

利用FE-SEM分析Al-Si-Mg系和Al-Mg-Si系合金中Mg₂Si沉淀相

李建国, 谭红艳, 史子木, 何 迁
(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 以Al-Si-Mg系的A356合金和Al-Mg-Si系的6061合金中的Mg₂Si沉淀相为研究对象, 通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)的In-lens探头及低电压模式, 分析Mg₂Si沉淀相的析出情况及其表面形貌。结果表明: 在低电压模式及In-lens探头双重条件下, 可获得较好分辨率的Mg₂Si沉淀相表面立体显微形貌; 通过透射电子显微镜衍射分析发现在扫描电子显微镜中观察到的相确实为Mg₂Si沉淀相。这种分析方法能够清晰观察到Mg₂Si沉淀相的普遍析出情况。

关键词: Al-Si-Mg合金; Al-Mg-Si合金; Mg₂Si沉淀相; FE-SEM; In-lens探头
中图分类号: TG 146.2 **文献标识码:** A

Analysis of Mg₂Si precipitates in Al-Si-Mg and Al-Mg-Si alloys by FE-SEM

LI Jian-guo, TAN Hong-yan, SHI Zi-mu, HE Qian

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The distribution and morphology of Mg₂Si precipitates in both Al-Si-Mg alloys (A356 alloy) and Al-Mg-Si alloys (6061 alloy) were observed by FE-SEM with an In-lens detector and in low voltage mode. The results suggest that the morphology image of Mg₂Si precipitates can get better high-resolution only if observation is by FE-SEM in low voltage mode and with the In-lens detector. The precipitates were also analyzed by TEM and proved to be Mg₂Si. The method can be used to observe general distribution of Mg₂Si precipitates in the matrix clearly.

Key words: Al-Si-Mg alloys; Al-Mg-Si alloys; Mg₂Si precipitates; FE-SEM; In-lens detector

各种系列、各个牌号的铝合金中的时效析出强化相的观察与分析历来都是通过透射电子显微镜(TEM)来完成的, 这种分析方法不但可用来观察各种析出相的形貌, 而且可对未知相进行晶体结构衍射分析与鉴定, 尤其是在有多个时效析出相出现而又不易分辨时其有一定优势, 但是这种方法无论是制样还是观察都比较费时费力、效率较低, 并且能观察到的范围也仅局限于样品薄区, 范围很小, 不能表现沉淀相在基体中的普遍析出情况。

不少时效强化型铝合金稳定析出相单一, 晶体结构已知, 因此析出相的形貌、尺寸及分布就成为人们关注的重点。如果有一种方法能够方便、快捷、高效地对样品进行大范围的观察分析, 那必将大大加快人

们对合金成分—工艺—组织—性能之关系的探讨进程。

铸造 Al-Si-Mg 系中的 A356 合金是典型的可热处理强化的亚共晶 Al-Si 系合金, 具有高比强度、比刚度、优良的铸造性能和耐蚀性能等优点, 被广泛应用于飞机、船舶、火车及汽车上某些高要求复杂铸件。Al-Mg-Si 系中的 6061 合金是一种中等强度、可热处理强化的合金, 塑性好、强度高, 冷加工性能优良, 广泛应用于耐蚀性能要求高的各类工业型材, 近来更被应用于制造锻旋铝合金汽车轮毂。

铸造A356铝合金和变形6061铝合金同属于时效强化型合金, 分别只有一个沉淀相Mg₂Si。关于变形Al-Mg-Si系的6061合金中的沉淀相Mg₂Si, 已有许多研究者用透射电子显微镜对之进行了研究^[1-3]; 关于铸

造Al-Si-Mg系的A356合金中的沉淀相 Mg_2Si 却鲜见有研究者对之具体研究和报道。另一方面,目前场发射扫描电镜的分辨率在加速电压为30 kV时已达到1 nm, 低压(1 kV)时可达2.5~5 nm^[4-7], 足够观测尺寸较小的沉淀相($\beta(Mg_2Si)$ 的尺寸约为0.6 μm)的普遍析出行为。此外, In-lens探头结构比较特殊^[8], 检测到的二次电子信号不仅大部分来源于最接近样品表面的表面层, 而且信号被加强, 样品表面衬度提高, 有助于观测 Mg_2Si 相的表面立体形貌。

基于此, 本文作者将尝试通过配有In-lens探头的场发射扫描电子显微镜、并在其低电压模式下首先观察分析已经熟知的Al-Mg-Si系中的沉淀相 Mg_2Si (以6061合金为例), 然后再进一步观察分析鲜为见到的铸造Al-Si-Mg系中的沉淀相 Mg_2Si (以A356合金为例)。

1 实验

实验所用的6061及A356铝合金成分见表1。6061铝合金样品取自于某锻旋铝轮毂生产线上的半铸造坯料, 该坯料已经530 $^{\circ}C$ 均匀化处理20 h, 后空冷; A356铝合金样品取自某汽车铝合金轮毂生产线上的热处理后的轮毂, 其热处理工艺为:(535 \pm 5) $^{\circ}C$ 固溶处理6 h, 80 $^{\circ}C$ 水淬, 然后立即在(155 \pm 5) $^{\circ}C$ 时效5 h。

表1 A356和6061铝合金样品化学成分

Table 1 Chemical compositions of A356 and 6061 aluminum alloys samples (mass fraction, %)

Alloy	Si	Mg	Cu	Mn	Cr
A356	7.03	0.31	0.003	0.003	0.004
6061	0.66	0.86	0.340	0.150	0.220
Alloy	Sr	Ti	Fe	Al	
A356	0.02	0.108	0.11	Bal.	
6061	0	0.060	0.28	Bal.	

两种铝合金样品热处理后, 进行机械预磨、抛光, 并用0.5% HF溶液侵蚀样品。在LEO-1530扫描电镜下观察分析显微组织, 观察时分别使用In-lens探头和(低位(或正常位置))二次电子探头、并分别使用常规电压模式与低电压模式观察合金显微组织及进行对比。

另外一组A356铝合金样品经机械减薄至约50 μm , 冲压成 d 3 mm薄片, 然后进行双喷电解抛光减薄, 在JEM-200CX透射电镜下分析沉淀相的晶体结构。双喷电解抛光液的成分为: 80%乙醇, 10%甘油, 10%高氯酸; 抛光液的温度控制在-20 $^{\circ}C$ 以下。如前所述,

由于各类文献中已对6061铝合金中的 Mg_2Si 进行了较为全面的透射电镜分析, 故本研究仅对6061铝合金样品进行FE-SEM分析。

2 结果与分析

2.1 6061铝合金样品中 Mg_2Si 沉淀相的SEM分析

图1所示为在LEO-1530场发射扫描电镜下分别使用二次电子探头和In-lens探头观察6061铝合金样品所获得的部分显微组织; 其中图1(a)~(d)为高、低压模式下使用二次电子探头所获得的部分显微组织; 图1(e)~(h)为高、低压模式下使用In-lens探头所获得的部分显微组织。

由图可见, 在使用二次电子探头及常规的高压观察模式下, 高、低倍时很难清楚观察 Mg_2Si 相, 即使在50 000倍率下, Mg_2Si 相仍不清晰; 当使用二次电子探头、但在非常规的低压观察模式下, 则低倍时较易观察到 Mg_2Si 相, 在50 000倍率下, Mg_2Si 相比较清晰; 当使用In-lens探头、但仍在常规的高压观察模式下, 则低倍时也易观察到 Mg_2Si 相, 在50 000倍率下, Mg_2Si 相则比较清晰; 当使用In-lens探头、但在非常规的低压观察模式下, 则低倍时很易清晰观察到 Mg_2Si 相, 在50 000倍率下, Mg_2Si 相的形貌十分清晰。

由图还可见 Mg_2Si 沿基体的[100]、[010]方向析出^[9], 其长约2 μm , 呈片状, 排列整齐。

2.2 A356铝合金样品中 Mg_2Si 沉淀相的观察分析

图2所示为在LEO-1530场发射扫描电镜下分别使用二次电子探头和In-lens探头观察A356铝合金样品所获得的部分显微组织; 其中图2(a)~(d)为高低压模式下使用二次电子探头所获得的部分显微组织; 图2(e)~(h)为高低压模式下使用In-lens探头所获得的部分显微组织。

由图可见, 尽管本扫描电镜有很高的分辨率, 但在二次电子探头及在常规的高压观察模式下, 低倍时仍很难清楚观察到 Mg_2Si 相, 即使在50 000倍率下, Mg_2Si 相仍不清晰。当使用二次电子探头、但在非常规的低压观察模式下, 则低倍时仍不易观察到 Mg_2Si 相, 在50 000倍率下, Mg_2Si 相仍不够清晰。当使用In-lens探头、但仍在常规的高压观察模式下, 则低倍时也不易观察到 Mg_2Si 相(但较之于图2(a)和(c))

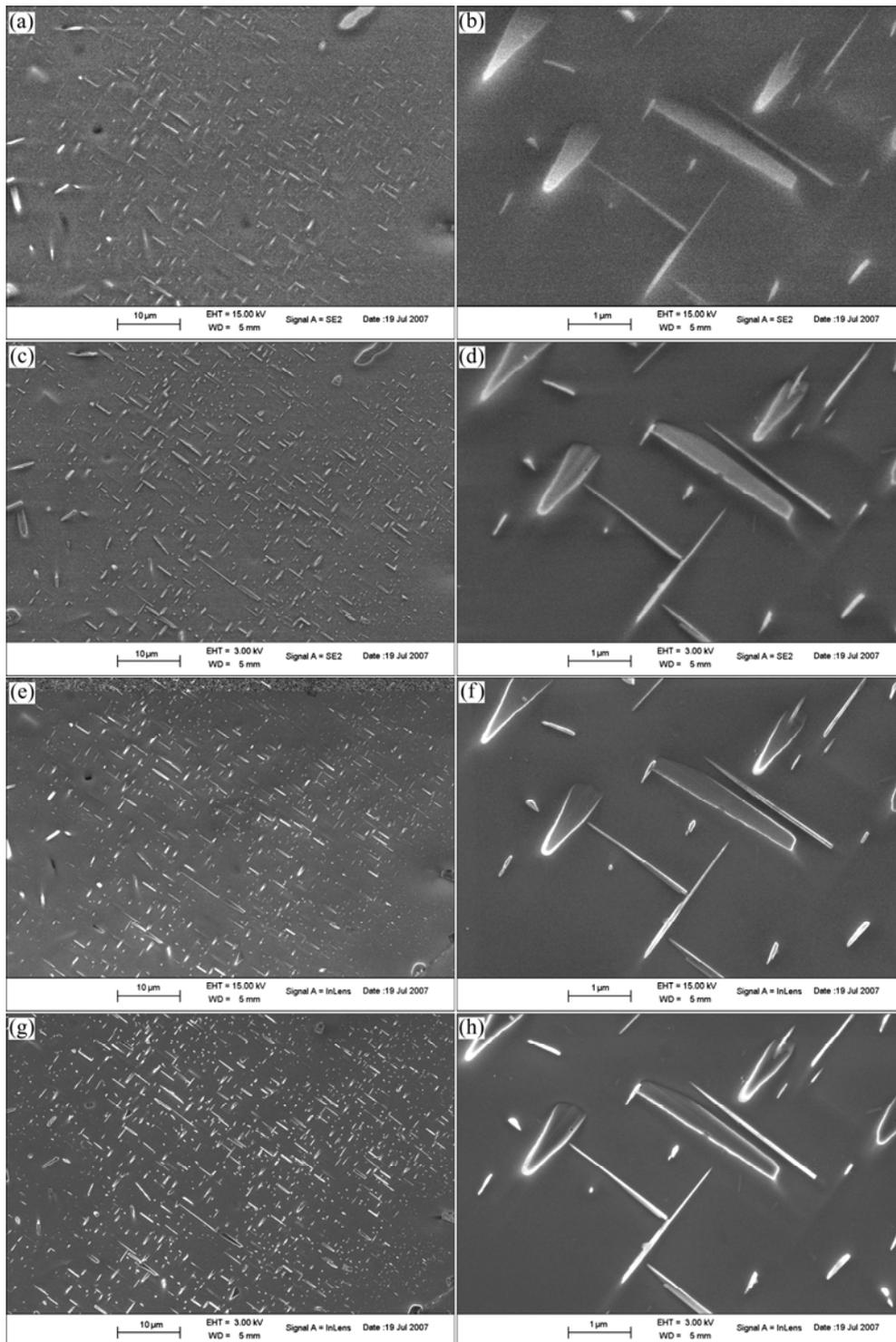


图 1 扫描电镜不同探头及不同电压模式下 6061 铝合金中的 Mg_2Si 沉淀相

Fig.1 FE-SEM images of Mg_2Si precipitates in 6061 aluminum alloy detected by: (a)–(d) Second electron detector; (e)–(h) In-lens detector; (a, b, e, f) 15 kV; (c, d, g, h) 3 kV

已有改善), 在 50 000 倍率下, Mg_2Si 相则比较清晰; 当使用 In-lens 探头、但在非常规的低压观察模式下, 则低倍时很易观察到 Mg_2Si 相, 在 50 000 倍率下, Mg_2Si 相十分清晰。

另一方面, 当使用 In-lens 探头、在低压下观察时, 可以容易而清晰地观测到各处有析出相从初生 $\alpha(Al)$ 中析出, 呈短棒状, 杆长约 0.6 μm , 直径约 40 nm。由于 Mg_2Si 相在基体上分布无序, 因此, 有不少 Mg_2Si

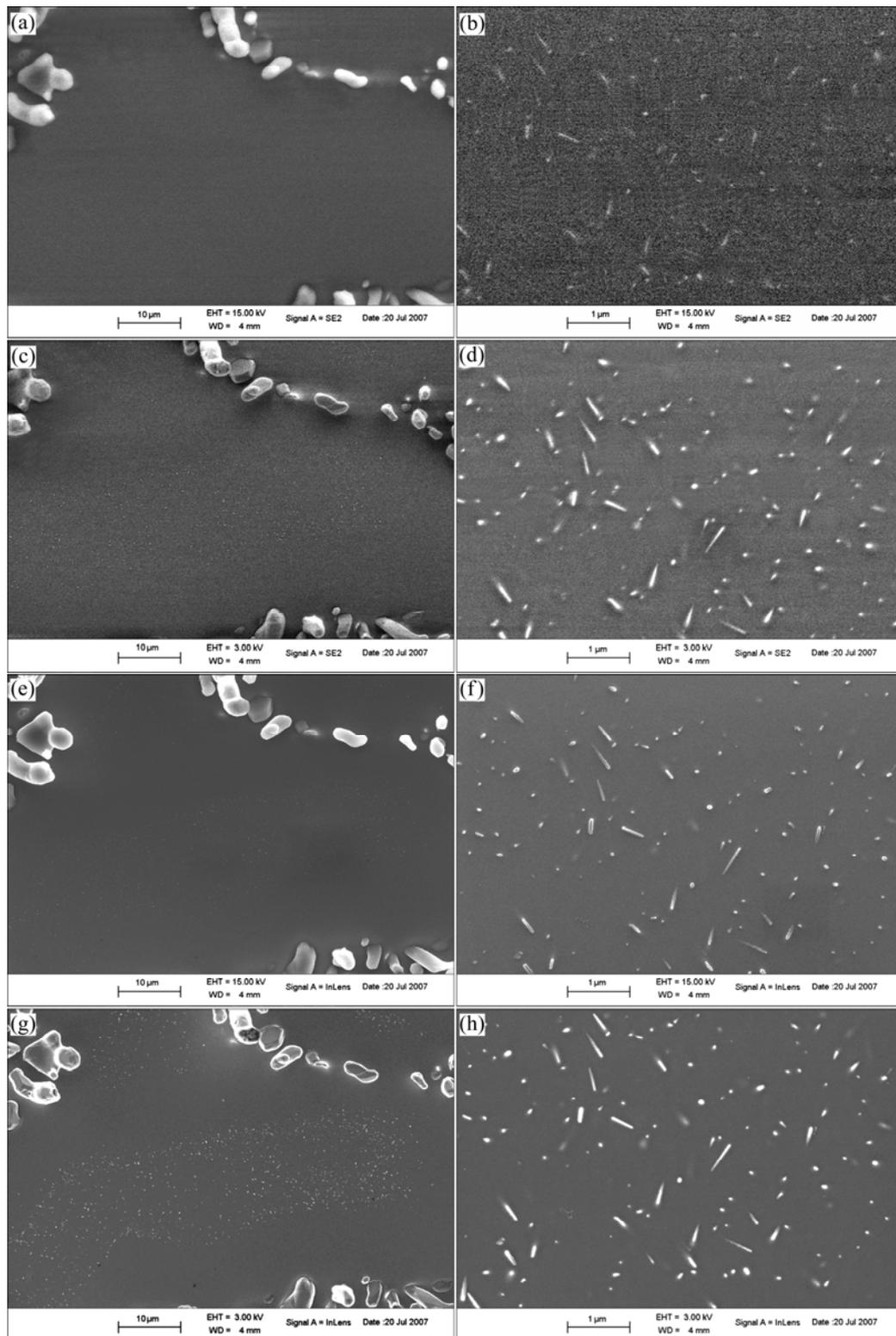


图2 扫描电镜不同探头及不同电压模式下A356铝合金中的 Mg_2Si 沉淀相

Fig.2 FE-SEM images of Mg_2Si precipitates in A356 aluminum alloy detected by: (a)–(d) Second electron detector; (e)–(h) In-lens detector; (a, b, e, f) 15 kV; (c, d, g, h) 3 kV

相在金相抛光面上只观察到露头，有些 Mg_2Si 相在金相抛光面上只观察到斜交的情况。经TEM证实，这些

析出相均为 Mg_2Si 相。

由图2还可见，在In-lens探头下合金样品显微组

织中的 Si 相边缘细节比在二次电子探头下的更加清晰。

总之,由上述图 1 和 2 可见,在低压观察模式下、尤其是在同时使用 In-lens 探头时,可观察到清晰的时效析出相。

2.3 A356 铝合金样品的 TEM 分析

图 3 所示为 A356 铝合金样品的 TEM 像。如图 3(a) 所示, $\alpha(Al)$ 基体中析出的沉淀相(箭头 A 所指)呈杆状,杆长约 $0.6 \mu m$, 直径约 $40 nm$ 。通过分析其衍射斑点,如图(b)所示,可确定其为 Mg_2Si 相,与 WEN 等^[10-11]的研究结果一致。

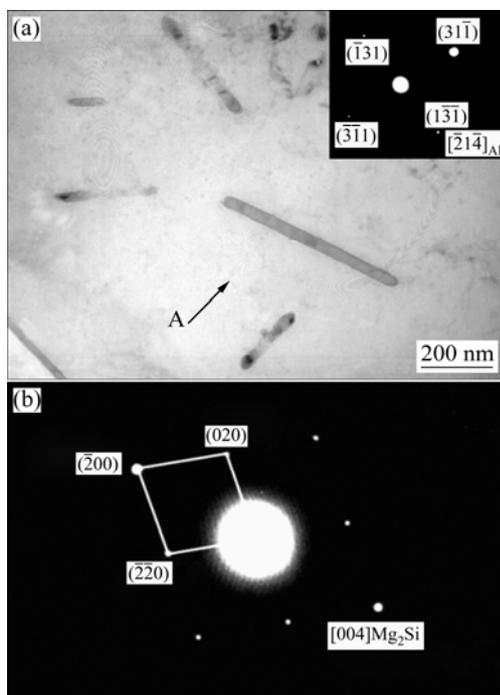


图 3 A356 铝合金样品的 TEM 像和 SED 谱

Fig.3 TEM image and SED pattern of aged A356 aluminum alloy sample: (a) Bright field image of Mg_2Si precipitates; (b) SED pattern of Mg_2Si precipitate

铸造 A356 铝合金和变形 6061 铝合金同属于时效强化型合金,稳定沉淀相均为 Mg_2Si ,而且时效过程中沉淀相的脱溶序列相似,为: GP 区 $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta(Mg_2Si)$ 。但由于两种合金中合金元素(尤其是 Mg、Si 元素)含量相差较大,以及加工、热处理工艺不同,因此时效过程中沉淀相的析出机制、结构、形貌及排列方式截然不同^[11-16]。研究表明,时效 6061 铝合金中沉淀相 Mg_2Si 沿基体 $[100]$ 和 $[010]$ 方向析出,呈片状,排列整齐^[9, 16];而在时效 A356 铝合金中, Mg_2Si 沿基体 $[100]$ 方向析出,分布比较杂乱^[11]。

虽然本次实验中 6061 铝合金只进行了固溶处理而未时效,但在固溶后的空冷过程中,由于冷速较慢,基体内过饱和的 Mg、Si 原子在空位或位错处聚集、形核及慢慢长大,因此也就发生了自然时效。比较图 1(h) 与图 2(h) 可见,虽然两种合金中的沉淀相均为 $\beta(Mg_2Si)$,但 Mg_2Si 相在两种合金中的形貌、尺寸以及排列方式截然不同。

3 讨论

在常规加速电压下,二次电子是从距样品表面 $5\sim 10 nm$ 的深度范围内激发出来的;其产额 $\eta \propto (1/\cos \alpha)$ (α 为入射电子束与样品表面法线的夹角),因此二次电子对样品表面状态非常敏感,能非常有效地反映样品表面的形貌。加速电压较大时,入射电子束在试样中的作用范围(体积)也大,来自于样品深度范围内的二次电子产额远远大于来自样品表面的产额,结果样品最表层的形貌被削弱,甚至被掩盖,更多地是,样品中被分析相的精细结构不鲜明,边缘效应过大,图像衬度破坏,分辨率降低。加速电压较小时,入射电子束能量降低,与样品表面的相互作用范围减小,图像分辨率提高:小的突起物和脊的可见性得到改善;而且信号多来源于材料表面,观测的形貌效果更接近样品表层^[4-7]。因此采用二次电子探头低电压观测 6061 和 A356 铝合金样品,可以得到空间分辨率较高的表面形貌图。

在场发射 LEO-1530 扫描电镜中,电子束仅在临近出射物镜时,才降到所需的低电压。且整个光路密封在屏蔽套筒内,因此空间电荷效应和杂散磁场对电子束的影响降至最低,其二次电子图像的分辨率可以达到 $1 nm$ ($30 kV$)。而 In-lens 探头具有特殊的结构设计,物镜处于强激励状态,其焦距和像差系数接近透射电镜的物镜参数,样品处于物镜的磁场中,从样品表层激发的电子信号被加强,图像的分辨率提高到 $0.8\sim 1 nm$ ($30 kV$)。此外,二次电子探头的位置与入射电子束的方向垂直,而 In-lens 探头的位置与入射电子束相反的方向被加速、进入 In-lens 探测器。因此在低压模式下分别使用 In-lens 探头和二次电子探头观察 Mg_2Si 相的形貌时,在 In-lens 探头下可以得到边缘细节更加清晰的图像,且在较低的倍数下即可清晰地观察到 Mg_2Si 相。

4 结论

1) 使用场发射扫描电镜的低电压模式可清晰观察到 6061 和 A356 铝合金基体中的 Mg_2Si 沉淀相。

2) 通过在低电压模式下分别使用二次电子探头和 In-lens 探头观察并对比, 发现使用 In-lens 探头时所获得的图像分辨率最高, 合金组织中 Si 与 Mg_2Si 相的边缘细节最清晰。

3) 通过 TEM 观察并分析了 A356 铝合金中沉淀相的晶体结构, 证实了其 Mg_2Si 相。

4) 使用场发射扫描电镜 In-lens 探头低电压观察时效处理后的 6061 和 A356 铝合金中 Mg_2Si 相的析出情况, 避免了 TEM 样品的复杂制备过程, 使得研究 Mg_2Si 相对 Al-Si-Mg 系合金和 Al-Mg-Si 系合金力学性能的影响更加方便快捷。

REFERENCES

- [1] EDWARDS G A, STILLER K, DUNLOP G L, COUPER M J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Metallurgica Inc, 1998, 46(11): 3893-3904.
- [2] YAO J Y, GRAHAM D A, RINDER B, COUPER M J. A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. Micron, 2001, 32(8): 865-870.
- [3] MARIOARA C D, ANDERSEN S J, JANSEN J, ZANDBERGEN H W. The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the β'' phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy[J]. Acta Materialia, 2003, 3(51): 789-796.
- [4] 廖乾初. 场发射扫描电镜进展及其物理基础[J]. 电子显微学报, 1998, 17(3): 311-318.
LIAO Qian-chu. Advances in FE SEM and its physical basis[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 1998, 17(3): 311-318.
- [5] 陈文雄, 徐 军, 张会珍. 扫描电镜的最新发展——低电压扫描电镜(LVSEM)和扫描低能电镜(SLEEM)[J]. 电子显微学报, 2001, 20(4): 258-262.
CHEN Wen-xiong, XU Jun, ZHANG Hui-zhen. The new development in SEM: LVSEM and SLEEM[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2001, 20(4): 258-262.
- [6] 阎允杰, 唐国翌. 利用场发射扫描电镜的低电压高性能进行材料表征[J]. 电子显微学报, 2001, 20(4): 275-278.
YAN Yun-jie, TANG Guo-yi. Materials characterization by using field emission scanning electron microscope[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2001, 20(4): 275-278.
- [7] 吴东晓, 张大同, 郭莉萍. 扫描电镜低压条件下的应用[J]. 电子显微学报, 2003, 22(6): 655-656.
WU Dong-xiao, ZHANG Da-tong, GUO Li-ping. Application of SEM in low voltage[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2003, 22(6): 655-656.
- [8] GNAUCK P, GREISER J. A new approach to materials characterization using low pressure and low voltage field emission scanning electron microscopy[J]. DVM-Bericht, 2000, 519: 89-95.
- [9] GABER A, MOSSAD ALI A, MATSUDA K, KAWABATA T, YAMAZAKI T, IKENO S. Study of the developed precipitates in Al-0.63Mg-0.37Si-0.5Cu (wt.%) alloy by using DSC and TEM techniques[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1/2): 149-155.
- [10] WEN K Y, HU W, GOTTETEIN G. Intermetallic compounds in thixoformed aluminum alloy A356[J]. Materials Science and Technology, 2003, 19(6): 762-768.
- [11] RAN Guang, ZHOU Jin-gen, WANG Qi-gui. The effect of hot isostatic pressing on microstructure and tensile properties of cast A356-T6 aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and compounds, 2006, 412(1/2): 80-86.
- [12] GUPTA A K, LLOYD D J, COURT S A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 316(1/2): 11-17.
- [13] VAN HUIS M A, CHEN J H, SLUITER M H F, ZANDBERGEN H W. Phase stability and structure features of matrix-embedded hardening precipitates in Al-Mg-Si alloys in the early stage of evolution[J]. Acta Materialia, 2007, 55(11): 2183-2199.
- [14] ZHEN L, KANG S B, KIM H W. Effect of natural aging and preaging on subsequent precipitation process of an Al-Mg-Si alloy with high excess silicon[J]. Materials Science and Technology, 1997, 13(11): 905-910.
- [15] HIRTH S M, MARSHALL G J, COURT S A, LLOYD J D. Effects of Si on the aging behavior and formability of aluminum alloys based on AA6016[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 452-456.
- [16] WANG Y, LIU Z K, CHEN L Q, WOLVERTON C. First-principles calculations of β'' - Mg_2Si/α -Al interfaces[J]. Acta Materialia, 2007, 55(17): 5934-5947.

(编辑 何学锋)