

# 浇注温度对 Al-5Zr 中间合金初生 Al<sub>3</sub>Zr 相影响机理研究

李 飞<sup>1,2</sup>, 朱庆丰<sup>1</sup>, 李 磊<sup>1</sup>, 贾 征<sup>1</sup>, 邵 博<sup>1</sup>, 崔建忠<sup>1</sup>

(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:** 基于“固体与分子经验电子理论”(EET), 计算了 Al-5Zr 中间合金熔体的价电子结构参数统计值, 构建了高温与低温浇注时铝锆熔体中 Al<sub>3</sub>Zr 相的结晶过程模型, 研究了浇注温度对 Al-5Zr 中间合金初生 Al<sub>3</sub>Zr 相形貌、尺寸及数量的影响。结果表明: 随着浇注温度的升高, Al<sub>3</sub>Zr 晶体的形貌由小块状逐渐长成长条状, 平均尺寸增加, 数量减少; 当温度低于 1000 °C 时, 数量较多、 $E'_A$  值较大的 Al-Zr、Zr-Zr 原子团簇不断聚集形核, 最终形成大量小块状 Al<sub>3</sub>Zr 晶体; 温度高于 1000 °C 时, 数量少、 $E'_A$  值较大的 Zr-Zr 原子团簇聚集形核, 从而形成数量较少的长条状 Al<sub>3</sub>Zr 晶体。建立的模型与实验结果符合较好。

**关键词:** Al-5Zr 中间合金; 浇注温度; 初生 Al<sub>3</sub>Zr 相; 固体与分子经验电子理论; 模型

**中图分类号:** TG146.2<sup>1</sup>

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)08-2029-05

添加微量元素 Zr 可显著提高铝合金的再结晶温度, 改善合金的力学性能及抗应力腐蚀性能, 被广泛应用于航空航天、汽车及船舶等领域<sup>[1-4]</sup>。其中, Zr 元素常采用 Al-Zr 中间合金的方式加入。然而, Al-Zr 中间合金中 Al<sub>3</sub>Zr 质点的形态、尺寸和结构对铝合金的铸态组织影响很大<sup>[5]</sup>, 并且通过遗传效应影响合金制品的最终性能<sup>[6]</sup>。因此, 如何制备出高质量的 Al-Zr 中间合金, 尤其是调控 Al<sub>3</sub>Zr 质点的析出行为具有重要的实际意义。文献[7]考察了慢速冷却条件下 Al-Zr 合金熔体中 Al<sub>3</sub>Zr 晶体的生长形态, 确定其呈现片状或棒状。文献[8-10]在研究铝基复合材料凝固时, 发现熔铸条件对 Al<sub>3</sub>Zr 晶体的生长形貌、尺寸及数量等有显著影响。但是, 关于工艺条件对 Al-Zr 合金凝固过程中 Al<sub>3</sub>Zr 相形核和演化的微观机理还不十分清楚。

“固体与分子经验电子理论”(简称 EET)<sup>[11]</sup>自发表以来已广泛应用于合金的凝固、组织形态及力学性能计算等方面<sup>[12-14]</sup>, 为材料的理论研究提供了新途径。本文采用 EET 理论, 计算 Al-5Zr 中间合金熔体的价电子结构参数统计值<sup>[15-17]</sup>, 并利用统计值分析浇注温度对 Al-5Zr 中间合金初生 Al<sub>3</sub>Zr 相的影响机理, 为 Al-Zr 中间合金的制备和调控处理提供参考。

## 1 实验方法与理论计算

收稿日期: 2014-08-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2012CB619506); 国家自然科学基金 (51201029, 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

### 1.1 实验方法

实验用工业纯 Al (99.7%, 质量分数, 下同) 和 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 粉剂 (99.5%) 为原料制备 Al-5Zr 中间合金。首先将称量好的 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 放入干燥箱中, 于 250 °C 烘烤 3 h, 去除水分; 然后将工业纯 Al 在中频感应炉中熔化, 加热至 800 °C 并保温 15 min 后, 向熔体中加入 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 粉剂 (用铝箔纸包裹, 采用钟罩压入熔体中并用石墨棒搅拌, 使其与 Al 液充分反应)。反应 30 min 后, 除去熔体表面浮渣并再次搅拌, 于 800 °C 将熔体浇注铁模 (Φ30 mm×60 mm) 中。取样、化验合金中 Zr 的质量分数为 5%。以同样的方法, 改变浇注温度 (900、1000、1100、1200 °C), 考察其对中间合金凝固组织中初生 Al<sub>3</sub>Zr 相形貌、尺寸及数量等形成规律的影响。将获得的铸锭沿横截面中部截取试样, 经过研磨和电解抛光 (高氯酸与乙醇的体积比为 1:4, 电压: 25 V, 抛光时间: 15 s) 后, 在 SSX-550 型扫描电镜上进行微观组织结构分析。

### 1.2 理论计算

由于金属熔体为长程无序, 短程有序的团簇结构, 有些原子团簇可以聚集长大成晶核为金属凝固提供条件。Al-5Zr 合金熔体中可能存在 Al-Al、Al-Zr 及 Zr-Zr 原子团簇。图 1a~1c 给出了上述 3 种团簇的结构模型 (也可称为相结构单元)。图 1b 中 X 原子是一种由

Al、Zr 原子构成的计权平均原子，因为 Al-5Zr 合金中 Zr 原子含量较低，于是假设只有 1 个 Zr 原子溶入 Al-Al 团簇且占据位置是任意的，即  $X = \frac{3}{4}\text{Al} + \frac{1}{4}\text{Zr}$ 。由于液态下晶格常数很难获得，本工作利用接近 Al 熔点的高温晶格常数近似代替 Al-Al、Al-Zr 原子团簇的晶格常数，根据文献[18]选取  $a_{\text{Al}}=0.411\ 69\ \text{nm}$ 。因为高温时 Zr 为体心立方晶体结构，所以 Zr-Zr 原子团簇的晶格常数为  $a_{\text{Zr}}=0.362\ \text{nm}$ <sup>[19]</sup>。按照 EET 中键距差 (BLD) 方法可计算上述各团簇结构中键距差上的电子结构参数统计值，计算方程如下：

$$\left. \begin{aligned} D_{n_\alpha}^{u-v} &= R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_\alpha \\ \sum n_c &= n_A \sum I_\alpha r_\alpha \\ \Delta D_{n_\alpha} &= |\bar{D}_{n_\alpha} - D_{n_\alpha}| < 0.005 \\ E'_\alpha &= \sum_{i=1}^{\sigma_N} E_\alpha \cdot C_i \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中， $E'_\alpha$  为  $\alpha$  共价键上键能  $E_\alpha$  的统计值， $E'_A$  为最强共价键上键能  $E_A$  的统计值；其他参数的含义见文献 [15-17]。利用式(1)可计算上述团簇结构的  $E'_\alpha$ ，其结果列于表 1~表 3。

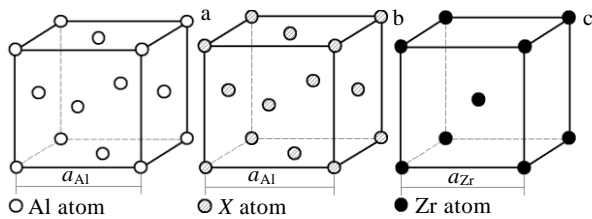


图 1 3 种团簇结构模型

Fig.1 Structural models of three different clusters: (a) Al-Al cluster, (b) Al-Zr cluster, and (c) Zr-Zr cluster

表 1 Al-Al 团簇价电子结构参数统计值 ( $\sigma_N=1$ )

Table 1 Statistical values of valence electron structure parameters of Al-Al clusters ( $\sigma_N=1$ )

Bond name	$D_{n_\alpha}/\text{nm}$	$I_\alpha$	$E'_\alpha/\text{kJ mol}^{-1}$
$B_{nA}^{\text{Al-Al}}$	0.291 11	12	25.528 20
$B_{nB}^{\text{Al-Al}}$	0.411 69	6	0.359 82
$B_{nC}^{\text{Al-Al}}$	0.504 22	24	0.014 59

表 2 Al-Zr 团簇价电子结构参数统计值 ( $\sigma_N=20$ )

Table 2 Statistical values of valence electron structure parameters of Al-Zr clusters ( $\sigma_N=20$ )

Bond name	$D_{n_\alpha}/\text{nm}$	$I_\alpha$	$E'_\alpha/\text{kJ mol}^{-1}$
$B_{nA}^{\text{Al-Zr}}$	0.291 11	12	34.693 94
$B_{nB}^{\text{Al-Zr}}$	0.411 69	6	0.491 22
$B_{nC}^{\text{Al-Zr}}$	0.504 22	24	0.019 95

表 3 Zr-Zr 团簇价电子结构参数统计值 ( $\sigma_N=2$ )

Table 3 Statistical values of valence electron structure parameters of Zr-Zr clusters ( $\sigma_N=2$ )

Bond name	$D_{n_\alpha}/\text{nm}$	$I_\alpha$	$E'_\alpha/\text{kJ mol}^{-1}$
$B_{nA}^{\text{Zr-Zr}}$	0.313 50	8	56.459 43
$B_{nB}^{\text{Zr-Zr}}$	0.362 00	6	7.594 79

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

图 2 给出了 Al-5Zr 中间合金样品在浇注温度分别为 800、900、1000、1100、1200 °C 时横截面的微观组织。从图 2 可以看到白色初生  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相混乱无规则

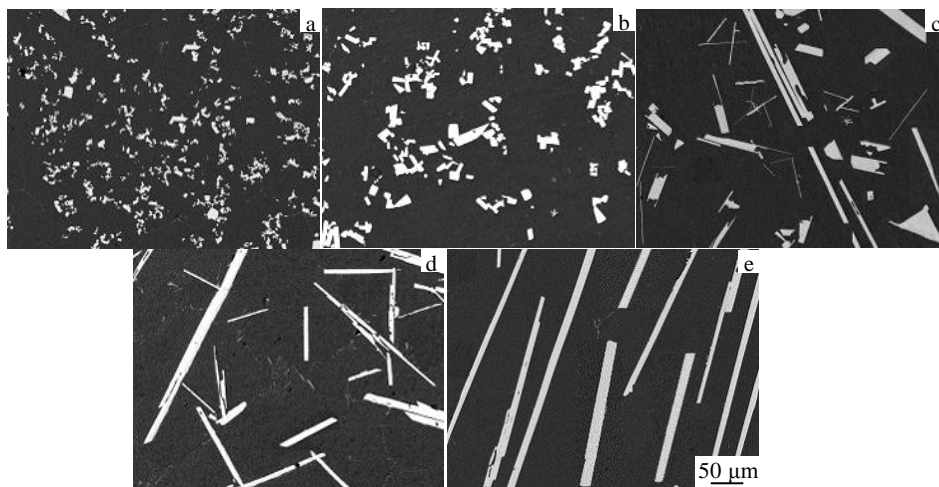


图 2 不同浇注温度下 Al-5Zr 中间合金样横截面的 SEM 组织

Fig.2 SEM microstructures in the cross sections of Al-5Zr master alloy specimens at different pouring temperatures: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, and (e) 1200 °C

镶嵌于 Al 基体中。进一步观察发现,随着温度的升高,Al<sub>3</sub>Zr 相出现聚集长大现象,数量减少,形貌由小块状逐渐长成长条状,其界面迹线均平直,相应的生成相尺寸也逐渐增大。当温度低于 1000 °C 时,Al<sub>3</sub>Zr 晶体呈现块状(见图 2a、2b);当温度高于 1000 °C 时,晶体呈现长条状(见图 2d、2e);温度为 1000 °C 时,晶体呈现块状和长条状的混合态(见图 2c)。

## 2.2 浇注温度对初生 Al<sub>3</sub>Zr 相影响机理的生长模型分析

根据文献[7]报道,Al<sub>3</sub>Zr 晶体呈现片状并且由 {001} 和 {101} 小面所包裹,这就说明了晶体为什么呈现规则的几何外形。为了更好地描绘初生 Al<sub>3</sub>Zr 晶体的形貌及生长特征,图 3a、3b 分别给出了小块状和长条状晶体的三维形貌示意图。在文献[7]中已经确定,片状初生 Al<sub>3</sub>Zr 晶体的生长主要依靠侧面 {101} 的迁移。这样晶体的生长主要沿图 3a 所示的 12 和 34 方向。如果晶体周围温度和溶质场都适合的话,那么晶体两对 12 方向的 {101} 面可以迁移很快,而其他两对 34 方向的 {101} 面相对迁移较慢,这样就会形成在一个方向上生长的长条(见图 3b)。

Al 与 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 的反应属于铝热还原反应,反应方程式如下:



由式(2)、(3)可知,K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 与 Al 反应还原出的活性 Zr 原子通过扩散的方式穿过反应层进入 Al 液,低于液相线温度时与 Al 原子反应形成 Al<sub>3</sub>Zr。当温度(800、900 °C)低时,熔体中初生 Al<sub>3</sub>Zr 晶体数目较多,晶体的生长受到溶质扩散的限制,而此时 Al 液中活性 Zr 原子的浓度较低,扩散速度较慢,平均到每个晶体的量有限,不利于 Al<sub>3</sub>Zr 晶体侧面 {101} 的迁移长大,最终形成小块状。温度(1000、1100、1200 °C)升高时,一些低温形成的 Al<sub>3</sub>Zr 晶体会随着温度的不断升高部分溶解到熔体中,使晶体的数量减少,同时释放出更多的活性 Zr 原子。冷却过程中,周边的活性 Zr 原子会迅速向熔体中的 Al<sub>3</sub>Zr 晶体表面扩散使其长成粗大的长条状。

## 2.3 浇注温度对初生 Al<sub>3</sub>Zr 相影响机理的价电子结构模型分析

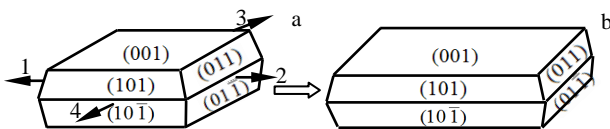


图 3 Al<sub>3</sub>Zr 晶体生长过程的三维形貌示意图

Fig.3 Three-dimensional schematic morphology of the Al<sub>3</sub>Zr crystal growth process: (a) small blocky shape and (b) long needle shape

如果认为相结构单元中代表原子间键合力的键能 ( $E'_A$ ) 值愈大,原子团簇的聚合能力愈强,形成晶核的几率越大,那么键能 ( $E'_A$ ) 值就能够表征凝固时的形核率。但是影响形核率的因素还与每种原子团簇的权重有关,因此本文利用原子团簇的键能 ( $E'_A$ ) 值和团簇权重来分析浇注温度对 Al<sub>3</sub>Zr 相的影响机理。当浇注温度在 1000 °C 以上(高温区)时,原子的热运动比较剧烈,使熔体中键能值较小的 Al-Al ( $E'_A = 25.528 \ 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、Al-Zr ( $E'_A = 34.693 \ 94 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 原子团簇基本消失,而键能值较大的 Zr-Zr ( $E'_A = 56.459 \ 43 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 原子团簇数量尽管会减少,但合金液中仍会有一些数目的存在,如图 4a 所示。在凝固过程中一些小的原子团簇以及自由的 Al 原子和 Zr 原子在液态合金中时聚时散,一旦遇到较大的原子团簇就被保留下来形成更大的原子团簇即为晶核,见图 4b 所示。当温度继续降低时,形成的晶核内 Al、Zr 原子将重新占位以达到体系的能量最低,最终形成 Al<sub>3</sub>Zr 晶体,与此同时熔体中的其他地方又会出现新的晶核,见图 4c 所示。随着凝固过程的持续,先形成的 Al<sub>3</sub>Zr 晶体开始长大,此时熔体中又不断涌现出新的晶体(图 4d)。由于高温区形核质点(Zr-Zr 团簇数量)比较少,晶体就会有足够的生长空间,同时 Al<sub>3</sub>Zr 具有择优生长取向(见图 3),所以最终长成长条状。凝固结束时,形成如图 4e 所示的组织。当浇注温度在 1000 °C 以下(低温区)时,该区域内原子的热运动虽没有高温区那么强烈,但仍使熔体中键能值最小的 Al-Al 原子团簇大部分被打散,含量较少,而键能值比 Al-Al 原子团簇大的 Al-Zr、Zr-Zr 原子团簇在该温度区有较多数量的存在,如图 5a 所示。随着温度的降低,周边游离的 Al、Zr 原子及小的原子团簇不断地向一些大的原子团簇附近聚集长大形成晶核,进而形成 Al<sub>3</sub>Zr 晶体,如图 5b、5c 所示。随着凝固进一步进行,形核质点数量增多,Al<sub>3</sub>Zr 晶体数量进一步增加(图 5d),当彼此临近的 Al<sub>3</sub>Zr 晶体相遇时将停止生长,于是凝固结束后在组织中出现了大量细小的 Al<sub>3</sub>Zr 晶体,见图 5e。将上述讨论与本实验结果对比发现,本工作建立的模型和分析与实验结果符合很好。

## 2.4 生长模型与价电子结构模型关系

Al-5Zr 合金凝固过程是由形核和晶体生长两方面共同决定的。价电子结构模型从凝固形核角度、利用键能值给出了浇注温度对初生 Al<sub>3</sub>Zr 相生长形貌的微观机理。一旦形核以后,晶体的生长具有一定的择优取向性,从而影响了合金的组织形貌。文中的晶体生长模型给出了 Al<sub>3</sub>Zr 相生长时的择优取向,这为价电子结构模型提供分析基础,而价电子结构模型弥补了晶体生长模型中未提及的形核阶段

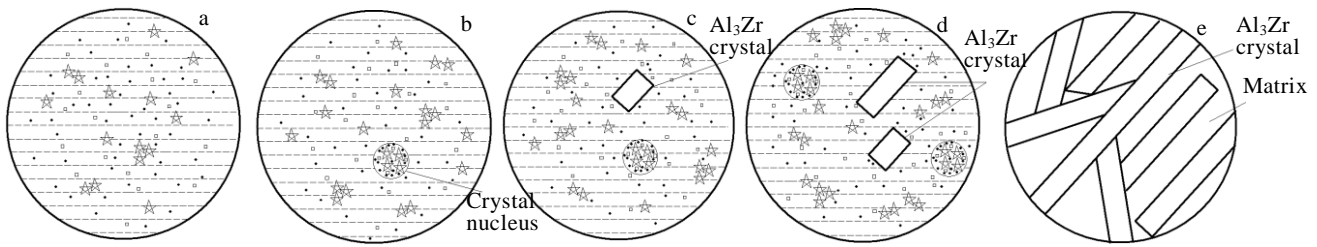


图 4 高温浇注时 Al<sub>3</sub>Zr 结晶过程示意图

Fig.4 Schematic diagram of Al<sub>3</sub>Zr crystallization process with high pouring temperature (☆ Zr-Zr clusters, ◻ Zr atom, • Al atom): (a) initial state, (b) clusters aggregation nucleation, (c) Al<sub>3</sub>Zr crystal formation, (d) Al<sub>3</sub>Zr crystals multiplication and growth, and (e) the end of the crystallization state

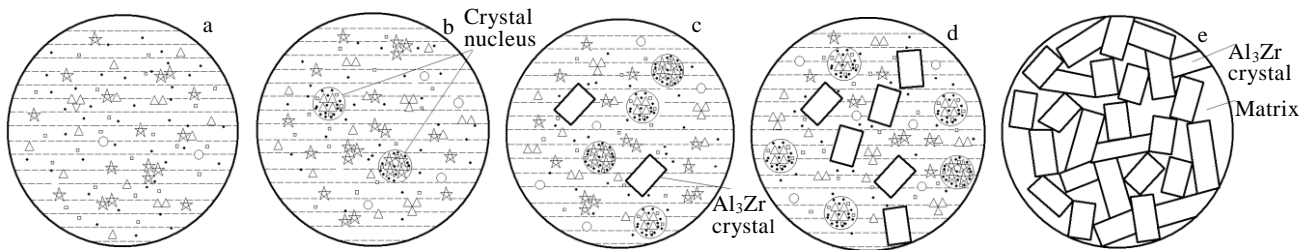


图 5 低温浇注时 Al<sub>3</sub>Zr 结晶过程示意图

Fig.5 Schematic diagram of Al<sub>3</sub>Zr crystallization process with low pouring temperature (☆ Zr-Zr clusters, △ Al-Zr clusters, ○ Al-Al clusters, ◻ Zr atom, • Al atom): (a) initial state, (b) clusters aggregation nucleation, (c) Al<sub>3</sub>Zr crystals formation, (d) Al<sub>3</sub>Zr crystals multiplication and growth, and (e) the end of the crystallization state

的解释。因此，生长模型和价电子结构模型相互补充，相互印证。

### 3 结 论

1) 浇注温度对 Al-5Zr 中间合金初生 Al<sub>3</sub>Zr 相形貌、尺寸及数量影响很大。随着浇注温度升高，Al<sub>3</sub>Zr 相的形貌由小块状逐渐长成长条状，平均尺寸增大，数量减少。

2) 熔体中原子团簇的键能 ( $E'_A$ ) 值和团簇权重对初生 Al<sub>3</sub>Zr 相的析出行为影响显著。浇注温度的变化改变了熔体中团簇的种类和数量。高温 (高于 1000 °C) 浇注时，数量少、 $E'_A$  值较大的 Zr-Zr 原子团簇为 Al<sub>3</sub>Zr 提供了形核核心，最终形成数量较少的长条状 Al<sub>3</sub>Zr 晶体。低温 (低于 1000 °C) 浇注时，数量较多、 $E'_A$  值较大的 Al-Zr、Zr-Zr 原子团簇聚集形核，结果形成大量小块状 Al<sub>3</sub>Zr 晶体。

#### 参考文献 References

[1] Seyd Ebrahimi S H, Emamy M, Pourkia N *et al. Materials and Design*[J], 2010, 31(9): 4450  
 [2] Katsas S, Dashwood R, Grimes R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 444(1-2): 291

[3] Baradarani B, Raiszadeh R. *Materials and Design*[J], 2011, 32(2): 935  
 [4] Fan Juan(范娟), Li Fuguo(李付国), Li Jiang(李江) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 978  
 [5] Zhang Yingxin(张映新). *Light Alloy Fabrication Technology* (轻合金加工技术)[J], 1998, 26(11): 11  
 [6] Seyed Ebrahimi S H, Emamy M. *Materials and Design*[J], 2010, 31(1): 200  
 [7] Li Lei, Zhang Yudong, Claude Esling *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2011, 316(1): 172  
 [8] Zhao Yutao, Zhang Songli, Chen Gang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 457(1-2): 156  
 [9] Zhao Yutao(赵玉涛), Sun Guoxiong(孙国雄). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(3): 372  
 [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] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993

- [12] Wang Jianzhong, He Lijia, Lin Cheng *et al. Science in China Series E*[J], 2008, 51(11): 1930
- [13] Lin Cheng, Liu Zhilin. *Sci China Ser E*[J], 2008, 51(11): 1867
- [14] Lin Cheng(林 成), Yin Guili(尹桂丽), Liu Zhilin(刘志林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1189
- [15] Liu Zhilin(刘志林), Lin Cheng(林 成). *Statistical Values of Valence Electron Structure Parameters and Mechanical Properties Calculation of Alloy*(合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
- [16] Lin Cheng, Liu Zhilin, Zhao Yongqing. *Metall Mater Trans A*[J], 2009, 40(5): 1049
- [17] Lin Cheng, Yin Guili, Zhao Yongqing *et al. Mater Chem Phys*[J], 2011, 125(3): 411
- [18] Mondolfo L F. *Structure and Property of Aluminum Alloy*[M]. London: Butterworth Press, 1976
- [19] Xiong Bingkun(熊炳昆), Wen Wangguang(温旺光), Yang Xinmin(杨新民) *et al. Zirconium and Hafnium Metallurgy*(锆钪冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006

## Effect of Pouring Temperature on the Primary Al<sub>3</sub>Zr Phase in Al-5Zr Master Alloy

Li Fei<sup>1,2</sup>, Zhu Qingfeng<sup>1</sup>, Li Lei<sup>1</sup>, Jia Zheng<sup>1</sup>, Shao Bo<sup>1</sup>, Cui Jianzhong<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** Based on the empirical electron theory of solids and molecules (EET), the statistical values of valence electron structure parameters of Al-5Zr master alloy melt were calculated, and the crystallization process models of the Al<sub>3</sub>Zr phase in the Al-5Zr melt were built at high and low pouring temperatures. The effect of pouring temperature on the morphology, size and the amount of primary Al<sub>3</sub>Zr phase during the solidification of Al-5Zr master alloys was investigated. The results show that the morphologies change from small blocks to long needles, the average size increases and the amount decreases for the Al<sub>3</sub>Zr crystals with the increase of pouring temperature. When the pouring temperature is below 1000 °C, the Al-Zr and Zr-Zr clusters with larger quantities and larger  $E'_A$  gather, nucleate and finally form a large number of small blocky Al<sub>3</sub>Zr crystals; when the pouring temperature is above 1000 °C, the Zr-Zr clusters with fewer quantities and larger  $E'_A$  aggregate, nucleate and ultimately form a small number of Al<sub>3</sub>Zr crystals with long needle shape. The established models agree well with the experimental results.

**Key words:** Al-5Zr master alloy; pouring temperature; primary Al<sub>3</sub>Zr phase; empirical electron theory of solids and molecules; model

---

Corresponding author: Cui Jianzhong, Professor, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83687734, E-mail: jzcui@epm.neu.edu.cn