

固溶-冷变形-时效工艺下超高强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的组织及性能

许晓静, 朱金鑫, 郭云飞, 马文海, 王子路

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用 X 射线衍射分析 (XRD)、电子背散射衍射分析 (EBSD)、电导率测试、硬度测试、拉伸试验、晶间腐蚀试验和剥落腐蚀试验, 研究了冷变形对超高强 Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr 铝合金组织及性能的影响。结果表明, 相比传统固溶-时效工艺, 合金在固溶-冷压缩-时效工艺下平均晶粒尺寸减小, 硬度、电导率、小角度晶界比例、抗拉和屈服强度增大和抗腐蚀性能变好。在固溶-冷压缩-时效 (100 °C/24 h) 工艺下合金的硬度、电导率、屈服、抗拉强度达到了 2430 MPa、25.085 %IACS、683.2 MPa 和 734.7 MPa, 延伸率为 6.1%, 且晶间腐蚀深度为 28.57 μm, 晶间腐蚀等级为二级。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金; 冷压缩; 组织和性能

中图分类号: TG146.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2981-06

Al-Zn-Mg-Cu 系 (7000 系) 铝合金因具有一系列优点, 如密度小 ($\rho=2.7 \text{ g/cm}^3$, 仅为钢铁材料的 1/3 左右)、可依托的基础工业实力强、军民融合性好等而被广泛用于航空航天、武器装备、船舶及化工等领域^[1-3]。Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的综合性能或某一项性能的优化方法主要有微合金化、变形加工及热处理等^[4]。根据对于 2024 铝合金拉伸性能的研究^[5], 相比于单一热处理或变形加工强化, 将热处理和变形加工结合可以进一步提升合金的强度 (从固溶-时效处理时的 460 MPa, 提升到固溶-ECAP 变形-时效后的 610 MPa, 提升幅度为 32.6%)。而至今, 关于冷压缩变形对 7000 系铝合金性能影响的研究很少。本研究的铝合金是自主创新研制的超高强铝合金, 这种铝合金具体成分为 Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr。这种自主创新的合金成分设计时采用了较高的 Mg 含量, 同时保证了 Zn 和 Mg 较高的质量比, 这样能保证合金获得较高的强度。这种合金综合性能较好, 具有较高的研究价值。故本实验结合相关方法研究了该合金固溶-冷变形-时效工艺下合金的组织及性能。

1 实验

熔炼本实验的超高强铝合金的原料为工业纯铝 (99.79%Al)、工业纯锌 (99.9%Zn)、工业纯镁

(99.9%Mg), 另外 3 种元素 (Cu、Zr、Sr) 以中间合金的形式加入。熔炼设备采用中频坩埚炉, 熔化温度为 900 °C, 浇注温度为 800 °C。将熔炼得到的合金铸锭进行如下处理: (1) 400 °C/6 h+420 °C/6 h+440 °C/6 h+460 °C/12 h 多级均匀化退火处理, 采用多级均匀化退火的原因是与单级均匀化退火相比多级均匀化退火能够使合金中的元素更加充分溶到基体中, 并且这种退火制度时间长, 能使合金成分分布更加均匀; (2) 采用机加工将合金铸锭表层的氧化皮清除; (3) 将铸锭放入热处理炉进行 470 °C/8 h 保温, 取出铸锭立即进行锻造加工, 锻造过程采用轻锤快锻方式, 锻造总变形量约为 60%~80%; (4) 采用机加工去除铸锭表面的少量锻造微裂纹; (5) 将合金铸锭线切割成底面直径 $139.3 \pm 0.2 \text{ mm}$ 的圆锥体; (6) 在 430 °C 下保温 8 h, 然后立即进行挤压加工, 挤压设备型号为 1100 US TON 铝挤压机, 挤压后得到 $\Phi 35 \text{ mm}$ 的棒材; (7) 将合金棒材线切割成 $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的长方体备用料。用德国 SPECTRO MAX 光谱仪测得合金化学成分 (质量分数, %) 为: Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr。

分别采用固溶-时效、固溶-冷压缩-时效工艺处理合金, 然后对处理后的合金进行微观组织观测和性能测试。固溶强化的方式可分为单级固溶强化和多级固

收稿日期: 2016-10-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51074079); 江苏省高校科研成果产业化推进项目 (JH10-37); 江苏高校优势学科建设工程项目; 江苏省高校研究生科研创新计划 (CXLX12-0620)

作者简介: 许晓静, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.cn

溶强化，单级固溶强化是在一个恒定的温度下保温一段时间后水淬的强化，多级固溶强化即合金在 2 个或 2 个以上递增的温度下分别保温一段时间后水淬的一种强化方式。单级固溶强化工艺较简单，但在固溶的过程中容易出现过渡液相，这导致晶界弱化并出现过烧的现象，从而合金所能承受的固溶温度必须降低，使合金的固溶程度减弱。而多级固溶强化采用逐步升温的方式，可使极限固溶温度高于多相共晶温度，使合金中的元素充分固溶到基体中，从而提高了固溶的过饱和度，有利于后续时效强化效果^[6]。故采用多级固溶强化工艺：450 °C/2 h+460 °C/2 h+470 °C/2 h（水淬）；冷压缩变形：室温下，在 100 t 四柱液压机上进行，使用铣床将钢制垫圈加工到所需的厚度，压缩时将合金试样放置于垫圈中央，将试样压缩到与垫圈平齐，从而保证试样的压下率为 15%；时效工艺：100 °C/24 h。

XRD 分析在 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行，扫描速率为 5°/min，扫描范围为 30°~120°，射线为 Cu 靶 K α ，波长 λ 为 0.15406 nm。EBSD 分析在配有 Oxford Instrument HKL EBSD 设备的 Zeiss Supra 55 扫描电镜上进行。拉伸测试参照 GB/T228-2010 标准，在国产 WDW-200 型微机控制万能材料试验机上完成，拉伸过程在室温下进行。每一个工艺下的样品均需准备 3 个拉伸样并进行 3 次拉伸试验，最后得到的屈服强度和

抗拉强度均采用 3 次拉伸试验的平均值。电导率用 7501 型涡流电导仪测定。显微硬度用 HV-1000 型硬度仪测定。晶间腐蚀试验按照 GB 7998-2005 标准和 ASTM G110-2015 标准进行。剥落腐蚀(EXCO)试验按照 GB/T 22639-2008 标准和 ASTM G34-2001 标准进行。

2 实验结果

2.1 EBSD 微观组织及晶粒晶界特征分布

由于本实验中时效温度较低和保温时间相对较短，所以时效处理对合金内部的位错和晶粒晶界影响较小^[7]，因而对用于 EBSD 和 XRD 分析的所有合金试样不进行时效处理。图 1 所示为经固溶、固溶-冷压缩处理后的超高强铝合金的电镜形貌，晶粒尺寸和晶界角度分布图。根据 EBSD 数据定量计算得到的平均晶粒尺寸(\bar{L})、平均晶界角度($\bar{\theta}$)、大角度晶界(HAGB)比例(f)、大及小角度晶界(LAGB)的平均角度($\bar{\theta}_{LAGB}$ 和 $\bar{\theta}_{HAGB}$)列于表 1。

从表 1 中数据可以看到，相比固溶工艺，固溶-冷压缩工艺下超高强铝合金平均晶粒尺寸和晶界角度明显减小，且内部小角度晶界比例明显提高。

2.2 XRD 分析及位错密度

图 2 所示为经固溶和固溶-冷压缩处理后的超高强铝合金的 XRD 图谱和半高峰宽图。从图中可以看

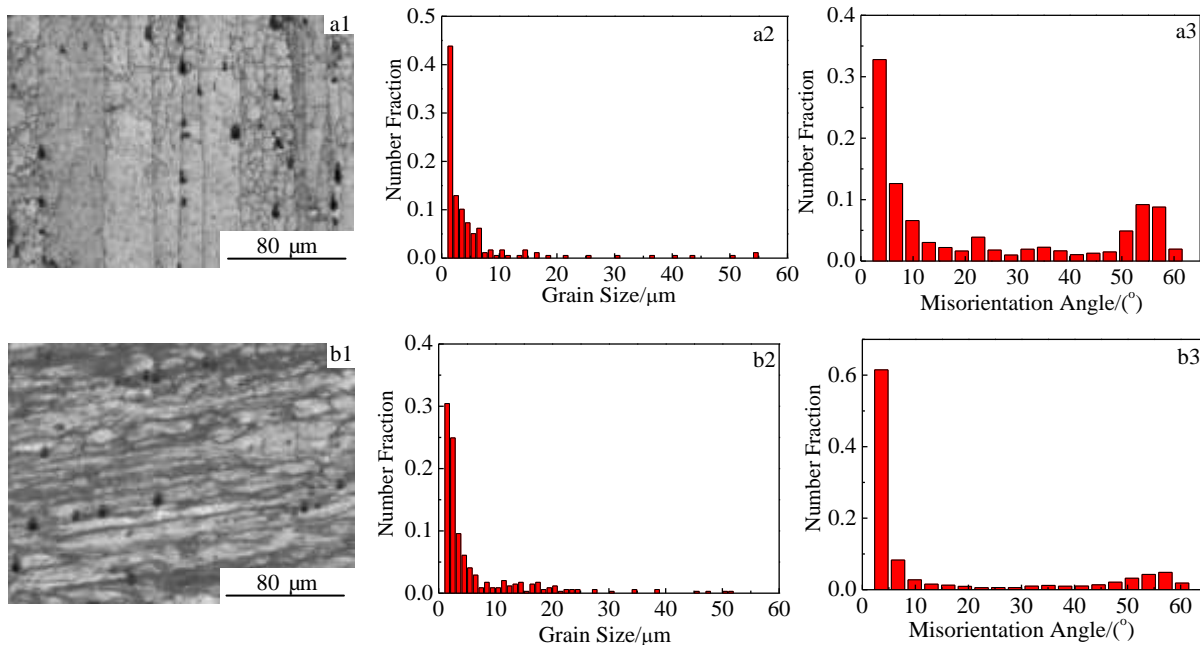


图 1 EBSD 分析得到的固溶和固溶-冷压缩处理后合金的电镜形貌、晶粒尺寸、晶界角度分布图

Fig.1 Distribution diagram of crystal orientation (a1, b1), grain size (a2, b2) and boundary angle (a3, b3) measured by EBSD: (a1, a2, a3) solution; (b1, b2, b3) solution-compression

表 1 EBSD 定量计算得到的晶粒、晶界参数

Table 1 Parameters of grain and grain boundaries from EBSD quantitative calculation

State	≥1°		1~15°(LAGB)		≥15°(HAGB)	
	$\bar{L}/\mu\text{m}$	$\bar{\theta}/(^{\circ})$	$\bar{\theta}_{LAGB}/(^{\circ})$	1-f	$\bar{\theta}_{HAGB}/(^{\circ})$	f
Solution	8.293	22.579	5.572	0.5503	43.754	0.4497
Solution-compression	6.898	15.073	4.361	0.7410	54.211	0.2590

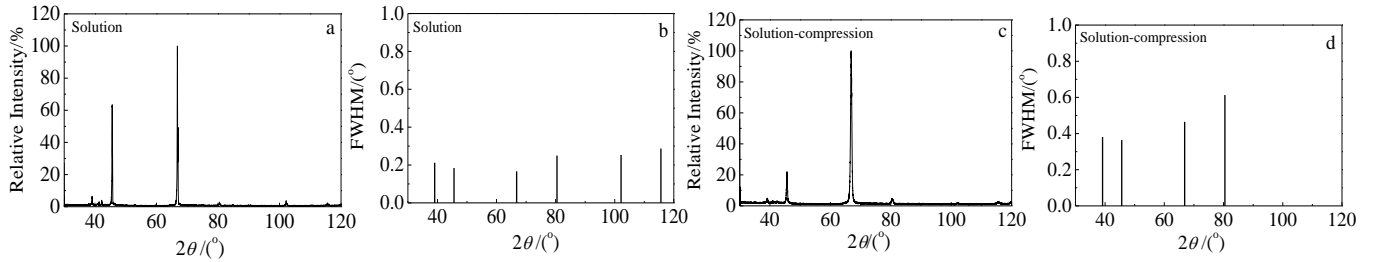


图 2 超高强铝合金 XRD 图谱和半高峰宽

Fig.2 XRD patterns (a, c) and FWHM (b, d) of ultra-high strength aluminum alloy: (a, b) solution; (c, d) solution+compression

到，2 种工艺下合金的衍射峰位置有明显不同，说明冷压缩处理对合金内部的织构有显著影响。

根据 Hall 方法，能够利用 XRD 相关数据计算经不同工艺处理后合金内部的位错密度 (ρ)，其中 XRD 相干衍射区尺寸 (d)、晶格应变 ($\langle e^2 \rangle$) 与半高峰宽 ($\delta 2\theta$)、各衍射峰最高值位置 (θ_0)、Cu-K α 射线波长 (λ) 之间的关系可以用如下函数表达^[8,9]：

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta_0} = 25 \langle e^2 \rangle + \frac{\lambda}{d} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) \quad (1)$$

先根据 XRD 数据找到各衍射峰最高值位置 (θ_0) 和对应的半高峰宽 ($\delta 2\theta$)，然后分别计算出 $(\delta 2\theta)^2/\tan^2 \theta_0$ 和 $\delta 2\theta/\tan \theta_0 \sin \theta_0$ ，并导入 Origin 软件进行线性拟合，可以得到 $(\delta 2\theta)^2/\tan^2 \theta_0$ 与 $\delta 2\theta/\tan \theta_0 \sin \theta_0$ 之间的关系，如图 3 所示。最后根据所得直线的斜率和截距计算出 XRD 相干衍射区尺寸 (d) 和晶格应变 ($\langle e^2 \rangle$)，结果列于表 2。

位错密度 (ρ) 与 XRD 相干衍射区尺寸 (d)、晶格应变 ($\langle e^2 \rangle$) 之间的关系一般可用如下公式描述^[8,9]：

$$\rho = 2\sqrt{3} \langle e^2 \rangle^{1/2} / (db) \quad (2)$$

式中 b 为柏氏矢量，对于铝，其值为 0.286 nm。将表 2 中相关数据代入上式，计算出不同工艺下合金内部的位错密度 (ρ)，其值列于表 2。

从表 2 中数据可以看到，在固溶-冷压缩态下合金内部的位错密度较大，说明冷压缩变形使合金内部积累了较多的位错。

2.3 硬度、导电率和拉伸性能

表 3 为 2 种工艺下超高强铝合金对应的显微硬

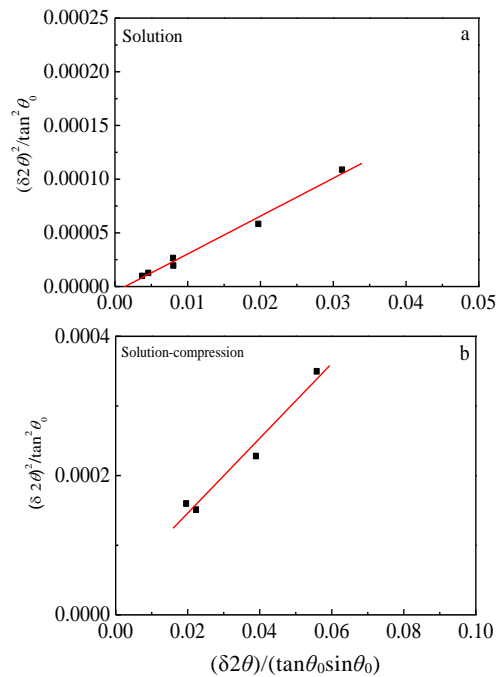


图 3 $(\delta 2\theta)^2/\tan^2 \theta_0$ 与 $\delta 2\theta/\tan \theta_0 \sin \theta_0$ 之间拟合关系

Fig.3 Fitting relationship between $(\delta 2\theta)^2/\tan^2 \theta_0$ and $\delta 2\theta/\tan \theta_0 \sin \theta_0$: (a) solution and (b) solution+compression

度、电导率、抗拉强度、屈服强度和延伸率。从表中数据可以看到，冷压缩变形在一定程度上提高了合金的显微硬度 (2242 MPa vs 2430 MPa)、电导率 (24.047 %IACS vs 25.08 %IACS)、屈服强度 (613.2 MPa vs 683.2 MPa)、抗拉强度 (665.7 MPa vs 734.7 MPa)，延伸率虽有下降 (7.6% vs 6.1%)，但仍高于工业

要求的 5%。

表 2 根据 XRD 数据计算出的部分微观结构参数

Table 2 Some microstructural parameters calculated from XRD data

State	d/nm	$\langle e^2 \rangle$	$\rho/\times 10^{14} m^{-2}$
Solution	43.6431	0	0
Solution-compression	28.6890	1.544×10^{-6}	5.2460

表 3 不同工艺下超高强铝合金的显微硬度、电导率、拉伸性能

Table 3 Hardness, conductivity and tensile property of ultra-high strength aluminum alloy under different process routes

*Process route	Hardness/ $\times 10 MPa$	Conductivity/% IACS	Yield strength/ MPa	Ultimate strength/ MPa	Elongation/ %
1	224.2	24.047	613.2	665.7	7.6
2	243.0	25.085	683.2	734.7	6.1

*1 Solution-aging (100 °C/24 h); 2 Solution-compression-aging (100 °C/24 h)

2.4 抗晶间腐蚀性能

图 4 为超高强铝合金在固溶-时效和固溶-冷压缩-时效工艺下的晶间腐蚀形貌。从图中可以看到，加有冷压缩变形处理工艺的合金的腐蚀深度显著变小，从 71.43 μm 减小到 28.57 μm，说明冷压缩变形能有效提高合金的抗晶间腐蚀性能。

2.5 抗剥落腐蚀性能

图 5 所示为超高强铝合金在固溶-时效和固溶-冷压缩-时效工艺下的剥落腐蚀形貌。可以看到，固溶-时效工艺下合金的剥落腐蚀相当严重，表面有明显的起皮、分层，腐蚀坑已经深入到金属较深处，腐蚀等级为 ED；而固溶-冷压缩-时效工艺下合金的剥落腐蚀

(b) solution-compression-aging (100 °C/24 h)

形貌比固溶-时效工艺下的合金要略差，合金腐蚀等级也为 ED 级。

3 分析与讨论

3.1 冷压缩变形对合金强度提升机理

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金屈服强度主要由晶格摩擦应力 σ_0 、位错强化 σ_p 、晶界强化 (σ_{LAGB} 、 σ_{HAGB})、固溶强化 σ_{ss} 和时效沉淀析出相强化 σ_{ppt} 组成。已经有大量研究表明，固溶强化和时效强化是 7000 系铝合金的主要强化因素，且其强化效果主要受到析出相尺寸、分布和数量的影响^[10,11]，所以本文中将固溶强化和时效沉淀析出相强化贡献结合在一起计算，用 σ_{ss-ppt} 表

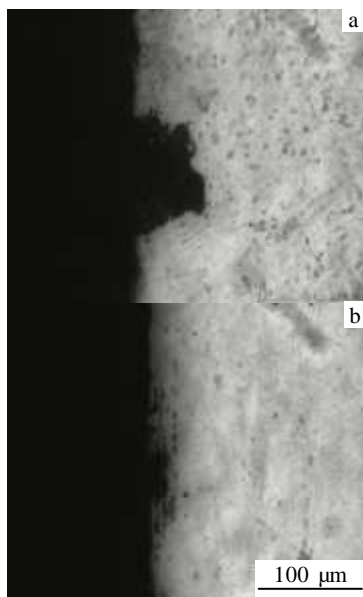


图 4 超高强铝合金的晶间腐蚀形貌

Fig.4 Intergranular corrosion morphologies of ultra-high strength aluminum alloy: (a) solution-aging (100 °C/24 h) and



图 5 超高强铝合金的剥落腐蚀形貌

Fig.5 Exfoliation corrosion morphologies of ultra-high strength

aluminum alloy: (a) solution-aging (100 °C/24 h) and (b) solution-compression-aging (100 °C/24 h)

示。根据以前的研究，高强铝合金的屈服强度可以看作是各个强化项的线性叠加，如下式所示^[12,13]：

$$\sigma_s = \sigma_0 + \sigma_p + \sigma_{LAGB} + \sigma_{HAGB} + \sigma_{ss-ppt} \quad (3)$$

对于铝合金有 $\sigma_0=20$ MPa，另外 σ_p 、 σ_{LAGB} 和 σ_{HAGB} 可用如下公式表示^[12,13]：

$$\sigma_p + \sigma_{LAGB} = M\alpha G(b^2\rho + 3b(1-f)\bar{\theta}_{LAGB}/\bar{L})^{1/2} \quad (4)$$

$$\sigma_{HAGB} = k_{H-P}(f/\bar{L})^{1/2} \quad (5)$$

相关参数 M 、 α 、 G 、 b 、 k_{H-P} 分别为 Taylor 位向因子(不考虑织构时为 3.06)、数值因子(0.24)、剪切模量(对于 Al 其值为 26 GPa)、柏氏矢量(对于 Al 其值为 0.286 nm)和 Hall-petch 系数(对于 Al 其值为 0.04 MPa m^{-1/2})， ρ 为位错密度， $1-f$ 为合金内部小角度

晶界所占的比例， f 为合金内部大角度晶界所占的比例， $\bar{\theta}_{LAGB}$ 为小角度晶界的平均角度值， \bar{L} 为平均晶粒尺寸。将相关参量代入上公式，计算得到晶粒内部位错和小角度晶界的强化贡献，大角度晶界的强化贡献及固溶强化和时效沉淀析出相强化的总强化贡献，其值列于表 4。从表 4 中数据可以看到，2 种工艺下，对合金屈服强度贡献最大的都是固溶强化和时效沉淀析出相强化的总强化，大角度晶界强化贡献都小于 10 MPa。相比于固溶-时效工艺，固溶-冷压缩-时效工艺下合金屈服强度提升了 70.0 MPa，但 2 种工艺下大角度晶界强化值相当，且固溶强化和时效沉淀析出相强化的总强化下降了 18.5 MPa，说明固溶-冷压缩-时效下合金强度的提升主要来自位错强化和小角度晶界强化的总强化贡献。

表 4 超高强铝合金的强化组成

Table 4 Strengthening composition of ultra-high strength aluminum alloy (MPa)

State	σ_0	$\sigma_p + \sigma_{LAGB}$	σ_{HAGB}	σ_{ss-ppt}	σ_s
Solution-aging	20	44.9	9.3	539.0	613.2
Solution-compression-aging	20	134.9	7.8	520.5	683.2

3.2 冷压缩变形提高合金抗腐蚀性能的机理

合金的抗晶间腐蚀性能主要取决于两种因素^[14]：

一是晶界区域与晶内存在组织结构差、成分差，导致电偶腐蚀进而发展成晶间腐蚀；二是晶界处沉淀相溶解，形成侵蚀性更强的闭塞区环境，导致沿晶界的连续腐蚀。相比固溶-时效工艺，超高强铝合金在固溶-冷压缩-时效后抗晶间腐蚀性能从三级提升到二级，而两种工艺下合金的时效沉淀析出相情况相差不大，所以可以推断合金抗晶间腐蚀性能的提升主要是来自第 1 种因素，这也与表 1 中的 EBSD 分析数据相一致，即经固溶-冷压缩-时效工艺处理后合金的小角度晶界比例增高，减小了合金晶界区域与晶内之间组织结构差、成分差，从而提高超高强铝合金的抗晶间腐蚀性能。

剥落（即层状）腐蚀一般认为是由晶间腐蚀发展而来的，但也有学者认为剥落腐蚀是一种应力腐蚀^[15,16]，即剥落腐蚀易在晶间腐蚀敏感性大、晶粒呈拉长状的合金中发生。在本文中，从电镜形貌图可以看到，第 1 种工艺下合金的晶粒主要呈柱状和等轴状，而冷变形后合金的晶粒主要呈拉长状，因为剥落腐蚀易于在拉长状晶粒中发生，所以冷变形后合金的抗剥落腐蚀性能略有下降。

4 结 论

1) 相比固溶-时效工艺，固溶-冷压缩-时效工艺下合金的显微硬度、电导率、屈服和抗拉强度明显增大，分别达到了 2430 MPa、25.085 %IACS、683.2 MPa 和 734.7 MPa。

2) 相比固溶-时效工艺，固溶-冷压缩-时效工艺下合金的抗晶间腐蚀性能提高，腐蚀深度从 71.43 μm 减小到 28.57 μm。

3) 相比固溶-时效工艺，固溶-冷压缩-时效工艺下合金屈服强度较大，这主要是位错强化和小角度晶界强化贡献；而抗晶间腐蚀性能提高主要是小角度晶界比例明显提高的缘故。

参考文献 References

[1] Liu Bing, Peng Chaoqun, Wang Richu *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(9): 1705
 [2] Sun Aimin(孙爱民), Cheng Xiaonong(程晓农). *Light Metals*(轻金属)[J], 2008(9): 61
 [3] Ding Xiangqun(丁向群), He Guoqiu(何国球), Chen Chengshu(陈成澍) *et al.* *Journal of Tongji University*(同济大学学报)[J], 2005(11): 86
 [4] Zhang Wei(张伟), Liu Jinming(刘金明), Ouyang Lingyu(欧阳玲玉). *Aluminium Fabrication*(铝加工)[J], 2008(6): 43
 [5] Gerard M L, David E L. *Metallurgical Transactions A*[J],

- 1982, 13(3): 411
- [6] Xiao Daihong(肖代红), Chen Kanghua(陈康华), Luo Weihong(罗伟红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 494
- [7] Wang Hongbin(王洪斌), Ma Pengcheng(马鹏程), Zhao Hongyang(赵红阳) *et al.* *Transaction of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011(10): 85
- [8] Xu Xiaojing, Cao Jinqi, Cheng Xiaonong *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(S3): 1541
- [9] Youssef K M, Scattergood R L, Murty K L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(2): 251
- [10] Xu Xiaojing(许晓静), Shao Honghong(邵红红), Gao Jianchang(高建昌) *et al.* *Materials Science and Engineering*(材料科学与工程)[J], 2008, 493(1): 195
- [11] Zhao Y H, Liao X Z, Jin Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2004, 21(15): 4589
- [12] Zhang Yunkang(张允康). *Research on Structure Properties Control and Mechanisms of 7085 Aluminum Alloy*(7085 铝合金组织性能调控及机理初步研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013
- [13] Marcello C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 413
- [14] Luo P, McDonald D T, Xu W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(10): 785
- [15] Robinson M J, Jackson N C. *British Corrosion Journal* [J], 1999, 34(1): 45
- [16] Posada M, Murr L E, Niou C S *et al.* *Materials Characterization*[J], 1997, 38(S4-5): 259

Microstructures and Properties of Ultra-high Strength Al-Zn-Mg-Cu Aluminum Alloy under Solution-Cold Deformation-Aging

Xu Xiaojing, Zhu Jinxin, Guo Yunfei, Ma Wenhai, Wang Zilu

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The effects of cold deformation treatment on solution microstructures and properties of a newly designed Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr alloy were investigated by tensile, hardness tests, XRD and EBSD analysis, inter-granular and exfoliation corrosion resistance experiments. The results show that compared to the traditional solution-aging, under solution-compression-aging average grain size of the alloy decreases, while the hardness, conductivity, low-angle grain boundaries ratio, tensile and yield strength increase, and corrosion resistance becomes better. Wherein hardness, conductivity, yield strength and tensile strength of the alloy reach 2430 MPa, 25.085% IACS, 683.2 MPa and 734.7 MPa, respectively, elongation is 6.1%, intergranular corrosion depth is 28.57 μm , and intergranular corrosion rate is 2 under the solution-compression-aging (100 $^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$).

Key words: Al-Zn-Mg-Cu ultra-high strength aluminum alloy; compression; microstructure-property

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.cn