

文章编号: 1004-0609(2004)03-0372-06

Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li 合金中 Sc 的微合金化行为^①

陈志国, 郑子樵, 王芝秀, 李世晨

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过时效硬化曲线的测量、室温拉伸实验以及时效组织的电镜观察, 研究微量钪对 Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-0.12Zr 合金时效行为、显微组织和力学性能的影响。结果表明: 微量钪的添加能显著增强该合金的时效硬化和强化效果。微观组织分析发现, 微量钪的添加可促进 $\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合相与 δ' 相的弥散析出。通过对合金时效过程中析出相的分析, 发现在所研究的合金中析出了 Z 相, 表明微量银不是 Z 相析出的必要条件。

关键词: 铝锂合金; 微观结构; 微合金化; 钪

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Microstructural evolution and ageing behaviour of Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-(0.2Sc) alloys

CHEN Zhiguo, ZHENG Ziqiao, WANG Zhixiu, LI Shichen

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The microstructural evolution and ageing behaviour of Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-(0.2Sc)-0.12Zr alloys were investigated. The results indicate that trace of Sc can modify the ageing characteristics of Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-0.12Zr alloys; the higher peak hardness and strength can be achieved. TEM observations show that the small addition of Sc can stimulate the precipitation of $\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ compound particles and δ' in the Sc-containing alloy. Z phase can be precipitated in both Sc-free and Sc-containing Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-0.12Zr alloys, and it seems that small addition of silver is not the necessary condition for the precipitation of Z phase.

Key words: aluminium-lithium alloy; microstructure; microalloying; Sc

在铝及铝锂合金中添加微量 Sc, 可以提高合金的强度、塑性、抗蚀性、焊接性, 降低热裂纹敏感性^[1-3]。这些性能的改善与微量 Sc 与铝形成 Li_2 型共格 Al_3Sc 粒子有关, 且当 Sc, Zr 同时加入时, 还会形成极细的三元共格相 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}, \text{Zr}_x)$ ^[4-6]。 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}, \text{Zr}_x)$ 除了能保持 Al_3Sc 全部有益的性能外, 还具有新的特点, 即 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}, \text{Zr}_x)$ 粒子在高温下聚集倾向比 Al_3Sc 粒子更小, 因而能更大程度地保持抑制再结晶效应和弥散强化效应。通过在 Al-Mg-Li 系合金中添加微量 Sc, 发现钪能显著提高合金的综合性能, 从而开发了 1421 合金、1423

合金^[7]。此外, 微量 Sc 在 Al-Cu-Li 系合金中的研究成果, 使前苏联成功开发了 1460 铝锂合金。但迄今为止, 很少见到在 Al-Mg-Cu-Li 合金中添加 Sc 的研究工作报告。本文作者研究了微量钪对 Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li 合金的时效特性和力学性能的影响, 并对该系列合金中的微观组织结构进行了探讨。

1 实验

采用工业纯 Al, Mg, Li 和 Al-1.58% Sc(质量

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2058)

收稿日期: 2003-07-01; 修订日期: 2003-10-31

作者简介: 陈志国(1969-), 男, 副研究员。

通讯作者: 陈志国, 电话: 0731-8830270; E-mail: zgchen@mail.csu.edu.cn

分数) 及 Al-4.05% Zr(质量分数) 中间合金为原料, 在熔剂保护下熔化和精炼, 氩气保护下水冷铜模铸造, 合金的化学成分见表 1。铸锭经均匀化之后热轧、冷轧而成为 2 mm 的板材。硬度测试在日本产 SHIMADZU 显微硬度计上进行, 负荷为 1.961 N, 加载时间为 10 s。拉伸试样取自板材的纵向, 经固溶处理后水淬。时效处理温度为 200 ℃, 时效时间为 0~100 h。拉伸试验在 Instron8019 材料试验机上进行, 拉伸速度为 2 mm/min。透射电镜样品经机械减薄后采用 33% 硝酸甲醇溶液在 -40 ℃左右的条件下双喷穿孔而成, 显微组织观察在 Philips CM12 透射电镜上进行, 加速电压为 120 kV。

表 1 合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of alloys (mass fraction, %)

Sample	Mg	Cu	Li	Sc	Zr	Al
A	4.0	1.5	1.0	0	0.12	Bal.
B	4.0	1.5	1.0	0.2	0.12	Bal.

2 实验结果

2.1 时效曲线

图 1 所示为合金 A、B 在 200 ℃时效硬化曲线。由图可见, 2 种合金的时效规律相似, 即都经历了欠时效、峰时效和过时效 3 个时效阶段, 在整个时效过程中都只出现 1 个时效峰值。比较两者的时效峰值硬度可知, 合金 B 的峰值硬度远高于合金 A 的峰值硬度。

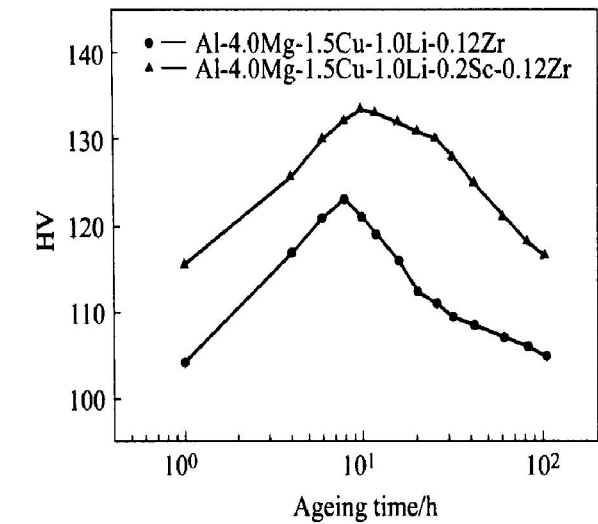


图 1 合金于 200 ℃时效时硬度与时效时间的关系
Fig. 1 Age hardening curves of alloys at 200 ℃

2.2 拉伸性能

合金 A、B 分别在 200 ℃时效态下的拉伸性能随时间的变化规律如图 2 所示。由图可见, 其拉伸强度随时间的变化规律与时效硬化曲线相似。比较 2 种合金的时效强度, 合金 B 的时效强度明显高于合金 A, 值得注意的是, 合金 B 的 σ_b 与 $\sigma_{0.2}$ 在时效初期均远高于合金 A 的值。比较两者的延伸率随时效时间的变化规律可知, 合金 B 的延伸率变化幅度不大。与合金 B 比较起来, 合金 A 在达到时效

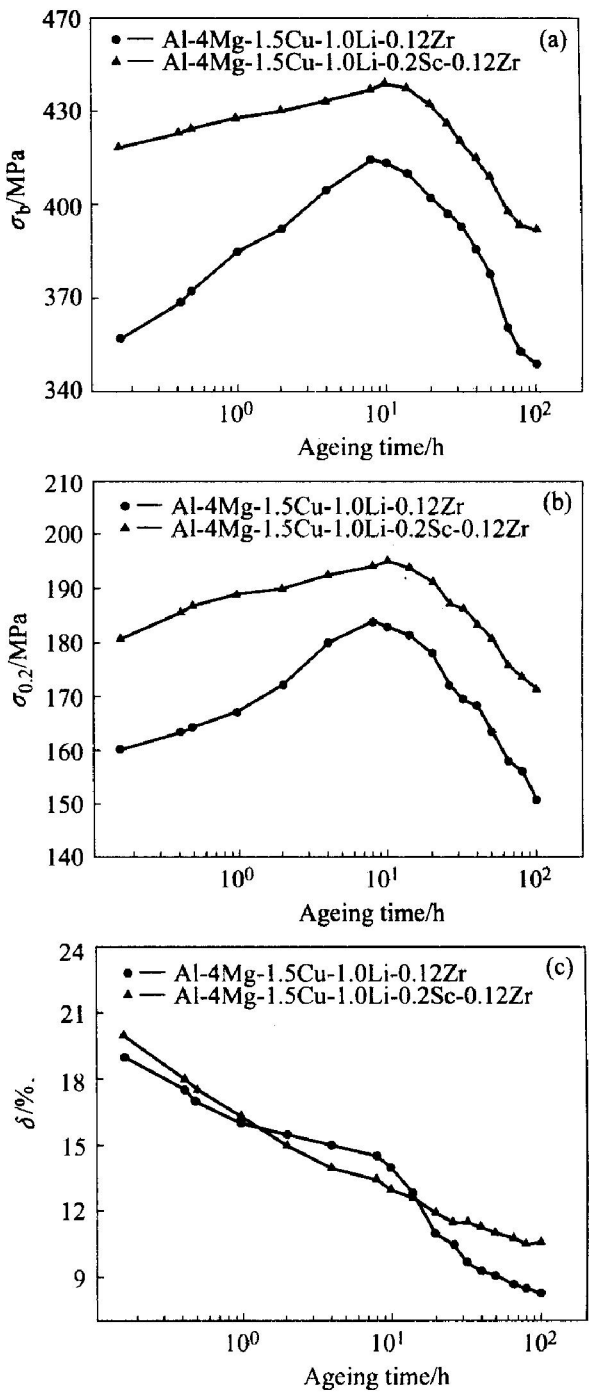


图 2 合金的拉伸性能与时效时间的关系
Fig. 2 Relationship of tensile properties with ageing time for alloys A and B aged at 200 ℃

峰值后, 其延伸率降低速率相对较快。

2.3 时效组织分析

图 3 和 4 所示分别为合金 A 在 200 °C 峰时效与过时效态的显微组织。由图可知, 合金 A 的主要析出强化相为弥散的棒状组织, EDXS 分析结果表明它含有 Cu 与 Mg, 同时选区电子衍射分析发现在其衍射谱上有明显的斑纹(streak)通过 $\{100\}_a$ (见图 4 (a)), 可见它们是 GPB (Guinier Preston Bagaratsky zones)。此外, 还析出了许多等轴粒子、沿位错析出的 S 相、以及球形 δ' (Al_3Li) (其中心暗场像见图 4 (b) 中的插图)。由于在电子衍射谱 $1/3$ 及 $2/3g$ $\{220\}$ 的位置出现了明显的 Z 相特征衍射斑(见图 4 (a)), 从而可以推断这些等轴粒子可能是 Z 相。过时效阶段这些析出相均有不同程度的长大(见图 4), 但 Z 相长大幅度不大, 这也与 Z 相时效时不易粗化的特性一致^[8]。

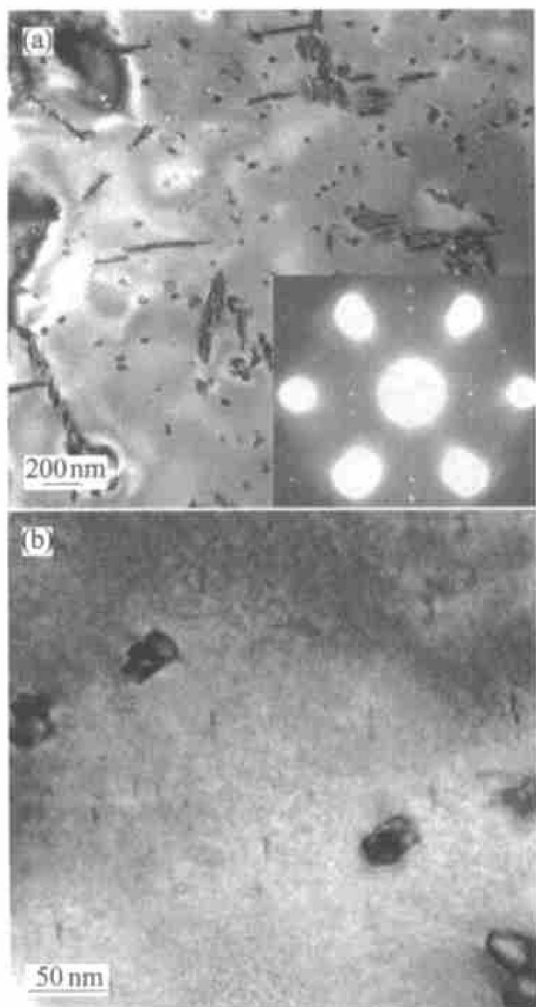


图 3 合金 A 于 200 °C 时效 8 h 的 $\langle 011 \rangle_a$ 明场像及相应的选区电子衍射谱

Fig. 3 $\langle 011 \rangle_a$ BF images and corresponding SAED pattern of alloy A aged at 200 °C for 8 h

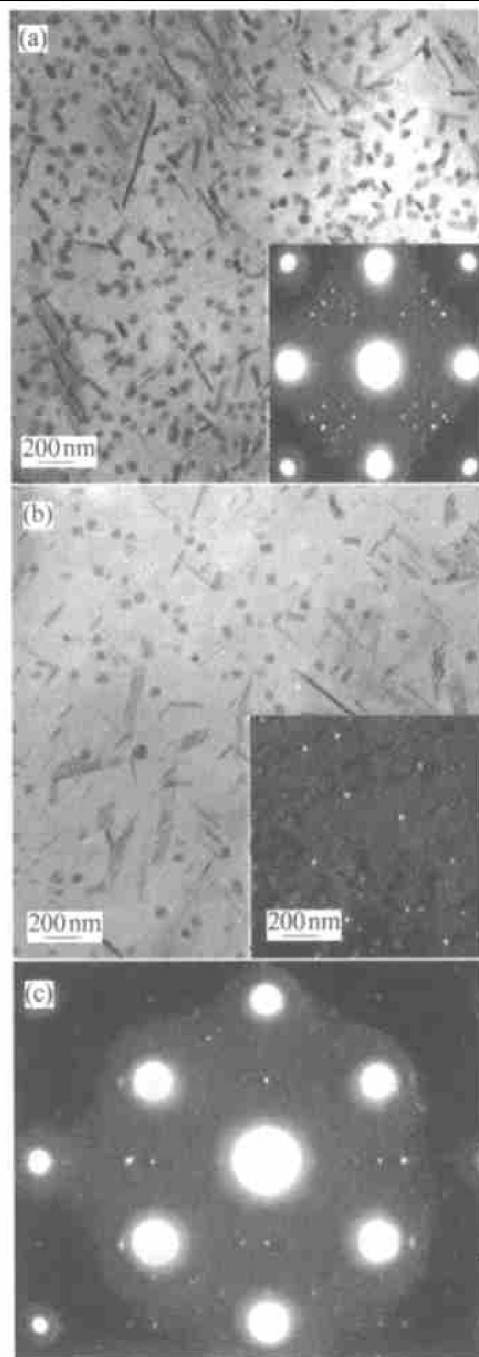


图 4 合金 A 于 200 °C 时效 64 h 的显微组织及相应的选区电子衍射谱

Fig. 4 Transmission electron micrographs of alloy A aged at 200 °C for 64 h

- (a) — $\langle 001 \rangle_a$ BF image;
(b) — $\langle 011 \rangle_a$ BF image ($\langle 011 \rangle_a$ DF image inserted);
(c) — Corresponding SAED pattern from (b)

通过对合金 B 在 200 °C 峰时效的显微组织观察(见图 5), 发现其主要强化相为球形的 δ' 相及复合粒子, 从双束条件下出现咖啡豆的像形貌来看, 这些复合粒子与基体共格。EDXS 结果表明这些粒子中含有 Sc 与 Zr, 从而可以判断它们是 $\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合粒子。与此同时, 与合金 A 一样也析出了 GPB 和 Z 相。在过时效阶段, 这些析出相

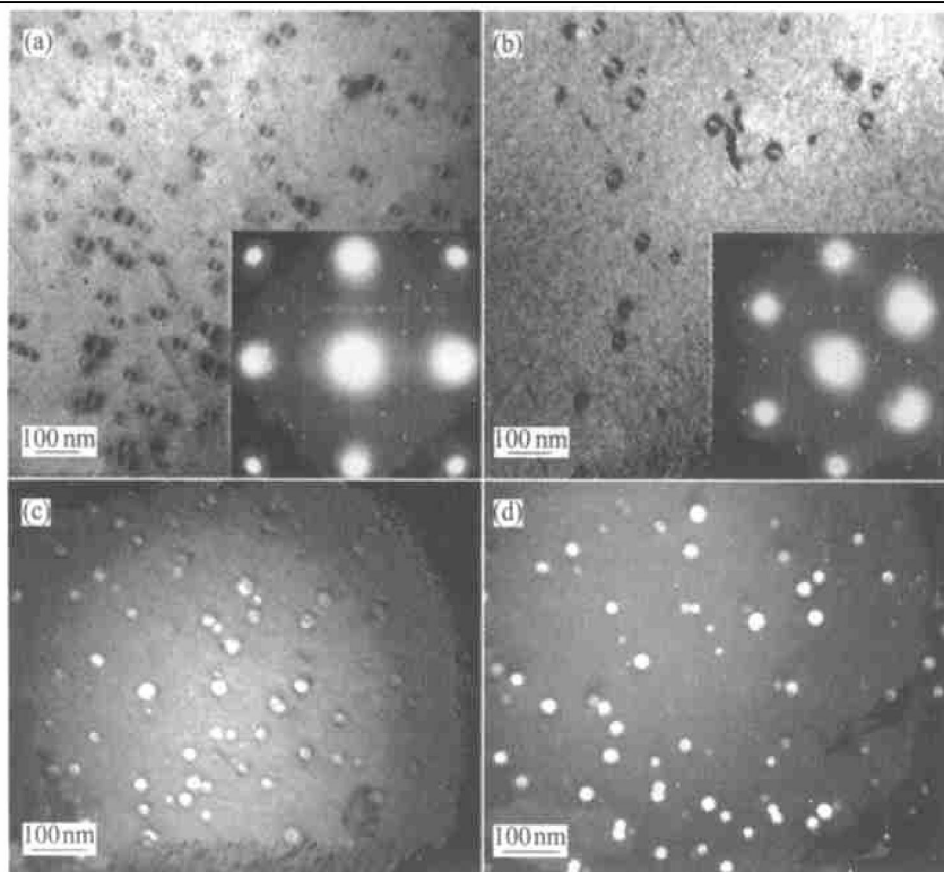


图 5 合金 B 在 200 °C 时效 10 h 的显微组织及相应的选区电子衍射谱

Fig. 5 Transmission electron micrographs of alloy B aged at 200 °C for 10 h

(a) — $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ BF image and corresponding SAED pattern;

(b) — $\langle 011 \rangle_{\alpha}$ BF image and corresponding SAED pattern;

(c) — $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ DF image; (d) — $\langle 011 \rangle_{\alpha}$ DF image

得到不同程度的长大(见图 6)。

3 讨论

Muddle 等^[9]的研究结果表明, GPB 能在 Al-Cu-Mg 合金中形成, 有 2 个较显著的特点: 一是形成速度快, 二是热稳定性好。不仅在 200 °C 时效很容易形成, 且在 240 °C 时效也能形成。GPB 分为 2 种, 即 GPB I 与 GPB II。GPB I 能在淬火后低于 200 °C 时效时很快形成; 而 GPB II 则在高于 200 °C 时效时形成。在本实验中, 不论是在含钪的合金 B 还是不含钪的合金 A 中均发现了 GPB 的析出, 并成为合金的主要强化相之一。

关于 Z 相的研究很少, Chopra 等^[10]发现了这个与 Ω 相、 X' 相相似的新相, 并对 Z 相的晶体结构进行了研究, 指出它属于立方结构, 点阵常数 a 为 1.999 nm, 与基体有 2 个位向关系: $(100)_Z \parallel (100)_{\alpha}$, $[010]_Z \parallel [010]_{\alpha}$, $(011)_Z \parallel (\bar{1}11)_{\alpha}$, $[0\bar{1}1]_Z \parallel [0\bar{1}1]_{\alpha}$ 。他们还指出 Z 相并不是 T 相(在 Al-Cu-

Mg 和 Al-Zr-Mg 中观察到的)的同晶型体, 也不同于 Al-Cu-Mg-Ag 中的 X' 相。Ringer 等^[11]对 Z 相的成分进行研究, 发现 Z 相的平均成分(摩尔分数)为 20% Cu, 20% ~ 25% Mg, 50% ~ 65% Al, 还含有 2% ~ 5% Ag 原子聚集。在本实验合金中并不含微量银, 但仍发现有 Z 相析出。由此看来, 微量的银并不是 Z 相形成的必要条件。

Al_3Sc 是一种稳定相, 具有 LL_2 型 Cu_3Au 结构, 与基体共格。与 $\beta'(Al_3Zr)$ 相同。Sc 与 Zr 可以形成极细的三元共格相 $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$ 。 $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$ 都与 $\delta'(Al_3Li)$ 结构相似, 时效过程中可作为 δ' 非均匀形核的核心, δ' 包覆在其上析出长大, 形成与 δ'/β 复合相相似的 $Al_3Li/Al_3(Sc, Zr)$ 复合粒子。有文献报道^[12], 铝锂合金中添加 Zr, 由于 Zr 原子-空位结合能高(0.24 ± 0.02 eV), 易与空位结合, 导致与锂原子结合的空位减少, 从而阻止了 δ' 相在固溶淬火及时效初期析出。由于 Sc 的加入, 将降低 Zr 或者 Sc 在合金中的溶解度, 促使比 Al_3Zr 更细小 $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$ 相的形成, 释放出被缚获空位; Al_3Sc 和 Al_3Zr 与基体的错配度

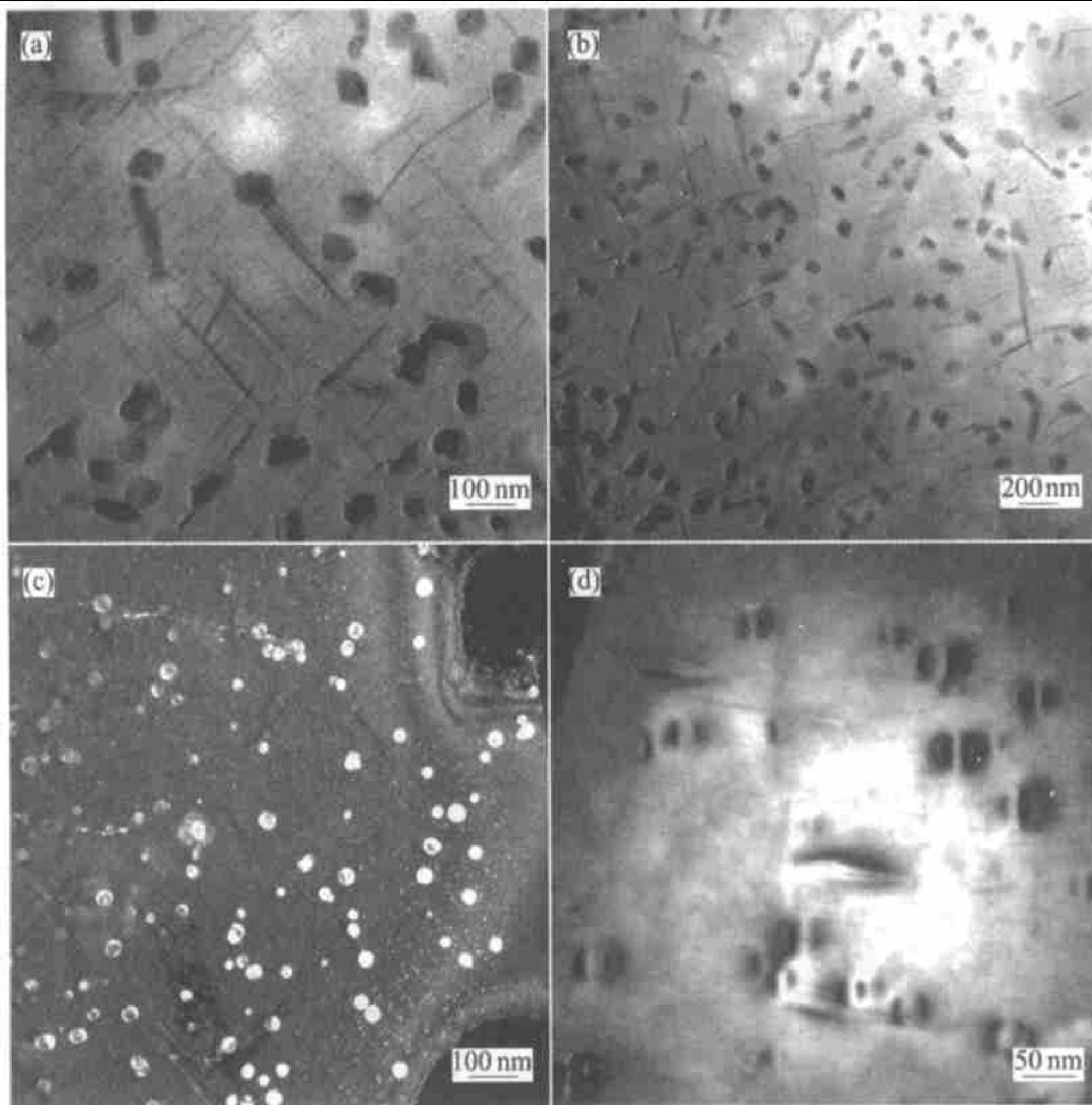


图 6 合金 B 于 200 °C 时效 64 h 的显微组织

Fig. 6 Transmission electron micrographs of alloy B aged at 200 °C for 64 h

(a) $-\langle 001 \rangle_{\alpha}$ image; (b) $-\langle 011 \rangle_{\alpha}$ BF image; (c) $-\langle 001 \rangle_{\alpha}$ DF image; (d) $-\langle 011 \rangle_{\alpha}$ image under two-beam conditions

分别为 1.6% 与 0.2%，为了降低界面能， δ' 倾向在 Al_3Zr 、 Al_3Sc 和 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相的界面处形核析出，形成许多 δ'/β 复合相，并且在时效初期 Sc 会促使 δ' 相的析出。

研究表明， δ' 相在固溶处理后的淬火冷却过程中就可以弥散析出，随后的时效使 δ' 继续析出并长大。且 δ' 相的粗化遵循 Lifshitz-Slyozor 和 Wagner 相粗化方程^[13]：

$$(\bar{r}_t)^3 - (\bar{r}_0)^3 = k(t - t_0)$$

$$k = \frac{8\gamma w D x_m^2}{9RT}$$

式中 $\bar{r}_0$ 、 $\bar{r}_t$ 分别为时效 t_0 时间和 t 时间对应的平均粒子半径； k 为粗化速率常数； γ 为 δ' 相与 α 相的界面自由能； D 为溶质原子 Li 在基体中的扩散

系数； w 为温度 T 时溶质原子 Li 的平衡固溶度； x_m 为析出相 δ' 的摩尔分数。

可见， δ' 相的粗化与溶质原子 Li 的扩散速度密切相关。在 Al-Li 合金中，Li 原子易与空位结合形成 Li-空位复合体，时效过程中这种复合体的扩散比 Li 原子单独扩散要快得多，但在含 Sc 合金的淬火过程中，Sc 原子可填充到空位上使淬火后合金中的空位浓度下降^[14]，此外 Sc 与空位的结合能很高^[15, 16]，Sc 原子还使时效时的空位迁移率降低，从而减低 Li 原子的扩散速度。所以合金 B 中析出的 $\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合相及 δ' 粒子在整个时效过程中没有明显的长大。与 δ' 相比，位错切割这种复合粒子更为困难，从而使得合金的强度与硬度显

著提高。同时,这种复合粒子可有效地抑制铝锂合金中的共面滑移,因而改善了合金的韧性,使合金具有较好的综合性能。

4 结论

1) 在 Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-0.12Zr 合金中添加微量的钪,可使合金的时效硬化和强化效果得到显著增强。

2) 微量钪的添加促进了合金中 $\text{Al}_3\text{Li}/\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合相及 δ' 相的弥散析出。正是这些复合相的析出使得合金的综合性能得到明显的改善。

3) 在 200 °C 时效, Z 相能在 Al-4.0Mg-1.5Cu-1.0Li-(0.2Sc)-0.12Zr 合金中时效析出,微量银不是 Z 相形成的必要条件。

REFERENCES

- [1] Sawtell R, Jensen C L. Mechanical properties and microstructures of Al-Mg-Sc alloys[J]. Metall Trans A, 1990, 21(2): 421 - 430.
- [2] TAN C, ZHENG Z, LIANG S, et al. The tensile properties and microstructure of Al-Li-Cu-Mg-Zr-Sc alloy[J]. J of Materials Eng, 1992(7-9): 228 - 230.
- [3] Kaygorodov L I, Dritz A M, Krymova T V, et al. The effect of small Sc and Mg addition on Al-Li-Cu-Zr alloy structure and mechanical properties[A]. Peters M. Proceeding of the 6th Aluminium-Lithium Alloy Conference [C]. Germany: Garmisch-Partenkirchen, 1991. 366 - 367.
- [4] Riddle Y W, Sanders T H. Recrystallization performance of AA7050 varied with Sc and Zr[J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 799 - 804.
- [5] Berezina A L, Monastyr'ska T A, Chekh E, et al. A comparative analysis of effectiveness of Al_3Sc and Al_3Zr species in Al-Mg alloys[J]. Met Phys Adv Tech, 1999, 17: 1021 - 1034.
- [6] 林肇琦, 马宏声, 赵刚. 铝-钪合金的发展概况(二)[J]. 轻金属, 1992(2): 53 - 60.
LIN Zhaoqi, MA Hong-sheng, ZHAO Gang. Development of Al-Sc alloys(2)[J]. Light Metals, 1992(2): 53 - 60.
- [7] Fridlyander I N. Aluminium-lithium weldable alloy 1420 [A]. Sanders T H. Proceeding of the 5th Aluminum-Lithium Conference [C]. Birmingham: MCEP, 1989. 1359 - 1364.
- [8] Ringer S P, Hono K. Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies[J]. Materials Characterization, 2000, 44: 101 - 131.
- [9] Muddle B C, Ringer S P, Polmear I J. High strength microalloyed aluminium alloys[J]. Trans Mat Res Soc Jpn B, 1994, 19: 999 - 1023.
- [10] Chopra H D, Muddle B C, Polmear I J. The structure of primary strengthening precipitates in an Al-1.5% Cu-4.0% Mg-0.5% Ag alloy[J]. Philosophical Magazine Letters, 1996, 73(6): 351 - 357.
- [11] Ringer S P, Quan G C, Sakurai T. Solute clustering, segregation and microstructure in high strength low alloy Al-Cu-Mg alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 250: 120 - 126.
- [12] 吴学武, 高国忠, 贺维勇, 等. Zr 对 Al-Li-Cu-Mg 合金组织的影响[J]. 材料工程, 1992(7-9): 208 - 211.
WU Xue-wu, GAO Guo-zhong, HUO Wei-yong. Effect of Zr on the microstructure of Al-Li-Cu-Mg alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 1992(7-9): 208 - 211.
- [13] Baumann S F, Williams D B. A new method for the determination of the precipitate-matrix interfacial energy [J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18: 611 - 616.
- [14] 郑子樵. 铝锂合金[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993. 14 - 17.
ZHENG Zi-qiao. Al-Li Alloys[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993. 14 - 17.
- [15] 林肇琦. 新一代铝合金——铝钪合金的发展概况[J]. 材料导报, 1992(3): 10 - 16.
LIN Zhaoqi. Developments in the new aluminium alloys containing Sc[J]. Materials Review, 1992(3): 10 - 16.
- [16] Miura Y, Joh C H, Katsube T. Determination of vacancy-Sc interaction energy by electrical resistivity measurements[J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 1031 - 1036.

(编辑 陈爱华)