

冷却速度对气雾化非平衡 Al-27%Si 合金粉末组织形貌特征的影响

解立川, 彭超群, 王日初, 蔡志勇, 刘文水, 马如龙
(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用快速凝固气体雾化技术制备 Al-27%Si 合金粉末, 利用对流传热原理计算合金粉末的冷却速度, 采用扫描电镜(SEM)观察分析不同粒度合金粉末的形貌。结果表明: 快速凝固气体雾化的冷却速度介于 $10^3\sim 10^6$ K/s 之间, 对合金粉末形貌组织有较大影响。该合金粉末中细小初晶 Si 相和共晶 Si 相均匀弥散分布在 α -Al 基体中, 且 Si 颗粒尺寸随粉末尺寸减小而减小。通过测定合金粉末二次枝晶间距, 结合冷却速度与二次枝晶间距之间的经验公式, 能较好地预测实验结果。

关键词: 快速凝固; Al-27%Si 合金; 冷却速度; 组织; 形貌

中图分类号: TG146.2*1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-1006-06

气体雾化制备方法冷却速率高, 具有减少合金成分偏析、提高合金的固溶能力、消除相偏聚、形成非平衡共晶相和获得良好的组织等优势, 是一种重要的工业制备技术, 已得到广泛应用^[1]。气雾化技术可提高材料的过冷度和冷却速度, 对其熔滴组织的演变规律、晶核形成以及高驱动力下的长大有必要进行系统研究, 同时熔滴尺寸可作为衡量过冷度或冷却速度范围的一个主导参数, 金属溶液经雾化破碎成一定尺寸范围的熔滴, 从而对应一定数值范围的冷却速度^[2]。冷却速度作为气雾化过程中影响组织形貌特征的一个重要因素, 其值通常为 $10^4\sim 10^6$ K/s。

Al-Si 系合金具有良好的耐磨性和低热膨胀系数等特性, 常应用于汽车和电子工业等领域, 其优异的性能可归功于该合金 α -Al 基体中含有高体积分数的 Si 颗粒相, 使材料的耐磨性和高温强度得到有效提高, 可进一步满足应用要求^[3]。但 Si 含量超过共晶比例后, 初晶 Si 相逐渐粗大化, 力学性能下降, 采用不同工艺可细化初晶 Si 相, 例如变质处理^[4,5]、合金化^[6]以及快速凝固等技术^[7-9]。由于 Al 合金粉末的成型技术成为未来主要研究方向, 采用快速凝固粉末冶金技术制备过共晶 Al-Si 合金被认为是提高材料耐磨性和强度的最有效途径。目前关于快速凝固技术最近的研究方向, 主要集中在如何改善过共晶 Al-Si 合金的组织结构以及力学性能方面, 因此很有必要探索快速凝固过程中 Al-Si 合金粉末组织形貌特征的变化规律。

本工作利用快速凝固气体雾化技术制备 Al-27%Si 合金粉末, 分析模拟 Al-27%Si 合金粉末在快速凝固中对流传热的机理, 经简化得到冷却速度的关系表达式。此外, 对不同粒度 Al-27%Si 合金粉末的形貌和组织特征以及初晶 Si 相尺寸变化规律进行系统分析。

1 实验

采用快速凝固气雾化技术制备 Al-27%Si 合金粉末, 雾化装置由中南大学金属材料研究所提供, 原材料选取高纯铝(纯度为 99.995%)和单晶硅片。利用中频感应电炉进行母合金熔炼, 通过气雾化装置制备合金粉末, 雾化气体选用氮气, 气体压力为 0.9 MPa, 雾化温度为 850 °C, 整个制粉过程在氮气保护下进行。

采用 MS-2000 粉末粒度分析仪测定雾化合金粉末的粒度分布。雾化粉末采用标准筛筛分, 将粉末分为 150~105、75~58、58~38、38~25 μm 和小于 25 μm 五种不同粒度。

合金粉末试样采用树脂镶嵌方法制作, 腐蚀剂为 3%NaOH 水溶液。使用 FEI QUANTA-200 扫描电子显微镜观察粉末形貌特征及显微组织; 采用 D/Max2500VB+ X 射线衍射仪观察分析 α -Al 相和 β -Si 相衍射峰变化; 利用 Image-Pro Plus 图片处理软件测量粉末组织中 Si 颗粒尺寸及二次枝晶间距。

2 结果与讨论

收稿日期: 2014-04-15

基金项目: 国家军品配套项目 (JPPT-125-GH-039)

作者简介: 解立川, 男, 1989 年生, 博士, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: xielichuan_rain@sina.com

2.1 冷却速度理论模型建立

快速凝固气雾化法的原理为利用一种特殊的喷嘴产生高速高频脉冲气流对金属液流进行冲击,使金属液流快速破碎成细小均匀的熔滴,熔滴在高速飞行过程中依靠表面向周围环境释放热量,经强制对流气体的传热冷却凝固形成细小的粉末^[10]。

根据快速凝固气雾化制备合金粉末的工艺特点,先做以下假设:(a) 熔滴呈球状且稳定不变;(b) 熔滴迅速从喷嘴口飞出;(c) 气流速度恒定不变;(d) 熔滴沿直线运动;(e) 熔滴内部温度均匀,无温度梯度;(f) 熔滴冷却环境恒温。由于熔滴与环境之间界面存在较大温差,因此熔滴的热传递行为受界面控制,其冷却方式遵循牛顿热传导模型^[11]。熔滴在冷却过程中的热平衡条件是:熔滴释放的热流量等于熔滴表面传给周围环境气氛的热流量,则热平衡方程为^[12]

$$-V\rho C_p \frac{dT_d}{dt} = hA(T_d - T_f) \quad (1)$$

式中, V 为熔滴体积, m^3 ; ρ 为金属熔滴密度, kg/m^3 ; C_p 为比热容, $J kg^{-1} K^{-1}$; h 为传热系数, $W/(m K)$; A 为熔滴的表面积, m^2 ; t 为时间, s ; T_d 和 T_f 分别为熔滴温度 (K) 和雾化气体温度 (K)。

假定熔滴为球形,且熔滴尺寸用 d 来表示,则式(1)可转变为

$$\frac{dT_d}{dt} = -\frac{hA}{V\rho C_p}(T_d - T_f) = -\frac{6h}{\rho C_p d}(T_d - T_f) \quad (2)$$

由式(2)知熔滴的冷却速度主要与金属熔滴密度、比热容、熔滴尺寸、界面传热系数和熔滴与环境冷却介质的温度差等因素有关。由于金属熔滴尺寸及熔滴与环境冷却介质的温差基本保持稳定,则熔滴的冷却速度主要由熔滴与冷却环境介质之间的界面传热系数 h 决定,根据 SZEKELY 的界面传热方程^[13]及 Lee^[14]和 Estrada^[15]的解释,对其界面传热系数进行分解,可以得到:

$$\left| \frac{dT_d}{dt} \right| = \frac{6}{\rho C_p}(T_d - T_f) \left(\frac{2.0 K_g}{d^2} + 0.6 \frac{K_g}{d} \sqrt{\frac{\rho_g U}{\mu_g d} \sqrt{P_r}} \right) \quad (3)$$

式中, K_g 为气体热导系数 ($W/(m K)$), U 为雾化惰性气体与金属熔滴之间的相对速度 (m/s)。金属溶液经气体雾分散成不同尺寸的熔滴,熔滴在高速气流中加速前进,尺寸较小的熔滴可以获得较大的加速度,快速达到高速气流的速度,并随之固化形成金属粉末;反之,尺寸较大的熔滴获得较小的加速度,不能达到气流的速度,脱离高速区域,逐渐固化成型。基于上述两点,假设雾化过程中熔滴和气流的速度相等,则 U 等于零,式(3)简化可得:

$$\left| \frac{dT_d}{dt} \right| = \frac{12}{\rho C_p}(T_d - T_f) \frac{K_g}{d^2} \quad (4)$$

利用上述公式计算熔滴的冷却速度只需要考虑粉末尺寸、熔滴和环境的温度、以及熔滴和雾化气体的本身物理性能。本工作采用氮气作为雾化气体,表1所列氮气及 Al-27%Si 的热物理性能。将表1数据代入式(4),可以得到 Al-27%Si 合金粉末冷却速度的表达式:

$$\left| \frac{dT_d}{dt} \right| = \frac{12}{2600 \times 826} \cdot (950 - 298) \frac{2.6 \times 10^{-2}}{d^2} = \frac{9.47 \times 10^{-5}}{d^2} \quad (5)$$

图1所示为利用式(5)计算得到的熔滴冷却速度随 Al-27%Si 合金粉末尺寸变化的关系曲线。由图1a可知,冷却速度对气雾化 Al-27%Si 合金粉末尺寸变化有较大影响,冷却速度随合金粉末颗粒尺寸的减小而增大。当粉末尺寸在小于 $40 \mu m$ 范围内变化时所对应的冷却速度变化剧烈,粉末尺寸为 $40 \mu m$ 时所对应的冷却速度为 $5.92 \times 10^4 K/s$;当粉末尺寸大于 $80 \mu m$ 后,随粉末尺寸增大冷却速度变化趋于稳定,如图1b所示,合金粉末尺寸为 $80 \mu m$ 时所对应的冷却速度为 $1.48 \times 10^3 K/s$; Al-27%Si 合金粉末的冷却速度在 $10^3 \sim 10^6 K/s$ 范围内变化,远大于常规铸造条件下的冷却速度 ($< 10^2 K/s$)。

2.2 粉末形貌

图2所示为快速凝固 Al-27%Si 合金粉末尺寸分布特征,即粉末颗粒质量分数与颗粒尺寸的变化规律以及累积质量的分数的与颗粒尺寸的变化规律。由图2可知,粉末颗粒尺寸分布相对集中,大部分尺寸集中在 $35 \sim 120 \mu m$ 之间,其中尺寸为 $65 \mu m$ 的粉末质量比最大,质量分数约为 8.68% ;尺寸大于 $120 \mu m$ 和小于 $35 \mu m$ 的粉末所占比例不足 4% ,若忽略该尺寸含量较低的粉末质量比,粉末尺寸近似呈正态分布。从粉末累积质量分布曲线上可以看出,粉末的 $d_{0.5}$ 约为 $48 \mu m$,可作为粉末的平均尺寸。

图3所示为不同粒度 Al-27%Si 合金粉末的形貌特征。由图3可知,粉末颗粒粒度对粉末形貌的影响很大。当粉末颗粒粒度较大时,粉末形状不规则,表面凹凸不平,并附带很多卫星颗粒和毛刺。随着粉末粒

表1 氮气和 Al-27%Si 热物理性能参数

Table 1 Thermophysical parameters of N_2 and Al-27%Si

Material	Parameter	Value
Nitrogen gas ^[14]	$\mu_g/N s m^{-2}$	1.78×10^{-5}
	$k_g/W m^{-1} K^{-1}$	2.6×10^{-2}
	$\rho_g/kg m^{-3}$	1.16
Al-27%Si	$\rho/kg m^{-3}$	2600
	$C_p/J kg^{-1} K^{-1}$	826
	T_d/K	950
	T_f/K	298

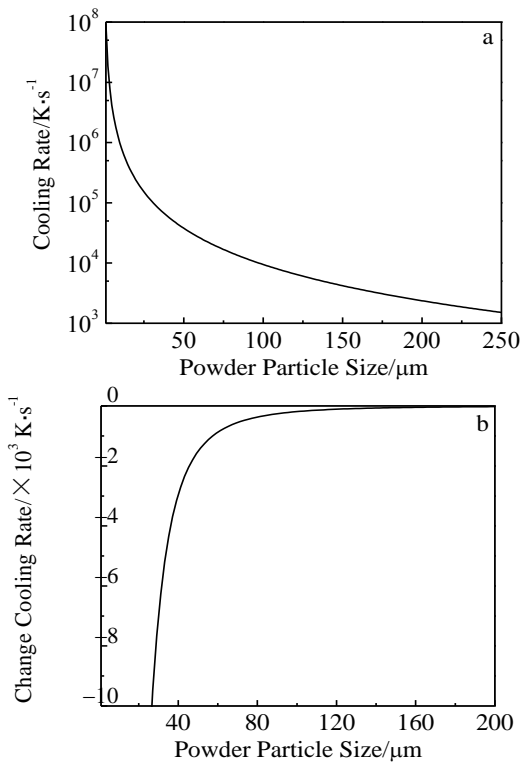


图 1 理论冷却速度随 Al-27%Si 合金粉末粒度的变化关系

Fig.1 Relationship between theoretical cooling rate and Al-27%Si powders particle size: (a) cooling rate and (b) change cooling rate

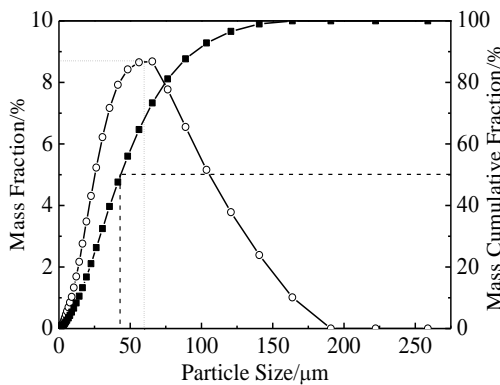


图 2 Al-27%Si 合金粉末粒度分布

Fig.2 Particle size distribution of Al-27%Si alloy powders
度减小, 粉末颗粒形貌呈近球形, 表面光滑, 基本无卫星颗粒和毛刺。

凝固收缩对粉末表面平整度的影响较大, 雾化时大尺寸熔滴冷却速度慢, 凝固收缩幅度大, 使熔滴凝固后粉末表面凹凸不平; 反之, 小尺寸熔滴凝固收缩幅度小, 表面光滑, 近似球形。在雾化过程中, 一些优先凝固的小颗粒在飞行过程中与未完全凝固的大尺寸熔滴相互碰撞并附着在其表面, 形成卫星颗粒; 熔滴在飞行过程中与高速雾化气体发生相互摩擦冲击等

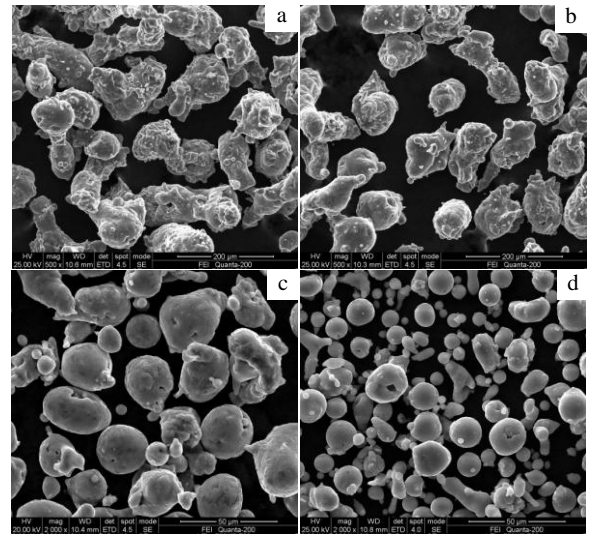


图 3 不同粒度 Al-27%Si 合金粉末的形貌特征

Fig.3 Surface morphologies of Al-27%Si alloy powders with different particle size: (a) 150~105 μm, (b) 75~58 μm, (c) 38~25 μm, and (d) <25 μm

过程, 熔滴局部表面受冲击发生变形, 其径向尺寸小, 凝固时间短, 保持变形后的形态, 形成毛刺, 而小尺寸熔滴由于受力较小, 无毛刺出现。综上所述, 不同的冷却速度对应不同粒度的合金粉末, 且冷却速度对形貌特征的影响明显。

由图 3d 可见, 雾化合金粉末表面出现空洞, 这是因为: 在雾化过程中, 部分熔滴受高速冲击吸附雾化气体, 因冷却速度快, 被吸附进的气体无法及时析出, 残留在粉末中形成气孔。该缺陷可严重破坏合金的力学性能, 当气体受热膨胀, 压力增大, 损坏合金内部组织结构, 形成裂纹导致性能下降。

2.3 组织特征

图 4 所示为快速凝固 Al-27%Si 合金粉末的外部形貌及内部截面组织。由图 4 可知, 采用气体雾化制备的 Al-27%Si 合金粉末, 其组织由 α-Al 基体、块状初晶 Si 相和枝晶状非平衡共晶 Si 相组成, 且随粉末粒度变化, 粉末形貌及内部组织表现出不同的特征。当粉末粒度较大时, 初晶 Si 相颗粒和枝晶状共晶 Si 相的尺寸较大, 且块状 Si 相颗粒主要分布在粉末内部, 如图 4a 和 4b 所示。由图 4c 和 4d 可知, 随着粉末粒度减小, 组织中块状 Si 相颗粒和枝晶状共晶 Si 相尺寸更为细小, 且数量逐渐减小。由图 4d 还可看出, 粉末内部 Si 相颗粒相逐渐减少, 主要从粉末边缘析出。当合金粉末粒度小于 10 μm 时, 枝晶状共晶 Si 相完全消失 (如图 4e 所示), 由内部截面组织可知 (如图 4f 所

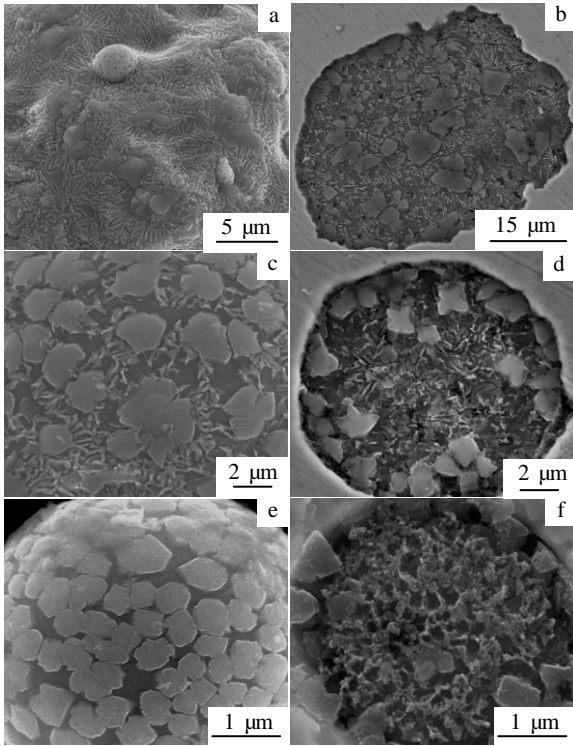


图 4 气体雾化 Al-27%Si 合金粉末的形貌和截面组织特征
Fig.4 Surface morphologies and cross-sectional microstructures of Al-27%Si alloy powders with different particle size: (a, b) 58~38 μm , (c, d) 25~10 μm and (e, f) $< 10 \mu\text{m}$

示), 块状 Si 颗粒相全部集中在粉末外壳层, 内部的枝晶状共晶 Si 相连接成网状结构。

Al-27%Si 合金粉末组织随粒度的变化存在明显的差异, 当冷却速度较小、过冷度较大时, 初晶 Si 相和共晶 Si 相可迅速地在凝固过程中析出, 得到较为粗大的组织结构; 当冷却速度较大时, 可抑制相的析出, 得到较为细小的组织结构。随着粉末粒度减小, 初晶 Si 相颗粒逐渐优先从粉末边缘析出, 其原因是: 合金熔滴的凝固是由外至内进行, 经强烈雾化气体对流传热冷却, 熔滴表层具有较大的温度梯度。根据 Al-Si 相图, 初晶 Si 相优先析出, 粉末粒度越小, 冷却速度越大, 初晶 Si 相在粉末表面充分析出^[14]。

分别选取不同粒度合金粉末 50 个内部截面和粉末表面扫描电镜图片, 采用 Image-Pro Plus 图片处理软件对其组织中初晶 Si 相颗粒的尺寸进行统计。图 5 所示为 Al-27%Si 合金粉末粒度与平均初晶 Si 颗粒尺寸的关系曲线。由图 5 可知, Si 颗粒尺寸随粉末粒度增大而增加, 且 Al-27%Si 合金粉末内部截面 Si 颗粒尺寸与粉末表面 Si 颗粒尺寸相比, 存在着明显差异,

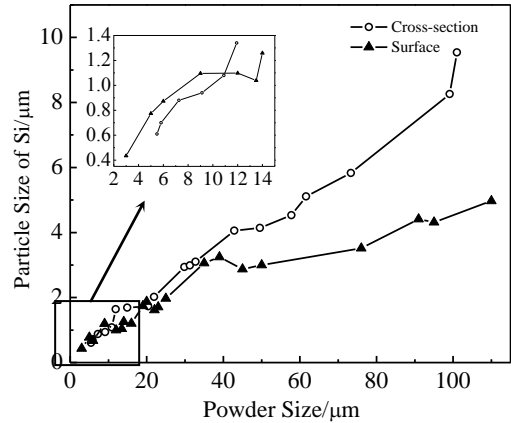


图 5 粉末尺寸与初晶 Si 相颗粒的关系曲线
Fig.5 Relationship between powder size and primary particle size of Si

表现为截面组织中 Si 颗粒尺寸大于粉末表面, 且随粉末粒度增大, Si 颗粒尺寸增长率逐渐增大, 而粉末表面 Si 颗粒尺寸的增长率相对趋于稳定; 当粉末尺寸小于 10 μm 时, 粉末表面 Si 颗粒尺寸整体大于截面。造成上述现象的原因是: 当粉末尺寸较大时, 合金粉末整体的冷却速度较低, 而粉末内部的凝固冷却是将热量传递给粉末表面, 再通过表面对流传热作用释放热量, 因此内部冷却速度较慢, 初晶 Si 相颗粒析出时间相对较长, 粗化明显, 且随粉末尺寸增大, Si 颗粒的粗化程度也随之增大; 当粉末尺寸小于 10 μm 时, 其冷却速度高, 析出时间短, Si 颗粒基本在粉末表面析出, 截面组织观察表明, 附着在粉末边界的 Si 颗粒形状基本为近似三角形或梯形, 如图 4f 所示, 并随着向粉末内部延伸, Si 颗粒尺寸逐渐减小, 因此内部截面 Si 颗粒尺寸要小于粉末表面。

图 6 所示为不同粒度 Al-27%Si 合金粉末基体相 $\alpha\text{-Al}(220)$ 晶面 X 射线衍射峰特征。由图 6 可知, 当粉末粒度小于 25 μm 时, $\alpha\text{-Al}(220)$ 晶面衍射峰位置较纯 Al 相比向高角度方向偏移, 随粒度增大, 衍射峰位置逐渐向低角度方向移动, 且低于纯 Al(220) 晶面衍射峰位置。根据布拉格公式, θ 值越大, 晶面间距越小, 则晶体晶格参数越小。当雾化制备技术冷却速度较高时, 熔滴在冷却凝固过程中发生熔质截留, 部分 Si 相原子来不及从 $\alpha\text{-Al}$ 基体中析出, 大量的 Si 元素固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中, 形成过饱和固溶体, $\alpha\text{-Al}$ 晶格收缩, 晶格参数减小, 衍射峰宽化。因此, 粉末尺寸越小, 其冷却速度越大, 固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中的 Si 元素越多, 从而对其晶格参数和晶格畸变的影响越大。

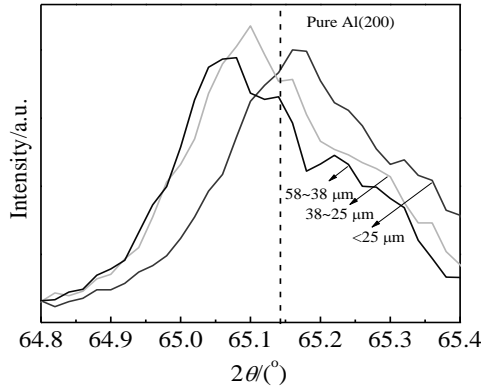


图 6 粉末粒度对 α -Al(220) 晶面衍射峰位置的影响

Fig.6 Influence of powder size on diffraction peak site of α -Al(220) lattice plane

2.4 二次枝晶间距

很多研究者对非平衡状态下二次枝晶特征的变化进行理论预测, 根据 JOLY 理论^[16], 提出二次枝晶间距与冷却速度或局部凝固时间存在如下关系:

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

式中, λ 为二次枝晶间距, t_f 为局部凝固时间, ε 为冷却速度, 指数 n 通常为 0.33~0.5, a 和 b 为常数, 对于 Al-Si 合金, b 和 n 分别选取 47 和 0.5。将式(5)代入式(6), 可得到二次枝晶间距与粉末尺寸之间的变化关系 (如图 7 所示)。由图 7 可知, 二次枝晶间距随粉末尺寸的增加而增加, 且计算值与实际测量值吻合较好。

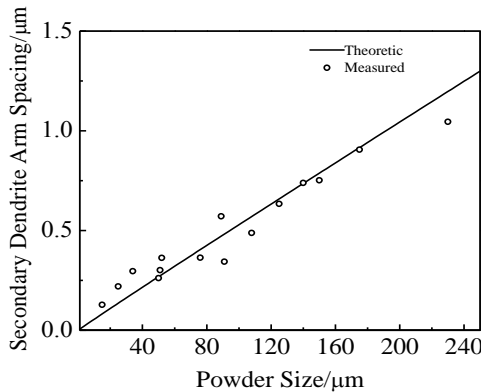


图 7 粉末粒度与二次枝晶间距的关系曲线

Fig.7 Relationship between powder size and secondary dendrite arm spacing

3 结 论

1) 通过对流传热热平衡计算, 得出气雾化 Al-27%Si 合金粉末冷却速度的方程为:

$$\left| \frac{dT_d}{dt} \right| = \frac{9.47 \times 10^{-5}}{d^2} \quad (6)$$

2) 气体雾化 Al-27%Si 合金粉末冷却速度为 $10^3 \sim 10^6$ K/s, 随着冷却速度提高, 粉末尺寸减小, 表面平整化, 逐渐球状, 且 Si 颗粒相细化。

3) 根据测量不同粒度粉末的二次枝晶间距的尺寸, 结合冷却速度与粉末粒度的理论关系, 对 Al-27%Si 合金粉末的冷却速度进行验证, 实验结果与理论计算结果吻合较好。

参考文献 References

- [1] Huang Peiyun(黄培云). *Powder Metallurgy Principle(粉末冶金原理)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980
- [2] Kalay Y E, Chumbley L S, Anderson I E. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38 (7): 1452
- [3] Kim T S, Lee B T, Lee C R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 304: 617
- [4] Hann A M D, Lu S, Hellawell A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1984, 15(3): 459
- [5] Yilmaz F, Elliot R, Mater J. *Journal of Materials Science*[J], 1989, 24(6): 2065
- [6] Yang B, Wang F, Zhang J S. *Acta Material*[J], 2003, 51(17): 4977
- [7] Estrada J L, Duszczek J. *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(14): 3909
- [8] Zhou J, Duszczek J, Korevaar B M. *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(3): 824
- [9] Das S, Yegneswaran A H, Rohatgi P K. *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22(9): 3173
- [10] Chen Tianyi(程天一), Zhang Shouhua(张守华). *Rapid Solidification Technology and Advanced Materials(快速凝固技术与新型合金)*[M]. Beijing: Astronautic Press, 1990
- [11] Clyne T W, Ricks A, Goodhew P J. *International Journal of Rapid Solid*[J], 1984, 1(1): 59
- [12] He S W, Liu Y, Guo S. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(S1): 353
- [13] Szekely J, Themells N J. *Rate Phenomena in Process Metallurgy*[M]. New York: Wiley-interscience, 1971
- [14] Lee E S, Ahn S. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(9): 3231
- [15] Estrada J L, Duszczek J. *Journal of Materials Science*[J], 1990, 25(10):4541
- [16] Joly P A, Mehrzbin R. *Journal of Materials Science*[J], 1974, 9(9): 1446

Influences of Cooling Rate on Microstructures and Morphologies of Non-equilibrium Al-27%Si Alloy Powders by Gas Atomization

Xie Lichuan, Peng Chaoqun, Wang Richu, Cai Zhiyong, Liu Wenshui, Ma Rulong
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Al-27%Si alloy powders were manufactured by a rapid solidification gas atomization technique. The cooling rate of alloy powders was calculated based on the convection heat transfer principle. The morphologies and microstructures of alloy powders were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results show that Al-27%Si alloy powders fabricated by the rapid solidification and gas atomization technology have a high cooling rate ($10^3\sim 10^6$ K/s), which has a significant effect on the morphology and microstructure of the alloy powders. The primary crystal and eutectic silicon phases distributed in the α -Al substrate are in a dispersive state, and the silicon particle size is decreased with the size of the powder decreasing. The theoretical equation, which is deduced from the combination of the calculation results of the secondary dendrite arm spacing and the empirical formula, can soundly predict sundry the experiment results to a certain extent.

Key words: rapid solidification; Al-27%Si alloy; cooling rate; microstructures; morphologies

Corresponding author: Xie Lichuan, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: xielichuan_rain@sina.com