

基于 CALPHAD 的沉淀强化 Cu-15Ni-3Al 合金脱溶分解行为研究

张志红¹ 伊浩田¹ 董博闻^{1,2} 吴振鹏¹ 接金川² 李廷举²

(1.湖北理工学院机电工程学院; 2.大连理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 通过固溶-时效处理了不同尺寸、具有不同形貌及分布 L_{12} 相的 Cu-15Ni-3Al 合金,并通过热力学分析及相图计算方法解释了合金中连续及不连续沉淀相区域的形成原因。研究表明,在靠近晶界区域,部分 L_{12} 相在固溶阶段已依附于晶界形核,因此会在时效阶段较早开始生长,最终导致不连续沉淀区域的形成。而在低温时,由于体系过饱和度及过剩吉布斯自由能较高, L_{12} 相的形核驱动力较大,可以通过连续脱溶分解从基体中析出,从而导致连续沉淀相区域的形成。

关键词 固溶-时效;热力学分析及相图计算;过饱和度;脱溶分解

中图分类号 TG146.1⁺1 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.04.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Precipitate Decomposition Behavior of Precipitation Strengthened Cu-15Ni-3Al Alloy Based on CALPHAD

Zhang Zhihong¹, Yi Haotian¹, Dong Bowen^{1,2}, Wu Zhenpeng¹, Jie Jinchuan², Li Tingju²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Hubei Polytechnic University;

2.School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology)

Abstract: Cu-15Ni-3Al alloys with different dimensions, and different L_{12} phase morphologies and distributions were prepared by solid solution-aging treatment, and the formation of continuous and discontinuous precipitation phase regions in the alloy was explained by thermodynamic analysis and CALPHAD method. The results indicate that in the region close to the grain boundary, partial L_{12} phase is attached to the grain boundary and nucleated during the solid solution stage, thus beginning to grow in the early aging stage, eventually leading to the formation of discontinuous precipitation region. At lower temperatures, the L_{12} phase has a greater driving force for nucleation due to the higher supersaturation and excessive Gibbs free energy of the system, which is precipitated from the matrix through continuous precipitate decomposition, resulting in the formation of a continuous precipitation phase region.

Key Words: Solid Solution and Aging Treatment, CALPHAD, Supersaturation, Precipitate Decomposition

收稿日期:2021-08-26;修改稿收到日期:2021-10-12
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771040,51871041)
第一作者简介:张志红,男,1990 年出生,实验师,湖北黄石(435002),E-mail:273847544@qq.com
引用格式:张志红,伊浩田,董博闻,等. 基于 CALPHAD 的沉淀强化 Cu-15Ni-3Al 合金脱溶分解行为研究[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(4):491-494.
ZHANG Z H, YI H T, DONG B W, et al. Precipitate decomposition behavior of precipitation strengthened Cu-15Ni-3Al alloy based on CALPHAD[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4):491-494.

[17] PARKER WJ, JENKINS R J, BUTLERU C P, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity[J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(9): 1 679-1 684.

[18] HOISTAD L M, LEE S. The Hume-Rothery electron concentration rules and second moment scaling[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(22): 8 216-8 220.

[19] JIANG W M, FAN Z T, DAI Y, et al. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2014, A597(12): 237-244.

[20] WANG K, LI W, XU W, et al. Simultaneous improvement of thermal conductivity and strength for commercial A356 alloy using strontium modification process[J]. Metals and Materials International, 2020, 114(23): 34-40.

[21] LIN G Y, KUN L, FENG D, et al. Effects of La-Ce addition on microstructure and mechanical properties of Al-18Si-4Cu-0.5Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1 592-1 600.

[22] HOSSEINIFAR M, MALAKHOV D V. Effect of Ce and La on microstructure and properties of a 6xxx series type aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(22): 7 157-7 164.

(编辑:栗万仲)

时效强化 Cu-Ni-Al 合金是一种十分重要的高弹耐蚀铜合金,具有良好的弹性及相对较高的强度,被广泛应用于制备耐蚀结构零件、插接件、弹簧等^[1]。经过固溶处理后的 Cu-Ni-Al 合金一般为 FCC 单相结构,而经过低温时效处理后,Cu-Ni-Al 合金具有由 Cu-Ni(FCC)基体和 Ni₃Al 金属间化合物(L₁₂)组成的复合结构,且从基体析出的硬质 Ni₃Al 相能大幅提高合金的强度^[1,2]。Ni₃Al 相的形成方式主要为过饱和亚稳固溶体的脱溶分解,而这种脱溶分解分为连续型和不连续型两种形式。一般而言,通过连续型脱溶分解形成的 Ni₃Al 相尺寸较为细小且呈弥散分布,而通过不连续型脱溶分解的 Ni₃Al 相则尺寸较为粗大且分布不均匀^[3]。因此,在时效过程中需尽可能避免不连续脱溶相的产生。

然而,目前关于 Cu-Ni-Al 合金中不连续沉淀相形成机制的研究较为匮乏,连续及不连续沉淀相间的内在制约关系尚无准确的理论判据。鉴于此,本课题以应用较为广泛的 Cu-15Ni-3Al 合金为研究对象,制备了具有连续及不连续脱溶相的 Cu-Ni-Al 合金,并基于热力学分析及相图计算方法(CALPHAD),揭示了不连续脱溶相的形成机理,旨在为 Cu-Ni-Al 合金的应用提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 材料制备

试验合金为 Cu-15Ni-3Al(名义成分,质量分数,下同),通过中频感应加热炉(IGBTFA-20KVA)制备,其具体步骤为:①将块状电解纯 Cu、Ni(≥99.95%)及工业纯 Al(≥99.7%)原料按特定成分分配比,总质量约为 1 kg;②将纯 Cu 首先放置于石墨坩埚中进行加热熔化,然后加入 Al 块以防止合金氧化,最后加入 Ni 块,并于 1 573 K 下保温 5 min 以保证原料均匀混溶;③关闭电

源,熔体随炉冷却,冷却凝固后从坩埚中取出,得到初始合金铸锭。

1.2 固溶及时效处理

将合金铸锭加工成 15 mm×15 mm×15 mm 的试样,并置于惰性气体保护电阻炉中进行 1 223 K×100 h 的固溶处理;将固溶后的试样再次置于电阻炉中,进行 923 K×100 h 的时效处理,水冷。

1.3 微观组织表征

对经过 1 223 K×100 h 固溶+923 K×100 h 时效处理的合金试样进行取样用于微观组织表征。试样经研磨抛光后进行 XRD 物相分析,随后在腐蚀液(5 g FeCl₃+5 ml 盐酸+95 mL 酒精)中腐蚀 50 s。采用 MEF-4A 型光学显微镜、Zeiss Supra 55 型场发射扫描电镜(SEM)对合金进行金相及微观形貌表征,最后通过 JXA-8530FPLUS 场发射电子探针(EPMA)对合金进行面元素分布分析。

2 试验结果与分析

图 1 为试样经不同工艺处理后的显微组织形貌。从图 1a 可以看出,固溶处理后的试样除基体内部分布着少量黑色点块区域外,主要呈现单相固溶体结构。而从图 1b 和图 1c 可以发现,时效处理后的试样中分布着大量光学显微镜下难以表征的第二相。同时发现,在合金晶界处分布着一定比例的微米级颗粒第二相区域(位置 1),由此可见该试样的组织均匀性较差,推测为合金中同时存在连续和不连续析出相。由图 1d~图 1f 可以明显发现,在不连续沉淀区域(位置 2),第二相呈现长度超过 10 μm 的长棒状,且与晶界呈现近似直角的位相关系。而在连续沉淀区域,第二相的尺寸可达纳米级,且呈均匀弥散分布。

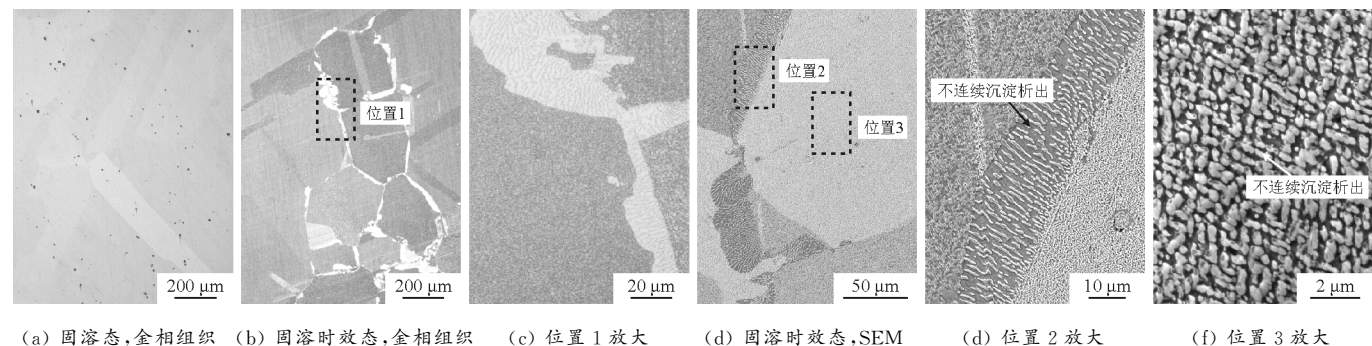


图 1 试样经 1 223 K×100 h 和 923 K×100 h 处理后的显微组织

Fig.1 Microstructure of specimens treated by 1 223 K × 100 h and 923 K × 100 h

图 2 为经不同工艺处理试样的背散射照片及 EPMA 元素面扫描结果。从图 2a 可以看出,组织中浅色区域为基体相,而偏深色区域则为第二相。由图 2b~

图 2d 可以发现合金中的基体主要为富 Cu(贫 Ni)相,证明经过时效处理后,大量 Ni 已从初始过饱和固溶体中析出,合金中的第二相主要为富(Ni,Al)相。

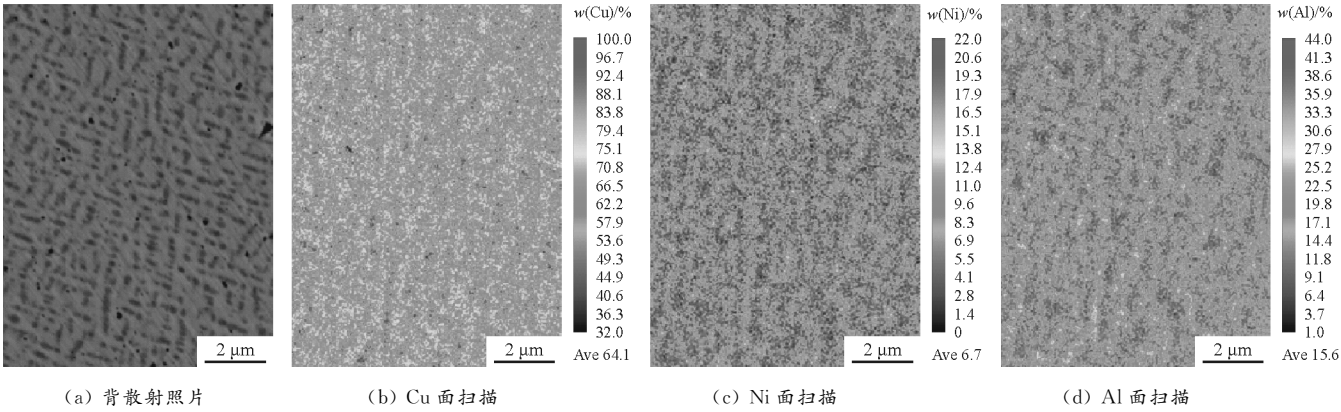


图 2 1 223 K×100 h+923 K×100 h 试样的背散射照片及 EPMA 元素面扫描结果

Fig.2 Backscattering images and EPMA element scanning results of specimens treated by 1 223 K×100 h+923 K×100 h

3 试验结果与讨论

3.1 不连续沉淀区的形成原理

在 CALPHAD 计算中涉及物相吉布斯自由能 G_m^φ 的计算公式为:

$$G_m^\varphi = \sum_{i=1}^3 x_i^\varphi {}^0G_i^\varphi + RT \cdot \sum_{i=1}^3 x_i^\varphi \ln x_i^\varphi + \sum_{i=1, i \neq j}^3 \sum_{j=1}^3 x_i^\varphi x_j^\varphi L_{ij}^\varphi + x_1^\varphi x_2^\varphi x_3^\varphi L_{1,2,3}^\varphi + {}^mG_m^\varphi \quad (1)$$
$$G_{\text{excess}}^\varphi = G_m^\varphi - \left(\sum_{i=1}^3 x_i^\varphi {}^0G_i^\varphi + RT \cdot \sum_{i=1}^3 x_i^\varphi \ln x_i^\varphi \right) \quad (2)$$

式中,1~3 分别为元素 Cu、Ni 和 Al; ${}^0G_i^\varphi$ 为纯组元在特定物相 φ 中的吉布斯自由能; R 为气体常数, 8.314 5 J/(K·mol); T 为热力学温度; L_{ij}^φ 和 $L_{1,2,3}^\varphi$ 分别为二元和三元体系中组元间相互作用系数; ${}^mG_m^\varphi$ 为磁序对吉布斯能量的贡献; x_i^φ 为组元 i 在物相 φ 中的摩尔分数; $G_{\text{excess}}^\varphi$ 为物相 φ 的过剩吉布斯自由能。CALPHAD 计算过程中使用的热力学数据来自文献[4,5]。

图 3 为通过 CALPHAD 方法计算得到的 Cu-Ni-3Al 伪二元相图及平衡凝固过程中的物相占比。结合上述研究结果可知,经固溶处理后试样主要为 Cu-Ni-Al 单相固溶体结构,由于合金在高温下通过淬火快速冷却至室温,固溶体中的元素来不及扩散,因此在室温下仍呈现过饱和固溶体状态。而经过时效处理后 L_{12} 第二相会由过饱和固溶体中析出。然而由于相图只能反映平衡过程中(无限时长保温,每一步均达平衡)体系的物相组成,因此并不能完全解释第二相的析出过程。图 4 为 1 223 K×100 h 处理后试样的 SEM 照片。可以发现,在晶界处已存在少量微米级第二相,这主要是由于在依附于晶界的前提下, L_{12} 相形核所需的形核功较小,因此晶界处会有少量 L_{12} 相形核。这些已存在及

后续形核的 L_{12} 相在时效阶段受到晶界迁移的影响,沿着晶界的迁移方向生长,从而导致不连续沉淀相区域的形成。

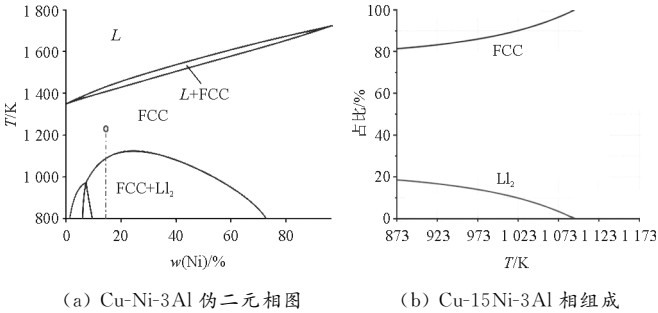


图 3 通过 CALPHAD 方法计算得到的 Cu-Ni-3Al 伪二元相图及在平衡凝固过程中的物相占比

Fig.3 Pseudo-binary phase diagram of Cu-Ni-3Al calculated by CALPHAD method and its phase proportion during equilibrium solidification process

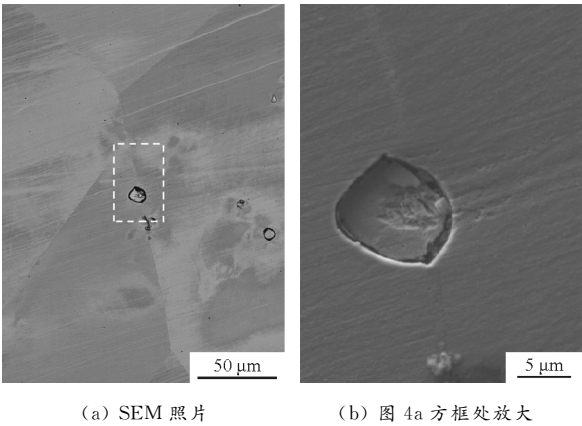


图 4 1 223 K×100 h 处理后 Cu-15Ni-3Al 合金的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of Cu-15Ni-3Al alloy after 1 223 K×100 h treatment

3.2 L_{12} 相形核及生长机制

图 5 为经不同工艺处理后 Cu-15Ni-3Al 合金试样的 XRD 图。可以看出,经 1 223 K×100 h 处理后合金为 FCC 单相结构,而经 923 K×100 h 处理后则为

FCC+ L_{12} 两相结构。即在时效过程中,富(Ni, Al)的 L_{12} 相由过饱和固溶体基体中析出。图 6 为 Cu-15Ni-3Al 体系中 FCC 相的过剩吉布斯自由能 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ 、温度及含量间的关系曲线。可以发现在 Cu-Ni 混溶程度较高区域出现较为尖锐的 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ 穹顶区,证明此时合金较不稳定。且高温条件下(1 223 K)体系 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ 值整体较低,而随着温度下降,体系 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ 值呈大幅上升趋势,表明此时 FCC 相偏离平衡位置程度较大,其通过脱溶分解析出 L_{12} 相的驱动力(自由能差值 ΔG)也越高。图 7 为 Cu-15Ni-3Al 合金中 FCC 相及 L_{12} 相中元素含量变化情况。可以看出,在降温过程中,FCC 相中由于 Ni 的固溶度不断降低而发生明显的排 Ni 行为,而 L_{12} 中的 Ni、Al 含量相对稳定,Cu 含量逐渐降低。由此说明,在 ΔG 的驱动下,为使体系达到最低能量态,合金中的

FCC 相通过脱溶分解析出 L_{12} 相的方式而促使 Ni、Al 由过饱和固溶体中排出。

4 结 论

通过试验表征与 CALPHAD 方法相结合的方式解释了 Cu-15Ni-3Al 合金中 L_{12} 沉淀相的形成方式。研究表明,在 ΔG 的驱动下, L_{12} 通过脱溶分解的方式由基体中析出。在远离晶界区域,由于缺少形核质点, L_{12} 通过均质形核的方式析出,从而形成连续沉淀区域。而在靠近晶界区域, L_{12} 以晶界作为形核质点形核,由于形核功较低,因此形核难度较低,容易在较低过饱和度条件下形核,从而在时效过程中较早开始生长,最终导致不连续沉淀区域的形成。为解决 L_{12} 不均匀分布的问题,应进一步降低时效温度,以提升合金过饱和度,从而促进 L_{12} 的均质形核,即提高连续沉淀相的比例。

参 考 文 献

[1] 黄伯云,李成功,石力开,等.中国材料工程大典(第 4 卷)·有色金属材料工程(上)[M].北京:化学工业出版社,2006.

[2] CHRISTOFIDOU K A, ROBINSON K J, MIGNANELLI P M, et al. The effect of heat treatment on precipitation in the Cu-Ni-Al alloy Hiduron® 130[J]. Materials Science & Engineering, 2017, A692: 192-198.

[3] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.

[4] WANG W, CHEN H L, LARSSON H, et al. Thermodynamic constitution of the Al-Cu-Ni system modeled by CALPHAD and ab initio methodology for designing high entropy alloys[J]. CALPHAD, 2019, 65: 346-369.

[5] MIETTINEN J. Thermodynamic description of the Cu-Al-Ni system at the Cu-Ni side[J]. CALPHAD Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2005, 29: 40-48.

(编辑:刘晨辉)

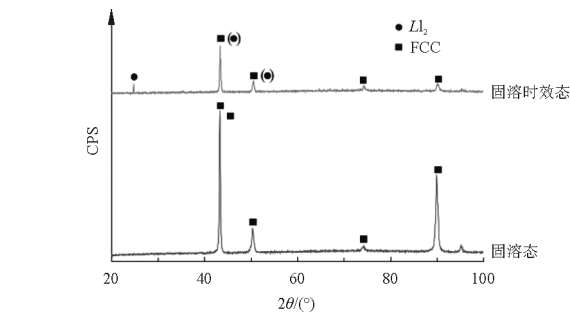


图 5 固溶和时效处理后合金的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of alloy after solid solution and aging treatment

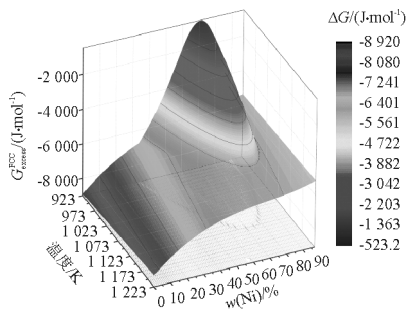


图 6 Cu-15Ni-3Al 合金体系的 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ 云图

Fig.6 $G_{\text{excess}}^{\text{FCC}}$ nephogram of Cu-15Ni-3Al system

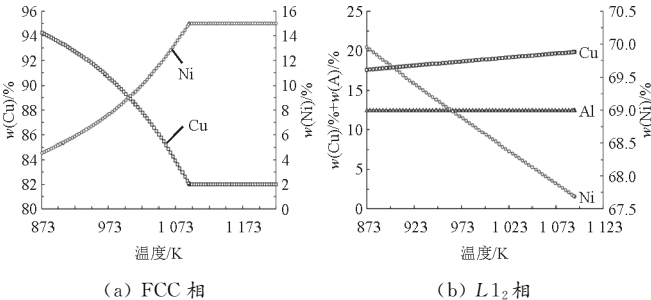


图 7 Cu-15Ni-3Al 合金中 FCC 相及 L_{12} 相中的成分-温度曲线
Fig.7 Composition-temperature curves of FCC phase and L_{12} phase in Cu-15Ni-3Al

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- 微官网
- 行业动态
- 联系我们
- 微商城
- 铸造前沿
- 免费推广
- 本刊会议
- 经典案例
- 铸造职场
- 收录动态
- 铸造学堂
- 产品库
- 稿件系统
- 专利与发明
- 企业库