

喷射沉积 Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V 合金的组织及性能

时海芳^{1,2}, 袁晓光¹, 刁晓刚^{1,2}, 黄宏军¹

- (1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023;
2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程系, 阜新 123000)

摘要: 采用喷射沉积快速凝固技术制备了 Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V 合金, 利用金相、X 射线衍射和 SEM 等测试方法分析了合金的组织特征、热稳定性及力学性能。结果表明: 喷射沉积合金的组织由大量弥散分布的粒状相、少量块状相和共晶基体组成。挤压态合金经 300 °C 不同时间加热后, 初晶 Si 相没有明显的粗化, 热稳定性良好; 合金经热挤压后, 室温极限拉强度达 232.2 MPa, 经 T6 热处理后极限抗拉强度提高了 17%, 达 271.3 MPa。

关键词: Al-Si 合金; 显微组织; 喷射沉积; 热稳定性; 力学性能

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Microstructures and properties of spray-deposited Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V alloy

SHI Hai-fang^{1,2}, YUAN Xiao-guang¹, DIAO Xiao-gang^{1,2}, HUANG Hong-jun¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V alloy was prepared by spray-deposition technology, a kind of rapid solidification. The microstructure, thermal stability and mechanical properties were investigated by optical microscopy, XRD and SEM. The results show that the microstructures of alloy are composed of lots of dispersed granular phases, block like phases and eutectic matrixes. The hypereutectic Si phase is coarsened evidently and the thermal stability of the alloy is good when the extruding alloys are heattreated at 300 °C for different time. The ultimate tensile strength of the as-extruded alloy is 232.2 MPa at room temperature, and the value reaches 271.3 MPa after T6 process, which is increased about 17% than that of the former.

Key words: Al-Si alloy; microstructure; spray-deposition; thermal stability; mechanical properties

Al-Si 系合金以其密度小、线膨胀系数低及耐磨性高等优点, 在汽车工业中备受青睐^[1-5]。随着现代工业的发展, 对其性能提出更高的要求。提高合金中的 Si 含量可以有效地提高其硬度和耐磨性。然而, 常规铸造的 Al 合金中 Si 含量过高会形成粗大的板块状 Si 相, 其脆性大大提高。同时, 合金中的 Si 相在长时间高温作用下会明显长大, 其性能进一步降低, 限制了其在

工程中的应用。为提高 Al-Si 合金的耐热性, 需要加入 Fe, Mn, V, Ti 和 Ni 等合金元素, 而这些元素加入后可以形成十分粗大的第二相, 会使合金的性能进一步恶化。

喷射沉积作为一种快速凝固技术通过气体熔融使金属雾化后成为液滴, 沉积在收集器上形成近终形产品, 消除了宏观偏析, 制造的材料晶粒组织细化, 抑

制了微观偏析, 提高了合金组分间的固溶度, 能有效解决常规铸造 Al-Si 合金中 Si 及其它第二相粗大的问题, 提高了材料的力学性能, 满足了汽车工业对耐热高强耐磨铝合金的要求^[6-10]。

快速凝固 Al-Si-Cu-Mg 合金的组织比较细小, 初生 Si 的粒径在 1~8 μm 之间, 即使经 350~400 $^{\circ}\text{C}$ 热挤压后, 组织也变化不大^[11]。其突出的性能特点是沉淀强化效果显著。但在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右强度呈急剧下降的趋势^[12]。除了沉淀相的热稳定性影响合金的高温性能外, 初生 Si 受热粗化也是高温性能下降的原因。目前对五元以上快速凝固 Al-Si 合金的研究基本上是以 Al-Si-Cu-Mg 为基础通过添加其他组元进行的。典型的合金种类主要有 Al-Si-Cu-Mg-Fe 和 Al-Si-Cu-Mg-Ni 等。研究表明: Al-Si-Cu-Mg 快速凝固合金中添加 Fe 和 Ni 可以形成复杂的金属间化合物, 能够检定的金属间化合物主要如下: Cu_2FeAl_7 , CuFeAl_6 , $\text{FeMg}_3\text{Si}_6\text{Al}_8$, $\delta\text{-(Al,Si,Fe)}$, $\beta\text{-(Al,Si,Fe)}$ 以及 $\text{Al}_3(\text{Ni,Cu})_2$, $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ 等。这些金属间化合物显著的特点是热稳定性特别好, 无论是在高温挤压, 还是高温加热, 既不发生溶解也不粗化, 且能够阻碍 Si 相和基体晶粒的长大, 使合金在常温和高温都能保持细小的组织特征^[13]。

本文作者采用喷射沉积技术制备了 Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V 合金, 研究了合金的微观组织及性能。

1 实验

1.1 实验材料

对快速凝固 Al-Si 系合金的研究表明, 随着合金中 Si 含量的增加, 合金的拉伸强度提高, 当 Si 含量超过 20%(质量分数)时, 继续增加 Si 含量, 合金强度会有所下降; 而合金的耐磨性在 Si 含量小于 30% 的范围内, 随着 Si 量增加而提高。因此, 在保证快速凝固高 Si 铝合金综合性能的前提下, 合适的 Si 含量应在 17%~25% 之间。

要提高铝合金的耐热性能, 必须在合金中形成大量弥散分布且具有热稳定性的析出相。大部分过渡族金属元素和镧系元素, 如 Fe, Ni, Mn 可以满足要求。这些元素加入后, 可形成大量的第二相, 经挤压后, 变成细小均匀的弥散强化相。Fe 元素加入后可形成稳定的富铁相, 同时附着于初晶硅周围, 堵塞并分割了硅原子的扩散通道, 降低了铝合金基体和初晶硅的高

温粗化能力。当铁元素的加入量超过 5% 以后, 强度开始下降, 因此, 为保证合金具有高强度, 铁的加入量在 5% 左右为宜。

提高热稳定性时, Ni 多与 Fe 一起加入, 加入量为 2%~6% 时, 且 Ni 元素在铝合金中多分布于晶粒内部, 能起到固溶强化、第二相强化及弥散强化等作用。Mn 与 Fe 和 Ni 一样, 也是弥散强化元素, Mn 元素还可以细化晶粒, 同时改善富铁相的形状, Mn 元素的含量不应超过 3%。V 元素可以细化晶粒。

为了提高基体和合金的室温强度, 同时加入沉淀强化元素 Cu 和 Mg。多数情况下, Mg 和 Cu 一起加入, 这样可使沉淀效果更为显著。Cu 一般加入约 3%, Mg 约为 1%。本研究设计的合金成分如表 1 所列。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Composition of alloy (mass fraction, %)

Si	Fe	Ni	Cu	Mg	Mn	V	Impurity	Al
17	5	2	3.5	1	2	1	<0.3	Bal.

1.2 实验方法

表 2 所列为喷射沉积工艺参数。利用过喷粉末进行差热分析得到在 560 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现第一个相变点, 共晶组织开始熔化, 在 599 $^{\circ}\text{C}$ 左右融化结束。因此, 喷射沉积坯件在 580 $^{\circ}\text{C}$ 时半固态下进行热挤压, 挤压比为 6:1。挤压后合金进行 T6 热处理, 为提高时效强化效果, 其固溶温度应尽量高, 以保证合金元素溶入基体, 因此, 采用 470 $^{\circ}\text{C}$ 固溶 1.5 h 水淬, 160 $^{\circ}\text{C}$ 下人工时效 1 h。为研究组织的热稳定性, 将挤压后的合金试样在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时分别加热 0, 12, 24, 48, 120 和 240 h 后水冷, 进行组织观察和硬度测试。利用 Olympus BH-2 型光学显微镜、SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)和 810Q 电子探针分析仪(EPM)进行微观组织观察。利用 O/MAX-RBX 型 X 射线衍射仪对挤压态合金中相组成进行研究, Cu K_{α} 衍射。硬度实验在 HB-3000 型硬度计上进行, 载荷为 625 N, 钢球直径为 5 mm, 加载时间为 30 s。拉伸实验在万能电子拉伸试验机上进行, 拉伸速率为 0.3 mm/s。

表 2 喷射沉积工艺参数

Table 2 Parameters of spray deposition

Atomization gas	Atomization press/MPa	Atomization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Spray-deposition distance/mm	Orifice diameter/mm
N_2	2.5	850	400	4.0

2 结果与分析

2.1 合金微观组织分析

图1所示为合金铸态及挤压态显微组织。从图1(a)中可以看出,铸态组织含有大量粗大多角块和针片状第二相,这些块状相主要为初晶硅相,针片状相为含Fe金属间化合物相;而喷射沉积态及其挤压后的合金(见图1(b)和(c)),其组织相对于铸态合金而言第二相尺寸明显被细化,基本特征为基体组织上分布有大量细小弥散颗粒相。X射线衍射分析表明合金的主要组成相有(见图2): α (Al)、 β -Si、 $\text{Al}_{13}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 、 $\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6$ 、 $\text{Al}_9\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{2.16}\text{Si}$ 以及少量可能未检出的相,如 AlCuMg 、 Al_2CuMg 、 $\text{Al}_3(\text{Ni}, \text{Cu})_2$ 和 $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ 等。与铸态组织相比,初生相由块状和粗大的针片状相变为颗粒状相。颗粒状初生相的形成主要原因是由

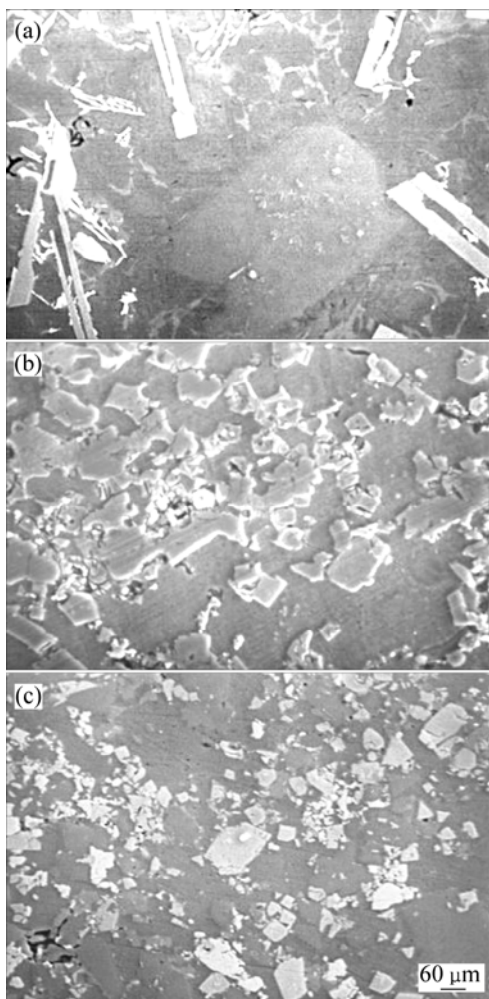


图1 合金的微观组织

Fig.1 Microstructures of alloys: (a) Cast; (b) Spray deposited; (c) As-extruded

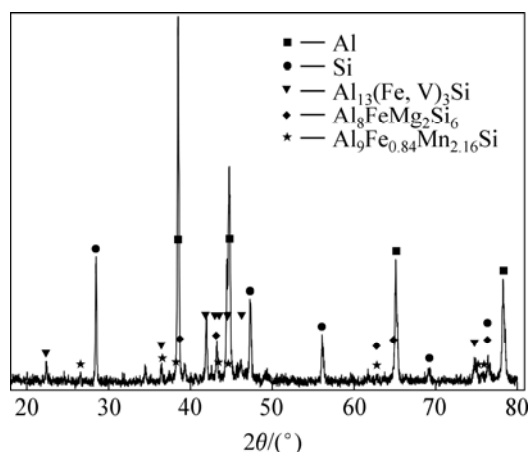


图2 挤压态合金 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of as-extruded alloy

于雾化时小液滴本身和周围温度场之间形成较大温度差,小液滴向周围气体辐射热,迅速降低了自身的温度,形成了较高的过冷度,造成小液滴在极短时间内快速凝固,有效地改变了初生相生长过程中的择优生长特性,从而形成颗粒状。此外,沉积过程中高速飞行的雾滴反复冲击沉积层,导致已凝固的枝晶破碎、变形,增加了初生相核心的密度,从而增加形核动力。此外,由于上述原因,共晶组织中也由铸态的针片状相变为颗粒状。虽然由于结晶潜热作用,使已凝固的液滴局部发生重熔,第二相得以长大,但液相的快速凝固又使得合金原子扩散距离缩短,第二相长大受到一定限制,最终使得合金组织中第二相晶粒变得非常细小,形成了不同于铸态的组织形态。

2.2 合金组织的热稳定性

由于喷射沉积挤压态 Al-Si 系合金中的第二相主要是 β -Si相(初晶 Si),而铸锭冶金 Al-Si 系合金的耐热性很大程度上取决于 β -Si相的抗粗化能力, β -Si相在稳定化处理过程中的相变行为决定了喷射沉积合金的耐热性^[14]。因此,第二相的粗化主要考虑 Si 相的长大。

图3所示为挤压态合金在300℃下稳定化处理不同时间后的微观组织。由图3可看出,保温12h后,部分Si相略有增大,时间继续延长Si相并没有持续长大,在300℃下长达240h的保温后仍然比较细小,且尖角有所钝化,形状变得较为圆整。另外,从布氏硬度变化曲线中可以看出,挤压态初始硬度最高为HB131,在等温处理的初期,随着时间的延长,合金的布氏硬度呈现明显下降趋势,合金硬度随加热时间长短变化,且有所下降,此时有可能是固溶在基体中的

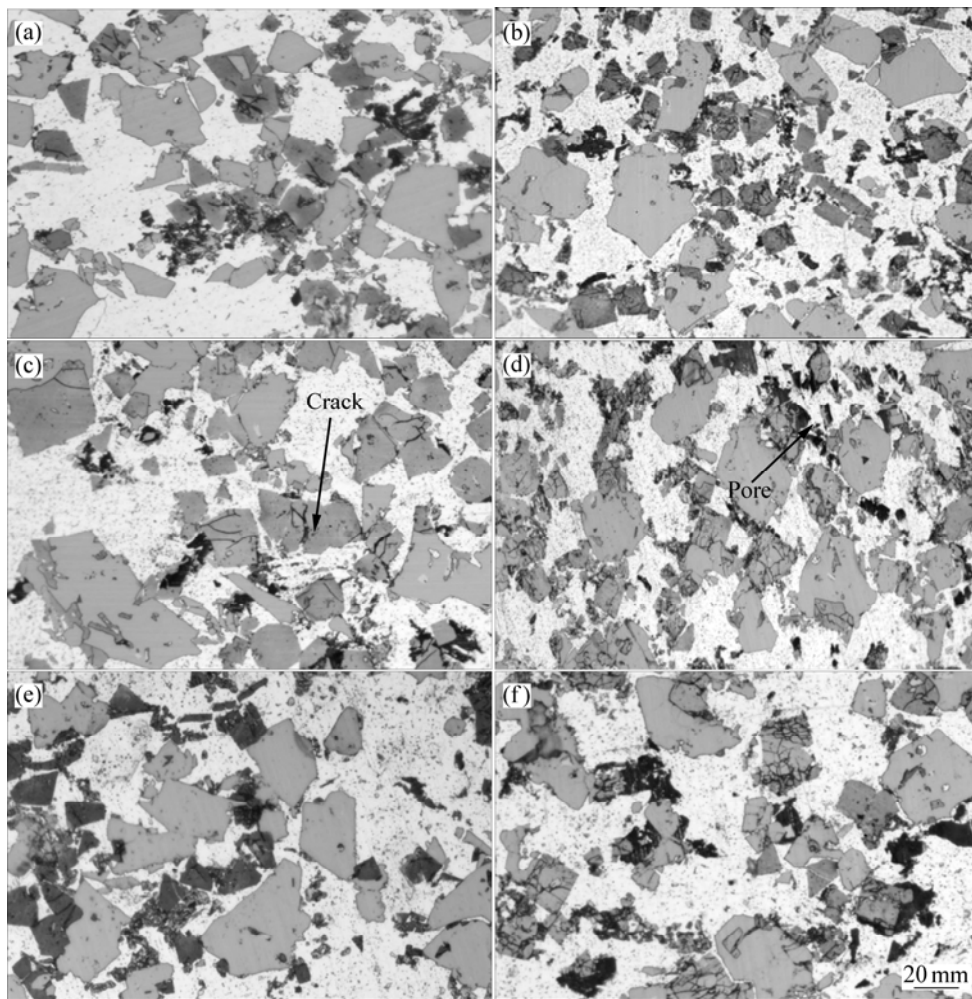


图 3 挤压态合金在 300 °C 下稳定化处理不同时间后的微观组织

Fig.3 Microstructures of as-extruded alloys heated at 300 °C for different time: (a) 0; (b) 12 h; (c) 24 h; (d) 48 h; (e) 120 h; (f) 240 h

元素析出所致。等温处理 12 h 后, 合金硬度下降了 3.82%, 而后继续延长时间, 合金的硬度下降幅度减少, 基本保持在一个相对稳定水平; 在等温处理长达 240 h 后, 降幅仅为 4.68%(见图 4), 表明此类合金在 300 °C 下具有较高的热稳定性, 可以保证在 300 °C 下长期使用。这主要是由于 Si 相的长大过程是通过 Si 原子从一个颗粒到另一个颗粒的长距离扩散来实现的, 合金中加入 Fe 形成稳定的富铁相, 同时附着于初晶硅周围, 堵塞并分割了硅原子的扩散通道, 降低了铝合金基体和初晶硅的高温粗化能力。而加入 Ni 和 V 等元素后形成了含 Si 的金属间化合物, 降低了 Si 的活性。另一方面, 挤压后这些高熔点金属间化合物弥散分布于基体上, 有效地淹没了长距离扩散的空位, 成为扩散的障碍, 特别是在晶界、亚晶界和金属间化合物的结合处, 造成 Si 原子扩散困难, 阻止了 Si 相的长大^[15]。此外, 一些沉淀析出相, 在挤压时的加热会发生部分溶解, 随后的高冷却速度, 也使其来不及

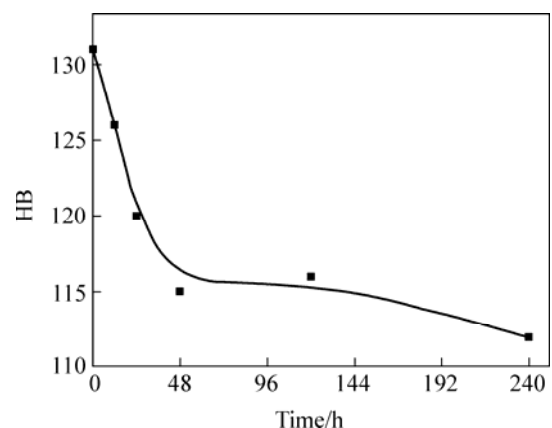


图 4 合金在 300 °C 下稳定化处理时间与硬度关系

Fig.4 Relationship between ageing time and hardness at 300 °C

充分长大或再次析出, 使这些相不发生粗化。同时, 由于 Fe 元素的加入, 沉淀相结合或溶入一部分铁原子, 使其热稳定性提高, 发生溶解的温度升高, 合金的热稳定性增加^[16]。

2.3 合金的力学性能

表3所列热挤压后合金室温力学性能。由表3可看出,在室温条件下挤压态合金强度高达232.2 MPa,经T6热处理后强度提高了17%,达271.3 MPa。这是由于在固溶加热时稳定性较低的铝铜镁相溶入到基体中,在时效过程中AlCuMg和Al₂CuMg等相沉淀析出,弥散分布,使合金得到了弥散强化室温强度提高。

表3 热挤压后合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of as-extruded alloy

Alloy state	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%
Extruded	232.2	198.8	1.9
Extruded+T6 heat treated	271.3	257.5	1.2

图5所示为合金的拉伸断口形貌。由图5可看出,裂纹主要出现在两个部位,即初晶相颗粒上,以及其与基体结合处。初晶相上裂纹的形成有两种可能^[17],一是初晶相颗粒内在挤压过程中产生了裂纹(见图3及图5(b)),成为断裂的裂纹源;另一种是初晶相颗粒发生了脆性断裂。初晶相与基体结合处出现裂纹与两相之间的结合情况有关。部分初晶相与基体界面是由挤压过程中初晶相破碎形成新表面后,与发生塑性流动的基体相结合而形成的。这种界面结合是机械结合,结合不紧密,如同存在极微小的裂纹,且界面处存在

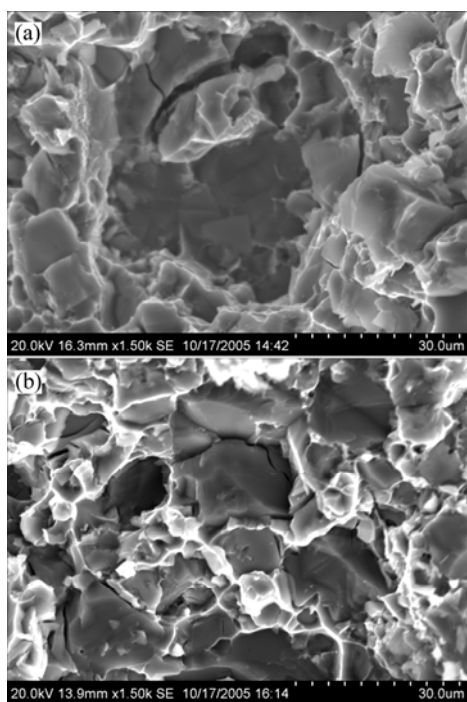


图5 合金的拉伸断口形貌

Fig.5 Morphologies of tensile fracture of alloys: (a) As-extruded; (b) T6 heat treated

部分缺陷如微孔等,易引起应力集中,这种界面可直接或间接成为拉伸断裂的裂纹源(见图5(b))。

正是由于在挤压过程中初晶相颗粒内产生了裂纹,同时由于在喷射沉积过程中,沉积坯空隙率较高,在挤压前加热过程中产生氧化,从而导致沉积坯中的空隙在挤压时难以完全弥合(见图3),这导致了材料的强度未能达到理想的水平。

3 结论

1) 喷射沉积 Al-17Si-5Fe-2Mn-2Ni-3.5Cu-1Mg-1V 合金的挤压态组织由大量弥散分布的粒状相,少量块状相和共晶基体组成,相比于铸态得到了显著细化。

2) 挤压态合金在 300 °C 时稳定化处理不同时间后的初晶 Si 相没有明显的粗化,体现了其具有优良的耐热性能。

3) 合金经热挤压后室温强度较高,达 232.2 MPa,经 T6 处理后达 271.3 MPa。合金拉伸时裂纹起源于初晶相本身及初晶相与基体结合处。

REFERENCES

- [1] 赵玉谦, 方世杰. 粉末冶金高强铝合金在汽车工业中的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2004(9): 1-5.
ZHAO Yu-qian, FANG Shi-jie. Application of PM high strength Al alloy in automobile industry[J]. Automobile Technology & Material, 2004(9): 1-5.
- [2] 敖炳秋. 轻量化汽车材料技术的最新动态[J]. 汽车工艺与材料, 2002, (8/9): 1-19.
AO Bing-qiu. Latest development of lightweighting automotive materials[J]. Automobile Technology & Material, 2002, (8/9): 1-19.
- [3] 张利, 刘雪峰. 汽车用高强铝合金材料研究[J]. 重庆工学院学报, 2000, 14(1): 34-39.
ZHANG Li, LIU Xue-feng. Study on high-strength aluminum alloy materials for automobile[J]. Journal of Chongqing Institute of Technology, 2000, 14(1): 34-39.
- [4] 袁晓光, 徐达鸣, 李庆春, 孙剑飞. 快速凝固铝合金在汽车工业中应用现状及发展[J]. 汽车技术, 1997(6): 30-34.
YUAN Xiao-guang, XU Da-ming, LI Qing-chun, SUN Jian-fei. Present status and development of R.S. aluminum alloy in automobile industry[J]. Automobile Technology, 1997(6): 30-34.
- [5] Wu Y, William A, Lavernia E J. Micro-structure and Mechanical Properties of Spray-Deposited Al-17Si-4.5Cu-0.6Mg. Wrought Alloy[J]. Metall Mater Trans, 1995, A26: 1235-1247.
- [6] Singer A R E. The Principles of Spray Rolling of Metals[J]. Met

- Mater, 1970, 4: 246.
- [7] Singer A R E. Recent Development in the Spray Forming of Metals: Part I [J]. Met Powder Rep, 1986(2): 109-122.
- [8] 张 豪, 张 捷, 杨 杰, 张 荻. 喷射成形工艺的发展现状及其对先进铝合金产业的影响[J]. 铝加工, 2005(4): 1-6.
ZHANG Hao, ZHANG Jie, YANG Jie, ZHANG Di. Current development situation of spray forming process and its influence on advanced aluminum alloy industry[J]. Aluminum Machining, 2005(4): 1-6.
- [9] 张永安, 熊柏青, 韦 强, 石力开. 喷射成形 Zn-27Al-1Cu 合金制备滑动轴承[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 438.
ZHANG Yong-an, XIONG Bai-qing, WEI Qiang, SHI Li-kai. Sliding bearing made of Zn-27Al-1Cu alloy by spray forming process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 438.
- [10] 马鸣图, 石力开, 熊柏青, 张永安, 唐新民. 喷射沉积成型铝合金在汽车发动机缸套上的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2001(2): 16-19.
MA Ming-tu, SHI Li-kai, XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, TANG Xin-min. Application of aluminum alloy manufactured from spray deposition in automotive engine cylinder liners[J]. Automobile Technology & Material, 2001(2): 16-19.
- [11] Zhou J, Duszczyk J, Korevaar B M. Microstructural features and final mechanical properties of the iron-modified Al-20Si-3Cu-1Mg alloy product processed from atomized powder[J]. J Mater Sci, 1991, 26: 3041-3055.
- [12] Li L, Zhou T T, Li H X, Xiong B Q. Effect of additional elements on aging behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloys by spray forming[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(3): 532-538.
- [13] Anand S, Srivatsan T S, Wu Y. Microstructure and fracture behaviour of spray atomized and deposited aluminum-silicon alloy[J]. Mater Sci, 1997, 32: 2835.
- [14] Stefaniay V, Griger A, Turmezey T. Intermetallic phases in the aluminum-side corner of the AlFeSi alloy system[J]. J Mater Sci, 1987, 22: 539-546.
- [15] 王 锋, 杨 滨, 崔 华, 张济山. 喷射沉积 Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg 合金的微观组织与力学性能[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(4): 324-326.
WANG Feng, YANG Bin, CUI Hua, ZHANG Ji-shan. Microstructure and mechanical properties of spray deposited Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2000, 22(4): 324-326.
- [16] 袁晓光, 崔成松, 徐达鸣, 李庆春. 快速凝固 Al-Si-Fe-Cu-Mg 合金的热稳定性[J]. 材料科学与工艺, 1998, 3(6): 7-10.
YUAN Xiao-guang, CUI Cheng-song, XU Da-ming, LI Qing-chun. Thermal stability of RS Al-Si-Fe-Cu-Mg alloy[J]. Material Science & Technology, 1998, 3(6): 7-10.
- [17] 袁晓光, 徐达鸣, 张淑英, 李庆春. 喷射沉积 Al-Si-Fe-Cu-Mg 合金的微观组织和力学行为[J]. 金属学报, 1997, 3(33): 248-252.
YUAN Xiao-guang, XU Da-ming, ZHANG Shu-ying, LI Qing-chun. Microstructure and mechanical properties of spray deposited Al-Si-Fe-Cu-Mg alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 3(33): 248-252.

(编辑 李艳红)