



天津中德应用技术大学
Tianjin Sino-German University of Applied Sciences

本科生毕业设计

热冲压专用 500MPa 级高强铝合金开发及热处理工艺研究

**Development and Heat Treatment of High Strength 7 Series
Aluminum Alloy for Hot Stamping**

姓 名 何晓龙

学 院 机械工程学院

专 业 材料成型及控制工程

指导教师 王立娟

职 称 正高级工程师

完成时间 2023 年 5 月

天津中德应用技术大学
本科生毕业设计（论文）的声明

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文），是本人在指导教师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本毕业设计（论文）的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或没有公开发表的作品内容。对本设计（论文）所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本毕业设计（论文）原创性声明的法律责任由本人承担。

毕业设计（论文）作者签名：

2023年 5月 26日

本人声明：该毕业设计（论文）是本人指导学生完成的研究成果，已经审阅过设计（论文）的全部内容，并能够保证题目、关键词、摘要部分中英文内容的一致性和准确性。

毕业设计（论文）指导教师签名：

2023年 5月 26日

摘 要

近年来为了响应国家出台的节能减排政策，越来越多的汽车开始向轻量化发展，铝合金材料因此被应用到汽车制造中。而 7 系铝合金的高比强度和吸能性相比其他铝合金优势明显，是理想的汽车结构件材料。但要在汽车产业中应用，7 系铝合金目前还存在热冲压过程中固溶时间长，淬火敏感性高的技术难题。为此本文通过对主合金元素、微合金元素和热处理技术的协同控制，改善合金的组织及性能，获得一种满足汽车强度需求，具备短时固溶性和低淬火敏感性的 7 系铝合金材料，论文的主要研究内容如下：

基于强度要求，设计了四组不同主合金元素与微合金元素的铝合金成分；根据 JMATPRO 软件的热力学相图计算结果，进行了四组合金典型析出相的含量分析；测试了实际试样的力学性能，明确了四组合金均能达到 500MPa 强度要求。

研究了不同均匀化制度对合金微观组织的影响，基于 DSC 结果，确定了四组合金的最佳均匀化制度为 470°C/24h；基于非平衡相溶解程度，通过 SEM, EDS, 对比分析了残留相变化，进一步验证了均匀化制度的可行性。

开展了固溶制度及微量合金元素对固溶效果的影响研究，通过对比在 490°C 固溶温度下，不同固溶时间的四组铝合金硬度变化及电导率变化，确定了最佳固溶时间为 10min；通过对比在 10min 的固溶时间，不同固溶温度下四组铝合金的硬度，第二相面积、数量变化，确定了最佳固溶温度为 490°C；对比了在 480°C、490°C、500°C 下，三种 7075 合金晶粒度的变化，结果表明：随着固溶温度逐渐上升，三种合金的晶粒尺寸不断增大，其中，含 Zr 和 Cr 的 7075 合金涨幅较缓，在下 490°C/10min 的固溶制度下，添加了 Zr 的 7075 合金晶粒尺寸最细小均匀，为 25.89 μm 左右。

研究了固溶后冷却方式对合金力学性能的影响，对比了四种合金在水冷和空冷冷却时的硬度及强度，结果表明：水冷时四组合金整体力学性能更好，其中，7055 合金的力学性能最好，拉伸和屈服强度分别达到了 503MPa 和 568MPa，在三种 7075 合金中，添加了 Cr 的 7075 合金淬火敏感性最高，添加 Zr 的 7075 合金次之，未添加微合金元素的 7075 合金淬火敏感性最低。

总之，本文研究了在汽车结构件领域，适用于热冲压成形的 7 系铝合金制备工艺，明确了微合金元素，均匀化制度，固溶制度及淬火方式对合金组织和性能的影响规律，对于 7 系铝合金缩短固溶时间和降低淬火敏感性提供了一定的理论基础，从而对汽车行业优化其车身结构，在汽车车身结构上推广 7 系高强铝合金，实现汽车的轻量化起到一定的推动作用。

关键词：7 系铝合金；热冲压；微合金元素；固溶制度；淬火敏感性

ABSTRACT

In recent years, in response to the national policy of energy conservation and emission reduction, more and more cars have started to develop towards lighter weight, and aluminium alloys are therefore used in automotive manufacturing. Compared with other series of aluminium alloys, the high specific strength and energy absorption of 7 series aluminium alloys have obvious advantages over other alloys, making them ideal materials for automotive structural parts. However, in order to be used in the automotive industry, 7-series aluminium alloys currently have the technical problems of long solid solution time and high quenching sensitivity during hot stamping. To this end, this paper aims to improve the organisation and properties of the alloy by synergistically controlling the main alloying elements, micro-alloy elements and heat treatment techniques to obtain a 7-series aluminium alloy material with short solid solution time and low quench sensitivity that meets the strength requirements of automobiles:

Based on the strength requirements, four groups of aluminium alloy compositions with different main alloying elements and micro-alloy elements were designed; the analysis of the typical organisation of the four groups of alloys was carried out according to the results of thermomechanical phase diagram calculations by JMATPRO software; the mechanical properties of the actual specimens were tested, and it was clear that all four groups of alloys could meet the strength requirements of 500 MPa.

The effect of different homogenisation systems on the microstructure of the alloy was investigated. Based on the DSC results, the optimum homogenisation system for the four combined metals was determined to be 470°C/24h; based on the degree of dissolution of non-equilibrium phases, the feasibility of the homogenisation system was further verified by SEM, grain size, comparative analysis of residual phases, and grain size.

The effect of solid solution system and trace alloying elements on the effect of solid solution was investigated. By comparing the changes in hardness and electrical conductivity of four groups of aluminium alloys at different solid solution temperatures at 470°C, the optimum solid solution time was determined to be 10min; by comparing the changes in hardness, second phase and grain size of four groups of aluminium alloys at different solid solution temperatures at a solid solution time of 10min, the optimum solid solution The results showed that the grain size of 7075 alloy with Zr and Cr increased gradually with the increase of temperature, and the grain size of 7075 alloy with Zr added increased slowly.

The effect of cooling mode on the mechanical properties of the alloys after solid solution was investigated, and the hardness and strength of the four alloys were compared between water cooling and air cooling. The results showed that the overall mechanical properties of the four alloys were better when water cooling, among which, 7055 alloy had the best mechanical properties, with tensile and yield strengths reaching 503 MPa and 568 MPa, respectively. Among the three 7075 alloys, the 7075 alloy with Cr added had the highest quenching sensitivity, the 7075 alloy with Zr added was the next most sensitive, and the 7075 alloy without microalloying elements added had the lowest quenching sensitivity.

In conclusion, this paper investigates the preparation process of 7-series aluminium alloys suitable for hot stamping and forming in the field of automotive structural parts, and clarifies the influence of micro-alloy elements, homogenisation system, solid solution system and quenching method on the organisation and properties of the alloy. This will help the automotive industry to optimise its body structure and promote the 7-series high-strength aluminium alloy in the automotive body structure to achieve the light weight of automobiles.

Key word:7 series aluminum alloy;Hot stamping;Alloy elements;Solution time;Quenching sensitivity

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 7系铝合金的均匀化工艺	3
1.3 7系铝合金的短时固溶处理	3
1.3.1 固溶温度	4
1.3.2 加热速度	4
1.3.3 国内外研究现状	4
1.4 7系铝合金的淬火敏感性	6
1.4.1 合金元素	6
1.4.2 淬火速率	6
1.4.3 国内外研究现状	7
1.5 本论文的研究目的及研究内容	8
1.5.1 研究目的	8
1.5.2 研究内容	8
第二章 材料及实验方法.....	9
2.1 实验材料	9
2.2 实验路线	9
2.3 均匀化工艺实验	9
2.4 固溶工艺实验	10
2.5 淬火敏感性实验	11
2.6 性能检测	11
2.6.1 力学性能测试	11
2.6.2 硬度及电导率测试	11
2.7 显微组织分析	11
2.7.1 金相组织观察 (OM)	11
2.7.2 扫描电镜组织观察 (SEM)	12
第三章 合金成分设计.....	13
3.1 合金成分初步设计	13
3.2 热力学相图计算	13
3.3 试样验证	15

3.4 本章小结	15
第四章 均匀化工艺及微合金元素对均匀化效果的影响	16
4.1 均匀化热处理温度	16
4.2 均匀化保温时间	16
4.3 合金均匀化组织分析	18
4.4 本章小结	20
第五章 固溶工艺及微合金元素对固溶效果的影响	21
5.1 固溶工艺对组织性能的影响	21
5.1.1 固溶时间对性能的影响	21
5.1.2 固溶温度对组织性能的影响	22
5.1.3 温度和时间对材料性能的拟合分析	25
5.2 微合金元素对晶粒度的影响	26
5.3 本章小结	28
第六章 淬火敏感性实验结果分析	29
6.1 微合金元素对硬度的影响	29
6.2 微合金元素对强度的影响	29
6.3 本章小结	30
第七章 结论	31
参考文献	32
致谢	34
附录	35
附录一 中文译文及外文资料	35

第一章 绪论

1.1 引言

近年来，随着汽车节能减排要求的不断提高，汽车行业必须在能源和环境这两个方向上来进行发展。在应对能源和环境危机的过程中，汽车的轻量化技术是一项行之有效的措施，这对于汽车行业的可持续发展至关重要。如图 1-1，在各种轻量化技术中，最简单有效的方法就是采用使用轻量化的材料^[1]。



图 1-1 汽车的轻量化措施^[1]

铝合金因为有着极高的比强度、良好的成形性和较好的吸能性等优点已成为现在汽车轻量化发展的首选材料。铝合金每立方厘米仅重 2.7g 左右，而同体积的钢材，重量都至少在 7g 以上，目前传统的汽车制造商，其汽车上 200MPa 至 500MPa 的高强钢占比达到了一半以上，如果现研制出一种 500MPa 的铝合金板材对这部分钢板完成替换，那么便可以让汽车大幅度地减重。据研究，若将车辆总质量降低 10%，则可使燃油效率提升 6-8%，同时尾气排放量也可减少 4%^[2]。目前，5 系铝和 6 系变形铝合金因为具有很好的成形性已成功在汽车车身中进行应用，但其强度太低还不能满足汽车当中对强度有更高要求的结构件，如汽车的 A 柱，B 柱等。拥有高强度的 7 系铝合金则是现在作为替换汽车钢结构件的热门潜在材料。现今 7 系铝合金的强度普遍都在 500MPa 以上，北美研制的 7090 铝合金^[3]最高强度为 855MPa。由此可见，7 系铝合金的强度已可以满足汽车结构件的强度要求。并且，用 7 系铝合金作为汽车结构件时，其吸能性优势十分明显。在发生事故时，铝合金的结构件可以为驾驶员吸收撞击时所产生的的大部分能量，从而保护驾驶员免受伤害，进一步提高车辆的安全性能。图 1-2 为凯迪拉克 CT6 车身铝合金的分布图，车身上约有 100 个铝合金构件。

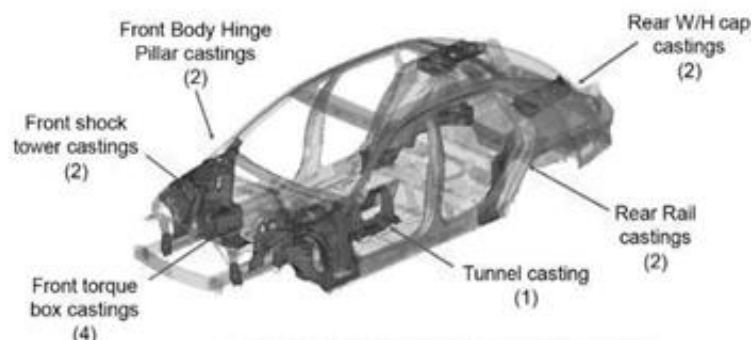


图 1-2 Cadillac CT6 车身铝材分布图

目前，铝合金的成形工艺可分为两种主要方式，一种是采用冷成形工艺，另一种则是采用热成形工艺。7 系铝合金在室温下的成形因为塑性差、回弹难以控制、尺寸精度难以确定等缺点而没有在汽车产业中广泛应用，而热成形则可以解决这些问题。据相关研究表明，在高温条件下，铝合金板材的成形性会显著提高，有助于零件的成形^[4]。此外，即使是在冷成形工艺中，需要使用多道工序才能成形的零件，也可以一次性完成成形，因此，对于形状较为复杂、强度要求比较高的车身构件，企业一般使用热成形的工艺方式来进行成形。热成形工艺不仅可以显著地降低高强铝合金的不均匀变形，同时还可较好地抑制铝合金室温成形回弹所带来的精度问题^[5]。在铝合金热成形工艺当中，冲模成型一体化技术（简称 HFQ）较为主流，它解决了传统热冲压成形构件成形后进行固溶、淬火、时效处理会产生热变形^[6]，导致构件的精度、表面质量降低等问题。图 1-3 为 HFQ 技术的工艺流程图，该技术首先将铝合金板料加热至固溶状态，再由机器人将高温板料迅速转移到模具中，在冲压的同时进行淬火，保压一段时间后进行人工时效。

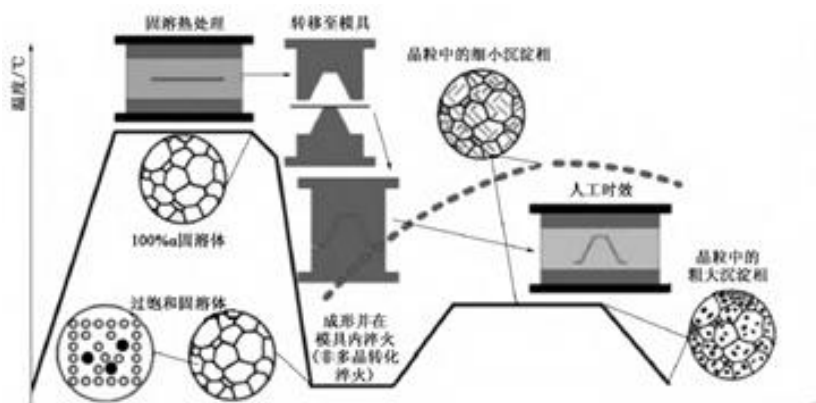


图 1-3 HFQ 热冲压技术流程图

HFQ 技术虽然能够将铝合金的延展性进行提升，同时改善构件的质量，但工艺中固溶热处理时间过长，在整个工艺流程中占了较多的时间，会导致车间的生产效率低下，难以适应现代冲压车间流水线作业的快速工序节拍。另外，随着厚板厚度方向尺寸的增加，淬火过程中，心部的冷却强度不够，导致其过饱和固溶度降低，时效强化效果大幅

下降，出现淬不透的现象。同时厚板淬火过程中为了降低淬火残余应力，还会适当降低冷却强度，从而导致淬透性问题更加突出。

本课题基于当前汽车领域对高强铝合金及冲模成型一体化的迫切需求，开展适于热冲压的铝合金制备技术研究，通过对主合金元素、微合金元素和热处理技术的协同控制，突破 7 系铝合金短时固溶性、淬火敏感性的技术难题，获得一种适用于热冲压专用的 500MPa 级高强铝合金材料。从而对汽车行业优化其车身结构，广泛应用 7 系高强铝合金车身结构件，实现汽车的轻量化起到一定的推动作用。

1.2 7 系铝合金的均匀化工艺

由于 7 系铝合金中的合金元素含量较高且成分复杂，因此容易产生铸造组织的显微偏析和铸造热应力，并且在铸锭中生成出粗大的第二相，如 η 相、S 相、T 相或 θ 相等。这些粗大的第二相会使组织呈现网格状结构，影响加工制造，并会降低合金的整体性能。同时，它们还很容易成为裂纹的诱发源，并为裂纹的衍生提供诸多路径。均匀化工艺即是将铸态合金加热到接近固相线的温度，再将其保温数小时不等，待完全溶解这些可溶解的第二相，形成细小质点的过饱和固溶体后即代表均匀化完成。

1.3 7 系铝合金的短时固溶处理

固溶处理是将合金加热至过烧温度以下某温度，保持一定的加热时间，在热作用下，使得粗大第二相最大范围溶进基体中，然后对材料进行快速冷却，从而让材料达到一种过饱和固溶体的状态。图 1-4 为 7050 合金不同固溶时间下的 SEM 对比图。图 1-4 (a) 为未进行固溶处理时的 SEM 图，其中分散有大量粗大的第二相，图 1-4 (b) 为固溶 30min 后的 SEM 图，第二相明显减少，图 1-4 (c) 为固溶 120min 后的 SEM 图，可以看到第二相继续减少，但减少幅度相比于前 30min 来说并不大^[7]。

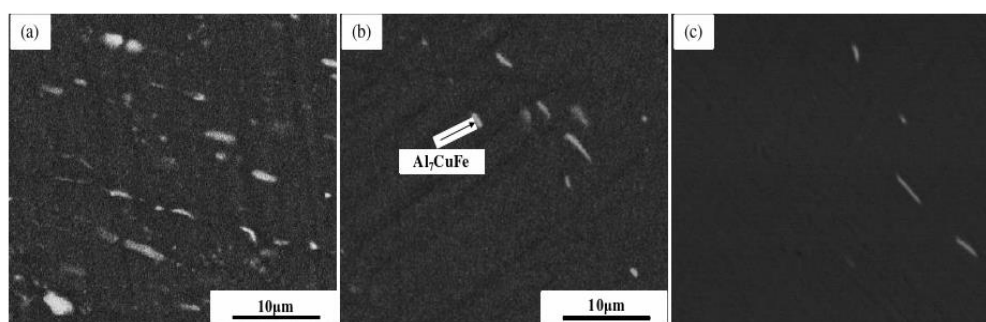


图 1-4 7050 铝合金第二相分布图^[7]

(a) 未固溶；(b) 固溶 30 min；(c) 固溶 120min

7 系铝合金在热冲压固溶处理中，由于受扩散系数、加热温度、加热速度等原因影响，第二相融进基体所需时间较长，对于汽车这些以效率至上、讲究性价比的企业来说，显然在生产线上不可能拥有太多固溶时间来等待第二相融入基体。且若固溶时间过

长，还会使在固溶过程中铝合金材料的再结晶百分比持续增大，导致形变强化的效果大幅衰弱，合金发生再结晶软化，如图 1-5。

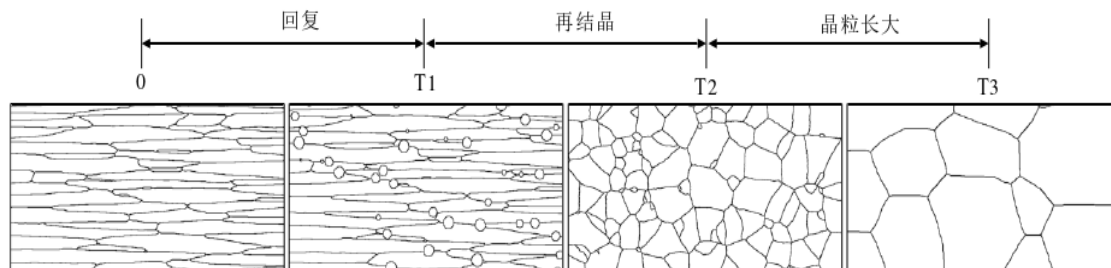


图 1-5 7055 铝合金固溶过程中显微组织变化示意图^[7]

对此，则需要一项快速固溶技术来缩短固溶时间，研究人员对于快速固溶处理技术主要进行了固溶温度和加热速度两个方面的研究。

1.3.1 固溶温度

理论来说，固溶温度应该尽可能高，以便增加扩散系数和提高扩散速度，从而加快合金的固溶过程。但是，固溶温度不能过高，一旦高于过烧温度，会导致合金组织的再结晶和相变，从而削弱合金的性能。因此，一般采用实验方法来确定尽可能高的固溶温度，例如使用差式扫描量热法 DSC 来确定过烧温度，并选择接近但低于过烧温度的数值作为固溶温度^[8]。

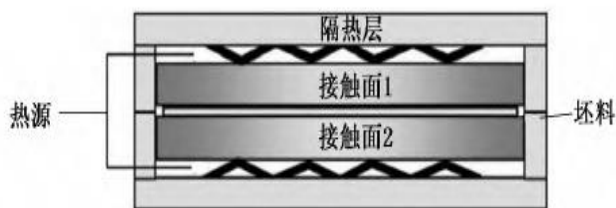
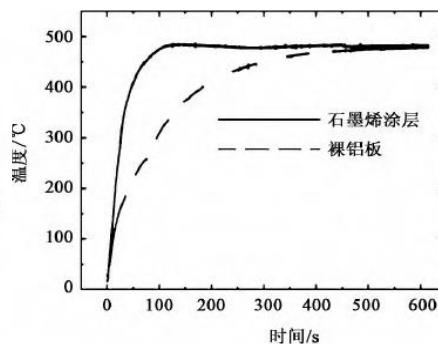
1.3.2 加热速度

加热速度应越快越好。文献表明，未加工铝板和表面粗糙的铝板的发射率分别为 0.09 和 0.28^[9]。这意味着铝板对热辐射的吸收率较低，辐射加热速度比较慢，因此将铝板加热至固溶温度的时间较长，使得整个固溶时间也相应延长。所以应该选择一种快速的加热方式，缩短将铝板加热至固溶温度所用的时间。目前，快速加热的主流方式有以下几种：强对流加热、盐浴加热、导电式加热、感应加热、火焰加热、接触式加热。

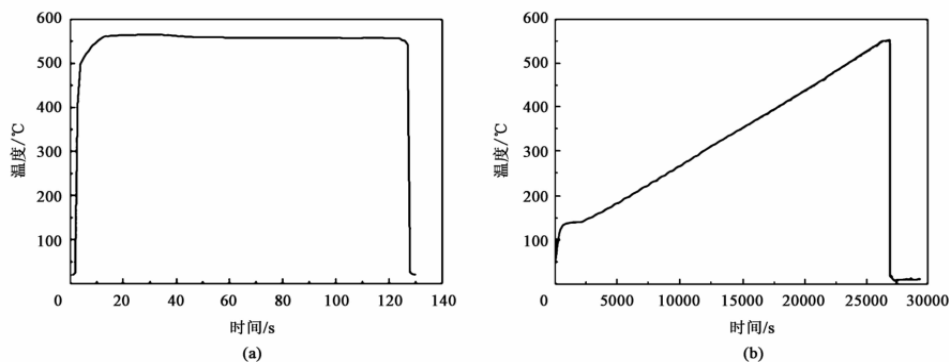
1.3.3 国内外研究现状

王子健等^[10]提出了一种铝合金接触固溶的方法并设计了一套接触固溶的装置，如图 1-6，该装置通过两块高温板固定板料，利用热传导让板料快速的升温^[11]。接触固溶不仅可以减少铝合金的固溶时间，还能提高板料受热的均匀性。

文献^[12]提出了一种给铝合金表面添加涂层的方法，并用 7075 合金进行了对比实验，实验结果如图 1-7。该实验验证在铝合金的表面涂抹石墨烯减少固溶时间，缩短铝合金产品的生产周期；此外，在板料表面涂抹石墨烯还能起到润滑作用，有效降低模具的磨损程度。

图 1-6 接触加热原理图^[11]图 1-7 7075 铝合金固溶实验结果^[12]

Wang X 的团队^[13]对 Al-Mg-Si-Cu 合金使用加热炉和盐浴炉在 555℃ 的温度下进行固溶处理，如图 1-8，平均加热速度分别是 3600℃/min 和 1℃/min，该实验结果表明：盐浴加热完成固溶仅需要 2min。但是盐浴加热由于存在环境污染和危害人体健康的原因，想要应用于高强铝合金的热冲压生产并不现实。

图 1-8 盐浴炉 (a) 和加热炉 (b) 的加热曲线^[13]

徐晓峰等^[14]采用加热炉结合脉冲电流的方式对 7075 铝合金固溶热处理，发现提前使用脉冲电流对合金进行处理可以有效的降低能障和扩散激活能，提高扩散系数，从而缩短固溶时间。

Maeno T 等^[15]采用导电加热和炉内温差加热对 2024 和 6061 铝合金板料进行固溶热处理，结果表明：导电加热约 3s 即可完成固溶，炉内温差加热完成固溶需要 30-420s，在此过程中，炉内温度分布不均还会导致合金晶粒粗大，组织异常以及力学性能下降。但是导电加热对板料形状的限制以及加热温度均匀性的不足，再加上铝合金本身的电阻率较低，因此导电加热并不适用于高强铝合金的热冲压生产。

Shao Z 等^[16]使用火焰加热对铝合金板料进行固溶处理，结果表明：该方法的加热速度可到达 600℃/min。但该方法对喷嘴的布置有着极为严格的要求，布置不当会造成板料的受热不均，因此还有待进一步的改善。

综合看来，想要实现高强铝合金板料在热冲压中的快速固溶处理，给铝合金增加涂层并配合强对流加热和使用接触加热是两种有效的方案。

1.4.7 系铝合金的淬火敏感性

厚板铝合金的淬火速率在不同的厚度方向上会有所不同，导致基体中溶质原子的析出也有不同。此外，合金表面的淬火速率更高，基体维持着高过饱和度，这导致时效后会有大量的 η 强化相析出。从使得合金的力学性能大幅提高；合金芯部淬火速率则相对缓慢，导致时效后形成粗大的 η 相，降低了合金的力学性能，进而会使厚板铝合金结构件的整体性能不均匀，表现出淬火敏感性^[17]。淬火的敏感性受到多种因素的影响，包括但不限于合金成分、熔铸工艺、塑性变形、热处理和微观组织等，而其中合金元素和淬火速率对其影响最为显著。

1.4.1 合金元素

在合金元素方面，7系铝合金中的 Zn、Mg 和 Cu 元素溶入铝基体后，这些添加元素的原子置换部分 Al 原子的位置，如图 1-9。在 7 系铝合金中，Al 原子半径和 Cu 原子半径分别为 1.429Å 和 1.276Å，Cu 原子半径约比 Al 原子半径的小 10.7%，经固溶处理后，Cu 原子会溶入铝基体和部分 Al 原子进行替换，铝基体的面心立方晶格会因此发生收缩，导致出现相对应的晶格畸变能。而晶格畸变能会影响过饱和固溶体的稳定性，进而影响时效时析出的第二相的面积及尺寸，从而影响合金的淬火敏感性^[18]。当温度升高或时间延长时，过饱和固溶体间出现明显的扩散现象，使其体积分数增大，造成晶界处溶质浓度减小，引起过饱和固溶体被大量溶解。随着淬火析出相面积和尺寸的增大，相应的淬火敏感性呈现出逐渐增强的趋势。

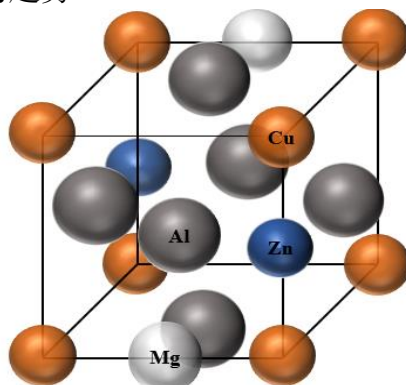


图 1-9 7 系铝合金晶格示意图

1.4.2 淬火速率

就淬火速率而言，为了减少过饱和固溶体脱溶程度，使得合金淬透性较高，淬火速率应尽可能大，但是厚板淬火过程中沿其厚度有温度梯度，且温度梯度越大残余应力也越大。为了减小淬火残余应力通常在拟定淬火工艺时首先应得到合金 TTP 曲线。还必须考虑到合金淬火敏感性，因此有临界淬火速率。如果淬火速率超过临界值，过饱和的固溶体可滞留到室温；如果淬火速率低于临界值，过饱和固溶体就会脱溶析出 η 相而使合金淬透性下降^[19]。图 1-10 是 7055 铝合金最大硬度 90% 的 TTP 曲线，其“鼻尖”温度约

355°C，淬火敏感温度范围在 210–420°C 之间，该范围内合金淬火热率对合金最终性能的影响很大，但高温或低温冷却速率的影响不大。所以为了确保合金具有良好的力学性能，淬火过程中可迅速冷却经过敏感温度范围，高温及低温范围内冷却速率均可适当降低。这不仅能减少淬火敏感性对合金性能造成的影响，而且残余应力也能得到一定程度的降低。

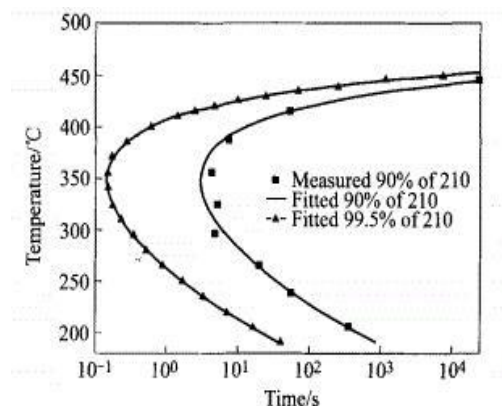


图 1-10 7055 铝合金 TTP 曲线^[19]

1.4.3 国内外研究现状

张新明等^[22]就淬火敏感性问题对 4.10 和 4.67 两种 Zn/Mg 质量比的 7 系铝合金开展了研究。研究发现，在 120°C 时效温度下，随着时效处理时间的增加，铝合金的淬火敏感性呈现下降的趋势，Zn/Mg 质量 4.67 比 Zn/Mg 质量 4.10 的合金淬火敏感性低 7–11%；同样，刘胜胆^[23]的团队也对 Zn/Mg 比和 7 系铝合金淬火敏感性的关系这一问题作了研究，获得了大致一致的结论。许晓静^[24]等人通过研究发现 Zn/Mg 比高于 4.4 的 7085 铝合金拥有更优越的淬透性。

祁小红等^[25]通过研究微量 Sc 对 7085 铝合金淬火敏感性的影响发现，Sc 在铝基体中形成的 $Al_3(Sc,Zr)$ 粒子对于位错和亚晶界的固定及再结晶的抑制都有着不错的表现。而位错、亚晶界和晶界处的能量都较高，有利于第二相的形核；同时， $Al_3(Sc, Zr)$ 粒子还为粗大的 η 相提供非均匀形核质点，而 η 相的会消耗基体中的溶质原子，进而使沉淀强化相的析出密度下降，合金的淬火敏感性也因此上升。刘赞等^[26]人对 Al-Zn-Mg 合金中 Sc、Zr 元素复合添加量的影响进行了研究，得到了大致相同的结论。

CHIU 等^[27]人通过研究 Cu 和 Zn 两种元素和 Zr 对 7 系铝合金淬火敏感性的影响发现，用 Zr 代替 Cr 或者提高 Zn 元素的含量会让合金的淬火敏感性变弱。

DENG 等^[28]人对 Mg 含量对 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金淬火敏感性的影响进行了研究，研究表明，提高 7085 合金中 Mg 含量会 η 相的析出增多，从而导致析出温度的峰值会有所上升以及温度区间的扩大，进而出现淬透层深度下降和淬火敏感性升高的问题。

LIN^[26]等^[29]人通过在 Al-Zn-Mg-Zr 系合金中添加 Ge 元素，发现微量 Ge 就可以捕捉到大量的空位，降低 Ge 合金中粗大的弥散体数量，从而降低了合金的淬火敏感性。

综上所述，在一定的条件下，增加 Zn/Mg 元素的比例，减少 Mg、Cu 元素的含量，通过 Zr 元素替代 Mn、Cr 元素以及添加微量 Ge 元素，都能减小铝合金的淬火敏感性。而 Sc、Zr 与 Fe、Si 等杂质的复合添加会提高铝合金的淬火敏感性。

1.5 本论文的研究目的及研究内容

1.5.1 研究目的

（1）通过调整主合金元素比例及添加合金元素增大合金的扩散系数、优化热处理工艺的方法进而减少 7 系铝合金的固溶时间。

（2）通过添加相关合金元素和改变主合金元素含量，降低合金的晶格畸变能；同时优化合金淬火方案，以此降低 7 系铝合金的淬火敏感性。

1.5.2 研究内容

（1）基于强度准则，根据 500MPa 性能及热冲压性要求，通过 JMATPRO 软件，设计四种不同成分 7 系铝合金，研究不同合金成分对合金性能的影响。

（2）研究均匀化热处理工艺对铸锭组织的影响，采用多种分析方法（DSC、EDS、晶粒度分析），确定每个合金优化的均匀化制度。

（3）研究固溶工艺及微合金元素对 7 系板材组织及性能的影响，采用多种分析方法（力学性能测试，电导率，IMAGE 软件进行第二相尺寸，数密度分析），确定出优化的固溶温度及保温时间等。

（4）研究合金成分及冷却速率对板材淬火敏感性的影响，通过测试不同冷却速率下不同合金的硬度及强度，确定一个最佳冷却处理温度。

第二章 材料及实验方法

2.1 实验材料

实验材料为 20x20x10mm 铝合金试样，表 2-1 为本次确定的四组铝合金试样成分：

表 2-1 试样合金成分

N0.	Zn/Mg (wt.%)	Zn/Mg (at.%)	Zn	Mg	Cu	Ti	Cr	Zr
1#7055	4	1.56	8.0	2.0	2.2	0.03	0	0
2#7075	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0	0
3# (7075 含 Cr)	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0.2	0
4# (7075 含 Zr)	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0	0.1

2.2 实验路线

本文实验主要分为 3 个部分：不同均匀化制度对铸锭微观组织的影响；不同的固溶制度对材料组织及力学性能的影响；不同的淬火速率对材料力学性能的影响。图 2-1 为本次全部实验的技术路线图。

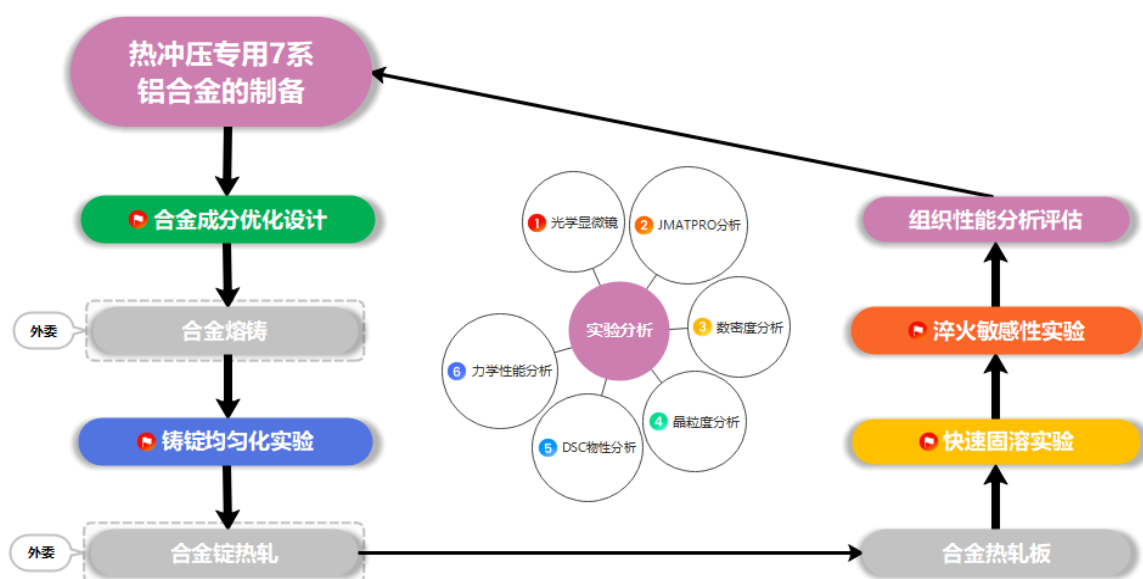


图 2-1 技术路线图

2.3 均匀化工艺实验

1#7055 和 2#7075 合金均匀化工艺为：室温（50℃/h）→450℃（10℃/h）→470℃/0h/16/24/32h。即从室温以每小时 50℃的升温速度快速升温至 450℃后减低升温速度至每小时 10℃，防止升温过快引起 T 相过烧，待升温至 470℃后保温 0-32 小时。对于

3#7075（0.2Cr）和 4#7075（0.1Zr）合金的均匀化制度则需要在此制度的基础上分别增加一级 450 °C/5h 和 400 °C/10h 的低温均匀化阶段。具体的均匀化制度如图 2-2。

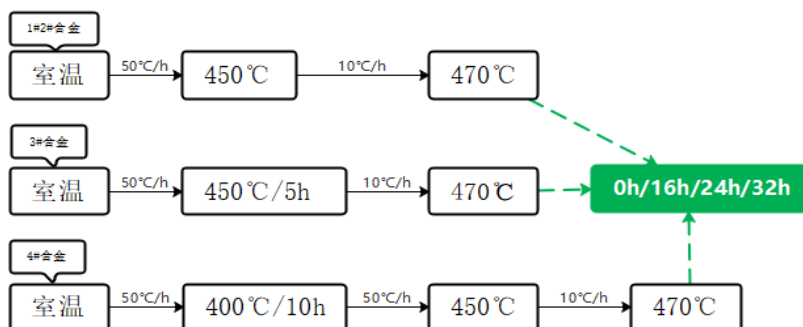


图 2-2 合金均匀化实验制度

使用 ZDHX4 箱式电阻炉对铝合金试样进行均匀化热处理，如图 2-3，该电阻炉的最高加热温度可达 1400 °C，温度误差约±2 °C。



图 2-3 加热设备

2.4 固溶工艺实验

本次固溶试验方案如下：固溶温度设定为 470°C，480°C，490°C 和 500°C 这四种温度。固溶时间定为 5min，10min，15min 和 20min。采用上一节的 ZDHX4 箱式电阻炉固溶加热，固溶加热后立即进行室温水淬处理，淬火转移试样时间不大于 5s 后再进行 T6 时效处理，见表 2-2。

表 2-2 固溶实验方案

序号	固溶过程	淬火过程	时效过程
1	470°C/ 5min		
2	470°C/10min		
3	470°C/15min		
4	470°C/20min	室温水淬	120°C/24h
5	480°C/10min		
6	490°C/10min		
7	500°C/10min		

2.5 淬火敏感性实验

试样在在经过 490°C 固溶 10min 后分别进行空冷，水冷，待完成冷却全部进行 T6 时效处理（120°C/24h），随后测试其力学性能。

2.6 性能检测

2.6.1 力学性能测试

对于最佳固溶+峰时效条件下的试样，采用 25 mm 引伸计，用 WDW-300 拉力试验机在室温进行拉力测试，试样的大小如图 2-4。为避免在加工时因切割纹及表面缺陷而导致的测试结果精度降低，试样表面、侧面及边缘过渡部位应用 400#、600#、800# 的砂纸依次打磨，直至获得平滑、无刮痕的表面。在此基础上，利用游标卡尺对拉伸件的标距处进行了宽、厚等测量，并将测量结果进行了记录，以便于以后的数据处理。

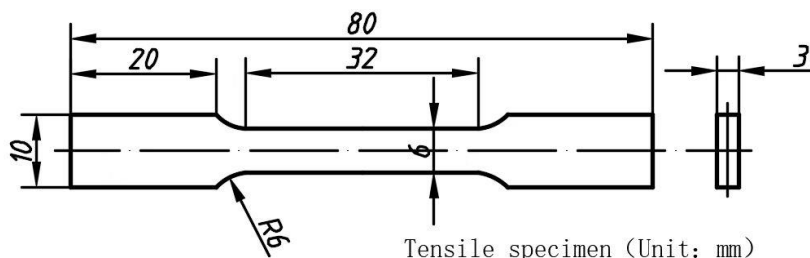


图 2-4 拉伸试样尺寸（单位：mm）

2.6.2 硬度及电导率测试

对铝合金进行电导率测试时，采用 Sigma200881 数字涡流金属电导仪，并在测试前进行校准，以确保试样表面不含杂质，从而有效降低误差。在此基础上，根据测量数据绘制出了电导率与温度和时间之间关系曲线以及拟合函数式。为了保证实验结果的准确性，每一块铝合金都需要进行三次测量，取三次测量的平均值作为本次电导率测试得出的数值。

采用 HV-1000A 维氏硬度计，设置压头载荷为 1kg，保压时间为 10s，对铝合金在不同热处理状态下的硬度值进行测量，并进行记录。在测试前需对试样用多道砂纸进行打磨直到试样表面整洁光滑，砂纸的使用顺序为：400#、800#、1200#、1500#。在每个样品上挑选了三个测试点，并尽可能地分散，最终这三个点的平均值即是所得硬度值。

2.7 显微组织分析

2.7.1 金相组织观察（OM）

利用 ZEISS 光学显微镜，如图 2-5，对合金在不同热处理状态下的晶粒尺寸和形态进行观察，以获取详细的信息。观察前需采用 500#、800#、1200# 和 1500# 的水磨砂纸对铝合金试样进行打磨，在打磨至表面无任何划痕后转用抛光机上进行抛光，直至待观察

表面呈现镜像状态立即使用酒精清洁表面并吹干。然后采用配比为 1.0%HF、1.5%HCL、2.5%HNO₃ 和 95%H₂O 的凯勒试剂，对合金表面进行了腐蚀处理。将腐蚀后的样品置于室温条件下用酒精清洗并晾干。最终，利用光学显微镜对样品的晶粒尺寸进行了仔细观察。



图 2-5 光学显微镜

2.7.2 扫描电镜组织观察 (SEM)

实验样品准备工艺和金相准备工艺基本相同，只是相比之下对扫描试样表面质量的要求较高。先取样抛光铝合金试样，再用比例为 90%乙醇、10%高氯酸腐蚀液电解抛光铝合金试样，完成抛光后用酒精冲洗表面并晾干，最后，用 FE SEM.JSM-6700F 型 SEM 进行观察。

第三章 合金成分设计

B 柱作为汽车的重要结构件，在车身受到侧面撞击时，B 柱的强度与刚度如果不足，车内人员就会受到直接伤害。倘若使用铝合金材料代替高强钢生产汽车的 B 柱，所制备铝合金材料强度应达到 500MPa 以上且符合刚强度准则，同时还应具备一定的支反力。此外，汽车产业线追求低成本、高效和稳定的生产产品。因此，除满足 500MPa 等力学性能要求外，制备的铝合金材料还应具有短时固溶性和较低的淬火敏感性两大特性。

根据上述强度及汽车生产线要求，采用 JMATPRO 软件，以高强 7055 合金和性价比比较高的 7075 合金为基础，开展如下工作：

- (1) Zn/Mg 比值对合金析出相及性能影响研究。
- (2) Cr, Zr 等过渡族元素对合金的晶粒尺寸影响研究。

3.1 合金成分初步设计

基于 500MPa 等力学性能要求和短时固溶性、低淬火敏感性两大特性，初步设计了以下四组合金成分。

表 3-1 试样合金成分

N0.	Zn/Mg (wt.%)	Zn/Mg (at.%)	Zn	Mg	Cu	Ti	Cr	Zr
1#7055	4	1.56	8.0	2.0	2.2	0.03	0	0
2#7075	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0	0
3# (7075 含 Cr)	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0.2	0
4# (7075 含 Zr)	2.2	0.96	5.6	2.5	1.6	0.03	0	0.1

3.2 热力学相图计算

使用 JMATPRO 软件对表 3-1 中的四组合金成分进行热力学相图计算。

(1) 7075 (0.2Cr) 合金的相图计算结果如图 3-1 (a)。计算软件设定温度从 700°C 降至 0°C。图中可知，该合金约在 636°C 开始凝固，此后，液相占比急剧减小。540°C 凝固过程完成。此时，铸锭内的主要化合物是 E 相以及 450°C 析出的 S 相。410°C 时，MgZn₂ 相开始析出至 0°C，MgZn₂ 相占比约 7%。由于各元素含量较低，图中线条较为集中，对此可以放大 Y 轴来研究这些相的占比，如图 3-1 (b) 所示。图中可见 280°C 左右，T 相开始析出，最终占比 4% 左右。在铝合金开始凝固前，约 650°C，Al₇Cr 相开始析出，该温度下铝基体尚未开始凝固，因此其能够作为合金在凝固过程中非均匀形核的质点，促进形核，细化铸态组织晶粒。由于合金中的元素含量都较少，为了更加方便研究各相的占比，后续合金的相图计算结果都以 Y 轴放大的形式提供。

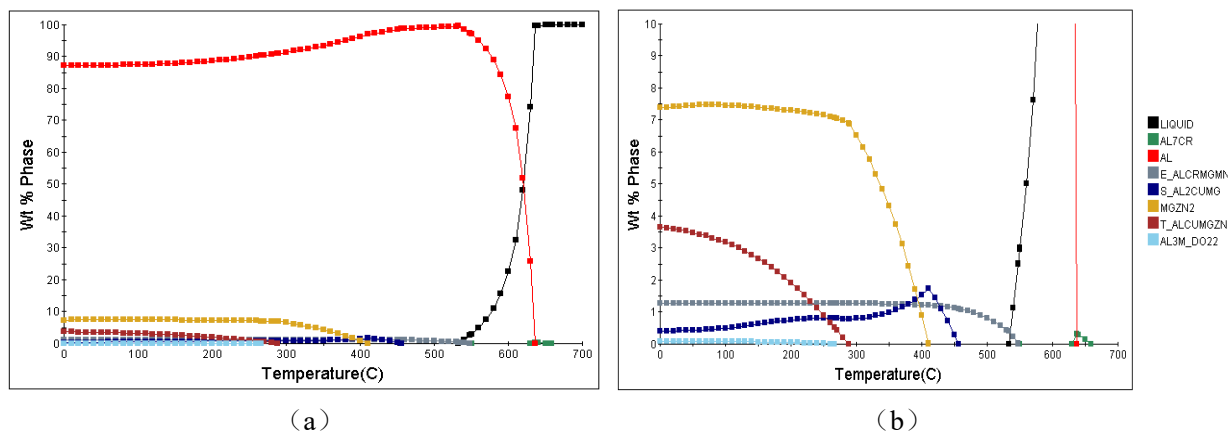


图 3-1 (a) 7075 (0.2Cr) 合金的相图计算结果； (b) Y 轴放大 10 倍

(2) 7075 (0.1Zr) 的相图计算结果如图 3-2。由图可见，由于 Zr 元素加入， Al_3M 相在合金凝固前即开始析出成为非均匀形核质点，这同样可以起到细化铸态晶粒尺寸的作用，其他金属间化合物相的相图曲线则未有明显的变化。

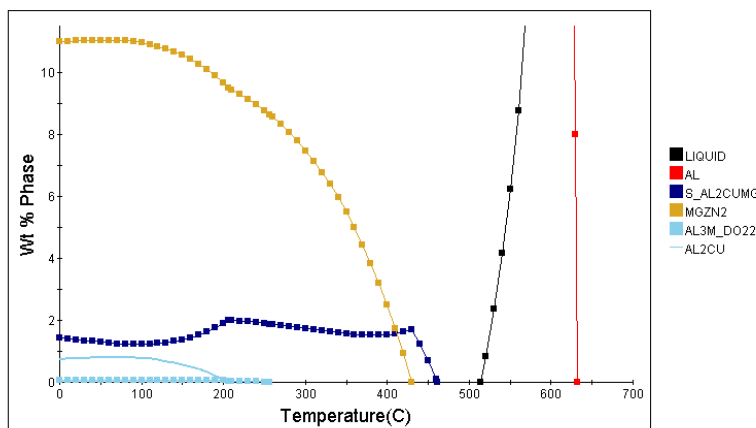


图 3-2 7075 (0.1Zr) 合金 Y 轴放大 10 倍的相图计算结果

(3) 不含 Cr, Zr 的 7075 合金的相图计算结果如图 3-3。与 7075 (0.2Cr) 合金和 7075 (0.1Zr) 合金相比，7075 合金相图中最明显的不同即是在合金凝固前没有相的析出，从而不能够细化铸态合金晶粒尺寸，则需要通过其他手段来弥补微量元素的强化效果。

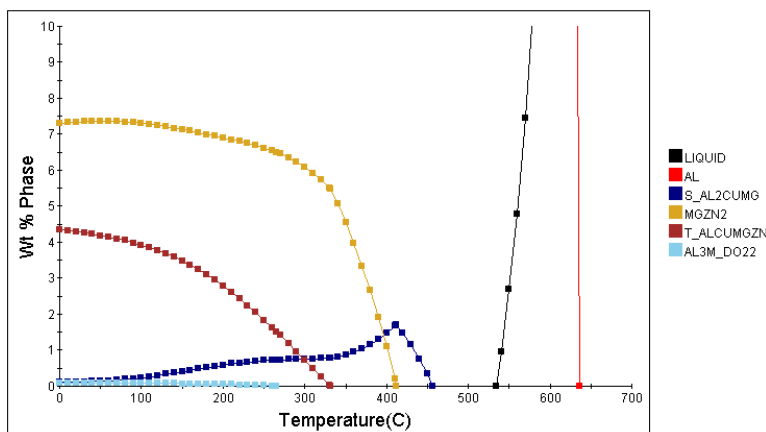


图 3-3 7075 合金 Y 轴放大 10 倍的相图计算结果

(4) 7055 合金的相图计算结果如图 3-4。同样，由于没有微量元素的添加，7055 合金在凝固前未出现其他相来细化晶粒。与没有添加微量元素的 7075 合金相比，7055 合金的 $MgZn_2$ 相占比较高，达到了 13%，以及还出现此前未出现过的 Al_2Cu 相，这应该是由于该合金 Zn/Mg 比和 Cu 元素含量较高所致。

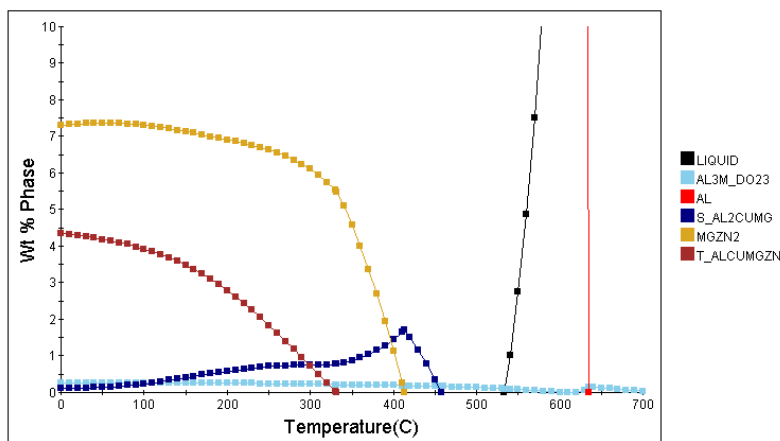


图 3-4 7055 合金 Y 轴放大 10 倍的相图计算结果

上述相图分析表明，添加 Zr, Cr 元素会使合金在凝固前分别析出 Al_3M 相和 Al_7Cr 相形成非均匀形核质点，从而细化晶粒尺寸。

3.3 试样验证

根据上述分析，在进行了四组合金成分的熔铸、均匀化、轧制、固溶及时效处理后，分别验证四组试样的力学性能。测试数据进行筛选，排除不规律数据后计算各项测试平均值，测试结果如表 3-2。

表 3-2 铸锭力学性能测试结果

	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	硬度 (HV)
7055	489	497	178
7075	476	486	161
7075 (含 Cr)	459	478	152
7075 (含 Zr)	468	482	156

观察数据可以发现，四组合金的强度均接近 500MPa，由此可见，通过对合金热处理工艺进行优化，使合金达到目标强度是可行的。其中，对于 7075 系列的合金，相较于 Cr 元素，Zr 元素的添加使 7075 合金的屈服强度及抗拉强度提升更为明显。

3.4 本章小结

- (1) 本章设计了四组合金成分，通过性能验证，合金强度均接近 500MPa。
- (2) 在 7075 系列合金中，添加 Zr 元素对于合金整体力学性能的提升优于添加 Cr 元素。

第四章 均匀化工艺及微合金元素对均匀化效果的影响

在半连续铸造过程中，7 系铝合金中 Zn、Mg、Cu 元素的含量较高，导致出现了明显的非平衡凝固现象，并形成了大量的非平衡结晶相，呈现出枝晶网状的形态。这些晶粒尺寸大、形状不规则、分布不均匀分布的粗大组织使合金的抗拉强度和延伸率下降，严重影响了铸件的力学性能。在进行塑性加工之前，必须对其铸锭进行均匀化处理，以确保其质量符合要求。均匀化就是将铸锭加热至 $0.9-0.95T_m$ 之间，在这个温度下保温数小时至数十小时。在加热的过程中，可溶解的元素会被转移至固溶体中，通过扩散作用，使得晶粒内的合金元素浓度得到了均匀的分布，同时改变平衡结晶相的形态，实现基体组织和成分的均匀化，为后续的塑性加工提供必要的条件，并且能最大限度地减少结晶相的残留数量，提高合金的韧性和疲劳寿命。

4.1 均匀化热处理温度

对四组铝合金铸锭进行 DSC 热分析，升温速率 $10K/min$ ，DSC 曲线如图 4-1 所示，从图 4-1 的 DSC 曲线上看，四组铸态合金都只在 $470-485^{\circ}C$ 之间存在一个较大吸热熔化峰，该吸热峰对应为非平衡共晶相 T 相（AlZnMgCu 相）。同时确定了 T 相回溶起始点，1#7055 合金为 $474.89^{\circ}C$ ，2#7075 合金为 $475.12^{\circ}C$ ，3#7075（0.2Cr）合金为 $474.93^{\circ}C$ ，4#7075（0.1Zr）合金温度最低为 $474.76^{\circ}C$ 。因此基于上述四组合金的 T 相回溶起始点，确定本次的均匀化温度为 $470^{\circ}C$ 。

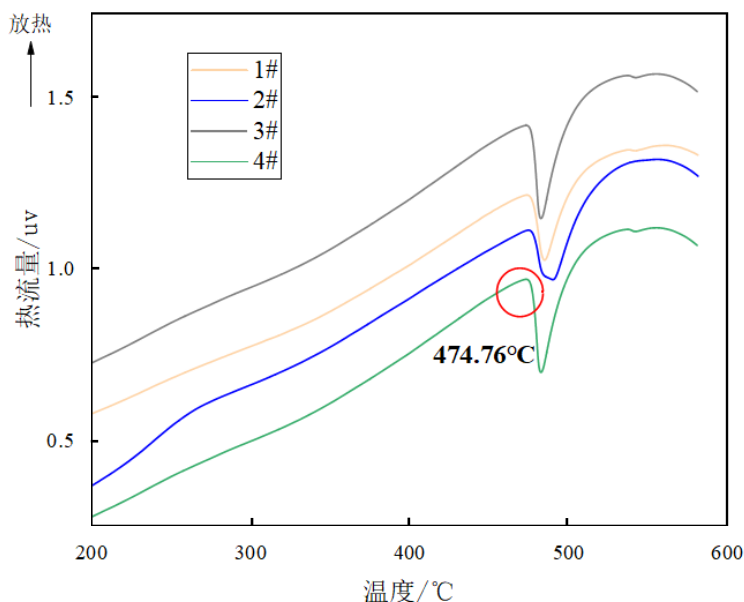


图 4-1 铸态合金 DSC 热曲线图

4.2 均匀化保温时间

图 4-2 是铸态合金按照方案 1 所给的均匀化制度升温至 $470^{\circ}C$ 后保温 0h 的 DSC 热曲线。可以看出 2#7075、3#7075（0.2Cr）和 4#7075（0.1Zr）合金 DSC 曲线的 T 相吸热峰

面积明显减少，但在 490°C 至 497°C 这个区间分别出现了一个较小的 S 相吸热峰。而 1#7055 合金 T 相吸热峰显著降低，且未出现新的吸热峰。

图 4-3 是四组铝合金样品在完成 470°C/24h 均匀化处理后的 DSC 热曲线。通过与上一轮 470°C/0h 的数据对比可以发现，2#7075、3#7075 (0.2Cr) 和 4#7075 (0.1Zr) 合金的 S 相吸热峰完全消失，并且四组合金未出现新的吸热峰。

对此，可以确定均匀化工艺方案 1：室温 (50°C/h) → 450°C (10°C/h) → 470°C (24h)，适用于本次实验所用的四组合金。基于此，根据研究经验，对含 Cr 和含 Zr 的 3#7075 (0.2Cr) 和 4#7075 (0.1Zr) 合金的均匀化制度在工艺方案 1 制度的基础上分别增加一级 450°C/5h 和 400°C/10h 的低温均匀化阶段，以达到促进 3#、4# 合金中含 Cr 弥散相和含 Zr 弥散相均匀析出的作用。

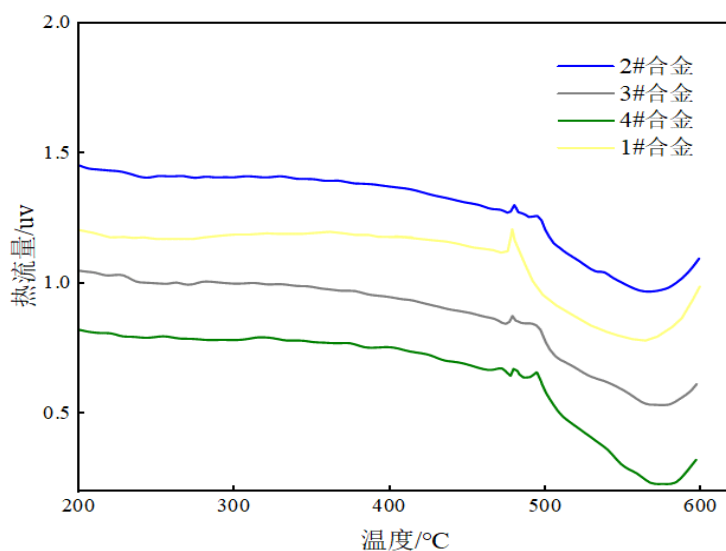


图 4-2 铸态合金 470°C/0h 的 DSC 热曲线图

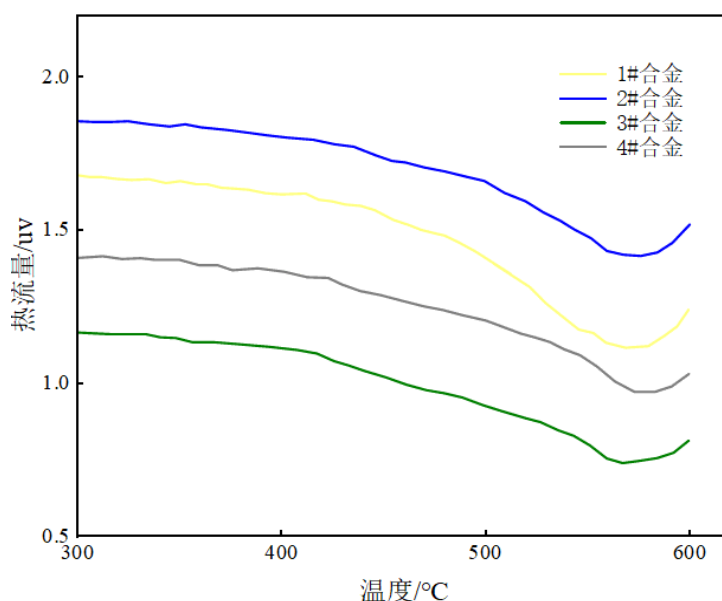


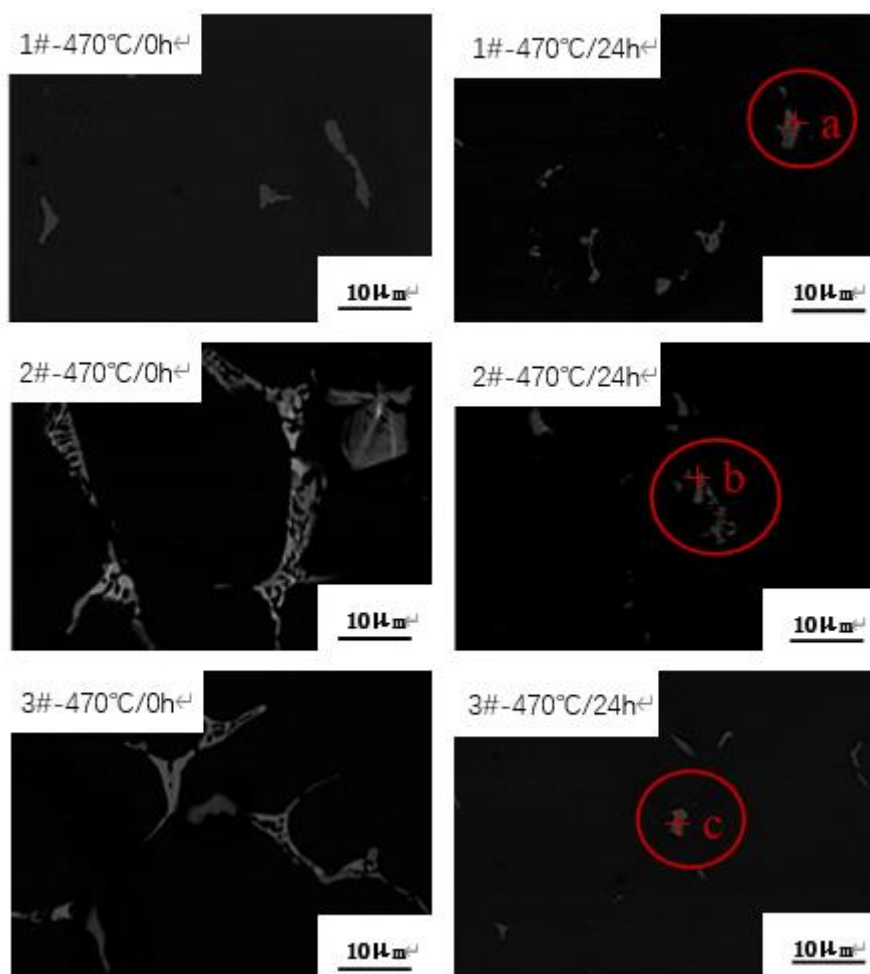
图 4-3 铸态合金 470°C/24h 的 DSC 热曲线图

4.3 合金均匀化组织分析

四组合金试样在铸锭态时的初生相主要为 T 相以及 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相，在经过均匀化处理后再次用 SEM 对试样进行观察，如图 4-5，在对四组铸态合金升温至 470°C 时，1#7055、2#7075、3#7075（0.2Cr）合金中的 T 相开始回熔减少，其中 2#、3#和 4#7075（0.1Zr）合金在 T 相减少的同时，Zn 元素在高温下扩散回溶基体，T 相（ AlZnMgCu 相）发生分解逐步转变成为了 S 相（ Al_2CuMg 相，灰色圆滑粒状），而 1#合金未出现 S 相以及其他相。

当均匀化保温时间达到 24h 后，通过对观察到的残留相进行 EDS 分析，如图 4-6，可以判断出 1#合金中的 T 相和 2#、3#、4#合金中的 S 相基本完全消除，只剩下了以难熔高温相 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相为主的少量残留相。四组合金整体的第二相演变与 DSC 的曲线峰面积及位置变化基本相吻合。

综上，在 $470^\circ\text{C}/24\text{h}$ 的均匀化制度下，通过 DSC 分析表明四组合金内均无残留相；通过 SEM 组织及 EDS 分析结果确定合金内只剩下了难熔高温相 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相，无可溶相 T 相和 S 相。因此，可以确定均匀化工艺方案一（ $470^\circ\text{C}/24\text{h}$ ）是可行的。



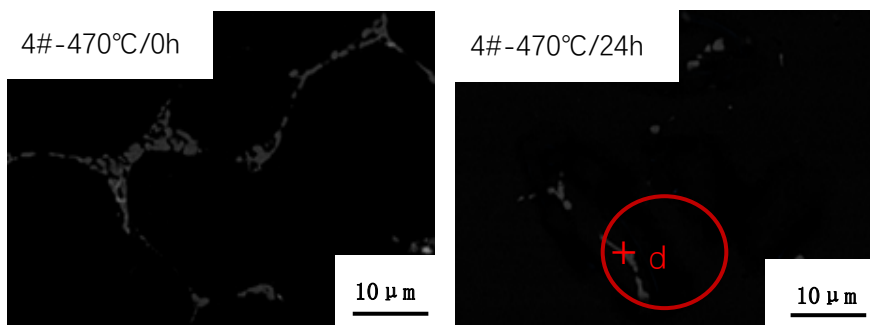


图 4-5 铸态合金 470°C/0h 和 470°C/24h 的 SEM 对比照片

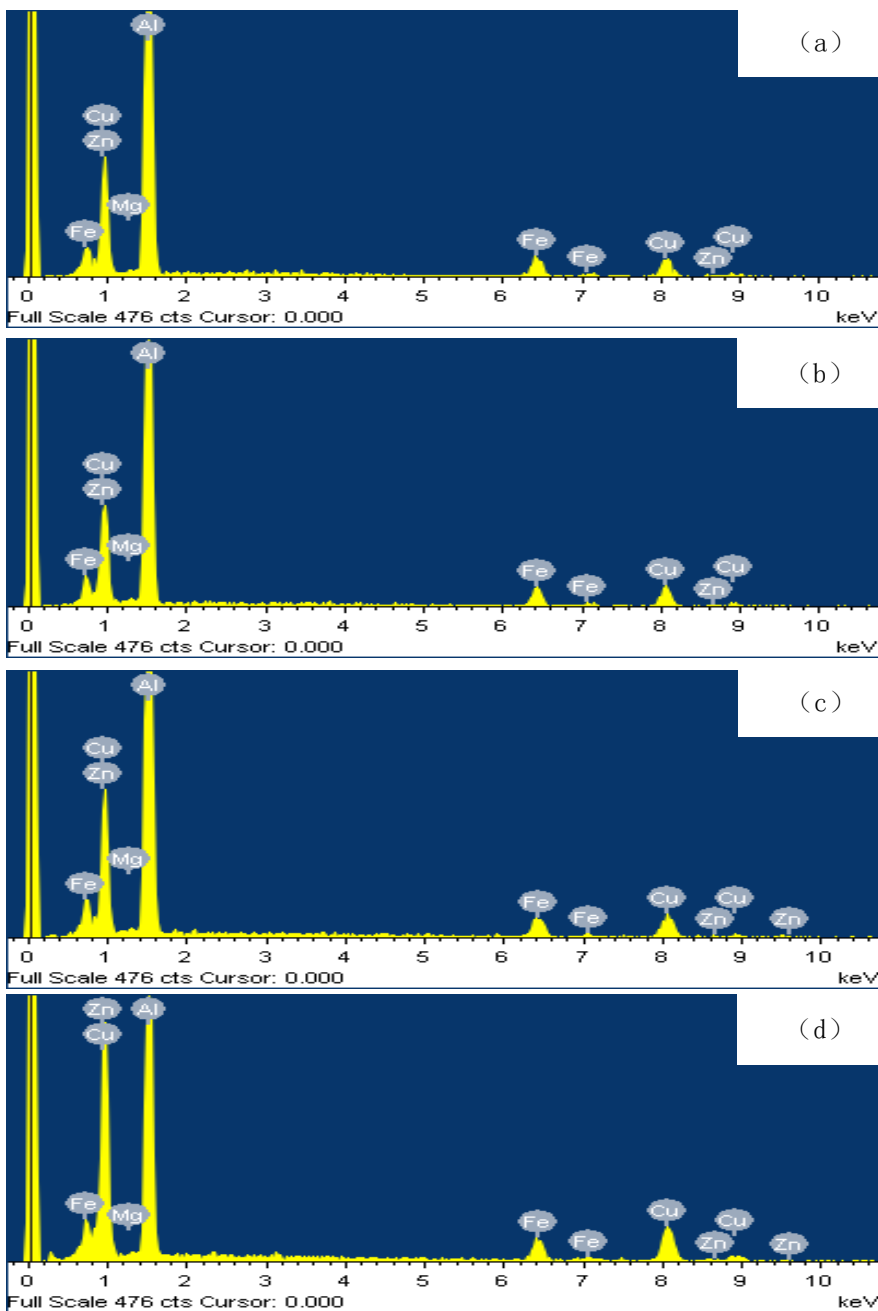


图 4-6 EDS 分析图

(a) a 点; (b) b 点; (c) c 点; (d) d 点

4.4 本章小结

（1）DSC 结果表明，确定了四组合金的最低回溶起始点为 474.76°C ，从而确定均匀化温度为 470°C 。通过 $470^{\circ}\text{C}/0\text{h}$ 与 $470^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 两种均匀化制度下 DSC 结果的对比分析，可以发现保温 24h 即可消除四组合金中的 T 相与 S 相。

（2）SEM 及 EDS 结果分析进一步验证了在 $470^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 的均匀化制度后，四组合金内无结晶相，残留相仅为难溶的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相。

第五章 固溶工艺及微合金元素对固溶效果的影响

7 系铝合金在经过挤压，轧制后，合金内部还残留许多粗大的第二相，组织分布不均匀，合金的综合性能较差。因此，7 系铝合金加工后，需要进行热处理，通过固溶处理，使合金中的第二相溶进基体，同时，合金晶粒发生回复和再结晶，使得合金组织更均匀，从而有利于热冲压的成型。本章通过分析 7 系合金在不同固溶温度和时间下的力学性能变化，优化合金的固溶制度，并且通过分析 7 系合金的微观组织变化，研究微量合金元素对 7 系铝合金固溶效果的影响。

5.1 固溶工艺对组织性能的影响

5.1.1 固溶时间对性能的影响

对四组合金分别在 490°C 下固溶 5min、10min、15min 和 20min 后立即进行水冷，随后对试样进行电导率及力学性能测试。

（1）电导率

铝合金在固溶过程中随合金温度继续升高，第二相也在不断溶解，基体中固溶原子的浓度增大，晶格畸变增强造成电导率下降，从而得出电导率和第二相溶出量负相关，从电导率下降可推测合金中固溶第二相的数量增多^[30]。图 5-1 是铝合金试样在不同固溶时间下电导率的变化曲线，由图可见固溶时间由 5 分钟延长至 10 分钟时合金电导率降低明显，这也表明铝合金固溶度随固溶时间延长而增大。固溶 10 分钟以上电导率无明显变化，表明合金已基本完全固溶。

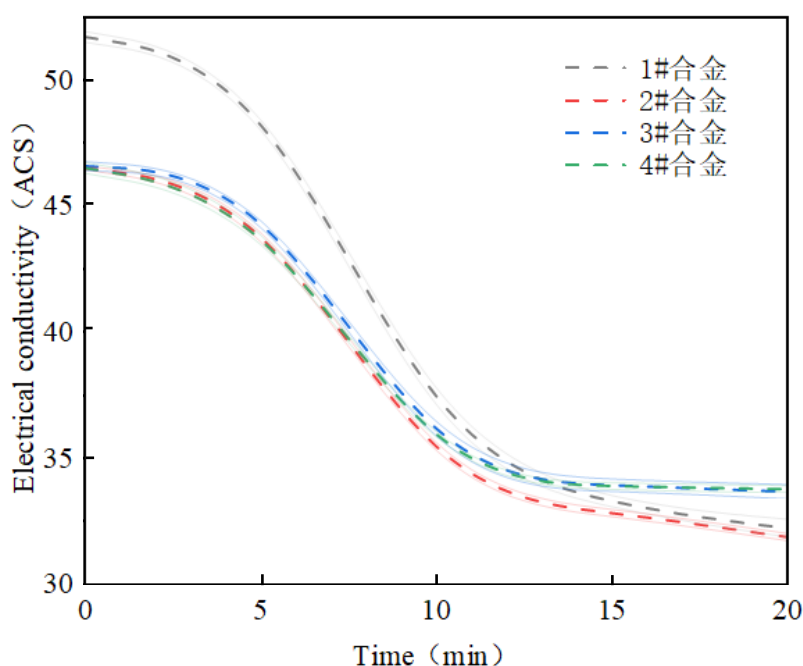


图 5-1 合金样品电导率随固溶时间变化曲线

（2）硬度

铝合金试样的硬度与电导率的关系应该呈现负相关，电导率越低，第二相溶入基体越多，所得到过饱和固溶体也就较硬。图 5-2 为合金的硬度-时间变化曲线，可以发现三种 7075 合金的硬度变化显然不如 1#7055 合金明显，1#合金固溶至 10 分钟硬度明显上升，10 分钟后变化平缓，这也与它们的电导率测试结果相匹配。因此，从快速固溶的角度出发，选择 10min 作为铝合金试样的固溶时间较为合适。

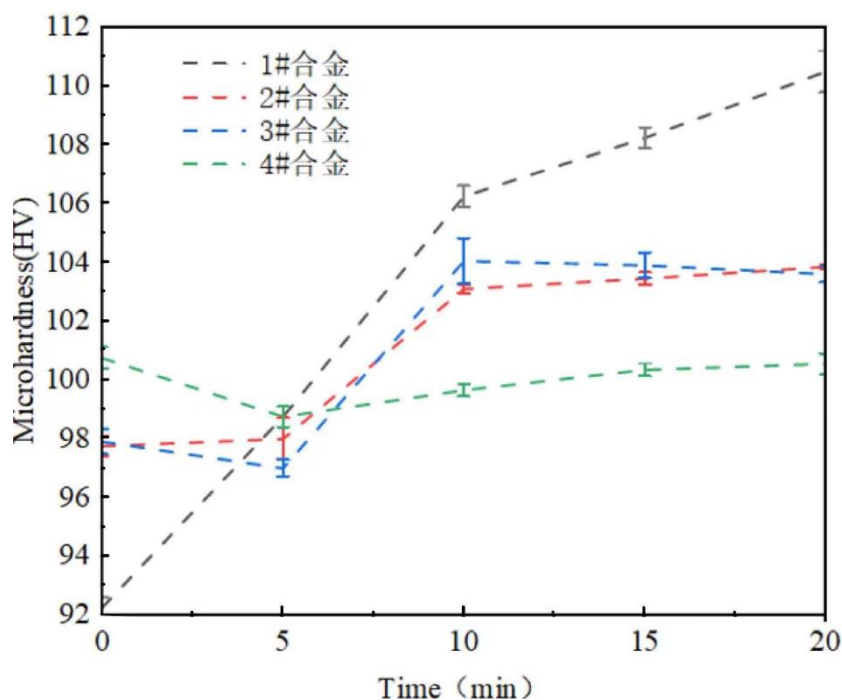


图 5-2 合金样品硬度随固溶时间变化曲线

5.1.2 固溶温度对组织性能的影响

固溶过程中，固溶温度的选择十分重要。固溶温度低于第二相溶解温度会导致在固溶过程中其它合金元素难以扩散进基体中，从而无法形成过饱和固溶体，后续时效后合金强度也不能得到提升。但固溶温度过高时，合金又会过烧温度时，导致晶界被融化，合金的性能显著降低，因此需要对固溶温度和合金组织及性能的关系进行研究，选择出合适的固溶温度。本节对四组合金试样分别在 470°C、480°C、490°C、500°C 下固溶 10min 空冷至室温，随后进行 T6 时效（120°C/24h）处理。

（1）不同固溶温度对性能的影响

不同固溶温度对合金硬度的影响如图 5-3 所示，整体来看合金硬度会随着固溶温度的上升而逐渐升高，在 490°C 时，四组合金硬度达到最高值，在 500°C 时，合金组织发生过烧，用 SEM 对过烧试样进行观察，如图 5-4，可以看到图中有许多低熔点共晶物形成

的液相球，这些组织会降低合金整体的力学性能，从而导致在 500°C 固溶时合金的硬度会有所下降。综上，四组合金板材高温短时固溶工艺选择 490°C/10min 比较合适。

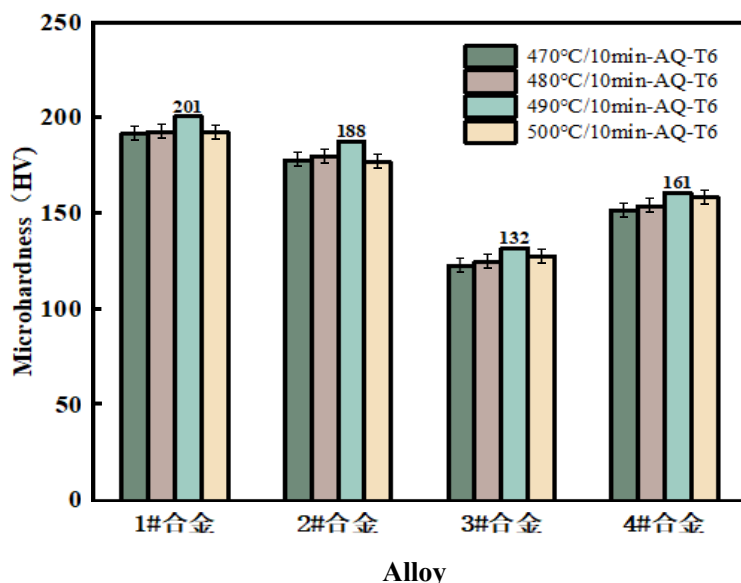


图 5-3 合金试样不同温度处理后的时效态硬度值

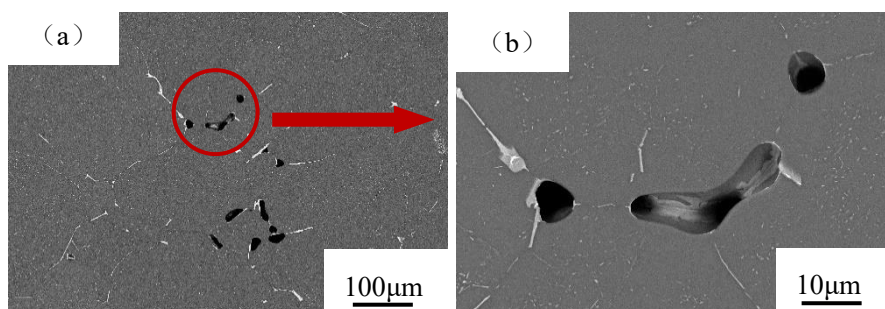


图 5-4 2#7075 合金 500°C/10min 下的 SEM 图

(a) 放大 100 倍；(b) 放大 1000 倍

(2) 不同固溶温度对组织的影响

图 5-5 (a) 和图 5-5 (b) 为四组合金冷轧板分别经 470°C/10min 和 490°C/10min 固溶处理空冷后的 SEM 组织对比分析。总体上说，四组合金经 470°C/10min 固溶处理后残留的第二相较多，主要为 S 相以及难溶的 Al_7Cu_2Fe 相；经 490°C/10min 固溶处理后残留的第二相较少，基本无 S 相，主要为难溶的 Al_7Cu_2Fe 相。

图 5-5 (c) 为不同固溶温度下合金的数密度、第二相面积分数和平均长度对比图。在 470°C/10min 固溶处理下，1#7055 合金的数密度为 8956 个/ mm^2 ，第二相面积分数为 0.8%，平均长度为 4.014 μm ；2#7075 合金的数密度为 5652 个/ mm^2 ，第二相面积分数为 1.4%，平均长度为 4.601 μm ；3#7075 (0.2Cr) 合金的数密度为 10956 个/ mm^2 ，第二相面积分数为 0.99%，平均长度为 3.359 μm ；4#7075 (0.1Zr) 合金的数密度为 4086 个/ mm^2 ，第二相面积分数为 1.49%，平均长度为 5.662 μm 。

在经 490°C/10min 固溶处理后，1#7055 合金的数密度降至 3727 个/mm²，第二相面积分数降至 0.4%，平均长度上涨为 6.277μm；2#7075 合金的数密度降至 1454 个/mm²，第二相面积分数降至 0.5%，平均长度上涨为 5.293μm；3#7075 (0.2Cr) 合金的数密度降至 3818 个/mm²，第二相面积分数降至 0.6%，平均长度上涨为 6.760μm；4#7075 (0.1Zr) 合金的数密度降至 1727 个/mm²，第二相面积分数降至 0.54%，平均长度上涨为 6.198μm。

由此可见，490°C 的温度可以使合金更多的 S 相回溶基体中，从而使合金的数密度及第二相面积分数出现明显下降，同时因为小颗粒 S 相的溶解，合金中主要残留为较大的 Al₇Cu₂Fe 相，因此第二相的平均直径有所上升。

综上，通过第二相组织分析，可以验证 490°C/10min 高温短时固溶工艺有效可行。

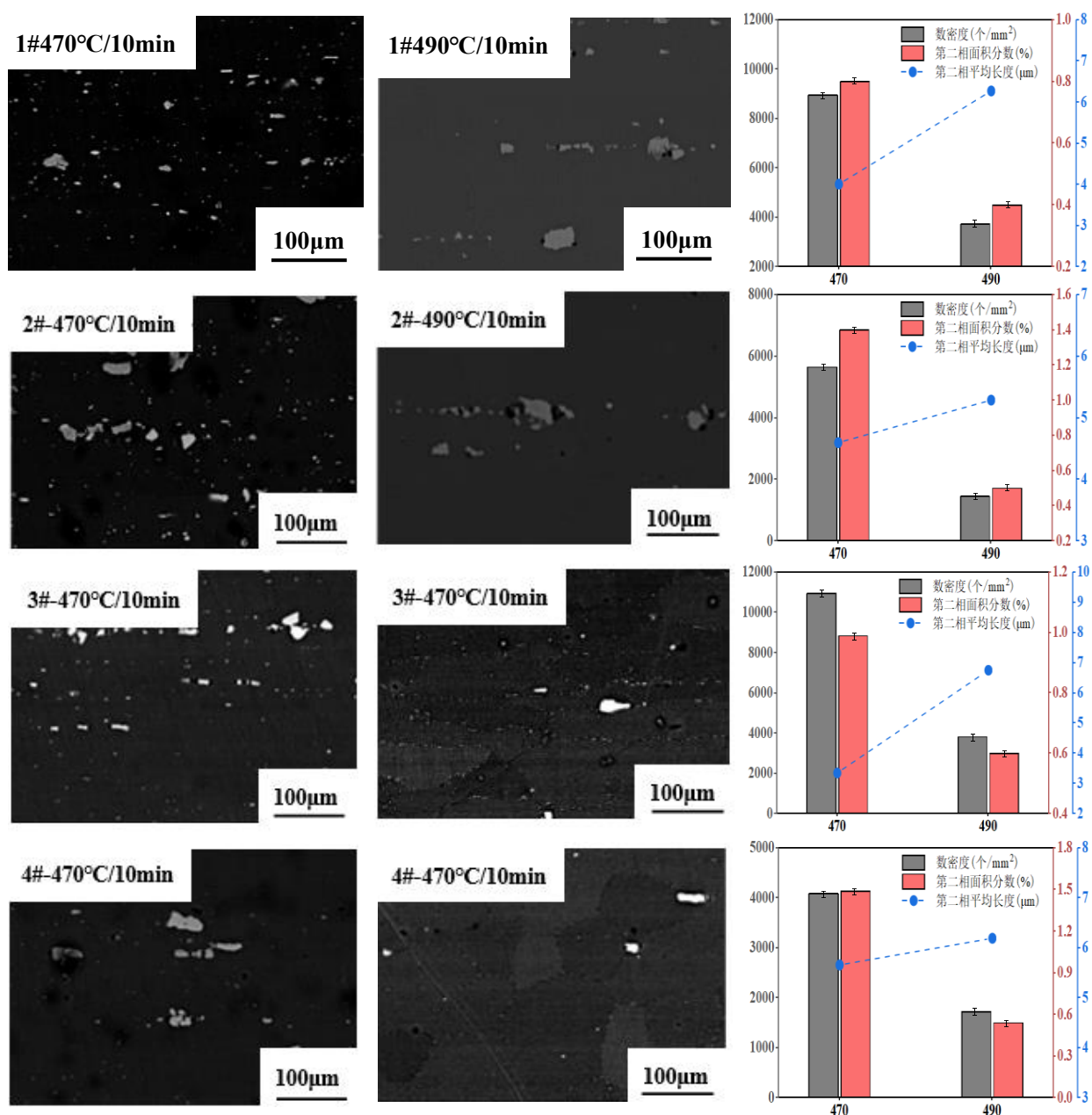


图 5-5 合金试样 470°C、490°C 下固溶 10min 的 SEM 及第二相对比图

5.1.3 温度和时间对材料性能的拟合分析

为更直观地表示出试样力学性能与时间和温度之间的关系，对 7055 合金试样分别在 470°C/5min、470°C/10min、470°C/15min、470°C/20min、480°C/5min、480°C/10min、480°C/15min、480°C/20min、490°C/5min、490°C/10min、490°C/15min、490°C/20min、500°C/5min、500°C/10min、500°C/15min、500°C/20min 的固溶制度下处理，如表 5-1。随后对每个试样进行多次硬度测试，得出每个制度所对应的平均硬度数据。将数据导入 MATLAB，采用响应曲面法进行温度、时间、硬度的拟合分析，分析结果见图 5-6。由图可以看出，在 490°C/10min 固溶制度下的硬度基本接近峰值位置。

拟合分析结果也进一步验证了 490°C/10min 的固溶制度可使合金性能达到较优的水准，因此选择其作为最佳的快速固溶制度是合适的。

表 5-1 曲面拟合实验

时间 \ 温度	470°C	480°C	490°C	500°C
5min	●	●	●	●
10min	●	●	●	●
15min	●	●	●	●
20min	●	●	●	●

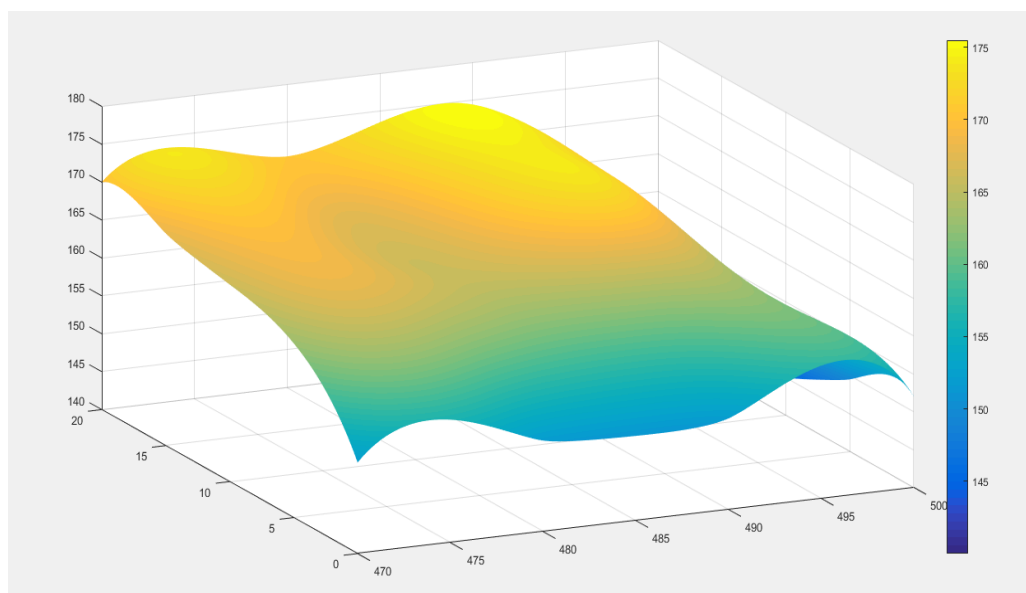


图 5-6 温度时间硬度的曲面拟合

5.2 微合金元素对晶粒度的影响

合金的晶粒尺寸与其冲压性能的好坏有着直接联系，为合金有更好的冲压性能，合金需充分再结晶且晶粒细小均匀。为研究微合金元素对晶粒度的影响，分别开展了 3 种 7075 合金（2#7075、3#7075 含 Cr、4#7075 含 Zr）在 480℃、490℃和 500℃下固溶 10min 后对晶粒度的影响分析。

图 5-7 为 2#、3#、4#合金不同温度下的晶粒图，图 5-8 为不同合金晶粒尺寸随温度变化图。对于同一合金，随着温度的升高，晶粒尺寸逐渐变大。以不含微量元素的 2#7075 合金为例，480℃时平均晶粒尺寸为 56.29 μm ；490℃时，平均晶粒尺寸增至 80.22 μm ；500℃时，合金平均晶粒尺寸增至 90.37 μm ，平均涨幅约 17 μm 。对于含有微量元素 Cr 和 Zr 的 3#、4#合金，随着温度的增加，合金平均晶粒尺寸的涨幅相对较缓，单次涨幅在 4 μm 左右。

在同一温度下，添加了 Cr、Zr 的 3#、4#合金平均晶粒尺寸更小，平均晶粒尺寸都在 25 μm 左右。以 490℃为例，2#7075 合金平均晶粒尺寸为 80.22 μm ，3#7075（0.2Cr）合金平均晶粒尺寸为 26.57 μm ，4#7075（0.1Zr）合金平均晶粒尺寸为 25.89 μm 。

图 5-9 为 2#、3#、4#合金在 490℃/10min 下的晶粒尺寸分布图，可见基本呈现正态分布。其中，2#7075 合金最大与最小晶粒尺寸分别为 108.57 μm 和 18.26 μm ；3#7075（0.2Cr）合金最大与最小晶粒尺寸分别为 36.29 μm 和 14.39 μm ；4#7075（0.1Zr）合金最大与最小晶粒尺寸分别为 36.15 μm 和 16.84 μm 。由此可见，3#、4#合金的最大与最小尺寸的偏差更小，差值约 20 μm ，晶粒尺寸更为均匀。

综上所述，Cr 和 Zr 元素对于细化合金晶粒，使合金晶粒大小均匀有显著效果，同时还能抑制当温度升高时，合金晶粒尺寸的长大。因此，从晶粒组织的角度来讲，3#和 4#合金表现较好，冲压性能更好。

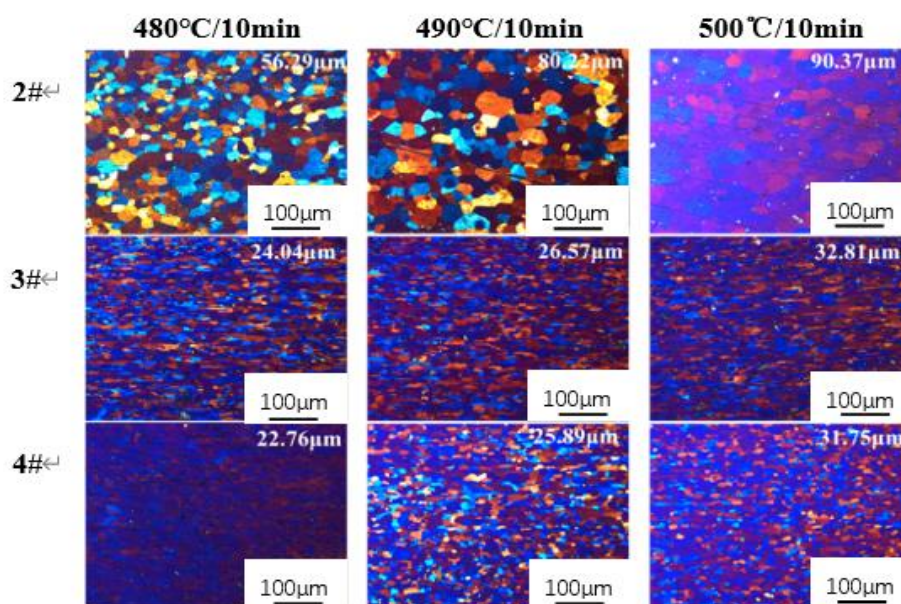


图 5-7 2#、3#、4#合金不同固溶温度下的晶粒图

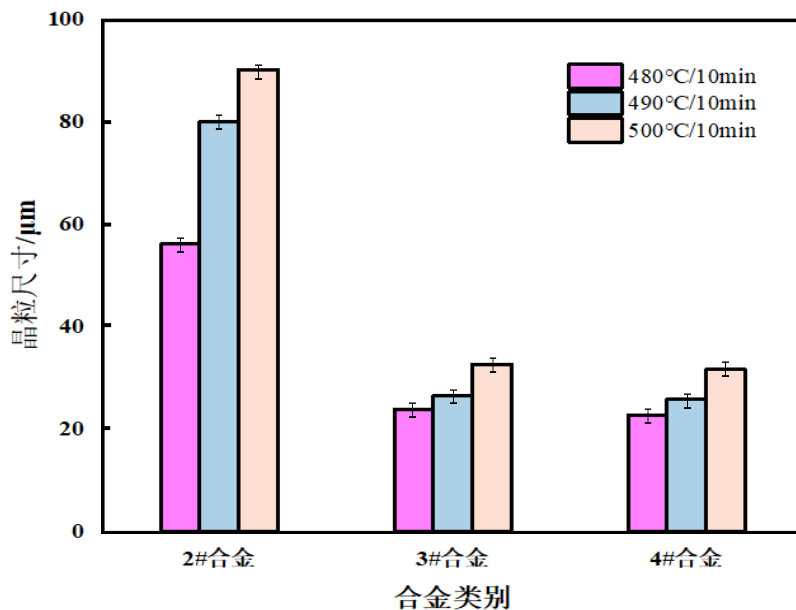


图 5-8 晶粒尺寸随温度变化图

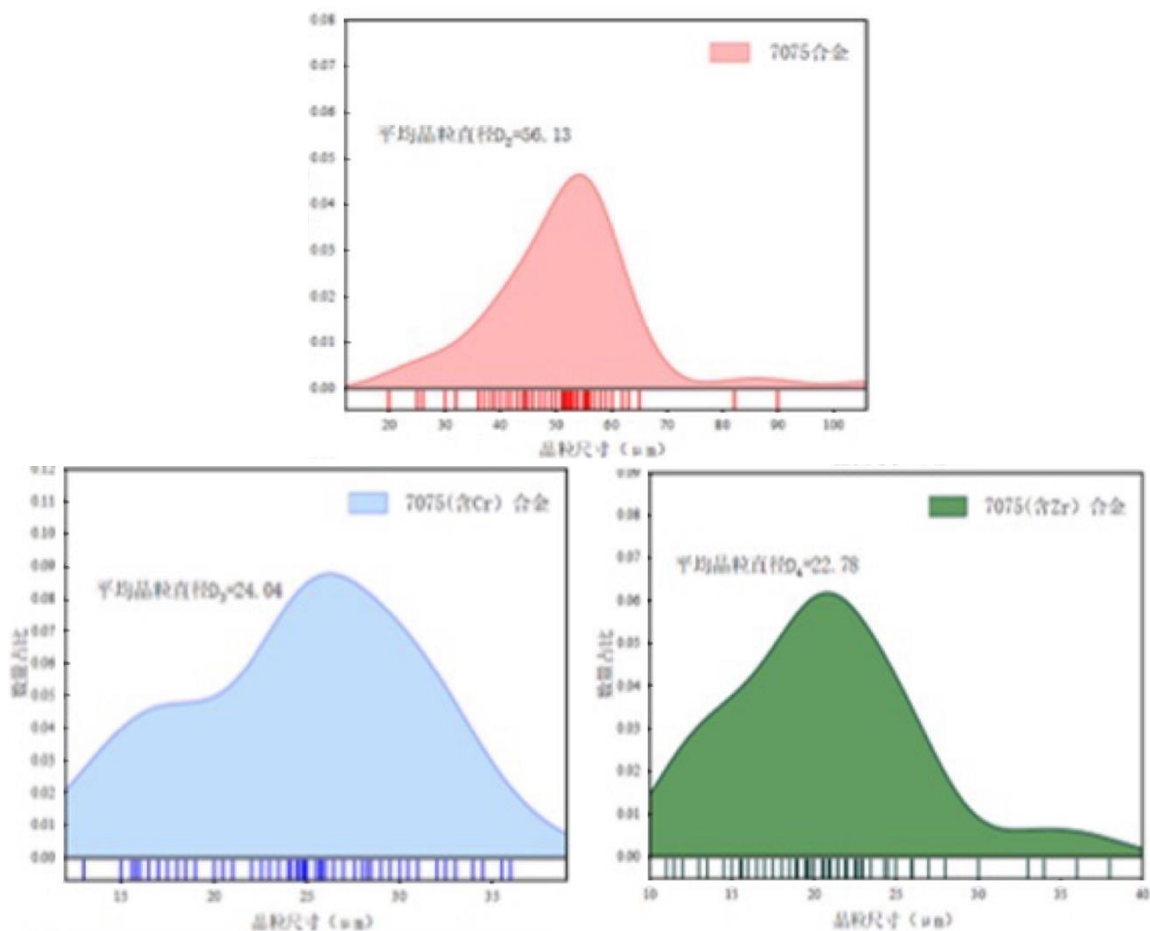


图 5-9 不同合金的晶粒尺寸分布图

(a) 7075; (b) 7075 (含 Cr); (c) 7075 (含 Zr)

5.3 本章小结

（1）分别开展了不同固溶温度和保温时间对四组合金的组织性能影响研究，在 490°C/10min 的固溶制度下，四中合金力学性能达到最优，其中，1#7055 合金硬度达到 201HV，4#7075（0.1Zr）合金硬度达到 161HV。同时，在 490°C/10min 的固溶制度下，四组合金的 S 相基本回溶至基体中且都已完全再结晶。

（2）不同微合金元素在对晶粒度的影响研究表明，对于同一合金，随着温度的升高，合金的晶粒尺寸逐渐增大，3#7075（0.2Cr）合金和 4#7075（0.1Zr）合金涨幅较缓；对于同一温度，3#7075（0.2Cr）合金和 4#7075（0.1Zr）合金的合金晶粒尺寸明显较小且更均匀，其中 4#7075（0.1Zr）合金的晶粒尺寸最细小均匀，平均晶粒尺寸约为 22.78 μm ，最大最小晶粒尺寸相差约 19.31 μm 。

第六章 淬火敏感性实验结果分析

7 系铝合金是一种淬火敏感性较高的合金，不同的淬火速率对强度，硬度等力学性能的影响较大，因此本章开展了不同的微合金元素对淬火敏感性的影响分析。

6.1 微合金元素对硬度的影响

对 490°C/10min 固溶后的四组合金分别进行水冷（WQ），空冷（AQ），再进行 T6 峰时效（120°C/24h）处理，对比时效后的合金硬度值。如图 6-1，整体来看，四组合金经水冷处理后的硬度都高于空冷处理，可见更快的淬火速率更有利于提高合金的硬度。

在 3 种 7075 合金（2#7075、3#7075 含 Cr、4#7075 含 Zr）中，添加了的微量元素的 3#、4#合金空冷与水冷硬度差值较大，这说明微量元素 Cr、Zr 的添加会显著提高合金的淬火敏感性。其中，4#合金的硬度差值相对于 3#合金较小，说明 Zr 元素对于合金的淬火敏感性的影响无 Cr 元素明显。

同 7075 合金相比，1#7055 合金空冷和水冷后硬度均是四组合金最高值，这是由于 7055 合金的 Zn 含量和 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg})$ 高，从而产生了较多的 MgZn_2 相，而 MgZn_2 相是合金中最重要的强化相。

综上所述，添加 Zr 元素对合金硬度的影响较低，提高 Zn 含量和 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg})$ 对提升合金硬度帮助较大。

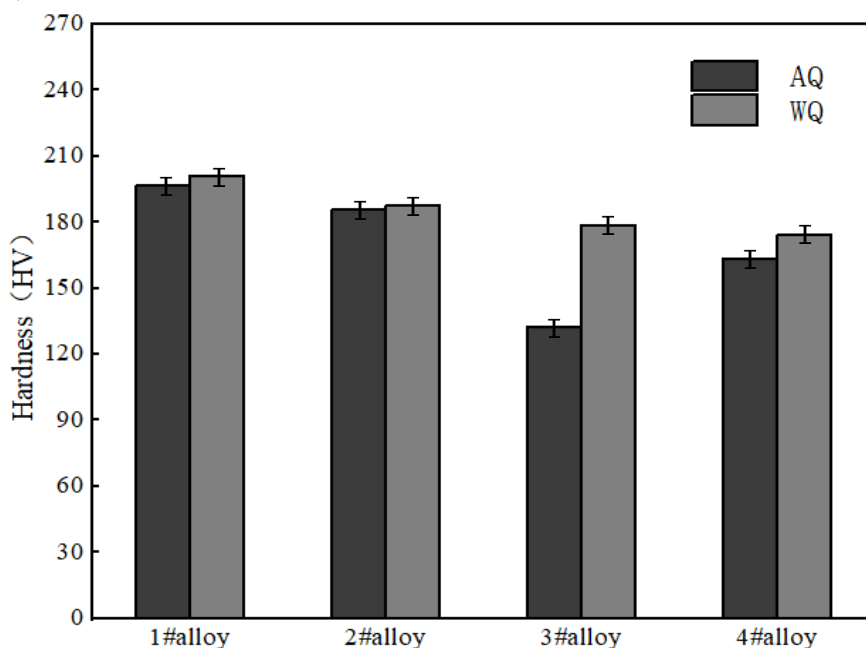


图 6-1 合金板材 490°C/10min 固溶处理后空冷和水冷的时效样品硬度

6.2 微合金元素对强度的影响

对 490°C/10min 固溶后的四组合金分别进行水冷（WQ），空冷（AQ），再进行 T6 峰时效（120°C/24h）处理，对比时效后各合金的强度。如图 6-2，各合金强度值变化与

硬度值变化规律基本保持一致，经水冷处理的各合金屈服强度和拉伸强度均高于空冷处理。

对比 3 种 7075 合金（2#7075、3#含 Cr 7075、4#7 含 Zr 075）的强度，可以看出不含微合金元素的 2#合金空冷与水冷后强度的差值最小，淬火敏感性最低，其次是添加了 Zr 的 4#合金，添加了 Cr 的 3#合金强度差值最大，淬火敏感性最高。

同 7075 系列合金相比，未添加微合金元素 1#7055 合金的水冷和空冷各强度差异不大，且在相同的淬火速率下，1#合金屈服强度和抗拉强度都是四组合金中最大值，如上节所述，这同样是由于 1#合金 Zn/Mg 比值高，产生了较多的 MgZn₂ 相所致。

综上所述，添加 Zr 元素对合金强度的影响较低，提高 Zn 含量和 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg})$ 对提升合金强度帮助较大。

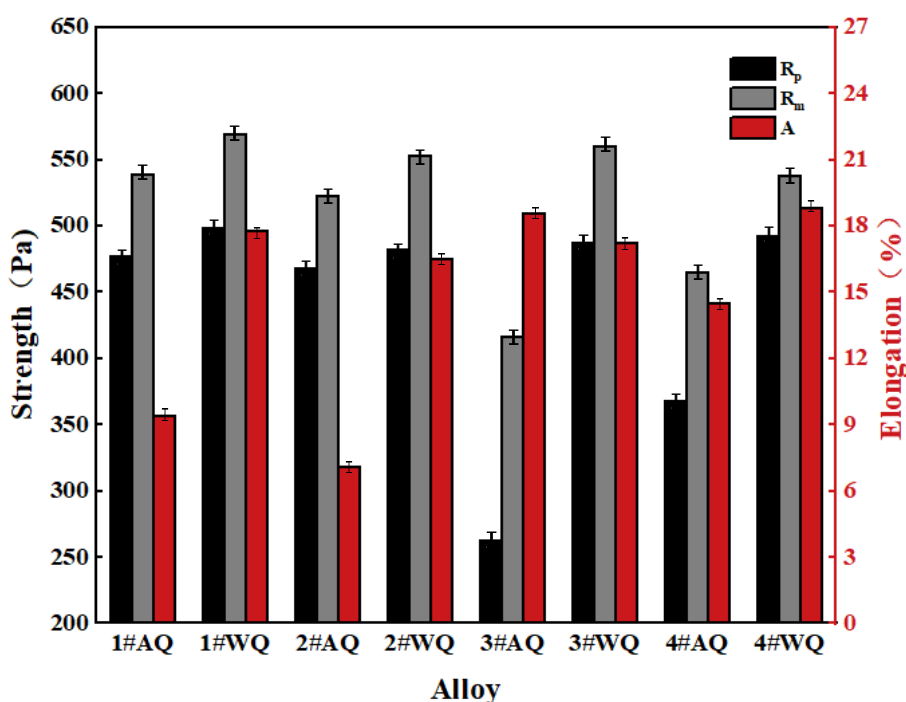


图 6-2 合金板材 490°C/10min 固溶处理后空冷和水冷的时效样品强度

6.3 本章小结

- (1) 四组合金经水冷处理后的硬度，强度均比经空冷处理要高。
- (2) 在 7075 合金中，添加微合金元素会使合金淬火敏感性升高，硬度和强度出现下降。其中，添加 Zr 元素比添加 Cr 元素的对于淬火敏感性影响要小。
- (3) 因 Zn 含量和 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg})$ 较高，1#7055 合金的力学性能强于 7075 合金。

第七章 结论

本文针对 7 铝合金在汽车领域的热冲压成形下出现的固溶时间长和淬火敏感性高的问题，先确定了四种优化后的实验合金成分，在此基础上，通过 Jmatpro 软件的热力学相图计算，热处理实验，并采用 OM、SEM、硬度测试、拉伸测试及电导率测试，研究了不同合金成分，均匀化制度、固溶制度及不同淬火速率对合金微观组织和力学性能的影响，主要研究结论如下：

（1）通过对设计的四组合金成分进行力学性能测试，验证了合金强度均接近 500MPa；在 7075 系列合金中，添加 Zr 元素对于合金整体力学性能的提升优于添加 Cr 元素。

（2）对比分析了四组合金采用不同均匀化制度下的 DSC、SEM、EDS，确定了四组合金最佳的均匀化制度为 470°C/24h，该制度基本可以保证四组合金中的 T 相或 S 相完全消除，只剩下少量的难溶相 Al_7Cu_2Fe 。

（3）通过研究四组合金在不同固溶制度下的硬度、电导率、SEM 及晶粒度变化规律，同时采用 MATLAB 对力学性能、固溶时间及温度进行拟合分析，确定了在 490°C/10min 固溶制度下，合金的固溶效果最佳。

（4）不同微合金元素对晶粒度的影响研究表明：微合金元素的添加使合金的晶粒尺寸表现更好。对于同一合金，但温度升高时，合金的晶粒尺寸呈增大趋势，3#7075（0.2Cr）合金和 4#7075（0.1Zr）合金增幅较缓；对于同一温度，3#7075（0.2Cr）合金和 4#7075（0.1Zr）合金的合金晶粒尺寸明显较小且均匀，约 25 μ m。

（5）通过研究不同冷却速率下四组合金力学性能的变化规律表明：在水冷下合金整体的力学性能更好，其中 7055 合金的力学性能最好，拉伸和屈服强度分别达到了 503MPa 和 568MPa；添加微合金元素会提高材料的淬火敏感性，而 Cr 元素比 Zr 元素对材料淬火敏感性的提升更明显。

参考文献

- [1] 吕章娥, 王智勇, 张家雨. 基于金铝车身的复合材料外覆盖件创新应用[J]. 时代汽车, 2021(18): 84-85
- [2] 马鸣图, 毕祥玉, 游江海, 等. 铝合金汽车板性能及其应用的研究进展[J]. 机械工程材料, 2010, 34(6): 1-5
- [3] N.V.Deshpande,AM.Gokhale,D.K.Denler,J.Liu,Relationship between fracture toughness,fracture path,and microstructure of 7050 aluminium alloy:Part I.Quantitative characterization [J], Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A:1191-1201.
- [4] 张文沛, 李欢欢, 胡志力, 等. 车用轻量化铝合金材料本构关系研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(13): 85-89, 112
- [5] 胡志力, 芦俊杰, 华林. 铝合金热冲压技术研究进展[J]. 锻压技术, 2022, 47(02): 1-11
- [6] Li D M,Ghosh A K.Biaxial,warm forming behavior of aluminum sheet alloys [J], Journal of Materials Processing Technology, 2004, 145(3):281-293.
- [7] 李芳. 固溶处理对7050铝合金微观组织及性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [8] 李丹, 杨金刚, 张红霞, 等. 热差分析在铝合金检测检验中的应用[J]. 黑龙江冶金, 2017, (2): 57-59
- [9] Liu Y,Zhu B,Wang Y L,et al,Fast solution heat treatment of 6061 and 7075 aluminum alloy sheets in radiant heating furnace during hot stamping [J], International Journal of Lightweight Ma-and Manufacture, 2019, 3:20-25.
- [10] 王子健, 耿会程, 王义林, 等. 高强铝合金接触加热技术研究[J]. 锻压技术, 2020, 45(7): 178-181
- [11] Fan X B,He Z B,Yuan S J,et al,Investigation on strengthening of 6A02 aluminum alloy sheet in hot forming-quenching integrated process with warm forming-dies [J], Materials Science and Engineering: A, 2013, 587:221-227.
- [12] Liu Y,Zhu B,Wang Y L,et al,Fast solution heat treatment of high strength aluminum alloy sheets in radiant heating furnace during hot stamping [J], International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2020, 3(1):20-25.
- [13] Wang X,Guo M,Cao L,et al,Effect of heating rate on mechanical property,microstructure and texture evolution of Al-Mg-Si-Cu alloy during solution treatment [J], Materials Science and Engineering: A, 2015, 621:8-17.
- [14] Xu X F,Zhao Y,Wang X,et al,Effect of rapid solid-solution induced by electropulsing on the microstructure and mechanical properties in 7075 Al alloy [J], Materials Science and Engineering:A, 2016, 654:278-281.
- [15] Maeno T,Mori K,Yachi R,Hot stamping of high-strength aluminum alloy aircraft parts using quick heating [J], CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2017, 66(1):269-272.

- [16] Shao Z, Jiang J, Lin J, Feasibility study on direct flame impingement heating applied for the solution heat treatment, forming and cold die quenching technique [J], Journal of Manufacturing Processes, 2018, 36:398-404.
- [17] 刘胜胆, 李承波, 欧阳惠, 等. 超高强7000系铝合金的淬火敏感性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 927-938
- [18] 李承波, 肖博. 四种航空用高强铝合金厚板的淬透性[J]. 中国有色金属学报, 2023, 5(13): 1-11
- [19] 邓运来, 张新明, 等. 7050铝合金热轧板的淬火敏感性[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1788-1794
- [20] 李培跃, 熊柏青, 张永安, 等. 7050合金淬火析出相的脱溶析出行为研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 322-329
- [21] 肖靖, 易幼平, 崔金栋, 等. 7085铝合金的淬火敏感性[J]. 材料导报, 2018, 32(12): 1998-2002
- [22] Zhang Z X, Xiong B Q, Liu S F, et al, Changes of microstructure of different quench sensitivity 7000 aluminum alloy after end quenching [J], Rare Metals, 2014, 33(3):270-275.
- [23] 刘胜胆, 尹邦文, 李东锋, 等. Zn与Mg质量比对Al-Zn-Mg-Cu合金淬火敏感性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(7): 2242-2248
- [24] 许晓静, 张允康, 邓平安, 等. 7085铝合金的淬透性[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(3): 58-62
- [25] 祁小红, 邓运来, 刘胜胆, 等. 微量Sc对7085铝合金淬火敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 666-672
- [26] 刘贇, 黄继武, 邓英, 等. 钕锆复合添加对Al-Zn-Mg合金淬火敏感性的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(11): 20-25
- [27] Chiu Y C, Du K T, Bor H Y, et al, The effects of Cu, Zn and Zr on the solution temperature and quenching sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys [J], Materials Chemistry and Physics, 2020, 247:122-853.
- [28] Deng Y L, Wan L, Zhang Y Y, et al, Influence of Mg content on quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys [J], Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(13):4636-4642.
- [29] LIN L, LIU Z, BAI S, et al, Effects of Ge and Ag additions on quench sensitivity and mechanical properties of an Al-Zn-Mg-Cu alloy [J], Materials Science and Engineering: A, 2017, 68(2):640-647.
- [30] 王太吉. 7075铝合金热冲压工艺研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2022.

致 谢

以前总觉得来日方长，好像还有许久才会毕业，但当我写到这里时，就准备要和这段始于 2019 年金秋，终于 2023 年盛夏的旅程说再见了。回想从之前那个对大学生活充满渴望的 18 岁少年踏入大学校园至今，心中更多的是感动和感激。

首先，感谢所有教过我的所有良师，是他们由内而外散发出来的学术魅力和责任感，让我始终对自己的专业充满兴趣和敬畏，度过了受益匪浅的四年。其中特别要感谢我的毕业设计指导教师王立娟老师，王老师思维敏捷，平易近人，工作细致，从开题报告到实验操作再到后面的论文写作，王老师都一一耐心指导我去完成，每当我遇到不懂的问题，王老师总是竭尽全力的为我答疑解惑，非常的认真负责。再次感谢我的毕业设计指导老师王立娟老师。

其次，我要感谢我的父母和女朋友。感谢父母从小到大对我的默默支持与理解，你们总是最大限度的支持我去做我想做的事。还要感谢我的女朋友冉欣同学，感谢你一直以来的陪伴与包容，你就像我永远吃不完的快乐果，给我带来了数不清的快乐。

最后，对百忙之中抽出时间参加我的论文评阅和答辩的各位专家、教授表示衷心的感谢！

附录

附录一 中文译文及外文资料

锌镁比和总溶质含量对 7xxx 系列合金强度和韧性的影响

摘要

对高强度 Al-Zn-Mg-Cu 合金的析出过程进行了系统的研究。我们用不同的 Zn/Mg 比例制备了一系列实验合金，但总溶质含量相等，以代表那些需要结合强度、断裂韧性和环境敏感开裂机制的应用。基于工业上广泛应用的 7xxx 系列双相处理，为每种合金构建了人工时效曲线。时效动力学研究超出峰值强度进入过时效状态，因为这是已知的促进最有利的性能平衡。通过差示扫描量热法(DSC)和透射电镜(TEM)对合金在整个时效过程中进行了观察，以充分了解发生的沉淀事件。对于特定的过时效处理，高 Zn/Mg 比例的合金始终处于更高级的析出阶段，而在低 Zn/Mg 比例下仍保持较高的强度。在一定强度下，Zn/Mg 比也会影响晶界特征，如颗粒尺寸和无析出区宽度。本文对 7xxx 系列铝合金的析出动力学和影响合金性能平衡的重要组织特征的控制有了新的认识。

引言

7xxx 系列(Al-Zn-Mg-Cu)铝合金因其出色的机械性能而广泛应用于航空航天和其他高完整性应用。然而，获得最大强度是以同时牺牲断裂韧性和抗应力腐蚀开裂能力^[1]为代价的。在铝工业中，相当大的努力一直集中在优化性能^[2]整体平衡的方法上。工业 7xxx 系列热处理通常基于双相时效计划，包括初始低温(T1)的时效，然后是第二个略微升高的时效(T2)年龄^[3]。虽然这种做法是几十年前发展起来的，但似乎对控制时效过程以产生增强性能的高强度合金^[4]又重新产生了兴趣。7xxx 系列合金的沉淀序列通常表示为 SSSSa GP 区， γ 是平衡 $MgZn_2$ 析出^[1]，虽然现在普遍认为这是一种相当简化的事件观。例如，有人提出有两种类型的 GP 区，即 GPI 和 GPII^[5,6]。此外，发现时效后的析出相除了 $MgZn_2$ 所要求的简单 2:1 的比例外，还采用了广泛的成分 2^[7,8]，铜经常存在于商业合金中。精确的合金成分和加工条件决定了形成的顺序，从而决定了人工时效^[9]后可能出现的 γ 的变异。合金强度与沉淀序列中的状态直接相关，尽管关于在不同条件下可能存在哪些特定相仍存在一些争论。例如，人们普遍认为欠时效微观结构由 GP(I 或 II)区组成，这些区可能与 γ' 共存，也可能与 γ' 不共存。而峰值强度通过 GPII 区域和 γ' [10] 的组合获得。在 T6 条件^[11]中偶尔观察到平衡 γ 相，但随着^[12]过时效程度的增加，平衡 γ 相日益突出。在实践中，正是对上述沉淀事件的控制，保证了性能的合适组合得到服役。相对于显微组织特征，强度由晶内基体析出的性质决定，而断裂韧性和抗环境诱发开裂则受到晶界特征的影响。

高强度 7xxx 系列合金的显微组织工程化方法此前已被提出^[13]。通过影响沉淀顺序和动力学，已经证明，对于给定的强度水平，有可能产生完全不同的晶界特征，从而为改进强度、断裂韧性和抗环境敏感开裂的组合提供了机会。这一概念在本研究中得到了进一步的发展，通过对等效总溶质合金的成分，特别是 Zn/Mg 比的影响进行研究，从而得到理论强度。

实验路线

本研究共制备了 5 种 7xxx 系列实验合金，如表 1 所示。成分经过精心选择，以提供一系列 Zn:Mg 比例，但总溶质含量[Zn+Mg+Cu]不变，从而提供等效强度^[14]的合金。少量添加 Fe、Si 和 Cr，并采用标准晶粒细化方法，以成为商业 7xxx 系列合金的代表。通过重力铸造在冷却模具中生产出约 250mm x 180mm x 35mm 的铸锭。均质后，从每个锭中加工出的块进行冷轧，使其减少 60%。热处理在循环空气烤箱中进行，使用安装在假块中的热电偶来监测温度。溶液处理包括在 475°C 浸泡一小时，然后冷水淬火。时效曲线是基于与 T 的双重实践 1 = 105°C 和 T.2 = 165°C。恒定 6 小时 T1 采用时效时间，考察 T2 考察了时效时间。用 10kg 负载(Hv10)测定不同时效时间后的维氏硬度。在这些结果的基础上，选择进一步的样品进行差示扫描量热法(DSC)和透射电子显微镜(TEM)。所有 DSC 均使用 Perkin Elmer Pyris-1 仪器进行，TEM 检查使用 JEOL JEM -2000FXII。选择区域电子衍射(SAED)模式被用来识别存在于不同时效阶段的相。

表 1 研究的 7xxx 系列合金的组成成分

Alloy ID	Chemical Composition, at. % (wt. %)				
	Zn	Mg	Cu	Total Solute	Zn:Mg Ratio
1	3.4 (7.8)	1.5 (1.3)	0.9 (2.0)	5.8	2.3
2	3.0 (6.9)	1.9 (1.7)	0.9 (2.0)	5.8	1.6
3	2.7 (6.3)	2.1 (1.9)	0.9 (2.0)	5.7	1.3
4	2.5 (5.9)	2.3 (2.1)	0.9 (2.0)	5.7	1.1
5	2.3 (5.5)	2.5 (2.3)	0.9 (2.0)	5.7	0.9

结论

时效动力学

图 1 显示了五种实验合金在双相时效处理第二阶段的硬度演变。请注意，所有合金在第一阶段时效后都达到了相同的硬度，并在五个硬度点的范围内继续达到相同的峰值

硬度水平。首先，可以看出高 Zn:Mg 比合金达到硬度峰值的时间最短。随着合金 Zn:Mg 比的增加，合金在超过峰值时效时的硬度下降速率增大。

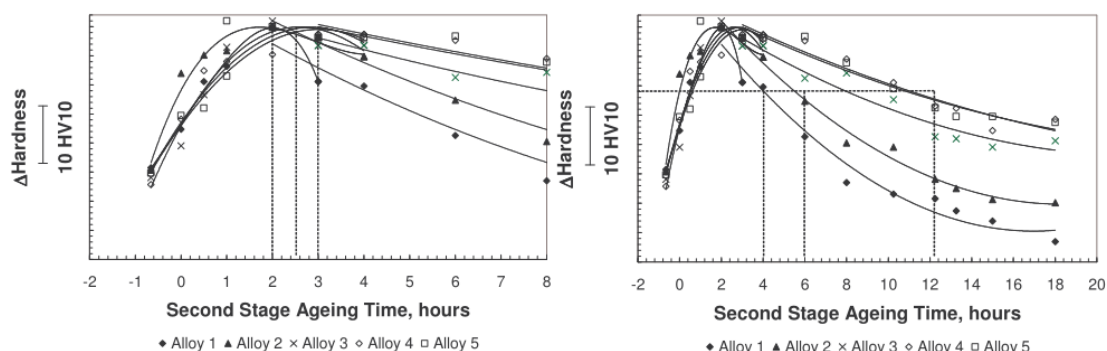


图 1 硬度的变化与第二阶段时效时间的关系

析出序列

图 2(A)是合金 1(高 Zn:Mg 比)在时效过程中不同阶段的一系列 DSC 热图。最上面的曲线是在第一阶段时效后立即拍摄的，而其余曲线是按照第二阶段时效时间增加到 12.5 小时的顺序呈现的，从上面的图 1 中可以看出，这代表了严重过时效的情况。这些峰按照其他研究者使用的命名法进行了标记，主要特征是吸热峰 I，放热反应 IIa 和 IIb，最后是吸热反应 III。需要注意的是，随着时效的进行，I 峰的起始温度会增加。指示沉淀事件的放热反应 IIa 和 IIb 也在整个序列中变化，在最长 T 之后，双反应被单一反应取代，最终被消除 2 时效时间。

图 2(b)中显示了五种合金经过普通的两小时第二阶段后的 DSC 痕迹，按 Zn:Mg 比例从上到下的顺序排列。注意，虽然所有成分的 I 峰起始温度是一致的，但随着 Zn:Mg 比例的降低，它占据了一个更窄的温度域。因此，合金 1 中析出最明显，随着合金中 Zn:Mg 比例的降低而减少。合金 5(Zn:Mg 比值低)在 T 后与合金 1 非常相似 1 年龄，窄吸热峰 I 和双放热峰 IIa 和 IIb 仍清晰可见。

图 3 是一个亮场 TEM 显微图和相关的 SAED 图案的例子，从合金 1 在第一个时效阶段结束时，即 105°C 下 6 小时。请注意，这种微观结构与图 2(a)中的顶部 DSC 曲线直接对应。从多个方向获得的 SAED 模式表明在这种情况下存在 GPI、GPII 和 η' 。表 2 总结了不同时效处理后的观察结果。在 165°C 下加热 2 小时后，GPI 区不再出现，这与合金 1 的峰值条件相一致。 η 的存在在 4 小时后首次被确认，时间越长， η 的存在就越明显。有趣的是，一些证据表明，即使在长期时效后，GPII 区仍然存在。

表 2 合金 1 在时效过程中的不同阶段所确定的相位

Ageing Treatment	Phases Observed via TEM / SAED
6h/105°C	GPI, GPII, η'
6h/105°C + 2h/165°C	GPII, η'
6h/105°C + 4h/165°C	GPII, η' , (η^*)
6h/105°C + 12h/165°C	(GPII*), η' , η

* denotes minor presence

图 4 显示了等效硬度下合金 1 和 5 典型的过时效组织。值得注意的是，由于观察到动力学差异，这种条件是通过极大不同的时效时间实现的；合金 1 需要第二级时效时间为 4 小时，而合金 5 需要 12 小时才能达到相同的硬度水平。可以看出，虽然两种合金的基体析出相的尺寸和分布相似，但晶界却有很大的不同，合金 5 既表现出较大的析出相尺寸，又表现出较大的析出自由区宽度。

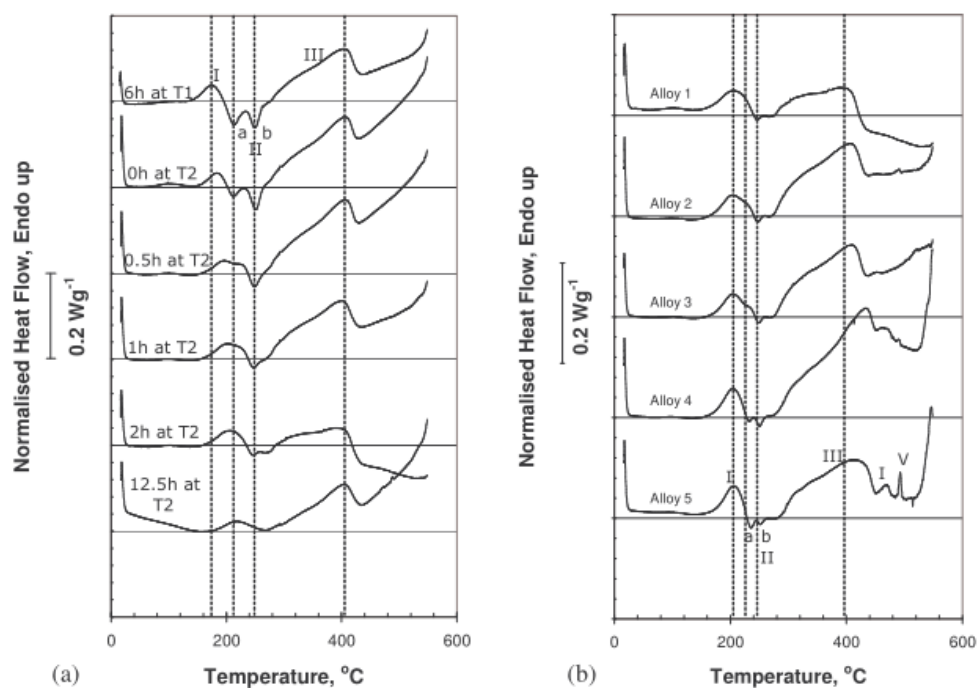


图 2 (a)合金 1 在整个时效过程中的不同时间获得 DSC 热图；
(b)合金 1 至 5 在恒定的两小时第二阶段时效后获得的 DSC 热图

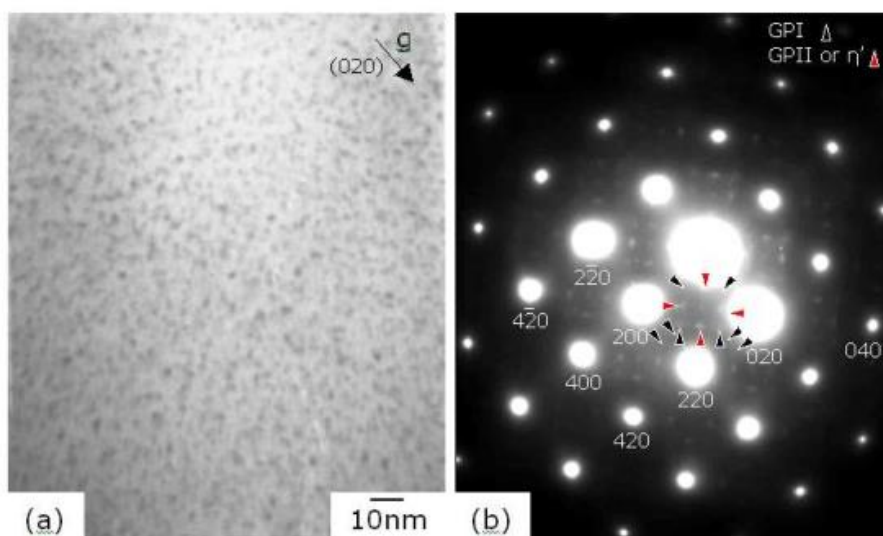


图 3 合金 1 在第一阶段(T1)时效后立即拍摄的典型亮场 TEM 显微照片和 SAED 图案

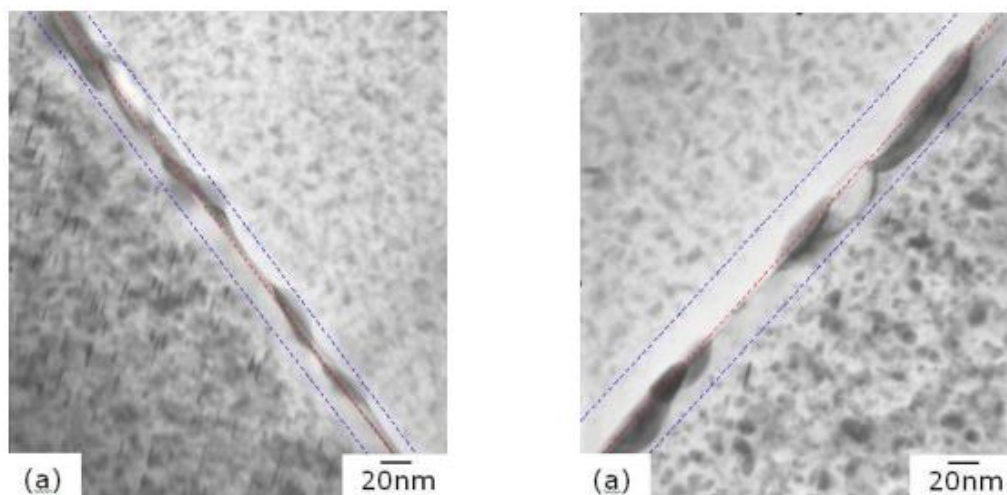


图 4 合金 1 和 5 在同等超龄强度水平下的亮场 TEM 显微照片

讨论

本研究研究的合金成分被发现达到了相同的峰值硬度水平，这是意料之中的，因为它们的总溶质含量是相同的^[14]。然而，它们在时效动力学和最终的过时效组织方面都表现出一些显著的差异。为了解释这些结果，首先需要考虑合金中的析出顺序，然后考虑化学成分，特别是 Zn/Mg 比例的影响。

本研究中提出的 DSC 和 TEM 证据一起提供了关于人工时效过程中发生的事件的精确序列的宝贵信息。已知 7xxx 系列合金中可能存在两种类型的 GP 区；GPI 区与基体相一致，形成于 {011} 层位于室温和 140-150°C 之间，而富锌 GPII 形成于表面 {111} 层在 70°C 以上时效^[5]。TEM 和 DSC 结果表明，合金 1 在第 1 阶段 T 形成了 GPI 和 GPII 区 1 时效和经过 6 小时时效时间后，也表明 y' 的存在。这可能是由于 GPI 区向 y' 区转化，GPII 区向 y' 区转化，或者是由于 y' 的直接降水^[5,8]。当时效温度提高到 165°C 时，GPI 区溶解回固溶体^[11]，而 GPII 区继续成核、变粗并转变为 y' 相。合金在两小时后达到峰值硬度，其显微组织包含 GPII 区和 y' 析出相的混合物。在达到峰值后不久，平衡相 y 开始析出，最容易通过 y'' 的相变析出 2 但也可能通过 y 的直接成核 1。较少且较大的非相干 y 相的分布，以先前较小的半相干 y' 相密度较高为代价，解释了峰值后硬度的下降。图 2 中的 DSC 证据支持这一事件的一般顺序。吸热峰 I 可以归因于 GP 区溶解和 y' 析出，这取决于时效的阶段。虽然很难解析峰 I 内存在的各种相，但可以从反应的温度范围中获得重要的信息。例如，随着时效时间的增加，峰 I 的起始温度从 140°C 转变到 180°C，这可以归

First stage age at 105°C (T₁):	SSSS → GPI / GPII → η'
Second stage age at 165°C (T₂):	GPI → solid solution
	SSSS → GPII → $\eta' \rightarrow \eta_2$
	SSSS → $\eta' \rightarrow \eta_2$
	SSSS → η_1

因于 GP 区和 γ' 析出物的粗化。放热峰 IIa 和 IIb 则与 γ' 相一致 2γ 的转变和直接成核^[9]。整体降水序列由此可以总结如下：

在成分方面观察到的时效动力学差异现在可以根据上面提出的沉淀序列来解释。一般报道前驱相的 Zn 与 Mg 的比值低于平衡 MgZn 所需的 2:1 的比值²沉淀。据报道， γ' 的组成与 GP 区非常接近，在实际^[8]中观察到 Zn/Mg 的比例接近 1:1。因此，Zn/Mg 比例较高的合金更容易形成富含 Zn 的 GPII 区，而不是 Zn/Mg 比例接近 1:1 的 GPI 区。相反，低 Zn/Mg 比值变异更有可能促进 GPI 带的成核和生长。这与其他研究人员的发现一致，在 Zn/Mg 比例接近 1:1^[15]的 7xxx 系列合金中，只观察到 GPI 区。因此，这种成分更依赖于 γ' 的直接成核，而不是能量上更有利的 GPII 区转化。由于峰值强度是通过 GP 区和 γ' 相结合获得的，因此，那些从 GPII 区获得更大贡献的合金将更快地达到峰值，因此动力学的总体顺序应该遵循合金的 Zn/Mg 比例。过度时效与平衡 γ 相有关，重要的是，与 γ' 相关的 Zn/Mg 比值增加。因此，可以预期，在高 Zn/Mg 比的合金中，过时效速率最大，因为在 γ' 析出物附近，基体将含有更高浓度的 Zn 原子。在等效过时效强度下，最终显微组织的差异与之前对商业 7xxx 系列合金^[13]的观察结果一致，并可能导致断裂韧性或环境诱导的抗裂性的增强。

结束语

结果表明，Zn:Mg 比值对等效强度 7xxx 系列合金的时效动力学有重要影响，包括达到峰值所需的时间和后续的过时效速率。这些观察结果已经根据合金中发生的详细沉淀事件，特别是 GPII 区在加速 γ' 形成中的作用进行了解释。也许这项研究中最有趣的方面是在给定的过时效强度水平下改变晶界特征的能力，这形成了正在进行的研究的基础。

参考文献

- [1] I.J. Polmear; Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals, Edward Arnold (Publishers) London, 1980.
- [2] A.R. Woodward; Alum. Today, 12, 21, 1997.
- [3] J.C. Werenskiold, A. Deschamps and Y. Brechet; Mater. Sci. & Eng., A293, 267, 2000.
- [4] R.N. Lumley, I.J. Polmear and A.J. Morton; Mater. Sci. Forum, 396-402, 893, 2002.
- [5] L.K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, and L.R. Wallenberg; Acta Mater. 49: 3443-3451, 2001.
- [6] X.J Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo and J. Taftø; Met. Mater. Trans. A 31A: 339-348, 2000.
- [7] J.A. Wert; Scripta Mater., 15, 445, 1981.
- [8] S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear and S.P. Ringer; Scripta Mater. 41(10): 1031-1038, 1999.
- [9] J.K. Park and A.J. Ardell; Mater. Sci. & Eng., A114, 197, 1989.
- [10] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete and J. Gjønnes; Mater. Sci. Eng. A270: 55-63, 1999.

- [11] T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren and K. Stiller; *Mater. Sci. & Eng.*, A327, 59, 2002.
- [12] X. Li and M.J. Starink; *Mater. Sci. Forum*, 331-337, 1071, 2000.
- [13] M.R. Clinch, R. Daval, S.J.Harris, W. Hepples, N.J.H. Holroyd, M.J. Lawday and B. Noble; in proc ICAA9, Brisbane, Australia, July 2004.
- [14] M.J. Starink and S.C. Wang; *Scripta Mater.* 51(17): 5131-5150, 2003.
- [15] G. Sha and A. Cerezo; *Acta Mater.* 52(15): 4503-4516, 2004.

Materials Science Forum Vols. 519-521 (2006) pp 339-344
Online available since 2006/Jul/15 at www.scientific.net
© (2006) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.339

Influence of Zinc to Magnesium Ratio and Total Solute Content on the Strength and Toughness of 7xxx series Alloys

M.R. Clinch^{1,a}, S.J. Harris^{2,b}, W. Hepples¹, N.J.H. Holroyd³,
M.J. Lawday¹ and B. Noble²

¹Luxfer Gas Cylinders, Colwick, Nottingham, NG4 2BH, UK

²School of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham,
Nottingham, NG7 2RD, UK

³Luxfer Gas Cylinders, 3016 Kansas Avenue, Riverside, California 91250, USA

^amike.clinch@luxfer.net, ^bsam.harris@nottingham.ac.uk

Keywords: 7xxx series, overaged, precipitation, GP zones, Zn:Mg ratio

Abstract. A systematic study of the precipitation processes in high strength Al-Zn-Mg-Cu alloys has been conducted. A series of experimental alloys was prepared with varying Zn:Mg ratio, but equivalent total solute content, to be representative of those used in applications which demand a combination of strength, fracture toughness and resistance to environmentally sensitive cracking mechanisms. Artificial ageing curves were constructed for each alloy, based upon 7xxx series duplex treatments widely used in industry. Ageing kinetics were investigated beyond peak strength into the overaged condition, since this is known to promote the most favourable balance of properties. Differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM) observations were made on the alloys throughout the ageing process to fully understand the precipitation events occurring. For a particular overageing treatment, higher Zn:Mg ratio alloys were consistently found to be at a more advanced stage of precipitation while higher strengths were retained at low Zn:Mg ratios. Grain boundary characteristics, such as particle size and precipitate free zone width, were also influenced by Zn:Mg ratio at a given strength level. This paper provides new understanding of precipitation kinetics and the control of important microstructural features which influence the balance of properties in 7xxx series aluminium alloys.

Introduction

7xxx series (Al-Zn-Mg-Cu) aluminium alloys are extensively used in aerospace and other high integrity applications due to their attractive mechanical properties. However, maximum strength is achieved at the expense of both fracture toughness and stress corrosion cracking resistance [1]. Within the aluminium industry, considerable effort has been focused on methods to optimise the overall balance of properties [2]. It is common for industrial 7xxx series heat treatments to be based upon duplex ageing schedules comprising an initial low temperature (T_1) age followed by a second slightly elevated (T_2) age [3]. While such practices were developed some decades ago, there appears to be renewed interest in the control of ageing processes to generate enhanced performance variants of high strength alloys [4]. The precipitation sequence in 7xxx series alloys is usually represented as $SSSS\alpha \rightarrow GP \text{ zones} \rightarrow \eta' \rightarrow \eta$, where η is the equilibrium $MgZn_2$ precipitate [1], although it is now generally accepted that this is a rather simplified view of events. For example, it has been proposed that there are two types of GP zones, namely GPI and GPII [5, 6]. Furthermore, the precipitates present after ageing have been found to adopt a wide range composition in addition to the simple 2:1 ratio required for $MgZn_2$ [7, 8], with copper often being present in commercial alloys. Precise alloy composition and processing conditions dictate the sequence of formation and thus the variants of η which may be present after artificial ageing [9]. Alloy strength is directly related to status within the precipitation sequence, although there is still some debate surrounding which particular phases may be present in different conditions. For example, it is generally accepted that the underaged microstructure consists of GP (I or II) zones, which may or may not co-exist with η'

phase, whereas peak strength is attained via a combination of GPII zones and η' [10]. The equilibrium η phase has occasionally been observed in the T6 condition [11], but becomes increasingly prominent with the extent of overageing [12]. In practice, it is the control of the above precipitation events that ensures suitable combinations of properties are achieved for service. In relation to microstructural features, strength is dictated by the nature of intragranular matrix precipitation, while fracture toughness and resistance to environment induced cracking are influenced by grain boundary characteristics.

A methodology for engineering the microstructure of high strength 7xxx series alloys has previously been proposed [13]. By influencing the precipitation sequence and kinetics, it has been shown that it is possible to generate quite different grain boundary characteristics for a given strength level, thereby providing opportunities for improved combinations of strength, fracture toughness and resistance to environmentally sensitive cracking. This concept has been further developed in the present study, by conducting an examination of the effects of composition, specifically Zn:Mg ratio, in alloys of equivalent total solute and hence theoretical strength.

Experimental Procedures

A series of five experimental 7xxx series alloys were prepared for this study, as listed in Table 1 below. Compositions were carefully selected to provide a range of Zn:Mg ratios, but with total solute content [Zn + Mg + Cu] constant in order to provide alloys of equivalent strength [14]. Small additions of Fe, Si and Cr were made and standard grain refinement practices used in order to be representative of commercial 7xxx series alloys. Ingots of approximately 250mm x 180mm x 35mm were produced by gravity casting into chilled moulds. After homogenising, blocks machined from each ingot were cold rolled to a reduction of 60%. Heat treatments were performed in recirculating air ovens, using thermocouples mounted in dummy blocks to monitor temperature. Solution treatment consisted of a one hour soak at 475°C followed by cold water quenching. Ageing curves were based upon a duplex practice with $T_1 = 105^\circ\text{C}$ and $T_2 = 165^\circ\text{C}$. A constant six hour T_1 ageing time was adopted and the effects of T_2 ageing time examined. Vickers hardness was measured after various ageing times using a 10kg load (Hv10). On the basis of these results, further samples were selected for differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). All DSC was conducted using a Perkin Elmer Pyris-1 instrument whilst TEM examination was performed on a JEOL JEM –2000FXII. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were used to identify phases present at the various stages of ageing.

Table 1 – Compositions of experimental 7xxx series alloys investigated

Alloy ID	Chemical Composition, at.% (wt.%)				
	Zn	Mg	Cu	Total Solute	Zn:Mg Ratio
1	3.4 (7.8)	1.5 (1.3)	0.9 (2.0)	5.8	2.3
2	3.0 (6.9)	1.9 (1.7)	0.9 (2.0)	5.8	1.6
3	2.7 (6.3)	2.1 (1.9)	0.9 (2.0)	5.7	1.3
4	2.5 (5.9)	2.3 (2.1)	0.9 (2.0)	5.7	1.1
5	2.3 (5.5)	2.5 (2.3)	0.9 (2.0)	5.7	0.9

Results

Ageing Kinetics. Figure 1 shows the evolution of hardness for the five experimental alloys during the second stage of the duplex ageing treatment. Note that all alloys achieved the same hardness after the first stage age, and went on to achieve the same peak hardness level, within a spread of five hardness points. Firstly, it can be seen that the time to peak hardness is shortest in the high Zn:Mg ratio alloys. Furthermore, the rate of hardness decrease, during overageing beyond the peak condition, increases as the Zn:Mg ratio of the alloy increases.

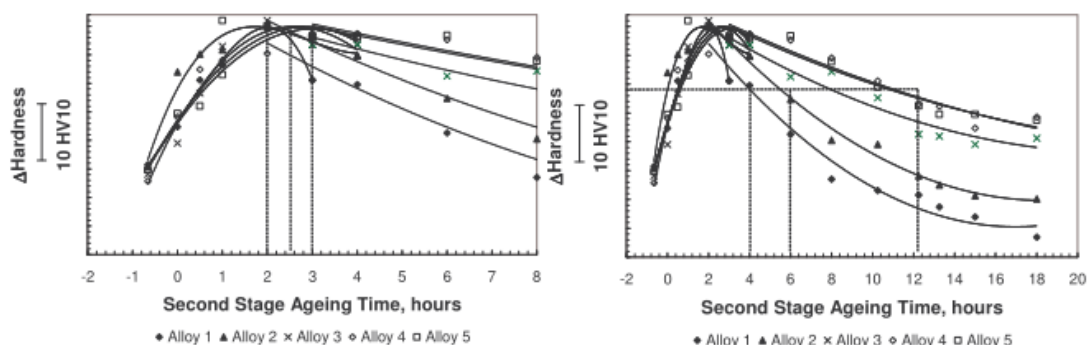


Figure 1 – Change in Hardness as a Function of Second Stage Ageing Time

Precipitation Sequence. A series of DSC thermograms taken from Alloy 1 (high Zn:Mg ratio) at various stages in the ageing process, is shown in Figure 2(a). The uppermost curve is taken immediately after the first stage of ageing, while the remaining curves are presented in order of increasing second stage ageing time up to 12.5 hours which, as can be seen in Figure 1 above, represents a heavily overaged condition. The peaks have been labeled in accordance with nomenclature used by other researchers, with the main features being the endothermic peak I, exothermic reactions IIa and IIb, and finally the endothermic reaction III. Note that, as ageing progresses, the onset temperature of peak I increases. The exothermic reactions IIa and IIb, which indicate precipitation events, also vary throughout the sequence, with the doublet being replaced by a single reaction before ultimately being eliminated after the longest T_2 ageing time.

DSC traces from all five alloys after a common two hour second stage are presented in Figure 2(b), in order of decreasing Zn:Mg ratio from top to bottom. Note that although the peak I onset temperature is consistent for all the compositions, it occupies a more narrow temperature domain as Zn:Mg ratio decreases. Precipitation thus appears most advanced in Alloy 1, decreasing as Zn:Mg ratio in the alloy reduces. Indeed Alloy 5 (low Zn:Mg ratio) is quite similar to Alloy 1 after the T_1 age, with a narrow endothermic peak I and double exothermic peaks IIa and IIb still clearly visible.

Figure 3 is an example of a bright field TEM micrograph and associated SAED pattern taken from Alloy 1 at the end of the first stage of ageing, i.e. six hours at 105°C . Note that this microstructure corresponds directly with the top DSC curve in Figure 2(a). SAED patterns obtained from multiple orientations indicate the presence of GPI, GPII and η' in this condition. A summary of observations made after different ageing treatments is shown in Table 2. GPI zones were no longer observed after two hours at 165°C , which corresponds to the peak condition for Alloy 1. The presence of η was first confirmed after four hours, becoming more pronounced after longer times. It is interesting to note that some evidence of GPII zones remained even after prolonged ageing.

Table 2 – Phases identified in Alloy 1 at different stages in ageing process

Ageing Treatment	Phases Observed via TEM / SAED
6h/ 105°C	GPI, GPII, η'
6h/ 105°C + 2h/ 165°C	GPII, η'
6h/ 105°C + 4h/ 165°C	GPII, η' , (η^*)
6h/ 105°C + 12h/ 165°C	(GPII*), η' , η

* denotes minor presence

Figure 4 shows typical overaged microstructures of Alloys 1 and 5 at equivalent hardness level. It is important to note that, due to the observed differences in kinetics, this condition was attained via vastly different ageing times; Alloy 1 requiring a second stage ageing time of four hours whereas Alloy 5 required twelve hours to reach the same hardness level. It can be seen that, although the size and distribution of matrix precipitates are similar for the two alloys, the grain boundaries are quite different, with Alloy 5 exhibiting both a larger precipitate size and precipitate free zone width.

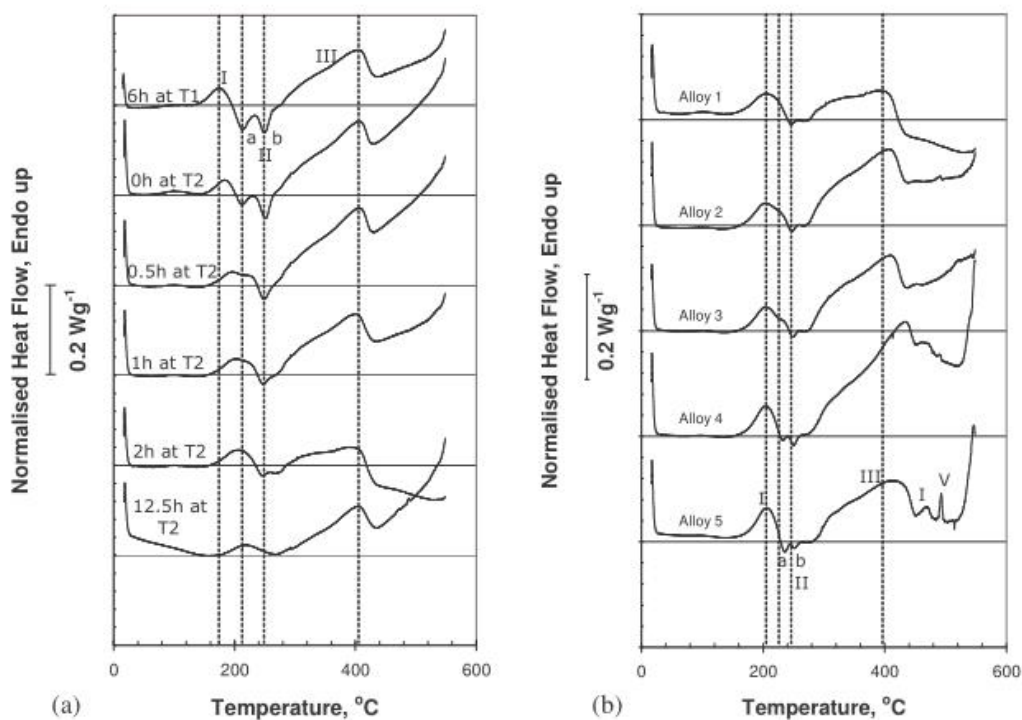


Figure 2 – DSC Thermograms obtained from (a) Alloy 1 at different times throughout the ageing sequence, and (b) Alloys 1 to 5 after a constant two hour second stage age

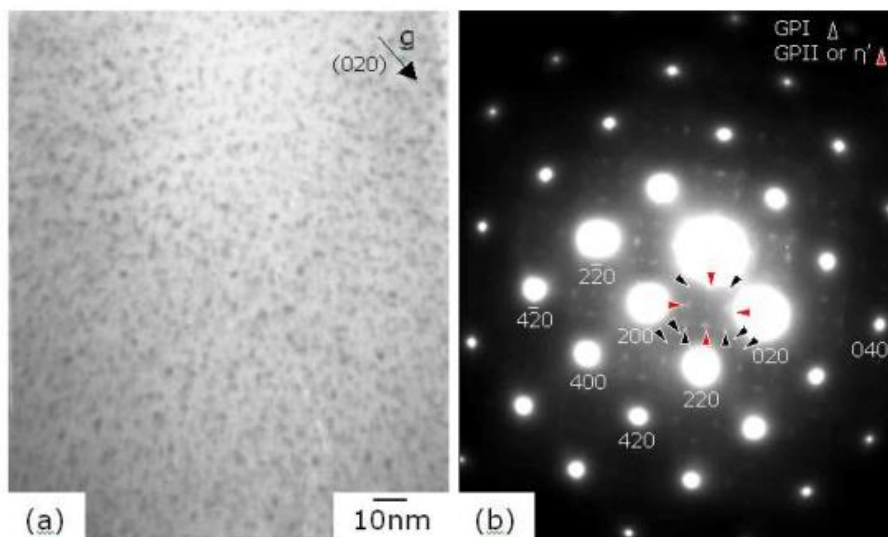


Figure 3 – Typical bright field TEM micrograph and SAED pattern from Alloy 1 immediately after first stage (T_1) ageing

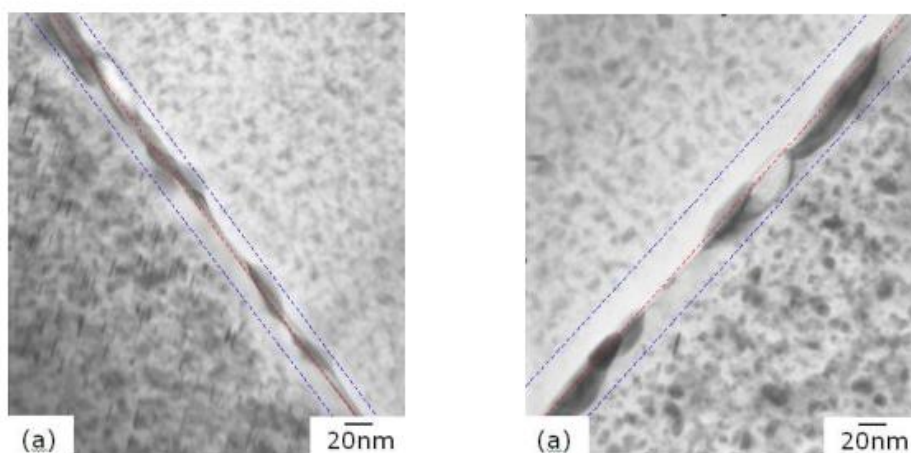


Figure 4 – Bright field TEM micrographs of Alloys 1 and 5 at equivalent overaged strength level

Discussion

The alloy compositions investigated in this study were found to achieve the same peak hardness level, which is to be expected since their total solute contents were the same [14]. However, they have shown some significant differences in terms of both ageing kinetics and final, overaged microstructure. In order to explain these results, it is necessary first to consider the precipitation sequence in the alloys and then the effects of chemical composition, specifically Zn:Mg ratio.

The DSC and TEM evidence presented in this study together offer valuable information about the precise sequence of events occurring during artificial ageing. It is already known that two types of GP zones may exist in 7xxx series alloys; GPI zones are coherent with the matrix, forming on the {011} planes between room temperature and about 140-150°C whereas Zn-rich GPII form on {111} planes upon ageing at temperatures above 70°C [5]. TEM and DSC results show that both GPI and GPII zones form in Alloy 1 during the first stage T_1 age and, after six hours ageing time, also indicate the presence of η' . This could be due to GPI zones transforming to η' , GPII zones transforming to η' , or alternatively by the direct precipitation of η' [5, 8]. Upon increasing the ageing temperature to 165°C, the GPI zones dissolve back into solid solution [11], whilst GPII zones continue to nucleate, coarsen and transform to η' precipitates. The alloy attains peak hardness after two hours, via a microstructure containing a mixture of GPII zones and η' precipitates. Shortly after peak, the equilibrium phase η begins to precipitate, most readily by transformation of $\eta' \rightarrow \eta_2$ but possibly also via direct the nucleation of η_1 . The distribution of fewer and large incoherent η precipitates, at the expense of the previous higher density of smaller semi-coherent η' precipitates, accounts for the decrease in hardness after peak. This general sequence of events is supported by the DSC evidence presented in Figure 2. Endothermic peak I can be attributed to the dissolution of GP zones and η' precipitates, depending on the stage of ageing. Whilst it is difficult to resolve the various phases present within peak I, important information can be gained from the temperature range of the reaction. For example, the shift in the onset temperature of peak I from 140°C to 180°C with increasing ageing time can be attributed to coarsening of the GP zones and η' precipitates. Exothermic peaks IIa and IIb are consistent with the $\eta' \rightarrow \eta_2$ transformation and direct nucleation of η_1 respectively [9]. The overall precipitation sequence can thus be summarised as follows:

First stage age at 105°C (T_1): SSSS \rightarrow GPI / GPII \rightarrow η'
Second stage age at 165°C (T_2): GPI \rightarrow solid solution
 SSSS \rightarrow GPII \rightarrow η' \rightarrow η_2
 SSSS \rightarrow η' \rightarrow η_2
 SSSS \rightarrow η_1

The observed differences in ageing kinetics with respect to composition may now be interpreted in light of the precipitation sequence proposed above. It is generally reported that the Zn:Mg ratio of the precursor phases is below the 2:1 ratio required for the equilibrium η MgZn₂ precipitate. The composition of η' is reported to closely match that of the GP zones, with Zn:Mg ratios close to 1:1 observed in practice [8]. Higher Zn:Mg ratio alloys are thus more likely to favour the nucleation of Zn-rich GPII rather than GPI zones, which have a Zn:Mg ratio closer to 1:1. Conversely, low Zn:Mg ratio variants are more likely to promote the nucleation and growth of GPI zones. This is consistent with the findings of other researchers in which only GPI zones were observed in a 7xxx series alloy with a Zn:Mg ratio close to 1:1 [15]. Such compositions are therefore more reliant on the direct nucleation of η' , rather than the energetically more favourable transformation from GPII zones. Since peak strength is attained via a combination of GP zones and η' , it follows that those alloys which enjoy a greater contribution from GPII zones will achieve peak more rapidly and the overall order of kinetics should therefore follow the Zn:Mg ratio of the alloys. Overageing is related to the equilibrium η phase and, importantly, an associated increase in Zn:Mg ratio relative to η' . It may therefore be expected that the rate of overageing is greatest in high Zn:Mg ratio alloys, since the matrix will contain a higher concentration of Zn atoms in proximity to the η' precipitates. The differences in final microstructure at equivalent overaged strength are consistent with previous observations on commercial 7xxx series alloys [13], and could be expected to lead to enhancements in fracture toughness or environment-induced cracking resistance.

Concluding Remarks

It has been demonstrated that Zn:Mg ratio has a major influence on ageing kinetics in 7xxx series alloys of equivalent strength, both in terms of the time taken to reach peak and the subsequent rate of overageing. These observations have been interpreted in light of the detailed precipitation events occurring in the alloys and in particular the role of GPII zones in accelerating the formation of η' . Perhaps the most interesting aspect of this study is the ability to vary grain boundary characteristics for a given overaged strength level, and this forms the basis of ongoing research.

Acknowledgments

The authors wish to thank Mr K Dinsdale (University of Nottingham) for his contribution to the TEM work, and also the Imperial College Department of Materials for provision of rolling facilities.

References

- [1] I.J. Polmear; *Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals*, Edward Arnold (Publishers) London, 1980.
- [2] A.R. Woodward; *Alum. Today*, 12, 21, 1997.
- [3] J.C. Werenskiold, A. Deschamps and Y. Brechet; *Mater. Sci. & Eng.*, A293, 267, 2000.
- [4] R.N. Lumley, I.J. Polmear and A.J. Morton; *Mater. Sci. Forum*, 396-402, 893, 2002.
- [5] L.K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, and L.R. Wallenberg; *Acta Mater.* 49: 3443-3451, 2001.
- [6] X.J Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo and J. Taftø; *Met. Mater. Trans. A* 31A: 339-348, 2000.
- [7] J.A. Wert; *Scripta Mater.*, 15, 445, 1981.
- [8] S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear and S.P. Ringer; *Scripta Mater.* 41(10): 1031-1038, 1999.
- [9] J.K. Park and A.J. Ardell; *Mater. Sci. & Eng.*, A114, 197, 1989.
- [10] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete and J. Gjønnes; *Mater. Sci. Eng.* A270: 55-63, 1999.
- [11] T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren and K. Stiller; *Mater. Sci. & Eng.*, A327, 59, 2002.
- [12] X. Li and M.J. Starink; *Mater. Sci. Forum*, 331-337, 1071, 2000.
- [13] M.R. Clinch, R. Daval, S.J. Harris, W. Hepples, N.J.H. Holroyd, M.J. Lawday and B. Noble; in *proc ICAA9, Brisbane, Australia, July 2004*.
- [14] M.J. Starink and S.C. Wang; *Scripta Mater.* 51(17): 5131-5150, 2003.
- [15] G. Sha and A. Cerezo; *Acta Mater.* 52(15): 4503-4516, 2004.

Aluminium Alloys 2006 - ICAA10

10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521

Influence of Zinc to Magnesium Ratio and Total Solute Content on the Strength and Toughness of 7xxx Series Alloys

10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.339

DOI References

- [4] R.N. Lumley, I.J. Polmear and A.J. Morton; Mater. Sci. Forum, 396-402, 893, 2002.
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.396-402.893
- [6] X.J Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo and J. Tafto; Met. Mater. Trans. A 31A: 339-348, 2000.
doi:10.1007/s11661-000-0269-x
- [7] J.A. Wert; Scripta Mater., 15, 445, 1981.
doi:10.1016/0036-9748(81)90228-3
- [10] K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete and J. Gjønnes; Mater. Sci. Eng. A270: 55-63, 1999.
doi:10.1016/S0921-5093(99)00231-2
- [11] T. Engdahl, V. Hansen, P.J. Warren and K. Stiller; Mater. Sci. & Eng., A327, 59, 2002.
doi:10.1016/S0921-5093(01)01876-7
- [12] X. Li and M.J. Starink; Mater. Sci. Forum, 331-337, 1071, 2000.
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.331-337.1321
- [14] M.J. Starink and S.C. Wang; Scripta Mater. 51(17): 5131-5150, 2003.
doi:10.1016/S1359-6454(03)00363-X
- [15] G. Sha and A. Cerezo; Acta Mater. 52(15): 4503-4516, 2004.
doi:10.1016/j.actamat.2004.06.025