

## 微量 Sn 和 In 对 Al-3.5%Cu 合金 时效行为及微观组织演变的影响

舒军, 陈志国, 李世晨, 张纪帅, 任杰克

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 通过显微硬度测试和透射电镜观察, 研究微量 Sn 和 In 对 Al-3.5%Cu(质量分数)合金的时效特性及微观组织演变的影响。结果表明: 在 Al-3.5%Cu 合金中添加少量 Sn 能加速合金的时效进程并增强合金的时效硬化和强化效果, 且复合添加 0.15%In 和 0.15%Sn(质量分数)时合金的时效强化效果优于添加 0.3%Sn 合金的; 微量 Sn、In 的添加能明显促进 Al-3.5%Cu 合金中  $\theta'$  相的析出, 并使之细小呈弥散分布; 时效早期, Sn' 粒子和 Sn/In' 粒子先于  $\theta'$  相析出, 并可作为  $\theta'$  相非均匀形核位置, 从而增加了  $\theta'$  相的形核率; 微量 Sn、In 的添加能抑制  $\theta'$  相的粗化, 提高合金过时效性能。

**关键词:** 铝合金; Sn; In; 时效特性; 微观组织

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

## Effect of trace Sn(In) addition on ageing behaviour and microstructure evolution of Al-3.5%Cu alloy

SHU Jun, CHEN Zhi-guo, LI Shi-chen, ZHANG Ji-shuai, REN Jie-ke

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

**Abstract:** The effects of trace Sn and In additions on the ageing behavior and microstructure evolution of Al-3.5%Cu alloy were investigated by the micro-hardness test and TEM. The results indicate that the trace addition of Sn can increase the ageing rate and enhance the effect of ageing hardening and strengthening. Compared with separate addition of 0.3%Sn (mass fraction) alloy, the addition of 0.15%In and 0.15%Sn has more favorable effect on the ageing strengthening. The trace addition of Sn and In to Al-3.5%Cu alloy can promote the precipitation of  $\theta'$  phase, refine the precipitate and improve its distribution. During the initial stages of ageing, the Sn' and Sn'(In') particles precipitate earlier than  $\theta'$  phase, which increases the nucleation rate of  $\theta'$  phase by providing effective heterogeneous nucleation sites for  $\theta'$  phase. In addition, the additions of Sn and In can restrain the coarsening of  $\theta'$  phase and enhance the age hardening response.

**Key words:** aluminum alloy; Sn; In; aging characteristics; microstructure

Al-Cu 合金中添加微量 Sn、In 和 Cd 元素对合金的力学性能和微观组织都有很大的影响: 这些微量元素的添加虽然降低了合金的低温时效硬化效果, 但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  $\theta'$  相析出, 从而提高合金的强度<sup>[1-6]</sup>。许多文献对其机理进行了探讨, 但至今没有统一的解释。

SILCOCK 和 FLOWER<sup>[2]</sup>认为 Sn、Cd 和 In 原子偏聚在析出相与基体的界面上, 降低了界面能, 从而促进了  $\theta'$  相的析出。RINGER 等<sup>[1]</sup>和 KANNO 等<sup>[4]</sup>在研究中发现, Sn 和 In 等微量元素所产生的富元素粒子先于  $\theta'$  相形成, 这些粒子可作为  $\theta'$  相非均匀形核的位置, 从而促进  $\theta'$  相的析出。本文作者研究了微量 In 对 Al-

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50871123); 中澳科技合作特别基金资助项目(51011120052)

**收稿日期:** 2011-08-26; **修订日期:** 2011-11-06

**通信作者:** 陈志国, 教授, 博士; 电话: 0731-88830270; E-mail: zgchen@mail.csu.edu.cn

3.5%Cu(质量分数)合金析出过程的影响<sup>[7]</sup>,发现单独添加In能显著加快合金的时效硬化速率并提高合金的强度。

如前所述,既然在Al-Cu合金中单独添加微量Sn、In和Cd会对其微观组织和性能产生一系列重大影响,那么两种元素复合添加时,它们对该合金的微合金化作用是否会叠加,以及这些微量元素以什么形式存在等,都值得去探索。事实上,2021(Al-2.5Cu-(0.1Mn-0.2Si-0.02Mg-0.01Sn-0.01Cd))铝合金就同时含有0.01%Sn和0.01Cd%(摩尔分数),合金的力学性能大大提高,其抗拉强度和屈服强度分别为505和435MPa,伸长率为9%<sup>[5]</sup>。但是,人们似乎并没有把性能的提高归功于复合添加的Sn和Cd,而是认为是添加了Mg和Mn的结果。迄今为止,没有文献系统研究复合添加Sn和In对Al-Cu合金的微观组织演变的影响,本文作者<sup>[7]</sup>之前的研究也没有对时效早期 $\theta'$ 相的形核机理进行系统研究。为此,本文作者较系统地研究了微量Sn以及复合添加Sn和In对Al-3.5%Cu合金时效行为以及微观组织的影响,以期进一步探明Sn和In在Al-3.5%Cu合金中的微合金化作用机理,特别是时效早期 $\theta'$ 相的形核机理。

## 1 实验

采用工业纯Al、高纯Sn和In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。铸锭经均匀化处理后进行热轧,然后冷轧成2mm的板材。试样经525℃、1h盐浴固溶处理后水淬,随后于155℃进行人工时效。硬度测试在MTK1000A显微硬度计上进行,负荷为1.961N,加载时间为15s,每个数据点采用8个硬度测量值的平均值。透射电镜分析在TecnaiG<sup>2</sup>20电子显微镜上进行,加速电压为200kV,TEM试样经机械减薄后采用25%硝酸和75%(体积分数)甲醇混合液在-25℃左右双喷穿孔而成。

表1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of studied alloys

Alloy	Mass fraction/%			
	Cu	Sn	In	Al
A	3.5	0	0	Bal.
B	3.5	0.3	0	Bal.
C	3.5	0.15	0.15	Bal.

## 2 结果

### 2.1 时效硬化效应

合金A、B和C在155℃的时效硬化曲线如图1所示。由图1可见,随着时效时间的延长,3种合金的硬度值均逐渐增加,达到峰值后缓慢下降。整个时效过程中只出现一个峰值。在固溶淬火态,添加Sn的合金B和复合添加Sn和In的合金C的硬度略低于基础合金A的硬度。随着时效时间的延长,添加微量元素的合金B和C的硬度显著上升,并迅速达到峰值。其中,单独添加Sn的合金B达到峰值的时间约为15.5h,峰值硬度约为118HV;复合添加Sn和In的合金C到达峰值的时间约为10h,峰值硬度值约为123HV;而基础合金A到达峰值的时间约为50h,峰值硬度约为88HV。说明添加微量Sn和复合添加Sn和In能显著加快Al-3.5%Cu合金的时效硬化响应速率,并大大增加时效峰值硬度,且复合添加Sn和In的效果优于单独添加Sn的效果。

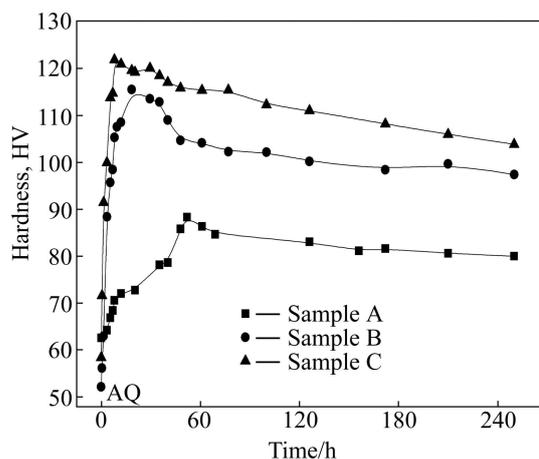


图1 155℃时3种合金的时效硬化曲线

Fig. 1 Ageing hardening curves of three kinds of alloys at 155 °C

### 2.2 TEM观察

图2所示为3种合金在155℃欠时效(30min)态下的TEM明场像及相应的选区电子衍射花样。由图2(a)可以看出,二元合金在155℃时效30min后并没有明显的析出相析出。在Al-Cu二元合金时效6h才发现少量细小的析出相(见图3),这些析出相均在 $\langle 001 \rangle$ 方向析出且周围有明显的畸变衬度,衍射花样中也可以清晰看到 $\langle 001 \rangle$ 方向的芒线,因此可以判断此析出相为GP区。在添加0.3%Sn的三元合金的TEM明

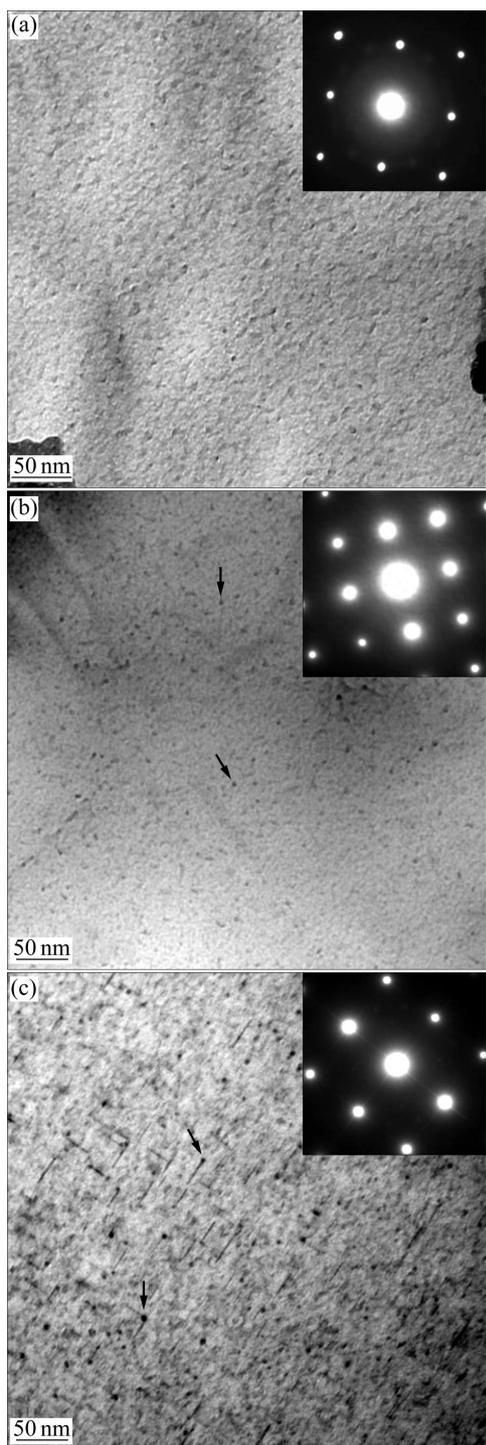


图2 155 °C时3种合金欠时效态(30min)的TEM明场像及相应的选区电子衍射花样( $B=001$ )

Fig. 2 Bright field TEM images and corresponding SAED patterns of three kinds of alloys under-aged at 155 °C: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C

场相中可以观察到大量细小的小黑点均匀分布在基体中,如图2(b)中箭头所指。RINGER等<sup>[1]</sup>和HONMA等<sup>[8]</sup>在Al-Cu-Sn合金中于200 °C时效3 min也发现了

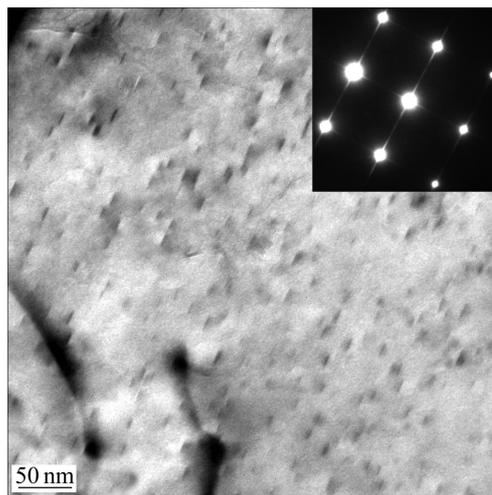


图3 155 °C合金A欠时效态(6h)的TEM明场像和相应的选区电子衍射花样( $B=001$ )

Fig. 3 Bright field TEM images and corresponding SAED pattern of alloy A under-aged (6 h) at 155 °C

这种小黑点,证实该小黑点为富Sn'粒子( $\beta$ -Sn),并通过会聚电子衍射(CBED)得出 $\beta$ -Sn与基体的位相关关系为 $(100)_{\text{Sn}}// (111)_{\alpha}$ 和 $[010]_{\text{Sn}}// [112]_{\alpha}$ 。KANNO等<sup>[4]</sup>和GABLE等<sup>[9]</sup>在Al-Cu-In合金中时效早期也发现了类似的小黑点,并认为该小黑点是富In'粒子,根据合金成分以及小黑点的大小,可以判断图2(b)中析出的小黑点为 $\beta$ -Sn粒子。在复合添加0.15%Sn和0.15%In的合金C的TEM明场像中不仅可以观察到大量细小的小黑点(透射电镜不能检测此小黑点是Sn'粒子还是In'粒子,也可能是其复合粒子,这些工作须在以后的3DAP以及STEM实验验证,所以在本实验中,合金C中析出的小黑点暂用Sn'/In'粒子表示)均匀地分布在基体中,且可以明显地观察到有细小的 $\theta'$ 相在部分小黑点上析出,如图2(c)中箭头所指。而在单独添加Sn的合金B中并没有发现析出的 $\theta'$ 相,说明复合添加In和Sn比单独添加Sn的时效硬化反应速度更快,相比之下,合金A在6 h才析出GP区,说明Sn和In的添加能加快合金的时效硬化速率,且复合添加的效果更明显,这与硬度曲线相吻合。时效30 min时,合金B中析出大量Sn'粒子,但并没有观察到 $\theta'$ 相,说明Sn'粒子先于 $\theta'$ 相析出。在复合添加Sn和In的合金C早期的明场像中发现Sn'/In'粒子的数量明显多于 $\theta'$ 相的,且可以观察到部分细小的 $\theta'$ 相在Sn'/In'粒子上析出,说明这些Sn'/In'粒子也是先于 $\theta'$ 相析出,而且可作为 $\theta'$ 相的形核点。

图4所示为合金A、B和C在155 °C峰时效态下的TEM明场像以及选区电子衍射花样。二元合金

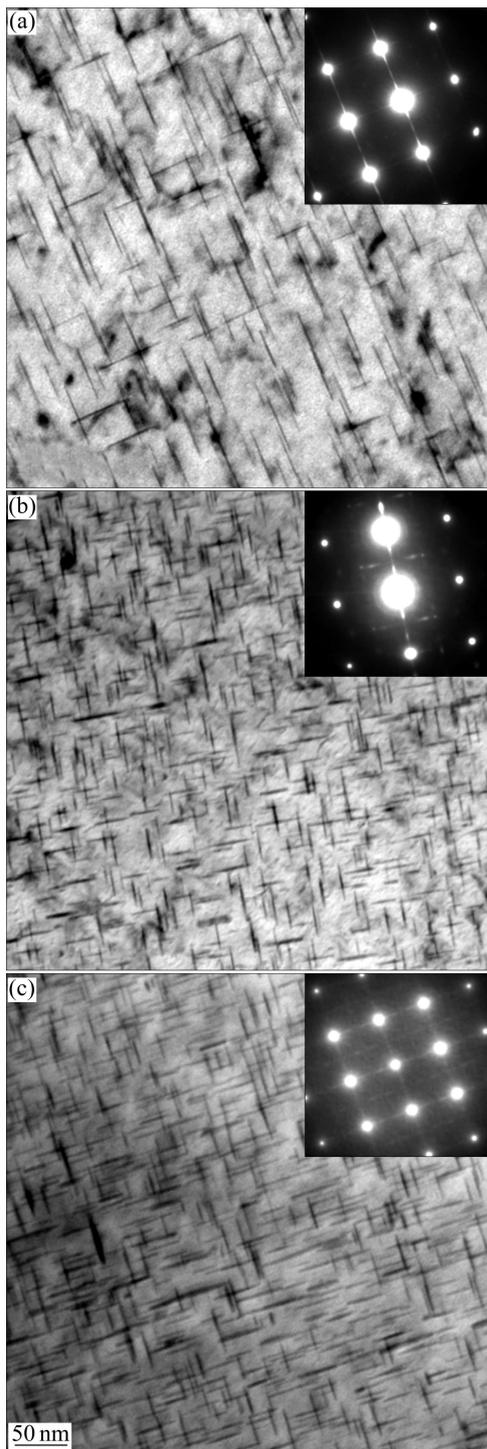


图4 155 °C时3种合金峰时效态的TEM明场像及相应的选区电子衍射花样( $B=(001)_\alpha$ )

Fig. 4 Bright field TEM images and corresponding SAED patterns of three alloys peak-aged at 155 °C: (a) Alloy A, 50 h; (b) Alloy B, 15.5 h; (c) Alloy C, 10 h

SAED花样(见图4(a))显示 $\langle 001 \rangle_\alpha$ 方向的芒线,说明析出相主要为GP区和 $\theta''$ 相<sup>[10]</sup>。相比之下,合金B和C的SAED花样主要为 $\theta'$ 相的花样,且添加0.3%Sn和

复合添加0.15%Sn和0.15%In的合金中 $\theta'$ 相的密度比合金A中析出相的密度高很多,且更加细小、均匀地分布在基体中。复合添加Sn和In的合金C比单独添加Sn的合金B的强化效果更明显,其 $\theta'$ 相更细小,密度也更高(见图4(b)和(c))。析出相的析出密度和其长厚比决定该析出相在基体中的强化效果。NIE和MUDDLE<sup>[11]</sup>认为,在体积分数一定的条件下,析出相的长厚比越大,其强化作用也越强。在复合添加Sn和In的合金C中, $\theta'$ 相十分细小,其长厚比最大,而且析出相的密度也是3种合金中最高的,因此其峰值硬度最高。

图5所示为合金A、B和C在155 °C过时效态(200 h)下的TEM明场像及其选区电子衍射花样。此时合金A的SAED花样由 $\langle 001 \rangle_\alpha$ 方向的芒线转变成典型的 $\theta'$ 相的衍射花样,说明合金中峰时效的GP/ $\theta''$ 相已经转变为 $\theta'$ 相。3种合金中的 $\theta'$ 析出相都有不同程度的粗化,其中基础合金A的 $\theta'$ 相粗化最明显, $\theta'$ 相的长度长大到250 nm左右(平均值),厚度也明显增加(见图5(a))。添加0.3%Sn的合金B中 $\theta'$ 相的密度较时效的密度有所降低,但粗化并不明显。时效200 h后,合金B和C在基体中仍然可以观察到Sn'和Sn'/In'粒子(如图5(b)和(c)中箭头所指),这也再次证明了Sn'和Sn'/In'粒子可作为 $\theta'$ 相形核点(见图5(b)和(c)),且 $\theta'$ 相的粗化程度较合金A中的低许多,说明Sn和复合添加Sn和In能抑制 $\theta'$ 相的粗化。因此,合金B和C在时效200 h后依然保持了较高的硬度。

### 3 讨论

一些微合金化元素(如Sn、In、Cd、Si、Ag、Sc等)能够提高合金的性能以及改变其微观组织演变,它们一般都具有以下3个共性<sup>[12]</sup>: 1) 在铝基体的溶解度较低; 2) 具有较高的空位结合能; 3) 能提供形核位置,使析出相更加细小、均匀地分布在基体中。

固溶淬火态合金B和C的硬度值略低于基础合金A的硬度值,这是Sn和In与空位之间较强的相互作用力所致,Cu与空位的结合能约为0.05 eV,而Sn和In与空位能的结合能约为0.43 eV(见图6)<sup>[13]</sup>。最近,WOLVERTON等<sup>[14-15]</sup>通过第一性原理也证明了Sn和In与空位结合能比Cu的结合能高得多。Sn和In与空位的较强的相互作用力使这些元素的原子与淬火态保留下的空位优先结合,从而减小了Cu原子扩散形成GP区的可能性<sup>[12]</sup>,也减弱了位错环的形成<sup>[16]</sup>,因此,降低了淬火态的硬度。

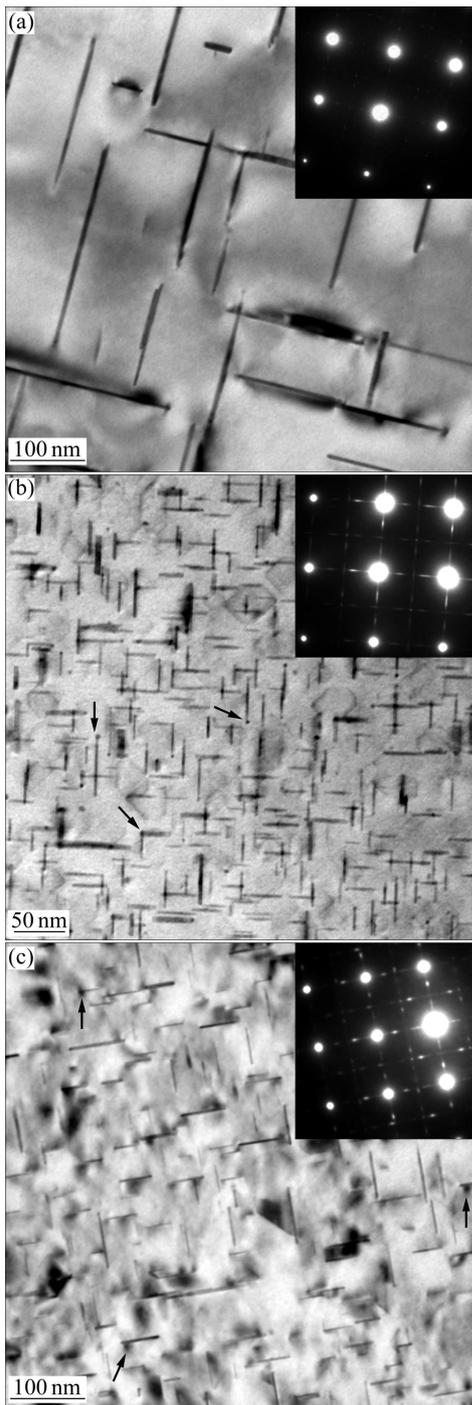


图5 155 °C时3种合金过时效态(200 h)的TEM明场像及相应的选区电子衍射花样( $B=001$ )

Fig. 5 Bright field TEM images and corresponding SAED patterns of three kinds of alloys over-aged at 155 °C: (a) Alloy A; (b) Alloy B; (c) Alloy C

在155 °C时效早期(0.5 h), 添加0.3%Sn的合金B以及复合添加Sn和In的合金C先析出了Sn'/In'粒子, 作为 $\theta'$ 相的非均匀形核点。对比图2(b)和(c), 复合添加Sn和In的合金C析出的Sn'/In'粒子的尺寸大于合

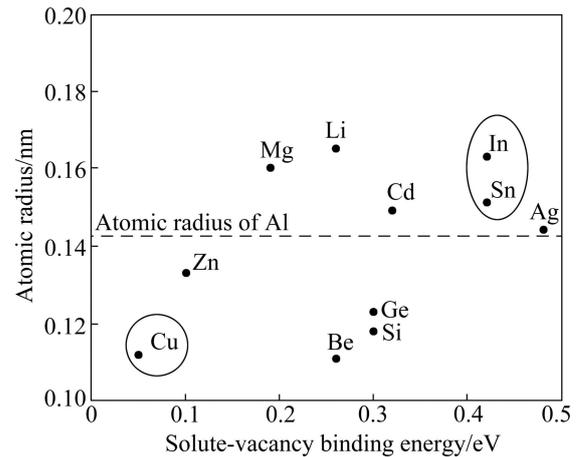


图6 各种溶质原子与Al原子半径大小的比较以及其与空位的结合能<sup>[13]</sup>

Fig. 6 Size of Al and various solutes as function of solute-vacancy binding energy<sup>[13]</sup>

金B中析出的Sn'粒子的尺寸。由图2(c)可知, 已有部分 $\theta'$ 相在较大的粒子上形核。GABLE和MUDDLE<sup>[9]</sup>在研究Al-Cu-In合金早期时效行为时也发现,  $\theta'$ 相优先在尺寸较大的In'粒子(大于7 nm)上形核长大。根据经典的形核理论,  $\theta'$ 相在较大的粒子上先形核, 也就是 $\theta'$ 相在大粒子上形核的孕育期较短, 而形核的孕育期又是由新相与母相之间的吉布斯自由能差和溶质扩散速率来决定的。在等温条件下, 决定溶质原子扩散速率的主要是空位的数量。较大的In'粒子周围结合的空位越多, 附近的Cu原子扩散得越快,  $\theta'$ 相形核所需要的时间越短, 这就解释了 $\theta'$ 相优先在较大的Sn'/In'粒子上形核的原因。

随着时效的进行,  $\theta'$ 相会相继在较小的Sn'粒子和In'粒子、缺陷处和基体中形核长大。到达峰时效时,  $\theta'$ 相均匀分布在基体中(见图4(b)和(c))。相比之下, 合金A由于缺少足够的非均匀形核点, 在峰时效析出的 $\theta'$ 相较合金B和C的明显减少。形核率是影响析出相在基体分布情况的主要因素, Sn和In的添加增加了许多有利的形核位置, 大大提高了形核率, 因此,  $\theta'$ 相的长大速率相应降低, 从而使 $\theta'$ 相细小、弥散地分布在基体中。另一方面, 微量元素捕获空位, 形成X-V团簇(X代表Sn或In, V代表空位), 当X-V团簇扩散与Cu原子相遇时, 形成Cu/X/V团簇,  $\theta'$ 相开始形核, 这也降低了 $\theta'$ 相与基体的错配度, 从而促进了 $\theta'$ 相的析出<sup>[2]</sup>。

由于Cu原子半径比Al原子半径大, 这势必在基体周围形成一个拉应变场, 当Sn和In等原子半径比Al大的溶质原子吸附在拉应变区时会使其应变能降

低,同时也降低了晶核与基体的界面能,从而促进了 $\theta'$ 相的形核。由于In的原子半径比Sn的原子半径大,In与空位的交互作用力也较Sn原子的强,吸附在晶核与基体上可使界面能和应变能降低更多,因此,在复合添加Sn和In的合金中, $\theta'$ 相更加细小、弥散(细小、弥散的析出相也更能抗粗化(见图5(c)),从而使合金的性能更优异。

在含Sn和In合金过时效的微观组织中, $\theta'$ 相的粗化程度远低于基础合金中的。这是因为Sn'(In')粒子为 $\theta'$ 相提供了大量的非均匀形核点,使 $\theta'$ 相更加细小、弥散,在随后的时效过程中,由于更多 $\theta'$ 相需要竞争溶质原子,因此,每个 $\theta'$ 相的长大速率大大降低,从而其粗化不明显。

Sn'粒子和Sn'/In'粒子在过时效(200 h)后依然存在于基体中(见图5(b)和(c)),存在于 $\theta'$ 相的刃面和端头附近,这再次证明了Sn'粒子和Sn'/In'粒子为 $\theta'$ 相形核位置。本实验在时效早期就观察到Sn'和In'粒子的析出,且这些粒子在过时效时依然存在,说明这些粒子一直贯穿于时效整个过程,因此,添加Sn、In后Al-Cu合金的时效析出序列为SSSS $\rightarrow$ Sn'/In' $\rightarrow$ Sn'/In'+ $\theta'$ 。而Al-Cu合金的时效析出序列为SSSS $\rightarrow$ GP zone $\rightarrow$  $\theta''$  $\rightarrow$  $\theta'$  $\rightarrow$  $\theta$ (GP区在时效6 h观察到),说明Sn、In的添加在时效早期抑制了GP区的形成,这是由于Sn和In与空位之间的强相互作用力使得淬火态空位大部分被Sn和In捕获,而GP区形成主要靠Cu原子通过空位扩散,因此,Sn、In的添加降低了Cu原子的扩散速率,从而抑制了GP区的形成。

## 4 结论

1) 微量Sn能加速Al-3.5%Cu合金的时效进程、提高合金的时效硬化效果,且复合添加0.15%Sn和0.15%In的合金的时效硬化效果优于单独添加0.3%Sn合金的。

2) 单独添加微量Sn和复合添加Sn和In的合金中先析出Sn'粒子和Sn'/In'粒子,并作为 $\theta'$ 相非均匀形核的位置,提高了 $\theta'$ 相的形核率,促进了 $\theta'$ 相析出,并使之更加细小、弥散。

3) 单独添加微量Sn和复合添加Sn和In均能够抑制 $\theta'$ 相的粗化。

## REFERENCES

[1] 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.

- [2] 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  $\theta'$  in Al-Cu alloys [J]. Scripta Materialia, 2002, 46(5): 389-394.
- [3] PAN Z R, ZHENG Z Q, LIAO Z Q, LI S C. Effects of indium on precipitation in Al-3.3Cu-0.8Li alloy [J]. Acta Metall Sinica: English Letters, 2010, 23(4): 285-292.
- [4] KANNO M, SUZUKI H, KANO O. The precipitation of  $\theta'$  phase in an Al-4Cu-0.06In alloy [J]. Journal of Japanese Institute of Metals, 1980, 44(10): 1139-1145.
- [5] POLMEAR I J. Light alloys [M]. 2nd Ed. London: Edward Arnold, 1989: 83-88.
- [6] SANJIB B, ROBI P S, SRINIVASAN A, PRAVEEN K L. Effect of trace additions of Sn on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloys [J]. Materials and Design, 2010, 31(8): 4007-4015.
- [7] 潘峥嵘, 郑子樵, 李世晨, 廖忠全. In对Al-3.5%Cu合金析出过程的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(6): 1079-1083. PAN Zheng-rong, ZHENG Zi-qiao, LI Shi-chen, LIAO Zhong-quan. Effect of In addition on precipitation process of Al-3.5%Cu alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(6): 1079-1083.
- [8] HONMA T, SAXEY D W, RINGER S P. Effect of trace addition of Sn in Al-Cu alloy [J]. Materials Science Forum, 2006, 519: 203-208.
- [9] GABLE B M, MUDDLE B C. Factors influencing the heterogeneous nucleation of  $\theta'$  in Al-Cu-In alloys [J]. Materials Science Forum, 2006, 519: 495-500.
- [10] BAKAVOS D, PRANGNELL P B, BES B. 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]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491(1/2): 214-223.
- [11] NIE J F, MUDDLE B C. Strengthening of an Al-Cu-Sn alloy by deformation-resistant precipitate plates [J]. Acta Materialia, 2008, 56: 3490-3501.
- [12] POLMEAR I J. Control of precipitation processes and properties in aged aluminum alloys by microalloying [J]. Materials Forum, 1999, 23: 117-135.
- [13] 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.
- [14] WOLVERTON C. Solute-vacancy binding in aluminum [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 5867-5872.
- [15] SHIN D, WOLVERTON C. First-principles study of solute-vacancy binding in magnesium [J]. Acta Materialia, 2010, 58: 531-540.
- [16] HUTCHINSON C R, RINGER S P. Precipitation processes in Al-Cu-Mg alloys microalloyed with Si [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(9): 639-648.

(编辑 陈卫萍)