

LD10 铝合金应力腐蚀断裂 和显微组织

北京航空学院 陈再良 钱友荣

一、前 言

近十年来, 铝合金的应力腐蚀开裂 (简称 SCC) 问题, 引起了国内外的广泛注意。国外对于超高强度的 Al-Zn-Mg-Cu 系合金 (如美国的 7075 合金), 在热处理制度、电化学腐蚀机理、金属显微组织等方面都作过较多的研究, 并取得了一些成果。对于高强度 Al-Cu-Mg 系合金, 只见到部分应力腐蚀断裂的数据, 详细报道较少。

本文以 Al-Cu-Mg-Si 系的 LD10 铝合金 (类似美国 2014、苏联 AK8 合金) 为对象, 详细研究了不同时效制度和显微组织对应力腐蚀开裂性能及机械性能等的影响, 并提出了提高 LD10 合金抗应力腐蚀性能的可能途径。

二、应力腐蚀开裂试样

和实验方法

1. 试样

采用带预制裂纹的双悬臂梁 (简称 DCB) 试样 (见图 1)。试样从产品模锻件上横向 (高向) 切取, 长 (L)、宽 (B) 和高 ($2H$) 尺寸分别为 100、28、28 毫米, 其宽度和裂纹尺寸满足平面应变条件, 即 $a \cdot B \geq 2.5 (K_{Ic} / \sigma_s)^2$, 式中 a 为裂纹长度, K_{Ic} 、 σ_s 分别为材料断裂韧性和屈服强度。

为了比较 LD10 合金综合性能, 同时制备了

横向拉伸试样、三点弯曲 K_{Ic} 测量试样。

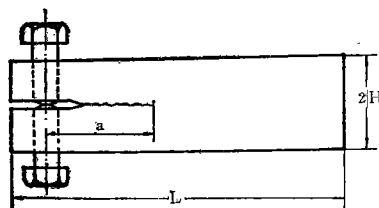


图 1 应力腐蚀开裂实验用的 DCB 试样

所有试样都经过 500°C 保温 40 分钟、水冷的淬火处理, 随后进行不同时效处理, 其时效制度见表 1。

表 1

编 号	时 效 制 度
1	自然时效
0	160°C 8 小时 (现生产用制度)
2	160°C 8 小时 + 190°C 2 小时
5	160°C 8 小时 + 190°C 5 小时
8	160°C 8 小时 + 190°C 8 小时

2. 实验方法

DCB 试样用圆头螺钉加载至开裂, 在恒位移加载条件下置于实验溶液中, 加载螺钉涂防锈清漆保护。SCC 实验溶液采用 1% NaCl 和 2% $K_2Cr_2O_7$ 的去离子水溶液, 温度 $22 \pm 2^\circ C$, $pH = 5$ 。加入 $K_2Cr_2O_7$ 的目的是为了防止试样表面产生蚀坑而影响实验观察和测量。实验结果表明, 经一、两个月实验后试样表面未见明显腐蚀痕迹。

恒位移 DCB 试样 K_I 值的计算运用 S. Mostovoy 等提出的公式

$$K_I = \frac{\Delta E \left[3 \left(\frac{a}{H} + 0.6 \right)^2 + 1 \right]^2}{\sqrt{H} 4 \left[\left(\frac{a}{H} + 0.6 \right)^3 + \frac{a}{H} \right]}$$

式中 K_I 为应力强度因子； Δ 为加载点位移（由读数显微镜测定）； E 为材料弹性模量（铝合金取 $E=7300$ 公斤/毫米²）； H 为试样半高（ $H=14$ 毫米）； a 为加载点到裂纹顶端的长度。实验中定期用读数显微镜测量出表面扩展裂纹的平均长度 a ，作出裂纹长度和时间 $a-t$ 曲线，并把表面和中心裂纹扩展速率看成近似的，用切线法得到各点的裂纹扩展速率 da/dt 值。当 da/dt 值小于 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 米/秒时打开试样，SCC裂纹前沿呈弓形，取试样宽度方向 $1/4$ （ a_1 ）、 $2/4$ （ a_2 ）、 $3/4$ （ a_3 ）处三点求出平均值 $\bar{a} = (a_1 + a_2 + a_3) / 3$ ，代入上面 K_I 公式即得到应力腐蚀断裂临界值 K_{Isc} 。任意时刻的 K_I 值也按此刻表面裂纹长度所对应的弓形前沿推算出的 \bar{a} 值来计算。

三、实验结果

1. 不同时效制度对LD10 合金性能的影响

按表1中五种不同时效制度作了应力腐蚀断裂和常规机械性能试验，分别得到 K_{Isc} 、 K_{Ic} 、 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、 δ 、HRB等性能，其结果见表2。

应力腐蚀扩展速率 da/dt 和 K_I 之间关系见图2。图中表明，目前生产使用的热处理时效制度（0#，160℃8小时），其抗SCC能力很低， K_{Isc} 只有16.8公斤/毫米^{3/2}，平台扩展速率 da/dt^* 在 10^{-8} 米/秒。当采用双级时效制度（如160℃8小时+190℃2~8小时），就可降低 da/dt^* 两个数量级（基本不扩展），大大提高了LD10合金抗SCC的能力。若用 A 值反映材料在SCC条件下断裂韧性的损失程度（ A 在0~1之间变化），则目前使用的时效制度 A 值约为0.7，双级时效制度 A 值约为0.2。

表 2 不同时效制度对性能的影响

编 号	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ	HRB	da/dt^*	K_{Isc}	K_{Ic}	SCC损伤
	公斤/毫米 ²		%		米/秒	公斤/毫米 ^{3/2}		系 数 A
1	40.14	26.6	7.2	77	2×10^{-9}	71	≥ 100	≥ 0.29
	41.2	26.0	8.0	78	1×10^{-9}	55	≥ 100	≥ 0.45
0	42.6	35.1	1.7	85	4×10^{-8}	16.8	72.2	0.77
	42.1	35.6	1.6	86	2.5×10^{-8}	32.7	72.2	0.56
2	45.2	38.6	3.5	85	2×10^{-10}	55.2	72.9	0.23
	43.0	37.0	1.0	84	2×10^{-10}	55.5	67.0	0.17
5	41.5	35.8	1.10	84	$< 10^{-10}$	64.5	68.4	0.07
	41.2	35.3		83	$< 10^{-10}$			
8	42.5	35.1	3.8	82	$< 10^{-10}$	61.5	69.5	0.11
				80	$< 10^{-10}$	50.6	65.4	0.23

注：1. 所有结果都由锻件横向切取试样测得；

2. K_{Ic} 试样按E399-74要求制得，但铝合金疲劳裂纹有较大弓形。其（ $a_{max}-a_{min}$ ）/ a 值在6~20%范围；

3. da/dt^* 表示 $da/dt-K_I$ 曲线平台阶段应力腐蚀扩展速率；

4. SCC损伤系数 $A = (K_{Ic} - K_{Isc}) / K_{Ic}$ ，表征环境腐蚀作用对材料断裂韧性的损失程度。

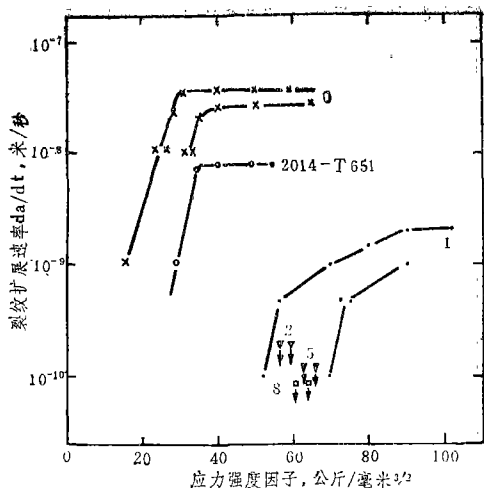


图 2 LD10合金不同时效制度对 $da/dt-K_I$ 曲线的影响

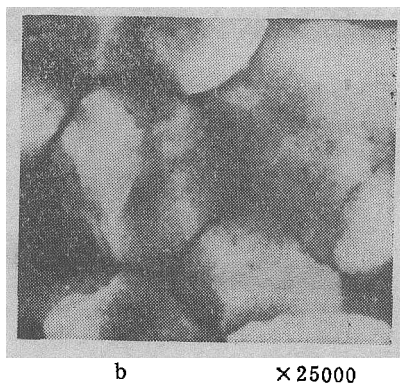
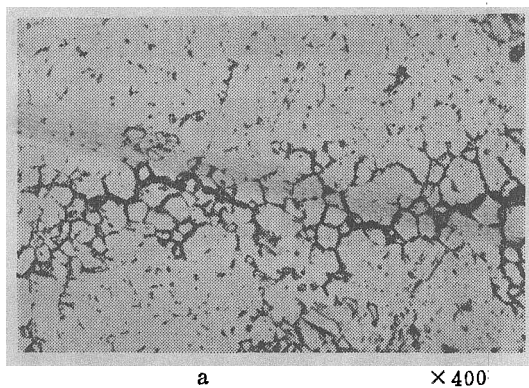


图 3 LD10合金SCC裂纹处金相(a)和扫描电镜断口照片(b) 160°C8小时时效

LD10 锻造 铝合金应力腐蚀断口是沿晶断口, 呈现等轴晶粒断裂的特征——“冰糖块状”形态。这种断口与板材铝合金断口形态大不相同, 后者由于晶粒被压扁, 沿晶应力腐蚀断口呈现“条块状”特征形态。

3. LD10合金的显微组织

我们研究了不同时效制度下晶界和晶内沉淀相的析出过程、相的分布及变化, 因为应力腐蚀断裂一般是沿晶断裂, 所以特别研究了晶界组织形态的变化。显微组织用氧化膜复型和金属薄膜两种方法配合观察分析。

氧化膜复型在DX-301型国产透射电镜(50

根据表2中试验数据, 可以看出LD10合金经过第一阶段160°C8小时时效后, 附加第二阶段190°C2小时时效, 既能大大提高抗应力腐蚀断裂性能, 又对其它机械性能(σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、 δ 、 K_{Ic} 及HRB等)没有明显影响。这与Al-Zn-Mg-Cu系合金的时效过程有所不同。

2. SCC实验裂纹金相和断口形态

对LD10合金SCC 试样进行金相和断口扫描电镜观察。金相照片(图3a)是从DCB试样中部沿裂纹扩展方向切取截面得到的, 可以看出主裂纹垂直于拉应力方向沿晶扩展, 旁边还有二次沿晶裂纹。扫描电镜断口经过酒精超声波清洗, 在国产DX-3A型扫描电镜下观察, 其形态见图3b。

KV)下观察, 照片见图4a、b、c、d; 金属薄膜用双喷射电极10%高氯酸酒精溶液电解穿孔法制得, 在JEM-200型透射电镜下观察, 照片见图4e、f、g、h。所有显微组织试样均从SCC试样上切取。

LD10合金系Al-Cu-Mg-Si系合金, 相当于LY11合金提高了Si的含量, 经人工时效强化, 主要强化相为 $CuAl_2(\theta)$ 相, 其次为 $Mg_2Si(\beta)$ 相, $Al_2CuMg(S)$ 相。 $CuAl_2(\theta)$ 相的时效序列为:

G·P区 $\rightarrow\theta''\rightarrow\theta'\rightarrow\theta$ 相。

从图4显微组织照片分析可以得出:

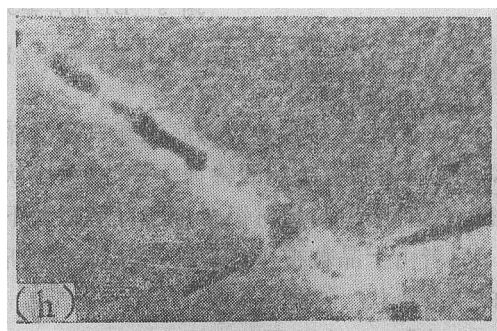
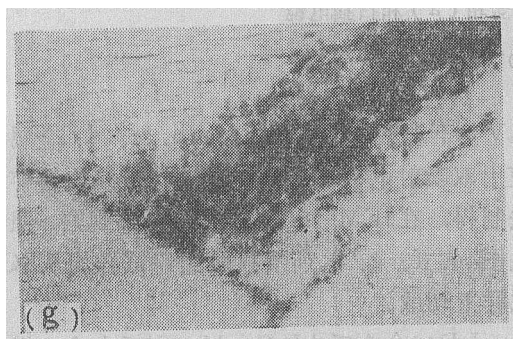
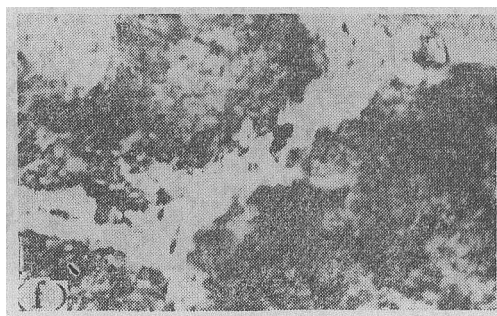
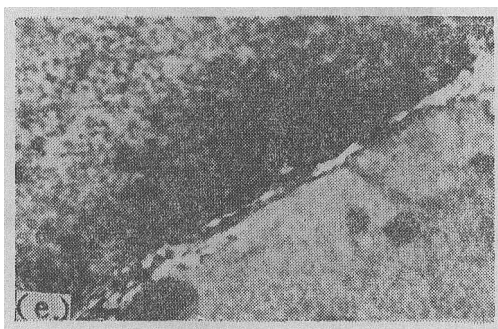
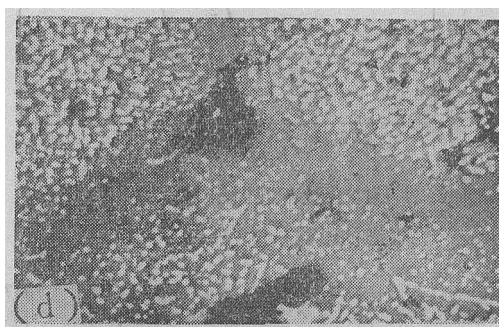
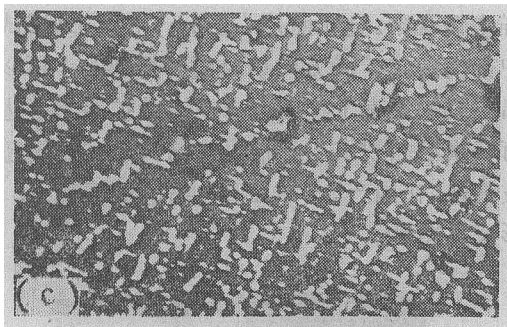
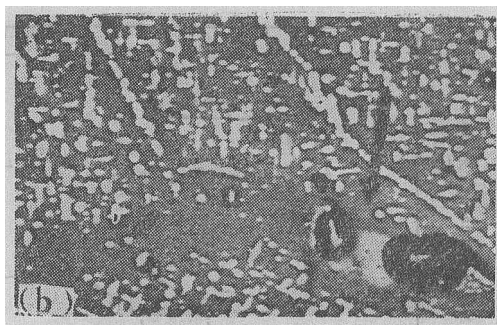
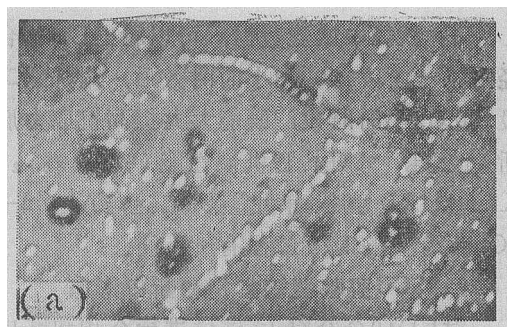


图 4 LD10合金显微组织

a—160°C8小时时效, $\times 25000$;

c—时效同b, $\times 25000$;

e—时效同a, $\times 60000$;

g—时效同b, $\times 60000$;

a、b、c、d为氧化膜复型;

b—160°C8小时+190°C8小时时效, $\times 25000$;

d—160°C8小时+190°C2小时时效, $\times 20000$;

f—时效同b, $\times 40000$;

h—时效同b, $\times 60000$;

e、f、g、h为金属薄膜的照片。

(1) LD10合金160℃8小时时效后基体中粒子是G·P区和 θ'' 相(图4a、e),经双级时效(190℃)后基体中粒子为 θ'' 和 θ' 相。

(2)晶界分为大角度和小角度晶界,图4b、f为大角度晶界,c、g为小角度晶界,大角度晶界位向差约13~18°,小角度晶界位向差 $\leq 5^\circ$ 。应力腐蚀扩展沿大角度晶界进行。

(3)时效过程中,晶界和基体上的沉淀不相同,如160℃8小时时效晶界形成连续的较大的质点(与基体比较),可能是 θ' 相(图4a、e);双级时效时,大角度晶界可见到不连续的大块沉淀相(图4中b、h箭头所指),有些地方质点可能在电解抛光时脱落,这些块状沉淀相是 θ 相(稳定相)的形成。小角度晶界也可见到较连续的沉淀相(图4c、g)。

(4)无沉淀带(PFZ)宽度随时效温度提高而增宽,如160℃8小时时效,PFZ很窄(<0.05 微米);双重时效190℃8小时,PFZ约宽0.15微米;在2~8小时范围内时效,PFZ宽度无显著变化(图4b、d)。不仅大角度晶界存在PFZ,小角度晶界也有较窄的PFZ(图4c、g)。

四、讨论和结论

对LD10合金性能与时效制度关系的研究结果(如表2,图2)表明,时效制度对应力腐蚀开裂敏感性影响很大。特别值得指出的是采用双级时效(160℃8小时+190℃2小时)的方法,其抗应力腐蚀能力比目前工厂使用的时效制度(160℃8小时)要高得多, K_{ISCC} 提高2~3倍,裂纹扩展速率 da/dt^* 降低两个数量级,而其它机械性能没有降低。这说明可以通过改变时效制度来改善LD10合金的抗SCC性能。

1.采用双级时效制度可以不降低LD10合金的强度,这与Al-Zn-Mg-Cu系合金不同。我们知道,铝合金沉淀强化效果取决于基体中析出相的类型和弥散程度,以及主要强化相所占的相对比例,即由合金成分、时效温度、时效时间等因素决定。人们对Al-4%Cu合金的研

究认为;当时效温度 $T < T_c$ 时(T_c 温度为G·P区溶解或析出相均匀生核的临界温度),合金基体为细小均匀弥散的片状G·P区、 θ'' 相及少量 θ' 相(在缺陷处晶界上);当时效温度 $T > T_c$ 时,基体沉淀相为 θ'' 和 θ' 主要析出相,Al-4%Cu合金 T_c 温度为175℃。我们对LD10合金的研究表明,CuAl₂相也是主要强化相,时效过程也基本相似。双级时效(附加190℃2小时)基体得到均匀分布的 θ'' 和 θ' 相,强度未降低与强化效果大的 θ'' 相在基体中所占比例数大有关。若再提高时效温度和时效时间,就会影响合金的强度。

2.抗SCC性能的提高是由晶界组织变化引起的。我们知道,时效过程沉淀相是不均匀析出和长大的,在晶体缺陷处(晶界、亚晶界等)优先聚集形成并向稳定相长大,这样晶内和晶界上析出相的类型可以不相同,晶界上的析出相更趋于稳定。上述试验表明LD10合金160℃时效,晶界析出连续分布的 θ' 相,与基体析出的G·P区和 θ'' 相不相同,这种显微组织的抗应力腐蚀断裂能力很差。自然时效状态的LD10合金晶界也可见到少而小的沉淀相质点,抗应力腐蚀断裂能力比较差。采用双级时效后晶内与晶界上的析出相也是不均匀的,晶界上的大块质点是先前的过渡相聚集长大而形成的稳定相(θ 相),此种显微组织具有优越的抗应力腐蚀性能。

根据LD10铝合金应力腐蚀沿晶断裂的特点,可以得到大角度晶界显微组织与应力腐蚀敏感性的关系:G·P区、 θ'' 相(比较敏感) $\rightarrow \theta'$ 相(很敏感) $\rightarrow \theta$ 相(不敏感)。与此相对应的时效制度为:自然时效(比较敏感) \rightarrow 160℃8小时时效(很敏感) \rightarrow 双级时效(附加190℃2小时,不敏感)。

3.关于无沉淀带(PFZ)在SCC中所起的作用一直是个有争论的问题,这主要是由于无沉淀带和晶界析出相同时出现,而无沉淀带的宽度又受多种因素影响。从LD10合金显微组织中观察到有PFZ增宽与SCC敏感性降低的关

循环热处理对ZT-3铸造钛合金 组织和性能的影响

窦 兰 芳

一、前 言

钛合金重量轻、强度高、耐蚀性好,近年来作为结构材料的用途不断扩大。对形状复杂的零件采用铸造工艺是有利的,但铸造钛合金在铸态及退火状态下呈针状或片状 α 的魏氏组织。这种组织具有连续的晶界,塑性及韧性较低,且用常规热处理方法不能改变这种结构特征。铸钛组织的这种弱点,大大限制了铸钛在工业中的应用。

为了满足高性能的要求,只好采用变形件,而不采用铸件。

近年来,国外对铸造钛合金的循环热处理开始重视,并获得一定效果。茨木善朗发表的文章^[1,2,3]表明,对Ti-6Al-4V铸造钛合金进行循环热处理,可达到将铸钛组织变为接近等轴组织的效果。我们自1978年以来也对ZT-3铸造钛合金进行了循环热处理的试验研究,其处理规范虽与茨木等人的规范不尽相同,但效

系,也有晶界沉淀相由过渡相 θ' 转变成稳定 θ 相的现象。我们认为PFZ的出现是时效过程中沉淀相析出所伴随的一种现象,因此不能以无沉淀带的宽窄来判断SCC敏感与否。否则双级时效的LD10合金亚晶界也存在很窄的PFZ(见图4c、g),而应力腐蚀并不敏感这一现象就无法解释。

Al-Cu-Mg-Si系的LD10合金主要强化相为 θ 相,同时还含有少量 β 相和S相。这些少量强化相在时效过程中也会变化,交互影响着合金的性能。这里突出讨论了主要强化相(θ)

果却十分明显。我们进行这项工作的目的在于探求并考察循环热处理工艺引起铸件微观结构的变化及其对铸件塑性和韧性的影响,以便用最简便的方法来改善组织及性能。

本文介绍了用循环热处理工艺改善ZT-3合金离心浇注环形件的微观结构,提高其塑性及韧性的研究结果。

二、试验材料及方法

ZT-3钛合金的名义成分为Ti-5Al-5Mo-2Sn-0.25Si-0.02Ce。离心浇注工艺于50公斤凝壳炉中进行。所用石墨模应在1000℃保温1小时,炉冷至室温进行除气处理,浇注2.5公斤梅花型试样坯料。重复试验所用试样坯料均为1978年浇注的机匣,其塑性及韧性都比较低。

化学成分及机械性能分别见表1和表2。

用金相法测定的ZT-3钛合金相变温度为1000~1010℃。

试验选用了950℃保温30分钟,炉冷至

与材料性能,特别是抗应力腐蚀性能的关系。

通过对LD10铝合金的研究,综合考虑合金性能,着重提高抗SCC能力,我们认为可以使用双级时效制度作为LD10铝合金的热处理工艺:第一阶段160℃8小时时效以得到细小均匀弥散的强化相;第二阶段190℃2小时时效改善应力腐蚀性能的时效。

在实验中得到红安公司孙成清、周精琦同志和北航邢淑仪老师的帮助,谨致谢意。——作者

(参考文献从略)