

预变形对汽车用 Al-Mg-Si-Cu 合金析出行为的影响

崔莉, 郭明星*, 彭祥阳, 张艳, 张济山, 庄林忠

(北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 采用力学性能测试、DSC 及 TEM 研究了预变形对 Al-Mg-Si-Cu 合金析出行为的影响。结果表明, 在慢速率升温过程中, 预时效态合金 GP 区溶解速率均随预变形量的增加而降低, 利用 Avrami-Johnson-Mehl 方法求得经 0、5% 和 15% 预变形后合金的 GP 区溶解激活能分别为 137.1、189.5 和 141.3 kJ/mol; 若合金经不同预变形后直接进行 185℃, 20min 烤漆硬化, 预变形可有效促进沉淀相析出, 提高烤漆硬化增量, 最高达 160MPa, 不过预变形量大于 10% 时合金烤漆硬化增幅减缓; 此外, 经预变形处理后烤漆态合金的 GP 区溶解速率在一定温度下均较低, 但高于某一温度后, 相应的 GP 区溶解速率均高于未经预变形处理, 最终获得的 $\ln[(dY/dT) \phi / f(Y)] - 1/T$ 曲线甚至会出现高激活能向低激活能转化现象; 不过随预变形量增加, β' 相析出激活能不断降低, 析出速率不断增加。

关键词 Al-Mg-Si-Cu 合金, 汽车板, 预时效, 预变形, 动力学

中图分类号 TG166 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(201×)×—××—×

INFLUENCE OF PRE-DEFORMATION ON THE PRECIPITATION BEHAVIORS OF Al-Mg-Si-Cu ALLOY FOR AUTOMOTIVE APPLICATION

CUI Li, GUO Mingxing*, PENG Xiangyang, ZHANG Yan, ZHANG Jishan ZHUANG Linzhong,
State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083

Correspondent: GUO Mingxing, associate professor; Tel: (010)82375844,

E-mail: mingxingguo@skl.ustb.edu.cn

Supported by National High Technical Research and Development Program of China (No. 2013AA032403), National Science Foundation of China (No.51301016) and Beijing Higher Education Young Elite Teacher Project in 2013 (YETP0409).

Manuscript received 201*—**—**, in revised form 201*—**—**

ABSTRACT To reduce the weight of car body, Al-Mg-Si-Cu alloys have been widely used to produce outer body panels of automobiles due to their favorable high strength-to-weight ratio, corrosion resistance, weldability and good formability. Al-Mg-Si-Cu alloys belong to age-hardenable aluminium alloys, whose strength derives mainly from the matrix precipitation during aging treatments. However, their bake hardening response still need to be further improved to enhance their dent resistance. A novel thermo-mechanical treatment consisting of conventional pre-aging, pre-deformation and re-aging was developed to enhance the tensile properties and bake hardening increment of Al-Mg-Si-Cu alloys. In this work, the effect of pre-deformation on the precipitation behaviors of Al-Mg-Si-Cu alloy was studied by DSC, mechanical property measurement and TEM. The results show that, the GP zone dissolution rate decreases with increasing pre-deformation during the slow heating up process for the pre-aged alloy, the corresponding activation energies of 0, 5% and 15% pre-deformed alloy calculated by Avrami-Johnson-Mehl method are 137.1, 189.5 and 141.3 kJ/mol, respectively. If the pre-deformed alloys are directly bake hardened at 185℃ for 20min, precipitation and bake hardening increment can be greatly improved by pre-deformation (the highest bake hardening increment is 160MPa), but the bake hardening increment rate gradually decreases if the pre-deformation is above 10%. In addition, the GP zone dissolution rates of pre-deformed alloys after bake hardening treatment are much lower when the heat treatment temperatures are

*国家高技术研究发展计划项目(编号: 2013AA032403), 国家自然科学基金(编号: 51301016)以及北京市青年“英才”计划项目(编号: YETP0409)资助

收到初稿日期: 201*—**—**, 收到修改稿日期: 200*—**—**

作者简介: 崔莉, 女, 1988年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00348

below one certain value, but if the treatment temperatures above it, the corresponding GP zone dissolution rates are higher than that of alloy without pre-deformation, finally, the activation energy changes from high value to low value even can be observed in the $\ln[(dY/dT) \phi/f(Y)]-1/T$ curve. For the β'' precipitation in the alloys, with increasing pre-deformation, its activation energy gradually decreases, corresponding gradually increase of precipitation rate.

KEY WORDS Al-Mg-Si-Cu alloy, Automotive sheet, Pre-aging, Pre-deformation, Kinetics

随着节能环保意识的不断增强, 汽车轻量化已经成为 21 世纪汽车工业技术的前沿和热点问题。解决轻量化的重要途径之一是选用轻质铝合金材料, 如 Al-Mg 和 Al-Mg-Si 系合金, 而后者由于具有较好的冲压成形性能和烤漆硬化性能而被广泛应用于制造车身外覆盖件。目前, Al-Mg-Si 系合金中已被广泛应用的合金牌号包括 AA6016、AA6111 以及 AA6022 等^[1-6], 整体而言, 这些合金表现出了良好的成形性和烘烤硬化能力, 受到国内外众多汽车生产厂家的重视和应用。

但是随着汽车轻量化用铝合金的不断发展和深入, 仅采用某一种成分或工艺制备的合金板材很难全面满足汽车车身不同部件对成形性能和强度的不同要求。例如, 部分零部件冲压时变形量较大, 对合金板材冲压成形性能有严格要求, 但是为了避免最终烤漆态合金板材碰撞时很容易发生的凹陷, 还要求合金板材在烤漆过程中具有尽可能高的烤漆硬化增量。此外, 已有研究^[7-11]表明, 固溶态 Al-Mg-Si 系合金经预时效处理后有利于提高或稳定合金板材的冲压成形性能, 并保证其在烤漆过程中具有较好的烤漆硬化增量。但是预时效态合金经后续不同变形量的冲压成形, 其在烤漆过程中表现的烤漆硬化增量一定存在差异。因此, 如果能够掌握不同预变形量对合金板材后续时效析出行为、合金沉淀相尺寸、形态和分布状态以及合金烤漆硬化增量等的影响规律, 对于更好地设计不同汽车零部件用铝合金材料和优化制备工艺等均具有重要指导意义。

本工作针对预时效态 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn(质量分数, %)系合金板材, 首先对其进行不同程度的预变形处理, 然后对其进行相应的析出行为、烤漆硬化以及显微组织变化等的研究, 以期获得不同预变形量对合金板材烤漆硬化增量、析出行为以及显微组织的影响规律, 进而对该系合金的生产和应用提供指导。

1 实验方法

实验所用合金成分为 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn, 所用原材料成分(质量分数)分别为: 99.7%纯 Al、Al-25.73%Mg、Al-12.7%Si、Al-50.29%Cu 以及 Al-9.56%Mn 中间合金。按照一定的添加顺序加入电阻坩埚炉中熔化, 然后将合金熔体浇入水冷钢模中成形(钢模尺寸为 180mm(长)*110mm(宽)*90mm(高)); 随后对铸锭进行切头铣面, 经 485℃, 3h+555℃, 16h 双级均匀化处理后进行热轧变形, 热轧在 $\phi 350$ 两辊热轧机组上进行, 热轧速度为 5.5r/min, 开轧温度 550℃, 终轧温度低于 300℃, 终轧厚度为 4mm; 然后经 400℃, 1h 中间退火后冷轧至 1mm。冷轧样品经 555℃, 2min 盐浴固溶处理+80℃, 12h 预时效处理后, 室温放置 14d (T4P 态), 随后对其分别进行 0%、5%、10%和 15%不同程度的预变形, 最后对不同预变形态合金试样再进行 185℃, 20min 的模拟烤漆硬化处理, 研究合金的烤漆硬化增量和析出行为的变化规律。

不同状态合金的析出行为采用 Q2000 差示扫描量热仪 (DSC) 进行差热分析, 切出直径 3mm×1mm, 质量约为 15mg 的圆片, 用高纯 Al 作为标样, 以 10℃/min 的加热速率从 20℃加热到 400℃。拉伸实验在 MTS810 电液伺服材料试验机上进行, 拉伸速率为 3mm/min, 拉伸试样规格按照 GB3076-1982 的要求沿轧制方向取样。显微组织观察在 Tecnai G2 F30 场发射透射电子显微镜 (TEM) 上进行, 样品制备采用机械减薄后双喷电解减薄获得, 电解双喷液为 25% HNO_3 +75% CH_3OH (体积分数) 的混合液, 温度控制在 -25~-10℃, 电压为 20~30V。

2 理论模型

对于铝合金沉淀析出行为的研究已有较多报道^[12-17], 采用的理论模型也较多, 本工作采用非等温 DSC 分析技术并结合 Avrami-Johnson-Mehl 模型对其析出动力学进行研究^[18-20], 相关的动力学方程如下:

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, Y 是时间 t 内增加的体积分数, t 的单位为 min, k 、 n 分别为与形核类型和长大方式有关的常数。 k_0 是常数, Q 是激活能, 单位为 KJ/mol, R 是普适气体常数, 一般取值 8.31J/(mol*K), T 是热力学温度, 单位为 K。

对式(1)两边取对数, 经过转化可得到如下关系式:

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-Y}\right) = n\ln t + n\ln k \quad (3)$$

通过绘制 $\ln\ln\left(\frac{1}{1-Y}\right)$ 与 $\ln t$ 的关系曲线很容易求得 n 值。

如果对式(1)求导, 可得到非等温过程中析出相体积分数的转变率 $\frac{dY}{dt}$ 表达式:

$$\frac{dY}{dt} = kf(Y) \quad (4)$$

式中, $f(Y)$ 是含 Y 的隐函数, 由式(1)和(4)可得

$$f(Y) = n(1-Y)\left[-\ln(1-Y)\right]^{(n-1)/n} \quad (5)$$

Y 对 T 的表述为:

$$Y = \frac{A(T)}{A_f} \quad (6)$$

式中, $A(T)$ 为从峰开始到温度 T 内基线与 DSC 曲线峰间的面积, A_f 为整个峰面积。

由此可求得 $\frac{dY}{dt}$ 的表达式为:

$$\frac{dY}{dt} = \left(\frac{dY}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) = \phi\left(\frac{dY}{dT}\right) \quad (7)$$

式中, ϕ 为加热速率, 本实验过程 $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。由式(2)、(4)、(7)可得

$$\ln\left[\left(\frac{dY}{dT}\right)\frac{\phi}{f(Y)}\right] = \ln k_0 - \left(\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

由式(8)不难看出, $\ln\left[\left(\frac{dY}{dT}\right)\frac{\phi}{f(Y)}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间满足线性关系, 如果作 $\ln\left[\left(\frac{dY}{dT}\right)\frac{\phi}{f(Y)}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图,

根据直线斜率 $-\frac{Q}{R}$, 即可求得溶解相或析出相相对应的激活能, 进而建立相应的溶解或析出动力学方程。

3 实验结果与分析讨论

3.1 预变形对预时效态合金析出行为的影响

图1示出了T4P态Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn合金经不同预变形后的DSC曲线。由图1可以看出, 合金经T4P预时效处理后, DSC曲线主要包括溶解峰a、析出峰b和c。由于预时效可以有效促进纳米Mg-Si溶质原子团簇的形成, 而且形成的溶质原子团簇较为稳定, 可以直接作为后续高温烤漆过程中沉淀强化相的形

核点, 经预时效处理后的合金在低温区域内不仅不会出现其他溶质原子团簇析出峰, 而且溶解峰a相对于不经预时效处理的合金也会变小^[20]。但是如果合金不进行合适的预时效处理, 固溶水淬态合金在随后的自然时效7d之内很快就会形成Mg-Mg和Si-Si溶质原子团簇, 而且Mg-Mg溶质原子团簇在7d之内又会发生溶解, Si-Si溶质原子团簇室温状态下相对较为稳定不会溶解, 随后随着自然时效时间的延长Mg原子会不断进入Si原子团簇形成Mg-Si溶质原子团簇^[21,22]。这种析出过程由于不能形成大量较为稳定的Mg-Si溶质原子团簇, 或者形成的溶质原子团簇尺寸较小, 导致DSC分析过程中对应的溶解峰较大且起始温度较低, 若直接进行高温烤漆则有可能出现烤漆软化现象, 此外, 在DSC的升温过程中还会不断形成其他多种溶质原子团簇^[20]。因此, 最近几年随着汽车轻量化用Al-Mg-Si系合金研究的不断深入, 为了提高合金冲压成形性能和烤漆硬化性能均对合金板材进行合适的预时效处理^[20,23]。

由于合金板材经过预时效处理后在实际应用过程中还需要进行冲压成形, 随着部件形状的改变合金板材的冲压变形量也会发生变化。为了更好地分析预时效之后不同变形量对合金析出行为的影响, 对 T4P 态合金分别进行了 5%、10% 和 15% 的预变形处理。由图 1 可以看出, 经 5% 预变形后, 合金的 GP 区溶解峰相对较小, 而经 15% 预变形后溶解峰面积明显增加。不过两者溶解结束温度均明显高于未加预变形处理的合金, 而且预变形后的合金由于溶解峰结束温度较高, 使得 β'' 相析出的起始温度也较未预变形的合金要高。这主要是由于预变形均可以加快溶质原子扩散, 进而使得 T4P 态形成的溶质原子团簇快速长大或析出新的溶质原子团簇, 但是由于 DSC 曲线的低温区域未观察到新的溶质原子团簇析出峰, 因此可以认为, 经过一定量预变形处理后的合金在 DSC 升温过程中不会促进新溶质原子团簇的析出, 而是促进 T4P 态已形成溶质原子团簇的进一步长大。但是由于 Mg 和 Si 溶质原子扩散速率差别较大, 前者明显低于后者 (177~325°C 时, 扩散速率 $D_{Mg}=0.06 \sim 0.0616 \text{ cm}^2/\text{S}$, $D_{Si}=2.42 \sim 2.45 \text{ cm}^2/\text{S}$ ^[24]), 必然导致大量 Si 原子在 DSC 升温过程中向已经形成的 Mg-Si 溶质原子团簇发生偏聚, 结果会使得原有的溶质原子团簇相应的 Mg/Si 比降低, 甚至低于 β'' 相的元素构成 (Mg/Si 比处于 0.9~1.2^[25])。这种偏聚长大的溶质原子团簇不仅不能作为 β'' 相的形核点而快速长大, 而且当温度升高到一定程度时必然会首先发生部分溶解, 当其 Mg/Si 比重新进入 β'' 相的 Mg/Si 比范围内时可作为 β'' 相形核点并快速析出长大。此外, 随着预变形量的增加, 溶质原子扩散速率也会进一步加快, 在 DSC 低温段升温过程中相应的溶质原子团簇长大会更严重, 进而导致原有溶质原子团簇的 Mg/Si 比会更加偏离 β'' 相的 Mg/Si 比范围, 所以会在 DSC 曲线中观察到随着预变形量的增加 GP 区溶解峰面积增加, 且 β'' 相析出峰向高温区推移更加严重的现象 (根据 GP 溶解峰内包含有小的析出峰可以推测, β'' 相析出峰向高温区推移是由于溶解需要的热量高于 β'' 相析出放出的热量, 所以观察到析出峰起始温度较高)。由此可见, 合金板材经过冲压变形后, 要想避免 Mg 和 Si 溶质原子向 T4P 态形成的溶质原子团簇的不均匀扩散, 合金板材的升温速率应该尽可能的高, 否则必然会出现此种现象进而降低合金板材的烤漆硬化增量。

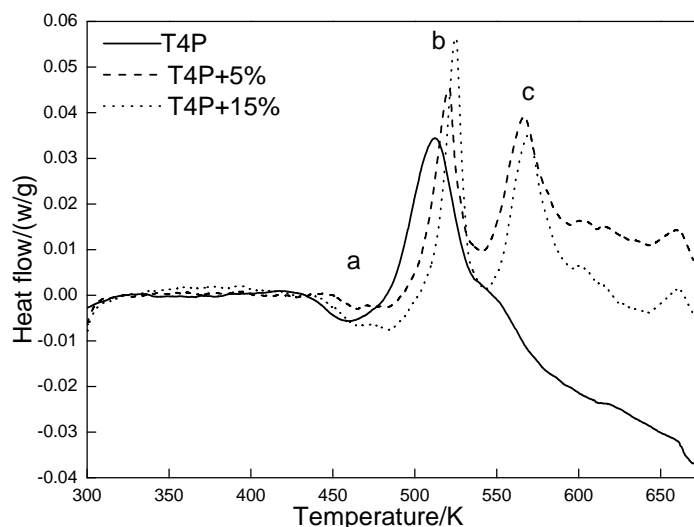


图 1 T4P 态 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经不同预变形后的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn alloys after T4P treatment with different pre-deformations

为了更好地分析不同预变形量对 DSC 曲线中 GP 区溶解激活能以及溶解动力学的定量影响规律，图 2 示出了根据 Avrami-Johnson-Mehl 模型计算 GP 区溶解激活能的详细过程。由图 2(a)可以看出，合金经 5% 和 15% 预变形处理后，不仅 GP 区溶解起始温度均高于未经预变形处理的合金，而且 GP 区溶解速率均明显低于未经预变形的合金。最终根据图 2(c)所示的 $\ln[(dY/dT) \phi / f(Y)] - 1/T$ 曲线可求得预时效态合金经 0、5% 和 15% 预变形后 GP 区溶解激活能分别为 137.1、189.5 和 141.3KJ/mol。经预变形后合金 GP 区溶解激活能均高于未经预变形的合金，其原因正如前文所述在 DSC 低温段升温过程中过量 Si 向 Mg-Si 溶质原子团簇的不均匀扩散所致。但是相比而言，经 5% 预变形后的激活能远高于经 15% 预变形的合金，这是由于 DSC 升温过程较快，时间较短，15% 预变形处理后的合金基体内由于位错线密度较高在升温过程中未能彻底消除，残留的位错线必然会促进 GP 区的溶解，最终导致 15% 预变形后的合金激活能反而又低于 5% 预变形后的合金。对应的动力学方程分别为： $Y=1-\exp[-2.892 \times 10^{15} \exp(-16534/T) \times t]$ ， $Y=1-\exp[-1.0642 \times 10^{21} \exp(-22846/T) \times t]$ 和 $Y=1-\exp[-2.577 \times 10^{15} \exp(-17011/T) \times t]$ 。据此可以绘制根据理论预测的 GP 区溶解 $Y-t$ 动力学曲线，如图 2 (d) 所示。由图 2 (d) 可以更加清楚地看出，施加预应变之后由于溶质原子团簇 Mg/Si 的降低以及尺寸的增加，GP 区溶解难度明显增加，5% 和 15% 预应变后的 GP 区溶解速率均低于未施加预应变的合金，未经预变形处理的合金在 185°C 仅需 6~7min 即可完成 GP 区溶解，但经预变形后的合金的 GP 区彻底溶解却需要 20~30min。

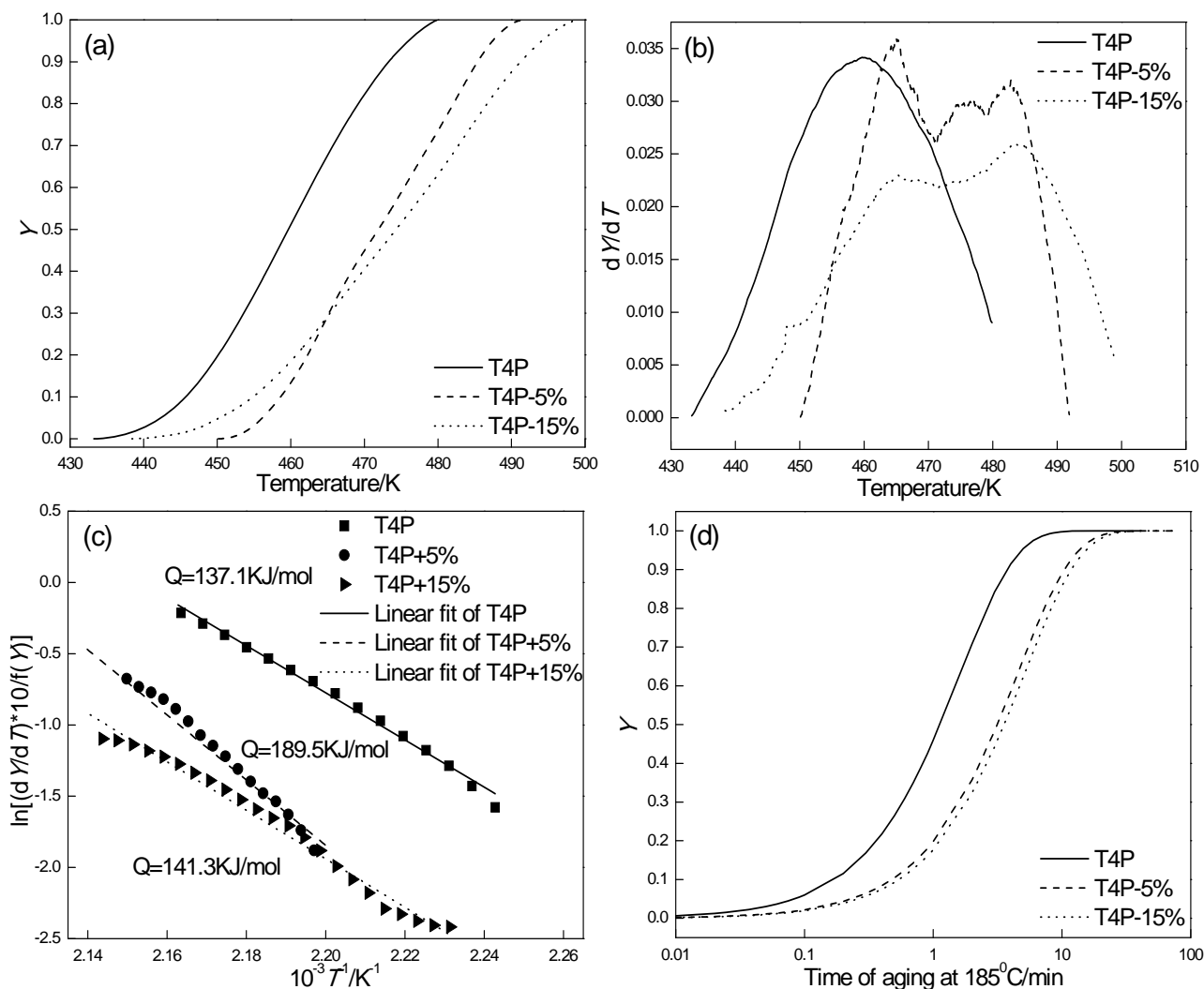


图 2 T4P 态 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金 GP 区溶解激活能计算过程及其理论预测

Fig.2 the determination of GP zone dissolution activation energy for Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn alloys after T4P treatment with 0, 5% and 15% pre-deformations and GP zone dissolution kinetics of the theoretical prediction (a) $Y-T$ curves, (b) $dY/dT-T$ curves, (c) $\ln[(dY/dT) \phi/f(Y)]-1/T$ curves, (d) the theoretical prediction of $Y-t$ curves at 185°C

3.2 预变形对烤漆性能的影响

图3示出了T4P态合金分别进行0%、5%、10%和15%预变形后再进行185°C, 20min模拟烤漆后的应力-应变曲线。可以看出, 随着预变形量的增加, 经过185°C, 20min模拟烤漆硬化处理后, 合金板材延伸率不断降低, 而屈服强度不断增加, 较T4P态最高增幅可达160MPa左右, 不过经15%预变形后的强度增幅仅略高于10%预变形后的合金。T4P态合金加入0%、5%、10%和15%预变形再进行185°C, 20min的模拟烤漆时效后, 其烤漆硬化增量分别为45.7、132.4、158.8和167.1MPa。可以更加明确地看出, 预变形量对提高烤漆硬化增量有促进作用。

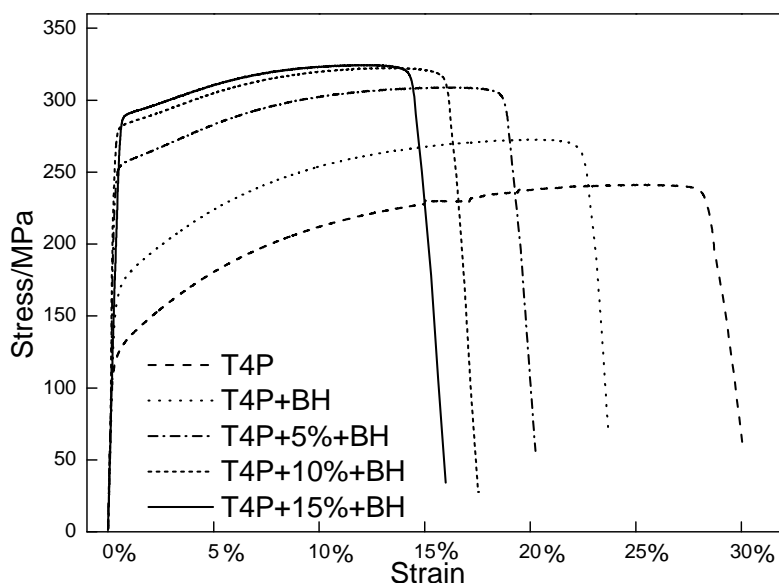


图3 T4P态 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金及其经不同预变形+185°C/20min 烤漆后的应力-应变曲线
Fig.3 The stress-strain curves of the Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn alloys after T4P treatment with 0,5%,10% and 15% pre-deformations bake hardened(BH) at 185°C for 20min

由此可见, 预变形的引入可以使合金基体内产生一定数量的位错线, 进而可以在高温烤漆过程中有效促进溶质原子团簇的形成和长大, 最终使得合金基体内形成大量细小沉淀相而使强度上升。如果预变形量太小, 上述促进作用不明显; 但是如果预变形量太大, 上述促进作用同样会降低或减弱(如预变形量为15%时)。后者形成原因主要是由于, 虽然位错线的存在可以为溶质原子提供有效的扩散通道, 但是如果位错线密度较高, 必然会在局部区域发生位错缠结, 进而使得扩散不均匀, 最终导致形成的沉淀相尺寸和分布也不够均匀, 合金强度提升必然受限。特别是由于溶质元素 Mg 和 Si 的扩散系数存在一定差异, 如果应变储能太大, 必然使得扩散速率相对较快的 Si 向溶质元素团簇快速扩散, 再加上 Si 浓度本身较高, 扩散速率会更快, 最终合金中强化效果最好的 β'' 相形成数量受限。不过正如 DSC 预测结果, 经过预变形处理的合金板材只有快速达到高温(例如直接进行185°C模拟烤漆处理)才可以加快 β'' 相析出。

3.3 预变形对烤漆态合金后续析出行为的影响

由于 Al-Mg-Si 系合金即使经过185°C, 20min 烤漆硬化处理后仍然处于严重欠时效状态, 合金基体内沉淀相很难清楚表征。因此, 为了更好地分析烤漆态合金基体内形成的溶质原子团簇、GP 区以及 β'' 相的差异, 进而更好地掌握预变形对合金时效析出行为的影响规律, 有必要对几种烤漆态合金进一步进行相应的 DSC 分析, 如图4所示。可以看出, 经过5%或者15%预变形处理后的合金低温区均无任何溶质原子团簇析出或溶解, 但是未经预变形处理的合金低温区出现部分溶质原子团簇的回溶。由此可见, 合金经185°C,

20min 的时效处理会使原来分布的溶质原子团簇转化为大量细小的 GP 区或 β'' 相, 但是同时必然还会形成一定量其他新的细小溶质原子团簇或 GP 区, 由于扩散通道明显少于经过预变形处理后的合金, 溶质原子扩散速率相对较慢, 185°C, 20min 时效过程中形成的新的溶质原子团簇或 GP 区尺寸较小 (部分可能会小于溶解的临界尺寸 r_c), 最终导致 DSC 升温过程出现了轻微的回溶现象。随着温度的进一步升高, 合金均出现了较大的溶解峰, 根据溶解峰对应的温度可以初步判断其主要是 GP 区的溶解^[3], 再次说明合金经 185°C, 20min 时效后并未形成大量的 β'' 相, 而是以 GP 区为主。此外, 对比合金 GP 区回溶峰、 β'' 和 β' 相可以发现, 随着烤漆前预变形量的增加, GP 区溶解峰面积不断减小, β'' 相开始析出温度提前 (尤其是经过 15% 预变形处理后的合金), 同时相对于图 1 中的合金 β' 相的析出 c 峰, 烤漆后对应 β' 相析出的 C 峰面积明显增加。这进一步说明一定的预变形处理可以有效促进溶质原子团簇向 GP 区甚至 β'' 相的转变, 进而显著提高预时效态合金在烤漆过程中的析出速度。但是从 GP 区溶解峰面积以及拉伸性能可以看出, 预变形量增加到一定程度时促进作用会减缓。

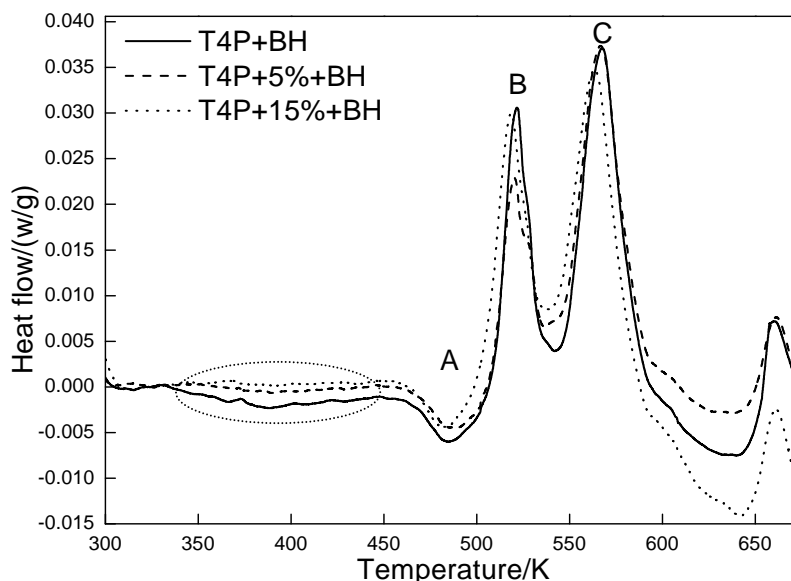


图 4 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经烤漆处理后的 DSC 分析曲线

Fig.4 DSC curves for T4P alloys with 0, 5% and 15% pre-deformation after aging at 185°C for 20min

图 5 和 6 分别示出了合金经烤漆后对应 GP 区溶解和 β'' 相析出激活能的计算过程。根据 GP 区溶解中间计算的 $Y-T$ 和 $dY/dT-T$ 曲线 (图 5) 可以进一步发现, 合金经过 5% 和 15% 预变形处理后 GP 区溶解速率在一定温度下低于未经预变形的合金, 但是当温度高于某一温度以后, 相应的 GP 区溶解速率均高于未经预变形合金。更为明显的是, 经 15% 预变形处理后的合金最终获得的 $\ln[(dY/dT) \phi / f(Y)] - 1/T$ 曲线包括 2 段, 第一段激活能较大, 而第二段激活能较低 (仅为 97.7KJ/mol), 甚至低于未经预变形处理后的合金, 不过经 5% 预变形处理后的 GP 区溶解激活能始终都高于未经预变形的合金。这再次说明随着预变形量增加, 合金板材在 185°C, 20min 时效过程中除了促进 T4P 态合金形成的溶质原子团簇发生长大之外, 还会促进新溶质原子团簇的形成, 由于时间有限, 这些溶质原子团簇尺寸并不大, 在后期溶解过程中必然以这些团簇溶解为主, 需要的溶解激活能也会较低, 所以观察到溶解激活能曲线包括 2 个阶段的现象。但是对于 3 种工艺处理后的烤漆态合金的 β'' 相析出, 由图 6 可以看出, 随着预变形量的增加, β'' 相析出速率均不断增加, 而且相应的激活能也不断降低。这主要是由于预变形产生的位错缺陷可以作为原子扩散的短程通道加快原子的迁移, 在 185°C, 20min 时效过程中形成的新的溶质原子团簇或 GP 区同样可以作为后续热处理过程中 β'' 相的核心而长大, 因此, 合金板材对应的 β'' 相析出激活能也逐渐降低, 此结果与 Hirata 和 Matsue 的结果一致^[26]。

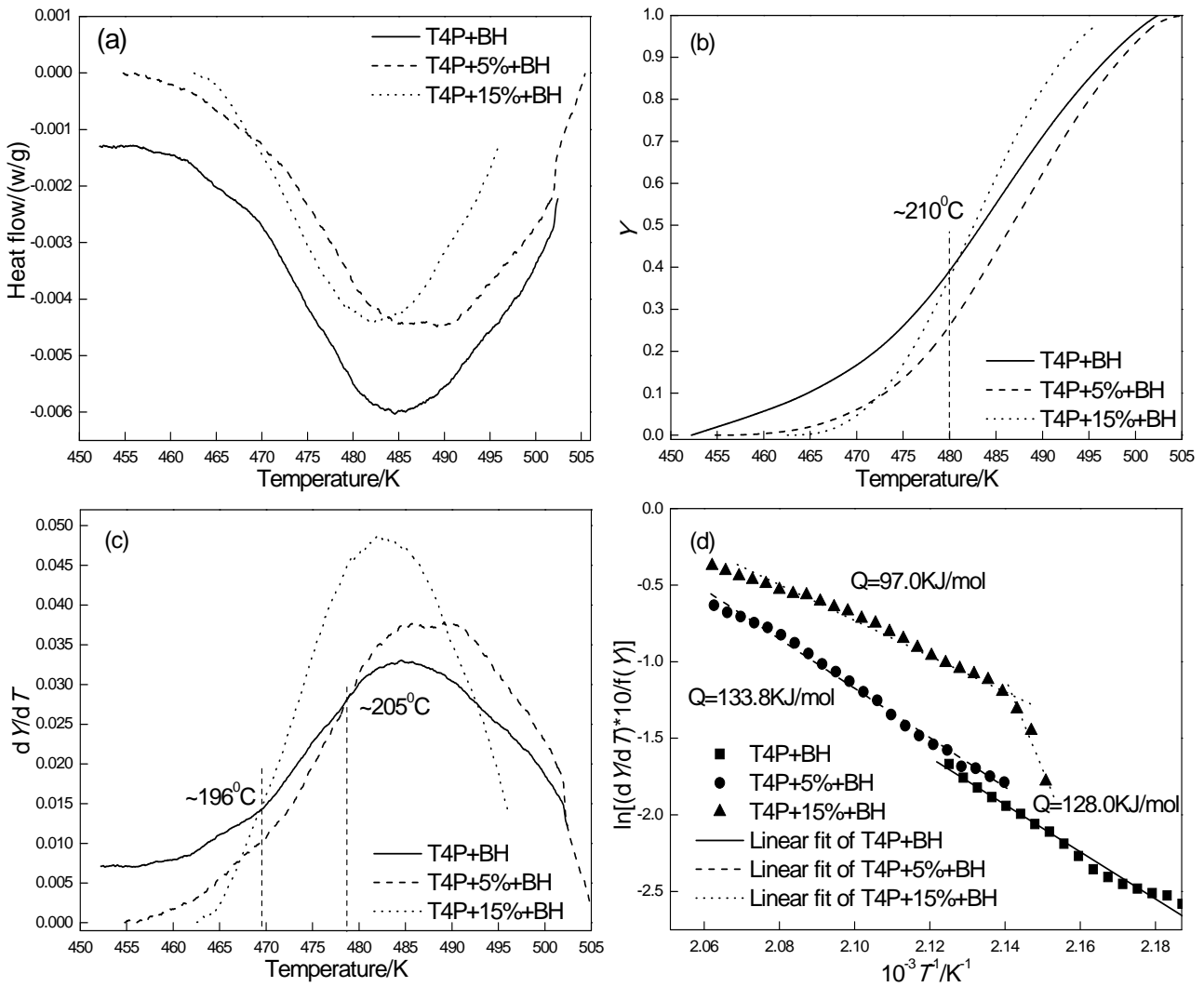
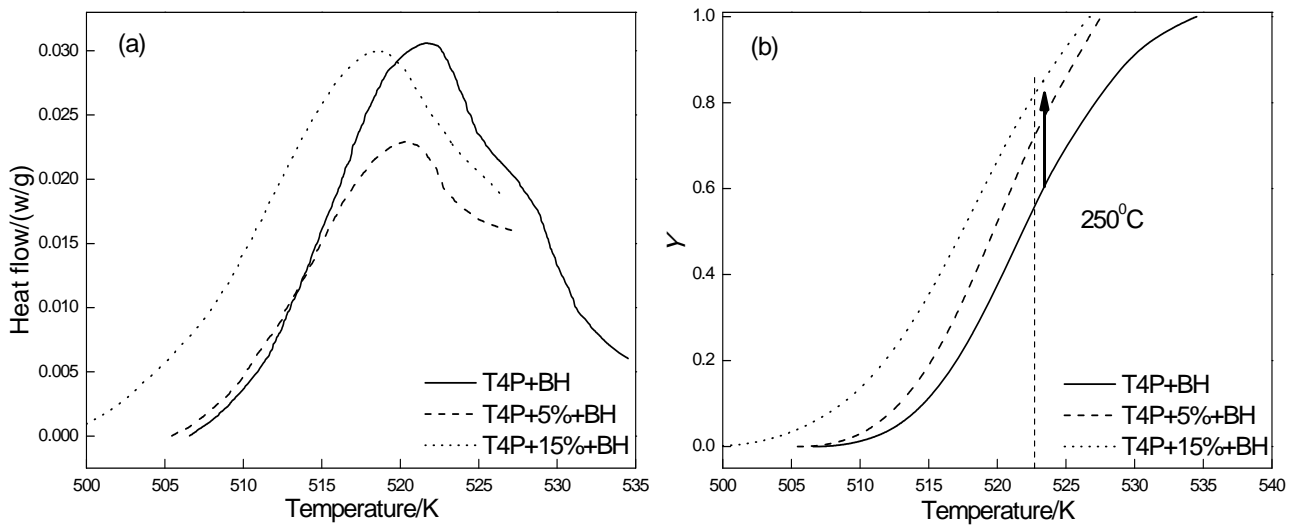


图 5 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经烤漆处理后所获 DSC 曲线中 GP 区溶解激活能计算过程
 Fig.5 GP zones dissolution peaks and the determination of GP zone dissolution activation energies (a) GP zone dissolution peaks, (b) Y - T curves, (c) dY/dT - T curves, (d) $\ln[(dY/dT) \phi/f(Y)]-1/T$ curves



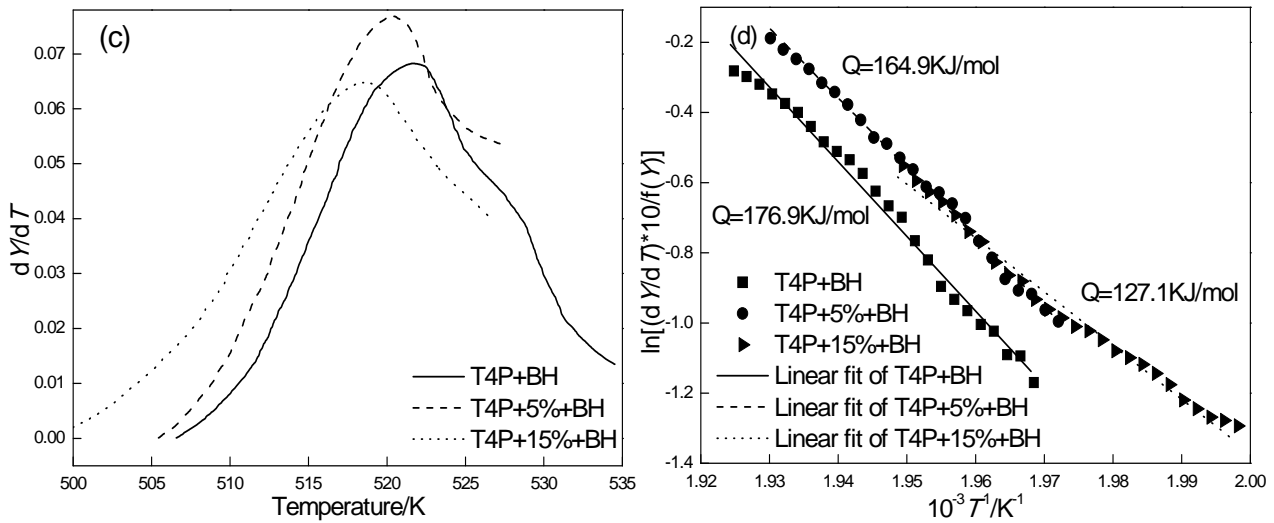


图 6 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经烤漆处理后所获 DSC 曲线中 β'' 相析出激活能计算过程
 Fig.6 β'' precipitation peaks and the determination of β'' precipitation activation energies (a) β'' precipitation peaks, (b) $Y-T$ curves, (c) $dY/dT-T$ curves, (d) $\ln[(dY/dT) \phi/f(Y)]-1/T$ curves

为了更好地分析不同预变形量对合金析出行为的影响，根据图 5 和 6 计算求得的 Q 和 k_0 ，可以给出相应状态合金的 GP 区溶解和 β'' 相析出动力学方程，如表 1 所示。据此可以绘制合金在 185℃ 进一步时效过程中 GP 区溶解和 β'' 相析出随时效时间变化的关系曲线，如图 7 所示。由图 7 (a) 可以看出，随着预变形量的增加，到后期对应的 GP 区溶解速率确实随着时效时间的延长会高于未经预变形处理后的合金。而对于 β'' 相的析出，由图 7 (b) 可以看出，随着预变形量的增加，析出速率均不断增加，经 15% 预变形处理后的合金仅需 2h 左右即可基本析出。

表 1 GP 区溶解和 β'' 相析出的动力学参数

Table 1 Kinetics parameters of GP zones dissolution and β'' precipitation

Peaks of GP and β''	Q KJ/mol	k_0 min^{-1}	Kinetics expression
GP zone dissolution for the (T4P+BH)	128.0	2.9×10^{13}	$Y=1-\exp[-2.9 \times 10^{13}\exp(-15401/T) \times t]$
GP zone dissolution for the (T4P+5%+BH)	133.8	1.4×10^{14}	$Y=1-\exp[-(1.4 \times 10^{14}\exp(-16103/T) \times t)^{1.5}]$
GP zone dissolution for the (T4P+15%+BH)	97.0	2.2×10^{10}	$Y=1-\exp[-(2.2 \times 10^{10}\exp(-11664/T) \times t)^{1.8}]$
β'' precipitation for the (T4P+BH)	176.9	5.2×10^{17}	$Y=1-\exp[-(5.2 \times 10^{17}\exp(-21285/T) \times t)^2]$
β'' precipitation for the (T4P+5%+BH)	164.9	3.5×10^{16}	$Y=1-\exp[-(3.5 \times 10^{16}\exp(-19842/T) \times t)^2]$
β'' precipitation for the (T4P+15%+BH)	127.1	5.3×10^{12}	$Y=1-\exp[-(5.3 \times 10^{12}\exp(-15321/T) \times t)^2]$

Q —activation energy, KJ/mol; k_0 —frequency factor, min^{-1}

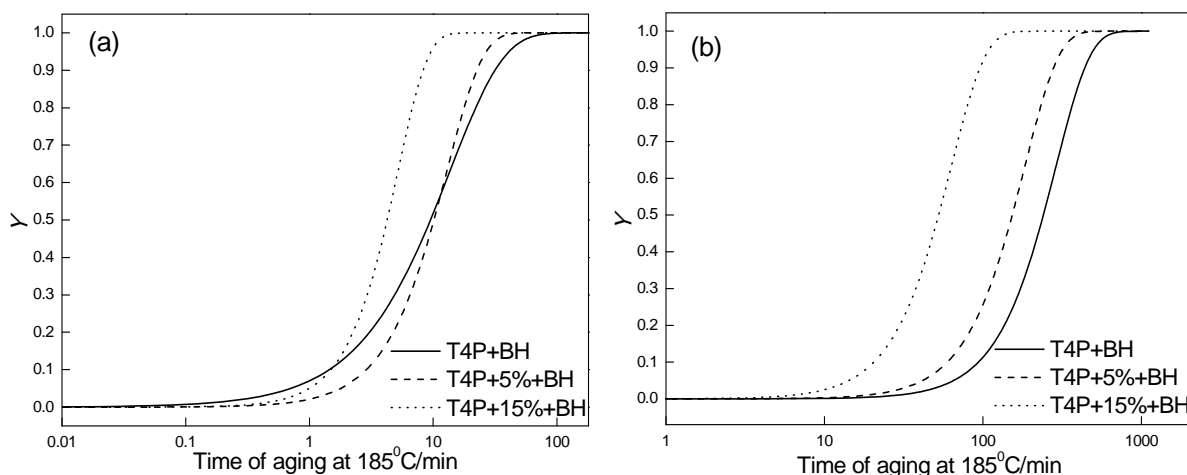


图 7 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经烤漆处理后在 185°C 继续时效析出动力学

Fig.7 Precipitation kinetics of the alloys bake hardened at 185°C (a) GP zone dissolution kinetics, (b)β'' precipitation kinetics

3.4 TEM 显微组织分析

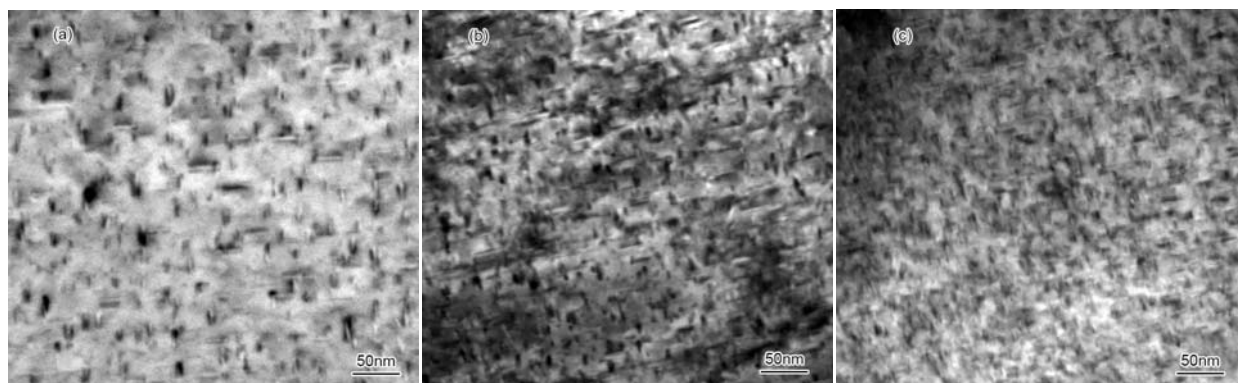


图 8 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金经 185°C,20min 烤漆处理后以 10°C/min 升温速率从 20°C 升温到 250°C 时的 TEM 像

Fig.8 TEM images of the bake hardened alloys heated up from 20°C to 250°C with 10°C/min

(a)0% pre-deformation, (b)5% pre-deformation, (c) 15% pre-deformation

为了更好地对比预变形处理对合金析出相尺寸和分布状态的影响，将几种不同预变形量处理后的合金经 185°C, 20min 烤漆处理后再以 10°C/min 升温速率从 20°C 升温到 250°C (此过程完全与图 4 所示 DSC 升温过程一致)，然后将样品水淬，并进行相应的 TEM 显微组织观察，如图 8 所示。利用统计分析软件，可计算得到上数 3 种合金 TEM 像中析出相的面分布分别为 40.1%、和 47.2%和 49.7%。由图 8 也可以看出，随着预变形量的增加，合金基体内不仅沉淀相尺寸降低，而且沉淀相数量明显高于未经预变形处理的合金的。合金经 15%预变形处理后，合金基体内细小点状或者长度较短的针状 β''沉淀相数量明显高于其他 2 种工艺处理后对应的合金。不过沉淀相分布均匀性开始有所降低，这主要是由于位错数量随着预变形量的增加会显著增加，进而导致沉淀相的析出可能会出现一定程度的不均匀所致。不过这也是合金经 15%预变形后烤漆硬化增量仅略高于 10%预变形合金的原因。根据图 6 (b) 所示的 Y-T 曲线也可以看出，当温度由 20°C 逐渐升温到 250°C 时，对应的析出数量 Y 也随着预变形量的增加而明显增加，TEM 显微组织与此结果吻合。

4 结论

(1) 预时效态 Al-0.6Mg-0.9Si-0.2Cu-0.07Mn 合金再经预变形处理后，在慢速率升温过程中，由于溶质元素 Si 扩散速率较大会使得预时效态形成的溶质原子团簇 Mg/Si 比降低，高温时不仅不能促进 β''相析出，而

且还会导致 GP 区的溶解区域面积增加; 利用 Avrami-Johnson-Mehl 方法求得经 0、5%和 15%预变形处理后合金的 GP 区溶解激活能分别为 137.1、189.5 和 141.3KJ/mol, 并建立了相应的 GP 区溶解动力学方程对其溶解进行了预测。

(2) 预时效态合金经不同预变形处理后, 如果直接进行 185℃, 20min 的高温模拟烤漆处理, 预变形可以有效促进沉淀相的析出, 合金烤漆硬化增量随着预变形量的增加而增加, 最高可达 160MPa 左右, 但预变形量大于 10%以后合金烤漆硬化增幅减缓。

(3) 利用 Avrami-Johnson-Mehl 方法对烤漆态合金进行相应的 GP 区溶解和 β'' 相析出动力学研究, 发现合金经 5%或 15%预变形处理后 GP 区溶解速率在一定温度下低于未经预变形的合金, 但是当温度高于某一温度以后, 相应的 GP 区溶解速率均高于未经预变形合金, 最终获得的 $\ln[(dY/dT) \phi/f(Y)]-1/T$ 曲线甚至会出现高激活能向低激活能转化现象; 不过随预变形量的增加, β'' 相析出激活能不断降低, 对应的析出速率均不断增加。

参考文献

- [1] Birol Y. *Mater Sci Eng A*, 2005; 391:175
- [2] Roven H J, Liu M P, Werenskiold J C. *Mater Sci Eng A*, 2008; 483:54
- [3] Esmaeili S, Wang X, Lloyd D J, Poole W J. *Metall Mater Trans A*, 2003; 34:751
- [4] Shen C H. *J Mater Sci Technol*, 2011; 27(3): 205
- [5] Esmaeili S, Lloyd D J, Poole W J. *Mater Lett*, 2005; 59(5): 575
- [6] Shen C H, Ou B L. *J Chin Inst Eng*, 2008; 31(1): 181
- [7] Staab T E M, Krause-rehberg R. *J Mater Sci*, 2006; 41:1059
- [8] Gupta A K, Lloyd D J, Court S A. *Mater Sci Eng A*, 2001; (301)2:140
- [9] He L Z, Zhang H T, Cui J Z. *J Mater Sci Technol*, 2010; 26(2):141
- [10] Han Y, Ma K, Li L, Chen W, Nagaumi H. *Mater Des*, 2012; 39:418
- [11] Cai M, Field D P, Lorimer G W. *Mater Sci Eng A*, 2004; 373:65
- [12] Gupta A K, Jena A K, Chaturvedi M C. *Scri Metall*, 1988; 22(3): 369
- [13] Jena A K, Gupta A K, Chaturvedi M C. *Acta Metall*, 1989; 37(3): 885
- [14] Ghosh K S, Gao N. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011; 21(6): 1199
- [15] Ghosh K S, Das K, Chatterjee U K. *Mater Sci Technol*, 2004; 20:825
- [16] Oguocha I N A, Yannacopoulos S. *Mater Sci Eng A*, 1997; 231(1): 25
- [17] Gupta A K, Marois P H, Lloyd D J. *Mater Sci Forum*, 1996; 217: 801
- [18] Gupta A K, Lloyd D J. *Metall Mater Trans A*, 1999; 30(13):879
- [19] Luo A, Lloyd D J, Gupta A, Youdelis W V. *Acta Metall Mater*, 1993; 41(3): 769
- [20] Zhang Q X, Guo M X, Hu X Q, Cao L Y, Zhuang L Z, Zhang J S. *Acta Metall Sin*, 2013; 49(12):1604
(张巧霞, 郭明星, 胡晓倩, 曹零勇, 庄林忠, 张济山. 金属学报, 2013; 49(12):1604)
- [21] Edwards G A, Stiller K, Dunlop G L, Couper M J. *Acta Mater*, 1998; 46(11):3893
- [22] De Geuser F, Lefebvre W, Blavette D. *Philos Mag Lett*, 2006; 86(4):227
- [23] Bryant J D. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30(8): 1999
- [24] Brandes E A. Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed. Bath: Reed Educational and Professional Publishing Lth, 1992: 73
- [25] Sha G, Möller H, Stumpf W E, Xia J H, Govender G, Ringer S P. *Acta Mater*. 2012; 60: 692
- [26] Hirata T, Matsuo S. *Trans Nat Res Inst Met*, 1973, 15(6): 271