

高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金的时效析出行为

张 坤, 戴圣龙, 黄 敏, 杨守杰, 颜鸣皋

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘 要: 利用拉伸力学性能测试和透射电镜等研究了高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金在长时间时效过程中的时效析出行为。结果表明: 实验用高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金板材具有较好的热稳定性和塑性, 经 185 °C 时效 50 h 后合金的强度较峰值状态仅下降 6%~7%, 同时伸长率 δ_{10} 保持在 8% 以上; Ω 相是高纯 Al-Cu-Mg-Ag 合金的主要强化相, 当合金处于峰值状态时, Ω 相与基体之间会产生较大的错配应变, 并在 Ω 相的细小片层处产生位错, 为随后二次析出相 θ' 的析出提供有利的形核位置; 延长时效时间将促进尺寸较大的 Ω 相和大部分 θ' 相(包括先析出相和二次析出相)向平衡相 θ 转变, 但 $\Omega \rightarrow \theta$ 的转变远比 $\theta' \rightarrow \theta$ 的转变缓慢。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag 合金; Ω 相; 先析出相; 二次析出相; 粗化

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Ageing precipitation behavior of high purity Al-Cu-Mg-Ag alloy

ZHANG Kun, DAI Sheng-long, HUANG Min, YANG Shou-jie, YAN Ming-gao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: By tensile test and transmission electron microscopy, the ageing precipitation behavior of an experimental high purity Al-Cu-Mg-Ag type alloy was investigated during a long period of ageing time. The results show that the experimental alloy has good ductility and heat resistance. Ω phase is the key hardening precipitate. The strength of the ageing alloy underwent at 185 °C for 50 h is only decreased by 6% to 7% of the peak-aged alloy, and the elongation ratio of δ_{10} retains up to 8%. Under condition of peak-aged, high misfit strain exists near Ω/α interface and leads to dislocation at the fine laths of Ω phase, which actually serve as favorable heterogeneous nucleation sites for secondary-precipitated phase θ' . As ageing time prolongs, larger Ω phase and mostly metastable θ' phase including primary and secondary precipitate transmit to equilibrium θ phase, but the transmission procedure of $\Omega \rightarrow \theta$ is much slower than that of $\theta' \rightarrow \theta$.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag alloy; Ω phase; primary-precipitated phase; secondary-precipitated phase; coarsening

在目前航空工业上应用的工程合金中, 铝合金由于其比强度高、成本低、易加工等一系列优点获得广泛应用, 但是在 100 °C 以上的温度条件下, 铝合金的力学性能迅速下降, 使其在飞机上的应用受到较大限制。向 Al-Cu 二元合金中添加适量 Mg 和 Ag, 将促进合金中热稳定性比 θ' 更好的强化相 Ω 相沿 $\{111\}_{Al}$ 方向析出^[1], 这有利于改善传统铝合金的耐热性能。因此, 采用微合金化方法开发新型耐热铝合金成为国内外的

研究热点。近年来, 国内外研究者曾先后在 2014、2219、2519 等传统 2×××系合金的基础上研制新一代超音速飞机用铝合金材料, 通过向合金中添加 Ag、RE(稀土元素)等元素, 改变合金的时效析出行为, 以期在合金中除形成 Al_2Cu 相外, 还能够促进较高温度下(200 °C 以下)具有理想尺寸及分布的耐热强化相的析出, 以提高传统铝合金的高温性能和综合性能^[2-7], 其研究重点放在时效初期的析出相形核以及耐热相在

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623705)

收稿日期: 2006-05-11; **修订日期:** 2006-12-31

通讯作者: 张 坤, 电话: 010-62496395; E-mail: zhk76x@sina.com

蠕变过程中的粗化行为等方面。研究表明,向 Al-Cu-Mg 三元合金中添加微量 Ag 将改变合金在时效过程中的原子团聚及析出顺序,特别是促进 Ω 相以 Mg-Ag 原子团为形核核心沿 $\{111\}_{Al}$ 析出。但是,对于在长时间时效过程中,Al-Cu-Mg-Ag 系合金热稳定相 Ω 的长大、粗化过程以及主要强化相之间的相互影响规律目前尚缺乏系统研究,也还没有得到一致结论。与国外相比,我国对 Al-Cu-Mg-Ag 系合金的研究工作刚刚开展,与国外的研究水平还存在巨大差距,而且对主要强化相 Ω 失稳过程的研究更是鲜见报道。为满足我国未来发展高速飞机用耐热铝合金的需求,本文作者拟采用自行研制的高纯 Al-4.5Cu-0.4Mg-0.4Ag 合金,研究合金在长时间时效过程中的时效析出行为,分析主要析出相 Ω 和 θ' 的演变规律和相互影响,为新型耐热铝合金的研制开发提供良好的理论和实验基础。

1 实验

实验材料采用厚度为 2 mm 的薄板,合金化学成分见表 1。板材经 530 °C, 1 h 固溶处理后室温水淬,并在 185 °C, 分别进行单级时效处理 0.5、1、2、4、6、8、10、12、16、20、30、40 和 50 h。板材纵向拉伸力学性能实验在 Instron 型拉伸机上进行,拉伸应变速率为 1 mm/min。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 12~15 V, 电流 70~90 mA, 温度控制在 -20 °C 以下。透射电镜观察在 JEM-2000FX 透射电镜上进行。

表 1 实验合金的化学成分

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

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

2 实验结果

2.1 拉伸力学性能

图 1 所示为实验合金板材在 185 °C 进行单级时效的室温拉伸性能曲线。可以看出,该合金的时效响应很快,仅在时效 2 h 后强度即接近峰值水平,并在时效 4 h 后达到峰值状态,随后合金强度虽略有下降,

但在 4~20 h 之间均保持在一个较高的水平,即抗拉强度达到 440 MPa 以上,屈服强度达到 400 MPa 以上。时效 20 h 后,随着时效时间的延长,合金的强度持续下降,时效 50 h 时合金的强度下降了 6%~7%。另外,实验合金板材的塑性较好,伸长率 δ_{10} 始终保持在 8% 以上。

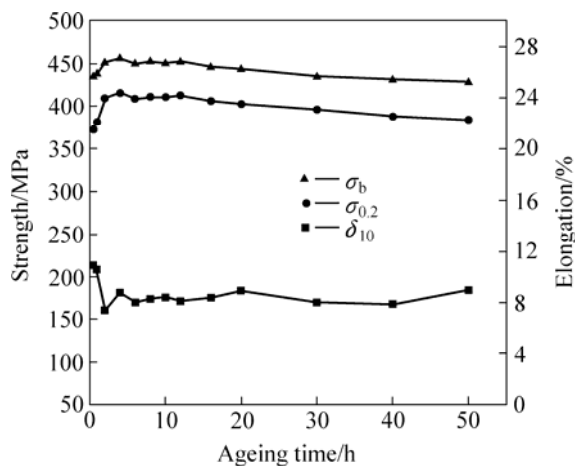


图 1 实验合金的时效强化曲线

Fig.1 Ageing strengthening curves of experimental alloy

2.2 微观组织观察

图 2 所示为实验合金经 185 °C 时效 0.5、4、20 和 50 h 后的 TEM 照片(电子束平行于 $\langle 011 \rangle_a$)。可以看出, Ω 相和 θ' 相始终是合金的主要析出强化相。合金板材时效 0.5 h 时(图 2(a)), 晶内析出大量细小弥散的 Ω 相, 表现为沿基体 $\{111\}$ 两个方向的变体, 尺寸大部分在 50 nm 以下; θ' 相的数量较少, 尺寸与 Ω 相基本相当, 衍射花样中出现很弱的析出相衍射斑点。时效 4 h 后(图 2(b)), 析出相数量明显增多, 同时基体存在较大的弹性应变区。 Ω 相在基体衍射花样 $(1/3)\{022\}$ 和 $(2/3)\{022\}$ 处出现较明显的衍射斑点(图 2(b)), Ω 相略有长大, 大部分在 50 nm 左右, θ' 长大比较明显, 达到 80 nm 左右; 时效 20 h 后(图 2(c)), 部分 Ω 相明显长大, 达到 100 nm 左右, 同时 θ' 继续粗化, 达到 100 nm 以上; 与时效 20 h 相比, 时效 50 h 后(图 2(d)) Ω 相的尺寸没有明显变化, 但数量有所减少, 同时 θ' 的数量大大减少, 与 θ' 具有相同取向的部分析出相具有平行成组排列的趋势(如图中虚线框部分所示)。从衍射花样也可看出, θ' 的衍射斑点明显减弱, 而 Ω 相的衍射斑点更强。

图 3 所示为实验合金经 185 °C 时效 20 h 后的 TEM 照片(电子束平行于 $\langle 001 \rangle_a$)。可以看出, 此时与 θ' 具有相同取向的析出相出现两种特征的析出: 一种

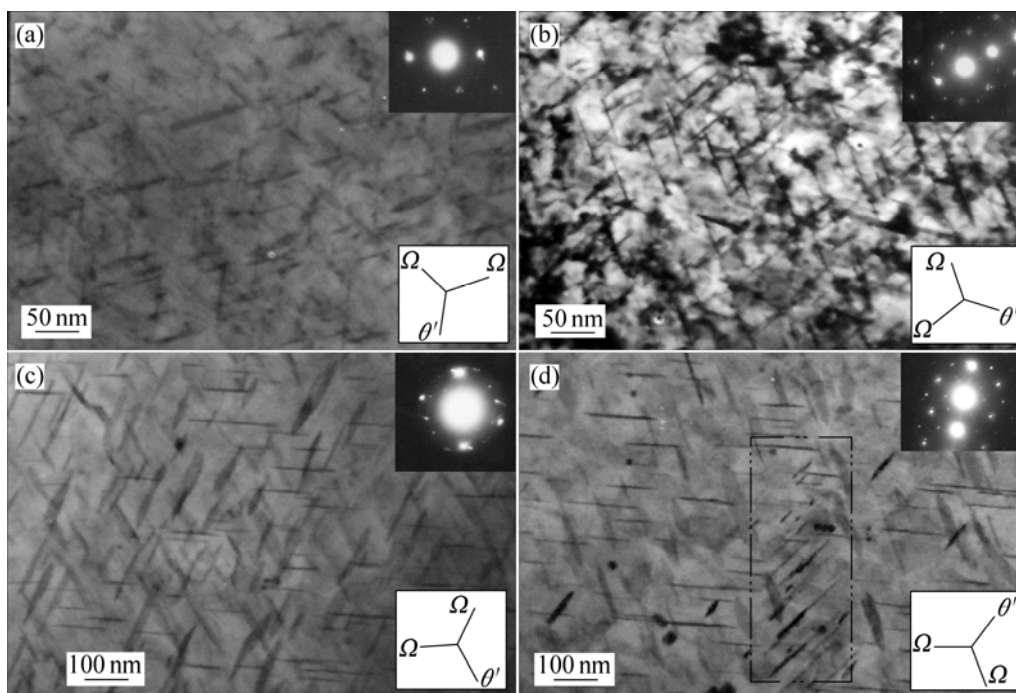


图 2 合金在 185 °C 时效不同时间后的 TEM 明场组织及相应的电子衍射谱

Fig.2 TEM bright field images and corresponding SAED patterns, showing evolution of microstructure of experimental alloy aged at 185 °C for different time (Electron beam parallels to $\langle 001 \rangle_a$): (a) 0.5 h; (b) 4 h; (c) 20 h; (d) 50 h

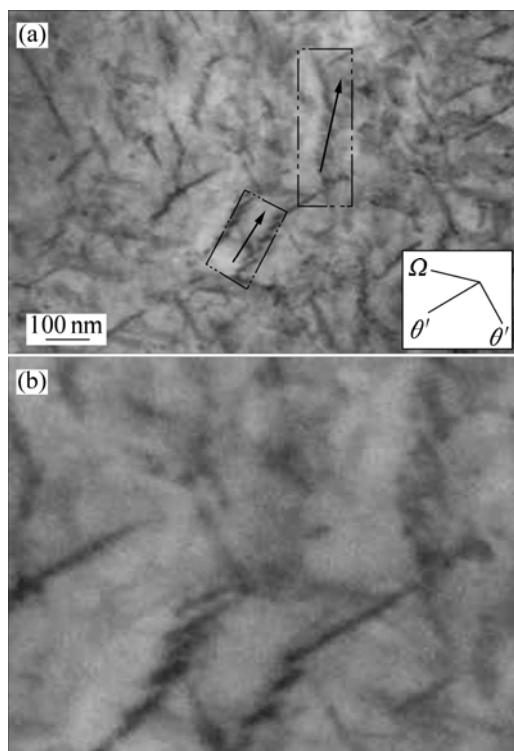


图 3 合金 185 °C 时效 20 h 的 TEM 明场照片(电子束平行于 $\langle 001 \rangle_a$)

Fig.3 TEM bright field images of experimental alloy aged at 185 °C for 20 h (Electron beam parallels to $\langle 001 \rangle_a$)

是具有较大尺寸(100 nm 左右)的沿 $\langle 001 \rangle$ 方向互相垂直析出, 另一种是非常细小的片层状平行成组析出, 并且不同组别间有明显的特征取向关系(如图中虚线框中箭头方向所示, 局部放大形貌见图 3(b))。

3 分析与讨论

对于高 Cu、Mg 比(摩尔比约为 5%)的 Al-Cu-Mg 三元合金, 其成分往往位于 Al-Cu-Mg 相图的 $\alpha + \theta + S$ 或 $\alpha + \theta$ 区域。合金经固溶时效处理后, 将析出主要强化相 θ' 以及少量 S 相和 Ω 相。向 Al-Cu-Mg 三元合金中加入微量 Ag($\sim 0.1\%$), 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^[1, 8]。当时效温度高于 100 °C 时, 热稳定性优于 θ' 的 Ω 相是 Al-Cu-Mg-Ag 系合金的主要强化相。

在本实验合金中, 由于向高纯的 Al-Cu-Mg 三元合金中添加了少量 Ag, 因而大大加快了合金的时效响应速度, 仅时效 0.5 h 合金的强度就达到 430 MPa 以上, 微观组织观察中显示析出了大量细小弥散的强化相。同时由于原子尺寸因素, 时效初期 Mg-Ag 共聚原子团为 Ω 相提供有利的形核位置。Mg-Ag 共聚原子团

聚集在 $\{001\}_\alpha$ 与 Ω 相的界面上,使 Ω 相形核的应变能减小,从而促进 Ω 相的大量形核,并大量消耗基体中的Cu元素,抑制了同样含Cu析出相 θ' 的析出^[9-11],因此 Ω 相成为该合金的主要强化相。时效4 h后,实验合金的强度达到峰值状态,同时基体组织出现比较大的弹性应变。这是由于与同样在 $\{111\}_\alpha$ 形核的 T_1 相(Al-Cu-Li合金中的 Al_2CuLi)、 η' 相(Al-Mg-Zn合金中的 MgZn_2)和 γ' 相(Al-Ag合金中的 AlAg_1)相比, Ω 相为正交结构,而其它相为六方晶体结构,并且 Ω 相与基体具有最大的错配度,达9.3%^[12],因此只能与基体部分共格;当 Ω 相长大到一定程度使合金达到峰值强度时, Ω 相必然与基体之间出现较大的错配应变,并使细小片层处产生位错。

时效20 h后,随时效时间的延长,合金微观组织中部分 Ω 相和 θ' 相虽然明显长大(图2(c)),但实验合金的强度却没有明显下降,并且还出现了细小析出相平行成组析出的特殊现象(图3)。Ringer等^[13]研究认为Al-Cu-Mg-Ag系合金在200℃以下长时间时效时, Ω 相基本不会发生粗化,而在250℃以上温度长时间时效时, Ω 相片层的增厚将按照界面控制的台阶长大机制进行,并最终转变为平衡相 θ ,但是这些平衡相 θ 的析出位向和形貌与Al-Cu合金中平衡相 θ 不同。澳大利亚CSIRO公司针对Al-Cu-Mg-Ag系欠时效态合金的蠕变性能实验结果表明^[14-16],经过500 h的蠕变实验(150℃,300 MPa)后,合金微观组织中的 θ' 和 Ω 相略粗化,但 θ' 的数量没有减少,同时在位错处发生了新的 θ' 相的二次析出^[14]。更长时间(20 000 h)的蠕变实验结果表明:基体上的一次析出相 θ' 减少, Ω 相发生粗化,但同时在位错处细小的 θ' 和 $S'(S)$ 发生二次析出^[16]。以上研究结果表明,在高温或施加应力的条件下对Al-Cu-Mg-Ag系合金进行长时间时效时将发生 $\Omega \rightarrow \theta'(\theta)$ 或 $S'(S)$ 的转变过程。但是,本次实验的时效温度在200℃以下,也没有施加任何外应力,而TEM观察结果表明,合金在长时间时效过程中仍然发生了 θ' 相在位错处的二次析出。从图3所示 θ' 相的析出形貌来看,二次析出相 θ' 与先析出相 θ' 具有相同取向,但表现为有一定特征取向关系的平行成组析出,并且析出相非常细小。这很可能是由于具有不同取向的 Ω 相的变体在细小片层处造成的位错为 θ' 相提供了二次析出形核位置。细小的 θ' 相在位错处的二次析出,在一定程度上补偿了主要强化相 Ω 和 θ' 的粗化造成的合金强度的下降,因此,合金在时效20 h后仍然能够保持较高的强度水平。

进一步延长时效时间至50 h, Ω 相的尺寸没有发生明显变化,但数量有所减少,同时先析出相 θ' 的数量大大减少。由于合金微观组织中大部分析出强化相 Ω 仍然保留,因此合金的强度仅下降了6%~7%。另外,对比图2(d)和图3可以看出,随着合金时效时间的延长,二次析出相 θ' 也发生明显粗化现象,并且各组的单个平行析出相的间距明显加大,很有可能已经转化成平衡相。这也进一步说明在高温长时间时效过程中 $\Omega \rightarrow \theta$ 的转变远比 $\theta' \rightarrow \theta$ 的转变缓慢,因此通过向Al-Cu-Mg系三元合金中添加微量Ag有利于提高合金的耐热性能。但是,由于未作原位观察,本次实验还不能提供在长时间时效过程中 $\Omega \rightarrow \theta$ 转变的直接证据,并且对二次析出相 θ' 与 Ω 相之间可能存在的特殊取向关系还需要开展进一步的研究。

4 结论

1) 实验用高纯Al-Cu-Mg-Ag合金板材具有较好的热稳定性和塑性,经185℃时效50 h后合金的强度较峰值状态仅下降6%~7%,同时伸长率 δ_{10} 保持在8%以上。

2) Ω 相是实验高纯Al-Cu-Mg-Ag合金的主要时效强化相。当合金处于峰值状态时, Ω 相与基体之间会产生较大的错配应变,并在 Ω 相的细小片层处产生位错,为随后二次析出相 θ' 的析出提供有利的形核位置。

3) 延长时效时间将促进尺寸较大的 Ω 相和大部分 θ' 相(包括先析出相和二次析出相)向平衡相 θ 转变,但 $\Omega \rightarrow \theta$ 的转变远比 $\theta' \rightarrow \theta$ 的转变缓慢。

REFERENCES

- [1] Taylor J A, Parker B A. Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag casting alloy[J]. Metals Sci, 1978, 12: 478-487.
- [2] Polmear I J, Couper M J. Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metall Trans A, 1988, A19(4): 1027-1035.
- [3] Polmear I J. Wrought Al-Cu-Mg-Ag Type Aluminum Alloy of High Strength in the Temperature Range 0 to 250℃[P]. EP 224016131, 1989.
- [4] Kazanjian S M, Wang Ning. Creep behavior and microstructural stability of Al-Cu-Mg-Ag and Al-Cu-Li-Mg-Ag alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1997, A234/236: 571-574.
- [5] Polmear I J, Pons G. After concorde: Evaluation of creep resistance Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Mater Sci Technol, 1999, 15(8): 861-868.

- [6] Pantelakis S P, Kyrasani A N. Creep resistance of aluminium alloys for the next generation supersonic civil transport aircrafts[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1999, 31: 31–39.
- [7] Williams J C, Starke E A. Progress in structural material for aerospace systems[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5775–5799.
- [8] Chester R J, Polmear I J. *The Metallurgy of Light Alloys*[M]. London: Institute of Metals, 1983: 75–81.
- [9] Chang C H, Lee S L. 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.
- [10] Suh I S, Park J K. Influence of the elastic strain energy on the nucleation of Ω phase in Al-Cu-Mg-(Ag) alloys[J]. *Scripta Metall Mater*, 1995, 33: 205–211.
- [11] Reich L, Murayama M, Hono K. Evolution of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy—A three-dimensional atom probe study[J]. *Acta Materialia*, 1998, 146(17): 6053–6062.
- [12] Hutchinson C R, Fan X. On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 2827–2841.
- [13] Ringer S P, Hono K. Nucleation of precipitates in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys with high Cu:Mg ratios[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(5): 1883–1898.
- [14] Lumley R N, Morton A J, Polmear I J. Enhanced creep performance in an Al-Cu-Mg-Ag alloy through underageing[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 3597–3608.
- [15] Morton A J. Light alloys innovation in australia[J]. *Mater Sci Forum*, 2003, 426–432: 459–464.
- [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.

(编辑 龙怀中)