

Zn-Al 合金的熔体结构特征 及 Cu 和 Fe 的影响^①

耿浩然 周香林 马家骥

(山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

贾 均

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 采用熔体离心试验、DTA 热分析和快速凝固方法对 Zn-Al 合金熔体结构特征进行了试验研究, 考察了 Cu 和 Fe 元素及温度对熔体结构特征的影响。结果表明, ZA27 和 ZA42 合金液在 810~885 ℃区域产生热效应变化, 低温时呈现较明显的微观不均匀性, 高温过热使熔体结构趋向均匀。熔体高温过热及快速凝固冷却使 ZA42 合金中 α -Al 固溶体的晶体常数值增加。

关键词 Zn-Al 合金 熔体结构 微观不均匀性

中图法分类号 TG146

由于 Zn-Al 合金具有较高的强度和耐磨性, 在用作轴承耐磨合金材料和模具材料方面显示了其广阔的发展前景^[1-3], 如何进一步提高合金的使用性能是今后的研究热点。合金的性能由其固态组织所决定, 而固态组织又来自液态。因此, 合金液态结构对铸件的性能和质量有重要的影响, 我们对 Zn-Al 合金的研究已证实了这一点^[4], 但有关该类合金液态结构特征方面的研究尚未见报道。本文采用熔体分离试验、DTA 热分析及快速凝固等方法考察了 Cu 合金元素、Fe 杂质元素和温度对 Zn-Al 熔体结构的影响, 以期为进一步提高该类合金的使用性能提供理论和试验依据。

1 材料及试验方法

试验用原材料的纯度为铝—99.7%, 锌—99.9%, 铜—99.9%。铜以 Al-50% Cu 中间合金形式加入, 采用电阻炉-石墨粘土坩埚熔制

合金。选择高、中、低三种含铝量合金为试验材料, 其化学成分如表 1 所示。熔体分离试验的程序为: 将试验合金装入直径为 25 mm 的 Al₂O₃ 管内, 两端封闭, 加热熔化至试验温度并适当保温, 在试验装置上以 750 r/min 的转速旋转 1.5 min, 随后将液态试样连同 Al₂O₃ 管快速淬入 16~18 ℃水中。

表 1 试验合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of test alloys(%)

Alloy	Al	Cu	Mg	Fe	Zn
ZA12	11~13	1~1.5	0.02~0.03	0.15~0.20	Balance
ZA27	26~28	2~2.5	0.04~0.05	0.15~0.20	Balance
ZA42	41~43	2~2.5	0.04~0.05	0.15~0.20	Balance

差热分析(DTA)在 DT-2B 热分析仪上进行。将试样置于氮气保护的 Al₂O₃ 坩埚中, 以 10 ℃/mm 速度由室温升至最高试验温度, 记录升温时试样的温度和 Al₂O₃ 标样的温差 (ΔT) 与试验熔炉内温度 (T) 的关系曲线。

① 收稿日期: 1997-04-15; 修回日期: 1997-07-09 耿浩然, 男, 43 岁, 教授, 博士

采用锤砧法制取快速凝固薄片。将适量的试验熔液浇在铜模板上,由铜模锤挤压制成片状试样,冷却速度约为 $10^2\sim 10^3\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。由铜制单辊急冷凝固装置制取喷射薄带,冷却速度约为 $10^4\sim 10^5\text{ }^\circ\text{C/s}$,薄带宽度 $3\sim 6\text{ mm}$,厚度 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。试样经离子减薄,用 JXA-840 扫描电镜和日立 H-800 透射电镜进行微观结构分析。

2 试验结果及分析

2.1 熔体离心试验

一些金属合金熔体存在着微观不均匀性已被试验所证实。在离心力场中,与熔体平均密度不同的局部熔体区会增加偏聚程度,因此,采用熔体离心试验可以研究熔体结构的均匀性及其特征。本文以该方法考察了不同熔体温度下 Cu 和 Fe 元素在 Zr-Al 熔体中的分布特征。用 X 射线荧光仪分析 ZA27 凝固试样不同横截面处的元素含量,结果如表 2 所示。可见,不

同温度熔体中,质量最小的 Al 组元都有偏聚于旋转中心的倾向,质量较大的 Zn, Cu 和 Fe 则偏聚于试样外端,但是,840 $^\circ\text{C}$ 熔体凝固试样的中心与最外端面处 Al, Zn, Cu 和 Fe 的差异分别比 600 $^\circ\text{C}$ 的减少了 158%, 135%, 11% 和 11%,表明低温熔体中存在较多的不同元素的富集区;860 $^\circ\text{C}$ 试样中 Zn 和 Al 的偏析程度比 600 $^\circ\text{C}$ 试样的大大减轻,而 Cu 和 Fe 的变化不大,这说明 Cu 和 Fe 富集区在熔体中的稳定性较高。

2.2 差热分析

热分析技术是检测组织结构转变的一种有效的手段,但用于研究合金液态结构变化还不多见。如果合金熔体随温度发生原子间结合的破坏或产生新的原子间结合,由于原子间结合能不同,会引起某种程度的热效应,由此可以分析液态结构的某些特征及其变化过程。图 1 为 ZA27 和 ZA42 合金液态区域的 DTA 试验曲线。可以看出,ZA27 在 815 $^\circ\text{C}$ 附近出现较明显的热效应峰,显示熔体结构发生变化。但是,

表 2 ZA27 熔体离心试样的元素分布

Table 2 Elemental distributions in samples of ZA27 melt centrifugal tests(%)

Element	Distance from center (600 $^\circ\text{C}$)			Difference between 0 and 45 mm section/ %	Distance from center(840 $^\circ\text{C}$)			Difference between 0 and 45 mm section/ %
	0	22 mm	45 mm		0	22 mm	45 mm	
Al	30. 75	26. 08	22. 64	35. 8	30. 34	29. 06	26. 63	13. 9
Zn	67. 12	71. 51	74. 70	11. 3	67. 59	68. 09	70. 83	4. 8
Cu	1. 95	2. 20	2. 40	23. 1	1. 87	2. 02	2. 26	20. 9
Fe	0. 18	0. 21	0. 26	44. 4	0. 20	0. 23	0. 28	40. 0

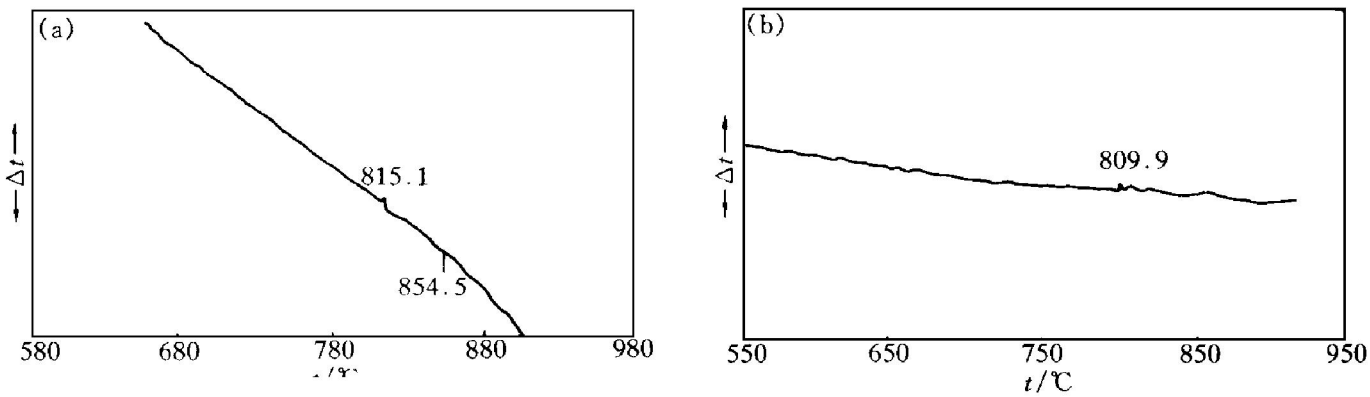


图 1 ZA27(a) 和 ZA42(b) 合金液态区域的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of ZA27(a) and ZA42(b) alloys in liquid zone

ZA42 合金的液态区域未出现类似的热效应现象。这表明, Zr-Al 合金熔体结构的变化与 Al, Cu 元素及其含量有关。

2.3 熔体快速凝固试验及分析

快速凝固可以抑制合金液态结晶, 防止液态扩散凝固。快速凝固组织可以保留或部分保留液态结构的特征。因此, 可以通过快速凝固组织来分析相应温度的液态结构特征。根据 DTA 结果, 选取热效应温度之上和之下两种温度熔体进行快速凝固试验。X 射线衍射分析表明, 两种喷射薄带组织中只存在富 Al 相和富 Zn 相。快速凝固组织及其中的 Fe, Cu, Al 和 Zn 元素的面扫描结果如图 2 所示。图 2(a),

(b) 中白色组织为富 Al 相, 在 600 ℃喷射薄带中, 与富 Zn 相分明, 呈条块状分布。860 ℃喷射薄带中, 富 Al 和富 Zn 边界模糊, 存在着灰色的过渡相, 电子探针确认该为含 Zn 较高的富 Al 相。图 2(c), (d) 中面扫描结果显示, 860 ℃喷射试样中的各元素分布比 600 ℃的均匀。

用透射电镜配置的能谱仪对试样中各元素的分布进行定量分析, 由表 3 结果可以得知:

- (1) 高温或低温熔体中都有 Fe, Cu, Al 和 Zn 单元素区存在, 且 Al 的比例最大。
- (2) 高温熔体中存在的 Zn, Al 和 Cu 单元素区的数量比低温的分别减少了 57%, 57% 和 18%, Fe 则变化不大。

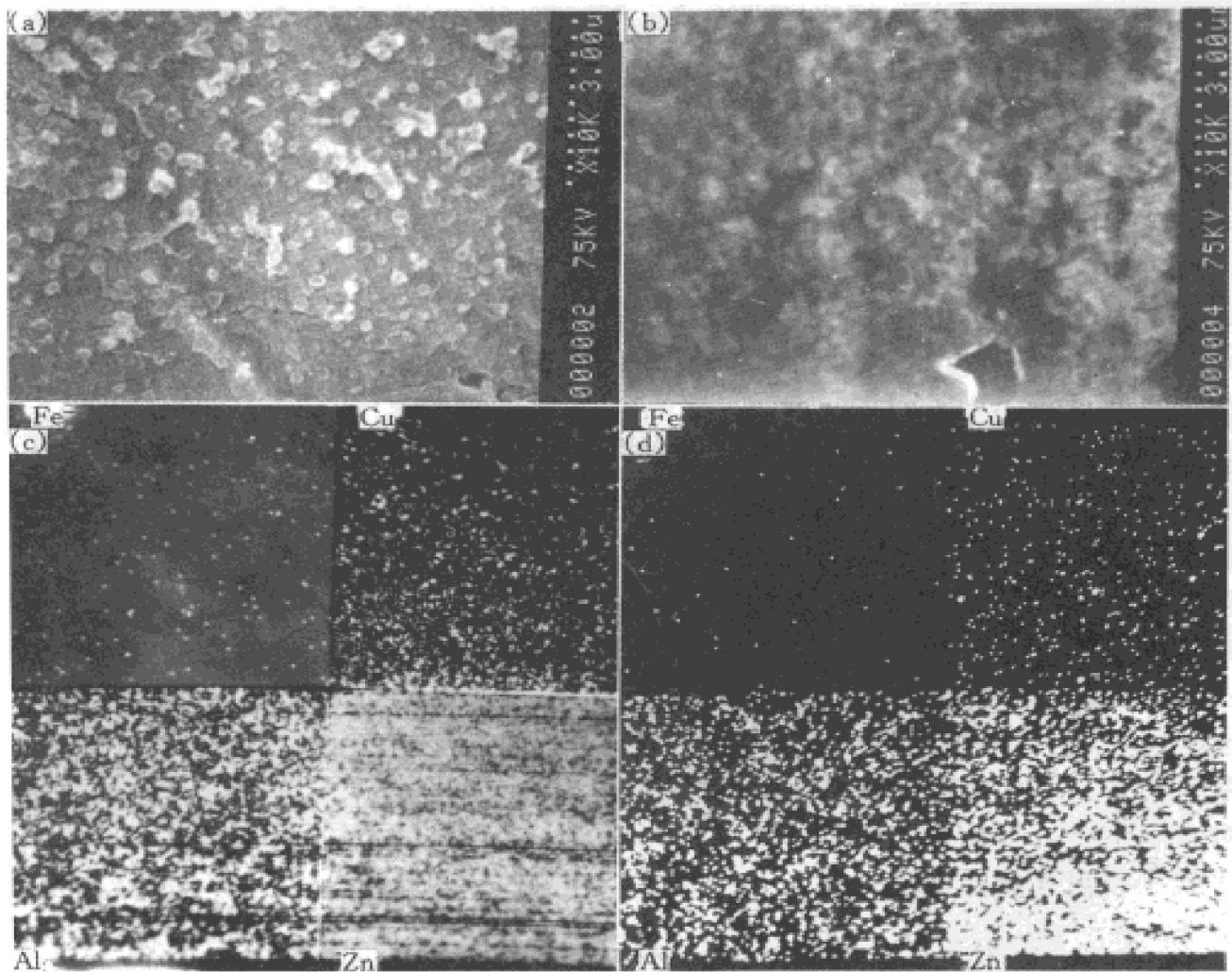


图 2 ZA42 合金喷射薄带的金相组织及元素分布

Fig. 2 Microstructures and elemental distributions of melt spinning ribbons of ZA42 alloy

(a), (c) —Melt temperature 600 ℃; (b), (d) —Melt temperature 860 ℃

表 3 快速凝固薄带中元素分布能谱分析结果

Table 3 EDAX results of elemental distributions in rapidly solidified ribbon(%)

Element	600 ℃ melt	860 ℃ melt
Fe	0. 07	0. 07
Cu	0. 17	0. 14
FeCu	0. 02	0. 05
Al	0. 49	0. 21
FeAl	0. 02	0. 02
FeCuAl	0. 01	0. 03
Zn	36. 49	15. 61
FeZn	2. 50	2. 01
CuZn	11. 63	14. 83
FeCuZn	0. 70	2. 18
AlZn	33. 53	28. 22
FeAlZn	1. 97	4. 09
CuAlZn	10. 53	27. 10
FeCuAlZn	0. 68	3. 89

(3) 不同温度熔体中, 任意二元素的混合程度变化幅度较小, 大约在 20% 左右。

(4) 高温熔体中 Fe, Cu, Al 和 Zn 四元素中任意三者或四者的混合程度明显增加, 其数量大约为低温熔体中的 2~ 4 倍。

由以上结果推测, 860 ℃熔体中的 Zn 和 Al 各自原子间的结合力大大减弱, 而 Cu 和 Fe 各自原子间的结合力仍较强, 尤其是 Fe 元素。由此表明, Zn-Al 合金喷射薄带中元素的分布与熔体温度及元素本身性质有关, 一定低温熔体中可能存在着富 Cu 和富 Fe 类原子集团, 高温过热能有效地提高熔体的微观均匀性。

2.4 快速凝固试样的衍射花样标定及分析

试验合金固态主要是以铝为基的 α固溶体发生一系列转变, 为了考察熔体温度和凝固冷却过程对固态组织的影响, 对快速凝固试样中的 α相进行了衍射花样的指数化标定。根据试验设备条件, 得

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{R} = \frac{0.027 \times 780}{R} = \frac{21.6}{R} \quad (1)$$

式中 R 为透射斑点与衍射斑点间距, d 为衍射晶面的面间距, L 为相机长度, λ 为入射电子波长。由 ZA42 合金衍射花样测得 R 值, 代入式(1) 求得 d 值, 根据标准花样对照法得出

晶格常数(a) 如表 4 所示。可见, 630 ℃熔体锤砧快速凝固试样中 α固溶体的 a 值小于纯铝 ($a_{Al} = 0. 4049 \text{ nm}$), 而 860 ℃熔体的 a 值则大于 630 ℃熔体的 a 值。快速凝固薄带的 a 值大于纯铝的 a 值。对于相同温度的熔体, 喷射薄带的 a 值大于锤砧快速凝固的 a 值, 同样, 860 ℃熔体的 a 值大于 620 ℃熔体薄带的 a 值。

表 4 快速凝固试样中 αAl 固溶体的晶格常数

Table 4 Lattice constant of α-Al solid solution in rapidly solidified samples (nm)

Hammer-anvil rapid solidification		Ribbon rapid solidification	
Melt temperature 630 ℃	Melt temperature 860 ℃	Melt temperature 620 ℃	Melt temperature 860 ℃
0. 396 8	0. 399 8	0. 406 2	0. 413 1

由于 Al 同 Zn, Cu 和 Fe 原子间的尺寸差值小于 15%, 根据置换固溶体的原子尺寸规律^[5], Zn, Cu 和 Fe 原子将进入 α固溶体结点位置。将韦加(Vegard) 定律扩展到多元合金, 有

$$\left. \begin{aligned} a_{\alpha} &= x_1 a_1 + \sum_{i=2}^n x_i a_i \\ \sum_{i=2}^n x_i a_i + x_1 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 x_i 和 a_i 分别是 i 组元的原子浓度和晶格常数。对于 Zn, Cu 和 Fe 组元, 因其 $a_i < a_{Al}$, 由式(2) 得 $a_{\alpha} < a_{Al}$, 因此, ZA42 合金的 αAl 小于纯铝的晶格常数值。虽然 Zn, Cu 和 Fe 的原子半径小于 Al, 但由于相差较小, 在较慢的冷却速度下, 这些溶质元素难以占据 α固溶体晶格间隙。表 2 结果显示在高温熔体中, 这些元素的无序混合程度增加, 在较快冷却凝固速度下, 为可能形成间隙固溶体提供了热力学和动力学条件。由于高温熔体中原子能量的增大, 熔体的快速冷却凝固促使晶体结构中的空位浓度增加, 同时产生了较多的间隙原子。间隙固溶体和间隙原子造成了 αAl 晶格的正畸变, 使 a_{α} 增加, 所以高温熔体比低温熔体喷射薄带的 a 值较大。喷射薄带比锤砧试样的冷却

速度大 1~2 个数量级。所以, 滞留于晶格间隙的原子较多, 使同温度熔体制成的试样的 α_{α} 值较大。

3 讨论

Zr-Al 合金液态区域出现热效应, 不同速度凝固试样的微观组织有明显差异, 这些现象反映出, 温度及合金元素能使液态结构产生变化。

根据合金液态存在原子集团的学说^[6-7], 当热力学条件一定时, 熔体中原子集团的分解与结合达到动态平衡, 较低温度下, 一部分结合力较强的原子集团将会存在于熔体中, 形成含有微观不均匀结构的缔合正规溶体。Zr-Al 合金中, Fe 或 Cu 本体原子间的结合力较强, 尤其是 Fe。它们中间的一部分在熔液中容易形成富集原子集团, 构成熔体的微观不均匀体。生产实际中, 铜为 Zr-Al 合金常用的合金元素, 铁为不可避免的主要杂质, 由于合金熔炼温度一般低于 700 °C, 因此, 熔体中会存在一定数量的富 Fe, 富 Cu 原子集团类相和由原材料带入的一些外杂质相, 构成了固态合金成分偏析、粗大脆性相的基底, 影响铸件的性能和质量。如果将 Zr-Al 合金熔体升温至某临界值, 当产生的热能足以破坏某些原子集团中原子之间的结合力时, 将造成这些原子集团分解, 此时表现出液态结构的变化, 在 DTA 曲线上出现了热效应现象。另外, 液态结构转变的速度是较低的^[8], 实际采用的一般结晶方式, 例如金属型情况下, 熔体结晶前的结构状态很大程度上保持着原始熔体的状态。由于高温过热能有效地提高熔体的均匀性, 所以, 采用将 Zr-Al 合金液适当高温过热的方法能减少熔体中的富 Fe 和富 Cu 类不均匀体或其它杂质相, 并增加 α -Al 固溶体晶格的畸变, 从而提高铸件的力学性能, 改善铸件质量产生了有

利的影响^[9]。

4 结论

(1) 含 Cu 和 Fe 的低过热 Zr-Al 合金熔体是微观不均匀的, 其中存在富 Fe 和富 Cu 微观不均匀区。

(2) 高过热 Zr-Al 系合金熔体结构趋向均匀, 其快速凝固组织中的富 Al 和富 Zn 相间出现了较多的过渡相。

(3) 差热分析显示, ZA27 合金熔体在 810 °C 附近出现热效应变化, 表征合金熔体在此温区出现结构变化。含 Al 和 Cu 量较低的 ZA42 合金其液态转变表现不明显。

(4) 低过热 ZA42 合金中, α -Al 固溶体比纯 Al 的晶格常数小。随着熔体温度的提高及冷却凝固速度的增加, α -Al 固溶体的晶格常数增加。

REFERENCES

- 1 Bess M L and Mihaichuk W. Die Casting Engineer, 1983, (Jan/Feb): 26-29.
- 2 Zhang Wei (张伟). Foundry Technology (铸造技术), 1993, (2): 36-39.
- 3 大谷利胜. Jact News, 1986, (2): 25-29.
- 4 Geng Haoran (耿浩然) and Ma Jiaji (马家骥). Foundry (铸造), 1996, (1): 13-17.
- 5 Zhou Rusong (周如松). Metallic Physics. Beijing: Higher Education Press, 1992: 14-18.
- 6 Bian Xiufang. Chinese Science Bulletin, 1996, (10): 873-878.
- 7 Кпиенков Е А. Структуры Растворов Нуга, 1985, (5): 12-17.
- 8 Новохатский И А. ДАН СССР, 1982, (2): 367-370.
- 9 Geng Haoran and Ma Jiaji. Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(3): 111-118.

STRUCTURE OF MOLTEN Zr-Al BASED ALLOYS AND EFFECTS OF Cu AND Fe ELEMENTS

Geng Haoran, Zhou Xianglin and Ma Jiaji

School of Materials Science and Engineering,

Shandong University of Technology, Ji'nan 250061, P. R. China

Jia Jun

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT Structure features of molten Zr-Al based alloys were studied by melt centrifugal test, DTA and rapid solidification methods. The effects of Cu and Fe elements and superheating temperature on the structure feature were examined. The results showed that at lower temperatures ZA27 and ZA42 alloy melts presented micro-heterogeneity, with some heat effects at 810~855 °C. High temperature superheating made the alloy melts tend to be homogeneous, and its combination with the rapid solidification could increase the lattice constant of α -Al solid solution in the ZA42 alloy.

Key words Zr-Al based alloy melt structure micro-heterogeneity

(编辑 彭超群)