

# 时效制度对 2099 铝锂合金力学和应力腐蚀性能的影响

孔 祥, 郑子樵, 李劲风, 林 毅

(中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 采用透射电镜, 拉伸性能测试和慢应变拉伸等手段研究时效制度对 2099 铝锂合金微观组织和力学及应力腐蚀性能的影响。研究采用 1 组 T6 (175 °C/48 h) 制度和 2 组 T8 制度对试样进行处理。实验发现, T8 状态下试样的抗拉强度均高于 T6 态。同时 T8 态中双级时效制度(2.5% 预变形, 120 °C/12 h+150 °C/48 h)相比于单级时效制度(2.5% 预变形, 150 °C/48 h)具有更优异的综合性能。对 2099 合金进行应力腐蚀测试, 试样并未发生强度损失现象, 然而失效却加速。合金经过 T8 双级时效后, 抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 590 MPa、570 MPa、9.3%。

**关键词:** 2099 铝锂合金; 应力腐蚀; 热处理; 晶界; 显微组织

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3271-07

铝锂合金具有高弹性模量, 高比强度, 低密度等优点, 已成为航空航天领域理想的结构材料之一<sup>[1]</sup>。早期开发的铝锂合金, 由于其各向异性, 低韧性, 较弱的抗腐蚀性能等缺点而没有得到广泛的应用<sup>[2]</sup>。在过去的十几年时间里, 世界各国成功研制出了各项性能指标均得到提升的第 3 代铝锂合金<sup>[3,4]</sup>。这些合金在航空航天领域得到了广泛的应用, 例如飞机机身蒙皮, 下机翼蒙皮, 飞机纵梁和航天飞机燃料贮箱等。

由美铝公司于 1997 年研制成功并于 2004 年注册的 2099 合金是第 3 代铝锂合金的典型代表<sup>[5]</sup>。2099 铝锂合金具有较低的平面各向异性, 良好的延伸性, 优异的抗应力腐蚀性和韧性, 该合金挤压型材已用于 A380 机身壁板的桁条和地板梁结构等<sup>[6,7]</sup>。

已有研究表明, 通过改变合金的固溶、时效制度以及淬火速率等因素, 可影响 2099 合金的剥落腐蚀和晶间腐蚀等腐蚀性能<sup>[8-11]</sup>。但关于该合金应力腐蚀性能的研究未见详细报道, 而合金的应力腐蚀性能在飞机服役条件下是必须考虑的重要性能指标<sup>[12]</sup>。基于此, 本实验着重研究时效制度对 2099 合金应力腐蚀行为的影响以及腐蚀机制。

## 1 实 验

在实验室熔炼铸造直径为 100 mm, 高为 230 mm 的铸锭。去掉铸锭的头尾部分后, 在 540 °C 下均匀化退火 24 h, 再将铸锭挤压至直径为 16 mm 的挤压棒材,

挤压比为 32。合金中各元素含量分析值如表 1 所示。

所有试样均在 540 °C 下固溶 1 h, 然后直接水冷至室温。将固溶后的试样分为 A、B、C 3 组。A 组在固溶后, 直接在 175 °C 下时效 48 h。B 组在固溶后先对试样进行 2.5% 的预变形, 再在 150 °C 下时效 48 h。C 组试样在固溶后进行 2.5% 的预变形, 然后进行双级时效。具体的时效制度如表 2 所示。

拉伸试样从挤压棒材上切取, 并加工成平行端直径为 6 mm, 长 40 mm, 总长 90 mm 的试样。时效处理后, 用砂纸对试样进行打磨。拉伸试验在 MTS 858 万能材料试验机上进行。

表 1 2099 铝锂合金实测成分

Table 1 Measured composition of 2099 Al-Li alloy used in this study ( $\omega/\%$ )

Cu	Li	Zn	Mg	Mn	Zr	Ti	Al
2.74	1.82	0.73	0.31	0.28	0.13	0.05	Bal.

表 2 2099 合金的时效制度

Table 2 Aging treatments of 2099 alloy

Schedule	Description
A	175 °C / 48 h (T6 single aging)
B	2.5%, 150 °C / 48 h (T8 single aging)
C	2.5%, 120 °C / 12 h + 150 °C / 48 h (T8 duplex aging)

收稿日期: 2015-12-30

作者简介: 孔 祥, 男, 1990 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 电话: 0731-88830270, E-mail: xiangkong@faw-vw.com

在 Leica DMILM 光学显微镜下进行金相组织观察, 在 Quanta-200 环境扫描电镜上进行表面形貌观察以及能谱分析。微观组织观察在 TecnaiG220 透射电镜 (TEM) 上进行, 加速电压为 200 kV。微观组织成分分析在 FEI Titan 透射电镜下进行。TEM 试样取自平行端, 通过机械减薄先将试样预减薄成厚度不超过 100 μm 的薄片, 再在薄片上冲制出直径为 3 mm 的小圆片, 在 MT-PI 型双喷电解减薄仪上, 用 30% 硝酸和 70% 甲醇混合腐蚀液双喷穿孔而成。温度控制在 -25 °C 左右<sup>[13]</sup>。

采用慢应变速率拉伸试验研究合金在不同时效状态下的应力腐蚀开裂(stress corrosion crack, SCC)敏感性。试验在 LETRY 型应力腐蚀慢拉伸试验机上进行。试样平行端直径和长度分别为 3 和 36 mm。腐蚀液为 3%NaCl+0.5% $H_2O_2$  混合水溶液。腐蚀液在测试过程中

完全浸没试样平行端。在空气中和溶液中的慢应变拉伸测试均在室温下进行, 应变速率为  $4 \times 10^{-6} s^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 TEM 观察

图 1 所示的是合金在 3 种状态下析出相的 TEM 暗场照片和对应的电子衍射花样。图 1a、1b、1c 所示的是细小的球状相  $\delta'$  ( $Al_3Li$ )相均匀分布在基体中。图 1d、1e、1f 所示的是针状相  $T_1$  ( $Al_2CuLi$ )相在基体中的分布情况。比较图 1 中的照片可以发现, 在经不同时效制度处理后, 基体中  $\delta'$  相和  $T_1$  相的尺寸和密度存在差异。T6 状态下的  $\delta'$  (图 1a) 较之 T8 状态 (图 1b、1c) 要粗大且密度更小。 $T_1$  相也具有和  $\delta'$  相相同的趋势 (图 1d、1e、1f), 且  $T_1$  相的这种变化更为明显。T8 双级时效与单级时效相比,  $\delta'$  和  $T_1$  相都更细小均匀地分布在基体中。

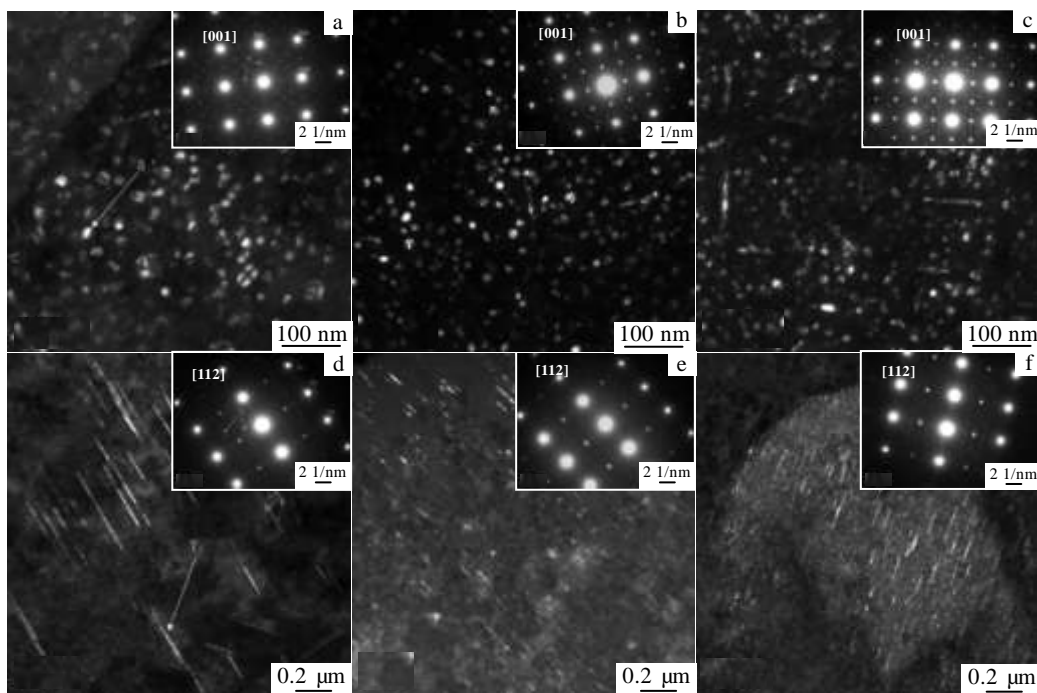


图 1 3 种制度下时效合金的 TEM (暗场) 像和电子衍射花样

Fig.1 TEM dark field images of aged alloys in three different schedules and the corresponding SAD patterns of  $[001]_{Al}$  and  $[112]_{Al}$ : (a, d) schedule A; (b, e) schedule B; (c, f) schedule C

图 2 所示的是 3 种状态下合金晶界的 TEM 明场相照片。通过人工时效, 晶界上均有析出相析出。在 A 制度下 (图 2a), 晶界上的析出相呈连续析出状态。但在 B 和 C 制度下 (图 2b、2c), 晶界上的析出相不连续分布, 同时图 2c 中的析出相比较之图 2b 的要更为密集。

### 2.2 拉伸结果

图 3 所示为 3 种状态下合金的室温拉伸结果。试样在 T8 状态下可以获得最高的强度, 其屈服和抗拉强度分别为 570 和 590 MPa。屈强比为 0.97, 接近于 1。同为 T8 状态, 单级时效和双级时效在强度上并没有表现出明显差异。试样在 T6 状态下强度最低。屈服和抗拉强度分别为 477 和 542 MPa。对 T8 态和 T6 态试样进行比较发现, 即使 T6 状态下屈强比下降到

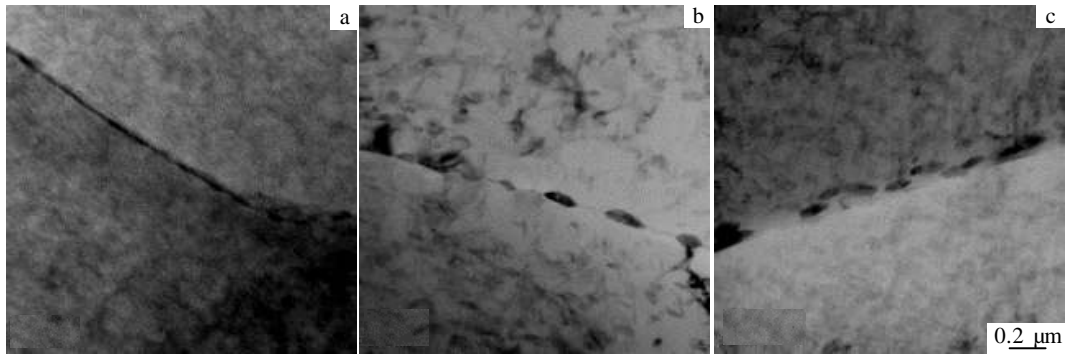


图2 3种制度时效合金晶界的TEM明场像

Fig.2 Bright field TEM microstructures of aged alloys in three different schedules: (a) schedule A, (b) schedule B, and (c) schedule C

0.88, 但屈服强度和抗拉强度分别只有 T8 态的 84% 和 92%。材料的屈服强度下降将近 100 MPa, 抗拉强度也下降了将近 50 MPa。A 组试样, 延伸率为 6.8%, 而 B 组和 C 组试样, 材料的延伸率分别可以达到 7.9% 和 9.4%。由此可见, 相较于 T6 状态, 合金经 T8 时效处理可以获得更优的综合性能, 强度和延伸率均得到了提高。这是因为在时效前对试样引入了 2.5% 的预变形量, 增加了合金中位错的密度, 位错的引入有利于 T<sub>1</sub> 相在基体中形核, 而 T<sub>1</sub> 相作为铝锂合金中最主要的强化相, 其数量的增多势必导致合金强度的全面提升。同时由于 T<sub>1</sub> 相在基体中细小均匀分布, 有利于分散滑移, 使得材料塑性提高<sup>[14]</sup>。同为 T8 状态下的 2 组时效试样 (B 组和 C 组), 虽然他们在强度上几乎没有差别, 但是在延伸率方面却存在明显的差异。C 组试样的延伸率要明显优于 B 组试样。由此可见, C 制度下, 试样先在适当的温度下 (120 °C) 保持 12 h, 然后再转至更高的时效温度, 对合金延伸率的提高是有利的。对于这种由低温到高温的人工时效而言, 第 1 步的低温时效是有效的形核阶段, 而高温时效则促进这些相粗化和长大。相对温和的时效过程能有效避免析出相的过分粗化和长大, 正是基于此机制, 才使得 C 组合金获得了最为优异的综合性能。

### 2.3 应力腐蚀开裂行为

对不同时效状态下的合金在腐蚀液中进行慢应变拉伸, 并与空气中的慢应变拉伸结果进行对比。3 种状态下合金试样在空气中和腐蚀液中抗拉强度与断裂时间的关系如图 4 所示。在材料达到屈服之前, 3 种状态下的合金试样在空气和腐蚀液中的拉伸曲线轨迹几乎一致。当达到屈服之后, 情况发生了变化。在 B 制度下, 试样在达到屈服后不久便断裂失效了 (图 4b)。在 A、C 两组制度下, 试样在屈服后仍维持了一段时间然后才失效。

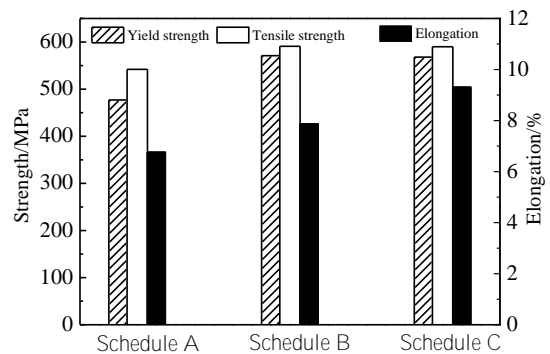


图3 3组时效合金的力学性能

Fig.3 Mechanical properties for aged alloys in three schedules

由图 4 还可以看出, 不论合金试样在哪种状态下, 其在腐蚀液中的抗拉强度与在空气中的抗拉强度相比, 并未发生损失。但其失效时间却存在明显区别。可以发现, 试样在空气中拉伸所持续的时间是其在腐蚀环境下拉伸所能持续时间的近 2 倍。

合金的应力腐蚀敏感性可以用试样在易腐蚀环境中与空气中实验结果的比值来表征。如抗拉强度比和试验时长比等。数值从 1→0, 应力腐蚀敏感性渐增。对慢应变拉伸 (SSRT) 所获得的各项性能指标加以处理, 得到的  $I_{SSRT}$  指数, 较单项力学性能指数能更好地反映应力腐蚀敏感性, 常作为判据。

$$I_{SSRT} = 1 - \frac{\sigma_{fw} \cdot (1 + \delta_{fw})}{\sigma_{fa} \cdot (1 + \delta_{fa})} \quad (1)$$

式中,  $\sigma_{fw}$ —腐蚀介质中的断裂强度 (MPa);  $\sigma_{fa}$ —空气中的断裂强度 (MPa);  $\delta_{fw}$ —腐蚀介质中的断裂伸长率 (%);  $\delta_{fa}$ —空气中的断裂伸长率 (%)。  $I_{SSRT}$  从 0→1, 表示应力腐蚀断裂敏感性渐增。3 种状态下试样应力腐蚀敏感性的各项指标如表 3 所示。由 3 组试样  $I_{SSRT}$  值可知, C 组试样应力腐蚀敏感性最低 ( $I_{SSRT}=0.057$ )。

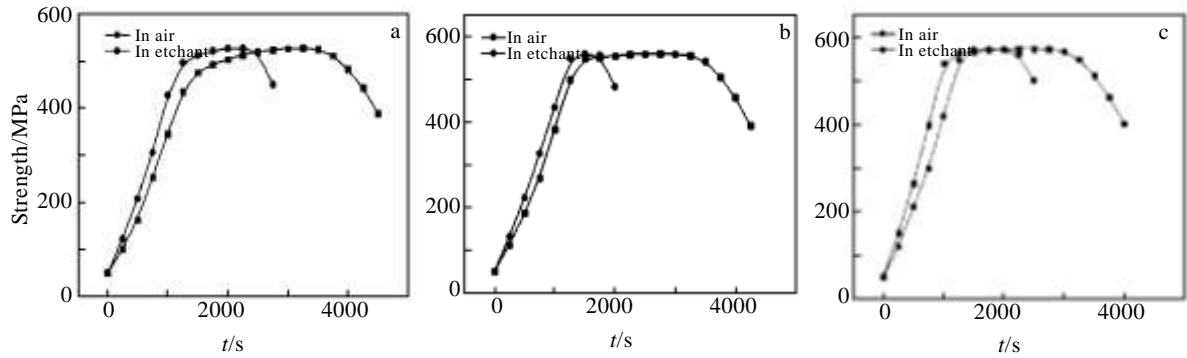


图 4 不同时效制度下合金应力腐蚀拉伸性能与时间的关系

Fig.4 Stress versus time curves of 2099 alloy in air and etchant under different conditions: (a) schedule A, (b) schedule B, and (c) schedule C

表 3 3 组试样的抗拉强度比、试验时长比和  $I_{SSRT}$

Table 3 Tensile strength ratio, testing period ratio and  $I_{SSRT}$  in three schedules

Schedule	Tensile strength ratio	Duration ratio	$I_{SSRT}$
A	0.988	0.591	0.073
B	0.998	0.431	0.084
C	0.994	0.626	0.057

图 5 所示为 3 种时效制度下合金试样在腐蚀液中浸泡拉伸后表面的 SEM 照片。不同时效制度下的合金，经过腐蚀和应变的双重作用，试样表面展现出不同程度的裂纹。B 组试样中的裂纹程度相较于其他 2 组试样要更加粗糙且密集。同时在 3 种制度下的试样表面观察到一些亮点。对 A 组试样中的这些亮点和普通表面进行能谱分析，结果如图 6 所示。构成这些亮点和腐蚀表面的元素主要为 Al 和 O，而主要差别是其

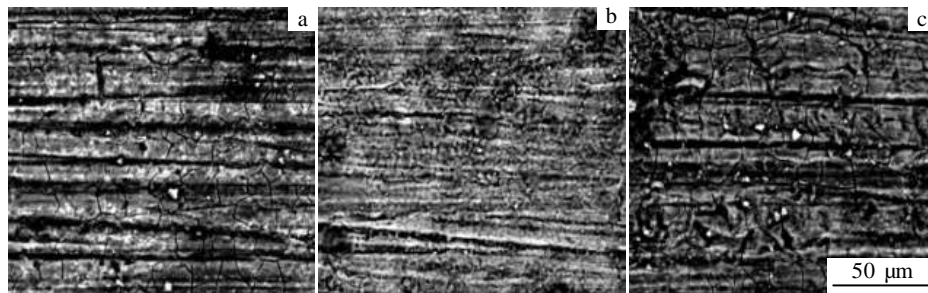


图 5 3 组时效合金应力腐蚀拉伸后表面的 SEM 照片

Fig.5 SEM surface micrographs of alloy in three different schedules after stress corrosion tension: (a) schedule A, (b) schedule B, and (c) schedule C

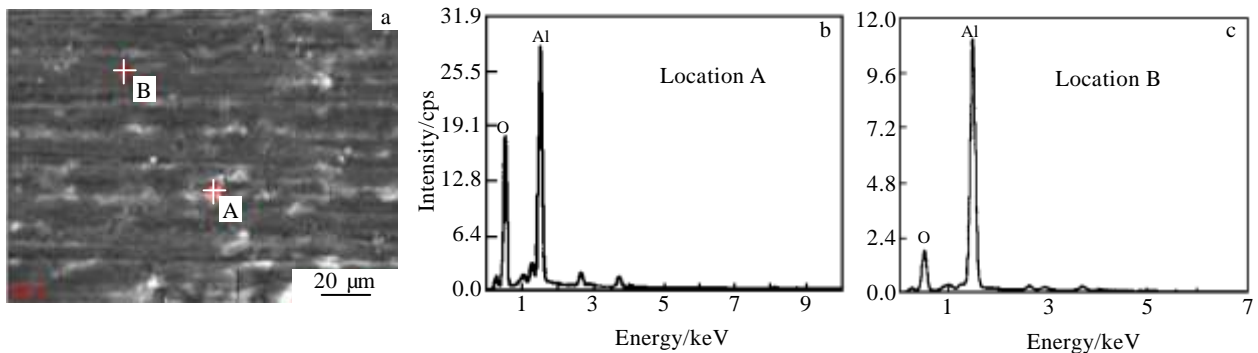


图 6 A 组试样表面的 SEM 照片和能谱分析

Fig.6 SEM surface micrograph of schedule A alloy (a), EDX spectra of bright spot at location A (b), and EDX of alloy surface at location B (c)

含量不同。亮点中的 O 元素含量明显高于一般腐蚀表面。在样品表面确实发生了氧化,而这层氧化膜阻隔了腐蚀液和金属面之间的直接接触。

图 7 和 8 所示是 A 组和 C 组试样的晶界高角环形暗场 (high-angle annular dark-field, HAADF) STEM 照片以及对应的元素面扫照片。从图 7 和 8 可知,在这 2 种状态下均发生了 Cu 元素和 Zn 元素的晶界偏聚现象。元素面扫结果表明,在 A 制度下,晶界的富铜层的连续性明显优于 C 组的情况,这也与图 2a、2c 的观察结果吻合。这 2 种制度下晶界的富铜层厚度均

在纳米级别。晶界的这种连续的纳米级富铜层将使晶界在腐蚀过程中遭受连续楔形腐蚀攻击<sup>[15]</sup>。根据之前的文献报道,这种富铜层不能仅以 Cu 元素单质情况存在<sup>[15]</sup>。因此可以假设在 A 组的情况下,晶界上形成了连续析出相。而在图 8 中,晶界析出相变得不连续。这些晶界上的析出相很有可能是  $T_1$  或者  $T_2$ 。同时 Zn 可能融入晶界上析出的  $T_1$  相,从而改变  $T_1$  相的化学电位进而提高合金的抗腐蚀性能<sup>[16]</sup>。B 组的情况与 C 组类似。

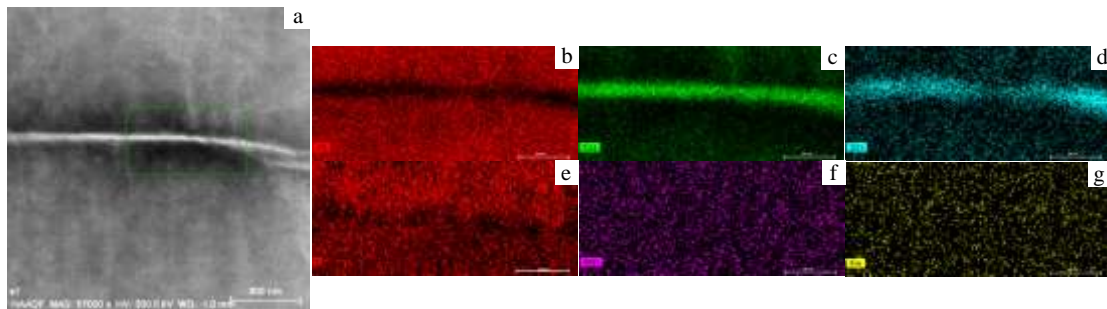


图 7 A 组合金的 STEM 观察结果

Fig.7 STEM and EDX analysis of schedule A alloy: (a) HAADF micrograph of grain boundary; elemental maps corresponding to the marked rectangular area: (b) Al, (c) Cu, (d) Zn, (e) Mg, (f) Mn, and (g) Fe

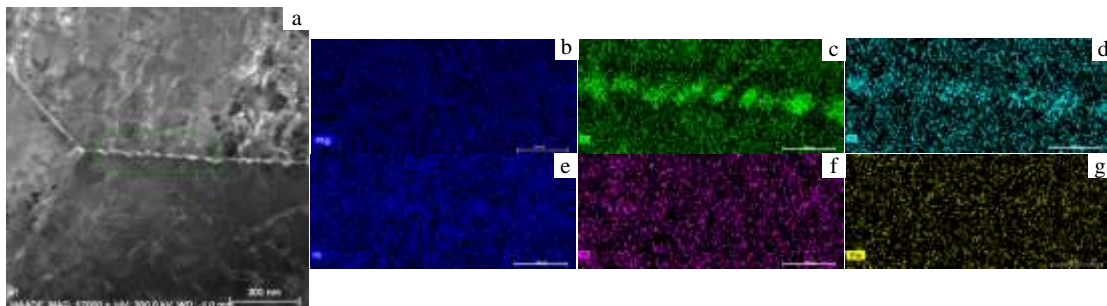


图 8 C 组合金的 STEM 观察结果

Fig.8 STEM and EDX analysis of schedule C alloy: (a) HAADF micrograph of grain boundary; elemental maps corresponding to the marked rectangular area: (b) Al, (c) Cu, (d) Zn, (e) Mg, (f) Mn, and (g) Fe

### 3 分析与讨论

关于铝合金的应力腐蚀裂纹萌生机理大致可以分为 2 类: 阳极溶解 (AD) 和吸氢脆化 (HE)<sup>[17]</sup>。Holroyd 和 Scamans 以及 Kim 和 Wilde 等人的研究结论表明, 2 系铝合金更适宜利用 AD 腐蚀机制来解释<sup>[18]</sup>。同样, Buis 和 Schijve 在研究 2090 合金时也得到了相似的结论<sup>[19]</sup>。

AD 机制的核心就是膜破裂。在这种机制下, 试

样在应力的作用下会导致表层的腐蚀产物 (腐蚀膜) 发生断裂, 将未腐蚀的金属表面裸露在腐蚀环境中。裸露的金属表面在腐蚀环境中腐蚀溶解, 在膜破裂处形成新的腐蚀膜。这种膜破裂后在原位继续腐蚀出新膜的过程不断交替直至合金试样最终失效<sup>[20]</sup>。腐蚀作为一种破坏材料的方式, 通常只发生在材料表面或者表面一定深度的范围之内。因此材料内部微观组织结构没有什么改变。由图 4 所示, 在拉伸测试前期, 即弹性变形阶段, 不论试样是在空气中还是腐蚀溶液中



拉伸，抗拉强度随时间变化趋势相当吻合。在拉伸过程中，试样为了满足体积守恒定律，不仅仅受到轴向的拉应力，同时还受到了来自截面方向的应力，而这种应力在试样表面尤为突出。表层的腐蚀膜即是在这两种应力的共同作用下开裂脱落，将未腐蚀的金属表面裸露在腐蚀环境中。材料是否具有有良好的抗腐蚀性能，一方面由材料本身的属性决定，另一方面则是材料能否在腐蚀过程中在试样表面形成一层不易脱落的钝化膜，将未腐蚀金属与腐蚀环境很好地隔绝开来。在本实验中，试样并没有发生强度损失，这在很大程度上要归功于试样表面膜的形成，为未发生腐蚀的金属提供保护。在图 5b 中，B 组试样的表面裂纹相较于其他两组试样要显得更粗化也更密集，所以拉伸表现不如其他 2 组试样。钝化膜的形成，同时膜在拉伸过程中表现出的良好的附着性，很好地保护了合金不受腐蚀，进而延缓了腐蚀的进程。

当钝化膜开裂时，试样内部未发生腐蚀的金属与腐蚀液直接接触并发生晶间腐蚀，从内部破坏试样的结构。因此晶间腐蚀也影响试样的应力腐蚀性能。根据图 7、8，对 A 组和 C 组试样的晶间微观腐蚀机制做出假设，示意图如图 9 所示。A 组的情况是，因为晶界上的富铜层和连续析出相相比于周围的溶质贫乏区具有更低的电势，在腐蚀过程中充当阴极。同时因为析出相连续，腐蚀可以很容易地沿着贫溶区扩散发展。又因为较高的人工时效温度，晶粒内部的析出相也更为粗化，导致晶粒内部成分相对不均匀。所以腐蚀也会围绕晶粒内粗大相进行。而 C 组的情况是，富铜层和析出相断续分布在晶界。而晶界上的这种结构有利于延缓腐蚀，随晶界周围贫溶区的扩散，有助于提高合金的抗腐蚀性能。B 组的晶界情况与 C 组类似，但是拉伸结果却相差甚远，亦可佐证试样表面的钝化膜的形貌和性质对腐蚀确实存在很大影响。

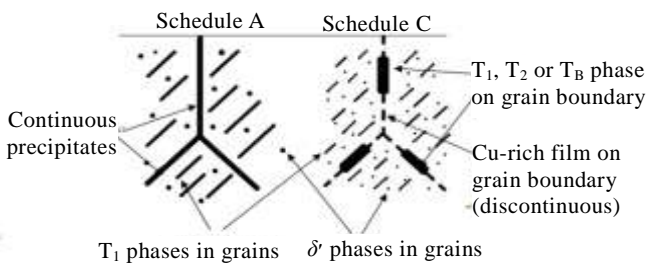


图 9 合金时效制度 A 和 C 的微观腐蚀机制示意图

Fig.9 Conceptual sketch of alloy in schedule A and C on the microstructure and the corrosion mode

## 4 结 论

1) 预变形有助于提高合金强度，随后的双级时效

可使合金获得更优越的综合性能。C 制度下（预变形 2.5% 后接 120 °C/12 h + 150 °C/48 h），其抗拉强度，屈服强度和延伸率分别为 590，570 MPa 和 9.3%。在此制度下，合金基体内存在大量细小且弥散的强化相  $T_1$  和  $\delta'$  相。

2) 合金晶界处发生了 Cu、Zn 富集的情况。A 制度下的晶界形成连续析出相，而 B 组和 C 组晶界上的析出相不连续分布。

3) 合金表现出良好的抗应力腐蚀性。在 3 种时效状态下，合金均未发生强度损失。但失效时间却大幅下降到空气中的 1/2 左右。合金在 C 组状态下呈现了最优的抗应力腐蚀性。其  $I_{RRST}$  为 0.057。

## 参考文献 References

[1] Kertz J E, Gouma P I, Buchheit R G. *Metal Mater Trans A*[J], 2001, 32A: 2561

[2] Carrick D M, Hogg S C, Wileox G D. *Materials Science Forum*[J], 2013, 765: 629

[3] Jain V K, Jata K V, Rioja R J *et al. Mater Proc Technol*[J], 1998, 73: 108

[4] Yin Dengfeng(尹登峰), Zheng Ziqiao(郑子樵). *Materials Review(材料导报)*[J], 2003, 17(2): 18

[5] Romios M, Tiraschi R, Parrish C *et al. JMEPEG*[J], 2005, 14: 641

[6] Warner T. *Sci Mater Forum*[J], 2006, 519-521: 1271

[7] Rioja R J, Warren C J, Goodyear M D *et al. Mater Sci*[J], 1997, 242: 255

[8] Rosalbino F, Angelini E, Negri S D *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13(1): 55

[9] Xiaodong L, Frankel G S, Zoofan B, *Corrosion Science*[J], 2004, 46: 405

[10] Xu Guodong(徐国栋), Wang Yongxin(王永欣), Chen Zheng(陈 铮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(1): 72

[11] Zhang Fei(张 飞), Shen Jian(沈 健), Yan Xiaodong(闫晓东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(6): 1312

[12] Ward N, Tran A, Abad A *et al. JMEPEG*[J], 2011, 20: 989

[13] Ma Y, Zhou X, Thompson G E *et al. Mater Chem Phys*[J], 2011, 126: 46

[14] Jiang Na, Zheng Ziqiao. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 1999, 9(4): 694

[15] Svenningsen G, Larsen M H. *Corrosion Science*[J], 2006, 48(6): 1528

[16] Rioja R J, Liu J. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J],

2012, 43(9): 3325

*Engineering A*[J], 1997, 238(2): 293

[17] Zhao Peng(赵 鹏), Su Yan(苏 艳). *Equipment Environmental Engineering*(装备环境工程)[J], 2016, 13(1): 130

[19] Buis A, Schijve J. *Corrosion*[J], 1992, 48: 898

[20] Newman R C. *Corrosion Science*[J], 1985, 25: 341

[18] Najjar D, Magnin T, Warner T J. *Materials Science &*

## Effects of Aging Treatment on Mechanical and Stress Corrosion Properties of 2099 Alloy

Kong Xiang, Zheng Ziqiao, Li Jinfeng, Lin Yi

(Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering of Ministry of Education,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The influence of the aging treatment on microstructures, mechanical and stress corrosion properties of 2099 Al-Li alloy was investigated by transmission electron microscopy, tensile properties measurement and slow strain rate tests. There were one T6 temper and two T8 tempers in this study. The results show that both the tensile strengths in T8 tempers are higher than that in T6 temper. With pre-deformation before the aging treatment, the dislocation density increases; therefore the number of T<sub>1</sub> precipitates increases in matrixes. Meanwhile, the duplex aging in T8 temper causes better comprehensive property. In the slow strain rate test of 2099 alloy, the loss of strength does not happen. However, compared with samples tested in air, the failure time rapidly decreases when samples are tested in aqueous solution. The tensile strength, yield strength and elongation of the alloy under the T8 duplex aging condition are 590, 570 MPa, and 9.3%, respectively. 2099 alloy has excellent stress corrosion resistance and no stress loss occurs.

**Key words:** 2099 Al-Li alloy; stress corrosion; heat treatment; grain boundary; microstructure

---

Corresponding author: Kong Xiang, Candidate for Master, School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88830270, E-mail: 286678002@qq.com