

Mg 和 Zn 对 2099 合金时效组织与拉伸性能的影响

朱小辉, 郑子樵, 钟 申

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过常规力学性能测试和透射电镜微观组织观察, 研究 2099 合金在不同热处理状态(T6 和 T8)下的微观组织和拉伸性能, 以及 2099 合金中所含少量 Mg 和 Zn 对合金组织与性能的影响。结果表明: 2099 合金在 T6 峰时效条件下, 主要强化相是 δ' 相、 θ' 相和 T_1 相; 在 T8 峰时效下, 主要强化相是 δ' 相、 T_1 相和少量 θ' 相, 预拉伸变形促进 T_1 相的析出, 提高合金的时效强化效果; Mg 的添加促进 GP 区和 θ' 相的析出, Zn 的添加有利于 T_1 相生成和弥散分布; 而 Mg 和 Zn 同时添加显著地促进 T_1 相析出, 并抑制 δ' 相的粗化。

关键词: 热处理; 拉伸性能; 微观组织; 预拉伸变形; 时效强化

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

Effect of Mg and Zn on microstructure and tensile properties of 2099 alloy

ZHU Xiao-hui, ZHENG Zi-qiao, ZHONG Shen

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

Abstract: The tensile properties and microstructure of 2099 alloy in T6 and T8 tempers were investigated by tensile test and TEM observation. Moreover, the effects of the Mg and Zn in 2099 alloy on the microstructure and properties of alloy were studied. The results show that under T6 peak aged condition, the dominant precipitates are δ' , θ' and T_1 phases. While under T8 peak aged condition, the major precipitates contain δ' phase, T_1 phase and θ' phase with small volume fractions. The pre-stretching prior to ageing promotes the precipitation of T_1 phase, thus improves ageing strengthening. Mg addition promotes the precipitation of GP zone and θ' phase while Zn facilitates T_1 phase precipitation. The addition of Mg together with Zn stimulates the formation of T_1 phase obviously, and suppresses the coarsening progress of δ' phase.

Key words: heat treatment; tensile properties; microstructure; pre-stretching; ageing strengthening

与传统 2×××和 7×××铝合金相比, Al-Li 合金具有更高的比强度和比弹性模量以及可焊性等优点, 用在某些航空航天结构件上时, 可减少 10%~25%的质量。另外, 高性能铝锂合金制作飞机结构和部件, 由于成本远低于复合材料的, 且成形、维修和更换比复合材料简单, 同时又可实现减轻结构质量和提高服役性能, 在和复合材料的竞争中具有自身优势, 因此被认为是 21 世纪航空航天工业领域中最具竞争力的轻质高强结构材料^[1]。2099 合金为美国 Alcoa 公司开发的第三

代高性能铝锂合金, 实验研究表明该合金具有平面各向异性小、横向延展性高、裂纹扩展速率低、耐蚀性良好^[2]等优点。因此, 2099 合金型材和其他第三代铝锂合金已应用于最新民航客机 A380 的机身结构件^[3], 而我国正在研制的大飞机也准备选用 2099 铝锂合金以及其他第三代铝锂合金以减轻飞机结构质量和提高服役性能。2099 合金属于含少量 Zn 和 Mg 的 Al-Cu-Li 系合金, 目前国外发表的有关 2099 合金的研究文章主要集中在对合金力学性能及疲劳裂纹扩展和断裂韧性

方面的研究,而关于该合金中 Mg 和 Zn 元素对其组织与性能影响和作用机理的研究未见公开详细报道,而目前国内也尚未有关于这方面的研究,因此,本研究主要从热处理制度和微观组织出发,探讨 2099 合金组织与性能的关系以及 Mg 和 Zn 元素的合金化作用,这对今后该合金的发展应用具有重要的实际意义。

1 实验

实验合金在熔剂和氩气保护下熔炼,水冷铜模中铸造成 $d100\text{ mm}$ 圆锭,合金 2 成分值如表 1 所列。其中合金 1 为 2099 合金,合金 2 为无 Zn 合金,合金 3 为无 Mg 合金。铸锭经 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, 32 h 均匀化处理后,切头和铣去表皮,铸锭由 $d88\text{ mm}$ 挤压成 $d12\text{ mm}$ 棒材。棒材经 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 min 盐浴固溶处理,室温水淬火,然后一部分试样直接在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效不同时间(T6 处理),另一部分试样预拉伸变形 3%后再在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效(T8 处理)。

拉伸实验在 css-44100 电子万能试验机上进行,试样沿挤压方向取样,标距间尺寸为 $d6\text{ mm}\times30\text{ mm}$ 。TEM 观察试样先用水磨砂纸和金相砂纸机械减薄至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下,然后在 MT-PI 型双喷电解减薄仪上进行双喷,工作电压为 $12\sim15\text{ V}$,工作电流控制在 $60\sim90\text{ mA}$ 。双喷时采用液氮将电解液(体积比为 1:3 的硝酸和甲醇混合液)冷却至 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。TEM 观察在 TecnaiG² 200 电镜上进行,加速电压为 200 kV 。

表 1 实验合金的实测成分

Table 1 Analyzed composition of experimental alloys

Alloy No.	Mass fraction/%							
	Cu	Mn	Mg	Zn	Li	Be	Zr	Al
1	2.60	0.30	0.25	0.75	1.75	0.0001	0.09	Bal.
2	2.53	0.30	0.21	—	1.72	0.0001	0.09	Bal.
3	2.61	0.30	—	0.77	1.77	0.0001	0.09	Bal.

2 结果与分析

2.1 拉伸性能

图 1 所示为 3 种合金在 T6 和 T8 时效工艺下的拉伸性能与时效时间的关系。从图 1(a)可以看出,在 T6 时效条件下,随着时效时间的延长,3 种合金的强度均逐渐增加,达到峰值后基本保持稳定,在整个时效过程中只出现一个强度峰值。从整个时效过程来看,

随着时效时间的增加,同时含 Mg 和 Zn 的合金 1 的强度迅速增加,在 40 h 达到峰值,其抗拉强度达到 560 MPa ,伸长率为 7.2% ;不含 Zn 的合金 2 在 56 h 达到峰值,其抗拉强度为 538 MPa ,比合金 1 的低 22 MPa ,伸长率为 7.9% ;而不含 Mg 的合金 3 在 64 h 达到峰值,其抗拉强度为 505 MPa ,比合金 1 低 55 MPa ,伸长率为 9.8% 。由此可见,合金 1 中正是由于少量 Mg 和 Zn 的添加使得合金的抗拉强度大幅度提高,并且使时效峰值时间提前,这说明 Mg 和 Zn 元素的添加不仅加快了合金的时效响应速度,同时提高了时效硬化效果。

从图 1(b)中的曲线可看出,合金 1、2 和 3 的拉伸强度都随时效时间的延长而增加,达到峰值后缓慢降低。合金 1 在 30 h 达到峰值,强度为 625 MPa ,伸长率为 6.1% ;合金 2 在 40 h 达到峰值,抗拉强度为 616 MPa ,比合金 1 的低 9 MPa ,伸长率为 6.2% ;合金 3 在 50 h 达到峰值,抗拉强度为 598 MPa ,比合金 1 的低 27 MPa ,伸长率为 6.7% 。对比同一合金的 T6 和 T8 态时效过程发现,时效前的预拉伸变形使合金峰值

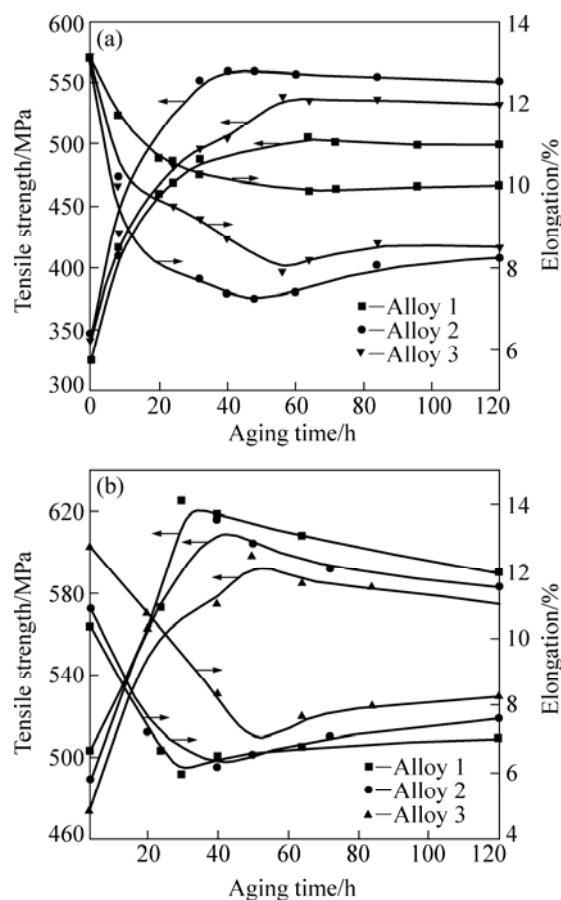


图 1 T6 和 T8 时效合金的拉伸性能与时效时间的关系

Fig.1 Relationship between tensile properties and ageing time for alloys under T6 and T8 conditions: (a) T6($175\text{ }^{\circ}\text{C}$); (b) T8(3% pre-stretching+ $150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

强度提高,且合金达到峰值强度的时间提前。

对比3种合金在T6和T8态下的峰值强度,可以发现在T6条件下,3种合金的峰值强度差别较大;而在T8条件下,3种合金的峰值强度差别缩小了,这说明时效前的预拉伸变形,降低了3种合金之间的峰值强度差值,也表明预拉伸变形在提高合金强度的同时,削弱了Mg和Zn微合金化元素对时效硬化过程的影响。

2.2 微观组织

2.2.1 T6状态下的微观组织

图2所示为在透射电镜下观察到的合金1、2和3在T6欠时效状态下的析出相形貌。由图2可以看出,3种合金在时效早期都析出大量弥散的 δ' 相,其中合金1析出的 δ' 相较合金2和3的更均匀、细小。另外,从合金1的衍射斑中还看到GP区的芒线,由透射电镜明场像(见图2(c))可以看出,合金2也析出了GP区。这表明合金1和2在欠时效阶段除析出 δ' 相之外,还

析出了GP区;而合金3则没有观察到GP区。

图3所示为3种合金在175℃峰时效状态下的透射电镜像。由图3可以看出,同时含有Mg和Zn的合金1(见图3(a)、(b)和(c)),析出大量的 δ' 相和 T_1 相,还有少量的 θ' 相。只含有Mg而无Zn的合金2(见图3(d)、(e)和(f))析出大量的 δ' 相、 θ' 相和少量 T_1 相,其中 T_1 相的数量较同时含Zn和Mg合金1的明显减少(对比图3(c)和(f)),这说明Zn的添加对 T_1 相的析出有促进作用。含Zn而不含Mg的合金3析出大量的 δ' 相和 T_1 相(见图3(g)和(h)),未观察到 θ' 相。这说明Mg的添加对 θ' 相的形成具有促进作用^[4]。

2.2.2 T8状态下的微观组织

图4所示为3种合金在150℃,T8处理的峰时效状态微观组织。由图4可以看出,含Mg和Zn的合金1析出大量的 δ' 相和细小、弥散的 T_1 相。此外,还有一些 θ' 相,其中部分 δ' 相在 θ' 相上异质形核并包覆在 θ' 相周围形成 δ'/θ' 复合相(见图4(a))。含Mg的合金2中除了析出大量的 δ' 相外,也析出了大量细小的 T_1 相,

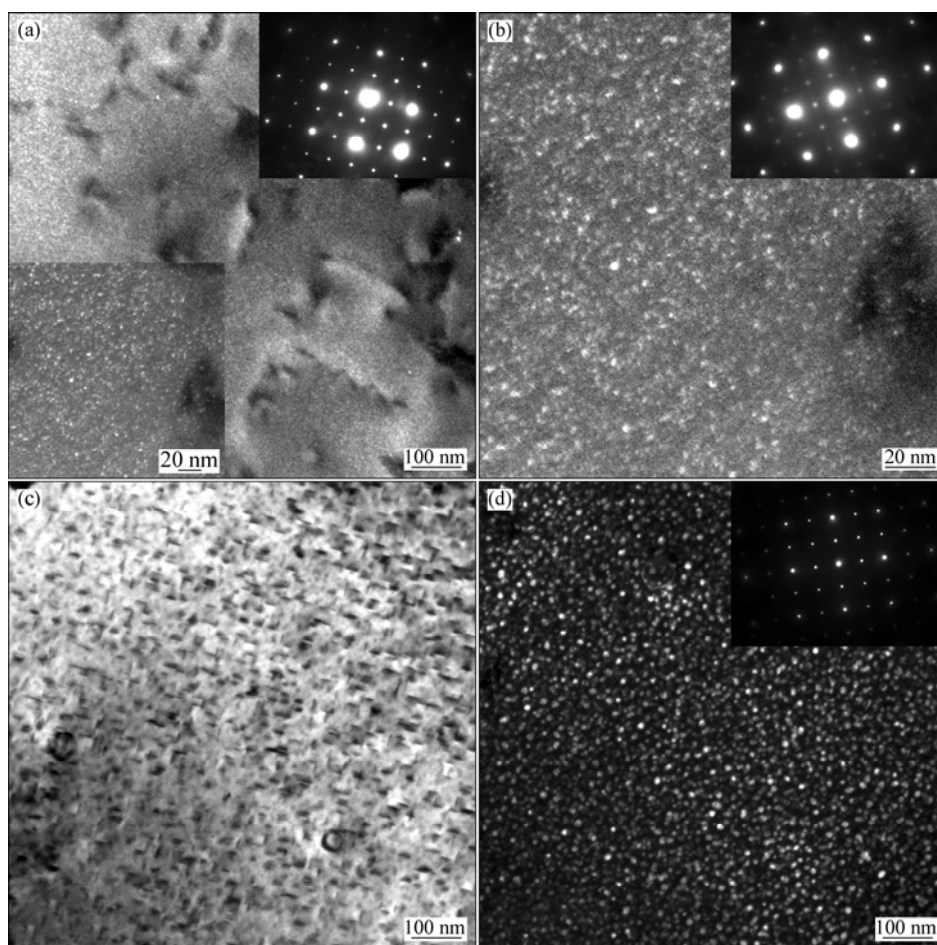


图2 合金在T6状态下欠时效(8 h)的TEM像

Fig.2 TEM images of alloys in under-aged for 8 h under T6 condition: (a) Alloy 1, $b=(001)_\alpha$; (b), (c) Alloy 2, $b=(001)_\alpha$; (d) Alloy 3, $b=(001)_\alpha$

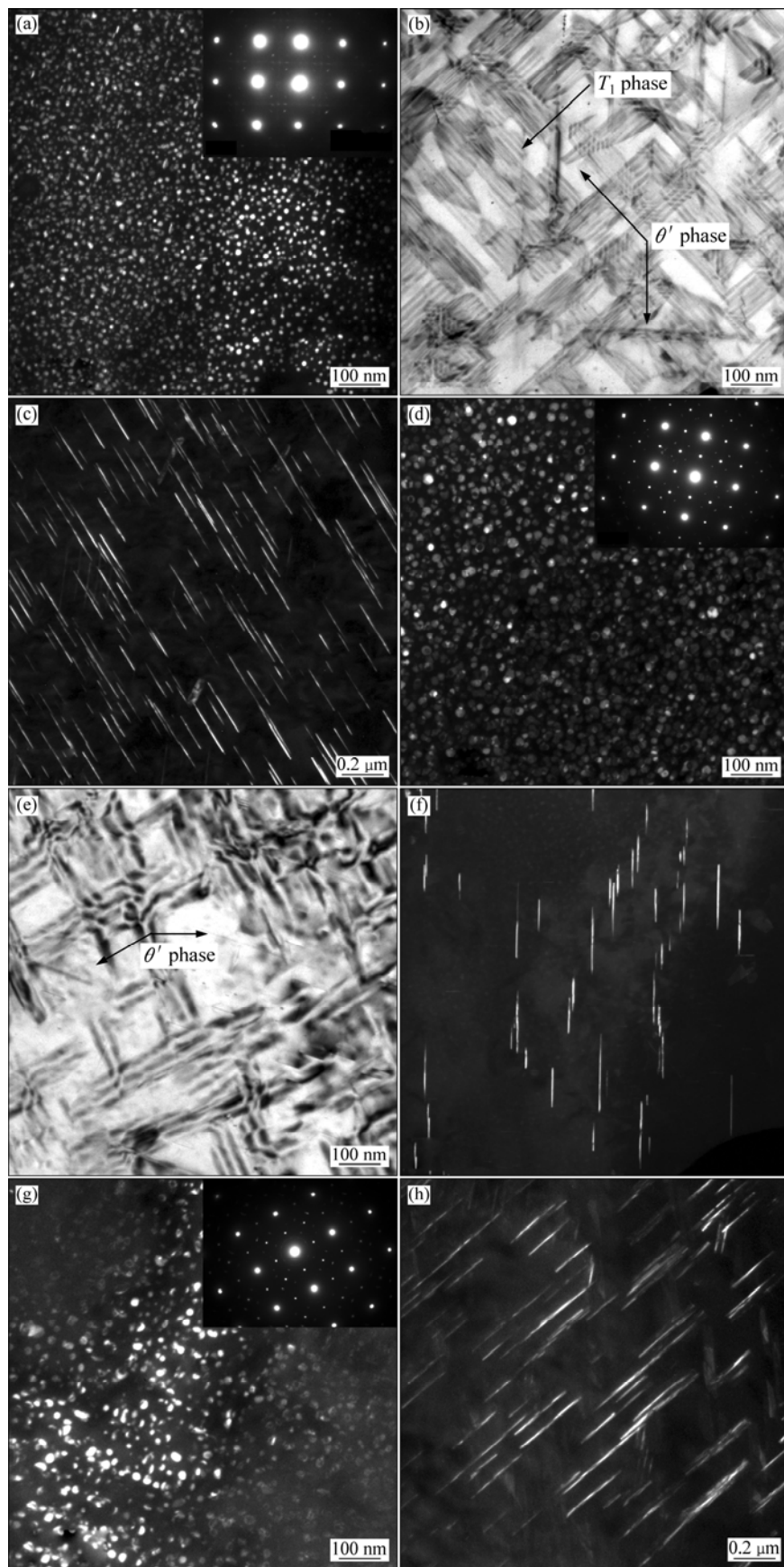


图 3 合金在 T6 状态下峰值时效的 TEM 像

Fig.3 TEM images of alloys under peak-aged T6 condition: (a), (b), (c) Alloy 1; (d), (e), (f) Alloy 2; (g), (h) Alloy 3; (a), (b), (d), (e), (g): $b=(001)_\alpha$; (c), (f), (h): $b=(112)_\alpha$

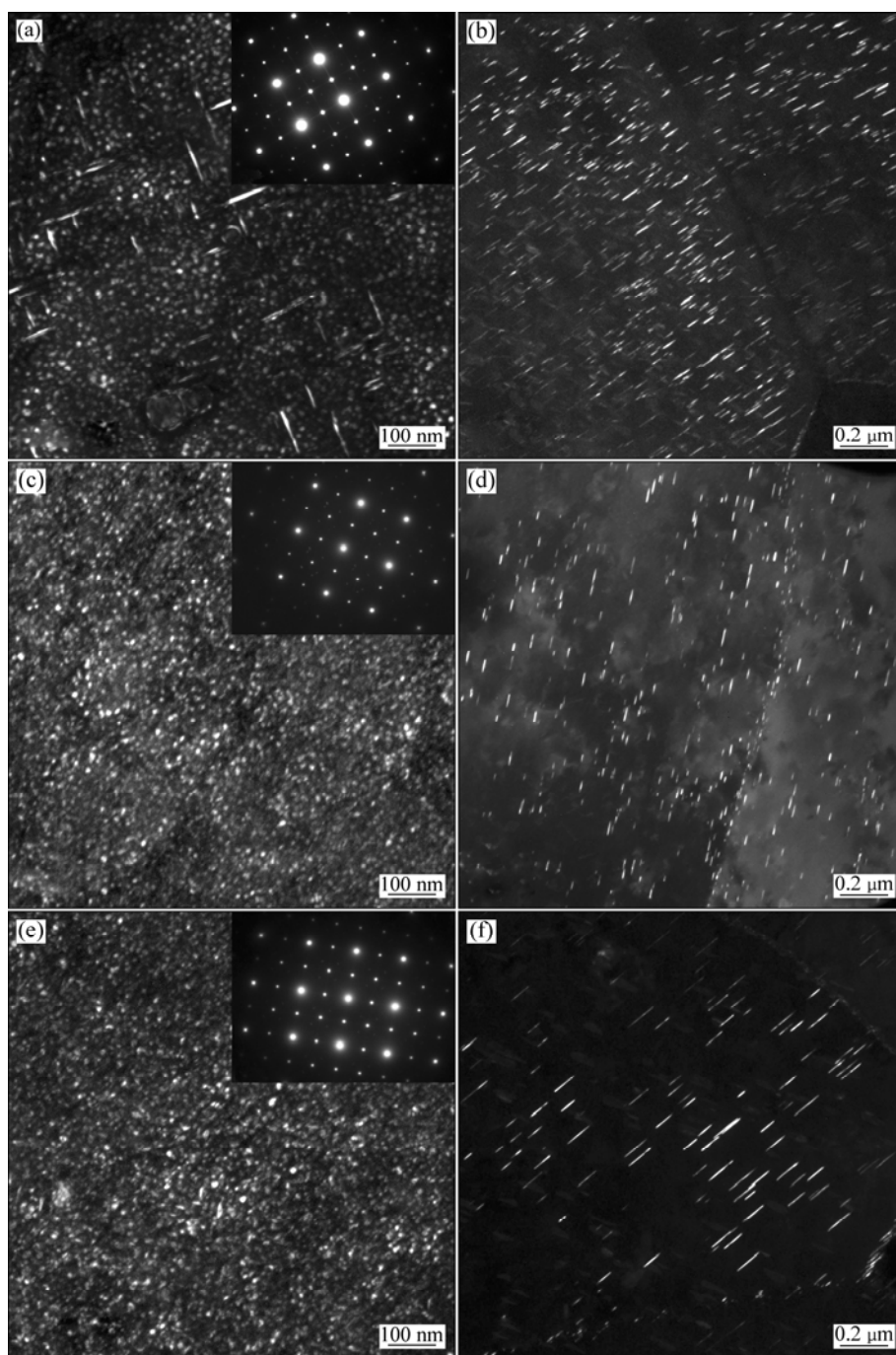


图 4 合金在 T8 状态下峰值时效的 TEM 像

Fig.4 TEM images of alloys in peak-aged under T8 condition: (a), (b) Alloy 1; (c), (d) Alloy 2; (e), (f) Alloy 3; (a), (c), (e): $b=(001)_{\alpha}$; (b), (d), (f): $b=(112)_{\alpha}$

T_1 相的析出密度低于合金 1 的(见图 4(b)和(d))。在 T8 态, 合金 2 中未观察到 θ' 相(见图 4(c)中衍射花样), 说明预拉伸变形在促进 T_1 析出的同时使 θ' 相的析出在一定程度上受到了抑制。含 Zn 的合金 3 也在时效过程中析出大量的 δ' 相和 T_1 相。但 T_1 相的密度较合金 1 的低, 且比合金 1 中的 T_1 更为粗大。和 T6 态相比, 3 种实验合金在 T8 峰时效析出的 δ' 相和 T_1 相都更加细

小、弥散。这表明时效前的预拉伸变形抑制了析出相的长大粗化, 同时促进了 T_1 相的析出。

3 分析与讨论

在 Al-Cu-Li 系合金中, 析出序列和强化相的种类在很大程度上取决于 Cu 和 Li 的摩尔比和合金中所添

加的微合金化元素。对于含Cu量为2%~5%(质量分数)的铜合金,其主要析出过程大致是^[5]: α 过饱和固溶体 $\rightarrow$ GP区 $\rightarrow$ δ' 相 $\rightarrow$ T_1 相 $\rightarrow$ δ' 相 $\rightarrow$ (θ' 相) $\rightarrow$ T_1 相,强化相有 δ' 、 θ' 和 T_1 相,合金的时效强化效果来源于这几种析出相的综合强化。

在Al-Cu-Li合金中添加Mg元素,由于Mg原子与空位以及Cu原子之间有很强的交互作用,固溶淬火后容易形成许多Cu-Mg-空位组成的团簇和Cu-Mg原子对^[5],在淬火之后时效早期,这些复合团簇和原子对形成溶质偏聚区,这种成分上的起伏将成为富Cu的GP区的形核位置^[6],并促使Cu原子不断向形核区扩散而形成GP区,因为原子半径比Al小的Cu原子向原子半径比Al大的Mg原子扩散聚集有利于减小原子半径差异造成的晶格畸变^[7-8]。对比合金1、2和3的欠时效TEM像,证实含Mg的合金1和2在时效早期都析出GP区。随着时效时间的延长,在时效早期形成的GP区逐渐转变成了 θ'/θ 相,因此可以观察到合金1和2在峰值时效析出了 θ' 相。这些说明了Mg的添加能促进GP区和 θ' 相的析出,所以含Mg的合金1和2析出相中都含有 θ' 相。

从合金峰值时效的TEM像中可看出,在T6态下,含Zn的合金1和3比不含Zn的合金2在峰值析出的 T_1 相明显多一些,由此说明Zn的添加可以促进 T_1 相的形成。Zn的添加降低了Li在Al基体中的溶解度^[9],且Zn原子在Al中具有很大的溶解度,这些大溶解度的固溶原子聚集在密排的 $\{111\}_\alpha$ 面上能降低铝合金的层错能,有利于形成大量层错,为 T_1 相的形核提供优越的形核位置^[10-12]。因此,合金1和3析出的 T_1 相较合金2的多。KERTZ等^[13]在研究C458合金的局部腐蚀敏感性时发现,晶界析出的 T_1 相中含有Zn原子;GABLE等^[14]利用定性EDS分析测试技术对晶内 T_1 相及其周围250 nm范围进行元素扫描,发现 T_1 相中都含有Zn元素,这些都表明Zn的加入对 T_1 相的析出有一定的促进作用。

本研究中同时含Mg和Zn的合金1在T6态时强度明显高于只含Mg的合金2和只含Zn的合金3,析出的 T_1 相也明显多于合金2和3。这说明Zn和Mg的同时添加,两者之间可以产生强烈的交互作用。有研究^[10]认为Al-4Cu-1Li合金中加入少量Zn,其作用类似于低含量Ag的添加,除降低Al合金的层错能之外,Zn与Mg之间会产生类似于Mg和Ag之间的作用,形成大量Zn-Mg原子对和Zn-Mg-空位组成的团簇,大量的空位被原子对和团簇捕获,使得Cu和Li原子扩散所需的空位大量减少,减少了 δ' 相析出长大

所需的Li原子,抑制了 δ' 相的长大粗化。由于保留了生成 T_1 相所需的Cu和Li原子,同时Zn-Mg团簇类似于Ag-Mg团簇有促进 T_1 相形核的作用,所以,合金1较合金2和3的 δ' 相更小;且析出更多的 T_1 相。

在T8状态下,析出的 T_1 相数量明显多于T6处理。这是因为预拉伸变形引入大量的位错,为 T_1 相的形核提供了大量的非均匀形核位置,促进了 T_1 相的析出^[15-16],并抑制 T_1 相的长大,使得 T_1 相均匀、细小,密度增大。同时,由于 T_1 和 θ' 相之间的竞争析出关系,使得合金2的 θ' 相的析出在一定程度上受到抑制^[17]。由于预拉伸变形引入的大量位错既可作为 T_1 形核的有利位置,又可以成为空位湮没的陷阱^[18],大量的空位被湮没,减少了Mg和Zn元素与空位的结合,进而削弱了Mg和Zn元素对合金析出相的影响,从而使T8状态下,强化相的析出更多地受位错的支配。

4 结论

1) 2099合金在T6态峰时效条件下强化相主要为大量的 δ' 相和较多的 T_1 相及少量的 θ' 相;T8时效态下主要为 δ' 相和 T_1 相,还有少量的 θ' 相。

2) T6时效工艺条件下,在实验合金中单独添加少量Mg在时效早期促进GP区析出,进一步时效至峰值时转变为 θ' 相;单独添加少量Zn促进 T_1 相的析出并抑制 T_1 相的粗化;Zn和Mg同时添加产生强烈的交互作用,促进 θ' 相和 T_1 相析出的同时抑制 δ' 相的粗化。

3) T8状态下时效前的预拉伸变形对 T_1 相的析出有更大的促进作用,削弱了Mg和Zn元素对强化相析出的影响,从而缩小3种合金在峰值时效后的强度差值。

REFERENCES

- [1] DU Yu-xuan, ZHANG Xin-Ming, YE Ling-Ying. Superplastic behavior of Al-Cu-Li based alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S3): s1379-s1382.
- [2] VANDERKOOI D C, PARK W, HILTON M R. Characterization of cryogenic mechanical properties of aluminum-lithium alloy C458[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(11): 1185-1190.
- [3] 鲁 隽. 用先进结构和材料打造A380[J]. 国际航空, 2004(1): 41-42.
- [4] LU Juan. Advanced structures and materials of A380[J]. International Aviation, 2004(1): 41-42.
- [4] 郑子樵, 黄碧萍, 尹登峰. 微量Ag和Mg在2195合金中的合

- 金化作用[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(1): 42-45.
- ZHENG Zi-qiao, HUANG Bi-ping, YIN Deng-feng. Alloying role of micro-Ag and Mg in 2195 alloy[J]. Journal of Central South University of Technology, 1998, 29(1): 42-45.
- [5] JOHN L. Advanced aluminum and hybrid aerostructures for future aircraft[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521: 377-382.
- [6] HIROSAWA S, SATO T, KAMIO A. Effects of Mg addition on the kinetics of low-temperature precipitation in Al-Li-Cu-Ag-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 242: 195-201.
- [7] HIROSAWA S, SATO T. Atomistic behavior of micro-alloying elements in phase decomposition of Al based alloys[J]. Materials Science Forum, 2002, 396: 649-654.
- [8] BAKAVOS D, PRANGNELL P, EBERL F. The effect of silver on microstructural evolution in two 2xxx series Al-alloys with a high Cu: Mg ratio during ageing to a T8 temper[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491: 214-223.
- [9] 蒋晓军, 邓文, 桂全红. Zn对Al-Li-Cu-Mg-Zr合金时效组织过程的影响[J]. 金属学报, 1993, 29(12): 527-532.
- JIANG Xiao-Jun, DENG Wen, GUI Quan-hong. Effect of Zn on aging response of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(12): 527-532.
- [10] 陈志国, 范云强, 郑子樵, 李艳芬. 微量Zn对Al-Cu-Li-Mg合金时效特性与微观组织的影响[J]. 矿冶工程, 2005, 25(1): 56-59.
- CHEN Zhi-guo, FAN Yun-qiang, ZHENG Zi-qiao, LI Yan-fen. Effects of small addition of zinc on aging characteristics and microstructure of Al-Cu-Li-Mg[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(1): 56-59.
- [11] CASSADA W A. Effect of plastic deformation on $Al_2CuLi(T_1)$ precipitation[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22: 299-306.
- [12] 尹登峰, 余志明, 陶颖, 易丹青. Zn对2195铝锂合金显微组织和拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1036-1038.
- YIN Deng-feng, YU Zhi-ming, TAO Ying, YI Dan-qing. Effect of trace Zn addition on microstructure and mechanical properties of 2195 Al-Li alloy[J]. Rare Metal and Engineering, 2005, 34(7): 1036-1038.
- [13] KERTZ L E, GOUMA P I, BUCHHEIT R G. Localized corrosion susceptibility of Al-Li-Cu-Mg-Zn alloy AF/C-458 due to interrupted quenching from solutionizing temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 2561-2573.
- [14] GABLE B M, PANA M A, SHIFLET G J. The role of trace addition on the T_1 coarsening behavior in Al-Li-Cu-X alloys[J]. Materials Science Forum, 2002, 396(2): 699-704.
- [15] 尹登峰, 郑子樵, 余志明. 微量Sc对2195铝锂合金应变时效态的显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 611-615.
- YIN Deng-feng, ZHENG Zi-qiao, YU Zhi-ming. Effect of trace Sc addition on microstructure and mechanical properties of heat treated 2195 Al-Li alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 611-615.
- [16] 周昌荣, 潘青林. 形变量和时效对Al-Cu-Li合金组织性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(4): 585-588.
- ZHOU Chang-rong, PAN Qing-lin. Effects of deformation and aging on microstructure and tensile property of Al-Cu-Li alloy[J]. Materials Science and Technology, 2008, 16(4): 585-588.
- [17] KUMER K S, BROWN S A, PICKENS J R. Effect of a prior stretch on the aging response of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloys[J]. Scripta Metallurgical and Materialia, 1990, 24: 1245-1250.
- [18] 袁志山, 陆政, 谢优华. 预变形对高强Al-Cu-Li-X铝锂合金组织与性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 493-496.
- YUAN Zhi-shan, LU Zheng, XIE You-hua. Effect of plastic deformation on microstructure and properties of high strength Al-Cu-Li-X aluminum-lithium alloy[J]. Rare Metal and Engineering, 2007, 36(3): 493-496.

(编辑 李艳红)