

长时间热暴露对 Al-Cu-Mg-Ag 合金 微观组织的影响

Effect of Long Time Thermal Exposure on Microstructures of
Al-Cu-Mg-Ag Alloy

张 坤, 戴圣龙, 黄 敏, 颜鸣皋
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHANG Kun, DAI Sheng-long, HUANG Min, YAN Ming-gao
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用透射电镜观察、能谱分析等手段, 研究了经多级断续时效处理后的高纯 Al-4.5Cu-0.4Mg-0.4Ag 合金在不同热暴露条件下的微观组织演变。结果表明: 在不施加应力条件下, 晶内主要强化相 Ω 能够在 150℃ 长期稳定存在, 但 θ' 相有所长大且析出数量明显增加; 提高热暴露温度至 200℃, Ω 相和 θ' 相均发生明显长大, 部分 Ω 相向平衡相 θ 转变, 同时晶内析出一定数量的新相 σ 相; 在较高热暴露温度 200℃ 施加恒应力 200MPa 时, 将促进 θ' 相和尺寸较小的 Ω 相向晶内回溶, 并加速尺寸较大 Ω 相的粗化。此外, 平衡相 S 相在晶内优先析出。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag; 多级断续时效处理; 热暴露; 析出相

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)11-0015-05

Abstract: By means of transmission electron microscopy observation and energy spectrum analysis, microstructure changes of high-purity Al-Cu-Mg-Ag alloy which was originally on interrupted multi-step aged condition were investigated, when it exposed at various temperatures with or without stress. The results show that the morphology of predominant ageing precipitates Ω phase remained relatively stable after 100 hours exposure at 150℃ without stress bearing, while θ' phase continuously precipitated and slightly grew up. Increasing the exposure temperature to 200℃, pre-precipitated Ω phase and θ' phase markedly coarsened and part of metastable Ω phase tended to transforming to equilibrium θ phase. Particularly, a number of new precipitates of cubic σ phase occurred. Compared to above, an additionally constant stress of 200MPa on experimental alloy exposed at elevated temperature 200℃ promoted θ' phase and the smaller pre-precipitated Ω phase retrogressing into Al matrix, and accelerated coarsening of the larger Ω phase. Moreover, the equilibrium S phase precipitated at the expense of σ phase, which consumed over-saturated Cu and Mg elements in Al matrix and thus restrained σ phase precipitation.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag; interrupted multi-step ageing process; thermal exposure; precipitates

近年来, 为提高传统铝合金的综合性能并降低生产成本, 澳大利亚 CSIRO 公司开发了新型多级断续时效处理专利技术 T6I6 和 T6I4^[1-3]。该项技术适用于大量可热处理强化的铝合金, 如 7050, 2214, 2001, 6061 等。通过采用 T6I6 处理, 传统铝合金的抗拉强度和屈服强度可比 T6 态提高 5%~30%, 同时断裂韧性和疲劳性能也得到改善, 而对塑性没有任何不利影响。T6I4 处理对合金综合性能的作用效果与 T6I6 处理几乎相同, 但由于消除了 T6I6 最后一步的 T6 处理, 因而简化了热处理工序并降低了生产成本。与

7050, 2214, 2001, 6061 等传统铝合金相比, Al-Cu-Mg-Ag 系新型耐热铝合金不仅能够保证较高的室温强度及耐损伤性能, 还具有良好的高温性能, 已作为超音速飞机的备选材料引起国内外学者的广泛关注, 在合金成分设计、微观组织和强化机理等方面取得了大量研究成果^[4-13]。但是, 在针对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的新型多级断续时效工艺方面, 特别是采用该工艺处理后对合金微观组织和性能的影响, 国内外尚缺乏深入系统的研究。本文作者采用自行研制的 Al-Cu-Mg-Ag 合金, 对新型耐热合金多级断续热处理工艺进行了前

期探索并获得了初步方案^[14]。通过继续开展不同条件下的热暴露实验,考察合金在不同热暴露条件下的微观组织演变,进一步深入分析温度和应力因素对合金主要析出相稳定性的影响,为优化制订新型热处理技术原型提供良好的实验基础。

1 实验方法

实验材料采用 $\delta 2\text{mm}$ 板材,合金化学成分见表 1。对合金板材试样进行多级断续时效处理,具体热处理工艺见表 2。随后进行不同条件下的热暴露实验: (1) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 100h; (2) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 100h; (3) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,

表 2 实验合金的多级断续时效处理工艺

Table 1 Interrupted multi-step ageing heat treatment process of the experimental alloy

Solution treated	Preliminary aged	Dwell time	Secondary aged
$530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1h, water quenched	$185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20min, water quenched	$\leq 15\text{ s}$	$150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50h

2 实验结果

2.1 时效态合金的 TEM 观察

图 1 为实验合金板材经多级断续时效处理后的 TEM 明场像及对应的电子衍射花样。可以看出,合金经多级断续时效后,晶内析出大量细小弥散的强化相, $(1/3)\{022\}$ 和 $(2/3)\{022\}$ 处出现的明锐衍射斑点以及 $\{111\}$ 衍射芒线,表明此时晶内的主要强化相为 Ω 相。此外,沿 $\{200\}$ 出现 θ' 相在 $\{100\}$ 处的弱衍射斑点和衍射线。在明场相中, Ω 相表现为沿基体 $\{111\}$ 两个方向的变体, θ' 相表现为沿基体 $\{100\}$ 一个方向的析出。

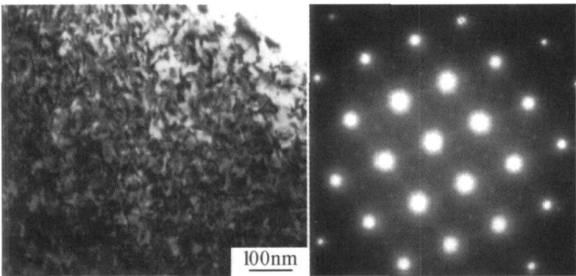


图 1 时效态合金的透射电镜明场像及电子衍射花样

Fig. 1 TEM bright field images and corresponding selected area electron diffraction patterns of experimental alloy under interrupted multi-step aged condition

2.2 热暴露后合金的 TEM 观察

图 2 为时效态合金经 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 100h 热暴露后的 TEM 明场像及对应的电子衍射花样。可以看出,与热暴露前相比, Ω 相的析出密度和尺寸没有发生明显变化,而 θ' 相有所长大且数量明显增加,对应电子衍射花样中 Ω 相的衍射斑点和芒线的强度变弱,与 θ' 相的

200 MPa 恒应力下热暴露 50h。透射电镜薄膜样品采用电解双喷减薄,电解液为 30% 硝酸+ 70% 甲醇(体积分数),双喷电压为 12~ 15V,电流 70~ 90mA,温度控制在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。透射电镜观察和能谱分析在 JEM-2000FX 透射电镜上进行。

表 1 实验合金的化学成分(质量分数/ %)

Table 1 Chemical composition of experimental alloy(mass fraction/ %)

Element	Cu	Mg	Ag	Fe	Si
Content	4.61	0.47	0.44	≤ 0.1	≤ 0.1

衍射斑和芒线强度基本相当。

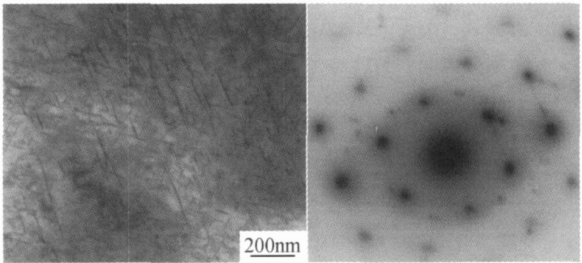


图 2 时效态合金经 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 100h 后的透射电镜明场像及电子衍射花样

Fig. 2 TEM bright field images and corresponding selected area electron diffraction patterns of experimental aged alloy after exposed at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 100 hours

图 3 为时效态合金在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 100h 后的 TEM 明场像及对应的电子衍射花样。可以看出,合金晶内的析出相类型、尺寸、数量均发生了明显变化。主要强化相 Ω 相和 θ' 相经长时间热暴露后明显长大,析出密度显著减小(图 3a)。进一步观察发现(图 3b),部分 Ω 相上有非常细小的杆状相析出,并且其析出惯习方向与 θ' 相几乎一致。电子衍射花样表明(图 3c), Ω 相和 θ' 相仍然是合金晶内的主要强化相,但 Ω 相衍射斑点沿 $\{100\}$ 有所拉长。此外,从图 3d 可以看出合金晶内出现一定数量的新析出相,呈四方形。

图 4 为时效态合金在施加 200 MPa 应力条件下, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露 50h 的透射电镜观察结果。从图 4a 可以看出, Ω 相粗化非常明显,对应电子衍射花样中 $(1/3)\{022\}$ 和 $(2/3)\{022\}$ 处出现明锐的衍射斑点,沿 $\{111\}$ 出现 $(1/2)\{111\}$ 弱衍射斑和衍射芒线。其中, $(1/3)\{022\}$ 和 $(1/2)\{111\}$ 衍射斑点对应的暗场像分别见图 4b, c,表明 Ω 相是晶内的主要强化相,衍衬像中的条

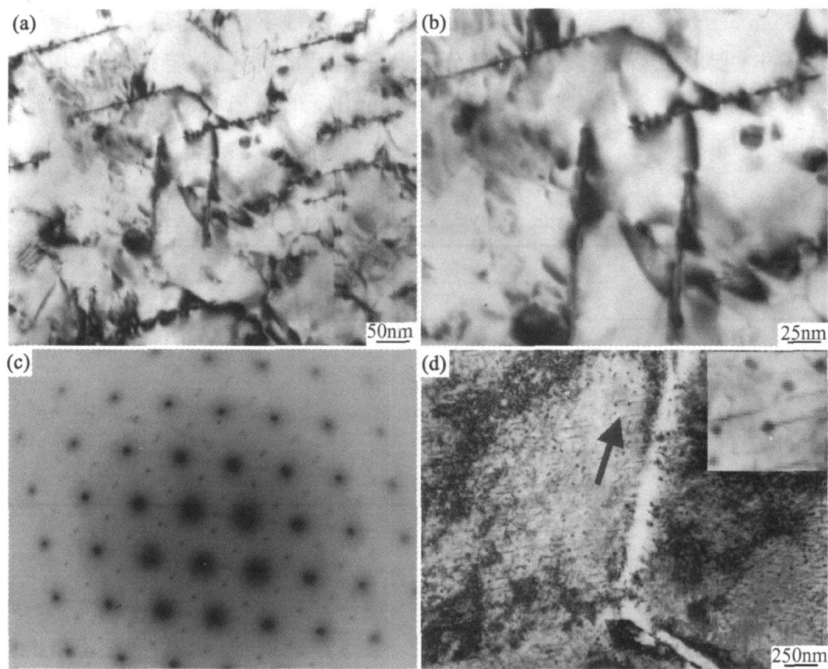


图 3 时效态合金经 200℃热暴露 100h 的透射电镜明场像及电子衍射花样

(a) 晶内析出; (b) 小杆状析出的局部放大像; (c) 电子衍射花样; (d) 四方相

Fig. 3 TEM bright field images and corresponding selected area electron diffraction patterns of experimental aged alloy after exposed at 200℃ for 100 hours (a) precipitates in matrix; (b) magnified lath precipitates; (c) selected area electron diffraction patterns; (d) cube precipitates in matrix

状和块状两种析出形态分别对应 Ω 相的刃面和宽面。与热暴露前比较, Ω 相的析出密度显著降低。另外, 从

图 4d 可以看出, 晶内析出了一定数量的 S 相, 如图中圆圈内所示, 而 θ 相几乎完全消失。

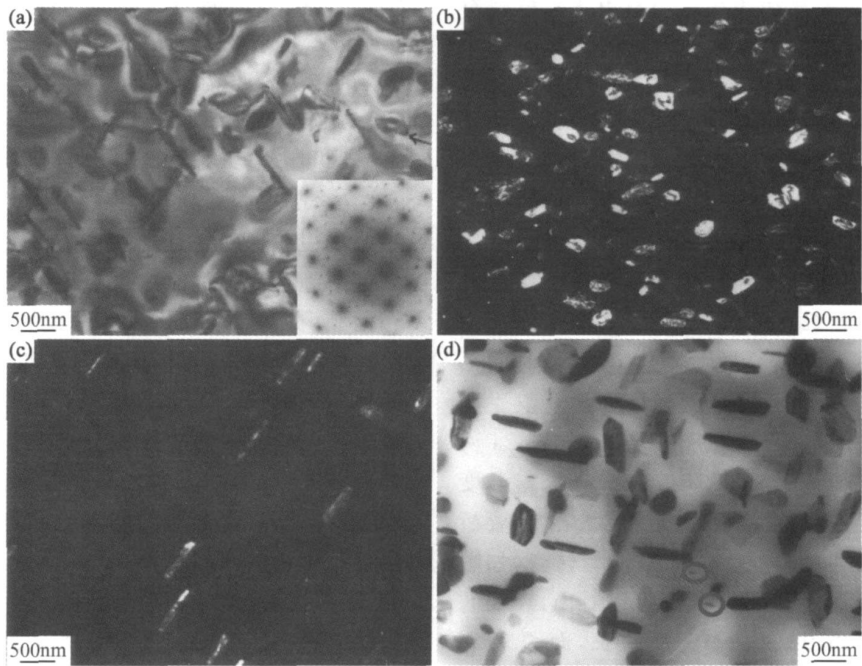


图 4 时效态合金在 200℃/200MPa 热暴露 50h 的透射电镜观察 (a) 晶内析出相; (b) (1/3) {022} 衍射斑的弱束暗场像; (c) (1/2) {111} 衍射斑的弱束暗场像; (d) 晶内析出相, 电子束平行于<100>_a

Fig. 4 TEM observations of experimental aged alloy after exposed at 200℃ and on a stress of 200MPa for 50 hours (a) precipitates in matrix; (b) dark field micrograph of (1/3) {022} reflection; (c) dark field micrograph of (1/2) {111} reflection; (d) selected area electron diffraction patterns

2.3 能谱分析

对合金微观组织中的主要特征析出相进行能谱分析,具体结果见表 3。可以看出,合金在施加或不施加

应力条件下热暴露后,Cu,Mg 元素在各主要析出相中发生了重新分配,特别是 Ω 相的成分组成发生了很大变化。在不施加应力的热暴露条件下,Ω 相的 Cu 含

表 3 特征析出相能谱分析

Table 3 Energy spectrum analysis of main precipitates in experimental alloy

Precipitate	Atom fraction/ %				Location
	Al	Cu	Mg	Ag	
Rim of Ω phase	90.20	6.06	2.80	0.94	Fig. 3a
Smaller streak	93.44	2.81	2.89	0.85	Fig. 3a
σ phase	66.86	18.61	14.22	0.31	Fig. 3d
Broad face of Ω phase	75.17	24.83	0	0	Fig. 4d
Rim of Ω phase	84.64	15.36	0	0	Fig. 4d

量很低。

3 分析与讨论

对于高 Cu:Mg 比(~ 5 %,原子分数,下同)的 Al-Cu-Mg 三元合金,添加微量 Ag(~ 0.1%),不仅可以加速合金的时效响应,还将改变时效析出相的析出顺序。作者前期工作表明^[14],与 T6 态相比,高纯 Al-Cu-Mg-Ag 实验合金经多级断续时效热处理后,晶内析出相更加细小弥散分布,Ω 相较 θ' 相优先在晶内析出,成为合金晶内的主要强化相。同时由于二级时效温度较低,合金中仍保留一定数量的淬火空位和未析出的过饱和溶质原子。因此,当合金在二级时效温度 150℃ 长时间热暴露时,这部分保留的过饱和溶质原子将与淬火空位结合,继续发生扩散和时效析出。由于 Ω 相与基体界面具有较大的错配应变度 9.3%,因而在形核长大时所需的相变驱动力较大^[15]。当合金经过多级断续时效处理后,成分起伏和热暴露引起的能量起伏已不足以促进 Ω 相形核与长大,θ' 相析出成为此时合金晶内的主要相变。因此,经 150℃ 长时间热暴露后合金晶内 Ω 相的析出密度和尺寸没有发生明显变化,而 θ' 相有所长大且数量明显增加,如图 2a 所示。当热暴露温度提高到 200℃ 时,由于热暴露温度高于一级时效温度,合金很快进入过时效状态,主要析出相 Ω 相和 θ' 相发生明显长大并向平衡相转变,如图 3a 所示。结合图 3b,c 的 TEM 观察可以看出,Ω 相的衍射斑点沿 θ 相的惯习面 {100} 有所拉长,而 Ω 相上析出的小杆状相的析出惯习方向与 θ' 相(θ 相)几乎一致,表明小杆状相很可能是 Ω 相向 θ 平衡相转变过程中的过渡相。此外,图 3d 表明合金晶内析出了一定数量的富 Cu,Mg 平衡相 σ 相(Al₅Cu₆Mg₂),形态为四方形,与 θ' 相呈相交或斜切方式出现。R. N. Lumley

等^[16]在研究 Al-Cu-Mg-Ag 合金的蠕变行为时发现,随着蠕变过程中 Ω 相数量的减少,晶内析出 σ 相并且数量逐渐增加,由此推测 σ 相的形成与 Si 无关,至少在高 Cu:Mg 比的 Al-Cu-Mg-Ag 合金中如此。本工作的研究结果也进一步证实了这一点。分析 Ω 相和小杆状相(图 3a)的能谱分析结果发现,经长时间高温热暴露后,Ω 相和小杆状相 Cu 含量分别为 6.06% 和 2.81%,远远低于 Ω 相正常析出时的 25% ~ 35% Cu 含量水平^[17],这是因为合金晶内平衡相 σ 相(Al₅Cu₆Mg₂)的析出消耗了基体中大量 Cu,Mg 元素,抑制了 Cu 原子向 Ω 相长大界面处扩散,因此粗化后的 Ω 相中 Cu 含量远低于正常水平,并导致 Ω 相向平衡相转变过程中析出的小杆状过渡相的 Cu 含量更低。

比较 200℃ 和 200℃/200MPa 热暴露条件下的 TEM 组织可以发现,在施加应力条件下 Al-Cu-Mg-Ag 合金晶内的 θ' 析出相几乎完全消失,同时 Ω 相发生明显粗化,并且析出密度大大减小,这是因为在较高温度下施加应力将促进富 Cu 的 θ' 相及尺寸较小的 Ω 相向晶内回溶,并加快尺寸较大的 Ω 相的粗化。根据经典的相变理论,在恒压等容条件下,温度是驱动相变的决定因素^[18],但是,在变形过程中,形变能的储存及析出相破碎粒子造成的表面能的提高将导致析出相的自由能提高,形变能和表面能成为此时相变的主要驱动力。当二者之和达到所需的临界能量以上后,即可出现析出相的回归现象。Murayama 等研究者曾观察到 Al-Cu 二元合金中呈针状的 θ' 过渡相在室温下经数道次等径挤压变形后逐渐分解为短链状颗粒直至回溶进入基体^[19]。本实验虽然应变速率很低,但实验温度较高,在温度和变形的共同作用下,θ' 和尺寸较小的 Ω 相逐渐发生分解溶入基体,并在较大 Ω 相的片层与基体界面处形成 Cu 原子浓度梯度,从而促进较大 Ω 相进一步粗化。从能谱分析结果也可看出,由于 θ' 相和

较小 Ω 相的回溶为较大 Ω 相的长大源源不断的提供 Cu 原子, 因此 Ω 相的最终 Cu 含量达到 24.83% 左右, 接近正常析出 Ω 相的 Cu 含量水平。此外, 对比二种热暴露条件下的 TEM 组织还可发现, 虽然合金晶内都析出了富 Cu, Mg 的新相, 但分别对应 σ 相和 S 相。在施加应力的条件下, 具有更高热稳定性的 S 相在位错处优先形核析出, 并大量消耗了过饱和的溶质原子 Cu, Mg, 因此抑制了同样富 Cu, Mg 元素的平衡相 σ 相析出。

此外, 综合分析三种热暴露条件下合金的微观组织可以发现, 在较高的热暴露温度下, 主要强化相 Ω 相的失稳(包括回溶和粗化)往往伴随着更稳定的平衡相 σ 相或 S 相的析出。由于 σ 相或 S 相的析出大量消耗了基体中的 Cu, Mg 元素, 不利于富 Cu 的 Ω 相形核和长大, 因而加快了 Ω 相的失稳过程。通过控制合金 Cu:Mg 比抑制平衡相 σ 相或 S 相析出可能是改善 Ω 相热稳定性的一个途径, 需要进一步开展研究。

4 结论

(1) 在不施加应力条件下, Ω 相能够在较低热暴露温度 150℃ 长期稳定存在, 但 θ' 相有所长大且数量明显增加。

(2) 在不施加应力条件下提高热暴露温度至 200℃, 随着热暴露时间的延长, 主要强化相 Ω 相和 θ' 相发生明显粗化, 析出密度大大减少, 部分 Ω 相转变为平衡相 θ 。同时, 合金晶内出现新析出相 σ 相。

(3) 在较高热暴露温度下(200℃)施加恒应力将促进 Al-4.5Cu-0.4Mg-0.4Ag 合金中 θ' 相和尺寸较小 Ω 相向晶内回溶, 并加快尺寸较大 Ω 相的粗化。经长时间热暴露后, θ' 相几乎全部溶入基体, Ω 相的析出密度显著降低。此外, 新的平衡相 S 相在晶内析出, 抑制了同样富 Cu, Mg 元素的 σ 相析出。

参考文献

[1] LUMLEY R N, POLMEAR I J, MORTON A J. Development of mechanical properties during secondary aging in aluminum alloys [J]. Mater Sci Forum, 2005, 21(9): 1025-1032.

[2] LUMLEY R N, MORTON A J. New aluminum alloy heat treatment improves properties, reduces process costs[J]. Industrial Heating, 2004, (11): 31-34.

[3] 边秀房. 第9届国际铝合金会议综述[J]. 特种铸造及有色合金, 2004, (6): 43-45.

[4] TAYLOR J A, PARKER B A. Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag

casting alloy[J]. Metals Sci, 1978, (12): 478-481.

[5] CHESTER R J, POLMEAR I J. The metallurgy of light alloys [M]. London: Institute of Metals, 1983. 75-81.

[6] POLMEAR I J, COUPER M J. Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metall Trans, 1988, 19A(4): 1027-1035.

[7] RINGER S P, HONO K. Nucleation of precipitates in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys with high Cu:Mg ratios[J]. Acta Mater, 1996, 44(5): 1883-1898.

[8] POLMEAR I J, PONS G. After concord: evaluation of creep resistance Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Material Science and Technology, 1999, 15(8): 861-868.

[9] PANTELAKIS S, KYRSANIDI A. Creep resistance of aluminum alloys for the next generation supersonic civil aircrafts[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 1999, 31: 31-39.

[10] XIAO D H, WANG J N. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 343: 77-81.

[11] WILLIAMS J C, STARKE E A. Progress in structural material for aerospace systems[J]. Acta Mater, 2003, 51: 5775-5799.

[12] CHEN Zhi-guo, ZHENG Zi-qiao. Effect of lithium on the ageing characteristics and microstructure of Al-4Mg-1.5Cu-0.4Ag alloys[J]. Mater Science Letter, 2004, 39(6): 2253-2256.

[13] CHANG CHIH-HORNG, LEE SHENG-LONG. Effect of Ag content and heat treatment on the stress corrosion cracking of Al-4.6Cu-0.3Mg alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91: 454-462.

[14] 张坤, 戴圣龙, 黄敏, 等. 高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金的多级断续时效工艺研究[J]. 航空材料学报, 2007, 27(4): 1-5.

[15] HUTCHINSON C R, FAN X. On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Mater, 2001, 49: 2827-2841.

[16] LUMLEY R N, POLMEAR I J. The effect of long-term creep exposure on the microstructure and properties of an underaged Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 1227-1231.

[17] RAINFORTH W M, RYLANDS L M, JONES H. Nanobeam analysis of Ω precipitates in a Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Mater, 1996, 35(2): 261-265.

[18] 肖纪美. 合金相与相变[M]. 北京: 冶金工业出版社. 2004. 281-310.

[19] MURAYAMA M, HORITA Z, HONO K. Microstructure of two-phase Al-1.7% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing[J]. Acta Mater, 2001, 49: 21-22.

收稿日期: 2006-11-08; 修订日期: 2007-03-05

作者简介: 张坤(1976-), 女, 博士, 从事铝合金强化研究. 联系地址: 北京 81 信箱 62 分箱(100095). E-mail: zhk76x@sina.com