

弹性应力对 Al-Cu 合金中析出相的作用及模型

权力伟, 房大然

(东北大学 秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: Al-Cu 合金中析出相有 3 种变体, 以前的研究大都假设在外力作用下析出相平行或垂直于外加应力方向, 而实际析出相与外力可能存在一定的角度, 因此建立了一个新的模型, 将析出相与力的夹角考虑在内, 通过此模型能便捷地判断析出相是否存在应力位向效应。采用透射电子显微镜(TEM)、扫描透射电镜(STEM)对 Al-4Cu 合金在外力作用下时效后的析出相进行分析。结果表明, 析出相 GP 区和 θ' 相存在应力位向效应。采用所建的模型分析合金中析出相在外力作用下的应力位向效应, 此模型可简捷方便地判断合金中析出相在外力作用下的析出行为。

关键词: Al-Cu 合金; 应力位向效应; 析出相; 模型

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3245-05

Al-Cu 合金中析出相的析出序列为 GP 区 $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ 相, 与基体的位向关系为 $\{100\}_{\theta''} // \{100\}_{Al}$ 。在铝基体的 1 个 $\{100\}$ 晶面上会形成 3 个变体, 一般情况下这些变体是等量分布的, 但在外加弹性应力作用下会发生变化。Eto^[1]最先发现外力作用下 Al-Cu 合金中析出相的择优取向分布现象, 称为应力位向效应, 并用 Eshelby 夹杂物理论对 GP 区变体的应力位向效应进行了分析。随后不同研究者提出了不同模型对应力位向效应进行分析。Zhu^[2]等用 Lange-Schwartz (L-S) 析出相模型模拟并分析析出相的应力位向效应; Wang、Ni^[3-6]等采用 Khachaturyan 公式模拟析出相在外力作用下的取向分布; 陈大钦等^[7]采用 Eshelby 弹性夹杂物模型对 Al-Cu 以及 Al-Cu-Mg-Ag 合金中 θ' 相在外力作用下产生择优取向现象进行分析。这些研究大都假设外力与析出相呈平行或垂直状态, 从而发现析出相平行或垂直于外加应力方向, 而实际情况并不总是理想的, 外力与析出相之间可能存在一定的角度, 这会影响析出相的析出行为。因此本研究在分析外加应力对析出相的影响时, 将外力与析出相之间的夹角考虑在内, 提出一种简便模型分析弹性应力下析出相的析出行为。

1 实验

实验用 Al-4Cu 合金在 525 °C 保温 1 h 进行固溶处理, 随后迅速水淬, 样品取出后立即在 170 °C 进行时效或加载时效实验。TEM 样品采用 Struers Tenupol 5

双喷机器进行减薄, 双喷减薄电解液为 33%(体积分数)硝酸+67%(体积分数)甲醇混合液, 电压控制在 12~14 mV, 电流 150~200 mA, 温度在 -25~-30 °C。利用 Philips CM20 型透射电子显微镜, JEOL 2100F 高分辨透射电镜所装配的扫描透射装置(Gatan BF/ADF STEM)的高角环形暗场像(JEOL BF/HAADF STEM detectors)装置对析出相进行分析研究。

2 实验结果

图 1 为 Al-4Cu 合金在无应力 170 °C 时效 6 h 的 TEM 明场像及其相应的电子衍射花样, 入射束为 $B=[001]$ 方向。由图 1a 可见, 在铝基体内有互相垂直的析出相析出, 这些析出相在基体的 $\{001\}$ 3 个面上等量且均匀分布。 θ 相析出序列是盘状析出相, 与基体的关系为 $\{001\}_{\theta} // \{001\}_{\alpha}$, 存在 3 种变体, 其中法线平行于 $[001]$ 带轴方向的变体在电镜明场像中不易观察, 因此只观察到 $[200]$ 和 $[020]$ 方向的析出相, 在这 2 个方向的析出相数量相当, 且长度尺寸也相近。图 1b 为相应视场的电子衍射花样, 明锐的衍射斑点为基体的衍射斑点。图 1b 中沿 $\langle 200 \rangle_{Al}$ (或用 $\langle 200 \rangle_{\alpha}$ 表示) 方向平行的连续曳尾状条纹为 GP 区的衍射条纹。通过明场像和衍射斑点可大致判断出这些析出相主要为 GP 区, 同时可看到这 2 种析出相对应的电子衍射斑点在 $[200]$ 和 $[020]$ 方向上衍射斑强度相当, 这表明它们在这 2 个方向是等量分布的, 与明场像所观察到的现象一致。

从图 1a 明场像观察到析出相在 $[200]$ 和 $[020]$ 2 个

收稿日期: 2015-12-24

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (N120323001)

作者简介: 权力伟, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 东北大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8057478, E-mail: quanliwei@gmail.com

方向上均匀而等量地分布于基体中，放大图更清楚地显示了析出相的分布和取向特点。从衍射斑点花样来看，除了基体的斑点外，析出相的衍射花样以平行于 $\langle 200 \rangle_{Al}$ 方向的曳尾状衍射条纹为主，这说明析出相以 GP 区为主，从衍射花样也可判断出析出相是沿 $[200]$ 和 $[020]$ 2 个方向等量析出的。

当施加应力为 78.4 MPa，同样在 170 °C 时效 6 h，微观组织如图 2 所示。其析出相沿拉应力方向择优分布，从放大图更清楚地观察到析出相的择优取向分布，大部分析出相沿外加应力方向形成。衍射花样也证明析出相在 $[200]_{\alpha}$ 和 $[020]_{\alpha}$ 方向的数量分布不均匀，连续的曳尾状条纹为 GP 区衍射条纹，沿一个方向分布比较明显，而另外一个方向不明显。在衍射花样中曳尾条纹部分间断，如 $(020)_{\alpha}$ 与 $(220)_{\alpha}$ 之间的衍射条纹。这些衍射斑点不明锐，有曳尾状衍射，表明有 θ'' 相析出，这与其他研究者所得的 θ'' 相衍射斑点一致^[8]。在基体的 $1/2(220)$ 处有微弱的衍射斑点，这是 θ 相的衍射斑点。由于这部分 θ 相主要是在基体中位错上非均匀形核形成的，数量很少，因此本研究对 θ 相不作考虑。由图 2 可见，析出相以 GP 区为主，存在部分 θ'' 相，析出相有明显的择优取向分布现象。

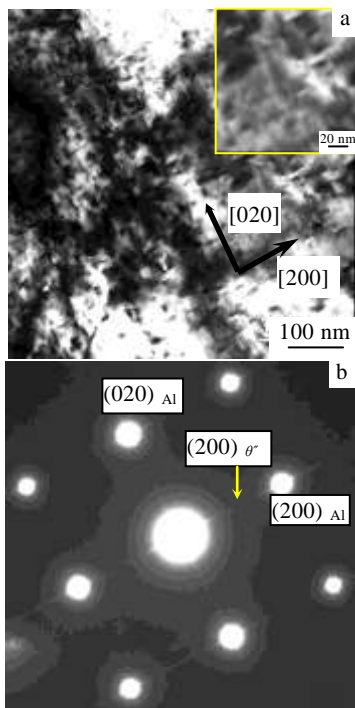


图 1 Al-4Cu 合金在无应力 170 °C 时效 6 h 的 TEM 明场像及其相应的电子衍射花样
Fig.1 [001] BF TEM micrograph (a) and the corresponding SAD pattern (b) of Al-4Cu alloy aged at 170 °C for 6 h without stress

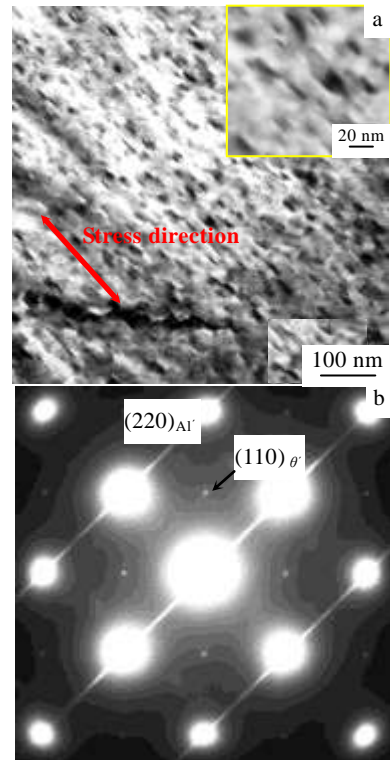


图 2 Al-4Cu 合金在应力为 78.4 MPa，170 °C 时效 6 h 的 TEM 明场像及其相应的电子衍射花样
Fig.2 [001] BF TEM micrograph (a) and the corresponding SAD pattern (b) of Al-4Cu alloy aged at 170 °C for 6 h with a stress of 78.4 MPa

在加载时效 6 h 的 Al-4Cu 合金中，从相的衍射斑点初步判断为 GP 区和 θ'' 相的混合相。为了进一步确定在此条件下合金析出相的组成，研究外加应力对析出相形成初期阶段的影响，利用扫描透射电子显微镜 (STEM) 的高角环形暗场像 (HAADF) 对析出相细节进行分析。图 3 是合金在应力为 78.4 MPa，170 °C 时效 6 h 的 STEM 照片。从明场像和暗场像能明显看到单层析出相和双层析出相，这些析出相为 GP/ θ'' 的混合相。在暗场像照片上比较明亮的细条状为 Cu 原子的聚集，深色背景为 Al 基体。图 3a 和图 3b 中析出相平行于外力方向，析出相以单层和双层为主，尺寸小的大部分为单层原子。通常认为 GP 区为单层 Cu 原子， θ'' 相为 2 层 Cu 原子和 3 层 Al 原子^[8]。图 3c 和图 3d 分别为 3a，3b 的放大照片。析出相中有些双层 Cu 原子为 θ'' 相，而有的双层 Cu 原子是 2 个 GP 区，要确定是否为 θ'' 相，可通过测定片层间距来判断。测定得图 3c 和图 3d 中的双层 Cu 原子间距约为 0.79 nm，符合 θ'' 相的晶体学参数，因此可进一步断定为 θ'' 相。由此可知，在加载时效 6 h 时，析出相以 GP/ θ'' 相为主，

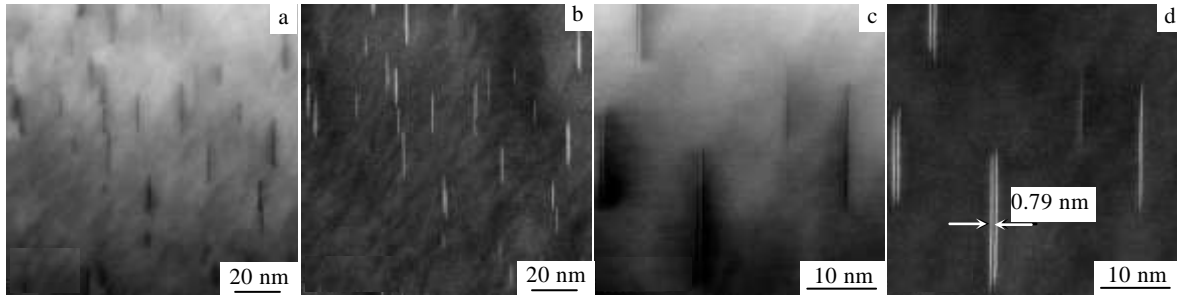


图3 Al-4Cu合金在应力为78.4 MPa, 170 °C时效6 h的STEM明场和暗场照片

Fig.3 [001] STEM-BF (a) and STEM-DF (b) images of Al-4Cu alloy aged at 170 °C for 6 h with a stress of 78.4 MPa; (c, d) is magnification for Fig.3a and 3b, respectively

部分 GP 区转变成 θ'' , 部分尚未来得及转变仍以 GP 区存在。2 种相都存在应力位向效应, 会沿外加拉应力方向择优析出长大, 证明外加应力对时效初期析出相的形成有应力位向效应。

3 分析与讨论

在分析外加应力对 Al-Cu 合金中析出相的位向影响时, 借鉴 Khachaturyan 公式^[9], 提出一个新的模型。在施加外加应力的系统中, 外加应力产生的均匀应变 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 和相变应变 $\epsilon_{ij}^0(p)$ 发生耦合作用, 由于只是定性地进行分析, 分别考虑外力与析出相单个变体的耦合作用能, 这个耦合作用能 $E_{(p)}^{coup}$ 表示为:

$$E_{(p)}^{coup} = -C\bar{\epsilon}_{ij}\epsilon_{ij}^0(p) \quad (1)$$

式中 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 为系统的均匀应变, 等于系统的宏观应变, 是与应力大小和方向相关的物理量; C 为弹性模量, 可看作常数; $\epsilon_{ij}^0(p)$ 为第 p 个变体的相变应变。 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 和 $\epsilon_{ij}^0(p)$ 是二阶应变张量, 是具有多重方向性的物理量, 具有对称性。 i, j 是二维指标, 分别代表面和方向。

在分析析出相的应力位向效应时, 需计算析出相的相变应变和外力产生的应变。在计算这两种应变之前, 先对应力与析出相的空间位置关系以图示方式进行描述。因 θ 序列的析出相是正方结构, 与基体的位向关系为 $\{100\}_p // \{100\}_{Al}$, 它有 3 个变体, 这 3 个变体在外力作用下的示意图如图 4 所示。立方体表示基体晶胞, 施加的应力为平行于 x 轴的单轴应力, 如大箭头所示。在入射束为 $[001]$ 的电镜中观察, 变体 1 是盘面垂直于外力方向, 变体 2 是盘面平行于外力方向, 变体 3 在电镜中很难观察到。在图示情况下可见, 变体 3 与变体 2 在外力作用下的变化趋势是一致的。因变体 3 与变体 2 在外力下产生的效应是相同的, 故选取变体 1 和变体 2 进行考察, 变体 1 的 c 轴与基体的 x 方向平行, 盘的平面与 x 轴垂直, 变体 2 的 c 轴

与基体的 y 方向平行, 盘的平面与 x 轴平行。

将析出相不同的变体置于坐标系中, 假设其变体对应的相变应变矩阵为 $\epsilon_{ij}^0(p)$ ($p=1, 2, 3$), 不同的变体具有不同的相变应变矩阵。因正方结构析出相的晶格常数是 $a=b \neq c$, 因此在 2 个方向上的应变大小相同, 这样三维正方结构可简化为长方二维尺寸的变化, 很多学者也用此方法对所计算的析出相进行简化^[10-12]。GP 区的形成实际上是从基体的立方结构转变成正方结构的过程, 这个过程也可用二维模型来表示。考虑不同变体受外加应力作用时, 可以假定外加应力不变, 通过对不同变体产生作用来判断析出相的变化; 或者假定析出相不变, 而变换外加应力的方向分析外力对其的影响。由于 Al-4Cu 合金中 θ 序列的析出相与基体的位向关系比较简单, 在研究该合金中析出产物的应力位向效应时, 假设外力方向不变, 探讨其作用在不同变体上的结果。在计算析出相的相变应变与外力产生的应变相互耦合作用能时, 首先考虑析出相的相变错误!

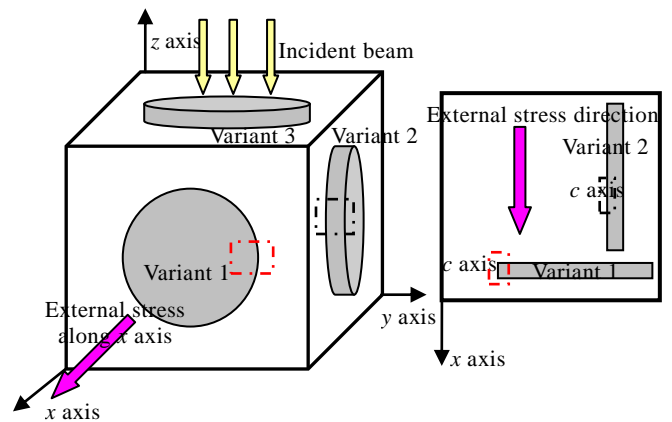


图4 外加应力对析出相不同变体作用示意图

Fig.4 Schematic figure of external stress applied on different variants of precipitate

应变。对于相变应变的计算，不同学者有不同的见解，Wang、Ni^[3-6]等在采用 Khachaturyan 模型时将错配应变作为相变应变进行计算；Eto、陈大钦等^[1,7]采用 Eshelby 模型计算相变应变时则考虑了错配应变以及析出相和基体的弹性常数。通过 Eto 和陈大钦等对 θ' 相的计算可知，考虑了弹性常数的相变应变与未考虑弹性常数的相变应变相差不大，因此本研究在考虑相变应变时采用错配应变进行定性的计算。

因 θ 相序列析出产物是正方结构，可用二维模型进行计算。对于图 4 中变体 1 和变体 2 而言，可采用 x 、 y 二维进行计算，变体 1 的相变应变矩阵可写为：

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} \quad (2)$$

ε_{xx} 代表 x 面上 x 方向的正应变，而 ε_{xy} 和 ε_{yx} 是切应变，因析出相的相变没有产生切应变，因此这 2 项为零。变体 1 晶体的 c 轴平行于坐标体系的 x 轴， ε_{xx} 就是 c 轴的错配应变， ε_{yy} 是 a 轴（或 b 轴）的错配应变。变体 2 类推亦可得相变应变矩阵，因此变体 1 和变体 2 的相变应变可写成：

$$\varepsilon^0(1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_3 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \quad \varepsilon^0(2) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

式中， ε_1 和 ε_3 分别表示析出相在 a 轴和 c 轴上与基体

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_y & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \\ l_2 & m_2 & n_2 \\ l_3 & m_3 & n_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x & \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_y & \varepsilon_{zy} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \\ n_1 & n_2 & n_3 \end{pmatrix} \quad (6)$$

式中， $\varepsilon_x \sim \varepsilon_z$ 表示在新直角坐标系 $o \hat{x} \hat{y} \hat{z}$ 中的应变分量； $\varepsilon_x \sim \varepsilon_z$ 表示在原直角坐标系 $oxyz$ 中的应变分量； $l_1 \sim n_3$ 表示新坐标系 $o \hat{x} \hat{y} \hat{z}$ 的坐标轴相对原坐标系 $oxyz$ 坐标轴的方向余弦。平面与空间的应变坐标变换公式具有相同的形式，若将析出相的坐标转换到与力的坐标体系一致时，则将应力产生的应变换成相变应变矩阵即可。

计算外加应力引起的应变：当外加应力平行于 x 轴作用于析出相时，由于 θ 序列析出相与基体的坐标一致，可以简单地只考虑二维尺度的变化，因此外加应力引起的应变可表示为：

$$\varepsilon^a(p) = \varepsilon_a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

ε_a 是个常数，表示外加应变量的大小，外加拉应力产生的应变为正值。

因外加应力对时效初始阶段析出相的影响比较明显，故主要分析时效初期析出产物在外力作用下产生的应力位向效应的原因，在此，主要对 GP 区等共格析出相进行细致分析讨论。Al-4Cu 合金中的析出序列为 GP 区 $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ 。通常认为 GP 区是单层 Cu 原子，

的错配度，计算公式为：

$$\varepsilon_1 = \frac{a_p - a_0}{a_0} \quad \varepsilon_3 = \frac{c_p - a_0}{a_0} \quad (4)$$

其中， a_0 是铝基体的晶格常数， a_p 和 c_p 分别为析出相 a 轴和 c 轴的晶格常数。析出相与基体之间的错配度通常可表示为：

$$\delta_i = \frac{md_p - nd_{Al}}{nd_{Al}} \quad (5)$$

d_p 是析出相的晶面间距， d_{Al} 是基体 Al 相应的晶面间距， m 和 n 为匹配周期，即：使得产生的错配度和应变能最小时，析出相与基体匹配的原子数。一般而言，匹配周期数值比较小。

在采集加载时效后的电镜照片时，入射束都是平行于基体的 $[001]_a$ 带轴，当施加一外加应力后，外力作用在基体的 $(001)_a$ 面上，并且与 $[010]_a$ 或 $[100]_a$ 方向平行，因此外加应力的坐标体系与基体的坐标体系一致。而有时外加应力与基体坐标轴并不平行，或者合金中析出相与基体有一定的位向关系，导致与基体的坐标体系可能不一致，因此在计算外力与析出相的相互作用耦合能时需将坐标进行统一，或是将析出相的坐标经变换与力统一，或是将力的坐标变换与析出相的坐标统一^[13]。由外加应力产生的应变经坐标变换，从原来坐标系转变到新坐标系，其变换公式为：

GP 区在 c 轴上的晶格参数采用 Cu 的晶格常数 0.361 nm，可将 GP 区看作正方结构的晶体来进行计算^[14,15]。正方结构的 GP 区的晶格常数采用 $a=b=0.404$ nm， $c=0.361$ nm，面心立方的铝基体的晶格常数为 $a_0=0.405$ nm。代入式(4)可得： $\varepsilon_1 = -0.25\%$ ， $\varepsilon_3 = -10.9\%$ ， ε_1 与 ε_3 均为负值，且 $\varepsilon_1 > \varepsilon_3$ ， $\varepsilon^0(1) < \varepsilon^0(2)$ ，将式(2)和式(6)代入式(1)中可得 E_1^{coup} 比 E_2^{coup} 大很多。这表明外加

应力作用于变体 1 会产生较高的能量，而弹性能是阻碍析出相形核生长的一项，不利于析出相的形成，因此变体 1 的生长受阻；相反，变体 2 耦合所得的能量要远远低于变体 1，因此会优先沿外加拉应力方向析出，这与本实验所观察到的现象相符合，与 Eto、Skrotzki 以及 Zhu 等人^[1,16-18]的实验结果相一致，也与其他研究者采用 Khachaturyan 模型对正方结构的析出相在外力作用下择优析出的复杂计算模拟结果相一致^[16,19]。由此可见，采用所建的模型可以解释析出相的应力位向效应的成因，并可简捷方便地定性分析合金中析出相在外力作用下是否存在应力位向效应。

4 结 论

1) 基于 Khachaturyan 公式可构建出一模型用来分析 Al-Cu 合金中析出相在外力作用下的析出行为。

2) 在此模型基础上, 考虑析出相与外加应力存在夹角的情况, 通过变换坐标系, 得出均匀应变与相变应变的耦合作用能的相对大小, 以定性分析弹性应力对析出相的影响规律。

3) 此模型也适用于其它铝合金体系, 可便捷地分析合金中析出相在外力作用下的应力位向效应。

参考文献 References

- [1] Eto T, Sato A, Mori T. *Acta Metallurgica*[J], 1978, 26: 499
- [2] Zhu A W, Starke E A. *Acta Materialia*[J], 2001, 49: 3063
- [3] Wang Y, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 1997, 45: 759
- [4] Zhang W, Jin Y M, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 565
- [5] Artemev A, Jin Y, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 2001, 49: 1165
- [6] Ni Y, Jin Y M, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 4903
- [7] Chen Daqin(陈大钦), Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Shichen(李世晨) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2004, 40(8): 799
- [8] Wang S C, Starink M J. *International Materials Reviews*[J], 2005, 50: 193
- [9] Khachaturyan A G. *Theory of Structure Transformation in Solids* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1983: 198
- [10] Wen Y H, Wang Y, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 2001, 49: 13
- [11] Semenovskaya S, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 1997, 45: 4367
- [12] Wang Y, Khachaturyan A G. *Acta Materialia*[J], 1997, 45: 759
- [13] Guo Wei(郭巍). *Phase Field Simulation on Hexagonal/Orthorhombic Phase Transformation under Applied Stress Field*(在外应力场下六方结构/正交结构相变过程的相场法模拟研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007
- [14] Sauthoff G. *Scripta Metallurgica*[J], 1976, 10(6): 557
- [15] Lochte L, Gitt A, Gottstein G *et al.* *Acta Materialia*[J], 2000, 48: 2969
- [16] Li D Y, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46: 2573
- [17] Zhu A W, Starke E A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 117: 354
- [18] Skrotzki B, Shiflet G J, Starke E A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1996, 27: 3431
- [19] Li D Y, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 1999, 47: 247

Role of Elastic Stress on the Precipitate in Al-Cu Alloy and the Corresponding Modeling

Quan Liwei, Fang Daran

(Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: There are three variants of precipitate in Al-Cu alloy. Many researchers assumed that the external stress was parallel to or perpendicular to the precipitate; however, the external stress may have a certain angle with the precipitate for some aluminum alloys. Therefore, a new model was proposed in this paper with the consideration of the angle between precipitate and stress, by which we can determine the stress orientation effect of the precipitate. Transmission electronic microscopy (TEM) and scanning transmission electronic microscopy (STEM) were employed to analyze the precipitate in the aged Al-4Cu alloy under applied stress. The results show the stress orientation effect of GP zones and θ'' phase are existent. The new model was used to analyze the external stress orientation effect. This model is simple to ascertain whether there is stress orientation effect.

Key words: Al-Cu alloy; stress orientation effect; precipitate; model

Corresponding author: Quan Liwei, Ph. D., Lecturer, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8057478, E-mail: quanliwei@gmail.com