

快速凝固耐热铝合金粉末脱气研究^①

黎文献 王 维 肖于德 李松瑞

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 描述了 FVS0812 合金粉末压坯在整个脱气过程中温度—脱气量关系, 得出 700 K 左右为该合金最佳脱气温度。借助 X 射线光电子能谱 (XPS) 对比分析压坯在真空加热除气与空气中加热后粉末表面氧化膜微观结构的不同, 发现脱气者较未脱气者氧化膜薄 30% 以上, Fe、V 等元素只分布在氧化膜内层。

关键词 快速凝固 耐热铝合金 真空除气

快速凝固(RS)耐热铝合金粉末的真空除气是改善合金性能的重要手段。铝—过渡族元素(TM)基耐热铝合金表层氧化膜是 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的混和物^[1], 一般也含有相当数量通过物理吸附得到的水和氧气^[2]。完全排除RS铝合金粉末表面的氧化物是不可能的, 但借助于真空除气可使 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 转化为脆性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 通过热加工将其破碎后可实现粉体间的冶金结合, 而使氧化膜的有害作用降到最低。本文对耐热铝合金 FVS0812 脱气工艺进行探讨, 对比分析真空加热除气同暴露在空气中加热(下文简称暴露加热)对粉末氧化膜结构产生的不同影响。

1 实验过程及结果

1.1 FVS0812 合金粉末脱气量—脱气温度关系的描述

实验在石英管真空加热炉中进行。真空度用电离真空计测量, 精度为 $7 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 样品 FVS0812 粉末压坯置于石英管中部。合金名义成份为 8.5% Fe, 1.3% V, 1.7% Si, 铝余量; 粒度为-200 目, 压坯密度为 72% 理论密度。实验过程如下: 从 300 K 起, 以 50 K 为升温步

长, 每一温度下保温充分长时间至粉体放气基本结束, 即真空度稳定在最高值为止, 以放气量达到峰值时炉内真空度来表示此温度下的脱气效果。得到 300~800 K 温度—真空度关系图, 如图 1 所示, 后经重复实验仍得相同结果。

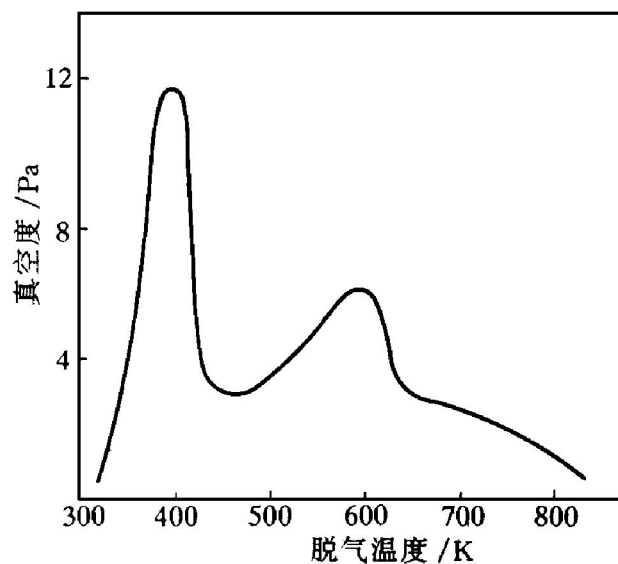


图 1 脱气温度—炉内真空度(脱气量)关系图

1.2 真空除气加热和暴露加热对样品氧化膜的影响

试样 A、B 均为同成分的 FVS0812 耐热铝合金粉末压坯, 分别给与真空加热除气和暴露加热, 加热温度均为 720 K, 保温 45 min, 试样 A、B 冷却后从其距外表面 5 mm 深处各取一小

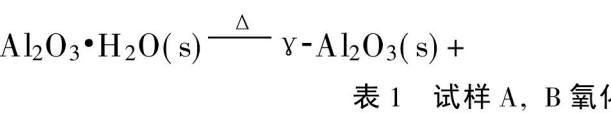
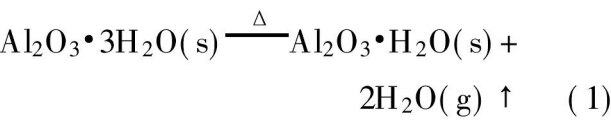
① 国家“八五”攻关资助项目 收稿日期: 1995-09-29; 修回日期: 1996-01-16 黎文献, 男, 59 岁, 教授, 博士生导师

块样，尺寸 5 mm × 5 mm × 2 mm。实验采用氩离子溅射，对粉体氧化膜层层剥离后进行 X 射线光电能谱分析 (XPS)，采用 MICROLAB MK- II 电子能谱仪，Mg 靶(15 kV，20 mA，300 W)。氧化膜不同深度上各元素含量如表 1 所示，图 2 为 250 Å 深度下 A、B 试样的 X 射线光电能谱图。

2 分析及讨论

2.1 FVS0812 合金粉末脱气量—脱气温度关系的计算及分析

在脱气过程中，通过反应



水从水合物中释放出来^[3]。由图 1 可见：400、600 K 左右各有一放气峰值，通过热力学平衡常数计算可判断其反应。

400 K 下各反应物及生成物标准生成自由焓为^[4]：

$$G_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 = -2645.73 \text{ kJ};$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 = -317.84 \text{ kJ};$$

$$G_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}(\text{s})}^0 = -2034.38 \text{ kJ};$$

$$G_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^0 = -1696.99 \text{ kJ}$$

则反应(1) 在 400 K 下的标准反应自由焓为：

$$\Delta G^0 = -24330 \text{ J}$$

利用平衡常数计算式 $K_p = \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right)$

可得 400 K 下， $K_p = 1504.13$ 。

$$\because K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad \therefore p_{\text{H}_2\text{O}} = 38.78 \text{ kPa}$$

表 1 试样 A、B 氧化膜不同深度上各元素含量

试样编号		深度/ Å							
		0	60	110	180	250	330	450	810
A	O	49.7	49.8	50.8	49.2	42.4	41.2	32.3	
	Fe	0	0	0	0.40	1.10	1.59	1.86	
	V	0	0	0	0	0.38	0.63	0.90	
	Al	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	
B	O	51.0	51.4	51.7	52.5	51.0	48.2	43.6	30.0
	Fe	0	0	0	0	0.59	1.23	1.50	1.91
	V	0	0	0	0	0	0.54	0.90	0.91
	Al	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

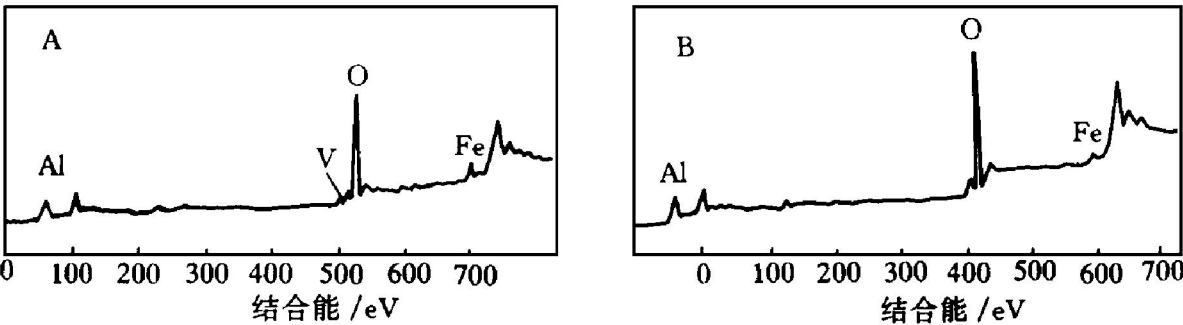


图 2 A、B 试样氧化膜 (250 Å) 深度上 XPS 图谱

同理计算出 400 K 下反应(2) 水汽分解压力: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8 \times 10^{-1} \text{ kPa}$

由于反应(2) 的水汽分解压力极小, 并远小于反应(1) 的, 因而可认为 400 K 左右放气峰值主要为反应(1), 及物理吸附水分的放出。

在 600 K 下计算反应(2) 的平衡常数: 由于此温度下各反应物标准生成自由焓无可查数据, 在视反应热 ΔH 为常数情况下, 可利用 Gibbs-Helmholtz 方程作平衡常数近似计算, 则有计算关系式:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left| \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right| \quad (3)$$

400 K 时反应(2) 各反应物及生成物标准生成焓为^[4]:

$$H_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})}^0 = -1990.58 \text{ kJ};$$

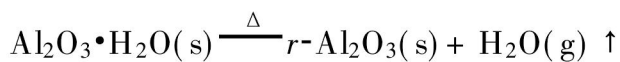
$$H_{\text{Y-Al}_2\text{O}_3(\text{s})}^0 = 1666.25 \text{ kJ};$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^0 = -238.35 \text{ kJ}$$

因 ΔH 可视为常数, 故可取 400 K 时值, 计算得 $\Delta H = 85980 \text{ J}$ 。

将 $T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 600 \text{ K}$, $\Delta H = 85980 \text{ J}$, $K_{p_1} = 2.8 \times 10^{-3}$ 代入关系式(3), 得 $K_{p_2} = p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 1548 \text{ kPa}$

由于 600 K 下反应(2) 水汽分解压力远大于真空加热炉内压强, 故认为 600 K 左右放气峰值应为反应(2), 即



由图 1 可看到, 650 K 以后真空度变化平缓, 说明脱气已趋于结束。Pickens 提出粉末脱气温度应等于或高于粉末固结温度, 最小值不低于 300 °C^[5]。由图 1 可知, FVS0812 粉末脱气温度应高于 650 K, 但脱气温度过高会导致第二相大量析出、粗化, 或转化为有害中间相。因而该合金粉末适宜的除气温度在 700 K 左右。这个结论也可推广到其它 Al-Tm 基耐热铝合金。

2.2 XPS 对真空加热除气及暴露加热试样的对比分析

由前文对脱气反应平衡常数计算可知, A、

B 试样在 720 K 保温 45 min 后, 脱气反应(1)、(2) 均趋于完成, 但 A 样在真空除气条件下脱气更完全。表 1 显示试样 A、B 氧化膜在 0~180 Å 深度范围内含氧量接近, 但 B 始终高于 A; 180 Å 深度以内 B 含氧量远超过 A。

由表 1 可看到, 试样 A、B 氧化膜表层含氧量均在 50% (原子分数) 左右, 估计表层基本是 Al_2O_3 (含氧量 60%), 另含少量单质铝。在氧化膜为 0~110 Å 深度范围内, 试样 A、B 含氧量随深度增加均略有升高, 估计表层以下尚有少量未完全脱水的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。我们还发现, Fe、V 等元素只分布在氧化膜深层。据 Preston 等所做 Al-Mg (2.4% ~ 8%) 合金氧化实验^[6], 在合金缓慢升温至 400 °C 后(中间 250 °C 保温 12 h)。其表面形成由外层 MgO 和内层 Al_2O_3 组成的复层氧化膜, 据信是由于易被氧化的镁原子穿过铝及其氧化物原子层在 Al_2O_3 -MgO 界面发生氧化反应所致。我们亦可推测在 FVS0812 粉末氧化过程中, 易同氧亲和的铝原子穿过合金基体及其氧化物原子层, 在 Al_2O_3 -合金基体氧化物界面上被氧化, Al_2O_3 分子层层叠起并向外扩展成氧化膜外层, 因而其中无 Fe、V 等元素分布。

图 3 为 XPS 在 A 样 250 Å 深度和 B 样 330 Å 深度上扫描图谱中 Al 峰谱线局部放大图。当 Al^{3+} 峰同 Al 峰等高时说明此深度下 Al^{3+} 和 Al 含量相同, 如视此处为氧化膜边界, 则 A 氧化膜厚 250 Å, B 氧化膜厚 330 Å。B 样暴露加热, 氧化严重。氧化膜厚度较 A 增加 30% 以上, 整体含氧量亦大于 A 试样。

3 结论

(1) 实验确定 FVS0812 耐热铝合金粉末最佳脱气温度在 700 K 左右。

(2) FVS0812 粉末压坯经真空加热除气后, 其氧化膜氧含量较暴露加热者降低, 氧化膜薄 30%。

(3) 在 FVS0812 粉末氧化膜中, 铝的氧化

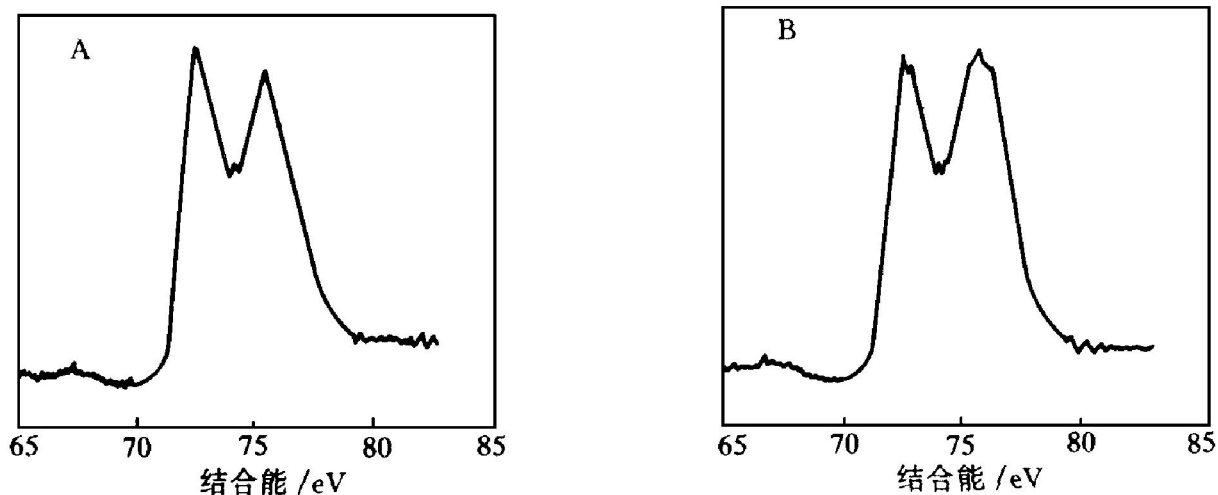


图3 A样(深度 250 Å)、B样(深度 330 Å) XPS 图谱 Al 峰谱线

物分布在整個膜层, F、V 等分布在深度 200 Å 以上的氧化膜内层中, 整个膜层中氧含量由外到内递减。

参考文献

- 1 Lavernia E, Ayers J, Srivatsan T. International Material Reviews, 1992, 37(1): 21–22.
- 2 Kim Y, Griffith W, Froes F. J Met, 1985, 37(8): 27–33.
- 3 Cooper M, Nauer M, Singer R. PM Aerospace Materials '87'. UK, Shrewsbury: 1988: 28.
- 4 许志宏, 王乐珊编著. 无机热化学数据库. 北京: 科学出版社, 1987.
- 5 Dickens J. J Mater Sci, 1981, 16: 1437–1457.
- 6 Baschewski O, Hopkins B. Oxidation of Metals and Alloys. London: Rahmel A, 1962: 257.

RAPIDLY SOLIDIFIED ELEVATED TEMPERATURE ALUMINUM ALLOY'S POWDER-DEGASSING

Li Wenxian, Wang Wei, Xiao Yude, Li Songrui

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The degassing process of the powder blank of FVS0812 alloy was studied, and the relation between temperature and volume of degassing was described. The best degassing temperature was about 700 K. The microstructure of the oxide film on the blank after vacuum heat-degassing was compared with that after heating in air through XPS. The results showed that the oxide film of powder after vacuum heat-degassing was 30% thinner than that after heating in air. The elements of Fe, V etc were only distributed inside the oxide film.

Key words rapid solidification elevated temperature aluminum alloy vacuum degassing

(编辑 朱忠国)