

Al-5Zr 中间合金初生 Al₃Zr 相三维形貌及其对浇注温度的依赖性

李 飞^{1,2}, 朱庆丰¹, 王文静¹, 赵志浩¹, 崔建忠¹

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 采用熔盐反应法制备了 Al-5Zr 中间合金并利用强碱腐蚀获得了初生 Al₃Zr 相的三维形貌, 分析了 Al₃Zr 相的长大机理, 研究了降温过程中浇注温度 (1250、1050、950、800 °C) 对合金中初生 Al₃Zr 相三维形貌、尺寸及数量的影响, 利用 JMatPro 软件和面积法分别计算了 Al-5Zr 中间合金的理论固相率和实际固相率。结果表明: Al-5Zr 中间合金中, Al₃Zr 相的三维形貌呈现厚板状、薄片状、花瓣状及搭桥状等形貌, 这些形貌的形成可以追溯到二维晶核和成分过冷综合作用机制。随着浇注温度降低, Al₃Zr 相形貌由薄片状逐渐转化为厚板状, 薄片相尺寸减小、数量减少; 厚板相尺寸增大、数量增多, 两种形貌相的总数量减少。利用 JMatPro 软件计算的合金理论固相率与面积法计算的合金实际固相率基本吻合。从合金固相率看, 随着浇注温度降低, 厚板 Al₃Zr 相的相对含量增多。

关键词: Al-5Zr 中间合金; 初生 Al₃Zr 相; 三维形貌; 浇注温度

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2397-06

航空航天、高速列车等运载工具的高速发展, 不断牵动着铝合金的更新换代。向铝合金中添加微量元素 Zr 正成为合金组织改善与性能提高的主要手段^[1-4]。作为 Zr 元素添加的重要载体, Al-Zr 中间合金的优劣直接关系到含 Zr 铝合金的综合性能。Al-Zr 中间合金中 Al₃Zr 相的形貌、尺寸及分布状态会通过组织遗传效应影响到合金产品的最终性能^[5,6]。因此, 在制备 Al-Zr 中间合金时, 调控 Al₃Zr 相形貌、尺寸等析出行为的研究就显得尤为重要。Y. T. Zhao 等人^[7]在熔盐反应法制备铝基复合材料时, 发现浇注温度对 Al₃Zr 相形貌有较大影响; 随着温度升高, Al₃Zr 相形貌由球状、块状逐渐演化成纤维状。Lee 等人^[8]在铝还原法制备 Al-Zr 中间合金的实验中, 当浇注温度在液相区和固液两相区时, 将分别获得块状和片状的 Al₃Zr 相。Brodova 等人^[9]考察了冷却速率对 Al-1.5Zr 中间合金组织的影响, 发现冷却速率较慢时形成粗大针状的 Al₃Zr 相, 冷却速率快时形成微米块状和蔷薇状的 Al₃Zr 相。此外, 汪小燕等人^[10]在对比常规金属型铸造和快淬成形的 Al-Zr 合金中 Al₃Zr 晶体形貌时, 发现慢冷条件下呈现较大的长方体状, 而快冷下呈现细小的颗粒状。由此可见, 凝固条件对 Al₃Zr 相的形貌、尺寸起着决定性

作用。尽管相关研究已取得了很大进展, 但这些研究都主要集中于合金熔体升温过程中凝固条件对 Al₃Zr 相的影响。然而, 关于降温过程中凝固条件对 Al₃Zr 相的形成规律却关注很少; 尤其是关于 Al-Zr 合金中 Al₃Zr 相三维形貌及其对温度的依赖性还鲜有报道, 因此本课题采用强碱腐蚀法结合 JMatPro 软件研究 Al-5Zr 合金中 Al₃Zr 相三维形貌及其对浇注温度的依赖性。

1 实 验

采用工业纯铝(纯度 99.7%, 质量分数, 下同)和氟锆酸钾(K₂ZrF₆)粉剂(纯度 99.5%)为原材料。首先将 3 kg 工业纯铝放入石墨黏土坩埚中并置于中频感应炉内熔化, 待温度升至 850 °C 时, 向 Al 熔体中加入称量好的脱水 K₂ZrF₆ 粉剂 (250 °C 烘烤 3 h), 并用石墨棒搅拌使其与 Al 液充分反应。反应 25 min 后, 除去熔体表层反应副产物, 随即将熔体温度逐渐升至 1250 °C, 保温 5 min 取熔体浇铸于铜模 (铜模置于盛满水的不锈钢盆中, 铜模结构尺寸如图 1 所示)。然后断开中频炉电源, 使熔体于坩埚中降温, 并用热电偶记录降温过程 (降温速率约为 15 °C/min), 当温度降至 1050、950、800 °C 时, 分别对应每个节点温度取熔

收稿日期: 2015-09-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB619506); 国家自然科学基金 (51204053)

作者简介: 李 飞, 男, 1979 年生, 博士生, 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83687734, E-mail: lf0082003@163.com

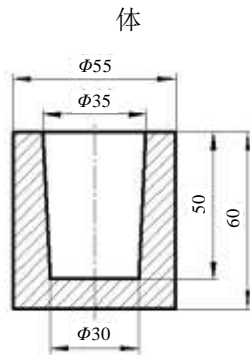


图 1 铜模结构图

Fig.1 Structure schematic of copper mold

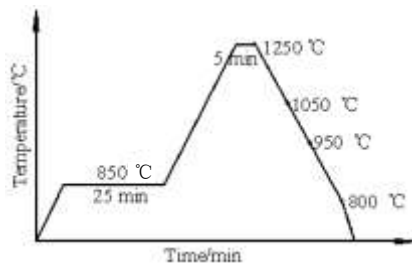


图 2 熔铸工艺示意图

Fig.2 Schematic of casting process

浇铸于铜模，熔铸示意图见图 2，从而获得不同浇注温度下的 Al-5Zr 中间合金。将上述铸锭沿横截面剖开（距底部 15 mm 处），从截面中部截取试样（尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm），经 240[#]~3000[#]砂纸水磨后电

解抛光（高氯酸与乙醇的体积比 1:4，电压 29.5 V，抛光时间 27 s），然后在 SSX-550 型扫描电镜（SEM）上进行微观组织观察，并对组织中不同形貌相进行 EDS 分析；重新对试样打磨、抛光，经 20%NaOH 水溶液深腐蚀后，再次在 SEM 上观察 Al₃Zr 相的三维形貌；采用 Image-Pro Plus v6.0 软件测定试样组织中 Al₃Zr 相的尺寸（以相长轴方向的平均长度来表征尺寸）、数量及相的面积分数；利用材料性能模拟软件 JMatPro-v5.0 计算不同浇注温度下 Al-5Zr 合金的固相率。

2 结果与分析

2.1 Al-5Zr 中间合金的微观组织

图 3a~3e 给出了熔盐反应后不同浇注温度下 Al-5Zr 中间合金试样的 SEM 照片，其中图 3e 为图 3c 中红框处的局部放大图。从图 3 可以看出，Al-5Zr 中间合金初生 Al₃Zr 相（白色相）形貌随着浇注温度发生了很大变化；其中主要呈现细小针状和长条状 2 种典型形貌，且针状相尺寸明显小于条状的，整体上分布比较均匀。1250 °C 浇注时 Al₃Zr 相呈现针状，尺寸较小，数量较多(图 3a)；随着温度降低，Al₃Zr 相数量减少，形貌由针状逐渐转化为针状和条状的混合态(图 3b、3c)，最后几乎完全演化成成长条状(图 3d)；并且针状相数量显著减少、尺寸降低，条状相数量及尺寸均明显增加。进一步观察还发现，长条相周围细小针状相的数量较少，并且长条相愈粗大周围针状相愈少(图

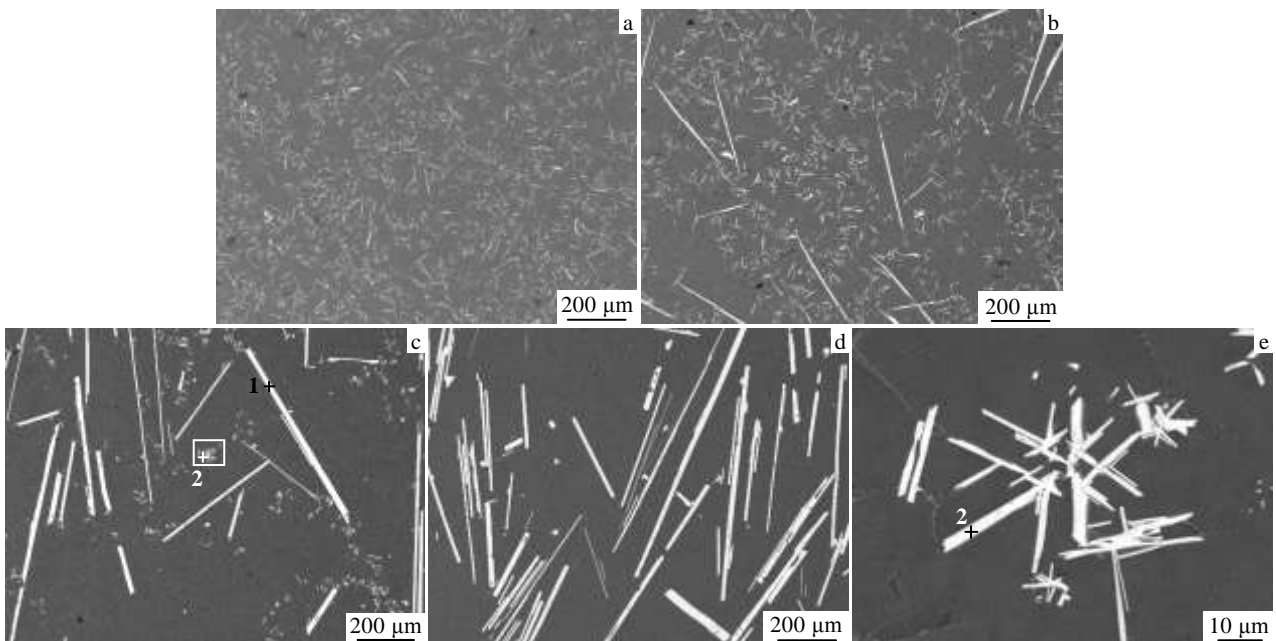


图 3 不同浇注温度下 Al-5Zr 中间合金的微观组织

Fig.3 Microstructures of the Al-5Zr master alloys at different pouring temperatures: (a) 1250 °C, (b) 1050 °C, (c) 950 °C, and (d) 800 °C;

(e) the magnified image corresponding to position 2 in Fig.3c; 1 and 2 denote white long-bar phase and fine-needle phase, respectively 3b~3d); 同时, 在细小针状相集中的区域多出现相互交叉生长现象(图 3e)。图 4 给出了对应图 3c 中白色长条状相(标记为 1)以及图 3e 中白色细小针状相(标记为 2)的 EDS 分析结果。从 EDS 分析结果看, 长条状及细小针状的白色相均为 Al₃Zr 相。

2.2 Al₃Zr 相的三维形貌及长大机理

为了更好地呈现初生 Al₃Zr 相的形貌特征, 尤其

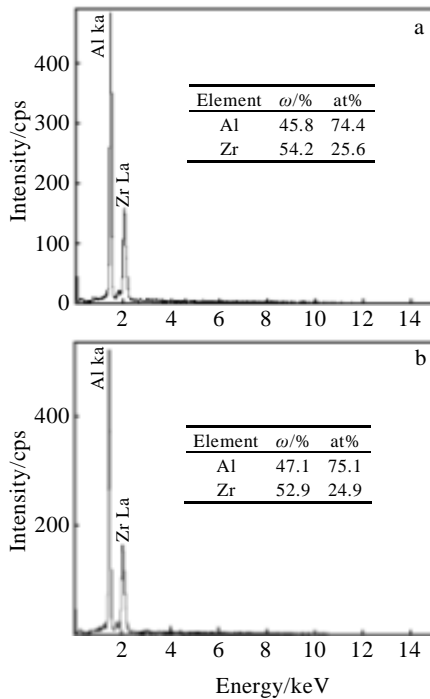


图 4 对应图 3c 和 3e 中标记 1 和 2 位置处的能谱分析
Fig.4 EDS results corresponding to position 1 (a) and 2 (b) in Fig.3c, 3e

是较高温度下(1250~950 °C)针状相和低温时(800°C)长条相的形貌。图 5 给出了上述不同浇注温度下合金试样的三维形貌, 其中图 5b、5d、5f、5h 分别为对应图 5a、5c、5e、5g 中标记方框处的局部放大图。从图 5 中可以看出, 细针状 Al₃Zr 相事实上呈现的是薄片状, 而长条相呈现的是厚板状, 并且薄片状及厚板状 Al₃Zr 晶体均呈现外形规则的形貌。所观察到的“细针状”和“长条状”形貌实际上是 Al₃Zr 晶体在试样截面不同位置处的二维显现。进一步观察还发现, 950 °C 浇注时, 薄片状初生 Al₃Zr 相还呈现出“花瓣状”和“搭接状”生长模式, 见图 5f 中标记 A 和 B 处; 而 800 °C 浇注时, 厚板状初生 Al₃Zr 相的侧面又见“小块状”晶体依附其上生长, 见图 5g 和 5h 所示。

图 5 中给出的 Al₃Zr 相三维形貌可以由晶体生长理论来解释。晶体的形貌主要由固液界面的微观结构及晶体的生长方式所决定。而 Al₃Zr 晶体是按照光滑界面进行生长^[11]。对于光滑界面而言, 单个原子与界面的结合能力较弱, 原子与界面结合所引起的表面能增加远大于其体积自由能的减少。在这种情况下, 晶体的长大只有依赖于界面上出现的台阶(二维晶核), 使从液相中迁移过来的原子填充到这些二维晶核提供的台阶处, 这样所增加的表面能较小。整个界面铺满一层后, 又变成了光滑界面, 而后晶体长大又需要新的二维晶核形成, 如此反复直至结晶终了。由于 Al₃Zr 晶体具有择优生长取向(<100>)^[11], 所以在择优方向上晶体长得更快更长, 其生长过程如图 6 所示。图 5g 和 5h 中侧面生长的“小块状”晶体很好地验证了 Al₃Zr 晶体的二维晶核生长模式。当合金熔体在熔炼坩埚缓

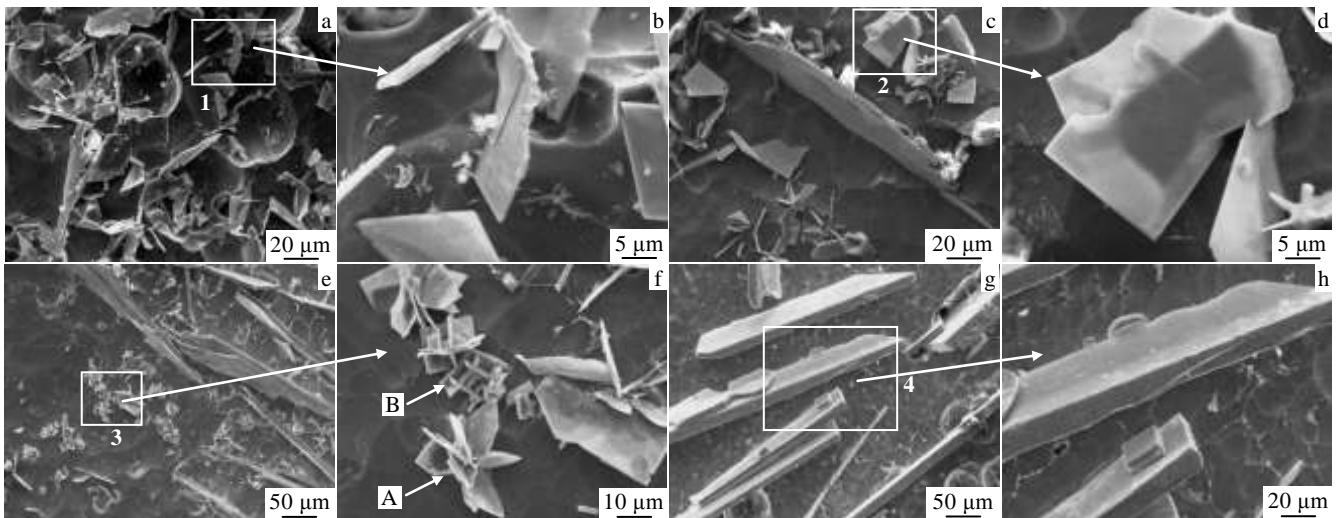


图 5 不同浇注温度下 Al-5Zr 中间合金中初生 Al₃Zr 相的三维形貌

Fig.5 Three-dimensional morphologies of the primary Al₃Zr phase in Al-5Zr master alloys at different pouring temperatures:

(a, b) 1250 °C, (c, d) 1050 °C, (e, f) 950 °C, and (g, h) 800 °C

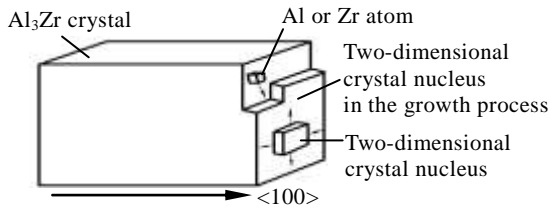


图 6 Al₃Zr 晶体二维晶核生长模型示意图

Fig.6 Schematic of two-dimensional nucleus growth mode of the Al₃Zr crystal

冷时，它首先按照图 6 给出的二维晶核模型长大，由于此时过冷度较小，形成的 Al₃Zr 晶体数量较少，熔体中 Zr 原子浓度相对较多。较高温下利于原子向晶体上扩散堆砌，从而使晶体不断沿着择优取向方向上伸长，最终长成厚板状（图 5c、5e、5g、5h）；并且随着浇注温度降低，厚板相长得越规则粗大（图 5g 和 5h），这是由于晶体在坩埚缓冷过程中有更充足时间进行生长所致。而图 5 中薄片状和“花瓣状” Al₃Zr 晶体也是按照二维晶核模式进行长大，但是合金熔体浇注于铜模中，冷却速度较快，过冷度较大，Al₃Zr 晶体的形核数目较多时，熔体中 Zr 原子浓度相对较低，平均到每个晶体上的量较少，晶体来不及长大便停止生长，所以这些晶体的尺寸较小，最终长成薄片状（图 5b、5d、5f）；图 5f 中 A 处“花瓣状” Al₃Zr

晶体事实上是临近的多个不同方向上生长的薄片状晶体相遇的结果。而图 5f 中 B 处“搭接式”生长的 Al₃Zr 晶体形貌是由二维晶核生长模式和成分过冷共同产生的。图 7 给出了“搭桥式” Al₃Zr 晶体生长过程示意图。首先晶体按照二维晶核方式进行生长，见图 7a 和 7b；而后由于熔体中局部溶质浓度不均匀而导致成分过冷，晶体在长大过程中界面如有突出生长部分，就必然伸到过冷度更大的液相中，这些伸入到液相中的晶柱就会稳定地向前长大，从而破坏了原来平面长大的条件（图 7c）；同时，长大着的晶柱的侧面由于释放出结晶潜热，又会造成局部负的温度梯度，于是晶柱的侧面上又会长出新的晶柱（图 7d）；当凝固继续进行，这些新的晶柱会继续长大直至相互搭接，见图 7e~7g。

2.3 浇注温度对初生 Al₃Zr 相形貌、尺寸及数量的影响

为了更清晰地描绘浇注温度对初生 Al₃Zr 相形貌、尺寸及数量的影响，图 8 给出了对应图 3 中薄片状 Al₃Zr 相和厚板状 Al₃Zr 相尺寸及数量随浇注温度的变化曲线。

从图 8 中数据变化规律可以看出，薄片状 Al₃Zr 相的尺寸及数量随着浇注温度的降低而减小，厚板状 Al₃Zr 相的尺寸及数量随着浇注温度的降低而增大，从而进一步验证了浇注温度对 Al-5Zr 中间合金中初生

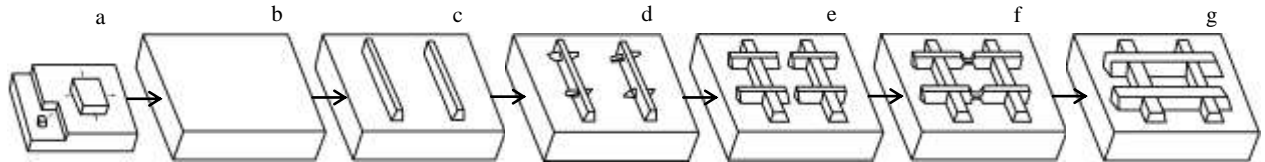


图 7 “搭桥式” Al₃Zr 晶体生长过程示意图

Fig.7 Schematic of the “cross-bridge” Al₃Zr crystal growth process: (a, b) early growth stage and (c~g) the formation process of cross-bridge

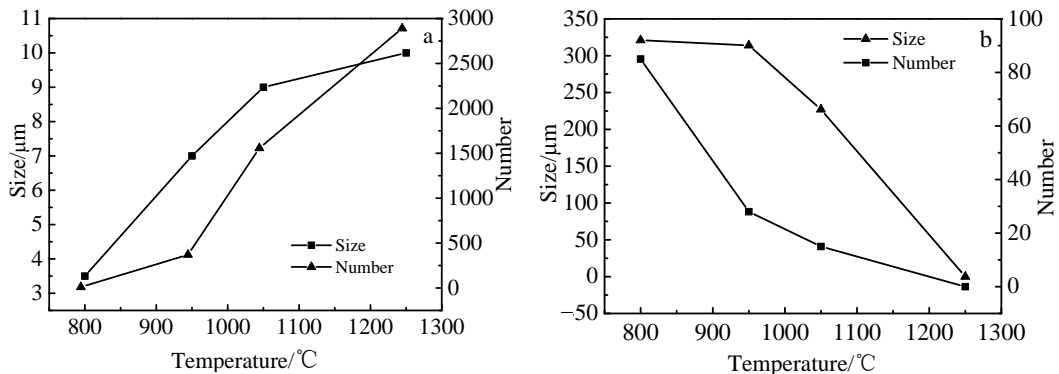


图 8 浇注温度对不同形貌初生 Al₃Zr 相尺寸及数量的影响

Fig.8 Effects of pouring temperature on the size and the number of the primary Al₃Zr phase with different morphologies:

(a) thin-flake Al_3Zr phase and (b) thick-plate Al_3Zr phase

Al_3Zr 相演化行为的影响。这种变化可以追溯到 Al-5Zr 中间合金在凝固过程中 Al_3Zr 相的形核和长大行为。由 Al-Zr 二元合金相图^[12]可知, Al-5Zr 合金的液相线温度约为 1120 °C, 固相线温度约为 660.8 °C, 固液两相区温度间隔为 459.2 °C。当浇注温度为 1250 °C 时, 浇注前本实验成分的合金处于液相线温度以上, 此时熔体中已无事先形成的晶核, 只有少许近程有序结构的原子团簇, 随后在浇注于铜模后, 由于铜模冷却能力较强, 使合金液温度迅速降至液相线以下而产生了较大过冷度, 结果生成了大量的形核核心 (Al_3Zr 晶体)。与此同时, 这些 Al_3Zr 晶体进行生长, 但生长过程中它们会沿着一定的择优取向方向 (见图 6)。随着凝固进一步进行, 当彼此临近的 Al_3Zr 晶体相遇时将停止生长, 于是凝固结束后组织中出现了大量薄片状的 Al_3Zr 晶体 (图 3a、5a)。当浇注温度为 1050 °C 时, 浇注前熔体已于熔炼坩埚内缓冷至固液两相区, 相对较低的过冷度下形成了数量较少的 Al_3Zr 晶体, 随即这些晶体沿着择优生长方向慢慢长成厚板状; 此时合金液的成分已低于原始合金成分 (5%Zr), 浇注于铜模后, 由于获得了较大过冷度便在熔体中又会析出数量较多新的初生 Al_3Zr 相 (因为液相成分的降低, 导致 Al_3Zr 相数量比高温浇注时有所减少), 随后凝固过程中这些薄片相和厚板相将一起长大; 但对于厚板相而言, 浇注前已于坩埚内进行了生长, 所以凝固结束后组织中出现了两种不同形貌、尺寸及数量的初生 Al_3Zr 相 (图 3b、5c)。随着浇注温度进一步降低 (950 °C), 浇注前合金在两相区内凝固时间延长, 熔体中厚板相进一步长大, 数量也会逐步增多, 造成液相成分进一步下降; 浇入铜模后, 一方面厚板相继续长大, 另一方面又会迅速生成一定数量的薄片相, 由于铜模的冷却速度较快, 薄片相析出后不久便停止生长, 所以最终组织中出现了数量相对较多、尺寸较大的厚板状 Al_3Zr 相及数量相对较少、尺寸较小的薄片状 Al_3Zr 相 (图 3c、5e); 局部区域若多个不同方向生长的薄片相相遇便形成了相互交叉的形貌 (图 3e)。当浇注温度为 800 °C 时, 浇注前合金熔体在两相区的凝固时间更长, 先析出的 Al_3Zr 相数量更多并逐渐长成粗大的厚板状, 此时液体中的成分偏离原始合金成分更远, 溶质含量更低, 在铜模中快冷时 Zr 原子已大部分固溶到基体中, 能够析出新的 Al_3Zr 晶体的数目甚少, 所以凝固结束后组织主要表现为数量更多、形态更粗大的厚板相 (图 3d、5g)。随着浇注温度降低, 厚板相周围薄片相数量较少的情况主要表现在固液两相区 (图 3b~3d), 一方面浇注温度较低时快冷过程中

析出的薄片相数量较少, 分布在厚板相附近的薄片相亦少; 另一方面薄片相生长时要不断吸附周围 Zr 原子使 Al_3Zr 晶体周边溶质浓度降低, 从而导致薄片相数量较少。

2.4 厚板状 Al_3Zr 相相对含量的理论计算

通过上面的分析, 如果认为厚板状 Al_3Zr 相是合金熔体在坩埚缓冷过程中形成的, 而薄片状 Al_3Zr 相是合金浇注于铜模后快冷析出的, 那么厚板状 Al_3Zr 相的相对含量就可以用不同浇注温度下合金的固相率来估算。根据金属凝固理论, 合金的凝固过程主要是在固液两相区内完成的, 因而在区间内铸造时, 厚板状 Al_3Zr 相的相对含量及其对浇注温度的依赖性可以通过合金的固相率来讨论。采用 JMatPro 软件对 Al-5Zr 合金在上述不同浇注温度下的固相率进行理论计算, 结果示于图 9。

为了验证 JMatPro 软件计算合金固相率的可靠性, 本研究利用合金组织中相的面积分数进行了合金实际固相率的计算。对于本实验合金, 当浇注温度为 1250 °C 时, 此时熔体处于液相线以上, 固相率为 0; 而浇注温度在 1050~800 °C 时, 合金处于两相区, 浇注前熔体中已有事先结晶出来的厚板状 Al_3Zr 相, 而厚板 Al_3Zr 相的固相率可以近似用组织中相的面积分数来表征^[13], 即,

$$f_s = \sum_{i=1}^N A_i / A_T \times 100\% \quad (1)$$

式中: f_s 为固相率, A_i 为相的截面积, A_T 为所分析区域的总面积, N 为所分析区域内相的数目。结合图 3 中的显微组织及 Image-Pro Plus 软件利用式(1)可以计算上述浇注温度下 Al-5Zr 合金的固相率, 其结果也示于图 9。对比图 9 中两曲线可以发现, 固相率随着浇注温度的升高而减小, 理论值和实验值的变化规律基本吻合。对于本实验而言, 固相率的数值随浇注温度的降低而增大, 这与合金中厚板 Al_3Zr 相数量增多、尺寸增大的变化趋势相一致, 这也充分体现了厚板状 Al_3Zr 相的相对含量对浇注温度的依赖程度较大。

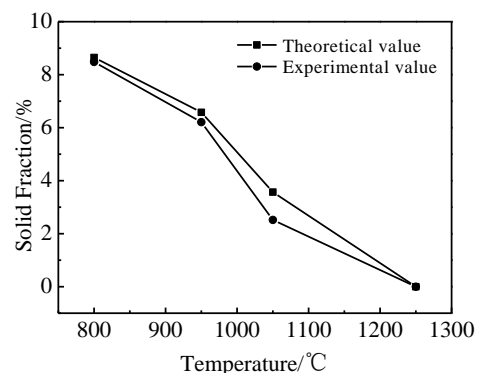


图 9 固相率随浇注温度的变化曲线

Fig.9 Changes of solid fraction with pouring temperature

3 结 论

1) Al-5Zr 中间合金中 Al₃Zr 相的三维形貌呈现厚板状、薄片状、花瓣状及搭桥状等形貌。其中厚板状、薄片状及花瓣状形貌是由二维晶核生长模式所衍生的；而搭桥状形貌是由二维晶核及成分过冷综合作用的结果。

2) 随着浇注温度降低，薄片相尺寸减小，数量减少；厚板相尺寸增大，数量增多。

3) 利用 JMatPro 软件计算的合金的固相率与利用厚板状 Al₃Zr 相的面积分数获得的合金实际的固相率基本吻合。随着浇注温度降低，合金固相率增加，厚板状 Al₃Zr 相的相对含量增多。

参考文献 References

- [1] Li H Y, Bin J, Liu J J *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(1): 73
- [2] Baradarani B, Raiszadeh R. *Materials and Design*[J], 2011, 32(2): 935
- [3] Seyd Ebrahimi S H, Emamy M, Pourkia N *et al. Materials and Design*[J], 2010, 31(9): 4450
- [4] Yang D X, Li X Y, He D Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 561: 226
- [5] Zhang Yingxin(张映新). *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术)[J], 1998, 26(11): 11
- [6] Peng Xiaodong(彭晓东), Yang Hong(杨红), Xie Weidong(谢卫东). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J]. 2008, 32(9): 1
- [7] Zhao Y T, Zhang S L, Chen G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 457(1-2): 156
- [8] Lee M S, Terry B S. *Materials Science and Technology*[J], 1991, 7(7): 608
- [9] Brodova I G, Bashlykov D V, Manukhin A B *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8): 1761
- [10] Wang Xiaoyan(汪小燕), Zhao Yutao(赵玉涛), Chen Gang(陈刚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 259
- [11] Li L, Zhang Y D, Esling C *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 316(1): 172
- [12] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2002, 23(5): 455
- [13] Chuchep T, Wannasin J, Canyook R *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(10): 4754

Three-Dimensional Morphology of Primary Al₃Zr Phase in Al-5Zr Master Alloy and Its Dependence on Pouring Temperature

Li Fei^{1,2}, Zhu Qingfeng¹, Wang Wenjing¹, Zhao Zhihao¹, Cui Jianzhong¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: The Al-5Zr master alloy was fabricated by a direct melt reaction technique in the Al-K₂ZrF₆ system. Three-dimensional morphologies of the primary Al₃Zr phase in Al-5Zr master alloy were acquired by the alkali corrosion and their formation mechanisms were analyzed. The effects of pouring temperature (1250, 1050, 950, 800 °C) on the morphology, size and the amount of primary Al₃Zr phase in the cooling process were investigated. The theoretical and experimental values of solid fractions were calculated by JMatPro software and an area-method, respectively. The results show that the morphologies of Al₃Zr phase in the master alloy display thick-plate, thin-flake, petal and cross-bridge shapes; and the formation of these morphologies are resulted from two-dimensional nucleus growth and constitutional supercooling. With the decrease of pouring temperature, the morphologies of Al₃Zr phase change from thin-flake to thick-plate, the size and the amount for the thin-flake phase decrease, while the size and the amount for the thick-plate phase increase, but the total amount of Al₃Zr phase decreases. The theoretical value of solid fraction agrees well with the experimental value. With the decrease of pouring temperature, the relative content of thick-plate Al₃Zr phase increases in terms of the solid fraction.

Key words: Al-5Zr master alloy; primary Al₃Zr phase; three-dimensional morphology; pouring temperature

Corresponding author: Li Fei, Candidate for Ph. D., Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83687734, E-mail: lf0082003@163.com