

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0337-11

具有盘状析出相铝合金的时效强化模型^①

刘 刚¹, 丁向东¹, 孙 军¹, 陈康华²

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 以析出热力学、长大动力学及强化理论为基础, 研究了具有盘状析出相的铝合金在时效过程中的析出相尺寸、体积分数变化及其对时效合金强化效果的影响, 得到了合金成分、时效参数与组织参数、屈服强度间的解析关系式, 进而从微观与宏观相结合的角度建立起了具有盘状析出相铝合金的时效工艺—屈服强度量化模型, 并将该模型应用于 Al-Cu 二元系列合金的时效性能预测, 取得了较满意的结果。同时, 由数据的归纳和组合得出了 Al-Cu 二元系列合金中盘状析出相临界形核能垒的简易求解式 $f(\Delta G^*, x_0/x_e) = \text{常数}$, 有助于该模型的普遍适用化。

[关键词] 铝合金; 盘状析出相; 时效强化模型

[中图分类号] TG249.9

[文献标识码] A

对时效合金而言, 析出相的析出过程及其强韧作用模型化是完善时效工艺—力学性能预测的充要条件, 其根本目的在于将时效参数(时效温度、时效时间)对析出相的形貌尺寸及其最终对合金宏观、微观力学性能的影响量化、模型化, 以助于优化时效工艺, 从而获得最佳的合金综合力学性能。

早期的时效模型多属于析出热力学及长大动力学等纯粹物理冶金范畴内的研究模型^[1~9], 难以进一步地将时效过程与合金的力学性能变化以定量解析形式直接相联系。随后, 在较早的尝试中^[10, 11], 采用指数方程形式将一定时效温度下合金的时效时间—屈服强度变化拟合成了曲线形式, 给出了时效参数与合金屈服强度之间的具体经验关系。尽管其计算结果表明该模型能较好地适用于 2xxx 和 6xxx 系铝合金, 然而由于该模型完全是一个拟合模型, 所有关键的模型参数均是从实测值中标定而来, 因此回避了微观形态演变对宏观力学行为影响的量化问题, 得到的仅是时效过程与力学性能参数间的宏观经验关系, 所以该模型不属于严格意义上的推导模型。最近, 从微观与宏观相结合的角度将合金的时效过程与力学性能进行联系, 即遵循析出相形核、长大、粗化的实际时效过程, 以析出热力学、长大动力学和位错理论为工具, 给出时效合金的屈服强度随时效参数变化的研究取得了明显进

展^[12~15]。但是, 已进行的这些工作均是以球形析出相作为研究对象, 其适用范围仅限于主要强化析出相形貌为球形的合金, 而对于析出相形貌较为复杂的盘、片状合金(如 Al-Cu-Mg 系铝合金)的时效工艺—力学性能模型则未见报道。

盘(片)形颗粒在数学处理过程中的复杂性是造成以上情形的主要原因, 尤其是不易有效地直接用推导解析关系式对其强化效果进行归纳性的总结。因为盘(片)状析出相是在满足盘(片)面平行于惯析面的条件下析出的, 而惯析面族包括了若干在空间互成一定角度的晶面, 故盘(片)状析出相呈定向的“杂乱”分布; 又由于盘(片)状析出相形貌具有尺寸上的各向异性, 最终使得其强化作用的模型确定存在着较大的难度。然而, 随着计算机模拟技术的完善和发展, 通过先模拟与实际强化过程相一致的盘(片)状颗粒与位错交互作用得到强化增量值, 其后予以相匹配的简易拟合解析关系式^[16~19], 从而可以在一定程度上尝试解决这一复杂问题。尽管如此, 迄今为止对所有有关盘(片)状析出相的研究, 不论是先前的形貌尺寸研究^[20~22], 还是如今的强化研究, 均是相互脱离而零星存在的, 不像对球形析出相那样已初步地实现了从析出到强化的整个时效过程的统一模型化。因此, 对盘(片)状析出相进行类似的定量模型化研究, 将有助于改善合金微观组织结构模式, 进而优化合金的性能。

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064900-9)

[收稿日期] 2000-10-08; [修订日期] 2000-12-25

[作者简介] 刘 刚(1975-), 男, 博士研究生。

本文作者建立了简化的具有盘状形貌析出相合金的时效工艺—屈服强度定量关联模型,并将其应用于不同成分的Al-Cu二元合金的时效强度预测。文中前一部分将对该模型的建立进行详细的描述,而后一部分则重点介绍了模型对Al-Cu合金时效强化的定量预测以及结果的分析与讨论。

1 模型的建立

1.1 析出热力学模型

与相关研究方法相类似^[12~15],可简化地认为合金在时效中只析出一种强化相,由文献[2]可知,从过饱和母相中析出该第二相的化学驱动力为

$$\Delta F_v = \frac{RT}{V_m} \left[x_p \ln\left(\frac{x_0}{x_e}\right) + (1-x_p) \ln\left(\frac{1-x_0}{1-x_e}\right) \right] \quad (1)$$

式中 T 为时效温度; V_m 为第二相的摩尔体积; x_0 , x_e , x_p 分别为母相中、母相与析出相平衡界面处和析出相中的溶质的摩尔分数。若假设析出相成分为纯溶质,即 $x_p = 1$, 于是有

$$\Delta F_v = \frac{RT}{V_m} \ln\left(\frac{x_0}{x_e}\right) \quad (2)$$

对于盘状析出相(图1)的形核,如果只考虑化学驱动力和界面能的影响,则形核自由能变化为

$$\Delta G = (2\pi r^2 + \frac{4\pi r^2}{A}) \gamma - \frac{2\pi r^3 \Delta F_v}{A} \quad (3)$$

式中 γ 为析出相与母相的界面能, A 为盘状析出相的半径与半厚度比,即 $A = r/h$ 。

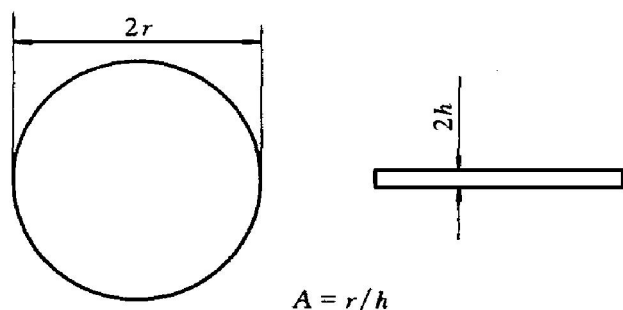


图1 盘状析出相形貌及尺寸

Fig. 1 Morphology of plate-like precipitate and definition of parameters used in this paper

令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$, 求得析出相的临界形核尺寸为

$$r^* = \frac{2(A+2)\gamma}{3\Delta F_v} \quad (4)$$

对于均匀形核,其形核率可由经典的 Becker-Doring 形核理论^[23, 24]表示为

$$\frac{dN}{dt} = LN_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (5)$$

式中 N 为析出相密度,即单位体积内的析出相数目; dN/dt 为形核速率; L 为阿佛加德罗常数; N_0 为单位体积内的原子数 ($1/V_m$); Z 为 Zeldovich 非平衡因子 ($\approx 1/20$)^[25]; k 为波尔茨曼常数; T 为时效温度;

$$\beta^* = \frac{[2\pi(r^*)^2 + 4\pi(r^*)^2/A]Dx_0}{a^4} \quad (6)$$

式中 D 表示溶质原子在溶剂中的扩散速率, a 代表析出相的点阵常数;

$$\tau = \frac{1}{2\beta^* Z} \quad (7)$$

为孕育时间。 ΔG^* 为实际的临界形核势垒,其数值小于由式(3)和(4)联并求得的理论临界析出自由能变化值,相对后者而言, ΔG^* 值包含了位错等各种促进形核因素的影响。因此,式(5)所表达的均匀形核,实际上是一种所谓的准均匀形核,是在非均匀形核条件下第二相均匀分布析出的假设。

由于 τ 极小,故式(5)又可近似写成

$$\frac{dN}{dt} = LN_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (8)$$

1.2 析出相长大动力学模型

1.2.1 均匀长大阶段

盘面析出相的盘面多为共格或半共格界面,而侧面为非共格界面。非共格界面的界面容纳因子大,可以不断接受来自母相的原子,故长大能够连续进行,称为连续长大;共格或半共格界面的界面容纳因子小,所以不能按连续机制长大,而只能利用界面上的台阶进行扩散长大^[26~28]。由此可见,非共格侧面的长大速率大于共格或半共格盘面的向外长大速率。设侧面的长大速率为 μ , 盘面的向外长大速率为 ν , 若假定在整个时效过程中析出相的直径与厚度比为恒定值,即 $A = \text{常数}$, 则 μ 与 ν 之间有如下关系:

$$\frac{\mu}{\nu} = \frac{dr}{dh} = A \quad (9)$$

又根据 HHC 理论^[5~7]及其修正模型^[29]有

$$\mu = \frac{dr}{dt} = \frac{2A^2 \beta D}{r} \quad (10a)$$

$$\nu = \frac{dh}{dt} = \frac{2\beta D}{h} \quad (10b)$$

积分后可得

$$r^2 - r^{*2} = 4A^2 \beta D (t - t_0) \quad (11a)$$

$$h^2 - h^{*2} = 4\beta D (t - t_0) \quad (11b)$$

式中 r 和 h 为任一析出相形核 t 时间后瞬时长大

尺寸, r^* 和 h^* 为析出相的临界尺寸, t_0 即为孕育时间 τ , β 为无纲量长大参数, 其值由以下公式求得

$$\Omega = \exp(\beta) \beta^{3/2} A^2 \int_{\beta}^{\infty} \frac{\exp(-\zeta) d\zeta}{[\beta(A^2 - 1) + \zeta] \zeta^{1/2}} \quad (12)$$

式中 Ω 为过饱和度 $\frac{x_0 - x_e}{1 - x_e}$ 。当 Ω 值较小时, 由式(12)近似得到

$$\beta = \frac{\Omega}{pA} \quad (13)$$

式中 系数 p 随 A 和 Ω 的变化而变化, 其具体数值可从文献[29]中查得。

由于临界形核尺寸 r^* 和 h^* 相对较小, 且孕育时间也可以忽略不计, 故式(11)又能简化成

$$r^2 = 4A^2 \beta D t \quad (14a)$$

$$h^2 = 4\beta D t \quad (14b)$$

此时

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{A^2 \beta D}{t}} \quad (15a)$$

$$\frac{dh}{dt} = \sqrt{\frac{\beta D}{t}} \quad (15b)$$

式(14)和(15)为单一析出相形核后的尺寸长大速率关系式。而对于时效的整个过程而言, 各析出相的形核应该是以动态的形式进行的, 即形核有先后之分, 所以任一时效时刻析出相的整体平均尺寸会由于受到即时形核的新析出相的影响而降低。依照式(8), 在 dt 时间内, 新形核的第二相数目为 $(dN/dt)dt$, 这些尺寸仅为 r^* 和 h^* 的析出相对整体平均尺寸的影响为

$$dr = \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} dt (r^* - r) \quad (16a)$$

$$dh = \frac{dr}{A} \quad (16b)$$

式中 N 为瞬时析出相密度, r 为第二相的瞬时平均尺寸。联并式(15a)及式(16a)可得到时效过程中析出相的平均尺寸变化表达式为

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{A^2 \beta D}{t}} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} (r^* - r) \quad (17)$$

将式(8)进行适当变换可得

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{t} \quad (18)$$

于是有

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{A^2 \beta D}{t}} + \frac{1}{t} (r^* - r) \quad (19a)$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{dr}{dt} \frac{1}{A} \quad (19b)$$

求解上式得到

$$r - r^* = \frac{2}{3} \sqrt{A^2 \beta D t} \quad (20a)$$

$$h - h^* = \frac{2}{3} \sqrt{\beta D t} \quad (20b)$$

相应地, 析出相所占的体积分数为(假设析出相与基体的摩尔体积相等)

$$f_v = \frac{2\pi r^3}{A} L N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) t \quad (21)$$

当 $f_v = x_0 - x_e$ 时, 即过剩溶质被耗尽时, 析出相的均匀长大阶段结束。此时, 令 $t = t_m$, $r = r_m$, 则有

$$f_m = \frac{2\pi r_m^3}{A} L N_0 Z \beta^* \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) t_m = x_0 - x_e \quad (22)$$

显然, 在其他参数均为已知值的情况下, ΔG^* 的大小直接决定了 t_m 的长短; 而无法推导求出的 ΔG^* 值又可通过实测出 t_m 后标定获得。

1.2.2 粗化阶段

尽管实际时效过程中析出相的长大与粗化是同时进行的, 但是在本模型中假设长大与粗化为两个互不相干的阶段: t_m 时刻以前, 析出相一经形核便始终以式(15)的速率长大, 不存在着重溶现象, 该阶段称为均匀长大阶段, 其平均尺寸变化由式(20)给出; t_m 时刻之后, 由于过剩溶质已被耗尽, 不会再有新核形成, 而第二相的体积分数也恒为 f_m , 此时析出相的进一步长大须以“此长彼消”的方式实现, 即部分析出相粗化, 而另一部分析出相则溶解以提供前者所需的溶质量。

由于本模型中对析出相尺寸的评估均为平均值, 故认为无 Gibbs-Thomson 效应发生, 因此第二相的粗化速率及平均尺寸表达式仍将沿用式(19)及式(20), 但是式(19a)等号右侧第二项的物理意义却要重新理解为: 由于涉及到部分析出相的溶解及溶质长距离迁移等多种复杂过程, 从而导致了粗化速率的降低。

根据以上定义, 不难得出粗化阶段任一时刻第二相的平均尺寸 r 和密度 N 间的相互变化关系为

$$\frac{2\pi r^3}{A} N = f_m = \frac{2\pi r_m^3}{A} N_m \quad (23)$$

$$N = \frac{r_m^3 N_m}{r^3} \quad (24)$$

显然, 随着粗化过程中析出相平均尺寸的增大, 其颗粒数将减少。

1.3 析出相强化模型

不妨假设盘状析出相在整个时效过程中, 不论

其尺寸大小均为不可变形的第二相, 则其强化机制始终为位错绕过而不是位错切过。根据 Zhu 和 Starke Jr 的研究^[19], 不可变形盘状析出相强化带来的屈服强度增量与其尺寸、体积含量关系为

$$\Delta\sigma = 0.13MG \frac{b}{2\sqrt{rh}} [f_v^{1/2} + 0.75(\frac{r}{h})^{1/2}f_v + 0.14(\frac{r}{h})f_v^{3/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

(适用于惯析面为{100}的盘状析出相的强化)

(25a)

$$\Delta\sigma = 0.12MG \frac{b}{2\sqrt{rh}} [f_v^{1/2} + 0.70(\frac{r}{h})^{1/2}f_v + 0.12(\frac{r}{h})f_v^{3/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

(适用于惯析面为{111}的盘状析出相的强化)

(25b)

式中 $\Delta\sigma$ 为屈服强度增量; M , G , b 和 r_0 分别为泰勒因子、基体剪切模量、基体位错矢量和位错绕过强化相时的内半径; r , h 和 f_v 分别为强化相的半径、半厚度和体积分数。同他人的工作一样^[16~18], 文献[19]仅仅是对式(25)的确定及评价进行了就事论事的研究, 没有将其与具体时效过程中析出相的尺寸、体积分数演变联系起来, 没有获得随时效工艺变化而变化的屈服强度解析关系式。此处, 在前几节建立析出热力学、析出相长大动力学模型的基础上, 将对此问题进行尝试性的研究。

以式(25a)为例, 当时效时间小于 t_m 时, 将式(21)代入(25a), 且令

$$E = 2\pi L N_0 Z \beta^* \exp(\frac{-\Delta G^*}{kT}),$$

可得

$$\Delta\sigma = \frac{0.13MGb}{2} [(Etr)^{1/2} + 0.75Etr^2 + 0.14(Et)^{3/2}r^{7/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

($r \leq r_m$)

(26a)

$$\Delta\sigma = \frac{0.13MGb}{2r} [f_m^{1/2} + 0.75A^{1/2}f_m + 0.14Af_m^{3/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

($r_m \leq r$)

(26b)

从式(26a)知, 当 r 值极小时将会有 $\Delta\sigma < 0$, 这显然是不正确的。为了避免此类情况的发生, 特别地定义: 当 $\Delta\sigma < 0$ 时取 $\Delta\sigma = 0$ 。至此, 式(26)最终可写成为

$$\Delta\sigma = 0 \quad (r \leq \frac{r_0}{0.158})$$

(27a)

$$\Delta\sigma = \frac{0.13MGb}{2} [(Etr)^{1/2} + 0.75Etr^2 +$$

$$0.14(Et)^{3/2}r^{7/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

($\frac{r_0}{0.158} < r \leq r_m$)

(27b)

$$\Delta\sigma = \frac{0.13MGb}{2r} [f_m^{1/2} + 0.75A^{1/2}f_m + 0.14Af_m^{3/2}] \ln(\frac{0.158r}{r_0})$$

($r_m < r$)

(27c)

由于 r 与 t 和 T 之间有直接的对应关系式(式20), 因此上式即为含盘状析出相铝合金的时效工艺—屈服强度增量定量解析表达式。

明显地, 在 $\frac{r_0}{0.158} < r \leq r_m$ 阶段, 屈服强度增量随析出相尺寸的增大(时效时间的延长)而单调地增加。当 $t = t_m$, $r = r_m$ 时, $\Delta\sigma$ 有极大值, 即 t_m 为获得峰值屈服强度的时效时间, $t > t_m$ 后便进入过时效阶段, 此阶段体积分数为恒定值, 故屈服强度增量随析出相尺寸的增大(时效时间的延长)而单调地减小。

式(25)同时表明, 若盘状析出相直径/厚度比为常数, 在 f_v 恒定的情况下, 析出相密度愈大, 则析出相尺寸愈小, 析出强化效果愈明显, 反之亦然。

2 模型的应用

作为一种最简单且最具有代表性的时效合金, Al-Cu 二元合金的时效早已经得到了大量的研究, 因此积累了不少有关 Al-Cu 合金及其盘状强化析出相($G.P \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta'$)的物理、力学性能数据, 所以本文选择 Al-Cu 二元合金作为应用对象, 进行时效工艺—屈服强度预测以评价本模型的适用性。

2.1 Al-Cu 合金的析出相演变模拟

与他人的处理方法类似^[12~15], 设 Al-Cu 合金在时效过程中只存在着一种析出相——不可变形 θ' 相(其惯析面为{100}), 根据亚稳盘状 θ' 相的溶解度曲线^[30](参见图2)可将 x_e 写成如下形式^[31]:

$$x_e = x \exp(\frac{-Q_e}{RT})$$

(28)

式中 x 为常数, Q_e 为溶质溶于溶剂中的自由能, T 为溶解温度(时效温度)。

将表1中的实测值^[32]代入上式得

$$x = 0.13176 \quad Q_e = 4.168 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

即

$$x_e = 0.13176 \exp(\frac{-4.168 \times 10^4}{RT})$$

(29)

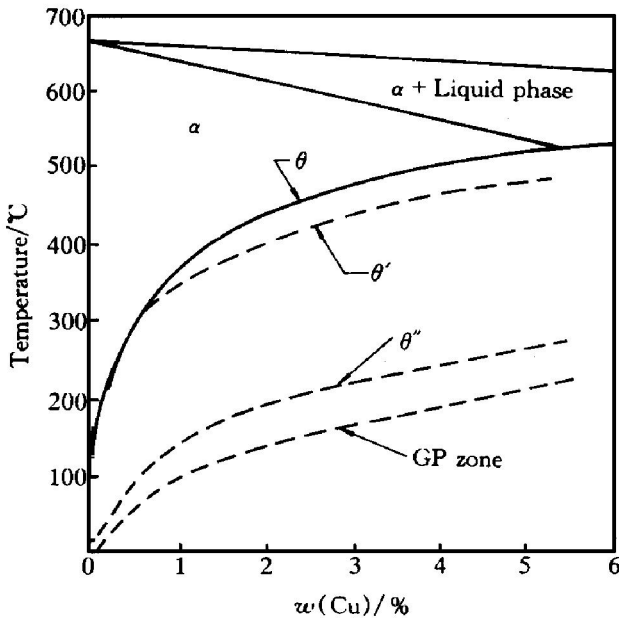


图 2 Al-Cu 合金相图(富 Al 区)^[30]

Fig. 2 Al-rich end of Al-Cu phase diagram showing metastable GP zone, θ'' and θ' solvuses^[30]

表 1 θ' / 母相界面平衡浓度随温度的变化^[32]

Table 1 Dependence of mole fraction of copper in alpha aluminum in equilibrium with θ' on temperature^[32]

Temperature/ °C	x_e
430	0.0105
375	0.0053
325	0.0030

表 2 中列出了时效 Al-Cu 合金及析出相 θ' 的部分物理参数值(表达式), 结合式(20)可分别求得不同时效温度下不同成分 Al-Cu 合金的析出相临界形核半径, 及任意时效时刻析出相的平均尺寸。图 3

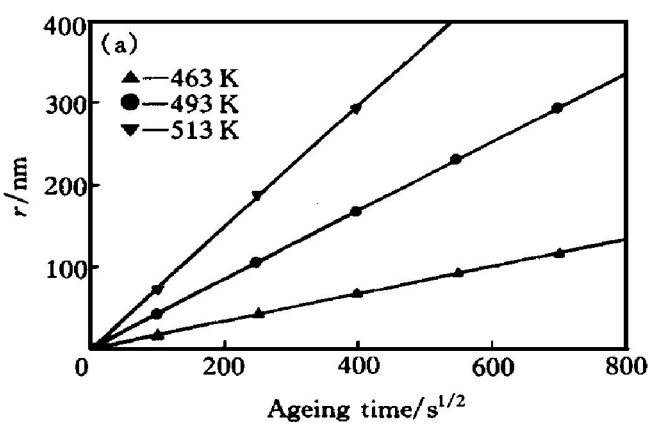


表 2 时效 Al-Cu 合金及析出相 θ' 的部分物理参数值
Table 2 Some physical parameters for aged Al-Cu alloy and θ' precipitate

Physical parameters	Expression or value	Reference
A	40	[33, 34]
$\gamma/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	0.15	[35]
$V_m/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	2.83	[12, 13]
a/nm	0.404	[36]
b/nm	0.286	[37]
$D/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$6.0 \times 10^{-6} \exp(\frac{-119691}{RT})$	[38]

代表性地给出了时效 Al-Cu 合金中 θ' 相平均盘面半径 r 的变化曲线。从图中可以看出, 在一定的合金成分和时效温度下, r 与时效时间的平方根成线性变化, 且时效温度越高, 线性斜率越大, 表明 r 长大速率越快。时效温度对析出相长大速率的影响, 主要体现在溶质原子的扩散速率大小对时效温度的依赖上, 时效温度 T 越高, 扩散速率 D 越大, 析出相越容易获得溶质原子以满足长大需要; Cu 含量愈高, 相同时效时间时, 析出相尺寸愈大, 或长大愈快, 但其影响远小于时效温度的影响。

根据 Hardy 的 t_m 实测值^[39], 可由式(22)分别标定得到不同状况下 Al-Cu 合金的 ΔG^* 值(见表 3), 而已知 ΔG^* 则可以确定任意时效时刻已析出 θ' 相的析出密度及其体积分数, 如同图 4 及图 5 所示一样。由图 4 和图 5 中典型的时效 Al-Cu 合金的析出密度 N 、体积分数 f 变化曲线很容易地得知: 在相同时效温度下, 合金溶质含量越高, 达到时效峰值的时间愈短, N 极大值越大; 在相同溶质含量下, 随着时效进程的深入, N 先是单调递增, 在达到峰值时效时间后, 由于进入了粗化阶段, 故 N 又

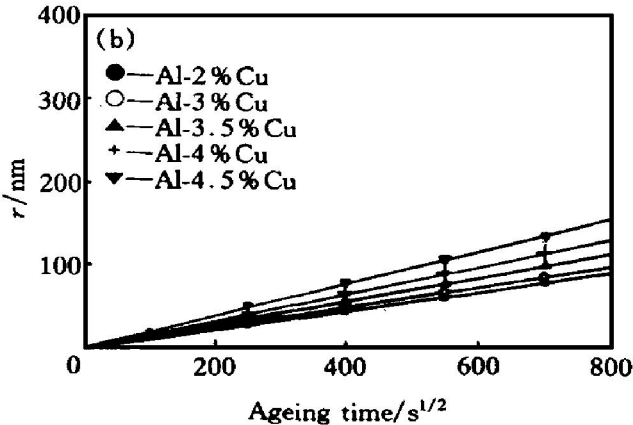


图 3 时效 Al-Cu 合金中 θ' 析出相盘面半径随影响因素的变化

Fig. 3 Variation of radius of θ' precipitate with ageing time, ageing temperature and Cu content for aged Al-Cu alloy

(a) —Influence of ageing temperature for aged Al-4% Cu; (b) —Influence of Cu content at the same temperature of 463 K

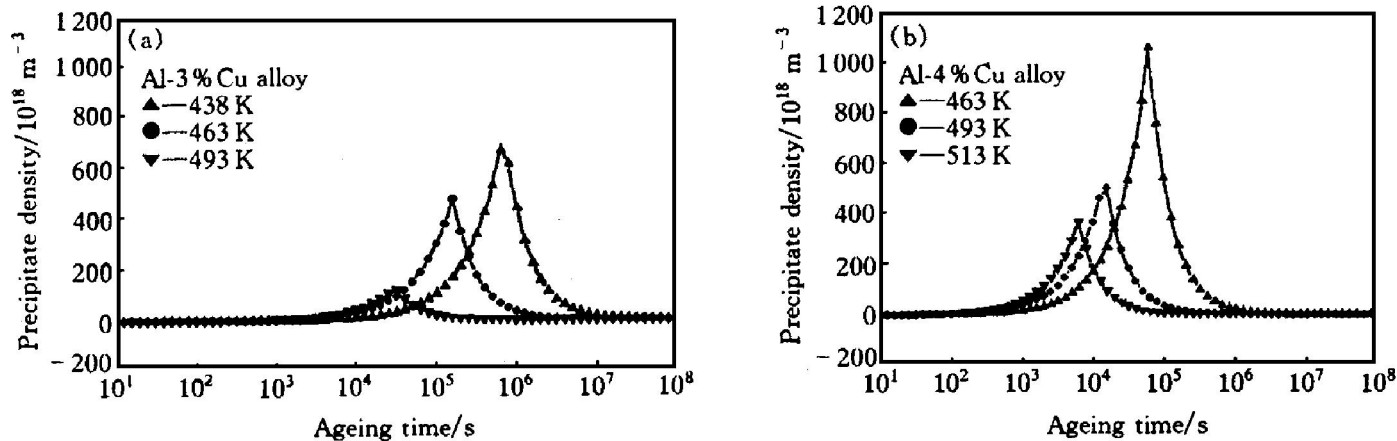


图 4 时效 Al-Cu 合金中 θ' 相析出密度随影响因素的变化

Fig. 4 Variation of density of θ' precipitate with ageing time, ageing temperature and Cu content for aged Al-Cu alloy

(a) —Influence of ageing time and ageing temperature for Al-3% Cu;
(b) —Influence of ageing time and ageing temperature for Al-4% Cu

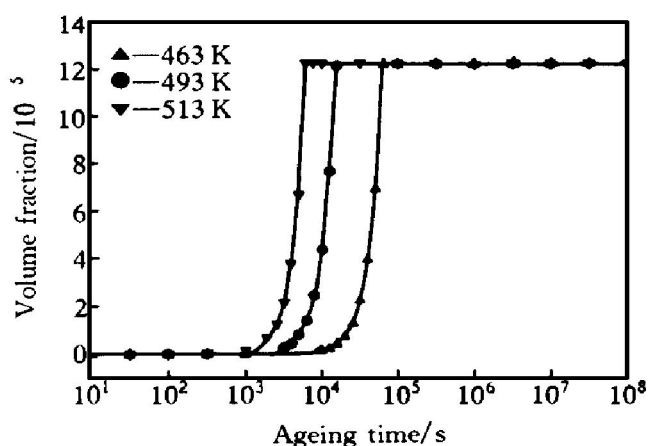


图 5 时效 Al-4% Cu 合金中 θ' 相体积分数
随时效参数的变化

Fig. 5 Variation of volume fraction of θ' precipitate with ageing time and ageing temperature for aged Al-4% Cu alloy

逐渐减少。时效温度的提高有利于缩短峰值时效时间,但却使得析出相密度最大值骤降。这一方面是由于平衡溶质浓度 x_e 增大从而减小了形核驱动力,而最主要的另一方面则是析出相尺寸大幅度的增大间接地降低了析出密度。相对而言,时效温度对析出相体积分数的影响要小一些,仅仅是使 $f-t$ 曲线朝左进行了移动,即减小了过剩溶质完全析出所需的时效时间,并没有改变曲线的形状与绝对大小。

2.2 Al-Cu 合金的时效强化模拟

若忽略其它强化机制的影响,则时效 Al-Cu 合金的屈服强度 σ 应为本征屈服强度 σ_i 与不可变形 θ' 相的析出强化增量 $\Delta\sigma$ 之和:

表 3 时效 Al-Cu 合金临界形核能垒估算值及
本征屈服强度标定值^[10, 11]

Table 3 Presently calibrated critical nucleation energy-barriers and formerly determined intrinsic yield strengths^[10, 11] for aged Al-Cu alloys

Cu content (mass fraction) / %	Ageing temperature / K	ΔG^* / eV	σ_i / MPa
2	403	0.946	118.5
	438	1.064	118.5
	463	1.151	118.5
	493	1.323	118.5
3	438	1.014	151.5
	463	1.109	151.5
	493	1.216	151.5
3.5	438	0.998	168.0
	463	1.083	168.0
	493	1.184	168.0
4	463	1.045	189.0
	493	1.171	189.0
	513	1.257	189.0
4.5	463	1.031	207.0
	493	1.147	207.0

$$\sigma = \sigma_i + \Delta\sigma \quad (30)$$

由于一定成分下 σ_i 为定值^[10, 11] (对于时效铝合金,屈服强度近似为显微硬度的 3 倍^[12, 13]),因此时效参数对 $\Delta\sigma$ 的影响也就等同于对 σ 的影响。

将已确定的不可变形 θ' 相的尺寸、体积含量值及表 4 给出的部分 Al-Cu 合金力学参数值(表达式)代入析出相强化模型式(27)可求得绘制成图 6 所示的 Al-Cu 合金时效工艺—屈服强度变化值。

由图 6 可知,过时效阶段屈服强度的模型估算值虽然在数值上略低于实测值,但是两者总体上能够很好地吻合;而在达到峰值时效以前,模型估算值 σ 先是比实测值 $\tilde{\sigma}$ 稍大一些,随后则明显小于 $\tilde{\sigma}$ 。

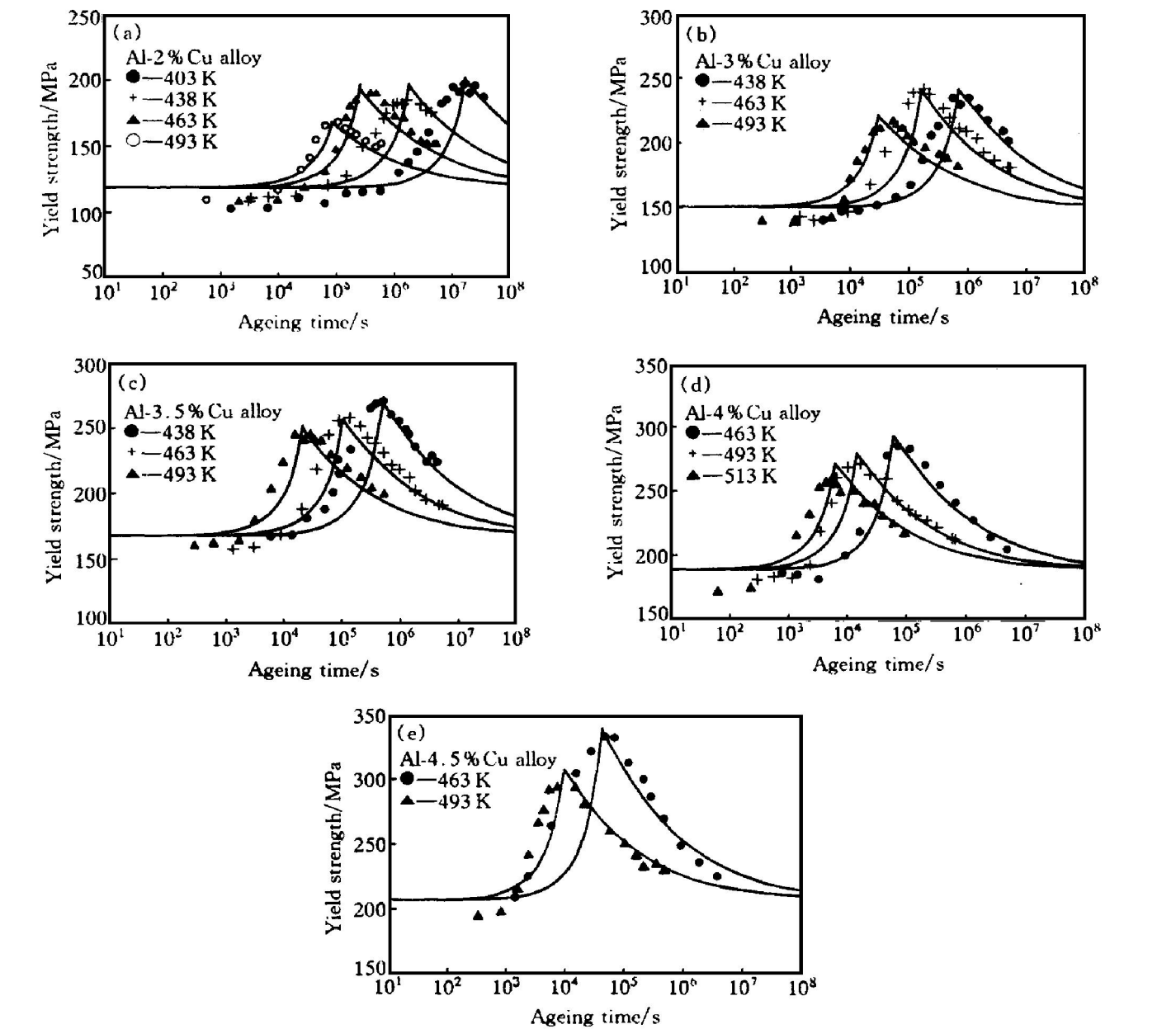


图 6 AlCu 系列合金时效工艺一屈服强度的估算与实测值的比较

Fig. 6 Measured data from Ref. [39] (scattered dots) compared with those resulted from model for AlCu binary alloys

(a) —Al2% Cu alloy; (b) —Al3% Cu alloy; (c) —Al3.5% Cu alloy; (d) —Al4% Cu alloy; (e) —Al4.5% Cu alloy

表 4 时效 AlCu 合金的某些力学参数

Table 4 Some mechanical parameters for aged AlCu alloys

Mechanical parameters	Expression or value	Reference
M	3.1	[40]
$G / 10^{10} \text{ Pa}$	2.8	[37]
r_0 / nm	$2b$	[41]

归根结底, 这种现象还是要用 θ' 相的实际析出情况与模拟析出情况之间的差异来进行解释: 时效初期, 母相中过剩溶质含量高, 形核驱动力大, 真实临界形核能垒 $\Delta \tilde{G}^*$ 应小于标定所得的含有平均意义的 ΔG^* , 因此可以在不影响已析出 θ' 相长大的

同时大量析出新的 θ' 相, 但此时 θ' 相尺寸毕竟较小, 因此可以被滑动位错切过, 而按本模型的假设则是滑动位错始终以绕过 θ' 相的方式继续前进, 自然也就得到了大于实际强化增量 $\Delta \sigma$ 的模型估算值 $\Delta \tilde{\sigma}$; 而在经历了一定的时效时间后, 由于形核过多导致了母相中过剩溶质的大量消耗, 形核驱动力锐减, 故近似地认为不再有新的 θ' 相析出, 即在模型估算中直至峰值时效时刻才能达到的析出相密度在实际时效情况下其实早已达到, 随后析出相密度几乎保持不变, 变化的仅是析出相的逐渐长大, 该状况将持续到 t_m 时刻为止, 此时 N_m 和 r_m 的估算值与实际值均相等。由析出强化模型可知, 这一阶段

实际强化增量 $\Delta\tilde{\sigma}$ 和估算强化增量 $\Delta\sigma$ 分别为

$$\Delta\tilde{\sigma} = \frac{0.13Mgb}{2} [(Et_m r)^{1/2} + 0.75Et_m r^2 + 0.14(Et_m)^{3/2} r^{7/2} \ln(\frac{0.158r}{r_0})] \quad (31a)$$

$$\Delta\sigma = \frac{0.13Mgb}{2} [(Etr)^{1/2} + 0.75Etr^2 + 0.14(Et)^{3/2} r^{7/2} \ln(\frac{0.158r}{r_0})] \quad (31b)$$

显然, $t_m \geq t$, 故 $\Delta\tilde{\sigma}$ 要大于 $\Delta\sigma$ 。

进一步地, 因为 $r \approx Bt^{1/2}$ ($B = A\sqrt{\beta D}$), 故式 (31) 又可写成

$$\Delta\tilde{\sigma} = \frac{0.13Mgb}{2} [(Et_m B)^{1/2} t^{1/4} + 0.75Et_m B^2 t + 0.14(Et_m)^{3/2} B^{7/2} t^{7/4} \ln(\frac{0.158B\sqrt{t}}{r_0})] \quad (32a)$$

$$\Delta\sigma = \frac{0.13Mgb}{2} [(EB)^{1/2} t^{3/4} + 0.75EB^2 t^2 + 0.14E^{3/2} B^{7/2} t^{13/4} \ln(\frac{0.158B\sqrt{t}}{r_0})] \quad (32b)$$

对式 (32) 求其二次导数, 则有

$$\frac{d^2 \Delta\tilde{\sigma}}{dt^2} < 0 \quad (33a)$$

$$\frac{d^2 \Delta\sigma}{dt^2} > 0 \quad (33b)$$

式 (33) 表明, 在 $t \leq t_m$ 阶段的后半程, 实际的 $\tilde{\sigma}(\Delta\tilde{\sigma})-t$ 曲线呈凸线形, 而估算的 $\sigma(\Delta\sigma)-t$ 曲线呈凹线形。这与图 6 是极吻合的。

从图 6 中还可得知, 对相同成分的时效 Al-Cu 合金, 时效温度越高, $\sigma(\Delta\sigma)$ 峰值越小。考虑到相同成分合金在不同时效温度下其峰值时效时刻 f_m 均是相等的, 由此意味着时效温度对析出相尺寸变化的影响是巨大的, 因为尽管高的时效温度导致了 t_m 的缩短, 但 r_m 却还是要大于低时效温度下的对应值 (见式 (27c)), 这便是图 4 中时效温度愈高, 析出相密度愈小的主要原因所在。

对于不同成分的 Al-Cu 合金, 在相同的时效温度下峰值时效时间变化不大, 因此峰值时效时刻析出相的尺寸相差不大 (见图 3(b))。但高的合金成分却获得了大的屈服强度增量, 这主要是由于过剩溶质含量提高从而析出相密度大幅度增加的结果 (见图 4)。

最后, 值得一提的是, 与本模型的估算结果有所不同, Shercliff 等人^[10, 11] 的纯参数拟合模型 (非推导模型) 的估算值在 $t \leq t_m$ 阶段始终大于实测值 (如图 7 所示), 且时效温度越高, 差值越大。整体上, 从接近真实值的角度来看, 本模型的估算结果

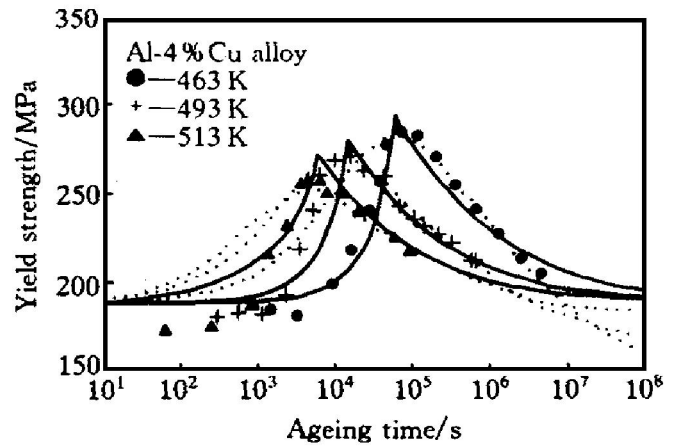


图 7 本模型与 Shercliff 纯拟合模型^[10, 11] 对 Al-4% Cu 合金时效—屈服强度的估算结果对比

Fig. 7 Simulated data from Ref. [10, 11] (dash lines) compared with those resulted from this model for Al-4% Cu alloy (solid lines) (scattered dots represent measured data^[39])

更具有可取性。

2.3 Al-Cu 合金的近似解

时效析出的临界形核能垒 ΔG^* 是由时效合金成分、时效温度以及位错等非均匀形核因素所决定的, 其中促进形核的各种非均匀因素对 ΔG^* 的大小具有极大的影响。例如, Cahn^[42] 曾得出结论: 若第二相均匀析出的话, 其形核率仅为 $10^{-70} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 而在位错上非均匀形核的话, 其形核率可达到 $10^8 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (设位错密度为 10^8 cm^{-2})。但是, 由于影响非均匀形核因素的不确定性, 使得 ΔG^* 值几乎无法直接通过解析推导方式求得, 因此根据实测的其它参数值进行反向标定便成了求解 ΔG^* 的最有效方法, 正如本文中所示。然而, 这种求解方法毕竟只能片面地解决特定的已测出某些标定用参数值情况下的问题, 对于任意情况下的 ΔG^* 值仍然是不得而知。因此, 从由个别到全部以完善体系统一理论的角度出发, 有必要寻求 ΔG^* 与各影响因素之间的近似关系式, 从而能够简易地求得 ΔG^* 值。

如图 8 所示, 对于时效 Al-Cu 合金而言, 将表 3 中 ΔG^* 值及 x_0 , x_e 值进行组合可归一成下列函数式:

$$f(\Delta G^*, x_0/x_e) = \Delta G^* \times \sqrt{\ln(\frac{x_0}{x_e})} \approx 2.08 \text{ eV} \quad (34)$$

式中 x_0 为合金成分影响项, x_e 为时效温度影响项, 而各非均匀形核因素的影响其实已经反映到了 ΔG^* 的数值中。因为在模型的建立部分中明确地表

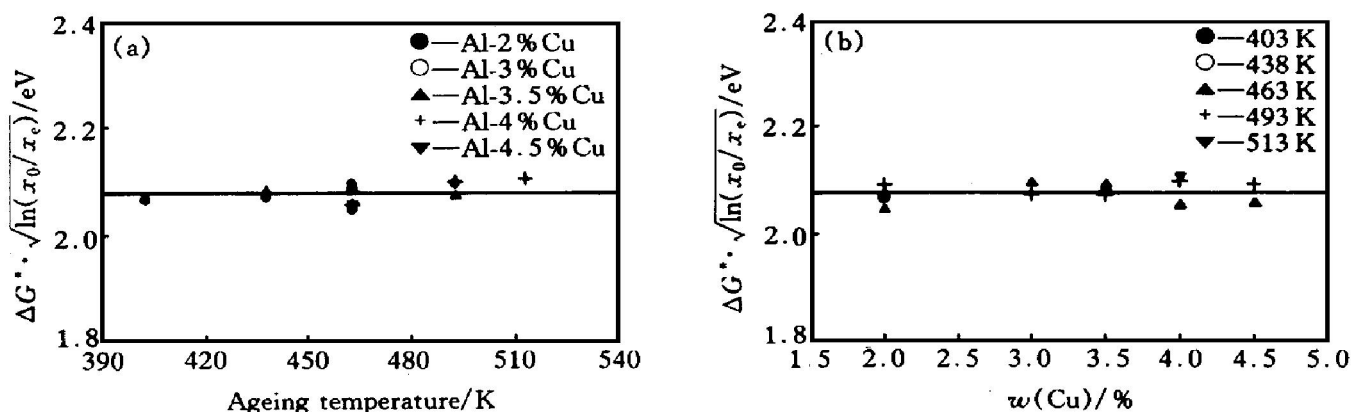


图 8 不同合金成分、不同时效温度下 ΔG^* 与 x_0/x_e 的相对变化关系

Fig. 8 Dependence of critical energy barrier for nucleation on bulk solute concentration and equilibrium solute concentration of matrix with alloy composition and ageing temperature changing for Al-Cu binary alloys

明了本模型对形核采纳的是一种准均匀形核的处理方法, 即假设非均匀形核条件下 (ΔG^* 为非均匀临界形核能垒) 强化相呈均匀分布析出。

由式(34)可知: 对于一定非均匀形核因素影响的 Al-Cu 合金, 提高过剩溶质含量, 或者说增大原始溶质含量 x_0 以及降低时效温度 T 从而减小平衡溶质含量 x_e , 可以降低 ΔG^* , 促进析出相形核。而在过剩溶质含量一定的情况下, 如果非均匀形核因素的促进作用进一步增强, 例如合金受到强烈变形导致位错密度剧增, 则 ΔG^* 将趋向更小, 同时式(34)等号右侧的数值将成比例地减小。因此, 尽管式(34)仅适用于本研究状况下的 Al-Cu 合金的时效性能预测, 但由式(34)所衍生出的一系列等式可以满足所有状况下 Al-Cu 合金时效性能预测的需要。

函数式(34)及其衍生等式的建立, 一方面说明了时效合金的临界形核能垒与各影响因素之间的确存在着一定的数字上的简单联系, 但更重要的一方面则是使 ΔG^* 的求解规律化、公式化, 从此 Al-Cu 系列合金时效工艺—屈服强度性能预测的完全化成为了可能。

3 结论

1) 盘状析出相的尺寸变化与时效时间的平方根成线性单调递增关系, 时效温度愈高, 尺寸增长速率愈大; 析出相密度受时效参数的影响极大, 在适当的时效时间下可获得最大密度值, 而降低时效温度则可使最大密度值剧增; 析出相体积分数的变化曲线的形状和绝对值与时效温度无关, 仅取决于合金成分和时效时间。

2) 具有盘状析出相的时效合金其屈服强度变化规律为: 合适的时效时间可以得到最大的屈服强度值, 且该最大值随时效温度的升高而降低, 随合金溶质含量的增加而增大。

3) 本推导解析模型能够较好地适用于 Al-Cu 二元系列合金的时效工艺—屈服强度预测, 且在估算值与实测值的吻合性上优于前人的纯参数经验性拟合模型。

4) 对 Al-Cu 二元系列合金而言, 其盘状析出相临界形核能垒与合金成分和时效温度存在着简化的量化关系。

[REFERENCES]

- [1] Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. 1. Interfacial free energy [J]. J Chem Phys, 1958, 28: 258.
- [2] Aaronson H I, Kinsman K R, Russell K C. Volume free energy change associated with precipitate nucleation [J]. Scripta Metall, 1970, 4: 101.
- [3] Cahn J W. Spinodal decomposition in cubic crystals [J]. Acta Metall, 1962, 10: 179.
- [4] Eshelby J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems [J]. Proc R Soc, 1957, A241: 376.
- [5] Ham F S. Theory of diffusion-limited precipitation [J]. J Phys Chem Solids, 1958, 6: 335.
- [6] Ham F S. Diffusion-limited growth of precipitate particles [J]. J Appl Phys, 1959, 17: 137.
- [7] Horvay G, Cahn J W. Dendritic and spheroidal growth [J]. Acta Metall, 1961, 9: 695.
- [8] Langer J S, Schwarz A J. Kinetics of nucleation in near-

- critical fluids [J]. *Phys Rev*, 1980, A21: 948.
- [9] Wendt H, Haasen P. Nucleation and growth of gamma precipitates in Ni-14at% Al [J]. *Acta Metall*, 1983, 31: 1946.
- [10] Shercliff H R, Ashby M F. A process model for age hardening of aluminum alloys. 1. The model [J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38: 1789.
- [11] Shercliff H R, Ashby M F. A process model for age hardening of aluminum alloys. 2. Applications of the model [J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38: 1803.
- [12] Deschamps A, Brechet Y. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zr-Mg alloy. 1. Microstructure evolution and mechanical properties [J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 281.
- [13] Deschamps A, Brechet Y. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zr-Mg alloy. 2. Modeling of precipitation kinetics and yield stress [J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 293.
- [14] Grong F, Myhr O R. Additive and isokinetic behaviour in relation to diffusion controlled growth [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 445.
- [15] Myhr O R, Grong F. Modeling of non-isothermal transformations in alloys containing a particle distribution [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 1605.
- [16] Reppich B. Particle strengthening [A]. Cahn R W, Haasen P and Krammer E J. *Mater Sci Tech*, Vol. 6 [C]. VCH, Weinheim, 1993. 311.
- [17] Nie J F, Muddle B C, Polmear I J. The effect of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in high aluminum alloys [J]. *Mater Sci Forum*, 1996, 217-222: 1257.
- [18] Zhu A W, Csontos A, Starke E A Jr. Computer experiment on superposition of strengthening effects of different particles [J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 1713.
- [19] Zhu A W, Starke E A Jr. Strengthening effect of unsharable particles of finite size: a computer experimental study [J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 3263.
- [20] Abbott K, Haworth C W. Dissolution of gamma phase in Al-Ag alloys [J]. *Acta Metall*, 1973, 21: 951.
- [21] Sankaran R, Laird C. Kinetics of growth of plate-like precipitates [J]. *Acta Metall*, 1974, 22: 957.
- [22] Chen Y H, Doherty R D. On the growth kinetics of plate-shaped precipitates in Al-Cu and Al-Ag alloys [J]. *Scripta Metall*, 1977, 11: 725.
- [23] Jena A K, Chaturvedi M C. *Phase Transformation in Materials* [M]. New Jersey: Prentice-Hall Press, 1992. 151.
- [24] Russell K C. Nucleation in solids—the induction and steady-state effects [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 1980, 13: 205.
- [25] Wagner R, Kampmann R. Homogenous second phase precipitation [A]. Cahn R W, Haasen P and Krammer E J. *Mater Sci Tech*, Vol. 5 [C]. VCH, Weinheim, 1991. 246.
- [26] Porter D A, Easterling K E. *Phase Transformation in Metals and Alloys* [M]. Workingham: Van Nostrand-Reinhold, 1992. 285.
- [27] Doherty R D. Diffusive phase transformations in the solid state [A]. Cahn R W and Haasen P. *Physical Metallurgy* [C]. New York: Elsevier, 1983. 933.
- [28] Kinsman K R, Aaronson H I, Laird C. Interfacial structure of theta precipitates in Al-4wt% Cu alloy [J]. *Acta Metall Mater*, 1967, 15: 1244.
- [29] Ferrante M, Doherty R D. Influence of interfacial properties on the kinetics of precipitation and precipitate coarsening in Al-Ag alloys [J]. *Acta Metall*, 1979, 27: 1603.
- [30] Lorimer G. Continuous precipitation in aluminum alloys [A]. Russell K C and Aaronson H I. *Precipitation in Solid* [C]. The Metallurgical Society, 1978. 87.
- [31] Swalin R A. *Thermodynamics of Solids* [M]. New York: Wiley, 1962.
- [32] Laird C, Aaronson H I. Mechanism of formation of θ and dissolution of θ' precipitates in an Al-4% Cu alloy [J]. *Acta Metall*, 1966, 14: 171.
- [33] Boyd J D, Nicholson R B. A calorimetric determination of interfacial energies in two Al-Cu alloys [J]. *Acta Metall*, 1971, 19: 1101.
- [34] Boyd J D, Nicholson R B. The coarsening behavior of θ'' and θ' precipitates in two Al-Cu alloys [J]. *Acta Metall*, 1971, 19: 1379.
- [35] Hornbogen E. Die elektronenmikroskopische untersuchung der ausscheidung in Al-Cu mischkristallen [J]. *Aluminium*, 1967, 43: 115.
- [36] King F. *Aluminum and its Alloys* [M]. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1987. 22.
- [37] American Society for Metals. *Metals Handbook* (Ninth Edition), Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals [M]. Metals Park, Ohio, 1979. 714.
- [38] Beyeler M, Maurice M, Seguin R. Contribution to study of hetero-diffusion in aluminum [J]. *Mem Sci Rev Metall*, 1970, 67: 295.
- [39] Hardy H K. The ageing characteristics of binary aluminum-copper alloys [J]. *J Ins Metals*, 1951, 79: 321.
- [40] Hargarter H, Lytle M T, Starke E A. Effects of preferentially aligned precipitates on plastic anisotropy in

- [41] Kelly P M. Effect of particle shape on dispersion hardening [J]. Scripta Metall, 1972, 6: 647.
- [42] Cahn J W. Nucleation on dislocations [J]. Acta Metall, 1957, 5: 169.
- Al-Cu-Mg-Ag and Al-Cu alloys [J]. Mater Sci Engng, 1998, A257: 87.

A model for age strengthening of plate-like precipitate-containing Al alloys

LIU Gang¹, DING Xiang-dong¹, SUN Jun¹, CHEN Kang-hua²

- (1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China;
2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] A simplified model was presented to establish the quantitative relations between yield strength of aged Al alloys containing plate-like precipitates and the sizes, volume fraction of precipitates, which are dominated by ageing temperature, time as well as alloy compositions. The nucleation, growth and coarse of the precipitates are integrated into the age-strengthening model based on some acceptable assumptions. The ageing-strengthening of Al-Cu binary alloys was satisfactorily simulated and predicted. Furthermore, the critical energy barrier for nucleation of precipitates in aged Al-Cu binary alloys, is determined from a simple ad hoc formula configured on the basis of tailoring relevant parameters, $f(\Delta G^*, x_0/x_e) = \text{constant}$, by which the model becomes of more feasibility, integrality and applicability.

[Key words] aluminum alloys; plate-like precipitate; ageing strengthening model

(编辑 袁赛前)