

Al-9.6%Mg 合金高压凝固组织及稳定性

王振玲, 王宏伟, 魏尊杰, 曹 磊

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用扫描电镜、X 射线衍射仪和透射电镜对 6 GPa 高压下凝固的 Al-9.6%Mg 合金的显微组织以及组织的稳定性进行研究, 对高压亚稳相形成机理进行探讨。结果表明: 常压下枝晶间大量存在的 Al_3Mg_2 相在高压凝固时消失, 形成另一密排六方结构相; 经 300 °C, 11 h 时效处理后, 组织变得不稳定, 六方结构相消失, 转变成稳定的 Al_3Mg_2 相, 但其形态由常压下三岔分界形式转变成团状, 由此推断该六方结构相为亚稳相; 在高压凝固条件下 Mg 在 Al 基体中的固溶度由 7.74% 增大到 11.3%, Al 相的晶格常数增加, 在 XRD 图中表现为 Al 相衍射峰左移, 但经时效处理后, Al 相衍射峰基体又回复到常压时的位置。

关键词: 高压凝固组织; Al-Mg 合金; 时效处理

中图分类号: TG 113.12; TG 146.2

文献标识码: A

High pressure solidification microstructure and stability of Al-9.6%Mg alloy

WANG Zhen-ling, WANG Hong-wei, WEI Zun-jie, CAO Lei

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The microstructure and its stability were investigated when Al-9.6%Mg alloy was solidified under 6 GPa high pressure using SEM, XRD and TEM. The formation mechanism of high pressure metastable phase was discussed. The results show that a hexagonal phase forms under high pressure solidification conditions instead of a great amount of interdendritic Al_3Mg_2 phases under normal pressure. This phase disappears after aging treatment (300 °C, 11 h), and they are transformed into the stable Al_3Mg_2 phase, but its morphology changes from the branching to agglomerate. So it is deduced that the hexagonal phase formed at 6 GPa pressure is a metastable phase. In addition, the solid solubility of Mg in Al matrix increases from 7.74% to 11.3%, and the lattice constant of $\alpha(\text{Al})$ phase also increases, the diffraction peaks of Al move to the left in XRD patterns. However, the position of the diffraction peaks of Al is almost the same as that of normal pressure after aging treatment.

Key words: high pressure solidification microstructure; Al-Mg alloy; aging treatment

金属的凝固过程对凝固组织形貌、相的组成及其大小和分布起着决定性作用, 从而决定铸件的各种性能。传统的铸造过程主要是通过调整温度来控制凝固过程, 而忽略压力对凝固过程的影响。随着高压设备及技术的改进, 高压在材料科学领域的应用越来越广泛。尤其是压力达到 GPa 数量级时, 极大地改变了合

金的液/固相变过程。利用压力对相变点的影响, 一些常压下的晶态材料在高压凝固后转变成纳米晶^[1-3]及非晶材料^[4-6], 尤其是那些凝固过程体积膨胀的特殊合金系, 如 Cd-Sb, Cd-As 和 Cu-Ti 等合金系在高压凝固后更容易转变成非晶合金。亚共晶 Al-9.21%Si(质量分数, 下同)合金在 5.5 GPa 高压下凝固时, 初生 α 相

基金项目: 哈尔滨工业大学科学基金资助项目(HIT.2002.29)

收稿日期: 2006-08-30; **修订日期:** 2007-01-12

通讯作者: 王振玲, 博士研究生; 电话: +86-451-86400332; E-mail: wzlh@hit.edu.cn

由常压下枝状生长转为胞状生长, Si 在 α 相中的固溶度增加^[7-8]。当过共晶 Al-26.6%Si 合金在同样的高压下凝固时, 过共晶合金成分中出现大量初生 α 相, 并有 $\alpha+\beta+(\alpha+\beta)$ 共晶的共生组织^[9]。而与 Al-Si 合金类似的 Al-Ge 合金在高压下凝固时, 不同 Ge 含量的过共晶合金中初生 β 相的形态不同。在常压下为过共晶的 Al-60%Ge 合金在高压凝固时也出现了大量的初生 α 相。另外, 高压下 Ge 的生长方式发生改变, 趋向于非小平面长大方式^[10]。目前, 人们对以上这些高压凝固研究主要集中于非晶、纳米晶等亚稳材料以及金属-半导体系简单二元合金, 而对于金属-金属系合金的高压凝固研究较少。Al-Mg 合金具有密度小、比强度高、室温力学性能较好、耐腐蚀性强等优点, 多用作与液体相接触的器件, 并在汽车与造船等领域也得到广泛的应用。由于该合金中 Al 和 Mg 都具有熔化过程体积膨胀性质, 高压凝固时合金的熔点将大幅度增加, 这势必对凝固组织和相变产生很大影响。在此, 本文作者对高压下 Al-Mg 合金进行研究。

1 实验

用纯度为 99.97% 的纯铝和纯镁配制 Al-12%Mg 合金。在金属型中浇成圆棒铸锭, 化学分析结果显示该合金成分为 Al-9.6%Mg。将铸锭加工成高压试样, $d5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。高压凝固在 CS-1B 型高压六面顶压机上进行。

在本实验中, 试样用 BN 粉末进行包裹, 用叶腊石做密封兼传压材料。将压力升高到 6 GPa 后, 开始加热到熔化温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 保温保压 6 min 后停止加热, 待试样冷却到室温, 卸压, 取出试样供测试分析用。

合金的显微组织及微区成分分别用 JEOL S-570 型扫描电镜及所附带的能谱进行分析。物相分析在 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪及 CM12 型透射电镜上进行。6 GPa 高压凝固时的熔化冷却曲线用 X-Y 记录仪测量, 如图 1 所示, 根据冷却曲线估算, 冷却速度大约为 300 K/s, 而常压下仅为 100 K/s 左右。

2 结果与讨论

常压凝固的 Al-9.6%Mg 合金容易形成粗大的离异共晶组织, 由初生 $\alpha(\text{Al})$ 相和枝晶间的 Al_3Mg_2 相组成, 如图 2(a) 所示。但在 6 GPa 高压凝固时, 其组织

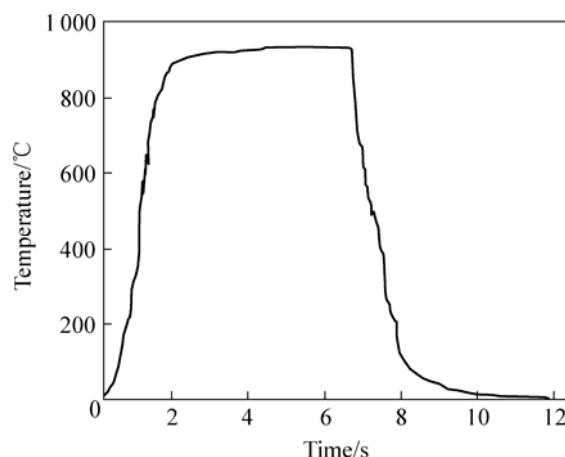


图 1 Al-9.6%Mg 合金在 6 GPa 高压凝固时的冷却曲线

Fig.1 Cooling curve of Al-9.6%Mg alloy solidified at 6 GPa pressure

与常压下的组织完全不同。图 2(b) 所示为 Al-9.6Mg 合金在 6 GPa 高压下的凝固组织, 可见, 枝晶间粗大的 Al_3Mg_2 相消失。除了少数的黑色腐蚀坑外, 枝晶间为灰色相。微区成分分析结果表明, 高压下 Al 基体中 Mg 原子的固溶度为 11.3%, 枝晶间灰色相的 Mg 含量为 21.7%。而常压下 Al 基体中 Mg 的固溶度仅为 7.74%, 枝晶间 Al_3Mg_2 相中的 Mg 含量为 36.19%。由此可见, 高压凝固时, Mg 在 Al 基体中的固溶度明显增加, 枝晶间的灰色相中 Mg 的含量与 Al_3Mg_2 相中 Mg 的含量相比显著减小, 但仍属于富 Mg 物质。很明显, 高压增大了合金的固溶度, 同时高压下相组成也发生了明显变化。高压下溶质原子在基体中的固溶度增加; 另一方面, 高压作用于熔体的凝固过程导致熔体粘度增加, 原子扩散困难^[11], 即使在常压条件下快速凝固, 高压仍对固溶度的增加有一定贡献。图 3 所示为该合金的 X 射线衍射图, 常压下凝固时合金由 $\alpha\text{-Al}$ 相与 Al_3Mg_2 相组成。但是高压凝固试样的 XRD 图上, Al_3Mg_2 相的衍射峰消失, 只能看到 Al 相的衍射峰。这表明在高压凝固条件下, 未产生 Al_3Mg_2 相, 或者该相的数量太少, 其衍射峰太弱, 不能分辨。同时, Al 相的衍射峰左移, 这表明铝晶格常数增大。由于高压下 Mg 在 Al 基体中的固溶度增加, 且 Mg 原子的共价半径为 0.136 nm, 大于 Al 原子的共价半径 0.118 nm, 结果造成 $\alpha(\text{Al})$ 相的晶格常数增大。

为进一步确定高压凝固条件下的物相组成, 对高压凝固试样进行透射电镜观察, 结果如图 4(a) 所示。可以看出, 在 Al 基体上分布着大量暗衬度物相, 不均匀地弥散在 Al 基体上。含暗衬度相的选区衍射 (SAD) 谱 (见图 4(b)) 共有 2 套衍射斑点, 其中一套为

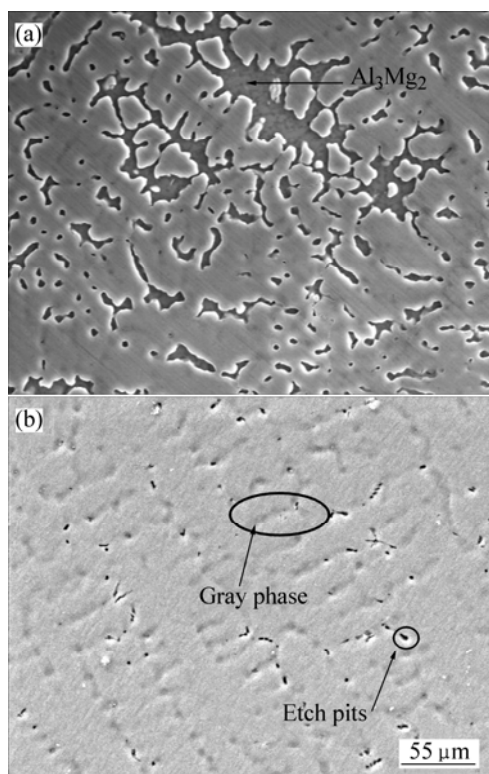


图 2 Al-9.6%Mg 合金凝固组织在不同压力下的 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphologies of Al-9.6%Mg alloy solidified under different pressures: (a) Normal pressure; (b) 6 GPa

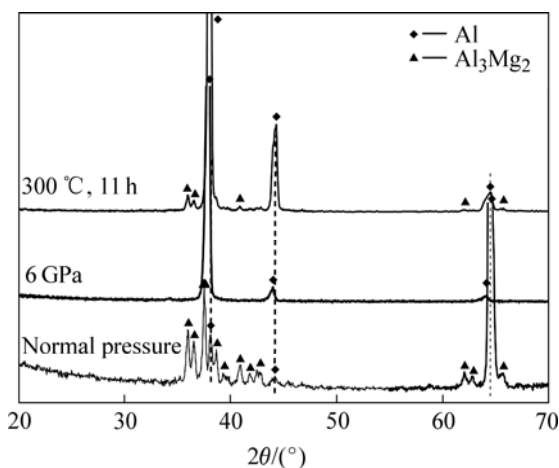


图 3 合金在常压、高压及高压试样时效态的 X 射线衍射谱
Fig.3 XRD patterns of Al-9.6%Mg alloy solidified under normal pressure and high pressure as well as after aging for high pressure solidified sample

Al $[0,1,\bar{1}]$ 晶带, 晶格常数为 0.4 nm, 比标准的 Al 的晶格常数小 0.004 9 nm; 另一套衍射斑点经标定为密排六方结构, 由于第二相粒子尺寸很小且受透射电镜本身的限制, 衍射斑点并不是很理想, 因此, 晶格常数未能标出, 定义该相为 Al_xMg_y 相。此外, 对合金的普通 Al 基体区域 A(图 4(a))也进行了选区衍射(见图

4(c)), 经计算其晶格常数为 0.411 7 nm, 远远大于与弥散相共存部分的 Al 相晶格常数(0.400 0 nm)。因此, 可以推断高压下形成的 Al_xMg_y 相应是从 Mg 含量很高的富 Mg 区析出, 结果造成 Al 晶格常数急剧减小。

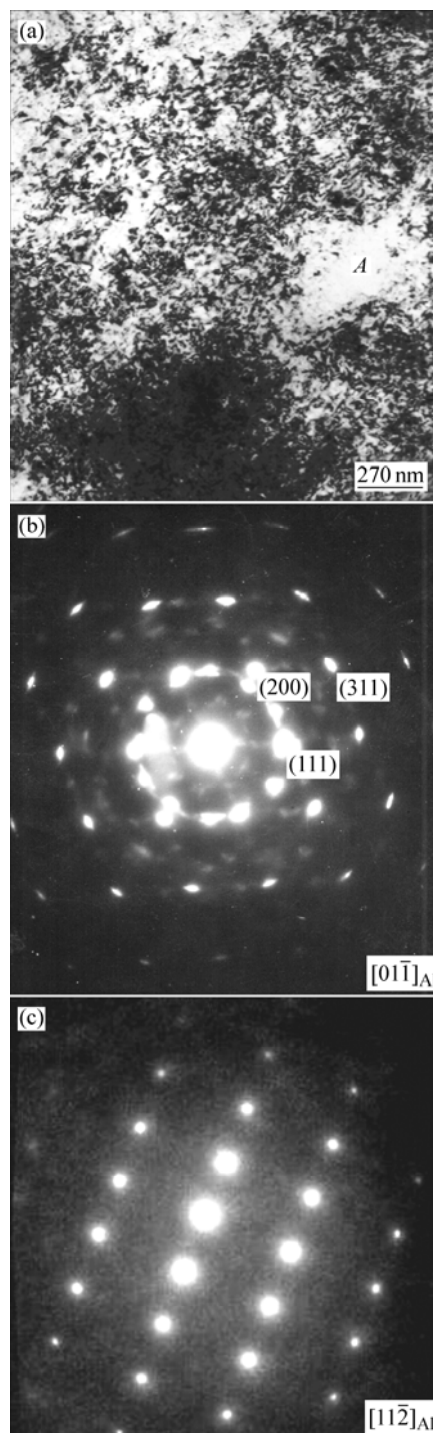


图 4 Al-9.6%Mg 合金在 6 GPa 高压下凝固后的 TEM 组织形貌及衍射斑点

Fig.4 TEM morphology and diffraction patterns of Al-9.6%Mg alloy solidified under 6 GPa pressure: (a) Morphology of the second phase; (b) SAD pattern of the second phase; (c) SAD pattern of common Al matrix

由此可知,在 6 GPa 高压凝固条件下, Al_3Mg_2 相消失,形成了另一密排六方结构相。

据 Ostwald 台阶规律,液态凝固时要连续经历各种高温相,最后达到平衡相。压力作为热力学参数之一,通过改变原子间的相互作用而使液态相对稳定性发生变化。由于一般亚稳相具有单胞小、对称性强及原子真充率大的特点,亚稳相在高压下容易成核^[12];此外,高压抑制原子扩散,对相结构演化起到一种延缓作用,而在高压下,凝固速度较快,这同样有利于高压亚稳相的形成^[13]。在本实验中,为了考察高压凝固组织及相的稳定性,对高压凝固试样进行时效处理,时效工艺为 300 °C, 11 h。时效处理后的显微组织见图 5。可以看出在高压凝固条件下溶质含量较高的枝晶间析出了大量的第二相,枝晶臂上也有少量析出。从图 3 所示的 XRD 可知,这些析出相是稳定的 Al_3Mg_2 相。另外,由于 Al_3Mg_2 相的析出,基体中 Mg 的固溶度下降,导致 Al 的衍射峰重新向右偏移,基本上与常压

下的衍射峰位置相当。同时,对时效处理的试样进行透射电镜观察,第二相的形态如图 6(a)和(b)所示。该形态以团状形式分布在 Al 基体上,不同于常压下的三

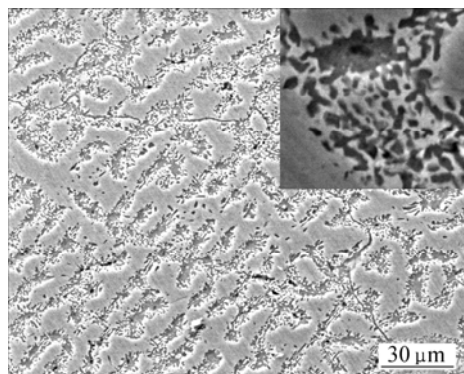


图 5 Al-9.6%Mg 合金高压凝固试样经 300 °C, 11 h 时效处理后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of high pressure solidification sample Al-9.6%Mg alloy aged at 300 °C for 11 h

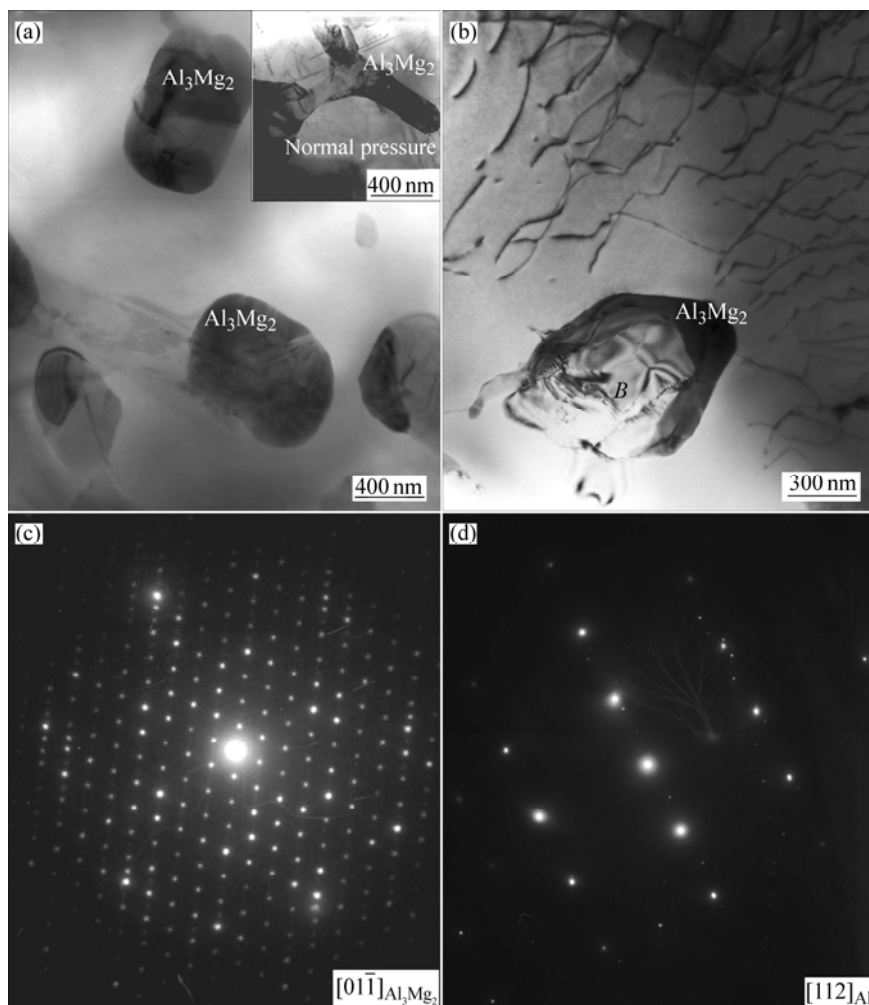


图 6 Al-9.6%Mg 合金高压凝固试样时效处理后 TEM 形貌

Fig.6 TEM morphologies of high pressure solidification sample after aging in Al-9.6%Mg alloy: (a), (b) Morphology of the second phase; (c) SAD pattern from dark area in Fig.5 (b); (d) SAD pattern from area "B" indicated in Fig.5(b)

岔形态。这主要是该相通过时效析出形成所致。对图 6(b)中的第二相(暗衬度部分)进行选区衍射,结果如图 6(c)所示。经标定,该相属面心立方结构,晶格常数为 2.801 nm,与 Al_3Mg_2 相的晶格一致^[14]。较亮衬度的区域 B 的选区衍射见图 6(d),标定后该部分为 Al 相。通过分析可知:高压下形成的密排六方结构的 Al_xMg_y 相为不稳定的亚稳相,经 300 °C, 11 h 时效处理后消失,转变为稳定的 Al_3Mg_2 相。

Al-9.6Mg 合金在高压凝固条件下形成亚稳相的机理可从形核的热力学角度进行解释。在最后凝固的枝晶间的富 Mg 熔体中形成稳定相还是亚稳相,主要取决于形核驱动力,为研究方便,假设冷却过程中形核为均匀形核,临界形核功可表示为

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3 V^2 / (3\Delta G_V^2) \quad (1)$$

式中 σ 为界面张力; V 为相体积; ΔG_V 为两相自由能差。将 ΔG^* 对 P 求一阶偏导,因为 σ 随 P 的变化微小,可忽略不计,故^[1]:

$$\frac{\partial \ln \Delta G^*}{\partial P} = 2(\Delta V^* - 1) / \Delta P \quad (2)$$

式中 $\Delta V^* = \Delta V / V$, 为约化体积。可见,无论增容反应 ($0 < \Delta V^* \leq 1$) 还是减容反应 ($\Delta V^* < 0$), 临界形核自由能 ΔG 都随着压力的增大而降低。一般亚稳相远离平衡态,具有更高的过剩能^[13]。但在压力作用下,尤其是压力达到 GPa 数量级时,亚稳相的形核自由能将大大减小,当亚稳相的临界形核功小于稳定相的形核功时,亚稳相要优先于稳定相在组织中形核并长大。此外,在高压凝固条件下熔体的过冷度增大^[15-16],在这种大的过冷度下,这对于密度较小的金属来说非常有利于亚稳相析出^[17]。由此可见,高压凝固条件有利于亚稳相的形成。

3 结论

1) Al-9.6%Mg 合金在 6 GPa 高压下凝固时, Al_3Mg_2 相消失,形成尺寸极小的密排六方结构相,弥散分布在 Al 基体上。但该相是不稳定的,经 300 °C, 11 h 的时效处理后消失,重新形成稳定的 Al_3Mg_2 相。因此,Al-9.6%Mg 合金的高压(6 GPa)凝固组织中形成亚稳相。

2) 在高压凝固条件下,Al 基体中 Mg 的固溶度增加,由常压下的 7.74% 增加到高压下的 11.3%, $\alpha(\text{Al})$ 相的晶格常数增加。

REFERENCES

- [1] 李冬剑. 高压下亚稳相相变机制[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1983.
LI Dong-jian. Mechanism of the phase transformation of the metastable phase under high pressure [D]. Shenyang: Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, 1983.
- [2] 刘浩哲, 贺红亮, 王鲁红, 等. 高压下 SiC 增强 Al 基纳米复合材料[J]. 高压物理学报, 1999, 13(1): 1-6.
LIU Hao-zhe, HE Hong-liang, WANG Lu-hong, et al. Synthesis of SiC_p/Al nanocomposite under ultra-high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(1): 1-6.
- [3] 刘建军, 王爱民, 张海峰, 等. 高压原位合成块体纳米 Mg-Zn 合金[J]. 材料研究学报, 2001, 15(13): 299-302.
LIU Jian-jun, WANG Ai-min, ZHANG Hai-feng, et al. In situ synthesis of bulk nanocrystalline magnesium-zinc under high pressure[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 15(13): 299-302.
- [4] 李冬剑. 压力诱至非晶合金形成[J]. 高压物理学报, 1994, 8(1): 73-79.
LI Dong-jian. Pressure-induced formation of amorphous alloys[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1994, 8(1): 73-79.
- [5] 刘惠莲, 刘永胜, 王佐成, 等. Fe₅₀Ti₅₀ 非晶合金的高温高压研究[J]. 吉林师范大学学报: 自然科学版, 2003, 3: 10-12.
LIU Hui-lian, LIU Yong-sheng, WANG Zuo-cheng, et al. High temperature and high pressure study of Fe₅₀Ti₅₀ amorphous alloys[J]. Journal of Jilin Normal University: Natural Science Edition, 2003, 3: 10-12.
- [6] Hu Z Q, Ding B Z, Zhang H F, Li D J, Yao B, Liu H Z, Wang A M. Formation of non-equilibrium alloys by high pressure melt quenching[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 2: 41-48.
- [7] 于溪凤, 张国志, 肖汉杰, 等. 高压凝固亚共晶 Al-Si 合金的组织变异及生长机制[J]. 材料研究学报, 2000, 14(增刊): 141-144.
YU Xi-feng, ZHANG Guo-zhi, XIAO Han-jie, et al. Microstructure changes and growth mechanism of hypoeutectic Al-Si alloy solidified at high pressure [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(Suppl): 141-144.
- [8] 胡火生, 于溪凤, 张国志, 等. 超高压条件下凝固界面的稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 484-486.
HU Huo-sheng, YU Xi-feng, ZHANG Guo-zhi, et al. stability of solidification interface at superhigh pressure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 484-486.
- [9] 张国志, 于溪凤, 王向阳, 等. 超高压凝固 Al-Si 合金的非平衡组织[J]. 金属学报, 1999, 35(3): 285-288.
ZHANG Guo-zhi, YU Xi-feng, WANG Xiang-yang, et al. Non-equilibrium microstructure of Al-Si alloy solidified at

- superhigh pressure [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(3): 285–288.
- [10] 赵海丽. 高压下 Al-Ge 合金的凝固[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2005.
- ZHAO Hai-li. Solidification of Al-Ge alloy under high pressure [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2005.
- [11] Batashef A E. 金属和合金在压力下结晶[M]. 张锦升, 罗守靖, 译. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987: 23.
- Batashef A E. Crystallization of Metal and Alloys at Pressure[M]. ZHANG Jin-sheng, LUO Shou-yi, transl. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1987: 23.
- [12] 秦志成. 高压下 $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金凝固过程中形成的亚稳相[J]. 高压物理学报, 1994, 8(2): 107–112.
- QIN Zhi-cheng. Formation of the metastable phases in $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy solidified under high pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1994, 8(2): 107–112.
- [13] 王文魁. 亚稳相的高压暴露[J]. 高压物理学报, 1989, 3(4): 257–268.
- WANG Wen-kui. Exposure of the metastable phase under high pressure[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1989, 3(4): 257–268.
- [14] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties* [M]. London: Butterworth & Co Publishers Ltd, 1976: 313.
- [15] 张国志, 辛启斌, 王向阳, 等. 高压变熔点过冷大体积近快速凝固[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 1998, 19(5): 479–481.
- ZHANG Guo-zhi, XIN Qi-bin, WANG Xiang-yang, et al. Nearby rapid solidification of liquid metal in bulk at high pressure[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 1998, 19(5): 479–481.
- [16] 王海燕, 刘日平, 马明臻, 等. FeSi_2 合金在高压下凝固[J]. 物理学报, 2004, 53(7): 2378–2383.
- WANG Hai-yan, LIU Ri-ping, MA Ming-zhen, et al. Solidification of FeSi_2 alloy under high pressure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(7): 2378–2383.
- [17] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 58.
- HU Han-qi. *Solidification Theory of Metal*[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 58.

(编辑 陈灿华)