

多级快速冷凝 Al-Li 合金的物理冶金^①

尹志民^② 张新明^③ 陈振华^③ 左铁镛^③

(中南工业大学)

摘 要

作者结合近几年来对一系列Al-Li合金的研究,就多级快凝Al-Li合金凝固过程的成粉理论、粉末体的特征、粉末体的致密化、合金的显微组织结构及力学行为等一些物理冶金的基本问题进行了分析和讨论。

关键词: Al-Li合金, 快速冷凝, 粉末冶金, 显微组织, 力学行为

快凝新技术与传统的粉末冶金工艺相结合,为进一步改善 Al-Li 合金的力学性能开辟了新途径。快凝技术制备的合金,由于冷凝速度很快,远远偏离平衡结晶过程,合金成份,特别是 Li、Zr 等合金元素的添加量可以在较大的范围内选择。因此,与铸锭 Al-Li 合金相比,快凝方法制备的 Al-Li 合金比强度、比模量更高。然而,快凝技术制备的合金粉末颗粒很细,粉末容易氧化和吸气;粉末体致密化并成材后,原粉末颗粒界面以及大量的晶界面在时效析出过程中将扮演一个重要的角色,并由此影响到合金的变形和断裂,快凝合金的这些特点为 Al-Li 合金的物理冶金基础研究展现了一个新的领域。为了加深对快凝 Al-Li 合金工艺过程物理冶金特点的认识,寻找进一步改善合金塑韧性的途径,本文提供了作者近几年来对多级快凝 Al-Li 合金研究的一些结果并就其中的一些物理冶金基本问题进行了分析和讨论。

1 多级快速冷凝过程的成粉理论

快凝技术的关键为尽量减小在同一时刻凝固的熔体体积,增加散热表面,提高其与熔体接触的散热介质(热沉)的导热速率。根据粉末冶金原理,冷凝速度^[1]

$$T = \frac{k(T_0 - T)}{\rho \cdot c \cdot r} \quad (2)$$

式中 T_0 为熔体的温度; T 为环境温度; ρ 为密度; c 为凝固过程中合金的平均比热; k 为热交换系数; r 为熔滴半径。

(1) 式表明,熔滴愈细,散热介质的温度愈低,熔滴的冷凝速度愈大。因此,快凝速度问题实质上可转化为如何使熔体尽量分散以及如何使散热介质温度尽量降低的问题。显然,单一的气体雾化和单一的离心雾化等单次破碎熔体的技术达不到理想的效果,应该再增加破碎熔滴的机构以及进一步降低散热介质的温度,根据这个设想,研制了一种多级快速冷凝喷粉装置^[2](图1),其工作原理是首先采用高压高速惰性气体流将熔体分散成熔滴,然后利用高速旋转的铜盘将过冷的熔滴离心甩脱作进一步破碎。应当控制熔滴与热沉接触的时间,

①本研究由国家教委优秀年轻教师基金资助,于1991年7月2日收到;

②副教授 ③教授

尽量避免熔滴在粉碎过程中凝固。此外,还可以向高速旋转的铜盘喷射致冷的又不污染粉末的液体介质,使经两次粉碎后的熔滴进一步分散并使与熔滴接触的旋转铜盘冷却。实验表明,对于成份一定的合金,调节雾化工艺参数,例如改变漏包底部漏管的直径,喷嘴处环形气隙的大小,惰性气体的压力和旋转盘的转速,可以改变熔体的冷凝速度、粉末粒度以及分散粉末和薄片状粉末所占的比例。

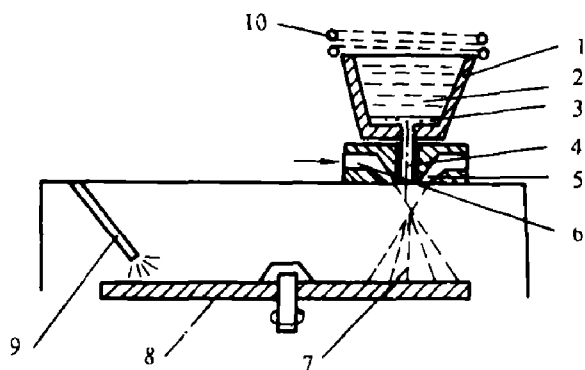


图1 多级快速冷凝喷粉装置示意图

- 1-保温浇包或与喷粉装置联动的坩埚; 2-熔体;
3-多孔陶瓷过滤片; 4-漏管; 5-气体喷嘴;
6-高速氩气流; 7-雾化后的熔滴; 8-旋转盘;
9-冷却介质通道; 10-熔体氩气保护装置

2 粉末体的特性

2.1 粉末体的外观特征

多级快凝技术制备的 Al-Li 合金粉末以两种形式存在:一种是分散粉末,另一种是薄片状粉末。分散粉末除少部份成椭球状外,大部份成球状,较大的分散颗粒表面可以观察到许多枝晶沟纹(图 2a),这是熔滴凝固收缩所造成的;薄片状粉末面积为 $0.5 \sim 2 \text{ cm}^2$,厚度为 $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$,贴近致冷铜盘的一面比较光滑,背向旋转盘的一面可见到许多细小的颗粒堆积(图 2b)。可以看出,薄片状粉末本质上是许多分散的半凝固态熔滴在惰性气氛下喷射粘结冷凝而成。

2.2 粉末内部的显微组织结构

合金粉末嵌样并经抛光腐蚀,扫描电镜下

观察到的粉粒内部结晶特征,如图 3 所示。可以看出,熔滴凝固过程和内部结晶特征随熔滴尺寸而变化:直径小于 $50 \mu\text{m}$ 的粉粒,外表层都有一厚薄不同的无衬度特征的壳层,粉粒愈细,壳层愈厚,粉粒心部则依次出现枝状晶和胞状晶结构(图 3a-3c);直径小于 $4 \mu\text{m}$ 的粉粒,内部枝晶和胞状晶结构消失,整个粉粒的显微组织呈无特征状(图 3d)。

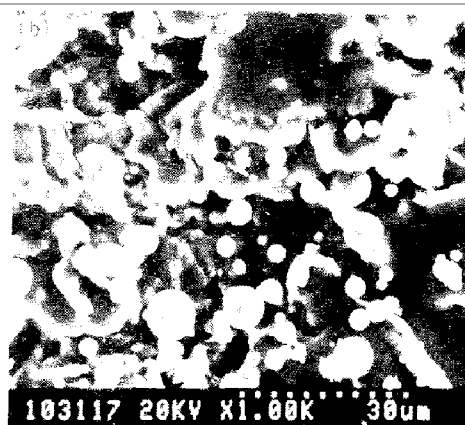
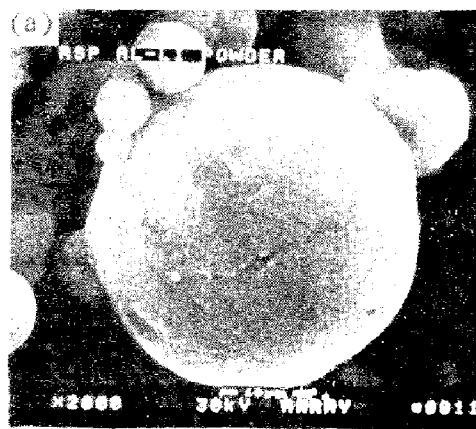


图2 分散粉末表面的枝状沟纹 (a)
与薄片状粉末的外形特征 (b)

粉粒的上述结晶特征及其变化与熔体凝固过程中的冷却速度、形核过冷度以及结晶潜热的释放密切相关。中等大小的熔滴,热容量较小,表层受冷却介质的强烈冷却会首先凝固成球壳。而熔滴心部的熔体,过冷度稍低,一旦形成核心,将以树枝晶方式长大,枝晶的生长方向为结晶潜热的传导方向,由心部指向熔滴外表方向;较小的熔滴,心部熔体的过冷度会

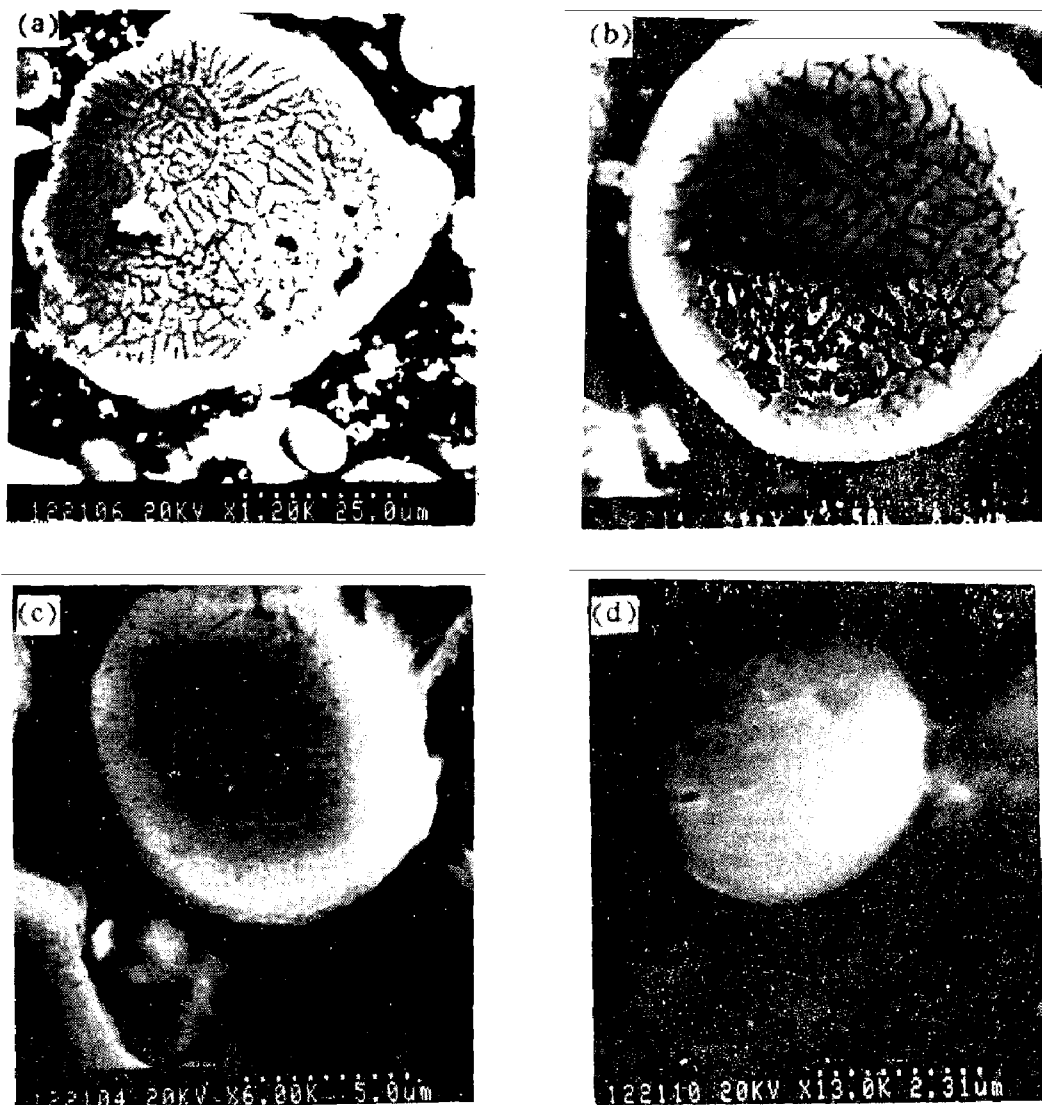


图3 粉粒内部的结晶特征

增加, 枝状晶会变为胞状晶。由于熔滴冷凝速度较快, 同一枝晶 (或胞晶) 内先后凝固的区域溶质浓度不同, 制样时被腐蚀的深浅不同, 扫描电镜下二次电子成象时会呈现明显的枝状晶形貌衬度。

为了更细致地了解扫描电镜下所观察到的较大粉粒边缘, 以及微细粉粒无衬度特征区的显微组织结构, 进而分析这些区域的凝固过程, 将微细粉末直接置于透镜下观察, 发现无特征区域是由尺寸为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右的微晶组成的 (图 4)。微晶的形成同样也与无特征区在冷凝过程中过冷度大引起的形核速率大、界面生长速度高、以及凝固过程中熔滴与冷却介质强烈的热交换有关。无特征区所对应的那部份熔

体, 凝固前可达到相当大的过冷度。这种情况下形核速率很大, 并且一旦形核, 晶核将以极快的速度长大。根据非平衡分配系数 K_e 和界面生长速度 v 的关系式^[3]

$$K_e = \frac{(K_0 + a_0 v / D_1)}{(1 + a_0 v / D_1)} \quad (2)$$

式中 a_0 为原子间距; D_1 为溶质在液体中的扩散系数; K_0 为平衡系数。

可以看出, 随着界面生长速度的增大, 其溶质分配系数将偏离平衡值。当 $v \rightarrow \infty$, $K_e \rightarrow 1$, 即在极快的冷凝速度下, 熔体将实现无分配的凝固, 无特征区也就完全消除了微观偏析。因此, 扫描电镜二次电子成象时, 这部份区域将不会出现成份不同、腐蚀深浅不同所呈现的那

种衬度，而表现为无衬度特征。与扫描电镜成像原理不同，透射电镜中心明场象主要是衍射成象，无衬度特征区的微晶相对于电子束的取向不同，满足 Bragg 衍射条件的程度不同，因此，透射电镜下能观察到取向不同的微晶形貌。



图4 SEM下无衬度特征区域的透射电镜观察

此外，通过对不同粒度粉末内部二次枝晶臂 (DAS) 的测量，可以得出粉末粒度 d 和二次枝晶臂 (DAS) 的关系，按照 Matyia 等人提出的 DAS 与熔体冷凝速度 (T) 的经验关系式^[4] $c = DT^a$ (式中 D 为 DAS 值， a 、 c 为常数)，可以估算出多级快凝技术所能达到的冷凝速度为 $10^5 \sim 10^6$ K/s。

3 粉末体致密化

3.1 真空热压致密化

真空热压工艺包括真空加热脱气和真空热压致密化两个步骤。在一定温度下真空加热脱气时，粉末体表面吸附的水气被去除。随后，松散的粉末在一定温度和压力下被密实。真空热压致密化可分为三个基本阶段：(1) 快速致密化阶段。颗粒发生相对滑动、破碎和塑性变形，致密化速度大；(2) 致密化减速阶段。这个过程的主要机制为塑性流动，类似烧结后期闭孔收缩阶段，孔隙度和对数与时间成线性关系；(3) 趋近终极密度阶段。这个阶段以受扩

散控制的蠕变为主要机制。真空热压致密化过程可用 Murry 方程来描述^[5]，即

$$\ln(1 - \rho_E)^{-1} = \sqrt{2}\sigma/\tau_c + p/\sqrt{2}\tau_c \quad (3)$$

式中 ρ_E 为终值密度； σ 为孔隙的表面应力； p 为外加应力； τ_c 为材料在高温下的屈服极限。根据 Murry 方程，当热压温度不变 (τ_c 一定)，增大压力 p 可提高密度；当压力不变，温度升高时 (τ_c 减少)，密度也提高。

应当指出，确定快凝粉末真空热压工艺参数时，需要同时考虑真空去气效果、粉末体致密化程度以及是否应当保持快凝粉末亚稳组织特征的问题。较高的处理温度可以获得较好的去气效果和较高的致密化程度，但会丧失快凝粉末的亚稳组织结构 (亚稳组织结构对于快凝技术制备的功能材料有时是很重要的)，作者的研究表明，对于用作结构材料的快凝 Al-Li 合金，主要应当考虑真空去气的效果和坯料被致密化的程度。

3.2 粉末坯块热挤压致密化

粉末体经真空热压致密化，其密度可达到合金理论密度的 92% 左右。为了进一步改善合金的力学性质，坯料尚需热挤压致密化。挤压过程中，粉末颗粒受剪切变形而拉长。粉粒表面的氧化膜破碎，粉粒在接触区内形成新生的表面结合。热挤压工艺研究^[6]表明，提高挤压温度，会降低挤压变形抗力，但过高的挤压变形温度使挤压材表面质量下降；较大的挤压变形程度 (即较大的挤压比) 有利于粉粒表面氧化膜的破碎，从而有利于合金的塑性。

4 合金显微组织结构

4.1 合金中的原粉末颗粒间界 (PPB)

粉末体经真空热压——热挤压致密化成材，原始的球形或椭球形粉粒挤压时受二向压缩变形和轴向的延伸变形，颗粒表面的氧化膜在热和机械力的共同作用下被破碎成不连续的微细颗粒 (图 5)。应当特别指出，粉粒在共同塑性变形时的优良结合是合金获得良好的强

韧性的前提, 作者的研究表明, 对真空热压的粉末坯块采用挤压——镦粗——再挤压的成材方式, 其中的镦粗工艺有利于粉粒表面氧化物的破碎, 使粉粒在接触面内形成更多的新生表面而结合, 有利于合金的塑性。

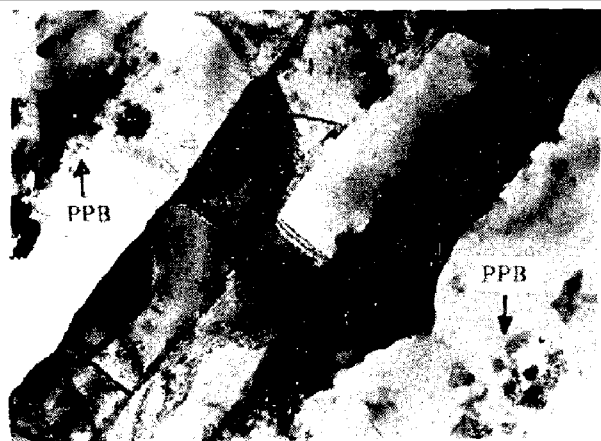


图5 合金的晶粒组织及原粉粒间界(PPB)

4.2 晶粒组织

合金的晶粒组织主要指它的晶粒度和晶粒形貌, 合金元素 Zr 对晶粒组织起控制作用。

平衡状态下, Al-Li 合金中的 Zr 除极少量固溶在基体中外, 大都以 Al_3Zr 的形式存在。快速冷凝条件下, 喷粉前过热的熔体中有少量 Al_3Zr 质点存在。快凝成粉后, 绝大部分 Zr 以过饱和形式溶于固溶体中, 粉体真空热压以及热挤压加热过程中, 亚稳的过饱和固溶体分解会析出细小的 Al_3Zr (10~20 nm) 粒子。这种次生 Al_3Zr 粒子呈球形, 与固溶体基体共格。挤压过程中, 坯料中的等轴晶粒在轴向流动时变为竹节状, 变形晶粒如果发生再结晶和晶粒长大, 晶界的移动必然要改变 Al_3Zr 粒子与基体的低能共格界面, 这就需要消耗很高的能量。因此 Al_3Zr 粒子除凝固过程中细化晶粒外, 在热挤压和热处理过程中还强烈地阻止合金再结晶。合金的晶粒组织仍呈变形延伸的竹节状 (图 5)。为了有效地抑制合金的再结晶, Poetz 认为^[7], Zr 含量至少应当大于 0.06 wt.-%。在铸锭 Al-Li 合金中, Zr 含量通常为 0.12 wt.-% 左右。Zr 含量过高, 粗大的 Al_3Zr 相会使合金的塑韧性急剧下降。在快速

冷凝条件下, 由于晶粒大大细化, 不会出现粗大的 Al_3Zr 相。因此, Zr 的加入量比铸锭 Al-Li 合金高, 通常为 0.2~0.3 wt.-%。在一些研究中, Zr 的添加量高达 0.5~1.0 wt.-%。

4.3 基体沉淀

对一系列快速冷凝以及铸锭冶金 Al-Li 合金的时效反应进行对比研究的结果表明, 成分相同、制备方法不同的这两类 Al-Li 合金的沉淀以及沉淀序列基本相同, 差别仅在于快速冷凝 Al-Li 合金的沉淀反应动力学较快。



图6 淬火态合金中空位在 Al_3Zr 粒子周围形成一串串位错环

Al-Li 合金固溶处理后人工时效, 过饱和固溶体分解析出球粒状 δ' (Al_3Li) 相, 如果时效温度较高, 时效时间较长, 随后还会析出 s' (Al_2CuMg) 和 T_1 (Al_2CuLi) 相。有许多因素影响 δ' 和 s' 相的析出动力学, 其中 Zr 含量, 位错亚结构和晶粒度的影响最为显著。作者的研究发现, 含 Zr 的 Al-Li 合金淬火时, 空位可在 Al_3Zr 粒子周围形成一串串位错环 (图 6), 可能是由于位错的管道扩散作用, Li 易于向 Al_3Zr 富集, 并以 Al_3Zr 作为基底形成 $\text{Al}_3\text{Zr}/\delta'$ (Al_3Li) 复合粒子, 从而加速了 δ' 相的析出过程。作者的研究还表明, 位错亚结构和晶粒度对 s' 相的析出有影响, 晶粒愈细, 析出愈快, 这种现象本质上与位错亚结构和晶界促进 Li, Cu, Mg 在固溶体中的扩散有关。快凝技术制备的 Al-Li 合金, Zr 含量

较高,晶粒也比较细,这两个因素均有利于 δ' 和 s' 相的析出,因此,快凝合金的时效动力学较快。

4.4 晶界特性

Al-Li合金的晶界特性包括晶界上有害杂质元素的偏聚,平衡相析出和伴随的 δ' 无沉淀析出带(PEZ),它们对于合金的力学行为影响很大,是关键性的一种组织结构因素。多级快凝技术制备的合金,晶粒很细(1.5~2.5 μm),与铸锭冶金方法制备的Al-Li合金相比,晶界在合金中所占的比例较大,可以期待有害杂质元素在晶界上的偏聚程度有所降低。作者的研究表明,快凝Al-Li合金晶界上仍存在平衡相和PFZ,并且平衡相的数量和无沉淀析出带的宽度随时效时间延长而增多和加宽。

5 合金的力学行为

5.1 粉末特性对合金力学性能的影响

粉末粒度对快凝Al-Li合金力学性能的影响,应分为粒度对合金强度的影响和粒度对塑性的影响两个方面来考虑。通过对一组同一成分不同粒度快凝Al-Li合金组织和性能的研究,发现粉粒愈细,所制备的合金的强度愈高。这是由于粉粒愈细,熔滴冷凝的速度也愈大,颗粒内部的晶粒也愈细,晶界强化的贡献也愈大。另一方面,粉粒愈细,比表面愈大,即使制粉过程中采用真空或全惰性气氛,粉末收集和随后的处理过程中也很容易氧化,粉末体致密化成材过程中,粉粒表面的氧化膜破碎并沿原粉粒间界(PPB)分布,它们的存在降低了PPB的结合强度,导致合金容易沿PPB失效,正是由于这个原因,上述晶粒细化对快速冷凝Al-Li合金塑韧性产生的有益作用被粉末颗粒界面的氧化物对合金塑韧性的有害作用抵消或削弱。两个相悖因素的综合作用,以中等粒度粉末制备的合金塑韧性较好。与分散粉末制备的合金相比,薄片状粉末制备的合金强度稍低,塑性却明显地改善(表1)。合金

塑性的改善与薄片状粉末比表面小、粉末中的含量较低有关。

表1 粉末特性与合金的拉伸性能

粉末特性		YS MPa	UTS MPa	EL (%)
薄片状		445	512	8.6
+100 目	粒状	440	500	5.2
-100—+250 目	粒状	475	525	5.6
-250—+320 目	粒状	480	535	6.5
-320—+500 目	粒状	486	542	5.7
-500 目	粒状	490	547	5.1

5.2 挤压组织对合金力学性能的影响

粉末坯块挤压过程当中,坯料产生轴对称变形,轴向形成很强的 $\langle 111 \rangle$ 纤维组织。由于面心立方金属 $\{111\}$ 是滑移面, $\langle 111 \rangle$ 纤维组织使挤压材中晶粒的 $\{111\}$ 面大都垂直于挤压材纵向(即拉伸试验的拉力方向),合金的变形抗力增大,因此挤压材纵向强度高,塑性低,呈现所谓“挤压效应”。为了提高Al-Li合金的塑性,可以采用挤压—镦粗—再挤压工艺^[7]。除粉粒间界氧化物破碎充分外,二次挤压还使挤压材纵向 $\langle 111 \rangle$ 组织减弱,晶粒也明显细化,根据Cottrell-Patch的塑性—脆性转变理论,取向因子M和晶粒大小d与塑脆性转变有如下关系^[8]

$$[\sigma_0 M \tau_c (d/r)^{1/2} + M^3 \tau_c^2 r] > \beta \mu \gamma \quad (4)$$

式中 σ_0 为位错运动的摩擦力; τ_c 为临界切应力; r 为相邻晶粒内滑动位错阻塞领先位错的距离; μ 为剪切膜量; γ 为断裂表面能; β 为应力状态因子(拉伸 $\beta=2$,扭转 $\beta=4$)。式中 $>$ 号表示材料呈脆性断裂,等号表示材料由脆性断裂向韧性断裂转化的条件。二次挤压使取向因子M弱化,晶粒直径d减小,有利于材料向韧性断裂转化。

5.3 分级时效对合金力学性能的影响

Al-Li合金变形和断裂机制的研究结果表明^[7,9],位错与合金中主要强化相 δ' 粒子切割所造成的共面滑移,在晶界的应力集中以及沿晶界无沉淀析出带内的应变集中,是造成晶界失效的主要原因。对于铸锭Al-Li合金,形变热处理是合金强韧化的一种最有效的措

施^[10]。

对于快凝粉末制备的 Al-Li 合金,形变热处理实行起来比较困难,而分级时效处理是提高这类合金塑韧性的一种最有效的方法(表2)。

**表2 分级时效对快凝
Al 2.52 Li 1.60 Mg 0.20 Zr 合金
拉伸性能的影响**

处理工艺	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_b MPa	δ (%)
525℃, 40 min, 水淬	236	365	12.8
170℃, 4 h, 预时效	416	480	7.0
190℃, 20 h, 单级时效	460	520	6.4
170℃ 4 h 190℃, 18 h 双级时效	445	512	8.6

分级时效有益于合金的塑韧性, Kim 等人^[11]认为与合金中出现较多的 α 相 (δ' 相在 Al_3Zr 粒子沉淀形成的一种复合粒子) 有关。Xia Xin^[12]则认为分级时效也能使 s' 相的沉淀变得更为分散。作者对单、双级时效态多级快凝 AL 2.25 Li 1.60 Cu 1.2 Mg 0.22 Zr 合金显微组织结构进行详细的观察和分析表明^[13], 合适的分级时效处理, 不仅使合金中出现了较多的 α 相复合粒子, 而且还使晶界平衡相数量减少以及晶界 PFZ 窄化。均匀分布的具有一定尺寸的 α 相复合粒子在合金变形过程中发挥对塑性有益的作用, 这是因为, 复合粒子中心硬度高, 合金变形时, 位错不易切割, 局部平面强滑移不易发生, 变形比较均匀, 晶界无沉淀析出带的窄化, 减弱了合金变形过程中晶界区域的应变集中, 这两个因素, 均有利于进一步改善合金的塑韧性。

6 结论

1 多级快速冷凝技术能使熔体在凝固前发生多次破碎, 熔体经气体、固体和液体三重冷却, 冷却速度可达 $10^5 \sim 10^6$ K/s;

2 多级快凝技术制备的合金粉末通常以两种形式存在, 一种是分散粉粒, 另一种是薄

片状粉末。薄片状粉末实际上是许多分散的半凝固熔滴在惰性气氛下喷射粘结而成。这种粉末比表面较小, 含氧量较低, 所制备的合金综合力学性能较好;

3 真空热压致密化后的坯料经挤压——锻粗——再挤压成材, 原粉粒表面的氧化物破碎充分, 粉粒间有更多的新生表面结合, 挤压材纵向 $\langle 111 \rangle$ 织构减弱, 晶粒也明显细化, 合金的综合力学性能改善;

4 合适的分级时效处理使合金中出现较多的 Al_3Li / Al_3Zr 复合粒子, 使晶界上平衡相数量减少以及晶界 PFZ 窄化, 有益于合金的塑性和韧性。

参考文献

- 1 Puhl R C, Mat. Sci. Eng., 1967, 313
- 2 陈振华等, 中国专利 No. 8821213. 75
- 3 Boettinger W J et al. Mat. Sci. Eng., 1984, 65: 1613
- 4 Matyia H, Giessen B C, Grant N J. J. of the Institute of Metals, 1968, 96 (30): 56
- 5 Murray P, Ceramic Fabrication Process, 1957
- 6 石其年, 中南工业大学硕士论文, 1990
- 7 Miller W S, White J, Lloyd D J. In: Al alloys—Thier Physical and Mechanical Properties, University of Virginia, June, 1984
- 8 何肇基, 金属的力学性质, 北京: 冶金工业出版社, 1958
- 9 尹志民, Aust K T, Weatherly G C. 金属学报, 1988, 24 (5): A347
- 10 尹志民, 陈小群, 张伟斌, 章泗琪. 金属学报, 1991, 27 (2): A130
- 11 Kim N J, Skinner D J, Okazaki K, Adam C M, in: Proc. AL-Li Alloys, London: The Institute of Metals, 1986: 78-84
- 12 Xia xia Xin, Martin J W. in: Proc Al-Li Alloys, Journal De Physique, Paris, 1987: C3-433
- 13 尹志民, 金头男, 邓俊彦, 张新明, 陈振华, 左铁镭. 第一届全国铝锂合金会议论文集, 沈阳, 1991, 11