

纳米晶 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 铝合金的形成^①

宋广生 杨根仓 周尧和
(西北工业大学 403 教研室, 西安 710072)

张欣梅 沈 军 李庆春
(哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 通过晶化法, 可以将快凝 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 非晶铝合金制备成纳米晶合金。纳米晶合金的组织为 α -Al 固溶体和金属间化合物 Al₃Ni 及 Al₁₁Ce₃ 组成的多相纳米晶结构。在 603~ 773 K 较宽退火温区内, 用 Scherrer 公式计算各晶化相, 得到 α -Al、Al₃Ni 及 Al₁₁Ce₃ 的晶粒尺寸分别为 31~ 316、22~ 207 及 19~ 165 nm。结果表明, 通过控制热处理条件, 可以获得不同晶粒尺寸的纳米晶合金。其中获得晶粒细小、结构均匀超细纳米晶合金的最佳退火温度为第二 DSC 峰值温度附近。

关键词 非晶铝合金 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 快速凝固 晶化 纳米晶

液淬 Al-Re-TM (Re= 稀土元素, TM= 过渡金属) 系非晶铝合金, 是八十年代末期发现的一种高强度、高韧性和低密度新型非晶材料^[1-4], 这一突破性的进展已引起人们的普遍关注。进一步研究发现, 当非晶铝合金含有一定结晶体积分数的纳米晶 α -Al 粒子时, 其拉伸断裂强度高达 1 560 MPa, 是非晶单相合金的 1.5 倍^[5]。与晶体材料相比, 非晶合金是一种亚稳材料, 在热作用下会发生晶化转变。通过部分或完全晶化可以合理地诱发非晶合金亚稳相变, 从而开发具有特殊性能的新型亚稳材料。因此, 本文对非晶晶化法制备成的纳米晶 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金进行了相组成和组织结构的观察分析, 并给出了形成尺寸细小、结构均匀纳米晶合金的最佳退火温度。

1 实验方法

三元母合金以高纯 Al 和中间合金 Al-27% Ce 及 Al-35% Ni 为原料, 在中频感应炉中熔炼并浇铸成圆棒, 然后用单辊旋淬技术在大气环境下直接制取宽 10 mm 厚约 60 μ m 的非晶条带。化学成份(摩尔百分数)分析结果为: Al

87.97, Ce 2.01, Ni 10.47 与拟配 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金中的组元含量相吻合。将非晶条带封在真空度为 10^{-2} Pa 的石英玻璃管中, 然后进行不同的热处理以便制取组织结构不同的退火态样品。用 X 光衍射(XRD)和透射电镜(TEM)检测快凝条带和退火样品的组织结构。TEM 样品在 25% 硝酸和 75% 甲醇溶液中通过电解减薄机制备而成。热分析曲线采用示差扫描量热计(DSC)进行测定, 升温速度 40 K/min, 测量温区从室温到 790 K。

利用 Scherrer 公式^[6], 即 $D_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta$ 计算晶化相的晶粒尺寸。式中 D_{hkl} 为 (hkl) 晶面法向方向的晶粒尺寸, β 为衍射峰 (hkl) 的半高宽, θ 为衍射峰的 Bragg 角, λ 为 X 射线波长(本实验用 CuK α 辐射, $\lambda = 0.1542$ nm), K 为常数, 等于 0.9。 β 和 θ 为 X 光衍射实测数据, 其中 β 中没有扣除仪器本身宽化的贡献。

2 结果和讨论

对快凝 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金条带的非晶性进行了 X 光衍射测定和透射电镜观察, 其结果如

① 国家自然科学基金和航空科学基金资助项目 收稿日期: 1996- 10- 29; 修回日期: 1997- 02- 15
宋广生, 男, 34 岁, 博士后

图 1 和图 2 所示。XRD 宽化峰和 TEM 漫散晕环的衍射花样, 分别在宏观和微观上证实了快凝条带的结构为单一的非晶态结构。非晶 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金的 DSC 热分析曲线如图 3 所示。在可测量的温区 298~ 793 K 之间, 热分析曲线上呈现两个晶化放热峰: 第一个为漫散峰, 第二个为尖锐峰, 相应的峰值温度分别为 453 和 615 K。根据热分析数据, 选取 603, 673 及 773 K 保温 12 min 进行等时退火, 以便获得组织结构不同的退火态样品。图 4 为相应的 X 光衍射结果。在略低于第二 DSC 峰值温度退火时(603 K), 非晶体漫散峰全部消失, 取而代之的是结晶峰, 这表明非晶体已完全晶化, 即合金结构由无序非晶态转变为长程有序态。

根据衍射峰的位置和相对强度进行物相鉴定, 其结果表明, 晶化产物为 α -Al 固体和金属间化合物 Al₃Ni 和 Al₁₁Ce₃, 这与 Inoue 等人

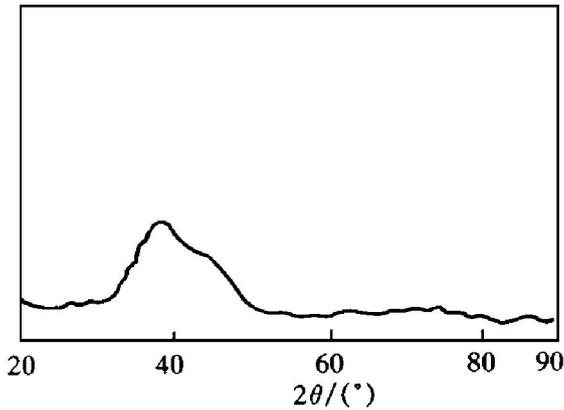


图 1 液淬 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金的 X 光衍射谱

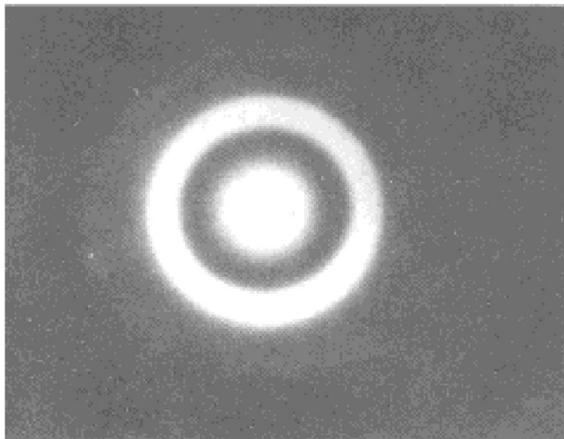


图 2 液淬 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金的电子衍射花样

报道的结果相一致^[7]。当退火温度为 673 K 和 773 K 时, X 光衍射谱线的分布(见图 4(b) 和 (c)) 均与图 4(a) 相同, 这表明 603 K 所对应的晶化产物在较高温度下仍保持不变。

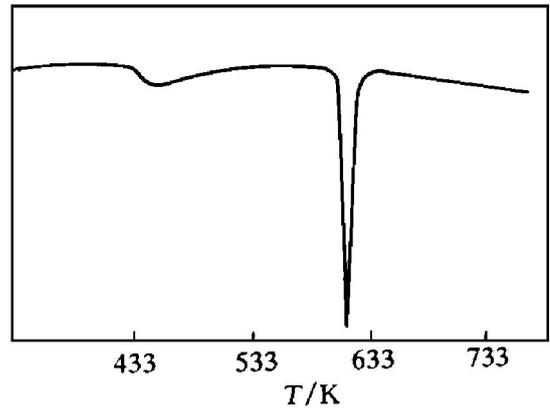


图 3 非晶 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金的 DSC 曲线

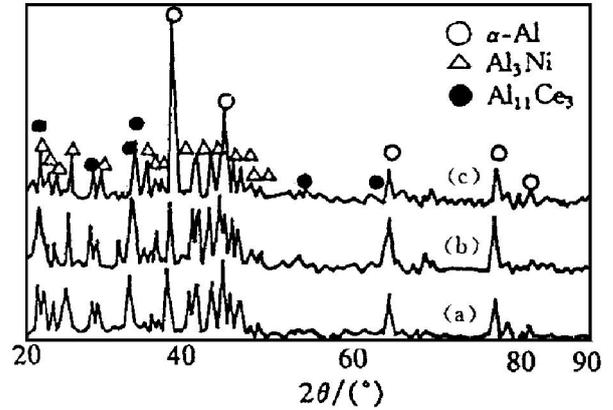


图 4 等时(12 min)退火态 Al₈₈Ce₂Ni₁₀ 合金的 X 光衍射谱

(a) —603 K; (b) —673 K; (c) —773 K

在用 Scherrer 公式计算晶化相的晶粒尺寸时, 首先对晶化相 α -Al、Al₃Ni 及 Al₁₁Ce₃ 的晶面指数进行选取, 其结果分别为(111)、(111)及(310)。表 1 列出了退火温度对晶化相晶粒尺寸的影响。从表 1 可以看出, 退火温度为 603 K 时, 晶化相平均晶粒度为 24 nm, 各晶化相相对平均晶粒度的偏差较小, 说明各晶化相的形核速率优于生长速率。当退火温度升高到 673 K 和 773 K 时, 晶化相平均晶粒度分别为 68 和 229 nm, 与此相比, 各晶化相的晶粒度差别逐次变得显著, 表明较高温度下各晶化相的生长速率存在很大的差别。 α -Al 颗粒明显比金属间化合物长得大, 这是由于 α -Al 的结构和成

分都比金属间化合物简单以及 Al 原子扩散系数要比 Ni 和 Ce 大得多, 这两者共同作用的结果。另外, 退火温度为 773 K 时, 各晶化相迅速长大, 平均晶粒度已超过纳米晶合金的上限尺度^[8]。

表 1 各晶化相的晶粒尺寸与退火温度的关系

退火温度/K	晶化相晶粒尺寸/nm			平均晶粒度/nm
	$D_{111}^{(\alpha-Al)}$	$D_{111}^{(Al_3Ni)}$	$D_{310}^{(Al_{11}Ce_3)}$	
603	31	22	19	24
673	104	63	38	68
773	316	207	165	229

结合透射电镜, 为 XRD 分析结果提供直观的物理图像。图 5 为上述三种等时退火样品的 TEM 观察结果。经 603 K 退火, 各晶化相

的晶粒尺寸不仅细小而且组织结构均匀, 如图 5(a) 所示。从相应的衍射花样(图 5(b))可以看出, 非晶态漫散晕环已全部消失, 取而代之的是由各晶化相离散斑点组成的不连续环。这结果表明: (1) 非晶态结构已转变成晶体结构, 这与 XRD 分析结果相互印证; (2) 各晶化相参加衍射的晶粒数目有限, 这是各晶化相所属晶粒呈随机分布的必然结果。可见, 纳米晶合金的组织为多相、多晶组成的纳米晶结构。退火温度为 673 和 773 K 时, 各晶化相的晶粒度差别变得十分显著, 如白色大颗粒为 $\alpha-Al$ 、灰色小颗粒为 Al_3Ni 、黑色最小颗粒为 $Al_{11}Ce_3$, 如图 5(c) 和(d) 所示。这结果与 Scherrer 公式计算的晶粒尺寸数据具有较好的一致性。

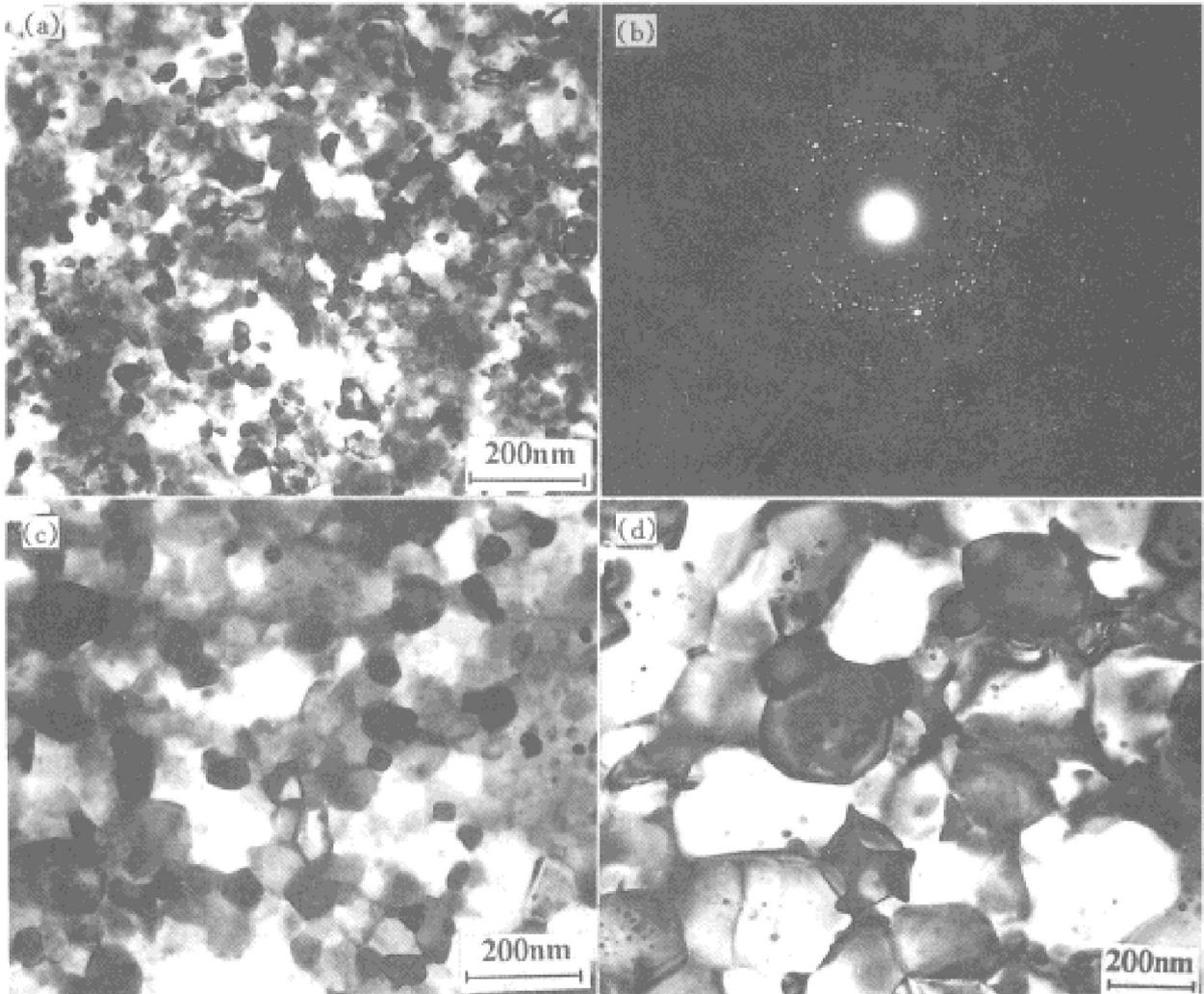


图 5 等时(12 min)退火态 Al88Ce2Ni10 合金的 TEM 照片
 (a) —603 K; (b) —相应的电子衍射花样; (c) —673 K; (d) —773 K

参考文献

- 1 Inoue A, Ohtera K, Tsai A P, Masumoto T. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: 479.
- 2 Inoue A, Ohtera K, Kita K, Masumoto T. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: 1796.
- 3 He Y, Poon S J, Shiflet G J. Science, 1988, 241: 1640.
- 4 Shiflet G J, He Y, Poon S J. Scripta Metall, 1988, 22: 1161.
- 5 Kim Y H, Inoue A, Masumoto T. J Jpn Inst Light Met, 1992, 42: 217.
- 6 Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New York, 1974: 687.
- 7 Inoue A, Kim Y H, Masunoto T. Mater Trans, JIM, 1992, 33(5): 487.
- 8 Gleiter H. Nanostructured Mater I, 1992: 1.

FORMATION OF NANOCRYSTALLINE Al₈₈Ce₂Ni₁₀ ALUMINUM ALLOY

Song Guangsheng, Yang Gencang, Zhou Yaohe
403 Research Group,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Zhang Xinmei, Shen Jun, Li Qingchun
School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT Nanocrystalline alloy has been prepared by crystallization from rapidly solidified Al₈₈Ce₂Ni₁₀ amorphous aluminum alloy. Microstructure of nanocrystalline alloy is a multiphase nanocrystalline structure composed of α -Al solid solution and intermetallic compounds Al₃Ni and Al₁₁Ce₃. In a wide range of annealing temperature 603~ 773 K, the grain sizes of crystallization phases α -Al, Al₃Ni and Al₁₁Ce₃ calculated by Scherrer formula are 31~ 316, 22~ 207 and 19~ 165 nm, respectively. It is concluded that the different size nanocrystalline alloys can be obtained by the control of heat treatment condition, in which the optimum annealing temperature of nanocrystalline alloy with small grain and homogeneous structure is near the second DSC peak.

Key words crystallization nanocrystallite rapid solidification amorphous aluminum alloy

(编辑 彭超群)