

电熔 AZS 材料中各晶相的形貌学研究

黄建国
(华侨大学)

诸培南
(同济大学)

蔡美姝
(华东化工学院)

摘要 研究晶体的生长形态与形成该形态的物理化学条件,最终控制显微结构的形成,是材料科学的重要研究任务。本文研究了工业应用的电熔 AZS 材料中出现的斜锆石晶相、刚玉-斜锆石共晶体、斜锆石-莫来石共晶体的形貌。从凝固过程出发,运用界面结构理论及成分过冷等概念,对 AZS 材料中各晶相的形貌及其形成的物理化学条件关联起来进行了讨论。

关键词 显微结构,形貌学,AZS 材料

0 引言

显微结构研究是材料科学的重要领域。显微结构的形成实质上是对化学反应和相变所造成的物相形貌综合的历史记录。据此,诸培南^[1]在材料显微结构研究的基础上,勾勒出了无机材料显微结构化学这一新的学科的轮廓。运用这一基本理论,借助一些分析手段对各物相确认之后,再根据各相结合时所表现的特征形貌,从复杂的显微图象中,推测其中曾发生的相变关系和当时产生相变的物理化学条件,从而赋予图象以物理化学的意义,使显微结构分析的科学意义取得了大的进展。本工作主要通过反光显微镜及电子显微镜对 AZS 样品的大量观察,分析各物相的生长形态与形成条件之间的关系,对电熔 AZS 材料显微结构的控制具有指导作用。

1 实验方法及设备

1.1 实验设备

反光显微镜;JEM-200cx 扫描电镜。

1.2 实验样品

电熔锆刚玉、锆莫来石材料取自上海某厂,经取浇铸口化学分析,锆刚玉样品的化学成分

本文 1990-12-27 收到。

为: ZrO_2 : 33.37—34.00%; Al_2O_3 : 48.50—49.06%; SiO_2 : 15.80%—16.03%; Fe_2O_3 : 0.3%; Na_2O : 1.00%; TiO_2 , CaO , MgO , B_2O_3 微量. 样品外观呈浅灰色, 采用还原法生产. 锆莫来石材料的成分为: ZrO_2 : 32.5%; Al_2O_3 : 50.20%; SiO_2 : 15.25%; 另含一些 Fe_2O_3 , TiO_2 杂质.

1.3 实验方法

从完整的锆刚玉及锆莫来石材料中取不同部位的样品进行切割、研磨、抛光后用反光显微镜鉴定各物相及观察各晶相形貌特征, 用扫描电镜的二次电子像配合观察各晶相形貌.

2 结果与讨论

依照上述实验方法, 对电熔 AZS 材料进行了系统的显微观察, 各典型的显微结构照片及说明示于图版 I, 除说明外, 照片均放大 200 倍.

2.1 各物相的自形程度

电熔 AZS 材料中出现的物相可能有斜锆石、刚玉、莫来石、玻璃相、刚玉—斜锆石共晶体、及莫来石—斜锆石共晶体(组成及工艺不同可以导致物相种类的变化), 在这类材料中, 各种晶相的形态是有差异的, 斜锆石晶体的自形性较差, 而刚玉、莫来石却自形性较好, 常常发育成规则的多面体状. 共晶体却呈典型的筛状结构. 与平衡形态相区别, 这些形状称之为生长形. 生长形显然是向平衡形过渡的一个阶段, 与当时熔体的热力学条件及动力学条件相关, 所以研究生长形对于研究晶体形貌同形成的条件就至关重要.

Hant, Jäkon^[2]曾提出过一个界面结构理论, 可以做为分析晶体自形性的一个判据. 根据该理论, 结晶时具有粗糙界面的物质, 生长形常为无规则的他形; 而光滑界面结晶的物质则生长形可保持规则性, 表现出自形程度较高. 区分这两种界面的参数为 $\alpha = \frac{\Delta S_m}{R} \left(\frac{\eta}{\nu} \right)$. 式中 ΔS_m 为熔化熵, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$; R 为气体常数, $8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; η 为表面层中原子的实际近邻原子数; ν 为晶体中原子的可能近邻原子数. 当 $\alpha < 2$ 时, 凝固界面形态是粗糙的; 当 $\alpha > 5$ 时, 凝固界面形态是光滑的; 当 $\alpha = 2-5$ 时, 情况较为复杂. 大多仍为粗糙界面.

有人对不同 α 值的透明物质的晶体生长过程及金属的凝固过程进行了观察^[3], 证明了上述理论. 对于 ZrO_2 , 其 α 值为 3.45; 对于 Al_2O_3 , 其 α 值为 5.5^[4]. 所以生长时, ZrO_2 晶体常发育成他形, 而刚玉常呈规则的自形晶. 用 α 数据显然没有考虑到动力学因素, 因此对于同种晶体呈现不同形态的现象, 还要结合凝固过程分析.

2.2 各种形态 ZrO_2 晶体的形成

在 AZS 材料中, 就 ZrO_2 晶体而言, 常见的形态有卵状(图版 I1)、树枝状(图版 I4, I5)、串珠状(图版 I5), 这些形态的形成同凝固条件是相关的. 熔体在刚刚浇注后, 在模壁前方的液相有较大过冷度, 形成大量的晶核. 现假定在凝固界面上 ZrO_2 向外凸出生长, 一开始, 接触凝固面地方过冷度较大, 优先长大[如图 1(a)], 随着晶粒长大的同时, 溶质的偏析会产生成分过冷^[5]. 在晶粒的根部, 即型壁面与晶粒的交角处偏析最大, 而凸出顶端扩散条件较好, 溶质偏析最小. 在根部的生长受到抑制期间, 晶粒的头部却长得很大, 形成具有“缩颈”的晶体[图 1—6].

上述对凝固界面上一个凸出部分的叙述可以类推到整个界面上. 从微观上看, 凝固界面是

凹凸不平的, 优先成核的部位应该是凸处, 界面上的晶粒与相邻的晶粒互相竞争生长, 由于晶粒的生长速度有异向性, 有最大生长速度方向与热流方向平行的晶粒, 阻碍相邻晶粒的生长而优先长大, 这个最大生长速度方向对于 ZrO_2 晶体为 $[100]$ 向, 即形成树干的方向, 由于各种晶粒的晶体学取向不同, 所以各树干的几何取向也就不相同, 那些与热流方向一致的树干优先向液相纵深伸展, 并在其它成长较慢的树干前面伸出自己的二级枝, 如图 2 所示。

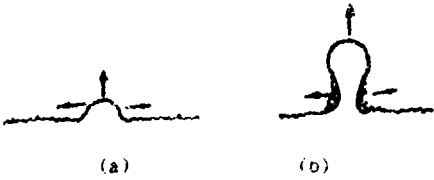


图 1 缩颈晶粒形成示意图

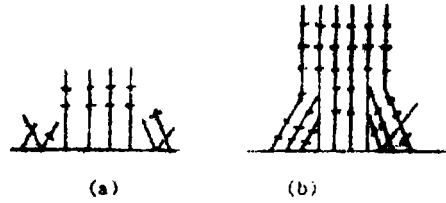


图 2 树枝晶形成过程示意图

树枝晶成长过程中, 枝间距会自动调整, 其动力就在于“成分过冷”, 即生长总是在偏析最小处(换句话说即过冷度最大处)生长。应该注意的是, 树枝晶在空间呈现复杂的形态, 显微观察时, 不同的切片方向观察的形态不尽相同, 有些方向易于观察到树枝状的完整形态, 有的方向则不容易观察清楚, 在 AZS 材料中常看到的串状排列的斜锆石粒子, 就可能是图 3 所示的 $A-A'$ 切面。

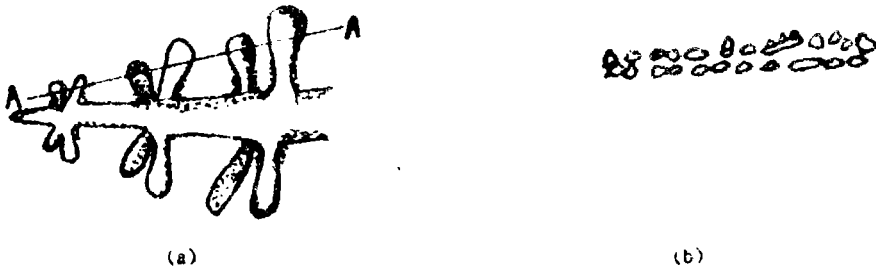


图 3 树枝晶形态

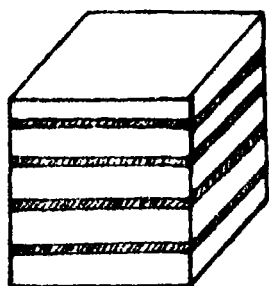
(a) 枝晶立体示意图; (b) $A-A'$ 切面形成的 ZrO_2 粒子排列情况

树枝晶在成长过程中, 会形成缩颈, 因为缩颈处的曲率半径较小, 界面能较大, 熔点较低, 又是杂质汇聚处, 所以该处在液流的冲刷及温度起伏作用下, 极易熔断或脱落。在 AZS 材料中, 由于浇铸温度较高 ($1700-1800^\circ C$), 在其凝固过程中, 当固液共存时间较长和温度发生波动时, 侧枝的缩颈处将被熔化, 生成断片, 如图版 11, 12, 16 所示。大野笃美^[9]曾发现在金属浇注过程中或凝固初期, 缩颈晶体脱落的现象, 还有人用氯化铵的过饱和溶液在特制装置的温度场中做结晶实验时也证实了这一现象。这样, 在 AZS 材料中常见的无规则分布的单个卵状形态的初晶 ZrO_2 , 其形成途径可能有: (1)“缩颈”晶体的熔断脱落, 包括型壁上的缩颈晶体和树枝晶晶枝上的缩颈晶体, 脱落后晶体随着自然对流漂移到熔体内部, 在合适温度下, 继续长大; (2)液面冷却, 顶部凝固层脱落的晶体; (3)外来质点(包括熔断脱落的细小断片)的主核

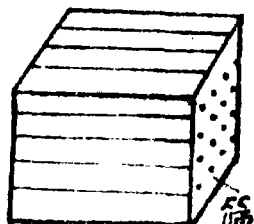
长大.

2.3 共晶体筛状结构成因

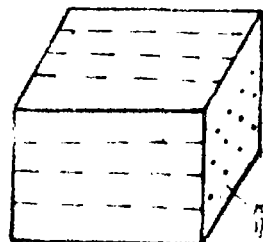
在 AZS 材料中,刚玉-斜锆石或莫来石-斜锆石共晶体都呈典型的“筛状”(或称“棒状”)结构,(图版 13)ZrO₂ 粒子弥散在柱状刚玉或莫来石基体上,关于它们这种结构,尚未见有文献专门进行讨论.目前多数研究者认为^[6],共晶组织组成相的性质和两相的体积比是决定共晶形态的决定因素.图 4 是一些代表性共晶组织的立体模型.研究者认为:相间表面能是支配共晶组织形态的重要因素.通过几何学的分析,可得到图 5 所示的两个组成相(α, β)体积分数与相间相对表面积的关系曲线^[6]



(a) 薄片状



(b) 棒状



(c) 棒状

图 4 薄片状和棒状共晶示意图

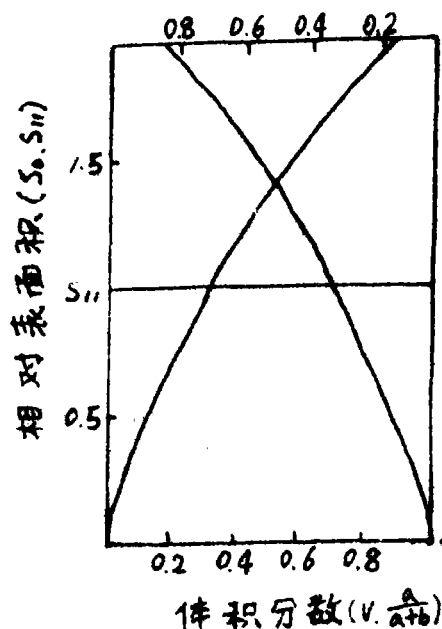


图 5 相对表面积与体积分数关系
(曲线 a、b 分别为较小及较大组成相体积分数和相对表面积的关系曲线)

从图 5 的曲线可以看出,在 α, β 两相相间界面张力相同的情况下,如果共晶中一相体积分数相对于另一相较小时,倾向于形成棒状共晶.当两相体积分数相近时,倾向于形成层片状共晶. Jackson 和 Hunt 认为其分界线为 $\frac{1}{\pi} \approx 0.32$. 在 AZS 材

料中,按照 G. Cevalles 所作的 $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ 系相图^[7],该系统高铝区三元无变点附近组成的熔体析晶时,莫来石-斜锆石共晶体中 ZrO_2 的体积分数约为 23.1%,刚玉-斜锆石共晶体中 ZrO_2 的体积分数约为 32.6—34.9%. 利用自动图像分析仪测定刚玉-斜锆石共晶体中 ZrO_2 所占的体积分数,结果为 ZrO_2 约占 37.6%,圆度值 1—1.5 间

占 58.5%。这样莫来石-斜锆石共晶体中斜锆石相的体积分数小于 $1/\pi$ ；而刚玉-斜锆石共晶体中斜锆石相的体积分数无论理论值还是实际测定值比 $1/\pi$ 稍大一些，这样似乎形成片状共晶更可能些。但如果注意到在刚玉-斜锆石共晶体中，为数不少的 ZrO_2 粒子的横截面不是圆形而是多边形（示于图版 17），这样共晶体两相间的位向关系就比一相是圆柱形时要强一些。考虑到相间表面的各向异性（而 Jackson 推导的分界值 $1/\pi$ 时，假定相间表面能各向同性），两相间的特殊位向关系或许可以使总的相间表面能有所降低，所以一相的体积分数稍大于 $1/\pi$ 时，仍然出现了棒状结构。这种共晶相间特殊的位向关系已在某些金属合金共晶体中得到了证实。⁽⁴⁾ 对于刚玉-斜锆石共晶体，由于缺少 γ_s 数据，所以目前的讨论只能是定性的抽象的，更深入的讨论需要研究的不断深化。

3 结论

利用反光显微镜和扫描电镜研究了电熔 AZS 材料各晶相的形貌，分析讨论了各晶相形貌同其形成的物理化学条件之间的关联。(1) 用 Jackson 的 α 判别，对各相自形程度进行了评价，发现这个规则对于解释各晶相自形程度较为合适。(2) 对于初晶相 ZrO_2 ，分析了预缩晶体及树枝晶的形成过程，并观察到枝晶熔断脱离的图象，分析了无规则分布的单个卵状斜锆石可能的形成途径。(3) 对刚玉-斜锆石、莫来石-斜锆石共晶体筛状（棒状）结构成因，根据计算及实际显微分析数据，进行了讨论。

参 考 文 献

- [1] 诸培南，无机材料显微结构化学，无机材料学报，4，4（1989）。
- [2] Hunt, J. D. and Jackson, K. A., *Trans. A. I. M. E.*, 236（1966），843。
- [3] 李庆春，铸件形成理论基础，机械工业出版社，（1982）。
- [4] Bardhan, P. and McNally, R. N., *J. Mater. Sci.*, 15（1980）2409。
- [5] [日]大野笃美，金属凝固学，机械工业出版社，（1983）。
- [6] 王家炘、黄积荣、林建生，金属的凝固及其控制，机械工业出版社，（1983）。
- [7] Cevales, G., *Ber. Deut. keram., Ges.*, 52, 10（1975），319。

A Morphological Study of Various Crystal Phases in Electrically Melted AZS Material

Huang Jianguo

(Huaqiao University)

Zhu Peinan

(Tong Ji University)

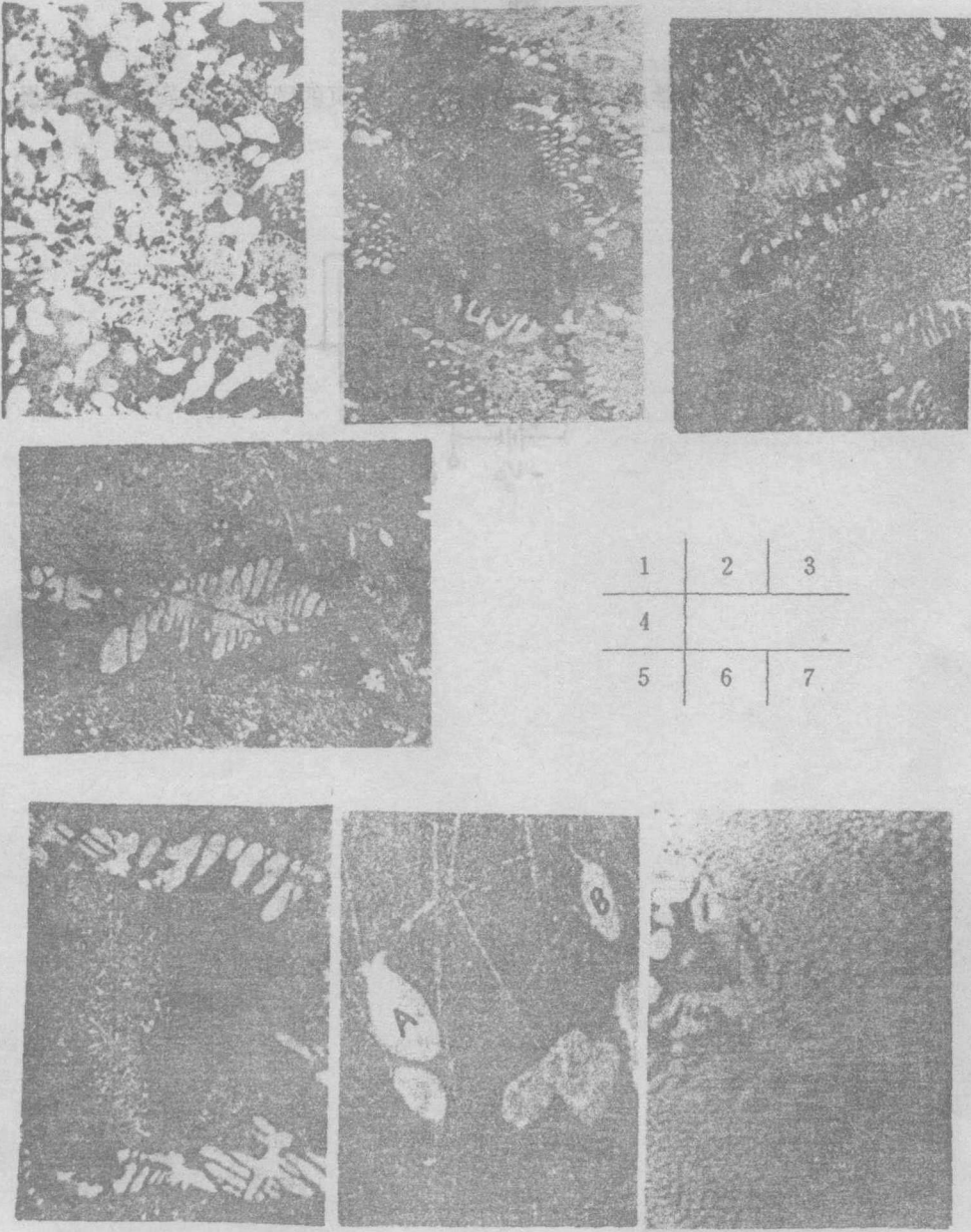
Cai Meidie

(East China Chemical Engineering Institute)

Abstract The commercial electrically melted AZS material is taken as objective of study in this paper. A morphological study is made on the crystal phases of baddeleyite, eutecticum of corundum badde-

leyite , and eutecticum of mullite - baddeleyite formed from AZS material . Start from the process of solidification and based on the theory of interface structure and the concept of constitutional supercooling , the relation between the microstructure of crystal phase and physicochemical conditions of crystal growth in AZS material is discussed.

Key words microstructure, morphology, AZS material



图版 I 说明

1. AZS 材料中典型的卵状斜锆石(白色)形貌;

2. AZS 材料中出现的自形性较好的条柱状莫来石;

3. 典型的共晶体筛状结构;

4. 树枝状的斜锆石和柱状刚玉;
5. 串状和树枝状斜锆石晶体(可看到枝、杆分离的图象);

6. A,B 两个斜锆石粒子带有明显的融断痕迹;

7. 共晶体中斜锆石粒子的形貌(电镜 500 \times).