

文章编号: 1004-0609(2003)03-0606-05

# 由实验相图和数值模型对 Al-1.5Cu-3Zn 合金凝固路径的预测<sup>①</sup>

陈福义, 介万奇

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 使用 DTA 和 LMC 定向凝固淬火技术分别确定了 Al-Cu-Zn 合金富铝角的液相面和固/液界面溶质分凝因数。基于一维平板模型的枝晶几何形状描述, 使用数值模型计算了 Al-1.5Cu-3Zn 合金凝固过程中的液相浓度和平衡温度。发现在平衡凝固条件下, 液相在  $\alpha$  相区内结束凝固, Scheil 非平衡凝固条件下的凝固过程在单变量线上结束, 样品中初生晶相的含量为 97.4%, 非平衡共晶含量为 2.6%; 同时分析了液相混合条件对凝固路径的影响。

**关键词:** Al-Cu-Zn 合金; 凝固路径; 相图; 数值模型

**中图分类号:** TG 21; TG 113.1

**文献标识码:** A

合金的凝固路径一般是指凝固过程中液相溶质浓度随温度的变化规律, 是多元合金的固/液界面形态<sup>[1]</sup>和微观偏析<sup>[2]</sup>研究中经常遇到的问题。成功地预测多元合金凝固路径的前提是准确知道合金的相图, 特别是结线、液相面和溶质分凝因数等参数, 一般都使用实验测定或热力学相图计算来得到这些数据<sup>[3]</sup>。

许多研究者应用实验近似相图和解析模型预测多元合金的凝固路径。Sharp 和 Flemings<sup>[4]</sup>最先预测了 Al-Cu-Ni 合金的凝固路径, 其计算使用了 Scheil 方程和常分配系数。Lacaze 和 Lesoult<sup>[5]</sup>使用 Brody-Flemings 模型研究了 Al-Cu-Mg-Si 合金的凝固过程。Wolf<sup>[6]</sup>发展了一个近似方法, 分别使用 Brody-Flemings 和 Clyne-Kurz 分析模型计算了钢的凝固和磷的偏析。

这些研究都假设多元合金凝固过程中的溶质分凝因数与二元子系统的一样, 忽略了溶质相互作用的影响。枝晶形状可为板状、球形或圆柱形, 若不考虑凝固过程中枝晶结构的演变, 将使得这些研究只是多元合金凝固路径的一个粗略近似。

本文作者使用实验测定的 Al-Cu-Zn 合金的分凝因数和富铝角相图, 沿用枝晶几何形状的一维平板模型, 计算 Al-1.5Cu-3Zn 合金在平衡凝固和 Scheil 假设下的凝固路径, 分析不同液相混合条件的影响。

## 1 实验

合金采用高纯铝(99.997%)、电解纯铜(99.96%)和高纯锌(99.98%)配制, 在高铝坩埚中用电阻炉熔炼, 熔炼后期用  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ (0.4%) 除气, 在钢制模具中浇铸成规格为  $d\ 7\text{ mm} \times 120\text{ mm}$  的试棒备用。

合金的富铝角部分的相图采用 DTA 试验测定, 测试在 Universal V2.4F TA 型 DTA 上流动  $\text{N}_2$  气氛中进行。采用  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的恒定升温 and 降温速度, 在  $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  温度区间测量试样在加热和冷却循环过程中的吸热或放热峰起始(Onset)温度, 分别作为试样固相面或液相面温度。图 1 所示为 Al-1.5Cu-3Zn 合金的 DTA 曲线。从图 1 可看出其液相面温度为  $654\text{ }^\circ\text{C}$ , 固相面温度为  $639.85\text{ }^\circ\text{C}$ 。应该指出的是, 这些温度包含了过冷或过热度的影响。

使用此法在 Cu 含量为  $0\sim 6\%$ , Zn 含量为  $0\sim 18\%$  的富 Al 角测量了 24 个点的温度, 表 1 给出了一些典型试样的(ICP 法)分析成分和液相面与固相面温度。

合金的溶质分凝因数采用 LMC 定向凝固淬火技术来测量, 其原理、设备和测量方法见文献[7], 对于 Al-1.5Cu-3Zn 合金, 测量得到的铜和锌的平衡分凝因数分别为 0.40 和 0.53。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067202-1)

收稿日期: 2002-06-17; 修订日期: 2002-10-08

作者简介: 陈福义(1966-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 陈福义, 博士研究生; 电话: 029-8486065;

E-mail: Fuyichen@yahoo.com

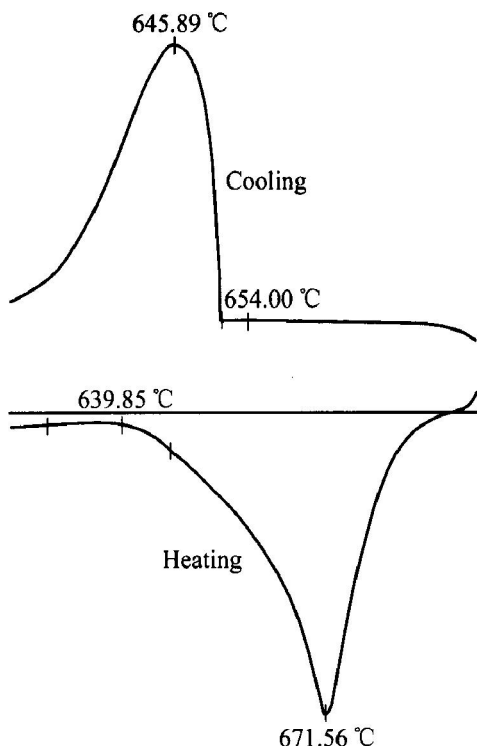


图 1 Al-1.5Cu-3Zn 的 DTA 曲线  
Fig. 1 DTA curve of Al-1.5Cu-3Zn alloy

表 1 典型试样的成分和液、固相面温度

Table 1 Composition, solidus and liquidus temperatures of some Al-Cu-Zn alloys

| Alloy No. | Composition       |                   | Temperature          |                      |
|-----------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
|           | $w(\text{Cu})/\%$ | $w(\text{Zn})/\%$ | $\theta_s/\text{°C}$ | $\theta_l/\text{°C}$ |
| 1         | 1.46              | 2.91              | 639.85               | 654.00               |
| 2         | 1.64              | 1.51              | 642.83               | 657.71               |
| 3         | 0.41              | 1.57              | 659.83               | 660.58               |
| 4         | 0.53              | 3.05              | 656.57               | 559.74               |
| 5         | 1.47              | 5.84              | 623.50               | 653.83               |
| 6         | 3.10              | 2.98              | 609.19               | 648.72               |
| 7         | 2.80              | 6.24              | 607.39               | 643.09               |
| 8         | 1.58              | 9.40              | 610.02               | 637.31               |

## 2 数值模型

### 2.1 基本模型

以多元合金定向凝固过程为背景, 建立了一个数值模型: 1) 假设枝晶的几何形状在凝固过程中不变, 生长的二次枝晶臂可用一维平板形状来描述, 这一点在平界面定向凝固过程中可以实现; 2) 固相中溶质没有扩散, Al-Cu-Zn 合金为替代型溶质原子扩散体系, 背扩散对溶质再分配过程的影响很小; 3) 固/液界面处于局部平衡状态, 对于 Bridgman 晶体生长等定向凝固过程, 冷却速度非常小, 过冷度可以忽略; 4) 液相内溶质完全扩散, 在定向凝固过

程这样一些大的体系中, 必须依靠液相内的对流扩散来实现, 如 ACRT 过程就可以维持这个条件成立<sup>[8]</sup>, 没有对流作用时, 必须考虑液相中溶质不完全混合过程的影响。

按照枝晶臂的一维平板模型假设<sup>[9, 10]</sup>, 在枝晶臂上取一个单位体积元, 每一时间步长内, 固相体积分数的增加  $d\varphi$ , 所有溶质满足下列溶质守恒方程:

$$w_{lz}(1 - \varphi) + \int_0^\varphi w_{sz} d\varphi = w_{0z} \quad (1)$$

式(1)中  $w_{lz}$ ,  $w_{sz}$  和  $w_{0z}$  分别表示溶质  $z$  的液相质量分数(也等于液相界面质量分数)、固相质量分数和初始质量分数,  $\varphi$  表示固相体积分。

### 2.2 算法

在三元合金中, 不能像二元合金那样, 可以从三元合金实验相图上直接得出某给定温度  $\theta$  下的液相界面浓度, 只能确定液相成分点在液相等温线上, 如图 2 所示。精确地确定液相界面浓度还需要引入方程(1), 这样就产生了温度  $\theta$ —固相体积分  $\varphi$ —液相界面质量分数  $w_{lz}$  的非线性耦合问题。与 Navies Stokes 方程的压力—速度耦合问题相似, 要迭代求解才能保证液相成分点  $L(w_{lA}^*, w_{lB}^*)$  和固相成分点  $S(w_{sA}^*, w_{sB}^*)$  在同一等温面上, 同时满足方程(1)所示的溶质守恒关系。

计算时假设溶质分凝因数为常数, 按照界面局

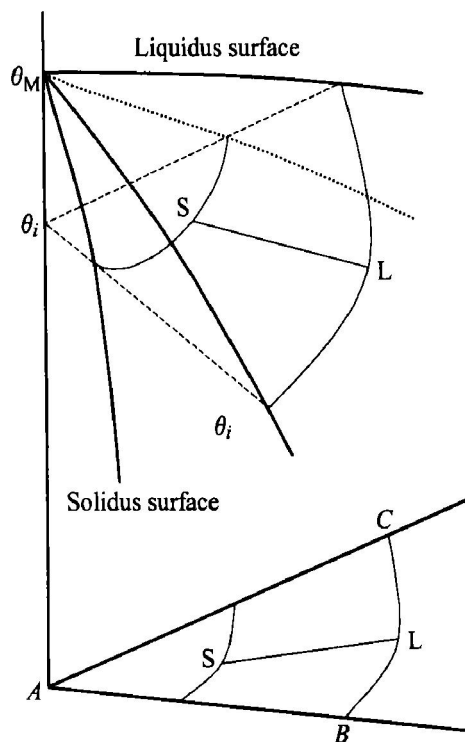


图 2 三元合金液相面和固相面的示意图及其投影

Fig. 2 Schematic diagram of solidus and liquidus surfaces in ternary alloy

部平衡假设, 根据测量得到的平衡溶质分凝因数, 在固/液界面上可以确定铜元素(A)的  $w_{sA}^*/w_{lA}^*$  为 0.4, 锌元素(B)的  $w_{sB}^*/w_{lB}^* = 0.53$ 。

凝固过程的早期, 当只有初生相形成时, 在固相析出的溶质部分完全进入液相的条件下, 式(1)可以简化为下列固相体积分数和液相质量分数关系式<sup>[9]</sup>:

$$d\varphi/(1-\varphi) = [1/(1-k)]dw_{lz}/w_{lz} \quad (2)$$

对于 Al-1.5Cu-3Zn 合金的定向凝固过程,  $t=0$  时, 固相体积分数  $\varphi=0$ , 液相中溶质 Cu 的初始质量分数为 1.5%, 溶质 Zn 的初始质量分数为 3.0%, 试样长度为 100 cm。如果  $v$  (cm/s) 表示生长速度, 则  $t=t_s$  时, 固体分数为  $\varphi=0.01vt$ 。利用有限差分法计算式(1)和(2), 可以得到此合金  $t$  时刻的液相质量分数。

具体计算时采用固相体积分数的变化  $d\varphi$  作为凝固过程控制步长, 对于成分为  $w_{0z}$  的熔体, 其平衡的液相面温度和分凝因数由实验给出, 凝固  $d\varphi$  体积后, 由式(2)得到一个新的液相质量分数  $w_{lz}$  和固相质量分数  $w_{sz}^*$ 。然后, 将溶质  $z$  的液相质量分数、固相质量分数、体积分数和初始质量分数代入式(1), 以确认得到的数值解满足溶质守恒方程。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 液相面

使用 Al-1.5Cu-3Zn 合金的 ICP 和 DTA 实验的成分数据及相应平衡温度, 可以绘出富铝角部分的固相( $\alpha$ 相)面和液相面, 如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 和大多数铝合金相似, 溶质铜和锌的加入, 降低了铝的熔点。合金的固相面和液相面都不是平面, 固相面和液相面温度都是溶质浓度的函数, 反应了熔体中溶质相互作用的影响。应用多元回归分析可以得到下列固相面和液相面方程:

$$\begin{aligned} \theta_l = & 656.277 + 0.538w(\text{Cu}) + 5.465w(\text{Zn}) - \\ & 3.663w(\text{Cu})^{1.5} - 2.455w(\text{Zn})^{1.5} + \\ & 0.464[w(\text{Cu})w(\text{Zn})]^{0.75} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \theta_s = & 671.963 - 24.02w(\text{Cu}) + 1.04w(\text{Zn}) + \\ & 3.65w(\text{Cu})^{1.5} - 1.53w(\text{Zn})^{1.5} \end{aligned} \quad (4)$$

式(3)中  $\theta_l$  为液相面温度( $^{\circ}\text{C}$ ),  $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Zn})$  代表相应溶质的质量分数(%), 相关系数  $R$  为 0.979,  $F$  因数为 9.435; 式(4)中  $\theta_s$  为固相面温度( $^{\circ}\text{C}$ ), 相关系数  $R$  为 0.99,  $F$  因数为 38.77。

式(3)和(4)确定了某一溶质浓度下, 合金的固相面温度和液相面温度。

#### 3.2 凝固路径

应用式(1)~(4)组成的数值模型, 计算了在  $\alpha$  初生相区内合金凝固固相体积分数, 液相内溶质铜和锌的质量分数和液相面温度  $\theta_l$  的关系, 结果如图 4 所示。在凝固过程的初期, 随着  $\varphi$  增加, 液相面温度降低, 液相中溶质质量分数增加, 在凝固后期, 溶质质量分数和液相面温度急剧变化。

在实验液相等温面上比较了 Al-1.5Cu-3Zn

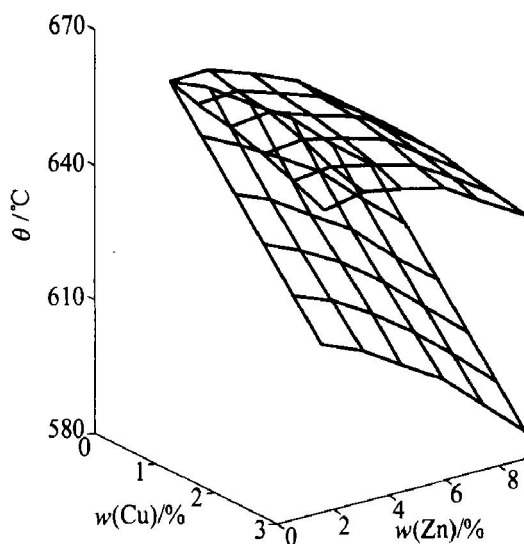


图 3 Al-1.5Cu-3Zn 合金的富 Al 角液相面和固相面

Fig. 3 Liquidus and solidus surfaces of Al-rich corner of Al-1.5Cu-3Zn alloy

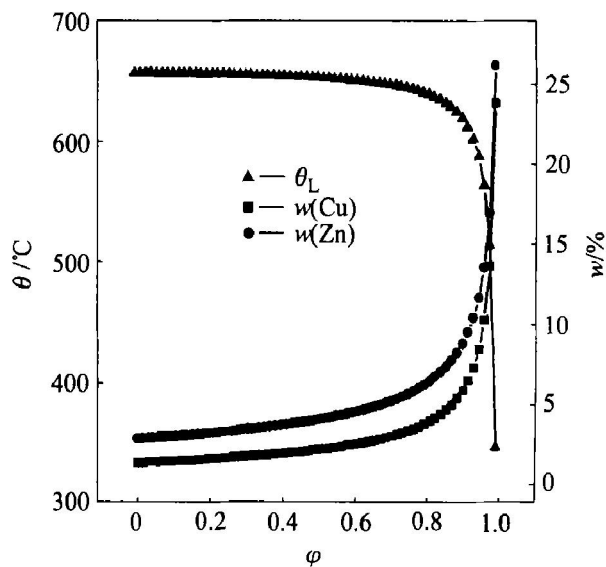


图 4 分数与液相面温度和溶质质量分数的关系

Fig. 4 Liquidus temperature and solute mass fraction as function of solid volume fraction

合金的平衡凝固和 Scheil 凝固路径(见图 5), 可以发现合金从 657 °C 开始凝固后, 两条凝固路径逐渐分开。沿平衡凝固路径, 合金在 641 °C 结束凝固, 凝固温度范围为 16 °C; 沿 Scheil 凝固路径, 合金到 563 °C 时凝固了 95.9% (对比图 4), 液相中铜和锌的质量分数分别为 13.5% 和 10.3%。

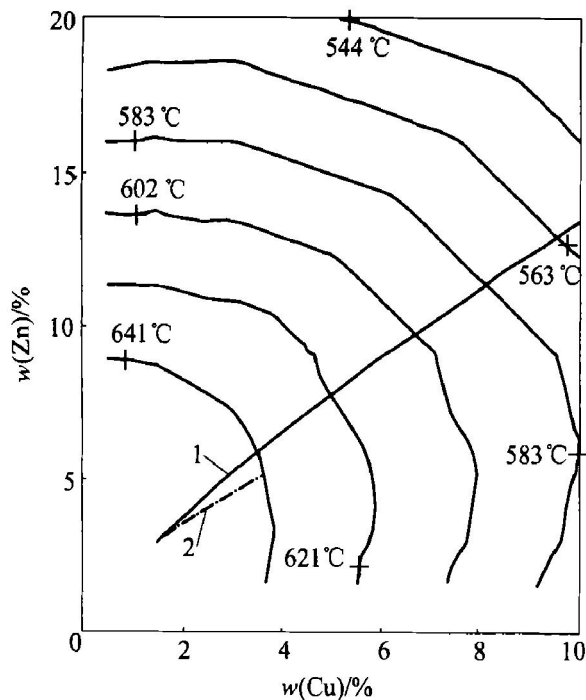


图 5 合金中 Scheil 凝固路径(实线)和平衡凝固路径(点划线)的比较

Fig. 5 Comparison of solidification path between Scheil solidification and balanced solidification  
1—Scheil solidification path; 2—Balanced solidification path

在实验相图上标出了 Al-1.5Cu-3Zn 合金在  $\alpha$  初生相区( $L + \alpha$ )内的 Scheil 凝固路径, 以及和单变量线( $L + \alpha + \theta$ )的交点(见图 6)。交点处液相面温度为 501 °C, 液相内铜和锌质量分数分别为 16.9% 和 13.6%, 样品中含有 97.4% 的初生相, 余下的 2.6% 为非平衡共晶相, 与 Thermo-Calc 软件<sup>[11]</sup> 的 95.8% 的初生相计算结果比较接近。

### 3.3 混合条件的影响

早期的实验结果<sup>[7]</sup>发现: 即使在很低的生长速度下, 定向凝固时部分溶质还陷入了柱状晶之间, 固相析出的溶质不能全部排入液相中, 影响了固/液相界面的平衡状态, 随着固/液界面移动速度的提高, 会改变合金的凝固路径, 所以模型进一步考虑了溶质混合条件对凝固路径的影响以提高预测精度, 在数值计算中引入下列公式<sup>[12]</sup>代替式(2):

$$(1 - \Phi)dw_L = \mu(1 - k)w_L d\Phi \quad (5)$$

式中  $\mu$  为凝固时界面排除的溶质混入液相中的比例, 其它符号同式(2)。计算结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出, 混合比为 60% 和 80% 时, 即 40% 和 20% 溶质陷入糊状区时, 凝固结束温度分别为 595 °C 和 510 °C, 混合比增加, 凝固结束温度降低, 凝固温度范围变宽。

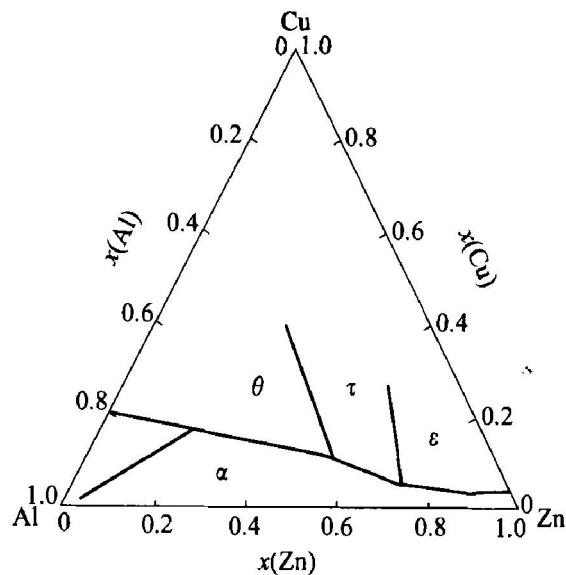


图 6 预测的 Al-1.5Cu-3Zn 合金的凝固路径

Fig. 6 Predicted solidification path of Al-1.5Cu-3Zn alloy

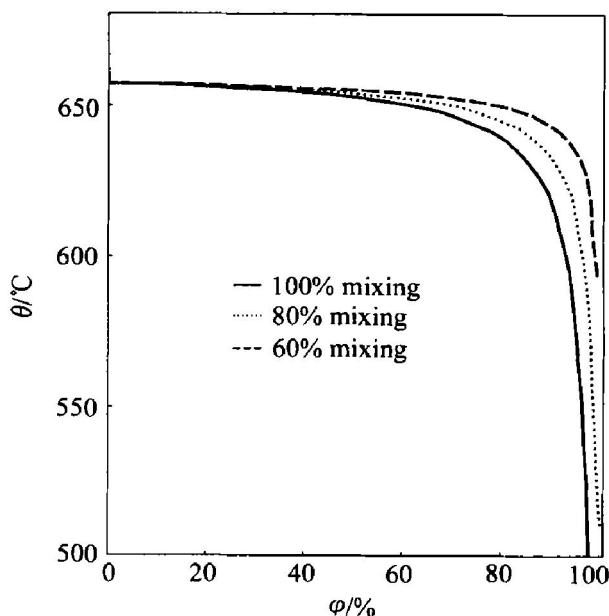


图 7 混合条件对 Al-1.5Cu-3Zn 合金液相面温度的影响

Fig. 7 Liquidus temperature of Al-1.5Cu-3Zn alloy under different mixing ratios

## 4 结论

1) 在 Al-Cu-Zn 合金富铝角的液相面和溶质分

凝固因数的实验数据基础上,基于一维平板模型的枝晶几何形状描述,建立了三元合金凝固路径的数值模型。

2) 计算了 Al-1.5Cu-3Zn 合金在 Scheil 凝固过程中在  $\alpha$  相区内和刚到液相单变量线时的固相体积分数,液相溶质质量分数和液相线温度,凝固结束时样品中初生相的含量为 97.4%,非平衡共晶含量为 2.6%。平衡凝固时,液相在  $\alpha$  相区内 641 °C 凝固结束。

3) 研究了液相混合条件对凝固路径的影响,发现随着不完全混合程度的提高,凝固过程结束的温度也提高。

## REFERENCES

- [1] Coates D E, Subramanian S V, Purdy G R. Solid-liquid interface stability during solidification of dilute ternary alloys [J]. TMS-AIME, 1968, 242: 800 - 809.
- [2] Kraft T, Chang Y A. Predicting microstructure and microsegregation in multi-component alloy [J]. JOM, 1997, 49 (12): 20 - 28.
- [3] Kattner U. The thermodynamic modeling of multi-component phase equilibria [J]. JOM, 1997, 49(12): 14 - 19.
- [4] Sharp R M, Flemings M C. The composition of interdendritic eutectic [J]. Metall Mater Trans A, 1973, 5A: 997 - 1001.
- [5] Lacaze J, Lesoult G. Thermodynamics and solidification of Al-Cu-Mg-Si alloys [J]. Z Metallkd, 1987, 78: 141 - 150.
- [6] Wolf M, Kurz W. The effect of carbon content on solidification of steel in continuous casting mold [J]. Metall Mater Trans B, 1981, 12B: 85 - 93.
- [7] 陈福义, 介万奇. LMC 定向凝固淬火技术研究 Al-1.5Cu-3Zn 合金的成分偏析 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 85 - 89.  
CHEN Fu-yi, JIE Wan-qi. Segregation in Al-1.5Cu-3Zn alloy by LMC directional solidification and quenching technology [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12 (S1): 85 - 89.
- [8] Jie W, Li Y J, Liu X H. Solute redistribution during the accelerated crucible rotation bridgman growth of  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 205: 510 - 514.
- [9] Chen S, Chuang Y, Chan Y, et al. Calculation of phase diagram and solidification path of Al-rich Al-Li-Cu alloy [J]. Metall Mater Trans A, 1991, 22A: 2837 - 2848.
- [10] Xie F Y, Kraft T, Zhou Y, et al. Microstructure and microsegregation in Al-rich Al-Cu-Mg alloys [J]. Acta Mater, 1999, 47(2): 489 - 500.
- [11] Sundman B, Jansson B, Andersson J O. The thermo-calc databank system [J]. CALPHAD, 1985, 9: 153 - 190.
- [12] Chen S L, Oldfield W, Chang Y A, et al. Modeling solidification of turbine blades using theoretical phase relationships [J]. Metall Mater Trans A, 1994, 25A: 1525 - 1533.

## Prediction of solidification path of Al-1.5Cu-3Zn from experimental phase diagram and numerical model

CHEN Fu-yi, JIE Wan-qi

(State Key Laboratory for Solidification Process,  
Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The liquidus surface and solute partition coefficient in the Al-rich corner of the Al-Cu-Zn alloy were determined by differential thermal analysis (DTA) and LMC directional solidification and quenching technology. A numerical model for the calculation of solidification path was developed on the basis of the platelike dendrite geometry. The equilibrium solute concentration and liquidus temperature were calculated in the Al-1.5Cu-3Zn alloy. The solidification path ended in the  $\alpha$ (Al) phase domain in the case of equilibrium solidification, and the path ended in the liquidus valley for the case of the Scheil non-equilibrium solidification. The volume fraction of the primary phase was 97.4% and that of eutectic was 2.6%. The effect of incomplete mixing of the rejected solute on the solidification path was also discussed.

**Key words:** Al-Cu-Zn alloy; solidification path; phase diagram; numerical model

(编辑 黄劲松)