

低温球磨制备纳米晶 Al-Zn-Mg-Cu 合金

程军胜¹⁾ 陈汉宾¹⁾ 崔华²⁾ 杨滨¹⁾ 樊建中³⁾ 田晓风³⁾ 张济山¹⁾

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

3) 北京有色金属研究总院, 北京 100088

摘要 利用低温液氮球磨技术制备了 Al-Zn-Mg-Cu 合金纳米晶粉末, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 对材料在球磨过程中的晶粒尺寸和微观应变进行了研究, 利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和差热分析 (DSC) 等测试方法研究了材料的固态相变以及热稳定性. 研究表明, 粉末晶粒尺寸随着球磨的进行逐渐减小, 球磨 10 h 后晶粒尺寸达到 45 nm; 微观应变随着球磨的进行逐渐增大. 粉末球磨过程中, $MgZn_2$ 相逐渐减少, 合金元素过饱和固溶于 α -Al 晶格之中. 球磨 10 h 后仅有少量的 $MgZn_2$ 相存在. 制备的 Al-Zn-Mg-Cu 纳米晶粉末在低于 709 K 下加热, 粉末晶粒长大速度较慢, 表明 Al-Zn-Mg-Cu 纳米晶粉末具有较高的热稳定性.

关键词 铝合金; 低温球磨; 纳米晶; 热稳定性

分类号 TG 146. 21

材料晶粒超细化至纳米尺度后能够使其表面的电子结构和晶体结构发生变化, 从而使材料具备了许多优异的物理化学性能. 铝合金作为重要的工程结构材料, 具有重量轻、比强度大、成本低等优点, 在航空、航天、机械、运输等方面得到广泛应用. 随着使用要求的提高, 对铝合金的综合性能也提出了更高的要求.

铝合金传统的强化方式主要包括: 固溶强化、沉淀强化、冷作强化、细晶强化以及复合强化等^[1]. 超高强铝合金的强度极限一般为 500 ~ 600 MPa, 目前采用特殊工艺如喷射成形制备可达 700 ~ 800 MPa^[2]. 采用传统强化方式进一步提高铝合金性能的空间已经非常有限. 由于纳米化能够赋予结构材料优异的力学性能, 因此越来越多的研究者开始关注铝合金纳米化的研究. 当前纳米铝合金的研究主要集中于高温铝合金^[3-4]和金属间化合物^[5-6], 以及铝基复合材料等方面^[7-8], 7000 系 Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金的纳米化研究报道甚少^[9]. 本文采用低温液氮球磨的方法制备了 Al-Zn-Mg-Cu 纳米铝合金粉末, 并对其热稳定性进行研究, 以便为下一步块体纳米 Al-Zn-Mg-Cu 合金的制备打下基础. 高能球磨是制备纳米粉体结构材料的主要方法之一. 材

料经过强烈的碾压变形、冷焊合、断裂过程的反复作用, 能够在较短时间内使材料的晶粒尺寸降至 100 nm 以下. 高能球磨具备能量大、时间短、效率高、成本低的特点, 可以制备出普通工艺条件下难以获得的非晶、纳米晶、准晶、过饱和固溶体等非平衡态材料. 采用低温液氮球磨一方面可以防止材料在球磨过程中过过氧化; 另一方面, 韧性材料在低温液氮条件下球磨有利于粉体的分散, 防止粘合, 加快球磨进程.

1 实验过程

采用北京科技大学的气雾化技术制备铝合金粉末 (Al-10%Zn-3%Mg-1.8%Cu). 将粒度 $< 100 \mu\text{m}$ 的雾化粉末置于自制的搅拌式球磨机中, 在液氮条件下进行球磨. 球磨罐和磨球材料均为不锈钢, 球料质量比为 25 : 1, 罐内温度 133 K, 主轴转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 实验中添加少量硬脂酸控制球磨进程, 防止粉末颗粒过分粘结.

为研究球磨后 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的热稳定性, 将球磨粉末置于 NETZSCH DSC-204 差热分析仪中进行 DSC 实验, 氮气保护, 加热速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. 根据 DSC 实验结果, 将球磨粉末在指定温度下真空等温热处理, 以研究其相变产物. 实验中先将球磨粉末在真空状态下密封于石英玻璃管中, 然后置于 CWF13/5 箱式马弗炉中进行加热. 控温精度为 $\pm 2 \text{ K}$.

材料的晶粒尺寸和晶体结构采用 PHILIPS

收稿日期: 2005-04-15 修回日期: 2005-09-26

基金项目: 国家“863”纳米专项课题 (No. 2002AA302502)

作者简介: 程军胜 (1976-), 男, 博士研究生; 杨滨 (1960-), 男, 教授, 博士

APD-10 X 射线衍射仪(XRD) 测量分析, 辐射源为 Cu K_{α} , 单色器为石墨. XRD 的衍射峰形经过仪器宽化和 $K_{\alpha 2}$ 校正以后, 采用单波长法计算材料的平均晶粒尺寸和平均微观应变^[10]. 粉末表面形貌采用 Cambridge S250 扫描电镜(SEM) 观察. 材料的显微结构采用 HITACHI H-800 透射电镜(TEM) 研究, 加速电压为 100 kV.

2 结果与讨论

2.1 球磨粉末的表征

图 1 和图 2 所示分别为 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末在雾化状态和低温球磨 10 h 状态下的形貌. 可见, 粉末在球磨前后表面形貌发生了很大的变

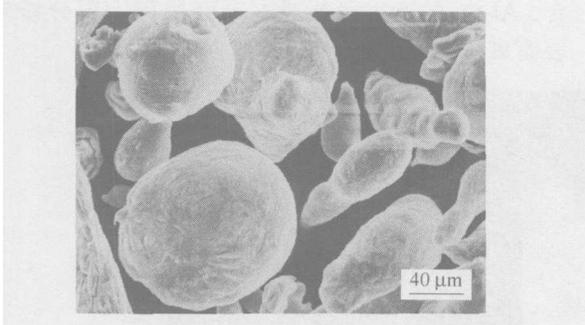


图 1 雾化 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrograph of the as-atomized Al-Zn-Mg-Cu alloy powders

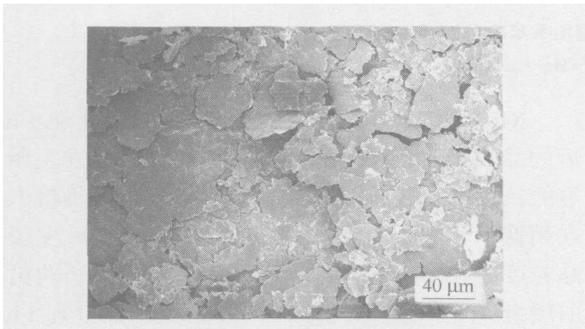


图 2 球磨 10 h 后 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrograph of the 10 h cryomilled Al-Zn-Mg-Cu alloy powders

化. 球磨前粉末形状不规则, 呈近似球状或短条状, 球磨后为片状结构. 这是因为雾化过程中来自于导流管内部或周围介质的扰动使液流发生了波动, 形成了液波. 当液波的振幅达到某一临界值时, 液体薄膜在波峰和波谷处发生断裂, 形成长径比较大的条状液体. 部分条状液体在空气动力学和表面张力作用下变得不稳定, 碎裂成球状液滴. 在球磨过程中, Al-Zn-Mg-Cu 合金在低温状态下不具有低温脆性, 经过反复挤压撞击后很

难发生断裂, 相对更容易在力的作用下发生塑性变形, 成为片状结构. 此外, 球磨前后粉末粒径尺寸并未发生明显变化, 也说明材料在液氮球磨过程中是以塑性碾压变形以及冷焊合为主, 宏观断裂行为较少发生.

对球磨粉末化学成分进行分析后发现, 球磨过程中粉末发生了部分氧化和氮化, 并有少量的 Fe 杂质元素混入, 结果如表 1 所示. 但雾化粉末中氧、氮含量较低, 表明雾化制粉过程中氧化和氮化现象均不严重. 实际上, 作为结构材料, 如果少量、细小的氧氮化合物“杂质”能够均匀地分布于基体中, 不但不会影响材料力学性能, 反而会起到强化作用^[11].

表 1 Al-Zn-Mg-Cu 粉末在球磨前后污染情况对比(质量分数)
Table 1 Contamination of the as-atomized and as cryomilled Al-Zn-Mg-Cu alloy powders

元素	%			
	球磨前	文献[12]	球磨 10 h	文献[13]
O	0.0300	0.21	0.880	0.28
N	0.0055	0.20	0.036	0.38
Fe	—	—	0.460	0.12

2.2 粉末球磨过程中的相变

取不同球磨时间的粉末样品进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示. 可见, 粉末在雾化冷却过程中有 $MgZn_2$ 相的析出. 随着球磨时间的延长, 衍射峰逐步宽化的同时, 析出相的衍射峰强度逐渐减弱, 表明 $MgZn_2$ 相已经减少, 合金原子逐渐固溶于 α -Al 晶格之中, 形成过饱和固溶体. 球磨 10 h 后, 粉末中仅残留少量的 $MgZn_2$. 另外从图 3 中可以看出, 粉末球磨过程中, 随着球磨时间的延长, 衍射峰逐步宽化, 强度降低. 一般地, 衍射峰宽化是由于晶粒细化和微观应力两个原因导致的. 在考虑了微观应力影响的情况, 计算结果表

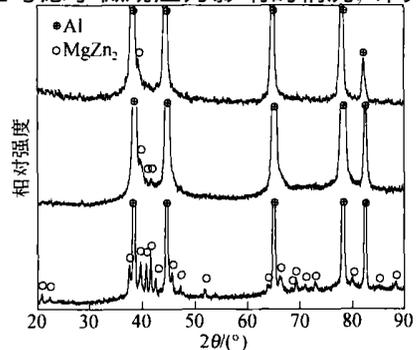


图 3 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末球磨不同时间后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the Al-Zn-Mg-Cu alloy powders after different cryomilling times

明粉末晶粒度逐渐减小. 球磨 2 h 晶粒尺寸为 114 nm, 球磨 10h 后晶粒尺寸降为 45 nm, 如图 4 所示. 而且随着球磨过程的进行, 粉末中微观应变增大. 这是由于 α -Al 的韧性较好, 球磨过程中材料剧烈的塑性变形产生的微观应力不易释放, 导致产生微观应变聚集. 同时, 合金元素的大量过饱和固溶于 α -Al 晶体内也会引起晶格畸变, 导致微观应变增大.

图 5 为粉末球磨 10h 后的 TEM 和 SAD 照片, 图中灰色块状区域是粉末颗粒, 尺寸在亚微米级以上, 且形状不规则. 粉末颗粒上面的深色斑点为晶粒组织, 晶粒尺寸主要分布于 30 ~ 50 nm 之间, 这与 XRD 计算结果比较吻合. 同时可以看出, 粉末球磨 10h 后晶粒尺寸分布仍不均匀. 图 5 的 SAD 图中显示除了 Al 的衍射环以外, 还有

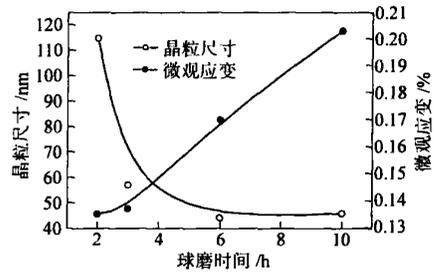


图 4 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末球磨不同时间后晶粒尺寸和微观应变的变化关系

Fig. 4 Grain size and microstrain vs. cryomilling time of the Al-Zn-Mg-Cu alloy powders

Al_2O_3 的存在, 这与上述的化学成分分析结果吻合. Al_2O_3 的产生可能是在球磨过程中部分粉末表面氧化的结果.

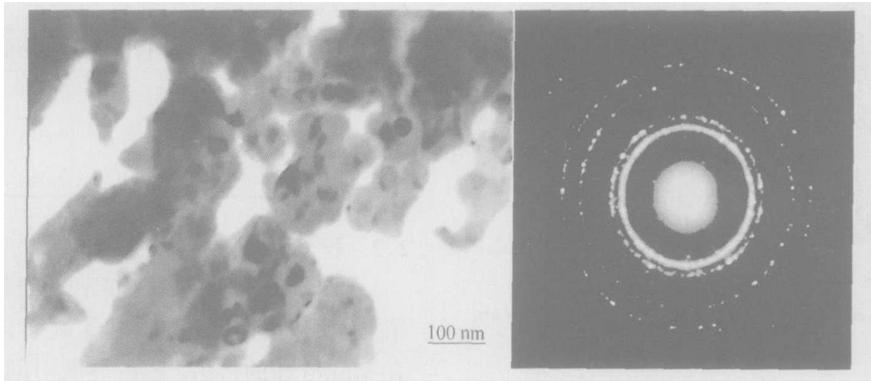


图 5 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末球磨 10h 后的 TEM 和 SAD 照片

Fig. 5 TEM & SAD micrographs of Al-Zn-Mg-Cu alloy powders milled for 10 h

2.3 球磨粉末纳米晶结构的热稳定性

为了讨论球磨粉末的热稳定性, 分别对球磨前的 Al-Zn-Mg-Cu 合金雾化粉末和球磨 10h 后的球磨粉末进行了 DSC 实验, 结果如图 6 所示. 发现球磨粉末于 453 K 和 709 K 处分别出现了放热峰 (I 峰和 II 峰), 而与此对应的是雾化粉末在 507 K 和 648 K 的放热峰 (I' 峰和 II' 峰). XRD 计算出球磨粉末 453 K 热处理 1h 的晶粒尺寸为 48 nm, 基本维持了球磨粉末的晶粒大小, 而微观应变由 0.203% 降为 0.097%, 说明球磨粉末在此温度下并未发生晶粒显著长大, 而仅仅是微观应力的释放导致 XRD 衍射峰变窄. 球磨粉末的 I 峰出现较早, 这是由于球磨以后的粉末中微观应变严重, 聚集较高的应变能, 导致低温加热条件下就能够产生微观应力释放; 相反地, 雾化粉末中微观应变微弱, 使得粉末只有在较高温度下才能获得足够的能量促使微观应力释放, 因此雾化粉末的 I' 峰在较高温度下才会出现.

XRD 计算球磨粉末在 II 峰 709 K 热处理 1h 后的晶粒尺寸为 72nm, 相比 453K 时晶粒发生明显的长大. 注意到 II 峰的起始点在 688 K, 将粉末在稍低于 688 K 的温度 673 K 热处理 1h 后发现晶粒度为 57 nm, 说明粉末在 673K 下晶粒长大仍旧缓慢. 图 7 为球磨粉末在 673 K 真空热处理 1h 后的 TEM 照片. 可以看出, 材料的晶粒尺寸分布不均匀, 大部分保持在 60 ~ 80 nm, 个别晶粒达到 100 nm 以上. 与 XRD 计算结果误差约为 10% ~ 30%, 误差范围与其他研究者的结论一致^[14], 证实 DSC 中 II 峰的出现有可能是由于球磨粉末晶粒急剧长大放热所致.

此外, 球磨粉末在 II 峰以后, 709 K (0.77 T_m , T_m 为铝合金熔点) 以上温度进行热处理后晶粒发生了迅速的长大. 认为 709 K (0.77 T_m) 附近是球磨粉末发生晶粒迅速长大的突变点. 而雾化粉末的回复再结晶放热峰位置在 648 K, 低于球磨粉末.

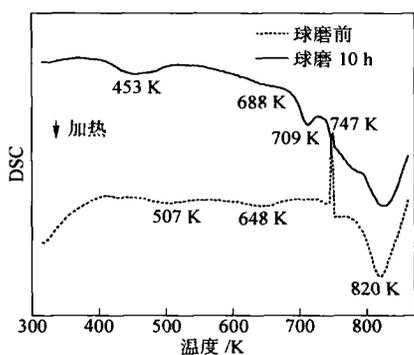


图6 Al-Zn-Mg-Cu合金粉末球磨前和球磨10h后的DSC图

Fig. 6 DSC traces for the Al-Zn-Mg-Cu alloy powders as atomized & cryomilled for 10 h

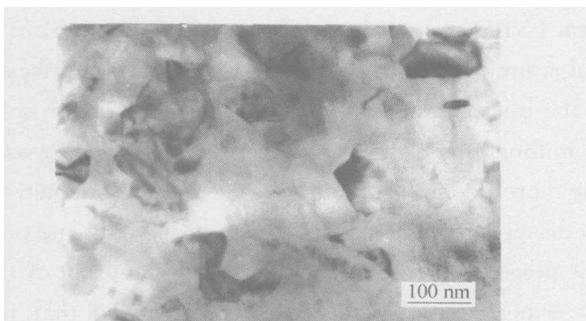


图7 Al-Zn-Mg-Cu球磨粉未经673K保温1h真空热处理后的TEM照片

Fig. 7 TEM micrograph of the Al-Zn-Mg-Cu alloy powders by 10 h cryomilling and then heat treatment at 673 K for 1 h in vacuum

球磨粉末和雾化粉末加热经过各自的两个放热峰以后,在747 K处都出现了一个吸热峰(Ⅱ峰和Ⅲ峰).747 K是 $MgZn_2$ 与 $\alpha-Al$ 的共晶反应温度,在加热到该温度点 $MgZn_2$ 发生溶解. DSC结果中球磨粉末的Ⅱ峰比雾化粉末的Ⅲ峰弱,是由于粉末在长时间球磨过程中,大部分 $MgZn_2$ 相已经溶解于 $\alpha-Al$ 中,仅剩余少量的 $MgZn_2$ 存在,这与XRD结果吻合.

一般认为纳米粉末的晶粒长大机制是由于晶界扩散控制的结果,因此抑止晶界迁移就会阻止晶粒长大,提高热稳定性.纳米材料中溶质原子或杂质原子的晶界偏聚能够使晶界能降低,客观上起到钉扎晶界的作用,使晶界迁移变得困难,晶粒长大得到控制. Al-Zn-Mg-Cu球磨粉末在低于 $0.77 T_m$ 的温度下保持了较高的热稳定性,图5的SAD分析球磨粉末中有 Al_2O_3 的生成.因此认为液氮球磨纳米晶Al-Zn-Mg-Cu合金粉末具备较高热稳定性的原因除了合金元素固溶强化以

外,还有球磨过程中生成的细小的 Al_2O_3 钉扎晶界,阻止了晶界扩散的因素.具体有待于深入研究.

3 结论

利用低温液氮球磨技术制备了Al-Zn-Mg-Cu合金纳米晶粉末.球磨10h后晶粒度达到45 nm.

微观应变在实验范围内随着球磨过程的进行逐渐增大.粉末球磨过程中, $MgZn_2$ 相逐渐减少,合金元素过饱和固溶于 $\alpha-Al$ 之中.球磨10h后仅有少量的 $MgZn_2$ 相存在.在低于709 K ($0.77 T_m$)下加热,球磨粉末晶粒长大速度较慢,具有较高的热稳定性.

参 考 文 献

- [1] 李成功,傅恒志,于翹,等. 航空航天材料. 北京:国防工业出版社,2002:28
- [2] 王洪斌,陈美英,刘慧敏,等. 喷射成形Al-Zn-Mg-Cu系超高强度铝合金热处理制度的实验研究. 北京科技大学学报,2003,25(5):436
- [3] Araki H, Saji S, Okabe T, et al. Solidation of mechanically alloyed Al-10.7at%Ti powder at low temperature and high pressure of 2 GPa. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(3):465
- [4] Lee Z, Rodriguez R, Hayes R W, et al. Microstructural evolution and deformation of cryomilled nanocrystalline Al-Ti-Cu alloy. *Metal Mater Trans A*, 2003, 34(7):1473
- [5] Yao B, Ding B Z, Wang A M, et al. Preparation of a bulk Al-Fe(Mo, Si, B) nanostructured alloy under high pressure. *Phys B*, 1995, 215(2/3):249
- [6] Cardoso K R, Escorial A G, Lieblisch M, et al. Extrusion of nanocomposite $Al_{90}Fe_5Nd_5$ powders and characterization of the consolidated materials. *Mater Sci Eng*, 2003, A344:57
- [7] Inoune A, Kawamura Y, Kimura H M, et al. Nanocrystalline Al-based bulk alloys with high strength above 1 000 MPa. *Mater Sci Forum*, 2001, 360/362:129
- [8] Purushotham S, Ghosh A K. Nanocrystalline Al-based alloys for elevated temperature applications. *Mater Sci Forum*, 2002, 386/388:565
- [9] Málek P, Cieslar M, Ismailgaliev R K. The influence of ECAP temperature on the stability of Al-Zn-Mg-Cu alloy. *J Alloys Compd*, 2004, 378:237
- [10] Atzmon M, Unruh K M, Jonson W L. Formation and characterization of amorphous erbium-based alloys prepared by near-isothermal cold-rolling of elemental composites. *J Appl Phys*, 1985, 58(10):3865
- [11] Witkin D, Lee Z, Rodriguez R, et al. Al-Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility. *Scripta Mater*, 2003, 49:297
- [12] He J H, Schoenung J M. Nanostructured coatings. *Mater Sci Eng*, 2002, A336:274

- [13] Zhou F, Liao X Z, Zhu Y T, et al. Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling. *Acta Mater*, 2003, 51: 2777
- [14] Zhang Z, Zhou F, Lavernia E J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline material via X-ray diffraction. *Met Mater Trans A*, 2003, 34A: 1349

Nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy prepared by cryomilling

CHENG Junsheng¹⁾, CHEN Hanbin¹⁾, CUI Hua²⁾, YANG Bin¹⁾, FAN Jianzhong³⁾,
TIAN Xiaofeng³⁾, ZHANG Jishan¹⁾

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

ABSTRACT Preparation of a nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu alloy by mechanically milling at cryogenic temperature (cryomilling) was studied. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimeter (DSC) were used to investigate the effect of cryomilling process on the grain size, the microstrain, the phase transformations in solid and the thermal stability of this alloy. With increasing milling time, the grain size of the alloy decreased sharply. The grain size is 45 nm cryomilled for 10 h. The more the milling time, the greater the microstrain of the alloy is. During the cryomilling, MgZn₂ gradually disappeared and super-saturated to α -Al, and only a little MgZn₂ remained after 10 h cryomilling within the precision of the X-ray method. The grain of the Al-Zn-Mg-Cu alloy grew very slowly when it was heated under 709 K, which showed that the nanocrystalline Al-Zn-Mg-Cu powders have high thermal stability.

KEY WORDS aluminum alloy; cryomilling; nanocrystalline; thermal stability