

Cr、Yb 合金化对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金组织和断裂特征的影响

方华婵¹, 陈康华¹, 张 茁¹, 刘 刚²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710048)

摘 要: 研究复合添加微量 Cr、Yb、Zr 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的显微组织和断裂特征的影响, 分析其对合金韧化的作用机制。结果表明: 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中复合添加 Cr、Yb、Zr 形成了含 Cr、Yb、Zr 的球形弥散相, 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, 使基体保持形变回复组织, 保持小角度晶界, 抑制基体再结晶; T6 态断裂机制主要为韧窝型穿晶断裂, 与仅添加 Zr 相比, 沿晶断裂抗力显著提高; 晶界的无沉淀区(PFZs)较宽, 且析出相在晶界呈明显不连续分布。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 合金; Yb; 再结晶; 断裂特征; 穿晶断裂

中图分类号: TG 146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1960-05

强度和韧性方面的冲突是目前研制和开发 Al-Zn-Mg-Cu 系超高强铝合金急需解决的问题。在提高超高强铝合金强度的同时, 晶界析出相增多, 且容易在晶界呈连续状富集, 造成晶界的应力集中, 使晶界断裂问题突出, 合金的断裂韧性已成为限制超高强铝合金应用的瓶颈之一^[1,2]。目前, 为提高 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的断裂韧性, 人们从两方面进行了大量研究。一是开发新的热处理工艺控制对再结晶有显著抑制作用的过渡族元素的析出, 使残留的非平衡相和时效强化相最大限度地固溶到基体中, 并均匀分布, 提高固溶处理后固溶体的浓度, 调控晶界析出相的尺寸和分布的连续性, 提高合金的力学性能; 二是从合金化角度出发, 通过添加 Cr、Mn、Zr 等元素在晶内形成非剪切的细小铝化物弥散相, 抑制再结晶发生^[3~5], 调控晶界结构^[6,7], 使晶内滑移均匀化, 不在晶界上造成应变集中, 从而提高合金的晶界断裂抗力。

通过添加微量 Zr 形成亚稳共格 Al₃Zr 弥散相, Al₃Zr 颗粒尺寸远小于含 Mn 和 Cr 颗粒相, 弥散度超过其它过渡元素形成的铝化物, 而且形状紧凑, 接近球型, 较 Mn 和 Cr 颗粒相形状规则得多, 其颗粒与基体呈半共格关系, 界面强度要大于不共格的含 Mn 和 Cr 颗粒与基体的界面强度, 较 Mn 和 Cr 形成的铝化物能更有效

地抑制再结晶, 这些均利于合金断裂韧性的提高^[8~10]。但是 Al₃Zr 弥散相在合金中的不均匀分布导致 Zr 的偏析^[11], 使合金中贫 Zr 区易发生再结晶, 一定程度上降低了合金的断裂韧性。近年来, 吴一雷等^[12~14]添加 Sc 或复合添加 Sc 与 Zr, 在基体中形成的 Al₃(Sc, Zr) 弥散析出相与基体共格, 可以显著抑制基体的再结晶, 使超高强铝合金具有优良的综合力学性能, 但 Sc 价格昂贵, 不易广泛应用。

作者通过研究发现^[15,16], 在 7xxx 系超高强铝合金中, 复合添加比 Sc 价格低的稀土元素 Yb 和过渡族元素 Zr、Cr, 形成含 Cr、Yb、Zr 的球形弥散相有效地抑制再结晶, 显著提高合金的抗应力腐蚀性能。在此, 作者探讨了复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 对 Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金显微组织和断裂特征的影响。

1 实 验

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、Cr、Yb 以中间合金形式加入, 熔炼温度为 700~740 °C, 浇注在直径 45 mm 的石墨模中。铸锭在 465 °C 均匀化处理 24 h 后在 500 t 压机上热挤压成板状型材, 挤压比为 12.2。采用强化固溶处理制度, 首先在 450 °C 保温 1 h, 然后以 4 °C/h 的升温速度升

收稿日期: 2008-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471057); 国家基础研究规划资助项目(2005CB623704); 国防重点实验室项目

作者简介: 方华婵, 女, 1982 年生, 博士研究生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830714, E-mail: fanghc@163.com

表 1 合金的名义化学成分

Table 1 Nominal composition of aluminum alloys (wt%)							
Alloys	Zn	Mg	Cu	Zr	Yb	Cr	Al
1#	8.6	2.5	2.2	0.16	-	-	Bal.
2#	8.6	2.5	2.2	0.16	0.30	0.20	Bal.

温至 470 °C 保温 1 h, 最后再升温至 480 °C 保温 2 h, 室温水淬后进行 T6 峰时效(130 °C, 24 h)。

在 CSS-44100 型电子拉伸机上进行试样(长向)拉伸试验。采用悬臂梁方法测试试样的断裂韧性 K_{IC} , 所有测试数据均为 3 个试样的平均值。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 2 种, 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。

2 实验结果

2.1 TEM 分析

图 1 是复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金 T6 时效态的 TEM 组织。从图 1a 可以看出, 合金的基体上析出了颗粒状的粒子, 这些粒子均匀分布于晶粒和晶界上。根据 EDX 分析, 弥散相中含有 Cr、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 1b), 阻碍亚晶的形成和长大, 对变形组织中的亚结构具有较强的稳定化作用(图 1b)。

图 2 为 T6 状态试样的析出相特征。由图 2 的 TEM 明场像可看出, Cr、Yb 和 Zr 微合金化 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 T6 时效处理后, 淬火态合金析出相仅限于晶界或亚晶界, 晶界 PFZs 较宽, 且析出相在晶界呈明

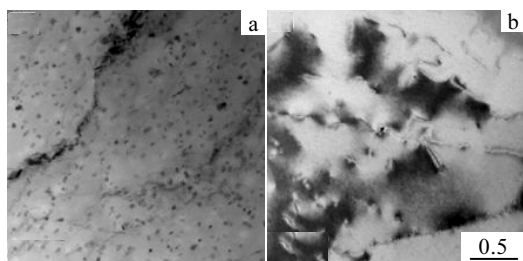


图 1 2#合金 T6 时效态的 TEM 组织

Fig.1 TEM images of T6-aged 2# alloy: (a) uniformity precipitate on grain boundary and intracrystalline and (b) dispersion precipitate on matrix Al

显不连续分布。复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 使 T6 状态下 Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金晶界呈明显不连续分布, 而在相同时效状态下的 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金晶界呈现明显连续分布且晶界 PFZs 很窄。晶界析出相的分布趋于连续, 使得裂纹易于在晶界形核和扩散, 将会降低合金的断裂韧性。

2.2 显微组织

图 3 是电解抛光阳极复膜后, 在偏振光下观察的合金固溶态的组织情况。由图可以看出, 在高温固溶处理中, 仅添加 Zr 的 1#合金出现了再结晶组织(图 3a, 3c), 复合添加 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金保持了纤维状的未再结晶组织(图 3b, 3d)。这说明单独添加 Zr 不

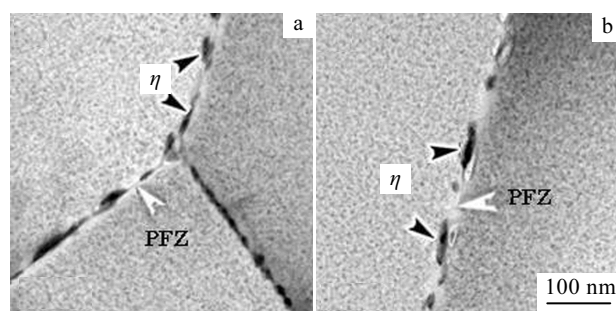


图 2 T6 状态试样的析出相特征

Fig.2 Characteristics of precipitates and PFZs: (a) 1# and (b) 2#

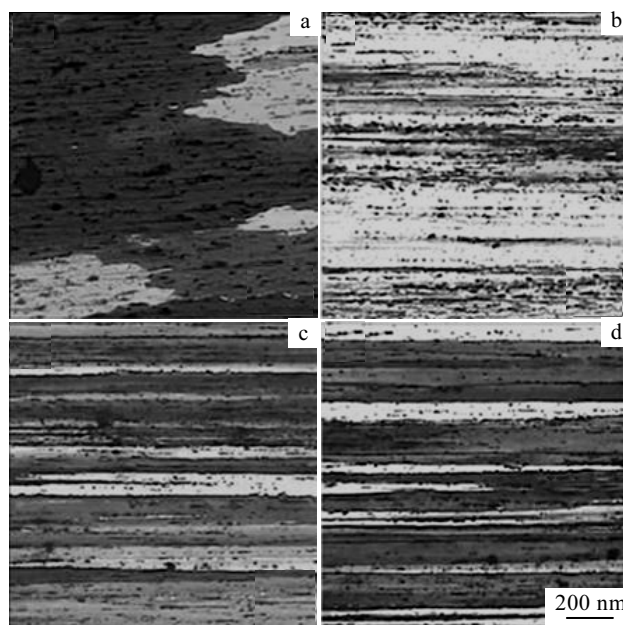


图 3 2 种合金固溶态的金相组织

Fig.3 Optical microstructures of two alloys with solid solution treatment 1#: (a) L-T surface, (b) L-S surface, 2#: (c) L-T surface, and (d) L-S surface

能完全抑制 Al-Zn-Mg-Cu 合金的再结晶, 复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 可显著提高合金的再结晶抗力。

图 4 为 EBSD 像和晶界角度差取向分布。由图 4 可知, 仅添加 Zr 的 1#合金晶界取向差的频率主要分布在 $30^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 的大角度晶界之内, 复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金晶界取向差的频率主要分布在 $0^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 小角度晶界之间, 说明复合添加微量 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金中基本全部是小角度晶界的基体, 大角度晶界的再结晶晶粒很少, 说明形成的含 Cr、Yb 和 Zr 弥散相(见图 1)能有效阻碍基体形变回复组织向亚晶组织转变, 明显抑制亚晶粒的长大, 稳定形变回复的小角度亚晶界, 从而抑制基体的再结晶。

2.3 合金的拉伸性能和断裂韧性

T6 时效态, 合金的拉伸性能和断裂韧性见表 2。复合添加 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金经 T6 时效处理后可以略微提高 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金的强度和断裂韧性, 改善合金的塑性。与仅含 Zr 的 1#合金相比, 复合添加 Cr、Yb 和 Zr 的 2#合金在 S-L 方向的断裂韧性从 $21.6 \text{ MN}\cdot\text{m}^{3/2}$ 提高到 $29.3 \text{ MN}\cdot\text{m}^{3/2}$, 在 L-T 方向的断裂韧性从 $32.8 \text{ MN}\cdot\text{m}^{3/2}$ 提高到 $42.5 \text{ MN}\cdot\text{m}^{3/2}$ 。

2.4 断口形貌

图5为T6时效状态下拉伸试样SEM 断口形貌。从

图5可以看出, 仅含Zr的Al-Zn-Mg-Cu合金断口形貌特征主要为沿晶断裂, 而复合添加Cr、Yb、Zr的Al-Zn-Mg-Cu合金断口形貌主要为韧窝型穿晶断裂, 可以发现, 在韧窝中存在破碎的第二相粒子, 同时沿晶界和亚晶界分布的二次裂纹明显减少。根据EDX分析, 粒子主要含有Cr、Yb、Zr和Al。

3 分析与讨论

析出强化是 7000 系高强铝合金的主要强化机制, 但 7000 系合金在析出强化的同时, 断裂韧性一般随之降低。由于晶内与晶界在析出相形核与长大热力学与动力学上的差异, 7000 系高强铝合金晶内与晶界的析出组织差别显著。晶内析出相通常为 GP 区, η' , η 相; 晶界析出相为 η 相, 并存在晶界无沉淀区。而且这些析出组织特征易随热处理工艺参数的变化

表2 T6时效态下2种合金的力学性能

Alloys	σ_b / MPa	$\sigma_{0.2}$ / MPa	δ_{10} / %	$K_{IC}(S-L)$ / $\text{MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$	$K_{IC}(L-T)$ / $\text{MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$
1#	709.7	683.6	8.9	21.6	32.8
2#	747.1	725.2	9.3	29.3	42.5

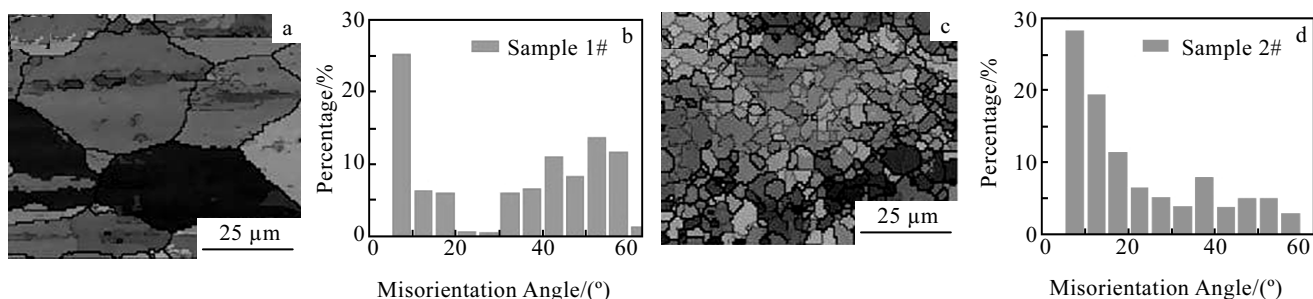


图 4 EBSD 像和晶界角度差取向分布

Fig.4 Microstructures of alloys in T6 condition in grip section: (a) 1# typical EBSD image, (b) 1# misorientation distribution, (c) 2# typical EBSD image, and (d) 2# misorientation distribution

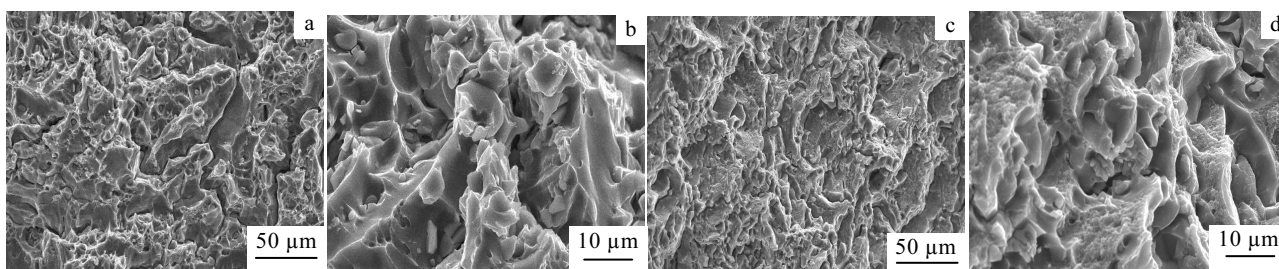


图 5 T6时效态下2种合金的拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fractographs of T6-aged alloy: 1# (a, b) and 2# (c, d)

而变化。晶内平衡析出相(η 相)析出少,亚稳定相(GP 区、 η')析出相多且尺寸小而弥散,沉淀强化效应越显著,合金的强度越高;而晶界析出相(η 相)越离散,间距越大,合金的断裂韧性越高。

新型多元含 Cr、Yb、Zr 弥散相显著提高 Al-Zn-Mg-Cu 合金断裂韧性与保持形变回复组织,减少时效析出相在亚晶界富集,从而减少晶界(亚晶界)断裂。细小的多元含 Cr、Yb、Zr 弥散相颗粒对位错和亚晶界具有一定的钉扎作用(图 1a, 1b),可以阻碍位错重组和亚晶界的迁移,使冷变形组织中的胞状结构模糊,位错缠结严重,阻碍多边化和亚晶生长等形核方式的进行,从而延缓再结晶晶粒的形核。在再结晶核心形成后长大的过程中,细小的含 Cr、Yb、Zr 弥散相颗粒又会产生阻碍作用,因为晶粒长大过程也是一个晶界迁移的过程,弥散相颗粒可以阻碍大角度晶界的迁移而抑制再结晶核心的长大,从而抑制再结晶的进行。

含 Cr、Yb、Zr 弥散相使基体保持形变回复组织(图 3c, 3d),保持了小角度晶界(图 4c, 4d),析出相在大角度亚晶界富集的可能性大大减少,宽化了晶界 PFZs(图 2b),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(图 5c, 5d),提高合金的断裂韧性。根据陈康华等人提出的铝合金断裂韧性模型^[17],微裂纹间的韧带区尺寸越大,裂纹尖端附近的应变集中减弱,合金的断裂韧性提高。而且,在再结晶晶粒长大的过程中,细小含 Cr、Yb、Zr 弥散相质点又会产生阻碍再结晶晶粒的长大,引起再结晶晶粒和亚晶的细化,晶粒细化是一种重要的细观增韧机制,晶粒细小,使晶界面积增大,就相当于增加了粒子在晶界分布的离散程度。再者,晶内形成的含 Cr、Yb、Zr 弥散相,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,提高超高强铝合金的断裂韧性。

4 结 论

1) 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中复合添加 Cr、Yb、Zr 后,形成含 Cr、Yb、Zr 的球形弥散相,均匀分布于基体上的弥散相能强烈钉扎位错和亚晶界,使基体保持形变回复组织,保持了小角度晶界,抑制基体再结晶。

2) Cr、Yb 和 Zr 微合金化 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 T6 时效处理后,合金析出相仅限于晶界或亚晶界,晶界 PFZs 较宽,且析出相在晶界呈明显不连续分布。

3) Cr、Yb 和 Zr 微合金化 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金 T6 时效处理后,断裂机制主要为韧窝型穿晶断裂,与仅添加 Zr 相比,沿晶断裂抗力提高,S-L 方向的断裂韧性 K_{IC} 从 21.6 MN/m^{3/2} 提高到 29.3 MN/m^{3/2},在 L-T 方向的断裂韧性 K_{IC} 从 32.8 MN/m^{3/2} 提高到 42.5 MN/m^{3/2},并略微提高合金的强度和塑性。

参考文献 References

- [1] Gerard M L, David E *et al.* *Metallurgical Transaction A*[J], 1982, 13A: 411
- [2] Liu Wenhui(刘文辉), Zhang Xinming(张新明). *Journal of Central South University of Technology* (中南大学学报) [J], 2007, 38(1): 41
- [3] Ryum N. *Acta Metallurgica*[J], 1969, 17(3): 269
- [4] Yoshida H, Baba Y. *Transactions of the Japan Institute of Metals*[J], 1982, 23(10): 620
- [5] Mukhopadhyay A K, Yang Q B. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 43 (9): 3083
- [6] Tanaka H, Esaki H, Yamada K *et al.* *Sumitomo Light Metal Reports*[J], 2004, 45(1): 41
- [7] Tanaka H, Esaki H, Yamada K *et al.* *J Japan Institute Light Metal*[J], 2002, 52(11): 553
- [8] Hornbogen E, Starke E A Jr. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(1): 1
- [9] Dorward R C, Beerntsen D J. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 1995, 26A(9): 2481
- [10] Chen C Q, Knott J F. *Metal Science*[J], 1981, 15(8): 357
- [11] Robson J D, Prangnell P B. *Mater Sci Tech*[J], 2002, 18(6): 607
- [12] Wu Yilei, Froes F H, Li Chenggong *et al.* *Metall Mater Trans*[J], 1999, 30A: 1017
- [13] 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
- [14] He Yongdong, Zhang Xinming, You Jianghai. *Trans Nonferrous Met SOC China*[J], 2006, 16(5): 1228
- [15] Chen K H, Fang H C, Zhang Z *et al.* *Mater Sci Forum*[J], 2007, 546~549: 1021
- [16] Fang Huachan, Chen Kanghua, Zhang Zhuo *et al.* *Trans Nonferrous Met SOC China*[J], 2008, 18: 28
- [17] Chen Kanghua, Qi Xiongwei, Song Min. *Journal of Non-ferrous Metals*[J], 2006, 16(10): 1678

Influence of Cr and Yb Alloying on the Microstructures and Fracture Characteristics of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy

Fang Huachan¹, Chen Kanghua¹, Zhang Zhuo¹, Liu Gang²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The influence of complex Cr, Yb and Zr alloying on the microstructures and fracture characteristics of Al-Zn-Mg-Cu alloy has been investigated and the mechanism of toughening by adding Cr, Yb and Zr was analyzed. The results show that the Al-Zn-Mg-Cu alloy containing Cr, Yb and Zr may form the spherical dispersoids containing the Cr, Yb and Zr homogeneously distributed in the Al matrix, which can strongly pin the dislocation and subgrain boundaries, retain the deformation-recovery Al matrix with low angle boundary in the alloy and inhibit the recrystallization of Al matrix. By complex Cr, Yb and Zr alloying to Al-Zn-Mg-Cu alloy tempered as T6, the fractographs consist of dimple-type transgranular cracking with minor intergranular cracking. Compared with the Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy, the intergranular fracture resistance increases obviously, the precipitates free zone is wider with discontinuous distribution on the grain boundaries for the precipitates.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu alloy; ytterbium; recrystallization; fracture characteristics; transgranular fracture

Biography: Fang Huachan, Candidate for Ph. D., Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830714, E-mail: fanghc@163.com