

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0280-05

Al-Ag(Sc) 合金的时效析出行为^①

陈志国¹, 郑子樵¹, S. P. Ringer²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 悉尼大学 澳大利亚微观分析国家重点实验室, NSW 2006)

摘 要: 通过时效硬化曲线的测量及时效组织的透射电镜分析, 研究了微量钪对 Al-Ag 合金时效析出行为的影响。研究表明: 在 Al-Ag 合金中添加 0.2% Sc(质量分数), 可增强合金 350 ℃ 的时效硬化效果, 延长达到峰时效的时间。微观组织分析发现, 微量钪的添加促使合金中 γ' 相弥散细小地析出, 同时钪的存在减少了 γ' 相宽面上的位错台阶数。含钪 Al-15Ag 合金中 γ' 相长大过程比较缓慢的微观机理是微量钪的添加影响了合金中 γ' 相宽面上的台阶分布。

关键词: 铝合金; 时效; 微观组织; 钪

Age hardening behaviour and microstructure of Al-Ag(Sc) alloys

CHEN Zhiguo¹, ZHENG Ziqiao¹, S. P. Ringer²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Australian Key Centre for Microscopy and Microanalysis,

The University of Sydney, NSW 2006, Australia)

Abstract: The age hardening behaviour and microstructure of Al-Ag(0.2Sc) alloys were investigated. The results indicate that small addition of Sc can enhance the age hardening response of the Al-Ag alloy and prolong the time taken to the ageing peak. TEM observations show that the small addition of Sc results in a refinement of the distribution of γ' precipitates. The mechanism by which trace Sc affect the microstructure is to reduce the ledge density of γ' precipitates.

Key words: aluminium alloys; ageing; precipitation; scandium

Al-Ag 合金是比较经典的时效硬化合金, 不仅理论研究价值较高, 而且具有较大的实际应用价值。随着微观分析手段的提高, 人们对其时效析出过程及析出相 γ' 的形核长大机制进行了较为深入的研究^[1-7], 因此研究微量元素对 Al-Ag 基合金的影响比较有意义。至今还没有研究者进行钪元素对该合金系列微合金化的研究。本文作者研究了微量钪对 Al-15Ag 合金的时效硬化过程、时效析出过程及其微观组织的影响, 并对微量钪影响合金显微组织的微观机理进行了探讨。

1 实验

实验合金用工业纯 Al、Ag 及 Al-1.58% Sc 中间合金为原料熔炼铸造 Al-15Ag 与 Al-15Ag-0.2Sc (质量分数, %) 合金。铸锭经均匀化后热轧、冷轧而成为 2 mm 的板材。试样经 550 ℃ 固溶处理后水淬, 在 350 ℃ 时效, 时效时间为 0~72 h。硬度测试在日本产 Shimadzu 显微硬度计上进行, 负荷为 1.961 N, 加载时间为 10 s。透射电镜样品经机械减薄后采用 33% 硝酸甲醇溶液在 -40 ℃ 左右的条件下双喷穿孔而成, 显微组织观察在 Philips CM12 透

① 作者简介: 陈志国(1968-), 男, 博士。

通讯作者: 陈志国, 博士; 电话: 13974870561

射电镜上进行, 加速电压为 120 kV。

2 实验结果

2.1 时效特性

图 1 所示是两种合金分别在 350 °C 的时效硬

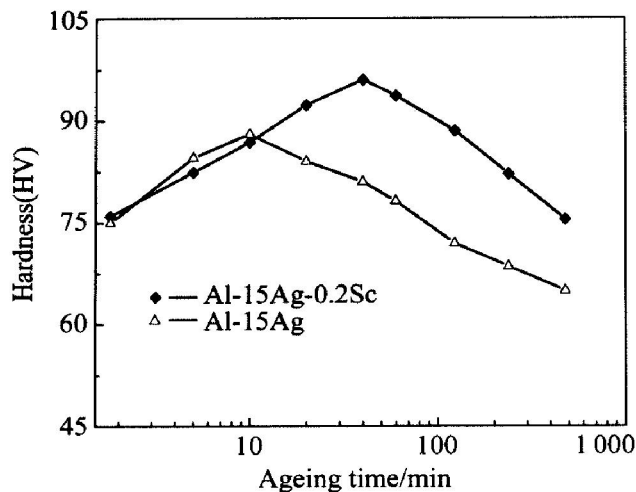


图 1 Al-15Ag-(0.2Sc) 合金 350 °C 时效硬化曲线

化曲线。从图 1 可以看出, 两种合金的时效规律相似, 即都经历了欠时效、峰时效和过时效 3 个时效阶段, 在整个时效过程中都只出现一个时效峰值。比较两种合金的峰时效发现, 添加了 0.2% Sc 的 Al-15Ag-0.2Sc 合金到达峰时效的时间较不含钪的 Al-15Ag 合金长, 而其峰时效硬度值高于未加 Sc 的合金。

2.2 显微组织观察

众所周知, AlAg 合金的主要时效析出相为 γ' 相。为了考察 γ' 相的长度与厚度, 一般在 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 明场像下进行电镜分析, 此时 γ' 相与基体的位向关系为 $\langle 101 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 2 \bar{1} 10 \rangle \gamma'$, γ' 相与观察面垂直 (edge-on); 而研究 γ' 相的分布密度一般在 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 方向上进行明场像分析。两种合金分别在 350 °C 峰时效态的显微组织见图 2。不难发现, 在两合金的峰时效态均析出了大量的 γ' 相。通过比较在 $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ 、 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 方向上所析出 γ' 相的分布组态与大小, 发现在含微量钪的 Al-15Ag-0.2Sc 合金中所析出的 γ'

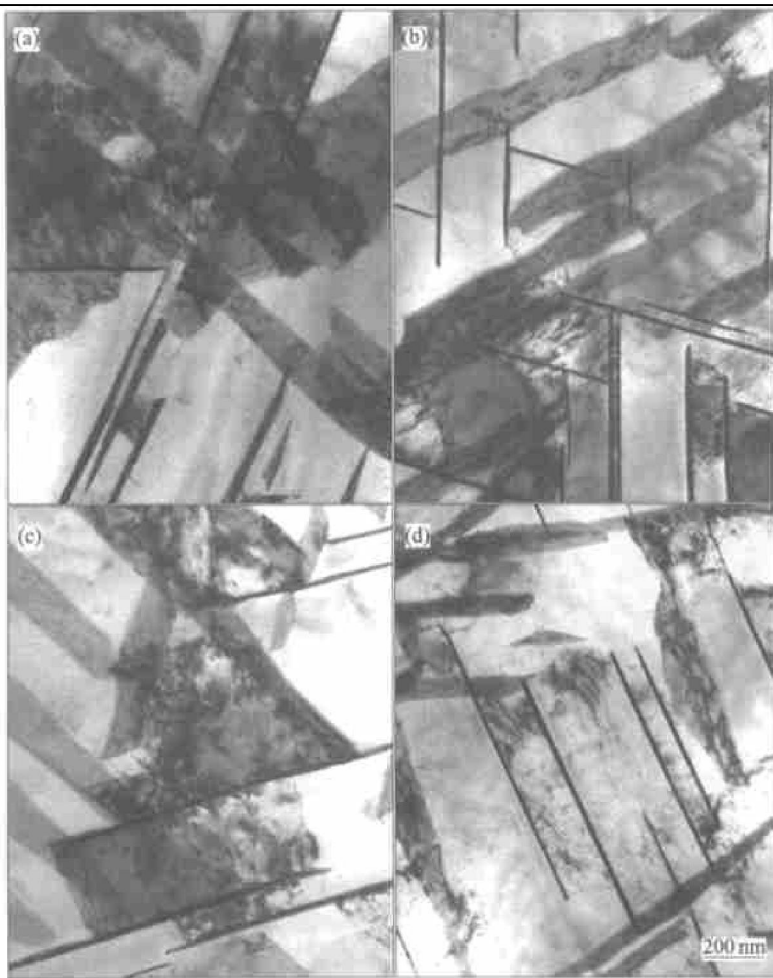


图 2 Al-15Ag-(0.2Sc) 合金 350 °C 峰时效态的显微组织

- (a) —Al-15Ag 合金时效 10 min 后 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 明场像; (b) —Al-15Ag-0.2Sc 合金时效 40 min 后 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 明场像;
(c) —Al-15Ag 合金时效 10 min 后 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 明场像; (d) —Al-15Ag-0.2Sc 合金时效 40 min 后 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 明场像;

相比不含钪的合金弥散细小得多。

两种合金在 350 °C 时效 4 h 的显微组织见图 3。从图 3 可以发现, 过时效态的 Al-15Ag 合金中 γ' 相分布十分稀疏且粗大, 但添加少量 Sc 的 Al-15Ag-0.2Sc 合金中依然大量存在较为均匀分布的 γ' 相。此外, 通过对 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 暗场像分析发现(见图 4), 在 Al-15Ag 合金中 γ' 相的宽面上存在大量的位错台

阶, 而含 Sc 的 Al-15Ag-0.2Sc 合金 γ' 相宽面上位错台阶较少。这说明微量钪的添加减少了所析出的 γ' 相的位错台阶。

3 讨论

富 Al 端的 Al-Ag 合金固溶处理后, 一般的

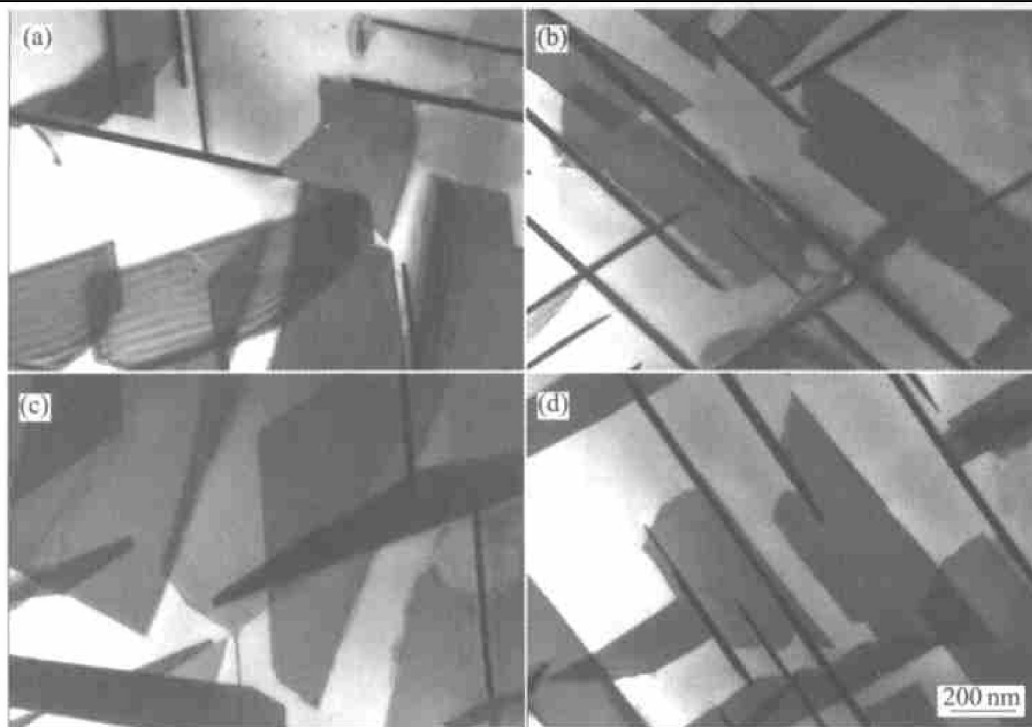


图 3 Al-15Ag-(0.2Sc) 合金 350 °C 时效 4 h 的显微组织

(a) —Al-15Ag 时效后 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 明场像; (b) —Al-15Ag-0.2Sc 时效后 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ 明场像;
(c) —Al-15Ag 时效后 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 明场像; (d) —Al-15Ag-0.2Sc 时效后 $\langle 112 \rangle_{\alpha}$ 明场像;

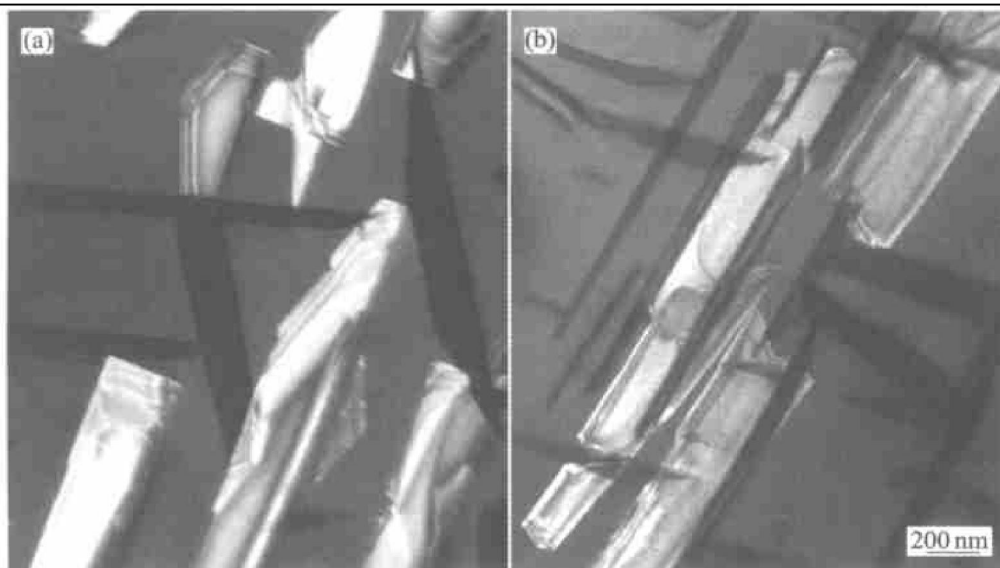


图 4 Al-15Ag-(0.2Sc) 合金 350 °C 时效 4 h 后 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 暗场像

(a) —Al-15Ag 合金; (b) —Al-15Ag-0.2Sc 合金

时效析出过程是: 球形富银 GP 区 $\rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ 。其中 γ' 是密排六方相, 与基体的位向关系是:

$$(0001)_{\gamma'} \parallel (111)_{\alpha};$$

$$[11\bar{2}0]_{\gamma'} \parallel [1\bar{1}0]_{\alpha}$$

从添加微量 Sc 前后两者的时效硬化规律来看, 微量 Sc 的添加不仅增强了合金的时效硬化效果, 具有更高的峰时效硬度值, 而且推迟了合金峰时效的到来。由于 350 °C 在 Al-15Ag 合金中处于 GP 区溶解线以上^[8], 这样 γ' 相可以从过饱和固溶体中直接析出, 而不受 GP 区的影响, 微量钪对 Al-15Ag 时效过程的影响应该从 γ' 相的组态上得到解释。文献[9, 10] 表明: 板状析出物的长大过程可以用 HHC 模型描述, 即

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]^2 + \left[\frac{\partial c}{\partial y} \right]^2 + \left[\frac{\partial c}{\partial z} \right]^2 = \frac{\partial c}{\partial t}$$

式中 c 为浓度, t 为时间。那么 γ' 相的半长度 a_l (x, y 轴)、半厚度 a_w (z 轴) 就可以表述为

$$a_l = 2A \sqrt{\beta D t}$$

$$a_w = 2 \sqrt{\beta D t}$$

式中 D 为扩散系数, β 为过饱和固溶体的参数。

由此可见, 溶质原子银的扩散速度直接影响到合金中 γ' 相的粗化。在 Al-15Ag 合金中添加微量 Sc, 一方面 Sc 原子可以填充到空位上使淬火后合金中的空位浓度明显下降^[11]; 另一方面, 由于 Sc 与空位具有较高的结合能^[12, 13], Sc 原子可捕获空位并与空位结合形成空位/Sc 原子复合体, 从而降低了时效过程中空位的迁移率, 银原子的扩散速度相应降低。综上所述, 微量钪的添加会使银原子的扩散系数 D 值降低, 从而使得含钪 Al-15Ag-0.2Sc 合金中析出 γ' 相的长大过程被抑制。

特别指出的是, HHC 模型只是个唯象模型, 该模型是建立在板状析出相依靠溶质原子均匀附着而形成无序界面的假定基础上。而 γ' 相的长长与厚化过程实际上是通过台阶机制来进行的^[6, 14-16], 在长大过程中溶质原子只能附着在扭折 (kink) 上。尽管 HHC 模型可以较好地估算 γ' 相的长大速率, 但不能解决实际 γ' 相的界面运动机制。在 Al-15Ag 合金中, $\alpha(\text{fcc}) \rightarrow \gamma'(\text{hcp})$ 时, 由 α 相的 $ABCABC \dots$ 面排列变为 $ABAB \dots$ 排列的 γ' 相, 形成所谓连续的补偿错配位错形成台阶。这些台阶已被确认为 fcc Shockley 不全位错, 其柏氏矢量为 $a/6\langle 112 \rangle$ 。在 γ' 相长大过程中, Ag 原子通过附着在台阶的扭折上

而不断推进长大。通过比较微量 Sc 添加前后两种合金所析出 γ' 相宽面上位错台阶的分布发现, 微量钪的存在减少了 γ' 相面上的位错台阶数。实际上 γ' 相的长长与厚化过程是通过台阶机制进行的, 那么 γ' 相面上的台阶数的多少势必影响其长大过程, 从而含钪 Al-15Ag 合金中 γ' 相长大过程比较缓慢的微观机理可以归结为微量钪的添加影响了合金中 γ' 相宽面上的台阶分布。

4 结论

- 1) 在 Al-15Ag 合金中添加 0.2% Sc, 可以增强合金 350 °C 时效的时效硬化效果。
- 2) 微量钪的添加促使合金中 γ' 相弥散细小地析出, 同时钪的存在减少了 γ' 相宽面上的位错台阶数。
- 3) 含钪 Al-15Ag 合金中 γ' 相长大过程比较缓慢的微观机理是微量钪的添加影响了合金中 γ' 相宽面上的台阶分布。

参考文献

- [1] Hren J A, Thomas G. Direct observations of precipitation in thin foils of Al-20pct Ag alloy[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1963, 227: 308 - 318.
- [2] Porter D A, Easterling K E. Phase Transformation in Metals and Alloys[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1980. 302 - 303.
- [3] Howe J M, Aaronson H I, Gronsby R. Atomic mechanism of precipitate plate growth in the Al-Ag system (I) —Conventional transmission electron microscopy[J]. Acta Metall, 1985, 33(4): 639 - 648.
- [4] Howe J M, Aaronson H I, Gronsby R. Atomic mechanisms of precipitate plate growth in the Al-Ag system (II) —High-resolution transmission electron microscopy [J]. Acta Metall, 1985, 33(4): 649 - 658.
- [5] Osamura K, Nakamura T. An AP-FIM study on metastable phases in Al-Ag binary alloy[J]. Acta Metall, 1986, 34(8): 1563 - 1570.
- [6] Howe J M. Atomic mechanisms of precipitate plate growth[J]. Philosophical Magazine A, 1987, 56(1): 31 - 61.
- [7] Malik A, Schonfeld B, Kistorz G, et al. Microstructure of Guinier-Preston zones in Al-Ag [J]. Acta Mater,

- 1996, 44(12): 4845 - 4852.
- [8] Elliott R P, Shunk F A. Bull Alloy Phase Diagrams[M]. 1980. 36 - 41.
- [9] Rajab K E, Doherty R D. Kinetics of growth and coarsening of faceted hexagonal precipitates in an fcc matrix (I) —Experimental observations [J]. Acta Metall, 1989, 37(10): 2709 - 2722.
- [10] Moore K T, Howe J M. Characterization of γ plate-shaped precipitates in an Al-4.2at% Ag alloy —Growth kinetics, solute field, composition and modeling[J]. Acta Mater, 2000, 48: 4083 - 4098.
- [11] 蒋晓军, 邓 文, 李依依, 等. 合金元素对 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金中缺陷组态及电子结构的影响[A]. 铝锂合金(第二届全国铝锂合金研讨会论文集)[C]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993. 14 - 17.
- [12] 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.
- [13] Miura Y, Joh C H, Katsube T. Determination of vacancy-Sc interaction energy by electrical resistivity measurements[J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 1031 - 1036.
- [14] Howe J M, Prabhu N. The structure of kinks at dislocation interphase boundaries and their role in boundary migration(I) —Experimental observation of kink motion[J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(6): 881 - 887.
- [15] Prabhu N, Howe J M. The structure of kinks at dislocation interphase boundaries and their role in boundary migration(II) —Kinetic analyses including kink motion [J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(6): 889 - 896.
- [16] Aikin R M Jr, Plichta M R. Concurrent size and shape coarsening of γ' in Al-Ag [J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(1): 77 - 93.

(编辑 龙怀中)