

Mg元素含量对Al-Cu-Mn合金时效析出相组成及力学性能的影响

张 晗¹, 郝启堂¹, 薛彦庆², 余文涛³

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 新疆众和股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830013)

(3. 西安文理学院 陕西省表面工程与再制造重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用重力铸造技术制备了Al-5Cu-0.7Mn-xMg (x=0, 0.15, 0.35, 0.55, 0.75, wt%)合金, 通过显微硬度测试、拉伸试验、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)等实验手段, 研究了Mg元素的添加对Al-Cu-Mn合金力学性能及微观组织的影响, 并讨论了时效强化相析出行为的演变规律, 揭示了屈服强度与时效析出相之间的联系。结果表明, Mg元素加入后, Al-Cu-Mn-Mg合金的时效析出相由 θ'' 相(Al_3Cu)逐渐转变为 θ' 相(Al_2Cu), 同时还出现了S相(Al_2CuMg)和 σ 相($Al_3Cu_6Mg_2$)。相较于只存在 θ'' 相的0% Mg合金, 含Mg合金中的析出相种类增多, 显著提高了合金的强度。当Mg含量为0.55%时, 合金取得优异的力学性能, 屈服强度、抗拉强度和延伸率分别达到348 MPa、496 MPa和14.1%。基于对析出相强化贡献的定量统计, 0.55% Mg合金所含析出相相对屈服强度的强化贡献为251.7 MPa, 远高于0% Mg合金(147.5 MPa), 表明添加适量的Mg元素对Al-Cu-Mn合金综合力学性能的提高具有积极作用。

关键词: Al-5Cu-0.7Mn-xMg合金; Mg含量; 时效析出相; 强化机制

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)06-1489-11

1 引言

Al-Cu-Mn系合金具有优异的比强度、可成形性和热稳定性等特点, 广泛应用于交通运输, 武器装备和航空航天等领域, 特别是关键结构件的制造, 如机翼外壳、机身舱壁、发动机缸体等^[1-3]。通常, 具备优异热稳定性的铝合金含有大量的Cu元素(4wt%~6wt%)和少量的Mn元素(0.3wt%~1.0wt%), 这类合金在凝固阶段形成 θ 相(Al_2Cu)和T相($Al_{20}Cu_2Mn_3$)共晶组织, 稳定存在于晶界上。经过热处理后, 共晶 θ 相溶解而T相几乎不溶解, 并且在基体中析出高密度的板状 T_{Mn} 相($Al_{20}Cu_2Mn_3$)、针状 θ'' 相(Al_3Cu)和 θ' 相(Al_2Cu), 合金的强化机制以析出相强化为主, 其力学性能受到析出相和位错之间相互作用的影响^[4-6]。因此, 控制主要强化相的尺寸、数量密度和分布, 是开发满足各种工程应用的先进Al-Cu-Mn合金的有效途径。

近年来国内外学者在Al-Cu-Mn合金的结构设计和性能调控等方面做了一系列的研究, 为满足Al-Cu-Mn合金的多元化应用, 通常从微合金化和工艺改性两方面来提高Al-Cu-Mn合金的使用性能。微合金化是改善材料

综合力学性能的有效策略之一, 通过影响合金的亚微米/纳米级强化相的析出行为, 提高合金的力学性能。Mondol等^[7]向2219(Al-Cu-Mn)合金中协同加入少量的Sc和Zr元素, 发现在基体中形成了稳定的 $Al_3(Sc, Zr)$ 相, 可以作为 θ'' 和 θ' 相的异质形核质点, 促进这两种相的高密度析出, 使合金在保持良好延伸率(5%)的同时, 屈服强度高达456 MPa。Zhu等^[8]向Al-Cu-Mn合金中加入适量的Ni元素, 发现析出的富Ni金属间化合物在晶界处大量富集, 消耗游离的Cu原子, 抑制了 θ' 相的析出, 导致合金的室温强度有所降低, 但却提高了合金的高温强度。Lin等^[9]在Al-6.5Cu-0.6Mn合金中添加Si元素, 促进了基体中纳米尺度的 θ' 相和 α -Fe相的形成。此外, 提高Si含量还可以促进 α -Fe相向 β -Fe相的转变, 在很大程度上细化了析出相。Meng等^[10]研究发现, 向Al-5.0Cu-0.4Mn合金中添加一定量的V元素, 一方面会加速 θ' 相的析出, 促进 θ' 相的大量析出; 另一方面, V的加入能延缓 T_{Mn} 相的形成。当加入0.25wt%的V时, 合金的屈服强度和抗拉强度分别为330和421 MPa, 延伸率为18%。此外, 添加稀土元素也是研究热点之一, 有学者对比了稀土元素对Al-Cu-Mn合金的影响, 发现以Sm、La等为代表的稀土元

收稿日期: 2024-06-08

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-YBMS-398)

作者简介: 张 晗, 女, 1999年生, 博士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: laraine0222@163.com

素可以降低活化能,促进 θ 相的析出,从而提高合金的室温力学性能^[11-12],而以Ce等为代表的稀土元素则会抑制 T_{Mn} 相的形成,并增加合金的热裂敏感性,恶化合金的综合使用性能^[13-14]。

作为时效硬化型铝合金,Al-Cu-Mn合金具备优异的耐高温性能,但受制于大尺寸的微米级金属间化合物(共晶T相和板状 T_{Mn} 相)的存在,其室温性能不够突出。微合金化作为强化铝合金综合力学性能的重要手段,不仅影响着合金的晶粒尺寸及基体中溶质原子的过饱和程度,还影响着析出相的种类和演变规律。Mg、Si和Ag等元素在 α -Al基体中的扩散速率快,在时效处理过程中可以形成尺寸小且弥散分布的析出相,如 β 相(Mg_2Si)、S相(Al_2CuMg)、 Ω 相(Al_2Cu)和 σ 相($Al_3Cu_6Mg_2$)等,对基体产生显著的时效硬化效应,有助于合金强度的大幅提升。因此,微合金化作为一种重要的强化手段,已被广泛应用于Al-Cu系合金^[15-17]。

Mg元素对Al-Cu系合金力学性能及微观组织有显著的影响,目前针对此类合金的研究多集中在以2014和2024合金为代表的低Cu/Mg合金中,而在高Cu/Mg合金中的研究较少。因此,本实验向Al-Cu-Mn合金中加入微量Mg元素,形成高Cu/Mg的Al-Cu-Mn-Mg合金,通过对合金进行定量表征和定性分析,系统研究Mg元素对Al-Cu-Mn合金微观组织及力学性能的影响,旨在确定适宜的Mg元素含量,提升合金的室温力学性能,为工业生产提供技术支撑,以期成功制备出高性能的Al-Cu-Mn-Mg合金。

2 实验

实验所用合金的成分为Al-5Cu-0.7Mn-xMg($x=0, 0.15, 0.35, 0.55, 0.75, \text{wt}\%$)。原材料为高纯铝(99.99%)、Al-50%Cu中间合金、Al-10%Mn中间合金和Al-10%Mg中间合金。采用石墨坩埚对原材料进行熔炼,整个过程在SG2-7.5-10型井式电阻炉中完成。首先,将高纯铝、Al-50%Cu中间合金和Al-10%Mn中间合金加热至750℃保温至完全熔化,随后将熔体冷却至690℃,加入Al-10%Mg中间合金并搅拌10 min,确保完全熔化后,再将熔体温度升高至730℃,使用精炼剂(0.5% C_2Cl_6)净化熔体10 min,之后降温至710℃,静置15 min后在预热好的铸铁模具中进行浇注,得到20 mm厚的铸锭,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP 7600)测得合金的实际化学成分如表1所示。

使用电火花线切割制备8 mm×8 mm×8 mm的正方形试样,并按照GB/T 228-2010标准加工出标距为12.5 mm,宽度为4 mm,初始厚度为3 mm的标准拉伸试样,以备后续实验。对加工好的试样进行热处理,其中固溶工艺为525℃/12 h,之后在室温下水淬,随即在175℃进行人工时效处理。采用404SXV显微硬度计对不同状

表1 合金的实际化学成分

Table 1 Actual chemical composition of investigated alloys (wt%)

Alloy	Cu	Mn	Mg	Al
1#	4.88	0.67	-	Bal.
2#	4.96	0.66	0.13	Bal.
3#	4.92	0.67	0.32	Bal.
4#	4.85	0.64	0.51	Bal.
5#	4.89	0.65	0.72	Bal.

态下的每组合金进行维氏硬度测量,加载载荷为1.96 N,加载时间为15 s,取10组数据的平均值作为最终结果。在Instron 3382型电子万能材料试验机上进行室温拉伸试验,拉伸速率为 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,每组合金试样的最终力学性能结果为3次测量结果的平均值。用于微观组织观察的试样经机械研磨至约50 μm ,借助MTP-1A电解双喷减薄器,在75% $\text{CH}_3\text{OH}+25\% \text{HNO}_3$ 溶液中制备出 $\phi 3 \text{ mm}$ 的薄片,借助FEI Talos F200X场发射高分辨透射电子显微镜对试样进行微观形貌观察和组成相分析,加速电压为200 kV。

3 结果与分析

3.1 力学性能

图1为不同Mg含量合金在175℃下的时效硬化曲线。可以看出经固溶处理后,5组合金的初始硬度均较低,约为125 HV,随时效时间的延长,每组合金的硬度曲线先迅速上升,之后缓慢下降。随着Mg含量升高,合金的时效响应速率加快,在更短的时间内到达硬度峰值,说明Mg含量与时效响应速率正相关。0% Mg、0.15% Mg、0.35% Mg、0.55% Mg和0.75% Mg合金分别在15 h、12 h、9 h、6 h和4 h达到硬度峰值状态,分别为134.9、137.9、138.5、142.9和140.1 HV。随着Mg含量增加至0.55%时,合金的硬度值单调递增,0.55% Mg合金取得最大硬度值,当Mg继续增加至0.75%时,硬度值略有降低。

分别对不同Mg含量的时效峰值试样(T6态)进行室温拉伸测试,得到每组合金的拉伸力学性能结果如图2所示。从图2a的工程应力-工程应变曲线可以发现,0% Mg合金的屈服强度(YS)和抗拉强度(UTS)均较低,而断裂延伸率(EL)较高。随着Mg含量的增加,合金的强度显著提升,但损失了一部分延伸率,其中0.55% Mg合金的强度最为优异。从不同Mg含量合金的综合力学性能对比(图2b)可以看出,与0% Mg合金相比,0.55% Mg合金的UTS和YS都有了大幅度地提高,UTS从423 MPa增加到496 MPa,YS从260 MPa增加到348 MPa,而延伸率从18.9%下降至14.1%。随着Mg含量的进一步增加(0.75%),合金的UTS、YS和EL均有所降低,表明Mg元素的过量添加对Al-Cu-Mn合金的力学性能产生了不利

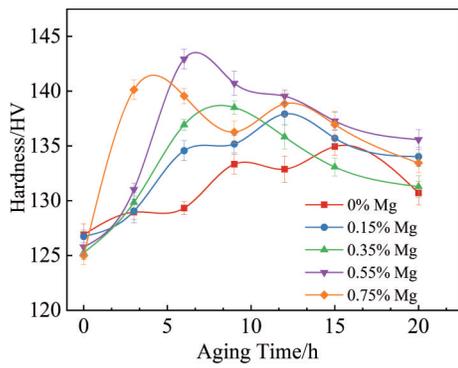


图1 不同Mg含量合金在175 °C下的时效硬化曲线

Fig.1 Age hardening curves for alloys with various Mg contents at 175 °C

影响,因此,需要严格控制Mg元素的添加量。

3.2 微观组织演变

图3为峰时效态的0%、0.15%和0.35% Mg合金在 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 晶带轴下拍摄的TEM明场像(BF)与相应的选区电子衍射(SAED)花样。由图3a可知,0% Mg合金内部存在大量分布均匀且尺寸较小的针状析出相,从图3b中可以明显观察到穿过 $\{100\}_{Al}$ 的衍射条纹以及位于 $1/4$ 、 $1/2$ 和 $3/4 \{220\}_{Al}$ 处的衍射斑点,结合相关文献[18-19],可以确定0% Mg合金中的针状析出相是 θ' 相。根据图3c、3d可知,0.15% Mg合金中的析出相种类并未发生改变,这一点由图3d中的衍射斑点可以确定,但0.15% Mg合金中 θ' 相的数量明显多于0% Mg合金,且尺寸有所增加,说明Mg元素加速了 θ' 相的析出和长大进程,但由于Mg的加入量过少,不足以驱使 θ' 相转变成为 θ 相。观察图3e可以发现,在0.35% Mg合金中开始出现了大尺寸的针状析出相,但数量较少,小尺寸的 θ' 相仍占据主导地位。为证实这种大尺寸针状析出相的类型,得到图3f所示的衍射花样,除了有 θ' 相的衍射

斑点之外,在 $1/2 \{220\}_{Al}$ 处有较弱的衍射斑点,结合相关研究^[19],证实了0.35% Mg合金中有 θ 相的存在。0.35% Mg合金中的 θ' 相数量明显多于 θ 相,说明随着Mg含量增加,合金中的 θ' 相有向 θ 相转变的趋势,Mg的微合金化加速了 θ' 相的转化进程。

图4a~4c为峰时效态的0.55% Mg合金的TEM明场像及相应的选区电子衍射花样(近 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 带轴)。与图3不同的是,随着Mg含量的增加,合金中除了存在针状析出相之外,还出现了一定量的正方形薄片状和板条状析出相。为探究这些相的化学成分,对0.55% Mg合金进行了HAADF和EDS分析,结果如图4d~4h所示。从图中可以看出,板条状和正方形薄片状析出相中均富含Cu和Mg元素,结合相关文献可以发现,在高Mg含量的Al-Cu-Mg系合金中,Cu、Mg原子之间具有很强的结合能,典型析出序列为:SSSS \rightarrow GPB (Guinier-Preston-Bagaryatsky)区 \rightarrow S''+S' \rightarrow S'+S \rightarrow S^[20],因此,可以初步确定0.55% Mg合金中的板条状析出相为S相(由于S相和S'相的晶体结构相同,本研究中对两种相不进行详细区分)。为进一步证实S相的存在,采用透射电镜的高分辨模式(HRTEM)进行观察,结果如图4i所示,对图中的析出相进行快速傅里叶变换(FFT),得到析出相对应的衍射花样(图4j),可以发现与文献报道的S相特征高度一致^[15-16],因此可以确定这种板条状的析出相为S相。

从图4a~4c中可以发现,0.55% Mg合金中的 θ' 相已完全转变为 θ 相。根据以往的研究, θ' 相的析出形式有两种:(1) θ' 相溶解并释放大量的Cu原子,促进 θ 相的形核与生长;(2) θ' 相的内部溶质原子在原子尺度下重新排列,实现 θ' 相的内部形核并长大^[21-22]。本研究认为,在Al-Cu-Mn-Mg合金中 θ' 相更倾向于第一种方式析出。Mg的加入为 θ' 相的溶解创造了有利条件,大量的Cu原子、Mg原子和空位一起形成Cu/Mg/空位团簇,加速了 θ' 相的溶解,促进了 θ 相的析出。观察图4k~4l中的正方形

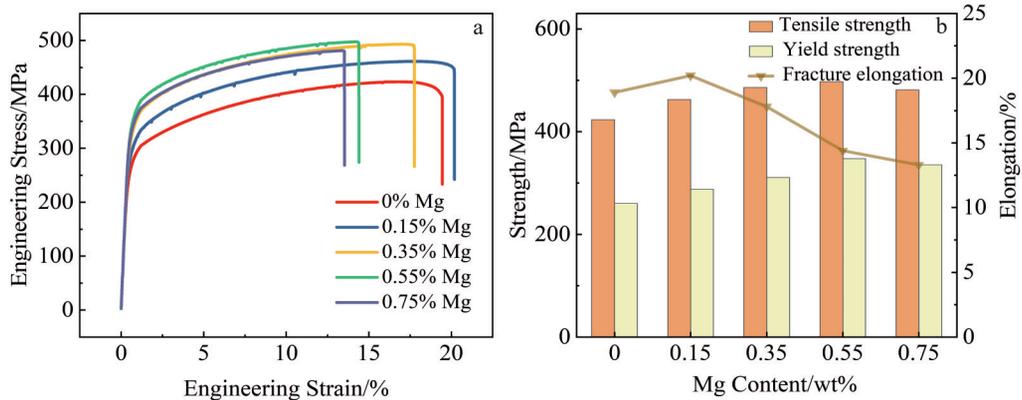


图2 不同Mg含量的T6态合金室温力学性能

Fig.2 Mechanical properties at ambient temperature of T6 state alloys with various Mg contents: (a) engineering stress-engineering strain curves and (b) tensile properties

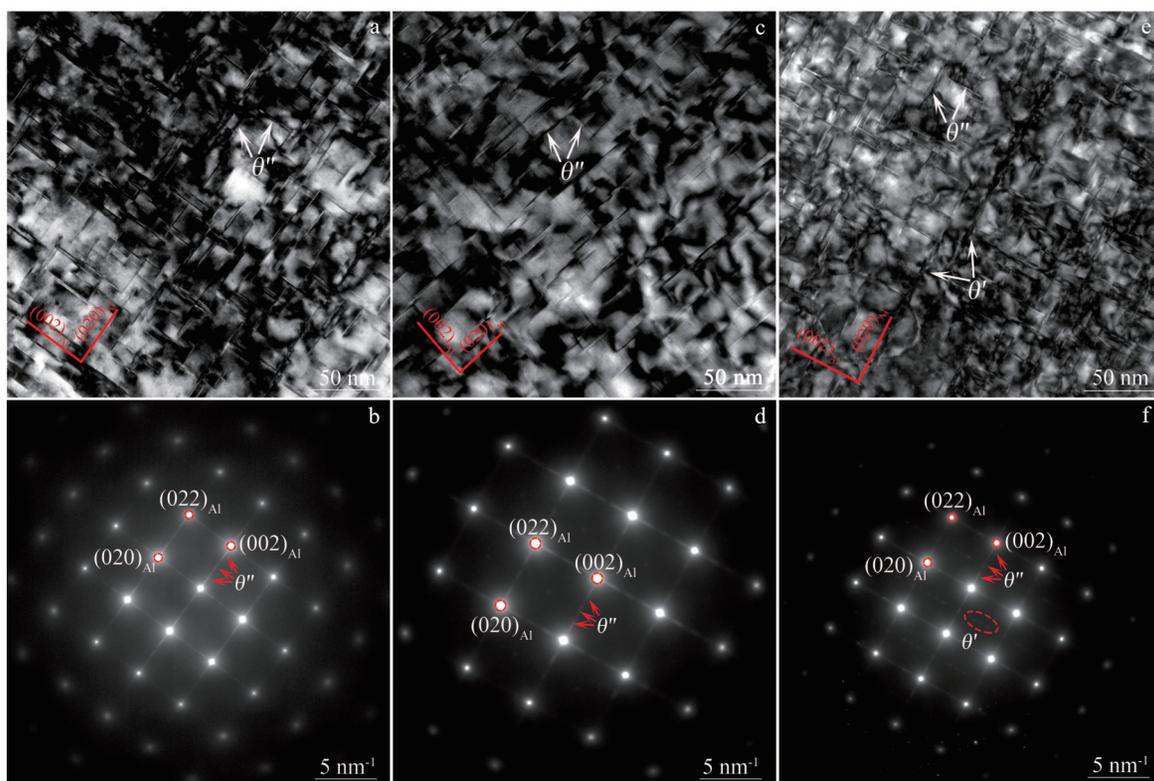


图3 T6态的0%、0.15%和0.35% Mg合金的TEM明场像和相应的选区电子衍射花样(<100>_{Al}带轴)

Fig.3 BF-TEM images (a, c, e) and corresponding SAED patterns (b, d, f) in <100>_{Al} orientation for 0% Mg alloy (a–b), 0.15% Mg alloy (c–d), and 0.35% Mg alloy (e–f) at T6 state

薄片状析出相的形貌和FFT特征,可以发现,这种析出相和基体的晶体学取向关系为 $\{001\}_{Al} // \{001\}_{\sigma}$ 和 $\langle 010 \rangle_{Al} // \langle 010 \rangle_{\sigma}$,这一发现与Li等^[23-24]的研究结果一致,由此可以确定这类析出相是 σ 相($Al_5Cu_6Mg_2$),由于合金中存在大量的 θ' 相和S相,会消耗基体中的Cu、Mg原子数量,因此 σ 相的数量相对较少。

图5为0.75% Mg合金在峰时效状态下的微观组织表征。对比图4可以发现,0.75% Mg合金所含析出相的种类与0.55% Mg合金相同,在晶粒内部同样析出了大量的板条状S相和针状 θ' 相。与0.55% Mg合金相比,0.75% Mg合金中的S相和 θ' 相明显长大,但数量密度有所降低,这两种析出相均匀地分布在基体中,可以有效钉扎位错,阻碍位错运动,提高合金的变形抗力。但向Al-Cu-Mn合金中引入过多的Mg元素,会为S相和 θ' 相提供“供大于求”的长大驱动力^[25],引起析出相的长大和粗化,导致其数量密度有所下降。

4 讨论

4.1 Mg含量对合金时效析出行为的影响

不同Mg含量合金的力学性能有所差异,这与合金的时效析出行为密切相关。由于S相具有优异的耐热性

能和抗位错剪切能力,因此被认为是含Mg合金强度提升的主要原因之一。在时效初期,过饱和的固溶体中存在大量因淬火而产生的空位,得益于Cu原子、Mg原子及空位之间的强结合能,向Al-Cu系合金中加入一定量的Mg原子后,会与Cu原子及空位相互吸引,迅速形成Cu-Mg原子对、Mg-空位对和Cu-空位对,降低Mg原子引起的负晶格畸变能($R_{Mg}=0.162$ nm, $R_{Al}=0.143$ nm, $R_{Cu}=0.128$ nm),从而促进了Cu原子的偏聚,加速了合金的时效硬化速率,缩短了时效响应时间^[26-27]。

为探明S相的成因,将0.55% Mg合金置于室温下自然时效168 h,其微观组织如图6所示。可以发现经固溶淬火后形成了大量的T相(关于T相的成因可参考之前的工作^[28])。高密度位错在T相的周围相互缠结,造成这种现象的原因可能有两点:(i)T相与基体之间的晶体结构差异;(ii)由于冷却速度较快导致基体中存在内应力,因此形成位错以释放内应力^[29-30]。从图6b可以观察到,基体中出现了互相垂直的的针状析出相,尺寸约5 nm;此外,在基体中还观察到密集的黑色团状相,其尺寸基本上不超过10 nm。观察图6b的SAED花样,在 $\{200\}_{Al}$ 处有沿<100>_{Al}方向的衍射芒线,说明存在GP(Guiner-Preston)区;此外,在 $1/2\{200\}_{Al}$ 处发现有沿<100>_{Al}方向

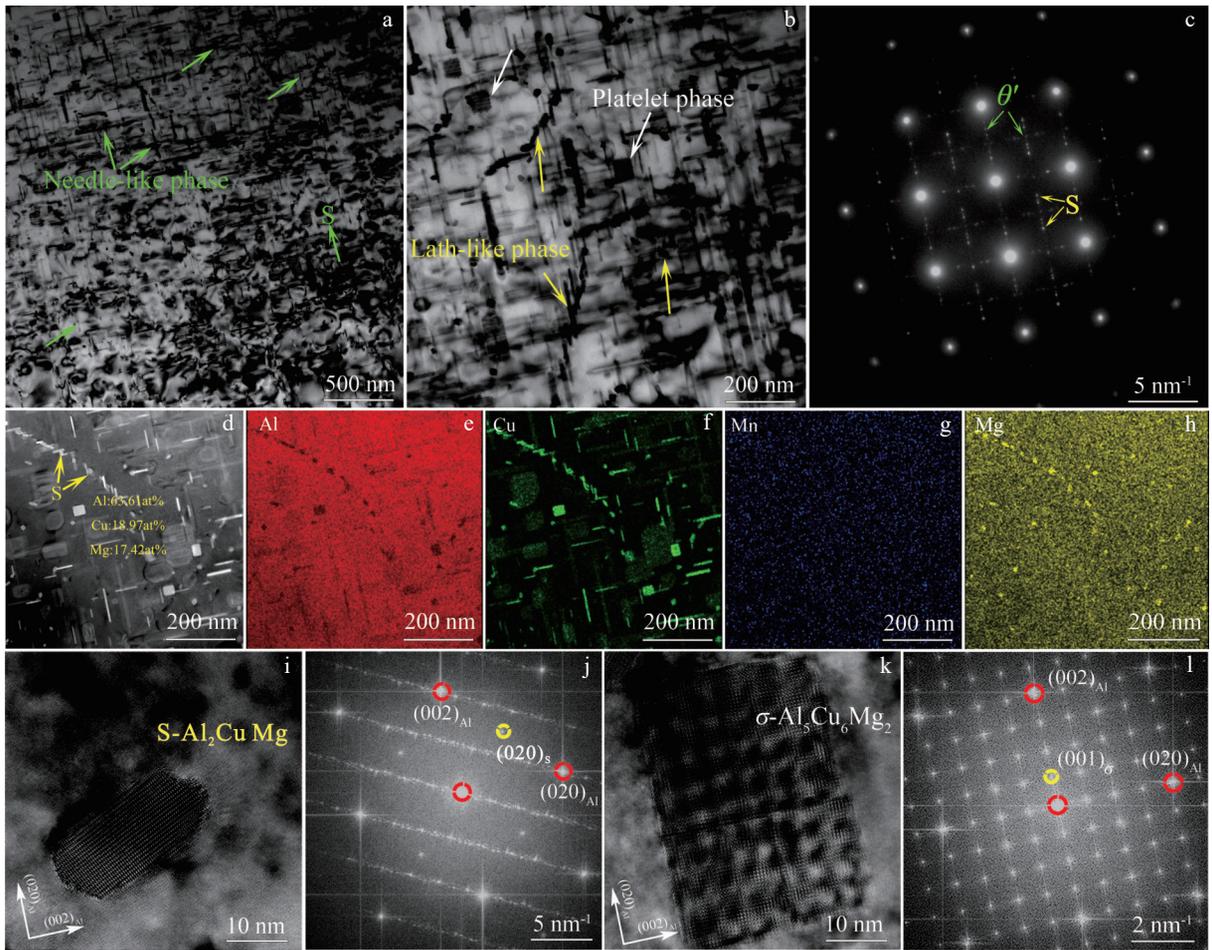


图4 T6态0.55% Mg合金的微观组织表征(<100>_{Al}带轴)

Fig.4 Microstructure characteristics of 0.55% Mg alloy at T6 state: (a–b) BF-TEM images at different magnifications showing multiple precipitates, (c–d) SAED pattern and HAADF image in <100>_{Al} orientation, (e–h) EDS mapping showing constitution element distribution in Fig.4d, (i–l) HRTEM images and patterns of FFT corresponding to S phase and σ phase in <100>_{Al} orientation, respectively

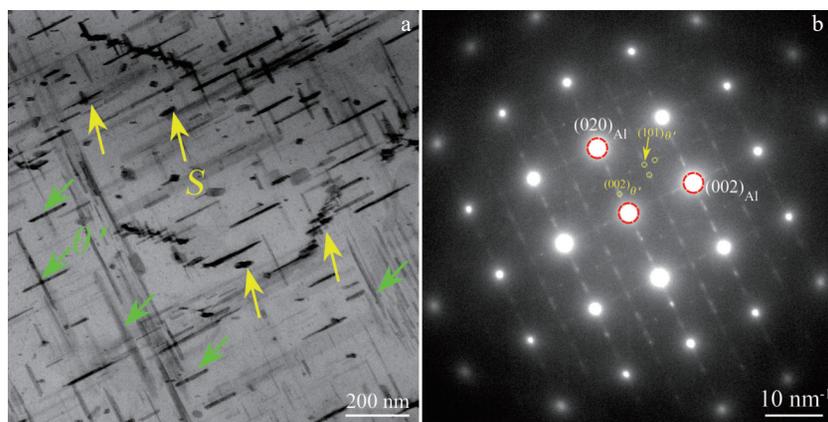


图5 T6态0.75% Mg合金的TEM明场像和相应的选区电子衍射花样(<100>_{Al}带轴)

Fig.5 BF-TEM image (a) and corresponding SAED pattern in <100>_{Al} orientation (b) for 0.75% Mg alloy at T6 state

的衍射芒线,证实了GPB区的存在^[31]。说明经自然时效后,合金中产生了大量的GP区和GPB区,意味着自然时效析出的溶质原子团簇随着Mg元素的添加而发生了改

变,并且Mg原子加速了Cu原子的聚集,促进了作为GPB区形核质点的Cu/Mg/空位团簇的形成,提高了GPB区的析出率,在后续时效过程中GPB区溶解,为板条状S

相的析出提供更多的溶质原子^[32-34]。

合金经过淬火后,基体内部的空位迅速湮灭,合并形成了位错线,由于 Mg 原子进入基体中引起了晶格畸变,增加了位错运动的阻力,Cu、Mg 原子向位错处扩散,大量位错作为 GPB 区的异质形核质点,促进了 GPB 区的析出,并在后续时效阶段演变成成为 S 相。由此可确定,Cu/Mg/空位团簇和位错线可同时作为 GPB 区的异质形核质点,促进 GPB 区的大量析出。作为 S 相的前驱体,GPB 的数量越多,S 相也越多,因此 0.55% Mg 合金在时效过程中析出了大量 S 相。合金中的 Mg 含量越高,晶格畸变越严重,因晶格畸变导致的位错运动难度增大,并且时效析出的 S 相增多,双重因素共同引起了合金强度的显著提升;当 Mg 含量过高时,会造成小尺寸 S 相的溶解,大尺寸 S 相的继续长大,S 相的数量密度降低,反而会引起合金强度的下降。

合金中出现的 σ 相是一种具有 39 个原子的复杂立方单元结构的耐热稳定相,已经证实 σ 相可在高达 410 °C 的温度下稳定存在,有利于提高合金的耐热性能^[35]。研究表明,向 Al-Cu-Mg 系合金中加入少量的 Si 元素,形成的 Mg_2Si 相可以作为 σ 相的异质形核质点,加速 σ 相的成核^[36-37]。而近期的研究表明,向 Al-Cu-Mg 系合金加入少量的 Ag 元素也有利于 σ 相的形成,说明除了 Si 元素能够促进 σ 相的析出之外,Ag 元素也能产生类似的作用,这是因为 Ag、Mg 原子和基体中的空位具有很强的结合能,能够捕获空位,同时吸引更多的 Mg、Cu 原子,促进 σ 相的大量析出^[35,37]。此外,在不添加 Si 和 Ag 的高 Mg 合金中也发现了 σ 相的存在^[38]。在 0.55% Mg 合金中观察到一定量的 σ 相,由此可以推断, σ 相的析出与合金中含有大量的 Mg 原子有关。Cu、Mg 原子与空位结合形成的 Cu/Mg/空位团簇导致基体内部产生晶格畸变,将周围的 Mg 和 Cu 原子捕获到界面区域,从而促进 σ 相的形核,随

着时效的进行,过饱和的空位及溶质原子的消耗进一步促进了 σ 相的析出。

4.2 Mg 含量对合金力学性能的影响

合金的优异力学性能主要归因于时效后细小弥散的纳米级强化相,例如:S 相、 σ 相和 θ'/θ'' 相等。峰时效态 Al-Cu-Mn-xMg 合金的高强度归因于不同强化机制的叠加作用,主要有固溶强化(σ_{ss})、晶界强化(σ_{gb})和析出相强化(σ_{ppt})等。由于合金的制备工艺一致,Mg 元素的含量变化对固溶强化及晶界强化作用的影响不明显,因此对这两种强化机制在此不展开讨论。对于时效硬化型铝合金而言,纳米级强化相引起的析出相强化占主导地位,强化效果与析出相的类型、尺寸、数量密度和体积分数等密切相关。为分析 Mg 含量变化对合金力学性能的影响,将不同时效析出相对合金力学性能的贡献进行量化,借助 Image J 软件测量了所研究合金中时效析出相的尺寸,并利用 Gauss 分布对采集的尺寸数据进行拟合,结果如图 7~9 所示(由于 σ 相在基体中的数量较少,在此不进行统计)。

随着 Mg 含量的增加,合金析出相的尺寸发生了明显的变化。对比图 3a 和 3c 可以发现,与 0% Mg 合金相比,0.15% Mg 合金中的 θ'' 相更密集, θ'' 相的长度(直径方向)从 32.7 nm 增长到 35.6 nm,而厚度变化不大,约为 3.3 nm(图 7a~7d)。观察图 3e 可以发现,当 Mg 含量为 0.35% 时,一部分尺寸较大的 θ'' 相转化为 θ' 相,此时合金中同时存在 θ'' 相和 θ' 相,经统计, θ'' 相的平均长度和厚度分别为 27.6 nm 和 2.9 nm,结果如图 7e、7f 所示。

图 8 统计了 0.35%、0.55% 和 0.75% Mg 合金的 θ' 相尺寸分布。Mg 含量升高, θ' 相的数量密度显著增大,0.35% Mg 合金中的 θ' 相长度和厚度分别为 126.5 和 3.8 nm,而 0.55% Mg 合金中的 θ' 相长度和厚度分别为 129.4 和 7.3 nm,对比图 3e 和图 4a、4b 可以发现,0.55% Mg 合金中

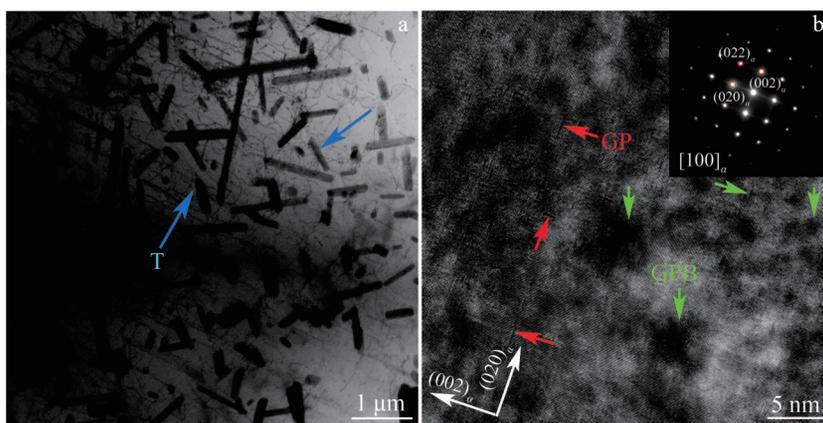


图 6 自然时效 168 h 后 0.55% Mg 合金的微观组织($\langle 100 \rangle_{Al}$ 带轴)

Fig.6 Microstructure of 0.55% Mg alloy at natural aged state for 168 h along $\langle 100 \rangle_{Al}$ orientation: (a) BF-TEM image; (b) HRTEM image and corresponding SAED pattern

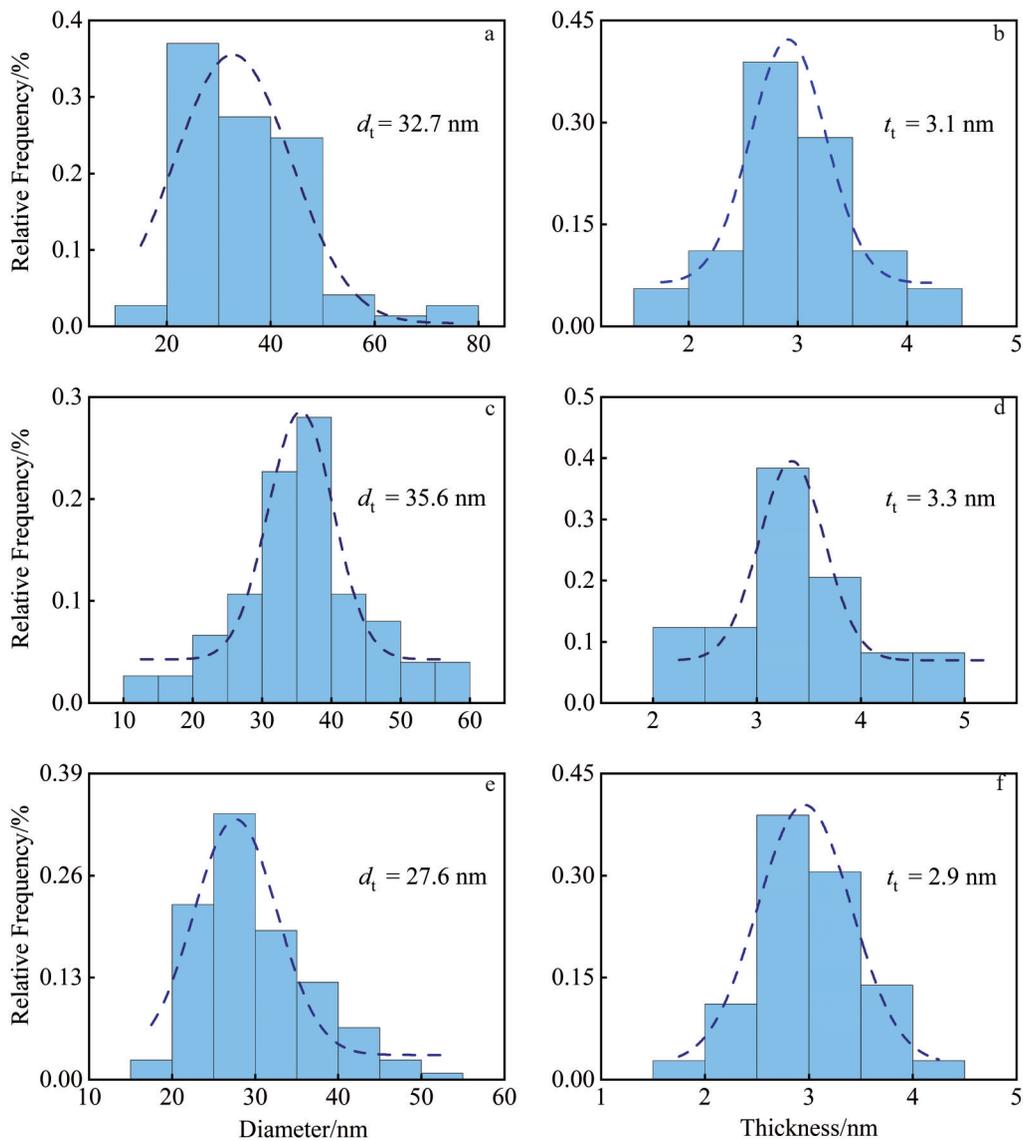


图7 不同Mg含量T6态合金中的 θ' 相尺寸分布

Fig.7 Distribution of diameters (a, c, e) and thicknesses (b, d, f) of θ' phases in alloys with various Mg contents at T6 state: (a–b) 0% Mg, (c–d) 0.15% Mg, and (e–f) 0.35% Mg

的 θ' 相分布比0.35% Mg合金更为密集,说明Mg含量的提高为相变提供了足够的驱动力,促进了 θ' 相向 θ 相的转变,同时也在一定程度上促进了 θ' 相的长大。与0.35% Mg合金相比,0.75% Mg合金中 θ' 相的长度增加了约22%(154.5 nm),此时析出相的尺寸过大,与基体的结合减弱,不利于合金力学性能的提高。

图9统计了0.55%和0.75% Mg合金中S相的平均尺寸分布。可以发现,0.55% Mg合金中的S相平均长度和厚度为25.7和7.5 nm,而0.75% Mg合金中的S相的尺寸大于0.55% Mg合金(28.9,8.6 nm);对比图4和图5可以看出,0.75% Mg合金中的S相的数量有所减少,这说明Mg含量继续升高,会导致S相的持续长大。更多的Mg

原子与基体中的Cu原子和空位结合,形成Cu-Mg和Cu/Mg/空位团簇,提高了S相的析出率,在后续的热处理阶段,尺寸较小的S相溶解,释放更多的Cu、Mg等溶质原子,尺寸较大的S相吸收游离的溶质原子完成长大进程。

对不同Mg含量合金中的 θ' 、 θ 和S相的平均长度(d_t)、平均厚度(t_t)和数量密度(N_v)进行汇总(σ 相的数量较少,在此不进行定量计算)。在此基础上,利用公式(1)计算得到各类析出相在每组合合金中的体积分数(f),结果如表2所示。

$$f = \frac{\pi N_v d_t^2 t_t^2}{4} \quad (1)$$

根据在 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 轴附近拍摄的TEM明场像,计算出

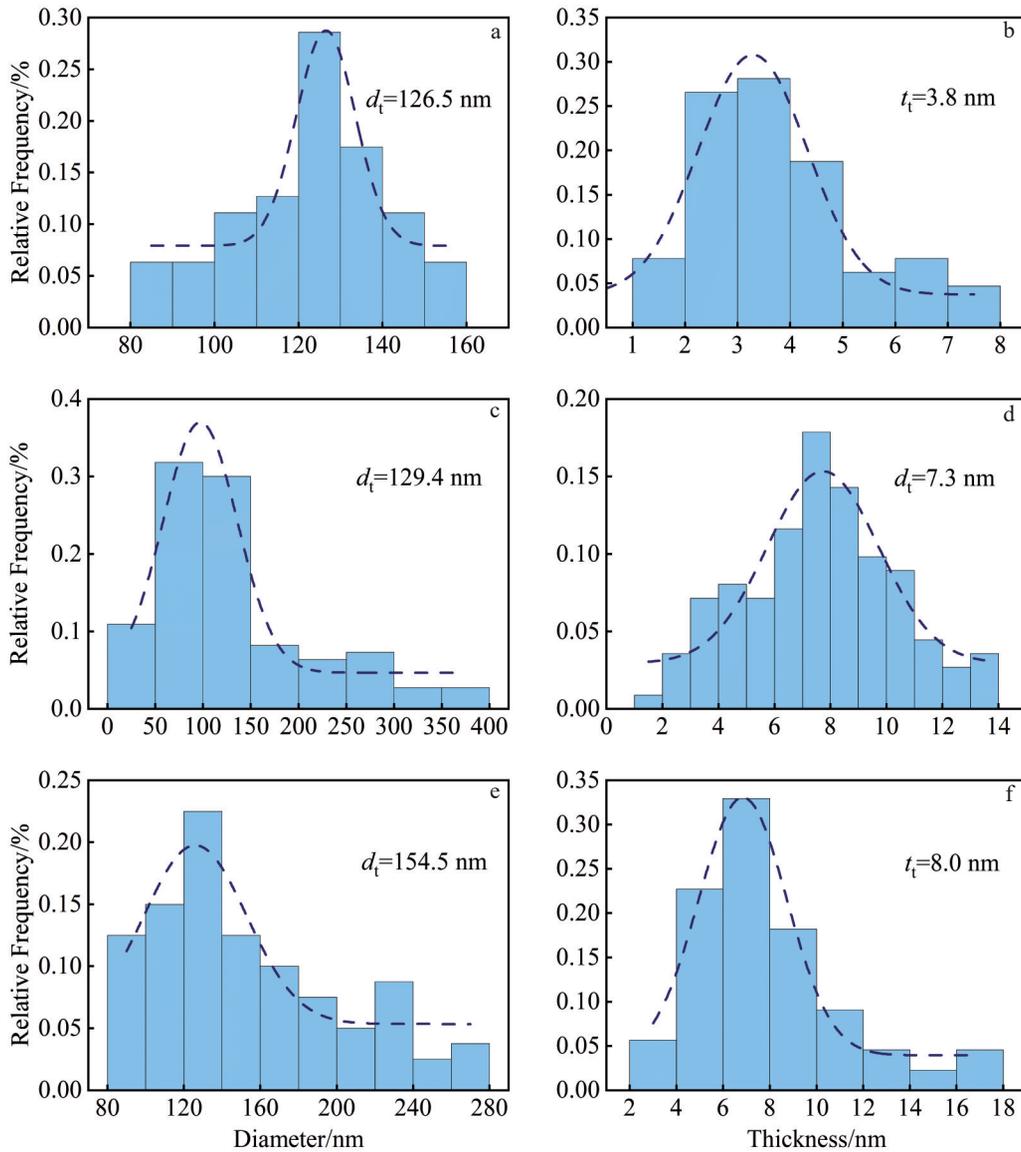


图8 不同Mg含量T6态合金中的 θ' 相尺寸分布

Fig.8 Distribution of diameters (a, c, e) and thicknesses (b, d, f) of θ' phases in alloys with various Mg contents at T6 state: (a–b) 0.35% Mg, (c–d) 0.55% Mg, and (e–f) 0.75% Mg

相应的 θ' 相的平均尺寸和数量密度。通常认为, θ' 与基体之间为共格界面,与位错之间存在多种相互作用,分别为界面强化、失配模量强化、有序强化和共格强化^[39]。运动的位错切过 θ' 相形成了新的界面,因界面强化引起临界分切应力(CRSS)的增量为^[39-40]:

$$\Delta\tau = \left(\frac{0.908d_t}{t_t^2}\right) \cdot \left(\frac{bf}{\Gamma}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \gamma_i^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

式中,界面能为 $\gamma_i=0.21 \text{ J/m}^2$,铝合金的伯格矢量 $b=0.286 \text{ nm}$ 。位错线张力 Γ 可以表示为^[39]:

$$\Gamma = \frac{Gb^2}{2\pi} \ln \sqrt{\frac{d_t^2}{2b^2 f}} \quad (3)$$

式中, α -Al基体的剪切模量 G 为28 GPa, θ' 相的平均直径

和厚度(d_t, Γ)统计结果见表2。

θ' 相与基体之间还存在共格强化作用,这类强化对基体强度的贡献可通过下列公式进行计算:

$$\Delta\tau = 4.1G \left| \varepsilon^{\frac{3}{2}} \right| \cdot \left[\frac{fd_t}{2b} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中,晶格应变 $\varepsilon=0.006$ ^[39]。对于0% Mg合金,采用公式(2)和(4)分别计算出界面强化和共格强化的贡献值,可以得到基体CRSS增量分别为9.7和38.5 MPa。 θ' 相析出相强化引起的屈服强度增量通过下列公式计算得到:

$$\Delta\sigma_{\text{ppt}} = M \cdot \Delta\tau \quad (5)$$

式中, M 为泰勒因子(3.06)^[40]。计算得到0% Mg合金中 θ' 相对强度的贡献值为147.5 MPa,同理可得,0.15%和0.35%

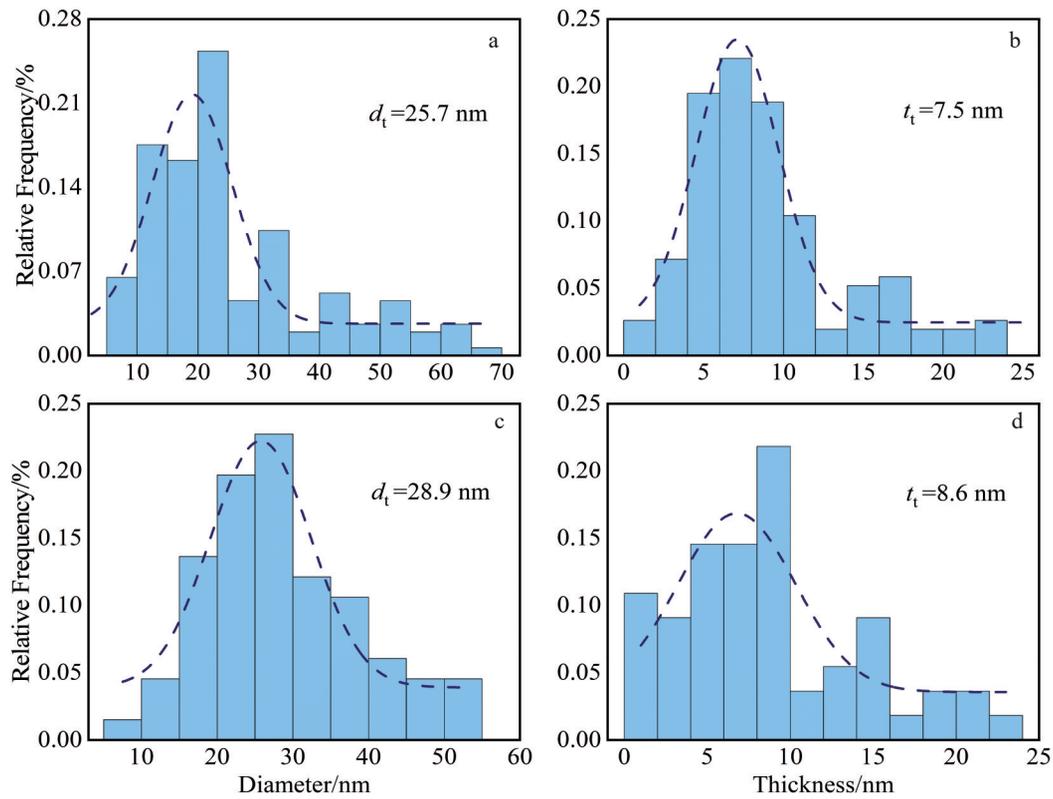


图9 0.55% Mg和0.75% Mg T6态合金中的S相尺寸分布

Fig.9 Distribution of diameters (a, c) and thicknesses (b, d) of S phases in 0.55% Mg (a–b) and 0.75% Mg (c–d) alloys at T6 state

表2 研究合金中θ'', θ'和S相的定量统计

Table 2 Quantitative statistics of θ'', θ' and S phase in investigated alloys

Alloy	Phase	Mean diameter,	Mean thickness,	Number density,	Volume	Δτ/MPa	Δσ _{ppt} /MPa
		d _t /nm	t _t /nm	N _v /μm ⁻³	fraction, f/%		
0% Mg	θ''	32.7	3.1	1125.7	0.91	48.2	147.5
0.15% Mg	θ''	35.6	3.3	1249.5	1.35	60.3	184.5
0.35% Mg	θ''	27.6	2.9	2791.6	1.40	55.5	169.8
	θ'	126.5	3.8	632.8	1.97	31.6	31.6
0.55% Mg	θ'	129.4	7.3	2397.6	3.03	131.3	131.3
	S	25.7	7.5	1707.6	2.58	120.4	120.4
0.75% Mg	θ'	154.5	8.0	1945.3	2.46	123.5	123.5
	S	28.9	8.6	1437.9	1.88	112.4	112.4

Mg合金中θ'相对强度的贡献值分别为184.5和169.8 MPa。

随着合金中的Mg含量升高,θ'相界面发生原位转变,形成θ'相,不可剪切的θ'相也是合金中关键的强化相之一。采用了Nie等^[40]提出的修正Orowan方程来计算θ'相的强化贡献:

$$\Delta\tau = \left(\frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \right) \left(\frac{1}{1.23 \frac{1.03}{\sqrt{N_v d_t}} - \frac{\pi d_t}{8} - 1.061 t_t} \right) \cdot \ln \frac{0.981 \sqrt{d_t t_t}}{b} \quad (6)$$

式中,泊松比 $\nu=0.33$ ^[40], N_v 代表θ'相的数量密度, d_t 、 t_t 为θ'相的平均直径和平均厚度,利用式(6)可以计算得到,在不同Mg含量(0.35%、0.55%和0.75%)的合金中,θ'相对屈服强度的贡献值分别为31.6、131.3和123.5 MPa。

根据上述分析,在高Mg合金($\geq 0.55\%$)中还出现了不可剪切的板条状S相,与基体呈半共格关系。S相强化贡献的计算公式如下:

$$\Delta\tau = 1.4 \frac{0.112Gb}{d_t} \ln \left(\frac{1.136d_t}{r_0} \right) (f^{\frac{1}{2}} + 0.94f + 2.44f^{\frac{3}{2}}) \quad (7)$$

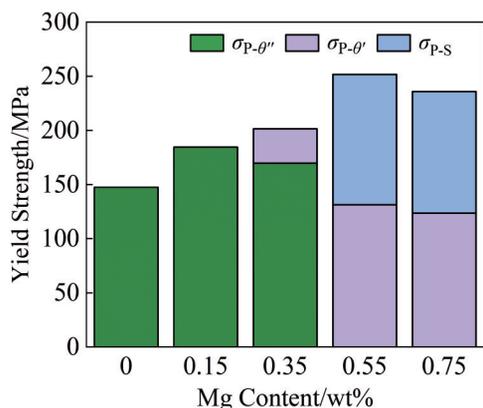


图10 不同Mg含量合金时效析出相的理论强度贡献

Fig.10 Theoretical strength contribution of aged precipitates in alloys with various Mg contents

其中, d_i 、 t_i 和 f 分别是S相的平均直径、平均厚度和体积分数, r_0 为位错线张力的内截断半径, 通常认为等于伯格矢量 b 的大小^[40]。将表2的统计结果代入公式(7), 可以计算得到0.55% Mg和0.75% Mg合金的S相强度贡献值, 分别为120.4 MPa和112.4 MPa。

统计汇总每组合合金的时效析出相的强化贡献, 结果如图10所示。可以发现, 当Mg含量从0%增加到0.15%时, 合金的屈服强度提高了37 MPa, 从表2的定量分析结果可以观察到, 随着Mg含量的增加, 0.15% Mg合金中的 θ'' 相的体积分数明显增加, 表明 θ'' 相的高密度析出能够对基体产生了更大的强化贡献。当Mg含量增加至0.35%时, θ'' 相继续析出, 同时合金中少量的 θ'' 相转化为 θ' 相, 使得 θ'' 相的强化贡献略有降低, 但 θ' 相与位错之间通过Orowan绕过机制对基体产生了特定的强化贡献^[41-42], θ'' 相和 θ' 相的协同强化使合金的屈服强度相较于0.15% Mg合金而言, 提升了16.9 MPa。在0.55% Mg合金中, 大量S相析出, 同时 θ'' 相完全转化为 θ' 相。得益于 θ' 相和S相的协同作用, 强化贡献值最大, 高达251.7 MPa, 0.55% Mg合金的屈服强度相较于0.35% Mg合金有了显著提升(50.3 MPa)。0.75% Mg合金的S相和 θ' 相均出现了一定程度的长大, 导致析出相的数量密度有所降低, 合金的屈服强度比0.55% Mg合金降低了15.8 MPa。从图10中可以看出, 0.55% Mg合金的析出相强化贡献最为明显, 屈服强度和抗拉强度相较于0% Mg合金而言, 分别提高了33.8%和17.3%。

5 结论

1) 向Al-Cu-Mn合金中加入Mg元素会促进时效进程, 当Mg含量在一定范围增加时, 时效响应速率加快, 对应的硬度峰值也增大。当Mg含量增加到0.55%时, 合金经T6处理后获得最大硬度值(142.9 HV), 此时合金的

综合力学性能最为突出, UTS、YS和EL分别为496 MPa、348 MPa和14.1%。当Mg含量继续增加至0.75%时, 合金的强度和延伸率均下降。

2) Mg元素的加入导致合金在时效初期形成了大量的GP区和GPB区, 在后续时效阶段分别转变为 θ''/θ' 相和S相。随着Mg含量增加, Mg元素促进了合金中 θ'' 相的相变进程, 在0.55%和0.75% Mg合金中, θ'' 相完全转化为 θ' 相, 同时还存在高密度、弥散析出的S相。当Mg含量为0.75%时, 由于析出相长大速率过快, 合金中 θ' 相和S相明显长大, 导致其强化效果减弱。

3) 合金中主要析出相相对力学性能贡献的量化结果表明, 0.55% Mg合金的析出相强化贡献值最大, 高达251.7 MPa。因此, 在Al-Cu-Mn合金中, Mg的最佳加入量为0.55%。

参考文献 References

- [1] Yang Yanhui, Zhang Zhihong, Chen Xinyi et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3355
- [2] Liu Haoran(刘浩然), Zhao Zeyu(赵泽宇), Zhang Di(张迪) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1767
- [3] Jian Haigen, Xiao Kemou, Pai Junjun et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(10): 3363
- [4] Gao Zhongtang, Yu Defeng, Gao Zhiming et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 2039
- [5] Nie J F, Muddle B C. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1998, 19(6): 543
- [6] Wang Xiangjie, Yang Lingfei, Tan Hongjuan et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(6): 2033
- [7] Mondol S, Kashyap S, Kumar S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 732: 157
- [8] Zhu Ruofei, Chen Weidong, Li Xinrong et al. *Materials Today Communications*[J], 2024, 38: 107964
- [9] Lin Bo, He Xiangxiang, Xu Rui et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 23: 2527
- [10] Meng Fansheng, Wang Zhi, Zhao Yuliang et al. *Metals*[J], 2017, 7(1): 10
- [11] Chen Zhongwei, Tang Mingjun, Zhao Kai. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2014, 21(2): 155
- [12] Chen Z W, Chen P, Ma C Y. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 31(3): 332
- [13] Chen Zhongwei, Chen Pei, Li Shishun. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 606
- [14] Yu Xinxiang(余鑫祥), Yu Zhiming(余志明), Yin Dengfeng(尹登峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 495
- [15] Qu Hua(屈华), Xu Qiaozhi(徐巧至), Liu Weidong(刘伟东) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3816
- [16] Xu He, Dong Yang, Bai Song et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 943: 169167

- [17] Bai Song, Yi Xinlei, Liu Zhiyi. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 944: 169339
- [18] Shower P, Morris J, Shin D *et al. Materialia*[J], 2019, 6: 100335
- [19] Sun Tengpeng, Geng Jiwei, Bian Zeyu *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(1): 64
- [20] Jiang Bo, Wang Haisheng, Yi Danqing *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 162: 110184
- [21] Shen Z J, Ding Q Q, Liu C H *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2017, 33(10): 1159
- [22] Shin D, Shyam A, Lee S *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 141: 327
- [23] Li H Y, Huang D S, Kang W *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2016, 32(10): 1049
- [24] Liao Z Q, Zheng Z Q, Li S C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 532: 606
- [25] Duan Shuwei, Liu Zhongli, Guo Fuqiang *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 22: 2502
- [26] Chen Xuanliang, Marioara C D, Andersen S J *et al. Materials and Design*[J], 2021, 199: 109425
- [27] Ying Puyou, Liu Zhiyi, Bai Song *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 412
- [28] Zhang Han, Hao Qitang, Li Xinlei *et al. Nanomaterials*[J], 2023, 13(23): 3038
- [29] Bo Guowei, Wang Yinlu, Liu Mingcai *et al. Materials and Design*[J], 2022, 217: 110640
- [30] Zuiko S I, Kaibyshev R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 781: 139148
- [31] Zuiko I, Kaibyshev R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 759: 108
- [32] Gumbmann E, Geuser D F, Deschamps A *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 110: 44
- [33] Feng Z Q, Liu W Q, Liao Z Q *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(10): 3724
- [34] Ivanov R, Deschamps A, Geuser D F. *Scripta Materialia*[J], 2018, 150: 156
- [35] Zhou Yaru, Liu Zhiyi, Bai Song *et al. Materials Characterization*[J], 2017, 123: 1
- [36] Li Jiehua, An Zhiheng, Hage S F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 760: 366
- [37] Ringer S P, Sofyan B T, Prasad K S *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56(9): 2147
- [38] Liu Chunhui, Zhou Yihui, Ma Peipei *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 199: 112791
- [39] Rakhmonov J, Liu Kun, Pan Lei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154305
- [40] Nie J F, Muddle B C. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(14): 3490
- [41] Chen Y, Gao N, Sha G *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 109: 202
- [42] Liu H, Bellon B, Llorca J. *Acta Materialia*[J], 2017, 132: 611

Effect of Mg Content on Composition of Aging Precipitates and Mechanical Properties of Al-Cu-Mn Alloy

Zhang Han¹, Hao Qitang¹, Xue Yanqing², Yu Wentao³

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xinjiang Joinworld Company Limited, Urumqi 830013, China)

(3. Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

Abstract: In this work, the effects of 0, 0.15%, 0.35%, 0.55% and 0.75% Mg (mass fraction) on the mechanical properties and microstructure of the Al-5Cu-0.7Mn alloy processed by foundry were investigated using microhardness test, tensile test, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The evolution of precipitation behavior was discussed, revealing the relationship between yield strength and aging precipitates. The results demonstrate that the aging precipitates of the Al-Cu-Mn-Mg alloys are transformed from the θ'' phase (Al_3Cu) to the θ' phase (Al_2Cu), with the appearance of the S phase (Al_2CuMg) and the σ phase ($\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$) after Mg addition. Mg-added alloys have a wider variety of phases compared to 0% Mg alloys with only the θ'' phase, which significantly enhances the strength of the alloys. The alloy with 0.55% Mg added has excellent mechanical properties, with yield strength, tensile strength and elongation are 348 MPa, 496 MPa and 14.1%, respectively. Based on the quantitative statistics on the strengthening contribution of the precipitates, the yield strength of the 0.55% Mg alloy increases by 251.7 MPa due to aging precipitates, which is higher than that of the 0% Mg alloy (147.5 MPa). This indicates that the addition of Mg has a positive effect on the enhancement of the comprehensive mechanical properties of Al-Cu-Mn alloy.

Key words: Al-Cu-Mn-xMg alloys; Mg content; aging precipitates; strengthening mechanism

Corresponding author: Yu Wentao, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an University, Xi'an 710065, P. R. China, E-mail: yuwentao417@163.com