文章编号:1000-5773(2008)04-0434-05

高压下 Al 基合金的凝固组织特征*

孙淑华[1,2],李 杰[2],徐 瑞[2],赵海丽[2],刘日平[2]

(1. 燕山大学理学院,河北秦皇岛 066004;
2. 燕山大学材料学院亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004)

摘要:研究了亚共晶或过共晶 Al-Cu 和 Al-Si 合金在 5 GPa 压力条件下凝固的显微组织特征。与常压相比,高压不仅会明显改变凝固组织形态,而且会使凝固组织尺寸发生变化,有时粗化,有时细化。凝固组织粗化还是细化与压力对液固两相区温度间隔的影响有关。当压力使液固两相区温度间隔增大时,凝固组织粗化,反之细化。此外,还提出了一种针对树枝晶和胞状晶两种不同形态组织的尺寸评价新方法。

关键词:高压;凝固;粗化;Al 基合金
中图分类号:O521.22 **文献标识码**:A

1 引 言

近年来,随着铝合金在工业中的广泛应用,进一步提高其综合力学性能成为人们关注的重要问题。细化显微组织(尤其是铸态凝固组织)是提高其综合力学性能最重要的途径之一。

压力是除温度(或冷却速度)和化学成分之外对凝固组织有重要影响的参数。理论分析表明,压力可以有效地提高凝固过程中的形核率,并抑制晶体生长速率[1]。因此,借助压力来改变显微组织形态并细化组织成为这一领域的研究热点。压力不仅对相图有非常大的影响,导致凝固过程中形成亚稳相,而且会使显微组织形态发生明显改变,如由常压下的树枝状转变成高压下的胞状[2-3]。Han 等在给 Al-5.4%Cu 合金施加 0.5~1.7 GPa 的压力后发现,随着压力的提高,胞状晶逐渐细化[4]。Yao 等利用高压熔态淬火的方法制备出块状 Pd-Si-Cu 纳米晶体,也发现压力越高,晶粒尺寸越小[5]。然而,最近在我们的实验中经常出现在 5 GPa 压力条件下 Al 合金显微组织粗化的现象,这与以往的报道不相符合,因此有必要就高压对凝固组织的影响从理论和实验两方面进行更深入的研究。

2 实验方法

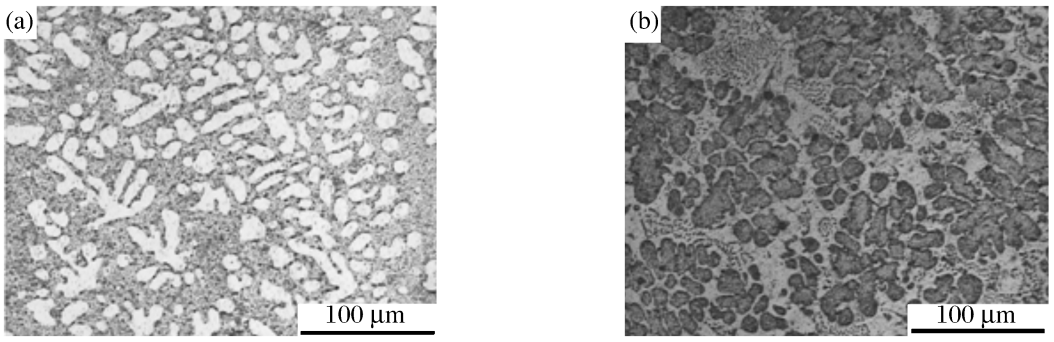
以纯度为 99.999%的纯 Al、纯 Cu 和纯 Si 为原料,采用多功能氩弧合金熔炼炉分别熔炼质量分数为 Al-25%Cu 及 Al-11%Si 和 Al-40%Si 合金,并将其加工成高压试样,在 CS-1B 型六面顶压机上进行高压实验。用金相显微镜观察显微组织。

3 实验结果及讨论

图 1 是亚共晶 Al-25%Cu 合金在常压和 5 GPa 压力下凝固的显微组织照片。由图 1 可知,常压和 5 GPa 下 Al-25%Cu 合金的显微组织均为初生 α 固溶体和($\alpha+\theta$)共晶组成,其初生 α 相形态由常压下的树枝晶转变成胞状晶。在高压凝固条件下,亚共晶 Al-25%Cu 合金组织中的初生 α 相形态的改变,是

* **收稿日期**:2008-03-04;**修回日期**:2008-09-15
基金项目:国家自然科学基金(50731005);973(2006CB605201/2007CB616915);长江学者创新团队(IRT0650)资助项目
作者简介:孙淑华(1965—),女,博士,副教授,主要从事亚稳材料研究. E-mail:wtfu@ysu.edn.cn
通讯作者:刘日平(1963—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事亚稳材料研究. E-mail:riping@ysu.edn.cn

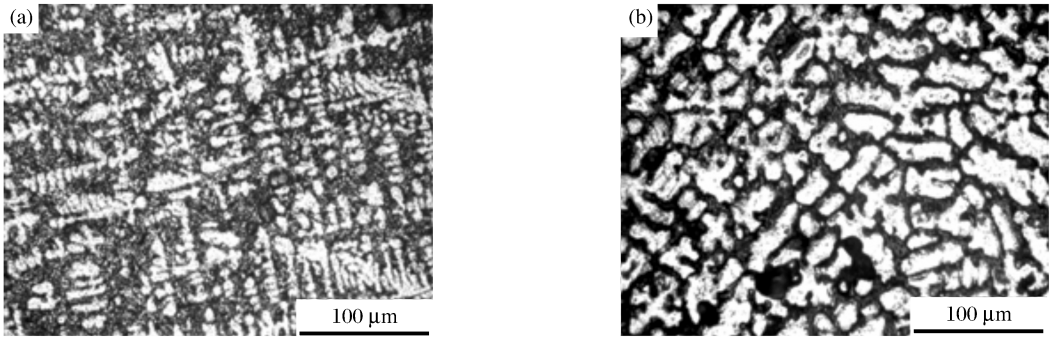
高压下溶质扩散系数降低和凝固速度增加使得固-液界面相对常压时稳定[2]所致。在亚共晶 Al-11%Si 合金中也发现类似的现象,常压和 5 GPa 下 Al-11%Si 合金是由初生 α 固溶体和(α+β)共晶组成,且其初生 α 相形态同样也发生了改变,由常压下的树枝晶转变成胞状晶,如图 2 所示。



(a) Ambient pressure　　(b) At pressure of 5 GPa

图 1　Al-25%Cu 合金在常压和 5 GPa 下凝固的显微组织

Fig. 1　Microstructures of Al-25%Cu alloy solidified at ambient pressure and 5 GPa



(a) Ambient pressure　　(b) At pressure of 5 GPa

图 2　Al-11%Si 合金在常压和 5 GPa 下凝固的显微组织

Fig. 2　Microstructures of Al-11%Si alloy solidified at ambient pressure and 5 GPa

对于高压下初生相形态发生改变的 Al-25%Cu 以及 Al-11%Si 合金,很难评价高压对其组织粗细的影响。所以,在这种情况下,为了使形态不同的树枝晶和胞状晶在尺寸上具有可比性,有必要统一组织粗细的评判方法。做如下约定。

将树枝晶或胞晶中一个闭合区域上任意两点间的最大距离称为最大直径,将与最大直径垂直线段的平均长度称为最小直径。树枝晶和胞状晶组织的粗细用最小直径来粗略地表示,这是定性地表示树枝晶和胞状晶组织粗细的方法。鉴于在树枝晶中,最大直径和最小直径的差异很大,而在胞状晶中这种差异不大,因此为了减少最大直径对组织尺寸的影响,本研究采用圆周切割法来测定树枝晶与胞状晶的尺寸,也就是用圆周切过闭合区域的切割线长度与圆周切割闭合区域的树枝晶或胞状晶的数目之比作为组织的尺寸。由此可以从一个新的角度来表征树枝晶和胞状晶这两种组织的粗细程度,并将评价这两种组织粗细的方法统一起来,从而解决了树枝晶和胞状晶这两种组织在尺寸上难于比较的问题。

根据上述约定,Al-25%Cu 合金在 5 GPa 下的显微组织与常压下相比,其组织略有粗化;对 Al-11%Si 合金施加 5 GPa 的压力,其组织与常压下相比显著粗化。

鉴于压力对表面能的影响可以忽略[1],根据经典形核理论,可推导出压力下的形核率与常压下的比

值为[1]

$$\frac{I(p)}{I(p_0)}=\exp\frac{\Delta G'(p_0)-\Delta G'(p)}{RT} \tag{1}$$

式中:$I(p)$是高压下的形核率,$I(p_0)$是常压下的形核率,$\Delta G'(p)$是高压下的形核激活能,$\Delta G'(p_0)$是常压下的形核激活能,T 是绝对温度,R 是气体常数。一般地,形核激活能随着压力的增加而降低,因此,$I(p)>I(p_0)$。

压力下的生长速率与常压下的比值为[1]

$$\frac{U(p)}{U(p_0)}=\exp\frac{\Delta G''(p_0)-\Delta G''(p)}{RT} \tag{2}$$

式中:$U(p)$是高压下的生长速率,$U(p_0)$是常压下的生长速率,$\Delta G''(p)$是高压下的生长激活能,$\Delta G''(p_0)$是常压下的生长激活能。晶体生长激活能主要包括扩散激活能和两相自由能差。由于合金中晶体生长主要是由溶质扩散控制的,且压力对晶体生长激活能的影响又主要表现为压力对扩散激活能的影响,所以晶体生长激活能主要由扩散激活能决定。压力抑制了原子的扩散,使原子的扩散激活能增大,因此也使晶体生长激活能增大,即 $\Delta G''(p_0)<\Delta G''(p)$。所以,压力降低了晶体生长速率,即 $U(p_0)>U(p)$。

而平均晶粒尺寸 d 有下列关系式[6]

$$d=\sqrt[4]{\frac{U}{I}}\approx\frac{\Delta T_c}{\dot{T}}U \tag{3}$$

式中:ΔT_c 为凝固的温度范围,$\dot{T}$ 为冷却速率。由于常压和高压下凝固的冷却速率 $\dot{T}$ 相同,因此由上式可以推得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}p_0}\approx\frac{\Delta T_c(p)}{\Delta T_c(p_0)}\frac{U(p)}{U(p_0)} \tag{4}$$

另外,局部凝固时间 t_f,就是熔体某一位置凝固开始到结束所需的时间,与凝固的温度范围 ΔT_c 成正比,与凝固时局部冷却速率 $\dot{T}$ 成反比[7]。即

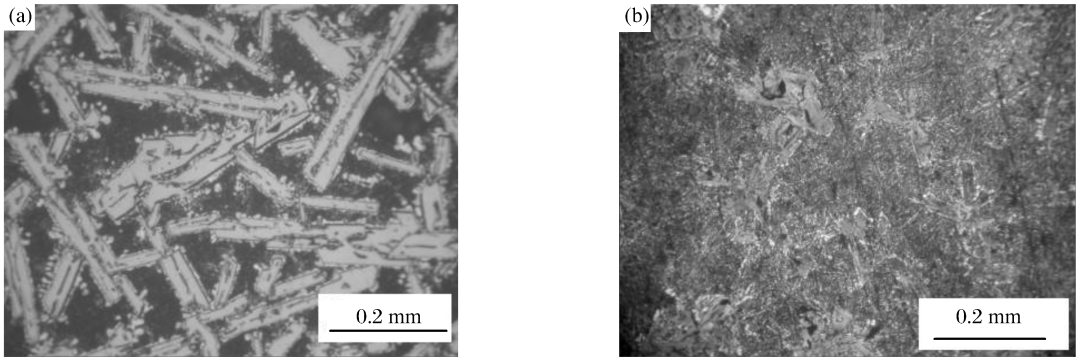
$$t_f=\Delta T_c/\dot{T} \tag{5}$$

通过以上分析可以看出:若压力显著地增大凝固温度范围,则局部凝固时间 t_f 延长,使晶体有充分的时间长大。因此,结晶相尺寸 d 与凝固的温度范围 ΔT_c 成正比。在高压熔态淬火条件下,大比值 $\Delta T_c(p)/\Delta T_c(p_0)$的粗化作用将抵消由压力对晶体生长速率的降低,即小比值 $U(p)/U(p_0)$带来的细化作用,也就是当 $\Delta T_c(p)/\Delta T_c(p_0)>U(p_0)/U(p)$时,组织粗化,$d(p)>d(p_0)$;当 $\Delta T_c(p)/\Delta T_c(p_0)<U(p_0)/U(p)$时,组织细化,$d(p)<d(p_0)$。

由 5 GPa 条件下的 Al-Al_2Cu 合金相图[8]可知,Al-25%Cu 合金的凝固温度范围大于常压下的凝固温度范围,由常压下的 28 ℃提高到 106 ℃,使得其凝固时间 t 延长,给初生 α(Al)以长大的机会。根据(4)式可知,压力 p 对组织的细化作用被时间 t 的延长而产生的粗化作用相抵消,使得对 Al-25%Cu 合金施加 5 GPa 的压力时,其组织尺寸变化不大。

由 5 GPa 条件下的 Al-Si 合金相图[9]可知,含 Si 量为 11%的 Al 合金的凝固温度达到 208 ℃,远远大于常压下的凝固温度 17 ℃。由于凝固温度范围的大大扩大,导致凝固时间 t 在很大程度的延长,使得压力 p 对组织的细化作用小于由于凝固时间 t 的延长而产生的粗化作用。所以,与常压相比,高压组织不但没有细化,反而显著粗化。

图 3 为过共晶 Al-40%Si 合金在常压和 5 GPa 下凝固的显微组织照片。由图 3 可以看出,常压和 5 GPa下 Al-40%Si 合金均由初生 β 固溶体和 ($\alpha+\beta$)共晶组成,且高压凝固组织显著细化。这是因为与常压下相比,在 5 GPa 的条件下含 Si 量为 40%的过共晶 Al 合金的凝固温度范围显著减小,即 $\Delta T_c(p)/\Delta T_c(p_0)<1$,同时由于 $U(p)/U(p_0)$也小于 1,从而 $d(p)/d(p_0)<1$,因而与常压下相比,Al-40%Si合金在 5 GPa 下的晶粒尺寸减小,高压下凝固会使得组织细化。



(a) Ambient pressure　　(b) At pressure of 5 GPa

图 3　Al-40%Si 合金在常压和 5 GPa 下凝固的显微组织

Fig. 3　Microstructures of Al-40%Si alloy solidified at ambient pressure and 5 GPa

4　结　论

亚共晶或过共晶 Al-Cu 和 Al-Si 合金在 5 GPa 压力条件下,其凝固组织与常压相比,有时粗化,有时细化。凝固组织粗化还是细化与压力对液固两相区温度间隔的影响有关。当压力使液固两相区温度间隔增加时,凝固组织粗化,反之细化。本研究提出了一种针对树枝晶和胞状晶两种不同形态组织的尺寸评价新方法。

References:

[1] Zhou Y H, Hu Z Q, Jie W Q. Solidification Technology [M]. Beijing: Machinery Industry Publisher, 1998: 467-479. (in Chinese)
周尧和,胡壮麒,介万奇. 凝固技术 [M]. 北京:机械工业出版社,1998:467-479.

[2] Hu H S, Yu X F, Zhang G Z, et al. Stability of Solidification Interface at Superhigh Pressure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 484-486. (in Chinese)
胡火生,于溪凤,张国志,等. 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.

[3] Yu X F, Zhang G Z, Xiao H J, et al. Microstructure Changes and Growth Mechanism of Hypoeutectic Al-Si Alloy Solidified at High Pressure [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14: 141-144. (in Chinese)
于溪凤,张国志,肖汉杰,等. 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,2000,14:141-144.

[4] Han Y S, Kim D H, Lee H, et al. Effect of Applied Pressure during Solidification on the Microstructural Refinement in an Al-Cu Alloy [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(12): 1623-1628.

[5] Yao B, Ding B Z, Sui G L, et al. Effect of High Pressure on the Preparation of Pd-Si-Cu Bulk Nanocrystalline Material [J]. Mater Res, 1996, 11(4): 912-916.

[6] Brazhkin V V, Larchev V I, Popova S V, et al. The Influence of High Pressure on the Disordering of the Crystal Structure of Solids Rapidly Quenched from the Melt [J]. Physica Scipta, 1989, 39: 338-340.

[7] Hu G X, Qian M G. Metallography [M]. Shanghai: Shanghai Science Technology Publisher, 1980: 218. (in Chinese)
胡赓祥,钱苗根. 金属学 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1980:218.

[8] Sun S H, Li J, Zhao Y W, et al. Study on Eutectic Transformation in Al-Cu Alloys under 5 GPa Pressure Condition [J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2008, 44(9): 465-466. (in Chinese)
孙淑华,李　杰,赵彦伟,等. 5 GPa 压力条件下 Al-Cu 合金共晶转变研究 [J]. 理化检验,2008,44(9):465-466.

[9] Batashef A E. Crystallization of Metal and Alloys at Pressure [M]. Translated by Zhang J S, Luo S J. Harbin: Har-

bin Industry University Publisher,1987:13. (in Chinese)
阿·依·巴迪舍夫. 金属和合金在压力下的结晶 [M]. 张锦升,罗守靖,译. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1987:13.

Microstructural Characteristics in Al-Based Alloys Solidified under High Pressure

SUN Shu-Hua[1,2], LI Jie[2], XU Rui[2], ZHAO Hai-Li[2], LIU Ri-Ping[2]

(1. *College of Sciences, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*;
2. *State Key Laboratory of Metastable Material Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: The microstructures of hypoeutectic and hyper-eutectic Al-Cu and Al-Si alloys solidified at high pressure (5 GPa) were investigated. The results showed that high pressure had an evident influence on the morphologies and the dimensions of the solidified microstructures. This influence is directly related to the temperature interval of the liquid-solid region in the phase diagram. When the temperature interval is increased by pressure, the solidified microstructure will be coarsened. When the temperature interval is decreased by pressure, the solidified microstructure will be refined. Moreover, a new method is proposed to easily evaluate the sizes of the cellular and the dendritic microstructures.

Key words: high pressure; solidification; coarsening; Al-based alloys