

压力对 Al-Si 和 Mg-Al 合金平衡相图作用的残余键结构分析

弭光宝^{1,2}, 李培杰^{1,2}, 何良菊^{1,3}

- (1. 清华大学 新材料国际研发中心, 北京 100084 ;
2. 清华大学 机械工程系, 北京 100084 ;
3. 清华大学 航天航空学院, 北京 100084)

摘 要: 运用固体与分子经验电子理论(EET)的计算结果分别建立 Al-Si、Mg-Al 两种合金熔体的剩余化学键的局域价电子结构基本单元即残余键结构模型, 从压力对熔体结构作用的层面, 分析热力学平衡相图中最大固溶点和共晶点发生偏移的本质原因, 并指出压力作用下热力学平衡相图的变化是合金熔体微观结构信息变化的宏观反映。结果表明: 压力作用抑制了合金熔体中 Si-Si、Al₁₂ 残余键结构的扩散速率, 使其不容易“捕捉”到周围的残余键结构或游动原子, 因而形成偏聚的可能性大为减小; 而处于“悬空”状态的 Al 键会以周围 Mg 原子为“桥”将 Al₁₂ 残余键结构连接起来形成包含 Mg₁₇Al₁₂ 结构的原子集团, 为自发产生 β (Mg₁₇Al₁₂)相凝固核心提供“有效晶胚”, 从而使 Mg-Mg、Mg-Al 原子集团内 Al 原子的数量相对减少。

关键词: Al-Si 合金; Mg-Al 合金; 压力; 残余键结构模型; 熔体结构; 非平衡相图

中图分类号: TG113.12; TG146.2

文献标识码: A

Residual bond structure analysis of equilibrium phase diagram of Al-Si and Mg-Al alloys under pressure condition

MI Guang-bao^{1,2}, LI Pei-jie^{1,2}, HE Liang-ju^{1,3}

- (1. Advanced Materials International R&D Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3. School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: By using the calculated results of EET theory, the local valence electron structure elements of residual chemical bonds of Al-Si and Mg-Al alloy melts, that is, the residual bond structure models, were established. From the viewpoint of effect of pressure on melt structure, the essential reason of deviation phenomenon for maximum solution point and eutectic point in thermodynamics equilibrium phase diagram was analysed. Moreover, under pressure condition, the change of thermodynamics equilibrium phase diagram was macroscopic reflection of microstructure change of alloy melt. The results show that the pressure function reduces the diffusion rates of Si-Si and Al₁₂ residual bond structures in alloy melt, making them not easy to capture the other residual bond structures and wandering atoms around them, so the possibility of segregation is decreased greatly. However, taking Mg atoms as “bridge”, the “dangling” Al bonds will connect with Al₁₂ residual bond structures, forming the atomic clusters including Mg₁₇Al₁₂ structures, which supply “effective crystal embryo” for forming β (Mg₁₇Al₁₂) phase spontaneously, and reduce the Al quantity in the Mg-Mg and Mg-Al atom clusters.

Key words: Al-Si alloy; Mg-Al alloy; pressure; residual bond structure model; melt structure; non-equilibrium phase diagram

随着现代科学技术的发展,某些极端条件下的凝固过程及组织形成规律逐渐被人们所认识,并获得了一定的实际应用,如深过冷、高压、强外场等条件下开发新型非平衡材料^[1]。其中,对材料在高压作用下的性质和行为的研究已经成为凝聚态物理中的一个重要分支^[2],尤其近些年来高压设备与技术的不断改进,压力对金属或合金凝固过程的发生及进程产生的影响备受材料科学与工程领域科技工作者的广泛关注^[3-7]。

热力学平衡相图是物质体系的状态图,是材料和化学产品的成分选择、制备工艺和应用的重要指南。考虑到压力因素来研究平衡相图对于制备新的合金、改性处理某些已知合金、定量研究合金组织组成及提高材料性能具有重要的实际意义。目前,人们已经研究了压力对 Al-Si、Al-Ge、Cu-Al、Fe-C、Ag-Cu、Bi-Sn、Bi-Pb 等合金相平衡的影响^[8-12],但是压力作用下合金热力学平衡相图发生规律性变化的微观本质尚不十分清晰。

合金熔体的结构信息与其凝固过程中的微观结构及凝固机制密切相关,仅从凝固热力学与动力学角度研究压力对相平衡的影响显然是不完备的。早在1985年MITUS等^[13]就根据固态多晶型结构转变的理论及液态物质中存在局域有序结构的现象,推论液态物质有发生压力诱导液-液相结构转变的可能,并从热力学角度给予了理论证明;随后,TSUJI等^[14]实验证实了Cs、Ga、Bi、Se等材料的原子平均间距 r_1 及第一近邻配位数 N_1 随压力变化而发生明显的改变;2000年,KATAYAMA等^[15]利用S-Pring8第三代同步辐射装置对液态磷做了比较细致的高压X射线衍射试验研究,第一次为压力诱导型非连续(一级)液-液相结构转变提供了直接的实验依据,McMILLAN^[16]在《Nature》上撰文对这一成果给予高度评价。虽然上述研究都是针对单组元液体进行的,但是给予我们的启发是:压力通过改变原子平均间距及第一近邻配位数会使熔体结构信息发生改变,包括原子集团的性质、形状、尺寸及其内部原子间距离、排列顺序、组合方式等方面的变化,这些结构信息的改变将一直影响到凝固过程的溶质分配及相平衡问题。因此,弄清楚合金熔体的结构信息及压力在其内部“传递”过程的基本作用单元对于建立熔体微观结构与热力学平衡相图之间的联系是十分必要的。

本文作者以在压力作用下鲜见报道的Mg-Al合金平衡相图变化及较为常见的Al-Si合金平衡相图变化

为例,基于EET理论分别建立Al-Si、Mg-Al合金熔体的残余键结构模型,从压力对熔体结构作用的层面,分析热力学平衡相图中最大固溶点和共晶点发生偏移的本质原因,以期揭示出合金熔体结构变化与热力学平衡相图的内在联系。这对于分析非平衡条件下合金的凝固组织与性能具有重要的科学价值。

1 压力作用下合金平衡相图的描述

压力对相平衡的影响首先表现在合金熔化温度的变化,这种变化的结果是使得平衡相图形状发生明显的改变,在量的方面主要包括相变线的平移或偏移、相区域的扩大或缩小等方面;在质的方面主要包括已知相的性质改变、出现新相区等方面。

压力作用下合金相图的测定是比较困难的,目前大部分已测得的压力相图是单元的^[17]。对于有共晶反应存在的二元合金,通过理论计算与实验方法相结合研究压力相图是比较有效的手段之一,从而可以近似地获得平衡相图变化规律。

克劳修斯-克拉佩龙(Clausius-Clapeyron)方程适用于研究金属凝固、熔化等一级相变时压力对平衡相变温度的影响^[18],故压力与金属熔点的关系式可描述为

$$\frac{dT}{dP} = T_m \frac{\Delta V}{\Delta H} \quad (1)$$

式中: T_m 为压力作用下金属的熔点, ΔV 为熔化时体积的变化, ΔH 为热焓,其值受压力的影响可以忽略。

根据式(1)计算出不同压力作用下纯金属的熔点,再通过相平衡实验获得合金熔体在相应压力条件下凝固后的显微组织及其组成,进而可以确定合金的共晶点位置。选取不同成分合金多次进行相平衡试验,即可获得压力作用下平衡相图的变化趋势。

1.1 压力对 Al-Si 合金平衡相图的作用

由 Al-Si 合金平衡相图可知,常压条件下纯铝的熔点为 660.7℃,最大固溶点处 Si 的含量(摩尔分数)为 1.65%,共晶点处 Si 的含量为 12.6%,共晶温度为 577℃;压力作用下,纯铝的熔点、最大固溶点及共晶点处 Si 的含量、共晶温度都相应地升高或增加,使 Al-Si 合金平衡相图形状发生了明显改变,如图 1 所示。从图 1 中可以看出,合金熔体在压力作用下凝固时,平衡相图中的最大固溶点和共晶点都随着压力的

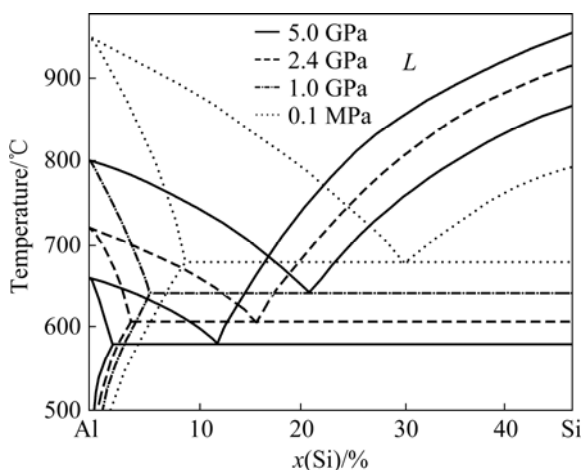


图 1 压力对 Al-Si 合金平衡相图的影响^[8]

Fig.1 Effect of pressure on Al-Si alloy equilibrium phase diagram^[8]

增大而向纯硅坐标方向偏移,即使 Si 在固溶体和共晶体中的含量都增加,从而使单相固溶体的存在区域(初生 $\alpha(\text{Al})$ 相区域)扩大了,所形成相的结构和性质区别于常压下合金熔体的凝固^[19]。

1.2 压力对 Mg-Al 合金平衡相图的作用

图 2 所示为 Mg-Al 合金熔体不同压力作用下凝固时的热力学平衡相图变化。由图 2 可见,常压条件下纯镁的熔点为 650.1 °C,最大固溶点处 Al 的含量(质量分数)为 12.7%,共晶点处 Al 的含量为 32.2%,共晶温度为 437 °C;随着压力的增大(依次为 1、10、100 和 1 000 MPa),Mg-Al 合金平衡相图的形状发生了明

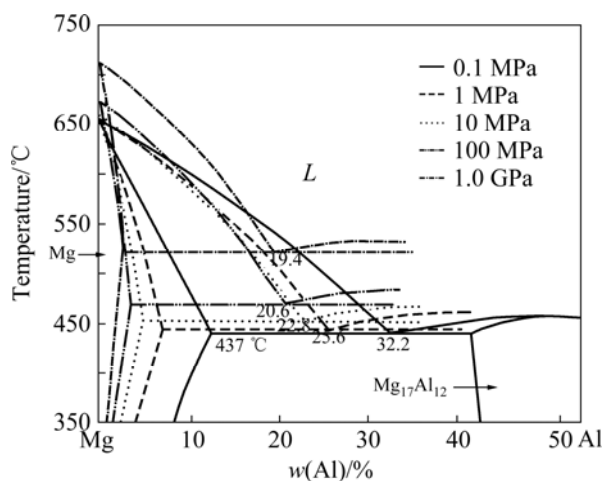


图 2 压力对 Mg-Al 合金平衡相图的影响^[20]

Fig.2 Effect of pressure on Mg-Al alloy equilibrium phase diagram^[20]

显变化:最大固溶点和共晶点都随着压力的增大而向纯镁坐标方向偏移,即 Al 在固溶体和共晶体中的含量均减小,趋势为先快后慢,逐渐趋于稳定。这与 Al-Si 合金中 Si 在初生 $\alpha(\text{Al})$ 相固溶体和共晶体含量的变化趋势恰好相反。

2 合金熔体的残余键结构模型

根据晶格理论与固-液相结构遗传现象^[21-24],在液相线以上一定温度范围内,合金熔体中原子集团内部原子的第一近邻配位数与相应晶体结构中原子的第一近邻配位数相近,即原子排列在几个原子间距的范围内,与固态原子的排列方式基本一致,以类固态结构的原子集团存在,且这种结构内部的原子按照某一频率进行振动,类似固体结构中的局域振动。因此,可以应用固态微观结构分析与计算的相关理论来讨论液相线以上不高温度范围内的熔体结构特征。

1978 年余瑞璜先生在 PAULING 金属电子理论的基础上,提出了“固体与分子经验电子理论(Empirical electron theory of solids and molecules, EET)^[25]”。EET 理论在分析晶体和分子结构的基础上,通过确定晶体内部各类原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、亚对电子数等参数,获得已知晶体中的键络,这些价电子结构信息为金属的性能、凝聚态相变等许多重要课题的讨论提供了一定的基础。下面将基于 EET 理论的价电子结构分析分别建立 Al-Si 和 Mg-Al 合金熔体的残余键结构模型。

2.1 Al-Si 合金

由 Al-Si 合金平衡相图可知,富铝端合金的凝固组织由 Si 在 Al 基体中的初生 $\alpha(\text{Al})$ 相及 Al-Si 共晶组织组成。根据 Al-Si 合金的 EET 价电子结构分析^[25-26],合金熔体存在 Al-Al、Al-Si 及 Si-Si 等形式的化学键,其中当 Si 原子的杂化状态分别为第 5 阶和第 6 阶时, Si 原子各条键上的共价电子对数 n_A 如图 3 所示,根据 n_A 值由大到小的顺序将 Si-Si 原子集团中基本结构单元的 4 条共价键的键名分别记为 A、B、C、D。从图 3 中可以看出,无论按照 Si 原子的第五杂化状态,还是按照第六杂化状态, Si-Si 键均为最强键,其共价电子对数 n_A 值约为 Al-Al、Al-Si 强键的 4 倍。由于 Al-Si 键、Al-Al 键的 n_A 值相近,各条键上 n_A 值近似相等(图 3 中的 $n^{\text{Al-Al}}$ 和 $n^{\text{Al-Si}}$ 值对应的点几乎重

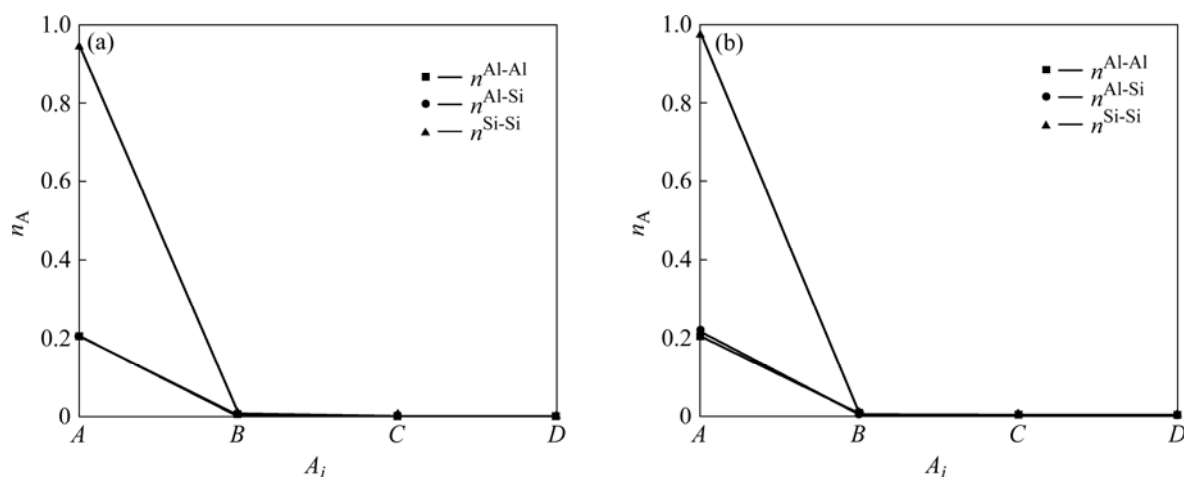


图 3 Al-Si 合金熔体中 Si 原子不同杂化状态时各键上的共价电子对数变化

Fig.3 Covalent electron number change of every bond under different Si hybridization conditions in Al-Si alloy melt: (a): Fifth exponent; (b) Sixth exponent

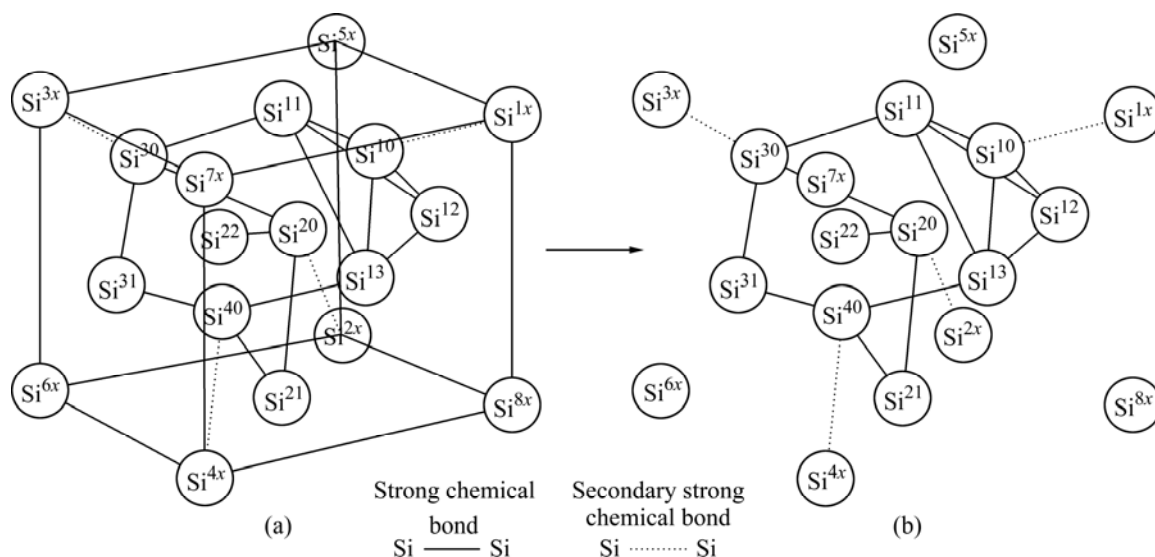


图 4 Al-Si 合金熔体中 Si-Si 残余键结构模型

Fig.4 Si-Si residual bond structure model in Al-Si alloy melt: (a) Lattice structure before melting; (b) Residual bond structure after melting

合),故 Al-Al、Al-Si 原子集团处于不断起伏变化之中;而在 Si-Si 原子集团中,各条键的共价电子对数从 A 到 D 迅速减小,共用电子数最少的 D 键最容易断裂,当熔体温度继续升高时,原子振动增强,共用电子数较多的 C 键被破坏, Si-Si 强键 A 和次强键 B 很可能以类固态结构保留下来,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,熔化前完整的晶格结构由 $\text{Si}^{1x} \sim \text{Si}^{8x}$ 构成,熔化后 n_A 值小的键首先被破坏,合金完整的晶格结构转变为熔体的类固态结构原子集团,其中 $\text{Si}^{10} \sim \text{Si}^{13}$ 、 $\text{Si}^{20} \sim \text{Si}^{22} \sim \text{Si}^{30}$ 等构成的四面体仍然存在于原子集团内

部,且该结构一直将存在于液相线以上一定温度范围内。这种基于 EET 理论计算得到的熔体中剩余化学键的局域价电子结构基本单元称为 Al-Si 合金熔体的 Si-Si 残余键结构。在残余键结构外侧的次强键与原子集团中其它四面体上的 Si 原子连接,当温度继续升高至某一“临界温度”时,次强键才会发生断裂。

2.2 Mg-Al 合金

由 Mg-Al 合金平衡相图可知,富镁端合金的凝固组织由 Al 在 Mg 基体中的 $\alpha(\text{Mg})$ 相固溶体及

$\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相金属间化合物组成。根据 Mg-Al 合金的 EET 价电子结构分析^[27-28], 熔体中存在 Mg-Mg、Al-Mg 及 Al-Al 等形式的化学键(Mg、Al 的共价电子对数分别为 0.109 和 0.208 1), 其中 β 相中的 12 个 Al 原子(Al_{12} 集团)由共价电子对数分别为 0.345 5 和 0.183 9 的 Al-Al 最强键和 Al-Al 次强键构成, 所有的 Al_{12} 集团之间都是通过共价电子对数分别为 0.183 4 和 0.138 7 的 $\text{Al}-\text{Mg}^{\text{III}(\text{A})}$ 键和 $\text{Al}-\text{Mg}^{\text{III}(\text{B})}$ 键组成的三维网络连接在一起的, 一直延续到整个微晶粒, 形成完整的晶格结构, 可见该结构的稳定性主要靠 $\text{Al}-\text{Mg}^{\text{III}(\text{A})}$ 键和 $\text{Al}-\text{Mg}^{\text{III}(\text{B})}$ 键来维持, 当温度升高至 437 °C 时, 由于键结构的不均匀性(共价电子在键络上分配不均), 导致相对最弱的 $\text{Al}-\text{Mg}^{\text{III}(\text{B})}$ 键承受不了太大的集中热应力首先发生断裂而使结构的一部分发生解体, 即 β 相在较低的温度下首先发生熔化, 此时 Al-Al 最强键和 Al-Al 次强键构成的 Al_{12} 类固态结构仍然保留在熔体的原子集团中, 且该结构一直将存在于液相线以上一定温度范围内。与 Si-Si 残余键结构类似, 由 12 个 Al 原子构成的类固态结构(熔体中剩余化学键的局域价电子结构)基本单元称为 Mg-Al 合金熔体的 Al_{12} 残余键结构, 如图 5 所示。从图 5 中可以看出, Al_{12} 残余键结构处于“悬空”状态, Al-Al 键外的 Mg 原子时而被连接, 时而又会散去, 处于相对稳定的波动中。只有当温度继续升高至某一“临界温度”时, Al-Al 次强键才会被破坏。

通过上述 Al-Si、Mg-Al 合金熔体的残余键结构分析可知, 熔体中同种元素及不同元素之间的原子间结合力存在差异, 结合力较强的原子容易聚集在一起而把结合力不强的原子排挤到别处, 从而表现出游动原子集团之间的成分存在差异。这种差异带来的不均匀性随着局域振动而不断发生变化; 而包含残余键结构的类固态原子集团将一直存在于液相线以上一定温度区间内, 其成分随原子的局域振动变化不明显, 处于相对稳定状态。这种在液相线以上较高温度区间内因价键结构的不均匀性而保留下来的残余键结构即为合金熔体剩余化学键的局域价电子结构基本单元。

3 合金熔体中压力的“传递”

当压力作用于合金熔体时, 在密闭容器壁的约束作用下, 极短的时间内压力将“传递”到整个熔体内部, 宏观上表现为体积减小, 而微观上将发生一系列的变化。由于压力施加在熔体液面上的面积为定值,

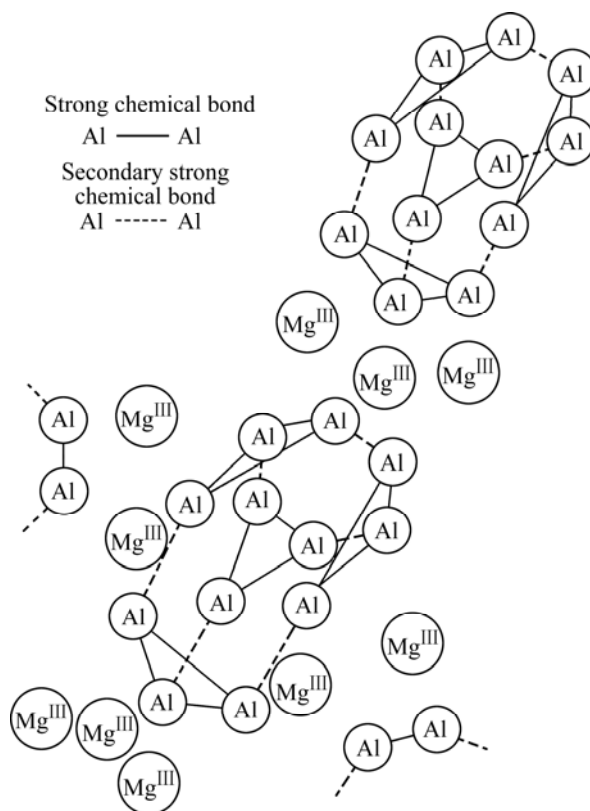


图 5 熔体中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相残余键结构模型

Fig.5 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase residual bond structure model in alloy melt

所以压力的“传递”可以换算成压强的“传递”来表征。

根据文献[29]中液体压强=相互斥力-相互引力可知, 熔体内部宏观的压强是熔体内原子之间(包括原子集团及其内部原子)相互作用的反映。压力作用于熔体时, 原子间距离的减小总体上使排斥力比吸引力增加得快, 表现为压强的增大。因而当压力装置(如高压筒)所施加的压力引起熔体体积减小(密度微增)时, 不仅改变了熔体内部垂直于压力方向上的压强, 同时也改变了其它方向上的压强(高压筒壁约束作用)。这样的结果是: 压力作用破坏了熔体的初始平衡状态, 使熔体中原子及原子集团之间距离的减小, 原子集团内部的原子发生不可逆重排与重组。以熔体中类固态原子集团为例, 当熔体处于原始平衡状态时, 两个包含残余键结构的原子集团间的距离为 R_0 。当在熔体上施加压力时, 原子集团内部残余键结构的排列及原子的局域振动在压强“传递”过程中遭到破坏, 如在 Al-Si 合金熔体中, Si-Si 残余键结构的排列发生改变, 使原子集团之间的距离变为 R_1 , 如图 6 所示。此时原子集

团内部残余键结构与周围原子集团内部残余键结构或原子形成新的原子集团, 最终达到新的平衡状态, 即压强“传递”结束时, 新平衡状态的形成是熔体中原子集团不断被破坏、重组的过程, 也是原子之间相互作用力达到新的平衡的结果, 本质上是微观过程的累加。可见, 在整个过程中, 原子集团内部残余键结构没有被破坏。对于 Al-Si 合金熔体结构而言, Si-Si 残余键结构保持相对稳定; 对于 Mg-Al 合金而言, Al_{12} 残余键结构保持相对稳定。因此, 在合金熔体中, 残余键结构是压强“传递”的有效载体, 也是压力作用的基本结构单元。

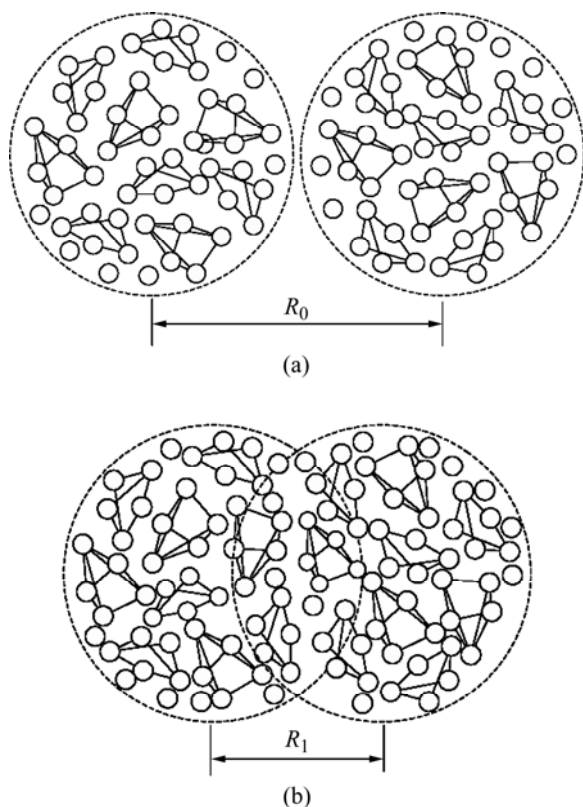


图 6 压力作用下 Al-Si 合金熔体中原子集团的变化

Fig.6 Atomic clusters change in Al-Si alloy melt under pressure: (a) Atomic clusters of equilibrium state under ordinary pressure; (b) Atomic clusters of new equilibrium state under pressure

4 压力对合金平衡相图的作用分析

4.1 压力作用下熔体内原子的扩散系数

压力为 P 时, 根据弗伦克尔(Френкель)给出的熔体黏度公式及扩散系数与黏度关系可以得到以下

公式^[10, 30]:

$$D = \frac{kT}{\delta \eta_0 \exp(PV_0 / (kT))} \quad (2)$$

式中: K 为 Boltzmann 常数; V_0 为液相初始体积; η_0 为常压下的粘度系数; δ 为相邻原子平衡位置的平均距离。

从式(2)中可以看出, 在一定温度条件下, 扩散系数主要受到压力 P 和相邻原子平衡位置的平均距离 δ 的影响。在压力作用下, 由于熔体的 δ 变化比较小, 所以增加压力时, 熔体中原子的扩散系数将减小, 即压力(尤其高压作用)将抑制原子的扩散。

由于熔体原子集团内部构成残余键结构的原子以强键或次强键连接, 即使在较高温度下其结构仍然保持相对稳定, 即残余键结构中相邻原子间平衡位置的平均距离 δ 的变化可以忽略, 所以原子集团中的残余键结构可以视为“大原子”。如前所述, 压力作用下, 虽然原子集团被不断地遭到破坏, 但其内部的残余键结构仍然比较完整, 仅与其它残余键结构或原子发生重组或重排。因此, 式(2)中的 δ 可以用来表示相邻“大原子”间平衡位置的平均距离。当作用于合金熔体的压力增大时, 根据式(2)可知, 熔体中“大原子”的扩散系数将减小, 即压力抑制了“大原子”的扩散。

4.2 压力对合金相图中最大固溶点和共晶点的影响

1) Al-Si 合金

根据 Al-Si 合金熔体的残余键结构模型, Si-Si 强键共价电子对数较多, 残余键结构外侧处于“悬空”状态的键容易与其它残余键或原子结合形成偏聚。但压力作用下 Si-Si 残余键结构的扩散速率迅速减小, 使其不容易“捕捉”到周围的 Si-Si 残余键结构或 Si 原子, 形成 Si-Si 偏聚的可能性大为减小, 即熔体中 Si-Si 偏聚的数量减少, 从而使 Al-Si、Al-Al 原子集团内的 Si 原子的相对数量增加, 这样形成的新平衡状态可能会一直保持到凝固开始。随着压力的增加, 熔体中残余键结构的扩散速率进一步减小, 同时初生 $\alpha(\text{Al})$ 相生长过程中固-液界面前沿 Si 原子的扩散速率也减小。当 Si 原子的扩散速率小于界面移动速度时, Si 原子被向前推移的固-液界面所捕获^[31]。随着熔体中固相率逐渐提高, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相固-液界面前沿所排挤出的 Si 原子不断增加。由于 Si 原子在压力作用下的扩散有限, 因此大部分 Si 原子都依附于初生 $\alpha(\text{Al})$ 相界面前沿, 并伴随其生长, 从而使非平衡凝固条件下 Si 在

$\alpha(\text{Al})$ 相中的固溶度大大提高,甚至会接近熔体中 Si 的含量。

当熔体在共晶线温度附近凝固时,熔体中剩余液相发生共晶反应。虽然液相中 Si 原子的量浓度比较高,但由于熔体中 Si-Si 偏聚数量比较少,所以在最终共晶组织中 $\alpha(\text{Al})$ 相中 Si 含量较大,而 $\beta(\text{Si})$ 相的数量相对减少。根据相平衡杠杆定律, $\alpha(\text{Al})$ 相中 Si 含量增大,则 $w_\alpha = \frac{BC}{AB} \times 100\%$ 增大,如图 7 所示,使 A、B

点均向右平移。因此,与常压条件下 Al-Si 合金的最大固溶点相比,压力作用下 Al-Si 合金的最大固溶点向相图中纯硅方向偏移。

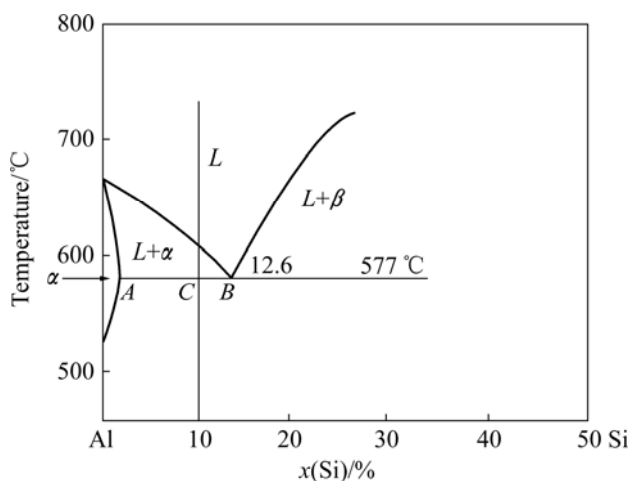


图7 Al-Si 合金平衡相图

Fig.7 Equilibrium phase diagram of Al-Si alloy

2) Mg-Al 合金

如上所述,压力作用下熔体中 Al_{12} 残余键结构扩散速率减小,其外侧处于“悬空”状态的 Al 键不容易“捕捉”到周围的 Al_{12} 残余键或 Al 原子而发生偏聚。但是由于 Al_{12} 残余键结构被 Mg-Mg、Mg-Al 原子集团及 Mg 原子所包围,压力作用下其在原子集团中的位置相对稳定,因此处于“悬空”状态的 Al 键会以 Mg 原子为“桥”将 Al_{12} 残余键结构连接起来,形成包含 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 结构的原子集团,扩大了 Al_{12} 残余键结构连接的几率,从而使 Mg-Mg、Mg-Al 原子集团内的 Al 原子的相对数量减少。这样形成的新平衡状态会一直保持到液相线以下形核阶段,从而使 Al 在初生 $\alpha(\text{Mg})$ 相中的固溶度大大降低。因此,与常压条件下 Mg-Al 合金的最大固溶点相比,压力作用下 Mg-Al 合金的最大固溶点向相图中纯镁方向偏移。

随着凝固的继续进行,虽然固相率的提高使初生

$\alpha(\text{Mg})$ 相固-液界面前沿不断排挤出的 Al 原子,但此时熔体中包含 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 结构的原子集团已经为形成 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相凝固核心,自发产生了大量“有效晶胚”。当凝固至共晶线温度发生共晶反应时,共晶组织中将生成大量的 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相,即共晶组织中 $\alpha(\text{Mg})$ 相的含量较少。因此,在压力作用下, Mg-Al 合金的共晶点向相图中纯镁方向偏移。

5 结论

1) Mg-Al 合金熔体在压力作用下凝固时,热力学平衡相图中的最大固溶点和共晶点都向纯镁方向偏移,这与 Al-Si 合金的最大固溶点和共晶点向纯硅方向偏移恰好相反,两者的规律性变化宏观地反映了熔体微观结构信息的变化。

2) 基于 EET 理论建立了 Al-Si、Mg-Al 两种合金体系熔体的残余键结构模型,其中 Si-Si 残余键结构是 Al-Si 合金熔体结构的基本单元, Al_{12} 残余键结构是 Mg-Al 合金熔体结构的基本单元。

3) 当压力作用于合金熔体时,原子集团内部的残余键结构的排列及原子的局域振动被破坏,即初始平衡状态发生改变;随后残余键结构与周围原子集团内的残余键结构或原子形成新的原子集团,最终达到新的平衡状态,即压力作用于合金熔体的基本单元是残余键结构。

4) 压力作用抑制了合金熔体中残余键结构的扩散,使其不容易“捕捉”到周围的残余键结构或游动原子,使偏聚形成的可能性大为减小。

5) 在压力作用下,随着凝固的不断进行,处于“悬空”状态的 Al 键会以 Mg 原子为“桥”将 Al_{12} 残余键结构连接起来形成包含 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 结构的原子集团,为形成 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相凝固核心自发产生了大量“有效晶胚”。

REFERENCES

- [1] 陈光,傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 96-103.
CHENG Guang, FU Heng-zhi. Non-equilibrium solidified new metal material[M]. Beijing: Science Press, 2004: 96-103.
- [2] 张立军. 高压下几种材料中声子及电子-声子耦合的第一性原理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008: 2-3.

- ZHANG Li-jun. First-principles study of phonons and electron-phonon coupling in several materials at high pressures [D]. Changchun: Jinlin University, 2008: 2-3.
- [3] 孙淑华, 李 杰, 徐 瑞, 赵海丽, 刘日平. 高压下 Al 基合金的凝固组织特征[J]. 高压物理学报, 2008, 22(4): 434-438.
- SUN Shu-hua, LI Jie, XU Rui, ZHAO Hai-li, LIU Ri-ping. Microstructural characteristics in Al-based alloys solidified under high pressure[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(4): 434-438.
- [4] 张国志, 辛启斌, 王向阳, 贾光霖, 于溪凤, 高允彦, 郝兆印, 郭学彬. 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-yan, JIA Guang-lin, YU Xi-feng, GAO Yun-yan, HAO Zhao-yin, GUO Xue-bin. Nearby rapid solidification of liquid metal in bulk at high pressure[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 1998, 19(5): 479-481.
- [5] 胡火生, 于溪凤, 张国志, 郑翠侠, 王 涛, 贾光霖, 郝兆印, 郭学彬. 超高压凝固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, ZHENG Cui-xia, WANG Tao, JIA Guang-lin, HAO Zhao-yin, GUO Xue-bin. Stability of solidification interface at superhigh pressure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 484-486.
- [6] MERKEL S, WENKH R, GILLET P. Deformation of polycrystalline iron up to 30 GPa and 1 000 K[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, (145): 239-251.
- [7] 王振玲, 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.
- [8] YU F, ZHANG G Z, WANG X Y, GAO Y Y, JIA G L. Non-equilibrium microstructure of hyper-eutectic Al-Si alloy solidified under superhigh pressure[J]. J Mater Sci, 1999, 34: 4149-4152.
- [9] 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.
- [10] BATASHEF A E. Crystallization of metals and alloys at pressure [M]. Moscow: Moscow Metallurgy Publisher, 1977: 12-25. (in Russian)
- [11] 赵海丽. 高压下 Al-Ge 合金的凝固[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2005: 23-39.
- ZHAO Hai-li. Solidification of Al-Ge alloy under high pressure[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2005: 23-39.
- [12] 孙淑华, 李 杰, 赵彦伟, 赵海丽, 徐 瑞, 刘日平. 5 GPa 压力条件下 Al-Cu 合金的共晶转变[J]. 理化检验(物理分册), 2008, 44(9): 465-467.
- SUN Shu-hua, LI Jie, ZHAO Yan-wei, ZHAO Hai-li, XU Rui, LIU Ri-ping. Study on eutectic transformation in Al-Cu alloys under 5 GPa pressure condition[J]. PTCA (Part A: Phys Test), 2008, 44(9): 465-467.
- [13] MITUS A C, PATASHINSKII A Z, SHUMILO B I. The liquid-liquids phase transition[J]. Phys Lett, 1985, A113: 41-42.
- [14] TSUJI K, KATAYAMA Y. Structure of liquid metals under high pressure[J]. Non-Crystal Solids, 1990(27): 117-118.
- [15] KATAYAMA Y, MLZUTANL T, MTSUML W. A first-order liquid-liquid phase transition in P[J]. Nature, 2000, 403: 170-175.
- [16] McMILLAN P. Phase transitions: Jumping between liquid states[J]. Nature, 2000, 403: 151-152.
- [17] 赵慕愚, 宋利珠. 相图的边界理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 120-125.
- ZHAO Mu-yu, SONG Li-zhu. Boundary theory and applications of phase diagram[M]. Beijing: Science Press, 2004: 120-125.
- [18] 徐 瑞, 荆天辅. 材料热力学与动力学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003: 21-23.
- XU Rui, JING Tian-fu. Thermodynamics and dynamics of materials[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003: 22-23.
- [19] SHINYAEV A I. Phase transformation and properties of alloys under high pressure condition[M]. Science Press, 1973: 155. (in Russian).
- [20] 李培杰, 弭光宝. 镁合金熔体在高压场作用下流场、传热特性及凝固组织形成规律[R]. 国家重点基础研究发展计划课题中期报告, 沈阳: 东北大学, 2008: 12-13.
- LI Pei-jie, MI Guang-bao. Flow field, heat transfer characteristics and formation law of solidification structure of the magnesium alloy melt under high-pressure field function[R]. Interim Report for National Key Basic Research Development Plan Issue. Shenyang: Northeastern University, 2008: 12-13.
- [21] BERNAL J D. A geometrical approach to the structure of liquids[J]. Nature, 1959, 183: 910-914.
- [22] 黄 昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 81-121.
- HUANG Kun, HAN Ru-qi. Solid physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 81-121.
- [23] LI P J, NIKITIN V I, KANDALOVA E G. Influence of primary microstructure and superheated melt on heredity of Al-Si alloys[J]. Foundry Production, 2001, 5: 29-34. (in Russian).

- [24] 李培杰, 曾大本, 贾 均, 李庆春. 铝硅合金中的结构遗传及其控制[J]. 铸造, 1999, 6: 10-14.
LI Pei-jie, ZENG Da-ben, JIA Jun, LI Qing-chun. Structure heredity and control of Al-Si alloy[J]. Foundry, 1999, 6: 10-14.
- [25] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 231-240.
ZHANG Rui-Lin. Empirical electron theory of solids and molecules[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1993: 231-240.
- [26] 李培杰, 陈 岗, 余瑞璜. Al-Si 合金熔体的价电子结构及其结构遗传[J]. 吉林大学自然科学学报, 1997, 7(3): 61-63.
LI Pei-jie, CHEN Gang, YU Rui-huang. Valence electron structure and structure heredity of aluminium-silicon alloy melt [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 1997, 7(3): 61-63.
- [27] 余瑞璜. 铝-镁二元金相图 α , δ 以及 γ -Al₁₂Mg₁₇ 相价电子结构分析[J]. 吉林大学自然科学学报, 1979, (4): 54-74.
YU Rui-huang. Analysis of the valence electron structures of α , δ and γ -Al₁₂Mg₁₇ phases of the equilibrium diagram of the Al-Mg binary system[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 1979, (4): 54-74.
- [28] 闵学刚, 杜温文, 薛 烽, 孙扬善. Ca 提高 Mg₁₇Al₁₂ 相熔点的现象及 EET 理论分析[J]. 科学通报, 2002, (2): 109-112.
MIN Xue-gang, DU Wen-wen, XUE Feng, SUN Yang-shan. Phenomenon of Ca addition increasing the melting point of Mg₁₇Al₁₂ and EET theory analysis[J]. Chinese Science Bulletin, 2002, (2): 109-112.
- [29] 黄 昆. 黄昆文集[M]. 北京大学出版社, 2004: 415-424.
HUANG Kun. Collected works of Huang Kun [M]. Beijing: Beijing University Press, 2004: 415-424.
- [30] FRENKEL J I. Introduction to metal physics[M]. Moscow: Technology Theory Literature Press, 1950: 203-216. (in Russian)
- [31] 韩青有, HUNT J D. 凝固过程中的颗粒排斥[J]. 金属学报, 1996, 32(4): 363-367.
HAN Qing-you, HUNT J D. On the particle pushing during solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(4): 363-367.

(编辑 何学锋)