

微量 Sn 对 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金力学性能及 微观组织的影响

舒 军, 陈志国, 张纪帅

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过显微硬度测试、拉伸实验、扫描电镜和透射电镜观察, 研究微量 Sn 对 Al-2.5Cu-1.5Mg(质量分数, %)合金的力学性能及微观组织演变的影响。结果表明: 在 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金中添加少量 Sn 能提高合金第二阶段的时效硬化和强化效果, 微量 Sn 能够显著地提高合金的塑性, 含 Sn 合金的峰时效伸长率能达到 20.5%; 经 150 °C 时效 1 000 h 后, 合金的伸长率仍有 10.5%; 微量 Sn 的添加能促进 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金中 S 相析出, 并能抑制其粗化。

关键词: Al-2.5Cu-1.5Mg 合金; 铝合金; 时效特性; 显微组织; Sn

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of trace Sn addition on mechanical property and microstructure of Al-2.5Cu-1.5Mg alloy

SHU Jun, CHEN Zhi-guo, ZHANG Ji-shuai

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of trace Sn additions on the ageing behavior and microstructure evolution of Al-2.5Cu-1.5Mg alloy were investigated by the microhardness test, tensile test, SEM and TEM. The results indicate that the trace Sn addition can increase the hardening and strengthening of the second stage of ageing. Adding trace Sn can significantly improve the ductility of Al-2.5Cu-1.5Mg alloy, the elongation of Sn-containing alloy at peak aged is 20.5%, and the alloy elongation is still 10.5% after aged at 150 °C for 1 000 h. The trace Sn addition can promote S phase precipitate and inhibit the S phase coarsen at over-aged.

Key words: Al-2.5Cu-1.5Mg alloy; aluminum alloy; ageing characteristics; microstructure; Sn

铝合金的微合金化是改善各类铝合金性能及开发新型铝合金的重要手段。Al-Cu-Mg 合金由于其优异的综合性能和复杂的时效析出过程, 一直都是微合金化研究的热点。研究表明, 微量元素对 Al-Cu-Mg 合金的作用和 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比密切相关。根据相图可把 Al-Cu-Mg 合金分为 3 组: 高 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 合金(位于 $\alpha+\theta+S$ 和 $\alpha+\theta$)、中 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 合金(位于 $\alpha+S$ 相区)和低 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 合金(位于 $\alpha+S+T$ 相区)。在高 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比 Al-Cu-Mg 合金中添加微量 Ag 的能促使 Ω 相取代 θ' 相析出, 并提高合金的强度和高温蠕变

性能^[1-2], 微量的 Cd 能够促进 θ' 和 σ 的析出^[3]。

在低 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比 Al-Cu-Mg 合金添加微量的 Ag 能促使合金时效过程中 Z 相的大量弥散析出, 微量 Si 具有促进 S 相时效析出而强烈抑制 T 相析出等作用^[4]。

对于中 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比 Al-Cu-Mg 合金, 添加微量 Ag 能促使沿 $\{111\}_\alpha$ 面析出片状 X' 相^[5-6], 而微量 Si 的添加则可以促使时效前期 GPB 区的细化和弥散, 提高时效峰值的硬度和热力学稳定性, 并使时效后期组织中的 S 相(Al_2CuMg)细化和弥散^[7]。

Sn的微合金化作用主要体现在Al-Cu合金上,Sn的添加能显著提高其高温时效动力响应并改变其微观析出序列,促进了 θ' 相析出从而提高合金的强度^[8-9]。

迄今为止,尚缺少微量Sn对中 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比Al-Cu-Mg合金时效行为与微观结构的研究,未见该系列合金中Sn微合金化的相关报道。另外,2006年后,一些含Sn的新牌号铝合金大量出现,如2007B、2028B、2044、2045、6042等,表明Sn元素已成为对铝合金性能起到重要作用的一个重要的微量元素。为此,本文作者较系统地研究添加微量Sn对Al-2.5Cu-1.5Mg合金的时效行为及微观组织结构演化的影响。

1 实验

采用工业纯Al、纯Mg、高纯Sn及Al-36.2%Cu中间合金为原料熔炼铸造,合金化学成分见表1。铸锭经均匀化后进行热轧+冷轧成2 mm的板材。试样经525 °C、1 h盐浴固溶处理后水淬,随后,在150 °C进行人工时效。硬度测试在MTK1000A显微硬度计上进行,负荷为1.961 N,加载时间为15 s,每个数据点采用6个硬度测量值的平均值。拉伸实验每个数据点取2个平行试样的平均值,在MST858万能材料力学拉伸机上进行,拉伸速度为3 mm/min,试样沿轧向截取。扫描电镜观察在Sirion 200场发射扫描电镜上进行,加速电压为25 kV。透射电镜分析在TecnaiG²20电子显微镜上进行,加速电压200 kV,TEM试样经机械减薄后采用25%硝酸和75%甲醇混合液(体积分数)在-25 °C左右双喷穿孔而成。

表1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of studied alloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Cu	Mg	Sn	Al
1	2.5	1.5	0	Bal.
2	2.5	1.5	0.4	Bal.

2 结果与分析

2.1 时效硬化效应

两种合金在150 °C的时效硬化曲线如图1(a)所示。由图1(a)可见,两种合金的时效硬化规律十分相似。整个时效过程被一个保持较为恒定的硬度值的平

台分成两个上升阶段。第一阶段硬化很快就出现,时效1 h后,两种合金的硬度值从淬火态(约为75 HV)迅速上升到100 HV左右,然后经过一个较稳定的平台(持续时间约为150 h),再随着时间的延长,两种合金的硬度值继续快速上升并达到峰值,在过时效期,合金的硬度值逐渐下降。在第一阶段,合金2的硬度略低于合金1的;但在第二阶段,合金2具有更高的峰时效和过时效硬度值。

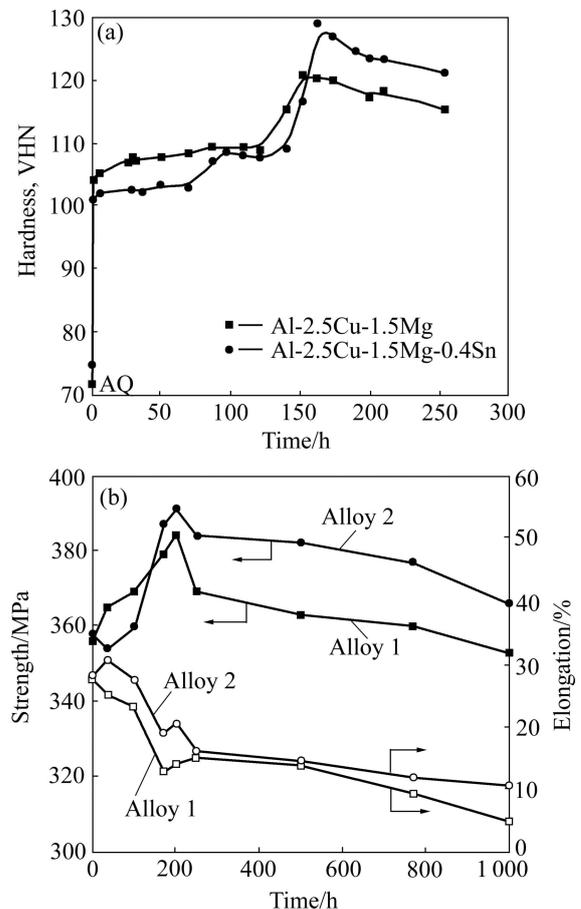


图1 150 °C时合金的时效硬化曲线和力学性能曲线

Fig. 1 Ageing hardening(a) and ageing mechanical properties(b) curves of alloys aged at 150 °C

2.2 力学性能

两种合金的力学性能曲线(见图1(b))和时效硬化曲线(见图1(a))的变化趋势相近,合金2的抗拉强度开始低于合金1的,但150 h之后,合金2的抗拉强度迅速上升并超过合金1的;峰值时,合金2的抗拉强度比合金1的高7 MPa;在随着时间的延长,两种合金的抗拉强度均下降,但合金2抗拉强度的下降幅度比合金1的小;180 h后,合金2的抗拉强度比合金1的要高出18 MPa左右,说明合金2在150 °C下的热稳定性更优异。

值得一提的是, 添加 Sn 的合金 2 的伸长率一直比合金 1 的高(见图 1), 在峰时效合金 2 的伸长率依然有 20%左右, 而合金 1 的只有 14%; 经长时间过时效后(1 000 h), 合金 2 的伸长率仍有 10.5%, 合金 1 的只有 4.79%, 说明 Sn 的添加能大大提高 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金的塑性, 具体时效时间的强度和伸长率如表 2 所列。

综上所述, Sn 的添加能够提高 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金和峰时效硬度和强度, 并能在长期过时效保持较高的强度和伸长率。使合金具有更优异的热稳定性。

表 2 合金在 150 °C 热暴露不同时间的抗拉强度和伸长率

Table 2 Tensile strength and elongation of alloys exposed at 150 °C for different times

Time/ h	Alloy 1		Alloy 2	
	σ_b /MPa	δ /%	σ_b /MPa	δ /%
Peak aged	384	14	391	20.5
500	363	13.9	382	14.45
768	360	9.35	377	11.85
1 000	353	4.79	366	10.5

2.3 SEM 观察

图 2 所示为合金 1、2 固溶淬火态组织的 SEM 像。由图 2 可看出, 合金 1 中未溶解的相很少, 未溶解相的大小也很小($<1 \mu\text{m}$), 经能谱分析, 可以认为该未溶解相是 AlCuMg 相。相比之下, 合金 2 中的未溶解相明显增多, 由图 2(b)可以看出, 未溶解相除了少数合金 1 中的 AlCuMg 相之外, 还存在一种粒径比较大的白色球状颗粒均匀分布在基体中。根据能谱分析, 该白色粒子是一种主要成分为 Mg 和 Sn 的 Mg_2Sn 化合物, $n(\text{Mg})/n(\text{Sn})$ 约为 2, 根据相关研究结果^[10-11], 可

以判断该粒子为 Mg_2Sn 化合物。

2.4 拉伸断口形貌

图 3 所示为合金 1、2 峰时效(合金 1, 160 h; 合金 2, 175 h)的拉伸断口形貌与 EDS 微区分析结果。由图 3 可看出, 两种合金的断口形貌都属于典型的等轴韧窝形貌, 属于塑性断裂。但是两者也有着明显的区别, 合金 1 的韧窝大小比较小, 韧窝深度较浅, 韧窝中第二相粒子较小; 合金 2 的韧窝大小较大, 深度较深, 韧窝中第二相粒子较大。而韧窝的尺寸与第二相粒子大小有关, 根据 EDS 能谱分析, 合金 1 中韧窝中的第二相粒子的成分为 Al、Cu 和 Mg, 而合金 2 中韧窝中的第二相粒子的成分为 Sn 和 Mg。根据图 2 中淬火态中两种合金中未溶解相的成分, 可以判断, 合金 1 中韧窝中的第二相粒子为 AlCuMg 化合物, 合金 2 中韧窝中的粒子为 Mg_2Sn 化合物。

2.5 TEM 观察

图 4 所示为两种合金峰时效的 TEM 明场像和相应的 SAED 谱, 两种合金的峰时效显微组织有着明显的差别。根据图 4(a)可发现, 合金 1 的峰时效组织有许多 S 相在位错上形核并析出, 选区电子衍射分析可发现沿 $\langle 001 \rangle_\alpha$ 方向出现了通过 $\{010\}_\alpha$ 的辉纹, 从而判断有 GPB 区的存在。而添加 Sn 的合金 2 的 TEM 明场像(见图 4(b))所示, 可观察到大量 S 相析出, 分布有两种方式: 大部分 S 相的分布呈环形, 可以判断这些 S 相是在早期的位错环上形核并长大的; 另一部分在基体均匀分布。比较两者 S 相的数量及分布可知, 不含 Sn 的合金 S 相较少, 且处在形核长大过程的初期(根据 S 相的大小和位错附近的衬度可知); 而含 Sn 合金中的 S 相的数量明显增多, 分布在位错环上和基体中。

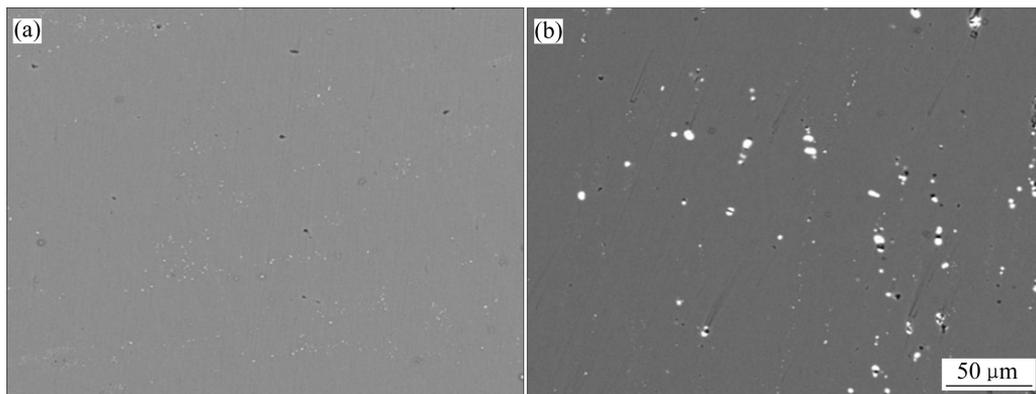


图 2 合金固溶淬火态组织的 SEM 像

Fig. 2 SEM images patterns of alloys under quenched condition: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2

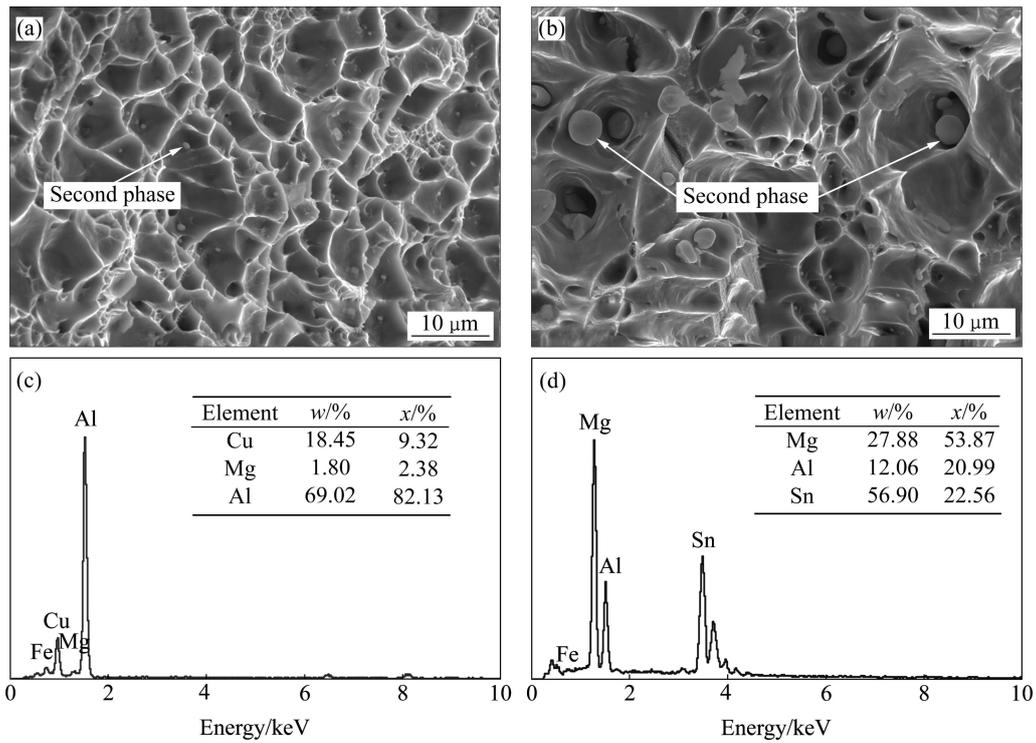


图 3 合金经 150 °C 时效峰时效后的断口形貌及第二相粒子的 EDS 谱

Fig. 3 Fracture morphologies((a), (b)) and corresponding EDS spectra of second phase((c), (d)) of alloys after peak-aged at 150 °C: (a), (c) Alloy 1; (b), (d) Alloy 2

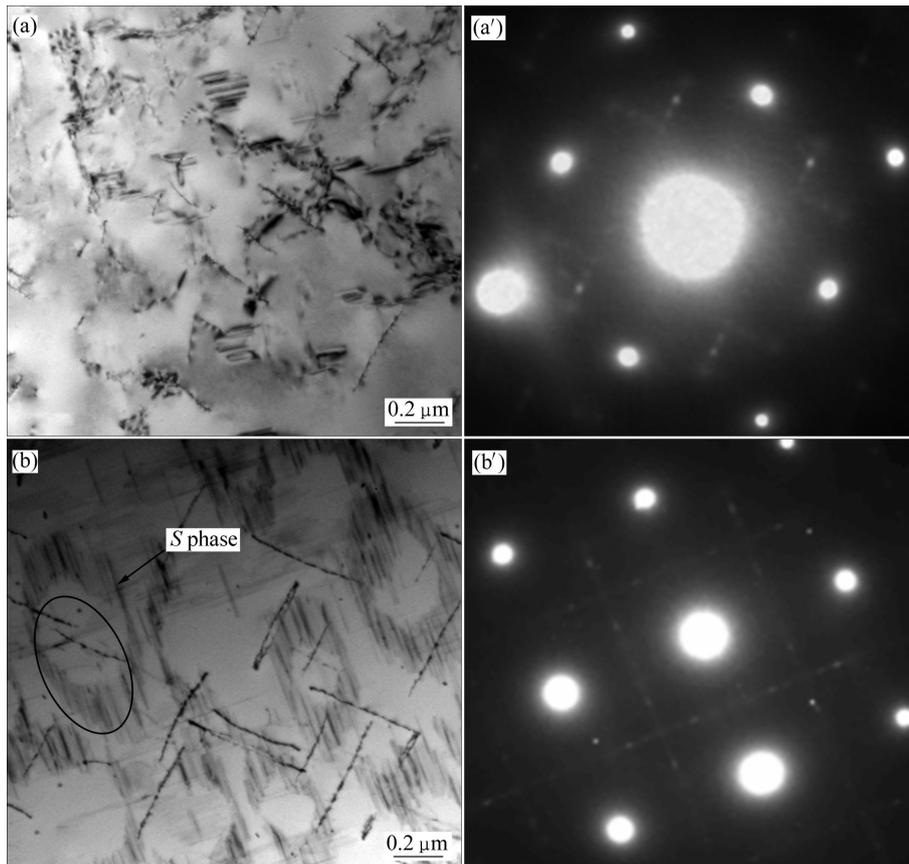


图 4 合金经 150 °C 峰时效态的 TEM 像及相应的 SAED 谱

Fig. 4 TEM images((a), (b)) and corresponding SAED patterns((a'), (b')) of peak-aged alloys at 150 °C: (a), (a') Alloy 1, 160 h; (b), (b') Alloy 2, 175 h

这样看来少量 Sn 的添加促进了 S 相的形核析出。

图 5 所示为两种合金的过时效态(500 h)下的 TEM 像及相应的 SAED 谱。根据明场像和选区衍射谱可知,过时效两种合金的主要析出相都是 S 相,且相对峰时效都有一定程度的粗化。不含 Sn 的合金中 S 相束集现象明显,因此在位错附近有较大的无沉淀析出带。含 Sn 的合金 2 中 S 相粗化现象较弱, S 相的束集现象也没有明显合金 1 的明显,分布较均匀,因此,无沉淀析出带较少。

3 讨论

中等 $m(\text{Cu})/m(\text{Mg})$ 比的 Al-Cu-Mg 合金具有其独特的两阶段时效硬化现象,一直以来是研究的热点。其时效硬化主要特点是:第一阶段很快就出现,硬度迅速上升(大约能达到总硬度增量的 60%),随后出现一个长时间稳定的硬度平台,约 100 h 后,硬度继续上升并达到峰值^[12]。关于第一阶段的硬化反应的解释

一直存在着争议,主要有以下几种观点:1) 早期的研究认为该合金时效过程中第 1 阶段硬化是由于 GPB 区的形成;2) RINGER 等^[13]通过 1DAP 分析,认为导致合金第 1 阶段硬化效应的是 Cu-Mg 原子团簇的形成;3) REICH 等^[14]和 NAGAI 等^[15]认为溶质原子与位错的交互作用才是导致合金时效第 1 阶段快速硬化的原因。合金的第二阶段硬化一般认为是 GPB 区和 S 相析出引起的。

本实验中,通过对比两种合金总的时效硬化规律,发现 Sn 的添加并未改变 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金总体的时效硬化规律,均表现出明显的两阶段时效硬化规律。添加 Sn 合金 2 的第 1 阶段硬度值略低于合金 1 的,可能原因是 Sn 与空位的结合能较高^[16],较多空位被 Sn 原子捕获,使基体中可移动空位浓度降低,导致 Cu、Mg 原子扩散形成 GPB 或 Cu-Mg 原子团簇的速率降低,从而降低第 1 阶段的硬度。时效硬化第 2 阶段,合金 2 的硬度峰值和过时效硬度均高于合金 1 的,其拉伸强度实验与硬度相符合,合金 2 的峰值强度和过时效强度均高于合金 1 的(见表 2)。根据两种合金的

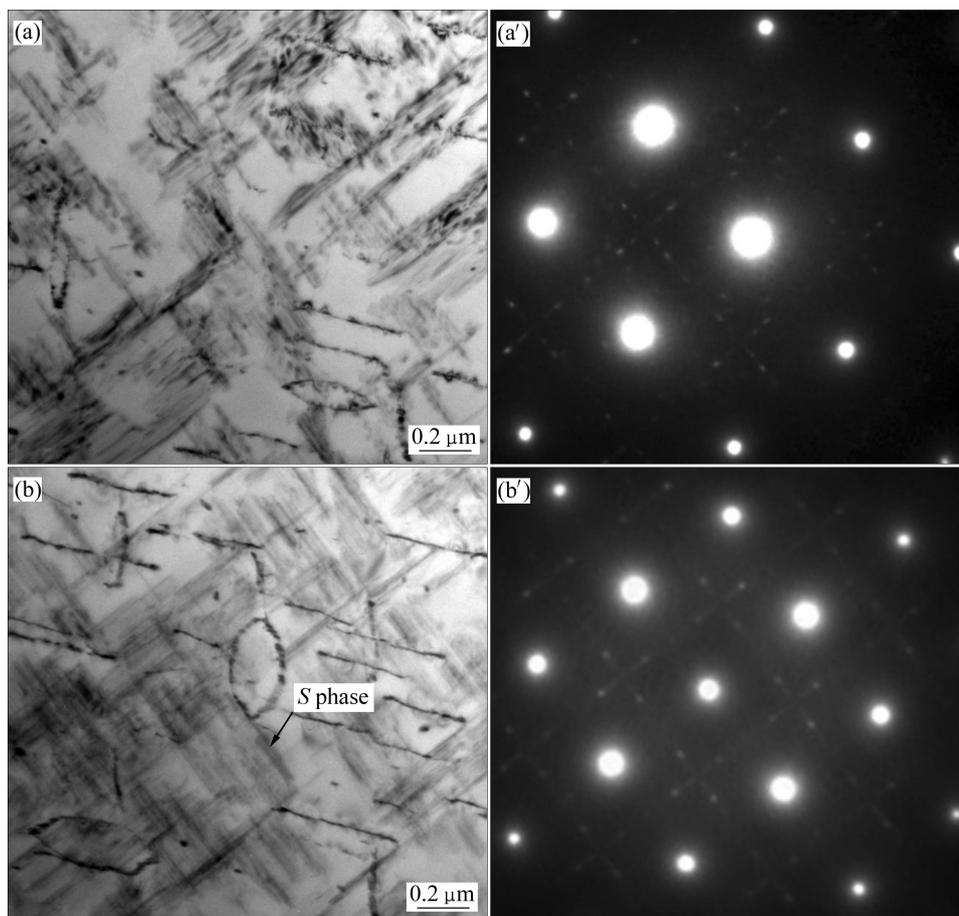


图 5 合金经 150 °C 过时效态的 TEM 像及相应的 SAED 谱

Fig. 5 TEM images((a), (b)) and corresponding SAED patterns((a'), (b')) of alloys over-aged (500 h) at 150 °C: (a), (a') Alloy 1; (b), (b') Alloy 2

TEM 像可知, 合金 2 的峰时效析出强化相主要是 S 相, 而合金 1 的析出强化相是 GPB 区和少数 S 相, 再者, 根据 S 相的数量及大小可知, Sn 的添加促进了 S 相的析出, 从而使合金 2 第二阶段的硬化效果增强。

溶质原子与空位结合能是影响合金时效析出的重要因素。WILSON 等^[18]研究 Si 对 Al-2.5Cu-1.2Mg 合金时效析出相的影响, 发现 Si 能促进 S 相均匀细小的析出, 其原因是: 1) Si 与空位结合能较高; 2) Si 能降低 S 相与基体的界面能, 促进其析出。而 Sn 具有更高的空位结合能(Si: 0.08eV; Sn:0.25eV), 另一方面, 从报道的 S 相晶体结构上来看, 由于 S 相与基体之间的晶格常数差异, 在基体周围形成一个拉应变场, 成为 S 相形核的主要阻力项, 而 Sn 的原子半径比 Al 的大^[19], 当 Sn 这些原子半径比 Al 大的溶质原子吸附在拉应变区时会使其应变能降低, 大幅降低了 S 相晶核与基体的界面能, 从而促进了 S 相的析出。在过时效中, 含 Sn 合金中的 S 相粗化没有合金 1 的明显, 这也是合金 2 的过时效强度较合金 1 的高的原因。

S 相一般优先在位错等高能区域形核, 其在位错线、螺位错和位错环上形核及长大方式如图 6 所示。

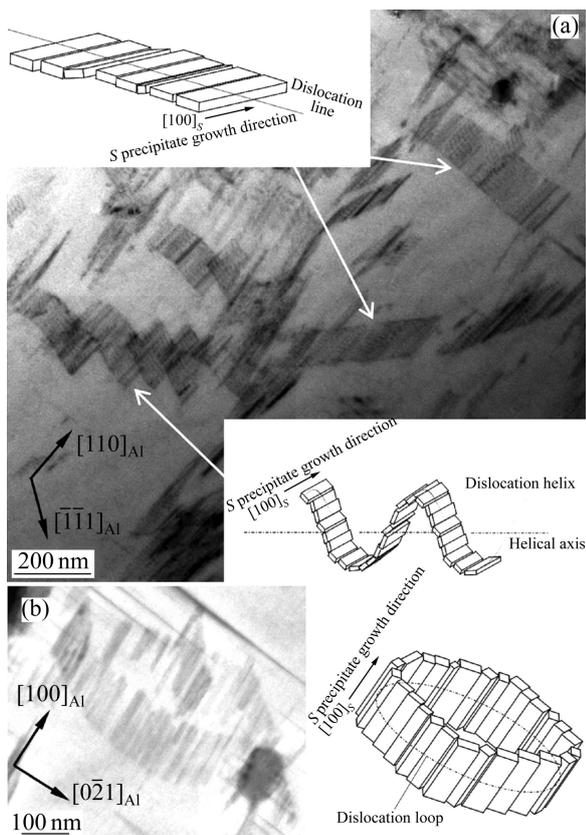


图 6 S 相在 3 种典型的位错上形核长大的 TEM 像^[15]

Fig. 6 TEM images showing morphology of S precipitates along three kinds of typical dislocations^[15]

FENG 等^[17]的研究推导并证明了 S 相在位错环上形核对强度的贡献最大, 并对合金的热稳定性有益。结合本实验, 合金 2 峰时效中 S 相大部分都沿着位错环析出并长大, 如图 5(b)所示, 这也是导致合金 2 峰值强度更优异的原因。

拉伸实验结果表明: 合金 2 的塑性明显优于合金 1 的, 结合断口分析, 发现合金 2 的断口形貌与合金 1 的有较大差别。相比合金 1, 合金 2 的断口韧窝更大、更深, 根据韧窝形成机理^[20]: 金属内部形成的大量显微空洞在外力的作用下不断长大, 同时几个相邻显微孔洞之间的基体横截面在不断缩小, 直至彼此连接而导致断裂, 形成韧窝断口形貌。影响韧窝的大小的因素主要是基体中第二相粒子大小、形状和分布。研究发现, 合金 2 的断口形貌中, 每个韧窝中都对应一个第二相粒子, 且该粒子的大小相比合金 1 中的要大得多。根据 EDS 能谱分析, 合金 1 断口韧窝中的粒子成分为 AlCuMg, 与淬火态 SEM 结果相对应, 而合金 2 断口韧窝第二相粒子的成分主要为 Sn 和 Mg, 再根据淬火态未溶解的粒子成分和大小对比可以判断, 该粒子就是合金淬火态存在的 Mg₂Sn 粒子。断口的韧窝越大, 深度越深, 表明合金在拉伸过程中形变越大, 其塑性越好。还可以发现, 合金 1 断裂后的第二相粒子大部分与基体分离; 而合金 2 断裂后, 第二相粒子也一分为二(见图 3(b)箭头所示), 这表明合金 2 中的 Mg₂Sn 粒子在变形过程中, 能够起到阻碍断裂的作用, 使合金的塑性更优异。

4 结论

- 1) 微量 Sn 能同时提高 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金峰时效强度和塑性, 尤其是塑性, 含 Sn 合金峰时效的伸长率能达到 20.5%, 在热暴露 1 000 h 后, 塑性仍有 10.5%。
- 2) 微量 Sn 的添加增强了 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金的时效第二阶段硬化效果, 但并未改变 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金的第二阶段时效硬化总体规律。
- 3) 添加微量 Sn 能促进 Al-2.5Cu-1.5Mg 合金中 S 相析出, 并能抑制其粗化。

REFERENCES

- [1] LIU Xiao-yan, PAN Qing-lin, LU Cong-ge, HE Yun-bin, LI Wen-bin, LIANG Wen-jie. Microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Mn-Zr alloy with trace amounts of Ag[J].

- Materials Science and Engineering A, 2009, 525: 128–132.
- [2] FERRAGUT R, DUPASQUIER A, MACCHI C E, SOMOZA A, LUMLEY R N, POLMEAR I J. Vacancy-solute interactions during multiple step ageing of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 137–140.
- [3] SOFYAN B T, POLMEAR I J, RINGER S P. Precipitation processes in Al-4Cu-(Mg, Cd) (wt.%) alloys[J]. Materials Science Forum, 2002, 396: 613–618.
- [4] 王诗勇, 陈志国, 李世晨, 杨文玲, 郑子樵. 微量Si和Ag对低Cu/Mg比Al-Cu-Mg合金时效行为及微观组织结构演化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(11): 1902–1907.
WANG Shi-yong, CHEN Zhi-guo, LI Shi-chen, YANG Wen-ling, ZHENG Zi-qiao. Effects of Si and Ag additions on ageing behaviour and microstructure evolution of Al-Cu-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 1902–1907.
- [5] ZHU A, GABLE B M, SHIFLET G J, STARKE E A. Trace element effects on precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag, Si) alloys: A computational analysis[J]. Acta Materialia, 2004, 52(12): 3671–3679.
- [6] ZAHRA A M, ZAHRA C Y, DUMONT M. Effects of Ag or Si on precipitation in the alloy Al-2.5%Cu-1.5%Mg[J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(31): 3735–3754.
- [7] HUTCHINSON C R, RINGER S P. Precipitation processes in Al-Cu-Mg alloys microalloyed with Si[J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31: 2721–2733.
- [8] RINGER S P, HONO K, SAKURAI T. The effect of trace additions of Sn on precipitation in Al-Cu alloys: An atom probe field ion microscopy study[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(9): 2207–2217.
- [9] SILCOCK J M, FLOWER H M. Comments on a comparison of early and recent work on the effect of trace additions of Cd, In, or Sn on nucleation and growth of θ' in Al-Cu alloys[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(5): 389–394.
- [10] 尹志明, 黄其志, 肖静. Sn微合金化无铅易切削Al-Mg-Si合金的组织与性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(1): 56–59.
YIN Zhi-ming, HUANG Qi-zhi, XIAO Jing. Microstructure and properties of lead-free and free-cutting Al-Mg-Si alloy with minor Sn alloying[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(1): 56–59.
- [11] 姜锋, 瞿纪平, 陈宜钊, 徐燕萍, 韩靓. Sn, Bi对易切削Al-Mg-Si合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(7): 612–614.
JINAG Feng, QU Ji-ping, CHEN Yi-zhao, XU Yan-ping, HAN Jing. Effect of Sn and Bi on microstructure and properties of lead-free and free-cutting Al-Mg-Si alloy[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2011, 31(7): 612–614.
- [12] BAGARYATSKY Y A. The mechanism of artificial ageing of Al-Cu-Mg alloys[J]. Dokl. Akad. S.S.S.R, 1952, 87(3): 397–401.
- [13] RINGER S P, HONO K, SAKURAI T, POLMEAR I J. Cluster hardening in Al-Cu-Mg alloys[J]. Scripta Materialia, 1997, 36: 517–521.
- [14] REICH L, RINGER S P, HONO K. Origin of the initial rapid age hardening in an Al-1.7 at.% Mg-1.1 at.% Cu alloy[J]. Philosophical Magazine Letters, 1999, 79(9): 639–648.
- [15] NAGAI Y, MURAYAMA M, TANG Z, HONO K, HASEGAWA M. Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 913–920.
- [16] WOLVERTON C. Solute-vacancy binding in aluminum[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 5867–5872.
- [17] FENG Z Q, YANG Y Q, HUANG B, LUO X, LI M H, HAN M. Variant selection and the strengthening effect of S precipitates at dislocations in Al-Cu-Mg alloy[J]. Acta Materialia, 2011, 59: 2412–2422.
- [18] WILSON R N, PARTRIDGE P G. The nucleation and growth of S' precipitates in an aluminum-2.5% copper-1.2% magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica, 1965, 13: 1321–1327.
- [19] NIE J F, MUDDLE B C, AARONSON H I, RINGER S P, HIRTH J P. On the roles of clusters during intergranular nucleation in the absence of static defects[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(6): 1649–1658.
- [20] 钟群鹏, 赵子华. 断口学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 146–156.
ZHONG Qun-peng, ZHAO Zhi-hua. Fractography[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 146–156.

(编辑 李艳红)