

快速凝固喷射沉积制备 Al-40Si 组织分析*

杨伏良** 张伟 易丹青 王日初 陈招科

(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 针对应用广泛的低密度、低膨胀、高热导、高比强的高硅铝合金, 采用快速凝固喷射沉积技术制备了 Al-40Si 高硅铝合金锭坯, 通过光学显微镜及扫描电镜对其组织进行了分析。结果表明: 合金组织特征为初生 Si 相均匀弥散分布于 α -Al 基体中, 未出现共晶 Si 组织; 随着合金中 Si 含量的增加, 初生硅相的数量增加, 平均尺寸增大; 本试验所制备的 Al-40Si 合金中初晶硅粒子大小为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$, 并随合金锭坯部位的不同, 初生 Si 大小不同, 中心部位最小, 底部次之, 边部最大。

关键词: 快速凝固; 喷射沉积; 高硅铝合金

Microstructure analysis of rapidly solidified Al-40Si alloy fabricated by spray deposition

Yang Fuliang, Zhang Wei, Yi Danqing, Wang Richu, Chen Zhaoke

(School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High-silicon aluminum alloy is a widely applied material possessing low density, low thermal expansion coefficient, high thermal conductivity and tensile strength. In this experiment, Al-40Si high-silicon aluminum alloy ingot was fabricated by rapid solidification/spray deposition, microstructure was analyzed through SEM and optical microscopy. Experimental results indicated that primary silicon particles are uniformly distributed in α -Al matrix, without eutectic silicon existing; primary Si particles increase in quantity and size with the increasing Si content; its size range is about $5 \sim 30 \mu\text{m}$ in Al-40Si ingot, and particle size varies with different part of the ingot, at the center, it is the smallest, it is medium at the bottom and at the side, the largest.

Key words: rapid solidification; spray deposition; high-silicon aluminum alloy

1 前言

铝硅合金由于密度低、导热性好、线膨胀系数可控, 可用于航空航天电子封装材料, 取代传统的 W-Cu、Mo-Cu 电子封装材料。

高硅铝合金随合金中 Si 含量增加, 其密度和线膨胀系数随之下降, 作为航空航天用电子封装材料更具有优势。但随着 Si 含量的增加, 在合金中会形成大块多角初晶 Si 相, 使合金加工性能和力学性能降低, 因此, 通常情况下合金中 Si 含量一般不大于共晶成分(质量分数为 12%)。

采用快速凝固技术制备的 Al-Si 合金, 通过大

幅度提高合金中 Si 含量可显著细化合金组织, 并改善合金组织形貌, 使合金中初晶 Si 以细小颗粒状形式分布于基体中, 不仅可改善合金的后续加工成形性, 也可大幅度提高合金的力学性能^[1-2]。目前国内学者利用喷射沉积技术制备的高硅铝合金, Si 含量大多在 30% 以内, 如贾军等^[3]及 Srivastava 等^[4]用喷射沉积技术制备了硅含量(质量分数)分别为 7%、18% 和 22% 的二元合金, 并对两种不同沉积距离的锭坯及锭坯不同部位材料组织进行了比较, Srivastava 等还比较了材料在 610°C 、保温 7 分钟退火后水淬的组织与未经处理的组织。Kim 等^[5]、

* 国防科学技术工业委员会资助项目(MKPT-03-151)

** 杨伏良(1962-), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事铝合金及信息功能材料的研究。E-mail: yangflicsu@163.com

收稿日期: 2004-10-10

王锋等^[6]、徐映坤等^[7]、熊柏青等^[8]、傅定发等^[9]和 Kim 等^[10]利用喷射沉积制备了 Al-Si-Cu-Mg 多元耐磨合金,所制备合金的 Si 含量均在 (20~25)% 之间,并研究了材料的组织结构和性能。但至今未见 Si 含量更高的二元高硅铝合金制备技术的报道。本试验通过喷射沉积技术制备了含 Si 量高达 40% 的高硅铝合金,通过电子显微镜(SEM)对其组织形貌进行了分析,并将其与普通铸造组织进行了比较。

2 试验

2.1 材料制备

本试验所制备的铝硅合金锭坯其化学分析成分 Si 含量为 40.91% (质量分数),其余为 Al。采用的喷射沉积斜喷技术,其装置原理如图 1 所示,试验所用喷嘴为环孔式喷嘴,雾化气体为 N₂,试验的工艺参数如表 1 所示。所制备的 Al-40Si 合金锭坯尺寸为 Φ300mm×200mm,如图 2 所示。

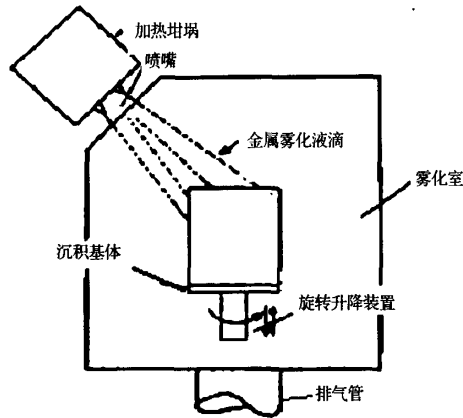


图 1 喷射沉积技术斜喷装置示意图

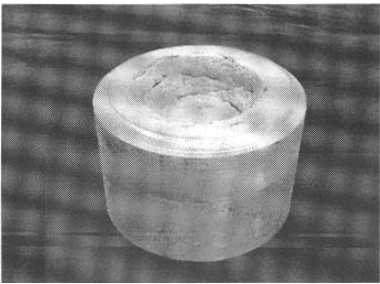


图 2 Al-40Si 喷射沉积锭坯

表 1 主要工艺参数

雾化温度 /℃	雾化气体压力 /MPa	导流管直径 /mm	沉积距离 /mm	基体旋转速度 /(r·min ⁻¹)	雾化锥角 /(°)
1 350	0.8	3	300	200	30

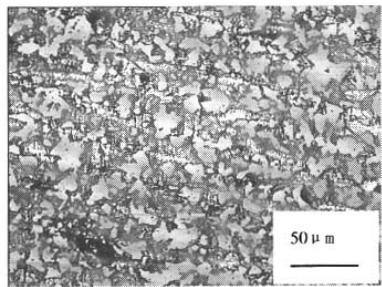
2.2 显微组织分析

分别在合金锭坯的中心、边部和底部等部位取样(因上部为凹坑未取样)进行金相显微组织分析,在光学显微镜上进行金相观察;采用 KYKY-Am-ray2800 型扫描电镜分析初生 Si 相的形状和大小。

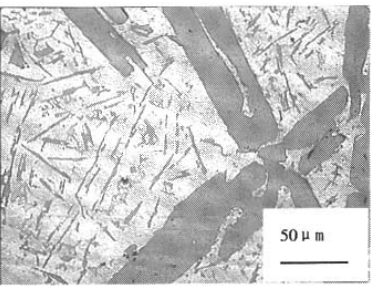
3 结果分析与讨论

3.1 组织形貌

图 3(a)和(b)分别为 Al-40Si 喷射沉积及铸造变质后的组织形貌。从图 3(a)中可清晰看出,喷射沉积高硅铝合金组织中只有初生硅相和基体 α-Al 相,而没有共晶组织出现,初生硅相均匀分布在基体 α 相中,初生硅的形状是块状或颗粒状,没有常规铸造组织中的长条状或板片状出现,这主要有以下几方面的原因。



(a)喷射沉积



(b)铸造变质

图 3 Al-40Si 喷射沉积及铸态变质金相组织

首先是在喷射沉积工艺过程中,经过了雾化和沉积两个阶段,雾化阶段的冷却速度可达 10³K/s,

而沉积阶段的冷却速度只有 1~10K/s^[11-12]。雾化阶段高的冷却速度使液滴中形成大量的初生硅

相,为保证沉积坯的致密度,大部分液滴在到达沉积基底时都应变成半固态,即使小液滴已凝固,但在周围结晶潜热作用下也会发生部分重熔。重熔时由于 Si 的熔点高,而被保留下来,在沉积坯表面形成了一个含有大量初生硅相的半固态层,致使剩余液粒中的 Si 在原有初生 Si 颗粒上长大要比重新形核长大容易得多,即在沉积凝固过程中发生了离异共晶^[1],形成了初生 Si 分布于基体 α 中的组织特征。

其次是由于喷射沉积与普通铸造相比具有较高的冷却速度,而冷却速度对过共晶高硅铝合金初晶硅粒度的影响较大。因为过共晶高硅铝合金的结晶温度范围较宽,并随合金中硅含量的增加,结晶温度范围逐渐宽化,如果冷却速度不够,液相中的初晶硅有条件充分生长,而喷射沉积雾化阶段具有较高的冷却速度,可大大增加熔体的形核率,产生了大量的初生硅核心,同时液滴在沉积时大的冲击又会造成初生硅相的再次破碎,从而共同细化了初晶硅。

至于在喷射沉积高硅铝合金中, Si 相不是常规凝固组织中的片状或板条状,而是呈团块状或颗粒状的原因,主要是喷射沉积雾化阶段高的冷却速度改变了硅晶体的生长条件。按照固-液界面的多原子模型^[13],在极大的冷却速度下,熔液的过冷度也很大,从而使固-液界面的原子层增厚,界面粗糙度

也随之增加,生长的方式也将按照粗糙界面的连续生长方式进行,最终形成了团块状或颗粒状;而对于普通铸造,是在较小的冷却速度下,其过冷度也较小,硅晶体固-液界面的原子层数较少,界面属于光滑界面,长大将按原子簇中每层台阶的侧面扩展方式进行,从而形成了多角形或板条状的特定晶体形态。

因此,与铸造组织相比,喷射沉积所制备的过共晶高硅铝合金中硅相细小且均匀弥散分布。而图 3(b)中的铸造组织^[14],有初晶硅相、 α 相及共晶硅相,初晶硅为大板片状,共晶硅为针状,且尺寸较大。

3.2 不同成分合金中的初生硅

图 4(a)、(b)^[1]和(c)为硅含量分别为 20%、30%和 40%的喷射沉积过共晶高硅铝合金显微组织,图像分析结果表明:在相同的工艺条件下(喷射沉积),高硅铝合金随合金中 Si 含量的增加,初生硅相的体积分数也增加。从图 4(a)中可看出, Al-20Si 合金中初生硅相很少,很难辨认,这说明 Si 过饱和固溶于基体中,只产生了少量的初生硅相,且粒度很小。图 4(b)和(c)中的初生硅明显增多,这是因为随着合金中 Si 含量的增加,溶质原子的浓度增加,在相同的冷却条件下,初生硅的形核质点增多,合金凝固过程中更有利于非均匀形核和生长。

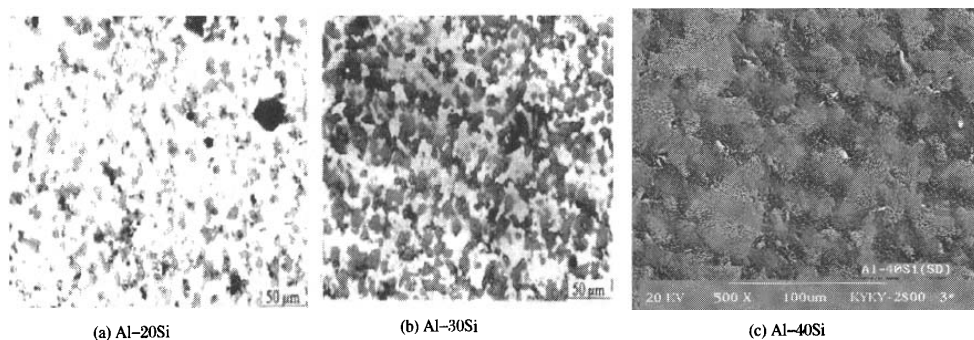


图 4 喷射沉积高硅铝合金显微组织

另外,从图 4 中还可以看出,随着合金中 Si 含量的不同,其初晶硅大小也不同。图 4(a) Al-20Si 合金中初生硅平均尺寸为 $5.228\mu\text{m}$,图 4(b) Al-30Si 合金中初生硅平均尺寸为 $9.558\mu\text{m}$ ^[1],而图 4(c) Al-40Si 合金中初生硅相大小为 $5\sim 30\mu\text{m}$ 。这也表明:过共晶高硅铝合金随合金中硅含量的增加,初生硅相的大小逐渐增大,从 Al-Si 二元相图可知,随着 Al-Si 合金中硅含量的增加,合金的结晶温度范围变

宽,在相同的冷却条件下,晶核的生长时间延长,从而导致初生硅尺寸增大。

3.3 锭坯不同部位的初生硅

图 5(a)、(b)和(c)分别为 Al-40Si 高硅铝合金锭坯心部、底部和边部的金相组织。从图中可看出,合金锭坯中心部位的晶粒最小,底部的次之,边部的最大。如前所述,喷射沉积高硅铝合金中初生硅的细化,主要是由于在雾化阶段较高的冷却速度大大

增加了熔体中 Si 相的形核率,产生了大量的初生 Si 核心,同时液滴在沉积时大的冲击又会造成已凝固的 α 相和初生 Si 相的破碎,成为非均匀形核的核心,核心的增加,阻碍了基体与初生硅的长大,从而共同细化了合金组织。合金锭坯不同部位的组织在雾化阶段的条件相同,引起不同部位组织差别的原因在沉积阶段。沉积过程中,在结晶潜热的作用下,处于半固态的合金发生部分重熔。相对于中心部位而言,边部热量最容易散发,底部次之,即中心部位温度最高,已凝固的小液滴的重熔部分多于边部和

底部,则重熔时被保留下来的 Si 颗粒也多于边部和底部,使中心部位形核质点较其他部位更多;另外,沉积过程中部分已凝固的液滴在大的冲击力作用下反复变形和断裂,最初形成的硅相被破碎,使沉积合金中的 Si 相颗粒显著增加,进一步增多了 Si 相核心,抑制了 Si 相的长大。而对于中心部位而言,所沉积的量相对最多,所受的冲击力最大,在冲击力的作用下,重熔时被保留下来的初生硅相被进一步破碎,使得高硅铝合金锭坯中心部位的组织最细小。

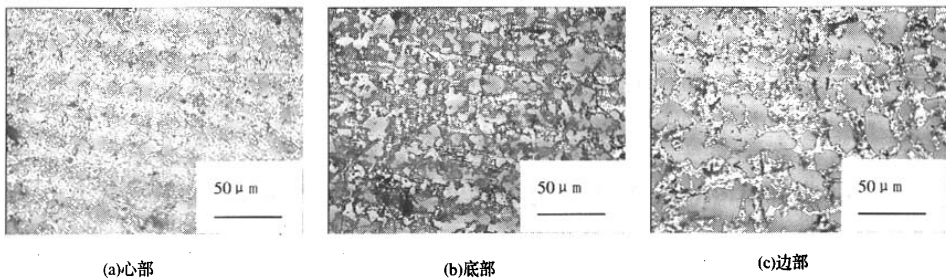


图 5 喷射沉积 Al-40Si 锭坯不同部位显微组织

另外,从图中可明显看出,在喷射沉积组织中存在有一定数量的显微孔洞,这可能是以下两方面的原因:一是在高的冷却速度下凝固液滴之间的空隙得不到熔液的填充就已完全凝固,形成了孔洞;二是在雾化沉积过程中,由部分液相层中的气体被俘获所致,形成了一定的气孔。这些孔洞严重地割裂了基体的连续性,大大降低了材料的使用性能。本试验所制备的合金锭坯同样存在较多的气孔,锭坯实测密度为理论密度的 90% 左右。必须采用后续致密化加工工艺,才能减少合金锭坯中的气孔,进一步提高合金锭坯的致密度。本试验曾采用包覆轧制及热锻工艺进行后续加工,但由于脆性开裂严重,而未能成功。今后将进一步探索材料的后续加工工艺,研究后续加工工艺对材料组织结构的影响及加工工艺、合金材料组织结构与材料性能之间的相互关系。

4 结论

1) 采用喷射沉积工艺制备的 Al-40Si 合金锭坯的组织特征为初生 Si 相均匀弥散分布于基体 α -Al 中,无共晶硅出现,且初生硅为团块状和颗粒状。

2) 喷射沉积所制备的合金锭坯,随合金材料中 Si 含量的增加,初生硅相数量增多、平均尺寸增大。

3) 喷射沉积 Al-40Si 合金中的初生硅相大小为

5~30 μm 。处于锭坯不同部位的初生硅相大小也不同,中心部位最小,底部次之,边部最大。

参考文献

- [1] 甄子胜,赵爱民,毛卫民,等. 喷射沉积高硅铝合金显微组织及形成机理. 中国有色金属学报,2000,10(6):815
- [2] Srivastava V C, Mandal R K, Ojha S N. Microstructure and mechanical properties of Al-Si alloys produced by spray forming process. Materials Science and Engineering,2001, A(304-306):555
- [3] Jia Jun, Song Guangsheng, Li Qingchun. Microstructure of Al-Si alloys rapidly solidified from the different temperature Melts. J Mater Sci Technol,1999, 15 (3)
- [4] Srivastava V C, Mandal R K, Ojha S N. Microstructural evolution during spray forming of an Al-18Si alloy. Journal of Materials Science Letters, 2001,20:27
- [5] Kim Woo-Jin, Yeon J H, Lee J C. Superplastic deformation behavior of spray-deposited hyper-eutectic Al-25Si alloy. Journal of Alloys and Compounds ,2000,308:237
- [6] 王锋,顾英利,段先进,等. 喷射成形过共晶 Al-Si 合金的研究. 金属学报,1999, 35(2):121
- [7] 徐映坤,宋治鉴,张永昌. Si 相尺寸对快凝 Al-20Si-1.3Cu-1Mg 合金机械性能的影响. 材料科学与工艺, 1994, 2 (1):59
- [8] Xiong Baiqing, Zhang Yongan, Wei Qiang, et al. The study of primary Si phase in spray forming hypereutectic Al-Si alloy. Journal of Materials Processing Technology,2003 ,(137):183

(下转第 174 页)

可见采用谢乐 Scherrer 公式计算铝纳米粉末的平均晶粒度为 41nm,透射电子显微镜观察样品的平均粒度为 44nm,由 BET 吸附公式求出铝纳米粉末的平均当量粒径为 46nm,三种方法测得的颗粒粒度值基本一致。

4 结论

1)采用约束弧等离子体方法成功地制备了铝纳米粉末。在超高温蒸发与骤冷这两个极端参数下,用本法制备的金属纳米粉末呈单一球形,纯度高,表面光洁,分散性好,粒度均匀,结晶组织良好。

2)铝纳米粉晶体结构为 fcc 结构的晶态,与体材料相比晶格常数发生膨胀。比表面积为 $41\text{m}^2/\text{g}$,粒径范围分布在 20~70nm,平均粒径为 44nm。

参考文献

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline Materials. Prog Mater Sci, 1990, 33 (4): 223 - 315
- [2] Chen Y J, Cao M S, Tian Q. A novel preparation and surface decorated approach for a-Fe nanoparticles by chemical vapor-liquid reaction at low temperature. Materials Letters, 2004, 58: 1481 - 1484
- [3] Zhang W W, Cao Q Q, Xie J L, et al. Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-nickel-copper particles. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 257: 237 - 243
- [4] Cui Z L, Dong L F, Hao C C. Microstructure and magnetic property of nano-Fe particles prepared by hydrogen arc plasma. Matel Sci Eng, 2000, 286 (A): 205 - 207
- [5] Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures; retrospectives and perspectives. Nanostruct Mater, 1992, 1 (1): 1 - 20
- [6] Chen B J, Sun X W, Xu C X. Growth and characterization of zinc oxide nano/micro-fibers by thermal chemical reactions and vapor transport deposition in air. Physica E, 2004, 21: 103 - 107
- [7] Lapatin V V, Ivanov U F, Dedkov V S. Structure-diffraction analysis of nanometer-sized polycrystals. Nanostruct Mater, 1994, 4(6): 669 - 676
- [8] Ruslan Z V. Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals. Matel Sci Eng, 1997, 234 - 236(A): 50 - 66
- [9] Chen D H, Chen D R, Jiao X L, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of octahedral nickel ferrite particles. Powder Technology, 2003, 133: 247 - 250
- [10] Cao M S, Deng Q G. Synthesis of nitride-iron nano meter powder by thermal chemical vapor-phase reaction method. Journal of Inorganic Chemistry, 1996, 12(1): 88 - 91
- [11] Karthikeyan J, Berndt C C, Tikkanen J. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits. Materials Science and Engineering A, 1997, 238: 275 - 286
- [12] Zheng H G, Lang J H, Zeng J H. Preparation of nickel nanopowders in ethanol-water system (EWS). Materials Research Bulletin, 2001, 36: 947 - 952
- [13] Gaertner G F, Miquel P F. Particle generation by laser ablation from solid targets in gas flows. Nanostruct Mater, 1993, 4 (3): 559 - 568
- [14] Gunther B, Kumpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation. Nanostruct Mater, 1992, 1 (1): 27 - 30
- [15] Chen D H, He X R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 1369 - 1377
- [16] Koch C C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a Review. Nanostruct Mater, 1993, 2 (2): 109 - 129
- [17] Ioan B. Nanoparticle production by plasma. Matel Sci Eng, 1999, 68 (B): 5 - 9
- [18] Andre J, Kwan W. Arc-discharge ion sources for heavy ion fusion. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2001, 464 (A): 569 - 575
- [19] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles. Jpn J Appl Phys, 1985, 24: 261 - 264
- [20] Scott J H, Majetich S A. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. Phys Rev, 1995, 52(B): 12564 - 12571
- [9] 傅定发,任胜钢,陈振华. 多层喷射沉积过共晶 Al-Si-Cu-Mg 合金的微观组织及力学性能. 中南工业大学学报, 2000, 31(5): 445
- [10] Kim T S, Hong S J, Kim W T, et al. Microstructures and mechanical properties of Al-20Si-XFe (X = 3, 5, 7) alloys manufactured by rapid solidification processing. Materials Transactions, Jim, 1998, 39(12): 12 - 14
- [11] 张济山,崔华,段先进,等. 雾化喷射沉积成形中沉积体内的凝固过程(II). 北京科技大学学报, 1997, 19(1): 28
- [12] 沈军,蒋祖龄,曾松岩,等. 喷射沉积过程的计算机模拟. 金属学报, 1994, 30(8): 337
- [13] 胡汉起. 金属凝固理论. 北京: 机械工业出版社, 1991: 56
- [14] Chen Wensong. The melt treatment and quality detection of cast Al-Si alloy. Cast Technology, 1998, 4: 31

(上接第 169 页)