

快速凝固粉末铝合金

陈振华 陈 鼎 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

快速凝固粉末铝合金

陈振华 陈 鼎 编著

北 京

冶金工业出版社

2009

内 容 提 要

本书全面介绍了快速凝固粉末冶金技术和工艺, 内容包括: 快速凝固粉末冶金技术的发展、快速凝固制备技术、快速凝固制备理论、快速凝固铝锂合金、快速凝固铝铁合金、快速凝固高强铝合金、快速凝固铝硅合金和快速凝固铝合金应用等。

本书内容新颖、信息量大, 理论与实践兼顾, 具有很强的实用价值和理论参考价值, 可供从事粉末冶金、铸造冶金、材料、机械等领域的工程技术人员参考, 特别适合作为粉末冶金、金属材料等专业研究生的教学用书或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

快速凝固粉末铝合金/陈振华, 陈鼎编著. —北京: 冶金工业出版社, 2009. 5

ISBN 978-7-5024-4516-4

I. 快… II. ①陈… ②陈… III. 粉末冶金—铝合金—凝固 IV. TF821

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 068081 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4516-4

北京印刷一厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2009 年 5 月第 1 版, 2009 年 5 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 31.5 印张; 762 千字; 494 页; 1-2500 册

89.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

快速凝固是一项新的科学技术，自 20 世纪 60 年代问世以来，受到材料科学界普遍重视。快速凝固技术的出现无论对合金成分的设计还是对合金的微观结构以及宏观特性都产生了深刻的影响，它给新型合金的制备开辟了一条崭新的道路，有力地推动了材料科学的发展。但快速凝固材料受到冷却速度的限制，只能生产一维尺寸很小的带材或二维尺寸很小的丝材以及三维尺寸很小的粉材。材料的尺寸因素无疑将影响快速凝固材料的应用范围，特别在制备大尺寸快速凝固材料方面受到很大的约束。近 50 多年来，为了开发新型的大尺寸快速凝固材料又发展了一门新型的制备技术，即快速凝固 - 粉末冶金技术 (RS - PM 技术)。所谓 RS - PM 技术是关于通过快速方法制备非晶、准晶和制备大块微晶粉末；通过粉末冶金工艺在保持亚稳结构下制备大块非晶、准晶粉末材料，在保持亚稳晶态下制备大块微晶材料的技术。快速凝固 - 粉末冶金技术的产生引起了材料科学和粉末冶金界的极大重视，也引起了工业界的极大兴趣，并且在制备新型合金材料中起着非常重要的作用。粉末冶金高温合金、粉末冶金高速钢和粉末冶金铝合金是快速凝固粉末冶金技术取得的最重要成果。特别是喷射沉积技术的出现，使快速凝固粉末冶金材料得到长足的发展。作者长期从事快速凝固粉末铝合金的研究，对多种铝合金材料进行过研究。在研究过程中深感国内的相关研究还很不够，甚至有的是在重复国外的一些早期工作。撰写此书的目的是为了尽快地改变这种现状。本书可供在这些领域从事科研和技术工作的人员参考，也可以作为粉末冶金、金属材料、复合材料等专业的研究生教学之用。由于内容较多，篇幅有限，特别是作者的水平有限，书中若有疏漏之处，恳请读者批评指正。在本书中有关 1980 年以前的文献大多都没有列出，在这里向所有论文作者表示深切敬意。

湖南大学材料科学与工程学院的傅定发、袁武华、陈刚等老师，贺毅强、张昊、李微、刘俊伟、周涛、姜勇、孙有平、陈建林博士生和硕士研究生郝亮、樊恋等人参加了此书的部分工作，在此深表谢意，并对冶金工业出版社的热情支持表示衷心感谢。

作 者

2008 年 11 月于长沙

目 录

1 快速凝固粉末冶金技术的发展	1
1.1 粉末冶金技术的发展	1
1.2 快速凝固粉末冶金技术的发展	3
1.3 快速凝固粉末铝合金的发展	8
1.3.1 粉末高比强铝合金	8
1.3.2 粉末耐热铝合金	9
1.3.3 粉末高强度铝合金	11
1.3.4 快速凝固铝硅耐磨合金	12
参考文献	14
2 快速凝固制备技术	19
2.1 快速凝固粉末制备方法	19
2.1.1 雾粒法	19
2.1.2 喷射沉积法	40
2.1.3 熔体自旋法	52
2.1.4 表面熔融法	60
2.2 快速凝固粉末冶金材料热致密化技术	62
2.2.1 快速凝固粉末体热致密化概论	62
2.2.2 快速凝固粉末致密化技术	65
2.2.3 喷射沉积坯的热加工	66
参考文献	74
3 快速凝固制备理论	78
3.1 快速凝固技术的基本原理	78
3.1.1 急凝固原理	78
3.1.2 大过凝固技术	79
3.2 熔体的过冷和再辉	80
3.2.1 熔体的过冷	80
3.2.2 再辉现象	81
3.3 快速凝固时的热流	82
3.4 快速凝固过程的热力学	83
3.4.1 亚稳相图	84

3.4.2 T_0 线	87
3.5 快速凝固过程的动力学	88
3.5.1 T_0 线与快速凝固	88
3.5.2 快速凝固时的形核动力学	89
3.6 快速凝固过程中的溶质分配	91
3.6.1 非平衡溶质分配	91
3.6.2 无溶质分配凝固	92
3.7 快速凝固铝合金的组织演变规律及机理	94
3.7.1 快速凝固组织	94
3.7.2 微观组织的 A 区与 B 区	99
3.7.3 枝晶臂间距	103
3.7.4 晶粒尺寸	106
3.7.5 相选择特点	109
参考文献	111
4 快速凝固 Al-Li 合金	115
4.1 Al-Li 合金概述	115
4.1.1 Al-Li 合金的发展历史	115
4.1.2 Al-Li 合金的分类和牌号	119
4.1.3 Al-Li 合金的二元相图与组织	125
4.1.4 Al-Li 合金的时效析出	127
4.2 Al-Li 合金强韧化	134
4.2.1 Al-Li 合金的强化机制	134
4.2.2 Al-Li 合金的塑韧性	136
4.2.3 Al-Li 合金的强韧化途径	137
4.3 Al-Li 合金的疲劳与断裂特征	138
4.3.1 Al-Li 合金的疲劳特性	138
4.3.2 Al-Li 合金的断裂特性	140
4.4 快速凝固 Al-Li 合金	141
4.4.1 Al-Li 合金的熔炼和铸造	141
4.4.2 快速凝固粉末冶金 Al-Li 合金	146
4.4.3 快速凝固粉末 Al-Li 合金的塑韧性	157
4.4.4 快速凝固粉末 Al-Li 合金的发展趋势	160
参考文献	164
5 快速凝固 Al-Fe 合金	171
5.1 快速凝固耐热铝合金概述	171
5.2 快速凝固 Al-Fe 合金的组织结构与性能	174

5.2.1 Al-Fe 合金	174
5.2.2 Al-Fe-Ce 合金	182
5.2.3 Al-Fe-Si 合金	192
5.2.4 Al-Fe-Mo 系合金	199
5.2.5 Al-Fe-Ni 合金	204
5.2.6 Al-Fe-Zr 合金	209
5.2.7 其他 Al-Fe 基耐热铝合金	212
5.2.8 Al-Fe-V-Si 合金	216
5.3 合金元素对耐热铝合金组织与性能的影响	229
5.3.1 Fe 对耐热铝合金组织和性能的影响	229
5.3.2 V 与 Si 对铝合金组织的影响	229
5.3.3 其他合金元素对耐热铝合金组织与性能的影响	231
5.4 Al-Fe-V-Si 系耐热铝合金的力学性能	238
5.4.1 Al-Fe-V-Si 耐热铝合金的强化机制	238
5.4.2 Al-Fe-V-Si 耐热铝合金的力学性能	240
5.4.3 断裂韧性和抗疲劳性	253
5.4.4 抗腐蚀性能	253
5.4.5 弹性模量和线 [膨] 胀系数	254
5.4.6 快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金的焊接性能	255
5.4.7 Al-Fe-V-Si 合金的可成形性	256
5.4.8 Al-Fe-V-Si 合金的蠕变行为及机制	257
5.5 快速凝固 Al-Fe-V-Si 耐热铝合金复合材料	265
5.5.1 复合材料的分类、组织及力学性能	266
5.5.2 复合材料的蠕变行为	270
参考文献	279
6 快速凝固高强铝合金	289
6.1 高强铝合金简介	289
6.1.1 Al-Cu-Mg 系合金	289
6.1.2 Al-Zn-Mg 系合金	297
6.2 快速凝固 2000 系合金	319
6.2.1 采用压制与烧结工艺生产的粉末铝合金	319
6.2.2 快速凝固 2000 系合金	324
6.3 快速凝固 7000 系合金	342
6.3.1 快速凝固粉末冶金 7000 系合金简介	342
6.3.2 粉末冶金高强铝合金	346
6.3.3 喷射沉积铝合金	352
6.3.4 合金元素对快速凝固 7000 系合金组织性能的影响	356

6.3.5 快速凝固 7000 系列合金的显微结构与性能的关系	362
6.3.6 其他一些快速凝固高强铝合金	364
参考文献	369
7 快速凝固 Al-Si 合金	375
7.1 Al-Si 合金系的简介	375
7.1.1 Al-Si 合金系的相图和相组成	375
7.1.2 Al-Si 合金系中常见的化合物相	378
7.1.3 铸造 Al-Si 系合金	385
7.2 快速凝固粉末冶金 Al-Si 合金	395
7.2.1 快速凝固 Al-Si 合金的概论	395
7.2.2 快速凝固 Al-Si 合金的显微组织特征	397
7.2.3 快速凝固 Al-Si 合金的性能	416
7.3 喷射沉积 Al-Si 合金及其复合材料	442
7.3.1 喷射沉积 Al-Si 合金概述	442
7.3.2 喷射沉积坯的组织与性能	443
7.3.3 喷射沉积制备 Al-Si/SiCp 复合材料	448
参考文献	450
8 快速凝固铝合金的应用	458
8.1 快速凝固铝合金的应用概论	458
8.1.1 普通快速凝固铝合金	458
8.1.2 高性能快速凝固铝合金	458
8.2 快速凝固铝合金在航空航天领域的应用	460
8.2.1 应用概述	460
8.2.2 应用状况	464
8.3 快速凝固铝合金在交通工具中的应用	478
8.3.1 应用概述	478
8.3.2 应用状况	479
8.4 快速凝固铝合金在武器装备中的应用	481
8.4.1 快速凝固铝合金在军用飞机中的应用	481
8.4.2 快速凝固铝合金在装甲车中的应用	482
8.4.3 快速凝固铝合金在导弹上的应用	483
8.5 快速凝固铝合金在电子产品及其他民用领域中的应用	484
8.6 著者及团队成员在快速凝固铝合金应用方面的部分重要工作	487
8.6.1 大型多层喷射沉积坯的制备	487
8.6.2 大尺寸管材的制备及典型力学性能	487
8.6.3 楔形热压和楔形热锻造	489
参考文献	490

1 快速凝固粉末冶金技术的发展

1.1 粉末冶金技术的发展

人类制造了材料，材料也创造了人类文明。人类初期发展的重要材料都具有划时代的意义，如石器时代、青铜时代和铁器时代；但是在青铜时代同期存在一个鲜为人知的块炼铁时代。所谓块炼铁技术就是用一种风箱把氧化铁粉在炭火中加热，做成海绵状还原铁，然后把这些多孔铁高温锻造，作为黏铁的金属块，再加以反复锤锻，经过“千锤百炼”打造成所需要的器件，这样制造的铁器有的有孔隙，有的含有很多杂质，但是其中也有的具有良好的致密组织。块炼铁技术距今已有 5000 年的历史（公元前 3000 年），埃及人用这个方法制作了各种器具。Kieffer^[1]认为，块炼铁技术就是粉末冶金技术的起源，即古代的粉末冶金技术。根据考古资料，粉末冶金的发源地应该在波斯的东北部^[2]，也有说是起源于亚洲，经过印度、埃及、巴比伦而输入到欧洲的。雷内加戴 1954 年出版的书《Der Schwarze Hephaestus》中说：他在非洲探险时，调查黑人铁匠炉，结果发现在中非，用烧结法和锻造法制作铁器，所用的方法正和几千年前一样。于是雷内加戴相信这种技术确实是从亚洲经过印度、巴比伦输入该地区的。而且谈到这种技术至今还在远离北喀麦隆，孤立的曼达拉山残存着。关于这本书的内容，Kieffer 等人^[3]曾摘录过，认为这些北喀麦隆人从冲积期的矿床及河川拾到磁铁矿石，用豆粒大的木炭，在炉火中还原以制备铁粉，它的使用方法是在垂直炉体的中央，立着一根黏土制的管，这是为了送进空气并进行预热用的通道，顶上有手动的二重操作风箱。开始作业时，往炉内装木炭超过炉高的一半时，用黏土封闭椭圆形的炉门，在炉内点火。温度升高后，在近炉底处，开一出渣口，然后每隔 15min，将一些矿石和一些木炭从上方的入口处装入；随后，把口封闭，稍往上一点开一新的出渣口，约 24h，操作完毕，这时把炉打开，取出海绵状铁块投入水中。把这种海绵状铁破碎成豆粒大小，尽量除去其中的木炭、炉渣、石英等的残渣。然后把粗粒用石器捣碎成粉状，再加以提纯，分成黏铁粒和片状粉。把砂粒大小的铁粉，装满黏土制的罐中，以最大的松装密度尽可能充分装满。然后把这些罐用黏土做成盖盖好，并用黏土溜缝，在木炭火的还原气氛中烧结。完成后，把坩埚打碎，取出烧结铁块，在木炭火中，用大石锤锤打锻造，随后退火，反复锤打多次，做成各种式样的兵器、工具和装饰品。

公元前 14 世纪赫梯人开始使用块炼铁技术。很多人认为赫梯王国沿地中海东岸向东扩展其帝国疆土，征服叙利亚和黎巴嫩，摧毁巴比伦，主要是独占了一个秘密武器，即块炼铁术，并在好几个世纪一直费尽心机地保守这一秘密而不让他人知晓。尽管这个观点有些学者不以为然，但至少表明了块炼铁技术在当时的重要性^[4]。

随着冶金技术的发展和装备水平的提高，出现了熔炼制铁法，铁块纯度提高，生产效率也大幅度提高，取代了原始的块炼铁技术，但块炼铁技术对金属材料和制品的制造技术

却有着深远的影响。块炼铁技术帮助人类绕过了当时无法克服的熔炼铁的高温障碍,这种不通过熔炼就可以直接把颗粒材料热加工制造成金属材料的基本思想实质上就是粉末冶金技术的核心思想。

1492 年在美洲大陆首先发现了最古老印第安人的祖先及其子孙用粉末冶金方法做的铂器具。铂的熔点非常高,在当时不能造成那样的高温。印第安人以低熔点的合金作为黏结剂,这点正好和制作硬质合金的方法非常相似。他们首先把天然的铂粒用水洗法从矿石中分离,把它用低熔点金属包覆起来,即用金和银的合金作为黏结剂,因为这些合金熔点低且抗氧化性强,因此不用溶剂或者惰性气氛,就能容易地用此合金浸渍铂粒表面。这种烧结件的颜色是黄的,但在加工前加热时,由于低熔点合金的扩散就变成银白色的白金色。由于发现的印第安人制作的白金器具都比较小(最大的直径约为 13mm),所以可以相信制造这些器具的加热装置是用原始的炭火,并用吹管送空气助燃的。根据分析,这些白金器具的成分是: $w(\text{Pt}) = 26\% \sim 72\%$, $w(\text{Au}) = 16\% \sim 64\%$, $w(\text{Ag}) = 3\% \sim 15\%$, $w(\text{Cu}) < 4\%$ [5]。

1800 年 Knight [6] 将化学沉淀得到的 Pt 粉装入陶瓷坩埚后高温加热,在高温下加压就得到了紧密的铂金块,经锻造制成了固体铂金。这种方法是经过粉末制备、退火、机械压制成形和高温加工而得到了致密金属。所采用的工艺都是粉末冶金技术的基本工艺,表明近代粉末冶金技术逐渐走向成熟。

以上所述的方法中,多少使用了热压法,但在 1926 年,俄罗斯学者 Sobolewsky [7] 却不用热压,先在常温下把 Pt 粉加压,然后在高温下进行烧结即得到了致密的铂金块。这种方法就是把 Pt 粉装入铸铁圆筒形的模内,用钢制模冲加压,加压用的是一种螺旋压机。这种压坯充分坚固,用手拿动时不至于损坏,把压坯在烧瓷器的温度下烧结一天以上就可以得到致密的 Pt。烧结铂块的收缩率是 20% ~ 30%,后来俄罗斯的工匠也用相同的方法制成了铂金片,再制成货币的样式。Sobolewsky 完全是采用制粉、压制和烧结工艺来生产制品,该方法的实质就是近代的粉末冶金技术。俄国人将 Sobolewsky 称之为近代粉末冶金之父。近代粉末冶金的理论研究也主要是粉末制备、压制和烧结理论的研究。但是在对待划时代科学人物的评价上,美国人和俄国人的意见总是相左,美国人认为库利奇(Goolidge)才是近代粉末冶金之父。

1900 年代后,库利奇 [8] 在一定范围的温度下,对钨坯进行热锻造,得到了在室温下具有一定韧性的钨制品,这是一个重大发现。其方法之要点如下:首先把 W 粉压制成形为小 W 条,将它放在保护气氛中,在 W 的熔点以下烧结。这种烧结 W 条在常温下是非常脆的,但在比烧结温度稍低的温度下加工是可能的。利用高温锻打法,使 W 条的断面逐渐减少,逐渐降低高温锻打的温度,当达到小至适当断面时,在常温下就具有充分的韧性,用这种方法拉丝可以拉出细钨丝。直至现在,工业上也用这种方法制造 W 丝。库利奇的这个发明,是粉末冶金作为近代工业一个新的领域而初次问世的,Schwarzkopf [9] 将库利奇的论文“可锻钨的制造”在美国电气工程协会的演讲会上发表,这一天为 1910 年 5 月 17 日,被西方称为近代粉末冶金的诞生日。

近代粉末冶金技术一直在和铸造技术的竞争中获得发展,具有如下重要特点:(1)克服难熔金属(如钨、钼)熔铸过程中产生的困难。如 1909 年成功制备的电灯钨丝和随后的钨钼制品为粉末冶金工业迈出了第一步,并且推动了粉末冶金技术的发展。1923 年成功

制备了硬质合金,1957年制备了钢结硬质合金。硬质合金的出现被誉为机械加工工业中的革命。(2)发挥了粉末冶金无切削的特点。如20世纪30年代用粉末冶金方法制取的多孔含油轴承和随后产生的铁、铜、合金钢、不锈钢基机械零件在汽车、纺织、航空等工业上得到了广泛的应用,在节能、降耗中起到了重要作用。(3)制备熔铸法不能生产的材料和制品,如1917年就开始制备的电触头材料,1929年开始制备的烧结摩擦材料,1936年开始制备的烧结磁铁,1949年开始生产的金属陶瓷、弥散强化材料以及含油轴承等。

20世纪60年代以来,粉末冶金取得了引人注目的进展,一系列新技术、新工艺、新材料相继出现,使得整个粉末冶金出现了一个崭新的局面。假若把粉末模压成形和普通烧结作为主要工艺的近代粉末冶金技术称为传统的粉末冶金技术,那么半个世纪以来在粉末冶金领域发展起来的一系列新技术和新工艺可以称为现代粉末冶金技术。

现代粉末冶金技术的发展具有如下特点^[10]:

(1)现代粉末冶金技术被称之为先进材料制备技术,在这个领域中新技术、新工艺大量涌现,如超微粉末的制备技术、快速凝固、机械合金化、喷射沉积、粉末热等静压、粉末热锻、粉末轧制、粉末挤压、粉末温压、粉末准等静压、STAMP技术、快速全向压制、高速压制、电磁成形、超固相线烧结、选择性激光烧结、放电等离子烧结、微波烧结、爆炸固结、大气压固结、电场活化烧结、自蔓延烧结和粉末注射成形技术等。粉末冶金新技术和新工艺的发展趋势为高级化、精细化和工业规模化。新技术和新工艺的应用使得一批具有粉末冶金特点的新材料相继产生。如大块纳米材料、粉末高温合金、粉末高速钢、粉末不锈钢、粉末合金钢、快速凝固粉末铝合金、快速凝固镁合金、快速凝固钛合金和特种陶瓷等。粉末冶金材料向全致密、高性能方向发展。

(2)现代粉末冶金技术成为非平衡材料最重要的制备方法。采用这些技术不仅可以显著改善传统材料的性能,还可以研制新材料。利用极限条件制备具有特殊性能的材料,如采用蒸发凝聚法制备超微粉末,采用快速冷凝技术制备非晶、准晶和微晶材料,采用机械合金化制备纳米晶材料,采用超高压或超高温合成各种具有特殊性能的粉末冶金制品,采用特种成形和特种烧结方法保持材料中的亚稳相而制备非平衡态材料等。

(3)采用以机械合金化和自蔓延烧结为主体的复合材料制造技术,用于制备传统熔铸法和粉末冶金方法难以得到的合金材料以及制备性能优异的弥散强化合金。利用这些新技术研制出了大量具有特殊性能的铝基、铜基、铁基、镍基粉末冶金复合材料。粉末冶金向复合化和功能化方向发展。

(4)近终形产品的直接制备技术发展迅速,成就突出。如粉末冶金零件的几何形状越来越复杂,尺寸精密度不断提高,大大减少了后续加工工序和加工量,这些巨大进展主要归功于粉末注射成形、温压成形、选择性激光烧结、等温锻造、无包套热等静压和以各种成形包套为主的复杂形状产品的热等静压等工艺的发展。

综上所述,现代粉末冶金技术从原来作为铸造技术的替代和补充的地位变成了两者并重的地位。特别是在制备高性能材料方面成为了一种领先的技术。

1.2 快速凝固粉末冶金技术的发展

一千多年来,人们一直利用加热的碳钢浸入水或油中的方法来进行硬化处理。为了提高淬火效果,对淬火工艺不断进行改进,例如在古代人们就懂得将淬火溶液添加到水中来

改善刀、剑、盔甲的淬透性。通常，固态淬火能够将在高温下稳定的合金相保留到室温下，但这些相是亚稳的，在合适的条件下淬火时，这些合金相将转变成另外一种非平衡相，例如将奥氏体相淬火可以得到马氏体相。从固态淬火的启发，那些善于思考问题的冶金学家们很容易会对熔融态合金在淬火时发生的变化感到好奇，或许能够将高温熔体冻结下来以得到金属玻璃，或许与马氏体相的形成类似，熔融合金在淬火冷却过程中有可能形成亚稳的晶态相。因此从固态淬火引发了熔体的快速凝固技术。

所谓快速凝固技术（RSP）是指金属或合金的熔液急剧冷却，形成非晶、准晶和微晶的技术。这种技术又称为熔体淬火技术（MQP）或急冷技术（RQP）。快速凝固技术的出现无论对合金成分的设计还是对合金的微观结构以及宏观特性都产生了深刻的影响，它给新型合金的制备开辟了一条崭新的道路，有力地推动了材料科学的发展。

加利福尼亚理工学院的著名冶金学家 Duwez 通常被看作快速凝固（熔体淬火）技术之父，但实际上他并不是熔体淬火技术的开创者，因为在他之前已经有人采用熔体淬火的方法制备了合金线材和带材，只是这些人当时并未考虑要发明新的制备技术，而是从工程的角度考虑快淬过程中的相及组织的变化。Duwez 则从科学研究的角度开展研究工作，他的目的是研究能否通过淬火方法将液态金属急冷下来获得亚稳相（如玻璃相）或制备以前不存在的亚稳结构相。换句话讲，他想证实能否通过熔体淬火来获得固相快冷时的效果。在 Duwez 之前也有人开展了类似的研究工作，还有人与 Duwez 同期开展了类似的研究工作。早在 1871 年 Lang 采用熔体自旋法制备了低熔点合金丝材，并获得了发明专利。Strange 和 Pim^[11] 在 1908 年获得了一种熔体自旋法的发明专利（采用金属辊为散热基体，通过自旋法将合金熔体制备成带材）；Pond^[12] 分别于 1958 年、1959 年和 1961 年发明了熔体自由飞行旋淬法（熔体从喷嘴中流出并被周围环境中的气体冷却），并对 Strange 和 Pim 的技术进行改造，进而发明了急冷块熔体自旋（Chill - Block Melt Spinning）技术^[13]。虽然后来 Duwez 没有采用这些技术，但在当时熔体自旋技术及其派生技术是最常用的熔体淬火技术。除了这些技术之外，Duwez 在他 1967 年的文章中还引用了 Germans Falkenhagen 和 Hofmann 等人^[14]的工作，他们的方法是将熔体铸入到液氮冷却的铜模中，从而将多个合金的固溶度显著提高。与此同时 Duwez 还引用了 Olsen 和 Hultgren 等人^[15]的工作，这两个学者通过将 Ni - Cu 合金小液滴射入到冰水中，研究了合金的成分偏析和冷速问题，估算出液滴的冷速高达 10^4 K/s 。可以认为，Duwez 的工作可能是受到了 Olsen 和 Hultgren 工作的启示，使他认识到可以通过熔体淬火法获得极高的冷速。1959 年 Duwez 通过实验确定了将熔体与冷基体接触获得快冷薄带的最佳条件。他尝试了 Olsen 和 Hultgren 的方法，以 Cu - Ag 合金为研究对象，但未能获得亚稳的过饱和固溶体。于是 Duwez 采用液态冷却介质进行实验，将熔体射入到液态冷却介质中，由于这些方法的冷凝速度不是很高，最终他选择了固体冷却熔体法，所采用的冷凝方法有枪法和锤砧法。

Duwez 所开展的研究工作的目的是要解决合金理论中存在的一些困惑。根据 Hume - Rothery 规则，Cu 与同族元素 Ag、Au 之间应该是可以完全互溶的，可以形成连续固溶体。但实际上 Ag - Au 和 Cu - Au 可以形成固溶体，而 Ag - Cu 并没有形成固溶体，而是形成共晶合金系，只是在相图上存在端际固溶体。他认为固态淬火方法无法解决这一矛盾，因为很难（几乎不可能）将两相固体结构转变成亚稳态的单相结构。然而，可以通过淬火法将

单一的合金熔体转变成固体。1960年 Duwez^[16]首次报道了采用熔体淬火法制备出了Cu-Ag合金的过饱和亚稳态固溶体。Duwez在1967年曾经提到,当时他们通过发明新型的淬火技术将熔体以极限速度快冷的初衷是,要解决不符合Hume-Rothery规则的非完全互溶合金系的完全互溶问题^[17]。

Duwez及其合作者通过实验回答了Cu-Ag合金的固溶度问题,他的同事在Ag-Ge合金的研究中也获得了固溶度扩展的结果,与Hume-Rothery规则的预测结果一致。随后,在Te-Au合金中也观察到了异常的简单立方相^[18]。

Duwez^[19]的创造性工作是发现了Au-Si金属玻璃,该工作发表在Nature杂志上。与此同时,Cohen和Turnbull^[20]也在Nature上发表了Au-Si方面的文章,他们认为Au-Si的Si含量在25%(深共晶成分,原子分数)时可以形成非晶,并认为熔体在冷却时黏度会迅速升高,原子的扩散速度非常缓慢,这样依赖于扩散过程的结晶行为就被抑制。该结论为其他非晶合金的发现提供了理论依据,并导致了Pd-Si非晶的发现^[21]。随后Duwez利用电子显微镜研究了Pd-Si非晶合金的结构并原位观察了非晶的晶化过程。Duwez是第一个使用TEM研究熔体快淬合金的学者。

实际上,前苏联学者Salli在快速凝固方面也做了很多原创性的工作,1958年Salli报道了他所发明的快冷装置(类似锤砧法),并采用这个装置研究了二元合金的相互固溶度及亚稳相的形成等一系列问题。他的研究在1959年被美国化学文摘所摘录^[22],他的研究比Duwez的研究要早。另外,英国Cavendish实验室的Cohen和Turnbull一起发表了一系列重要的非晶形成方面的文章,在非晶研究领域产生了深远的影响。他们的工作就像Meroca在20世纪20年代发现的“端际固溶体固溶度随温度的降低而急剧下降”的现象一样重要,后者是合金时效强化的必要条件和基础。因为直到Meroca公布了这一重要发现之后人们才研制出时效硬化型合金。

1965年有关Pd-Si非晶合金的研究结果发表后,人们认识到熔体快淬技术的重要性,引发了快速凝固非晶合金研究的热潮,但是这种热潮并没有维持很久。由于快速凝固材料受到冷却速度的限制,只能生产一维尺寸很小的带材,或二维尺寸很小的丝材以及三维尺寸很小的粉材。材料的尺寸因素无疑将影响快速凝固材料的应用范围,特别是在制备结构件方面。由于快速凝固非晶合金的商业使用价值不明朗,快速凝固的研究热潮在20世纪80年代后迅速回落,很多科学家都转向从玻璃形成的能力而不是从快速凝固的角度来研究非晶材料。1974年美国贝尔实验室的陈鹤寿^[23]在约 10^3K/s 的冷却速度下得到了Pd-Cu-Si毫米级的非晶棒,一年以后他们又发现了Pt-Ni-P和Au-Si-Ge两个合金^[24]。陈鹤寿在块体非晶的研究上做出了很大贡献,他开创了金属玻璃形成能力的原创性研究。20世纪80年代前期,Turnbull等采用氧化物包覆技术以 10K/s 的冷却速度制出了厘米级的Pd-Ni-P非晶^[25,26]。净化实验显示,当异质形核被抑制,在冷却速度仅为 10K/s 数量级的时候就能凝固成厘米级的玻璃锭。尽管Pd级块体非晶合金的形成是非常令人振奋的,但是由于Pd的价格昂贵,人们对块体非晶合金的兴趣仅限于学术研究,其新颖性在随后的几年逐渐下降。尽管如此,人们对新块体非晶合金体系的探索和相关研究始终在继续。多组元块体非晶合金显示出优秀的玻璃形成能力(GFA)并不仅限于Pd基合金,而是一个普遍的现象。20世纪80年代后期,Inoue等在日本东北大学成功地发现,

主要由普遍元素组成的新多组元合金系可以在低冷却速度下形成块体非晶合金。在系统研究了含 Al 和过渡族金属的三元稀土金属的玻璃形成能力后,他们发现了在 La-Al-Ni 和 La-Al-Cu^[27] 等三元合金系中有极大的玻璃形成能力。同一时期他们还开发出具有高形成能力和热稳定性的 Zr-Al-Ni-Cu 系合金^[28]。Inoue 等人在长期的研究工作中总结出了形成大块非晶合金的三条经验准则^[29]: (1) 合金体系由三个或三个以上的组元组成; (2) 三个主要组元原子尺寸比大于 12%; (3) 主要组元之间具有大的负混合热。Inoue 基于这一判断已开发出 Zr 基、Fe 基、Ni 基、Co 基、Ti 基以及稀土基等数十种大块非晶体系。

虽然块体非晶的研究为材料科研工作者研究开发高性能的功能材料和结构材料提供了十分重要的性能,但是离真正的工业应用还有一段距离。

近 50 年来,为了开拓新型的快速凝固合金材料又发展了一门新型的高技术,即快速凝固-粉末冶金(RS-PM)技术。所谓 RS-PM 技术是关于通过快速凝固方法制备非晶、准晶和微晶粉末,通过粉末冶金工艺在保持亚稳结构下制备大块非晶、准晶粉末金属材料、在保持亚稳态下制备大块微晶粉末金属材料的技术。快速凝固-粉末冶金技术产生后引起了材料科学和粉末冶金界的极大重视,目前 RS-PM 技术正在迅速发展,并且在制备新型合金材料中起着非常重要的作用,它是一种先进材料的制备技术。

快速凝固是使金属或者合金熔体急剧冷却为微晶、准晶和非晶态的过程,通常情况下快速凝固的冷速大于 10^5 K/s 。快速凝固情况下材料的显微组织特征发生了明显的变化。如增加了溶质原子在基体中的固溶度极限,使晶粒及第二相质点细化,合金中的溶质浓度和位错密度大大增加,可形成非平衡相,凝固前沿的高过冷度引起了偏析图形的明显改变,甚至可以获得无扩散的单一晶体结构,可产生非晶态等。

快速凝固技术对冷却速度的要求推动了金属粉末雾化技术的发展,在粉末冶金中气体雾化和水雾化等方法实质上是最早的快速凝固技术。尔后开发了一系列高冷速的雾化技术,如紧耦合气体雾化、超声气体雾化、高压水雾化、离心雾化、多级雾化、熔体自旋方法等,这些新的雾化方法满足了快速凝固的要求,通过粉末冶金工艺在保持亚稳结构的情况下制备大块非晶、准晶粉末材料和在保持亚稳晶态的情况下制备大块微晶粉末材料的技术也得到了很大发展,如开发了冲击波固结、超高压固结、液相烧结、热加工致密、粉末直接成形等方法。

粉末冶金高温合金、粉末冶金高速钢和粉末冶金铝合金是快速凝固粉末冶金技术取得的最重要成果。普通的粉末高温合金,如 Astoloy、waspaloy、IN 100 和 Rane' 95 与同成分的铸锻合金相比,其性能水平相近或稍好一些,但经过改进的快速凝固高温合金,性能要比铸锻合金好。快速凝固方法在镍基合金中的应用目前进行了很多工作,其目的主要是用来提高涡轮发动机材料在高温下的蠕变抗力。Pratt Whitney 公司提出通过快速凝固方法将涡轮发动机叶片材料的使用温度提高 60°C 的目标,这将大大提高涡轮发动机的工作效率。Ni-Al-Mo 材料由于很难加工以及铸态 γ' 相和 α -Mo 相的严重偏析,一直未能广泛使用。采用快速凝固技术生产粉末中的 γ' 相及 α -Mo 相的形成完全被抑制,取而代之的是在随后的粉末压制成形过程中形成均匀细小的 γ' 相和 Ni_xMo 相(金属间化合物)。尽管细晶对材料的高温蠕变抗力不利,但经过晶粒粗化处理后,这种材料的使用极限温度可提高

85℃, 与现在广泛用作涡轮发动机叶片材料的 MAR-M²⁰⁰+Hf 相比, 它的抗氧化能力提高了 10 倍^[30]。

1965 年 Crucible Materials 公司发明了粉末冶金高速钢, 1971 年投产, 年产量 1200t, 以 CPM 系列共 10 余个牌号销售。瑞典 Soderfors 公司是世界上生产这种钢材的最大厂家之一, 其气雾化-热等静压生产线于 1970 年投产, 1978 年产量达到 4000t, 锭重 1.5~1.6t, 以 ASP 牌号销售。粉末冶金高速钢优良的组织 and 性能, 得益于快速凝固雾化与热等静压、热挤压致密化工艺的结合。雾化法制粉实际上是将熔炼法生产的以吨计的巨铸锭变成尺寸小于 0.1mm 的微小粉末颗粒, 并将冷凝速率从一般铸锭的 0.1~0.01K/s 提高到 10³K/s。这样, 即使产生偏析也被限制在极小的范围内; 而快速凝固又使一次碳化物细化并均匀分布。粉末冶金 T15 高速钢碳化物晶粒尺寸范围窄, 大多在 3μm 以下, 最大不超过 4μm。粉末冶金法能够生产常规冶金法难以生产的高合金含量、富碳化物高速钢。T15 是美国 AISI 标准中最耐热、耐磨的高速钢牌号, 但其合金度高, 组织偏析严重, 用熔炼法生产困难, 且可磨削性很差, 正是粉末冶金工艺圆满解决了这些问题。粉末冶金高速钢主要用于制造模具和异形刀具, 特别适用于切削加工耐热高合金钢、奥氏体不锈钢、镍基高温合金、钛铝合金等, 是航空工业用于切削加工的优秀刀具材料。用粉末冶金高速钢 ASP30 和 ASP60 端面铣刀加工 Tr-6Al-4V 合金飞机零件, 其寿命比加工熔炼高速钢 M42 分别提高 4.5 和 8 倍; 此外, 还用来制造高强度、耐磨损和抗疲劳的结构零件, 如汽车内燃料配件和飞机发动机轴承^[31]。

粉末冶金材料是经过颗粒化过程再变成块体材料, 其组织结构与熔铸材料有明显区别。颗粒化过程产生了一系列优点, 也带来了一些问题, 如产生了颗粒边界、氧化物和非金属夹杂、孔隙等, 颗粒边界、氧化物、非金属夹杂和孔隙影响了粉末冶金材料的疲劳、断裂、蠕变等性能。为了解决快速凝固粉末冶金技术存在的工艺复杂、粉末氧化严重、难于制备大型工件等问题, 20 世纪 60 年代以来又发展起来一种新的快速凝固粉末冶金技术, 即喷射沉积技术。该技术的产生在一定程度上解决了上述矛盾, 该工艺的诞生对铸造、传统的粉末冶金技术产生了深远的影响, 成为当今最引人注目的材料制备技术之一。

喷射沉积的概念和原理最早是由英国 Swansea 大学的 Singer 教授于 1968 年提出, 于 1970 年首次公开报道的^[32]。当时他把熔融金属雾化沉积在一个旋转的基体上, 形成沉积坯料, 并直接轧制成带材。1974 年 Brooks 等人成功地将 Singer 提出的喷射沉积原理应用于锻造毛坯的生产, 发展成了世界著名的 Osprey 工艺^[33], 开发出了适合于喷射沉积工艺的一系列合金, 设计和制造了多种 Osprey 成套设备, 并取得了两项专利^[34,35]。从此, Osprey 工艺蜚声于世, 成为喷射沉积工艺的代名词。

Osprey 工艺也是在不断进步中。20 世纪 70 年代后期, 美国麻省理工学院的 Grant 教授和加州大学欧文 (Irvine) 分校的 Lavernia 等人采用超声雾化法将金属熔体雾化成极细的液滴, 然后沉积在一个水冷载体上, 发展成了液体动压成形 (LDC) 工艺^[36~38]。实际上, LDC 工艺和 Osprey 工艺均属于喷射沉积, 只是前者更加强调雾化液滴的微细效果和沉积坯的冷却效果。

1980 年英国的 Aurora 钢铁公司开始将喷射沉积技术应用于高合金工具钢的生产, 进

一步发展了雾化沉积工艺,开发出了“控制喷射沉积法”(CSD)^[39,40]。采用该工艺一次可连续雾化2t工具钢,此外还可以连续生产其他高合金钢,最终产品为各种棒材、锻件和轧制钢板,产品的孔隙率均近于零。由于液滴冷凝速度高,产品组织中含有尺寸十分细小,且分布均匀的析出物颗粒。实质上,CSD法与Osprey法相似,只是CSD法采用的是离心雾化装置,而Osprey法一般采用气体雾化装置。前者将液体金属离心雾化为0.5~1.5mm的液粒,金属液粒冲击冷衬底时,冷却速度可达 $10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$ 。但是由于当时英国经济萧条,Aurora公司被迫于1983年停止了对CSD工艺的研究和开发。

Osprey工艺发展的主要方向集中在半成品形状的预成形坯的生产,诸如管、棒、环、带、盘和圆柱坯,材料种类包括不锈钢、高速钢、工具钢、磁性材料、高温合金,以及高强度铝合金、镁合金和铜合金等高合金化材料。经过30多年的研究与开发,Osprey工艺由实验室范围内的研究逐渐发展到工业化生产规模。由Osprey公司授权的生产单位分布于欧洲、美国和日本等国。

在制造超合金材料时,普通的喷射沉积产品很难达到所需要的纯净度,而这种纯净度会对材料的性能产生很大影响;利用GE公司发明的专利技术(US No. 5160532)可以解决该问题,该方法被称为ECS法,即由电渣重熔、冷壁感应引流和喷射组合而成。该工艺采用了法国ALD公司开发的CIG喷嘴,可生产纯净、无偏析和组织微细的钢锭。采用此法生产了Rene95、Rene98和IN718合金喷射沉积锭坯,坯件质量达500kg^[41]。

喷射沉积工艺发展至今已有30多年的历史,大量的研究结果表明,该工艺是一种原则上适合开发任何合金系列的近终成形新技术,它给金属材料和金属基复合材料的发展带来了新的活力。世界一些著名公司,如美国的通用电气(GE)公司、英国的Alcan公司、瑞典的Sandvik Steel公司、法国的Pechinery公司、日本的神户制钢公司等以及世界一些著名大学,如美国的麻省理工学院和加州大学、德国的不莱梅学院、中国台湾的成功大学等^[42~50],均在大力开展此项技术的研究和开发。

1.3 快速凝固粉末铝合金的发展

快速凝固粉末铝合金是快速凝固取得的最重要成果之一。美国材料咨询局(NMAB)对先进的快速凝固铝合金的研究做了全面的评估,得出的结论是:(1)快速凝固粉末铝合金的性能比传统铸锭冶金优越得多;(2)快速凝固粉末冶金铝合金主要用于航空工业;(3)现行的有关相关关系、显微组织及结构性能方面的知识不适用于快速凝固铝合金。咨询局的评估是对快速凝固铝合金的研究、开发、试验与生产的有力支持,该报告特别指出应进行长期、广泛的基础研究并制定发展规划。

快速凝固铝合金主要是在粉末高比强合金、粉末耐热铝合金、粉末高强铝合金、粉末耐磨铝合金方面取得了很多成果,特别是粉末耐热铝合金的成就令人瞩目。

1.3.1 粉末高比强铝合金

锂是自然界最轻的金属(密度 0.53 g/cm^3),铝中加锂比加其他任何元素更能显著地降低铝合金的密度和提高其弹性模量。铝合金中加入1%(质量分数)的Li,其密度降低约3%,弹性模量增加约6%,其比强度、比弹性模量有大幅度的提高,由于铸造偏析使该合金中Li的最高限量为2.7%(质量分数),即减轻质量的潜力约为8%,而进一步增

大 Li 含量会引起塑性和断裂韧性的降低。从 20 世纪 70 年代末开始研究了快速凝固法制备 Al-Li 合金的新工艺, 由于它有更大的降低密度和改善性能的潜力, 因此其发展迅速并引起了各国广泛的兴趣^[51~57]。

铸造 Al-Li 合金的延性和断裂韧性不佳的原因主要是变形时 δ' (Al_3Li) 沉淀颗粒的剪切作用, 使合金产生明显的平面滑移。金属间化合物改进的研究是设法引入第二相以阻止位错剪切。均匀分布的无剪切作用的 S' (Al_2CuMg) 相能十分有效地阻碍位错运动。但是, 为了获得均匀分布的 S' 相, 必须进行塑性加工, 而且往往需要延展形式的加工, 例如通过添加 Zr 来明显改善铝-锂合金的力学性能, 其特点是:

(1) Zr 与 Al 能生成亚稳相 Al_3Zr , 该相与铝-锂合金的主要强化相 δ' (Al_3Li) 同型。

(2) 亚稳相 Al_3Zr 能有效地阻碍位错切变。

(3) 在时效热处理过程中, Al_3Li 颗粒环绕共格的 Al_3Zr , 形成一种特殊的 $\text{Al}_3(\text{Li}, \text{Zr})$ 复合沉淀颗粒。

由于 Al_3Li 颗粒会与阻碍剪切的 Al_3Zr 相结合, 从而不能促进平面滑移, $\text{Al}_3(\text{Li}, \text{Zr})$ 复合沉淀颗粒会导致位错的奥罗万 (Orowan) 绕过运动, 从而改善了合金的延性。经过简单的热处理后, 这种合金具有良好的强度和延性等综合性能。

对于添加中等含量合金元素的 Al-Li 合金, 例如 Al-4.5Cu-1.2Li-Mn 和 Al-3Li-1.5Cu-1Mg-0.2Zr, 如果与传统熔铸工艺的产品相比, 从合金的强度和延性等方面考虑, 也许没有必要用粉末合金代替熔铸合金。然而, 人们期望快速凝固工艺能在添加高含量的 Li 和 Mg 等合金元素方面发挥作用。

快速凝固最重要的作用是提高合金的 Li 含量, 降低合金的密度, 其次是提高合金的 Zr 含量, 提高合金的性能。快速凝固的另一进展是在 Al-Li 合金中加 Be, 明显减轻大型结构件的质量, 并同时提高其强度。如果使用熔铸工艺, 溶解度极低的 Be 将在合金中形成粗大的颗粒沉淀, 使合金的延性降低。快速凝固铝锂合金具有以下优点: (1) 可以制造出 Li 含量高于 3% 的 Al-Li 合金, 并可能减轻质量达 10%~15%, 同时可以进一步提高强度; (2) 使微观组织均匀细小, 包括细化晶粒和减少粗大的金属间化合物, 从而有助于提高合金的强度和其他性能; (3) 形成新的混合弥散相, 以更有效地阻碍平面滑移, 有助于合金强韧化。但是, 塑韧性问题一直是困扰 RS-PM 铝锂合金发展的重要问题。大量研究表明, RS-PM 铝锂合金的塑韧性主要受滑移的平面性、晶界无析出带 (PFZ)、氧化程度和粉末颗粒边界 (PPB) 的影响。围绕 RS-PM 铝锂合金的低塑性机理, 研究工作者向铝锂二元合金中加入了一系列元素, 并采取了改进的 RS-PM 工艺及热处理工艺, 但问题仍然未能得到根本解决。如何进一步改善 RS-PM 铝锂合金的塑韧性仍然是重要的研究课题。

1.3.2 粉末耐热铝合金

铸造高强度铝合金主要是亚共晶成分的合金, 含有在端际固溶体中其固溶度原子分数大于 2% 的合金元素, 并通过时效过程中金属间化合物的析出达到合金强化的效果, 但在 150℃ 以上, 这些析出相快速粗化, 使材料性能急剧下降, 从而限制了其使用范围。为了