

Ag, Mg 合金化对 Al-Cu-Li 合金时效特性和显微组织的影响

王瑞琴, 郑子樵, 陈圆圆, 李世晨, 魏修宇

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 通过力学性能测试和显微组织观察研究微量 Ag 和 Mg 对 Al-3.5Cu-1.0Li 合金时效特性和显微组织的影响。结果表明: 在 175 °C 时效时, 单独加 Ag 不影响合金的时效硬化效果, 析出物形貌与 Al-Cu-Li 合金相似, 峰值时效状态下均析出较粗大的 T1 相和 θ' 相; 单独加 Mg 加快 Al-Cu-Li 合金的时效响应, 提高合金的时效硬化效果, 时效时析出 GP 区, θ' 相和 T1 相; Ag 和 Mg 同时添加的 2050 合金中, T1 相的析出速度加快, 析出密度增大, 并以 T1 相为主要强化相, 时效强化效果最大。Ag, Mg 添加对合金的不同影响可通过溶质原子与空位、溶质原子与溶质原子之间的相互作用来解释。

关键词: 2050 合金; Ag; Mg; 合金化; 时效特性; 显微组织

中图法分类号: TG 146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0622-05

Al-Cu-Li-Zr 系合金是铝锂合金中应用最为广泛的合金系, 20 世纪 80 年代初, 美国 Martain Marieta Corp 开发了高强高韧可焊 Weldalite 049 系列合金, 该系合金成分中除 Cu、Li 之外, 还含有少量 Ag 和 Mg。属于 049 合金系列的 2195 合金已成功用于美国航天飞机的燃料储箱, 减轻储箱质量 3.6 t, 取得很大效益。进入 21 世纪后, 为了满足未来航空航天领域的新要求, Alcan 公司于 2004 年在美国铝业协会注册了一种新的 Weldalite 系列合金 2050, 它是一种高强高韧、耐蚀、耐热, 且具有低密度和低疲劳裂纹扩展速率的合金, 可制成厚板用于取代 7050 合金作为飞机机身壁板整体结构件^[1]。与 7050 合金相比, 2050 合金具有更低密度和更高的抗疲劳性能, 并可获得 5% 的减重效果^[2], 据报道 2050 合金已用于空中客车公司的最新

大型运输机 A380-800 和 A380-800F。国外没有 2050 合金的详细公开报道, 在国内, 作者所在的课题组率先开展了 2050 合金的研究, 本文报道了 2050 合金在时效过程中的硬化特性、微观组织演变和拉伸性能, 并分析了 Ag 和 Mg 的合金化作用机制。

1 实验方法

实验合金在 LiCl+LiF 熔剂保护下熔炼, 在 Ar 气保护下浇铸。合金的化学成分分析值如表 1 所示。铸锭在 450 °C, 16 h+500 °C, 18 h 双级均匀化处理后经过切头、铣面、热轧和冷轧等工序而获得 2 mm 厚的板材。试样在盐浴炉中经过 525 °C, 1 h 固溶处理之后淬入冷水中, 随后立即在恒温箱中时效不同时间, 时效温度为 175 °C。

表 1 实验合金的化学成分分析结果

Table 1 Measured chemical composition of the experimental alloys (wt%)

Alloy	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Mn	Al
A(Ag,Mg-free)	3.44	0.99	-	-	0.12	0.19	Bal
B(Ag added)	3.40	1.03	-	0.46	0.12	0.25	Bal
C(Mg added)	3.46	0.96	0.35	-	0.12	0.25	Bal
2050 (Mg+Ag added)	3.46	0.93	0.32	0.46	0.12	0.25	Bal

硬度测试在 MTK1000A 显微硬度计上进行, 负荷为 1.96 N, 加载时间为 15 s。拉伸试验在 CSS-44100

万能电子拉伸机上进行, 名义拉伸速度为 2 mm/min, 试样沿轧向截取, 标距长度 30 mm, 宽度 8 mm。透

收到初稿日期: 2008-04-03; 收到修改稿日期: 2009-02-04

基金项目: “十五” 民口配套项目 (MKPT-2004-19ZD)

作者简介: 王瑞琴, 女, 1983 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 通讯作者: 魏修宇, 电话: 0731-8830270, E-mail: s-maloy@mail.csu.edu.cn

射电镜试样经打磨和双喷电解减薄制取, 电解溶液为 1/4 硝酸和 3/4 甲醇混合溶液 (体积分数), 采用液氮冷却到 $-20\sim-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 工作电压为 $15\sim 20\text{ V}$, 电流控制在 $80\sim 95\text{ mA}$ 。电镜观察在 TecnaiG²20 透射电镜上进行, 加速电压为 200 kV 。

2 实验结果

2.1 时效硬化特性

图 1 为实验合金在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时效硬化曲线。从图中可以看出, 4 种合金的时效硬化曲线变化规律是相似的, 即随着时效时间的延长, 硬度值逐渐增加, 分别到达峰值后缓慢下降。在整个时效过程中只出现 1 个时效峰值。单独添加 Ag 的 B 合金与不加 Ag、Mg 的基础合金 A 无论是峰值硬度还是整个时效硬化曲线的走势基本上是一致的, 由此证明在 Al-Cu-Li 合金中单独加入少量 Ag 对合金的时效硬化没有明显的影响。单独加入 Mg 的 C 合金和基础合金 A 相比, Mg 的加入加快了合金的时效硬化速率, 提高了合金的峰值硬度。同时加入 Mg 和 Ag 的 2050 合金的峰值硬度明显高于其他合金, 这说明 Mg 和 Ag 的同时添加可以显著提高合金的时效硬化能力。

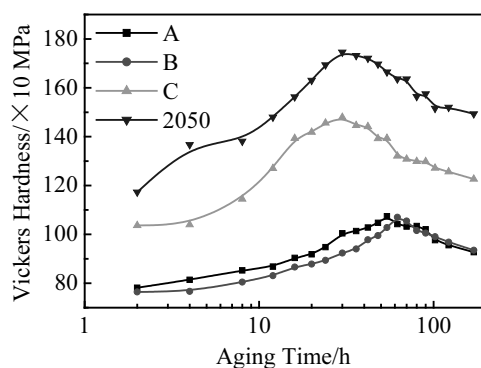


图 1 4 种合金在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的时效硬化曲线

Fig.1 Age hardening curves of four alloys aged at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$

表 2 为实验合金在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效的峰值拉伸性能。由表 2 可见, 4 种合金的峰值强度变化规律和峰值硬度基本一致。峰值时效态, 较不添加 Ag、Mg 的 A 合金, 2050 合金的屈服强度增加 246 MPa , 只含 Mg 的 C 合金增加 158 MPa , 只含 Ag 的 B 合金仅增加 6 MPa 。表明 2050 合金的时效强化效果最为显著, 其余依次为 C 合金、B 合金和 A 合金。2050 合金到达峰值时效的时间最短, 这说明 Mg 和 Ag 的同时加入, 合金时效响应最快。这与 Huang B P^[3]等人报道的结果一致。

2.2 显微组织

在透射电镜下观察 4 种合金时效早期 (4 h) 的显

表 2 4 种合金 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 峰时效拉伸性能

Table 2 Tensile properties of four alloys peak aged at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$

Alloy	Aging temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Aging time/h	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$
A	175	50	335	260	14.15
B	175	64	341	266	14.53
C	175	34	444	418	9.2
2050	175	26	522	506	7.8

微组织时发现, A 合金和 B 合金中除一些位错线之外, 没有明显的析出相, 电子衍射花样只有基体衍射斑点 (见图 2a, 2b)。C 合金在时效初期的析出物形貌呈短小片层状, 在电子衍射花样中发现基体斑点被拉长, 出现连续的衍射条纹, 说明这些短小片层状组织是 GP 区, 同时还有少量的 T1 相 (见图 2c, 2d)。对于 2050 合金, 在同样时效时间内已析出许多尺寸均匀、细小的 θ' 相和 T1 相 (见图 2e, 2f)。

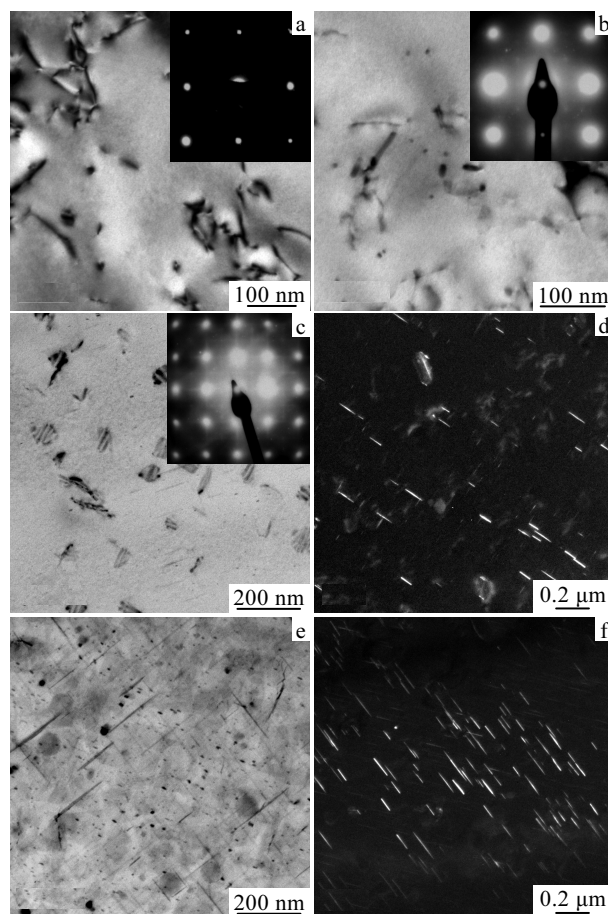


图 2 4 种合金 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效 4 h 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the materials aged at $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h: (a) A alloy, (b) B alloy, (c) C alloy, GP zone, $\{100\}\alpha$, (d) C alloy, T1, $\{112\}\alpha$, (e) 2050 alloy, θ' , $\{100\}\alpha$, and (f) 2050 alloy, T1, $\{112\}\alpha$

在峰时效态, 4 种合金的析出物形貌如图 3 所示。

由此可以看出, A 合金和 B 合金在 T6 状态峰值时效时的主要析出相均为较粗大稀疏的 θ' 相和 T1 相, 并且 θ' 相的析出密度大于 T1 相的密度, 同时, B 合金中析出的 θ' 相密度略大于 A 合金。只含 Mg 的 C 合金的主要析出相是 θ' 相和 T1 相, T1 相和 θ' 相的析出量明显比

A 合金和 B 合金增多, 尺寸更为细小。对于同时添加 Mg 和 Ag 的 2050 合金, 峰值时效时的主要析出相是 T1 相, 此外, 还有少量相互垂直的 θ' 相。在 4 种合金中, 2050 合金中 T1 相的析出密度最大, 由于 T1 相的强化效果优于 θ' 相^[4], 因而 2050 合金的强度最高。

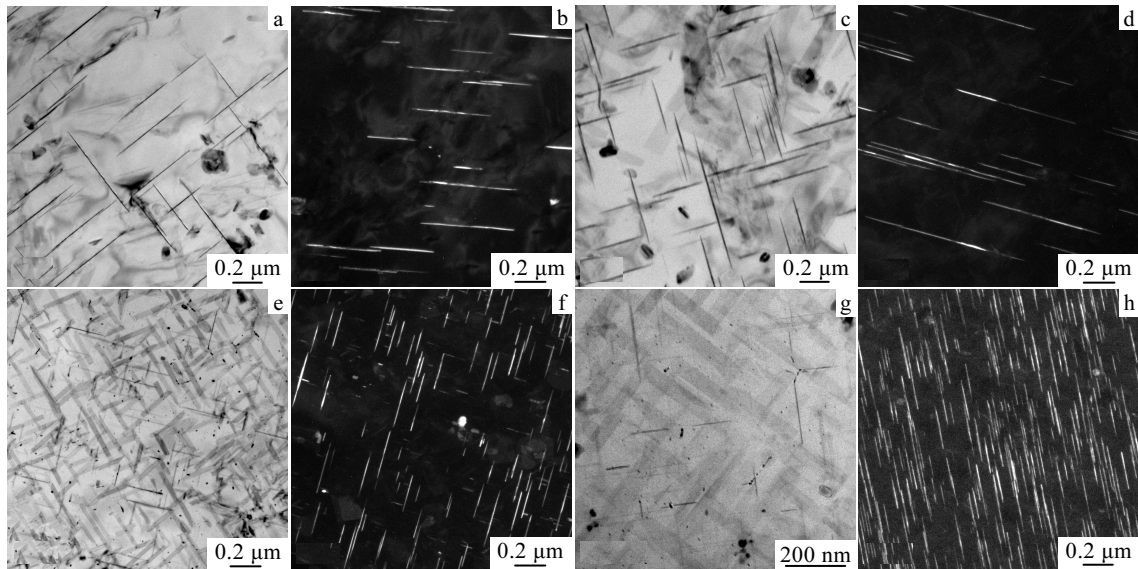


图 3 4 种合金 175 °C 峰值时效的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the materials peak aged at 175 °C: (a) A alloy, θ' , $\{100\}_a$, (b) A alloy, T1, $\{112\}_a$, (c) B alloy, θ' , $\{100\}_a$, (d) B alloy, T1, $\{112\}_a$, (e) C alloy, θ' , $\{100\}_a$, (f) C alloy, T1, $\{112\}_a$, (g) 2050 alloy, θ' , $\{100\}_a$, and (h) 2050 alloy, T1, $\{112\}_a$

图 4 为 4 种合金在 175 °C 时效 120 h 的 TEM 照片。由图可以看出, 与峰值时效态相比, 4 种合金中析

出相的种类没有变化, 但析出相的密度有所减小, 稍有粗化。

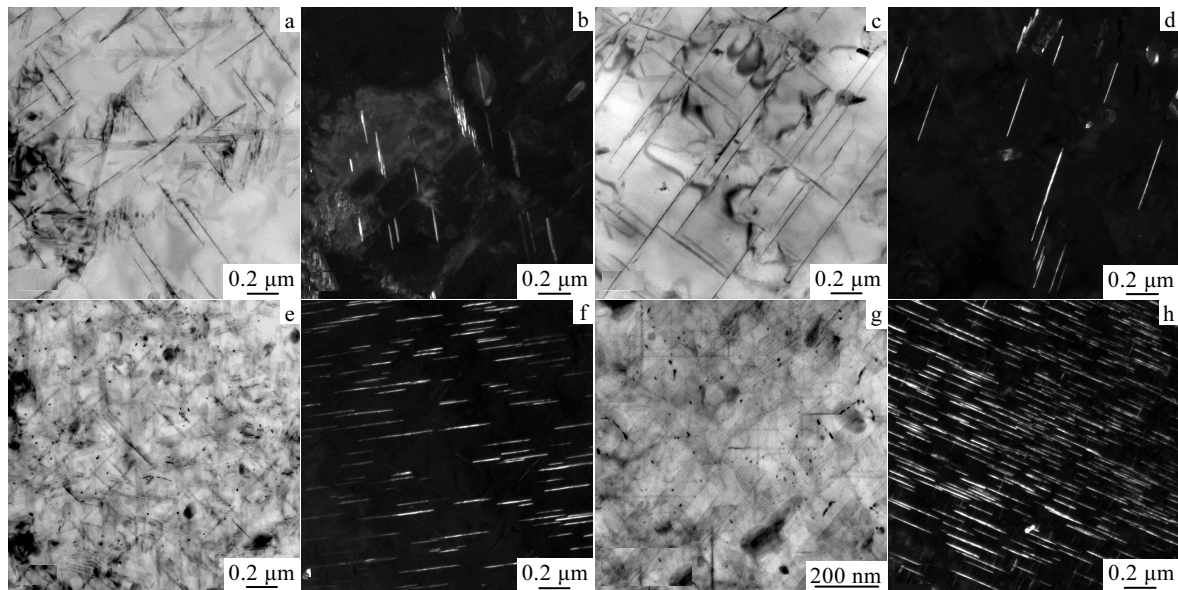


图 4 4 种合金在 175 °C 时效 120 h 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of the materials aged at 175 °C for 120 h: (a) A alloy, θ' , $\{100\}_a$, (b) A alloy, T1, $\{112\}_a$, (c) B alloy, θ' , $\{100\}_a$, (d) B alloy, T1, $\{112\}_a$, (e) C alloy, θ' , $\{100\}_a$, (f) C alloy, T1, $\{112\}_a$, (g) 2050 alloy, θ' , $\{100\}_a$, and (h) 2050 alloy, T1, $\{112\}_a$

3 分析讨论

在时效早期, 含 Mg 的 C 合金析出 GP 区和少量的 T1 相, 而在无 Ag、Mg 添加的基础合金中未观察到这些析出相, 这说明 Mg 的添加促进 GP 区的形成和 T1 相的析出。这与 Gilmore^[5]等的实验结果一致。Noble 和 Thompson^[6]推测高的 Cu 含量, 高的空位浓度和 GP 区都有助于 T1 相的均匀形核。一般认为, T1 相形核的有利位置有 3 种: 在位错环处, 在空位聚集形成的八面体型空位团簇处, 沿{111}面上的富 Mg-Cu 原子复合团簇偏聚区处^[7]。在合金中添加微量 Mg 后, 由于 Mg 原子与空位之间高的结合能($E_{\text{Mg-v}}=0.25 \text{ eV}$)^[8], 在固溶淬火过程中, 大量过饱和的空位容易被 Mg 原子俘获形成 Mg-空位对, 为低温时效过程提供大量有效的可动空位, 从而促进 GP 区的形成; 同时, Mg 和 Cu 原子之间强的交互作用, 易于形成 Mg-Cu 原子对^[9]; 正是 Mg 与空位以及 Cu 原子之间的这种交互作用, 在淬火后易于形成大量 Mg-Cu-空位组成的复合团簇, 时效初期, 这种复合团簇形成溶质偏聚区。已经证实, 在 Al-Cu-Mg 合金和 Al-Cu-Mg-Ag 合金中, Mg-Cu-空位复合团簇是 Ω 相形核的一种有利位置^[10]。由于 T1 相与 Ω 相在析出晶体学和晶体结构上的相似性, 因此, 可以推测在 Al-Cu-Li-Mg 合金中淬火时形成的许多 Mg-Cu-空位复合团簇可能作为合金随后时效 T1 相形核长大的一种有利位置, 有效促进 T1 相的形成。

与 Mg 的作用相反, 含 Ag 的 B 合金在时效早期未观察到明显析出相, 与基础合金 A 类似, 这说明单独加 Ag 并不影响合金的析出过程。这与 Itoh^[7]等人报道的结果一致。Polmear^[11]指出: 由于 Ag 原子与空位($E_{\text{Ag-v}}=0.08 \text{ eV}$)以及 Cu 原子之间的相互作用都很弱, 故在 Al-Zn-Mg-Cu-Ag 合金中未发现 Cu-Ag-空位复合团簇。因此, Ag 不可能像 Mg 原子那样捕获空位形成 Ag-空位对, 也不容易形成 Cu-Ag 原子对, 所以在含 Ag 合金中, 不可能形成象含 Mg 合金中那样的溶质-空位复合团簇。由于缺少这种作为 GP 区核心和 T1 相形核的溶质-空位复合体, 因而在时效早期没有 GP 区的形成和 T1 相的析出。

2050 合金在时效早期就析出较多的 T1 相, 表明 Mg、Ag 的同时添加有利于 T1 相的析出。Ringer^[12]认为, 在 Al-Cu-Mg-Ag 合金中, Ag 原子能有效地俘获 Mg 原子形成 Ag-Mg 复合团簇, Murayama^[13]等发现并明显观察到 Ag、Mg 在{111}_a上的聚集。而 Ag、Mg、Cu、Li 各元素中, Ag/Mg、Mg/Cu、Ag/Li、Cu/Li 之间的自由焓分别为-42, -20, -65, -19 kJ·mol⁻¹^[9]。

无限稀释固溶体中两元素之间的自由焓为负值, 且绝对值越大, 则表明该原子对越容易形成, 它们之间的相互作用越强烈, 而且在热力学上越稳定。因此, 随时效时间延长, Al-Cu-Li-Mg-Ag 合金中会形成 Li-Ag、Mg-Cu、Mg-Ag 复合团簇。通过以上分析, 可推测 Ag、Mg 促进 T1 相析出的大致过程是, 淬火后及时效初期, Ag 和 Mg 在基体{111}_a面的层错上偏聚, 由于 Ag 和 Mg 之间的强交互作用形成 Ag-Mg 复合团簇, 同时又由于 Li 和 Ag 以及 Cu 和 Mg 之间的强交互作用和尺寸效应促使 Li 原子, Cu 原子不断向 Ag-Mg 复合团簇扩散聚集, 为 T1 相的形核准备了必要的结构和成分条件, Ag-Mg 复合团簇起到促进 Cu 和 Li 原子扩散的“催化”和“桥梁”作用, 促使 T1 相形核析出。

4 结 论

1) 单独加 Ag 的合金与 Al-Cu-Li 基础合金的析出物形貌相似, 峰时效态均析出较粗大的 θ' 相和 T1 相, 并且 θ' 相的分布密度大于 T1 相, 峰值强度相差不大, 表明单独加 Ag 对合金峰值时效效果无明显影响。

2) 单独加 Mg 加快 Al-Cu-Li 合金的时效响应, 提高峰值硬度和强度; 在时效早期析出 GP 区和少量 T1 相, Mg-Cu-空位复合团簇可能作为合金时效时早期 T1 相形核长大的一种有利位置, 促进 T1 相的析出。

3) Mg 和 Ag 的同时添加可以显著提高合金的时效硬化能力, T1 相的析出速率加快, 析出密度增大, Ag-Mg 复合团簇及其与 Li, Cu 原子的交互作用有效地促进 T1 相的析出。

参考文献 References

- [1] Crill M J, Chellman D J, Balmuth E S *et al. Materials Science Forum*[J], 2006, 519~521: 1323
- [2] Muzzolini R, Niedzinski M, Ribes H *et al. Advanced Materials Processes*[J], 2005, 4: 12
- [3] Huang B P, Zheng Z Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(12): 4381
- [4] Huang J C, Ardell A J. *J De Physique*[J], 1988, 48(9): 373
- [5] Gilmore D L, Starke E A Jr. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 28: 1399
- [6] Noble B, Thompson G E. *J Met Sci*[J], 1972, 6: 167
- [7] Itoh G, Cui Q, Kanno M. *Mater Sci Eng*[J], 1996, A211: 128
- [8] Beatrice C R S, Garlipp W, Cilense M *et al. Scripta Metal*[J], 1995, 32: 23
- [9] Niessen A K, Boer F R, Boom R *et al. CALPHAD*[J], 1983, 7: 51
- [10] Hirosawa S, Sato T, Kamio A *et al. Acta Mater*[J], 2000, 48: 1797

[11] Polmear I J. *Inst Metals*[J], 1960~1961, 89: 51

44(5): 1883

[12] Ringer S P, Hono K, Polmear I J *et al. Acta Mater*[J], 1996,

[13] Murayama M, Hono K. *Scripta Mater*[J], 2001, 44: 701

Effects of Ag, Mg Micro-Alloying on Aging Characteristics and Microstructure of Al-Cu-Li Alloy

Wang Ruiqin, Zheng Ziqiao, Chen Yuanyuan, Li Shichen, Wei Xiuyu

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of small addition of Ag, Mg on the microstructure and the aging characteristics of Al-3.5Cu-1.0Li alloy has been studied by mechanical testing and transmission electron microscopy. The results indicate that only silver addition has almost no effect on the age-hardening and strengthening of the baseline alloy upon aging at 175 °C. At peak aging state the main precipitates are both coarse $T1$ and θ' phases for the Ag-bearing alloy and the baseline alloy. The Mg-containing alloy has a faster aging response and higher aging-strengthening effect than the baseline alloy. GP zone, θ' and $T1$ are formed at different aging stages. The combined addition of Ag and Mg to the alloy greatly accelerates $T1$ precipitation, resulting in increasing density of $T1$ precipitates. The high volume fraction of $T1$ phase causes 2050 alloy having the highest strength. The independent and combined roles of small addition of Ag and Mg can be interpreted in terms of the solute-vacancy interaction and solute-solute atom interaction.

Key words: 2050 alloy; Ag; Mg; micro-alloying; aging characteristics; microstructure

Biography: Wang Ruiqin, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830270, E-mail: s-maloy@mail.csu.edu.cn