

Mg-4Al-2Si 合金固溶处理过程中 Mg_2Si 相颗粒的球状化

Spheroidization of Mg_2Si Particles in Mg-4Al-2Si Alloys During Solution Treatment Process

宋佩维^{1,2}, 郭学锋¹, 井晓天¹, 张忠明¹, 徐春杰¹

(1 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048; 2 陕西理工学院 机电工程系, 陕西 汉中 723003)

SONG Pei-wei^{1,2}, GUO Xue-feng¹,

JING Xiao-tian¹, ZHANG Zhong-ming¹, XU Chun-jie¹

(1 School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2 Department of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003, Shaanxi, China)

摘要: 实验研究了 Mg-4Al-2Si 合金固溶处理过程中汉字状 Mg_2Si 相颗粒的球化现象及其工艺参数对球化的影响。结果发现: Si 沿 Mg / Mg_2Si 界面扩散, 使粗大的汉字状 Mg_2Si 颗粒发生部分溶断, 并依靠自发球化的趋势通过向未溶的粒状 Mg_2Si 扩散聚集完成球化; 最佳球化工艺为 420℃ 保温 16h。

关键词: Mg-4Al-2Si 合金; 固溶处理; Mg_2Si 颗粒球化

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)03-0034-04

Abstract: The spheroidization of the coarse 'Chinese script' Mg_2Si in Mg-4Al-2Si alloys and technical parameter role to the spheroidization are studied. The results show that the Mg_2Si particles is dissolved partially and tend to be spheroidized during the treatment due to the diffusion of Si atoms along the Mg/ Mg_2Si interface. The optimum technics are 420℃, 16h.

Key words: Mg-4Al-2Si alloy; solution treatment; Mg_2Si particle spheroidization

镁合金具有密度小、比强度、比刚度高、减震性好、机械加工性好、易回收等优点, 成为 21 世纪最有前途的绿色轻质结构材料之一^[1-3]。高温性能一直是镁合金研究的一个重要方面。根据 Mg-Si 二元合金相图^[4], Mg 与 Si 反应生成金属间化合物 Mg_2Si 。这种化合物具有高熔点(1085℃)、高硬度(460HV)、高弹性模量(120GPa)和低密度($1.9g \cdot cm^{-3}$)、低热膨胀系数($7.5 \times 10^{-6}K^{-1}$)。可以强化基体, 改善材料的高温抗拉性能和抗蠕变性能^[5,6], 是一种非常有效的高低温强化相。

AS(Mg-Al-Si) 系合金是 20 世纪 70 年代欧美国国家开发成功的压铸耐热镁合金, AS21, AS41 为其典型代表。它主要用于汽车发动机传动系统, 作为既耐热又减重的构件来使用^[7-9]。

在 Mg-Al-Si 系合金中, Mg_2Si 相组织有两种形态^[10]: 一种为汉字状, 一种为多边形状。汉字状 Mg_2Si 相是合金在凝固过程中发生共晶反应时产生

的; 多边形状 Mg_2Si 相是合金在凝固过程中作为初生相形成的。在合金的铸造过程中 Mg_2Si 颗粒极易粗化, 粗大的 Mg_2Si 颗粒将极大地恶化材料的力学性能^[7,10,11]。因此, 如何细化组织就成为提高合金力学性能的关键。常用的方法有变质处理、快速凝固和喷射沉积、机械合金化和非晶晶化; 还有热挤压, 等通道转角挤压和固溶处理等^[7,9,12-14]。而固溶处理在细化组织、提高性能方面有成本低廉、简便易行之特点^[7]。

本工作对 Mg-4Al-2Si 合金固溶处理过程中 Mg_2Si 颗粒的球化过程进行了研究。

1 实验方法

研究用的 Mg-4Al-2Si 合金实际成分为 Al 4.1, Si 1.97, 其余为 Mg。该合金中 Si 是以自制的 Al-50% (质量分数, 下同) Si 中间合金形式加入的。合金在

SG2-5-10 型井式坩埚炉中采用工业专用保护剂进行熔炼。在熔体温度达到 740℃时加入中间合金,使 Al、Si 的含量达到设计要求。用石墨棒搅拌熔体约 8min,然后保温 10min 使中间合金充分溶解。再经过精练后于 720℃下保温 20min 后浇注到金属型模中,铸成 $\phi 12\text{mm} \times 150\text{mm}$ 试棒。从试棒上截取试样,分别按以下四种工艺进行固溶处理: (1) 420℃保温 4h, 水冷; (2) 420℃保温 10h, 水冷; (3) 420℃保温 16h, 水冷; (4) 300℃保温 10h, 水冷; (5) 380℃保温 10h, 水冷。

试样用 4% HNO₃ 酒精溶液浸蚀; 显微组织分析用 Olympus 光学显微镜; 物相分析在 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪上进行; 相的成分分析用配有能谱 (EDS) 的日产 JSM-6700F 扫描电镜进行; 化学成分采用电感耦合等离子光谱仪 (ICP) 测定。

2 实验结果与讨论

2.1 结果

图 1 为合金的 XRD 分析图谱; 由图 1a 可知, 铸态下合金由 α (Mg) 基体、 β (Mg₁₇Al₁₂) 相和 Mg₂Si 相组成。经 EDS 分析表明, 粗大的汉字状和多边形状组织为 Mg₂Si 金属间化合物; 由图 1b 可知, 经过 420℃, 16h 固溶处理后合金仍由 α (Mg) 基体、 β (Mg₁₇Al₁₂) 相和 Mg₂Si 相组成, 这说明 β (Mg₁₇Al₁₂) 相只发生了部分溶解。图 2 为合金在铸态和固溶处理态的显微组织。 β (Mg₁₇Al₁₂) 相以点状随机分布于基体内, 见图

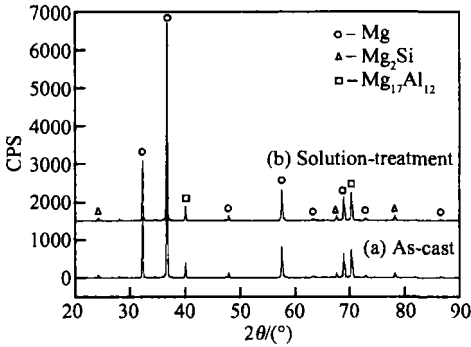


图 1 Mg-4Al-2Si 合金的 XRD 图
Fig. 1 X-ray diffraction graphs of Mg-4Al-2Si alloys
(a) as-cast; (b) solution-treatment

2a。图 2b– f 为固溶处理后合金的显微组织。经过 420℃, 4h 固溶处理后粗大的汉字状 Mg₂Si 枝晶局部出现了断裂和球化, 见图 2b; 经过 420℃, 10h 固溶处理后, 粗大的汉字状 Mg₂Si 枝晶绝大部分已断裂并球化, 见图 2c; 经过 420℃, 16h 固溶处理后, 汉字状 Mg₂Si 已全部转变为球状, 而且呈细小、弥散分布, 见图 2d。图 2e, f 分别为 380℃, 10h 和 300℃, 10h 固溶处理后的显微组织。可见随固溶处理温度的降低, 汉字状 M、球化和弥散分布的程度也随之下降。由图 2 可见, 在上述几种固溶处理工艺下, 多边形状 Mg₂Si 的尺寸、形貌未发生明显变化。图 3 为铸态合金经过 420℃, 4h 固溶处理后的拉伸断口形貌。粗大的汉字状 Mg₂Si 呈层片状分布于基体内。与 J. Zhang^[15] 等的研究结果一致。

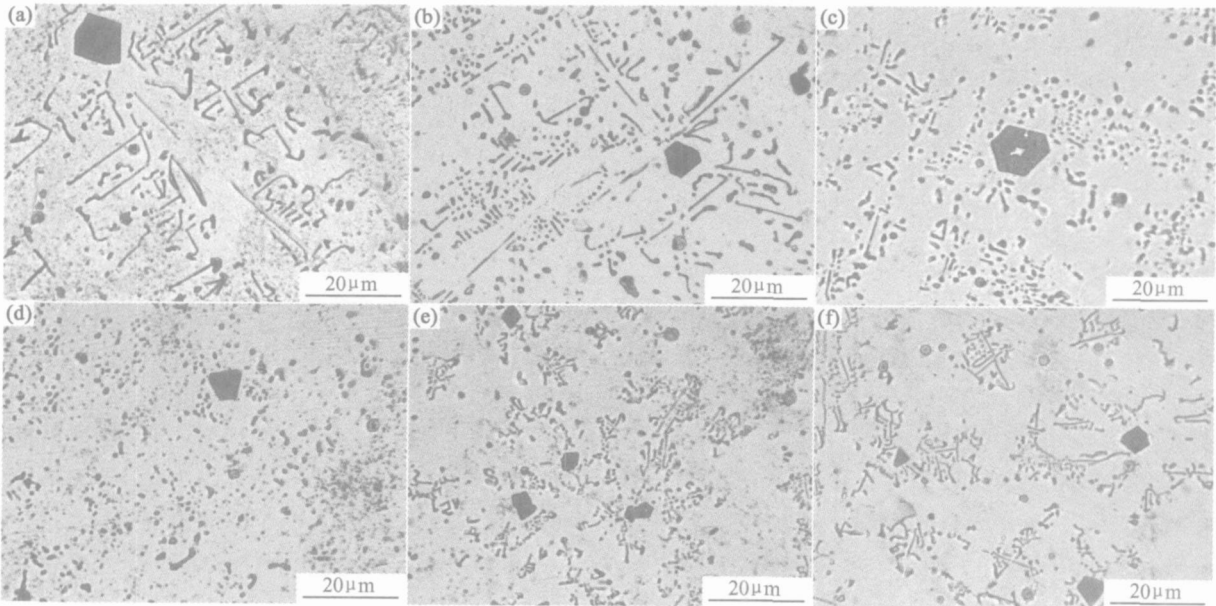


图 2 Mg-4Al-2Si 合金铸态和固溶处理态的显微组织
(a) 铸态; (b) 420℃, 4h; (c) 420℃, 10h; (d) 420℃, 16h; (e) 380℃, 10h; (f) 300℃, 10h
Fig. 2 Microstructures of Mg-4Al-2Si alloy on as-cast and solution heat treatment
(a) as-cast; (b) 420℃, 4h; (c) 420℃, 10h; (d) 420℃, 16h; (e) 380℃, 10h; (f) 300℃, 10h

2.2 讨论

固态相变时新相形核长大导致系统自由能的变化为^[16]:

$$\Delta F = -\Delta V f_v + s\sigma + \Delta f_e - \Delta f_d$$

式中, $\Delta V f_v$ 为形成 ΔV 体积的新相时的化学自由能, $s\sigma$ 为表面能(s 为新相表面积), Δf_e 为新相形成时消耗的弹性应变能, Δf_d 为晶体缺陷的存在引起的系统自由能的减少。当 Mg_2Si 的体积一定时, 只有呈球状时才能具有最小的表面能。所以从表面能最高的片状 Mg_2Si 向球状 Mg_2Si 转化, 使系统自由能下降, 这是一个自发过程。片状 Mg_2Si 能否球化取决于 Si, Mg 的扩散能力。合金元素在基体中扩散的重要影响因素是其在基体合金中的溶解度。Si 在镁合金中有限的固溶度(0.003%, 原子分数)表明它在 $Mg-Al-Si$ 合金里难以扩散。然而, 固溶处理使原子的振动能和扩散系数得以提高^[7]; 同时大量的空穴、位错、亚晶界等缺陷的存在, 将加速 Si 在合金中的扩散。使得 Si 的扩散沿晶界和相界面更容易进行。显然, 在 Mg_2Si 颗粒球化过程中 Mg / Mg_2Si 界面起到了非常重要的作用。

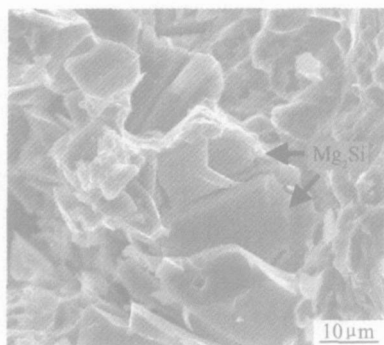


图3 Mg-4Al-2Si 铸态试样拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of Mg-4Al-2Si alloy after solution treatment at 420°C, 4h

从动力学条件分析, 由于片状 Mg_2Si 的薄厚及曲率不同, 与之对应的周围固溶体基底的溶解度也有差异。第二相粒子半径愈小, 母相的溶解度愈高^[16]。即曲率半径小的 Mg_2Si 具有更高的化学自由能。在固溶处理过程中进行长时间保温, 使得 Si, Mg 原子具有足够的动力学条件发生聚集球化。此时, 在曲率半径较小处将首先发生部分 Mg_2Si 溶解, 使连续的 Mg_2Si 薄片在曲率较大处溶断, 并逐步依靠自发球化的趋势通过向未溶的粒状 Mg_2Si 化合物扩散聚集完成球化过程。

从微观机制分析, Mg_2Si 片的溶断与 Mg_2Si 片内的晶体缺陷有关。图 4 为 Mg_2Si 片的球化过程示意。微观上 Mg_2Si 片始终存在着凹坑和凸起^[7], 由于在凹

凸面处有较大的曲率, 因此, 在其周围的基体 Mg (即母相) 的溶解度将大于在该温度下的平衡浓度。在基体 Mg 与 Mg_2Si 界面间的表面张力的作用下, 凹凸面处基体 Mg 的高 Si 浓度区域就不断向四周低 Si 浓度的区域输运 Si 原子, 即发生下坡扩散。从而使凹坑不断加深, 凸起逐渐变得平缓, 最后从凹坑处断裂, 凸起处则更加平直。随固溶处理时间的延长, 断裂的 Mg_2Si 颗粒扩散、聚集并球化, 最终形成细小、弥散的 Mg_2Si 球状颗粒分布于基体中。

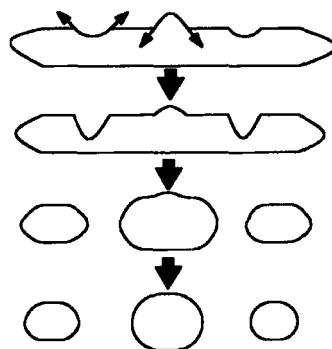


图4 汉字状 Mg_2Si 球化过程示意图

Fig. 4 The sketch of the spheroidization process of 'Chinese script' Mg_2Si , arrow means the moving orientation of the Si atoms

在 Mg_2Si 球化过程中, 固溶处理的加热温度和保温时间对球化程度有很大的影响。提高加热温度, 则使球化速度加快; 延长保温时间, 可使球化进行得更充分, 使球化物以更加细小、弥散的形态分布于基体内。当然, 温度并非越高越好, 时间也并非越长越好。它们应该是一个适宜的范围。

3 结论

(1) $Mg-4Al-2Si$ 铸态合金在固溶处理过程中, 由于表面张力的作用, Si 沿 Mg / Mg_2Si 界面扩散, 使粗大的汉字状 Mg_2Si 相发生部分溶解, 并依靠自发球化的趋势通过向未溶的粒状 Mg_2Si 扩散聚集完成了球化过程。

(2) 固溶处理加热温度提高, 则球化速度加快; 保温时间延长, 则球化进行得更充分, 球化物以更加细小、弥散的形态分布于基体内。

(3) $Mg-4Al-2Si$ 铸态合金在固溶处理过程中, 粗大的汉字状 Mg_2Si 相颗粒的最佳球化工艺为 420°C, 保温 16h。

参考文献

- [1] HUMBLE P. Towards a cheap creep resistant magnesium alloy [J]. Material Forum, 1997, 21 (4): 45-50.

- [2] LUO A, PEKGUL ERYU ZM O. Review cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (20): 5259- 5271.
- [3] AGHION E, BRONFIN B. Magnesium alloys development towards the 21st century[J]. Materials Science Forum, 2000, 350 - 351 (1): 19- 281.
- [4] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 49- 50.
- [5] YUANG Y, LIU M P, DING W J, et al. Development of a cheap creep resistant Mg-Al-Zn-Si base alloy[J]. Materials Science Forum, 2003, 419- 422: 425- 432.
- [6] MABUCHI M, KUBOTA K, HIGASHI K. Tensile strength, ductility and fracture of magnesium silicon alloys[J]. Mater Sci, 1996, 31: 1529- 1535.
- [7] LU Y Z, WANG Q D, ZENG X Q, et al. Behavior of Mg-6Al-xSi alloys during solution heat treatment at 420℃[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301 (2): 255- 2581.
- [8] BRONFIN B, KATSIR M, AGHION E. Preparation and solidification features of AS21 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A302: 46- 50.
- [9] 陈振华, 严红格, 陈吉华, 等. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 43- 283.
- [10] 黄正华, 郭学锋, 张忠明, 等. Si 对 AZ91D 镁合金显微组织与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2004, (2): 28- 31.
- [11] 袁广银, 刘满平, 王渠东, 等. Mg-Al-Zn-Si 合金的显微组织细化[J]. 金属学报, 2002, (10): 1105- 1108.
- [12] CHU HSU-SHEN, LIU KUO-SHUNG, YEH JIEN-WEL An

in situ composite of Al (graphite, Al₄C₃) produced by reciprocating extrusion[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A277: 25- 32.

- [13] YEH JIEN-WEL, YUAN SHI-YING, PENG CHAO-HUNG. A reciprocating extrusion process for producing hypereutectic Al-20wt. % Si wrought alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1998, A252: 212- 222.
- [14] 刘滕, 张伟, 吴世丁, 等. 双相合金 Mg-8Li-1Al 的等通道转角挤压, 挤压后合金的室温拉伸性能[J]. 金属学报, 2003, (8): 795- 798.
- [15] ZHANG J, FAN Z, WANG Y Q, et al. Microstructural development of Al-15wt. % Mg₂Si *in situ* composite with mischmetal addition[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A281: 104 - 112.
- [16] 安运铮. 热处理工艺学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 52 - 61.

基金项目: 国家自然科学基金(50271054); 教育部回国留学人员重点基金; 陕西省自然科学基金(2002E110); 凝固技术国家重点实验室基金(200301)。

收稿日期: 2006-03-28; 修订日期: 2006-12-02

作者简介: 宋佩维(1964-), 男, 高级工程师, 博士生, 研究方向为高性能轻金属材料, 联系地址: 西安市金花南路 5 号 西安理工大学材料学院办公室 (710048)。

(上接第 33 页)

4 结论

(1) 纳米压入测试结果, 包括压入硬度、模量等不能与传统意义上的测量结果相互换算, 但不同材料的测试结果可以比较。

(2) Ti-12Mo-6Zr-2Fe 合金的硬度比 Ti-6Al-4V ELI 的高, 而模量则比后者低, 证明了该合金的高强低弹特性。

参考文献

- [1] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应[J]. 力学进展, 2002, 32(3): 349- 364.
- [2] MILMAN YU V, LOJKOWSKI W, CHUGUNOVA S I, et al. Indentation technique for determination of mechanical behavior of nanomaterials(bulk and coatings) [J]. Solid State Phenomena, 2003, 94: 55- 58.
- [3] MILMAN YU V, GALANOV B A, CHUGUNOVA S I. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement [J]. Acta Metal Mater, 1993, 41(9): 2523- 2532.
- [4] SLIPENYUK A N, MILMAN YU V, DUBS N, et al. Peculiar-

ties of the mechanical behavior of metallic glasses investigated by indenation techniques [J]. Materials Science Forum, 2003, 426- 432: 4513- 4518.

- [5] ISO 14577—2002, Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters [S].
- [6] WANG K K, GUSTAVSON L J, DUMBLETON J H. The characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe-A new alloy developed for surgical implants[A]. Beta Titanium Alloys in the 1990's[C]. TMS of AIME, 1993. 49- 60.
- [7] 于思荣. 生物医学钛合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 131- 134; 56.
- [8] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [9] WANG KATHY. The use of titanium for medical applications in the USA[J]. Materials Sciences and Engineering, 1996, A213: 134- 137.

收稿日期: 2005-08-16; 修订日期: 2006-08-20

作者简介: 黄利军(1971-), 男, 在读博士生, 从事高强钛合金的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 15 分箱(100095)