

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0688- 05

Al-Mg-Si 合金的凝固过程^①

吴 锵¹, 孙 斐¹, 孙强金¹, 姜石峰²

(1. 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094; 2. 韩国机械研究院 材料工程部, 韩国)

[摘 要] 研究了 Al-Mg-Si 合金的凝固过程, 用不同方法测量了合金成分与冷却速度对该合金系铸态组织的影响。通过形态分析确定了 Al-Mg-Si 合金的凝固顺序, 用 EPMA 测定了非平衡过程的溶质分布, 并发现 FeSiAl₄₋₅ 相成分在高冷速时为 FeSiAl₅, 而在低冷速时为 FeSiAl₄。晶界附近发现了无溶质带(NSZ), 并从固态扩散和凝固溶质再分配两个方面分析了 NSZ 的形成原因。

[关键词] 铝合金; 铸态组织; 溶质分布; 无溶质带

[中图分类号] TG113.1

[文献标识码] A

环境问题要求汽车有害气体排放进一步减少。作为减少尾气排放的有效方法, 车体轻量化日益受到重视。铝合金由于密度低, 强度高, 延性高, 耐腐蚀、可焊性好及易于表面处理而成为汽车蒙皮倍受关注的替代材料。

在已经进行的铝合金蒙皮材料研究中, 绝大部分是关于合金成分与热处理工艺对力学性能的影响^[1~6]。也有些着眼于这类合金的凝固行为, 研究铜和锰含量对 5000 系列的 Al-7.5% Mg 合金铸态组织的影响^[7, 8]。其它工作则侧重于时效过程中的结构分析^[9], 合金成分及冷却速度对 Al-Mg-Si 合金凝固过程的影响尚未进行系统研究。

由于 Al-Mg-Si 合金中 Si 与 Mg 存在强烈的相互作用并生成稳定的化合物 Mg₂Si, Al-Mg-Si 合金的凝固行为与 5000 系列铝合金有较大差别, 因此本文研究成分及冷却速度对 Al-Mg-Si 合金非平衡凝固过程的影响。

1 实验方法

使用的 3 种合金成分见表 1, 它们的设计根据 Mg/Si 比, 其中合金 A, B 和 C 分别为 Si 过剩、平衡及 Mg 过剩。这些合金均由高纯 Al, Mg 和 Si 原料(99.99%) 在电炉中熔炼而成, 熔炼后期用氩气进行旋转气体精炼。熔合金在 750 °C 注入铁模, 并在 530 °C 均匀化 20h。合金化学成分用光谱分析。

实验用试样从均匀化后的铸锭上截取, 将试样

表 1 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (mass fraction, %)

Alloy	Mg	Si	Fe	Excess	Al
A	0.63	1.94	0.1	1.58(Si)	Balanced
B	0.64	0.36	0.1	Balanced	Balanced
C	1.85	0.55	0.1	0.90(Mg)	Balanced

在石墨坩埚中加热到 750 °C 使其熔化。通过控制铸模温度, 获得不同的冷却速度, 即 3, 27, 700 和 2800 °C/min, 最慢的冷却速度通过随炉冷却获得。

试样凝固后研磨并抛光, 进行金相观察和电子探针分析。金相腐蚀用 3% HF 试剂。用 JAX-8600 电子探针 X 射线微区分析仪(简称 EPMA) 确定成分分布, 用 LECO-2001 图象分析仪测定共晶分数。在金相照片上测定晶粒尺寸。

2 实验结果

当冷却速度为 700 °C/min 时, 合金成分对 Al-Mg-Si 合金铸态组织的影响如图 1 所示。

冷却速度对 Al-Mg-Si 合金铸态组织的影响如图 2 所示。根据 EPMA 定量分析结果(图 3), Al-Mg-Si 合金铸态组织中共晶分数随冷却速度增加而明显增加。

在 Al-Mg-Si 合金中, 铸态组织中存在 α -Al 相、Mg₂Si 相、Si 相和含 Fe 相。图 4 中黑色、灰色及条状相分别为 Mg₂Si, Si 和含 Fe 相。

① [基金项目] 韩国科学技术委员会资助项目(KIST)

[收稿日期] 1999- 11- 16; [修订日期] 2000- 02- 07

[作者简介] 吴 锵(1961-), 男, 副研究员, 博士。

Mg₂Si 与含 Fe 相在这 3 种合金中都能发现, 而 Si 相仅仅存在于合金 A 中。在合金 B 和 C 中, Fe,

Si 和 Al 结合形成 Fe_xSi_yAl_z 相, 同时还能发现少量多相共晶。根据 EPMA 分析结果 (表 2),

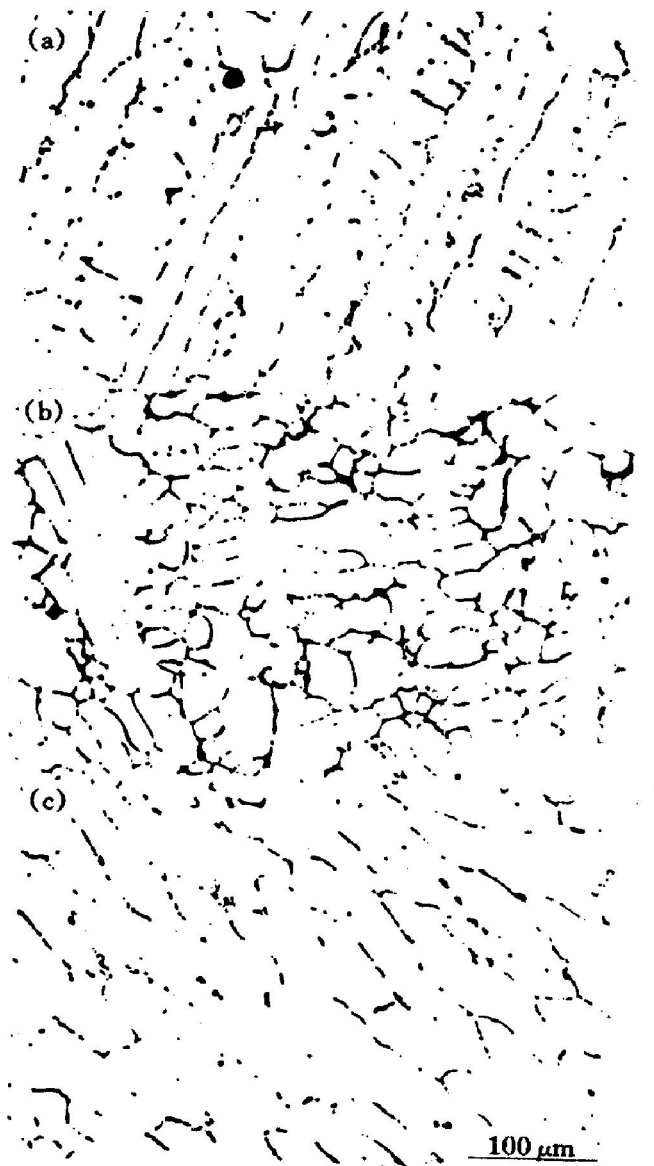


图 1 6000 系列铝合金铸态组织

Fig. 1 As-cast microstructure of 6000 series aluminum alloys (700 °C/min)

(a) —Alloy A; (b) —Alloy C; (c) —Alloy B

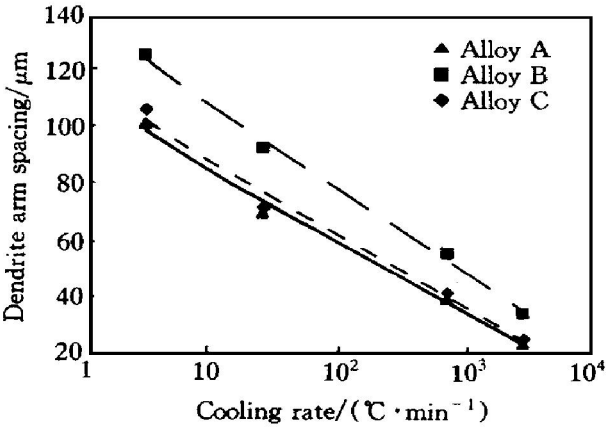


图 2 枝晶臂间距随冷却速度的变化

Fig. 2 Variation of dendrite arm spacing with cooling rate

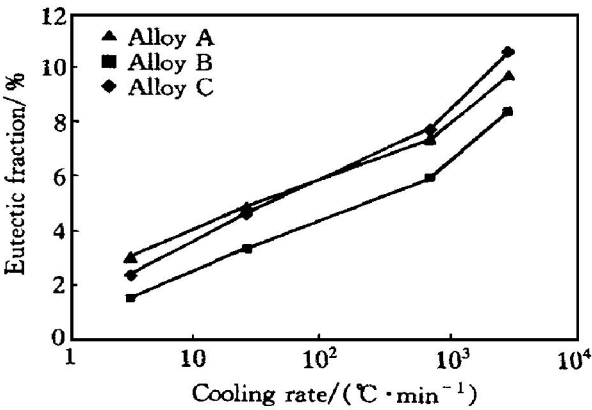


图 3 共晶分数随冷却速度的变化

Fig. 3 Variation of eutectic fraction with cooling rate

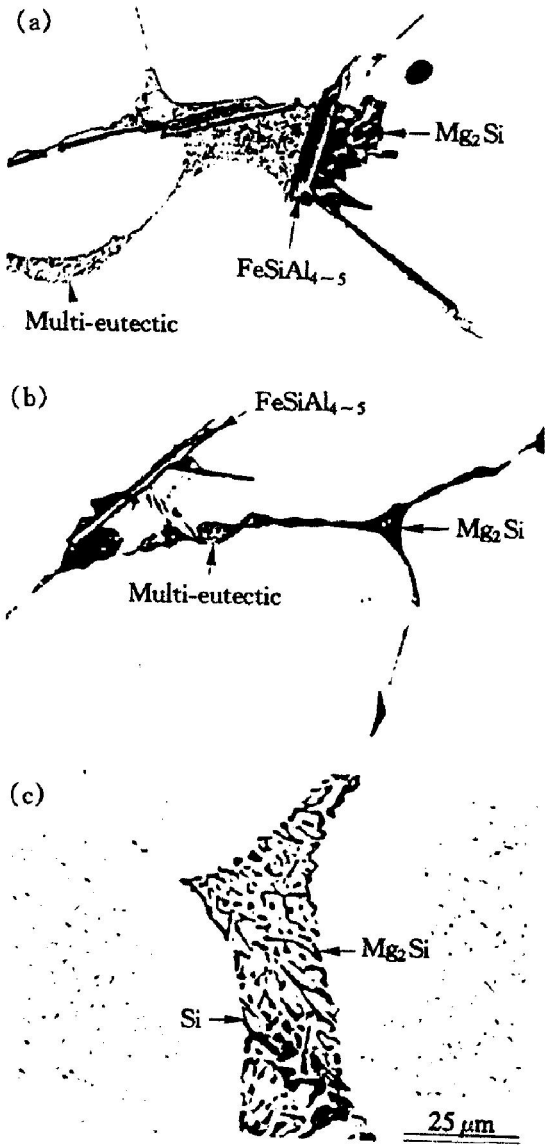


图 4 3 °C/min 冷却时出现的各种相

Fig. 4 Various phases occurring at 3 °C/min in (a) alloy A, (b) alloy B and (c) alloy C

表 2 含 Fe 相中的化学成分

Table 2 Chemical composition of Fe-containing phases (mole fraction, %)

Alloy	Cooling rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)											
	3			27			700			2 800		
	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si
A	66.1	16.1	17.8	66.2	16.5	17.3	71.9	13.5	14.6	70.5	14.8	14.7
B	65.7	16.4	17.9	64.8	17.5	17.7	70.9	12.8	16.4	72.3	13.1	14.6
C	64.5	16.8	18.7	66.0	18.1	15.9	71.6	13.0	15.4	69.7	15.8	14.5

$\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ 可以写成 $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ 。当冷却速度较低时, $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ 中 Al 含量也降低, 因此 $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ 接近 FeSiAl_4 。当冷却速度高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, 该相变为 FeSiAl_5 。

Mg_2Si 相的成分也会变化。由于 Mg_2Si 尺寸较小, 基体(αAl) 的成分会反映到成分分析结果中, 因此成分的绝对值意义不大。但是, 由于基体主要由 Al 组成, 因此 Mg/Si 比值能够给出关于 Mg_2Si 相成分的有用信息。从表 3 可以看出, Mg_2Si 相中 Mg 与 Si 的摩尔比在绝大多数情况下小于 2。随着合金成分中 Mg/Si 比值增加, Mg_2Si 相内部的 Mg 与 Si 的摩尔比也会增加。对于合金 C, Mg_2Si 相中 Mg 与 Si 的摩尔比增加到 2。冷却速度对 Mg_2Si 相中 Mg 与 Si 的摩尔比影响不大。

表 3 Mg_2Si 相中的 Mg/Si 摩尔比

Table 3 Mg/Si molar ratio of Mg_2Si phase

Alloy	Cool rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)			
	3	27	700	2 800
A	1.72	1.69	1.68	1.64
B	1.87	1.85	1.79	1.80
C	2.02	1.97	1.95	1.94

由于非平衡凝固, 基体中存在严重溶质偏析, 导致基体中溶质分布很复杂。根据凝固理论, 基体

中的溶质应当从晶界向晶粒内部连续分布, 但在合金 A, B 和 C 的凝固组织中, 发现了类似于‘light effect’^[10] 的现象。由于晶界附近的基体中不存在溶质(见图 5 和图 6), 这种现象称为无溶质带(简称为 NSZ)。图 5 和图 6 表示不同冷却速度下基体成分的变化。可以看出, Mg 与 Si 含量在距离晶界较近时突然降为零, 这说明存在着一个既没有 Mg 也没有 Si 的区域, 而且这个区域的宽度随冷却速度增加而减小。实验发现, 合金成分虽然对 NSZ 的宽度影响很小, 但会影响到基体中溶质原子的种类, 合金 A 的基体中的主要溶质是 Si(图 5), 而合金 C 的基体中的主要溶质是 Mg(图 6)。

在 Al-Mg-Si 合金中, 冷却过程的确定比较困难。 Mg_2Si 相、Si 相和 $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ 相能够同时存在于晶界中, 这给凝固过程第二固相的确定带来了困难。有两种方法可以用来确定凝固顺序。第一种根据这些相的相对量, 如果晶界中 Si 相的相对量远远高于 Mg_2Si 相(如在合金 A 中), 则可以断定 Si 是第二固相, 因此凝固过程为: $L \rightarrow \alpha\text{Al} + L_1 \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + L_2 \rightarrow \alpha\text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 。

对于合金 B 和 C, 纯 Si 相含量较少, 因此 Si 相不可能是第二相。由于合金 B 和 C 中 Mg_2Si 相与 $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ 相的数量非常接近, 所以用上述方法无法确定究竟谁是第二相。此时相的形状是一种有用的

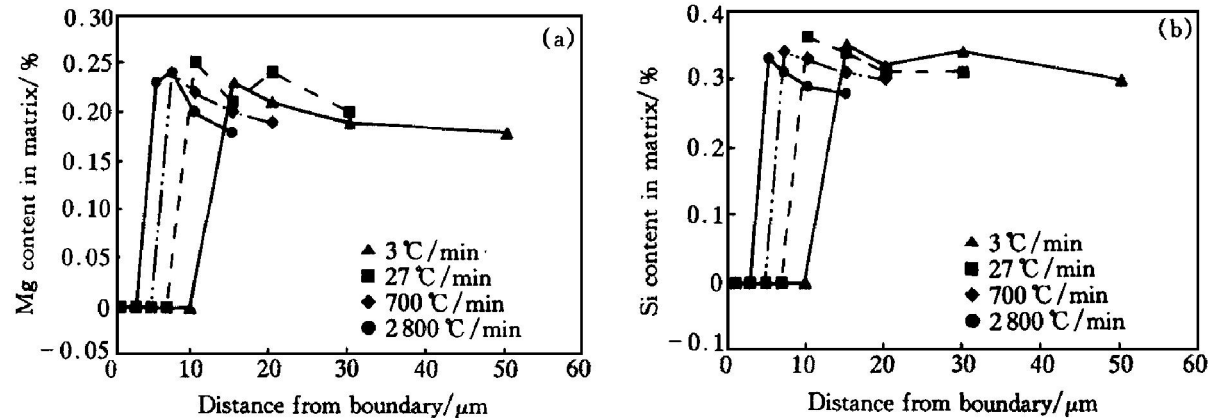


图 5 合金 A 中基体内的溶质分布

Fig. 5 Solute distribution in matrix of alloy A

(a) —Mg; (b) —Si

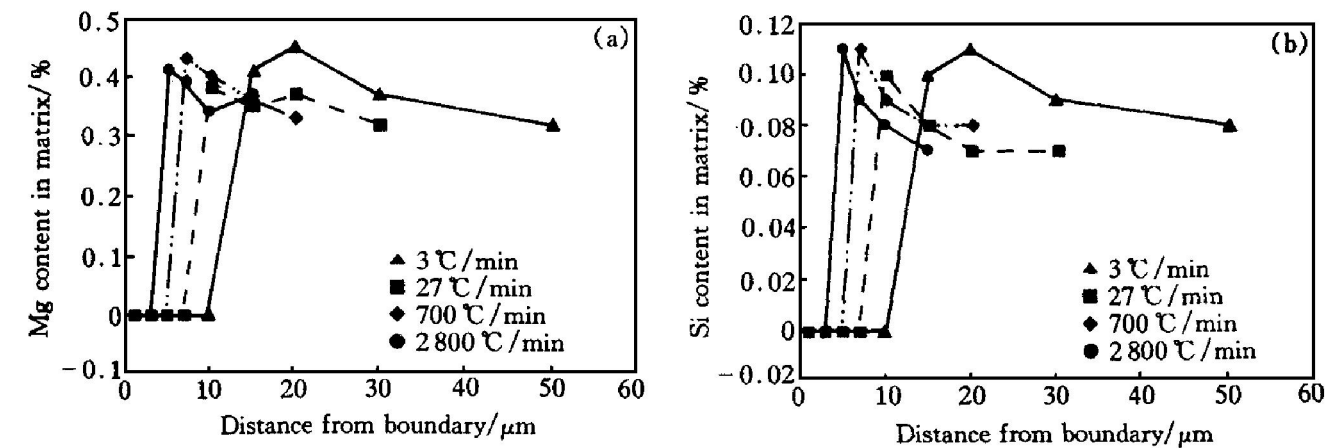


图 6 合金 C 中基体内的溶质分布
Fig. 6 Solute distribution in matrix of alloy C
(a) —Mg; (b) —Si

信息, 由于 Mg_2Si 相通常存在于 $FeSiAl_{4\sim 5}$ 相的两侧, 所以 $FeSiAl_{4\sim 5}$ 相一定比 Mg_2Si 相先凝固, 因此合金 B 和 C 中的凝固过程为: $L \rightarrow \alpha-Al + L_1 \rightarrow \alpha-Al + FeSiAl_{4\sim 5} + L_2 \rightarrow \alpha-Al + FeSiAl_{4\sim 5} + Mg_2Si$ 。

3 分析与讨论

从上述结果可以看出, AlMgSi 合金的凝固过程非常复杂。虽然类似于 NSZ 的现象在 3000 系列铝合金中曾经有过报道, 并把其产生原因归结为溶质原子的固态扩散, 但细节并不清楚^[10]。

NSZ 的形成可以视为凝固过程或凝固后的固相扩散过程的结果, 也可能是这两个过程共同作用的结果。为了区分 AlMgSi 合金中 NSZ 形成的具体原因, 采用了凝固后立刻淬火的工艺, 即冷却到 575 °C 后立刻将试样放入水中。表 4 显示了连续冷却与凝固后立刻淬火两种工艺对 NSZ 区域宽度的影响, 从中可以看出, 连续冷却的 NSZ 宽度远大于凝固后立刻淬火。这一结果表明, 固相扩散对 NSZ 的形成产生一定的作用。由于晶界是缺陷密度较高的区域, 因此溶质原子倾向于向晶界扩散, 导致晶界附近的区域内出现 NSZ。

但是, 固相扩散并非为形成 NSZ 的唯一因素, 因为 NSZ 在凝固后立刻冷却的试样中仍然存在(采

用这种工艺正是为了排除固相扩散的作用)。除此之外, 凝固过程本身对 NSZ 的形成也有贡献。凝固的作用可以从图 5 和图 6 看出, 高冷却速度(2800 °C/min) 导致合金 C 中的 NSZ 宽度较小, 约为 3 μm, 而固相扩散在如此高的冷却速度下是不起作用的。

在 3000 系列铝合金中, ‘light effect’ 现象出现在未溶解的颗粒周围, 其形成是由于热处理。因此, 固相扩散是 ‘light effect’ 现象的唯一机制。但在 AlMgSi 合金中, 固相扩散与凝固过程都对 NSZ 的形成起作用, 这一点与 3000 系列铝合金明显不同。

凝固对 NSZ 的作用以前未见报道, 因为 NSZ 是 AlMgSi 合金中特有的现象。一个可能的原因是凝固过程中溶质分配系数的突然变化。众所周知, Mg 与 Si 有强烈的形成 Mg_2Si 相的倾向。随着凝固过程进行, 液体中 Mg 与 Si 含量逐渐增高。一旦它们的含量超过了一定数值, 则基体中出现 Mg_2Si 相。由于 Mg_2Si 相在 $\alpha-Al$ 中的分配系数远小于 Mg 或 Si 在 $\alpha-Al$ 中的平衡分配系数, 结果导致 Mg 与 Si 在 $\alpha-Al$ 中的实际分配系数突然下降, 使 NSZ 得以形成。

4 结论

1) 含 Fe 相以 $FeSiAl_{4\sim 5}$ 的形式出现。含 Fe 相的分子式在冷却速度较低时接近 $FeSiAl_4$, 而当冷却速度高于 700 °C/min 时接近 $FeSiAl_5$ 。

2) Mg_2Si 中 Mg 与 Si 的摩尔比在绝大多数情况下小于 2。当合金中 Mg/Si 比增加时, Mg_2Si 中

表 4 3 °C/min 下 NSZ 宽度的对比

Table 4 Comparison of NSZ widths
at 3 °C/min (μm)

Cooling condition	Alloy A	Alloy B	Alloy C
Continuous cooling	15.3	16.1	15.4
Intermediate quenching	9.2	9.5	8.8

Mg 与 Si 的摩尔比随之增加。

3) 合金 A 的凝固过程为: $L \rightarrow \alpha\text{-Al} + L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Si} + L_2 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 。合金 B 和 C 的凝固过程为: $L \rightarrow \alpha\text{-Al} + L_1 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{FeSiAl}_{4\sim 5} + L_2 \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{FeSiAl}_{4\sim 5} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 。

4) 无溶质带(NSZ) 存在于靠近晶界的基体中, 是固相扩散过程与凝固过程共同作用的结果。

[REFERENCES]

- [1] Hosomi H. High temperature embrittlement of Al-5% Mg alloy caused by impurity hydrogen [J]. Sumitomo Light Metal Technical Reports, 1991, 32(1): 93- 99.
- [2] Menelley T R and Mills E W. Superplasticity in a thermomechanically processed high-Mg Al-Mg alloy [J]. Metall Trans, 1986, 17A: 1035- 1041.
- [3] Lee S L and Wu S T. The influence of soaking treatments on hot ductility of Al-4. 85% Mg alloy containing Mn [J]. Metall Trans, 1986, 17A: 833- 841.
- [4] Daitoh T and Takkai T. The effect of copper and manganese on the strength and formability of Al-Mg-Si alloys [J]. Jpn Inst Light Metal, 1990, 40: 538- 542.
- [5] Mashall G J. The effect of silicon on the microstructure and properties of AA5182 alloy sheet [A]. The 4th International Conference on Aluminium Alloys, Vol. 1 [C]. Atlanta: The Georgia Institute of Technology, 1994. 330- 337.
- [6] Itoh G and Citereau B. The effect of $\text{Mg}_{51}\text{Al}_{83}$ grain boundary precipitation on the performance of Al-Mg sheet alloy products [J]. Jpn Inst Light Metal, 1990, 40: 36- 42.
- [7] LIU Y L and KANG S B. The solidification behavior of Al-Mg alloys with Cu addition [J]. Scripta Met Mater, 1994, 30: 487- 493.
- [8] LIU Y L and KANG S B. The solidification behavior of Al-Mg alloys and the influence of Cu and Mn addition [A]. The 4th International Conference on Aluminium Alloys, Vol. 1 [C]. Atlanta: The Georgia Institute of Technology, 1994. 306- 312.
- [9] WEI Y H and HU L Q. A stacking fault modulated structure formed in Al alloy containing Ce [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9: 251- 254.
- [10] Modolfo L F. Aluminium Alloys: Structure and Properties [M]. New York: Butterworth & Co (Publisher) Ltd, 1976. 498- 499.

Solidification process of Al-Mg-Si alloys

WU Qiang¹, SUN Fei¹, SUN Qiang-jin¹, KANG Sh-feng²

(1. Department of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China;

2. Materials Engineering Department,

Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010, Korea)

[Abstract] The solidification process of Al-Mg-Si alloys was studied. The composition and cooling rate were changed and their influences on as-cast microstructures were studied. The solidification paths of Al-Mg-Si alloys were determined by the analysis of microstructure. The solute distribution during nonequilibrium solidification process was measured by EPMA. It was found that the composition of $\text{FeSiAl}_{4\sim 5}$ phase was FeSiAl_5 at high cooling rate and FeSiAl_4 at low cooling rate. No solute zone (NSZ) was found in the matrix in the vicinity of boundary, the mechanism of the formation of NSZ was analyzed with the theories of solid diffusion and solute redistribution.

[Key words] Al-Mg-Si alloys; as-cast microstructure; solute distribution; no solute zone

(编辑 彭超群)