

高 Cu/Mg 比 AlCuMg 合金的形变诱导 Ω 相析出强化^{*}

伍翠兰[†], 周斌, 牛凤姣, 段石云, 巩向鹏, 陈江华

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082)

摘要:通过高分辨电子显微技术(TEM)、硬度测试、拉伸性能测试等手段研究了预变形对高 Cu/Mg 比 AlCuMg 合金 180 °C 人工时效微观结构及力学性能的影响。结果表明,相对于传统时效 T6 处理,冷轧预变形(10%~60%)加后续人工时效的 P-T6 工艺使 Al-Cu-Mg 合金的屈服强度提高了 32%~69%,而延伸率保持在 6%~13%。TEM 表征发现 T6 工艺时效析出相为 θ' 相,而 P-T6 工艺时效析出相为 Ω 相和 θ' 相, Ω 相的径厚比远大于 θ' 相,且数量上占总析出相的 30%~75%。相对于 θ' 相而言, Ω 相具有更好的强化能力和热稳定性。含 Mg 的 AlCuMg 合金可通过形变诱导 Ω 相析出,而不含 Mg 的 AlCu 合金不管是否变形均不析出 Ω 相。

关键词: Ω 相; Al-Cu-Mg 合金; 高 Cu/Mg 比; 时效析出; 形变热处理

中图分类号: TG113; TG166.3; TG156.9

文献标志码: A

Deformation-induced Ω Phase Precipitation Strengthening of AlCuMg Alloy with High Cu / Mg Atomic Ratio

WU Cuilan[†], ZHOU Bin, NIU Fengjiao, DUAN Shiyun, GONG Xiangpeng, CHEN Jianghua
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The effect of pre-deformation on the age hardening behaviors, tensile properties and precipitate characteristics of an Al-Cu-Mg alloy with a high Cu/Mg atomic ratio during 180°C artificial ageing was investigated by using transmission electron microscopy (TEM), hardness test and tensile. The results show that room-temperature rolling of Al-Cu-Mg alloys with a thickness reduction of 10%~60% plus a subsequent artificial ageing (P-T6) can result in the strength increase of 32%~69% with elongation ranging from 6% to 13% compared with the conventional heat treatment process (T6). Transmission electron microscopy (TEM) revealed the main precipitates are Ω and θ' phase in P-T6 condition instead of θ' phase in T6 condition. Furthermore, the aspect ratio of Ω phase is much bigger than θ' and the number of Ω phase reaches the total precipitates of 30%~75%. Compared with θ' phase, Ω phase processes better precipitation strengthening and thermal stability. Ω phase can form through deformation-induced-precipitating in Al-Cu-Mg alloys, while Ω phase does not precipitate in Mg-free Al-Cu alloys with or without pre-deformation.

Key words: Ω phase; Al-Cu-Mg alloys; high Cu/Mg atomic ratio; precipitation; pre-deformation

* 收稿日期:2017-03-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51371081, 51671082, 11427806, 51471067), National Natural Science Foundation of China (51371081, 51671082, 11427806, 51471067)

作者简介:伍翠兰(1969-),女,湖南祁东人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail: cuilanwu@hnu.edu.cn

Al-Cu-Mg 合金以其高强度、优异的损伤容限、良好的抗疲劳裂纹生长性能以及杰出的热稳定性等优点,被广泛应用于航空航天及军工领域^[1-2]. 析出强化是 Al-Cu-Mg 合金主要的强化方式. 根据合金成分的不同,其析出相结构、类型也会随之改变. 常规 T6 热处理状态下,低 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金主要强化相为 S-Al₂CuMg (Cmcm, $a = 0.400$ nm, $b = 0.923$ nm, $c = 0.714$ nm);高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金主要强化相为 θ' -Al₂Cu (I4 m2, $a = 0.404$ nm, $c = 0.58$ nm). θ' 相是在 Al 基体的 {001} 面上析出的一种盘片状相,其析出序列一般为 SSSS \rightarrow GPI 区 \rightarrow θ' (GPII 区) \rightarrow θ' \rightarrow θ' ^[3]. 另外, Al-Cu-Mg 合金还存在一种在 Al 基体的 {111} 面上析出的盘片状 Ω 析出相^[4-10]. Ag 的添加能促进 Al-Cu-Mg 合金 Ω 相的析出^[11]. 从现有文献来看, Ω 相的晶体结构尚未确定,其可能的结构包括单斜结构^[12],六角结构^[13],正交结构^[14]以及四方结构^[15]等,目前被普遍认可的 Ω 相结构为正交结构的 Ω -Al₂Cu (Fmmm, $a = 0.496$ nm, $b = 0.859$ nm, $c = 0.848$ nm)^[14]. 通常认为, Ω 相具有非常优异的抗粗化能力^[15-16],使材料具备很好的热稳定性,因此引起人们大量的关注和利用. 但是,在不含 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金中,常规 T6 处理得到的 Ω 相的数量非常有限,不能作为合金的主要析出强化相. 为了在不含 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金中析出更多的 Ω 相,可以采用预变形加时效的方法来促进 Ω 相的析出.

形变加时效的方法(又称形变热处理)不仅能够使材料获得加工硬化,而且后续时效释放形变应力的同时还能促进析出相快速弥散形核和生长,甚至可以改变析出相的结构和析出序列,因此形变热处理工艺能够在不损坏铝合金塑性的前提下提高强度,非常适用于实际的工业应用. 例如, Huang 等人采用冷轧 40%+175 °C 1 h 人工时效使低 Cu/Mg 比的 Al-4.45 Cu - 1.50 Mg - 0.54 Mn(质量分数)合金形成高密度细小弥散的 S \bar{c} 相及大量的位错胞结构,同时赋予材料高强度(601 MPa)和大的断后延伸率(12%)^[17]. Zhao 等人通过对低 Cu/Mg 比的 2024 合金进行不同变形量的冷轧然后人工时效的工艺,发现 2024 合金析出相发生了改变,由 S 相强化变为了 Ω 强化,并且力学性能得到了提高^[9]. 对高 Cu/Mg 比的 Al-5.0Cu-0.5Mg(质量分数)^[6]和 2519 合金^[5]进行少量的预变形然后人工时效,发现预变形加人工时效处理使合金由传统 T6 工艺获得的 θ' 系列析出强化转变成 θ' 和 Ω 相共同析出强化,同时合金强度也有一定的提高^[5-6]. 但是由于变形时引入了位错,并且晶粒也得到了不同程度的

细化,上述文献没有定量分析 Ω 相对强度的贡献. 综上所述,形变量较小的预变形处理能够促进高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金中 Ω 相的析出,同时提高合金的强度. 但是,目前为止没有相关文献研究报告大塑性变形对高 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg 合金时效析出行为的影响.

本文通过对不含 Ag 的高 Cu/Mg 比 Al-Cu-(Mg)合金进行不同压下量的冷轧,然后再进行 180 °C 人工时效(本文称这种预变形加时效的工艺为 P-T6 工艺),系统研究了预变形对合金力学性能和析出行为的影响. 研究发现 P-T6 工艺大幅提高了合金强度,且保持其延伸率仍然在工程应用范围之内. 微观结构表征发现含 Mg 的 Al-Cu-Mg 合金经 T6 处理形成的主要析出相为 θ' 相,而经过 P-T6 工艺处理后的主要析出强化相为 Ω 相和 θ' 相,并且 Ω 相的相对百分含量($N_{\Omega}/N_{(\Omega+\theta')}$)约为 30% ~ 75%. 不含 Mg 的 Al-Cu 合金经相同的 T6 或者 P-T6 处理后的主要析出相均为 θ' 相. 通过对比含 Mg 和不含 Mg 的合金的微观组织和性能的差异,半定量得出了 Ω 相对合金强度的贡献.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本实验采用含 Mg 和不含 Mg 的 A、B 两种合金,其成分如表 1 所示,两种合金为同一批金属型熔炼铸造所得,且均含有少量 Mn 等元素,后续实验将以 A 合金为主要研究对象,B 合金将作为对比合金来研究.

表 1 实验所用合金化学成分(质量分数/%)
Tab. 1 The chemical composition of the experimental alloys (mass fraction/%)

编号	Cu	Mg	Mn	Al
A	4.90	0.49	0.52	Bal.
B	5.08	—	0.1	Bal.

1.2 实验方法

将 A、B 合金铸锭同时进行 475 °C \times 24 h 均匀化处理,然后 450 °C \times 1.5 h 保温,由 20 mm 热轧至 5 mm,空冷后,将其冷轧成 2 mm 的板材,经 515 °C \times 1 h 固溶处理后,水淬. 一部分试样直接进行 180 °C 人工时效,称为 T6 工艺;另一部分水淬试样先进行室温下冷轧,再进行 180 °C 人工时效,此工艺简称为 P-T6 工艺. 冷轧试样厚度由原来的 2 mm 分别减少至 1.8 mm、1.6 mm、1.4 mm、1.2 mm、1 mm,其变形量(即冷轧压下量)分别为 10%、20%、30%、

40%、50%、60%。作为对比合金B合金,其P-T6工艺只选取50%冷轧变形量试样进行研究。

1.3 分析测试方法

采用HXD 1000T维氏硬度计,对试样进行显微硬度测试,所用载荷为4.9 N,加载时间为10 s,为保证实验数据准确,每个试样均取7个点进行测量,并取平均值。采用50 kN级MTS Landmark电液伺服疲劳试验机对试样进行静态拉伸测试,拉伸速度为2 mm/min,每种状态测试3个样品,取平均值,其中静态拉伸样品尺寸规格参考ASTM standard E517-00进行设计,样品长轴方向平行于轧制方向。利用Quanta200扫描电镜(SEM)及其电子背散射衍射(EBSD)附件观察样品的晶粒状态,EBS D样品经机械打磨后进行电解抛光,所用腐蚀液为体积比1:3的硝酸和甲醇溶液。采用JEOL-3010透射电镜和Tecnai-F20场发射透射电镜进行TEM观察,透射试样采用电解双喷减薄,电解液为体积比为1:3的硝酸、甲醇混合液,处理温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为清晰观测 Ω 相的直径(D)及厚度(t),TEM电子束入射方向平行基体 $[110]_{\text{Al}}$ 轴向。由于盘片状析出量在像平面的正交投影,此时能观测到 $1/2(2/4)$ 数量 Ω 相(惯性面为 $\{111\}_{\alpha}$)和 $1/3$ 数量 θ' 相(惯性面为 $\{001\}_{\alpha}$),像平面上观测到的两个方向的 Ω 相之间的二面角为 70.53° 或 109.47° , θ' 相位于不同位相下 Ω 相所成钝角的角平分线上。在 $[110]_{\text{Al}}$ 方向下, Ω 相和 θ' 相的形态和取向示意图如图1所示。

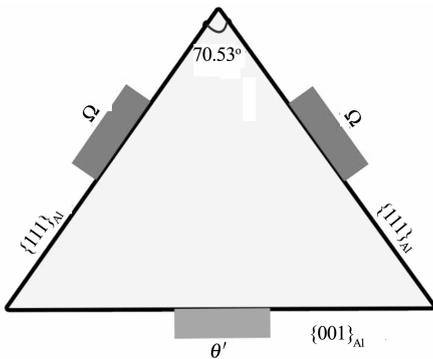


图1 电子束平行于 $[110]_{\text{Al}}$ 轴入射时

竖立的 Ω 和 θ' 析出相之间的取向关系示意图

Fig.1 The orientation relation between edge-on Ω and θ' precipitates in the view of $[110]_{\text{Al}}$ direction

2 结果与分析

2.1 时效硬化曲线与力学性能

图2分别为A、B合金经不同变形量轧制处理后,T6工艺及P-T6工艺下 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 人工时效的时效

硬化曲线。由图2(a)(b)可知:A合金的硬度曲线均存在三个阶段,即快速上升阶段、峰值平台阶段和硬度下降阶段;T6态对应峰值硬度及峰值响应时间分别为132 HV、10 h,经过预变形处理后,合金硬度明显提高,时效响应速度加快;随着预变形量从10%增加到50%,峰值硬度呈上升趋势,当预变形量继续从50%增加到60%时,峰值硬度有所下降,其中经50%预变形,后续时效过程中峰值硬度最高为170 HV。由图2(c)可知:A、B两种合金经T6工艺处理后,硬度变化曲线基本重合;经P-T6(50%)工艺处理后,在相同时效状态下,A合金硬度明显高于B合金。

为进一步研究形变时效工艺对A、B合金力学性能的影响,分别对不同轧制变形量峰值时效态试样进行拉伸性能测试,图3(a)为A合金不同轧制变形量的试样峰值时效状态下对应的工程应力-应变曲线。由图可知,合金强度变化趋势与合金硬度变化趋势基本一致,随着冷轧量从10%增加到50%,合金强度逐渐增加,延伸率逐渐下降,当预变形量继续从50%增加到60%时,强度下降,延伸率有所回升。图3(b)为B合金T6峰值及P-T6(50%)峰值时的工程应力-应变曲线,可以看出,经过轧制预变形的B合金峰值强度有所提高,延伸率略有下降。表2为A、B两种合金不同变形量的试样在时效峰值状态下的拉伸性能数据。其中A合金50%预变形试样的综合性能最优,屈服强度、抗拉强度、断后延伸率分别为570 MPa、539 MPa、6.0%。相比于未预变形峰值时效态(T6)试样,50%预变形试样的抗拉强度提高约25%;相比2014#T651、2024#T86商业合金^[18],50%预变形试样抗拉强度分别提高约19%、11%。

2.2 微观结构分析

2.2.1 EBSD表征

由于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效会使形变后的合金发生回复过程,即相当于低温退火处理。该处理温度不会使合金发生再结晶,不会使合金的晶粒大小产生明显变化,因此只以固溶态和固溶轧制态样品的反极图来分别代表T6与P-T6状态合金的晶粒组织。图4表示A、B合金固溶态及固溶轧制态试样的EBSD反极图。对比图4(a)和(c)可知,A、B合金固溶态试样晶粒均以等轴晶为主,且晶粒尺寸分布较为均匀,晶粒大小分别为 $13.8\text{ }\mu\text{m}$ 和 $36\text{ }\mu\text{m}$;经过50%的轧制变形后,如图4(b)和4(d)所示,合金组织中出现大量缺陷(黑点),晶粒沿轧制方面被明显拉长,部分晶粒出现破碎,小角度晶界比例增大。A、B合金晶粒平

均直径为 $9.9\ \mu\text{m}$ 和 $11.9\ \mu\text{m}$. 由此可以看出, 变形前后, A、B 合金的晶粒尺寸均发生了细化.

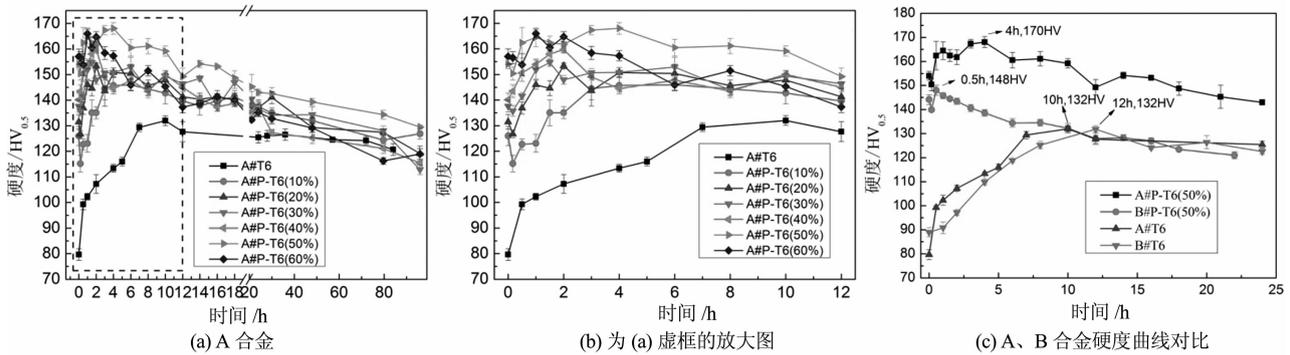


图 2 A、B 合金经不同预处理后 $180\ ^\circ\text{C}$ 时效的硬化曲线

Fig. 2 The age hardening curves of the investigated alloys aged at $180\ ^\circ\text{C}$ for different times with or without pre-strain

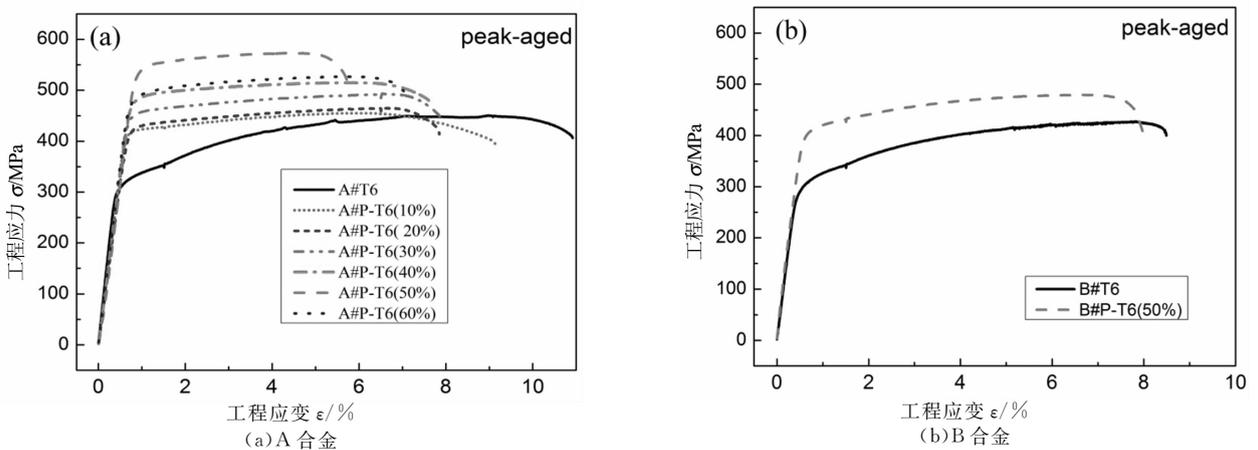


图 3 不同热处理工艺(T6, P-T6)峰值的工程应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile engineering stress - strain curves of peak-aged alloys subjected to various processing routes

表 2 合金不同热处理工艺下峰值的机械性能
Tab. 2 Mechanical properties of alloys at peak-aged states with different pre-treatment

热处理状态	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	延伸率 $\epsilon/\%$
A#T6	450	318	14
A#P-T6(10%)	455	421	13
A#P-T6(20%)	466	426	8.1
A#P-T6(30%)	494	453	7.9
A#P-T6(40%)	515	483	7.8
A#P-T6(50%)	570	539	6
A#P-T6(60%)	527	486	7.6
B#T6	432	308	8.4
B#P-T6(50%)	474	403	8.0

2.2.2 析出序列及位错密度

图 5 为 A 合金 T6 峰值状态时的 TEM 低倍明场像及高分辨图像. 未经预变形的 A 合金经 $180\ ^\circ\text{C}$ 人工时效处理后主要析出强化相为 θ' 相, 偶尔能观察到少量的 Ω 相及 S 相, 而且 Ω 相多在 T 相

($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) 附近异质形核生长.

A 合金经过 P-T6 工艺处理后的主要析出强化相为 Ω 相及 θ' 相. 图 6、图 7 分别为 A 合金经过不同 P-T6 工艺后峰值时效试样和时效 21 h 试样的 TEM 低倍明场像, 从图中可以看出, A 合金经预变形及后续时效处理后, 基体中产生大量细小弥散的析出相, 经高分辨 TEM 分析得出析出相为 Ω 相及 θ' 相. 由于 Ω 相和 θ' 相的惯习面不同, 沿 $[110]_{\text{Al}}$ 方向观察时, 他们的形貌存在明显的差异(如图 1 所示), 因此可以轻易地从低倍形貌图中分辨出 Ω 相和 θ' 相. 对比图 5、图 6 和图 7 可以得出, A 合金经 P-T6 工艺处理后, 析出相的数量和密度明显增多、尺寸明显减少, 更重要的是其主要析出相由 θ' 相演变成 Ω 相和 θ' 相, 在某些样品中 Ω 相的数量超过了 θ' 相.

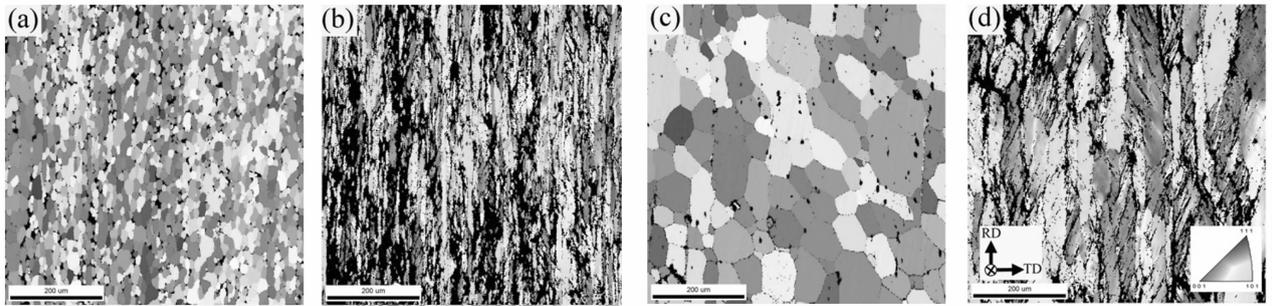


图 4 试样轧制前后的 EBSD 反极图: (a) A 合金固溶态; (b) A 合金固溶+预变形 50% 冷轧态
(c) B 合金固溶态; (d) B 合金固溶+预变形 50% 冷轧态

Fig. 4 EBSD inverse pole images of samples before and after cold-rolling. (a) alloy A with solution treatment; (b) alloy A after 50% cold-rolling; (c) alloy B with solution treatment; (d) alloy B after 50% cold-rolling

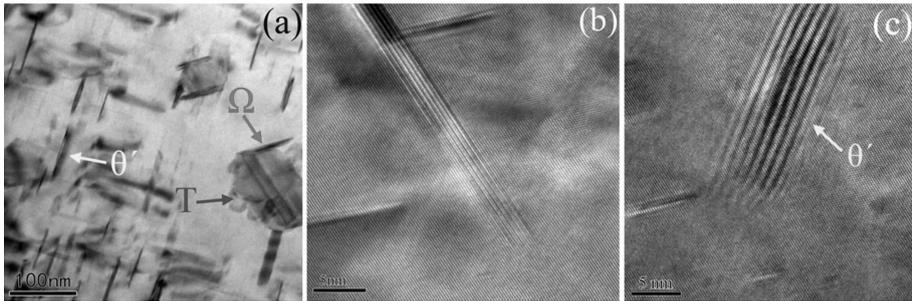


图 5 A 合金 T6 峰值状态下的微观组织. (a) TEM 明场像; (b) 偶尔观察到的 Ω 相高分辨 TEM 像;
(c) θ' 相的高分辨图像, 观察方向沿基体 $[110]_{Al}$

Fig. 5 Microstructure of A alloys after peak-ageing in T6 condition. (a) TEM bright field image ; (b) High-resolution TEM image of Ω phase observed occasionally; (c) High-resolution TEM image of θ' phase, viewed along the $[110]_{Al}$ direction

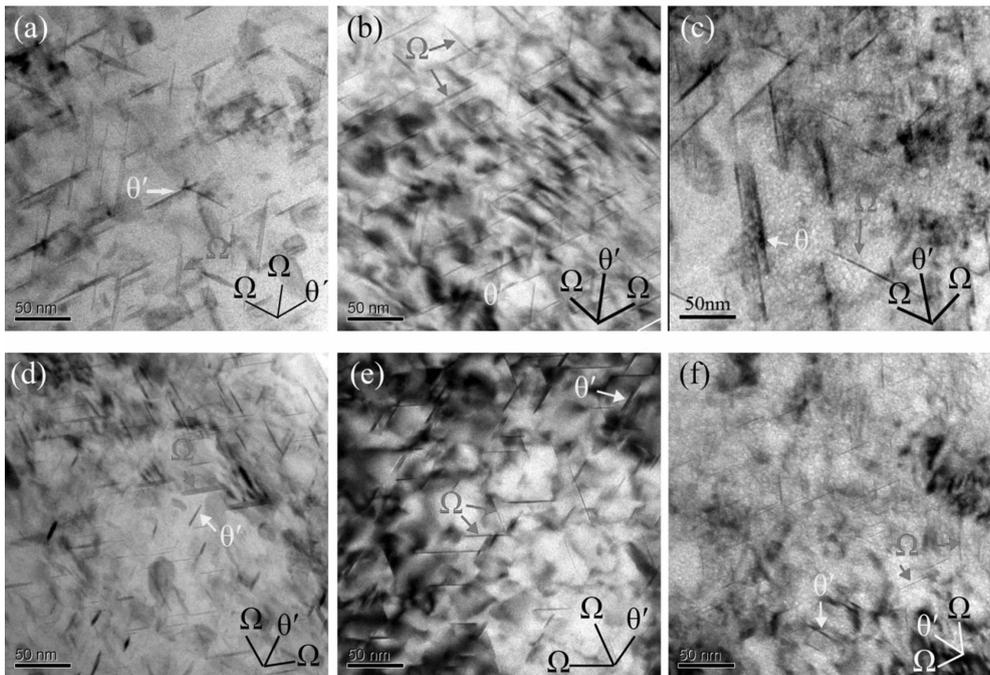


图 6 A 合金 P-T6 工艺峰值状态下低倍 TEM 图像(沿基体 $[110]_{Al}$ 方向观察): (a) P-T6(10%)-180 °C/4 h,
(b) P-T6(20%)-180 °C/2 h, (c) P-T6(30%)-180 °C/1.5 h, (d) P-T6(40%)-180 °C/2 h,
(e) P-T6(50%)-180 °C/4 h, (f) P-T6(60%)-180 °C/1 h

Fig. 6 TEM images of the microstructures observed in the A alloys at peak-aged states subjected to different treatments: (a) P-T6(10%)-180 °C/4 h, (b) P-T6(20%)-180 °C/2 h, (c) P-T6(30%)-180 °C/1.5 h, (d) P-T6(40%)-180 °C/2 h, (e) P-T6(50%)-180 °C/4 h, (f) P-T6(60%)-180 °C/1 h; viewed along the $[110]_{Al}$ direction

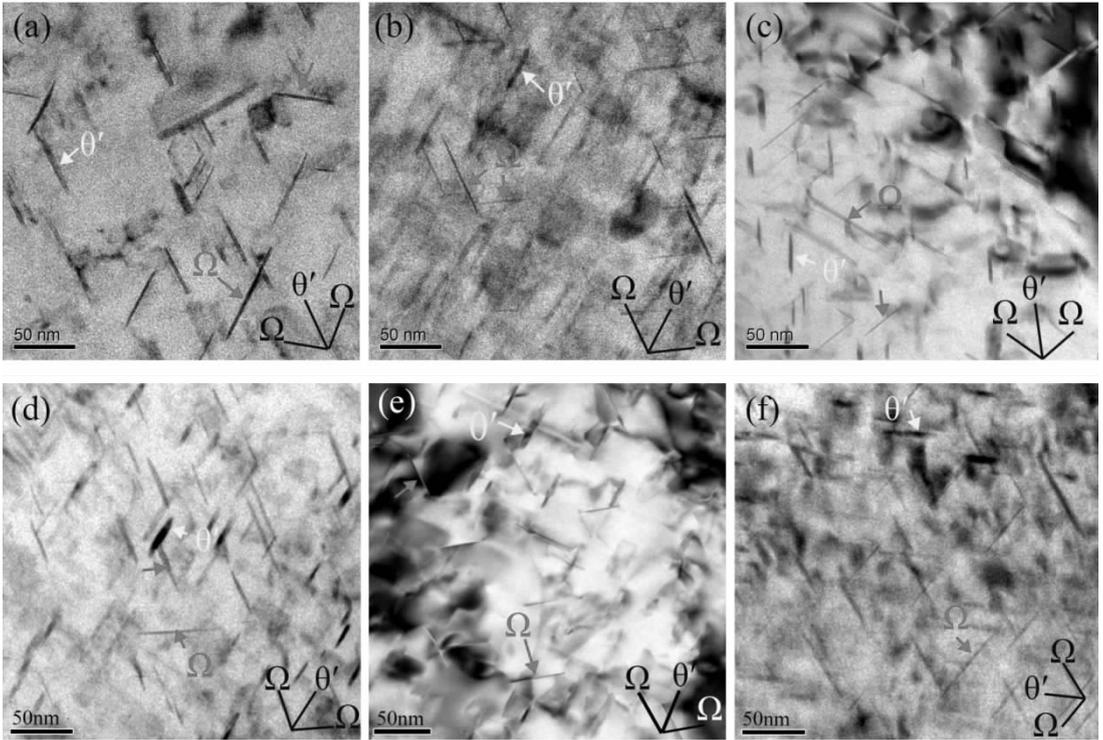


图7 A合金P-T6工艺时效21h的低倍TEM图像(沿基体 $[110]_{Al}$ 方向观察):(a)P-T6(10%), (b) P-T6(20%), (c) P-T6(30%), (d) P-T6(40%), (e) P-T6(50%), (f) P-T6(60%)

Fig.7 TEM images of the microstructures observed in the A alloys aged for 21h at 180 °C subjected to different treatments: (a) P-T6(10%), (b) P-T6(20%), (c) P-T6(30%), (d) P-T6(40%), (e) P-T6(50%), (f) P-T6(60%); viewed along the $[110]_{Al}$ direction

2.2.3 析出相数量及尺寸

对A合金不同工艺的P-T6试样和T6试样中的析出相类型、尺寸、径厚比及 Ω 相的相对数量进行相关统计,统计数据如图8和表3所示. A合金所有P-T6试样中 Ω 相的统计平均直径大于 θ' 相,且 Ω 相数量占所有析出相总和的30%以上,有时 Ω 相的相对百分含量 $N_{\Omega}/N_{(\Omega+\theta')}$ 达到75%. 峰值时效状态下,变形量较小时(10%),析出相尺寸整体较大, Ω 相的相对含量较低(31%);而变形量较大时(50%、60%),析出相尺寸较小, Ω 相的相对数量大幅增加($>50\%$). 时效时间延长到21h时,析出相的直径普遍增大. 分别对A合金P6、P-T6不同热处理状态的时效析出相径厚比进行统计,发现在峰值状态下,A合金T6峰值时效试样的 θ' 相的平均径厚比约为13.9,大于所有观察过的P-T6试样中 θ' 相的径厚比. A合金P-T6峰值时效试样中 Ω 相的径厚比在20~32范围变化,远大于 θ' 相的径厚比. 当时效时间为21h时(即过时效状态时),A合金P-T6试样中析出相 θ' 相及 Ω 相的径厚比均略有减小. 图9表示A合金不同预变形量峰值时效试样中 θ' 相和 Ω 相的高分辨TEM图像,发现 Ω 相平均厚度明显小于 θ' 相,而且预变形不同的同一时效阶段

P-T6试样中的 Ω 相和 θ' 相的平均厚度相似,经统计后得出峰值时效阶段, Ω 相和 θ' 相的平均厚度分别约为1.5nm和3.9nm;过时效阶段(21h), Ω 相和 θ' 相的平均厚度分别约为2.4nm和6.8nm.

图10表示B合金50%预变形P-T6峰值时效样品的TEM图像,B合金经过P-T6(50%)工艺处理后,主要析出相仍然为 θ' 相,未出现 Ω 相. 采用TEM对B合金中 θ' 相进行观察和统计,得出B合金T6和P-T6峰值时效试样中的 θ' 相的平均径厚比分别为13.2和7.9. 尽管B合金经预变形再时效的样品中的 θ' 相径厚比有所降低但数量密度却大幅增加了. B合金为不含Mg的Al-Cu合金(如表1所示),根据文献[12]报道,Mg元素的存在是 Ω 相析出的必要条件,本文研究结果与此规律相符. 综合分析A、B合金硬度曲线(图2(a))和析出相类型可以得出:经T6工艺处理后,A、B两种合金的硬度变化曲线基本重合,原因为两种合金主要析出相均为 θ' 相,此外,两合金中元素含量大致相同,析出相总体积分数相差不大;经P-T6(50%)工艺处理后,在相同时效状态下,A合金硬度明显高于B合金,A合金硬度达到峰值后存在一个明显的峰值平台,而B合金硬度达到峰值后迅速下降. 原因在于,两种合金

中位错密度、析出相总量基本相同,但 A 合金经过预变形处理后,时效析出序列发生改变,形成大量 Ω 相, Ω 相不易粗化,所以导致 A 合金的峰值硬度均

高于 B 合金,因此 Ω 相的大量析出是 A 合金形变时效过程中强度提升的主要原因。

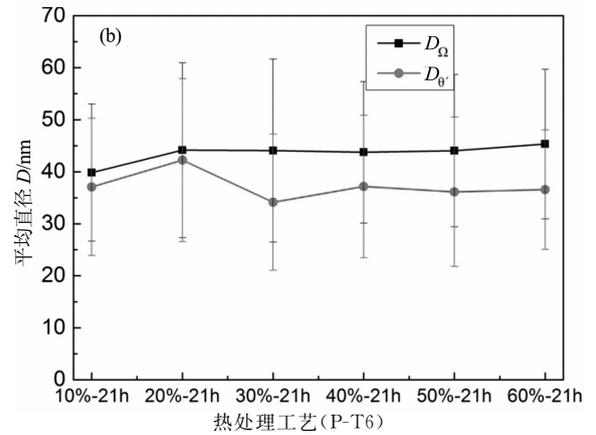
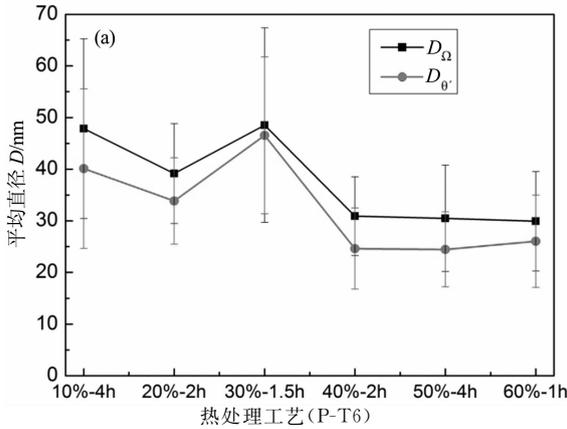


图 8 A 合金不同预变形量和时效时间的 P-T6 试样中主要析出相平均直径 D ;

(a)P-T6 工艺峰值状态;(b)P-T6 工艺下均时效 21 h

Fig. 8 Average diameter (D) of precipitates in P-T6 samples of A alloys at peak-aged state (a) and aged for 21h at 180 °C (b), respectively

表 3 A、B 合金不同预处理、不同时效时间试样中析出相的径厚比及 Ω 相的相对百分含量
Tab. 3 The aspect ratio of precipitates and relative content of Ω phase in samples of alloy A and B with different pre-treatment and different ageing time

热处理状态	θ' 相径厚比	Ω 相径厚比	Ω 相的相对百分含量 ($N_{\Omega}/N_{(\Omega+\theta')} \times 100\%$)
A # T6 (peak-aged)	13.9 ± 5.5	—	—
A # P-T6-10% (peak-aged)	10.3 ± 4.0	31.9 ± 11.6	32
A # P-T6-20% (peak-aged)	8.7 ± 2.2	26.1 ± 6.4	67
A # P-T6-30% (peak-aged)	12.0 ± 3.9	32.4 ± 12.6	44
A # P-T6-40% (peak-aged)	6.3 ± 2.0	20.6 ± 5.1	49
A # P-T6-50% (peak-aged)	6.3 ± 1.9	20.3 ± 6.9	59
A # P-T6-60% (peak-aged)	6.7 ± 2.3	20.0 ± 6.4	75
A # T6 (21h)	8.2 ± 3.2	—	—
A # P-T6-10% (21h)	5.5 ± 1.9	16.6 ± 5.5	31
A # P-T6-20% (21h)	6.2 ± 2.3	18.4 ± 7.0	47
A # P-T6-30% (21h)	5.0 ± 1.9	18.4 ± 7.3	67
A # P-T6-40% (21h)	5.5 ± 2.0	18.2 ± 5.7	50
A # P-T6-50% (21h)	5.3 ± 2.1	18.4 ± 6.1	47
A # P-T6-60% (21h)	5.4 ± 1.7	18.9 ± 6.0	46
B # T6 (peak-aged)	13.2 ± 4.6	—	—
B # P-T6-50% (peak-aged)	7.9 ± 2.1	—	—

综上所述可知,未经预变形处理的 A 合金 T6 试样强度相对较低,其主要析出相为 θ' 相. A 合金经预变形处理后,P-T6 试样的强度明显提升,析出相类型也发生了改变,由 θ' 相强化转变为 Ω 相、 θ' 相共同强化,且 Ω 相直径略大于 θ' 相,径厚比远大于 θ' 相.除了预变形量较少(10%)P-T6 试样,其他试样在峰值时效状态时 Ω 相数量几乎与 θ' 相的数量相当,甚至多于 θ' 相的数量,因此径厚比大、数量多的 Ω 相为 A 合金 P-T6 状态的时效强化的主要贡献者。

由硬度曲线、强度数据可知,预变形量不高于 50%时,随变形量的增大,试样时效峰值硬度、强度逐渐增大,且当 50%预变形时时效硬度和强度达到最大.但是当预变形为 60%时,时效峰值硬度、强度反而开始下降.原因在于,预变性试样在 180 °C 时效过程发生两种动态变化,即析出硬化过程以及位错密度降低(回复)的软化过程.预形变量越大,位错密度越大,在时效过程中析出相的形核密度越大,材料硬度和强度越大.另一方面,位错密度增加会增加形

变组织在时效过程中回复再结晶的驱动力,当预形变量增大到某个临界值时就有可能促使合金在 180

°C时效时发生回复现象,使变形组织的硬度和强度下降.

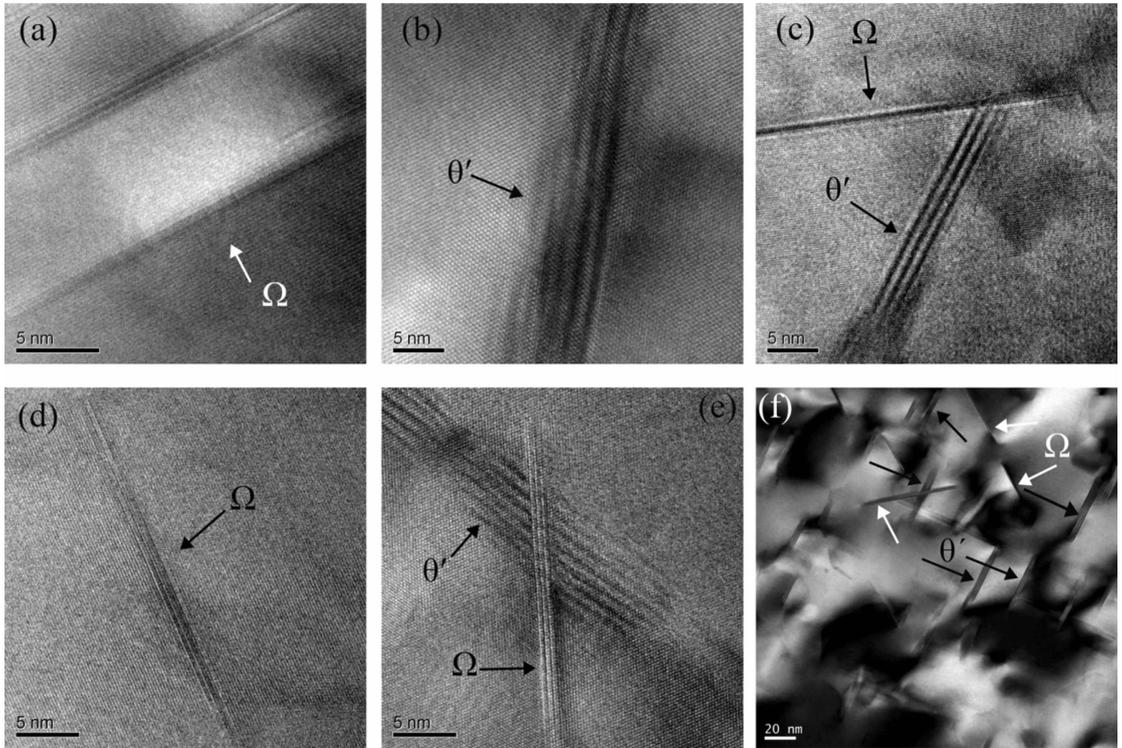


图9 A合金不同预变形量P-T6峰值时效试样中 θ' 和 Ω 析出相的高分辨TEM图像(沿 $[110]_{Al}$ 观察): (a)(b)20%; (c)(d)40%; (e)(f)50%

Fig. 9 HRTEM images of P-T6 peak-aged samples of A alloy with different pre-deformation in the view of the $[110]_{Al}$ axis: (a)(b) 20%; (c)(d) 40%; (e)(f) 50%

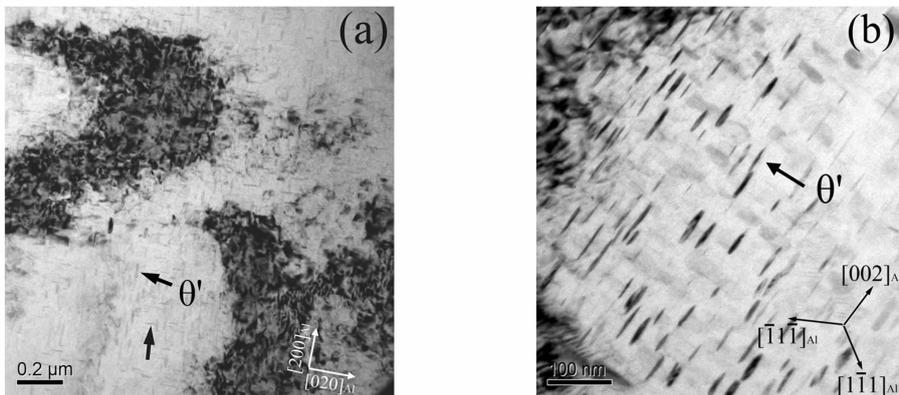


图10 B合金预变形50%的P-T6峰值时效试样的TEM明场像,电子束方向分别为:(a) $[100]_{Al}$; (b) $[110]_{Al}$
Fig. 10 TEM images of the P-T6 peak-aged samples of B alloy with 50% pre-formation, viewed along the $[100]_{Al}$ direction (a) and $[110]_{Al}$ direction (b)

2.2.4 Ω 析出相对合金强度贡献估计

对于本文实验所用铝合金,主要的强化来源有四种,分别为固溶强化、细晶强化、位错强化及析出强化,用公式可以表达为:

$$\Delta\sigma_{YS} = \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{HP} + \Delta\sigma_d + \Delta\sigma_{ppt} \quad (1)$$

其中, $\Delta\sigma_{YS}$ 为材料的屈服强度, $\Delta\sigma_{ss}$ 、 $\Delta\sigma_{HP}$ 、 $\Delta\sigma_d$ 、 $\Delta\sigma_{ppt}$ 分别为固溶强化、细晶强化、位错强化和析出相强化的强度增量.

对于本文实验合金而言,起主要固溶强化作用的Cu原子在A、B合金中含量相似,尽管A合金含

有 Mg 原子,但 Mg 原子半径与 Al 原子相近,且含量较低,Mg 原子的固溶强化作用可暂忽略不计,因此,两合金固溶强化作用相似。

细晶强化可用 Hall-Petch^[19] 公式表示:

$$\Delta\sigma_{\text{HP}} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2)$$

其中 k 对于铝合金约为 $0.12 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, d 为晶粒直径。对于 A 合金变形前后晶界对强度的贡献分别为 32 MPa、38 MPa, B 合金变形前后晶界对强度的贡献分别约为 20 MPa、35 MPa。

位错(dislocation)强化与位错密度 ρ 紧密相关,可用公式^[21]表示为:

$$\Delta\sigma_{\text{d}} = M\alpha Gb\rho^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中, $M=3.06$, $\alpha=0.2$, G 为剪切模量, b 为伯格矢量, ρ 为位错密度。位错密度与形变量密切相关,对于本文所用 A、B 合金,形变量均为 50% 时,可以认为位错密度近似相同,位错强化对屈服强度的贡献也基本相同。

对于 A、B 合金,提供主要析出相组成部分的 Cu 原子含量相同,热处理工艺一致,因此我们可以合理地推测,两种合金析出相体积分数基本相近。对于盘片状的析出强化相,如 θ' 相、 Ω 相,在体积分数相似的情况下,析出相的强化效果与径厚比大小正相关,详细的公式推导过程可见文献[22],可以简单表达为: $\sigma_{\text{ppt}} = f(d_{\text{m}}/t)$, 其中, d_{m} 为测量出的析出相直径, t 为析出相厚度。

由表 3 可知, A、B 合金在 T6 状态主要析出相均为 θ' 相,径厚比分别约为 13.9、13.2, A 合金略高于 B 合金,从细晶强化的角度讨论, A 合金(32 MPa)高出 B 合金(20 MPa)约 12 MPa,因此可以推测,在 T6 峰值状态, A 合金的屈服强度(318 MPa)略高于 B 合金(308 MPa)的原因来源于 A 合金细晶强化,而析出相对合金的强度贡献是相似的。

经过相同的 P-T6(50%)工艺后,在峰值时效状态下, A、B 合金的屈服强度分别提高了 221 MPa、95 MPa。屈服强度的提高来源于细晶强化、位错强化和析出强化。由变形前后的晶粒反极图及相应的晶粒尺寸可以看出, A 合金的晶粒尺寸由 $13.8 \mu\text{m}$ 减小至 $9.9 \mu\text{m}$, B 合金的晶粒尺寸由 $36 \mu\text{m}$ 减小至 $11.9 \mu\text{m}$, A、B 合金变形前后晶粒细化所带来的强度增量分别约为 6 MPa、15 MPa,相差约 10 MPa。位错的密度正比于形变量,因此,在形变量相同的情况下,位错强化对 A、B 合金强度的贡献大致相同。那么, P-T6 工艺相对于 T6 工艺, A 合金比 B 合金

的屈服强度增量大的主要原因是 A 合金析出了径厚比大的 Ω 相。从表 3 可知, B 合金 P-T6(50%)峰值时效析出相全部为 θ' 相, θ' 相平均径厚比为 7.9。A 合金 P-T6(50%)峰值时效析出相中 θ' 相占 41%, Ω 相占 59%, 其中 θ' 相平均径厚比为 6.3, Ω 相平均径厚比为 20.3。假设 A、B 合金 P-T6(50%)峰值时效析出相总体积分数相似,因为他们的 θ' 相平均径厚比相差不大,因此又假设单位体积的 θ' 相对强度的贡献相似,根据方程(1),则 A、B 合金强度增量的差异为:

$$221 - 95 = (6 + \Delta\sigma_{\text{ppt}})_{\text{A}} - (15 + \Delta\sigma_{\text{ppt}})_{\text{B}}$$

设 A、B 合金 P-T6(50%)峰值时效析出相总体积分数为 f , 则,

$$135 = f_{\text{A}} \times (\Delta\sigma_{\theta'} \times 41\% + \Delta\sigma_{\Omega} \times 59\%) - f_{\text{B}} \times \Delta\sigma_{\theta'}$$

其中, $\Delta\sigma_{\theta'}$ 、 $\Delta\sigma_{\Omega}$ 分别指单位体积 Ω 相和 θ' 相对强度的贡献。根据合金的成分,可以推算出 A、B 合金中析出相的体积分数 f 的最大值均约为 6%^[22-23]。假设 A、B 合金 P-T6 峰值时效析出相的体积分数相同,则 Ω 相比 θ' 相的析出强化多出来的增量为:

$$(\Delta\sigma_{\Omega} - \Delta\sigma_{\theta'})f = 229 \text{ (MPa)}$$

因为 $f \leq 6\%$, 所以 $\Delta\sigma_{\Omega} - \Delta\sigma_{\theta'} \geq 3814 \text{ (MPa)}$, 也就是说, Ω 析出相每取代一个百分比的 θ' 相,其屈服强度至少可增加 38.14 MPa,因此在 Al-CuMg 合金中 Ω 析出相比 θ' 析出相具有更好的析出强化效果,值得在 AlCuMg 合金中大力推广。

3 结 论

本文采用显微硬度测试、拉伸实验、SEM、EBSD、TEM 等检测手段研究了不同预变形对高 Cu/Mg 比的 Al-4.9Cu-0.49Mg(质量分数%)合金力学性能及微观结构的影响,为了了解形变时效析出强化的机理,对比研究了不含 Mg 的 Al-5.0Cu(质量分数%)合金相同工艺的试样的微观组织和性能,得出以下结论:

1) 含 Mg 合金经预变形加 180 °C 人工时效(P-T6)工艺处理后,合金强度得以大幅提升,其中预变形 50%+180 °C/4 h 工艺处理后,合金强度达到最高值, σ_{b} 、 $\sigma_{0.2}$ 及 $\delta\%$ 分别为 570 MPa、539 MPa、6%,相较于传统 T6 态峰值强度, $\sigma_{0.2}$ 提升约 69%,且延伸率仍然在工程应用范围之内。

2) 含 Mg 和不含 Mg 的合金的 T6 时效峰值硬

度基本相同,时效硬化规律也相似.但是预变形使两合金的 P-T6 时效硬化出现了大的差异,主要表现为不含 Mg 合金的 P-T6 工艺使过时效时间提前,硬度下降速度较快;含 Mg 合金的 P-T6 工艺的硬度和强度大幅提高,且峰值后硬度不容易下降.

3) 含 Mg 和不含 Mg 的合金的 T6 工艺主要析出相均为 θ' 相,不含 Mg 的合金的 P-T6 工艺主要析出相仍然为 θ' 相,而含 Mg 的合金的 P-T6 工艺主要析出相均为 Ω 相和 θ' 相,预变形使含 Mg 合金的时效析出相发生了改变.

4) 惯习面为 $\{111\}_{Al}$ 的盘片状 Ω 相的径厚比大于 θ' 相,其强化效果远大于 θ' 相,对 50% 预变形试样而言,峰值时效析出的单位体积 Ω 相对强度的贡献比单位体积的 θ' 相高出 38.14 MPa.

参考文献

- [1] WILLIAMS J C, STARKE J E. Progress in structural materials for aerospace systems[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5775–99.
- [2] PANTELAKIS S G, ALEXOPOULOS N D. Assessment of the ability of conventional and advanced wrought aluminum alloys for mechanical performance in light-weight applications [J]. *Materials & Design*, 2008, 29(1):80–91.
- [3] WANG S C, STARINK M J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys [J]. *International Materials Reviews*, 2005, 50(4): 193–215.
- [4] GAZIZOV M, KAIBYSHEV R. Effect of pre-straining on the aging behavior and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 625(14): 119–130.
- [5] ÜNLÜ N, GABLE B M, SHIFLET G J, *et al.* The effect of cold work on the precipitation of Ω and θ' , in a ternary Al-Cu-Mg alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(12):2757–2769.
- [6] GARG A, CHANG Y C, HOWE J M. Precipitation of the Ω phase in an Al-4.0Cu-0.5Mg alloy[J]. *Scripta Metallurgica Et Materialia*, 1990, 24(4):677–680.
- [7] WINKELMAN G B, RAVIPRASAD K, MUDDLE B C. Stimulation of the Ω phase in an Al-1.1 at. % Cu-0.5 at. % Mg alloy by a duplex ageing treatment involving initial natural ageing[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2005, 85(4):193–201.
- [8] WANG L M, FLOWER H M, LINDLEY T C. Precipitation of the Ω phase in 2024 and 2124 aluminum alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(4):391–396.
- [9] ZHAO Y L, YANG Z Q, ZHANG Z, *et al.* Double-peak age strengthening of cold-worked 2024 aluminum alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5):1624–1638.
- [10] ZUIKO I S, GAZIZOV M R, KAIBYSHEV R O. Effect of thermomechanical treatment on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of Al-Cu-Mn-Mg-Zr alloy[J]. *Physics of Metals & Metallography*, 2016, 117(9): 906–919.
- [11] HONO K, SANO N, BABU S S, *et al.* Atom probe study of the precipitation process in Al-Cu-Mg-Ag alloys [J]. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1993, 41(3):829–838.
- [12] AULD J H. Structure of metastable precipitate in some Al-Cu-Mg-Ag alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 1986, 2: 784–787.
- [13] SCOTT V D, KERRY S, TRUMPER R L. Nucleation and growth of precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3(10):827–835.
- [14] KNOWLES K M, STOBBS W M. The structure of $\{111\}$ age-hardening precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1988, 44(3):207–227.
- [15] GARG A, HOWE J M. Convergent-beam electron diffraction analysis of the Ω phase in an Al-4.0 Cu-0.5 Mg-0.5 Ag alloy [J]. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 1991, 39(8):1939–1946.
- [16] HUTCHINSON C R, FAN X, PENNYCOOK S J, *et al.* 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.
- [17] HUANG Y J, CHEN Z G, ZHENG Z Q. A conventional thermo-mechanical process of Al-Cu-Mg alloy for increasing ductility while maintaining high strength[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(5):382–385.
- [18] 王祝堂. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 2000.
WANG Z T. Aluminum alloy and its processing manual[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2000. (In Chinese)
- [19] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: II characteristics of the Lüders deformation[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 2002, 64(9):742.
- [20] MASUMURA R A, HAZZLEDINE P M, PANDE C S. Yield stress of fine grained materials[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(13):4527–4534.
- [21] TAYLOR J W. Dislocation dynamics and dynamic yielding [J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(10):3146–3150.
- [22] TEIXEIRA D C, CRAM D G, BOURGEOIS L, *et al.* On the strengthening response of aluminum alloys containing shear-resistant plate-shaped precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(20):6109–6122.
- [23] ZHAO X Q, SHI M J, CHEN J H, *et al.* A facile electron microscopy method for measuring precipitate volume fractions in AlCuMg alloys[J]. *Materials Characterization*, 2012, 69: 31–36.