

快速凝固 Al-Si-Ti-Pb 合金 中 Pb 的沉淀特征*

全兴存 沈宁福

(郑州工学院材料研究中心)

摘 要: 本文研究了快速凝固 Al-Si-Ti-Pb 合金中 Pb 的沉淀特征。在冷却速度达 $5\sim 6\times 10^5$ K/s 的合金条带中, 透射电子显微镜 (TEM) 分析表明合金元素 Si、Ti 基本上已超固溶于 α -Al 基体内部, 而唯有细小的 Pb 相颗粒仍偏聚在 α -Al 的微细胞晶边界, 并且同 α -Al 基体之间保持有严格的位向关系, 在电子衍射中呈现出别致有趣的双衍射花样。这些工作加深了对 Pb 在合金凝固过程中所具特性的认识。

关键词: 快速凝固, 沉淀, Al-Si-Ti-Pb 合金

在冷却速度达 $5\sim 6\times 10^5$ K/s 的快速凝固 Al-5wt%Si-1wt%Ti-0.8wt%Pb 合金的透射电子显微分析过程中^[1], 观察到高度弥散的沉淀物颗粒偏聚于 α -Al 的微细胞晶边界, 并同 α -Al 基体之间保持有严格的位向关系, 在电子衍射中呈现出别致有趣的双衍射花样。这种组织特征在一般的快速凝固组织研究中是不寻常的^[2, 3]。因此, 在快速凝固的 Al-5wt%Si-1wt%Ti-0.8wt%Pb 合金中, 确定这种沉淀物的结构和分布形态以及对其在快速凝固过程中的形成机制进行探讨将是很有意义的。

本文以透射电子显微分析为主, 配合以微区 x-射线能谱成分分析 (EDS) 和 x-射线衍射分析, 观察分析了沉淀物的结构特点、形态分布及其与 α -Al 面心立方晶体之间的位向关系, 并对其形成机制进行了探讨。

1 实验方法和技术

实验以工业合金为原料在普通电阻炉内熔配, 并浇成直径为 $\Phi 8\text{mm}$ 的合金棒。然后在铜制单辊急冷旋铸机上经高频感应加热至 1473K 时在氩气压力作用下喷制成合金条带。条带宽 5mm、厚 $40\sim 50\mu\text{m}$ 。TEM 试样首先在双喷电解减薄仪上减薄, 电解液为 10%高氯酸、10%甘油和 80%乙醇 (体积百分比)。然后在离子减薄仪上最终减薄。

合金组织和沉淀物的结构分析主要在 JEM2000-Fx 透射电子显微镜上进行, 所用加速电压为 200KV。合金组织的微区成分分析在 Link systems AN10000 能谱仪上进行, 使用薄膜定量分析软件 RTS-2 同 TEM 透射模式相结合进行自动定量分析。试样宏观范

* 收稿日期: 1989.09.02

国内的相结构分析在 Philips PW1700 x-射线衍射仪上进行, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线。

2 结果与讨论

图 1(a)和(b)表示冷却速度达 $5\sim 6\times 10^5\text{K/s}$ 的快速凝固 Al-5wt%Si-1wt%Ti-0.8wt%Pb 合金的 TEM 组织。沉淀物的晶体结构信息通过两种方法获得: (a)较大区域的多晶衍射花样; (b)沿 $\alpha\text{-Al}$ 菊池线进行大角度倾转, 获取物相主要晶带轴的选区衍射花样。并用 x-射线衍射提供的宏观相结构信息进行验证。结合 x-射线能谱微区成分分析获取沉淀物及其周围基体的成分信息。

2.1 电子衍射分析

图 1(c)的标定结果表明合金中沉淀物包括 Pb 和 Si。试样的 x-射线衍射分析结果也证实了 Pb 相和 Si 相的存在。但是从图 1(a)所示的形貌图象中很难从相的形态上区分开 Si 相和 Pb 相, 根据选区衍射的方法, 可得到 Pb 相的单晶衍射花样, 但得不到 Si 的单晶衍射花样。而 $\alpha\text{-Al}$ 基体区域内的 x-射线能谱微区成分分析结果则表明接近 5wt%Si 和约 1wt%Ti 已超固溶于 $\alpha\text{-Al}$ 基体的内部, 并且在这种 EDS 分析过程中, 在 $\alpha\text{-Al}$ 内观察不到固溶 Pb 的存在。因此合金中除微量的 Si 相外, 所沉淀析出的基本上是 Pb 相。

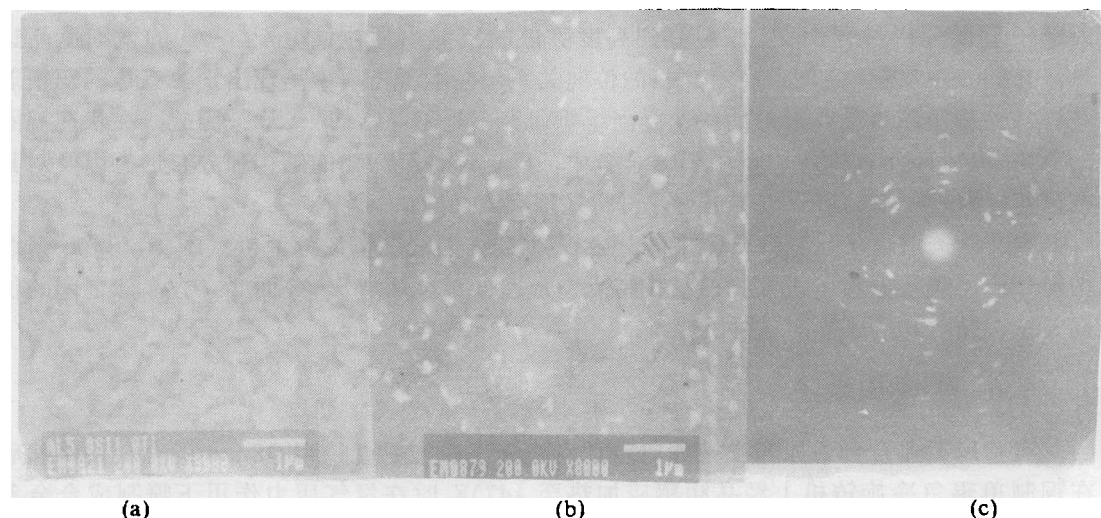


图 1 快速凝固 Al-Si-Ti-Pb 合金的 TEM 形貌

(a)、(b) 分别为 Pb($1\bar{1}1$)操作反射的明场像和中心暗场像; (c) 为该区域内的选区多晶环衍射花样

表 1 依 x-射线衍射分析结果标定的 Pb 的晶面间距(nm)

hkl	测 定 值	Pb (ASTM 卡)
111	0.2863	0.2858
002	0.2459	0.2475
022	0.1752	0.1750
113	0.1492	0.1493
222	0.1430	0.1429
晶格常数 (nm)	0.4953	0.49505

表 1 所示为根据 x-射线衍射分析结果标定的 Pb 的晶面间距值。Pb 相的晶格常数计算值 $a_{\text{Pb}} \sim 0.4953\text{nm}$, 同 ASTM 卡片中的晶格常数值是相近的。而根据图 2 中 101 位向的选区衍射花样标定的 Pb 的晶格常数 (0.4960nm) 同 ASTM 卡片中 Pb 相晶格常数也是接近的。图 2 所示为合金试样沿位向 $101 \rightarrow 103 \rightarrow 001 \rightarrow 112 \rightarrow 111 \rightarrow 212 \rightarrow 101$ 倾转得到的 Pb 相沉淀与 $\alpha\text{-Al}$ 基体重叠衍射的菊池图标准三角形。

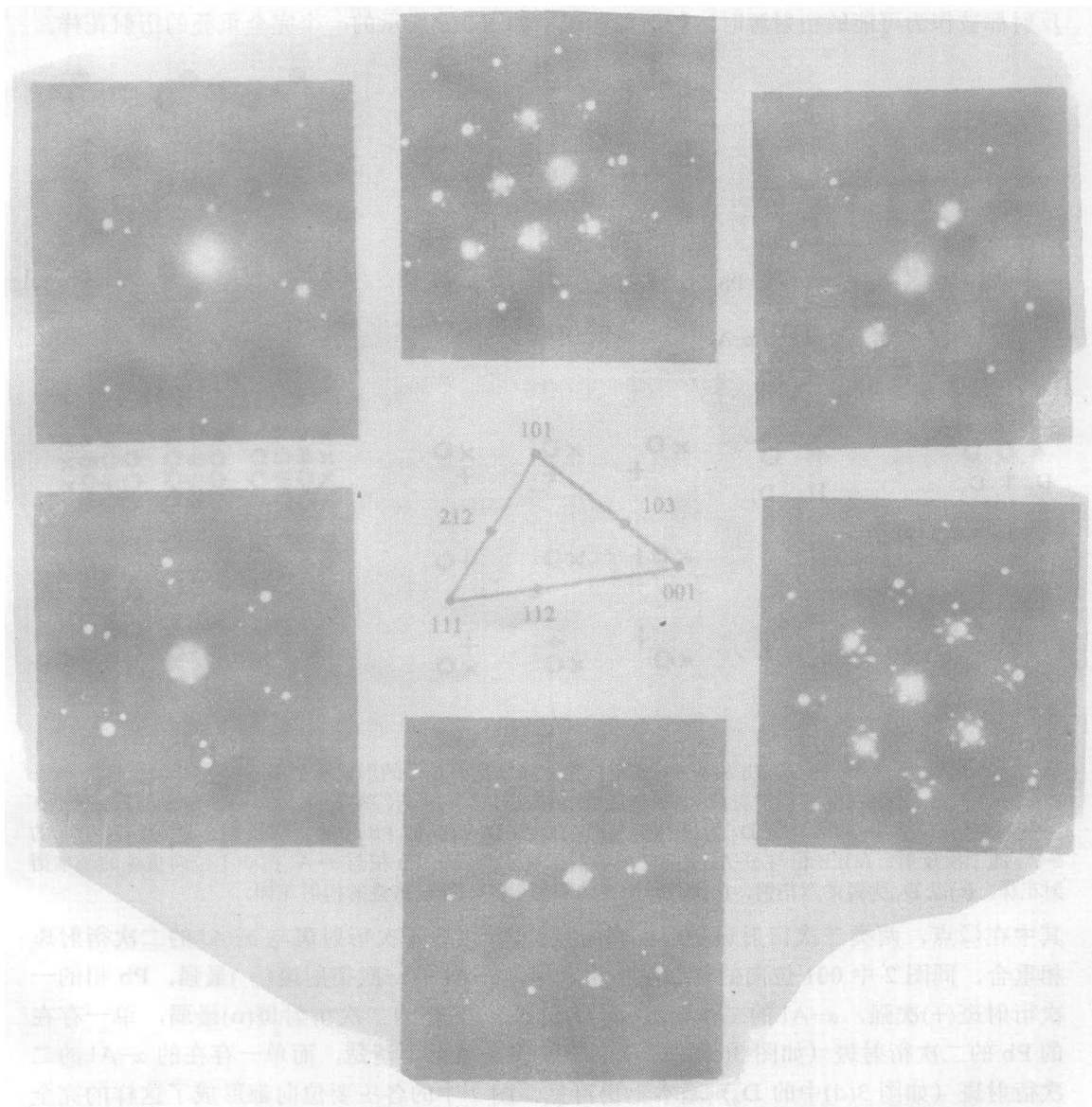


图 2 快速凝固 Al-Si-Ti-Pb 合金中 Pb 相和 $\alpha\text{-Al}$ 基体重叠衍射的菊池图标准三角形

其中每个位向的选区衍射花样中除包括 Pb 和 $\alpha\text{-Al}$ 的衍射斑点外, 还有由于 Pb 相镶嵌在 $\alpha\text{-Al}$ 中相重叠而形成的二次衍射花样。这种重叠衍射花样的形成原理以 001 位向的衍射花样为例示于图 3。如图 3(a)所示, 当一透射束 T 穿过薄膜试样时, $\alpha\text{-Al}$ 发生衍射

(衍射角为 θ_1) 得到衍射斑点 D_1 ($TD_1 \propto 1/x_1$); Pb 相发生衍射 (衍射角为 θ_2) 得到衍射斑点 D_2 ($TD_2 \propto 1/x_2$), 至此就形成了如图 3(b) 所示的基本衍射花样。然而以 D_1 为衍射源可引起 Pb 相发生二次衍射, 得到二次衍射斑 D_3 ($D_1 D_3 \propto 1/x_2$), 形成如图 3(c) 所示的衍射花样; 以 D_2 为衍射源引起 α -Al 发生二次衍射, 得到二次衍射斑点 D_4 ($D_2 D_4 \propto 1/x_1$), 形成如图 3(d) 所示的衍射花样。按照这种方式, 当所有的 α -Al 反射及 Pb 相反射都被作为可能的衍射源时, 就迭加形成了如图 3(e) 所示的一个完全重叠的衍射花样。

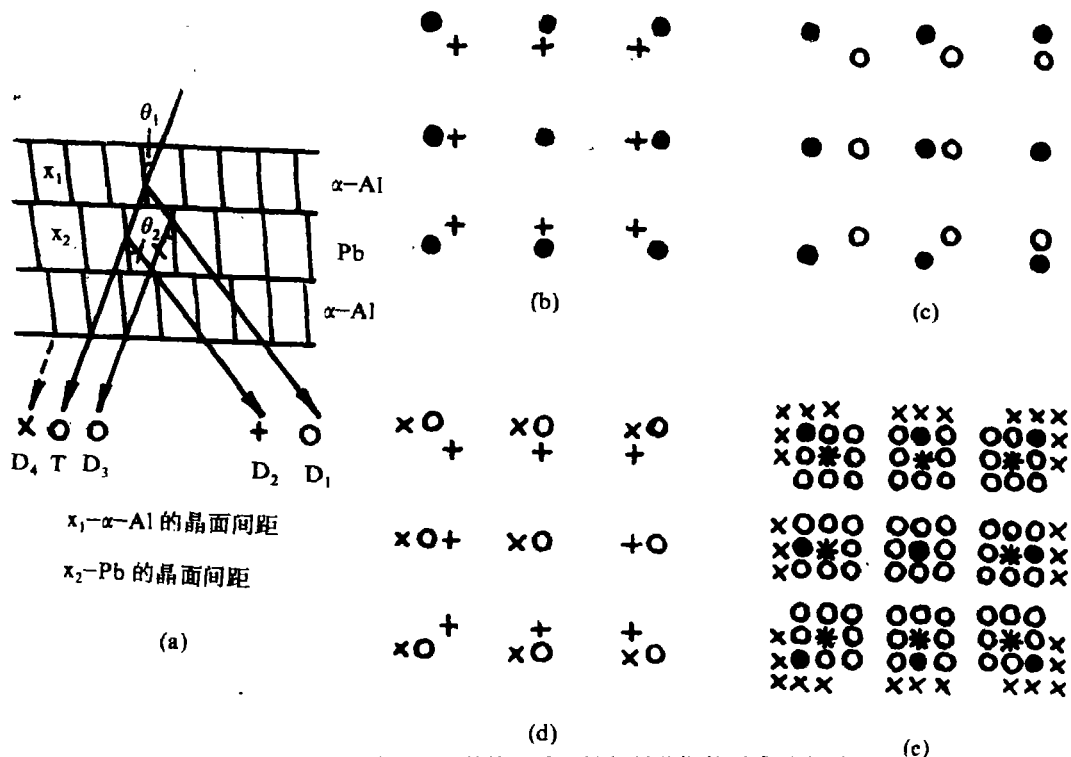


图 3 Pb 相与 α -Al 基体重叠区域衍射花样的形成示意图

·— α -Al 衍射斑; +—Pb 衍射斑; ×— α -Al 二次衍射斑; □—×与○的重叠点; *—+与×的重叠点; T 为透射束; D_1 为 α -Al 反射; D_2 为 Pb 相反射; D_3 为 D_1 引起的 Pb 相的二次反射; D_4 为 D_2 引起的 α -Al 的二次反射。(a) Pb 相与 α -Al 重叠区的衍射原理示意; (b) Pb 相与 α -Al 在 001 位向重叠的基本衍射花样; (c) 以 D_1 为源的双衍射; (d) 以 D_2 为源的双衍射; (e) 完全重叠的衍射花样。

其中在 □ 点, 两类二次衍射斑重合; 在 * 点, Pb 相的一次衍射斑与 α -Al 的二次衍射斑相重合。同图 2 中 001 位向的衍射花样相对照, α -Al 的一次衍射斑(·)最强, Pb 相的一次衍射斑(+)次强, α -Al 的二次衍射斑(×)稍弱, Pb 相的二次衍射斑(o)最弱, 单一存在的 Pb 的二次衍射斑 (如图 3(c) 中的 D_3') 在许多位置已不清楚, 而单一存在的 α -Al 的二次衍射斑 (如图 3(d) 中的 D_4') 基本上仍可见。图 2 中的各主要位向都形成了这样的完全重叠的衍射花样, 并且在各主要晶体位向, 面心立方的 Pb 相的各个晶面与相同指数(hkl)的 α -Al 基体的相应晶面之间保持严格的平行关系。Pb 相的晶格常数约为 α -Al 晶格常数 (依 x-射线衍射测定的值为 0.4046nm) 的 1.224 倍, Pb 相晶格同 α -Al 晶格之间的错配度 $\delta \sim \frac{0.49505 - 0.4046}{0.4046} = 22.4\%$, 即 Pb 相是以部分共格的方式镶钉在 α -Al 基体内。这

在合金的时效或退火组织中较为常见,但在一般的合金凝固组织中是很不寻常的。

2.2 Pb 相沉淀的形态和分布

从图 1(a)和(b)所示的明、暗场像及图 4(a)和(b)所示的明、暗场像可看出, Pb 相的形

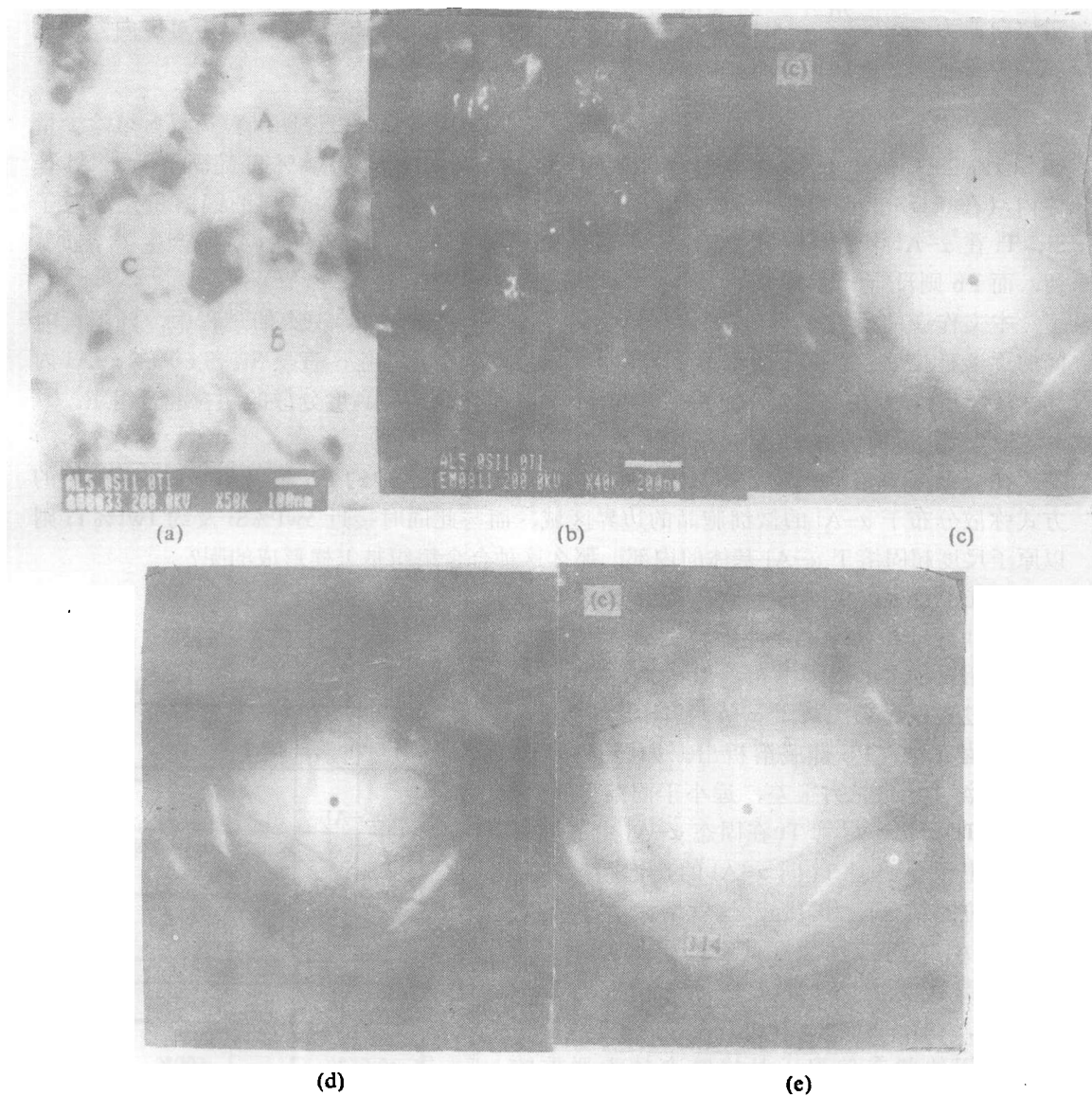


图4 急冷 Al-Si-Ti-Pb 合金条带(厚 $\sim 50\mu\text{m}$)的显微组织

(a)沉淀相在 A、B、C 三个晶胞边界分布的 TEM 明场像; (b)Pb 相(220)操作反射的中心暗场像; (c)、(d)、(e)分别为 A、B、C 区的菊池花样。

态为多边形或接近球形的颗粒。图 2 所示同一 Pb 相颗粒的各主要晶体位向都可产生双衍射的特点也说明 Pb 相沉淀并非片状物,而应为各方向尺度相近的多面体或简单几何体。

Pb 相颗粒主要分布于 $\alpha\text{-Al}$ 的微细胞晶边界,胞晶间距在 $0.15\sim 0.35\mu\text{m}$ 之间。胞晶间的相对位向差很小,如图 4(a)所示的 A、B、C 三胞晶间的相对位向差可根据图 4(c)、

(d)、(c)所示的 A、B、C 区的菊池花样来确定, 这三个晶胞的位向都位于菊池极 114 附近, 它们之间的位向差值依: $\tan\varphi = R/L$ 测定, 其中 φ 为晶粒位向与菊池极之间的夹角, R 为底片上透射斑与菊池极之间的距离, L 为相机长度。据此确定的 A、B 之间的相对位向差为 $\arctan\frac{20}{400} - \arctan\frac{19}{400} = 0.14^\circ$, A、C 之间及 B、C 之间的相对位向差则更小。

α -Al 微细胞晶边界及胞晶内部区域的 x-射线能谱成分分析说明晶粒边界区域除少量的 Si 外, 主要分布着 Pb 的颗粒, 同时表明接近 5wt%Si 及约 1wt%Ti 超固溶于 α -Al 基体内 (在 EDS 的分析中, α -Al 内观察不到固溶 Pb 的存在), 这样的固溶量远超过了 Si、Ti 在 α -Al 中的平衡固溶度, 即在快速凝固条件下 Si、Ti 都在 α -Al 中产生了溶质截留, 而 Pb 则没有。

本文作者的研究表明^[1], 在 450℃ 长时间 (~100 小时) 退火的过程中, 随退火时间的逐渐延长 Pb 相颗粒的尺度及分布状况并未发生明显变化, 直至 Si、Ti 等在 α -Al 内部弥散析出, Pb 相沉淀物与之形成均布于 α -Al 基体之上的高度分散的颗粒混合组织。

2.3 Pb 相沉淀的形成机制

在快速凝固的 Al-5wt%Si-1wt%Ti-0.8wt%Pb 合金中的 Pb 相以同 α -Al 半共格的方式弥散分布于 α -Al 的微细胞晶的边界区域, 而与此同时接近 5wt%Si 及约 1wt%Ti 则以原子尺度超固溶于 α -Al 基体的内部, 那么这种合金组织是怎样形成的呢?

首先, 合金的凝固是一非平衡过程, 在如此高的冷却速度和过冷度下, 界面生长速率很大, 产生了相当程度的溶质截留, Pb 同 Si、Ti 一样在凝固过程中已超固溶于 α -Al 基体, 但是一旦凝固过程完结, Pb 即脱溶析出。如图 5 所示, α -Al 固溶 Pb 的能力很差, 远小于固溶 Si 的能力。同 Ti 相比, 尽管 Ti 在固态 α -Al 中的平衡溶解度也很小, 但 Ti 同 α -Al 的超饱和态的高密度空位的结合能力很强, 这就增大了 Ti 超固溶于 α -Al 的可能性。因此在高生长速率条件下, 全部钛及接近全部硅以原子状态固溶于 α -Al 中, 在 α -Al 中固溶能力很差的 Pb 以原子或原子团的状态偏聚于晶格畸变较为严重的 α -Al 的微细胞晶边界区域, 在凝固过程的后期, 由结晶潜热的放出而引起的较大程度的温度回升, 导致了以超固溶的形式偏聚于 α -Al 胞晶边界的 Pb 的脱溶析出。这种析出过程类似于固态相变过程, 因而造成了所析出的 Pb 相颗粒同 α -Al 基体之间的严格的位向关系。

此外, 还有一种可能的形成机制。在合金的快速凝固过程中, Al、Pb 之间的转变仍

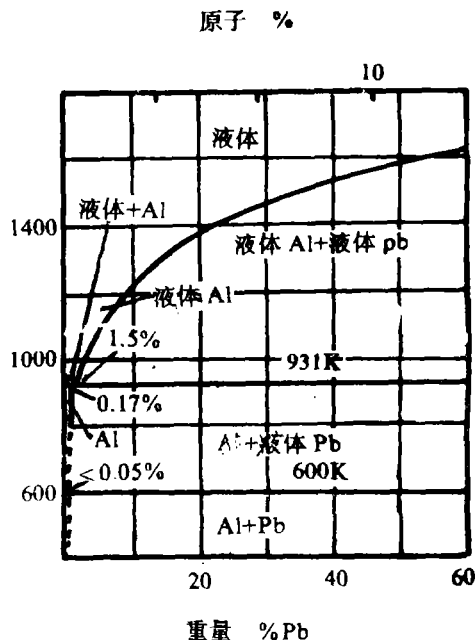


图5 铝-铅相图

接近如图 5 所示的平衡过程, 在 Al-Pb 系的一定成分范围内存在着 Al、Pb 之间的互不相溶性, 并在 931 ° K 发生偏晶反应。在快速冷却导致的高生长速率凝固的过程中, Si、Ti 固溶于 α -Al 微胞晶之内, Pb 则以液体状态滞留于 α -Al 微胞晶之间, 由于 α -Al 微胞晶界面的推进速率很快, Pb 不象接近完全平衡的凝固过程形成连续的胞晶壁, 而是在胞晶边界上形成分散的“液滴”Pb, 这些“液滴”依附于 α -Al 胞晶结晶而成 Pb 相颗粒, 同 α -Al 之间形成严格的位向关系。

3 结 论

3.1 在熔体冷却速度达 $5 \sim 6 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{s}$ 的快速凝固 Al-5Si-1Ti-0.8Pb 合金中, Pb 相颗粒同 α -Al 基体呈半共格的关系弥散分布于 α -Al 微胞晶的边界区域, 而同时接近 5% Si 及约 1% Ti 则以原子尺度超固溶于 α -Al 胞晶内部。这说明快速凝固不会增大或很少增大 Pb 在 α -Al 中的固溶度, 也不会形成亚稳相。

3.2 在主要晶体位向, 面心立方的 Pb 相的各个晶面同相同指数 (hkl) 的 α -Al 基体的相应晶面之间保持严格的平行关系, 并且在这些位向可形成二次衍射花样。

3.3 快速凝固的合金中, Pb 相可能的形成机制有: 1、Pb 在超固溶的 α -Al 胞晶边界脱溶析出; 2、Pb 以“液滴”的形态滞留于高速生长的 α -Al 胞晶的边界, 而后结晶。

参 考 文 献

- (1) 全兴存. 快速凝固 Al-5Si-(0.3~1)Ti 合金的显微组织、凝固分析及退火过程. 郑州工学院硕士论文, 1988
- (2) R.W.Cahn. Physical Metallurgy. 3rd ed., P1780; Elsevier, 1983
- (3) H.Jones. "Rapid solidification of Metals and Alloys. Monograph#8, Institution of Metallurgists, 1982
- (4) Anon, Met A4, 610171

Pb Precipitation in a Rapidly Solidified Al-Si-Ti-Pb Alloy

Tong Xingcun Shen Ningfu

(Research Centre for Materials, ZhengZhou Institute of Technology)

Abstract: The process of Pb precipitation in a rapidly solidified Al-5wt%Si-1wt%-0.8wt%Pb alloy (ribbons) has been investigated by TEM, EDS and x-ray diffraction. At cooling rate of $5 \sim 6 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{K} / \text{s}$, the intercellular regions consist of a refined dispersion of Pb particles whereas the cells themselves (the intracellular regions) contain a considerable supersaturation of Si (~5wt%) and Ti (1wt%). TEM studies have revealed that there is exact crystal orientation relationship between Pb precipitates and α -Al matrix, and double diffraction effects have been observed. More over, the probable mechanism of Pb precipitation is discussed.

Keywords: rapid solidification, Al-Si-Ti-Pb alloy, precipitation