文章编号：1004-0609(2010)11-2070-05

多重时效析出第二相对 Al-Mg-Si 合金电导率的影响

袁生平[1], 蒲 雄[1], 张国君[1], 刘 刚[1], 王瑞红[1], 孙 军[1], 陈康华[2]

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要：电导率的变化能够灵敏地反应 Al-Mg-Si 合金的时效析出过程，然而溶质原子及时效析出第二相对电导率的单独影响尚不清楚。Al-Mg-Si 合金中含有 3 种成分和形貌不同的第二相。通过实验及模型化系统地研究 Al-Mg-Si 合金中多重析出第二相对其电导率的影响。结果表明：由于棒状 β''相或针状 β'相能够分别在 473 和 523 K 时有效地阻碍传导电子的移动，因此 Al-Mg-Si 合金的电导率主要依赖于棒状 β''相(T=473 K)或针状 β'相(T=523 K)的影响。模型预测结果与实验结果吻合良好，验证了模型的有效性。

关键词： Al-Mg-Si 合金；多重析出；电导率
中图分类号：TG249.9 **文献标志码**：A

Effects of multiple precipitates on electrical conductivity of aged Al-Mg-Si alloys

YUAN Sheng-ping[1], PU Xiong[1], ZHANG Guo-jun[1], LIU Gang[1], WANG Rui-hong[1], SUN Jun[1], CHEN Kang-hua[2]

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science & Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The electrical conductivity measurement is a much sensitive tool for studying the precipitation in Al-Mg-Si alloys, but the single effects of solute atoms and fine scale precipitates on electrical conductivity are not clear. In this work, the systematic experiments and modeling were performed to study the effect of multiple precipitates on the electrical conductivity of aged Al-Mg-Si alloys that contain three kinds of precipitates with different compositions and morphologies. The results show that the electrical conductivity of the alloy exhibits the most sensitive to a dominant kind of precipitates, i.e., rod-shaped β'' precipitates at 473 K and needle-shaped β' precipitates at 523 K, respectively. This is because the two kinds of precipitates can form an effective barrier net to hinder the mass migration at 473 and 523 K, respectively. The good agreement between model and experiments indicates the validity of prediction.

Key words: Al-Mg-Si alloys; multiple precipitates; electrical conductivity

铝合金具有高的比强度和比刚度等优异的力学性能，广泛地应用于航空航天及汽车领域[1−3]。然而，随着材料多功能化以及实际生产的需求，铝合金不仅要具备优异的力学性能，而且要具备良好得电学性能。作为衡量材料电学性能指标之一的电导率也引起了越来越多研究者的广泛关注[4−10]。一方面，电导率可以用来衡量铝合金的应力腐蚀开裂抗力，而应力腐蚀开裂抗力很难通过其他方法定性估量[6−7]；另一方面，电阻率(电导率的倒数)对于研究铝合金的析出来说非常敏感，尤其是 Al-Mg-Si 系列铝合金[8−10]。目前，国内

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2004CB619303, 2005CB623700); 国家自然科学基金资助项目(50701035)
收稿日期：2009-10-22；**修订日期**：2010-02-23
通信作者：孙 军，教授，博士；电话：029-82667143；E-mail：junsun@mail.xjtu.edu.cn

的研究主要集中在固溶和时效等热处理工艺对铝合金电导率的影响[11−13]，而没有从更深入层次量化不同影响因素对其的本质影响。铝合金的电阻率主要来源于铝基体、固溶原子及原子簇或析出相。PANSERI 和 FEDERLGHT[14]的研究结果表明：在时效初期，由于原子簇的析出将导致铝合金电阻率异常现象，即电阻率先升高达到最大值后下降。为了能够解释这种电阻率异常现象，必须同时深入理解溶质原子和原子簇或析出相的影响。Matthiessen 法则很好地描述了固溶原子的影响，而析出相对电阻率影响的研究相对复杂，但普遍认为时效初期电阻率的增加是由原子簇及析出相的散射作用造成[15−16]。RAEISINIA 等[8]通过对不同退火温度下 AA6111 铝合金电阻率的研究表明：析出相对电阻率的贡献与析出相间距的平方根成反比，并且建立了求解 *Q* 相的溶度积新方法。然而，该研究仅仅描述了单一析出相对电阻率的影响，关于多重析出相对电阻率的影响至今没有报道。

本文作者研究了一种时效 Al-Mg-Si 合金中多重析出第二相对其电导率的影响。该 Al-Mg-Si 合金经过二次时效处理后，包含多重析出第二相，即球形预 β'' 相、棒状 β'' 相和针状 β' 相。建立了析出相电导率模型，模型预测值与实验结果良好吻合，验证了模型的有效性。

1　实验

实验用 Al-Mg-Si 合金为直径 18 mm 的挤压棒材，其化学成分(质量分数)如下：Mg 1.12%，Si 0.57%，Cu 0.25%，Cr 0.22%， 其余为 Al。将合金在 773 K 固溶处理 30 min，水淬至室温后，在 373 K 预时效 20min，经 50 个月室温储藏后，在 473 及 523 K 下分别进行二次时效，时效时间从 2 h 至 40 h 不等。

透射电镜试样的制备方法是先从时效试样上切下一薄片，用砂纸将该薄片机械减薄至 10 μm，然后于体积比为 3:1 的甲醇硝酸溶液中进一步电解抛光减薄该薄片至微量穿孔，电解抛光减薄过程中工作条件如下：温度 −25 ℃(248 K)，工作电压 15 V。将减薄完毕后的试样在甲醇中漂洗两次，试样干燥后立即在型号为 JEOL JEM−2100F 的场发射透射电子显微镜下进行观察，加速电压为 200 kV。

采用型号为 7501 涡流电导仪测量试样电导率，单个试样不同位置测量 3 次取平均值。

2　结果与分析

2.1　多重析出相的变化

图 1(a)所示为试样二次时效前的 TEM 像。从图 1(a)中可看出，试样仅仅包含一种球形析出相，经确

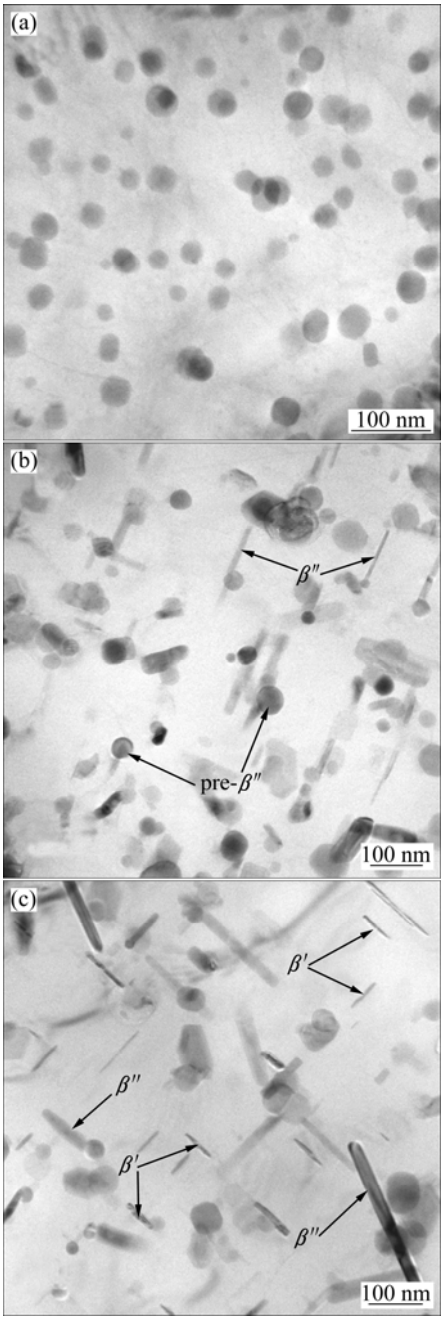

图 1　二次时效前后析出相的典型 TEM 像

Fig.1　Typical TEM images of multiple precipitates before and after second aging at 473 K: (a) *t*=0 h, spherical pre-β''; (b) *t*=2 h, spherical pre-β'' and rod-shaped β''; (c) *t*=15 h, rod-shaped β'' and needle-shaped β'

定为预−β'' 相，化学成分为 $AlMg_4Si_6$[17]。由于试样经过长时间的室温储藏，导致低温预时效时形成的析出相长大，平均直径达到 30 nm，远远大于文献[18]中报导的 Al-Mg-Si 合金 GP 区的尺寸。合金二次时效初期(t=2 h)，其中部分不稳定球形预−β'' 相溶解，而棒状 β'' 相(Mg_5Si_6)于球形预−β''相上原位形核、长大；如图 1(b)所示。随着时效时间的延长(t=15 h)，伴随着球形预 β'' 相的溶解及棒状 β''相的长大，针状 β' 相(Mg_2Si)直接从基体中析出，且针状 β' 相尺寸要远远小于棒状 β'' 相尺寸，如图 1(c)所示。

2.2 电导率的变化

电导率随时效时间的变化如表 1 及图 2(其中的线为模型计算结果，将在下一节讨论)所示。电导率在时效初期增长较快，5 h 以后基本趋于稳定。而且，相同时效时间下，时效温度越高，合金的电导率越低。然而 RAEISINIA 等[8]对 AA6111Al-Mg-Si 合金的研究发现：当时效温度低于 573 K 时，合金电导率随着时效温度的增加而增加。造成这种差别的原因可能在于两种合金成分及热处理工艺的不同。

表 1 在不同温度下电导率随时效时间的变化

Table 1 Variation of electrical conductivity with aging time at different aging temperatures

t/h	κ /($10^6\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	
	473 K	523 K
0	18.2±0.6	18.2±0.5
2	19.5±0.6	19.0±1.2
5	20.5±0.6	20.2±1.2
10	22.0±0.6	19.9±0.5
20	22.9±1.1	19.6±0.6
40	23.6±1.2	20.0±1.1

3 讨论

近年来，有效介质方法(EMA)被广泛地应用于非均质材料电导率的预测[19−21]，包括含第二相颗粒的金属材料。不同类型第二相颗粒对电导率的影响通过有效介质方法(EMA)的平均化处理而实现。根据有效介质方法，析出相越多，电导率越低。然而，目前的结果表明：尽管没有经过二次时效的试样所含析出相较少，但是其电导率均低于二次时效试样的电导率。由此可见，多重析出第二相的 EMA 平均化处理不适用于该铝合金电导率的模拟。

RAEISINIA 等[8]的研究结果表明：析出相对电阻率的贡献与析出相间距的平方根成反比。本文应用相同的处理模拟电导率的变化。为方便起见，首先模拟电阻率(ρ)的变化，进而转化为电导率 κ (=1/ρ)。根据 RAEISINIA 等[8]的研究结果，修正后的 Matthiessen 公式如下：

$$\rho = \rho_{\mathrm{M}} + \sum_i \rho_i c_i + \frac{D}{\lambda_{\mathrm{p}}^{1/2}} \tag{1}$$

式中：ρ_{M} 为纯 Al 的电阻率，$\sum_i \rho_i c_i$ 为固溶原子对合金电阻率贡献之和(ρ_i 表示第 i 型原子的电阻率，c_i 表示该原子的摩尔分数，本模型中 i 代表 Mg, Si 和 Cu)，$\rho_{\mathrm{p}} = \dfrac{D}{\lambda_{\mathrm{p}}^{1/2}}$ 为析出相对电阻率的贡献(其中 D 值为实验拟合常数，见表 2)。由于该 Al-Mg-Si 合金包含多重析出第二相，因此，考虑一系列可能存在的多重析出第二相对电阻率的耦合影响，相应式(1)改写以下形式：

1) 仅仅一种析出相的影响(s 代表球形预−β'' 相；r 代表棒状 β'' 相；n 代表针状 β' 相)

$$\rho = \rho_{\mathrm{M}} + \sum_i \rho_i c_i + \frac{D}{\lambda_i^{1/2}},\quad i=s, r, n; \tag{2}$$

2) 3 种析出相的共同影响，但与相对密度无关

$$\rho = \rho_{\mathrm{M}} + \sum_i \rho_i c_i + \frac{3D}{\sum_i \lambda_i^{1/2}},\quad i=s, r, n; \tag{3}$$

3) 3 种析出相的共同影响，与相对密度有关

$$\rho = \rho_{\mathrm{M}} + \sum_i \rho_i c_i + \frac{D}{\sum_i (n_i \lambda_i^{1/2})},\quad i=s, r, n; \tag{4}$$

表 2 电阻率计算中的参数

Table 2 Parameters for calculation of resistivity

Parameter	Value
ρ_{Mg} /(n$\Omega\cdot$m)	400
ρ_{Si} /(n$\Omega\cdot$m)	600
ρ_{Cu} /(n$\Omega\cdot$m)	1 000
D/(n$\Omega\cdot$m·$nm^{1/2}$)	320

计算结果表明：式(3)及(4)均不能正确反应出试样电导率随时效时间及时效温度的变化，如图 2(a)所示。然而式(2)的计算结果与实验测量结果吻合良好，如图 2(b)所示，其中当 T= 473 K 时，仅仅考虑 r 粒子(棒状 β'' 析出相)的贡献；当 T= 523 K 时，仅仅考虑 n 粒子(针状 β' 析出相)的贡献。该结果表明：尽管目前 Al-Mg-Si 合金包含 3 种不同析出第二相，其电导率仅

仅与阻碍传导电子流动效果最强的粒子较敏感。由于较长的粒子具有较长的阻碍效果，因此，棒状 β'' 析出相及针状 β' 析出相对电导率的影响也就更大。在 T=473 K 时，β' 析出相生长受到限制，因此，较长的 β'' 析出相阻碍传导电子流动的作用也就更强，如图 3(a)所示。在 T= 523 K 时，随着温度的升高，β'' 生长动力学增大，导致 β'' 颗粒间距过大而无法有效的阻碍传导电子的流动。同时，分布在 β'' 之间的 β' 长大进而代替 β'' 析出相成为有效的传导电子流动的阻碍，如图 3(b)所示。

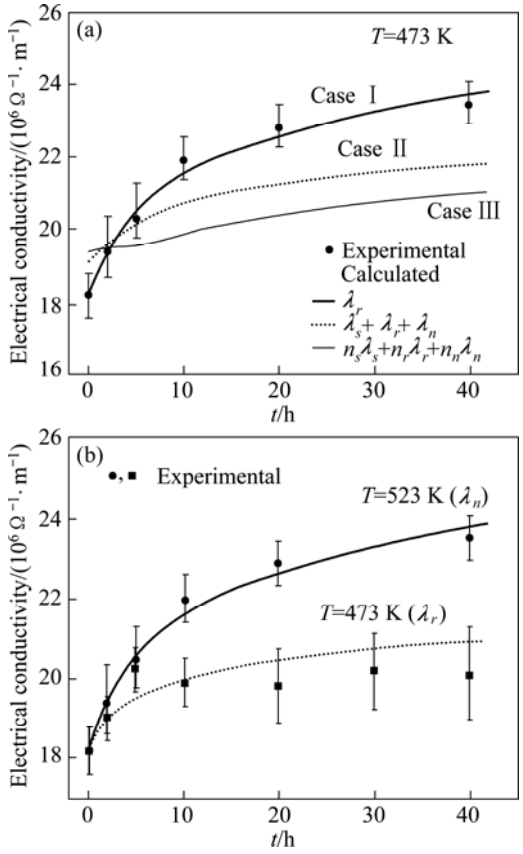

图 2　电导率随时效时间的变化

Fig.2　Changes of experimental and calculated electrical conductivities with aging time: (a) At 473 K; (b) At 473 and 523 K

严格地说，任何析出相都对电子都具有散射效应，因此，多重析出相对电导率的影响也就更加复杂。但是，如果能应用先进技术测量 3 种析出相的有效颗粒间距，那么电导率对析出相间距的依赖关系更加直接、精确。尽管本研究中这种粗化的处理仅仅建立了电导率和析出相分布的现象性联系，然而，一旦结合先前的力学性能结果，将有助于实现多重析出相的人为控制，并为合金力学、电学性能的优化组合提供借鉴。

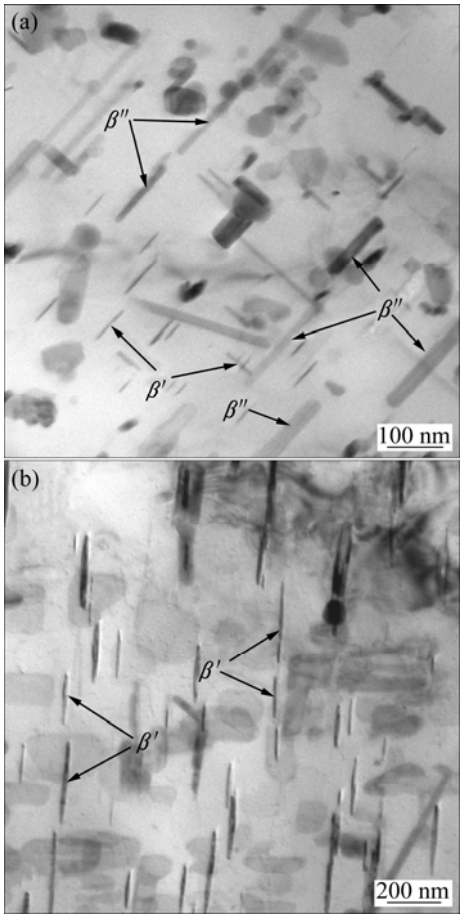

图 3　不同时效温度下析出相的形貌

Fig.3　Typical morphologies of precipitates at different aging temperatures for prolonged time: (a) At 473 K; (b) At 523 K

4　结论

1) 由于不同的热处理措施及化学成分的复杂性，时效 Al-Mg-Si 合金包含多重析出第二相，即球形预−β'' 相，棒状 β'' 相和针状 β' 相。

2) 由于棒状 β'' 相或针状 β' 相能够有效的阻碍传导电子的移动，因此 Al-Mg-Si 合金的电导率主要依赖于棒状 β'' 相或针状 β' 相的影响，而对球形预−β'' 相的影响则不敏感。模型预测结果与实验结果吻合良好，验证了模型的有效性。

REFERENCES

[1]　吴一雷, 李永伟, 强　俊, 李春玉. 超高强度铝合金的发展与应用[J]. 航空材料学报, 1994, 14(1): 49−51.
WU Yi-lei, LI Yong-wei, QIANG Jun, LI Chun-yu. Development and application of super-high strength aluminum alloys[J].

Journal of Aeronautical Materials, 1994, 14(1): 49−51.

[2] LUKASAK D A, HART R M. Strong aluminum alloy shave airframe weight[J]. Advanced Materials and Processes, 1991, 10: 46−49.

[3] WU Y L, LI C G, FROES F H, ALVAREZ A. Microalloying of Sc, Ni and Ce in an advanced Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 1017−1020.

[4] SENKOV O N, SENKOVA S V, SHAGIEV M R. Effect of Sc on aging kinetics in a direct chill cast Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39: 1034−1053.

[5] CLOUET E, BARBU A. Using cluster dynamics to model electrical resistivity measurements in precipitating AlSc alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 391−400.

[6] OLIVERIRA JR A F, DE BARROS M C, CARDOSO K R, TRAVESSA D N. The effect of RRA on the strength and SCC resistance on AA7050 and AA7150 aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379: 321−326.

[7] PARK J K, ARDELL A J. Microchemical analysis of precipitate free zones in 7075-Al in the T6, T7 and RRA tempers[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39: 591−598.

[8] RAEISINIA B, POOLE W J, LLOYD D J. Examination of precipitation in the aluminum alloy AA6111 using electrical resistivity measurements[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 420: 245−249.

[9] GAFFAR M A, GABER A, MOSTAFA M S, ABO ZEID E F. The effect of Cu addition on the thermoelectric power and electrical resistivity of Al-Mg-Si balanced alloy: A correlation study[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 465: 274−282.

[10] SEYEDREZAI H, GREBENNIKOV D, MASCHER P, ZUROB H S. Study of the early stages of clustering in Al-Mg-Si alloys using the electrical resistivity measurements[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 525: 186−191.

[11] 李慧中, 梁霄鹏, 郭菲菲, 李 洲, 焦 岩, 张新明. 预时效温度对 2519 铝合金力学性能和电导率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 21−25.
LI Hui-zhong, LIANG Xiao-peng, GUO Fei-fei, LI Zhou, JIAO Yan, ZHANG Xin-ming. Effect of pre-ageing temperature on mechanical properties and electrical conductivity of 2519 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 21−25.

[12] 张新明, 游江海, 黄振宝, 刘胜胆, 张小艳. 固溶降温处理对 7A55 铝合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属, 2007, 31(1): 5−9.
ZHANG Xin-ming, YOU Jiang-hui, HUANG Zhen-bao, LIU Sheng-dan, ZHANG Xiao-yan. Effect of cooling treatment following solution on microstructures and properties of aluminum alloy 7A55[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(1): 5−9.

[13] 田福泉, 崔建忠. 双级时效对 7050 铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(6): 958[13] 963.
TIAN Fu-quan, CUI Jian-zhong. Effect of duplex aging on microstructure and properties of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(6): 958−963.

[14] PANSERI C, FEDERIGHI T. A resistometric study of precipitation in an aluminium-1.4% Mg_2Si alloy[J]. Journal of the Institute of Metals, 1966, 94(3): 99−107.

[15] ROSSITER P L, WELLS P. Dependence of electrical resistivity on short-range order[J]. Journal of Physics Part C Solid State Physics, 1971, 4(3): 354−363.

[16] HILLEL A J, EDWARDS J T, WILKES P. Theory of resistivity and hall-effect in alloys during guinier-preston zone formation[J]. Philosophical Magazine, 1975, 32(1): 189−209.

[17] YUAN S P, LIU G, WANG R H, ZHANG G J, PU X, SUN J, CHEN K H. Aging-dependent coupling effect of multiple precipitates on the ductile fracture of heat-treatable aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 499: 387−395.

[18] MURAYAMA M, HONO K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 1999, 47: 1537−1548.

[19] WEBER L, FISCHER C, MORTENSEN A. On the influence of the shape of randomly oriented, non-conducting inclusions in a conducting matrix on the effective electrical conductivity[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 495−505.

[20] McLACHLAN D S, BLASZKIEWICZ M, NEWNHAM R E. Electrical resistivity of composites [J]. Journal of American Ceramic Society, 1990, 73: 2187−2203.

[21] TORQUATO S. Random heterogeneous medium[M]. New York: Springer, 2002.

(编辑 何学锋)