

文章编号: 1004-0609(2003)06-1483-05

Al-Si-Mg 三元合金的溶质分凝及其对凝固过程的影响^①

张瑞杰, 王晓颖, 介万奇

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 从热力学角度分析了三元合金凝固过程中的溶质分凝行为, 利用耦合热力学计算技术研究了 Al-Si-Mg 三元合金溶质分凝因数在凝固过程中的变化规律, 获得了其与固相体积分数的定量关系, 进而预测了不同条件下 Al-Si-Mg 三元合金的凝固过程和相析出规律。实验发现三元合金中溶质分凝因数在凝固过程变化巨大, 采用二元系中的参数使得对共晶种类和共晶分数的预测均与实验值有较大偏差。采用耦合热力学计算技术, 获得了分凝因数在凝固过程中的变化规律, 使预测值更好地吻合于实验结果。

关键词: 溶质分凝; 三元合金; 热力学计算; 共晶分数

中图分类号: TG 244

文献标识码: A

溶质分凝是凝固过程中的重要伴随现象, 对凝固过程中的溶质偏析及组织形成有着决定性的影响^[1]。20 世纪 50~60 年代以来对凝固过程溶质分凝现象的发现和研究的, 推动了现代凝固理论的形成和发展。在二元合金中主要是利用相图中固液相线的平衡成分, 测定液淬固液平界面处的溶质分布或者测定合金液相线斜率的方法来获得分凝因数^[2]。

但是实际生产中所广泛使用的合金, 例如合金钢、铸造铝合金、铜合金等等, 大都是多元合金。许多研究者^[3~5]直接将二元合金中的溶质分凝因数应用于多元合金, 这毫无疑问地给凝固过程的分析和计算引入很大的误差。在此, 作者从热力学计算技术入手, 详细讨论了工业中广泛应用的三元 Al-Si-Mg 合金凝固过程中溶质分凝因数的变化规律及其对凝固组织和相析出规律的影响。

1 三元合金中的溶质分凝因数

将合金系用热力学描述的方法通常被称为 CALPHAD 技术^[6, 7]。对于多元合金系中不同结构的相组成, 分别采用规则溶液模型、亚晶格模型等^[8]来描述。

根据 Redlich-Kister-Muggianu 模型, 三元系中液相和 fcc, bcc, cph 固溶体吉布斯自由能 G 可以表述为以下形式^[9]:

$$G^v - H^{\text{ser}} = G^{\text{ref}, v} + G^{\text{id}, v} + G^{\text{E, bin}, v} + G^{\text{E, ter}, v} \quad (1)$$

式中

$$G^{\text{ref}, v} = \sum_{i=1}^3 x_i [G_i^*, \text{ref}(T) - H_i^*, \text{ser}] \quad (2)$$

$$G^{\text{id}, v} = RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i \quad (3)$$

$$G^{\text{E, bin}, v} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \sum_{n=0}^m [L_{ij, n}^v (x_i - x_j)^n] \quad (4)$$

$$G^{\text{E, ter}, v} = x_1 x_2 x_3 \left[\sum_{i=1}^3 (L_i^{\text{ter}} x_i) \right] \quad (5)$$

而 H^{ser} 可以线性地表示为

$$H^{\text{ser}} = \sum_{i=1}^3 x_i H_i^*, \text{ser} \quad (6)$$

式中 G^v 是 v 相的吉布斯自由能; x_i 是组元 i 的摩尔分数; $G_i^*, \text{ref}(T)$ 是纯组元 i 在参考状态下的摩尔自由能; H_i^*, ser 是纯组元 i 在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时稳定状态的焓; $L_{ij, n}^v$ 是二元系 $i-j$ 的第 $(n+1)$ 个 Redlich-Kiste 系数; L_i^{ter} 是系统中的三元相互作用系数。

根据热力学原理, 体系在恒温恒压条件下达到平衡的一般条件为

$$\mu_i^{\text{a}} = \mu_i^{\text{b}} = \dots = \mu_i^{\text{n}} \quad (7)$$

联立式(1) ~ (7), 三元系中溶质的分凝因数

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G2000067202-1)

收稿日期: 2003-01-12; 修订日期: 2003-04-08

作者简介: 张瑞杰(1977-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 张瑞杰, 博士研究生; 电话: 029-8486065; E-mail: zh_ruijie@163.com

可以表示为

$$k_i^{\text{ter}} = k_i^{\text{bin}} \exp \left[\frac{1}{RT} \left[\frac{\partial}{\partial x_i^{\text{l}}} \left[x_i^{\text{l}} x_j^{\text{l}} \sum_{n=0}^m L_{ij, n}^{\text{l}} (x_i^{\text{l}} - x_j^{\text{l}})^n \right] + \frac{\partial}{\partial x_i^{\text{l}}} \left[x_i^{\text{l}} x_j^{\text{l}} \sum_{i=1}^3 L_{i, i}^{\text{ter}, \text{l}} x_i^{\text{l}} \right] - \frac{\partial}{\partial x_i^{\text{s}}} \left[x_i^{\text{s}} x_j^{\text{s}} \sum_{n=0}^m L_{ij, n}^{\text{s}} (x_i^{\text{s}} - x_j^{\text{s}})^n \right] - \frac{\partial}{\partial x_i^{\text{s}}} \left[x_i^{\text{s}} x_j^{\text{s}} \sum_{i=1}^3 L_{i, i}^{\text{ter}, \text{s}} x_i^{\text{s}} \right] \right] \right] \quad (8)$$

式中 x_i^{s} , x_i^{l} 分别为组元 i 的固相成分和液相成分。

由此可以看出,三元系中由于溶质相互作用的存在,使得溶质分凝因数并不等于二元系中的值。只有在极稀的溶液中,才可以用二元系中的溶质分凝因数来近似代替三元系中的值。

2 三元合金凝固过程中的溶质分凝

由于凝固过程本身的复杂性,在全面考虑其影响因素时将不可避免地引进未知参数并大量地增加计算时间^[10]。考虑到在一般工业生产中的适用性,本文作者主要在晶粒尺度上研究 Al-Si-Mg 合金凝固过程中的分凝行为,并引入了以下假定:

1) 溶质元素在固相中忽略扩散,液相溶质只靠扩散进行传输。

2) 凝固过程中界面处的固、液相成分和温度之间仍能保持热力学平衡。

3) 将晶粒看成球形,并且和外界没有物质交换。

由于晶粒尺度很小,可以假定整个晶粒内部温度保持均一,因此整个晶粒的热平衡方程可以表示为

$$T_0 = \frac{dT}{dt} - \frac{3R_s^2}{R_0^3} \frac{L}{c_p} \frac{dR_s}{dt} \quad (9)$$

式中 T_0 是凝固开始前合金的冷却速率; L 和 c_p 分别表示单位体积的凝固潜热和比热容; R_0 和 R_s 分别表示晶粒半径和等效固相球的半径。 T_0 和 R_0 可以由实验来测定。

液相中溶质的分布可以由菲克第二定律来确定:

$$\frac{\partial C_{l,i}}{\partial t} = D_j \left[\frac{\partial^2 C_{l,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{l,i}}{\partial r} \right], \quad i = \text{Si, Mg} \quad (10)$$

在晶粒边界处,满足边界条件:

$$\left. \frac{\partial C_{l,i}}{\partial r} \right|_{r=R_0} = 0 \quad (11)$$

整个晶粒内部满足质量守恒条件:

$$\int_0^{R_s} r^2 C_{s,i}(r) dr + \int_{R_s}^{R_0} r^2 C_{l,i}(r) dr = \frac{1}{3} R_0^3 C_{0,i} \quad (12)$$

式中 $C_{s,i}$, $C_{l,i}$ 分别为组元 i 的固相浓度和液相浓度。

式(12)也可用微分形式表示为

$$(C_{l,i}^* - C_{s,i}^*) \frac{dR_s}{dt} + D_j \left. \frac{\partial C_{l,i}}{\partial r} \right|_{r=R_s} = 0 \quad (13)$$

式中 $C_{l,i}^*$, $C_{s,i}^*$ 分别为在凝固界面处组元 i 在固相和液相中的浓度。

在固液界面处保持局域平衡,因此满足:

$$T = T_l(C_{l,i}^*) \quad (14)$$

联立方程(9)~(14),便可以获得凝固过程中溶质分凝和固液相的成分变化规律。计算过程中采用定步长隐式有限差分网格,联立式(10)、(11)、(13)确定出液相及界面处成分分布,由式(9)、(14)确定出对应于该步长的凝固时间。式(13)、(14)中固液相的界面成分及晶粒温度用 Thermo-Calc^[11] 及 TQ 用户界面来确定。

计算过程中采用的 Al-Si-Mg 合金的物性参数及凝固条件如表 1 所示。

表 1 计算过程中采用的参数^[10]

Table 1 Values used for solidification calculation

$D_{\text{Si}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Mg}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$L / (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})$
2.5×10^{-8}	9.7×10^{-9}	9.0×10^8
$c_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$T_0 / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	R_0 / m
2.5×10^6	27	3.0×10^{-3}

图 1 所示为合金 A(Al-1.94Si-0.63Mg)、B(Al-0.36Si-0.64Mg)、C(Al-0.55Si-1.85Mg) 溶质分凝因数与固相体积分数的关系。可以看出:溶质的分凝因数随凝固过程的进行不再保持恒定,并且变化幅度很大。由相图可以计算出二元合金中 Si 和 Mg 的分凝因数分别为 0.12 和 0.35。而在合金 A、B、C 中, Si 和 Mg 的分凝因数与二元系的最大偏差分别为 14% 和 12%。即使在同一合金中,溶质分凝因数变化幅度仍然很大。

多元合金中由于溶质间相互作用,使得某一组元的自由能必定受到其他组元的影响,并且随着其他组元含量的增加而增大。随凝固过程的进行,溶质分凝使得液相中组元含量不断升高。尤其在凝固中后期,溶质组元在末端区大量富集,这就使得溶质间的相互作用也随着凝固的进行而更加显著。因此,各元素的分凝系数也必将随着凝固的进行而显著变化。此时如不考虑溶质间相互作用而将二元合金中的分凝因数直接应用于多元系,无疑会给计算

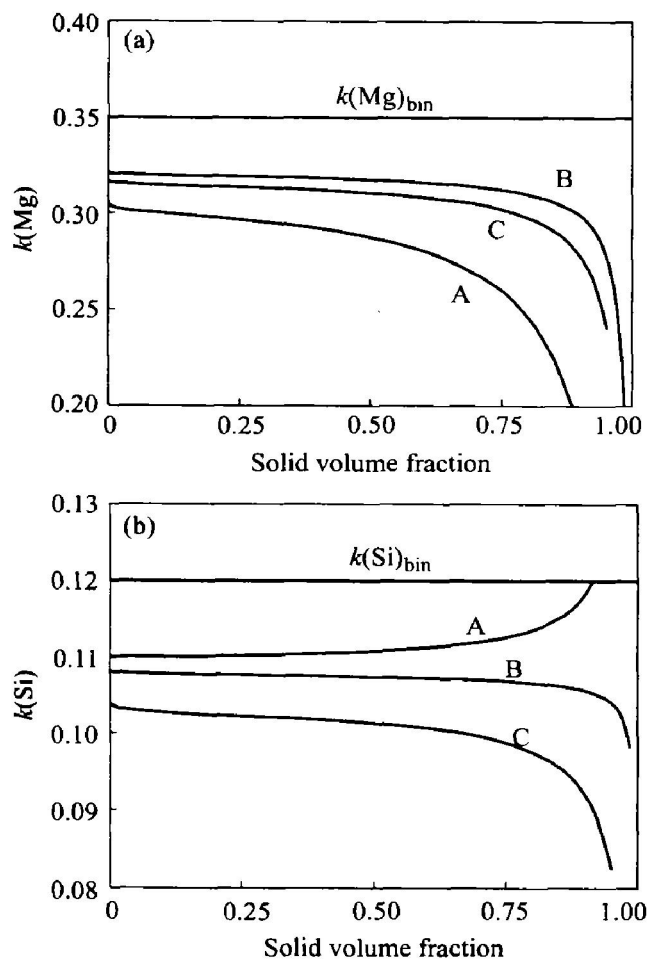


图 1 Al-Sr-Mg 合金溶质分凝因数与凝固过程的关系

Fig. 1 Partition coefficients as function of solid volume fraction
(a) —Mg; (b) —Si

和分析结果引入很大的误差。

3 溶质分凝因数对合金凝固过程的影响

多元合金在等温下的两相平衡仍有多余的自由度。由于不同凝固条件下溶质传输情况并不相同, 同一温度下凝固界面处固液相仍可以有不同取值, 使得溶质分凝行为在多元系中更加复杂。溶质分凝行为的不同, 将直接影响凝固过程的溶质分布情况, 进而影响到次生相的形核与析出。在本文所述模型中, 采用二元合金分凝因数、耦合 CALPHAD 技术以及在 Scheil 凝固条件下耦合 CALPHAD 技术所计算出的凝固路径如图 2 所示。

文献[12]中指出: 合金 A 凝固过程为 $L \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} + \text{Si} \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$; 合金 B、C 如不考虑杂质 Fe 元素的影响,

其凝固过程为 $L \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} + \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow L_1 + \text{fcc-Al} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$ 。

由图 1 和图 2 可以看出, A、B、C 合金由于凝固过程中溶质传输和分凝行为的差别, 凝固路径已显示出很大的不同。即使同一合金在不同的传输条件下, 凝固过程与分凝行为也按照截然不同的路径进行, 即凝固过程中界面处的液相成分的变化规律不尽相同, 而与之相平衡的固相成分的变化规律也必然不同, 这势必会影响到晶粒内部溶质的偏析。凝固路径在不同的位置与共晶反应线相交, 说明液相在发生共晶反应时的成分不同, 这将造成次生相在成分和种类上的不同。合金 A、C 中相析出顺序的模拟结果与实验结果基本吻合。但采用二元系中的溶质分凝因数预测合金 B 凝固过程中次生相应为 Si, 显然与实验结果不符。

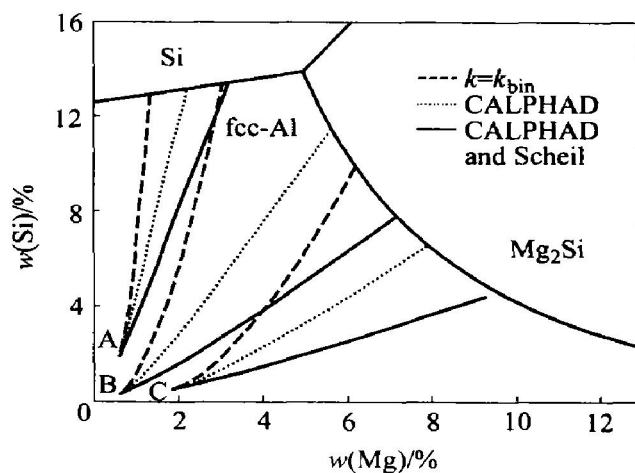


图 2 Al-Sr-Mg 合金的凝固路径

Fig. 2 Solidification paths of Al-Sr-Mg alloys

Al-Sr-Mg 在 Al-Si 合金的基础上, 主要因组织中 Mg_2Si 相的时效作用而使抗拉和屈服强度大幅提高。在后续合金固溶处理过程中 Mg_2Si 相溶于基体中, 通过时效形成细小、弥散分布的 Mg_2Si , 进行弥散强化。但是如果共晶 Mg_2Si 相过多, 固溶处理已不能使 Mg 全部溶入基体, 残留较粗大的 Mg_2Si 脆性相将不起强化作用, 反而使塑性下降。因此, 定量控制凝固过程中共晶组织的数量将会更加精确的控制热处理过程以及更大幅度地提高材料的力学性能。

按照所述的凝固模型, 采用不同的溶质分凝系数, 计算出液相成分和固相体积分数的关系, 判断出液相在达到共晶析出成分时的固相体积分数, 便可以定量确定出凝固过程中的共晶分数。图 3 所示为用 CALPHAD 技术与溶质分凝因数保持恒定所获得的共晶分数与实验结果的对比, 其具体凝固条

件如表 1 所示。

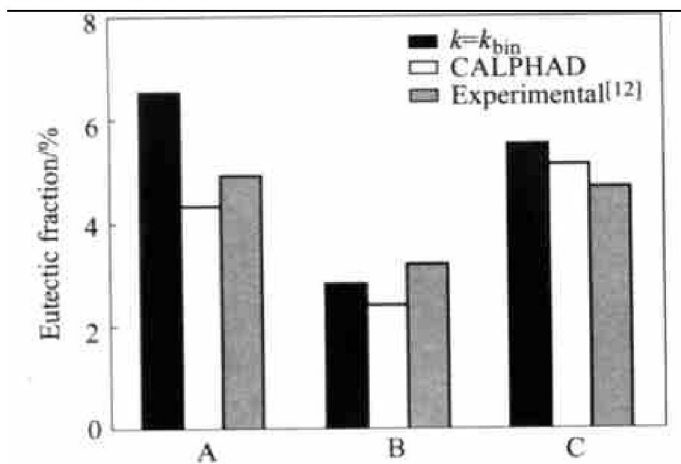


图 3 不同合金中的共晶分数

Fig. 3 Variation of eutectic fraction in different alloys

由图 3 中可以看出,在析出次序的预测结果与实验情况吻合的条件下,将二元系中的溶质分凝因数用于三元合金,计算所得的共晶分数在很大范围内与实验结果偏差都比较大。B 合金中由于采用二元系的分凝因数所预测的相析出次序已与实验情况不符,共晶的种类已不相同。

由此可知,耦合热力学计算技术能更加精确地模拟和分析凝固过程。通过改变凝固过程中的传输条件,如引入不同程度的对流,使凝固过程按照不同的路径进行,可以比较精确地控制晶粒内部溶质的偏析以及共晶组织的析出。

4 结论

1) 分析了三元合金凝固过程中的溶质分凝行为,耦合热力学计算技术获得了 Al-Si-Mg 三元合金凝固过程中溶质分凝因数与固相体积分数的关系;分凝因数随固相体积分数的增加而显著变化,且远偏离其二元系中的数值。

2) 定量预测了不同凝固条件下 Al-Si-Mg 合金的凝固路径及共晶分数,采用二元分凝因数使得对共晶种类和共晶分数的预测均与实验结果偏差较大。结合热力学计算技术,本研究中的微观凝固模型能够使预测值更好地吻合于实验值。

REFERENCES

[1] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械

工业出版社, 1998. 10.

ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. The Technique of Solidification [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998. 10.

[2] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 5.

HU Han-qi. Solidification Theory of Metals [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991. 5.

[3] Nastac L, Stefanescu D M. An analytical model for solute redistribution during solidification of planar, columnar, or equiaxed morphology[J]. Metall Trans A, 1993, 24A: 2107-2118.

[4] Rappaz M, David S A, Vitek J M, et al. Analysis of solidification microstructures in Fe-Ni-Cr single crystal welds[J]. Metall Trans A, 1990, 21A: 1767-1782.

[5] Rios C T, Caram R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in an Al-Si-Cu alloy[J]. J Crystal Growth, 1997, 174: 65-69.

[6] Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD (Calculation of phase diagrams): a Comprehensive Guide[M]. Oxford: Pergamon Press, 1998. 91-26.

[7] Ansara I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams[J]. International Metals Reviews, 1979, 24: 20-51.

[8] Hillert M. The compound energy formalism[J]. J Alloys and Compounds, 2001, 320: 161-176.

[9] Buhler T, Fries S G. A thermodynamic assessment of the Al-Cu-Mg ternary system[J]. J Phase Equilibria, 1998, 19(4): 317-333.

[10] Rappaz M, Boettinger W J. On dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients[J]. Acta Mater, 1999, 47(11): 3205-3219.

[11] Andersson J O, Thomas H. Thermo-calc & DICTRA, computational tools for materials science [J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 273-312.

[12] 吴 铮, 孙 斐, 孙强金, 等. Al-Mg-Si 合金的凝固过程[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 688-692.

WU Qiang, SUN Fei, SUN Qiang-jin, et al. Solidification process of Al-Mg-Si alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5): 688-692.

Solute partition behavior and its influences on solidification process of Al-Si-Mg alloys

ZHANG Ruijie, WANG Xiaoying, JIE Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Variation of solute partition coefficient was studied in dendritic solidification process of Al-Si-Mg alloys. The calculations were coupled with CALPHAD technology. It is found that the partition coefficient changes greatly during solidification process, which is very important to the microsegregation and the precipitation of various phases. The solidification path and eutectic fractions were obtained by employing the binary partition coefficient and CALPHAD technology separately. The results show that great errors exist under assuming the partition coefficient as a const due to the interaction between solutes. Coupled CALPHAD technology with microscale solidification model used in this paper, the predicted solidification processes of Al-Si-Mg alloys agree well with the experimental results.

Key words: solute partition; multicomponent alloy; CALPHAD; eutectic fraction

(编辑 李向群)