

文章编号:1673-9981(2014)01-0001-05

粉末冶金铝合金及复合材料的研究现状与发展趋势^{*}

陈峰,闫志巧,蔡一湘

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘要:以粉末冶金铝合金及复合材料的制备流程为主线,围绕粉体制备、成形固结和后续处理这三个环节,阐述了粉末冶金铝合金及复合材料的研究现状,同时对其发展趋势进行了探讨,指出以高速压制为代表的新成形技术的出现,有望为铝粉末冶金的成形及烧结环节带来新的突破。

关键词:粉末冶金;铝合金;复合材料

中图分类号: TG178

文献标识码: A

铝合金及其复合材料具有密度小、比强度高、耐腐蚀及表面处理易等特点,因而被广泛应用于建筑、包装、交通运输、电气电子、机械制造、航空航天和石油化工等行业及人们日常生活中。

制备铝合金及复合材料常用的方法,主要有熔铸法(IM)和粉末冶金法(PM)。自20世纪70年代以来,研究者们就发现,基于IM工艺,如提高纯度、调整成分、改变热处理规范等方法,研制新的铝基材料所获得的效果已经越来越小。而采用PM工艺不仅可以避免材料成分偏析,而且还能提高固溶度,获得一些用IM工艺不能制取的铝合金,并且能够细化组织,改善其形态及分布特征。与成分相似的采用IM制备的铝合金相比,PM制备的铝合金具有更优异的物理、化学及力学性能^[1],因此粉末冶金法已成为制备高性能铝合金及复合材料的主要方法之一。

粉末冶金铝合金及复合材料的制备流程,大致可分为粉体制备、成形固结及后续处理三个环节^[2]。由于铝基粉末表面不可避免地会包覆一层致密的不可还原的氧化铝膜,在成形和烧结过程中会阻碍颗粒间形成冶金结合,通过常规的粉末冶金工艺,即压一烧工艺往往难以获得高致密度、界面洁净的铝合金及复合材料,导致材料最终性能较差。为了消除氧化铝膜的不利影响,提高材料致密度,获得高性能的

粉末冶金铝合金及复合材料,在烧结工艺后进行后续处理(轧制、挤压、锻造等)变得必不可少。此外,通常还要进行机加工才能得到所需形状的最终产品,显著地增加了粉末冶金铝合金及复合材料的制备成本,限制了其应用范围。本文以粉末冶金铝合金及复合材料的制备流程为主线,围绕粉体制备、成形固结和后续处理这三个环节介绍其研究现状,并探讨其发展趋势。

1 制备工艺

1.1 粉体制备工艺

铝及其合金粉体的制备方法多种多样,其中气体雾化法是目前工业化生产铝粉的主要方法,机械球磨法则主要用于制备纳米尺度铝粉。

1.1.1 气体雾化法

在气体雾化法制备铝合金粉的过程中,液滴的冷却速度可达到 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ K/s,因此该方法也被称为快速凝固法^[3]。高的冷却速度能提高合金元素固溶度、细化晶粒、减少成分偏析及相偏析^[4]。这意味着用气体雾化铝粉为原料制备铝合金,在化学成分及显微结构的调控方面具有很大的灵活性,

收稿日期:2013-11-12

^{*} 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51004040);国家科技部科研院所技术开发研究专项资金资助项目(2012EG215025);广州市珠江科技新星专项资金资助项目(2012J2200096);

作者简介:陈峰(1979-),男,湖北安陆人,工程师,硕士。

有助于实现材料性能上的突破.如航空航天用的 Al-Zn-Mg-Cu 合金在采用 IM 工艺开发和生产的过程中人们发现^[5],随着主合金元素(Zn,Mg 和 Cu)总含量增加及合金化程度的提高,材料的性能得到一定程度的提升,但当主合金元素总含量超过一定界限时(质量分数为 12%~13%),由于凝固冷却速度的限制(一般不超过 10 K/s),合金中会形成大量的粗大一次析出相,这些一次析出相很难通过后续的固溶处理回溶到基体中,严重恶化了材料的各项性能,导致这类合金的极限抗拉强度(σ)长期徘徊在 500~600 MPa.采用快速凝固工艺后,由于制粉过程中合金元素的固溶度增加,即使突破主合金元素总含量 12%~13% 的界限进行新型合金的成分设计,也不会出现大量的粗大一次析出相,同时组织明显细化,有利于在最终的合金中形成更高体积分数的时效强化相及细晶组织,使材料的最终性能大幅度提高,其中极限抗拉强度可从 600 MPa 提高到 800 MPa 以上.但气体雾化法制备铝粉的主要缺点是粉末粒径分布区间较宽,细粉收得率比较低.通常获得的铝粉粒径尺寸分布在 1~200 μm 之间,其中大部分粉末粒径处于 45~100 μm 之间,粒径在 10 μm 以下的微细粉末仅占总产量的 1% 左右^[6].这种微细粉末不仅分离和收集比较困难^[7-9],而且难以根据需求而调整产量.

气体雾化铝粉通常需要进行表面防护处理.根据用途的不同,常见的方法有油浸和形成氧化铝膜两种.在惰性雾化气体介质(如 N_2 和 He)中混入体积含量为 0.1%~2% 的氧气,可在颗粒表面形成一层薄的氧化铝膜,但雾化介质及容器中的水汽则会带来如下问题^[10-13]:(1)在颗粒表面形成化学吸附的水,后续使用时需要额外的真空热脱除处理,增加了成本;(2)使得铝液中的杂质元素如 Na,S,Cl,K,Ca,Fe,Cu 及 Zn 等元素在颗粒表面偏聚,降低了氧化膜的保护效果;(3)增加了氧化膜的厚度,使得固结过程中难以消除氧化膜的不利影响.为了消除水汽的影响,I.E. Anderson 等人^[10]采用超高纯氮气(纯度为 99.998%,露点为 -67°C)为雾化介质,将雾化室内压力抽至 6.67 Pa 并在雾化前回充超高纯氮气以预防室外空气进入,最终获得了氧化膜厚度为 2~5 nm 的具有洁净表面的铝粉.这种铝粉不仅具有很好的稳定性(在大气环境、300 $^\circ\text{C}$ 的条件下加热 100 h,氧化膜厚度仅增加 80 \AA),而且具有极高的烧结活性(在 300 $^\circ\text{C}$ 下烧结,颗粒之间就可以形成

烧结颈;在 550 $^\circ\text{C}$ 及以上温度下烧结,颗粒表面的氧化膜即可被迅速消除).这种雾化铝粉与 SiC 等硬质颗粒复合时表现出了极好的烧结活性.

1.1.2 机械球磨法

与气体雾化法相比,机械球磨法可制备纳米级的铝粉.对于以铝为代表的低熔点纳米金属粉末而言,在球磨过程中维持低温显得至关重要.在晶粒内部含有大量缺陷的情况下,这些粉末的回复和再结晶温度都极低.如 Al-7.6Mg 合金,当其颗粒尺寸减小至 25 nm 左右时,其回复温度仅为 100~230 $^\circ\text{C}$,再结晶温度为 370 $^\circ\text{C}$ ^[14].目前已经开发出了低温球磨技术,采用液氮为冷却介质,整个球磨过程的温度可以控制在零度或者更低,而且可减少或者避免使用过程控制剂.

1.2 成形固结

1.2.1 模压

铝合金粉及混合粉末所需的压制压力往往比较低.刘改华等人^[15]采用模压成形 Al-Si 合金粉,压制压力为 270 MPa 时,即可获得 80% 致密度的压坯.然而由于铝粉吸潮或形状不规则等原因,导致流动性较差、松装密度与压坯强度低,较难成形具有薄截面的形状复杂的零件.此外,铝粉颗粒易与模具发生冷焊,损伤模具.因此,最好在模具表面涂覆耐磨层或者采用模壁润滑,尽量提高模冲与阴模的配合精度,同时粉末中还需加入一定量的润滑剂,通常为 1.2%~1.8% 的酰胺蜡.

1.2.2 喷射成形

喷射成形^[16]制备铝合金的基本工艺过程是,采用高压惰性气体将铝液雾化破碎成细小的液滴,并且使其沿喷嘴轴线方向高速飞行,在这些液滴还未完全凝固前,将其沉积到具有一定形状及特定运动的接收基底上并使之成形.该技术相当于将快速凝固工艺所需的制粉、储存、运输、筛分、压制及烧结合为一步,避免了铝粉末表面氧化及各种工序中引入杂质带来的材料污染问题,大幅度地提高了制品的塑性和韧性,并在一定程度上保留了粉末冶金最终成形的特点,从而大大地缩短了生产周期,降低了成本.喷射成形坯体往往需要进行后续致密化处理,如热等静压或锻造.喷射成形技术主要用于生产尺寸较大的半成品,而且已从单喷嘴发展到双喷嘴,可以制备更大尺寸的产品.

在喷射沉积的基础上发展起来的用于制备铝基复合材料的共喷射沉积技术,是将合金熔体和颗粒同时喷射到沉集器上,获得所需的复合材料.该方法不仅具备喷射沉积的固有优点,而且由于增强颗粒和金属液滴接触的时间很短,可以避免界面反应,因而可以获得高性能的复合材料.

1.2.3 高速压制

高速压制(HVC)技术^[17]是瑞典的Hoganas公司和Hydropulsor公司,在2001年共同提出的一种高效率、低成本制备高性能粉末冶金零件的新技术.该技术生产零件的过程与传统的模压工序相同,模具设计也相似,所不同的是HVC是通过由液压控制的重锤(速度2~10 m/s)产生的强烈冲击波而瞬间实现粉末的致密化.该技术兼具了模压和粉末锻造的特点,具有动态冲击、近净成形、连续平稳及成本低等特征.从获得的压坯性能来看,HVC压坯具有密度高且分布均匀、低弹性后效、高精度及生坯强度高特点.高速压制在一定程度上具有粉末锻造的特性,有助于在成形过程中使颗粒之间形成冶金结合,因而坯体表现出更高的烧结活性.陈进等人^[18]采用HVC法成形纯铝粉,获得100%致密度的压坯.

1.2.4 烧结

固相烧结时,铝合金粉末表面致密的氧化铝薄膜会严重阻碍物质的迁移.事实上,固相烧结之后铝合金坯体的密度通常会有所下降.这是因为烧结过程中压制时的残余内应力消除,而传质过程无法充分开展,颗粒接触面相对减少,导致体积有所膨胀.为此研究者^[19]系统地研究了液相法烧结铝合金,这些研究主要通过向基体合金中添加一些烧结助剂,借助烧结助剂与氧化铝发生反应来破坏氧化膜,并改善液相与氧化铝之间的润湿性.选择烧结助剂时遵循以下原则:烧结助剂的熔点应低于合金的熔点,或者可以与合金形成低熔点的共晶体;烧结助剂在合金中的溶解度要低,以利于形成足够多的液相;合金在烧结助剂中要有一定的溶解度,以利于烧结的迅速进行.根据这些原则,在烧结铝合金时常用的烧结助剂包括有含Mg^[20-22], Pb^[23-24], Sn^[23, 25-26]和Bi^[24]等元素的烧结助剂.由于液相烧结获得的铝合金晶粒较大,有时还会夹杂一些粗大的共晶相,对材料性能会有一些不利的影响,而添加Zr, Sc, Cr和Mn等元素^[6, 27],可以在一定程度上抑制铝合金液相

烧结时的晶粒长大.此外,液相烧结会给制品尺寸精度及表面光洁度的控制带来困难.

在使用液相法烧结铝基复合材料时,增强相颗粒和熔融金属之间有较长时间的接触,它们之间会发生反应.如SiC在铝液中是不稳定的,会在固-液界面生成Al₄C₃;而Al₂O₃在含Mg的铝合金液中易生成Al₂MgO₄.增强颗粒与基体合金的这种界面反应往往会严重降低材料的性能.因此,要结合基体合金成分、增强相种类,选择烧结温度及时间等参数.

1.3 后续处理

目前,虽然在粉体制备和烧结工艺方面做了大量努力,但由于氧化铝膜的阻碍,即使通过热压烧结也难以获得全致密的铝基复合材料,要获得高性能的粉末冶金铝合金及其复合材料往往更依赖于成形固结后的冷/热加工处理,如锻、轧、挤等.通过这些方法不仅能改善颗粒界面结合情况,而且还能进一步增加材料的致密度及细化组织,最终可提高材料的强度和塑性.对于后续变形处理,一般要选择比较大的挤压比,如20:1或者更大.只有这样才能比较有效地破坏金属颗粒表面的氧化膜,使金属颗粒之间实现冶金结合.高的挤压比还可以进一步改善增强相颗粒在合金基础中分散的均匀性,但是挤压比也不是越大越好,过高的挤压比及挤压温度会导致增强相颗粒破裂或引起基体合金性能的退化.

近些年,在常规锻、轧、挤的基础上发展出了一些新的强塑性变形工艺,如高压扭曲法^[28]和等径角挤压法(Equal-Channel Angular Pressing, ECAP)^[29-31]等.从剪切变形的剧烈程度、工艺的复杂程度及材料的适用范围来看,ECAP法是最有利于实现晶粒超细化的工艺,其展现出了巨大的工业应用价值,逐渐受到了广泛地关注.传统的细化处理工艺,如添加晶粒细化剂等,可成功地将晶粒细化到10 μm左右,而采用ECAP法可以获得晶粒尺寸1 μm左右的铝合金.对于复合材料而言,采用ECAP法更可以使增强相沿一定的取向有序排列,从而使材料在某一方向上具有超高强度.目前,采用ECAP法已经成功地制备了Al, Mg, Cu和Ti等单质金属及合金.例如B. Martin等人^[32]选用氧含量为1.6%及 $d_{50}=1.3\text{ }\mu\text{m}$ 的铝粉为原料,采用ECAP技术制备的铝材在室温下的抗拉强度达到了316 MPa,在300 °C下抗拉强度仍然可以达到188 MPa,在350 °C下经过20 h的退火处理后,材料的结构和力学性

能均没有明显地下降.近20年的发展,ECAP法已能制备出无残余孔隙、界面清洁的块体材料,试样尺寸已超过 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$,其操作过程逐渐实现了连续性.

2 发展趋势

从制备流程来看,制备粉末冶金铝合金及其复合材料的每个技术环节都呈现出了长足地进步.其中超高纯氮气雾化技术大幅度地提高了铝粉的品质;而喷射沉积法则较好地解决了制粉和成形当中存在的诸多问题,可以获得具有优异综合性能(尤其是韧性良好)的铝合金,是目前制备高性能铝合金的主要方法.该法制得的产品主要为大尺寸的半成品,理论上该方法也适于制备铝基复合材料,但在实际操作中存在诸多困难,目前尚未见到关于这方面实质性应用的报道.

以ECAP技术为代表的新技术的快速发展表明,具有微纳结构的高强超塑铝合金及复合材料已成为铝合金的主要发展方向,材料的性能也有望达到新的高度.但是,与喷射沉积法类似,这些新技术的工艺流程相对较长,而且基本丧失了粉末冶金技术近净形的特点,制备成本比较昂贵,在实际应用中受到了极大地限制.

以粉末冶金技术为基础,开发与铁基制品相似的压-烧工艺,短流程、近净形制备高性能铝合金及复合材料和制品是长期以来的努力方向.目前,气体雾化及低温高能球磨等技术的发展,已经基本解决了高品质、微/纳铝基粉体的制备问题.在成形固结的过程中进一步有效地破坏氧化膜,成为低成本制备高性能粉末冶金铝合金及复合材料的关键.传统的添加烧结助剂或粉末锻造等手段,虽然可以破坏氧化膜,但存在性能较低或成本过高等问题.总体而言,现有的研究主要集中在粉体制备和后续处理环节方面,囿于实际效果,在固结环节所做的工作相对较少.以高速压制为代表的新成形技术的出现,有望为铝粉末冶金的成形及烧结环节带来新的突破.

3 结 语

粉末冶金法成为提高铝基材料性能的重要手段之一,成本过高是限制其广泛应用的主要原因.各国的研究人员围绕简化其工艺流程,降低制备成本和

进一步提高性能做了大量的工作,从粉体制备、成形固结和后续处理这三个环节来看,粉体制备环节的研究工作在短期内不太可能有重大的突破.未来的发展方向应当侧重于寻求能够发挥粉末冶金近净形特点的新成形固结技术,以减少或避免对后续处理环节的依赖,从而缩短工艺流程,提高粉末冶金铝合金及其复合材料的性价比,使其能够获得更广泛地应用.

参考文献:

- [1] 隋忠祥,张军,文子,等.粉末冶金法制备高强铝合金的组织与性能[J].汽车工艺与材料,2004(7):16-17.
- [2] LLOYD D J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites [J]. International Materials Reviews, 1994, 39(1):1-23.
- [3] 黄培云.粉末冶金原理[M].第二版.北京:冶金工业出版社,1997:93-110.
- [4] ÖZBILEN S. Influence of atomising gas on particle characteristics of Al, Al-1wt% Li, Mg, and Sn powders [J]. Powder Metallurgy, 2000, 43(2):173-180.
- [5] 张永安,熊柏青,石力开.快速凝固7000系超高强铝合金的研究现状[J].材料导报,2005,19(10):91-93.
- [6] LEE S, UTSUNOMIYA A, AKAMATSU H, et al. Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al-Mg alloys [J]. Acta Materialia, 2002, 50:553-564.
- [7] ANDERSON I E, MOORE J A. Powder collection apparatus/method; US, 5277705 [P]. 1994-01-11.
- [8] 左中强,马社俊,严敬磊,等.生产铝粉用雾化装置及其雾化工艺;中国,CN102554247A [P]. 2012-07-11.
- [9] 袁建国.太阳能电板用超细铝粉生产线中的铝粉分级系统;中国,CN201735527U [P]. 2011-02-09.
- [10] ANDERSON I E, FOLEY J C. Determining the role of surfaces and interfaces in the powder metallurgy processing of aluminum alloy powders [J]. Surface and Interface Analysis, 2001, 31:599-608.
- [11] ANDERSON I E, AYERS J D. Environmentally stable metal powders; US, 5073409 [P]. 1991-12-17.
- [12] ANDERSON I E, TERPSTRA R L. Environmentally stable reactive alloy powders and method of making same; US, 5811187 [P]. 1998-09-22.
- [13] FLUMERFELT J F. Aluminum powder metallurgy processing [D]. Iowa: Iowa State University, 1999.
- [14] ZHOU F, LIAO X Z, ZHU Y T, et al. Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball

- milling [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 2777-2791.
- [15] 刘改华, 查五生, 兰军, 等. 粉末冶金法制备铝合金块体材料的研究[J]. *轻金属*, 2007(3): 56-57.
- [16] 张豪, 张捷, 杨杰, 等. 喷射成形工艺的发展现状及其对先进铝合金产业的影响[J]. *铝加工*, 2005(4): 1-6.
- [17] 闫志巧, 蔡一湘, 陈峰. 粉末冶金高速压制技术及其应用[J]. *粉末冶金技术*, 2007, 27(6): 455-460.
- [18] 陈进, 肖志瑜, 唐翠勇, 等. 温粉高速压制装置及其成形试验研究[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16(4): 604-609.
- [19] SCHAFFER G B, SERCOMBE T B, LUMLEY R N. Liquid phase sintering of aluminium alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001(6): 85-91.
- [20] LUMLEY R N, SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. Surface oxide and role of magnesium during the sintering of aluminium [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30A: 457-463.
- [21] KONDOH K, KIMURA A, WATANABE R. Effect of Mg on sintering phenomenon of aluminium alloy powder particle [J]. *Powder Metallurgy*, 2001, 44(2): 161-164.
- [22] MARTIN J M, GOMEZ-ACEBO T, CASTRO F. Sintering behaviour and mechanical properties of PM Al-Zn-Mg-Cu alloy containing elemental Mg additions [J]. *Powder Metallurgy*, 2002, 45(2): 173-180.
- [23] SHOWAITER N, YOUSEFFI M. Compaction, sintering and mechanical properties of elemental 6061 Al powder with and without sintering aids [J]. *Materials and Design*, 2008, 29: 752-762.
- [24] SCHAFFER G B, HUO S H. On development of sintered 7xxx series aluminium alloys [J]. *Powder Metallurgy*, 1999, 42(3): 219-226.
- [25] SERCOMBE T B, SCHAFFER G B. On the use of trace additions of Sn to enhance sintered 2xxx series Al powder alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 268: 32-39.
- [26] SCHAFFER G B, YAO J Y, BONNER S J, et al. The effect of tin and nitrogen on liquid phase sintering of Al-Cu-Mg-Si alloys [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2615-2624.
- [27] MISHRA R S, BIELER T R, MUKHERJEE A K. Superplasticity in powder metallurgy aluminum alloys and composites [J]. *Acta Metallurgy Materials*, 1995, 43(3): 877-891.
- [28] SAKAI G, HORITA Z, LANGDON T G. Grain refinement and superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 393: 344-351.
- [29] VALIEV R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties [J]. *Nature Materials*, 2004(3): 511-516.
- [30] SEGAL V M. Engineering and commercialization of equal channel angular extrusion (ECAE) [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 386: 269-276.
- [31] IWAHASHI Y, HORITA Z, NEMOTO M, et al. The process of grain refinement in equal-channel angular pressing [J]. *Acta materialia*, 1998, 46(9): 3317-3331.
- [32] MARTIN B, FRANTISEK S, OTTO B, et al. ECAP vs. direct extrusion-techniques for consolidation of ultra-fine Al particles [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 504: 1-7.

Research status and development tendency of aluminum-based alloys and composites fabricated by powder metallurgy

CHEN Feng, YAN Zhiqiao, CAI Yixiang

Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: Research status of aluminum-based alloys and composites fabricated by powder metallurgy was overviewed including powder fabricating, consolidation and following deformation treatment. The development tendency was also discussed. It was presented that the recently emerged forming technologies such as high velocity compaction might make new breakthroughs in the linkage between forming and sintering in a -luminum powder metallurgy.

Key words: powder metallurgy; aluminum alloys; composites