

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

王诗勇, 陈志国, 李世晨, 杨文玲, 郑子樵

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用计算机模拟与透射电镜相结合研究微量 Si 和 Ag 对低 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金时效行为和微观组织结构演变的影响。结果表明: 微量 Si 和 Ag 的添加改变了该合金的时效析出过程, 显著增强了合金的时效硬化效应。微量 Si 的存在导致了合金时效早期 Mg 原子团簇、Cu-Mg 原子团簇弥散化, 而微量 Ag 的添加导致形成大量 Mg-Ag 原子团簇。微量 Si 和 Ag 极大地改变了合金时效早期的原子团簇化过程从而导致了时效过程中微观组织结构的不同演化过程。

关键词: 铝合金; 时效; 微观结构; Si; Ag

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effects of Si and Ag additions on ageing behaviour and microstructure evolution of Al-Cu-Mg alloy

WANG Shi-yong, CHEN Zhi-guo, LI Shi-chen, YANG Wen-ling, ZHENG Zi-qiao

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

Abstract: The effects of trace additions of Si and Ag on the ageing behaviour and microstructure evolution of low Cu/Mg ratio Al-Cu-Mg alloy were investigated by using analytical transmission electron microscopy and Monte Carlo simulation. The results indicate that the age hardening response can be enhanced by the trace Si addition as well as Ag. The Monte Carlo simulation results show that the addition of Si results in a refinement of Mg clusters and Cu-Mg clusters, and the addition of Ag promotes the formation of lots of Mg-Ag clusters. Trace Si and Ag additions significantly alter the clustering process during early stages of ageing, resulting in different microstructural evolution processes during subsequent aging process.

Key words: aluminium alloy; ageing; microstructure; Si; Ag

2 × × × 系 Al-Cu-Mg 合金在航空航天等领域应用广泛, 但其微观组织结构复杂, 因此, 研究该系合金的微合金化不仅具有重要的理论价值更具有重要的实际应用价值。越来越多的研究表明^[1-4], 对于不同相区的 Al-Cu-Mg 合金 Si 和 Ag 等微合金化元素对组织结构演变的影响相差较大。在位于 $\alpha+\theta+S$ 相区的高 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金中添加微量 Ag 会促使 Ω 相取代 θ 相析出, 并引起强度和蠕变强度的提升^[5-6], 而

微量 Si 的添加又将抑制 Ω 相的析出^[7-8]。在位于 $\alpha+S$ 相区的中等 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金中添加微量 Ag 能促使沿 $\{111\}_\alpha$ 面析出片状 X' 相^[9], 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^[10-11]。但目前对位于 $\alpha+S+T$ 相区的低 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金的微合金化研究较少。CHEN 等^[12]研究了 Sc 在该区合金的微合金化,

结果表明: 微量钨的存在显著影响合金的微观结构演变, 增强了合金的时效硬化效应; 通过对低 Cu/Mg 比铝锂合金微观组织考察, 在含微量 Ag 的铝锂合金中观察到 Z 相的析出^[13], 但尚缺少微量 Ag 对低 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金时效行为与微观结构, 特别是对时效初期的研究, 至今未见该系列合金中 Si 微合金化的相关报道。本文作者采用 Monte Carlo 计算机模拟与实验观测相结合的方法, 较系统地研究了添加微量 Si 和 Ag 对 Al-1.5Cu-4.0Mg 合金的时效行为及微观组织结构演化的影响。

1 实验

实验合金采用工业纯 Al、Mg、Ag 和 Al-39.91%Cu 及 Al-9.61%Si 中间合金为原料, 在熔剂保护下熔化和精炼, 水冷铜模浇铸, 合金的化学成分如表 1 所列。铸锭经均匀化处理后热轧、冷轧成 2 mm 的板材。试样经(500 , 1 h)盐浴固溶处理后水淬, 随后在 200 下人工时效。硬度测试在 MTK1000A 显微硬度计上进行, 负荷为 1.96 N, 加载时间为 15 s。TEM 分析在 TecnaiG²20 电子显微镜上进行, 加速电压 200 kV。TEM 试样先用水磨砂纸和金相砂纸机械减薄至 0.08 mm 左右, 然后采用双喷电解减薄仪制取, 电解液为 30%硝酸和 70%甲醇混合液。

表 1 实验合金的化学成分
Table 1 Nominal composition of studied alloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Cu	Mg	Ag	Si	Al
1	1.5	4.0			Bal.
2	1.5	4.0	0.4		Bal.
3	1.5	4.0		0.25	Bal.
4	1.5	4.0		0.50	Bal.

运用 Monte Carlo 方法对合金体系进行建模, 模拟合金时效初期溶质原子的偏聚和微观结构的演化^[14-15]。模拟合金的成分为试验用合金的化学成分, 模拟温度为 473 K(200), Monte Carlo 循环次数为 8×10^8 次(对应于时效过程开始十几秒), 其间设置了 12 个断点, 分别为 2 、 1×10^4 、 5×10^4 、 1×10^5 、 5×10^5 、 1×10^6 、 5×10^6 、 1×10^7 、 5×10^7 、 1×10^8 、 5×10^8 、 8×10^8 , 以观察合金在 200 下人工时效早期各个阶段的溶质原子的运动分布情况。

2 结果

2.1 时效硬化效应

4 种合金在 200 时的时效硬化曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 4 种合金的时效规律相似, 都经历了欠时效、峰时效、过时效 3 个阶段, 只出现 1 个时效峰值。但添加微量 Ag 和 Si 的四元合金峰值硬度明显高于三元基合金, 到达时效峰值的时间也存在明显差异, 其规律是 $t_2 < t_1 < t_4 < t_3$ 。Si、Ag 的添加都提高了合金的时效硬度, 且 Ag 明显加快了时效硬化过程, 从淬火态开始添加微量 Ag 的 2 号合金硬度值处于比其它 3 个合金更高的水平, 到达峰值的时间也早于其它 3 个合金。微量 Si 的添加显著提高了合金的时效硬度, 但延缓了时效峰值到来的时间, 并加快了该合金的过时效过程。

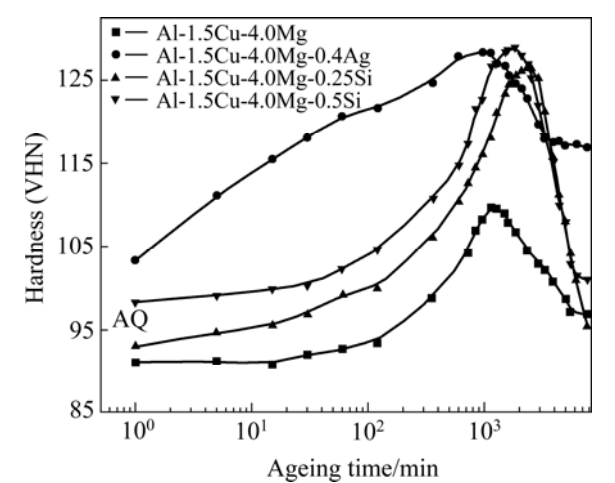


图 1 Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag)合金 200 时效硬化曲线
Fig.1 Hardness—time curves for Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag) alloys aged at 200

2.2 微观组织

图 2 所示为 Ag 和 Si 微合金化前后 Al-1.5Cu-4.0Mg 合金 200 峰时效态的微观组织。由图 2 可见, Al-1.5Cu-4.0Mg 三元合金中析出了棒状 S 相(Al_2CuMg)和块状 T 相($Al_6(Cu,Ag)Mg_4$), 而加入微量 Ag 的四元合金的选区电子衍射谱上近 1/3 和 2/3 {220} 处出现了 Z 相明显的特征衍射斑, 由此可知, 在该合金中析出了大量弥散且均匀分布的 Z 相。在含微量 Si 的合金中大量析出 S 相, 很难观察到 T 相的存在, 且和三元合金相比, 含 Si 合金微观组织中的 S 相更加弥散。

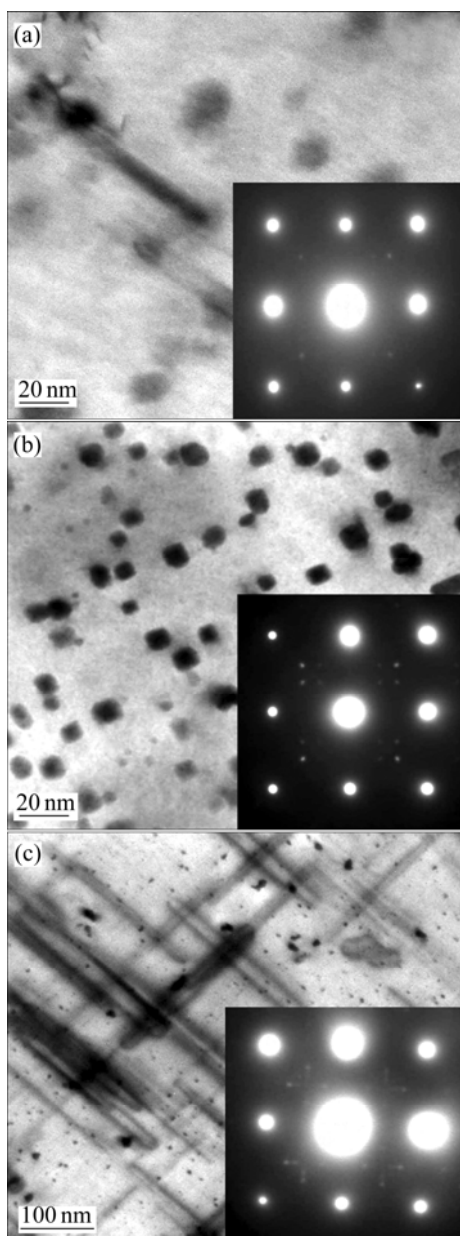


图 2 Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag)合金 200 °C 时效态的微观组织

Fig.2 $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ transmission electron micrographs and corresponding SAED pattern of alloys aged at 200 °C: (a) Al-1.5Cu-4.0Mg, 19 h; (b) Al-1.5Cu-4.0Mg-0.4Ag, 16 h; (c) Al-1.5Cu-4.0Mg-0.5Si, 31 h

2.3 模拟结果

利用 Monte Carlo 模拟 4 种合金时效初期原子团簇尺寸变化规律, 结果如图 3 所示。

从模拟结果看, 在 Al-1.5Cu-4.0Mg 基合金的时效初期, Cu 原子团簇处于不稳定状态, 团簇尺寸波动很大, 随时效时间的延长, 没有表现出稳定长大的规律。而微量 Si 和 Ag 的加入都在一定程度上促进了 Cu 原子的偏聚。由图 3(a)可以看出, Si 的加入明显提高了

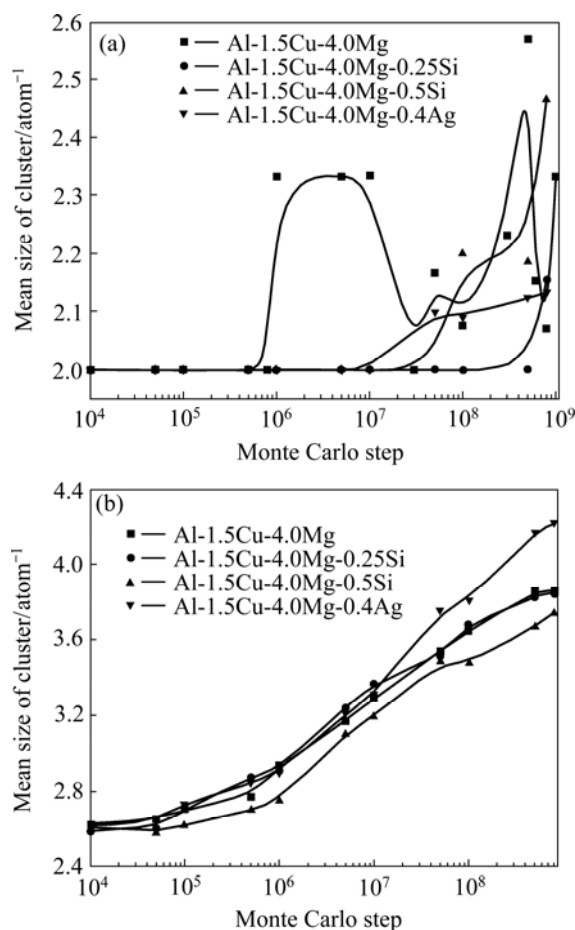


图 3 Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag)合金时效初期原子团簇尺寸变化

Fig.3 Mean size of cluster in Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag) during initial ageing stage: (a) Cu cluster; (b) Mg cluster

合金组织中 Cu 原子的偏聚程度, 随着时效时间的延长, Cu 原子团簇尺寸持续增大, 而添加 0.5%Si 的合金团簇长大速度又明显高于添加 0.25%Si 的合金。Ag 对 Cu 原子偏聚程度的影响比 Si 的弱。由图 3(b)可以看出, 添加微量 Si 在一定程度上抑制了合金中 Mg 原子的偏聚, 添加 0.25%Si 的四元合金 Mg 原子团簇尺寸的长大速度和基合金的相差不大, 但添加 0.5%Si 的 4 号合金 Mg 原子团簇尺寸的长大速度要明显低于基合金。添加微量 Ag 在一定程度上促进了 Mg 原子的偏聚, 添加 0.4%Ag 的四元合金中 Mg 原子团簇的长大速度显著高于不含 Ag 的基合金中 Mg 原子团簇的长大速度。

微量元素对铝合金时效过程的作用机理往往是与空位的分布形态和相互作用密不可分, 为此有必要考察溶质原子与空位之间的相互作用。这里分析了时效初期空位周围出现其它溶质原子的概率, 统计结果如图 4 所示。

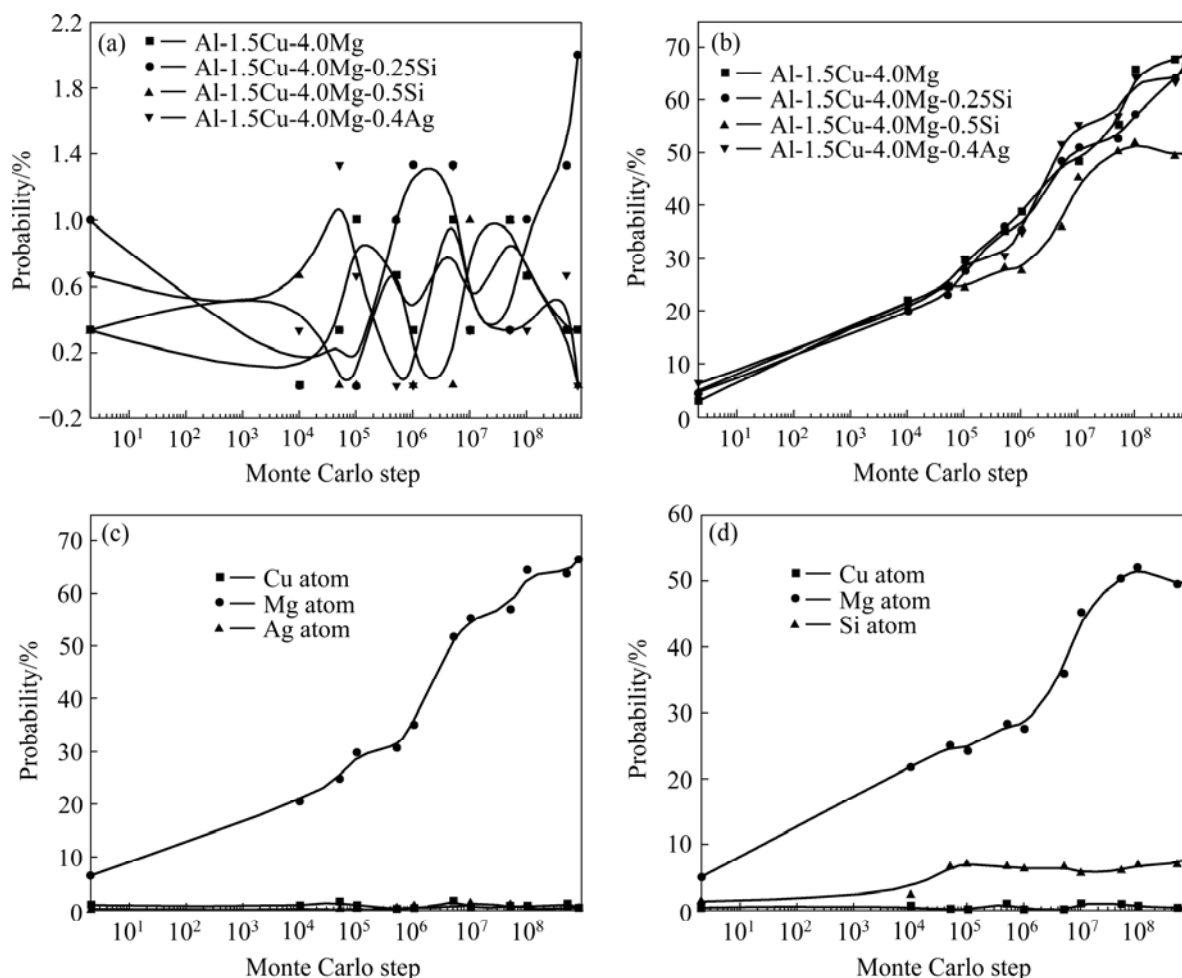


图 4 Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag)合金时效初期空位周围位置出现溶质原子的概率

Fig.4 Probability of solute atoms next to vacancy in Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag) during early ageing stage: (a) Cu atom; (b) Mg atom; (c) Solute atom in Al-1.5Cu-4.0Mg-0.4Ag alloy; (d) Solute atom in Al-1.5Cu-4.0Mg-0.5Si alloy

由图 4 可见, 时效初期空位周围出现 Cu 原子的概率一直存在很大范围的起伏, 添加 Si 和 Ag 后, 并没有明显改变这种状况。而空位周围出现 Mg 原子的概率随时效时间的延长一直在稳步上升, 添加微量 Ag 和 Si 使得空位周围出现 Mg 原子的概率产生一定的变化。虽然与基合金相比, 添加 0.4%Ag 的合金中空位周围出现 Mg 原子的概率变化不大, 但添加 0.5%Si 的合金中空位周围出现 Mg 原子的概率和其它合金相比有明显下降。由图 4(c)可见, 空位周围出现 Cu 和 Ag 原子的概率几乎没有变化, 而空位周围出现 Mg 原子的概率不断增加, 即 Mg 原子表现出极大的向空位聚集的倾向, Mg 原子与空位之间表现出强烈的交互作用, 而 Cu 原子、Ag 原子和空位之间并没有表现出这种交互作用。比较 MCs=8 × 10⁸ 和 MCs=0 时空位周围出现 Si 原子的概率的增量可知, 添加 0.5%Si 的 4

号合金中空位周围出现 Si 原子的概率由 1.3%增至 8%, 说明 Si 原子和空位之间具有很强的交互作用, 捕获了大量的空位。

为了考察微合金化元素原子与其它溶质原子的相互作用, 分析了添加 Si 和 Ag 后 Al-1.5Cu-4.0Mg 合金中 Si 原子和 Ag 原子周围出现其它原子的概率(见图 5)。

由图 5(a)可见, 随时效时间的延长, Si 原子周围出现 Cu 原子和 Si 原子的概率逐渐上升, 表明 Si 原子对 Cu 原子, 特别是对 Si 原子表现出一定的吸引作用。但是 Si 原子周围出现 Mg 原子的概率随时效时间的延长一直在急剧下降, 即 Si 原子周围的 Mg 原子是不断贫化的。由图 5(b)可见, 随着时效时间的推移, Ag 原子周围出现 Mg 原子的概率显著上升, 而 Ag 原子周围出现 Cu 原子和 Ag 原子的概率几乎不变, 表明所添加的 Ag 原子与基体 Mg 原子具有强烈的交互作用与团簇化倾向。

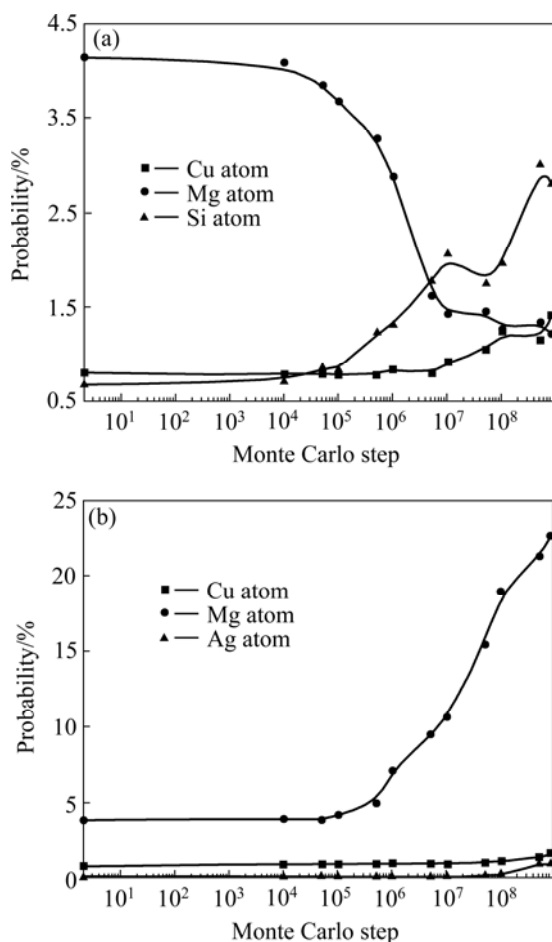


图5 Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag)合金组织中 Si、Ag 原子周围出现其它溶质原子的概率

Fig.5 Probability of solute atoms next to Si and Ag atoms in Al-1.5Cu-4.0Mg-(Si, Ag): (a) Al-1.5Cu-4.0Mg-0.5Si; (b) Al-1.5Cu-4.0Mg-0.4Ag

3 讨论

综合 Monte Carlo 模拟结果可以看出,添加微量 Si 和 Ag 对合金时效初期原子的分布状态与聚集程度产生了很大的差异。添加微量 Si 促进了时效初期 Cu 原子团簇的偏聚,但抑制了 Mg 原子团簇的过度偏聚,使 Mg 原子团簇更加弥散细小。分析溶质原子和空位之间的关系可以发现,添加 0.5%Si 的四元合金组织中空位周围出现 Si 原子的概率由 MCs=0 时的 1.3%增至 MCs= 8×10^8 时的 8%,增幅十分显著,这说明 Si 原子具有较强的捕获空位能力。Si 对空位的大量捕获势必导致时效过程中其它溶质原子赖以扩散的空位缺乏,从而抑制了 Mg 原子团簇的偏聚。这和 Sc 在高 Cu/Mg 比 Al 合金中的 Sc/空位作用机制^[12]有相似之处。微量 Si 的存在促进了 Cu 原子团簇的偏聚,这可以从溶质

原子之间的相互作用关系得到解释。图 5(a)显示 Si 原子和 Cu 原子之间表现出一定的交互作用, Si 原子周围出现 Cu 原子的概率由 MCs=0 时的 0.79%增至 MCs= 8×10^8 时的 1.41%,而 Si 原子和 Si 原子之间也有这种相互吸引作用,虽然 Si 原子捕获空位导致 Cu 原子缺乏空位进行扩散,但 Cu 原子可以通过 Si 原子的桥接作用偏聚在一起,而 Si 原子和 Mg 原子没有这种相互作用。另外,从应变能的角度来考虑, Cu 原子体积($7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$)小于 Al 原子体积($10 \text{ cm}^3/\text{mol}$), Cu 原子团的形成势必会在基体周围形成拉应变场,而 Si 原子半径($33.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$)比 Al 原子半径大, Si 原子吸附在拉应变区会使应变能降低,所以 Si 元素又从这一方面促进了 Cu 原子团簇的生长。而 Mg 原子半径($13.97 \text{ cm}^3/\text{mol}$)大于 Al 原子, Si 对 Mg 原子团簇的生长没有这种促进作用,相反, Si 原子对空位一定程度上的捕获,以及对体积应变能的增加阻碍了 Mg 原子过度团簇,使得 Mg 原子团簇更加细小弥散。而原子团簇的细化和弥散又会导致时效硬度的提升。RATCHEV 等^[16]认为 Al-Cu-Mg 合金中 S 相的析出序列有两个,分别为

$\alpha \rightarrow S'' \rightarrow S'(S)$ (heterogeneously on dislocations)

$\alpha \rightarrow \text{Cu/Mg clusters (GPB zones)} \rightarrow S'' \rightarrow S'(S)$

(homogeneously in the matrix)

其中,前一析出序列的形核过程发生在时效过程的早期, S'' 相在缺陷上非均匀形核,后期长大成平衡相 S 相,而后一析出序列中 GPB 区在时效前期偏聚形成,在时效中后期成为 S'' 相均匀形核的晶核。所以,降低淬火态缺陷的浓度,可以抑制 S 相非均匀形核,达到弥散 S 相的效果。据 HUTCHINSON 等^[10]研究报道, Al-Cu-Mg 三元合金淬火态组织中存在大量螺形位错和位错环,而添加微量 Si 以后淬火态组织中几乎没有位错环的存在。由该研究可知,这应该是微量 Si 的存在捕获了大量的空位,使得空位偏聚成团继而坍塌成位错环的几率降低,即 Si 对空位的捕获导致合金淬火态组织中缺陷浓度降低,从而降低了 S 相在缺陷上非均匀形核的几率,使含微量 Si 的合金中 S 相主要在 GPB 区上均匀形核,进而使 S 相弥散分布。由此可见,本项模拟研究为 HUTCHINSON 等^[10]的实验研究提供了有利的理论解释。

添加微量 Ag 后, Ag 原子和 Mg 原子表现出强烈的交互作用。在时效初期,合金中形成了大量的 Mg-Ag 原子团簇,并使得 Mg 原子团簇化倾向十分强烈。在添加微量 Ag 的四元合金中, Mg 原子团簇的平均尺寸和最大尺寸明显高于在其它合金中的。研究表明^[17], Mg 原子和 Ag 原子单独形成原子团簇会分别形

成压、拉力场, 而 Mg 原子与 Ag 原子沿基体 $\{111\}_\alpha$ 面形成复合团簇则可以降低晶格畸变能。另一方面, Mg-Ag 原子团簇为 Cu 原子沿 $\{111\}_\alpha$ 面偏聚提供了非均匀形核条件, 在 $\{111\}_\alpha$ 面偏聚的 Mg-Ag 原子团簇为 Z 相沿 $\{111\}_\alpha$ 面析出提供了形核条件, 促进了 Z 相的析出。添加微量 Ag 到 Al-Cu-Mg 合金中普遍加速了前期时效硬化速度, 这应该归结为 Ag 对时效前期原子团簇析出过程的促进作用。如模拟结果显示, Ag 促进了 Cu 和 Mg 原子团簇以及 Mg-Ag 原子团簇的大量析出, 使合金的时效硬化速度加快。

4 结论

1) 微量 Si 和 Ag 的添加显著增强了合金的时效硬化效应。微量 Ag 的存在加快了时效硬化速度, 而微量 Si 延缓了峰时效的到来, 且加快了过时效速度。

2) 微量 Ag 促使合金时效过程中 Z 相的大量弥析出, 微量 Si 抑制了合金时效过程中 T 相的析出, 促进了 S 相的析出, 并使之细小弥散。

3) 微量 Si 的存在导致了合金时效早期 Mg 原子团簇、Cu-Mg 原子团簇更加弥散, 并间接促进了 S 相的弥散析出。

4) 合金时效初期, Ag 原子与 Mg 原子之间形成大量的 Mg-Ag 原子团簇, 为该合金时效过程中 Z 相的析出提供了形核条件。

REFERENCES

- [1] BAKAVOS D, PRANGNELL P B, BES B, EBERL F. The effect of silver on microstructural evolution in two 2xxx series Al-alloys with a high Cu:Mg ratio during ageing to a T8 temper[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 491: 214–223.
- [2] EDDAHBI M, JIMENEZ J A, RUANO O A. Microstructure and creep behaviour of an osprey processed and extruded Al-Cu-Mg-Ti-Ag alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 433: 97–107.
- [3] KENT D, SCHAFFER G B, DRENNAN J. Age hardening of a sintered Al-Cu-Mg-Si-(Sn) alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 405: 65–73.
- [4] RINGER S P, HONO K. Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: Atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies[J]. *Materials Characterization*, 2000, 44: 101–131.
- [5] MUKHOPADHYAY A K, EGGELER G, SKROTZKI B. Nucleation of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Mn-Ag alloy aged at temperatures below 200 [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(4): 545–551.
- [6] HUTCHINSON C R, FAN X, PENNYCOOK S J, SHIFLET G J. On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(14): 2827–2841.
- [7] GABLE B M, SHIFLET G J, STARKE E A. The effect of Si additions on Ω precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(1): 149–153.
- [8] 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.
- [9] CHOPRA H D, LIU L J, MUDDLE B C. Structure of metastable $\{111\}_\alpha$ precipitates in an Al-2.5wt% Cu-1.5wt%Mg-0.5wt% Ag alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1995, 71(6): 319–324.
- [10] 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.
- [11] RAVIPRASAD K, HUTCHINSON C R, SAKURAI T. Precipitation process in an Al-2.5Cu-1.5Mg(wt.%) alloy microalloyed with Ag and Si[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(17): 5037–5050.
- [12] CHEN Zhi-guo, ZHENG Zi-qiao. Microstructural evolution and ageing behaviour of the low Cu:Mg ratio Al-Cu-Mg Alloys containing Scandium and lithium[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(7): 1067–1071.
- [13] CHEN Zhi-guo, ZHENG Zi-qiao, WANG Zhi-xiu. Effect of Lithium on the ageing characteristics and microstructure of Al-4Mg-1.5Cu-0.4Ag alloys[J]. *J Mater Science*, 2004, 39(6): 2253–2256.
- [14] 周 明, 李世晨, 郑子樵, 杨培勇, 王东林. 微量元素对 Al-Ag 合金时效早期微结构演变影响的 Kinetic Monte Carlo 模拟研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(8): 1336–1340.
ZHOU Ming, LI Shi-chen, ZHENG Zi-qiao, YANG Pei-yong, WANG Dong-lin. Effect of microelements on the microstructural evolution of Al-Ag alloys during initial aging stage by Kinetic Monte Carlo model[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(8): 1336–1340.
- [15] HIROSAWA S, SATO T, KAMIO A, FLOWER H M. Classification of the role of microalloying elements in phase decomposition of Al based alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1797–1806.
- [16] PATCHEV P, VERLINDEN B, SMET P D, HOUTTE P V. Precipitation sequence during ageing of an Al-4.2wt%Mg-0.6wt%Cu alloy[C]//SATO T, KUMAI S, KOBAYASHI T, MURAKAMI Y. Proceedings of the 6th International Conference on Aluminium alloys. Toyohashi, Japan: The Japan Institute of Light Metals, 1998: 757–762.
- [17] 宋 旻, 肖代红. Mg 和 Ag 元素对二元 Al-Cu 合金时效析出的影响[J]. *中国科学(E 辑)*, 2006, 36(11): 1283–1290.
SONG Min, XIAO Dai-hong. Effect of Mg and Ag on ageing precipitation in Al-Cu[J]. *Science in China (Ser. E) Technological Sciences*, 2006, 36(11): 1283–1290.

(编辑 李向群)