第34卷 第4期 材 料 热 处 理 学 报 Vol. 34 No. 4
2013年 4月 TRANSACTIONS OF MATERIALS AND HEAT TREATMENT April 2013

Al-Mg-Si-Mn 合金的 TTT 曲线

李慎兰[1,2]， 黄志其[2,3]， 陈维平[1]， 刘志铭[2]， 戚文军[4]
(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院，广东 广州 510640; 2. 广东凤铝铝业有限公司，广东 佛山 528133;
3. 中南大学材料科学与工程学院，湖南 长沙 410083; 4. 广州有色金属研究院，广东 广州 510650)

摘 要: 为研究铝合金的淬火敏感性，采用分级淬火的方法测定了 Al-Mg-Si-Mn 合金的时间-温度-转化率(TTT)曲线，并与 JMatPro 软件绘制的 TTT 曲线进行了对比。利用 EDS 和 XRD 等分析手段并结合 Avrami 方程，研究了 Al-Mg-Si-Mn 合金在等温过程中的组织变化和相变动力学。结果表明: Al-Mg-Si-Mn 合金在相同温度下等温时，随等温时间的延长电导率呈上升趋势; 实验绘制和 JMatpro 软件计算得到的 TTT 曲线结果一致; 实验合金 TTT 曲线的鼻尖温度为 360 ℃，淬火敏感性较高; 在高温区和低温区的淬火敏感性较低; 动力学研究表明，实验合金中相变以针状和层片状沉淀相的增大、增厚交替为主。

关键词: Al-Mg-Si-Mn 合金; TTT 曲线; JMatPro 软件; 淬火敏感性
中图分类号: TG146.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2013)04-0057-06

TTT curves of an Al-Mg-Si-Mn alloy

LI Shen-lan[1,2], HUANG Zhi-qi[2,3], CHEN Wei-ping[1], LIU Zhi-ming[2], QI Wen-jun[4]
(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Fenglu Aluminum Co Ltd, Foshan 528133, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
4. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: To investigate the quench sensitivity of an Al-Mg-Si-Mn aluminum alloy, the time-temperature-transformation (TTT) curves of the aluminum alloy were determined by an interrupted quench method and simulated by JMatPro software, respectively. The microstructure evolution and phase transformation kinetics during isothermal treatment were studied by XRD, EDS and Avrami equation. The results show that electro-conductivity of the alloy increases with prolonging holding time at the same isothermal temperature. The TTT curves obtained by experiments are consistent with the results simulated by JMatPro software. The nose temperature of TTT curves is 360 ℃, and the quench sensitivity is very high at the tip of the nose temperature, while the quench sensitivity is lower at the lower and higher temperature zones. The phase transformation of the investigated alloy is mainly the thickening of rod or needle phases during the isothermal holding.

Key words: Al-Mg-Si-Mn alloy; TTT curves; JMatPro software; quench sensitivity

TTT(Time-Temperature-Transformation)曲线可综合反映材料在不同过冷度下的等温转变过程，对研究析出相的析出规律有重要的指导作用[1-3]。通过 TTT 曲线，可以预测合金的淬火敏感性; 在 TTT 曲线的鼻尖位置，材料的淬火敏感性最高，而曲线两侧的淬火敏感性较低。通过观察材料的 TTT 曲线，可判断材料的淬火敏感温度区间，从而制定合适的淬火工艺。但该方法实验工作量大，到目前为止国内外关于铝合金 TTT 曲线的研究很少。王岗等[4]采用分级淬火的方法测定了 6082 铝合金的 TTT 曲线，结果表明 6082 铝合金 TTT 曲线的鼻尖温度为 350 ℃，淬火敏感温度区间为 300~420 ℃。Fridlyander 等[5]通过透射电镜研究了 1420 铝合金的 TTT 和 TTP 曲线，研究发现，在 280~320 ℃范围内，固溶体分解析出 S_1 相，在 100~200 ℃范围内，以 δ′相的强化为主。Davydov 等[6]研究了 1424 铝合金的 TTT 和 TTP 曲线，发现 1424 合金的淬火敏感温度区间为 100~450 ℃，在 250~300 ℃范围内，固溶体在 15 s 的短时内分解形成 S_1 相，S_1 相的无析出临界冷却速度为 12 ℃/s。

本文测定 Al-Mg-Si-Mn 合金在不同温度下等温淬火的电导率并绘制相应的 TTT 曲线，同时与采用 JMatPro 软件绘制的 TTT 曲线进行对比; 研究等温过

收稿日期: 2012-02-21; 修订日期: 2012-06-18
基金项目: 中国博士后科学基金(2012M511552); 广东省重大科技专项(2009A080205001)
作者简介: 李慎兰(1982—)，女，博士，从事铝合金材料的研究，发表论文 20 余篇，电话: 020-87113832，E-mail: lishenlancn@163.com。

程中合金组织性能变化及淬火敏感性，并对相变动力学进行分析，从而可为实际生产工艺的制定提供理论依据。

1 实验材料及方法

实验材料为3 mm厚铝合金板材，其化学成分为(质量分数，%)：Si 1.12，Mn 0.50，Mg 0.69，Fe 0.11，Al余量。将合金板材沿挤压方向加工成30 mm×20 mm×3 mm试样，于550 ℃固溶30 min，立刻淬入不同温度的盐浴炉中等温处理后水淬，测量合金的电导率。等温处理效果以电导率来表征。盐浴炉温度为280～440 ℃(间隔20 ℃)，保温时间为0 s～48 h不等。采用D60K数字金属电导率测量仪分别对不同处理状态下合金进行电导率测试。用MAX 2500型X射线分析仪对试样的析出相进行XRD分析。在TECNAIG220型透射电子显微镜上进行显微组织观察，加速电压为200 kV。

合金的TTT曲线通过固溶-等温淬火-电导率测试的方法测定。样品固溶后淬入不同温度的盐浴中等温处理不同时间后水冷，测量试样等温处理后水冷状态的电导率(γ)。等温过程中，过饱和固溶体分解，合金电导率升高。因此，可以将合金固溶后直接水冷的电导率(γ_{min})对应等温过程过饱和固溶体零分解，电导率变化速率最大的等温温度下长时间等温48 h的电导率(γ_{max})对应等温过程过饱和固溶体完全分解，可以用电导率γ的变化来表征等温过程中过饱和固溶体分解析出相的转变量φ，进而得到等温温度-等温时间-转变分数关系，即TTT曲线。析出相转变量的计算公式如下：

$$\varphi = \frac{\gamma - \gamma_{min}}{\gamma_{max} - \gamma_{min}} \quad (1)$$

2 实验结果及分析

2.1 不同等温温度和时间对电导率的影响

实验合金在280～440 ℃等温不同时间后合金电导率的变化如图1所示。从图1可看出，实验合金电导率随等温时间的延长总体呈上升趋势：等温初期，电导率上升很快；等温后期，电导率变化不大。这主要是因为随着保温时间的延长，析出相数量逐渐增加，淬火后合金过饱和度逐渐下降，淬火态合金的电导率逐渐升高；在等温保温过程中，随温度的降低，固溶体过饱和度逐渐增大，不断析出平衡相。电导率的上升速率取决于保温温度的高低，360 ℃等温起始阶段电导率的变化很快，等温温度高于或低于360 ℃时起始阶段电导率的变化相对比较慢，反映出不同等温温度下析出相析出速度的不同。

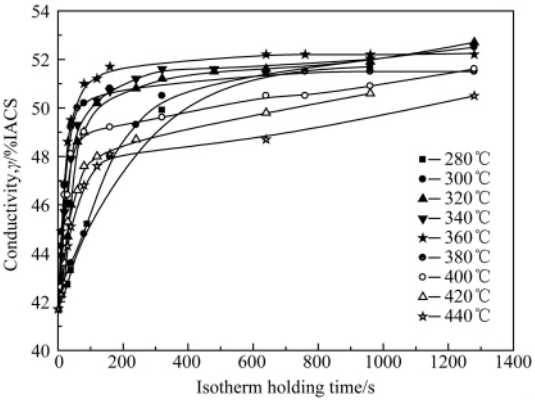

图1 不同等温温度的电导率-等温时间关系曲线

Fig. 1 Effect of isothermal treatment on electro-conductivity of the Al-Mg-Si-Mn alloy

2.2 TTT曲线的绘制

为便于给实际生产工艺的制定提供理论依据，根据图1的实验数据，采用公式(1)计算等温过程中过饱和固溶体分解的转变量。将实验合金固溶后直接水淬的电导率(41.7% IACS)对应等温过程过饱和固溶体的0分解，360 ℃等温保持48 h后水淬的电导率(55.2% IACS)对应等温过程过饱和固溶体的完全分解，利用公式(1)可以计算得到等温处理下完成不同转变量对应的电导率从而在图1中读出完成相应转变量所需等温时间(如表1所示)。在等温处理温度和时间坐标系中分别连接不同等温温度下转变10%、20%、30%、40%、50%、60%的数值点得到等值线，即为合金的TTT曲线，如图2所示。

表1 等温处理下不同转变率对应的时间(s)

Table 1 Time for the alloy to finish different transformation fraction during isothermal treatments

Temperature/℃	Time for different transformation fraction/s					
	10%	20%	30%	40%	50%	60%
440	20	33	55	97	421	1034
420	15	25	41	74	200	653
400	9	15	20	34	57	390
380	5	11	17	25	35	57
360	4	9	15	21	30	50
340	8	15	23	36	49	85
320	14	26	37	49	63	112
300	21	65	101	140	189	277
280	36	73	124	188	265	375

由图2可知，实验合金的TTT曲线呈“C”形，鼻尖

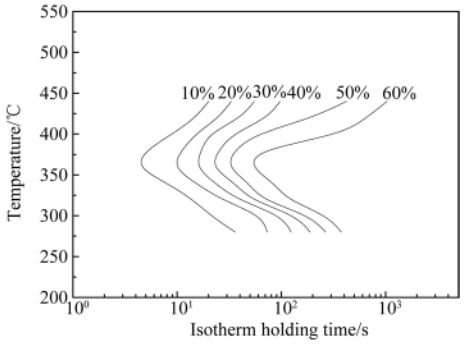

图 2　实验合金等温转变 TTT 曲线

Fig. 2　Temperature-Time-Transformation curves of the investigated alloy

温度约为 360 ℃。鼻尖附近,合金完成相应转变量所需的时间最少,即合金的淬火敏感性较高,孕育期非常短;而高温区和低温区的孕育期较长,淬火敏感性较低。

2.3　JMatPro 软件绘制的 TTT 曲线

利用 JMatPro5.1 软件绘制 Al-Mg-Si-Mn 合金的 TTT 曲线如图 3 所示。图 3 中给出了 β″、β′和 β 相在不同温度下起始转变和终了转变时间。从 JMatPro 软件模拟得到的 TTT 曲线可以看出,β″和 β′相析出所对应的的鼻尖温度为 360 ℃,与实验测得 TTT 曲线的结果一致,β 相析出所对应的鼻尖温度约为 450 ℃。应当指出,JMatPro 软件模拟给出了 β″、β′和 β 相的转变,而实际测量得到的 TTT 曲线是 β″、β′和 β 相的转变引起的电导率变化的综合效果,实验测试不可能将各个不同物相析出对电导率的影响区分开来。

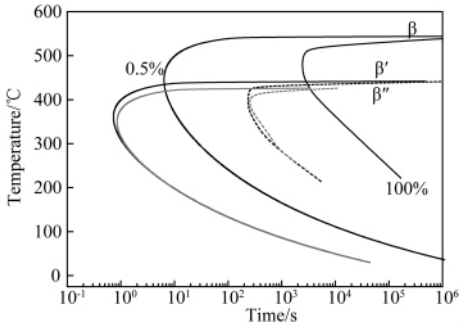

图 3　JMatPro 5.1 软件测得 Al-Mg-Si-Mn 合金的 TTT 曲线

Fig. 3　TTT curves of the Al-Mg-Si-Mn alloy simulated by JMatPro 5.1 software

Al-Mg-Si 合金时效过程中沉淀相析出顺序一般认为是[7-9]: α(SSSS) →球状 GP 区→针状 β″→杆状 β′→片状 β。但高温保温过程中,过饱和固溶体可以越过 GP 区和过渡相直接析出 β 平衡相。由实验测定和软件模拟得到的 TTT 曲线可知,360 ℃附近有利于 β″、β′相脱溶析出,因此 TTT 图在 360 ℃附近出现“鼻尖”。

2.4　XRD 及能谱分析

实验合金在 550 ℃固溶处理 30 min,然后在 360 ℃下分别等温 0 s、120 s 和 48 h 水淬后的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可看出,Al-Mg-Si-Mn 合金在 360 ℃下等温处理不同时间时,其析出相也不同。等温处理 0 s 时,合金中主要存在铝基体和 $Mn_{12}Si_7Al_5$ 相,在 360 ℃等温时效过程中 Al 基体没有变化,$Mn_{12}Si_7Al_5$ 相因热稳定性较高[10] 在等温过程中只是略有长大,而合金中 Mg_2Si 相因不断析出长大而增加。在经过 48 h 处理后,Mg_2Si 相峰强度明显增大,表明此时试样的 Mg_2Si 析出相的含量明显增多。

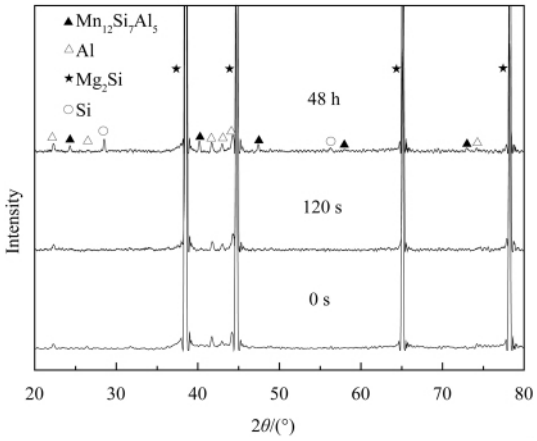

图 4　Al-Mg-Si-Mn 合金在 360 ℃等温处理不同时间后的 XRD 图

Fig. 4　XRD patterns of the Al-Mg-Si-Mn alloy after isothermal treatment at 360 ℃ for different time

图 5 给出了实验合金固溶态析出相形貌及能谱,可以看出,固溶态合金中分布着很多大小不一的析出相粒子,主要为长条状和不规则片状,这些粒子经能谱分析发现,主要是 AlSiMnFe 相,并说明这些析出相是不溶相,这与 XRD 的结果一致。

2.5　TTT 曲线相变动力学分析

合金的淬火敏感性反映了合金在淬火过程中过饱和固溶体的稳定性,其稳定性越高,越能在较低的冷却速率下将过饱和形式固定到室温,淬火敏感性越低,淬透性越高。铝合金的淬火敏感性决定于过饱和固溶体的转变动力学特性。对表 1 数据采用转变量与温度、时间关系遵守的基于唯象理论建立的 Johnson-Mehl-Avrami 相变动力学方程 $\varphi = 1 - \exp(-kt^n)$ 进行拟合[11],得到等温转变“S”曲线,其

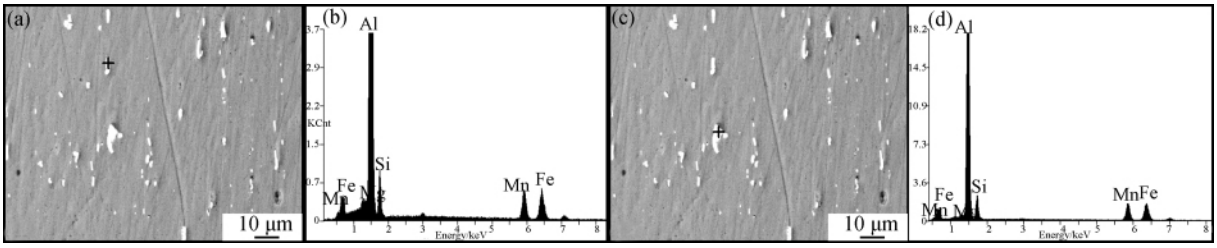

图5 合金背散射析出相形貌及能谱分析

Fig. 5 BSE micrographs and EDS analyses of rod like (a), (b) and platelet particle (c), (d)

中 φ 为相转变体积分数，t 表示转变时间，k 与相变温度及原始相的成分和晶粒大小等相关，n 决定于相变类型和形核位置，结果见图6所示。通过图6拟合得到各等温温度下的 k 和 n 值，如表2所示。从图6可以看出，转变开始时速度较慢，随着等温时间的延长速率变快，转变快要结束的时候速率又变慢，直到转变结束。

从相变动力学方程可以看出，k 值越大意味着形核长大越快，转变越快[12]。当温度由440 ℃降低至280 ℃时，实验所得 k 值先增大后减小，在温度为360 ℃时达到最大值0.0388。这说明360 ℃附近中温等温下相转变最快，高温和低温等温转变较慢；中温区淬火敏感性最高，高温区和低温区的淬火敏感性较低。这与实验合金的TTT曲线相符。

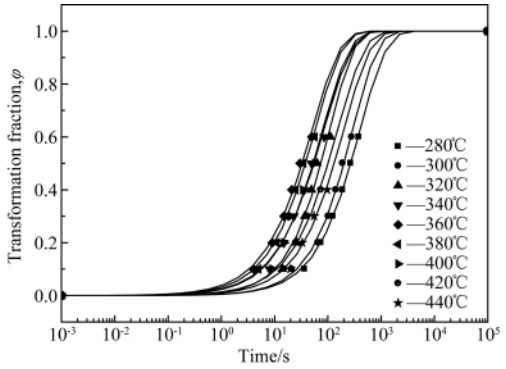

图6 合金不同温度等温转变的S曲线

Fig. 6 S curves of isothermal transformation at different isothermal temperatures

表2 不同等温温度下拟合得到的 k、n 值

Table 2 The k and n values obtained by Johnson-Mehl-Avrami equation fitted at different temperature

Temperature /℃	440	420	400	380	360	340	320	300	280
k	0.01012	0.01347	0.02328	0.03143	0.0388	0.02538	0.01159	0.00512	0.00499
n	0.86622	0.85478	0.8553	0.85073	0.82581	0.82617	0.95032	0.92718	0.88236

文献认为[12-13]，当 $n=0.5$ 时，过饱和固溶体脱溶主要是片状物增厚，当 $n=1$ 时，主要为针状物增厚。而通过拟合得到的 n 值介于0.5到1之间，在360 ℃时最小，高温或低温下 n 值越大，这就意味着在脱溶沉淀过程中存在着不同增长方式的交替。依据动力学定律，对于长程扩散控制的相变过程，$0.5<n<1$ 表示实验合金中相变为针状和层片状沉淀相的增大、增厚交替为主。在360 ℃下等温时 n 值最小，表明在360 ℃下完成针状相长大所需要的时间最短，淬火敏感性高；较高或较低如440 ℃和280 ℃时，合金在初期有较长时间内以针棒状相长大，其转变时间要长于360℃，淬火敏感性较低，故 n 值较大。

若将析出相体积分数为5%定义为合金转变开始，将95%定义为相变结束，由公式(2)可求得各个温度下等温处理时相变开始与结束时间 t，并得到实验合金等温转变动力学开始和结束曲线如图7所示。

$$t=\exp\left(\frac{1}{n}\left(-\frac{\ln(1-\varphi)}{k}\right)\right) \tag{2}$$

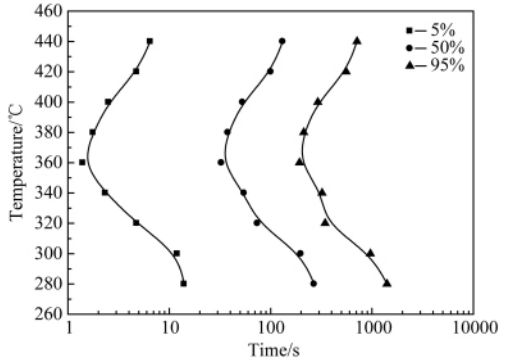

图7 合金等温转变动力学开始曲线和结束曲线

Fig. 7 The start and finish curves of isothermal transformation kinetics for the Al-Mg-Si-Mn alloy

实验合金等温转变动力学开始和结束曲线呈“C”形，这是由于合金的等温转变过程是一个形核长

大的过程,过饱和固溶体的脱溶过程是一个扩散过程[14-15],其脱溶速度和温度的关系也具有“C”曲线的特点,即由于过冷度与原子扩散速度这两个因素的相互制约,合金元素在铝基体中的溶解度随温度降低而减小,过饱和固溶体在淬火过程中可能会发生脱溶析出相,但析出速度取决于温度。在高温区间,由于过饱和度小,脱溶析出的驱动力很小,析出相主要通过非均匀形核析出,虽然溶质原子扩散速度大,但形核率很小,脱溶析出速度很小; 在低温区间,虽然过饱和度较大,析出驱动力大,但由于温度较低,溶质原子扩散速度小,析出相长大速度慢,故脱溶析出速度很小; 只有在中温区间既有一定的驱动力,温度又较高,溶质原子扩散速度较大,因此,脱溶析出速度较大,从而使得脱溶析出速度在某一温度达到最大值[16-19],因此曲线鼻尖出现在 360 ℃附近中温区域。而孕育期的长短则表示过饱和固溶体稳定性的高低,从而反映了合金淬火敏感性的低与高。从 TTT 曲线可以看出,在鼻温处孕育期最短,过饱和固溶体最不稳定,脱溶析出速度最快,合金的淬火敏感性最高; 在高温和低温区孕育期较长,合金的淬火敏感性较低。

3　结论

1) 对比研究表明,测得实验 Al-Mg-Si-Mn 合金的 TTT 曲线和 JMatpro 软件计算得到的 TTT 曲线的结果是一致的,TTT 曲线呈“C”形,鼻尖温度为 360 ℃,在鼻尖温度附近,淬火敏感性很高,孕育期极短,而低温区和高温区的淬火敏感性较低,孕育期较长;

2) 动力学研究表明,Al-Mg-Si-Mn 合金中相变为针状和层片状沉淀相的增大、增厚交替为主。在鼻温附近时,相变初期很短时间内就完成针棒相长大; 较高或较低温时,相变初期很长时间内以针棒状相长大为主。

参　考　文　献

[1] 李红英,唐　宜,曾再得,等. Al-Zn-Mg-Cu 合金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,et al. Testing of continuous cooling transformation curve of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2008,18(9):1613 - 1621.

[2] 李红英,王晓峰,唐宜,等. 7A04 铝合金连续冷却转变曲线的测定[J]. 中国有色金属学报,2010,20(4):640 - 646.
LI Hong-ying,WANG Xiao-feng,TANG Yi,et al. Measurement of continuous cooling transformation curves of 7A04 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2010,20(4):640 - 646.

[3] 李红英,赵延阔,唐　宜,等. 6082 铝合金 CCT 图的测定及应用[J]. 金属学报,2010,46(10):1237 - 1243.
LI Hong-ying,ZHAO Yan-ge,TANG Yi,et al. Determination and application of CCT diagram for 6082 aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica,2010,46(10):1237 - 1243.

[4] 王　岗,尹志民,赵　凯,等. 6082 铝合金的 TTT 曲线及其研究[J]. 材料科学与工艺,2011,19(4):84 - 88.
WANG Gang,YIN Zhi-min,ZHAO Kai,et al. TTT curves of 6082 aluminum alloy and its application[J]. Materials Science and Technology,2011,19(4):84 - 88.

[5] Fridlyander J N,Kolobnev N I,Khokhlatova L B,et al. Peculairities of structural formation in 1420 alloy steels[J]. Aluminum,1992,68(4):334 - 336.

[6] Davydov V G,Ber L B,Kaputkin E Ya,et al. TTT and TTP diagrams for quench sensitivity and ageing of 1424 alloy[J]. Materials Science and Engineering A,200,280(1):76 - 82.

[7] Marioara C D,Andersen S J,Jansen J,et al. The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β″ phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy[J]. Acta Materialia,2003,51(3):789 - 796.

[8] Vedani M,Angella G,Bassani P,et al. DSC analysis of strengthening precipitates in ultra fine Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Thermal Analysis,2007,87(1):277 - 284.

[9] Niranjani V L,Hari Kumar K C,Subramanya Sarma V. Development of high strength Al-Mg-Si AA6061 alloy through cold rolling and ageing[J]. Materials Science and Engineering A,2009,515(1 - 2):169 - 174.

[10] 金　曼,刘立坤,邵光杰. 热处理对 6082 Al-Mg-Si 合金组织和性能的影响[C]//第九次全国热处理大会论文集,大连: 大连理工大学,2007: 160 - 163.

[11] Porter D A,Easterling K E. Phase Transformations in Metals and Alloys[M]. London: Chapman & Hall Press,1992: 263 - 381

[12] 肖纪美. 合金相与相变[M]. 北京: 冶金工业出版社,2004: 310 - 312.

[13] Shang B C,Yin Z M,Wang G,et al. Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy[J]. Materials and Design,2011,32(7):3818 - 3822.

[14] 刘胜胆,张新明,游江海,等. 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-ming, YOU Jiang-hai, et al. TTP curves of 7055 aluminum alloy and its application [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2034 - 2039.

[15] 张新明,刘文军,刘胜胆,等. 7050 铝合金的 TTP 曲线 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 861 - 868.
ZHANG Xin-ming, LIU Wen-jun, LIU Sheng-dan, et al. TTP curve of aluminum alloy 7050 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 861 - 868.

[16] 李培跃,熊柏青,张永安,等. 7050 铝合金淬火特性与微观组织 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 514 - 521.
LI Pei-yue, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, et al. Hardenability characteristic and microstructure of 7050 Al alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 514 - 521.

[17] Dolan G P, Robinson J S. Residual stress reduction in 7175-T73, 6061-T6 and 2017-T4 aluminuim alloys using quench factor analysis [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153 - 154: 346 - 351

[18] 刘胜胆,张新明,黄振宝,等. 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-ming, HUANG Zhen-bao, et al. Quench sensitivity of 7055 aluminum alloy [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(5): 846 - 849.

[19] 熊柏青,李锡武,张永安,等. Al-Zn-Mg-Cu 合金的淬火敏感性 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2631 - 2638.
XIONG Bai-qing, LI Xi-wu, ZHANG Yong-an, et al. Quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2631 - 2638.