

Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金的退火再结晶机制研究

贺永东, 张新明

(1. 金川集团有限责任公司, 甘肃 金昌 737104)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 制备了一种含 Sc 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 采用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜技术, 运用晶界和晶粒拓扑理论研究、分析了该合金的再结晶组织和规律。结果表明: 合金中添加 0.15%Sc, 可以明显提高再结晶温度。在总变形量一定的条件下, 随应变速率增加, 合金再结晶过程加快。变形局部化所形成的强剪切变形区, 可以看作是没有溶质和溶剂原子的“真空”区域。固溶处理时, 该区以界面弓出机制进行再结晶形核, 以亚晶吞并机制长大。进入“真空”区域内的溶质和溶剂原子, 通过组装过程完成“二次晶体”的重建。淬火的“二次晶体”中保留有大量的空位, 溶质原子在空位处偏聚, 并通过吸收周围的溶质原子长大。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金; 形核; 拓扑结构; 剪切带; 再结晶

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1945-05

Al-Zn-Mg-Cu 合金是热处理强化型超高强铝合金, 具有强度高、比模大、密度小以及良好的耐腐蚀性和热加工性能, 广泛应用于航空、航天、舰船和交通运输工具的结构材料^[1,2]。但合金在热加工过程中存在动态再结晶, 固溶-时效处理时合金存在再结晶现象, 从而影响合金的使用强度^[3]。添加微量过渡簇元素 Sc 可以提高合金的再结晶温度, 合金的强韧性得到大大提高^[4,5]。Sc 在铝合金中兼有过渡簇元素和稀土元素的作用^[6,7]。Sc 与 Al 生成的 Al_3Sc 粒子与基体完全共格, 该粒子在均匀化和热加工过程中以非常弥散和细小的方式析出^[8,9]。但有关 Sc 对铝及铝合金再结晶影响的研究主要集中在 Al-Sc、Al-Mg、Al-Zn-Mg 等系合金的研究上, 对于含铜量较高、合金化程度极高的超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 只有少量评述性文献报道, 试验工作报告极少^[10]。

有关超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的再结晶过程与再结晶机制, 国内尚未见系统的报道^[11]。一般再结晶开始温度 t_r^s 不是一个物理常数, 许多因素如变形程度、退火时间、加工工艺、添加合金元素的种类和含量等都对其有显著的影响^[12]。

本试验研究了添加 0.15%Sc 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 采用大变形(冷变形程度达到 50%以上)和 1 h 退火工艺来确定出一个再结晶开始温度 t_s , 以区别于其它的 t_r^s 。同时对合金的再结晶过程、形核机理、晶粒长大机制进行了分析。

1 实 验

以纯度为 99.85%一级工业纯铝、纯铜(99.99%)、纯锌(99.92%)、纯镁(99.90%)和 Al-3.6%Sc 中间合金为原料, 制备了一种 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金。合金化学成分在 LEEMAN SPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测试, 主要成分为 Zn: 8.29%, Mg: 2.07%, Cu: 2.21%, Sc: 0.15%, Al: 余量。合金熔炼过程在石墨坩埚电阻炉中进行, 在铜模中铸造, 铸锭经 400 °C, 5 h+450 °C, 24 h+470 °C, 15 h 三级均匀化处理后, 铣面至 20 mm 厚。一组铸样在 $\Phi 350$ mm 轧机上热轧至厚度为 5 mm 的板材, 板材试样经过 50%冷轧后, 分别经过 250 °C, 1 h; 350 °C, 1 h; 400 °C, 1 h; 450 °C, 1 h; 463 °C, 1 h 退火处理, 制作金相试样。一组铸样在应变速率分别为 $\epsilon=0.01, 0.05, 0.10, 0.20$ 条件下进行热轧, 热轧变形量为 90%, 随后经 450 °C, 2 h 退火处理, 制作金相试样。金相试样经 Kellers 酸腐蚀, 在光学显微镜下观察金相组织。将一组 $\epsilon=0.20$ 的热轧试样经过 470 °C, 2 h+480 °C, 1 h 双级固溶处理后, 进行 120 °C, 24 h 时效处理, 一组试样在扫描电镜下做扫描分析, 采用双喷电解法(电解液为 2:8 硝酸甲醇溶液)制备合金透射电镜试样, 在透射电镜上观察合金微观组织和剪切带形貌。

2 结果与讨论

收稿日期: 2009-06-12

基金项目: 国家重大基础研究项目(2005CB623706)

作者简介: 贺永东, 男, 1966 年生, 博士, 教授级高工, 甘肃省金川集团有限公司, 甘肃 金昌 737104, 电话: 0935-8811124

2.1 合金的金相组织

图 1 为经过热轧和 50% 冷轧变形后的 Al-Zn-Mg-Cu-0.15Sc 合金在不同退火条件下的金相组织。经过 50% 冷轧变形后的合金保留完全变形组织(1a)。经热轧、冷轧变形的合金经 250 °C, 1 h 退火处理后仍然保持变形组织(1b); 热轧、冷轧变形的合金经 350 °C, 1 h 退火后, 在变形组织的晶界处出现了再结晶的形核过程(1c); 经热轧、冷轧变形的合金经 400 °C, 1 h 退火后, 发生了明显的再结晶(1d); 经热轧、冷轧变形的合金经 450 °C, 1 h 退火后, 除发生明显的再结晶外, 再结晶晶粒继续长大(1e); 经热轧、冷轧变形的合金经 463 °C, 1 h 退火处理后, 合金基体中发生完全再结晶(1f)。由此可知, 实验合金的完全再结晶温度应该在 463 °C 左右。

图 2 是实验合金在热轧应变速率不同, 总的热轧变形量相同的条件下, 再经过 450 °C, 2 h 退火处理合金的金相组织照片。在 $\varepsilon=0.01$ 时, 合金基本保持变形纤维组织(2a); $\varepsilon=0.05$ 时, 合金也基本保持变形纤维组织, 仅在局部变形集中的区域发生了再结晶(2b); $\varepsilon=0.10$ 时, 合金沿轧制变形组织方向发生了明显的再结晶(2c); $\varepsilon=0.20$ 时, 合金除沿变形方向发生明显的再结晶, 在剪切变形集中的区域也发生再结晶的形

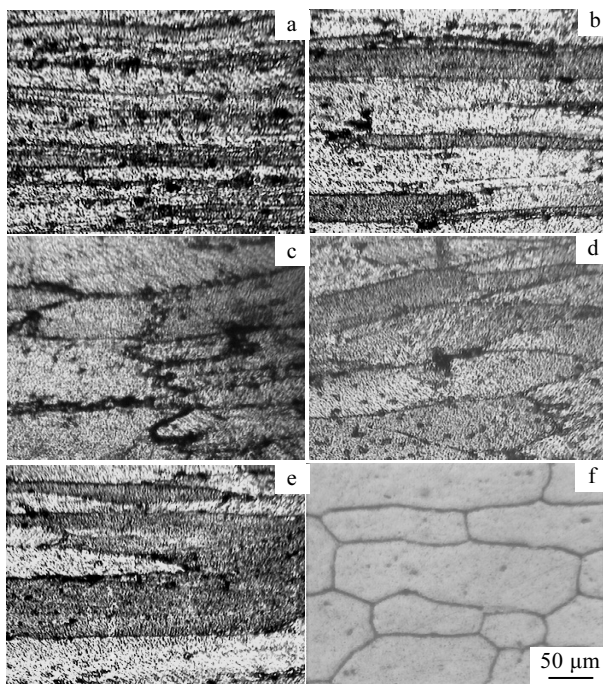


图 1 Al-Zn-Mg-Cu-0.15Sc 合金不同退火状态的金相组织

Fig.1 Microstructures of Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloy at different annealing temperature: (a) as deformed state; (b) 250 °C, 1h; (c) 350 °C, 1 h; (d) 400 °C, 1 h; (e) 450 °C, 1 h; and (f) 463 °C, 1 h

核与晶粒长大(2d)。可见, 在总的变形量一定和退火条件相同的情况下, 随着应变速率的增加, 合金的再结晶程度增加。这主要是由于, 随着应变速率的增大、合金变形的均匀程度降低, 变形局部化导致局部区域的变形贮能升高, 在固溶退火过程中, 这一区域优先形核并生成低位错密度结构而发生再结晶, 再结晶晶粒通过吞噬周围变形区域而长大较快。

图 3 为热轧 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金在双级固溶处理过程中再结晶形核与晶粒长大过程。不同的视场中显示出不同的结构形态。图 3a 显示双级固溶处理后合金中仍存在的形变剪切带; 图 3b 显示在三叉晶界上发生再结晶的形核过程; 图 3c 中可以观察到晶粒的吞噬长大过程, 晶粒 B 和晶粒 C 的左上侧晶界发生弓出, 晶粒 A 正在吞噬晶粒 B, 晶粒 B 正在吞噬晶粒 C; 图 3d 则显示两组剪切带之间形成了细小的再结晶晶粒; 而图 3e 中, 两组剪切带之间生成了较大的再结晶晶粒; 图 3f 视场中的组织则为完全再结晶组织。

2.2 合金的再结晶

图 4 为实验合金元素横贯热裂纹能谱线扫描分析结果。由图可知: 合金在轧制过程中形成的局部剪切带, 经双级高温固溶处理后, 剪切带内的 Zn、Cu 和 Sc 的含量与合金基体相近。Mg 和 Al 的含量沿剪切带明显降低。表明: 合金在热轧过程中, 非均匀的剪切变形首先沿 Zn、Cu 偏聚区和 Mg 和 Al 的贫化区发生并扩展。超高强铝合金的合金化程度很高, 在非平衡

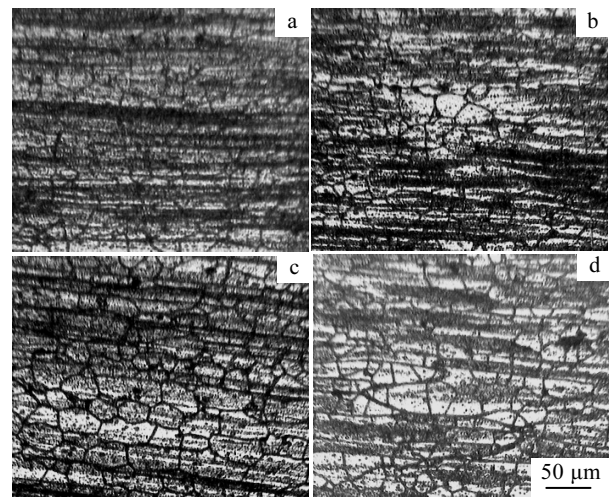


图 2 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金在应变速率不同、变形量相同、450 °C, 1 h 形成的再结晶组织

Fig.2 Recrystallization microstructures of Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloys at different strain rates and the same deformation degree and the same annealing temperature: (a) $\varepsilon=0.01$, (b) $\varepsilon=0.05$, (c) $\varepsilon=0.10$, and (d) $\varepsilon=0.20$

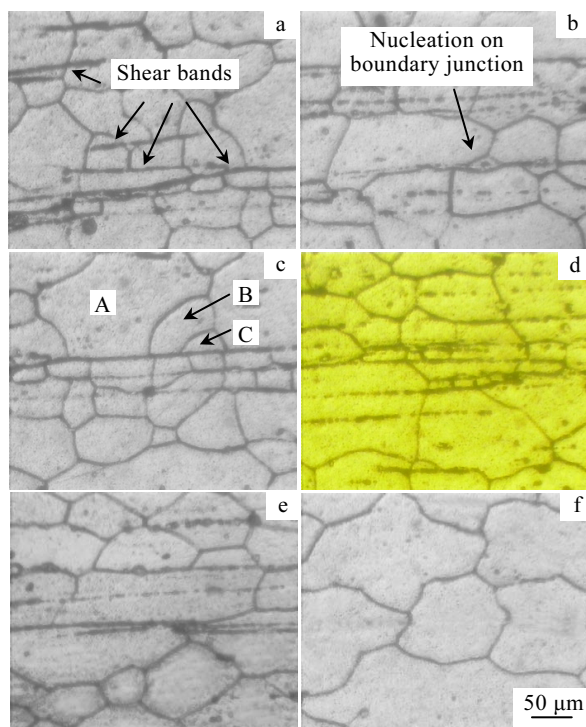


图 3 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金变形剪切带上发生再结晶

Fig.3 Recrystallization microstructures of Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloy on deformation shear band (a) shear band; (b) nucleation; (c) grain growth; (d, e) partial recrystallization on shear band, and (f) full recrystallization

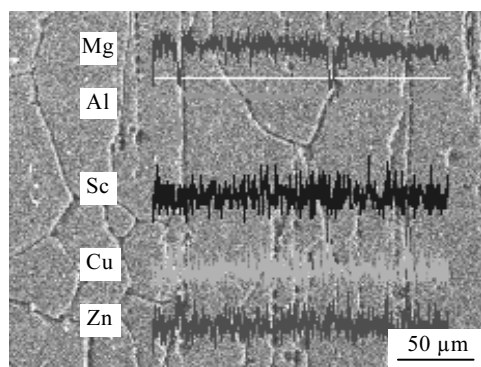


图 4 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金剪切带及 EDS 元素线扫描

Fig.4 EDS element scanning of shear bands of Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloy

凝固的条件下,合金的枝晶组织十分粗大,合金元素偏析十分严重。研究表明:对超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金而言,合金元素的偏析分布呈“晶界高于晶内,一次晶界高于二次晶界”的规律分布。铸锭经 400 °C, 5 h+450 °C, 24 h+470 °C, 15 h 三级均匀化处理,虽能消除大部分元素偏析,合金的塑性得到极大的改善,

但由于超高强铝合金中合金元素含量接近合金固溶度极限,通过均匀化很难彻底消除合金成分偏析。合金元素偏聚区域的塑性较低,在强应变条件下易于优先形成宏观剪切带,发生强烈的剪切变形。

图 5 为合金经热轧及后续的双级固溶处理状态的 TEM 组织。可以看出,在析出相粒子周围出现了位错缠结区(5a);在晶界处存在纳米级析出相(5b);变形局部化所形成的剪切带,在经过双级固溶处理后发生再结晶(5c, 5d)。剪切带的一侧均存在弓出区域,表明发生剪切变形后,剪切带两侧仍然存在巨大的能量起伏,在高温固溶的条件下,剪切带的一侧首先发生再结晶形核(5c, 5d);由于铝的层错能较高,且在晶界和剪切带两侧往往存在鲜明的胞状结构,其形核机制主要以亚晶吞并长大形核机制形式进行。形核机制可以描述为:在多晶体合金中,由于各晶粒之间存在取向差,合金在塑性变形时,这种取向差导致各晶粒之间的变形不均匀。当合金发生变形局部化时,沿剪切带两侧的位错密度非常高。在固溶体退火过程中,沿剪切带两侧位错密度的这种差别足以促使剪切带一侧的边界向高位错密度一侧移动。在驱使剪切带边界单向移动的驱动力作用下,造成了剪切带单侧再结晶晶核形成。这一形核过程以剪切带一侧边界弓弯的方式进行(5c, 5d)。设在剪切带一侧边界上弓弯出一个长度为 $2a$ 、半径为 R 的球冠形的晶核。当弓弯的边界发生移动时,造成相应的界面能上升和体积自由能降低,临界再结晶晶核半径 R_c 与边界弓弯长度 $2a$ 之间存在以下关系: $a=R_c=(2\gamma/\Delta G_v)$, 式中: γ 为剪切边界的界面能, ΔG_v 为变形基体与新生成的晶核之间的自由能差。当实际晶核半径 R 大于临界晶核半径 R_c 时,晶核长大和再结晶过程自发进行。热轧 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金经 470 °C, 2 h+480 °C, 1 h 双级固溶处理后,进行 120 °C, 24 h 时效处理试样组织表明,轧制过程中形成的剪切带宽度约为 500 nm,经固溶时效处理后剪切带内发生了再结晶。合金在轧制过程中形成的宏观滑移带和宏观剪切裂纹是位错聚集、空洞形核长大、空洞聚合的结果,与晶体中原有的显微裂纹和粗大的第二相粒子分布有关。

强剪切变形区域内的层错、胞状组织和亚晶组织十分发达,变形合金在固溶处理过程中,强剪切变形区的内部和边缘区域,将会率先发生再结晶,并以亚晶吞噬的形式发生晶粒长大。晶粒长大的驱动力来自于亚晶界面的减少。根据图 4 所示的剪切带线扫描结果可知,在剪切带内部区域,溶剂元素 Al 和合金元素 Mg 的含量大大低于邻近的基体区域,而合金元素 Zn 和 Cu 的含量与邻近的基体区域大致相近。合金在高

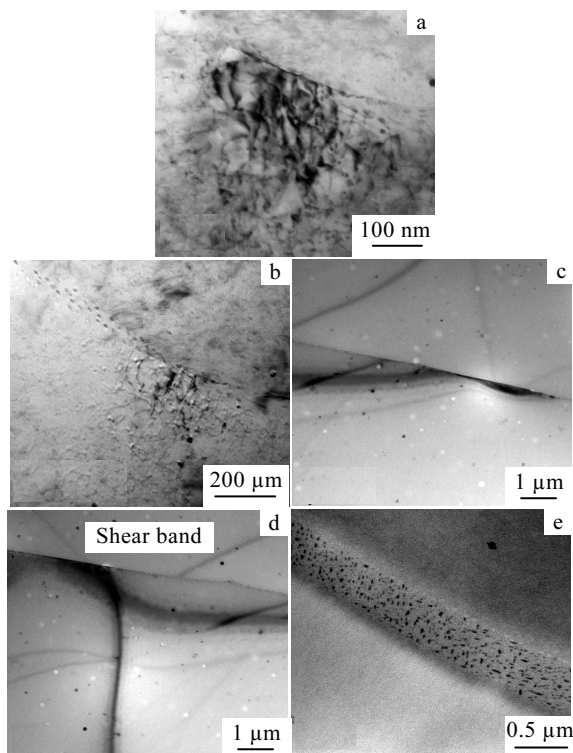


图 5 Al-Zn-Mg-Cu-Sc 合金剪切带内发生的再结晶

Fig.5 Recrystallization within shear band of Al-Zn-Mg-Cu-Sc: (a, b) micro-deformation zone on boundary junction; (c, d) micro-shear band on boundary; and (e) recrystallization within shear band

温固溶处理时,在热激活和浓度差的作用下,Al、Mg 原子开始向剪切区内扩散。其扩散物质的量可以用菲克第一定理表示为

$$J = -D(dc/dx) \quad (1)$$

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、合金的成分、晶粒尺寸、体系温度有关,可以用阿累尼乌斯公式表示为

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中, D_0 与合金的本质、固溶体类型、合金的成分、晶粒尺寸、体系温度有关的常数; R 为理想气体常数; T 为热力学温度。

式(2)表明:扩散过程与合金的本性和固溶处理温度有关,随固溶处理温度的升高,扩散过程的速度大大加快。

众所周知,多晶体各晶粒内的原子排列是十分规则的,而在剪切带内这种规则性排列受到较为明显的破坏,造成强剪切变形区边界的界面能升高。剪切变形区边界的这种结构状态使得与溶剂原子直径有各种差

异的溶质原子倾向于向强变形区及其边界扩散。在强剪切带内,发生相对滑动的两层原子之间发生金属键的断裂,界面上的能量极高。在变形过程中的某些扰动因素的作用下,滑移面上的两层金属原子往往会处于完全分离状态,并形成一个事实上的、完全封闭的、“真空”区域,该“真空”区域内既没有溶质原子,也没有溶剂原子。在固溶处理过程中,周围基体中的溶质原子和溶剂原子通过滑移面向“真空”区域扩散时,既不会使基体的溶剂原子排列发生较大的扰动,也不会造成体系的能量升高,还可以缓解强化以面上因金属键断裂和原子排列不规则所引起的畸变能和弹性能升高。由此可见,强剪切变形区域是溶质原子分布和溶剂原子重新分布的有利位置。多晶体金属固溶体经过充分加热以后,溶质和溶剂原子得以充分向剪切变形区扩散,可以认为已经填满了强变形区内的“真空”区域。合金经淬火处理后,“真空”区域内新填充的合金原子被称为“二次晶体”区域,也将处于过饱和状态。在“二次晶体”区域内晶体结构尚未组建完成的情况下,淬火过程不但使“二次晶体”中溶质原子含量处于过饱和状态,也使“二次晶体”中保留了大量的空位。金属中的溶质原子倾向于在位错附近偏聚。在时效处理过程中,这些偏聚的溶质原子能够吸收周围的溶质原子进一步长大,从而在剪切带内形成大量的粒子(5e)。

由上述分析可知:在变形局部化条件下所形成的强剪切变形区,存在着既没有溶质原子,也没有溶剂原子的“真空”区域。在固溶处理条件下,周围基体中的溶质和溶剂原子通过扩散等形式进入“真空”区域。在强剪切变形区的界面上,再结晶以界面弓出机制形核,以亚晶吞并机制长大。通过扩散进入“真空”区域的溶质和溶剂原子,通过组装过程完成“二次晶体”的重建。在淬火过程中,“二次晶体”形成过饱和固溶体并保留有大量的空位,溶质原子在空位处偏聚。在时效处理过程中,偏聚的溶质原子通过吸收周围的溶质原子进一步长大。

3 结 论

1) 添加 0.15%Sc 可以明显提高 Al-Zn-Mg-Cu 合金的再结晶温度,实验合金的再结晶温度为 463 °C。

2) 在总变形量和退火温度相同的条件下,随应变速率增加合金的再结晶程度相应增加。

3) 在非均匀变形的条件下,由于变形局部化导致变形集中区域位错密度高于其他区域,该区域往往优先发生再结晶形核和晶粒长大,形成低位错密度结构。即经过固溶处理后,在剪切带内易于发生再结晶的形

核和晶粒长大。

4) 在变形局部化条件下所形成的强剪切变形区, 可以看作是既没有溶质原子, 也没有溶剂原子的“真空”区域。固溶处理时, 该区以界面弓出机制进行再结晶形核, 以亚晶吞并机制长大。“真空”区域内的溶质和溶剂原子, 通过组装过程完成“二次晶体”的重建。并在淬火过程中, 形成“二次晶体”的过饱和固溶体, 固溶体中保留的大量空位导致溶质原子偏聚, 偏聚的溶质原子通过吸收周围的溶质原子进一步长大。

参考文献 References

- [1] Xiao Jimei(肖纪美). *Alloy Phase and Phase Change* (合金相与相变)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2004
- [2] He Yongdong(贺永东), Zhang Xinming(张新明). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 665
- [3] He Yongdong, Zhang Xinming. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006(4): 638
- [4] He Yongdong, Zhang Xinming. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006(5): 1228
- [5] He Yongdong, Zhang Xinming. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006(12): 1918
- [6] He Yongdong, Zhang Xinming. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2005(12): 919
- [7] Gabriel M Novotny, Alan J Ardel. *Materials Science and Engineering*[J], 2001, A318: 144
- [8] Harada Y, Dunand D C. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 219
- [9] Harada Y, Dunand D C. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, A329~331: 686
- [10] He Yongdong, Zhang Xinming. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006(3): 392
- [11] Liu Chen (刘 诚). *The Research of Thermal Deformation Organization and the Performance of Welded the Aluminum Lithium Alloy*(中强可焊铝锂合金热变形组织和性能的研究)[D], Chongqing: Chongqing University, 2002
- [12] Zen Yu(曾 俞). *The Research of Organization and Performance of Ultra Strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy* (Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织与性能研究)[D]. Changsha: Central South of University, 2005

Mechanism on Annealing Recrystallization of Al-Zn-Mg-Cu-Sc Alloy

He Yongdong^{1,2}, Zhang Xinming²

(1. Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737104, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Microstructure and recrystallization behaviour were studied for a sort of Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloy in different conditions by means of OM and SEM with EDS and TEM, as well as using topology for grain and boundary. The results show that the recrystallization temperature can be obviously increased with addition of 0.15%Sc to base alloy. The course of recrystallization is speeded up with increasing the velocity of strain at a constant total distortion. Under the condition of dissymmetrical deformation, there are some shear bands or cracks in the region, which can be looked as an “empty zone” without any solute or solvent. It is found that the deformation boundary bending leads to recrystallization nucleation, and the subgrain rotation coalescence leads to growth. The “secondary crystal” is accomplished by the assembly of solute or solvent atoms entering the “empty zone” by diffusing, with a lot of vacancies and solute atoms segregating in the vacancies.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu-Sc alloy; nucleation; incorporation of topology; shear band; recrystallization

Biography: He Yongdong, Ph. D., Professor, Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737104, P. R. China, Tel: 0086- 935-8811124