文章编号:1004-0609(2008)09-1613-09

Al-Zn-Mg-Cu 合金连续冷却转变曲线的测量

李红英,唐 宜,曾再得,王法云,孙 远

(中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083)

摘 要:研究一种 Al-Zn-Mg-Cu 合金在连续冷却过程中的固态相变和连续冷却转变曲线。通过力学性能检测和显 微组织观察确定临界固溶温度,采用连续的相对电阻法和 X 射线衍射法测出了该合金的相变开始点,结合显微组 织观察和析出相定量分析测出了相变结束点,分析比较了不同冷却速度对应的微观组织,通过逐步减小实验冷却 速度范围逼近临界冷却速度。结果表明:采用连续的相对电阻法能有效地研究铝合金的固态相变,针对不同冷却 速度范围采用不同方法的分段综合测试可以获得较为完整的连续冷却转变曲线。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 合金;连续电阻法;连续冷却转变曲线 中图分类号: TG 151 文献标识码: A

Testing of continuous cooling transformation curve of Al-Zn-Mg-Cu alloy

LI Hong-ying, TANG Yi, ZENG Zai-de, WANG Fa-yun, SUN Yuan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The solid phase and continuous cooling transformation(CCT) of Al-Zn-Mg-Cu alloy during continuous cooling were studied. The critical solution temperature was established by mechanical properties test and microstructures observation. The resistance testing and X-ray diffraction were used to establish the activated temperature of phase transformation. The completed temperature of phase transformation was measured by microstructures observation and quantificational analysis. The critical cooling velocity was approached by reducing the experimental cooling velocity step by step. The microstructures of samples cooled at different cooling velocity were analyzed and compared. The results show that continuous resistance testing can be utilized to study phase transformation in aluminum alloy effectively. The relatively complete CCT curves of aluminum alloy can be obtained by different methods at different cooling velocity. **Key words:** Al-Zn-Mg-Cu alloy; continual resistance testing method; continuous cooling transformation curve

Al-Zn-Mg-Cu(7×××系)合金因具有较高强度和较低的密度^[1],被广泛地应用于航空航天领域^[2]。作为一种可热处理强化合金,其主要强化相为η'(MgZn₂)^[3],弥散均匀地分布于基体,使合金得到较好的强化效果。 但由于该系合金的淬火敏感性较高,淬火速度太低会影响时效强化效果,且高温脱溶出的第二相强化效果 不佳,降低了固溶体的过饱和度,使时效强化效应下降^[4]。另外,淬火过程中形成的无析出微区是高质量

Al-Zn-Mg-Cu合金重要的微结构特征,对合金的强度、 塑性、耐蚀性和断裂行为均产生重要影响^[5]。

因此,研究淬火冷却速度对Al-Zn-Cu-Mg系合金 第二相析出的影响规律具有重要意义。等温转变动力 学(TTT)曲线和连续冷却转变动力学(CCT)曲线对研 究第二相析出规律有重要的指导作用。但到目前为止, 国内外都只有少量的铝合金TTT曲线和间接利用腐 蚀实验或强度测试等方法获得的TTP曲线发表^[6-7],

收稿日期:2007-12-20;修订日期:2008-05-29

通讯作者:李红英,教授,博士;电话:0731-8836328;E-mail:lhying@mail.csu.edu.cn

难以描述铝合金在连续冷却过程中的相转变及转变产物。为了填补这方面的空白,已通过分段测试的方法 测量出了 2A97 铝锂合金的CCT曲线^[8]。但关于 Al-Zn-Mg-Cu合金的连续冷却转变曲线,国内外很少 有人对其进行研究。本文作者主要研究 7475 合金连续 冷却过程中的相变,探索测定Al-Zn-Mg-Cu系合金 CCT曲线的方法,利用这种方法测出 7475 铝合金的 CCT曲线。

1 实验

实验材料为 7475 铝合金锻件,其化学成分如表 1 所列。来料的工艺流程为:熔炼铸造→均匀化退火→ 热锻。锻件经过完全再结晶退火,然后线切割加工成 试样,拉伸实验用试样的尺寸为 2 mm×10 mm× 30 mm,测试电阻用试样的尺寸为 5 mm×10 mm× 85 mm,状态保持用试样的尺寸为 10 mm×10 mm× 10 mm。

表1 实验合金化学成分

 Table 1
 Chemical composition of experimental material (mass fraction, %)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg
0.070	0.180	1.620	0.340	2.510
Cr	Ni	Zn	Ti	Al
0.150	0.050	5.850	0.028	Bal

图 1 所示为自主研发的相变温度测试系统示意 图。主要包括加热和冷却设备、温度测量装置、电阻 测量及信号放大装置、A/D 采集卡和计算机、温度和 电阻信号采集软件,软件能连续采集冷却过程中的电 阻和温度数据。



图1 相变温度测试系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of phase transformation temperature testing system

试样经不同温度(400~520 ,间隔为 5)固溶处 理 40 min 后淬火,根据力学性能和显微组织随温度的 变化规律确定合金的临界固溶温度。采用连续电阻测 量设备测量以不同冷却速度冷却时的相对电阻变化, 确定较慢冷却速度对应的相变开始温度。在热模拟实 验机上进行淬火保持,结合 X 射线衍射分析,确定较 快冷却速度对应的相变开始温度。利用图像处理软件 定量计算冷却至不同温度显微组织的第二相析出量, 确定相变结束温度。在可实现的较快冷却速度范围内, 比较分析不同冷却速度对应的微观组织,通过逐步缩 小冷却速度范围来逼近临界冷却速度。

利用CSS-44100 电子万能试验机进行拉伸实验, 拉伸速度为 2 mm/min。采用Gleeble1500 热模拟试验 机进行淬火保持实验状态。利用TecnaiG²20 型透射电 子显微镜和Sirion场发射扫描电子显微镜观察显微组 织。采用SIMENSD500 型全自动X射线衍射仪进行物 相分析。利用WCIF Image J图像处理软件定量计算第 二相的析出量。

2 结果与分析

2.1 临界固溶温度的确定

图 2 所示为在不同温度保温 40 min淬火试样的屈服强度($\sigma_{0.2}$)和硬度(HRF)。由图 2 可以看出,当固溶 温度低于 480 时,随着固溶温度的升高,淬火后试 样的屈服强度和硬度值显著增加;当固溶温度等于和 大于 480 时,屈服强度和硬度趋于稳定,因此可以 认为试样经 480 保温 40 min后,第二相已充分地溶 入到基体中。



图 2 力学性能与固溶温度的关系

Fig.2 Relationships between mechanical properties and solution temperature

图 3 所示为试样经不同温度保温 40 min 淬火后的 显微组织。由图 3 可看出,在淬火温度为 475 及更 低温度试样中明显存在第二相,而淬火温度为 480 和 520 的试样中则看不到第二相。结合图 2 中的力 学性能检测和图 3 的显微组织可以确定,实验合金的 临界固溶温度为 480 。由图 3(f)可看出,合金在 485 保温 40 min 淬火后于室温放置 45 d 后,没有看 到明显的第二相,说明 7475 合金的自然时效倾向不明 显。在观察分析析出相时,可以不考虑自然时效的 影响。

2.2 相变开始温度的测量

采用相对电阻法测定不同冷却速度的相对电阻— 温度曲线,从而得到较慢冷却时的相变开始温度。相 对电阻定义为 $\Delta R_x = (R_t - R_0)/R_0$,其中 R_0 为试样初始固溶 状态的电阻, R_t 为连续冷却到温度t时的电阻。连



图 3 不同温度淬火试样的显微组织

Fig.3 Microstructures of samples treated at different solution temperatures for 40 min: (a) 440 ; (b) 460 ; (c) 475 ; (d) 480 ; (e) 520 ; (f) Exposing ambient temperature for 45 d after solution treating at 485 for 40 min

续冷却过程中,如果没有相变发生,试样的相对电 阻—温度曲线接近于一条直线;如果在冷却过程中发 生相变,析出第二相粒子,固溶体浓度降低,对应的 相对电阻—温度曲线的斜率会出现突变,据此可以确 定相变温度。图4所示为以0.24 /s的速度冷却的相 对电阻—温度曲线。由图4可看出,当铝合金冷却到 413 时,电阻—温度曲线的斜率出现了突变,因此 确定(413 ± 2) 为以 0.24 /s 的速度冷却时的相变 开始温度。



Fig.4 Change of relative resistance with temperature at cooling velocity of 0.24 /s

为了研究相对电阻法测出的相变开始温度的准确 性,采用 X 射线衍射法对冷却速度为 0.24 /s 时的 相变开始温度进行了验证。图 5 所示为试样固溶处理 后以 0.24 /s 速度冷至 3 个不同温度的 X 射线衍射 谱。由图 5 可以看出,在 418 和 413 时的 XRD 谱中看不到第二相衍射峰,而 408 的 XRD 谱出现 了多个衍射峰。由此认为,相变开始温度为 408 , 与相对电阻法测得的相变开始温度(413)相比,采 用 X 射线衍射法得到的相变开始温度低 5 。

分别采用两种不同方法对冷却速度为 0.05、0.11、 0.24、0.38、0.83、2.00 和 3.30 /s 时的相变开始温 度进行了测定,两种方法的实验结果均相差 5 。究 其原因,当第二相的析出量较少时,很难在 X 射线衍 射谱上反映出来,而电阻能够灵敏地反映合金组织结 构的细微变化,因此,相对电阻法所得结果更为可信。 一般来说,如果可能,尽量采用相对电阻法测定相变 点,只有当相对电阻法无法测定某些冷却速度(较快的 冷却速度无法在相对电阻测量设备上实现)的相变点 时,才采用 X 射线衍射法,此时应在得到的实验结果 上加 5 。在实验中,当冷却速度大于 3.30 /s 时, 相对电阻测量设备难以实现,此时利用热模拟机实现 快冷并进行淬火保持,再采用 X 射线衍射法确定相变 开始温度。

图 6 所示为冷却速度为 4.5 /s 时的 XRD 谱。由 图 6 可看出,在 345 和 340 时的 XRD 谱中没有 检测到第二相的衍射峰,在 335 XRD 谱中存在第 二相的衍射峰,在此基础上增加 5 ,由此确定对应 4.5 /s 时的相变开始温度为 340 。

表 2 所列为实验测到的不同冷却速度对应的相变 开始温度。其中,采用相对电阻法测得冷却速度为 0.05、0.11、0.24、0.38、0.83、2.00 和 3.30 /s 的相 变点,并用 X 射线衍射法进行了验证;采用 X 射线 衍射法测得冷却速度为 4.50、8.00、10.0、16.0、20.0、 40.0、60.0 /s 的相变点,均已在实验结果上加了 5 。由表 2 可以看出,在所测冷却速度范围内,相 变开始温度随着冷却速度的增加而显著降低。



 $2\theta/(^{\circ})$

图 5 以 0.24 /s 速度冷却到不同温度时试样的 XRD 谱 Fig.5 XRD patterns of samples quenched at different temperatures under cooling velocity of 0.24 /s



图 6 以 4.5 /s 速度冷却到不同温度时试样的 XRD 谱 Fig.6 XRD patterns of samples quenched at different temperatures under cooling velocity of 4.5 /s

图 7 所示为以 0.05 /s 速度冷却至不同温度试样

的显微组织。采用 WCIF Image J 图像处理软件计算出 相应显微组织的第二相析出量,结果如表 3 所列。

表 2 不同冷却速度对应的相变开始温度

 Table 2
 Activated temperature of phase transformation at different cooling velocity

Cooling velocity/ (·s ⁻¹)	Activated temperature of phase change/	Cooling velocity/ (·s ⁻¹)	Activated temperature of phase change/
0.05	438	4.50	340
0.11	425	8.00	320
0.24	413	10.00	305
0.38	405	16.00	295
0.83	382	20.00	285
2.00	370	40.00	260
3.30	357	60.00	240



图 7 以 0.05 /s 速度冷却至不同温度试样的显微组织

Fig.7 Microstructures of samples quenched at different temperatures under cooling velocity of 0.05 /s: (a) 420 ; (b) 415 ; (c) 410 ; (d) 405 ; (e) 400 ; (f) 395

表 3 以 0.05 /s 的速度冷却至不同温度的第二相析出量

Table 3	Precipitation	content	of	second	phase	of	matrix	at
cooling ve	elocity of 0.05	/s						

Temperature/	Precipitation content/%
420	0.7
415	0.9
410	1.1
405	1.2
400	1.3
395	1.3

结合图 7 和表 3 可看出,以 0.05 /s 的速度冷却 时,第二相析出量随着温度降低不断增加,但冷至 395 的第二相析出量和冷至 400 时差不多(体积 分数均为 1.3%)。严格来说,相变没有绝对的结束点, 只有转变基本完成的开始点,因此,可将第二相析出 量趋于稳定的最高温度设定为相变结束温度,因此将 定为该冷却速度对应的相变结束温度。采用相 400 同的方法,确定了冷却速度为0.05、0.11、0.24、0.38、 0.83、2.00、3.30、和 4.50 /s 时的相变结束温 度,结果如表4所列。由表4可以看出,在所测冷却 速度范围内,相变结束温度随着冷却速度的增加而显 著降低。

表 4 不同速度冷却对应的相变结束温度

Table 4Completed temperature of phase transformationunder different cooling velocities

Cooling velocity/ (·s ⁻¹)	Completed temperature of phase transformation/
0.05	400
0.11	385
0.24	370
0.38	355
0.83	315
2.00	255
3.30	225
4.50	175

图 8 所示为以 8.0 /s 的速度冷却到室温时试样 的显微组织。由图 8 可以看出,组织中的第二相很少, 经图像处理软件计算出的第二相析出量仅为 0.6%,由 于第二相的析出量太少,以目前的研究条件,很难确 定相变结束点。因此,采用上述析出相定量分析方法 不能很好的确定冷却速度大于或等于 8.0 /s 时的相 变结束点,本研究中只确定了冷却速度小于或等于 4.5 /s 时的相变开始点。



图 8 以 8.0 /s 的速度冷却到室温时试样的显微组织 Fig.8 Microstructure of sample cooled to ambient temperature at cooling velocity of 8.0 /s

2.4 临界冷却速度的测定

分别以 80 和 120 /s 的速度将试样冷却至室温, 其微观组织如图 9 所示。由图 9 可看出,当以 80 /s



图 9 不同速度冷却至室温试样的显微组织及 X 射线衍射 斑点

Fig.9 Microstructures and diffraction spots of samples cooled to ambient temperature at different cooling velocities: (a) 80 /s; (b) 120 /s

第18卷第9期

李红英,等:Al-Zn-Mg-Cu 合金连续冷却转变曲线的测量

的速度冷却至室温时,试样中存在明显的第二相(η') 析出;而以120 /s冷却至室温时,则没有观察到析 出的第二相,因此可以认为临界冷却速度为80~ 120 /s。

图 10 所示为分别以 100 和 110 /s 的速度将试 样冷却至室温试样的衍射花样。由图 10 可看出,当以 100 /s 的速度冷却至室温时,试样存在第二相(η') 的斑点;而以 110 /s 冷却至室温时,试样中没有第 二相的斑点。因此,可以将临界冷却速度的范围缩小 为 100~110 /s。





2.5 CCT 曲线绘制与分析

图 11 所示为 7475 合金不同冷却速度及不同相变 温度的CCT曲线。图中 480 为临界固溶温度,β相泛 指第二相,包括MgZn₂和Al₂CuMg等。表 5 所列为曲 线下方字母所对应的冷却速度和以该速度冷却至室温 试样的硬度值。

由图 11 可以看出,随着冷却速度的增大,相变开始温度和结束温度均降低,新相析出需要一定的孕育



图 11 7475 铝合金的连续冷却转变动力学曲线(CCT 曲线) Fig.11 Continuous cooling transformation curves of 7475 aluminum alloy (CCT curves)

表 5 以不同速度冷却至室温试样的硬度

 Table 5
 Hardness of samples cooled to ambient temperature at different cooling velocities

Curve	Cooling velocity/($\cdot s^{-1}$)	HV_1
А	0.05	69
В	0.11	77
С	0.24	90
D	0.38	92
Е	0.83	97
F	2.0	110
G	3.30	120
Н	4.50	130
Ι	8.00	134
J	10.00	134
К	16.00	132
L	20.00	129
М	40.00	127
Ν	60.00	127
0	100.00	129
Р	110.00	129

期,随着冷却速度的增加,孕育期缩短,转变开始到 转变终止的时间间隔也缩短。这是由于冷却速度增加 时,过冷度增大,新旧两相的自由能差变大,使相变 驱动力增加,形核率和长大速率均随之增大,导致相 变孕育期缩短,单位时间内转变产物增加而使转变时 间缩短。但由于铝合金相变为扩散型相变,合金元素

1619

的扩散速度控制相变进程,当冷却速度较快时,相变 温度较低,扩散速度受到影响,因此,存在一个临界 冷却速度,当冷却速度大于临界冷却速度时,原子没 有足够的扩散能力,相变被完全抑制而得到单一的过 饱和固溶体。实验结果显示,当冷却速度为 100 /s 时,仍能观察到第二相;而当冷却速度达到 110 /s 时,则观察不到析出相,因此可以认为实验合金的临 界冷却速度范围为 100~110 /s。

表 5 所列为以不同速度冷却至室温试样的硬度 值。从表 5 可以看出硬度值与冷却速度的变化规律, 当冷却速度小于 8.0 /s 时,合金的硬度值随冷却速 度增大而增大;而当冷却速度大于 8.0 /s 时,合金 硬度随冷却速度增大基本保持稳定。一方面,当冷却 速度较小时,第二相析出较多,基体过饱和度降低, 固溶强化效果减弱;另一方面,当冷却速度越大,开 始相变的温度越低,相变驱动力增加,而原子扩散能 力下降,析出较细小弥散分布的第二相,第二相强化 效果提高。

目前利用电阻法研究相变,大多是在热处理后测 量试样电阻的绝对值^[9-10],通过电阻的变化趋势研究 材料的性能变化。这种在热处理后逐个测量试样电阻 的方法费时费力,同时,铝合金的电阻值很小,容易产 生测量误差,不能很好地反映材料的性能变化^[11-13]。 为了提高实验结果的准确性,本研究采用双臂电桥电 路结合其他设备来测量铝合金在连续冷却过程中的电 阻相对变化量,避免了电阻绝对值的测量误差和系统 误差。从PIERRE等^[14]的工作也可以看出,采用连续电 阻测量法能有效地研究铝合金的固态相变,连续采集 电阻温度数据,比逐个测量电阻的方法减少了实验成 本和工作量^[15]。比较HERDING等^[16]所测得的 2024 合 金的CCT曲线,本研究采取连续测量相对电阻和X射 线衍射分析相结合的方法,获得了更加完整的CCT曲 线。

3 结论

 1) 获得了一种综合测试铝合金CCT曲线的方法, 该方法综合相对电阻测量、X 射线衍射分析和显微组 织定量分析,按冷却速度范围分段,采用不同的方法 测试相变点,对于研究过饱和固溶体的脱溶动力学及 引起电阻变化的相变过程具有较大的实用价值。

2) 测得了 7475 铝合金过饱和固溶体连续冷却转

变动力学曲线,这是 7×××系铝合金第 1 个较为完整的 CCT 曲线。由曲线可以看出,随着固溶后冷却速度的 增加,相变开始温度和结束温度均降低,合金的相变 孕育期缩短,转变时间也缩短,实验合金的临界冷却 速度的范围为 100~110 /s。

REFERENCES

[1] 冯 春,刘志义,宁爱林. 低温时效及微量 Ag 对超高强度
 Al-Zn-Mg-Cu 合金力学性能影响[J]. 金属热处理, 2006, 31(2):
 17-21.

FENG Chun, LIU Zhi-yi, NING Ai-lin. Effect of low temperature aging and trace addition of Ag on mechanical properties of super-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(2): 17–21.

- [2] LI Zhi-hui, XIONG Bai-qing, ZHANG Yon-gan, ZHU Bao-hong, WANG Feng, LIU Hong-wei. Ageing behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloy pre-stretched thick plate[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(3): 246-250.
- [3] 路丽英,白朴存,张秀云,郭胜利. Al-Zn-Mg-Cu-1.5wt%Li合金的时效行为与组织特征[J].内蒙古工业大学学报:自然科学版,2006,25(1):35-38.
 LU Li-ying, BAI Pu-cun, ZHANG Xiu-yun, GUO Sheng-li.

Microstructure and aging of Al-Zn-Mg-Cu alloy containing 1.5wt%Li[J]. Journal of Innermongolia University of Technology: Natrual Science Edition, 2006, 25(1): 35–38.

- [4] EVANCHO J W, STALEY J T. Kinetics of precipitation in aluminum alloy during continuous cooling[J]. Metallurgical Transactions, 1974, 5(1): 43–47.
- [5] 贺永东,张新明,游江海,叶凌英,刘文辉. 淬火无析出区 Al-Zn-Mg-Cu 合金断裂行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006,16(3): 392-399.
 HE Yong-dong, ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hai, YE Ling-ying, LIU Wen-hui. Effect of precipitate free zone quench-induced on fracture behaviour of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J].
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3):
- [6] GABLE B M, CSONTOS A A, STARKE E A. A quench sensitivity study on the novel Al-Li-Cu-X alloy AF/C 458[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(2): 65–75.

392-399.

[7] 李 周, 王正安, 郭明星. 轨道交通车辆用大型材铝合金
 6005A的TTP曲线与7005合金双级时效特性的研究[J]. 铝合金, 2003(5): 5-8.

LI Zhou, WANG Zheng-an, GUO Ming-xing. Study on two-step aging characteristics of large section aluminum alloy 6005A TTP curve and 7005 alloy for rail traffic vehicle[J]. Aluminum Fabrication, 2003(5): 5–8.

- [8] LI Hong-ying, GENG Jin-feng, ZHENG Zi-qiao, WANG Chang-jian, SU Yao, HU Bin. Continuous cooling transformation curve of a novel Al-Cu-Li alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2006, 16(5): 1110–1115.
- [9] THOMPSON D S, SUBRAMANYA B S, LEVY S A. Quench rate effects in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2(4): 1149–1160.
- [10] LIU Sheng-dan, ZHANG Xin-ming, HUANG Zhen-bao, YOU Jiang-hai. Prediction of hardness of aluminum alloy of 7055 by quench factor analysis[J]. Materials Science Forum, 2007, 546/549: 881–884.
- [11] 张建仁. 甚低电阻的测量[J]. 计量技术, 2000, 27(5): 28-30.
 ZHANG Jian-ren. Measurement of impalpability resistance[J].
 Measurement Technique, 2000, 27(5): 28-30.
- [12] 杨思乾,赵亚光,谭义明.稀土铝锂合金电阻温度系数的测定与分析[J]. 计量技术, 1994, 21(7): 18-20.
 YANG Si-qian, ZHAO Ya-guang, TAN Yi-ming. Measurement and analysis of temperature coefficient of resistance Al-Li alloy with rare-earth added[J]. Measurement Technique, 1994, 21(7):

18-20.

- [13] 胡兰青,卫英慧. 二元 Al-Li 合金时效相变的电阻法研究[J].
 材料科学与工艺, 1998, 6(3): 38-40.
 HU Lan-qing, WEI Ying-hui. Electric resistance investigation of phase transformation process of binary Al-Li alloy during ageing[J]. Material Science and Technology, 1998, 6(3): 38-40.
- [14] PIERRE A, DAVID G. High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7××× alloy by in-situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry[J]. Scripta Material, 2000, 42(7): 675–680.
- [15] STALEY J T. Prediction of corrosion of 2024-T4 from quench curves and the C-curve[R]. 13-69-HQ, Aloca Center: Aolca Laboratory, 1969.
- [16] HERDING T, KESSLER O, HOFFMANN F, MARY P. An approach for continuous cooling transformation(CCT) diagrams of aluminum alloys[J]. Materials Science Forum, 2002, 390/402: 869–874.

(编辑 李艳红)