

电场对 2E12 铝合金中 S 相析出动力学的影响

周明哲¹, 易丹青^{1,2}, 尹德艳¹, 洪天然¹, 黄道远¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 教育部有色金属材料科学与工程重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用示差扫描量热法(DSC), 研究 2E12 铝合金在 190 °C 时效过程中施加强电场(± 9 kV/cm)对合金析出的动力学的影响, 并探讨电场影响合金时效过程的微观机理。结果表明: 时效时施加强电场促进了合金中 β' 型 S 相向 β 型 S 相的转变, 使得析出峰提前; 未施加电场的合金样品具有更高的过饱和度、析出焓、析出相体积分数及析出速率; 强电场作用降低合金中空位与溶质原子之间的结合能, 进而降低 S 相析出激活能。根据 DSC 结果对 S 相析出激活能进行 Kissinger 方法和普适积分法计算发现, 时效过程中施加电场与未施加电场相比, S 相激活能分别降低 7.9~12.7 kJ/mol 和 6.8~22.6 kJ/mol。

关键词: 2E12 铝合金; S 相; 电场; 时效; 示差扫描量热法; 动力学

中图分类号: TG146.2⁺1 **文献标志码:** A

Effect of electric field on kinetics of formation of S phase in 2E12 aluminum alloy

ZHOU Ming-zhe¹, YI Dan-qing^{1,2}, YIN De-yan¹, HONG Tian-ran¹, HUANG Dao-yuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of electric field (± 9 kV/cm) on the aging kinetics and mechanism of 2E12 aluminum alloy during aging at 190 °C were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the transformation of S phase from type β' to type β is promoted by applying electric field. The S phase formation peak in DSC curves under electric field shifts to a lower temperature. The supersaturation degree, formation enthalpy, volume fraction of precipitates and precipitation rate of aged alloy without electric field are higher than those with electric field. The bonding energy between the vacancy and solute atom is decreased by introducing electric field, causing lower activation energies of S phase formation. Based on the DSC results, the activation energies of S phases with electric field in aging are 7.9–12.7 kJ/mol and 6.8–22.6 kJ/mol lower than those without electric field calculated by the method of Kissinger and general integration measurement, respectively.

Key words: 2E12 aluminum alloy; S phase; electric field; aging; differential scanning calorimetry; kinetics

作为一种特殊的能量场, 电场处理相对传统能量场处理如(温度场、应力场等)对材料的影响有很大不同。若将电场的作用引入常规的相变过程, 通过影响合金中扩散和相变, 可提高合金的性能^[1-2]。自 20 世纪 60 年代起, 国内外很多学者开始就电场处理对材料

的组织及性能的影响进行了研究: 电场对某些金属及合金的均匀化^[3]、固溶^[4-5]和时效^[6-7]等过程会产生影响。LIU 等^[5]发现, 2091 铝锂合金在电场中经均匀化处理, 第二相粒子体积分数会减少, 尺寸变小, 球化并弥散分布, 塑性因而得以改善。此外, 电场时效

会降低 2091 合金的时效峰值强度。肖伯涛等^[8]发现电场时效有助于提高 2014 铝合金板的屈服强度和硬度。目前, 对静电场影响合金固态相变的机理尚未有统一解释, 较为公认的是电场影响了合金表面的化学势能^[9], 对合金中的电荷产生影响导致重新分布, 并且使合金中晶体缺陷带电^[10]。

Al-Cu-Mg 系铝合金以较高的强度及较好的抗疲劳损伤性能, 长期以来被广泛应用于航天、航空工业及民用工业等领域, 尤其是在航空飞行器上得到广泛应用, 是航空工业的主要结构材料之一, 其时效析出过程已有大量的文献报道^[11-13]。作为 Al-Cu-Mg 系合金中的主要强化相, S 相(Al_2CuMg), 一直受到国内外学者的关注^[14]。关于强电场时效对 Al-Cu-Mg 合金组织及性能的影响的研究也有报道^[15], 但对于电场作用下合金的时效析出过程及动力学分析鲜见报道。此外, 从微观组织和性能切入研究电场对合金相变的作用, 需要大量实验来获得统计表征外场作用规律的数据; 若从动力学方面入手, 采用热分析技术可获得直接的唯象证据。以此为据, 本文作者通过示差扫描量热法 (DSC) 以国产 2E12 铝合金 (Al-Cu-Mg 系合金) 为对象, 研究时效过程中施加强电场对合金析出动力学的影响, 并探讨电场作用的微观机理。

1 实验

实验材料为东北轻合金有限公司提供的 2E12 冷轧板, 板材厚度为 2.2 mm, 表 1 所列为合金的化学成分。

表 1 2E12 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 2E12 alloy (mass fraction, %)

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Al
4.00-4.23	1.40-1.42	0.56-0.60	0.08	0.06	Bal.

实验用合金样品采用 500 °C, 1 h 的固溶处理工艺进行处理, 盐浴炉加热(误差为 ±1 °C), 水淬。淬火后将合金置于自制电场时效装置中进行人工时效(见图 1)。在时效过程中分别施加 0、9、-9 kV/cm 的电场, 具体工艺见表 2 所列。随后, 将时效处理后的试样进行打磨以去除表面氧化产物及污垢, 截取 3 mm × 3 mm 的小片, 用清水清洗, 再用丙酮漂洗, 随即干燥放置。在 Universal V4.1-TA instruments 热分析仪上对合金进行 DSC 分析, 纯铝作为参比样品。DSC 试样

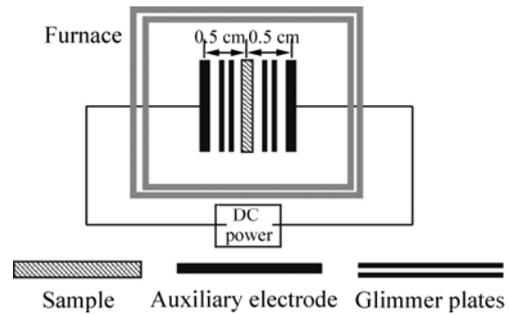


图 1 电场时效装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electric field aging device

表 2 不同电场时效制度

Table.2 Electric fields for artificial aged samples

Sample No.	Aging status	Field intensity/(kV·cm ⁻¹)
A		0
B	190 °C, 5 h	+ 9
C		- 9

升温速度分别为 5、10、15、20 °C/min, 温度范围为 30~400 °C, 记录热流—温度曲线。

2 结果

2.1 析出相变的确定

图 2 所示为不同时效状态下 2E12 铝合金的 DSC 谱, 各曲线的峰值温度及析出焓变列于表 3 中。图 2 中经电场作用时效的样品在 200~300 °C 的范围内出现一个放热峰, 未经电场作用时效的样品在该温度范围内则出现 2 个峰。

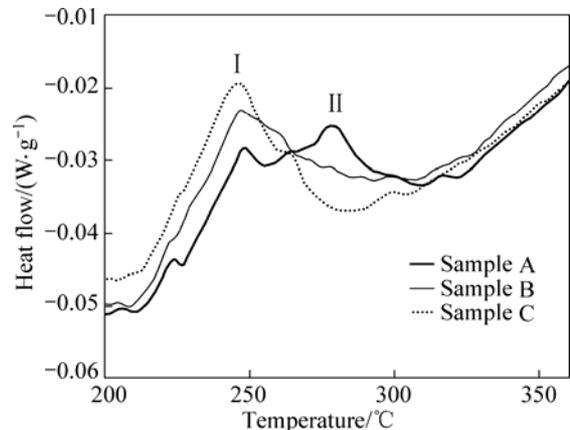


图 2 不同时效态 2E12 合金的 DSC 热分析曲线

Fig.2 DSC thermograms of 2E12 alloys under different aging conditions

表3 不同时效条件下S相峰值温度和析出焓

Table 3 Peak temperatures and precipitation enthalpies of S precipitation under different ageing conditions

Field intensity/ (kV·cm ⁻¹)	Peak temperature/	Enthalpy/(J·g ⁻¹)
0	248.2	0.795
+9	245.7	0.905
-9	245.8	1.140

根据前期的工作^[16]以及 WANG 和 STARINK^[14]的研究结果, 峰与峰分别对应两种不同形态的 S 相的析出转变。由图 2 及表 3 可见, 在时效过程中施加电场使得 S 相的升温析出转变峰值温度降低, 施加电场的正负对其作用效果没有明显影响; 析出焓随电场的施加而明显增大, 说明析出的 S 相数量较多。此外, 施加电场时效的样品中对应型和型 S 相的形成峰合并成了 1 个。

2.2 析出相体积分数与析出速率的确定

当加热速率恒定时, 相变是温度的函数, 差热分析数据中的热流(放热或吸热)为 dH/dt , 设 A 为特定相对应峰的总面积, 则有该相转变的体积分数 y :

$$y = \frac{1}{A} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad (1)$$

某相在温度 T 时的转变体积分数 $y(T)$ 可由下式确定:

$$y(T) = A(T) / A_p \quad (2)$$

式中: $A(T)$ 为温度 T 时该相对应峰下的面积; A_p 为整个峰的面积。

对该相对应转变峰进行积分即可得出转变体积分数 $y(T)$, 其微积分的表达形式为

$$\frac{dH}{dt} = A \frac{dy}{dt} \quad (3)$$

而转变速率则为

$$dy/dt = (dy/dT)(dT/dt) = \varphi(dy/dT) \quad (4)$$

式中: φ 为升温速率, 即 $\varphi = dT/dt$ 。

图 3 及图 4 分别为按照上述方法得到的加电场时效后 2E12 合金中 S 相的析出体积分数及析出速率。由图 3 发现, 在温度较低阶段, 三者(0, +, -)转变曲线并无明显差别; 随着温度的升高, 未施加电场时效合金较施加电场时效对应的 S 相转变提前, 施加场强为 9 kV/cm 的电场效果比场强为 -9 kV/cm 的电场作用效果更明显。从图 4 也可发现, 在前期, 未施加电场

时效合金中 S 相的析出转变速率比施加电场时效合金的明显快, 在后期逐渐变慢。在图 3 及图 4 所示的高温阶段均出现了异常的波动状态, 这是由于对 S 相形成峰的边界界定误差造成的, 不在本研究的讨论范围之内。

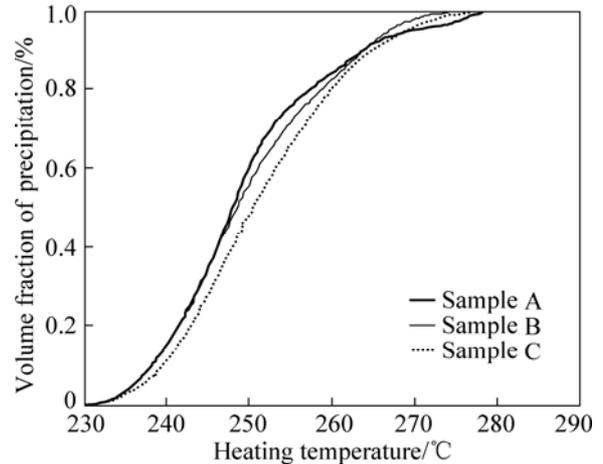


图3 不同电场作用后 S 析出相的体积分数

Fig.3 Volume fractions of precipitates of S phase under different electric fields

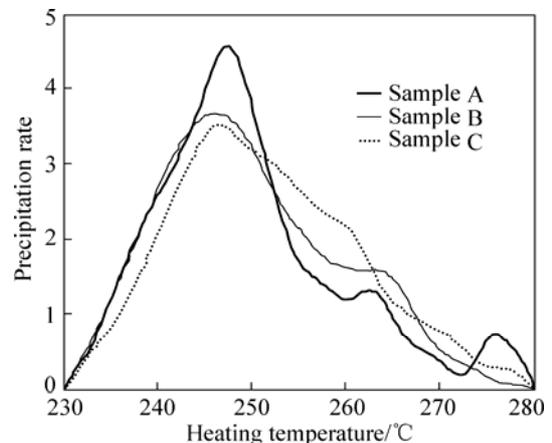


图4 不同电场作用后 S 相的析出速率

Fig.4 Precipitation rate of S phase under different electric fields

2.3 析出激活能的确定

计算析出相的激活能, 首先需要确定适合于该合金相变的动力学模型的机理函数。动力学模型函数表示物质反应速率 dy/dt 与转变率(α)之间的函数关系。参考文献^[16]的研究方法, 采用非匀相体系在非定温条件下的常用动力学方程:

$$d\alpha/dT = (A/\varphi) \exp[-E/(RT)] f(\alpha) \quad (5)$$

式中: φ 为升温速率; α 为转化率; t 为时间; $f(\alpha)$ 是微分形式的动力学机理函数; A 为指前因子; E 为活化能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

分别采用 Kissinger 方法和普适积分法对 S 相的析出激活能进行处理。

2.3.1 Kissinger 方法计算的 S 相析出激活能

在热分析的动力学分析的微分法中, Kissinger 方法是最常用的方法。MITTEMEIJER^[17]用 Kissinger 方法, 从而获得动力学参数, 并用近似积分:

$$\beta = \int k(T)dt \approx (T^2 / \varphi)(R / E)k \tag{6}$$

得到:

$$\ln \frac{T_{yf}^2}{\varphi} = \frac{E}{RT_{yf}} + \ln \frac{E}{Rk_0} + \ln \beta_{yf} \tag{7}$$

式中: β 为决定转变状态的变量; k 为反应速率常数; T_{yf} 为一定阶段的转变温度; β_{yf} 为一定阶段的决定转变状态的变量。

同时, 反应速率最大时的温度 T_i (对应于 $y-T$ 曲线的转折点的温度)可近似取代在一定阶段的转变温度 T_{yf} 。对于不等温动力学, $\beta_{T_i} \approx 1$, 所以式(7)的末项 $\ln \beta_{yf}$ 可以忽略, 不致引起显著的误差。然后, 以 $\ln(T_{yf}^2 / \varphi)$ 和 $1/T_i$ 为坐标画直线, 通过计算斜率即可获得激活能。表 4 所示为采用 Kissinger 方法计算得到的不同电场作用下合金中 S 相的析出激活能。

由表 4 看出, 电场作用后合金中 S 相析出激活能明显降低, 说明电场作用影响了合金析出动力学, 降低了 S 相的析出激活能, 降低幅度达到 7.9~12.7 kJ/mol。

2.3.2 普适积分方法计算的 S 相析出激活能

表 4 Kissinger 方法计算的 S 相激活能

Table 4 Activation energies of S phases calculated by Kissinger method

Field intensity/ (kV·cm ⁻¹)	Heating rate/ (K·min ⁻¹)	Peak temperature/	Activation energy/ (kJ·mol ⁻¹)
0	10	259.7	80.6
	15	253.7	
	20	260.8	
+9	10	249.4	67.9
	15	264.5	
	20	264.2	
-9	10	249.1	72.7
	15	254.6	
	20	258.6	

计算合金激活能还可以采用积分法^[18], 利用热分析动力学的普适积分方程:

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} (T - T_0) \exp[-E/(RT)] \tag{8}$$

对式(8)两边取对数:

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T - T_0} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

根据:

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = \frac{1}{d[G(\alpha)]/d\alpha} \tag{10}$$

$$\text{及 } f(\alpha) = 1 - \alpha \text{ [37]} \tag{11}$$

可得:

$$G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \tag{12}$$

将式(2)代入式(9)则可得普适积分法计算激活能的表达式:

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T - T_0} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \tag{13}$$

表 5 所列为普适积分法计算得到的电场时效后合金 S 相的相变激活能。由表 5 可以发现, 与 Kissinger 方法计算的结果一样, 时效时施加电场可明显降低合金中 S 相的析出激活能, 其降低幅度达 6.8~22.6 kJ/mol。

利用普适积分法计算与 Kissinger 方法计算得到的 S 相激活能存在较大偏差, 其原因是由于积分法对 S 相析出形成峰的起始位置与终了位置的选择受到数据精确度的影响。但两种计算方法得到的数据仍可有

表 5 普适积分法计算的相激活能

Table 5 Activation energies of S phase calculated by general integral method

Field intensity/ (kV·cm ⁻¹)	Heating rate/ (K·min ⁻¹)	Peak temperature/	Activation energy/ (kJ·mol ⁻¹)
0	10	259.7	51.5
	15	253.7	
	20	260.8	
+9	10	249.4	28.9
	15	264.5	
	20	264.2	
-9	10	249.1	44.7
	15	254.6	
	20	258.6	

效地证明电场时效后合金中 S 相的析出激活能明显降低。

3 分析与讨论

本实验对固溶淬火态合金进行 190 °C、5 h 时效, 此时合金仍处于欠时效态, 合金中存在一定量的 S 析出相, 此外基体仍是具有一定溶质原子过饱和度的过饱和固溶体。对该欠时效态合金进行 DSC 分析, 实验得到的差热曲线应包括溶质原子脱溶析出形成新的 S 相的热效应以及在原有 S 相上偏聚长大的热效应两部分。

图 2 所示的未施加电场时效合金存在两个明显的 S 相析出峰, 对应 I 型和 II 型^[14]。对于未施加电场时效(190 °C, 5 h)的合金, 热分析结果显示其在对应 S 相形成峰位置出现两个峰, 说明合金在该时效状态下合金由过饱和的固溶体和 I 型 S 相为主, 随着温度的升高, 过饱和固溶体脱溶形成 II 型 S 相, 随后逐渐向 I 型 S 相转变。而对于施加电场时效(190 °C、5 h, ±9 kV/cm)的合金, 热分析结果显示, 对应 S 相形成温度只有一个峰存在, 随后的升温阶段为 II 型 S 相向 I 型 S 相的转变。对于电场作用下时效的样品, 由于电场可促进合金中溶质原子 Cu、Mg 的扩散^[9], 则在施加电场时效的过程中, 过饱和固溶体中的 Cu、Mg 原子更容易脱溶从而形成 II 型 S 相, 以致于随后的热分析加热过程中未见明显 I 型 S 相的形成峰, 而是 II 型 S 相的峰。WANG 和 STARINK^[14]的研究发现 I 型 S 相与基体存在半共格关系, 形成时会产生畸变, 淬火时产生的缺陷由于存在晶格畸变而有利于 II 型 S 相的形成。随着时效过程的进行, 诱发缺陷发生回复, 导致 II 型 S 相无法稳定存在, 进而向 I 型 S 相转变。根据经典相变理论, 合金的析出过程受到固溶淬火溶质原子过饱和度和过饱和空位浓度的重要影响。KOCH^[9]和 BARANOV^[10]的研究发现, 电场可对合金中空位等晶体缺陷及其扩散产生明显的影响。经电场时效的样品, 其空位等缺陷在电场作用下发生移动, 从而形成空位流, 空位的迁移意味着溶质原子的移动, 更有利于溶质原子的团聚并形成析出物。一方面, 空位的迁移可以为溶质原子的脱溶提供有利位置, 从而促进析出; 另一方面, 空位的移动减小了 II 型 S 相形成所产生的畸变, 导致其无法稳定存在, 进而向 I 型 S 相转变。

电场影响空位流运动, 为溶质原子脱溶提供有利位置, 导致合金中 S 相析出量增多, 即固溶体中未脱

溶的溶质原子数量较未施加电场合合金的多, 意味着后者的过饱和度更高。对 DSC 结果进行 S 相析出焓的计算也可以发现, 电场时效后合金析出焓较(见表 3)未施加电场合合金的有明显增高, 说明未施加电场时效后的合金在随后的 DSC 分析加热过程中析出更多的 S 相。另外, 还表现为未施加电场的合金 S 相具有更高的析出体积分数和析出速率。

Kissinger 方法和普适积分法对合金中 S 相的形成激活能的计算结果发现, 在时效过程中施加电场可有效降低 S 相的激活能。根据 ZURBO 和 SEYEDREZAI^[19]的研究结果, 空位的迁移受到其周围原子的束缚, 其跃迁的几率(P_{nV-A})可以表示为

$$P_{nV-A} \propto \exp\left(-\frac{\alpha n E_b}{kT}\right) \quad (14)$$

式中: α 和 k 为常数; n 为空位周围溶质原子的数量; T 为温度; E_b 为空位与溶质原子的结合能。

由式(14)看出, 对于相同成分的合金在相同的时效温度下, 影响其空位跃迁的是空位与溶质原子的结合能。将空位看作是被电子云包围带负电的粒子^[20], 在电场作用下, 空位与溶质原子间的结合力在场强方向会下降, 意味着空位与溶质原子的结合能降低, 根据式(14), 此时, 空位的跃迁几率将会随之增大。更高的空位跃迁几率继而促进溶质原子的团聚, 为 S 相的形核提供优先条件, 即在 DSC 热分析结果表现为更低的 S 相形成激活能。

4 结论

- 1) 时效过程中施加电场可促进 2E12 铝合金中 II 型 S 相向 I 型 S 相转变。
- 2) DSC 分析结果表明, 未施加电场时效的合金样品具有更高的过饱和度, 其析出焓、析出相体积分数及析出速率均高于施加电场的样品。
- 3) 电场时效可明显降低合金中 S 相的激活能, Kissinger 方法和普适积分法计算结果表明施加电场后合金 S 相激活能分别降低了 7.9~12.7 kJ/mol 和 6.8~22.6 kJ/mol。

REFERENCES

- [1] WASHER R, HAGENBECK R. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics[J]. Acta Mater, 2000, 48: 797-825.
- [2] 陈 铮, 刘 兵, 王永欣. 电场处理的强化晶界效应与唯象理

- 论[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(5): 331-334.
- CHEN Zheng, LIU Bing, WANG Yong-xin. Effect and phenomenological theory of electric field treatment on grain boundary strengthening[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(5): 331-334.
- [3] LIU W, CUI J Z. Effect of the homogenization treatment in an electric field on T1 precipitation in 2091 Al-Li alloy[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 33(4): 623-626.
- [4] LIU Bing, CHEN Zheng, WANG Yong-xin, WANG Xi-ning. The effect of an electric field on the mechanical properties and microstructure of Al-Li alloy containing Ce[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 313: 69-74.
- [5] LIU W, LIANG K M, ZHENG Y K, CUI J Z. Effect of an electric field during solution treatment of 2091 Al-Li alloy[J]. J Mater Sci Lett, 1996, 15: 1327-1329.
- [6] LIU W, LIANG K M, ZHENG Y K, CUI J Z. Study of the diffusion of Al-Li alloys subjected to an electric field[J]. J Mater Sci, 1998, 33: 1043-1047.
- [7] LIU W, CUI J Z. A study on the ageing treatment of 2091 Al-Li alloy with an electric field[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1410-1411.
- [8] 肖伯涛, 赵骧, 何长树, 周俊强, 赵刚, 左良. 电场时效对2014铝合金的微观组织和力学性能的影响[J]. 材料与冶金学报, 2006, 5(2): 137-140.
- XIAO Bo-tao, ZHAO Xiang, HE Chang-shu, ZHOU Jun-qiang, ZHAO Gang, ZUO Liang. Effects of electric field aging on microstructures and mechanical properties of 2014 aluminum alloy[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2006, 5(2): 137-140.
- [9] KOCH C C. Experimental evidence for magnetic of electric field effects on phase transformations[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 287: 205-212.
- [10] BARANOV Y V. Effect of electrostatic fields on mechanical characteristics and structure of metals and alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 287: 288-300.
- [11] NING Ai-lin, LIU Zhi-yi, ZENG Su-min. Effect of large cold deformation after solution treatment on precipitation characteristic and deformation strengthening of 2024 and 7A04 aluminum alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(6): 1121-1128.
- [12] JENA A K, GUPTA A K, CHATURVEDI M C. A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53 wt% Cu-0.79 wt% Mg alloy[J]. Acta Metall, 1989, 37: 885-895.
- [13] RINGER S, SAKURAI T, POLMEAR I J. Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys[J]. Acta Mater, 1997, 45: 3731-3744.
- [14] WANG S C, STARINK M J. Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys[J]. Acta Mater, 2007, 55: 933-941.
- [15] 李智燕, 易丹青, 周明哲. 电场时效对2E12铝合金力学性能和微观组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1392-1397.
- LI Zhi-yan, YI Dan-qing, ZHOU Ming-zhe. Effect of electric field aging on mechanical properties and microstructure of 2E12 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1392-1397.
- [16] 刘兵. 静电场对铝合金的作用效应与机制[D]. 西安: 西北工业大学材料科学与工程学院, 2002: 57-61.
- LIU Bing. The effect and the mechanism of static electric field on aluminum alloy[D]. Xi'an: College of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, 2002: 57-61.
- [17] MITTEMEIJER E J. Analysis of the kinetics of phase transformations[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(15): 3977-3987.
- [18] HU R Z, YANG Z Q, LING Y J. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials[J]. Thermochim Acta, 1988, 123: 135-151.
- [19] ZURBO H S, SEYEDREZAI H. A model for the growth of solute clusters based on vacancy trapping[J]. Scripta Materialia, 2009, 61: 141-144.
- [20] 王秀芳, 武高辉, 孙东立, 王美玲. 电场时效对2024铝合金尺寸稳定性的影响[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(1): 52-54.
- WANG Xiu-fang, WU Gao-hui, SUN Dong-li, WANG Mei-ling. Effect of aging in electric field on the dimensional stability of 2024 alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2003, 24(1): 52-54.

(编辑 杨华)