

2A14 合金的连续冷却转变动力学曲线及其应用

李红英¹, 赵延阔¹, 唐宜², 王晓峰¹, 邓云喆

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 三一重工股份有限公司 泵送研究院, 长沙 410100)

摘要: 测定 2A14 合金连续冷却转变动力学曲线(CCT 图), 并对该曲线进行应用研究。通过 DSC 分析和 SEM 组织观察确定 2A14 合金合理的固溶温度, 采用动态电阻法测得固溶后合金连续冷却过程的电阻—温度曲线, 根据曲线斜率变化判断相变信息, 绘制 2A14 合金的 CCT 图, 利用透射电镜(TEM)观察连续冷却过程中合金的组织转变。结果表明: 2A14 合金适宜的固溶温度为 505 ; 随着冷却速度的增加, 相变开始温度先降低, 在达到某冷却速度时骤升, 然后持续增加; 相变主要集中在 140~380 的温度区间发生, 抑制相变发生的临界冷却速度稍大于 38.5 /s; 在实验范围内, 20 mm 厚的 2A14 合金板适宜采用 60 或 100 水淬, 参考所测 CCT 图制定分级淬火工艺, 可以在最大限度减小淬火应力的同时, 抑制第二相的析出。

关键词: 2A14 合金; 连续冷却转变动力学曲线(CCT 图); 原位电阻; 相变; 冷却速度

中图分类号: TG 151

文献标志码: A

Continuous cooling transformation curve for 2A14 aluminum alloy and its application

LI Hong-ying¹, ZHAO Yan-kuo¹, TANG Yi², WANG Xiao-feng¹, DENG Yun-zhe¹

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

2. Institute of Pumping, SANY Heavy Industry Co., Ltd., Changsha 410100, China)

Abstract: The continuous cooling transformation (CCT) curve of 2A14 aluminum alloy and its application were studied. The solutionizing temperature was ascertained by DSC analysis and SEM observation. Electrical resistance—temperature curves of 2A14 alloy in the continuous cooling processes after solid solution treatment were obtained by in-situ resistance measurement. Messages of the phase transformation were judged by analyzing the slope change of the obtained curves. The CCT diagram for Al-Cu-Mg alloy was plotted. The microstructure evolution during the cooling was examined by TEM observation. The results show that the appropriate solid solution temperature is 505 . The phase transformation starting temperature decreases with the increase of cooling rates when the cooling rate is slow, but when the cooling rate is a little higher the phase transformation starting temperature increases suddenly. The phase transformation mainly takes place between 140 and 380 . The critical cooling rate for preventing the phase transformation is above 38.5 /s. It is better for 2A14 plates with the thickness of 20 mm to quench by 60 or 100 water. Interrupted quenching process can be established according to the tested CCT diagram to decrease quenching stress utmost and inhibit the precipitation of the secondary phases at the same time.

Key words: 2A14 alloy; continuous cooling transformation (CCT) curve; in-situ electrical resistance; phase transformation; cooling rate

铝合金淬火冷却过程的控制十分重要, 较快的冷却速度可抑制冷却过程中第二相的析出, 提高合金的

强韧性和耐蚀性, 但对于尺寸较大的铝合金构件, 冷却速度过快会产生淬火应力, 使合金发生变形, 影响

尺寸精度^[1]。铝合金相变动力学曲线(TTT、TTP 和 CCT 图)是制定热处理工艺和调控铝合金组织的重要依据。实际上, CCT 图更适合指导铝合金淬火工艺, 因为实际淬火过程一般是连续的^[2]。由于铝合金相变时的膨胀量较小, 组织状态不易通过组织观察区分, 传统测量钢铁 CCT 图的方法不适用, 仅国外研究者获得了几条铝合金连续冷却动力学曲线^[3-5]。电阻法在研究材料相变中得到了广泛应用^[6-8], 但铝合金的电阻较小, 逐个测量试样的电阻很难获得相变的准确信息, 国内外很少有用电阻法研究铝合金连续冷却相变的实例。本文作者设计了一套在线连续测量电阻的装置, 获得一种测量铝合金连续冷却相变点的有效方法—动态电阻法, 先后绘制 2A97、7475 和 7A04 合金的 CCT 图^[9-11]。Al-Cu-Mg 合金强度高、耐热性好, 广泛应用于航空航天领域, 可热处理强化^[12], 但至今尚未见有关 Al-Cu-Mg 合金 CCT 图的报道。本文作者利用动态电阻法测定 2A14 合金的 CCT 图, 并结合所测 CCT 图进行相关应用研究, 为生产工艺的改进和合金性能的提高提供科学依据。

1 实验

实验材料为 20 mm 厚的 2A14 热锻板, 表 1 所列为实验合金的化学成分。采用自主开发的测量系统^[11], 在对试样进行加热、保温和冷却的同时连续测量合金电阻和温度的变化。

表 1 2A14 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 2A14 alloy (Mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Mn
0.20	0.45-0.95	4.1-4.3	0.6-0.9
Ti	Fe	Si	Al
0.02-0.08	0.5	0.8-1.1	Bal.

采用 DSC 测定实验合金的过烧温度, 用 QUANTA 200 环境扫描电镜观察不同固溶温度试样的微观组织, 确定临界过烧温度。试样充分固溶后, 分别进行不同程度的炉冷、空冷、风冷和液氮冷, 测得不同冷却方式下试样的电阻—温度曲线和温度—时间曲线(冷却曲线), 根据电阻—温度曲线斜率的变化判断相变开始点、相变结束点和临界冷却速度范围, 根据温度—时间曲线计算对应的平均冷却速度。

固溶处理后, 选定一个冷却速度, 分别对冷却至

相变开始前温度、相变开始后温度、相变结束后温度的试样进行水淬, 采用 TecnaiG²20 型透射电子显微镜观察试样的微观组织, 验证 CCT 图的可靠性。透射电镜样品经机械减薄后双喷穿孔, 电解液为 30%硝酸甲醇溶液。

根据来料板材厚度, 加工成 20 mm × 57 mm × 85 mm 的大试样, 采用常用的冷却介质模拟工业淬火过程, 将热电偶接到试样心部, 分别测量 100 °C 水冷、60 °C 水冷和室温水冷的心部冷却曲线, 并绘制在同一坐标系的 CCT 图中, 进行相关应用研究。

2 结果与分析

2.1 CCT 图的绘制

图 1 所示为分别以 5、10 和 15 K/min 速率升温时热锻态试样的 DSC 曲线。图 1 中出现了 1 个吸热峰, 该峰异常突出, 说明对应的热效应较大, 图中分别标出了 3 种升温速率对应吸热峰的起点温度和峰值温度。图 2 所示为实验材料分别在 505 °C (峰值温度前) 和 516 °C (峰值温度后) 固溶 1 h 的 SEM 像。可以看出, 图 2(a)中没有出现复熔相, 而图 2(b)中出现了许多共晶复熔球和复熔晶界, 为典型的过烧组织。综合分析图 1 和 2 可知, 图 1 出现的吸热峰为过烧峰, 实验材料的开始过烧温度为 509 °C, 根据固溶温度应低于开始过烧温度的原则, 同时考虑到实验材料在 505 °C 固溶没有出现过烧现象, 确定实验材料合理的固溶温度为 505 °C。从图 2(a)还可以看出, 仍存在一些没有完全溶解的相, 说明实验材料在 505 °C 保温 1 h 没有固溶充分, 应该延长固溶时间, 结合相关文献^[13]的结果, 将固溶工艺调整为 505 °C, 3 h。

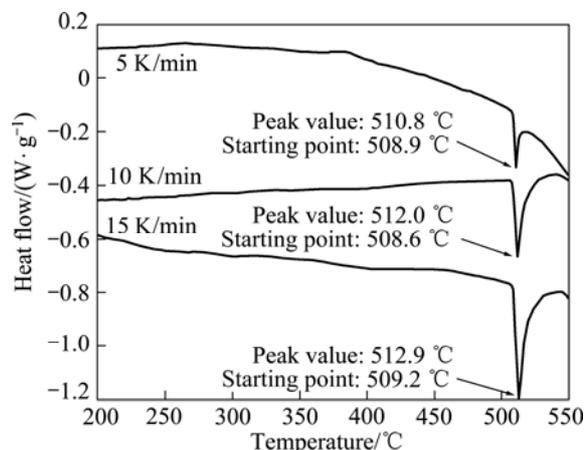


图 1 2A14 合金热锻态试样的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of forged 2A14 alloy

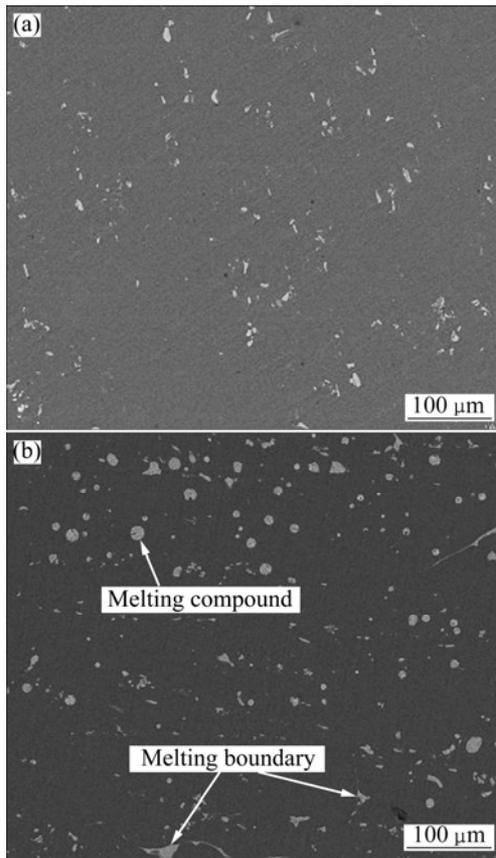


图2 2A14合金在不同温度下固溶的SEM像
 Fig.2 SEM images of 2A14 alloy at different solution temperatures: (a) 505 °C, 1 h; (b) 516 °C, 1 h

图3所示为实验合金有代表性的电阻—温度曲线，图中所标出的冷却速度均为平均冷却速度，为便于比较，所有曲线的温度区间都取50~505 °C。由图3可以看出，当冷却速度较慢时，电阻—温度曲线主要由直线—曲线—直线3部分构成，如图3(a)所示。根据马西森定律(Matthiessen rule)，固溶体的电阻率等于固溶体溶剂组元的电阻率和剩余电阻率之和，溶剂组元的电阻率与温度之间呈线性关系，而剩余电阻率受合金元素、杂质及晶体缺陷的影响^[14]。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。一旦固溶体析出溶质原子，固溶体晶格畸变程度发生变化，合金剩余电阻相应发生变化，电阻—温度曲线开始偏离直线；当相变结束时，晶格畸变不再发生变化，曲线重新回归直线。当冷却速度大于4.29 °C/s时，电阻—温度曲线由两部分组成，如图3(b)所示，无明确的相变结束点，这是因为较大的冷却速度能够抑制相变，在相变过程中，第二相的析出量较少，当冷却至较低温度时，虽

然原子扩散速率较小，但因冷却前期相变程度较低，固溶体过饱和度较高，相变驱动力大，合金在较低温度段仍有相变发生，一直持续至室温，类似于铝合金的自然时效^[14]。根据曲线斜率变化规律确定的相变点如图3中标识温度所示，不同冷却速度下的相变点如表2所列。

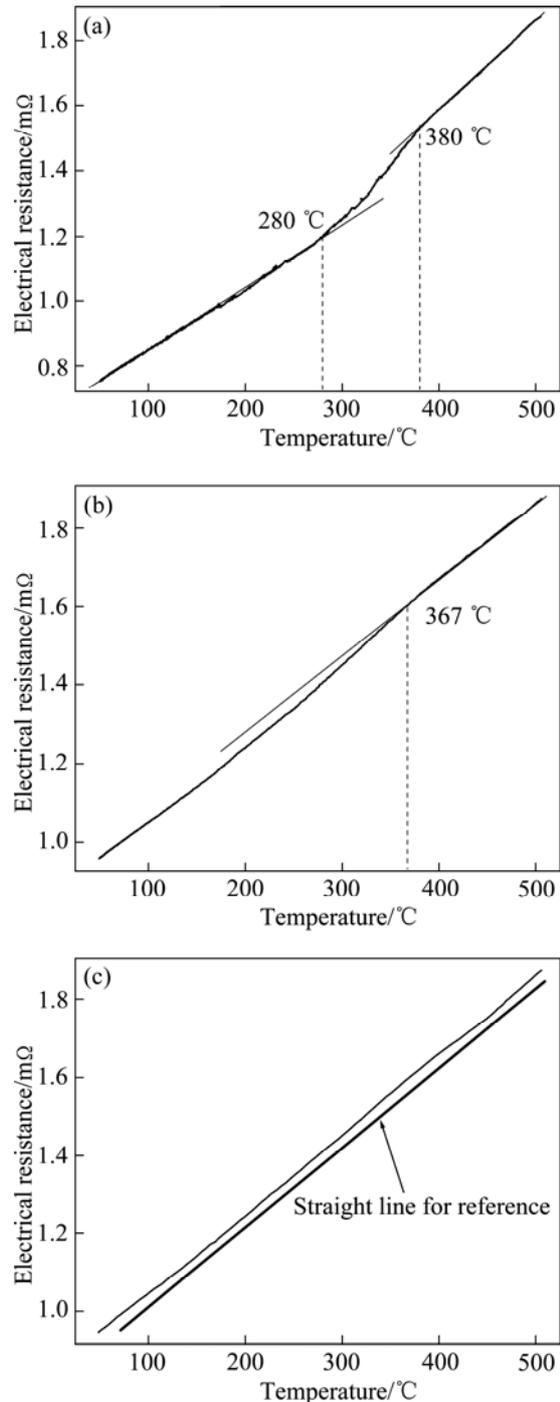


图3 2A14合金在不同淬火速率下典型的电阻—温度曲线
 Fig.3 Representative electrical resistance—temperature curves of 2A14 alloy at different quenching rates: (a) 0.028 °C/s; (b) 4.29 °C/s; (c) 38.5 °C/s

表 2 2A14 合金在不同冷却速度下的相变温度

Table 2 Phase transformation temperatures of 2A14 alloy at different cooling rates

Sample No.	Cooling rate/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$)	Starting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Finishing temperature/ $^{\circ}\text{C}$
a	0.028	380	280
b	0.045	331	240
c	0.078	323	226
d	1.27	318	145
e	4.29	367	-
f	5.47	368	-
g	11.85	372	-
h	38.5	-	-

图 3(c)所示为采用液氮冷却试样得到的电阻—温度曲线, 其中较粗的线为参比直线。可以看出, 合金的电阻—温度曲线在 350~470 $^{\circ}\text{C}$ 区间内与直线略有偏离, 说明液氮冷却并没有能完全抑制相变的发生, 但曲线整体近似直线, 说明液氮的冷却速度已经接近临界冷却速度, 因此, 可以判断 2A14 合金的临界冷却速度稍大于 38.5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。采用液氮进行冷却时, 试样在很短时间内就冷却到 100 $^{\circ}\text{C}$, 溶质原子来不及扩散, 虽然基体具有很高的过冷度, 但材料内部相变量极小, 难以判断相变的开始点和结束点。

将不同冷却速度的冷却曲线、相变开始温度和结束温度绘制在温度—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和固溶工艺标示出来, 得到如图 4 所示的 CCT 图, 图中的 β 相泛指在连续冷却过程中析出的第二相。

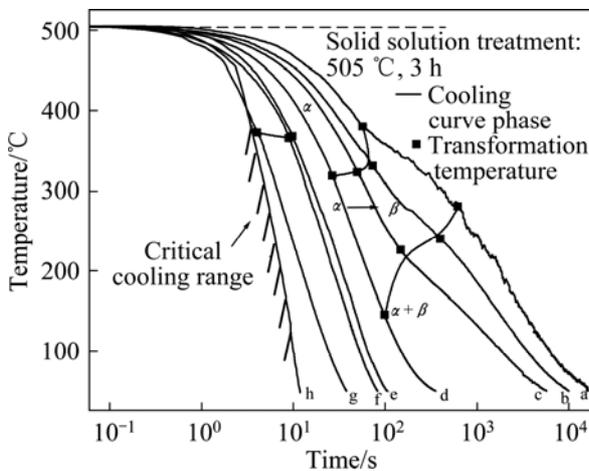


图 4 2A14 合金的 CCT 图

Fig.4 CCT diagram for 2A14 aluminum alloy

2.2 微观组织观察

保持相同的冷却条件, 重复表 2(c)对应的冷却过程, 分别在冷却到不同温度时对试样进行淬火, 以保留相应温度的组织。图 5 所示为冷却曲线对比和淬火温度点; 图 5(a)中 2 条曲线分别为测定相变温度时和进行淬火保持实验时的冷却曲线, 二者具有较高的相似度, 说明两种冷却条件的相似性; 图 5(b)所示为淬火保持实验示意图, 该冷却过程对应的相变开始点和结束点分别为 323 $^{\circ}\text{C}$ 和 226 $^{\circ}\text{C}$, 分别在固溶温度(505 $^{\circ}\text{C}$)、相变开始前的 1 个温度(430 $^{\circ}\text{C}$)、相变开始后的 1 个温度(250 $^{\circ}\text{C}$)和相变结束后的 1 个温度(50 $^{\circ}\text{C}$)对试样进行淬火保持。

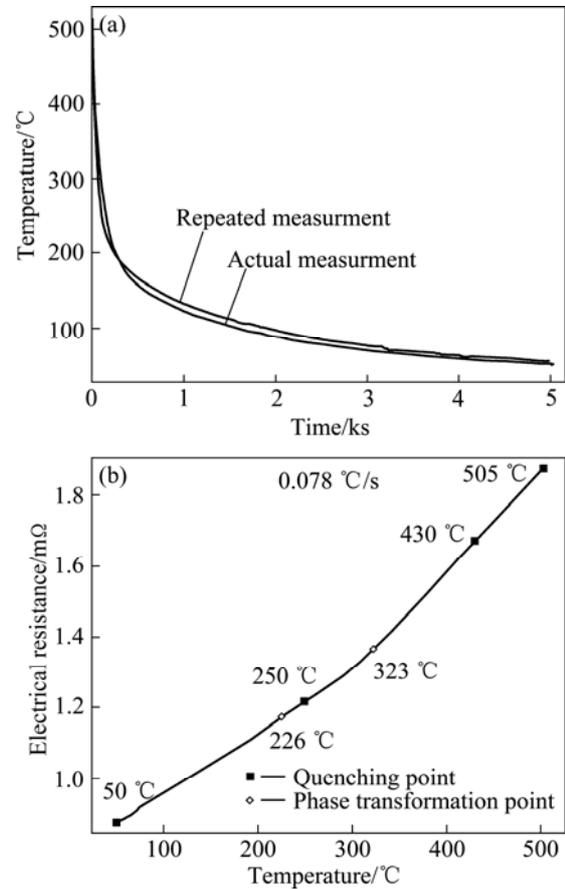


图 5 淬火验证实验示意图

Fig.5 Schematic diagram for verification experiment by quenching: (a) Comparison of cooling curves; (b) Schematic diagram of quenching temperature

图 6 所示为淬火保持试样的微观组织。当温度高于相变开始点(323 $^{\circ}\text{C}$)时, 如图 6(a)和(b)所示, 仅有一些没有完全固溶到基体中的高温难溶相; 当温度低于相变开始点时, 如图 6(c)和(d)所示, 出现了大量的杆状第二相; 当继续冷却至 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 如图 6(e)和(f)

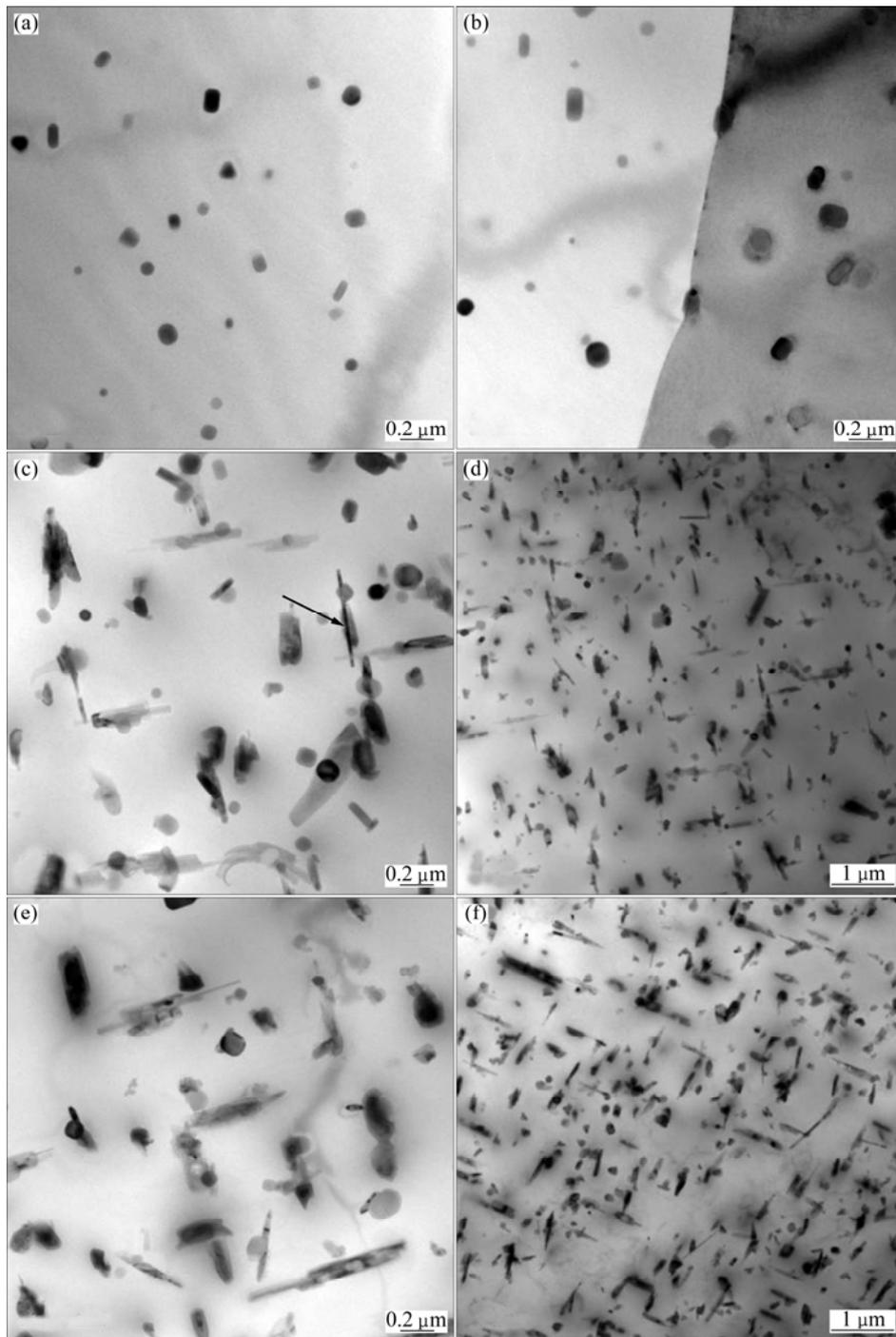


图 6 不同温度淬火试样的 TEM 像

Fig.6 TEM images of samples quenched from different temperatures: (a) 505 °C ; (b) 430 °C ; (c), (d) 250 °C ; (e), (f) 50 °C

所示,析出的第二相数量增加。对图 6(c)中出现的杆状相(如箭头所示)进行能谱分析,结果如图 7 所示。可以看出,析出相除含有较多的 Al 外,还含有较多的 Cu,由于 Al_2Cu 是 2 系合金的主要强化相,该相可能是 Al_2Cu 相,其析出和长大导致电阻—温度曲线发生变化。分析表明,透射电镜观察的结果与动态电阻法对相变点的判断结果是吻合的。

2.3 CCT 图的分析

从图 4 可以看出,相变结束温度随冷却速度的增加而降低,但比较已报道的 7 系铝合金的 CCT 图^[10-11]可知,相变开始温度没有随着冷却速度的增加一直保持下降的趋势,当冷却速度增加到一定程度时(见图 4 中样品 e)时,相变开始温度急剧升高,然后随冷却速度的增加而升高。连续冷却过程较为复杂,当冷却速

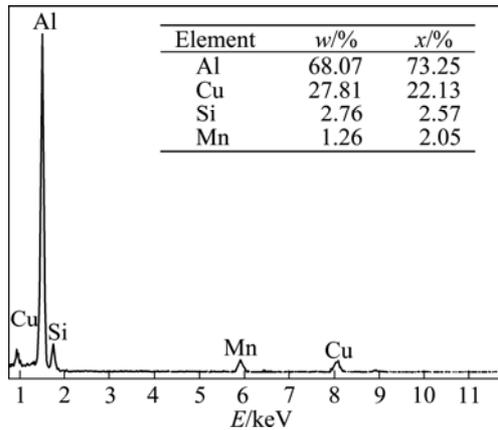


图 7 2A14 合金中粗大析出相的 EDS 结果
Fig.7 EDS result of coarse precipitated phases in 2A14 alloy

度极其缓慢时, 会析出平衡相; 当冷却速度极快时, 相变来不及发生, 高温组织保持至室温, 得到过饱和固溶体; 当冷却速度介于极快与极慢之间时, 可能发生平衡相、亚稳相和 GP 区等的独立和复合析出。不同冷却速度对应的相变类型和相变程度都不一样, 故电阻-温度曲线表现出不同的变化规律。当冷却速度较慢时, 相变开始和结束温度随冷却速度增加而降低, 这是因为对于同一种类型的相变, 冷却速度越大, 原子扩散越不充分, 相变开始温度越低, 相变发生的程度也相应降低, 与较慢冷却速度相比, 当冷至一定温度时, 基体的过饱和程度更高, 相变结束温度相应更低; 当冷却速度较快时, 相变开始温度急剧升高, 很可能是材料内部析出了非平衡相, 如 GP 区和过渡相等。相比平衡相, 非平衡相的结构与基体差别较小, 界面能小, 在相变初期界面能起决定性作用, 界面能小的相, 形核功小, 故非平衡相的形核功较平衡相的小很多, 相变更容易发生, 因此, 相变温度更高, 导致相变开始点发生突变。对于该合金, 当冷却速度增加到一定程度后, 冷却速度越快, 越容易析出形核功更小的非平衡相, 如果图 4 中样品 e 析出的是 θ' 相, 样品 g 析出的可能是 θ'' 相或者 GP 区, 或者两者复合析出, 导致相变开始温度升高。基于以上原因, 实验材料偏离了在同一种相变发生时冷却速度越快、相变开始温度越低的规律。

2.4 CCT 图的应用

CCT 图最重要的作用是指导制定合金淬火工艺。可以利用测定的 CCT 图选择合适的淬火介质, 确定合理的淬火转移时间和淬火温度。从减小淬火应力的角度考虑, 应当降低冷却强度以减小温度梯度; 从抑制

第二相析出的角度考虑, 则需增加冷却强度以减少在相变敏感温度区的停留时间, 两者是矛盾的。CCT 图既包含了冷却过程的温度变化信息, 也包含了与温度变化相关的相变信息, 可以用于指导淬火工艺, 可在减少淬火应力的同时最大限度地抑制第二相的析出。由图 4 可以看出, 相变主要集中在 140~380 的中温阶段, 该温度区间为淬火敏感区, 在对工件进行淬火处理时, 在高温区间可适当慢冷, 经过淬火敏感区应该急冷, 以抑制相变的发生, 冷却速度应尽可能达到或超过临界冷却速度, 即大于 38.5 /s。

在实际生产中, 铝合金厚板淬火存在冷却不均匀的问题, 沿厚度方向由表面到内部冷却强度逐渐下降, 厚板中心冷却程度最低。因此, 选用工厂生产的 20 mm 厚板材, 分别采用室温水、60 水、100 水和风 4 种淬火介质, 模拟实际生产淬火过程, 测量厚试样的心部冷却曲线。图 8 所示为厚试样心部冷却曲线在 CCT 图中的位置。可以看出: 风淬的冷却速度较慢, 且冷却速度较为均匀; 用沸水淬火时, 开始时冷却速度较慢, 随后冷却速度剧增, 室温水淬和 60 水淬时, 开始时冷却速度很快, 随后冷却速度趋缓, 但是相对而言冷却速度依然较快。根据冷却速度越慢、相变开始温度越高的规律, 将相变开始曲线向上进行适当的延伸, 使其与风冷曲线相交, 如图 8 中带箭头的虚线所示。从表 2 可以看出, 当冷却速度大于 4.29 /s 时, 没有相变结束点, 因此, 相变结束曲线不能向下延伸。由图 8 可知, 风淬冷却速度较慢, 冷却曲线与相变开始和结束曲线均相交, 相变经历从开始至结束的整个过程, 相变完全没有被抑制, 不适合 2A14 合金, 需要对其进行水淬; 100 水淬、60 水淬和室温水淬都没有与相变结束曲线相交, 说明相变进行得不完全,

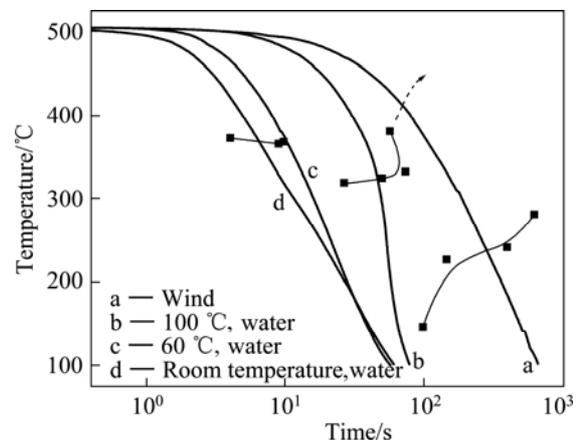


图 8 厚试样心部冷却曲线在 CCT 图中的位置示意图
Fig.8 Schematic diagram of positions of central cooling curves of thick sample in CCT diagram

相变被部分抑制,室温水淬较易产生残余应力,因此,在需要严格控制淬火应力的情况下,适宜采用60或100水淬。

对于需要减小淬火应力的情况,可以根据CCT图制定分级淬火工艺,在相变开始温度前适当减慢冷却速度,在相变开始温度后加快冷却速度。根据图8,当采用100水冷却时,相变开始温度约为408,孕育期约为46s;在进行分级淬火时,可将工件先用接近沸腾的水冷却,大约冷却40~45s后迅速转移至室温水,这样可以在最大限度地减小淬火应力的同时抑制第二相的析出。

3 结论

1) 确定了2A14合金适宜的固溶温度;根据在线连续测量不同冷却速度对应的电阻—温度曲线判断相变信息,绘制了2A14合金的CCT图;通过微观组织观察验证了实验结果的准确性。

2) 在505固溶3h后连续冷却时,2A14合金相变开始温度先随着冷却速度的加快而降低;当冷却速度增大到一定程度时相变开始温度急剧升高,然后,随冷却速度增大而缓慢升高;合金的淬火敏感温度区间为140~380,抑制相变发生的临界冷却速度稍大于38.5/s。

3) 20mm厚的2A14合金板材适宜采用60或100水淬,可以根据所测CCT图制定分级淬火工艺,以便在最大限度地减小淬火应力的同时抑制第二相的析出。

REFERENCES

[1] LIU S D, ZHONG Q M, ZHANG Y, LIU W J, ZHANG X M, DENG Y L. Investigation of quench sensitivity of high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys by time—temperature—properties diagrams[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 3116–3120.

[2] STALEY J T. Quench factor analysis of aluminum alloy[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3: 923–933.

[3] HERDING T, KESSLER O, HOFFMANN F, MARY P. An approach for continuous cooling transformation (CCT) diagrams of aluminum alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2002, 396/402: 869–874.

[4] KESSLER O, BARGEN R, HOFFMANN F, ZOCH H W. Continuous cooling transformation (CCT) diagram of aluminum alloy Al-4.5Zn-1Mg[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 519/521:

1467–1472.

[5] MILKEREITA B, KESSLER O, SCHICK C. Recording of continuous cooling precipitation diagrams of aluminium alloys[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 492(1/2): 73–78.

[6] FURLANI A M, STIPCICH M, ROMERO R. Phase decomposition in a β Cu-Zn-Al-Ti-B shape memory alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 392(1/2): 386–393.

[7] TEIXEIRA J, APPOLAIRE B, AEBY-GAUTIER E, DENIS S, CAILLETAUD G, SPAETH N. Transformation kinetics and microstructures of Ti17 titanium alloy during continuous cooling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 448(1/2): 135–145.

[8] MATSUMOTO H. Electrical resistivity of NiTi with high transformation temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 370(1/2): 244–248.

[9] LI H Y, GENG J F, ZHENG Z Q, WANG C J, SU Y, HU B. Continuous cooling transformation curve of a novel Al-Cu-Li alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(5): 1110–1115.

[10] 李红英, 唐宜, 曾再得, 王法云, 孙远. Al-Zn-Mg-Cu连续冷却转变曲线的测量[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(9): 1613–1621.

LI Hong-ying, TANG Yi, ZENG Zai-de, WANG Fa-yun, SUN Yuan. Testing of continuous cooling transformation of curve Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(9): 1613–1621.

[11] 李红英, 王晓峰, 唐宜, 邓云喆, 黄愉, 孙远, 王法云. 7A04铝合金连续冷却转变曲线的测定与研究[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 640–646.

LI Hong-ying, WANG Xiao-feng, TANG Yi, DENG Yun-zhe, HUANG Yu, SUN Yuan, WANG Fa-yun. Testing and study of continuous cooling transformation curves of 7A04 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 640–646.

[12] KOVARIK L, COURT S A, FRASER H L, MILLS M J. GPB zones and composite GPB/GPBII zones in Al-Cu-Mg alloys [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(17): 4804–4815.

[13] 王丽. 2A14-T6铝合金大规格棒材时效制度的研究[J]. *轻金属*, 2004(9): 50–52.

WANG Li. Study of age treatment system of 2A14-T6 large sized aluminum alloy bars[J]. *Light Metals*, 2004(9): 50–52.

[14] 龙毅. 材料物理性能[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 44–65.

LONG Yi. *Physical properties of materials*[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 44–65.

(编辑 陈卫萍)