DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.12.010

亚快速凝固工艺对 Al–8Ca 合金组织与性能的影响

郭　莹,赵玉华,曲婷婷,吴　静
(沈阳航空航天大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110000)

摘　要:通过铁模和铜模铸造,配合粒状化处理制备了 Al-8Ca 合金,分析了合金显微组织、相组成和力学性能,研究了不同凝固速度及热处理对 Al-8Ca 铝合金组织性能的影响。结果表明,Al-8Ca 合金在不同冷却速度下凝固,显微组织中少量初生 α-Al 呈树枝状,共晶组织呈层片状,由 α-Al 和 Al4Ca 相组成。随着冷速提高,树枝状 α-Al 变小,晶粒细化,层片间距减小,高冷速下形成过饱和固溶体。扩散退火处理后共晶组织熔断,向颗粒状转变,有加粗趋势。

关键词:Al-8Ca 合金;冷却速度;热处理;粒状化处理;组织性能
中图分类号: TG146.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)12-1274-04

Effect of Sub–rapid Solidification on the Microstructure and Properties of Al–8Ca Alloy

GUO Ying, ZHAO Yuhua, QU Tingting, WU Jing
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110000, China)

Abstract: Al-8Ca alloy was prepared by iron mold and copper mold casting with granular heat treatment. The microstructure, phase composition and mechanical properties of the alloy were analyzed. The effect of different solidification rate and heat treatment on microstructure and properties of Al-8Ca aluminum alloy was studied. The results show that Al-8Ca alloy solidified at different cooling rates, and a small amount of primary α-Al is dendritic in microstructure and lamellar in eutectic microstructure, which is composed of α-Al and Al4Ca phases. With the increase of cooling rate, dendritic α-Al become smaller, grains are refined, lamellar spacing decrease, and supersaturated solid solution is formed at high cooling rate. After diffused annealing, eutectic microstructure is melted and change to granule shape, and the grain becomes coarse.

Key words: Al-8Ca alloy; cooling rate; heat treatment; granular treatment; microstructure and properties

铝合金是一种造价较为低廉的轻质合金,铸造性能较好,比强度较高,因此对航空航天和汽车等领域的影响十分深远[1,2]。铝合金是目前生产量最高、应用最广泛的一种轻合金[3]。Ca 元素由于其质轻,来源广泛,且与 Al 具有较高的共晶温度,是较为理想的铝合金添加元素。新型铸造 Al-Ca 合金综合性能优良,具备良好的研究及应用前景[4]。通过亚快速凝固技术[5]制备 Al-Ca 合金的 α-Al 更加细小,而且改变了共晶相形貌,没有形成板条状 Al_4Ca,而是形成了间距十分细小的层片状纹理,组织得到细化。亚快速凝固试样的层片状第二相增加了晶界面积,降低了对基体的割裂,减弱了应力集中,有效提高了合金的塑性和强度。因此,研究讨论 Al-Ca 合金的组织和性能具有较高的研究价值,未来发展前景可期。

1　实验材料及方法

以工业纯铝(质量分数 99.7%)和工业纯 Ca(质量分数 99.8%)为配料,使用功率为 5 kW 的电阻炉在 750 ℃下熔炼 Al-8Ca 合金,使用 Al-20Sr 中间合金进行变质处理,再用 CCl6 精炼,铜模及金属型铸造成 ϕ25 mm×100 mm 试样和 ϕ12 mm×70 mm 试样,并在 550 ℃下分别保温 2、4、8、12、16 h 后空冷。将试样抛光后用 0.5%HF 腐蚀剂腐蚀,再进行金相组织观察。

2　实验结果

图 1 是 25 K/s 的冷却速度下 Al-8Ca 合金显微组织图片。图 2 是 1 700 K/s 的冷却速度下 Al-8Ca 合金显微组织图片。

收稿日期: 2019-07-12
基金项目: 2018 年沈阳航空航天大学大学生创新创业训练项目资助(201810143025)
作者简介: 郭　莹(1997-),女,蒙古族,辽宁沈阳人,本科生.研究方向:高性能轻合金及凝固技术.
电话:18842416832,E-mail:2812213345@qq.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

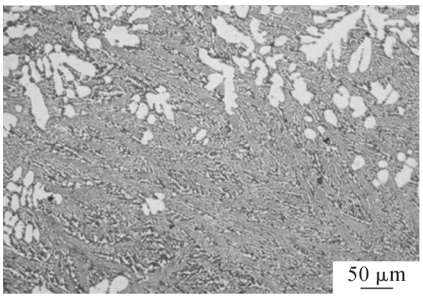


图 1　25 K/s 的冷却速度下 Al-8Ca 合金显微组织
Fig.1　Microstructure of Al-8Ca alloy at 25 K/s cooling rate

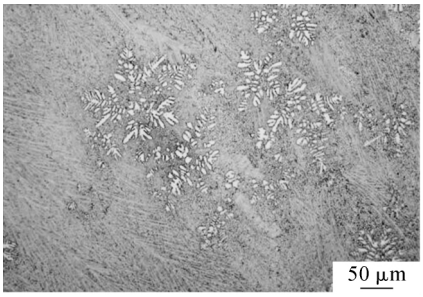


图 2　1 700 K/s 的冷却速度下 Al-8Ca 合金显微组织
Fig.2　Microstructure of Al-8Ca alloy at 1 700 K/s cooling rate

由图 1 可见，使用铁模铸造 Al-8Ca 合金，铸件在 25 K/s 的冷却速度下凝固，合金的显微组织中，白色部分呈树枝状，其余部分黑白相间，呈层片状分布于整个基体上。

由图 2 可见，冷却速度为 1 700 K/s 的 Al-8Ca 合金树枝状白色区域相比其它冷却速度合金明显变小，灰色区域相对更细密。

图 3 为在 550 ℃下保温不同时间冷却速度为 25 K/s 的 Al-8Ca 合金的热处理态显微组织图片。

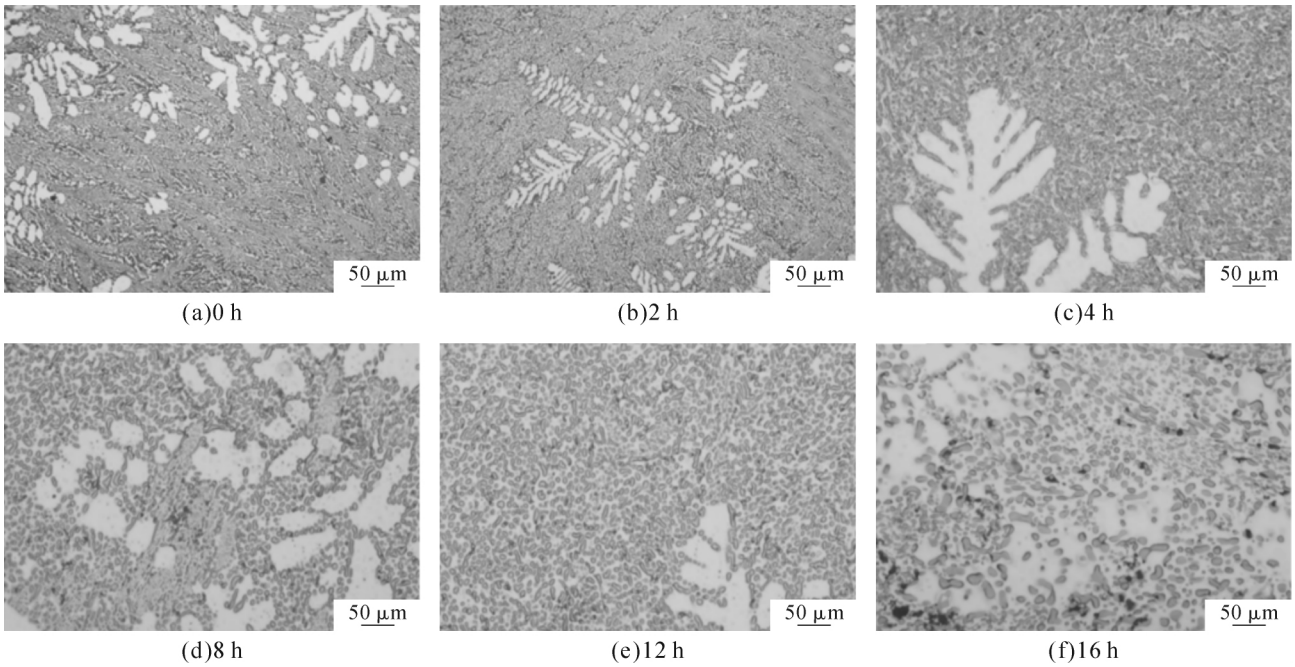
图 4 为在 550 ℃下保温不同时间冷却速度为 800 K/s 的 Al-8Ca 合金的热处理态显微组织图片。

由图 3 可见，在 550 ℃保温铁模铸造 Al-8Ca 合金，随着保温时间的延长，合金的层片组织形貌发生改变，向颗粒状转变。由图 4 可见，在 550 ℃保温至 2 h，层片状共晶区域的板条状晶粒已基本熔断，完成颗粒状转变；保温 2 h 后颗粒有加粗的趋势；继续延长保温时间，可见长大的颗粒开始相互接触，有融合的趋势，保温至 16 h 后，颗粒变粗，分布于树枝状 α-Al 晶界上。

由图 4 可见，在 550 ℃对冷却速度为 800 K/s 的 Al-8Ca 合金进行扩散退火处理，随着时间的延长，细密的层片状共晶区域发生变化，由层片状向颗粒状转变；保温至 2 h，达到最佳热处理状态，层片状共晶区域基本完成颗粒状转变，得到数量较多，体积较小的颗粒；保温至 2 h 后，颗粒有长大的趋势，随着颗粒的长大，相邻的颗粒合并，合金显微组织组织中的树枝状区域边界变模糊；保温至 8 h，颗粒进一步长大，一些树枝状区域消失；保温至 16 h，颗粒数量明显减少，体积进一步增加，但其尺寸相对冷却速度为 25 K/s 的热处理态 Al-8Ca 合金颗粒较小。

3　实验结果分析

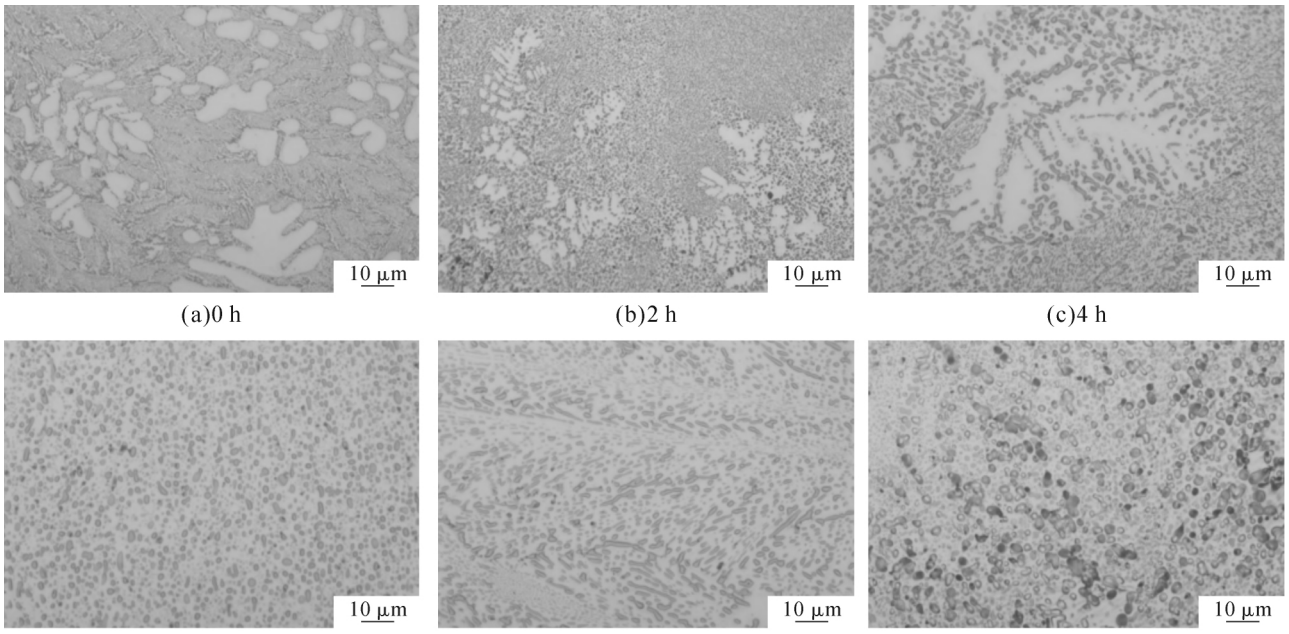
实现亚快速凝固的方法是动力学急冷法，使用大体积热导率较高的模具，保证物理热的导出速率，通过改变铸件的尺寸，改变熔体的热容量，使 Al-8Ca 合金的冷却速度在铁模铸造的基础上得到



(a)0 h　(b)2 h　(c)4 h
(d)8 h　(e)12 h　(f)16 h

图 3　550 ℃下保温不同时间冷却速度为 25 K/s 的 Al-8Ca 合金组织
Fig.3　Microstructure of Al-8Ca alloy with a cooling rate of 25 K/s at 550 ℃ for different time

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)0 h (b)2 h (c)4 h

(d)8 h (e)12 h (f)16 h

图 4 550 ℃保温不同时间冷却速度 800 K/s 的 Al-8Ca 合金组织

Fig.4 Microstructure of Al-8Ca alloy with a cooling rates of 800 K/s at 550 ℃ for different time

大幅度提高,熔体的形核时间缩短,在远离平衡熔点的较低温度下凝固,从而具有较高的凝固速度和冷却速度。当 Al-Ca 合金在较大过冷度下结晶时[5]:

$$Zv=0.9(N/G)3/4 \quad (1)$$

式中,Zv 为晶粒数目、N 为形核率、G 为长大速度。可知晶粒数目与 N/G 相关,当合金成分相同,合金的过冷度越大,形核率越高,N/G 数值更大,晶粒数目更多更细。当冷却速度 25 K/s 时,凝固速度较低,当 α-Al 领先形核生长,熔体平衡凝固时的 Ca 组元质量分数为 ω_α^S,小于液相 Ca 浓度,使多于 ω_α^S 浓度的 Ca 原子能够有足够的时间排出,而 Ca 在 Al 中的溶解度较低,使 25 K/s 的 Al-8Ca 合金中的 Ca 元素集中出现在层片状 Al_4Ca 中,成分偏析较为严重。而使用铜模铸造 Al-8Ca 合金时,冷却速度较快,熔体在较短时间内完成凝固,α-Al 在形成后迅速冷却为固体,使 Ca 组元没有充分的时间进行平衡凝固条件下的溶质分配,从而保留在 α-Al 中,形成过饱和固溶体,从而使冷却速度为 1 700 K/s 的 Al-8Ca 合金中的 α-Al 中出现一定含量的 Ca 元素,减少了成分偏析。

使用亚快速凝固技术制备 Al-8Ca 合金,由于冷却速度的提高,Ca 元素在 α-Al 中的含量提高,形成过饱和固溶体,使形成共晶组织的 Ca 含量降低,得到较少的 Al_4Ca。而使用铁模铸造 Al-8Ca 合金,使合金在较低冷却速度下凝固,Ca 在 Al 中的含量极低,基本全部形成 Al_4Ca,使冷却速度为 25 K/s 的 Al_4Ca 的含量多于 1 700 K/s 的 Al-8Ca 合金。

冷却速度分别为 800 K/s、25 K/s 的 Al-8Ca 合金在进行扩散退火时,Al_4Ca 的颗粒化转变分为 3 个阶段。第一阶段,Al_4Ca 颗粒化转变的第一阶段与层片状珠光体的粒状化转变过程相似,由吉布斯–汤姆斯(Gibbs-Thomson)定律[7]:

$$\ln\frac{C^B_{\alpha(r)}}{C^B_{\alpha(\infty)}}=\frac{2\gamma V_B}{K_B T} \quad (2)$$

式中,$C^B_{\alpha(r)}$ 为溶质 B 在半径为 r 的 α 相中的溶解度,$C^B_{\alpha(\infty)}$ 为溶质 B 在平直界面处的 α 相中的溶解度。可见,半径越小的溶质原子平衡母相的溶质原子浓度越高。同时,粒子的曲率半径与溶解度成反比[7]。由于 Al-8Ca 合金中的层片状 Al_4Ca 中,存在一些与 α-Al 界面不完全平行的位错等缺陷,使各处的曲率半径不同。根据吉布斯–汤姆斯定律,尖角和曲率半径小的位置的 Ca 原子的溶解度较高,与其它位置的低浓度 Ca 原子形成浓度梯度,激发 Ca 原子扩散,破坏了界面上 Ca 原子浓度的平衡,为了恢复平衡,Al_4Ca 的尖角和曲率较小的位置继续溶解,往复进行,最终形成了拥有相似曲率半径的颗粒状 Al_4Ca。第二阶段,根据奥斯特瓦尔德熟化理论,在脱溶后期,脱溶相逐渐成为平衡相。第三阶段,由于高密度的弥散分布 Al_4Ca 是系统界面能升高,为了降低界面能,当两个颗粒互相临近时,随着颗粒长大相互接触,发生两个颗粒相互吞的情况。

冷却速度为 25 K/s 的 Al-8Ca 合金的铸态组织较粗大,呈板条状,在经过最佳热处理工艺为在

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

550 ℃下保温 2 h 的处理后，形成相对较为粗大的颗粒。由于冷却速度为 800 K/s 的 Al-8Ca 合金铸态组织相对较细，共晶组织形貌发生改变，形成较为细密的层片状共晶区域，在经过与 25 K/s 的 Al-8Ca 合金相同的最佳热处理工艺处理后，得到分布较均匀的高密度弥散分布 Al_4Ca 颗粒。

4　结论

（1）Al-8Ca 合金在不同冷却速度下凝固，会有少量的初生 α-Al 呈树枝状，共晶组织呈层片状，由 α-Al 和 Al_4Ca 相组成。进行亚快速凝固时，组织得到明显细化。

（2）对冷却速度分别为 800 K/s、25 K/s 的Al-8Ca 合金进行热处理，共晶组织发生粒状化转变，随着保温时间的延长，颗粒逐渐变粗，数量逐渐减少。由于高冷却速度下凝固的合金组织更细小，其经过粒状化处理后的颗粒更小，数量更多，分布更均匀。

参考文献：

[1] Shaji M C, Ravikumar K K, Ravi M, et al. Development of a high strength cast Aluminum alloy for possible automotive applications [J]. Materials Science Forum, 2013，2530(765)：54-58.

[2] 余淑荣，蒋锴，樊丁，等. 5056 铝合金 / 镀锌钢预置涂粉激光熔钎焊组织及性能研究[J]. 机械工程学报, 2014, 50(12)：83-88.

[3] 胡豪. 轻合金材料的应用及发展 [J]. 企业技术开发, 2015, 34 (11)：51-52.

[4] 王超. Al-Ca 基合金及其组织性能研究[D]. 沈阳：沈阳航空航天大学, 2014.

[5] 王成全，于艳，方园，等. 亚快速凝固技术的研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2005(5)：11-15.

[6] 崔忠圻，刘北兴. 金属学与热处理原理[M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2007.

[7] 胡赓祥，蔡珣，戎咏华，等. 材料科学基础[M]. 上海：上海交通大学出版社，2010.

（上接第 1273 页）

于第 2 组试样，常温试样能量吸收最少，随温度增加和保温时间延长，能量吸收出现先增加后减小的现象，而且第四组试样经过 500 ℃保温 2 h 的能量吸收曲线比第一组试样经过 500 ℃保温 4 h 的曲线还要高，因此对于吸能效果最好的温度和保温时间，有待于进一步的研究。

3　结论

（1）使用含有颗粒度为 2 μm 碳化硅（10 g）的发泡剂制备的泡沫铝保温温度越高，保温时间越长，压缩屈服应力越低，吸收能量越少；而使用含有颗粒度 0.5 μm 碳化硅（10 g）的发泡剂制备的闭孔泡沫铝在室温下屈服应力最低，随温度增加，保温时间延长，压缩屈服应力和能量吸收出现先增加后减小的现象，本实验在 500 ℃下保温 2 h 达到最优值。

（2）样品在高温处理之后应力–应变曲线和能量吸收曲线下降并不是十分明显，说明泡沫铝经过高温处理之后仍然表现出良好的承载性能。

参考文献：

[1] 赵河闯，朱艳超，田键，等. 泡沫铝材料的制备技术及其应用研究概述[J]. 有色金属加工，2018，47(6)：1-5.

[2] 朱梦蛟，周素洪，王渠东，等. 泡沫铝材料的制备技术及应用现状[J]. 热加工工艺，2017，46(12)：21-25.

[3] 张钱城，卢天健，何思渊，等. 闭孔泡沫铝的孔结构控制[J]. 西安交通大学学报，2007(3)：255-270.

[4] 李言祥. 熔体发泡法和吹气法制备泡沫铝的比较研究 [J]. 特种铸造及有色合金，2011(12)：1097-1099.

[5] 李军，杨东辉，胡中芸，等. 无需增黏熔体发泡法制备泡沫铝及其压缩性能[J]. 机械工程材料，2014，(1)：32-36.

[6] 苏旭东，任志菲. 泡沫铝材料的制备方法及应用研究[J]. 中小企业管理与科技，2014(29)：198-198.

[7] 王淼，王录才. 泡沫铝及其复合结构的制备和应用现状[J]. 材料导报，2015，29(3)：81-84.

[8] Liu J, Qu Q, Liu Y, et al. Compressive properties of Al-Si-SiC composite foams at elevated temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds，2016，676(6)：239-244.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2020 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52–64　　国外发行号：M855　　国内定价：25 元/本　　海外定价：25 美元/本

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net