

制备纳米级 Zn-Al 合金的新方法^①

赵 明 张秋华 吕晓霞 韩立收 蒋 青

(吉林工业大学金属材料工程系, 长春 130025)

摘 要 对 $Zn_{78}Al_{22}$ 合金在铸造和固溶处理之后, 采用塑性变形和循环相变再加上时效, 可以减小晶粒尺寸。结果表明, 采用 315、300 °C 加热、室温时效、循环相变 5 次或 300 °C 加热 0 °C 时效, 可使合金的粒状晶粒尺寸减小到 100 nm。

关键词 Zn-Al 合金 纳米级合金 循环相变 细晶粒

纳米合金是目前材料科学领域研究的一个新热点, 由于其等轴晶尺寸在 100 nm 以下, 因此具有高强度和高韧性的优良综合力学性能。目前制取纳米合金的方法很多, 如超细金属微粉冷压法^[1], 机械球磨法^[2], 以及通过非晶合金结晶得到纳米合金^[3]。上述方法工艺复杂、成本高, 且样品小。纯剪切大变形的方法虽可获得纳米合金^[4], 但由于是单相组织, 细晶粒在室温下易长大。考虑上述情况, 本实验采取了简单、方便的途径, 即通过对普通合金进行塑性变形和循环相变(共析转变)来细化晶粒至纳米尺寸; 此法还有可能制成大块状纳米级合金。

1 实验方案

1.1 试验材料的选择

应用本实验方法需要选择适当的合金。由于超塑性合金晶粒尺寸很小, 所以该类合金晶粒有可能细化到纳米级, 所以本研究采用典型的超塑性合金 Zn-Al 共析合金, 该合金室温下为两相(富 Al 的 α 相和富 Zn 的 β 相), 两相的体积百分数差不多(43/57), 因此, 容易得到均匀分布的等轴细晶粒, 文献[5-7]用变形和时效方法能够使晶粒尺寸细化到 0.5~1.0 μm 。

1.2 实验方法

熔炼用 Zn 和 Al 金属纯度为 99.9%。在碳管炉中氩气保护下 570 $\pm$ 5 °C 熔炼后采用石墨铸型浇注成 d 6 mm $\times$ 80 mm 铸锭。化学分析结果表明其成分为 $Zn_{78.1}Al_{21.9}$, 即为共析合金, 相变点 $T_0 = 275$ °C。铸锭在 365 $\pm$ 5 °C 均匀化 8 h 后炉冷至室温。切割铸锭成 d 6 mm $\times$ 1 mm 的试样。试样在 330 $\pm$ 5 °C 保温 2 h 后热轧, 变形量为 50%。然后进行预处理: 加热至 365 $\pm$ 5 °C, 保温 1.5 h, 室温淬入 1% NaCl 水溶液中, 保温 1 h 之后, 在 250 $\pm$ 5 °C 保温 0.5 h。

为确定相变加热温度 θ_h 和保温时间 t_h , 使用差示扫描量热计(PE 公司制造的 DSC-7)研究动态转变温度及热力学函数。实验中的试样为薄片状(这种形状具有较高的测量精度^[8]), 重 13.7 mg, 加热和冷却速度为 40 °C/min。

随后用 4 种方法进行处理, 见附表。

2 实验结果与讨论

2.1 晶粒的细化

图 1 表明铸态试样的显微组织, 由于非平衡凝固, 在界面处出现了白色共晶组织, 其平均尺寸为 24 μm 。

① 收稿日期: 1995-08-30; 修回日期: 1995-12-12 赵 明, 男, 35 岁, 副教授, 硕士

附表 各种处理方法

循环 次数	方法 1					方法 2				
	加热 温度/℃	加热 时间/min	冷却 介质	冷却 温度/℃	冷却 时间/min	加热 温度/℃	加热 时间/min	冷却 介质	冷却 温度/℃	冷却 时间/min
第 1 次	250	30	空气	室温	自然冷 ¹⁾	350	50	1% NaCl 水溶液	室温	10
						250	25	1% NaCl 水溶液	室温	10
第 2 次	250	30	空气	室温	自然冷 ²⁾	350	40	1% NaCl 水溶液	室温	10
						250	20	1% NaCl 水溶液	室温	自然冷 ³⁾
循环 次数	方法 3 ⁴⁾					方法 4				
	加热 温度/℃	加热 时间/min	冷却 介质	冷却 温度/℃	冷却 时间/min	加热 温度/℃	加热 时间/min	冷却 介质	冷却 温度/℃	冷却 时间/h
第 1 次	350	10	1% NaCl 水溶液	室温	60	300	5	1% NaCl 水溶液	0	8
	315	5	1% NaCl 水溶液	室温	60					
	300	5	1% NaCl 水溶液	室温	60					

1) —30% 变形; 2) —50% 变形; 3) —最后 50% 变形; 4) —循环 4~ 9 次。

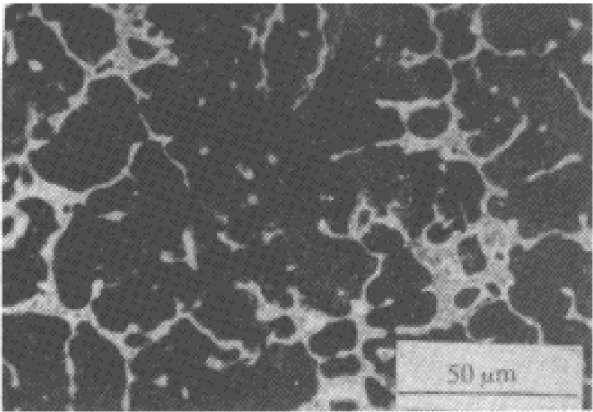


图 1 Zr-Al 合金的铸造显微组织

在均匀化和预处理之后, 平均晶粒尺寸大约 1 μm。淬火、时效的细小晶粒取代了铸造组织, 见图 2。

图 3 为采用各种方法所得到的晶粒大小。

由方法 1 第 1 次变形得到粒状晶粒平均尺寸为 430nm(图 3(a))。可见变形可减小晶粒尺寸。但进一步在 250℃变形 50% 却不再减小晶粒尺寸, 原因是经第 1 次变形细化了的组织再次加热会相应有些长大, 进一步变形使晶粒的细化也就不会明显表现出来。

采用方法 2 将试样进行两次循环, 其平均晶粒尺寸为 280nm(图 3(b))。可见, 重复进行相变可以细化晶粒。这是由于第 1 次相变得到的细小均匀的 α、β 两相在重复加热中提高了形核率, 而使高温相 α' 较细小, 再冷却时效则会带来更细化的效果。

由方法 3 的 350℃加热进行更多次循环相

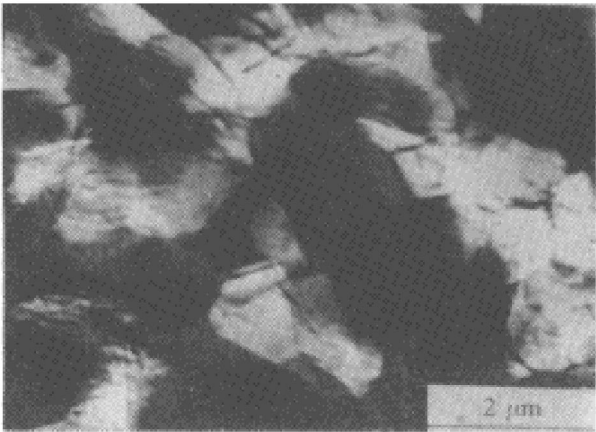


图 2 Zr-Al 合金预处理后的显微组织

变, 形成更细的等轴晶粒(图 3(c)), 其尺寸为 150 nm。其中也可观察到少量条状组织, 其片厚大约 40 nm。进一步增加循环次数到 10 次, 不明显改变等轴晶粒尺寸, 而且仍含有大约 5% 的条状组织(图 3(d) 右上部), 并在条状组织附近等轴晶粒不均匀, 最大的晶粒可达 400 nm 左右。

从上面结果可见, 变形和 250℃时效能使晶粒从 1000nm 细化到 430nm。由循环相变可使晶粒进一步细化到 150 nm。为使晶粒进一步细化必须考虑其它影响。因素因为在共析转变温度以上只有一相(α'), 所以晶粒很容易长大, 为避免其发生, 应选择更低的加热温度和短的保温时间。

由 DSC 测量结果见图 4, 加热转变(α+ β → α') 发生在 285~ 296℃(曲线 A)。转变过热时间(即 275~ 285℃之间) 为 0.5 min, 转变大

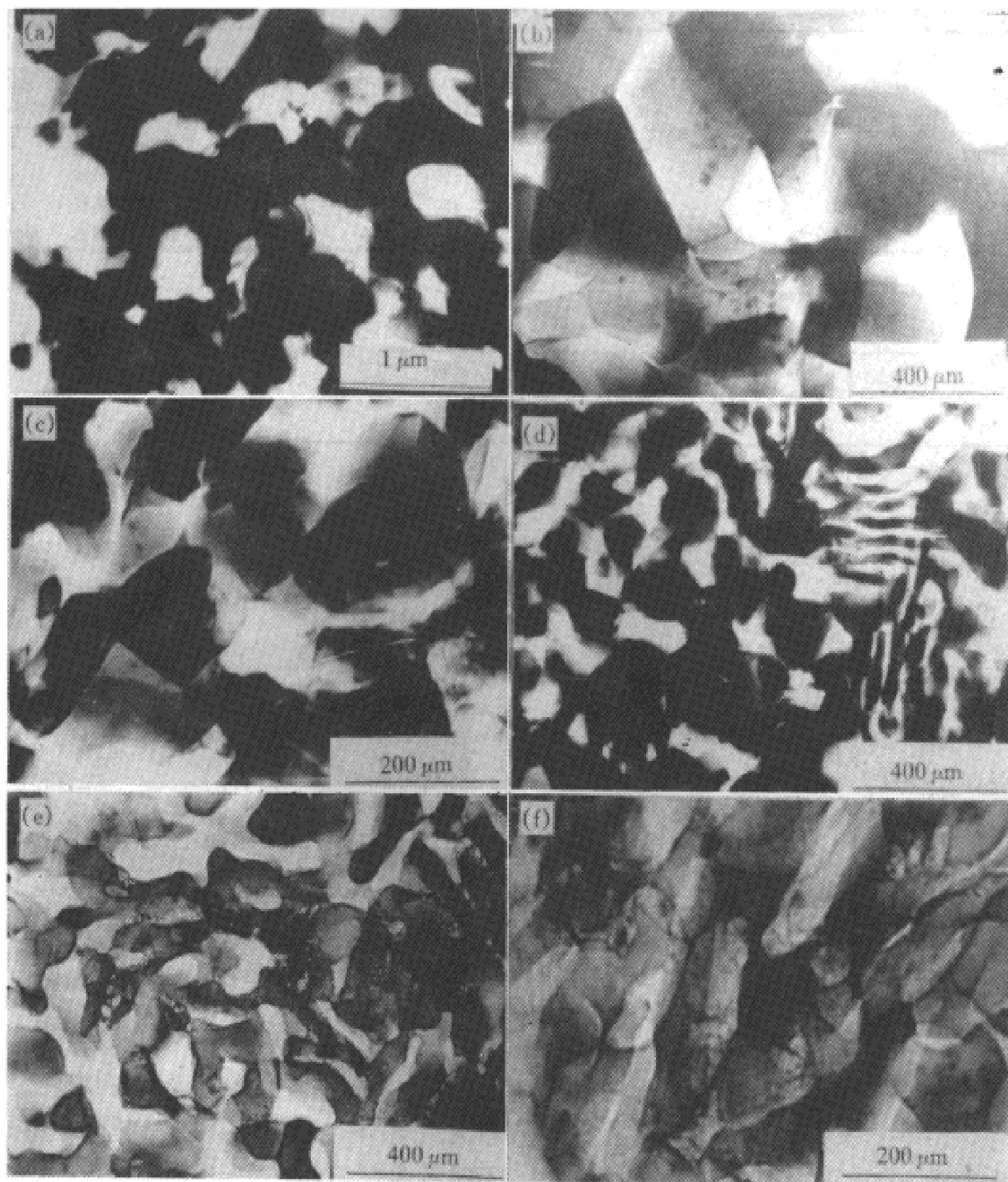


图 3 采用各种方法所得到的 Zr-Al 合金的晶粒大小

(a) —采用方法 1(第 1 次变形); (b) —采用方法 2; (c) —采用方法 3(350 °C 加热 5 次循环);

(d) —采用方法 3(350 °C 加热 10 次循环); (e) —采用方法 3(315 °C 加热 5 次循环); (f) —采用方法 4

约持续 0.5 min。冷却转变($\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$)发生在 230~208 °C 之间(曲线 B)。从 275~230 °C 之间大约需 2 min, 转变大约持续 1 min。因此, 选择 315、300 °C 加热, 保温 5 min 后, 室温淬入 1% NaCl 水溶液中保持 60 min, 此循环 5 次可使晶粒减小到 100 nm(图 3(e))。进一步增加 5 次循环则晶粒尺寸无明显变化。越来越多的循环会导至更多的条状组织出现, 使其达到 10%~20%。

另一方面若再降低时效温度, 采用 0 °C 的

1% NaCl 水溶液冷却, 即方法 4, 则只需处理 1 次即可使晶粒达到 100 nm。并且几乎没有出现细条状组织(图 3(f))。估计降低时效温度时, 其晶粒长大速度的下降较形核速度的下降更快。因此更容易得到纳米级合金。

此种方法生产纳米合金所需成本低廉, 制成的纳米合金在室温下保持 8 个月未发现晶粒长大现象。因为, 此合金在室温下的晶界即为 α 、 β 两相界面, 其晶粒长大需要相与相之间的转换, 需要原子长距离的扩散。所以, 该纳米

合金很稳定。并且此方法很有可能生产出大块状纳米合金。

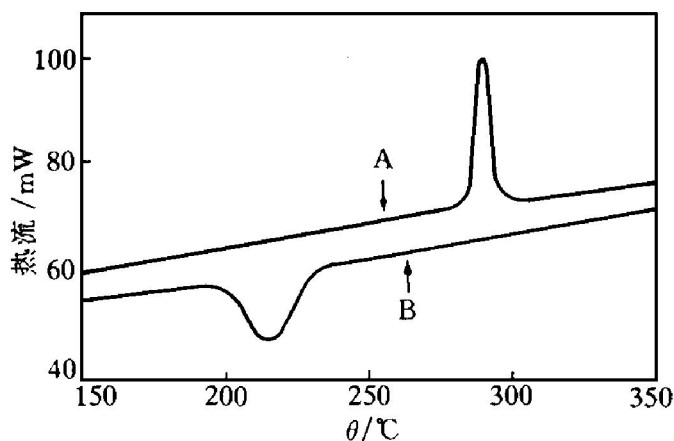


图4 Zr-Al 共析合金的热力学测量曲线

2.2 相变热力学函数

由图4 A 曲线测量 $\alpha + \beta \rightarrow \alpha'$ 转变热 $Q_1 = 47 \text{ J/g}$, $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 转变热 $Q_2 = 48 \text{ J/g}$, 可见正逆转变热几乎相等, 因此取转变焓 $\Delta H_0 = 47 \text{ J/g}$ 。而转变熵 $\Delta S = Q_1/\theta_1 = Q_2/\theta_2 = \Delta H_0/\theta_0^{91} = 0.086 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ (θ_1 、 θ_2 为实际转变温度, θ_0 为理论转变温度即 275°C)。由于共析转变前后都为固态晶体, 所以可以假设 α' 和 $\alpha + \beta$ 混合物间的热容差 $\Delta C_p = 0$ 则转变自由焓 $\Delta G = \Delta H - \theta \Delta S = 47 - 0.086 \theta$ (θ 为绝对温度, 其范围在共析转变温度附近)。

3 结论

采用适当的热处理工艺: 315°C 、 300°C 加热, 保温 5 min , 室温淬入盐水, 循环 5 次, 或 300°C 加热, 保温 5 min , 淬入 0°C 冰盐水中处理 1 次即可使等轴晶粒细化到 100 nm 。晶粒尺寸 $< 500 \text{ nm}$ 时, 塑性变形和在 250°C 时效不能使晶粒进一步细化。共析转变的热力学函数可表示为 $\Delta G = \Delta H - \theta \Delta S = 47 - 0.086 \theta$ 。

参考文献

- 1 Gleiter H. Prog Mater Sci, 1989, 33: 223–315.
- 2 Inoue A, Zhang T, Masumoto T. J Non-Cryst Solids, 1993, 156–158: 473–480.
- 3 Lu K, Wang J T, Wei W D. J Appl Phys, 1991, 69: 522–527.
- 4 Valiev R Z, Kozlov E V, Ivsnov Yu F *et al.* Acta Metall Mater, 1994, 42: 2467–2475.
- 5 Kato M, Kawai E, Mutsuzaki K *et al.* Transactions of Japan Metal Institute, 1974, 6: 539–545.
- 6 Naziri H, Pearce R, Henderson Brown M *et al.* Acta Metall, 1975, 23: 489–496.
- 7 Shariat P, Vastava R B, Langdon T G. Acta Metall, 1982, 32: 285–296.
- 8 蒋青. 金属学报, 1994, 30A: 49–54.
- 9 Oryin J, Planes A. Acta Metall, 1988, 36: 1873–1889.

NEW METHOD OF PREPARING NANOSTRUCTURED Zr-Al ALLOY

Zhao Ming, Zhang Qiuhua, Lü Xiaoxia, Han Lishou, Jiang Qing

Department of Metal Material Engineering, Jilin University of Technology, Changchun 130025

ABSTRACT After casting and solution treatment on $\text{Zn}_{78}\text{Al}_{22}$ alloy, the phase transformation circles, the plastic deformation and aging were used to decrease the grain size of the alloys. The results show that the granular grain size of the alloys can be decreased to 100 nm by the phase transformation circles when the heating temperature is 315°C and the aging temperature is ambient one or when the heating temperature is 300°C and the aging temperature is 0°C .

Key words Zr-Al alloy nanostructured alloy phase transformation circle fine grain

(编辑 黄劲松)