DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.03.006

ZL205A 合金元素偏析对液相密度的影响

郭　凡,崔保伟,胡婉婷,杨　堃,王明杰,商立瞳,王　萍,刘　健,黄艳军
(首都航天机械有限公司,北京 100076)

摘　要:通过液淬方法研究 ZL205A 合金元素偏析及其对液相密度的影响,研究结果表明,合金在 630~620 ℃时合金凝固速度最快,在 620 ℃以下合金凝固速度变得缓慢,Cu 元素的偏析程度最大,其次是 Mn、V、Ti、Zr,元素偏析程度大致与元素原子半径大小相对应。ZL205A 合金凝固过程中随着温度的降低,液相密度逐渐上升,液相密度在不同的温度区间上升速度不一样,Cu 元素的偏析对剩余液相密度的影响最大,其中 Mn、Ti、V 和 Zr 元素对剩余液相密度影响程度较小。

关键词:ZL205A;液相密度;偏析;溶质分布;凝固过程

中图分类号:TG146.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)03-0191-06

Study on ZL205A Alloy Elements Segregation in Solidification Process of Liquid Density

GUO Fan, CUI Baowei, HU Wanting, YANG kun, WANG Mingjie, SHANG Litong, WANG Ping, LIU Jian, HUANG Yanjun
(Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076, China)

Abstract: Element segregation of ZL205A alloy and its effect on liquid density were studied by quenching at different temperature. The results show that the solidification rate of the alloy is the fastest between 630 ℃ and 620 ℃, and the solidification rate becomes slow after 620 ℃. The segregation degree of Cu element is the largest, followed by the segregation degree of Mn, V, Ti and Zr elements, which is roughly corresponding to the atomic radius of the element. During the solidification process of ZL205A, the liquid density increases gradually with the decrease of temperature, and the liquid density increases at different temperature intervals at different rates. The segregation of Cu element has the greatest influence on the residual liquid density, among which Mn, Ti, V and Zr elements have little influence on the residual liquid density.

Key words: ZL205A; liquid density; segregation; solute distribution; solidification process

ZL205A 合金是一种高强韧铝合金,表现出优异的综合力学性能,常以舱体关重结构件的形式出现在武器装备中。然而该合金成分元素组成达 13种,且合金成分元素比重相差甚大,这种合金成分元素组成特点在铸造过程中易于出现多种类偏析缺陷,如 Al_2Cu 相组成的线性偏析、带状偏析、纹状偏析等,Al_3V、Al_3Zr、Al_3Ti 相组成的块状偏析,杂质元素 O、F、P、Mg、Ca 等氧化物聚集的点状缺陷[1-5]。偏析缺陷不同程度地降低了合金的力学性能,导致诸多铸件因偏析缺陷超标而报废,且在生产过程中偏析缺陷问题铸件时有时无,规律性不强,偏析缺陷一直困扰着铸造工作者。

国内对 ZL205A 合金偏析缺陷的研究一直是热门课题,相关研究表明,Cu 和 Mn 为负偏析元素,Ti、V 和 Zr 为正偏析元素[3],加上凝固过程中 13 种合金元素相图的异常复杂性,导致不同温度下各合金元素的偏析规律更加复杂,甚至很难进行定性的热力学分析。因此,通过试验手段分析 ZL205A 合金元素的凝固偏析行为,确定各合金元素的偏析特性,为解决 ZL205A 合金元素偏析缺陷提供理论支撑。

液淬法可用来研究合金液固相之间各元素的凝固行为,该方法是通过先将合金试样加热到完全熔化后,将合金试样冷却到固液相某一温度后保温,然后将试样迅速 5%盐水淬,从而保留合金在固液相温度范围内的瞬间凝固组织,从而使得合金在固液两相区的凝固组织及液固两相的成分研究变得便利[6]。本文作者通过将处于固液相不同温度下的 ZL205A 合金试样进行液淬处理,研究 ZL205A 合金中各元素的偏析特性,并以合金元素偏析系数来表

收稿日期:2022-01-03
基金项目:国家自然科学基金-航天先进制造技术研究联合基金项目(U153720061)
作者简介:郭　凡(1986—),硕士.主要从事有色合金热加工工艺研究.Email:gf86gf08@163.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

征各合金元素的偏析程度，同时分析元素偏析对剩余液相密度的影响程度。

1 实验方法

实验采用 ZL205A 合金棒料（化学成分见表1），将棒料制作成若干个 ϕ10 mm×12 mm 试样，将试样放入钻有 ϕ11 mm×15 mm 盲孔的 20 mm×30 mm×35 mm 的石墨方块中。为防止铝液飞溅出来，特采用硅胶刚玉砂浆（10%硅溶胶 +90%刚玉细粉）将石墨孔密封，同时将通孔的石墨块表面涂有 2 mm 厚的硅胶刚玉砂浆（见图 1）。将制备完毕的试样进行 40±5 ℃，保温 4 h 的低温烘干，以保证试样充分干燥。根据 ZL205A 合金固液相温度线为 544~633 ℃，实验选用的最高淬火温度为 650 ℃，最低淬火温度为 530 ℃，并在 650~630 ℃再选取 630、610、600、590、580、570、550 ℃作为淬火温度，一共 9组，每组 3 个试样。将制备好的试样加热到 700±2 ℃并保温 5 h，然后将试样炉冷至既定的淬火温度并保温 30 min，快速取出试样并淬入 5%盐水中。

表1 ZL205A合金化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of ZL205A alloy

Cu	Mn	Ti	Zr	V	Cd	B	Al
4.96	0.45	0.17	0.10	0.16	0.15	0.006	余量

2 结果及分析

2.1 温度对凝固速度的影响

淬火试样三维特性可通过二维 SEM 照片信息反映出来，所以对不同温度下淬火试样 SEM 照片使用 Imag Pro Plus 软件测定残余液体体积分数，计算得出不同温度下的残余液体体积分数见图 2，630~620 ℃时合金凝固速度最快，在 620 ℃时，还有 13.18%的液体未凝固，到 550 ℃时，仍然还剩 0.83%的液体未凝固，620 ℃以后合金凝固速度减慢。

图 1 试样制备
Fig.1 Preparation of samples

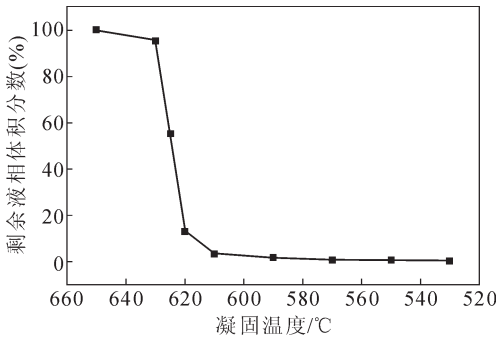


图 2 剩余液相体积分数与温度的关系
Fig.2 Relationship between residual liquid volume fraction and temperature

2.2 温度对元素偏析的影响

为了测定试样不同温度下的固 / 液相成分，实验获得 9 组不同温度淬火的试样，分别对试样凝固组织进行能谱分析，每个试样选择不同区域测试 5 次液相界面成分，取测试结果的平均值如图 3 所示。由图可见，随着淬火温度的下降，液相中 Cu、Mn 元素含量逐步上升，而 Ti、V 和 Zr 元素含量逐步下降，元素含量在 630~610 ℃变化最快，这与此温度区间的凝固速度最快相对应。Cd 元素初始含量

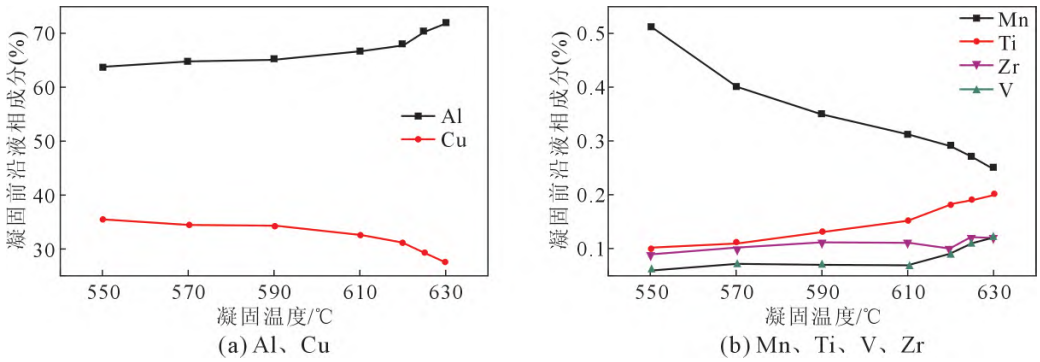


图 3 合金凝固前沿界面液相成分随淬火温度的变化
Fig.3 Variation of liquid composition on solidification front S/L interface with quenching temperature

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.15%，在凝固界面前沿固液相中始终没有出现，这是因为 Cd 相全部存在于晶界上（见图 4，图 4a 为淬火温度 570 ℃时液相中的 Cd 相分布，图 4b 为淬火温度 530 ℃时完全凝固后晶界处 Cd 相的分布情况），在凝固界面前沿不会出现，大多出现液相中间，呈现圆球状。

为将不同淬火温度下各合金元素含量变化程度定量化，测量不同淬火温度下凝固前沿固相中元素的含量 w（%），计算得到不同温度下凝固前沿固相中各合金元素的含量及偏析系数见表 2。偏析系数大于 1 为负偏析，偏析系数小于 1 为正偏析，偏析系数与 1 的绝对值越大表明其偏析程度越严重，从表2 可知，Cu 的偏析程度最大，其次是 Mn、V、Ti、Zr。这一元素偏析强度顺序大致与元素原子半径大小顺序相对应，结合固溶体合金树枝晶长大方式，枝晶凝固过程中，除液相流动引起的长程溶质再分配外，溶质的传输主要在枝晶本身和枝晶间的液相内进行，凝固界面上的溶质分配系数与固相中的扩散能力决定最终凝固组织的微观偏析，一次晶界和二次晶界均有 Cu 相枝晶偏析。由于枝晶偏析能引起成分不均匀，从而引起热裂，所以应尽量减少枝晶偏析。

研究表明[7]，枝晶间距对元素偏析程度具有重大的影响，由元素溶质分配系数和扩散均匀化程度来决定，而同种合金元素的溶质分配系数恒定，则元素扩散均匀化程度决定了元素偏析大小，影响扩散均匀化程度的因素有扩散时间和扩散距离。因此在相同的淬火温度和凝固冷却条件下，扩散时间可近似恒定，综上所述，扩散距离大小决定了扩散均匀化程度，若扩散距离大于枝晶间距，则偏析系数较小，反之，偏析系数较大。

2.3　温度对剩余液相密度的影响

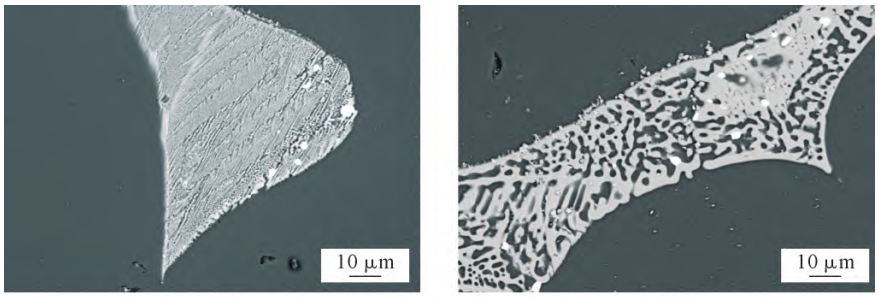
合金的液相密度由溶质浓度和温度决定，在合金凝固过程中，合金元素偏析导致溶质浓度变化，从而液相密度也随元素偏析而变化，因此合金元素偏析对液相密度的影响显著。因此，合金元素在不同温度下的元素偏析对液相密度产生重要影响。

为研究不同淬火温度下元素偏析对液相密度的影响，根据 Mukai Kusuhiro 等人[8]提出计算剩余液相密度的方法，具体计算公式如下：

$$\rho=\frac{\sum X_i M_i}{\sum X_i V_i} \tag{1}$$

式中，ρ 为液相密度，g/cm^3；X_i 为液相中组元 i 的摩尔分数，mol；M_i 为液相中组元 i 的原子量，g；V_i 为液相中组元 i 的偏摩尔体积，cm^3/mol。

V_i 是温度 T 的函数，各元素不同温度下的偏摩



(a) 淬火温度570 ℃　　(b) 淬火温度530 ℃

图 4　ZL205 合金 570 ℃淬火和 530 ℃淬火 Cd 相的组织

Fig.4　Cd phase microstructure of ZL205 alloy quenched at 570 ℃ and 530 ℃

表2 不同温度下凝固前沿固相中各合金元素的含量及偏析系数

Tab.2 Contents of elements in solidification front at different temperatures and segregation coefficients

温度/℃	Al		Cu		Mn		Ti		V		Zr	
	w(%)	K	w(%)	K	w(%)	K	w(%)	K	w(%)	K	w(%)	K
630	89.17	1.00	10.5	1.00	0.57	1.00	0.09	1.00	0.05	1.00	0.11	1.00
625	90.82	0.98	8.36	1.26	0.51	1.12	0.10	0.90	0.05	1.00	0.10	1.00
620	91.99	0.97	6.82	1.54	0.48	1.19	0.10	0.90	0.06	0.83	0.09	0.88
610	92.8	0.96	6.58	1.60	0.43	1.33	0.12	0.75	0.06	0.83	0.09	0.78
590	93.69	0.95	5.77	1.82	0.40	1.43	0.13	0.69	0.07	0.71	0.08	0.78
570	94.36	0.94	4.35	2.41	0.39	1.46	0.15	0.60	0.08	0.63	0.07	0.70
550	95.28	0.94	3.86	2.72	0.35	1.63	0.17	0.53	0.10	0.50	0.07	0.64

注：1. w(%)元素含量。

2. K 元素偏析系数。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

尔体积 V_i 计算公式可从以下获得。

偏摩尔体积 V 可定义为：

$$V=l^3 \tag{2}$$

式中，l 为偏摩尔长度，cm。

偏摩尔长度与密度和原子质量有以下关系式：

$$\rho=\frac{M}{l^3} \tag{3}$$

式中，ρ 为元素密度，g/cm³；M 为原子质量，g。

将式(2)和(3)合并可得偏摩尔体积与密度的关系式：

$$V=\frac{M}{\rho} \tag{4}$$

研究表明，合金熔体密度随温度变化均很好的符合直线规律，即：

$$\rho(T)=\rho_L+\rho_T(T-T_L) \tag{5}$$

式中，ρ_L 为液相线温度 T_L 下组元的密度，g/cm³；T_L 为液相线温度，K；ρ_T 为密度的温度系数。

将(5)等式两边微分可得：

$$\frac{d\rho}{dT}=\rho_T \tag{6}$$

根据文献[9, 10]中所列出的合金元素的原子量、熔点、固相密度和系数 ρ_T 数据，可求得各合金元素密度与温度的函数关系式。

$$\rho_{Cu}=9.359\ 8-2.49\times10^{-3}\ T \tag{7}$$

$$\rho_{Mn}=7.707\ 3-8.1\times10^{-4}\ T \tag{8}$$

$$\rho_{Ti}=4.715\ 7-7.02\times10^{-4}\ T \tag{9}$$

$$\rho_{V}=6.268\ 4-6.09\times10^{-4}\ T \tag{10}$$

$$\rho_{Zr}=6.708\ 1-6.76\times10^{-4}\ T \tag{11}$$

$$\rho_{Al}=2.682-3.202\times10^{-4}\ T \tag{12}$$

将(7)~(12)公式代入(6)式，可得偏摩尔体积与温度的关系：

$$V_{Al}=\frac{M_{Al}}{2.682-3.202\times10^{-4}\ T} \tag{13}$$

$$V_{Cu}=\frac{M_{Cu}}{9.359\ 8-2.49\times10^{-3}\ T} \tag{14}$$

$$V_{Mn}=\frac{M_{Mn}}{7.707\ 3-8.1\times10^{-4}\ T} \tag{15}$$

$$V_{Ti}=\frac{M_{Ti}}{4.715\ 7-7.02\times10^{-4}\ T} \tag{16}$$

$$V_{V}=\frac{M_{V}}{6.268\ 4-6.09\times10^{-4}\ T} \tag{17}$$

$$V_{Zr}=\frac{M_{Zr}}{6.708\ 1-6.76\times10^{-4}\ T} \tag{18}$$

通过 EDS 测量的不同淬火温度下剩余液体中各合金元素的摩尔分数，如表 3 所示，以及通过元素周期表查出各合金元素的原子量（M_{Cu}=63.55，M_{Mn}=54.94，M_{Al}=26.98，M_{Ti}=47.87，M_{V}=50.94，M_{Zr}=91.22），将表 3 数据代入(13)~(18)计算所得不同淬火温度下各合金元素的偏摩尔体积，随后将计算所得数据和已知数据分别代入式(1)，计算得出不同淬火温度的剩余液相密度如图 5 所示。由图可知，随着温度的降低，液相密度逐渐上升，上升曲线大致分 3段，在 630~620 ℃液相密度上升最快，而在 590~ 550 ℃液相密度上升最慢。

表3 不同温度下剩余液相中元素的摩尔分数/mol
Tab.3 Mole fraction of elements in the residual liquid at different temperatures

T/℃	Al	Cu	Mn	Ti	V	Zr
630	85.609 8	13.991 1	0.146 5	0.134 5	0.075 8	0.042 3
625	84.606 2	14.992 0	0.159 8	0.129 1	0.070 2	0.042 8
620	83.343 8	16.262 3	0.174 7	0.124 4	0.058 5	0.036 3
610	82.534 4	17.086 3	0.188 5	0.104 7	0.045 9	0.040 3
590	81.412 0	18.194 5	0.214 9	0.091 6	0.046 4	0.040 7
570	81.213 5	18.378 9	0.246 3	0.077 7	0.046 5	0.037 1
550	80.518 9	19.019 8	0.316 3	0.071 2	0.040 1	0.033 6

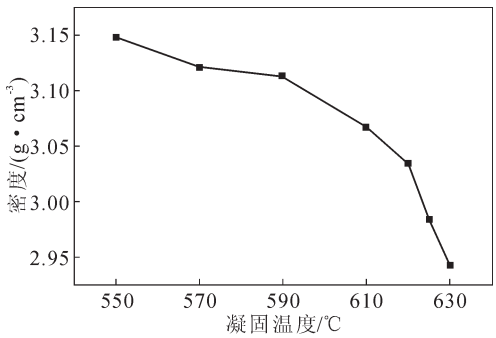


图 5 凝固过程中剩余液相密度与温度的关系
Fig.5 Variation of residual liquid density with temperature during solidification

由上述结果可知，液相密度在不同的温度区间上升速度不一样，主要是由于各温度区间合金元素成分偏析影响下的合金成分变化造成的。在 630~620 ℃时，液相中 Cu、Ti、V、Zr 等重金属元素向液相偏析，由于含量较多的负偏析元素 Cu 和 Mn 偏聚于枝晶轴，虽然液体中 Al、Ti、V、Zr 元素相对贫化，此温度区间正是凝固速度最快、Cu 等重金属元素快速偏析的阶段，因此在 630~620 ℃液相密度上升最快，在温度 620 ℃时剩余液相体积仅有13.18%，液相凝固速度和元素偏析速度均变慢，密度上升速度也随之降低。

2.4 元素偏析对液相密度的影响

凝固温度和合金元素偏析均会对液相密度产生影响，但是合金液相体膨胀系数值相对较小，从而温度对液相密度的影响很小。因此，元素偏析是影响液相密度导致液相密度的变化的主要原因。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合金元素偏析对液体密度的影响程度，主要与原子量、偏摩尔体积变化和元素偏析程度有关。为确定偏析元素对剩余液相密度影响大小的关系，对式(1)进行微分，可得到：

$$d\rho=\frac{\sum X_iV_i\sum d(X_iM_i)-\sum X_iM_i\sum d(X_iV_i)}{\left(\sum X_iV_i\right)^2} \quad (19)$$

仅仅考虑任意 j 元素的偏析对剩余液相密度的影响时，式(19)可变为：

$$d\rho_j^*=\frac{\sum X_iV_i\sum d(X_jM_j)-\sum X_iM_i\sum d(X_jV_j)}{\left(\sum X_iV_i\right)^2} \quad (20)$$

式中，$d\rho_i^*$ 可表征 j 元素的偏析对液相密度变化的作用程度，其绝对值越小，表明 j 元素的偏析对剩余液相密度的影响程度越小。$d\rho_i^*$ 值的正负取决于 $d(X_iM_i)$ 和 $d(X_iV_i)$ 值的正负，而 $d(X_iM_i)$ 和 $d(X_iV_i)$ 值取决于计算过程中两点值的大小，本实验选取 550 ℃和 630 ℃分别作为微分 $d\rho_i^*$ 的终态和初态，由 2.3 中剩余液相密度的计算结果可得，$d\rho^*<0$ 表示 j 元素的偏析导致剩余液相密度降低，反之，则 j 元素的偏析导致液相密度增加。

计算过程中式（20）中 $\sum X_iM_i$ 和 $\sum X_iV_i$ 值取 630 ℃和 550 ℃时的平均值，各组元 $d(X_iM_i)$ 和 $d(X_iV_i)$ 的值终为态 550 ℃时的值减去 630 ℃时的值，可计算得到各合金元素对应的 $d\rho^*$，如图 6 所示。由图 6 可以得知，Cu、Mn 和 Al 元素对应的 $d\rho^*>0$，即 Al、Cu 和 Mn 元素的偏析导致液相密度的增加，其中 Al 元素在液相中的含量随着温度的下降而下降，但 Al 元素的密度只有 2.7 g/cm³，在上述 6 种合金元素中密度最小，液相中其含量的减少，等同于液相中密度的增加，而 Cu 元素的偏析对液相密度的增加贡献最大；Ti、V 和 Zr 元素对应的 $d\rho^*<0$，即 Ti、V 和 Zr 元素的偏析导致剩余液相密度的减小，其中 V 元素对液相密度的降低作用最大，但 Ti、V 和 Zr 元素在 ZL205A 合金中的含量较低，总的来说，对剩余液相密度的影响不大。

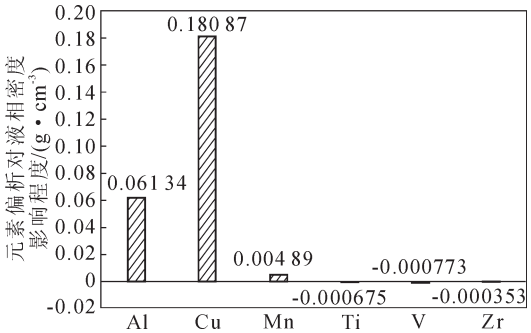


图 6 不同元素偏析对剩余液相密度变化的影响

Fig.6 Effect of segregation of different elements on density change of residual liquid phase

从图 6 得知，各合金元素对剩余液相密度的影响程度不同，这与元素的原子量、元素含量、偏析程度、偏析行为有关。虽然 Cu 在合金中的含量并不高，但 Cu 元素属于负偏析元素，向液相中的偏析程度是最严重的，并且其在 ZL205A 合金中属于重金属元素，原子量仅次于 Zr 元素，故其对液相密度的影响最为明显；Mn 与 Cu 同是负偏析元素，由于其含量和原子量比 Cu 低，故其对液相密度的影响稍逊于 Cu 元素对液相密度的贡献。因此，元素偏析对剩余液相密度的影响程度，与元素的原子量和含量、偏析程度具有很大相关性。

由上述结果可知，Cu 元素的偏析对剩余液相密度的影响最大，在结晶凝固终了时易于形成低熔点 Al-Cu 二元共晶偏析，存在少量的 Al-Cu-Mn 三元共晶，从 Cu 和 Mn 元素的偏析规律来看，两者均是负偏析元素，而 Al-Cu 共晶形成的 Al_2Cu 是脆性相，Al-Cu-Mn 三元共晶形成的 $Al_{12}Mn_2Cu$ 相是弥散析出的，属于强化相，若能在最后凝固的地方形成较多的 $Al_{12}Mn_2Cu$ 相，对性能的提高具有很好的作用。

3　结论

(1)ZL205A 合金凝固过程中，在 630~620 ℃时合金凝固速度最快，在 620 ℃以后合金凝固速度变得缓慢。

(2)元素扩散距离大小影响元素偏析程度，ZL205A 合金中 Cu 的偏析程度最大，其次是 Mn、V、Ti、Zr，元素偏析程度大致与元素原子半径大小相对应。

(3)ZL205A 合金凝固过程中，随着温度的降低，液相密度逐渐上升，液相密度在不同的温度区间上升速度不一样，是由于各温度区间合金元素成分偏析影响下的合金成分变化造成的，在 630~620 ℃液相密度上升最快，而在 590~550 ℃液相密度上升最慢。

(4)ZL205A 中 Cu 元素的偏析对剩余液相密度的影响最大，其中 Mn、Ti、V 和 Zr 元素对剩余液相密度影响程度较小，元素偏析对剩余液相密度的影响程度，与元素的原子量和含量、偏析程度具有很大相关性。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献：

[1] 郭凡，贤福超，张海涛，等. ZL205A 合金块状偏析相缺陷研究[J].铸造技术，2020, 41(4): 309-312.

[2] 贤福超，郝启堂，范理. ZL205A 合金块状偏析形成机理[J]. 稀有金属材料与工程，2014, 4(43): 941-945.

[3] 贤福超，郭凡，肖文丰. ZL205A 合金元素偏析行为[J]. 铸造，2014, 10(63): 995-998.

[4] 贤福超，郝启堂，李新雷，等. ZL205A 合金晶界偏析行为研究[J].铸造，2012, 12(33): 1391-1393.

[5] FAN L, HAO Q T, XIANG F C. Element segregation behavior of aluminum-copper alloy ZL205A [J]. China Foundry, 2014, 24(6): 510-515.

[6] 封少波，张楠楠，罗兴宏. 偏析对 DZ483 镍基高温合金糊状区内液相密度的影响[J]. 金属学报，2012, 48(5): 541-546.

[7] 杨初斌，刘林，赵新宝，等. <001> 和 <011>取向 DD407 单晶高温合金枝晶间距和微观偏析[J]. 金属学报，2011, 47(10): 1246-1250.

[8] MUKAI K, LI Z S, MILLS K C. Prediction of the densities of liquid Ni-based super alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2005, 36B: 255-262.

[9] SUNG P K, POIRIER D R, MCBRIDE E, et al. Estimating densities of liquid transition-metals and Ni-based super alloys [J]. Materials Science and Engineering, 1997, A231: 189-197.

[10] GRUNER S, KOHLER M, HOYER W. Surface tension and mass density of liquid Cu-Ge alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482: 335-338.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net