Al-11.80Cu-24.22Mg三元包共晶合金的凝固机制*

闫二虎1) 李新中1) 徐达鸣1) 赵光伟1) 周建新2) 郭景杰1) 傅恒志1)

1)哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001
 2)华中科技大学模具技术国家重点实验室,武汉 430074

摘 要 采用液淬方法对 Al-11.80Cu-24.22Mg(质量分数, %) 三元包共晶合金在不同温度下淬火,而后,对其相组成和凝固 组织进行了研究,对凝固组织的演化规律以及凝固机制进行了分析.实验结果表明,该合金凝固过程中确实发生了三元包共晶反应, 初生相为 S 相 (Al₂CuMg),包共晶组织为 α -Al 相和 T 相 (Al₆CuMg₄)组成,最终凝固组织由残余初生 S 相、包共晶组织 (α -Al+T)、两相共晶 (α -Al+T)及三相共晶 (α -Al+T+ β)组成;虽然包共晶组织中和两相共晶中含有相同的相,即 α -(Al) 相和 T 相,但二者的组织形态不同,包共晶组织呈"条带状",而两相共晶呈规则的"蛛网状"和"球状".此外,三元包共晶反应 时,包共晶组织依附于初生 S 相的周围生长,随着冷却速率的增加,三元包共晶反应变慢甚至被抑制,致使初生 S 相剩余而滞留在 基体中.

关键词 三元包共晶, 液淬, 组织演化, 凝固机制 **中图法分类号** TG249.9 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2011)11-1464-06

SOLIDIFICATION MECHANISM OF TERNARY QUASI-PERITECTIC ALLOY OF Al–11.8Cu–24.22Mg

YAN Erhu¹⁾, LI Xinzhong¹⁾, XU Daming¹⁾, ZHAO Guangwei¹⁾, ZHOU Jianxin²⁾, GUO Jingjie¹⁾, FU Hengzhi¹⁾

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001
 State Key Lab of Mold & Die Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074
 Correspondent: LI Xinzhong, associate professor, Tel: (0451)86418815, E-mail: hitlxz@126.com
 Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51071062 and 50801019), Open Project of State Key Lab of Mold & Die Technology of Huazhong University of Science and

Technology (No.2011–P03) and National Basic Research Program of China (No.2011CB610406)

Manuscript received 2011–06–02, in revised form 2011–07–29

ABSTRACT In the field of condensed matter physics and materials science, it is of great importance to investigate the microstructures, properties and solidification regularities of liquid metals. In the last few decades, the theories of solidification of binary alloys, such as dendritic growth and eutectic growths have been built. Great progress has also been made on the study of monetectic and peritectic alloys. But a solidification theory on ternary quasiperitectic alloys has not been established up to now. The study of the solidification process of quasiperitectic alloys will provide a basic work for solidification theories of ternary alloys.

The master alloy of Al–11.8Cu–24.22Mg was prepared from pure Al (99.99%), pure Mg (99.99%) and Al–54.2Cu in a resistance furnace under CO₂ and SF₆ (volume proportion is 40 : 1) atmosphere. The melted alloy (840–850 °C) was pouring into different quenching graphite crucibles at the same time, and the cooling curves were recorded by a sixteen channels temperature recorder. The graphite crucible was quenched into cold–water immediately for rapid cooling at the preplanned quenching

* 国家自然科学基金项目 51071062 和 50801019, 华中科技大学模具技术国家重点实验室开放基金项目 2011-P03 及国家重点基础发展计 划项目 2011CB610406 资助

收到初稿日期:2011-06-02,收到修改稿日期:2011-07-19

作者简介: 闫二虎, 男, 1986 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00346

temperature. After the experiment, the microstructures of the sample were analyzed by SEM, with EDS analysis.

The experiment result indicates that the primary phase is identified as S (Al₂CuMg) and the quasiperitectic phases are α -Al and T (Al₆CuMg₄). The solidification microstructure is composed of remnant primary phase, quasiperitectic phases, binary eutectic and ternary eutectic. Although the quasiperitectic phases and binary eutectic are composed of the same phases (α -Al+T(Al₆CuMg₄)), their structures are different. The former structure presents strip form and the later present dendritic form. The ternary eutectic reaction is suppressed and the remnant primary S phase is reserved in the matrix with non-equilibrating crystallization.

KEY WORDS ternary quasiperitectic, quenching techniques, microstructure evolution, solidification mechanism

液态金属的凝固机制、相变规律、及其形貌组织演 变是凝聚态物理和材料科学领域共同关注的重要课题之 一^[1].目前,针对二元合金系的凝固已经建立了成熟的 枝晶生长^[2,3]和共晶生长模型^[4-6];对偏晶^[7,8]和包 晶^[9,10]凝固的研究也取得了很大的进展.然而,工业生 产和研究实践中所用金属材料绝大多数为三元甚至多元 合金,即使是二元合金,由于存在某些杂质元素,尤其是 当发生偏析导致杂质元素在某些局部地方富集时,也应该 将其作为多元合金来讨论.迄今为止,即使对于三元合金, 相对完整的凝固理论体系还尚未建立.因此,围绕多元合 金系开展系统深入的凝固规律研究仍是今后凝固科学的 主要方向之一^[11].

目前,诸多三元合金系,如工业用铝合金 Al-Fe-Si^[12] 和 Al-Cu-Mg^[13],耐磨铸铁 Fe-C-Cr^[14],以及 Fe-Mo-Si^[15,16],Pb-Bi-Sn^[17],Cu-Ni-Sn^[18]等,其凝 固过程中均发生三元包共晶反应,即L+ $\alpha \rightarrow \beta + \gamma$,其转变 是由液相与初生相相互作用生成另外两种固相的过程,从反应物看它具有包晶反应的特征,从生成物看它又像共晶 反应,涉及的相变反应相对较为复杂,目前尚无完整的理论体系建立,其中关于三元包共晶合金凝固规律的研究很 少,对于三元包共晶合金凝固特点的了解相对匮乏 ^[1,19].因此,研究包共晶合金的凝固机制、组织形态演变及相组 成特点,有着重要的理论和工程意义.

Al-Cu, Al-Mg, Cu-Mg 二元合金应用广泛、具有广 阔的应用前景, 已经引起了众多研究者的兴趣^[20-22], 而 以此为基础的 Al-Cu-Mg 三元合金包共晶凝固的研究却 鲜有报道.本文采用液淬方法对 Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金凝固过程进行了研究, 旨在探讨此类合金 凝固组织的形貌特征及其转变规律.

1 实验材料及方法

实测成分为 Al-11.80Cu-24.22Mg 的 Al-12Cu25Mg 母合金 (质量分数, %) 采用高纯 Al(99.99%),
Mg(99.99%) 及 Al-54.2Cu 中间合金在 CO₂ 和 SF₆(体 积分数比为 40 : 1) 保护下用井式电阻炉熔炼而成. 实验 过程中, 先将熔融的金属液 (840—850 ℃) 同时浇注到壁 厚为 1 mm, 高 42 mm, 上底内径为 32 mm, 下底内径为

28 mm,下底锥角为 120°的石墨样杯中,使用热电偶及 XJY-160 型 16 通道数据采集系统对各个石墨样杯的温 度进行测定,测温位置在石墨样杯距顶端 27 mm 的轴线 上. 当石墨样杯中的合金液温度降到预定淬火温度时,将 其投掷到水中快速凝固. 实验结束后,在液淬试样接近热 电偶部位取样,并经清洗、打磨、抛光后制备成所需试样. 采用带有能谱分析仪 (EDS)的 JSM-6480 型扫描电镜 (SEM)对其进行显微组织观察,并对观察到的各相进行 EDS 分析.

2 实验结果与讨论

2.1 凝固冷却曲线与相组成分析

图 1 为结合 Thermo-Calc 软件计算的 Al-Cu-Mg 三元合金富 Al 角液相面投影图, II₁ 为三元包共晶 点 Al-10Cu-26Mg, 该点于 470.16 ℃发生三元包共晶反 应 L+S→ α -Al+T, 其中, S 相、T 相分别为 Al₂CuMg 和 Al₆CuMg4^[23]. Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合 金成分位于 S 相区, 在投影图中的位置如圆点所示, 与包 共晶点 II₁ 非常接近, 其凝固过程可能涉及到初生相 S 的 析出、三元包共晶反应及后期三元共晶转变.

为了清晰地阐述包共晶合金凝固机制以及组织形态 演化规律,本文选择在包共晶反应前期(473.5℃)、包 共晶反应中期的不同时刻(471.1℃)和包共晶反应后期 (468.5℃)对凝固试样进行淬火,使其高温相与组织保存





下来,从而在室温研究其组织形态及转化规律,进而得出 包共晶合金凝固机制.

实验测得的液淬冷却曲线如图 2 所示. 从图中可以 看出,曲线共出现两个平台,分别对应两个不同的平衡反 应,首先,合金液于 471.04 ℃发生了 L+S→ α -Al+T 包 共晶转变,与 Thermo-Calc 软件计算的三元包共晶点反 应吻合;而后,残余液体于 447.1 ℃发生 L→ α -Al+ β +T 三元共晶转变,此转变在冷却曲线上并不是很明显.

根据液相面投影图, Al-11.80Cu-24.22Mg 合金的 凝固组织由 α -Al、S 相、T 相和 β 相组成. 按图 2 中 d 曲线冷却的试样 SEM 像如图 3 所示, 根据衬度的不同, 可将凝固组织分为 4 种不同的相. 为明确凝固组织中的 相组成, 对图 3 中各相进行 EDS 分析, 结果显示, 黑色 相内 Al, Cu 和 Mg 的原子分数分别为 86.3%, 0.79% 和 12.91%, 表明其为 α -Al 固溶体; 白色相内 Al, Cu 和 Mg 的原子分数分别为 52.66%, 22.01% 和 25.34%, 为 S 相 (Al₂CuMg); 浅灰色相内 Al, Cu 和 Mg 的原子分数分别 为 59.73%, 6.7% 和 33.58%, 为 T 相 (Al₆CuMg₄); 深灰 色相内 Al, Cu 和 Mg 的原子分数分别为 62.78%, 1.69%



- **图 2** 不同温度淬火 Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金凝 固冷却曲线
- Fig.2 Solidification cooling curves of Al–11.80Cu–24.22Mg ternary quasiperitectic alloy quenched at different temperatures



图 3 Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金 471.1 ℃淬火试 样的 SEM 像

Fig.3 SEM image of Al−11.8Cu−24.22Mg ternary quasiperitectic alloy quenched at 471.1 ℃ 和 35.53%, 为 β 相 (Al₈Mg₅).

2.2 显微组织及凝固过程分析

随着石墨样杯中熔融合金淬火快速凝固后, 淬火界面 及显微组织也完整的保存下来,图 4 示出了按图 2 中所 示不同冷却曲线冷却的 Al-11.80Cu-24.22Mg 包共晶合 金试样的背散射电子 (BSE) 像. 从图 4a 中看出, S 相 (白色) 呈长条状分布, 为三元合金凝固结晶的初生相; 同 时,较为平直的固/液界面也完整地保存下来,界面中间为 残余的包共晶组织 (α -Al+T), 呈不规则的"条带状", 界 面外侧为淬火后形成的两相共晶组织 (α -Al+T), 呈规则 的"蛛网"状;而后随着凝固温度的迅速降低,残余的金 属液体在两相共晶组织边缘形核,发生三元共晶转变,生 成三相共晶组织 (α -Al+T+ β). 从图 4b 中可以发现, 此 时 α -Al 相与 T 相共生生长, 形成两相共晶组织, 整体呈 规则的"蛛蛛网"状,在两相共晶组织枝晶壁周围呈"球 状";其边缘发生了三元共晶转变,生成类似于图 4a 中 的三相共晶组织. 从图 4c 中可以发现, 此阶段包共晶反 应还在进行,可以看到清晰的淬火固/液界面,界面两侧形 成了类似于图 4a 中的包共晶组织和图 4b 中的两相共晶 组织以及三相共晶组织;虽然三元包共晶组织和两相共晶 组织中含有相同的相, 即 α -Al 相和 T 相, 但二者组织形 态各异,前者呈"条带"状,后者呈规则的蛛网状和球状. 从图 4d 和 e 中可以发现, 粗大的初生 S 相 (最亮相) 呈 长条状分布于基体中, 三元包共晶组织紧紧的围绕在粗大 的初生 S 相周围, 呈不规则的条带状生长; 两相共晶组织 中, α -Al 相较为均匀的分布在 T 相枝晶臂之间, 呈规则 的"蛛网状"和"球状". 从图 4f 中可以发现, 由于溶质 原子在 S 相中扩散较慢, 残余 S 相 (最亮相) 被保存下来, 呈"条状"分布于基体中,其周围分布着三元包共晶组织, 呈不规则的"条带状"分布于基体中, 三元共晶反应形成 的三相共晶组织粗大,形态不一.

此外,分析图 4 可知, 液淬对 Al-11.80Cu-24.22Mg 包共晶合金的凝固组织有较大影响. 当 Al-11.80Cu-24.22Mg 合金在室温条件下正常凝固时 (图 2 中曲线 f), 凝固后期组织中形成的"蛛网状"及"球状"两相共晶组织 $(\alpha - Al + T)$ 与三相共晶组织 $(\alpha - Al + T + \beta)$ 较为粗大 (图 4f). 但是, 当液淬时, 由于合金液温度的迅速降低, 在液 淬界面周围形成的两相共晶组织 $(\alpha - Al + T)$ 与三相共晶 组织 $(\alpha - Al + T + \beta)$ 相对于室温凝固要更加细小, 且随着 淬火时合金液体冷却速率的迅速降低及温度的进一步下 降,正在参与包共晶反应的合金液将沿着图 1 中的"共 晶沟"(II1 至 I2)进行反应直至三元共晶点 I2,从而在淬 火界面的外侧形成了大量的两相共晶组织 (α -Al+T), 而 后在其周围形成了呈"离异共晶"状的三相共晶组织 (α – $Al+T+\beta$),由于合金液未来得及充分参与包共晶反应便 被淬火,使得更多的合金液参与了后期二元共晶反应(L→



图 4 按图 2 中不同冷却曲线冷却的 Al-11.80Cu-24.22Mg 包共晶合金 BSE 像
 Fig.4 BSE images of Al-11.8Cu-24.22Mg ternary quasiperitectic alloy cooling according to cooling curve a (a), b (b), c (c), d (d), e (e), f (f) that were shown in Fig.2

 α -Al+T)及三元共晶反应 (L→ α -Al+T+ β),从而导致 其凝固组织中的两相共晶组织 (α -Al+T) 与三相共晶组 织 (α -Al+T+ β)体积分数要高于室温凝固时的体积分数 (图 4a—c).

以上分析表明,当初生 S 相凝固结束后, L→ α -Al+S 两相共晶凝固开始,其生成量很少;当两相共晶凝固 结束后,在残余合金液中发生三元包共晶反应 L+S→ α -Al+T,生成的 α -Al 相与 T 相依附在原有的初生 S 相周围呈不规则的条带状生长,由于 S 相中溶质原子扩 散较慢,包共晶凝固反应结束后往往存在剩余的初生 S 相.而后 L→ α -Al+T 两相共晶凝固开始,T 相与 α -Al 相以"共生方式"生长,形成了典型的"蛛网状"和 "球状"组织;最后发生三元共晶反应 L→ α -Al+T+ β , 直至结束,形成粗大的三相共晶组织.所以合金 Al-11.80Cu-24.22Mg 整个凝固过程为: (L+S)→(L+ α -Al $+S) \rightarrow (L+\alpha-Al+S+T) \rightarrow (L+\alpha-Al+S+T+\beta).$

2.3 包共晶凝固机制分析

根据以上显微组织分析及 Al-Cu-Mg 三元相图, 对 Al-11.80Cu-24.22Mg 合金可能的凝固机制进行了分析, 其凝固过程示意图如图 5 所示.在合金凝固过程中,合金 液中首先生成初生 S 相并长大 (图 5a);而后两相共晶组 织 (α-Al 相 +S 相) 依附于初生 S 相周围共生生长 (图 5b);当温度下降到包共晶反应温度时,发生三元包共晶反 应 L+S→α-Al+T,消耗了部分 S 相,伴随着生成了包共 晶组织 (α-Al+T),如图 5c 中虚线圆圈所示;随着温度进 一步降低,两相共晶组织 (α-Al+T)开始生成,呈规则的 蛛网状和球状 (图 5c 和 d);当温度到达三元共晶反应温度 时,剩余的液体发生三元共晶反应 L→α-Al+ β +T,生成 组织松散,形态不一的三相共晶,由于非均质形核相对于 均质形核要容易得多,所以三元共晶反应时生成的 α-Al



图 5 Al-11.8Cu-24.22Mg 三元包共晶合金的凝固过程示意图
 Fig.5 Schematic solidification mechanism of Al-11.80Cu-24.22Mg ternary quasiperitectic alloy

 (a) the primary S phase grows large in the liquid
 (b) the binary eutectic phase (α-Al+S) encloses the primary S phase and grows large
 (c) the ternary quasiperitectic transition has started and generated ternary quasiperitectic structure

(d) the ternary eutectic transition has started and generated ternary eutectic structure

相依附在已有的两相共晶组织 (α -Al+T) 周围 (图 5d).

3 结论

(1) Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金凝固时, 虽然三元包共晶和两相共晶组织中含有相同的相,即 α-Al 相和 T 相,但两者组织形态各异,前者呈"条带状", 后者呈规则的"蛛网状"和"球状".

(2) Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金反应时, 由于溶质原子在固相中的扩散速率相对于液相较慢,尤其 在非平衡凝固结晶时,参与三元包共晶反应的"S相"往 往会有所剩余而滞留在基体中.

(3) Al-11.80Cu-24.22Mg 三元包共晶合金凝固受 冷却速度影响较大. 当冷却速度较小时, 三元包共晶反应 充分, 得到条带状的三元包共晶组织; 反之, 三元包共晶反 应速度较慢, 且有可能被抑制从而在基体中往往得不得三 元包共晶组织.

参考文献

[1] Li L, Lu X Y, Dai F P. Foundry Technol, 2008; 29: 601

(李 丽, 鲁晓宇, 代富平. 铸造技术, 2008; 29: 601)

- [2] Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Acta Metall, 1987; 35: 957
- [3] Trivedi R, Lipton J, Kurz W. Acta Metall, 1987; 35: 965
- [4] Jackson K, Hunt J. Trans AIME, 1966; 236: 1129
- [5] Kurz W, Fisher D J. Acta Metall, 1980; 28: 777
- [6] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Acta Metall, 1987; 35: 971
- [7] Hillig W B, Mccarroll B. J Chem Phys, 1966; 45: 3887
- [8] Wang N, Wei B. Mater Sci Eng, 2003; A345: 145
- [9] Kerr H W, Kurz W. Int Mater Rev, 1996; 41: 129
- [10] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, Karma A, Kurz W, Rappaz M, Trivedi R. Acta Mater, 2000; 48: 43
- [11] Asta M, Beckermann C, Karma A, Kurz W, Napolitano R, Plapp M, Purdy G, Rappaz M, Trivedi R. Acta Mater, 2009; 57(4): 941
- [12] Sha G, Reilly K A Q O, Cantor B, Tichmarsh J M, Hamerton R G. Acta Mater, 2003; 51: 1883
- [13] Raghavan V. JPEDAV, 2007; 28: 174
- [14] Chen Z M. J Shandong Inst Technol, 2001; 15(3): 25
 (陈宗明.山东工程学院学报, 2001; 15(3): 25)
- [15] Li L, Lu X Y, Cao C D, Dai F P. Chin Sci Bull, 2009; 54: 2108

(李 丽, 鲁晓宇, 曹崇德, 代富平. 科学通报, 2009; 54: 2108)

[16] Fan L, Lu X Y, Dai F P. Foundry, 2010; 59: 775

(范 龙,鲁晓宇,代富平. 铸造, 2010; 59: 775)

- [17] Lewis D J. PhD Thesis, Bethlehem: Lehigh University, 2000: 1
- [18] Snugovsky L, Snugovsky P, Perovic D D. Mater Sci Technol, 2008; 24: 245
- [19] Ruan Y, Wei B. Sci China, 2007; 50G: 563
- [20] Li J G, Mao X M, Fu H Z, Shi Z X. Mater Sci Prog, 1991; 5: 461

(李建国, 毛协民, 傅恒志, 史正兴. 材料科学进展, 1991; 5:461)

- [21] Zhou G, Wang W H, Li Y Y. Acta Metall Sin, 2000; 36: 478
 - (周 刚, 王文皓, 李依依. 金属学报, 2000; 36: 478)
- [22] Xu H S. Aerospace Mater Technol, 1997; 6: 41
 (徐禾水. 宇航材料工艺, 1997; 6: 41)
- [23] Yan X Y. PhD Thesis, Madison: University of Wisconsin– Madison, 2001