# 固溶-冷变形-时效工艺下超高强 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金的组织及性能

## 许晓静,朱金鑫,郭云飞,马文海,王子路

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:**采用 X 射线衍射分析 (XRD)、电子背散射衍射分析 (EBSD)、电导率测试、硬度测试、拉伸试验、晶间腐蚀 试验和剥落腐蚀试验,研究了冷变形对超高强 Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr 铝合金组织及性能的影响。 结果表明,相比传统固溶-时效工艺,合金在固溶-冷压缩-时效工艺下平均晶粒尺寸减小,硬度、电导率、小角度晶界 比例、抗拉和屈服强度增大和抗腐蚀性能变好。在固溶-冷压缩-时效 (100 ℃/24 h) 工艺下合金的硬度、电导率、屈服、 抗拉强度达到了 2430 MPa、25.085 %IACS、683.2 MPa 和 734.7 MPa,延伸率为 6.1%,且晶间腐蚀深度为 28.57 μm, 晶间腐蚀等级为二级。

Al-Zn-Mg-Cu系(7000系)铝合金因具有一系列 优点,如密度小(ρ=2.7 g/cm<sup>3</sup>,仅为钢铁材料的 1/3 左右)、可依托的基础工业实力强、军民融合性好等而 被广泛用于航空航天、武器装备、船舶及化工等领 域<sup>[1-3]</sup>。Al-Zn-Mg-Cu系铝合金的综合性能或某一单项 性能的优化方法主要有微合金化、变形加工及热处理 等<sup>[4]</sup>。根据对于 2024 铝合金拉伸性能的研究<sup>[5]</sup>,相比 于单一热处理或变形加工强化,将热处理和变形加工 结合可以进一步提升合金的强度(从固溶-时效处理时 的 460 MPa, 提升到固溶-ECAP 变形-时效后的 610 MPa,提升幅度为 32.6%)。而至今,关于冷压缩变形 对 7000 系铝合金性能影响的研究很少。本研究的铝合 金是自主创新研制的超高强铝合金,这种铝合金具体 成分为 Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr。 这种自主创新的合金成分设计时采用了较高的 Mg 含 量,同时保证了Zn和Mg较高的质量比,这样能保证 合金获得较高的强度。这种合金综合性能较好,具有 较高的研究价值。故本实验结合相关方法研究了该合 金固溶-冷变形-时效工艺下合金的组织及性能。

### 1 实 验

熔炼本实验的超高强铝合金的原料为工业纯铝(99.79%Al)、工业纯锌(99.9%Zn)、工业纯镁

(99.9%Mg), 另外 3 种元素 (Cu、Zr、Sr) 以中间合 金的形式加入。熔炼设备采用中频坩埚炉,熔化温度 为 900 ℃, 浇注温度为 800 ℃。将熔炼得到的合金铸 锭进行如下处理: (1) 400 ℃/6 h+420 ℃/6 h+440 ℃/6 h+460 ℃/12 h 多级均匀化退火处理,采用多级均匀化 退火的原因是与单级均匀化退火相比多级均匀化退火 能够使合金中的元素更加充分溶到基体中,并且这种 退火制度时间长,能使合金成分分布更加均匀;(2)采 用机加工将合金铸锭表层的氧化皮清除; (3) 将铸锭 放入热处理炉进行 470 ℃/8 h 保温, 取出铸锭立即进 行锻造加工,锻造过程采用轻捶快锻方式,锻造总变 形量约为 60%~80%; (4) 采用机加工去除铸锭表面 的少量锻造微裂纹; (5) 将合金铸锭线切割成底面直 径 139.3 ±0.2 mm 的圆锥体; (6) 在 430 ℃下保温 8 h, 然后立即进行挤压加工,挤压设备型号为 1100 US TON 铝挤压机,挤压后得到 Φ35 mm 的棒材; (7) 将 合金棒材线切割成 12 mm×12 mm×60 mm 的长方体 备用料。用德国 SPECTRO MAX 光谱仪测得合金化学 成分(质量分数,%)为:Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr- 0.0757Sr .

分别采用固溶-时效、固溶-冷压缩-时效工艺处理 合金,然后对处理后的合金进行微观组织观测和性能 测试。固溶强化的方式可分为单级固溶强化和多级固

收稿日期: 2016-10-20

基金项目:国家自然科学资金(51074079);江苏省高校科研成果产业化推进项目(JH10-37);江苏高校优势学科建设工程项目;江苏省高校研究生科研创新计划(CXLX12-0620)

作者简介: 许晓静, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.cn

溶强化,单级固溶强化是在一个恒定的温度下保温一 段时间后水淬的强化,多级固溶强化即合金在2个或 2 个以上递增的温度下分别保温一段时间后水淬的一 种强化方式。单级固溶强化工艺较简单,但在固溶的 过程中容易出现过渡液相,这导致晶界弱化并出现过 烧的现象,从而合金所能承受的固溶温度必须降低, 使合金的固溶程度减弱。而多级固溶强化采用逐步升 温的方式,可使极限固溶温度高于多相共晶温度,使 合金中的元素充分固溶到基体中,从而提高了固溶的 过饱和度,有利于后续时效强化效果<sup>[6]</sup>。故采用多级 固溶强化工艺: 450 ℃/2 h+460 ℃/2 h+470 ℃/2 h (水 淬); 冷压缩变形: 室温下, 在 100 t 四柱液压机上进 行,使用铣床将钢制垫圈加工到所需的厚度,压缩时 将合金试样放置于垫圈中央,将试样压缩到与垫圈平 齐,从而保证试样的压下率为 15%;时效工艺: 100 °C/24 h.

XRD 分析在 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进 行,扫描速率为 5°/min,扫描范围为 30°~120°,射线为 Cu 靶 Kα,波长 λ 为 0.15406 nm。EBSD 分析在配有 Oxford Instrument HKL EBSD 设备的 Zeiss Supra 55 扫 描电镜上进行。拉伸测试参照 GB/T228-2010 标准,在 国产 WDW-200 型微机控制万能材料试验机上完成,拉 伸过程在室温下进行。每一个工艺下的样品均需准备 3 个拉伸样并进行 3 次拉伸试验,最后得到的屈服强度和 抗拉强度均采用 3 次拉伸试验的平均值。电导率用 7501 型涡流电导仪测定。显微硬度用 HV-1000 型硬度仪测 定。晶间腐蚀试验按照 GB 7998-2005 标准和 ASTM G110-2015 标准进行。剥落腐蚀(EXCO)试验按照 GB/T 22639-2008 标准和 ASTM G34-2001 标准进行。

## 2 实验结果

#### 2.1 EBSD 微观组织及晶粒晶界特征分布

由于本实验中时效温度较低和保温时间相对较短,所以时效处理对合金内部的位错和晶粒晶界影响较小<sup>[7]</sup>,因而对用于 EBSD 和 XRD 分析的所有合金试样不进行时效处理。图 1 所示为经固溶、固溶-冷压缩处理后的超高强铝合金的电镜形貌,晶粒尺寸和晶界角度分布图。根据 EBSD 数据定量计算得到的平均晶粒尺寸( $\bar{L}$ )、平均晶界角度( $\bar{\theta}$ )、大角度晶界(HAGB)比例(f)、大及小角度晶界(LAGB)的平均角度( $\bar{\theta}_{LAGB}$ 和 $\bar{\theta}_{HAGB}$ )列于表 1。

从表 1 中数据可以看到,相比固溶工艺,固溶-冷压缩工艺下超高强铝合金平均晶粒尺寸和晶界角度 明显减小,且内部小角度晶界比例明显提高。

#### 2.2 XRD 分析及位错密度

图 2 所示为经固溶和固溶-冷压缩处理后的超高 强铝合金的 XRD 图谱和半高峰宽图。从图中可以看



图 1 EBSD 分析得到的固溶和固溶-冷压缩处理后合金的电镜形貌、晶粒尺寸、晶界角度分布图 Fig.1 Distribution diagram of crystal orientation (a1, b1), grain size (a2, b2) and boundary angle (a3, b3) measured by EBSD: (a1, a2, a3) solution; (b1, b2, b3) solution-compression





Fig.2 XRD patterns (a, c) and FWHW (b, d) of ultra-high strength aluminum alloy: (a, b) solution; (c, d) solution+compression

到,2种工艺下合金的衍射峰位置有明显不同,说明 冷压缩处理对合金内部的织构有显著影响。

根据 Hall 方法, 能够利用 XRD 相关数据计算经 不同工艺处理后合金内部的位错密度( $\rho$ ),其中 XRD 相干衍射区尺寸(d)、晶格应变(<e<sup>2</sup>>)与半高峰宽 ( $\delta 2\theta$ )、各衍射峰最高值位置( $\theta_0$ )、Cu-Ka射线波 长(λ)之间的关系可以用如下函数表达<sup>[8,9]</sup>:

$$\frac{\left(\delta 2\theta\right)^2}{\tan^2\theta_0} = 25\left\langle e^2\right\rangle + \frac{\lambda}{d}\left(\frac{\delta 2\theta}{\tan\theta_0\sin\theta_0}\right) \tag{1}$$

先根据 XRD 数据找到各衍射峰最高值位置( $\theta_0$ ) 和对应的半高峰宽 ( $\delta 2\theta$ ), 然后分别计算出( $\delta 2\theta$ )<sup>2</sup>/tan<sup>2</sup>  $θ_0 和 \delta 2\theta/tan θ_0 sin θ_0, 并导入 Origin 软件进行线性拟合,$ 可以得到 $(\delta 2\theta)^2/\tan^2\theta_0$ 与  $\delta 2\theta/\tan\theta_0\sin\theta_0$ 之间的关系,如 图 3 所示。最后根据所得直线的斜率和截距计算出 XRD 相干衍射区尺寸 (d) 和晶格应变 ( $\langle e^2 \rangle$ ), 结果 列于表 2。

位错密度 ( $\rho$ ) 与 XRD 相干衍射区尺寸 (d)、晶 格应变( $< e^2 >$ )之间的关系一般可用如下公式描述<sup>[8,9]</sup>:

$$\rho = 2\sqrt{3} \left\langle e^2 \right\rangle^{1/2} / (db) \tag{2}$$

式中b为柏氏矢量,对于铝,其值为0.286 nm。将表 2 中相关数据代入上式,计算出不同工艺下合金内部 的位错密度 (ρ),其值列于表 2。

从表2中数据可以看到,在固溶-冷压缩态下合金 内部的位错密度较大,说明冷压缩变形使合金内部积 累了较多的位错。

#### 2.3 硬度、导电率和拉伸性能

表 3 为 2 种工艺下超高强铝合金对应的显微硬



图 3  $(\delta 2\theta)^2/\tan^2\theta_0$  与  $\delta 2\theta/\tan\theta_0\sin\theta_0$  之间拟合关系 Fig.3 Fitting relationship between  $(\delta 2\theta)^2/\tan^2\theta_0$  and  $\delta 2\theta/\tan\theta_0$ - $\sin\theta_0$ : (a) solution and (b) solution+compression

度、电导率、抗拉强度、屈服强度和延伸率。从表中数 据可以看到,冷压缩变形在一定程度上提高了合金的显 微硬度 (2242 MPa vs 2430 MPa)、电导率 (24.047 %IACS vs 25.08 %IACS)、屈服强度(613.2 MPa vs 683.2 MPa)、抗拉强度(665.7 MPa vs 734.7 MPa),延伸率虽有下降(7.6% vs 6.1%),但仍高于工业

表1 EBSD 定量计算得到的晶粒、晶界参数

要求的 5%。

#### 表 2 根据 XRD 数据计算出的部分微观结构参数

Table 2 Some microstructural parameters calculated from XRD data

State	<i>d</i> /nm	< <i>e</i> <sup>2</sup> >	$ ho /  imes 10^{14} m^{-2}$
Solution	43.6431	0	0
Solution-compression	28.6890	$1.544 \times 10^{-6}$	5.2460

#### 表 3 不同工艺下超高强铝合金的显微硬度、电导率、拉伸性能

Table 3 Hardness, conductivity and tensile property of ultra-high strength aluminum alloy under different process routes

*Process route	Hardness/ ×10 MPa	Conductivity/%IACS	Yield strength/ MPa	Ultimate strength/ MPa	Elongation/ %
1	224.2	24.047	613.2	665.7	7.6
2	243.0	25.085	683.2	734.7	6.1

\*1 Solution-aging (100 °C/24 h); 2 Solution-compression-aging (100 °C/24 h)

#### 2.4 抗晶间腐蚀性能

图 4 为超高强铝合金在固溶-时效和固溶-冷压缩-时效工艺下的晶间腐蚀形貌。从图中可以看到,加有 冷压缩变形处理工艺的合金的腐蚀深度显著变小,从 71.43 µm 减小到 28.57 µm,说明冷压缩变形能有效提 高合金的抗晶间腐蚀性能。

#### 2.5 抗剥落腐蚀性能

图 5 所示为超高强铝合金在固溶-时效和固溶-冷 压缩-时效工艺下的剥落腐蚀形貌。可以看到,固溶-时效工艺下合金的剥落腐蚀相当严重,表面有明显的 起皮、分层,腐蚀坑已经深入到金属较深处,腐蚀等 级为 ED;而固溶-冷压缩-时效工艺下合金的剥落腐蚀



图 4 超高强铝合金的晶间腐蚀形貌



(b) solution-compression-aging (100  $^{\circ}C/24$  h)

形貌比固溶-时效工艺下的合金要略差,合金腐蚀等级 也为 ED 级。

# 3 分析与讨论

#### 3.1 冷压缩变形对合金强度提升机理

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金屈服强度主要由晶格摩擦 应力 $\sigma_0$ 、位错强化 $\sigma_p$ 、晶界强化( $\sigma_{LAGB}$ 、 $\sigma_{HAGB}$ )、固 溶强化 $\sigma_{ss}$ 和时效沉淀析出相强化 $\sigma_{ppt}$ 组成。已经有大 量研究表明,固溶强化和时效强化是 7000 系铝合金的 主要强化因素,且其强化效果主要受到析出相尺寸、 分布和数量的影响<sup>[10,11]</sup>,所以本文中将固溶强化和时 效沉淀析出相强化贡献结合在一起计算,用 $\sigma_{ss-ppt}$ 表



图 5 超高强铝合金的剥落腐蚀形貌 Fig.5 Exfoliation corrosion morphologies of ultra-high strength

aluminum alloy: (a) solution-aging (100  $^{\circ}C/24$  h) and (b) solution-compression-aging (100  $^{\circ}C/24$  h)

示。根据以前的研究,高强铝合金的屈服强度可以看 作是各个强化项的线性叠加,如下式所示<sup>[12,13]</sup>:

$$\sigma_{\rm s} = \sigma_0 + \sigma_{\rm p} + \sigma_{\rm LAGB} + \sigma_{\rm HAGB} + \sigma_{\rm ss-ppt} \tag{3}$$

对于铝合金有  $\sigma_0=20$  MPa, 另外  $\sigma_p$ 、  $\sigma_{LAGB}$  和  $\sigma_{HAGB}$  可 用如下公式表示<sup>[12,13]</sup>:

$$\sigma_{\rho} + \sigma_{\text{LAGB}} = M\alpha G \left( b^2 \rho + 3b \left( 1 - f \right) \overline{\theta}_{\text{LAGB}} / \overline{L} \right)^{1/2} (4)$$

 晶界所占的比例, f 为合金内部大角度晶界所占的比 例,  $\overline{\theta}_{LAGB}$ 为小角度晶界的平均角度值,  $\overline{L}$ 为平均晶 粒尺寸。将相关参量代入上公式, 计算得到晶粒内部 位错和小角度晶界的强化贡献, 大角度晶界的强化贡 献及固溶强化和时效沉淀析出相强化的总强化贡献, 其值列于表 4。从表 4 中数据可以看到, 2 种工艺下, 对合金屈服强度贡献最大的都是固溶强化和时效沉淀 析出相强化的总强化, 大角度晶界强化贡献都小于 10 MPa。相比于固溶-时效工艺, 固溶-冷压缩-时效工艺 下合金屈服强度提升了 70.0 MPa, 但 2 种工艺下大角 度晶界强化值相当, 且固溶强化和时效沉淀析出相强 化的总强化下降了 18.5 MPa, 说明固溶-冷压缩-时效 下合金强度的提升主要来自位错强化和小角度晶界强 化的总强化贡献。

#### 表 4 超高强铝合金的强化组成

Table 4	Strengthening composition of ultra-high strength aluminum alloy (MPa	l)
---------	--	----

State	$\sigma_0$	$\sigma_{ m  ho} + \sigma_{ m LAGB}$	$\sigma_{ m HAGB}$	$\sigma_{ m ss-ppt}$	$\sigma_{ m s}$
Solution-aging	20	44.9	9.3	539.0	613.2
Solution-compression-aging	20	134.9	7.8	520.5	683.2

#### 3.2 冷压缩变形提高合金抗腐蚀性能的机理

合金的抗晶间腐蚀性能主要取决于两种因素<sup>[14]</sup>: 一是晶界区域与晶内存在组织结构差、成分差,导致 电偶腐蚀进而发展成晶间腐蚀;二是晶界处沉淀相溶 解,形成侵蚀性更强的闭塞区环境,导致沿晶界的连 续腐蚀。相比固溶-时效工艺,超高强铝合金在固溶-冷压缩-时效后抗晶间腐蚀性能从三级提升到二级,而 两种工艺下合金的时效沉淀析出相情况相差不大,所 以可以推断合金抗晶间腐蚀性能的提升主要是来自第 1种因素,这也与表 1 中的 EBSD 分析数据相一致,即 经固溶-冷压缩-时效工艺处理后合金的小角度晶界比 例增高,减小了合金晶界区域与晶内之间组织结构差、 成分差,从而提高超高强铝合金的抗晶间腐蚀性能。

剥落(即层状)腐蚀一般认为是由晶间腐蚀发展 而来的,但也有学者认为剥落腐蚀是一种应力腐蚀<sup>[15,16]</sup>, 即剥落腐蚀易在晶间腐蚀敏感性大、晶粒呈拉长状的 合金中发生。在本文中,从电镜形貌图可以看到,第 1种工艺下合金的晶粒主要呈柱状和等轴状,而冷变 形后合金的晶粒主要呈拉长状,因为剥落腐蚀易于在 拉长状晶粒中发生,所以冷变形后合金的抗剥落腐蚀 性能略有下降。 1)相比固溶-时效工艺,固溶-冷压缩-时效工艺下 合金的显微硬度、电导率、屈服和抗拉强度明显增大, 分别达到了 2430 MPa、25.085 %IACS、683.2 MPa 和 734.7 MPa。

2) 相比固溶-时效工艺,固溶-冷压缩-时效工艺下 合金的抗晶间腐蚀性能提高,腐蚀深度从 71.43 μm 减 小到 28.57 μm。

3)相比固溶-时效工艺,固溶-冷压缩-时效工艺下 合金屈服强度较大,这主要是位错强化和小角度晶界 强化贡献;而抗晶间腐蚀性能提高主要是小角度晶界 比例明显提高的缘故。

#### 参考文献 References

- Liu Bing, Peng Chaoqun, Wang Richu et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2010, 20(9): 1705
- [2] Sun Aimin(孙爱民), Cheng Xiaonong(程晓农). Light Metals(轻金属)[J], 2008(9): 61
- [3] Ding Xiangqun(丁向群), He Guoqiu(何国求), Chen Chengshu(陈成澍) et al. Journal of Tongji University(同济大学学 报)[J], 2005(11): 86
- [4] Zhang Wei(张 伟), Liu Jinming(刘金明), Ouyang Lingyu(欧 阳玲玉). Aluminium Fabrication(铝加工)[J], 2008(6): 43
- [5] Gerard M L, David E L. Metallurgical Transactions A[J],

4 结 论

• 2986 •

1982, 13(3): 411

- [6] Xiao Daihong(肖代红), Chen Kanghua(陈康华), Luo Weihong(罗伟红). Rare Metal Materials and Engineering(稀 有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 494
- [7] Wang Hongbin(王洪斌), Ma Pengcheng(马鹏程), Zhao Hongyang(赵红阳) et al. Transaction of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)[J], 2011(10): 85
- [8] Xu Xiaojing, Cao Jinqi, Cheng Xiaonong et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2006, 16(S3): 1541
- [9] Youssef K M, Scattergood R L, Murty K L et al. Scripta Materialia[J], 2006, 54(2): 251
- [10] Xu Xiaojing(许晓静), Shao Honghong(邵红红), Gao Jianchang(高建昌) et al. Materials Science and Engineering(材 料科学与工程)[J], 2008, 493(1): 195

- [11] Zhao Y H, Liao X Z, Jin Z et al. Acta Materialia[J], 2004, 21(15): 4589
- [12] Zhang Yunkang(张允康). Research on Structure Properties Control and Mechanisms of 7085 Aluminum Alloy(7085 铝合 金组织性能调控及机理初步研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013
- [13] Marcello C. Materials Science and Engineering A[J], 2013, 560: 413
- [14] Luo P, Mcdonald D T, Xu W et al. Scripta Materialia[J], 2012, 66(10): 785
- [15] Robinson M J, Jackson N C. British Corrosion Journal [J], 1999, 34(1): 45
- [16] Posada M, Murr L E, Niou C S et al. Materials Characterization[J], 1997, 38(S4-5): 259

# Microstructures and Properties of Ultra-high Strength Al-Zn-Mg-Cu Aluminum Alloy under Solution-Cold Deformation-Aging

Xu Xiaojing, Zhu Jinxin, Guo Yunfei, Ma Wenhai, Wang Zilu

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** The effects of cold deformation treatment on solution microstructures and properties of a newly designed Al-13.01Zn-3.16Mg-2.8Cu-0.204Zr-0.0757Sr alloy were investigated by tensile, hardness tests, XRD and EBSD analysis, inter-granular and exfoliation corrosion resistance experiments. The results show that compared to the traditional solution-aging, under solution-compression-aging average grain size of the alloy decreases, while the hardness, conductivity, low-angle grain boundaries ratio, tensile and yield strength increase, and corrosion resistance becomes better. Wherein hardness, conductivity, yield strength and tensile strength of the alloy reach 2430 MPa, 25.085% IACS, 683.2 MPa and 734.7 MPa, respectively, elongation is 6.1%, intergranular corrosion depth is 28.57  $\mu$ m, and intergranular corrosion rate is 2 under the solution-compression-aging (100 °C/24 h). **Key words:** Al-Zn-Mg-Cu ultra-high strength aluminum alloy; compression; microstructure-property

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-88792058, E-mail: xjxu67@ujs.cn