

Mn 和 Mg 对 Al-5Fe 合金初生 Al₃Fe 相形貌的影响 *

周振平 李荣德

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

摘要 Mn 和 Mg 添加到 Al-5Fe(质量分数, %) 合金中, 初生 Al₃Fe 相的形貌发生明显变化. 未加入合金元素时, 该合金中的初生 Al₃Fe 相长成粗大的针片状; 加入 2.5%Mn 和 0.1%Mg(质量分数, 下同) 后, 粗大的初生富铁相消失, 取而代之的是细小针状、粒状和花朵状; 加入 2.5%Mn 和 1.5%Mg, 合金中的富铁相大部分转变为粒状和穗状(分叉状) 两种. 探讨了粒状和穗状的形成机理. 对合金力学性能的测试表明, 加入 Mn 和 Mg 后, 合金的抗拉强度得到了不同程度的提高: Al-5Fe 合金为 107 MPa, Al-5Fe-2.5Mn-0.1Mg 合金为 139 MPa, Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金为 122 MPa, 增长幅度分别为 29.9% 和 14%.

关键词 Al-5Fe 合金, Mn, Mg, 初生 Al₃Fe 相, 形貌

中图分类号 TG113.12, TG146.21 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)06-0608-05

EFFECT OF Mn AND Mg ON THE MORPHOLOGY OF PRIMARY Al₃Fe PHASE IN Al-5Fe ALLOY

ZHOU Zhenping, LI Rongde

School of Materials Science & Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

Correspondent: ZHOU Zhenping, Tel: (024)25691310, E-mail: zzp1123@163.com

Supported by Excellent Youthful Cadreman Teacher Foundation Plan of Education Ministry of China (No.0027119)

Manuscript received 2002-08-05, in revised form 2002-11-28

ABSTRACT Adding Mn and Mg in Al-5Fe(mass fraction, %) alloy has obvious effect on the morphology of the primary Al₃Fe phase which is thick needle plate-like before adding alloyed elements. The addition of 2.5% Mn and 0.1% Mg(mass fraction) changes the primary Al₃Fe phase from thick needle plate-like to fine needle-like, particle-like and flower-like; the addition of 2.5% Mn and 1.5% Mg forms particle-like and fringe-like (bifurcated), the forming mechanism of which was analysed. The mechanical property is raised after the addition of Mn and Mg: the tensile strength of Al-5Fe alloy is 107 MPa, Al-5Fe-2.5Mn-0.1Mg alloy 139 MPa and Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy 122 MPa. The properties are increased by 29.9% and 14% respectively compared with that of Al-5Fe alloy.

KEY WORDS Al-5Fe alloy, Mn, Mg, primary Al₃Fe phase, morphology

Al-Fe 合金是近些年重新被认识且极具发展前景的新型轻质耐热合金^[1-4]. 但 Fe 极易与 Al 及其它元素化合, 形成质脆的粗大针状或针片状富铁相, 对合金产生诸多不利影响^[5]. 改善初生 Al₃Fe 相的形态是一个难题. 目前细化富铁相行之有效的途径是采用快速凝固, 通过提高冷却速度来达到细化的目的. 但是快速凝固工艺也有其明显的弊端^[6]: 采用快速凝固和粉末冶金工艺生产的快速凝固耐热铝合金, 制备工艺复杂, 设备昂贵, 生产成本

高, 制品尺寸有限, 不适合生产大型结构件, 故而该合金的应用受到了很大限制.

Fe 在 Al 中的扩散速度极慢^[7], 这使得热处理对改善初生 Al₃Fe 相形貌显得无能为力. 对于过共晶 Al-Fe 合金, 铸态组织即初生 Al₃Fe 相的形貌和尺寸在很大程度上直接决定了该合金的力学性能. 改善和细化初生 Al₃Fe 相的形貌是提高合金力学性能最直接最有效的途径. 所以考察合金元素对初生 Al₃Fe 相形貌的影响显得十分重要. 研究表明, 对于低铁量的 Al-Si 合金, Mn 是有效的富铁相中和剂^[8,9]. 本文在前期工作^[10]的基础上, 研究了 Mn 和 Mg 两种合金元素的复合作用对铸造 Al-5Fe (质量分数, %, 下同) 合金初生 Al₃Fe 相形貌的影响, 探讨了其影响机理.

* 国家教育部优秀青年骨干教师计划 0027119 资助

收到初稿日期: 2002-08-05, 收到修改稿日期: 2002-11-28

作者简介: 周振平, 男, 1977 年生, 博士生

1 实验方法

实验采用的 Al-5Fe 合金是由工业纯铝和 Al-35Fe 中间合金在箱式硅碳棒炉中熔炼而成。为进一步保证合金成分的均匀性及降低 Mg 的烧损, Mn 和 Mg 均以 Al-10Mn 和 Al-10Mg 中间合金加入。考虑到 Al-5Fe 合金的熔炼温度较高, Mg 在该熔化温度下的烧损率较大^[11], 本实验中取烧损率为 30% 进行配料, 并采用 40%Mg₂Cl+30%KCl+30%CaF₂ 作为覆盖剂, 以提高 Mg 的收得率。

将 Al-5Fe 合金和 Al-10Mn 合金同时投炉, 加热到 900 ℃, 熔化后保温 0.5 h。由于 Mg 会与 C₂Cl₆ 反应^[11], 为尽量减少 Mg 的损失, Al-10Mg 中间合金在 C₂Cl₆ 精炼后再加入, 保温 10 min 后搅拌扒渣浇注于金属型中。

试样经研磨抛光后用 0.5%HF 水溶液腐蚀, 在 ISA-4 图像分析仪和 EMP810Q 型扫描电镜上进行组织观察。借助电子探针仪分析相的化学组成。利用 X 射线衍射确定合金中的物相。

按照 GB228-87 规定, 在金属型中浇注成直径为 12 mm 的标准力学性能试棒, 在长春实验设备研究所生产的 CSS-55100 型多功能电子试验机上测试其强度。

2 实验结果

2.1 初生 Al_3Fe 相形貌的变化

图 1 是二元 Al-5Fe 合金的铸态组织。由图可见, 未加入合金元素时, 二元合金中的初生 Al_3Fe 相长成粗大的针片状。显然, 这种形态的组织严重割裂基体, 对提高合金的强度是极为不利的。图 2 是合金中加入 2.5%Mn 和 0.1%Mg(质量分数, 下同) 后得到的铸态组织。Mn 和 Mg 的加入在很大程度上改变了初生 Al_3Fe 相的形貌, 大部分原来发达的针片状转变为细针状、粒状和“梅花状”。固定 Mn 的含量, 继续提高 Mg 的含量, 则初生 Al_3Fe 相的形貌又有了明显不同的改变(见图 3), 继续保留粒状相的同时, 仅有少量仍是针状或针片状, 大部分针状初生



图 1 Al-5Fe 合金显微组织

Fig.1 Microstructure of Al-5Fe alloy, showing thick needle plate-like Al_3Fe phase

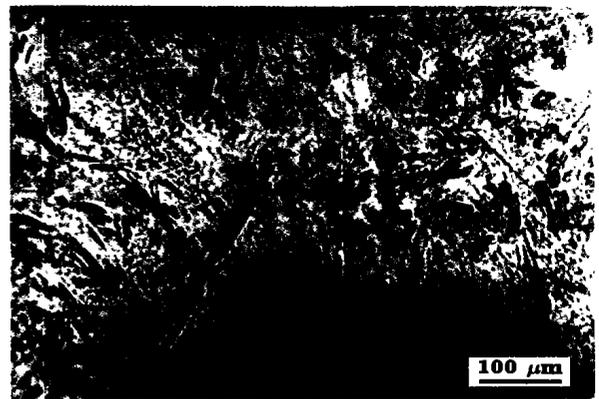


图 2 Al-5Fe-2.5Mn-0.1Mg 合金组织

Fig.2 Microstructure of Al-5Fe-2.5Mn-0.1Mg alloy, showing refinement of Al_3Fe phase



图 3 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金组织

Fig.3 Microstructure of Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy, showing morphology change of Al_3Fe phase

Al_3Fe 相则出现严重分叉, 在低倍显微镜下呈现“穗状”。

以上结果表明, Mn 有利于初生 Al_3Fe 相长成粒状, 而在存在 Mn 的情况下, 高的 Mg 加入量有利于初生 Al_3Fe 相的分叉; 低的 Mg 量仅能抑制初生 Al_3Fe 相的长大, 而不能使之分枝或分叉。

图 4a 是图 2 中花朵状的立体形貌。从放大的图 4a 中看出, 图 2 中细小的不规则粒状实际上也是花朵状。图 4b 是图 3 穗状相的立体形貌。图中显示, 随着 Mg 加入量的提高, 初生 Al_3Fe 相出现严重的分叉, 还存在断裂现象。这种分叉明显不同于 Al-10Fe 合金中同样由于 Mg 的加入而出现的分枝^[10], 因为这种“叉”大而粗, 在高放大倍数下酷似“树叉状”, 而 Al-10Fe 合金中是细小的“枝”, 细且密。

2.2 力学性能的变化

加入合金元素前、后的 3 种合金 Al-5Fe, Al-5Fe-2.5Mn-0.1 Mg 和 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 的抗拉强度分

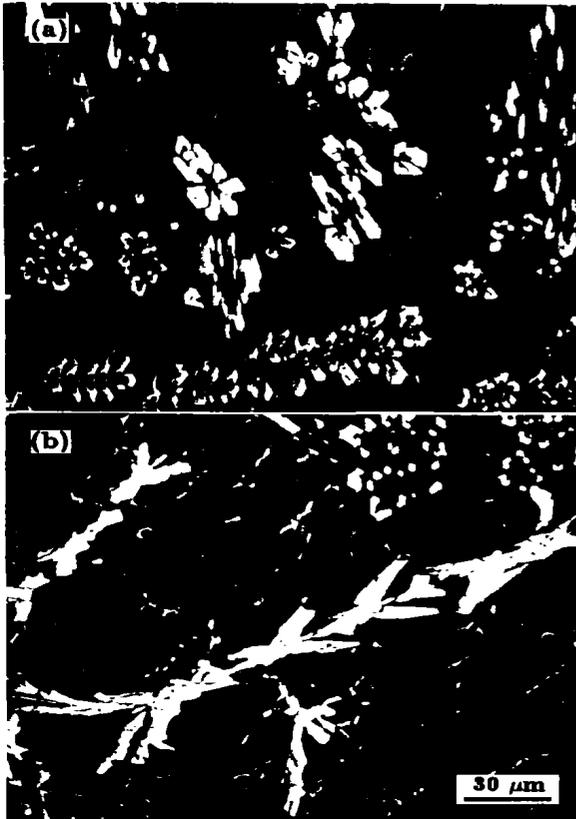


图4 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg合金两种不同组织的立体形貌
Fig.4 SEM morphologies of flower-like (a) and fringe-like (b) Al_3Fe phase in Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy

别为 107, 139 和 122 MPa.

二元 Al-5Fe 合金的铸态组织为粗大针片状的初生 Al_3Fe 相. 这种形态的相严重割裂基体, 对提高合金的力学性能极为不利, 所以该合金的抗拉强度值最低, 仅为 107 MPa. 当加入 2.5% Mn 和 0.1% Mg 后, 合金中许多原本为针状的初生 Al_3Fe 相转变为粒状或花朵状, 减轻了对基体的割裂作用, 故而合金的强度得到较大幅度的提高. Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金铸态组织为针状、粒状和穗状并存, 由于穗状和针状初生 Al_3Fe 相对基体的割裂作用并无多大区别, 因此该合金的力学性能较 Al-5Fe 合金提高不大.

3 实验结果分析

3.1 X 射线衍射物相分析

以上结果清楚地表明, Mn 和 Mg 可以在很大程度上改变初生 Al_3Fe 相的形貌. 尽管初生 Al_3Fe 相的形貌发生了很大的变化, 但 X 射线衍射分析结果 (见图 5) 却表明, 加入 Mg 后并没有检测到 Al 与 Mg 的金属间化合物或者 Al-Fe-Mg 的三元相, 初生 Al_3Fe 相仍然是 $\text{Al}_3\text{Fe}(\text{Al}_{13}\text{Fe}_4)$ 相. 同样, Mn 的加入也未检测到 Al-Fe-Mn 三元金属间化合物.

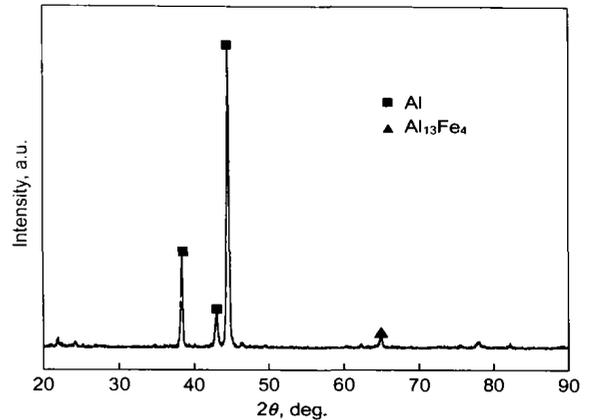


图5 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg合金的X射线衍射图
Fig.5 XRD pattern of Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy

表1 初生 Al_3Fe 相电子探针分析结果
Table 1 EPM analysis of primary Al_3Fe phase
(mass fraction, %)

| Shape | Composition | | | |
|---------------|-------------|-------|-------|------|
| | Al | Fe | Mn | Mg |
| Particle-like | 76.07 | 10.22 | 13.55 | 0.15 |
| Fringe-like | 72.6 | 18.16 | 8.92 | 0.32 |

电子探针分析表明 (见表 1), 初生 Al_3Fe 相里含有少量的 Mg 和 Mn. Mg 在两种形状的相中质量分数都很低, 因此可以忽略不计, 由此也可以确定 Mg 绝大部分应该分布在基体中, 但 Mn 的质量分数在粒状相中高、在穗状相中低. 粒状相中的 Mn 和 Fe 的质量分数分别接近于各自在 FeMnAl_{12} 化学计量式中的质量分数 14% 和 13%^[3]. 由此可以肯定, 粒状相是 FeMnAl_{12} , 这是 Fe 溶入 Al_6Mn 中置换出部分 Mn 的结果^[5]. 由于 X 射线衍射图中未见 FeMnAl_{12} 相, 所以应该把 FeMnAl_{12} 相类似看成 Fe 在 Al_6Mn 中的固溶体, 而不是三者的金属间化合物. 另外, 从粒状相和穗状相中 Mn 含量的高低可以分析出, 初生 Al_3Fe 相中含有较多的 Mn 不利于其长出分枝, 而易长成粒状.

3.2 Mn 和 Mg 对初生 Al_3Fe 相的生长过程的影响机理

图 6 和 7 分别是 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金中 Mn 和 Mg 两种合金元素的线扫描图. 从图 6a 和 b 中看出, Mn 在初生 Al_3Fe 相中的含量大大高于在基体中的含量, 无论该相是粒状、针片状还是穗状. Mg 的分布恰好与 Mn 相反, Al_3Fe 相中的含量低、基体中的含量高 (见图 7a 和 b), Mg 在初生 Al_3Fe 相附近富集, 可以在一定程度上抑制 Al_3Fe 相沿择优方向长大, 有助于长成粒状. 另外, 从图 6b 和 7b 中可看到, 在穗状 Al_3Fe 相中存在“缩颈”现象. Mg 在 Al_3Fe 相附近区域的富集抑制了 Fe 原子的扩散, 使 Fe 原子进行长程扩散比较困难, 减缓

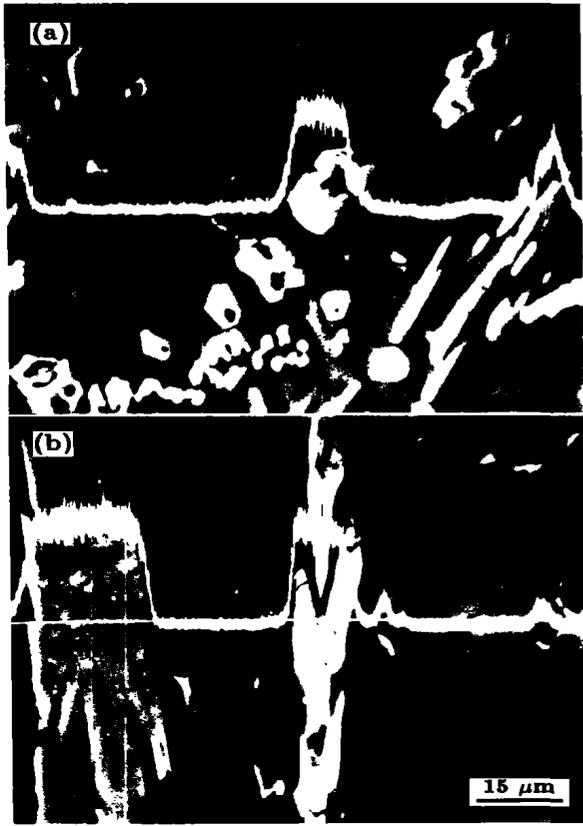


图 6 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金中 Mn 元素线分布

Fig.6 Distribution of Mn in Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy
(a) particle-like
(b) fringe-like and needle-plate-like

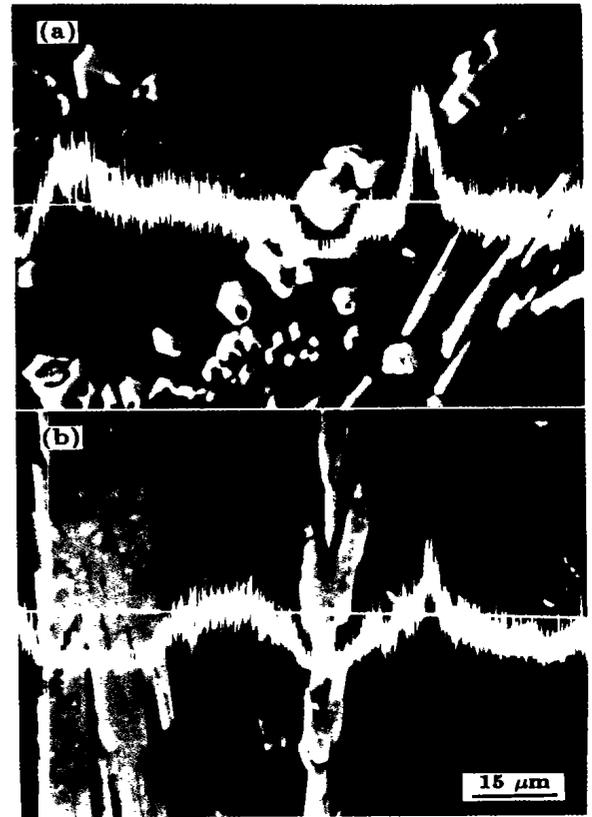


图 7 Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg 合金中 Mg 元素线分布

Fig.7 Distribution of Mg in Al-5Fe-2.5Mn-1.5Mg alloy
(a) particle-like
(b) fringe-like and needle-plate like

了初生 Al₃Fe 相的生长. 由于 Mg 在 Al₃Fe 相周围不可能严格均匀分布, 必然造成 Al₃Fe 相各个部位生长速度相异, 使得生长不同步. 生长快的地方, Al₃Fe 相粗大些, 而生长缓慢处, Al₃Fe 相自然长得细小, 相比之下显现“缩颈”现象. “缩颈”严重部位导致断裂. 此外, 由于 Fe 原子的扩散被抑制, 生长着的初生 Al₃Fe 相周围将产生由 Fe 原子的贫乏而引起的成分过冷. Tiller^[12] 指出, 当过冷度超过临界过冷度的 π 倍时, 固液界面将不再光滑而是粗糙界面. 由于 Al₃Fe 相周围存在成分过冷, Al₃Fe 相上的细小突起易于伸向过冷区长大, 最终长成分叉状. 成分过冷还使得粗大针片状 Al₃Fe 相的边缘产生锯齿突起, 末端一分为三.

Al₃Fe 相于 1420 K 温度下直接从液体中形成^[5], Al₆Mn 的生成温度是 983 K^[5]. Al₃Fe 相的长大过程可以分为两个过程, 以 Al₆Mn 相的析出为两者间的分水岭. 在析出 Al₆Mn 前, 随着温度的降低, 初生富铁相不断长大, 此时影响其长大的只能是存在于液体中的 Mg. 按照上述分析, 在此过程长大的初生富铁相将大多长成分叉状. 当 Al₆Mn 析出后, 一部分 Fe 将溶入到 Al₆Mn 中,

长成粒状或花朵状. 由于 Mg 是低熔点金属, 在这一阶段, Mg 对 Al₃Fe 相生长过程的影响仍在继续直至初生 Al₃Fe 相凝固完毕, 与前一阶段相比只是多了 Al₆Mn 相的影响. 初生 Al₃Fe 相的生长过程之所以分为这两个阶段的缘由也在于此.

4 结论

(1) Al-5Fe 合金中加入 Mn 和 Mg 后, 合金的力学性能得到不同程度的提高.

(2) 2.5% Mn 和 0.1% Mg 的加入, 使原来粗大的针片状初生 Al₃Fe 相转变成细小的针状、粒状和花朵状.

(3) 2.5% Mn 和 1.5% Mg 的加入, 使初生 Al₃Fe 相长成粒状、花朵状的同时, 还使其出现分叉, 长成穗状.

(4) 粒状 Al₃Fe 相的形成是因 Fe 溶入 Al₆Mn, 而穗状 Al₃Fe 相的产生则是 Mg 抑制了 Fe 原子的扩散, 造成成分过冷所致.

参考文献

- [1] Skinner D J. *Ser Met*, 1984; 18: 905
- [2] Vasadrán V K. *Mater Sci Eng*, 1988; 98: 131

- [3] Srivastava A K, Ojha S N, Ranganathan S. *Met Mater Trans A*, 1998; 27A: 2205
- [4] Tang Y L, Shen N F, Liu B C. *Chin J Nonferrous Met*, 1999; 9(1): 25
(汤亚力, 沈宁福, 柳百成. 中国有色金属学报, 1999; 9(1): 25)
- [5] Mondolfo L F ed, Translated by Wang Z T, Zhang Z L, Zheng X. *Structures and Properties of Aluminum Alloys*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988: 1
(Mondolfo L F 著, 王祝堂, 张振录, 郑璇译. 铝合金的组织 and 性能. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 1)
- [6] Li Y Z. *Rapid Solidification Technologies and Materials*. Beijing: National Defense Industry Press, 1993: 1
(李月珠. 快速凝固技术和材料. 北京: 国防工业出版社, 1993: 1)
- [7] Gilgien P, Zryd A, Kurz W. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 3477
- [8] Yang J B, Yin F. *Foundry*, 2000; 49: 454
(杨江波, 印飞. 铸造, 2000; 49: 454)
- [9] Liu X F, Bia X F, Liu Y X, Zhang G H, Ma J J. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 1062
- [10] Li R D, Zhou Z P, Bai Y H, Yu H P. *Chin Mech Eng*, 2003; to be accepted
(李荣德, 周振平, 白彦华, 于海朋. 机械工程学报, 2003; 已接收)
- [11] United Editing Group of Casting Nonferrous Alloys & Smelting. *Casting Nonferrous Alloys & Smelting*. Beijing: National Defense Industry Press, 1980: 1
(《铸造有色合金及其熔炼》联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼. 北京: 国防工业出版社, 1980: 1)
- [12] Tiller W A. *Recent Research on Cast Iron*. New York: Gordon & Breach, 1969: 1