

强塑性变形中 Al-Cu 二元合金相的溶解行为

彭北山¹, 宁爱林¹, 刘志义², 许晓嫦², 蒋寿生¹, 曾苏民^{1,2}

(1. 邵阳学院 机械与能源工程系, 邵阳 422004;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 研究了不同变形特性的 Al-Cu 合金相在等通道挤压(ECAP)和多向压缩(MAC)强塑性变形中的溶解行为。结果表明: 可变形粒子 θ'' 和 θ' 在强变形中由于自身的应变, 产生了具有高能量的亚晶界和剪切变形带, 导致溶解发生, 且由于表面能的作用使溶解持续进行; 而对于难变形的 θ 粒子而言, 只有破碎后的尖锐菱角部分由于表面能的作用而发生溶解; 相对纯剪切应力的 ECAP 方法, MAC 方法由于压应力分量的作用能够在析出相内部更有效地引入应变能, 从而加速其溶解。

关键词: Al-Cu 合金; 等通道挤压; 多向压缩; 溶解行为; 应变能; 表面能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Dissolution behavior of second phases in Al-Cu binary alloy during severe plastic deformation

PENG Bei-shan¹, NING Ai-lin¹, LIU Zhi-yi², XU Xiao-chang², JIANG Shou-sheng¹, ZENG Su-min^{1,2}

(1. Department of Mechanical and Energy Engineering, Shaoyang University, Shaoyang 422004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on equal-channel angular pressing (ECAP) and multi-axial compression (MAC), the dissolution behavior of second phases in Al-Cu binary alloy during severe plastic deformation was investigated. The results show that, for deformable particles, such as θ'' and θ' , the dissolution occurs at subboundary and shear band creates due to particle deformation where Gibbs energy is quite high. The dissolution propagates due to the role surface energy. As for undeformed particles (θ) only those sharp corner and edge dissolve due to increasing the surface energy. Compared with ECAP, because of pure shear stress, the strain energy can be introduced into the precipitates more effectively due to compressive stress, the deformable particles thus dissolve more rapidly during MAC severe plastic deformation.

Key words: Al-Cu alloy; equal-channel angular pressing (ECAP); multi-axial compressions (MAC); dissolution behavior; strain energy; surface energy

强变形已经成为显著细化晶粒甚至获得纳米材料的制备方法之一, 晶粒的大幅度细化甚至纳米化显然能够大幅度提高合金的力学性能。对于可时效强化合金而言, 如何将细晶强化效应与时效强化效应有效地结合, 以获得更大的强化效应正成为当前的一个研究热点^[1-4]。ROVEN 等^[3]和 THAM 等^[4]在这方面做了有

益的工作。但 ROVEN 等^[3]以 6060 和 6082 合金的固溶态为原始组织, 经过强变形后获得的时效强化效应并不显著, 而 THAM 等^[4]以 6061 合金的退火态为原始组织, 经过强变形后获得的总体强化效应较小。这说明强变形组织与时效相的控制机理还没有得到很好的认识。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571069); 湖南省重点学科建设资助项目(06B084)

收稿日期: 2008-06-27; 修订日期: 2009-01-09

通讯作者: 刘志义, 教授, 博士; 电话: 0731-8836927; E-mail: liuzhiyi@mail.csu.edu.cn

强变形过程中的第二相回溶是一个普遍且重要的微观现象。如果利用这一现象, 在强变形的同时获得固溶组织, 只需在强变形后进行适当的时效处理, 就可以有效地将强变形细晶强化和时效强化结合起来。

然而, 对于这一现象的热力学过程一直没有进行过深入地分析。SENKOV 等^[5]、MURAYAMA 等^[6]、CABIBBO 等^[7]和 HORITA 等^[8]只是简单地把这一现象归结为粒子在强变形中破碎引起表面能的增加, 而导致第二相粒子溶解。根据这一观点及材料热力学理论可以推论出粒子应破碎细化至形核临界尺寸以下才能发生溶解。这显然与文献[9-13]的结果不相符, 由于这些研究都表明, 在强变形中第二相粒子无需破碎至如此细小就可以发生回溶。因此, 引起第二相回溶的还有其它热力学因素, 如应变能。在 ECAP 变形中, 如果第二相可以随之变形, 那么该第二相的应变能将大大超过铝基体, 这将大幅度提高第二相回溶的驱动力, 从而实现以应变能为主要驱动力的强变形诱导第二相溶解相变。为了验证并比较应变能和表面能作为强变形诱导第二相溶解驱动力的作用, 本文作者采用 Al-Cu 二元合金中易变形的 θ'' 相、可变形的 θ' 相和不可变形的 θ 相作为研究对象, 考察它们在 ECAP 和 MAC 两种强变形中的溶解行为。

1 实验

实验所用材料是 Al-4.11Cu(质量分数, %)合金, 首先加工成 d 10 mm×40 mm 的圆棒试样。在 540 °C 下固溶 1 h 后水淬, 随后分别采用 190 °C, 16 h、200 °C, 96 h 和 420 °C, 2 h 时效工艺, 以分别获得充分析出长大的 θ'' 、 θ' 和 θ 析出相。采用 120°通道转角的 ECAP 挤压模和内腔尺寸为 10 mm×10 mm×15 mm 的 MAC 挤压模。每道次挤压分别产生 ϵ 为 0.7 和 0.4 的等效应变。ECAP 采用 A 路径, 即每次挤压后样品不旋转, 直接进入下一次挤压, 以保证样品某些局部有足够的累积变形, 挤压采用 MoS₂ 润滑剂减小挤压过程中的摩擦阻力, 并进行浇水冷却, 以确保样品始终处于室温状态, 并采用线切割从垂直于挤压样品轴向方向取样, 在 1~2 h 内将挤压后的样品端面抛光, 用于布氏硬度测试和 X 射线衍射分析。MAC 按照应变轴 X—Y—Z—X 顺序进行换方向压缩, 取与最后一次压缩时轴向垂直的面, 进行布氏硬度测试和 X 射线衍射分析。并采用小角度 X 射线散射方法测试了 θ' 相粒子尺寸及体积分数随 ECAP 和 MAC 道次的变化。所有样品经过机械双面减薄后, 再采用 MTP-1 电解双

喷仪制成透射电镜试样, 电解液为硝酸甲醇溶液, 采用液氮冷却使电解液温度控制在 -25 °C 左右。采用 Philips TECNAI-G² 透射电镜(TEM)观察了 3 种析出相在强变形中的组织结构演变, 采用的加速电压为 200 kV, X 射线衍射实验在 XD-98 型 X 射线衍射仪(Cu 靶)上进行。并采用小角度 X 射线散射方法测试了 θ' 相粒子尺寸及体积分数随 ECAP 和 MAC 道次的变化。

2 结果与分析

2.1 硬度测试

图 1 所示为 θ'' 、 θ' 和 θ 相的硬度随 ECAP 和 MAC 变形道次的变化。由图 1 可看出, θ'' 相的硬度在两种变形中都出现下降现象, 同时, 至变形最后阶段, MAC 的硬度值高于 ECAP 的 HB 5; 而 θ' 相只在 MAC 变形中出现硬度下降, MAC 变形的最终硬度稍低于 ECAP 的。 θ 相在两种变形方式下都没有硬度下降, 但 MAC

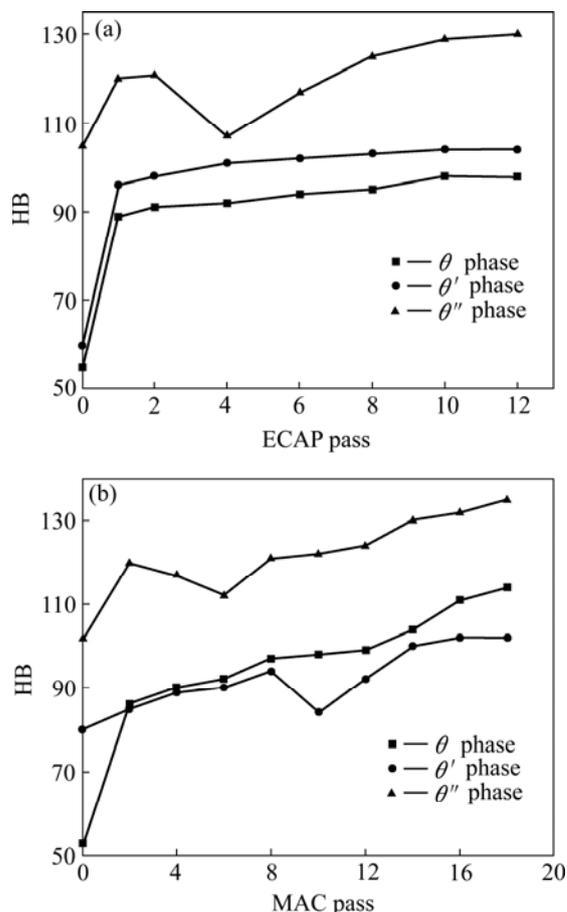


图 1 硬度随挤压道次的变化

Fig.1 Change of hardness with passes during ECAP(a) and MAC(b)

变形的硬度高于 ECAP 变形的, 甚至高于相同变形方式的 θ' 相。

与前人^[9-11]的结果一致的是, 这种变形软化现象反映了第二相的溶解行为, 由于室温下的强变形中只有第二相溶解才能够引起硬度的下降。然而, 3 种析出相在这两种变形方式下, 表现出不同的硬度行为。对于 θ'' 相而言, 其在 MAC 变形时的溶解速度快于 ECAP 变形的, 在其最大的有效应变量为 7.2 时的硬度值比 ECAP 变形应变量为 8.4 时的大。而 θ' 相试样的硬度值在 ECAP 变形中的平缓变化, 以及在 MAC 变形中明显的下降, 至少表明它在 MAC 中的溶解速度高于 ECAP 中的。对于 θ 相而言, MAC 变形后的硬度比 ECAP 变形后的硬度上升快的原因可以归结为 θ 相的粒子破碎及晶粒细化。因此, 以上结果都说明, 相对纯剪切的 ECAP 变形, 具有压应力分量的 MAC 变形能够更加有效地在基体和第二相中积累应变能, 细化晶粒、促进第二相破碎和溶解。

2.2 合金相的 X 射线衍射分析

2.2.1 X 射线衍射测试

不同道次下 θ' 相和 θ 相的 X 射线衍射结果如图 2 和 3 所示。从图 2 中可看出, θ' 相的衍射峰强度随 ECAP 变形道次的增加快速下降, 这表明 θ' 相快速溶解。且 θ' 相在 ECAP 变形一道次就开始发生了明显的溶解, 这说明 θ' 相的溶解无需被破碎至临界形核尺寸之下就可以发生。而在图 3 中, θ 相的衍射峰强度随变形道次下降较小, 表明其在强变形中的溶解量也较小, 即在进行相同的 ECAP 变形时, 可变形的 θ' 相和难变形

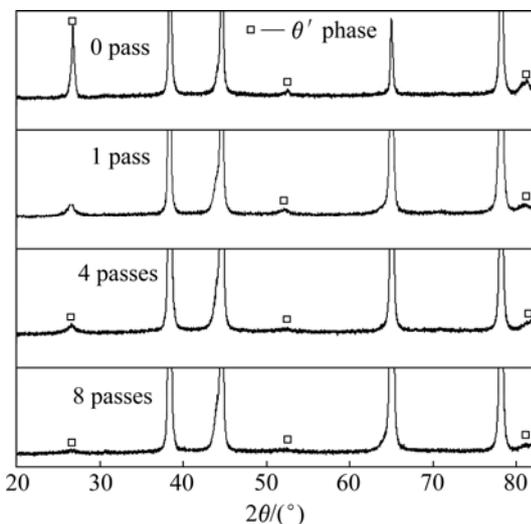


图 2 不同道次下 θ' 相的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of θ' phase after different ECAP passes

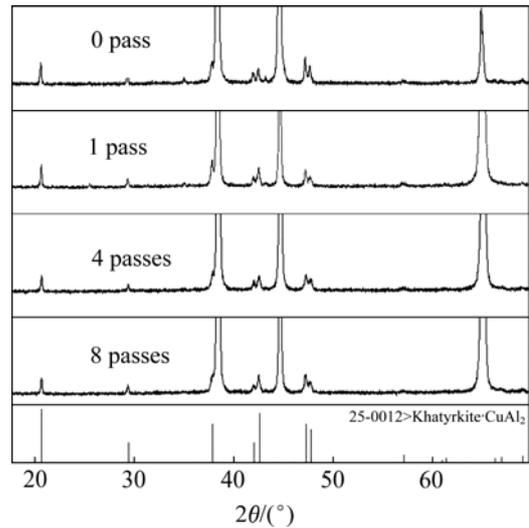


图 3 不同道次下 θ 相的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of θ phase after different ECAP passes

的 θ 相显示出截然不同的溶解行为。其原因可能是由于可以变形的 θ' 相在强变形中由于自身的变形, 其应变能会升高, 这部分应变能以诸如亚晶界和位错之类的缺陷形式存在, 提高了系统自由能, 使得 θ' 相的溶解无需在很大的应变变量下就可以发生。而难变形的 θ 相只能通过破碎、细化至临界形核尺寸, 在表面能的作用下溶解进入基体, 这种溶解方式需要的应变量大, 因此, 脆性 θ 相只能溶解一小部分。

2.2.2 小角度 X 射线散射测试

对不同道次 ECAP 和 MAC 变形的 θ' 相样品, 进行小角度 X 射线散射分析结果表明, 相对 ECAP 变形, MAC 变形可以使 θ' 相破碎和溶解得更快, 如表 1 所列。这是由于一方面 A 路径的 ECAP 变形不均匀, 只能将变形集中在试样的某个部位, 而其他部分的 θ' 相粒子不能被有效破碎细化和溶解; 另一方面, 相对 ECAP 变形而言, MAC 变形可以更加有效地将应变能传递给第二相, 有利于 θ' 相的破碎细化和基体应变能的积累。这与图 1 所示的 θ' 相试样硬度变化的规律分析一致, 也得到 CHERUKURI 等^[12]研究结果的验证。与 X 射线衍射分析结果一致的是, 小角度 X 射线散射测试结果也显示, 可变形 θ' 相在较少的变形道次和尺寸较大 (151~219 nm) 时, 即可以发生明显的溶解(见表 1)。这说明 θ' 相的溶解并不需要粒子破碎至临界形核尺寸以下, 那么其溶解的惟一解释是, θ' 相的反复变形, 使其内部以亚晶界、位错等缺陷形式储存了较高的应变能, 从而导致其内部能量升高和溶解。MURAYAMA 等^[6]在 ECAP 变形一道次的 θ' 相内部发现了许多亚晶界和位错就说明了这一点。

表 1 ECAP 和 MAC 变形后 θ' 析出相的有效尺寸及体积分数

Table 1 Effective size and volume fraction of θ' phase after ECAP and MAC

Pass No.	Effective strain		θ' phase size/nm		Volume fraction of θ' phase/%	
	ECAP	MAC	ECAP	MAC	ECAP	MAC
0	0	0	233.1	233.1	3.0	3.0
1	0.7	0.4	219.5	208.8	2.1	1.8
2	1.4	0.8	191.8	172.8	1.8	1.6
4	2.8	1.6	187.6	119.4	1.7	1.4
6	4.2	2.4	151.8	67.8	1.5	1.3
8	5.6	3.2	157.7	60.0	1.4	1.0

2.3 合金相的透射电镜分析

2.3.1 θ 相的透射电镜分析

对不可变形的 θ 相进行透射电镜观察, 其结果如图 4 所示。由图 4 可看出, θ 相的原始状态主要为棒状和块状(见图 4(a)); 其中棒状 θ 相在 ECAP 变形作用下发生弯折和断裂(见图 4(b)和(c)); 而只有 θ 相断裂形成的尖锐菱角及菱边发生溶解而变钝(见图 4(d))。这表明难变形的 θ 相在 ECAP 变形中溶解量较小, 这也与图 3 的 X 射线衍射分析结果是一致的。但

IVANISENKO 等^[1]的研究表明, 同样难变形的 Fe_3C 经过高压扭转变形后, 却可以被细化而使溶解量较大。这显然与变形方式有关, 即高压扭转为比较均匀的变形, 可以使 Fe_3C 粒子均匀破碎细化, 在表面能的作用下溶解。而本研究采用的是 A 路径的 ECAP 变形, 可以集中较大的变形, 但变形不均匀。这造成了一部分 θ 相粒子菱角溶解了, 而大部分粒子只是被折断而已, 因此溶解量较小。

2.3.2 θ' 相的透射电镜分析

图 5 所示为 θ' 相随 ECAP 和 MAC 的变形及溶解。图 5(a)所示为未变形的 θ' 相。由图 5 可看出, 经过 ECAP 变形, 应变量为 0.7 时, θ' 相发生宽化, 并在 θ' 相附近形成许多位错缠结(见图 5(c)); θ' 相的宽化是开始发生溶解的迹象, 应变量达到 2.8 时, θ' 相发生弯曲变形, 基体中的亚晶粒也开始形成(见图 5(e)), 说明 θ' 相内部的应变能增加, 这将提高系统自由能, 驱动 θ' 相溶解; 变形至 5.6 时, θ' 相发生了明显的溶解, 基体的亚晶粒也明显增多(见图 5(g))。而其硬度随变形没有出现下降, 其原因是位错密度升高、晶粒细化, 导致硬度提高, 抵消了 θ' 相溶解引起的硬度降低。然而, 当应变量为 0.7~8.4 时, 其硬度值只增加 HB 8, 变化相当平缓, 这一实验结果从另一角度也反映了 θ' 相的溶解。经过 MAC 变形后, θ' 相显示出相同的宽化、弯曲和溶解规律, 只是相对 ECAP 变形而言, θ' 相溶解得更快, 亚

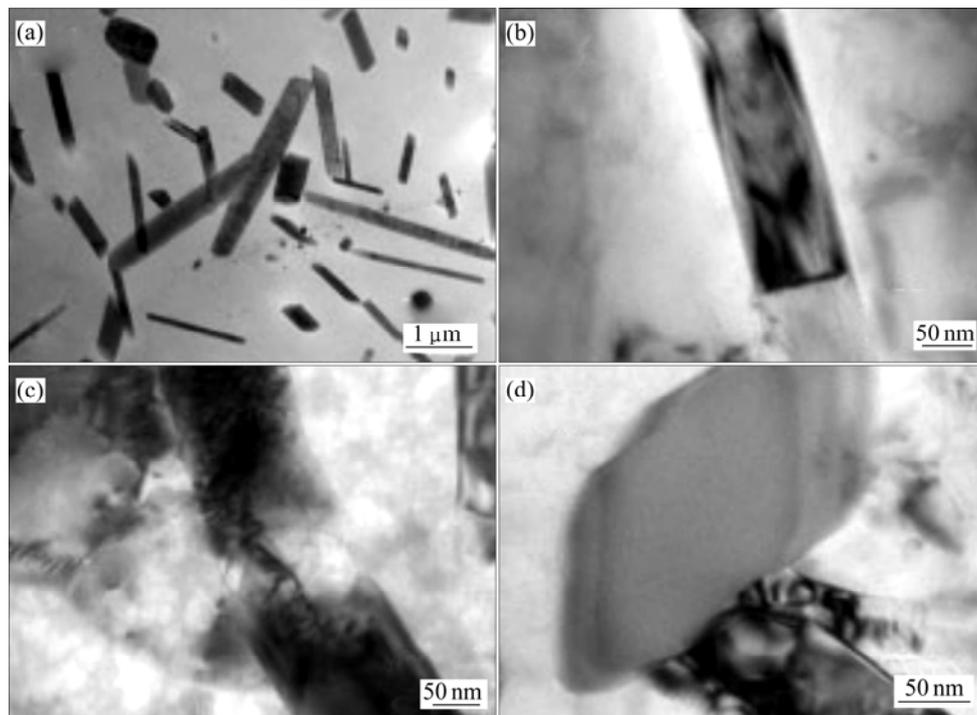


图 4 θ 相随 ECAP 的断裂和尖角处溶解的原始形貌

Fig.4 Original morphologies of θ phase fractured during ECAP and dissolution at sharp edge: (a) Before ECAP deformation; (b) Fracture after 2 passes; (c) Fracture after 4 passes; (d) Dissolution at sharp edge, 8 passes

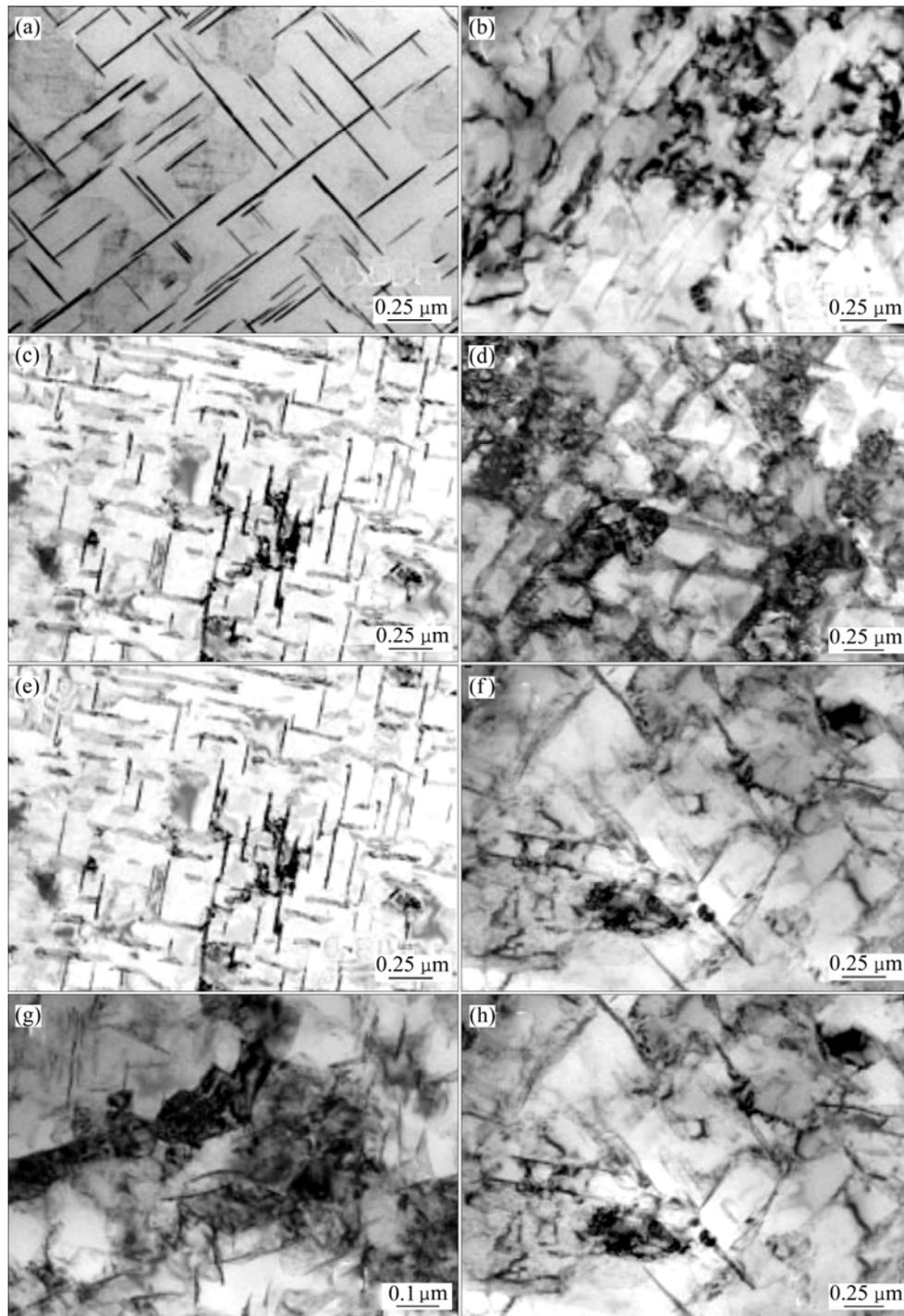


图5 θ' 相随 ECAP 和 MAC 的变形及溶解

Fig.5 TEM images showing deformation and dissolution of θ' phase during ECAP and MAC: (a) Undeformed; (b) MAC, $\varepsilon=0.4$; (c) ECAP, $\varepsilon=0.7$; (d) MAC, $\varepsilon=1.6$; (e) ECAP, $\varepsilon=2.8$; (f) MAC, $\varepsilon=3.2$; (g) ECAP, $\varepsilon=5.6$; (h) MAC, $\varepsilon=5.0$

晶粒更加细小;当变形至有效应变量 3.2 时, θ' 相开始发生明显的溶解(见图 5(f));当变形至有效应变量 5.6 时, θ' 相基本溶解(见图 5(h)), 这时候的硬度值却已经越过低谷值开始上升(见图 1(b)), 这显然是由于位错密度提高、亚晶粒细化引起的。然而, 其最高硬度值

仍然低于 ECAP 变形的相应硬度值(见图 1), 这充分说明在 MAC 变形中溶解了更多的 θ' 相, 主要是由于 MAC 变形能够更加有效地通过引入位错、细化亚晶粒, 而提高强度和硬度^[12-13], 最高硬度值的下降显然是由于更多的 θ' 相溶解造成的。

2.3.3 θ'' 相的透射电镜分析

图 6 所示为变形前的 θ'' 相原始形态, 厚度约为 2 nm 左右, 长度为 30 nm 左右。图 7 所示为经 ECAP 和 MAC 变形的透射电镜组织。由图 7 可以看出, 经 ECAP 变形后, 当变形量为 0.7 时, θ'' 相即大幅度碎化, 数量也明显减少, 但此时的硬度值相对于原始态升高了 HB 15, 很显然, 这是由于变形引入高密度位错产生了形变强化所致; 当变形量为 2.8 时, θ'' 相进一步碎化成颗粒状, 且数量进一步减少。该状态对应了硬度最低值(见图 1(a)), 这表明, θ'' 相的大幅度溶解导致了硬度值的下降; 当变形增加至 5.6 时, θ'' 相消失, 只有位错胞结构和位错缠结, 这使得试样硬度继续升高(见图 1(a))。相对 ECAP 变形而言, 经 MAC 变形, 变形量为 0.4 时, θ'' 相就碎化至与 ECAP 变形量为 2.8 时相当的尺寸; 变形量为 1.6 时, θ'' 相完全溶解, 并在一些区域形成了亚晶, 这对应于硬度值开始大幅度

下降的位置(见图 1(b)); 而变形量为 3.2 时, 内部形成了与经 ECAP 变形变形量为 5.6 时的类似位错胞及位错缠结。与 ECAP 一样, 该应变变量下的硬度值继续重新升高(见图 1(b)), 这也再次表明, MAC 相对 ECAP 而言, 具有更好的应变能聚集效果。

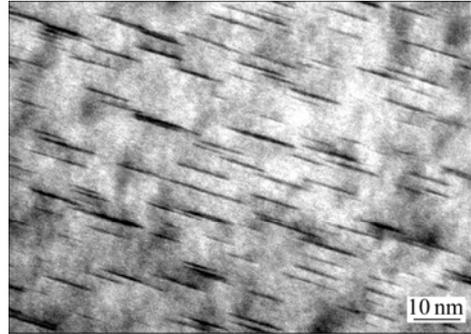


图 6 θ'' 相的原始形貌

Fig.6 Original morphology of θ'' phase

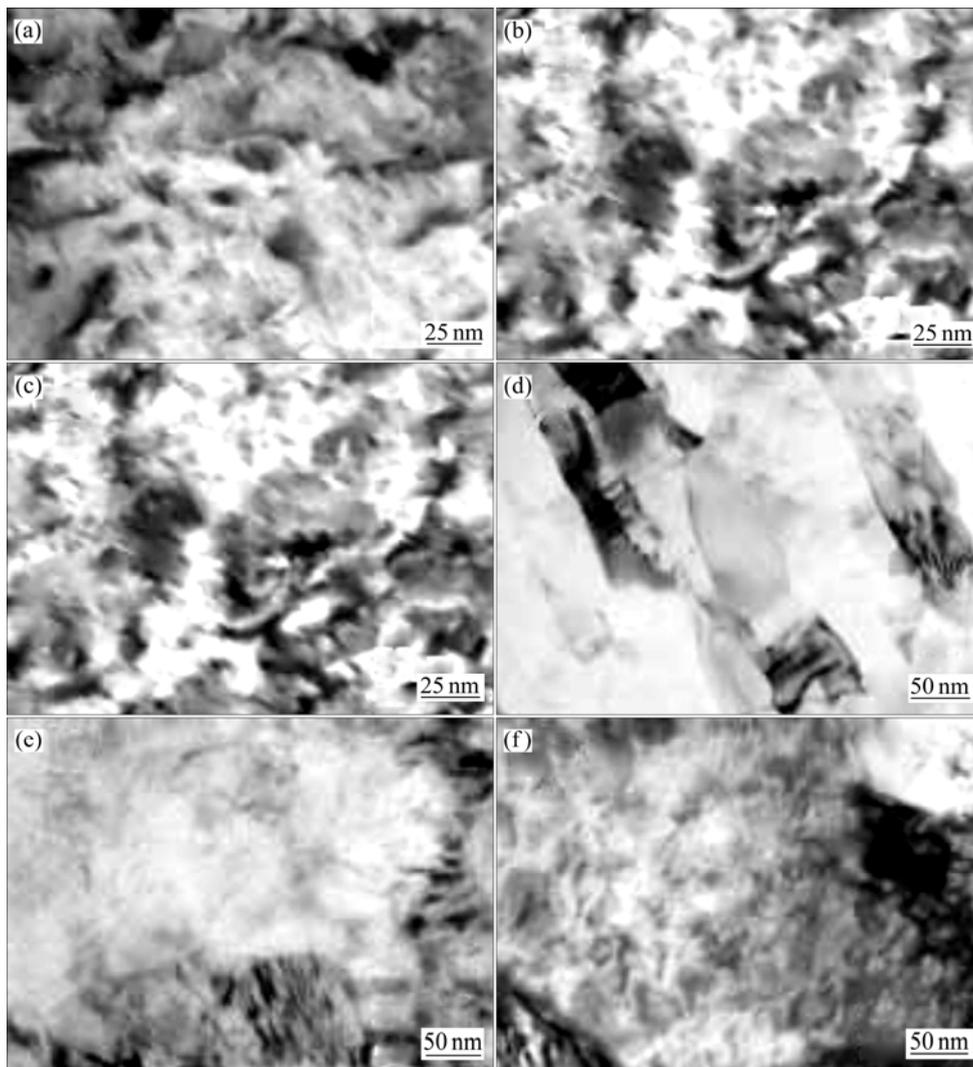


图 7 θ'' 相粒子随 ECAP 和 MAC 的破碎和溶解

Fig.7 TEM images showing fragmentation and dissolution of θ'' phase particles during ECAP and MAC: (a) ECAP, $\epsilon=0.7$; (b) MAC, $\epsilon=0.4$; (c) ECAP, $\epsilon=2.8$; (d) MAC, $\epsilon=1.6$; (e) ECAP, $\epsilon=5.6$; (f) MAC, $\epsilon=3.2$

与 θ' 相的行为比较, θ'' 相更容易在强变形中溶解。这显然是由于 θ'' 相与基体完全共格,具有 $\{100\}_{\theta''} // \{100\}_{\alpha}$ 的位向关系,在强变形中能够随基体充分变形,使得 θ'' 相内的应变能及系统的自由能大幅度提高,而有利于溶解。这与发生在疲劳裂纹尖端区域的GP区及完全共格粒子溶解的机理类似^[14-16]。而 θ' 相与基体半共格,变形性稍差,在强变形中 θ' 相的变形不如 θ'' 相的充分,其应变能提高也不如 θ'' 相的幅度大^[17],因此,其溶解也没有 θ'' 相的充分。

3 结 论

1) 由于应变能的作用,容易变形的 θ'' 粒子相对能够变形的 θ' 粒子在强变形中更加容易发生溶解。而不可变形的脆性 θ 粒子在强变形中发生的溶解非常少,这是由于表面能的作用,导致破碎 θ 粒子的尖锐菱角的溶解引起的。

2) MAC强变形由于具有压应力分量,相对纯剪切的A路径ECAP变形而言,能够更加有效地聚集应变能,促进第二相的溶解、破碎和合金亚结构的细化。

REFERENCES

- [1] IVANISENKO Y, LOJKOWSKI W, VALIEV R Z, FECHT H J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5555-5570.
- [2] VINOGRADOV A, HASHIMOTO S, KOPYLOV V I. Enhanced strength and fatigue life of ultra-fine grain Fe-36Ni Invar alloy[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 355: 277-285.
- [3] ROVEN H J, NESBOE H, WERENSKIOLD J C, SEIBERT T. Mechanical properties of aluminium alloys processed by SPD: Comparison of different alloy systems and possible product areas[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 410/411: 426-429.
- [4] THAM Y W, FU M W, HNG H H, YONG M S, LIM K B. Bulk nanostructured processing of aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 192/193: 575-581.
- [5] SENKOV O N, FROES F H, STOLYAROV V V. Microstructure and microhardness of an Al-Fe alloy subjected to severe plastic deformation and aging[J]. *Nanostruct Mater*, 1998, 10(5): 691-698.
- [6] MURAYAMA M, HORITA Z, HONO K. Microstructure of two-phase Al-1.7at%Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 21-29.
- [7] CABIBBO M, EVANGELISTA E, VEDANI M. Influence of severe plastic deformations on secondary phase precipitation in a 6082 Al-Mg-Si alloy[J]. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36: 1353-1364.
- [8] HORITA Z, OHASHI K, FUJITA T. Achieving high strength and high ductility in precipitation-hardened alloys[J]. *Adv Mater*, 2005, 17(13): 1599-1602.
- [9] HYOUNG W K, SUK B K, NOBUHIRO T, YORITOSHI M. Elongation increase in ultra-fine grained Al-Fe-Si alloy sheets[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 1737-1749.
- [10] VASIL'S L S, LONMAEV I L, ELSUKOV E P. On the analysis of the mechanisms of the strain-induced dissolution of phases in metals[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2006, 102(2): 186-197.
- [11] ZENJI H, KEIICHIRO O, KENJI K. Microstructure control using severe plastic deformation[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, 7: 649-654.
- [12] CHERUKURI B, NEDKOVA R, SRINIVASAN A. comparison of the properties of SPD-processed AA-6061 by equal-channel angular pressing, multi-axial compressions/forgings and accumulative roll bonding[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 410/411: 394-397.
- [13] 党朋, 许晓娣, 刘志义, 于文斌, 宁爱林, 曾苏民. 铝合金等径角挤压和多向压缩变形中析出相的回溶研究[J]. *材料热处理学报*, 2007, 28(5): 82-85.
- [14] DANG Peng, XU Xiao-chang, LIU Zhi-yi, YU Wen-bin, NING Ai-lin, ZENG Su-min. Investigation on dissolution of precipitates in Al alloy deformed by equal-channel angular pressing and multi-axial compression[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2007, 28(5): 82-85.
- [15] SOSNIN O V, GROMOVA A V, SUCHKOVA E YU, KOZLOV E V, IVANOV YU F, GROMOV V E. The structural-phase state changes under the pulse current influence on the fatigue loaded steel[J]. *International Journal of Fatigue*, 2005, 27: 1221-1226.
- [16] YASUDA H, JIMBA R, UMAKOSHI Y. Cyclic deformation behaviour of γ -Ni₃(Al, Ti) single crystal containing disordered γ precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 161-169.
- [17] WLLSON D V, MINTZ B. Effects of microstructural instability on the fatigue behaviour of quenched and quench-aged steels[J]. *Acta Metallurgica*, 1972, 20(7): 985-995.
- [18] 许晓娣, 刘志义, 党朋, 于文斌, 宁爱林. 强塑性变形下Al-Cu合金不同析出相的回溶及性能变化[J]. *材料导报*, 2006, 20(z2): 463-472.
- [19] XU Xiao-chang, LIU Zhi-yi, DANG Peng, YU Wen-bing, NING Ai-lin. Re-dissolution and evolution of properties of different precipitated phases in Al-Cu alloy under severe plastic deformation[J]. *Materials Review*, 2006, 20(z2): 463-472.

(编辑 李艳红)