

Al-Zn-Mg-Cu 合金时效过程的小角度 x 射线 散射研究^{*}

杜志伟^{1)†} 周铁涛¹⁾ 赵 辉²⁾ 冯林平¹⁾ 董宝中²⁾ 陈昌麒¹⁾

¹⁾北京航空航天大学材料科学和工程学院, 北京 100083)

²⁾中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100039)

(2003 年 12 月 19 日收到, 2004 年 2 月 9 日收到修改稿)

通过同步辐射小角度 x 射线散射方法(SAXS),研究了三种 Al-Zn-Mg-Cu 合金沉淀析出过程显微结构参数(析出相尺寸和体积分数)随时效温度和时效时间的演化,同时分析了 Zn 含量对合金沉淀析出过程的影响.结果表明,三种合金(A, B, C)在实验条件下析出相均属于纳米尺度,析出相的最大体积分数随 Zn 含量的增加而增加,最大体积分数分别为 0.023—0.028, 0.052—0.054 和 0.04.在一定时效温度下,体积分数随时效时间的变化规律,符合析出相的形核、核长大和粗化动力学过程.

关键词:小角度 x 射线散射, Al-Zn-Mg-Cu 合金, 时效, 析出相尺寸, 析出相体积分数

PACC: 7870C, 8130M, 8140

1. 引 言

7XXX 系(Al-Zn-Mg-Cu)铝合金属于超高强铝合金,广泛应用于航空航天等领域.多年来,人们对该系合金的沉淀析出过程和析出强化问题进行了大量的理论和实验研究^[1-4].通过 TEM 实验法,对析出相的形貌,析出相与基体间的取向关系,及其析出相的晶体学结构作了大量的研究^[5-10].为了进一步研究纳米尺度析出相成分随时效制度的变化,采用一维和三维原子探针场离子显微术(APFIM)来研究析出相成分^[5, 6, 11].在取得这些微观结构信息的基础上,获得相对精确的析出相的尺寸分布和析出相在析出体系中的占有量(析出相的体积分数)等定量信息,对于材料性能的预测非常重要^[12].对于任何一种析出强化机理而言,强化效果都与析出相的这种空间分布信息有关,曾有人采用对二维 TEM 形貌像做图像分析^[13, 14]的方法来获得析出相尺寸和体积分数等定量信息.此种方法由于 TEM 视场的局限性,分析结果往往不具有统计意义.而小角度 x 射线散射(SAXS)恰恰是获得这些纳米尺度析出相定量信息的最佳办法,近年来采用这种方法,对几种热处理

可强化铝合金 Al-Li, Al-Li-Cu-Mg, Al-Zn-Mg(-Cu)进行了一些研究^[13, 14, 15-21].

本文通过同步辐射 SAXS 对三种 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行了系统研究,得到了这几种合金在不同时效制度下,析出相尺寸和体积分数随时效温度和时效时间的变化规律,同时分析了 Zn 含量对合金析出过程的影响.

2. 实验材料及实验方法

2.1. 实验材料及热处理

实验合金的化学成分见表 1,其中合金 A, B 为实验熔炼合金,成分分别与 7075, 7055 相近, C 为商用 7050 合金.合金 A, B 采用真空熔炼方法,浇铸成锭后在 470℃ 下,进行 24h 均匀化处理.热处理后将合金锻造成 10 mm 厚的板材,锻造温度为 450℃.从板材上横向取样,线切割成 0.2mm 厚的薄片,490℃ 盐浴固溶 1h,快速水淬后,在硅油槽中进行不同温度和时间的工时效.其中合金 A, B 分别进行 120℃, 140℃, 160℃ 不同温度单级时效以及 120℃/24h + 160℃ 双级时效,合金 C 进行 160℃ 单级时效

^{*} 国家重点基础研究发展规划(批准号:G19990649)和国家高技术研究发展规划(批准号:2001AA332030)资助的课题.

[†] E-mail: zhiweidu@126.com, zhiweidu110@sohu.com; 电话: 010-82317125.

处理.

表 1 实验合金的化学成分

合金	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Al
A	5.14	1.35	1.76	0.10	0.35	Bal.
B	8.40	1.24	1.76	0.11	0.35	Bal.
C	6.20	2.25	2.30	0.04	0.10	Bal.

2.2. SAXS 实验

2.2.1. 实验原理

小角度 x 射线散射 (small angle x-ray scattering, SAXS) 是指将 x 射线入射束投射在物质上, 发生于原束附近小角域范围的散射现象, 物质内部几纳米到几百纳米尺度范围内电子密度的起伏是产生这种散射效应的根本原因.

对于热处理可强化铝合金而言, 纳米尺度的时效析出相是产生小角度 x 射线散射的一种典型情况, 这些微粒子具有电子密度 ρ , 而周围介质的电子密度为 ρ_0 , 则散射强度将正比于 $(\rho - \rho_0)^2$.

2.2.2. 实验方法和条件

小角 x 射线散射实验测量在中国科学院高能物理研究所同步辐射小角散射实验站上进行. 同步辐

射是速度接近光速的带电粒子在作曲线运动时沿切线方向发出的电磁辐射, 也叫同步光, 由于同步辐射与常规 x 射线相比具有亮度高、准直性好、波长连续可调等优点, 这样可以大大提高实验的灵敏度和分辨率, 并可大幅度缩短实验测量时间.

小角散射实验站使用同步辐射 4B9A 光束线, 4B9A 光束线是从北京正负电子对撞机 (BEPC) 储存环的 4B9 弯转磁铁引出的同步辐射光. 该站配置有 SAXS 相机、探测器和在线数据读取和控制系统. 相机系统主要由狭缝系统、电离室、样品架、成像板探测器以及真空管道及导轨组成; 数据采集和控制系统主要包括闪烁计数器和电离室读出系统、步进马达运动系统等. 从 BEPC 贮存环引出的同步辐射光束经聚焦、单色化及准直后照射在样品上, 通过二维成像板 (image plate) 面探测器测量散射光强度随散射角度的变化, 得到所测样品小角 x 射线散射空间分布谱. 实验原理如图 1 所示.

样品处的光源能量范围为 3keV—12keV; 能量分辨率 ($\Delta E/E$) 为 2×10^{-4} ; 光子通量为 $1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$; 光斑尺寸为 $3.2\text{mm} \times 1.5\text{mm}$; 工作波长 λ 为 0.154 nm, 角分辨为 0.6 mrad. 样品厚度的选取以使得 x 射线通过该样品后强度衰减约 $1/e$ 为较佳, 即样品厚度大致为 $1/\mu$, μ 为样品 x 光线性吸收系数.

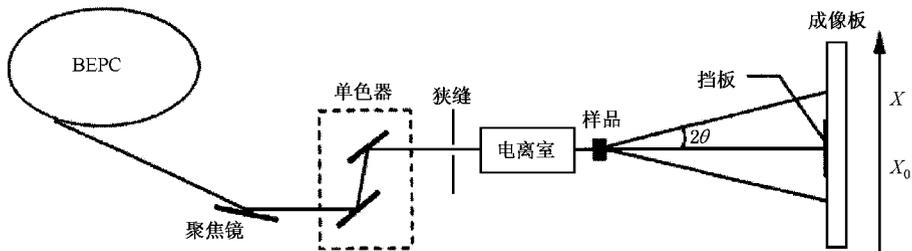


图 1 SAXS 实验原理示意图

3. 实验结果分析与讨论

3.1. 原始实验数据

同步辐射小角散射信号用 Fujifilm 公司生产的 BAS-2500 板探测系统测量. 该系统主要由四部分组成, 即成像板、读出器、消除器和计算机. 图 2(a) 给出了由读出器读出的成像板上小角 x 射线散射信号灰度图像. 从图中可以看到, 信号的中心存在一个长方形的低灰度区, 这是由于长方形束流遮挡器 (beam

stop) 遮挡了入射光的直通强光部分以避免损坏成像板. 通常情况下, 样品的实验信号图相对于散射中心是对称的. 由中心向两侧, 随着散射角度的增大, 信号的灰度逐渐降低, 即散射强度从中心向外逐渐衰减. 根据 x 射线强度与灰度信息相对应的关系, 可将图 2(a) 所示的灰度数字图像转换为 PC 格式的初始散射曲线数据文件. 样品的初始散射曲线见图 2(b), 也是同步辐射小角散射实验站提供的原始数据. 由于实验测得的散射信号相对于散射中心是对称的, 而关于束流遮挡器不一定对称, 往往出现图 2(b) 所示的两个不同的峰, 所以首先要根据散射信号

的对称性确定散射中心,找到中心后取数据量相对较多一侧的信号作为原始数据,见图 2(b)插图.

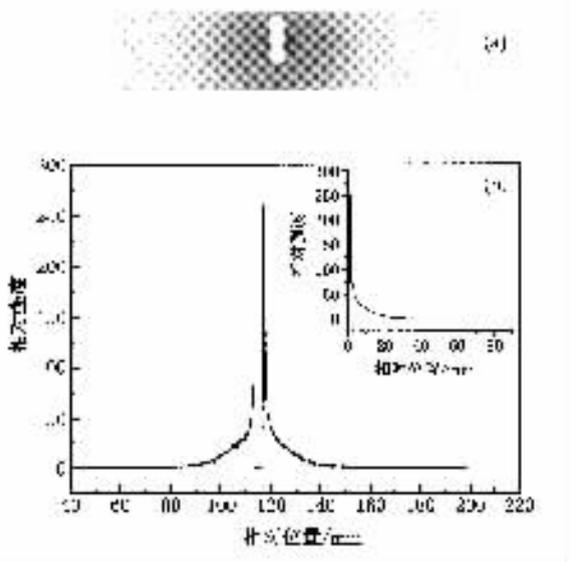
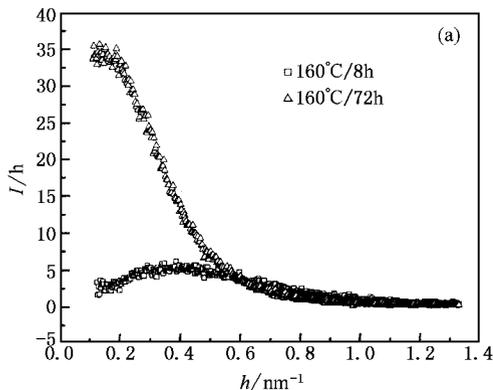


图 2 成像板读取系统获得的 SAXS 信号 (a)灰度图像,(b)相对位置与相对强度散射曲线

3.2. 析出相尺寸的确定

原始数据经扣背底和归一化处理,得到由于析出相和基体之间的电子密度差产生的 SAXS 曲线.如图 3(a)所示合金 B 经 160°C/8h 和 160°C/72h 时效后的散射曲线, $I(h)$ 为相对散射强度, $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$ 为散射矢量的模, 2θ 为散射角, λ 为入射波长.由相对强度可确定析出相的尺寸.

实验合金经时效处理,析出相空间分布稀疏,尺寸和形貌比较均一,所以近似认为析出相与基体构成单散系.根据 Guinier 近似,在小角度范围内,散射强度满足下式^[22]:



$$I(h) = I_e N n^2 e^{-R_G^2 h^2/3}, \quad (1)$$

式中 $I(h)$ 为原始数据经扣背底和归一化处理获得的相对散射强度; I_e 为一个电子的散射强度; n 为一个粒子中的总电子数; N 为 x 射线照射体积内总粒子数; R_G 为粒子的回转半径.做图 3(a)对应的 Guinier 曲线 $\ln I(h) - h^2$ (如图 3(b)),令 Guinier 曲线低角部分直线斜率为 α ,则回转半径

$$R_G = \sqrt{-3\alpha}. \quad (2)$$

为了进一步确定析出相的有效尺寸,近似认为析出相为球形颗粒,则可得颗粒的有效半径

$$R = \sqrt{5/3} R_G. \quad (3)$$

3.2.1. 合金 A 析出相尺寸变化

图 4 为合金 A 经 120°C,140°C,160°C 不同温度单级时效以及 120°C/24h + 160°C 双级时效后析出相半径随时效时间和时效温度的变化情况.可以看出在一定的时效温度下,析出相的半径随时效时间的增加而增加,只是在 120°C,140°C 相对较低的时效温度下,析出相长大速度缓慢,尺寸变化幅度不大,即便经 72h 长时间时效析出相尺寸仍然细小,半径分别只有 2.129 nm,3.171 nm.而在 160°C 和 120°C/24h + 160°C 双级时效制度下,析出相长大较快,等温时效 72h 析出相半径分别达到 4.444 nm,5.099 nm.当时效时间一定时,在不同温度单级时效析出相半径随时效温度的升高而增加.

3.2.2. 合金 B 析出相尺寸变化

图 5 为合金 B 析出相半径随时效温度和时效时间的变化情况,与合金 A 的变化规律类似.析出相半径在实验条件下也只有几个纳米,经 120°C 和 140°C 等温时效 72h 析出相半径为 2.401 nm,3.586 nm,而经 160°C 单级时效和 120°C/24h + 160°C 双级时

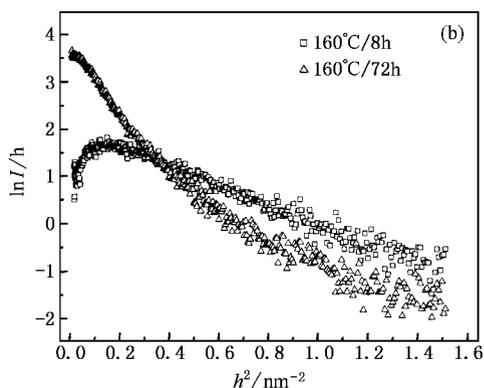


图 3 不同时效条件下的散射曲线与 Guinier 图 (a) $I(h)$ 与 h 图,(b) $\ln I(h)$ 与 h^2 图

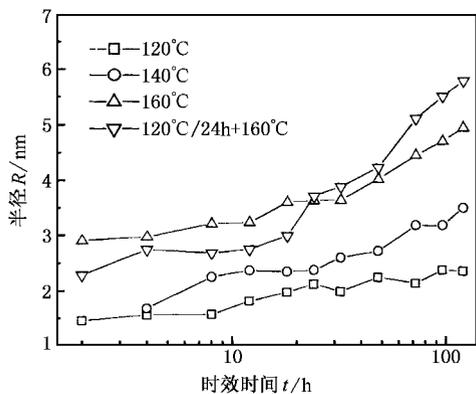


图 4 合金 A 析出相半径随时效时间和时效温度的变化

效析出相尺寸相差不大,时效时间 72h,半径基本相同,分别为 5.818 nm 5.816 nm,比合金 A 稍大。

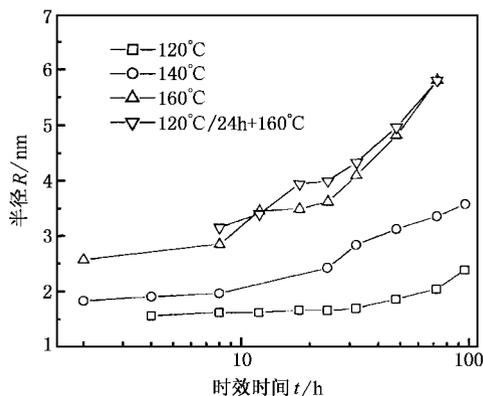


图 5 合金 B 析出相半径随时效时间和时效温度的变化

3.2.3. 合金 C 析出相尺寸变化

图 6 为合金 C 在 160°C 单级时效条件下析出相尺寸的变化情况,析出相长大速度较快,时效 72h,半径可达到 6.557 nm,比同等条件下合金 A 和合金 B 尺寸粗大。

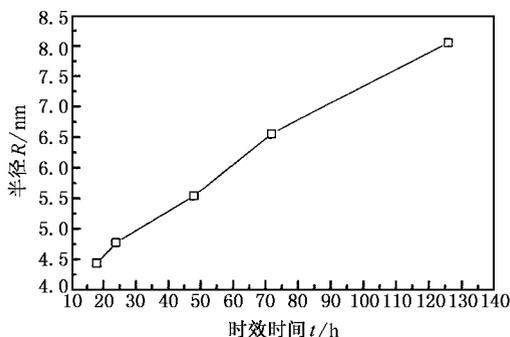


图 6 合金 C 经 160°C 不同时间时效析出相半径的变化

3.3. 析出相体积分数的确定

实验测得的原始数据经归一化及扣背底处理后仅仅是样品的相对散射强度,而由相对强度只能获得所测体系的一些几何信息,如析出相的尺寸分布、形貌和回转半径等.为了获得与质量和电子密度均方涨落等有关的参数,如析出相的体积分数和比内表面等,必须测量和计算绝对强度.样品的绝对散射强度的定义是样品的散射强度与一个电子散射强度之比。

$$I_a(h) = \frac{I(h)}{I_e} = \frac{I(h)}{I_0 i_e a^{-2}}, \quad (4)$$

$I_a(h)$ 代表以电子为单位的散射强度,即绝对散射强度; I_e 为一个电子的散射强度; $I(h)$ 是相对散射强度; I_0 为入射 x 射线强度; i_e 为一常数; a 为试样到接受器的距离.从上式可以看出确定绝对光强的关键在于测量入射 x 射线束的强度 I_0 ,而入射束的直接测试会损坏探测器,或者探测器的响应速度有限,不能记录下入射束强度.为此,人们采用间接测量法来确定入射束强度,中科院高能物理所同步辐射小角散射实验站目前采用 Si 吸收片衰减法来确定入射束强度,具体的实验方法见文献 [23].

确定了绝对散射强度后,可根据积分不变量来确定析出体系析出相的体积分数.对于 Al-Zn-Mg-Cu 合金而言,由于 Al/Mg 原子和 Cu/Zn 原子在 SAXS 实验中可以忽略他们之间的差异,因此可将体系近似看作两相体系,根据 Guyot^[3] 的研究,对于两相体系积分不变量和体积分数之间的关系为

$$Q = \int_0^{\infty} I_a(h) h^2 dh = \frac{2\pi^2}{V_{at}^2} (\Delta Z)^2 (C_p - C_m)^2 f_v (1 - f_v), \quad (5)$$

式中 Q 为积分不变量; $I_a(h)$ 为 x 射线照射单位体积试样产生的绝对散射强度; V_{at} 为 Al 原子体积(近似为 0.0166 nm^3); ΔZ 为溶质原子 Zn/Cu 与 Al 的原子序数差; C_p, C_m 分别为析出相和基体中溶质原子 Zn + Cu 的浓度; f_v 为体系中析出相的体积分数.从 (5) 式可以看出积分不变量直接体现析出相和基体间 Zn + Cu 溶质原子的浓度起伏及其析出相在基体中的体密度。

为了确定体积分数 f_v , 必须确定参数 C_p, C_m , 由于析出相和基体的成分是动态变化的, 因此很难确定每一个状态下析出相的成分, 本文用稳定相 η

来近似,根据 Bigot 等^[24]的 APFIM 的结果,析出相和基体的成分如下(at%):

η : Al 41% Zn 26% Mg 25% Cu 8%,

基体: Al 98.88% Zn 0.35% Mg 0.52% Cu 0.251%.

3.3.1. 合金 A 析出相体积分数的变化

图 7 为合金 A 在几种实验条件下析出相体积分数的变化情况,可以看出该合金在几种时效制度下析出相体积分数随时效时间的变化经历了一个先增加,再降低至低谷,之后增加进而趋于平台,经相当长时间时效后有轻微下降的趋势.体积分数在短时间内的增加,主要是由于 G.P. 区和亚稳定相 η'

的大量形核与核长大引起的.经 120℃,140℃,160℃ 单级时效 18h,以及双级时效 24h 均出现一个体积分数的低谷,G.P. 区和亚稳定相 η' 的大量回溶很可能是形成这一现象的主要原因.当体积分数基本趋于平台时,基体中的溶质原子已基本达到平衡浓度,析出相的粗化占主导地位.最后经长时间时效出现体积分数的下滑,据 Deschamps^[1]的研究认为,很可能是由于 SAXS 测量的束流遮挡器挡掉了一部分大颗粒在小角度区域产生的散射信号.总之,析出相体积分数的变化符合经典的析出相的形核、核长大以及 Ostwald 粗化过程.几种时效制度下析出相的最大体积分数可达到 0.023—0.028.

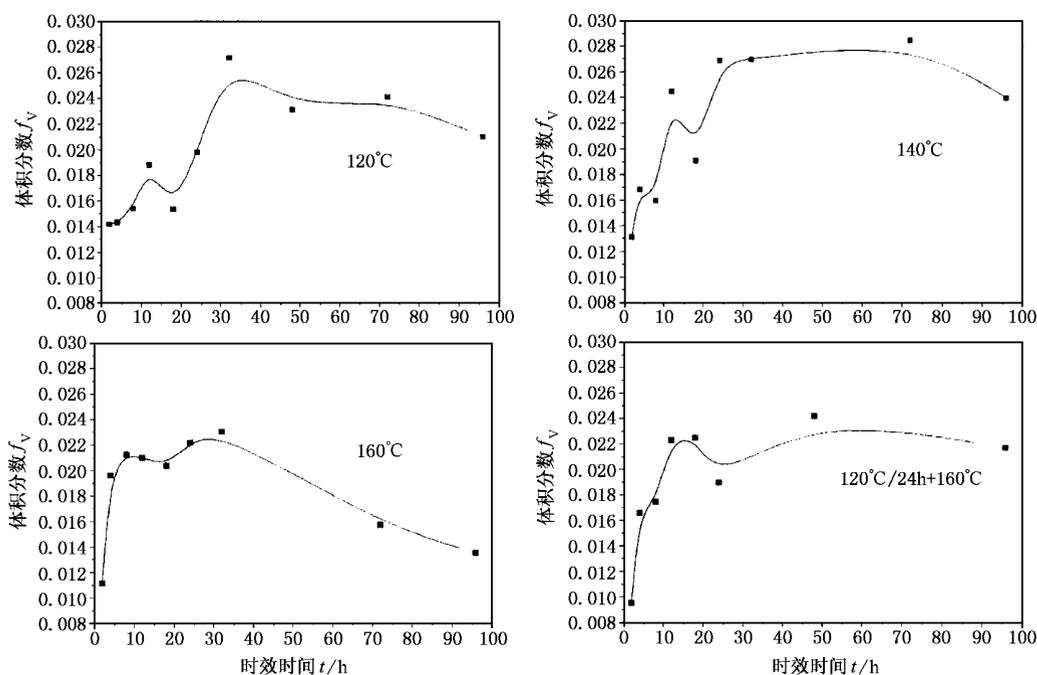


图 7 合金 A 析出相体积分数随时效时间和时效温度的变化

3.3.2. 合金 B 析出相体积分数的变化

图 8 为合金 B 在几种实验条件下析出相体积分数的变化情况.可以看出合金 B 经 140℃,160℃ 单级时效和 120℃/24h + 160℃ 双级时效析出相体积分数变化规律与合金 A 基本相同,只是体积分数的低谷出现位置随时效制度变化,140℃ 单级时效在 12—18h 出现低谷,而 160℃ 单级时效和双级时效分别在 12h,18h 出现低谷.120℃ 单级时效析出相体积分数总体上一直呈上升趋势,但在 32h 出现低谷,滞后于其他较高温度时效.经 96h 时效后,基体中溶质原子仍处于过饱和状态,析出相的长大过程占主导地位,体积分数有增加的潜力.这种合金的析出相体

积分数最大可达到 0.052—0.054 左右.

3.3.3. 合金 C 析出相体积分数的变化

合金 C 经 160℃,18—126h 时间范围时效后,由于没有进行短时间时效,所以没有观察到体积分数的低谷,析出相体积分数经历先增加,进而处于一个平台,再下滑.整个过程析出相的粗化占主导地位,析出相的最大体积分数可达 0.04.

3.4. 三种合金析出相半径和体积分数比较

图 10 为两种实验合金 A、B 与商用 7050 合金(合金 C)在经 160℃ 单级时效后析出相半径和体积分数的比较情况.从图 10(a)可以看出在同样的时

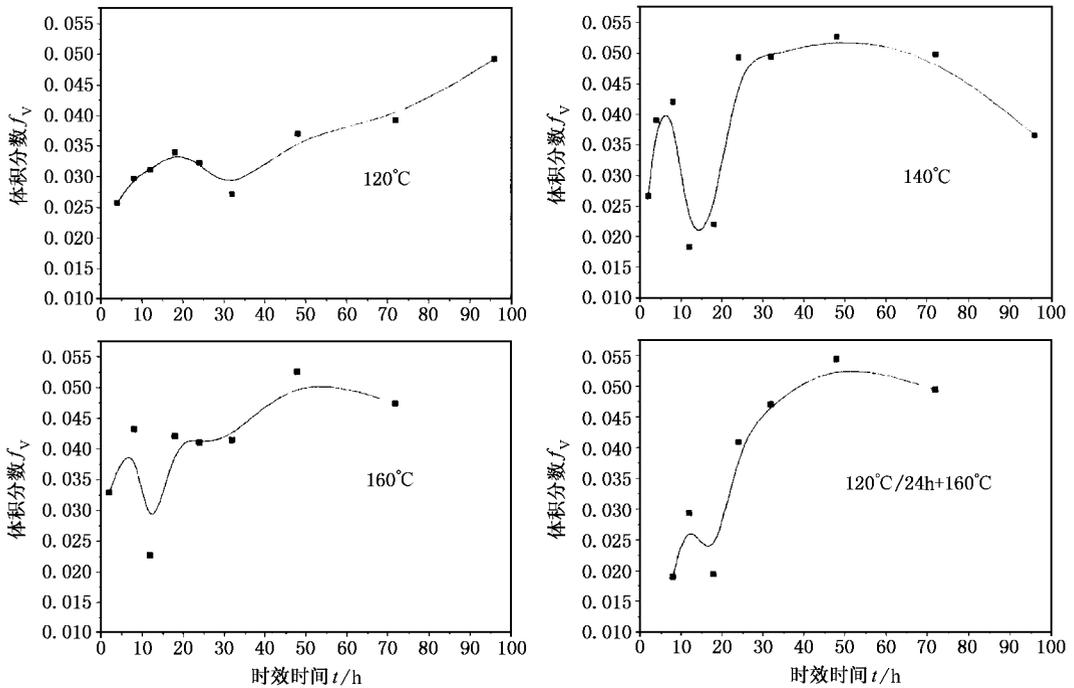


图 8 合金 B 析出相体积分数随时效时间和时效温度的变化

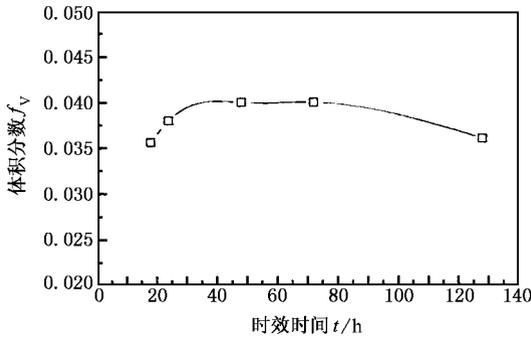
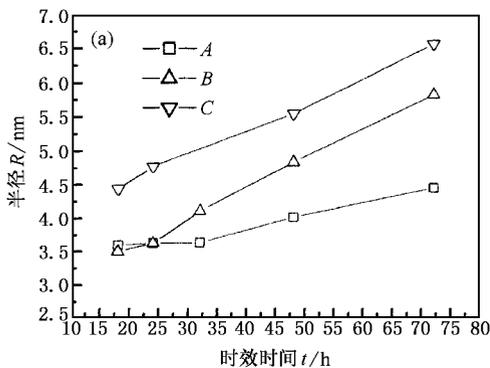


图 9 合金 C 经 160°C 不同时间时效析出相体积分数的变化



效条件下商用 7050 合金 (合金 C) 析出相半径最大, 合金 A 和 B 时效时间不超过 24h 尺寸相差不大, 而超过 24h, 合金 B 尺寸明显比合金 A 大. 三种合金经 160°C 单级时效后处理后, 析出相的体积分数随 Zn 含量的增加明显增加, 合金 A 最大体积分数达到 0.023, 合金 B 达到 0.052, 合金 C 达到 0.040 (图 10 (b)).

4. 结 论

1. 通过 SAXS 确定了三种 Al-Zn-Mg-Cu 合金 (A, B, C) 析出相半径和析出相体积分数随时效温

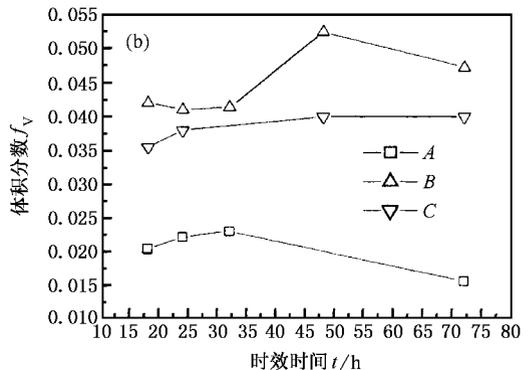


图 10 三种合金经 160°C 时效析出相尺寸和体积分数比较 (a) 析出相半径比较, (b) 析出相体积分数比较

度和时效时间的演化.析出相的半径只有几个纳米,析出相的最大体积分数随 Zn 含量的增加而增加,最大体积分数分别为 0.023—0.028,0.052—0.054 和 0.04.

2. 在一定时效温度下体积分数随时效时间的变化经历了一个先增加,再降低至低谷,之后增加进而趋于平台,经相当长时间时效后有轻微下降的趋

势,这个变化过程符合经典的析出相形核、核长大和粗化动力学过程.

3. 合金 A、B、C 经 160℃ 单级时效,析出相的体积分数随 Zn 含量的增加而增加,而析出相的尺寸变化不完全由 Zn 含量所决定,合金 C 析出相半径最大,其次为合金 B 和 A.

-
- [1] Deschamps A and Livet F 1999 *Acta Mater.* **47** 281
- [2] Deschamps A and Brechet Y 1999 *Acta Mater.* **47** 293
- [3] Guyot P and Cottignies L 1996 *Acta Mater.* **44** 4161
- [4] Werenskiold J C and Deschamps A 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **293** 267
- [5] Engdahl T and Hansen V 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **327** 59
- [6] Stiller K and Warren P J 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **270** 55
- [7] Berg L K and Gjønnes J 2001 *Acta Mater.* **49** 3443
- [8] Li X Z and Hansen V 1999 *Acta Mater.* **47** 2651
- [9] David Godard and Gilles Lapasset 1998 *Proc. ICC A* **6** 633
- [10] Deschamps A 1997 *Z. Metallkd.* **88** 601
- [11] Brenner S S and Kowalik J 1991 *Surface Science* **246** 210
- [12] Chen C Q 1998 *Proc. ICC A* **6** 165
- [13] Seidman D N and Marquis E A 2002 *Acta Mater.* **50** 4021
- [14] Kim H J and Niinomi M 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **284** 14
- [15] Tsao C S and Lin T L 1999 *Journal of Alloys and Compounds* **289** 81
- [16] Gomiero P and livet F 1992 *Acta Metall. Mater.* **40** 847
- [17] Du Z W and Zhou T T *Rare Metal Materials and Engineering. Accepted* (in Chinese)
- [18] Zhao H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1251 [in Chinese] 赵 辉等 2004 物理学报 **53** 1251]
- [19] Chai Z G, Meng F L and Zou Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1401 [in Chinese] 柴志刚、孟繁玲、邹 青 2001 物理学报 **50** 1401]
- [20] Chai Z G and Meng F L 2002 *Chin. Phys.* **11** 191
- [21] Du Z W and Zhou T T 2003 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **13** 1301
- [22] Guinier A 1955 *Small-Angle Scattering of X-Rays* (New York : John Wiley) p 7
- [23] Zhao H 2003 *Ph. D. dissertation of Institute of High Energy Physics Chinese Academy of Sciences.* p 58
- [24] Bigot A and Danoix F 1996 *Mater. Sci. Forum* **217 - 222** 695

Small angle x-ray scattering study of precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloys^{*}

Du Zhi-Wei¹⁾ Zhou Tie-Tao¹⁾ Zhao Hui²⁾ Feng Lin-Ping¹⁾ Dong Bao-Zhong²⁾ Chen Chang-Qi¹⁾

¹⁾*School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China*

²⁾*Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

(Received 19 December 2003; revised manuscript received 9 February 2004)

Abstract

The evolution of microstructural parameters (mean size and volume fraction) of precipitates in three types of Al-Zn-Mg-Cu alloys during ageing has been studied by synchrotron-radiation small angle x-ray scattering (SAXS). The influence of Zn content on the precipitation has been analyzed. The results show that the precipitates are in nanometer scale for the three types alloys (A, B, C). The maxima of the precipitate volume fractions for A, B and C increase with Zn content and are about 0.023—0.028, 0.052—0.054 and 0.04 respectively. The evolution of volume fraction at a certain temperature is consistent with the kinetic process of precipitate nucleation, growth and Ostwald ripening.

Keywords : small angle x-ray scattering, Al-Zn-Mg-Cu alloys, ageing, precipitate size, precipitate volume fraction

PACC : 7870C, 8130M, 8140

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G19990649), and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA332030).