

# Al-Zn-Mg-Cu-Li 合金时效过程微结构演化的 小角 x 射线散射研究\*

赵 辉<sup>1)†</sup> 杜志伟<sup>2)</sup> 周铁涛<sup>2)</sup> 刘培英<sup>2)</sup> 董宝中<sup>1)</sup> 陈昌麒<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100039)

<sup>2)</sup>北京航空航天大学材料科学和工程学院,北京 100083)

<sup>3)</sup>鞍山师范学院物理系,鞍山 114005)

(2003 年 8 月 4 日收到,2003 年 8 月 14 日收到修改稿)

应用小角 x 射线散射技术分析了 Al-Zn-Mg-Cu-Li 合金在 130, 150 和 160°C 温度时效 24 h 析出粒子的微结构参数的变化情况. 粒子的半径随着时效温度的增高而增加, 它的比内表面积和体积百分数随着时效温度的增高而减小. 对 Porod 曲线  $q^3 \mathcal{K}(q) \sim q^{-2}$  的分析表明, 析出粒子与基体之间有明显的界面.

关键词: 小角 x 射线散射, Al-Zn-Mg-Cu-Li 合金, 时效, 析出粒子

PACC: 7870C, 6110D

## 1. 引 言

7×××系铝合金(Al-Zn-Mg-Cu)是一种超硬铝合金,被广泛应用于航空航天领域.近年来,开发高强度、低密度新型材料是科研人员的一项重要目标. Al-Li 合金具有高比强度、高比刚度和低密度的优点,因此研究人员在常规铝合金中加入一定量的锂以发挥 Al-Li 合金的优势,发展了 Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg-Li 和 Al-Mg-Li 合金.近年来含锂的 Al-Zn-Mg-Cu 合金也倍受人们的关注.

7×××系合金加入适量的锂后,其性能仍与时效析出过程密切相关.目前大量的研究工作<sup>[1-3]</sup>集中在分析析出相的尺寸、形状和晶体结构上,从而确立显微组织与机械性能的关系.但由于析出相尺寸细小,一般的检测技术很难提供有关析出相准确的定量信息.为了定量地描述时效过程中析出相尺寸和体积分数等信息,杜志伟等<sup>[4]</sup>利用小角 x 射线散射(SAXS)技术来获得这些定量信息,从而为更深入研究 7×××系加锂合金的时效过程提供理论依据.本文利用小角 x 射线散射技术研究了第一次时效过程微结构演化规律.

## 2. 实验材料及实验方法

采用真空熔炼方法,熔炼实验合金,合金成分为 Zn 5.14%, Mg 1.24%, Cu 1.76%, Li 1.01%, Mn 0.35%, Zr 0.10%, Cr 0.24%, 余为 Al. 合金经各种技术加工处理后取样,线切割成 0.2 mm 厚的薄片,之后在 490°C 的盐浴中固溶 1 h,快速水淬后,再进行不同温度和时间的人工时效.

SAXS 实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验装置的小角散射实验站进行的.试样尺寸为 8 mm × 6 mm × 0.07 mm. 样品处的光源能量范围为 3—12 keV, 能量分辨率为  $\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$ , 光子通量为  $1.0 \times 10^{10}$  photons/s, 入射 x 射线波长为 0.154 nm, 光斑尺寸为 3.2 mm × 1.5 mm. 实验站使用成像板探测器探测散射信号.

## 3. 实验结果

把上述合金分别在 130, 150 和 160°C 温度下进行 24 h 时效热处理,然后进行 SAXS 实验. 做出它们的 SAXS 曲线,如图 1 所示. 图 1 的纵坐标中

\* 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: zhaihui Zhao@yahoo.com.cn Tel: 010-88235993.

$\mathcal{K}(q)$  是去本底后的模糊散射强度,  $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  是散射矢量,  $\theta$  和  $\lambda$  分别是衍射角和 x 射线波长,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ .

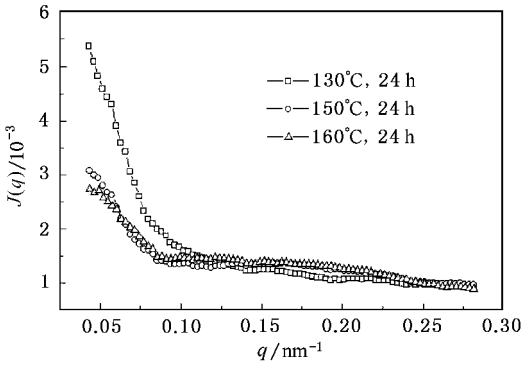


图 1 在不同温度下时效 24 h 铝合金的散射曲线

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<sup>[5]</sup>,即

$$\mathcal{K}(q) = I_e N n^2 e^{-R_C^2 q^2 / 3}, \quad (1)$$

式中,  $I_e$  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,  $R_C$  是粒子的回转半径. 做出 Guinier 曲线  $\ln \mathcal{K}(q) - q^2$  (图 2), 令低角部分直线斜率为  $\alpha$ , 那么回转半径

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

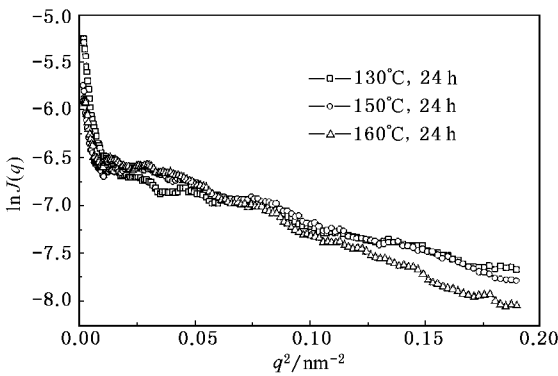


图 2 在不同温度下时效 24 h 铝合金的 Guinier 曲线

透射电子显微镜测试表明<sup>[6,7]</sup>, 在 130—160°C 进行时效热处理时,析出粒子的形状近似为球形.对于球形粒子,它的半径与回转半径的关系为

$$R_C = \sqrt{\frac{3}{5}} R. \quad (3)$$

作出 Porod 曲线  $q^3 \mathcal{K}(q) - q^2$  如图 3 所示. 从图 3

可以看出,  $q^3 \mathcal{K}(q)$  趋于一个常数  $K_P$ , 即

$$K_P = \lim_{q \rightarrow \infty} q^3 \mathcal{K}(q). \quad (4)$$

这里,  $K_P$  被称为 Porod 常数, 它与析出粒子的比内表面积之间的关系为<sup>[8,9]</sup>

$$S_P = \frac{4C(1-C)K_P}{\tilde{Q}}, \quad (5)$$

式中  $C$  是粒子的体积分数, 不变量

$$\tilde{Q} = \int_0^\infty q \mathcal{K}(q) dq = 4\pi^2 I_e (\Delta\rho)^3 V C (1-C) \quad (6)$$

其中  $V$  是 x 射线照射的体积. 计算不变量前, 需要把样品的散射强度数据向两个方向外推. 因为在 (6) 式中, 积分的积分区域是  $0 \leq q < \infty$ , 但是在实验上, 不能获得区域  $0 \leq q < \infty$  的所有散射数据, 积分限超出了实验的探测范围, 所以要把实验数据外推到区域  $0 \leq q < \infty$ . 如果实验探测到的范围是  $[q_1, q_2]$ , 那么 (6) 式的积分要分成三个部分, 即

$$\begin{aligned} \tilde{Q} = & \int_0^{q_1} \mathcal{K}(q) q dq + \int_{q_1}^{q_P} \mathcal{K}(q) q dq \\ & + \int_{q_P}^\infty \mathcal{K}(q) q dq. \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式等号右端第一个积分是以  $q_1$  和  $\mathcal{K}(q_1)q_1$  为直角边的三角形的面积, 第二个积分是实验数据的数值积分, 第三个积分通过 Porod 定律计算, 其中  $q_P$  是 Porod 区的起点,  $q_P < q_2$ . 这时 (7) 式可重新写为<sup>[10]</sup>

$$\tilde{Q} = \frac{1}{2} \mathcal{K}(q_1)q_1^2 + \int_{q_1}^{q_P} \mathcal{K}(q) q dq + \frac{K_P}{q_P}. \quad (8)$$

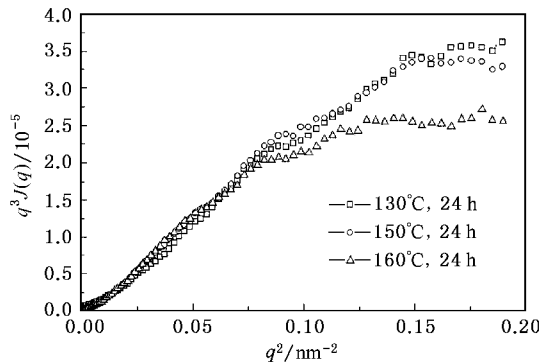


图 3 在不同温度下时效 24 h 铝合金的  $q^3 \mathcal{K}(q) - q^2$  曲线

分析样品散射强度的各曲线, 计算它们的回转半径、半径、Porod 常数和比内表面积, 把最后的计算结果列于表 1.

表 1 样品在不同热处理条件下的 SAXS 参数

编号	热处理条件	$\alpha$	$R_C/\text{nm}$	$R/\text{nm}$	$K_P/\text{nm}^{-3}$	$\tilde{Q}/\text{nm}^{-2}$
1	490℃, 1 h + 130℃, 24 h	-6.06	4.26	5.50	$4.11 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-4}$
2	490℃, 1 h + 150℃, 24 h	-7.36	4.70	6.07	$3.42 \times 10^{-5}$	$1.66 \times 10^{-4}$
3	490℃, 1 h + 160℃, 24 h	-9.58	5.36	6.92	$2.39 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-4}$

## 4. 讨 论

从表 1 可以看出,对于相同时间的时效,粒子的半径、Porod 常数、不变量等都依赖于热处理温度.随着时效温度的增加,粒子的半径增加,说明粒子随着时效温度的增加不断长大.同时,粒子散射曲线的 Porod 常数减小.从(5)式可知,粒子的比内表面积与相应的 Porod 常数成正比,即

$$\begin{aligned} & (S_P)_{130^\circ\text{C}} : (S_P)_{150^\circ\text{C}} : (S_P)_{160^\circ\text{C}} \\ & = (K_P)_{130^\circ\text{C}} : (K_P)_{150^\circ\text{C}} : (K_P)_{160^\circ\text{C}} \\ & \approx 1 : 0.82 : 0.58. \end{aligned}$$

对于球形粒子,比表面积与球半径的倒数成正比.所以从比内表面积来看,粒子随着时效温度的增加不断粗化.在这个过程中,粒子粗化的原因可能有两个,一个是溶质从粒子-基体边界进一步析出,流向粒子;另一个是小粒子的溶解帮助大粒子长大.通过分析,可以认为是后一种情况.因为从 Porod 曲线(图 3)看,曲线没有发生偏离,说明粒子与基体的边界界限分明,没有过渡层方便溶质析出使粒子长大.另外,从不变量的分析也支持这一观点.

当时效温度分别为 130, 150 和 160℃ 时,不变量分别为  $1.85 \times 10^{-4}$ ,  $1.66 \times 10^{-4}$  和  $1.36 \times 10^{-4}$ .从(6)式可以看出,不变量  $\tilde{Q}$  正比于  $\alpha(1-C)$ .当粒子浓度  $C < 0.5$  时,  $\alpha(1-C)$  为增函数,它随着  $C$  的增加而增加.从表 1 的结果可以看出,随着时效温度的增加,不变量  $\tilde{Q}$  减小,即粒子的浓度减小.这说明有一部分粒子溶解,这样保证了其他粒子的长大.

130, 150 和 160℃ 时效 24 h 样品的 Porod 常数的值  $K_P$  分别为  $4.11 \times 10^{-5}$ ,  $3.42 \times 10^{-5}$  和  $2.39 \times 10^{-5}$ , 不变量  $\tilde{Q}$  分别为  $1.85 \times 10^{-4}$ ,  $1.66 \times 10^{-4}$  和  $1.36 \times 10^{-4}$ , 这些值随着时效温度的提高而降低.

析出沉淀的数量在高温下经过 24 h 时效后接近平衡.分散沉淀系统的表面能很高,所以系统不稳定.这时小粒子溶解,大粒子生长,析出沉淀将加粗.这个过程被称为 Ostwald 成熟机制.加粗的过程叫做 Gibbs-Thomson 效应<sup>[11]</sup>.按照这个效应,基体中接近粒子的溶质浓度与粒子的曲率半径有关,大粒子的可溶性低于小粒子的可溶性.所以基体中大小两种粒子之间存在浓度梯度,这就让溶质从小粒子流向大粒子.这种竞争生长的过程导致了比内表面积和体积分数的减小.

对于铝锌镁系铝合金,时效过程析出相变化为:固溶体  $\rightarrow$  G-P 区  $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ <sup>[12]</sup>.铝合金在温度 120—160℃ 时效,处于  $\eta'$  相阶段.在高的时效温度下,有利于粒子的粗化,但是不利于新的粒子的析出.所以这个过程是细小分散的  $\eta'$  相粒子的溶解,以及大的  $\eta'$  相粒子的长大并转化为  $\eta$  相粒子,  $\eta$  相粒子不断粗化的过程.但是在这个过程中没有新的粒子的析出.所以粒子数量减小,屈服强度下降,由于粒子的粗化,使得抗应力腐蚀断裂性能增强.

## 5. 结 论

1) 在上述时效温度范围内,铝合金的析出粒子半径的变化依赖于时效温度.对于相同时长的时效,粒子半径随着温度的增加而增加.

2) 在上述时效温度范围内,比内表面积及不变量随着温度的减小而减小,这说明粒子在长大,并且长大的过程是小粒子的溶解,大粒子的进一步长大,因而粒子粗化、体积分数下降.

3) Porod 曲线表明,合金的散射强度符合 Porod 定律,所以析出粒子和合金基体之间有明显的分界.

- [ 1 ] Gu Y J , Wahab A , Huang Z *et al* 2001 *Materials Science and Engineering A* **316** 39
- [ 2 ] Werenskiold J C , Deschamps A , Brechet Y 2000 *Materials Science and Engineering A* **293** 267
- [ 3 ] Guyot P , Cottignies L 1996 *Acta Mater.* **44** 4161
- [ 4 ] Du Z W , Zhou T T , Liu P Y 2003 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **13** 1301
- [ 5 ] Guinier A , Fournet G 1955 *Small-angle Scattering of X-rays*( New York : John Wiley & Sons Inc. ) p24
- [ 6 ] Bai P C , Wei F , Zhou T T *et al* 2002 *Chinese Journal of Nonferrous Metals* **12**( Al Special ) 172( in Chinese )[ 白朴存、魏 芳、周铁涛等 2002 中国有色金属学报 **12** 172 ]
- [ 7 ] Bai P C , Zhao Z K , Zhou T T *et al* 2002 *Chinese Journal of Nonferrous Metals* **12**( Al Special ) 176( in Chinese )[ 白朴存、赵中魁、周铁涛等 2002 中国有色金属学报 **12** 176 ]
- [ 8 ] Meng Z F , Deng Y , Long H W 1997 *Acta Metallurgical Sinica* **33** 479( in Chinese )[ 孟昭富、邓 勇、龙厚文 1997 金属学报 **33** 479 ]
- [ 9 ] Meng Z F , Wang Y M 1990 *Science in China ( Series A )* **20** 1224( in Chinese )[ 孟昭富、王煜明 1990 中国科学( A 辑 ) **20** 1224 ]
- [ 10 ] Benjamin S H , Ravi K V 1998 *J. Synchrotron Rad.* **5** 23
- [ 11 ] Yu Y N 2000 *Metallurgical Principle* ( Beijing : Metallurgical Industry Press )( in Chinese )[ 余永宁 2000 金属学原理( 北京 : 冶金工业出版社 ) ]
- [ 12 ] Meng Z F 1988 *Chinese Science Bulletin* **22** 1723( in Chinese )[ 孟昭富 1988 科学通报 **22** 1723 ]

## Small angle x-ray scattering study on microstructure evolution of the aging process of Al-Zn-Mg-Cu-Li alloy \*

Zhao Hui<sup>1)B)</sup> Du Zhi-Wei<sup>2)</sup> Zhou Tie-Tao<sup>2)</sup> Liu Pei-Ying<sup>2)</sup> Dong Bao-Zhong<sup>1)</sup> Chen Chang-Qi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Beijing Synchrotron Radiation Laboratory , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China )

<sup>2)</sup> School of Materials Science and Engineering , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China )

<sup>3)</sup> Department of Physics , Anshan Normal College , Anshan 114005 , China )

( Received 4 August 2003 ; revised manuscript received 14 August 2003 )

### Abstract

Small angle x-ray scattering technique was used to analyze the variation of microstructure parameters of precipitates in an Al-Zn-Mg-Cu-Li alloy aged at 130 , 150 and 160°C for the same duration. Precipitate particles ' radius increased with aging temperatures , but their specific inner surface and integrated intensities decreased with aging temperatures. The study on Porod curves  $q^3 \mathcal{K}(q) \sim q^2$  indicates that there is a sharp boundary between precipitates and the matrix.

**Keywords :** small angle x-ray scattering , Al-Zn-Mg-Cu-Li alloy , aging , precipitate

**PACC :** 7870C , 6110D

\* 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 ).