

Fe 含量对快凝铝铁合金凝固过程的影响^①

汤亚力^{†, ††} 沈宁福[†] 柳百成^{††} 关绍康[†] 袁 新[†]

[†] (郑州工业大学材料研究中心, 郑州 450002)

^{††} (清华大学, 北京 100084)

摘 要 用热力学及非平衡动力学理论研究了 Fe 含量对快速凝固铝铁高温合金的显微组织及快凝过程的影响机制。结果表明: 随着铁含量的增加, 快凝条带中的微胞晶区 (Zone A) 体积分数呈下降趋势; 由于合金中存在初生相, 从动力学上减弱了合金的过冷及凝固速度。

关键词 快速凝固 铝铁合金 凝固过程

中图分类号 TG113

以快速凝固铝-过渡族元素为基的铝合金由于其基体上分布有大体积分数的高热稳定性的弥散金属间化合物, 故有很好的高温力学性能, 可应用于航空航天等工业领域^[1-3]。铝铁基的快凝铝合金具有较好的综合力学性能, 但如何更好地控制合金的显微组织仍是目前要解决的问题之一, 本研究的目的在于了解合金元素的含量对铝铁合金显微组织尤其是凝固过程的影响规律, 并作出热力学、动力学解释。

1 实验方法

实验用母合金由真空中频感应炉制得, 四种合金的化学成分(质量分数, %)分别为: Al-2Fe, Al-4Fe, Al-6Fe 和 Al-8Fe。快速凝固合金用平面流铸法(PFC)获得, 快凝条带的厚度为~50 μ m。显微组织的分析在 Olympus 光学显微镜及 JEM-2000FX 分析电镜上进行。为了了解快凝条带在不同位置的凝固组织, 分别采用了单面及双面的减薄方式。

2 实验结果

图 1(a), (b), (c) 为不同 Fe 含量的快凝

Al-Fe 急冷条带的横截面金相照片, 可见条带主要分为两个区域, 即易浸蚀 (Zone B) 及耐浸蚀区 (Zone A)^[4]。由于合金熔体刚刚接触铜辊时具有很大的过冷度, 凝固速度很快, 易形成很细的 Zone A 组织, 而在凝固开始之后, 由于潜热的放出, 凝固速度骤减, 导致较粗的 Zone B 组织形成。在条带厚度基本相同的情况下, 可以看到随着 Fe 含量的增大, 近轮面的耐浸蚀层 (Zone A) 厚度逐渐减小; 而从近轮面组织的 TEM 照片(图 2(a), (b), (c)) 中可发现, 随 Fe 含量增大, 胞晶间距 λ 在减小。图 3 为经过大量实验统计的 Fe 含量与 A 区体积分数的关系(条带厚度及宽度近似相等)。图 4 为经由 X 射线能谱仪测定的沿整个条带横截面方向上的 Fe 含量分布情况, 测量方法见文献[4]。尽管 Fe 含量在条带不同位置有较大的变化, 但是其固溶量都超过了其平衡固溶度 (0.038%)^[5], 高 Fe 含量及低 Fe 含量的位置分别对应于图 1(c) 中的 Zone A 与 Zone B。

3 理论分析

3.1 溶质含量对合金凝固潜热的影响

为了了解合金热力学对其凝固过程的影

① 国家自然科学基金资助项目 59771033 汤亚力, 男, 34 岁, 博士, 副教授

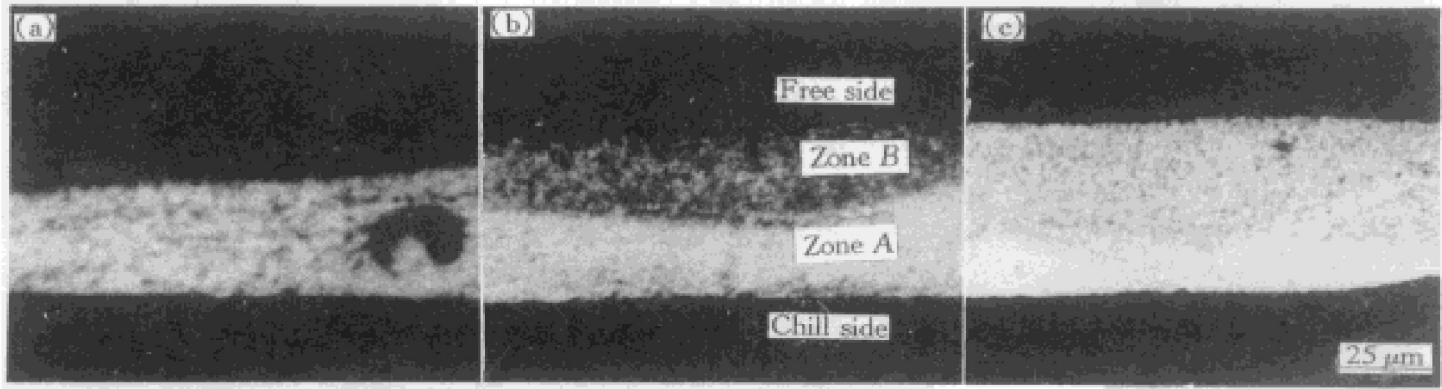


图 1 不同 Fe 含量的快凝条带金相组织

Fig. 1 Volume fraction of Zone A structure decreased with increasing Fe content
(a) —2% Fe; (b) —4% Fe; (c) —8% Fe

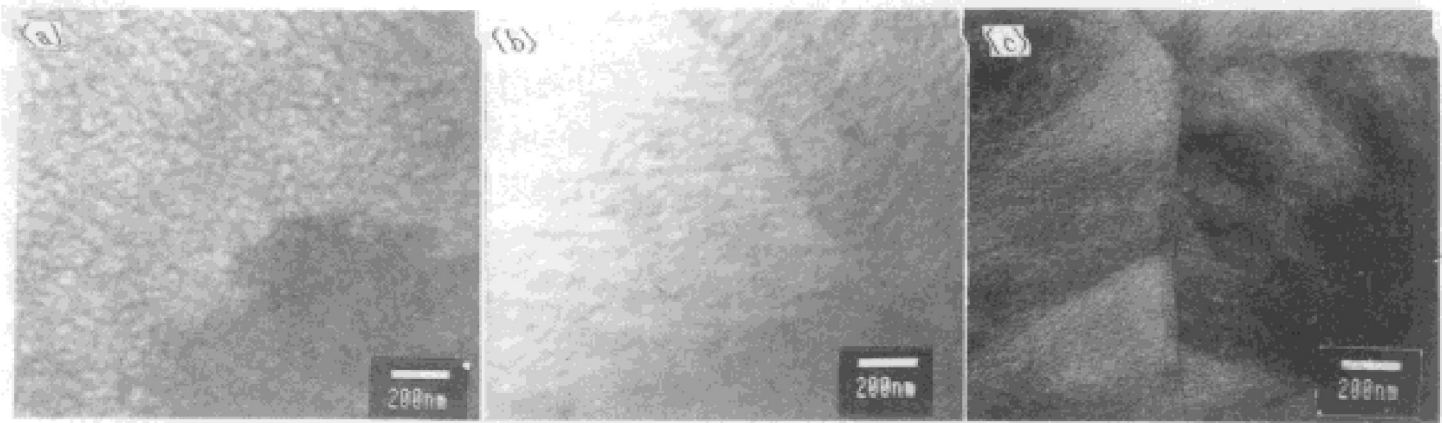


图 2 快凝条带的 TEM 组织

Fig. 2 TEM microstructures of rapidly solidified Al-Fe alloys
(a) —Al-2% Fe; (b) —Al-4% Fe; (c) —Al-8% Fe

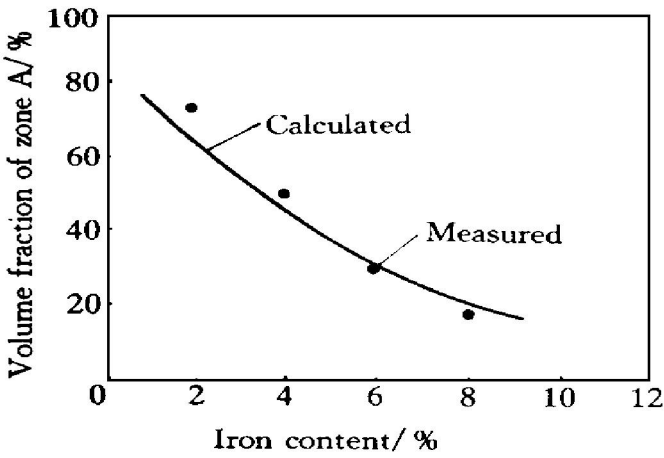


图 3 A 区体积分数随 Fe 含量的变化

Fig. 3 Volume fraction of Zone A in RS alloys vs iron content

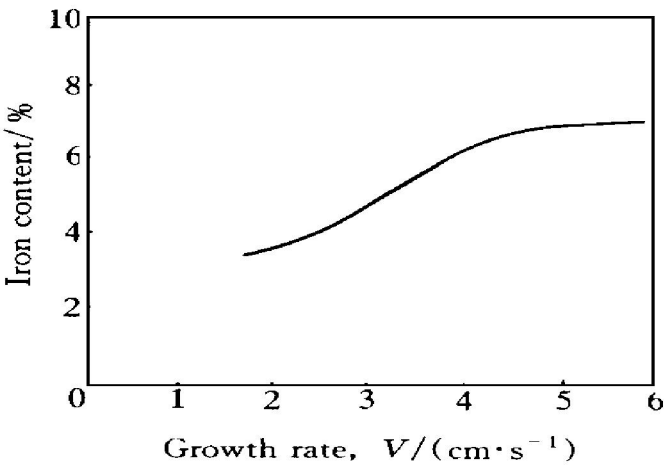


图 4 Al-8% Fe 合金沿凝固方向上的溶质分布

Fig. 4 Solute content along solidification direction in Al-8% Fe alloy

响, 对不同 Fe 含量的 Al-Fe 合金的结晶潜热进行了计算。由文献[6], 二元合金的结晶潜热

可表达为:

$$L_{AB} = \Delta H_M^A [\phi_L(\theta_L) - \phi_S(\theta_S)] \quad (1)$$

式中 ΔH_M^A 为纯溶剂的熔化热, 而无量纲热焓 ϕ 和无量纲温度 θ 由下式表达

$$\phi = (H^{AB} - H_{SM}^A) / \Delta H_M^A \quad (2)$$

$$\theta = C_L^A (T - T_M^A) / \Delta H_M^A \quad (3)$$

式中 H^{AB} 为二元合金的热焓, H_{SM}^A 为固态纯溶剂在熔点 T_M^A 时的热焓, C_L^A 为纯溶剂的液态热容, T 为绝对温度, T_M^A 为纯溶剂的熔点。这时的无量纲结晶潜热可表达为

$$\phi_L(\theta_L) - \phi_S(\theta_S) = (1 + \Delta\phi_L - \Delta\phi_S) + (K_L\theta_L - K_S\theta_S) \quad (4)$$

式中

$$\Delta\phi_L = \{[\Delta H_M^B + (C_S^B - C_L^A)(T_M^B - T_M^A) - \Delta H_M^A] \cdot X_L + H_L^x\} / \Delta H_M^A;$$

$$\Delta\phi_S = H_S^x / \Delta H_M^A.$$

无量纲比热容为

$$K_L = 1 + [(C_L^B - C_L^A) / C_L^A] \cdot X_L \quad (7)$$

$$K_S = (C_S^A / C_L^A) + [(C_S^B - C_S^A) / C_L^A] \cdot X_S \quad (8)$$

式中 X 为固相或液相平均成分, H_S^x , H_L^x 分别为固、液两相混合超额焓。由式(4)可知: 合金的熔化潜热由两部分组成, 第一部分称作等温潜热, 成分为 X_0 的液、固相在纯溶剂熔点时的热焓差; 第二部分是与熔化温度区间相关的显热贡献, 称为变温潜热。在快凝过程中, 由于大量潜热来不及被传出, 会造成温度的回升, 参与温度回升的是等温潜热, 而变温潜热主要影响合金的过冷能力, 经过计算(所用热力学数据见文献[6]), 得到了四种合金的等温潜热数据(见表1)。从表1中的数据知道: 随

表1 Al-Fe 合金等温潜热计算结果

Table 1 Calculated isothermal latent heat of Al-Fe alloys

Alloys	$1 + \Delta\phi_L - \Delta\phi_S$
Al-2% Fe	0.796
Al-4% Fe	0.778
Al-6% Fe	0.759
Al-8% Fe	0.740

着 Fe 含量增加, 其等温热效应减少, 温度回升过程应该放慢。

3.2 Al-Fe 合金快速凝固过程

由于合金条带是以接近于牛顿冷却条件的中间冷却方式传热的^[7], 可以将条带作为一维传热的无限大平面处理, 取其中一个与基底垂直的单位面积圆柱作为一体积元, 这样可以建立热平衡关系:

$$f_s L' = [C_L(1 - f_s) + C_S f_s] \times (T - T_N) + \theta_E \quad (9)$$

式中 f_s 为凝固开始后某时刻的固相体积分数, L' 为单位体积合金的等温结晶潜热, C_L , C_S 分别为液、固相的体积热容, T 为界面温度, T_N 为形核温度, $\theta_E = \int_0^t h(T - T_b) dt$ 为外部传热量, 其中 h 为界面传热系数, t 为条带厚度, T_b 为衬底温度。由于凝固速率 $V = (df_s / dt)$, 将式(9)微分后得

$$dT / df_s = [L' - (C_S - C_L)(T - T_N) - h(T - T_b)] / [C_L + (C_S - C_L) \cdot f_s] \quad (10)$$

在 Al-Fe 合金的快速凝固过程中, 起始过冷和生长速率很大, 故在凝固开始及相继的一个阶段中, $dT / df_s > 0$, 即在快速凝固条件下, 必然出现十分显著的温度回升, 凝固速率快速减小, 此时对应于图1中 Zone A 结束时的位置。在这之后凝固在一恒定的温度和凝固速率下进行, 即由于凝固的继续而释放的结晶潜热正好与向外部导出的热量相平衡。由此模型可计算出不同 Fe 含量合金在温度回升时的转变点位置, 即 Zone A 区的体积分数。

由上述分析可知, 随着 Fe 含量的增大, 等温潜热有所降低, 理应对减缓温度回升有利。这在紧靠辊轮的条带组织中有所体现(图2)。但由于 Fe 增加时生长动力学系数会大幅度减小^[8], 以及熔体中存在大量富铁的原子团簇(cluster)^[9], 合金中的富 Fe 弥散相是以初生相的形式出现, 故 Fe 减小, 等温潜热减缓, 温度回升, 从而在凝固开始后维持较高生长速率的作用很快地被掩盖了, 反而使 A 区体积分数

随 Fe 含量的增加而下降。

4 结论

(1) 在快凝 $Al-Fe$ 合金中, 随着 Fe 含量的增高, 条带中微胞晶区 (Zone A) 的体积分数呈下降趋势。

(2) 研究表明: 增加 Fe 的含量可降低等温结晶潜热, 减缓温度回升。但由于合金中出现富 Fe 初生相以及生长动力学系数的减少, 从动力学上减弱了合金的过冷及凝固速度。

REFERENCES

- 1 Savage S J and Froes F H. In: Kear B H and Giessen B C eds, *Rapidly Solidified Metastable Materials*. New York: Elsevier Science Publishing Company,

- 1984: 329.
- 2 Chu M G, Giron A and Granger D A. In: *Proc ASM's Int Conf on Rapidly Solidified Materials*. Metals Parks, OH: ASM, 1986: 311.
- 3 Guan Shaokang(关绍康) and Shen Ningfu(沈宁福). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 1997, 7(4): 145.
- 4 Jones H. *Mater Sci Eng*, 1969–1970, 5: 1.
- 5 Tang Yali(汤亚力) and Shen Ningfu(沈宁福). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 1993, 29(2): B347.
- 6 Levi C G. *Metall Trans*, 1988, 19A: 687.
- 7 Tang Yali and Shen Ningfu. *J Alloys and Compds*, 1993, 201: L21.
- 8 Tang Yali and Shen Ningfu. *J Mater Sci Lett*, 1993, 12: 1441.
- 9 Guan Shaokang(关绍康), Tang Yali(汤亚力), Shen Ningfu(沈宁福) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*, 1984, 30(4): A150.

EFFECT OF Fe CONTENTS ON SOLIDIFICATION PROCESS OF MELT-SPUN $Al-Fe$ ALLOYS

Tang Yali^{†, ††}, Shen Ningfu[†], Liu Baicheng^{††}, Guan Shaokang[†] and Yuan Xin[†]

[†] *Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, P. R. China*

^{††} *Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China*

ABSTRACT Non-equilibrium thermodynamics and kinetics were applied to the study of effect of iron contents on the microstructure evolution and solidification process of rapidly quenched $Al-Fe$ alloys. It was shown that the volume fractions of Zone A structure decrease with the increasing of iron contents. Because of the appearance of primary phase in the alloy studied, the undercooling and growth rate are reduced after introducing iron in aluminum alloys.

Key words rapid solidification $Al-Fe$ alloy solidification process

(编辑 朱忠国)