



## Cu-4Ti-1Al合金中的连续/不连续析出

程建奕, 刘 领, 邓明强, 胡旭坤, 余方新

(南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

**摘要:** Cu-Ti合金因其高强度、高弹性、良好的抗应力松弛性能和较好的导电性,可广泛应用于各种导电弹性元件,是Cu-Be合金的理想替代材料。本文利用扫描透射电镜(STEM)研究了Cu-4Ti-1Al合金在不同温度时效时的相变特征,同时也对其时效性能进行了测定。结果表明:Cu-4Ti-1Al合金在(400 °C, 1 h)时效后,过饱和的固溶体中溶质原子发生了明显的丛聚化或偏聚现象。随着时效时间的延长,丛聚化开始向有序化转变。成分调幅组织逐渐粗化,并形成了亚稳、共格的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相,其与基体的位向关系为 $[001]_{\beta'}$ // $[001]_{\text{Cu}}$ 和 $[100]_{\beta'}$ // $[3\bar{1}0]_{\text{Cu}}$ 。Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后,晶内以连续析出的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相为主,晶界上有胞状组织出现。胞状组织团粒是由 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti平衡相和 $\alpha$ 固溶体层片相间组成。二者的位向关系为 $(111)_{\alpha}$ // $(010)_{\beta}$ 和 $[\bar{1}01]_{\alpha}$ // $[501]_{\beta}$ 。Cu-4Ti-1Al合金在(650 °C, 1 h)时效后,晶内的析出相为粗大的棒状非共格相。晶界上不连续析出的胞状组织增加。Al的作用主要有三个:起到了固溶强化作用;推迟了有序化的发生;降低了合金的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相共格固溶度线温度。

**关键词:** Cu-Ti合金; 调幅分解; 有序化; 连续/不连续析出; 胞状组织

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2920-14

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

**引文格式:** 程建奕, 刘 领, 邓明强, 等. Cu-4Ti-1Al合金中的连续/不连续析出[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2920-2933. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41016

CHENG Jian-yi, LIU Ling, DENG Ming-qiang, et al. Continuous and discontinuous precipitation of Cu-4Ti-1Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2920 - 2933. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41016

时效强化的低浓度Cu-Ti合金因其高强度(屈服强度可达700 MPa以上)、高弹性、耐蚀、耐磨和良好的抗应力松弛性能而应用于高强弹簧、继电器、开关、隔片等弹性元件<sup>[1-2]</sup>,是理想的Cu-Be合金替代材料。Cu-Ti合金的连续脱溶析出涉及原子的短程有序化、调幅分解、长程有序化等复杂相变过程,使Cu-Ti合金成为连续相变的重要合金<sup>[3-4]</sup>;而有序化和调幅分解是否存在及其发生的先后顺序一直成为此合金的研究热点。已有的研究发现,含1%Ti(质量分数)及以下的Cu-Ti合金不足

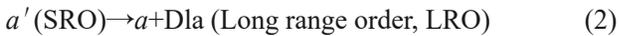
以驱动调幅反应,故其脱溶机制为形核长大<sup>[5-6]</sup>;而钛含量更高(成分范围为2.5%~5%)的合金则展示了调幅分解特性。LAUGHLIN等<sup>[7]</sup>基于卫星斑点的衍射强度大大高于长程有序斑点的强度而得出调幅分解先于有序化发生;DOTTA等<sup>[8]</sup>则认为有序化同时或先于调幅分解发生;BIEHL等<sup>[9]</sup>利用原子探针场离子显微镜(AP-FIM)研究了Cu-Ti合金的相变过程,他们发现长程有序化总伴随着调幅分解。WOYCHIK等<sup>[10]</sup>认为短程有序化先于调幅分解发生,把旋转法(melt-spinning)制备的过饱和Cu-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51661022, 51161018); 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0301302)

收稿日期: 2021-01-20; 修订日期: 2021-08-18

通信作者: 程建奕, 副教授, 博士; 电话: 0791-83969554; E-mail: bigchengjianyi@163.com

15%Ti 合金的相变反应顺序总结为:



其中反应(1)称之为调幅有序化反应, 反应(2)是相伴发生的分解和长程有序化。这些相互矛盾的观点本质上都起源于各种散射效应如短程有序的 $\{1\ 1/2\ 0\}$ 漫散射斑、调幅分解导致的卫星斑(或边带)均极其微弱, 这给电子衍射分析带来了极大的困难。

随着航空航天、民用电子等工业的发展, 人们对高强度、高导电性、高弹性Cu-Ti铜合金材料的性能提出了更高的要求: 一方面, 要求提高弹性元件强度、减小尺寸, 另一方面, 要求材料在较高工作温度使用时保持较高的强度和弹性、高的抗应力松弛性能、较好的导电性能。为此, 早期材料工作者通过添加第三组元如V、Al、B和Ni来提高Cu-Ti合金的性能; 但少有成功先例。NAGARJUNA等<sup>[11-12]</sup>在Cu-4.5%Ti合金(质量分数)中加入0.5%Co, 发现Co的添加可以细化晶粒; 但Ti在高温下易与Co发生化学反应, 在合金凝固时形成粗大的TiCo和Ti<sub>2</sub>Co等金属间化合物, 降低了Ti的有效成分, 导致合金的抗拉强度、硬度、导电率较Cu-4.5%Ti合金的性能均有所下降。在合金中添加Zr元素, 能够抑制固溶淬火时成分调幅的形成以及过时效时不连续沉淀相( $\beta$ -Cu<sub>3</sub>Ti)的析出<sup>[13]</sup>, 从而达到稳定合金组织、提高合金耐热性能的目的<sup>[14]</sup>。VAIDYANATHAN等<sup>[15]</sup>研究了Cu-2.1%Ti-2.4%Al和Cu-2.1%Ti-5%Al(质量分数)合金后, 发现Al的大量添加可以通过平衡相在晶界、孪晶界、位错和其他的结构缺陷处的异质形核来抑制不连续析出。随着Al含量的增加, 合金的共格固溶度线明显下降。这种变化可能与溶质-空位之间的相互作用变化有关(Al原子比Ti原子与空位的结合能更低, 更容易捕获空位)。KONNO等<sup>[16]</sup>也对Cu-3%Ti-4%Al(摩尔分数)合金进行了研究, 认为主要的强化相 $a$ -Cu<sub>4</sub>Ti不是通过调幅分解而是通过形核长大机制脱溶析出的。Al的加入会降低时效时合金的硬度, 但合金的导电率有所提高。其可能的原因是, Al的加入降低了Ti在Cu中的固溶度, 同时Al与Cu、Ti形成了易于粗化的AlCu<sub>2</sub>Ti平衡相。

本文的目的在于研究Al的少量添加对合金性能和组织的影响, 通过力学性能、电导率的测量和

结构观察揭示三元Cu-Ti-Al合金的时效行为。

## 1 实验

本实验采用的原材料主要有: 电解铜(99.99% Cu)、纯Ti(99.95% Ti)。两种合金的名义成分分别为Cu-4.0%Ti和Cu-4%Ti-1%Al(质量分数), 余量为Cu和不可避免的杂质。合金在ZGJL-0.01-40-4型真空中频感应熔炼炉中熔炼, 铁模中浇铸。将铸锭加热到850 °C进行12 h均匀化退火。合金铸锭经切除冒口、去皮后, 在800 °C保温1 h, 再热轧成厚度为3 mm的板材。随后板材试样在900 °C进行2 h的固溶以及淬火处理。然后, 将一部分经固溶处理的板材切割成为15 mm×15 mm的方块试样。这些试样在电阻炉中分别进行时效处理, 时效温度分别为400 °C、450 °C和500 °C, 时效时间为15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h和12 h(为了研究合金的不连续析出, 部分样品的时效温度调整为600、650和700 °C)。将另一部分经固溶淬火的板材进行冷轧(变形量为50%左右), 随后进行同样的时效处理。

硬度在HV-50型维氏硬度机上测定, 载荷为2.94 N, 加载15 s, 测量次数不少于5次, 测量误差 $\leq 5\%$ , 取其平均值。导电率在FQR7501涡流导电仪上测量, 每个样品的测试不少于5次, 取其平均值, 并换算为国际退火铜的标准(%IACS)。金相组织在Axio Scope Al型金相显微镜上观察。扫描电镜分析在Quanta 200FEG场发射环境扫描电子显微镜上进行。透射电镜样品制备过程如下: 用砂纸将样品机械减薄至50~100  $\mu\text{m}$ , 然后在冲孔机上冲出直径为3 mm的小圆片。圆片在MTP-1A型磁力驱动双喷电解减薄仪上进行减薄, 电解液为25%的HNO<sub>3</sub>+75% CH<sub>3</sub>OH(体积分数)混合液。显微组织观察在FEI Talos F200X透射电镜(TEM)上进行, 工作电压为200 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 Cu-4Ti-1Al合金的硬度和导电率

图1所示为时效温度和时间对添加了Al的Cu-4Ti-1Al合金和未添加Al的Cu-4Ti合金的硬度及导

电率的影响。固溶淬火态 Cu-4Ti-1Al 和 Cu-4Ti 的硬度分别为 120 HV 和 115 HV，导电率分别为 7.86%IACS 和 4.82%IACS。图 1(a) 显示出，固溶淬火态的两种合金在 400 °C 和 450 °C 时效时初期硬度均迅速升高，随后硬度增长减缓，在本实验的时效时间范围内未达到峰值，Cu-4Ti-1Al 合金的硬度总体上要稍高于相同时效条件的 Cu-4Ti 合金；而在 500 °C 时效时硬度经初期的迅速提高后，Cu-4Ti-1Al 和 Cu-4Ti 两种合金分别在 120 min 和 240 min 达到峰值(分别为 255 HV 和 251 HV)，随后开始下降，但 Cu-4Ti-1Al 合金的下降幅度要高于 Cu-4Ti 合金，说明添加 Al 导致合金的耐热稳定性下降，这可能与 Cu-4Ti-1Al 合金中时效时形成了易于粗化的  $AlCu_2Ti$  平衡相有关<sup>[16]</sup>。图 1(b) 显示出，Cu-4Ti 合金的导电率均高于相同时效条件下 Cu-4Ti-1Al 合金的。

图 1(c) 所示为冷轧态的两种合金在不同温度时效时的硬度变化。总的来看，Cu-4Ti-1Al 合金的硬

度要稍高于 Cu-4Ti 合金。在 400 °C 温度下时效时，Cu-4Ti-1Al 和 Cu-4Ti 两合金的硬度在 6 h 达到峰值(峰值分别为 332 HV、334 HV)；在 450 °C 温度下时效时，两合金的硬度在 8 h 达到峰值(分别为 334 HV、320 HV)。在 500 °C 温度下时效时，两合金的硬度分别在 2 h、1 h 达到峰值(分别为 325 HV、316 HV)，说明添加了 Al 的 Cu-4Ti-1Al 合金在高温时效时更容易产生过时效，且过时效之后硬度的降幅更大。图 1(d) 所示为两种冷轧态的合金在不同温度时效时导电率的变化。由图 1(d) 可以看出，400 °C 时效时，Cu-4Ti 合金的导电率明显要高于 Cu-4Ti-1Al 合金；但 450 °C 和 500 °C 时效时，二者的导电率区别不大。这可能是因为高温下时效时，Al 的扩散速率加快，且冷轧后位错、晶界等缺陷增多，扩散通道增加，大部分 Al 原子由基体中进入到 Cu-Ti 中间化合物的析出相中。因此，Cu-4Ti-1Al 合金的导电率与 Cu-4Ti 合金相比变化不大。

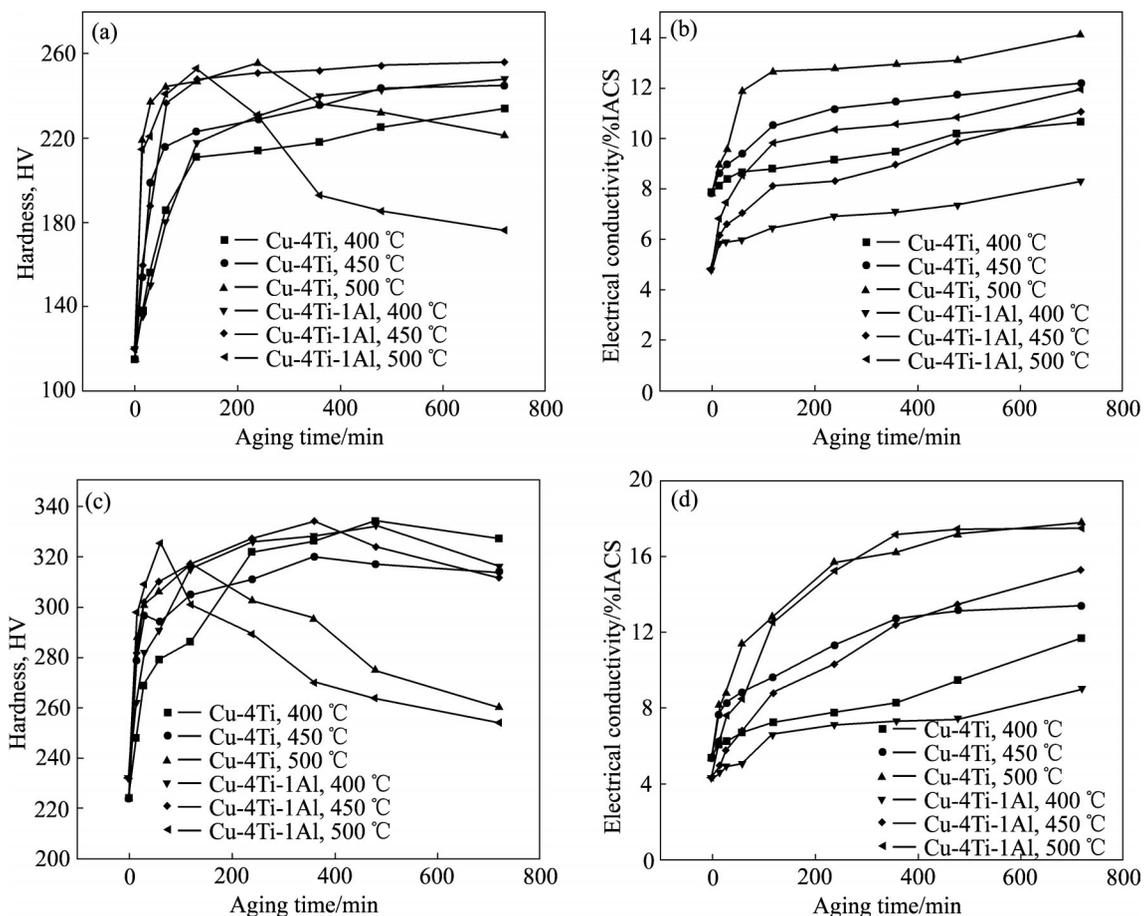


图 1 Cu-4Ti-1Al 和 Cu-4Ti 合金的硬度和导电率随时效温度和时间的变化曲线

Fig. 1 Hardness and electrical conductivity curves of Cu-4Ti-1Al and Cu-4Ti alloys: (a) Hardness, as-quenched; (b) Electrical conductivity, as-quenched; (c) Hardness, as-cold rolled; (d) Electrical conductivity, as-cold rolled

## 2.2 固溶淬火态 Cu-4Ti-1Al 合金时效后的显微组织

图2(a)的TEM明场像显示了Cu-4Ti-1Al合金在(400 °C, 1 h)时效后基体中存在相互垂直的应力场衬度条纹, 该应力场衬度沿着基体的 $\{100\}$ 面的迹线分布。这种衬度条纹显示: 在(400 °C, 1 h)时效后, 过饱和的固溶体中溶质原子发生了明显的从聚化(Clustering)或偏聚现象<sup>[8]</sup>。从聚化过程常伴随有边带(sideband)斑点或卫星斑, 卫星斑分布在调制方向 $\langle 100 \rangle$ 上的主斑点的两侧。图2(b)所示为(a)相应的 $[001]_{\text{Cu}}$ 晶带轴的选区电子衍射花样。从图2(b)可以看出, 在(h00)斑点 $\langle 100 \rangle$ 方向的两侧存在一对明显的非对称分布的卫星斑点, 而在(hh0)斑点 $\langle 100 \rangle$ 方向的两侧出现了两对非对称分布的卫星斑点(见图2(b)中插图)。这与DIANIEL等<sup>[17]</sup>的模型预测结果是一致的。卫星斑点的存在说明过饱和固溶体中形成了晶格常数偏离正常值的贫、富溶质区, 且这些贫、富溶质区是沿着铜基体的软弹性 $\langle 100 \rangle$ 方向分布。由此可知, Cu-4Ti-1Al合金经(400 °C, 1 h)时效后发生了调幅分解。成分调幅的平均波长 $\lambda$ 可以通过衬度条纹的间距估计直接得到, 其范围为6~9 nm。在图2(b)中并没有出现有序相的斑点, 而在对Cu-4.5Ti合金的研究中发现, Cu-4.5Ti合金在固溶淬火过程中就发生了短程有序化<sup>[1]</sup>, 这说明了

Al的加入可以推迟有序化的发生。

随着时效时间的延长, 在经过(400 °C, 8 h)时效的合金中, 调幅组织更加明锐, 并稍有粗化(见图3(a)), 成分调幅的平均波长 $\lambda$ 约为7~10 nm。图3(b)所示为图3(a)相应的 $[001]_{\text{Cu}}$ 晶带轴的选区电子衍射(SAED)花样。从图3(b)可以看到, 在基体的主斑点已难以看到明晰的卫星斑。随着时效的进行, 卫星斑点已逐步向主斑点靠近, 使得主斑点沿 $\langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$ 方向拉长。更重要的是, 从聚化或成分调幅开始向有序化转变。图3(b)中 $1/5\{420\}_{\text{Cu}}$ 、 $2/5\{420\}_{\text{Cu}}$ 、 $3/5\{420\}_{\text{Cu}}$ 等位置出现了微弱的超点阵衍射斑点。经标定, 它们分属于两个具有D1a结构( $\text{Ni}_4\text{Mo}$ 型,  $I^4/m$ )的 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 有序相变体的斑点, 而其余斑点为试样电解双喷过程中氧化后形成的CuO的斑点。 $\text{Ni}_4\text{Mo}$ (D1a)型结构和其他 $\{1\ 1/2\ 0\}$ 族系如 $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ( $\text{D}0_{22}$ )、 $\text{Ni}_2\text{Mo}$ ( $\text{Pt}_2\text{Mo}$ )的一个典型特征是: 这类结构是由在 $\{420\}_{\text{FCC}}$ 面簇上Ni的原子层或Mo的原子层有规律地叠加而成, 由此产生的超点阵斑点在FCC的倒易空间的 $\langle 420 \rangle^*$ 方向上的 $1/3$ (如 $\text{Pt}_2\text{Mo}$ )、 $1/4$ (如 $\text{D}0_{22}$ )、 $1/5$ (如D1a)及其等效位置周期性出现<sup>[18]</sup>。这样的变体有6种, 它们与基体的位向关系为 $[001]_{\text{p}}//[001]_{\text{Cu}}$ 和 $[100]_{\text{p}}//[3\bar{1}0]_{\text{Cu}}$ 。图3(c)所示为以 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 变体的衍射束拍摄的中心暗场像, 图中的亮点为 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 变体。图3(d)所示为高放大

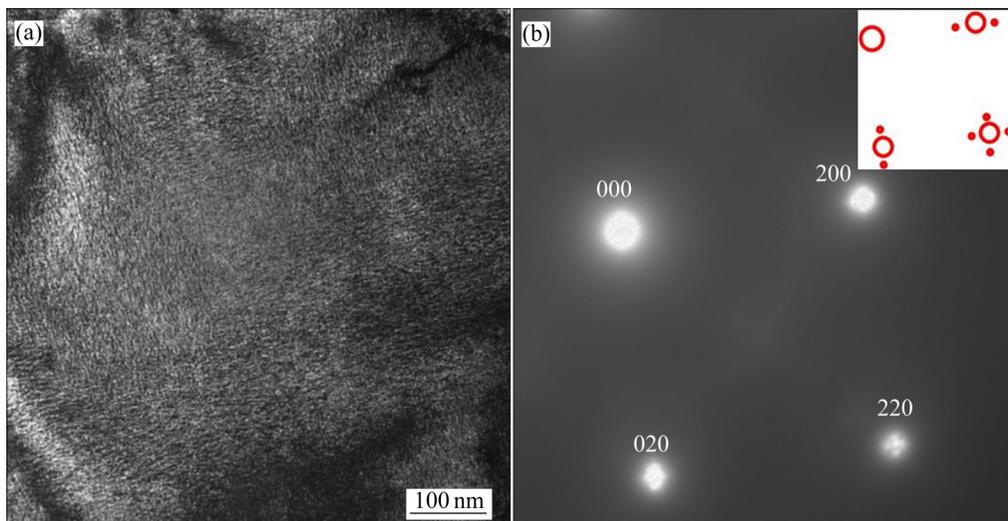


图2 Cu-4Ti-1Al合金在(400 °C, 1 h)时效后的TEM像及相应的选区电子衍射花样

**Fig. 2** TEM image and corresponding  $[001]_{\text{Cu}}$  SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 400 °C for 1 h: (a) Strain contrast striations along traces of  $\{100\}$  matrix planes; (b)  $[001]_{\text{Cu}}$  SAED pattern and its insert showing existence of satellites near reflections of matrix along  $\langle 100 \rangle_{\text{Cu}}$

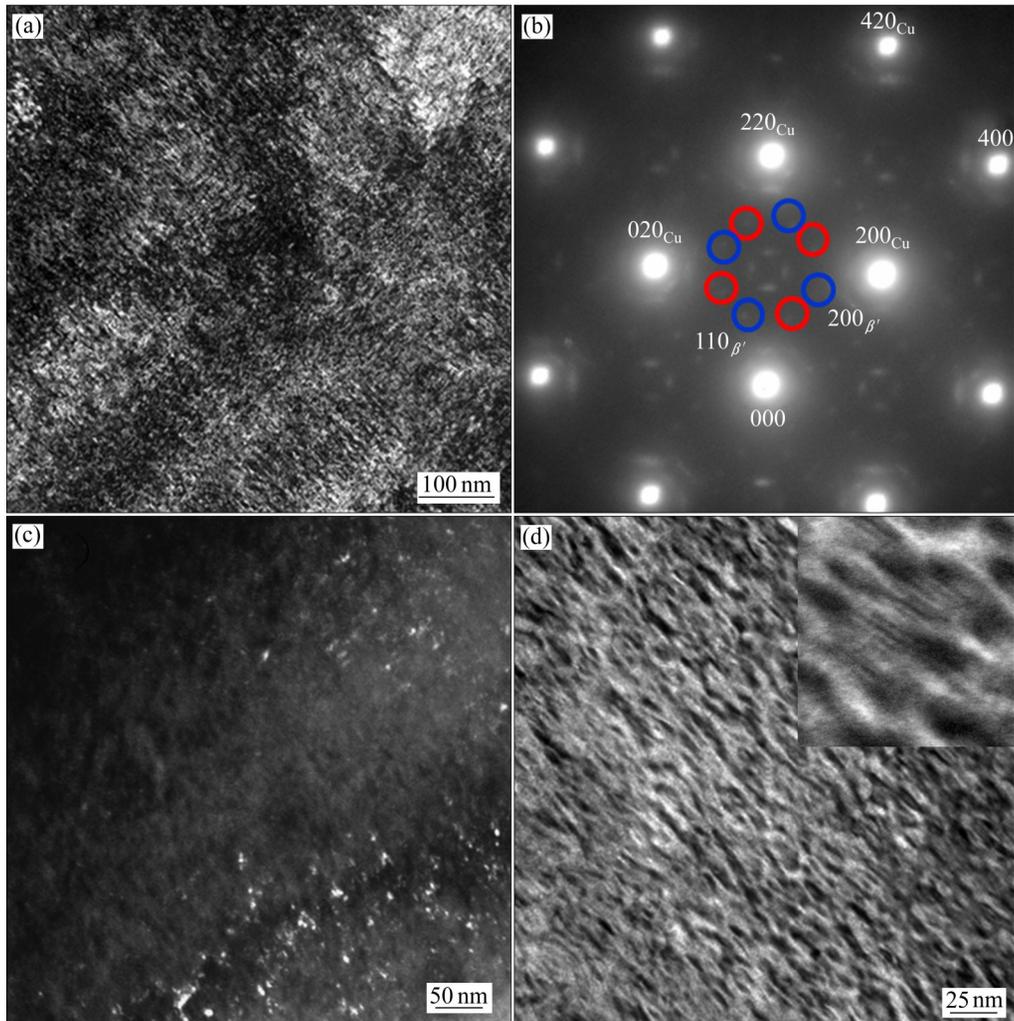


图3 Cu-4Ti-1Al合金在(400 °C, 8 h)时效后的TEM像及相应的SAED花样

**Fig. 3** TEM images and corresponding SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 400 °C for 8 h: (a) Strain contrast striations; (b)  $[001]_{\text{Cu}}$  SAED pattern; (c) DF image and bright  $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$  phase particles; (d) Strain contrast striations (high magnification) and Moiré fringe (in inset)

倍数下的合金中的应变场衬度条纹，其中还夹杂有 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 变体与基体的点阵重叠干涉形成的Moiré条纹(见图3(d)中插图)。

图4所示为Cu-4Ti-1Al合金在(500 °C, 1 h)时效后的TEM像及相应的SAED花样。如图4(a)所示，随着时效温度的提高，在(500 °C, 1 h)时效后，调幅组织粗化，成分调幅形成的 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 有序相增多，其超点阵斑点的亮度增加(见图4(b))。图5所示为Cu-4Ti-1Al合金在(500 °C, 8 h)时效后的TEM像及相应的SAED花样。在(500 °C, 8 h)时效后，调幅组织呈粗花格尼状(见图5(a))， $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 有序相的斑点更加清晰、明亮(见图5(b))，暗场像中的 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 有序相的数量增多(见图5(c))。如图5(d)所

示， $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 相呈棒状，棒的端面宽约30 nm，棒长约150 nm，棒与基体的相界面周围显示有明显的应力场衬度，而有的则显示出比较明显的Moiré条纹衬度，说明 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 棒与基体的界面仍保持共格关系。图5(e)所示为一个析出相的高分辨晶格条纹像，插图中FFT花样证实其为 $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 相。另外，一个重要的结构特点是，合金中晶界附近并没有发现无沉淀析出带及晶界析出相(见图5(f))，说明此合金的脱溶对缺陷不敏感，这正是调幅分解型合金的重要特征之一。

图6所示为Cu-4Ti-1Al合金在(500 °C, 8 h)时效后的STEM-HAADF像及元素面分布图。从图6(b)~(d)可以看出，溶质Ti和Al在析出相上有较明

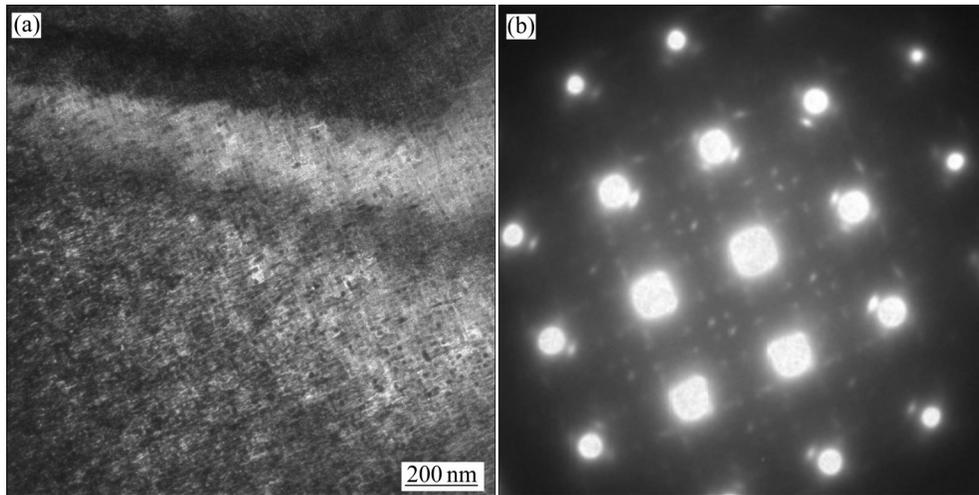


图4 Cu-4Ti-1Al 合金在(500 °C, 1 h)时效后的TEM像及相应的SAED花样

Fig. 4 TEM image and corresponding SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 500 °C for 1 h: (a) Modulated structure; (b) Corresponding  $[001]_{Cu}$  SAED pattern of (a)

显的偏聚；由图6(e)的能谱分析显示，析出相的Cu和Ti原子摩尔分数的比值约为4，结合前面的电子衍射标定结果，可知此析出相为 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相。

### 2.3 固溶淬火态Cu-4Ti-1Al合金高温时效后的胞状组织

不连续沉淀本质上是一种类似于钢中奥氏体-珠光体反应的析出方式。胞状脱溶涉及到一个胞状相在晶界上的形核；随着晶界的脱溶物长大，胞的反应前沿随之向前移动；脱溶物通过胞前沿的溶质再分配而长大(点阵扩散或移动晶界扩散)，最终形成两相混合物的胞状团粒(Cellular colony)。根据所涉及的相反应不同，一般可分为三种类型<sup>[19]</sup>。类型1， $\alpha' \rightarrow \alpha_{eq} + \beta$ ，其中 $\alpha'$ 为初始过饱和的单相固溶体， $\alpha_{eq}$ 是与 $\alpha'$ 具有相同晶体结构但溶质浓度较低的相，并与 $\beta$ 形成平衡。类型2， $\alpha' + \beta' \rightarrow \alpha_{eq} + \beta$ ，其中 $\alpha' + \beta'$ 构成亚稳、共格的两相混合物，随后被更稳定的 $\alpha_{eq} + \beta$ 两相所取代， $\beta'$ 和 $\beta$ 具有相同的晶体结构，因此该反应本质上是一种粗化反应。类型3， $\alpha' + \delta' \rightarrow \alpha_{eq} + \beta$ ，此反应涉及共格亚稳的 $\delta'$ 的连续析出， $\delta'$ 相和 $\beta$ 平衡相具有不同的晶体结构。本文中Cu-4Ti-1Al和Cu-4Ti合金中的胞状反应可能与类型3有关。

Cu-4Ti-1Al和Cu-4Ti合金在400 °C时效时，均未见到胞状反应或不连续析出，即使时效时间长达几十小时；经过500 °C长时间时效，合金中会出现

$\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti在位错或晶界的形核，它和晶内的连续析出相开始竞争形核，但总的来说，胞状反应仍然是相当有限的。图7所示为Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后的TEM像及其相应的SAED花样。当Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后(过冷度较大)，晶粒内可见有连续析出的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相(见图7(a))，其相应的 $[\bar{1}12]_{Cu}$ 晶带轴的SAED花样标定结果显示(见图7(b))，此析出相为亚稳、共格的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相，图中蓝色圆圈是另一个位向关系变体的衍射花样。同时，在晶界处可以观察到大量的、明显的不连续析出的胞状组织(此为胞状组织中的 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片形核的第一种方式)。图8所示为Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后的胞状组织团粒TEM像及SAED花样。由图8(a)可见，虚线围成的区域显示的是一个胞状组织团粒。此团粒是由片层相间的平衡态 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti相(衬度较暗)和 $\alpha$ 固溶体组成(衬度较亮，胞状组织团粒前沿的固溶体则记为 $\alpha'$ )。 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti具有Au<sub>4</sub>Zr型正交结构( $a=0.453$  nm,  $b=0.434$  nm,  $c=1.293$  nm, 空间群 $Pnma$ )<sup>[20]</sup>。 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片的衍射花样如图8(b)所示。团粒内 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti相和 $\alpha$ 固溶体二者之间的位向关系为<sup>[21-22]</sup>:  $(111)_\alpha \parallel (010)_\beta$ ,  $[\bar{1}01]_\alpha \parallel [501]_\beta$ 。 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片依附在图8(b)基体的(111)面上，因此其惯习面为 $(111)_\alpha$ 。在图8(b)中还可见到一套 $\alpha$ 固溶体的孪晶斑点， $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片也与孪晶面(111)平行。此合金中发育较多的微孪晶(见图8(b)中箭头处)。随着不连续析

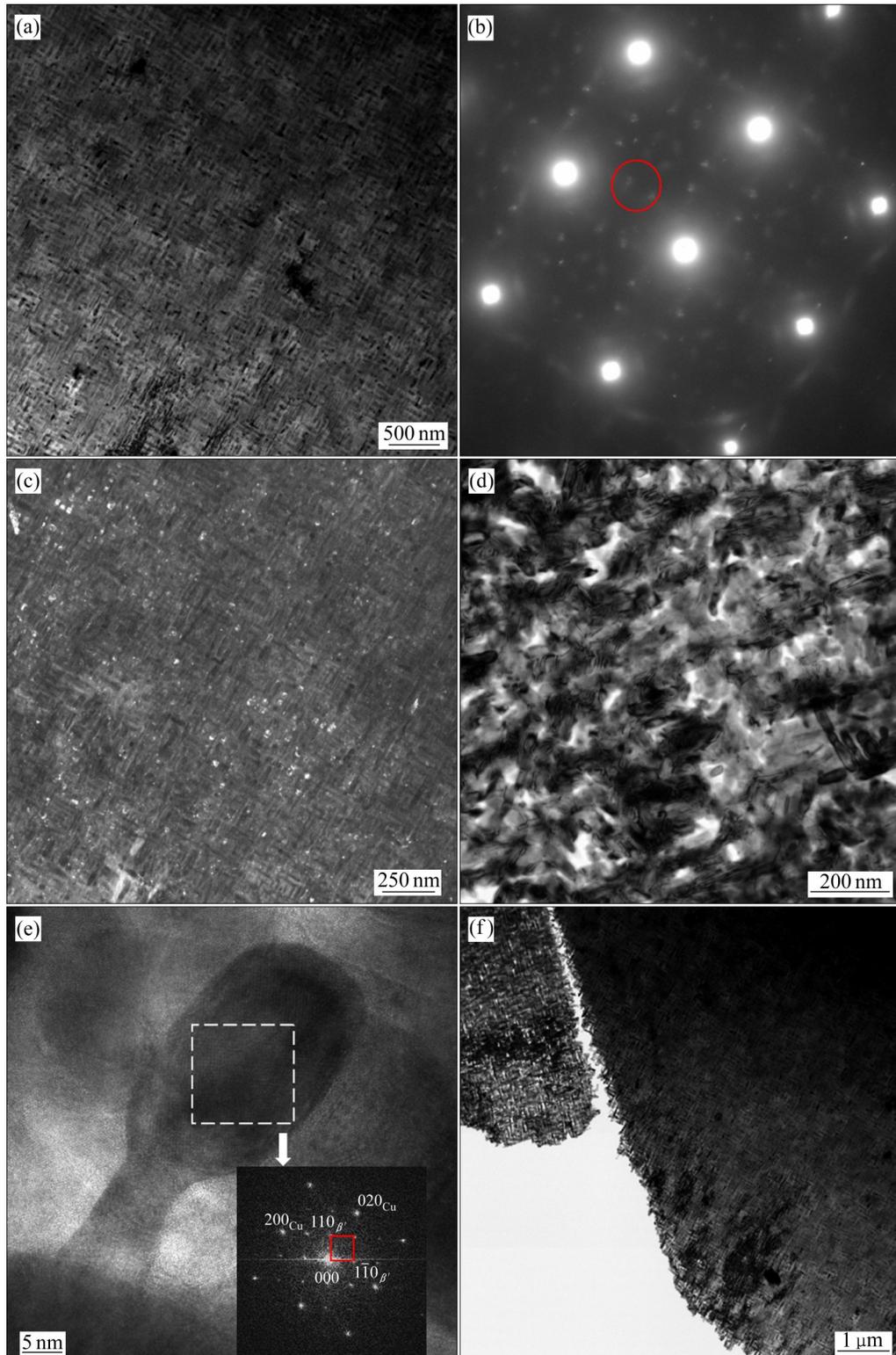


图5 Cu-4Ti-1Al合金在(500 °C, 8 h)时效后的TEM像及相应的SAED花样

**Fig. 5** TEM images and corresponding SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 500 °C for 8 h: (a) TEM BF image; (b) Corresponding  $[001]_{\text{Cu}}$  SAED pattern of (a); (c) DF image taken by reflections of  $\beta'$ - $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ; (d) BF image with zone axis of  $[111]_{\text{Cu}}$ ; (e) HRTEM image and FFT pattern of precipitate (inset); (f) Absence of precipitates at boundaries.

出的胞状组织在晶界形核并向晶内长大, 胞状组织团粒彼此间会发生相互接触, 形成新的界面(见图8

(c))。图8(d)所示为一个正在发育的较小胞状组织团粒。晶内的连续析出相抑制不连续胞状组织团粒

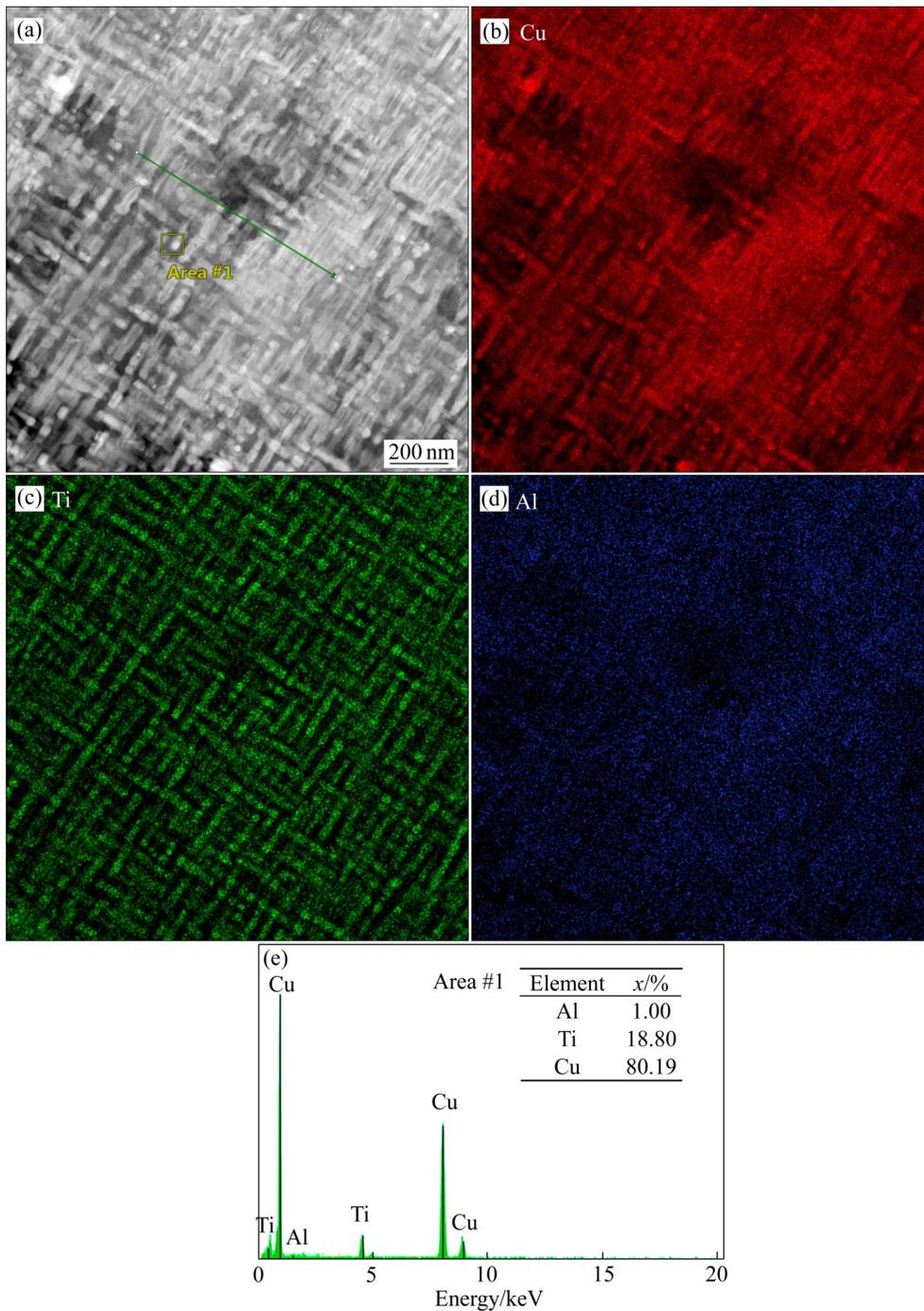


图6 Cu-4Ti-1Al合金在(500 °C, 8 h)时效后的STEM-HAADF像、元素面分布图及EDS能谱分析

Fig. 6 STEM-HAADF images, elemental mapping images and EDS analysis of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 500 °C for 8 h: (a) STEM- HAADF; (b) Cu mapping; (c) Ti mapping; (d) Al mapping; (e) Result of EDS analysis for area #1 in Fig. 6(a)

的长大<sup>[23]</sup>。此温度下时效, 胞状组织团粒中层片的密度为 $5\sim 6 \mu\text{m}^{-1}$ , 沉淀相的析出以晶内的连续析出方式为主导。

图9所示为Cu-4Ti-1Al合金在(650 °C, 1 h)时效后的显微组织及SAED花样。当合金在(650 °C, 1 h)时效后(过冷度较小), 晶界处不连续析出的胞

状组织数量及尺寸均有所增加(见图9(a))。晶内为粗大的棒状析出相(长为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ ), 晶界上也可见有粗大的平衡析出相(见图9(b)), VAIDYANATHAN等<sup>[15]</sup>指出, 此棒状析出相早已失去与基体的共格关系。由图9(c)可知, 在胞状组织的团粒内, 两个 $\beta\text{-Cu}_4\text{Ti}$ 层片之间经常见到另一个层片插入其中而

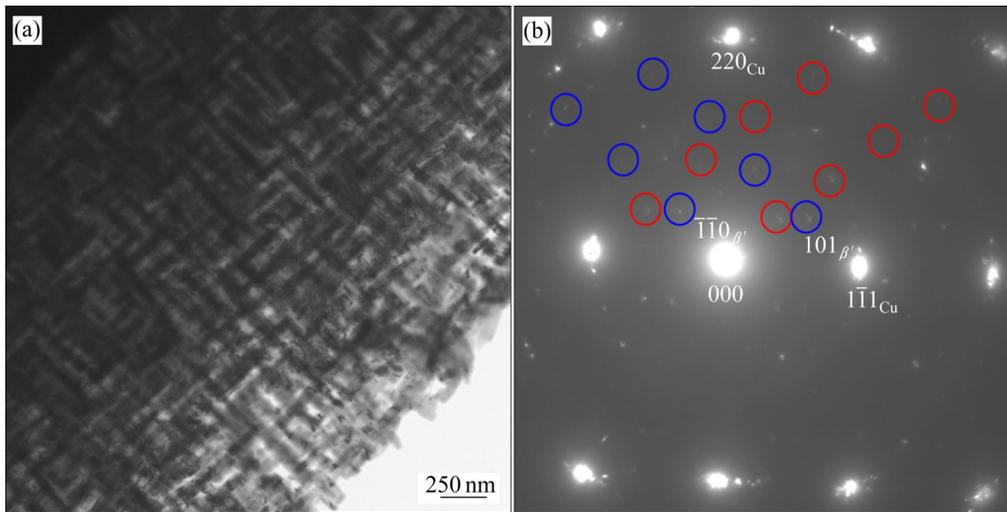


图7 Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后的TEM像及其相应的SAED花样

Fig. 7 TEM image and corresponding SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 600 °C for 1 h: (a) Coarse tweed structure and  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti; (b)  $[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{Cu}}$  SAED pattern

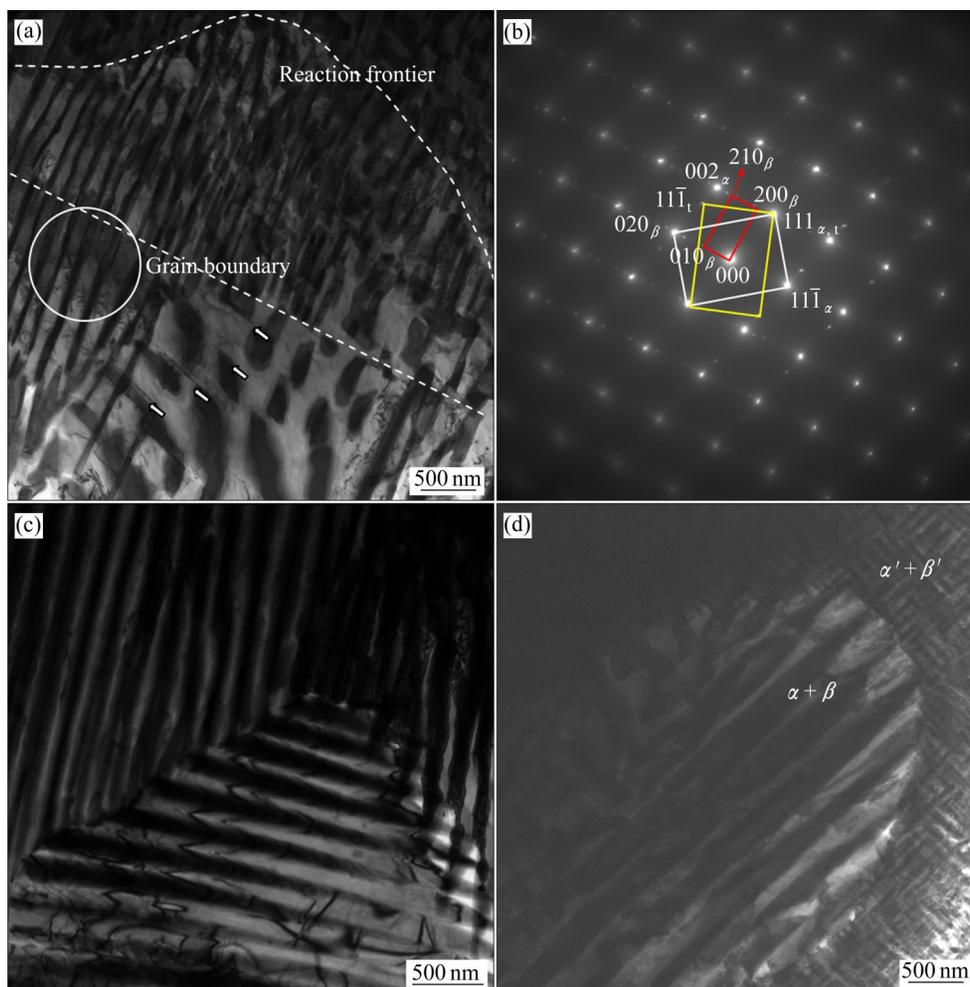


图8 Cu-4Ti-1Al合金在(600 °C, 1 h)时效后的胞状组织团粒TEM像及SAED花样

Fig. 8 TEM images of cellular colony and corresponding SAED pattern of Cu-4Ti-1Al alloy aged at 600 °C for 1 h: (a) Growing cellular colony marked by dash lines and micro-twins marked by arrow; (b)  $[\bar{1}10]_{\text{Cu}}$  SAED pattern of area marked by circle; (c) New boundaries formed when two cellular colonies encountered; (d) Developing cellular colony

发育长大(见图 9(c)中虚线处)。这可能与长大过程中的热波动有关<sup>[24]</sup>。热波动使得胞状组织团粒反应前沿界面变得凹凸不平, 凹陷部分富集更多的溶质原子; 而溶质的富集降低了凹陷区域的温度和过冷度, 从而抑制凸起晶体(即  $\alpha$  相)的横向生长, 直到形成新的  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti(第二种形核方式), 由此也间接调整了  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相的层片间距。图 9(c)箭头处则显示了  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 层片的第三种形核长大方式, 即依附孪晶的(111)面形核长大(第三种形核方式, 见箭头所指处)。其选区电子衍射花样(见图 9(d))也显示了孪晶斑点的存在。胞状的平衡态  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相层片和基体的界面分布有密集的位错网络(未附图), 说明二者的界面为非共格界面。此温度下时效, 胞状组织团粒中层片的密度为 3~4  $\mu\text{m}^{-1}$ , 相比(600  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h)

时效后的 5~6  $\mu\text{m}^{-1}$  有所下降。显然, 过冷度减小导致晶界上的  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 层片的形核驱动力减小, 形核率下降, 但温度的升高也导致晶界扩散和层片前沿  $\alpha'$  基体中的溶质原子体积扩散速率的增大, 因此胞状组织中层片的宽度和长度有所增加。同时, 亚稳共格  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相的消失, 说明此时的时效温度已在  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti 固溶度线之上。

图 10 所示为在(650  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h)时效后 Cu-4Ti-1Al 合金中胞状组织的 HAADF 像以及元素面分布及 EDS 能谱成分。由图 10(b)~(d)可见, 在  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 层片中 Ti 元素有明显的富集。图 10(e)所示的能谱分析结果显示, 此  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 层片的 Cu 和 Ti 的摩尔比接近 4:1。图 10(f)则显示了  $\alpha$  层片的成分, 其中 Ti 含量为 1.66%, Al 含量为 0.93%(摩尔分数)。  $\alpha$  层片中

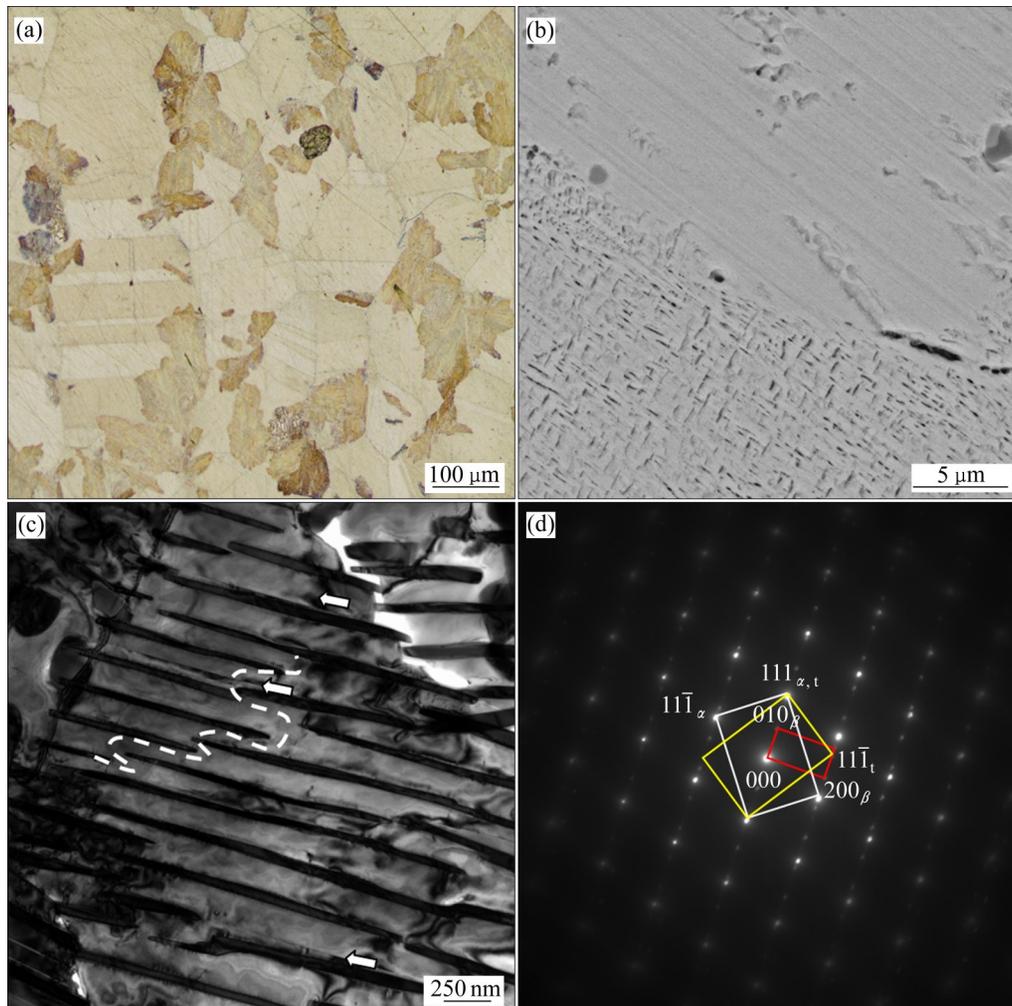


图 9 Cu-4Ti-1Al 合金在(650  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h)时效后的显微组织及 SAED 花样

**Fig. 9** Microstructures and SAED pattern in Cu-4Ti-1Al alloy aged at 650 $^{\circ}\text{C}$  for 1 h: (a) Cellular colonies(Optical Metallography); (b) Incoherent rod-shaped phases in grain and coarse equilibrium precipitates at grain boundary (SEM); (c)  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti lamellae formed in concave warp owing to thermal disturb. Nucleation and growth of  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti lamellae have occurred parallel to coherent twin boundaries marked by arrow (TEM); (d) corresponding  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Cu}}$  SAED pattern of Fig. 9(c)

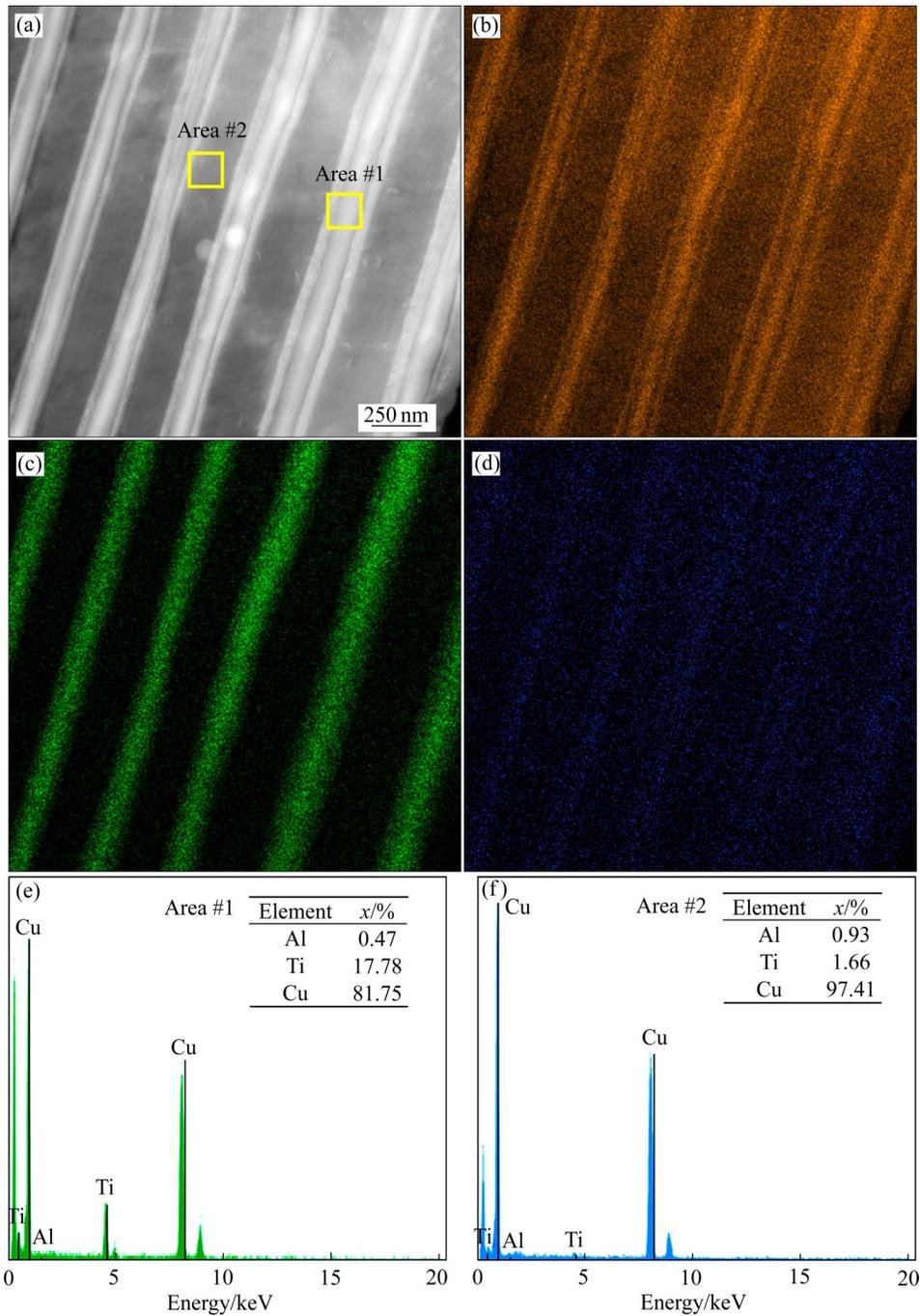


图10 在(650 °C, 1 h)时效后Cu-4Ti-1Al合金中胞状组织STEM-HAADF像、元素面分布及EDS能谱分析结果

Fig. 10 STEM-HAADF images, elemental mapping images and EDS analysis of cellular in Cu-4Ti-1Al alloy aged at 650 °C for 1 h: (a) STEM-HAADF; (b) Cu mapping; (c) Ti mapping; (d) Al mapping; (e) Result of EDS analysis for area #1 in Fig. 10(a)

Al的含量要高于 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片,说明高温时效时Al主要还是固溶于铜基体中,起到固溶强化的作用。

图11所示为在(700 °C, 0.5 h)时效后Cu-4Ti合金TEM像。Cu-4Ti合金在(700 °C, 0.5 h)时效后,晶内有连续的析出相 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相(见图11(a)),晶界处有不连续析出的胞状组织。图11(b)显示了胞

状组织中 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片均匀、平直。 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti层片密度约为 $3 \mu\text{m}^{-1}$ ,层片宽约200 nm,长度相较Cu-4Ti-1Al合金在600 °C和650 °C时效1 h时明显增加。图12所示为在(700 °C, 0.5 h)时效后Cu-4Ti合金中胞状组织STEM-HAADF像以及元素面分布。晶界上也见有较大的析出相。图12(b)和(c)显示出大量

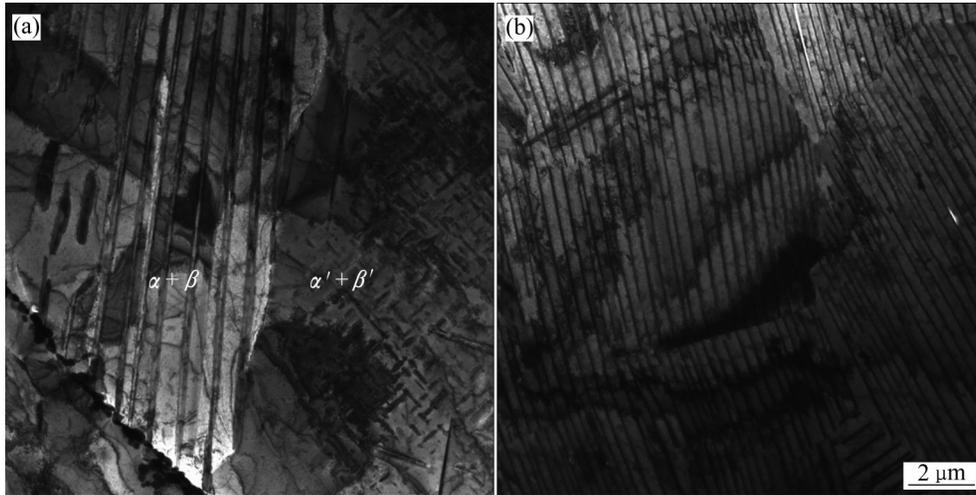


图 11 在(700 °C, 0.5 h)时效后 Cu-4Ti 合金 TEM 像

Fig. 11 TEM images of Cu-4Ti alloy aged at 700 °C for 0.5 h: (a) Co-existence of  $\alpha+\beta$  cellular and  $\alpha'+\beta'$ ; (b) Dense and straight  $\beta$  lamellae

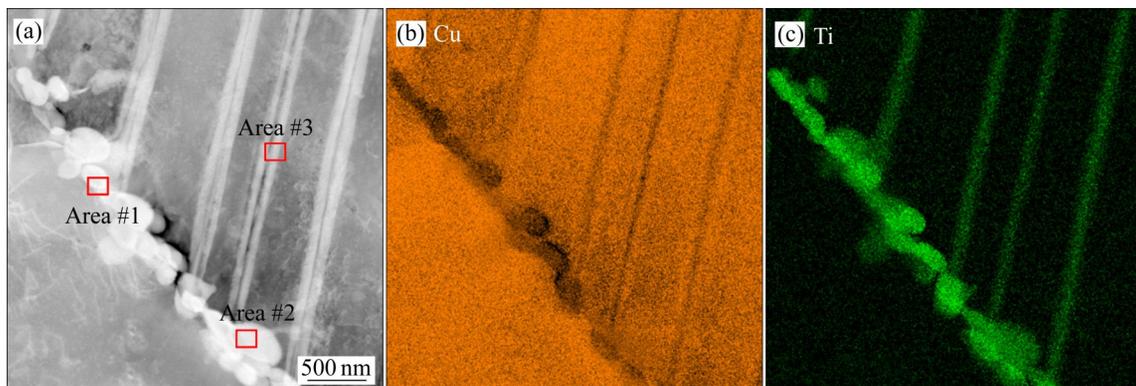


图 12 在(700 °C, 0.5 h)时效后 Cu-4Ti 合金中胞状组织 STEM-HAADF 像以及元素面分布

Fig. 12 STEM-HAADF images, elemental mapping images of cellular in Cu-4Ti-1Al alloy aged at 700 °C for 0.5 h: (a) STEM-HAADF; (b) Cu mapping; (c) Ti mapping

表 1 在图 12 中 Area #1、2、3 点处 EDS 能谱分析结果  
Table 1 Results of EDS analysis of Area #1, 2 and 3 in Fig. 13

| Area | Mole fraction/% |       |
|------|-----------------|-------|
|      | Cu              | Ti    |
| 1    | 52.87           | 47.13 |
| 2    | 50.31           | 49.69 |
| 3    | 87.08           | 12.92 |

的晶界析出相, 胞状组织中  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 层片中有明显的 Ti 元素富集。表 1 中的能谱分析结果显示, 晶界析出相的 Cu 和 Ti 原子的摩尔分数比约为 1, 因此可能为 CuTi 相。而胞状组织中层片的 Cu 和 Ti 原子的摩尔分数比约为 4, 因此此层片为  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相。Cu-4Ti 合金中共格  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti 相的存在, 说明

此合金的共格固溶度线的温度还在 700 °C 之上。据文献报道<sup>[15]</sup>, Cu-4Ti 合金的共格固溶度线温度应为 720 °C, 因此 Al 的加入可以降低合金的共格固溶度线温度。其原因可能与空位和溶质原子的相互作用变化以及  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti 结构的稳定性下降有关。

### 3 结论

1) 固溶态的 Cu-4Ti-1Al 合金与 Cu-4Ti 合金相比, 在 400 °C 和 450 °C 时效时 Cu-4Ti-1Al 合金的硬度总体上要稍高于相同时效条件的 Cu-4Ti 合金; 而在 500 °C 时效时, Cu-4Ti-1Al 和 Cu-4Ti 合金硬度经初期的迅速提高后, 在 120 min 和 240 min 达到峰值 (分别为 255 HV 和 251 HV), 随后开始下降, 但 Cu-

4Ti-1Al合金硬度的下降幅度要高于Cu-4Ti合金。而Cu-4Ti合金的导电率均高于相同时效条件下的Cu-4Ti-1Al。

2) 冷轧态的Cu-4Ti-1Al合金时效后的硬度要高于Cu-4Ti合金。在400℃和450℃时效时,两合金的硬度几乎同时达到峰值;在500℃时效时,两合金的硬度分别在2h、1h达到峰值(分别为325HV、316HV)。Cu-4Ti-1Al合金在高温时效时更容易产生过时效,且过时效之后硬度的降幅更大。在400℃时效时,冷轧态Cu-4Ti合金的导电率明显要高于Cu-4Ti-1Al合金。但在450℃和500℃时效时,二者的导电率相差不大。

3) Cu-4Ti-1Al合金在(400℃, 1h)时效后,过饱和的固溶体中溶质原子发生了明显的丛聚化或偏聚现象。而Al的加入可以推迟有序化的发生。随着时效时间的延长,丛聚化开始向有序化转变。成分调幅组织逐渐粗化,并形成了亚稳、共格的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相,其和基体的位向关系为 $[001]_{\beta}/[001]_{Cu}$ 和 $[100]_{\beta}/[3\bar{1}0]_{Cu}$ 。

4) Cu-4Ti-1Al合金在(600℃, 1h)时效后,晶内以连续析出的 $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti相为主,晶界上有胞状组织出现。胞状组织团粒是由 $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti平衡相和 $\alpha$ 固溶体层片相间组成。二者的位向关系为 $(111)_{\alpha}||[010]_{\beta}$ 和 $[\bar{1}01]_{\alpha}||[501]_{\beta}$ 。合金在(650℃, 1h)时效后(过冷度较小),晶内析出相为粗大的棒状非共格相,晶界上不连续析出的胞状组织数量及尺寸有所增加。Al的加入可以降低合金的共格固溶度线温度。

## REFERENCES

- [1] 程建奕, 何昆哲, 邓明强, 等. Cu-4.5%Ti合金的固态相变特征及性能[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(6): 47-54.  
CHENG Jian-yi, HE Kun-zhe, DENG Ming-qiang, et al. Solid phase transformation characteristics and properties of Cu-4.5%Ti alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(6): 47-54.
- [2] LI S, LI Z, XIAO Z, et al. Microstructure and property of Cu-2.7Ti-0.15Mg-0.1Ce0.1Zr alloy treated with a combined aging process[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 650: 345-353.
- [3] 李周, 肖柱, 姜雁斌, 等. 高强导电铜合金的成分设计、相变与制备[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2009-2049.  
LI Zhou, XIAO Zhu, JIANG Yan-bin, et al. Composition design, phase transition and fabrication of copper alloys with high strength and electrical conductivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2009-2049.
- [4] 卫英慧, 王笑天. Cu-4%Ti合金胞状反应的研究[J]. 西安交通大学学报, 1997, 31(3): 49-52.  
WEI Ying-hui, WANG Xiao-tian. An Investigation on the cellular reaction of Cu-4%Ti alloy[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1997, 31(3): 49-52.
- [5] KNIGHTS R, WILKES P. The precipitation of titanium in copper and copper-nickel base alloys[J]. Acta Metallurgica, 1973, 21(11): 1503-1514.
- [6] BORCHERS C. Catastrophic nucleation during decomposition of Cu-0.9at.%Ti[J]. Philosophical Magazine A, 1999, 79: 537-547.
- [7] LAUGHLIN D E, CAHN J W. Spinodal decomposition in age hardening copper-titanium alloys[J]. Acta Metall, 1975, 23: 329-339.
- [8] DATTA A, SOFFA W A. The structure and properties of age hardened Cu-Ti alloys[J]. Acta Metallurgica, 1976, 24(9): 987-1001.
- [9] BIEHL K E, WAGNER R. Early stage decomposition in Cu-Ti alloys[C]// AARONSON H I. Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations. Warrendale, PA, USA: The Met Soc of AIME, 1982: 185-189.
- [10] WOYCHIK C G, RIOJA R J, MASSALSKI T B, et al. Decomposition of rapidly solidified Cu-Ti solid solutions[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16: 1353-1354.
- [11] NAGARJUNA S, SARMA D S. Effect of cobalt additions on the age hardening of Cu-4.5Ti alloy[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 1929-1940.
- [12] NAGARJUNA S, SHARMA K K, SUDHAKAR I, et al. Age hardening studies in a Cu-4.5Ti-0.5Co alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 313: 251-260.
- [13] MARKANDEYA R, NAGARJUNA S, SARMA D S. Precipitation hardening of Cu-Ti-Zr alloys[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(7): 849-858.
- [14] 曹兴民, 李华清, 向朝建, 等. Zr的加入对Cu-Ti合金耐热性能影响的研究[J]. 材料热处理技术, 2008, 37(14): 16-18.  
CAO Xing-min, LI Hua-qing, XIANG Chao-jian, et al. Effect of Zr on heat-resistance of Cu-Ti alloy[J]. Material & Heat Treatment, 2008, 37(14): 16-18.
- [15] VAIDYANATHAN T K, MUKHARJEE K. Continuous precipitation in Cu-rich Cu-Ti binary and Cu-Ti-Al ternary alloys[J]. Journal of Materials Science, 1975, 10: 1697-1710.
- [16] KONNO T J, NISHIO R, SEMBOSHI S, et al. Aging behavior of Cu-Ti-Al alloy observed by transmission electron microscopy[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 3761-3768.
- [17] DANIEL V, LIPSON H. An X-ray study of the dissociation

- of an alloy of copper, iron and nickel[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1944, 182: 368–378.
- [18] KULKARNI U D, DEY G K, BATRA E S. A new face-centered-cubic superlattice structure in rapidly solidified Cu-4 wt pct Ti alloy and its relevance to the ordering process in Ni-Mo and other 1/2 0 ordering alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33: 3573–3576.
- [19] LAUGHLIN D E, HONO K. Physical metallurgy[M]. 5th ed. Oxford: Elsevier, 2014: 956–963.
- [20] SOFFA W A, LAUGHLIN D E. High-strength age hardening copper-titanium alloys[J]. Progress in Materials Science, 2004, 49: 347–366.
- [21] FONDA R W, SHIFLET G J. The cellular interlamellar and growth-Front interphase boundaries in Cu-3 Wt Pct Ti[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33: 2507–2518.
- [22] FONDA R W, SHIFLET G J. Analysis of the Cu-3 wt pct Ti cellular interphase boundary by various models[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33: 2495–2505.
- [23] FONDA R W, MANGAN M A, SHIFLET G J. The effect of undercooling on the cellular precipitation reaction in Cu-3 Pct Ti[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29: 2101–2110.
- [24] ECOB R C, BEE J V, RALPH B. The cellular reaction in dilute copper-titanium alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1980, 11: 1407–1414.

## Continuous and discontinuous precipitation of Cu-4Ti-1Al alloy

CHENG Jian-yi, LIU Ling, DENG Ming-qiang, HU Xu-kun, YU Fang-xin

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** Cu-Ti alloys can be widely used in the electronic and elastic components and therefore have become the ideal substitute materials for Cu-Be alloys because of its high strength, high elasticity and good stress relaxation resistance. In this work, the phase transformation of Cu-4Ti-1Al alloy during aging at different temperatures was investigated by scanning transmission electron microscopy (STEM) and its aging properties were studied. The results show that obvious clustering occurs in supersaturated solid solution of Cu-4Ti-1Al alloy after aging at 400 °C for 1 h. With increasing aging time, clustering begins to transform into ordering. Meanwhile, the modulated structure of Cu-4Ti-1Al alloy coarsens gradually and the coherent and metastable  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti precipitates continuously within the grains. The orientation relationship between  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti and matrix is  $[001]_{\beta'}/[001]_{Cu}$  and  $[100]_{\beta'}/[3\bar{1}0]_{Cu}$ . After Cu-4Ti-1Al alloy aged at 600 °C for 1 h, cellular colonies containing  $\alpha$ , a slightly supersaturated matrix and  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti phase appear at grain boundaries, while the  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti precipitates within the grains. The orientation relationship between the cellular lamellae of  $\alpha$  and  $\beta$ -Cu<sub>4</sub>Ti is  $(111)_{\alpha}|| (010)_{\beta}$  and  $[\bar{1}01]_{\alpha}|| [501]_{\beta}$ . After Cu-4Ti-1Al alloy aged at 650 °C for 1 h, the size and content of cellular structures precipitated by discontinuous decomposition increase and rod-shaped incoherent precipitates form inside grains. Al addition plays three roles as follows: (i) Al can harden the matrix by solution strengthening; (ii) It postpones ordering of Cu-4Ti-1Al alloy; (iii) It lowers the coherent solvus temperature of metastable  $\beta'$ -Cu<sub>4</sub>Ti phase.

**Key words:** Cu-Ti alloy; spinodal decomposition; ordering; continuous/discontinuous precipitation; cellular

**Foundation item:** Projects(51661022, 51161018) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2016YFB0301302) supported by National Key Research and Development Program of China

**Received date:** 2021-01-20; **Accepted date:** 2021-08-18

**Corresponding author:** CHENG Jian-yi; Tel: +86-791-83969554; E-mail: chengjianyi@ncu.edu.cn

(编辑 王超)