

热轧板退火温度对6×××系铝合金 β'' 相析出动力学的影响

纪艳丽, 潘琰峰, 郭富安

(苏州有色金属加工研究院, 苏州 215026)

摘要: 采用差示扫描量热法(DSC)研究热轧板退火温度对6×××系铝合金时效过程中 β'' 相析出动力学的影响。计算热轧板在不同退火温度下 β'' 相形成激活能, 并对不同热轧板退火温度的试样模拟烤漆后进行力学性能实验。结果表明: 随着热轧板退火温度的提高, β'' 相的形成激活能略微降低, 表明在时效过程中 β'' 相更容易形成, 合金的模拟烤漆强度因此得到提高。热轧板退火温度的提高, 增大了基体中的Mg、Si原子的过饱和度, 即增大了时效过程中 β'' 相的形成驱动力, 从而提高合金的模拟烤漆强度。

关键词: 6×××系铝合金; 热轧板退火温度; 差示扫描量热法; β'' 相; 析出动力学

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Influence of hot-roll annealing temperature on precipitation kinetics of β'' phase in 6××× alloy

Ji Yan-li, Pan Yan-feng, Guo Fu-an

(Suzhou Institute for Non-ferrous Metals Processing Technology, Suzhou 215026, China)

Abstract: Differential scanning calorimetric (DSC) technique was used to study the influence of hot-roll annealing temperature on the precipitation kinetics of β'' phase in a 6××× alloy. The activation energy for the β'' formation in various hot-rolling temperature was calculated, and the samples were simulated paint-bake treated. The results show that with the increase of hot-roll annealing temperature, the activation energy for the β'' formation slightly decreases, indicating the formation of β'' becoming easier, and therefore the simulated paint-bake response increases.

Key words: 6××× series alloy; hot-roll annealing temperature; differential scanning calorimetric (DSC); β'' phase; precipitation kinetics

随着汽车轻量化的持续推进, 汽车车身板用6×××系Al-Mg-Si(-Cu)合金越来越受到关注^[1]。该系合金以沉淀强化为主要强化手段。一般认为固溶处理后的组织析出规律为^[2-3]: 过饱和固溶体 SSSS→GP-I→GP-II区(β'')→ β' → β -Mg₂Si。该系合金以T4状态供货, 具有较低的屈服强度, 从而可提供良好的成形性, 涂装后烘烤获得强化, 但涂装过程加热温度不高(<180℃), 保温时间较短(<30min), 因此铝合金车身板一般是欠时效状态下使用, 起强化作用的主要是

亚稳相 β'' ^[4]。

为了促进烤漆过程中强化相的析出, 各国研究者进行了不懈的努力, 如添加Cu元素^[5-8]、提高过剩Si的含量^[9]及固溶处理后进行预拉伸^[10-11]或预时效处理等^[5, 7, 12-13], 对不同条件下6×××系铝合金的析出动力学有了较为深刻的了解。如Miao等^[5]报道0.91%Cu促进了6022合金在时效过程中 β'' 相的析出, 同时Cu降低了自然时效对烤漆的不利影响。Gupta等^[9]对含有过剩Si的Al-Mg-Si合金时效过程的研究表明, 过剩Si促进

基金项目: 中国铝业公司科技发展基金资助项目(2006KJA09)

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-06-14

通讯作者: 纪艳丽, 工程师; 电话: 0512-88856529; 传真: 0512-88856529; E-mail: jxm0319@yahoo.com.cn

了 β'' 相弥散均匀的析出。而Quainoo等^[14]关于预变形对6111合金时效动力学影响的研究表明:预变形过程中产生的位错等缺陷促进了时效过程中 β'' 相的非均匀形核。显然, β'' 相的析出受合金成分及加工工艺参数影响。目前对6×××系铝合金时效过程中 β'' 相的析出动力学研究主要集中在合金成分^[5-9]及固溶后预处理的工艺^[10-12,15]上,而有关轧制加工过程中的参数尤其是有关热轧退火温度对 β'' 相析出动力学的影响研究较少。本文作者主要通过DSC实验考察了热轧退火温度对 β'' 相析出动力学的影响,以期通过为6×××系铝合金的加工工艺的制定提供依据。

1 动力学理论

加热速率恒定时,相变是温度的函数,DSC的运行产生的热流(放热或吸热)为 dH/dt , A 为DSC峰值的总面积, y 为转变的体积分数,则:

$$y = \frac{1}{A} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad (1)$$

微积分的表达形式为

$$\frac{dH}{dt} = A \frac{dy}{dt} \quad (2)$$

在连续加热过程中,转变速率可表示为

$$\frac{dy}{dt} = k(T)f(y) \quad (3)$$

式中 $k(T)$ 为反应速率常数,定义为 $k(T) = k_0 \exp[-E/(RT)]$,其中 k_0 、 R 、 T 分别为指前因子、摩尔气体常数及绝对温度; E 为激活能。 $f(y)$ 为取决于相变反应机理的函数。在非均质固态转变中, $f(y)$ 通常可近似用 n -级动力学模型表示:

$$f(y) = n(1-y) \left[\ln \left(\frac{1}{1-y} \right) \right]^{(n-1)/n} \quad (4)$$

即非均质固态相变在不等温条件下可由下面的方程表述:

$$y = 1 - \exp[-(\beta)^n] \quad (5)$$

式中 n 为指数, $\beta = \int k(T)dt$ 为决定转变状态的变量。在不等温转变过程中, T 和 $k(T)$ 取决于 t 。有几种方法

可以从式(3)中获得转变动力学参数。对于恒定的加热速率 $\Phi = dT/dt$, 变换式(3),可以得到如下转变速率与激活能的关系:

$$\ln \left[\left(\frac{dy}{dT} \right)_{y_i} \Phi_j \right] = \ln [f(y)k_0] - \left(\frac{E}{R} \right) \frac{1}{T_j} \quad (6)$$

式中 y_i 为在加热速率 Φ_j 时,在温度 T_j 下发生的所有反应的转变分数。以 $\ln[dy/dT]_{y_i} \Phi_j$ 和 $1/T_j$ 画直线,斜率即为 $-E/R$,这样无需求助任何特殊的转变动力学模型即可计算出该过程的激活能。

Mittemeijer^[16]用所谓的 Kissinger 方法,从不等温实验中获得了动力学参数。用近似积分 $\beta = \int k(T)dt \approx (T^2/\Phi)(R/E)k$, 可得

$$\ln \frac{T_{yf}^2}{\Phi} = \frac{E}{RT_{yf}} + \ln \frac{E}{Rk_0} + \ln \beta_{yf} \quad (7)$$

同时反应速率最大时的温度 T_i (对应于 $y-T$ 曲线的转折点的温度),可近似取代在一定阶段的转变温度 T_{yf} 。对于不等温动力学 $\beta_{T_i} \approx 1$,所以在式(7)中的末项可以忽略,不致引起显著的误差。以 $\ln(T_i^2/\Phi)$ 和 $1/T_i$ 为坐标画直线,通过计算斜率即可获得激活能。

2 实验

研究合金的成分为: Al-0.44Mg-1.15Si-0.32Cu-0.11Fe-0.11Cr-0.07Mn-0.2Zn(质量分数,%)。合金制备采用电解纯铝、99.99%Mg, 99.9%Zn 和 AlSi20、AlCu50、AlMn10、AlCr5 中间合金。熔炼采用坩埚电阻炉并于水冷铜模中浇铸成尺寸为 400 mm×120 mm×45 mm 的铸锭。合金热轧后分别在 280、420 和 550 °C 退火 1 h 后,冷轧至 1 mm。冷轧板在 550 °C 固溶 1 h 后进行模拟烤漆处理: 175 °C, 30 min。对模拟烤漆前后的试样进行了力学性能测试。

用于 DSC 分析的试样直径约 3 mm,质量约 30 mg,试样在电阻炉中 550 °C 固溶 1 h 后,水淬至室温。然后试样立即在 NETZSCH STA 449C 型 DSC 上实验,温度范围为 50~550 °C,升温速率分别为 5、10、20 和 40 min/°C。对热轧后经过不同退火温度处理的试样进行编号: 1号—280 °C, 2号—420 °C, 3号—550 °C。分别用式(6)和(7)计算出不同热轧退火温度对 β'' 相析出动力学的影响。

3 实验结果

3.1 DSC 实验结果

通常不含 Cu 的 6××× 系铝合金时效析出序列为^[5]: 过饱和的固溶体 SSSS→GPI→β''→β'→β(Mg₂Si)。而在含 Cu 的 6××× 系铝合金中, 其时效析出序列为^[5]: SSSS→GPI→β''→(Q'+β)→(β+Si)或 SSSS→GPI→β''→Q'→(Si+Q)。其中 Q 相为含有 Cu 的四元相, 其化学组成为 Al₅Cu₂Mg₃Si₆。在含 Cu 的 6××× 系铝合金时效析出过程中的 GP 区的化学成分不受 Cu 的影响, Cu 原子溶入针状的 β'' 相中, β'' 和 Q' 都是含有 Al、Mg、Si、Cu 的四元强化相, 但 Cu 含量和 Mg、Si 摩尔比可能影响 β'' 相的晶格参数。Cu 对析出的第三阶段影响最为显著, Cu 的加入对形成 Q' 相有利。但在合金达到峰值硬度时 Q 和 Q' 并不存在, 它们是在过时效条件下形成的。由于 Q 和 Q' 相需经过较高温度和较长时间时效才能析出, 难以在烤漆下形成, 对烤漆强度的提高没有贡献。烤漆条件下的时效强化主要归因于形成更多、更细小的 β'' 相^[4]。也就是说, 含 Cu 的 6××× 系铝合金烤漆过程中的强化相为 β'' 相。因而本文重点讨论 β'' 相的析出动力学。

图 1 所示为 1 号合金淬火后的 DSC 曲线。由图 1 可见, 淬火态 1 号合金在 50~500 °C 之间存在 4 个明显的析出峰及一个溶解峰: A 峰是 GP 区的析出峰, B 峰是 β'' 相的析出峰, C 峰是 β' 和 Q' 相的析出峰, D 峰是 β 和 Si 相的析出峰, E 峰是 β 和 Si 相的溶解峰^[2, 5]。

图 2 所示为 1 号~3 号合金淬火后的 DSC 部分曲线。可以看出, 随着热轧退火温度的不同, β'' 相的析出峰值温度随之变化。这表明热轧退火温度影响了

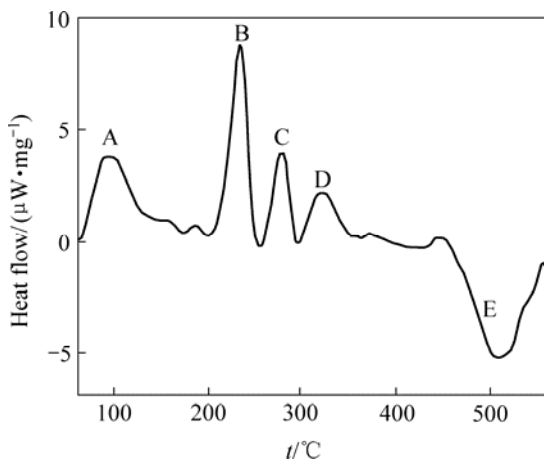


图 1 1 号合金淬火后的 DSC 曲线
Fig.1 DSC thermograms for freshly quenched alloy 1 at a heating rate of 5 °C/min

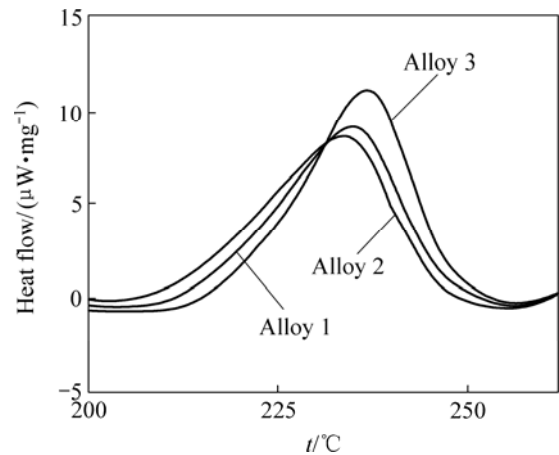


图 2 1 号~3 号合金淬火后 DSC 曲线
Fig.2 DSC thermograms for quenched alloys 1, 2 and 3 at heating rate of 5 °C/min

β'' 相的析出动力学。表 1 列出了不同热轧制退火温度下的 β'' 相析出峰值温度。

图 3 所示为 3 号合金在升温速率分别为 5、10、20 和 40 °C/min 下的 200~350 °C 范围内的 DSC 曲线。

表 1 不同升温速率下 β'' 相的析出峰值温度

Table 1 Peak temperature for precipitation of β'' phase at various heating rate

Heating rate/ (°C·min ⁻¹)	Peak B		
	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3
5	235.2	233.8	236.2
10	257.0	252.1	253.2
20	266.4	272.3	267.1
40	291.7	290.0	294.6

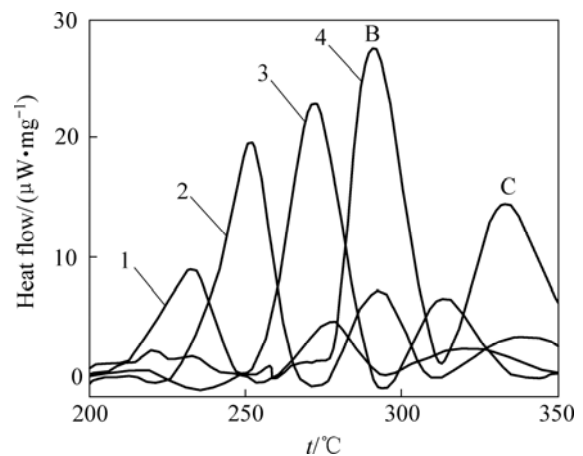


图 3 3 号合金淬火后的 DSC 曲线
Fig.3 DSC thermograms for quenched alloy 3 at various heating rates: 1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—20 °C/min; 4—40 °C/min

从图3可以发现 β'' 相析出峰(B峰)在升温速率较低时向低温方向偏移,这表明该相的形成速率受反应动力学控制。

3.2 β'' 相析出激活能的计算

3.2.1 不同升温速率(式(6))

根据式(1)和(2)计算的2号合金 β'' 相析出转变温度函数如图4所示。 $y-T$ 曲线(图4(a))为S形曲线,且随升温速率升高向高温方向移动,这表明 β'' 的形成

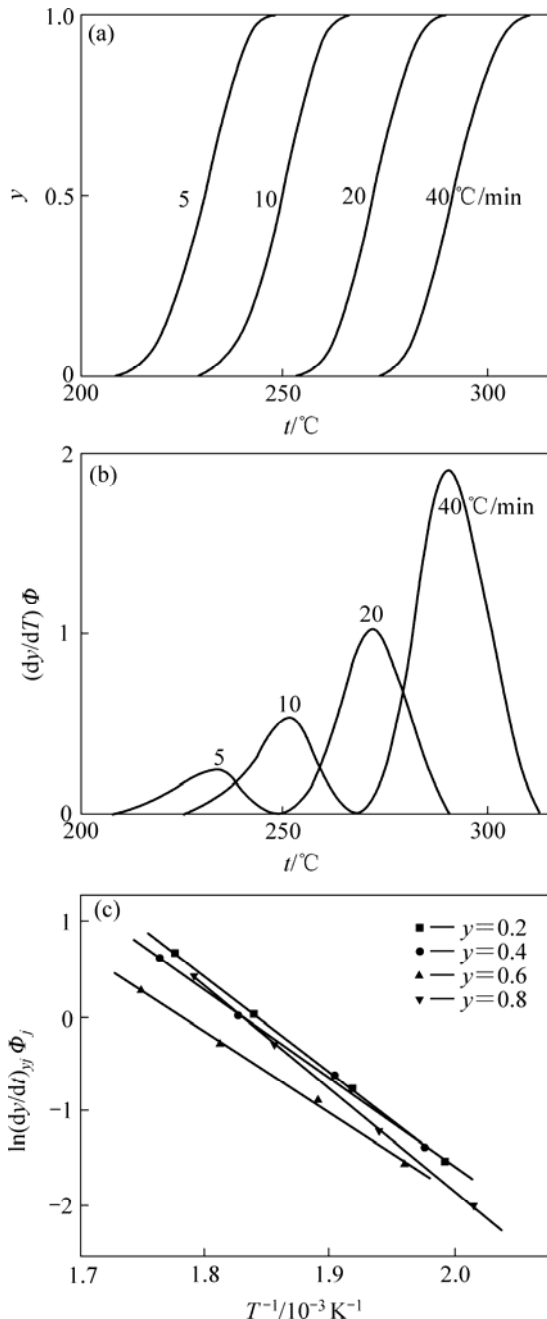


图4 激活能计算过程图

Fig.4 Processes for determination of active energy: (a) $Y-T$ curve; (b) $(dy/dT)\Phi-T$ curve; (c) Determination of activation energy

为受动力学控制的可变。根据式(6)并从图4(a)和(b)中以4个 y_i (0.2, 0.4, 0.6, 0.8)值绘成图4(c)。从4条 $\ln[(dy/dT)_{y_i}\Phi_j]$ 与 $(1/T)$ 的直线的平均斜率即可获得 β'' 相形成的激活能。用同样的方法计算出1号、3号合金的 β'' 相析出动力学参数,结果列于表2。

3.2.2 Kissinger法(式(7))

3种热轧退火温度下 β'' 相析出的峰值温度列于表1。以 $\ln(T_i^2/\Phi)$ 对 $1/T_i$ 画直线,如图5所示,可以获得3种热轧退火制度下 β'' 相析出的激活能(见表2)。这些值和采用不同升温速率法(式(6))获得的结果非常吻合。

表2 β'' 相析出动力学参数

Table 2 Precipitation kinetics of β'' phase

Parameter	Equation	Alloy 1	Alloy 2	Alloy 3
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	(6)	81.3	78.1	77.7
	(7)	81.3	80.3	76.5

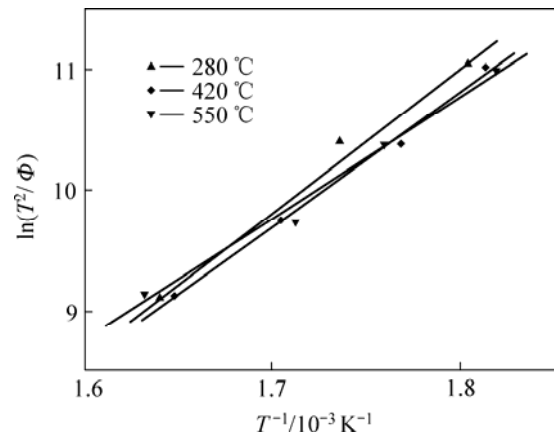


图5 β'' 相激活能的确定

Fig.5 Determination of active energy for β'' phase formation (Eqn.(7))

3.3 模拟烤漆性能

表3列出了1号~3号合金模拟烤漆前后的力学性能。经280、420和520 $^{\circ}\text{C}$ 热轧板退火后,合金模拟烤漆后抗拉强度分别为295、315和318 MPa,表明随着热轧退火温度的提高,合金的模拟烤漆强度有略微提高。

4 讨论

在烤漆过程中起主要强化作用的 β'' 相的析出动力学与合金成分及加工过程中的参数有关。本研究采

表3 材料热处理态的力学性能

Table 3 Mechanical properties of heat-treated samples

Material	Soluted state			Simulated paint-bake state		
	$\sigma_{p0.2}$ /MPa	σ_m /MPa	δ /%	$\sigma_{p0.2}$ /MPa	σ_m /MPa	δ /%
Alloy 1	77.5	203	24	217	295	20.7
Alloy 2	91.4	229	26.2	222	315	20.0
Alloy 3	90.7	230	29.6	233	318	20.1

用不同升温速率法及 Kissinger 法计算了经 280、420 和 520℃ 热轧板退火的合金的 β'' 相析出激活能。采用不同升温速率法计算的 β'' 相析出激活能分别为 81.3、78.1 及 77.7 kJ/mol, 采用 Kissinger 法计算的 β'' 相析出激活能分别为 81.3、80.3 及 76.5 kJ/mol, 可见两者非常吻合。不同热轧板退火温度下 β'' 相析出的激活能计算表明: 随着热轧板退火温度的提高, β'' 相的析出激活能略微减小, 表明在较高的热轧板退火温度下 β'' 相更容易析出。模拟烤漆的力学性能表明: 随着热轧板退火温度的提高, 合金的模拟烤漆强度有略微却不可忽视的提高, 这也从实验的角度验证了动力学计算结果。

一般来说, 在固溶处理过程中提高溶质元素在基体中的过饱和度, 能够增大强化相析出的驱动力, 即增大时效强化效果。在本研究中提高材料的热轧退火温度, 增大了固溶在基体中的 Mg、Si 原子的过饱和度, 从而增大了时效过程中强化相 β'' 析出的驱动力, 因而合金热轧板在较高温度下退火会具有更高的模拟烤漆强度。

REFERENCES

- [1] Engler O, Hirsch J. Texture control by thermomechanical processing of AA6××× Al-Mg-Si sheet alloys for automotive applications—A review[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 336: 249–262.
- [2] Miao W F, Laughlin D E. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022[J]. Scripta Materialia, 1999, 40: 873–878.
- [3] Edwards G A, Stiller K, Dunlop G L, Couper M J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46: 3893–3904.
- [4] 刘宏, 赵刚, 刘春明, 刘延东, 左良. 6000 系铝合金组织性能的研究进展[J]. 机械工程材料, 2004, 28(6): 1–4.
LIU Hong, ZHAO Gang, LIU Chun-ming, LIU Yan-dong, ZUO Liang. Advances in research on microstructure and properties of 6000 series aluminum alloys[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2004, 28(6): 1–4.
- [5] Miao W F, Laughlin. Effects of Cu content and preaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(2): 361–371.
- [6] Janse J E, Zhuang L, Mooi J, Smet P D. Evaluation of the effect of Cu on the paint bake response of preaged AA6×××[J]. Materials Science Forum, 2002, 396/402: 607–612.
- [7] Morley A I, Zandbergen M W, Cerezo A, Smith G D W. The effect of pre-ageing and addition of copper on the precipitation behavior in Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521: 543–548.
- [8] Jin M, Jing L, Jie S G. The effects of Cu addition on the microstructure and thermal stability of an Al-Mg-Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 437(1): 146–150.
- [9] Gupta A K, Lloyd D J, Court S A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A316(1): 11–17.
- [10] Dutkiewicz J, Litynska L. The effect of plastic deformation on structure and properties of chosen 6000 series aluminium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A324(1): 293–243.
- [11] Yassar R S, Field D P, Weiland H. The effect of predeformation on the β'' and β' precipitates and the role of Q' phase in an Al-Mg-Si alloy: AA6022[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(3): 299–303.
- [12] Liu H, Chen Y, ZHAO G, Liu Chun-ming, Zuo Liang. Effect of pre-aging on precipitation behavior of Al-1.29Mg-1.22Si-0.68Cu-0.69Mn-0.3Fe-0.2Zn-0.1 Ti alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(4): 917–921.
- [13] Birol Y. Pre-aging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2005, A391(1): 175–180.
- [14] Quainoo G K, Yannacopoulos S. The effects of cold work on the precipitation kinetics of AA6111 aluminum[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(21): 6495–6502.
- [15] Birol Y. Pre-straining to improve the bake hardening response of a twin-roll cast Al-Mg-Si alloy[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(3): 169–173.
- [16] Mittemeijer E J. Analysis of the kinetics of phase transformations[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(15): 3977–3987.

(编辑 陈爱华)