

稀土钇对 7055 铝合金熔炼和凝固过程的作用机制

李桂荣, 王宏明, 赵玉涛, 陈刚, 陈登斌, 韩剑, 戴起勋

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要:以 Al-Y 中间合金的形式, 向 7055 铝合金基体中添加稀土元素钇, 主要讨论了钇在 7055 铝合金熔炼过程中的热力学机制以及在凝固过程中的作用机制。结果表明: 钇与熔体中氧、氢、氮、硫、铁等杂质元素有较强的结合作用, 起到了熔体净化效果。加入钇后, 基体晶粒的尺寸从 60-70 μm 下降到 40-50 μm 。原因是钇在铝中固溶度小, 偏聚在固液液界面层, 阻碍了 Zn、Mg、Cu 等溶质原子的扩散, 造成凝固前沿的成分过冷, 促进了胞状枝晶生长。界面处共晶体数量增加, 且尺寸较不加钇时减小。

关键词: 7055 铝合金; 稀土钇; 热力学机制; 成分过冷

中图分类号: TG135.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0080-05

7055 属于七系列形变铝合金, 具有比强度高、加工性能好、抗腐蚀性能好等优点, 广泛应用在航空航天领域, 是重要的结构材料^[1,2]。但是从目前航空航天材料发展需求看, 要求材料能在高温条件下具有稳定的刚度和强度, 简称热强性。应运而生的新材料有金属间化合物、金属基复合材料、新型 Ni 合金、Ti 合金等, 但成本较高。本研究拟将稀土加入 7055 铝合金中, 既能通过过程控制改善合金热强性, 又能充分发挥我国的稀土资源优势。

长久以来稀土在铝合金中的应用是个非常重要的研究领域, 在铸造铝合金中起到变质作用^[3,4]。其中钇(原子序数 39, 5 周期 B 族)较其它合金元素, 在铝合金中的溶解度大, 逐渐成为材料学者关注的稀土元素。再者, 7055 合金是新近发展起来的高强度高韧形变铝合金, 合金元素主要有 Zn、Mg、Cu 等, 合金元素含量几近 15%, 凝固组织中合金相多, 交互作用复杂, 并且要发挥铝合金高强高韧的特性, 需要严格控制合金组织中的缺陷数量, 对熔体纯净度要求高^[5]。本研究以冶金物理化学的热力学为基础, 分析钇在熔炼过程中的净化效果; 并结合凝固组织和钇元素特征, 分析钇对 7055 铝合金凝固过程的作用机制。

1 实验

配制 7055 及含钇 7055 合金的目标成分(质量分数%, 下同)及加入形式为: 8.4-8.6Zn(纯物质) 2.2-2.4Mg

(Al-50Mg 中间合金)、2.0-2.2Cu(纯物质)、0.05-0.25Zr(Al-4Zr 中间合金)、0.25Y。其中主要的杂质相是 Fe, 含量要小于 0.08, 其次是 Si, 含量要小于 0.05。

7055 合金的熔炼温度控制在 720~740 之间。首先将纯铝在 30 kW 的井式电炉中熔化, 过热到 740 后加入预热至 200~300 的纯 Cu、Al-Zr 合金。然后降温到 680, 加纯 Zn 块, 靠自重下沉; 精炼后静置 1~2 min, 升温到 730~750, 用钟罩将炉料总质量 0.4%的精炼剂(主要成分 C_2Cl_6)一次性地压入熔液中, 静置时间 2~3 min, 在熔体液面上均匀撒上粉状清渣剂, 以促使多余精炼渣与熔体分离, 扒渣后再加入 Al-4.1%Y(真实成分)中间合金。温度降至 680, 用钟罩将预热到 200~300 的 Al-Mg 合金压入熔池中心, 并缓慢回转移动, 然后加镁合金熔炼覆盖熔剂。合金化结束后, 将熔体温度升至 720~730, 保温 4~5 min, 浇入直径 60 mm 的半连铸水冷铜模中。

从铸锭下部取样, 金相试样使用 Keller 试剂进行腐蚀。用 LEICA DM 2500M 金相显微镜观察合金铸态组织, 主要是晶粒尺寸; 用 JSM-7001F 扫描电镜进一步观察微观组织, 用扫描电镜自带的 Inca Energy 350 能谱仪分析合金成分。

2 结果与讨论

2.1 钇与熔体中杂质原子间的作用

收稿日期: 2009-01-25

基金项目: 国家“863”高技术研究项目(2007AA03Z548); 江苏省六大人才高峰项目(06-D-021); 江苏大学高级专业人才培养启动基金(07JGD084); 教育部科学技术研究重点项目(207038)。

作者简介: 李桂荣, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 江苏大学材料学院, 江苏 镇江 212013; 通讯作者: 赵玉涛, 教授, 博导, 电话: 0511-88791947

稀土元素属于典型金属元素，活泼性强，仅次于碱金属和碱土金属。因此钇与高温铝液中溶解的非金属杂质元素间有较强的相互作用，通过化学反应生成化合物。

钇的电负性 1.2，氧的电负性 2.1，相差 0.9，钇与氧之间有较强的结合趋势。对应氧化物 Y_2O_3 和 Al_2O_3 两物质在 298 K 时的焓变为：

$$\Delta H_{Y_2O_3, 298 K}^\ominus = -1879.45 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\Delta H_{Al_2O_3, 298 K}^\ominus = -1486.60 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

可见， Y_2O_3 比 Al_2O_3 更加稳定。钇与氧的结合能力比铝与氧的结合能力强，能夺取熔体中氧化物（主要是 Al_2O_3 ）的氧，生成 Y_2O_3 。 Y_2O_3 晶格常数与 Al 接近，熔点高（2410），可以作为铝的形核核心，相当于对夹杂起到了变性作用。

氢的电负性 3.5，比钇的电负性高 2.3。因为 2 个元素之间的电负性差别越大，亲合力越强，所以钇氢混合物的生成焓为：

$$\Delta H_{YH_2, 298 K}^\ominus = -185.98 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

$$\Delta H_{YH_3, 298 K}^\ominus = -139.42 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

所生成的稀土氢化物一部分上浮，800 以上会离解，而大部分弥散在铝液中，这些微小质点会成为铝结晶过程的异质晶核。以化合物形式存在的氢不会聚集形成气泡，有效抑制了气泡出现，降低了铝中针孔率，这对改善 7055 形变铝合金的变形能力是非常有益的。图 1 是加 Y 前后铸态组织针孔度差异图。

研究 Y 与 N、S 元素间的作用，以 Y 与 N、S 元素间生成简单化合物的热力学函数：

$$\Delta H_{YN, 298 K}^\ominus = -299.36 \text{ kJ/mol} \quad (5)$$

$$\Delta H_{YS, 298 K}^\ominus = -452.17 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

$$\Delta H_{Y_2S_3, 298 K}^\ominus = -1289.53 \text{ kJ/mol} \quad (7)$$

得到生成的新物质性能稳定、熔点高、密度小，在铝中难熔，容易成渣上浮后排除。

2.2 Y 与 Al 间的相互作用

在 Al-Y 相图的铝端有一个共晶反应^[6]，位于 Al 与 YAl_3 之间，共晶温度 910 K（639），此时 Y 的

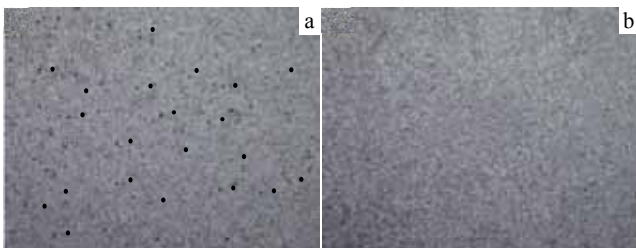


图 1 加 Y 前后铸态组织中针孔度对比图（×100）

Fig.1 Comparative images about pinholes in the as-cast samples before (a) and after (b) yttrium addition

原子分数为 3.3%，质量分数为 10%。在共晶温度条件下，Y 在铝中的固溶度为 0.17%，在铝中添加稀土且稀土含量超过在铝中的溶解度时，将生成富铝稀土相，并与铝形成共晶。从 Al-Y 二元相图上看，可以通过不同途径生成以下物质：

YAl_3 ：1355 下通过包晶反应生成，其过程为：



β 相的结构属于三角晶系，空间群为 R3m，单位晶胞中有 12 个原子，晶格常数 $a=0.79 \text{ nm}$ ， $\alpha=46^\circ 8'$ ，密度为 $3.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。如果用六方晶系表示，则单位晶胞中有 36 个原子，晶格常数 $a=0.62 \text{ nm}$ ， $c=2.12 \text{ nm}$ 。三角晶格仅在 900 K（629）以上稳定存在，低于此温度时则为 α 相（ YAl_3 ），结构是六方晶格。 YAl_2 ：1455

下通过固液同份熔化生成； YAl ：1655 下通过包晶反应生成； Y_3Al_2 ：1090 下通过固液同份熔化生成； Y_2Al ：1035 下通过包晶反应生成。

稀土元素与铝生成的富铝稀土相，其生成温度远高于铝熔点。因此，在铝中添加稀土且超过铝中溶解度时，将生成富铝稀土相，并与铝形成共晶。因为 Al 量占优，所以在平衡状态下，与铝平衡的相很可能是 β 相（ YAl_3 中有 52.4% 的 Y）。生成的富铝稀土相熔点高，且在高温下具有比铝高得多的强度，它们的存在将阻止高温下晶粒长大和晶界滑移，起到晶界强化作用，能提高铝及铝合金的高温强度。

2.3 Y 与 Zn、Mg、Cu 其它合金元素的相互作用

Y 的活性强，与其它合金元素有较强的结合能力，容易生成金属间化合物。7055 合金中 Zn、Mg、Cu 等元素和 Y 形成金属间化合物的能力不同，所以加入 Y 后也改变了合金中各元素的分布^[7]。

Y 与 Zn 元素的作用。Zn、Y 结合能力强，主要以 Al、Zn 形成金属间化合物的形态存在于晶界，组成物质 $Y_{12}Al_3Zn$ 。而 Zn、Mg 结合能力弱，所以加入 Y 后会降低 $\eta(MgZn_2)$ 相的生成数量。

Y 与 Mg 元素的作用。Mg 和 Y 形成化合物的能力弱，大部分的 Mg 固溶在 α 相中。

Y 与 Cu 元素的作用。在 Cu-Y-Al 体系中，有两种化合物能够与 Al 处于平衡状态，即 Cu_4YAl_8 和 $Y(CuAl)_4$ 。547 时发生下列共晶反应：



共晶点成分为 34.2%Cu，0.5%Y。 Cu_4YAl_8 属于四方晶系，对提高合金高温性能非常有利^[8]。

2.4 Y 对 7055 合金凝固过程的作用机制

首先分析钇在铝合金中的溶解度。在同类稀土元素中，钇在铝中的溶解度是相对较大的，650 时溶

解度为 0.17% (质量分数, 下同), 620 °C 时为 0.15%, 620 °C 时为 0.13%, 500 °C 时为 0.08%。但比起 Zn、Mg、Cu 等铝中高溶解度元素, 其溶解度绝对数值较小。这与钇和铝晶体结构差异有关: 铝是面心立方结构, 而钇是密排六方结构, 晶体结构的差异导致平衡状态下稀土在铝及铝合金中固溶度较小。而在半连续水冷铜模铸造时的非平衡状态下, 冷却速度快, 钇在铝中的溶解度是过饱和的。

图 2 是 7055 及 0.25%Y-7055 铝合金的铸态组织。由图可见, 加入 0.25%Y 后, 铝基体晶粒得到细化。晶粒尺寸由原来的 60~70 μm 下降到 40~50 μm。加 Y 后的铸态组织中 α 相晶粒得以细化, 这与 Y 在凝固过程中的行为特征有关。

Y 元素性质活泼, Y 电负性(1.2)比 Al(1.5)小, 溶于铝液后, 极易填补合金相表面的缺陷, 降低新旧两相界面上的表面张力, 增加了形核速度; 同时还在晶粒与合金液之间形成表面活性膜, 阻止生成的晶粒长大, 使基体晶粒细化; 钇原子半径为 0.180 nm, 铝原子半径为 0.143 nm, 稀土固溶到铝中时形成置换式固溶体, 导致晶粒细化。

与 Al 原子相比, Y 原子结晶到 α 相晶粒上所放出的热量要高^[9], 延缓了结晶进程。这样在相同条件下 Al 优先结晶, 稀土就富集在相界前沿, 而晶粒继续长大需要足够的 Al 扩散到相界处, 而稀土的富集降低了 α 相晶粒长大的速度, 这样在成核率不变的情况下就细化了晶粒。同时, 稀土生长在枝晶前沿要放出较多的热量, 如果能量不能马上扩散掉, 就必然会引起 Al 溶解, 导致枝晶熔断游离, 对晶粒细化有利。

图 3 是 7055、0.25%Y-7055 合金铸态试样晶界处形貌。由图 3a 可知, 加 Y 前呈不规则枝状, 有胞状枝晶的趋势; 而图 3b 则具有明显的胞状枝晶生长特征。分析认为, 在凝固过程中, Y 不仅溶解度小, 而且因尺寸大导致扩散系数小, 这样受正常凝固下扩散动力学条件所限, 又因合金凝固过程的分凝效应, 溶解在铝中的钇大部分聚集在固-液界面前沿, 从而使合

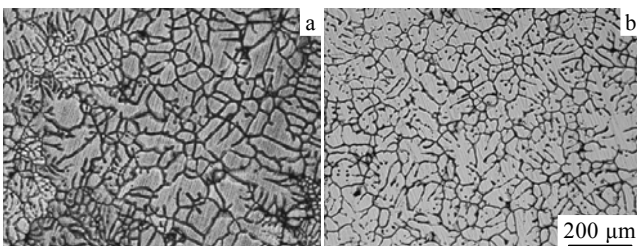


图 2 7055 及 0.25%Y-7055 铝合金的铸态组织

Fig.2 As-cast microstructures of 7055 (a) and 0.25% Y-7055 aluminum alloys (b)

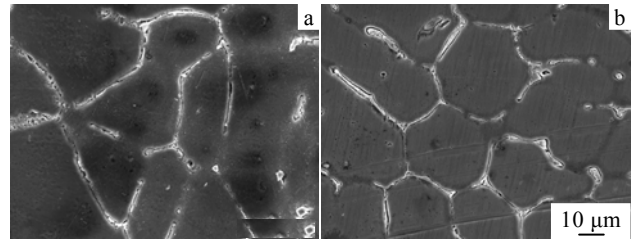


图 3 7055 与 0.25%Y-7055 铝合金铸态组织晶界形貌

Fig.3 Morphologies of boundaries in as-cast 7055 (a) and 0.25%Y-7055 aluminum alloys (b)

金凝固过程的成分过冷和不稳定扰动因素增加。合金凝固一般按平面-胞晶-枝晶顺序生长, 7055 合金中加入稀土后, 界面结晶方式发生变化。按照界面稳定性理论, 钇相存在导致界面前沿成分过冷, 干扰了界面稳定条件, 在光滑平界面上出现的凸缘能够保存下来, 但是由于远离固液界面的熔体仍是过热的, 因此这些凸缘不能无限制发展下去, 只能维持在一定的尺寸, 胞状界面生长趋势增大。在胞晶端部和侧面会产生分枝, 因此含钇合金的凝固方式变成胞状树枝晶生长方式^[10]。

图 4 是 7055、0.25%Y-7055 合金铸态试样晶界处共晶相形貌及 EDS 分析结果。在铸态条件下, 基体中的共晶相主要为 α(Al)+T(AlZnMgCu)相^[11]。按照文献^[12], 此时的 T 相为 型固溶体, 即 Cu₆Mg₂Al₅+Mg₂Zn₁₁; 而 0.25%Y-7055 合金中的共晶相主要为 α(Al)+T(AlZnMgCu)+Al₆Cu₆Y。

图 4d 是含 Y 相能谱。通过能谱分析发现, 含 Y 相不是只与 Al 结合, 而是与其它合金元素 Zn、Cu、Mg 等未进入 α 相的溶质元素伴生在一起。分析其原因是稀土改变了合金在固液相间的分配系数。

从现代统计物理观点出发, 平衡分配系数可以用扩散活化能表示:

$$K = \exp\left[\frac{(Q_s - Q_L)}{kT}\right] \quad (10)$$

式中, Q_s 是溶质原子越过界面势垒层进入熔体所需要的扩散活化能; Q_L 是溶质原子越过界面势垒层进入固溶体所需要的扩散活化能; K 是波尔兹曼常数; T 是相变温度。

图 5 给出了钇在固液界面上的行为示意图。结合式(10)可知, 溶质分配系数实质上是反应微观界面处溶质原子穿越固液边界层向两侧迁移的差别。稀土钇的分配系数远小于 1, 在铝中的固溶度小, 所以大部分会富集在界面前沿的液相边界层中, 降低了其它溶质原子 Zn、Mg、Cu 等进入固溶体的机率, 同时增

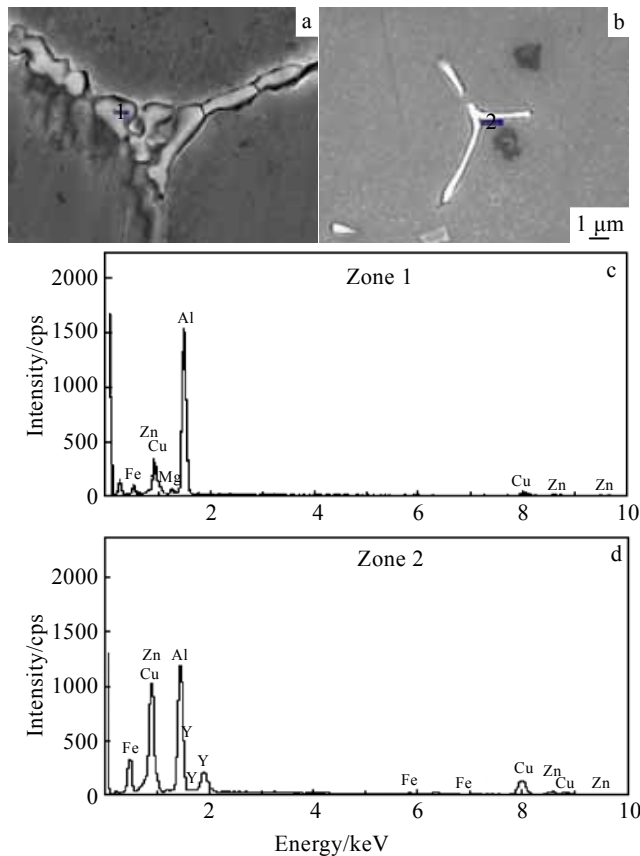
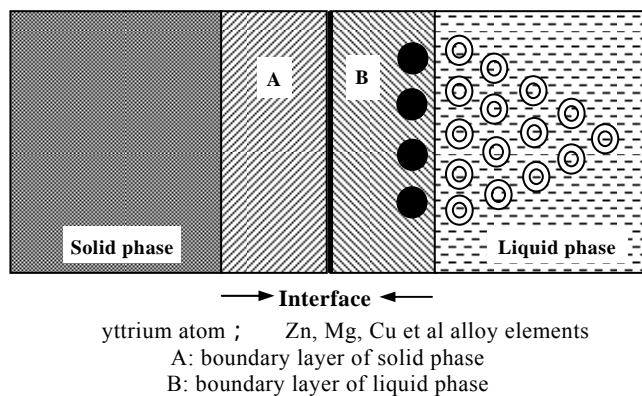


图 4 7055 与 0.25%Y-7055 合金铸态组织中典型共晶相形貌和 EDS 分析
 Fig.4 Morphologies of eutectic phases (a, b) and EDS analysis (c, d) in the as-cast 7055 (a, c) and 0.25%Y-7055 (b, d)



yttrium atom ; Zn, Mg, Cu et al alloy elements
 A: boundary layer of solid phase
 B: boundary layer of liquid phase

图 5 钇在固液边界层上的行为示意图
 Fig.5 The schematic diagram of yttrium behavior at the boundary layer between solid and liquid

加了界面前沿液相中溶质原子的浓度梯度。在晶体生长过程中，会有多余的溶质不断被排挤到熔体中而在界面前沿汇集成为溶质边界层，在边界层内，越接近界面，溶质浓度越高，形成从界面到熔体内部浓度逐渐

减小的梯度分布特征，同时提高了 Zn、Mg、Cu 等合金元素在界面处参与反应生成新物质的能力。又因为钇与 Zn、Cu、Mg 元素之间有生成共晶体的化学反应趋势，所以在高浓度溶质原子聚集的有利条件下，生成了包括 Zn、Cu、Mg 等元素的含钇相。

钇在晶界处的行为机制造成了正负两方面影响：从正面影响看，由于合金元素在 α -Al 中固溶度减小，相应地在晶界处生成更多的共晶相，产生晶界强化。由图 3 可见，加钇后晶界处共晶相数量较未加钇时有增多的趋势；从负面影响看，钇的存在减少了其它溶质原子在 α -Al 中的固溶数量，进而减少了原固溶原子的固溶强化作用。另外，由图 4a、4b 可见，加入 Y 后共晶相尺寸减小，由于粗大多元共晶体在后续退火、热加工过程中难以完全消除，成为性能检测或材料使用过程中的裂纹扩展源，对材料性能有害。所以，Y 细化共晶相的作用对改善合金性能是有益的。

特别要说明的是，含 Y 相伴生了较多量的 Fe 元素（Fe 在 7055 合金中是杂质元素，来自中间合金），抑制了富铁脆性相(T2)的出现，对改善合金性能有益。

3 结 论

- 1) 钇加入 7055 熔体后，会与熔体中存在的少量 O、H、N、S、Fe 等杂质原子结合生成细小难熔的含钇简单化合物，且不会污染熔体，起到了熔体净化作用。
- 2) 钇加入 7055 合金后，因原子半径大、固溶度小、分凝效应等原因能有效细化合金铸态组织，基体晶粒度从 60~70 μm 下降到 40~50 μm 。
- 3) 钇在晶界处偏聚，抑制了 Zn、Mg、Cu 等元素在凝固过程中的扩散，造成了成分过冷，促进了胞晶枝晶的生长；且共晶体数量增加，尺寸减小。

参考文献 References

[1] He Xiaoqing(何小青), Xiong Baiqing(熊柏青), Sun Zeming(孙泽明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(3): 534

[2] Wang Tao. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, 17: 548

[3] Zhang Ya. *Mat Sci Eng A*[J], 2004, 373: 320

[4] Li Huizhong, Liang Xiaopeng, Li Fangfang *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, 17: 1194

[5] Wang Tao(王涛), Yin Zhimin(尹志民). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2006, 30(2): 197

[6] Yu Jueqi(虞觉奇). *Phases Diagrams Collection of Binary Alloys(二元合金相图集)*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987

[7] Jin Songzhe(金松哲), Ran Xu(冉旭), Chen Hua(陈华).

- Journal of Jilin Institute of Technology*(吉林工学院学报)[J], 1999, 20(2): 1
- [8] Sun Weicheng(孙伟成). *Behavior of Rare Earths in Aluminum Alloy*(稀土在铝合金中的行为)[M]. Beijing: Armament Industry Press, 1992
- [9] Liu Guili(刘贵立), Li Rongde(李荣德). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2003, 52(9): 2264
- [10] Wang Shaohong, Zhou Heping, Kang Yuping. *J Alloys Compd*[J], 2003, 352: 79
- [11] Mondolfo L F. *Al Alloys: Structure and Properties*[M]. London: Butterworths, 1976: 428
- [12] Wang Qingliang(王庆良), Wang Daqing(王大庆). *Journal of China University of Mining and Technology*(中国矿业大学学报)[J], 1999, 28(4): 382

Effect Mechanism of Yttrium on Melting and Solidification of 7055 Aluminum Alloy

Li Guirong, Wang Hongming, Zhao Yutao, Chen Gang, Chen Dengbin, Han Jian, Dai Qixun
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The rare earth element yttrium was added into 7055 aluminum alloys in the form of Al-Y intermediate alloy. The thermodynamic mechanism during melting and effect mechanism during solidification of yttrium were analyzed based on the classical theories of physical chemistry and crystal growth. Results show that there are strong binding between yttrium and impurity elements, such as oxygen, hydrogen, nitrogen, sulfur, iron and so on, which can purify the aluminum melt. The grain size of as-cast alloys is decreased from 60-70 μm to 40-50 μm after yttrium addition. It is due to the small solubility of yttrium element in molten aluminum. Most of yttrium segregates at the solid-liquid boundary, and prevent the Zn, Mg and Cu atoms from diffusing resulting in the constitutional supercooling at the frontier of solidification, which accelerate the growth of cellular dendrite. Furthermore, the amount of eutectic increases, the size of which is smaller than that without yttrium.

Key words: 7055 aluminum alloy; rare earth yttrium; thermodynamic mechanism; constitutional supercooling

Corresponding author: Li Guirong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: whmlgr@ujs.edu.cn; Zhao Yutao, Professor, Tel: 0086-511-88791947, E-mail: zhaoyt@ujs.edu.cn