

ZL-204合金热处理工艺研究

李文林 向启尧 崔国平 刘伯操

前 言

ZL-204 合金是我国自行研制成功的一种新的高强度铸造铝合金。其典型成分为：5.0%Cu, 0.75%Mn, 0.25%Ti, 0.2%Cd, 其余为Al；杂质含量规定： $Fe \leq 0.1\%$, $Si \leq 0.06\%$, $Mg \leq 0.05\%$ 。合金的铸造工艺性能与ZL-201、ZL-202合金相当，适用于砂型铸造。T6处理后的室温抗拉强度 σ_b ：46~53公斤/毫米²；屈服强度 $\sigma_{0.2}$ ：34~44公斤/毫米²；延伸率 δ_5 ：4~9%；硬度HB：135~144公斤/毫米²。同时，合金还具有良好的切削加工性能和焊接性能，可以代替部分锻造铝合金用来制造承力结构件。1970年以来，先后进行了导弹框体、舵面，以及大型壳体等一系列零件的生产试制，在一定范围内得到了应用。

ZL-204属于固溶强化合金。施以正确的热处理是达到高机械性能的重要保障。在试生产

过程中，采用原热处理制度（T6：淬火：530±5℃，9小时；再升到540±5℃，9小时；水冷。时效：175±5℃，3~5小时。）有时零件产生过烧，造成零件报废。另外，在T6状态下合金的抗腐蚀性能较差，也是限制合金推广应用的原因之一。为了扩大ZL-204合金的应用范围，改善合金的抗腐蚀性能，适应飞机及其它产品设计的需要，通过试验研究，确定了ZL-204合金新的热处理制度，并测定了在该状态下合金的主要机械性能和抗腐蚀性能。

试验条件

研究用合金按暂行技术标准规定的成分范围配制了铜含量为上限、中限和下限的合金。

合金在电阻坩埚炉内熔炼，用六氯乙烷（C₂Cl₆）精炼。在710~720℃于湿砂型中浇注成直径为12毫米的试棒。淬火加热在空气循环电阻炉内进行，时效在电热恒温箱内进行。利

S. K. Wellman 公司认为在重载飞机刹车材料中采用粗粒度的石墨有较理想的性能，因而他们所采用的石墨中的+80目组分达81%^[4]。

四、结 论

1. 石墨是飞机刹车材料中优良的、便宜的高温润滑物质，它具有高的比热、导热系数和优良的抗粘结性能。

2. 石墨含量在10%以下时， f_{min} 随石墨含量的增加而增加；15~18%时 f_{mi} 随含量的增加而减少。石墨含量在15%以下时对 f_{man} 影响不大，因而在这个范围内增加石墨可改善材

料的摩擦稳定性。

3. 粗粒石墨比细石墨有减缓氧化的趋势，可改善工作表面、减少磨损、稳定性能、提高制品的硬度。适当粒度的混合对摩擦、磨损性能也有良好作用。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院兰州化学物理研究所固体抗摩材料编写组，固体抗摩材料，科学出版社，1973。
- [2] Кант. физ. Мат. Наук С. А. Харламова, перевод. Основы и применения трибоники. Издательства Мир, 1978。
- [3] Хазанов И. И. Эксплуатационная Надежность авиационных Колес, Москва, Транспорт, 1974。
- [4] 澳大利亚专利，A Heavy duty friction product, 48558/59。

用透射电子显微镜对合金的时效组织进行分析。

为使拉伸试验数据能够集中，把 $\phi 12$ 毫米试棒加工成 $\phi 10$ 毫米测定其性能。

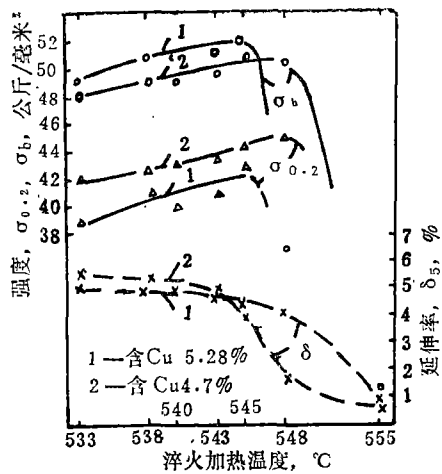


图 1 室温拉伸性能随着淬火加热温度的变化

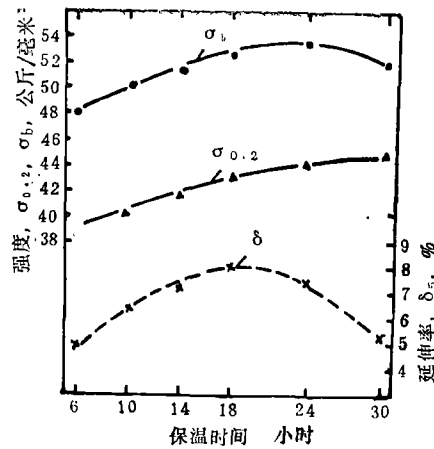
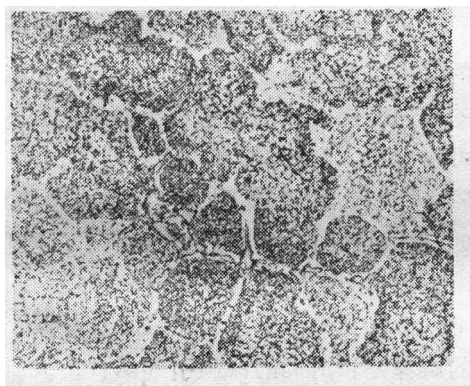
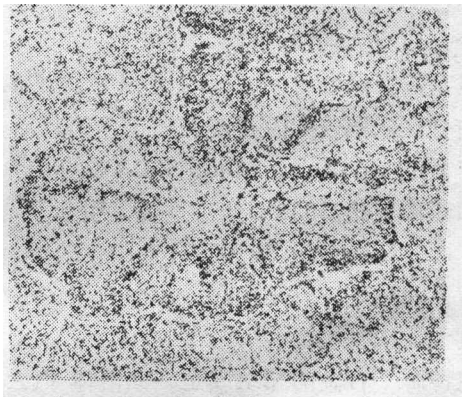


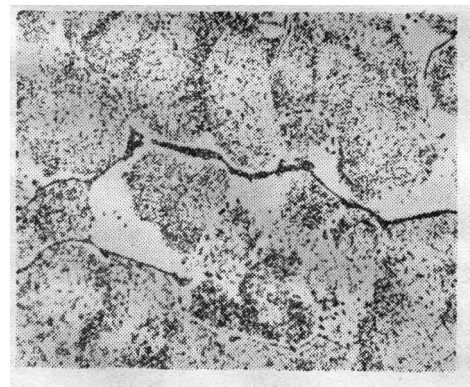
图 2 室温拉伸性能随着 淬火 (538°C) 保温时间的变化



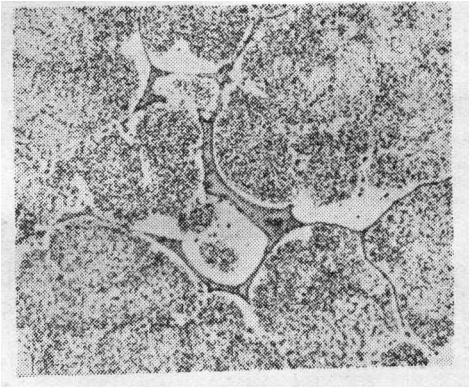
a. θ 相未完全溶解 538°C, 6小时



b. 正常组织 538°C, 10~18小时



c. 过烧组织 555°C, 18小时



d. 过烧组织 555°C, 18小时

图 3 ZL-204合金热处理后的金相组织 0.5% HF腐蚀 $\times 200$

试验结果及讨论

1. 淬火加热温度和保温时间对合金的组织性能的影响

为了选择合理的淬火加热制度, 首先利用示差热分析方法测定合金的共晶温度, 结果表明, ZL-204合金中最低共晶熔化温度为 544°C 。同时, 研究了合金的室温拉伸性能和淬火加热温度及保温时间的关系, 结果如图1和图2所示。在不同热处理状态下, 合金的金相组织特征如图3所示。

1) 从图1可以看出, 无论合金中的Cu含量为上限或下限, 其室温拉伸性能随着淬火加热温度的提高, 都表现出同样的规律, 先是在有限范围内变化, 拉伸强度略有升高, 延伸率略有下降。当淬火加热高于一定温度时, 合金的拉伸性能将由于过烧而急剧降低, 特别是延伸率表现出更大的敏感性。

但是, 在保温时间相同的情况下, 含Cu量不同的合金, 不仅产生过烧的温度不同, 而且过烧产物也有差别。含Cu量为4.7%的合金, 淬火加热温度超过 548°C 产生过烧, 引起性能下降; 而含Cu量为5.28%的合金, 在 545°C 淬火时就出现过烧。这是由热处理时合金的组织变化过程所决定的。

在铸态下合金的相组成是 α -固溶体 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相、以及 $\alpha+\theta+\text{Cd}$ 共晶体; 当Mn、Ti不能完全溶于固溶体时, 还可能有少量的 $\text{T}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu})$ 相和 Al_3Ti 化合物。在淬火加热过程中, 一方面 θ -相不断溶入 α -固溶体, 另一方面又从 α -固溶体中不断析出细小的二次T相质点, 使合金得到强化。初生T相和 Al_3Ti 化合物不参予相变。对于Cu含量为下限的合金来说, 淬火加热温度超过共晶熔化温度(544°C), 造成的共晶熔化产物, 在以后的保温过程中能够继续溶入固溶体内; 而且在一定的保温时间内能够完全溶入, 所以, 在最后的组织中看不到过烧现象, 而且性能也不降低。只有在淬火加热温度高于固相线温度时, 才能看到

过烧现象。这时过烧产物主要是由于基体熔化造成的晶界加宽和球形复熔物(图3c)。当合金中Cu含量为上限时, 在一定的保温时间内, $\theta-(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相还不能完全溶入固溶体, 淬火加热温度高于共晶熔化温度(544°C), 就有共晶熔化产物存在, 造成性能降低。同时, 合金的固相线温度随着Cu含量的增加而降低。对于Cu含量为上限的合金来说, 固相线温度和共晶熔化温度非常接近, 过烧时往往有共晶熔化和基体熔化同时产生, 这时过烧产物主要是三角形复熔物、晶界加宽和球形复熔物(图3d)。

综上所述, 对于Cu含量偏低的合金, 完全可能在共晶点以上, 固相线温度以下进行淬火, 不但不会过烧, 而且可以获得最好的机械性能。对于Cu含量偏高的合金则应于共晶点以下进行淬火, 为了获得高的机械性能, 适当延长保温时间是有效的。

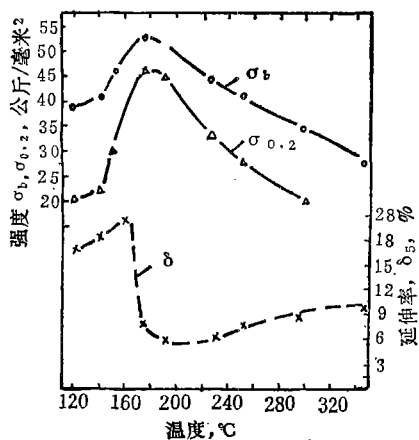
2) 在淬火加热温度一定时, 必须有适当的保温时间来保证 θ 相的完全溶入和二次T相的均匀析出, 才能获得最佳强化效果。从图2可以看出, 在 538°C 保温6小时的试样, 由于较多的 θ 相未溶解(图3a), 造成拉伸性能偏低。保温10~18小时可以获得满意的拉伸性能, 组织正常(图3b); 保温时间延长到24小时以上, 性能又有下降趋势, 关于这一点, 最可能的解释是长时间的保温引起晶粒长大所致。

3) 如前所述, 合金原采用两阶段加热淬火制度, 即先在 530°C 保温9小时, 再升温到 540°C 保温9小时。其目的主要是在较低温度下保温, 使低熔点共晶成分先行熔解, 再提高温度, 以防止过烧。研究证明, 在ZL-204合金组织中, 除熔点为 544°C 的 $\alpha+\theta+\text{Cd}$ 共晶之外, 并无更低熔点的共晶存在。而且, 合金采用高纯度原材料配制, 由于杂质的存在而形成更低熔点共晶的可能性极小, 所以采用一阶段加热淬火制度是可行的。而且, 在较高温度下长时间保温更有利于 θ 相的溶解和组织均匀, 可获得较高的机械性能。在同样是18小时保温的情况下, 采用一阶段加热淬火, 合金强度可提

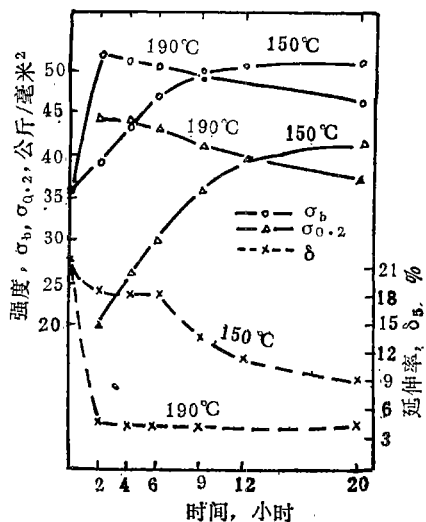
高1~2公斤/毫米²,延伸率提高2~3%。因此,我们推荐新的淬火制度为:加热温度:533~543℃;保温时间:10~18小时。

2. 时效温度和时效对合金组织和性能的影响

对不同时效状态下的合金进行了机械性能测定、晶间腐蚀、交替腐蚀和应力腐蚀试验,结果分别列于图4、图5、表1和表2。并用电子显微镜对时效产物进行分析(图6)。通过试验确定合金的过时效制度为:淬火后,在190℃保温3~5小时,空气中冷却。并把这种过



a (保温4小时)



b

图4 ZL-204合金的时效曲线

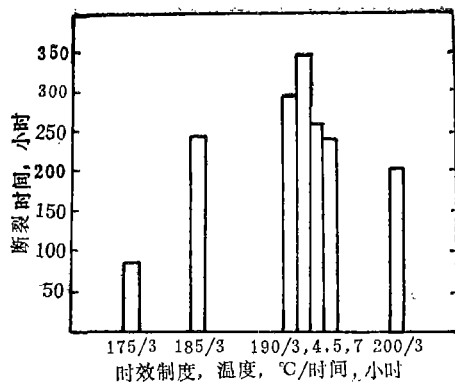


图5 不同时效状态下的抗应力腐蚀性能

时效状态命名为T7状态。试验结果表明, T7状态下的机械性能接近T6状态,但是具有明显地优于T6状态的抗腐蚀性能。

1) 在不同时效状态下合金的组织,在光学显微镜下观察时没有差异。使用电子显微镜分析时效析出物的结果表明:其析出过程和一般Al-Cu系合金相同,遵循如下次序: $\alpha \rightarrow G \cdot P$ 区 $\rightarrow \theta''$ 相 $\rightarrow \theta'$ 相 $\rightarrow \theta$ 相。随时效温度和时间不同,将得到不同的时效组织。当合金经150℃,4小时时效处理时,其组织为 $\alpha + G \cdot P$ 区(图6a),由于G·P区与基体完全共格,基体晶格畸变较小,强化效果不大,合金的强度较低,延伸率很高(图4a)。继续延长保温时间,由于G·P区转变为 θ'' 相,强化效果增大。合金在150℃经9~12小时时效后,不仅强度较高,而且延伸率还保持较高的水平(图4b)。合金在175℃经4小时时效,其组织为 $\alpha + \theta'' + \theta'$ (图6b),这种以 θ'' 为主,同时已有 θ' 析出的组织,基体变形大,使合金达到最大强化,强度很高,延伸率中等(图4a),这是合金的完全人工时效状态(T6)。合金在190℃,经4小时时效后的组织为 $\alpha + \theta' + \theta''$ (图6c),析出物以 θ' 为主,但仍然有相当部分的 θ'' 存在。这种组织决定合金仍然保留相当高的强化效果,强度接近T6状态,延伸率略低(图4b),这是合金的过时效状态(T7)。

2. 合金在不同时效状态下,抗腐蚀性能不同, T7状态下抗腐蚀性能优于T6状态(图5、

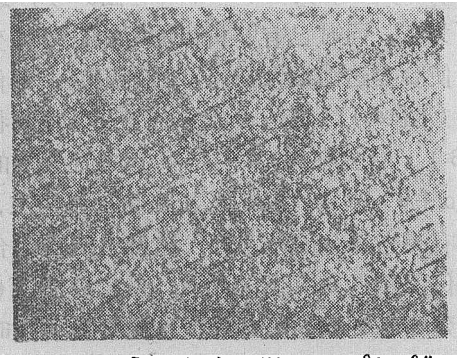
表2)。众所周知,晶间腐蚀和应力腐蚀都属于电化学腐蚀。T6状态时效组织中,大量的 θ'' 相, θ' 相还在产生的初期;这时晶界Cu含量较低,晶内Cu含量较高,这种差别造成二者之间电位的差别,Cu含量差别越大,电位差就越大,在腐蚀过程中处于低电位的晶界就成为微电池的阳极,先受到腐蚀。因此,T6状态下,合金有明显的晶间腐蚀倾向;在应力作



a. 150°C, 4小时 明场: $\alpha + G \cdot P$ 区



b. 175°C, 4小时 明场: $\alpha + \theta' + \theta''$



c. 190°C, 4小时 明场: $\alpha + \theta' + \theta''$
×60000

图6 不同时效状态下的电子显微镜照片

表1 ZL-204合金的主要机械性能

热 处 理 状 态		T6			T7		
		室温	150°C	200°C	室温	150°C	200°C
机 械 性 能	拉伸强度 σ_b (公斤/毫米 ²)	52.5	40.5	34.0	51.5	39.0	33.0
	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ (公斤/毫米 ²)	43.5	34.0	29.5	44.5	—	—
	弹性模量E (公斤/毫米 ²)	7100	6500	6100	7100	—	—
	硬 度HB (公斤/毫米 ²)	145	—	—	140	—	—
	延伸率 δ (%)	8.3	5.4	3.1	5.3	2.7	3.3
	冲击值 a_k (公 斤·米/厘米 ²)	0.97	—	—	0.52	—	—

表2 ZL-204合金的抗腐蚀性能

热处 理状 态	交 替 腐 蚀*			拉伸应力腐蚀**			晶间 腐蚀 倾向
	拉伸强度 σ_b (公斤/毫米 ²)			应力值	空白试样 剩余强度	断裂 时间	
	腐蚀前	腐蚀后	损 失 (%)	公斤/ 毫米 ²	公斤/ 毫米 ²	小时	
T7	51.5	48.2	6.4	25	23.5	342	无
T6	—	—	—	25	—	85	有

* 按HCS206-60

** 按HCS207-64

用下,有较强的应力腐蚀敏感性。而在过时效状态(T7)下, θ' 相的数量已经增多,而且已经长大。由于较多的 θ' 相的析出,基体中Cu含量就有所减少,从而降低了晶内的电极电位,相对来说就缩小了晶界、晶内的电位差别;因此,也就减弱了晶间腐蚀敏感性,所以,在T7状态下合金基本上无晶间腐蚀倾向,只是由于晶内成分不均匀性所造成的局部腐蚀坑。这时,合金的应力腐蚀敏感性也随之减弱。

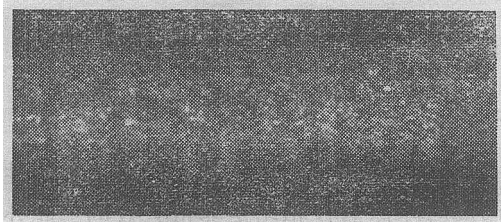
四、结 论

1. ZL-204合金的共晶熔化温度为544°C;淬火可以采用一阶段加热制度:538±5°C,保温10~18小时;采用新的淬火加热制度,既能达到最佳强化效果,而且不致产生过烧。

(下转第5页)

可以提高原纤维强度10~20%。原纤维平均强度愈差,涂复后性能的提高愈大。

经碳化硼涂复后的纤维表面是极细微的颗粒(图13)。由于纤维表面玉米穗的颗粒间沟槽对纤维性能影响较大,可以认为碳化硼的细微组织正弥补了这个缺陷。另一种可能也是存在的,国外常用的碳化硅纤维涂层,使纤维表面处于一种张应力状态下,而碳化硼层维持的是压应力。压应力对无定形物质是特别有利的。



×500

图 13 碳化硼涂层组织

五、结 论

由于硼纤维是无定形结构,钨丝的转变可能导致危险的张应力。为获得高性能的纤维,选择合理的工艺规范及严格地控制沉积条件是十分重要的。

本文所述沉积系统,分别控制不同沉积温度,可以较好地满足硼的合理生长;所设计的双层水冷磨口水银封,对控制结晶瘤的生长也是有效的。钨丝、三氯化硼等原材料的处理也达到了同样的效果。

硼纤维采用碳化硼作为表面涂层是一个重要的选择——工艺简单、化学稳定性良好并有利于纤维性能的显著提高。

参 考 文 献

- [1] 下一代复合材料用的新型纤维,国际航空,1979年第1期。
- [2] 复合材料结构,国外航空,1978年第8期。
- [3] Composite Materials, Vol.4 (Metallic Matrix Composites) 1974.
- [4] 美国专利:3846224,1974.
- [5] Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites, 1969.

[6] 玻璃力学性质与热处理,1965.

(徐洪清 姚八桂执笔)



(上接第12页)

2. ZL-204合金可以在过时效状态(T7)下使用,具体制度是:淬火后,在 $190 \pm 5^\circ\text{C}$,保温3~5小时,空气中冷却。

3. ZL-204T7合金的机械性能可以达到以下水平:强度 σ_b :49~51公斤/毫米²;屈服强度 $\sigma_{0.2}$:42~44公斤/毫米²;延伸率 δ_5 :3~8%;硬度HB:130~140公斤/毫米²。在T7状态下,合金具有良好的抗腐蚀性能,在交替腐蚀试验时,强度损失不大,基本无晶间腐蚀倾向,应力腐蚀敏感性很小。



(上接第35页)

标准化综合要求”和标准化检查对设计、工艺、检验、供应以及生产车间等部门进行监督。

在贯彻执行中,材料的代用情况较复杂,因为代用要考虑到代用的后果,必要时要经过试验确定。材料代用时应注意以下几点:

- 1) 代用材料货源稳定情况;
- 2) 对产品质量的影响;
- 3) 能否满足原使用性和工艺性;
- 4) 对产品成本的影响。

4. 充实完善、总结提高

由于企业所使用的材料品种规格不断增加,需要量也越来越大,因此,材料标准化工作需要不断地进行统计、分析、总结、提高。对于所编的材料选用标准和有关手册与目录,也要定期补充修订,经常地推荐新材料,以便能及时地利用新的科学成果,促进产品质量的不断提高。

在不断充实完善和总结提高的过程中,还要注意内外结合,及时掌握外界情况,搞好情报工作;还要深入实际,促进改进设计、改进工艺,合理地选择加工余量等,从各方面不断提高材料标准化水平。