文章编号:1673-9469(2021)02-0093-06 DOI:10.3969/j.issn.1673-9469.2021.02.015

Al-Cu-Mg-Ag新型耐热铝合金循环蠕变时效研究

刘彦鹏[1],刘晓艳[1*],杨鸿儒[1],王艳琴[1],王路路[1],郑立允[1],申 勇[2]
(1. 河北工程大学 材料科学与工程学院,河北 邯郸 056038;2. 新型铸管有限公司,河北 邯郸 056038)

摘要:采用矩形波加载方式,对Al-Cu-Mg-Ag新型耐热铝合金进行循环蠕变时效处理,采用力学性能测试、耐腐蚀性能测试,并结合电化学分析、透射电镜分析和金相显微分析等,研究了循环蠕变时效对Al-Cu-Mg-Ag合金的微观组织与性能的影响。试验结果表明:循环蠕变时效能够提高合金的力学性能和抗腐蚀性能。循环蠕变时效能够细化合金中晶内和晶界析出相,促进θ′相析出,减小无沉淀析出带宽度,晶粒沿着蠕变方向被拉伸。200 MPa下循环蠕变试样综合性能最佳。

关键词:A1-Cu-Mg-Ag;循环蠕变时效;力学性能;腐蚀性能;微观组织
中图分类号:TG146.2 **文献标识码**:A

Study on Cyclic Creep Aging of Al-Cu-Mg-Ag New Type of Heat-resistant Aluminum Alloy

LIU Yanpeng[1], LIU Xiaoyan[1*], YANG Hongru[1], WANG Yanqin[1],
WANG Lulu[1], ZHENG Liyun[1], SHEN Yong[2]
(1. College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China;
2. New Casting Pipe Co. LTD, Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: Al-Cu-Mg-Ag new-type heat-resisting aluminum alloy was aged by cyclic creep with a rectangle wave load. The effect of cyclic creep aging on the microstructure and properties of Al-Cu-Mg-Ag alloy was researched by mechanical performance test, corrosion resistant performance tests, and combined with electrochemical analysis, transmission electron microscopy analysis and metallographic microscopic analysis, etc.. The results show that cyclic creep aging can improve the mechanical properties and corrosion resistance of the alloy. Cyclic creep aging can refine the precipitations both in the grains and on the grain boundaries, and can also promote the precipitation of θ′ phase. The width of the precipitation free zones (PFZ) is reduced and the grains are stretched along the creep direction. The sample cyclic creep aged with a load of 200 MPa has the best comprehensive performance.

Key words: A1-Cu-Mg-Ag; cyclic creep aging; mechanical properties; corrosion properties; microstructure.

Al-Cu-Mg-Ag合金是在传统Al-Cu-Mg系变形耐热铝合金基础上经过性能优化而发展起来的新型航空应用耐热铝合金材料,由于具有良好的耐热性能在航空航天领域具有广阔的应用前景。国内外学者通过对其微合金化、热处理等进行研究,不断提高其综合性能[1]。其中时效处理是一种有效提高合金性能的方法,目前研究的有单级时效[2]、断续时效[3]、应力时效等[4]。蠕变时效成形技术(Creep Aging Forming,CAF)是为解决大型壁板成型的一种新型时效工艺[5]。CAF既能利用合金在应力场和温度场共同作用下的蠕变松弛行为来获得满足形状尺寸要求的整体壁板,又能利用传统时效使合金保持良好的力学性能和抗腐蚀性能,既能“控形”,又能“控性”[6]。CAF与传统的

收稿日期:2020-11-11
基金项目:河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018213);国家自然科学基金资助项目(51601053);河北省自然科学基金资助项目(E2017402039,E2017402139)
作者简介:刘彦鹏(1994-),男,宁夏固原人,硕士研究生,研究方向为高性能金属材料。
*通讯作者:刘晓艳(1980-),女,山东青岛人,博士,教授,研究方向为高性能铝合金。

压弯成形、喷丸成形、滚弯成形等相比具有残余应力低、制造周期短等优点[7-8]。金属材料在高温疲劳条件下是受到蠕变-疲劳的交互作用,蠕变导致材料内部出现晶界孔洞,而疲劳导致材料局部萌生疲劳裂纹,蠕变损伤和疲劳损伤的作用机制完全不同。总的来说,疲劳并非总是加速蠕变损伤。受材料类型、合金成分和服役条件等的影响,循环载荷也可以抑制材料的蠕变损伤。基于此,本文设计了循环载荷蠕变时效。

本文以 Al-Cu-Mg-Ag 新型耐热铝合金为研究对象,采用力学性能测试、晶间腐蚀性能测试、剥落腐蚀性能测试研究了循环蠕变时效对合金力学性能和抗腐蚀性能的影响,结合电化学分析、透射电子显微分析、金相分析等手段对其机理进行探讨,并得出合金适宜的时效处理工艺。该结果可为时效硬化型铝合金的循环蠕变时效成形工艺设计提供指导。

1 实验材料与方法

A1-Cu-Mg-Ag 合金在井式电阻炉中熔炼,采用高纯石墨坩埚,成分如表 1。加入铝块,炉温升到 740 ℃时;待铝块加热至全部熔化,再加入 Ag 以及 Al-Cu、Al-Mn 及 Al-Zr 中间合金。随后加入熔剂覆盖,除杂后,采用水冷铜模激冷技术得到合金铸锭。铸锭经 500 ℃/24 h 均匀化处理后,然后放在管式熔炉里加热,铸锭在 470 ℃温度下保温 2~3 h。保温过后,再进行多次轧制至 6 mm,热轧后铸锭总的变形量为 75%。热轧制后进行退火处理,退火在 400 ℃下进行,保温 2 h。退火后进行冷轧,板材的最终厚度达到 2 mm。板材沿轧制方向取样,经 515 ℃/1.5 h 固溶处理后,立刻进行时效处理。根据前期实验结果,时效条件为 185 ℃/4 h。传统时效在箱式电阻炉中进行,在 185 ℃下时效 4 h 后立即取出,空冷后进行性能和微观分析。蠕变时效实验在 G570 电子蠕变松弛试验机上进行,应力加载方式为矩形波,保载与卸载时间均为 20 min,加载应力为 100、200 MPa。Al-Cu-Mg-Ag 合金时效方案见表 2,其中 CCA-0 是传统时效试样。

表 1 试验材料的化学成分(wt. %)

Tab. 1 Chemical composition of the experimental alloy(wt. %)

合金元素	Cu	Mg	Ag	Mn	Zr	Al
质量分数	4.88	0.71	0.58	0.31	0.14	Bal

表 2 循环载荷下 Al-Cu-Mg-Ag 合金蠕变时效方案

Tab. 2 Creep aging scheme of Al-Cu-Mg-Ag alloy under cyclic loading

试样编号	载荷/MPa
CCA-0	0
CCA-100	100
CCA-200	200

采用维氏显微硬度计(TMVS-1S)测试硬度。金相样品经打磨抛光,然后用 Keller 试剂(HF∶HCl∶HNO_3∶纯净水=1∶1.5∶2.5∶95)腐蚀,用无水乙醇清洗,最后利用 OLYMPUS 光学显微镜进行观察。剥落腐蚀参照 ASTM G34-01[9] 标准进行,腐蚀介质为 EXCO 腐蚀溶液(4 mol/L NaCl+0.5 mol/L KNO_3+0.1 mol/L HNO_3),根据腐蚀后的宏观形貌对试验样品进行评级。晶间腐蚀参照国家标准 ASTM G110[10],腐蚀液为(57 g NaCl+10 mL H_2O_2),在恒温水浴箱中(35±2) ℃下腐蚀 6 h,腐蚀结束后将试样沿垂直于轧向切掉 5 mm,对截面用 Olympus DSX500 型全自动光学数码显微镜进行观察,极化曲线采用 CHI660E 电化学工作站进行测试。透射电镜试样经双喷电解减薄后,采用 ECNAI G2F30 透射电子显微镜进行观察与分析,加速电压为 300 kV。

2 结果与分析

2.1 力学性能分析

图 1 为 Al-Cu-Mg-Ag 合金在不同应力下的循环蠕变时效应变-时间曲线。由图 1 可见,循环蠕变过程中,在载荷 100 MPa 下,试样 CCA-100 每一个应力加载阶段,均存在蠕变减速和稳态蠕变两个阶段。随着循环蠕变的进行,蠕变减速阶段过程变短。对比第一个循环和第二个循环可以看出,第二个循环的初始应变低于第一个循环的最终应变,低了 1.4%。出现这种现象的原因可能是因为在应力卸载阶段有大量的强化相析出,合金强化效果增强,导致应力加载后应变低于前一个循环的应变。当载荷增加至 200 MPa 时,试样 CCA-200 在每个循环过程中仍然存在蠕变减速和稳态蠕变这两个阶段,与 CCA-100 试样相比,应变增大,并且在每个循环的稳态蠕变阶段试样的蠕变速率增大。

图 2 为不同时效处理下 Al-Cu-Mg-Ag 合金的硬度值。从图 2 中可以看出,传统时效试样 CCA-0 的硬度为 157.6 HV。循环蠕变时效处理后的试样

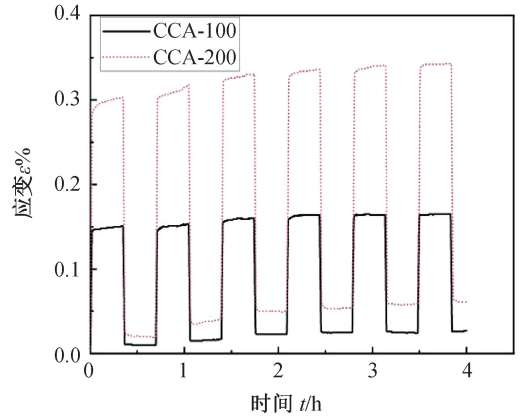


图 1 不同应力下循环蠕变时效的应变-时间曲线

Fig. 1 Strain-time curve of cyclic creep aging under different stresses

相较于传统时效试样硬度都有不同程度的提高,在 100 MPa 下,CCA-100 试样硬度为 171.1 HV,较传统时效提升了 8.6%。而在载荷 200 MPa 下,CCA-200 试样硬度为 172.5 HV,与载荷 100 MPa 下硬度相差不大,但仍然较传统时效提升了 9.5%。由硬度测试结果可以看出,循环蠕变时效处理能够提高合金硬度,循环载荷在 200 MPa 下合金的硬度最高。

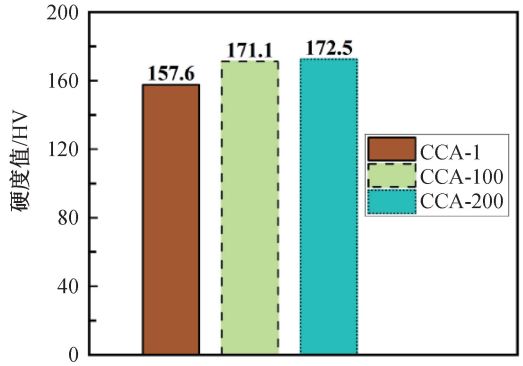


图 2 不同时效处理下 Al-Cu-Mg-Ag 合金的硬度值

Fig. 2 Hardness number of Al-Cu-Mg-Ag alloy under different aging treatments

2.2 耐腐蚀性能

图 3 为传统时效与循环蠕变时效后 Al-Cu-Mg-Ag 合金的晶间腐蚀金相高低倍镜图。从图 3(a)、(b)中高倍和低倍图可以看出,传统时效试样整体腐蚀情况严重,表面已腐蚀严重,最大腐蚀深度为 199 μm。循环蠕变时效后试样的腐蚀情况得到改善。由图 3(c)、(d)可知,100 MPa 下循环蠕变时效试样腐蚀深度较浅,最大腐蚀深度为 134 μm,且整体抗腐蚀都得到提高。由图 3(e)、(f)可知,200 MPa 试样最大腐蚀深度增大至 166 μm,但对比传统蠕变试样低倍图可以看出,试样的整体腐蚀减轻,抗腐蚀性能仍得到提高。

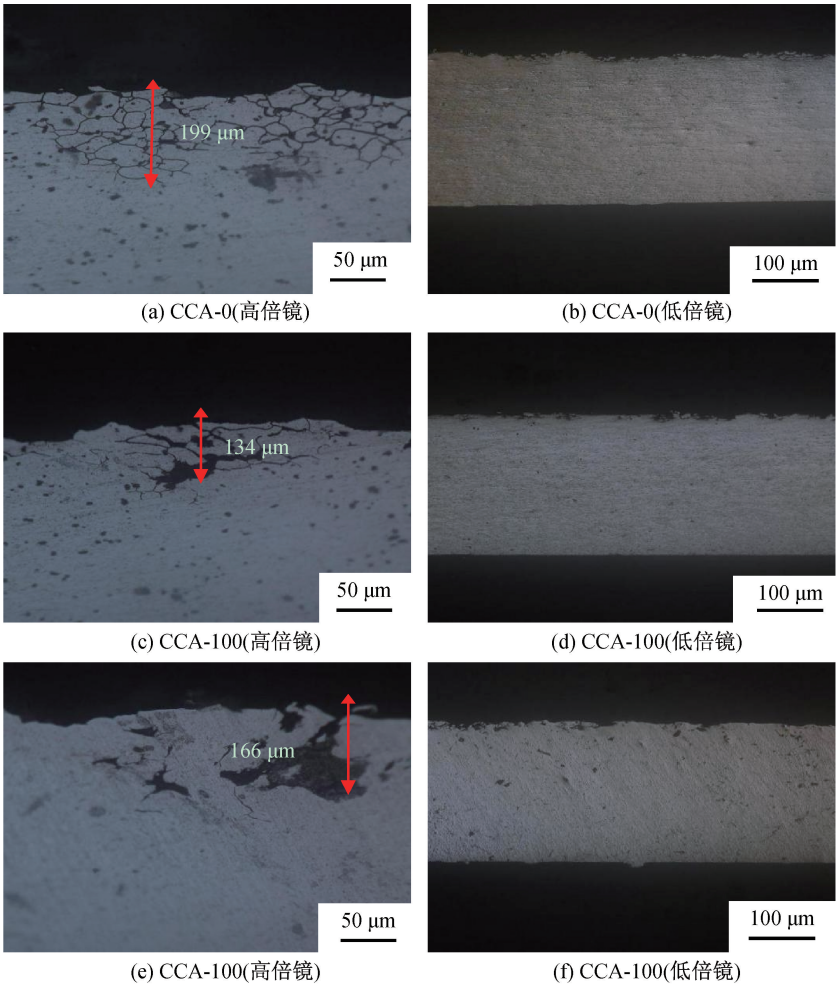
图 4 为 Al-Cu-Mg-Ag 合金在剥落腐蚀液中浸泡 72 h 后的宏观图。从图 4(a)中可以看出传统时效处理 CCA-0 试样表面已经发生严重的剥落腐蚀。对比图 4(a)与图 4(b)、(c)可以看出,经过循环蠕变时效的试样抗剥落腐蚀性能得到提高。100 MPa 下循环蠕变时效 CCA-100 试样的腐蚀情况得到明显的改善,仅发生轻微的剥落腐蚀,200 MPa 下剥落腐蚀情况又进一步减轻。由此可见,循环蠕变时效能够明显提高 Al-Cu-Mg-Ag 合金的抗剥落腐蚀性能。

图 5 为在晶间腐蚀溶液和剥落腐蚀溶液中测试的 Al-Cu-Mg-Ag 合金在循环蠕变下的极化曲线。从图 5(a)中可以看出,与传统时效相比,循环蠕变时效试样的腐蚀电位略有提高,腐蚀电流密度也有所减小,说明腐蚀速率降低,抗晶间腐蚀性能得到提高。从图 5(b)中可以看出,经过循环蠕变时效后,合金的腐蚀电位几乎没有发生变化,但是腐蚀电流密度略有减小,说明合金抗剥落腐蚀性能得到提高。由电化学测试所得的结果与晶间腐蚀和剥落腐蚀性能测试结果一致。

2.3 微观结构

图 6 为不同时效处理 Al-Cu-Mg-Ag 合金的金相组织图。如图 6(a)所示,传统时效 CCA-0 试样的金相组织中可以发现少量的再结晶晶粒和大量的变形晶粒,晶粒沿着轧制方向分布。如图 6(b)所示,循环蠕变时效后,CCA-200 试样的金相组织中仍然是大量的变形晶粒,晶粒组织被沿着轴向拉长,晶粒变细。

图 7 为 Al-Cu-Mg-Ag 合金在不同条件下时效处理后的透射电子显微镜(transmission electron microscopy,TEM)图。图 7(a)、(c)、(f)电子束沿近<110>α 方向入射。从图 7(a)、(b)中可以看出经传统时效处理后,晶界内析出大量强化相 Ω 相,在基体中呈弥散分布。晶界析出粗大的第二相,在晶界附近有较宽的无沉淀析出带(precipitate free zone,PFZ)。从图 7(c)、(d)可以看出,蠕变时效在 100 MPa 下处理后的 TEM 组织中晶内的强化相 Ω 相得到细化,且数量增多,并且试样中出现了较多尺寸较小的 θ′相。与传统时效相比,晶界析出相也明显细化,PFZ 变窄。200 MPa 下,试样晶内和晶界析出相进一步细化,且晶界附近 PFZ 宽度进一步减小(图 7(e))。



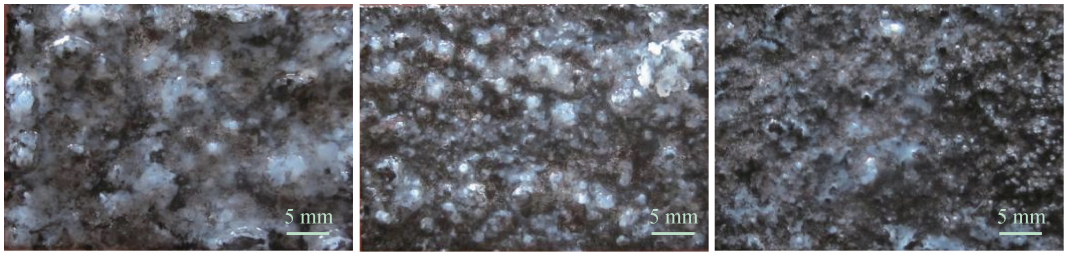
(a) CCA-0(高倍镜) (b) CCA-0(低倍镜)

(c) CCA-100(高倍镜) (d) CCA-100(低倍镜)

(e) CCA-100(高倍镜) (f) CCA-100(低倍镜)

图 3 传统时效与循环蠕变时效后 Al-Cu-Mg-Ag 合金的晶间腐蚀金相高低倍镜图

Fig. 3 High and low power mirror images of intergranular corrosion metallography of Al-Cu-Mg-Ag alloys after traditional aging and cyclic creep aging

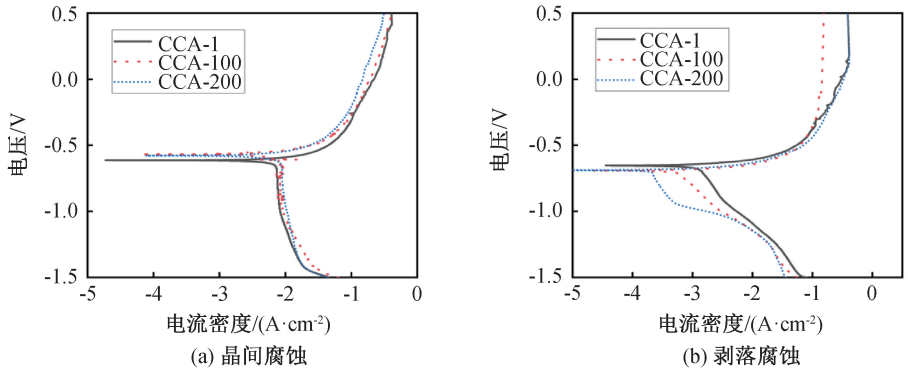


(a) CCA-0 (b) CCA-100 (c) CCA-200

图 4 循环蠕变时效 Al-Cu-Mg-Ag 合金剥落腐蚀 72 h 后的宏观形貌

Fig. 4 Macro-morphologies of Al-Cu-Mg-Ag alloy in exfoliation solution for 72 h after cyclic creep aging treatment

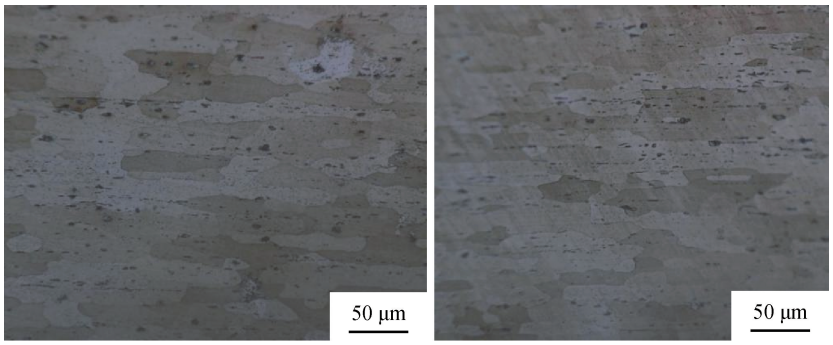
由上面试验可以看出,循环蠕变时效能够提高 Al-Cu-Mg-Ag 合金的力学性能和抗腐蚀性能。Al-Cu-Mg-Ag 合金中两个强化相 Ω 相和 θ′相成分均为 Al_2Cu,因此它们的析出存在竞争。研究表明,较高的时效温度有利于 Ω 相的析出。因此在 185 ℃时效下,合金中的主要强化相是 Ω 相(图 7(a))。循环蠕变过程分为加载和卸载两个过程,在加载过程中,会产生大量的位错,位错的存在为强化相的析出提供更多的形核位置。研究表明,位错的存在有利于 θ′相的析出[11],因此循环蠕变时效后合金中出现较多的 θ′相,但由于在较高温度下时效,合金中的主要强化相仍然是 Ω 相。卸载后,部分位错得到回复,此时,Ω 相析出的优势又得到提高。卸载过程中仍发生强化相从基体中



(a) 晶间腐蚀　　(b) 剥落腐蚀

图 5　不同时效 Al-Cu-Mg-Ag 合金的极化曲线

Fig. 5　Polarization curves of Al-Cu-Mg-Ag alloy at different aging conditions



(a) CCA-0　　(b) CCA-200

图 6　不同时效处理 Al-Cu-Mg-Ag 合金金相组织图

Fig. 6　Metallographic images of the Al-Cu-Mg-Ag aluminum alloy with different aged condition

析出和长大的过程,此时合金强度不断增大,因此在此后的加载过程中会出现后一个循环应变低于前一个循环的应变的现象。另一方面,矩形波加载循环蠕变试样在卸载过程中原子的团聚提高了合金的硬度,减小了随后加载过程中的应变,减轻了晶粒的变形。循环蠕变时效过程中,合金沿着应力方向被拉长,随着应力的增大,合金沿着拉伸方向的变形增大,晶界强化效果增强。200 MP 下合金的硬度最高。

循环蠕变时效对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的晶间腐蚀和剥落腐蚀有很大影响。晶间腐蚀和剥落腐蚀均属于电化学腐蚀,它们的腐蚀行为与铝合金不同部位的电位差有关。由于 Al-Cu-Mg-Ag 合金不同区域的电位满足 $E_{PFZ}<E_{\theta}<E_{Matrix}$[12] 的关系,具有最低腐蚀电位 PFZ 在电化学腐蚀中作为阳极优先被腐蚀,因此 PFZ 的结构是决定 Al-Cu-Mg-Ag 合金晶间腐蚀和剥落腐蚀的一个重要的因素。传统时效试样中晶界第二相粗大,消耗了大量的溶质原子,导致 PFZ 较宽。循环蠕变时效过程中产生大量位错,晶界附近的位错也会吸收溶质原子形核,因此晶界附近 PFZ 变窄,在电化学腐蚀中腐蚀通道变窄,从而提高了合金的抗腐蚀性能。另一方面,随着应力的增大,合金沿着拉伸方向的变形增大,单位面积内晶粒尺寸减小,晶界增多,在随后腐蚀中腐蚀通道增多,合金抗腐蚀性能下降。综合以上两个因素,循环蠕变时效后,Al-Cu-Mg-Ag 合金在 100 MPa 下的抗晶间腐蚀性最佳,200 MPa 下抗剥落腐蚀性能最佳。

3　结论

1) Al-Cu-Mg-Ag 合金的力学性能受两个因素的影响:一方面,与传统时效相比,循环蠕变时效能够细化强化相尺寸,晶界强化效果增强,导致合金硬度升高;另一方面,位错的存在促进较多的 θ′ 相析出,θ′相的强化效果低于 Ω 相,合金整体强化效果减小。以上两个因素导致合金的力学性能随着应力的增大先提高后降低。

2)循环蠕变时效能够减小 PFZ 宽度,使合金抗腐蚀性能得到提高;另一方面,循环蠕变时效后变形晶粒被拉长,单位面积内晶界增多,腐蚀通道增多,抗腐蚀性能下降。受以上两个因素的影响,循环蠕变时效能够提高合金的抗晶间腐蚀和抗剥

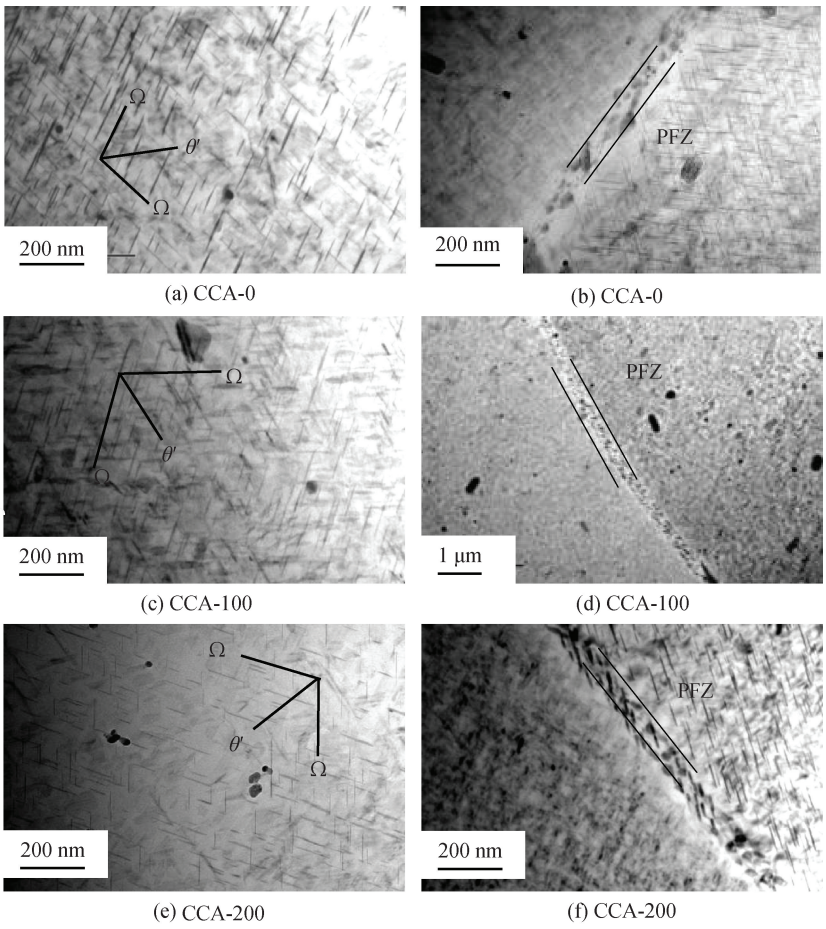


图7 Al-Cu-Mg-Ag合金时效处理后的TEM组织图

Fig. 7 TEM images of Al-Cu-Mg-Ag alloy after aging treatment

落腐蚀性能,100 MPa下的抗晶间腐蚀性最佳,200 MPa下抗剥落腐蚀性能最佳。

参考文献:

[1]杨守杰,戴圣龙.航空铝合金的发展回顾与展望[J].材料导报,2005(2):76-80.

[2]贾咏馨,肖 建,苏睿明,等.Al-Cu-Mg合金单级时效处理研究[J].中国铸造装备与技术,2019,54(4):20-23.

[3]张建波,张永安,朱宝宏,等.多级断续时效对Al-Cu-Mg-Ag-Zr合金组织和性能的影响[J].稀有金属,2011,35(2):170-175.

[4]刘晓艳,潘清林,曹素芳,等.应力时效对Al-Cu-Mg-Ag耐热铝合金组织与性能的影响[J].航空材料学报,2010,30(5):8-13.

[5]WATCHAM K. Airbus A380 Takes Creep Aging Forming Tone Wheights[J]. Materials word,2004,12(2):10-11.

[6]湛利华,杨有良.大型构件蠕变时效成形技术研究[J].航空制造技术,2016(13):16-23.

[7]XU Y Q, ZHAN L H, MA Z, et al. Effect of Heating Rate on Creep Aging Behavior of Al-Cu-Mg Alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 688(14): 488-497.

[8]ZENG Y S, HUANG X, HUANG S. The Research Situation and the Developing Tendency of Creep Age Forming Technology[J]. Journal of Plasticity Engineering,2008,15(3): 1-8.

[9]ASTM G34—2001, Standard Test Method for Exfoliation Corrosion Susceptibility in 2XXX and 7XXX Series Aluminum Alloys (EXCO Test)[S].

[10]ASTM G110—2009, Standard Practice for Evaluating Intergranular Corrosion Resistance of Heat Treatable Aluminum Alloys by Immersion in Sodium Chloride+Hydrogen Peroxide Solution[S].

[11]LIN Y C, JIANG Y Q, XIA Y C, et al. Effects of CREEP-AGING Processing on the Corrosion Resistance and Mechanical Properties of An Al-Cu-Mg Alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2014, 605: 192-202.

[12]LIU X Y, LI M J, GAO F, et al. Effects of Aging Treatment on the Intergranular Corrosion Behavior of Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639: 263-267.

(责任编辑 王利君)