

文章编号: 1004 - 0609(2006)04 - 0657 - 06

Zr-2Ni 合金金属间化合物的细化^①

孔 纲, 卢锦堂, 许乔瑜

(华南理工大学 材料学院, 广州 510640)

摘 要: 利用金相、扫描电镜观察及能谱分析研究了 Ti、Al 及 AlRE 合金作为细化剂对 Zr-2Ni 合金中 Zr-Ni 金属间化合物的细化效果。结果表明: 在 Zr-2Ni 合金中加入微量($\leq 0.20\%$)的 Ti、Al 及 AlRE 均可对合金凝固组织中的金属间化合物粒子产生细化作用; 以 Ti 为细化剂时, 组织中会出现较大的 Zr-Ni-Ti 三元板条状粒子; 以纯 Al 为细化剂时, 出现 δ -NiZn₈ 相依附 γ -Ni₂Zn₅ 相生长的大粒子和以枝晶状 NiAl 相为核心较细小的 δ -NiZn₈ 相粒子共存于凝固组织中; 以 AlRE 为细化剂时, 将获得分布均匀且细化的 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子, 且 AlRE 合金细化效果明显优于 Ti 和 Al, 其最佳的加入浓度为 0.05% ~ 0.10%。

关键词: Zr-Ni 合金; 细化; 金属间化合物

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Refinement of intermetallic compounds of Zr-2Ni alloy

KONG Gang, LU Jin-tang, XU Qiao-yu

(School of Materials Science and Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The refining effects of Ti, Al and AlRE alloy on intermetallic compounds in Zr-2Ni alloy were studied by optical microscopy, scanning electro microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that adding a small amount of ($\leq 0.20\%$) Ti, Al and AlRE alloy into Zr-2Ni alloy can refine the intermetallic compounds particles. The big Zr-Ni-Ti plate particles occur in the alloy when using Ti as refiner. The big particles grown by δ -NiZn₈ on γ -Ni₂Zn₅ and small δ -NiZn₈ particles nucleated on the surface of NiAl phase co-exist in the solidification structures of alloy when using Al as refiner. The uniform alloy distributing and refined γ -Ni₂Zn₅ particles form when using AlRE as refiner. The refining effect of AlRE is better than pure Al and Ti in Zr-Ni master alloy, and the optimized concentration of AlRE in the melt is 0.05% ~ 0.10%.

Key words: Zr-Ni alloy; refinement; intermetallic compounds

Zr-2Ni 中间合金是实施 Technigalva 技术^[1, 2]的主要添加材料, 其铸态组织为自由锌相基体上分布着 Zr-Ni 金属间化合物的 δ -NiZn₈ 相和 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子^[3], 细小且均匀分布的金属间化合物相粒子组织状态将有利于 Zr-Ni 中间合金在热镀锌中的应用^[4]。常用细化组织的方法是降低冷却速度, 冷却速度的提高有利于 Zr-Ni 合金获得较小的金属间化合物相粒子且分布更均匀^[5]。另一种常用的细化组织方法为化学细化法, 即在合金熔体中加入某种变

质剂(细化剂)以获取大量的有效形核核心, 达到细化晶粒的作用。根据 Zr-Ni 二元相图(见图 1)^[6], Zr-2Ni 合金从液相凝固时将经历包晶反应及共晶反应。由包晶凝固基本原理可知, 包晶相通常依附于初生相形核长大, 故若控制了初生相的形核, 就可有效地控制凝固组织。工业生产中通常在铝和铝合金中加入少量钛, 在铜及铜合金中加入少量铁, 在镁及镁合金中加入少量锆, 都是利用了包晶转变的特点达到细化晶粒的目的^[7]。对用于铝及铝合金

① 收稿日期: 2005 - 09 - 19; 修订日期: 2005 - 12 - 13

通讯作者: 孔 纲, 电话: 020 - 85511540; E-mail: konggang@scut.edu.cn

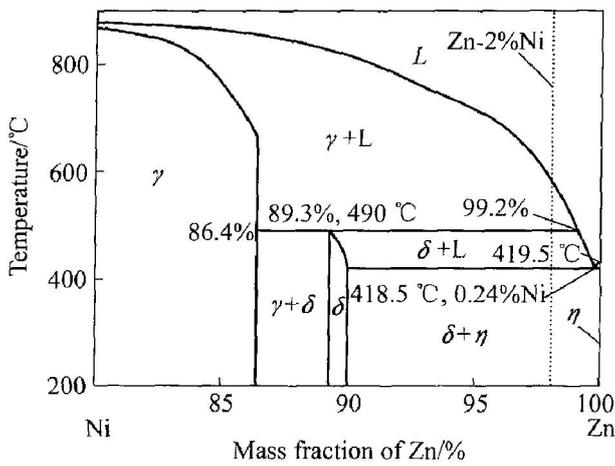


图1 Zr-Ni合金平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of Zr-Ni alloy

的细化剂已有较多研究^[8-10]，但用于Zr-Ni合金细化剂的研究国内外未见报道。本文作者以Ti、Al及AlRE为Zr-2Ni中间合金细化剂，对合金组织中的Zr-Ni金属间化合物细化作用进行了研究。

1 实验

用电解Ni(≥99.98%)、高纯Zn(≥99.995%)、海绵Ti(≥99.5%)、电解Al(≥99.997%)及富Ce混合稀土为原料，预先熔炼Zr-4Ni、Zr-5Ti及Al-8RE合金。将合金配料配好后放入5kg的石墨坩埚内，置于型号为SG2-7.5-10坩埚电阻炉中加热至800℃，保温5h。为防止合金过度氧化，采用熔剂覆盖合金液表面。用水冷不锈钢模浇注成10mm×10mm×200mm的中间合金锭，磨去表面氧化层后取样进行化学分析，测得Zr-Ni、Zr-Ti及AlRE合金成分分别为Zr-3.8%Ni、Zr-4.1%Ti及Al-6.9%RE。

每个实验铸锭总质量为200g，先将中间合金及纯Zn铸锭的表面氧化皮磨去，实验时先按表1合金实验配比称取适量Zr-Ni合金及纯Zn放入50mL刚玉坩埚中，置于SG2-1.5-6型坩埚电阻炉中加热至750℃，通氩气保护。不加入细化剂的合金试样在炉中保温2h后随炉冷却获得合金铸锭；对于加入Ti、Al、AlRE细化剂的合金试样，则在Zr-Ni熔体恒温1h后，按表1称取适量的Zr-Ti、Al或AlRE中间合金迅速加入坩埚中，用陶瓷罩将加入的Zr-Ti、Al或AlRE压入熔体中，继续恒温1h后随炉冷却，获得合金铸锭试样。

表1 实验合金成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloys(maa fraction, %)

Sample No.	Ni	Ti	Al	AlRE
1	2	0	0	0
2	2	0.02	0	0
3	2	0.05	0	0
4	2	0.10	0	0
5	2	0.20	0	0
6	2	0	0.02	0
7	2	0	0.05	0
8	2	0	0.10	0
9	2	0	0.20	0
10	2	0	0	0.02
11	2	0	0	0.05
12	2	0	0	0.10
13	2	0	0	0.20

将合金铸锭试样沿轴向对半切开，在剖面中部切取金相试样进行磨平、抛光、用(85 mL NH₃·H₂O + 15 mL H₂O₂)溶液腐蚀。用XJT02A型带刻度目镜的金相显微镜观察合金试样组织形貌并在100倍的视场中选取最大的20个金属间化合物相粒子进行尺寸测量，取平均值来确定金属间化合物相粒子的平均尺寸。用LEO1530VP型扫描电镜(SEM)观察合金组织中金属间化合物形貌并用OXFORD-INCA型能谱分析仪(EDS)测定其成分，并根据Ni-Zn^[6]及Ni-Al相图^[11]，δ-NiZn₈相、γ-Ni₂Zn₅相层和β-NiAl相的成分范围分别为9%~11%Ni、14%~25%Ni和42%~69.2%Al(摩尔分数)，并确定其相组成。

2 结果及分析

2.1 Ti对Zr-2Ni合金凝固组织的影响

不加细化剂的Zr-2Ni合金凝固组织的微观形貌如图2所示。由图2可见，合金凝固组织中的金属间化合物相粒子多为不规则多边形，其尺寸较大，可达200~300μm，并明显存在两种颜色不同的粒子。EDS分析表明，颜色较浅的粒子成分为9.77%Ni、91.13%Zn(摩尔分数)，为δ-NiZn₈相^[6]；颜色较深的粒子成分为20.73%Ni、79.27%Zn(摩尔分数)，为γ-Ni₂Zn₅相^[6]。在γ相粒子上有一些δ相粒子依附于其上，局部包裹其生长，说明该合金在冷却速度缓慢的炉冷情况下，包晶反应

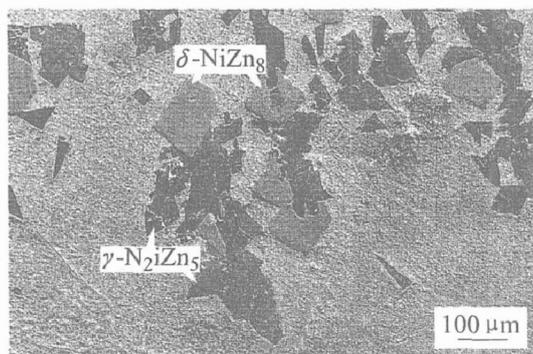


图 2 Zr-2Ni 合金凝固组织的微观形貌

Fig. 2 Microphotology showing solidification structure of Zr-2Ni alloy

$L + \gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_5 \rightarrow \delta\text{-NiZn}_8$ 仍不完全。

当熔体中加入小于 0.1% Ti 时, 合金凝固组织中的金属间化合物相粒子大小及形貌与图 2 相似, 没有显著变化。加入 0.1%~0.2% Ti 后, 合金凝固组织中的金属间化合物相粒子形貌出现了变化。图 3 所示为加入 0.2% Ti 的 Zr-2Ni 合金凝固组织的微观形貌。结合 EDS 分析可知, 凝固组织中呈不规则多边形的金属间化合物相成分为 15.67% Ni、85.28% Zn(摩尔分数), 为 $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_5$ 相粒子, 其尺寸明显减小, 仅 50~150 μm。同时出现了新的板条状大粒子, 长度为 100~300 μm、宽度为 50~100 μm、厚度为 5~10 μm, 其成分为 12.77% Ni、5.23% Ti 及 80.95% Zn(摩尔分数)。由于此含 Ti 粒子的形貌与原来 $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_5$ 相的显著不同, 表现出新的晶体结构特点, 故应为 Zr-Ni-Ti 三元化合物粒子。

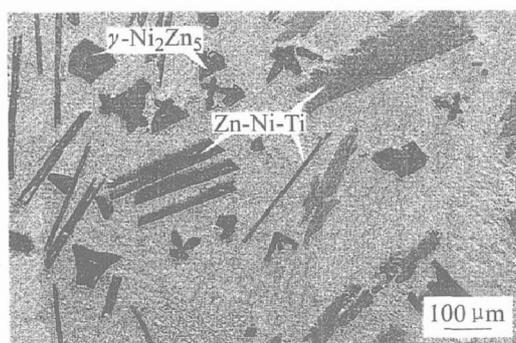


图 3 Zr-2Ni+0.2Ti 合金组织的微观形貌

Fig. 3 Microphotology showing solidification structure of Zr-2Ni+0.2Ti alloy

2.2 Al 对 Zr-2Ni 合金凝固组织的影响

金相及 SEM 观察表明, 以 Al 作为细化剂, 可以细化 Zr-Ni 合金中一部分金属间化合物相粒子。且随着 Al 加入量的升高, 细化粒子增多, 但粒子

大小不均匀, 相组成也存在较大差异。图 4 所示为加入 0.1% Al 细化剂后 Zr-2Ni 合金凝固组织的微观形貌。结合 EDS 分析可知, 被细化的金属间化合物相粒子形貌呈边缘平直的多边形块状, 成分为 9.67% Ni、90.37% Zn(摩尔分数), 为 $\delta\text{-NiZn}_8$ 相, 粒子尺寸为 20~100 μm。同时, 在凝固组织的一些地方仍可以发现与图 2 相似的较大的 $\delta\text{-NiZn}_8$ 相依附于 $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_5$ 相生长的粒子。由图 4(b) 可见, 被细化的 $\delta\text{-NiZn}_8$ 相粒子内部存在颜色较深的组织, 尺寸为 5~20 μm, 成分为 47.68% Ni、48.94% Al 和 3.39% Zn(摩尔分数), 为固溶少量 Zn 的 NiAl 相^[11]。

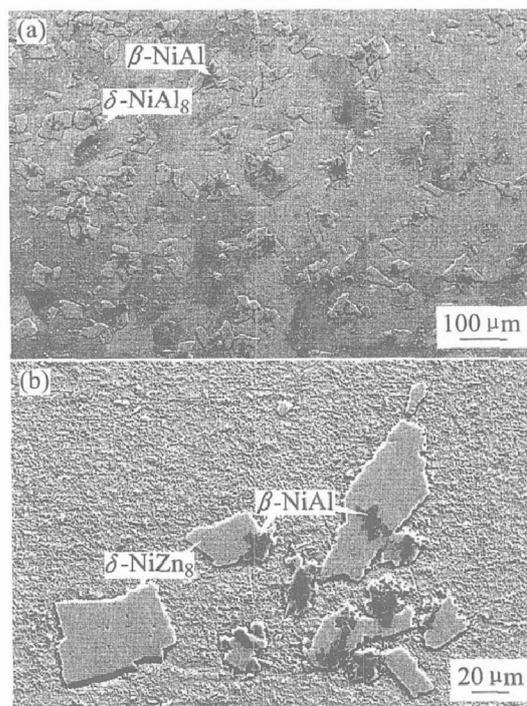


图 4 Zr-2Ni+0.1Al 合金凝固组织(a)及金属间化合物相粒子(b)的微观形貌

Fig. 4 Microphotologies of solidification structure(a) and intermetallic compound particles(b) of Zr-2Ni+0.1Al alloy

由此说明, 在 Zr-2Ni 合金中加入少量 Al 后, 熔体中首先形成高熔点的 NiAl 相枝晶并长大。由于 NiAl 相枝晶的生长引起枝晶附近形成一个 Ni 贫化区, 抑制了 $\gamma\text{-Ni}_2\text{Zn}_5$ 相形核的生长, 使 $\delta\text{-NiZn}_8$ 相粒子能够在 NiAl 相上形核并包裹其生长。当 NiAl 晶核的数量较多时, 就能使凝固组织中的金属间化合物相粒子得以细化。但由于加入的 Al 在 Zr-Ni 熔体中形成的 NiAl 相倾向于聚集生长, 故能够作为 $\delta\text{-NiZn}_8$ 相粒子异质核心的数量有限。在远离 NiAl 枝晶相的区域, 熔体仍按 Zr-Ni 合金

正常凝固进行,仍会出现由 δ -NiZn₈ 相局部依附 γ -Ni₂Zn₅ 相生长的大粒子。

2.3 Al-RE 对 Zr-2Ni 合金凝固组织的影响

与纯 Al 细化剂所产生的作用不同, Al-RE 的加入可使 Zr-2Ni 凝固组织中的金属间化合物相粒子尺寸减小且分布更均匀。图 5 所示为加入 0.1% Al-RE 的 Zr-2Ni 合金凝固组织的微观形貌。结合 EDS 分析表明,均匀分布的金属间化合物相粒子的成分为 15.87% Ni、84.13% Zn(摩尔分数),为 γ -Ni₂Zn₅ 相。在这些金属间化合物相粒子中可以发现直径不到 5 μ m 的圆形细小粒子(见图 5(b)),其成分为 45.86% Ni、51.13% Al、3.01% Zn(摩尔分数),为 NiAl 相。在 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子上未发现依附生长的包晶 δ -NiZn₈ 相。由于稀土含量较低,因此未能测定稀土成分的分布情况。

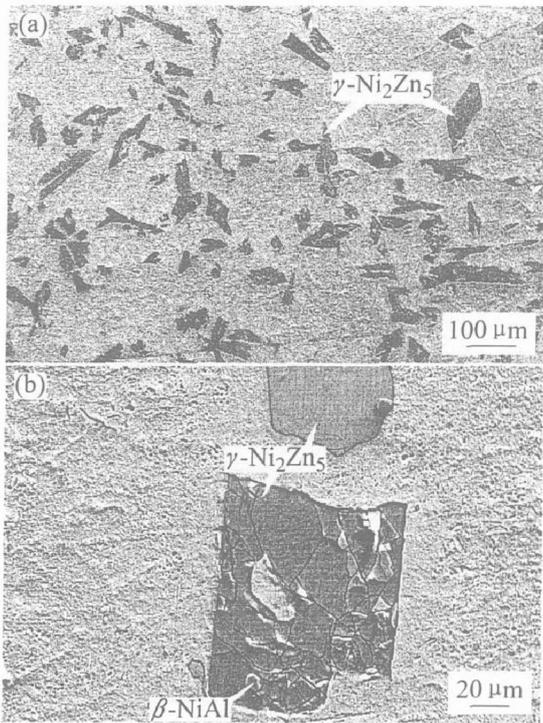


图 5 Zr-2Ni+0.1(Al-RE) 合金的凝固组织(a)及金属间化合物相粒子(b)的微观形貌

Fig. 5 Microphotographies of solidification structure(a) and intermetallic compound particles(b) of Zr-2Ni+0.1(Al-RE) alloy

在 Zr-2Ni 合金加入 0.02% ~ 2% Al-RE 细化剂后凝固组织中的金属间化合物相粒子尺寸变化如图 6 所示。由图 6 可看出,随着 Al-RE 加入量的增大,Zr-2Ni 合金凝固组织中金属间化合物相粒子的平均尺寸减小。当 Al-RE 加入量从 0 增至 0.05% 时,金属间化合物相粒子的平均尺寸显著减小;但

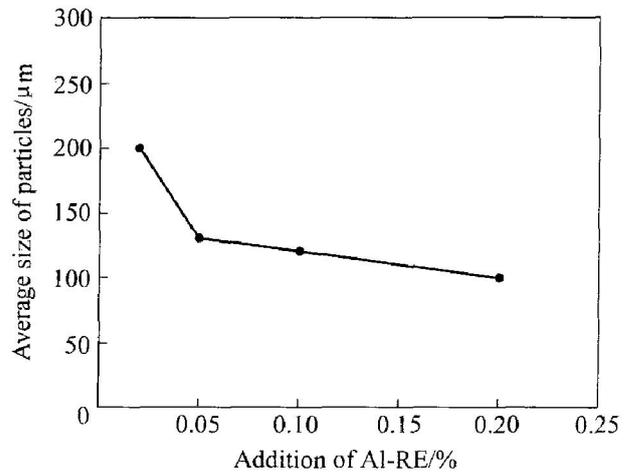


图 6 Al-RE 的加入量对 Zr-2Ni 合金组织中金属间化合物相粒子平均尺寸的影响

Fig. 6 Effect of addition of Al-RE on average size of intermetallic compound particles in Zr-2Ni alloy

当 Al-RE 加入量超过 0.05% 后,这种减小趋势变得平缓。

3 讨论

在 Zr-2Ni 合金浴中加入 Ti、Al 和 Al-RE 均可在一定程度上减小 Zr-2Ni 合金凝固组织中金属间化合物相粒子的尺寸。

加入一定量 Ti 后,凝固组织中的 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子尺寸显著减小,但出现了数量较多、尺寸较大的板条状 Zr-Ni-Ti 三元相粒子。由于对 Zr-Ni-Ti 三元系研究的匮乏,无法了解这种 Zr-Ni-Ti 三元相粒子的特性,但由于这种粒子尺寸较大,其大量存在可能减缓了 Zr-2Ni 中间合金在热浸锌浴中的溶解速率,给 Zr-Ni 中间合金在热镀锌中的应用造成了不良影响。

加入一定量 Al 后,合金凝固组织中会同时存在 δ -NiZn₈ 相依附 γ -Ni₂Zn₅ 相生长的大粒子和以枝晶状 NiAl 相为核心的较细小的 δ -NiZn₈ 相粒子。这种凝固组织形态与未加细化剂的 Zr-Ni 合金凝固组织相比,在热镀锌的应用上并不存在优势,其原因在于 Zr-Ni 中间合金在热浸锌浴中的溶解速率主要取决于金属间化合物相大粒子的尺寸。由于中间合金中仍存在相当数量的大粒子,故对其在锌浴中溶解速率的改变不大。另外,虽然一部分粒子尺寸减小且为含 Ni 量稍低的 δ -NiZn₈ 相,但其中心充分生长的 NiAl 相可能使整个粒子密度减小,在热

镀锌浴中可能上浮而形成浮渣。

加入一定量 Al-RE 合金后, 凝固组织中的 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子大小仅为未加细化剂时的 1/3~1/2, 且分布较均匀。作为 γ -Ni₂Zn₅ 相异质核心 NiAl 相粒子细小且呈圆形粒状, 且不产生聚集。其原因可能为: 1) 稀土与铝容易形成了 CeAl₄ 等高熔点化合物, 且在 Al-RE 合金中呈高度弥散分布^[12, 13]。这些高熔点化合物随 Al-RE 合金加入熔体中, 会因其熔点高而不能快速溶解, 从而充当 NiAl 相异质形核的核心, 使 NiAl 相分布弥散; 2) 由于稀土元素很容易填补在生长 Al 合金新相的晶粒表面上^[14], 生成能阻碍 NiAl 合金相晶粒继续生长的膜, 抑制晶粒的长大^[15], 改变了 NiAl 相生长形状和表面状态, 获得了大量细小而均匀分布的 NiAl 相, 使生长 NiAl 相周围形成的 Ni 贫化区中的 Ni 浓度不会太低 (> 1% Ni), 从而使 Ni₂Zn₅ 相可以在 NiAl 相上形核。大量异质晶核 NiAl 相的存在, 促进了 γ -Ni₂Zn₅ 相的生长。此时 Zr-Ni 熔体的凝固规律可能与冷却速度较快时 Zr-Ni 熔体规律相同, 即冷却速度增大、过冷度增大, γ -Ni₂Zn₅ 相更容易形核生长, 大量 γ -Ni₂Zn₅ 相的生成抑制了包晶反应的发生, 使在 γ -Ni₂Zn₅ 相上难以形核且生长缓慢的包晶 δ -NiZn₈ 相被抑制^[3]。最终 Zr-Ni 合金凝固组织中的 γ -Ni₂Zn₅ 相粒子得以细化且分布均匀。

通过对 3 种细化剂的细化效果进行比较可知, Al-RE 合金的细化效果最佳。以 γ -Ni₂Zn₅ 相含 15% Ni 来估计^[5], 加入 0.1% Al 后将形成 0.28% NiAl 相, γ -Ni₂Zn₅ 相的量由原先的 14% 降为 13%。这样, 即使高熔点 NiAl 相在热浸锌浴中不易溶解而消耗掉, 对 Ni 的有效利用率影响不大。结合图 6 可知, Al-RE 较适宜的加入浓度为 0.05%~0.10%。

4 结论

1) Zr-2Ni 合金中加入微量 ($\leq 0.20\%$) Ti、Al 及 Al-RE 均可对其组织中的金属间化合物相粒子产生细化作用, Al-RE 的细化效果明显优于纯 Ti 和纯 Al。

2) 在 Zr-2Ni 合金中, 以纯 Ti 为细化剂时, 会出现较大的 Zr-Ni-Ti 三元板条状粒子; 以纯 Al 为细化剂时, 会出现 δ -NiZn₈ 相依附 γ -Ni₂Zn₅ 相生长的大粒子和以枝晶状 NiAl 相为核心的较细小的 δ -NiZn₈ 相粒子共存于凝固组织中; 以 Al-RE 为细化剂时, 将获得分布均匀且尺寸较小的 γ -Ni₂Zn₅ 相

粒子。

3) 由于稀土作用, Al-RE 细化剂加入熔体中, 能形成细小弥散而均匀分布的异质晶核 NiAl 相, 促进了 γ -Ni₂Zn₅ 相的生成, 获得细小且均匀分布的 γ -Ni₂Zn₅ 相, 且其最佳加入浓度为 0.05%~0.10%。

REFERENCES

- [1] Chen Z W, Kennon N F, See J B, et al. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing [J]. JOM, 1992, 44(1): 22-66.
- [2] 卢锦堂, 陈锦虹, 许乔瑜, 等. 锌浴加镍对热镀锌层组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 87-100.
LU Jin-tang, CHEN Jin-hong, XU Qiao-yu, et al. Influence of adding Ni in zinc bath on the microstructure of hot dip galvanized coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 87-100.
- [3] 孔 纲, 卢锦堂, 许乔瑜. 不同冷却速率下 Zr-2Ni 合金包晶凝固研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(11): 643-645.
KONG Gang, LU Jin-tang, XU Qiao-yu. Peritectic solidification of Zr-2Ni alloy with different cooling rates[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2005, 25(11): 643-645.
- [4] Fratesi R, Ruffini N, Malavolta M, et al. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 15(7): 34-39.
- [5] 孔 纲, 卢锦堂, 许乔瑜. 热浸镀锌用 Zr-Ni 合金凝固组织的研究[J]. 材料导报, 2005, 19(专辑 IV): 385-387.
KONG Gang, LU Jin-tang, XU Qiao-yu. Study on the solidification microstructure of Zr-Ni alloys used in hot dip galvanizing[J]. Materials Review, 2005, 19(Supple IV): 385-387.
- [6] Vassilev G P, Acebo T G, Tedenac J C. Thermodynamic optimization of the Ni-Zn system[J]. J Phase Equilibria, 2000, 21(3): 287-300.
- [7] 胡德林. 金属学原理[M]. 沈阳: 西北工业大学出版社, 1995.
HU De-lin. Basic Theory of Metallurgy [M]. Shenyang: Northwestern Polytechnical University Press, 1995.
- [8] Vinod K G S, Murty B S, Chakraborty M. Development of Al-Ti-C grain refiners and study of their grain refining efficiency on Al and Al-7Si alloy[J]. J alloy and Compounds, 2005, 396(1-2): 143-150.
- [9] Li P J, Kandalova E G, Nikitin V L. Grain refining performance of Al-Ti master alloys with different mi-

- crostructures[J]. *Materials Letter*, 2005, 59(6): 723 - 727.
- [10] 李英龙, 陈彦博, 曹富荣, 等. SCR 技术制备 Al-5Ti-0.25C 合金的组织演化[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 447 - 449.
- LI Ying-long, CHEN Yan-bo, CAO Fu-rong, et al. Microstructure evolution of Al-5Ti-0.25C alloy formed by SCR technique[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 447 - 449.
- [11] Ansara I, Dupin N, Lukas H L, et al. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system[J]. *J Alloy and Compounds*, 1997, 247(5): 20 - 30.
- [12] Ferro R, Saccone A, Borzone G. 铝、镁轻合金中的稀土[J]. *中国稀土学报*, 1997, 15(3): 263 - 274.
- Ferro R, Saccone A, Borzone G. Rare earth metals in light alloys[J]. *J Chinese Rare Earth Society*, 1997, 15(3): 263 - 274.
- [13] 邱庆荣, 孙宝德, 周尧和. B 对快速凝固 Al-Ce-Ni 合金组织和耐热性的影响[J]. *铸造*, 1998, 46(3): 1 - 3.
- QIU Qing-rong, SUN Bao-de, ZHOU Yao-he. Effect of boron on the structure and the heat resistance of Al-Ce-Ni alloy rapid solidified[J]. *Foundry*, 1998, 46(3): 1 - 3.
- [14] 付高升, 孙锋山, 任立英, 等. 微量稀土对工业纯铝中杂质相的变质行为[J]. *中国稀土学报*, 2001, 19(2): 133 - 137.
- FU Gao-sheng, SUN Feng-shan, REN Li-ying, et al. Modification behavior of trace rare earth on impurity phases in commercial pure aluminum[J]. *J Chinese Rare Earth Society*, 2001, 19(2): 133 - 137.
- [15] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的作用与机理[J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(2): 13 - 18.
- DU Ting. The effect and mechanism of rare earth elements in metals[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1996, 6(2): 13 - 18

(编辑 李艳红)