

快速凝固技术和材料

李月琳 编著

国防工业出版社

716200
L39

373141

快速凝固技术和材料

李月珠 编著

国防工业出版社

(京)新登字 106 号

图书在版编目(CIP)数据

快速凝固技术和材料/李月珠编著. —北京:国防工业出版社,1993

ISBN 7-118-01114-2

I. 快…

II. 李…

III. ①铸造-工艺 ②熔融金属-固化

IV. TG244

快速凝固技术和材料

李月珠 编著

责任编辑 周润芬

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

新华书店经售

北京昌平长城印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 印张 14 $\frac{1}{4}$ 377 千字

1993 年 11 月第一版 1993 年 11 月第一次印刷 印数: 0 001—1500 册

ISBN 7-118-01114-2/TG·74

定价: 19.80 元

前 言

快速凝固是一项新的科学技术。自 60 年代问世以来,受到普遍重视。近 30 年来不但开拓了独自の学术领域,也向市场提供了具有特殊性能的新材料。本书力图全面和系统地论述这一新技术,包括快速凝固的基本概念和原理;快速凝固工艺和基础理论研究;致密化快速凝固粉末的工艺以及快速凝固合金和性能。适于从事新技术、新材料研究的科技人员和工科院校的师生阅读。

本书的大部分工作是在国外工作期间完成的。感谢同期在国外工作和学习的同胞和朋友们的帮助。特别感谢陈笃行博士为此书付出的劳动,他仔细地阅读了全书文稿并提出了极宝贵和中肯的意见。感谢王盘鑫教授在百忙中给予的热情指导。感谢芒诺兹(J. S. Muñoz)教授耐心地与我讨论全书的内容。感谢曾与我并肩工作过的安伯格·里(L. Arnberg)教授、萨维奇(Savage)博士和刘建影博士提供的建议和资料。

愿我们大家的努力能为我国科学技术的发展增加光彩。

李月珠

1991 年 6 月,瑞典皇家工学院

内 容 简 介

本书作者是我国开展快速凝固技术研究的成员,也是被派往国外进行快速凝固课题合作研究的中国专家。书中阐述的金属和合金的快速凝固,是近年来国际上突飞猛进发展的新技术。

全书分五章:概论、快速凝固工艺的基础研究、快速凝固工艺、快速凝固粉末的致密化、合金及性能。书中所介绍的各种工艺从原理、装置、操作和应用均作了比较,使读者不但了解国际上该领域的概况,而且启发读者根据自身条件创造更新的工艺方法。

本书适于从事新技术、新材料研究的科技人员和大专院校师生阅读。

目 录

第一章 概论	1
第一节 快速凝固和偏析	2
第二节 凝固的基本知识	4
第三节 快速凝固工艺及特征	8
第四节 快速凝固粉末的致密化	16
第五节 快速凝固材料及特征	19
第六节 快速凝固材料的应用	23
参考文献	25
第二章 快速凝固工艺的基础研究	28
第一节 金属粉末生产的数学物理研究	28
第二节 基体上的快速凝固/快速淬冷	50
第三节 快速凝固显微结构	61
参考文献	75
第三章 快速凝固工艺	78
第一节 概述	78
第二节 高压气体雾化	79
第三节 超声气体雾化	90
第四节 喷雾沉积	106
第五节 高压水雾化	122
第六节 旋转水雾化	138
第七节 快凝固速度(旋转盘)工艺	148

第八节 熔液自旋(自由喷射熔液自旋)工艺	165
第九节 平面流铸熔液自旋工艺	174
第十节 双辊工艺	185
第十一节 熔液提取和熔液溢流工艺	193
第十二节 旋转电极工艺	201
第十三节 激光表面熔化工艺	208
第十四节 电火花刻蚀工艺	216
第十五节 其他快速凝固工艺	219
第十六节 快速凝固工艺概览	227
参考文献	231
 第四章 快速凝固粉末的致密化	 238
第一节 致密化的一般概念	238
第二节 压制成形	244
第三节 热等静压	246
第四节 挤压	254
第五节 轧制	256
第六节 振动波动压成形	257
第七节 高压下的冷烧结	270
第八节 循环相变致密化	279
第九节 注射成形	286
第十节 粉末致密化的后续加工	295
参考文献	297
 第五章 合金及性能	 302
第一节 非晶合金	302
第二节 非晶态的逆玻璃化	313
第三节 铝合金	318
第四节 镁合金	340
第五节 钛合金	354

第六节 铜合金	373
第七节 难熔金属合金	390
第八节 高温合金	396
第九节 铁基合金	410
第十节 快速凝固合金的开发	440
参考文献	443

第一章 概 论

快速淬冷金属的研究始于 50 年代末和 60 年代初。加里福尼亚工学院的波尔·达韦兹(Pol Duwez)首次报道金属被快速淬冷成玻璃态的奇迹。后来又相继发现快速凝固能生成非平衡结晶相和扩大固溶度极限。到 70 年代中期,快速凝固受到极大的重视,先后发表了一系列综述性文章,并召开多次专题学术会议。较有代表性的会议是美国金属学会材料学部于 1976 年 9 月召开的国际学术会议,波尔克(D. E. Polk)和吉森(B. C. Giessen)在会上作了综述性报告。这一时期的研究重点仍是非晶(金属玻璃)材料。但人们很快注意到快速凝固微晶材料和加热金属玻璃能转变成微晶材料的重要性。1977 年度召开了两个有关快速凝固材料的重要国际学术会议,讨论的重点已由非晶材料转向微晶材料。近年来,快速凝固工艺被视为冶金领域的金娃娃,人们确信快速凝固能解决材料科学中的某些难题,期待着利用快速凝固工艺达到降低成本和生产出高强材料的目的。目前,人们的兴趣大都集中在应用方面,既包括工艺,也包括产品的应用。为此,某些科学家呼吁,必须同时注重快速凝固基础理论的研究。基础理论研究具有双重意义:第一,能加深对快速凝固的理解,从而更好地控制和充分利用这一技术;第二,通过基础理论研究可以探索出很多新设想和新概念,它们可能孕育着未来的工业材料。

第一节 快速凝固和偏析

一、快速凝固的由来

追溯快速凝固发展的动力,主要来自普通铸锭或铸件的偏析。偏析可分为两类:小范围内的偏析(微观偏析)和大范围的偏析(宏观偏析)。微观偏析通常发生在枝晶范围内,约 $1/10—1/10000\text{cm}$ 数量级。而宏观偏析发生在整个铸锭和铸件的尺寸范围内,达厘米、甚至米数量级。

微观偏析只有在铸造组织受化学试剂腐蚀时才显露出来。组织受腐蚀程度的不同,即说明存在着合金元素的浓度梯度。枝晶臂间的区域通常富集溶质元素,并含有平衡或非平衡的第二相及显微孔隙。其偏析间距相当于枝晶臂间距。一般说来,枝晶臂间距与凝固时的冷却速率密切相关。对于已研究的各种工程合金材料,枝晶臂间距与冷却速率间呈反比关系。枝晶臂间距较小的材料可通过现有的工业高温热处理技术,使偏析的溶质充分均匀化。

而对于普通熔铸制品,因为凝固缓慢,有充分的时间和空间进行扩散而产生宏观偏析。为消除这种长距离的偏析,必须进行长时高温均匀化热处理。但即使如此,组分的浓度梯度依然存在,因此宏观偏析成为工业生产中的一大难题。

二、快速凝固的定义

工业冷却速率的范围是 $10^{-3}—10^{\circ}\text{C/s}$,大铸锭的冷却速率约为 10^{-2}C/s ;中等尺寸铸件约为 1°C/s ;薄型铸件达到 10^2C/s 。生产金属粉末的普通气体雾化工艺,其冷却速率可达 10^3C/s ;普通水雾化达 10^4C/s 。快速凝固系指更高的冷却速率,例如用基体表面淬冷法,冷却速率可达 10^6C/s ,甚至更高。于是,人们用由液态到固态的某一确定冷却速率值(如大于 10^5C/s)来定义快速凝固^[1]。但几乎所有关于冷却速率的数据均为近似值,这是因为很少进行直接测量。常用的方法是测量凝固后的枝晶臂间距,然后估算

冷却速率。因此,又有人提出快速凝固应定义为:由液相到固相的冷却速率相当快,从而获得了传统铸件或铸锭冷却速率下所不能获得的成分、相结构或显微结构。

三、冷却速率与产品特征

表 1-1 概括了凝固时的冷却速率范围及相应的产品特征。

表 1-1 自熔液凝固时的冷却速率范围及产品特征⁽²⁾

冷却速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	评价	产品特征	极限厚度	枝晶臂间距
10^{-6} — 10^{-3}	较低	大砂型铸件和铸锭	$>6\text{m}$	5 — 50mm
10^{-3} — 10^0	低	标准铸件、锭、带材、线材	6 — 0.2m	500 — $50\mu\text{m}$
10^0 — 10^3	中间	薄带、模铸件、普通雾化粉末	200 — 6mm	50 — $5\mu\text{m}$
10^3 — 10^6	高	雾化细粉、熔液飞溅或提取产品	6 — 0.2mm	5 — $0.5\mu\text{m}$
10^6 — $>10^9$	超高	喷雾沉积、熔液自旋、电子束或激光玻璃化产品	200 — $<6\mu\text{m}$	0.5 — $<0.05\mu\text{m}$

显然,快速凝固,即增加凝固时的冷却速率,能缩短其枝晶臂间距。枝晶臂间距越小,第二相(夹杂和显微孔洞)也越细小,分布也越均匀,从而可获得显微结构均匀的合金。

以快速凝固 René95 为例⁽³⁾,在高温强化相 γ' 的含量高达 45% 的情况下,并没有产生粗大的偏析。而这种在枝晶上大面积的初始偏析是传统熔铸工艺的普遍现象。用气体雾化和电火花刻蚀工艺生产的 René95,其显微结构随工艺和工艺参量而不同。例如观测一直径约 $100\mu\text{m}$ 的氩气雾化粉末颗粒,为细小树枝晶结构。而在同尺寸的氩气雾化粉末颗粒中,树枝晶要细小得多,并在尺寸稍小的颗粒中观测到胞晶结构。这说明氩气雾化比氮气雾化的冷却速率高。在水中进行电火花刻蚀的 René95 粉末颗粒中也观测到胞晶结构,表明电火花刻蚀工艺的淬冷速率达到了氩气雾化工艺的水平。

可见,快速凝固的冷却速率关系到产品的显微结构和均匀性。因此,探索并控制冷却过程,对生产适于应用的快速凝固产品来说是至关重要的。

第二节 凝固的基本知识

凝固后的显微结构与很多因素有关,主要有:(1)合金成分;(2)固-液界面前的温度梯度;(3)界面移动速度或凝固速率;(4)固-液界面能;(5)可导致不均匀形核的杂质的种类和数量;(6)固相的生长情况^[1,5]。

一、凝固类型

凝固类型可为“平面型”、“胞晶型”或“树枝晶型”。图 1-1 为不同凝固类型的示意图。凝固类型与温度梯度 G 和凝固速率 R 有关。如果温度梯度是主导因素,则凝固将以“平面型”进行,化学成分或溶质偏析很小,可获得化学成分均匀的凝固材料。当凝固过程开始受凝固速率影响时,溶质的浓度梯度将增加,凝固便由“平面型”转变为“胞晶型”,胞晶界通常富集溶质元素,即发生了成分过冷。当凝固速率成为主导因素时,则化学偏析增大,凝固类型往往为“树枝晶型”。树枝晶的一次枝晶臂间距(DAS)和二次枝晶臂间距(SDAS)都可用来估算冷却速率。

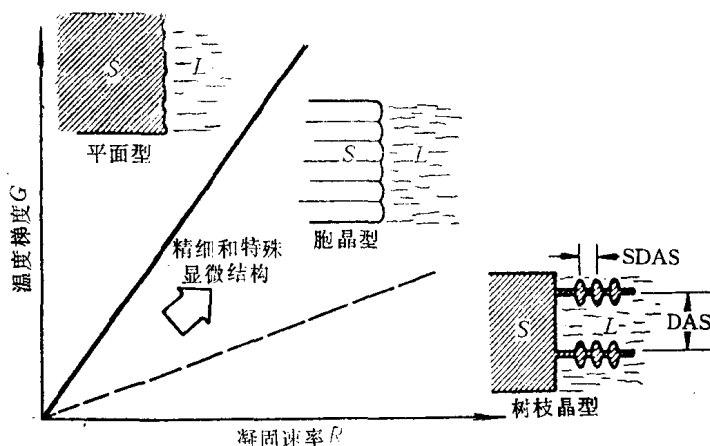


图 1-1 不同凝固类型的示意图

二、化学偏析的原理

凝固时产生化学偏析的原理可用一简单的共晶相图说明(见图 1-2)。 α 相在稍低于液相线温度 T_L 下形核。为降低化学偏析的程度,需尽可能增大过冷度。讨论之前作两点假设:

(1)假设在某一过冷度下形核是均匀的(为达均匀形核,必须使非均匀形核晶胚的数量减至最少,而在实际快速凝固过程中,杂质作为非均匀形核晶胚起重要作用);

(2)假设凝固潜热释放时其过程是绝热的,即全部热量被系统吸收而不为环境所散失。

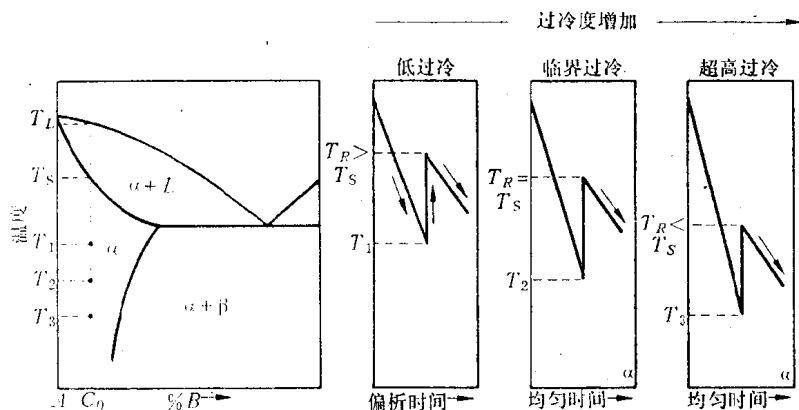


图 1-2 简单共晶系中 α 相的过冷

在图 1-2 的模型中,自液相的过冷条件分别为 T_1, T_2 和 T_3 。过冷度与回升温度 T_R (由于释放凝固潜热而获得的温度)以及固相线温度 T_S 有关。

第一种情况代表过冷度较小,熔液过冷到 T_1 ,而凝固时释放的潜热使温度回升到固相线以上,即 $T_R > T_S$ 。在这种情况下,因为 T_R 处在 $\alpha + L$ 区,所以发生局部平衡和溶质分配,使长成的树枝晶含有富溶质的芯,即化学偏析。 T_R 越高,树枝晶将长得越大。

第二种情况是自熔液过冷到 T_2 温度,此时 $T_R = T_S$,称为临界过冷度,存在下述关系

$$\Delta H = \int_{T_2}^{T_s} C_p^l dT \quad (1-1)$$

式中 ΔH ——凝固时的潜热；

C_p^l ——液相的热容。

在这种情况下，凝固将于 α -相区中大面积地发生，不存在溶质元素在固-液相界的化学分配和局部平衡。

第三种情况为超高过冷，表达为 $T_k < T_s$ ，结果，溶质完全被滞留原处，因此为无偏析凝固，类似于第二种情况，可获得成分非常均匀的 α 相，其成分相当于 C_0 。

后两种情况的特点是形核非常快，但由于过冷度大，生长速率较慢，预期显微结构以细小或微晶晶粒为主要形貌。

上述过冷模型只是定性地论述了树枝晶，特别是细小树枝晶、胞晶和微晶在快速凝固过程中形成的概况。有关快速凝固显微结构的报道，大都为树枝晶结构，也有人观测到胞晶和微晶结构。

三、快速凝固的功能

(一) 扩大平衡溶解度极限

还以简单共晶二元系相图为例（见图 1-3），假设为绝热凝固。如果熔液被充分过冷，则液相和固相的相界将延伸，结果 $\alpha+L$ 相便能在平衡共晶温度以下共存，从而完全抑制了 β 相的生成。从理论上说，小过冷、临界过冷和超高过冷的情况都可能出现（见图 1-2），结果将生成各种形貌的 α 相：树枝晶（偏析）、胞晶和完全均匀的 α 相。相扩展的程度可能不大，但却很明显，正如图 1-3 表明的那样，现有快速凝固的技术水平即能达到。

(二) 可生成亚稳相和非晶相

快速凝固可生成亚稳相，从而获得某些特殊的新相，图 1-4 即为一例。在一定的过冷条件下形成了亚稳 γ 相，它占据了较稳定的 α 相和 β 相区。如果是临界过冷，所生成的是均匀的亚稳 α 相。同样，如果过冷度极大，例如过冷到玻璃态转变温度 T_g 以下，则凝固潜热 ΔH 为零，亚稳 γ 相受抑制，结果形成非晶相。

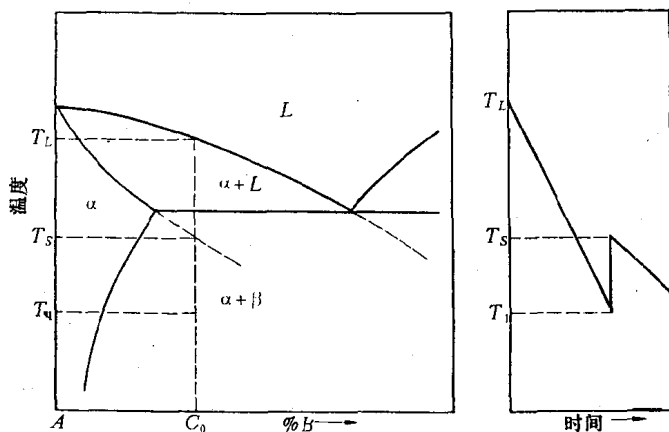


图 1-3 α -相在绝热凝固时的相扩展

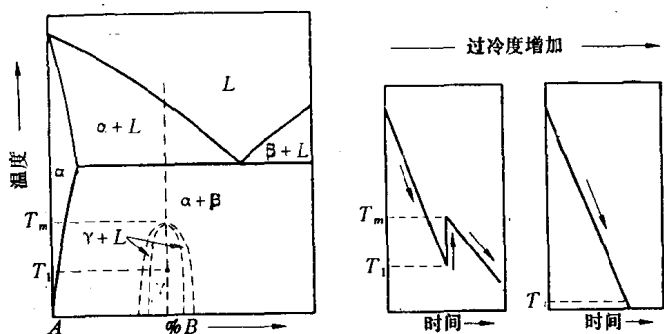


图 1-4 生成相与过冷度的关系

上述有关凝固的基本概念归纳于图 1-5。凝固合金的显微结构随冷却速率而不同。当冷却速率为 10^4 °C/s 时,显微结构十分精细,晶粒尺寸通常在 1—10 μ m 范围内,包含细小树枝晶、共晶和其他结构。当冷却速率达 10^6 °C/s 以上时,则可能形成某些特殊的显微结构,为新合金的设计开辟了途径。

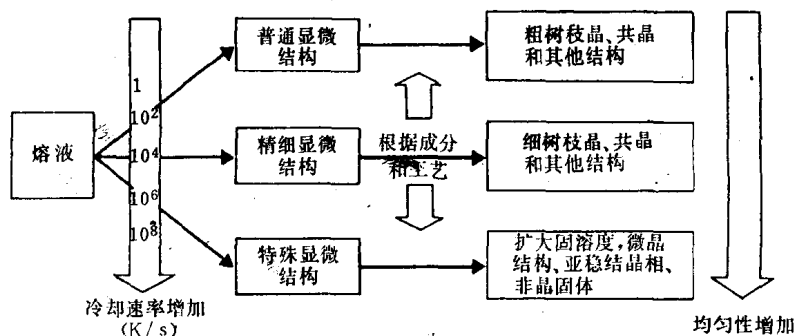


图 1-5 快速凝固显微结构的推断

第三节 快速凝固工艺及特征

一、快速凝固的工艺途径

实现快速凝固的两个基本条件是

- (1) 金属熔液必须被分散成液流或液滴，而且至少在一个方向上的尺寸极小，以便散热；
- (2) 必须有能带走热量的冷却介质。

满足上述条件的途径各有三条：熔液可分散成细小液滴、接近圆形断面的细流或极薄的矩形断面液流；散热冷却可借助于气体、液体或固体表面。几乎所有实际的快速凝固工艺都遵循这些途径。图 1-6 给出它们之间的组合，以构成快速凝固生产工艺。其中七种组合是切实可行的工艺。只有薄带状液流与液体和气体冷却介质的组合没有成功，因为在快速流动的流体中要使液流保持矩形断面是极其困难的。

二、产品的特征

不同组合工艺的产品特征取决于凝固前液流的状况，例如，小液滴可凝固成单颗粉末或片，也可以彼此重叠凝固成大块形状制品。圆柱状液流可连续凝固成丝，也可断续凝固成纤维。表 1-2 列出这些快速凝固工艺产品的形状、典型尺寸及近似的冷却速率。表

1-3 给出了每种工艺所生产合金的主要种类^[6]。

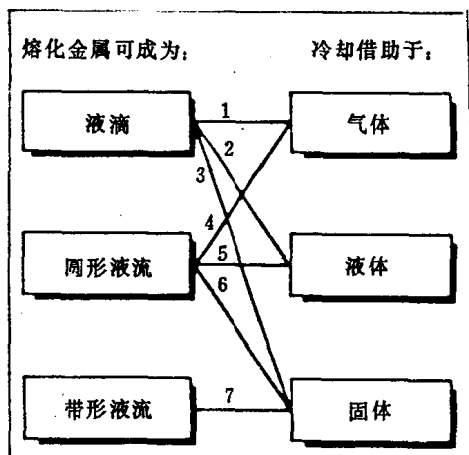


图 1-6 在快速凝固基本工艺中金属液流和冷却介质间的组合图
快速凝固工艺：1. 雾化 快凝固速度法(RSR)；旋转电极法(REP)。 2. 水雾化 快速旋转杯法(RSC)。 3. 杜瓦兹枪、柱塞/铁砧、鼓喷溅、电子束喷溅淬冷、控制喷雾沉积(CSD)、喷雾沉积、奥斯普雷(Osprey)。 4. 泰勒丝、自由飞行熔液自旋(FFMS)。 5. FFMS、旋转水纺丝。 6. 熔液提取、垂直滴落熔液提取。 7. 熔液自旋、平面流铸、熔液拖拽、熔液溢流。

表 1-2 主要工艺的冷却速率和产品尺寸

工 艺	冷却速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	产 品	厚度或直径 (μm)
粉末			
气体雾化	10^2-10^3	光滑球形粉末	50—100
水雾化	10^2-10^4	粗糙多角形粉末	25—100
旋转电极(REP)	10^2-10^3	光滑球形粉末	125—200
旋转盘(RSR)	10^5	光滑球形粉末	25—80
快速旋转杯(RSC)	10^6	各种形状粉末	5—50
片状			
达韦兹(Duwez)枪	10^8-10^{10}	薄膜	0.1—10
双柱塞	10^4-10^6	圆片(直径达 25mm)	5—300
电子束喷溅淬冷(EBSQ)	10^4-10^7	长喷溅片	40—100
鼓喷溅	10^4-10^5	圆片(直径达 1—3mm)	100