

文章编号: 1004-0609(2006)08-1313-07

Al-Cu-Mg(Ag)合金中时效析出相的析出及生长动力学^①

宋 旻, 陈康华, 黄兰萍

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用透射电子显微镜(TEM)研究了 Ag 在时效过程中对析出相形核及生长的影响, 并发展了析出相生长的动力学模型。模型指出: 在时效过程中, Al-Cu-Mg 合金中析出的 θ 相通过台阶机制生长而发生共格失稳, 转化成球状的 θ 相而导致强度显著下降; Al-Cu-Mg-Ag 合金中的 Ω 相由于在界面被 Mg 和 Ag 原子覆盖, 降低了 Ω 相的生长速度; 同时, Mg 和 Ag 原子在析出相界面的存在降低了晶格畸变能, 使得 Ω 相能够保持片状而不发生共格失稳, 高温下具有较高的强度。力学实验及显微组织分析表明: 分别均匀分布在铝基体(001)和(111)面上共存的 θ 和 Ω 成分为 Al_2Cu 沉淀相对含 Ag 合金起着强化作用。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag 合金; 力学性能; 显微组织; 台阶机制

中图分类号: TG 111.6

文献标识码: A

Precipitation and growth dynamics of precipitates in Al-Cu-Mg(Ag) alloy during aging

SONG Min, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Ag on precipitation and growth of the precipitates in Al-Cu-Mg alloy during aging were studied by transmission electron microscopy(TEM), and the dynamic model about the growth of precipitates was developed. The model indicates that θ phase precipitated from Al-Cu-Mg alloy grows through ledge mechanism and loses coherence. The Ω phase grows very slow due to the Mg and Ag layer exist on the interface between the precipitates and the matrix. At the same time, the existence of Mg and Ag layer decreases the lattice aberrant energy and make the Ω phase keep coherent. Thus, the Al-Cu-Mg-Ag alloy has high mechanical properties under high temperature. The mechanical testing and microstructural analysis results indicate that the alloy with Ag is strengthened by a homogeneous distribution of coexistent θ , and Ω precipitates (Al_2Cu) on the (001) and (111) planes of matrix, respectively.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag alloy; mechanical property; microstructure; ledge mechanism

Al-Cu-Mg 系合金由于有良好的综合性能被广泛地应用于航空航天结构材料。然而该合金主要用于室温环境, 当温度超过 100 °C 时, 由于其强化相(θ 和 S 相)发生粗化而使性能显著下降^[1]。Polmear 等^[2, 3]发现, 在高 Cu/Mg 比例的 Al-Cu-Mg 合金中加入微量 Ag 能使合金析出一种新的时

效强化相(Ω 相)。这种相在较高的温度下具有优良的抗粗化性能, 改善了合金的高温力学性能。

早期对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的研究^[4-7]主要集中在 Ω 相的晶体结构。一些研究结果^[4, 5]表明 Ω 沉淀相是面心的正交结构 ($a = 0.496 \text{ nm}$, $b = 0.895 \text{ nm}$, $c = 0.848 \text{ nm}$)。Chang 等^[6]重新分析了这种

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623704)

收稿日期: 2005-10-17; 修订日期: 2006-01-09

通讯作者: 宋 旻, 副研究员, 博士; 电话: 0731-8836773; E-mail: josh3508@sina.com

相, 并认为基于这种相与平衡的 θ 相 ($a = b = 0.6066 \text{ nm}$, $c = 0.4874 \text{ nm}$) 有同样的化学组成 (Al_2Cu), 这种相具有正方晶体结构^[7]. 实际上, 在 Ω 和 θ 相的结构模型中, 晶格常数的差别非常小, 以至于在 250°C 以上的温度下长时间时效将会使得 Ω 沉淀相最终被不同方向和形状的 θ 平衡沉淀相所取代^[8].

最近对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的研究^[9-12] 则侧重于改变合金中各元素含量及加入稀土元素对不同温度下力学性能的影响. 然而, 对于 Ω 相的生长动力学和 Ag 能提高合金高温强度的机制还不清楚.

本文作者研究了微量 Ag 对高 Cu (8%) 铝合金 Al-Cu-Mg 力学性能和显微组织的影响, 重点研究 Ω 和 θ' 相的不同形核和粗化机理以及 Ω 相的抗粗化机制.

1 实验

合金的化学成分如表 1 所列. 合金在充氩气的感应炉中熔炼而成, 经 500°C 均匀化退火 10 h 后, 空冷至室温. 在 450°C 下采用挤压比为 18 的工艺, 热挤压成棒材, 挤压棒在 250°C 下固溶处理 1 h, 随即水淬, 棒材经轻微的预拉伸 (约 1%) 后于 185°C 下时效 2~20 h.

表 1 合金化学成分

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

Alloy No	Cu	Mg	Ag	Mn	Ti	Zr	Al
1	8	0.5	—	< 0.2	< 0.2	< 0.1	Bal.
2	8	0.5	0.6	< 0.2	< 0.2	< 0.1	Bal.

时效后的样品测量其维氏硬度. 拉伸测试采用 $d 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 标样, 在岛津 AG-100KNA 试验机上进行, 拉伸应变速度为 10^{-4} s^{-1} , 测试其室温至 300°C 的拉伸性能. 显微分析采用的透射电子显微镜为 JEM-100XII 型, 操作电压为 100 kV . 样品在 -35°C 下由电解双喷制成, 电解液为 30% 硝酸和 70% 的甲醇.

2 结果与分析

2.1 力学性能

图 1 所示为两种合金的维氏硬度曲线. 从图 1 可以看出, 两种合金的维氏硬度随时效时间的变化

趋势类似. 在时效早期, 维氏硬度随时效时间的增加而增大, 时效 13 h 时, 维氏硬度达到峰值, 然后下降. 表明进入过时效阶段. 在同样的时效时间下, 合金 2 的维氏硬度总是高于合金 1 的维氏硬度.

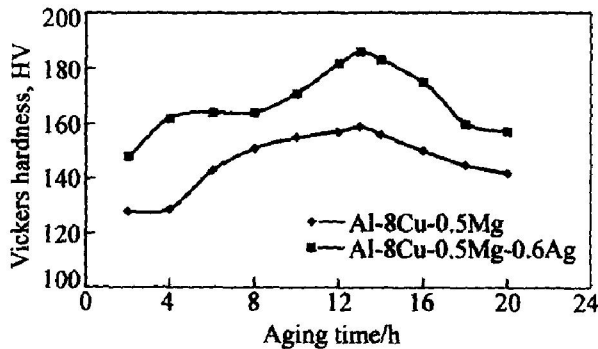


图 1 合金维氏硬度随时效时间的变化曲线

Fig. 1 Change curves of vickers hardness with aging time of alloys aged at 185°C

表 2 所列为两种合金在不同温度下测试的力学性能结果. 与不含 Ag 的合金 1 相比, 含 Ag 合金 2 的室温抗拉强度明显的从 398 MPa 提高到了 478 MPa , 而室温屈服强度从 279 MPa 提高到了 433 MPa . 同时, 与合金 1 的高温性能相比较, 合金 2 在不同温度下的抗拉强度和屈服强度均有所提高.

表 2 合金 1 和 2 在不同温度下的力学性能

Table 2 Mechanical properties of alloys 1 and 2 at different temperatures

Alloy No.	Testing temperature/ $^\circ\text{C}$	Yield strength/ MPa	Tensile strength/ MPa	Elongation, $\%$
1	20	279	398	18.7
	150	310	354	16.6
	200	302	317	20.8
	250	265	281	29.9
	300	170	178	37.9
2	20	433	478	14.5
	150	418	426	13.9
	200	364	371	15.3
	250	301	306	15.3
	300	225	228	15.1

2.2 显微组织

图 2 所示为两种合金分别时效 4, 13, 16 及 20 h 后的显微组织及其主要析出相选区的衍射谱.

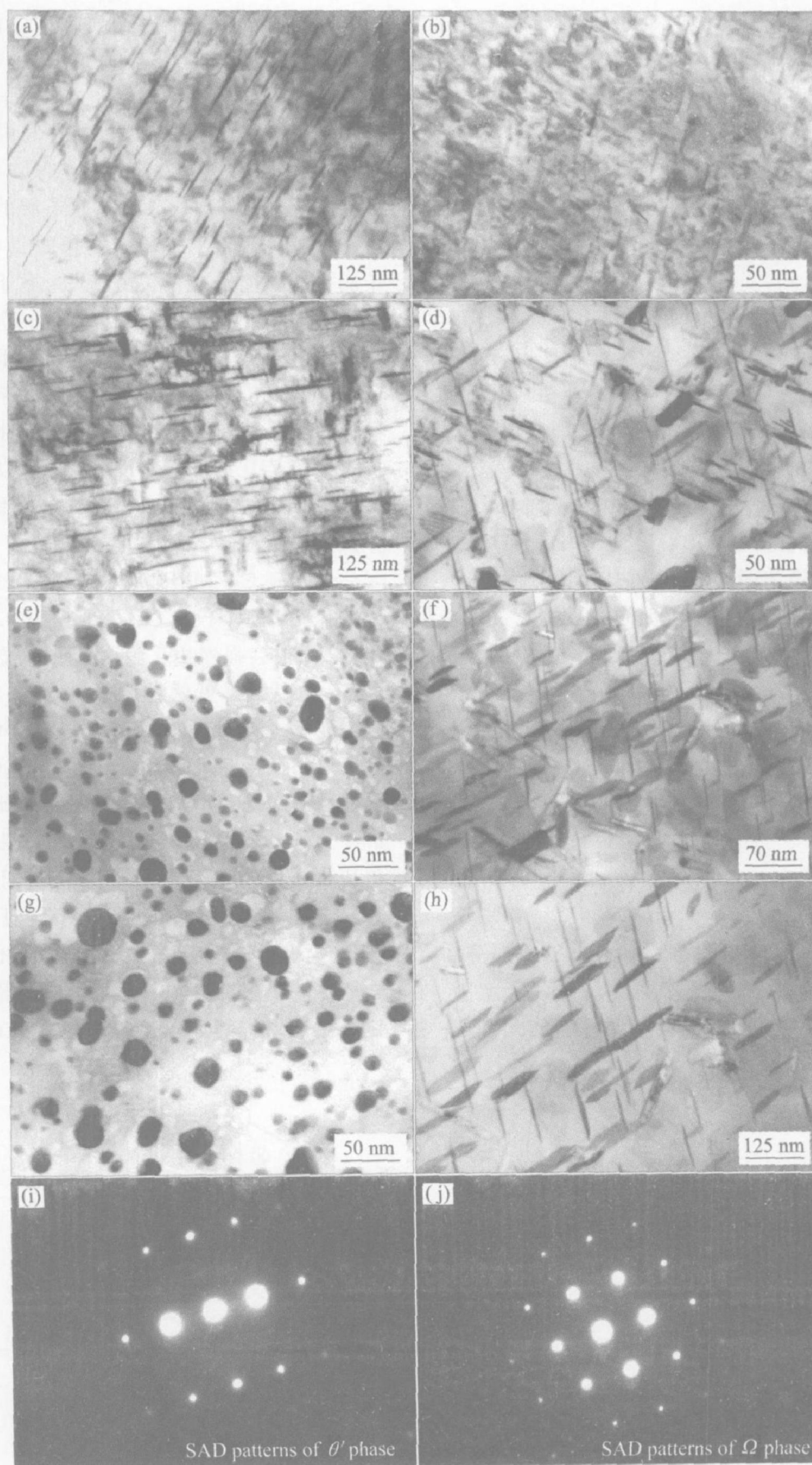


图 2 合金在 185 °C 不同时效时间的显微组织及析出相的选区衍射谱

Fig. 2 Microstructures of alloys without (a), (c), (e), (g), (i) and with (b), (d), (f), (h), (j) Ag aging at 185 °C for different time and SAD patterns of precipitate phases of alloys (a), (b) —4 h; (c), (d) —13 h; (e), (f) —16 h; (g), (h) —20 h

从图 2 可以看出, 不含 Ag 合金在时效早期(4 h)析出了片状的 θ' 相, 长度约为 80 nm。这种片状相分布在基体的{001}面上并沿<001>方向分布, 与基体相连的界面为共格或半共格; 当达到峰值时效(13 h)时, θ' 片状相长大为约 125 nm, 片状之间的间距减小; 但当时效时间达到 16 h 后, θ' 相发生共格失稳而演化成与基体不共格的球状 θ 相。进一步延长时效时间(20 h), 球状的 θ 相尺寸粗化, 且间距加大。

含 Ag 的合金在时效的早期(4 h)同样也析出了片状相, 长度约为 40 nm。这些片状相可以分为两种: 一种为 θ' 相; 另一种为 Ω 相。两种相与基体相连的界面均为共格或半共格。 Ω 相和 θ' 相析出在基体的同一位置并有着一个特殊的方向关系: 一个 θ' 片析出在基体的{001}面上并沿<001>方向, 同时 2 个 Ω 片分别析出在基体的{111}面上并沿<111>方向分布。当达到峰值时效(13 h)时, θ' 和 Ω 相均有一定程度的长大, 与基体的界面更加明显。进一步延长时效时间(16 和 20 h), θ' 和 Ω 相均发生明显长大, 其长度增加, 片层变厚。然而, 这两种析出相仍然保持片状, 与基体没有发生共格失稳, θ' 和 Ω 相也没有演化成 θ 相。

3 讨论

3.1 形核机制

图 3 所示为沿 Al 基体{100}面和{111}面分布的 GP 区中 Cu 原子和 Al 原子排列关系的示意图。由图 3 可看出, 这种沿 Al 基体次密排面{100}面分

布的 GP 区, 在随后的时效过程演变成 θ' 相, 进一步演变成 θ ; 沿基体密排面{111}面分布的 GPB 区, 在随后的时效过程演变成 Ω 相。

早期的研究^[13-17]表明, 在二元 Al-Cu 合金中, Cu 原子在时效初期具有明显的偏聚现象(Cu 原子簇)。这种偏聚现象在 Al 基体的{100}面上形成单 Cu 原子层的 GP 区(多 Cu 原子层的 GP 区也发现类似现象^[18])。GP 区不沿密排面{111}面分布是由于晶格畸变能造成的。由于 Cu 原子半径为 0.128 nm, 而 Al 原子半径为 0.144 nm, Cu 原子在 Al 基体中将会产生正畸变区, 如果 GP 区在{111}面上形核, 随着 GP 区的生长, 晶格畸变程度会急剧增大, 从而导致自由能急剧上升。这种自由能的上升最终使得 GP 区溶解。因此, 从热力学角度考虑, Cu 原子将会在次密排面{100}面上形核生长, 从而降低其自由能。

对于高 Cu/Mg 比例的三元 Al-Cu-Mg 合金来说, 由于镁原子较大(原子半径为 0.162 nm), Mg 和 Cu 原子会强烈相互吸引, 而形成大量的 Mg-Cu 原子对, 从而降低两种原子各自与 Al 基体的晶格畸变能。这种 Mg-Cu 原子对制约了 Cu 原子簇的偏聚长大。而小尺寸的 Cu 原子簇沿基体{111}面所引起的晶格畸变是可以被容纳的。因此, 从热力学的角度分析, 合金不需要 Ag 存在, 只需要 Mg 即可在基体的{111}面上形成 GPB 区, 且在随后的时效过程中演变为 Ω 相。实际上, 一些研究^[19, 20]分析表明, 在不含 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金中也发现了 Ω 相, 只是含量非常少, 其主要相仍然是沿基体{100}面分布的 θ' 相。其原因主要是由于 Cu 原子在{111}

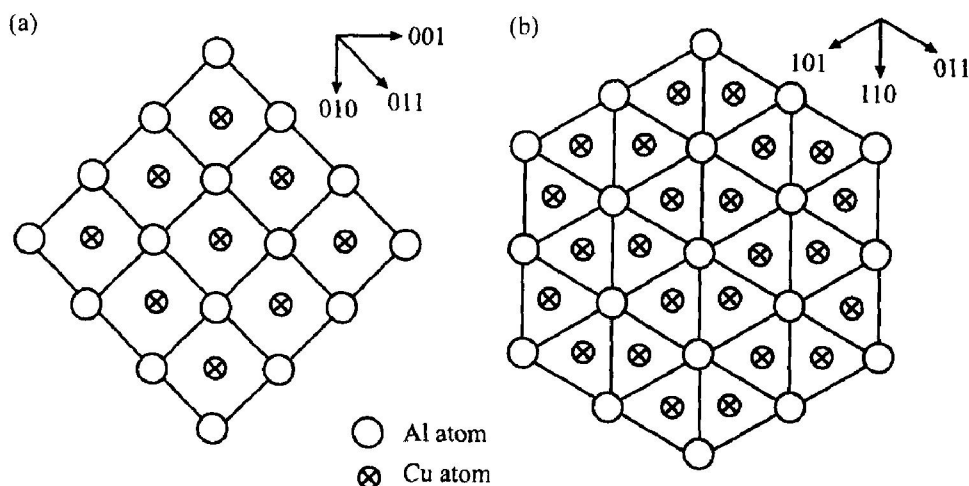


图 3 时效初期 Cu 原子在(100)面和(111)面上的偏聚示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of Cu atoms aggregating along (100) plane (a) and (111) plane (b)

面偏聚, 形核长大的阻力远大于在 {100} 面偏聚。这种形核长大的阻力使得 θ' 相的形核成为优先机制。因此, 可以说 Mg 元素是合金中析出 Ω 相的热力学必要条件。

当往高 Cu/Mg 比例的 Al-Cu-Mg 合金加入 Ag 后, Ag 原子与 Mg 原子强烈的相互作用而形成原子簇, 使得 Mg 原子沿基体的 (111) 面上偏聚 (Mg 原子簇)。这种 Ag 和 Mg 原子的相互作用不会影响 Mg 原子与 Cu 原子的相互作用。然而由于 Mg 原子比 Al 原子大, Mg 原子簇在 Al 基体中将会产生负畸变区。这种负畸变区的存在进一步加剧了 Cu 原子沿基体 (111) 面上偏聚, 以减低给基体带来的晶格畸变。从而使得 Mg 原子簇成为 Ω 相的优先形核区域。从而抑制了 θ' 相的形核。因此, Ag 元素是合金中析出 Ω 相的动力学条件。

3.2 生长机制—台阶机制

对于片状的 θ' 相和 Ω 相的生长均可以用台阶机制解释, 即片层的长大需要界面的迁移, 而界面迁移需要界面上的台阶沿垂直的方向迁移。这种台阶生长方式比整个界面同时迁移所需要的自由能要少得多。图 4 所示为 θ' 相和 Ω 相的生长示意图。由图 4 可看出, θ' 相的片层沿基体 (100) 面方向, Ω 相的片层沿基体 (111) 面方向。

从图 4(a) 可以看出, θ' 片层的增厚长大以及与基体界面相连的台阶迁移需要 Cu 原子的扩散。 θ' 相与基体的界面为共格或半共格。在较高的温度下, Cu 原子的扩散加快, 台阶的迁移速度以及界面的迁移速度加快, θ' 片层也因此增厚长大, 从而导

致了晶格畸变能也增大。当 θ' 片层以及晶格畸变能增大到一定程度时, θ' 相与基体的界面发生共格失稳而转化成 θ 相 (球形或椭圆形)。

由图 4(b) 可看出, 在 Ω 相与基体相连的界面上, 覆盖着一层 Mg 和 Ag 的原子层。由于 Mg 和 Ag 原子比 Al 原子大, 而 Cu 原子比 Al 原子小, 因此 Mg 和 Ag 原子层在界面的存在可以降低界面的晶格畸变能。同时, Ω 片层的增厚长大以及与基体界面相连的台阶迁移不光需要 Cu 原子的扩散, 还需要 Mg 原子和 Ag 原子的扩散。而 Mg 和 Ag 原子层在界面的存在将会阻碍 Cu 原子的扩散。同时, 由于 Mg 和 Ag 原子较大, 其扩散速度小于 Cu 原子的扩散速度, 因此, 在同等的条件下 (温度), Ω 相的生长速度远小于 θ' 相生长的速度。即使在较高温度下长时间时效, 由于缓慢的生长速度以及较小的晶格畸变能, Ω 相仍保持片状 (见图 2(h)), 其界面仍保持着与基体的半共格。

3.3 力学性能与析出相的关系

由图 2 以及对析出相形核机制和生长机制的讨论可知, 在 Cu 和 Mg 比率较高的 Al-Cu-Mg 合金中加入 Ag 后, 在时效过程中将会同时析出具有一定方位关系的 θ' 和 Ω 片层。这种片层的尺寸小于不含 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金中析出的 θ' 片层, 具有较高的密度和较小的间距, 因此提高了合金室温的拉伸强度和屈服强度。在较高的温度下, 由于 θ' 片层的生长速度加快, 当片层长大到一定尺寸时发生共格失稳, 从而转变为与基体不共格的 θ 球状相, 其强度显著下降; 而 Ω 相由于在与基体的界面处有一

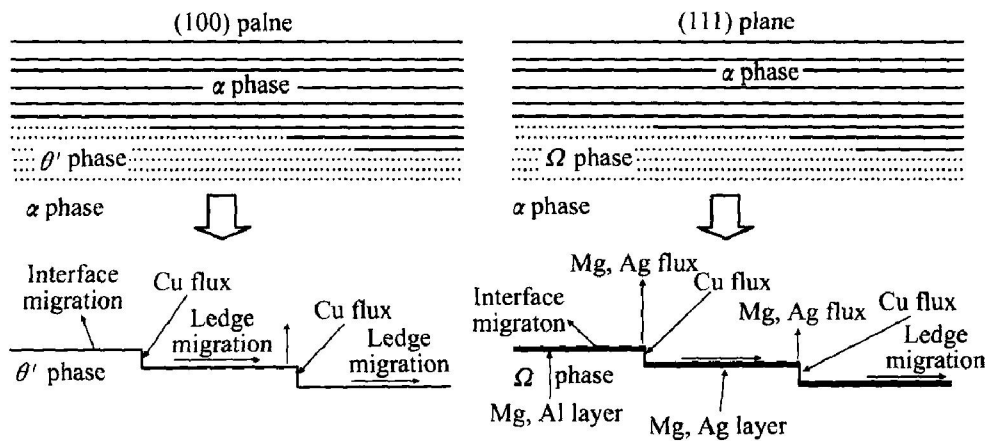


图 4 θ' 相沿 (100) 面生长时 Cu 原子扩散(a) 和 Ω 相沿 (111) 面生长时 Cu、Mg 以及 Ag 原子扩散(b) 的示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of Cu atoms diffusion during growth of θ' phase along (100) plane (a) and Cu, Mg and Ag atoms diffusion during growth of Ω phase along (111) plane (b)

层 Mg 和 Ag 原子覆盖, 通过降低 Cu 原子的扩散而显著的降低了 Ω 相的生长速度。同时, Mg 和 Ag 原子在界面的存在降低了晶格畸变能, 使得 Ω 相能够保持片状而不发生共格失稳, 因此在高温下具有较高的强度。

4 结论

1) 与不含 Ag 的 Al-8Cu-0.5Mg 合金相比, 含 Ag 的合金具有较高的维氏硬度以及较高的室温与高温强度。

2) 在时效早期至时效峰值时, 含 Ag 的合金中同时析出了 θ 和 Ω 沉淀相, 不含 Ag 的合金中只析出了 θ 沉淀相。由于含 Ag 合金中的 Ω 和 θ 片状析出相尺寸较小, 体积分数较大, 因而使得合金的强度较高。

3) 不含 Ag 的合金在时效初期, Cu 原子在基体 {100} 面上偏聚, 在随后的时效过程中长大成为 θ 相。含 Ag 的合金在时效初期, 由于 Mg 和 Ag 原子的存在, 使得 Cu 原子在基体的 {111} 面偏聚, 在随后的时效过程中长大成 Ω 相。

4) 在长时间的时效过程中及高温下使用时, θ 相通过台阶机制生长而发生共格失稳, 转化成球状的 θ 相导致强度显著下降。 Ω 相由于在界面被 Mg 和 Ag 原子覆盖, 降低了 Ω 相的生长速度。同时, Mg 和 Ag 原子在界面的存在降低了晶格畸变能, 使得 Ω 相能够保持片状而不发生共格失稳, 因而在高温下具有较高的强度。

REFERENCES

- [1] Polmear I J, Couple M J. Design development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metall Trans A, 1988, A19(4): 1027 - 1034.
- [2] Polmear I J. The effects of small additions of silver on the aging of some aluminum alloy[J]. Trans Met Soc AJME, 1964, 230(8): 1331 - 1338.
- [3] Polmear I J, Chester R J. Abnormal age hardening in an Al-Cu-Mg alloy containing silver and lithium[J]. Scripta Metall, 1989, 23(7): 1213 - 1217.
- [4] Knowles K M, Stobbs W M. The structure of {111} age-hardening precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Crystallography, 1988, B44(3): 207 - 227.
- [5] Muddle B C, Polmear I J. The precipitate Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Metall Mater, 1989, 37(3): 777 - 789.
- [6] Chang Y C, Howe J M. Composition and stability of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Metall Trans A, 1993, 24(7): 1461 - 1470.
- [7] Garg A, Home J M. Convergent-beam electron diffraction analysis of the Ω phase in an Al-4.0Cu-0.5Mg-0.5Ag alloy[J]. Acta Metall Mater, 1991, 39(8): 1939 - 1946.
- [8] Ringer S P, Yeung W, Muddle B C, et al. Precipitate stability in Al-Cu-Mg-Ag alloys aged at high temperatures[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(5): 1715 - 1725.
- [9] Xiao D H, Wang J N, Ding D Y, et al. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 343(1/2): 77 - 91.
- [10] Xiao D H, Wang J N, Ding D Y, et al. Effect of rare earth Ce addition on the microstructure and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352(1/2): 84 - 88.
- [11] 杨海龙, 王健农, 肖代红, 等. 新型耐热铝合金 Al-Cu-Mg-Ag 棒材固溶处理温度的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(1): 16 - 18.
YANG Hai-long, WANG Jian-nong, XIAO Dai-hong, et al. Study on solution heat treatment temperature of new Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2003, 26(1): 16 - 18.
- [12] 肖代红, 王健农, 陈世朴, 等. 铈对高 Cu/Mg 比率 Al-Cu-Mg 合金组织和耐热性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 564 - 567.
XIAO Dai-hong, WANG Jian-nong, CHEN Shi-pu, et al. Effect of Ce addition on microstructure and elevated temperature properties in Al-Cu-Mg alloy with high Cu/Mg ratio[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(5): 564 - 567.
- [13] Phillips V A. Lattice resolution electron microscope observations on precipitation in Al-3% Cu alloy[J]. Acta Metall Mater, 1973, 23(3): 751 - 767.
- [14] Yoshida H, Hashimono H, Yokota Y, et al. High resolution lattice images of GP zones in an Al-3.97% Cu alloy[J]. Trans Jpn Inst Met, 1983, 24(2): 378 - 385.
- [15] Karlik M, Jouffry B. High resolution electron mi-

- croscopy of Guinier-Preston (GP1) zones in an Al-Cu based alloys[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(9): 3251 - 3263.
- [16] 李世晨, 郑子樵. 计算机模拟 Al-Cu(Mg)-(Ag) 时效初期原子分布状态[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(5): 441 - 444.
- LI Shichen, ZHENG Ziqiao. Computer simulation of distribution of the solutes in Al-Cu(Mg)-(Ag) on initial aging stages[J]. *J Cent South Univ Technol*, 2000, 31(5): 441 - 444.
- [17] 李世晨, 郑子樵, 刘组耀, 等. Al-Cu-Li_xMg 合金时效初期微结构演变的 Monte Carlo 模拟[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1376 - 1383.
- LI Shichen, ZHENG Ziqiao, LIU Zuyao, et al. Monte Carlo simulation of microstructural evolution of Al-Cu-Li_xMg alloys during initial aging stage[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(9): 1376 - 1383.
- [18] Hono K, Satoh T, Hirano K. Evidence of Multilayer GP zones in Al-1.7% Cu alloy[J]. *Philos Mag A*, 1986, A53(4): 495 - 504.
- [19] Garg A, Chang Y C, Howe J M. Precipitation of the Ω phase in an Al-4Cu-0.5Mg alloy[J]. *Scripta Metall*, 1990, 24(4): 677 - 680.
- [20] Fonda R W, Cassada W A, Shiflet G J. Accommodation of the misfit strain surrounding {111} precipitates (Ω) in Al-Cu-Mg-(Ag)[J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40(10): 2539 - 2546.

(编辑 李艳红)