

文章编号: 1004-0609(2004)08-1420-06

热速处理对 Al-Fe 合金组织与性能的影响^①

周振平, 李荣德, 马建超

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

摘 要: 研究了热速处理工艺对 Al-5% Fe 合金力学性能和初生 Al₃Fe 相形貌的影响。结果表明: 未热速处理时, 初生 Al₃Fe 相为粗大的针片状或针状, 初生 Al₃Fe 相占基体的面积为 40.39%, 合金的力学性能较低, 仅有 107 MPa; 经热速处理后, 小部分初生 Al₃Fe 相长成了细小的针状, 绝大部分则长成了针点状, 初生 Al₃Fe 相占基体的面积达到了 50.77%; 由于组织得以细化, 合金的性能有了较大幅度的提高, 抗拉强度达到 145 MPa, 提高幅度为 35.5%。

关键词: Al-Fe 合金; 初生 Al₃Fe 相; 热速处理

中图分类号: TG 113

文献标识码: A

Effect of thermal rate treatment on as-cast microstructure and mechanical property of Al-Fe alloy

ZHOU Zhen-ping, LI Rong-de, MA Jian-chao

(School of Materials Science and Engineering,

Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

Abstract: The influence of thermal rate treatment on the mechanical property of Al-5% Fe alloy and the morphology of primary Al₃Fe phase was studied. The results show that before thermal rate treatment the primary Al₃Fe phase in the alloy is thick needle-plate like or needle like. The area percentage of primary Al₃Fe phase accounts for 40.39% in the matrix. Tensile strength of the alloy is poor, only 107 MPa. But after thermal rate treatment most of primary Al₃Fe phases are changed into needle-dot like, a small part is thin needle like. The area percentage of primary Al₃Fe phase attains 50.77%. The mechanical property is improved due to the microstructure refinement, tensile strength is increased by 35.5% and reaches 145 MPa.

Key words: Al-Fe alloy; primary Al₃Fe phase; thermal rate treatment

改善和提高现有材料的使用性能一直是材料工作者十分关心的问题。近些年的许多研究发现, 液态金属或合金过热处理和其后的快速冷却到浇注温度进行凝固, 可以在很大程度上细化合金组织, 从而提高材料的力学性能。这种热速处理的工艺由于其工艺简单、细化组织效果明显而在 Al-Si、Al-Cu、Fe-C 和 Zr-Al 等众多合金中得到了不同程度的研究和应用^[1-5]。

Al-Fe 合金是一种新型的轻质耐热合金, 其发展前景得到了众多研究者的关注^[6]。但是, 在普通凝固条件下得到的 Al-Fe 合金组织为粗大的针状或针片状 Al₃Fe 相, 割裂基体, 大大降低了其力学性能^[7], 严重地限制了该合金的实际应用。常规的组织细化方法对 Al₃Fe 相的细化效果不尽人意。从目前报道的文献来看, 对该合金的研究大多集中在快速凝固^[8, 9]、凝固特性^[10-12]和离心铸造梯度功能

① 基金项目: 辽宁省高等学校学科技术人才基金资助项目(521100401)

收稿日期: 2003-12-01; 修订日期: 2004-03-08

作者简介: 周振平(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 周振平, 博士研究生; 电话: 024-25691310(0); E-mail: zzp1123@126.com

材料^[13, 14]上, 对采用热速处理手段细化 Al-Fe 合金铸态组织的研究鲜有报道。从 Al-Fe 合金的凝固过程来看, Al_3Fe 相于 1 427 K 下从液相中直接形成^[15], 而 Al-5% Fe 合金的液相线温度远低于上述值, 约为 1 070 K^[15]。因此, 如果采用 Al-Fe 中间合金或回炉料熔炼合金时, 在通常的熔炼及浇注温度下, 液相中势必有大量来自于原固体炉料的未熔 Al_3Fe 相颗粒或从液相中直接析出的 Al_3Fe 相, 由于这些相较为粗大, 在通常的熔炼温度下不易溶解, 起到“遗传基因”的作用, 对凝固过程中析出的 Al_3Fe 相的结晶起到负面作用, 从而使 Al_3Fe 相长成粗大的形貌^[16]。由此可见, 若将熔体过热到一个合适的温度并以较快的速度冷却到浇注温度将大大减少残留的未熔 Al_3Fe 相和抑制液相线温度以上范围内 Al_3Fe 相的析出。基于上述分析, 本文作者从合金固态组织源于液态合金及熔体温度是影响熔体状态的重要因素出发, 研究了熔体热速处理对凝固组织的影响, 并从合金的遗传性、原子团簇及过冷度对形核率的影响这 3 个角度对实验结果作了分析。

1 实验

考虑到铝铁合金的熔点较高, 热速处理需要把合金液加热到高于液相线较高的温度, 为防止合金液过度氧化和吸气过多, 以熔点较低的过共晶 Al-5% Fe (质量分数, 下同) 合金为研究对象。Al-5% Fe 合金由工业纯铝和 Al-35% Fe 中间合金配制而成。

熔炼前将一部分铝锭留置于炉外, 加入量以使高温熔体冷却到 850~900 °C 为宜。将合金液加热到 1 300 °C, 保温 30 min 后加 C_2Cl_6 精练, 10 min 后将剩余的铝加入到熔体中迅速搅拌扒渣浇注。试样尺寸为 12 mm × 60 mm。

按照 GB228-87 在金属型中浇注成 d 12 mm 的标准力学性能试棒, 在长春实验设备研究所生产的 CSS-55100 型多功能电子试验机上测试其强度。

试样经研磨抛光后用 0.5% HF 水溶液腐蚀, 在 ISA-4 图像分析仪上进行组织观察和定量金相分析。测定初生 Al_3Fe 相的面积时, 随机选取 3 个不同的视野, 取 3 次测量的平均值。试样的拉伸断口形貌观察在 EMP810Q 型扫描电镜上进行, 加速电压为 25 kV。差热分析实验 (DTA) 在型号为 TGA/SDTA851[°] 的差热分析仪器上进行, 升温 and 降温速率均为 10 °C/min, 加热到 1 300 °C, 保温 20 min

后降温冷却。

2 实验结果

2.1 初生 Al_3Fe 相形貌的变化

图 1 所示为热速处理前后 Al-5% Fe 合金的铸态组织。从图中可以看出, 热速处理能明显细化初生 Al_3Fe 相。未热速处理时 (图 1(a)), 组织为粗大的针片状 Al_3Fe 相, 由于组织粗大, 故分布较为稀疏。显然, 这种形态的组织严重割裂基体, 对合金的力学性能产生极大的危害。经过热速处理后 (图 1(b)), 针片状 Al_3Fe 相得到了显著细化, 仅有少量的初生 Al_3Fe 相依然保持了原来的形貌, 不过其尺寸明显减小, 大部分 Al_3Fe 相则转变为小针状和针

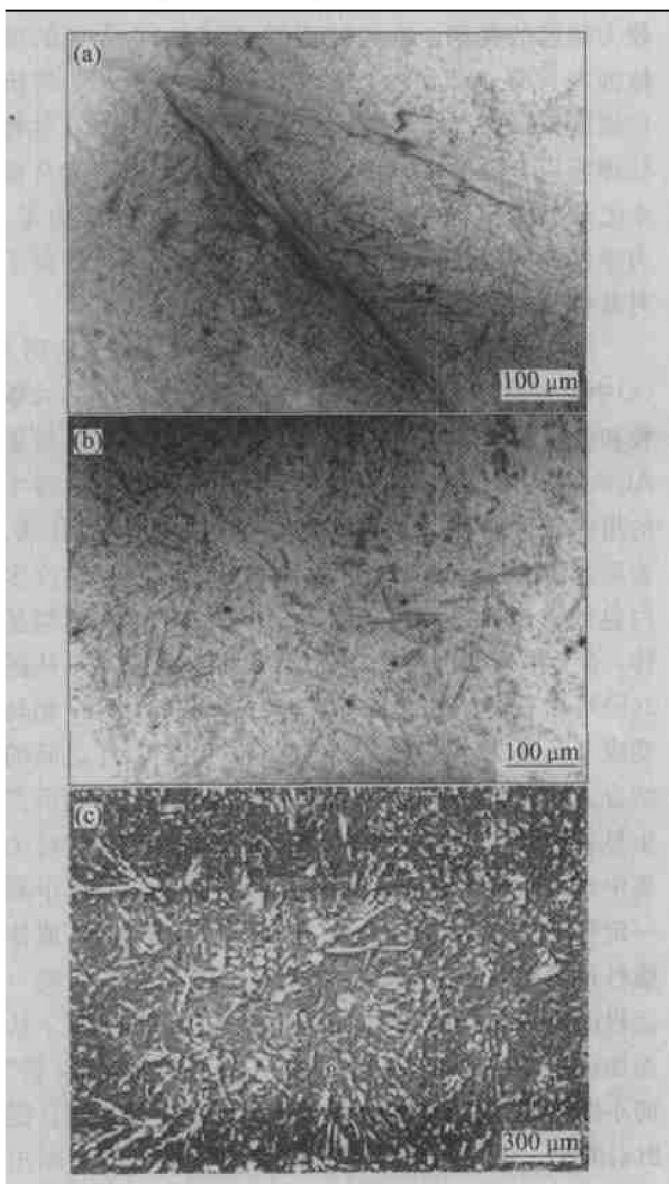


图 1 Al-5% Fe 合金的铸态金相组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast Al-5% Fe alloy

(a) —Before thermal rate treatment;

(b) —After thermal rate treatment;

(c) —Magnification of (b)

点状, 整个区域内组织分布均匀而致密。图 1(c) 是图 1(b) 的放大图, 从该图能清楚地看到, 图 1(b) 中存在针点状和颗粒状的 Al_3Fe 相, 且数量很多, 同时, 小针状相依然继承了原来粗大针状相形貌的特点。

为了定量地比较初生 Al_3Fe 相的细化效果, 测定了 2 种合金中 Al_3Fe 相占基体的面积分数。经过热速处理工艺, Al_3Fe 相占基体的面积分数得以提高: 热速处理前, Al_3Fe 相占基体的面积为 40.39%, 热速处理后为 50.77%。这也从另一个角度说明初生 Al_3Fe 相得到了明显的细化。

2.2 力学性能的变化

采用热速处理工艺后, 合金的力学性能得到了较大幅度的提高。未经处理的 Al-5% Fe 合金的抗拉强度只有 107 MPa, 热速处理后 Al-5% Fe 的抗拉强度提高到 145 MPa, 提高幅度为 35.5%。尽管处理前后合金的力学性能得到了提高, 但未能从根本上改变合金的脆性, 其延伸率 δ 仍然几乎为零。力学性能的提高显然与 Al_3Fe 相的细化及其削弱了对基体的割裂作用密不可分。

图 2 所示为合金拉伸断口的 SEM 形貌, 从图 2(a) 中可以看到, 大凹坑内有许多形状为圆形的大颗粒和少量的片状相, 显然, 这是针状和针片状初生 Al_3Fe 相的断裂面。由于其横截面较大, 故该合金中的组织较为粗大。凹坑边缘清晰可见有许多大片状、表面光滑的白色相, 左下角和右上角分别存在许多白色的河流状花纹, 这是由于片状 Al_3Fe 相割裂基体, 合金沿着 Al_3Fe 相/ $\alpha\text{-Al}$ 界面断裂所造成。从图 2(b) 可以看出, 经过热速处理后, 针状的 Al_3Fe 相转变成了针点状和颗粒状, 但 Al_3Fe 相与 $\alpha\text{-Al}$ 之间的结合力较弱, 在拉应力作用下, 会在两者的界面间产生显著的应力集中。由于该合金仍然呈现脆性, 应力集中难以通过塑性变形而得到释放。当应力集中到一定程度时, 就会沿 Al_3Fe 相/ $\alpha(\text{Al})$ 界面拉开, 或使脆性的 Al_3Fe 相折断而形成微孔。当微孔扩大到一定程度, 相连的微孔得以衔接, 形成更大的微孔, 从而加速断裂。图 2(b) 中清晰地表明有大量“蜂窝状”的小凹坑的存在, 另外, 该图中的河流花样也要比图 2(a) 的小。从凹坑和河流花样的大小均可以判断出处理后的 Al_3Fe 相比未处理时小得多。

3 分析与讨论

Al-Fe 合金中的金属间化合物 Al_3Fe 相形核温

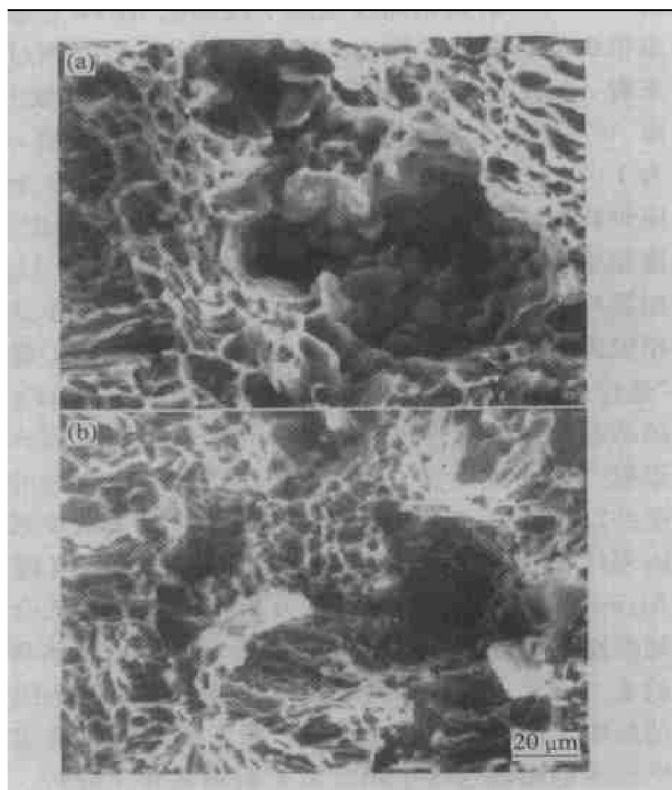


图 2 拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of fractured surface

(a) —Before thermal rate treatment;
(b) —After thermal rate treatment

度高, 直接从液相中析出, 在通常的熔炼温度下仍能稳定存在, 即合金具有遗传性^[16]。从 Al-Fe 相图^[15]上看到, 当含铁量为 36.5% ~ 41% 时, 合金中只存在单一的相, 即 Al_3Fe 金属间化合物。由于熔炼 Al-5% Fe 合金用的是 Al-35% Fe 中间合金, 该中间合金含 Fe 量很接近 36.5%, 故母合金中的绝大部分相都为 Al_3Fe 相。由此可见, 本文研究的材料中的遗传性是很大的。实际上, 工程中的许多合金都存在着从液态直接析出的相, 如 Al-Si 合金中的硅相^[17]、镍基高温合金中 MC 型碳化物^[18]。研究表明, 这些相的结晶形貌、分布及尺寸大小对合金的组织与性能有着明显影响。

图 3 所示为 Al-5% Fe 合金在加热和冷却过程中记录下来的 DTA 曲线, 其中 AB 段为共晶反应, CD 段为初晶反应。从图 3(a) 可以看到, 合金熔体加热到高于液相温度以上, 出现了一个显著的吸热峰(EF 段)。 Al_3Fe 相的析出温度为 1 427 K (1 154 °C)^[15], 因此可以肯定该峰与 Al_3Fe 相的熔解有密切关系。该曲线说明需要将熔体加热到很高的温度约 1200 °C 才能使 Al_3Fe 相熔解。而在通常的熔炼温度下, 由于 Al_3Fe 相未能充分熔解, 在凝固过程中这些粗大的 Al_3Fe 相作为结晶核心遗传了下来,

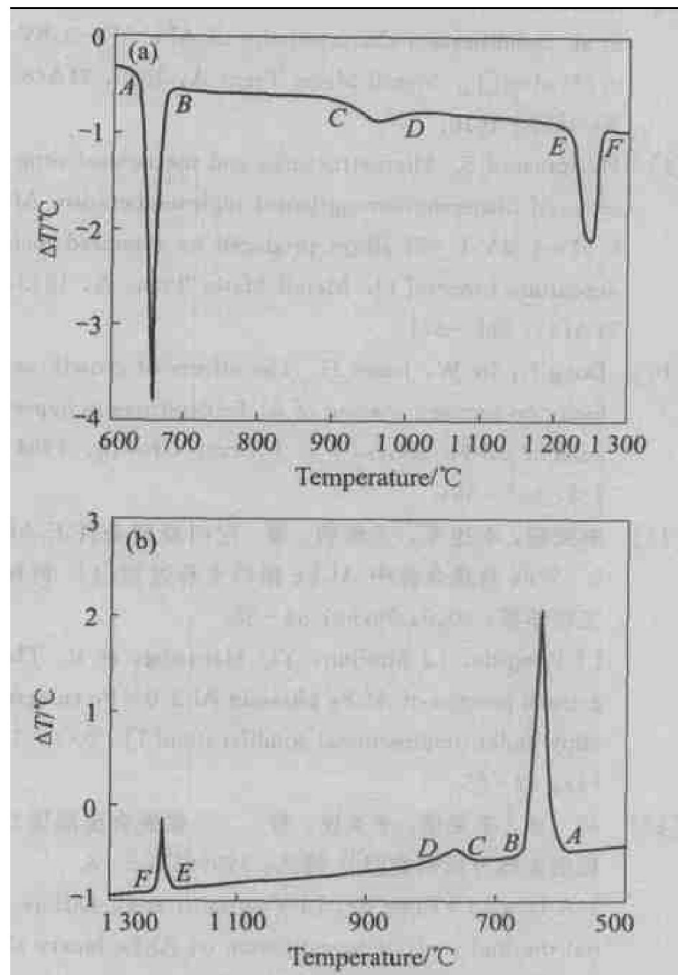


图 3 Al-5% Fe 合金的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of Al-5% Fe alloy
(a) —Heating; (b) —Cooling

致使合金组织粗大。

吸热峰的出现还与合金熔体结构的转变有关。研究已经表明, 由于过渡族金属包括铁, 其次外层的 d 轨道电子与铝的 s、p 轨道电子之间存在很强的杂化作用^[19], 在这些过渡族金属与铝的合金熔体结构上呈现出一个共同的特征, 即在结构因子的小角部分存在着预峰^[20]。研究认为这是由于晶体的某种结构单元还存在与液体中、液固结构间的关联导致预峰的出现。对 Al-Fe 合金熔体结构的研究证明^[20], 在邻近液相线温度时熔体中具有按排列形式近似与金属间化合物 Al_5Fe_2 的异类原子的微观集团和 2 个纯组元中的 1 个微观集团。因此, 当合金熔体过热到很高的温度时, 具有足够大的能量打破或重组某些原子集团, 这一过程需要吸收热量, 在 DTA 曲线上表现为出现吸热峰。原子集团的分解和形成会产生热效应这一点已经得到了验证^[21], 例如, DSC 分析表明, Al-18% Si 合金在加热到 850~1000 °C 这一温度区间时, Si-Si 键的打破会产生明显的放热效应, 而 Si-Si 键的形成会产

生吸热效应。

图 3(b) 显示了在降温过程中当温度高于液相线时存在一个放热峰(EF 段), 当温度约为 1240 °C 时 Al_3Fe 相已经开始析出。这表明, 如果将高温熔体以较慢的速度冷却并不能有效地抑制 Al_3Fe 相的析出, 细化效果自然就大大衰减。所以, 要得到良好的细化效果, 必须采取措施使高温熔体快速冷却到较低的温度, 热速处理的“速”即体现于此。

非平衡热力学理论表明, 一个热力学定态是温度压力等的函数, 体系从一个定态到达另一个定态需要一定的驰豫时间 τ ^[22]。因此, 缓变过程与急冷过程将沿着不同的路径进行。若过程进行时间 t 大于系统驰豫时间 τ , 则认为过程是整体平衡的; 若 t 小于 τ 而大于局域过程的驰豫时间 τ^2 , 则认为过程是局域平衡的; 若 t 小于 τ^2 , 则过程是完全非平衡的。事实上, 热速处理就应用了这一理论。当合金液加热到 1300 °C 并保温 20 min 后, 固态 Al_3Fe 相可视为完全熔解, 遗传基因 Al_3Fe 相得以最大限度地消除, 熔体中存在 Al-Al, Al-Fe, Fe-Fe 原子集团, 其中铝原子大部分与铁原子结合在一起, 铁原子周围被铝原子占据^[23], 由于温度高, 原子热运动很激烈, 因此, 这些原子集团尺寸很小。当往高温熔体中加入铝锭激冷并在机械搅拌作用下, 炉料迅速吸热与高温熔体急剧冷却同时进行, 在这种非平衡条件下, 熔体以很大的速度冷却, 使原始熔体中的原子集团尤其是 Al-Fe 原子集团来不及迅速转变和聚集长大, 其过热状态下的优良熔体结构得以保存下来。此外, 由于冷料的快速熔化和机械搅拌, 使熔体产生很大的能量起伏和成分起伏, 有助于浇注过程中的形核和结晶, 这两者的综合作用使得合金具有细小的组织。

热速处理细化合金组织的另一个原因是高温过热能增加合金凝固时的过冷度, 这一点已经被许多实验所证实^[24, 25]。随着过热的提高, 形核过冷度可以增加 20~40 K, 甚至更高。陈光等^[25]从结晶热力学和动力学角度出发, 推导出了形核率 I 与过冷度 ΔT 的关系, 并指出, 形核率 I 对过冷度 ΔT 的变化极为敏感, 并且随着过冷度的提高而激增。陈光等^[25]指出, 这种形核率随着过冷度快速变化是所有形核过程的特征。当然, 形核率不能随着过冷度无限增加, 因为形核率受到原子扩散的制约。显然, 形核率的增加将使合金凝固时的晶粒数增多, 限制了每一个晶粒的生长空间, 从而使组织得以细化。

4 结论

1) 热速处理能明显细化 Al-5% Fe 合金中的初生 Al₃Fe 相, 使之长成小针状、针点状和颗粒状。初生 Al₃Fe 相占基体的面积由未处理时的 40.39% 提高到热速处理后的 50.77%。

2) 热速处理能明显提高合金的力学性能, 未处理时, Al-5% Fe 合金的抗拉强度仅有 107 MPa, 热速处理后合金强度提高到 145 MPa, 增长幅度达 35.5%。

3) Al-5% Fe 合金加热到 1 200 °C 左右时, 存在一个明显的吸热峰, 冷却到该温度时则存在一个显著的放热峰。

REFERENCES

- [1] GENG Hao-ran, MA Jia-ji, BIAN Xiufang. Thermal rate treatment and its effect on modification of Al-Si alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 137-141.
- [2] Eskin D G. Effect of melt overheating on primary solidification in aluminum alloy [J]. Metallkd Z, 1996, 87(4): 295-301.
- [3] 耿浩然, 马家骥, 王拥军. 高强度铸造铝合金的熔体过热处理[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 73-77.
GENG Hao-ran, MA Jia-ji, WANG Yong-jun. Melt superheating of aluminum alloy with high strength [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(4): 73-77.
- [4] 耿浩然, 叶以富, 马家骥, 等. 铸铁合金的遗传效应及其利用[J]. 钢铁研究学报, 1996, 8(4): 37-44.
GENG Hao-ran, YE Yifu, MA Jia-ji, et al. Effects and application of inheritance to cast iron [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1996, 8(4): 37-44.
- [5] 耿浩然, 马家骥, 刘国栋, 等. Zn-Al 合金熔炼新工艺 [J]. 铸造, 1996(1): 13-17.
GENG Hao-ran, MA Jia-ji, LIU Guo-dong, et al. A new precessing of smelting Zn-Al alloy [J]. Foundry, 1996(1): 13-17.
- [6] Das S K. Rapidly solidified aluminum and magnesium alloys—recent developments [J]. Mater Sci Eng A, 1988, A98: 1-12.
- [7] Couture A. Iron in cast Al alloys—a literature survey [J]. AFS International Cast Metals Journal, 1981(12): 9-14.
- [8] Sahoo K L, Sivaramakrishnan C S, Chakrabari A K, et al. Solidification characteristics of Al-8.3Fe-0.8V-0.9Si alloy [J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31A(6): 1599-1610.
- [9] Hariprassad S. Microstructures and mechanical properties of dispersion-strengthened high-temperature Al-8.5Fe-1.2V-1.7Si alloys produced by atomized melt deposition process [J]. Metall Mater Trans A, 1993, 24A(4): 865-871.
- [10] Dong L, Jie W, Jones H. The effects of growth velocity on primary spacing of Al₃Fe dendrites in hypereutectic Al-Fe alloys [J]. J Cryst Growth, 1994, 135: 561-564.
- [11] 李荣德, 李述军, 于海朋, 等. 定向凝固条件下 Al-2.0% Fe 共晶合金中 Al₃Fe 相的生长过程 [J]. 机械工程学报, 2000, 36(6): 82-85.
LI Rong-de, LI Shur-jun, YU Haipeng, et al. The growth process of Al₃Fe phase in Al-2.0% Fe eutectic alloy under unidirectional solidification [J]. 2000, 36(6): 82-85.
- [12] 马冰, 李荣德, 李英民, 等. 二元铝铁合金凝固过程的差热分析研究 [J]. 铸造, 1999(3): 5-8.
MA Bing, LI Rong-de, LI Ying-min, et al. Differential thermal analysis investigation on Al-Fe binary alloy [J]. Foundry, 1999(3): 5-8.
- [13] 徐自立, 杨光照, 魏伯康, 等. 离心铸造 Al-10% Fe 合金的梯度行为 [J]. 热加工工艺, 1994(6): 5-7.
XU Zili, YANG Guang-zhao, WEI Bokang, et al. Gradient behaviour of Al-10% Fe alloy centrifugal cast [J]. Thermal Processing, 1994(6): 5-7.
- [14] 张宝生, 陈洪升, 林伯年, 等. 离心铸造制备 Al-Fe 系金属间化合物梯度功能材料的组织及耐磨性的研究 [J]. 铸造, 1994(1): 1-5.
ZHANG Baosheng, CHEN Hongsheng, LIN Bonian, et al. Study on structure of gradient function material of Al-Fe intermetallic compound gained by centrifugal casting and their wear resistance [J]. Foundry, 1994(1): 1-5.
- [15] 蒙尔多福, 王祝堂, 张振录, 等. 铝合金的组织 and 性能 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988, 244-245.
Mondolfo L F, Wang Z T, Zhang Z L, et al. Structures and Properties of Aluminum Alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 244-245.
- [16] 刘相法, 边秀房, 刘玉先, 等. 铝合金中铁相形态的遗传性及球化机制的研究 [J]. 金属学报, 1997, 33(10): 1062-1068.
LIU Xiangfa, BIAN Xiufang, LIU Yuxian, et al. The heredity of iron compound morphologies in alloys and spheroidizing mechanism [J]. Acta Metall Sinica,

- 1997, 33(10): 1062 - 1068.
- [17] 张 蓉, 曹秋芳, 庞述先, 等. Al-Si 过共晶合金中初生硅的溶解动力学[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 89 - 91.
- ZHANG Rong, CAO Qiufang, PANG Shuxian, et al. Dissolution kinetics of primary silicon for hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 89 - 91.
- [18] 傅恒志, 刘 林, 方晓华, 等. 镍基高温合金中MC碳化物生长规律的研究[J]. 西北工业大学学报, 1987(5): 279 - 287.
- FU Hengzhi, LIU Lin, FANG Xiaohua, et al. Study on growth laws of MC compound in high temperature nickel based alloy[J]. Journal of Xibei Polytechnic University, 1987(5): 279 - 287.
- [19] 钦 佩, 张未名, 李重河, 等. 过渡金属元素金属间化合物的形成规律[J]. 稀有金属, 1994, 18(4): 315 - 317.
- QIN Pei, ZHANG Weiming, LI Zhonghe, et al. Intermetallic compound forming laws of transition metallic elements[J]. Rare Metals, 1994, 18(4): 315 - 317.
- [20] 王焕荣, 叶以富, 王伟民. 二元铁合金液态结构与特性的研究进展[J]. 铸造, 2000, 49(4): 209 - 212.
- WANG Huanrong, YE Yifu, WANG Weimin. The process of liquid structure and properties of binary iron alloys[J]. Foundry, 2000, 49(4): 209 - 212.
- [21] 边秀房, 刘相法, 马家骥, 等. 铸造金属遗传学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1999. 140 - 141.
- BIAN Xiufang, LIU Xiangfa, MA Jiaji, et al. Cast Metals Genetics[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1999. 140 - 141.
- [22] 李如生. 非平衡热力学和耗散结构[M]. 北京: 清华大学出版社, 1986. 157 - 159.
- LI Rusheng. Non-equilibrium Thermal Dynamics and Dissipative Structure[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1986. 157 - 159.
- [23] 李 辉, 边秀房, 刘相法, 等. 金属间化合物 Al_3Fe 熔体结构的温度变化特性研究[J]. 化学学报, 1999, 57: 775 - 781.
- LI Hui, BIAN Xiufang, LIU Xiangfa, et al. The properties of Al_3Fe melt under the different temperature [J]. Acta Chimica Sinica, 1999, 57: 775 - 781.
- [24] 陈 光, 俞建成, 孙彦臣, 等. 熔体热历史对Al-Cu合金定向凝固界面稳定性的影响[J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 497 - 500.
- CHEN Guang, YU Jiancheng, SUN Yanchen, et al. Influence of melt thermal history on the unidirectional solidification interface stability of Al-4.65% Cu alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(5): 497 - 500.
- [25] 陈 光, 颜银标, 催 鹏, 等. 熔体过热对Sb-Bi合金凝固组织的影响[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(2): 113 - 116.
- CHEN Guang, YAN Yinbiao, CUI Peng, et al. Effect of melt superheating on solidified structure of a Sb-Bi alloy[J]. Mater Sci Technol, 2001, 9(2): 113 - 116.

(编辑 李向群)