

快速凝固粉末铝合金的研究现状和发展趋势

潘明祥

(航空工业部北京航空材料研究所)

〔摘要〕 本文综述了快速凝固粉末铝合金的研究现状,讨论了合金经快速凝固而产生的晶态组织结构特点,并对研究中的一些问题作了评述。从合金设计的角度探讨了未来快速凝固粉末铝合金的研究方向及发展趋势。

一、前言

采用快速凝固技术(RST)可使合金从熔体到固态的冷却速度快到(如 $>10^3\text{K/s}$)足以获得铸锭冶金(IM)法所不能获得的合金微观组织结构。在铝合金上采用快速凝固技术,可追溯到本世纪三十年代对铝基锻造产品使用的直接急冷方法^[1],后来发展到雾化法、急冷淬火法。所有这些工艺过程都是设法采用各种手段来减薄凝固的材料厚度。快速凝固的结果导致了合金的微观组织结构和形态的巨大变化,从而使合金的物理、力学及化学等性能发生变化。本文综述了目前世界上快速凝固粉末(RSP)铝合金的研究现状,探讨了其未来发展趋势。本文还从高性能及工业用途的角度来讨论铝合金经快速凝固产生的晶态组织结构特点。对于快速凝固的过程、原理及技术,可参见有关文献^[2-9]。

二、快速冷却的作用

在金属从液态冷却凝固到固态的整个过程中,快速凝固作用表现在明显影响材料的微观组织结构,从而最终改变合金的物理及

力学等性能^[1、10]。

1. 增大固溶度。快速凝固几乎使每种铝合金的固溶度都有增大,其增大程度因凝固条件和合金系不同而异。铁、钴和锆等过渡族金属元素或稀土元素铈等,在铝中的固溶度可由平衡条件下小于0.1%增大到1—10%。固溶度的增大能形成独特的合金结构,如在时效期间得到新的沉淀相及使沉淀相均匀弥散分布,析出相的体积分数增加。快速凝固技术使高锂含量的Al—Li合金的优点得以充分发挥。

2. 细化晶粒及微观组织,改变结晶形态。用气雾法和急冷淬火技术得到的晶粒尺寸一般小于 $1\mu\text{m}$ ^[10],而用IM法得到的晶粒尺寸一般为1— $20\mu\text{m}$ ^[11]。快速凝固产生的晶粒细化可以增加挤压过程中的塑性,用熔体旋转法制取的2024及7075粉末铝合金的挤压件及Al—Li合金的超塑性成形^[12]便得益于这一性能。快速凝固形成的弥散粒子阻碍密实期间的再结晶,起到细化晶粒的作用。快速凝固能使合金的结晶形态发生变化,例如在较低冷却速度下形成较粗大的枝晶状晶,而在较高的冷却速度下形成较细小的树枝晶

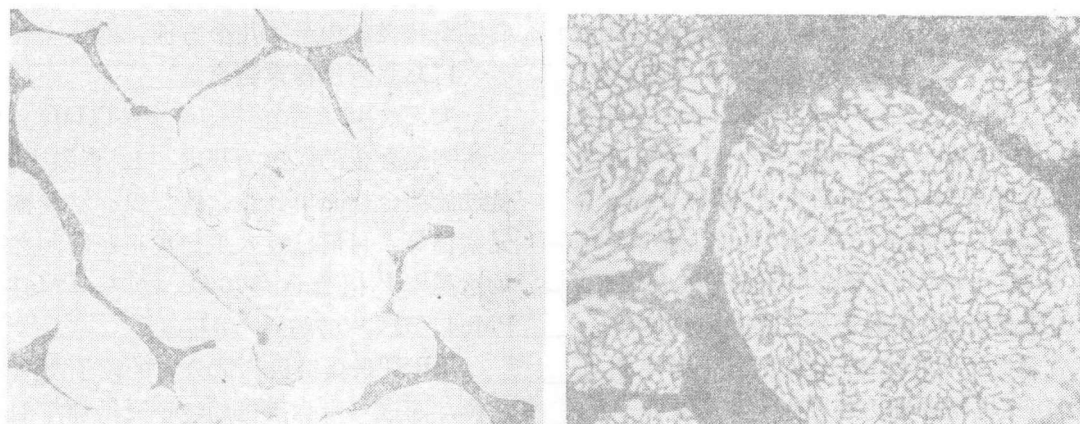
a. 铸锭金相组织, 冷却速度为 10°C/s b. 气体雾化法获得的 RSP 颗粒金相组织(颗粒尺寸约 $42.5\mu\text{m}$), 冷却速度为 19300°C/s

图1 Al—Zn—Mg—Cu系+0.30Ti+0.59Co+0.49Zr(%) 铝合金在不同冷却速度下凝固得到的结晶形态

(图1)[13]。冷却速度更高时又可由枝晶状变成胞状或无结晶特征的组织, 并使共晶生长形态发生退化。快速凝固能细化金属间化合物颗粒, 从而提高合金的韧性。

3. 消除相偏聚及形成非平衡相。2024及7075粉末铝合金在大于 10^4K/s 的冷却速度下凝固, 消除了粗的偏聚相[14、15]。图2是用

IM法及气体雾化法制得的 Al—Zn—Mg—Cu系铝合金微观结构比较[16]。快速凝固获得的非平衡相可分为三类[1]: 第一类相可以在平衡状态下出现, 但这些相在室温以及所采用的合金成份是不稳定的; 第二类相不从熔体中形成, 而是在冷凝后的进一步热处理或凝固之后的继续快冷过程中形成; 第三类相, 在平衡状态下的合金系中没有发现。

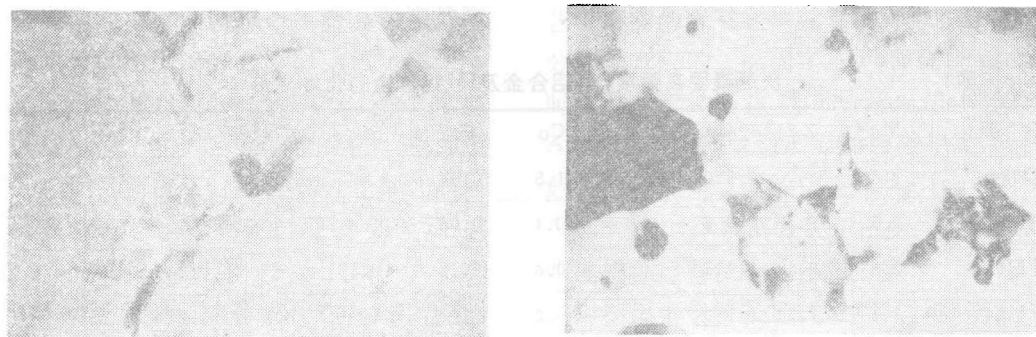
a. 铸锭中的析出相呈偏聚态, 冷却速度为 10°C/s 。b. 气体雾化法获得的 RSP 颗粒(尺寸约为 $42.5\mu\text{m}$) 的亚晶基体中析出相呈弥散分布状态, 冷却速度为 19300°C/s

图2 Al—Zn—Mg—Cu系+0.30Ti+0.59Co+0.49Zr 铝合金在不同冷却速度下凝固得到的组织形态(金属薄膜透射TEM)

研究快速凝固形成的非平衡相对合金的性能影响具有重要的意义, 如在离心雾化法获得的 Al—Fe—Cr 合金中形成的球形 Al₆(Fe, Cr) 相具有稳定晶界的作用, 可提高合金的高温强度[17]。

三、快速凝固粉末铝合金的研究和应用

由于宇航工业的需要, 快速凝固粉末铝合金的研究和应用在美国、苏联、英国、西

德、日本及法国等十几个国家和地区广泛进行。美国Alcoa、Kaiser等公司研制的RSP铝合金至少已经公开8种成分,其中7090及7091已经商品化。Lockhead公司的S-3飞机机翼使用7091合金后重量减轻116kg;7090合金已在波音757-200飞机上使用^[18]。Kaiser公司将MR61合金用于制造波音727飞机的座椅导轨。美国铝公司的RSPA1-Fe-Ce合金已替代A2219-T6铝合金锻件用于F-18飞机辅助动力装置中的离心式压气叶轮^[19],并在某些部位代替钛合金零件。密度降低7-10%,而弹性模量提高10-20%的超轻、高模量Al-Li系合金也接近于商品化。英、美等国准备将其用在90年代的飞机上。苏联^[20]研制的RSP高强、耐高温和具有特殊物理性能的铝合金已有几种投入工业生产,另外还有几种实验性合金。苏联航空材料研究院正在研制的RSP铝合金主要有Al-Zn-Mg-Cu+Zr、Co或Ni, Al-Cr-Zr及Al-Ni-Ti等几个系列。

资料报导较多的有关目前世界上已经或正在研制的RSP铝合金主要分为高强耐蚀、

高温及超轻高模量等几个方面。

1. 高强耐蚀粉末铝合金

大部份RS高强粉末铝合金是以IM7××系列铝合金的成分为基础^[10],再添加少量过渡族金属元素如铁、钴、镍、锆或稀土元素铈等。目前已投入生产或正在研制之中的这类RSP铝合金是7090、7091、PM61、PM64、及CW67等^[21-23]。

用RST来获得极弥散分布的粒子及细小晶粒,而进一步弥散化的粒子又增加了细小晶粒的稳定性。对成份相同于IM7075的合金分别采用RST与IM法制取,其研究表明,用RST制取的RSP7075合金性能比IM7075合金性能好,这应归功于弥散质点、较细的晶粒及合金组织均匀性的改善。

Alcoa公司研究了几种熔体雾化RSP铝合金。通过快速凝固过程,把加入的钴溶入以IM7075合金成分为基的合金中,合金的主要化学成份见表1(为了便于比较,表1一并列出IM7075及2024合金的成分)。据报导^[25],钴的作用在于细化晶粒,提高室温及高温强度,并维持抗蚀能力。然而当钴含量

表1 快速凝固高强度PM铝合金及IM铝合金的化学成份wt%

合金	Mg	Zn	Cu	C	Co	Fe	Si	Cr	Zr	Mn	参考文献
7090	2.5	8.0	1.0		1.5	0.07	0.06				[24]
7091	2.5	6.5	1.5		0.4	0.05	0.06				[24]
PM61	2.5	8.5	1.5	0.1	0.6	<0.2	<0.15		0.2		[22]
PM64	2.4	7.2	2.0	0.1	0.2			0.1	0.2		[22]
IM7075	2.25	5.6	2.3					0.23			[22]
IM2024	1.5		4.4							0.4	[22]

较高时,韧性下降,抗疲劳裂纹长大能力下降。在强度水平相同(450MPa以上)的情况下,RSP7090及7091合金比IM7075-6T合金有更好的抗应力腐蚀开裂能力。抗应力腐蚀性能的提高可能归功于 Co_2Al_3 粒子的出现及良好的晶粒形态。在550MPa的抗拉强度水平,7091的切口疲劳强度要比现有的

IM合金高30或80%。表2为7091与成分相近的IM7075合金的性能比较。可以看出,在延性相同的情况下,7091的强度比IM7075高23MPa以上。7090的S-N疲劳特性要比IM7075的好。然而某些研究资料也表明,在低应力强度幅度水平,7091的疲劳裂纹长大速度高于IM7075合金。

表2

高强度PM及IM铝合金锻件产品的典型性能数据〔22〕

合 金	制造方法	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	延伸率 %	断裂韧性 KIC	弹性模量 GPa	密 度 g/cm ³
7090—T7E71	RST	621	579	9	30.8	73.8	2.850
7091—T7E69	RST	593	545	11	46.2	72.4	2.823
PM61—T6510	RST	779	751	9	24.2	72.4	2.82
PM61—T76510	RST	669	641	12		72.4	2.82
PM64—T76510	RST	655	627	13	31.9	72.4	2.82
PM64—T73510	RST	627	586	14	37.4	72.4	2.82
IM7075—T6	IM	570	505	11	30.8	71.7	2.796
IM7075—T73	IM	505	435	13	35.2	71.7	2.796
IM2024—T4	IM	469	324	19	28.6	73.1	2.80

以IM7075合金成份为基础分别加入大约为1%的镍及锆,用超声雾化法RST制取合金,快速凝固明显提高了室温强度而保持高水平的塑性和韧性。此外,与IM7075合金相比较,RS合金的裂纹长大速度降低,疲劳性能明显改善。把Fe+Ni或Ni+Zr加到以IM7075成份为基的合金中制成RSP铝合金,在峰值强度时效状态下,合金的强度不亚于所报导的RSP7091合金。

美国目前又在研制一种叫做CW67的新的 高强度RSP 7×××系铝合金〔23〕,在强度与7090相同的情况下,断裂韧性比7090高一倍。与其它IM铝合金相比,断裂韧性明显提高。

Kaiser已研制了熔体雾化PM61铝合金,该合金的成份类似于7090及7091(见表1),但外加3%锆以细化晶粒。该合金的强度和韧性较好,与7090合金相当(表2)。在此基础上,该公司又研制发展了快速凝固PM62、PM64合金,比较典型的是PM64合金。

2. 高温铝合金

在耐热合金中,主要研究的是在Al-Fe系合金中,添加平衡态溶解度小和扩散速度低的一种或数种合金元素使之过饱和。目前研制的主要合金有Al-Fe-Ce、Al-Fe-

Co、Al-Fe-Mo、Al-Fe-Zr及Al-Fe-Cr;此外还有Al-Cu-Mg及Al-Ni-Fe等合金系〔11、12、23、26〕。

对高温强度来说,要求有高度弥散、热力学上稳定、与基体共格或半共格的第二相粒子。在含有铁、钴、镍、钛、铬及锆等过渡族金属元素的铝合金中,采用传统的铸造工艺,形成的含有这些元素的弥散粒子其体积分数是有限的。然而Al-Fe合金快速凝固时形成非常细而弥散的、稳定的FeAl₆或Al₃Fe粒子,与普通高温铝合金相比具有更好的高温性能。弥散粒子Co₂Al₉、Al₃Ni、Al₇Cr及Al₃Zr也是较稳定的,采用RST能明显增加这些粒子的体积分数。

据很多资料报导,快速凝固PM高温铝合金的性能超过最好的IM高温铝合金。Alcoa经对用气体雾化法制取的21种铝合金进行研究筛选后提出,RS的Al-Fe-Co及Al-Fe-Ce合金粉末锻件具有最佳的机械性能。有几种Al-Fe-Co合金既能满足室温强度要求,也能满足232℃的强度要求,并有突出的蠕变抗力。而在Al-Fe-Ce合金中对提高高温合金的稳定性起着重要作用。与经T851制度处理的2219铸造铝合金相比较,这些合金的高温强度、弹性模量及蠕变

抗力大为提高。表3〔10、22〕摘要列出了快速凝固PM高温铝合金的机械性能。在三种合金中, Al—8Fe—2Mo的高温强度优于另两种Al—8Fe—X合金。遗憾的是由于资料的缺乏, 对于在某些场合下的蠕变抗力即比强度更为重要的高温性能, 还不能作出比较。

表3 快速凝固PM高温铝合金的典型性能

合金 %	温度 °C	抗拉 强度 MPa	屈服 强度 MPa	延伸率 %	模量 GPa
Al—8Fe	室温	572	504	5	81.4
	232	280	260	10	55.2
	343	172	148	12	40.0
Al—8Fe—4Ce (CU78)	室温	550	415	9	78.1
	232	395	367	6	—
	343	176	152	7	—
Al—8Fe—2Mo	室温	492	472	7	86.2
	204	452	427	7	79.3
	343	223	200	10	75.9
IM2219—T851	室温	455	345	12	73.1
	232	221	186	21	—
	342	65	54	65	—

在Al—Fe—X型合金中, 人们希望获得大量称之为区域A的均匀微观组织。比起区域B的枝晶组织, A区域具有较高的硬度, 为此能有效采用的最大铁含量将取决于所采用的RST。Skinner等人〔28〕采用改进熔体旋转技术制取了一系列的含Mo、Ce及Y的快速淬火Al—Fe合金, 由于获得100%的区域A均匀组织, 材料的硬度特别高。在研究中还发现, 再加2%Zr到这些合金中, 会增加材料的热稳定性。

Premkumar等人〔28〕研究了快速凝固粉末Al—6.2Ni—5.9Fe合金的高温抗拉性能和蠕变特点。与普通沉淀硬化型铝合金比较, 该合金具有良好的高温强度和微观组织稳定性。例如这种合金在高达250°C的温度仍保持60%的室温屈服强度和抗拉强度, 延伸率达10%。然而Kim等人〔12〕却认为Al—

5.9Fe—6.1Ni合金的延性较低。

3. 超轻高模量铝合金

Al—Li合金不仅具有较高的比强度, 同时还具有较高的弹性模量, 这是目前在受到重视的下一代飞机上应用的铝合金材料。现在正在研制的快速凝固Al—Li系合金主要有Al—3Li—X、Al—1.5Li—X及Al—Li—Be〔12、29—32〕。

Al—Li系合金的设计是以 $2 \times \times \times$ 系列为基础, 再添加锂及铯等能产生弥散强化效应的元素。研制这类合金所采用的方法及目前发展现状, 可参见有关文献〔29—32〕。为了解决普通铸造Al—Li合金的低延性和低断裂韧性, 现在应用RST或机械合金化的方法制取这类合金。RST技术还能用来细化弥散粒子及晶粒。组织结构的改善增进了合金中的均匀形变, 减小局部滑移, 而局部滑移已被证明是铸造Al—Li合金低韧性及低延性的主要原因。

通常在材料中产生体积分数大、弹性模量高及弥散分布的第二相, 可使铝合金的弹性明显增加。在铝合金中加入锂可以产生这种效果, 因为锂在铝中的固溶度相当大, 可获得大量的第二相。锂、铍、镁及硅等都是降低铝合金比重的合金元素。铝合金中每加入1%的锂, 都可使材料的比重减少约3%, 弹性模量提高约6%。锂是改进合金比模量最突出的元素, 其次是铍。锂的含量可加到4%。专业人员通过对航空飞机的结构设计进行比较, 提出两组对铝合金进行性能改进的方案。目标A代表模量密度比增加30%的合金; 目标B代表模量密度比增加20%及强度密度比增加20%的合金。

目标A型合金: 表4〔33〕简要介绍了含锂量在2.0—3.5%的几种RSP铝合金及IM铝合金于峰值强度时效状态下的抗拉、模量及密度数据。用RST制取的三种合金其强度和延性的综合性能比IM合金更好。

目标B型合金: 表4中无三角号的铝合

表4 PM及IMA1—Li—X系合金在不同时效状态下的抗拉性能

合 金	制造方法	弹性模量 GPa	密 度 10 ³ kg/m ³	0.2%屈 服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	比屈服强度 kNm·kg ⁻¹
Al-2.3Li-1.4Cu-1.0Mg-0.1Zr▲	PM			412	490	7.4	162
Al-3.4Cu-3.2Li-1.1Mg-0.6Mn▲	PM	85	2.52	571	583	5.1	227
Al-3.1Cu-2.5Li-1.7Mg-0.6Mn▲	PM	83.5	2.59	373	483	10	144
Al-3.0Cu-1.6Li-0.8Mg-0.2Zr	PM	76.9	2.64	381 555	510 622	15.3 10.6	143 210
Al-5.9Cu-1.6Mg-1.3Li-0.4Mn-0.1Cd	PM		2.70	414	405	10.0	153
Al-4.1Cu-1.3Mg-1.0Li-0.6Mn	PM	77	2.69	438	534	8.2	163
Al-3.5Mg-2.7Li-0.3Mn▲	IM	80.2	2.50	255	524	2.1	182
Al-3.5Mg-2.6Li-0.14Zr▲	IM		2.50	423	534	7	169
Al-4.5Cu-1.2Li-0.5Mn-0.2Cd	IM		2.7 *	542		7.0	201*
Al-4.1Cu-1.6Li-0.5Mn-0.2Ti	IM		2.6 *	352 571	490 539	11.0 9.0	135* 193*

▲在峰值时效状态下；*估计值

金是含锂量1—2%的PM及IM合金于不同时效状态下的抗拉、密度及模量数据,从中可以看出,PM合金的强度和延性的综合性能比IM合金好。

用RST制取的Al—Li—Be合金也是一种超低密度高模量合金。与一般合金相比,该合金模密比能提高60%,室温延性能超过10%。

四、发展趋势

虽然快速凝固技术的优越性已为广大的科技人员所认识,并由此提出应用该技术来生产铝合金。然而,RSP铝合金仍处于研制试用阶段,要使人们接受并广泛应用RSP铝合金,还有许多问题需要研究解决。例如,对性能的全面评定,生产工艺的改进及生产成本的降低等等。

由于RST具有改进合金微观结构的独特优点,不仅可用来改善原有合金的性能。更主要的是用于研制新的合金。研究的趋势是发展高温高强、超轻高模量等RSP铝合金。合金化的研究趋势是在铝或铝合金中加入铁、钴、镍、铬、锆、钼等过渡族元素和稀土元素铈。

1. 铝—过渡族元素弥散强化热强合金

在高温铝合金方面,人们注重解决合金的热稳定性和高温强度等性能。发展Al—Fe—Ce—Zr或Al—Fe—Mo—Zr等Al—Fe系合金是值得注意的方面。

2. 超轻—高模量RSP铝合金

研究Al—Cu—Li—Zr、Al—Li—Zr及Al—Cu—Mg—Li—Zr等是今后发展高模量RSP铝合金的主要方向。以提高模密比为主要目的时,可以Al—(2—3)%Li为基础,再加入铜、镁或锆等元素;对于要求有更高模密比的合金,可考虑用铍或锰来取代或部份取代铜与镁,如研制Al—Li—Be系合金。

3. 用过渡族元素进行合金化以提高高强度铝合金的机械性能

现在人们已着手研制第三代RSP常温铝合金,在已有的高强度铝合金的基础上着重于改善抗蚀性能及改善合金的塑性和断裂韧性等。在7075合金中再加入Fe+Ni或Ni+Zr等,或者在7091的基础上加入少量的锆、铁或镍以期使合金的抗应力腐蚀能力提高及使塑性和韧性也得到明显改善。

4. 高强度及高耐磨性RSP铝合金

这类合金的研究报导不多,但却是值得注意的方面。这类合金主要是Al—Si系。对

Al—17%Si合金的研究表明^[28], 该合金的 10倍。这类合金的延性、强度及耐磨性结合室温抗拉强度高 441MPa, 在 200°C 仍有 得极好。294MPa 的强度, 其延性比一般铸造合金大

参考文献

- [1] H. Jones, *Aluminum*, 54(4), 274-281, 1978.
- [2] N. J. Grant and B. C. Blessey, *Rapidly Quenched Metals II*, MIT, Press, Cambridge, MA, 1976, Section II.
- [3] B. Canter, *Rapidly Quenched Metals III*, The Metals Society, London, England, 1978.
- [4] T. Masumoto and Suzuki, *Rapidly Quenched Metals IV*, The Japan Institute of Metals, Sendai, Japan, 1982.
- [5] R. Mehrabian, et al., *Rapid Solidification processing: principles and Technologicals I*, Claitor's publishing Division, Baton Route, Louisiana, 1978.
- [6] R. Mehrabian, et al., *Rapid Solidification processing, principles and Technologicals II*, Claitor's publishing Division, Baton Route, Louisiana, 1980.
- [7] R. Mehrabian, *Rapid Solidification processing, Principles and Technologicals III*, National Bureau of Standards, 1982.
- [8] F. H. Froes and J. R. Pickens, *J. Metals*, 14-28, 1984.
- [9] S. J. Savafe and F. H. Froes, *J. Metals*, 20-33, 1984.
- [10] T. E. Tietz and I. G. Palmer, *Advances in Powder Technology*, 1981 ASM Materials Science Seminar, American Society for Metals, 189-224.
- [11] N. J. Grant, in *High-Strength P/M Aluminium Alloys*, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, pennsylvania, 3-18, 1982.
- [12] *Metal powder Report*, Vol. 39, No. 7, 423-425, 1984.
- [13] 潘明祥等, *航空材料(专刊)*, 1986.11
- [14] M. Leba and N. J. Grant, *Metall. Trans.*, No. 5, 1547, 1974.
- [15] J. P. Durand, et al., *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 23, 247, 1976.
- [16] 潘明祥, 硕士论文, 北京航空材料研究所, 1986
- [17] R. Yearion and D. Shechtman, *Metall. Trans. A*, Vol. 13A, 1891-1898, 1982.
- [18] *Mater. Eng.*, 97(1), 17, 1983.
- [19] P. P. Millan, *J. Metals*, 76, 1983.
- [20] A. H. 柯尔巴什尼可夫等著, 周广坡等译, *颗粒材料*, 国防工业出版社, 74-84, 1986.
- [21] J. P. Lyle, et al., *progress in PM*, Vol. 28, New York, 93, 1972.
- [22] T. M. F. Ronald, et al., *PM Aerospace Materials*, Vol. 1, An Int. Conf. Sponsored by Metal Powder Report, Berne, Switzerland, No. 12-16, 1984, paper 25.
- [23] G. W. Kuhlman, in *PM Aerospace Materials*, Vol. 1, An Int. Conf. Sponsored by Metal Powder Report, Berne, Switzerland, No. 12-16, Paper 29, 1984.
- [24] W. S. Cebulak, et al., *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, No. 4, 299-310, 1976.
- [25] J. P. Lyle et al., *Metall. Trans.*, No. 6A, 685, 1975.
- [26] W. M. Griffith, et al., *High-Strength P/M Aluminium Alloys*, Warrendale, pennsylvania, 209-224, 1982.
- [27] T. H. Sanders, et al., *Rapidly Solidified Amorphous and crystalline Alloys*, New York, 369-374, 1982.
- [28] *Conference Guide P/M 84, 1984 Inter. Powder Metallurgy Conf. / Exhibition*, June 17-22, Toronto, 66-82.
- [29] *USAF Studies SST Aluminium Alloys*, *Aviation week & Space Technology*, 117(23), 113-114, 1982.
- [30] T. H. Sanders et al., *Aluminium-Lithium Alloys*, AIME, Warrendale, PA 1981.
- [31] T. H. Sanders et al., *Aluminium-Lithium Alloys II*, AIME, Warrendale, PA 1983.
- [32] E. A. Starke, et al., *J. Met.*, 33, 24, 1981.
- [33] I. G. Palmer, et al., *High-Strength P/M Aluminium Alloys*, Warrendale, Pennsylvania, 369-391, 1982.

Present Status of Research on Rapid Solidification of Powdered Aluminium Alloys and Their Developing Trends

Pan Mingxiang

(Beijing Aviation Materials Research Institute)

ABSTRACT The present paper has summarized the status of studies on the rapid solidification of powdered Al alloys, discussed the characteristics of crystalline structures produced by rapid solidification and reviewed some problems in researching works. The future and developing trends of the rapid solidification of powdered Al alloys have been investigated in consideration of alloy design.