

喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金 快速凝固组织和硬度^①

范洪波 曹福洋 崔成松 蒋祖龄 李庆春

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 制备了多种 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金喷射成形毛坯, 同时研究了该类合金的快速凝固组织和硬度随合金组分变化的规律。结果发现: 预成形毛坯的平均致密度大于 96.8%, 毛坯底部的孔隙以搭接式为主; 随着 Cu, Fe 合金元素含量的提高, 其组织形态变化的规律为: 细小晶粒组织 → 粒状析出相 → 细针状析出相, 且硬度值单调上升。当 $x \leq 1$ 时, 快速凝固态合金的硬度值高于普通铸造状态的硬度值; 当 $x > 1$ 时, 结果相反。

关键词 喷射成形 铝合金 组织 性能

中图法分类号 TG146.2

铝合金具有密度低、强度高、韧性好和耐腐蚀等优点, 在航空航天工业中被广泛用作结构材料。目前高强铝合金(2xxx 系, 7xxx 系)在商用飞机上的使用量已经达到其结构重量的 80% 以上^[1]。但是传统的铸锭冶金(IM)技术已经无法满足航空、航天工业对铝合金在使用性能方面日益增长的要求, 于是各种快速凝固技术应运而生, 其中喷射成形(Spray forming)快速凝固技术以其独特的优点显示出旺盛的生命力^[2, 3]。喷射成形技术是在粉末冶金(PM)技术的基础上发展起来的一种先进材料制备技术。其主要特点是把液态金属的雾化过程和液滴射流的沉积过程一步完成, 可直接制备出组织致密, 晶粒细小、均匀, 无宏观偏析的条状、管状、环状、板状或盘柱状坯件^[4-6], 因而材料的组织和性能得到明显改善。另外由于该技术简化了生产工序, 避免了粉末冶金工艺中氧化严重、工序繁杂的缺点^[7, 8], 可大幅度地降低成本, 提高生产率。所以喷射成形技术自问世以来已经得到了世界各国材料科学和工程界

的广泛重视。目前, 发达国家已经达到了喷射成形技术的工业化阶段。以英国的 Osprey 公司^[9]和日本的住友公司^[10]为代表的大企业率先将喷射成形产品投放市场, 并取得良好的经济效益。我国在 90 年代初期开展喷射成形技术的研究工作, 目前还处于实验室研究阶段, 与国外的差距还比较大。

本文通过调整工艺参数, 在自行研制和改进的喷射成形设备上制备了大尺寸的 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金快速凝固材料, 同时对喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的组织和性能进行了研究。

1 实验过程

快速凝固 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金材料的制备在自行研制的喷射成形快速凝固装置上进行, 该装置的结构示意图见文献[11]。合金的名义成分和实测成分列于表 1 中。

① 航天工业总公司基金项目 5918002 收稿日期: 1997-03-31; 修回日期: 1997-06-09

范洪波, 男, 29 岁, 博士研究生

表 1 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$
($x = 1, 2, 3$) 的名义成分和实测成分(%)

Table 1 Nominal and actual chemical compositions of $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ ($x = 1, 2, 3$) alloys(%)

		Cu	Fe	Ni	Ce	Zr	Al
$x = 0.5$	Nominal	2.21	0.97	2.04	2.44	1.59	Balance
	Actual	2.01	1.18	2.16	2.40	1.35	Balance
$x = 1.0$	Nominal	4.30	2.00	2.00	2.40	1.60	Balance
	Actual	4.05	2.37	2.10	2.61	1.52	Balance
$x = 1.5$	Nominal	6.41	2.82	1.97	2.36	1.54	Balance
	Actual	6.28	3.05	2.01	2.24	1.50	Balance
$x = 2.0$	Nominal	8.30	3.90	1.95	2.30	1.50	Balance
	Actual	8.06	4.24	2.02	2.53	1.23	Balance
$x = 2.5$	Nominal	10.33	4.54	1.91	2.28	1.48	Balance
	Actual	10.17	4.71	1.89	2.33	1.32	Balance
$x = 3.0$	Nominal	12.19	5.37	1.89	2.24	1.46	Balance
	Actual	11.99	5.56	1.94	2.35	1.44	Balance

母合金采用真空熔炼炉配制, 配制后的母合金装入石墨坩埚中, 经感应加热熔化至一定温度, 拔出石墨柱塞, 此时在导液管尖端将产生一个负压区, 在自重力及负压抽吸力的作用下, 金属液喷出并雾化。过冷的液滴高速撞击到旋转的沉积衬底上形成快速凝固预成形毛坯(如图 1 所示)。

实验中的主要工艺参数如下: 过热度 $\Delta T = 60 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 雾化压力 $p = 1.5 \sim 2.5\text{ MPa}$; 导液管内径 $d = 3.8\text{ mm}$; 沉积器距离 $L = 300 \sim 400\text{ mm}$; 沉积盘直径 $D = 150\text{ mm}$; 金属质量流率 $\text{MMR} = 0.10 \sim 0.15\text{ kg/min}$; 沉积盘转速 $\omega = 120 \sim 180\text{ r/min}$; 沉积器抽拉速度 $v = 1.4 \sim 1.8\text{ mm/s}$; 喷射角度 $\theta = 15 \sim 20^{\circ}$ 。

组织分析是在 S-570 型 SEM 电镜上进行的; 采用 HV-120 型硬度计测量了合金普通铸造状态和喷射成形快速凝固状态下材料的维氏硬度。同时在精度为 $\pm 0.001\text{ g}$ 的 TMP-1 型天平上, 采用阿基米德法测量合金的致密度。

2 实验结果与讨论

2.1 喷射成形合金的致密度分布

喷射成形 $\text{Al}_{92}\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的致密度为 94% 以上, 其平均致密度为 96.8% (试样经机械加工去除表面薄层)。即喷射成形材料中含有一定数量的孔隙。这是由于金属熔体在高速气流的冲击下被破碎、雾化成弥散分布的液态颗粒过程中, 气体可能被颗粒“卷吸”而残存于沉积层中。被卷吸的气体在凝固过程中不能及时逸出, 将会形成孔隙, 其形态特征为圆形。一般在沉积坯中部出现。

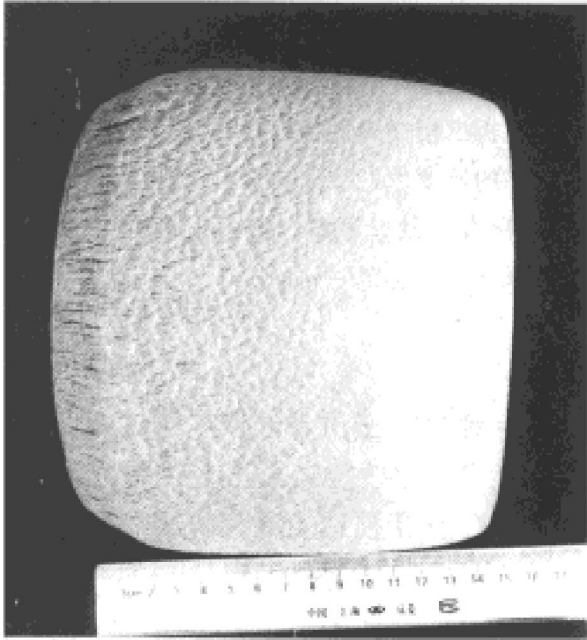


图 1 喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金预成形毛坯

Fig. 1 Photograph of a spray-formed $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy

另外, 由于颗粒在撞击基底的瞬间, 仍保留一部分液相, 这部分液相在凝固过程中产生收缩, 其结果也将形成一定数量的显微孔隙。但由于后继液滴的填充作用, 这种形式的孔隙很少见。

最后, 颗粒在雾化过程中由于发生全部或部分凝固, 较大的颗粒内部甚至会连成枝晶骨架。在沉积瞬间, 颗粒具有足够高的动能, 使凝固成的枝晶破碎, 不规则的枝晶堆积在一起或者细小的固态粉末聚集, 互相之间也会存在空隙, 这种孔隙的特征是大小不一, 形状不规则, 是孔隙形成的最主要形式。搭接式孔隙一般在沉积坯底部或靠近外表面处出现, 其位置

仅限于表面薄层。这是由于该处冷却速度快, 固相含量较多, 因而后继液滴的充填作用也比较弱, 通过机械加工的方法去除表面薄层, 可降低该类孔隙含量。

由于搭接式孔隙集中的表面薄层被加工掉, 卷吸式孔隙是影响沉积坯致密度的主要因素。因此在 $\text{Al}_{92}\text{Cu}_4\text{Fe}_1\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金喷射成形状态致密度分布上表现为中部低、上下部高的趋势。

通过制定工艺参数, 可以避免孔隙的形成, 提高沉积毛坯的致密度, 但是由于喷射成形工艺本身的局限性, 目前还无法避免孔隙的形成, 需要后序的压力加工来使合金进一步致密化。

2.2 喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的组织特征

图2为 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的微观组织照片。其中(a)为采用普通砂型铸造工艺时 $\text{Al}_{95}\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的显微组织形貌。从图中可以看到粗大、发达的枝晶和大块状的析出相, 由于冷却速度较慢, 枝晶得以充分长大, 经能谱分析, 图2(a)中A、B分别为 Al_3Zr 相和 Al_9FeNi 相, C、D为不同形态的 AlCuCe 相。图2(b), (c), (d)则为喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金当 $x = 1, 2, 3$ 时的显微组织, 由于冷却速度的提高(一般可达 $10^2 \sim 10^3 \text{ k/s}$), 其组织明显细化。当 $x = 1$ 时, 如图2(b), 由于合金元素的含量

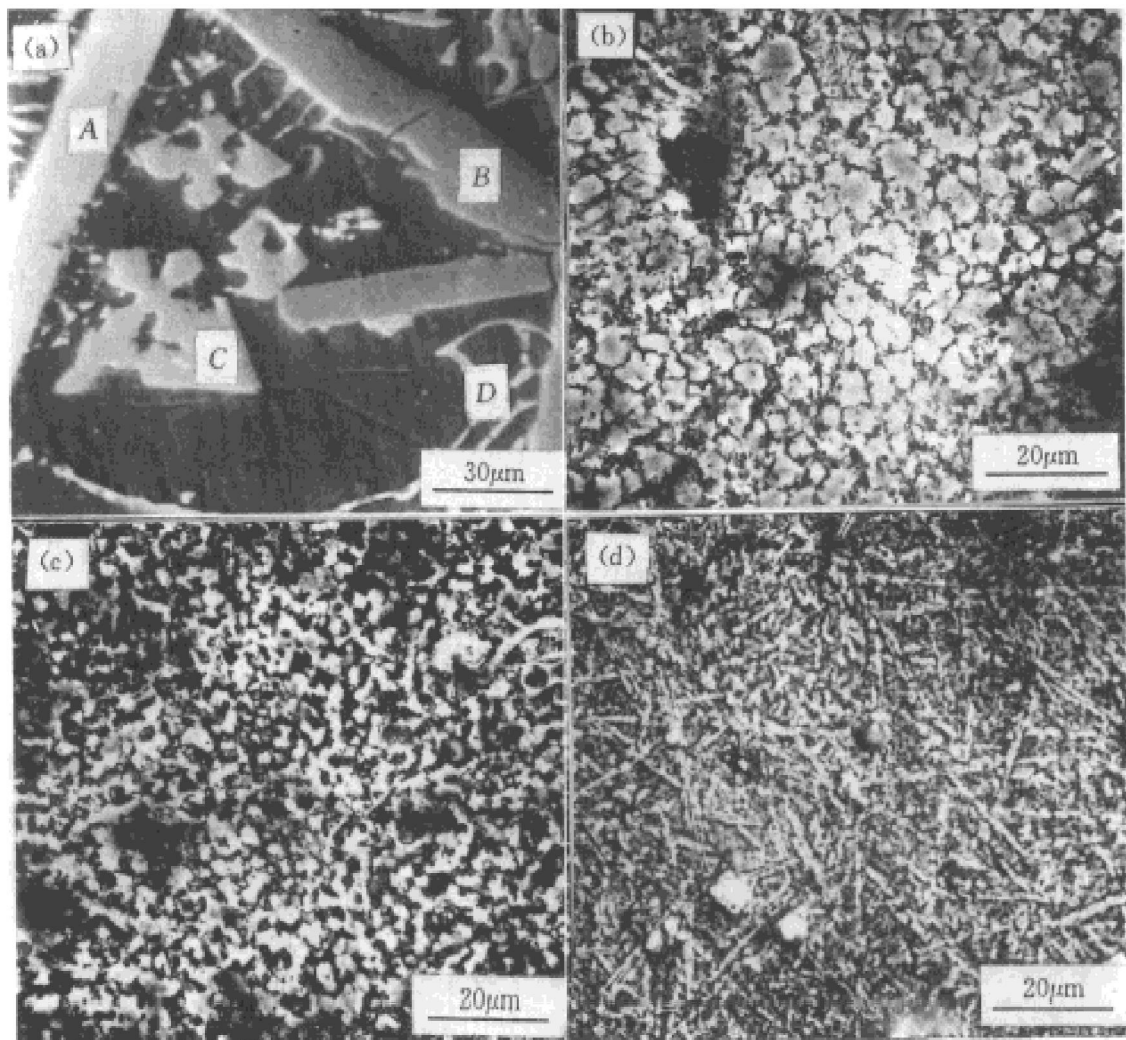


图2 喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的微观组织形貌

Fig. 2 Microstructures of spray formed $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy

(a) $x = 1$, ingot metallurgy; (b) $x = 1$, spray forming; (c) $x = 2$, spray forming; (d) $x = 3$, spray forming

较低,凝固过程中大部分合金元素固溶在基体中,因此可以看到明显的晶粒组织,晶粒尺寸为 $5\mu\text{m}$ 左右。当 $x = 2$ 时,如图 2(c),由于合金元素含量的提高,部分未能固溶的合金元素形成弥散分布的颗粒,同时掩盖了晶界,SEM 电镜下无法观察到晶粒的存在。当 $x = 3$ 时,如图 2(d),合金元素含量进一步提高,大量的未能固溶的合金化元素形成细小的针状相,能谱分析结果表明,其成分为 AlFeNiZr 相。随着合金元素含量的提高,喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金组织的变化规律为:

明显的晶粒组织 $\rightarrow$ 粒状析出相 $\rightarrow$ 细针状析出相

2.3 喷射成形快速凝固 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的硬度分布

图 3 给出了喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的硬度值。由图可见,随着 Cu, Fe 元素含量(x 值)的增加,硬度值随之增加,但铸态下合金硬度值提高幅度较大。

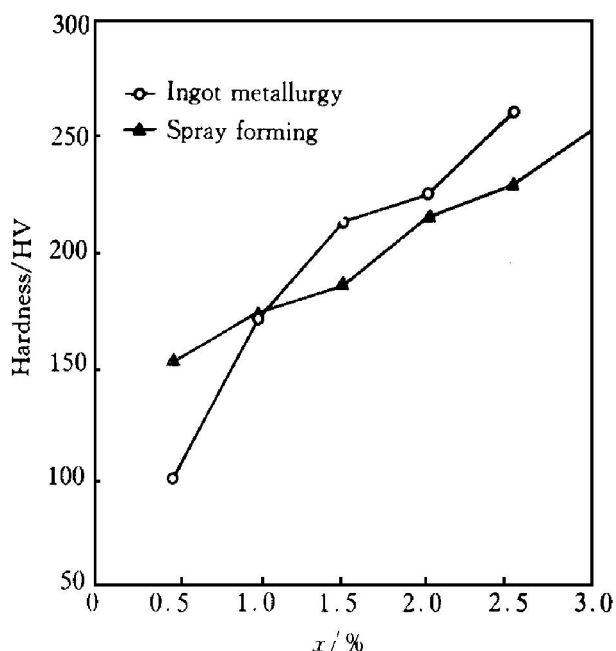


图 3 喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 的维氏硬度随 Cu, Fe 元素含量的变化关系(载荷 20 kg)

Fig. 3 Vickers hardness(HV) of spray formed $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloy vs content of Cu and Fe element(x) (loading 20 kg)

这是由于在普通铸造条件下,由于低的冷却速度,合金化元素在 Al 中具有较低的溶解度;同时溶质元素有足够的扩散时间,因此可以析出粗大的硬脆相,而且随着 x 的提高,析出相增加的幅度较大,铸态下该合金的硬度值增加也较快。而在喷射成形快速凝固条件下,由于具有较大的冷却速度(一般在 $10^3\text{ }^\circ\text{C/s}$),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,再加上合金元素固溶度的增大,使得合金中即使增大 Cu, Fe 合金化元素的含量,也没有明显粗大的析出相出现。反映在硬度曲线上,即为随着 x 的增加,喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的硬度值提高幅度相对较小。喷射成形快速凝固技术产生的细晶强化和固溶强化作用,使得合金化元素 Cu, Fe 含量较低的 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金具有高于普通同类铸造合金的硬度值。但是,当合金元素含量较大时($x > 1$),由于普通铸造条件下材料组织中有粗大的脆硬相析出,使得合金的硬度值高于喷射成形合金的硬度值。

3 结论

(1) 通过调整工艺参数,可以采用喷射成形技术制备大尺寸的 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 快速凝固材料。

(2) 在本试验的工艺条件下,喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的致密度可达 94.0% 以上,其平均致密度为 96.8%。

(3) 沉积坯晶粒细小,成分均匀,无粗大析出相。 $x = 1$ 时,为细小的晶粒组织,晶粒尺寸为 $3\sim 5\mu\text{m}$; $x = 2$ 时,出现细小弥散分布的粒状析出相; $x = 3$ 时出现细小的针状相,其元素组成为 AlFeNiZr 。

(4) 喷射成形 $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 合金的硬度值随 x 的增加而增加。在喷射成形条件下,当 $x \leq 1$ 时,材料的硬度值低于普通铸造条件下该合金的硬度值。当 $x > 1$ 时

结果相反。

REFERENCES

- 1 Lewis R E *et al.* In: Mehrabian ed. Rapid Solidification Processing. Principles and Technologies III' Washington D C, National Bureau of Standards, 1983: 613.
- 2 Lavernia E J *et al.* Mater Sci Eng, 1988, 98: 381.
- 3 Leatham A G *et al.* Inter J Powder Metall, 1993, 29 (4): 323.
- 4 Purling R, Commandur B and Metalmann O. Solidification Processing of MMCs, 1992, 37(3): 319.
- 5 Moran A L and Palko W A. J Metals, 1988, 40: 12.
- 6 Leatham A G. ICSF2 Neath, UK, 1994: 129.
- 7 Cui Chengsong(崔成松), Fan Hongbo(范洪波) and Li Qingchun(李庆春). Materials Engineering(材料工程), 1995, 10: 6.
- 8 Fielder H C, Sawyer T F, Koop R W *et al.* J Metals, 1987, 8: 26.
- 9 Willians B. Met Powder Rep, 1980, 10(10): 464.
- 10 Duke R K. Powder Metall Int, 1982, 14(2): 108.
- 11 Fan Hongbo(范洪波), Chao Fuyang(曹福洋), Jiang Zhuling(蒋祖龄) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 292-277.

MORPHOLOGY AND HARDNESS OF SPRAY FORMED $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ ALLOYS

Fan Hongbo, Chao Fuyang, Chui Chengsong, Jiang Zuling and Li Qingchun
School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

ABSTRACT The rapidly solidified $\text{Al}_{98-3x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_x\text{Ni}_1\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ alloys were fabricated by means of spray forming technique. The morphologies and hardnesses of these alloys were studied. The results showed that the average contrary density of as-deposit is mainly as-framing. With the increment of the contents of copper and iron, the transforming rule of morphology is tiny grain morphology $\rightarrow$ particle-like dispersed phase $\rightarrow$ needle-like dispersed phase. Meanwhile, the hardness increases monotonously. When $x \leq 1$, the hardness of rapidly solidified alloy is greater than that of alloy made by ingot metallurgy. When $x > 1$, the result is opposite.

Key words spray forming technique aluminium alloy morphology property

(编辑 黄劲松)