

Al-Mg-Si 系合金均匀化过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学研究 *

曹零勇¹⁾ 郭明星¹⁾ 崔 华²⁾ 蔡元华¹⁾
张巧霞¹⁾ 胡晓倩¹⁾ 张济山¹⁾

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083
2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘 要 根据已有的实验结果提出了 Al-Mg-Si 系合金均匀化过程中片层状 β -AlFeSi 相向球形 α -Al(FeMn)Si 相转变过程模型图, 并据此采用稳态扩散理论对其转变动力学过程以及 555 °C 不同时间相转变过程等进行了系统深入的研究. 结果表明, 均匀化温度 T 对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的动力学影响很显著, 温度越高, 转变速率越快; 而 α 相原始核心的大小只略微影响 β 相溶穿时间; α 相核心间距 l 主要影响转变过程中 β 相的边界溶解阶段; β 相的厚度对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程的影响最大, 特别是溶穿阶段, 随着厚度的增加, 转变过程由 β 相边界溶解为主导的方式向由 β 相溶穿为主导的方式发生转变; 当 β 相厚度分别为 0.1, 0.2 和 0.3 μm 时, 理论预测发生熔断所需均匀化时间分别大于 5, 10 和 15 h, 这与实际的实验结果非常吻合. 此外, β 相厚度小于 0.3 μm 时, 经 16—24 h 很容易达到转化率 $f(\alpha) \geq 0.9$, 因此, 除了优化均匀化过程进而更好地控制 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变之外, 合金熔铸工艺也应该尽量保证基体内的 β 相厚度小于 0.3 μm .

关键词 Al-Mg-Si 合金, 均匀化热处理, 相转变, 动力学, 模型

中图法分类号 TG166

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)04-0428-07

STUDY ON THE KINETICS OF PHASE TRANSFORMATION $\beta \rightarrow \alpha$ IN THE HOMOGENEOUS HEAT TREATMENT OF Al-Mg-Si SERIES ALLOYS

CAO Lingyong¹⁾, GUO Mingxing¹⁾, CUI Hua²⁾, CAI Yuanhua¹⁾, ZHANG Qiaoxia¹⁾,
HU Xiaolian¹⁾, ZHANG Jishan¹⁾

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: GUO Mingxing, associate professor, Tel: (010)82375844,

E-mail: mingxingguo@skl.ustb.edu.cn

Supported by Beijing Natural Science Foundation (No.2112030) and State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials of China (No.2012Z-07)

Manuscript received 2012-10-15, in revised form 2013-01-09

ABSTRACT According to the present experiment results about the transformation from β -AlFeSi to α -Al(FeMn)Si phase in Al-Mg-Si series alloys, the model and kinetics of phase transformation, and microstructure evolution at 555 °C were systematically investigated. The results show that, the homogeneous temperature T can give a significant effect on the transformation kinetics, and with increasing T , the transformation rate increases fast. The nucleus radius of α phase only affects the breakthrough time along the thickness direction of β phase. The distance l between two α phases mainly has an influence on the dissolving of rim for β phase. The thickness of β phase normally has a greatest influence on the phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$, especially for the breakthrough stage of β phase, with increasing the thickness of β phase, the main transformation with longer time in the whole phase transformation process can changes from rim dissolving of β phase

* 北京市自然科学基金项目 2112030 和新金属材料国家重点实验室自主课题 2012Z-07 资助

收到初稿日期: 2012-10-15, 收到修改稿日期: 2013-01-09

作者简介: 曹零勇, 男, 1984 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00608

to breakthrough along the thickness direction of β phase. The breakthrough time of β phases with the thickness of 0.1, 0.2 and 0.3 μm is above 5, 10 and 15 h, respectively, which corresponds with the real experiment results. In addition, if the thickness of β phase is smaller than 0.3 μm , the transformation rate $f(\alpha)$ easily reaches above 0.9 after homogeneous heat treatment at 555 $^{\circ}\text{C}$ for 16—24 h. Therefore, the importance of optimizing casting process to make sure the thickness of β phase below 0.3 μm , is the same as the homogeneous heat treatment for the better controlling the phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

KEY WORDS Al-Mg-Si alloy, homogenization, phase transformation, kinetics, modeling

随着汽车轻量化进程的加快, 汽车用 6xxx 系铝合金的研究也在不断深入^[1]. 由于此系列合金主合金元素中含有 Si, 而 Fe 又不可避免的存在, 且在 Al 基体内的溶解度很低, 因而即使含有微量的 Fe(质量分数小于 0.8%)^[2] 通常也会在铸锭中形成粗大的片层状 β -AlFeSi 相, 有时还伴随有少量的汉字状 α -Al(FeMn)Si 相的出现^[3-6]. 由于这些粗大相的存在会严重影响合金后续的综合性能、组织和织构演化规律等^[7-9], 大量研究结果^[7,10,11] 表明, 对其形状和尺寸的合理控制, 如由原始粗大的片层状 β 相转变为近球形 α 相, 非常有益于该系铝合金综合性能的提高.

由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 这一转变过程与均匀化温度、时间以及合金成分(特别是 Fe 和 Mn 含量)等密切相关^[12-15], 如何能够方便和快速地对其形状和分布加以控制和优化对于降低其生产成本和提高综合性能均非常有益. 因此, 很有必要系统深入地对 6xxx 系铝合金均匀化过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变动力学加以研究. 目前, 虽然汽车用 6xxx 系铝合金的成分优化、加工、热处理以及织构控制等已经进行了大量研究, 但是有关粗大富 Fe 相的控制和转变过程的深入研究仍然鲜有报道^[16-18]. 因此本工作拟结合理论模拟与组织观察对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学等进行系统深入的研究, 相信该研究对于汽车用铝合金材料的发展和应用推广有一定的促进作用.

1 实验方法与模型建立

1.1 实验方法

实验合金成分(质量分数, %)为: Mg 0.75, Si 0.77, Cu 0.44, Fe 0.20, Mn 0.091, Al 余量. 原材料分别采用 99.9% 的高纯 Al, 工业纯 Mg 和 Zn, 中间合金 Al-20%Si, Al-50%Cu, Al-20%Fe, Al-10%Mn 等. 当合金彻底熔炼并保证成分均匀后, 在 720 $^{\circ}\text{C}$ 将熔体浇铸在四周水冷的钢模内. 均匀化样品尺寸为 15 mm \times 15 mm \times 15 mm, 处理温度根据理论模拟结果和相图进行确定, 热处理时间分别选择 8, 12, 16, 20 和 24 h, 以研究相转变过程(均匀化热处理后均采用水淬处理). 粗大粒子形貌、分布规律以及相组成等采用带有能谱仪(EDS)的 SUPRA 55 场发射扫描电镜(FE-SEM)进行分析.

1.2 理论模型建立

SEM 像的观察表明, 铸态条件下的 β 相为片层状组

织, 主要分布在晶界, 呈高亮度的板条状, 数量比较多(图 1a), 结合 EDS 分析其原子配比为 Al71.8Fe13.4Si14.8, 为文献[9,19]报道的 β 相 Al₅FeSi 相. 已有研究结果^[11,14,18,20,21] 表明, 在均匀化过程中, α 相首先会在 β 相的边缘或表面形核, 然后不断长大, 最后呈近球形, 两相转变过程中 β 相会沿长度方向逐渐消溶, 但厚度方向可以认为基本不发生变化. 由于 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变为扩散型相变, 其主要通过 β 相中 Fe 向 α 相的扩散来完成, 由 Fe 扩散形成的浓度场直接会决定 β 相的转变快慢. 对于 β 相与 α 相紧邻的区域, 相转变的驱动力, 即浓度梯度 $\nabla c = c_{\beta\text{Fe}}^s - c_{\alpha\text{Fe}}^s$ (其中, $c_{\beta\text{Fe}}^s$ 为 β 相与 Al 基体界面处

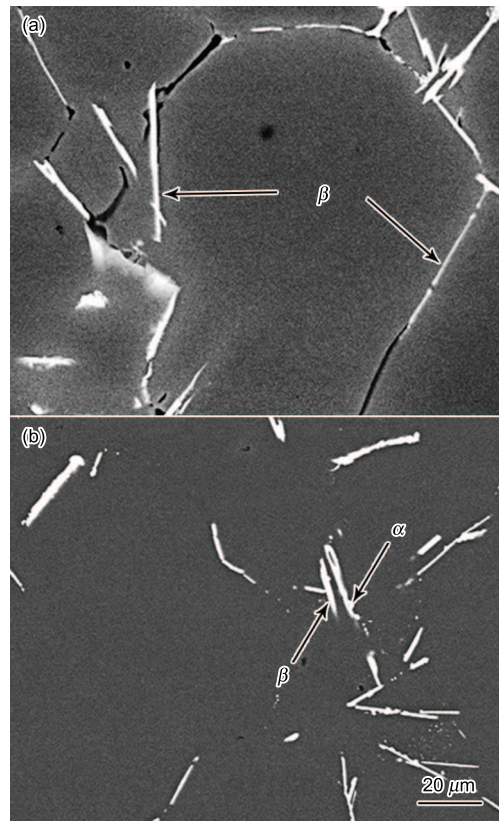


图 1 铸态 Al-Mg-Si 合金中原始 β -AlFeSi 相形貌及 555 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 8 h 后 α -Al(FeMn)Si 相的分布情况

Fig.1 SEM images of initial β -AlFeSi phases (a) and α -Al(FeMn)Si phases after short time homogeneous heat treatment at 555 $^{\circ}\text{C}$ for 8 h (b) in Al-Mg-Si alloys

Fe 的浓度, $c_{\alpha\text{Fe}}^s$ 为 α 相与 Al 基体界面处 Fe 的浓度) 较大, β 相与基体及 α 相与基体间的接触面积大, 为 Fe 的扩散提供了快速通道, 使得 β 相中 Fe 向 α 相扩散不但快, 而且量大; 但是对于 β 相与 α 相的非紧邻区域, 也就是 β 相与基体相互接触的区域, 由于 Fe 在 Al 基体中的固溶度和扩散速度均非常小, 使得 Fe 向整个 Al 基体内部的扩散驱动力非常小, 同时由于 β 相与基体的相对接触面积也小, 因此在实际的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程中, β 相厚度方向的减小相对于 β 相长度方向的减小基本可以忽略. 这一点在本实验过程中也有所观察, 经 555 °C, 8 h 短时均匀化处理后, α 相会在 β 相上形核并不断长大 (图 1b). 根据大量文献^[9,11,14] 和本实验结果观察, 发现整个 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变可以分为 2 个过程, 即 β 相的边界消溶和 α 相形核长大过程, 为了更加容易说明和理解, 图 2 示出了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程示意图. 如图 2a 和 b 所示, 由于 β 相边缘处消溶速度较快, 相应的 Fe 和 Si 会不断扩散到 Al 基体中, 此部位溶质元素浓度更容易达到 α 相临界形核浓度, α 相形核之后的长大过程主要通过吸收扩散到 Al 基体中的 Si, Mn 和 Fe 等进行, 此时的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程受体扩散控制, 且满足热力学平衡方程和 Fick 热力学扩散定律^[20,22-24].

除了 β 相端部消溶首先发生 α 相形核和长大这一类型之外, 还有一种是在 β 相表层合适位置发生 α 相的形核长大, 这其中会导致 β 相首先在 α 相形核点附近发生溶穿 (图 2b—e), 然后重复与前面类似的 α 相长大过程. 不过不管形核先后, α 相的长大基本均可认为是球形扩散,

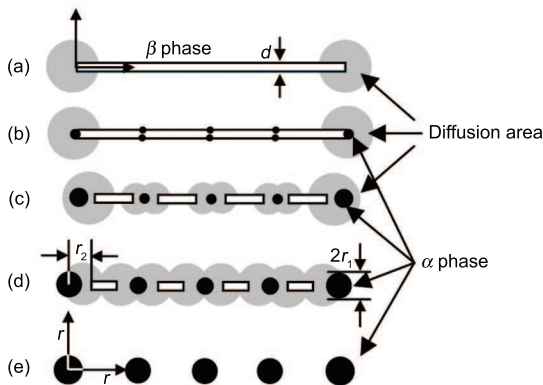


图 2 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程模型示意图

Fig.2 Schematic of the model for the whole phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (d is the thickness of β phase. r_1 is the radius of α phase. r_2 is the distance between the center of α phase and the rim of β phase. r is the distance from the center of α phase)

- (a) initial β phase
- (b) multiple α phases on a β -plate phase
- (c) the breakthrough stage of β phase
- (d) the dissolving stage of the rim of β phase
- (e) β -plate phase transform fully to α phases

而 β 相的消溶由于厚度不变均可以认为是柱状扩散.

为了更方便地进行 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学研究, 对扩散过程可以做适当的假设: (1) 转变过程中扩散系数看作与浓度无关的常数; (2) β -AlFeSi 相消溶界面及 α -Al(FeMn)Si 相长大界面的生长满足 Stefan 规律; (3) 由于 Si 的扩散系数和浓度远高于 Fe, 故假设在整个转变过程中, Si 的浓度不变; Mn 主要存在于基体中, 可忽略其对转变过程速率的影响, 因此, 假设 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学过程主要由扩散速率较低的 Fe 元素控制; (4) 扩散场中各处浓度不随时间发生变化, 为稳态扩散过程.

基于上述假设, 根据稳态扩散的 Fick 第一定律, 溶质元素的扩散方程可表达为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = 0 \quad (1)$$

式中, c 为溶质浓度, t 为扩散时间, D 为溶质扩散系数.

此外, 基于上述假设 (图 2), 对于 α 相核心长大过程, 即球形扩散阶段, 式 (1) 可转化为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial c}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (2)$$

式 (2) 中的浓度分布可表达为^[25]:

$$c(r) = -\frac{r_1 r_2 (c_{\beta\text{Fe}}^s - c_{\alpha\text{Fe}}^s)}{r(r_2 - r_1)} + \frac{c_{\beta\text{Fe}}^s r_2 - c_{\alpha\text{Fe}}^s r_1}{r_2 - r_1} \quad (3)$$

式中, r 为距 α 相中心的径向间距, r_1 为 α 相的半径, r_2 为 β 相端部与 α 相球心间距.

由于扩散具有方向性, β 相端部溶解速度较快, 而厚度方向基本变化很小, 因此, 可认为此过程属于典型的柱对称扩散, 故式 (1) 可转化为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial c}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (4)$$

式 (4) 中的浓度分布可表达为^[25]:

$$c(r) = c_{\alpha\text{Fe}}^s + \frac{(c_{\beta\text{Fe}}^s - c_{\alpha\text{Fe}}^s)}{\ln(r_2/r_1)} \ln(r/r_1) \quad (5)$$

此外, 基于上述假设, β -AlFeSi 相消溶界面及 α -Al(FeMn)Si 相的长大界面的生长可认为满足 Stefan 规律, 即:

$$(c_{i\text{Fe}}^p - c_{i\text{Fe}}^s) \frac{dp_i}{dt} = D_{\text{Fe}} \frac{dc_i}{dn} \quad (i \in \{\alpha, \beta\}) \quad (6)$$

分别对式 (3) 与 (5) 求导 $\partial c/\partial r$, 并令 $dc_i/dn = \partial c/\partial r$, 代入式 (6) 即可得到 α 和 β 界面迁移方程:

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = \frac{D_{\text{Fe}}}{(c_{\alpha\text{Fe}}^p - c_{\alpha\text{Fe}}^s)} \cdot \frac{dc_\alpha}{dn} = \frac{D_{\text{Fe}}}{(c_{\alpha\text{Fe}}^p - c_{\alpha\text{Fe}}^s)} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (7)$$

$$\frac{dp_\beta}{dt} = \frac{D_{\text{Fe}}}{(c_{\beta\text{Fe}}^{\text{p}} - c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}})} \cdot \frac{dc_\beta}{dn} = \frac{D_{\text{Fe}}}{(c_{\beta\text{Fe}}^{\text{p}} - c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}})} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (8)$$

式中, $c_{\alpha\text{Fe}}^{\text{p}}$ 和 $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{p}}$ 分别表示 α 相和 β 相中的 Fe 浓度; p_α 和 p_β 分别为 α 相的生长界面和 β 相的消溶界面到 α 相中心的距离; n 为空间矢量; D_{Fe} 为 Fe 在 Al 基体中的扩散系数. $c_{\alpha\text{Fe}}^{\text{s}}=0$ [20], $c_{\alpha\text{Fe}}^{\text{p}}=39.9\%$ [26], $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{p}}=33.9\%$ [26]. 由于假设 β 相消溶界面与 α 相的长大界面之间的元素扩散满足 Arrhenius 热力学平衡方程, 又可得:

$$c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}c_{\beta\text{Si}}^{\text{s}} = A_\beta \exp\left(\frac{-Q_\beta}{RT}\right) \quad (9)$$

据文献 [20] 报道, β 相与 Al 基体界面处的 Si 浓度 $c_{\beta\text{Si}}^{\text{s}}$ 约等于 Al 基体中的 Si 浓度 c_{Si}^0 , 即 $c_{\beta\text{Si}}^{\text{s}} \approx c_{\text{Si}}^0=0.510\%$ [20], 指前因子 $A_\beta=59 \times 10^3$ [20], 激活能 $Q_\beta=111 \times 10^3$ J/mol[20], R 为摩尔气体常数, T 为转变热力学温度. 将以上参数代入式 (9), 即可计算出 540, 555, 565 和 580 $^\circ\text{C}$ 下的 $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$, 其结果如表 1 所示. 据文献 [27] 报道, 不同温度下 Fe 的扩散系数也满足 Arrhenius 方程, 且 Fe 在 Al 基体中的扩散激活能 $Q_{\text{Fe}}=183.4 \times 10^3$ J/mol, 指前因子 $D_{0\text{Fe}}=5.3 \times 10^{-3}$ m²/s, 将这些参数代入式 (10), 即可计算出 540, 555, 565 和 580 $^\circ\text{C}$ 下的 D_{Fe} , 其结果如表 1 所示.

$$D_{\text{Fe}} = D_{0\text{Fe}} \exp\left(\frac{-Q_{\text{Fe}}}{RT}\right) \quad (10)$$

如果定义函数 $f(\alpha)$ 为 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的体积分数, 其表达式为

$$f(\alpha) = \frac{V(\alpha)}{V(\alpha) + V(\beta)} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_1^3 + \pi[(l/2)^2 - (r_2)^2]d} \quad (11)$$

式中, $V(\alpha)$ 为 α 相的体积, $V(\beta)$ 为 β 相的体积, d 为 β 相的厚度, l 为 α 相核心间距 (实际为 β 相直径). 联合式 (7), (8) 和 (11) 可很好地预测 $f(\alpha)$ 与均匀化时间 t , 均匀化温度 T , α 相核心大小和间距, 及原始 β 相尺寸之间的定量关系, 以及更好地表征这些参数对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程和动力学的影响等.

表 1 计算出的不同温度下的 $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$ 与 D_{Fe} 值

Table 1 Calculated values of $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$ and D_{Fe} at different temperatures

Temperature, $^\circ\text{C}$	$c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$, %	D_{Fe} , $\mu\text{m}^2/\text{s}$
540	0.00857	0.00878
555	0.01154	0.01435
565	0.01399	0.01971
580	0.01851	0.03131

Note: $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$ is the equilibrium concentration of Fe in the Al matrix on the interface of the β particle. D_{Fe} is diffusion coefficient of Fe in the Al matrix

2 分析与讨论

2.1 理论模拟结果分析

由于随着均匀化温度、 β 相形状和尺寸的变化, α 相核心大小及间距也会发生一定的变化, 不过根据文献 [15, 20], 本工作拟选取 2 个典型的 α 相核心半径, (即 $r_0=0.05$ μm 和 $r_0=0.50$ μm) 以及 2 个典型的 α 相核心间距 (即 $l=3.0$ μm 和 $l=12.0$ μm) 加以分析. 同时, 为了更加清楚地研究各个因素的影响规律, 在模拟计算时所选取的原始 β 相尺寸也较为典型, 即厚度 $d=0.05$ μm 和 $d=0.50$ μm . 结合相图以及相关的研究结果 [20], 初步选取 540, 555, 565 和 580 $^\circ\text{C}$ 分析均匀化温度、 α 相核心大小、 α 相核心间距及原始 β 相厚度对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学的影响规律.

图 3 示出了 $f(\alpha)$ 与均匀化时间 t 的定量关系. 由图 3 可以看出, 当 α 相核心半径 r_0 值、 β 相厚度 d 及 α 相核心间距 l 相同时, 即使均匀化温度发生变化, $f(\alpha)-t$ 曲线的变化趋势仍然保持相似, 但是随着温度的变化 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变速率发生显著变化, 首先温度越高, 达到相同 $f(\alpha)$ 值所需时间越短, 如对于 d 值较小的 β 相, 均匀化温度每升高 15 $^\circ\text{C}$, $f(\alpha)$ 达到相同值所需时间减少约 1/2, 其主要原因在于升高温度使得 β 相界面的 Fe 浓度 $c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}}$ 增高 (表 1), 引起 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的驱动力 $\nabla c = c_{\beta\text{Fe}}^{\text{s}} - c_{\alpha\text{Fe}}^{\text{s}}$ 增大, 从而加速 $\beta \rightarrow \alpha$ 相的转变, 同时 Fe 的扩散系数 D_{Fe} 随温度升高而增加也可加速 $\beta \rightarrow \alpha$ 相的转变. 但是对于 d 值较大的 β 相 (如 $d=0.50$ μm), 如果均匀化温度较低, 除了影响 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转化速率之外, 还直接决定是否能够转化完全 (图 3a), 因此, 为了更好更容易地使 β 相能够较完全地地球化为 α 相, 初始 β 相尺寸控制以及均匀化工艺优化均较为重要.

由图 3 可以看出, α 相核心半径对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的整体变化规律影响不大. 但是仔细对比可以发现, α 相原始核心越大, α 相核心生长与 β 相溶穿阶段所需时间越短, 特别对于厚度较大 β 相的溶穿阶段更加明显. 这是由于 α 相核心尺寸越大, α 相与 Al 基体之间接触界面面积越大, 在其他扩散条件一定的情况下, 能够增加 Fe 的扩散量, 从而加速 α 相核心的生长和 β 相的溶穿. 当然 α 相核心半径 r_0 的大小与均匀化温度、合金成分以及初始 β 相形貌均有关系, 特别是均匀化温度的影响, 根据文献 [20] 报道, 其大小在 540—580 $^\circ\text{C}$ 均匀化过程中变化很小, 可见 α 相核心半径 r_0 对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的整体影响不大.

由图 3 可以看出, 当 α 相核心间距 l 由 3.0 μm 增加到 12.0 μm 时, β 相溶穿阶段所需时间大致相同, 而 $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间却显著增加. 可见, α 相核心间距 l 对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程中 β 相的溶穿阶段影响不大, 主要影响边界溶解过程, 特别对整个转变过程所用时间影响较大, 这其实是由于核心间距与核心数量直接

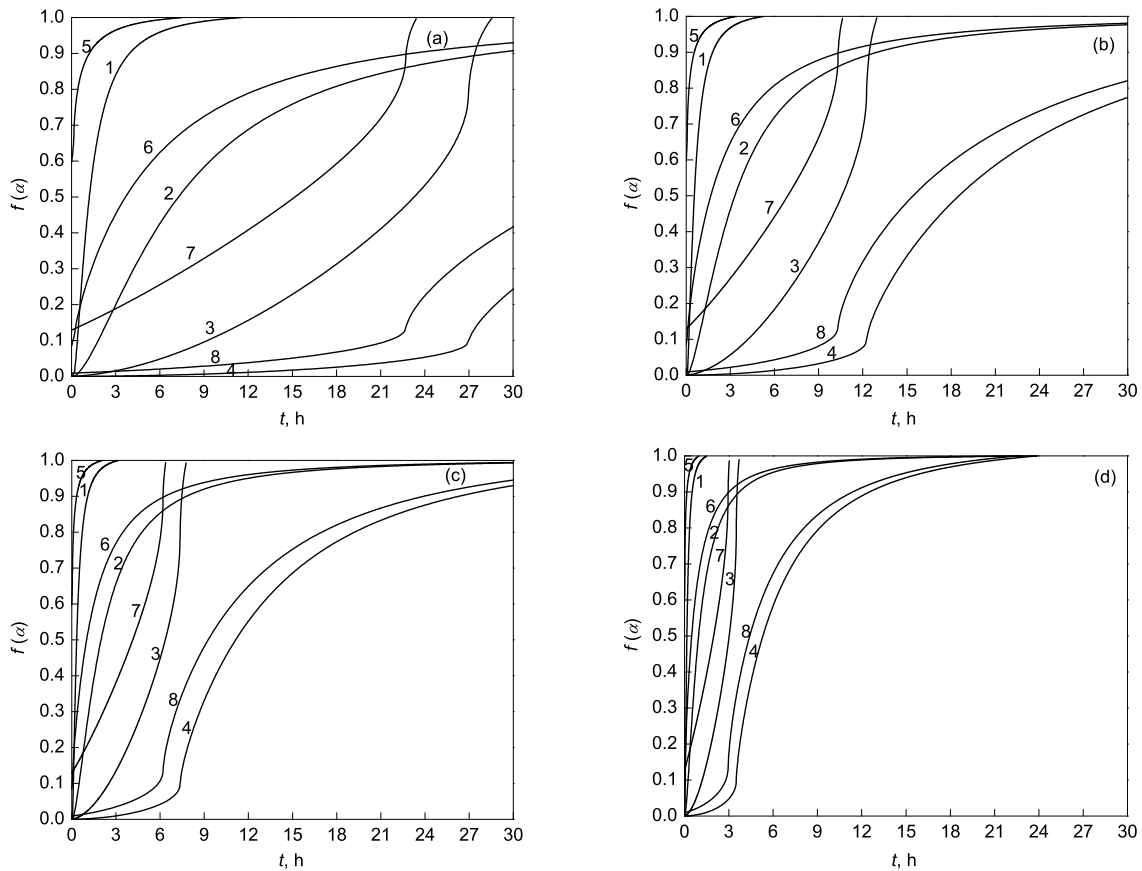


图 3 不同参数下 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学模拟结果

Fig. 3 Kinetics results of phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$ under different conditions at $T=540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $T=555\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b), $T=565\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) and $T=580\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d) (1: $r_0=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $l=3.0\text{ }\mu\text{m}$; 2: $r_0=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $l=12.0\text{ }\mu\text{m}$; 3: $r_0=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $l=3.0\text{ }\mu\text{m}$; 4: $r_0=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $l=12.0\text{ }\mu\text{m}$; 5: $r_0=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $l=3.0\text{ }\mu\text{m}$; 6: $r_0=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.05\text{ }\mu\text{m}$, $l=12.0\text{ }\mu\text{m}$; 7: $r_0=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $l=3.0\text{ }\mu\text{m}$; 8: $r_0=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $d=0.50\text{ }\mu\text{m}$, $l=12.0\text{ }\mu\text{m}$)

关联, 而后者主要受均匀化温度的影响. 均匀化温度越高, Fe 扩散越快, β 相端部和表面的浓度起伏易于达到 α 相形核条件, α 相形核数量增加, 从而使 α 相核心间距 l 减小, 因此在均匀化温度一定的条件下, α 相核心间距 l 是一定的, 这与文献 [20] 的报道一致.

图 3 还可以看出, 随着 β 相厚度 d 的变化, 其对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学的影响非常显著. 特别是随着厚度的增加, β 相溶穿阶段所需时间明显加长, $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间也越长, 且 β 相溶穿阶段所需时间在 $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间的占比逐渐增大. 因此 β 相厚度能显著影响 $\beta \rightarrow \alpha$ 相的转变过程, 即厚度增加, $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间增加很多, 而且会使转变过程由以 β 相边界溶解阶段为主向以 β 相溶穿阶段为主转变. β 相的溶穿是将长条状 β 相转化为链状的主要阶段, 如果长条状 β 相在转变过程中不发生熔断, 其必将恶化材料的加工性能及最终使用性能. 因此通过凝固工艺的优化来控制 β 相的厚度在一定尺寸范围内, 结合相应的均匀化热处理便可改善合金的组织与性能.

2.2 模拟与实验结果对比

为验证上述计算模型的有效性和可靠性, 下面针对所制备的合金材料进行了相关均匀化处理和对比分析. 结合合金相图以及上文理论模拟所采用的热处理温度, 选择温度 $555\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对合金进行均匀化处理, 在处理之前还对铸态材料进行了相应的差热分析 (DSC), 结果表明, 直接采用这一温度不会发生低熔点相过烧现象. 合金的均匀化温度为 $555\text{ }^{\circ}\text{C}$, 那么 α 相核心半径 r_0 及核心间距 l 在此温度下变化较小, 可忽略其对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学的影响, 因此 α 相核心半径 r_0 可选择 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ [20]. 而核心间距通过对 $555\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 24 h 后相邻 α 相之间间距的统计分析, 发现其平均值约为 $6\text{ }\mu\text{m}$. 此外, 由于 β 相厚度随凝固条件变化的差异较大, 而这一变化直接对相转变动力学有影响, 因此建立铸造工艺 - 相转变动力学 - 均匀化工艺之间的定量关系很有必要对比分析不同厚度 β 相对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学的影响.

通过分析铸态组织发现, β 相厚度分布在 $0.1\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 大部分集中在 $0.3\text{ }\mu\text{m}$, 因此选择 β 相厚

度为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 μm 进行模拟计算, 其结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着 d 的不断增大, β 相溶穿阶段所需时间越来越长, $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间也越长, 且 β 相溶穿阶段所需时间在 $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间的占比也逐渐增大. 对于厚度在 0.1 μm 左右的 β 相 (图 1b), 经 555 $^{\circ}\text{C}$, 8 h 均匀化处理后, 此厚度的 β 相已经发生熔断, 此结果与 $d=0.1 \mu\text{m}$ 的模拟结果相吻合, 即当 $t > 5 \text{ h}$ 即可熔断 (图 4). 同样对于厚度在 0.2 和 0.3 μm 左右的 β 相, 由图 5 可知, 熔断时间与图 4 理论预测的结果均非常吻合, $d=0.2 \mu\text{m}$ 时, 均匀化时间 $t > 10 \text{ h}$ 即可熔断, $d=0.3 \mu\text{m}$ 时, 均匀化时间 $t > 15 \text{ h}$ 即可熔断等. 此外, 由于实验合金所含 β 相厚度大部分均处在 0.3 μm 左右, 由图 4 可知, 当 $d=0.3 \mu\text{m}$ 时, $f(\alpha)$ 达到 0.9 所需时间约为 24 h, 而经 555 $^{\circ}\text{C}$, 24 h 均匀化处理后, 片状 β 相已经完全转变成链状分布的颗粒状 α 相 (图 5d), 实验结果较好地验证了动力学模拟结果.

根据上文理论和实验研究, 可见随着 β 相厚度的增

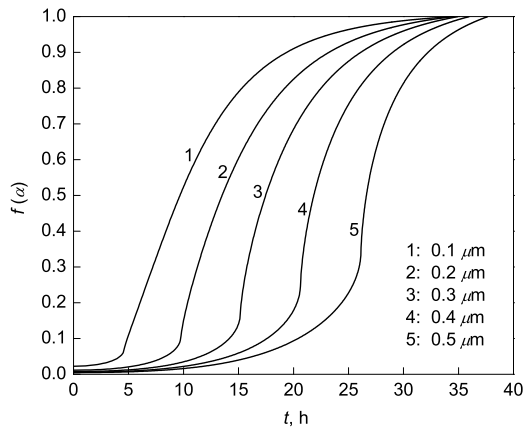


图 4 不同 β 相厚度条件下 555 $^{\circ}\text{C}$ 均匀化过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变动力学的模拟结果

Fig.4 Kinetics results of phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$ at 555 $^{\circ}\text{C}$ under different thicknesses of β phase

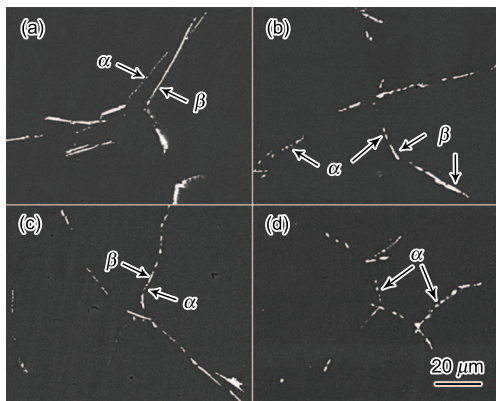


图 5 555 $^{\circ}\text{C}$ 热处理不同时间时试样的 SEM 像

Fig.5 SEM images of samples after homogeneous heat treatment at 555 $^{\circ}\text{C}$ for 12 h (a), 16 h (b), 20 h (c), 24 h (d)

加, 保证 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变完全进行所需的均匀化时间会显著增加, 这除了会导致晶粒粗化严重, 增加生产成本, 还会使得相转变很难进行等, 因此合理控制凝固工艺参数保证形成尽可能多的薄片状 β 相也是非常重要的.

3 结论

(1) 根据已有的实验结果提出了 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程模型图, 首先 β 相端部发生消溶后在端部发生 α 相的形核和长大, 其次会在 β 相表层合适位置发生 α 相的形核长大, 这会导致 β 相首先在 α 相形核点附近发生溶穿, 溶穿之后会重复与第一阶段类似的 α 相长大过程.

(2) 均匀化温度 T 对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变的动力学影响很显著, 温度越高, 转变速率越快; 而 α 相原始核心的大小只略微影响 β 相溶穿的时间; α 相核心间距 l 主要影响转变过程中的 β 相的边界溶解阶段; 而 β 相的厚度对 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变过程的影响最大, 特别是溶穿阶段, 随着厚度的增加, 转变过程由 β 相的边界溶解为主导方式向由 β 相溶穿为主导的方式发生转变.

(3) 当 β 相厚度分别是 0.1, 0.2 和 0.3 μm 左右时发生熔断所需均匀化时间分别大于 5, 10 和 15 h, 这与实际的实验结果非常吻合. 此外, β 相厚度小于 0.3 μm 时, 经 16—24 h 很容易达到转化率 $f(\alpha) \geq 0.9$, 因此, 除了优化均匀化过程进而更好地控制 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变之外, 合金的熔铸条件也应该尽量保证基体内的 β 相厚度小于 0.3 μm .

参考文献

- [1] Miller W S, Zhuang L, Bottema J, Wittebrood A J, De S P, Haszler A, Vieregge A. *Mater Sci Eng*, 2000; A280: 37
- [2] Davis J R. *Aluminium and Aluminium Alloys (ASM Specialty Handbook)*. USA: ASM international Publication, 1993: 10
- [3] Skjerpe P. *Metall Mater Trans*, 1987; 18A: 189
- [4] Kamikubo Y, Hamuro T, Takemoto S, Nakahara Y, Kamei S, Nakagaki T, Miyamoto S, Funatsu A, Kato H, Allen C M. *Prog Mater Sci*, 1998; 43: 89
- [5] Zheng J G, Vincent R, Steeds J W. *Philos Mag*, 2000; 80A: 493
- [6] Birol Y. *Z Metallkd*, 1998; 89: 501
- [7] Zajac S, Hutchinson B, Johansson A, Gullman L O, Lagneborg R. *Mater Sci Technol*, 1994; 10: 323
- [8] Parson N C, Hankin J D, Hicklin K P. *US Pat*, 6440359 B1, 2002
- [9] Osada Y. *J Mater Sci*, 2004; 39: 1227
- [10] Reiso O. *Mater Forum*, 2004; 28: 32
- [11] Kuijpers N C W, Tirel J, Hanlon D N, Zwaag S. *Mater Charact*, 2002; 48: 379
- [12] Kuijpers N C W, Kool W H, Koenis P T G, Nilsen K E, Todd I, Zwaag S. *Mater Charact*, 2002; 49: 409
- [13] Onurlu S, Tekin A. *J Mater Sci*, 1994; 29: 1652
- [14] Tanihata H, Sugawara T, Matsuda K, Ikeno S. *J Mater Sci*, 1999; 34: 1205

- [15] Kuijpers N C W, Vermolen F J, Vuik C, Koenis P T G, Nilsen K E, Zwaag S. *Mater Sci Eng*, 2005; A394: 9
- [16] Witthaya E, Hiroyasu T, Tatsuo S. *J Mater Sci Technol*, 2008; 24: 21
- [17] Liu H, Zhao G, Liu C M, Zuo, L C. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006; 16: 376
- [18] Lodgaard L, Ryum N. *Mater Sci Eng*, 2000; A283: 144
- [19] Sweet L, Zhu S, Gao S, Taylor J, Easton M. *Metall Mater Trans*, 2011; 42A: 1737
- [20] Kuijpers N C W, Vermolen F J, Vuik K, Zwaag S. *Mater Trans*, 2003; 44: 1448
- [21] Kuijpers N C W, Tirel J, Hanlon D N, Zwaag S. *J Mater Sci Lett*, 2003; 22: 1385
- [22] Whelan M J. *Met Sci*, 1969; 3: 95
- [23] Aaron H B, Kotler G R. *Metall Mater Trans*, 1971; 2B: 393
- [24] Tundal U L F H, Ryum N. *Metall Mater Trans*, 1992; 23A: 433
- [25] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Ed., London: Clarendon Press Oxford, 1979: 89
- [26] Mondolfo L F. *Aluminium Alloys: Structure and Properties*. London: Butter Worths Press, 1976: 100
- [27] Du Y, Chang Y A, Huang B, Gong W, Jin Z, Xu H. *Mater Sci Eng*, 2003; A363: 140

(责任编辑: 毕淑娟)