

机械合金化 Al-Fe-Ni 亚微晶合金的性能及热稳定性^①

李志民 梁国宪 李志超 王尔德

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 测定了机械合金化(MA)及热静液挤压工艺制备 Al-4.9Fe-4.9Ni 合金的室温及高温拉伸性能。采用透射电镜观察了 400~500 °C 热处理后合金的微观结构。研究结果表明,合金具有较好的高温强度及热稳定性、合金强度和稳定性的改善是由于细小晶粒,以及弥散分布于基体中的 Al₃(Fe, Ni) 导致的强化及对晶粒的稳定化作用。经 500 °C × 20 h 热处理后, Al₃(Fe, Ni) 金属间化合物没有明显的粗化。此外,超细晶粒(约 0.15 μm)使合金产生加工软化,导致变形不均匀性增加,延伸率减小,经热处理后,晶粒长大,加工软化减弱。

关键词 机械合金化 Al-Fe-Ni 合金 组织结构

在航空航天领域,需要耐热轻质的高性能铝合金。过渡金属元素在铝中的固溶度很小,且扩散系数低,添加到铝中产生稳定的硬而抗粗化的金属间化合物弥散体^[1, 2],明显提高铝合金的热稳定性。近年来,机械合金化作为制备弥散强化合金的方法,它可得到(均匀分布)微细硬质的弥散相组织,大大改善了合金的性能,在开发新型高温铝合金上显示了巨大潜力^[3, 4],被广泛用于制备 Al-Fe-X(X=Ni, Ce, Mo)、Al-Ti 等耐热铝合金^[5]。作者在前文中报道了机械合金化制取 Al-4.9Fe-4.9Ni 合金粉末以及采用热静液挤压法制取合金棒材的工艺问题^[6],本文研究组织结构的热稳定性及结构与性能的关系。

1 实验方法

标称重量组成为 Al-4.9Fe-4.9Ni 的合金粉末,由机械合金化方法制备^[6, 7]。将合金粉末在 400 °C 及 500 MPa 的压力下真空热压 0.5

h,真空度为 4×10^{-2} Pa,获得相对密度为 92% 的圆柱坯料,然后在 450 °C 下采用热静液挤压棒材,挤压比为 14:1。由挤压棒上切取标准拉伸试样,在 INSTRON 材料试验机上进行室温及高温拉伸试验,应变速率为 2×10^{-4} s⁻¹,拉伸载荷平行于挤压方向。

挤压材料的微观结构在 Philips EM430 透射电镜上进行分析。薄膜样品制备采用电解喷射抛光减薄法,电解液由 75% 甲醇和 25% 硝酸组成,保持在 -35 °C,电压 40 V。

基体晶粒及第二相粒子平均尺寸,采用截线法在放大的透镜照片上进行,实验结果为 100 颗以上粒子的平均值,透射照片视场任选,并至少拍摄五幅照片用于测量计算。

2 结果分析及讨论

图 1 为机械合金化 Al-4.9Fe-4.9Ni 合金的室温及高温拉伸性能,为比较起见,同时给出了 Ezz 等^[8]采用快速凝固(RS)以及快速凝

① 收稿日期:1994-12-02;修回日期:1995-04-10

固与机械合金化复合工艺(RS+MA)和普通热挤压制备的同成份合金的性能数据。可见,随着温度升高,强度和延伸率下降。在所有的温度下,非机械合金化的强度都比机械合金化合金低,本文采用 MA 和热静液挤压工艺方法制备的合金较 RS+MA 复合工艺制备的合金具有高的强度及延伸率。事实上,RS+MA 复合工艺较 MA 工艺过程增加了一次氧化,同时,采用热静液挤压工艺实现粉末致密比普通热挤压获得的晶粒和析出更加细小均匀^[9],因而,在性能上更具优势,总之,机械合金化带来的强度提高伴有延性的大大降低(见图 1(b))。同时机械合金大大降低了加工硬化程度。

图 2 为挤压材料在 400℃ 及 500℃ 下经不同时间热处理后的强度和延伸率。由图 2(a)可见,在 500℃ 热处理时,经 20h 后强度下降约 30%,而且在热处理初始阶段强度下降明显,延伸率也随热处理时间的增加而下降。在 400℃ 热处理时,强度变化较小,经 20h 后抗拉强度下降仅为 7%,由图 2(b)也可以看到,在 400℃ 以下的温度热处理对性能影响很大,在 500℃ 热处理时,强度明显下降。

图 3 为挤压态材料及 500℃ × 20h 热处理

后的微观组织。总体结构特征是晶粒细小,基体上弥散分布第二相质点。热处理后,晶粒明显长大,且发生第二相粒子 Al₃(Fe, Ni)的粗化。图 4 给出了热处理时晶粒长大及第二相粒子的粗化规律。在 500℃ 经 20h 热处理后,晶粒尺寸由挤压态的 150nm 长大到 400nm,弥散相粒子的平均尺寸由 8nm 长到 28nm。然而,当试样在 400℃ 热处理时,晶粒尺寸及弥散相粒子的粗化不十分显著。在 400℃ 热处理 20h 后,晶粒尺寸为 240nm,弥散相粒子尺寸为 15nm。

图 5 表明第二相粒子半径平均值的立方与热处理时间成直线关系,说明粒子粗化是由体扩散控制的,可由 Lifshitz-Slyzov-Wagner (LSW)方程描述^[10]:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8D\sigma V_m C_\infty t}{9RT} \quad (1)$$

式中 \bar{r}_0 为 $t = 0$ 时粒子平均半径, t 为时间, T 为温度, V_m 为弥散相的摩尔体积, R 为气体常数, C_∞ 为平均平衡端际固溶度, σ 为粒子与基体的界面能, D 为 Fe、Ni 在 Al 中的扩散系数,温度愈低,扩散系数 $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 愈小,则粒子粗化愈慢。此外,由于 Ni 在 Al

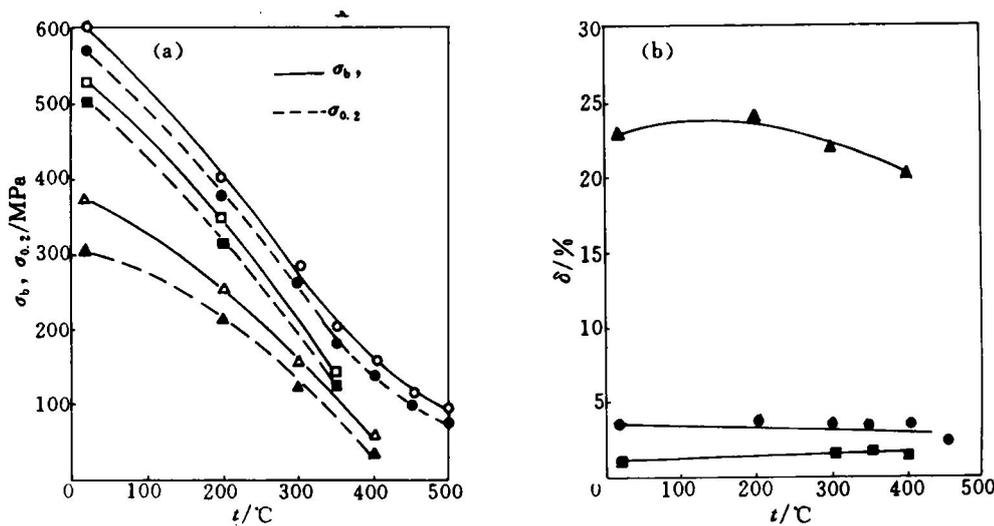


图 1 机械合金化(○ ●),非机械合金化(△ ▲)及 RS+MA 复合工艺(□ ■)制造的合金高温强度及延伸率

的扩散系数大于 Ti 在 Al 中的扩散系数, 故 Al₃(Fe, Ni) 的粗化速度大于 Al₃Ti, Al-Fe-Ni 合金的热稳定性不如 Al-Ti 合金。

细小的第二相粒子对晶粒界面迁移有强烈的钉扎作用, 阻碍晶粒长大, Zener 给出了极限晶粒尺寸 (d) 与粒子半径 (r) 及粒子体积分数 (f) 的关系^[1]:

$$d = (4/3) \cdot (r/f) \quad (2)$$

如果 Fe, Ni, C 及 O 等元素全部转化为对应的金属间化合物 Al₃(Fe, Ni) 及 Al₃C 和 Al₂O₃, 则其总的体积分数约为 15%, 取 $r = 10 \text{ nm}$, 则 $d = 89 \text{ nm}$ 与实验值偏离很远, 这可能是由于第二相粒子尺寸分布较宽所致, 而 (2) 式是在均一粒子尺寸的情况下建立的。

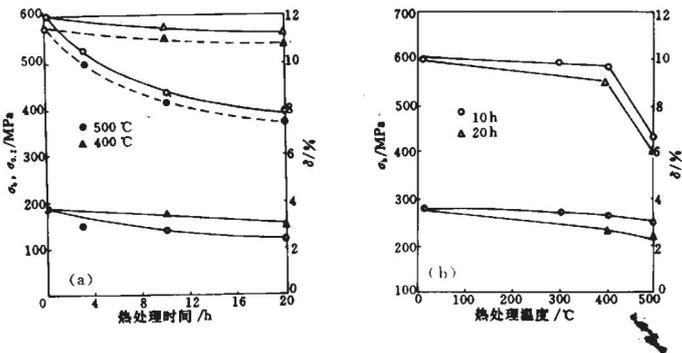


图2 不同热处理制度对屈服强度(▲●)、抗拉强度(△○)及延伸率(▲●)的影响

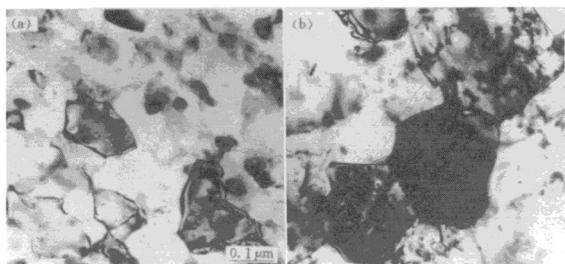


图3 挤压态及热处理后材料的透射电子显微镜
(a)—挤压态, (b)—500°C×20h热处理后态

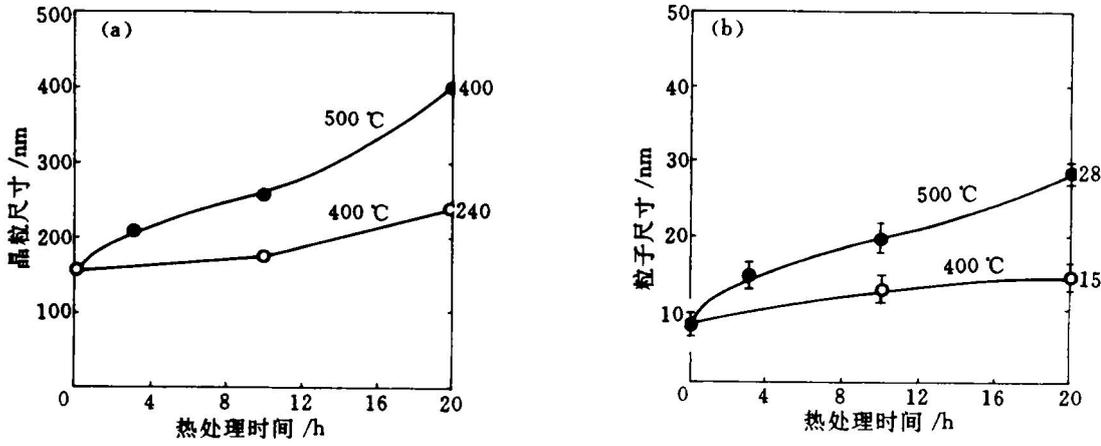


图 4 热处理过程中晶粒尺寸及弥散相的粗化

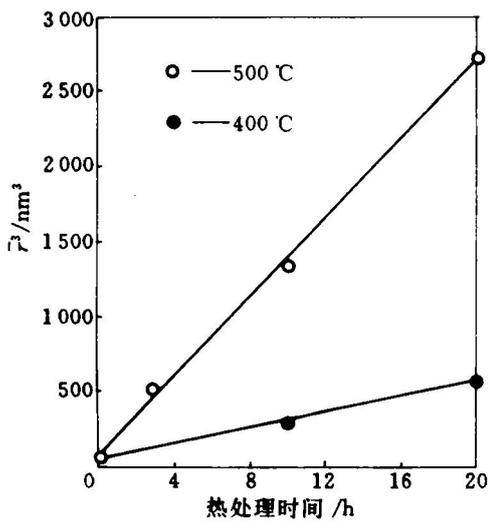


图 5 第二相粒子平均半径粒度(用半径 r 的立方表示)与热处理时间的关系

图 6 为屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 与晶粒尺寸 (d) 的关系。 $\sigma_{0.2}$ 与 $d^{-1/2}$ 的线性方程在纵轴上的截距为负。因此可以推断 Hall-Petch 方程在有弥散相粒子强化及细晶强化同时存在的情况下不适用。而由图 6 可见, $\sigma_{0.2}$ 与 d^{-1} 之间有较良好的线性关系。晶粒减小, 强度增加。但是无法将屈服强度对晶粒尺寸及粒子强化的依赖关系区分开来。对机械合金化 2024 铝合金的研究表

明, 当弥散相体积分数很小时, Hall-Petch 关系是适用的^[12], 实际上, Hall-Petch 关系的建立是基于位错运动平均自由程为晶粒大小, 晶界是位错运动的唯一障碍。当有弥散第二相粒子在晶粒内时, 位错运动受到粒子的阻碍, 因此, 在晶粒内部有较多的第二相粒子时, 不能用 Hall-Petch 公式预报晶界强化作用的大小。

对于机械合金化材料, 晶粒尺寸为亚微米量级, 大大降低了加工硬化程度, 甚至出现加工软化现象, 如图 7 为不同晶粒度材料的典型

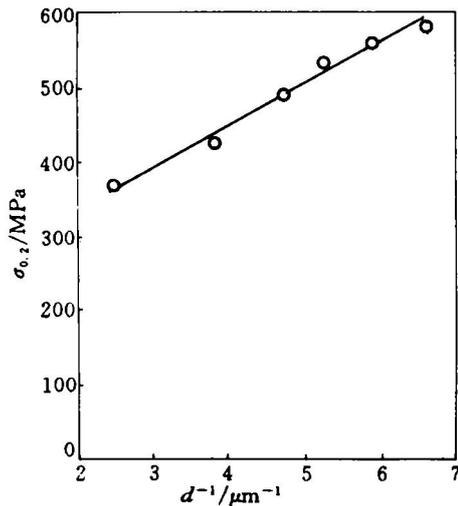


图 6 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与晶粒尺寸 d^{-1} 的关系

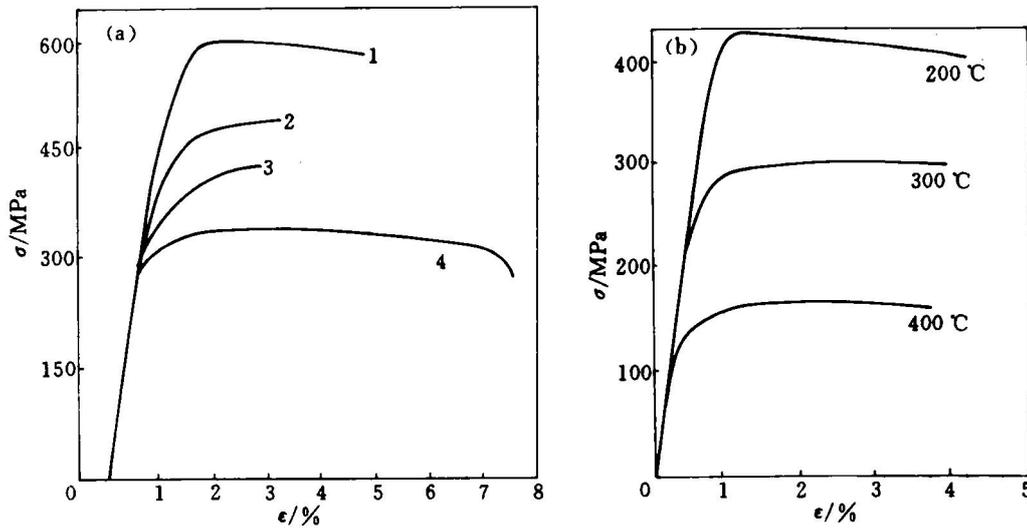


图7 不同材料的拉伸应力-应变曲线

(a) 室温: 1—14 h 粉末, 挤压态, 晶粒尺寸 0.15 μm; 2—500 °C × 3 h, 晶粒尺寸 0.2 μm;
 3—500 °C × 20 h, 晶粒尺寸 0.4 μm; 4—5 h 粉末, 挤压态, 晶粒尺寸 0.2 μm;
 (b) 高温: 14 h 粉末, 挤压态

拉伸应力—应变曲线。可见挤压态材料的加工硬化率低, 拉伸曲线非常平坦。球磨 14 h 的粉末挤压材料, 出现了明显的加工软化现象。而经 500 °C 热处理后, 加工硬化就明显了, 并且在高温拉伸时加工软化现象减弱。由于加工软化导致非均匀变形, 当拉伸试样局部出现截面减小现象时, 变形很快集中, 并导致迅速断裂。因此, 实际测定的延伸率约为 4% 时, 即有缩颈现象。

关于超细晶粒导致加工软化现象已有报道^[13]。其原因可能是由于晶粒特别小时, 晶内位错很少, 故晶粒内的位错交互作用很弱, 动态回复的速率就快, 而导致加工软化。热处理或高温拉伸后, 晶粒长大到一定程度, 导致加工硬化的发生。而动态高温拉伸时, 由于应变促进晶粒长大^[14, 15, 16], 使晶粒长大较静态高温热处理更为显著, 因而加工硬化现象出现的温度有所降低。所以, 300 °C 拉伸时, 材料的加工软化现象就不很明显了(见图 7b)。关于这种亚微晶材料的加工软化现象以及变形、断裂机制问题, 目前研究甚少, 还有待进一步研

究。

3 结论

(1) 机械合金化 Al-4.9Fe-4.9Ni 具有较好的热稳定性及较高的高温强度。在 400 °C 热处理时, 晶粒及 Al₃(Fe, Ni) 弥散相没有明显粗化。当热处理温度升高到 500 °C 时, 导致合金强度下降, 延性降低。

(2) 挤压态的亚微晶材料在常温拉伸时表现出加工软化现象。热处理后或高温拉伸时, 加工软化现象消失。加工软化使材料变形不均匀性增加, 延伸率减小。

(3) 机械合金化 Al-4.9Fe-4.9Ni 合金的高强度是由细晶强化及第二相弥散强化的双重作用所致。

参考文献

1 Grffith W M, Sander R E Jr, Hildeman G J, koczak M J

(下转 111 页)

的颗粒形状也发生了变化, 钨颗粒在很大程度上已经球化, 不再呈无规则形状。图 4(d) 是图 4(b) 的低放大倍数照片, CoW₂B₂ 相基本上均匀分布在粘结相内, 颗粒细小。CoW₂B₂ 相是一种金属间化合物, 具有很高的硬度, CoW₂B₂ 相分布在粘结相内必然提高粘结相硬度, 最终导致合金的硬度提高。

4 结论

90%W-7%Ni-3%Fe 高比重钨合金内加入 TiB₂ 后可以通过低温烧结生成复合材料。新生成复合材料的硬度要比原高比重钨合金的硬度高; TiB₂ 的加入使高比重钨合金的烧结速度加快, 即烧结时间缩短。对新型复合材料进

行 X 衍射分析发现有新相 CoW₂B₂ 生成, 其相含量随烧结温度的提高而增加; CoW₂B₂ 相呈棱角形状。它的生成对高比重钨合金的烧结和硬度的提高可能起着重要的作用。

参考文献

- 1 Krock R H, Shepard L A. Trans TMS-AIME, 1963, (227): 1127-34.
- 2 Churn K S, German R M. Metall Trans A, 1984, 15A: 331-337.
- 3 Cheynet M C. Int J Refractory Met, Hard Mater, 1986, 5: 55-60.
- 4 Andnade Yanez V, Urcala J J. Tungsten and Tungsten Alloys Galarza, 1992: 119-26.
- 5 刘志国. 稀有金属, 1995, 3(19): 168.

(编辑 朱忠国)

(上接 106 页)

- and Hildeman G J (eds). The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1982: 209.
- 2 Towner K J. Met Prog, 1958, 73(5): 70
 - 3 Pontikakos I, Jones H. Metal Science, 1982, 16(1): 27.
 - 4 Sundaresan K, Froes F H, MPR, 1989, 3: 195.
 - 5 Fischer J J, Weber J H, Advanced Mater Proc, 1990, 10: 43.
 - 6 Liang Guoxian, Li Zhimin, Wang Erde. J Mater Sci Technol, 1994, 10(4): 285.
 - 7 Liang Guoxian, Li Zhimin, Wang Erde, J Mater Proc Technol, 1995, in press.
 - 8 Ezz S S, Koczak M J, Lawley A, Premkumar M K. In: High Strength Powder Metallurgy Aluminium Alloy I Hildeman G J, Poczak M J, Warrendale PA (eds) The Metallurgical Society of AIME, 1986: 287.

- 9 Marshall G J, Hughes I R, Miller W S. Material Science and Technology, 1986, 2: 394.
- 10 Lifshitz I M, Slyozov V V. J Phys Chem Solids, 1961, 19: 35.
- 11 Zener C. Private Communication to Smith C S, Trans Am Min Engrs, 1949, 175: 15.
- 12 Liang Guoxian, Li Zhichao, J Mater Sci Technol, 1994, 11(6): (in press).
- 13 Wilsdorf H G F, Kuhlmann-Wilsdorf D, Mater Sci & Eng, 1993, A164: 1.
- 14 Liang Guoxian, Li Zhichao, Wang Erde, J Mater Sci Lett, 1995, 14: 533-535.
- 15 Clark M A, Alden T H. Acta Metall, 1973, 21: 1195.
- 16 Wilkinson D S, Caceres C H. J Mater Sci Lett, 1984, 3: 395.

(编辑 朱忠国)