

预变形对 2099 合金组织性能的影响

张 飞^{1,2,3}, 沈 健³, 刁可山^{1,2}

(1. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

(2. 汽车用钢开发与应用技术国家重点实验室(宝钢), 上海 201900)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 通过显微硬度测试、力学性能测试和透射电镜观察等手段, 研究了不同预变形程度对 2099 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明, 随着预变形程度增大, 合金时效进程显著加快, 合金峰时效态的强度显著提高; 析出相更为细小弥散地分布于基体中, 较为粗大的晶界析出相趋于不连续化、点链化; 时效强化相经历了由 T_1 相、 δ' 相和 θ' 相三相共存到以 T_1 相为主要强化相的变化过程, 表明预变形对时效过程中析出相的大小、类型、分布有重要影响, 在促进 T_1 相析出的同时, 也消耗了 δ' 相和 θ' 相。

关键词: 预变形; 位错; 时效强化; T_1 相

中图分类号: TG156.93

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3321-05

锂(Li)作为自然界最轻的金属元素,其密度约为铝的 1/5,在铝中每加入 1%的 Li,可使合金密度减小 3%,弹性模量提高 6%^[1,2]。由于铝锂合金具有低密度、高比强度、高比刚度、优良的低温性能、良好的耐腐蚀性能和卓越的超塑成型性能,用其取代常规铝合金,可使构件质量减轻 10%~15%,刚度提高 15%~20%^[3,4]。2099 合金作为第 3 代 Al-Li 合金,由于具备优良的物理机械性能和显著的经济优势,使其成为航空航天新材料领域的新宠,同时也是我国大飞机项目拟用的高性能材料之一的主要原因^[5,6]。目前,2099 合金已大量应用于制备 A380 和 A350 客机的结构件,如:机翼纵梁(2099-T8E67 挤压件)、地板梁和座椅导轨(2099-T83 挤压件)、飞机的其他零部件(2099-T8E77 板材)^[7,8]。

形变热处理制度作为改善 Al-Li 合金强韧性水平的重要手段,预变形是其中不可或缺的一个环节。预变形机理是借助塑性变形将大量的位错引入到基体中,并形成均匀分布的位错网,在随后的时效过程中通过这些位错网来影响析出相的形核动力学与分布状态。而新相的出现又会阻滞和钉扎位错等晶体缺陷的运动,使位错的可动性降低并能够有效地阻碍晶界迁移有利于组织细化,对合金的强度和韧性的改善具有积极的意义。因此,本工作研究了不同预变形制度对 2099 合金的组织性能影响规律,为该合金制定合理的形变热处理工艺提供理论依据。

1 实 验

实验材料为 $\Phi 92$ mm \times 230 mm 的 2099 合金挤压棒材,均热制度为 515 $^{\circ}$ C/18 h+525 $^{\circ}$ C/16 h,化学成分如表 1 所示。将坯锭在 630 吨 XJ-650 型卧式挤压机上挤制成壁厚为 2 mm 的型材,挤压温度、挤压速度和挤压比分别为 420 $^{\circ}$ C、2 mm/s 和 48。

固溶处理在 KSW-12-12A 型箱式电阻炉中进行,时效处理在 DL-101-0BS 型电热恒温鼓风干燥箱中完成。硬度测试在 401MVA 型数显小负荷维氏硬度仪上进行,试验载荷为 1000 g,保载时间为 15 s。预变形(拉伸)及力学性能测试在 WDW-100 型微控电子万能试验机上进行,拉伸速度为 2 mm/min。组织观察在 JEM 2100F 型透射电子显微镜上完成,电解液为 HNO₃ (30 mL) + CH₃OH (70 mL),双喷工艺参数为电压 10~12 V,电流 50~60 mA,采用液氮冷却,电解液温度控制在 -20 $^{\circ}$ C 以下。表 2 为 2099 合金的形变热处理工艺制度。

2 结果与分析

2.1 预变形对合金性能的影响

图 1 为 2099 合金固溶后进行不同程度的预变形后在 158 $^{\circ}$ C 保温不同时间所对应的时效硬化曲线。可以看出,预变形在 2%~6% 范围内时,合金硬度在时效初期呈现出不同程度的降低;当时效时间大于 4 h,随着

表 1 2099 合金化学成分

Cu	Li	Zn	Mg	Mn	Zr	Al
2.6	1.75	0.64	0.29	0.3	0.08	Bal.

表 2 2099 合金的形变热处理工艺

Process	Solid solution	Pre-stretch/%	Ageing
Parameters	530 °C × 30 min	0, 2, 4, 6	158 °C × t

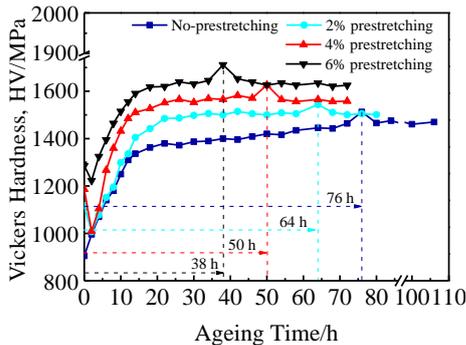


图 1 不同预变形条件下 2099 合金的时效硬化曲线
Fig.1 Age hardening curves under different pre-stretch conditions of 2099 alloy

时效时间延长合金硬度显著增大；当时效时间超过 14 h，合金硬度的增幅随时效时间的延长趋于平缓，在达到峰值后出现小幅降低。时效初期合金硬度的降低是由于基体内的点缺陷大量减少引起的软化效应超过了析出相强化效应所致。对比发现，预变形试样的 HV 值均大于未经预变形试样，随着预变形程度的增加，合金的 HV 值也随之增大，达到峰时效的时间显著缩短。与未经预变形试样相比，预变形量分别为 2%、4% 和 6% 时，对应峰时效态的 HV 值分别为 1530、1590 和 1680 MPa，比未经预变形试样峰时效态的 HV 值分别高 30、110 和 200 MPa，峰时效时间比未经预变形试样分别缩短 12 h、26 h 和 38 h，这主归咎于时效前的预变形引入基体大量位错，加速了合金强化相的析出进程。

表 3 为不同预变形量和时效状态下 2099 合金的力学性能。可以看出，不同预变形条件下由欠时效过渡到峰时效，合金的屈服强度和抗拉强度明显升高，延伸率降低，表现出典型的时效强化特征。时效前的预变形可极大地缩短合金时效进程，未经预变形的试样在 158 °C 保温 76 h 才达到峰时效状态，而经过 6% 预变形的试样在 158 °C 保温 38 h 便达到峰时效状态。随着预变形量的增加合金的强度也得到明显的改善，未经预变形试样峰时效态的屈服强度和抗拉强度分别为

表 3 不同预变形量下 2099 合金时效态的力学性能

Pre-stretch/%	Ageing state	Ageing time/h	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	$A_{25\text{ mm}}$ /%
0	Under	4	410	296	10.1
	Peak	76	512	437	9.8
	Over	100	506	430	8.4
2	Under	4	428	339	9.9
	Peak	64	537	506	9.6
	Over	100	530	501	8.1
4	Under	4	445	368	9.8
	Peak	50	545	521	9.5
	Over	100	538	511	7.1
6	Under	4	462	394	9.0
	Peak	38	551	529	8.6
	Over	100	539	513	8.3

437 和 512 MPa，而经过 6% 预变形试样峰时效态的屈服强度和抗拉强度分别达 529 和 551 MPa。

2.2 预变形对合金组织的影响

图 2 为不同预变形量下 2099 合金峰时效态对应的位错组态。预变形为 0% 时，基体内几乎观察不到位错组织，局部区域出现棒状析出相，如图 2a 所示；预变形为 2% 时，基体内位错密度显著增加，位错之间以及位错与二相粒子间的交互作用明显，由螺型位错重组而成的扭转型亚晶界清晰可见，如图 2b 所示。预变形增大到 4% 时，基体组织以密布的位错网络为主，位错网中分布着条带状的位错网络结构，如图 2c 所示。进一步增大预变形至 6% 时，基体组织仍以密布的位错网络结构为主，析出相对位错的钉扎更为明显，如图 2d 所示。

图 3 为不同预变形量下 2099 合金晶界析出相的 TEM 形貌(峰时效)。预变形为 0% 时，晶体内部以及晶界上分布着类似于层错的亚结构组态，尤其在晶界上非常发达，形成连续的调制状态，这与 T_1 相的形核密切相关^[9]，如图 3a 所示。预变形增大至 2% 时，晶界上析出链条状呈倾斜排列的 T_1 相，如图 3b 所示。预变形达到 4% 时，晶界上析出不连续的、呈点链状分布的球形析出相，如图 3c 所示。由于预变形将大量的位错引入到基体中，为时效析出提供了大量的形核位置，溶质原子利用位错大量形核，大大减少了溶质原子向晶界扩散的比例，促使晶界析出相细化和不连续化。研究表明^[10]，不连续的晶界析出相作为氢原子形核长大为氢分子的陷阱，进而减缓并阻止氢原子在晶界上聚集而引发的开裂。不连续的晶界析出相较大的相间距可显著减小裂纹扩展速率^[11]，由于不连续的晶界析出相可降低位错在晶界附近的塞积程度，进而有

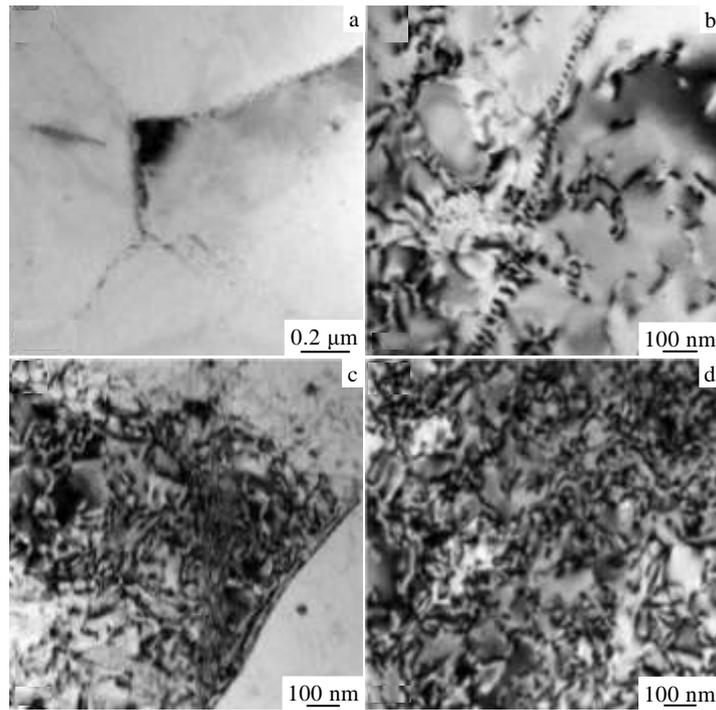


图 2 不同预变形量下 2099 合金峰时效态的位错组态

Fig.2 Dislocation pattern of 2099 alloy under different pre-stretch at peak aging state: (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, and (d) 6%

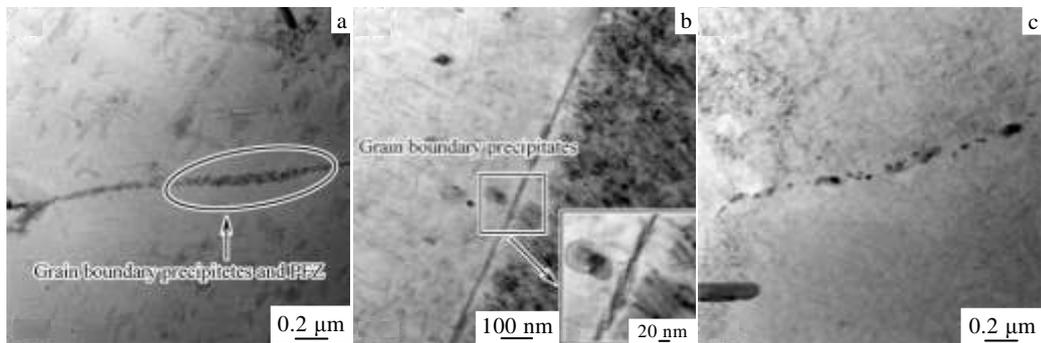


图 3 不同预变形量下 2099 合金峰时效态晶界析出相形貌

Fig.3 Morphologies of grain boundary precipitated phases of 2099 alloy under different pre-stretch at peak aging state: (a) 0%, (b) 2%, and (c) 4%

效地减缓了晶界附近应力集中^[12,13]。可以发现，随着预变形量的增加，晶界析出相趋于细化、点链化，这对塑性改善极为有利。然而，若预变形量过大，基体中会产生大量的位错缠结，导致 T₁ 相在时效过程中不能均匀的形核长大，T₁ 相在基体中的不均匀分布容易在塑性变形过程中产生应力集中，对塑性产生不利的影响。因此，适宜的预变形制度对合金强塑性的改善具有积极意义。

图 4 为 2099 合金在不同预变形量下，电子束沿 [011]_{Al} 方向峰时效态的暗场像与选区电子衍射花样。

可以看出，预变形量为 0% 时，基体中的主要析出相有 T₁ 相、δ' 相和 θ' 相。T₁ 相在基体中的分布并不均匀，密度较小，尺寸较大；而 δ' 相和 θ' 相，特别是 δ' 相密度较大，分布较为均匀、弥散，如图 4a 所示。预变形量为 2% 时，基体中 T₁ 相的数量明显增加，尺寸减小，分布较为均匀、弥散，δ' 相和 θ' 相数量有所减少，如图 4b 所示。预变形量增大至 4% 时，T₁ 相的尺寸略有减小、数量略增、分布没有发生明显的变化，而 δ' 相和 θ' 相的数量明显减少，如图 4c 所示。预变形量达到 6% 时，T₁ 相的密度进一步增加，且分布更加细小弥散，

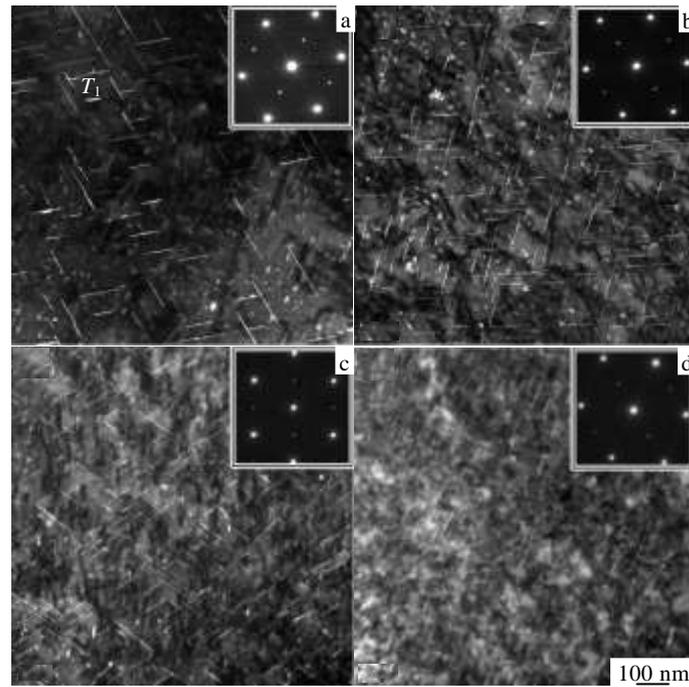


图 4 不同预变形量下 2099 合金峰时效态的 TEM 组织特征

Fig.4 TEM microstructure characteristic of 2099 alloy under different pre-stretch at peak aging state: (a) 0%, (b) 2%, (c) 4%, and (d) 6%

基体中 δ' 相和 θ' 相所占比例进一步减小,如图 4d 所示。对比发现,预变形可有效地促进 T_1 相的析出,且 T_1 相的密度、尺寸、分布随着预变形量的增大而变得更为密集、细小、弥散。由于预变形引入的位错网络为 T_1 相的非匀质析出提供了大量的形核位置,减小了析出相间距,缩减了 T_1 相在析出过程中溶质原子的扩散区,强化了合金的时效动力学,促使 T_1 相细小弥散分布。与此同时, δ' 相和 θ' 相所占比例随着预变形量的增大而减小。

以上分析表明,预变形的引入能够显著地影响析出相的大小、形态、分布以及时效动力学。随着预变形量增大,合金组织经历了以 T_1 相、 δ' 相和 θ'/θ'' 相三相共存到以 T_1 相为主要强化相的变化过程。这表明,预变形对时效过程中的析出相大小、类型和分布有重要的影响,在促进 T_1 相析出的同时,也消耗了 δ' 相和 θ' 相。预变形对时效过程的影响主要是因为位错的引入可以有效地改善时效动力学并加速时效进程^[14]。针对不同晶体缺陷处异质形核速率大小,Cahn^[15]提出相应的参数方程:

$$\alpha = \Delta G_v \mu b^2 / (2\pi^2 \sigma^2) \quad (1)$$

式中, ΔG_v 为体积自由能变化, μ 为剪切模量, b 为柏氏矢量, σ 为新生相界面能。位错促进新相形核的有效性随着 α 增大而改善,因此, ΔG_v 和 b 的增大以及 σ 的减小,均可改善析出相在位错等晶体缺陷处形核

的有效性。与 θ' 相相比, T_1 相的 ΔG_v 更大,尽管 θ' 相和 T_1 相的界面能相近,但二者的体积应变相差一个数量级。基体 $(111)_{Al}/[112]_{Al}$ 取向的 T_1 相剪切应变能高于 $(001)_{Al}/[100]_{Al}$ 取向的 θ' 相剪切应变能,且 T_1 相剪切应变位于基体位错柏氏矢量所在的平面 $(111)_{Al}$, 因此位错对 T_1 相的形核作用强于 θ' 相。此外,预变形引入基体的位错可能成为空位湮没的陷阱,减少空位数量,抑制 θ'/θ'' 相析出,促进 T_1 相析出^[16]。Cassada 等^[17]也证实了基体位错对于 T_1 相的形核长大发挥着重要作用。

研究表明^[18],沿 $\{111\}_{Al}$ 与 $\{100\}_{Al}$ 惯习面析出的片状 T_1 相具有较大的长宽比,在各种析出相中不论是片状还是杆状,剪切还是非剪切,位于 $\{111\}_{Al}$ 面上的临界切应力最大,这意味着片状的 T_1 相具有比片状的 θ' 相和球状的 δ' 相更强的强化效果。

3 结 论

1) 预变形可显著改善 2099 合金的时效动力学,加快时效进程有效缩短峰时效时间,并显著提高合金峰时效态的强度。

2) 预变形将大量位错引入到基体中,密布的位错网结构促使析出相在时效过程中细小弥散分布;与此同时,随着预变形量的增大晶界析出相趋于不连续化、点链化。

3) 随着预变形量的增大, 合金主要强化相经历了以 T_1 相、 δ' 相和 θ' 相三相共存到以 T_1 相为主要强化相的变化过程。这表明, 预变形对时效过程中析出相的大小、类型、分布有重要影响, 在进 T_1 相析出的同时, 消耗了 δ' 相和 θ' 相。

参考文献 References

- [1] Fragomeni J, Wheeler R, Jata K V. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2005, 14(1): 18
- [2] Zhang F, Sun J L, Shen J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 613: 141
- [3] Romios M, Tiraschi R, Parrish C *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2005, 14(5): 641
- [4] Zhang F, Shen J, Yan X D *et al. Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24: 789
- [5] Wei Xiuyu(魏修宇), Zheng Ziqiao(郑子樵), She Lingjuan(佘玲娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1583
- [6] Zhu Xiaohui(朱小辉), Zheng Zhiqiao(郑之樵), Zhong Shen(钟 申). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1861
- [7] Lin Yi(林 毅), Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Shichen(李世晨) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(7): 1848
- [8] 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(2): 403
- [9] Wei Yinghui, Hu lanqing, Lu Lu *et al. Transaction of Nonferrous Metals Society of China*[J], 1999, 9(S1): 252
- [10] Bala Srinivasan P, Zettler R, Blawert C *et al. Materials Characterization*[J], 2009, 60(5): 389
- [11] Lin Y, Zheng Z Q, Li S C *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 84: 88
- [12] Vasudevan A K, Ludwiczak E A, Baumann S F *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 1986, 2(12):1205
- [13] Suresh S, Vasudevan A K, Tosten M *et al. Acta Metallurgica* [J], 1987, 35(1): 25
- [14] Sanders Jr T H, Ludwiczak E A, Sawtell R R. *Materials Science & Engineering A*[J], 1980, 43(3): 247
- [15] Cahn J W. *Acta Metallurgica*[J], 1957, 5(3): 169
- [16] Cassada W A, Shiflet G J, Starke E A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22(2): 287
- [17] Huang B P, Zheng Z Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(12): 4381
- [18] Nie J F, Muddle B C. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1998, 19(6): 543

Effect of Pre-stretch on Microstructure and Mechanical Properties of 2099 Alloy

Zhang Fei^{1,2,3}, Shen Jian³, Diao Keshan^{1,2}

(1. Research Institute of BaoSteel, Shanghai 201900, China)

(2. State Key Laboratory of Development and Application Technology of Automotive Steels (BaoSteel), Shanghai 201900, China)

(3. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Microstructure and mechanical properties of 2099 alloy under different pre-stretch degrees were studied by micro-hardening test, mechanical test and TEM observation. The results show that with the increase of pre-stretch the aging process is accelerated greatly and the mechanical properties are improved obviously. Precipitation phases become finer and more dispersed in the matrix, and some coarse phases in grain boundaries tend to be discontinuous and point chain. The main aging strengthening phases of 2099 alloy experience a transformation from three phases coexistence of T_1 , δ' and θ' to T_1 phase. It indicates that pre-stretch has an important effect on the size, type and distribution of precipitation, which can promote T_1 phase precipitation in the expense of δ' and θ' phases consumption during the aging process.

Key words: pre-stretch; dislocation; aging strengthening; T_1 phase

Corresponding author: Zhang Fei, Ph. D., Research Institute of BaoSteel, Shanghai 201900, P. R. China, Tel: 0086-21-82249642, E-mail: zffreefly@126.com