

文章编号:1671-6833(2003)02-0006-03

快凝 Al-Ti-RE 合金化合物相结构及形成的研究

杨明珊¹, 关绍康², 汤亚力², 沈宁福²

(1 郑州大学信息工程学院, 河南 郑州 450052; 2 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 利用 TEM、XRD 等分析手段研究快速凝固 Al-Ti-La 合金中的化合物相的结构, 以及高温退火后的结构, 分析化合物相的高温稳定性, 并提出化合物相的孪晶形核理论. 快速凝固 Al-Ti-La 合金形成细小、圆整、弥散的金属间化合物相, 经分析为 Al₂Ti₃(RE), 金刚石立方结构, 该化合物相形成孪晶, 其孪晶面{111}, 孪晶方向[112], 认为化合物相是以孪晶为晶核从熔体中优先其他化合物相形成并生长.

关键词: 孪晶形核; 快速凝固; Al-Ti-RE; 金属间化合物

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

0 引言

快速凝固技术是使合金以很高的冷却速度、很大的过冷度及很快的固/液界面推进速度凝固的一种先进制备技术, 它能形成一系列重要的结构及组织特征, 如获得超细的晶粒度, 偏析极少或无偏析, 形成亚稳相甚至非晶结构, 缺陷密度增大, 使得合金在力学性能方面表现为高强度、高韧性、高塑性、耐热、耐蚀等特性, 从而形成一系列新型合金^[1].

Al-过渡族元素合金通过快速凝固技术形成高温稳定的高强度、高硬度、弥散分布的金属间化合物, 这些金属间化合物高温稳定性好, 粗化速率低, 能强化晶界和强化基体. 这种高温热强铝合金可在 423~673 K 使用, 部分代替钛合金, 节约成本, 在航空航天领域具有应用前景^[2,3]. 研究快速凝固中金属间化合物是研究高温热强铝合金的首要工作. 关于金属间化合物的形成有以下几种理论: 微共晶凝固(microeutectic solidification)理论、固态沉淀析出(solid state precipitation)理论、晶间非晶相晶化(crystallization of an intercellular amorphous phase)理论等, 其中在微共晶凝固理论和固态沉淀析出理论中, 金属间化合物相和基体存在位相关系^[4~9].

本文研究了在 Al-Ti-La 合金中形成的金属间

化合物相为 Al₂Ti₃-La, 该化合物相存在孪晶结构, 并且与基体有位相关系, 高温粗化率低, 具有良好的热稳定性. 所以快速凝固 Al-Ti-RE 合金可以在较高温条件下使用. 本文重点研究快速凝固 Al-Ti-RE 合金中化合物相的结构及其形成机制, 为研究和开发新型耐热铝合金提供科学依据.

1 实验技术和方法

合金 Al-Ti-La 在真空中频感应熔炼炉中熔炼, 并通入氩气保护防止 Ti-La 氧化, 实际测量成分为 Al-3Ti-1.5La(质量分数). 利用单辊急冷铸造法制带, 快速凝固条带的制带工艺参数为: 加热温度 1 523~1 573 K, 辊轮转速 1 500~1 700 r/min, 喷射压力 39~59 kPa, 喷嘴至辊轮间距为 0.17~0.2 mm, 保温时间 30 s, 在大气中进行, 条带的厚度为 45~70 μm. 快凝条带在真空电阻炉中 673 K, 8 h 真空退火, 随炉冷却. TEM 分析是在 JEM-2000FX 分析电镜上进行, 采用 SAED、 μ D 和 CBED 等手段进行精细结构的分析. 点阵常数在 Philips 衍射仪中利用自带的程序测量衍射角度, 角误差在 0.005 以内, 采用最小二乘法处理数据; 微区化学分析(EDS)使用电镜配备的能谱探头和计算机系统完成.

收稿日期: 2003-01-29; **修订日期:** 2003-02-21

基金项目: 国家“863”基金资助项目(715-24-26-02-02)

作者简介: 杨明珊(1968-), 女, 江西省南昌市人, 郑州大学讲师, 解放军信息工程大学博士研究生, 主要从事快速凝固铝合金及隐形材料吸波机理方面的研究.

2 快凝 Al-Ti-La 合金中化合物相 Al₂₀Ti₁₃La 的TEM 分析和热稳定性分析

图 1 为快凝 Al-3Ti-1.5La 合金典型的TEM 组织,化合物相粒子较圆整,尺寸小于 100 nm,多分布于 α-Al 的晶界上,少数在晶粒内,化合物相的体积百分数约为 8%,α-Al 晶粒大小为 500~700 nm。

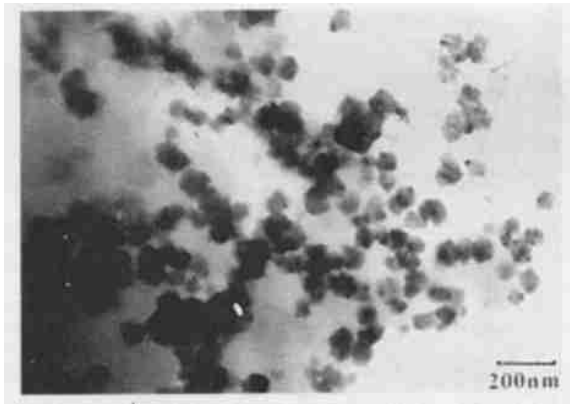


图 1 快凝 Al-3Ti-1.5La 合金典型TEM 组织
Fig. 1 TEM image of RS Al-3Ti-1.5La alloy

通过TEM 的详细分析和研究,化合物相是金刚石立方结构,空间群为Fd_{3m},XRD 谱精确测定该金属间化合物相的衍射峰,根据最小二乘法进行数据处理,测定点阵常数 $a = 1.47 \text{ nm}$,经EDS 能谱分析,该相的元素含量(原子分数)为 83.73%Al, 11.48%Ti, 4.79%La,所以化学表达式为 Al₂₀Ti₁₃La^[7~10]. 进一步分析,形成的金属间化合物 Al₂₀Ti₁₃La 与基体无位相关系. 同时,在金属间化合物相中观测到孪晶存在(见图 2),经标定,孪晶面是{111},孪晶方向是 $[11\bar{2}]$. 图 3 为快凝条带 673 K, 8h 退火后的TEM 组织.

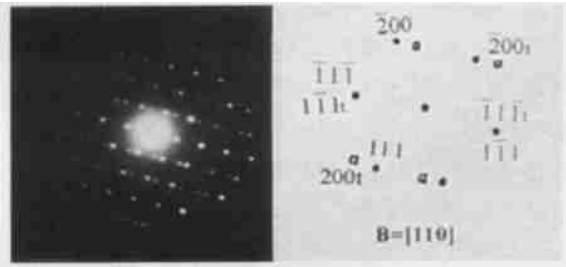
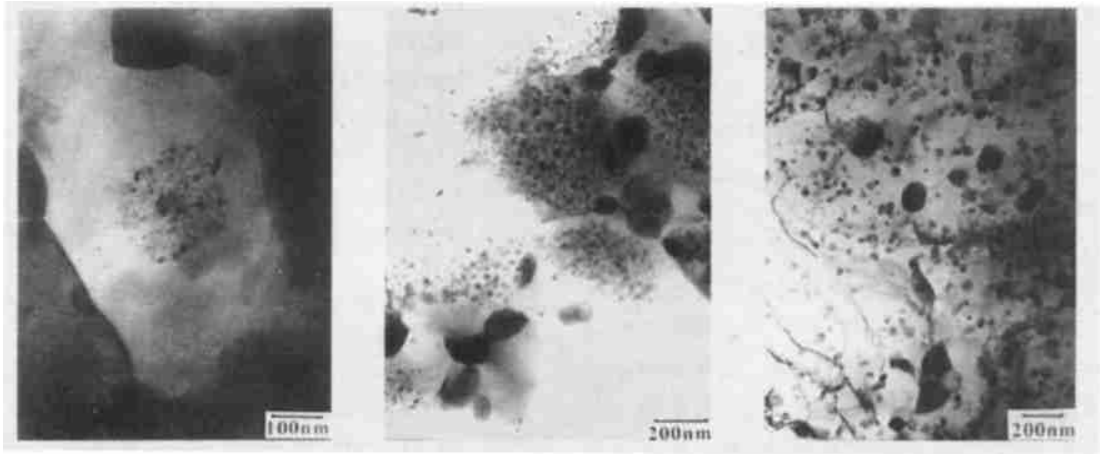


图 2 有孪晶的 Al₂₀Ti₁₃La 相的SAED
Fig. 2 SAED of Al₂₀Ti₁₃La phase with twin crystal



(a) 化合物相开始析出 (b) 化合物相在晶界无沉淀析出 (c) 化合物析出相分布整个晶粒

图 3 快凝 Al-3Ti-1.5La 合金 673 K, 8h 退火的典型TEM 组织
Fig. 3 TEM of RS Al-3Ti-1.5La alloy after 673 K, 8h annealing

由图 3 可以看到,在退火过程中,溶质元素扩散到晶粒中部,当浓度达到一定水平后以金属间化合物相脱溶出来,经多晶衍射标定和EDS 分析,析出相为金刚石立方结构的 Al₂₀Ti₁₃La. 刚析出的化合物相非常细小(<10 nm),随着退火时间的延长,析出的化合物相在整个晶粒中弥散析出,但晶粒周围和初生相周围仍无析出相,这是因为快速凝固技术使得合金在凝固过程中产生大量的空

位,晶界是空位的理想陷阱,在退火过程中,空位大量逸出晶界,这样在晶界周围空位浓度降低,达不到形成第二相的临界空位浓度,因此形成空位贫乏的无沉淀析出;第二相周围无析出的原因是,由于快速凝固技术使得合金凝固时初生的金属间化合物的周围溶质严重贫乏,在退火中溶质扩散需要较长的时间,因此初生相周围构成溶质贫乏的无沉淀析出. 随着退火时间的延长,析出相均匀

分布,但尺寸仍然较小($10\sim 100\text{ nm}$),溶质通过扩散使得析出的和初生的金属间化合物相逐渐粗化,但粒子粗化的速率很低.

2 金属间化合物相形成机制

快速凝固 Al-Ti-Fe 合金的典型形貌为球状, $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 分布在 $\alpha\text{-Al}$ 晶界,只有少量在晶粒内,球状的形貌不具备 $\alpha\text{-Al}$ 形核质点的特点.那么, $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 哪一相先形核呢?如果是 $\alpha\text{-Al}$ 先形核,那么随着凝固的进行溶质被推至胞晶间,当这个区域的成分和温度达到形成金属间化合物的条件时,化合物相形成,那么该化合物相与基体一定存在位相关系以减少局部的界面能.研究表明, $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 没有确定的位向关系,因此可判定 $\alpha\text{-Al}$ 不是优先形核.同样由于 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 没有确定的位向关系,可以排除金属间化合物形成的微共晶凝固理论和固态沉淀析出理论.认为在快速凝固过程中金属间化合物直接从熔体中优先形成,由于快速凝固技术使得熔体有较大的过冷度,经计算快速凝固 Al-Ti-Fe 合金的过冷为 100 K 以上,同时金属间化合物的形核率较高,在过冷的熔体中优先弥散形核,在随后的 $\alpha\text{-Al}$ 凝固中,固-液界面将细小的化合物相推到晶界处,所以可以看到 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 多分布在晶界.由于凝固速度非常快,当化合物尺寸略大,而液-固界面推进很快使化合物相被“淹没”在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中,在未完全凝固的晶界处由于溶质元素富集,仍会形成 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 相.

快凝 Al-Ti-Fe 合金中的金属间化合物相存在孪晶,说明化合物相是从熔体中首先形成孪晶晶核.对于金刚石立方结构的化合物,由于小粒子的表面积与体积的比值较高,表面能大,所以晶粒通常以等轴状生长来减少表面积,外表面是能量最小的 $\{111\}$ 晶面,所以这种结构的孪晶面是 $\{111\}$,孪晶方向是 $[11\bar{2}]$,这与观测和标定完全一致.孪晶在形核的起始阶段有重要作用,金刚石立方结构孪晶晶核核心是由 $\{111\}$ 晶面组成的四面体,二十个这样的四面体组成正二十面体,晶粒的长大正是沿着这二十面体的每一个外表面成辐射状生长.随着晶粒的长大,通过减小表面能来降低总的

自由能的效果,晶粒的生长形状可能改变.

3 结论

快速凝固 Al-Ti-Fe 合金中可获得细小、圆整、弥散、热稳定性好的金属间化合物 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ 相,极大地改善了快速凝固 Al-Ti 合金的热强性.这种金属间化合物相是在快速凝固过程中形成孪晶,孪晶面 $\{111\}$,孪晶方向 $[11\bar{2}]$,化合物相以孪晶为晶核从熔体中优先其他化合物相形成并生长.

参考文献:

- [1] 杨明珊,关绍康.常规铸造和快速凝固 Al-Ti-Al-Ti-Fe 合金的组织比较[J].河南冶金,2003,11(1):10~11.
- [2] CHEN Y Q, CAO Q P, SU Y. Microstructure and thermal stability behavior of a rapidly solidified Al-Ti-Fe-Cr alloy[J]. Rare Metals, 2002, 21(3): 207~212.
- [3] 杨明珊,关绍康. La 对快速凝固 Al-Ti 合金热强性能的影响[J].稀土,2003,24(2):34~36.
- [4] 关绍康.熔体热历史对快凝 Al-Fe 基合金组织均匀性的研究[J].航空学报,1994,5(11):1395~1397.
- [5] 任晨星,孙玉峰,汤亚力.快凝 Al-Cr 合金的显微结构与形核动力学[J].郑州大学学报(工学版),2002,23(3):87~90.
- [6] 孙玉峰,任晨星,沈宁福.喷射沉积 Al-Fe-V-Si 合金的组织演变研究[J].郑州大学学报(工学版),2001,22(4):17~21.
- [7] YANG M S, SHEN N F, TANG Y L. Identification of $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Fe}_{10}$ particles in rapidly solidified Al-Ti-Fe alloy[J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14: 1664~1667.
- [8] SRIVASTAVA A K, RANGANATH S. Microstructural characterization of rapidly solidified Al-Fe-Si, Al-Fe-V-Si alloys[J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(7): 2103~2117.
- [9] WANG J Q, ZHANG B J, TSENG M K. Effect of rare earth elements on the microstructural characterization in rapidly quenched thermally strengthened aluminum alloys[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 497~505.
- [10] 甄子胜,毛卫民.金属间化合物高铝锌合金的研究进展与应用[J].特种铸造及有色金属,2001,(162):32~34.

(下转第 14 页)

Numerical Analysis of 3D Temperature Field of Injection Mold

CHEN Jing-bo , ZHANG Shi-xun , HE Ling-hao , SHEN Chang-yu

(APPT NERC ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract : A boundary integral formulation is proposed to analyse the temperature field of injection mold . Networks of cooling channels within the mold and the closely spaced mold cavity surfaces require special attention both in the formulation and numerical treatment of the integral equations . The proposed formulation couples the boundary formula , the gradient of the boundary formula and the exterior formula . The derivation of the integral equations is presented here along with an efficient numerical method for intergration of some of the kernels in these equations and a semi-analytical procedure for the integration of the highly singular integrands . An example is demonstrated to illustrate the usefulness of the numerical method developed .

Key words : injection mold ; temperature field ; numerical analysis ; boundary integral equation ; boundary element

(上接第 8 页)

Study on Microstructure and Formation of Intermetallic Compound in RS Al-Ti-RE Alloy

YANG Ming-shan¹ , GUAN Shao-kang² , TANG Ya-li² , SHEN Ning-fu²

(1. College of Information Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052, China ; 2. College of Materials Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002,China)

Abstract : Rapid solidification technology can produce fine , uniform dispersed intermetallic phase , with high strength , high hardness and good thermal stability of Al transition metal system alloy , which can be designed for elevated application . After detailed study on microstructure of RS Al-Ti-La alloy and the alloy after annealing in high temperature , the paper analyzes the thermal stability of intermetallic phase , and puts forward a new theory of intermetallic phase formation , which can be an important complement for others . The paper conclude that , intermetallic compound Al₂Ti₃La , which is fine , uniform dispersion with promise of good thermal stability , can be formed in RS Al-Ti-La alloy . It is supposed that the intermetallic phase is formed prior to others , and twin crystal formation is vital in nucleation stage .

Key words : twin crystal ; rapid solidification ; Al-Ti-RE ; intermetallic compound