

Fe 对 2219 铝合金锻件组织与性能的影响

徐道芬^{1,2}, 陈康华^{1,3†}, 陈运强¹, 邢军¹, 陈送义¹, 李晓谦¹

(1. 中南大学 轻合金研究院, 湖南 长沙 410083; 2. 桂林航天工业学院 机械工程学院, 广西 桂林 541004;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用超声半连续铸造方法制备了 3 种不同杂质 Fe 质量分数的 2219 铝合金铸锭, 并结合 OM、SEM、力学拉伸实验、电化学实验等分析测试方法, 研究了 Fe 质量分数对 2219 铝合金组织和性能的影响. 结果表明, 当 Fe 元素超过一定质量分数后, 有 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相析出, 且残余结晶相体积分数增加, 导致合金强塑性与耐腐蚀性能下降. 2219 铝合金的室温断裂行为主要由 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相的脆断、 Al_2Cu 相在锻造过程中所形成的裂纹源扩展方向及粗大结晶相与基体界面结合强度低三方面因素综合影响.

关键词:2219 铝合金; Fe; 显微组织; 力学性能; 腐蚀行为
中图分类号:TG146.2 **文献标志码:**A

Effect of Fe on Microstructure and Properties of 2219 Aluminum Alloy Forgings

XU Daofen^{1,2}, CHEN Kanghua^{1,3†}, CHEN Yunqiang¹, XING Jun¹, CHEN Songyi¹, LI Xiaoqian¹

(1. Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Mechanical Engineering, Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China;
3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Three kinds of 2219 aluminum alloy with different iron Fe mass fractions were produced by ultrasonic semi-continuous casting method. The influence of Fe mass fraction on microstructure and properties of 2219 aluminum alloy was investigated by OM, SEM, tensile tests and electrochemical corrosion experiment. The results showed that the mechanical properties and corrosion resistance decreased obviously with the increase of Fe mass fraction, which was attributed to the generation of massive primary $Al_7Cu_2(FeMn)$ phase and the increase of volume fraction of residual crystalline phases. The tensile fracture behavior of 2219 aluminum alloy at room temperature was mainly influenced by the brittle fracture of $Al_7Cu_2(FeMn)$ phase, the crack direction of Al_2Cu phase formed in the forging process and the low bonding strength at coarse residual crystalline phase/Al matrix interfaces.

Key words: 2219 aluminum alloy; Fe; microstructures; mechanical property; corrosion behavior

* 收稿日期:2019-05-30

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0300801), National Key Research and Development Program of China(2016YFB0300801); 国家自然科学基金委员会-中国航天科技集团公司航天先进制造技术研究联合基金资助项目(U1637601), National Natural Science Foundation of China-China Aerospace Science and Technology Corporation Aerospace Advanced Manufacturing Technology Research Foundation (U1637601)

作者简介:徐道芬(1982—),女,四川内江人,中南大学博士研究生

† 通讯联系人, E-mail: khchen@csu.edu.cn

2219 铝合金具有较好的高低温力学性能、良好的耐蚀性能及焊接性能等优点,已全面取代 2014 铝合金成为大型运载火箭贮箱的主体材料^[1-3]。随着对锻件整体化和高性能的需求,如何进一步提高 2219 铝合金大型构件综合性能已成为研究热点。如阳代军等^[4-10]从改进构件成型工艺和热处理工艺等方面着手,围绕含 Cu 相开展一系列研究,改善了最终环件制品整体性能。除此之外,提高合金纯净度可进一步实现 Al-Cu 合金的高性能,其中杂质元素 Fe 的控制显得非常重要。然而,Fe 在 Al-Cu 合金中的固溶度极低,多以富 Fe 金属间化合物存在,呈针状或汉字状。富铁相的形貌与成分又与 Fe 含量、冷却速度、Mn/Fe 比、Fe/Si 比、施加外场作用等多种因素有关^[11-18]。Backerud 等^[11]和 Tseng 等^[12]认为当 Fe 质量分数低于 0.3% 时,Al-Cu 合金中只有针状 Al_7Cu_2Fe 或 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相存在。林波等^[13-14]研究了 Fe 对挤压铸造 Al-5.0Cu-0.6Mn 合金组织和力学性能的影响,认为合金中 Fe 质量分数低于 0.5% 时,铸造组织中的富铁相主要为汉字状 $\alpha-Fe(Al_{15}(FeMn)_3(CuSi)_2)$ 和少量针状的 $\beta-Fe(Al_7Cu_2Fe$ 或 $Al_7Cu_2(FeMn))$,但经热处理后汉字状 $\alpha-Fe$ 亚稳定相会向稳定的 $\beta-Fe$ 相转变。结合 Liu、Kamga 等^[15-16]的研究结果发现,加快冷却速度,有利于 $\beta-Fe$ 相的形成,而在较低的冷却速度下除了形成汉字状富 Fe 相外,还可能会有新的富 Fe 相形成。Zhang 等^[17-18]研究了 Mn、Si 含量对 Al-Cu-Fe 合金富 Fe 相的影响,表明在低 Mn 合金只有针状 Al_7Cu_2Fe 相存在,随着 Mn 含量的增加,汉字状富 Mn 铁相将逐渐取代针状 Al_7Cu_2Fe 相,当 Mn/Fe 比达到 1.6 时针状 $\beta-Fe$ 相将完全被汉字状 $\alpha-Fe$ 取代;单独添加 Si 或 Si、Mn 复合添加都会促进 $\alpha-Fe$ 形成从而抑制 $\beta-Fe$ 相的形成。对于 2219 铝合金而言,原料和熔炼过程中都容易带入 Fe 元素,致使合金中 Fe 元素含量较高,严重恶化合金性能。根据课题组前期研究成果可知,Fe 在 2219 铝合金中以针状 $\beta-Fe$ 相析出而非汉字状 $\alpha-Fe$ 析出,这是由于 2219 合金中 Mn、Fe 含量均较低造成的,与文献^[19-20]研究结果一致。一般认为,针状 $\beta-Fe$ 相容易导致基体应力集中,严重损害合金力学性能,不利于合金的商业化应用。为此,本文通过研究杂质元素 Fe 质量分数对 2219 铝合金组织和性能的影响,为 2219 铝合金在实际工程中的应用提供指导。

1 实验

控制 2219 合金纯净度,并采用超声半连续铸造方法制备了 3 种 2219 铝合金铸锭,其实际化学合金成分如表 1 所示。铸锭经均匀化处理之后进行多向锻-固溶时效热处理,其工艺为:450 °C 多向锻(3 锻 3 拔,变形量 50%)+545 °C 固溶 4 h+450 °C 多向锻(3 锻 3 拔,变形量 50%)+535 °C 固溶 4 h+3% 轴向冷压变形,随后于 165 °C 人工时效 24 h。

根据 GB/T 228—2002,用线切割机将拉伸试样加工成 75 mm×6 mm×2 mm 的片状,在 Instron3369 型拉伸试验机上进行拉伸实验,拉伸速度为 2 mm/min,实验数据取 3 个试样的平均值。试样经 Keller 试剂(0.5%HF+1.5%HCl+2.5%HNO₃+95.5%H₂O,体积分数)腐蚀后,在金相显微镜和 Noa Nano SEM230 型扫描电镜下观察其显微组织和断口形貌。

表 1 实验合金化学成分(质量分数)

Tab.1 Chemical compositions of experimental alloys (mass fraction) %

编号	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	V	Zr	Si	Fe	Al
1#	6.30	0.386	0.000	1.020	0.062	0.090	0.125	0.000	5.01	Bal.
2#	6.30	0.362	0.002	9.023	0.098	0.056	0.108	0.029	0.10	Bal.
3#	6.30	0.396	0.001	8.026	0.083	0.099	0.136	0.046	0.15	Bal.

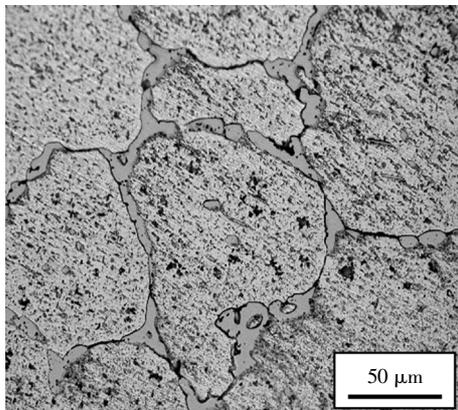
采用 CHI660C 型电化学工作站测量循环极化曲线(Tafel)。采取工作电极、对电极和参比电极分别为测试试样、铂电极和饱和甘汞电极(SCE)的三电极体系。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液,实验温度为(25±3) °C,实验面积为 1 cm²。测试前将试样置于溶液中浸泡 30 min。极化曲线测试电势区间为-1.1~-0.3 V,扫描速度为 0.005 V/s。

2 实验结果

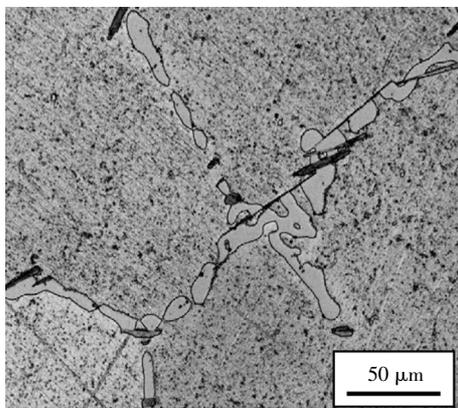
2.1 显微组织

图 1 为不同 Fe 质量分数 2219 铝合金的均匀化态显微组织。可见,在 0.01%Fe 合金中除基体外只有白色第二相存在,大部分呈网络状沿晶界分布,少量呈颗粒状在晶内析出(图 1(a))。当 Fe 质量分数增至 0.10% 时,合金中白色第二相形貌基本未发生改变;此外,还发现大量黑色针状相,且以横跨枝晶为主,长度尺寸可达 75 μm(图 1(b))。随着 Fe 质量分数的

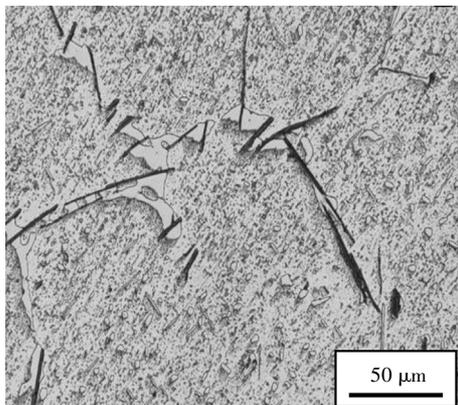
进一步增加至 0.15%, 黑色针状相呈长且粗化趋势, 最长尺寸可达 128 μm (图 1(c)), 而白色网状相呈减少趋势.



(a) 0.01%Fe



(b) 0.10%Fe

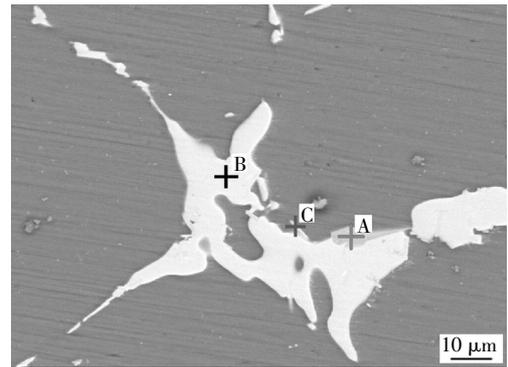


(c) 0.15%Fe

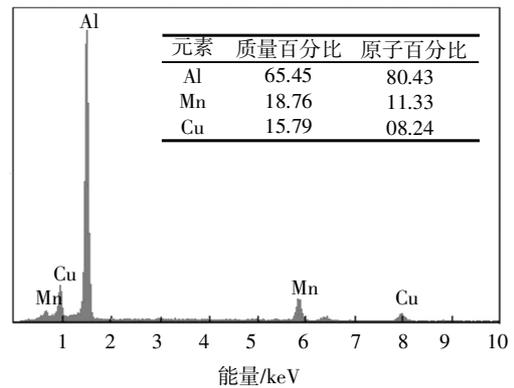
图 1 不同 Fe 质量分数 2219 铝合金的均匀化态显微组织

Fig.1 Microstructure of the homogenization-2219 aluminum alloy with different Fe mass fraction

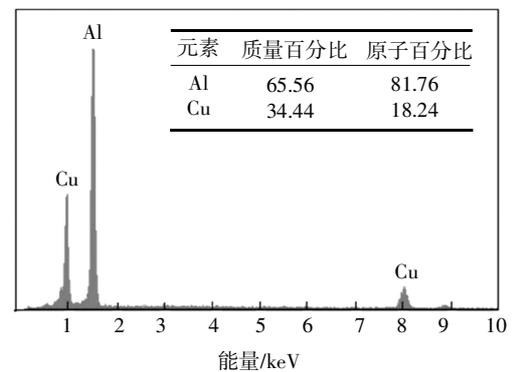
对 2# 合金进行 SEM 形貌分析, 其结果如图 2(a)所示. 由图可知, 结晶相主要沿晶界析出, 可分为 3 类: 依附在白色相边沿的灰色块状相、白色网络状相和横跨晶界的白色针状相, 分别标记为 A、B 和 C. 对结晶相进行 EDS 分析(图 2(b)(c)(d)), 可认为灰色块状相为 $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ 相、白色网络状相为 Al_2Cu 相



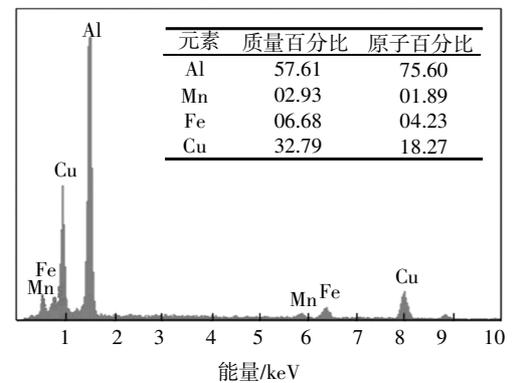
(a) 第二相 SEM 形貌



(b) A 点 EDS 分析



(c) B 点 EDS 分析



(d) C 点 EDS 分析

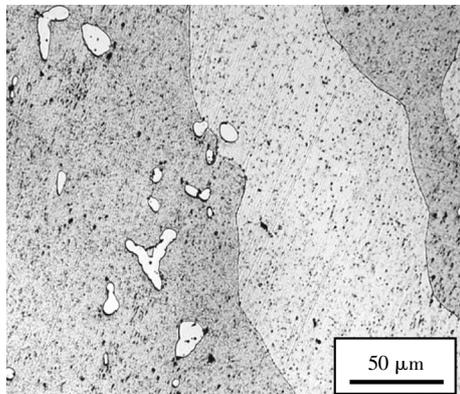
图 2 2# 合金中第二相 SEM 形貌和能谱分析

Fig.2 SEM morphology and EDS analysis of the second phases in 2# alloy

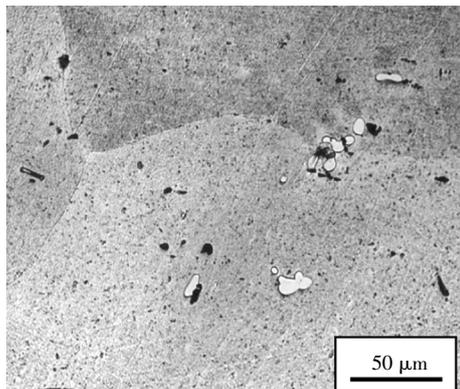
和白色针状相为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相. 采用 Image J 软件对 $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相形貌和分布情况进行统计, 发现当 Fe 质量分数为 0.10% 时, $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相平均尺寸约为 $33.6 \mu\text{m}$, 单位面积内数量约为 $28/\text{mm}^2$; 而当 Fe 质量分数增至 0.15% 时, $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相平均尺寸和单位面积内数量明显增加, 分别为 $49.5 \mu\text{m}$ 和 $78/\text{mm}^2$.

结合 Al-Cu-Fe-Mn 相图分析可知, 若 Cu、Fe 和 Mn 超过其在 Al 中的最大固溶度时, 单一的固溶处理并不能保证结晶相的完全溶解, 而粗大第二相的溶解将更为困难, 故引入多重形变固溶处理. 其流程为: 等温多向锻变形 → 高温固溶处理 → 等温多向锻变形 → 固溶处理. 在多向锻环节引入高温固溶处理, 有利于促进破碎第二相的进一步溶解, 最大限度减少残余结晶相.

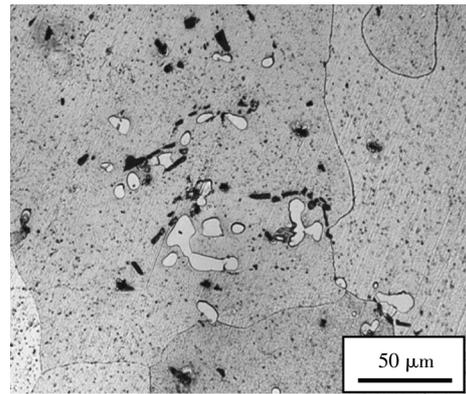
图 3 为合金的固溶时效态组织. 由图 3 可知, 3 种成分试样均发生了明显的再结晶, 晶粒粗大. 残余结晶相形貌发生了较大变化, 主要表现在: 1) 粗大的网状 Al_2Cu 相已完全破碎, 未熔块状或颗粒状 Al_2Cu 相主要在晶内析出, 少量在晶界析出. 2) 针状 $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相严重破碎成短棒状, 横穿晶界或在晶内分布, 尺寸约为 $20\sim 30 \mu\text{m}$, 面积分数和均匀化态试样相比基本无区别, 这主要是因为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2(\text{FeMn})$ 相属于高熔点相, 熔点远高于实验所用的固溶条件, 无法固溶至基体中.



(a) 0.01%Fe



(b) 0.10%Fe



(c) 0.15%Fe

图 3 不同 Fe 质量分数合金的固溶时效态组织

Fig.3 Microstructures of the aging-alloy with different Fe mass fraction

2.2 力学性能

表 2 为不同 Fe 质量分数 2219 铝合金力学性能. 由表 2 可知, 当 Fe 质量分数为 0.01% 时, 合金具有较好的强塑性, 抗拉强度 σ_b 、屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 、延伸率 δ 分别为 448 MPa、336 MPa 和 10.3%. 当 Fe 质量分数增至 0.10% 时, 延伸率下降最为明显, 由 10.3% 降至 8.4%, 下降了 18.4%, 抗拉强度下降了 5.1% 至 425 MPa, 而屈服强度变化不明显. 进一步增加 Fe 质量分数至 0.15%, 合金抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 409 MPa、316 MPa 和 8.3%, 与 Fe 质量分数为 0.01% 合金相比分别下降了 8.7%、6%、19.4%. 可见, 杂质元素 Fe 质量分数严重影响 2219 铝合金锻件力学性能.

表 2 不同 Fe 质量分数 2219 铝合金力学性能

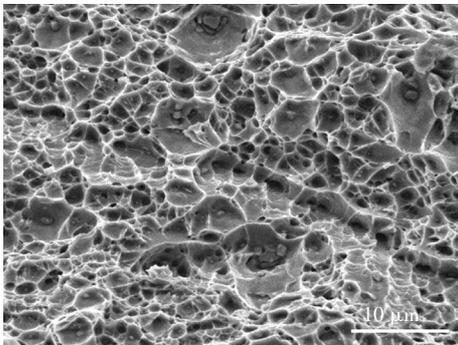
Tab.2 Mechanical properties of 2219 aluminum alloy with different Fe mass fraction

编号	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$
1#	448	336	10.3
2#	425	334	8.4
3#	409	316	8.3

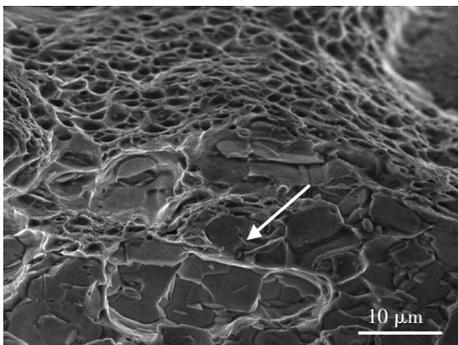
2.3 断口形貌

图 4 为不同 Fe 质量分数 2219 铝合金锻件拉伸试样断口形貌. 由图 4 (a) 可知, 当 Fe 质量分数为 0.01% 时, 晶界断裂面起伏明显, 韧窝数量较多, 径向尺寸最大不超过 $8 \mu\text{m}$, 不少大韧窝中还有小韧窝存在, 韧窝中有细小第二相粒子, 结合图 3 分析可知, 该第二相粒子为 Al_2Cu 残余结晶相. 当 Fe 质量分数为 0.10% 时, 断口部分区域仍有较多细小韧窝, 但部分区域断口面趋于平坦, 位于韧窝中的相粒子存在

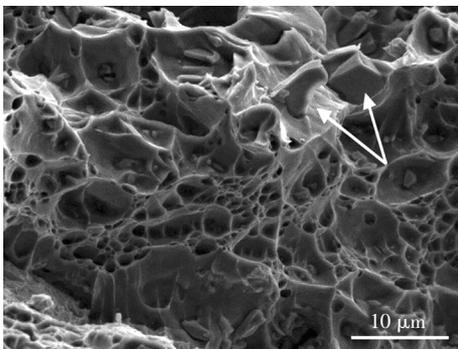
撕裂现象(图 4(b)箭头所指),呈现韧性断裂和穿晶脆性断裂特征. 进一步增大 Fe 质量分数至 0.15% 时,断口中的细小韧窝进一步减少,且第二相粒子产生明显脆断现象(图 4(c)箭头所指),根据前面分析知,脆断相为 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 杂质相,脆性断裂特征进一步加剧. 可见,随着 Fe 质量分数的增加,合金中杂质相增加,断口由韧窝型韧性断裂逐渐向穿晶型脆性断裂过渡. 这主要是因为,随着 Fe 质量分数的增加,生产的 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 杂质相越多且逐渐粗化,经反复锻打后,杂质相被破碎,并大部分由晶界迁移到晶内. 在塑性变形过程中,杂质相受力时产生应力集中极易脆断,引起局部穿晶断裂,造成合金塑性明显降低,与表 2 反映情况一致.



(a) 0.01%Fe



(b) 0.10%Fe



(c) 0.15%Fe

图 4 不同 Fe 质量分数 2219 铝合金断口形貌
Fig.4 Fracture morphology of 2219 aluminum alloy with different Fe mass fraction

2.4 电化学腐蚀性能

图 5 为不同 Fe 质量分数 2219 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的循环极化曲线. 由该曲线所获得参数,如自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(J_{corr})、自腐蚀电位处线性极化电阻(R_{corr})、保护电位(E_{rep})、保护电流密度(J_{rep})和保护电位处线性极化电阻(R_{rep})等,列于表 3 中.

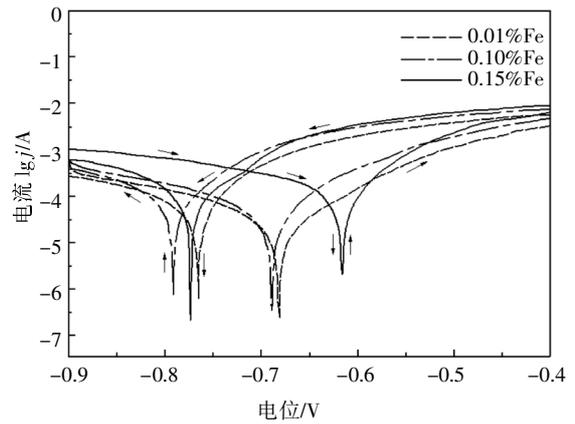


图 5 不同 Fe 质量分数 2219 铝合金在 3.5% NaCl 溶液中的循环极化曲线

Fig.5 Polarization curve of aging 2219 aluminum alloy with different Fe mass fraction in 3.5% NaCl solution

表 3 不同 Fe 质量分数合金在 3.5%NaCl 溶液中的循环极化曲线参数

Tab.3 Polarization curve parameters of aging alloy with different Fe mass fraction in 3.5% NaCl solution

编号	E_{corr} /V	J_{corr} /($A \cdot cm^{-2}$)	R_{corr} /($\Omega \cdot cm^2$)	E_{rep} /V	J_{rep} /($A \cdot cm^{-2}$)	R_{rep} /($\Omega \cdot cm^2$)	$(E_{corr}-E_{rep})$ /V
1#	-0.682	2.97×10^{-5}	1 021	-0.766	8.82×10^{-5}	386	0.084
2#	-0.688	5.45×10^{-5}	588	-0.790	1.17×10^{-4}	258	0.102
3#	-0.614	1.40×10^{-4}	208	-0.772	1.45×10^{-4}	195	0.158

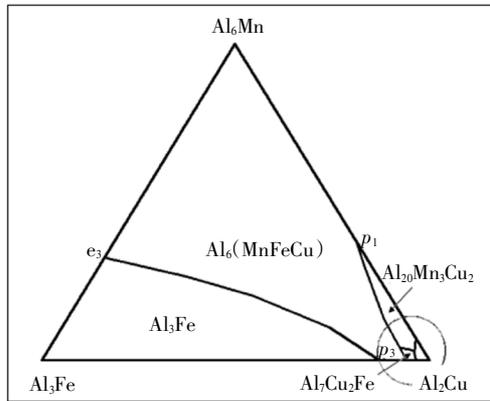
结合图 5 和表 3 可知,合金的自腐蚀电流密度 J_{corr} 随 Fe 质量分数的增加逐渐增大,由 $2.97 \times 10^{-5} A/cm^2$ 增至 $1.40 \times 10^{-4} A/cm^2$,而合金的单位面积极化电阻 R_{corr} 随 Fe 质量分数的增加逐渐减小,由 $1 021 \Omega \cdot cm^2$ 减至 $208 \Omega \cdot cm^2$,这表明随着 Fe 质量分数的增加,合金腐蚀速率加快,耐蚀性能降低. 一般认为,自腐蚀电位与保护电位之间的差值($E_{corr}-E_{rep}$)可以反应出材料发生局部腐蚀的程度. $E_{corr}-E_{rep}$ 的差值越大,表明合金再钝化能力越差,在腐蚀反应初期局部腐蚀的发展程度越大. 当 Fe 质量分数为 0.01% 时, $E_{corr}-E_{rep}$ 差值为 0.084 V; 当 Fe 质量分数增至 0.15% 时, $E_{corr}-E_{rep}$ 差值增大为 0.158 V. 进一步证实了随着 Fe

质量分数的增加,不利于钝化膜的形成,腐蚀倾向增加,导致合金抗腐蚀性能降低.

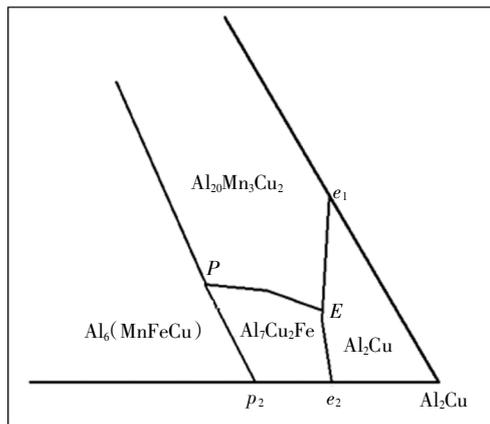
3 分析与讨论

3.1 2219 铝合金铸锭凝固行为分析

图 6 为 Al-Cu-Fe-Mn 系合金化合物的三元相图^[21]. 由图 6 (a) 可知, Al_2Cu 、 $Al_{20}Mn_3Cu_2$ 、 Al_3Fe 、 Al_7Cu_2Fe 或 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 、 $Al_6(MnFeCu)$ 和 Al_6Mn 相是 Al-Cu-Fe-Mn 系合金凝固过程中可能存在的相. 然后, 对 2219 铝合金而言, Cu、Mn 为主要添加元素, 需严格控制杂质元素 Fe 质量分数, 故分析 2219 铝合金凝固过程可参考 Al_2Cu 相角, 如图 6(b) 所示.



(a) 富 Al 角相图



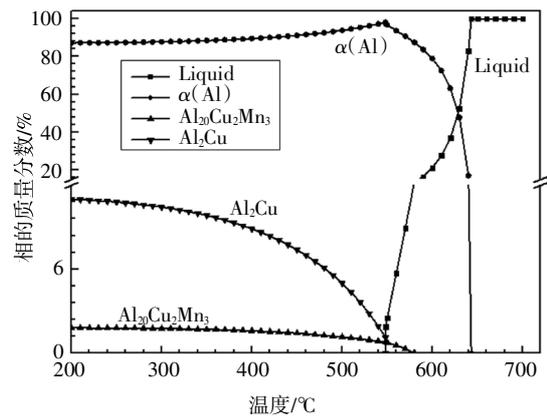
(b) Al_2Cu 角放大图

图 6 Al-Cu-Fe-Mn 系合金化合物的三元相图

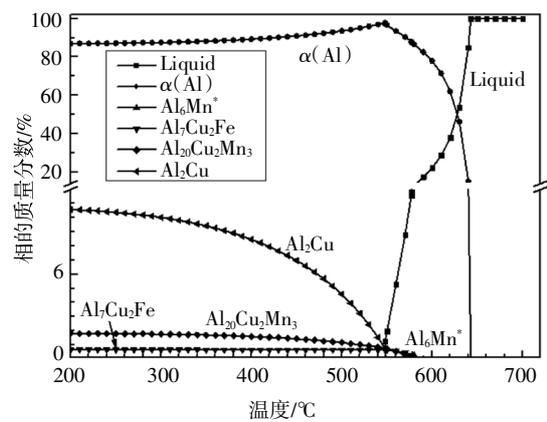
Fig.6 Phase diagram of intermetallics

Al-Cu-Fe-Mn system alloy

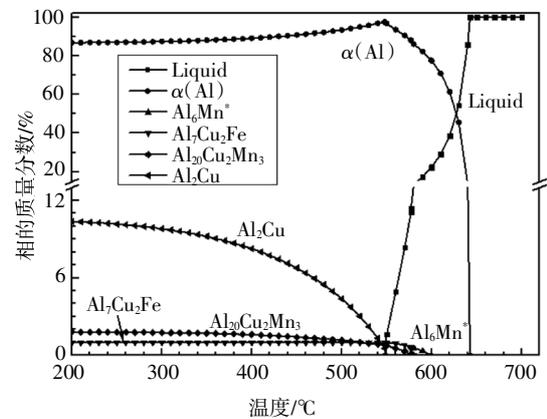
利用 JMatPro 软件计算出不同 Fe 质量分数 2219 铝合金在平衡条件下温度与相曲线, 如图 7 所示. 根据相图和软件分析结果可知, 在 2219 铝合金平衡凝固过程中, α -Al 枝晶最先析出, 随后析出其他第二相. 当合金中基本不含杂质元素 Fe 时(图 6



(a) 0.01%Fe



(b) 0.10%Fe



(c) 0.15%Fe

图 7 不同 Fe 质量分数 2219 铝合金平衡条件下温度与相曲线

Fig.7 Temperature-phase curves of 2219 aluminum alloy in different Fe mass fraction at equilibrium

(b)和图 7(a)),液相线成分变化线与 e_1E 线相交发生三相平衡共晶转变 $L \xrightarrow{580^\circ C} \alpha_{Al} + Al_{20}Mn_3Cu_2$, 四相平衡共晶转变 $L \xrightarrow{547^\circ C} \alpha_{Al} + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_2Cu$, 转变持续到液相消耗完而终止. 当合金中含一定的 Fe 时(图 6(b)和图 7(b)(c)),高温相 Al_6Mn^* 约在 $600^\circ C$ 左右析出, 随后液相线成分变化线与 p_2P 线相交发

生包晶反应 $L + Al_6Mn^* \xrightarrow{580^\circ C} \alpha_{Al} + Al_7Cu_2Fe$, 继续冷却, 剩余液相成分变化线与 e_1E 、 e_2E 线相交, 发生共晶转变 $L \xrightarrow{577^\circ C} \alpha_{Al} + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_7Cu_2Fe$, $L \xrightarrow{547^\circ C} \alpha_{Al} + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_2Cu + Al_7Cu_2Fe$, 直到液相完全消耗. 以上为 2219 合金凝固过程中可能发生的相变反应, 列于表 4 中. 根据 2219 合金的凝固过程不难分析出 Fe 元素会促进 Al_6Mn^* 生成, 导致合金中 Mn 元素的高温固溶度降低, 且随着 Fe 质量分数的增加, 杂质相 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 逐渐增加, $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相主要以两种形式存在, 即包晶反应生成的 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相总是横跨在枝晶上, 共晶反应生成的 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 相依附在 Al_2Cu 相边沿, 与图 2 组织形貌吻合.

表 4 2219 铝合金中可能的相变反应

Tab.4 The transformation in 2219 aluminum alloy

相变反应	$T/^\circ C$
$L \rightarrow \alpha_{Al}$	651~649
$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_6Mn^*$	600~577
$L + Al_6Mn^* \rightarrow \alpha_{Al} + (Al_{20}Mn_3Cu_2) + Al_7Cu_2Fe$	597~577
$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_7Cu_2Fe$	577~537
$L \rightarrow \alpha_{Al} + Al_2Cu + Al_{20}Mn_3Cu_2 + Al_7Cu_2Fe$	547~537

注: 1) Al_6Mn^* 表示 Al_6Mn 或 $Al_6(MnFeCu)$; 2) 若 Mn 替代部分 Fe, 则 Al_7Cu_2Fe 被 $Al_7Cu_2(FeMn)$ 代替, 故后面分析中 $Al_7Cu_2Fe/Al_7Cu_2(FeMn)$ 均用 $\beta-Fe$ 表示.

3.2 2219 铝合金锻件断裂行为分析

由图 7 可知, 2219 铝合金含有少量杂质元素 Fe, 室温下 $Al_{20}Mn_3Cu_2$ 相质量分数几乎未改变, 而由于 $\beta-Fe(Al_7Cu_2Fe/Al_7Cu_2(FeMn))$ 相的析出会导致 Al_2Cu 残余结晶相质量分数略有下降, 但残余结晶相总质量分数呈增加趋势. 另外, 因为 2219 铝合金中 Cu 质量分数远超过 Cu 在该合金中的最大固溶度, 所以认为杂质元素 Fe 不会引起时效析出相的改变, 故可认为不同 Fe 质量分数 2219 铝合金力学性能的改变是由 Al_2Cu 残余结晶相和 $\beta-Fe$ 杂质相共同引起的. 可见, 2219 铝合金的室温断裂行为主要由结晶相大小和分布、结晶相与基体结合强度及结晶相开裂三方面因素综合影响.

有文献研究表明^[22], 当合金发生塑性变形时, 第二相颗粒与基体界面脱离产生微裂纹的力学条件为:

$$\sigma = \frac{1}{K} \left(\frac{E\gamma}{d} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\sigma_s}{K} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: σ 为界面脱离时所需拉应力, MPa; K 为颗粒处

的应力集中参数; E 为颗粒与基体的弹性模量加权平均值, GPa; γ 为裂纹表面能, J/m^2 ; d 为颗粒直径, m; σ_s 为基体的平均屈服强度, MPa; V 为颗粒体积, m^3 ; ΔV 为颗粒周围基体材料的变形体积, m^3 .

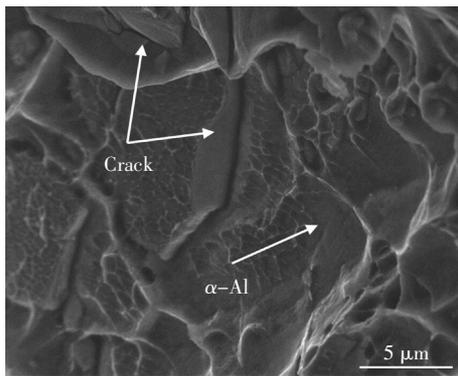
若将 Al_2Cu 相和 $\beta-Fe$ 相视为颗粒, 由式(1)可知, 颗粒尺寸越大、因子越大, 第二相粒子脱离基体所需应力越小. 对于 2219 铝合金而言, 含 Cu 量远超过其在合金中的固溶度, 导致 Al_2Cu 残余结晶相数量较多且容易呈网状分布, 尽管合金经过形变固溶处理, 但仍不能完全破碎球化, 并且部分区域仍为网状分布; 而 $\beta-Fe$ 相属于高熔点相, 其体积和形貌无法通过均匀化过程或固溶过程改变, 但在锻造开坯中因受剪切力的作用而破碎分散呈短棒状. 在拉伸过程中, 铝合金基体发生塑性变形, 滑移面上产生大量刃型位错, 由于第二相的钉扎作用, 位错会在 Al_2Cu 相、 $\beta-Fe$ 相与基体界面塞积, 形成拉应力场, 一旦应力增大到界面与基体的结合强度时, 第二相颗粒与基体界面处产生裂纹源, 并随着变形的增加裂纹逐渐扩展, 如图 8 所示. 结合公式(1)知, 结晶相粗大且呈连续分布会弱化其与基体的结合强度, 裂纹更易形成并扩展, 如图 8(a)所示; 而粒子孤立存在时, 粒子与周围基体界面出现裂纹但并未见裂纹扩展, 如图 8(b)所示.

Al_2Cu 相和 $\beta-Fe$ 相均为硬脆相, 自身强度较低, 容易成为裂纹源. 在锻造过程中, 部分第二相并未完全破碎, 使第二相自带裂纹源, 2219 铝合金中形成的粗大 Al_2Cu 相硬度较 $\beta-Fe$ 相高, 故前者更容易在锻造过程中形成裂纹. 在拉伸过程中, 裂纹源的方向性对裂纹扩展的影响极大. 由图 8(b)可知, Al_2Cu 相上的裂纹与拉伸方向平行, 并未见裂纹进一步扩展. 若 Al_2Cu 相上的裂纹与拉伸方向垂直, 则裂纹扩展严重, 会促使 Al_2Cu 相呈冰糖状断裂, 这在课题组的其他论文中得到证实.

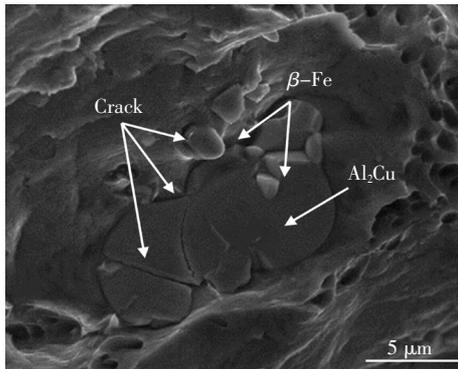
由文献[22]可知, 当拉应力强度大于第二相颗粒自身强度时, 第二相颗粒将发生脆性断裂, 其开裂的力学条件为:

$$\tau_c - \tau_s \geq \left(\frac{4E\gamma_c}{\pi(1-\nu^2)d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中: $\tau_c - \tau_s$ 为位错的有效切应力, MPa; τ_c 为滑移面上的切应力, MPa, 单向拉伸时为拉应力的一半; τ_s 为位错运动的内摩擦力, MPa; E 为颗粒与基体的弹性模量加权平均值, GPa; γ_c 为颗粒比表面能, J/m^2 ; ν 为泊松比; d 为颗粒直径, m.



(a)第二相与基体界面处形成裂纹



(b)残余第二相上形成裂纹

图 8 2219 铝合金断口上残余第二相形貌与裂纹
Fig.8 Morphology of residual second phase and crack on fracture surfaces of 2219 aluminum alloy

由图 3 可知,β-Fe 相经锻造后呈短棒状, 钝化效果不是很理想, 而 Al₂Cu 相多为块状或颗粒状, 钝化效果优于 β-Fe 相, 故拉伸时在 β-Fe 相尖角处会产生严重的应力集中现象, 使式(2)中不等式左边增大, 导致 β-Fe 相在拉伸过程中较 Al₂Cu 相更容易自

身开裂, 并迅速扩展, 由图 8(b)可得到证实。

综上分析可知, 2219 铝合金中随着 Fe 质量分数的增加, β-Fe 相增加并粗化, Al₂Cu 相减少并在一定程度上弱化了其网状结构, 使残余结晶相的形貌、数量、大小和分布呈交错复杂变化形式, 所以合金力学性能并不随着 Fe 质量分数的增加呈线性减小, 同表 2 所示结果相吻合。

3.3 2219 铝合金锻件腐蚀行为分析

2219 铝合金经均匀化+多重形变固溶时效处理后, 基体中仍有大量 Al₂Cu、β-Fe、Al₂₀Mn₃Cu₂ 残余结晶相存在。由于残余结晶相与周围基体电化学性质差异较大, 导致 2219 铝合金发生以点蚀为主的局部腐蚀, 且合金发生点蚀的位置多集中在第二相粒子和基体的交界处, 其腐蚀过程如图 9 所示^[23]。其原因为: 当 Al₂Cu、β-Fe 第二相析出时, 周围基体中 Cu 溶解度显著下降, 形成无溶质原子析出带, 即“贫铜区”。由于 Cu、Fe 元素标准电位与 Al 元素相差较大, 致使在腐蚀介质中 Al₂Cu、β-Fe 相与周围基体“贫铜区”形成腐蚀微电池, Al₂Cu、β-Fe 相为阴极, “贫铜区”为阳极, 形成一个“小阳极-大阴极”的原电池, 发生阳极溶解, 即 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$; 随着时间的延长, 原子半径较小的 Cl⁻ 渗入腐蚀产物堆积层, 氧化膜层破坏, “贫铜区”腐蚀加剧, 直至 Al₂Cu、β-Fe 相与周围基体剥离而脱落, 形成腐蚀坑。通过 Image J 软件对 2219 铝合金中残余结晶相种类和分布进行统计发现, 随着含 Fe 量的增加, β-Fe 相数量增多和尺寸增大, 导致合金中总残余结晶相数量增加, 腐蚀敏感性提高, 合金耐蚀性能降低, 这一点通过电化学实验结果(图 5 和表 3)得到了证实。

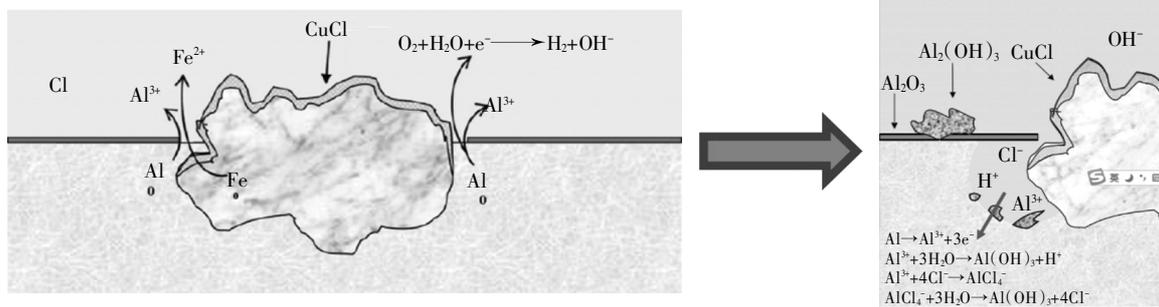


图 9 2219 铝合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀过程示意图^[23]

Fig.9 Schematic illustration of corrosion process for 2219 aluminum alloy in 3.5%NaCl solution^[23]

4 结论

1) 杂质元素 Fe 主要以 β-Fe 共晶组织形式存在于 2219 铝合金中, 大部分 β-Fe 相横跨在枝晶上, 少

量依附在 Al₂Cu 相边缘。经均匀化多重形变固溶处理后, 针状 β-Fe 残余结晶相变成短纤维状。

2) 随着 Fe 质量分数的增加, β-Fe 杂质相数量和尺寸明显增加, 2219 铝合金锻件强塑性降低。在拉

伸过程中, β -Fe 相容易产生严重的应力集中现象, 导致自身开裂, 引起脆断。

3) 杂质元素 Fe 的存在不利于合金钝化膜的形成, β -Fe 残余结晶相与周围贫铜区形成微电池, 合金腐蚀敏感性增加, 导致合金抗腐蚀性能降低。

参考文献

- [1] NAKAI M, ETO T. New aspect of development of high strength aluminum alloys for aerospace applications [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 285(1/2): 62—68.
- [2] MENDEZ P F, EAGAR T W. Welding processes for aeronautics [J]. *Advanced Materials Process*, 2001, 159(5): 39—42.
- [3] 刘欣, 王国庆, 李曙光, 等. 重型运载火箭关键制造技术发展展望 [J]. *航天制造技术*, 2013, 2(1): 1—6.
LIU X, WANG G Q, LI S G, *et al.* Forecasts on crucial manufacturing technology development of heavy lift launch vehicle [J]. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2013, 2(1): 1—6. (In Chinese)
- [4] 阳代军, 张文学, 徐坤和, 等. 9 m 级超大直径 2219 铝合金整体环轧制工艺及质量分析 [J]. *热加工工艺*, 2019, 48(6): 189—193.
YANG D J, ZHANG W X, XU K H, *et al.* Analysis on rolling process and quality of aluminum alloy 2219 integral ring with 9 m ultra-large diameter [J]. *Hot Working Technology*, 2019, 48(6): 189—193. (In Chinese)
- [5] 杨林学, 张立华, 李瑞卿. 多源超声对 2219 铝合金铸锭凝固组织和成分偏析的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2019, 40(3): 49—55.
YANG L X, ZHANG L H, LI R Q. Influence of multi-source ultrasonic on microstructure and composition segregation of 2219 aluminum alloy ingot [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2019, 40(3): 49—55. (In Chinese)
- [6] 李红英, 王法云, 王晓峰, 等. 超大直径 2219 铝合金环轧件的显微组织与力学性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2009, 13(3): 469—476.
LI H Y, WANG F Y, WANG X F, *et al.* Microstructures and mechanical properties of super large diameter 2219 aluminum alloy ring [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 13(3): 469—476. (In Chinese)
- [7] LU Y L, WANG J, LI X C, *et al.* Effects of pre-deformation on the microstructures and corrosion behavior of 2219 aluminum alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 723(18): 204—211.
- [8] HE H L, YI Y P, HUANG S Q, *et al.* Effects of deformation temperature on second-phase particles and mechanical properties of 2219 Al-Cu alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 712(1): 414—423.
- [9] ELGALLAD E M, ZHANG Z, CHEN X G. Effect of two-step aging on mechanical properties of AA2219DC cast alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 625(1): 213—220.
- [10] KOZIEL J, BLAZ L, WLOCH G, *et al.* Precipitation processes during non-isothermal aging of fine-grained AA2219 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 682(11): 468—475.
- [11] BACKERUD L, CHAI G, TAMMINEN J. Solidification characteristics of aluminum alloys: foundry alloys [M]. Stockholm: American Foundrymen's Society, 1990: 71—266.
- [12] TSENG C J, LEE S L, WU T F, *et al.* Effects of Fe content on microstructure and mechanical properties of A206 alloy [J]. *Materials Transactions*, 2000, 41(10): 708—713.
- [13] LIN B, ZHANG W W, ZHAO Y L, *et al.* Solid-state transformation of Fe-rich intermetallic phases in Al-5.0Cu-0.6Mn squeeze cast alloy with variable Fe contents during solution heat treatment [J]. *Materials Characterization*, 2015, 104(7): 124—131.
- [14] ZHANG W W, LIN B, ZHANG D T, *et al.* Microstructures and mechanical properties of squeeze cast Al-5.0Cu-0.6Mn alloys with different Fe content [J]. *Materials and Design*, 2013, 52(12): 225—233.
- [15] LIU K, CAO X, CHEN X G. Solidification of iron-rich intermetallic phases in Al-4.5Cu-0.3Fe cast alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(7): 2005—2016.
- [16] KAMGA H K, LAROUCHE D, BOURNANE M, *et al.* Mechanical properties of aluminium-copper B206 alloys with iron and silicon additions [J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2012, 25(1): 17—25.
- [17] ZHANG W W, LIN B, CHENG P, *et al.* Effects of Mn content on microstructures and mechanical properties of Al-5.0Cu-0.5Fe alloys prepared by squeeze casting [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1525—1531.
- [18] LIU K, CAO X, CHEN X G. Effect of Mn, Si, and cooling rate on the formation of iron-rich intermetallics in 206 Al-Cu cast alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(12): 1231—1240.
- [19] TSENG C J, LEE S L, WU T F, *et al.* Effect of manganese on microstructure and mechanical properties of A206 alloys containing iron [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(9): 2243—2250.
- [20] MUKHOPADHYAY A K. On the nature of the Fe-bearing particles influencing hard anodizing behavior of AA 7075 extrusion products [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29(13): 979—987.
- [21] BELOV N A, ESKIN D G, AKSENOV A A. Multicomponent phase diagrams: applications for commercial aluminum alloys [M]. Amsterdam: Elsevier, 2005: 164—167.
- [22] 林波, 张卫文. 高铁含量挤压铸造铝铜合金中富铁相演变及对拉伸断裂行为的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(12): 48—55.
LIN B, ZHANG W W. Evolution of iron-rich phases and their effect on the tensile fracture behavior of squeeze-cast Al-Cu alloys with high Fe contents [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016, 37(12): 48—55. (In Chinese)
- [23] GRILLI R, BAKER M A, CASTLE J E, *et al.* Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(9): 2855—2866.