

7050 铝合金等通道转角挤压过程中显微结构和力学性能演化的小角 x 射线散射研究^{*}

郑立静^{1)†} 李树索¹⁾ 李焕喜¹⁾ 陈昌麒¹⁾ 韩雅芳¹⁾ 董宝中²⁾

¹⁾ 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

²⁾ 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

(2004 年 9 月 15 日收到; 2004 年 12 月 8 日收到修改稿)

采用三种等通道转角挤压(ECAP)与热处理相结合的工艺制备了超高强度细晶 7050 铝合金, 应用小角 x 射线散射技术定量地分析了 ECAP 过程中显微结构参数的变化情况, 合理地解释了 ECAP 过程中力学性能的变化, 揭示了合金强化机理. 研究发现: “固溶淬火 + ECAP + 时效”工艺是获得高性能 7050 铝合金的合适工艺, 可以使 7050 铝合金的抗拉强度提高到 677 MPa, 延伸率保持在 15% 左右.

关键词: 7050 铝合金, 小角 x 射线散射, 显微结构, 力学性能

PACC: 6110D, 7870C

1. 引言

等通道转角挤压(equal-channel angular pressing, 简称 ECAP)作为一项新型晶粒细化技术, 它的特点是不改变材料横截面使合金发生严重的塑性变形, 通过重复挤压积累大应变, 细化合金的晶粒并改善合金的性能^[1]. 近年来国内外专家对 ECAP 法制备块体超细晶材料进行了较深入的研究, 但是对 ECAP 法的机理、显微结构演化的很多机制尚不清楚^[2-5]. 小角 x 射线散射(SAXS)是研究纳米级显微结构参数行之有效的技术, 应用 SAXS 进行研究, 可以得到粒子总百分数、析出相-基体间比内表面和统计平均粒子大小等重要的显微结构参数^[6]. 在 ECAP 研究领域内应用 SAXS 技术, 对于探索 ECAP 的微观机制并使其工程化应用具有重要价值, 这部分研究内容目前报道很少. 本文所研究的 7050 铝合金是美国 ALCOA 公司 20 世纪 70 年代研制的新型高强高纯铝合金, 是国内外航空工业中重要的承力件结构材料, 具有强度高、韧性好、抗应力腐蚀性能好等特点, 是 7000 系铝合金中性能较优越的一

种^[7,8]. 由于 7000 系铝合金主要依靠变形和沉淀相来强化, 因此我们采用几种热处理与 ECAP 相结合方法, 对挤压过的合金应用 SAXS 技术, 分析 ECAP 过程中铝合金的析出相粒度分布和体积百分数等显微结构参数变化, 探讨 ECAP 过程中显微结构与力学性能的关系, 尝试找到一种制备超细晶、高性能 7000 系铝合金的切实可行的工艺.

2. 实验材料及方法

实验用 7050 铝合金的化学成分(质量百分数) 为 Zn 6.09, Mg 1.91, Cu 2.14, Zr 0.08, Ti 0.045, Mn < 0.1, Cr < 0.04, Fe < 0.12, Si < 0.05, 其余为 Al. ECAP 所用模具 $\phi = 120^\circ$, $\psi = 60^\circ$. 为了减小模具内壁与试样表面接触部位的摩擦, 挤压前分别在通道内壁和试样表面涂了一层 MoS₂ 润滑剂. 挤压速度控制在 0.5 mm/s 左右, 试样每次挤压前沿相同方向旋转 90^[9]. 挤压试样直径 8 mm, 长 55 mm. 采用三种 ECAP 与热处理结合方法加工 7050 铝合金.

工艺 1: 退火 + ECAP(室温下 1—4 次) + 固溶淬火 + 时效(120 °C, 24 h).

^{*} 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计划(批准号: 2001AA332030) 资助的课题.

[†] E-mail: zhengliling@buaa.edu.cn

工艺 2 :退火 + ECAP(室温下 1—4 次)+ 固溶淬火 + ECAP(2 次)+ 时效 (120 ℃ ,24 h).

工艺 3 :固溶淬火 + ECAP(120 ℃ 下 1—3 次)+ 时效 (120 ℃ ,16 h).

上述工艺中 ,退火制度为 280 ℃ ,5 h ;淬火制度为 470 ℃ 保温 30 min 后水淬 . 为了防止淬火试样在严重的塑性变形过程中出现断裂 ,因此在工艺 3 中采用 120 ℃ 下进行 ECAP .

显微结构观察的样品是从挤压试样垂直于长轴方向切取 0.5 mm 厚的薄片 ,经机械减薄后按常规的电解双喷法制备电子显微镜观察试样 ,电解液是配比为 1 : 3 的硝酸甲醇溶液 ,温度控制在 - 30— - 25℃ ,电压为 20 V . 样品的显微结构观察是在

JEOL-200CXTEM 型透射电子显微镜(TEM)上进行 ,加速电压为 100 kV . 晶粒尺寸在电子显微镜照片上采用线截距法测定 . 拉伸试验是在日本岛津 AG-10TA 型电子拉伸试验机上进行 . 拉伸试样取向长轴沿板材纵向 ,试样标距为 10.00 mm ,直径为 4.00 mm . SAXS 实验是在北京同步辐射装置 SAXS 实验站内进行 ,入射线波长为 0.154 nm .

3. 实验结果

3.1. 显微结构

图 1 是 7050 铝合金采用三种工艺加工的微观

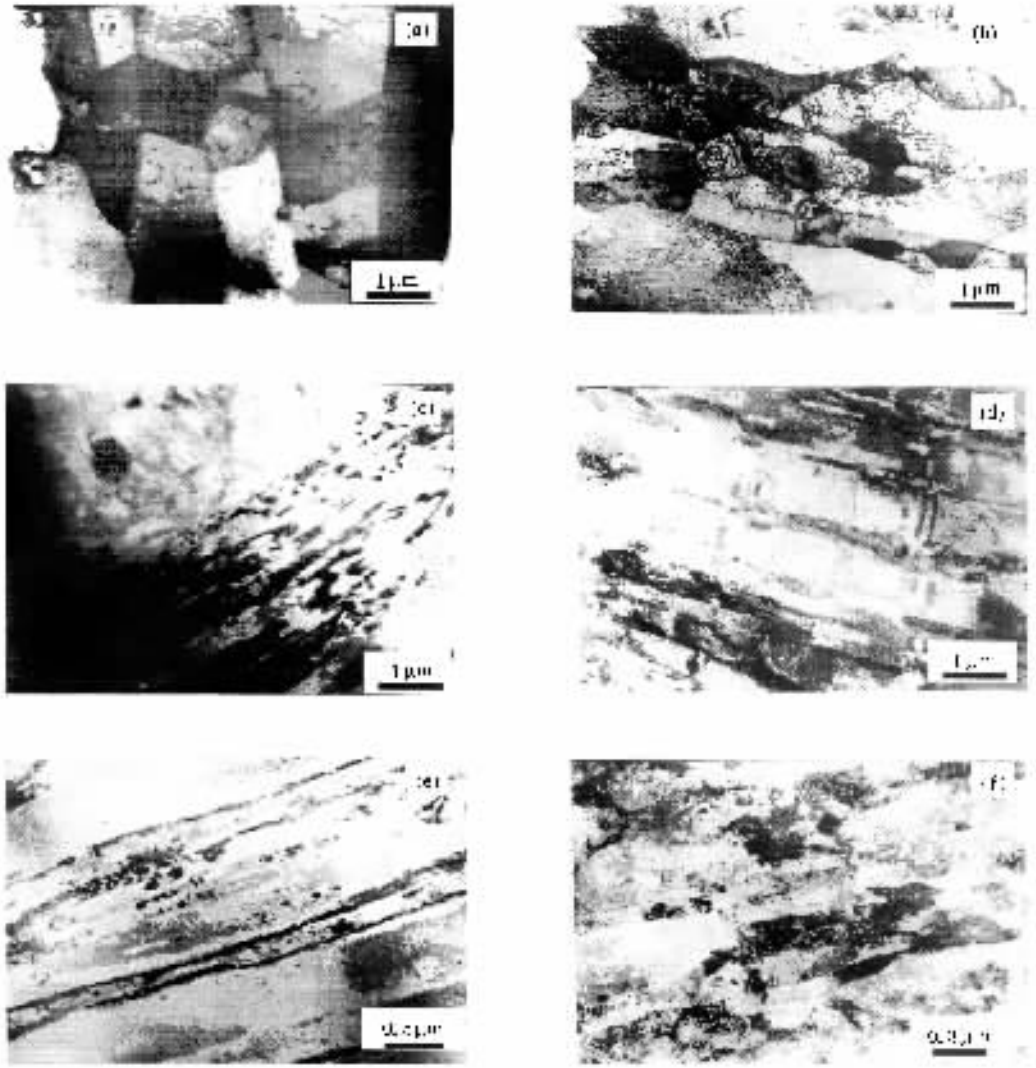


图 1 不同工艺下的 7050 铝合金显微结构演化的电子显微镜照片 (a)退火 + 1 次 ECAP + 固溶淬火 + 时效 , (b)退火 + 4 次 ECAP + 固溶淬火 + 时效 (c)退火 + 1 次 ECAP + 固溶淬火 + 2 次 ECAP + 时效 (d)退火 + 4 次 ECAP + 固溶淬火 + 2 次 ECAP + 时效 (e)固溶淬火 + 1 次 ECAP + 时效 , (f)固溶淬火 + 5 次 ECAP + 时效

结构演变照片. 图 1(a) 和 (b) 分别是 7050 铝合金退火试样经过 1 次和 4 次 ECAP 并时效的电子显微镜照片(工艺 1); 图 1(c) 和 (d) 分别是 7050 铝合金退火样经过 1 次和 4 次 ECAP 及固溶淬火, 再经过 2 次 ECAP 并时效的电子显微镜照片(工艺 2); 图 1(e) 和 (f) 分别是 7050 铝合金淬火样经过 1 次和 5 次 ECAP 并时效的电子显微镜照片(工艺 3). 由图 1 可知, 采用工艺 1 经过 1 次 ECAP 后, 7050 铝合金试样的微观组织由再结晶晶粒组织组成, 再结晶晶粒沿着剪切带方向排列, 平均晶粒尺寸为 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 左右(图 1(a)). 经过 4 次 ECAP 后, 滑移带痕迹消失, 晶粒呈等轴形, 平均晶粒尺寸为 660 nm . 采用工艺 2, 淬火后再经过 2 次 ECAP 时, 固溶淬火后的再结晶组织受到破坏, 试样的显微组织由均匀的剪切带组成, 当试样经过 4 次 ECAP、固溶处理及 2 次 ECAP 后, 合金内的剪切带组织比较细窄, 分布比较均匀, 剪切带内有亚晶存在(见图 1(d)). 采用工艺 3 时, 试样的微观组织与工艺 2 有些相似, 由细窄的剪切带组成, 剪切带内分布着细小的亚晶粒, 随着挤压次数的增加, 剪切带变得更细, 当挤压 5 次时, 剪切带内的晶粒尺寸已细化到 300 nm 左右, 从晶粒的取向差看, 部分的亚晶界已转变成大角晶界(图 1(f)). 从电子显微镜结果可以看出, 三种工艺中工艺 1 获得的微观组织是由亚微米级的再结晶晶粒组成, 而工艺 2 和工艺 3 的组织由剪切带组成, 剪切带中细小晶粒大部分是由剪切带的剪切造成的.

图 2 是 7050 铝合金经“固溶淬火+时效”传统的 T6 工艺处理的微观组织. 对比图 1 和图 2, 明显看出 ECAP 在材料晶粒细化上的优势.

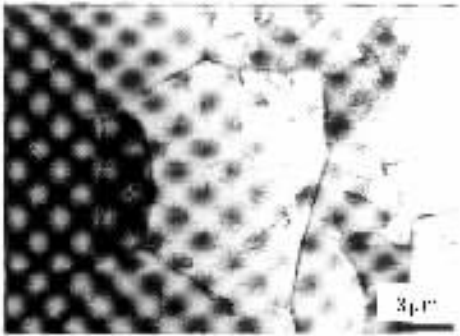


图 2 7050 铝合金试样经 T6 热处理的微观结构电子显微镜照片

3.2. 力学性能

图 3 是三种工艺下 7050 铝合金的力学性能与

ECAP 变形次数的关系曲线. 采用工艺 1 和工艺 2 时, 1 次 ECAP 后试样的强度随变形量变化很小; 采用工艺 3 时, 试样的强度随 ECAP 次数增加而不断增加. 从提高强度的有效工艺看, 工艺 3 对于提高合金的强度最有效, 其次是工艺 2 和工艺 1. 延伸率的变化在一定程度上反映合金的塑性变化. 由图 3(b) 可以看出, 对于改善延伸率而言, 工艺 1 最有效, 其次是工艺 2 和工艺 3.

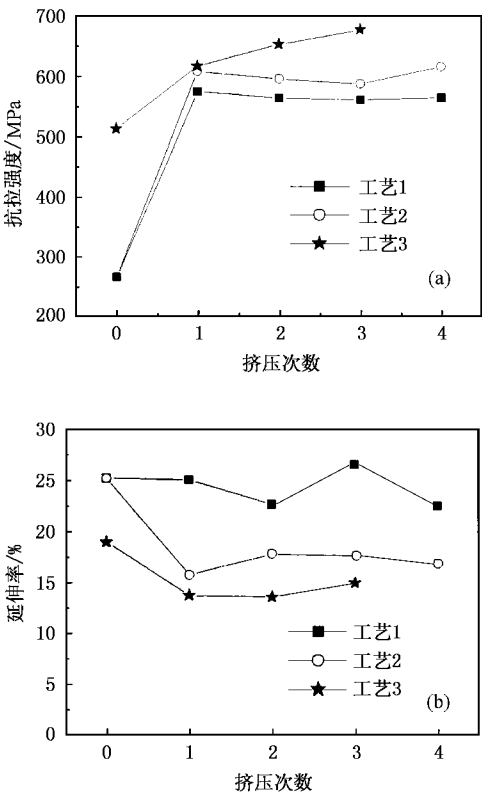


图 3 三种工艺下 7050 铝合金试样的力学性能随 ECAP 次数的变化曲线 (a) 抗拉强度, (b) 延伸率

3.3. SAXS 的结果

应用 TEM 研究 ECAP 加工的试样, 只能得到非常有限的局部特征和一些定性的结果, 无法全面揭示显微组织演化与力学性能的关系. 而应用 SAXS 进行研究则可以得到粒子总百分数和统计平均粒子大小等定量的物理量, 因此我们采用 SAXS 技术系统地研究了 ECAP 与热处理结合技术对铝合金的微观结构改变的影响. 铝合金经过热处理后, 析出的粒子很稀疏并且很均匀, 所以可以看成是单散系. 对于单散系粒子系统, 在低角处散射强度满足 Guinier 定律^[10], 即

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

式中 $I(h)$ 是去本底后的模糊散射强度, h 是散射矢量, I_e 是一个电子的散射强度, n 是一个粒子内的总电子数, N 是 x 射线照射体积的总粒子数, R_G 是粒子的回转半径. 图 4(a) 是 7050 铝合金不同工艺下经过 3 次 ECAP 的散射强度曲线. 由图 4(a) 可以看出, 在小角度区域 ($h = 0.5 \sim 1.0 \text{ nm}^{-1}$), 工艺 3 的散射强度最高, 其次是工艺 1 和工艺 2.

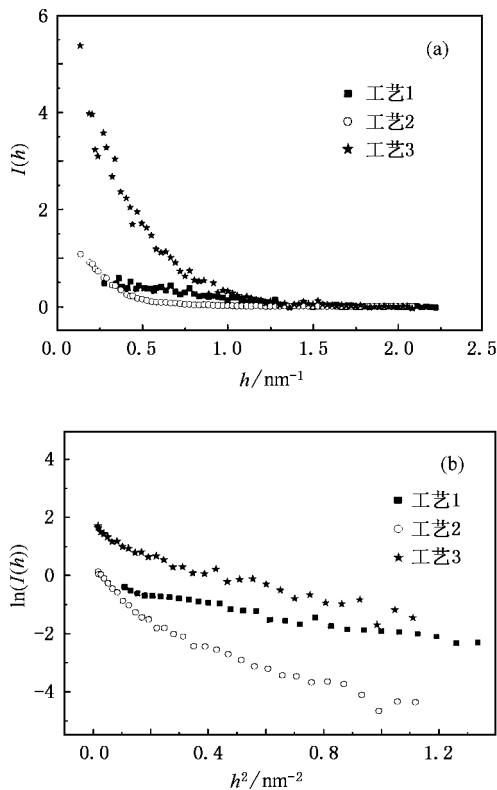


图 4 7050 铝合金试样的 SAXS 结果 (a) $I(h)-h$ 关系, (b) $\ln I(h)-h^2$ 关系

根据 Guinier 定律作出 $\ln I(h)-h^2$ 曲线, 令低角部分直线斜率为 α , 回转半径 $R_G = (-3\alpha)^{1/2}$. 在 120°C 进行 ECAP 和时效热处理时, 7000 系铝合金的主要析出相是 η' 相和 GP 区, SAXS 无法区分这两种粒子, 但是这两种粒子均有强化合金的作用, 因此这里所讨论的粒子均指两种粒子的总和. 由于这两种粒子形状近似为球形, 它的有效半径与回转半径的关系为 $R = (5/3)^{1/2} R_G$. 图 4(b) 是三种工艺下试样的 $\ln I(h)-h^2$ 曲线, 由曲线的斜率可以推出析出相的尺寸大小. 由图 4(b) 可以看出, 在小角区域内工艺 2 的析出相尺寸最大, 其次是工艺 3, 最小的是工艺 1. 工艺 1 的曲线形状在很大范围内呈现直线状, 表明

工艺 1 下试样的析出相尺寸大小比较均匀, 其次是工艺 3, 工艺 2 的 $\ln I(h)-h^2$ 曲线呈曲线状, 表明试样的析出相尺寸大小不太均匀.

在两相合金模型中, 析出相体积分数和散射的积分不变量存在如下关系:

$$Q_0 = 2\pi^2 (\Delta Z)^2 f_v (1 - f_v) \Omega^2, \quad (2)$$

式中 f_v 是体积分数, Ω 是原子体积, ΔZ 是基体与沉淀相的平均原子序数差^[11]. 散射曲线的积分强度可由下式计算得到:

$$Q_0 = \int_0^\infty I(h) h^2 dh. \quad (3)$$

在四元 7050 铝合金中, 由于 Al 原子和 Mg 原子的序数相近, Zn 原子和 Cu 原子的序数相近, 它们的散射能力也相当, 所以 Al-Zn-Mg-Cu 合金可以看成是二元 (Al + Mg) (Zn + Cu) 合金 ($(\Delta Z_{\text{Zn/Al}})^2 = 289$, $\Omega = 16.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$)^[12]. 图 5(a) 是三种工艺下试样析出的相体积分数随 ECAP 次数增加的变化曲线. 图 5(b) 是三种工艺下试样析出相的平均尺寸随变形量增加的变化曲线.

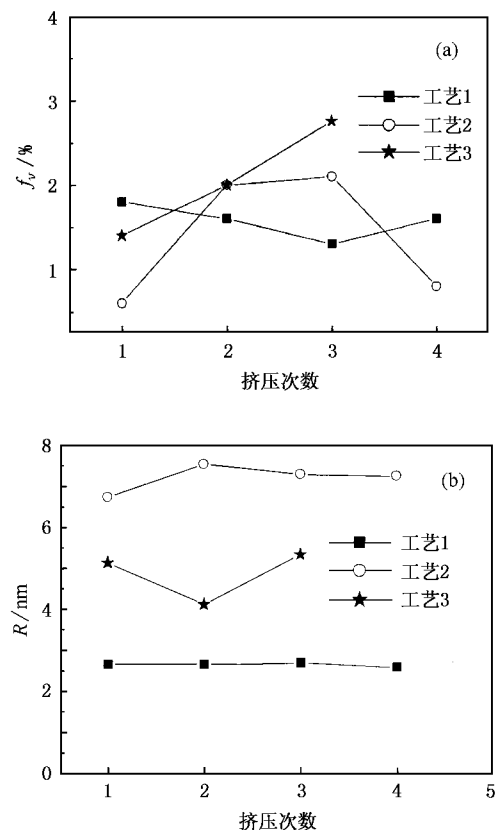


图 5 7050 铝合金试样微观结构参数与 ECAP 次数关系 (a) 析出相体积分数, (b) 析出相平均尺寸

4. 讨 论

以上我们分别采用 SAXS 和 TEM 对变形合金进行了定量和定性的微观结构观察,下面应用这些结果分析 ECAP 过程中力学性能的演化,确定微观结构与力学性能的关系以及合金的强化机制。从图 3 可以看出,采用工艺 1 挤压 4 次时,试样的强度在 570 MPa 左右。由 SAXS 计算结果可以看出,采用工艺 1 时效析出相的平均尺寸均在 3 nm 以下,尺寸非常细小(见图 5(b))。此外,由于合金的微观组织是由 1 μm 以下的再结晶晶粒组成(图 1(b)),因此细晶强化也起了一定作用。由于形变产生的位错和应变能在随后的固溶处理过程中湮没,所以工艺 1 的强化机制主要反映析出相强化和细晶强化。

采用工艺 2 时,挤压 4 次后合金的强度提高到 616 MPa,比工艺 1 合金的强度 570 MPa 提高了 46 MPa。这部分强度的提高主要由变形合金在固溶处理后额外的 2 次 ECAP 引起的。变形合金在固溶处理后立即通过 2 次室温 ECAP 后,材料内部引入了大量的缺陷和内应变,因此采用工艺 2 时合金的强化机制除了析出相强化和细晶强化,还有应变强化的效应。但是由图 5(b)可知,采用工艺 2 时合金的析出相平均尺寸比较大,大约为 7—8 nm 左右,导致合金内界面能较低,析出相强化效果不如工艺 1。这是由于固溶处理过程中有再结晶过程发生,再结晶晶粒尺寸为亚微米级,因此合金内界面所占比例很大,这些界面能的存在成为变形合金时效析出粒子长大的驱动力,导致最终粒子快速长大。粒子与基体的比内表面降低。

采用工艺 3 时,试样在 ECAP 前先经过固溶淬火,合金处于过饱和固溶状态,由于试样在时效温度下进行挤压,形变促进了析出相的析出,因此时效时间选择 16 h。从图 3(a)可以看出,采用工艺 3 经过 3 次 ECAP 后试样的强度达到 677 MPa,是几种工艺路线下获得的最高强度。工艺 3 获得的强度之所以比较高,有几方面的因素。首先,由于试样在保温过程中会有析出相析出,这些先析出的析出相对接下来的形变产生影响,这些细小粒子作为稳定的形核中心,使变形合金在随后的时效过程中析出相分布更加均匀,析出相尺寸相对工艺 2 更加细小(见图 5(b))。根据图 5(a)可知,挤压 3 次时合金的析出相体积分数在三种工艺中为最高。其次,7050 铝合金

试样经过变形后直接进行低温时效,这样试样内部仍保留着大量的内应变,而且合金的强度随着积累的应变增加不断增大。另外,电子显微镜结果(图 1(f))表明,采用工艺 3 时,试样的晶粒尺寸能细化到 300 nm 左右,细化效果是几种工艺路线中最有效的。综合以上几点,说明工艺 3 是获得高强合金的最佳工艺。

由图 3(b)可以看出,工艺 1 获得的塑性最佳,其次是工艺 2 和工艺 3。这是由于采用工艺 1 时,变形 7050 铝合金经过固溶淬火阶段,此时变形合金内发生了动态再结晶过程,因此观察合金的微观组织可以看到细小的亚微晶,这些 1 μm 以下的再结晶组织强烈改善了合金的塑性,因此工艺 1 获得的塑性较高。采用工艺 2 时,固溶后再次 ECAP 使合金内的粒子尺寸不均匀,而且粒子长大现象比较明显,因此塑性不如工艺 1。采用工艺 3 时,尽管合金中的粒子分布相对均匀,平均粒子尺寸比工艺 2 小,但是由于 ECAP 过程中及 ECAP 之后没有进行固溶淬火,因此合金内积累的大量内应变没有得到释放,导致材料的塑性不如工艺 1 和工艺 2。以上分析了三种工艺对 7050 铝合金微观组织及力学性能的影响,总体看工艺 3 是最佳工艺路线。由于采用的三种工艺中都涉及沉淀相和形变,关于沉淀相和形变之间的相互作用还有待于进一步分析。

5. 结 论

1) 三种工艺中,工艺 1 获得的微观组织是由再结晶生成的亚微米级晶粒组成,而工艺 2 和工艺 3 的组织由剪切带组成,剪切带中细小晶粒大部分是由剪切带的剪切造成的。

2) 三种工艺中,从提高合金强度的角度,工艺 3 获得的强度为最高,其次是工艺 2 和工艺 1;从改善合金的塑性角度,塑性最好的是工艺 1,其次是工艺 2 和工艺 3。

3) 工艺 1 的强化机制主要反映析出相强化和细晶强化。工艺 2 中合金的强化机制除了析出相强化和细晶强化,还有应变强化的效应。工艺 3 中试样在时效温度变形时优先析出的析出相作为稳定的形核中心,使随后的时效过程中析出相尺寸细小、分布均匀,体积分数较高,而且变形合金直接进行低温时效,保留着大量的内应变,因此工艺 3 是获得高强合金的最佳工艺。

- [1] Segal V M 1995 *Mater. Sci. Eng. A* **197** 157
- [2] Zhu Y T , Lowe T C 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **291** 46
- [3] Kim J K , Jeong H G , Hong S I *et al* 2001 *Scripta Mater.* **45** 901
- [4] Iwahashi Y , Horita Z , Nemoto M *et al* 1998 *Acta Mater.* **46** 3317
- [5] Iwahashi Y , Horita Z , Nemoto M *et al* 1997 *Acta Mater.* **45** 4733
- [6] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle X-ray Scattering* (Changchun : Jilin Science and Technology Press) p22 (in Chinese) 孟昭富 1996 小角 x 射线散射理论及应用 (长春 : 吉林科学技术出版社) 第 22 页]
- [7] Dumont D , Deschamps A , Brechet Y 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **356** 326
- [8] Zhang Q , Wang W 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **280** 168
- [9] Langdon T G , Furukawa M , Nemoto M *et al* 2000 *JOM* **52** (4) 30
- [10] Guinier A , Fournet G 1955 *Small-Angle Scattering of X-rays* (New York : John Wiley & Sons Inc.) p24
- [11] Werenskiold J C , Deschamps A , Bréchet Y 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **293** 267
- [12] Deschamps A , Bigot A , Livet F *et al* 2001 *Phil. Mag. A* **81** 2391

Small angle x-ray scattering study on microstructure and mechanical property evolutions of equal-channel angular pressed 7050 Al alloy *

Zheng Li-Jing¹⁾ Li Shu-Suo¹⁾ Li Huan-Xi¹⁾ Chen Chang-Qi¹⁾ Han Ya-Fang¹⁾ Dong Bao-Zhong²⁾

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

²⁾(Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

(Received 15 September 2004 ; revised manuscript received 8 December 2004)

Abstract

Three processes which combined equal-channel angular pressing (ECAP) with heat treatment were applied to fabricate super-high strength fine 7050 Al alloy. Variations of microstructure parameters of precipitates in 7050 Al alloys were analyzed by using small angle x-ray scattering technique. The variations of mechanical properties and mechanism of strengthening in 7050 Al alloys were explained in the paper. Experiments discovered that “ pre-ECAP solid solution treatment and post-ECAP aging treatment ” was a proper process , with which the ultimate tensile strength was increased to 677 MPa , and elongation to failure was improved to be 15 % or so.

Keywords : 7050 Al alloy , small angle x-ray scattering , microstructure , mechanical property

PACC : 6110D , 7870C

* 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).