

时效时间对一种新型 Al-Cu-Li 系合金显微组织和力学性能的影响

Effect of Hot Treatment on Mechanical Properties and Microstructure of a New Type Al-Cu-Li Alloy

李红英, 孙 远, 王晓峰, 唐 宜, 曾再得, 王法云, 郑子樵
(中南大学 材料科学工程学院, 长沙 410083)

LI Hong-ying, SUN Yuan, WANG Xiao-feng, TANG Yi,
ZENG Zai-de, WANG Fa-yun, ZHENG Zi-qiao (Department of Materials
Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要: 研究了时效时间对一种新研制的 Al-Cu-Li 系合金组织性能的影响。研究发现: 在不同时效状态下, 该合金析出了 δ' , T_1 , θ' , θ'' , σ 等第二相, 时效过程中析出 T_1 相始终保持稳定的数量和尺寸, θ'' 相随着时效的进行不断减少并且最终消失。力学性能随着析出相的种类和数量的不同而改变, T_1 相对合金起到了很好的强化效果, δ' 相和 θ' 相的复合强化有效地改善了合金的力学性能, σ 相对该合金的强化作用优于 θ' 相。

关键词: 铝锂合金; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)12-0041-05

Abstract: Basal investigation of a new type Al-Cu-Li alloy was carried out. The peak-ageing of the new type Al-Cu-Li alloy was determined through tensile tests and the Transmission Electron Microscopy (TEM) was used to investigate the microstructure of the experimental alloy. Precipitates δ' , T_1 , σ , θ' , θ'' were found in the alloy. The mechanical properties changing with different kinds and amount of precipitates were analyzed. The work showed that the compound effect of precipitation δ' and θ' attribute to the matrix strengthening and that the strengthening effect of precipitation σ was more effective than precipitation θ' . Precipitation θ'' kept decreasing with aging process and disappeared at last. The qualitative relationship of mechanical properties and microstructure was established.

Key words: Al-Cu-Li alloy; mechanical property; microstructure

铝锂合金具有密度小、弹性模量高和比强度高等优点^[1], 成为极具发展潜力的航空航天材料。铝锂合金在时效过程中可能析出 δ , δ' , T_1 , θ' , θ'' , Ω , σ 等第二相, 这些第二相对铝锂合金的力学性能和腐蚀性能都有不同程度的影响。 δ' 相是铝锂合金中的主要强化相之一, 其强化效果对提高铝锂合金力学性能有着十分重要的作用^[2,3]。含有少量 Mg 和 Ag 的 Weldalite⁵ 系列合金, 自然时效和人工时效处理后都具有十分优良的性能, 这种材料在峰时效所获得的超高强度主要源于基体中均匀析出的 T_1 (Al₂CuLi) 相的强化作用^[4]。在具有高的铜镁比的三元 Al-Cu-Mg 合金中, 添加少量的 Mg 能够促进 θ' 强化相的析出^[5]。在含有 Ag 和 Si 的 Al-Cu-Mg-Mn 合金中, σ 相可能是主要强化相^[6], 但有关 Al-Cu-Li 系合金在时效过程中析出 σ 相及其强化效果和机理的报道较少。本工作研究了时效时间对一种新研制的 Al-Cu-Li 系合金组织性能的

影响。

1 实验方法

实验材料为新研制的 Al-Cu-Li 系合金锻坯, 添加了 Zn, Mg, Mn, Zr 等微合金元素。锻坯 → 退火 (470℃, 2h) → 热轧至 12mm → 退火 (450℃, 1.5h) → 热轧至 5mm → 退火 (450℃, 2h) 炉冷 → 冷轧至 2mm。在 (520±2)℃ 固溶 2h, 然后水淬, 在 165℃ 下进行人工时效, 时效时间分别为 1, 6, 12, 15, 18, 21, 24, 36, 42, 48, 50h 和 60h。沿轧向剪取拉伸试样, 时效后的拉伸实验在 CSS-44100 电子材料试验机上进行, 采用 TeenaiG²20 透射电子显微镜 (TEM) 观察不同时效状态的显微组织, TEM 试样先经机械减薄到 0.08~0.1mm, 然后进行双喷减薄, 所用双喷液为 CH₃OH:HNO₃=3:1 的电解腐蚀液。

2 结果及分析

2.1 力学性能测试

表 1 为实验合金在 165℃经不同时效时间处理后的拉伸实验结果。图 1 为实验合金在 165℃时效时的

力学性能与时间的变化关系图。由图 1 可以看出, 实验合金的硬度和屈服强度在整个时效过程中持续增长, 延伸率随时效时间延长而降低。在时效时间为 50h 时, 该合金强度达到峰值。因此确定该合金的峰值时效为 165℃/ 50h。

表 1 实验合金在 165℃下时效不同时间的力学性能

Table 1 Mechanic of the experimental alloy at 165℃

Aging time/h	$\sigma_{p0.2}$ /MPa	Hardness(HRF)	δ_5 /%	Aging time/h	$\sigma_{p0.2}$ /MPa	Hardness(HRF)	δ_5 /%
1	265	96.0	21.9	36	428	104.2	9.7
6	325	98.9	19.8	42	444	104.7	8.7
12	347	101.2	18.7	46	444	105.2	8.2
15	358	101.2	15.4	48	449	105.0	7.6
18	381	102.6	13.9	50	454	105.0	7.6
21	402	103.5	13.8	60	436	105.0	7.7
24	416	103.4	10.0				

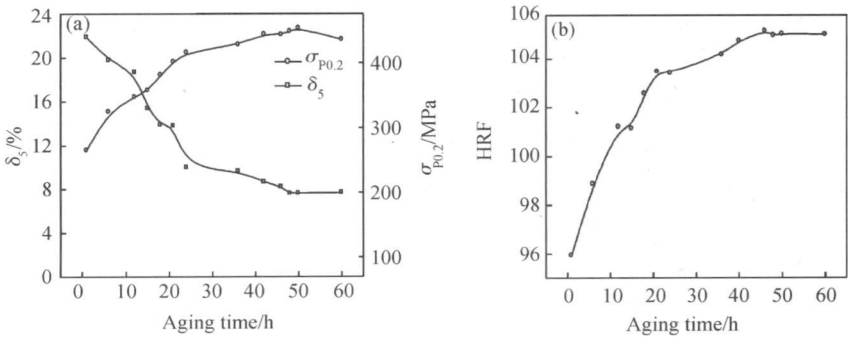


图 1 实验合金在 165℃时效时拉伸性能与时间关系曲线 (a) 延伸率和屈服强度; (b) 硬度
Fig.1 Tensile properties vs aging time curves for the experimental alloy aged at 165℃
(a) elongation and yield strength; (b) hardness

2.2 显微组织观察

图 2 是经 165℃/ 24h 时效的显微组织形貌, 析出了 T_1 相, δ' 相, σ (呈方形) 相, θ'' 相(呈较小相互垂直的

片状) 和 θ' 相(呈较大相互垂直的板条状)。 δ' 相除了呈粒状析出外, 还有择优在 θ' 相和 θ'' 相的宽面析出, 从图 2b 暗场相可以清楚地看到 δ' 覆盖在 θ' 相和 θ'' 相上。

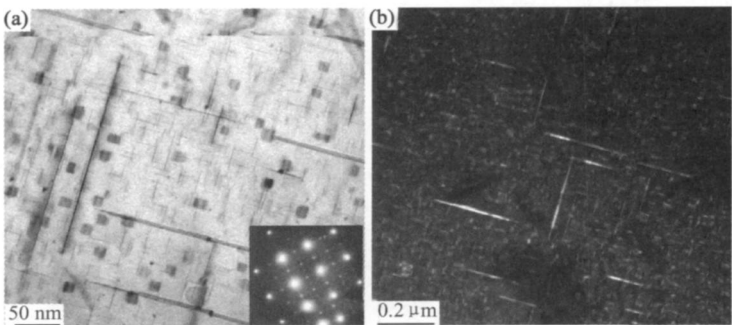


图 2 在 165℃下时效 24h 实验合金的显微组织形貌, 入射方向(100) (a) 明场相; (b) 暗场相
Fig.2 Microstructure of the materials (100) aged for 24h at 165℃ (a) bright field image; (b) dark field image

图 3 为实验合金经 165 °C/36h 时效处理后的显微组织形貌,对比时效 24h 的组织,可以看到 θ' 相和 σ 相有长大的趋势,数量也有所增加,而 θ'' 相则急剧减少。图 3a 的视场为晶粒中部,而图 3b 的视场靠近晶界, θ'' 相大部分分布在靠近晶界区域,而在晶粒的中部析出量很少,而 θ' 相则表现出相反的结果,晶粒中部的 θ' 相析出量和相尺寸远大于靠近晶界区域。在图 3c 的暗

场相中, δ' 仍然是覆盖在 θ' 上,并且清晰可见,由于 θ'' 的减少,很难看到覆盖在 θ'' 上的 δ' 相。

图 4 为经 165 °C/50h 时效处理后的显微组织,除了 δ' 相, T_1 相, σ 相和 θ' 相外,还能观察到极少量的 θ'' 相,随着时效时间的延长, σ 相进一步粗化,而 θ' 相的尺寸和数量却比 165 °C/36h 明显降低, T_1 相仍然保持比较稳定的数量和尺寸。

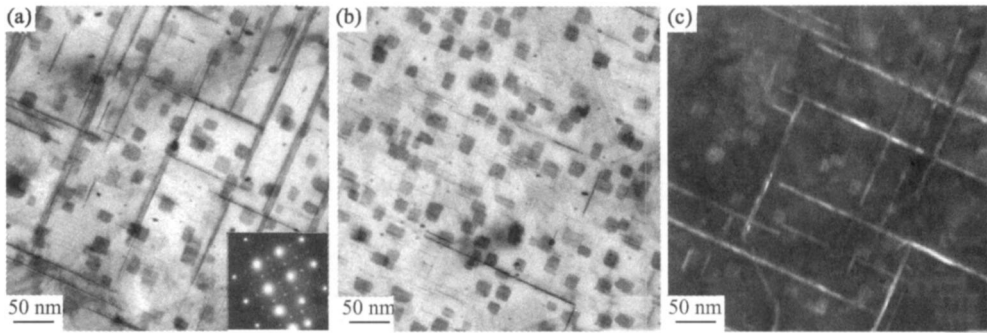


图 3 在 165 °C 下时效 36h 实验合金的显微组织形貌,入射方向(100)
(a)晶粒中部;(b)靠近晶界区域;(c)暗场相

Fig. 3 Microstructure of the materials (100) aged for 36h at 165 °C
(a)zone at middle of crystal grain;(b)zone near grain boundary;(c) dark field image

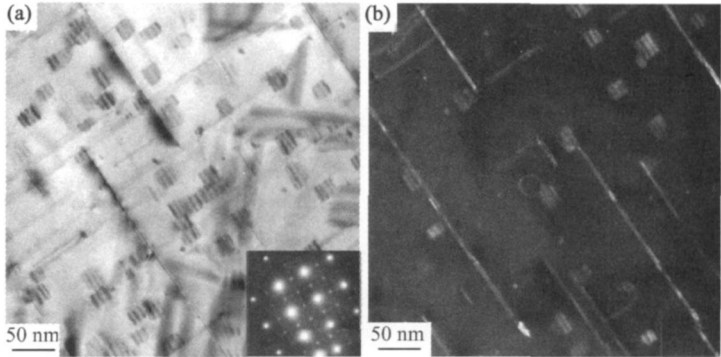


图 4 在 165 °C 下时效 50h 实验合金的显微组织形貌,入射方向(100) (a)明场相;(b)暗场相

Fig. 4 Microstructure of the materials (100) aged for 50h at 165 °C (a)bright field image;(b) dark field image

图 5 为经过 165 °C/60h 时效处理后的显微组织, σ 相进一步的粗化,而 θ' 的尺寸明显减小,数量也明显减少,几乎看不到 θ'' 。 T_1 相依然保持相对稳定的数量和尺寸。

3 讨论

从不同的时效时间的 TEM 暗场相可知,在时效初期,有大量的 δ' 相覆盖在 θ'' 相和 θ' 相宽面上析出,但由于 θ'' 相的不稳定性,在时效后期消失,而 δ' 相和 θ' 相的复合析出一直存在, δ' 相和 θ' 相的复合强化,对合金

的强化起到很好的作用。

在 Al-Cu-Li 系合金中, T_1 相(惯习面 $\{111\}_\alpha$, $c/a \approx 2$)是强化合金最有效的析出相之一^[7,8],合金中添加的微合金元素 Mg 能够促进 T_1 的析出,基体中析出的 T_1 相可以减少共面滑移,这不但提高了合金的强度,还改善了塑性,通过微观组织观察,可以看到,在时效过程中, T_1 相始终保持较稳定的数量和尺寸,基体中大量稳定并且分布均匀的 T_1 相显著地强化了合金。合金中添加的微合金元素 Mg 能降低板条状的 θ' 相生长活化能,计算出的最大 θ' 相尺寸随时间变化趋势如图 6 所示,从图 6 可以看出,当时效时间小于 36h

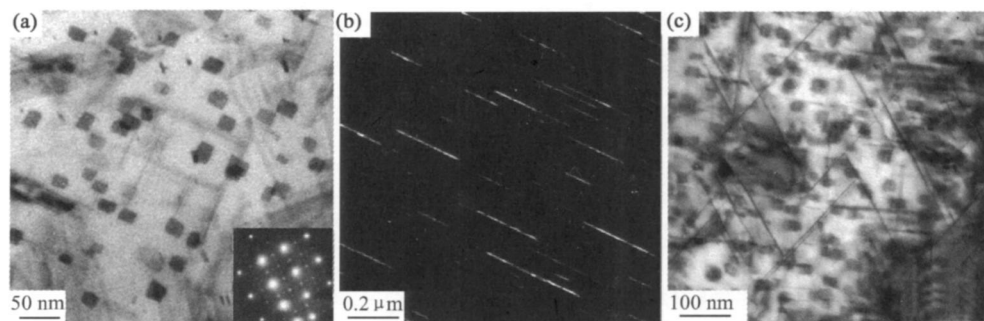


图 5 在 165 °C 下时效 60h 实验合金的显微组织形貌 (a) 明场相及衍射斑点 (100); (b) 暗场相 (100); (c) 明场相 (110)

Fig. 5 Microstructure of the materials aged for 60h at 165 °C

(a) bright field image and diffraction spots (100); (b) dark field image (100); (c) bright field image (110)

时, θ' 相的粗化速率很大, 当时效时间超过 36h 时, θ' 相尺寸逐渐减小, 在峰时效后趋于稳定。在整个时效过程中, θ' 相清晰可见并且有一定的数量和尺寸, 而 θ'' 相只出现在时效早期, 并且不断地减少, 由于这两相具有相同的化学成分, 因此可以断定 θ' 相的增长是以消耗 θ'' 相为代价的, 如图 3 表现出来的析出相的不均匀分布就反映了这一点。根据力学性能测试结果与显微组织观察可以看出, θ'' 相对合金的强化效果并不明显, 因为在峰时效时 θ'' 相已经消失。

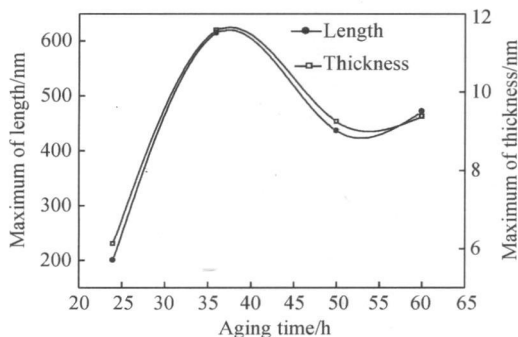


图 6 时效过程中最大 θ' 尺寸与时效时间关系曲线

Fig. 6 Maximum size of thickness and length of θ' vs aging time

T_1 相形核和在时效初期 T_1 相和 θ' 相的粗化可能都与合金中的 Mg 有关, 而 Cu 元素也有助于保证 T_1 相的稳定性, 元素 Cu 和元素 Mg 共同作用, 通过对组成 θ' 相的相关元素扩散的影响和控制, 对 θ' 相的尺寸有很大的影响。

图 7 所示的是最大 σ 相尺寸随时间变化的趋势。从图 7 可以看出最大 σ 相尺寸随着时效时间的延长近似呈线性关系增长。 σ 相 ($Al_5Cu_6Mg_2$) 为复杂的正方结构, 每一个单元体内有 39 个原子, 晶格常数为 0.831nm, 与基体的错配度为 2.8%, 与基体的位向关系为: $\{001\}_{\sigma} \parallel \{001\}_{\alpha}$, $\langle 010 \rangle_{\sigma} \parallel \langle 010 \rangle_{\alpha}$ 。从不同时效时

间的微观组织形貌可以看出 σ 相在合金基体中始终保持了相当数量并具有一定尺寸, 这对合金的强化有不可忽略的贡献。根据相关文献报道 $Al-Cu-Mg$ 系合金在时效过程中之所以有 σ 相析出, 是因为有合金元素 Ag 和 Si 相存在。但是, 实验合金并不含 Ag。对成分进行了严格的控制, Si 作为杂质含量很少, 在该合金中具体是哪一种或几种元素对 σ 相的形核产生影响还需要进一步的研究。通过比较图 6 和图 7, 由于 θ' 相与 σ 相都含有合金元素 Cu, 在时效前期, θ' 相和 σ 相生长消耗了 θ'' 相, 在 θ'' 相消失后, σ 相的继续生长就以 θ' 相的减少为代价。从力学性能变化可以看出, 在达到峰时效之前合金的强度一直都在提高, 除了 T_1 相的强化作用外, σ 相的强化效果也不可忽视, 通过比较 σ 相和 θ' 相尺寸变化趋势, 可以看出 σ 相的强化效果要优于 θ' 相。

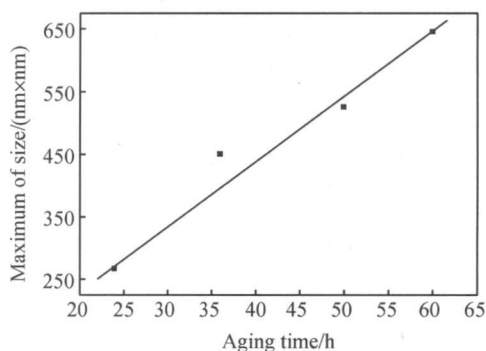


图 7 时效过程中最大 σ 相尺寸与时效时间关系曲线

Fig. 7 Maximum size of σ vs aging time

4 结论

(1) 在时效过程中, T_1 相和 σ 相是实验合金的主要强化相。

(2) 在时效早期, 有一定量的 θ'' 相析出, 随着时效

过程的进行,由于 σ 相和 θ' 相的生长以消耗 θ'' 相为代价,导致了 θ'' 相的消失,在 θ'' 相消失后 σ 相的生长消耗了大量的 θ' 相,导致了 θ' 相的大量减少。

(3) σ 相对实验所研究的新型 Al-Cu-Li 合金的强化效果优于 θ' 相, θ'' 相对基体的强化贡献不大。

参考文献

[1] KOMISAROV V, TALIANKER M, CINA B. Effect of retrogression and reaging on the precipitates in an 8090Al-Li alloy[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A242: 39- 49.

[2] MIURA Y, MATSUI A, FURUKAWA M, et al. Plastic deformation of Al-Li single crystals[A]. BAKER C, GREGSON PJ, HARRIS S J, et al. Aluminium-Lithium Alloys III[C]. London: Inst of Metals, 1986. 427- 434.

[3] HUANG J C, ARDELL A J. Addition rules and the contribution of δ' precipitates to strengthening of aged Al-Li-Cu alloys[J]. Acta Metall, 1988, 36(11): 2995- 3006.

[4] KUMAR K S, BROWN S A, PICKENS J R. Microstructural evolution during aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloy[J]. Acta

Mater, 1996, 44(5): 1899- 1915.

[5] LUMLEY R N, POLMEAR. 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.

[6] SOLORZANO I G, DARWISH F A. Effect of metal microstructure on the monotonic and cyclic mechanical behavior of tig welded 2091 Al-Li alloy joints[J]. Materials Science and Engineering, 2003, (A348): 251- 256.

[7] HOWE J M, LEE J, VASUDEVAN A K. Structure and deformation behavior of T1 precipitate plates in an Al2LiCu alloy[J]. Metall Trans, 1998, 19A(12): 2911- 2919.

[8] CHEN Zheng, HE Ming. Effects and mechanisms of extrinsic strengthening during aging for alloy 2090+ Ce[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(2): 76- 81.

收稿日期: 2008-05-14; 修订日期: 2008-08-05

作者简介: 李红英(1963—), 女, 教授, 主要从事材料强韧化研究, 联系地址: 湖南长沙中南大学材料科学与工程学院(410083)。E-mail: Lhying@mail.csu.edu.cn

(上接第 40 页)

[2] 余家国, 赵修建, 赵青南. TiO₂ 涂层自清洁薄膜的制备及其特性研究[J]. 太阳能学报, 1999, 20(4): 398- 403.

[3] 余家国, 赵修建. 多孔 TiO₂ 薄膜自清洁玻璃的亲水性和光催化活性[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(9): 1437- 1440.

[4] 李海洋, 陈耀存, 杜湘琴, 等. 环保型低辐射自清洁玻璃的研究[J]. 广西轻工业, 2007, (1): 33- 34.

[5] 蒋新, 吴艳香, 陈喜明. 防雾、自清洁玻璃表面纳米 TiO₂ 薄膜的研究进展[J]. 浙江化学工业, 2007, 38(3): 8- 11.

[6] ANDERSON C, BARD A J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials [J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 2611- 2616.

[7] DOOLIN PK, ALERASOOL S, ZALEWSKI DJ. Acidity studies of titania silica mixed oxides[J]. Catal Lett, 1994, 25: 209- 223.

[8] 许珂敬, 尚超峰. SiO₂ 对 TiO₂ 薄膜性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 177- 193.

[9] 李玉, 韩兆让, 翟永爱, 等. TiO₂/SiO₂ 复合材料的制备与表征[J]. 化学研究, 2007, 18(1): 19- 22.

[10] WATANABE T, FUKAYAMA S, MIYAUCHI M, et al. Photocatalytic activity and photo-induced wettability conversion of TiO₂ thin film prepared by sol-gel process on a soda-lime glass [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19: 71- 76.

[11] 薛涛, 赵俊民. 化学镀膜技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982. 34- 35, 82

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JCq2005045)

收稿日期: 2007-12-17; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 郭子斌(1984—), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米玻璃薄膜, 联系地址: 清华大学核研院新材料研究室(102201)。E-mail: guozb06@mails.tsinghua.edu.cn

混凝土纳米结构的发现将会削减二氧化碳排放

麻省理工学院研究人员发现: 混凝土的坚固性和耐用性来自其所具有的纳米粒子结构。这项发现有望大规模降低混凝土生产中的二氧化碳排放。通过在纳米尺度上研究各种常见材料可能会大大发掘这些材料的使用途径。MIT 土木与环境工程教授 Franz-Josef Ulm 称这项工作“给出了材料的地理基因密码, 以及材料的纳米机械属性蓝图”。

混凝土是最古老的建筑材料之一, 早在古罗马时代, 人们就开始将石灰石和粘土碾成粉末, 然后在窑中加热到高达 1500℃ 的温度。在这样的温度下, 矿物质发生了变化, 储存了大量能量。当这种粉末与水混合的时候, 能量就会被释放到化学键中, 形成混凝土的基本成分——水合硅酸钙。在纳米层次上, 水合硅酸钙充当了黏合剂, 将沙子和砂砾牢牢地粘合在一起。在混凝土生产过程中释放的二氧化碳主要来自加热过程。