

材料科学研究与工程技术系列图书

喷射沉积SiC颗粒 增强Al-Fe-V-Si复合材料

SPRAY DEPOSITED Al-Fe-V-Si
ALLOY REINFORCED
WITH SiC PARTICLES

贺毅强 陈志钢 陈劲松 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

材料科学研究与工程技术系列图书

喷射沉积SiC颗粒 增强Al-Fe-V-Si复合材料

SPRAY DEPOSITED Al-Fe-V-Si
ALLOY REINFORCED
WITH SiC PARTICLES

贺毅强 陈志钢 陈劲松 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

本书是关于喷射沉积制备 SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料的专著,介绍了喷射沉积技术与 SiC 颗粒增强铝基复合材料的发展,着重研究了喷射沉积颗粒增强铝基复合材料的致密化技术,以及复合材料的显微组织、力学性能、耐热性能等。

本书可供从事喷射沉积、金属基复合材料的材料加工研究的工程技术及科研人员阅读,也可供大专院校材料、粉末冶金、材料加工等专业的师生参考。

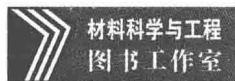
图书在版编目(CIP)数据

喷射沉积 SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料/贺毅强,陈志钢,陈劲松著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2015. 12

ISBN 978-7-5603-5801-7

I. ①喷… II. ①贺… ②陈… ③陈… III. ①喷射沉积-颗粒强化-微粒增强复合材料 IV. ①TB33 ②TF124.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 307758 号



材料科学与工程
图书工作室

责任编辑 范业婷

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 17.5 字数 308 千字

版 次 2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-5801-7

定 价 68.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

随着科学技术的发展,对材料力学性能、耐热性能的要求不断提高。铝基复合材料具有高的比强度、比刚度、耐磨性,低的热膨胀性,高温性能好等优点,在航空、航天、国防军工等领域具有极其重要的应用价值和广阔的应用前景,在世界范围内得到了广泛的研发。喷射沉积 Al-Fe-V-Si 合金是随着高温耐热铝合金的研究而发展起来的新型铝合金。这类合金含有多在平衡条件下几乎不固溶于铝的过渡族金属元素。喷射沉积极大地提高了这些元素在铝中的固溶度,形成大量高温稳定、高弹性模量且弥散分布的金属间化合物析出相,从而强化了基体和晶界,体现出优良的室温和高温综合力学性能,快速凝固耐热铝合金的出现将铝合金的有效使用温度扩展到 300 °C 以上,因而具备了取代传统的在 300 ~ 400 °C 耐热合金中占统治地位的钛合金的潜力,成为可广泛应用于航空、航天领域中重要的合金材料,在近几年更是得到了飞速发展。为了进一步提高该系合金的力学性能,拓展耐热铝合金性能稳定的温度范围,人们尝试在该系合金中加入第二相和颗粒增强,通过添加 SiC 颗粒等,来提高材料的室温和高温强度,还可以提高材料的杨氏模量。

虽然国内外关于颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料及其制备新技术领域的研究成果较多,但关于喷射沉积 SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料的研究大多以论文形式存在,特别是关于喷射沉积 SiC 颗粒增强铝基复合材料的致密化尚未形成系统的论著。为致密沉积坯、改善材料的力学性能,众多学者做了大量有益的探索,采用的致密方法主要有热等静压、挤压、轧制等。此外为了改善喷射沉积坯料致密化受设备吨位限制的问题,研究人员发展了楔形压制、框形轧制、陶粒轧制、旋球同步致密等工艺,有望解决小吨位设备难以致密大尺寸沉积坯的问题。这些工艺还可用于消除喷射沉积多孔性复合材料的致密化和缺陷,提高材料的使用寿命,可完善和发展喷射沉积多孔材料的致密化理论和工艺,完善和发展旋球同步致密的机制、理论,进一步完善和发展往复锻-挤、等径角挤压的变形机制与机理以及多孔材料的孔隙消除机制、冶金缺陷的消除机制与机理,对于拓展喷射

沉积的应用范围和铝基复合材料的应用范围,开发高性能的铝基复合材料乃至其他金属基复合材料具有重要的理论和实际指导意义。

本书基于作者们多年从事喷射沉积 SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料领域的研究成果,并参考了国内外相关的科技文献与资料,论述了喷射沉积 SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料及后续的致密化技术。本书内容主要包括绪论、多层喷射沉积 SiC_p/Al-Fe-V-Si 复合材料的制备、喷射沉积 SiC_p/Al-Fe-V-Si 复合材料的致密化、SiC_p/Al-Fe-V-Si 复合材料的微观组织及性能和 SiC_p/Al-Fe-V-Si 复合材料的热稳定性 5 章。对于参考文献与资料,由于联络的困难,未能征求原作者的意见,在本书出版之际,向本书所引用的文献与资料的原作者以及支持和帮助本书出版的专家和同仁们表示由衷的谢意。

本书由淮海工学院贺毅强博士、湖南科技大学陈志钢博士、淮海工学院陈劲松博士共著。广西科技大学的孙有平教授、长沙大学的张昊博士对本书也做出了重要贡献,淮海工学院硕士研究生周海生、李俊杰对本书亦有贡献,在此深表谢意。

由于作者水平有限加之时间紧迫,书中难免存在缺点和不当之处,敬请读者批评指正,并提出宝贵意见。

作 者

2015 年 10 月于连云港

目 录

第1章 绪论	1
1.1 喷射沉积制备 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料	2
1.2 喷射沉积技术	12
1.2.1 喷射沉积工艺技术与发展状况	12
1.2.2 多层喷射共沉积原理	13
1.2.3 喷射沉积技术特点	16
1.3 多孔沉积坯的致密化与冶金缺陷的消除	19
1.3.1 致密化技术	20
1.3.2 存在的问题与发展方向	26
参考文献	28
第2章 多层喷射沉积 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料的制备	38
2.1 引言	38
2.2 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 锭坯喷射沉积	39
2.2.1 锭坯制备方案与过程	39
2.2.2 喷射沉积工艺参数对沉积状态的影响	43
2.2.3 喷射共沉积 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料的显微组织及致密度	55
2.3 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 管坯喷射沉积	57
2.3.1 装置与过程	57
2.3.2 工艺与控制	61
2.3.3 管坯组织与结构	72
2.3.4 管坯力学性能	88
参考文献	90
第3章 喷射沉积 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料的致密化	95
3.1 热压缩行为研究	97
3.1.1 材料与装置	97
3.1.2 研究条件与检测方法	98

3.1.3	多孔坯热压缩流变行为	99
3.1.4	热压缩对多孔坯组织及致密化的影响	109
3.2	轧 制	119
3.2.1	外框限制轧制工艺	119
3.2.2	陶粒包覆轧制工艺	123
3.3	锻 造	131
3.3.1	镦 粗	131
3.3.2	旋 压	131
3.3.3	热 压	131
3.4	挤 压	145
3.4.1	热挤压工艺参数的选择	146
3.4.2	挤压致密后的显微组织及材料的致密度	150
3.5	楔形压制	156
3.5.1	板坯的楔形压制	157
3.5.2	管坯的楔形压制	176
3.6	旋球同步致密	189
3.7	等径角挤压	191
3.8	往复镦-挤	193
	参考文献	194
第 4 章	SiC _p /Al-Fe-V-Si 复合材料的微观组织及性能	203
4.1	引 言	203
4.2	SiC _p /Al-Fe-V-Si 复合材料的显微组织	203
4.2.1	加工过程中的 X 射线物相分析	203
4.2.2	弥散粒子	204
4.2.3	SiC 与基体金属界面	208
4.2.4	断裂机制	214
4.3	SiC _p /Al-Fe-V-Si 复合材料的力学性能及强化机制	226
4.3.1	SiC _p /Al-Fe-V-Si 复合材料的力学性能	226
4.3.2	强化机制	229
4.4	耐腐蚀性能	233
4.4.1	腐蚀后的显微组织	233
4.4.2	腐蚀过程中的失重状况	236
4.4.3	腐蚀性能分析	236
	参考文献	237

第 5 章 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料的热稳定性	243
5.1 引 言	243
5.2 热暴露过程显微组织和力学性能的稳定性	244
5.2.1 热暴露过程中的相转变	244
5.2.2 热暴露过程中显微组织的演变	246
5.2.3 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 的力学性能变化	258
5.2.4 热稳定性能分析	263
参考文献	267

第1章 绪 论

铝基复合材料具有高的比强度、比刚度、耐磨性,低的热膨胀性,高温性能好等优点,在航空、航天、国防军工等领域具有极其重要的应用价值和广阔的应用前景。其中 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料具有高杨氏模量和良好的耐磨性,还具有良好的室/高温强度及抗应力腐蚀能力,因此在航空、航天、电子和卫星遥感系统上都有很高的应用价值。此外,这类复合材料所具有的轻质、耐腐蚀、导热性好和优良的耐磨性,使其在交通运输领域也有相当大的应用潜力,因此在世界范围内得到了广泛的研发^[1,2]。

颗粒增强铝基复合材料的制备方法主要有搅拌铸造法、熔体浸渗法、平流铸造法、粉末冶金法、多层喷射沉积法。搅拌铸造法、熔体浸渗法冷却速率低,且易造成增强颗粒分布不均匀,获得的材料性能较差。平流铸造法、粉末冶金法获得的复合材料性能较优,但存在脱气困难、高温导致组织粗化、工艺复杂等问题难以克服。喷射沉积因工艺简单、工序较少、生产周期短,沉积坯氧含量低、偏析程度小、组织均匀细小、坯件致密度高,而成为制备铝基复合材料的常用方法^[3-5]。为致密沉积坯,改善材料的力学性能,众多学者做了大量有益的探索,采用的致密方法主要有热等静压、挤压、轧制等。由于热等静压难以消除孔隙,且适于小尺寸材料的致密,挤压增强粒子的分层现象,对性能极为不利,多孔材料的轧制变形中容易形成表面裂纹和边部裂纹,未能有效解决大尺寸多孔材料致密困难的问题。因此研究人员发展了楔形压制、框形轧制、陶粒轧制等工艺解决了小吨位设备难以致密大尺寸沉积坯的问题,但由于受喷射沉积技术和后续致密化工艺的限制导致制备的铝基复合材料中仍残留如孔隙、沉积颗粒边界、氧化膜、微裂纹等冶金缺陷以及 SiC 颗粒集聚,影响了铝基复合材料的力学性能,并容易成为材料在使用过程中的裂纹源,降低材料的寿命特别是疲劳寿命,不利于材料的安全使用。

本章综述了喷射沉积技术与耐热铝合金及其复合材料的发展历程,概述了喷射沉积铝基复合材料的致密化途径,分析了陶粒轧制、外框限制轧制、楔形压制等新型加工工艺的特点,论述了喷射沉积铝基复合材料冶金缺陷的消除,并分析了目前影响喷射沉积铝基复合材料发展的不利因素。针对冶金缺陷难以消除问题,提出采用喷射沉积铝基复合材料的旋球同步

预致密结合反复镦-挤和等径角挤压工艺予以解决,可用于喷射沉积多孔性复合材料的致密化,提高材料的力学性能,完善和发展喷射沉积多孔材料的致密化理论和工艺,完善和发展旋球同步致密的机制、理论,进一步完善和发展往复镦-挤、等径角挤压的变形机制与机理以及多孔材料的孔隙消除机制、冶金缺陷的消除机制与机理,对于拓展喷射沉积的应用范围和铝基复合材料的应用范围,开发高性能的铝基复合材料乃至其他金属基复合材料具有重要的理论和实际指导意义。

1.1 喷射沉积制备 $\text{SiC}_p/\text{Al-Fe-V-Si}$ 复合材料

(1) 耐热铝合金。

① 耐热铝合金的发展历史及研究现状。

铸造的高强度铝合金主要是亚共晶成分的合金,含有在端际固溶体中固溶度原子数分数大于2%的合金元素,并通过时效过程中金属间化合物的析出达到合金强化的效果,但在150℃以上,这些析出相快速粗化,使材料性能急剧下降,从而限制了其使用范围。为了使铝合金在400℃以下能部分取代价格昂贵的钛合金^[6,7],科研工作者们对快速凝固耐热铝合金进行了深入研究。快速凝固粉末冶金技术的发展为开发Al-Tm(过渡族金属)基耐热铝合金提供了必要条件。这类合金含有20%~40%(体积分数)的热稳定良好的弥散强化相,使合金具有优异的室温和高温力学性能,成为一种在400℃以下工作环境中有望取代钛合金的新型耐热材料。

20世纪70年代,美国空军实验室率先开展了快速凝固耐热铝合金的研制,旨在开发一种在120~350℃使用的铝合金来代替当时飞行器上使用的钛合金,进而满足先进战斗机的需求。铝合金若取代钛合金其造价将只有后者的30%~50%,且质量可减轻50%左右^[8]。而后美国军方又进一步开发在350℃以上能取代钛合金的铝合金,取得了一系列的研究成果。从20世纪70年代中期开始,美英等国家借助快速凝固技术的发展,对耐热铝合金进行了研究,并逐步取得了一些成果,有些合金已应用在飞机部件的制造中。目前,以Al-Fe系和Al-Cr系耐热铝合金的研究最为成熟。

20世纪80年代以来,借助于快速凝固与粉末冶金技术的发展,世界各国相继开发了一系列快速凝固耐热铝合金。这类合金含有两种或多种在平衡条件下几乎不固溶于Al的过渡族金属元素(如Fe, Ni, Ti, Zr, Cr, V, Mo等)和稀土元素(如La, Ce, Gd等)。由于合金凝固速率的极大提高,增

加了这些元素在 Al 中的极限固溶度,并形成大量高温稳定、高弹性模量且弥散分布的金属间化合物析出相,从而强化了基体和晶界,体现出优良的室温和高温综合力学性能。高性能快速凝固耐热铝合金的出现将铝合金的有效使用温度扩展到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上^[9],因而具备了取代传统的在 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 耐热合金中占统治地位的钛合金,成为近年来在航空、航天领域中广泛使用的重要合金材料之一。

美国 Alcoa 公司对 Al-Fe-Ce 系耐热铝合金研究较早。Alcoa 公司采用平流铸造法 (PFC) 制造薄带或细丝,然后将其粉碎成粒径小于 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末,再采用包套热挤压或轧制的方法固结成型材,其中包括 Al-8Fe-4Ce (CU78), Al-7Fe-6Ce (CZ42) 和 Al-8Fe-7Ce 等系列合金。

20 世纪 80 年代中期,美国 Allied Signal 公司利用平流铸造法 (PFC) 开发出 Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金,它是耐热铝合金中最引人注目的一类,尤其以 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si (FVS0812, 即 8009 合金), Al-12Fe-1V-2Si (FVS1212) 和 Al-5.5Fe-0.5V-1.1Si (FVS0611) 等合金最具代表性^[10]。

在 Al-Cr 系耐热铝合金的开发方面,英国的 Allcan 公司做了大量的细致工作,如对 Al-Cr-Zr 合金和 Al-Cr-Zr-X ($X=\text{Mn, Nb, Mo, Hf}$) 合金做了较为深入的研究。他们利用双活塞法 (Two-Piston Technique) 制得 Al-5Cr-2Zr 合金和 Al-5Cr-2Zr-1Mn 合金薄片,并对合金组织和性能进行了分析和测试。

除 Al-Fe 系和 Al-Cr 系耐热铝合金外,日本对 Al-Ni 系耐热铝合金也做了较为深入的研究。日本东北大学的 T. Masumoto 采用金属甩带法制取的 Al-Ni-Fe 和 Al-Ni-Co 新型非晶态合金具有良好的力学性能。

国内对耐热铝合金的研究起步较晚,但从 20 世纪 80 年代后期以来,对快速凝固 Al-Fe 系合金的研究工作一直十分活跃。中南工业大学先后对 Al-Fe-V-Si 和 Al-Fe-Cr-Zr 系耐热铝合金的制备工艺、组织和性能等进行了研究^[11,12];郑州工业大学、合肥工业大学等则侧重于对 Al-Fe-Ce 和 Al-Fe-Ti-C 系耐热铝合金的显微组织与热历史的研究^[13,14],北京科技大学与北京有色金属研究总院合作利用喷射成形技术制备了 Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金,并在合金中添加 TiC 颗粒进行增强,提高了合金的性能^[15];中科院金属研究所用快速凝固工艺制备了耐热 Al-Fe 系合金,先后研制了 Al-Fe-Ce, Al-Fe-Ce+Zr, Ni 等体系,其强度达到 580 MPa ,并对耐热铝合金的微观组织和性能做了分析与探讨。

② 耐热铝合金的耐热机理及其成分设计原则。

在上述耐热铝合金中,Al 基体上分布着大量细小均匀的弥散相,这些

弥散相在高温下具有良好的热稳定性。根据弥散强化理论可知,这些弥散分布的耐热相是材料中位错运动的主要障碍,并且这些弥散相在高温下稳定,晶界和位错需要较大的应力克服这些第二相粒子才能继续向前移动,所以材料在室温和高温下都具有良好的屈服强度和抗拉强度。

弥散强化型材料的强度不但取决于基体和弥散相的含量、粒度和分布、形态以及弥散相与基体的结合情况,同时也与材料的加工方式、加工条件等有关^[16],因此在材料成分设计时应予以全面考虑。根据合金化强化理论,合金强度在高温下严重下降的主要原因有^[17]:

- a. 基体发生再结晶软化;
- b. 溶质原子急剧扩散;
- c. 强化相长大粗化或发生有害转变;
- d. 晶界攀移或迁移。

在上述因素中,强化相长大和粗化是一个很重要的因素,所以在成分设计时要给予重点考虑。第二相粒子的生长速率和体积分数与屈服强度的关系可以表示为^[18,19]

$$\frac{dr}{dt} \propto D_0 C_0 \sigma / r^2 \quad (1.1)$$

$$\sigma_{0.2} \propto \frac{V_f^{3/2}}{r} \quad (1.2)$$

式中 dr/dt ——弥散相粒子生长速率;

D_0 ——添加元素扩散系数;

C_0 ——添加元素的平衡固溶度;

σ ——界面能;

r ——弥散析出相粒子半径;

$\sigma_{0.2}$ ——屈服强度;

V_f ——弥散相体积分数。

由式(1.1)及式(1.2)可知,耐热铝合金中的强化相在高温下应该具有较低的生长速率,这就要求加入的合金元素在基体中具有低的平衡固溶度和扩散速率等,从而产生大量不易转变和粗化的细小第二相质点,弥散分布在铝基体中,钉扎位错,阻碍晶界移动,提高再结晶温度,推迟再结晶发生,从而改善合金的性能。为了在快速凝固耐热铝合金中实现含有大量、稳定、均匀的弥散相结构,在选择合金组分时,一般认为应该遵循加入的合金元素在基体中具有低的平衡固溶度和扩散速率等。

表 1.1 列出了一些主要的过渡族元素的固溶度及扩散系数。相对来

说二元的 Al-Tm 合金的强度与热稳定性不甚理想,快凝耐热铝合金的主要研究工作集中在三、四元系。这些第三、四组元的作用比较复杂,现已比较明确的几种见表 1.1。

表 1.1 几种主要过渡族添加元素的固溶度及扩展系数^[21]

元素	最大平衡固溶度 (原子数分数/%)	最大非平衡固溶度 (原子数分数/%)	扩散系数(427 ℃) /(cm ² ·s ⁻¹)
Fe	0.025	6	1.12×10^{-15}
Cr	0.44	75~6	2.3×10^{-14}
Mn	0.7	9	2.12×10^{-10}
V	0.20	0.55	3.94×10^{-15}
Zr	0.07	0.42	6.6×10^{-17}
Ce	0.05	2	8.4×10^{-15}
Mo	0.07	0.5	6.03×10^{-15}

由表 1.1 可见,Fe 元素基本满足了上述两个条件,其最大非平衡固溶度为 6%(原子数分数),而平衡固溶度仅为 0.025%(原子数分数),同时 Fe 元素在固态 Al 中的扩散系数也是非常小的,427 ℃ 时仅为 $1.12 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,所以国内外大部分研究人员都对 Al-Fe 二元系或以 Al-Fe 二元系为基础的多元耐热铝合金进行了深入的研究。

③ 耐热铝合金的组织结构及力学性能评述。

如前所述,在快速凝固耐热铝合金中,迄今为止主要研究的是 Al-Fe 合金和以 Al-Fe 系为基础的三元、四元合金以及以 Al-Cr 为基础的合金。

表 1.2 给出了部分利用 RS/PM 工艺制备的典型耐热铝合金在热挤压、锻造或轧制后的室温和高温(315 ℃)力学性能^[22]。图 1.1 和 1.2 分别比较了几种耐热铝合金和目前用于飞机构件的常规高强铝合金 2014-T6, 2219-T8 等的屈服强度、比强度与温度的关系^[23,24]。表 1.3 给出 Allied Signal 公司开发的几种 Al-Fe-V-Si 合金的成分、物理性能和弥散相的体积分数^[25]。根据图 1.1、1.2 和表 1.2 可知,国外对快速凝固耐热铝合金的研究已经达到了较高的水平,尤其是快速凝固 Al-Fe-V-Si 系合金,如表 1.4 中的 FVS0812, FVS1212 合金,其性能指标较其他耐热铝合金更具优势。

表 1.2 快速凝固耐热铝合金的力学性能

成分(质量分数)/%	室温性能(25 ℃)			高温性能(315 ℃)		
	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$
Al-7Fe-6Ce	491	565	9.0	168	212	8.0
Al-8Fe-6Ce	457	564	8.0	225	271	7.3
Al-8Fe-2Mo-1V	393	512	3.0	208	237	9.7
Al-4.5Cr-1.5Zr-1.2Mn	486	536	7.7	214	235	—
Al-5.5Fe-0.5V-1.0Si	310	352	16.7	172	193	17.3
Al-8.5Fe-1.4V-1.7Si	414	462	12.9	255	276	11.9
Al-11.7Fe-1.15V-2.4Si	531	559	7.2	297	303	6.8

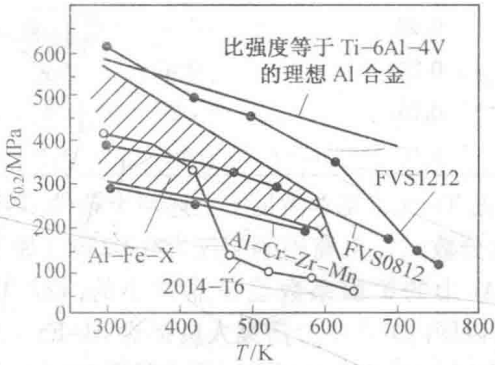


图 1.1 快速耐热和常规铝合金屈服强度与温度的关系

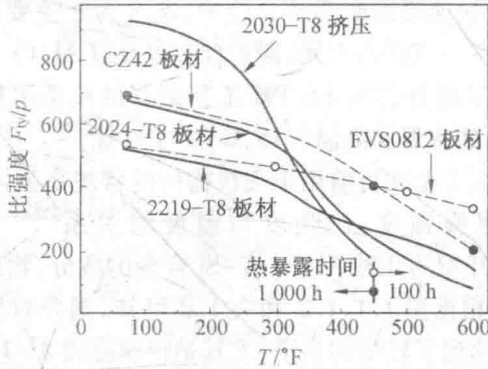


图 1.2 几种耐热铝合金比强度与拉伸温度的关系

表 1.3 快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金的化学成分、物理性能和弥散相体积分数

合金	化学成分 (质量分数)/%			密度 /(g·cm ⁻³)	熔点 /℃	热膨胀 系数× 10 ⁻⁶ /K	热导率/ (W·cm ⁻¹ · K ⁻¹)	电阻率/ (μΩ·cm ⁻¹) -25℃	弥散相 体积分 数/%
	Fe	V	Si						
FVS0812	8.5	1.3	1.7	2.92	660	22	1.05	6.3	27
FVS0611	6.5	0.6	1.3	2.83	660	24.6	—	—	16
FVS1212	11.7	1.2	2.4	3.02	660	21.6	0.38	—	36

快凝耐热铝合金具有优良的室温和高温力学性能,较好的抗腐蚀、抗疲劳性能和良好的热稳定性,主要得益于高度弥散的、热力学上稳定的、与基体共格或者半共格的第二相粒子。其中 Al-Fe 合金中形成的是许多细小的球状 Al₆Fe(斜方 Cmc₂m)和片状 Al₁₃Fe₄(单斜 C2/m),在 550℃时将全部转变为 Al₁₃Fe₄稳定相;Al-Fe-Ce 合金可形成诸多亚稳相和稳定相,如:Al₈Fe₄Ce(正方)、Al₁₀Fe₂Ce(斜方 Cmm2/C222)、Al₆Fe 及 Al₁₃Fe₄等,在高温下主要有 Al₁₀Fe₂Ce 和 Al₁₃Fe₄两种相存在;Al-Cr 和 Al-Cr-Zr 合金中则会形成更为复杂的第二相,如 θ-Al₇Cr(单斜),ε-Al₄Cr,η-Al₁₁Cr₂和 Al₁₃Zr(立方 Fm3m)相等^[26,27]。

表 1.4 快速凝固 Al-Fe-V-Si 系合金在不同温度下的拉伸力学性能

实验温 度/℃	FVS0611			FVS0812			FVS1212		
	σ _b /MPa	σ _{0.2} /MPa	δ/%	σ _b /MPa	σ _{0.2} /MPa	δ/%	σ _b /MPa	σ _{0.2} /MPa	δ/%
24	352	310	16.7	462	414	12.9	559	531	7.2
150	262	241	10.9	379	345	7.2	469	455	4.2
230	248	234	14.4	338	310	8.2	407	392	6.0
315	293	172	17.3	276	255	11.9	303	297	6.8

快速凝固 Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金具有优良的力学性能,主要归因于这种合金的强化相极具特点,即合金在快速凝固条件下,经过适当的后续加工,将形成体积分数达 27%~36%的弥散金属间化合物 α-Al₁₂(Fe,V)₃Si 相^[28,29]。该亚稳相的尺寸在 50~100 nm 之间,体心立方结构,具有良好的热稳定性,即使在 480℃下保温 100 h,仍未发现明显粗化^[30,31]。

Jones^[32]通过研究发现,快速凝固 Al-Fe 二元合金在金相显微镜下呈两个区,一个是光学无特征区,即“A”区组织;而另一个则是由细小的亚稳柱状共晶结构的 Al₆Fe 沉淀相构成的“B”区组织。“A”区组织晶粒细小,组织均匀,第二相粒子更细小,硬度高;“B”区组织相对于“A”区组织而言,组织结构呈枝晶状,第二相粒子粗大,硬度低。对于 Al-Fe 二元合金,在快速凝固过程中,易生成针状的 Al₆Fe 相,Al₆Fe 在高温下易向更稳定的

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 发生转变,这对合金的性能是不利的。

Allied Signal 公司的 D. J. Skinner, Raybould 和 S. K. Das 等人^[20,33] 采用平流铸造 (PFC) 法制备 Al-Fe-Si 合金时,发现合金中形成一种球形的 $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ 相,该相为 bcc 结构,是一种较理想的合金强化相。但这种亚稳相在高温下容易转变为单斜结构的 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相和六方结构的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相,这些第二相对合金的力学性能的影响不利,因此合金在高温下不能得到有效的强化。但当把 V, Mn, Cr, Mo 等元素加入到 Al-Fe-Si 合金中时发现,合金中的亚稳相得到了稳定。特别是加入元素 V,当 Fe 与 V 比例合适时,形成 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相,在高达 480 °C 时仍能够稳定存在没有粗化,从而达到高温强化的效果。Allied Signal 公司经过长期的研究开发,使得 Al-Fe-V-Si 系合金成为目前最成熟的,也是最有发展前途的耐热铝合金系。

Al-Fe-V-Si 合金的微观组织结构与合金的冷却凝固速率有很大关系。A. Kalknanli 和 S. Angi 等人^[34] 指出:合金在较低的冷却凝固速率下容易形成不利于合金性能的粗大的 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 平衡相;提高冷却凝固速率,则可以有效地细化合金中的第二相,并在合金中形成球状的 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 非平衡相。该相的晶格常数在 1.256 ~ 1.262 nm 之间,接近于 Al 单胞棱长 (0.404 96 nm) 的 3 倍,和基体能够形成较好的共格关系,因此其粗化速度比 Al-Fe 金属间化合物低 3 ~ 4 个数量级。

喷射成形技术是一种能够方便地制备大尺寸块体坯件的快速凝固制坯新技术。近年来,随着喷射成形技术的成熟与发展,研究人员开始探索利用该技术制备 Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金。H. J. Koh 和 Jin Tou-nan 等人指出喷射成形制备的耐热铝合金中,绝大部分弥散细颗粒为 bcc 结构的 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 相,但由于喷射成形工艺的冷却凝固速率相对于传统的 RS/PM 工艺要低,因此在合金中还发现了一些粗大相。这些相的化学成分能谱分析见表 1.5。Jin Tou-nan 利用 TEM, HREM 等方法,在 Al-Fe-V-Si 合金中还发现了一些超点阵结构的相,具体晶体结构特征见表 1.6。

表 1.5 粗大颗粒的化学成分 XRD 能谱分析平均结果 (原子数分数)

相名称	Al	Fe	V	Si
$\alpha\text{-AlFeSi}$	76.57	15.61	1.93	6.19
h-AlFeSi	76.36	15.91	1.84	5.87
$\theta\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$	76.13	22.27	0.42	1.18

表 1.6 金属间化合物的晶体结构

相	结构	晶格参数	空间群
θ -Al ₁₃ Fe ₄	单斜	$a=1.549\text{ nm}$ $b=0.808\text{ nm}$ $c=1.248\text{ nm}$ $\beta=107.75^\circ$	C2/m
α -AlFeSi	体心立方	$a=1.256\text{ nm}$	Im3
α -AlFeSi 超结构	菱方	$a=3.076\text{ nm}$ $c=3.260\text{ nm}$	R3
α_T -AlFeSi	单斜	$a=2.795\text{ nm}$ $b=3.062\text{ nm}$ $c=2.073\text{ nm}$ $\beta=97.74^\circ$	C2/m
h-AlFeSi	六方	$a=2.514\text{ nm}$ $c=1.257\text{ nm}$	P6/mmm

(2) 耐热铝合金基复合材料。

Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金具有良好的室温和高温强度、塑性、断裂韧性以及耐腐蚀性能。该系列合金在 Al 基体上弥散分布大体积分数(可达 36%)的 Al₁₂(Fe, V)₃Si 耐热强化相,强化相细小均匀分布,在高温下粗化率极低,具有良好的热稳定性,并且可以充分发挥弥散强化、细晶强化和固溶强化的强化效应。为了进一步提高该系合金的力学性能,拓展耐热铝合金性能稳定的温度范围,人们尝试在该系合金中加入更多第二相实现复合强化,如添加 SiC 颗粒^[35]、晶须^[36]、Si₃N₄^[37]、Al₁₈B₄O₃₃^[38]以及原位生成的 TiC 等^[39],因为这种强化可以提高材料的室温和高温强度,还可以提高材料的杨氏模量,因此,颗粒增强 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 复合材料有着广阔的应用前景。

TiC, SiC 等颗粒增强金属基复合材料近年来因为其优异力学性能引人关注,若制备工艺得当,这些弥散分布于基体的陶瓷颗粒能显著提高材料的弹性模量、硬度、强度和抗疲劳强度等。

①原位反应生成 TiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料。

由于 TiC 陶瓷颗粒具有高硬度、高弹性模量、高熔点等特点,轻合金中以 TiC 颗粒作为增强相的研究很多。在快速凝固 Al-Fe-V-Si 铝合金中通过原位(In-suit)生成 TiC 颗粒可以进一步改善此类合金的综合性能,扩大其作为高性能结构材料的应用前景。

②SiC 颗粒增强 Al-Fe-V-Si 复合材料。