

气体雾化 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金粉末的形貌及组织性能研究*

王少卿** 于化顺 王海涛 张振亚 闵光辉

(山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

摘要: 利用氮气雾化法制备了 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末, 通过扫描电镜、光学显微镜和 X 射线衍射仪对粉末的形貌及组织特征进行了研究; 检测了粉末热挤压法制备的合金棒材的力学性能, 并对其断口进行了分析。结果表明: 随着粉末颗粒尺寸减小, 颗粒形状由以长条形为主转变为以近球形为主。同时, 显微组织中的枝晶臂间距减小, 晶粒细化效果明显; 合金以 α -Al 相为主, 还有少量 η -MgZn₂ 平衡相存在。随粉末颗粒尺寸减小基体过饱和度增加, 基体相和 MgZn₂ 相衍射峰宽化; 粉末粒度减小, 挤压合金力学性能提高; 挤压合金拉伸断口属于韧性断裂。

关键词: 快速凝固; 高强铝合金; 形貌; 组织; 力学性能

Microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy powders prepared by gas atomization process

Wang Shaoqing, Yu Huashun, Wang Haitao, Zhang Zhenya, Min Guanghui

(Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education,
Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract: Al-Zn-Mg-Cu alloy powder was fabricated by nitrogen atomization process. The morphology and microstructure of powder, mechanical properties of extruded rods and fracture appearance were studied by scanning electronic microscope (SEM), optical microscope (OM) and X-ray diffraction (XRD). The result shows that morphology characteristics of powder changes from strip to near sphericity principally with decrease in size. At the same time, the dendritic arm spacing decrease, which is advantageous to grain refinement. The powder consist of α -Al and a spot of η -MgZn₂ equilibrium phase, whose diffraction peaks broaden with decrease of powder size and increase of degree of supersaturation. The mechanical properties of consolidated rods increase with decrease of initial powder size. Fracture morphology is ductile rupture.

Key words: rapid solidification; high strength aluminum alloy; morphology; microstructure; mechanical properties

Al-Zn-Mg-Cu(7×××)系合金, 由于具有高的比强度和硬度、易于加工、较好的耐腐蚀性能和较高的韧性等优点, 被广泛应用于航空航天和核工业领域。现代高速车辆的发展对轻量化的要求也使 Al-Zn-Mg-Cu 系合金在现代交通运输工业中得到了越来越多的应用^[1]。超高强铝合金是通过提高合金

元素 Zn、Mg、Cu 含量, 利用合金时效后析出的弥散分布沉淀相的沉淀强化提高合金性能^[2-3]。但是当采用传统铸造冶金工艺开发和制备 Al-Zn-Mg-Cu 系合金时, 由于凝固速率低于 10K/s, 合金元素含量过高导致合金中析出粗大的不能通过后续固溶处理回溶的一次析出相, 增加铸造开裂倾向和宏观偏析, 使

* 山东省重点科技攻关项目(2006GG2203010)

** 王少卿(1977-), 男, 博士研究生。E-mail: chnwsq@gmail.com

收稿日期: 2009-01-16

材料的强度、耐腐蚀和抗疲劳等性能降低。因此, 主合金元素质量分数一般控制在 12% ~ 13% 以下。

利用双流雾化快速凝固技术制备铝合金粉末, 可以使合金组织明显细化, 扩大溶质元素固溶极限, 减少粗大一次沉淀相的析出, 对于可热处理时效强化合金(如 Al-Zn-Mg-Cu 合金)还可以增加沉淀相析出的体积分数, 提高沉淀强化作用^[4]。双流雾化技术的上述优点, 有利于在合金粉末经过压实、烧结成形后制备的块状合金中获得更多的细小沉淀相和细化晶粒, 从而提高合金的性能。目前研究较多的是雾化过共晶 Al-Si 合金粉末, 对其形貌、组织及性能做了大量的研究^[5-10], 对其他合金系雾化粉末的研究也取得了很大的进展^[11-14]。

本文作者通过氮气雾化技术制备了合金元素质量分数达到 15.9% 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末, 并对粉末组织形貌特征和挤压棒材力学性能进行了观察、检测和分析, 以便为粉末高强铝合金研制及原材料制备提供参考。

1 合金制备和试验方法

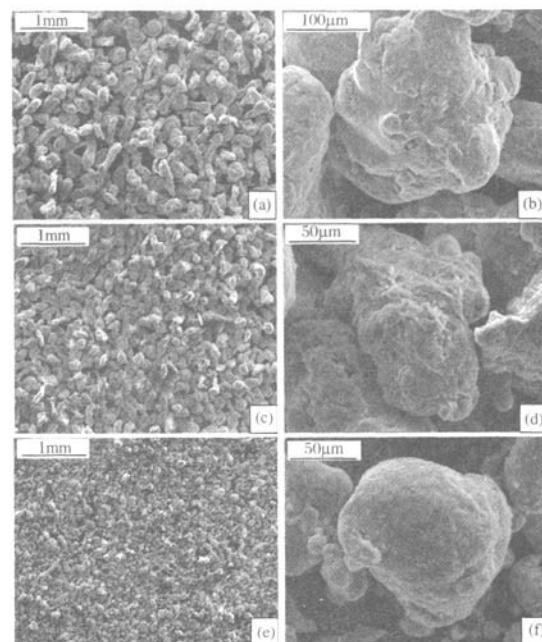
原材料主要包括工业纯铝、纯锌、纯镁、纯铜、铝-锆中间合金。合金设计成分(质量分数)为 Al-10% Zn-3.2% Mg-2.5% Cu-0.2% Zr。采用中频感应电炉熔炼, 氮气雾化制粉。粉末通过振动筛分为 A(106 ~ 250 μm)、B(75 ~ 106 μm) 和 C(< 75 μm) 三组, 中位径 D_{50} 经测定分别为 123.85 μm、85.82 μm 和 28.38 μm。合金粉末冷压成坯后在 400℃ 保温 15 min 挤压成 φ10 mm 的棒材, 挤压比 25:1, 以 WS₂ 粉末和机油的混合物作为润滑剂。拉伸试样按照 GB/T228-2002 制备, 在 CSS-1120 型电子万能试验机上进行力学性能测试, 拉伸速率 0.5 mm/min。采用 JEOL JXA-8800R 型扫描电镜和 HiROX 型金相显微镜分析粉末形貌及显微组织特征。粉末金相试样用环氧树脂冷镶嵌法制作, 试样打磨抛光后用 Keller's 试剂腐蚀。X 射线衍射分析在 X'Pert Pro 型衍射仪(CuK_α)上进行。拉伸试样断口在 JSM6700F 型冷场发射扫描电镜下观察。

2 试验结果和分析

2.1 合金粉末的形貌

图 1 所示为气体雾化 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的形貌特征 SEM 图像。可以看出, 气体雾化粉末形状

主要以条形和类球形为主, 还包括部分不规则形状(如图 1(a), (c), (e)), 有的长条形颗粒带有“尾巴”。合金颗粒表面凹凸不平, 有卫星颗粒附着于表面(如图 1(b), (d), (f)), 在大尺寸颗粒中观察到孔洞(图 1(a), (b))。粉末形貌特征与颗粒尺寸密切相关, 随着粉末粒度减小, 颗粒形状由以细长条形为主转变为以类球形为主, 表面光滑度增加。



(a)、(b) 106 ~ 250 μm(A 组); (c)、(d) 75 ~ 106 μm(B 组);
(e)、(f) < 75 μm(C 组)

图 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末的 SEM 形貌特征

Fig. 1 SEM morphologies of Al-Zn-Mg-Cu alloy powder

粉末颗粒形貌与雾化工艺参数(合金熔体温度、气体流量、气体速度等)及合金熔体的物性(表面张力、黏度、密度等)有关。液体金属在高速气体的冲击作用下经历破碎、细化和球化的过程。连续的金属液体流首先被破碎成不规则、沿气流方向的细长带状熔滴, 随后被破碎成更细小的熔滴。尺寸较大的熔滴相对于尺寸小的熔滴其过冷度和表面张力小^[15], 完全凝固前球化很不充分, 获得的大尺寸粉末颗粒形状主要为长条形和不规则形状, 雾化气体穿过熔滴形成粉末颗粒中的孔洞。大体积熔滴凝固收缩大, 颗粒表面呈现出明显的凹凸不平的凝固收缩特征。反之, 直径小的熔滴因为完全凝固时球化相对充分, 颗粒主要为近球形, 少量颗粒呈条形,

表面较为光滑。

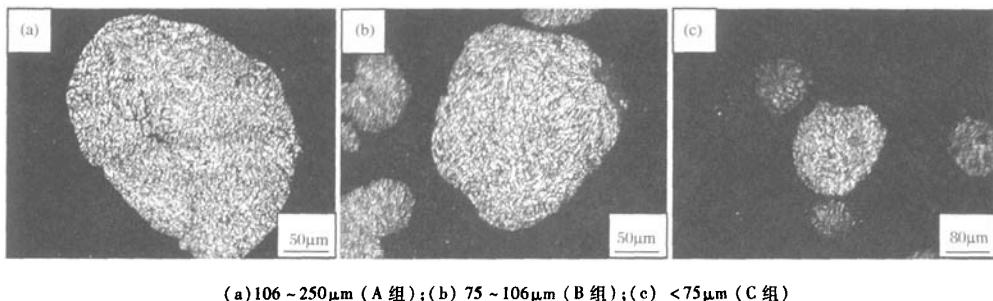
合金成分也对合金粉末颗粒形貌产生影响。研究合金中含有大量Mg元素和Cu元素,增加了金属液体的黏度。雾化熔滴直径、表面张力和金属液黏度决定熔滴的球化时间^[5]。在熔滴尺寸一定的条件下,随着液体金属黏度增加,熔滴表面张力减小,导致熔滴球化时间延长,凝固前球化程度降低,形成粉末颗粒以条形、近球形为主,包括部分不规则形状的形貌特征。另外,合金中含有的Al、Mg和Cu等元素在雾化过程中易被氧化,在雾化过程中熔滴表面生成的氧化膜同样对熔滴球化产生不利影响。

雾化过程中大小熔滴之间发生频繁的碰撞。表

面张力和过冷度大的小熔滴首先凝固成极其细小的颗粒,又因为被加速的小颗粒与移动速率较小的大熔滴碰撞,进而发生冷焊。大熔滴完全凝固后小颗粒就附着在表面,形成细小的卫星颗粒。

2.2 合金粉末的组织

图2是快速凝固Al-Zn-Mg-Cu合金粉末的显微组织。粉末组织以树枝晶为主要特征。因为小尺寸熔滴过冷度极大,故枝晶臂间距与粉末颗粒尺寸密切相关,粉末颗粒尺寸越小,枝晶臂间距越小。C组粉末显微组织中枝晶臂间距最小,晶粒细化效果最为明显。

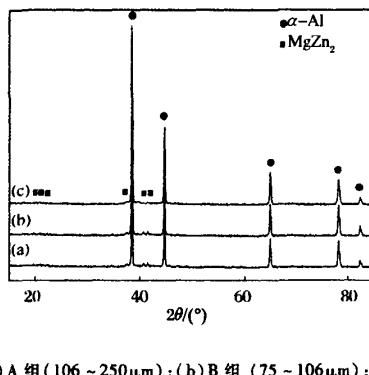


(a) 106~250 μm (A组);(b) 75~106 μm (B组);(c) <75 μm (C组)

图2 Al-Zn-Mg-Cu合金粉末的显微组织

Fig. 2 Microstructure of Al-Zn-Mg-Cu alloy powder

合金粉末X射线衍射结果如图3所示。可以看出,各组合金粉末的物相组成基本相同,主要是 α -Al和 η -MgZn₂平衡相。随着粉末粒度的减小,衍射曲线中MgZn₂相衍射峰强度逐渐减弱,C组粉末基体中几乎没有MgZn₂相析出;同时, α -Al相衍射峰宽化。



(a) A组(106~250 μm);(b) B组(75~106 μm);
(c) C组(<75 μm)

图3 Al-Zn-Mg-Cu合金粉末XRD曲线

Fig. 3 XRD patterns of Al-Zn-Mg-Cu alloy powder

随着铝合金粉末粒度减小,有更多的Mg和Zn元素溶入 α -Al基体,增加了基体过饱和度。这为后续加工成形,热处理获得组织均匀、晶粒细小、强化相分布均匀、抑制粗大第二相沿晶界分布、提高力学性能及抗应力腐蚀性能提供了保证。

α -Al基体相衍射峰宽化有两个原因。首先, α -Al相晶格畸变程度随粉末颗粒尺寸减小而增加导致衍射峰宽化。表1为计算得到的各组粉末 α -Al相的晶格常数。随粉末颗粒尺寸从A组到C组逐渐减小,基体 α -Al相晶格常数从4.0527 nm增加到4.0533 nm,都大于高纯铝晶格常数4.0494 nm。晶格畸变使晶粒内形成有缺陷的亚结构,比如位错网和孪晶,内应力增加,对衍射谱宽化产生影响。上述现象进一步证明,C组粉末的 α -Al基体中溶入了最多的溶质原子,造成最大的晶格畸变,基体过饱和度最高。其次,亚晶粒细化也导致基体 α -Al相衍射峰宽化。快速凝固工艺条件下形核率高,熔滴冷却速度极快,凝固后的晶体组织极其细小,使衍射谱线宽化。

表 1 各组粉末 α -Al 基体相晶格常数Table 1 Measurements of lattice constant of α -Al in
gas atomized Al-Zn-Mg-Cu alloy powder
with different powder size

| 分组 | 纯铝 | A | B | C |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| 粉末粒度/ μm | | 106~250 | 75~106 | <75 |
| 晶格常数/nm | 4.049 4 | 4.052 7 | 4.053 1 | 4.053 3 |

Zn、Mg 和 Cu 元素的原子半径分别为 0.153 nm、0.172 nm 和 0.157 nm, 小于 Al 的原子半径 0.182 nm。Zr 元素原子半径为 0.216 nm, 明显大于铝的原子半径, 但其质量分数仅为 0.2%。上述合金元素固溶到铝中形成置换固溶体, 因此单纯从尺寸效应难以解释晶格常数增大的现象, 对于可能存在的其他机理, 有待于进一步探讨。

2.3 挤压棒材的力学性能和断口分析

挤压棒材力学性能与粉末粒度的关系如表 2 所示。随着粉末粒度减小, 挤压棒材拉伸强度和伸长率均不同程度提高。C 组粉末的极限抗拉强度 (σ_b)、屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 和伸长率 (δ) 分别为 384 MPa、275 MPa 和 8.2%, 较 A 组粉末分别提高 11.9%、13.6% 和 46.4%。由此可以认为, 由粉末粒度减小所产生的细晶强化是挤压合金力学性能提高的原因, 通过提高制粉时的冷却速率、降低挤压温度抑制合金组织长大可以进一步提高合金的力学性能。粉末粒度越小, 粉末比表面积相应增大, 在相同的挤压工艺下粉末之间的冶金结合越充分, 同样有

助于提高合金的力学性能。

表 2 挤压棒材力学性能

Table 2 Mechanical properties of extruded rods

| 分组 | σ_b/MPa | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\delta/\%$ |
|----|-----------------------|---------------------------|-------------|
| A | 343 | 242 | 5.6 |
| B | 381 | 270 | 7.7 |
| C | 384 | 275 | 8.2 |

挤压合金的拉伸断口形貌如图 4 所示, 合金断口含有大量的韧窝和少量的晶间裂纹, 说明断裂是以韧性断裂为主。C 组粉末挤压合金的断口韧窝较 A 组的小而且深, 这是粉末粒度减小、比表面积增大、冶金结合充分的表现。

3 结论

1) 氮气雾化制备的 Al-Zn-Mg-Cu 合金粉末形貌主要以条状和近球形为主, 还有少量不规则形状。粉末颗粒形貌与其尺寸大小密切相关, 随着粉末颗粒尺寸减小, 颗粒形状由以长条形为主转变为以近球形为主, 颗粒表面光滑度增加。在粉末颗粒表面有卫星颗粒附着。

2) 合金粉末显微组织以树枝晶为主要特征。颗粒尺寸越小, 枝晶臂间距越小, 晶粒细化效果越明显。合金粉末物相以 α -Al 相为主, 还有少量 η -Mg-Zn₂ 平衡相存在。随粉末颗粒尺寸减小, 合金过饱和度增加, 同时 α -Al 相的 XRD 衍射峰宽化。

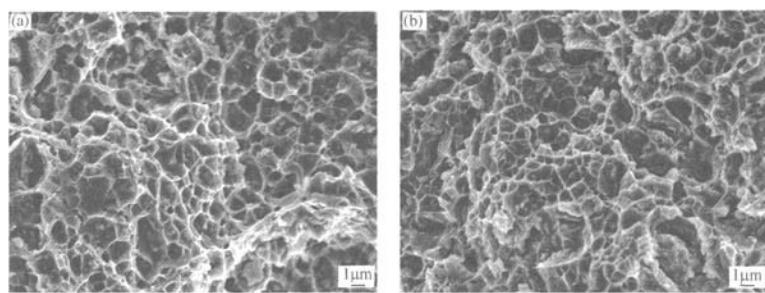
(a) A 组 (106~250 μm); (b) C 组 (<75 μm)

图 4 挤压棒材拉伸断口 SEM 图像

Fig. 4 SEM fractographs of extruded rods

3) 挤压棒材力学性能随粉末粒度减小而增加。C 组粉末 ($D_{50} = 28.38 \mu\text{m}$) 热挤压棒材的 σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 和 δ 分别为 384 MPa、275 MPa 和 8.2%, 较 A 组粉末

($D_{50} = 123.85 \mu\text{m}$) 分别提高 11.9%、13.6% 和 46.4%。合金拉伸断口属于韧性断裂。

(下转第 20 页)

(PDC)表面从中心到边缘5个不同位置的残余应力,得到了PDC表面应力沿径向的分布规律。测试结果表明金刚石层表面残余应力的性质为压应力,最大值在PDC表面中心(达1270MPa),从中心到边缘压应力的大小逐渐降低,靠近边缘处的压应力为143MPa。

2) X射线应力测定仪测试结果与通过有限元分析计算出的应力分布趋势基本吻合。

3) 通过界面结构设计、调整基体高度或金刚石层厚度可以改变PDC金刚石层的应力状态,从而改善其在钻进时的性能。

参考文献

- Bertagnolli K E, Vail M A, et al. High-energy synchrotron X-ray investigation of residual stress/strain and metal distribution in polycrystalline diamond compacts. Proceedings, 1st International Industrial Diamond Conference, Barcelona, Spain, 2005, 10: 20-21
- 徐国平,尹志民,陈启武.聚晶金刚石复合片残余应力的检测方法.金刚石与磨料磨具工程,2007(2):30-33
- 马庆芳,方荣生.实用热物理性质手册.北京:中国农业机械出版社,1986
- Lin Tze-Pin. Material characterization of polycrystalline diamond compacts (PDC). Ph D Dissertation. University of California, Berkeley, 1992
- 刘芳,范文捷,周万里.聚晶金刚石复合片(PDC)应力表征方法的探讨.金刚石与磨料磨具工程,2006(3):27-29
- 徐国平,尹志民,黄继武,等.X射线衍射测试PDC残余应力的实验研究.金刚石与磨料磨具工程,2007(5):40-43
- Cott D E S. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry. Proceedings, 1st International Industrial Diamond Conference, Barcelona, Spain, 2005, 20-21
- Bertagnolli K E, Cooley C H. Polycrystalline diamond compact design methodology utilizing strain energy capacity. Proceedings, 23rd Energy Sources Conference and Exhibition, Houston, USA, 2001, 5-7
- 黎明发,张力,吴永桥,等.金刚石复合片的性能检测及发展趋势.武汉理工大学学报:信息与管理工程版,2007(6):1-4
- Bertagnolli K E, Vale R. Understanding and controlling residual stresses in thick polycrystalline diamond cutters for enhanced durability. Proceedings, An International Technical Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Applications, Vancouver, Canada, 2000, 17-21
- Lin Tze-Pin, Michael Hood. Residual stress in polycrystalline diamond compacts. J Am Ceram Soc, 1994, 77(6):1562-68
- Krawitz A D. Residual stresses in polycrystalline diamond compacts. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17:117-122
- Paggett J W, Drake E F. Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002, 20:187-194
- 周卡,武高辉.材料分析测试技术—材料X射线衍射与电子显微分析.哈尔滨工业大学出版社,1998
- 曹品鲁,刘宝昌,殷琨.梯度结构聚晶金刚石复合片残余热应力的有限元分析.探矿工程,2006(3):50-53
- Xu Guoping, Yin Zhimin. Residual stresses in polycrystalline diamond compacts and factors influencing them. Proceedings, An International Conference on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Applications, Orlando, USA, 2008, 5-7

(上接第15页)

参考文献

- 潘复生,张丁非.铝合金及应用.北京:化学工业出版社,2006:345-370
- Engdahl T, Hansen V, Warren P J, et al. Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments. Mater Sci Eng A, 2002, A327:59-64
- Wang F, Xiong B Q, Zhang Y G, et al. Age-hardening characteristic of an Al-Zn-Mg-Cu alloy produced by spray deposition. Rare Metals, 2007, 26(2):163-168
- 李月珠.快速凝固技术和材料.北京:国防工业出版社,1993:22-23
- 谢壮德,戴杰华,王健农,等.气体雾化高硅铝合金粉末形貌特征及尺寸分布.特种铸造及有色合金,2003(1):10-12
- Kim T S, Lee B T, Lee C R, et al. Microstructure of rapidly solidified Al-20Si alloy powders. Mater Sci Eng A, 2001, A304-306:617-620
- 谢壮德,孙剑飞,沈军,等.超音速气雾化过共晶Al-Si合金粉末特征及组织.粉末冶金技术,2001,19(6):331-334
- 李元元,张大童,夏伟,等.高压水雾法制备的高硅铝合金粉末

- 孙章明,陈振华,丁道云.微量元素对快冷高硅铝合金粉末特性的影响.中国有色金属学报,1997,7(1):151-154
- 袁晓光,徐达鸣,张卫方,等.双级雾化快速凝固高硅铝合金粉末形貌及组织特征.金属学报,1996,32(10):1034-1038
- Akihisa Inoue. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. Progress in Materials Science, 1998, 43:365-520
- Hong S J, Kim T S, Kim H S, et al. Microstructure behavior of rapidly solidified and extruded Al-14wt% Ni-14wt% Mn (Mn, misch metal) alloy powders. Mater Sci Eng A, 1999, A271:469-476
- 孙剑飞,沈军,谢壮德,等.快速凝固AlSi17Fe6Cu 4.5Mg 0.5合金的组织及性能.粉末冶金技术,2002, 20(1):8-12
- 董寅生,沈军,孙英俊,等.铝合金快速凝固粉末组织及性能的研究.特种铸造及有色合金,2000(1):4-6
- Hong S J, Suryanarayana C, Chun B S. Size-dependent structure and properties of rapidly solidified aluminum alloy powders. Scripta Materials, 2001, 45:1341-1347