Yb 微合金化对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金再结晶行为和性能的影响

陈康华，方华婵，张　茁，齐雄伟

(中南大学，湖南 长沙 410083)

摘　要：采用铸锭冶金法制备了含 Yb 的 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金。通过对硬度、电阻率、强度、应力腐蚀性能的测试和用金相显微镜和透射电镜的观察，分析了 Yb 微合金化对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金再结晶行为和性能的影响。结果表明，在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量 Yb 能形成含 Yb 的细小弥散相，因此提高 T6 态合金的再结晶温度，显著提高合金的应力腐蚀抗力和断裂韧性，并略微提高合金的强度和塑性。这些均匀分布于基体上的弥散相能强烈钉扎位错和亚晶界，抑制了再结晶形核，显著抑制了基体再结晶，保持形变回复组织。

关键词：Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金；镱；再结晶；应力腐蚀开裂

中图法分类号：TG 146.2^{+}1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2009)04-0607-05

Al-Zn-Mg-Cu 时效硬化合金由于其高强度、低密度和优异的加工性能被广泛应用于军事和航天航空工业[1,2]。通过添加微量 Zr 形成亚稳共格 Al_3Zr 弥散相，降低合金的淬火敏感性，提高了 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的性能[3]。Al_3Zr 弥散相能显著提高形变组织的热稳定性，并钉扎晶粒和亚晶粒，抑制了合金的再结晶，提高了合金强度[4,5]。

但是 Al_3Zr 弥散相在合金中的不均匀分布导致 Zr 的偏析[6]，使合金中贫 Zr 区易发生再结晶。在铝合金中添加 Sc 能提高弥散相的分布均匀性和抑制再结晶发生[7,8]。复合添加 Zr、Sc 合金在长时高温退火过程中形成 Al_3(Sc, Zr)弥散相[9,10]，提高了合金的热稳定性[11]。但 Sc 的价格昂贵，难以用于工业铝合金的生产。用价格便宜的稀土元素代替 Sc 发展新型高效弥散相受到关注[12~14]。

本文作者的研究发现，价格比 Sc 低廉的稀土元素 Yb 的添加能明显抑制超强 7A60 合金的再结晶，提高强度、断裂韧性和应力腐蚀抗力[14]，并申报了专利[15,16]。本实验研究了添加稀土元素 Yb 对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金再结晶行为的影响。

1　实　验

7A60 合金的名义成分见表 1。采用高纯铝（99.9%）、工业纯 Mg（99.9%）和工业纯 Zn（99.9%）为原料，合金元素 Zr、Cu、Yb 以中间合金形式加入，熔炼温度为 700~740 ℃，浇注在直径 45 mm 的石墨模中。铸锭在 465 ℃ 均匀化处理 24 h 后在 500 t 挤压机上热挤压成板状型材，挤压比为 12.2。挤压试样在电阻炉中进行固溶处理，将试样在 450~510 ℃之间每隔 5 ℃取一个温度进行 2 h 等时退火，冷水淬火后进行 T6 峰时效（130 ℃，24 h）。

表 1　合金的名义化学成分

Table 1　Nominal composition of aluminum alloys (ω/%)

Alloys	Zn	Mg	Cu	Zr	Yb	Trace elements	Al
7A60	8.6	2.5	2.2	0.16	-	≤0.20	Bal.
7A60+0.30Yb	8.6	2.5	2.2	0.16	0.30	≤0.20	Bal.

用 HBRVU-187.5 型布洛维硬度计测量硬度（HRB 和 HV）；用 SX19311 数字式微欧计和四探针法测定试样的电阻率；在 CSS-44100 型电子拉伸机上进行试样（长向）拉伸试验。样品机械抛光后，经氟硼酸水溶液电解抛光复膜和用 Keller 试剂腐蚀，前者置于偏振光下观察合金再结晶情况，后者在光学金相显微镜下观察合金的晶粒内部亚晶粒的生长情况。采用双喷电解法（电解液为体积比 1∶3 的硝酸甲醇溶液）制备透射电镜试样，在透射电镜下观察合金微观组织。

收到初稿日期：2008-03-30；**收到修改稿日期**：2009-02-13

基金项目：国家基础研究规划资助项目（2005CB623704）；国家自然科学基金（50471057）；国防重点实验室、国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金（50721003）

作者简介：陈康华，男，1962 年生，博士，教授，中南大学粉末冶金研究院，湖南 长沙 410083，电话：0731-8830714，E-mail: khchen@mail.csu.edu.cn

应力腐蚀裂纹扩展速率测定采用 DCB 试样，按 GB/T12445.1-1990 进行，裂纹扩展方向为试样（*L-T* 面）长向，实验介质为 3.5% NaCl 水溶液，溶液温度控制在 35±1 ℃。根据裂纹扩展时的长度计算裂纹尖端应力强度因子 K_I。实验满足 $B \geqslant 2.5(K_I/\sigma_{0.2})^2$ 和 $(l-a) \geqslant 2.5(K_I/\sigma_{0.2})^2$ 判据条件。

2　实验结果

2.1　固溶温度-硬度曲线和显微组织

7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金的挤压样品在不同温度(450~510 ℃)下退火 2 h 后淬火，测量每个退火样品的硬度。图 1 为两种合金不同温度固溶淬火后的硬度值曲线。由图 1 可知，低于 470 ℃固溶 7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金硬度均随固溶温度提高而呈升高趋势。470 ℃到 480 ℃时，7A60 合金呈明显的下降趋势，之后升高，超过 500 ℃以后开始下降。而加入 Yb 的 7A60+0.30Yb 合金在固溶温度低于 475 ℃时，硬度都呈现升高趋势，475 ℃到 485 ℃时硬度无明显的降低，485 ℃以后硬度曲线升高，超过 505 ℃以后开始下降。

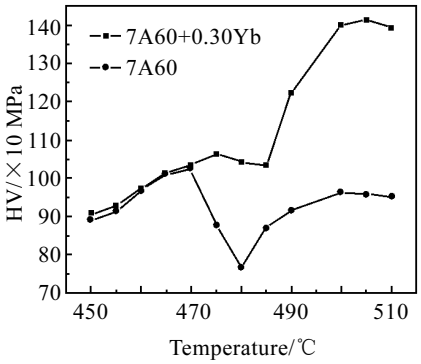

图 1　合金的硬度-温度曲线

Fig.1　Hardness-temperature curves of alloys

图 2a~2f 分别为 7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金不同处理态的金相照片。由图 2 可以看出：热挤压态时，7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金的晶粒沿挤压方向被拉长压扁，均为典型的纤维组织 (图 2a，2d)；经 470 ℃退火 2 h 后，7A60 合金中化合物聚集较多处已有再结晶晶粒出现，但整体上合金仍显出加工态组织形貌(图 2b)，温度为 480 ℃时，7A60 合金中晶粒已全部转变为等轴晶，而且有些晶粒已开始长大(图 2c)，说明此时再结晶已完成，反映到硬度曲线上在 480 ℃硬度达到最低值（图 1）。

7A60+0.30Yb 合金经 475 ℃退火 2 h 后，组织仍保持着完全未再晶的纤维状组织形貌(图 2e)；温度为 485 ℃时，纤维状组织间才出现部分再结晶晶粒，但纤维状组织依然清晰可见(图 2f)，表明合金还没有发生完全的再结晶，因此硬度变化不如 7A60 明显。这个结果与硬度法测试的结果吻合。

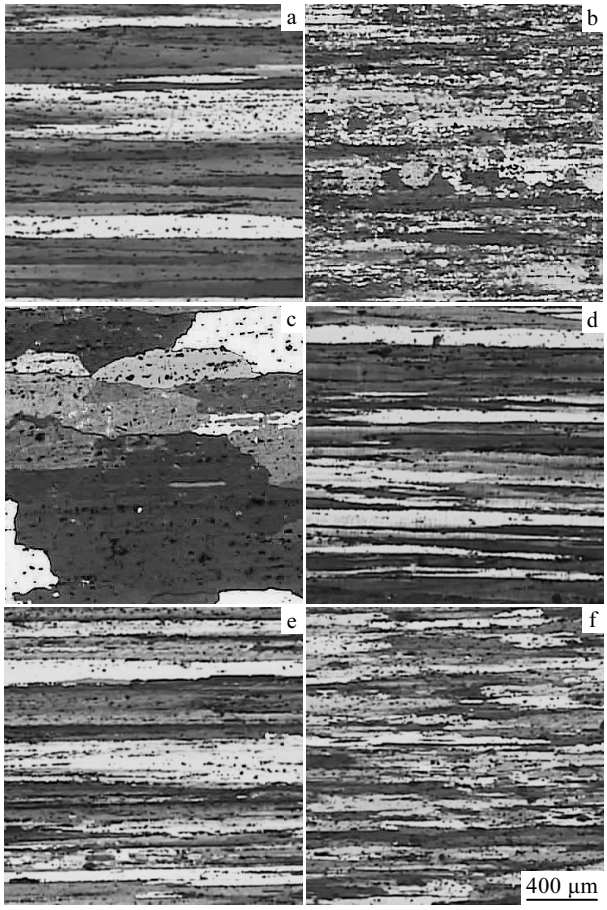

图 2　不同退火温度下 7A60 和 7A60+0.30Yb 合金金相照片

Fig.2　Optical micrographs of the alloys at different annealed conditions, for 7A60 alloy: (a) hot extruded condition, (b) 470 ℃, 2 h, and (c) 480 ℃, 2 h, for 7A60+0.30Yb alloy: (d) hot extruded condition, (e) 475℃, 2 h, and (f) 485 ℃, 2 h

图 3 是经混合酸腐蚀后，在光学显微镜下观察的合金 T6 时效态的组织情况。由图 3 可以看出，7A60 合金晶粒内出现清晰可见的亚晶界；而 7A60+0.30Yb 合金内显示不出明显的亚晶界，表明晶内没有形成亚晶，或形成的亚晶界为小角度晶界而难以浸蚀。这说明了添加 Yb 形成的弥散相可有效阻碍基体形变回复组织向亚晶组织转变，从而抑制基体的再结晶。

2.2　TEM 分析

图 4 是 7A60+0.30Yb 合金 480 ℃固溶处理- T6 时效态的 TEM 照片。从图 4a，4b，4c 可以看出，在含 Yb 合金的基体上析出了豆瓣状或颗粒状的粒子，这些

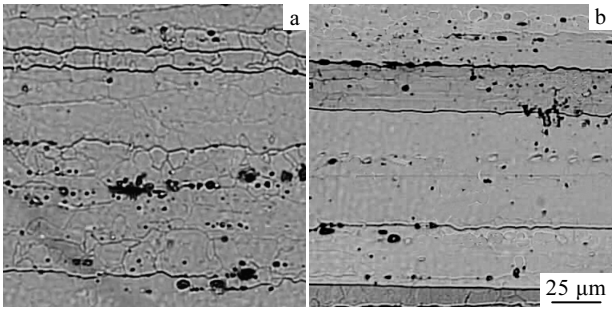

图 3　两种合金 480 ℃固溶处理-T6 时效态的金相照片

Fig.3　Optical microstructures of T6-tempered alloys treated at 480 ℃: (a) 7A60 and (b) 7A60+0.30Yb

粒子均匀分布于晶粒和晶界上。根据 EDX 分析，弥散相中含有 Yb、Zr 和 Al。这些尺寸为 10~30 nm 的细小球形粒子弥散分布在铝基体上，它很可能在合金均匀化或热加工过程中形成。由于这些粒子在较高温度下能有效钉扎位错、亚晶界等(图 4a，4b)，阻碍亚晶的形成和长大，对形变组织中的亚结构具有较强的稳定化作用(图 4b)。由图 4d 可以看出，在晶界处析出粗大非连续的平衡相 η，且伴随有尺寸大约为 10 nm 的无沉淀析出带。

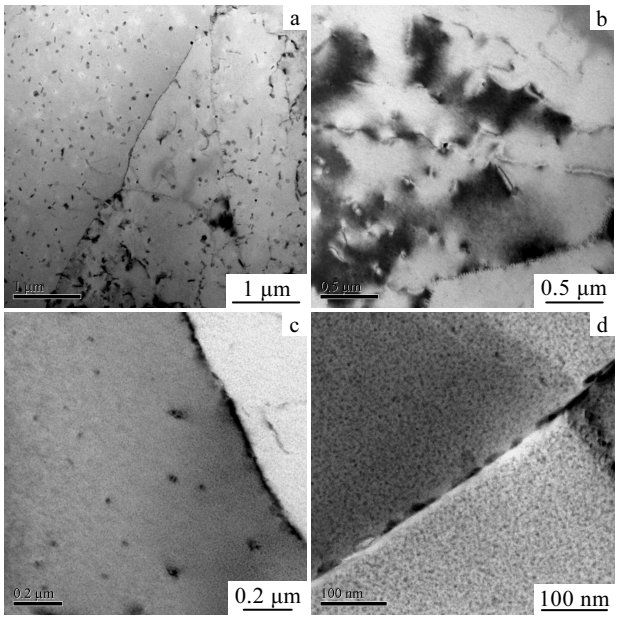

图 4　7A60+0.30Yb 合金 480 ℃固溶处理-T6 时效态不同放大倍数的 TEM 照片

Fig.4　TEM images of T6-tempered 7A60+0.30Yb alloy treated at 480 ℃ under different magnification

2.3　应力腐蚀敏感性

480 ℃固溶处理-T6 时效态下，添加元素 Yb 对 7A60 合金双悬臂试样应力腐蚀开裂速率的影响如图 5 所示。由图可以看出，添加 Yb 的试样抗应力腐蚀性能得到明显改善。未添加 Yb 的合金的应力腐蚀裂纹扩展速率很高，添加 Yb 后，合金应力腐蚀裂纹扩展速率显著下降，K_{ISCC} 由 9.8 MPa·m$^{1/2}$ 提高到 17.0 MPa·m$^{1/2}$。

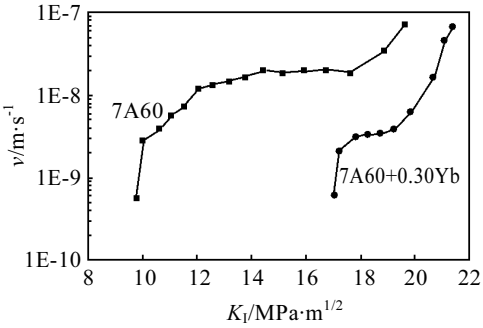

图 5　480 ℃固溶处理-T6 时效态下合金的应力腐蚀开裂扩展速率与应力强度因子关系曲线

Fig.5　Relationships between SCC growth rate and stress intensity factor for T6-tempered alloys treated at 480 ℃

2.4　合金的拉伸性能、硬度、电阻率和断裂韧性

480 ℃固溶处理-T6 时效态下，合金的拉伸性能、硬度、电阻率和断裂韧性见表 2。添加 Yb 的合金经 T6 时效处理后可以略微提高 7A60 合金的硬度、强度、断裂韧性，改善合金的塑性，并降低电阻率。根据电阻率与应力腐蚀之间的关系可知，7A60 合金添加 Yb 后，可在一定程度上改善抗应力腐蚀性能。

表 2　480 ℃固溶处理-T6 时效态下合金的力学性能

Table 2　Mechanical properties of T6-tempered alloys treated at 480 ℃

Alloys	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ_{10}/%	HRB	ρ/nΩ·m	K_{IC}(S-L) MPa·m$^{1/2}$
7A60	709.7	683.6	8.9	96.7	59.6	23.7
7A60+0.30Yb	747.1	725.2	9.3	99.1	55.6	32.4

2.5　断口形貌

图 6 为 480℃固溶处理-T6 时效态的 7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金拉伸断口 SEM 照片。不含 Yb 的 7A60 合金断口主要为沿晶断裂（图 6a，6c），而含 Yb 的 7A60 合金断口主要为韧窝型穿晶断裂，且在细小的韧窝中残留破碎的第二相粒子（图 6b，6d）。根据 EDX 分析，粒子主要含有 Yb、Zr 和 Al，同时沿晶界和亚晶界分布的二次裂纹明显减少。

3　分析与讨论

3.1　添加 Yb 对抑制再结晶的影响

根据 Nes，Wert 等人提出的双粒子尺寸分布模

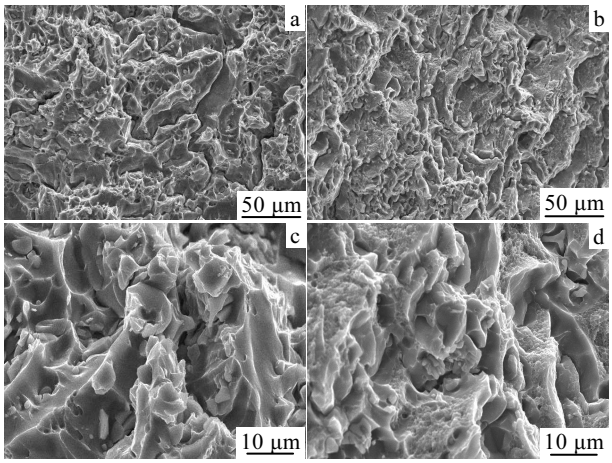

图 6　480 固溶处理-T6 时效态下 7A60 合金和 7A60+0.30Yb 合金的拉伸断口 SEM 照片

Fig.6　Fractographs of T6-tempered 7A60 and 7A60+0.30Yb alloys treated at 480 ℃: (a,c) 7A60 and (b,d) 7A60+0.3%Yb

型[17]认为，粗大的第二相粒子可以作为再结晶的形核位置，即粒子诱发形核(PSN)，从而促进再结晶的进行。对铝合金而言，产生 PSN 作用的临界粒子尺寸约为 d=0.3 μm。当第二相粒子间距 λ 和粒子直径 d 较大(λ>1 μm，d≥0.3 μm)时，第二相促进再结晶；当粒子间距和粒子直径较小(λ<1 μm，d≤0.3 μm)时，第二相抑制再结晶。

弥散相粒子对晶界和亚晶界产生钉扎作用，其大小可用 Zener 公式描述[18,19]：

$$P_z=3f_\gamma GB/2r \quad (1)$$

式中，r 为第二相颗粒半径，f_γ 为第二相颗粒的体积分数，G 为基体的剪切模量，B 为 Burgers 矢量模。由此可见，弥散相粒子的尺寸越小，分布越弥散，f_γ 值就越大，该粒子对晶界迁移的阻力就越大，因而再结晶抗力越大。说明弥散相粒子均匀分布对避免形成低阻力区域是非常重要的。

含 Yb 弥散相颗粒细小，其尺寸大小为 10~30 nm，粒子间距也很小（图 4c），符合第二相抑制再结晶的条件，因此它对位错和亚晶界具有强烈的钉扎作用，可以阻碍位错重组和亚晶界的迁移（图 4d），使冷变形组织中的胞状结构模糊、位错缠结严重，阻碍多边形化和亚晶生长等形核方式的进行，从而延缓了再结晶晶核的形成。在再结晶过程中，细小弥散相质点会阻碍再结晶核心的长大，并阻碍大角度晶界的迁移而抑制再结晶核心的生长，从而抑制了再结晶的进行（图 2d，2e，2f）。

3.2　添加 Yb 对合金抗应力腐蚀性能的影响

7A60+0.30Yb 合金中的细小弥散相能强烈钉扎位错和亚晶界，阻碍了亚晶界向大角度晶界迁移，稳定了形变回复组织（图 2d，2e，2f），保留了大量小角度晶界（图 3b）。小角度晶界与晶内的能量差较大角度晶界小很多，减少了析出相粒子在晶界的富集，抑制了 7A60+0.30Yb 合金的再结晶。此外，在铝合金晶界存在粗大且不连续分布的 η（$MgZn_2$）沉淀相（图 4d），且尺寸粗大，因此降低了沿晶腐蚀倾向，从而降低了 SCC 敏感性。而且裂纹扩展至晶界粗大、不连续的 η 沉淀相时，当其溶解后，裂纹尖端形体变钝，降低了晶界的应力集中，导致裂纹扩展速率相应降低。而且析出相在晶内保持弥散分布，使位错难以切过而只能绕过共格弥散相，从而抑制位错的共面滑移，提高合金变形的均匀性。这两种作用均有助于抑制合金的晶界断裂，提高合金的塑性和抗应力腐蚀性能。

3.3　添加 Yb 对合金韧性的影响

含 Yb 弥散相能显著提高 7A60 合金断裂韧性，其原因在于这类细小弥散相能显著抑制基体再结晶(图 2d，2e，2f)、保持形变回复组织和小角度晶界。小角度晶界能量非常低，使得时效析出相不易在小角度晶界上富集，而且含 Yb 弥散相非常细小，不易成为微裂纹源，从而减少沿晶界和亚晶界分布的二次裂纹的产生（图 4）。此外，晶内大量含 Yb 弥散相的均匀分布，阻碍了合金的晶粒长大，促进合金均匀变形，减少了共面滑移，避免位错在晶界塞积，减少晶界的应力集中，从而降低晶界断裂分数，提高 7A60 合金的断裂韧性。

4　结　论

1) 在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量 Yb 可以提高合金的再结晶温度；

2) 在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量 Yb 能形成含 Yb 的细小弥散相，这些弥散相能强烈钉扎位错和亚晶界，抑制再结晶，保持小角度晶界；

3) 在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量 Yb 能显著提高 7A60 合金 T6 时效态的应力腐蚀抗力和断裂韧性，并略微提高合金的强度和塑性。

参考文献　References

[1] Jame T S, John L, Warren H H. *Advanced Materials and Process*[J], 1997, 152(4): 17

[2] David A L, Ray M H. *Advanced Materials and Process*[J], 1991, 10: 46

[3] Conserva M, Russo E Di, Caloni O. *Metall Trans*[J], 1971, 2(4): 1227

[4] Chinh N Q, Kovacs Z S, Reich L *et al*. *Mater Sci Forum*[J], 1996, 217~222: 1293

[5] Yang Shoujie(杨守杰), Xie Youhua(谢优华), Lu Zhen(卢 振) *et al*. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(2): 226

[6] Robson J D, Prangnell P B. *Mater Sci Tech*[J], 2002, 18(6): 607

[7] Suh Dong-Woo, Lee Sang-Yong, Lee Kyong-Hwan *et al*. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 155~156: 1330

[8] Wu Yi-lei, Froes F H, Li Cheng-gong *et al*. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 1999, 30A: 1017

[9] Dai Xiaoyuan(戴晓元), Xia Changqing(夏长清), Sun Zhenqi (孙振起) *et al*. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(3): 396

[10] He Yongdong, Zhang Xinming, You Jianghai. *Trans Nonferrous Met SOC China*[J], 2006, 16(5): 1228

[11] Davydov V G, Rostova T D, Zakharov V V *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(1): 30

[12] Yang Junjun(杨军军), Nie Zuoren(聂祚仁), Jin Tounan(金头男) *et al*. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(4): 620

[13] Karnesky R A, Dalen M E, Dunand D C *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(5): 437

[14] Chen K H, Fang H C, Zhang Z *et al*. *Mater Sci Forum*[J], 2007, 546~549: 1021

[15] Chen Kanghua(陈康华), Huang Lanping(黄兰萍), Fang Huachan(方华婵). *Chinese Patent*: 200610031119.0[P], 2006-01-09

[16] Chen Kanghua(陈康华), Fang Huachan(方华婵), Zhang Zhou (张 茁) *et al*. *Chinese Patent*: 200610136903.9[P], 2006-12-19

[17] Nes E, Wert J A. *Scripta Metallurgica*[J], 1984, 18(12): 1433

[18] Nes E, Ryum N, Hunderi O. *Acta Metal*[J], 1985, 33(11): 156

[19] Ashby M F, Harper J, Lewis J. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*[J], 1969, 245(8): 413

Effect of Yb Additions on Recrystallization Behavior and Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloys

Chen Kanghua, Fang Huachan, Zhang Zhuo, Qi Xiongwei

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys containing Yb were prepared by cast metallurgy. Effects of 0.30 wt% Yb additions on the recrystallization behavior and the performances of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys were investigated by hardness and electric resistance measurement, tensile test, stress corrosion cracking test measurement, optical microscopy and transmission electron microscopy. The results show that the ytterbium additions to Al-Zn-Mg-Cu-Zr aluminum alloys will increase the recrystallization temperature, obviously enhance the resistance to stress corrosion cracking and the fracture toughness property, and slightly increase the strengths and ductility at T6 treatment. It is attributed to the dispersoids with Yb containing. Those dispersoids homogeneously distributed in the Al matrix strongly pin dislocation and subgrain boundaries, which can significantly retard the recrystallization by inhibiting the nucleation of recrystallization.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys; ytterbium; recrystallization; stress corrosion cracking

Biography: Chen Kanghua, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830714, E-mail: khchen@mial.csu.edu.cn