

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0909 - 05

高强铝合金均匀化热处理^①

刘晓涛¹, 董 杰¹, 崔建忠¹, 赵 刚²

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 采用光学显微镜、扫描电子显微镜、电子探针微区分析研究了电磁半连续铸造 Al-Zr-Mg-Cu 合金铸态和均匀化态的显微组织和成分分布, 确定了均匀化处理的过烧温度; 研究了铸锭均匀化动力学, 导出了均匀化动力学方程。根据实验及计算结果, 得出最佳均匀化处理工艺为 450 °C 退火 24 h。

关键词: 电磁铸造; Al-Zr-Mg-Cu 合金; 均匀化; 枝晶间距; 动力学

中图分类号: TG 113. 12

文献标识码: A

高强度 Al-Zr-Mg-Cu 系合金是航空工业重要的结构材料。航空工业的迅速发展, 要求研究具有良好综合性能的合金, 在提高合金强度的同时, 提高其综合性能, 特别是提高断裂韧性和抗应力腐蚀性能(SCR)^[1-4]。众所周知, 所有金属和合金凝固时都存在枝晶偏析, 必须通过均匀化处理消除或降低晶内化学成分和组织的不均匀性, 消除或减少在铸锭快速冷却时所产生的内应力, 改善铸锭的热塑性^[5, 6]。铸造过程中形成的非平衡第二相影响铝合金的力学性能, 故减少第二相有利于改善高强铝合金的力学性能^[7]。均匀化处理能促使第二相溶解, 减少第二相的体积分数, 改善合金的塑性, 并提高合金元素在基体中的固溶度, 从而提高合金的强度。均匀化过程越彻底, 时效后合金的强度越高。然而, 高强铝合金由于合金元素含量高, 因此均匀化比较困难。本文作者研究了电磁铸造新型高强高韧铝合金铸态和均匀化处理后的显微组织和成分变化, 研究了铸锭加热过程中的均匀化动力学, 导出了均匀化动力学方程, 对于优化均匀化工艺, 指导实际生产具有一定的意义。

1 实验

实验合金为电磁半连续铸造的 Al-Zr-Mg-Cu 系新型铝合金圆锭(d 100 mm), 其化学成分如表 1 所示。铸锭在循环风均匀化退火炉内进行均匀化退火, 然后淬入室温水, 退火温度分别为 410, 430, 440, 450, 460, 470 和 480 °C, 退火时间分别为 4,

8, 16, 24 和 32 h, 加热速度为 5 °C/min。退火过程中, 由可编程程序温控仪精确控制温度, 温度偏差为 ± 1 °C。

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloy
(mass fraction, %)

Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Al
8.8	2.8	2.5	0.15	0.29	0.1	Bal.

采用光学显微镜(OM)、SSX-550 扫描电子显微镜(SEM)进行显微组织观察, 以定性观察枝晶网络溶解程度和残留相的大小、数量和分布特征。金相试样采用混合酸浸蚀。采用 EPM-800 电子探针分析仪及能谱分析合金的微区化学成分及第二相粒子的化学成分。用金相法和差示扫描量热法(DSC)确定均匀化过烧温度。

2 结果与分析

2.1 铸态显微组织及成分分布

图 1 所示为电磁半连续铸锭的显微组织与合金元素分布。由图 1(a)可见, 铸态组织由树枝状 α (Al) 相和枝晶间的共晶体组成, 基体 α (Al) 呈等轴状, 在枝晶网络上有褐色相(即 $\alpha + T$ 相共晶), 呈条状镶嵌在 α (Al) 上, 此外还有 $\alpha + S$ 共晶, S 相呈黑色, 这与前人的观察结果一致^[8]。

进一步的扫描电镜观察及能谱分析发现共晶体中含有金属间化合物粒子, 枝晶间有少量的粗大的

① 基金项目: 国家“863”计划资助项目(No. 2001AA332030)

收稿日期: 2003-01-20; 修订日期: 2003-04-06

作者简介: 刘晓涛(1972-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 刘晓涛; 沈阳市东北大学 317 信箱, 110006; 电话: 024-83687747; E-mail: lxtandm@sina.com



图 1 铸锭的光学显微组织及元素分布

Fig. 1 Microstructure of ingot and distributions of alloying elements in ingot
(a) —Microstructure; (b) —Cu; (c) —Zn; (d) —Mg

棒杆状相。根据能谱分析及 EPMA 定量分析可知它们分别为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 及 Al_3Zr 粒子，其能谱分析结果如表 2 所示。

表 2 晶界金属间化合物的化学成分

Table 2 Measured mean compositions of intermetallic compounds in grain boundary
(mass fraction, %)

Item	Zn	Mg	Cu	Fe	Zr	Al
Particle	1.7	1.5	27.6	11.2		58
Bar shape phase	1.5		2.8		44.4	51.3

由图 1(b)~(d) 所示电子探针面扫描分析结果可知：铸锭存在枝晶偏析，晶界上分布着非平衡第二相，Zn、Mg 和 Cu 元素在晶界上存在不同程度的富集。采用电子探针半定量分析对同一枝晶内 $\alpha(\text{Al})$ 中的成分进行多点测定，结果表明：同一枝晶内 Zn、Mg 和 Cu 元素分布不均匀，其不均匀程度顺序为 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mg}$ ，靠近枝晶边界 Cu 高达 13.8%，而枝晶内部最低含量仅为 0.8%。为消除合金元素在枝晶内的严重偏析，热塑性加工前必须对铸锭进行均匀化处理。

2.2 均匀化态显微组织与成分

图 2 显示了均匀化态的光学显微组织。均匀化处理使晶界的非平衡低熔点共晶相逐渐溶解，枝晶网络变稀，残留相逐渐减少。在较高的均匀化温度下(450 °C)，化合物溶解比较充分。延长均匀化时间同提高均匀化温度有类似的作用，但其作用小于后者。

根据图 3 所示的 DSC 曲线可知，铸态试样在 480 °C 有一明显的吸热峰，表明在该温度下铸态组织中的低熔点共晶相熔化。比较铸态及不同均匀化处理后的 DSC 曲线，发现随着均匀化温度的升高，吸热峰逐渐降低，表明随着温度升高晶界非平衡低温共晶相溶解充分，合金元素在晶界处的偏析减少。由图 4 所示成分分布曲线可知，Zn、Mg 和 Cu 元素在晶界上富集，其含量由晶界向晶内降低；经过均匀化处理后，合金元素扩散，偏析消除，曲线趋于平稳。其中在 450 °C 退火 24 h 条件下各合金元素的分布曲线波动最小。实验结果表明：均匀化温度对均匀化效果的影响比均匀化时间的影响要大得多。均匀化温度越高，化合物的溶解越充分，残留相越少。这是因为均匀化时温度是影响原子扩散速

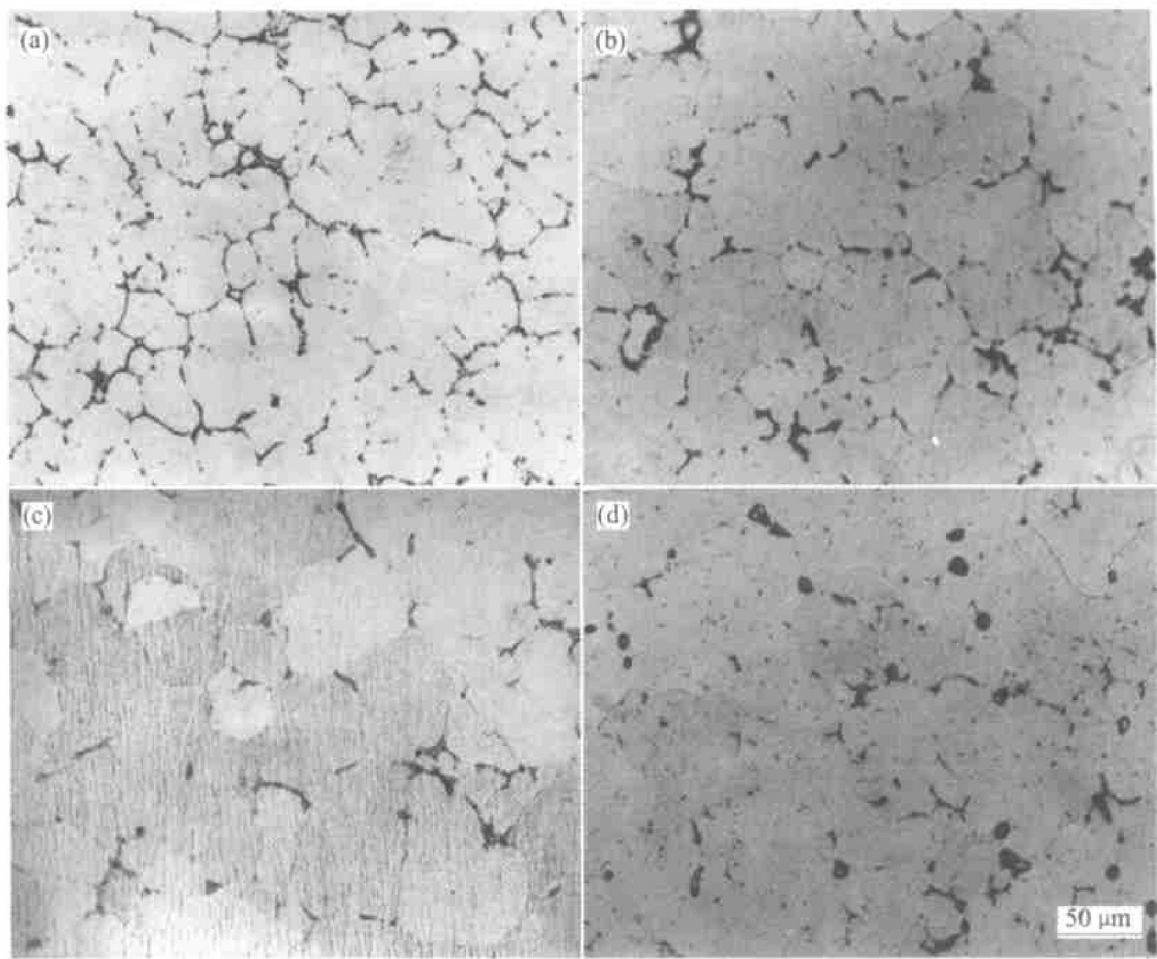


图 2 均匀化处理后的光学显微组织

Fig. 2 Microstructural changes in homogenization
(a) $-410\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h; (b) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h; (c) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h; (d) $-460\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h

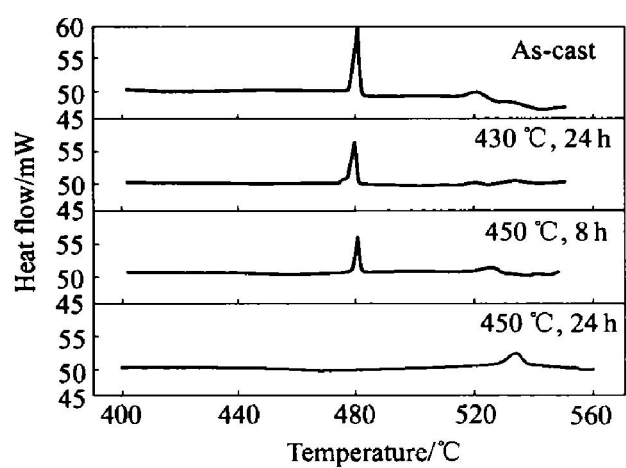


图 3 试样的 DSC 分析曲线
Fig. 3 Results of DSC analyses

度的最主要因素, 温度越高, 原子越容易迁移, 扩散系数越大, 扩散速度也就越大^[9]。某一固定温度下增加保温时间, 扩散流量将随浓度梯度的减小而变少, 当溶质原子分布较均匀时, 再增加时间元素分布变化也不大, 即均匀化效果不再增加。温度越高, 达到均匀化所需的时间也越短。

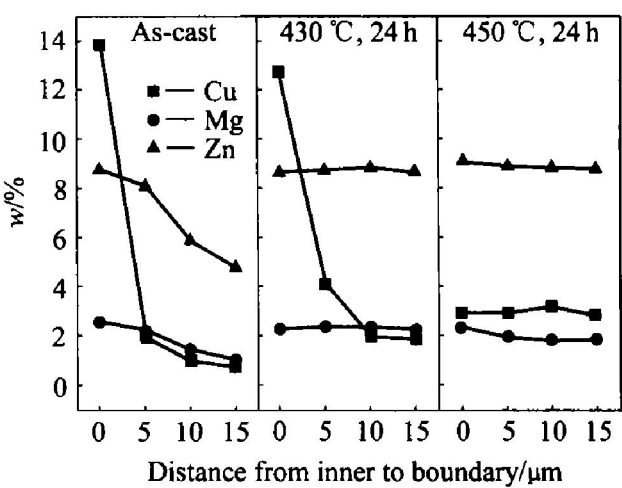


图 4 试样的元素分布
Fig. 4 Composition distributions measured by EPMA

2.3 过烧温度

显微组织观察发现: 450 °C 时枝晶网络减少, 化合物充分溶解, 但尚无过烧迹象; 460 °C 时显微组织中出现了复熔共晶球和晶界复熔物, 表明在该温度下试样已经明显过烧, 如图 2(d) 所示。另据

DSC 曲线在 480 °C 有一明显吸热峰, 有低熔点共晶物熔化。取与 DSC 分析的加热温度相同的均匀化试样进行显微组织观察, 发现与 460 °C 均匀化试样有相同的过烧组织特征, 只是其过烧特征更明显, 复熔共晶物更多。这可能是因为进行 DSC 分析试样的加热速度比均匀化加热速度要快得多。

3 均匀化动力学分析

对铸态试样各合金元素的微区分布进行电子探针线扫描分析, 得到均匀化初始状态各合金元素分布状态图(图 5)。这种分布及其变化过程可近似用图 6 表示, 图中 L 为基本波长(枝晶间距), Δw_0 为晶界与晶内合金元素含量差; $\bar{w}$ 为完全均匀化后合金元素平均含量。当合金元素含量起伏波幅衰减为 $1\% \cdot \Delta w_0$ 时, 均匀化过程基本结束。

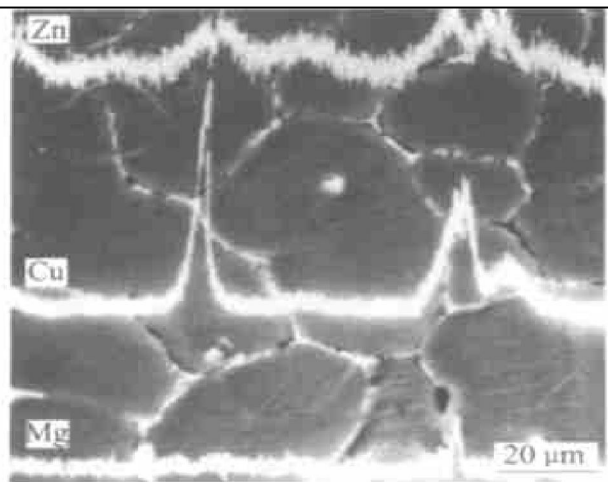


图 5 电子探针线扫描图

Fig. 5 Linear distributions of elements by EPMA

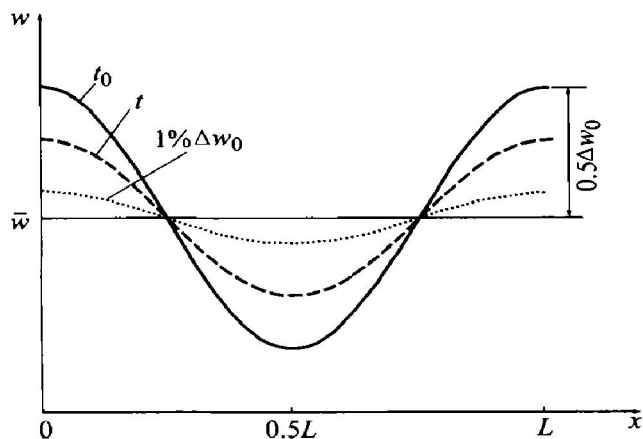


图 6 均匀化过程元素分布示意图

Fig. 6 Scheme of distribution of element during homogenization

Shewmon 认为均匀化过程中合金元素的分布状态可用余弦函数的傅里叶级数分量逼近^[10]:

$$w(x) = \bar{w} + A \cos \frac{2\pi x}{L} \quad (1)$$

式中 $A = \frac{1}{2} \Delta w_0$ 。在式(1)逼近的分布状态中每一个基波分量均随加热时间按一定速度独立衰减, 基波衰减函数可描述为

$$w(x, t) = \bar{w} + \frac{1}{2} \Delta w_0 \cos \left[\frac{2\pi x}{L} \right] \exp \left[-\frac{4\pi^2}{L^2} D t \right] \quad (2)$$

式中 D 为合金元素在基体中的扩散系数。式(2)的余弦分布衰减规律可由衰减函数表示^[11]:

$$w(x, t) = \bar{w} + \frac{1}{2} \Delta w_0 \exp \left[-\frac{4\pi^2}{L^2} D t \right] \quad (3)$$

在均匀化热处理过程中, 当合金元素含量差衰减到 $\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{2} \Delta w_0$ 时, 认为均匀化结束, 则有

$$\frac{1}{100} \cdot \frac{1}{2} \Delta w_0 = \frac{1}{2} \Delta w_0 \exp \left[-\frac{4\pi^2}{L^2} D t \right] \quad (4)$$

考虑扩散系数与温度的关系^[10]:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{Q}{RT} \right] \quad (5)$$

式中 D_0 为与温度无关的系数, Q 为扩散激活能, R 为气体常数, T 为绝对温度。

将式(5)代入(4)式, 整理后得

$$\frac{1}{T} = \frac{R}{Q} \ln(t) - \frac{R}{Q} \ln \left[\frac{4.6 L^2}{4\pi^2 D_0} \right] \quad (6)$$

令 $P = \frac{R}{Q}$, $G = \frac{4.6}{4\pi^2 D_0}$, 便得出均匀化动力学方程:

$$\frac{1}{T} = P \ln \left[\frac{t}{GL^2} \right] \quad (7)$$

只要给出铸锭原始组织参量便可作出铸锭加热转变动力学曲线。由于在相同的温度下, Zn, Mg 合金元素扩散比 Cu 要快, 所以主要考虑 Cu 元素。在本合金中, $D_0(\text{Cu}) = 0.084 \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q(\text{Cu}) = 136 \text{ kJ/mol}$, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ^[12]。由式(7)可绘出不同组织参量下 Cu 元素的均匀化动力学曲线, 如图 7 所示: 随着均匀化温度增加, 均匀化时间缩短; 铸锭原始组织细化也可以大大缩短均匀化时间。

根据定量金相可知铸态枝晶间距 $L = 32.75 \mu\text{m}$, 查均匀化动力学曲线可知均匀化时间 $t = 27 \text{ h}$, 这与实验结果在 450 °C 退火 24 h 基本吻合。对均匀化退火试样进行电子探针面分析, 发现局部仍有 Cu 元素富集, 半定量分析结果表明其组成为 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 。该相是由于杂质元素 Fe 的存在, 从而在铸造过程中形成的金属间化合物粒子, 其熔点较高, 均匀化处理无法消除。

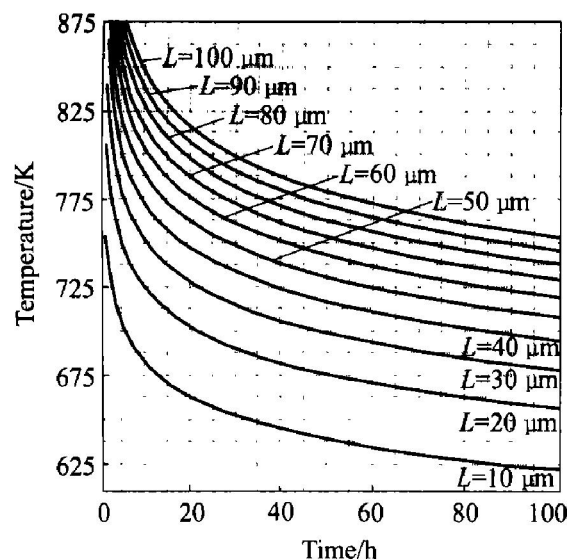


图7 均匀化动力学曲线

Fig. 7 Curves of homogenization kinetics

REFERENCES

- [1] Heinz A, Haszler A. Recent development in aluminium alloys for aerospace applications[J]. Mater Sci Eng, 2000, A280: 102 - 107.
- [2] Srivatsan T S, Sriram S. Microstructure, tensile deformation and fracture behavior of aluminium alloy 7055[J]. J of Mater Sci, 1997, 32: 2883 - 2894.
- [3] Fridlyander J N, Senatorova O G. Development and application of high-strength Al-Zr-Mg-Cu alloys[J]. Mater Sci Forum, 1996: 217 - 222.
- [4] James T. Alloys for aerostructures[J]. Advanced Materials & Processes, 1997(10): 17 - 20.
- [5] Purdy G R, Kirkaldy J S. Homogenization by diffusion[J]. Metall Trans, 1971, 2(2): 371 - 378.
- [6] Cole G S. Inhomogeneities and their control via solidification[J]. Metall Trans, 1971, 2(2): 357 - 370.
- [7] Joseph H M, Hyman R. Influence of nonequilibrium second-phase particles formed during solidification upon the mechanical behavior of an aluminium alloy[J]. Metall Trans, 1971, 2(2): 427 - 432.
- [8] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1975. 66.
Compilation Group of Optical Metallographs Collection. Optical Metallographs Collections of Wrought Aluminum Alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1975. 66.
- [9] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989. 231.
CUI Zhong-zhe. Metallurgy and Heat Treatment [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1989. 231.
- [10] Shewman P G. Diffusion in Solids [M]. New York: McGraw-Hill, 1963. 61.
- [11] 刘国勋. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980. 283.
LIU Guo-xun. Fundamentals of Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980. 283.
- [12] Mondolfo L F. Aluminium Alloys Structure and Properties [M]. London Boston: Butter Worths, 1976. 25.

Homogenizing treatment of high strength aluminium alloy cast under electric magnetic field

LIU Xiao-tao¹, DONG Jie¹, CUI Jia-zhong¹, ZHAO Gang²

(1. The Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials for Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: The microstructure of aluminium alloy and the distributions of the alloying elements in the billet produced by electric magnetic casting before and after homogenizing treatment were studied by optical microscope, scanning electron microscopy and electron microprobe analysis. And the overheat temperature of the homogenizing was established. Meanwhile, the diffusion kinetics of the alloy elements during the homogenizing treatment was studied. As a result, the homogenizing equation was deduced. The best homogenizing regulation of Al-Zr-Mg-Cu alloy is the annealing at 450 °C for 24 h.

Key words: electric magnetic casting; Al-Zr-Mg-Cu alloy; homogenizing; dendrite arm spacing; dynamics

(编辑 吴家泉)