

超高強度 Al-8.52Zn-1.75Mg-2.30Cu-0.13Zr-0.06Sc 鋁合

金的析出硬化特性研究

The precipitation hardening of the ultra-high strength Al-8.52Zn-1.75 Mg-2.30Cu-0.13Zr-0.06Sc alloy

李溢芸¹、王文雄¹、徐永富²、童山³

Y.Y. Li W.H. Wang Y.F. Hsu S. Trong

¹.國立台灣大學材料工程學系 ².國立台北科技大學材料與資源工程學系 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

將 Al-8.52Zn-1.75Mg-2.3Cu-0.13Zr-0.06Sc(wt%) 合金進行自然時效及 120、140、160°C 人工時效，探討其析出特性及機械性質。結果顯示，熱軋殘留相 T 相 (AlZnMgCu 化合物)，可經固溶處理消除，然而 Al₇Cu₂Fe 無法藉由固溶消除；高含量 Cu 促進 GP zones 的形成，合金於室溫下發生明顯的自然時效；120、140、160°C 初期時效(1h) 即有 η' 生成，且 η' 非常穩定，在 120°C 保持極佳的熱穩定性，長時間時效仍維持和 T6 相當的硬度；於 120°C 進行尖峰時效(T6)後，強度可由原先熱軋的 310MPa 大幅提升至 670MPa 超高強度；經 two stage 及 RRA 處理後可維持和 120°C T6 相當的強度，且無析出區及晶界上的 η 相均較 T6 來得粗化，可提升抗蝕能力；不論經何種時效處理，破壞方式均由韌性破壞變為脆性破壞，基地內細小緻密的析出物為貢獻超高強度的主因，其形貌除球狀之外，也有盤狀在 {111} 上成長。

關鍵字: 超高強度鋁合金、人工時效、穿透式電子顯微鏡

Abstract

The precipitation characteristics and mechanical properties of Al-8.52Zn-1.75Mg-2.30Cu-0.13Zr-0.06Sc(wt%) alloy after natural aging and artificial aging were investigated. The main residual T phase after hot rolling was an AlZnMgCu compound which can be dissolved after solution treatment while Al₇Cu₂Fe can not. High content of Cu can promote the formation of the GP zones and activates the natural aging. Besides, η' phase precipitates at very early stage(1h) of the artificial aging and shows excellent thermal stability at 120°C that after aging for a very long time, the alloy didn't appear the tendency of overaging. The tensile strength was greatly raised from 310MPa in the hot-rolled condition to 670 MPa in 120°C T6 temper. The strength of the alloy after two stage and RRA temper were very close to 120°C T6 temper, moreover, the PFZ was broader and the η phase in the grain boundary was coarser compared to the 120°C T6 temper, therefore, the corrosion resistance can be raised. Whatever the aging

treatment were taken, the fractograph was changed from ductile to brittle. the ultra- high strength of the alloy contributed by these precipitates were very small and dense. Some of the precipitates in the matrix appeared round and some appeared plate-like with habit plane on the $\{111\}_{Al}$.

Keywords: Ultra-high strength Al alloys, artificial aging, transmission electron microscope(TEM)

1、前言

7000 系 Al-Zn-Mg-(Cu)鋁合金為可熱處理之時效硬化型合金。高強度鋁合金一般含有 Cu，可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，因為 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，而影響機械性質[1-3]。一般認為加入 Cu 並未改變一般 Al-Zn-Mg 析出機制，Al-Zn-Mg-(Cu)單階段人工時效析出機制如下：

過飽和固溶體 \rightarrow G.P.zone \rightarrow η' (介穩相) \rightarrow η (MgZn₂) [4]

除了單階段人工時效外，常見還有兩階段人工時效(two stage aging) [5-8]及回復再時效(Retrogression and reaging treatment, RRA) [9-12]處理。兩階段人工時效為將淬火後之試片於低溫先做時效使 GP zone 穩定成核，再於高高溫下使析出物成長緻密，提高機械強度，縮短時效時間。

RRA 是由 Cina 和 Ranish 於 1974 年提

出，此熱處理是將淬火的試片先於低溫下進行尖峰時效 (T6)，再於 200-280°C 之間做短時間的熱處理，使部分較不穩定之 GP zone 及較細小 η' 溶回基地中，析出物較為粗大，本質較 T6 穩定。由於晶界析出物的粗化，使得抗蝕性能較 T6 來得好，也兼具 T6 高強度的特性。

本研究主要是探討具高溶質含量 Al-Zn-Mg-Cu 合金經由固溶處理及各種時效處後，其顯微組織變化、析出相特性探討及其對機械性質的影響。

2、實驗方法

2.1 材料製程與熱處理

本材料為中科院所提供之 Al-Zn-Mg-Cu 合金擠製材，成分如 Table.1 所示。將擠製材熱軋至 2mm 厚，經 470°C \times 1.5h 固溶處理，室溫水淬，進行室溫自然時效及 120、140、160°C 人工時效，此外，也進行兩階段時效 (Two step aging) 及回復再時效 (Retrogression and reaging, RRA) 處理，以探討不同時效處理對硬度及強度的影響，最後進行 XRD、示差掃描熱量分析 (DSC)、穿透式電子顯微鏡 (TEM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察。各時效處理方式，如第 1 圖所示。

2.2 光學顯微鏡 (OM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察

OM 顯微切取固溶後試片，以砂紙研磨至 2000 號，再依序以 1 μ m、0.3 μ m 及 0.05 μ m 的氧化鋁粉拋光，試片以 Keller's 溶液 (成分為 1mlHF+1.5mlHCl+ 2.5mlHNO₃+95mlH₂O) 腐蝕數十秒，以 Nikon 光學顯微鏡觀察其顯微組織。並以 Philips XL-30 型掃描式電顯微

Table. 1. The chemical composition of the studied alloy (wt%)

Zn	Mg	Cu	Fe	Mn	Ti	Si	Zr	Sc	Cr	Al
8.52	1.75	2.3	0.05	0.02	0.04	0.04	0.13	0.06	0.15	Bal.

鏡作細部顯微組織觀察，並進行 EDS 分析，操作電壓為 15KV，藉由背向散射電子進行成像，以利於析出物的觀察，且觀察拉伸後破斷面形貌。

2.3 硬度試驗及拉伸試驗

硬度試驗進行為試片完成第 1 圖不同熱處理條件後，利用砂紙研磨至 2000 號，隨後進行微硬度(Hv)測試，荷重選用 100g，時間保持 15 秒，於室溫測試 Hv 硬度值，求得不同時效時間硬度之平均值，求出硬度隨時效時間變化的關係。

拉伸試驗之試片規格如第 2 圖所示，熱處理後的拉伸試片，清洗並研磨至平滑狀態，以容量 10 噸萬能試驗機 (AG-10TE, Shimadzu Co., Japan) 在室溫下進行拉伸試驗，選用 1 噸容量，拉伸速率為 1mm/min，求得之機械性質有降伏強度(0.2% offset method)、抗拉強度及伸長率。測量伸長率時，標距為 12.5mm。

2.4 TEM 試片製備

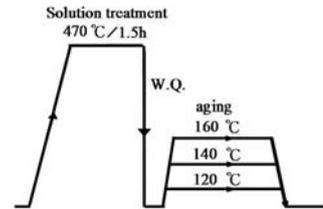
將試片使用 2000 號的砂紙研磨至 0.07~0.1mm 厚度後，以衝片器(Punch)衝成直徑 3mm 的小圓片(Disc)，之後再用 2000 號的砂紙研磨表面。其後利用雙噴射式電解拋光法(Double-jet electro-polishing method)將其作成可供 TEM 觀察的薄膜試片。電解拋光液為 25% Nitric acid+70% Methanol 的溶液，操作電壓為 25~30 kV，溫度為-30℃，所使用的穿透式電子顯微鏡為 JOEL-100CXII 型，操作電壓為 100kV。

2.5 X-光繞射分析

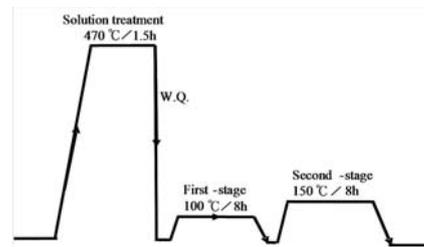
分別以熱處理前後的試片進行 X-光繞射分析，所用之 XRD 儀器為 Philips PW1710 X-Ray 繞射儀，其操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描速率 0.05°/sec，以銅靶(特性波

長為 1.5406 Å)進行繞射。為了避免試片表面的應變造成繞射峰產生偏移或變寬的現象，試片表面皆拋光，藉以減低殘留應力造成的誤差。

(a) Single stage aging



(b) Two-stage aging



(c) RRA

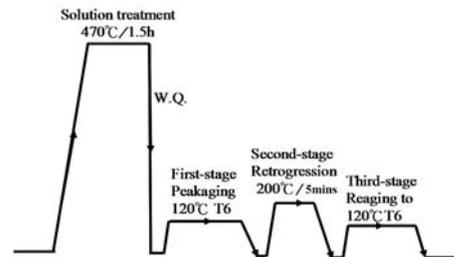
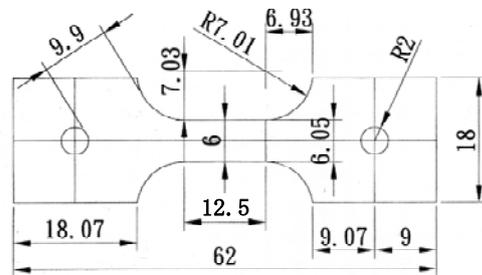


Fig.1. The schematic illustration of the heat treatment processing: (a)single stage aging; (b)two-stage aging; (c)RRA



Unit:mm

Fig.2. The schematic diagram of the tensile specimen

2.6 示差掃描熱量(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 分析

切取各時效處理後之試片約 20mg，操作 DSC 昇溫速率為 10°C/min，掃描溫度範圍自室溫至 400°C。

3、結果與討論

3.1 固溶試片的顯微組織及殘留相

第3圖為合金經固溶處理後之試片OM顯微組織觀察，可發現晶粒大小並不均勻，並仍保有熱軋後織構(texture)的現象。

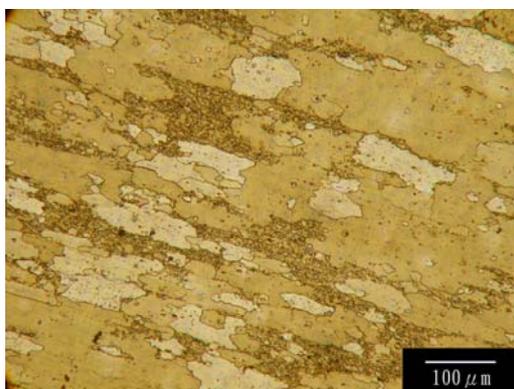


Fig.3. The OM microstructure of rolling surface after solution heat treatment at 470°C for 1.5h.

第 4(a)圖為合金於熱軋狀態下之 SEM 背向散射電子像(BSI)，經 EDS 分析，熱軋後之主要殘留相為 Al-Zn-Mg-Cu 化合物，其成份範圍分佈很廣 Cu 12-21 at%、Zn23-44 at%、Mg26-32 at%，其餘為 Al，亦發現少部分 Al-Zn-Mg-Cu-Fe 殘留相，兩者在外形上不易區分。第 4(b)圖為熱軋試片經 470°C/1.5h 固溶處理後之組織，殘留相數目明顯減少，很難發現 Al-Zn-Mg-Cu 殘留相，剩下的主要為 Al₇Cu₂Fe，即使經過更高溫更長時間之時效處理(如 480°C /18h)，Al₇Cu₂Fe 仍無法經由固溶處理溶回基地內，而 Yanxia et al[13]的研究結果也是如此。但由於在熱軋狀態下，並沒有發現 Al₇Cu₂Fe 殘留相存在，但確有極少部分 Al-Zn-Mg-Cu-Fe 型殘留相，而形貌上與

Al-Zn-Mg-Cu 難區分，而 Yanxia et al 的研究指出大部分 Al₇Cu₂Fe 會嵌入 Al-Zn-Mg-Cu 殘留相中，因此，固溶處理後，由於 Al-Zn-Mg-Cu 化合物被溶解後 Al₇Cu₂Fe 才能輕易被發現。另外在 480°C/18h 發現部分試片可能因接近共晶溫度發生的部分液相生成而起泡的現象使試片變形，因此選擇 470°C /1.5h 做為本實驗之固溶處理溫度。

3.2. 時效硬度曲線

3.2.1 單階段時效處理

和一般時效曲線一樣，第5圖之硬度曲線結果顯示，時效溫度越低，尖峰時效出現越晚且硬度越高，析出相越穩定，而經固溶處理後，在室溫下會發生非常明顯的自然時效，即使至5000h硬度仍未達尖峰。此外，120°C時效硬化約在64小時左右達到尖峰時效，之後硬度值幾乎不太變化，維持和尖峰時效一樣硬度的平台，不易過時效，和一般Al-Zn-Mg合金於120°C達尖峰時效，之後硬度值即開始緩慢下降相比[14]，此合金呈現相對較佳的熱穩定性。於140°C時效，約在48小時達到尖峰時效，直至100小時硬度值才有些微的下降，析出物在此溫度下熱穩定性也還不錯。在更高溫的160°C時效，12小時即達至尖峰時效，之後由於溫度高，硬度隨即下降。因此，由自然時效結果，我們可推斷，Cu的添加，的確能促進 GP zone之生成；由120°C和140°C人工時效結果，也可以相信高含量的Cu確實使合金之過渡相η'的高溫熱穩定性提升。

3.2.2.兩階段時效處理(Two stage aging)

由於低溫下產生的析出物比高溫下來得緻密，因此本實驗兩階段時效處理方法為先由100°C低溫下進行8h預時效，先產生緻密的析出物，再於150°C時效使析出物長大，使晶格應變能變大而強合金，縮短尖峰時效所需的時間。由第4(b)圖所示，合金於150°C進行第二

階段時效時約在8h達到尖峰時效，除了硬度值和120°C T6相當外，也縮短120°C T6製程所花費的時間。

3.2.3. 回復再時效處理(RRA)

7000系列合金經T6尖峰時效處理可使材料獲最高強度，但是卻有很高的應力腐蝕敏感性。為了改善材料的抗應力腐蝕破壞，傳統上大都施以過時效處理(T73)來提升材料之抗應力腐蝕性，然而強度卻降低很多，與T6處理相比較下損失約10~15%的強度。因此，經多年的研究，已發展兼顧抗應力腐蝕破壞與強度的

製程，就是復元再時效處理(Retrogression and Reaging, RRA)。RRA熱處理法是將材料在T6時效處理後，再經過一段較高溫(200~280°C)的短時間復元處理，最後再進行一次相同T6時效處理。主要是透過復元處理時將晶粒內較小及較不穩定的強化相GP zones及 η' 相回溶到基地中，增加基地內的固溶原子濃度，以便在後續的T6時效處理時，能在基地中析出緻密的強化相。將已完成T6處理的合金，進行200°C不同時間之復元處理後，再進行再時效處(120°C/64h)，如第4(c)圖所得到的結果顯示經200°C/5mins復元處理之硬度值與傳統T6製程

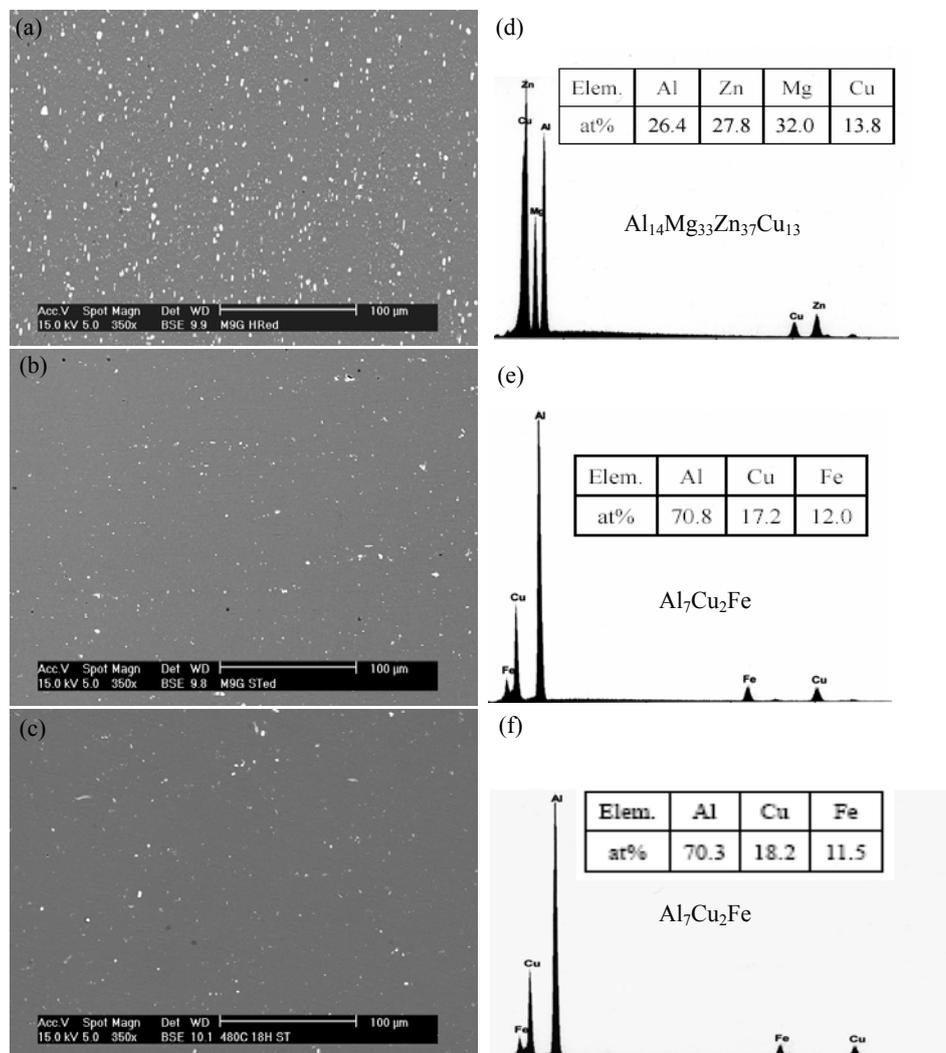


Fig.4. SEM back scattering images after (a)400°C hot rolling, (b) 470 °C /1.5h and (c) 480°C/18h solution treatments; (d), (e) and (f) are the corresponding EDS analysis of residual phase in the matrix, respectively.

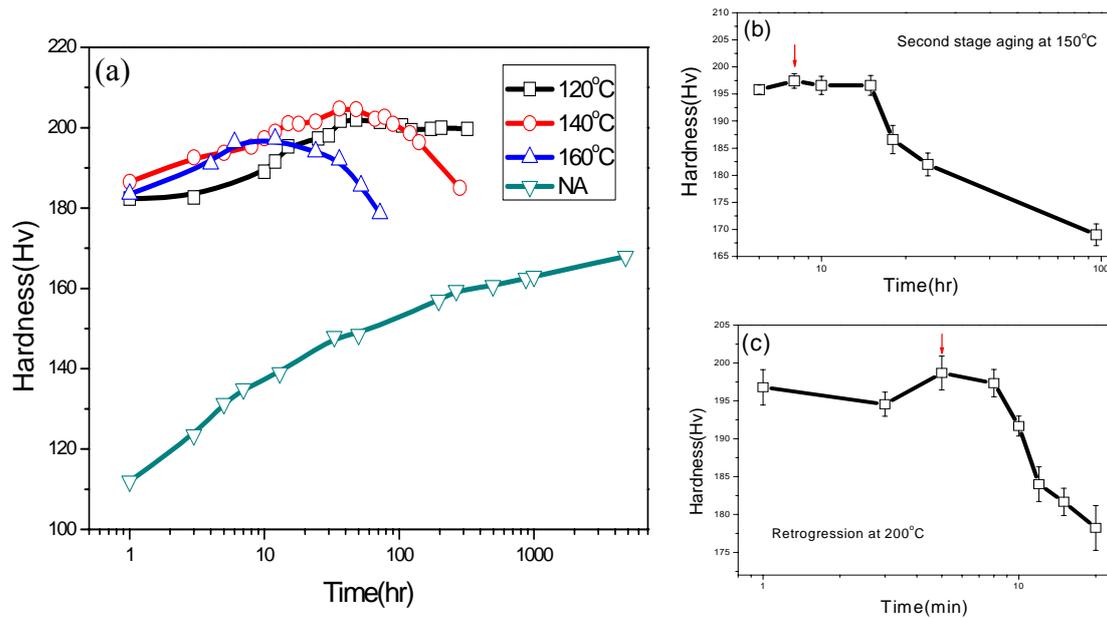


Fig.5. The Vickers Hardness curve of: (a) single stage aging at 120°C, 140°C, 160°C and room temperature (NA); (b) second stage of the two-stage aging; (c) retrogression at 200°C of the RRA treatment.

相同，因此做為 RRA 處理最佳參數。隨著復元時間增長，析出物粗大化，非整合性的 η 相增加，因而使硬度下降。

而不同時效處理之最佳條件如第 2 表所示。

Table.2. The list of the heat treatment condition of each aging treatment.

Aging treatment	Condition
120°C T6	120°C/64h
140°C T6	140°C/48h
160°C T6	160°C/12h
Two stage	100°C/8h+150°C/8h
RRA	120°C/64h+200°C/5mins +120°C/64h
T7	160°C/90h

3-3 XRD 分析

由第6圖之XRD繞射圖可以確認，合金

經熱軋後主要可發現有T相($Mg_{32}(AlZn)_{49}$)及 η 相 ($MgZn_2$) 特徵峰。但經由之前EDS分析結果，並沒有發現T相存在，而是Al-Zn-Mg-Cu型之殘留相，而Mondolfo[15]及Poganitsch [16]研究指出，Al-Cu-Mg合金系統也有T相 ($Mg_{32}(AlCu)_{49}$)存在，和Al-Zn-Mg合金中之T相($Mg_{32}(AlZn)_{49}$)晶體結構一樣，且當合金內Cu溶質含量高時，Cu會溶入T相變成四元之化合物[13]，故XRD中之T相峰事實上為Al-Zn-Mg-Cu化合物殘留相之特徵峰，此T相可標示為 $Mg_{32}(AlZnCu)_{49}$ 。固溶處理後 η 相 ($MgZn_2$)、Al-Zn-Mg-Cu化合物殘留相會大量固溶至基地中，因此 $MgZn_2$ 及T相的繞射峰消失，此結果第4圖的SEM之EDS分析結果相符。

而經由時效處理後的試片進行XRD分析發現並沒有明顯的 η' 或 η 峰出現，甚至到高溫長時間下(如160°C/90h)也沒有明顯的特徵峰出現，這可能是由於析出物顆粒太小(約數nm)，導致XRD無法顯現其特性峰。

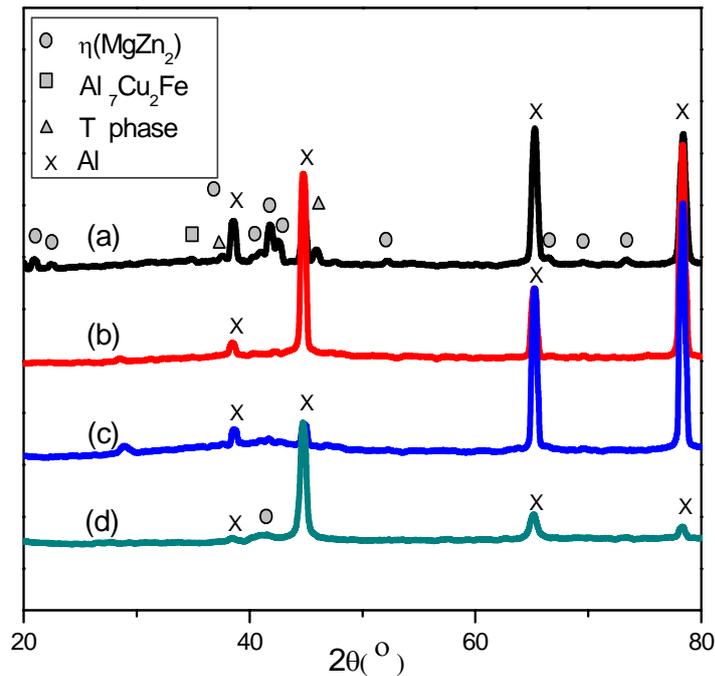


Fig.6. The XRD results of the studied alloy: (a) 400°C hot rolling; (b) 470°C /1.5h solution treatment; (c) 120°C /64h(T6) and (d) 160 °C /90h(T7) artificial aging.

3-4.DSC分析

DSC 分析主要可分為四區[17]：

- 第一區 GP zones 之析出或溶解，約在 50~120°C。
- 第二區 η' 的析出或溶解，約在 140~200°C。
- 第三區 穩定相 η 析出，主要由 η 形成 (~220°C) 及成長(~250°C)兩放熱峰所重疊，溫度約在 200~300°C。
- 第四區 η 溶解，溫度在 300°C 以上。

由第 7(a)圖觀察剛固溶處理完後迅速進行 D S C 分析，第一區主要以 GP zone 的析出為主，由自然時效曲線第 5(a)圖已知 Cu 可以促進自然時效時 GP zone 成長，因此，在升溫的過程中，GP zone 隨溫度升高大量析出，呈現出非常明顯的放熱峰；第二區主要為 η' 生成放熱，之後第三區的尖峰分別為 η 生成及 η 成長。

經 20 天自然時效後，第一區主要以 GP zone 的溶解為主，第二區主要為 η' 生成放熱，之後分別為 η 生成及 η 成長。由第 7(b)

圖 120°C 時效 DSC 曲線得知，經 1 小時時效後，第一區 GP zone 溶解呈現吸熱狀態，表示 1 小時時效已生成許多 GP zone，故這些不穩定 GP zone 溶解的量大於 GP zone 於 DSC 升溫過程中所析出的量，而此時第二區即呈現吸熱狀態，表示有少量 η' 在時效初期形成，故於 DSC 升溫過程中會吸熱而溶解；當時效時間拉長，大部分的 GP zone 會回溶或轉變成 η' 相，因此，基地內部 GP zones 體積分率變少，第一區吸熱現象消失，而 η' 體積分率會逐漸增加，故第二區開始呈現明顯吸熱狀態。雖然第三區的形狀，會隨時效時間的增加而產生變化，但 120°C 時效之 DSC 曲線還是以 η 的析出和成長為主並沒有明顯的以 η 溶解為主的過時效發生，此和 120°C 之時效硬化曲線結果一致，因此可再次確認析出物在 120°C 呈現極佳的熱穩定性，並且在 140°C (第 7(c)圖)也無明顯過時效發生，因此更可以確認 Cu 的添加確實能幫助穩定 η' 在高溫下穩定，直到 160°C /90h (第 7(d)圖)才有

明顯以 η 溶解為主的過時效表現。

由第7(e)圖 two stage時效處理之DSC曲線，發現 η' 溶解溫度較高，表示此時析出相大小較大。第7(f)圖為RRA時效處理之DSC曲線比較圖，高溫回復處理後，在低溫下又開始出現GP zone的吸熱溶解現象，這意味著，高溫回復再次固溶不穩定細小析出物，由於並未迅速進行DSC分析置於室溫發生自然時效時效處理之後的試片，有細小的析出物再析出，而析出物越細小，其在DSC發生溶解的溫度越低。

綜合DSC的結果，可以發現，在低溫120、

140°C 初期時效1小時即有GP zone及非常細小 η' 相，故造成第一區及第二區連續吸熱的現象；隨著時效時間增加而第二區吸熱峰最大反應溫度也增加，這是由於 η' 變粗需要較高溫度才能溶解，且在各溫度尖峰時效以前，當時效時間拉長，第二區吸熱峰面積明顯變大，表示生成GP zone，此外，第二區溶解量變少並往高溫移動，表示回復處理溶去許多細小不穩定的 η' ；而經過再時效處理後(RRA)， η' 溶解的溫度範圍變廣，有往低溫方向移動，也意味著再 η' 體積分率隨時效時間增加。

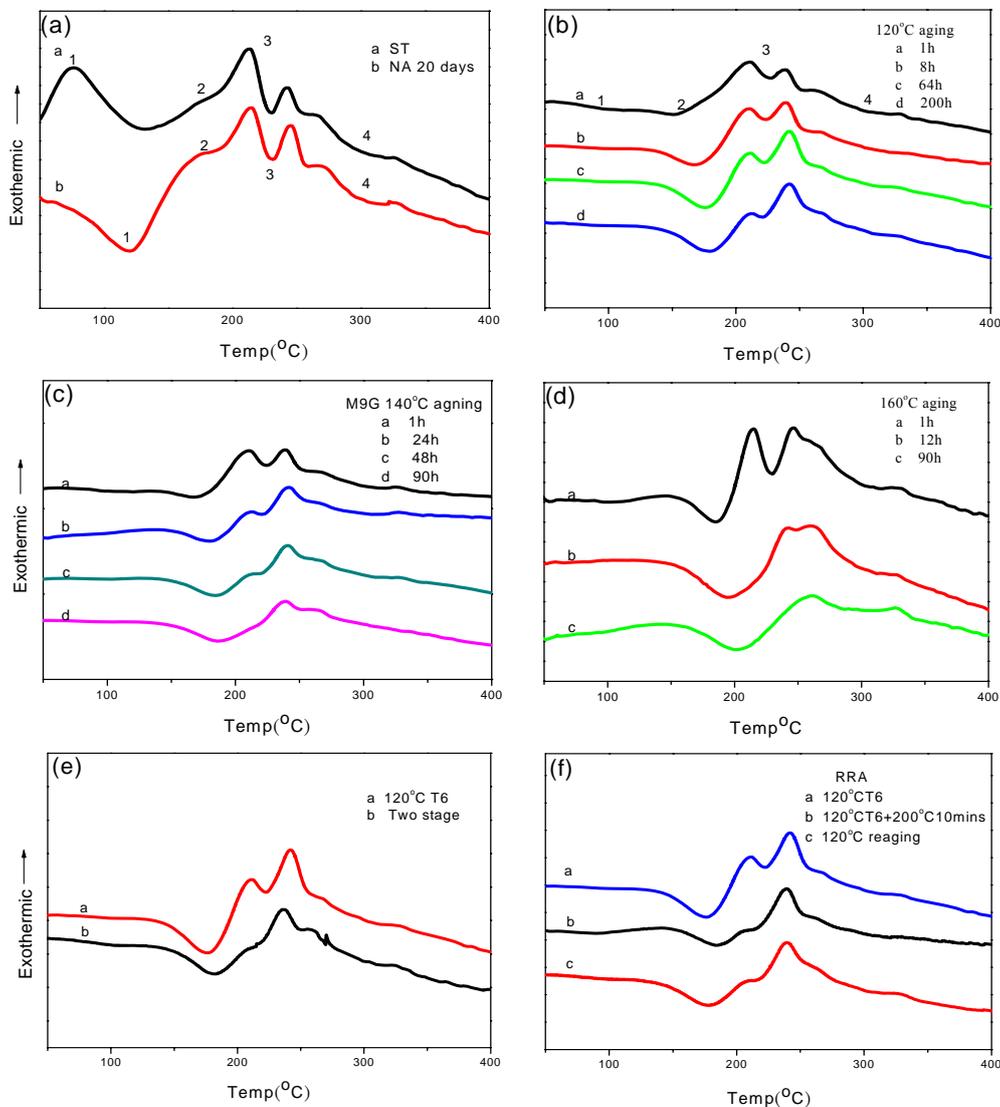


Fig.7. The DSC analysis results of: (a) solution treatment and 20days natural aging; (b) 120°C, (c)140°C and (d)160°C artificial aging; (e) two stage; (f) RRA.

3-5 時效處理對機械性質及拉伸破壞型態的影響

第8圖比較熱軋狀態、人工時效、two stage、RRA及T7處理之拉伸試驗結果。經120°C T6熱處理後的試片其強度從原本熱軋的310MPa大幅提升至670MPa，強度大大提升至兩倍以上！而其他溫度下進行T6處理，其強度也都維持在600MPa以上，但經過T6處理後，伸長率卻下降。且合金經 two stage及RRA處理後之強度均能接近其在120°C之 T6強度670MPa，強度不減，故本合金可經由two stage方式縮短熱處理時間，也可以藉由RRA方式使抗蝕性增加而不至於使強度減低。經拉伸後所得之降伏強度及伸長率結果，大致上看與抗拉強度有相依存的趨勢。

第9圖為合金熱軋試片進行拉伸試驗後的SEM破斷面形態，呈現凹窩(dimple)狀組織，此為韌性材料破裂特性，仔細觀察凹窩內有許多析出物，經由EDS分析的結果，主要為Al₂ZnMgCu化合物殘留相，因此此殘留相可推論為其裂縫成核的地點。

第10圖為合金經過120°C T6、two stage、RRA及T7之拉伸破斷面形貌，拉伸破斷面形貌轉變成脆性的剪切(shear)破壞為主，即使是T7較低強度下亦是如此，而其餘溫度下T6也是。在巨觀觀察下，其破斷面與拉伸軸呈現夾角約45°，且破斷面平整，主要經由差排在適當的滑移系統上，鋁通常為{111}<110>，其中由於方位與拉伸軸成夾角45或135左右者更容易產生最大的剪應力而優先滑移，在高倍率下觀察，可以發現有台階之存在。另外，仔細看均有一點點凹窩狀(dimple)組織存在，經EDS分析得知，這是因為有少量Al₇Cu₂Fe造成裂縫成核的優先起點。

3-6 TEM顯微組織觀察

3-6-1 晶界顯微組織觀察

第11圖 為合金經不同時效處理之晶界無

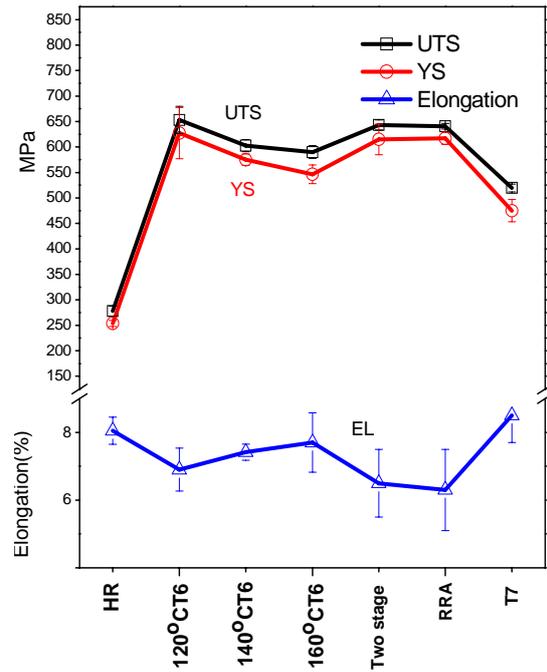


Fig.8. The tensile testing results after hot rolling, T6 treatment at different temperature (120°C/64h, 140°C/48h, 160°C/12h), two stage aging, RRA and T7.

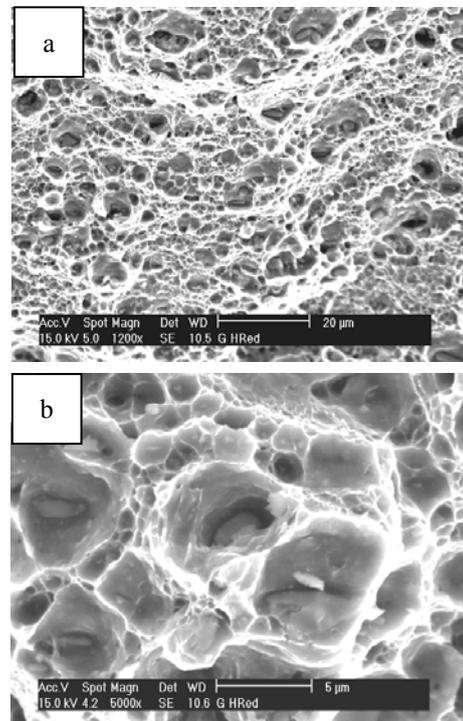


Fig.9. The SEM fractograph: (a) after hot rolling; (b) the corresponding local area with higher magnification

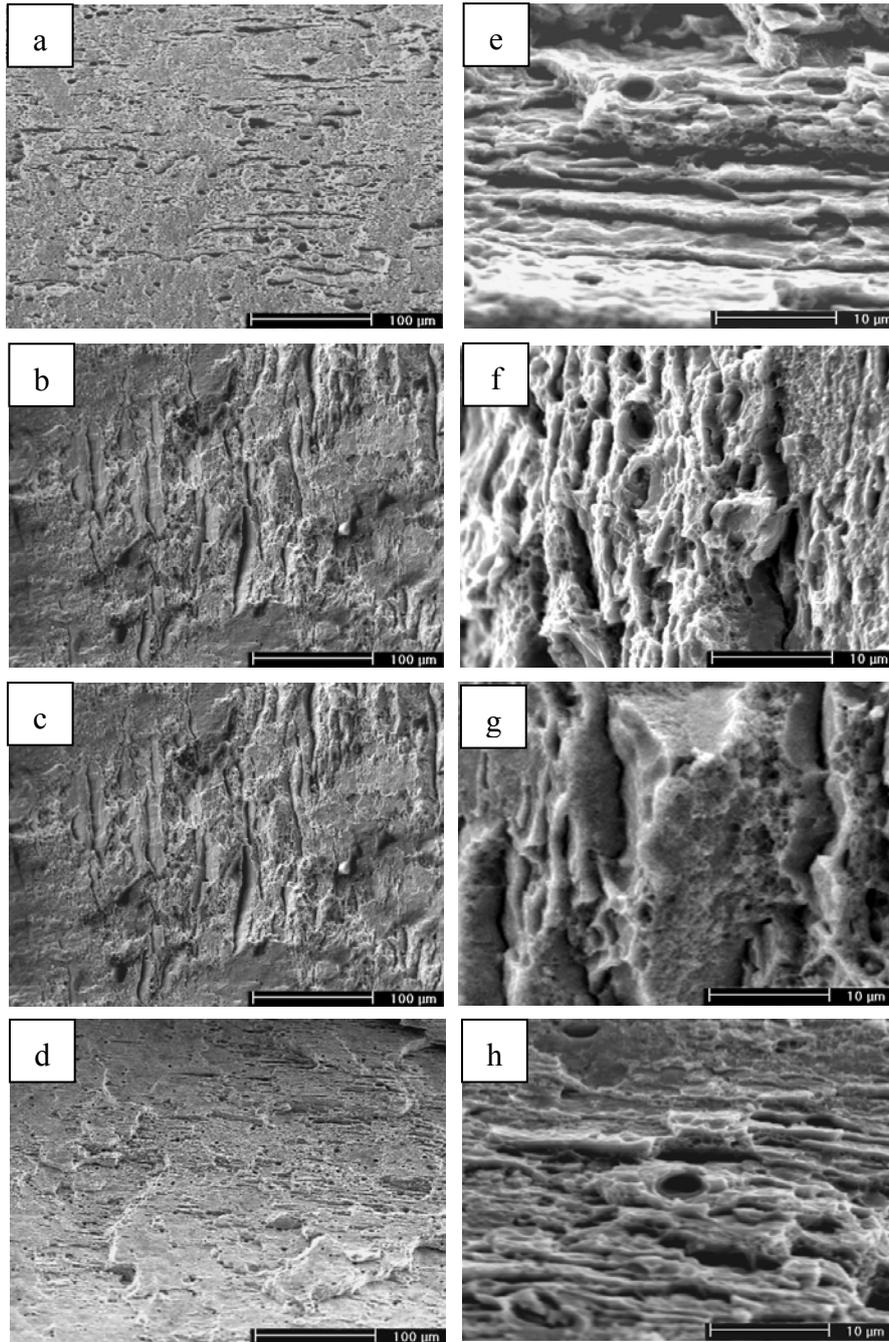


Fig. 10. SEM fractograph after various temps: (a)120°C T6 treatment, (b)two stage, (c)RRA, (d)T7; (e),(f),(g), (h) the corresponding local area with higher magnification, respectively.

析出區(Precipitation free zone, PFZ)形貌觀察，以 T6 的無析出區最窄，T7 最寬且析出物最為粗大不連續，而經過 two stage 或 RRA 處理之無析出區寬度則介於兩者之間；晶界上的偏析以 T6 處理之 η 最為細小，經過 two stage 及 RRA 熱處理後，晶界的 η 相有粗化的現象，two stage 及 RRA 之 η

相大小差不多，經過 T7 熱處理後，晶界的 η 相明顯粗大化，且間距也變得更大。根據氫致破裂(Hydrogen induced cracking, HIC) [18]理論，較大尺寸的晶界析出物可以當做氫原子的吸附位置，藉由捕捉氫原子，並產生氫分子氣泡，可降低晶界上氫原子濃度，使其濃度低於導致氫致破壞之極限濃度值，

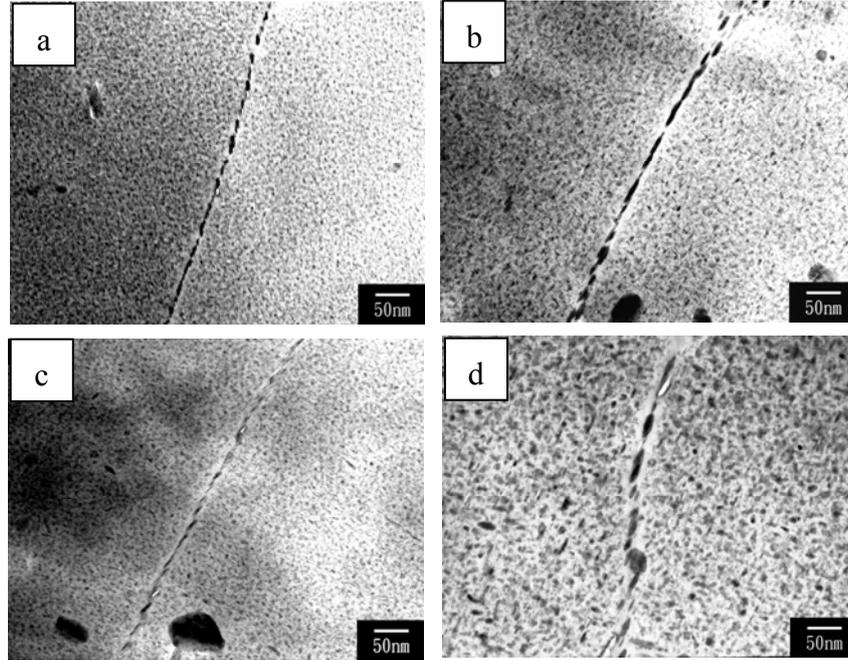


Fig.11. TEM micrographs showing the distribution of the precipitates and PFZ width of the various tempers: (a)T6; (b)two stage; (c)RRA; (d)T7.

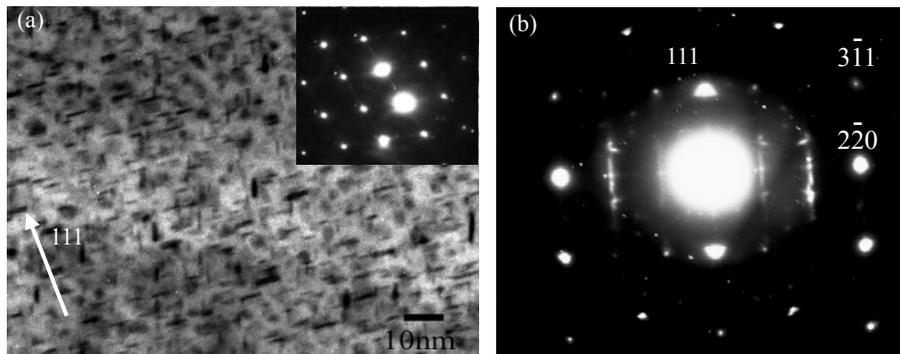


Fig.12. TEM micrograph after two stage aging: (a) $[1\bar{1}0]$ zone bright-field image, (b) $[\bar{1}\bar{1}2]$ zone SADP.

晶界析出物若大於某一臨界析出物尺寸時，將可有效的減少氫脆及應力腐蝕的敏感性，故晶界析出物愈粗大、析出物間距越遠，則材料抗應力腐蝕破壞的能力愈強，此外，較大的晶界析出物間距可以降低裂縫的傳播速率，亦能有效地提昇抗應力腐蝕破壞性。因此，晶界析出物(GBP)的分佈型態對7000系Al-Zn-Mg-(Cu)合金的應力腐蝕破壞有著很重要的影響。由TEM觀察結果，我們可以很清楚的看見，RRA熱處理製程

除了使材料得到和T6相當的硬度而晶界析出物較T6來得粗化，變得更不連續，因此預期其抗應力腐蝕性會較T6來得佳。有關應力腐蝕實驗將另外發表，不在此處敘述。

3-6-1 基地顯微組織觀察

如第12(a)圖所示，基地內的析出物非常細小且緻密，除了有圓形析出物，也有盤狀(plate-like)析出物，這些析出物是造成

Table3. The size(nm) comparison of the matrix precipitates、grain boundary precipitates and PFZ after different aging treatments.

(Unit:nm)	T6	2stage	RRA	T7
$w \times l$ (MP)	~16	~29	~1×8	~36
d_{round} (MP)	~3	~5	~4	~12
GBP	8	18	18	24
PFZ	17-19	20-28	19-22	30-46

$w \times l$: width × length of the plate-like precipitate

d_{round} : the average diameter of the round precipitates

MP: the matrix precipitate

GBP: the grain boundary precipitate

PFZ: the precipitation free zone

超高強度的主因，由 DSC 分析結果可知，此時析出物以 η' 為主。而盤狀析出物形成的主因是由於 Cu 會部分溶入 η 或 η' 中，且 Cu 和 Al 之晶格常數相去甚大約 12%，爲了要釋放應變能，而形成片狀(plate-like)或針狀 (needle-like) 析出物，故可能會導致高 Cu 含量之析出物部分以盤狀的方式析出，以減少體積應變能。更進一步觀察這些盤狀析出物，似乎有特定的生長面，主要沿著 $\{111\}$ 生長，另外由 $\langle 112 \rangle$ 的繞射點我們可以發現有明顯 streak 出現在 $1/3\{220\}$ 及 $2/3\{220\}$ 沿 $\langle 111 \rangle$ 擴展，此爲盤狀 η' 的形狀效應所造成。

由 TEM 觀察到的基地析出物、晶界 PFZ 和晶界 η 相的結果，整理於第 3 表中。而基地內的析出相觀察出來的結果也和 DSC 分析結果一致。

4、結論

1. 合金於 400°C 熱軋後，主要殘留相爲 T 相(AlZn Mg Cu 化合物)，於 470°C 固溶處理後可消除，但 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 殘留相即使高溫長時間下仍無法固溶，而時效析出不能藉由 XRD 觀察只剩下 Al 的特徵峰。

2. 合金於室溫下有很明顯的自然時效，Cu 的添加使 GP zone 形成加快；120°C 時效，硬度值達尖峰後保持平穩，DSC 分析也未出現過時效特徵， η' 在高溫穩定性佳；直到在 160°C 於 12 小時後硬度值才明顯下降，DSC 也呈現出明顯過時效。
3. 熱軋後拉伸呈現凹窩狀韌性破壞，經不同溫度的 T6 時效後，抗拉強度均可達至 600MPa 以上，以 120°C T6 最高，可高達 670MPa；經 two stage 及 RRA 時效仍維持和 T6 相當的強度，不論何種時效處理，試片拉伸皆由韌性破壞轉爲脆性的破壞。
4. 經 RRA 熱處理後的試片，經由 DSC 及 TEM 顯微組織觀察得知，再回復過程有效的將部分細小不穩定之析出相再溶解，並讓基地內之顯微組織更穩定，而無析出區更寬，晶界析出物粗化；再時效使基地內過飽和溶質再析出，進一步讓材料強化接近 T6 的強度。
5. 造成合金超高強度原因主要是因爲有非常緻密的 η' 析出物均勻分布基地內，其中有球狀的也有盤狀析出物在 $\{111\}$ 上成長。這可能是由於 Cu 溶入析出相，導致

形成 plate-like 以減少應變能。

誌謝

感謝中科院計劃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.F. Mondolfo, *Int. Metall. Rev.*, 153 (1971) 95.
- [2] I.J. Polmear, "Light Alloys", *Metall. And Mater. Sci. Series*, 3rd Edition, London (1995).
- [3] S.P. Ringer, K. Hono, *Mater. Character.* 44 (2000) 101.
- [4] Degischer HP, Lacom W, Zahra A, Zahra CY. *Z Metallk* 71(1980)231.
- [5] J.K.Park and A.J. Ardell, *Met. Trans.*, 14A (1983)1975-1965.
- [6] A.J. De Ardo Jr. and Chr. J. Simensen, *Met. Trans.* 4(1973)2413-2421.
- [7] W.F. Smith and N.J. Grant, *Met. Trans.* 1(1970)970-983.
- [8] P.N.T. Unwin and R.B. Nicholson, *Acta metallurgica*, 17(1969)1379-1393.
- [9] K. Ural, *Journal of Materials Science Letters*,13(1994) 383-385
- [10] C. Garcia-Cordovilla and E. Louis, *Met. Trans.*, 21A(1990)2277-2280.
- [11] F. Viana, A.M.P. Pinto and H.M.C. Santos, *Proc. 7th Nat. Meet. of thePortuguese Mats. Soc.*, 1 (1995) 42.
- [12] F. Viana, A.M.P. Pinto, *Proc. 8th National Meeting of the Portuguese Mats. Soc.*, (1997).
- [13] Yanxia li , Ping Li, Gang Zhao, Xiaotao Liu, Jianzhong Cui, *Mater. Sci. Eng., A* 397 (2005) 204–208
- [14] 吳凌玫、李溢芸、王文雄, "特殊鋁合金分散顆粒強化特性研究"國防部軍備處中山科學研究院期末報告, 2005, pp.32
- [15] L.F. Mondolfo, *Aluminium Alloys: Structur*

-e and Properties, Butterworths, London, (1976) 842.

- [16] R. Poganitsch, L. Sigl and F.J. Jeglitsch, *Aluminum*, 57. Jahry 12 (1981)804.
- [17] R. Deiasi, P.N. Adler, *Metall. Trans.* 8A (1977) 1177.
- [18] T. D. Burleigh, *Corrosion*, 47(1991)89-98.