

喷射沉积 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金 的显微组织与拉伸性能^①

崔成松 范洪波 来忠红 沈 军 蒋祖龄 李庆春

(哈尔滨工业大学材料学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 采用新型的喷射沉积快速凝固工艺制备了 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金, 并对合金的显微组织与拉伸性能进行了实验研究。实验结果表明, 沉积态合金组织为细小、均匀的等轴晶, 晶粒尺寸大多在 5~20 μm 范围内。经热挤压后合金组织中的晶粒呈“砖块”状或“竹节”状形貌特征, 晶界上破碎的氧化物很少。时效析出不规则形状的 δ' 相粒子和球壳状 β' - δ' 复合沉淀相。 δ' 粒子的粗化速度较快, δ' 粒子间距随时间增大的趋势不明显。喷射沉积 Al-Li 合金短时间时效(190 $^{\circ}\text{C}$, 10 h)即可达到峰时效状态, 此时材料的综合性能最优($\sigma_b = 534 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 480 \text{ MPa}$, 延伸率为 10%)。与粉末冶金 Al-Li 合金相比, 材料的塑性明显改善而强度相当。

关键词 喷射沉积 快速凝固 Al-Li 合金 显微组织 拉伸性能

Al-Li 合金具有高比强度、高比刚度的特点, 是航空航天工业很有发展前途的轻质结构材料。近年来铸锭冶金(IM) Al-Li 合金取得了很大进展, 在实际生产中已经得到应用, 但是用 IM 法制备 Al-Li 合金仍存在不足之处, 当 Li 含量超过 2.7% 时易产生严重的偏析, 这就限制了 Al-Li 合金的进一步发展^[1, 2]。快速凝固粉末冶金(RSPM)法是制备 Al-Li 合金的另一主要方法。RSPM 法可以细化组织, 提高锂的含量, 然而严重的氧化污染问题降低了材料的塑韧性。

喷射沉积是一种新型的快速凝固工艺, 近年来发展非常迅速。它将金属熔体雾化和沉积成形两个过程合为一体, 可直接由液态金属制取大块的快速凝固预成形毛坯。喷射沉积工艺不仅具有快速凝固的特征, 而且克服了粉末冶金法的缺点, 为研究和开发高性能 Al-Li 合金开辟了新途径^[3, 4]。

本文采用喷射沉积快速凝固工艺制备了 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金, 对其显

微组织与拉伸性能进行了实验研究。

1 实验方法

实验所用合金的元素化学成分(%)为: 3.8Li, 0.8Mg, 0.4Cu, 0.13Zr, Al 余量。合金为高 Li 低 Cu 型 Al-Li 合金, 其成分的选定是为了降低材料的密度。喷射沉积实验在哈尔滨工业大学金属凝固过程及新材料研究室多功能超音雾化沉积装置上进行, 图 1 为喷射沉积过程的示意图。在高速气流的冲击作用下, 合金液流被破碎成弥散的雾滴。通过与雾化气体强烈的对流换热, 雾滴迅速冷却, 将过热及部分结晶潜热散发出来, 并于半凝固状态沉积在水冷铜板基底上, 粘结成大块实体。雾化介质采用工业纯氩气, 雾化压力为 0.5~5 MPa, 熔化温度为 800 $^{\circ}\text{C}$, 沉积器距离为 400 mm, 导液管内径为 3.8 mm。在沉积体不同部位取样, 根据阿基米德方法测定试样的密度。用 OLYMPUS BH-2 型光学显微镜观察沉积毛坯和挤压棒材

① 收稿日期: 1995-05-30; 修回日期: 1995-07-12 崔成松, 男, 28 岁, 博士研究生

的金相组织, 腐蚀剂为Keller试剂($0.5\text{HF} + 1.5\text{HCl} + 2.5\text{HNO}_3 + 95.5\text{H}_2\text{O}$)。沉积毛坯在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热挤压成棒材, 挤压比为 $25:1$ 。经热挤压的实验合金 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 盐浴固溶处理 30 min , 然后淬入室温水。时效前预拉伸, 形变量为 4% , 时效温度为 $190\text{ }^\circ\text{C}$, 时效时间分别选择 $0 \sim 50\text{ h}$ 。用维氏硬度计测定材料硬度随时效时间的变化规律, 确定材料的峰时效时间。选择时效 0 、 2 、 10 和 50 h 的试样在Instron型电子拉伸试验机上测定材料的室温力学性能。

薄膜样品经机械减薄和双喷电解抛光后, 在CM12/STEM型透射电镜下观察试样组织形态。电解液成分为 30% 硝酸+ 70% 甲醇, 温度为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

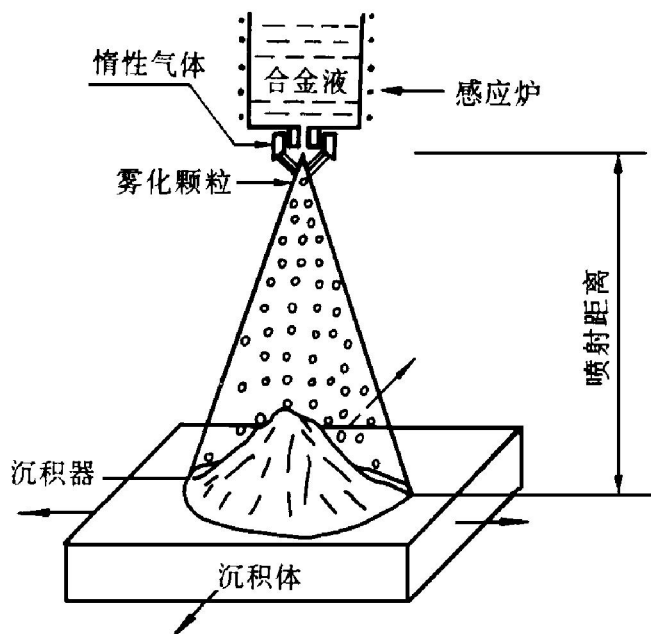


图1 喷射沉积过程的示意图

2 实验结果与讨论

2.1 实验合金的显微组织

2.1.1 实验合金的沉积态组织

图2为Al-Li合金沉积实体内部不同位置的金相照片。通过观察沉积实体内部组织可以发现它具有以下特征：(1) 沉积体组织基本上为等轴晶组织；(2) 与铸锭冶金相比，其组织比较细小、均匀，晶粒尺寸一般在 $5 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 范围内，而常规铸态合金中晶粒的平均尺寸达毫米数量级甚至更大，沉积体的微晶组织反映了

材料快速凝固的特征；(3) 沉积体内部避免了较大的缩孔，减弱了粉末冶金材料原始颗粒界面(PPB)的问题，但在基体上仍然分布着少量相互隔离、形状各异的孔隙，其中在沉积体底部边缘区域孔隙较多而其它区域孔隙较少。沉积体的致密度为 $(94 \pm 3)\%$ 。

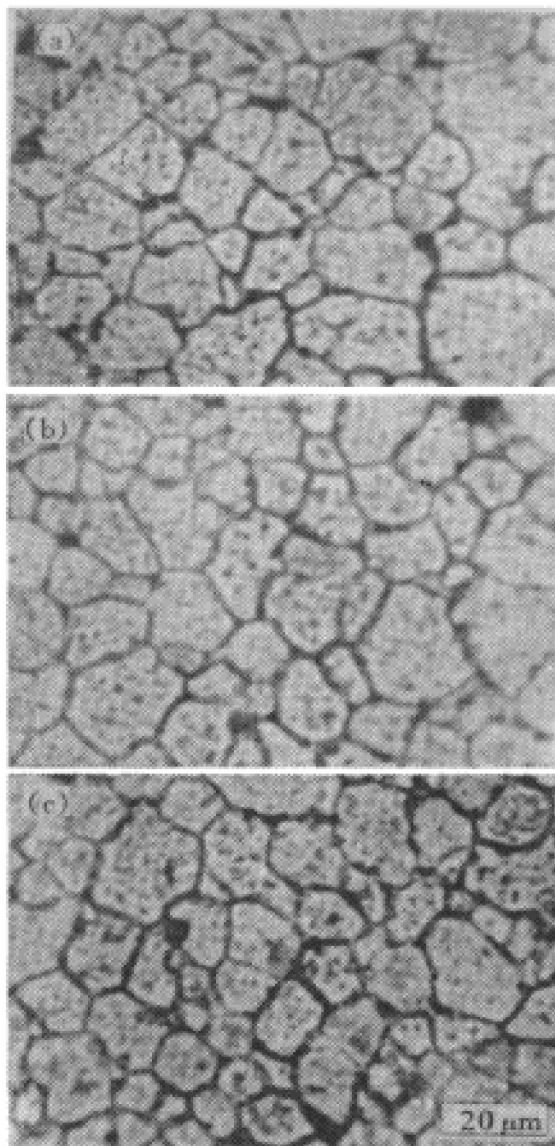


图2 喷射沉积体不同部位的金相组织

(a) 一上部；(b) 一中部；(c) 一下部

图3为喷射沉积合金凝固过程的示意图。在喷射沉积过程中，合金液在高速雾化气体的冲击作用下破碎形成弥散的雾滴，其尺寸大多在 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内。微小的雾滴依靠与高速气流的对流换热，迅速将过热和结晶潜热释放出来，获得很高的冷却速度^[5]，在这种情况下，雾滴内部形核并大多以枝晶形式长大，二次枝晶间距很小。大部分雾滴在沉积时

处于半凝固状态, 即雾滴内部除了正在形核生长的树枝晶外, 仍存在部分液相, 这样才能使沉积体表层保持一定厚度的液态薄层, 从而获得大块致密的快速凝固毛坯。雾滴沉积时以很大速度撞击沉积表面后颗粒变形并贴附于沉积表面, 同时打碎颗粒中刚形成的晶核和长大的枝晶, 沉积表面半凝固态薄层中大量凝固生长的枝晶在撞击作用下也被打碎。与此同时, 沉积表面的枝晶生长时释放出的结晶潜热和刚沉积颗粒残余液相的热量, 在半凝固态薄层中可能会引起温度起伏, 使先形成的枝晶重熔, 枝晶臂从主干上脱落。枝晶生长时排出的大量溶质原子在晶体侧面富集, 阻碍侧面的生长, 在分枝处易产生缩颈, 缩颈处熔点最低而又最薄弱, 加剧了枝晶的熔断和脱落。在这种情况下, 破碎的枝晶和重熔脱落的枝晶臂在随后的凝固过程中可成为新的晶核, 沉积层中残余的少量液相将围绕这些细小晶核以相对缓慢的速度进一步凝固, 最终形成大量细小、均匀的等轴晶组织。

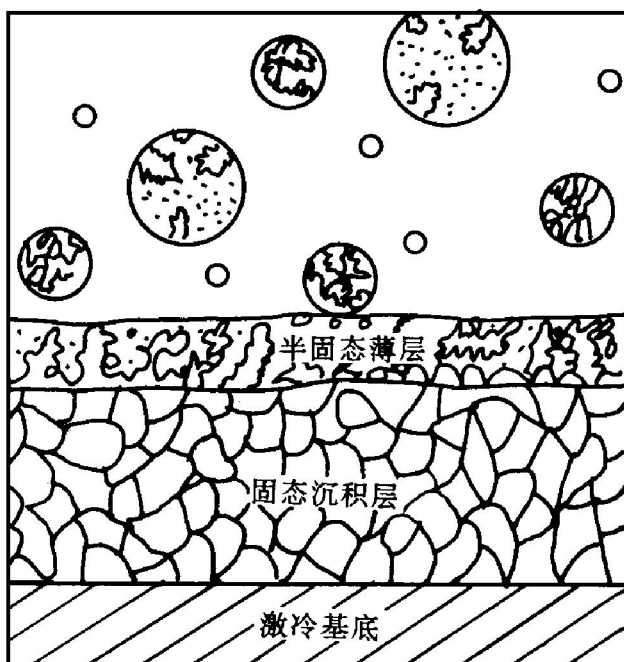


图3 喷射沉积凝固过程的示意图

2.1.2 实验合金的挤压态及时效态组织

图4所示为 Al-Li 合金挤压棒材在 190 °C 时效 50h 后平行于挤压方向薄膜样品中的显微组织。人们可以清楚地看到, 经热挤压变形

后晶粒被拉长, 在加热时发生的回复过程中, 拉长晶粒被亚晶界分隔成若干亚晶, 形成一系列平行的“砖块”状或“竹节”状形貌特征。将晶界放大后看到晶界上分布着一些黑色粒子, 能谱分析及电子衍射结果表明这些粒子大多为时效后析出的平衡相 (如 AlLi, Al₂CuMg, AlMgLi 等), 而非粉末冶金材料中常见的破碎氧化物。这是因为喷射沉积过程中雾滴与环境气氛接触的时间极短 (10^{-3} s)^[6], 材料的氧化程度 (0.01% ~ 0.02%) 远远低于粉末冶金材料 (0.15% ~ 0.20%)^[7], 而且半凝固态雾滴沉积时与基体溶为一体, 在很大程度上消除了原始颗粒界面 (PPB)。

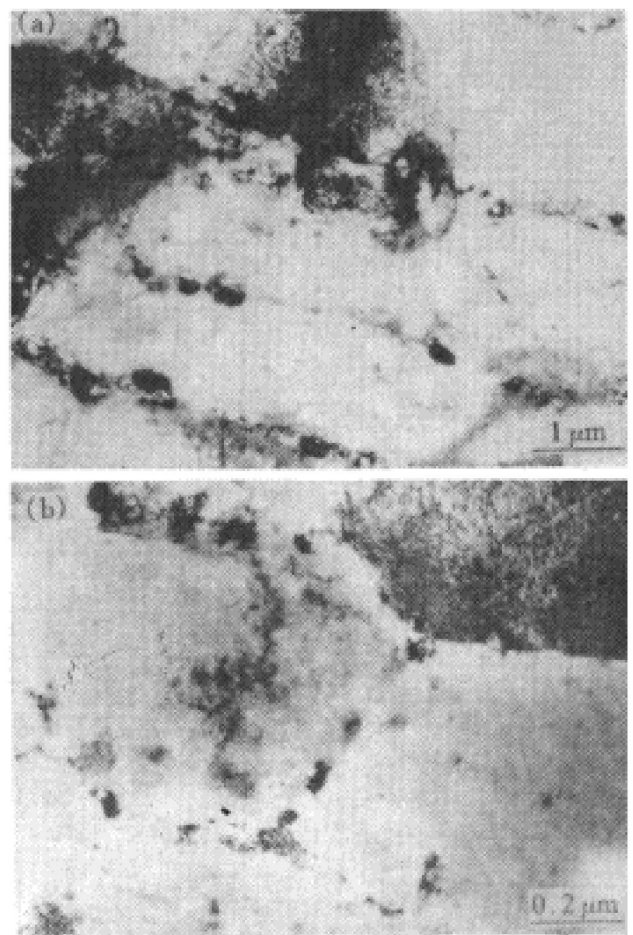


图4 挤压态 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金的晶粒形貌

(a) 纵向; (b) 一横向

Al-Li 合金是时效强化型合金, 在时效过程中会析出一系列的亚稳相, 如 δ' 、 S' 、 β' 等, 其中 δ' 是合金中最重要的强化相。图5示出了实验合金在 190 °C 时效时 δ' (Al₃Li) 相的析出长大过程。与铸锭冶金 Al-Li 合金中比较

圆整的 δ' 相粒子不同, 喷射沉积 Al-Li 合金的 δ' 相粒子不再呈规则的球状。由图 5(c) 可以看出, 一些“花生”状 δ' 粒子似乎是由两个或多个球状 δ' 粒子叠连在一起。此外, 实验合金 δ' 粒子的粗化速率较快, 在短时间时效 (2 h) δ' 相的尺寸就达到 20 nm, 实验合金 δ' 粒子间距随时间增大的趋势不如 IM Al-Li 合金明显。上述现象是实验合金中的高 Li 含量造成的^[8]。

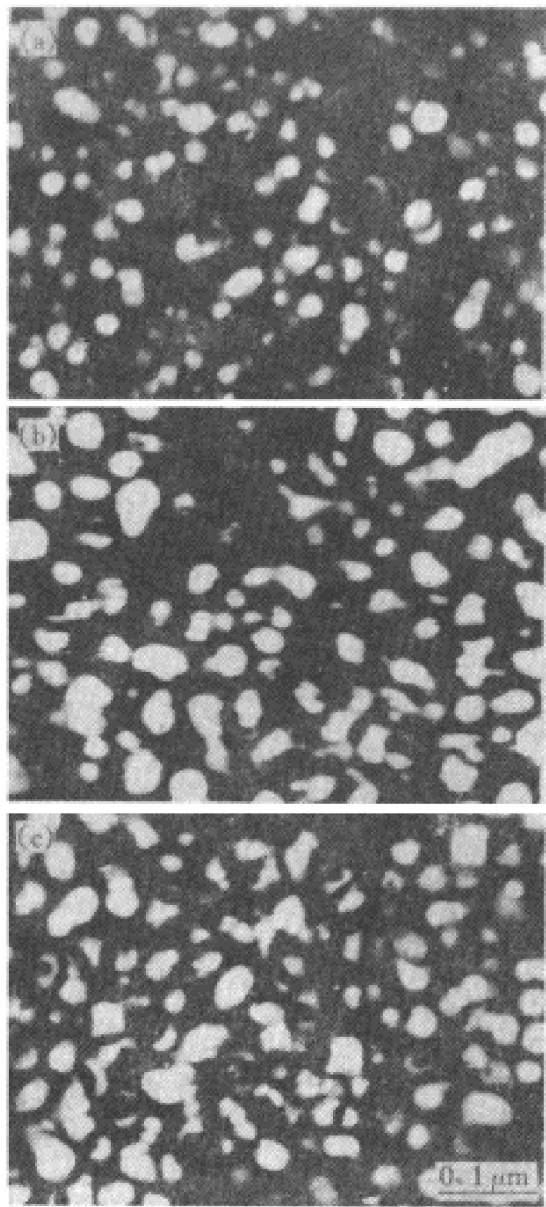


图 5 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金不同时效状态的 δ' 相

(a) -190°C , 2 h; (b) -190°C , 10 h; (c) -190°C , 50 h

β' 相 (Al_3Zr) 易析出温度在 $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间, 在沉积和热挤压过程就可在合金组织中析出, 在固溶处理时略有长大。由于 β' 相与 δ' 相具有相同的 $L1_2$ 晶体结构, 都属于面心立方点

阵, 晶格常数几乎相同 (分别为 $4.08\text{ \AA}$ 和 $4.01\text{ \AA}$ ^[9, 10]), δ' 相粒子可以在 β' 相上形核, 并随时效时间的延长, δ' 粒子长成球壳状, 形成 β' - δ' 复合沉淀相, 如图 5 所示。另外, 由于 β' 相与基体共格, 强烈阻止界面迁移, 因此它的析出有利于抑制再结晶。

2.2 时效硬化曲线及拉伸性能

实验合金 190°C 时效硬化曲线示于图 6。随时效时间增长, 合金的硬度迅速增大, 达到峰值后逐渐减小, 峰时效时间在 10 h 左右。与同样时效条件下的常规 Al-Li 合金相比, 实验合金达到峰时效状态所需时间较短, 这个特点与合金组织中 δ' 粒子的迅速粗化相对应。在欠时效状态位错与 δ' 相粒子的交互作用以剪切机制为主, 随着时效的进行, 位错- δ' 的交互作用增强, 材料的硬度和强度增加, 峰时效状态时达到最高值。继续时效, δ' 粒子的尺寸超过 40 nm 后位错- δ' 的交互作用转变成 Orowan 绕过机制, 此时材料的硬度和强度逐渐下降^[11]。不同时效状态试样的拉伸试验性能示于附表。固溶淬火态强度最低而延伸率最高。欠时效态试样强度增高而延伸率下降, 峰时效状态试样强度达到最高值; $\sigma_b = 534\text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 480\text{ MPa}$, 延伸率为 10%。过时效状态试样强度降低而延伸率继续下降。综合来看, 峰时效状态试样的性能最优。由于氧化污染和原始颗粒界面 (PPB) 的问题, 粉末冶金材料晶界比较脆弱, 通常表现为塑韧性较差; 而喷射

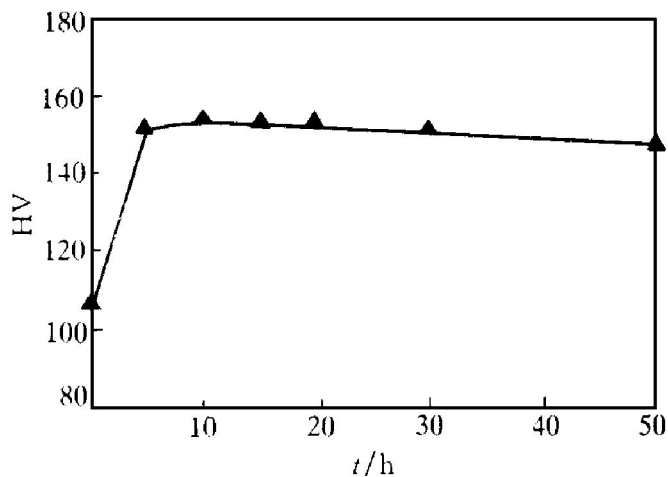


图 6 Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr 合金的时效硬化曲线 (190°C)

沉积工艺在很大程度上避免了这些问题, 所以与粉末冶金的 Al-Li 合金相比, 喷射沉积 Al-Li

合金的塑性明显改善而强度相当。

参考文献

附表 喷射沉积 Al-Li 合金与粉末冶金 Al-Li 合金的室温拉伸性能对比

合金	制备方法	时效状态	时效温度/℃	时效时间/h
Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr	喷射沉积	固溶	190	0
		欠时效	190	2
		峰时效	190	10
		过时效	190	50
Al-3.2Li-1.2Mg-0.3Cu-0.2Zr*	粉末冶金	峰时效	185	18
		峰时效	165	30
		峰时效	125	48

合金	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	E /GPa
Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr	272	205	20.5	89.6
	503	400	10.8	89.2
	534	480	10.0	89.5
	521	470	3.8	89.0
Al-3.2Li-1.2Mg-0.3Cu-0.2Zr*	576	524	3.4	—
	520	450	4.5	—
	542	458	6.2	—

1 Peel C J. Aluminium-Lithium Alloys VI. DEM, FRG, 1991.

2 邱惠中. 宇航材料工艺, 1993, 4: 38.

3 Lavernia E J, Grant N J. Mater Sci Eng, 1988, 98: 381.

4 Leatham A G, Lawley A. Inter J Powder Metall, 1993, 29 (4): 323.

5 Lavernia E J. Inter J Rapid Solidification, 1992, 37(1): 1.

6 陈国良, 田世藩. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 221.

7 Grant N J. Metall Trans, 1992, 23A(4): 1085.

8 Gu B P, Liedl G L *et al.* Mater Sci Eng, 1986, 78: 71.

9 Nes E. Acta Metall, 1972, 20: 499.

10 Lavernia E J, Srivatsan T S, Mohamed F A. J Mater Sci, 1990, 25: 1137.

11 Mahalingam K, Gu B P *et al.* Acta Metall, 1985, 35(2): 483.

12 焦成革, 于桂复等. 航空学报, 1994, 15(5): 1450.

* 摘自参考文献[12]。

MICROSTRUCTURE AND TENSILE PROPERTIES OF

RAPIDLY SOLIDIFIED Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr

ALLOY BY SPRAY DEPOSITION PROCESS

Cui Chengsong, Fan Hongbo, Lai Zhonghong, Shen Jun, Jiang Zuling, Li Qingchun

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

ABSTRACT Al-3.8Li-0.8Mg-0.4Cu-0.13Zr alloy was produced by a novel spray deposition process, and its microstructure and tensile properties in various aging conditions have been investigated. The experimental results showed that, the as-deposited material is composed of very fine equiaxed grains with the size of 5~20 μm; grains in the as-extruded alloy is “brick-like” in morphology, and no oxide particles are found at the grain boundaries; δ particles with irregular shape and “δ-β” co-precipitates precipitate in the aged alloy. The coarsening rate of δ particles is fast, and the distance between the particles doesn’t widen obviously as that of IM alloys with the aging time. The spray deposited Al-Li alloy gets to the peak age condition in a short time(190 °C, 10 h) and obtains the best properties(σ_b = 534 MPa, σ_{0.2} = 480 MPa, δ = 10%). Compared with RSPM Al-Li alloy, ductility of the tested alloy is improved obviously while comparable tensile strength is maintained.

Key words spray deposition rapid solidification Al-Li alloy microstructure tensile property

(编辑 何学锋)