

新型 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 热稳定性研究

Thermal Stability of New Style
Al-Zn-Mg-Cu Aluminum Alloy

刘 铭^{1,2}, 汝继刚¹, 臧金鑫^{1,2}, 张 坤¹,
何维维^{1,2}, 王 亮¹, 陈高红^{1,2}

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 北京市先进
铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

LIU Ming^{1,2}, RU Ji-gang¹, ZANG Jin-xin^{1,2}, ZHANG Kun¹,
HE Wei-wei^{1,2}, WANG Liang¹, CHEN Gao-hong^{1,2}

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095,
China; 2 Beijing Engineering Research Center of Advanced
Aluminum Alloys and Applications, Beijing 100095, China)

摘要: 采用常温拉伸力学性能测试和透射电镜(TEM)观察, 研究新型 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 7D04 的热稳定性。结果表明: 7D04-T7451 合金的组织 and 性能在不高于 125℃ 时可长时间保持稳定; 当温度高于 150℃ 时, 板材的强度随着稳定化处理时间的延长持续下降; 稳定化处理温度越高强度下降的幅度越大。稳定化温度 175℃ 处理 500h 后, 屈服强度和抗拉强度仅为 286MPa 和 385MPa, 与未稳定化处理相比分别降低 38% 和 26%。7D04-T7451 铝合金在稳定化处理过程中强度下降的内在原因是由于 η' 和 η 相的粗化。

关键词: 7D04 铝合金; 热稳定性; 微观组织; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.04.003

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)04-0013-06

Abstract: Thermal stability of new style Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy 7D04 was investigated by room temperature mechanical tensile test and TEM analysis. The results show that the microstructures and mechanical properties of 7D04-T7451 keep stable for a long time at 125℃ or below. When the thermal exposure temperature is higher than 150℃, the strength decreases with the increasing of thermal exposure time. The higher thermal exposure temperature, the larger strength drops. When the alloy is exposed at 175℃ for 500h, the yield strength and the tensile strength are 286MPa and 385MPa, drop 38% and 26% respectively. The main mechanism of the strength of 7D04-T7451 aluminum alloy decrease during thermal exposure processing is the coarsening of η' phase and η phase.

Key words: 7D04 aluminum alloy; thermal stability; microstructure; mechanical property

7D04 合金是国内新开发的一种新型 Al-Zn-Mg-Cu 系高性能铝合金, 该合金采用 Zr 替代 Cr 作为微合金化元素, 改善了合金的淬透性能, 提高了合金的综合性能。相对欧美国家的 7050, 7010 以及我国的 7B04 等同类合金, 7D04 合金在保持较高强度水平下, 具有更好的断裂韧性, 同时, 疲劳强度和抗应力腐蚀性能优良, 因此, 特别适用于设计制造整体、大截面的飞机主承力结构件, 如机翼上壁板、大梁等^[1,2]。随着航空工业及飞机耐久性/损伤容限设计思想的发展, 对材料的综合性能提出了更高的要求^[3], 材料在热环境下性能

的稳定性越来越受到人们关注^[4,5], 但大多集中在对 Al-Cu 系耐热铝合金的研究^[6,7], 对 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的热稳定性性能的研究报道较少^[8]。本工作通过设计不同的稳定化方案, 研究稳定化温度和时间等参数对 7D04-T7451 铝合金组织演变及力学性能的影响, 为合金的工程应用提供理论基础和可靠依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验材料为 7D04-T7451 铝合金, 厚度为 95mm,

其化学成分如表 1 所示。7D04-T7451 板材采用的是双级时效工艺,热处理制度为 120℃/6h+170℃/10h。

表 1 7D04-T7451 铝合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of 7D04-T7451 aluminum alloy (mass fraction/%)										
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zr	Zn	Ti	Ni	Al
0.028	0.1	1.55	<0.02	2.19	<0.01	0.11	5.72	0.036	<0.01	Balance

1.2 实验方法

板材分别在 100,125,150℃ 及 175℃ 下进行 100, 500,1000h 稳定化处理,之后在 LT 方向取样进行室温力学性能测试。室温力学性能实验按 HB 5143—1996《金属室温拉伸试验方法》进行,每组测取 5 个试样,有效数据不少于 3 个,将板材 LT 方向切取的稳定化处理后的试样毛坯加工成标准的圆棒形拉伸试样。在 Tecnai G220 型电子显微镜上进行透射电镜组织观察,并取近<011>方向。透射电镜试样采用 MTP-1 双喷电解减薄仪制备,电解液为硝酸:甲醇=1:3。

2 实验结果

2.1 合金力学性能的变化

2.1.1 稳定化处理温度对合金力学性能的影响

合金力学性能随稳定化处理温度的变化如图 1 所示。可以看出,与原始板材(T7451 状态)的室温拉伸性能(抗拉强度为 464MPa,屈服强度为 521MPa,伸长率为 12.3%)相比,100℃和 125℃下稳定化处理 100h

后(图 1(a)),合金的抗拉强度(474,468MPa)和屈服强度(530,527MPa)略有升高,伸长率没有明显的变化,合金的力学性能基本稳定。当稳定化处理温度达到 150℃时,板材的屈服强度和抗拉强度分别下降 25MPa 和 18MPa,伸长率基本保持不变。随着稳定化处理温度的升高强度逐渐下降,当稳定化处理温度进一步升高到 175℃,合金的抗拉强度(313MPa)、屈服强度(410MPa)显著下降,伸长率为 14.6%,显著升高。稳定化温度 100℃处理 500h 后(图 1(b)),合金屈服强度和抗拉强度分别为 487MPa 和 541MPa,较原始板材(T7451 状态)提高 20MPa,伸长率为 13.4%,也有小幅提升。这表明合金中有新的强化效应发生,且该强化效应同时提高了合金的强度和塑性。稳定化温度高于 125℃处理 500h 后,板材屈服强度和抗拉强度逐渐降低,伸长率逐渐升高。稳定化温度 175℃处理 500h 后,屈服强度和抗拉强度仅为 286MPa 和 385MPa,伸长率为 14.8%。与原始板材(T7451 状态)相比,屈服强度和抗拉强度分别降低 38%和 26%。

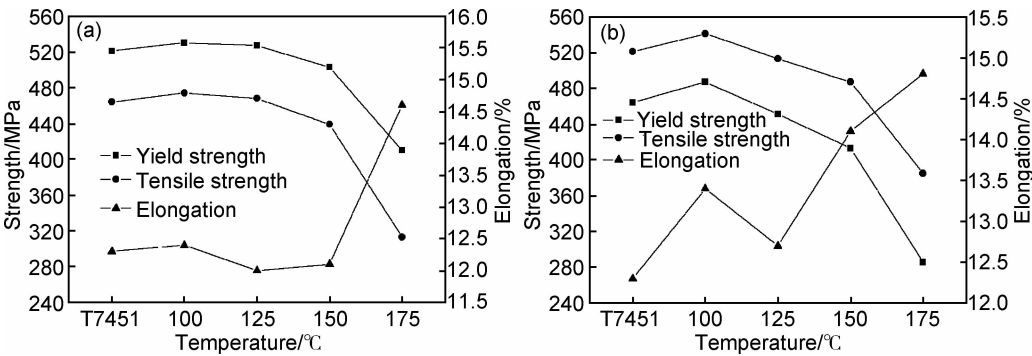


图 1 稳定化处理温度对 7D04-T7451 合金板材力学性能的影响 (a)100h;(b)500h

Fig.1 Effect of thermal exposure temperature on the mechanical properties of 7D04-T7451 alloy plate (a)100h;(b)500h

2.1.2 稳定化处理时间对合金力学性能的影响

7D04 合金力学性能随稳定化处理时间的变化如图 2 所示。可以看出,与原始板材(T7451 状态)相比,100℃稳定化处理 100h 之内板材的强度略有上升,增幅约 10MPa,之后长时间处理后强度和伸长率也基本保持不变,如图 2(a)所示。125℃下稳定化处理 100h 之内板材的强度也略有上升,增幅约 5MPa,但随着稳

定化处理时间的延长强度逐渐下降,伸长率在整个稳定化处理过程中缓慢升高。当处理 1000h 后,合金的屈服强度和抗拉强度分别为 436MPa 和 503MPa,伸长率为 12.8%,与原始板材(T7451 状态)相比,强度下降约 20MPa,伸长率升高 0.5%,如图 2(b)所示。150℃和 175℃稳定化处理时,合金的强度随稳定化处理时间的延长逐渐降低,伸长率小幅升高,但 175℃稳

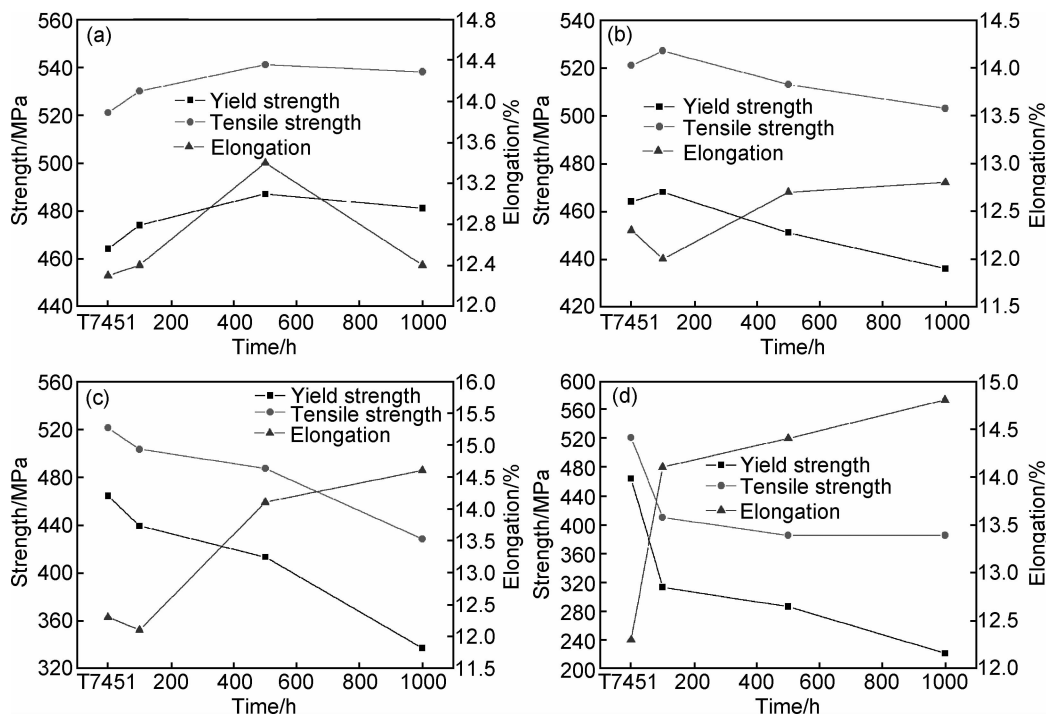


图 2 稳定化处理时间对 7D04-T7451 合金板材力学性能的影响 (a)100℃;(b)125℃;(c)150℃;(d)175℃

Fig. 2 Effect of thermal exposure time on the mechanical properties of 7D04-T7451 alloy plate (a)100℃;(b)125℃;(c)150℃;(d)175℃

定化处理强度的降低幅度比 150℃ 增加,伸长率的升高幅度也增加,分别如图 2(c)和 2(d)所示。

2.2 合金微观组织的变化

2.2.1 原始板材的微观组织

图 3 为 7D04-T7451 合金原始的微观组织。由图 3 并结合文献[9,10]分析可知,稳定化处理之前的原始板材处于典型的 T7451 过时效状态:晶内分布有较

高密度、轻微粗化的 η' 相(图 3(a)),晶界上存在准连续分布的粗大 η 相,晶界无析出带显著但宽度不大(图 3(b));衍衬图中存在由应变衬度造成的模糊背景,表明此时合金中的沉淀相周围尚有强烈的晶格畸变,沉淀相的强化作用显著。从所获得的衍衬像中可以粗略估算 7D04-T7451 合金晶内 η' 相的尺寸为 5~15nm,晶界析出相的尺寸约为 20~40nm。

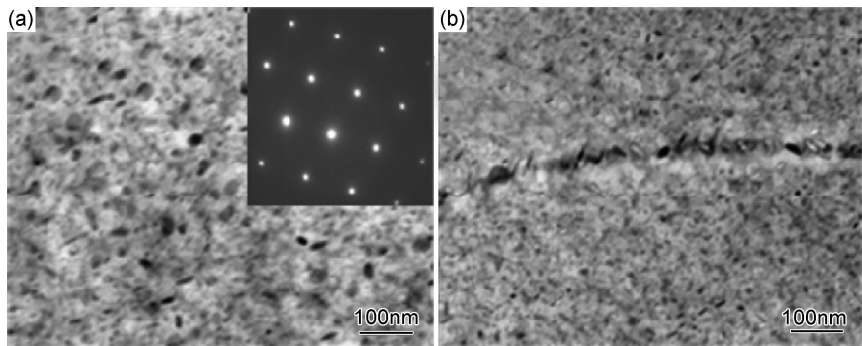


图 3 7D04-T7451 合金原始微观组织 (a)晶内析出相;(b)晶界析出相

Fig. 3 Microstructure of 7D04-T7451 alloy before thermal exposure

(a)precipitation phase in grain;(b)precipitation phase in grain boundary

2.2.2 不同稳定化处理温度下合金微观组织

7D04-T7451 合金板材不同温度下稳定化处理 100h 后的透射电镜组织如图 4 所示。可以看出,在相同时间下,随着稳定化处理温度的升高,析出相尺寸发生了明显的变化。当稳定化处理温度为 100℃ 和

125℃ 时,与原始板材相比,100h 稳定化处理,晶内保留盘状或杆状析出相的同时,析出了大量细小弥散的强化相,析出相的密度有所增大,如图 4(a)和 4(b)所示。这种细小弥散相的大量析出使合金中发生新的强化效应,并且改善了合金的塑性,这与图 1 所示的该

状态下板材的屈服强度略有升高的现象是一致的。当稳定化处理温度达到 150℃时,析出相密度减小,析出相尺寸略有增大,如图 4(c)所示。当稳定化处理温度上升到 175℃时,析出相尺寸明显增大,析出相密度减小,并且晶界析出相由连续变为断续,如图 4(d)所示,此时合金的强度也发生了明显的下降,这与之前的力学性能变化一致。上述观察中均给出了 CCD 下观察

到的各状态合金的 SAED 图谱,但因为 CCD 下微弱衍射难于清晰记录,所以本研究中未对 SAED 图谱进行一一对照的标定和分析。就沉淀相的种类而言,SAED 分析证实,低于 175℃稳定化处理的样品中主要析出相为 η' ;当稳定化温度升高到 175℃时,合金中 η 相的含量逐渐增加,这与衍衬图的观察及拉伸性能分析一致。

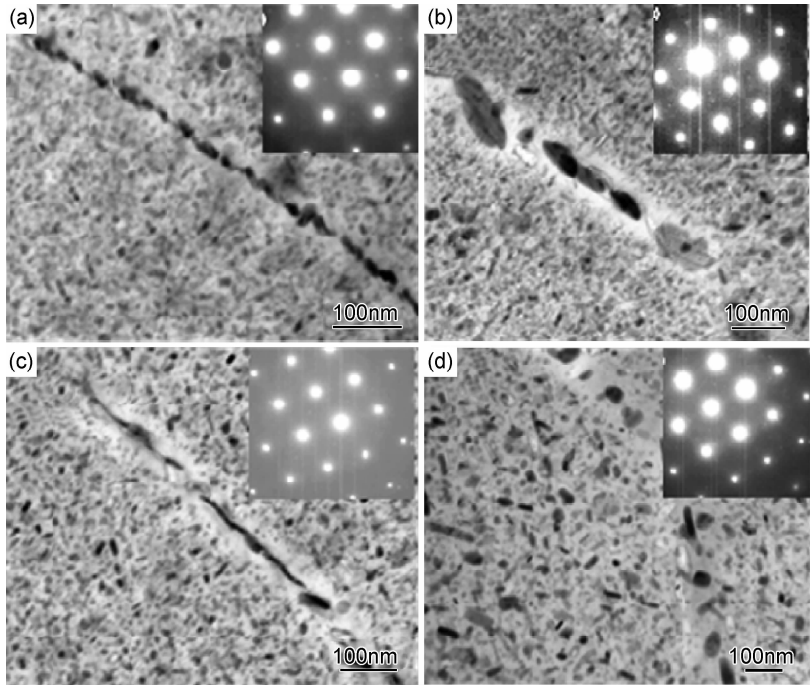


图 4 不同稳定化处理温度下 7D04-T7451 板材的透射电镜组织

(a)100℃;(b)125℃;(c)150℃;(d)175℃

Fig. 4 TEM microstructures of 7D04-T7451 plate at different thermal exposure temperatures

(a)100℃;(b)125℃;(c)150℃;(d)175℃

2.2.3 不同稳定化处理时间下合金微观组织

125℃和 175℃下板材稳定化处理不同时间后的透射电镜组织如图 5 所示。与原始板材相比(图 3),125℃稳定化处理 100h 和 1000h 时,合金析出相的密度和尺寸都没有发生明显的改变,结合文献[11]及 SAED 分析证实,主要的析出相仍然以 η' 为主,如图 5 (a),(b)所示,相应的此时合金的强度也变化不大(图 2(b))。但当稳定化处理温度达到 175℃时,合金析出相的密度和尺寸则有明显的改变,稳定化处理 100h 时,合金中的析出相密度减小,尺寸增大至 50nm 以上,如图 5(c)所示;稳定化处理 500h 后,合金中的析出相尺寸更大,甚至达到 100nm 以上,如图 5(d)所示。随着稳定化处理时间的延长,析出相不断粗化,结合文献[12]及 SAED 分析证实,当稳定化温度升高到 175℃时,合金中 η 相的含量逐渐增加,合金的强度随之显著下降。这与之前测得的力学性能变化相一致

(图 2(d))。

3 分析与讨论

7D04 属 Al-Zn-Mg-Cu 系可时效强化铝合金,沉淀相析出序列一般认为是过饱和固溶体(Super-saturated Solid Solution,SSS)→ GP 区→ 过渡相 η' 相→ 平衡相 η 相(MgZn_2)^[12],其主要的强化相为 GP 区、 η' 相、 η 相。稳定化处理过程中的性能变化主要与析出相的大小和密度相关。在 20~100℃时效时过饱和固溶体主要析出 GP 区^[13];在 120~150℃下,时效早期以 GP 区为主,随后以 η' 相为主;当时效温度高于 160℃时各个相相继出现,充分时效后主要形成粗化的 η 相。新型 7D04-T7451 板材采用的是双级时效工艺,第一级时效后板材内部存在大量超临界尺寸的 GP 区^[14],第二阶段的时效通常在 170℃下持续 10h 左右,

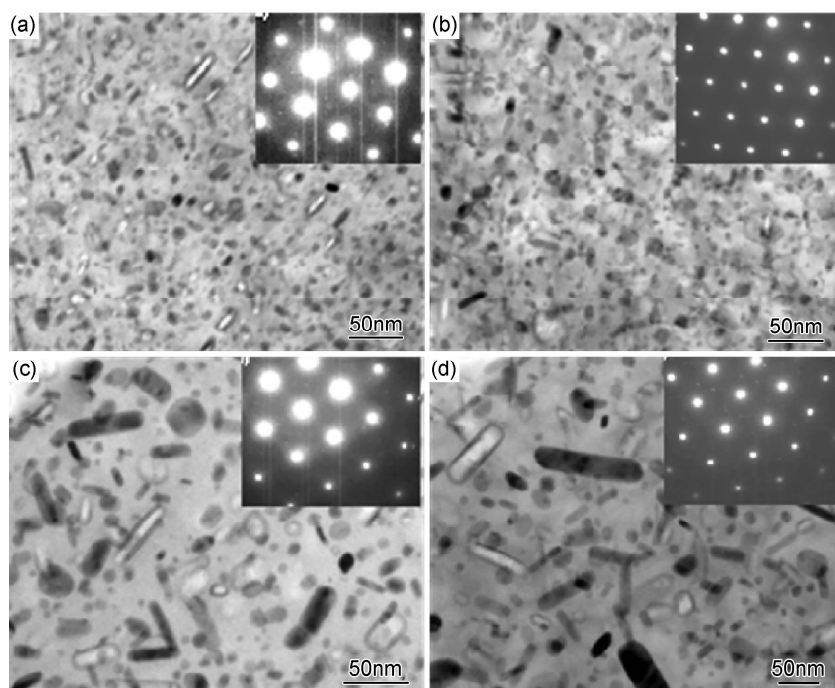


图 5 125 °C 和 175 °C 下 7D04-T7451 板材不同稳定化处理时间后的组织

(a) 125 °C/100h; (b) 125 °C/1000h; (c) 175 °C/100h; (d) 175 °C/500h

Fig. 5 TEM microstructures of 7D04-T7451 plate at 125 °C and 175 °C for different thermal exposure time

(a) 125 °C/100h; (b) 125 °C/1000h; (c) 175 °C/100h; (d) 175 °C/500h

此时 GP 区会逐渐长大,转变成 η' 相,部分 η' 相会转变成 η 相。因此,板材内部的主要析出相是 η' 相和 η 相(图 3)。此时, η' 相略微粗化,表明原始板材过时效不完全,溶质原子仍具有一定的过饱和度。存在过饱和度的板材在随后的稳定化处理过程中,微观组织会随稳定化制度的不同发生变化。

当 7D04-T7451 合金在 100, 125 °C 下进行稳定化处理时,合金晶内会发生轻微的析出,形成尺寸非常细小、密度很高的沉淀相,这种行为被称之为二次析出^[15]。二次析出过程中,随着时间的延长,溶质原子浓度越来越低,析出的驱动力越来越小,一定时间后不再有粒子析出。因此,在 100 °C 下长时间稳定化处理,合金中析出相的密度不会持续增加,相应的合金强度也不会持续增加,正如图 2(a) 所示,性能在获得短暂的小幅度提升后长时间保持稳定。125 °C 下合金中的二次析出过程发生更快,且存在粗化行为。结合文献^[17]分析认为:在 125 °C 下基体合金的过饱和度较小,二次析出发生的程度较低;由二次析出形成的沉淀相也更细小,热稳定性更低。因此,在 125 °C 下稳定化处理时合金基体中过饱和固溶元素快速耗竭,二次析出行为因而结束,合金达到强度峰值;此后,二次析出相开始缓慢粗化,析出相密度逐渐降低,合金的强度随之下降而伸长率升高。

在接近(150 °C)或超过(175 °C)合金的第二级时效

温度稳定化处理时,合金内的 η' 相和未粗化 η 相不再稳定,部分 η' 相快速长大并转变成 η 相。铝合金的析出相长大过程是一个扩散过程,析出相的长大速率随稳定化处理温度的升高而增大,随着稳定化处理时间的延长这种效应就越明显。不考虑形核因素,析出相的长大速率可以表示为^[16]

$$\left. \frac{dR}{dt} \right|_{\text{growth}} = \frac{D}{R} \frac{C_0 - C_e \exp(R_0/R)}{C_\beta - C_e \exp(R_0/R)} \quad (1)$$

式中: R 为析出相半径; R_0 为临界形核半径, $R_0 = \frac{2\gamma V_{22}}{kT}$; C_0 为基体合金中溶质的平均浓度; C_β 为析出相中溶质浓度; t 为时间; C_e 为析出相与基体界面的溶质浓度; D 为扩散系数。

从式(1)可知,析出相的长大速率与溶质原子的扩散系数有关,而稳定化处理温度对扩散系数具有显著影响。溶质原子的扩散可以用 Arrhenius 关系^[17]来表示: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 。稳定化处理温度越高,扩散系数就越大。所以,在 150 °C 和 175 °C 稳定化处理过程中, η' 相和 η 相的长大速率非常快。此时析出相的长大以消耗小颗粒为条件。因此,在粗化阶段析出相的尺寸要远大于形核、长大时的尺寸,颗粒间的距离因此变得更大,如图 4(c), (d) 所示。在粗化阶段析出相总的体积分数保持不变^[18],析出相的强化效果为

$$\Delta\sigma_B = c_2 f^{1/2} r^{-1} \quad (2)$$

式中: c_2 为常数; f 为析出相体积分, 为定值; r 为析出相半径。因此可知, 随稳定化处理过程中析出相的不断粗化, 板材的强度明显降低。

4 结论

(1) 7D04-T7451 铝合金板材的组织 and 性能在不高于 125℃ 时可长时间保持稳定; 当温度高于 150℃ 时, 板材的强度随着稳定化处理时间的延长持续下降, 稳定化处理温度越高强度下降的幅度越大。稳定化温度 175℃ 处理 500h 后, 屈服强度和抗拉强度仅为 286MPa 和 385MPa, 与未稳定化处理相比分别降低 38% 和 26%。

(2) 7D04-T7451 铝合金板材在稳定化处理过程中强度下降的本质是由于析出相 η' 相和 η 相粗化。

参考文献

- [1] ZAKHAROW V V, ROSTOVA T D. High-resource aluminum alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1995, 37(5-6): 203.
- [2] 刘晓涛, 崔建忠. Al-Zn-Mg-Cu 系超高强铝合金的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(3): 47-50.
LIU Xiao-tao, CUI Jian-zhong. Progress in research on ultra high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Materials Review, 2005, 19(3): 47-50.
- [3] 杨守杰, 杨霞. 高强度铝合金的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2010, 20(5): 47-52.
YANG Shou-jie, YANG Xia. Progress in high-strength aluminum alloy research[J]. Power Metallurgy Industry, 2010, 20(5): 47-52.
- [4] 刘延斌, 刘志义, 李云海, 等. 时效对 2524 铝合金热稳定性的影响[J]. 材料研究学报, 2007, 21(6): 585-588.
LIU Yan-bin, LIU Zhi-yi, LI Yun-tao, et al. Effect of aging process on thermal stability of 2524 aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(6): 585-588.
- [5] 杨守杰, 黄敏, 朱娜, 等. 2D70 铝合金热稳定性研究[J]. 航空材料学报, 2003, 23(Suppl): 73-77.
YANG Shou-jie, HUANG Min, ZHU Na, et al. Study on the thermal stability of 2D70 alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(Suppl): 73-77.
- [6] 刘晓艳, 潘清林, 陆智伦, 等. Al-Cu-Mg-Ag 耐热铝合金的热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1245-1251.
LIU Xiao-yan, PAN Qing-lin, LU Zhi-lun, et al. Thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1245-1251.
- [7] 魏修宇, 郑子樵, 李世晨, 等. 2197 铝锂合金的耐热性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1417-1422.
WEI Xiu-yu, ZHENG Zi-qiao, LI Shi-chen, et al. Heat resistant properties of 2197 Al-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1417-1422.
- [8] 彭小芒, 尹志民, 陈军, 等. 热暴露对 7475-T7351 铝合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1781-1787.
- [9] PENG Xiao-mang, YIN Zhi-min, CHEN Jun, et al. Influences of thermal exposure on properties and microstructures of 7475-T7351 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1781-1787.
- [10] DENG Yun-lai, WAN Li, ZHANG Yong, et al. Evolution of microstructures and textures of 7050 Al alloy hot-rolled plate during staged solution heat-treatments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 498(1): 88.
- [11] 王东, 马宗义. 轧制工艺对 7050 铝合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(1): 49-54.
WANG Dong, MA Zong-yi. Effect of rolling process on microstructure and mechanical property of 7050 aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(1): 49-54.
- [12] 王正安, 汪明朴, 杨文超, 等. 1973 高强高韧铝合金的时效析出及硬化行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 522-528.
WANG Zheng-an, WANG Ming-pu, YANG Wen-chao, et al. Ageing precipitation and hardening behavior of 1973 high strength and high toughness aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 522-528.
- [13] LI X Z, HANSEN V. HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys[J]. Acta Mater, 1999, 47(9): 2651-2659.
- [14] 樊喜刚. Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织性能和断裂行为的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
FAN Xi-gang. Microstructure and properties as well as fracture behavior of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [15] 李海, 郑子樵, 王芝秀, 等. 7055 铝合金二次时效特征研究——(II)显微组织与断口形貌特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1230-1234.
LI Hai, ZHENG Zi-qiao, WANG Zhi-xiu, et al. Investigation of secondary ageing characteristics of 7055 aluminum alloy -(II) microstructures and fractography[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(8): 1230-1234.
- [16] PENG Guo-sheng, CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, et al. Influence of dual retrogression and re-aging temper on microstructure, strength and exfoliation corrosion [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 803.
- [17] 贾乐, 陈康华, 陈送义, 等. 7085 铝合金的高温压缩流变应力及软化行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(4): 423-429.
JIA Le, CHEN Kang-hua, CHEN Song-yi, et al. Flow stress and softening behavior of 7085 aluminum alloy during compression deformation at elevated temperature[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(4): 423-429.
- [18] NICOLAS M, DESCHAMPS A. Characterisation and modelling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments[J]. Acta Materialia, 2003, 51(20): 6077-6094.
- [19] MARSH S P, GLICKMAN M E. Kinetics of phase coarsening in dense system[J]. Acta Mater, 1996, 44(9): 3761-3771.

收稿日期: 2013-11-28; 修订日期: 2014-09-26

通讯作者: 刘铭(1982-), 女, 博士, 工程师, 研究方向: 先进航空铝合金及其工艺, 联系地址: 北京市 81 信箱 2 分箱(100095), E-mail: ming-liu5753@163.com