



时效对冷轧 Al-Cu-Li 合金拉伸性能及晶间腐蚀敏感性的影响

王芝秀^{1,2}, 章宇豪¹, 陈天宇¹, 李海^{1,2}, 孙萌¹, 徐效栋¹

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164;
2. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 常州 213164)

摘要: 采用拉伸测试、加速腐蚀试验、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)观察, 研究了 120、140、160 °C 时效对固溶处理+冷轧 Al-Cu-Li 合金拉伸性能和晶间腐蚀(IGC)敏感性的影响。结果表明: 时效过程中, 合金强度和伸长率呈现先增加后减小的变化趋势; 时效合金拉伸断口形貌上沿晶断裂与穿晶断裂二者并存, 且随着时效时间延长, 沿晶断裂比例逐渐增加; 欠时效合金发生晶间腐蚀, 而峰值时效及过时效合金转为孔蚀。上述变化与位错和析出特征的时效变化密切相关, 且随着时效温度升高而加快。经(520 °C, 1 h)固溶处理+60%压下量冷轧+(160 °C, 12 h)时效处理, 合金综合性能较优, 抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 582 MPa、540 MPa 和 4.7%, 且无 IGC 敏感性, 最大腐蚀深度约 55 μm。

关键词: Al-Cu-Li 合金; 冷轧; 时效; 拉伸性能; 晶间腐蚀敏感性

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2909-11

中图分类号: TG146.21

文献标志码: A

引文格式: 王芝秀, 章宇豪, 陈天宇, 等. 时效对冷轧 Al-Cu-Li 合金拉伸性能及晶间腐蚀敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2909–2919. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42782

WANG Zhi-xiu, ZHANG Yu-hao, CHEN Tian-yu, et al. Effect of ageing on tensile properties and intergranular corrosion of cold rolled Al-Cu-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2909–2919.

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42782

与 2000 系和 7000 系铝合金相比, 铝锂合金具有更低的密度、更高的比强度和比刚度等优点, 广泛应用于航空航天领域^[1-2]。Al-Cu-Li 合金强化相主要包括 T_1 (Al₂CuLi)、 θ' (Al₂Cu)、 δ' (Al₃Li) 相^[3], 进一步添加 Mg 元素时, 还会形成 S' (Al₂CuMg) 相。时效硬化铝合金强度主要与析出相的类型、尺寸、体积分数及分布等特征密切相关。提高合金元素含量能够增加析出相数量, 从而提高强度^[4-5], 但受制于合金元素的溶解度极限, 合金元素只能有限添加。为进一步提高合金强度, 可以在合金淬

火后进行预变形, 通过引入均匀分布的位错来增加析出相数量, 从而达到提高强度的目的, 即所谓 T8 处理。马晓光等^[6]研究表明, 喷射成形 2195 合金经(510 °C, 2 h)固溶处理+3% 预拉伸变形+(155 °C, 24 h)时效后, 抗拉强度和屈服强度分别为 663 MPa 和 647 MPa, 与未预变形试样相比, 分别提高 12% 和 21%, 伸长率为 10.4%。汪洁霞等^[7]研究表明, Al-3.81Cu-1.28Li-0.41Mg-0.43Ag-0.39Zn-0.28Mn-0.11Zr-0.05Ti 合金经(520 °C, 1 h)固溶处理+8% 冷轧预变形+(150 °C, 15 h)时效后, 抗

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171029); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(18KJA430002); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目

收稿日期: 2021-01-18; 修订日期: 2021-12-14

通信作者: 王芝秀, 副教授, 博士; 电话: 13584510335; E-mail: xiu_wzx@sohu.com

拉强度和屈服强度分别为616 MPa和584 MPa, 与未预变形试样相比, 分别提高1.5%和4.7%, 伸长率为12%。另外, 为了大幅提高金属材料强度, 能将微米级晶粒细化至亚微米晶粒、甚至纳米级晶粒的强塑性变形(Severe plastic deformation, SPD)方法受到广泛研究, 例如等径角挤(Equal channel angular pressing, ECAP)^[8]、高压扭转(High pressure torsion, HPT)^[9]、累积轧制(Accumulative roll bonding, ARB)^[10]等。然而SPD方法存在对装备要求高, 成型试样尺寸小, 生产成本高等问题, 目前难以大规模工业化生产。

为适应工业化生产条件, 基于常规大压下量冷轧变形与时效相结合的形变热处理方法受到广泛关注。HUANG等^[11]研究表明, Al-Cu-Mg合金经(500 °C, 1 h)固溶处理+40%压下量冷轧+(175 °C, 7 h)时效后, 合金抗拉强度和屈服强度分别为608 MPa和540 MPa, 与T6试样相比分别提高23%和44%, 伸长率保持在7.8%。李海等^[12]研究表明, 2024铝合金经(485 °C, 1 h)固溶处理+83%压下量冷轧+(140 °C, 4 h)时效后, 合金抗拉强度和屈服强度分别为727 MPa和680 MPa, 与T6试样相比, 分别提高38%和60%, 伸长率保持在7.7%, 并且合金无晶间腐蚀(IGC)敏感性。与SPD方法相比, 这种形变热处理方法在现有生产条件下便可实施, 具有良好的大规模工业化应用前景, 而且在大幅度提高合金强度的基础上, 还能保持较高伸长率, 同时极大降低晶间腐蚀敏感性。此外, 研究还表明, 该方法对6000系、7000系铝合金也有同样效果^[13-14]。不过, 目前关于这种形变热处理方法对铝锂合金的力学性能和晶间腐蚀的影响研究较少^[15]。

为此, 本文以一种Al-Cu-Li合金板材为研究对象, 研究时效对固溶处理及冷轧后合金的拉伸性能和晶间腐蚀敏感性的影响, 并通过微观组织观察与分析, 探讨合金性能改善的内在机理, 并对形变热处理工艺参数进行优化。

1 实验

以工业纯Al、Zn、Mg锭及Al-50Cu、Al-10Mn、Al-3Zr、Al-10Li中间合金为原材料, 采用石墨坩埚在井式电阻炉中进行熔炼。熔炼温度为750 °C, 经除气除渣后降温至720 °C左右, 静置15

min后在铁模中浇注成10 mm厚铸锭。铸锭经(500 °C, 24 h)均匀化处理, 于420 °C热轧成3 mm厚板材, 实际成分测定为Al-4.03Cu-1.02Li-0.46Mg-0.7Zn-0.28Mn-0.13Zr(质量分数, %)。板材经(520 °C, 1 h)固溶处理及室温水淬后, 一部分样品进行14 d自然时效处理(T4)和(180 °C, 16 h)常规峰值时效处理(T6); 另一部分样品进行60%压下量冷轧变形(Cold rolling, CR)至1.2 mm厚, 随即分别于120、140、160 °C进行人工时效处理(Artificial ageing, AA)。

采用电火花线切割技术沿板材轧向加工出标距长20 mm、宽6 mm的拉伸样品, 并在WDT-30型电子试验机上进行拉伸性能测试; 拉伸速率为2 mm/min, 每种状态取三个平行样品并以平均值形式给出抗拉强度、屈服强度和伸长率, 随后在JSM-6510型扫描电镜上观察拉伸断口形貌特征。

晶间腐蚀敏感性测试样品尺寸为20 mm×15 mm, 经机械抛光、碱洗及酸洗后, 置于(35±2) °C的30 g/L NaCl+10 mL/L HCl溶液中浸泡6 h, 随后在MDS-400型光学显微镜上观察样品横截面腐蚀特征并测量最大腐蚀深度, 以此评估不同状态样品的晶间腐蚀敏感性。

截取不同状态样品, 经机械减薄至厚约0.1 mm, 然后在约-25 °C的30% HNO₃+70% CH₃OH(体积分数)溶液中进行双喷电解减薄, 制备出TEM薄膜样品, 随后在TECNAL G220型透射电镜上观察微观组织特征。

2 实验结果

2.1 拉伸性能

拉伸测试结果表明, 在T4和T6状态下, 实验合金抗拉强度分别为412 MPa和470 MPa, 屈服强度分别为235 MPa和310 MPa, 伸长率分别为15%和8%; CR试样抗拉强度和屈服强度分别为464 MPa和445 MPa, 伸长率为2%。图1给出AA试样经120、140、160 °C时效后抗拉强度、屈服强度和伸长率的变化规律。由图1(a)、(b)可以看出, AA试样经(120 °C, 96 h)时效后, 抗拉强度和屈服强度分别为598 MPa和536 MPa, 但仍未达到峰值时效状态; 时效温度为140 °C时, AA试样于48 h达到

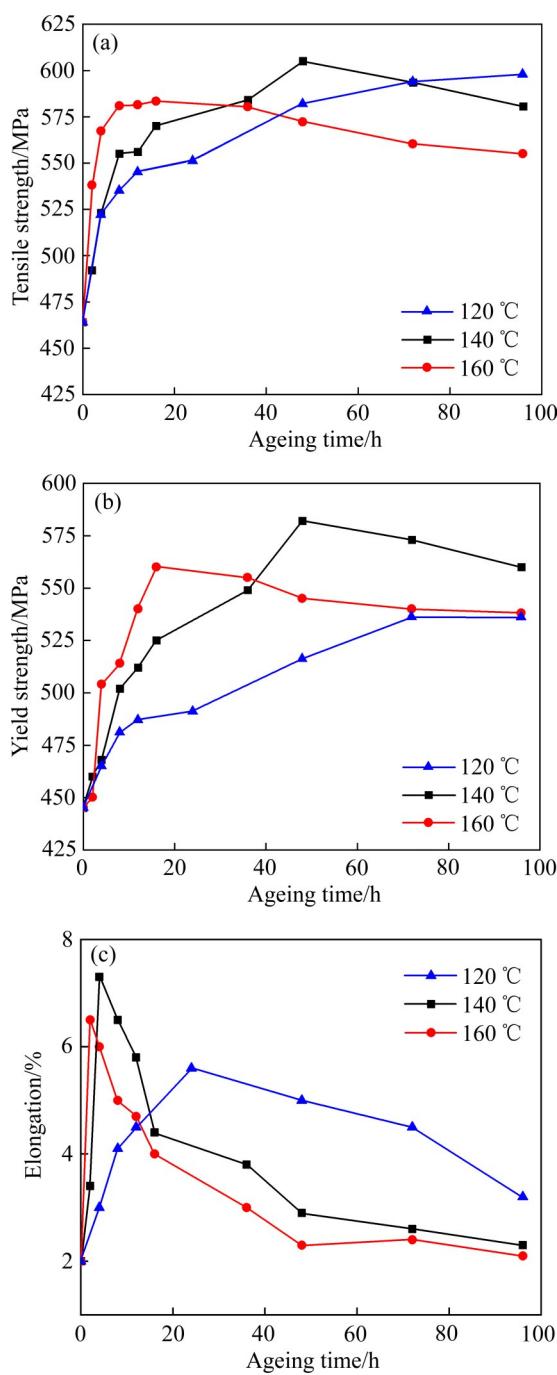


图1 不同时效温度下合金的拉伸性能

Fig. 1 Tensile properties of alloys aged at different temperatures: (a) Tensile strength; (b) Yield strength; (c) Elongation

峰值状态, 抗拉强度和屈服强度分别为 605 MPa 和 582 MPa; 继续提高时效温度至 160 °C 时, AA 试样于 16 h 即达到峰值时效状态, 抗拉强度和屈服强度分别为 583 MPa 和 560 MPa。总得来说, 与常规 T6 处理相比, 经冷轧变形及时效处理, 合金峰值强度大幅提升, 并且, 随着时效温度的升高, 合金峰值

时效时间逐渐缩短; 继续时效时, 合金强度逐渐下降, 进入过时效阶段。

从图 1(c)可以看出, 不同时效温度下, 随时效时间增加, 试样伸长率也呈现先增大后减小的变化规律。AA 试样经(120 °C, 24 h)时效后, 伸长率由 2% 增加至最大值 5.6%; 继续时效时, 伸长率逐渐下降, 并于 96 h 降至 3.2%; 当时效温度为 140 °C 时, 伸长率于 4 h 升至 7.3%, 而时效 96 h 后降至 2.3%; 时效温度升高至 160 °C 时, 伸长率于 2 h 升至 6.5%, 时效 96 h 后降至 2.1%。此外, 对比合金的强度(见图 1(a)、(b)))和伸长率(见图 1(c)))还可以看出, 时效合金获得峰值伸长率的时间要比获得峰值强度的时间更短。总的来说, 采用这种形变热处理方法(固溶处理+大压下量冷轧+时效)能显著提高合金强度并保持较高伸长率。例如, 经(520 °C, 1 h)固溶处理+60% 压下量冷轧+(160 °C, 12 h)时效后, AA-160 °C-12 h 合金抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 582 MPa、540 MPa 和 4.7%。

2.2 拉伸断口形貌

图 2 所示为不同状态合金的拉伸断口 SEM 像。可以看出, T4 试样断口存在大量韧窝(见图 2(a)), 其中, 直径较大的韧窝由粗大结晶相诱发形成(见图 2(a)中箭头 1), 而直径较小的韧窝一般由尺寸细小的弥散相诱发形成(见图 2(a)中箭头 2)。相比之下, T6 试样断口形貌发生显著变化, 韧窝尺寸变小、深度变浅, 沿晶断裂比例明显增加(见图 2(b)), 表现为穿晶断裂和沿晶断裂的混合模式。沿晶断裂比例的增加, 在一定程度上反应了合金塑性降低, 这点可从合金伸长率由 T4 状态的 15% 降至 T6 状态的 8% 得到证实。CR 试样断口形貌主要为韧窝型穿晶断裂模式, 并伴有少量沿晶断裂(见图 2(c))。图 2(f)、(g)和(h)所示分别为 160 °C 时效 4、12、48 h 后 AA 试样断口 SEM 像。可以看出, 3 种试样断口均为韧窝型穿晶断裂和沿晶断裂共存的混合模式; 并且, 随时效时间的延长, AA 试样断口上沿晶断裂比例增加, 韧窝数量减少、深度变浅。此外, 比较 AA-120 °C-12 h、AA-140 °C-12 h 和 AA-160 °C-12 h 试样断口形貌(见图 2(d)、(e)、(g))可以看出, 在相同时效时间条件下, 时效温度越高, AA 试样断口上沿晶断裂比例越大。

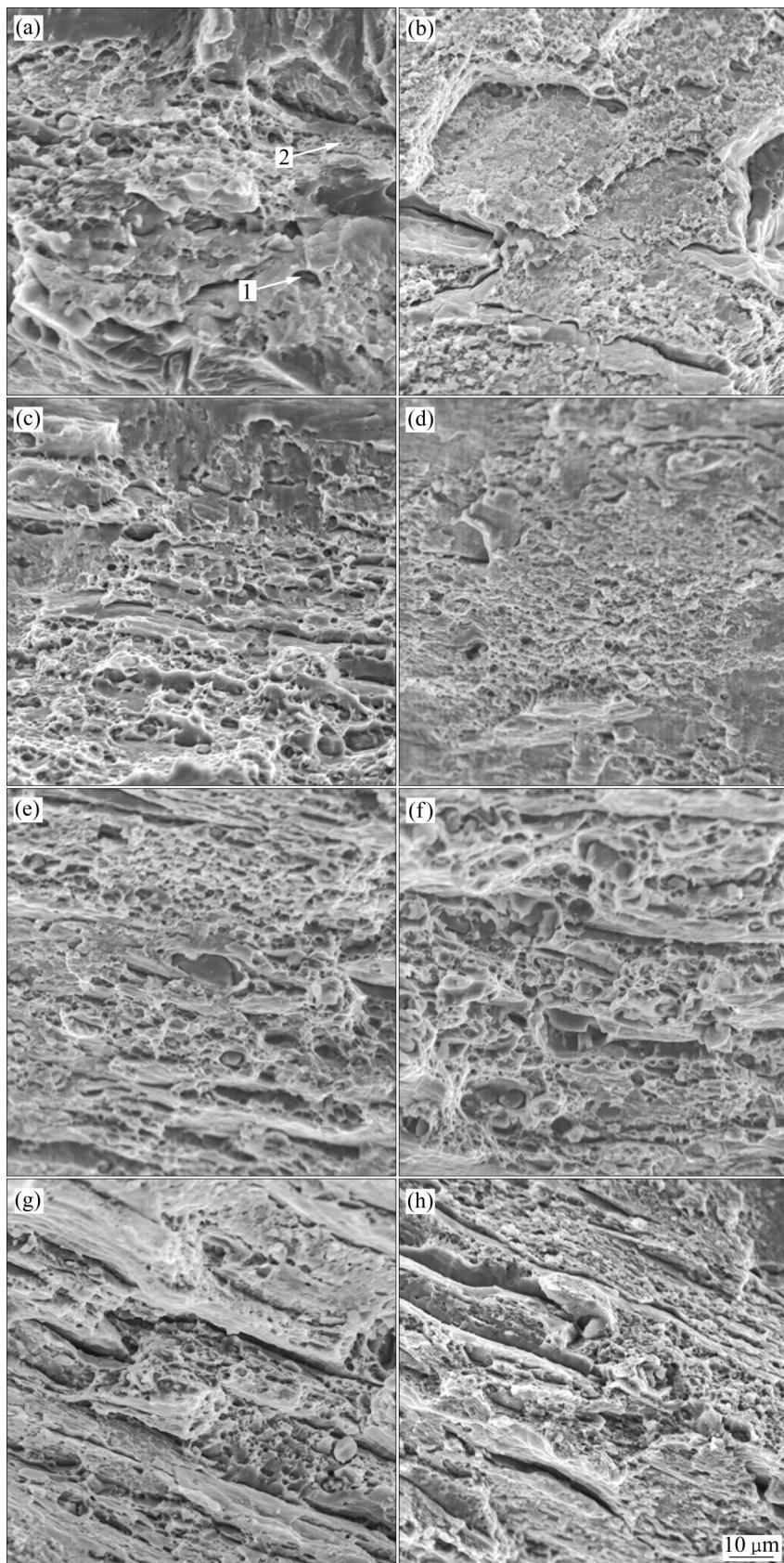


图2 不同状态合金的拉伸断口形貌SEM像

Fig. 2 SEM images for tensile fractures of alloys under different conditions: (a) T4; (b) T6; (c) CR; (d) AA-120 °C-12 h; (e) AA-140 °C-12 h; (f) AA-160 °C-4 h; (g) AA-160 °C-12 h; (h) AA-160 °C-48 h

2.3 晶间腐蚀敏感性

图3所示为不同状态合金经晶间腐蚀测试后的试样横截面腐蚀形貌。如图3(a)所示, T4试样发生均匀晶间腐蚀, 最大腐蚀深度约135 μm。经(180 °C, 16 h)常规峰值时效后, T6试样腐蚀形貌不变, 腐蚀深度增至约240 μm(见图3(b))。由图3(c)可知, 经60%压下量冷轧变形的CR试样未发生局部腐蚀, 表现为均匀腐蚀(UC)。经(120 °C, 12 h)时效后, AA试样表现为轻微IGC, 腐蚀深度约30 μm

(见图3(d)); 继续时效至72 h时, AA试样的腐蚀深度约50 μm(见图3(e)); 经(120 °C, 96 h)时效后, AA试样的腐蚀深度增厚70 μm(见图3(f))。当时效温度为140 °C时, AA试样时效12 h后呈现轻微IGC, 腐蚀深度约30 μm; 时效至48 h时, AA试样的IGC消失, 但发生孔蚀(PC), 此时腐蚀深度约80 μm; 继续时效至96 h时, AA试样的腐蚀深度增至约140 μm(见图3(g)~(i))。进一步提高时效温度至160 °C时, AA试样时效4 h后呈现轻微IGC; 时

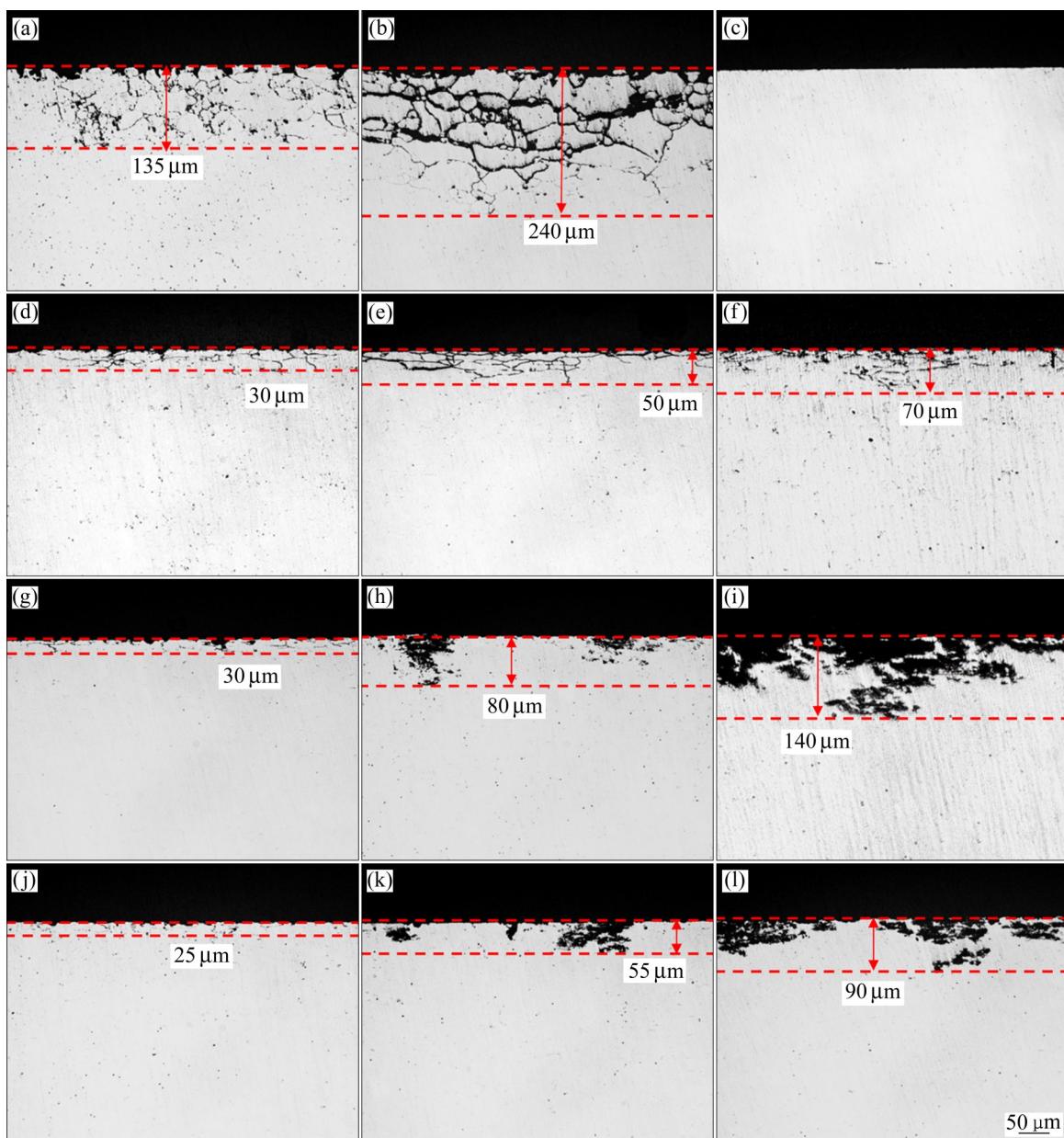


图3 不同状态合金的横截面腐蚀形貌

Fig. 3 Corrosion morphologies of cross section of alloys under different treated conditions: (a)T4; (b)T6; (c) CR; (d) AA-120 °C-12 h; (e) AA-120 °C-72 h; (f) AA-120 °C-96 h; (g) AA-140 °C-12 h; (h) AA-140 °C-48 h; (i) AA-140 °C-96 h; (j) AA-160 °C-4 h; (k) AA-160 °C-12 h; (l) AA-160 °C-48 h

效12 h后, AA试样的腐蚀类型转变为PC; 时效48 h后, AA试样的腐蚀深度增至约90 μm (见图3(j)~(l))。表1列出不同状态下实验合金腐蚀类型和最大腐蚀深度。总的来说, 经固溶处理及60%压下量冷轧后, 合金在较低温度(120 $^{\circ}\text{C}$)下时效时都发生IGC, 而在较高温度(140 $^{\circ}\text{C}$ 、160 $^{\circ}\text{C}$)下时效时; AA试样在欠时效状态下发生IGC, 在峰值时效及过时效阶段发生PC, 并且腐蚀深度随时效时间的延长而逐渐加深。综合考虑拉伸性能和IGC测试结果可以得出, 经(520 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)固溶处理+60%压下量冷轧+(160 $^{\circ}\text{C}$, 12 h)时效后, 合金具有高强度、较适宜的塑性以及低的IGC敏感性。

表1 不同状态合金腐蚀类型和最大腐蚀深度

Table 1 Corrosion mode and maximum corrosion depth of alloys under different treated conditions

Sample No.	Corrosion mode	Maximum corrosion depth/ μm
T4	IGC	135
T6	IGC	240
CR	UC	—
AA-120 $^{\circ}\text{C}$ -12 h	IGC	30
AA-120 $^{\circ}\text{C}$ -72 h	IGC	50
AA-120 $^{\circ}\text{C}$ -96 h	IGC	70
AA-140 $^{\circ}\text{C}$ -12 h	IGC	30
AA-140 $^{\circ}\text{C}$ -48 h	PC	80
AA-140 $^{\circ}\text{C}$ -96 h	PC	140
AA-160 $^{\circ}\text{C}$ -4 h	IGC	25
AA-160 $^{\circ}\text{C}$ -12 h	PC	55
AA-160 $^{\circ}\text{C}$ -48 h	PC	90

2.4 透射电镜观察

图4所示为不同状态合金的TEM像及选区衍射花样。由图4(a)可知, 经14 d自然时效的T4试样晶内未发现析出相, 可以观察到少量球状 Al_3Zr 相^[16]。经60%压下量冷轧的CR试样中位错密度大幅增加, 并形成胞状结构, 但仍未观察到析出相(图4(b))。对于(180 $^{\circ}\text{C}$, 16 h)时效处理的T6试样, 在相应选区衍射花样中可以观察到较清晰的 θ' 相衍射条纹和较弱的 δ' 相衍射斑点, 明场及暗场TEM观察进一步表明, θ' 相呈针状、分布均匀, 长约50 nm, 而 δ' 相呈典型球状, 数量相对较少(图4

(c)、(d))。

为了弄清冷轧合金在随后时效过程中析出相特征变化, 图4(e)~(j)给出了AA试样经160 $^{\circ}\text{C}$ 时效4、12、48 h的TEM像及选区衍射花样。AA试样经(160 $^{\circ}\text{C}$, 4 h)时效后, 合金处于欠时效状态, 相应选区衍射花样中 T_1 相衍射条纹非常微弱, $[112]_{\text{Al}}$ 明场像中可观察到少量 T_1 相, 长约30 nm(见图4(e)); 而较为清晰的衍射斑点和 $[100]_{\text{Al}}$ 暗场像表明, 合金中已析出较多的 δ' 相, 同时晶内仍含有高密度位错(见图4(f))。当AA试样时效12 h后, 合金达到峰值时效状态, 晶内 T_1 相数量显著增加且尺寸变大, 长约40 nm, 相应衍射条纹变得更为清晰(见图4(g)); 同时, 晶内析出大量 δ' 相, 相应选区衍射花样中衍射斑点十分清晰(见图4(h))。此外, 尽管暗场像中未直接观察到 S' 相, 但衍射花样中存在微弱的 S' 相衍射条纹, 表明合金中已析出少量 S' 相。当AA试样继续时效至48 h后, 此时合金处于过时效阶段, 晶内析出的 T_1 相和 δ' 相均有所粗化, 数量相应减少(见图4(i)、(j))。此外, 当AA试样暗场像中已能直接观察到少量 S' 相存在时(见图4(i)), 这表明过时效阶段 S' 相析出数量逐渐增加。不同于常规T6试样, 无论明场、暗场或选区衍射花样, 均未能证明经冷轧变形后的时效合金中存在 θ' 相, 这与文献[17~18]的研究结果不一致。

图4(k)、(l)所示分别为T4和T6合金的晶界明场TEM像。可以看出, T4试样中难以观察到晶界析出相, 而T6试样中可以观察到较为清晰的晶界无析出区(PFZ), 半宽约230 nm。AA试样经160 $^{\circ}\text{C}$ 时效4、12 h后, 晶界附近无明显PFZ存在; 由于大量位错堆积在晶界附近, 难以观察到晶界析出相特征及分布情况(见图4(m)、(n))。

3 分析与讨论

时效硬化型Al-Cu-Li合金强度与析出相类型、尺寸、体积分数及分布等密切相关^[19]。实验合金经(520 $^{\circ}\text{C}$, 1 h)固溶处理及14 d自然时效后, T4试样晶内无明显析出相(见图4(a)), 导致拉伸变形时, 位错滑移阻力小、容纳位错的晶格空间大, 位错累积能力强, 因而合金具有低强度、高塑性的拉伸性能特点。此外, T4合金晶界处未形成强度较低的PFZ(见图4(k)), 反而在晶界偏聚作用下, 晶界溶

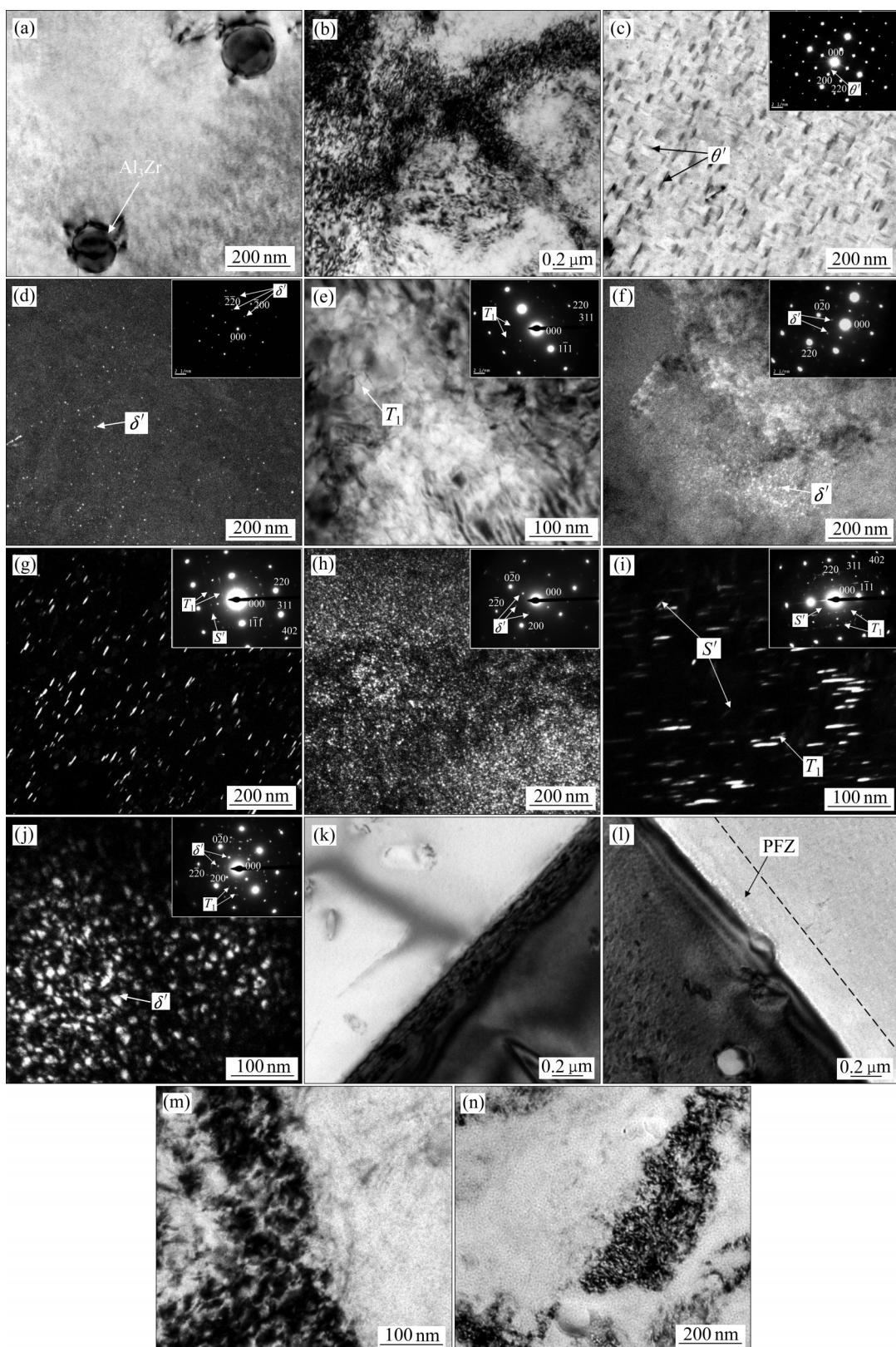


图4 不同状态合金的TEM像及选区衍射花样

Fig. 4 TEM images and SAED patterns of alloys under different treated conditions: (a), (k) T4; (b) CR; (c), (d), (l) T6; (e), (f), (m) AA-160 °C-4 h; (g), (h), (n) AA-160 °C-12 h; (i), (j) AA-160 °C-48 h; (a), (b), (c), (d), (f), (h), (j), (k), (l) $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ direction; (e), (g), (i), (m), (n) $\langle 112 \rangle_{\text{Al}}$ direction; (a), (b), (c), (e), (k), (l), (m), (n) TEM BF image; (d), (f), (g), (h), (i), (j) TEM DF image

质浓度必然高于晶内溶质浓度, 相应地, 使得晶界强度高于晶内强度。因此, T4试样拉伸变形时, 微裂纹主要围绕粗大结晶相和尺寸较小的弥散相萌生及扩展, 最终形成尺寸不同的韧窝型穿晶断裂(见图2(a))。JO等^[20]研究表明, 当铝锂合金中 $w(\text{Cu})/w(\text{Li}) \geq 4$ 时, 主要析出序列为过饱和固溶体(SSSS)→GP区→ θ'' 相→ θ' 相→ θ 相。由图4(c)、(d)可知, T6试样晶内析出相以 θ' 相为主, 同时含有少量 δ' 相。 θ' 和 δ' 强化相的大量析出使得T6合金强度显著提高; 同时, 低强度晶界PFZ的同步形成(见图4(l))造成晶内与晶界强度差异加大, 从而增大了T6合金沿晶断裂倾向(见图2(b))。因此, 与T4试样(抗拉强度412 MPa、屈服强度235 MPa、伸长率15%)相比, T6试样强度增加, 伸长率下降(抗拉强度470 MPa、屈服强度310 MPa、伸长率8%), 断裂方式也由较为单一的穿晶断裂转变为穿晶断裂和沿晶断裂并存的混合模式。

由图4(b)可知, 经60%压下量冷轧的CR试样中位错密度大幅度增加, 甚至形成位错胞结构, 由此产生显著形变强化效果。这由CR合金抗拉强度和屈服强度分别增至464 MPa和445 MPa得到证实。同时, 冷轧变形已经在CR试样中引入了高密度位错, 使得拉伸变形时难以累积更多的增殖位错, 由此导致伸长率急剧下降(2%)。由于CR试样中Cu、Li、Mg等元素处于过饱和溶质状态, 与T4试样相比, 并未形成额外的裂纹形核位置。因此, CR试样拉伸断口形貌仍是以结晶相和弥散相诱发形成的韧窝型穿晶断裂(见图2(c))。

当AA试样进行120、140、160 °C时效时, 由于温度较低, AA试样只发生回复而未再结晶, 合金中仍存在高密度位错(见图4(m)、(n))。以160 °C时效为例, AA试样经(160 °C, 4 h)时效后, 基体中析出少量 T_1 和 δ' 相(见图4(e)、(f)), 导致合金强度增加, 例如AA-160 °C-4 h试样的抗拉强度为567 MPa、屈服强度为504 MPa。同时, 由于CA试样发生回复过程, 位错密度必定有所下降, 使得累积位错能力得以提高^[21], 这从伸长率由AA试样的2%增加至AA-160 °C-4 h试样的6%以上得到证实。AA-160 °C-12 h试样时效12 h后, 晶内含有大量 T_1 、 δ' 及 S' 相, 析出相数量增加、尺寸变大(见图4(g)、(h)), 试样强度进一步增加, 例如AA-160 °C-12 h试样的抗拉强度为582 MPa、屈服强度为540 MPa;

同时, 数量增加的析出相占据了更多晶格空间, 从而降低了试样拉伸变形时的位错累积能力, 因此, AA-160 °C-12 h试样的伸长率降低至4.7%(见图1(c))。AA-160 °C-48 h试样继续时效至48 h后, T_1 、 δ' 相不断粗化(见图4(i)、(j)), 导致析出强化效果降低; 同时, 这些析出相的粗化造成共格性变差, 进一步降低位错累积能力。因此, 合金强度和塑性均持续下降(见图1), 例如AA-160 °C-48 h试样的抗拉强度和屈服强度分别为572 MPa和545 MPa, 伸长率也降至2.3%。时效过程中, AA试样拉伸断口上沿晶断裂比例增加, 韧窝尺寸变小、深度变浅(见图2)。这是因为随着时效的进行, 一方面, T_1 、 S' 和 δ' 相不断析出, 造成晶内强度大于晶界强度, 由此导致拉伸试样沿晶断裂比例不断增加; 另一方面, 析出相不断粗化、尺寸增大, 使得韧窝形核位置相应增加, 导致小尺寸韧窝数量增多、深度变浅。AA试样经120、140、160 °C时效12 h后, 拉伸断口上沿晶断裂比例随时效温度升高而增加(见图2(d)、(e)、(g)), 但伸长率并未随之降低(见图1(c))。这是因为在相同的12 h时效时间条件下, 低温时效(120 °C)产生的位错回复效果必然低于高温时效(140 °C、160 °C), 由此带来的位错累积能力不及高温时效; 同时, 低温时效产生的强化效果也要低于高温时效, 由此产生的晶内与晶界的强度差异也较小, 因此, 低温时效样品不仅伸长率较低, 而且沿晶断裂比例较低。此外, 需要注意的是, T6试样的析出相主要为 θ' 和 δ' 相(见图4(c)、(d)), 而AA试样中析出相主要是 T_1 、 S' 、 δ' 相(见图4(g)、(h))。LI等^[22]研究表明, 与 θ' 相相比, T_1 相优先于位错处形核析出; 另也有研究^[23]表明, 位错还能成为空位湮没陷阱, 通过减少空位数量而抑制 θ' 相的析出。AA试样与T6试样不同的是, T6试样强度主要取决于 θ' 、 δ' 相的析出强化, 而AA试样中不仅析出了强化效果更优的 T_1 、 S' 相, 而且还引入了位错强化。因此, 峰值时效的AA试样要比常规T6试样具有更高的强度。

时效硬化铝合金晶间腐蚀敏感性与晶界区形成连续腐蚀微电池有关。由于晶界具有高的界面能, 晶界附近的溶质原子在固溶处理及淬火过程中发生晶界偏聚, 时效过程中晶界析出平衡相, 晶界附近区域形成PFZ。对于T4试样(见图4(k))来说, 尽管在TEM像中难以清晰分辨出PFZ, 但可以确定的

是, 偏聚在晶界上高溶质浓度与周围贫溶质区存在化学成分差异, 造成二者腐蚀电位的不同, 进而导致IGC(见图3(a))。相比之下, 对于T6试样来说, (180 °C, 16 h)时效处理能进一步降低晶界PFZ中溶质浓度(见图4(l)), 增大其与晶界析出相 T_1 相之间的化学成分差异^[24], 进而加剧二者腐蚀电位差, 使得T6试样晶间腐蚀敏感性加重(见图3(b))。实验合金经过固溶处理及淬火后经60%压下量冷轧, 初始晶界上偏聚的Cu、Li、Mg等过饱和溶质原子因晶粒变形而浓度降低, 甚至有可能形成新的纳米级晶粒^[25]。这将造成溶质浓度差异产生的晶界区腐蚀电位差减小、连续腐蚀通道被截断, 因此CR试样晶界腐蚀敏感性显著降低(见图3(c))。当AA试样进行时效处理时, 例如(160 °C, 4 h)时效, 晶界上偏聚的过饱和溶质原子析出连续分布的析出相(见图4(m)), 形成了连续分布的腐蚀通道, 由此造成合金发生IGC(见图3(j)); 继续时效至12 h后, 由于在晶界附近塞积位错的阻碍作用下, 晶界析出相难以从附近区域持续获得溶质原子以保持连续分布状态(见图4(n)), 于是晶界连续腐蚀通道被破坏, 从而降低了合金IGC敏感性。此时, 由于晶内大量析出, 造成其腐蚀电位降低, 使得合金主要围绕粗大结晶相发生PC(见图3(k))。

4 结论

1) 冷轧合金在时效过程中, 强度和伸长率均呈现先增加后减小的变化趋势, 并随时效温度升高而变化幅度加大, 这与位错回复和析出相特征的时效变化有关。时效过程中, T_1 、 S' 和 δ' 相不断析出提高合金强度, 析出相的逐渐粗化造成强度下降; 伸长率的增加是因为位错回复对位错累积效果的有利影响高于析出相的不利作用; 继续时效时, 析出相对位错累积效果的不利影响超过位错回复的有利作用, 伸长率逐渐下降。

2) 时效合金拉伸断口上韧窝型穿晶断裂与沿晶断裂二者并存, 并且随时效时间的延长, 一方面, 晶内 T_1 、 S' 和 δ' 相数量增加, 使得晶内与晶界强度差异加大, 从而增大沿晶断裂倾向; 另一方面, 不断粗化的析出相, 尤其是 T_1 相, 能够起到裂纹形核的作用, 从而导致小尺寸韧窝数量增加、深度

变浅。

3) 冷轧合金在欠时效阶段发生晶间腐蚀, 而在峰值时效及过时效状态下转为孔蚀, 这与时效晶界析出相在位错作用下由连续分布转变为断续分布的过程加快有关。

4) 经(520 °C, 1 h)固溶处理+60%压下量冷轧+(160 °C, 12 h)时效处理, 实验合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为582 MPa、540 MPa和4.7%, 同时, 合金无IGC敏感性而是发生孔蚀, 最大腐蚀深度约55 μm。

REFERENCES

- [1] 王一唱, 童鑫, 游国强, 等. 铝锂合金组织、性能及成形工艺的研究现状与展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(3): 1069–1083.
WANG Yi-chang, TONG Xin, YOU Guo-qiang, et al. Research status and prospect of microstructure, properties and forming process of Al-Li alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(3): 1069–1083.
- [2] LI Jin-feng, LIU Dan-yang, NING Hong, et al. Experimental quantification of “hardenability” of 2195 and 2050 Al-Li alloys by using cold-rolled sheets[J]. Materials Characterization, 2018, 137: 180–188.
- [3] 李劲风, 宁红, 刘丹阳, 等. Al-Cu-Li系铝锂合金的合金化与微合金化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 258–279.
LI Jin-feng, NING hong, LIU Dan-yang, et al. Alloying and micro-alloying in Al-Cu-Li series alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 258–279.
- [4] 李艳芬, 郑子樵, 李世晨, 等. Mg的添加对Al-Cu-Li-Zn-Mn-Zr合金组织和性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4): 552–556.
LI Yan-fen, ZHENG Zi-qiao, LI Shi-chen, et al. Effect of small addition of Mg on properties and microstructure of Al-Cu-Li-Zn-Mn-Zr alloy[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(4): 552–556.
- [5] 罗先甫, 郑子樵, 钟继发, 等. Mg、Ag、Zn多元微合金化对新型Al-Cu-Li合金时效行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1833–1842.
LUO Xian-fu, ZHENG Zi-qiao, ZHONG Ji-fa, et al. Effects of Mg, Ag and Zn multi-alloying on aging behavior of new Al-Cu-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1833–1842.
- [6] 马晓光, 李韶颖, 韩宝帅, 等. 时效前的预变形对喷射成形2195铝锂合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 15–26.

- MA Xiao-guang, LI Shao-ying, HAN Bao-shuai, et al. The effect of the pre-stretch on the microstructure and properties of 2195 Al-Li alloy prepared by spray forming[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 15–26.
- [7] 汪洁霞, 刘晴, 李劲风, 等. 时效处理对新型超高强Al-Cu-Li-X合金薄板的力学性能和微观组织的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(4): 794–801.
- WANG Jie-xia, LIU Qing, LI Jin-feng et al. Effect of aging treatment on mechanical properties and microstructures of super-high strength Al-Cu-Li-X alloy[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(4): 794–801.
- [8] ZHANG Xiang-peng, WANG Hong-xia, BIAN Li-ping et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Mg-9Al-1Si-1SiC composites processed by multi-pass equal-channel angular pressing at various temperatures[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2021, 28(12): 1966–1975.
- [9] 仲晓晓, 杨志刚, 张尧, 等. 高压扭转变形2A12铝合金组织性能演变与断裂行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2173–2184.
- ZHONG Xiao-xiao, YANG Zhi-gang, ZHANG Yao, et al. Microstructure and mechanical property evolutions of 2A12 aluminum alloy subjected to high pressure torsion and its fracture behavior[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2173–2184.
- [10] 张兵, 袁守谦, 张西峰, 等. 累积复合轧制对镁合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1607–1612.
- ZHANG Bing, YUAN Shou-qian, ZHANG Xi-feng, et al. Effect of accumulative roll bonding on microstructures and mechanical properties of MB2 magnesium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1607–1612.
- [11] HUANG Y J, CHEN Z G, ZHENG Z Q. A conventional thermo-mechanical process of Al-Cu-Mg alloy for increasing ductility while maintaining high strength[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(5): 382–385.
- [12] 许伟. 形变热处理对2024铝合金微观组织及性能影响的研究[D]. 常州: 常州大学, 2016: 17–20.
- XU Wei. Effects of a thermo-mechanical treatment on the properties and microstructures of 2024 aluminum alloy[D]. Changzhou: Changzhou University, 2016: 17–20.
- [13] 李海, 郑凯, 王芝秀, 等. 冷轧压下量对时效6156铝合金组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(9): 2957–2964.
- LI Hai, ZHENG Kai, WANG Zhi-xiu, et al. Effect of cold-rolling thickness reduction on microstructures and mechanical properties of 6156 Al alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(9): 2957–2964.
- [14] 李海, 陈鹏, 王芝秀, 等. 时效对固溶+冷轧7075铝合金力学性能和显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 1999–2008.
- LI Hai, CHEN Peng, WANG Zhi-xiu, et al. Effect of ageing on mechanical properties and microstructures of solution treated and cold-rolled 7075 Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 1999–2008.
- [15] MA Yun-long, LI Jin-feng, SANG Feng-jian, et al. Grain structure and tensile property of Al-Li alloy sheet caused by different cold rolling reduction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1569–1582.
- [16] 崔帅. 热处理制度对2195铝锂合金微观组织与性能影响规律的研究[D]. 济南: 山东大学, 2021: 31–33.
- CUI Shuai. Research on the influence of heat treatment on microstructure and properties of 2195 Al-Li alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2021: 31–33.
- [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.
- WEI Xiu-yu, ZHENG Zi-qiao, PAN Zheng-rong, et al. Effect of pre-deformation on microstructure and mechanical properties of 2197 Al-Li alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(11): 1996–1999.
- [18] 朱宏伟. 2195、2050铝锂合金热处理组织及性能研究[D]. 北京: 中国运载火箭技术研究院, 2019: 37–39.
- ZHU Hong-wei. Study on the heat treatment on microstructure and properties of 2195, 2050 Al-Li alloy[D]. Beijing: China Academy of Launch Vehicle Technology, 2019: 37–39.
- [19] YANG Rui-bin, ZHI Qian, WANG Fei-zhou, et al. Effects of enhanced solution treatment on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Li-Sc alloy[J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(9/10): 1201–1211.
- [20] JO Hyung-Ho, HIRANO Ken-ichi. Precipitation processes in Al-Cu-Li alloys by DSC[J]. Materials Science Forum, 1987, 13/14: 377–382.
- [21] 朱凡. 时效对冷轧2024铝合金的力学行为、晶间腐蚀及微观组织的影响研究[D]. 常州: 常州大学, 2019: 33–34.
- ZHU Fan. Effect of aging on mechanical behavior, intergranular corrosion and microstructures of cold rolled 2024 aluminum alloy[D]. Changzhou: Changzhou University, 2019: 33–34.
- [22] LI Jin-feng, YE Zhi-hao, LIU Dan-yang, et al. Influence of pre-deformation on aging precipitation behavior of three Al-Cu-Li alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters),

- 2017, 30(2): 133–145.
- [23] KIM J D, PARK J K. Effect of stretching on the precipitation kinetics of an Al-2.0Li-2.8Cu-0.5Mg-0.13Zr alloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24(12): 2613–2621.
- [24] 许龙, 姚希, 李劲风, 等. 2009铝锂合金晶间腐蚀行为与时效制度的相关性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 419–425.
- XU Long, YAO Xi, LI Jing-feng, et al. Correlation between intergranular corrosion behavior and aging treatment of 2009 Al-Li alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(5): 419–425.
- [25] WANG Zhi-xiu, ZHU Fan, ZHENG Kai, et al. Effect of the thickness reduction on intergranular corrosion in an underaged Al-Mg-Si-Cu alloy during cold-rolling[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 201–212.

Effect of ageing on tensile properties and intergranular corrosion of cold rolled Al-Cu-Li alloy

WANG Zhi-xiu^{1,2}, ZHANG Yu-hao¹, CHEN Tian-yu¹, LI Hai^{1,2}, SUN Meng¹, XU Xiao-dong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The effects of ageing at 120, 140 and 160 °C on tensile properties and intergranular corrosion (IGC) sensitivity of the solution treated and cold rolled Al-Cu-Li alloy were investigated by tensile test, accelerating corrosion test, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that both the strength and elongation of the aged alloy first increase and then decrease during ageing process. The intergranular and transgranular fractures coexist on the fractographies of the aged alloys, and the intergranular one increases with the increase in ageing time. The underaged alloy is susceptible to IGC, whereas the peak-aged and overage alloys exhibit pitting corrosion (PC). The above change trend is related closely to the dislocations and precipitates during ageing, and furthermore becomes faster with increasing the ageing temperatures. After solution treatment (520 °C, 1 h)+60% reduction cold rolling+artificial ageing (160 °C, 12 h), the alloy has excellent comprehensive performance, the tensile strength, yield strength and elongation are 582 MPa, 540 MPa and 4.7%, respectively, and the alloy has low IGC sensitivity with the maximum corrosion depth of about 55 μm.

Key words: Al-Cu-Li alloy; cold rolling; ageing; tensile property; intergranular corrosion sensitivity

Foundation item: Project(52171029) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (18KJA430002) supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions, China

Received date: 2021-01-18; **Accepted date:** 2021-12-14

Corresponding author: WANG Zhi-xiu; Tel: +86-13584510335; E-mail: xi_wzx@sohu.com

(编辑 何学锋)