

喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的微观组织特征^①

范洪波 吴培莲 沈 军 曹福洋 李庆春

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

张国忠

(哈尔滨汽轮机责任有限公司, 哈尔滨 150012)

摘 要 研究了喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金快速凝固组织特征及弥散强化相的形成。结果表明, 喷射成形快速凝固技术显著地细化了合金组织; 预成形毛坯具有 3 种典型的组织特征, 其中主要弥散强化相为具有立方晶体结构、晶格常数 $a = 0.852 \text{ nm}$ 的 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相。

关键词 快速凝固 喷射成形 高强铝合金 微观组织

中图法分类号 TG146.2

喷射成形快速凝固技术是一种新型的金属材料制备技术。该技术在改善材料微观组织、研制新型合金以及开发材料新型加工工艺等方面都具有很大的发展潜力^[1, 2], 目前已经成为研制本世纪末和下个世纪工业和技术部门急需的新型合金材料的一项重要技术。

$\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金是最新研制和开发出来的一种新型快速凝固材料^[3, 4], 具有较好的室温和高温力学性能。在本文的研究工作中采用喷射成形技术制备了 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ ($x = 1.5$) 快凝合金材料, 并针对该合金的微观组织特征及相形成机制进行深入的分析和研究。

1 实验材料与方法

实验用合金的化学成分(质量分数, %)为: Cu 6.38%, Fe 2.81%, Ni 2.01%, Ce 2.24%, Zr 1.57%, Al 余量。喷射成形实验是在哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重

点实验室的超音雾化沉积装置上进行的。试验中的主要工艺参数如下: 熔体过热度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$, 雾化压力 2.5 MPa , 导液管内径 3.8 mm , 沉积器距离 350 mm , 沉积盘直径 150 mm , 沉积盘旋转速度 $120 \sim 180 \text{ r/min}$, 沉积器抽拉速度 $0.07 \sim 1.5 \text{ mm/s}$, 喷射角度 $20 \sim 30^\circ$ 。微观组织分析采用 S-570 型扫描电镜以及带能谱(EDS)的 Philips CM12 型透射电镜。

2 实验结果与分析

2.1 喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金预成形毛坯的 SEM 组织特征

$\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的普通砂型铸造状态和喷射成形态的 SEM 组织形貌见图 1(a) 和(b)。由图 1(a) 可见普通铸造条件下合金析出不同形态的粗大析出相, 经电子探针面扫描分析^[5], 分别为 AlCuCe 相、 Al_9FeNi 相及 Al_3Zr 相。图 1(b) 为该合金沉积态组织的 SEM 形貌, 呈现细密的粒状析出相组织, 无粗

① 收稿日期: 1999-01-15 范洪波, 男, 29 岁, 博士, 讲师

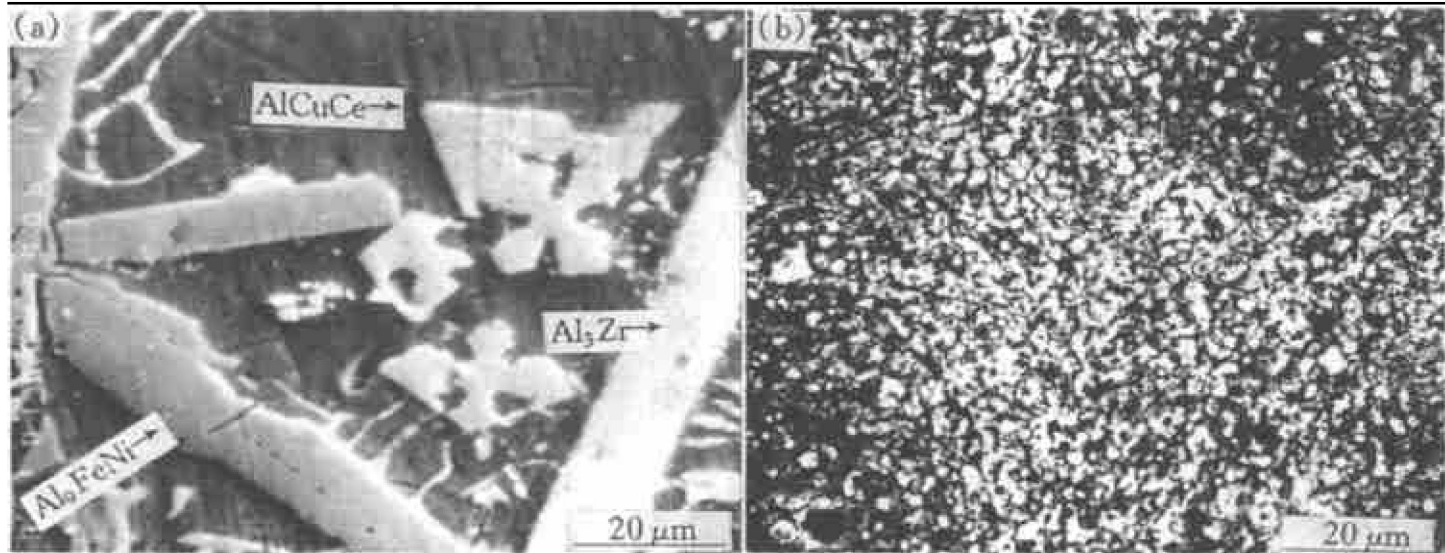


图 1 普通铸造状态(a)和喷射成形态(b) $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的 SEM 组织形貌

Fig. 1 SEM photographs of $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloys processed by casting (a) and spray forming (b)

大一次相出现。表明快速凝固条件下材料组织得到明显细化。这是因为在喷射成形快速凝固条件下, 由于具有较大的冷却速度(一般可达 $10^2 \sim 10^3 \text{ K/s}$), 溶质原子没有足够的扩散时间; 另外, 熔体粘度的提高也限制了溶质原子的扩散, 因而其组织得到明显细化。

2.2 喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金预成形毛坯的 TEM 组织特征

图 2 为 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金预成形毛坯的 3 种典型微观组织。其显著特点是存在“组织的微观不均匀性”。3 种具有不同形态特征的组织主要由两相组成, 即 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体相和不同形态的弥散析出相。

2.2.1 以未熔粉末颗粒为异质形核核心呈放射状生长

如图 2(a) 所示。A 为未熔固态粉末颗粒, 其中弥散析出相仅为 100 nm 左右, 呈圆形或卵形, 分布均匀, 这表明小尺寸的粉末($< 10 \mu\text{m}$) 在到达沉积衬底之前已经完全凝固, 因而保证了较高的冷却速度(估计可达 10^4 K/s)。固态小颗粒撞击到沉积层表面后, 半固态薄层所释放的结晶潜热已经不足以将其熔化掉, 而保持较为完整的形状, 成为沉积坯中的异质形核核心。B 区为以固态粉末颗粒为形核核心的

生长区域, 呈明显的放射状生长特征, 其组织较固态粉末颗粒组织粗大。由图 2(a) 还可以看到在 A、B 区界面处存在一明显的重熔区域, 弥散析出相优先依附于粉末颗粒表面(即 A、B 界面)析出, 并呈链状排列, 因而在界面处形成溶质贫乏区。另外, 沉积层中生长组织与固态粉末表面结合良好, 无氧化层出现。

图 3 为固态粉末颗粒(A 区)中弥散析出相的选区电子衍射花样。分析结果表明: 未熔粉末颗粒(A 区)中弥散析出相(黑色球状)属立方晶系; 点阵常数 $a = 0.8521 \text{ nm}$, 微区化学成分分析结果如表 1 所示, 通过计算确定其原子组成为 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 。B 区弥散析出相同样具有立方晶体结构, 点阵常数 $a = 0.8530 \text{ nm}$; 弥散析出相成分的能谱分析结果示于表 1 中, 分析结果表明, 考虑到计算和测量误差, 可以确定 B 区弥散析出相与 A 区弥散析出相具有相同的晶体结构和化学成分。图 4 为 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金沉积态组织的 X 射线衍射(XRD)谱, 可以看到除 $\alpha(\text{Al})$ 基体外, 还有数量较多的未知相的衍射峰。根据上述 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相衍射分析结果, 按晶格常数 $a = 0.852 \text{ nm}$ 的立方晶体结构对不同晶面和角度的衍射峰位进行指标化, 指标化计算

及 XRD 衍射检测结果列于表 2 中。由表可见，计算值与实验值吻合很好，证明 XRD 衍射谱中未知相衍射峰即为上述具有立方晶体结构的复合相—— $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相的衍射峰，而且该相为 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{NiCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的主要

弥散强化相，该立方晶相的晶体结构及原子的空间排列方式还有待于进一步的研究和确定。

2.2.2 以高熔点弥散相或破碎枝晶为异质形核核心呈放射状生长

对于尺寸适中的雾化液滴来说，沉积瞬间

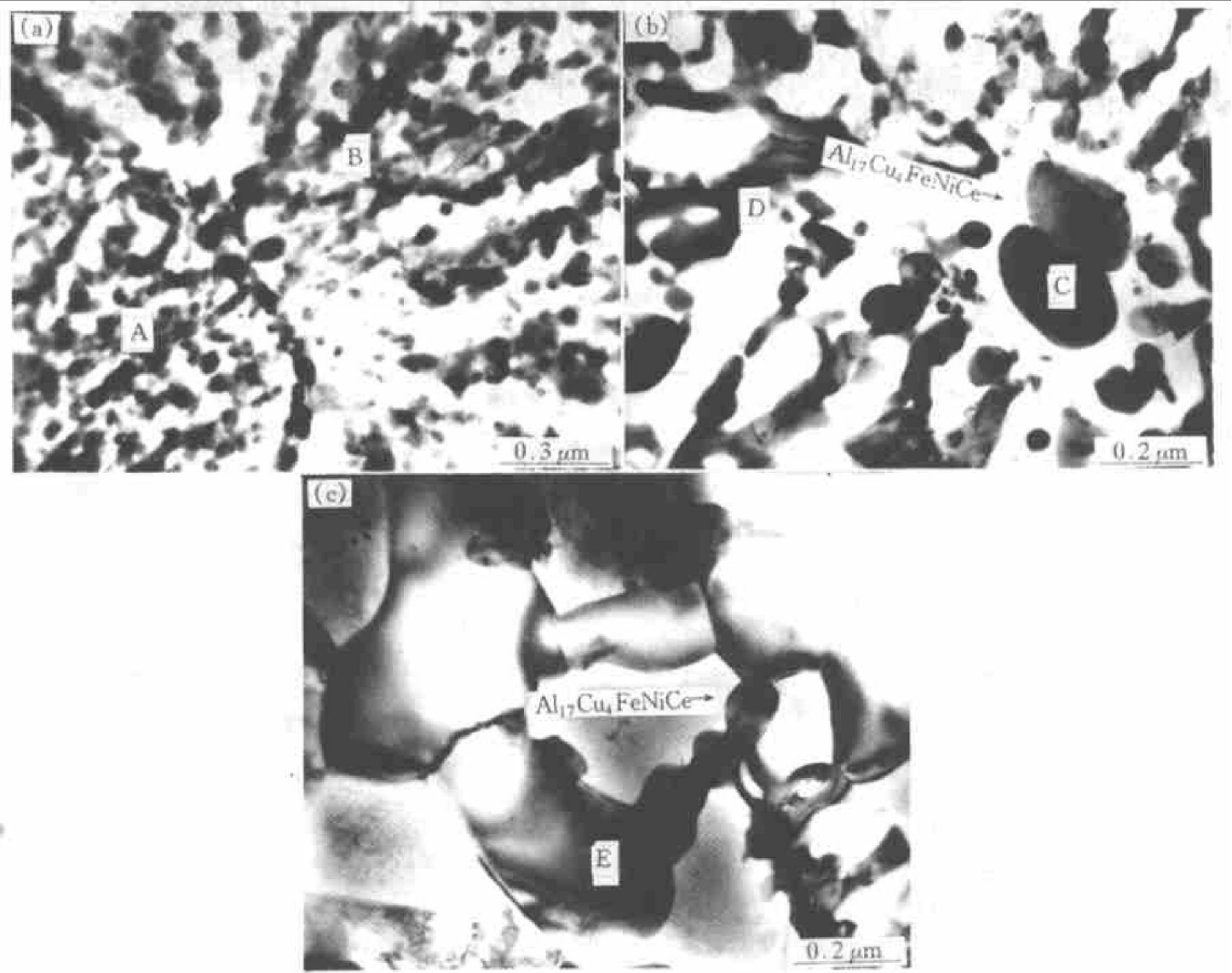


图 2 喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{NiCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的 TEM 像

Fig. 2 TEM photographs of spray formed $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{NiCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy
(a) $-x = 0.5$; (b) $-x = 1.5$; (c) $-x = 3$

表 1 沉积态组织中不同部位弥散析出相的能谱分析结果

Table 1	EDS results of precipitates present in different zones of deposit microstructures						
	Cu	Fe	Ni	Ce	Zr	Al	
Zone A*	27.74	4.85	3.71	4.79	0.25	Bal.	Fig. 2(a)
Zone B	16.68	4.76	4.65	6.26	0.61	Bal.	
Zone C	17.10	3.61	4.82	4.47	0.22	Bal.	Fig. 2(b)
Zone D	16.03	5.74	4.97	5.32	0.00	Bal.	
Zone E*	22.32	4.29	5.03	4.40	0.00	Bal.	Fig. 2(c)

* 实验中采用 Cu 样品台，其它均采用 Be 样品台

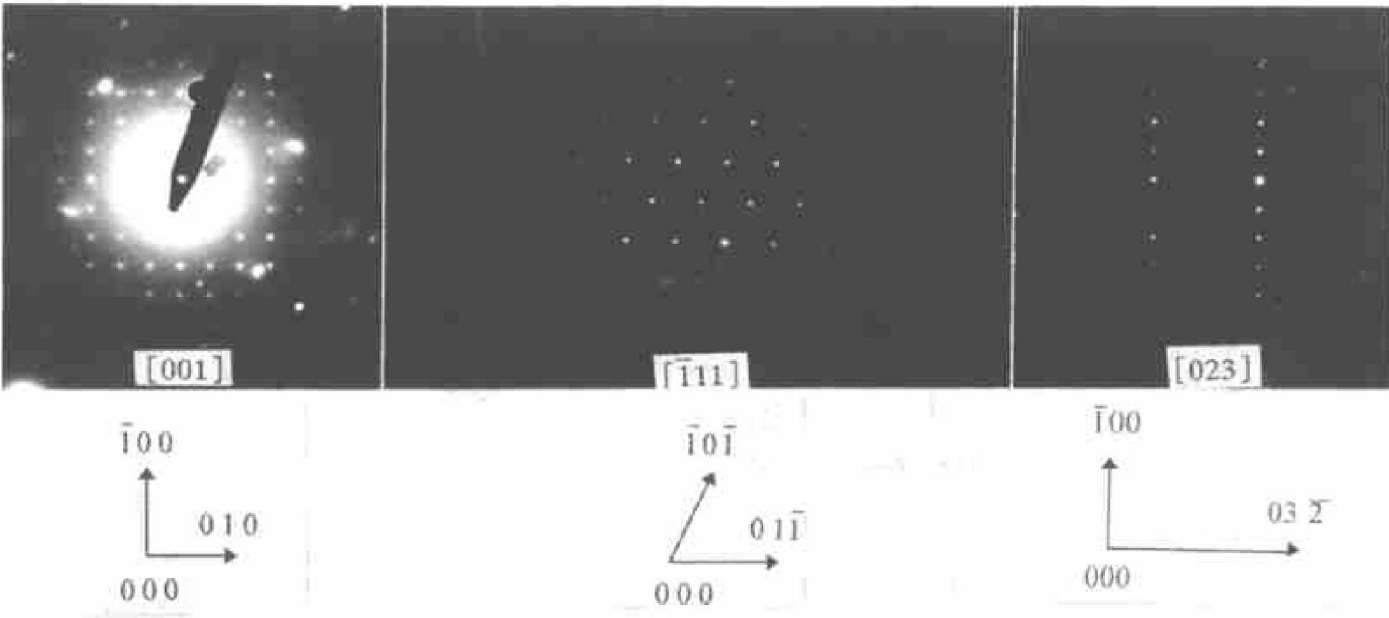


图 3 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金沉积坯组织中弥散析出相的选区电子衍射花样 SAED 谱

Fig. 3 SAED patterns of dispersoids with corresponding indexings (insets) of as-deposited $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy

表 2 弥散析出相晶面指数和衍射角度的指标化计算及 XRD 实验结果对比

Table 2 Comparasion of calculated and experimental XRD results obtained from dispersoid

Calculated			Experimental				
<i>hkl</i>	<i>d</i> /Å	2 <i>θ</i> /(°)	2 <i>θ</i> /(°)	<i>d</i> /Å	INT	Width	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
111	4.861 3	18.235	18.20	4.860	90	0.360	1
200	4.210 0	21.086	21.080	4.223	147	0.420	2
202/220	2.976 9	29.993	29.980	2.976	176	0.390	3
300	2.806 7	31.859	31.800	2.802	177	0.390	3
301/310	2.662 6	33.632	33.620	2.668	64	0.480	1
311	2.538 7	35.326	35.290	2.534	597	0.540	9
222	2.430 6	36.953	36.940	2.438	349	0.480	5
321	2.250 3	40.035	39.960	2.254	229	0.720	3
400	2.105 0	42.931	42.890	2.112	225	0.450	3
330	1.984 6	45.677	46.660	1.986	298	0.390	4
421	1.837 4	49.573	49.540	1.846	184	0.570	3
422	1.718 7	53.254	53.260	1.725	140	0.600	2
442/600	1.403 3	66.584	66.560	1.406	150	0.630	2
742	1.013 6	98.916	99.060	1.013	99	0.690	1

处于半凝固状态，同时析出一些高熔点相并以枝晶方式生长。半凝固态雾滴撞击到沉积坯表面时，具有较高动能，将弥散析出相打碎，大小不一地分布于沉积坯表面薄层中。另外，在

高速液滴或颗粒的撞击下，沉积坯表面半液态层中凝固生长的枝晶或晶核也可能发生二次碎化，从而使凝固组织进一步细化，此类组织形态如图2(b)所示。破碎的枝晶在随后的凝固过

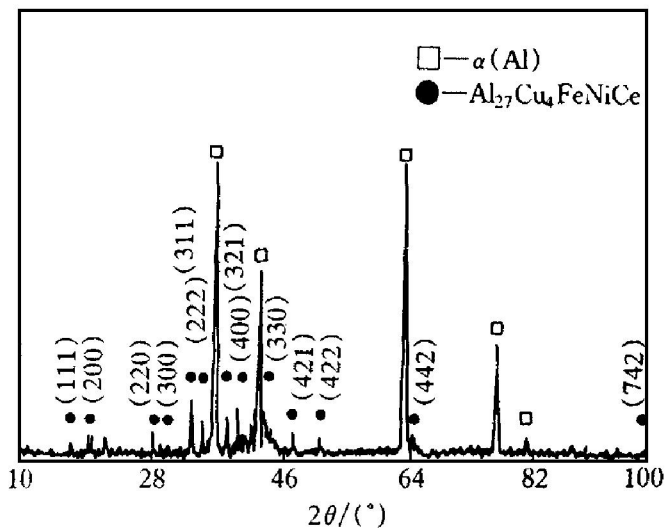


图4 喷射成形 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$

合金沉积态材料的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectrum of as-deposited $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy

程中可能成为新的异质形核核心(图 2(b) 中的 C 区)。沉积层中残余的液相将围绕这些细小晶核以相对缓慢的速度进一步凝固, 最终形成放射状的生长组织区域(图 2(b) 中的 D 区)。图 2(b) 中破碎枝晶呈卵形或圆形, 尺寸相对较大, 一般为 200~300 nm; 弥散析出相周围呈现明显的溶质贫乏区, 表明该相在沉积坯中通过溶质扩散发生长大。其中 C 区弥散析出相能谱分析结果示于表 1 中。经分析, 其点阵常数为 $a = 0.8531 \text{ nm}$, 同样具有立方晶体结构。参考 EDS 结果, 可以确定该相为前者所述的 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相。另外研究表明^[5], 生长区(D 区)中的弥散析出相与该相化学成分相似(表 1), 也具有上述的立方晶体结构。

2.2.3 自由生长组织

对于尺寸较大的雾滴, 撞击到沉积衬底时将铺展成为完全液相区域。如图 2(c) 所示。这样后继破碎枝晶或未熔固态粉末颗粒在过热或结晶潜热的作用下, 可能熔化消失, 因而只能通过内部形核方式生长形成均匀晶粒的自由生长区。由于凝固速度相对较慢, 晶粒尺寸较大, 一般为 $1 \mu\text{m}$ 左右, 弥散析出相(E) 主要分布于晶界上, 尤其是多个晶粒交界处。其尺寸

相对较大, 一般可达 $0.1 \mu\text{m}$ 左右。参考弥散析出相的 SAED 花样^[5] 以及该相的能谱分析结果(表 1), 此相同样为具有立方晶体结构的 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相。

一般认为沉积坯自由生长区组织的冷却速度为 $10^2 \sim 10^3 \text{ K/s}$, 而在铸态组织中没有发现这种立方晶相的存在。因此我们认为该相为具有立方晶体结构的复合亚稳相。对本文采用的合金系来说, 冷却速度 $> 10^2 \text{ K/s}$ 是该相的形成条件。

3 结论

(1) 采用喷射成形快速凝固技术能使 $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金组织得到明显细化。

(2) 喷射成形毛坯组织中存在 3 种典型的生长机制: 以未熔粉末颗粒为异质形核核心呈放射状生长, 以破碎枝晶为异质形核核心呈放射状生长, 自由生长。沉积坯组织呈现微观不均匀的特征。

(3) 沉积坯组织中的主要弥散相为具有立方晶体结构、晶格常数为 $a = 0.852 \text{ nm}$ 的 $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ 相。

(4) 对本文采用的合金系来说, 该相的形成条件为冷却速度 $> 10^2 \text{ K/s}$ 。

REFERENCES

- 1 Lavernia E J, Ayers J D and Srivatsan T S. Inter Mater Rev, 1992, 37(1): 1.
- 2 Grant N J. Inter Mater Rev, 1985, 10(3): 16.
- 3 Guo J Q, Kita K, Kazama N S *et al.* In: The Inter Symposium on Mater Sci and Tech (ISMST'95). Harbin, P. R. China, 1995: 146–151.
- 4 Guo J Q and Kazama N S. Mater Sci Eng, 1997, (A232): 177–182.
- 5 Fan Hongbo. PhD Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1998: 76.

CHARACTERISTIC MICROSTRUCTURES OF SPRAY FORMED $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ ALLOY

Fan Hongbo, Wu Peilian, Shen Jun, Cao Fuyang and Li Qingchun

College of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Zhang Guozhong

Harbin Steamer Plant Co. Ltd., Harbin 150012, P. R. China

ABSTRACT The characteristic microstructures and formation of dispersoid of spray formed $\text{Al}_{93.5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy were investigated. The observation results showed that the microstructures of deposit are fine and homogeneous and there exist three kinds of typical formation mechanisms of microstructures in deposit. The main dispersoid in deposit is $\text{Al}_{17}\text{Cu}_4\text{FeNiCe}$ phase with complicated cubic crystal structure whose lattice constant keeps 0.852 nm.

Key words rapid solidification spray forming high-strengthened aluminium alloy microstructure

(编辑 袁赛前)