

微量 Sc 对 2197 铝锂合金组织和力学性能的影响

黄兰萍¹, 郑子樵², 黄永平³, 钟莉萍⁴

- (1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
3. 长沙大学 应用化学与环境科学系, 湖南 长沙, 410003;
4. 中南林学院 工业学院, 湖南 株洲, 412006)

摘要: 研究了微量 Sc 对 Al-Li-Cu 系 2197 合金的显微组织和拉伸性能的影响。采用拉伸试验和透射电镜等方法对样品进行了力学性能测试和微观组织分析。研究表明, δ' (Al₃Li), θ' (Al₂Cu) 和 T₁ (Al₂CuLi) 相仍为含 Sc 2197 合金的主要强化相; 添加微量 Sc 使合金析出初生和次生 Al₃Sc 颗粒, 时效过程中 δ' 相依附在 Al₃Sc 颗粒上析出、长大, 形成 Al₃Li/Al₃Sc 复合沉淀相, 但这 2 种颗粒的存在并未明显提高热处理可强化的 2197 合金的强度和塑性。

关键词: 2197 合金; Sc; 显微组织; 拉伸性能

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2005)01-0020-05

Effect of Sc on Microstructure and Mechanical Properties of 2197 Al-Li Alloy

HUANG Lan-ping¹, ZHENG Zi-qiao², HUANG Yong-ping³, ZHONG Li-ping⁴

- (1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Department of Applied Chemistry and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China;
4. School of Industry, Central South Forestry University, Zhuzhou 412006, China)

Abstract: The effects of Sc on microstructure and tensile properties of 2197 alloy were studied. The measurements of properties and TEM results show that the addition of trace Sc can not obviously improve the strength and ductility of 2197 alloy. δ' (Al₃Li), θ' (Al₂Cu) and T₁ (Al₂CuLi) phases are still main strengthening phases in the Sc-containing alloy. Moreover, Al₃Sc particles and composite Al₃Sc/Al₃Li particles precipitate in the alloys containing Sc, but the two kinds of particles do not evidently improve the strength and plastic property of 2197 alloy.

Key words: 2197 Al-Li alloy; Sc; microstructure; tensile property

Sc 对铝合金具有优良的合金化作用。目前, 已开发出多种含 Sc 工业形变铝合金: Al-Mg-(Li) 系 (01570 铝合金、01421 铝合金等), Al-Zn-Mg 系 (01975 铝合金、01981 铝合金等), Al-Cu-Li 系 (01460 铝合金等)^[1-5]。Sc 既是稀土元素, 又是 3d 过渡族金属, 在 Al 及 Al 合金中加入 Sc, 具有如下

优点:

a. 铝合金结晶时从熔体中优先析出的初生 Al₃Sc 不溶性质点 ($a = 0.410$ nm) 与铝基体共格, 可作为固溶体非均质晶核的核心。

b. 提高合金的强度, 特别是能显著提高 Al-Mg 系合金的强度。初生 Al₃Sc 质点引起细晶强化; 均

收稿日期: 2004-09-30

作者简介: 黄兰萍(1973-), 女, 湖南郴州人, 讲师, 博士研究生, 从事中高强铝合金多重相的固溶析出及其强韧化作用的研究

论文联系人: 黄兰萍, 女, 讲师; 电话: 0731-8830714(0); E-mail: christie@mail.csu.edu.cn

匀化退火和热轧变形过程中从过饱和固溶体中析出的次生 Al_3Sc 质点弥散强化; 次生 Al_3Sc 质点强烈钉扎位错和亚晶界引起亚结构强化作用。

c. 提高再结晶温度, 抑制基体的回复与再结晶, 明显提高变形组织的稳定性。

d. 在 $Al-Li$ 系合金中改变主要强化相 δ' 和 S' 等的尺寸、形貌和分布状况, 改变裂纹萌生位置和扩展途径。

在 $Al-Mg-Li$ 系 1420 铝合金的基础上添加 0.08%~0.12% Sc 研制成 1421 铝合金和 1423 铝合金, 提高了合金的热循环载荷和可焊性。目前, 人们对在 $Al-Li-Cu$ 系合金中添加 Sc 的研究却很少, 在此, 作者研究了 Sc 对 $Al-Li-Cu-Zr$ 系 2197 铝锂合金的拉伸性能和显微组织的影响, 并讨论 Sc 对 $Al-Li-Cu$ 合金的作用机理。

1 实验方法

实验所用合金名义成分如表 1 所示。其中, 1 号合金为 2197 铝合金, 2 号合金为在 2197 铝合金中添加了质量分数为 0.2% Sc 的合金。所用原料为: 工业纯铝 (99.95%), 高纯锂, 以及 $Al-Cu$, $Al-Zr$ 和 $Al-Sc$ 中间合金。在电阻炉中熔炼后, 铸锭在盐浴炉中经 530 °C 和 24 h 均匀化处理, 热轧成 4 mm 厚板材, 再经中间退火后随炉冷至 250 °C, 出炉空冷, 接着冷轧成厚度为 2 mm 的薄板。于 510 °C 进行 1 h 盐浴炉固溶, 水淬至室温, 在恒温箱中分别进行 T6 和 T8 时效处理。T6 状态时效温度为 177 °C; T8 状态下, 样品固溶后经 6% 冷变形后于 177 °C 时效。

表 1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of experiment

| | alloys | | | | | w / % |
|-------|--------|-----|------|-----|-----|-------|
| | Cu | Li | Zr | Mn | Sc | |
| 1 号合金 | 2.9 | 1.5 | 0.12 | 0.4 | - | 余量 |
| 2 号合金 | 2.9 | 1.5 | 0.12 | 0.4 | 0.2 | 余量 |

拉伸实验在国产青山 LJ-3000A 型机械式拉伸试验机上进行。透射电镜观察在 JEM-2000EX 电镜上进行, 加速电压为 175 kV。

2 实验结果

2.1 Sc 对合金力学性能的影响

1 号、2 号合金的 T6 和 T8 状态室温拉伸性能如图 1 和图 2 所示。可见, 2 号合金 T6 和 T8 状态

的峰值时效时间和不含 Sc 的 1 号合金的峰值时效时间几乎相同。从图 1 可见, 在 T6 状态下, 时效初期 2 号合金表现出较快的时效强化效应, 在欠时效过程中就具有较高的强度, 但达到一定值后, 其强度增值反而没有 1 号合金的大; 在峰时效阶段, 2 号合金强度与 1 号合金的相近; 在过时效阶段, 2 号合金强度略低于 1 号合金的强度。2 种合金的延伸率均随时效时间的延长逐渐下降, 但在时效中、后期, 1 号合金的延伸率一直大于 2 号合金的延伸率。在 T6 状态下, Sc 的添加对 2197 合金的强塑性没有明显提高, 但也未使合金的性能下降。从图 2 可看出, 在 T8 状态下, 在整个时效阶段, Sc 的加入只稍微提高了合金的拉伸极限强度、屈服强度和延伸率。Sc 的加入降低了时效初期 2197 合金的延伸率, 但随着时效时间延长, 延伸率降低的程度减小, 导致在时效中后期, 2 号合金的延伸率一直高于 1 号合金的延伸率。

2.2 Sc 对合金显微组织的影响

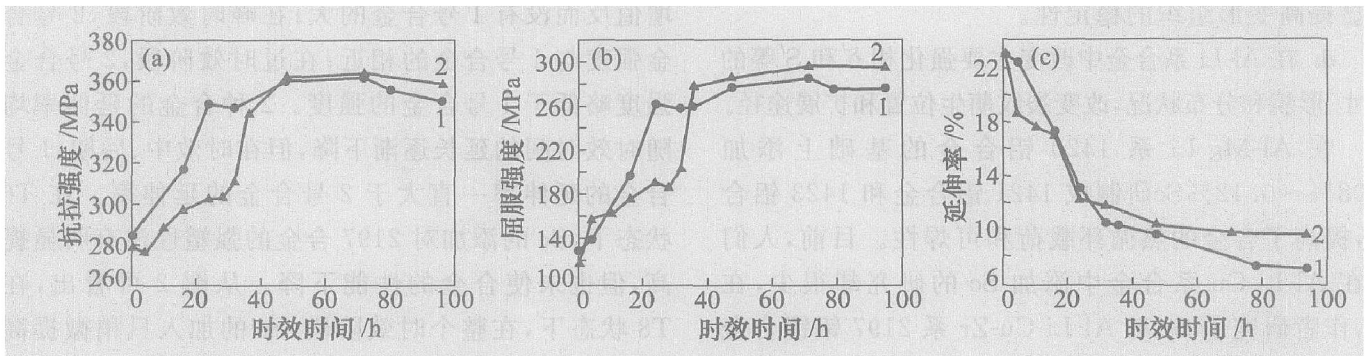
图 3 和图 4 所示为实验合金分别在 T6 和 T8 状态下的 TEM 明场像。从图 3(a) 可见, 1 号合金时效 48 h 后, 除尺寸不均匀的球状 δ' (Al_3Li) 相外, 还有大量颜色较深的斜交针状相即 T_1 相 (Al_2CuLi) 以及颜色较淡、互相垂直的针状相即 θ' 相 (Al_2Cu) 在晶内及亚晶界析出。图 3(b) 所示为时效 48 h 后试样中析出的 T_1 相形貌, 可见, T_1 相密度较大, 较均匀。

由图 4 可见, 与 1 号合金相同, δ' , T_1 和 θ' 仍为 2 号合金的主要强化相, Sc 的加入并不改变 2197 合金的主要强化相种类。2 号合金在欠时效时 (见图 4(a)) 未析出 T_1 相, 只有一些细小的 δ' 相及大量比 δ' 粗的 δ'/Al_3Sc (或 $\delta'/Al_3(Sc, Zr)$) 复合相。图 4(b) 所示为 2 号合金高倍率的 δ'/Al_3Sc 复合相形貌。 Al_3Sc 具有 Li_2 型 Cu_3Au 结构, 与基体共格。 Al_3Sc 与 δ' 结构相似, 在时效过程中可作为 δ' 非均匀形核的核心, δ' 包覆在其上析出并粗化, 形成与 δ'/β' 复合相相似的 δ'/Al_3Sc 复合颗粒, 该颗粒长大速度很快, 因此, 随着时效时间延长, 合金中出现 2 种形貌和尺寸不同的 δ' 粒子: 尺寸细小的 δ' 相和尺寸较大的复合析出相 $\delta'/Al_3(Sc, Zr)$, 不同复合相内层颜色深浅不一, 这与 2197 合金中 Zr 含量有关。 Al_3Sc 晶格中有部分 Sc 原子被性质相近的 Zr 原子替代形成 $Al_3(Sc_{1-x}, Zr_x)$, Zr 原子替代 Sc 原子数量的不同造成合金成分和颜色的变化^[5]。与 1 号合金相比, 2 号合金中多数 T_1 相较短小 (见图 3(b)、图 4(c)), 但比 1 号合金中 T_1 相稍粗。

图 3(c) 和图 4(d) 所示分别为 1 号、2 号合金在

T8 状态下峰时效的 TEM 像。可见, 1 号和 2 号合金中析出的 T_1 相类似, 所不同的是, 此时 2 号合金仍存在一些 $\delta / Al_3(Sc, Zr)$ 复合相。因该复合相细

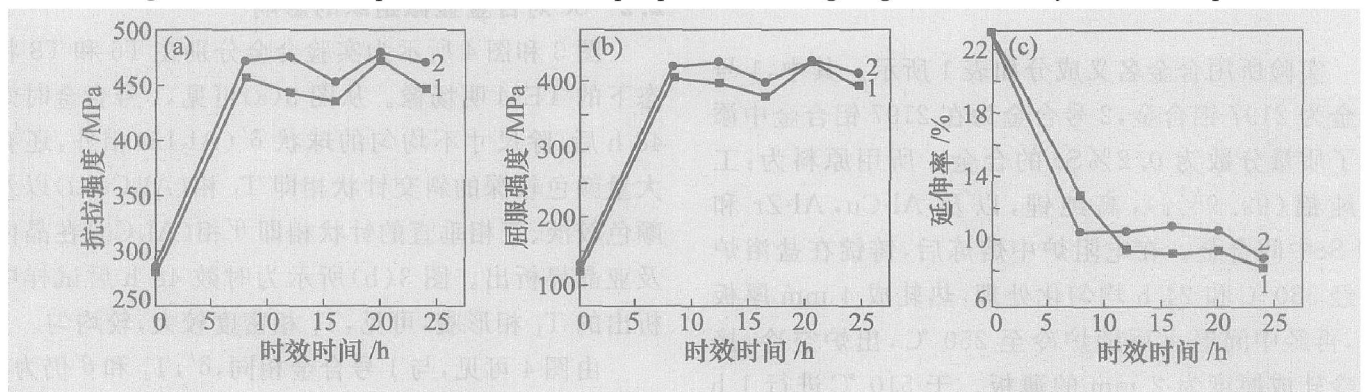
小, 中心质点硬, 可抑制共面滑移, 从而使 T8 状态 2 号合金延伸率在时效中、后期一直稍微高于 1 号合金延伸率。



1—1 号合金; 2—2 号合金

图 1 实验合金 T6 状态下室温拉伸性能与时效时间的关系

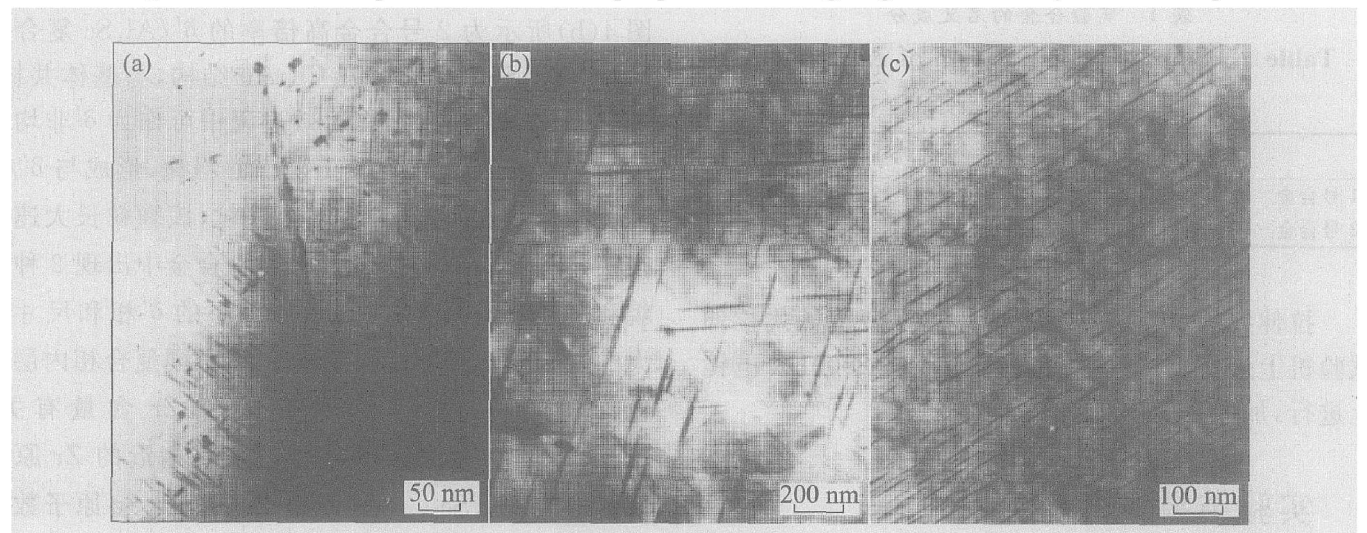
Fig. 1 Relationship between tensile properties and ageing time of alloy in T6 temper



1—1 号合金; 2—2 号合金

图 2 实验合金 T8 状态下室温拉伸性能与时效时间的关系

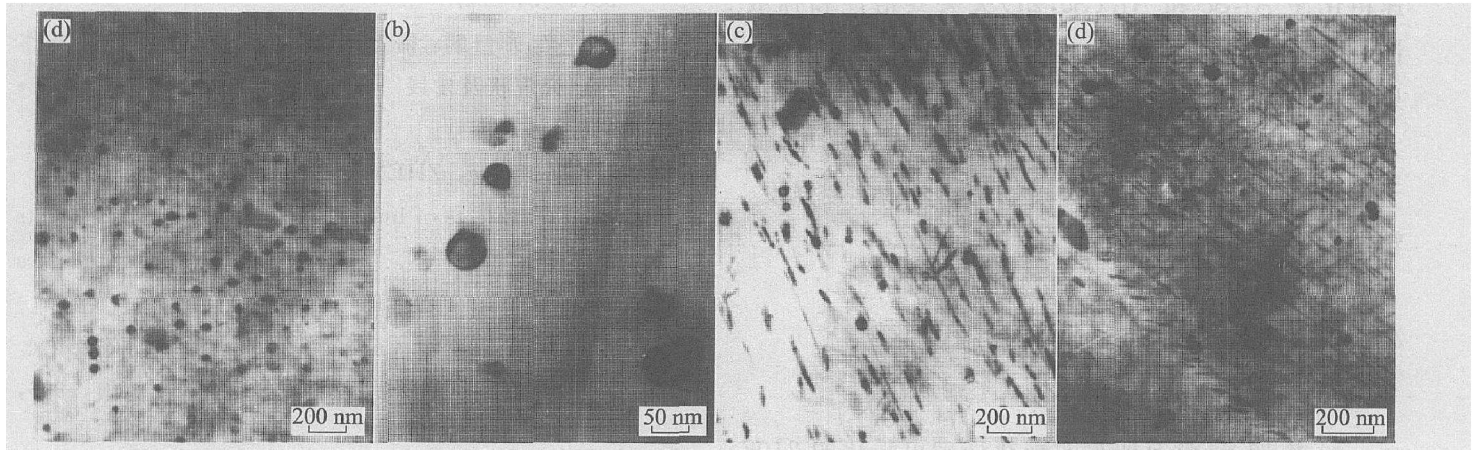
Fig. 2 Relationship between tensile properties and ageing time of alloy in T8 temper



(a) —48 h(T6 峰); (b) —48 h(T6 峰), Ti 相; (c) —20 h(T8 峰)

图 3 1 号合金在 T6 和 T8 状态下时效点的 TEM 明场像

Fig. 3 TEM images of alloy 1 in T6 and T8 tempers respectively



(a) -4 h(T6); (b) -Al₃Li/Al₃(Sc, Zr) 复合相形貌; (c) -48 h(T6 峰); (d) -20 h(T8 峰)

图 4 2 号合金在 T6 和 T8 状态时效点的 TEM 明场像

Fig. 4 TEM morphologies of alloy 2 in T6 and T8 tempers respectively

3 讨论

Al-Li-Cu-Zr 系合金的析出顺序和析出强化相的种类在很大程度上取决于 Cu 和 Li 的质量分数。当 Cu 的质量分数为 2%~5% 时,其主要析出过程大致如下: α 过饱和固溶体 \rightarrow G. P. 区 + δ' (Al₃Li) \rightarrow T₁ (Al₂CuLi) + δ' (Al₃Li) + θ' (Al₂Cu) \rightarrow T₁ (Al₂CuLi), 时效初期的强化主要来源于 G. P. 区和球状 δ' 相的联合析出, 时效后期则由 θ' 相、T₁ 相析出共同强化。由组织观察结果可知, 1 号合金由 δ' 相、 θ' 相和 T₁ 相共同强化。

T₁ 相的析出量取决于合金中 Cu 和 Li 的质量分数。1 号和 2 号合金中, Cu 与 Li 的质量比小于 2, δ' 相在淬火态及时效初期优先析出, 降低了 Li 原子含量, 因而在欠时效状态时, T₁ 相析出量较少。在峰值时效态时 T₁ 相较密集、均匀, 而 δ' 相少。在欠时效时, T₁ 相、 θ' 相、 δ' 相分别析出; 在峰时效、过时效条件下, T₁ 相则被消耗, δ' 和 θ' 生长。

在 Al-Cu-Sc 系合金中, 当 $w(\text{Cu}) > 1.5\%$, $w(\text{Sc}) > 0.2\%$ 时, 合金熔体结晶时会形成粗大难熔的 W 相^[1,2,6,7]。关于 W 相的成分和晶体结构目前没有统一的结论: A. F. NORMAN 等认为, W 相为 Al₃₋₈Cu₂₋₄Sc, ThMn₁₂ 型结构, $a = 0.863 \text{ nm}$, $c = 0.510 \text{ nm}$ ^[2]; KHARAKTEKOVA M L 等认为, W 相为 Al_{3.4-8}Cu_{0.6-4}Sc, $a = 0.855 \text{ nm}$, $c = 0.505 \text{ nm}$ 或 Al₅₋₈Cu₇₋₄Sc, 空间群为 J4/mmm^[7]。W 相在随后的加工热处理中不溶解, 增加了合金组织内过剩相的体积分数, 导致合金强度、塑性、冲击韧性和断

裂韧性下降。在 Al-Li-Cu-Zr 合金中, 由于 Cu 和 Sc 进入 W 相不参与强化, 使合金强化相 T₁, θ' 和 Al₃Sc 减少。在本实验的 2197 合金成分条件下, 不能肯定是否存在 W 相。在合金凝固结晶的实际冷却条件下, 除析出初生 Al₃(Sc, Zr) 相外, 其余的 Sc, Zr, Cu 和 Li 固溶在 α 基体中形成固溶体。在均匀化退火后缓慢冷却时, 过渡族元素和固溶体会分解。过渡族元素在 Al 中扩散速度小, 结晶时合金元素扩散不完全。在 530 °C 的均匀化温度下, Cu 和 Li 的扩散速率远大于过渡族元素 Sc 和 Zr 的扩散速度, θ 相 (Al₂Cu) 和次生 Al₃(Sc, Zr) 相分别被析出^[7]。 θ 相 (Al₂Cu) 可导致基体 Cu 含量减少, 难以提供足够的 Cu 以形成难熔化合物。

合金熔体结晶时优先析出的初生 Al₃(Sc, Zr) 消耗了 Sc, Zr, 使次生 Al₃(Sc, Zr) 析出数量减少, 并且初生 Al₃(Sc, Zr) 在后序加工过程中不会发生回溶而是长大^[1], 因此, 初生 Al₃Sc 具有的细晶强化作用远小于其粗化对强度、塑性产生的影响。实验证明, 完全避免 Al₃Sc 的析出是不可能的。对热处理不强化 Al-Mg 系合金, 一次 Al₃Sc 质点的细晶强化效果显著^[8], 但对热处理可强化的 2197 合金, 其细晶强化效果与后序的时效强化效果相比要小得多。因此, 对于以时效强化为主的 Al-Cu-Li 系 2197 合金, Sc 的添加没有明显强化作用。

Al₃Sc 与母相铝共格, 具有极大的共格错配 (1.2%)^[2], 引起晶格强烈的应变, 从而锁住位错运动, 阻碍晶粒长大。Al₃Li/Al₃(Sc, Zr) 复合相粗化速度快, 因此, Al₃Li/Al₃(Sc, Zr) 复合相的形成及迅速粗化使 Al₃Sc 和 Al₃(Sc, Zr) 失去共格性和弥散

性,也就减弱了其共格应变强化和沉淀强化效果^[3,9,11]。在 T8 状态下,预变形促进 2 号合金析出大量 T₁ 相,减少了用于 Al₃Li/Al₃Sc 粗化的 Li 原子,减慢该复合相的长大速度,这有助于合金强度、塑性的提高。

4 结 论

a. 添加 Sc 没有明显改善热处理可强化的 2197 铝合金 T6 状态、T8 状态的强度和塑性。

b. 添加微量 Sc 不改变 2197 铝合金主要强化相的种类, δ (Al₃Li) 相 θ' (Al₂Cu) 相、T₁ (Al₂CuLi) 相仍为含 Sc 2197 铝合金的主要强化相,但 Sc 的加入使合金中出现了初生和次生 Al₃Sc 颗粒,时效过程中 δ 相依附在次生 Al₃Sc 颗粒上析出并长大形成 Al₃Li/Al₃Sc 复合沉淀相。

参考文献:

- [1] Е ЛАГИН В И, ЗАХАРОВ В В. 用钪合金化的铝合金[J]. 谢燮揆,译. 轻金属,1993,(3):54-59.
Е ЛАГИН В И, ЗАХАРОВ В В. Alloyed Aluminum Alloys by Scandium [J]. XIE Xie-kui, translates. Light Metal, 1993,(3):54-59.
- [2] NORMAN A F, PRANGNELL P B, MCEWEN R S. The Solidification Behaviour of Dilute Aluminium-scandium Alloys [J]. Acta Mater, 1998, 46(16): 5715-5732.
- [3] 林肇琦. 新一代铝合金——铝钪合金的发展概况[J]. 材料导报,1992,(3):10-16.
LIN Zhao-qi. Development of New Aluminum Alloys: Aluminium-Scandium alloys [J]. Materials Review, 1992,(3):10-16.
- [4] 王祝堂,张 燕,江 斌. 钪-铝合金的新型微量合金元素[J]. 轻合金加工技术,2000,28(1):31-32.
WANG Zhu-tang, ZHANG Yan, JIANG Bin. Neotype Trace Alloying Elements of Scandium-Aluminium Alloys [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2000, 28(1):31-32.
- [5] 孟 亮,郑修麟. 稀土元素及杂质在铝锂合金中的作用研究现状及发展[J]. 航空学报,1998,19(2):129-136.
MENG Liang, ZHENG Xiulin. Status and Development on Effects of Impurities and Rare Earth Elements in Al-Li Alloys [J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1998, 19(2):129-136.
- [6] 中山滕,美浦康宏. CuAl₂-5% Cu 合金の时效硬化と析出挙動に及ぼす Sc 添加の影響[J]. 軽金属,1996,46(6):275-280.
NAKAYAMA M, MIURA Y. Effect of Sc Addition on the Age-hardening and Precipitation Behavior of Al-2.5% Alloy [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1996, 46(6):275-280.
- [7] KHARAKTEKOVA M L, ESKIN D G, TOROPOVA L S. Precipitation Hardening in Ternary Alloys of the Al-Sc-Cu and Al-Sc-Si Systems [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(7): 2285-2290.
- [8] 尹志民,高拥政,潘青林,等. 微量 Sc 和 Zr 对 Al-Mg 合金铸态组织的晶粒细化作用[J]. 中国有色金属学报,1997,7(4):75-78.
YIN Zhi-min, GAO Yong-zhen, PAN Qing-lin, et al. Effect of Trace Sc and Zr on Grain Refinement of As-Cast Al-Mg Alloys [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 1997, 7(4):75-78.
- [9] DUTKIEWICZ J, SIMMICH O, SCHOLZ R, et al. Evolution of Precipitates in AlLiCu and AlLiCuSc Alloys After Age-hardening Treatment [J]. Mater Sci Eng A, 1997, 234-236: 253-257.
- [10] DAVYDOV V G, ROSTOVA T D, ZAKHAROV V V, et al. Scientific Principles of Making an Alloying Addition of Scandium to Aluminium Alloys [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 280(1): 30-36.
- [11] 藤川辰一郎. 純アルミニウムおよびアルミニウム合金におけるスカンジウム—その挙動と添加効果[J]. 軽金属,1999,49(3):128-144.
FUJIKAWA S. Scandium in Pure Aluminum and Aluminum Alloys: Its Behavior and Addition Effects [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49(3):128-144.