

# ZL205A 合金块状偏析形成机理

贤福超, 郝启堂, 范理

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:**以实际生产过程中 ZL205A 合金铸件块状偏析缺陷为研究对象,研究了该合金块状偏析显微组织和偏析相的化学成分,并研究块状偏析相的显微硬度及其对力学性能的影响。结果表明:ZL205A 合金块状偏析是由  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  组成的混合组织,显微组织呈规则的长方形或花瓣状,偏析缺陷对试样抗拉强度和延伸率影响较大,但偏析相显微硬度比基体高,热处理并不能消除块状偏析;块状偏析是在合金液凝固结晶过程中, $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  形核质点聚集、长大造成的,预制锭中粗大的块状组织对其形成具有一定的形态遗传性。

**关键词:**偏析; ZL205A;  $Al_3Ti$ ; 微观偏析; 形成机理; 显微硬度

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0941-05

ZL205A 合金是世界上强度最高的铸造铝合金,该合金具有优越的力学性能、较低的密度、良好的耐腐蚀性和优良的机械加工性能,广泛应用于航空、航天以及汽车工业等领域<sup>[1]</sup>。但 ZL205A 合金元素种类多,含 Cu: 4.6%~5.3%, Mn: 0.3%~0.5%, Ti: 0.15%~0.35%, 以及总量为 0.2% 的 Zr、V、Cd 和 B 元素,另有微量杂质元素 Fe、Si、Mg 和 Zn<sup>[2]</sup>,在凝固过程中不可避免地会产生微观偏析<sup>[3,4]</sup>,如 Cu 和 Mg 往晶界偏析, Si 选择性的往晶界偏析, Ti 往晶内偏析。

张瑛洁<sup>[5]</sup>等人发现 ZL205A 合金大型铸件中存在较严重的 Cu 元素偏析现象。研究表明<sup>[6,7]</sup>:ZL205A 合金中宏观形貌呈带状、线性,云雾状偏析是  $Al_2Cu$  共晶偏析,白点偏析是富集大比重金属混合物的比重偏析。陈邦峰<sup>[8]</sup>对 ZL205A 合金流线缺陷研究表明,流线缺陷以  $\alpha(Al)$  固溶体为主,并含有 Ti、V、Mn、Cu 等合金元素。目前,有关 ZL205A 合金中 Cu 元素偏析的研究报道较多,该合金中 Ti、Zr 和 V 等微量元素偏析的研究较少,虽然微量元素偏析的尺寸范围较小,但微观偏析不仅削弱了合金元素的强化作用,降低了合金的力学性能,而且严重时会产生宏观偏析,使铸件直接报废,极大降低了合金的工艺性能和生产效率<sup>[9]</sup>。因此,对 ZL205A 合金中的 Ti、Zr 和 V 元素偏析的规律研究显得十分必要并且尤为迫切,本实验主要对 ZL205A 合金大型铸件中产生的块状偏析组织、偏析相、力学性能及其显微硬度进行了研究,并探讨其形成机理。

## 1 实验

本实验采用 ZL205A 合金预制锭重熔并浇注铸件,收集生产过程中所发现的块状偏析毛坯件,使用飞利浦 MG320 型 X 光机探伤毛坯件,发现偏析在 X 射线底片上呈块状规则形貌,在偏析缺陷处和合金预制锭上分别切取铸态 OM 和 SEM 试样(取样位置如图 1 所示);对比观察铸态和 T6(固溶温度  $538 \pm 2$  °C,保温 15 h;时效温度  $175 \pm 2$  °C,保温 4 h)处理后偏析组织及成分变化;将 T6 处理后的偏析和无偏析试板按照 GB/T228-2002 标准加工成室温拉伸试样,将加工好的拉伸试样再次进行 X 光机照射以确认试样中存在偏析缺陷,选取偏析试样(标记 1、2、3)和无偏析试样(标记 4、5、6)各 3 个;采用 OLYMPUS GX71 型金相显微镜和 SUPRA-TM55 型场发射电子扫描显微镜观察微观组织,以及 EDS 分析偏析组织成分,采用 Duramin-A300 型显微硬度计测量偏析相显微硬度。

## 2 结果及分析

### 2.1 ZL205A 块状偏析微观组织

图 2 和图 3 为 ZL205A 合金构件偏析区域铸态和 T6 热处理后 OM 照片。从图 2 可以看出,铸态偏析组织微观形貌呈规则的长方形或花瓣状,尺寸范围在 20~60  $\mu m$  之间,块状偏析组织均位于基体中,具有明显的生长拐角,呈现小平面生长,块状组织上不同程度地聚集黑色斑点或黑色弯曲线。从图 3 可以看出,

收稿日期: 2013-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(51071129)

作者简介: 贤福超,男,1986 年生,硕士,西北工业大学凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072, E-mail: yixing21@163.com

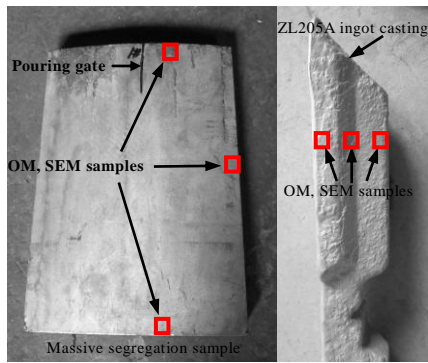


图 1 取样位置图

Fig.1 Sampling positions

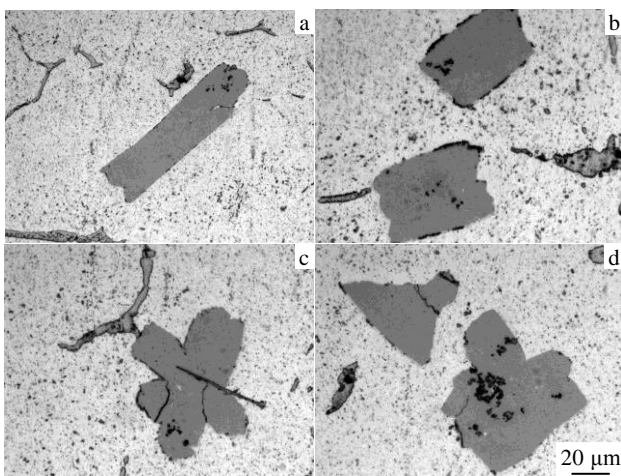


图 2 ZL205A 合金铸态块状偏析的 OM 照片

Fig.2 OM images of the microstructure of massive segregation in the as-cast ZL205A alloy: (a, b) rectangle shape and (c, d) petal shape

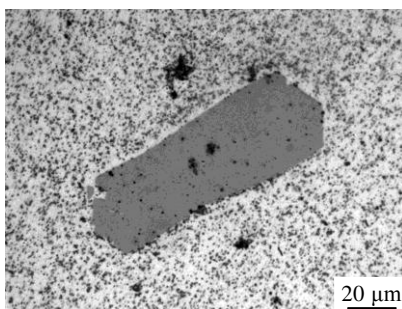


图 3 ZL205A 合金 T6 处理后块状偏析的 OM 照片

Fig.3 OM image of the microstructure of massive segregation in the ZL205A alloy after T6 treatment

T6 热处理后基体块状偏析组织和黑色斑点没有消除, 尺寸范围没有变化, 晶界处存在的离异共晶组织  $Al_2Cu$  固溶到基体中, 基体中的 T 相更加弥散和细小。

图 4 为 ZL205A 合金构件块状偏析铸态 SEM 照

片。从图 4 可以看出, 块状组织是由浅白色片层状、羽毛状结构和灰色组织组成, 两者之间具有明显的界面, OM 下的黑色斑点在 SEM 照片中由于衬度变化而呈亮白色。

## 2.2 ZL205A 块状偏析物相分析

对图 4 中标记位置进行 EDS 分析, 测定结果如表 1 所示。EDS 分析结果表明, 位置 1、2、3 处主要元素是 Al、Ti、V、Zr, 其中 Ti 含量约占 13.79%, V 含量约占 8.04%, Zr 含量约占 1.82%, 远远超出合金成分中 3 者的百分比。亮色斑点位置 4、5 处主要元素为 Al、O、P、Ca、Mg、F 等元素, 属于杂质元素, 块状偏析相中或附近都会聚集少量斑点相, 这点可从图 2 观察到。

块状偏析相 EDS 分析结果可知, 偏析相中主要含有 Al、Ti、V 和 Zr 元素, 从 4 者的原子比来看,

位置 1 处:

$$\frac{\text{Al原子数}}{\text{Ti原子数} + \text{V原子数} + \text{Zr原子数}} = \frac{75.45}{13.45 + 8.24 + 1.98} = 3.188 \approx \frac{3}{1}$$

位置 2 处:

$$\frac{\text{Al原子数}}{\text{Ti原子数} + \text{V原子数} + \text{Zr原子数}} = \frac{73.85}{13.96 + 8.36 + 1.55} = 3.094 \approx \frac{3}{1}$$

位置 3 处:

$$\frac{\text{Al原子数}}{\text{Ti原子数} + \text{V原子数} + \text{Zr原子数}} = \frac{74.10}{13.96 + 7.52 + 1.93} = 3.165 \approx \frac{3}{1}$$

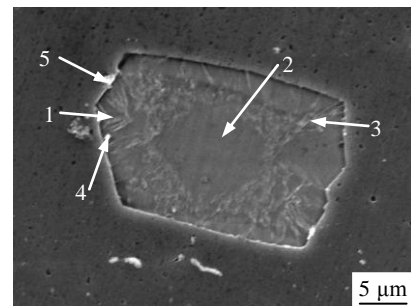


图 4 ZL205A 合金块状偏析的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of the cast microstructure of massive segregation in the ZL205A alloy

表 1 图 4 中 ZL205A 合金块状偏析成分分析结果  
Table 1 Result of point component analysis on ZL205A alloy massive segregation in Fig.4 (at%)

Point No.	Al	Ti	V	Zr	Ca	Mg	P	F	O
1	75.45	13.45	8.24	1.98	-	-	-	-	-
2	73.85	13.96	8.36	1.55	-	-	-	-	-
3	74.10	13.96	7.52	1.93	-	-	-	-	-
4	37.99	5.07	2.49	-	-	-	0.57	43.71	-
5	59.42	-	-	-	5.41	4.01	-	-	31.16

依次可推断出块状偏析相主要是  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$ , 属于 3 种化合物聚集在一起形成的规则块状混合组织。 $Al_3Ti$  是正方晶体结构,  $a=0.3846\text{ nm}$ ,  $c=0.8594\text{ nm}$ ;  $Al_3V$  属于正方晶体结构,  $a=0.3780\text{ nm}$ ,  $c=0.8322\text{ nm}$ ;  $Al_3Zr$  属于体心正方晶体结构,  $a=0.4007\text{ nm}$ ,  $c=1.7286\text{ nm}$ 。总体来看  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  同为正方晶格结构, 其中  $Al_3Ti$  和  $Al_3V$  点阵常数接近, 满足界面共格对应理论, 因此  $Al_3Ti$  和  $Al_3V$  化合物界面之间两侧原子具有很好的共格对应关系, 界面能较低, 以共格界面聚集长大, 长大后的形貌存在明显的拐角, 可知为小平面生长。

### 2.3 块状偏析相显微硬度及其对力学性能的影响

图 5 为 ZL205A 合金构件铸态块状偏析相和基体  $\alpha(Al)$  的显微硬度测试结果。结果表明: 块状偏析相的显微硬度平均值为 662.3 MPa,  $\alpha(Al)$  的显微硬度平均值为 600.4 MPa, 块状偏析相的显微硬度比  $\alpha(Al)$  稍高。块状偏析相中的  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  属于金属间化合物, 显然偏析相自身有着金属间化合物坚硬的特性, 使得偏析相显微硬度高于韧性  $\alpha(Al)$  固溶体。

表 2 为力学性能测试结果。从表 2 中可知, 块状偏析试样  $R_m$  均值为 385 MPa,  $R_{p0.2}$  均值为 293 MPa,  $A$  均值为 2.4%; 无偏析试样  $R_m$  均值为 445 MPa,  $R_{p0.2}$  均值为 377 MPa,  $A$  均值为 8.7%; 偏析缺陷严重降低合金力学性能, 尤其对  $R_m$  和  $A$  影响明显。

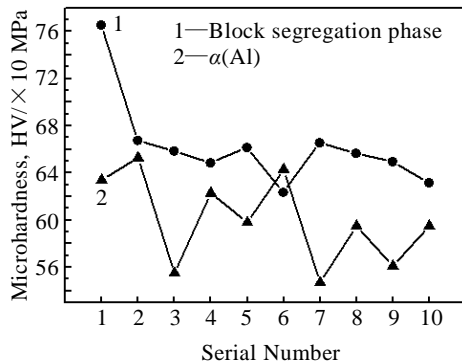


图 5 块状偏析相与基体显微硬度

Fig.5 Microhardness profile of massive segregation phase and matrix

表 2 力学性能数据结果

Table 2 Tensile properties of samples

Sample No.	$R_m$ /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	$A$ /%
1	408	342	3.2
2	367	256	1.1
3	380	282	2.9
4	432	370	9.6
5	431	359	9.2
6	473	404	7.2

### 2.4 ZL205A 合金预制锭微观组织

通过观察 ZL205A 合金预制锭的微观组织, 发现预制锭上、中、下 3 处试样组织中均存在块状偏析形貌 (如图 6), 尺寸约为  $10\ \mu\text{m}$ , 而 ZL205A 合金构件中观察到的块状偏析尺寸比预制锭中的大 2~6 倍, 但两者的形态一样, 偏析相上都聚集有黑色斑点, 说明 ZL205A 合金块状偏析具有一定的形态遗传性, 尤其在不良的铸造条件下, 铸锭组织更易形成金属遗传性。

### 2.5 ZL205A 块状偏析形成机理

通过对 ZL205A 合金构件块状偏析部位的化学成分定量分析, 偏析相主要富集元素为: Al、Ti、Zr 和 V, 是由  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  组成的混合组织。ZL205A 合金中添加了少量的 Ti、V、Zr 元素起细化晶粒的作用, 其中 Ti 元素起变质作用, 提供异质形核质点, 使铸件组织更加致密; Zr 元素能细化晶粒, 提高再结晶温度和固溶体的稳定性、耐热性; V 可以细化晶粒和改善合金的耐热性<sup>[10]</sup>。上述 3 种元素在凝固过程中会形成  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$ 、 $Al_3Zr$  化合物, 它们可以作为  $\alpha(Al)$  的外来结晶核心, 有效的细化晶粒, 若 3 种化合物聚集在一起形成块状相, 失去细化晶粒作用, 粗化晶粒。因此, 应从 3 种化合物的形成与聚集分析块状偏析相的形成机理。

从 2.4 实验结果得知, ZL205A 合金预制锭和构件中存在形态一样的块状偏析相, 说明 ZL205A 合金预制锭中存在的块状相对子代铸件形成块状偏析相具有一定的影响。ZL205A 合金预制锭中的大块  $Al_3Ti$  ( $1360\text{ }^\circ\text{C}$ )、 $Al_3V$  ( $1340\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和  $Al_3Zr$  ( $1580\text{ }^\circ\text{C}$ ) 熔点较高, ZL205A 合金熔炼温度在  $740\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$  之间, 在熔炼过程中, 粗大的  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  只能缓慢熔解, 其小晶块将会长期存在, 而母锭中细小的  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  质点会先熔解在铝液中, 但这 3 种形核质点熔点高, 在较大的过冷度下又会重新聚集成原子集团, 是一个不断反复的过程, 起变质作用的  $Al_3Ti$  首先

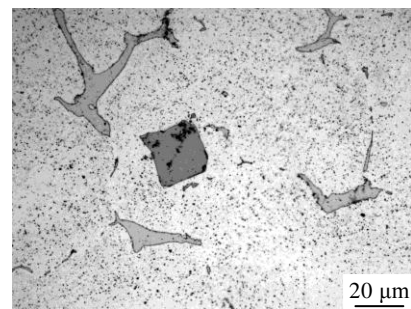


图 6 ZL205A 合金预制锭微观组织的 OM 照片

Fig.6 OM image of the microstructure in the ZL205A

precast ingot

高温下直接从液相中析出,是初生相,发生  $L+Al_3Ti \rightarrow \alpha(Al)+Al_2Cu$  的四相包共晶反应。若包晶反应进行不完全,则有  $Al_3Ti$  出现在组织中,当 Ti 含量过高时造成偏析,在合金组织中出现粗大的片状  $Al_3Ti$  相,可从图 4 中观察到。

ZL205A 合金预制锭中 Zr 元素来自 Al-10Zr 中间合金,中间合金中存在  $Al_3Zr$  化合物和单质 Zr 难溶质点。Spittle J A<sup>[11]</sup>认为 Zr 单质与熔体中的一些能够阻碍晶粒生长的元素(如 Fe)作用生成新的中间相,从而导致 Al-Ti-B 细化效果消失。Johnsson<sup>[12]</sup>则认为只有当合金中 Zr 成分超过包晶点(0.11%)时,Zr 才能使 Al-Ti-B 中间合金细化中毒,并推测  $Al_3Zr$  在其中起着决定性的作用。丁海民<sup>[13]</sup>认为 Zr 元素与熔体中的  $Al_3Ti$  及  $Ti_2B$  发生作用,从而使它们失去作为异质形核作用。因此,Zr 元素对 ZL205A 合金块状偏析具有一定的影响作用,尤其是 Al-10Zr 中间合金中的 Zr 单质,与  $Al_3Ti$  发生作用而聚集在一块,失去异质形核作用。

从以上分析可知, $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  化合物在整个熔炼过程中始终以形核小质点存在,感应电炉的电磁搅拌作用,宏观上虽能促使合金成分均匀化,但从液态金属结构的基本观点出发,它是一种活动频繁、活动范围有限、互相重叠、联系松散的原子团—晶格的松散堆积物<sup>[14]</sup>。这种堆积物的一部分原子团构成预结晶团,类似固态的晶粒,另一部分原子团围绕预结晶团构成“预结晶带”。团、带在电磁搅拌作用下不断地破裂、扩散、重新组合,从而液态内部存在着浓度、温度和能量的差别,熔体处于非平衡状态。在合金精炼处理后的静置时间里,合金液温度下降, $Al_3Ti$  ( $3.11 \text{ g/cm}^3$ )、 $Al_3V$  ( $3.68 \text{ g/cm}^3$ ) 和  $Al_3Zr$  ( $4.11 \text{ g/cm}^3$ ) 析出质点,由于  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  相均为正方晶格结构,点阵常数相近,质点的比重比铝液 ( $2.37 \text{ g/cm}^3$ ) 大,三相在重力作用下而下沉,下沉过程中不断集聚、长大,形成粗大的  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  混合组织,导致晶粒度增大,降低了合金的强度和延伸率。

总之,ZL205A 合金预制锭中粗大的块状组织对合金构件块状偏析具有一定的形态遗传性,而粗大的  $Al_3Ti$  相是块状偏析相的主要成分,它是造成块状偏析的主要因素, $Al_3Zr$  和  $Al_3V$  对块状偏析形成具有一定的影响作用,由于三相满足界面共格对应理论,在重力作用下,三相下沉聚集并长大,最终形成粗大的三相混合组织。块状偏析实际上属于微观偏析的一种。

### 3 结 论

1) ZL205A 合金块状偏析微观形貌呈规则的长方形或花瓣状,呈小平面生长,块状组织上不同程度地聚集黑色斑点或黑色曲线,热处理不能减轻或消除块状偏析。

2) ZL205A 合金块状偏析物相是由  $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  组成的混合组织。

3) ZL205A 合金块状偏析显微硬度比基体高。块状偏析缺陷降低合金力学性能,尤其对  $R_m$  和 A 影响明显。

4) ZL205A 合金块状偏析属于微观偏析的一种,它是在合金液凝固结晶过程中, $Al_3Ti$ 、 $Al_3V$  和  $Al_3Zr$  形核质点聚集、长大造成的,预制锭中粗大的块状组织对其形成具有一定的形态遗传性。

### 参考文献 References

- [1] Yang Guangyu(杨光昱), Jie Wanqi(介万奇), Zhang Runqiang(张润强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1717
- [2] Li Bo, Shen Yifu, Hu Weiye. *Materials and Design*[J], 2011, 32: 2570
- [3] Sha Gang, Yao Lan, Liao Xiaozhou et al. *Ultramicroscopy*[J], 2011, 111: 500
- [4] Chen Yongnan(陈永楠), Wei Jianfeng(魏建峰), Zhao Yongqing(赵永庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 42
- [5] Zhang Yingjie(张瑛洁), Feng Zhijun(冯志军), Li Juwen(李巨文) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2003, 52(8): 545
- [6] Li Yusheng, Zhai Hu, Qu Xuanhui et al. *China Foundry*[J], 2008, 5(1): 20
- [7] Li Yusheng(李玉胜), Zhai Hu(翟虎), Ma Baomin(马保民) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2007, 56(2): 185
- [8] Chen Bangfeng(陈邦峰), Jia Panjiang(贾泮江). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(11): 984
- [9] Wang Ling(王玲), Zhong Boying(仲博颖), Dong Jianxin(董建新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2104
- [10] Gong Leiqing(龚磊清), Jin Changgeng(金长庚), Liu Faxin(刘发信) et al. *Metallographs on Aluminium Alloy*(铸造铝合金金相图谱)[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1987
- [11] Spittle J A, Sadlis. *Cast Metals*[J], 1994, 7(4): 247
- [12] Johnsson M. *Zt Metallkd*[J], 1994, 85(11): 786
- [13] Ding Haimin(丁海民), Liu Xiangfa(刘相法), Yu Lina(于丽娜). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)

合金[J], 2007, 27(5): 390

1994(4): 23

[14] Wang Bingyu(王秉玉). *Aerospace Technology*(航天工艺)[J],

## Formation Mechanism of Massive Segregation of ZL205A Alloy

Xian Fuchao, Hao Qitang, Fan Li

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Segregation defect of ZL205A alloy casting during practical production process was researched. The microstructure of the segregation, the compositions and the microhardness of the segregation phase, and the effect of segregation defect on the mechanical properties of the casting were studied. The results reveal that the chemical compositions of the segregation phase are  $Al_3Ti$ ,  $Al_3V$  and  $Al_3Zr$ , and the microstructure is in the form of rectangle or petal shape. The segregation defect has an obvious effect on the tensile strength and the elongation. But the microhardness of the segregation phase is higher than that of the matrix. Hot treatment can not eliminate the segregation. Actually the massive segregation belongs to the microsegregation. It is caused by downward movement of  $Al_3Ti$ ,  $Al_3V$  and  $Al_3Zr$  of heterogeneous nucleation particle to agglomerate during solidification. And the coarse massive structures in the ingot casting have certain morphological heredity in its formation.

**Key words:** segregation; ZL205A;  $Al_3Ti$ ; microsegregation; formation mechanism; microhardness

---

Corresponding author: Xian Fuchao, Master, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: yixing21@163.com