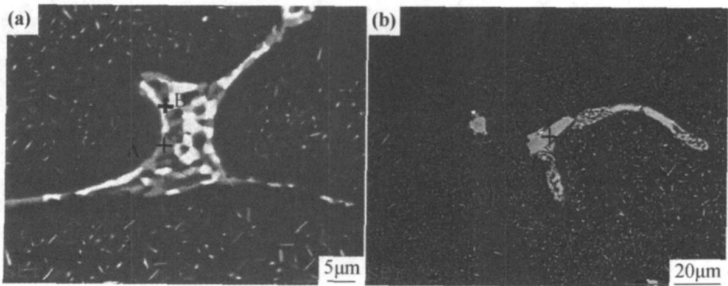


图 4 铸态合金的扫描电镜能谱分析 (a) 化合物 A 和 B; (b) 化合物 C

Fig. 4 EDS analysis of as-cast alloy

(a) compound A and B; (b) compound C

表 2 实验合金铸态组织中金属间化合物的化学成分(原子分数/%)

Table 2 Chemical compositions of intermetallic compounds in experiment alloy as cast (atom fraction/%)

	Zn	Mg	Cu	Fe	Al	Phase
Compound A	2.99	24.75	25.80	—	46.46	Al_2CuMg
Compound B	25.16	26.49	9.27	—	39.08	$\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$
Compound C	—	—	4.92	18.60	76.48	$\text{Al}_{13}(\text{FeCu})_4$

相,这在一些文献中也有过报道^[14]。晶界上还存在一些呈板状分布的粗大相,经能谱分析为应该含 Fe 的 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相,但由于其中固溶了 4.92% 的 Cu,因此同样也可以将其表示为 $\text{Al}_{13}(\text{FeCu})_4$ 扩展相。因为这种含 Fe 相在铸态合金中含量较少,在 X 射线中并不能发现其衍射峰。

由此可见,铸态合金中存在大量的 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 相和 Al_2CuMg 相,在晶内和晶界处均存在严重的成分偏析和区域偏析,因此在热加工前必须进行均匀化退火,以消除组织的不均匀性。

2.2 铸态合金的 DSC 分析

图 5 所示为铸态合金在差热分析仪上测得的 DSC 分析曲线,图 6 为合金中两种低熔点共晶相的平衡相图。

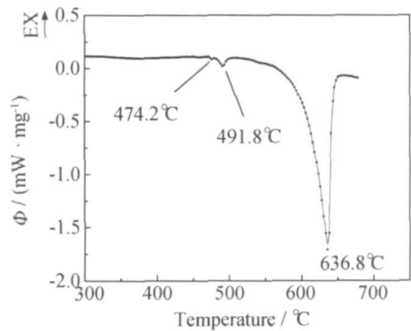


图 5 铸态合金的 DSC 曲线分析

Fig. 5 DSC analysis curves of as-cast alloys

由图 5 可以看出,铸态合金在 474.2、491.8℃和 636.8℃有吸热峰,前两个峰对应于合金中两个低熔点共晶相,后一个峰对应于合金的溶化温度。由铸态的扫描电镜能谱分析(图 4 和表 2)可知,474.2℃对应于合金中 $\alpha\text{Al} + \text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 非平衡共晶相,491.8℃对应于合金中 $\alpha\text{Al} + \text{Al}_2\text{CuMg}$ 非平衡共晶相。为了防止合金过烧,合金在随后均匀化处理的温度不能超过 474.2℃。

2.3 均匀化态合金显微组织及其成分分析

图 6 是铸态合金经过不同温度均匀化后,合金的金相显微组织照片和扫描电镜背散射电子像。由图 6 可以明显看出,经均匀化后,合金晶粒组织明显长大,

从铸态组织的 150μm 左右长大到 400μm 左右。合金中晶内和晶界处的偏析明显减少。合金经过 450℃保温 24h 处理后,晶界上非平衡低熔点共晶相逐渐溶解,枝晶网络已经变稀,残留相逐渐减少;合金经过 460℃保温 24h 后,晶界已十分细小,枝晶偏析和非平衡相基本消除;而合金经过 470℃均匀化保温 24h 后,合金中残留的非平衡低熔点共晶相已基本完全消除,仅剩下一些均匀化处理而无法消除的含 Fe 相。而由图 6(e) 的金相组织照片可以看出,经过 470℃/24h 均匀化处理后,合金组织并没有发生明显的过烧现象。

采用 DSC 差热分析实验,对不同温度均匀化后的合金组织进行分析,如图 7 所示。可以看出,随着均匀化温度的升高,合金中非平衡共晶组织的熔化峰面积逐渐减小,非平衡共晶组织溶解程度逐渐增大。合金经过 450℃均匀化 24h,还可以看到 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相和 Al_2CuMg 相的熔化峰,但峰的面积相较于铸态合金已经减小;而经过 460℃退火 24h 后, $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相的熔化峰已基本消失,说明 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相基本已经回溶到基体当中,但还存在少量的 Al_2CuMg 相;经过 470℃退火 24h, $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相和 Al_2CuMg 相的熔化峰基本上已经看不到,这说明这两种非平衡共晶相在 470℃均匀化处理后,确实都已经基本消除。

将经过不同温度均匀化后的合金进行扫描电镜 BSE 像观察和 EDS 能谱分析如图 8 和表 3 所示。可以看出,合金在经过 450℃均匀化后,晶内呈白色棒状分布的 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相基本都已经回溶到基体中,但晶界处仍残留一些少量的 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相。Fan 等^[15] 在研究 Al-Zr-Mg-Cu 系铝合金的均匀化处理过程中发现,大部分的 $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$ 扩展相溶解到基体当中,还有少量一部分转变成 $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ 相,并分析了 η 相 \rightarrow S 相的转变机制,同时在 S 相的长大和粗化过程中,伴随着 S 相的溶解,即 S 相的含量逐渐降低。450℃均匀化处理后,晶界处主要分布的是灰色 $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ 相,但在晶内还可以看到部分 $\text{Al}_{13}(\text{FeCu})_4$ 扩展相和一种新的含 Fe 相,经 EDS 分析为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相(图 8(a), (b)),这种 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相较于灰色的 $\text{Al}_{13}(\text{FeCu})_4$ 扩展相呈灰白色分布,并且

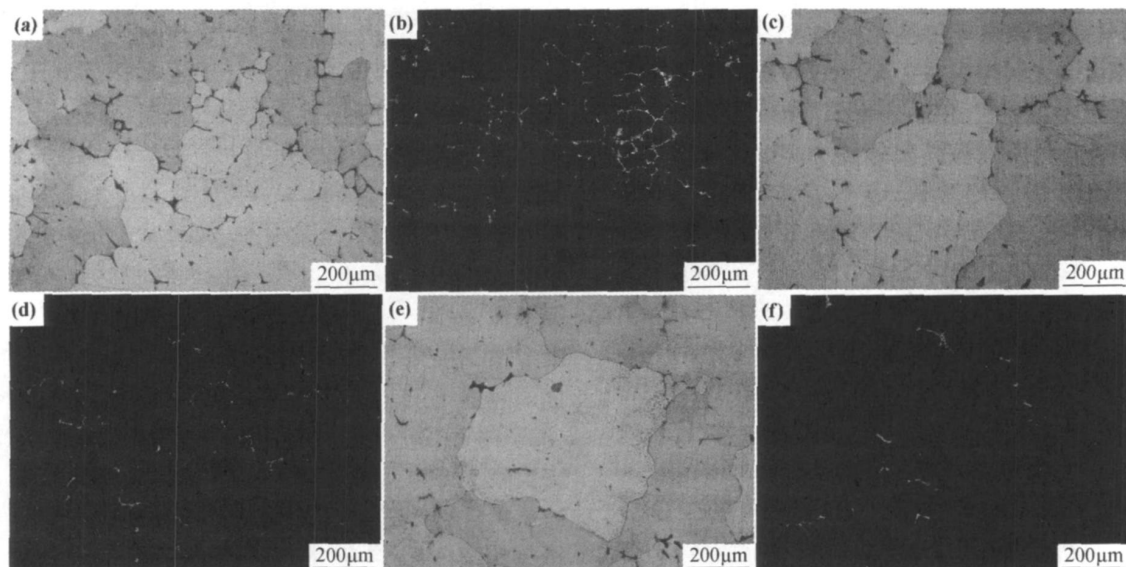


图 6 不同温度均匀化铸态合金的金相和扫描电镜背散射显微组织照片

(a), (b) 450 °C / 24h; (c), (d) 460 °C / 24h; (e), (f) 470 °C / 24h

Fig. 6 Optical micrographs and SEM backscattered images of as-cast alloy after different homogenization treatments

(a), (b) 450 °C / 24h; (c), (d) 460 °C / 24h; (e), (f) 470 °C / 24h

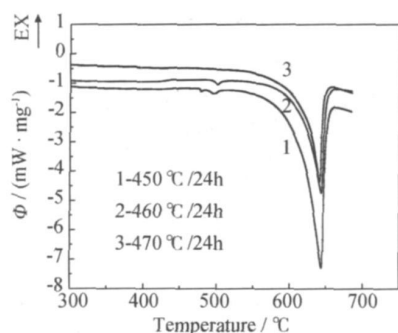


图 7 不同均匀化温度下合金的 DSC 曲线分析

Fig. 7 DSC analysis curves of as-cast alloys after different homogenization treatments

两种不同的含 Fe 相明显混合在一起, Xie^[12] 等在对 7050 合金的铸态组织研究中也发现这两种不同的含 Fe 相互相混合在一起, 不过作者没有进一步说明原因; 合金经过 460 °C 均匀化效果更好, $Mg(Al, Zn, Cu)_2$ 扩展相已全部回溶到基体中, 晶界处的 Al_2CuMg 相也大量减少, 合金组织主要以 $Al_{13}(FeCu)_4$ 相和 Al_7Cu_2Fe 相存在, 其中 Al_7Cu_2Fe 相含量增多; 经过 470 °C 均匀化后, 合金组织中仅能发现 $Al_{13}(FeCu)_4$ 相和 Al_7Cu_2Fe 相, 由于两种含 Fe 相的熔点较高, 均匀化处理无法消除。

通过均匀化处理, 发现未完全回溶的 $Mg(Al, Zn, Cu)_2$ 扩展相中还残留少量的 Cu 原子, 大概只有 2.56%, 大部分 Cu 原子已从 $Mg(Al, Zn, Cu)_2$ 扩展相

中扩散出去, 回溶到基体当中, 因此其 Cu 含量相较铸态合金来说要低得多; 而 Al_2CuMg 相中的 Zn 原子则完全扩散出去, 回溶到了基体当中, 因此在均匀化后的 Al_2CuMg 相中并没有探测到 Zn 原子的存在。同时在均匀化过程中, 发现合金铸态组织中存在的板状 $Al_{13}(FeCu)_4$ 相虽然成分并没有发生多大变化(表 1 和表 2), 但形貌已不再呈板状分布, 而是和新生成的 Al_7Cu_2Fe 相混合在一起, 边界也较圆滑。并且随着均匀化温度的升高, 发现合金中 $Al_{13}(FeCu)_4$ 相逐渐减少, 而 Al_7Cu_2Fe 相有不断增加的趋势(见图 8(c), (d))。这可能由于在均匀化过程中, 随着 $MgZn_2$ 相和 Al_2CuMg 相逐渐回溶到基体当中, 基体中固溶了相当数量的 Cu 原子, 同时由于 Cu 原子向晶界偏析程度很大, 不断地向晶界处扩散, 使得晶界处存在足够多的 Cu 原子, 可能发生了 $Al_{13}(FeCu)_4$ 扩展相 $\rightarrow Al_7Cu_2Fe$ 相的相变过程, 类似于文献报道^[16] 的 5182 合金的共析转变: $Al_m(Fe, Mn) \rightarrow Al_3(Fe, Mn) + (m-3)Al$, 由于 Al 原子扩散出去, 从而发生了这一类型的共析转变, 这一过程受 Al 原子扩散控制。

2.4 均匀化合金的 TEM 像

470 °C 均匀化 24h 后合金的透射电镜组织照片和选取电子衍射图谱分析, 如图 9 所示, 晶内存在大量均匀弥散分布的 Al_3Zr 粒子, 尺寸大约为 20nm。Zr 在铝合金中的最大作用可抑制再晶界, 提高再晶界温度。在室温合金中主要以过饱和的固溶体形式存在。通过高温均匀化处理, 这些 Al_3Zr 粒子从基体中弥散析出,

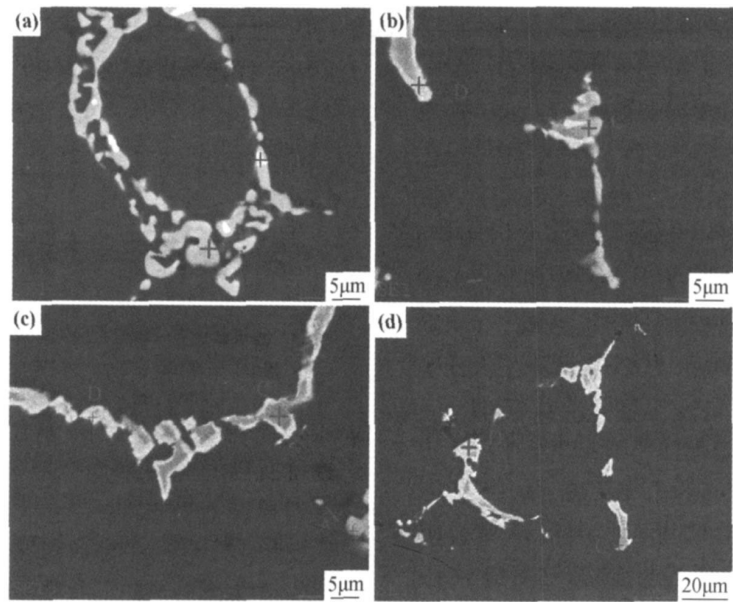


图8 450, 460℃和 470℃均匀化合金的扫描电镜第二相分析
(a), (b) 450℃/24h; (c) 460℃/24h; (d) 470℃/24h

Fig. 8 SEM backscattered images analysis of as cast alloy after different homogenization treatments
(a), (b) 450℃/24h; (c) 460℃/24h; (d) 470℃/24h

表3 实验合金均匀化处理后组织中金属间化合物的化学成分(原子分数/%)

Table 3 Chemical compositions of intermetallic compounds in homogenized alloy (atom fraction/%)

	Zn	Mg	Cu	Fe	Al	Phase
Compound A	—	25.11	24.79	—	50.10	Al_2CuMg
Compound B	28.08	28.67	2.56	—	40.69	$\text{Mg}(\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu})_2$
Compound C	—	—	4.87	18.49	76.64	$\text{Al}_{13}(\text{FeCu})_4$
Compound D	—	—	12.93	7.11	79.96	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

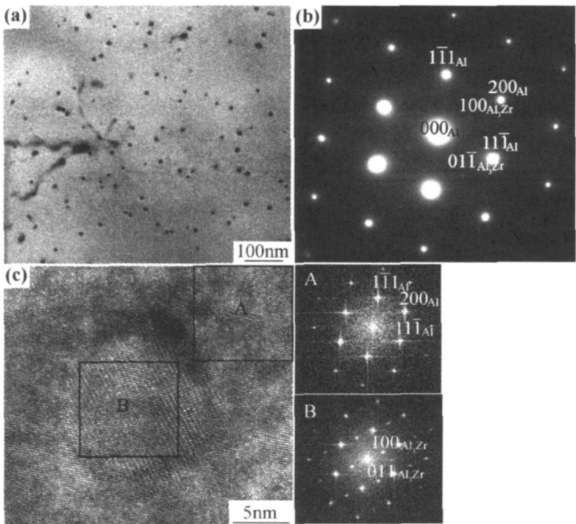


图9 合金 470℃均匀化 24h 后的 TEM 显微组织相应的选取电子衍射图 (a) Al_3Zr 粒子明场像; (b) 选取电子衍射图; (c) Al_3Zr 粒子的高分辨照片

Fig.9 TEM microstructure image and the corresponding selected electron diffraction pattern by 470℃/24h homogenized treatment
(a) BF image Al_3Zr particles; (b) SADP; (c) HRTEM of Al_3Zr

由图 9 可以明显看出, Al_3Zr 粒子与位错之间紧密的交互作用对合金的再结晶有非常好的抑制作用, 使合金中亚晶数量增多。图 9(c) 是 Al_3Zr 粒子的高分辨 TEM 照片, 可以明显看出, Al_3Zr 的选区电子衍射图和快速傅里叶转换图(图 9(c) A) 完全对应。并且 Al_3Zr 粒子在 $[001]_{\text{Al}}$ 带轴下与基体呈明显的共格关系, 颗粒热稳定性好。图 9(c) A 区对应的是 Al 基体的晶格, 而 B 区对应的是来自 Al_3Zr 的晶格。从高分辨晶格条纹像和来自高分辨不同区域的快速傅里叶转换图上明显可以看出: Al_3Zr 的点阵常数为 Al 基体 (200) 面的 2 倍, 因此得其点阵常数 $a = 0.405\text{nm}$, 为 L12 型 Al_3Zr 粒子。 Al_3Zr 与基体的取向关系可以表示为 $(001)_{\text{Al}} // (001)_{\text{Al}_3\text{Zr}}$, $[001]_{\text{Al}} // [001]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$ 。

3 分析与讨论

Al-Zr-Mg-Cu 系高强铝合金作为一种可时效强化型合金, 使合金元素最大限度地溶入基体形成过饱和固溶体, 这是产生时效强化的前提。因此, 在均匀化

过程中应采取措施使非平衡共晶化合物充分溶解, 而溶解的关键又取决于原子的扩散, 这就要求给原子提供足够的扩散动力和扩散时间。

从铸态合金 X 射线分析中可知铸态合金中主要含有三种相: Al , MgZn_2 相和 Al_2CuMg 相, 分析 X 射线图谱(图 3), 通过绝热法来计算铸态合金的 Al , MgZn_2 相和 Al_2CuMg 相的含量。以 Al 为内标物质, 根据

$$W_X = \frac{I_X}{K_A^X \sum_{i=A}^N \frac{I_i}{K_A^i}} \quad (1)$$

式中: W_X 表示 X 相被测试样中的质量分数; I_X 表示第 X 相的衍射相强度; A 表示 N 个相中被选定为内标相的物相名称, 其中:

$$K_A^X = \frac{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^X}{K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^A} \quad (2)$$

根据 PDF 卡片, 可知:

$$K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}} = 4.3, K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{MgZn}_2} = 3.43, K_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Al}_2\text{CuMg}} = 3.17$$

根据 Jade 软件测量计算得:

$$I_{\text{Al}} = 57065_{(111)}, I_{\text{MgZn}_2} = 1300_{(201)}, I_{\text{Al}_2\text{CuMg}} = 585_{(112)}$$

$$K_{\text{Al}}^{\text{MgZn}_2} = \frac{3.43}{4.3} = 0.8, K_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{CuMg}} = \frac{3.17}{4.3} = 0.74 \quad (3)$$

$$W_{\text{Al}} = \frac{I_{\text{Al}}}{I_{\text{Al}} + \frac{I_{\text{MgZn}_2}}{K_{\text{Al}}^{\text{MgZn}_2}} + \frac{I_{\text{Al}_2\text{CuMg}}}{K_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{CuMg}}}} = 95.69\% \quad (4)$$

$$W_{\text{MgZn}_2} = \frac{I_{\text{MgZn}_2}}{K_{\text{Al}}^{\text{MgZn}_2} (I_{\text{Al}} + \frac{I_{\text{MgZn}_2}}{K_{\text{Al}}^{\text{MgZn}_2}} + \frac{I_{\text{Al}_2\text{CuMg}}}{K_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{CuMg}}})} = 2.72\% \quad (5)$$

同理计算可得:

$$W_{\text{Al}_2\text{CuMg}} = 1 - W_{\text{Al}} - W_{\text{MgZn}_2} = 1.59\% \quad (6)$$

由此可见, 铸态合金中, Al 的含量大约为 95.69% (质量分数, 下同), MgZn_2 相的含量约为 2.72%, Al_2CuMg 相的含量约为 1.59%。合金成分中的 $\text{Mg} + \text{Zn}$ 总和大约在 8% 左右, 而铸态合金中 MgZn_2 相含量只有 2.72% 左右, 说明铸态合金中还有大量的 Mg 和 Zn 原子固溶在基体当中, 基体处于高能的过饱和状态, 有析出平衡第二相的趋势, 并且合金在快速冷凝过程中铸锭内部形成了很强的内应力, 使合金的压力加工性能变差。因此, 在压力加工前铸态高强铝合金必须经过均匀化处理, 以消除枝晶偏析, 使初生的非平衡共晶溶解, 提高合金元素在基体中的固溶度, 均匀组织, 降低内应力, 从而提高合金的热塑性。

而均匀化退火制度主要参数是加热温度和保温时间。根据菲克第一定理: 单位时间内通过单位面积扩

散物质的量与垂直该截面方向物质的浓度梯度成正比, 即

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

式中: J 为单位时间内通过单位面积扩散物质的量; D 为扩散系数, 与合金的本质、固溶体类型、成分、晶粒尺寸、温度有关。根据均匀化理论, 合金元素在固溶体中的扩散系数与温度的关系可用式(8)表示:

$$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \quad (8)$$

式中: D_0 为常数; Q 为扩散激活能; R 为气体常数; T 为均匀化热力学温度。式(8)表明, 温度稍有升高将使扩散过程明显加速。而非平衡共晶相在固溶体中的溶解时间又与其尺寸、均匀化温度及合金成分有关:

$$\tau_s = \alpha \delta^b \quad (9)$$

式中: α 和 b 为随均匀化温度及合金成分而改变的系数; δ 为共晶相的平均厚度。由此可见, 为了达到充分均匀化的目的, 在尽可能提高均匀化退火温度的同时, 应视温度高低选取恰当的保温时间。

在不同温度的均匀化条件下, 加热温度较低, 合金元素扩散系数低, 金属间化合物溶解速度较慢。在均匀化过程中, 对低熔点共晶来说, 在保温前期已经大量溶解, 延长保温时间, 溶解量有所增加但效果不大; 对高熔点共晶来说, 尚未达到其溶解温度, 基本上不溶解, 且部分低熔点共晶在均匀化过程中逐步转化为高熔点共晶, 由此必然会造成较多的残留共晶。因此, 要想充分均匀化, 只有进一步提高均匀化温度。

在本研究合金中, 通过 450℃ 均匀化, MgZn_2 相和 Al_2CuMg 相均减少, 而低熔点共晶相 MgZn_2 的溶解速度相较于高熔点共晶相 Al_2CuMg 相, 其溶解速度也较快。通过 460℃ 均匀化后, 可以看到 MgZn_2 相完全回溶到基体当中, 但 Al_2CuMg 相还有少量残余。经过 470℃ 均匀化后, 两种非平衡共晶相均已全部回溶到基体当中, 只剩下两种不同种类的含 Fe 相无法消除; 并且在低于合金低熔点共晶相溶化温度 474.2℃ 的前提下, 合金组织并没有发生明显的过烧现象, 所以, 470℃/24h 可作为本实验合金最佳的均匀化制度。

1973 铝合金在经过 470℃ 均匀化 24h 后, 晶内均匀存在大量弥散分布的 Al_3Zr 粒子, 这些 Al_3Zr 粒子与位错之间紧密的交互作用对合金的再结晶有非常好的抑制作用, 使合金中亚晶数量增多。弥散的 Al_3Zr 质点尺寸小, 密集度很高, 对位错的滑移和攀沿以及晶界的移动具有很强的钉扎作用, 可以稳定变形组织的亚结构, 阻碍加热时位错重新排列成亚晶界及随后发展成大角度晶界的过程, 从而阻碍了再结晶的形核。

4 结论

(1) 1973 铝合金铸态组织主要存在 α -Al, MgZn₂ (η 相) 和 Al₂CuMg (S 相), 还存在少量的 Al₃(FeCu)₄ 相; 铸态组织成分分布不均匀, 存在严重的枝晶偏析, 其元素偏析程度 Cu > Mg > Zn; 非平衡共晶相在晶界处呈连续网状分布; MgZn₂ (η 相) 固溶了一定的 Al 原子和 Zn 原子, 而 Al₂CuMg (S 相) 固溶了少量的 Zn 原子。MgZn₂ (η 相) 和 Al₂CuMg (S 相) 两种低熔点共晶对应的溶化温度分别为 474.2℃ 和 491.8℃。

(2) 1973 铝合金均匀化过程中随着均匀化温度的升高, 粗大的 MgZn₂ (η 相) 和 Al₂CuMg (S 相) 逐渐回溶到基体, 仅残留少量难溶的 Al₃(FeCu)₄ 相和 Al₇Cu₂Fe 相。晶内析出大量弥散分布的圆形 Al₃Zr 颗粒。

(3) 1973 铝合金的最佳均匀化工艺为 470℃/24h。

参考文献

- [1] 王洪, 付高峰, 孙继红, 等. 超高强铝合金研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(2): 58–60.
- [2] 贺永东, 张新明, 游江海. 7A55 合金均匀化处理[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 638–644.
- [3] 田福泉, 李念奎, 崔建忠. 超高强铝合金强韧化的发展过程及方向[J]. 轻合金加工技术, 2005, 33(2): 1–9.
- [4] 钟皓, 韩逸, 陈琦, 等. 7150 铝合金铸态组织中第二相的形貌及相组成[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(2): 106–108.
- [5] ROBSON J D. Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminum alloys using a novel process model[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338: 219–229.
- [6] STILLER K, WARREN P J, HANSEN V, et al. Investigation of precipitation in an AlZrMg alloy after two step aging treatment at 100℃ and 150℃[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 270: 55–63.
- [7] PURDY G R, KIRKALKY J S. Homogenization by diffusion[J]. Metall Trans, 1971, 2(2): 371–378.

- [8] COLEG S. In homogeneities and their control via solidification[J]. Metall Trans, 1971, 2(2): 357–370.
- [9] FAN X G, JANG D M. Evolution of intermetallic phases of AlZrMgCu alloy during heat treatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 1247–1250.
- [10] MONDAL C, MUKHOPADHYAY A K. On the nature of T (Al₂Mg₃Zn₃) and S (Al₂CuMg) phases present in as cast and annealed 7055 aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 391: 367–376.
- [11] MUKHOPADHYAY A K. On the nature of the second phase particles present in as cast AlCuMgAg alloy[J]. Scripta Materialia, 1999, 41: 667–672.
- [12] XIE FY, YAN X Y, DING L, et al. A study of microstructure and microsegregation of aluminum 7050 alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 355: 144–153.
- [13] MUKHOPADHYAY A K. Compositional characterization of Cu rich phase particles present in as cast AlCuMg(Li) alloys containing Ag[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 1693–1704.
- [14] HE Yong dong, ZHANG Xir ming. The effect and mechanism of minor Cr and Mn and Ti and Zr on AlZrMgCu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1594–1601.
- [15] FAN X G, JANG D M. The microstructure evolution of an AlZrMgCu alloy during homogenization[J]. Materials Letters, 2006, 60: 1475–1479.
- [16] LI Y J, ARNBERG L. A eutectoid phase transformation for the primary intermetallic particle form Al_m(Fe, Mn) to Al₃(Fe, Mn) in AA5182 alloy[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 2945–2952.

基金项目: 国家“863”项目(2006AA03Z517)

收稿日期: 2009-11-05; 修订日期: 2010-03-29

作者简介: 王正安(1963—), 男, 博士研究生, 主要从事高性能铝合金的研究, 联系地址: 重庆市西南铝业集团有限责任公司技术质量部(401326), E-mail: wza@swa.com.cn

通讯作者: 汪明朴, 男, 教授, 博导, 联系地址: 湖南长沙市中南大学材料科学与工程学院(410083), E-mail: mpwang@mail.csu.edu.cn

欢迎订阅《材料工程》

《材料工程》主要刊登有关材料科学与工程方面的学术论文, 同时刊登综合性评述, 报道新材料, 新工艺, 新产品信息, 及时准确反映国内材料领域的新成就和新进展。《材料工程》是美国工程索引(EI)收录期刊, 是中国科技论文统计分析用刊, 同时入选《中文核心期刊要目总览》、中国科学引文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)及万方数据网和中国期刊网。欢迎国内外厂商刊登广告, 价格优惠。

《材料工程》为月刊, 大 16 开本, 每期 15.00 元, 全年 12 期 180 元。需订阅者可向本刊编辑部索取订单, 或直接汇款至编辑部即可。