

气雾化过共晶 Al-Si 合金粉末的形貌和组织

蔡志勇^{1,2}, 王日初¹, 彭超群¹, 解立川¹, 张纯^{1,2}, 冯艳¹

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用扫描电镜、差热分析仪和 X 射线衍射仪分析粒度对气雾化过共晶 Al-Si 合金粉末形貌、组织和结构的影响, 并计算粉末的过冷度和冷却速度。结果表明: 粉末形貌规则性随粒度减小而得到改善, 但 Si 相分布均匀性降低; 同时, 初晶 Si 相尺寸逐渐减小, 形貌由不规则状转为块状; 共晶 Si 相由不均匀针状转为网络状。随粒度减小, Al 基体衍射峰发生宽化和偏移, 同时热效应前移。过冷度和冷却速度随粒度减小而增大, 这是导致粉末间组织和结构差异的根本原因。

关键词: 铝硅合金; 快速凝固; 形貌; 显微组织; 冷却速度

中图法分类号: TG146.2¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-1018-06

过共晶 Al-Si 合金具有密度低、耐磨性良好和热膨胀系数较低等优点^[1], 从而在很多领域得到应用, 例如汽车和电子工业等。其优异性能主要是由于合金中的硅相使材料的耐磨性和高温强度得到有效提高, 同时获得较低的热膨胀系数。通过控制硅相含量, 材料的耐磨性能、力学强度和热膨胀系数可在一定范围内变化, 表现出良好的性能可控性^[2-4]。但过共晶 Al-Si 合金容易出现过分粗大的初晶和共晶硅相, 导致力学性能和机械加工性能下降。采用不同工艺可细化初晶 Si, 例如变质处理^[5, 6]、合金化^[7]、半固态成型^[8, 9]以及快速凝固^[3]等技术。快速凝固法已成为一种重要的工业技术, 可使材料通过其简单过程达到较高冷却速度, 具有减小合金成分偏析、提高基体固溶能力、消除相偏聚、形成非平衡相和获得良好组织等优势, 从而得到广泛应用^[10]。气雾化能在很大程度上提高材料的过冷度和冷却速度 ($10^2 \sim 10^4$ K/s)^[11], 而粉末粒度作为衡量过冷度和冷却速度的一个主要参数, 对其组织、结构以及相尺寸等有较大影响, 并可能保留到成型后的材料中^[12]。

关于快速凝固过共晶 Al-Si 合金的研究主要集中在改善合金的组织 and 力学性能方面, 对气雾化过程 Al-Si 合金组织、结构和形貌特征变化的探索是非常必要的。Rajabi^[13]对气雾化 Al-Si 合金中第二相的研究表明, 各种第二相的尺寸和形貌随粉末粒度减小而减小, 且形貌也发生较大变化。Kim 等^[14]采用 TEM 对 Al-Si 合金粉末的显微组织进行观察发现, Al 基体中存在大量细小

(<150 nm) 的 Si 颗粒, 且基体中大量位错与 Si 颗粒相连接, 同时指出这样的组织可以通过钉扎作用而产生弥散强化。然而已有的文献很少针对粉末中初晶 Si 和共晶 Si 的形貌、尺寸和分布特征与粒度的关系开展研究^[13, 15, 16]。本研究采用气雾化法制备过共晶 Al-Si 合金粉末, 分析粒度对粉末形貌、显微组织和结构的影响, 同时采用 TMK (Trivedi - Magnin - Kurz) 模型^[17]计算粉末过冷度和冷却速度。

1 实验

本实验材料设计成分为 Al-27%Si (质量分数, 下同), 原材料采用高纯铝锭 (纯度为 99.995%) 和单晶硅片。用中频感应电炉进行合金熔炼, 经精炼、脱气和保温后利用气雾化法制备合金粉末, 雾化气体选用氮气, 气体压力为 0.9 MPa, 雾化温度为 900~950 °C, 整个制粉过程在氮气保护下进行。

采用 Micro-Plus 粉末粒度分析仪测定 Al-Si 合金粉末的粒度分布特征。粉末采用标准筛筛分, 分为 150~105 μm、105~63 μm、63~38 μm、38~25 μm 和 < 25 μm 5 种不同粒度范围。粉末截面显微组织观察用的试样采用导电型树脂粉末镶嵌, 经研磨、抛光后用 3% NaOH 水溶液腐蚀。采用 FEI QUANTA-200 扫描电子显微镜观察粉末形貌特征、截面和表面显微组织。用 D/Max2500VB+ X 射线衍射仪分析不同粒度粉末的相结构。采用 Perkin-Elmer DSC 7 差热分析仪分

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国防科学技术工业委员会军工配套项目 (JPPT-125-GJGG-14-016)

作者简介: 蔡志勇, 男, 1983 年生, 博士, 讲师, 江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000, 电话: 0596-6748788, E-mail: zycaimse@163.com

析不同粒度粉末的热性能。采用 Image-Pro Plus 图像处理软件对粉末组织中 Si 颗粒尺寸及共晶间距进行测量，同一种粉末颗粒测多次 (>200 次) 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 粒度分布和表面形貌

雾化 Al-Si 合金粉末粒度分布特征如图 1 所示，即粉末质量分数和累积质量分数随粒度的变化规律。从图 1 可看出，粉末粒度范围较宽，但集中在 10~120 μm 之间，其中粒度为 65 μm 的粉末质量比最大，质量分数约为 8.68%，粒度大于 150 μm 和小于 10 μm 的粉末所占比例小于 6%。若忽略该尺寸含量较低的粉末质量比，其粒度呈正态分布。粉末粒度分布特征主要与合金成分、熔体过热度、熔体流速、雾化气体和雾化气体压力等参数有关。表 1 所列为不同粒度范围粉末的粒度特征，其中 D_{50} 为累积质量分数 50% 所对应的粉末尺寸， $\sigma (\ln(D_{84}/D_{50}))$ [18] 为标准偏差参数，表明不同粒度范围粉末的粒度分布较均匀。合金粉末的松装密度 (apparent density) 和振实密度 (tap density) 也列于表中，可以看出，松装密度和振实密度均随粉末粒度的减小和表面形貌的规则化而先增大后减小。

粉末形貌特征与粒度的关系如图 2 所示。由图 2 可看出，粉末形貌比较复杂，主要由不规则液滴状颗

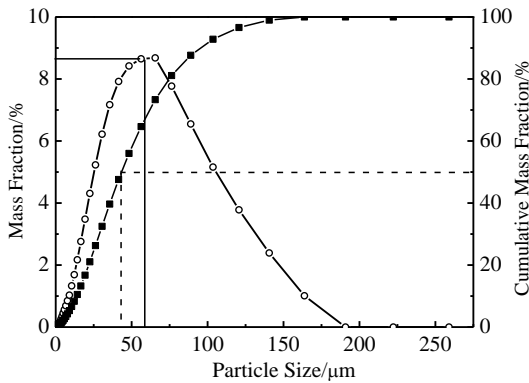


图 1 气体雾化 Al-Si 合金粉末的粒度分布特征

Fig.1 Particle size distributions of gas-atomized Al-Si alloy powders

表 1 气体雾化 Al-Si 合金粉末的粒度特征
Table 1 Characteristics of Al-Si alloy powders

| Particle size range/μm | $D_{50}/\mu\text{m}$ | σ | Apparent density/g cm ⁻³ | Tap density/g cm ⁻³ |
|------------------------|----------------------|----------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 105~150 | 126.83 | 0.61 | 0.90 | 1.13 |
| 63~105 | 81.56 | 0.76 | 0.96 | 1.16 |
| 38~63 | 48.41 | 0.90 | 1.07 | 1.20 |
| 25~38 | 33.12 | 0.83 | 1.05 | 1.21 |
| <25 | 13.51 | 0.85 | 1.01 | 1.19 |

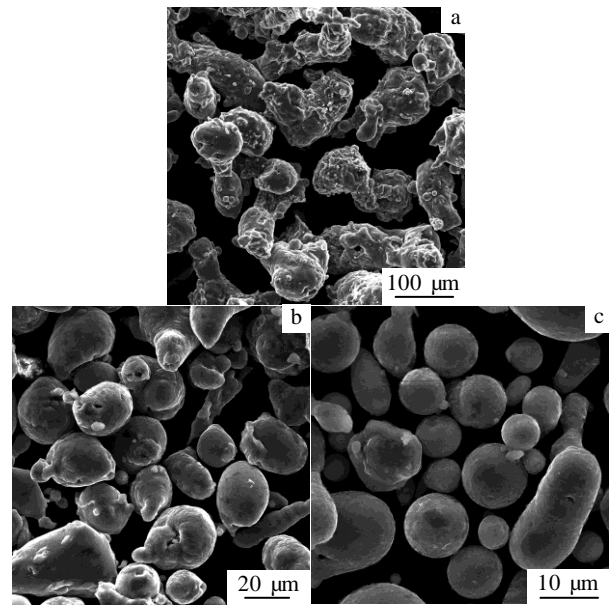


图 2 气体雾化 Al-Si 合金粉末的形貌

Fig.2 Morphologies of gas-atomized Al-Si alloy powders: (a) 106~150 μm, (b) 38~63 μm, and (c) <25 μm

粒组成，部分呈近球形，颗粒间形状差异较大。尺寸较大的粉末在凝固过程中收缩较严重，其形状基本为不规则液滴状，表面凹凸不平，并附带很多卫星颗粒和毛刺，而且表面还存在部分孔洞 (图 2a)。随粉末粒度减小，粉末形状趋于球形，表面也比较光滑，无卫星颗粒，毛刺附着逐渐减少 (图 2b 和 2c)。小尺寸粉末具有较小的粘度和较大的表面张力，并且凝固过程的体积变化较小，可以促进熔滴的球化过程从而获得较为规则的形状 [12]。粉末的形貌特征还与雾化后熔滴球化时间和凝固时间有关。如果液滴球化时间较凝固时间长，则熔滴在凝固前可以进行充分的球化，凝固后形成的粉末颗粒比较规则，表面也相对光滑；反之，凝固后形成的粉末形状不规则。这说明粒度较大粉末所需凝固时间较球化时间长，故凝固后的形状不规则。

2.2 粉末显微组织

粉末截面组织与粉末粒度的关系如图 3 所示。从图 3 可看出，粉末组织由初晶和共晶 Si 相组成，但 Si 相在粒度很小 (<25 μm) 的粉末中分布不是很均匀。当粉末粒度较大时，初晶 Si 相呈不规则形状，且尺寸相差较大；而共晶 Si 相为不均匀针状，长度和长宽比相差很大；初晶 Si 相之间和共晶 Si 相之间呈彼此分离的状态，如图 3a 和 3b 所示。由图 3c 可知，随粉末粒度减小，初晶 Si 趋于规则且尺寸急剧减小，而细小

的针状共晶 Si 相部分缠结在一起。随粉末粒度继续减小, 初晶 Si 相逐渐减少, 趋于在粉末边缘析出, 且密度较大。对于粒度非常小的粉末 (小于 10 μm), 块状初晶 Si 相小于 1 μm 且主要分布在颗粒边缘, 针状共晶 Si 相呈网络状结构分布在颗粒心部, 如图 3d 所示。

粉末组织随粒度变化存在明显差异, 其原因是粒度较大的粉末对应的冷却速度较小, 过冷度较小, 初晶 Si 相和共晶 Si 相可在凝固过程中析出; 反之, 粒度小对应的冷却速度就大, 可有效抑制相析出, 获得细小的组织。造成 Si 相随粒度减小逐渐优先从粉末边缘析出的现象, 其原因为合金熔滴的凝固顺序是由外向内, 经雾化气体对流传热冷却, 熔滴表层具有最大温度梯度, 所以随粒度减小, 熔滴对应的冷却速度增大, 使初晶 Si 相在粉末表面充分析出。

从粉末的组织还可发现, 在粒度大的粉末中存在组织缺陷, 如图 3a 中的孔洞。这种缺陷的形成原因主要是高压气体在熔滴破碎过程被卷入熔滴, 因熔滴冷却速度较快, 被卷入气体无法及时排出, 所以残留在粉末中形成孔洞, 此缺陷严重降低合金的高温力学性能。残留气体受热后膨胀, 使合金内部压力增大, 破坏合金内部组织结构, 形成宏观裂纹从而导致合金失

效^[12]。

不同粒度粉末组织中初晶 Si 相的尺寸分布如图 4 所示。由此可知, 初晶 Si 相平均尺寸随粒度减小呈减小趋势, 直径 20 μm 的粉末中初晶 Si 相平均尺寸为 1.9 μm, 而该值在 100 μm 粉末中则增大至 4.9 μm。因此, 粒度减小对初晶 Si 相的生长有很大的抑制作用, 这与其在雾化过程中凝固条件有关。从图 4 还可看出, 同一粒度粉末中初晶 Si 相的尺寸差别很大, 特别是粒度较大的粉末。这是由于同一粒度粉末不同位置的凝固条件也存在差别或由于粉末截面的随机截取所致。

2.3 结构演变和热效应

不同粒度粉末的 X 射线衍射图谱如图 5 所示。由图 5 可知, 粒度小于 25 μm 粉末的基体 α-Al 相和 Si 相衍射峰强度均大于粒度 105~150 μm 粉末, 且 α-Al 相衍射峰发生宽化和偏移。分析表明, 其主要原因是气雾化制备粉末具有较高冷却速度, 熔滴在冷却凝固过程中溶质原子在液相中不能完全再匹配, 部分被固相所截留, 使 α-Al 基体形成过饱和固溶体, 大量的 Si 元素固溶在 α-Al 基体中, 使 α-Al 晶格收缩, 晶格参数减小, 表现为衍射峰宽化, 且衍射峰强度下降^[15]。综上所述, 粉末粒度越小, 则冷却速度越大, 固溶在

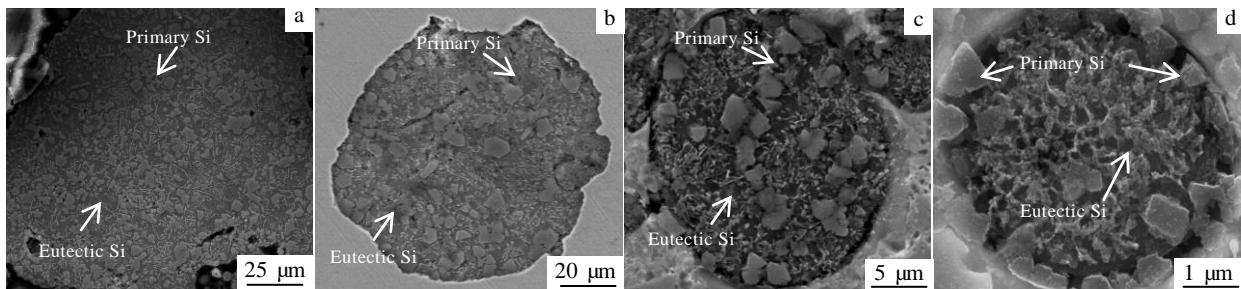


图 3 不同粒度合金粉末的截面组织

Fig.3 Cross-sectional microstructures of alloy powders with different particle sizes: (a) ~150 μm, (b) ~80 μm, (c)~25 μm, and (d) ~6 μm

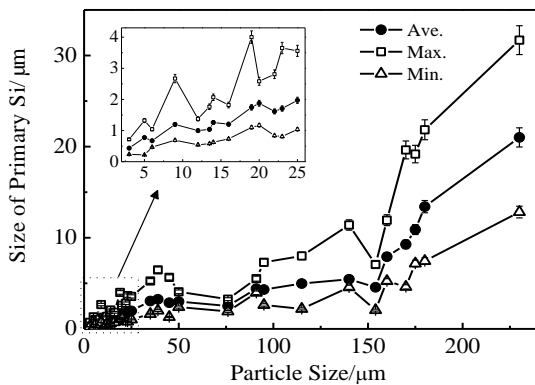


图 4 粉末粒度与初晶 Si 尺寸的关系

Fig.4 Relationships between size of primary Si and particle size of powder

α-Al 基体中的 Si 元素越多, 因此对晶格常数和晶格畸变程度的影响越大。

利用差示扫描量热法 (DSC) 研究不同粒度粉末在连续加热过程中的组织稳定性行为, 其结果如图 6 所示。从图 6a 可看出, DSC 曲线中 2 个放热峰 (P1 和 P2) 所对应的温度随粉末粒度减小而降低, 而放热量随粒度减小而增大。粉末在雾化过程的冷却速度随粒度减小而增大, α-Al 基体中俘获大量 Si 原子而形成过饱和固溶体, 从而导致晶格畸变程度也增加; 同时, 粉末颗粒中的组织 (包括基体和 Si 相) 更加细小, 这些变化不可避免地在合金组织中形成大量缺陷 (如高密度位错)。因此, 基体处于一种热力学不稳定状态, 其储能随粒度减小而增大。合金受热后释放晶格畸变

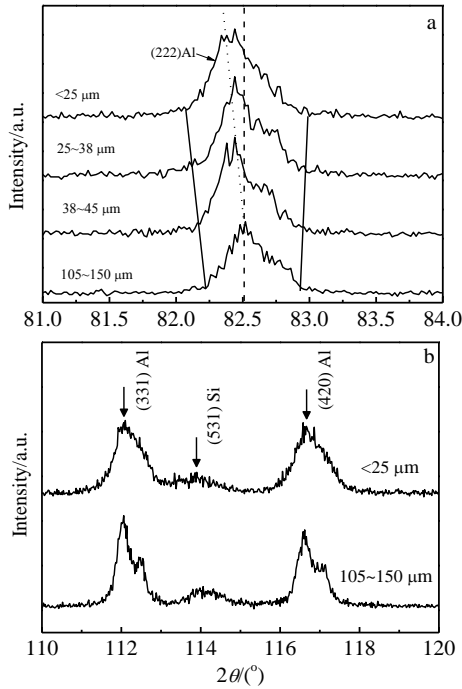


图 5 不同粒度范围合金粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of powders with different particle size ranges: (a) (222) α reflection plane; (b) (331) and (420) α reflection plane

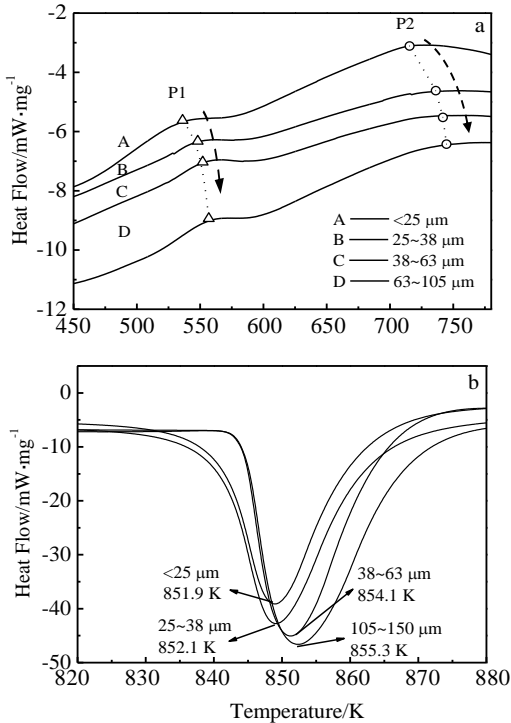


图 6 不同粒度范围合金粉末的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves for as-atomized powders with different Particle size ranges at temperatures of 400~750 K (a) and 820~880 K (b)

能，位错缺陷消失，过饱和固溶的 Si 原子从 α -Al 晶格中脱溶析出，使系统能量降低，从而引起放热反应。根据对 Al-Si 系列合金粉末的分析，认为第 1 个放热峰 (P1) 主要对应于基体中过饱和固溶的 Si 原子析出而形成 Si 相的反应^[19, 20]；而对于第 2 放热峰 (P2) 的分析还没有统一的定论，根据目前的观察认为，该反应是基体中初晶 Si、共晶 Si 以及析出的 Si 原子的聚集和长大导致的放热反应。从图 6b 可看出，随粉末粒度减小，吸热峰所对应的温度逐渐降低，但不明显。

2.4 过冷度和冷却速度计算

研究表明，在雾化过程中，对流冷却速率随粉末粒度减小而增大^[12, 13]。因此粒度较小的粉末具有较大的过冷度和界面生长速率，而较大的过冷度会产生较大的形核驱动力从而获得较高的形核率。相关报道^[21]指出，共晶间距 (λ) 只受凝固条件影响，因此可通过测量共晶间距来计算凝固参数(过冷度、冷却速率等)。通过 SEM 像测量共晶间距变化与粉末粒度的关系，其结果如图 7 所示，图中同时列出最大值和最小值。从图 7 可看出，共晶间距随粉末粒度增大而逐渐增加，而同一种粒度粉末不同位置的间距值不一样，说明粒度对粉末凝固过程的影响较明显，且同一粉末中凝固条件也存在差别。

与不同粒度粉末相对应的共晶间距(λ)、界面生长速率(V)和过冷度(ΔT) 之间的关系可以通过 TMK (Trivedi-Magnim-Kurz) 模型^[17]获得，该模型是在 JH (Jackson-Hunt) 模型^[22]基础上发展而来的，其适用范围较宽。三者之间的关系可以用下式表示：

$$\Delta T = K'_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda} \tag{1}$$

式中， K'_1 和 K_2 是合金系统参数，可用以下公式计算：

$$K'_1 = \frac{mC_0 P_{TMK}}{f_\alpha f_\beta D} \tag{2}$$

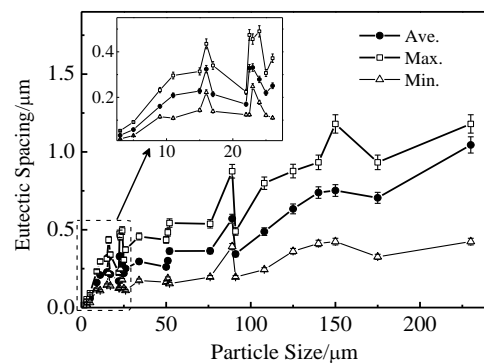


图 7 共晶间距与粉末粒度的关系

Fig.7 Measured eutectic spacing as a function of particle size

$$K_2 = 2m \sum_i \frac{\Gamma_i \sin \theta_i}{m_i f_i} \quad (3)$$

式中, m_i 为共晶温度下的液相线斜率, C_0 为界面处的成分差, D 为扩散系数, f_i 为相体积分数, Γ_i 为吉布斯-汤姆森系数, θ_i 为接触角大小, P (Peclet 数, $P=\lambda V/2D$) 与相体积分数、溶质分配系数有关。 V 和 ΔT 的关系可用下式表示:

$$V\lambda^2 = \frac{KD}{P + (\partial P / \partial \lambda)} \quad (4)$$

$$\lambda\Delta T = \frac{K_2 P}{P + (\partial P / \partial \lambda)} + K_2 \quad (5)$$

式中, $K=K_2 f_{\alpha} f_{\beta} / (m C_0)$ 是合金系统参数。过冷度和界面生长速率的计算见文献[23]。

计算所得过冷度和界面生长速率与粉末粒度之间的关系如图 8a 和 8b 所示。从图 8 可知, 过冷度和界面生长速率随粉末粒度减小而迅速增加。粒度较小的粉末具有很高过冷度和界面生长速率, 特别是当粉末粒度小于 10 μm 时。例如: 粒度为 5 μm 粉末的平均过冷度大约为 105 K, 是直径为 100 μm 粉末的 10 倍。在过冷合金熔体中, 固相与液相的吉布斯自由能差是熔体结晶的驱动力, 从而是粉末粒度 (过冷度) 的函数。这可解释不同粒度粉末的显微组织和结构差异。在粒度范围 105~150 μm 粉末中形成粗大的星状初晶 Si 正是由于过冷度较小, 熔滴以比较接近平衡状态的形式凝固, 但是在粒度范围 <25 μm 粉末中, 初晶 Si 相尺寸则在很大程度上得到抑制, 同时形状趋于规则。

由于快速凝固合金的显微组织与冷却速度存在一定的对应关系, 很多研究者对快速凝固条件下共晶生长特征的变化进行研究, 并通过测量显微组织尺寸来计算合金的冷却速度。结果表明^[24], 合金的共晶间距与冷却速度之间的相互关系为:

$$\lambda = b(\epsilon)^{-n} \quad (6)$$

式中, ϵ 为冷却速度, 指数 n 通常在 0.33 至 0.5 之间, b 为常数。对于 Al-Si 合金粉末, b 和 n 分别选取 47 和 0.5, 合金粉末冷却速度与粒度的关系如图 9 所示。可以看出, 对于粒度比较集中的 10~120 μm 粉末, 其冷却速度为 $10^4 \sim 10^6$ K/s, 远远高于常规铸造条件下的冷却速度 ($<10^2$ K/s), 因此雾化 Al-Si 合金粉末的组织结构受粒度的影响很大。

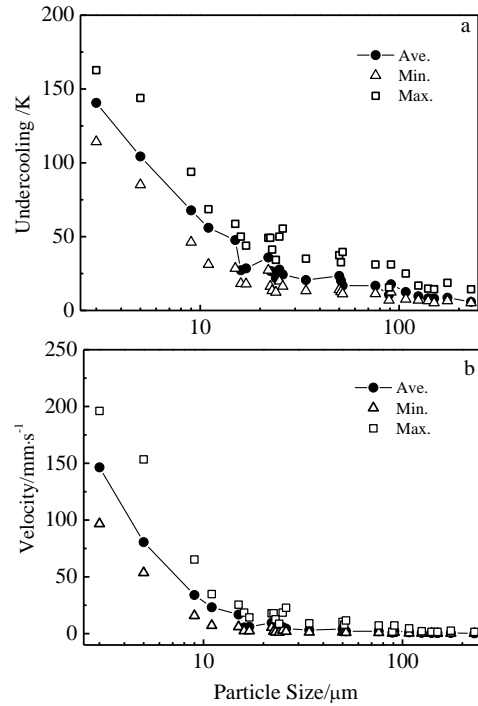


图 8 由共晶间距计算得到的过冷度和界面生长速率

Fig.8 Undercooling (a) and growth velocity (b) calculated from eutectic spacing

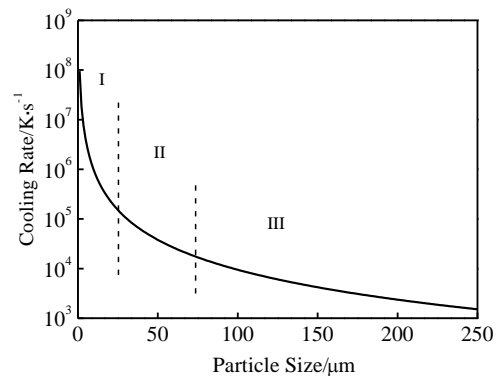


图 9 合金粉末冷却速度与粒度的关系

Fig.9 Cooling rate as a function of particle size

3 结 论

1) 随粒度减小, 雾化过共晶 Al-Si 合金粉末形貌由液滴状等不规则形状向近球形转变, 粉末表面趋于平滑, 卫星颗粒和孔洞明显减少。截面组织中初晶 Si 相尺寸随粒度减小逐渐减小, 同时形貌趋于规则; 共晶 Si 相形貌由独立的针状转变为缠绕在一起的网状状。

2) 基体过饱和程度随粒度减小而增加, 基体衍射峰发生宽化和偏移; 同时, 组织结构的差异导致粉末

的热效应对应的温度随粒度减小而降低。

3) 过冷度和冷却速度随粒度减小而明显增大, 这是导致不同粒度粉末组织和结构差异的主要原因。

参考文献 References

- [1] Li Yuanyuan, Zhang Datong, Ngai Tungwai leo *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2002, 12(5): 878
- [2] Kang W K, Yilmaz F, Kim H S *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2012, 536(S): 45
- [3] Cui C, Schulz A, Epp J *et al.* *J Mater Sci*[J], 2010, 45(10): 2798
- [4] Chien C W, Lee S L, Lin J C *et al.* *Mater Lett*[J], 2002, 52: 334
- [5] Zuo M, Zhao D, Teng X *et al.* *Mater Design*[J], 2013, 47(0): 857
- [6] Li Zhihui(李志辉), Zhang Yongan(张永安), Xiong Baiqing(熊柏青) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1659
- [7] Estrada J L, Duszczyc J. *J Mater Sci* [J], 1991, 26: 4203
- [8] Li Shusuo(李树索), Zhao Aimin(赵爱民), Mao Weimin(毛卫民) *et al.* *Acta Metallurgic Sinica*(金属学报) [J], 2000, 36(5): 545
- [9] Chen C M, Yang C C, Chao C G. *J Mater Process Tech*[J], 2005, 167(1): 103
- [10] Jones H. *Mat Sci Eng A*[J], 2004, 375-377: 104
- [11] Hong S J, Suryanarayana C, Chun B S. *Scripta Mater*[J], 2001, 45(12): 1341
- [12] Zhou J, Duszczyc J, Korevaar B M. *J Mater Sci* [J], 1992, 27(12): 3341
- [13] Rajabi M, Simchi A, Vahidi M *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2008, 466(1-2): 111
- [14] Kim T S, Lee B T, Lee C R *et al.* *Mat Sci Eng A*[J], 2001, 304-306: 617
- [15] Shen J, Xie Z D, Zhou B D *et al.* *J Mater Sci and Tech* [J], 2001, 17(1): 79
- [16] Ding Daoyun(丁道云), Sun Zhangming(孙章明), Chen Zhenhua(陈振华). *Journal of Central South University*(中南大学学报)[J], 1995, 26(1): 92
- [17] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. *Acta Metall* [J], 1987, 35(4): 971
- [18] Li B, Lavernia E J. *Acta Mater* [J], 1998, 46(2): 617
- [19] Yamauchi I, Ohnaka I, Kawamoto S *et al.* *Trans Japan Ins Metals*[J], 1986, 27(3): 187
- [20] Wang Hua(王 话), Yu Fuxiao(于福晓), Sun Zhenguo(孙振国). *Foundry*(铸造)[J], 2007, 56(1): 65
- [21] Kalay Y E, Chumbley L S, Anderson I E *et al.* *Metall Mater Trans A*[J], 2007, 38(7): 1452
- [22] Jackson K A, Hunt D. *Trans Metallurgy Soc AIME*[J], 1966, 236: 1129
- [23] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. *Acta Metall*[J], 1986, 35(4): 971
- [24] Joly P A, Mehrabian R. *J Mater Sci*[J], 1974, 9(9): 1446

Morphology and Microstructure of Gas-Atomized Hypereutectic Al-Si Alloy Powders

Cai Zhiyong^{1,2}, Wang Richu¹, Peng Chaoqun¹, Xie Lichuan¹, Zhang Chun^{1,2}, Feng Yan¹

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The morphology and microstructure of hypereutectic Al-Si alloy powder were analyzed as a function of particle size using scanning electron microscope, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction. The cooling rate and undercooling of powder was calculated. The results show that the distribution homogeneity of Si phases decreases with the decrease of particle size. Size of primary Si phase decreases with the decrease of particle size and the morphology of primary Si phase becomes regular. The morphology of eutectic Si changes into a network structure. X-ray diffraction peak becomes broad and shifts with the decrease of particle size. The DSC curve features of powders with different sizes deviate at the same time. The calculated results indicate that cooling rate and undercooling increases with the decrease of particle size, which leads to the deviation of microstructure.

Key words: Al-Si alloy; rapid solidification; morphology; microstructure; cooling rate

Corresponding author: Wang Richu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836638, E-mail: rcwesu@163.com