

Al-4%Cu 过饱和合金在强磁场中时效行为

崔立英, 李晓娜, 齐 民

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘 要: 采用差示扫描量热仪分析并结合显微硬度测试、电子探针分析、透射电镜观察研究了 10-T 稳恒强磁场对 Al-4%Cu(质量分数)合金 130 °C 时效过程中各沉淀相析出行为的影响。结果表明: 在低温时效初期强磁场的引入加速了铜的扩散, 降低了 G.P.(I)区的溶解激活能, 促进其溶解, 各沉淀相的析出与溶解温度均向低温处移动, 时效进程加快; 另外, 强磁场时效后沉淀相尺寸减小; 施加强磁场试样的硬度明显高于未施加磁场试样的, 时效硬化效果加强。

关键词: Al-Cu 合金; 强磁场; 时效行为; 沉淀相

中图分类号: TG 156.97; TG 166.3

文献标识码: A

Ageing behavior of super-saturated Al-4%Cu alloys under high magnetic field

CUI Li-ying, LI Xiao-na, QI Min

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of 10-T magnetic field on ageing behavior of the precipitated phases of Al-4%Cu alloys aged at 130 °C were investigated by differential scanning calorimetry analysis, Vickers micro-hardness test, electron probe microanalysis and transmission electron microscopy observation. The results show that high magnetic field improves the diffusion of Cu atom, lowers the solution active energy of G.P.(I) zone, speeds its solution and shifts the precipitated and dissolved temperature of the phases to lower points, thus accelerates the ageing course during the early stage at low temperature. Furthermore the high magnetic field reduces the dimension of the phases. The microhardness of the field-treated specimen is always higher than those of the non-field ones that indicates the high magnetic field strengthens the hardening effect.

Key words: Al-Cu alloys; high magnetic field; ageing behavior; precipitated phases

Al-Cu 合金是典型的时效硬化合金, 人们广泛认可的此类合金中亚稳相与稳定相的析出顺序为: 过饱和固溶体→G.P.(I)区→G.P.(II)区(θ'' 相)→ θ' 相→ θ 相。最近一些研究者^[1-2]提出了 Al-Cu 合金新的析出顺序: 过饱和固溶体→淬火团簇→G.P.(I)区→G.P.(II)区→ θ'' 相→ θ' 相→ θ 相。迄今为止, 对 Al-Cu 合金时效析出行为的影响因素主要集中在添加合金元素^[3-4]等方面, 合金元素由于影响机制不同对沉淀相的析出起着不同

程度地促进或抑制作用, 但有关强磁场对铝铜合金时效析出行为的影响还鲜有报道。随着强磁场技术的进一步完善, 其在金属相变领域的应用已引起越来越多研究者的关注。有研究表明, 强磁场对扩散型相变^[5-7]和非扩散型相变^[8-9]的温度和压力均会产生影响, 目前对于扩散型相变的研究主要集中在铁基合金, 周文龙等^[10]曾报道过强磁场对 Al-4%Cu 合金在 190 °C 时效行为的影响, 指出强磁场的施加使材料的硬度提高,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471607; 50531020)

收稿日期: 2007-05-17; **修订日期:** 2007-09-20

通讯作者: 齐 民, 教授, 博士; 电话: 0411-84708441; E-mail: minqi@dlut.edu.cn

缩短了时效析出时间并且增加了晶界析出相的数量。关于强磁场对各沉淀相析出温度及稳定性的影响还未见报道。本文作者将采用 DSC 曲线分析强磁场处理的试样时效过程中各相沉淀析出温度的变化,并结合透射电镜(TEM)、电子探针(EPMA)及硬度测试分析强磁场对 130 °C 时效试样的显微组织及力学性能的影响。

1 实验

采用金属纯铝(99.9%)和纯铜(99.99%)在电阻炉中熔炼后浇铸成铸锭,合金锭的化学成分为(质量分数):96%Al 和 4%Cu,合金锭用线切割切成尺寸为 20 mm × 20 mm × 10 mm 样品。固溶处理在箱式加热炉中进行,试样在 530 °C 保温 2 h,随后立即淬入水中(室温)。样品在 130 °C 进行不同时间的时效处理,为保证样品的可对比性,施加强磁场和未施加强磁场的样品均在同一加热炉中进行。实验中采用磁场强度为 10 T 的稳恒强磁场。样品的显微硬度测试在 HX-I 型硬度测试仪上进行,所加载荷为 0.98 N;用 EPMA-1600 型电子探针仪对试样中元素分布进行分析;采用 Metter DSC822E 设备进行 DSC 测量,升温速率为 10 °C/min,试样采用高纯氩气保护;微观组织用 Philips-TECNAI G²20 TEM 观察,双喷液采用(体积比)25%硝酸+75%甲醇。

2 实验结果

2.1 显微硬度测试结果

图 1 所示为 Al-4%Cu 合金未施加与施加强磁场试样的显微硬度。可见,随着时效时间的延长,这两组试样的硬度变化趋势大致相同。试样显微硬度的变化与合金中各析出相的变化关系密切,随着时效时间的延长,由于沉淀相的不断析出,试样的显微硬度持续上升,到一定阶段时硬度的增加程度变缓,而后增加速度有所提高。在时效的开始阶段硬度虽都增加,强磁场试样的硬度值增加稍快一些;时效一段时间后,这两组试样的硬度值增加虽都变缓,施加强磁场的试样硬度与未施加试样的差值变小;随着时效时间的增加,它们的硬度差值又增大。整个时效过程中,强磁场处理的试样显微硬度明显高于未施加磁场试样,其最大增幅达 19%。

2.2 EPMA 分析结果

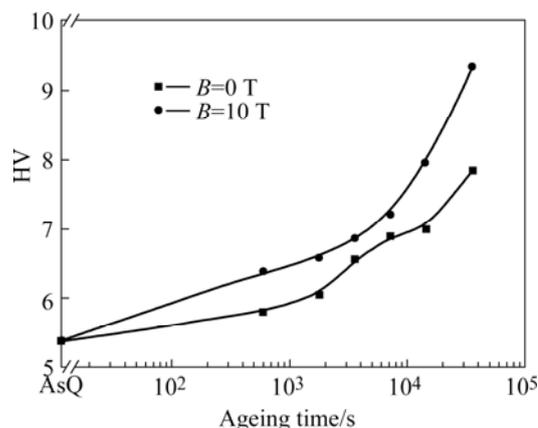


图 1 Al-4%Cu 合金施加与未施加强磁场试样于 130 °C 时效的显微硬度

Fig.1 Vickers micro-hardness of Al-4%Cu specimens annealed with and without high magnetic fields at 130 °C

铝铜合金的时效硬化效应与合金中铜的扩散速度有直接联系。图 2 和图 3 所示为未施加与施加强磁场 130 °C 时效 1 h 的 Al-4%Cu 合金 EPMA 观察结果。从图 2(a)所示的各元素分布情况可以看出,试样晶界处铜元素的含量明显高于晶内,铜元素的偏聚区很窄,图 2(b)所示的铜元素的线扫描结果更加说明这一点。对于施加强磁场的试样,从图 3(a)中可以看出铜元素含量在晶界处稍高一些,由相应的铜元素线扫描结果(图 3(b))可以看出,铜元素的含量从晶界处的最高逐渐沿晶界两侧往外降低,形成梯度变化趋势,“富铜”区域较宽。周文龙等^[10]的研究中也观察到类似的“富铜”台阶。这说明时效过程中强磁场促进了铜原子的扩散。

2.3 透射电镜(TEM)观察

Al-4%Cu 合金中由于铜原子半径比铝原子半径约小 10%,其在时效初期沉淀相与基体共格,在 TEM 观察中借助共格界面的弹性应变引起的反差效应而显现出来。图 4 所示为 130 °C 未施加与施加强磁场时效 1 h 试样的 TEM 明场相,所有试样的观察都沿 Al 基体的 <001> 方向。对未施加强磁场的试样只观测单层铜的应变区域,即 G.P.(I)区^[11],直径约为 3~5 nm;强磁场试样中同时存在单层与多层的应变区域,直径约为 3~5 nm,可以看出强磁场试样的应变效应比非强磁场试样的明显,即 G.P.(I)与 G.P.(II)区(或 θ'' 相)共存^[11],处于过渡阶段。

对于沉淀硬化合金,位错与沉淀相间的交互作用直接影响合金的硬化效果^[12]。通过对试样中位错进行

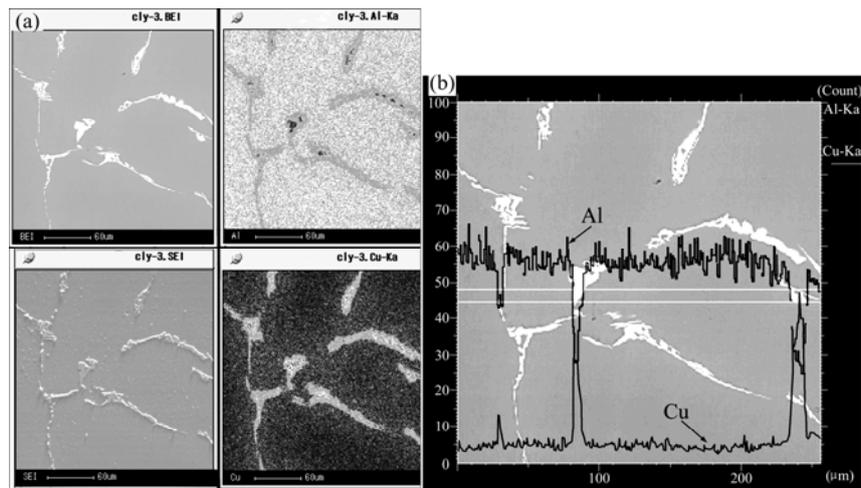


图 2 Al-4%Cu 合金未施加强磁场于 130 °C 时效 1 h 的 EPMA 观察结果

Fig.2 EPMA observations for Al-4%Cu specimens aged at 130 °C without high magnetic field for 1 h: (a) Surface analysis; (b) Al and Cu line scan traces

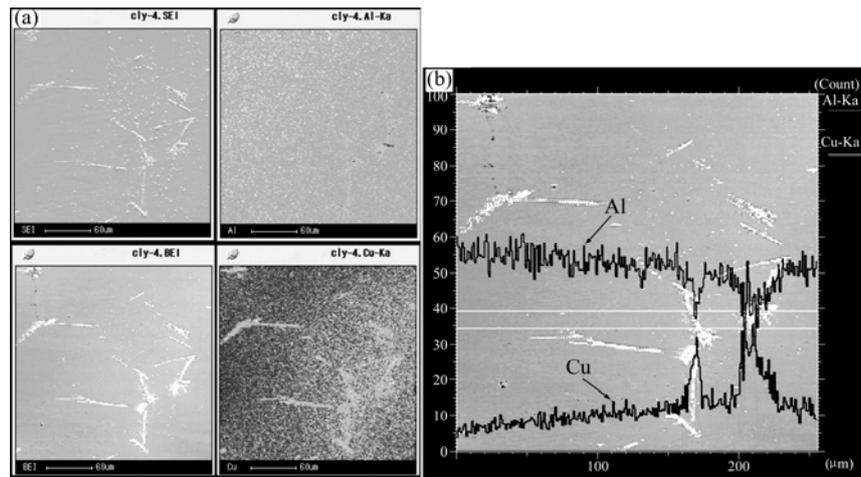


图 3 Al-4%Cu 合金施加强磁场 130 °C 时效 1 h EPMA 观察结果

Fig.3 EPMA Observations for Al-4%Cu specimens aged at 130 °C with high magnetic field for 1 h: (a) Surface analysis; (b) Al and Cu line scan traces

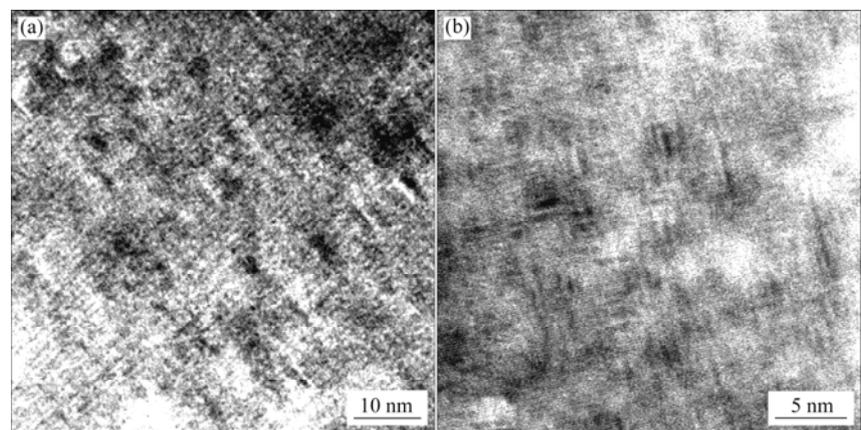


图 4 Al-4%Cu 合金在 130 °C 时效 1 h 试样的 TEM 明场相

Fig.4 TEM bright field images in Al-4%Cu specimens aged at 130 °C for 1 h: (a) $B=0$ T; (b) $B=10$ T

观察发现，强磁场与非强磁场试样中位错的形貌有差异，非强磁场试样位错线大多是直线，如图 5(a)中箭头所示，而相应的强磁场试样中的位错线多较为弯曲，如图 5(b)中箭头所示。

2.4 DSC 测试结果

前已述及，一些研究者^[1-2]提出了 Al-Cu 合金新的时效析出顺序：过饱和固溶体→淬火团簇→G.P.(I)区→G.P.(II)区→ θ'' 相→ θ' 相→ θ 相，并指出 G.P.(II)区含有 2 层铜原子，而 θ'' 相含有多层铜原子(至少为 3 层)。图 6 所示为 Al-4%Cu 合金 130 °C 时效试样 DSC 曲线。对于未施加强磁场处理的试样，时效 10 min 后其 DSC 曲线反应出 8 个热效应峰，但其他试样只有 7 个热效应峰值出现(4 个吸热峰、3 个放热峰)，根据前人的研究结果^[1-2, 13]，这些热效应分别对应以下反应：(I)淬火团簇的析出；(II)、(III)和(IV)G.P.(I)和 G.P.(II)

区(θ'' 相)的析出和溶解；(V) θ' 相析出(可能伴随有 θ 相的形核，主放热峰)；(VI) θ' 相的溶解；(VII) θ 相的形核与长大；(VIII) θ 相的溶解。

对于 Al-Cu 合金的时效析出相，其中淬火团簇虽在 DSC 曲线中出现，但无法用现有理论进行解释^[1]。对于前面提到的 G.P.(II)区与另一沉淀相 θ'' 相的差异在 DSC 曲线中没有观察到。所以就现在 DSC 测试结果而言，Al-4%Cu 合金的时效过程析出相的析出顺序为：过饱和固溶体→淬火团簇→G.P.(I)区→G.P.(II)区(θ'' 相)→ θ' 相→ θ 相。

强磁场的试样的热效应与非磁场试样的相比，有如下特点：1) 所有试样的 DSC 曲线均有 7 个热效应；2) 在时效 10 min 的试样的曲线中没有观察到淬火团簇溶解的吸热峰；3) 几乎所有的热效应峰值温度都低于非强磁场试样的(见表1)，即 G.P.(I)区、G.P.(II)区(θ'' 相)、 θ' 相和 θ 相的形成和溶解温度都向低温方向移动。

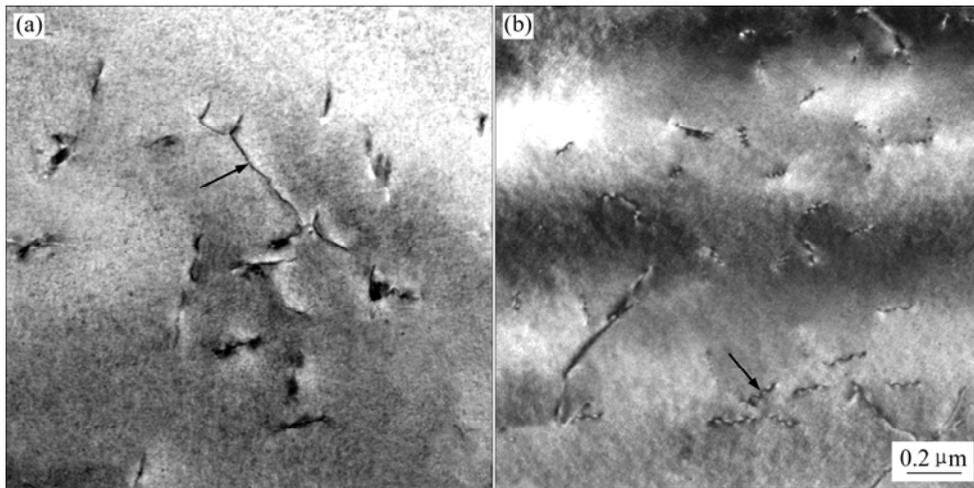


图 5 Al-4%Cu 合金于 130 °C 时效 1 h 试样中位错明场相

Fig.5 Bright field images of dislocations in Al-4%Cu specimens aged at 130 °C for 1 h: (a) B=0 T; (b) B=10 T

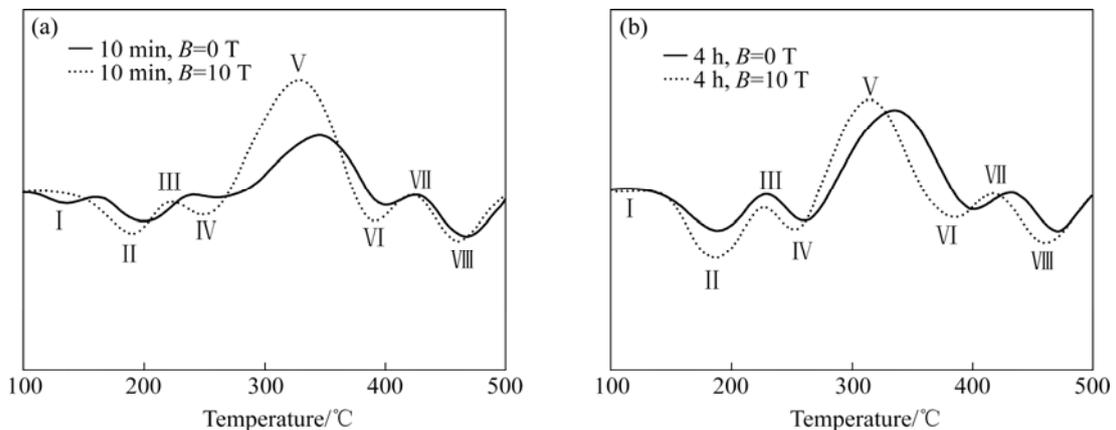


图 6 Al-4%Cu 合金于 130 °C 时效不同时间试样的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves for Al-4% Cu specimens aged at 130 °C for different times with heating rate of 10 °C/min

表 1 Al-4%Cu 合金于 130 °C 时效 4 h 的 DSC 曲线中各热效应峰值温度

Table 1 Peak temperatures of heat effect aged at 130 °C for 4 h in Al-4%Cu alloy obtained from DSC curves(°C)

B/T	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	189	230	260	334	401	431	469
10	186	227	252	317	386	418	461

在强磁场中进行时效处理的 Al-4%Cu 合金沉淀相的析出顺序为: 过饱和固溶体→G.P.(I)区→G.P.(II)区(θ'' 相)→ θ' 相→ θ 相。

3 分析与讨论

采用 JMA 方程与非定温条件下的微分形式动力学方程式^[14]计算由扩散控制的固态反应动力学, 定量分析强磁场对 G.P.(I)区稳定性的影响。

非等温条件下的微分形式动力学方程式为

$$d\phi/dT=(A/\beta)\exp[-E/(RT)]f(\phi) \quad (1)$$

式中 ϕ 为时间 t 内新增加的体积分数; β 为加热速率; E 为激活能; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。

$$f(\phi) = n(1-\phi)[- \ln(1-\phi)]^{1-\frac{1}{n}} \quad (2)$$

ϕ 值可用 DSC 实验结果表述如下:

$$\phi=A(T)/A \quad (3)$$

式中 $A(T)$ 为温度 T 时所包含的 DSC 峰值面积; A 为整个峰值面积。

转变速率为

$$d\phi/dt=(d\phi/dT)(dT/dt)=\beta(d\phi/dT) \quad (4)$$

将式(4)代入式(1)得:

$$(d\phi/dt)(1/f(\phi))=A\exp[-E/(RT)] \quad (5)$$

式(5)两边取对数得:

$$\ln[(d\phi/dt)(1/f(\phi))]=\ln A-(E/R)(1/T) \quad (6)$$

根据形核及长大机制选择 n , 获得 $f(\phi)$ 的表达式, 以 $\ln[(d\phi/dt)(1/f(\phi))]$ 对 $1/T$ 作线性图, 由直线斜率得出激活能 E 。结果表明 n 取 1.5 时, $\ln[(d\phi/dt)(1/f(\phi))]$ 与 $1/T$ 有很好的线性相关性(均大于 0.98)。非强磁场时效试样 G.P.(I)区的溶解激活能为 (100.3 ± 2.2) kJ/mol; 对应的强磁场试样的激活能为 (82.1 ± 1.9) kJ/mol, 在实验误差范围之内强磁场试样的 G.P.(I)区的溶解激活能明显小于非强磁场试样的。

上述的理论计算表明, Al-4%Cu 合金在 130 °C 时效处理过程中, 由于强磁场的引入使 G.P.(I)区的溶解激活能明显减低, 强磁场使 G.P.(I)区的稳定性下降, 加速其溶解。这与时效过程中施加强磁场后促进铜的扩散有关, 在本实验中的 EPMA 观察结果也表明这一观点。一些研究者关于强磁场对其他材料原子扩散的研究中也表明了类似的观点, 赵杰等^[15]的研究曾指出强磁场的存在加速了原子的运动, 提高了原子的扩散系数, 从而加速了 Sn-3Ag-0.5Cu/Cu 界面金属间化合物的生长速度。崔建忠等^[16]也曾指出由于强磁场的引入使 Al-Cu 合金中离子与电子的传输速度加快从而促进了金属间化合物的形成与长大。另外, 强磁场中时效 10 min 试样的 DSC 曲线中没有观察到淬火团簇出现, 这也可能是由于在强磁场条件下铜的快速扩散使得时效进程加快, 试样中淬火团簇没有足够的时间形成, 也可能是因为淬火团簇形成的量太少, 因而在 DSC 曲线中没有表征出来。随着时效的进行, 时效进程加快, 沉淀相长大的时间相对较短, 因而沉淀相尺寸较小, 与前人的工作相比^[2], 强磁场中 G.P.(II)区(θ'' 相)直径明显较小。

Al-Cu 合金中由于铝原子和铜原子的半径相差较大, 在时效初期, 溶质原子与基体共格, 位错与溶质原子和基体所形成的应力场间有交互作用^[12]。随着时效的进行, 当错配度较小时, 其所引起的应力场还不足以使位错弯曲绕过应力场, 位错的路径大致为直线。这时位错运动的阻力不大, 合金硬度不高。由于在磁场作用下溶质原子快速聚集, 使铜与铝原子之间的错配度增大导致应力场增强, 进而使应力场的间距拉大。当间距达到使位错弯曲绕过应力场时, 位错线多较为弯曲, 这时位错因为应力场间距的增大而变成“柔性”的。这种柔性位错在运动时, 每一段位错都可独立地通过应力区, 不需要其他位错段的帮助, 因此位错运动的阻力较大, 其活动能力下降, 合金的硬度增高。Al-Cu 合金中 G.P.(I)区和 G.P.(II)区(θ'' 相)的逐渐形成是合金硬度增加的主要原因, 结合 TEM 观察结果可知, 在相同的热处理条件下施加强磁场会提高合金的硬度, 进而强化了合金的时效硬化效果。

4 结论

1) 强磁场中进行 Al-4%Cu 合金 130 °C 时效处理后沉淀相的析出顺序为: 过饱和固溶体→G.P.(I)区→G.P.(II)区(θ'' 相)→ θ' 相→ θ 相; 在非强磁场试样中析出

的淬火团簇在相应的强磁场试样中没有观测到。

2) 强磁场的引入加速了合金中铜原子的扩散, 降低了 G.P.(I) 区的稳定性, 促使其溶解, 各沉淀相的析出与溶解温度都不同程度地降低, 从而加速了时效进程, 并影响了析出相的形貌。

3) 在低温时效初期阶段强磁场试样的硬度明显提高, 表明强磁场强化了时效硬化效果。

REFERENCES

- [1] Son S K, Takeda M, Mitome M, Bandob Y, Endo T. Precipitation behavior of an Al-Cu alloy during isothermal aging at low temperatures[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 629-632.
- [2] Takeda M, Maeda Y, Yoshida A, Yabuta K, Konuma S, Endo T. Discontinuity of G.P.(I) zone and θ'' phase in an Al-Cu alloy[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41(6): 643-649.
- [3] 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.
- [4] Silcock J M, Flower H M. Comments on a comparison of early and recent work on the effect of trace of additions of Cd, In or Sn on nucleation and growth of θ' in Al-Cu alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46: 389-394.
- [5] Zhang Y D, Gey N, He C S, Zhao X, Zuo L, Esling C. High temperature tempering behaviors in a structural steel under high magnetic field[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 3467-3474.
- [6] Choi J K, Ohtsuka H, Xu Y, Choo W Y. Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels[J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43: 221-226.
- [7] Zhang Y D, Esling C, Gong M L, Vincent G, Zhao X, Zuo L. Microstructural features induced by a high magnetic field in a hypereutectoid steel during austenitic decomposition[J]. *Scripta Materialia*, 2006, (54): 1897-1900.
- [8] Ma Y W, Awaji S, Watanabe K, Matsumoto M, Kobayash N. X-ray diffraction study of the structural phase transition of Ni₂MnGa alloys in high magnetic fields[J]. *Solid State Communications*, 2000, 113: 671-676.
- [9] 刘晓鹏, 王轶农, 齐民, 杨大智. 热/强磁场耦合时效对富镍 Ti-Ni 形状记忆合金相变行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2005-2009.
- LIU Xiao-peng, WANG Yi-nong, QI Min, YANG Da-zhi. Effects of thermo-high magnetic field coupled aging on phase transformation behavior of Ni-rich Ti-Ni shape memory alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16 (12): 2005-2009.
- [10] 刘万忱, 季守华, 陈国清, 周文龙, 黄朝辉, 郭建亭. 强磁场作用下铸造 Al-4%Cu 合金时效析出的研究[J]. *铸造*, 2006, 55(4): 338-340.
- LIU Wan-chen, JI Shou-hua, CHEN Guo-qing, ZHOU Wen-long, HUANG Chao-hui, GUO Jian-ting. Investigation on aging behavior of Al-4%Cu casting alloy in high magnetic field[J]. *Foundry*, 2006, 55(4): 338-340.
- [11] Karlik M, Bigot A, Jouffrey B, Auger P, Belliot S. HRTEM, FIM and tomographic atom probe investigation of Guinier-Preston zones in an Al-1.54%Cu alloy[J]. *Ultramicroscopy*, 2004, 98: 219-230.
- [12] 冯端, 王亚宁, 邱第荣. 金属物理[M]. 北京: 科学出版社, 1975: 717-733.
- FENG Duan, WANG Ya-ning, QIU Di-rong. *Metal physics*[M]. Beijing: Science Press, 1975: 717-733.
- [13] Starink M J, Mourik P V. Cooling and heating rate dependence of precipitation in an Al-Cu alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 1992, A156: 183-194.
- [14] 胡荣祖, 史起楨. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 8-10.
- HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. *Thermal analysis kinetics*[M]. Beijing: Science Press, 2001: 8-10.
- [15] 赵杰, 朱凤, 尹德国, 王来. 强磁场下 Sn-3Ag-0.5Cu/Cu 界面金属间化合物生长行为[J]. *大连理工大学学报*, 2006, 46(2): 202-206.
- ZHAO Jie, ZHU Feng, YIN De-guo, WANG Lai. Growth behavior of intermetallic compound layer at Sn-3Ag-0.5Cu/Cu interface under high magnetic field[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2006, 46(2): 202-206.
- [16] Liu X T, Cui J Z, Yu F X. Effect of an alternating magnetic field on the phase formation in Al-Cu couple[J]. *Journal of Material Science*, 2004, 39: 2935-2936.

(编辑 陈爱华)