文章编号: 1004-0609(2009)09-1570-05

超高压力对 ZA27 合金晶体结构及微观组织的影响

李荣德, 曹修生, 曲迎东, 谢 尧, 李润霞, 田 畅

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110178)

摘 要: 采用高机械压力方法制备 ZA27 合金试样,通过 X 射线和金相分析手段研究晶体结构与组织变化。结果 表明:随着压力的增加,晶面间距和晶格常数都逐渐减小,当压力达到 5 GPa 时,富铝 α 相在(200)与(220)晶面 处,晶面间距较常压力时的分别减小 1.07%和 1.15%;在常压至 3 GPa 范围内,晶粒由粗大的树枝晶→细小的树 枝晶→粒状、椭球状枝晶转变的趋势,通过压力对合金凝固溶质扩散系数的影响结合 Scherrer 公式计算分析其组 织变化原因,得出在一定的压力范围内,随着压力的增大,晶粒尺寸逐渐变小,这一结论与实验结果相符。 关键词:超高压; ZA27 合金;晶体结构;晶粒组织

中图分类号: TG 249 文献标识码: A

Effect of super high pressure on crystal structure and microstructure of ZA27 alloy

LI Rong-de, CAO Xiu-sheng, QU Ying-dong, XIE Yao, LI Run-xia, TIAN Chang

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China)

Abstract: ZA27 alloy was produced under super high pressure. The remarkable changes of crystal structure and microstructure were analyzed by XRD and metallography microscopy. The results show that the interplanar crystal spacing and lattice index of Al-rich α phase reduce gradually with increasing pressure. When the pressure reaches from common pressure to 5 GPa, Al-rich α phase lies on the (200) and (220) crystal faces, the interplanar crystal spacing are reduced by 1.07% and 1.15%. From common pressure to 3 GPa, the microstructure of ZA27 alloy changes from thick dendrites to fine dendrites, and finally to granular. According to the effect of solute diffusion coefficient under super high pressure and the calculation of Scherrer formula, it can be seen that the crystal organization is fine within the bounds of certain pressure. This conclusion is consistent with the experiment results.

Key words: super-high pressure; ZA27 alloy; crystal structure; grain organization

锌铝合金结晶温度范围宽,凝固过程复杂,常压 铸造条件容易出现偏析严重、缩松和缩孔等缺陷,限 制了其使用的范围,故锌铝合金适合在高压下^[1-4]凝 固。目前,一般采用金属型铸造和挤压铸造制备工艺 制备锌铝合金铸件,作用于锌铝合金上的压力范围仅 为几十至几百兆帕^[5-6],此压力范围尚不足引起锌铝合 金凝固组织奇异性变化。随着超高压技术的发展,在 金属凝固领域引入超高压力技术可使合金凝固组织发 生显著改变^[7-9]。目前该领域的研究刚刚处于起步阶段。锌铝合金在超高压作用下的研究报道不多。近些年,尽管有些研究者针对锌铝合金在超高压作用下的组织和性能进行了探讨^[10-11],但尚未涉及微观晶粒结构的变化。本文作者对超高压力下 ZA27 合金的晶体结构和显微组织进行研究,从而掌握超高机械压力作用下锌铝合金晶体结构与常压条件下不同的特点以及超高压作用下 ZA27 合金的微观组织变化规律。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50874075); 教育部博士科学点专项科研基金资助项目(20070142002)

收稿日期: 2008-11-24; 修订日期: 2009-06-20

通信作者: 李荣德, 教授, 博士; 电话: 024-25496688; E-mail: caoxiu1982@163.com

1 实验

试样原材料采用 1 号锌、0 号铝、纯镁锭、Al-Cu 中间合金。熔炼是在 6 kW 电阻炉中进行。加热到 660~680 ℃,利用部分 Zn 调节原料温度至 620 ℃, 经变质、精炼和扒渣后于 550~600 ℃浇注成金属型试 棒。铸型为金属型,浇注前预热到 150~200 ℃。ZA27 合金试样实际成分为 Al 27.1%,Cu 0.6%,Mg 0.02%, 其余为锌(质量分数)。尺寸为 d34 mm×142 mm,用 线切割成 d6 mm×6 mm 的小圆柱试样。高压试验在 CS-1B 型高压六面顶压机上进行^[12]。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 到指定压力后,将温度加热到合金熔化温度,保温保 压 5 min 后停止加热,待试样冷却到室温,卸压,取 出试样。最后采用 S-3400N 型扫描电子显微镜对试样 的组织形貌进行分析。在 RigakuD/max-3C 型 X 射线 衍射仪上进行试样的相结构分析。

2 结果与分析

2.1 压力对合金晶面间距变化的影响

图 1 所示为富铝 α 相(200)和(220)晶面衍射峰。结 合图 1 可以看出,在常压以及 2、3 和 5 GPa 压力下, 锌铝合金试样的衍射曲线上布拉格角对应的曲线峰随 着压力的增大逐步向高角度方向偏移,且同一物相的 高角衍射峰的偏离比低角衍射峰的偏离大,查 PDF 卡 片有关参数结合布拉格方程计算常压富铝α相的(200) 晶面和(220)晶面下的具体晶面间距数值,从而讨论不 同压力下的试样的晶面间距的变化规律,以说明 XRD 曲线峰值偏离原因。同时,也能说明同一物相的高角 衍射峰的偏离比低角衍射峰的偏离大的这个规律事 实。用快速傅立叶变换滤波^[13-14] 对 α(Al)相(200)、(220) 晶面衍射曲线进行平滑取点,测量 2θ 角结果列于表 1。 根据布拉格方程:

$$2d\sin\theta = k\lambda \tag{1}$$

计算可得常压以及 2、3 和 5 GPa 压力状态下富铝 α 相(200)和(220)晶面两个位置处对应的晶面间距变 化,计算结果如表 2 所列。从表 2 中计算数值可以看 出,随着压力的升高,富铝α相在(200)和(220)晶面两 个位置的晶面间距分别由常压下的 2.024 00 Å 减小到 2.002 34 Å 和由 1.431 00 Å 减小到 1.414 50 Å。超高压 (5 GPa)较常压下这两个晶面间距减小的比率分别为 1.07%和 1.15%。从以上计算结果可以看出,(220)晶 面对应的高角度衍射比(200)晶面对应的低角度衍射 晶面间距减小的比率大。从而可以得出,在一定的压 力范围内,随着压力的升高,衍射峰向左偏移,高角 度衍射比低角度衍射偏离严重。



图 1 富铝 α 相(200)(a)和(220)(b)晶面的衍射峰 **Fig.1** (200)(a) and (220)(b) crystal plane diffraction peaks of Al-rich α phase

表1	测量的 α(Al)相(200)和(220)晶面的 2θ角									
Table	1	Angle	tested	for	(200)	and	(220)	crystal	planes	of
Al-ricl	hα	phase								

n/GDa	$ heta/(\degree)$			
<i>p</i> /OFa	Crystal face of (200)	Crystal face of (220)		
Common pressure	65.208	44.805		
2	65.259	44.939		
3	65.428	44.990		
5	66.016	45.294		

表 2	不同压力下富铝	α相(200)和(220)晶面的晶面间距
-----	---------	-----------	-------------

Table 2 Space of (200) and (220) crystal planes of Al-rich α phase under different pressure

n/GDa	Space/Å			
p/GFa	Crystal face of(200)	Crystal face of(220)		
Common pressure	2.024 00	1.431 00		
2	2.018 06	1.430 24		
3	2.015 42	1.426 27		
5	2.002 34	1.414 50		

2.2 压力对合金晶格指数变化影响

富铝 α 相的晶体结构为面心立方结构,属于立方 晶系范畴,可利用以下公式:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
 (2)

求出富铝 α 相的晶格指数。计算求得常压以及 2、3 和 5 GPa 下的晶格指数,其结果列于表 3。从表 3 中 可以看出,在不同压力下的富铝 α 相的(200)和(220) 晶面晶格指数分别由常压下的 4.048 Å 减少到 5 GPa 时的 4.004 68 Å 以及由常压下的 4.046 87 Å 减少到 5 GPa 时的 4.000 21 Å,变化较为明显。

表3 富铝α相的晶格指数

Table 3Lattice index of Al-rich α phase

n/GDa	Lattice index/Å			
p/GFa	Crystal face of (200)	Crystal face of (220)		
Common pressure	4.048 00	4.046 87		
2	4.036 12	4.044 72		
3	4.030 84	4.033 49		
5	4.004 68	4.000 21		

2.3 不同压力下溶质扩散对晶粒细化影响

图 2 所示为 ZA27 合金凝固组织在不同压力下的 形貌。从图 2 中可以看出,枝晶生长呈各向异性,逐 渐细化。随着压力的变大,枝晶形态经历了由粗大的 树枝晶→细小的树枝晶→粒状、椭球状枝晶转变。图 2(d)中的枝晶组织出现了少量的粒状、椭球状颗粒。 在高机械压力作用下影响合金微观组织的因素很多, 本文作者将试图从溶质扩散的角度去分析。溶质扩散 在合金凝固过程中占据着重要的角色^[15],对合金整个 凝固过程都产生了重要的影响。高压凝固由于熔体粘 度增大,对溶质在液相中的扩散产生很大影响,压力 与溶质扩散系数关系可用下式表示:

$$D = RT\delta^{-1}\eta^{-1} = RT\delta^{-1}\eta_0^{-1}\exp[-(pV_0/(RT))]$$
(3)

式中: R 为摩尔气体常数, R = 8.314 J/(K·mol); T 为 熔体温度; δ 为原子自由行程长度; η 为熔体的粘度; η_0 为大气压力下且温度相同时熔体的粘度; V_0 为液相 的原始摩尔体积。本试验采用的压力为 GPa级的高压, 故式(3)可以简化为

$$D_{\rm p} / D_0 = \exp[-(pV_0 / (RT))]$$
(4)

由式(4)可以看出,溶质扩散系数随着压力的增 加呈指数衰减,本文作者粗略估计 V₀值 1.823×10⁻⁵ m³/mol, 根据式(4)可以计算出 ZA27 合金在 5 GPa、 1 079 K 时的溶质扩散系数与常压的比值为 D_p/D₀= 6.724×10⁻⁴ m³/mol。由此可见,在 5 GPa 高压下,合 金的溶质扩散系数降低了4个数量级,高压下溶质扩 散比常压下困难的多,几乎不会产生较大的对流。由 于高压下产生的溶质扩散比较困难,所以不会出现长 程扩散,这样就容易形成溶质富集层,增加成分过冷, 在实际高机械压力作用凝固条件下的 D_p/D₀ 的比值还 要比计算值低出许多,因为文中计算的数值是在纯液 态情况下的溶质扩散现象,在凝固过程中,枝晶间的 压力传递必定比纯液态的还要困难。在高机械压力作 用下,合金凝固溶质扩散程度减弱所以易形成溶质富 集层,极大程度的增加了成分过冷,晶体生长方式由 外生生长向内生生长的趋势变大,在晶体内部具有异 质形核质点的存在所以极大增加形核率。所以压力对 凝固合金扩散系数的影响将对组织细化、枝晶形貌的 改变起到了重要的作用^[16]。此外,从X射线衍射图谱 也可以分析压力对其晶粒尺寸变化的影响,在衍射曲 线上衍射峰的半高宽(半峰宽)越大其晶粒度越小。可 以由X射线衍射区中半高宽β表现构成物质的晶粒大 小,峰宽化与晶粒的大小密切相关。使用 Scherrer 公 式:

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{5}$$

式中: *D_{hkl}* 为垂直于(*hkl*)晶面的微晶尺寸; λ 为入射 X 射线波长; β 为由于微晶细化而造成的衍射峰半高宽; θ 为布拉格角。本研究中测出的晶面衍射峰的半高宽 具体数值列于表 4。从测量结果可以看出,在衍射曲 线上,(200)和(220)晶面衍射峰的半高宽都是随着压力



图 2 ZA27 合金凝固组织在不同压力下的形貌

Fig.2 Morphologies of ZA27 alloy solidified under different pressures: (a) Common pressure; (b) 1 GPa; (c) 2 GPa; (d) 3 GPa

表 4	(200)利	印(220)	晶面征	衍射峰	的半	高宽
-----	--------	--------	-----	-----	----	----

Table 4Half width of diffraction peaks of (200) and (220)crystal planes

n/GPa	Half width/(Å)			
p/OI a	Crystal face of (200)	Crystal face of (220)		
Common pressure	0.257 1	0.347 7		
2	0.434 2	0.715 7		
3	0.499 4	0.736 1		
5	0.502 6	1.329 9		

的增大而增加。根据 Scherrer 公式可知,垂直于(220) 和(200)晶面的微晶尺寸逐渐减小,同样可以说明在压力作用下 ZA27 合金内部的组织细化。

3 结论

1) 随着压力的升高,ZA27 合金 XRD 曲线衍射峰 向高角度偏移,高角度衍射峰比低角度衍射峰偏离严 重。

2) 不同压力下的富铝 α 相在同一晶面处的晶格 指数随着压力的增大而减小;但在相同压力下的不同 晶面处的晶格指数却变化不大。

3) 在常压至超高压 5 GPa 的范围内, 富铝 α 相的 (200)和(220)晶面间距及晶格常数都是随着压力的增加逐渐减小。

4) 从溶质扩散角度以及 Scherrer 公式计算晶面衍 射峰的半宽高的方法分析了高机械压力作用下合金组 织细化过程。

REFERENCES

- [1] BARKALOV O I, BELASH I, DEGTTAREVA V F, PONYATOVSKI E G. Crystalline and amorphous states of Al-Ge alloys after application of high pressures[J]. J Soviet Physics Solid State, 1987, 29(7): 1138–1140.
- [2] HU Z Q, DING B Z, ZHANG H F. Formation of not-equilibrium alloys by high pressure melt quenching[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 75(2): 41–48.
- [3] SUN J, WANG H T, HE J L. An investigations of optical properties of the high-pressure of ZnO[J]. Phys Rev B, 2005, 71(11): 125–132.
- [4] YU X F, ZHANG G Z, WANG X Y. Non equilibrium microstructure of hyper eutectic Al-Si alloy solidified under super high pressure[J]. J Mater Sci, 1999, 34(1): 4149–4152.
- [5] 韩延峰,刘相法,杨志强,边秀房. 压力铸造对 Al-Si-Cu 合金 组织的影响[J].铸造,2001,50(4):183-186.

HAN Yan-wei, LIU Xiang-fa, YANG Zhi-qiang, BIAN Xiu-fang. Effect of press casting on the microstructure of Al-Si-Cu alloy[J]. China Foundry, 2001, 50(4): 183–186.

- [6] 曲迎东,李荣德,袁晓光,李晨曦,向青春.高压作用下合金 凝固的研究进展[J]. 铸造,2005,54(6):539-541.
 QU Ying-dong, LI Rong-de, YUAN Xiao-guang, LI Chen-xi, XIANG Qing-chun. New advance of alloy solidification process under high pressure[J]. China Foundry, 2005, 54(6): 539-541.
- [7] 张国志, 于溪凤, 王向阳, 贾光霖, 高允彦, 郝兆印. 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, JIA

Guang-lin, GAO Yun-yan, HAO Zhao-yin. Non-equilibrium microstructures of Al-Si alloy solidified at super high pressure[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(3): 285–288.

- [8] 王海燕, 刘日平, 马明臻. FeSi₂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. Solidified of FeSi₂ alloy under high pressure[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(7): 2378-2383.
- [9] 于溪凤,张国志,肖汉杰,潘爱胜,贾光霖,高允彦.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(1): 141-144.

YU Xi-feng, ZHANG Guo-zhi, XIAO Han-Jie, PAN Ai-sheng, JIA Guang-lin, GAO Yun-yan. Microstructure changes and growth mechanism of hypoeutectic Al-Si alloy solidified at high pressure[J]. Chinese Journal of Material Research, 2000, 14(1): 141–144.

[10] 李荣德,黄忠平,白彦华,于海鹏.高压凝固 ZA43 合金的非
 平衡组织[J].特种铸造及有色合金,2003,32(6):16-17.
 LI Rong-de, HUANG Zhong-ping, BAI Yan-hua, YU Hai-peng.

Non-equilibrium solidified microstructure of ZA43 alloy under super-high pressure[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2003, 32(6): 16–17.

[11] 李荣德,黄忠平,白彦华,张庆生,张海峰.超高压力对 ZA27 合金非平衡凝固组织和性能的影响[J]. 铸造, 2003, 52(2): 92-94.

LI Rong-de, HUANG Zhong-ping, BAI Yan-hua, ZHANG Qing-sheng, ZHANG Hai-feng. Effect of super-high pressure on the non-equilibrium solidified microstructure and mechanical properties of ZA27 alloy[J]. China Foundry, 2003, 52(2): 92–94.

- [12] 赵海丽,徐 瑞,李 杰,孙淑华,刘日平.高压下 Al-Ge 合金的凝固组织[J].金属热处理,2005,30(1):28-30.
 ZHAO Hai-li, XU Rui, LI Jie, SUN Shu-hua, LIU Ri-ping.
 Solidified microstructures of Al-Ge alloy under high pressure[J].
 Heat Treatment of Metals, 2005, 30(1): 28-30.
- [13] CANNON J F. Behavior of the elements at high pressures[J]. J Phys Chem Ref Data, 1974, 23(3): 795–798.
- [14] ZHANG F X, WANG W K. Crystal structure of germanium quenched form the melt under high pressure[J]. J Phys, 1995, 52(1): 3113–3118.
- [15] LIU R P, VOLKMANN T, HERLACH D. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation[J]. Acta Mater, 2001, 49(1): 439–444.
- [16] 王振铃,王宏伟,魏尊杰,曹 磊. Al-9.6%Mg 合金高压凝固 组织及稳定性[J].中国有色金属学报,2007,17(3):384-389.
 WANG Zhen-ling, WANG Hong-wei, WEI Zun-jie, CAO Lei.
 High pressure solidification microstructure and stability of Al-9.6%Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(3): 384-389.

(编辑 李艳红)