

铸锭预析出处理对 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金组织与性能的影响

聂颖

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 采用 OM、SEM、TEM 和 TS 等测试方法对比研究有无预析出处理的均匀化工艺对 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明: 半连续铸造急冷条件下合金中复合添加的 Mn、Cr 和 Zr 等微量元素以固溶体的形式保留在基体中, 均匀化处理过程中分解析出 Al₆Mn、Al₇Cr 及 Al₃Zr 等预析出相粒子。通过低温预析出处理能显著改善预析出相在均匀化过程中的析出行为, 获得尺寸细小分布弥散的预析出相, 且具有很好的热稳定性, 在热轧及后续固溶时效等热处理过程中不发生明显粗化, 因而能显著抑制晶界迁移和位错运动, 提高合金板材性能。

关键词: 析出相; 双级均匀化; 抑制再结晶; 力学性能; Al-Zn-Mg 合金

中图分类号: TG146.21; TG113.12; TG113.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1308-06

Al-4.3Zn-1.7Mg (质量分数, %)合金属于 7 系中高强度铝合金, 具有较高的强度、优良的耐蚀性能和焊接性能, 是轨道交通、航空航天器和地面车辆等装备的主要焊接结构材料^[1-4]。对 Al-Zn-Mg 系合金在工厂条件下多采用半连续铸造工艺生产, 由于半连续铸造过程中铸锭局部冷却速率较快, 在非平衡凝固条件下合金中的添加元素 Zn、Mg、Cu 以及杂质元素 Fe 和 Si 等会在晶界发生偏聚, 形成非平衡共晶组织, 如 T(Al₂Mg₃Zn₃)相、S(Al₂CuMg)相和富 Fe(Al₇Cu₂Fe)相^[5-7]。晶界上的成分偏析及粗大脆性金属间化合物对合金后续的加工成型及合金成品的服役性能有负面影响, 必须通过均匀化处理将其消除, 使合金成分均匀, 提高其塑性加工性能和材料的使用性能^[8,9]。因此铸锭的均匀化处理同样是 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金制备中不可或缺的重要热处理工序, 选用优化合理的均匀化热处理工艺成为提高合金性能的关键。

国内外学者对 7 系铝合金的均匀化处理工艺进行了大量的研究工作, 针对不同的合金成分也提出了相对应的最佳均匀化处理工艺制度^[10-15]。报道的文献认为单级均匀化温度在 470 °C 可以使铸锭中的 T 相及 S 相回熔到基体中, 达到净化合金晶界消除成分偏析的目的^[16]。由于合金中还复合添加 Mn、Cr 和 Zr 等微量元素, 这些微量元素在均匀化过程中会形成强化相^[17], 在单级高温均匀化处理工艺条件下强化相在基体分布

不均, 对合金后续加工性能产生不利影响^[18]。曾世宝等^[19]研究 7N01 合金在不同均匀化温升速率条件下 Al₃Zr 强化相的析出特性证实均匀化热处理工艺对合金中强化相质点的析出和分布有显著影响。同样, 对复合添加 Mn、Cr 等微量元素的 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金而言, 均匀化处理除了要达到使非平衡共晶组织回熔, 消除成分偏析的目的之外, 还有一个重要任务是要控制均匀化过程中强化相的析出和分布, 从而提高合金的综合性能。由此看来, 传统 7 系铝合金的均匀化热处理工艺对 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金并不完全适用, 然而目前关于该合金均匀化过程的强化相析出特性的均匀化工艺研究在国内外鲜有报道。

为此, 本研究以 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金为研究对象, 拟采用低温预析出的双级均匀化热处理工艺对比研究无预析出处理的单级均匀化工艺和有预析出处理的双级均匀化工艺对合金铸锭及板材组织与性能的影响, 重点讨论预析出相对合金板材强化作用, 最终揭示低温预析出处理过程中与析出相的析出特性并给出 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金最佳的均匀化热处理工艺制度, 以期优化该合金均匀化制度和实际生产提供理论依据。

1 实验

研究材料为工厂条件下采用半连续铸造工艺生产的 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金铸锭, 合金具体成分如表 1 所

收稿日期: 2017-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(10574065, 20833002); 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2009CB929503)

作者简介: 聂颖, 女, 1969 年生, 博士, 副教授, 辽宁工程技术大学理学院, 辽宁 阜新 123000, 电话: 0418-3350579, E-mail: lngdwlny@163.com

表 1 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of Al-4.3Zn-1.7Mg alloy (ω/%)

Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Ti	Zr	Si	Fe	Al
4.30	1.70	0.06	0.54	0.17	0.04	0.17	0.11	0.23	Bal.

示。分别在马弗炉中对铸锭样品进行 470 °C/24 h 单级均匀化处理 and 300 °C/8 h+470 °C/24 h 低温预析出的双级均匀化处理, 样品出炉后空冷。分别在经过均匀化处理后的样品切取 30 mm 厚试样重新加热到 440 °C 并保温 1 h, 最后热轧成 3 mm 厚的薄板, 并对薄板进行 470 °C/30 min 固溶淬火和 120 °C/24 h 时效处理并进行力学性能测试及显微组织分析。拉伸试验在 MTS-810 力学试验机上进行, 拉伸速度为 2 mm/min。采用 OLYMPUS GX71 型光学显微镜对不同状态的样品进行光学显微组织观察。所有金相样品在观察前都经过机械抛光后再用低浓度混合酸试剂进行腐蚀处理。粗大相形貌观察在 JEOL JSM6510A 型扫描电镜上进行。透射样品的显微组织分析在 Tecnai G² 20ST 上进行, 配合 Oxford EDS 能谱分析仪对析出相粒子进行能谱分析。所有透射样品经机械减薄至 100 μm 后再双喷减薄, 减薄双喷液为 30%HNO₃+75%CH₃OH, 电流为 55 mA, 减薄温度控制在-20~30 °C 之间。

2 结果与讨论

2.1 合金铸锭显微组织

采用 SEM 对未经过均匀化处理的合金铸锭样品进行显微组织观察, 结果如图 1 所示。由于合金中复合添加 Zr 等微量元素, 在铸造过程中起到一定细化晶粒和抑制枝晶形成的效果, 因此合金铸锭晶粒尺寸细小(平均晶粒尺寸在 100~120 μm)且没有发现有大量枝晶组织形成(图 1a)。凝固过程中, 在合金晶界处有少量非平衡共晶组织形成, 按照形态和尺寸大体可将这些非平衡共晶组织划分为 3 种, 结合 EDS 能谱分

析确定一种是连续链状分布的灰色衬度 T(Al₂Zn₃Mg₃) 相(图 1b 中的 1#), 一种是黑色汉字状分布的 Mg₂Si 相(图 1b 中的 2#), 另外一种是不连续块状较亮的衬度的 AlFeMn 相(图 1b 中的 3#)。各共晶组织的元素含量如图 2 所示。除了在晶界上发现非平衡共晶组织, 在 SEM 条件下在晶粒内部没有观察到有粒子析出。由于合金铸锭在工业上采用直接水冷的半连续铸造工艺生产, 凝固过程中冷却速度较快, 合金中复合添加的微量元素以固溶体的形式被保留在了合金基体中, 因此合金晶粒内部比较纯净。

2.2 单级均匀化对合金组织的影响

合金铸锭晶界处的脆性共晶组织除了在合金后续的加工变形过程中容易诱发微裂纹导致合金发生开裂外, 对合金成品的力学性能也有负面影响, 因此在加

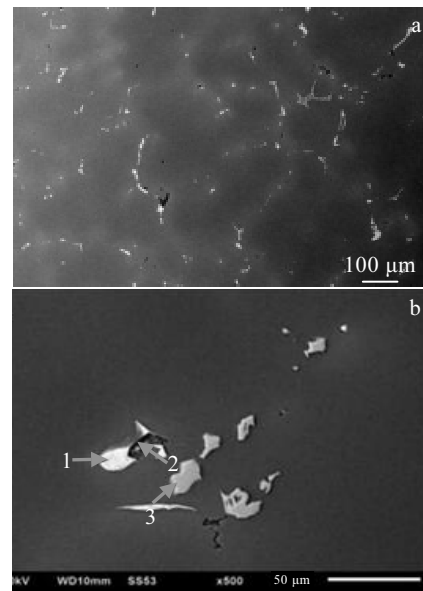


图 1 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金铸锭中心的扫描显微组织
Fig.1 SEM images of the Al-4.3Zn-1.7Mg alloy ingot casting center

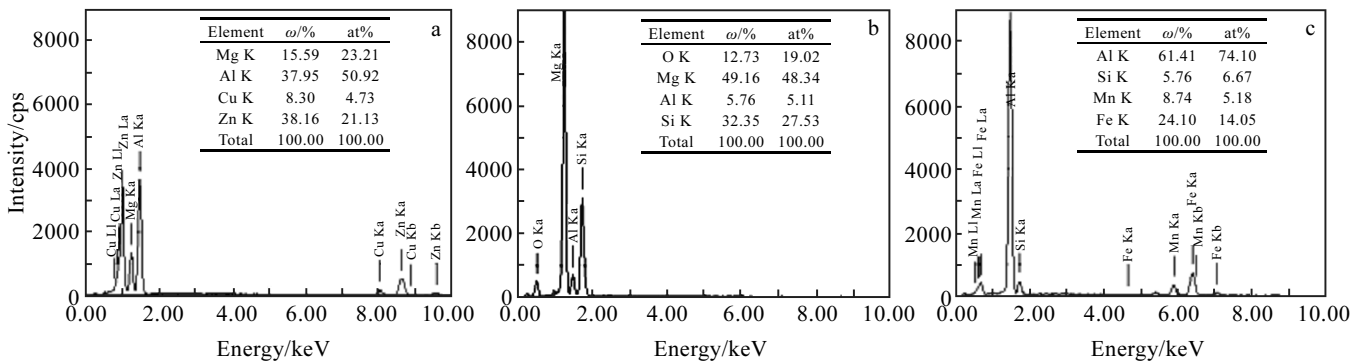


图 2 图 1b 中各共晶相的 EDS 能谱

Fig.2 EDS spectra of the eutectic phases in Fig.1b: (a) T(Al₂Zn₃Mg₃) phase, (b) Mg₂Si phase, and (c) AlFeMn phase

工变形前必须对合金铸锭进行均匀化处理。在实际工业生产过程中,为了降低能耗,节约成本,对 7 系铝合金通常采用的均匀化热处理工艺为 470 °C/24 h。为了与低温预析出双级均匀化工艺处理的组织作对比分析,本小节拟采用传统的均匀化工艺制度研究合金在单级均匀化工艺条件下的组织变化规律,并采用 OM、SEM 及 TEM 配合 EDS 能谱分析对均匀化后的组织进行观察,结果如图 3 所示。从图 3a 可以看出,经过单级均匀化处理后,合金铸锭组织变得较为均匀,大部分 T 相回熔到了基体中,晶界上的共晶组织明显减少。从图 3b 还发现合金中的微量元素在急凝固过程中形成的过饱和固溶体在均匀化处理后发生分解,以弥

散相的形式在基体中析出。在单级均匀化处理条件下,这些析出相远离晶界的,主要分布在晶粒内部。在透射电镜下可以清晰观察到这些析出相形态各异,主要为片状和针状(图 3c),通过能谱分析确定这些析出相主要为 Al₆Mn 相、Al₇Cr 和 Al₃Zr 粒子(图 4)。

2.3 预析出处理双级均匀化对铸锭显微组织的影响

通过对单级均匀化处理后的样品进行组织观察发现合金铸锭经过 470 °C/24 h 的单级均匀化热处理基本上能消除分布在晶界上的非平衡共晶组织,达到较好的均匀化效果。但是由于单级均匀化温度较高,基体中的 Al₆Mn 相、Al₇Cr 和 Al₃Zr 预析出相尺寸比较大,分布也不均匀(图 3b 和图 3c)。要获得分布弥

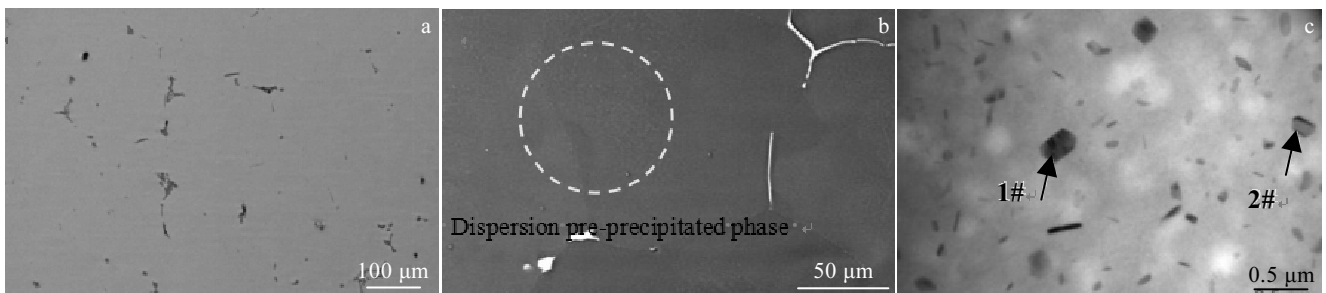


图 3 Al-4.3Zn-1.7Mg 铸锭经 470 °C/24 h 单级均匀化处理后的显微组织

Fig.3 Microstructures of Al-4.3Zn-1.7Mg samples homogenized at 470 °C for 24 h: (a) OM, (b) SEM, and (c) TEM

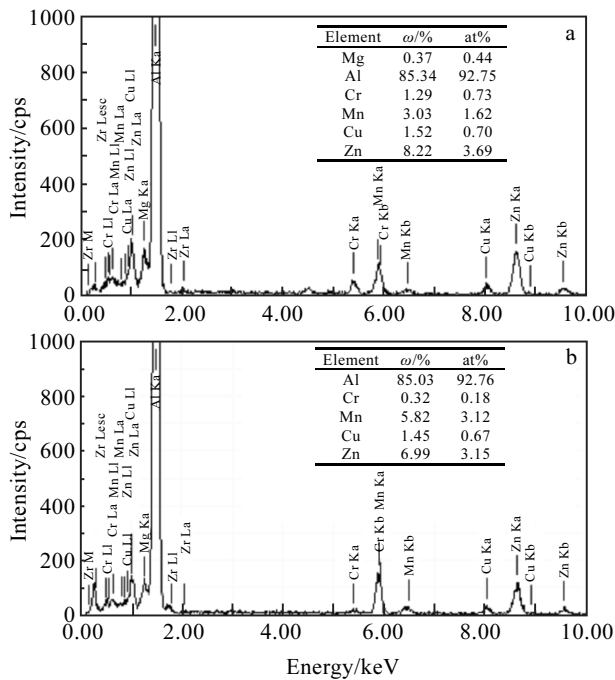


图 4 图 3c 中不同粒子的 EDS 能谱

Fig.4 EDS spectra of different precipitations in Fig.3c:

(a) 1# and (b) 2#

散,尺寸细小的预析出相粒子,需要降低均匀化处理的温度。但是低温均匀化处理不利于铸锭晶界上 T 相等共晶组织完全回熔到基体中,达不到理想的均匀化效果。大量的试验表明,合金中的预析出相粒子在 250~350 °C 有利于形成细小弥散的预析出相粒子核心,由于预析出相粒子具有较好的热稳定性,一旦析出后能保持相对稳定的微观形态,受热不易发生粗化。因此,本节将采用 300 °C/8 h+470 °C/24 h 低温预析出处理的双级均匀化工艺研究合金铸锭的显微组织变化规律。与单级均匀化不同,在 300 °C/8 h 的低温预析出处理阶段主要是为了保证基体中析出弥散分布尺寸细小的预析出相粒子,而 470 °C×24 h 的二级高温均匀化主要是为了从晶界非平衡共晶组织回熔,在这一阶段预析出相由于热稳定性好不发生粗化,从而达到控制预析出相析出和净化铸锭组织的目的。图 5 为经过低温预析出双级均匀化处理后铸锭的显微组织。对比分析发现,预析出双级均匀化后晶界共晶组织回熔的效果明显优于单级均匀化处理(图 5a)。通过 SEM 分析我们发现,预析出双级均匀化后预析出相粒子弥散分布在整个基体中,包括晶粒内部和晶界区域(图 5b),预析出相的数量明显增多。TEM 观察结果同样

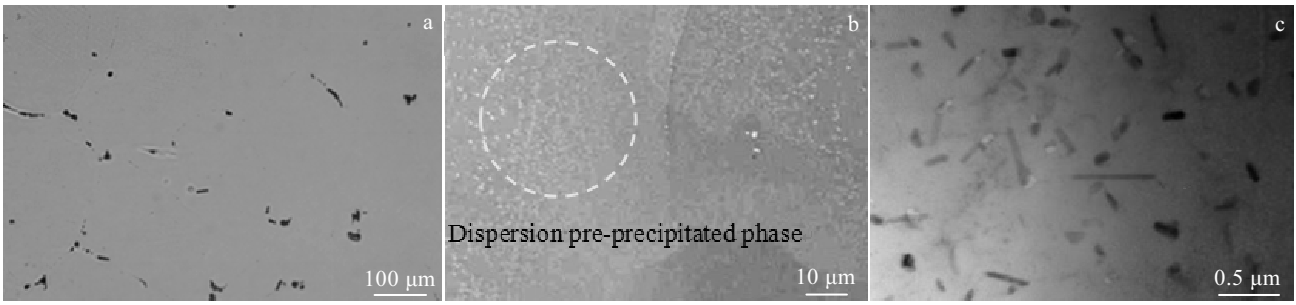


图 5 Al-4.3Zn-1.7Mg 铸锭经 300 °C/8 h+470 °C/24 h 双级均匀化处理后的显微组织

Fig.5 Microstructures of Al-4.3Zn-1.7Mg samples by homogenization of 300 °C/8 h+470 °C/24 h: (a) OM, (b) SEM, and (c) TEM

证实低温预析出处理能明显增加基体中析出相粒子的数量及细化析出相粒子的尺寸。

2.4 对比分析单级均匀化和预析出双级均匀化对合金热轧板材组织和性能的影响

前部分通过对比分析不同均匀化工艺处理后的合金样品的显微组织可知, 相比单级均匀化处理, 低温预析出双级均匀化处理不但能消除铸锭中的低熔点共晶相, 净化合金组织外, 而且还能有效调控均匀化过程中形成的析出相粒子的数量、尺寸及分布。在低温均匀化过程中合金基体内会析出与基体非共格的平衡相, 平衡相和基体间的高能相界面为析出相粒子的异质形核提供了有利的位置, 减少析出相粒子形核所需的能量, 能得到更多且分布更均匀的弥散相。由于析出相粒子具有热稳定性高的特点, 在后续的变形及热处理过程中不易长大, 因此在热变形过程中能钉扎晶界迁移, 显著抑制合金发生再结晶及晶粒粗化, 从而提高合金成品的综合性能。弥散相对晶界的钉扎作用与基体中析出相的体积分数及尺寸大小有密切关系, 其关系可以用 Zener 方程^[20]表示:

$$Zener = k \left(\frac{\phi \gamma}{r} \right) \quad (1)$$

式中, Zener 为析出相阻碍晶界运动的钉扎力, k 为常数, ϕ 为析出相在基体中的体积分数, γ 为钉扎晶界的界面能, r 为析出相粒子半径大小。Zener 方程表明析出相粒子数量越多尺寸越小, 其对晶界运动产生的钉扎力就越大。通过对比分析以上实验结果发现, 低温预析出双级均匀化处理工艺比单级均匀化处理工艺能获得更好的析出效果, 双级均匀化处理后合金中的析出相数量更多, 尺寸更小, 分布也更弥散 (图 5)。这样的组织特征对抑制合金热变形过程中发生再结晶非常有利。图 6 是合金铸锭分别经过 470 °C/24 h 单级均匀化和 300 °C/8 h+470 °C/24 h 预析出双级均匀化处理再经过热轧后的金相组织。从图中可以看出, 经

过单级均匀化处理的样品在热变形过程中受热作用影响而发生动态回复和动态再结晶, 合金局部还观察到有部分晶粒发生粗化。对比分析发现, 经过预析出双级均匀化处理的样品在热变形过程中局部也发生了动态回复, 但是由于基体中存在大量的弥散分布的析出相粒子, 动态再结晶和晶粒粗化得到抑制, 因此经过预析出双级均匀化处理的热轧板再结晶组织较为均匀, 新晶粒相比与单级均匀化处理的样品尺寸较小 (图 6b)。

为了进一步研究预析出相对合金成品板材性能的影响, 合金经过热轧变形后, 沿热轧板中心部位切取样品进行 470 °C/30 min 固溶淬火和 120 °C/24 h 时效处理, 并对处理后的样品进行 TEM 显微组织分析, 结果如图 7 所示。从图中可以看出, 经过固溶时效后

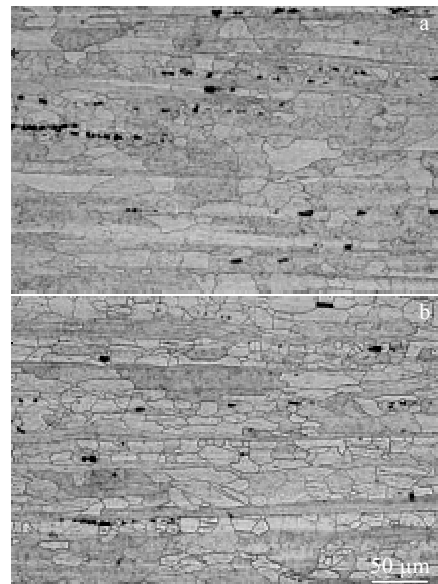


图 6 不同级均匀化退火处理后 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金热轧板的金相组织

Fig.6 OM images of Al-4.3Zn-1.7Mg samples: (a) 470 °C/24 h and (b) 300 °C/8 h+470 °C/24 h

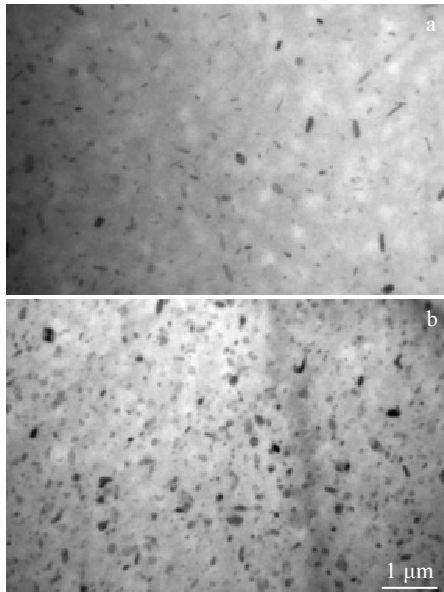


图 7 不同级均匀化退火处理后 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金时效处理后的金相组织

Fig.7 TEM microstructures of aged Al-4.3Zn-1.7Mg samples:

(a) 470 °C/24 h and (b) 300 °C/8 h+470 °C/24 h

表 2 单级均匀化及双级均匀化处理后成品板材的性能
Table 2 Mechanical properties of the plates treated by single/two-stages homogenization

Homogenization treatment process	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Ductility/%
470 °C/24 h	348	267	6.43
300 °C/8 h + 470 °C/24 h	355	271	8.63

基体中除了均匀化处理阶段析出的预析出相外，还析出了大量的 MgZn₂ 强化相。由于预析出相粒子具有很好的稳定性，经过固溶时效处理后基体中的预析出相没有发生明显粗化。但对比分析发现，经过预析出双级均匀化处理的样品中预析出相的数量比单级均匀化处理的样品多，尺寸也要细小一些。预析出相粒子除了在热变形过程中能起到抑制再结晶作用以外，这些析出相会在合金成品板材中还具备钉扎位错运动的能力，增强合金弥散强化效果，使合金成品板材的抗拉强度、屈服强度和延伸率均具有明显提升（表 2）。微观组织观察和力学性能测试表明采用低温预析出工艺来控制预析出相在均匀化热处理阶段的析出行为对 Al-4.3Zn-1.7Mg 合金的性能提高上具有重要意义。

3 结 论

1) Al-4.3Zn-1.7Mg 合金中的微量元素在凝固过程以过饱和固溶体的形式保留在基体中，过饱和固溶体

在均匀化过程中受热分解在基体中形成 Al₆Mn 相、Al₇Cr 和 Al₃Zr 预析出相粒子。

2) 合金铸锭经过 470 °C/24 h 的单级均匀化处理后，晶界处大部分连续链状分布的 T(Al₂Zn₃Mg₃)相回熔，但在晶粒内部形成的预析出相粒子尺寸较大，数量较少。合金铸锭在 300 °C/8 h + 470 °C/24 h 的低温预析出双级均匀化处理条件下，预析出相在一级均匀化过程中形成，粒子尺寸更细小，数量更多分布也更加均匀。T(Al₂Zn₃Mg₃)相在二级高温均匀化过程中也基本回熔到基体中。合金经过 300 °C/8 h + 470 °C/24 h 低温预析出双级均匀化处理后能获得细小尺寸弥散分布的析出相的同时，晶界非平衡共晶组织也能得以消除，合金铸锭能获得最佳的均匀化效果。

3) 在均匀化过程中形成的预析出相粒子热稳定性好，能显著阻碍晶界迁移，抑制合金在热变形过程中发生动态再结晶和晶粒粗化。预析出相在固溶时效过程中不易发生粗化，在成品板材中能钉扎位错运动，起到弥散强化的作用，从而提高合金成品板材的性能。

参考文献 References

[1] Zhong Zhiguo(仲志国), Zuo Xiurong(左秀荣), Weng Yong-gang(翁永刚) *et al. Light Alloy Fabrication Technology(轻合金加工技术)*[J], 2006, 34(1): 10

[2] Deng Y L, Wan L, Zhang Y Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(13): 4636

[3] Yazdian N, Karimzadeh F, Tavooosi M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 493(1-2): 137

[4] Marlaud T, Deschamps A, Bley F *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(1): 248

[5] Li X M, Starink M J. *Materials Science and Technology*[J], 2001, 17(11): 1324

[6] Heinz A, Haszler A, Keidel C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(1): 102

[7] Engdahl T, Hansen V, Warren P J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 327(1): 59

[8] Liu Ying(刘 英), Zhong Baohong(朱宝宏), Zhang Yongan(张永安) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2012, 36(4): 529

[9] Liu Xiaotao(刘晓涛), Dong Jie(董 杰), Cui Jianzhong(崔建忠) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2003, 13(4): 909

[10] Wang H J, Xu J, Kang Y L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 585: 19

[11] Li W B, Pan Q L, Xiao Y P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(10): 2127

- [12] Liu S D, You J H, Zhang X M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(4-5): 1200
- [13] Wang T, Yin Z M, Sun Q. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(2): 335
- [14] Li N K, Cui J Z. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(4): 769
- [15] He L Z, Li X H, Zhu P *et al.* *Materials Characterization*[J], 2012, 71: 19
- [16] Jiang Feng(姜锋), Wei Lili(韦莉莉), Jian Haigen(蹇海根) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2010, 30(2): 1
- [17] Fang H C, Chao H, Chen K H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 610: 10
- [18] Eivani A R, Ahmed H, Zhou J *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40(10): 2435
- [19] Zeng Shibao(曾世宝), Ye Lingying(叶凌英), Liu Shengdan(刘胜胆) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(9): 2228
- [20] Doherty R D. *Metal Science*[J], 1982, 16(1): 1

Effects of Ingot Casting Pre-Precipitation Treatment on the Microstructure and Properties of Al-4.3Zn-1.7Mg Alloy

Nie Ying

(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The effects of the single-stage homogenization process without pre-precipitation treatment and the two-stage homogenization process with pre-precipitation treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-4.3Zn-1.7Mg alloy were investigated contrastively by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and uniaxial tension (TS) test. The results show that the trace elements Mn, Cr and Zr in the alloy after semicontinuous casting quenching are retained in the form of solid solution in the matrix, and the pre-precipitated phase particle Al_6Mn , Al_7Cr and Al_3Zr are precipitated in the process of homogenization treatment for supersaturation solid solution. The precipitation behavior of the precipitated phase can be improved significantly in the process of homogenization by the low temperature pre-precipitation treatment. The fine pre-precipitated phase with dispersion distribution is obtained. The precipitated phase particles have good thermal stability, and they cannot be markedly coarsened in the process of hot rolling and subsequent solid solution aging heat treatment. So the migration of grain boundary and dislocation movement are inhibited significantly, and the performance of alloy plate is improved.

Key words: precipitated phase; two-stage homogenization; inhibiting recrystallization; mechanical properties; Al-Zn-Mg alloy

Corresponding author: Nie Ying, Ph. D., Associate Professor, College of Science, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P. R. China, Tel: 0086-418-3350579, E-mail: lngdwlly@163.com