

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.03.015

## 2A14铝合金表面纳米化对第二相颗粒的影响\*

杨建海<sup>1</sup>, 张玉祥<sup>1</sup>, 葛利玲<sup>2</sup>, 张鑫<sup>1</sup>, 陈家照<sup>1</sup>

(1. 火箭军工程大学 动力工程系, 西安 710025; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

**摘要:** 为提高铝合金材料力学性能, 采用超音速微粒轰击(SFPB)技术对2A14铝合金进行表面纳米化处理, 利用XRD、SEM和TEM等研究2A14铝合金表层第二相颗粒的弥散分布和形貌变化机理。结果表明: 材料表面经强烈塑性变形形成约30 μm厚的纳米层和约120 μm厚的过渡层, 表面纳米层晶粒尺寸为50~100 nm, 表面显微硬度提高了1倍多, 纳米层和过渡层中第二相颗粒得到细化, 总体弥散分布比基体更加均匀, 距表面距离越近, 细化效果和总体弥散分布越好; 在过渡层里部分第二相颗粒被亚晶界切分, 在纳米层中第二相颗粒均被纳米晶包裹, 第二相颗粒的边界与纳米晶晶界部分重合。第二相颗粒被纳米晶包裹影响纳米层晶界迁移机制, 对材料表面性能的改善有积极意义。

**关键词:** 表面纳米化; 铝合金; 第二相颗粒; 超音速微粒轰击

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)03-0109-07

## Influence of Surface Nanocrystallization on the Second Phase Particles of 2A14 Aluminum Alloy

YANG Jian-hai<sup>1</sup>, ZHANG Yu-xiang<sup>1</sup>, GE Li-ling<sup>2</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>, CHEN Jia-zhao<sup>1</sup>

(1. Department of Power Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

**Abstract:** By means of supersonic fine particles bombarding (SFPB), a nanostructured surface layer was formed on 2A14 aluminum alloy plate to improve the mechanical properties. The dispersive distribution and morphology change mechanism of the second phase particles (SPPs) of the surface microstructure were systematically characterized by using X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The micro-hardness was measured along the depth of the treated sample using micro-hardness instrument. Results show that the nanostructured layer with a thickness of 30 μm and refined structure layer with a thickness of 120 μm are induced by severe plastic deformation on the material surface. The grain size of the surface is 50-100 μm. The surface micro-hardness increases more than 1 time. SPPs of the nanostructured layer and transition layer are refined, and the general dispersion distribution is more even than the base material. The SPPs's refinement effect and general dispersion distribution effect are better when SPPs from the surface are closer. SPPs are partly segmented by grain subboundary in the transition layer. SPPs are wrapped by nanocrystalline in the nanostructured layer. The grain boundary migration mechanism is affected when the boundary of SPPs and nanocrystalline grain boundary partly overlap. This has a positive significance on the improvement of the material surface properties.

**Keywords:** surface nanocrystallization; aluminum alloy; the second phase particles (SPPs); supersonic fine particles bombarding (SFPB)

收稿日期: 2016-02-26; 修回日期: 2016-05-06; 基金项目: \*国家自然科学基金(51275517)

通讯作者: 杨建海(1984—), 男(汉), 博士生; 研究方向: 金属表面改性; Tel: (029) 8474 3324; E-mail: haier322@sohu.com

网络出版日期: 2016-06-20 09:33; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160620.0933.018.html>

引文格式: 杨建海, 张玉祥, 葛利玲, 等. 2A14铝合金表面纳米化对第二相颗粒的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 109-115. YANG J H, ZHANG Y X, GE L L, et al. Influence of surface nanocrystallization on the second phase particles of 2A14 aluminum alloy[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(3): 109-115.

## 0 引言

表面纳米化(Surface nanocrystallization, SNC)作为表面强化的一种手段,是由中科院卢柯等提出的一个新的概念<sup>[1-2]</sup>,通过材料表面层自身的组织细化,在金属材料表面制备出一定厚度的纳米晶层,高耐磨等优异性能。目前表面纳米化中常用的优化表面组织和性能,获得高强度、高硬度和方法为表面机械研磨法<sup>[3-5]</sup>,其处理过程为在一个“U”形的真空容器中放置大量球形弹丸,容器的上部将样品固定,下部与振动发生装置连接,工作时,弹丸从各种方向随机地以较大的能量与样品碰撞,使材料的表面通过强烈塑性变形而实现纳米化。但由于受到容器大小和真空环境的限制,该方法只适用于实验室研究,不适合对大面积复杂形状的金属零件进行表面处理,限制了工业上的进一步应用。超音速微粒轰击(Supersonic fine particles bombardment, SFPB)<sup>[6]</sup>是一种利用气-固双相流作为载体,在常温空气环境下,用超音速气流(气流速达340~1 200 m/s)携带硬质固体微粒以极高的动能轰击金属表面使金属表面发生强烈的塑性变形,在高应变和重复变形作用下将原始晶粒细化到纳米量级的新表面纳米化技术。

2A14铝合金作为航天领域的重要原材料,具有硬度高、屈服强度大、耐腐蚀等特点,在服役过程中,材料局部需要承受很大的应力作用,表面需要与潮湿空气、推进剂等长期接触,通过表面纳米化处理对材料表面进行改性比研发新材料更有成本和时间优势。文中利用SFPB技术对2A14铝合金进行表面纳米化处理,研究铝合金表面塑性变形层第二相颗粒在表面纳米化过程中的弥散分布和形貌变化情况,为研究表面纳米化对2A14铝合金力学性能改善提供依据。

## 1 材料及方法

试验材料为厚度5 mm的2A14铝合金板,初始状态为退火态,先进行淬火(502 ℃保温50 min,40~60 ℃热水冷却20 min),淬火后4 h内进行人工时效(160 ℃人工时效10 h),最后滚轧制成工业成品板,将其切割成60 mm×60 mm×5 mm试样,图1为横截面金相组织。2A14为Al-Mg-Si-Cu系合金,主要化学成分(质量分数/%)为:4.2 Cu,0.6 Mg,0.8 Si,0.8 Mn,0.7 Fe,0.3 Zn,0.1 Ni,0.15 Ti;其他0.15。SFPB处理前,将试样表面研磨、抛光处理。

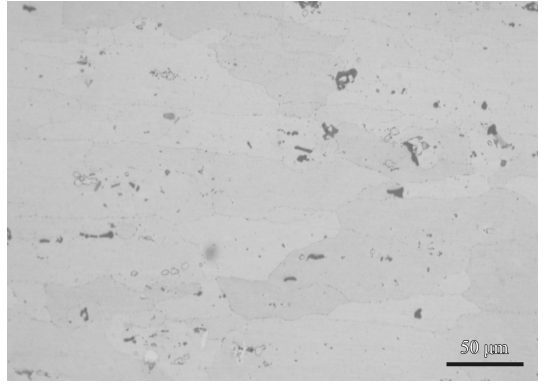


图1 2A14铝合金横截面金相组织

Fig. 1 Cross section microstructure of the 2A14 Al-alloy

SFPB采用数控喷丸机1433/8558 Progressive (DT1480)对铝合金进行表面纳米化处理,主要参数为:弹丸材质为不锈钢S110,弹丸直径0.3 mm,喷射角90°,工作气压0.53 MPa,气流速度1 200 m/s,喷射距离130 mm,喷射时间5 min。

利用GX-71型金相显微镜观察SFPB处理后样品横截面的组织结构;利用XRD-7000S型X射线衍射仪(XRD)对样品表面晶粒尺寸和平均微观应变进行测算;利用AMRAY-1000B扫描电镜观测样品处理后横断面组织形貌变化;利用TuKon 2100显微/维氏硬度仪测量样品的显微硬度,载荷10 g,加载时间10 s,样品制作腐蚀剂采用混合酸:2.5%的硝酸、1.5%的盐酸、1%的氢氟酸和95%的水(体积分数),腐蚀时间30 s;利用JEM-3010型高分辨率透射电镜分析样品表层显微组织变化及能谱,TEM样品的制备过程:首先从SFPB处理过的2A14铝合金材料上线切割成5个10 mm×10 mm×5 mm的样品,采用手工研磨,分别先从SFPB处理面研磨至距离表面3、50、100、200和300 μm处,在金相组织预磨机上采用水砂纸从未SFPB处理的一侧研磨成50 μm左右的薄片,然后从薄片上冲下Φ3 mm的圆片,利用MTP-1A型磁力双喷电解减薄仪减薄至穿孔,在离子减薄仪上扩大薄区完成TEM样品制备,双喷电解液:5%高氯酸、95%乙醇,电解温度-196 ℃,电流30~40 mA。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD分析

2A14铝合金试样经SFPB后,表面晶粒的XRD图谱如图2所示。可看出,样品表层X射线衍射峰明显宽化<sup>[7]</sup>。

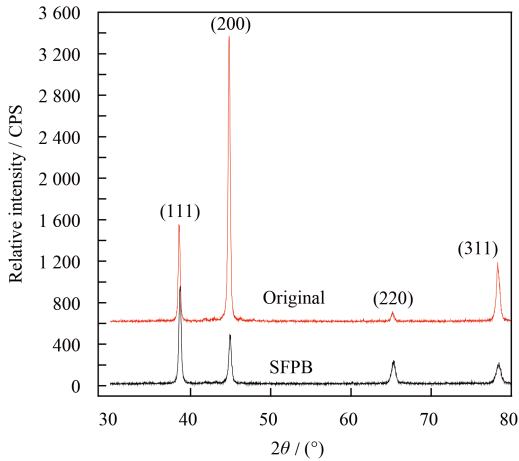
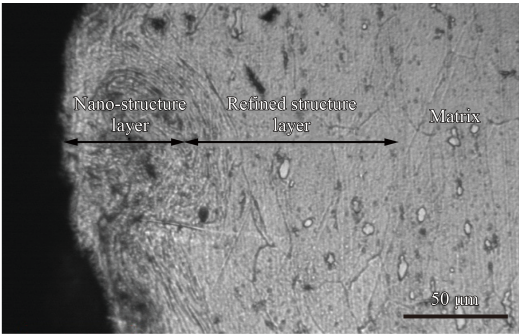


图2 SFPB处理前后铝合金2A14表面XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of 2A14 Al-alloy before and after SFPB

## 2.2 SEM及显微硬度分析

图3可以看出经SFPB处理2A14铝合金样品表面纳米层的晶界无法看清<sup>[8]</sup>, 厚度约30  $\mu\text{m}$ , 过渡层沿梯度方向形变痕迹难以分辨, 厚度约120  $\mu\text{m}$ , SFPB处理后样品表面显微硬度显著提高, 相比基体的显微硬度提高了1倍多。图3(a)显示了样品沿梯度方向塑性变形趋势的形态, 样品表面的横轴



(a) Morphology

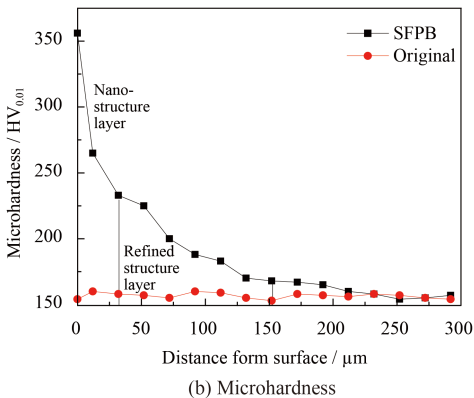


图3 2A14铝合金经SFPB处理后SEM形貌及显微硬度沿深度的变化

Fig. 3 Morphology and variation of the microhardness with the depth of 2A14 Al-alloy after SFPB

和纵轴方向都发生了强烈的塑性变形, 能明显观察到基体的第二相颗粒比较大, 分布非常不均匀, 而纳米层和过渡层在高应变速率、大应变量和重复变形作用下, 第二相颗粒明显被细化, 总体弥散分布比较均匀。

## 2.3 TEM分析

距表面距离300  $\mu\text{m}$ 处的第二相颗粒TEM显微像如图4。从图4中可以看出, 2A14铝合金第二相颗粒有 $(\text{CuFeMn})_2\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ 、 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 、 $\text{CuAl}_2$ 、 $\text{CuMgAl}_2$ 等<sup>[9]</sup>, 尺寸大小在100~200 nm左右。样品经SFPB处理, 距表面300  $\mu\text{m}$ 处的晶粒受到的应变条件作用不强, 弹丸动能转换为弹性应变能比较少, 位错源被激发的不多, 晶粒内仅产生了低密度的位错<sup>[3]</sup>, 这与图3的SEM像基本一致, 第二相颗粒清晰可见, 颗粒尺寸普遍较大, 呈不均匀分布。

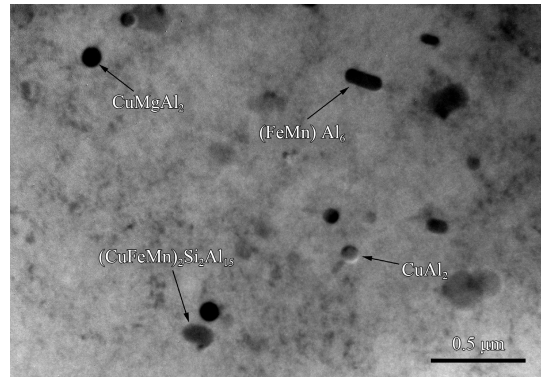


图4 距表面距离300  $\mu\text{m}$ 处的第二相颗粒TEM显微像

Fig. 4 TEM micrograph showing the second phase particles about 300  $\mu\text{m}$  from the surface

距表面距离200  $\mu\text{m}$ 处的第二相颗粒TEM显微像如图5。从图5中可以看出, 随着距表面距离的减少, 晶粒受到更强的应变条件作用, 应变速率和应变量大, 更多的位错源被激发, 较高密度的位错产生较多的位错缠结, 呈现出两种形态, 如图5(a)中的层状位错缠结, 图5(b)中的团状位错缠结。图5(a)中的位错缠结绕过了第二相颗粒1、2、3, 图5(b)中位错缠结包围了第二相颗粒4。

距表面距离100  $\mu\text{m}$ 处的亚晶晶粒中第二相颗粒TEM显微像如图6。从图6可以看出, 距表面距离100  $\mu\text{m}$ 处产生了大小为300 nm的亚晶晶粒, 图6(a)中的A区为第二相颗粒被切分成1、2两部分。形成机理为: 样品经SFPB处理, 晶粒中位错源激发出位错, 位错切过同基体一起变形的第二

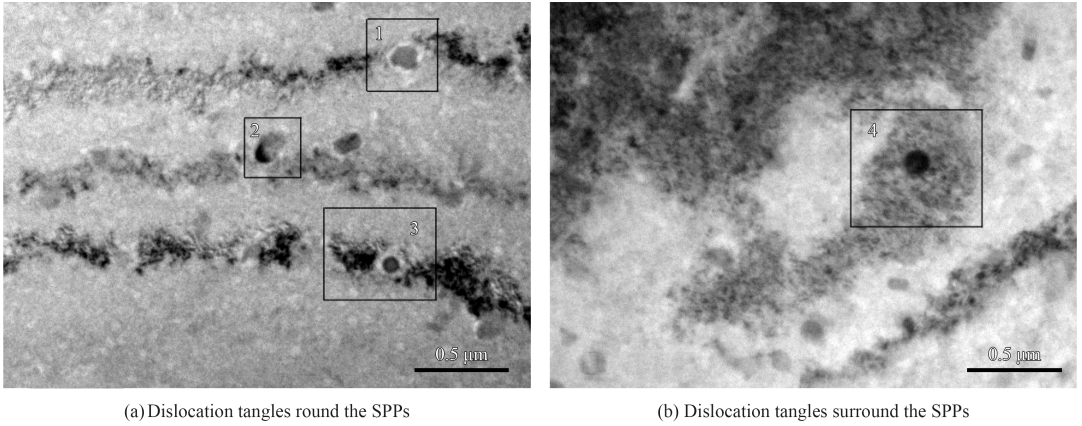
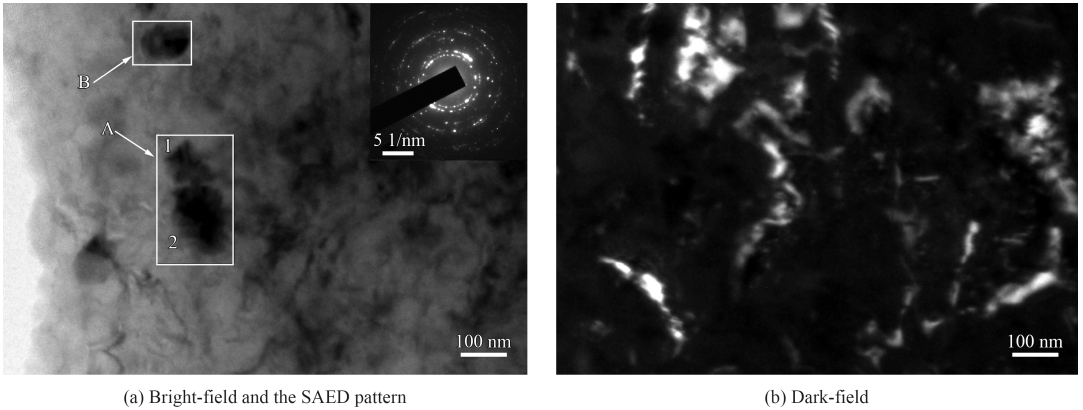


图5 距表面200 μm处的第二相颗粒TEM显微像

Fig. 5 TEM micrographs of the second phase particles about 200 μm from the surface

相颗粒, 在较为强烈的塑性变形作用下, 多次重复切过第二相颗粒的高密度位错缠结经过湮灭、重排形成位错胞, 随着胞壁柏式矢量的不断积累

形成小角度亚晶界, 位错胞转变为亚晶晶粒<sup>[6, 8]</sup>, 亚晶界将第二相颗粒切分成两部分。图6(a)中的B区为第二相颗粒没有被位错切分。



(a) Bright-field and the SAED pattern

(b) Dark-field

图6 距表面100 μm处的第二相颗粒TEM显微像

Fig. 6 TEM micrographs of the second phase particles about 100 μm from the surface

距表面距离50 μm处的亚晶晶粒中的第二相颗粒TEM显微像如图7。图7(a)(b)中距表面距离50 μm处产生了大小为150 nm的亚晶晶粒。从图7(c)中的B区可以看出, 第二相颗粒被切分成3部分, 分界线为亚晶晶粒的三叉亚晶界, 形成机理为: 样品经SFPB处理, 位错切过同基体一起变形的第二相颗粒, 多次重复切过第二相颗粒的高密度位错随着胞壁柏式矢量的不断积累形成纳米级亚晶晶粒, 将第二相颗粒切分成3部分。图7(d)中骨骼状的第二相颗粒周围存在较高密度的位错环<sup>[10]</sup>, 此时位错的增殖与湮灭平衡, 柏式矢量无法积累, 亚晶界既没有切分也没有包裹第二相颗粒。

表面纳米层晶粒的第二相颗粒TEM显微像, 如图8。从图8(a)~(c)中可以看出, 材料表面经过

SFPB处理后形成了纳米晶粒层。图8(d)中的C、D区为铝合金第二相颗粒被包裹在纳米晶粒中, 形成机理为: 晶粒中位错源激发出位错, 根据Orowan-ashby模型<sup>[10-11]</sup>, 位错线绕过这两个颗粒后留下位错环, 在强烈塑性变形作用下, 密度极大的位错线重复绕过这两个颗粒, 这两个颗粒周围聚集大量的纳米级位错环, 经过湮灭、重排形成纳米级位错胞, 胞壁经过不断积累柏式矢量形成小角度亚晶界, 经过晶体转动或晶界滑动形成纳米晶粒, 将第二相颗粒包裹在其中, 两者的边界有一部分重合在一起。在表面纳米化过程中, 其尺寸大小没有发生变化, 约为100 nm。经过能谱成分分析, C、D区第二相颗粒成分都含有Al、Fe、Mn、Cu、Si等元素, 分别如图9、10, 根据2A14



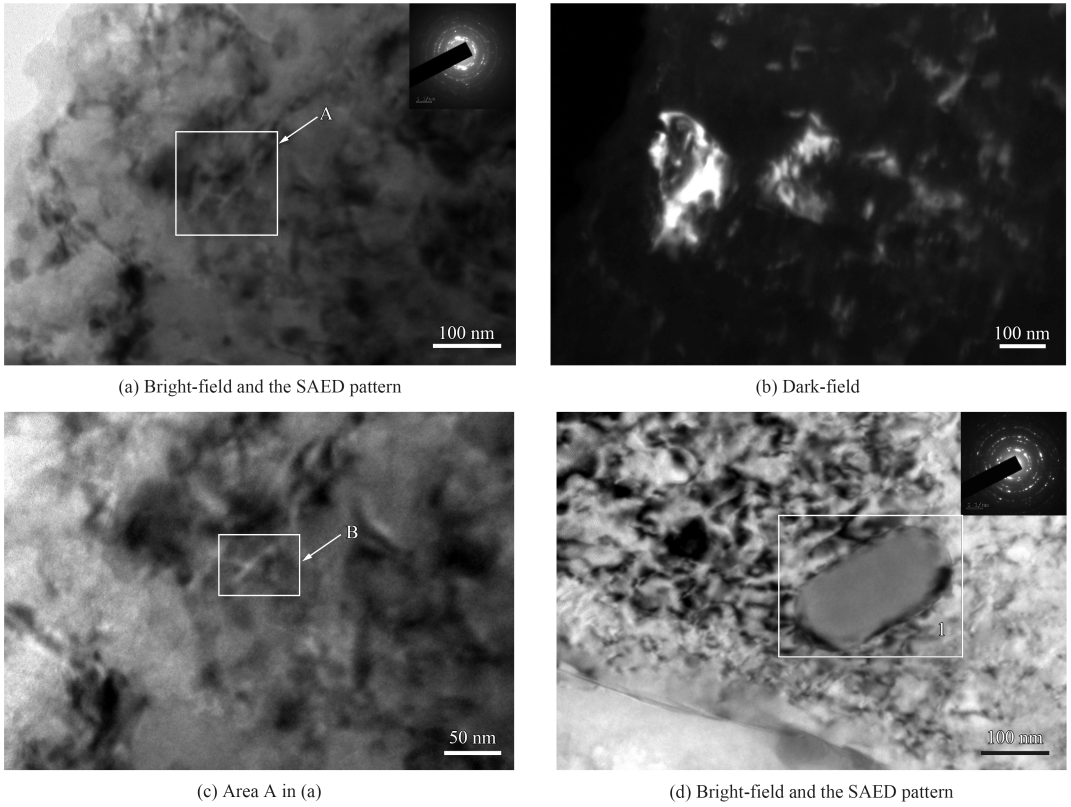


图7 距表面50 μm处的晶粒形貌(TEM)

Fig. 7 TEM micrographs of the grain morphology about 50 μm from the surface

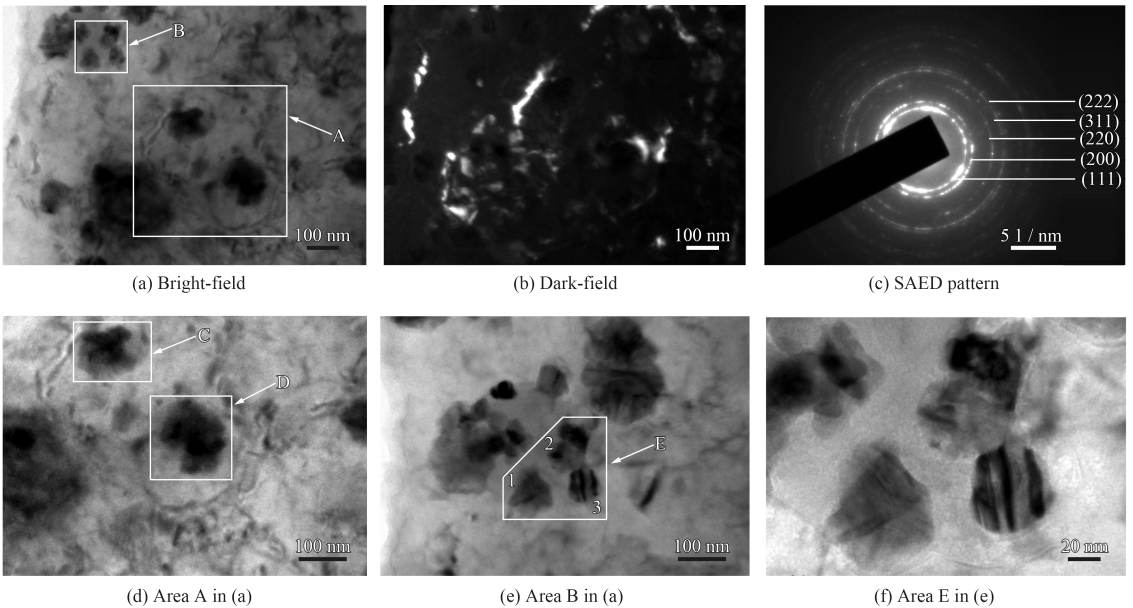


图8 SFPB处理后试样表层截面TEM像

Fig. 8 Cross section TEM micrographs of nanocrystallites in the top surface layer

铝合金中相的分类原则<sup>[9]</sup>, 其为 $Al_{15}(CuFeMn)_2Si_2$ 相, 它是铝合金在结晶开始和终了温度范围内生成的粗大化合物, 为结晶相, 也是脆性难溶相。

图8(e)中E区中第二相颗粒被纳米晶界切分成

1、2、3三个部分, 每个部分分别包裹在纳米晶粒中, 如图8(f)。形成机理为: 原始晶粒内位错源激发出位错, 在高应变速率和大应变作用下, 位错切过同基体一起变形的第二相颗粒, 多次重复

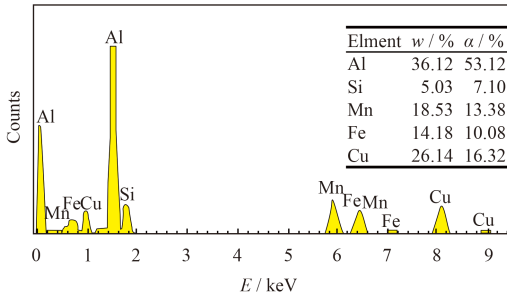


图9 图8(d)中C区能谱分析

Fig. 9 EDS of area C in fig. 8(d)

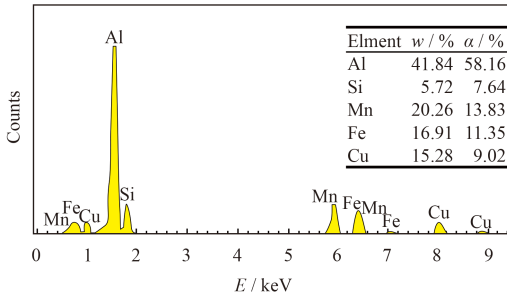


图10 图8(d)中D区能谱分析

Fig. 10 EDS of area D in fig. 8(d)

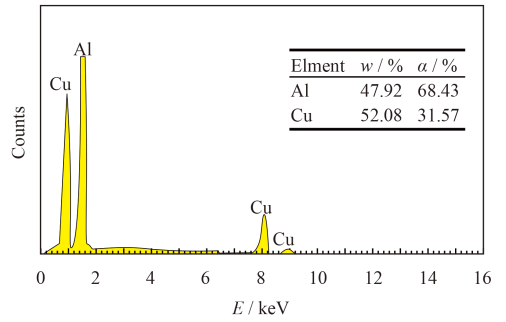


图11 图8(e)中E区能谱分析

Fig. 11 EDS of area E in fig. 8(e)

中, 第二相颗粒周围留下由于高密度位错绕过颗粒后的位错环, 高密度位错环经过柏式矢量的积累最后形成纳米晶界<sup>[13]</sup>, 第二相颗粒没有被切分, 尺寸大小没有发生变化, 只是被纳米晶包裹, 颗粒的边界与纳米晶粒的晶界部分重合, 这有利于提高纳米层的力学性能。一些研究已表明纳米晶粒进行拉伸等塑性变形时, 位错积塞机制不再占主导地位, 晶界迁移机制逐渐占主导地位<sup>[5, 14-17]</sup>, 因此它的不规则性、弥散分布等可能导致晶体转动或晶界滑动的阻力增加, 使材料的形变强化能力更强, 不仅有利于提高材料的力学性能, 而且可以减少基体造成的塑性损失。

对于图8(e)中的E区类型颗粒, 在距表面距离100 μm处被切分成两部分, 在距表面距离50 μm处被三叉晶界切分成三部分, 在表层被纳米晶界切分成三部分后包裹在纳米晶中, 说明第二相颗粒随着距表面距离越小被切分成的部分越多。纳米晶粒包裹被切分后的第二相颗粒对材料的性能起到强化作用<sup>[12, 18]</sup>, 主要体现在: ①打乱了第二相颗粒滑移面上下的有序排列, 产生反相畴界, 增加了能量; ②增加了纳米晶界的个数和表面积, 提高了界面能, 如某一晶界发生移动, 引起相互交会的其它晶界连动, 这样的移动显然比单纯的单晶界移动需要更大的能量, 晶体滑移或晶界滑动需要更大的切应力; ③由于颗粒与基体的比体积差别, 在颗粒周围产生弹性应力场, 此应力场与位错产生交互作用, 可以阻碍位错运动。

## 4 结论

(1) 塑性变形层第二相颗粒得到细化, 纳米层晶粒大小为50~100 nm不等, 总体弥散分布比较均匀, 表面显微硬度提高1倍以上, 纳米层第二相颗粒被纳米晶包裹, 第二相颗粒的边界与纳米晶

切过第二相颗粒的极高密度位错经过湮灭、重排形成纳米级位错胞, 随着胞壁柏式矢量的不断积累形成小角度亚晶界, 经过晶体转动或晶界滑动形成纳米晶粒<sup>[5-6, 8]</sup>, 将切分后的第二相颗粒包裹在其中, 三部分的相交边界与三叉晶界部分重合, 切分后的晶粒尺寸大小为50~60 nm。这是由于位错网络中相交于同一结点的各位错, 其线张力处于平衡状态, 使得晶体中位错呈三维网状分布, 最后形成纳米晶三叉晶界<sup>[12]</sup>。经过能谱成分分析, 第二相颗粒成分含有Al、Cu元素, 如图11, 根据2A14铝合金相的分类原则, 析出物为G.P.2区共格过剩相 $\theta''$   $CuAl_2$ , 这与2A14铝合金进行人工时效的产物一致。

## 3 分析讨论

图6~7说明2A14铝合金经过SFPB表面纳米化处理后, 过渡层晶粒中部分第二相颗粒被切分, 其他的第二相颗粒被位错缠结或位错环包围, 随着距表面距离越近, 高应变和重复载荷作用越强, 晶粒细化效果越好, 第二相颗粒被切分的部分越多, 其总体弥散分布越均匀。

图8~11说明经过SFPB处理后的2A14铝合金第二相颗粒被晶界包裹在表面纳米层晶粒中。对于图8(d)中的C、D区类型颗粒, 在表面纳米化过程

界部分重合,影响纳米层晶界迁移机制,这对于材料表面性能的强化是有利的。

(2) 第二相颗粒被纳米晶粒包裹有两种机理过程,一种是第二相颗粒被位错切分后同基体一起变形而包裹在纳米晶中,另一种是第二相颗粒被位错重复绕过后留下高密度位错环形成纳米晶晶界包裹。过渡层的第二相颗粒部分被切分,部分没有被切分。

(3) 随着距表面距离越近,高应变和重复载荷作用越强,晶粒细化效果越好,第二相颗粒被切分成的部分越多,其总体弥散分布越均匀。

## 参考文献

- [1] LU K, LU J. Surface nanocrystallization of metallic material Presentation of the concept behind a new approach[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1999, 15(3): 193-197.
- [2] 卢柯, 吕坚. 一种金属材料表面纳米层的制备方法: CN, CN1301873[P]. 2001-07-04.  
LU K, LU J. A method of preparation of nanometer metal material surface layer: CN, CN1301873[P]. 2001-07-04 (in Chinese).
- [3] LU L, SUI M L, LU K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature[J]. Science, 2000, 287(5457): 1463-1466.
- [4] Tao N R, WANG Z B, TONG W P, et al. Lu. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2002, 50(18): 4603-4616.
- [5] LU K, LU J. Nanostructured surface layers on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 375(1): 38-45.
- [6] 马世宁, 王翔, 王晓明. 7A52铝合金表面纳米晶层的电化学腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2010, 24(5): 22-25.  
MA S N, WANG X, WANG X M. Electrochemical corrosion of the nanocrystalline layer on the surface of 7A52 aluminum alloy[J]. China Surface Engineering, 2010, 24(5): 22-25 (in Chinese).
- [7] KLUG H P, ALEXANDER L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials[M]. New York: John Wiley & Sons Wiley, 1974: 491-494.
- [8] 葛利玲, 袁战伟, 井晓天, 等. 纯钛(TA2)表面纳米化及其热稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(7): 1239-1242.  
GE L L, YUAN Z W, JING X T, et al. Study of pure titanium(TA2) surface nanocrystallization and its thermal stability[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(7): 1239-1242 (in Chinese).
- [9] MONDLFO L F. Aluminum alloys structure and properties[M]. London Boston: Butterworths, 1976: 425-428.
- [10] Nabarro F R N, Mura T. Dislocations in solids: dislocations in metallurgy (vol. 4)[J]. Dislocations in Solids, 1981, 48(2): 451-452.
- [11] ASHBY M F. Proc. Second bolton landing conference on oxide dispersion strengthening[M]. Gordon and Breach, New York, 1968: 143.
- [12] SIEGEL R W, Fougere G E. Mechanical properties of nanophase materials[J]. Materials Science Forum, 1994, 260(1): 233-261.
- [13] ZHANG H W, HEI Z K, LIU G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2003, 51(2): 1871-1881.
- [14] WU X, TAO N, HONG Y, et al. Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Mater, 2005, 53(3): 681-691.
- [15] DE A K, MURDOCK D C, MATAYA M C, et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(12): 1445-1449.
- [16] LIU D L, ZHANG B, et al. Tensile property of LD10 aluminum alloy forgings[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(8): 127-130.
- [17] LIU G, WANG S C, LOU X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening[J]. Scripta Mater, 2001, 44(8): 1791-1795.
- [18] YE H Q, FAN X M. Surface nanocrystallization of 7A04 aluminium alloy induced by circulation rolling plastic deformation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S1): 656-660.

(责任编辑: 王文宇)