

快速凝固 Al-Fe-Cu-V-Si-Ni-Ce-Zr 合金的组织^①

董寅生¹ 沈 军¹ 杨英俊¹ 张海峰² 全明秀² 丁炳哲² 李庆春¹

1 (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

2 (中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 以 Al-Cu-Fe 和 Al-Fe-V-Si 两个合金系为基础, 对合金成分进行了优化设计, 组成了 Al-Fe-Cu-V-Si-Ni-Ce-Zr 合金。对超音速气体雾化快速凝固的上述合金粉末进行的研究表明, 新的合金中同时形成原来两个合金系中的析出相; 在 $< 61 \mu\text{m}$ 的粉末中, 没有发现第三种析出相。热分析试验和 400°C 热处理试样的 X 射线衍射结果, 证明该合金中的析出相在 400°C 以下具有相当好的稳定性。

关键词 快速凝固 耐热铝合金 弥散相 热稳定性

中图法分类号 TG146.2

从 70 年代后期以来, 快速凝固高强耐热铝合金一直受到材料工作者的重视, 并且进行了大量的研究^[1-7]。近期, Guo 等研究者对 Al-Cu-Fe 系合金进行的研究表明^[8,9], 在快速凝固条件下, 合金中析出 1 种立方晶体结构的弥散相, 其化学式可以表示为 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_5\text{Ce}_2\text{Fe}$, 晶格常数为 0.8531 nm , 接近于铝晶格常数的 2 倍; 该合金不仅具有高的强度, 且在 300°C 具有较高的热稳定性。为了进一步提高该合金的性能, Guo 等采用多元合金化的方法, 在合金中再加入 Ti、Cr 等过渡族元素^[9], 以保证足够的弥散相析出。多种合金元素的应用使弥散相的晶体结构得不到有效控制, 虽然合金的强度和耐热性都得到提高, 如室温强度可达 860 MPa , 但延伸率却不到 1%。范洪波^[10]应用喷射成形快速凝固工艺对 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}-\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ (摩尔分数 $x = 0.005 \sim 0.03$) 合金进行了研究, 取得了较好的效果。研究发现, 随着合金中 Cu、Fe 元素含量的提高, 弥散相体积分数增加, 合金的强度也随之提高。但是, 当 $x \geq 2$ 时, 合金沉积态组织中出现了粗大的

平衡相 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, 该相以长条状存在, 严重影响合金的性能。

耐热铝合金的性能主要取决于合金中的弥散相的性质, 通常希望得到的弥散相具有立方晶体结构, 这是因为对称性好的弥散相不仅易以球状存在, 而且由于立方结构滑移系多, 有一定的变形能力, 有利于改善合金的塑性。从目前的研究来看, 析出立方结构弥散相的高强耐热铝合金中, 除 Al-Cu-Fe 系合金外, 以美国联合信号公司 (Allied Signal) 开发的 Al-Fe-V-Si 合金最为典型, 其快凝合金中析出立方结构的 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 。

分析 Al-Cu-Fe 和 Al-Fe-V-Si 两个铝合金系时不难发现, 其合金元素中只有 Fe 元素相同, 但在两种析出相中 Fe 元素所占比例却并不相同, 由此设想, 如果把两个合金系相结合, 就可能在合金中同时形成两种合金单独存在时各自的析出相, 当弥散相体积分数相同时, 合金中的 Fe、Cu 元素含量要低于单合金系中的含量, 这样就可以降低平衡相的析出倾向, 充分挖掘新型高强耐热铝合金的性能潜力。

① 收稿日期: 1999-01-15 董寅生, 男, 35 岁, 博士后

1 实验方法

试验合金粉末的制备在哈尔滨工业大学研制的超音速气体雾化快速凝固装置上进行。试验合金材料的名义化学成分见表 1。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloy								
Element	Fe	Cu	Ni	Ce	Si	V	Zr	Al
Mass fraction <i>w</i> / %	7.4	5.2	1.9	2.3	1.0	0.67	1.5	Balance
Mole fraction <i>x</i> / %	4.0	2.5	1.0	0.5	1.1	0.4	0.5	Balance

母合金用 A00# 纯铝和含相应合金元素的 Al-Fe, Al-Cu, Al-Ni, Al-Ce, Al-Si, Al-V 和 Al-Zr 中间合金配制, 熔炼在真空感应炉中进行。雾化开始前熔炼室和雾化室先抽真空至 10 Pa, 然后充氮气至 10⁵ Pa; 再抽一次真空至 10 Pa, 最后充氮气至 10⁵ Pa 后开始熔化合金。合金升温至 1 200 ℃后保温 30 min, 然后再降温至 1 150 ℃用氮气进行雾化制粉。雾化气体压力 3.0 MPa, 导液管内径 4.2 mm。

用机械筛分的方法分离不同尺寸的雾化粉

末, 用标准筛分离 > 30 μm 的粉末, 在液体介质辅助下, 用席型筛分离 < 30 μm 的粉末。用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶、石墨单色器对不同粒度粉末的相组成进行研究。用 PE 公司的 DSC7 热分析仪对粉末加热过程中的热量变化进行分析, 升温速度为 20 ℃/min。

用电镀法制备粉末的透射电镜样品。先对粉末进行去脂和清除氧化膜处理, 然后用电镀镍的方法包裹粉末形成支撑膜。电镀液组成为 NiSO₄·6H₂O 130 g, NaCl 8 g, H₃BO₃ 30 g, Na₂SO₄ 40 g, 加水 1 000 ml 以及适量表面活性剂。阳极材料用电解镍, 阴极材料用铜箔, 阴阳极水平放置, 粉末散置于阴极上。电镀过程中严格控制电流密度和电镀液的 pH 值。电镀样品先机械预磨至约 30 μm, 再用 15°的角度离子减薄至穿孔, 最后用 10°的角度抛光, 在 Philips EM 420 分析电镜上进行组织结构分析。

2 实验结果及讨论

试样的 X 射线衍射图和透射电镜照片分别见图 1 和图 4。用 X 射线衍射对粒度 < 61 μm

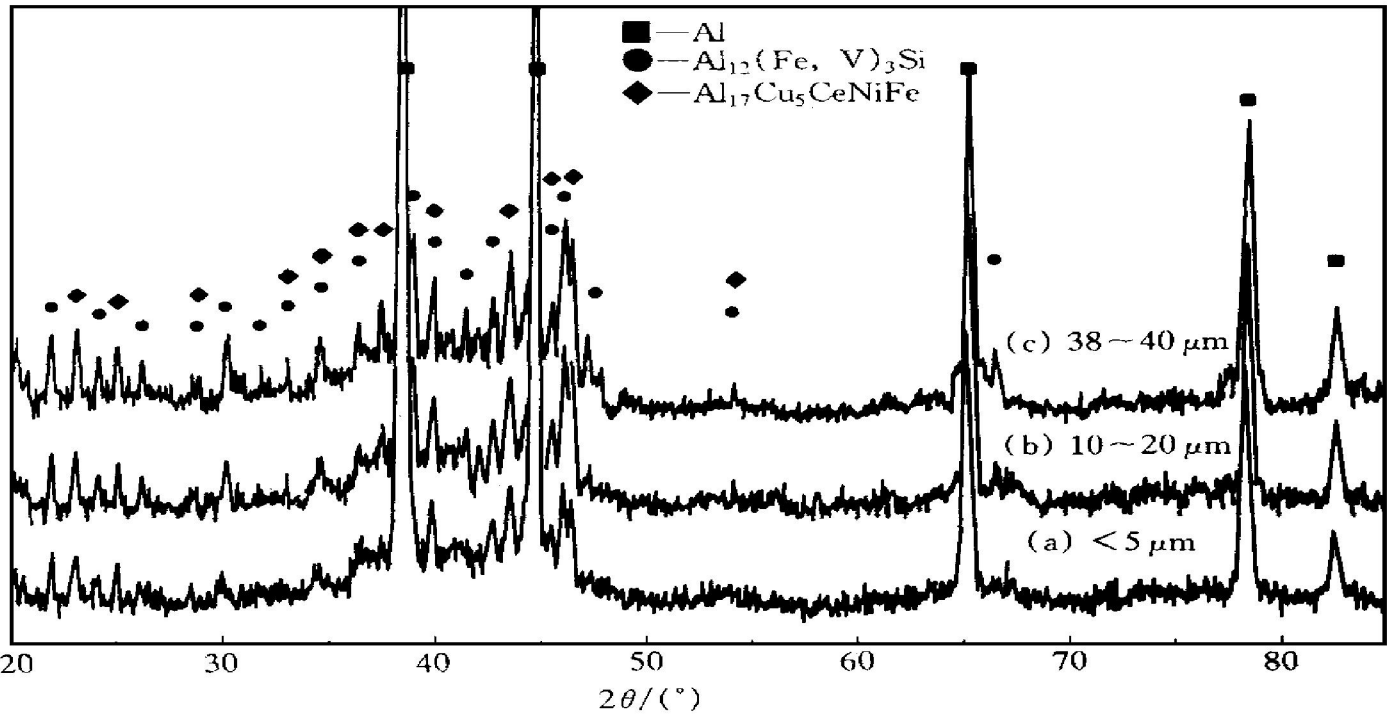


图 1 不同粒度雾化粉末的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of powders of different sizes

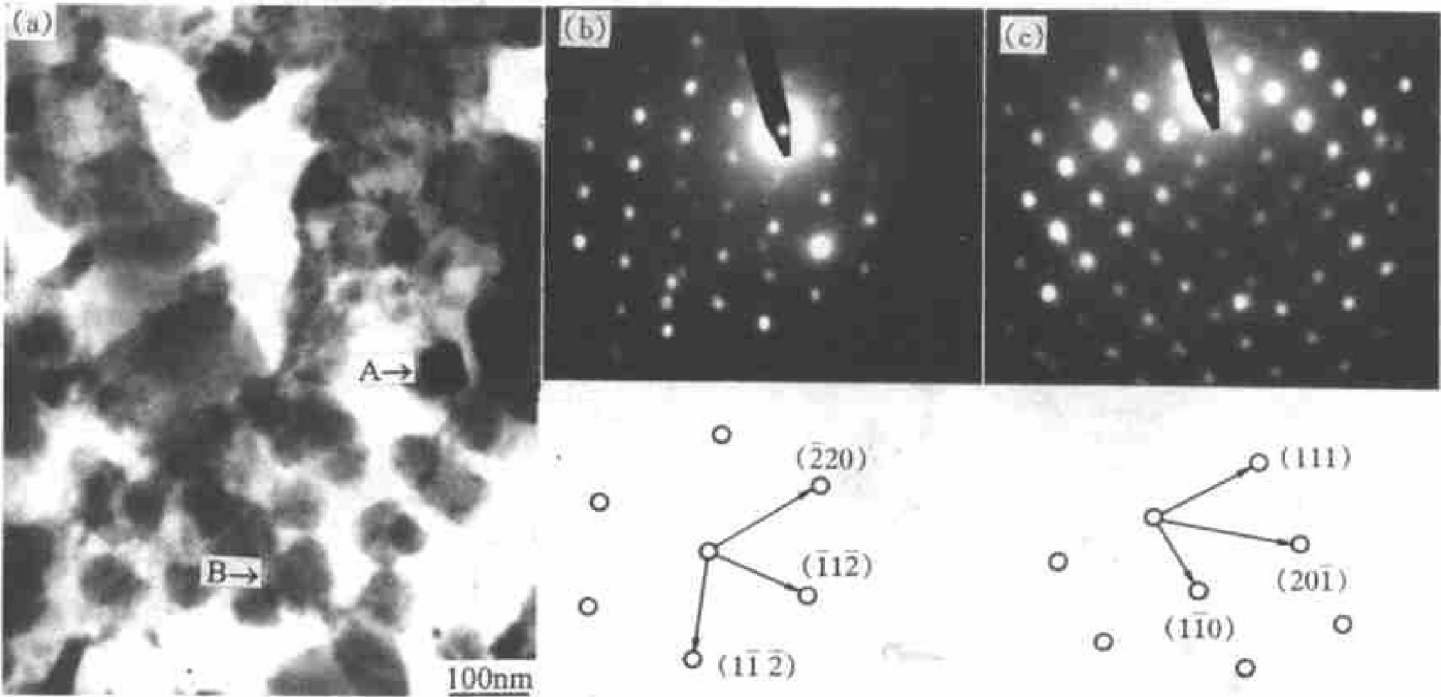


图 2 小于5 μm 的粉末的透射电镜像(a)及析出相
A—Al₁₂(Fe, V)₃Si(b)和 B—Al₁₇Cu₅CeNiFe(c)的 SAD 花样
Fig. 2 TEM micrograph of powders below 5 μm (a) and
SAD patterns of precipitates indicated by arrows
A (Al₁₂(Fe, V)₃Si) (b) and B (Al₁₇Cu₅CeNiFe) (c)

的粉末相组成进行了分析, 在< 5~ 61 μm 范围的粉末中, 都有析出相产生。根据文献[8, 10, 11], 按照晶格常数分别为 1. 256 nm 和 0. 853 1 nm 的立方结构析出相 Al₁₂(Fe, V)₃Si 和 Al₁₇Cu₅CeNiFe, 对不同衍射角度的衍射峰进行面间距和角度关系标定, 实验值与计算值吻合得很好。在快速凝固合金中, 除基体 Al 和两种立方析出相外, 没有发现有其它物质的衍射峰存在。

图 2(a) 为小于 5 μm 粉末的透射电镜照片, 其析出相的衍射花样及标定见图 2(b) 和 2(c)。电子衍射分析表明, 析出相为 Al₁₂(Fe, V)₃Si 和 Al₁₇Cu₅CeNiFe。随着粉末尺寸的增加, 雾化时冷却速度降低, 析出相的大小和分布也发生变化。图 3 是 20~ 30 μm 粉末中析出相形态, 与图 2(a) 相比, 析出相尺寸变大, 数量减少。在粒度较小的粉末中, 基体没有明显的组织特征, 在 38~ 40 μm 的粉末中基体组织为典型的显微胞状组织(图 4), 胞间距约为 50 nm。

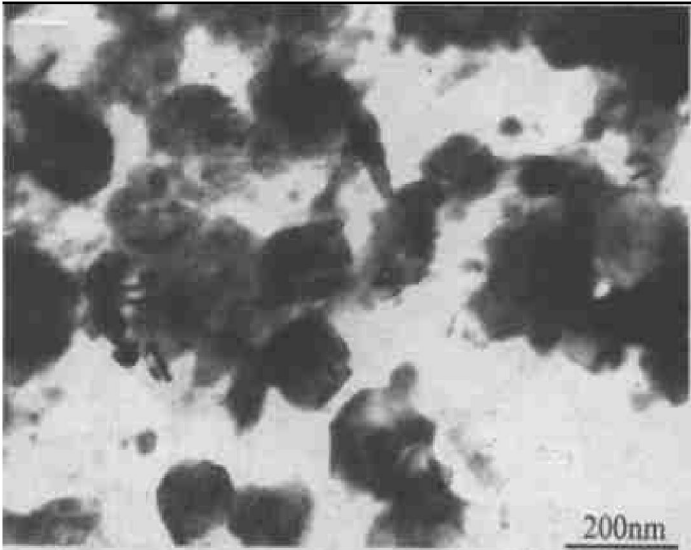


图 3 20~ 30 μm 粉末的透射电镜像
Fig. 3 TEM micrograph of powders
between 20 μm and 30 μm

图 5 为粒度< 61 μm 快速凝固粉末的热分析曲线, 在 360~ 500 °C 温度范围内有一个较大的放热峰, 峰顶温度为 422 °C, 低于 350 °C 时没有明显的热量变化。因为快速凝固耐热铝合金热挤压通常在 400 °C 进行, 所以选择该温

度对粉末进行 2 h 热处理, 研究该温度下合金中发生的相变化, 其 X 射线衍射结果见图 6。

经 400 ℃ 2 h 热处理后, 合金中析出相的衍射峰明显增高, 对 X 射线衍射图的标定分析表明, 除快凝条件下形成的立方析出相外, 还有 Al_3Zr 析出。

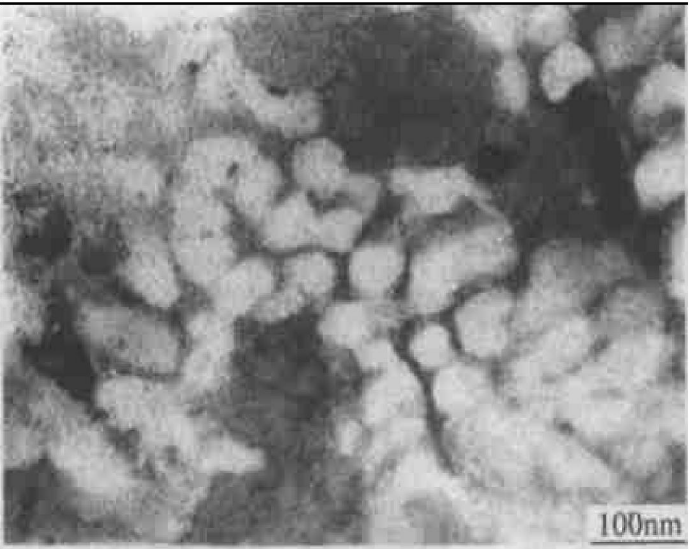


图 4 38~ 40 μm 粉末的透射电镜像
Fig. 4 TEM micrograph of powders between 38 μm and 40 μm

据文献[7]介绍, 用雾化法生产 Al-Fe-V-Si 合金时, 除非雾化时粉末颗粒小于 5 μm, 否则将会产生六方结构的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。文中研究的快速凝固合金粉末, 其尺寸远大于 5 μm, 但只有两种立方结构的析出相产生, 没有发现其它析出相。分析认为, 一方面, 在该合金中加入

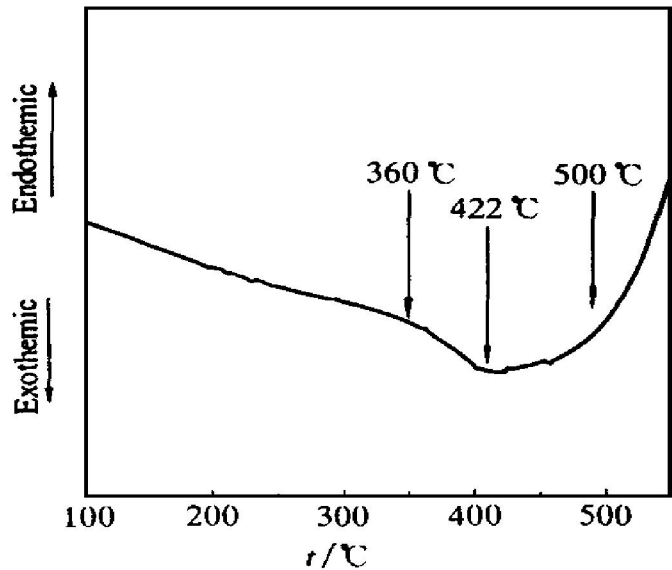


图 5 粒度 < 61 μm 的快速凝固粉末的热分析曲线
Fig. 5 DSC curve of rapidly solidified powders below 61 μm

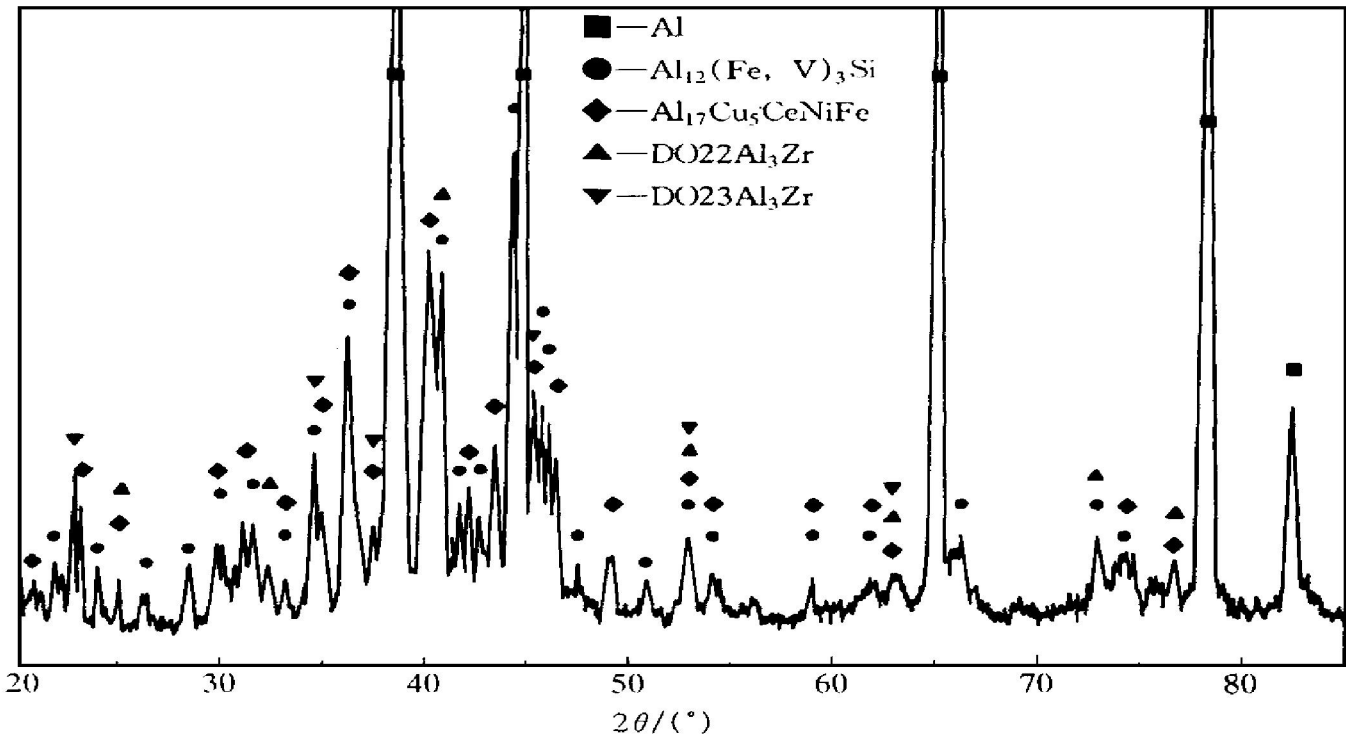


图 6 热处理粉末的 X 射线衍射图
WFig. 6 X-ray diffraction pattern of heat treated powders

了较多的共晶形成元素, 而共晶形成元素有扩展铝合金快凝条件下极限固溶度的作用^[4]; 另一方面, 合金中的稀土元素也有抑制第二相析出的作用, 都使平衡相析出的可能性降低。在 400 °C 热处理时, 快速凝固形成的过饱和溶质脱溶析出, 形成立方结构的析出相和 Al₃Zr。快速凝固合金热处理试验表明, 合金在 300 °C 左右温度范围具有良好的热稳定性, 析出相在 400 °C 时不会转变成平衡稳定相, 能使材料在随后的热加工过程中保持组织的稳定, 从而有可能成为新型的高强耐热铝合金。

REFERENCES

- 1 Fores F H, Kim Y W and Hehmann F. J Metals, 1987, 40(8), 14– 21.
- 2 Das S K and Davis L A. Mater Sci Eng, 1988, 98, 1– 12.
- 3 Griffith W M, Sanders R E and Hildeman G J. In: Koczak M J and Hildeman G J eds, High-Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys. TMS Publications, Warrendale, PA, 1982, 209– 224.
- 4 Lavernia E L, Ayers J D and Srivatsan T S. Inter Mater Rep, 1991, 37(1), 1– 44.
- 5 Chellman D J, Ekvall J C and Rainen R A. Met Powder Rep, 1988, 43(10), 672– 675.
- 6 Fores F H, Kim Y W and Krishnamurthy S. Key Engineering Materials, 1989, 29– 31: 249– 274.
- 7 Gilman P S and Das S K. Met Powder Rep, 1989, 44(9), 616– 620.
- 8 Guo J Q, Kita K, Kazama N S *et al.* Mater Sci Eng A, 1995, A203: 420– 426.
- 9 Guo J Q and Kazama N S. Mater Sci Eng A, 1997, A232: 177– 182.
- 10 Fan Hongbo(范洪波), PhD thesis, (in Chinese). Harbin: Harbin Institute of Technology, 1998.
- 11 Vasudevan V K and Fraser H L. Scr Metall, 1987, 21(8): 1105– 1110.

MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Fe-Cu-V-Si-Ni-Ce-Zr ALLOY

Dong Yinsheng¹, Shen Jun¹, Yang Yingjun¹,

Zhang Haifeng², Quan Mingxiu², Ding Bingzhe² and Li Qingchun¹

¹ School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

² State Key Laboratory for Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys,

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, P. R. China

ABSTRACT Based on Al-Cu-Fe and Al-Fe-V-Si alloys, the Al-Fe-Cu-V-Si-Ni-Ce-Zr alloy has been prepared by the optimization design of chemical compositions. The investigation on rapidly solidified powders produced by ultrasonic gas atomization showed that the two kinds of dispersoids presented in Al-Cu-Fe and Al-Fe-V-Si alloys have simultaneously reformed in the new alloy, there is not any other dispersoid in the powders below 61 μm. The results of differential thermal analysis and X-ray diffraction of heat treated powders at 400 °C proved that the dispersoids in the alloy possess proper thermal stability and it is possible to be a newly high strength and high temperature aluminum alloy.

Key words rapid solidification high temperature aluminum alloys dispersoid thermal stability

(编辑 吴家泉)