

空孔在鋁合金析出硬化過程中扮演角色之探討

杜讚發¹ 吳威德²

¹ 中州技術學院機械與電腦輔助工程系副教授

tsan101@dragon.ccut.edu.tw

² 中興大學材料科學與工程學系教授

weite@dragon.nchu.edu.tw

摘要

此篇報告主要是針對過去一百年來研究點缺陷的重點論文作一回顧，並整理其中有關空孔對鋁合金析出硬化影響的論文綜合探討，並歸納出鋁合金的成分元素，若與空孔有強大的結合能，則在析出過程扮演重要的角色。

關鍵詞： 鋁合金、點缺陷、空孔、析出

通訊作者：杜讚發

中州技術學院機械與電腦輔助工程系副教授

tsan101@dragon.ccut.edu.tw



The Role of Vacancies on Precipitation in Al Alloys

Abstract

In this review, the main focus is on the papers published in the past five decades that dealt with (or investigated) the equilibrium vacancies in metal and the role of vacancies on precipitation in Al alloys.

Keywords: Aluminum; Point defects; Vacancies; Precipitates



壹、前言

1911年德國人 Alfred Wilm(Martin,1968)發表杜拉鋁(duralmin)即含有 4%Cu 及微量 Mg 和 Mn 之鋁合金析出硬化的實驗結果,拉起百年來人類對地殼蘊藏最豐富——鋁合金研究的序幕。當時,人們只知道鋁合金有時效硬化的特性,卻不了解為什麼鋁合金經高溫淬火,室溫放置或於稍高溫下恆溫處理一段時間後,會產生硬化的現象,一直到 1930 年代 Guinier 和 Preston 利用 X-Ray 繞射法量才測出微細析出物的存在,直到 1950 年代 TEM 發明而可直接觀察析出粒子,才使析出硬化之理論快速進展而逐漸建立。

鋁是一種輕而且年輕的金屬,許多科學家致力於鋁的合金設計的研究,不斷的添加各種合金元素,企圖設計出一種高強度高韌性低密度的合金。所添加的合金元素中以鈦(scandium)的效果最好,含微量 Sc(約 0.3%)的鋁合金有着優異的性能,因為它是理想的「三劑」:固溶強化劑,晶粒細化劑,再結晶抑制劑,由於蘊藏量非常稀少(地殼中平均含量為 9×10^{-8}),工業上應用並不普遍。

從熱力學的觀點,完美的金屬材料並不存在,金屬中普遍存在著缺陷,關於點缺陷(point defects)的研究,可追溯於 1926 年,Frenkel 開始(表 1),其中以 Simmons and Balluffi 在 1960-1963 間對 Al, Ag, Au 和 Cu 所作空孔(vacancies)的研究最為著名,而固體中缺陷的自由能(Gibbs energy)對固體性質影響為何,是長久以來一直存在的問題,約 60 年前,Zener 和 Wert 提出一個剪力模式(自由能可以剪力係數的形式表達),而在 30 年前,Varotsos 和 Alexopolos 提出 $cB\Omega$ 模式(Varotsos,2007),其中 B 為等溫係數(isothermal bulk modulus), Ω 為原子平均體積(mean volume per atom),是兩種比較被多數學者接受的計算模式。

然而,空孔在鋁合金析出硬化過程中究竟扮演何種角色,百年來卻少有文獻討論,努力搜尋各資料庫,僅有少數幾篇論述(Fazeli 等,2008;Nagai 等,2001;Miura 等,1975)而且面不夠寬,點不夠深入,更遑論空孔濃度對鋁合金析出硬化究竟有何影響,更是付諸如闕。本文主要針對半世紀來的文獻資料,對空孔在鋁合金析出硬化過程中扮演的角色,列舉幾幾個實例,作一回顧。

貳、基礎理論

一、缺陷種類

“Nothing is perfect.”缺陷普遍存在材料中,毋庸置疑,從缺陷的尺寸可將缺陷歸納成四種:

- 1.點缺陷(point defects),圖 1。
- 2.差排(dislocation)。



3.堆排錯誤(stacking faults)；晶界(grain boundary)。

4.孔洞(voids)。

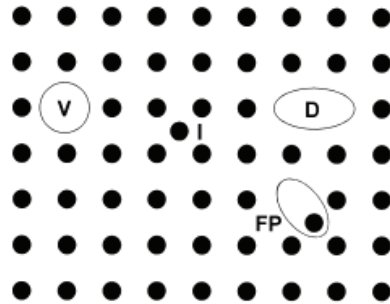


圖 1 晶格的點缺陷

Point defects in crystal lattice: V-vacancy, I - interstitial atom, FP- Frenkel pair, D-divacancy.(Encyclopedia of Materials, Elsevier, Online)

其中點缺陷(point defects)需達熱力平衡(thermodynamic equilibrium)，從吉伯斯自由能(Gibbs free energy)可推導出(呂福興，2010)

$$c_v = \exp(-g_v^f/kT) \quad (1)$$

式中 c_v ：空孔平衡溶度

g_v^f ：空孔形成自由能

k ：波茲曼常數

T ：絕對溫度

表 1 金屬點缺陷主要研究文獻

Brief history of studies of point defects in metals(Kraftmakher,1998)

Item	Reference
Prediction of vacancy-interstitial pair formation	Frenkel, 1926
Mechanism of vacancy formation	Wagner and Schottky, 1930
Calculations of point-defect parameters	Huntington and Seitz, 1942
Extra resistivity of quenched samples	Kaučman and Koehler, 1952-1955
Defect contribution to resistivity at high temperatures	MacDonald, 1953
Defect contribution to specific heat	Carpenter, 1953, Pochapsky, 1953
Vacancy parameters from thermal expansion	Gertsriken, 1954
Theory of defect concentrations	Vineyard and Dienes, 1954
Differential dilatometry	van Duijn and van Galen, 1957
	Feder and Nowick, 1958



	Nenno and Kaufman, 1959
Stored energy in quenched Au	DeSorbo, 1958
Electron microscopy of quenched samples	Hirsch et al., 1958
Observation of point defects by a field-ion microscope	Muller, 1959
Proposal to observe point-defect equilibration	Jackson and Koehler, 1960
Nonlinear increase in specific heat of Mo and Ta	Rasor and McClelland, 1960
Differential-dilatometry data on Al, Ag, Au and Cu	Simmons and Balluffi, 1960-1963
Specific heat and vacancies in refractory metals	Kraftmakher and Strelkov, 1962-1964
Quenching in superfluid helium	Rinderer and Schultz, 1964
Equilibration of vacancies in Au	Seidman and Balluffi, 1965
Influence of vacancies on positron annihilation in metals	Berko and Erskine, 1967
	MacKenzie et al., 1967
Specific heat of refractory metals	Cezairliyan et al., 1970-1971
Specific heat and vacancies in low-melting-point metals	Kramer and Nolting, 1972
Evidence of the priority of studies under equilibrium	Seeger, 1973
Relaxation phenomenon in specific heat of Au	Skelskey and Van den Sype, 1974
Positron-annihilation data on refractory metals	Maier et al., 1979
Thermal expansion of refractory metals	Miiller and Cezairliyan, 1982-1991
Relaxation phenomenon in specific heat of W	Kraftmakher, 1985
Vacancy equilibration in Au from positron annihilation	Schaefer and Schmid, 1987
Theoretical bounds for formation entropies	Varotsos, 1988
New differential-dilatometry data on Ag and Cu	Hehenkamp et al., 1992

二、空孔濃度量測方法

點缺陷會影響金屬材料許多物理性質，諸如空孔會造成體積的增加、電阻的增加、密度的減少、正電子(positron)生命週期(life time)的增加、焓(enthalpy)及比熱(specific heat)的增加...等等。因此，當溫度改變時，從這些物理量變化，就可推估該溫度金屬的空孔濃度，然後再設計一系列嚴謹的試驗，就可進一步探討空孔在各種加工、熱處理及摻雜過程，所扮演的角色，也可了解空孔濃度對析出硬化的影響(目前探討對鋁合金析出硬化影響的文獻非常稀少)。從過去百年來有關空孔濃度量測的實驗非常多，最著名的首推1960年 Simmons 和 Balluffi 的實驗，主要依據公式如下：



$$X_v = 3[\Delta L/L - \Delta a/a] \quad (2)$$

式中 X_v ：空孔濃度

L ：立方體試片邊長

a ：晶格常數

$\Delta L/L$ ：尺寸變化率

$\Delta a/a$ ：晶格常數變化率

另外，正電子(positron)生命週期；電阻率(resistivity)的變化；密度(density)的變化等，都是這領域研究學者常做的實驗，依據公式分別如下：

$$1. \quad \Delta\tau \propto X_v \quad (3)$$

$$2. \quad \Delta\gamma_v \propto X_v \quad (4)$$

$$3. \quad c_v - c_i = (\rho_o - \rho) / \rho_o [8] \quad (5)$$

式中 $\Delta\tau$ ：正電子(positron)生命週期變化

$\Delta\gamma_v$ ：電阻率(resistivity)的變化

c_v ：空孔原子分率

c_i ：介子(intertial)原子分率

ρ_o ：完美晶粒密度

ρ ：有點缺陷晶粒密度

參、 討論

和多數金屬相同，在純鋁中添加其他合金元素，對鋁合金各種物理、化學、機械及電器性質均會造成影響，商業用鋁合金過去常添加的金屬元素有 Cu、Mg、Zn、Si，及最近 30 年來較熱門添加的元素包括 Ti、Zr、Sc 等，然而學術研究均著重於析出物的形態(morphology)、最佳處理條件、機械性質改良、...等，對於溶體化處理(solution treatment)產生過飽和空孔(supersaturated vacancies)對析出硬化的貢獻、空孔與雜質元素間的作用、空孔濃度對析出硬化的影響等問題的研究，卻少之又少。

大家都知道鋁合金熱處理分為兩階段：第一階段為溶體化處理或稱為均質化處理；第二階段為時效硬化(自然時效或人工時效)。然而第一階段的目的難到僅僅因為鑄造或加工過程產生偏析，所以必須先加熱到高溫讓其均質化後，再作時效，溶體化處理淬火產生的空孔濃度，在第二階段為時效硬化扮演何種角色，常用溶體化溫度 540°C，是否是最佳的溫度，從熱力學平衡公式(1)及表 2、表 3 中所列空孔形成的自由能，計算可得不同溫度下純鋁空孔平衡濃度，如表 4 所示；Hehenkamp 在 1994 年發表的論文聲稱，



發明一種新的儀器，可用來量測空孔絕對濃度，精確度大於 10^{-5} ，使用溫度可達 1150°C ，當雜質濃度小於 $5\text{at.}\%$ 時，可定量空孔與雜質結合(vacancies-impurity binding)，將其實驗數據，如圖 2，利用內插法一併列於表 4。從表中得知，若溶體化溫度從 540°C 升高為 600°C ，空孔濃度變為 1.22~2.03 倍，難道對析出硬化過程都沒有影響嗎？可是卻鮮見有文獻探討。

表 2 純鋁中空孔的形成能與遷移能參考數據

Formation, binding, and migration energies for vacancy complexes in Al. (Hoshino 等，2006)

Mono - vacancy, v		Di - vacancy, 2v		Tri - vacancy, 3v		(Year)
E_f	E_m	E_f	E_m	E_f	E_m	
0.76						(1963)
	0.56	0.17	0.48			(1964)
		0.20	0.50			(1973)
	0.65	0.65	0.50	0.3	0.47	(1959)
0.72		0.52				(1985)

* All values in eV/at.

表 3 常見金屬空孔的形成能與遷移能參考數據

Vacancy formation energy and migration energy for common metals.

	Al	Cu	Au	Ni	Fe	Mo
$E_v f(\text{eV})$	0.65-0.70	1.20-1.30	0.94-0.98	~1.80	1.40-1.60	3.00-3.24
$E_v m(\text{eV})$	0.60-0.65	0.70-0.75	0.78-0.88	~1.04	~1.20	1.30-1.60

Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Elsevier, Online)

Crystals: Point Defects, B. L. EYRE, UNIVERSITY OF OXFORD, UK

表 4 不同溫度純鋁空孔平衡濃度

溫度/ $^{\circ}\text{C}$	$E_f=0.72\text{e.v.}^*(\text{Hoshino 等, 2006})$	$E_f=0.675\text{e.v.}^*(\text{Elsevier, Online})$	(Hehenkamp, 1994)
	$c_v/10^{-5}$	$c_v/10^{-5}$	$c_v/10^{-5}$
520	29	57	60
540	38	73	66
560	49	91	71
580	62	114	76
600	77	141	81
660(熔點)	143	251	94



*：表 2 數據平均

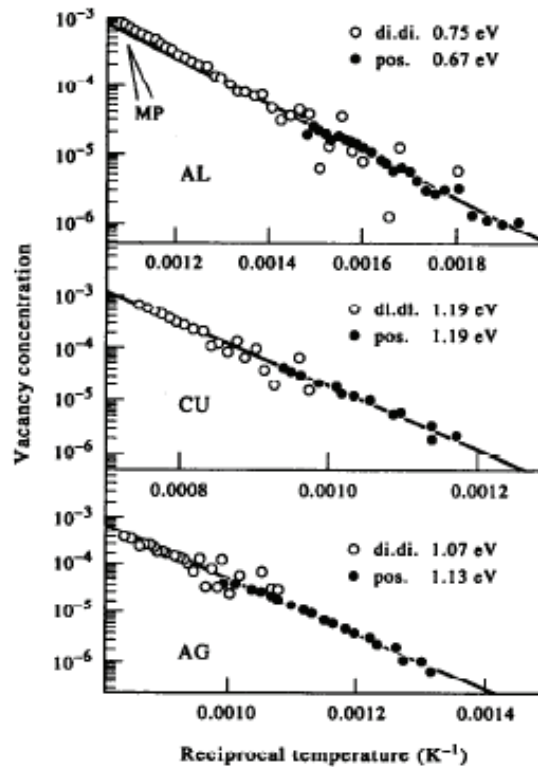


圖 2 鋁、銅和銀中空孔與溫度關係

Arrhenius plots for vacancy formation in Al, Cu and Ag. (Hehenkamp, 1994)

另外，眾所周知，正常的時效過程，Mg 可加速析出物成核(nucleation)及成長(growth)(Miura 等，1975)，但其機制又是如何呢？一般認為溶體化處理後淬火，過飽和的空孔在時效初期就迅速的遷移(migrate)至差排(dislocation)或晶界(grain boundary)，使得空孔濃度大量降低(Fazeli 等，2008；Nagai 等，2001；Miura 等，1975)，但合金中的雜質(impurities)卻會和這些過飽和的空孔結合，形成錯合物(complex)，阻止空孔遷移，但也非所有雜質都能發揮功能，是否能有效阻止，端視雜質與空孔結合力大小，表 5 列出鋁合金常見合金元素與空孔結合能(binding energy)，其中以 Mg 與空孔結合能最大，因此，鋁合金中若含有 Mg 元素，均能加速成核並促使析出物成長(Fazeli 等，2008；Nagai 等，2001；Miura 等，1975)，Fazeli 和 Sinclair 在他們研究報告指出，Al-Mg-Sc 合金，因為 Sc 和空孔有很強大的結合能(binding energy)，使得 Al-Sc 合金比純鋁有更多的空孔，加速 Al_3Sc 析出速率，圖 3、圖 4，分別為 Al_3Sc 析出物 TEM 相片及在析出過程常會發現 PFZ(precipitate free zone)，可惜他們並未列出 Sc 和空孔的結合能，因此，無法與 Mg 與空孔結合能做比較。



表 5 純鋁中溶質元素的尺寸係數及空孔結合能參考數據

Solute size factors and solute - vacancy binding energies for selected elements in Al.(Westfall , 2008)

Solute Element	Linear Size Factor†	Solute - Vacancy	
		Binding energy (eV/at.)	(Year)
Si	- 5.56%	0.08*	(2007)
Si		0.03	(1973)
Fe		~0*	(2007)
Cu	- 14.62%	0.02*	(2007)
Mg	+ 12.08%	- 0.01	(1973)
Mg		- 0.02*	(2007)
Mg		0.25+/- 0.03	(1995)
Zn		0.02	(1973)
Zn	- 1.95%	0.03*	(2007)
Ti		- 0.35*	(2007)
H	N/A	See Table 2 - 4 -	
C	N/A	N/A	N/A

† Percentage change in atomic radius relative to Al (from H.W. King).

* Determined from first principles density functional calculations.

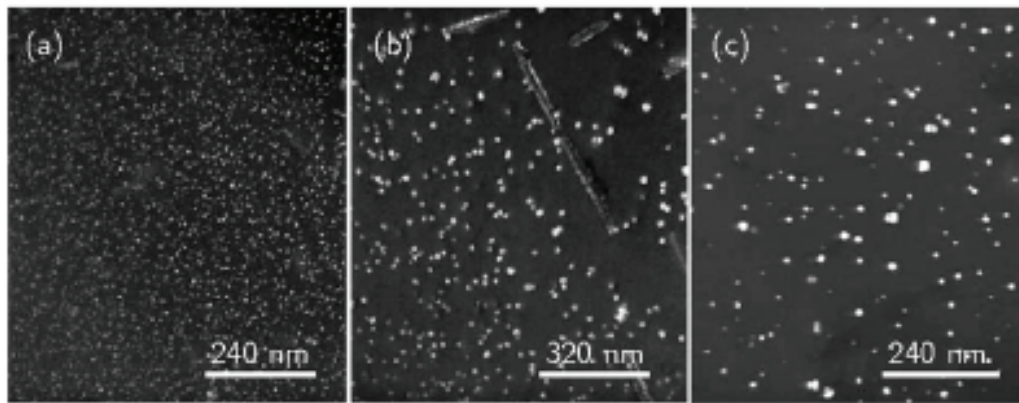


圖3 Al₃Sc暗視域TEM相片

Dark field TEM images using the reflection of Al₃Sc FCCL12 phase showing different populations of the particles resulted from aging treatment: (a) 2.5hr at 300°C, (b) 2hr at 350°C, and (c)8.5hr at 300°C followed by 80min coarsening at 425°C. The low density of rods/laths observed in (b) are likely a second morphology of Al₃Sc observed under conditions of low supersaturation.(Fazeli等 , 2008)



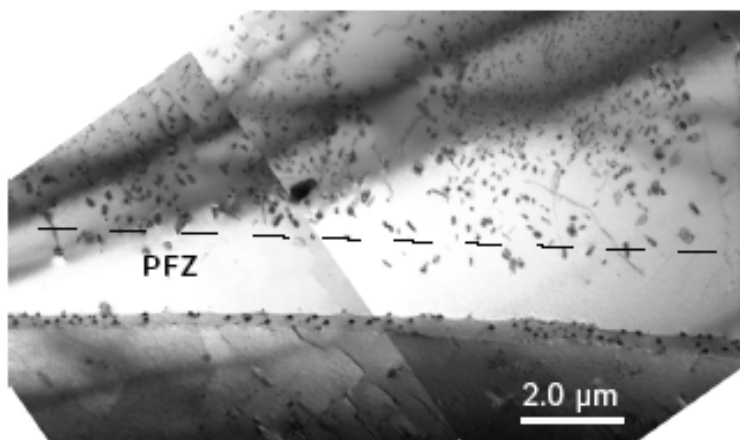


圖4 析出物區明視域TEM相片

Bright field TEM image showing precipitate free zone in the vicinity of a grain boundary. Aging treatment: 3hr at 400 °C. (Fazeli 等，2008)

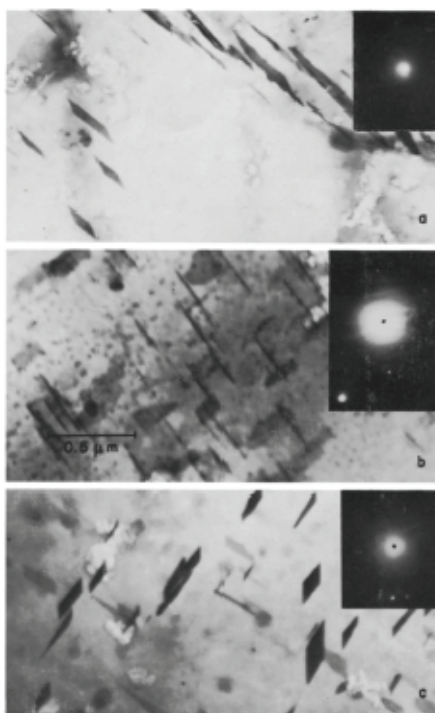


圖5 Al-3 wt % Cu-T6合金室溫輻射不等時間TEM相片

Electron micrographs of Al-3 wt % Cu-T6 γ -irradiated at room temperature at a flux of 10^{11} 1 MeV photons/cm² see for (a) zero, (b) 7 and (c) 25 h. (Miura 等，1975)



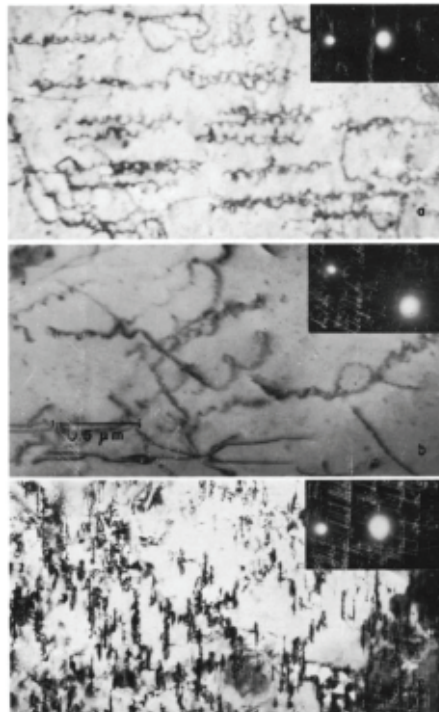


圖6 Al-10 wt % Mg-T6合金室溫輻射不等時間TEM相片

Electron micrographs of Al-10 wt % Mg-T6 γ -irradiated at room temperature at a flux of 10^{11} 1 MeV photons/cm². see for (a) zero, (b) 4 and (c) 25 h. (Miura 等, 1975)

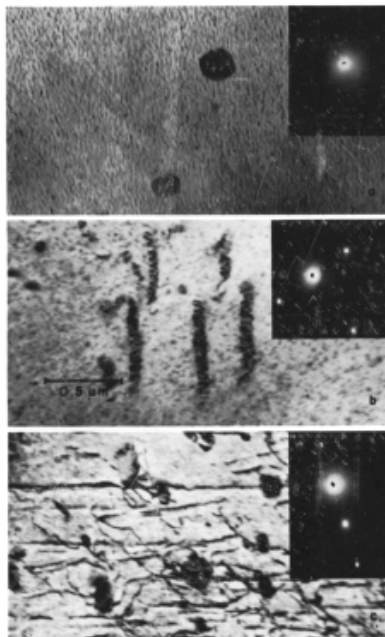


圖 7 2017-T0 合金室溫輻射不等時間 TEM 相片

Electron micrographs of 2017-T0 γ -irradiated at room temperature at a flux of 10^{11} 1 MeV photons/cm². see for (a) zero, (b) 7 and (c) 25 h. (Miura 等, 1975)



Mg 與 Cu 和空孔的結合力孰強？Mg 是否真能有效的拉住(trap)空孔？Nagai 等學者(2001)在他們的研究報告給了答案，表 6、表 7。同樣淬火的條件下，Al-1.1 at.% Cu 試片正電子的平均壽命 196 ps，Al-1.7 at.% Mg-1.1 at.% Cu 試片正電子的平均壽命 218 ps，顯示 Mg 能有效的拉住(trap)空孔，使得正電子的平均壽命得以延長，因為空孔濃度愈高，正電子壽命愈長(公式(3))。

表6 正電子在Al-1.1 at.% Cu合金中生命週期

Positron lifetime in Al-1.1 at.% Cu. Error for each value is 3 ps(Nagai等，2001)

Thermal treatment	As-quenched	Aged at 150 °C		
		1 min	12 h	400 h
Positron average lifetime	196 ps	201 ps	184 ps	180 ps

表7 正電子在Al-1.7 at.% Mg-1.1 at.% Cu合金中生命週期

Positron lifetime in Al-1.7 at.% Mg-1.1 at.% Cu. Error for each value is 3 ps (Nagai等，2001)

Thermal treatment	As-quenched	Aged at 150 °C			
		1 min	8 h	60 h	400 h
Positron average lifetime	218 ps	195 ps	184 ps	184 ps	215 ps

1960 年，Balluffi and Simmons 在他們的研究指出，材料經放射線照射後會產生缺陷(defects)，但不會改變 substitutional atomic sites 的數目，因此，藉由 $\Delta L/L$ 及 $\Delta a/a$ ，可推估點缺陷的濃度。Miura 等學者(1975)在他們的實驗證實，鋁合金含有 Mg 成分經 $10\text{kCi}^{60}\text{Co}$ 照射，對缺陷及析出物均有明顯的影響，如圖 5、圖 6、圖 7，圖 5 的合金成分中不含 Mg，即使輻射 25 小時也沒有顯著變化，圖 6 的合金含 10wt.%Mg，輻射 25 小時明顯產生大量的析出物，圖 7 是 2017 鋁合金含 0.49%Mg，淬火後輻射 25 小時，產生大量的差排(dislocations)。從 Miura 等人(1975)的實驗，可得知差排(dislocations)和晶界是空孔的「黑洞」(sink)，同時也是空孔的泉源(source)，接受足夠的輻射能量會產生空孔，但產生的空孔必須有適當原子將其拉住(trap)，否則可能瞬間又消失得無影無蹤。

肆、 結論

綜合上面的論述，可歸納出下面幾點結論：

1. 空孔濃度的量測方法，有多種可供選擇。
2. 鋁合金中 Mg 成分在析出硬化過程中扮演重要角色，主要歸因於 Mg 和空孔有很強



的結合力。

3. 鋁合金中 Sc 成分與空孔結合能是否大於 Mg，在所收搜尋的資料中，無法得知。
4. 空孔在鋁合金析出硬化過程，佔有一定的分量。



參考文獻

- 呂福興(2004)。材料缺陷自編上課講義，未出版，台中市。
- Balluffi, R. W. and Simmons, R. O. (1960) “*Changes in macroscopic shape, lattice parameter, and density in crystals due to point defects,*” J. Appl. Phys. 31 , 2284–2288.
- Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Elsevier, Online).
- Fazeli, F. and Sinclair, C. W. (2008). “*The role of excess vacancies on precipitation kinetics in an Al-Mg-Sc alloys,*” Metal. Mater. Trans., April 7 , 1–9.
- Hehenkamp, T. (1994) “*Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys,*” J. Phys. Chem. Solids Vol. 55, No. 10, 907-915.
- Hoshino, T. Asato, M. Fujima, N. (2006) “*First-principles calculations for stability of atomic structures of Al-rich AlX (X=Sc–Zn) alloys, including AlMn quasicrystal: I. Solution energies of X in Al,*” Intermetallics 14, 908–912.
- Kraftmakher, Y. (1998). “*Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals,*” Physics Reports 299 , 79-188.
- Martin, J. W. (1968). “*Precipitation Hardening,*” Oxford, Pergamon Press Ltd., 103, 94.
- Miura, K. Fiore, N. F. and Allen, C. W. (1975) “*The influence of Mg in γ - irradiation induced changes in Al alloys,*” J. Nucl. Mater. 55 , 53–63.
- Nagai, Y. Murayama, M. Tang, Z. Nonaka, Hono, T. K. and Hasegawa, M. (2001). “*Role of vacancy–solute complex in the initial rapid age hardening in an Al–Cu–Mg alloy,*” Acta mater. 49 , 913–920.
- Varotsos, P. (2007). “*Comparison of models that interconnect point defect parameters in solids with bulk properties,*” J. Appl. Phys. 101, 1–8.
- Westfall, L. A. (2008) “*An investigation of nanovoids in quenched aluminum by small angle X-ray scattering,*” Queen’s University Kingston, Ontario, Canada April.

