

不同冷速 Ag-5Sc 合金的凝固组织

周龙海, 陈 昊*, 朱绍珍, 邢 健
(西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司, 西安 710201)

摘 要: 采用感应熔炼钢模凝固、慢速平衡凝固、液态快速凝固制备 Ag-5Sc 二元合金。借助差示扫描量热仪(DSC)、金相显微镜、电子探针(EMPA)和 X 射线衍射仪(XRD)研究合金在不同冷速条件下的组织结构、钪的分布和形成的化合物相。结果表明, 钢模凝固形成环状 Ag_4Sc 相与共晶组织交替的环形层状组织结构, 其它组织为致密细小的共晶组织。慢冷凝固是粗大的胞状共晶组织, 胞状间存在块状 Ag_4Sc 相。液态快冷凝固为呈细小蜂窝状结构, 组织为等轴晶粒。钢模凝固环形和慢冷凝固块状 Ag_4Sc 相中钪元素分布密度比共晶中的 Ag_4Sc 相高, 液态快冷合金中钪元素分布均匀。

关键词: Ag-5Sc 合金; Ag_4Sc 相; 不同冷速; 共晶组织

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)01-0061-04

Solidification structure of Ag-5Sc alloy with different cooling rates

ZHOU Long-hai, CHEN Hao*, ZHU Shao-zhen, XING Jian
(Xi'an Noble Rare Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Ag-5Sc binary alloy was prepared by induction melting, slow equilibrium and liquid rapid solidification. Its microstructure, scandium distribution and chemical phases were studied by DSC, metallographic microscope, EPMA and XRD. The results showed that the ring-shaped layered structure with alternating Ag_4Sc phase and eutectic structure was formed during solidification of steel mold. The other structure was fine eutectic. Slow cooling solidification formed a coarse cellular eutectic structure with massive Ag_4Sc phase between cells. The rapid solidification of liquid generated a honeycomb structure with equiaxed grains. The distribution density of scandium element in the solidification ring and slow solidification agglomerate was higher than that in the eutectic, and the distribution of scandium element in the liquid quick cooling alloy was uniform.

Key words: Ag-Sc alloy; Ag_4Sc phase; different cooling rates; eutectic structure

稀土元素具有表面活性, 对提高材料的强度、改善材料抗腐蚀性能以及其他物理性能等方面具有非常明显的作用。稀土 Sc 用作添加剂或掺杂剂, 显著改善合金的力学性能和焊接性, 细化晶粒, 改善铸态组织, 降低合金的热裂性^[1-2]。宁远涛^[3]对 Sc 与 Ag 的相互作用进行了深入研究, Sc 是在 Ag 中固溶度最大的稀土元素, 具有一定应用潜力。Gschneidner 等^[4-5]利用 X 射线衍射法(XRD)确定稀土元素在 Ag 中的固溶度, 分析富 Ag 区 Ag-RE 化

合物相的化学量、晶体参数和结构类型, 发现富 Ag 区的 Ag 与 Sc 形成 Ag_4Sc 化合物, 为 MoNi_4 型四方结构, 确定了共晶反应($\text{L} \rightarrow (\text{Ag}) + \text{Ag}_4\text{Sc}$)温度为 $926 \pm 3^\circ\text{C}$ 。Ag-Sc 二元合金中包含了 3 个固溶单相 fcc(Ag)、 αSc 、 βSc 和 3 个金属间化合物(Ag_4Sc 、 Ag_2Sc 、 AgSc)^[6]。Reule 等^[7]用 XRD 研究 Ag_4Sc 、 Ag_2Sc 、 AgSc 金属间化合物的晶格参数和结构数据。

合金在不同冷速下, 合金元素扩散与生长速度存在差异, 形成不同的合金组织和物相组成。合金

收稿日期: 2020-03-27

第一作者: 周龙海, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属材料研究与制备。E-mail: zhoulonghai666@126.com

*通讯作者: 陈 昊, 男, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 稀贵金属材料研究与开发。E-mail: kenan791@sina.com

的非平衡凝固可产生新的亚稳相、减少偏析、形成细晶和纳米结构,改进合金物理力学性能。采用快速凝固制粉可以制备组织细小、成分均匀、无偏析的贵金属电工合金,改善了材料的物理性能和电性能^[8]。快速凝固 Ag-RE 合金具有明显的固溶强化和时效强化效应,相结构为亚稳过饱和固溶体^[9-10]。

目前不同冷速条件下稀土 Sc 在 Ag 中的合金化行为以及 Sc 在 Ag 的分布和组织状态研究较少。本文研究了 Ag-5Sc 合金(质量百分数)分别在感应熔炼钢模凝固、慢速平衡凝固、液态快速凝固不同冷速条件时形成的组织结构、Sc 在 Ag 的分布和形成的化合物相,为开发含 Ag-Sc 合金提供参考。

1 实验

试验用纯度(质量分数,下同)大于 99.99%的 Ag、99.95%的 Sc,按含 Sc 5.3%共晶成分进行配料,采用真空感应炉进行熔炼,合金熔化后,升温至 1250℃,然后浇注钢模中凝固成直径为 30 mm、高度为 150 mm 的 Ag-5Sc 合金圆棒。在合金棒中部位位置取样,该试样为钢模凝固,并用该位置试样在慢速平衡凝固、液态快冷两种不同冷却速率进行凝固试验。

DSC 204-F1 型差示扫描量热仪(DSC)测定合金熔化和凝固转变温度,样品为 $\Phi 3.5$ mm 圆柱,重量 253.85 mg,氩气保护。起始温度 100℃,升温速率 40℃/min,升温至 1250℃。然后降温凝固,降温速率 20℃/min,降温至 600℃。该 DSC 凝固的合金试样为慢速凝固。取约 3 g 的合金块状试样,放于厚度 8 mm 金属钼片上,氩气保护钨极电弧焊枪加热 10 s,合金充分熔化后,与钼片一起快速放入冷水中,该液态快速凝固合金试样为液态快冷。双氧水和氨水混合溶液腐蚀不同冷速凝固的试样,LEICA DMi8 型光学显微镜观察显微组织, JXA-8230 型电子探针(EPMA)分析合金组织、元素分布, D8

Advance 射线衍射仪(XRD)分析合金相组成。

2 结果与讨论

2.1 合金 DSC 曲线

Ag-5Sc 合金 100℃至 800℃的 DSC 升温曲线没有出现特征峰,表明合金中不存在组织结构变化,其中 600℃至 1250℃的升温 and 降温曲线如图 1。

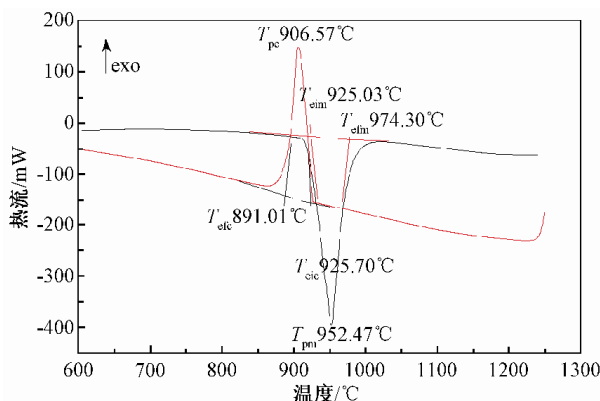


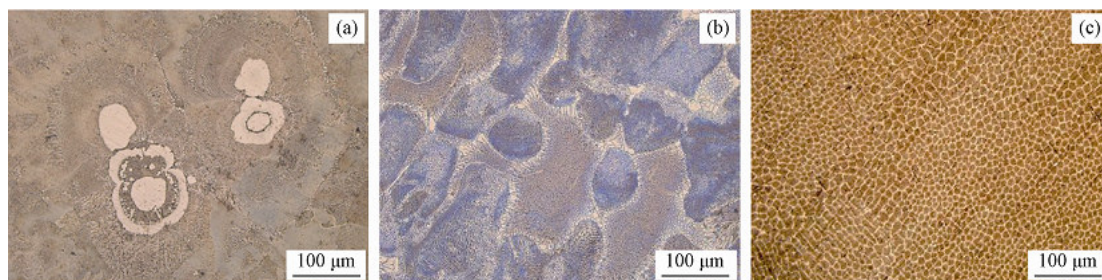
图 1 Ag-5Sc 合金 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of Ag-5Sc alloy

采用最大斜率切线与基线的交点测定转变温度,由图可知,合金的外推熔融起始温度 T_{eim} 为 925.3℃,终止温度 T_{efm} 为 974.30℃,外推结晶起始温度 T_{eic} 为 925.70℃,终止温度 T_{efc} 为 891.01℃。熔融和结晶的起始温度都为 925℃,与 McMasters 等^[5]研究的共晶温度一致。

3 种不同冷速凝固的合金铸态组织如图 2 所示。由图 2(a)的钢模凝固组织可以看出,合金中存在两种差异明显的组织,一种是中心为亮白花瓣环状 Ag_4Sc 相,再被一层共晶组织包围,形成 Ag_4Sc 相和共晶组织交替包围的环形层状结构。共晶组织

垂直于环状 Ag_4Sc 相生长,且外层共晶组织片层较粗大。另一种组织为致密细小的共晶结构。图



(a). 钢模凝固(Steel mold solidification); (b). 慢速凝固(Slow solidification); (c). 液态快冷(Liquid quick cooling)

图 2 Ag-5Sc 合金显微组织

Fig.2 The microstructure of Ag-5Sc alloy

2(b)为 DSC 慢速凝固组织,是粗大的胞状共晶结构,胞状外围分布连续的白色 Ag_4Sc 相。图 2(c)为液态快凝固组织,呈细小蜂窝状结构。图 3 为 Ag-Sc 合金二元相图。

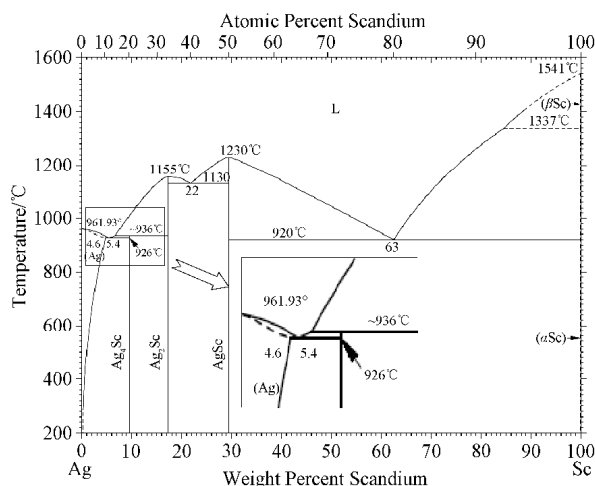


图 3 Ag-Sc 二元合金相图

Fig.3 Phase diagram of Ag-Sc binary alloy

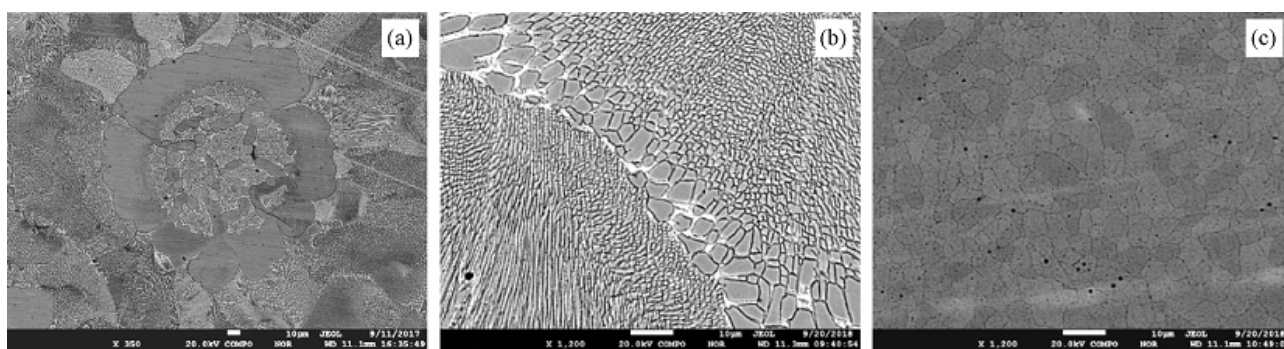
如图 3 所示,富 Ag 区存在共晶和包晶转变,两个转变的成分范围和温度接近。钢模凝固中环形成层状组织由中心向外辐射生长,首先,熔体中熔点较高的 Ag_2Sc 相优先形核,Ag、Sc 原子在凝固前沿的富集,依附初生相表面沿一定的晶面生长, Ag_4Sc 相由 Ag_2Sc 相转变而形核长大。钢模冷却速度较大,有利于 Ag_4Sc 堆积长大,这样就形成了中

心的花瓣 Ag_4Sc 相组织。接着,随着 Ag 相的析出形核,在 Ag 相界面上排出 Sc 原子,Ag 和 Ag_4Sc 相共晶组织在块状 Ag_4Sc 相表面垂直生长。 Ag_4Sc 相浓度一定时,形成环形片状 Ag_4Sc 相,共晶组织在继续在块状 Ag_4Sc 相表面垂直生长至合金完全凝固。最后,剩余的液相中 Ag 和 Ag_4Sc 两相协同生长,为致密细小的共晶组织。此凝固过程与 Ag-9.89%Y 二元合金相似^[11],这表明稀土元素具有特别的物理化学性质。

DSC 慢速凝固过程中,元素充分扩散,形成平衡凝固组织。液相发生中 Ag 和 Ag_4Sc 两相通过横向扩散不断竞争形核和协同生长,形成致密的胞状共晶组织。凝固前沿的向液相中排出大量 Sc 溶质,在胞状之间最后凝固,形成白色块状 Ag_4Sc 相。液态快冷过程中,熔体过冷度极大,当超过某一临界值时,有利于发生均质形核从而导致组织细化,形成细小球状晶或等轴晶。组织细化作为快速凝固的一种非平衡效应,已有很多理论假设来解释这一现象^[12]。快速凝固条件下,液相和固相中的溶质不能充分扩散,有效抑制 Ag_4Sc 相的形核与生长,Ag 相领先形核,Sc 元素固溶在基体 Ag 相中。

2.2 元素分布与相组成

合金的电子探针背散射组织分析照片如图 4 所示。图 4 中衬度深的为 Ag_4Sc 相,衬度较浅的为 Ag 相,图 5 为对应的电子探针元素分布照片。

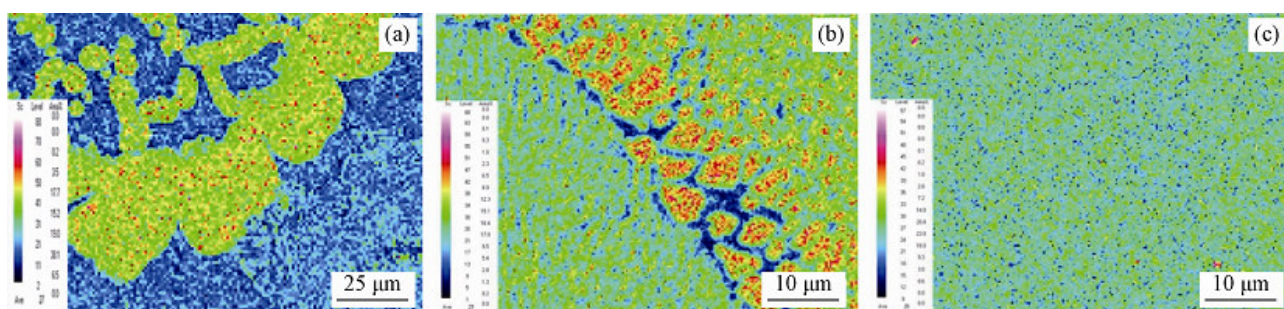


(a). 钢模凝固(Steel mold solidification); (b). 慢速凝固(Slow solidification); (c). 液态快冷(Liquid quick cooling)

图 4 Ag-5Sc 合金背散射照片 Fig.4 The backscattered electron image of Ag-5Sc alloy

图 4(a)中钢模凝固环形及内部的块状为 Ag_4Sc 相,环形内部的共晶组织片层均匀,环形外部的共晶组织片层不均匀使组织衬度不同。两种不同的共晶组织是溶质扩散速度与生长速度不同的结果,在环形内部共晶形核与生长均匀。慢速

凝固胞状共晶片层较小,胞状间 Ag_4Sc 相没有形成图 4(a)中的整体的环形,块状 Ag_4Sc 相之间存在少量 Ag 相,如图 4(b)所示。表明块状 Ag_4Sc 相在最终凝固前已开始形核生长,胞状之间凝固时没有热能使元素发生扩散,而钢模凝固过程中,



(a). 钢模凝固(Steel mold solidification); (b). 慢速凝固(Slow solidification); (c). 液态快冷(Liquid quick cooling)

图 5 电子探针元素分布照片

Fig.5 The element distribution of EPMA

Ag₄Sc 相优先形核生长, 表面原子不断扩散集聚, 使 Ag₄Sc 相偏聚结合形成环形片状。图 4(c)是液态快冷的背散射组织形貌, 组织为等轴晶粒, 没有共晶组织特征。

根据图 5, 钢模凝固的环形 Ag₄Sc 相中 Sc 元素分布密度比共晶 Ag₄Sc 相高, 环形 Ag₄Sc 相含有 Sc 元素浓度较高的簇团, 如图 5(a)所示。慢速凝固合金中的块状 Ag₄Sc 相 Sc 分布情况与钢模凝固一致, 如图 5(b)所示。这可能与 Sc 元素偏聚发生包晶反应相关。图 5(c)中, 液态快冷合金中 Sc 元素分布均匀, 快速凝固增加了 Sc 固溶度, 减少了成分偏聚。

利用 XRD 分析 Ag-5Sc 合金不同冷速凝固后的物相种类, XRD 图谱如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 钢模凝固合金中 Ag 和 Ag₄Sc 两种物相的衍射峰明显, 组织是 Ag 和 Ag₄Sc 化合物相的混合物。Ag₄Sc 为分解式化合物, 其晶格常数 $a=0.6581\sim0.6670$ 、 $c=0.04072\sim0.4158$ nm³。慢速凝固主要是 Ag 的衍射峰和少量 Ag₄Sc 相的衍射峰, Ag₄Sc 相的含量比例较低, 液态快冷为 Ag 的衍射峰, Sc 固溶在 Ag 基体中, Ag₄Sc 相含量很少。

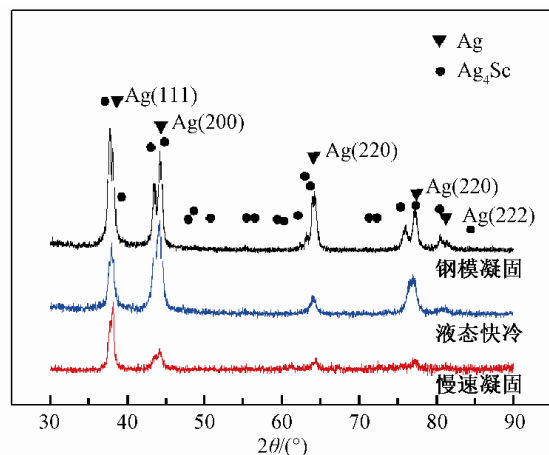


图 6 Ag-5Sc 合金 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of Ag-5Sc alloy

3 结论

1) Ag-5Sc 合金在升温熔化过程中不存在组织结构变化, 熔融和结晶的起始温度都为 925°C。

2) 钢模凝固组织形成 Ag₄Sc 相和共晶组织交替包围的环形层状结构, 其它为致密细小的共晶组织。DSC 慢凝固是粗大的胞状共晶组织, 胞状间 Ag₄Sc 相为块状。液态快凝固为呈细小蜂窝状结构, 为等轴晶粒。

3) 钢模凝固环形和 DSC 慢凝固块状 Ag₄Sc 相中 Sc 元素分布密度比共晶 Ag₄Sc 相高, 液态快冷合金中 Sc 元素分布均匀, XRD 为 Ag 的衍射峰。

参考文献:

- [1] RØYSET J, RYUM N. Scandium in aluminium alloys[J]. Metallurgical Reviews, 2005, 50(1): 19-44.
- [2] LEE W S, CHEN T H. Dynamic deformation behaviour and microstructural evolution of high-strength weldable aluminum scandium (Al-Sc) alloy[J]. Materials Transactions, 2008, 49(6): 1284-1293.
- [3] 宁远涛. 贵金属与稀土金属的相互作用: (II)Ag-RE 系[J]. 贵金属, 2000, 21(2): 46-56.
NING Y T. Interaction between precious metals and rare-earth metals: (II)Ag-RE systems[J]. Precious Metals, 2000, 21(2): 46-56.
- [4] GSCHNEIDNER K A, MCMASTERS O D, ALEXANDER D G, et al. Factors influencing the formation of silver-rich solid solutions in rare-earth-silver alloy systems[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1961-1971.