

半固态等温热处理对 Al-Cu-Mn 合金组织的影响

柴兴强^{1, 2}, 阎峰云^{1, 2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050;
2. 兰州理工大学, 省部共建有色金属先进加工再利用率国家重点实验室, 甘肃兰州 730050)

摘要: 研究半固态等温热处理工艺对Al-Cu-Mn合金组织的影响规律。对Al-Cu-Mn合金进行了不同的保温温度和保温时间, 探究了保温温度和保温时间对Al-Cu-Mn合金半固态坯料的平均等圆直径、固相率和形状因子的影响规律。Al-Cu-Mn合金在保温温度630 ℃、保温时间50 min时, 其半固态坯料组织最适合后续触变成形。坯料的固相率为55.9%, 平均等圆直径为146 μm, 形状因子为1.4。当保温时间相同时, 随着保温温度的增加, 晶粒尺寸和晶粒的球化程度都会增加。当保温温度相同时, 随着保温时间的增加, 晶粒尺寸增大, 晶粒圆整度增加。

关键词: 等温热处理; 半固态; Al-Cu-Mn合金; 晶粒大小; 圆整度

铝合金具有低密度、比强度高优点, 其无论是在军工领域, 还是在汽车轻量化等领域都有大规模的应用^[1]。铝合金被广泛认为是取代钢铁材料的最佳有色金属。但是原有的铸造技术和塑性加工技术由于各自存在的问题, 已经不能使成形的铝合金零件满足相关要求。半固态成形技术具有晶粒细小、凝固收缩小、对模具消耗低等优点, 被认为是21世纪金属制造的关键技术之一。半固态成形分为非枝晶近球形组织制备和成形两部分, 非枝晶近球形组织制备是半固态成形的关键和基础^[2-9]。非枝晶近球形组织的好坏直接影响成形零件性能的好坏。目前半固态坯料或浆料制备常用的方法有机械搅拌法、电磁搅拌法、应变诱导熔体激活法和等温热处理法等^[10-12]。机械搅拌法工艺简单, 但是对熔体易造成污染, 不好控制参数。电磁搅拌法可以精准地控制参数, 但是成本较高。应变诱导熔体激活法工艺较为复杂, 不利于工业大规模应用。等温热处理法具有工艺简单, 成本较低, 不会对熔体造成污染等优点。

但是, 目前半固态等温热处理对铝合金铸态枝晶组织转变为非枝晶近球形组织的影响规律没有系统的研究^[13]。周恒^[14]等人通过研究2024的半固态等温热处理组织后认为: 在保温温度一定的时候, 保温时间超过15 min之后, 时间只会促使晶粒尺寸的增大, 不会对晶粒圆整度产生影响。而且保温时间只做了15 min, 不够系统。杨明波等^[15]认为: 在半固态等温热处理开始阶段, 合金的枝晶分枝特征由于成分均匀化使树枝晶组织转变为非枝晶近球形组织。因此, 对半固态铝合金等温热处理中组织演变进行系统的研究是十分必要的。

本文以自制的Al-Cu-Mn合金为对象, 研究了在固液相线之间, 保温温度和保温时间对Al-Cu-Mn合金非枝晶近球形组织演变的影响规律。

1 试验材料及过程

本试验所采用的材料是本课题自制的Al-Cu-Mn合金。Al-Cu-Mn材料成分见表1, 用型号为SG-12-13的硅碳棒加热炉将Al-Cu-Mn合金进行重熔, 在720 ℃用C₂Cl₆精炼, 725 ℃浇注在直径为15 mm的金属型模具中。去除试棒两端之后, 用Dk7732电火

作者简介:

柴兴强(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为铝合金半固态成形。
E-mail: 2680572103@qq.com

通讯作者:

阎峰云, 男, 教授。电话: 13893119946, E-mail: 13893119946@139.com

中图分类号: TG 146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)08-0985-05

收稿日期:

2022-01-04 收到初稿,
2022-02-17 收到修订稿。

花数控线切割机床将试棒切成 $\Phi 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的小圆柱体。为了确定Al-Cu-Mn合金的液固相线,对Al-Cu-Mn合金进行差热分析;采用Sta449C德国耐驰同步热分析仪测得Al-Cu-Mn合金的液固相线区间。温度的测量范围为 $10\sim 725\text{ }^{\circ}\text{C}$,采用氮气保护,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。差热分析所需的试样量很少,只需 $2\sim 5\text{ mg}$ 即可。测得Al-Cu-Mn合金的液固相线区间是 $622.1\sim 650.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了便于高温状态下取样,用内膛尺寸与试样相同、壁厚 1 mm 的内壁刷有氧化锌涂料的铁坩埚置放试样。用型号为KSL-200X的热处理炉做等温热处理,恒温误差为 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。热处理温度是 $620\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 $0\sim 90\text{ min}$,热处理完成之后快速放入水中水淬。

表1 Al-Cu-Mn 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the Al-Cu-Mn aluminum alloy $w_{\text{B}}/\%$

Cu	Mn	Ti	Mg	Fe	Si	Zn	Zr	Al
3.831	1.090	0.276	0.490	0.050	0.680	0.007	0.001	余量

热处理完的试样,先粗磨,后细磨。用 $120\#$ 、 $240\#$ 、 $400\#$ 、 $600\#$ 、 $800\#$ 、 $1000\#$ 、 $1500\#$ 、 $2000\#$ 的砂纸进行磨光,然后用抛光机机械抛光。最后用混合酸溶液为 1 mL HF 、 1.5 mL HCl 、 2.5 mL HNO_3 、 $95\text{ mL H}_2\text{O}$ 的keller试剂,在室温下腐蚀 10 s 左右。然后用4XC-MS光学显微镜进行观察与分析,光镜照片用Image-Pro Plus v5.iso软件统计合金的平均等圆直径、固相率和形状因子。计算所用的公式为:

$$S = \frac{NA_i}{A_s} \quad (1)$$

$$D = \frac{\left[\sum^2 \left(\frac{A_i}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{N} \quad (2)$$

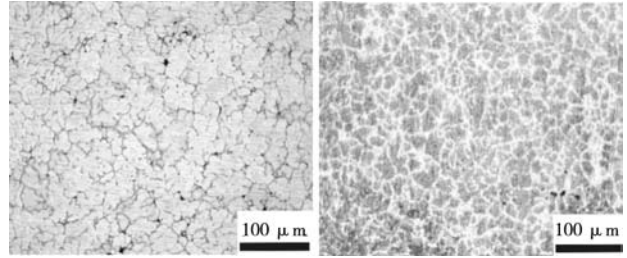
$$F = \frac{\left(\frac{\sum P_i^2}{4\pi A_i} \right)}{N} \quad (3)$$

式中: S 为半固态组织的固相率, D 为平均等圆直径, F 为固相颗粒的形状因子, A_i 为单个固相颗粒的面积, A_s 为固相和液相的总面积, N 为固相颗粒数量, P_i 为单个固相颗粒的周长,形状因子值越趋近1,说明半固态组织中固相颗粒的圆整度越好。平均等圆直径 D 的值在很大程度上表明了固相颗粒晶粒尺寸的大小, D 值越小,晶粒尺寸就越小。 S 表示半固态组织的固相率,在制备半固态坯料或者浆料中,液相能使半固态坯料或者浆料有一个好的流动性能。尽量使坯料的晶粒圆整度值越接近1越好,而晶粒的平均等圆直径则越小越好。Al-Cu-Mn合金相成分可以通过Bruker Advance D8型X射线衍射分析测得。测试条件: Cu 靶, $2\theta=20^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$ 。

2 试验结果与分析

2.1 Al-Cu-Mn 合金铸态组织分析

图1是Al-Cu-Mn合金的铸态组织光镜图。该合金的铸态组织主要有浅色的基体和分布在基体上少量黑色的相及少量的缩孔等缺陷。从图中也可以看出,试样的树枝晶特征表现明显。



(a) Al-Cu-Mn合金铸态腐蚀图 (b) Al-Cu-Mn合金铸态未腐蚀图

图1 Al-Cu-Mn合金的铸态组织光镜图

Fig. 1 Optical micrograph of the as-cast Al-Cu-Mn alloy

2.2 等温热处理中组织演变

2.2.1 保温时间对合金组织演变的影响

图2是Al-Cu-Mn合金在 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温不同时间的微观组织图。刚开始保温时间较短,当保温 5 min 时,如图2a所示,Al-Cu-Mn合金组织和铸态下的组织基本一样。图中的白色非枝晶近球形是基体,白色非枝晶近球形基体周围的组织是液相或者是液相在热处理中水淬之后的二次凝固组织。

随着时间的增加,输入的热量越来越多,树枝晶组织逐渐消失。在晶界处的低熔点相率先熔化,变成液相团聚在基体周围。原先的树枝晶组织逐渐变成了非枝晶近球形组织。由保温 5 min 和 10 min 的图2a和图2b可以看出;随着保温时间的延长,树枝晶组织完全消失,液相越来越多,逐渐连在了一起。这是因为在高温均匀化过程使晶界处的低熔点相熔化,晶界处的相重新熔入基体中。在多个晶粒交界处出现了三角状液相区。结合图3可知,坯料在 20 min 时,其固相率是 75.4% ,到了 60 min 时,固相率只有 47.0% 。坯料中固相颗粒的晶粒尺寸在晶界合并长大机制和Ostwald 熟化机制^[16-17]共同作用下变大,固相颗粒的圆整度在逐渐变好。根据研究者大量试验得出^[18-19],半固态触变成形时固相率在 $50\%\sim 70\%$ 成形性能最好。通过用Image-Pro Plus v5.iso软件计算的Al-Cu-Mn合金在保温 40 min 、 50 min 、 60 min 时半固态组织的固相率分别是 63.5% 、 55.9% 、 47.0% 。结合图3可以看出,保温 50 min 晶粒尺寸相比 60 min 时的小,晶粒的圆整度相比于 40 min 好。所以在此条件下,选择 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 50 min 作为后续触变成形的最佳热处理工艺。

2.2.2 保温温度对合金组织演变的影响

图4是Al-Cu-Mn合金在10 min时不同保温温度的微观组织。图4a是坯料在620 °C保温10 min的微观组织，合金组织和铸态组织基本一样，还是树枝晶组织为主和极少量的液相，固相率较大，属于高固相率组织。当温度升高时，位于晶界处的低熔点析出相开始熔化，变成液相，存在于基体周围。枝晶组织开始向非枝晶近球形组织开始转变。由图4a和图4b可以看出；在随着保温温度的升高，熔化的相越来越多，液相逐渐连接在一起，几个小的非枝晶近球形组织的晶界连接在一起合并长大。可以看出，保温时间相同的时候，随着温度的升高，晶粒尺寸长大的趋势。从图5可以看出，630 °C的晶粒尺寸要比620 °C的大。

当保温时间在不超过10 min时，630 °C的晶粒尺寸较650 °C的大。也可以用式(4)解释^[20]，在此条件下，主要受曲率半径影响，曲率半径小的熔点就低，率先熔化。在枝晶底部，是曲率半径最小的，所以从枝晶底端开始熔化，造成枝晶分离。在保温

时间相同的情况下，温度越高，输入的热量越多，熔化的相越多，并且晶粒尺寸有减小的趋势。

$$T_R = T_{er} = \frac{2\sigma_{SL} T_{er} \omega}{LR} \quad (4)$$

式中： T_R 半径为 R 处的曲面处的平衡熔点； T_{er} 为固/液界面为平界面时的熔点； σ_{SL} 为固/液界面处的表面能； L 为固液转变时的摩尔焓变； ω 为固相摩尔体积； R 为固/液界面的曲率半径。

当保温时间超过30 min时，640 °C的晶粒尺寸要比630 °C的晶粒尺寸大。这是因为在此条件下，由于保温时间相同，温度的升高，相熔化的时间较短，溶质扩散的速率较快并且充分，晶粒长大主要满足Ostwald熟化/长大机制，也就是小于平均晶粒尺寸的熔化，大于平均晶粒尺寸的长大，液/固界面能维持在一个低水平，系统保持相对稳定。随着温度的升高，晶粒变得越来越圆整，形状因子在减小。因为晶粒尺寸越圆整，晶粒的表面能就越低，系统的能量就越低，这样系统就可以保持在一个相对稳定的状态。

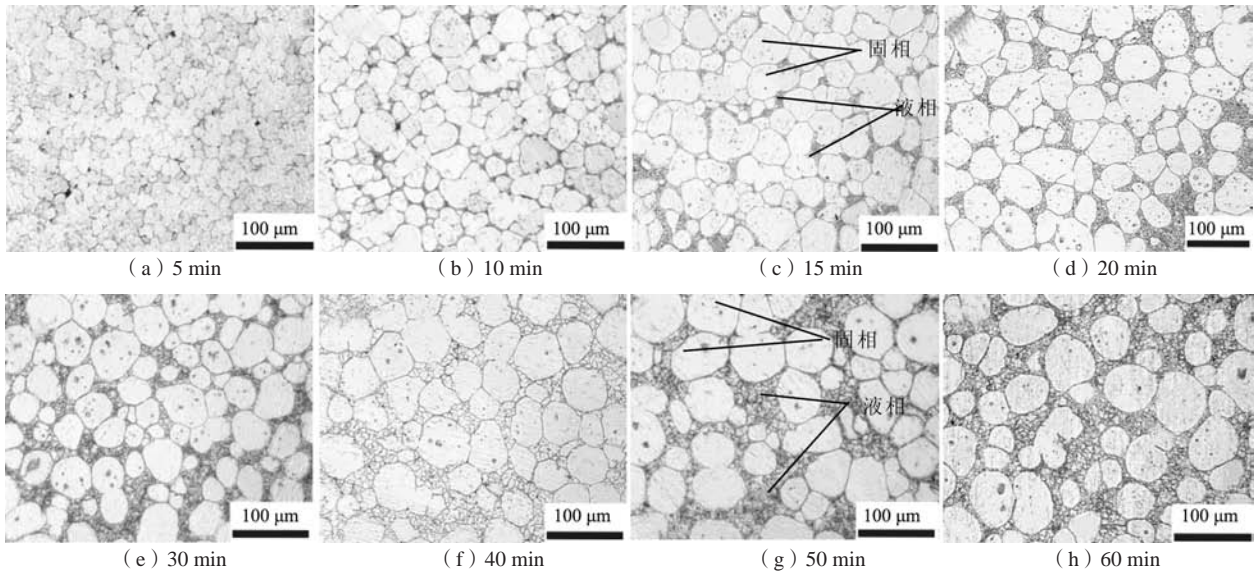


图2 Al-Cu-Mn合金在630 °C的保温不同时间的半固态组织

Fig. 2 Semi-solid microstructures of the Al-Cu-Mn alloy held at 630 °C for different times

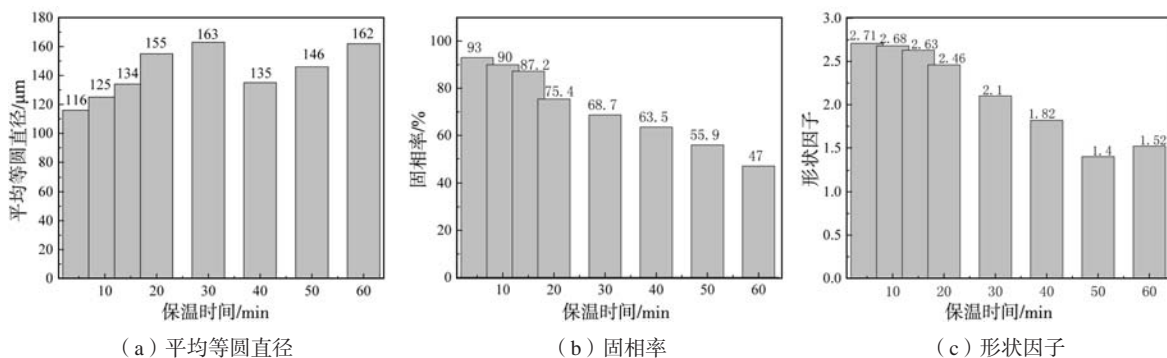


图3 坯料在630 °C下保温不同时间下平均等圆直径、固相率、形状因子的柱状图

Fig. 3 Bar graphs of average equal circle diameter, solid phase ratio and shape factor of the blanks held at 630 °C for different times

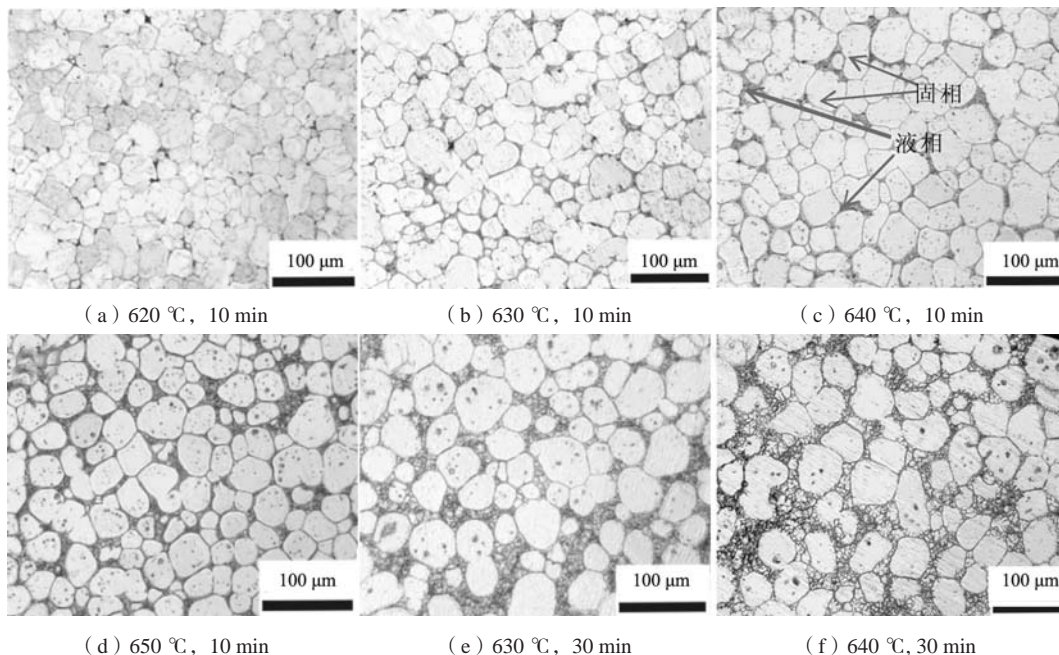


图4 Al-Cu-Mn合金在不同温度下保温10 min和30 min的半固态组织

Fig. 4 Semi-solid microstructures of the Al-Cu-Mn alloy held at different temperatures for 10 min and 30 min

综上所述，保温温度对Al-Cu-Mn合金半固态组织的影响规律为：在相同的保温时间、不同的热处理温度下，高固相率时晶粒尺寸增大，晶粒的圆整度随着温度增加而增加。在Al-Cu-Mn合金的等温热处理过程中，随着温度的升高，出现枝晶特征逐渐消失、晶粒晶界平直化、逐渐球化变成团状晶粒3个阶段^[21]。

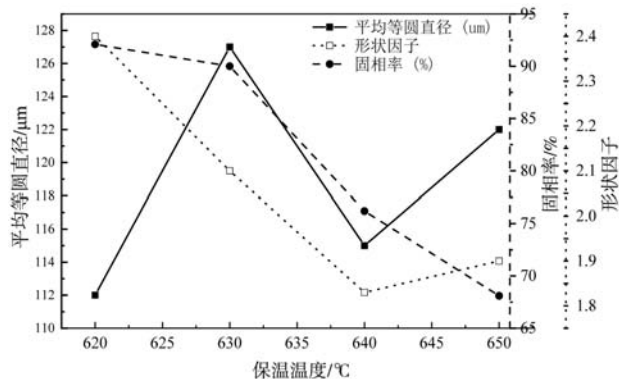


图5 坯料在保温时间10 min下不同保温温度的平均等圆直径、固相率、形状因子的折线图

Fig. 5 The broken line graphs of the average equal circle diameter, solid phase ratio and shape factor of the blank at different holding temperatures under the holding time of 10 min

为了分析Al-Cu-Mn合金铸态条件下和热处理630 °C保温50 min半固态组织的相组成。用XRD测得Al-Cu-Mn合金两种状态下相组成，检测结果如图6所示，Al-Cu-Mn合金铸态条件下和630 °C保温50 min的半固态组织相组成是一样的，都是由 α -Al、 θ (Al_2Cu)及 $MnAl_6$ 相组成。

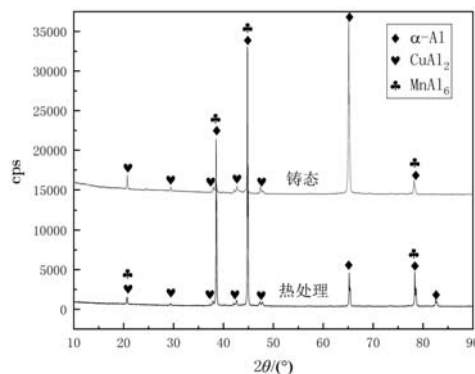


图6 铸态及Al-Cu-Mn合金630 °C保温50 min淬火组织的X射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of as-cast and quenched microstructure of the Al-Cu-Mn alloys at 630 °C for 50 min

3 结论

(1) 合金固相率在70%以上时，在保温温度一定的情况下，随着保温时间的延长，晶粒尺寸增大，晶粒圆整度减小。在对Al-Cu-Mn合金的等温热处理过程中，随着温度的升高，出现枝晶特征逐渐消失、晶粒晶界平直化、逐渐球化变成团状晶粒3个阶段。

(2) Al-Cu-Mn合金在铸态条件下和热处理630 °C保温50 min的相组成是一样的，都是由 α -Al、 θ (Al_2Cu)及 $MnAl_6$ 相组成。

(3) 在此试验中，Al-Cu-Mn合金在630 °C保温50 min，半固态组织的固相率55.9%，平均等圆直径146 μm ，形状因子1.4，此工艺优先作为后续触变成形的热处理工艺。

参考文献:

- [1] 黄世源, 袁丽丽, 唐鑫, 等. 半固态搅拌铸造TiO₂/A356复合材料的力学性能研究[J]. 铸造, 2021, 70(4): 438-443.
- [2] GUAN F X, JU F, JIANG Y L. Recrystallization and microstructure evolution of hot extruded 7075 aluminum alloy during semi-solid isothermal treatment [J]. Materials Characterization, 2019, 156(10): 1-13.
- [3] WANG N, ZHOU Z M, LU G M. Microstructural evolution of 6061 alloy during isothermal heat treatment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(1): 8-14.
- [4] WANG C C, Li Y Y, CHEN W, et al. Microstructure evolution of semi-solid 2024 alloy during two-step reheating process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 784-788.
- [5] 李润霞, 刘兰吉, 史原脊, 等. 挤压铸造对过共晶Al-Si-Cu-Mg合金组织与性能的影响[J]. 铸造, 2017, 66(4): 367-371.
- [6] ATKINSON H V, LIU D. Microstructural coarsening of semi-solid aluminium alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 496(12): 439-446.
- [7] WEI L, YANG D, QUAN G, et al. Microstructure evolution of semi-solid Mg-2Zn-0.5Y alloy during isothermal heat treatment [J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016, 45(8): 1967-1972.
- [8] 张磊, 陈薇娜, 张晓楠, 等. 原位内生TiB₂/Al-4Cu复合材料半固态二次加热组织演化[J]. 热加工工艺, 2010, 39(4): 72-77.
- [9] 张树国, 裴桓伟, 杨湘杰. Al-Zn-Mg-Cu合金半固态成形的研究现状与应用[J]. 精密成形工程, 2020, 12(3): 67-73.
- [10] 戚文军, 王顺成, 蔡畅, 等. 半固态锻造A356铝合金轮毂的组织与性能[J]. 材料研究与应用 2012(3): 153-158.
- [11] 王聪. 大飞机2024铝合金厚板热处理工艺及热轧模拟研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [12] 李元东, 郝远, 闫峰云, 等. AZ91D镁合金在半固态等温处理中的组织演变[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 571-575.
- [13] 周恒. 2024铝合金半固态坯料制备及触变挤压成形[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(4): 358-361.
- [14] 杨明波, 代兵, 赵玮霖. 半固态等温热处理制备非枝晶组织合金坯料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8A): 213-216.
- [15] WANG Z, ZHANG Q. Microstructure-dependent mechanical properties of semi-solid cop [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 715(8): 413-420.
- [16] JIANG H T, Li M Q. Grain growth of Al-4Cu-Mg alloy during isothermal heat treatment [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(1): 67-72.
- [17] ZHANG L, CAO Z Y, LIU Y B. Microstructure evolution of semi-solid Mg-14Al-0.5Mn alloys during isothermal heat treatment [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(7): 1244-1248.
- [18] MARTIN C L, KUMAR P, BROWN S. Constitutive modeling and characterization of the flow behavior of semi-solid metal alloy slurries—I. the flow response [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(11): 3595-3602.
- [19] 刘勇, 杨湘杰. 液固两相区等温热处理对ZAl01枝晶形貌的影响[J]. 铸造工程-造型材料, 2002(4): 18-20.
- [20] KIU C M, YAN A J, SU G S. Discussion on microstructure of mushy alloys in heating process [C]// Proceeding of The 5th International Conference On Semi-solid Processing of Alloys And Comprisites. C010rado USA: 1999.
- [21] 朱成, 罗周梅, 王瑞. 半固态等温热处理对7075合金组织的影响[J]. 东北大学学报, 2018, 39(12): 1723-1726.

Effect of Semi-Solid Isothermal Heat Treatment on Microstructure of Al-Cu-Mn Alloy

CHAI Xing-qiang^{1, 2}, YAN Feng-yun^{1, 2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 7300050, Gansu, China; 2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Non-Ferrous Metals Jointly Established by the Provincial and Ministerial Departments, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 7300050, Gansu, China)

Abstract:

The influence of semi-solid isothermal heat treatment process on the microstructure of Al-Cu-Mn alloy was studied. The Al-Cu-Mn alloy was subjected to different holding temperatures and holding times, and the influences of the holding temperature and holding time on the average equal circle diameter, solid phase ratio and shape factor of the Al-Cu-Mn alloy semi-solid billet were explored. The semi-solid billet microstructure of the Al-Cu-Mn alloy at the holding temperature of 630 °C and holding time of 50 min was the most suitable for subsequent thixoforming. The solid phase ratio of the billet was 55.9%. The average equal circle diameter was 146 μm, and the shape factor was 1.4. When the holding time was the same, with the increase of the holding temperature, the grain size and the degree of spheroidization of the crystal grains increased; when the holding temperature was the same, with the increase of the holding time, the grain size increased, and the roundness of the grains were increased.

Key words:

isothermal heat treatment; semi-solid; Al-Cu-Mn alloy; grain size; roundness