

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03813998.7

C22F 1/05 (2006.01)  
C22F 1/057 (2006.01)  
C22C 21/00 (2006.01)  
C22C 21/02 (2006.01)  
C22C 21/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347330C

[22] 申请日 2003.5.23 [21] 申请号 03813998.7

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 24 [33] EP [31] 02077546.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/005591 2003. 5. 23

[87] 国际公布 WO2004/001086 英 2003. 12. 31

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 16

[73] 专利权人 克里斯铝轧制品有限公司

地址 德国科布伦茨

[72] 发明人 R·贝内迪克特斯 C·J·凯德尔

G·韦伯 A·J·P·哈斯勒

[56] 参考文献

US4589932 A 1986. 5. 20

审查员 彭 敏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高强度 AL - MG - SI 平衡合金的生产方法以及所述合金的可焊接产品

[57] 摘要

本发明涉及一种制备具有改善疲劳裂纹生长抗力和低含量金属间化合物的高强度 Al - Mg - Si 平衡合金的方法, 其包括如下步骤: a) 浇注一种铸锭, 该铸锭具有如下组成 (以 wt. % 计): Si: 0.75—1.3, Cu: 0.6—1.1, Mn: 0.2—0.8, Mg: 0.45—0.95, Fe: 0.01—0.3, Zr: <0.25, Cr: <0.25, Zn: <0.35, Ti: <0.25, V: <0.25, Hf: <0.25, 杂质每种低于0.05, 总量小于0.20, 余者为铝, b) 任选对铸锭进行均匀化处理, c) 在高于 520℃ 的温度下对铸造之后的铸锭预加热处理 4—30 小时, d) 对铸锭进行热加工, 以及任选进行冷加工, e) 固溶热处理, 以及 f) 对加工后的产品进行淬火。所述预加热优选在 530—560℃ 的温度下进行 6—18 小时。所述合金的疲劳裂纹生长速率,

$\Delta K = 20\text{MPa} \sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E} - 04$ , 而在  $\Delta K = 40\text{MPa} \sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E} - 03$ , 其中, 根据与 DSC 信号有关的比能量  $\Delta H$  测量结果, 最终的合金加工产品中金属间化合物的量低于  $1.5\text{J/g}$ 。

1. 一种生产具有改善疲劳裂纹生长抗力和低含量金属间化合物的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金产品的方法，其包括如下步骤：

a) 浇注一种铸锭，该铸锭具有如下组成（以 wt. % 计）：

Si: 0.75-1.3

Cu: 0.6-1.1

Mn: 0.3-0.8

Mg: 0.45-0.95

Fe: 0.01-0.3

Zr : < 0.25

Cr: < 0.25

Zn: < 0.35

Ti: < 0.25

V: < 0.25

Hf: < 0.25

杂质每种低于 0.05，总量小于 0.20，余者为铝，

b) 在预加热之前，在低于 530℃ 的温度下，对铸锭进行均匀化处理，随后采用冷却过程至低于 100℃ 的温度，

c) 在 530-560℃ 的温度下对已均匀化的铸锭预加热处理 4-30 小时，

d) 借助轧制对铸锭进行热加工，以及任选进行冷加工，

e) 固溶热处理，以及

f) 对加工后的产品进行淬火，且其中，根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果，最终的合金加工产品中，金属间化合物或者低熔点初期相的含量低于 1.5J/g。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果，最终的合金加工产品中，金属间化合物或者低熔点初期相的含量低于 1.0J/g。

3. 根据权利要求3的方法, 其中, 所述金属间化合物或者低熔点初期相的含量低于0.65J/g。
4. 根据权利要求1的方法, 其中, Mg/Si之比值为0.8-1.375。
5. 根据权利要求1的方法, 其中, Si含量(以wt.%计)为0.8-1.1, 而Mg含量为0.8-0.95。
6. 根据权利要求5的方法, 其中, Si含量为0.79-0.92 wt.%。
7. 根据权利要求1的方法, 其中, Cu含量(以wt.%计)为0.7-1.0。
8. 根据权利要求7的方法, 其中, Cu含量(以wt.%计)为0.75-0.90。
9. 根据权利要求1的方法, 其中, Mn含量(以wt.%计)为0.3-0.6。
10. 根据权利要求1的方法, 其中, Mn含量(以wt.%计)为0.30-0.40。
11. 根据权利要求1的方法, 其中, 在步骤f)中对加工产品淬火之后, 将所述产品时效至T4和/或T6回火态。
12. 根据权利要求11的方法, 其中在步骤f)中对加工产品淬火之后, 将所述产品时效至温度约160-200℃、时间为1-16小时的回火态。
13. 根据权利要求12的方法, 其中在步骤f)中对加工产品淬火之后, 将所述产品时效至温度约190℃、时间约4小时的T62回火态。
14. 根据权利要求1的方法, 其中, 在步骤d)期间, 借助轧制对铸锭进行冷加工。
15. 根据权利要求1的方法, 其中, 所述方法涉及一种制造飞机蒙皮材料的方法。
16. 根据权利要求15的方法, 其中涉及一种制造飞机机身蒙皮材料的方法。
17. 具有改善疲劳裂纹生长抗力和低含量金属间化合物的高强度Al-Mg-Si平衡合金的可焊接产品, 该合金具有如下组成(以wt.%计):  
Si: 0.75-1.3

Cu: 0.6-1.1  
Mn: 0.3-0.8  
Mg: 0.45-0.95  
Fe: 0.01-0.3  
Zr : < 0.25  
Cr: < 0.25  
Zn: < 0.35  
Ti: < 0.25  
V: < 0.25  
Hf: < 0.25

杂质每种低于 0.05, 总量小于 0.20, 余者为铝,

其中, 疲劳裂纹生长速率在  $\Delta K=20\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E}-04$ , 而在  $\Delta K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E}-03$ , 而且其中, 根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果, 最终的时效并加工的合金产品中金属间化合物或者低熔点初期相的量低于  $1.5\text{ J/g}$ 。

18. 根据权利要求 17 的产品, 其中, 根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果, 最终的合金加工产品中金属间化合物的含量低于  $1.0\text{J/g}$ 。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中最终的合金加工产品中金属间化合物的含量低于  $0.65\text{J/g}$ 。

20. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Mg/Si 之比值为  $0.8 - 1.375$ 。

21. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Si 含量 (以 wt. % 计) 为  $0.8-1.1$ , 而 Mg 含量为  $0.8 - 0.95$ 。

22. 根据权利要求 21 的产品, 其中, Si 含量 (以 wt. % 计) 为  $0.79 - 0.92\%$ 。

23. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Cu 含量 (以 wt. % 计) 为  $0.7 - 1.0$ 。

24. 根据权利要求 23 的产品, 其中, Cu 含量 (以 wt. % 计) 为  $0.75 - 0.90$ 。

25. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Mn 含量 (以 wt. % 计) 为  $0.3$

- 0.6.

26. 根据权利要求 25 的产品, 其中 Mn 含量(以 wt. %计)为 0.30 - 0.40.

27. 根据权利要求 17 的产品, 其中, 对 [Mn] 含量(以 wt. %计)相对于 [Cu] 和 [Mg] 的含量进行平衡, 使得  $[Cu] > 1.8 [Mn]$  和/或  $[Mg] > 2.0 [Mn]$ .

28. 根据权利要求 27 的产品, 其中使得  $[Cu] > 2.25 [Mn]$  和/或  $[Mg] > 2.2 [Mn]$ .

29. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Fe 含量(以 wt. %计)为 0.01 - 0.25.

30. 根据权利要求 29 的产品, 其中 Fe 含量(以 wt. %计)为 0.01 - 0.20.

31. 根据权利要求 17 的产品, 其中, Ti 含量(以 wt. %计)为 0.06 - 0.20.

32. 根据权利要求 31 的产品, 其中 Ti 含量(以 wt. %计)为 0.07 - 0.16.

33. 根据权利要求 17 的产品, 其中, 所述可焊接产品是轧制产品。

34. 根据权利要求 17 的产品, 其中, 所述产品至少一侧上存在包覆层。

35. 根据权利要求 34 的产品, 其中, 所述产品上具有如下之一包覆层:

- a) 电化学电位低于核心层的牺牲型 Al 合金,
- b) 电化学电位高于核心层的保护型 Al 合金,
- c) 铝协会 AA1000 系列的合金,
- d) 铝协会 AA4000 系列的合金,
- e) 铝协会 AA6000 系列的合金, 或
- f) 铝协会 AA7000 系列的合金。

36. 由根据权利要求 1 - 16 中之一项的方法制备的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金或者采用根据权利要求 17 - 35 中之一项的产品加工

而成的飞机蒙皮材料。

37. 根据前述权利要求 36 的飞机蒙皮材料，其中，所述材料是飞机机身蒙皮材料。

38. 根据前述权利要求 36 或 37 的飞机蒙皮材料，其中，所述材料的厚度最高达 15mm。

## 高强度 AL-MG-SI 平衡合金的生产方法 以及所述合金的可焊接产品

本发明涉及生产具有改善的抗疲劳裂纹生长抗力和存在低含量金属间化合物的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金产品的方法，高强度 Al-Mg-Si 平衡合金的可焊接产品以及由该合金制备的飞机外壳材料。更具体地，本发明涉及由铝协会应用于航空结构领域的国际术语 6000 系列指定的高强度 Al-Mg-Si 合金。

本领域现已知道在一些涉及相对高强度的场合，例如飞机机身、车辆组件以及其它场合使用可热处理的铝合金。众所周知，铝合金 6061 和 6063 是可热处理的铝合金。这两种合金在 T4 和 T6 回火态均具有有用的强度和韧性。大家知道，T4 状态指的是固溶热处理并淬火的状态，经自然时效后获得基本稳定的性能，而 T6 状态指的是通过人工时效产生的强度更高的状态。但是，所述这些铝合金对于大部分航空结构场合而言强度不足。

其他几种 AA6000 系列合金一般不适合用于设计商用飞机，因为不同类型的结构要求不同的性能组合。根据特定飞机组件的设计准则，在强度、断裂韧性和疲劳抗力上甚至很小的改善都能够带来重量的减轻，这继而又在飞机服役期间转变成燃料的节约，和/或更高层次的安全性。为了满足这些要求，已开发了其它几种 6000 系列合金。

欧洲专利申请 EP-A-0173632 涉及一种合金挤压或锻造产品，该合金由如下合金元素组成，以 wt. %计：

Si 0.9-1.3, 优选 1.0-1.15

Mg 0.7-1.1, 优选 0.8-1.0

Cu 0.3-1.1, 优选 0.8-1.0

Mn 0.5-0.7

Zr 0.07-0.2, 优选 0.08-0.12

Fe < 0.30

Zn 0.1-0.7, 优选 0.3-0.6

余者为铝和不可避免的杂质(每种 < 0.05, 总量 < 0.15)。该产品具有未再结晶的显微组织。该铝合金已被注册为 6056 (AA 名称)。

该专利申请指出: 这种已知的 AA6056 合金在 T6 回火状态对晶间腐蚀敏感。为了克服这一问题, 美国专利 5,858,134 提供了一种制备轧制或者挤压产品的方法, 所述产品具有如下组成, 以 wt. %计:

Si 0.7-1.3

Mg 0.6-1.1

Cu 0.5-1.1

Mn 0.3-0.8

Zr < 0.20

Fe < 0.30

Zn < 1

Ag < 1

Cr < 0.25

其他元素 < 0.05, 总量 < 0.15

余者为铝,

并进而使产品处于过时效回火状态, 这就需要在飞机组件制造厂加工结束时增加既耗时又费钱的处理时间。为了获得改善的晶间腐蚀抗力, 该方法的要点是: 铝合金中, Mg/Si 比值小于 1。

美国专利 4,589,932 公开了一种用于例如汽车和飞机结构的铝合金锻造合金, 该合金随后被注册为 6013 (AA 名称), 其具有如下组成, 以 wt. %计:

Si 0.4-1.2, 优选 0.6-1.0

Mg 0.5-1.3, 优选 0.7-1.2

Cu 0.6-1.1

Mn 0.1-1.0, 优选 0.2-0.8

Fe < 0.6

Cr < 0.10

Ti < 0.10

余者为铝和不可避免的杂质。

该铝合金具有强制性条件，即： $[Si + 0.1] < Mg < [Si + 0.4]$ ，而且，已在 549-582℃ 接近该合金固相线的温度下进行了固溶热处理。在说明此专利的实例中，比值 Mg/Si 总大于 1。

美国专利 5,888,320 公开了一种制备铝合金产品的方法。该合金产品具有如下组成，以 wt. % 计：

Si 0.6-1.4, 优选 0.7-1.0

Fe < 0.5, 优选 < 0.3

Cu < 0.6, 优选 < 0.5

Mg 0.6-1.4, 优选 0.8-1.1

Zn 0.4-1.4, 优选 0.5-0.8

至少一种如下元素：

Mn 0.2-0.8, 优选 0.3-0.5

Cr 0.05-0.3, 优选 0.1-0.2

余者为铝和不可避免的杂质。

该公开的铝合金提供了一种已知高铜含量 6013 合金的替代合金，在这里，合金中的铜含量低，而且，锌含量增加至高于 0.4 wt. %，优选为 0.5-0.8 wt. %。据报道要求锌含量较高是为了补偿铜的减少。

欧洲专利申请 EP-1143027 公开了一种制备 6000 系列 Al-Mg-Si 合金的方法，该合金具有如下组成，以 wt. % 计：

Si 0.7-1.3

Mg 0.6-1.1

Cu 0.5-1.1

Mn 0.3-0.8

Zn < 1

Fe < 0.3

Zr < 0.2

Cr < 0.25

其他元素 < 0.05, 总量 < 0.15

余者为铝,

其中, 对该产品进行人工时效处理, 以改善合金, 并且使其具有与优选用于航空领域但不可焊接的 AA2024 系列合金相似的高破坏容限 ("HDT") 特性。时效工艺通过利用化学组成的各自功能进行优化。

欧洲专利申请 EP-1170118-A1 公开了一种与在 EP-1143027 中所述相似的铝合金, 其中, 将用于航空应用的铝合金薄板的一个或两个表面加以包覆, 以改善耐腐蚀性。AA6000 系列合金核心薄板采用 Al-Zn 合金包覆薄板进行包覆。这种包覆薄板可以用于制造飞机结构部件。因为它们耐腐蚀, 而且静态机械性能提高, 因此的确具有优势。该申请也指出在实施包覆之前, 对核心材料在 530-575°C 下进行均匀化处理, 时间长达 1-8 个小时。

美国专利 US-5,607,524 公开了一种由铝合金管材制备汽车或卡车用铝驱动轴的方法。该铝合金包括范围非常广的 6000 系列合金。管材可以在约 260-426°C 的温度下挤压加工而成。

EP-1029937-A1 公开了一种 Al-Mg-Si 合金薄板, 通过至少控制立方 (Cube) 取向的取向密度, 可以使该合金薄板具有比传统 Al-Mg-Si 基合金薄板更好的可压制成形性能。此材料适合用于汽车的引擎罩或者箱体罩。

AA6000 系列合金的普遍优势是其可焊接。然而, 虽然铜能够提高铝合金的强度, 但其含量较高却会损害耐腐蚀性。尤其是对于设计航空领域的结构部件而言, 提高疲劳裂纹生长抗力和降低金属间化合物含量能够使性能更优、重量更轻, 这继而又在飞机服役期间转变成燃料的节约或更高层次的安全性。

因此, 本发明的目的是提供一种改进的高破坏容限 ("HDT") 的 6000 系列铝合金, 该合金具有疲劳裂纹生长抗力、耐腐蚀性以及改善的强度和韧性等相互平衡的性能。所述合金应该具有可焊接性, 并且同时具有与 AA2024 系列合金类似的性能。HDT 性能应该优于 AA2024-T3 合金,

并且优选优于 AA2524-T3。

更具体地，对于处于 6013 系列和 6056 系列合金范围内的轧制 AA6000 系列铝合金应用于航空领域时的一般要求是：疲劳裂纹生长速率 ("FCGR") 应该不大于一个规定的最大值。能够满足高破坏容限 2024 系列合金产品要求的 FCGR 比如是：FCGR 低于 0.001mm/周期 ( $\Delta K=20\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) 和 0.01mm/周期 ( $\Delta K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )。

本发明的另一个目的是提供一种用于制造飞机工业中的结构部件的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金的可焊接产品，以及提供由这种合金制备的飞机蒙皮材料。本发明使上述目标得以实现。

本发明提供一种生产具有改善疲劳裂纹生长抗力和低含量金属间化合物的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金的方法，其包括如下步骤：

a) 浇注一种铸锭，该铸锭具有如下组成 (以 wt. % 计)：

Si: 0.75-1.3

Cu: 0.6-1.1

Mn: 0.2-0.8

Mg: 0.45-0.95

Fe: 0.01-0.3

Zr : < 0.25

Cr: < 0.25

Zn: < 0.35

Ti: < 0.25

V: < 0.25

Hf: < 0.25

杂质每种低于 0.05，总量小于 0.20，余者为铝，

b) 任选对浇注之后的铸锭进行均匀化处理，

c) 在高于 520℃ 的温度下对铸锭预加热处理 4-30 小时，

- d) 对铸锭进行热加工（优选借助轧制），以及任选进行冷加工（优选借助轧制），
- e) 固溶热处理，以及
- f) 对加工后的产品进行淬火。

预加热步骤 c) 的优选实施条件是：在 530-560℃ 温度下，优选在约 550℃ 下，持续 6-18 小时，特别是 6-12 小时。而且，有利的是在预加热步骤 c) 之前和在浇注步骤 a) 之后，还对铸锭在低于 530℃ 温度下，优选在约 510℃ 下进行均匀化处理。

此外，通过调整 Mn 相对于 Cu 和 Mg 含量的平衡（以 wt.% 计），例如， $[Cu] > 1.8 [Mn]$ ，优选  $[Cu] > 2.25 [Mn]$ ，和/或  $[Mg] > 2.0 [Mn]$ ，优选  $[Mg] > 2.2 [Mn]$ ，能够进一步改善合金的化学组成。

通过预加热步骤和改善的平衡的化学组成，获得的产品具有特定的显微组织结构组成，这一点采用差示扫描量热仪 ("DSC") 来确定，其中，低熔点初期相（= 金属间化合物，熔化温度较低）的量可以通过确定与这一方法有关的比能  $\Delta$  (Delta) 来测量。US-5,560, 789 中对这种差示扫描量热仪进行了介绍，该差示扫描量热仪通过晶界内以及晶界之间可溶或者不可溶金属间化合物的量定义合金的质量，所述金属间化合物对于所获合金的质量有害。

均匀化是一种使铸态结构得到均匀/改善的热处理。通过均匀化处理，能够至少部分消除或者减少铸态缺陷，如低熔点相，从而实现元素的更均匀分布（对于 AA6xxx，指的是 Mg, Si 和 Cu）。优选地，均匀化处理的确包括一个加热过程以及一个保温和一个冷却至室温，或者至少低于 100℃ 的过程。受控加热过程对于通过使低熔点相在更低的温度下溶解或转变然后熔化该相，从而也将低熔点相消除非常重要。保温时间和温度对于元素的均匀分布很重要，即：元素的均匀分布需要充分的时间使元素在基体中扩散。

预加热是对铸锭进行加热，以便使均匀化温度能够到达整个轧锭或铸锭内部。预加热的确包括一个加热过程和一个保温过程。保温对于在

铸锭中获得均匀的温度是必需的。令人惊奇地，已发现：根据本发明，预加热步骤很重要，能够提高  $da/dN$  值，即：疲劳裂纹生长抗力 ("FCGR")。

根据本发明的一个实施方案，均匀化和预加热处理合并一起。在均匀化循环的冷却期间，铸锭冷却至预加热温度或者热轧温度，然后立即热轧。

根据本发明，所述高强度 Al-Mg-Si 平衡合金中（低熔点）金属间化合物的含量（根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果）低于 1.5J/g，优选低于 1.0 J/g，甚至更优选低于 0.65J/g。

本发明的可焊接铝合金的高成型性、良好的断裂韧性和疲劳裂纹生长抗力，高强度以及良好的耐腐蚀性之间的平衡取决于化学组成，该化学组成被严格控制在后面将更为详细给出的特定范围内。本发明中，已发现：所述的各项性能之间的平衡可以通过所述合金产品的加工路线进一步优化。所有组成百分数均为重量百分数。

硅含量的优选范围为 0.8 - 1.1%，以便同镁一起使合金产品的强度最佳。Si 含量过高，尤其会对 T6 回火态的延伸率以及合金产品的腐蚀性能有害。Si 含量太低，则不能使合金获得充分的强度。硅含量的更优选范围为 0.79 - 0.92%。

镁同硅一起提供合金产品的强度。镁的优选范围是 0.60 - 0.90%。至少需要 0.45% 的镁以便获得足够的强度，但是当其含量超过 0.95% 时，难于使足够的溶质溶解来获得充分的时效硬化析出物，来提供高的 T6 抗拉强度。镁含量的更优选范围是 0.70 - 0.80%。

铜是提高合金强度的重要元素。然而，铜含量过高对合金产品的耐腐蚀性能和可焊接性能有害。铜含量的优选范围是 0.7 - 1.0%，更优选 0.75 - 0.90%，以便对强度、韧性、成型性和腐蚀性能进行综合平衡，同时仍然能够获得充分的破坏容限性能。

锰的优选含量为 0.20 - 0.60%，更优选 0.30 - 0.40%。Mn 在能够引起合金显微组织再结晶的操作期间有益于或者有助于控制晶粒尺寸。Mn 的上述优选含量比在已知 AA6056 合金中通常使用的含量低，但是仍然

能够获得充分的强度和改善的破坏容限性能。为了对所要求的各性能之间的平衡进行优化，优选合金产品的化学组成也满足条件： $[Cu] > 1.8 [Mn]$ ，优选  $[Cu] > 2.25 [Mn]$  和/或  $[Mg] > 2.0 [Mn]$ ，优选  $[Mg] > 2.2 [Mn]$ 。

根据本发明的合金中锌含量应低于 0.35%，更优选低于 0.2%。已报道：添加锌可以提高铝合金的强度，但是本发明中发现：锌含量过高对合金产品的晶间腐蚀性能有害。而且，添加锌倾向于使获得的产品具有不希望的高密度，这一点对于当合金产品应用于航空领域时尤其不利。但是，如果对合金产品进行包覆，则可以在包覆层中使用更多的锌，以获得更高强度。

铁是影响合金产品的成型性和断裂韧性的元素。铁含量应该为 0.01 - 0.3%，优选 0.01 - 0.25%，更优选 0.01 - 0.20%。

钛是铸锭凝固期间作为晶粒细化剂的重要元素，应该优选低于 0.25%。本发明中已发现：通过使 Ti 含量为 0.06 - 0.20%，并且优选为 0.07 - 0.16%，能够显著改善腐蚀性能，特别是抗晶间腐蚀性能。

锆和/或铬和/或钒和/或钨均可以加入到合金中。每种元素含量低于 0.25%以改善合金的再结晶行为和/或腐蚀性能("ICG")。添加 Zr/Cr 可以获得更细长的晶粒。

余者是铝和不可避免的杂质。典型地，每种杂质元素最大含量为 0.05%，杂质总量最多为 0.20%。

当合金产品具有再结晶显微组织时，能够获得最佳结果，意味着有 70% 或者更多，优选 80% 或者更多的在 T4 或 T6 回火态的晶粒发生再结晶。

根据本发明的合金产品的优选特征在于：该合金通过时效循环已被时效至 T6 回火态，该时效循环包括暴露在 150-210°C 温度下长达 1-20 小时，由此，所获合金产品的屈服强度为 335 MPa 或更高，优选为 345 MPa 或更高，抗拉强度为 355 MPa 或更高，优选为 365 MPa 或更高。

人工时效步骤优选在加工产品淬火之后进行，其中，所使用的温度为约 160 - 200°C，时间长达 1 - 16 小时，优选为约 190°C 约 4 小时的

T62 回火条件。

根据本发明的可焊接产品由具有改善疲劳裂纹生长抗力和低含量金属间化合物的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金组成，该合金具有上述组成，而且，其疲劳裂纹生长速率，在  $\Delta K=20\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E}-04$ ，而在  $\Delta K=40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  时低于  $9.0\text{E}-03$ ，而且，其中，根据与 DSC 信号有关的比能  $\Delta H$  测量结果，最终加工的合金产品中金属间化合物或者低熔点初期相的量低于  $1.5\text{ J/g}$ 。为了获得 DSC 参量，可以使用一种 Pyris 1 型功率补偿扫描量热仪。那时，将样品放在石墨试样支架中，并且在保护性氮气气氛中进行测量。加热速率那时为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ，所使用的最高温度低于合金的熔化温度，因而最高约  $550^\circ\text{C}$ 。数据可以采用 Pyris 系列热分析管理器 V 3.81 获得。

根据本发明的合金产品中 Mg/Si 比值为  $0.8 - 1.375$ ，其中，对 Si/Mg 比值大小与 Cu 含量(以 wt.% 计)进行平衡。因此，采用例如激光束焊接、摩擦搅拌焊接和 TIG 焊接等技术能够成功地将所述合金产品焊接起来。为了对所要求的各性能之间的平衡进行优化，优选合金产品的化学组成也满足条件： $[\text{Si}] > [\text{Cu}] > [\text{Mg}]$  或者  $[\text{Si}] < [\text{Cu}] < [\text{Mg}]$ ，优选平衡关系为  $([\text{Si}] + [\text{Mg}]) / 2 = [\text{Cu}] \pm 0.1$ ，优选  $[\text{Cu}] \pm 0.05$ ，最优选  $[\text{Cu}] \pm 0.02$ 。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明的合金产品可以存在至少一个包覆层。这种包覆产品采用本发明的铝基合金产品作为核心，和纯度一般更高的包覆层，这样会对核心特别具有腐蚀保护作用。包覆层包括(不仅限于此)基本未合金化的铝或者所有其他元素含量不超过 0.1 或 1.0% 的铝。此外，可以使用电化学电位比核心层低的牺牲型 Al 合金，或者电化学电位比核心层高的保护型 Al 合金。

此处命名的 1xxx 型系列铝合金包括所有铝业协会("AA")合金，包括子类 1000 型、1100 型、1200 型、和 1300 型。因而，核心上的包覆层可以选自各种铝业协会合金例如 1060, 1045, 1100, 1200, 1230, 1135, 1235, 1435, 1145, 1345, 1285, 1188 或者 1199。此外，AA7000 系列合金中的合金，例如含锌(0.8 to 1.3%)的 7072 可以作为包覆层，而

AA6000 系列合金中的合金，例如 6003 或者 6253，典型地含有大于 1 % 的合金添加，也可以作为包覆层。只要尤其能够对核心合金具有全面腐蚀保护作用，其它任何合金都可以作为包覆层。

此外，AA4000 系列合金也可以作为包覆层。AA4000 系列合金中的主要合金元素硅的含量典型地为 6 - 14%。在该实施方案中，包覆层在焊接操作中例如借助激光束焊接提供焊接填充材料，并且，因而能够避免在焊接操作中需要使用额外的填充焊丝材料。该实施方案中，硅含量优选 10 - 12%。

包覆层通常比核心薄的多，每层构成复合材料总厚度的 2-15 % 或 20 % 或者，可能地，25 %。包覆层更典型地构成复合材料总厚度的约 2-12 %。

在一个优选实施方案中，根据本发明的合金产品上带有包覆层，其一侧是 AA1000 系列合金，而另一侧是 AA4000 系列合金。

使用包覆层的主要原因是提高整个产品的耐腐蚀性。一般地，能够采用两种不同的方法实施包覆：

- a) 包覆层比核心更具有惰性（因而属于保护型），电化学电位比核心层高（负的程度较小），或者
- b) 包覆层的惰性不如核心高（因而属于牺牲型），电化学电位比核心层低。

优选方法 b)。虽然优选包覆层本身具有良好的腐蚀行为（这将提高寿命），但这不是必需的。当包覆层因腐蚀或其它破坏而被穿透时，包覆层对于核心仍保持牺牲型，结果，核心仍得到保护。

对于两种方法而言，均需要在包覆层与核心之间存在腐蚀电位差。根据常识性知识，此差值应该约 60 - 130mV，优选 100mV 或更大。也已知可以通过添加某些元素改变合金的腐蚀电位（例如，Cu 使合金惰性更高，而 Zn 则使合金惰性降低）。

对于本发明的某些合金产品，能够在两侧施用不同的包覆层，或者产品仅仅在一侧有包覆层。

对本发明产品的如下包覆是可行的。

- 1) 薄板两侧存在包覆层,
- 2) 薄板至少一侧存在包覆层,
- 3) 薄板两侧采用不同的包覆合金,
- 4) 薄板上存在铝合金包覆层,
- 5) 薄板一侧或两侧使用一种以上或者多种包覆合金(应用于航空领域的多包覆层方法),
- 6) 薄板的包覆层与核心合金之间的腐蚀电位差至少 30mV, 优选 50mV 或者更大,
- 7) 薄板的包覆层与核心合金之间的腐蚀电位差为 30 - 180mV, 优选 50-120mV,
- 8) 薄板上的包覆层由 AA 1xxx, AA 2xxx, AA 3xxx, AA 4xxx, AA5xxx, AA6xxx, AA7xxx 或 AA8xxx 合金制成,
- 9) 薄板上的包覆合金是一种 AA 注册的合金, 其含有至少一种 AA 范围之外的元素, 或者添加附加元素(例如, Zn, Mn, Cu, Si), 以进一步改善腐蚀性能, 优选使腐蚀电位差为 30 - 180mV, 优选 50 - 120mV, 或者
- 10) 薄板一侧上的包覆层用于改善耐腐蚀性, 而另一侧上的包覆层用于改善焊接性或者焊接之后的性能。

此外, 本发明涉及由采用上述方法制备的高强度 Al-Mg-Si 平衡合金加工而成的飞机蒙皮材料。已令人惊奇的发现: 与热轧操作之前的均匀化处理再结合预热处理的传统工艺相比, 预加热步骤 c) 能够改善轧制合金产品的疲劳裂纹生长抗力。此外, 已发现: 温度低于或等于 530℃、保温时间小于或等于 6 小时的均匀化处理能够改善晶间腐蚀抗力、屈服强度和缺口韧性。因此, 该飞机蒙皮材料优选适合于作为飞机机身蒙皮材料, 而且, 其厚度可以高达 15mm, 优选高达 12-15mm。

与预加热步骤相比, 均匀化对性能有不同的影响。正如后面将详细介绍的那样, 本发明的结果表明: 高温预加热对于达到可接受的强度水平 ( $R_p$  大于 350MPa) 是比不可少的。已发现: 最佳的预加热工艺是在约 550℃ 下约 8-10 小时。此外, 已发现: 均匀化时间不应该过长, 或者

温度尤其是应低于 530℃。如果预加热步骤的温度太低，或者均匀化处理的时间太长或者温度过高，则性能会下降，并且变得不可接受。

### 实施例

由下面对优选实施方案的详细介绍，根据本发明的合金的上述及其他特征和优点将变得显而易见。图 1-4 均为表 1 中的铝合金在进行晶间腐蚀实验之后的放大照片。

工业规模浇注出 4 种不同铝合金铸锭，它们的化学组成如表 1 所示。

表 1 DC 铸造铝合金的化学组成 (wt. %)，Zn = 0.01，Ti = 0.03，余者为铝和不可避免的杂质。

合金	合金元素						
	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cu/Mn	Mg/Mn
1	0.91	0.12	0.82	0.77	0.34	2.41	2.26
2	0.79	0.11	0.86	0.93	0.34	2.53	2.74
3	0.92	0.15	0.90	0.88	0.54	1.67	1.63
4	0.79	0.17	0.86	0.95	0.44	1.95	2.16

将铸锭锯切制成尺寸为 10x10cm 样块，热轧至 9.0 mm 厚，并且冷轧至 2.0mm 的最终厚度。所采用的固溶热处理为 550℃ 下 15 分钟。随后进行淬火，并且在 190℃ 时效处理 4 小时，至 T62 回火态。

表 1 所示所有合金均进行均匀化和预加热处理。合金 1 和 2 的实施例分别示于下面的表 2 和 3 中。

表 2 对合金 1 实施的均匀化以及预加热处理中保温温度 (°C) 和保温时间 (小时) 总览。

试样编号	均匀化 (时间/温度)	预加热 (时间/温度)	$\Delta H$ (J/g)
1A	6 小时/550°C	6 小时/550°C	0.24
1B	18 小时/550°C	6 小时/550°C	0.55
1C	无	6 小时/550°C	0.62
1D	无	12 小时/550°C	0.36
1E	无	18 小时/550°C	0.38
1F	无	6 小时/510°C	1.60
1G	6 小时/510°C	6 小时/550°C	零

表 3 对合金 2 实施的均匀化以及预加热处理中保温温度 (°C) 和保温时间 (小时) 总览。

试样编号	均匀化 (时间/温度)	预加热 (时间/温度)	$\Delta H$ (J/g)
2A	6 小时/550°C	6 小时/550°C	0.64
2B	18 小时/550°C	6 小时/550°C	0.57
2C	无	6 小时/550°C	0.75
2D	无	12 小时/550°C	0.57
2E	无	18 小时/550°C	0.49
2F	无	6 小时/510°C	1.00
2G	6 小时/510°C	6 小时/550°C	0.11

采用 Euro 规范小试样测试了处于 T62 回火态的未包覆轧制合金产品在 L 方向拉伸性能, 其中,  $R_p$  代表屈服强度,  $R_m$  代表极限抗拉强度,  $A_g$  代表延伸率。两种合金的上述性能测试结果分别示于表 4 和 5 中。

表 4 处于 T62 回火态的合金 1 的拉伸性能和晶间腐蚀行为与热轧之前的热处理之间的关系。

试样编号	拉伸性能			晶间腐蚀 (IGC)	
	Rp [MPa]	Rm [MPa]	Ag [%]	深度 [ $\mu\text{m}$ ]	类型
1A	371	392	8.2	129	P(i)
1B	363	374	8.9	121	I
1C	361	400	8.7	92	P(i)
1D	362	380	9.5	102	P(i)
1E	366	383	9.1	108	P(i)
1F	346	370	9.3	103	I
1G	347	371	9.3	121	P(i)

表 5 处于 T62 回火态的合金 2 的拉伸性能和晶间腐蚀行为与热轧之前的热处理之间的关系。

试样编号	拉伸性能			晶间腐蚀 (IGC)	
	Rp [MPa]	Rm [MPa]	Ag [%]	深度 [ $\mu\text{m}$ ]	类型
2A	357	382	8.4	82	P(i)
2B	361	382	7.7	114	I
2C	358	384	8.2	112	P(i)
2D	358	377	8.8	110	P(i)
2E	354	368	9.1	93	P(i)
2F	356	386	9.2	108	I
2G	330	363	8.1	125	P(i)

由表 2 和 3 可知： $\Delta H$  结果比现有技术合金更优。具体地，金属间化合物或者低熔点初期相的量低于  $1.0\text{J/g}$ 。为了获得 DSC 参量，使用一种 Pyris 1 型功率补偿扫描量热仪。将样品放在石墨试样支架中，并且在保护性氮气氛中进行测量。加热速率那时为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。数据采用 Pyris 系列热分析管理器 V 3.81 获得。

晶间腐蚀 (IGC) 根据 MIL-H-6088 和 AIMS 03-04-000 中给出的进一步要求进行测定。这里，P 定义为纯点蚀，P (i) 是腐蚀坑底部存在点蚀并带有轻微的晶间腐蚀，I 是局部晶间腐蚀，I (+) 是严重的晶间腐蚀。

为了确定疲劳裂纹生长抗力 (FCGR)，根据 ASTM E-647 对合金 1C, 1D 和 1G 以及 2A, 2C 和 2G 的 80mm 宽的板条试样进行了实验 (CCT 或者 M (T) 试样，80mm 宽， $2a_i$  (起始裂纹) = 4.0mm,  $R=0.1$ ，无抗翘曲，相对湿度  $> 40\%$ ，测试温度为室温，频率 5Hz，裂纹长度采用脉冲 DCPD 测量，光学校正)。所获结果示于表 6 中。

表 6. 合金 1 和合金 2 实施例在  $\Delta K$  ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ) 时的疲劳裂纹生长抗力

(" - "意味着"未测量")。

试样编号	FCGR ( $\Delta K=15$ )	FCGR ( $\Delta K=20$ )	FCGR ( $\Delta K=25$ )	FCGR ( $\Delta K=30$ )	FCGR ( $\Delta K=35$ )	FCGR ( $\Delta K=40$ )
1C	0.00E+00	0.00E+00	1.56E-03	2.17E-03	3.60E-03	4.76E-03
1D	4.54E-04	7.71E-04	1.17E-03	1.78E-03	2.96E-03	5.12E-03
1G	4.15E-04	8.56E-04	1.24E-03	1.62E-03	2.37E-03	3.32E-03
2A	-	6.90E-04	-	2.00E-03	-	-
2C	-	8.10E-04	-	1.80E-03	-	-
2G	4.14E-04	8.33E-04	1.28E-03	1.83E-03	3.04E-03	6.88E-03

由表 6 可以看出：对于 FCGR 20，其疲劳裂纹生长速率大小低于  $9.0\text{E}-04$ ；而对于 FCGR 40，其值低于  $9.0\text{E}-03$ 。这些合金的确具有良好

的强度和韧性以及 P (i) 型晶间腐蚀特性和低于  $\Delta H = 0.65 \text{ J/g}$  的 (低熔点) 金属间化合物含量。

图 1-4 示出了表 1 所示 4 种合金的晶间腐蚀。图 1 示出的是合金 1 的晶间腐蚀, 其深度约为  $90 \mu\text{m}$ , 如表 4 所示。这是试样编号为 1C 的合金得到的, 该合金未进行均匀化处理, 其预加热处理的时间为 6 小时, 温度为  $550^\circ\text{C}$ 。

图 2 示出的是合金 2 的晶间腐蚀, 其深度 (根据表 5) 约为  $110 \mu\text{m}$ 。该合金对应的合金编号为 2D, 其未进行均匀化处理, 其预加热处理工艺为  $550^\circ\text{C}$  下保温 12 小时。

图 3 示出的是合金 3 的晶间腐蚀, 其深度约为  $180 \mu\text{m}$ , 而图 4 示出的是合金 4 的晶间腐蚀, 其深度约为  $140 \mu\text{m}$ 。由上述实施例可以看出: 合金 1 和 2 的晶间腐蚀性能优于合金 3 和 4。这里, 铜含量比锰含量高两倍以上, 镁含量也比锰含量高两倍以上。

由表 4 和 5 所示结果可以看出, 由于化学组成得到了优化, 合金 1 和 2 的晶间腐蚀程度明显较轻 (图 1 和 2)。此外, 可以看出: 热轧之前已进行均匀化处理和预加热处理的试样趋于表现出深度较浅的晶间腐蚀。结果, 根据本发明的合金的确具有改善的疲劳裂纹生长抗力和低的金属间化合物含量, 因而能够实现高的破坏容限特性与良好耐腐蚀性之间的良好平衡。

至此, 已对本发明进行了充分介绍, 对于本领域的专业人员显而易见的是: 在不偏离此处述及的本发明范围的前提下, 可以进行多种变化和修正。

图1

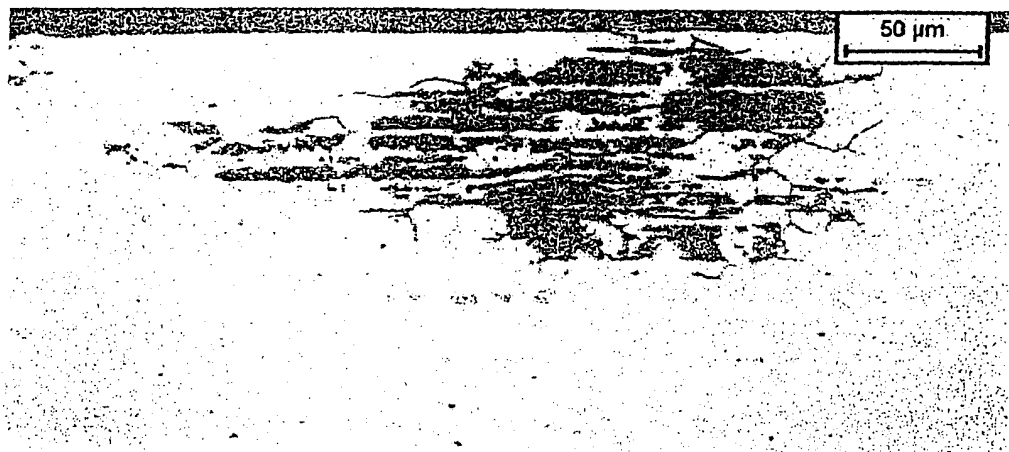


图2

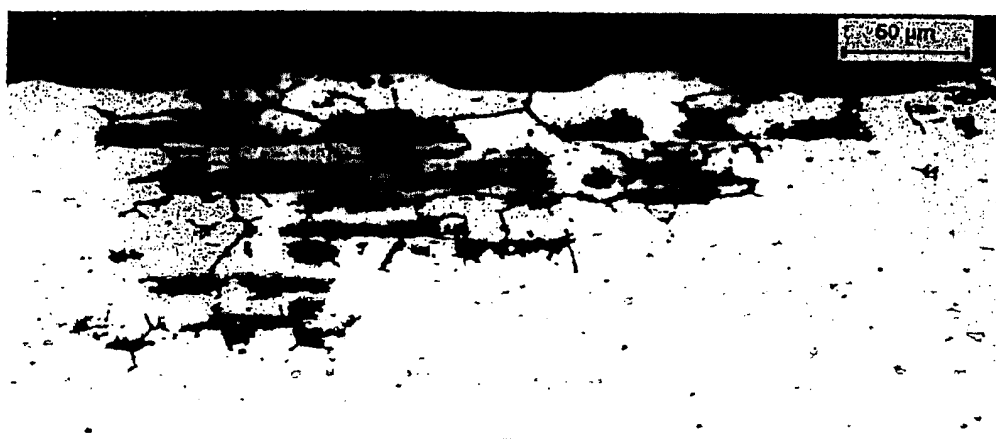


图 3

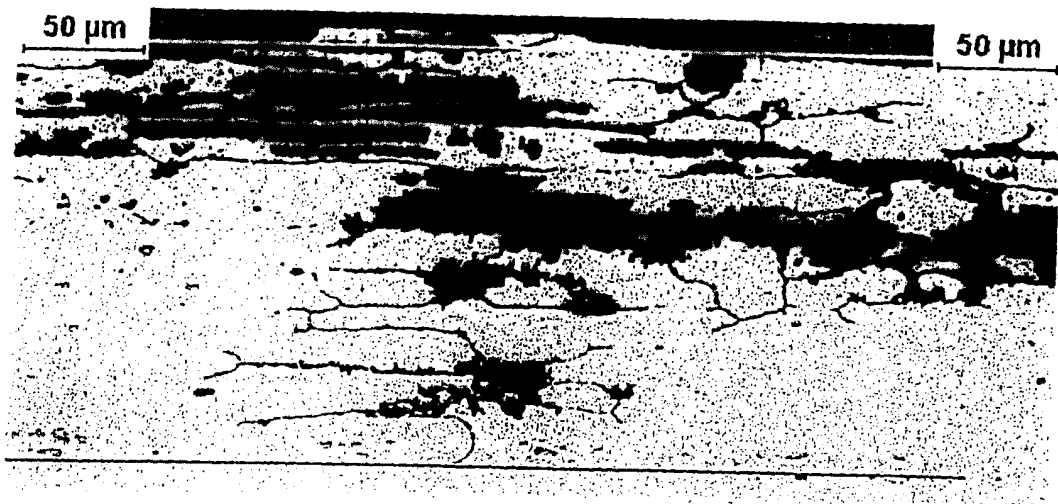


图 4

