

一种新型超高强铝锂合金薄板的时效行为与微观组织

李劲风¹ 陈永来² 张绪虎² 张健¹ 郑子樵¹

(1 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 为优化一种新型超高强 Al-Cu-Li-X 合金 2 mm 厚度薄板的热处理工艺, 本文研究了其不同时效条件下的力学性能和微观组织。结果表明: 预变形为 6% 时, T8 态长时间 (20 ~ 120 h) 时效时可保持 600 MPa 以上的抗拉强度。T8 态时效时合金强化相为大量 T1 相 (Al₂CuLi) 和部分 θ' 相 (Al₂Cu), T6 态时效时还可析出极少量 S' 相 (Al₂CuMg)。预变形可促进 T1 相细小弥散析出, 但抑制 θ' 相及 S' 相的析出。6% 以下预变形可有效提高合金 T8 态时效的强度。6% 以上预变形量的 T8 态时效合金中 T1 相密度明显增加, 尺寸显著降低, θ' 相减少, 但相应合金抗拉强度的增量很小, 而延伸率急剧下降; 过大预变形 (15%) 则导致 θ' 相消失。

关键词 超高强铝锂合金, 时效行为, 微观组织

中图分类号: TG 146.2

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.011

Aging Behavior and Microstructure of a New Super-High Strength Al-Li Alloy Sheet

LI Jinfeng¹ CHEN Yonglai² ZHANG Xuhu² ZHANG Jian¹ ZHENG Ziqiao¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract To optimize the heat treatment processing of a new super-high strength Al-Cu-Li-X alloy sheet with 2 mm thickness, the mechanical properties and microstructures of the alloy with different aging treatment were investigated. Its tensile strength kept higher than 600 MPa after a long time (20 ~ 120 h) of T8 aging with 6% pre-deformation. The strengthening phases in T8 temper were a large number of T1 (Al₂CuLi) precipitates and some (Al₂Cu) precipitates. A very small amount of S' (Al₂CuMg) precipitates also formed in T6 aging. Pre-deformation accelerated dispersive and fine precipitation of T1 phases, but inhibited the precipitation of θ' and S' phases. At pre-deformation lower than 6%, the tensile strength of the T8-aged alloy was effectively increased with pre-deformation. At pre-deformation higher than 6%, with pre-deformation increasing, T1 number density was obviously increased and its size decreased, θ' fraction reduced, and the strength enhancement caused by pre-deformation was decreased and elongation was much lowered. Excessively high pre-deformation (15%) made θ' precipitates disappear.

Key words Super-high strength Al-Li alloy, Aging behavior, Microstructure

0 引言

Li 是自然界中密度最低的金属元素, 在铝合金中添加 1wt% Li, 可以使铝合金密度降低 3%, 而弹性模量提高 6%^[1]。微合金化成分可以改变铝锂合金析出相的分布, 从而提高铝锂合金的力学性能。如

Ag、Mg 的复合微合金化可以大幅度提高 Al-Cu-Li 合金的时效强化效果^[2-3]。HIROSAWA 等人^[4]研究发现, Ag、Mg 复合微合金化的铝锂合金 GP 区密度最大, 因而生成更细小、弥散分布的 T1 相 (Al₂CuLi)。另外, Mg-Ag 之间具有很强的相互作用, 淬火后及时

收稿日期: 2015-12-21

基金项目: 863 项目 (No. 2013AA032401), 中南大学教师基金 (No. 2013JSJJ 001)

作者简介: 李劲风, 1971 年出生, 博士, 教授, 主要从事铝锂合金及金属腐蚀与防护研究。E-mail: lijinfeng@csu.edu.cn

通讯作者: 陈永来, 1972 年出生, 博士, 研究员, 主要从事铝合金、钛合金的研究工作。E-mail: chen Yonglai@263.net

效初期,可形成大量 Ag-Mg 原子团簇,促使 Li 和 Cu 原子不断向 Ag-Mg 原子团簇扩散,从而导致 T1 相细小密集^[5]。同时,Mg、Zn 的复合微合金化作用具有类似于 Mg、Ag 的复合微合金化作用^[6-7]。

目前,国际上铝锂合金的一个重要趋势是开发新型超高强铝锂合金,我国也开始了这方面研究。根据 Mg、Zn、Ag 在铝锂合金中的微合金化作用,作者项目组前期进行了 Mg+Ag、Mg+Zn 及 Mg+Zn+Ag 微合金化铝锂合金力学性能及微观组织的研究,发现同时添加 Mg+Ag+Zn 微合金化元素的铝锂合金强度高于添加 Mg+Ag 和 Mg+Zn 微合金化元素的铝锂合金^[8],说明 Mg+Ag+Zn 复合微合金化是开发超高强铝锂合金的重要基础。另外,项目组针对合金中 Cu、Li 主合金成分进行了大量研究,开发了一种新型超高强铝锂合金^[9-10]。本文以这种新型超高强铝锂合金为研究对象,开展其时效热处理制度研究,为该合金工业化时效热处理确定奠定基础。

1 实验

熔铸制备了 Al-3.8Cu-1.18Li-0.4Mg-0.4Ag-0.4Zn-0.3Mn-0.1Zr-0.1Ti 的铝锂合金。铸锭经均匀化退火、热轧、中间退火后,冷轧至 2 mm 厚薄板。冷轧板材经 510℃ 固溶处理 40 min、冷水淬火处理后,而后分别进行 T6 及 T8 时效处理。T6 时效处理工艺为淬火后直接于 175℃ 进行不同时间的人工时效,而 T8 时效处理工艺为淬火后经不同变形量的冷轧预变形之后再于 160℃ 进行不同时间的人工时效。

根据 GB/T 228—2002 标准进行时效态合金的室温常规力学性能测试,测试设备为 MTS 858 材料试验机,拉伸速度为 2 mm/min。采用 FEI Quanta-200 型扫描电镜进行拉伸断口形貌观察。采用 Tecnai G² 20 型透射电镜(TEM)进行部分时效制度合金的微观组织观察。TEM 试样首先机械减薄至 0.08 mm 左右,而后采用双喷电解减薄仪制取。TEM 进行观察时加速电压为 200 kV。

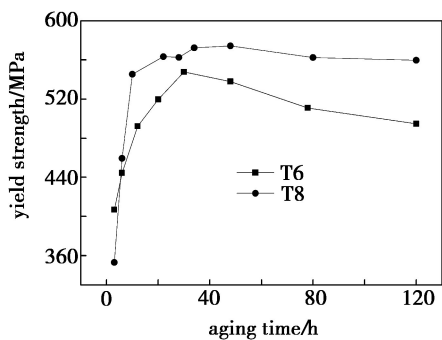
2 实验结果

2.1 时效时间对合金力学性能与微观组织的影响

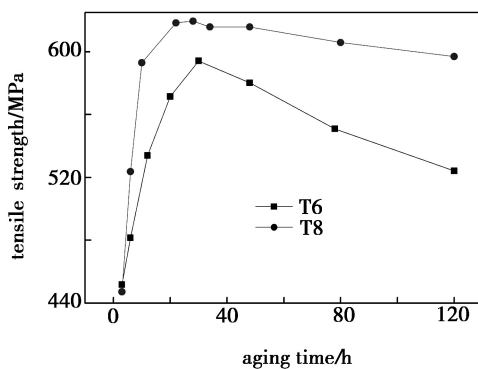
图 1 为合金冷轧薄板经 510℃ 固溶、淬火处理后,分别进行 T6 和 6% 预变形量的 T8 时效处理后的时效拉伸性能曲线。可知,T6 及 T8 时效处理时,合金时效拉伸曲线均表现出欠时效、峰时效及过时效的三阶段,即合金的强度首先随时效时间延长迅速增加,达到强度峰值后强度维持稳定或持续降低。

T8 态时效时,合金具有更快的时效响应速率,时效 20 h 左右强度基本达到峰值;峰值屈服强度及抗拉强度分别为 563.3、618.4 MPa。达到峰时效之后,随时效时间的进一步延长,在一个较长时效时间段

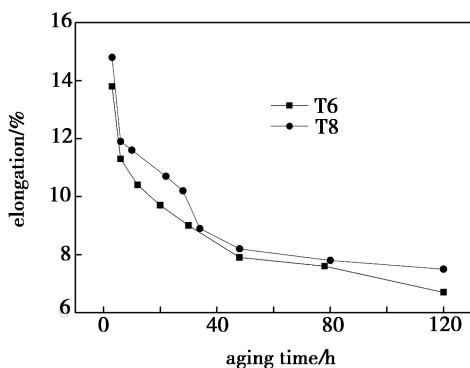
(40~120 h)内,虽然强度有小幅下降,但合金抗拉强度都高于 600 MPa。T6 态时效时,即使时效温度更高(175℃),但时效响应速度反而更慢,时效 30 h 时才达到强度峰值,屈服强度及抗拉强度峰值分别为 547.7、594.1 MPa;达到峰时效之后,随时效时间的进一步延长,合金强度较快地持续降低。而且合金 T6 和 T8 态的延伸率都随时效时间的延长而逐渐降低,但 T8 态的延伸率略高于 T6 态。



(a) 屈服强度



(b) 抗拉强度



(c) 延伸率

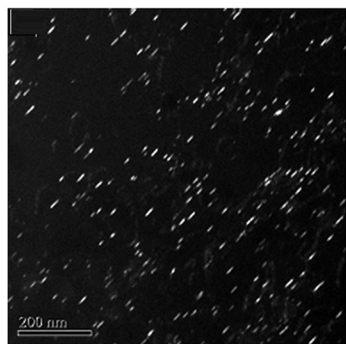
图 1 T6 及 6% 预变形量 T8 时效处理合金的时效拉伸性能曲线

Fig. 1 Tensile properties of the T6-aged alloy and T8-aged alloy with 6% pre-deformation as a function of aging time

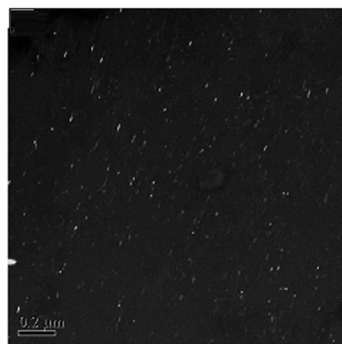
图 2~图 4 为预变形量为 6% 时,合金 T8 态分别时效 3、17、120 h 的 TEM 暗场像照片。时效后合金的主要强化相均为大量 T1 相和部分 θ' 相,没有观察到 S' 和 δ' 相。欠时效(3 h)时,可观察到大量非常细

小的 T1 相[图 2(a)]和少量 θ' 相[图 2(b)]。时效时间延长至 17 h(近峰时效状态)时, T1 相和 θ' 相的数量明显增加, 尺寸变大(图 3)。时效时间进一步延

长至 120 h(过时效状态), T1 相数量及尺寸略有增加[图 4(a)]; 但 θ' 相则相反, 过时效时其数量和尺寸均有比较明显的降低[图 4(b)]。



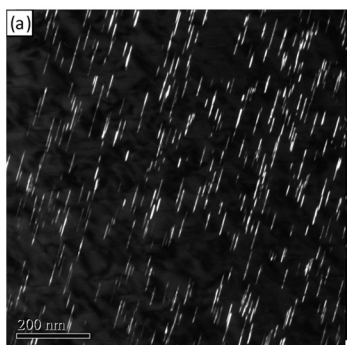
(a) T1相, $b=\langle 112 \rangle$



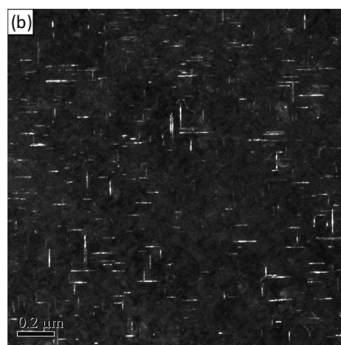
(b) θ' 相, $b=\langle 100 \rangle$

图 2 6% 预变形量时 T8 态欠时效(3 h)合金 TEM 暗场像照片

Fig. 2 TEM dark filed image of T8 under-aged (3 h) alloy with 6% pre-deformation



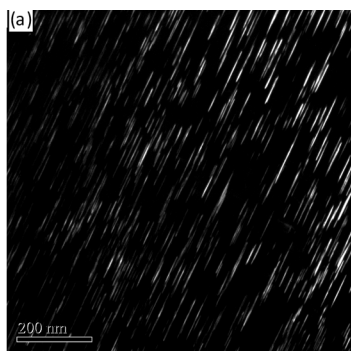
(a) T1相, $b=\langle 112 \rangle$



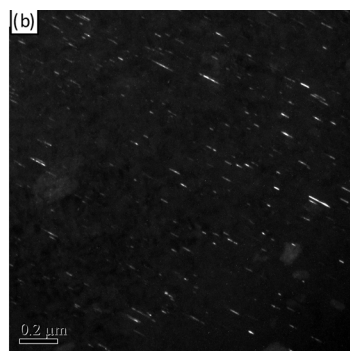
(b) θ' 相, $b=\langle 100 \rangle$

图 3 6% 预变形量时 T8 态近峰时效(17 h)合金 TEM 暗场像照片

Fig. 3 TEM dark filed image of T8 peak-aged (17 h) alloy with 6% pre-deformation



(a) T1相, $b=\langle 112 \rangle$



(b) θ' 相, $b=\langle 100 \rangle$

图 4 6% 预变形量时 T8 态过时效(120 h)合金 TEM 暗场像照片

Fig. 4 TEM dark filed image of T8 over-aged (120 h) alloy with 6% pre-deformation

2.2 预变形量对合金 T8 态力学性能与微观组织的影响

图 5 为合金冷轧薄板经不同预变形量(0 ~ 15%)的冷轧预变形后, 于 160℃ 时效 24 h 后的室温拉伸性能。可知, 随时效前预变形量, T8 态时效后合金的强度持续增加, 而延伸率降低。无预变形直接于 160℃ 时效 24 h 后合金的抗拉强度约为 555 MPa, 延伸率约 11%。预变形量为 15% 时, T8 态时效 24 h 后合金抗拉强度可提高至 625 MPa, 但其延伸率急剧降

低至 5%。

另外, 随时效前预变形量增加, 合金 T8 态时效屈服强度与抗拉强度增量表现形式不同。随预变形量增加至 6%, 合金 T8 态时效抗拉强度随预变形量增加而有效提高; 而 6% 以上预变形时, 合金 T8 态时效抗拉强度增幅很小, 且延伸率急剧下降。但在 0 ~ 15% 预变形量范围内, 合金屈服强度随预变形量增加而有效提高。综合抗拉强度、屈服强度和延伸率考虑, 合金进行 T8 态时效时, 其预变形量应不高于 6%。

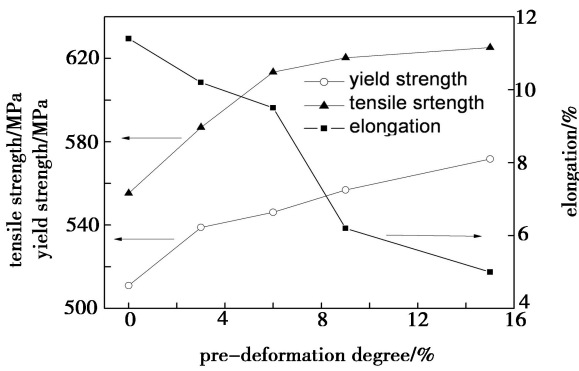


图5 不同预变形量(0~15%)T8态时效(160℃)24 h后的室温拉伸性能变化曲线

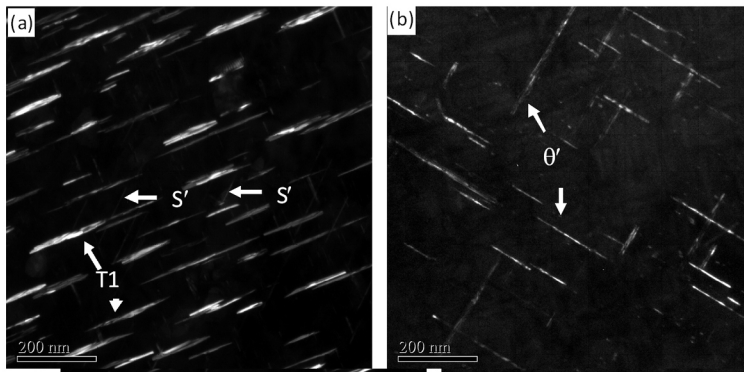
Fig. 5 Tensile properties of the alloy with T8 aging at 160°C for 24 h function of pre-deformation (0~15%)

图6为合金冷轧薄板经固溶淬火后,先分别进行0、6%、15%的冷轧预变形,再于160℃时效24 h后的TEM暗场像照片。所有样品先通过衍射斑确定组成

相后,再进行相应析出相暗场像形貌观察。可知,固溶淬火后不进行预变形,直接进行24 h人工时效(即相当于时效温度160℃的T6态时效)时,合金中可观察到大量T1相[图6(a)]、较多 θ' 相[图6(b)]和极少量S'相[图6(a)]。

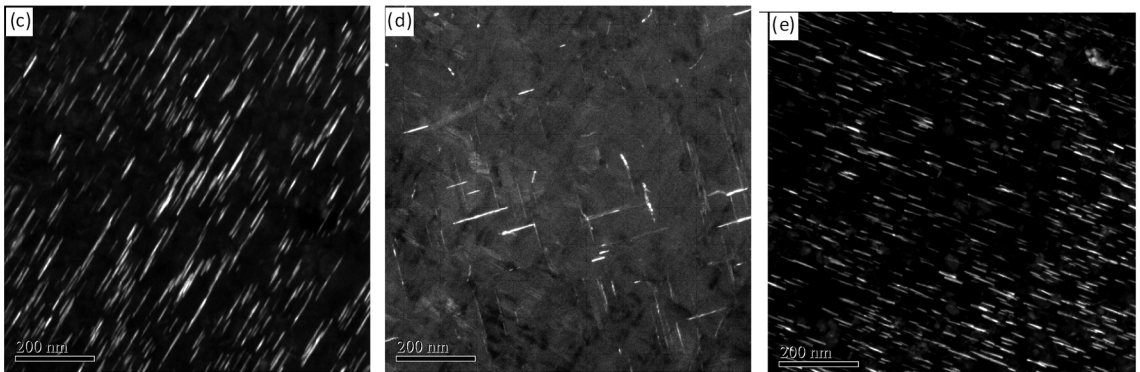
时效前进行6%的预变形,时效后合金中同样观察到大量T1相和部分 θ' 相,但基本观察不到S'相。而且相比于无预变形时效而言,6%预变形时效时,合金中T1相数量明显增加,尺寸细小,分布弥散[图6(c)];而 θ' 相尺寸也明显减小[图6(d)]。

当预变形量增加至15%时,合金衍射斑点只观察T1相的衍射斑点,而未发现 θ' 相和S'的衍射斑点。这说明此时合金中主要析出大量T1相,而没有析出 θ' 相和S'相,或析出量太少而不能在衍射图谱中反映出来。暗场像形貌观察表明,其T1相数量进一步增加,尺寸进一步减小[图6(e)]。



(a) 0%, T1相, S'相, $b=\langle 112 \rangle$

(b) 0%, θ' 相, $b=\langle 100 \rangle$



(c) 6%, T1相, $b=\langle 112 \rangle$

(d) 6%, θ' 相, $b=\langle 100 \rangle$

(e) 15%, T1相, $b=\langle 112 \rangle$

图6 不同预变形量T8态时效(160℃)24 h的TEM暗场像照片

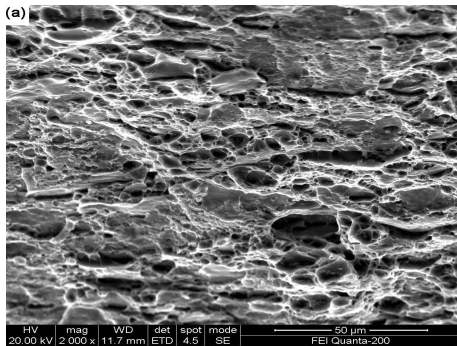
Fig. 6 TEM dark field image of T8-aged (160°C/24 h) alloy with different pre-deformation

上述TEM观察表明,随时效前预变形量增加,合金T8态时效析出相种类逐渐减少。无预变形时效(即T6时效)时合金中析出了T1相、 θ' 相和极少量S'相三种强化相;6%预变形时合金中析出相为T1相和 θ' 相,S'相消失;15%预变形时,合金只析出了T1

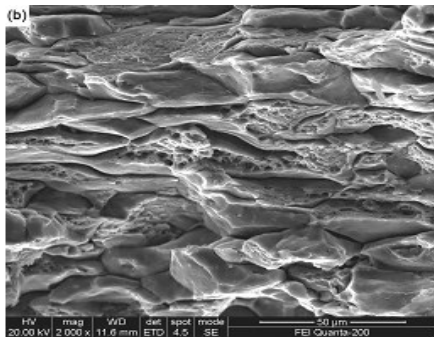
相,未观察到 θ' 相。同时,随着预变形量的增加,T1相的数量明显增加,尺寸显著减小。即在该铝锂合金中,时效前预变形可促进时效时T1相的大量形核析出,而抑制 θ' 相和S'相的析出。

2.3 时效时间对合金拉伸断口形貌的影响

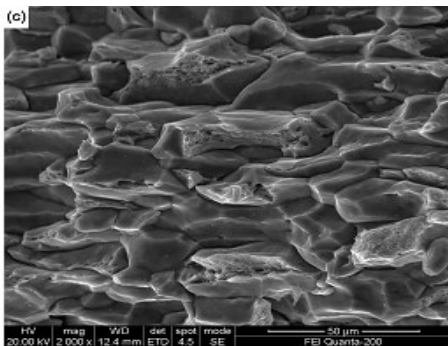
图7为合金 T8 态(160℃)欠时效、峰时效和过时效的拉伸断口形貌。3 h 的欠时效时,拉伸断口存在大量的细小韧窝[图 7(a)],表明此时合金断裂为穿晶韧性断裂。峰时效(17~20 h)时,拉伸断口出现大量冰糖状断口形貌,具有沿晶脆性断裂特征;同时还可观察部分细小的韧窝,表明峰时效的断裂方式为沿晶脆性断裂和韧性断裂的混合断裂方式[图 7(b)]。过时效(120 h)时,拉伸断口主要呈现为冰糖状断口,晶界清晰可见,只在极少量晶界处观察到少量的韧窝[图 7(c)],表明过时效时韧性断裂比例大幅度下降,合金断裂方式主要为沿晶脆性断裂。



(a) 欠时效,3 h



(b) 峰时效,17 h



(c) 过时效,120 h

图7 合金 T8 态(6% 预变形)时效不同时间后的拉伸断口形貌

Fig. 7 Tensile fracture morphologies of the alloy with T8-aging at 160℃ for different time

3 分析与讨论

在含 Mg 元素的 Al-Cu-Li (或 Al-Li-Cu) 系合金中,可能析出的时效强化相包括 δ' 相 (Al_3Li)、T1 相 (Al_2CuLi)、 θ'/θ'' 相 (Al_2Cu) 和 S' 相 (Al_2CuMg)。析

出相的种类、数量、尺寸和分布受合金成分和热处理工艺的影响。从合金成分而言,Cu/Li 比对合金析出相的种类有很大的影响。本研究合金的 Cu/Li 比为 3.35,比值在 2~5 之间,理论上其析出序列为: α 过饱和固溶体 \rightarrow GP 区+ δ' 相 \rightarrow T1 相+ δ' 相+ (θ' 相+S' 相) \rightarrow T1 相+(θ 相+S 相)^[11]。因此,理论上时效初期该合金可能析出 δ' 相、S' 相、 θ' 相和 T1 相。然而,预变形 6% 的 T8 欠时效(160℃/3 h) 状态时,合金中基本没有观察到 δ' 相和 S' 相,仅发现较多的 T1 相和少量 θ' 相。这与微量元素 Mg、Ag、Zn 的添加以及时效前的预变形有关。

合金中的微合金化元素 Mg、Ag、Zn 可在时效早期形成 Mg-Ag 原子团簇及 Mg-Zn 原子团簇,可作为 T1 相的形核位置,对 T1 相的形核长大具有极大的促进作用^[12-14]。另外,时效前 6% 的预变形引入了大量的位错,位错可以作为强化相的形核位置,特别有利于 T1 相的形核析出。因而,时效前预变形促进了 T1 相的大量形核析出,从而导致基体中 Cu 原子和 Li 原子(特别是 Li 原子)减少,不足以提供 δ' 相形核析出所需要的 Li 原子。因此,T8 态的欠时效(3 h) 时,合金中主要析出 T1 相和少量 θ' 相, δ' 相 S' 相基本不析出。

T1 相和 θ' 相在时效初期形核之后,随着时效时间的延长,析出强化相逐渐长大;在此过程中,T1 相和 θ' 相的生长需要 Cu 原子和 Li 原子,其长大是相互竞争的关系。研究表明^[15-16],T1 相在析出过程中具有最强的竞争力;但峰时效后,基体中固溶的 Cu 原子和 Li 原子已全部以第二相的形式析出。因而过时效阶段,T1 相的生长将消耗 δ' 相、 θ' 相等析出相中的 Cu 原子和 Li 原子,从而导致过时效阶段 T1 相继续增加而 θ' 相数量和尺寸减小。

时效前预变形量增加,相应合金中 T1 相的数量增加且尺寸逐渐减小, θ' 相和 S' 相的数量则不断减少,这是人工时效前的预变形引入的位错对 T1 相析出的巨大促进作用。位错对析出相形核析出的促进作用效果可用下式表示^[17]:

$$\alpha = \Delta G \mu b^2 / 2 \pi^2 \sigma^2$$

式中, α 表示位错对析出相促进作用的大小, α 值越大,则促进效果更明显。 ΔG_v 是析出相导致体积自由能的变化, μ 是剪切模量, b 是布拉格矢量大小, σ 是新界面所需的界面能。根据公式, α 值随 ΔG_v 的增大而增大,随 σ 的减小而增大。T1 相是平衡相, θ' 相是亚稳相,则形成 T1 相时体积自由能的变化比 θ' 相要大。另外,两相的界面能却是相近的。因此,T1 相的 α 值要比 θ' 相更大,T1 相更优先在位错上形核。

同时,预变形过程中引入了大量位错,这些位错可能湮没空位,减少空位的数目,进而抑制 θ' 相的析出^[15,17-18]。因此,随着预变形量的增大,合金中T1相的数量增加、尺寸减小,而 θ' 相和S'相的析出受到抑制。

另外,T1相呈盘片状,为六方晶体结构(HCP),与基体位向关系为 $\{0001\}_{\text{Tl}}//\{111\}_{\text{Al}}$ 和 $\langle 1010 \rangle_{\text{Tl}}//\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$ ^[15]。因此,T1相相对 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面位错滑移具有强烈的阻碍作用;相对于 θ' 相而言,T1相的强化效果更大。因此,时效前预变形量增加虽然抑制 θ' 相析出,但通过促进时效时T1相更加细小弥散析出,从而导致其强度提高。

4 结论

(1)预变形为6%时,T8态时效合金具有很高的强度,长时间时效(20~120 h)时可保持600 MPa以上的抗拉强度。

(2)T8态时效时合金强化相为大量T1相(Al_2CuLi)和部分 θ' 相(Al_2Cu),T6态时效时还可析出极少量S'相(Al_2CuMg)。

(3)预变形可促进T1相细小弥散析出,但抑制 θ' 相及S'相的析出。

(4)6%以下预变形可有效提高合金T8态的时效强度。6%以上预变形量的T8态时效合金中T1相密度明显增加,尺寸显著降低, θ' 相减少,相应合金抗拉强度的增量很小,延伸率急剧下降。过大预变形量(15%)导致 θ' 相消失。

参考文献

[1] RIOJA R J, LIU J. The evolution of al-li base products for aerospace and space applications[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2012, 43(9):3325-3337.

[2] 王瑞琴, 郑子樵, 陈圆圆, 等. Ag, Mg合金化对Al-Cu-Li合金时效特性和显微组织的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(4):622-626.

[3] 易宏坤, 郑子樵. 微量Mg, Ag对Al-Li-Cu系合金性能和组织的影响[J]. *中南工业大学学报(自然科学版)*, 1999, 30(3):292-294.

[4] HIROSAWA S, SATO T, KAMIO A. Effects of Mg addition on the kinetics of low temperature precipitation in Al-Li-Cu-Ag-Zr alloys[J]. *Materials Science Engineering A*, 1998, 242(1):195-201.

[5] MURAYAMA M, HONO K. Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in Al-Cu-Mg-Ag al-

loys[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(8):1315-1319.

[6] 魏修宇, 郑子樵, 余玲娟, 等. Mg, Zn在2099铝锂合金中的微合金化作用[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(9):1583-1587.

[7] 朱小辉, 郑子樵, 钟申. Mg和Zn对2099合金时效组织与拉伸性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(10):1861-1867.

[8] 罗先甫, 郑子樵, 钟继发, 等. Mg, Ag, Zn对一种新型铝锂合金时效行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7):1833-1842

[9] 李劲风, 陈永来, 张绪虎, 等. Cu, Li含量对Mg, Ag, Zn复合微合金化铝锂合金力学性能及微观组织的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(2):24-28

[10] LI Jinfeng, LIU Pingli, CHEN Yonglai, et al. Mechanical Properties and Microstructures of Mg, Ag and Zn multi-microalloyed Al-(3.2~3.8)Cu-(1.0~1.4)Li alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(7):2103-2112

[11] LIU J. Advanced aluminum and hybrid aerostructures for future aircraft[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 519-521:1233-1238

[12] GABLE B M, PANA M A, SHIFLET G J. The role of trace addition on the T1 coarsening behavior in Al-Li-Cu-X alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2002, 396-402(3):699-704.

[13] MURAYAMA M, HONO K. Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in an Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(8):1315-1319.

[14] JIANG X J, LI Y Y, DENG W. Effects of Zn on the microstructure and tensile properties of Al-Li alloys[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1993, 12(17):1375-1377.

[15] KUMAR K S, BROWN S A, PICKENS J R. Microstructural evolution during aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloy[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(5):1899-1915.

[16] TOSTEN M H, VASUDEVAN A K, HOWELL P R. The Aging characteristics of an Al-2%Li-3%Cu-0.12%Zr alloy at 190°C[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1988, 19(1):51-66.

[17] 魏修宇, 郑子樵, 潘峥嵘, 等. 预变形对2197铝锂合金显微组织和力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(11):1996-1999.

[18] 袁志山, 陆政, 谢优华, 等. 预变形对高强Al-Cu-Li-X铝锂合金组织和性能影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3):493-496.