

7A04 铝合金连续冷却转变曲线的测定

李红英^{1,2}, 王晓峰¹, 唐宜¹, 邓云喆¹, 黄愉¹, 孙远¹, 王法云¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 对 7A04 铝合金固溶处理后的连续冷却转变(CCT 图)进行测定。通过动态电阻法测得冷却过程的电阻—温度曲线, 根据曲线斜率的变化规律确定相变开始点、结束点以及临界冷却速度所处范围, 绘制该合金的 CCT 图, 利用扫描电镜和 X 射线衍射分析观察连续冷却过程中合金的组织转变。结果表明: 电阻对连续冷却过程的组织变化敏感, 动态电阻法测得的 CCT 图是可信的; 经 470 °C、1 h 固溶处理后, 抑制相变发生的临界冷却速度低于 35.37 °C/s, 但高于 9.96 °C/s; 随着冷却速度的增加, 相变开始温度和结束温度均降低, 相变主要集中在 150~400 °C 的温度区间发生; 快速冷却时, 合金保持较高的过饱和度, 在 60 °C 以下仍有相变发生, 慢速冷却时, MgZn₂ 平衡相在晶内和晶界大量析出并逐渐长大和粗化。

关键字: 7A04 铝合金; CCT 图; 动态电阻; 相变

中图分类号: TG 151

文献标志码: A

Measurement of continuous cooling transformation curves of 7A04 aluminum alloy

LI Hong-ying^{1,2}, WANG Xiao-feng¹, TANG Yi¹, DENG Yun-zhe¹, HUANG Yu¹, SUN Yuan¹, WANG Fa-yun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metals Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The continuous cooling transformation (CCT) curves of aluminum alloy 7A04 were measured. The electrical resistance—temperature curves during the continuous cooling processes were obtained by in-situ resistance measurement. The starting and finishing temperatures of the phase transformation and critical cooling rate range were established by analyzing the slope change of the obtained curves, and then CCT curves were drawn. The microstructure evolution of the alloy during cooling process was observed by SEM and XRD. The results show that the electrical resistivity of the sample is sensitive to the microstructure change produced by continuous cooling transformation, and the CCT curves obtained by in-situ resistance measurement are credible. After solution treated at 470 °C for 1 h the critical cooling rate to prevent the phase transformation of the samples is above 9.96 °C/s but below 35.37 °C/s, the phase transformation starting and finishing temperatures decrease with increasing cooling rates and it mainly happens in the temperature range of 150~400 °C. High speed cooling leads to high concentration of solute thus the phase reaction happens even below 60 °C, and low speed cooling brings precipitation, growth and coarsening of MgZn₂ equilibrium phase in the grains and at the grain boundaries.

Key words: 7A04 aluminum alloy; continuous cooling transformation curves; in-situ electrical resistance; phase transformation

铝合金的热处理强化效果与淬火速率密切相关, 对于大尺寸及形状复杂的构件, 较大的淬火速率容易提高淬火冷却速度通常会使合金强度提高^[1-4]。但是, 导致残余应力过大, 因此, 合理控制淬火冷却速度十

分重要^[5-6]。

关于淬火冷却速度,研究者开展了如下两个方面的研究:一是研究淬火过程中的温度场和应力场的形成、分布和发展^[7-9];二是研究合金的淬火敏感性及其固溶后慢速冷却过程中的相变^[10-13],主要采用等温淬火测得合金的温度—时间—性能(Temperature—Time—Properties, TTP)曲线,通过 TTP 曲线判断合金的淬火温度及相变敏感区,但该方法实验工作量大,而且还不能直观反映铝合金连续冷却过程中的组织和性能变化。虽然采用淬火因子分析方法,利用 TTP 曲线能对连续冷却过程合金的性能进行预测^[14],但由于连续冷却过程相变的复杂性,淬火因子分析所建立的模型仍有较大的改进空间^[15]。实际生产过程中材料淬火冷却过程都是连续的,连续冷却转变(Continuous cooling transformation, CCT)曲线对制定淬火工艺具有更重要的参考价值,有必要对其进行测定和研究。

电阻是组织敏感参量,特别是当固溶体发生溶质原子偏聚以及沉淀析出等相变时,电阻的变化非常明显^[16],采用电阻法研究铜合金^[17]、钛合金^[18]、薄膜材料^[19]和大块非晶材料^[20]等的相变过程表明,动态电阻法具有制样简单、测量精度高以及测量速度快等优点。本课题组开发了相关的测试设备,利用动态电阻法测定和研究 7A04 铝合金的 CCT 图,旨在为该合金淬火工艺的改进提供依据,同时为铝合金淬火敏感性的研究提供新思路。

1 实验

实验材料为 7A04 热轧板材,轧制总变形量为 98%,厚度为 10 mm,表 1 所列为合金的化学成分。采用自主开发的测量系统进行动态电阻测量,对试样进行加热、保温和冷却的同时连续测量电阻的变化,图 1 所示为测量系统的示意图。

试样在 470 °C 固溶 1 h,分别进行炉冷、空冷以及不同程度风冷和液氮冷,测得不同冷却方式的电阻—温度曲线和温度—时间(冷却曲线),根据电阻—温度

表 1 7A04 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 7A04 alloy (mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Mn	Cr
5.0~7.0	1.8~2.8	1.4~2.0	0.20~0.60	0.10~0.25
Ti	Fe	Si	Al	
0.10	0.50	0.50	Bal.	

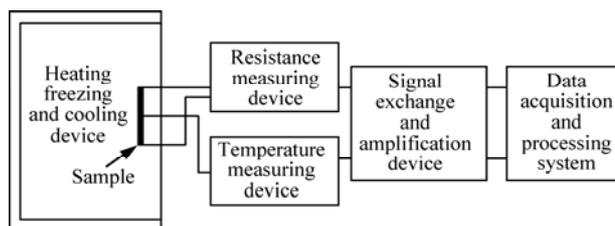


图 1 动态电阻测量系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of in-situ resistance measuring system

曲线斜率的变化规律判断相变开始点、相变结束点和临界冷却速度范围,根据温度—时间曲线计算出对应的平均冷却速度。

选定一个冷却速度如 0.08 °C/s,对处于固溶温度、相变开始前温度、相变开始后温度和相变结束后温度的试样进行水淬,然后利用 SEM 和 XRD 对这 4 个试样进行组织观察和分析,验证 CCT 图的可靠性。采用 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜对其形貌进行观察和分析,XRD 分析采用 D/max 2500 X 射线衍射仪进行,加速电压为 40 kV,扫描速度为 8(°)/min,扫描角度范围为 10°~80°。

2 结果与分析

2.1 不同冷却速度的电阻—温度曲线及相变点判定

图 2 所示为在炉冷、空冷、不同程度风冷以及液氮冷等条件下测得的电阻—温度曲线。为便于比较,所有曲线的温度区间都取为 470~50 °C,所标识的冷却速度均为平均冷却速度。由图 2 可以看出,除图 2(h)的电阻—温度曲线近似为直线外,各冷却速度的电阻—温度曲线主要由 2 个或 3 个部分组成,即高温直线部分、中温曲线部分和低温直线部分。随着冷却速度的增大,曲线段有可能一直延伸到室温。

在连续冷却过程中,当材料内部组织没有变化时,固溶体电阻减小主要由温度降低所引起,电阻—温度曲线近似为直线,直线斜率为材料的电阻温度系数,一旦发生相的形核和长大,固溶体析出溶质原子,温度的降低和固溶体晶格畸变减小引起材料电阻减小,电阻—温度曲线开始偏离直线,一旦相变结束,曲线重新回归直线,据此确定冷却过程的相变点,结果如图 2(a)~(g)中的标识温度所示。表 2 所列为实验合金在不同冷却速度下的相变点。

2.2 临界冷却速度范围的确定

图 2(h)所示为采用液氮对试样进行冷却得到的电

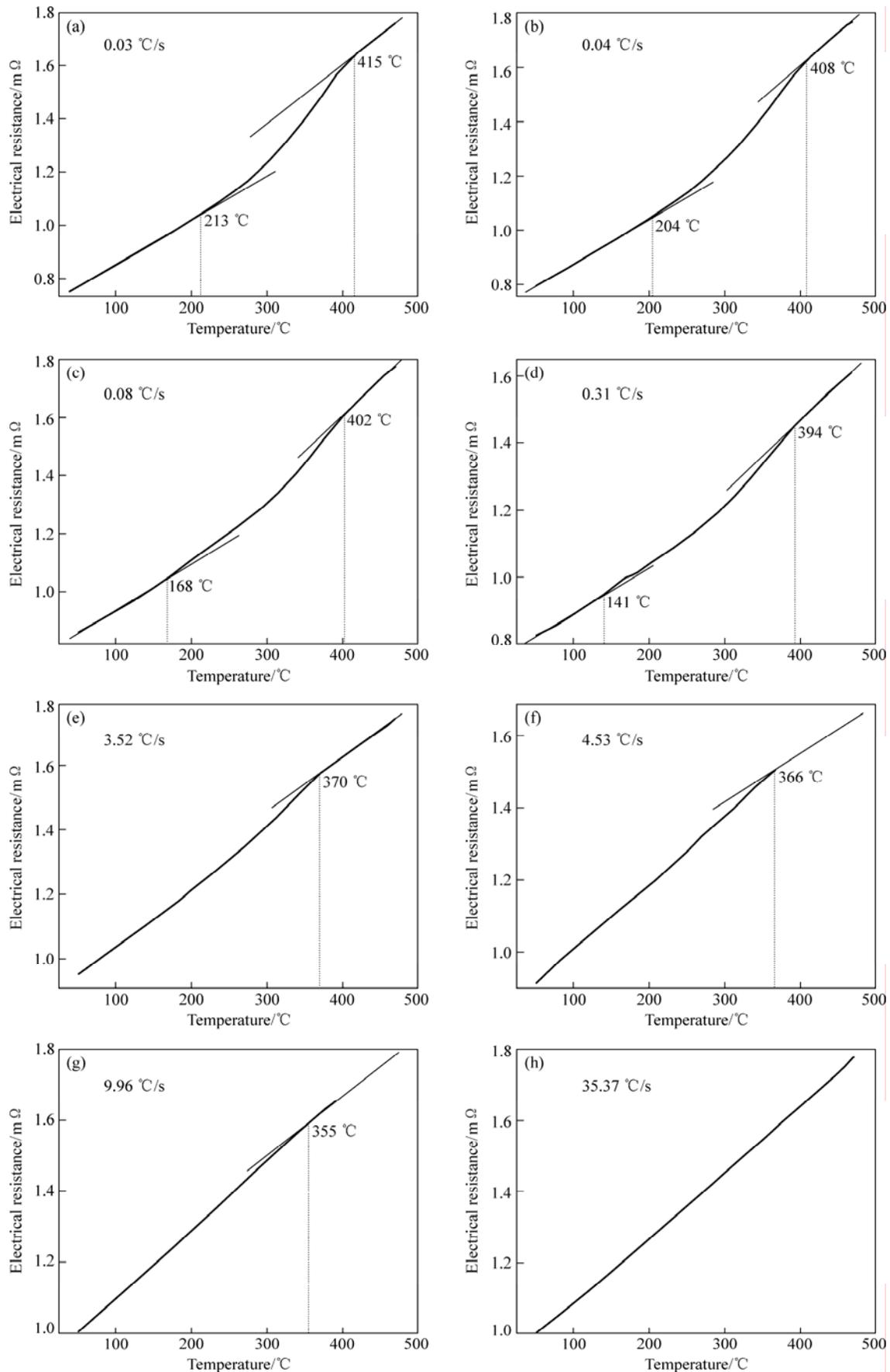


图2 试样经 470 $^{\circ}C$ 、1 h 固溶处理后不同冷却速度对应的电阻—温度曲线

Fig.2 Electrical resistance—temperature curves of samples solution treated at (470 $^{\circ}C$, 1 h) and different cooling rates

表 2 7A04 铝合金在不同冷却速度的相变点(470 °C、1 h 固溶)

Table 2 Phase transformation temperatures of 7A04 aluminum alloy at different cooling rates (Solution treated at 470 °C for 1 h)

Sample No.	Average cooling rate/(°C·s ⁻¹)				Phase transformation temperature/°C	
	470-50	470-300	300-100	100-50	Starting temperature	Finishing temperature
a	0.03	0.79	0.05	0.005	415	213
b	0.04	1.31	0.06	0.007	408	204
c	0.08	2.92	0.12	0.013	402	168
d	0.31	6.05	1.20	0.043	394	141
e	3.52	9.41	3.66	1.07	370	-
f	4.53	13.74	4.50	1.38	366	-
g	9.96	26.43	10.20	3.11	355	-

阻—温度曲线。由图 2(h)可知,曲线十分接近直线,判断不出相变开始点和结束点,这是因为采用液氮进行冷却时,试样在 10s 内就冷却到 100 °C,虽然过冷度很大,但溶质原子来不及扩散,材料内部没有发生相变,说明液氮的冷却速度已经达到或超过临界冷却速度。图 2(g)所示为采用最强的风进行冷却得到的电阻—温度曲线,该曲线与直线有一定的偏离,表明冷却速度还未达到可以抑制相变发生的临界值。综合图 2(g)和(h)可知,7A04 铝合金在(470 °C, 1 h)固溶后的连续冷却过程中,抑制相变发生的临界冷却速度必定大于 9.96 °C/s,但小于 35.37 °C/s。

2.3 CCT 图的绘制与分析

将不同冷却速度的冷却曲线、相变开始温度和结束温度数据绘制到温度—时间对数坐标系中,用平滑曲线连接各点,并将临界冷却速度范围标示出来,得到如图 3 所示的 CCT 图。由图 3 可知,随着冷却速度

的降低,相变开始温度和结束温度均提高,这是因为冷却速度越慢,原子扩散越充分,相变开始温度较高,相变发生的程度也相应增加。与更快冷却速度相比,当冷却至一定温度时,基体的过饱和程度更低,相变结束温度相应更高。由图 3 还可以看出,相变主要集中在 150~400 °C 的中温阶段发生,因为高温区间基体的过饱和度小,相转变驱动力小,相变难以发生,在低温区间,溶质原子扩散速率小,相变也较难发生,只有在中温区间(150~400 °C 的温度区间),相变驱动力较大,原子扩散的速率也较快。

当冷却速度较快时(见图 3 中冷却曲线 e、f 和 g),在 CCT 图上没有标出相变结束点,这是因为对应的电阻—温度曲线在 60 °C 以下时再一次偏离了直线。图 4 所示为图 2(f)对应的冷却速度(4.53 °C/s)在低温阶段的电阻—温度曲线。由图 4 可以看出,这种偏离一直持续到室温,难以找出严格意义上的相变结束点,说明

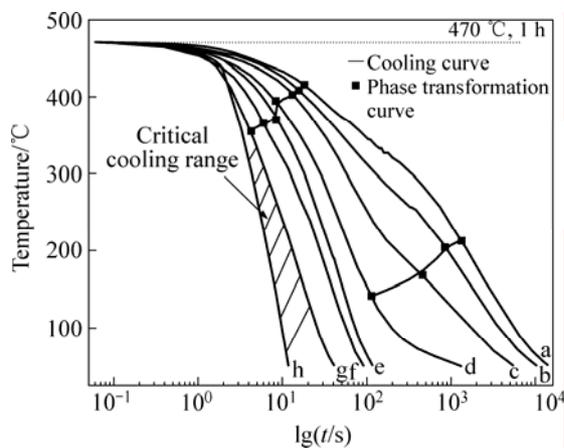


图 3 经 470 °C、1 h 固溶后 7A04 铝合金的 CCT 图

Fig.3 CCT curves of 7A04 aluminum alloy solution treated at 470 °C for 1 h

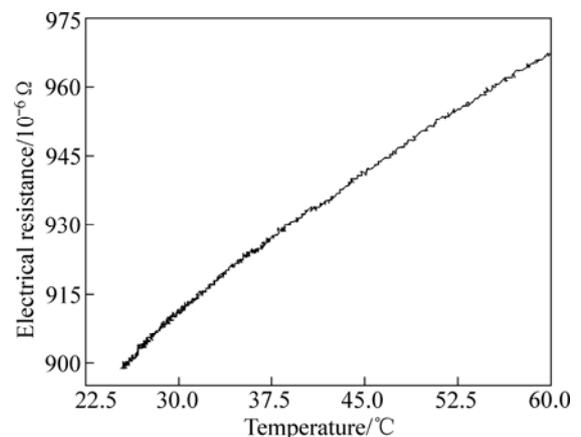


图 4 平均冷却速度为 4.53 °C/s 时对应的低温阶段电阻—温度曲线

Fig.4 Electrical resistance-temperature curve of sample cooled at 4.53 °C/s in low temperature range

以较快的速度冷却时,溶质原子来不及从固溶体中析出,当冷却到较低温度后,虽然原子扩散速率较小,但是因为冷却前期相变发生的程度很小,固溶体保持很高的过饱和度,相变的驱动力很大,从而导致相变的发生,这与铝合金自然时效有类似之处。

2.4 合金的微观组织

在相同的冷却条件下,对图 2(c)所代表的较慢冷却过程进行重复实验,分别在冷至不同温度时对试样进行淬火,以保持相应温度的组织。图 5 所示为平均冷却速度为 $0.08 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的电阻—温度曲线及淬火温度。图中 4 个温度分别代表固溶温度($470 \text{ }^\circ\text{C}$)、相变开始前温度($425 \text{ }^\circ\text{C}$)、相变开始后温度($300 \text{ }^\circ\text{C}$)和相变结束后温度($50 \text{ }^\circ\text{C}$)。图 6 所示为上述 4 个淬火试样的 SEM 像。由图 6(a)和(b)可以看出, $470 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $425 \text{ }^\circ\text{C}$ 的组织中除有少量没有完全固溶到基体的粗大难溶相外,没有其它第二相。在图 5 中该温度段对应的电阻—温度曲线为直线,说明该温度段处于相变的孕育期。由图 6(c)可以看出,晶界和晶内都析出大量的第二相,晶界出现无沉淀析出带,第二相呈不连续的链状。图 6(d)所示的 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 组织中,第二相的数量增多、尺寸明显增大,晶界的第二相仍呈不连续链状,晶界无沉淀析出带更加明显,随着相的析出、长大和粗化,电阻—温度曲线斜率先缓慢增加,随后又缓慢减小,直到最后回归

直线(见图 5),说明相变程度先是逐渐加大,随后逐渐减小,直到相变结束。图 7 所示为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 淬火试样的 XRD 谱。由图 7 可以看出,除铝基体峰外,谱线中还出现明显的 MgZn_2 峰,由图 6 中析出相的尺寸可以判断,析出相主要为粗大的平衡相 η 相,而不是非平衡相 η' 相。综合分析图 5、6 和 7 可知,动态电阻法测得的电阻—温度曲线较好地反应连续冷却过程中试样组织的变化,根据其变化规律确定相变点,进而绘制的

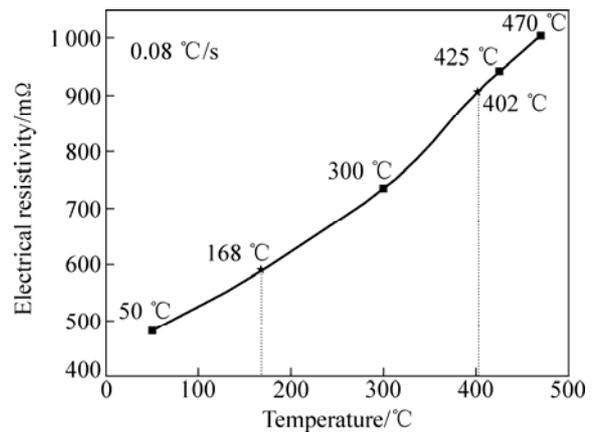


图 5 平均冷速为 $0.08 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 时电阻—温度曲线及淬火温度
Fig.5 Electrical resistance-temperature curve of sample cooled at average rate of $0.08 \text{ }^\circ\text{C/s}$ and quenching temperatures

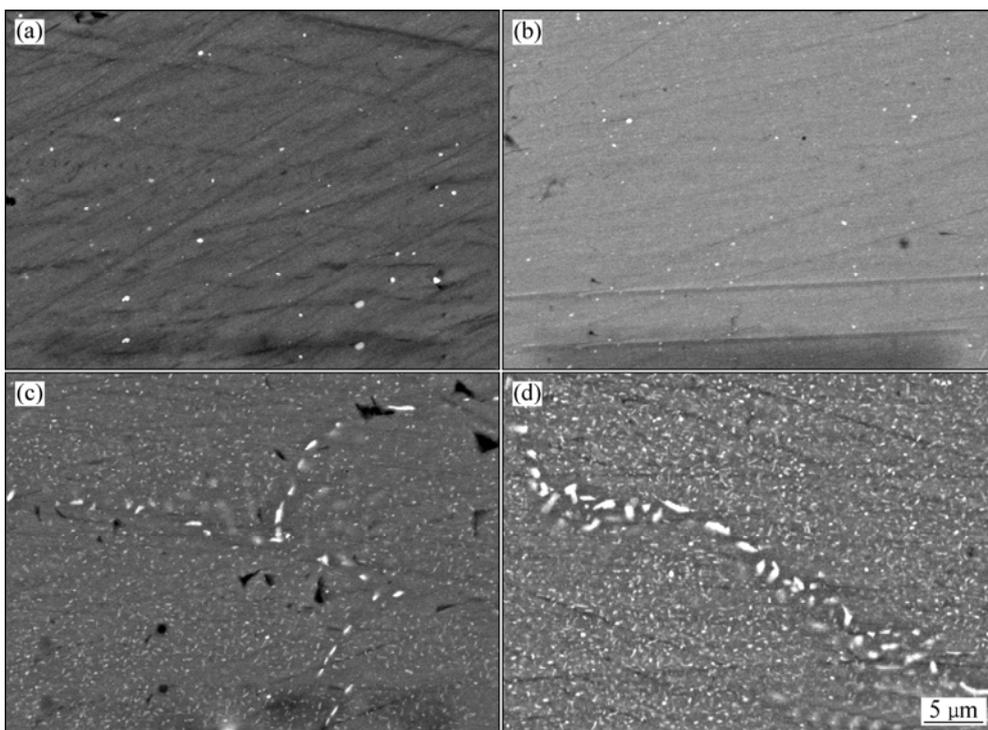


图 6 不同温度淬火试样的 SEM 像

Fig.6 SEM images of samples quenched at different temperatures: (a) $470 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $425 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $300 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $50 \text{ }^\circ\text{C}$

CCT图是可信的。

连续冷却过程中析出的 η 相与基体是非共格的,强化作用不明显,其析出不仅直接降低固溶体的过饱和度,使GP区和 η' 相析出驱动力减小,在后续的时效过程中还将进一步长大粗化,使周围产生贫溶质原子区,进一步抑制GP区和 η' 相的析出。另外,晶界上析出的粗大非平衡相及伴随产生的较宽无沉淀析出带对合金的力学性能和抗腐蚀性能都不利,因此,在实际淬火时,应在不导致过大残余应力的前提下,尽量达到或超出临界冷却速度,在相变集中发生的温度区间停留尽量少的时间。根据本实验所测CCT图,7A04铝合金淬火冷却速度应超过 $9.96\text{ }^\circ\text{C/s}$,最好达到 $35.37\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 前,冷却速度可以稍慢一些;而在 $400\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 间,冷却速度应尽量加快。

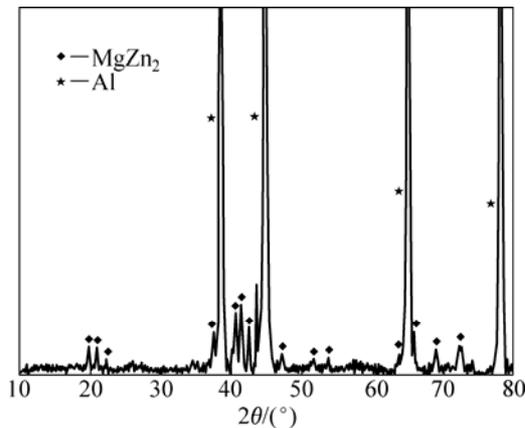


图7 以 $0.08\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的平均速度冷却至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 淬火试样的XRD谱

Fig.7 XRD pattern of quenched sample cooled to $50\text{ }^\circ\text{C}$ at average rate of $0.08\text{ }^\circ\text{C/s}$

3 结论

1) 研究了一种制样简单、操作方便、测量速度快的铝合金CCT图的测定方法,通过测定不同冷却速度电阻-温度曲线和验证微观组织表明,电阻对铝合金连续冷却过程组织变化敏感,动态电阻法测出的CCT图是可靠的。

2) 经($470\text{ }^\circ\text{C}$, 1h)固溶后连续冷却中,抑制相变发生的临界冷速在 $35.37\text{ }^\circ\text{C/s}$ 以下,但高于 $9.96\text{ }^\circ\text{C/s}$,随着冷却速度的增加,相变开始温度和结束温度均降低,相变主要在 $150\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度区间发生。

3) 快速冷却时,合金保持较高的过饱和度,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下仍有相变发生,从电阻-温度曲线可判定出

相变开始点,但没有严格意义上的相变结束点;而在慢速冷却过程中,粗大 MgZn_2 平衡相在晶内和晶界大量析出并逐渐长大和粗化,根据电阻-温度曲线可以得到明确的相变开始点和结束点。

REFERENCES

- [1] FRIDLANDER I N. Laws of variation of properties of aluminum alloys during aging[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2003, 45(9/10): 337-340.
- [2] ISKANDAR M, REYES D, GAXIOLA Y, FUDGE E, FOYOS J, LEE E W, KALU P, GARMESTANI H, OGREN J, ES-SAID O S. On identifying the most critical step in the sequence of heat treating operations in 7249 aluminum alloy[J]. Engineering Failure Analysis, 2003, 10(2): 199-207.
- [3] ROBINSON J S, CUDD R L, TANNER D A, DOLAN G P. Quench sensitivity and tensile property in 7010 forgings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 119(1/3): 261-267.
- [4] LIM S T, YNS S J, NAM S W. Improved quench sensitivity in modified aluminum alloy 7175 for thick forging application[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 371(1/2): 82-90.
- [5] BATES C E, TOTTEN G E. Procedure for quenching media selection to maximize tensile properties and minimize distortion in aluminum-alloy parts[J]. Heat Treatment of Metals, 1988(4): 89-97.
- [6] BATES C E. Selecting quenchers to maximize tensile properties and minimize distortion in aluminum parts[J]. Journal of Heat Treating, 1987, 5(1): 27-40.
- [7] 吴运新, 廖凯, 张舒原. 大规模高强铝厚板淬火实验问题研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(6): 50-55.
WU Yun-xin, LIAO Kai, ZHANG Shu-yuan. Study on quenching of aluminum alloy plate of large-scale and super-strength[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(6): 50-55.
- [8] 林高用. 高性能 7×75 系铝合金厚板加工技术相关基础研究[D]. 长沙:中南大学, 2006: 59-145.
LIN Gao-yong. Fundamental research related to the fabrication technology for high quality thick plates of 7×75 series aluminum alloys[D]. Changsha: Central South University, 2006: 59-145.
- [9] ROBINSON J S, TANNER D A. The influence of aluminium alloy quench sensitivity on the magnitude of heat treatment induced residual stress[J]. Materials Science Forum, 2006, 524/525: 305-310.
- [10] GODARD D, ARCHAMBAULT P, AEBY-GAUTIER E, LAPASSET G. Precipitation sequences during quenching of the AA7010 alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50(9): 2319-2329.
- [11] LIM S T, YUN S J, NAM S W. Improved quench sensitivity in modified aluminum alloy 7175 for thick forging applications[J].

- Mater Sci Eng A, 2004, 371(1/2): 82-90.
- [12] 刘胜胆, 张新民, 黄振宝, 刘文辉, 游江海. 7055 铝合金的淬火敏感性研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 846-849.
- LIU Sheng-dan, ZHANG Xin-min, HUANG Zhen-bao, LIU Wen-hui, YOU Jiang-hai. Quench sensitivity of 7055 aluminum alloy[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(5): 846-849.
- [13] DAVYDOV V G, BER L B, KAPUTKIN E Y, KOMOV V I, UKOLOVA O G, LUKINA E A. TTP and TTT diagrams for quench sensitivity and ageing of 1424 alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 280(1): 76-82.
- [14] 刘胜胆, 张新民, 游江海, 黄振宝, 张羽中, 张小艳. 7055 铝合金的 TTP 曲线及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2034-2039.
- LIU Sheng-dan, ZHANG Xin-min, YOU Jiang-hai, HUANG Zhen-bao, ZHANG Yu-zhong, ZHANG Xiao-yan. TTP curves of 7055 aluminum alloy and its application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2034-2039.
- [15] ROMETSCH P A, STARINK M J, GREGSON P J. Improvements in quench factor modeling[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 339(1/2): 255-264.
- [16] 赵乃勤, 杨志刚, 冯运莉. 合金固态相变[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2008: 58-105.
- ZHAO Nai-qin, YANG Zhi-gang, FEN Yun-li. Solid phase transformations in alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2008: 58-105.
- [17] FURLANI A M, STIPCICH M, ROMERO R. Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 392(1/2): 386-393.
- [18] MATSUMOTO H. Electrical resistivity of NiTi with high transformation temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 370(1/2): 244-248.
- [19] CVELBAR A, PANJAN P, NAVINŠEK B, ZALAR A, BUDNAR M, TRONTELJ L. A continuous electrical resistivity measurement in thin films[J]. Thin Solid Film, 1995, 270 (1/2): 367-370.
- [20] GUO Jing, ZU Fang-qiu, CHEN Zhi-hao, ZHENG Shu-bin, YUAN Yuan. Exploration of a new method in determining the glass transition temperature of BMGs by electrical resistivity[J]. Solid State Communications, 2005, 135(1/2): 103-107.

(编辑 龙怀中)