

Al-Zn-Mg-Sc-Zr 合金之析出硬化特性研究

Characterization of Precipitate Hardening in an Al-Zn-Mg-Sc-Zr Alloy

*吳凌玫¹ 王文雄²
Ling-Mei Wu Wen-Hsiung Wang

^{1,2} 台灣大學機械工程學系

摘要

Al-Zn-Mg-Sc-Zr 合金是一種目前比較引人注目的新型高強度鋁合金，合金中通常主要含有 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相與 η 系列時效相。Sc 和 Zr 添加於鋁合金中有助於細化晶粒並提升機械強度，此因固化過程中 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 的形成，析出大量且散佈均勻之析出相，有效的牽引住晶界，進而抑制晶粒之成長。對於 η 相的時效序列，由過飽和的固溶體逐漸隨時效而析出平衡相 $\eta(\text{MgZn}_2)$ ，析出過程為：過飽和固溶體 \rightarrow GP zones $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ ，其中 η' 相是最主要的時效強化相。隨著合金成分、時效時間及時效溫度的改變，過渡相析出物的種類、大小及析出量皆會有明顯的變化，而改變鋁合金的性質。本研究主要是探討當 Sc 和 Zr 一起添加後對於 Al-Zn-Mg 合金之機械性質和顯微組織的影響，經由固溶處理及時效處理產生析出硬化的效果後，以 TEM 分析顯微組織及析出硬化的特性；同時透過小角度 X 光散射(SAXS)的分析方法，隨時效溫度和時效時間的演化，獲得精確的析出相之粒徑大小分佈。

關鍵字： $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相、時效、析出硬化、小角度 X 光散射

Abstract

The Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy is one of the most popular age-hardenable Al-Zn-Mg based alloys due to its low density and high strength. Adding Sc and Zr can strongly refine the grain structure and increase yield strength. The purpose of $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ dispersoids is to stabilize the grain structure of the alloy and prevent recrystallization after hot rolled and solution treated by pinning grain and subgrain boundaries. The precipitation sequence for the 7xxx serial alloys is generally summarized as follows: Solid solution \rightarrow GP zones $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$. However, η' phase is the most important age-hardenable precipitate in the alloy. The description should include the influence of process parameters, such as aging temperature and time, pretreatment and alloy composition, as well as chemistry, structure and the structural relationship between phases that occur. In this study, the nature of precipitate has been investigated by transmission electron microscopy (TEM). The precipitate mean size has been quantitatively measured by small angle X-ray scattering (SAXS) with the aim of understanding the evolution of precipitates in this alloy.

Keywords: $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ dispersoids, Age, Precipitate hardening, SAXS.

1. 前言

7000 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。此系列為可熱處理之時效硬化合金，即經由添加具有高固容量的合金，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，其中 Zn 與 Mg 為合金中主要の時效析出元素。Al-Zn-Mg 合金在時效過程中，由過飽和的固溶體逐漸隨時效而析出平衡相 η (MgZn₂)，其析出過程為^(1,2)：

過飽和固溶體 \rightarrow GP zones $\rightarrow \eta'$ $\rightarrow \eta$ (MgZn₂)。

GP zones 為圓球狀⁽³⁾ (fcc 結構)，與基地(matrix)完全整合(coherent)，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 (~30Å)；介穩相 η' 是最主要の時效強化相，與基地半整合(semicoherent)，具有六方晶系結構(HCP)，其晶格常數為 $a=4.96\text{\AA}$ 及 $c=14.02\text{\AA}$ ^(1,2,4)； η 平衡相有兩種型態，分別為板條狀(lath-like)與針狀(needle)，沿著基地 $\langle 110 \rangle$ 方向成長之六方晶系結構，其晶格常數為 $a=5.21\text{\AA}$ 及 $c=8.60\text{\AA}$ ^(4,5)。然而 7000 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' (MgZn₂)。在析出初期，整合型之 cluster 或 GP zones 因與基地之晶格產生扭曲應變，且隨著顆粒尺寸之增加，差排切過顆粒更為困難，因此材料的強度將可獲得提升⁽⁶⁾。之後 GP zones 會轉變或被取代之為半整合之中間相，此中間相因所造成之晶格應變以及顆粒本身會阻礙差排運動而增加材料強度。析出後期，顆粒形成大尺寸及低密度分佈之不整合型顆粒，差排無法切過顆粒，而以 by-pass 的方式通過這些間距較大之顆粒。當析出顆粒的尺寸及硬度夠大的情況下，差排被顆粒阻擋而無法順利通過，結果造成差排彎曲且環繞析出顆粒周圍而形成一差排環(dislocation loop)，此差排環會發生像 Frank-Read 差排源一樣的抵消，如此能使差排繼續移動，並在顆粒四周留下差排環，此時強化的效果只有來自於差排繞過析出物時所產生的阻擋效果，而隨著析出物的成長與粗化，其分佈密度越來越低，強化效果也越來越差。

本研究主要是探討當 Sc 和 Zr 一起添加後對於 Al-Zn-Mg 合金其機械性質和顯微組織的影響，經由固溶處理及時效處理產生析出硬化的效果後，以 TEM 分析顯微組織及析出硬化的特性；同時透過小角度 X 光散射(SAXS)的分析方法，隨時效溫度和時效時間的演化，獲得精確的析出相之粒徑大小分佈。

2. 實驗方法

2.1 材料製程與熱處理

本實驗所使用之材料為中山科學研究院所提供的鋁材，合金成份如表 1。合金經鑄造後施以均質化處理，置於通氫氣之保護氣氛爐中，分別加熱至 475°C，持溫 24 小時之後，直接爐冷至室溫。再經過 400°C×1h 的退火後，熱軋至 2mm 厚度製作試片，試片經 480°C×1h 之固溶處理後，於室溫水中淬火，接著進行時效處理，放置於 140°C 的油浴爐中，進行不同時效時間的處理，每隔一段時間取出試片，測試硬度值。

2.2 硬度測試

完成上述不同熱處理條件的試片，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，於室溫測試硬度值，求得不同時效時間硬度之平均值，且求出硬度隨時效時間變化的關係。

2.3 顯微組織觀察

切取鑄造狀態及固溶處理的試片，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 型掃描式電子顯微鏡(SEM)作細部顯微組織觀察，或進行 EDX 分析，操作電壓為 15KV。由於鋁合金中含有 Sc 和 Zr 的析出物，藉由背向散射電子進行成像，以利於析出物的觀察。將不同時效時間的試片，使用 2000 號的砂紙研磨至 0.07~0.1mm 左右後，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將其作成可供 TEM 觀察的薄膜試片。電解拋光液為 30% Nitric acid + 70% Methanol 的溶液，操作電壓為 25~30KV，溫度為-30 $^{\circ}$ C，所使用的穿透式電子顯微鏡為 JOEL-100CXII 型，操作電壓為 100kV。

2.4 小角度 X 光散射(SAXS)分析

將時效熱處理後的試片切割研磨至 1 \times 1cm 面積及 70 μ m 厚度，進行 SAXS 量測分析，實驗所使用的 X 光小角度散射儀為 Unique Features of the Osmic SAXS System，使用 30W 陽極旋轉銅靶，X 光產生器之操作電壓與電流分別為 45kV 與 0.67mA，採用 pinhole 準直儀系統，散射強度由二維偵測器收集，計數時間通常為 20 分鐘，獲得的面積散射型式再徑向平均以散射向量 $Q(= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2})$ ， θ 為散射角) 表示之，為了減少 X 光強度因空氣分子散射的損耗，大部分之 X 光徑皆置於真空中。因此，在不同時效時間下得到的 SAXS 散射強度分佈，經由轉換計算可獲得析出相之粒徑大小分佈。

3. 結果與討論

3.1 鑄錠之金相觀察

第 1 圖為合金鑄錠之金相組織，發現合金鑄錠中為樹枝狀偏析，形成成份不均或組織不均的表現，並由第 2 圖所示，於熱滾軋狀態下，仍有許多析出物析出於晶界上，少部份在晶粒內，這些析出相經由 EDX 分析，其成份為 $Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$ 析出相，另外，還發現存在一些小顆粒狀或不規則塊狀之 $Al_3(Zr,Sc)$ 析出相。因溶質元素的偏析，大量析出物在晶界上析出，使得晶界性質劣化，進而影響熱處理後合金之機械性質，也不利於後續的析出硬化。由上述之種種情形，需利用均質化處理來改善偏析的情況，使組織均質化。經由固溶處理後大量的析出物固溶至基地內，消除晶界上產生之偏析，達到均質化的效果。

3.2 時效硬度曲線

合金經過 140°C 於不同時間時效處理後所測得硬度值如第 3 圖所示，得知在時效初期，由過飽和固溶體中析出整合型溶質原子(GP zones)，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，其原子尺寸之差異愈大，GP zones 因與基體之晶格產生扭曲應變，此時硬度值漸漸增加。當聚集溶質原子之數量過大且析出結構差異較大時，GP zones 會轉變或取代為半整合型之介穩相(η')，則硬度獲得提升。隨 η' 相的粒徑增大，阻礙差排滑動，使合金硬度漸增而達到時效尖峰值(peakaging)，此時，時效時間為 36 小時。此後時效時間再繼續增長，即過時效(overaging)狀態， η' 相的粒徑仍漸增，而 η' 相之間的距離則變大，其分佈密度愈來愈低，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。

3.3 顯微組織之觀察

第 4 圖為合金經 140°C 時效處理 12hr 後的顯微組織。當析出物的平均粒徑隨時間增長而增加時，顆粒數則隨之減少，所以 η' 相成長速率隨時效時間的增長而顯著減緩，此種現象也可由時效硬度曲線得到印證。達到顛峰時效(peakaging)時，析出物形態主要為緻密且尺寸較小的半整合介穩相 η' ，有效提升材料的強度，第 5 圖顯示出合金經 140°C 時效處理 36 hr 後的顯微組織。其強化效果，來自於晶格應變(lattice strain)以及本身對差排移動的阻擋能力，使合金之硬度提升。若時效時間再繼續增長， η' 相之間的距離變大，分佈密度愈來愈低， η' 相漸漸消失，轉而形成不整合之穩定 η 相，基體受扭曲之應變減少，造成合金硬度降低。由於過時效(overaging)之時間較長，使得析出物形態則以尺寸較粗大且分佈較稀疏之不整合的穩定相 η 為主，經 TEM 分析得知第 6 圖為合金經 140°C 時效處理 96hr 後之 η 相顯微組織。因析出物較為粗大且分佈稀疏，則阻擋差排移動的能力變差，因此強化的程度減弱。

另外，添加 Zr 和 Sc 於合金中，形成 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出散佈相，具有極佳的熱穩定性(高溫可達 1320°C)⁽⁷⁻¹⁰⁾。主要經均質化處理後析出大量且散佈均勻之分散粒子 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 分佈於基體上，且 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 分散粒子有效的牽引住晶界，進而抑制晶粒之成長，達到晶粒細化的目的，同時有效增加機械強度，如第 7 圖所示。

3.4 析出相粒徑大小的分佈

第 8 圖在 140°C 時效溫度下的 SAXS 量測強度分佈及 TEM 顯微組織之時間演變，最大強度值 I 隨時效時間增加而增加，且尖峰朝低 q 值方向移動，顯示析出粒子的成長。根據 Guinier 近似⁽¹¹⁾，在小角度範圍內，散射強度滿足下式：

$$I(q) = I_0 N n^2 e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad (1)$$

式中 $I(q)$ 為相對散射強度； I_0 為一個電子的散射強度； n 為一個粒子中的總電子數； N 為 x 射線照射體積內總粒子數； R_g 為粒子的半徑。因為對於不同形狀的粒子⁽¹²⁾，在 $qR_g \ll 1$ 的情況下，(1)式可簡化為

$$I(q) = I_0 \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (2)$$

對上式取對數， $\ln(I(q))$ 和 q^2 會有一線性關係，而此線性關係的斜率則為 $-R_g^2/3$ 。之後對小角度散射數據作 Guinier 圖，由圖解出散射粒子的 R_g 值，如此就可求得粒子的大小，如第 9 圖所示。當粒子形狀為擬似圓球狀，可直接利用定義求出半徑為 R 的均勻圓球的 $R_g^2 = (3/5)R^2$ ，便可由實驗數據中所獲得的 R_g 值，來推算出散射粒子的粒子半徑 R 。第 10 圖為合金在 140°C 時效條件下析出相半徑隨時效時間的變化情況，可看出在一定的時效溫度下，析出相的半徑隨時效時間的增加而增加，在初期的時效過程中，均勻分佈析出球狀整合型 GP zones，半徑大約為 2nm 。隨著時效時間增長，GP zones 會轉變或取代為半整合型之介穩相 η' ，快速析出，但粒徑非常微細，當析出物的平均粒徑隨時間增長而增加時，顆粒數則隨之減少，所以 η' 相成長速率隨時效時間的增長而顯著減緩，直到顛峰時效 (peakaging, $140^\circ\text{C}/36\text{h}$) 時，尺寸變化幅度不大，尺寸仍然細小，半徑只有 3nm 。隨著時效時間再繼續增長， η' 相轉而形成不整合之穩定 η 相，進而成長粗化，時間愈長，析出粒子的粗化現象愈明顯，過時效至 120hr 後， η 相顆粒半徑為 4nm 。因此，這個變化過程符合典型的析出相生核、成長和粗化動力學過程。

4. 結論

合金中同時添加 Zr 和 Sc 中，分佈於晶界上或晶粒內，牽引住晶界，阻止差排移動，可以細化晶粒，提高合金強度，並可形成 composite precipitate $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 。然而在時效初期析出整合型溶質原子(GP zones)，隨著時效時間的增長，GP zones 會轉變為半整合型之介穩相(η')，使合金硬度漸增而達到時效尖峰值。在過時效狀態，形成非整合之穩定 η 相，使得合金硬度漸減，強化效果降低。另外，透過 SAXS 量測分析，得知合金的析出相粒徑隨時效時間的增加而增加，且析出相的粒徑只有幾個奈米，且緻密地分佈，達到析出硬化的效果，整個過程符合典型的析出相生核、成長及粗化動力學過程。

致謝

感謝中山科學研究院計劃編號 95-EC-17-A-08-R7-0706 予以提供實驗材料與經費，使本次之實驗研究能夠順利進行。

參考文獻

1. X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes and L. R. Wallenberg, *Acta Mater.* 47 (1999)2651-2659.
2. L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg, *Acta Mater.* 49(2001)3443-3451.
3. G. Sha and A. Cereao, *Acta Mater.* 52(2004)4503-4516.

4. J. Gjønnes and Chr. J. Simensen, *Acta Mater.* 18(1970)881-890.
5. J. K. Park and A. J. Ardell, *Metall. Trans. A* 14(1983) 1957-1965.
6. Verhoven, *Physical Metall.* (1974) 63-414.
7. B.A. Parker, Z.F. Zhou, P. Nolle, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 452.
8. E.A.Marquis and D.N.Seidman, *Acta Mater.* 49(2001) 1909.
9. Gabriel M. Novotny, Alan J. Ardell, *Mater. Sci. Eng. A* 318 (2001) 44.
10. T. D. Rostova, V.G.Davydov, V.I. Yelagin and V.V.Zakharov , *Mater.Sci.Forum* (2000) 331-337.
11. A. Guinier, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, New York: John Wiley,1995, pp.7.
12. U-Ser Jeng, Cheng-Si Tsao, Chin-Hao Lee, Tsang-Lang Lin, Lee Y. Wang, Long Y. Chiang and Charles C. Han, *J. Phys. Chem. B.* 103(1999) 1059.

Table1. Chemical composition of the alloy.

Composition	Si	Mg	Zn	Ti	Ni	Sc	Zr	Al
wt%	0.07	2.03	6.22	0.015	0.025	0.124	0.144	Bal



Fig .1. Optical micrograph of the as cast alloy exhibits the dendritic structure.

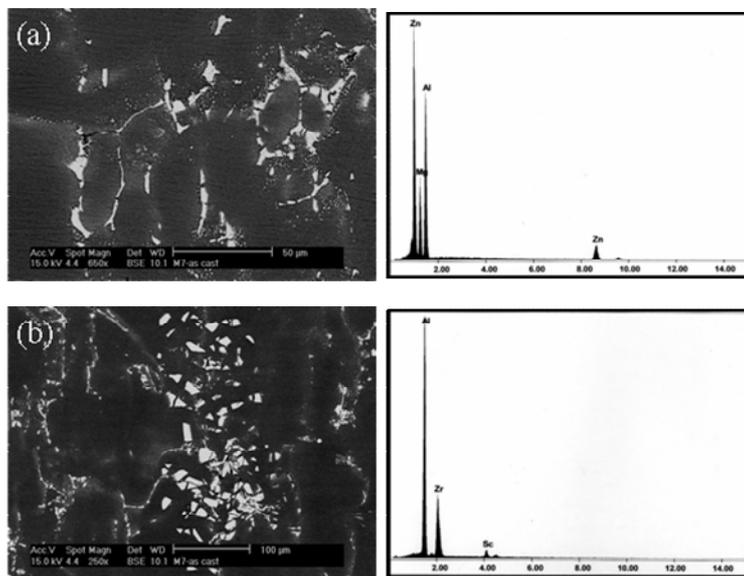


Fig. 2. Backscattered electron images and EDX results of the as cast alloy. (a) primary intermetallic particles. (b) Al₃(Sc,Zr) particles.

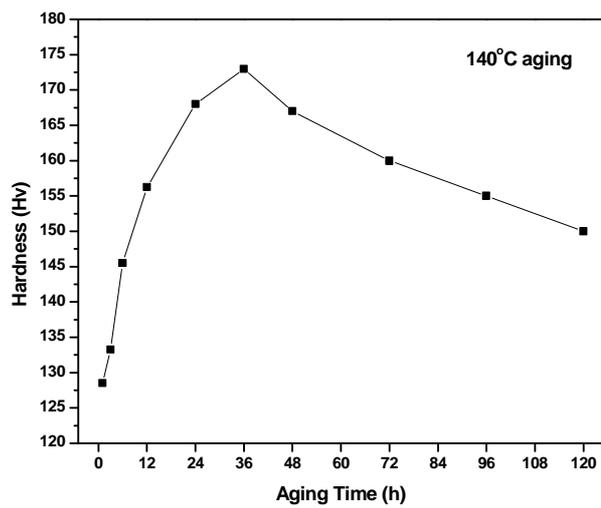


Fig.3. Hardness-Time plot for the alloy aged at 140°C.

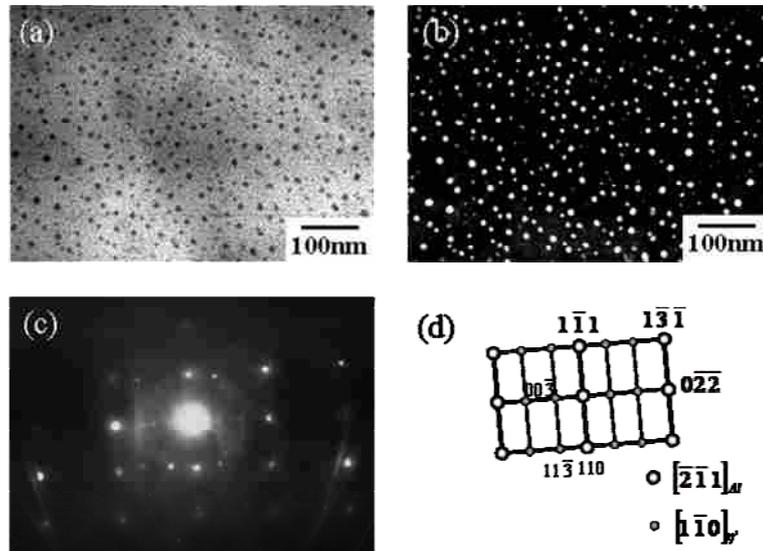


Fig. 4. TEM micrographs of the alloy aged at 140°C for 12hr (a)BF image, (b)DF image, (c) Diffraction pattern and (d) SADP analysis.

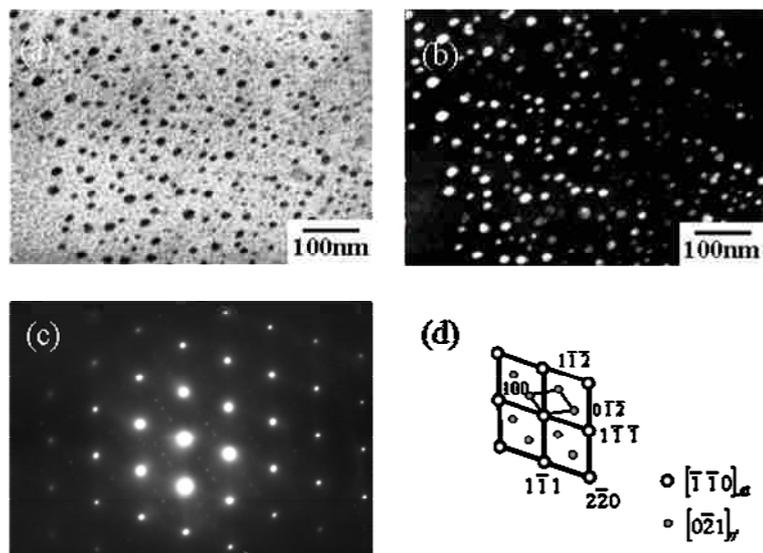


Fig. 5. TEM micrographs of the alloy aged at 140°C for 36hr (a)BF image, (b)DF image, (c) Diffraction pattern and (d) SADP analysis.

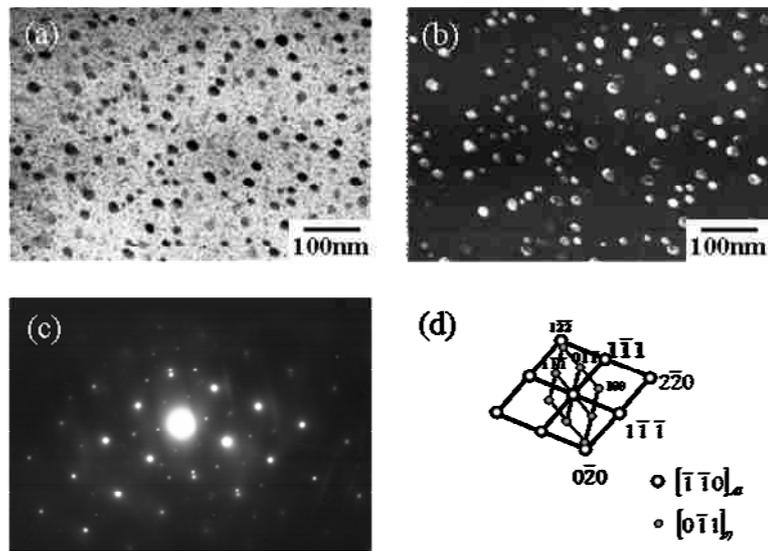


Fig. 6. TEM micrographs of the alloy aged at 140°C for 96hr (a)BF image, (b)DF image, (c) Diffraction pattern and (d) SADP analysis.

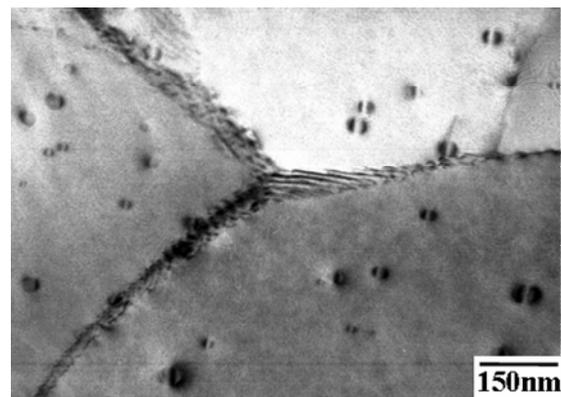


Fig. 7. TEM micrograph showing pinning grain boundaries of the $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ precipitates after hot rolling and solution treatment.

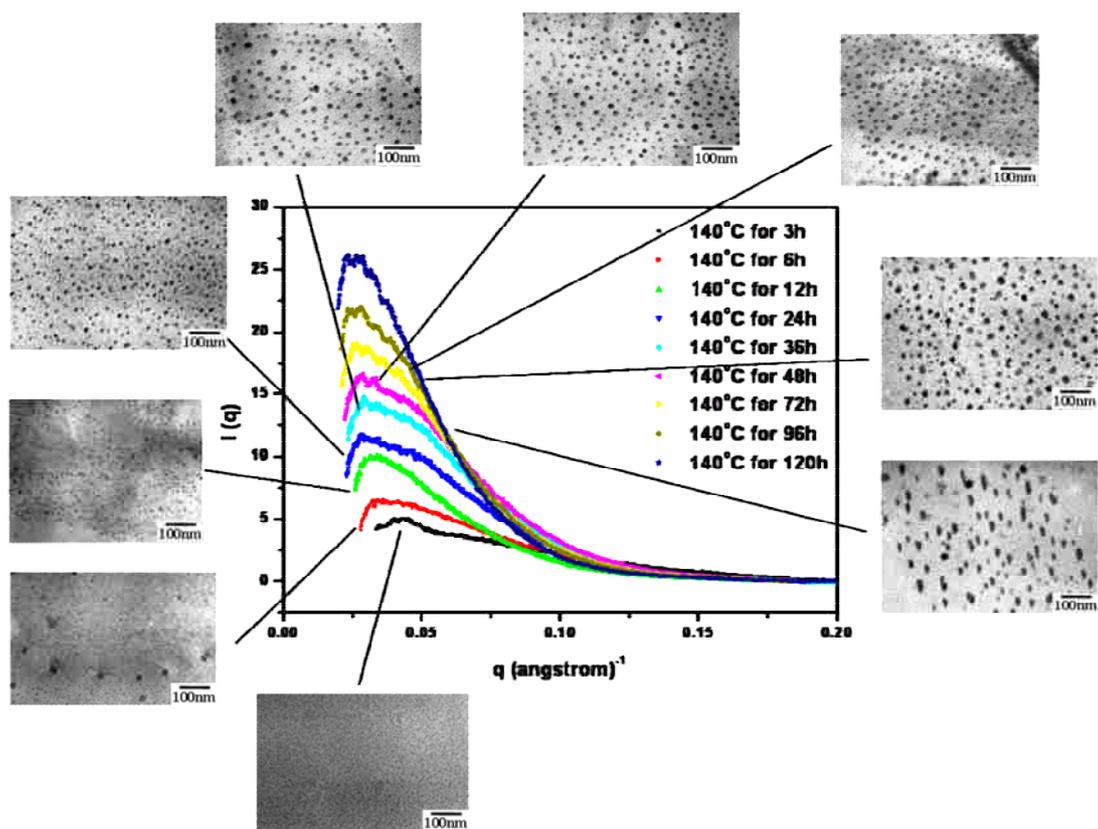


Fig. 8. SAXS spectra and TEM images of the alloy aged at 140°C for various time.

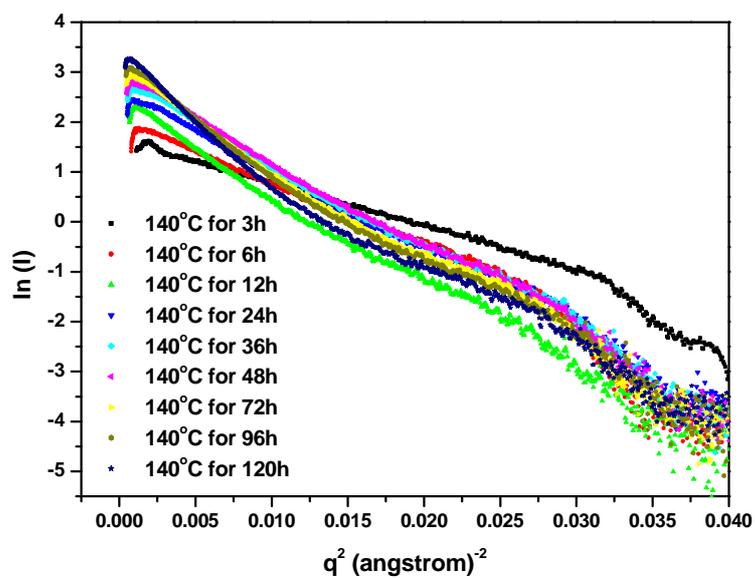


Fig. 9. Guinier curves of the alloy aged at 140°C for various time.

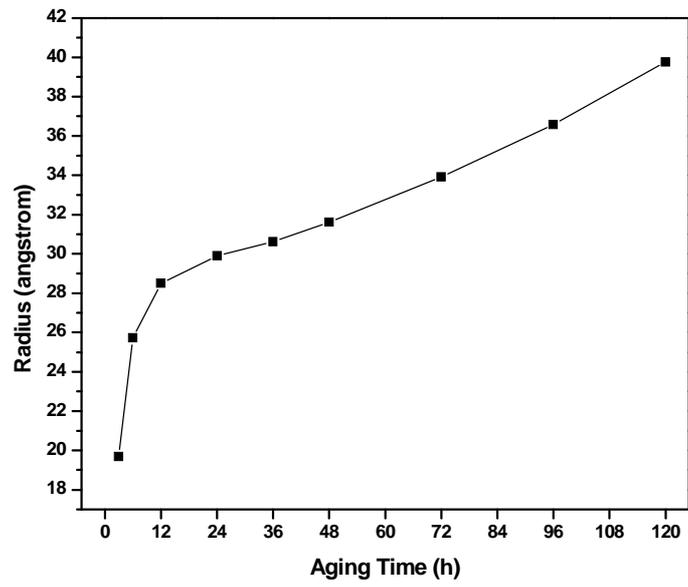


Fig.10. Evolution of the precipitate radius for the alloy aged at 140°C with various time.