

快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金微结构 Mössbauer 谱研究*

王建强 曾梅光 晁月盛 张宝金
(东北大学, 沈阳 110006)

胡壮麒

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 用 Mössbauer 谱研究了快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金的微结构. 结果表明, 合金中 Fe 原子存在 α -Al(Fe), α -Al(Fe-Fe) 替代固溶体及 α -Al₁₃(Fe,V)₃Si 金属间化合物三种组态. 高温热暴露状态除 4.3%Fe 合金(原子分数) α -Al(Fe-Fe) 组态消失外, 其它合金组态类型不变, 但含量发生相对变化. 急冷态和退火态 α -Al 晶格常数随合金中 Fe 含量增加呈现不同程度的下降趋势, 归因于两种状态组分原子 Fe, V 和 Si 含量的变化.

关键词 快速凝固, Al-Fe-V-Si 合金, Mössbauer 谱, 晶格常数

快速凝固耐热铝合金以其高性能、低密度、低成本的特点成为近年来航空航天新材料领域备受青睐的合金系之一. 该类合金的研究主要集中于如何形成超细晶粒和溶质过饱和的 α -Al 基体以及大体积分数细而硬的第二相弥散颗粒, 从而达到细晶、弥散双强化效果, 以有效降低合金高温蠕变速率. 到目前为止, 相继开发 Al-Cr-Zr, Al-Fe-Ce, Al-Fe-Mo, Al-Cr-Zr-Mn, Al-Fe-V-Si 及 Al-Fe-V-Zr-Ti 等快凝三元或四元合金^[1-3]. 研究重点较多集中在成型材料的组织与性能方面, 但利用 Mössbauer 谱对快凝热强 Al-Fe-V-Si 合金薄带铸态与高温长时热暴露状态的微结构特性研究尚未见文献报道. 本文针对这方面工作作一分析.

1 实验方法

采用单辊急冷旋转法制备宽度约为 10 mm, 厚度约为 30 μ m 的 Al_{97.6-x}Fe_xV_{0.7}Si_{1.7} 三种合金薄带, 其中 $x=4.3, 5.4, 6.4$ (原子分数, %). 在恒加速 FH-198 微机控制 Mössbauer 谱仪上测定了三种合金急冷态和高温长时热暴露状态的⁵⁷Fe 透射 Mössbauer 谱, 计数均超过 4×10^6 . 放射源采用⁵⁷Co/Pd 并以室温下 12.7 μ m 厚的 α -Fe 标样谱作为速度定标.

三种合金薄带急冷和高温态的 α -Al 晶格常数测定在日本理学 D/Max-rB X 射线衍射

* 国家自然科学基金资助项目, 中国科学院金属研究所快凝与非平衡合金国家重点实验室资助课题

收到初稿日期: 1996-03-06, 收到修改稿日期: 1996-06-05

本文通讯联系人: 王建强, 沈阳(110006)东北大学 104 信箱

仪上进行. 其中 α -Al 的晶格常数测定采用外标法, 标样采用 Si 粉, 纯度 > 99.99%, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 前后两次测定 Si 粉并建立校正曲线, 以消除测角仪的误差, 2θ 的精度为 0.001° , 三种合金薄带中 2θ 角的确定采用峰值法, 通过计算机对衍射曲线上 Al 的五个主峰进行自动寻峰, 对这五个 2θ 角, 以 $\cos^2\theta$ 作外推函数, 采用最小二乘法, 将其输入计算机程序, 求最佳曲线, 外推得出 Al 的点阵常数 a_0 .

2 实验结果与分析

Mössbauer 效应是利用原子核与局域电磁场环境的超精细相互作用来获得物质微观结构变化信息, 其微观结构变化敏感性的把握优于常规的 XRD 和 TEM 分析. 由于不同物相表现为不同的特征 Mössbauer 谱, 以特征 Mössbauer 参量作为“指纹”, 可以有效地进行物相分析, 确定物相比例, 相变温度等. 由此, 对实验所测 Al-Fe-V-Si 急冷态 Mössbauer 谱进行拟合, 并得相应的拟合参量化学移位 δ , 四极劈裂 Δ , 亚谱面积 S , 如表 1 所示. 急冷态存在 Fe 原子的三个亚谱(A, B, C), 表明存在三种 Fe 原子组态. 由于快凝合金急冷态过饱和度和缺陷密度较大, Fe 原子存在着不同的固溶状态, 如: 替代式单 Fe 或 Fe-Fe 二聚物, 间隙 Fe 原子, 与晶界空位相结合的 Fe 原子团簇等. 通常固溶体中单 Fe 对应于单条谱线, Fe 原子的近邻组态 Fe-Fe 二聚态和三聚态则表现为四极分裂谱线. 实验拟合谱中亚谱 A, B 谱参量接近于 Badan 等人^[4,5]报道的结果, 即亚谱 A, B 分别对应于 Fe 原子在 α -Al 固溶体中单个 Fe 原子和 Fe-Fe 二聚物组态. 亚谱 C 为 α -Al₁₃(Fe,V)₃Si 粒子的谱线型, 其谱参量与 Al₆Fe 相极相近.

鉴于拟合亚谱面积能够体现 Fe 原子发生的缔合量, 即可以确定 Fe 原子各种组态所占比例, 据此可以得出急冷态 Al-Fe-V-Si 合金中 Fe 原子分别参与形成固溶体和金属间化合物的数目. 由表 1 中亚谱面积 S 参量计算得三种 Al-Fe-V-Si 合金的 α -Al 中固溶 Fe 原子含量(亚谱 A+B)原子分数分别为 0.79%, 1.03%, 1.26%; 参与形成金属间化合物 Fe 含量原子分

表 1 快凝 Al-Fe-V-Si 合金急冷态和高温态 Mössbauer 谱拟合参数

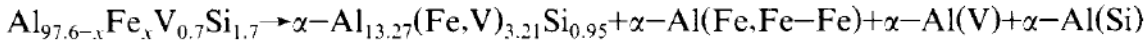
Table 1 Mössbauer spectrum parameters of as-cast and heat-treated Al-Fe-V-Si alloys

Alloy (atomic fraction)	Spectrum component	δ , mm/s		Δ , mm/s		S, %	
		Rapidly cooled	755 K 500 h	Rapidly cooled	755 K 500 h	Rapidly cooled	755 K 500 h
		Al _{93.3} Fe _{4.3} V _{0.7} Si _{1.7}	Single peak(A)	0.449	0.451
	Double peak(B)	0.091	...	0.299	...	5.8	...
	Double peak(C)	0.218	0.213	0.307	0.304	81.6	94.0
Al _{92.2} Fe _{5.4} V _{0.7} Si _{1.7}	Single peak(A)	0.450	0.447	12.9	10.0
	Double peak(B)	0.092	0.095	0.299	0.298	6.1	2.0
	Double peak(C)	0.218	0.215	0.307	0.308	81.0	88.0
Al _{91.2} Fe _{6.4} V _{0.7} Si _{1.7}	Single peak(A)	0.451	0.450	13.3	13.0
	Double peak(B)	0.093	0.096	0.299	0.299	6.3	4.6
	Double peak(C)	0.219	0.218	0.307	0.306	80.4	82.4

数(亚谱 C)则为 3.51%, 4.37%, 5.14%. 其中 3.51%和 5.14%之比与 Skinner 等人⁽⁶⁾报道的该两种 Al-Fe-V-Si 成分体积分数 24%, 37%弥散粒子数之比 0.649 基本相符.

为了把握快凝 Al-Fe-V-Si 合金 Fe 原子组态在高温长时热曝露状态下变化信息, 对经 755 K, 500 h 时效处理后样品的 Mössbauer 谱进行了测定, 拟合谱及相应的谱参量见表 1. 结果表明, 与急冷态相比替代式固溶体中单 Fe 和 Fe-Fe 二聚态量呈现显著的颓减趋势, 其中 $\text{Al}_{93.3}\text{Fe}_{4.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{1.7}$ 合金中 $\alpha\text{-Al}(\text{Fe-Fe})$ 二聚态已消失⁽⁷⁾, 而高温弥散析出的 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe,V})_3\text{Si}$ 粒子缔合量则相应增加, 未出现诸如 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 稳定相特征谱. 由此可知, 在高温状态下 Al-Fe-V-Si 合金中弥散 $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe,V})_3\text{Si}$ 粒子与替代式固溶体依然共存, 且该粒子具有优良的热稳定性, 未发生其它快凝 Al-Fe 基二元合金中亚稳相向稳定相的转变⁽⁸⁾. 从而保证快凝 Al-Fe-V-Si 合金具有优良的高温力学性能.

由于 bcc $\alpha\text{-Al}_{13}(\text{Fe,V})_3\text{Si}$ 相化学式的确定是依据半定量 EDX 测量结果, 尽管不同研究人员对该相报道的结构类型相同, 但其化学成分有所差异⁽⁹⁻¹¹⁾. 本实验所测该相的化学成分(原子分数, %)为: Al(73.43 ± 0.92), Fe(15.77 ± 1.03), V(1.43 ± 0.75), Si(5.09 ± 0.62), 相应化学式为: $\alpha\text{-Al}_{13.27}(\text{Fe,V})_{3.21}\text{Si}_{0.95}$. 假设快凝 Al-Fe-V-Si 合金中 Si 和 V 原子除形成金属间化合物外, 剩余部分则全部以 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体形式存在. 那么, 该类合金将满足下式



其中 $x=4.3\%$, 5.4% , 6.4% . 依据上式及表 1 中 Fe 原子组态含量测量结果可计算组分原子(Fe, V, Si)急冷与退火态各参与形成 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体和金属间化合物的含量变化. 所得结果参见表 2.

表 2 快凝 Al-Fe-V-Si 合金不同处理状态参与形成金属间化合物和可能固溶于 $\alpha\text{-Al}$ 的各类原子数

Table 2 The atomic numbers in compound and $\alpha\text{-Al}$ matrix under different states, atomic fraction, %

Alloy		$\alpha\text{-Al}_{13.27}(\text{Fe,V})_{3.21}\text{Si}_{0.95}$			$\alpha\text{-Al}$		
		Fe	V	Si	Fe	V	Si
$\text{Al}_{93.3}\text{Fe}_{4.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{1.7}$	Rapildly cooled	3.51	0.32	1.13	0.79	0.38	0.57
	482 °C, 500 h	4.04	0.37	1.31	0.26	0.33	0.39
$\text{Al}_{92.2}\text{Fe}_{5.4}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{1.7}$	Rapidly cooled	4.37	0.40	1.41	1.03	0.30	0.29
	482 °C, 500 h	4.75	0.43	1.53	0.65	0.27	0.17
$\text{Al}_{91.2}\text{Fe}_{6.4}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{1.7}$	Rapidly cooled	5.14	0.47	1.66	1.26	0.23	0.04
	482 °C, 500 h	5.27	0.48	1.70	1.13	0.22	-

对含 Fe 量不同的三种合金薄带急冷和退火态 $\alpha\text{-Al}$ 的晶格常数 a_0 精确测量结果示于图 1. 由图 1 可知, 晶格常数值随快凝 Al-Fe-V-Si 合金中 Fe 含量(4.3→5.4→6.4)的增加呈下降趋势, 且退火态晶格常数值较急冷态高. 将点阵常数测量结果与表 2 中计算结果比较, 可对快凝 Al-Fe-V-Si 合金中 Si, V 原子是否以两种组态存在作一评述.

由表 2 可知, 随合金中 Fe 含量增加, 急冷态基体中 Fe 原子的固溶量原子分数从 0.79% 增至 1.26%, V 原子的固溶量原子分数由 0.38% 降至 0.22%, Si 原子则从 0.57% 下

降到 0.04%, 值得注意的是 Fe, V 和 Si 原子基体固溶量之和呈现 1.74%→1.62%→1.53% 下降趋势. Fe, V 和 Si 原子半径分别为 0.124, 0.131, 0.117 nm, 均小于基体 α -Al 的原子半径(0.143 nm), 若形成 α -Al 固溶体, 上述三种原子均会降低基体的点阵常数, 其中以 Si 原子的作用最为显著. 据此, 上述急冷态原子总固溶量变化趋势将会引起 α -Al 点阵常数值值的上升, 显然, 它与图 1 点阵常数测量结果相矛盾. 因而, Si 与 V 原子急冷态除形成 α -Al_{13.27}(Fe,V)_{3.21}Si_{0.95} 金属间化合物外, 剩余的 Si 与 V 原子并不完全以 α -Al 固溶体形式存在, 还存在其它组态, 极有可能与缺陷相结合形成诸如晶界空位原子团簇等组态. 三种合金在高温长时曝露将显著降低急冷态缺陷密度和 α -Al 固溶体中 Fe, V 和 Si 原子量(见表 2), 从而导致晶格常数的回升.

3 结 论

(1) Mössbauer 谱拟合结果表明, 快凝 Al-Fe-V-Si 合金急冷态 Fe 原子存在 α -Al(Fe), α -Al(Fe-Fe) 替代固溶体及弥散 α -Al₁₃(Fe,V)₃Si 金属间化合物三种组态.

(2) 经高温长时热曝露除 Al_{93.3}Fe_{4.3}V_{0.7}Si_{1.7} 合金中 α -Al(Fe-Fe) 二聚物组态消失外, 其它合金 Fe 原子组态类型不变, 但 Fe 原子组态含量发生变化. α -Al 基体点阵常数值在急冷与退火态随合金 Fe 含量增加呈现不同程度的下降趋势.

参 考 文 献

- 1 Davis L A, Das S K, Li J C M, Zedalis M S. *Int J Rapid Solid*, 1994; 8: 73
- 2 全兴存, 沈宁福, 柳百成. 金属学报, 1994; 30(3): A133, 137
- 3 Quist W E, Lewis R E. In: Fine M E, Starke E A eds., *Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1986: 7
- 4 Badan B, Magrini M, Ramous E. *Scr Metall*, 1989; 23: 2122
- 5 Nasu S, Gonser U, Preston R S. *J Phys Colloq*, 1980; C41: 385
- 6 Skinner D J, Bye R L, Raybould D, Brown A M. *Scr Metall*, 1986; 20: 867
- 7 Nasu S, Gonser U, Shingu P H, Murakami Y. *J Phys F*, 1974; 4: L24
- 8 Ayer R, Angers L M, Mueller R R, Scanlon J C, Klein C F. *Metall Trans*, 1988; 19A: 1645
- 9 Vasudevan V K, Fraser H L. *Scr Metall*, 1987; 21: 1105
- 10 Kim N J. *Int J Rapid Solid*, 1991; 6: 175
- 11 Hodgson P, Parker B A. *J Mater Sci*, 1981; 16: 1343

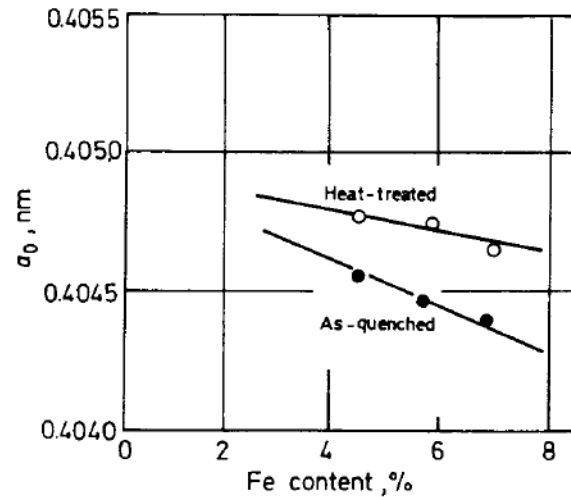


图 1 不同 Fe 含量 Al-Fe-V-Si 合金急冷态和退火态晶格常数的变化

Fig.1 Change of lattice parameters of as-quenched and heat-treated Al-Fe-V-Si alloys with Fe content (atomic fraction)

MICROSTRUCTURAL MÖSSBAUER SPECTRUM ANALYSIS OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Fe-V-Si ALLOYS

WANG Jianqiang, ZENG Meiguang, CAO Yuesheng, ZHANG Baojin (Northeastern University, Shenyang 110006) HU Zhuangqi (State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

(Manuscript received 1996-03-06, in revised form 1996-06-05)

ABSTRACT By means of Mössbauer spectroscopy analyses, it is indicated that there are three kinds of configurations for Fe atoms corresponding to α -Al(Fe) and α -Al(Fe-Fe) solid solutions and α -Al₁₃(Fe,V)₃Si intermetallic compound in liquid-quenched Al-Fe-V-Si alloys. Except for the absence of α -Al(Fe-Fe) configuration in Al_{93.3}Fe_{4.3}V_{0.7}Si_{1.7} alloy, the other Fe atomic configurations do not change during the annealing at 755 K for 500 h. However, the relative contents of these configurations have changed. The lattice parameters of α -Al matrix decreased with increasing Fe content (4.3, 5.4, 6.4 (atomic fraction, %)) for three RS Al-Fe-V-Si alloys in as-cast and heat-treated states. In addition, the possible configurations of V and Si atoms have been discussed by using the results of Mössbauer spectra and matrix lattice parameters.

KEY WORDS rapid solidification, Al-Fe-V-Si alloys, Mössbauer spectrum

Correspondent : WANG Jianqiang, Post Box 104, Northeastern University, Shenyang 110006