

Co 对 Al-5%Fe 合金铸态组织的影响

Effect of Co on As-cast Microstructure of Al-5%Fe Alloy

周振平, 李荣德, 马建超, 于惠舒

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

ZHOU Zhen-ping, LI Rong-de, MA Jian-chao, YU Hui-shu

(School of Materials Science and Engineering,

Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

摘要: 研究了 Co 对 Al-5%Fe (质量分数, 下同) 合金中 Al_3Fe 相形貌的改善作用。合金中加入 Co 后可以在很大程度上改善 Al_3Fe 相的形貌: 未加 Co 的 Al-5%Fe 合金中的 Al_3Fe 相大多为粗大的针状和片状; Co 的加入量为 0.2% 时, Al_3Fe 相的形貌为小花朵状和细小条状; Co 的加入量在 0.2% ~ 1.0% 时, 细化效果较好, 但尤以 0.2% 为最好, Co 的加入量超过 1.0% 后, Al_3Fe 相开始略微粗化。在对 Co 元素的面扫描时发现其大多固溶在 Al_3Fe 相内。X 衍射分析发现, Co 的量为 0.2% 和 1.0% 时合金中只存在 Al 和 Al_3Fe 相, 并未发现其它相。

关键词: Al-5%Fe 合金; Co; Al_3Fe 形貌; 细化

中图分类号: TG146.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 02-0054-05

Abstract: The improvement of Co on the morphology of Al_3Fe phase in Al-5%Fe (mass fraction, the same below) alloy was investigated. Adding Co obviously improves the morphology of Al_3Fe phase: the morphology of Al_3Fe phase is changed from coarse needle like and plate like in Al-5%Fe alloy without Co to small flower like and plate like in that with 0.2% Co; the refinement effects are good when the addition of Co is from 0.2% to 1.0%, especially 0.2% Co. The morphology of Al_3Fe phase is a little coarsened when adding more than 1.0% Co. It is found through element area scanning that Co nearly solutes in primary Al_3Fe phase. X-ray diffraction shows that there only exist Al phase and Al_3Fe phase in Al-5%Fe alloy with 0.2% and 1.0% Co.

Key words: Al-5%Fe alloy; Co; morphology of Al_3Fe phase; refinement

过渡金属 Fe 与 Al 化合形成的金属间化合物 Al_3Fe 具有优良的耐热、耐磨和抗氧化性能^[1,2], 加之 Al 和 Fe 的来源广、成本低, 这些优良的特点使得 Al-Fe 合金在 20 世纪 70 年代就引起了人们的关注^[1], 近几年成为颇受人们关注的新型轻质耐热合金^[2~4]。快速凝固 Al-Fe 合金因为密度小, 具有较高的比强度, 在航空航天领域里有很大的潜力和广阔的应用前景^[5], 在中温使用条件下, 它可以部分取代钛合金。但对于普通熔铸 Al-Fe 合金, 由于组织中存在粗大的针状 Al_3Fe 相, 导致合金强度很低, 使其未能实用化。

从细化组织角度看, 总的说来有两条途径: 一是加入变质剂, 通过抑制 Al_3Fe 相的长大而使之细化; 二是加入合金元素, 通过改变 Al_3Fe 相的组成而使其形态得到改善。从合金化角度看, Co 被认为是改善 Al-Si 合金中针状富铁相最有效的合金元素^[6]。但 Al-Fe 合金和 Al-Si 合金有诸多不同: Al-Fe 合金中 Fe 是第二组元, 而 Si 是 Al-Si 合金中的第二组元; Al-Fe 合金中的富铁相是 Al_3Fe 相, Al-Si 合金中的富铁相是

$-\text{Al}_3\text{SiFe}_2$, $-\text{Al}_3\text{SiFe}$ 和 $-\text{Al}_4\text{FeSi}_2$ 相^[7], 富铁相的组成不同。因此, Co 对改善 Al-Fe 合金中 Al_3Fe 相形貌的作用究竟有多大还是个未知数。到目前为止, 有关加 Co 改善 Al-Fe 合金组织的报道很少。鉴于此, 本工作研究了 Co 对 Al-Fe 合金 Al_3Fe 相形貌的影响, 并从晶体生长角度分析其作用机理。

1 实验方法

实验所用的材料为 Al-5%Fe (质量分数, 下同) 合金。考虑到 Co 的熔点高, 实验中 Co 以 Al-10%Co 中间合金形式加入。

在井式硅碳棒电阻炉中熔炼合金, 熔炼温度为 900^o。熔化后保温 30min, 加 C_2Cl_6 精炼, 精炼时间 10min。之后, 搅拌扒渣浇注于金属型中。试样尺寸为 12mm × 60mm。

试样经研磨抛光后用 0.5% (质量分数) HF 水溶液腐蚀, 在带电子探针的 EMP810Q 型扫描电镜上观察和做 Co 元素面分布。采用 X 射线衍射分析物相。

2 实验结果与分析

图 1 是加入不同量的 Co 后得到的 Al-5%Fe 合金组织。由图 1 可见，未加入 Co 时，纯 Al-Fe 二元合金的 Al_3Fe 相分布稀疏，其形貌大多为长针状和片状，仅有少量形状较小；当 Co 含量为 0.2% 时， Al_3Fe

相仅有个别为粗条状，绝大部分转变成短小针状和不规则小花朵状，组织分布也由先前的稀疏变得致密；Co 含量为 1.0% 时， Al_3Fe 相有所粗化，小花朵状数量减少，针状相形态恶化且数量增多；Co 含量继续增至 1.5% 时， Al_3Fe 相明显粗化，几乎所有的 Al_3Fe 相都长成了长条状，仅保留个别较大的不规则花朵状。

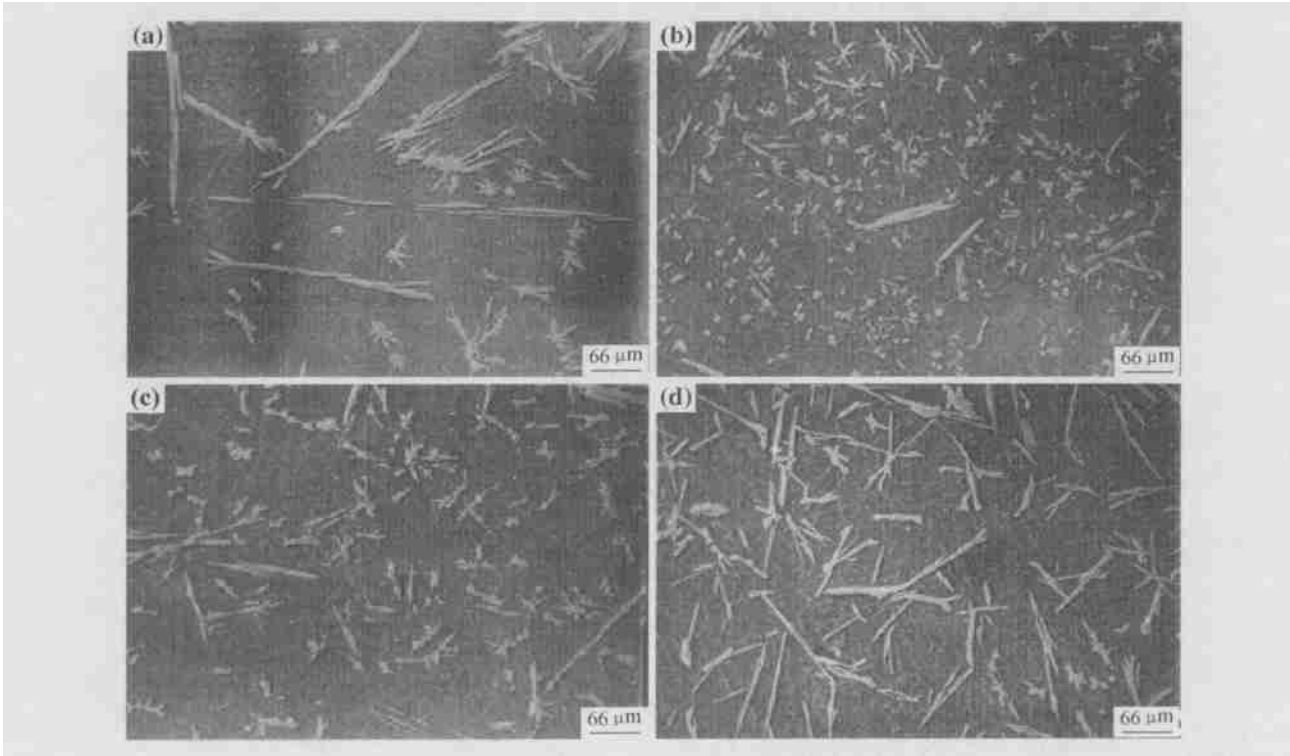


图 1 Co 含量对 Al-5% Fe 合金组织的影响
Fig. 1 Effect of Co on microstructure of Al-5% Fe alloy (a) 0%; (b) 0.2%; (c) 1%; (d) 1.5%

可见，Co 对改善 Al-Fe 合金中 Al_3Fe 相的作用还是很大的。如上所述， Al_3Fe 相形貌的变化有可能是其组成成分发生变化的结果。Al-Fe-Co 三元相图^[8]（三元共晶反应温度 927K，图中的 E, E_1, E_2 三点的标记为作者所加，以便描述）如图 2 所示。由图 2 可见，合金中存在 Al, $(CoFe)_2Al_9$, $(CoFe)Al_3$ 三个相，但 $(CoFe)_2Al_9$, $(CoFe)Al_3$ 并不是三元相，而是 Fe 溶入

Co_2Al_9 相形成 $(CoFe)_2Al_9$ 相，但 Fe 在其中的溶解仅是微量^[8]；Co 溶入 Al_3Fe 相形成 $(CoFe)Al_3$ 相^[8]，这一点可以在图 3 和图 4 中得到证实，Co 在 Al_3Fe 相中的溶解度很大，几乎全部固溶在 Al_3Fe 相内，且 Co 的溶解度与 Al_3Fe 相形状无关。这一点说明 Co 在 Al-Fe 合金中的偏析很大，与 Co 在 Al-Si 合金中的偏析小有所不同^[9]。 Al_3Fe 相是金属间化合物，Al 和 Fe 原子之间没有严格的化学比，Fe 的成分可以在 36.5% ~ 42% 之间变化^[8]，说明 Al_3Fe 可以溶解其它原子。Co 在其中的富集与此有密切关系，另外还与 Co 在 Al 中的固溶度极低也有重要关系。Co 在 Al_3Fe 相中的大量固溶必将对 Al_3Fe 相的生长发生重要影响，从而影响到其最终的形态。

对含 Co 量为 0.2%，1.0% 的两种合金作了 X 射线衍射物相分析，如图 5 和图 6 所示。由图 5 和图 6 可见，合金中只检测到 Al 和 Al_3Fe ，并未检测到 Co_2Al_9 相的存在。

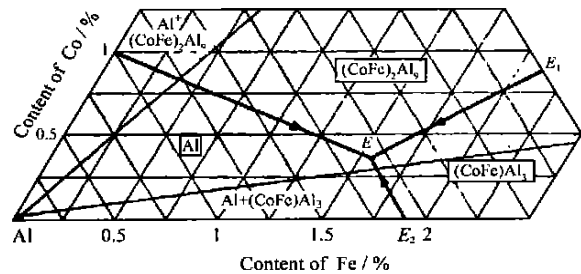


图 2 Al-Fe-Co 合金三元相图
Fig. 2 Corner of Al-Fe-Co alloy phase diagram

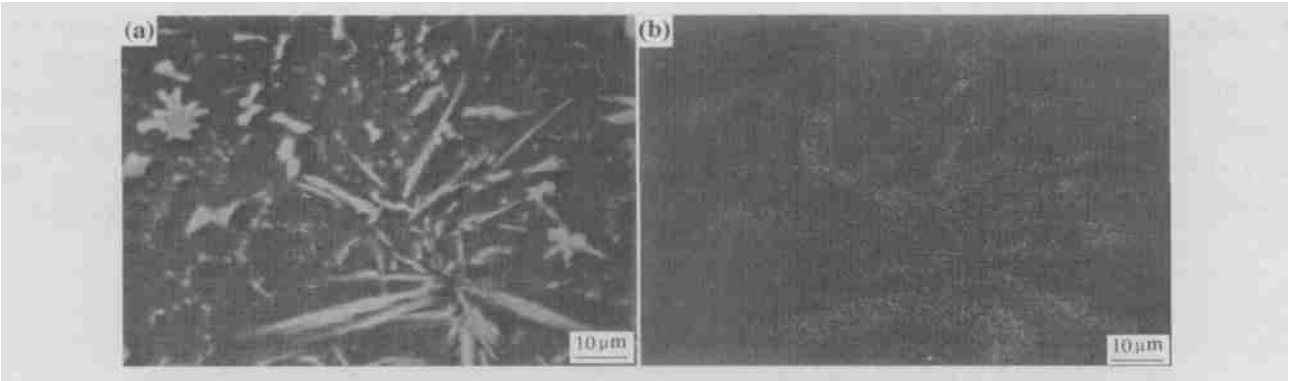


图 3 Al-5%Fe-0.2%Co 合金中 Co 的面分布 (a) 形貌; (b) Co 的面分布
Fig. 3 Area distribution of Co in Al-5%Fe-0.2%Co alloy (a) morphology; (b) area distribution of Co

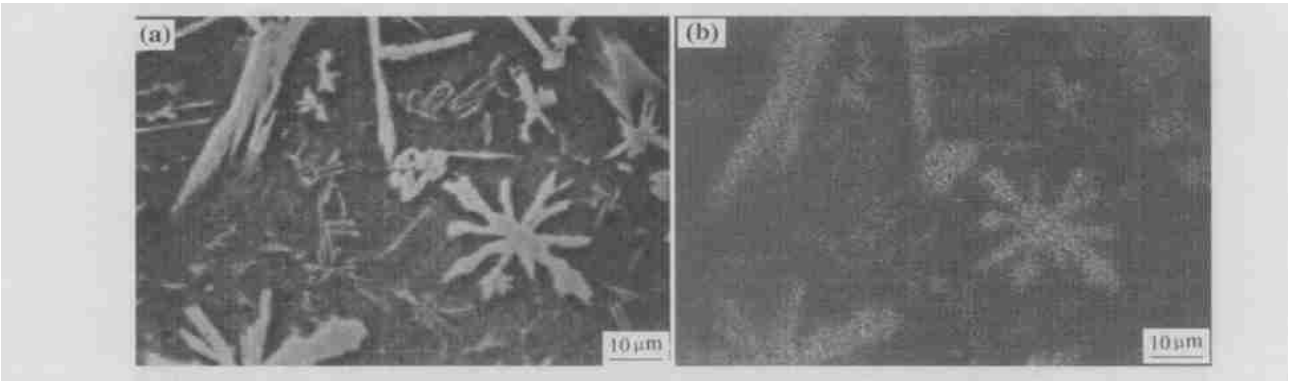


图 4 Al-5%Fe-1.0%Co 合金中 Co 的面分布 (a) 形貌; (b) Co 的面分布
Fig. 4 Area distribution of Co in Al-5%Fe-1.0%Co alloy (a) morphology; (b) area distribution of Co

由于 Al-Fe-Co 相图不完整, 故不能确定不同含 Co 量的 Al-5%Fe 合金的结晶过程。设合金成分点为 O, 则可以计算出 O 与成分三角形的 Fe 顶点 (相图中未示出) 的连线和成分三角形的底边所成的角度; 同样, 还可以计算出三元共晶点 E 与 Fe 顶点的连线和成分三角形的底边所成的角度、E₁ 与 Fe 顶点的连线和成分三角形的底边所成的角度。表 1 给出了合金成分点 O、三元共晶点 E、E₁ 与成分三角形 Fe 顶点的连线和底边所成角度的大小。

表 1 各个角的计算结果
Table 1 Angle calculation

Co/ %	0.2	1.0	1.5	E	E ₁
Angle/ (°)	0.105	0.525	0.79	0.177	0.449

由表 1 可见, 含 Co 0.2% 时, OFe 线 (合金成分点 O 与成分三角形 Fe 顶点的连线) 与底边所成的角度为 0.105°; 小于 EFe 线与底边所成的角 0.177°; 因 OFe 线与 EE₂ 有交点; 含 Co1.0% 和 1.5% 时, 尽管 OFe 线与底边所成的角度略大于 E₁Fe 线与底边所成的角度, 但根据相图上 EE₁ 线的走势可以断定 OFe 线与 EE₁ 线有交点。

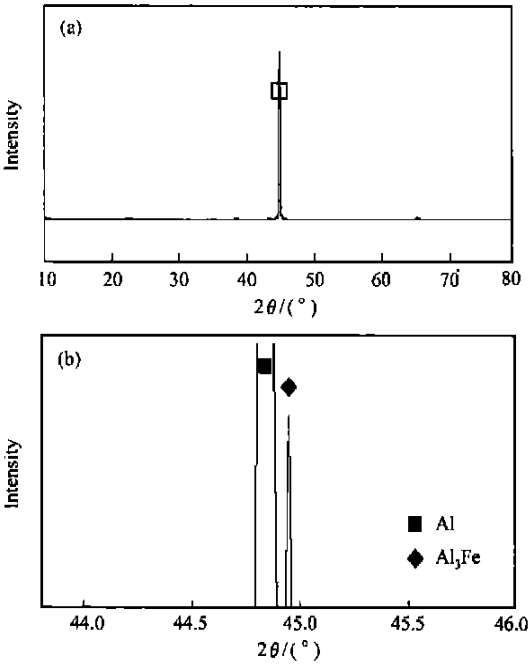


图 5 Al-5%Fe-0.2%Co 合金的 X 射线衍射图
(a) XRD; (b) (a) 中所选区域的放大图
Fig.5 XRD of Al-5%Fe-0.2%Co alloy
(a) XRD; (b) amplification of selected area in (a)

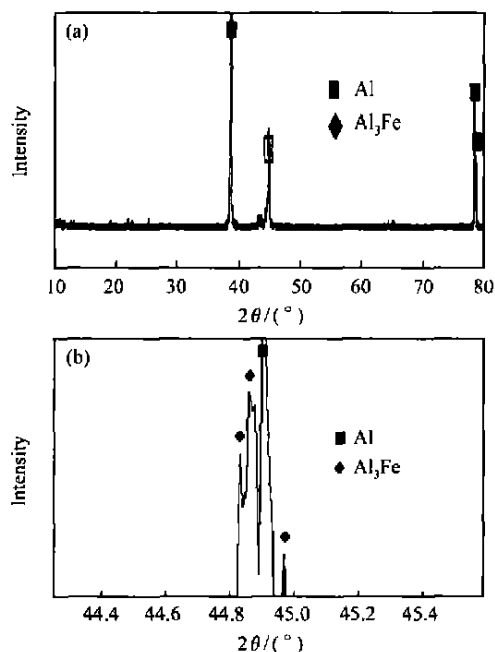


图6 Al-5% Fe-1.0% Co 合金的 X 射线衍射图

(a) XRD; (b) (a) 中所选区域的放大图

Fig. 6 XRD of Al-5% Fe-1.0% Co alloy

(a) XRD; (b) amplification of selected area in (a)

通过上述分析不难确定合金的结晶过程：当含 Co 量为 0.2% 时，随着温度的下降，合金会沿 E_2E 线发生一个二元共晶反应（最先的反应为析出初生 $(\text{CoFe})\text{Al}_3$ ，即初生 Al_3Fe 相）：液体 $\text{Al} + (\text{CoFe})\text{Al}_3$ ，最后在 E 点发生三元共晶反应（共晶点 E 成分 $\text{Co}0.35\%$ ， $\text{Fe}1.55\%$ ，温度 927K ）：液体 $\text{Al} + (\text{CoFe})\text{Al}_3 + (\text{CoFe})_2\text{Al}_9$ ，合金的凝固即告结束；当含 Co 量为 1.0% 时，合金先析出 $(\text{CoFe})\text{Al}_3$ ，随着温度的下降，合金沿 E_1E 线发生一个二元共晶反应：液体 $(\text{CoFe})_2\text{Al}_9 + (\text{CoFe})\text{Al}_3$ ，最后于 E 点发生三元共晶反应：液体 $\text{Al} + (\text{CoFe})\text{Al}_3 + (\text{CoFe})_2\text{Al}_9$ 。可见，在本实验所研究的范围内，合金中都会析出 Co_2Al_9 相，只是数量多少不同而已，但 X 射线衍射并未检测到其存在，说明该相数量极少。

对于 Al-5% Fe-0.2% Co 合金，从相图中看到，该合金成分点远离富 Fe 端，由杠杆定律可知，该合金凝固时首先析出少量的初生 Al_3Fe 相，由于 Co 在其中的固溶，形成 $(\text{CoFe})\text{Al}_3$ ；当温度降到二元共晶反应温度时发生二元共晶反应：液体 $\text{Al} + (\text{CoFe})\text{Al}_3$ ，最后发生三元共晶反应：液体 $\text{Al} + (\text{CoFe})\text{Al}_3 + (\text{CoFe})_2\text{Al}_9$ ，合金凝固结束。合金在后两者的凝固期间，Co 继续在 Al_3Fe 相中固溶。Co 在整个凝固期间一直在 Al_3Fe 相中固溶，而固溶势必抑制 Al_3Fe 相的长大： Al_3Fe 相是小平面相^[10]，Fe 原子与晶体表面的结

合力比较弱，Fe 原子向其表面的堆砌沉积比较困难。

Co 的固溶占据了固液界面的有利位置，降低了 Fe 原子的沉积几率；由于 Al_3Fe 相在生长过程中需要液相中的 Fe 原子向其表面源源不断地扩散并沉积下来，Co 原子的固溶（Co 原子也需要从液相中扩散过来）同时还会与 Fe 原子的扩散存在竞争，阻碍 Fe 原子的扩散，两者都使 Al_3Fe 相的生长受到了抑制。合金元素在一个相中的固溶可以细化该相已经得到实验的证实，例如，在 $\text{Sn}-7\%\text{Sb}-4\%\text{Cu}$ 合金中加入 Co，Co 全部固溶在初生相 Cu_6Sn_5 中，抑制了该相的长大，使之细化^[11]。

从电子结构角度看，Fe 原子和 Co 原子的电负性均为 1.8，Al 原子的电负性为 1.5^[12]，因此，Al 原子与 Fe 原子和 Co 原子的结合能力应一样大，但事实上并不是如此。Fe 原子次外层中的 3d 亚层含有 6 个原子，Co 原子次外层中的 3d 亚层含有 7 个原子，Fe 原子 3d 亚层的不饱和程度比 Co 原子大，因此，Al 原子最外层的 s 亚层电子与 Fe 原子 3d 亚层电子的杂化作用要比 Co 强，因而在液态时 Al 原子要优先与 Fe 原子结合，将 Co 原子排斥到 Al-Fe 原子集团外围，这样可以在一定程度上阻止 Al-Fe 原子集团聚集成更大的原子集团，提高了 Al_3Fe 相的形核率。形核率的提高可以从图 1 中加 Co 后组织数量增多间接得到证实。事实上，0.2% 的 Co 在液相中较高温度时很难形成 Al-Co 偏聚原子团，这可以从合金凝固过程得到解释：Al-5% Fe-0.2% Co 合金中 Co 的含量本身就很低，Co 在凝固过程中又不断地固溶，使其浓度更加变低，只有当温度降到三元共晶反应温度才会形成 Co_2Al_9 （固溶 Fe 后形成 $(\text{CoFe})_2\text{Al}_9$ ），也就是说，只有温度降到 927K 附近才有可能形成 Al-Co 偏聚原子团（潜在的晶核），以便为后来三元共晶反应析出 Co_2Al_9 相做好形核准备。

当 Co 含量大于等于 1.0% 时，通过上述计算并结合相图可知，随着 Co 含量的增加，初生 $(\text{CoFe})\text{Al}_3$ 相（即初生 Al_3Fe 相）的数量开始减少，但由二元共晶反应：液体 $(\text{CoFe})_2\text{Al}_9 + (\text{CoFe})\text{Al}_3$ 析出的 Co_2Al_9 增加，且析出温度提高。这表明，当 Co 含量较高时，即使二元共晶反应尚未发生，从宏观上看，Co 在液态合金中的分布是均匀的，但它已经形成了 Al-Co 偏聚原子团，一旦温度降到二元共晶反应 E_1E 线所在的温度， Co_2Al_9 相迅速析出，从而在微观上使得 Co 在液态中分布不均。不过结合 X 射线衍射物相分析可知，当 Co 含量小于 1.0%，合金中的 Co_2Al_9 相还是很少，Co 大都固溶在 Al_3Fe 相内，因此 Co 在此范围内的 Al-5% Fe 合金组织粗化并不是十分突出。但 Co 为 1.5% 时 Al_3Fe 相的粗化已经很明显，这极有可能与析出 Co_2Al_9 相数量的增多有重要关系。随着 Co 含量

的增加, Co_2Al_9 相析出数量增加, Co 在液态中微观分布不均性也随之增加, 形成较多偏聚原子团, 在 Al_3Fe 相生长期间可以起固溶、抑制生长作用的 Co 数量减少, 导致 Al-5\%Fe 合金组织重新变得粗大。

3 结论

(1) Al-5\%Fe 二元合金中的 Al_3Fe 相分布为长针状和片状结构。

(2) 不同 Co 的加入量对 Al_3Fe 相形貌的影响不同。总的来说, 在本实验研究条件下, Co 含量在 0.2% ~ 1.0% 时细化效果均较好, 但以 0.2% Co 的加入量为最佳。 Co 含量超过 1.0% 后, Al_3Fe 相的粗化较为明显。

(3) 加入 0.2% 的 Co , Al-5\%Fe 合金中的 Al_3Fe 相的分布均匀且致密, 绝大部分的 Al_3Fe 转变为小花朵状和小条状。

参考文献

- [1] ADAM MCL C, HOGAN L M. The aluminum-iron eutectic system [J]. J Austral Ins Met, 1972, 17: 81- 90.
- [2] SENKOV O N, FROES F H, STOLYAROV V V, et al. Microstructure and microhardness of an Al-Fe alloy subjected to severe plastic deformation and aging [J]. Nanostruct Mater, 1998, 10 (5): 691- 698.
- [3] HASHIT, LIU Y. Internal friction of powder metallurgy (P/

- M) and ingot metallurgy (I/M) Al-Fe alloys at elevated temperature [J]. J Mater Sci, 1998, 33 (23): 5589- 5594.
- [4] YAN H G, CHEN Z H, KANG Z T, et al. Formation regularity of phases in nanometer powders of Al-Fe alloy prepared by gas evaporation [J]. J Nonferri Metal Soc, 2000, 10 (5): 653- 655.
- [5] CHELLMAN D J, EKVAL L J C, RAINEN R A. Elevated temperature PM alloys for aircraft structure [J]. Metal Powder Report, 1988, 43 (10): 672- 674.
- [6] 陆书荪, 顾开道, 郑来苏. 有色合金及其熔炼 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [7] SKJERPE P. Intermetallic phase formed during DC-casting of an Al-0.25wt pct Fe-0.13wt pct Si alloy [J]. Metallurgical Transaction A, 1987, 18A (2): 189- 199.
- [8] 蒙尔多福著. 铝合金的组织 and 性能 [M]. 王祝堂, 张振录, 郑璇, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [9] 杨江波, 印飞. 改善铝硅合金中铁相形态的措施 [J]. 铸造, 2000, 49 (8): 454- 459.
- [10] ADAM C MCL, HOGAN L M. Crystallography of the Al- Al_3Fe eutectic [J]. Acta Metallurgica, 1975, 23: 345- 354.
- [11] 王家, 黄积荣, 林建生. 金属的凝固及其控制 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- [12] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

收稿日期: 2004-02-24; 修订日期: 2004-07-20

作者简介: 周振平 (1977-), 男, 博士, 助教, 现从事 Al-Fe 合金组织控制及细化的研究. 联系地址: 沈阳工业大学材料科学与工程学院 (110023)。

第四届全国材料科学与工程学术会议通知

为了展示材料科学与工程的研究现状及水平, 加强科研成果交流, 促进该领域科学技术进步, 材料科学与工程学术委员会决定于 2005 年 8 月在昆明召开第四届全国材料科学与工程学术研讨会。此次学术会议应征优选论文将编辑成《材料科学与工程》一书, 由国家级出版社出版。

一、征文范围: 材料科学基础理论研究、国内外材料研究发展动态、材料物理与材料化学、金属材料及其应用、无机非金属材料及其应用、高分子材料及其应用、复合材料及其应用、纳米材料及其应用、新型功能材料的制备加工技术、材料的分析、检测和评价技术、其它相关技术。

二、会议征文要求: 凡未经正式刊物发表, 与会议主要内容相关的研究成果、学术观点、工程经验、设想建议等均可以论文形式应征。应征论文必须观点明确、论据充分、数据可靠。论文经专家评审录用后按规定汇交版面费。没有被录用的稿件恕不退还, 请自留底稿。应征论文格式及要求可上网查询 (<http://www.yacc.net.cn>) 或与我们联系。

三、会议内容: 知名专家特邀报告、学术演讲、新产品展示。

四、会议时间及地点: 本次会议于 2005 年 8 月 5 日至 8 月 8 日在云南省昆明市召开。欢迎全国各地从事相关专业的专家学者、科研人员、高校师生提交论文或带已发表论文参加会议进行学术交流, 也欢迎暂无论文但对本次学术会议感兴趣的各界人士参加。

五、联系地址: 云南省昆明市人民东路 246 号 邮编: 650051

云南省科技学术交流中心 “材料科学与工程” 秘书处 刘庆红 收

联系电话: 0871- 3111462 传真: 0871- 3192426 E-mail: qh@yacc.net.cn