

Cu/Mg 比對 Al-Zn-Mg-Cu 高強度鋁合金時效析出行為的影響

Effects of Cu/Mg Ratio on the Precipitation Behavior of Al-Zn-Mg-Cu Alloys

*李溢芸¹ 王文雄¹ 徐永富² 童山³

¹台灣大學材料科學與工程研究所 ²台北科技大學材料科學與工程研究所 ³中山科學研究院材料暨光電研究所

電話:02-33661331 e-mail:f92527028@ntu.edu.tw

摘要

本實驗將兩個不同 Cu/Mg 比的 Al-Zn-Mg-Cu 合金 (M9F 及 M9G) 之析出行為進行研究。兩合金在室溫下均產生明顯的自然時效，並在 120°C 下具有很好的熱穩定性。GPI zones 和 η' 相在 120°C/6h 時效初期均可被觀察到且 GPI zones 和 η' 相亦為 120°C/24h 之尖峰時效主要的強化相，然而 GPII zones 並未自實驗過程中被觀察到。因此，此二合金中，其 η' 相之形成可自 GPI zone 轉變而來或直接經由基地中析出。此外，Cu/Mg 比並不會造成 M9F 及 M9G 合金圓形析出物形貌分布上明顯差異，但對於長形析出物具有很大的影響。長形析出物在具有高 Cu/Mg 比的 M9G 合金中具有較高的長寬比，大多數呈現板片狀 (plate-like) 形貌；而在較低 Cu/Mg 比的 M9F 合金中，長形析出物的長寬比較低，形貌多呈現板條狀 (lath-like)。高 Cu/Mg 比合金，由於在析出過程中會發生更大的晶格應變能，因此析出物多形成薄板狀的方式來釋放更多應變能，這或許可以解釋 M9F 及 M9G 析出特性上的差異。

關鍵字：Cu/Mg 比、尖峰時效、板片狀、板條狀

Abstract

In this study, precipitation characteristics of two Al-Zn-Mg-Cu alloys, M9F, with lower Cu/Mg ratio, and M9G, with higher Cu/Mg ratio were investigated. Both alloys exhibited obvious precipitation hardening under natural aging, and possessed good thermal stability under 120°C artificial aging. Both GPI zones and η' phases could be found at the early stage of 120°C / 6h artificial aging and these precipitates were also the main strengthening particles at the peak aging condition (120°C / 24h). While GPII zones did not be found in our study. Therefore, the formation of η' phase in both alloys could be transformed from GPI zones or directly precipitate from the matrix. The Cu/Mg ratio showed less influence on the size distribution of the round precipitates presented in both alloys, while great on the elongated ones. Elongated precipitates in M9G had greater length-to-thickness ratio and presented in plate-like shape. While lath-like in M9F. The geometrical difference in the elongated precipitates between M9F and M9G could be attributed to Cu/Mg ratio. Higher Cu/Mg would introduce greater lattice strain field during precipitation, thus, the formation of plate-like

shape could greatly reduce the strain energy.

Keywords: Cu/Mg ratio, peak aging, plate-like, lath-like

1. 前言

7XXX 系合金是鋁合金中開發較晚的合金，但也是強度最高的合金，係屬於 Al-Zn-Mg-(Cu) 系之鋁合金，為目前廣泛應用於航空材料的高強度鋁合金。7XXX 系的鋁合金為可熱處理之時效硬化合金，即經由添加具有高固溶量的合金，淬火後產生過飽和的固溶體，再經時效處理產生細小、均勻的析出物以增加強度。析出硬化的重要特徵，係析出相剛出現時通常不是其最後的穩定形式，換言之，析出物在達到最後穩定之構造前，經常要經過幾個階段。以 Al-Zn-Mg 合金人工時效過程為例，由過飽和的固溶體逐漸隨時效而析出平衡相 η (MgZn_2)，過程可總結如下：

過飽和固溶體 \rightarrow G.P. zone \rightarrow η' (介穩相) \rightarrow η (MgZn_2)

(1) GP zones (Guinier-Preston zones)

在 7XXX 系鋁合金中可經由室溫下的自然時效 (natural aging) 或 100~180°C 之人工時效 (artificial aging) 初期生成，但在大多數合金內，其扮演的析出硬化角色尚未明確。一般認為 GP zones 在 Al-Zn 及 Al-Zn-Mg 合金中為圓球狀^[1,2]，具 fcc 結構，與基地 (matrix) 完全整合 (fully coherent)，在 Al-Zn-Mg 合金中成分接近於 MgZn ，但由於 GP zones 界面能甚低，因此低溫 (20-120°C) 時效會出現高密度的甚小 GP zones (~3nm)。Schmalzried and Gerold^[3] 首先提出 GP zone 具有數種形式；高解像能穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) 及擇區繞射 (SAD) 分析已確認有兩種不同結晶構造的 GP zone，GP I 及 GP II，在 Al-Zn-Mg 合金中出現^[5]。

(a) GP I 出現於廣泛的時效溫度範圍 (室溫至 140-150°C)，為室溫下主要的 GP zone 形式，與淬火溫度無關，它在 $\{001\}_{\text{Al}}$ 面與 Al 基地完全整合，直徑約 2-3nm，由 Zn 和 Al/Mg 內部序化並且具有 anti-phase boundary 的 AuCu(I) 型的序化結構^[3]，在 150°C 會被溶解。

(b) GP II 的出現和高過飽和濃度的淬火空孔叢集 (vacancy-rich cluster) 有很密切的關係，因此必需於 450°C 以上淬火，且受制於 Mg 移動能力的因素，需在 70°C 以上^[1,4] 時效才能出現。它是由 $\{111\}$ 面析出的富鋅層 (Zinc Rich Layer)，並沿三個 $\langle 110 \rangle$ 方向生長，易經由 HRTEM 之 $\{110\}_{\text{Al}}$ 中發現^[1]。

而 GP I 或 (GP I + GP II) 是介穩定 η' 相的先導析出物。經由 PAS (Positron annihilation spectroscopy) 研究^[5-7] 分析顯示溶質原子與空孔 (vacancy) 交互作用會形成 GP zone。DSC 及 SAXS (Small angle X-ray scattering) 研究^[8,9] 分析發現有兩種析出物 (GPZ 及 η' 相) 共存於 7xxx 系鋁合金經 60-100°C 時效之試片中。而據 Huang et al. 對時效析出過程研究^[10] 認為：Al-Zn-Mg-(Cu) 系之鋁合金主要靠鋅及鎂藉由淬火殘留的空孔聚集而達成時效析出；其中，鎂與空孔的鍵結能較鋅強，且鎂擴散速率較慢，為 G.P. zone 成長的控制因素；因此 G.P. zone 的生成與成長控制在鎂-空孔與鎂-鋅-空孔的移動上。

(2) 介穩定 η' 相

η' 相為介穩定相並與基地半整合 (semicoherent)，Zn/Mg 原子比接近於 2，其晶體結構為單斜晶格 (monoclinic unit cell) 其晶格常數為 $a = 4.96 \text{ \AA}$ 及 $c = 14.02 \text{ \AA}$ ^[11,12]； η' 相和基地的方位關係^[13]：

$$\{00.1\}_{\eta'} // \{111\}_{\text{Al}} \text{ 及 } \{10.0\}_{\eta'} // \{011\}_{\text{Al}}$$

$$d_{10.0} = 3 d_{220 \text{ Al}}, d_{00.1} = 6 d_{111 \text{ Al}}$$

而其結構及方位關係，在 Li et al. 有相當仔細的研究。

(3) 平衡相 η (MgZn_2)

Table 1. The chemical composition of M9F and M9G alloy.

wt%	Zn	Mg	Cu	Fe	Mn	Ti	Si	Zr	Sc	Cr	Al
M9F	8.55	2.65	2.48	0.04	0.03	0.02	0.04	0.1	0.06	< 0.01	Bal.
M9G	8.52	1.75	2.3	0.05	0.02	0.04	0.04	0.13	0.06	0.15	Bal.

為 Al-Zn-Mg-(Cu)合金中最後平衡相，和基地間不整合 (incoherent)，有兩種型態分別為板條狀 (lath-like) 與板片狀 (plate-like)，沿著基地 <110> 方向成長之六方晶系 (hexagonal) 結構，其晶格常數為 $a = 5.21\text{\AA}$ 及 $c = 8.60\text{\AA}$ ，化學組成為 MgZn_2 。

而 7XXX 系鋁合金的強化相主要是整合的 GP zones 以及半整合之介穩相 η' 相。

7XXX 系 Al-Zn-Mg-Cu 合金為鋁合金內強度最高者，以一般被熟知之 7075 合金為例，標準組成為 Cu 1.5%、Zn 5 ~ 6%、Mg 2 ~ 3%，其餘為 Al，其抗拉強度可達 60 kg/mm^2 左右之高強度，為重要之航空機構造用材料。因此，高強度鋁合金中一般會添加 Cu 而利用加工與熱處理使其強度提高，在要求輕量且高強度之飛機及車輛用材料或機械零件等應用頗廣。

Cu 與鋁基形成固溶體而有固溶強化的效果，或與 η' 相共同析出，形成其他析出物而影響機械性質。許多學者研究 Cu 的加入對於 Al-Zn-Mg 合金系統的影響，有證據指出 Cu 會溶入 η' 相及 η 內^[14-18]，而有研究指出^[19] Cu 的添加，不會改變球狀 GP zones 的體積分率，但是 plate-like 的析出物較於沒有添加 Cu 的合金要來得多，這是由於 Cu 會溶入 η' 相及 η 內使析出物成份變化，產生晶格應變，讓析出物由原先的球形變成 plate-like 來降低應變能。而目前還不是完全清楚究竟形成何種 GP zones。一般認為加入 Cu 並未改變其析出機構。在 GP zones 形成階段，Cu 原子均勻分佈於基地中，使 GP zones 穩定性增加，因此 GP zones 的穩定溫度比 Al-Zn-Mg 合金來得高，因

此，Cu 不但具有固溶強化 (solid solution strengthening) 的效果，而且亦有加強析出硬化 (precipitation strengthening) 的效果。

2. 實驗方法

本實驗合金為中科院所提供經鑄造及熱擠製後具有不同 Cu/Mg 比之 M9F 及 M9G 合金板材，成分及其計算出的 Cu/Mg 比分別如第 1 表及第 2 表所示，M9G 具有較 M9F 高的 Cu/Mg 比。二合金於 400°C 熱軋由 12 mm 減薄至 2 mm 厚，並在 $470^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 進行固溶處理，於室溫水中淬火，最後於 120°C 進行時效。

Table 2. Calculated Cu/Mg ratio of M9F and M9G alloy.

	Cu/Mg atomic ratio
M9F	0.358
M9G	0.503

2.1 光學顯微鏡(OM)觀察

切取固溶處理後試片，以砂紙研磨至 2000 號，再依序以 $1\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 及 $0.05\mu\text{m}$ 的氧化鋁粉拋光，試片以 Keller's 溶液 (成分為 1 ml HF + 1.5 ml HCl + 2.5 ml HNO_3 + 95 ml H_2O) 腐蝕數十秒，以 Nikon Microphot-FXA 光學顯微鏡觀察其顯微組織。

2.2 穿透式電子顯微鏡(TEM)之觀察

將不同時效時間的試片，使用 2000 號的砂紙研磨至 0.07 ~ 0.1 mm 厚度後，以衝片器

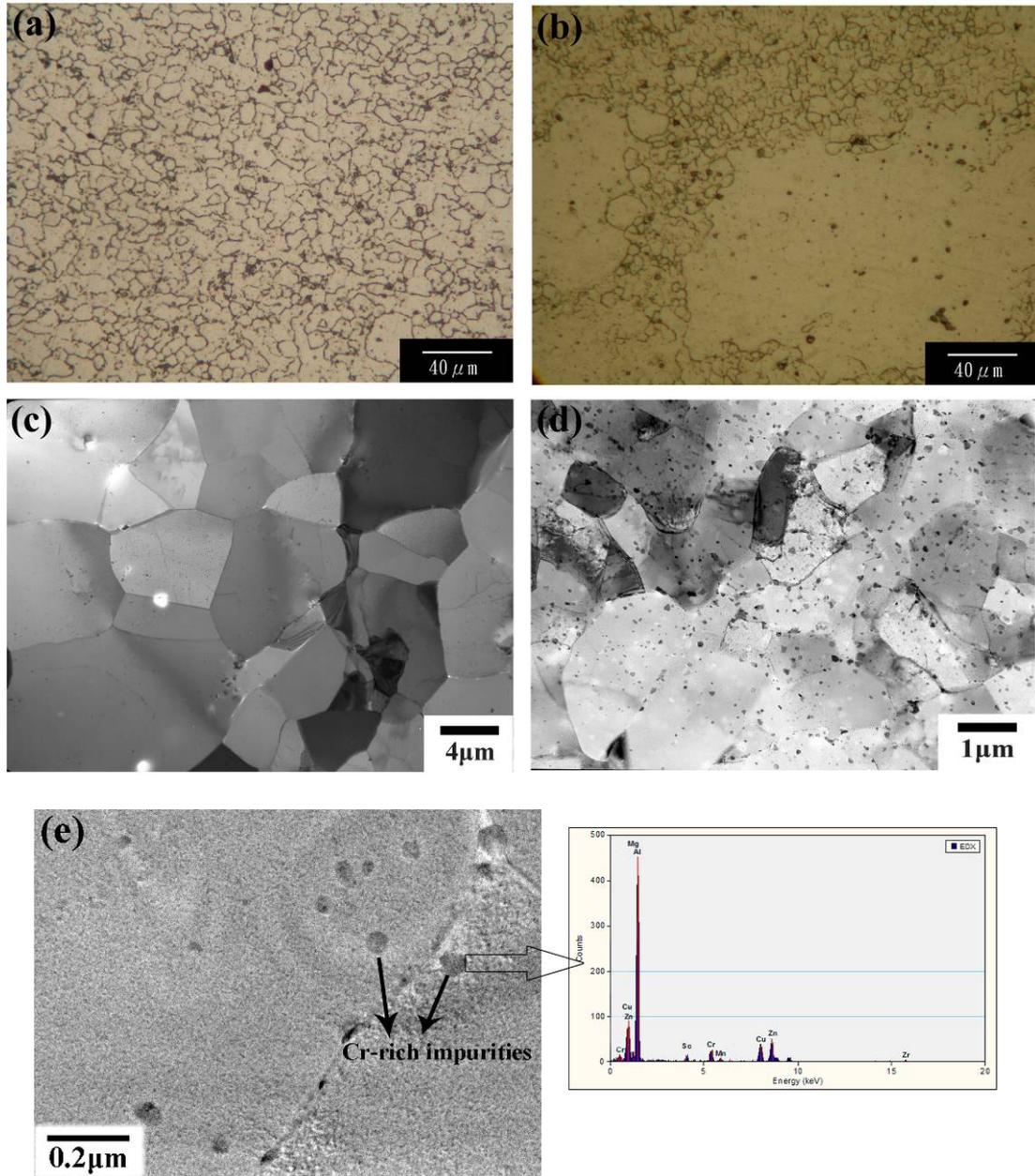


Fig. 1. OM microstructure of the rolling surface of (a) M9F and (b) M9G after solution heat treatment at 485°C for 1.5h; (c) M9F and (d) M9G are observed at higher magnification by utilizing TEM; (e) the impurities presented in M9G.

(Punch) 衝成直徑 3 mm 的小圓片 (Disc)，之後再用 2000 號的砂紙研磨表面。其後利用雙噴射式電解拋光法 (Double-jet electro-polishing method) 將其作成可供 TEM 觀察的薄膜試片。電解拋光液為 25% Nitric acid + 70% Methanol 的溶液，操作電壓為 25 ~ 30 V，溫度為 -30°C，所使用的穿透式電子顯

微鏡為 JOEL-100CXII 型，操作電壓為 100 kV。

3. 實驗結果

3.1 固溶狀態試片觀察

第 1 (a) - (d) 圖為 M9F 及 M9G 鋁合金固溶處理後之光學顯微組織及 TEM 顯微組織觀察。由第 1 (a) 及 (b) 圖可清楚發現 M9F 及

M9G 不同的晶粒成長模式: M9F 為正常晶粒成長, 形成的晶粒較為等軸; 反之, M9G 以異常晶粒成長 (abnormal grain growth) 方式晶粒成長, 大晶粒急速長大, 並且可發現經由熱加工後尚未完成再結晶的次晶粒 (subgrain), 和完成再結晶之晶粒大小差了數個級數, 並且仍保有滾軋後的織構 (texture)。由第 1 (c) 及 (d) 圖可發現, 在 M9G 合金內部, 仍殘留許多較大的雜質 (inclusions), 於第 1 (e) 圖高倍下觀察, 可知這些偏圓形的不可固溶的介在物經由 HRTEM 之 EDS 分析主要為富 Cr 的殘留相, 主要為合金製造過程中產生。由於 M9F 並沒有添加 Cr, 因此並沒有觀察到這些富 Cr 的殘留相。由於 M9G 合金添加 Cr 元素, 因此, 具有許多富 Cr 的介在物, 這些介在物的顆粒較為粗大, 容易在滾軋過程中產生不均勻的應力場, 使得在因固溶下而退火過程中, 局部高應力場先產生再結晶, 使得大的晶粒成長迅速, 甚至將小晶粒併入, 發生不均勻的異常晶粒成長。

3.2 時效硬化

時效初期, 由過飽和固溶體中析出整合型溶質原子而形成 GP zone, 因溶質原子與溶劑原子間尺寸之差異而產生應變, 隨著時效時間的增長, 聚集的溶質原子數量愈多, GP zone 成長得更大, 基地之晶格扭曲變形更大, 此時硬度值漸漸增加。當聚集溶質原子之數量過大而使三維中某一維的整合性破壞時, GP zone 會轉變或取代為半整合型之介穩相(η'), 硬度仍然提升, 隨著 η' 相的粒徑增大, 使合金硬度繼續增加而達到時效尖峰值 (peakaging)。此後時效時間再繼續增長, 三維的整合性均被破壞, 形成非整合之穩定 η 相, 使得合金硬度漸減, 強化效果也愈來愈差, 此即過時效 (overaging)。

由第 2 圖觀察 M9F 及 M9G 合金室溫下自然時效行為, 發現合金在室溫下均會發生明顯

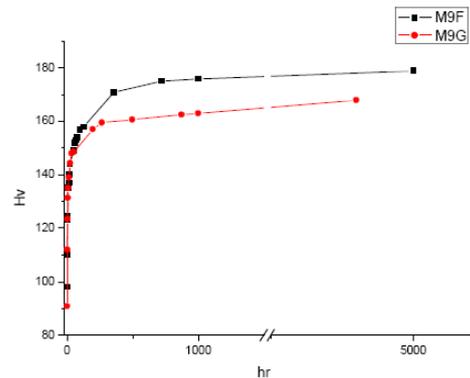


Fig. 2. Natural aging hardening curves for M9F and M9G.

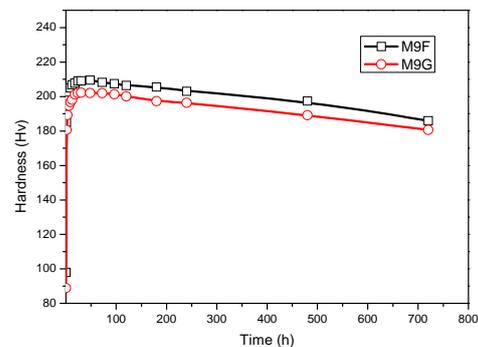


Fig. 3. Aging hardening curves for M9F and M9G artificial aged at 120°C.

的自然時效, 在淬火後 100h 前硬度快速增加, 100h~400h 硬度增加減緩, 400h 以後硬度增加極慢, 即使至 18000h 硬度仍未達尖峰值, 合金室溫下有非常明顯的自然時效, 也暗示著 Cu 的添加促進 GP Zone 生成, 但由於自然時效太慢不實用, 因此必須使用人工時效。

第 3 圖為 M9F 及 M9G 合金 120°C 時效硬化曲線圖。兩合金均在 24h 左右即達到尖峰時效, 之後硬度值也幾乎不太變化在 240h 前也維持和尖峰時效差不多的硬度, 必須長時間時效處理, 約 480h, 才能明顯發現硬度有些微下降的趨勢, 故合金在 120°C 也不易發生過時效, 此現象和傳統的不含 Cu 的 Al-Zn-Mg 合

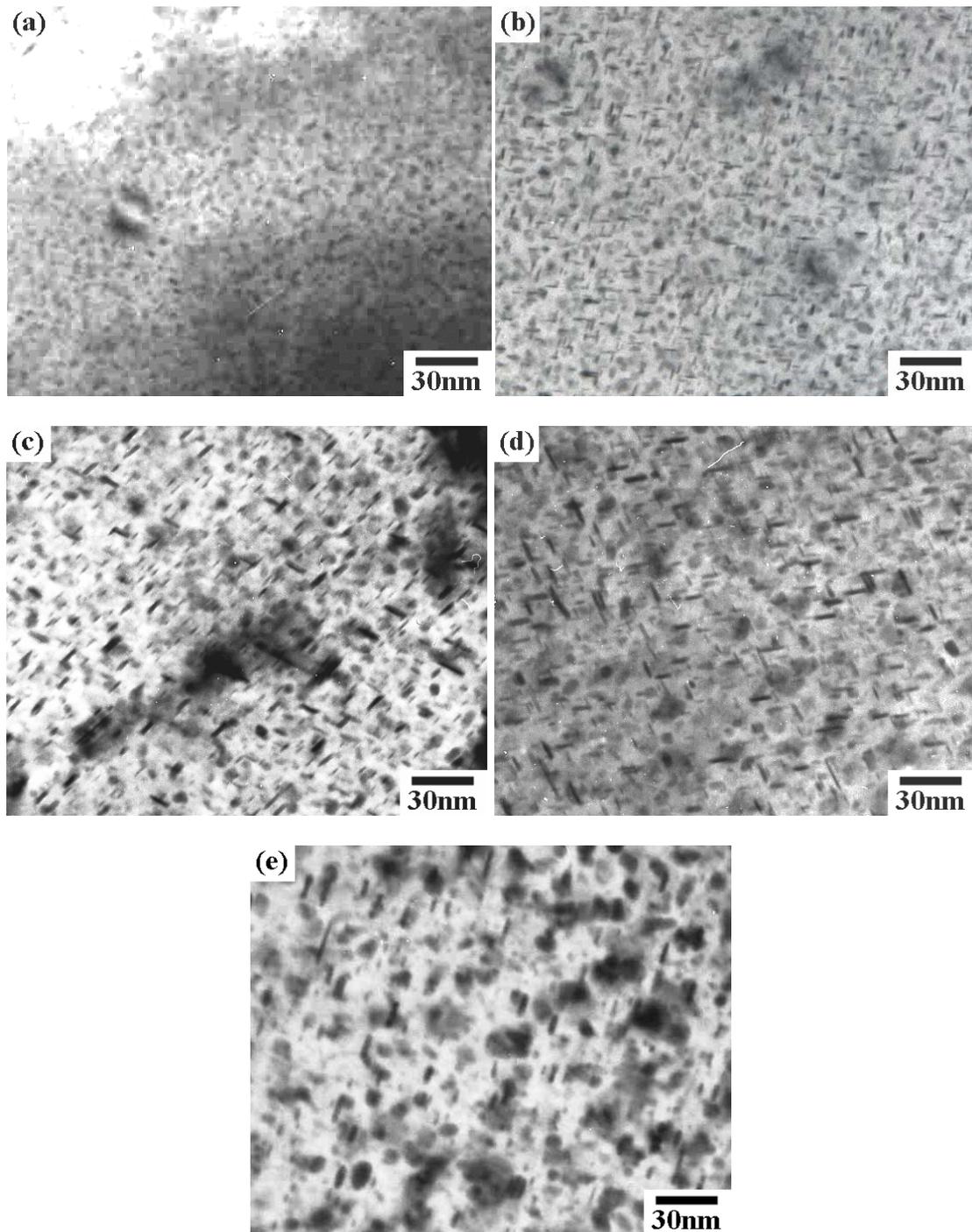


Fig. 4. TEM micrographs show the matrix precipitates of M9G aged at 120°C for various time: (a) 6 h, (b) 24h, (c) 96 h, (d) 240 h, and (e) 480h. All the images were obtained at the $\langle 110 \rangle$ zone axis.

金約在 120°C 24-30h 尖峰時效後開始發生明顯軟化現象比較起來，本合金之析出物呈現不錯的熱穩定狀態，因此我們可推斷，Cu 的添加可促進過渡相 η' 相之高溫穩定性。此外，

我們也選擇 120°C/24h 為本實驗的 T6 處理。此外，由於 M9F 之溶質含量較 M9G 高，因此相同時效溫度及時間下，M9F 所產生之硬度值也較高。而 M9F 及 M9G 於 T6 下的強度分別

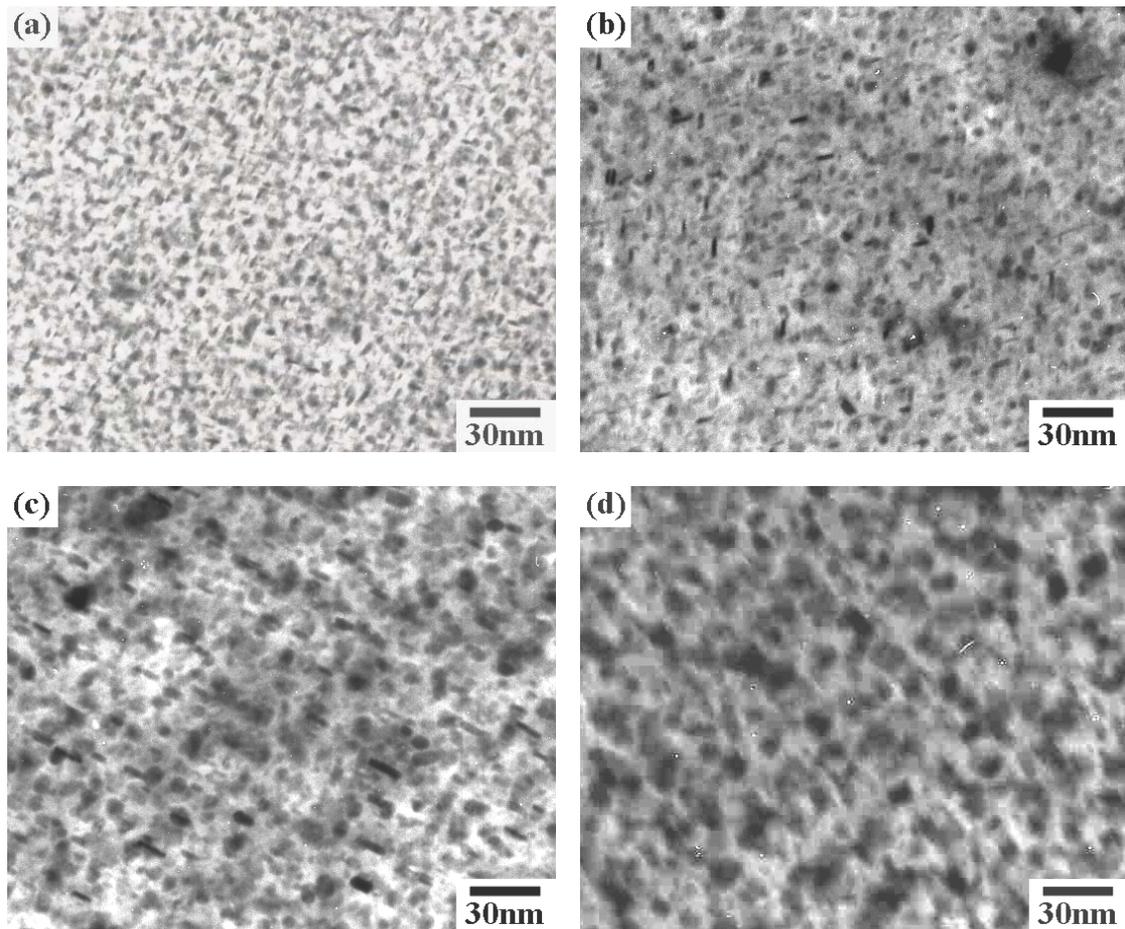


Fig. 5. TEM micrographs show the matrix precipitates of M9F aged at 120°C for various time: (a) 24 h, (b) 96h, (c) 240 h, and (d) 480 h.. All the images were obtained at the $\langle 110 \rangle$ zone axis.

Table 3. Size distribution evaluation of the round and elongated precipitates in the M9F and M9G alloy by TEM examination.

(unit: nm)	24 h	96 h	240 h	480 h
M9F _{round}	3~5	4~6	4~12	7~18
M9G _{round}	3~5	3~8	4~12	4~24
M9F _{elongated}	5~6/1~2	5~8/2	6~13/2~3	15/4
M9G _{elongated}	6~11/1~2	7~12/1~3	8~22/1~3	10~22/2~4

為 750 及 700 MPa，均為極高之機械強度。

3.3 穿透式顯微鏡觀察

經由多方的嘗試， $\langle 110 \rangle_{Al}$ 為觀察析出物

顯微組織最佳的方位，因此，之後的 BF 都在 $\langle 110 \rangle$ 下觀察。

第 4 及 5 圖分別為 M9G 及 M9F 合金經 120°C 單階段人工時效處理基地內析出物顯微組織之變化。在 120°C 時效過程中，兩合金基地內的析出物均非常細小且緻密，隨著時效時間的增加慢慢長大，但即使時效 240h 析出物仍保持非常細小，因此，Cu 的添加似乎可以使析出物在時效過程中維持穩定，而這也反應在先前的第 3 圖的硬度曲線上，析出強化相的穩定不易粗化，使合金不易發生過時效軟化的現象。此外，值得相當注意的是，基地內除了有圓形的析出物外，也有長形析出物出現在 M9F 及 M9G 合金中。長形析出物在相同時效

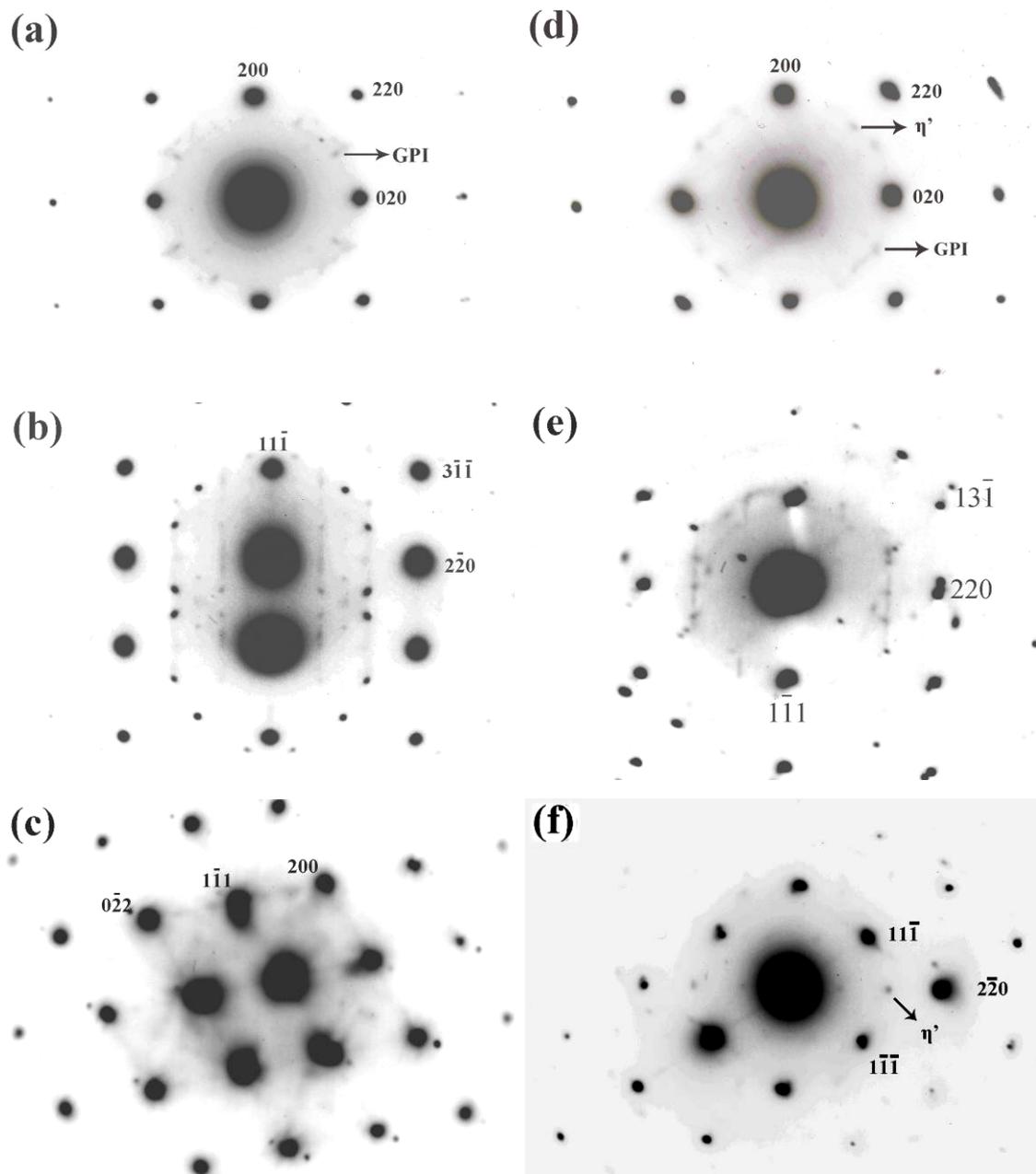


Fig. 6. SAD patterns of M9F and M9G after T6 temper: (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 112 \rangle$ and (c) $\langle 110 \rangle$ zone axes for M9F; (d) $\langle 100 \rangle$, (e) $\langle 112 \rangle$ and (f) $\langle 110 \rangle$ zone axes for M9G.

條件下，在 M9G 合金中具有比 M9F 合金除了具有更多的體積分率也有較大的長寬比。此後，我們將 M9G 合金中長形析出物稱之為板片狀 (plate-like) 析出物，而 M9F 中的稱之為板條狀 (lath-like)。第 3 表列出 M9F 及 M9G 合金中原形及長形析出物的形貌大小分布。經由仔細觀察 M9F 及 M9G 析出物大小分布隨時間變化，可發現當時效時間的增長，其

析出物大小分布差距越大，這也代表著析出物藉由 Ostwald ripening 而粗化，析出物藉由消耗周圍較小的析出物來粗化。此外，圓形的析出物在 M9F 及 M9G 合金中，在相同的時效條件下具有相似的形貌分布，然而長形析出物形貌分布隨著時間的增長差異性也隨著增加。

此外，我們也可以觀察到長形析出物在 M9F 及 M9G 合金中均和基地間有特殊的方位

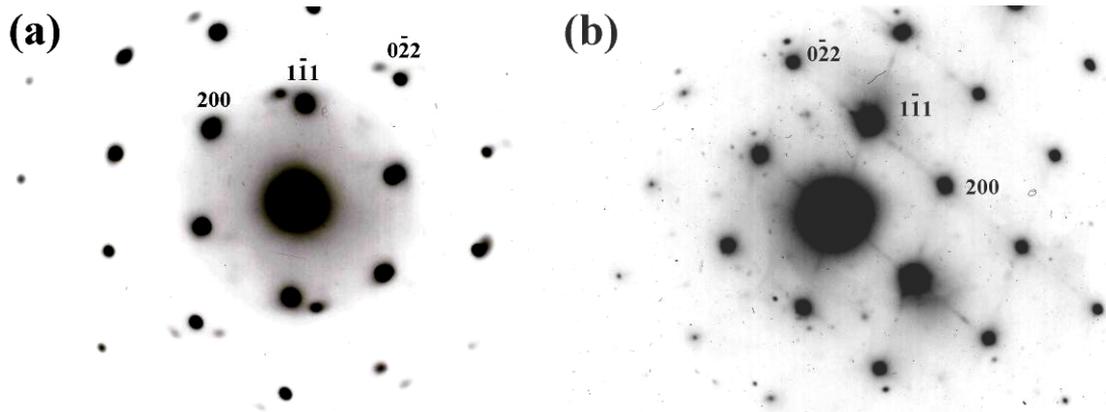


Fig. 7. $\langle 100 \rangle$ zone patterns of (a) M9F and (b) M9G alloys aged at 120°C for 240 h.

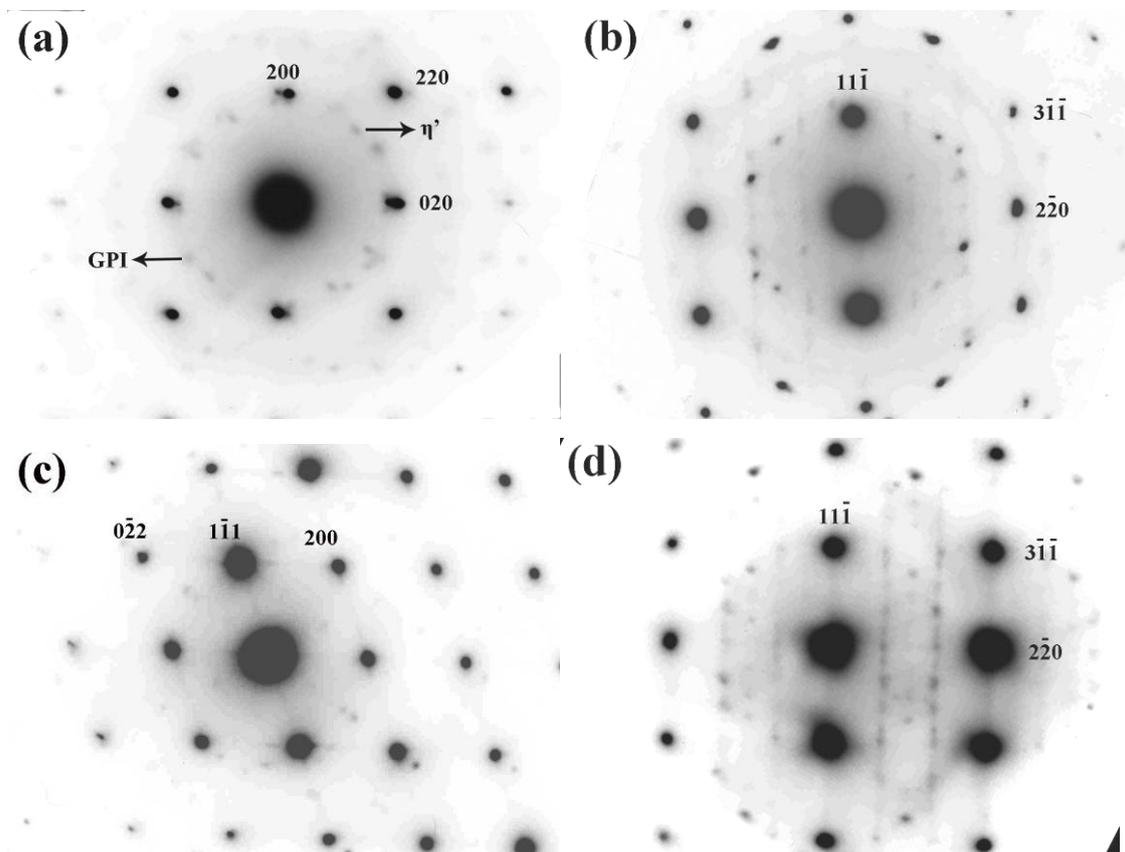


Fig. 8. SAD patterns projected under various zone axes: (a) $\langle 100 \rangle$, (b) $\langle 112 \rangle$, (c) $\langle 110 \rangle$ zone axes for the M9G alloy aged at 120°C for 6 h; (d) $\langle 112 \rangle$ zone axes for the M9G alloy aged at 120°C for 480 h.

關係，其長軸沿著 Al 基地 $\langle 110 \rangle$ 方向成長，並且各長形析出物間會夾角 $\sim 71^\circ$ 。經由仔細比對 TEM 明視野像及繞射分析，這些析出物主要是在 $\{111\}_{Al}$ 上成長。然而，在經過 120°C/480h 長時間時效後，M9F 中長形析出物和基地已失

去其原本的特有方位關係，反觀 M9G 合金，長形析出物仍維持其和基地間特有的方位關係。

根據先前 Sha et al 對 Al-Zn-Mg-Cu 合金的研究^[20]，GPI，GPII 及 η' 相可由 $\langle 100 \rangle_{Al}$,

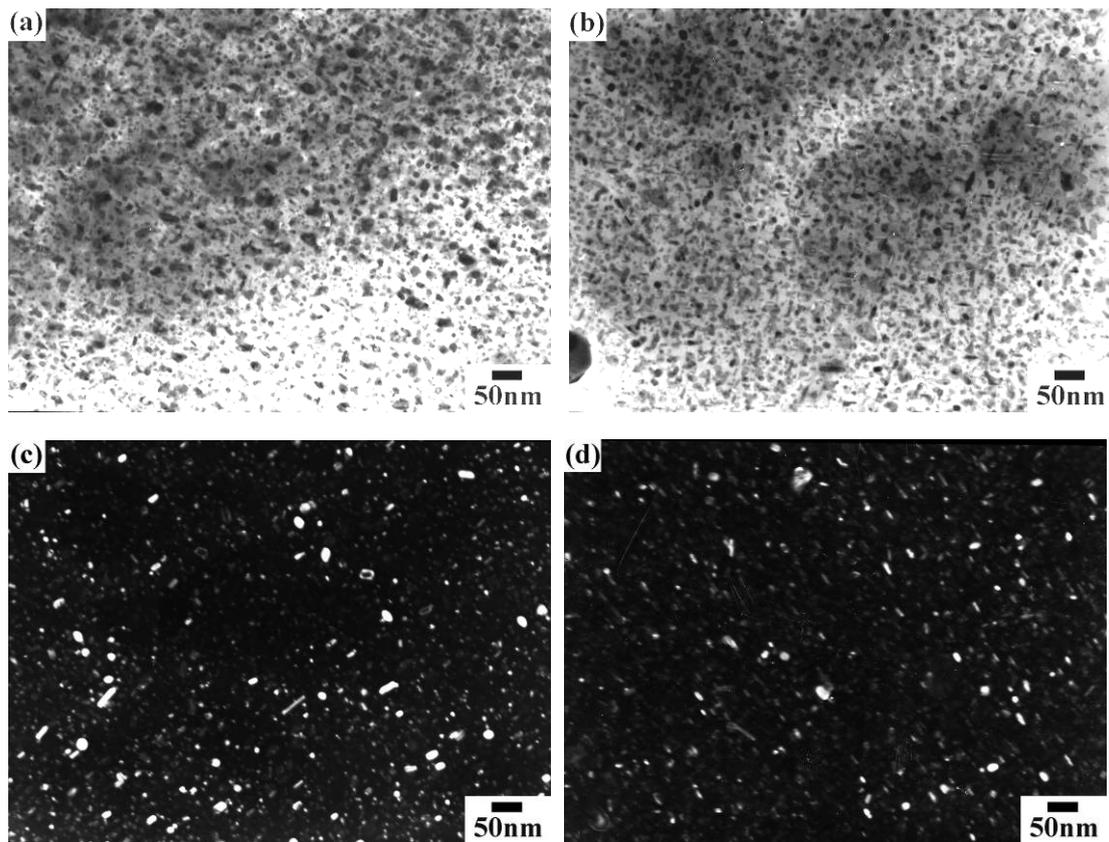


Fig. 9. The bright field of TEM micrographs for (a) M9F and (b) M9G after T7 temper (150°C/96 h); (c) and (d) is the dark field of M9F and M9G, respectively.

$\langle 112 \rangle_{Al}$, $\langle 110 \rangle_{Al}$ 方向的 SADP 鑑定出來。第 6 圖為 M9F 及 M9G 經尖峰時效處理後 (120°C/24h) 沿 $\langle 100 \rangle_{Al}$, $\langle 112 \rangle_{Al}$ 及 $\langle 100 \rangle$ 方向繞射點分析。由第 6 (a) 及 (b) 圖中觀察 $\langle 001 \rangle_{Al}$ 方向投影下之繞射點，於 $\{1, (2n+1)/4, 0\}_{Al}$ 處可觀察到有微弱的繞射點，暗示著 GPI 仍出現在 120°C/24h 時效中，此外，在 $1/3$ 及 $2/3 \{220\}_{Al}$ 位置也出現了 η' 相的特性繞射點。然而，如第 6 (b) 及 (e) 圖所示，在 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向的繞射點分析並沒有觀察到 GPII 的特性點出現在 $1/2 \{311\}_{Al}$ 。此外，我們可以觀察到 M9F 及 M9G 合金均有 streak 在 $1/3$ 及 $2/3 \{220\}_{Al}$ 沿著 $\langle 111 \rangle_{Al}$ 方向延伸，而在 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 下，streak 的位置即為大多數 η' 相繞射點的位置所在，且當板片狀 η' 相越多，streak 會因為形狀效應將變得更連續。第 6 (c) 及 (f) 圖為 $\langle 001 \rangle_{Al}$ 方向投影下之繞射點，M9G 合金具有

更明顯的 η' 相的繞射點出現。尖峰時效下的強化析出物主要以 GPI 及 η' 相為主。

如第 4 及 5 圖所示，時效初期有許多長形析出物自基地中析出，然而隨著時效時間增加，M9F 的長形析出物明顯較 M9G 粗化，而這現象也會反應在 TEM 繞射上。由第 7 圖 $\langle 110 \rangle$ 的 SADP 中可明顯觀察到，經過 120°C/240h 時效處理後，M9G 具有明顯的 streak 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向延伸，而 M9F 的長形析出物由於較為粗化，此時很難觀察到 streak 了。而這些 streak 經仔細比對正好和 M9G 板片狀析出物互相垂直。由第 7 (b) 圖中可以觀察到，此時 M9G 的析物強化相仍然以 η' 相為主，然而自第 7 (a) 圖中會觀察到有兩個分離的繞射點出現在接近 $2/3 \{220\}_{Al}$ 的位置，暗示著 M9F 此時開始有 η 相形成。

第 8 (a) - (c) 圖為 M9G 經 120°C/6h 時效

處理後 $\langle 100 \rangle_{Al}$, $\langle 112 \rangle_{Al}$ 及 $\langle 110 \rangle_{Al}$ 方向投影的 SADPs。由第 8 (a) 圖可以同時明顯觀察到此時 GPI 和 η' 相特性點同時出現, 也暗示著 GPI 及 η' 相出現在 120°C 初期時效中。當自 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 及 $\langle 110 \rangle_{Al}$ 的方向觀察, 如第 8 (b) 及 (c) 圖所示, 有微弱清晰的 streak 沿 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 擴展, 也暗示著板片狀析出物在此時已經出現, 然而, GPII 仍然未在此初期時效中被觀察到, 因此, GPII 在本實驗中似乎不是主要的析出強化相, 而此結果也和 Sha et al.^[20] 研究雷同。第 8 (d) 圖為 M9G 經 $120^\circ\text{C}/480\text{ h}$ $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向投影的 SADPs。有許多繞射點在 $1/3$ 及 $2/3\{220\}_{Al}$ 位置沿著 $\langle 111 \rangle_{Al}$ 方向排列, 並沒有明顯的 η 相繞射點出現, 也暗示著即使經過 $120^\circ\text{C}/480\text{ h}$ 漫長的時效處理後, η' 相仍然為 M9G 的主要強化相。

此外, 我們也利用 TEM 來觀察 M9F 及 M9G 經過時效處理後 ($150^\circ\text{C}/96\text{ h}$) 的顯微組織。第 9 圖為 M9F 及 M9G 經過時效處理後的明視野及暗視野成像觀察。由於在過時效時, M9F 及 M9G 合金中析出相主要為 η 相, 且此時兩合金的析出相和基地間已失去其特有的方位關係。

4. 討論

在三元 Al-Zn-Mg 合金中, GP zones 及其析出過程已被廣泛研究^[4,21,22]。然而, 對四元 Al-Zn-Mg-Cu 合金, 其析出行為較三元 Al-Zn-Mg 合金來得複雜。

研究指出, 添加少量 (0.5 at.%) 的 Cu 可明顯促進 Al-Zn-Mg 合金時效硬化^[19]。而 Sha et al.^[20] 觀察到在時效初期, 有部分較小的溶質團 (cluster) 具有較高的 Cu 含量, 因此認為, Cu 和 Mg, Zn 一樣會參與初期小溶質團 clustering 的過程, 這可能是 Al-Mg-Zn-Cu 合金能快速硬化的原因之一。在其他的研究中, Cu 原子也被指出對於促進 Al-Mg-Zn-Cu 合金硬化有明顯影響^[23], 且 Cu 原子會進入至

析出物中, 延緩 GP zones 的溶解及抑制析出物粗化^[16-18,24]。在本實驗中, GPI zones 在時效過程中相當穩定且 η' 相也出現在初期時效中, 因此, Cu 原子似乎穩定了 GPI zones 並且加速 η' 相提前析出。因此, M9F 及 M9G 能在時效過程中迅速硬化並且能維持其硬度使過時效不易發生。對於 M9G 即使經過 120°C 時效 480 h, 其主要的強化相仍以 η' 相為。然而具有較低的 Cu/Mg 值的 M9F, η 相特性點在 $120^\circ\text{C}/240\text{ h}$ 即被觀察到, 此外, 其長形析出物也在 $120^\circ\text{C}/480\text{ h}$ 時效後失去原先和基地間特有的方位關係。

據報導指出, 在 Al-Zn-Mg 合金中, η' 相最易由 GP II zones 的轉變形成, 這是由於 GP II zones 比 GP I zones 在高溫下更穩定^[25]。然而, 並未從本實驗中觀察到 GPII 出現的證據, 而此現象也和 Sha et al. 的研究結果相似^[20]。因此, 我們可以推測 GPII zones 並不是 Al-Zn-Mg-Cu 合金在 120°C 時效的主要析出物。然而, 在三元 Al-Zn-Mg 合金中, 盤狀的 GPII zones 被認為是 η' 相形成的先驅物。因此, 我們推測和 Sha et al. 一樣, 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中, η' 相的形成為直接自基地中析出或由 GPI 轉變而來。然而, GPI 在三元 Al-Zn-Mg 合金中主要為圓形, 在四元 Al-Zn-Mg-Cu 合金中可能會以長形的形貌存在。

在 Chinh et al. 的研究中^[19], Cu 的添加會使 Al-Zn-Mg 合金中的板片狀析出物明顯增加, 此外, 不同形貌的析出相之 Cu 量也會不同。在長形析出物有發現較高的 Cu 含量, 然而, 圓形的析出物幾乎不含 Cu。本實驗也發現相似的結果。Cu/Mg 比的差異似乎沒有造成圓形析出物的形貌在兩合金發生極大的差異性。然而, 卻明顯影響長形析出物在兩合金中的演變。Al、Zn、Mg、Cu 的半徑分別為 0.143、0.140、0.160 及 0.128 nm, Zn 和 Al 半徑接近, Cu 比 Al 原子半徑小了~11%, 而 Mg 比

Al 大了~12%，因此，爲了要減少析出過程中的應變能，高 Cu/Mg 比的 M9G 合金，形成板片狀析出物可以釋放更多的晶格應變能，並傾向延長軸方向生長。

5. 結 論

1. M9F 經固溶處理後晶粒組織均勻，而 M9G 合金由於有富 Cr 的介在物存在，會導入不平均的應力場，而發生異常晶粒成長現象。
2. 由於 Cu 的添加，M9F 及 M9G 合金均會在室溫下發生明顯的自然時效，此外，在 120°C 時效也不易發生過時效。
3. GPI 及 η' 相爲兩合金在時效過程中的主要強化相，Cu 的存在使得 GPI 穩定化並促進 η' 相析出，而 GPII 並未自實驗中被觀察到。 η' 相生成推測爲由 GPI 轉變而來或由基地內自行析出。
4. M9G 具有較高的 Cu/Mg 比，故有較多的板片狀析出物自基地中析出，相較於 Cu/Mg 比較低的 M9F，這些板片狀析出物經過 120°C 長時間時效後更可以維持其和基地間特定的方位關係。

誌 謝

感謝中科院計畫 BV95E03P 給予經費上之協助使本實驗得以順利進行。

參考文獻

1. L.K. Berg, J. Gjønnnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L.R. Wallenberg, "GP-Zones in Al-Zn-Mg Alloys and their Role in Artificial Aging", *Acta Materialia*, Vol. 49, 2001, pp.3443-3451.
2. X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnnes and L.R. Wallenberg, "HREM Study and Structure Modeling of the Phase, the Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 47, 1999, pp. 2651-2659.
3. H. Schmalzried and V. Gerold, "Age-hardening in an Al-Mg-Zn alloy", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 49, 1958, pp.291-301.
4. H. Löffler, I. Kovács and J. Lendvai, "Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys", *Journal of Materials Science*, Vol. 18, 1983, pp.2215-2240.
5. G. Dlubek, R. Krause, O. Brümmer and F. Plazaola, "Study of formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al-4.5 at% Zn-x at% Mg alloys by positrons", *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 1986, pp.853-858.
6. R. Ferragut, A. Somoza and A. Dupasquier, "On the two-step ageing of a commercial Al-Zn-Mg alloy; a study by positron lifetime spectroscopy", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 8, 1996, pp.8945-8952.
7. R. Ferragut, A. Somoza and A. Dupasquier, "Positron lifetime spectroscopy and decomposition processes in commercial Al-Zn-Mg-based alloys", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 10, 1998, pp.3903-3918.
8. T. Ungár, "The formation of Guinier-Preston zones in the Al-4.8 wt.% Zn-1.2 wt.% Mg alloy studied by X-Ray small angle scattering", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 70, 1979, pp.739-747.
9. G. Groma, E. Kovács-Csetényi, I. Kovács, J. Lendvai and T. Ungár, "The composition of Guinier-Preston zones in Al-Zn-Mg alloys", *Philosophical Magazine A*, Vol. 40, 1979, pp.653-665.
10. Z.W. Huang, M.H. Loretto, R.E. Smallman

-
- and J. White, "The mechanism of nucleation and precipitation in 7075-0.7 Li alloy", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 42, 1994, pp.549-559.
11. L.F. Mondolfo: *Aluminium Alloy: Structure and Properties*, Butterworths, London, 1976.
 12. H. Auld and S.McK. Cousland, "The structure of the metastable η' phase in Aluminum-Zinc-Magnesium alloys", *Journal of the Australian Institute of Metals*, Vol. 19, 1974, pp.194-199.
 13. D.W. Edington: *Typical Electron Microscope Investigations*, Philips Technical Library, 1976.
 14. L.F. Mondolfo, "Structure of the Aluminium : Magnesium : Zinc Alloys", *International Metallurgical Reviews*, Vol. 153, 1971, pp.95-124.
 15. I.J. Polmear: *Light Alloys-Metallurgy of the Light Metals*, Edward Arnold, London, England, 1995.
 16. S.P. Ringer and K. Hono, "Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies", *Materials Characterization*, Vol. 44, 2000, pp.101-131.
 17. R. Ferragut, A. Somoza and A. Tolley, "Microstructural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing", *Acta Materialia*, Vol. 47, 1999, pp.4355-4364.
 18. A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette and A. Reeves, "Tomographic Atom Probe Study of Age Hardening Precipitation in Industrial AlZnMgCu (7050) Alloy", *Materials Science Forum*, Vol. 217-222, 1996, pp.695-700.
 19. N.Q. Chinh, J. Lendvai, D.H. Ping, K. Hono, "The effect of Cu on mechanical and precipitation properties of Al-Zn-Mg alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 378, 2004, pp.52-60.
 20. G. Sha and A. Cerezo, "Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050)", *Acta Materialia*, Vol. 52, 2004, pp.4503-4516.
 21. G. Riontino and M. Massazza, "A differential scanning calorimetry and Vickers microhardness study of phase transformations in an Al-Zn-Mg alloy", *Philosophical Magazine*, Vol. 84, 2004, pp.967-981.
 22. M.J. Starink and S.C. Wang, "A model for the yield strength of overaged Al-Zn-Mg-Cu alloys", *Acta Materialia*, Vol. 51, 2003, pp.5131-5150.
 23. I.J. Polmear, "The ageing characteristics of complex Al-Zn-Mg alloys distinctive effects of copper and silver on the ageing mechanism", *Journal of the Institute of Metals*, Vol. 89, 1960, pp.51-59.
 24. T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren and K. Stiller, "Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments", *Materials Science and Engineering : A*, Vol. 327, 2002, pp.59-64.
 25. V. Hansen, K. Stiller, G. Waterloo, J. Gjønnnes and X.Z. Li, "Structures and Transformations during Artificial Aging of an Industrial 7xxx-Series Al-Zn-Mg-Zr Alloy", *Materials Science Forum*, Vol. 396-402, 2002, pp.815-820.