

Al-Cu-Mn-Ti 系耐热铸造合金高温蠕变性能研究

师可馨^{1,2} 熊艳才¹ 洪润洲^{1,2} 左 强^{1,2}

(1.中国航发北京航空材料研究院;2.北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心)

摘 要 为探究新型耐热铸造铝合金 Al-Cu-Mn-Ti 的高温蠕变性能并探明合金有效热强化相,采用扫描电镜、EDS 能谱分析、JMat-Pro 材料仿真软件及蠕变持久性能测试等分析手段,对合金试样的显微组织、断口形貌和蠕变应变抗力进行了分析。结果表明,Al-Cu-Mn-Ti 合金在 250 ℃服役时合金中有效耐热相以 θ' 相为主, θ 相、 T 相为辅,300 ℃时合金有效耐热相以 T 相、 θ 相为主;合金在 300 ℃、100 MPa 服役条件下测试,持久时间不超过 40 h,且断裂方式呈塑性和脆性断裂同时发生;合金在 250 ℃的蠕变强度极限达到了 120 MPa,在 300 ℃的蠕变强度极限达到了 80 MPa。

关键词 Al-Cu-Mn-Ti 合金;高温蠕变;耐热合金

中图分类号 TG146.21;TG111.8 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.016 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



High Temperature Creep Properties of Al-Cu-Mn-Ti Series Heat-resistant Casting Alloy

Shi Kexin^{1,2}, Xiong Yancai¹, Hong Runzhou^{1,2}, Zuo Qiang^{1,2}

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials;
2.Beijing Advanced Engineering Technology and Application Research Center of Aluminum Materials)

Abstract: In order to investigate the creep properties of a novel heat-resistant casting Al-Cu-Mn-Ti alloy at elevated temperature and determine the effective thermal strengthening phase in the alloy, the microstructure, fracture morphology and creep strain resistance of the alloy specimens were analyzed by SEM、EDS、JMAT-Pro and creep endurance test. The results indicate that the effective heat resistant phases of Al-Cu-Mn-Ti alloy are dominated by θ' phase, supplemented by θ and T phase at 250 ℃, while those are dominated by T and θ phase at 300 ℃. After testing under the service condition of 300 ℃ and 100 MPa, duration is less than 40 h, and the fracture mode is characterized by plastic and brittle fracture simultaneously. The creep strength limit of the alloy reaches 120 MPa at 250 ℃ and 80 MPa at 300 ℃.

Key Words: Al-Cu-Mn-Ti Alloys, High-temperature Creep, Heat-resistant Alloy

Al-Cu 系铸造铝合金因具有较好的耐热性能,被广泛地应用在航空航天领域,如美国的 A201、法国的 AU5GT 以及我国的 ZL206、ZL207、ZL208 等合金^[1],这类合金在 200~250 ℃下仍然具有较高的抗拉强度。

收稿日期:2022-06-13;修改稿收到日期:2022-06-30
第一作者简介:师可馨,女,1998 年出生,硕士研究生,北京(100095),E-mail: skx13041060477@163.com
通信作者:熊艳才,男,1966 年出生,研究员,北京(100095),E-mail: xiongyancai621@163.com
引用格式:师可馨,熊艳才,洪润洲,等. Al-Cu-Mn-Ti 系耐热铸造合金高温蠕变性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):225-228.
SHI K X, XIONG Y C, HONG R Z, et al. High temperature creep properties of Al-Cu-Mn-Ti series heat-resistant casting alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(2):225-228.

[10] FANG Q, CHEN Y, LI J, et al. Probing the phase transformation and dislocation evolution in dual-phase high-entropy alloys[J]. International Journal of Plasticity, 2019, 114(1): 161-173.

[11] LU Y, HUANG H, GAO X, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy [J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(3): 369-373.

[12] YU Y, WANG J, LI J, et al. Tribological behavior of AlCoCrFeNi (Ti_{0.5}) high entropy alloys under oil and MACs lubrication[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(5): 470-476.

[13] 史一功,张铁邦,寇宏超,等. AlCoCrFeNiCu 高熵合金的电化学腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(18): 1-3,7.

[14] 王睿鑫,唐宇,张虹. HfZrTiTa 难熔高熵合金的组织结构及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(4): 529-535.

[15] ZHANG Y, ZUO T T, CHENG Y Q, et al. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability[J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 1-7.

[16] 王爱民,张海峰,龚自正. 新型 ZrTiAlV 合金力学性能及高速冲击行为研究[J]. 科技创新导报, 2016, 13(15): 176.

[17] 陈海华,张先锋,熊玮,等. WFeNiMo 高熵合金动态力学行为及侵蚀性能研究[J]. 力学学报, 2020, 52(5): 1 443-1 453.

[18] 李梅,王璐瑶,蒋建伟. 典型反应性合金冲击释能及耦合毁伤能力对比[J]. 兵工学报, 2021, 42(9): 1 867-1 876.

(编辑:刘晨辉)

近年来,随着航空发动机性能的提升,对部分材料的耐热温度要求越来越高,如对铸造铝合金提出了耐热 250~300 ℃的需求^[2],但铸造铝合金在 200 ℃以上长时间服役时,材料的蠕变变形问题十分突出。本研究针对一种新研制的 Al-Cu-Mn-Ti 系耐热铸造铝合金,通过测试在 250、300 ℃下持久拉伸 100 h 的蠕变应变,以及显微组织、断口形貌观察等,研究了该合金在 250、300 ℃时的高温蠕变性能及有效热强化相,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料和试验方法

试验合金采用 Al-50Cu、Al-10Mn、Al-4Ti、Al-4Zr、Al-4V 等中间合金以及质量分数为 99.7% 的工业纯铝配制,采用坩埚电阻炉进行熔化,用氩气进行精炼,合金液熔化精炼后浇注成金属型试棒。试样实测化学成分见表 1。

表 1 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of the alloy %

w _B					
Cu	Mn	Ti	Zr	V	Al
4.5~6	0.3~0.5	0.1~0.2	<0.1	<0.1	余量

金属型试棒进行固溶、时效处理,再分别进行 250、300 ℃的高温稳定化处理,固溶时效及稳定化处理的制度见表 2,所用设备为井式空气循环炉、淬火水槽和烘箱。

表 2 金属型试棒热处理制度

Tab.2 Heat treatment regime for metal mold bars

热处理工艺	热处理代号	入炉温度/℃	加热温度/℃	保温时间/h	冷却剂	冷却剂温度/℃	转移时间/s
固溶	T4	≤200	535±5	12	水	40~60	≤20
时效	T6	室温	215±5	8	空气	室温	—
高温稳定化	—	室温	250	100	空气	室温	—
化处理	—	室温	300	100	空气	室温	—

试棒热处理后加工成高温蠕变试样,见图 1,在 MN4r 蠕变实验机上进行 250、300 ℃下 100 h 的蠕变性能测试。对经不同热处理的试样,依次进行粗磨、细磨和机械抛光后用超声清洗,再在 FEINanoSEM450 扫

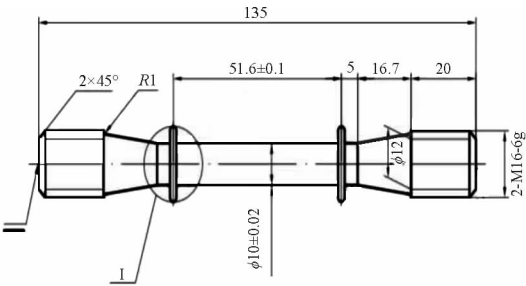


图 1 高温蠕变试样尺寸

Fig.1 Dimension of creep specimen at elevated temperature

描电镜及 X-Max50 能谱分析仪上分别进行组织和断口分析。

2 试验结果及分析

2.1 Al-Cu-Mn-Ti 合金高温蠕变性能

分别经 250、300 ℃稳定化处理的试样在 250、300 ℃进行持续 100 h 的拉伸,试样蠕变应变性能分别见表 3 和表 4。

表 3 250 ℃不同应力试样蠕变性能

Tab.3 Creep behavior of specimens under different stress at 250 ℃

编号	应力/MPa	持续时间/h	起始应变 ϵ_i /%	总应变 ϵ_t /%	弹性应变 ϵ_e /%	残余应变 ϵ_p /%
1	110	100	0.163	0.224	0.163	0.061
2	120	100	0.219	0.627	0.182	0.445
3	120	100	0.197	0.532	0.160	0.372
4	120	100	0.181	0.293	0.181	0.112
5	140	31	0.337	2.373	0.231	2.143

表 4 300 ℃不同应力试样蠕变性能

Tab.4 Creep behavior of specimens under different stress at 300 ℃

编号	应力/MPa	持续时间/h	起始应变 ϵ_i /%	总应变 ϵ_t /%	弹性应变 ϵ_e /%	残余应变 ϵ_p /%
6	70	100	0.101	0.254	0.097	0.157
7	70	100	0.096	0.199	0.096	0.103
8	80	100	0.134	0.400	0.134	0.266
9	80	100	0.129	0.590	0.124	0.466
10	100	35.5	0.176	1.009	0.153	0.856

由表 3 可知,当在 250 ℃、120 MPa 下,蠕变持续 100 h 后合金的残余应变 < 0.5%;而在 250 ℃、140 MPa 时,蠕变持续仅 31 h 后合金的残余应变已高达 2.143%。由表 4 可知,当在 300 ℃、80 MPa 时,蠕变持续 100 h 后合金的残余应变 < 0.5%;而在 300 ℃、100 MPa 时,蠕变持续仅 35.5 h 合金发生断裂,即超过了合金的蠕变抗力极限。故 Al-Cu-Mn-Ti 合金在 250 ℃的蠕变强度 $\sigma_{0.2/100} \leq 120$ MPa,在 300 ℃的蠕变强度 $\sigma_{0.2/100} < 80$ MPa。

对比表 3、表 4 可知,当合金的服役温度一定,外加载荷越大,蠕变应变越大,即产生的变形量越大,材料寿命越短。研究表明,合金蠕变是一个热激活的过程,过程中最主要的参数就是稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}$,而 $\dot{\epsilon}$ 与应力存在指数关系,蠕变现象亦可以看作在应力作用下原子流的扩散^[3~5]。因此,施加载荷越大,蠕变应变越大。Al-Cu-Mn-Ti 合金在 300 ℃能承载的外加载荷较 250 ℃相差约 40 MPa,说明合金能承载的外加载荷随服役温度的升高而显著降低。

2.2 Al-Cu-Mn-Ti 合金热力学仿真分析

为明确合金中可能存在的有效热强化相,采用 JMat-Pro 软件计算得到平衡状态下合金中的相组成含量随温度的变化趋势,计算结果见图 2。由图 2 可知,

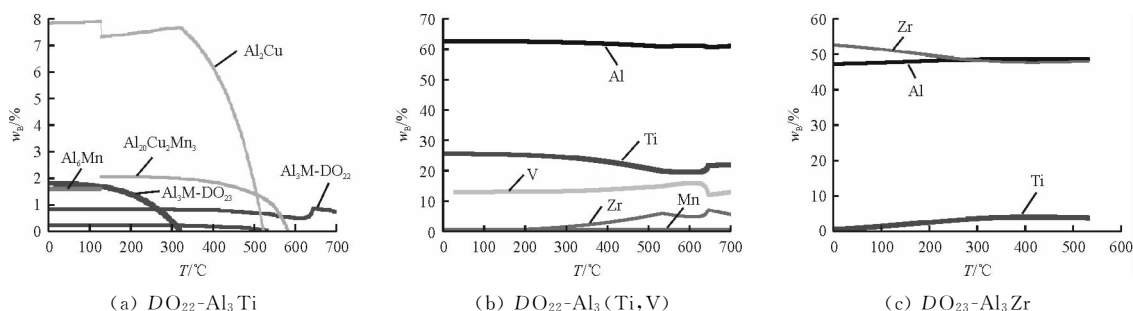


图2 平衡状态下合金相组成
Fig.2 Phase composition of alloy in equilibrium state

平衡状态下合金中大致存在 Al_2Cu (θ 相)、 Al_6Mn 、 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相 (T 相) 和 Al_3X 相, 其中 Al_3X 相可能是在浇注或后续热处理过程中析出形成的, 有 DO_{22} 、 DO_{23} 和立方 L_{12} 等 3 种结构^[6], 根据图 2 判断合金形成的分别是复杂结构的 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Ti}$ 或 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3(\text{Ti}, \text{V})$ 相和 $\text{DO}_{23}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 相^[7]。但后续通过热处理过程, 两种复杂结构粒子会转为 L_{12} 结构, 并在高温形变及蠕变过程中阻碍位错运动、晶界滑动, 从而提高高温性能^[8]。在热力学稳定性方面, Al_2Cu 相 (θ 相) 的温度稳定范围为 573 K 至 60% 合金融化温度甚至更高^[9]; DO_{22} 结构的

Al_3Ti 相温度稳定范围为 220~1 107 °C^[10], 是较稳定的高温耐热相; DO_{23} 结构的 Al_3Zr 相温度稳定范围为 0~1 580 °C^[6]。有关研究认为, 合金中有效的热强化相为 θ 相、 T 相, 而 Al_3Ti 、 Al_3Zr 相则作为异质形核核心, 起细化晶粒的作用^[11-14]。

2.3 Al-Cu-Mn-Ti 合金微观组织

图 3 为试样分别在 250 °C 和 300 °C 下持续服役 100 h 后的 SEM 组织。可以看出, 250 °C 保温 100 h 后的组织中存在较多的 θ' 相、 θ 相和少量 T 相, 而 300 °C 下保温 100 h 后的组织中存在较多的 θ 相和 T 相。

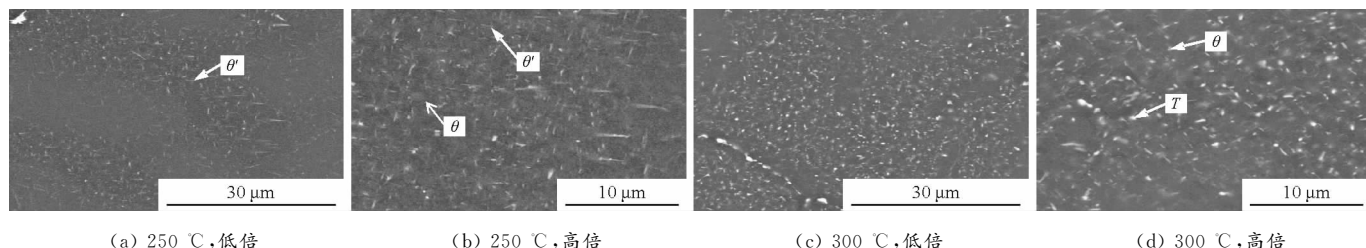


图3 Al-Cu-Mn-Ti 合金 SEM 图

Fig.3 SEM images of Al-Cu-Mn-Ti alloy

对比 250、300 °C 可以看出, 耐热相组织显示的亮度不同, 进而确定析出相的种类一定不同。此 SEM 照片由背散射镜头拍摄, 原子序数越大的相组织所反射的电子束越多, 照片中相组织就越亮^[15]。Mn 的原子序数大于 Cu, 故 T 相在 300 °C 析出的数量较 250 °C 多。

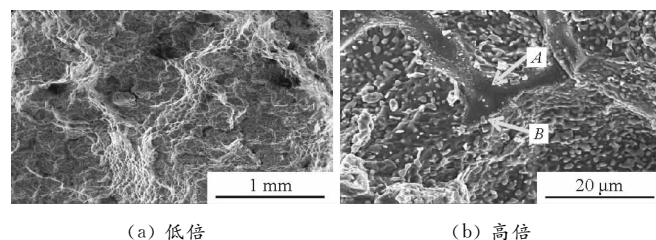
Al-Cu 合金在不同温度和时间热处理后会产生不同的析出相, 通常产生的顺序是过饱和固溶体 → G.P. 区 → 亚稳相 θ'' → 亚稳相 θ' → θ , 其中 θ' 相和 θ 相的形貌不同, θ' 相呈条状、 θ 相呈球状; 同时 θ' 相是抗高温蠕变有效相, 其球化阻力越大, 蠕变性能越好, 故耐热相 θ' 相含量越多, 合金耐热性能越好^[16-21]。合金在 250 °C 保温 100 h 后组织中存在较多条状的 θ' 相, 因此表现出较高的蠕变抗力。

在 300 °C 保温 100 h 后, 合金基体中主要耐热相发生转化, 由 θ' 相转化为 θ 相, 组织中出现了球形的 θ 相和较多的 T 相, 因 θ 相晶间析出物体积分数和尺寸较大, 有利于空穴形核, 进而加速合金蠕变速率^[18]。此

外, 基体中第二相逐渐析出基体, 无法起到固溶强化的作用, 因而导致合金的蠕变抗力降低。

2.4 断口形貌

图 4 为合金在 300 °C、100 MPa 条件下服役时的断口 SEM 照片。由图 4a 可见, 合金的断口呈现典型的脆混断裂的特征, 存在明显韧窝, 并形成部分解理面。由图 4b 看到, 组织中含有颗粒状相, 对其进行 EDS 分析, 结果见图 5 和表 5。



(a) 低倍

(b) 高倍

图4 300 °C、100 MPa 试样断口 SEM 照片

Fig.4 SEM images of fracture at 300 °C and 100 MPa

结合图 5 和表 5 可知, 图 5b 中 A 点为合金基体,

成分组成元素只有 Al 和 Cu,根据元素含量测算认为该相为 θ 相。根据元素含量分析,B 点为 T 相,这与 300 °C 时可能存在耐热相结论一致。

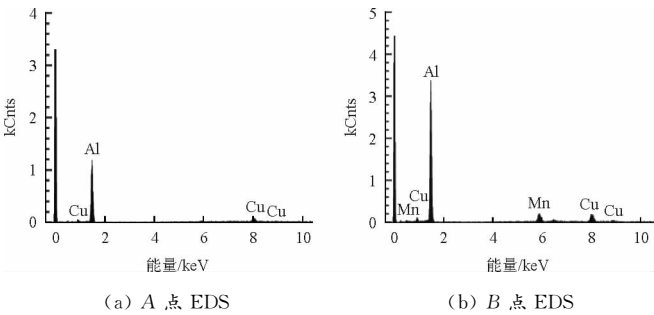


图 5 300 °C、100 MPa 试样断口 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of fracture at 300 °C and 100 MPa

表 5 断口组织 EDS 成分表

Tab.5 EDS component list of fracture

区域	$w_B/\%$		
	Al	Cu	Mn
A	70.9	29.1	—
B	62.0	25.6	12.4

3 结 论

(1)Al-Cu-Mn-Ti 合金在 250 °C 服役时合金中有效热强化相以 θ' 相为主, θ 相、T 相为辅;300 °C 时合金中多数 θ' 相转化为 θ 相,有效热强化相以 θ 相、T 相为主。

(2)随着温度升高(250 °C 到 300 °C 过程中),Al-Cu-Mn-Ti 合金基体中主要耐热相由 θ' 相转化为 θ 相,因 θ 相晶间析出物体积分数和尺寸较大,有利于空穴形核,加速合金蠕变速率;基体中第二相逐渐析出基体,无法起到固溶强化的作用,致使合金的蠕变抗力随着温度的升高而降低。

(3)Al-Cu-Mn-Ti 合金在 250 °C 的蠕变强度极限 $\sigma_{0.2/100}$ 达到了 120 MPa,在 300 °C 的蠕变强度极限 $\sigma_{0.2/100}$ 达到了 80 MPa。合金在 300 °C、100 MPa 条件下蠕变变形的断裂方式为塑性断裂和脆性断裂同时发生。

参 考 文 献

[1] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册第 3 卷:铸造非铁合金(第 4 版)[M]. 北京:机械工业出版社, 2021.

[2] 颜鸣皋,吴学仁,朱知寿.航空材料技术的发展现状与展望[J].航空制造技术, 2003(12): 19-25.

[3] JIANG X, ZHANG Y, YI D, et al. Low-temperature creep behavior and microstructural evolution of 8030 aluminum cables[J]. Materials Characterization, 2017, 130: 181-187.

[4] MILLIGAN B K, ROY S, HAWKINS C S, et al. Impact of microstructural stability on the creep behavior of cast Al-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A772: 138 697.

[5] 胡庚祥,蔡珣,戎咏华.材料科学基础[M].上海:上海交通大学出版社, 2010.

[6] 王郁,王俊升,薛程鹏,等.微合金化对铝合金高温析出相影响的研究进展[J].航空制造技术, 2021, 64(15): 68-77, 85.

[7] KNIOLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during isothermal aging at 375~425 °C[J]. Acta Materialia, 2008, 56(1): 114-127.

[8] 陈金龙. 新型耐热铝合金成分设计及组织性能研究[D].南京:东南大学, 2020.

[9] MILLIGAN B, MA D, ALLARD L, et al. Dislocation- θ' (Al₂Cu) interactions during creep deformation of an Al-Cu alloy[J]. Scripta Materialia, 2022, 217: 114 739.

[10] GHOSH G, ASTA M. First-principles calculation of structural energetics of Al-TM(TM=Ti, Zr, Hf) intermetallics[J]. Acta Materialia, 2005, 53(11): 3 225-3 252.

[11] HWANG J Y, DOTY H W, KAUFMAN M J. The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2008, A488(1-2): 496-504.

[12] SHAHA S K, CZERWINSKI F, KASPRZAK W, et al. Monotonic and cyclic deformation behavior of the Al-Si-Cu-Mg cast alloy with micro-additions of Ti, V and Zr[J]. International Journal of Fatigue, 2015, 70: 383-394.

[13] 张华伟,刘悦,范同祥. 铸造耐热铝合金研究进展及展望[J]. 材料导报, 2022(1): 1-17.

[14] WANG F, QIU D, LIU Z, et al. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium[J]. Acta Materialia, 2013, 61 (15): 5 636-5 645.

[15] 周玉.材料分析方法[M].北京:机械工业出版社, 2020.

[16] MICHI R A, SISCO K, BAHL S, et al. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in a heat-treated additively manufactured Al-Cu-Mn-Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2022, A840: 142 928.

[17] ZHOU L, WU C L, XIE P, et al. A hidden precipitation scenario of the θ' -phase in Al-Cu alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 75: 126-138.

[18] GAO Y H, CAO L F, YANG C, et al. Co-stabilization of θ' -Al₂Cu and Al₃Sc precipitates in Sc-microalloyed Al-Cu alloy with enhanced creep resistance[J]. Materials Today Nano., 2019, 6: 100 035.

[19] CHEN Z, ZHAO Y, ZHANG Z. Theoretical and experimental study of precipitation and coarsening kinetics of θ' phase in Al-Cu alloy[J]. Vacuum, 2021,189: 110 263.

[20] BAHL S, RAKHMONOV J U, KENEL C, et al. Effect of grain-boundary θ' -Al₂Cu precipitates on tensile and compressive creep properties of cast Al-Cu-Mn-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2022, A840: 142 946.

[21] BAHL S, XIONG L, ALLARD L F, et al. Aging behavior and strengthening mechanisms of coarsening resistant metastable θ'' precipitates in an Al-Cu alloy[J]. Materials & Design, 2021, 198: 109 378.

(编辑:栗万仲)