

[文章编号] 1004- 0609(2001) 05- 0834- 06

熔体温度处理工艺对 A319 合金组织和性能的影响^①

何树先, 孙宝德, 王 俊, 周尧和
(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

[摘 要] 研究了熔体温度处理工艺对 A319 合金凝固组织的影响, 通过对冷却速度和混合熔体停留时间的考察, 发现不同的冷却速度对经过和未经过熔体温度处理的凝固组织初生枝晶尺寸作用不大, 但对凝固组织中的晶间化合物相的析出有很大影响。研究结果表明, 熔体温度处理工艺有利于抑制晶间化合物的析出, 促进组织的均匀性。随着混合熔体停留时间的延长, 试样的拉伸性能表现出由低到高、再由高到低的变化规律, 从原子团簇的角度分析了熔体温度处理工艺对凝固组织的作用机制。

[关键词] 熔体温度处理; A319 合金; 凝固组织; 原子团簇

[中图分类号] TG 113. 1

[文献标识码] A

随着凝固技术和团簇学的发展, 人们越来越关注熔体的结构对最终凝固组织的影响^[1]。对凝固过程的研究逐步延伸到凝固开始前的液态金属结构对凝固组织的影响^[2~ 6]。

混合法熔体温度处理细化金属组织的思想是由前苏联科学家在上世纪 60 年代提出的, 但由于人们没有给予足够的重视, 致使混合法熔体温度处理的研究没有得到进一步的发展。随着人们对生态环境保护的日益重视, 生产中一直沿用添加细化剂细化金属组织的化学方法的弊端得到关注^[7], 因此人们正在致力于寻求一种工艺更简单、成本更低廉、对环境的影响更小的生产工艺进行铝合金组织细化, 提高铝合金铸件力学性能。在此思想指导下, 上世纪 90 年代初, 日本学者 Ohmi 等^[8~ 10]和西北工业大学^[11]相继研究了混合熔体法细化过共晶 Al-Si 合金初生 Si 的研究, 细化效果比较显著。但对于生产中广泛应用的亚共晶 Al-Si 合金尚无研究报道。基于此, 作者根据混合熔体法温度处理的原理对亚共晶 A319 铝合金进行了系统的研究, 重点研究了冷却速度和混合熔体停留时间对熔体温度处理凝固组织的影响, 并且在理论上从原子团簇的角度对试验结果进行了分析。

1 实验材料

试验采用 A319 合金, 成分如表 1 所示。

表 1 A319 合金的化学成分							
Table 1 Component of A319 alloy							
Elements	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
Mass fraction/ %	6. 16	< 0. 1	0. 75	3. 20	0. 30	< 0. 1	Balance

采用硅钼棒高温炉 (SSG2-12-16) 和电阻炉 (SG2-7. 5-1. 3) 作为高低温熔体的熔化设备。采用石墨坩埚来熔合金。

2 实验方法

为了确定所用合金的液相线温度, 通过自行设计制作的热分析仪测试了 A319 合金的砂型和金属型冷却曲线。

熔体混合处理过程如图 1 所示, 首先把通过计算称好的合金放在第一个坩埚内升温至 750 ℃熔化, 经过 C₂Cl₆ 精炼并静置一段时间, 然后把熔体定量地转移到第二和第三坩埚内。将第三个坩埚熔体迅速降温至 630 ℃成低温熔体, 第二个坩埚熔体则快速升温至 950 ℃成高温熔体, 高低温熔体经过保温后进行混合、浇注。由于浇注温度对凝固组织影响较大, 为了使混合后的温度达到统一, 可通过调整高低温熔体的质量比, 使得混合后熔体的温度保持在(720±5) ℃, 然后将混合熔体浇入预热金属锭模内(预热温度为 220 ℃)。为了考察冷却速度对

① [基金项目] 国家 973 重点基础研究资助项目(G1999064900- 4) 和美国 GM(中国) 公司基金支持
[收稿日期] 2000- 12- 27; [修订日期] 2001- 03- 01 [作者简介] 何树先(1972-), 男, 博士研究生。

经过熔体温度处理的凝固组织的影响, 我们利用楔形永久型模具(如图 2)浇注试样, 即对混合熔体采取即混即浇的方式进行浇铸, 图 2 中 A, B, C 为测试冷却速度 取样观察微观组织的位置。

最后, 有关试样经过切割、磨平、抛光和侵蚀, 在图像分析仪(LECO-IA32)和扫描电镜(SEM)上进行凝固组织观察、测量及分析。抗拉试样在 WE-60 型液压式万能材料试验机上测试拉伸性能。

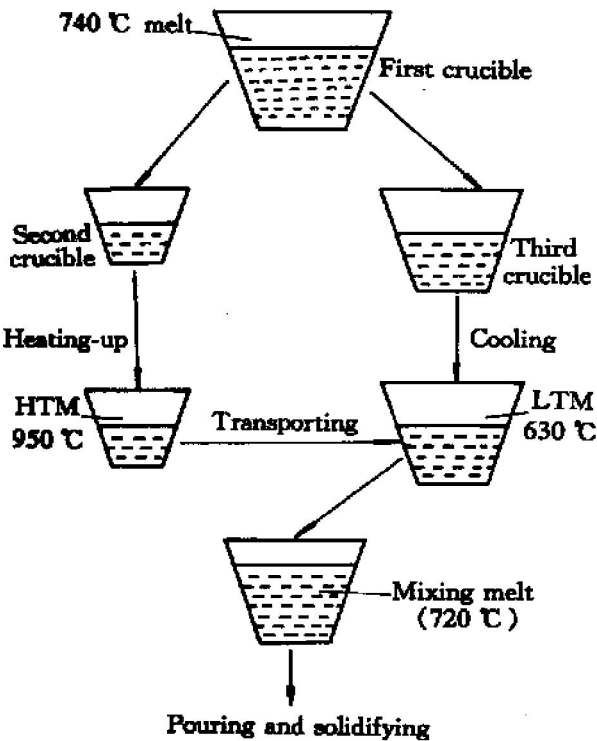


图 1 熔体温度处理工艺示意图

Fig. 1 Flow process chart of melt temperature treatment(MTT) experiment

3 实验结果

3.1 冷却速度对熔体温度处理效果的影响

图 3 所示为 A319 合金砂型和金属型冷却曲线测试结果, 通过曲线可以确定 A319 合金的液相线温度为 605.8 ℃。图 4 所示是晶间化合物相的扫描电镜照片, 经过能谱分析, 图中针片状组织为 Al-SiFe 相, 块状组织为 AlSiCu 相。图 5 是经过温度处理的不同冷却速度的 A319 合金凝固组织金相照片, 图 6 则是没有经过温度处理的不同冷却速度的 A319 合金凝固组织金相照片, 二者的浇注温度相同(720±5) ℃, 由图 6(a) 到(c) 冷却速度依次增大。图中白色为初生 α 相, 灰色为析出的晶间化合物 AlSiFe 相和 AlSiCu 相。

从图中的组织来看, 一次枝晶尺寸和二次枝晶臂尺寸随冷却速度的增加而显著减小, 但是在相同的冷却速度条件下, 经过熔体温度处理和没有经过熔体温度处理的一次枝晶尺寸却没有很明显的区别, 只是二者晶界化合物的分布不同, 其中没有经过温度处理的试样在晶界析出的化合物相的数量明显多于经过温度处理的试样, 如图 5(a) 和图 6(a) 所示。这些析出的化合物相数量与冷却速度有关, 试样冷却速度越慢, 析出化合物数量的差异越大; 反之, 这种差异则越小, 如图 5(c) 和图 6(c)。这种现象说明熔体温度处理有利于抑制晶间化合物的析出, 从而能够提高合金的组织均匀性。

3.2 混合后停留时间对熔体温度处理效果的影响

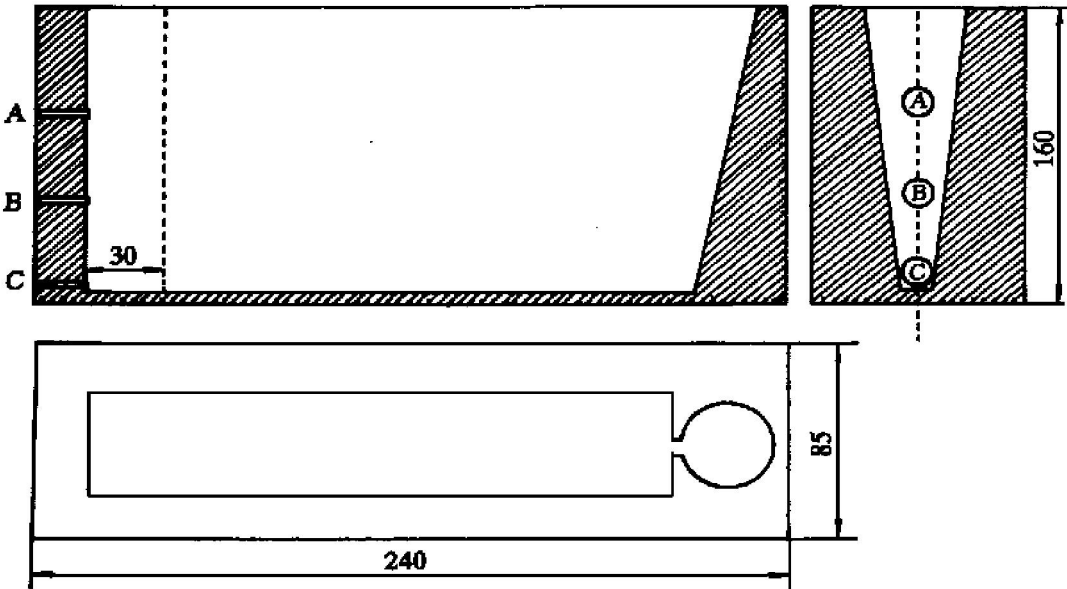


图 2 考察冷却速度用的楔形永久型模具(unit: mm)

Fig. 2 Wedge-shaped permanent mold used for studying effect of cooling rate on solidification structure

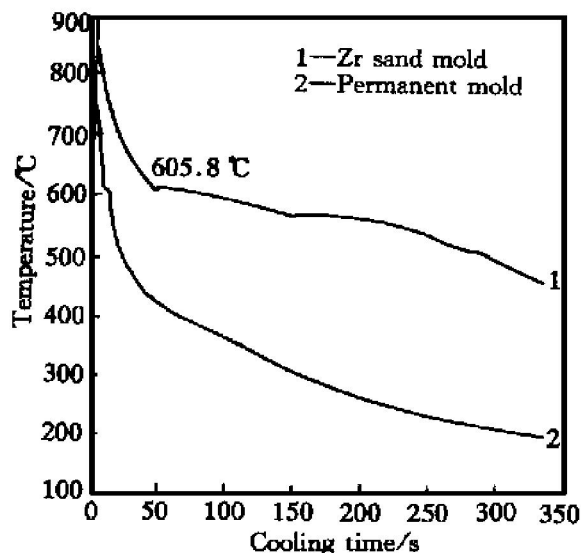


图 3 A319 合金冷却曲线

Fig. 3 Cooling curve of A319 alloy with different mold

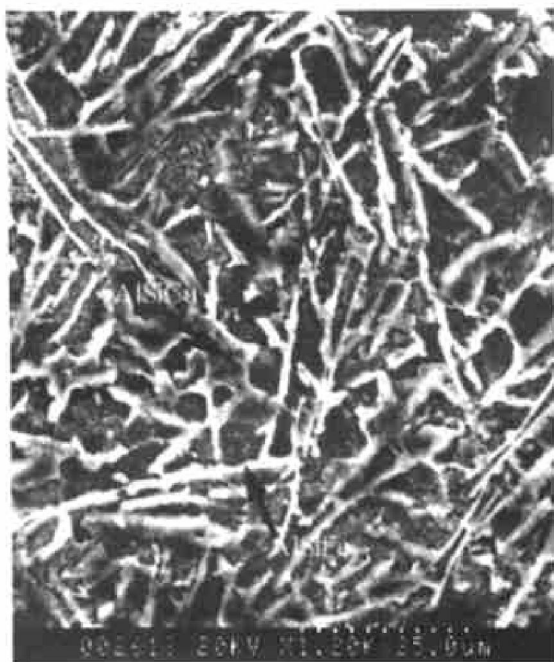


图 4 A319 合金常规凝固组织晶间化合物相的电镜照片

Fig. 4 SEM photograph of interstitial phase of A319 alloy

通过实验发现, A319 合金高低温熔体混合后的不同停留时间对试样的拉伸性能有着重要的影响, 如表 2 和图 7 所示。从表中可以看出, 熔体混合后停留一段时间, 抗拉强度呈现出由低到高、再由高到低的规律。延伸率随抗拉强度增大而增大, 减小而减小。为了便于比较, 利用常规铸造方法浇注抗拉试样进行拉伸性能测试, 结果如表 2。可以看出, 经过温度处理后, 只有混合熔体停留时间为 0 s 和 120 s 时, 试样的抗拉强度才低于常规铸造, 其余都高于常规铸造, 其中温度处理 120 s 时试样的延伸率要高于没有经过温度处理的试样。

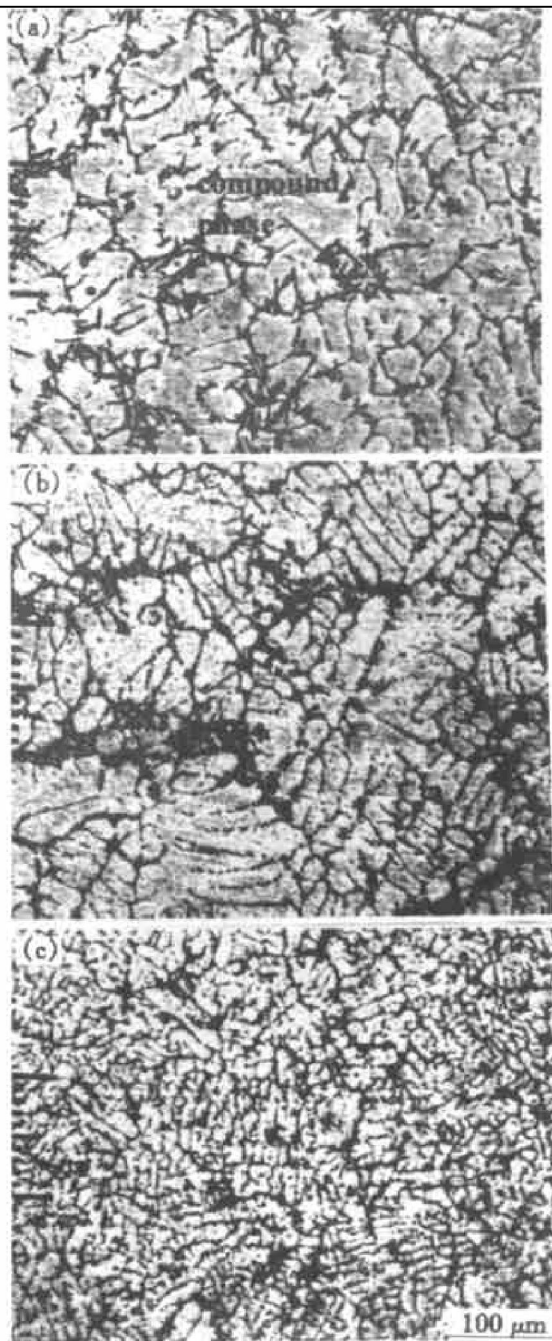


图 5 A319 合金经过熔体温度处理后, 不同冷却速度下的凝固组织

Fig. 5 Solidification structures of different cooling rate of A319 alloy sample with MTT

4 分析与讨论

研究者^[12, 13]发现, 金属熔体的组织结构随熔体温度及成分的不同而不同, 熔体温度较低时, 熔体中含有许多短程有序的类型固相原子集团, 也可称为原子团簇。随熔体温度升高, 这种类型固相原子团簇不断熔化, 逐步变成无序状态。熔体温度处理工艺实质就是把无序状态的高温熔体与有序状态的低温熔体相混合, 使混合熔体在微观结构上呈现一种具有较大的温度起伏、能量起伏和成分起伏的非平衡状态。图 8 是熔体温度处理工艺混合模型, 在这

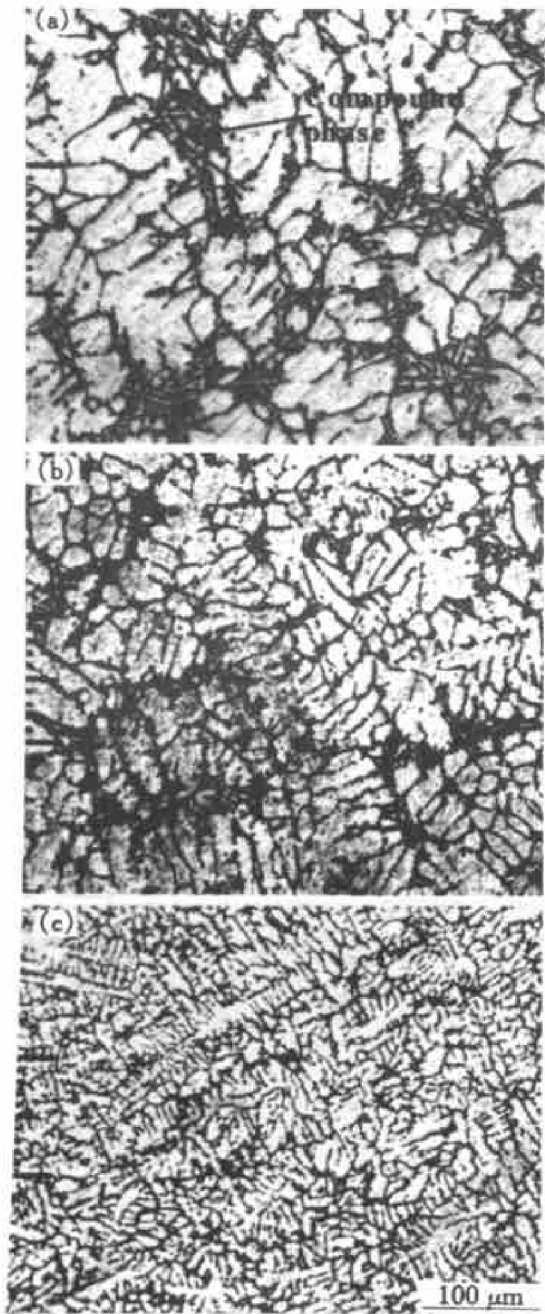


图 6 A319 合金不经过熔体温度处理, 不同冷却速度下的凝固组织

Fig. 6 Solidification structures of different cooling rate of A319 alloy sample without MTT

表 2 混合熔体停留不同时间的拉伸性能测试结果

Table 2 Tensile properties of different holding time of mixing melt

Holding time/ s	Tensile strength/ MPa	Elongation ratio/ %
Without MTT	171. 7	1. 68
0	164. 8	1. 17
15	203. 8	2. 16
30	210. 2	2. 86
60	221. 1	4. 67
90	181	3. 33
120	154	2. 83

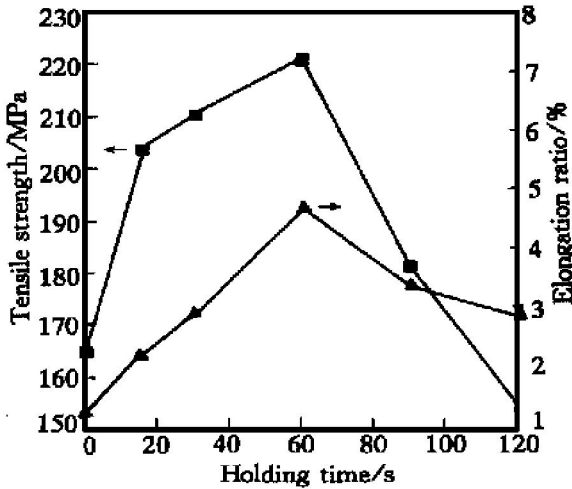


图 7 熔体温度处理后, A319 试样的拉伸性能

Fig. 7 Tensile test results of A319 alloy with MTT process with different holding time of mixing melt

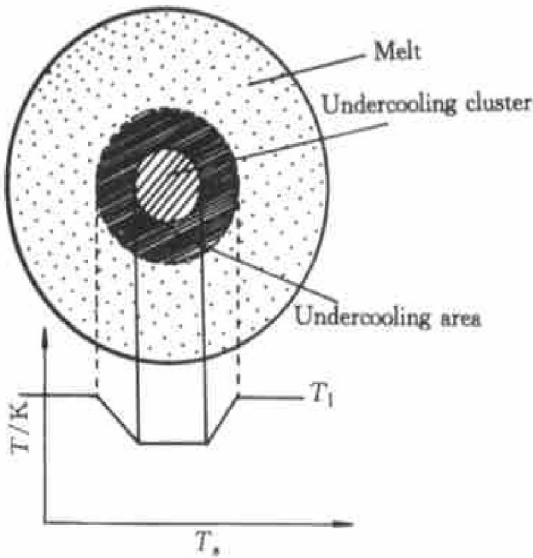


图 8 混合熔体模型示意图

Fig. 8 Schematic of model of mixing melt

个模型中, 混合熔体在微观上可分为 3 个不同的区域: 即高温熔体区、温度过冷区和低温类固相团簇区。根据试验, 假设在 A319 合金熔体中, 其存在的主要类固相团簇类型有: Al-Al , Al-Si , Si-Si , Al-Si-Fe , Al-Si-Cu 。其中 Al-Al 的键合能最小(25 °C 时键合强度为 186. 2 kJ/mol)^[14]。因此, 在熔点附近的熔体中主要存在 Al-Si , Si-Si , Al-Si-Fe , Al-Si-Cu 等类固相团簇。

对于晶界化合物相的偏析而言, 凝固速度越快, 枝晶偏析程度越小^[15]。所以在即混即浇的熔体温度处理过程中, 当凝固速度很快时, 枝晶偏析将受到抑制, 如图 5(c) 和 6(c)。当凝固速度较慢时, 如图 5(a) 和 6(a), 枝晶偏析比较明显, 从凝固学角度分析, 没有经过熔体温度处理的凝固过程, 凝固

偏析受冷却速度和液固界面的温度梯度影响较大,如下式^[1]:

$$-\frac{G_T^2}{\varepsilon} > -\frac{2\beta m \omega_{c0}}{D_L(1+k)(2+k)} \quad (1)$$

式中 G_T —温度梯度; ε —冷却速率; β —凝固收缩率; m —液相线斜率; ω_{c0} —合金中溶质的平均质量分数; D_L —液相扩散系数; k —溶质分配系数。

由式(1)知,温度梯度 G_T 小,冷却速率 ε 大,有利于偏析的形成。而经过温度处理后,如图8,熔体中存在很多微观上的温度起伏,固液界面前沿的温度梯度很大,因此,在冷却速率一定的情况下,经过温度处理的凝固过程有利于抑制偏析的形成。

高低温熔体混合后,高温熔体和低温熔体要达到均匀混合需要一段时间,均匀混合只是表示熔体宏观物性的均匀,如熔体温度。但在微观上实际是不均匀的,存在着明显的非平衡现象,如温度起伏、成分起伏和能量起伏等。高低温熔体混合后,高温熔体骤然降温,低温熔体急剧升温,受热力学和动力学的控制,低温熔体中尺寸较大的、键合能较小的类固相原子团簇开始熔化,随着时间的延长,可以设想当这些大尺寸的原子团簇熔化减小到一定尺寸时凝固过程开始,并且这些团簇恰好达到凝固结晶非均质形核所需的尺寸,将会有大量的形核质点存在于混合熔体之中,最后不仅凝固组织会因此得到细化,而且试样的力学性能也将得到提高;如果高低温熔体混合后立即浇注,由于混合不均匀,低温熔体中大的类固相原子团簇没有来得及熔化,这些大尺寸的团簇就在随后的凝固过程中成为凝固结晶的核心,由于存在相当大的温度梯度,因而枝晶生长速度很快,导致最后凝固组织比较粗大,性能较低。而当熔体混合后停留时间过长,则容易导致低温熔体中大的原子团簇全部熔化消失,从而使最后凝固结晶所需的核心数量减少,这无疑与常规铸造没有什么区别。因此达不到细化组织、提高性能的目的。当然,不同成分、不同温度的低温熔体中的原子团簇的状态是不同的,这有待于进一步研究。

5 结论

1) 在凝固速度一定的情况下,熔体温度处理能够抑制晶间化合物相的析出,促进凝固组织的均匀性。

2) 混合熔体的停留时间对熔体温度处理工艺有着重要的影响,过长或过短都不利于铸件性能的提高,在本实验条件下,混合熔体的停留时间为60s时效果为最佳。通过低温熔体中原子团簇的尺寸变化,混合熔体影响最终铸件的微观组织和力学性能。

[REFERENCES]

- [1] ZHOU Yao-he(周尧和), HU Zhuang-qi(胡壮麒), JIE Wan-qi(介万奇). Solidification Technology(凝固技术)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998. 9.
- [2] ZHANG Lin(张林), BIAN Xiur-fang(边秀房), MA Jia-ji(马家骥). 铝硅合金的液相结构转变[J]. Foundry(铸造), 1995, (10): 7-12.
- [3] LI Pei-jie(李培杰), GUI Man-chang(桂满昌), JIA Jun(贾均). Al-16% Si 合金熔体的电阻铝及其结构遗传[J]. Foundry(铸造), 1995(9): 15-20.
- [4] LI Tao(李涛), HUANG Wei-dong(黄卫东), LIN Xin(林鑫). 半固态处理中球晶形成与演化的直接观察[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(5): 635-639.
- [5] LI Pei-jie(李培杰). 铝硅合金熔体的物性及结构遗传[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1995.
- [6] ZHANG Kui, ZHANG Yong-zhong, LIU Guo-jun, et al. Structure evolution of non-dendritic AlSi7Mg alloy during reheating[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(3): 553-556.
- [7] BIAN Xiur-fang(边秀房), LIU Guang-rong(刘广荣), LIU Xiang-fa(刘相法). 金属晶粒自身细化[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33(6): 602.
- [8] Tatsuya Ohmi, Masayuki Kudoh. Effect of casting condition on refinement of primary crystals in hypereutectic Al-Si alloy ingots produced by duplex casting process[J]. J Japan Inst Metals, 1992(56): 1064.
- [9] Tatsuya Ohmi, Masayuki Kudoh. Formation of fine primary silicon crystals by mixing of semi-solid slurry of hypoeutectic Al-Si alloy and phosphorus-added hypereutectic Al-Si alloy melt[J]. J Japan Inst Metals, 1994, 58: 324.
- [10] Tatsuya Ohmi, Masayuki Kudoh. Formation of fine primary silicon crystals by mixing of semi-solid slurry of hypoeutectic Al-Si alloy and phosphorus-added hypereutectic Al-Si alloy melt[J]. J Japan Inst Metals, 1994(58): 1311.
- [11] JIAN Zeng-yun(坚增运). 净化和熔体温度处理对铝合金凝固过程、组织和性能的影响[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1995.
- [12] GUAN Shao-kang(关绍康). 熔体热历史对快凝铝铁基合金显微结构影响的研究[D]. Beijing: University

- of Science and Technology, 1995.
- [13] WANG Guang-hou(王广厚). 团簇物理的新进展 [J]. Progress in Physics(物理学进展), 1994, 14(2): 121.
- [14] YAO Yun-bin(姚允斌). Handbook of Physics and Chemistry(物理化学手册) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985. 103– 112.
- [15] LIU Zhong-yuan(刘忠元), LI Jian-guo(李建国), FU Heng-zhi(傅恒志). Dendritic arm spacing and microsegregation of directionally solidified superalloy DZ22 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(7): 329.

Effect of melt temperature treatment on solidification structure of A319 alloy

HE Shu-xian, SUN Bao-de, WANG Jun, ZHOU Yao-he

(Department of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] The effect of a new process, the melt temperature treatment(MTT) process on the solidification structure of A319 alloy has been studied. Through the investigation of the cooling rate and the holding time of the mixing melt, the results show that the cooling rate has little effect on the size of the primary dendritic either treated with MTT or not, however, the MTT process can restrain the intercrystalline compound phase from precipitating and promote the homogenization of the microstructure. With the holding time of the mixing melt going, the tensile strength of the samples measured appears low $\rightarrow$ high $\rightarrow$ low trend in values. The mechanism of the MTT was analyzed with the theory of atom clusters.

[Key words] melt temperature treatment; A319 alloy; solidification structure; clusters

(编辑 朱忠国)