

文章编号:1673-9981(2011)04-0249-04

# 等温热处理制备非枝晶组织的形成机理及影响因素

胥林营

兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室,甘肃 兰州 730050

**摘要:**合金半固态成形的关键是获取优异的半固态非枝晶组织,对非枝晶组织进行探讨将有助于丰富半固态成形理论,加速半固态成形技术的工业化应用.本文以已取得的制备半固态组织的成果为基础,概述了目前半固态非枝晶组织的若干机理,总结了影响等温热处理制备的半固态非枝晶组织性能的一些因素,以便以后获取更为优异的半固态组织.

**关键词:**半固态;等温热处理;非枝晶组织

**中图分类号:** TG249;TG146.2

**文献标识码:** A

半固态触变压铸是近年来新开发出来的成形技术,它除了具有充型平稳、金属氧化明显减少的特点外,还可以在成形后对铸件进行热处理,提高了产品的性能.性能优异的半固态非枝晶组织是应用半固态成形技术的基础.本文综述了近年来在半固态非枝晶组织制备方面取得的一些成果,指出了目前存在的对非枝晶形成方面的一些不同认识,总结了影响等温热处理制备半固态组织的因素.

## 1 半固态组织形成理论

半固态非枝晶组织的形成机理主要有枝晶机械断裂机理、枝晶熔断机理和晶粒漂移和混合-拟制机制.

### 1.1 枝晶机械断裂理论

20世纪70年代,Flemings等人最早提出非枝晶组织的形成机理,他们认为,在半固态温度区间对合金熔体进行机械搅拌会促使熔体产生大量的等轴晶粒.在机械搅拌过程中,铸态枝晶组织会受到剪切力及液体的冲刷,当枝晶所受的力超过其所能承受的最大抗弯强度时,初生枝晶的二次枝晶臂会脱落下来,形成新的结晶核心,枝晶本身也会在液体的冲刷作用下逐渐向非枝晶转化,最终获得颗粒状半固态非枝晶组织<sup>[1]</sup>.

### 1.2 枝晶熔断理论

Hellawell等人提出了枝晶熔断机理.他们认为,机械搅拌会导致熔体发生紊乱,固液界面之间会产生温度波动,由此产生强烈的温度起伏.当枝晶进入高温区域时,枝晶局部可能会由于高温而发生重熔脱落,枝晶臂根部的溶质富集区不能及时扩散,导致枝晶根部的熔点降低,在合金熔体的冲刷作用下枝晶断裂<sup>[2]</sup>.

### 1.3 晶粒漂移和混合-拟制理论

张景新等人认为,在电磁搅拌的作用下,合金熔体会发生强烈的混合对流,此时合金的凝固过程不同于常规铸造时的静态结晶,且合金的混合对流改变了熔体的传热和传质方式,因此,结晶组织会不同于铸态组织.晶粒的漂移促进了非均匀形核,细化了晶粒.混合-拟制作用促使晶粒在各个方向上的传热和传质趋于一致,可使晶粒在各个方向均匀地长大,最终形成圆整的半固态组织<sup>[3]</sup>.

## 2 等温热处理制备非枝晶组织

### 2.1 半固态非枝晶组织形成机理

朱鸣芳等人认为:半固态等温热处理制备非枝晶组织的实质就是相变过程,形成半固态非枝晶组织的主要原因是原子扩散和能量起伏<sup>[4]</sup>.兰州理工

收稿日期:2010-11-15

作者简介:胥林营(1984-),男,山东聊城人,硕士研究生.

大学的郝远在对 ZA27 合金进行等温热处理的过程中也发现了这一现象。

影响半固态等温热处理制备非枝晶组织的因素很多,主要有以下几个方面:

(1) 在升温过程中,温度的升高会促使合金内部成分均匀化以及固溶度的提高. 温度越高或等温时间越长,合金中的原子就扩散得越快越充分,低熔点相的分布越广泛,而枝晶熔断的速度越快,合金中形成的晶粒就越细小圆整。

在影响材料强度的众多因素中,晶粒尺寸  $d$  是重要的因素之一,晶粒越细小,材料的力学性能越好. 这可以从 Hall-Petch 公式中看出<sup>[5]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

式(1)中: $\sigma$  为材料强度, $\sigma_0$  为材料强度常数, $k$  为晶界对强度的影响系数. 半固态组织中颗粒的形状  $\lambda$  可由圆度评定计算得出<sup>[6]</sup>:

$$\lambda = \frac{4\pi A}{l^2}, \quad (2)$$

式(2)中: $A$  为固态颗粒断面的横截面积, $l$  是颗粒的周长。

(2) 枝晶的曲率半径越小、熔点越低,枝晶附近的溶质浓度就越低. 由于两个不同形貌的枝晶间存在浓度梯度,这会促使溶质由高浓度处向较低浓度处扩散,最终得到成分偏析较少、枝晶曲率较为均匀的半固态颗粒。

晶粒平均曲率半径可由式(3)计算<sup>[7]</sup>:

$$\bar{\rho} = \frac{2T_s}{\Delta H(T_s - T_L)} \sigma_{LS}, \quad (3)$$

式(3)中, $\bar{\rho}$  为晶粒的平均曲率半径, $T_s$  为固相熔点, $T_L$  为液相线, $\Delta H$  为熔化热, $\sigma_{LS}$  为表面张力。

枝晶曲面处平衡熔点可由式(4)计算<sup>[8]</sup>:

$$T_R = T_\sigma - \frac{2\sigma_{SL} T_\sigma \omega}{LR_{SL}}, \quad (4)$$

式(4)中: $T_R$  是在半径为  $R$  的曲面处的平衡熔点; $T_\sigma$  是当固液界面为平界面时的熔点; $\sigma_{SL}$  为固液界面处的表面能; $L$  为固液转变时的摩尔焓变;为固相摩尔体积; $R_{SL}$  为固液界面曲率半径。

由于晶界处的点阵畸变较大,因此存在晶界能,而颗粒的长大和界面的平直化能够降低能量,使系统趋于平衡. 这两个过程的进行均是在原子的扩散下完成的,升高温度和延长保温时间有助于原子的扩散,并且温度越高或等温时间越长越有利于形成较细小的颗粒. 但温度过高或等温时间过长反而会

引起组织的粗化。

(3) 在铸态凝固过程中,低熔点的相会凝固于枝晶或晶粒之间,升温时,这些组织会首先熔化,在等温温度较低时,组织的变化会由于温度低,时间短而滞后,但随着温度的升高和时间的延长,滞后现象消失,液相比比例增大,并且逐渐渗入到晶粒内部,使大块晶粒在内外液相的作用下逐渐分离为小块状,晶粒内部液相数量减少,同时发生晶粒的球化、合并与长大. 这些现象在整个等温热处理过程中是同时存在的,但在不同的阶段会有主次之分<sup>[9]</sup>。

半固态组织的分离和球化均是随着液相比比例的增大而进行的. 如果液相完全混合且忽略在固相中的扩散,则在给定的半固态等温温度下,合金中液相所占的比例是一个常数,该常数可以由 Scheil 方程计算得出<sup>[10]</sup>:

$$f_L = \left( \frac{T_M - T_L}{T_M - T} \right)^{1/(1-k)}, \quad (5)$$

式(5)中: $f_L$  为液相率, $T_M$  为纯金属熔点, $T_L$  为液相线, $T$  为半固态温度, $k$  为平衡分配系数。

## 2.2 影响半固态非枝晶组织的因素

影响采用等温热处理方法制备非枝晶组织的主要因素有:合金的原始组织形貌、等温热处理温度、等温时间、加热方式和加热速率以及变质剂的种类和添加量等<sup>[11]</sup>。

### 2.2.1 原始组织形貌

在相同的工艺条件下,合金的原始组织不同,会呈现出不同的半固态组织演变规律. 李元东等人分别研究了经变质处理和未经变质处理的 AZ91D 镁合金在等温热处理过程中,合金组织的演变过程. 在 570℃ 时,未经变质处理的 AZ91D 的初始组织为树枝晶,等温热处理时,树枝晶先是演变为大块状,而后  $\delta$  相熔化分离,并在等温热处理过程中逐渐演变为球状,初生相的最小尺寸约为 50~80 $\mu\text{m}$ ;经变质处理的 AZ91D 镁合金的初始组织为等轴晶,在等温热处理过程中,初始  $\delta$  相由等轴晶直接演变为小块状. 随后进一步分离为更加细小的块状,随着等温时间的延长,块状组织演变为球状颗粒组织,初生相的最小尺寸可达 20~60 $\mu\text{m}$ . 由此可见,经变质处理的合金获得的球状非枝晶组织的最小尺寸要小于未经变质处理的球状组织,即经过变质处理的 AZ91D 镁合金更容易获得球状非枝晶组织<sup>[12]</sup>。

赵忠等人在研究了 Al-Si7-Mg 合金后也认为,

树枝晶与等轴晶在进行半固态等温热处理时,它们的组织演变是不同的.对该合金的近等轴晶铸态组织进行 580℃等温热处理时发现,合金的低熔点三元共晶和二元共晶相首先熔化,液相所占比例随溶质元素扩散速度的增快而不断增大, $\alpha$ -Al 基体的形状不断变化,当液/固比达到平衡后, $\alpha$ -Al 晶粒在界面的作用下不断球化、合并与长大.

赵忠等人认为树枝晶演变主要取决于液相中溶质的浓度、二次枝晶臂的间距、扩散速率、温度起伏和晶界表面张力等;等轴晶的演变规律为:尺寸小的等轴晶先熔化,尺寸大的等轴晶会发生球化和长大<sup>[13]</sup>.

### 2.2.2 等温热处理温度以及等温时间

提高等温热处理温度或延长等温时间,可促使枝晶组织充分熔断和分离,从而促进初生相由枝晶向非枝晶演变.提高等温热处理温度,有助于晶粒尺寸减小,而延长保温时间,可改善半固态颗粒的圆整度.但处理温度过高或保温时间过长会促使晶粒长大,组织粗化.因此,要获得良好的半固态非枝晶组织,就必须在适合于该合金的温度和等温时间下进行等温热处理.有研究表明,AZ91D 镁合金的最佳等温热处理温度和等温时间为 570℃+(25~35) min 或 580℃+(15~20) min<sup>[14]</sup>.

王顺成等人将 2024 铝合金试样加热到液相线以上进行等温处理,对半固态坯料部分重熔组织进行了分析研究.结果表明,在液相线以上进行等温处理时,最终获得的晶粒尺寸小于在固液两相区温度下进行热处理时的尺寸,但圆整度有所降低.对组织演变进行分析后认为,温度的提高加快了液相转变速度并增大了液相所占比例,导致晶粒分解,起到细化晶粒的作用,而液相线以上等温时间较短是晶粒球化程度偏低的主要原因<sup>[15]</sup>.

### 2.2.3 加热方式和加热速率

半固态等温热处理制备非枝晶组织一般均采用直接加热法,即先将合金直接加热到半固态温度后再进行适当时间的保温.目前,普遍采用的是感应加热和控制其它工艺参数来获取优异的半固态组织.感应加热时把合金放入由铜管绕制的感应器线圈中,通过调节输入交变电流的频率来改变感应磁场的强弱,在合金内部产生相应的感应电流,以达到加热合金目的.加热时通常是先把坯料快速加热到离液相线很近的温度,为使热量充分地传递到材料内部,再以弱电流缓慢将坯料加热到金属的半固态成形温度,但加热的的时间不宜过长,且必须严格控制加热的温度.可利用模拟技术

对感应加热进行初步模拟分析,以近似确定最佳的工艺参数<sup>[16]</sup>.与上述加热方式相比,Kim J M 等人认为,采用两步保温方式更易获得细小的半固态非枝晶组织,这是由于合金在液相线短时保温更容易造成初生相枝晶的熔断.两步保温的具体方法为:先将合金加热到液相线并进行短时间的保温,然后再冷却到半固态等温温度进行较长时间保温<sup>[17]</sup>.

刘勇等人在研究 ZA101 合金后认为,加热速率对半固态等温热处理组织的影响较大.加热速率较快,会在相对较短的时间内得到圆整度也较高的球状半固态颗粒;如果加热速率较慢,得到的半固态球形颗粒的圆整度会稍低,所需的时间也相对较长,而较长的加热时间会促使合金组织的粗化.因此,较快的加热速率有利于制备满足触变压铸所需的尺寸小圆整度高的非枝晶组织<sup>[18]</sup>.这是因为较快的加热速率有利于原子的扩散,使低熔点共晶相的熔化数量快速增多,枝晶的熔断和粒状非枝晶组织演变较快,形成的粒状非枝晶组织较细小,圆整度也较高.

### 2.2.4 变质剂

在熔化的合金中添加具有细化晶粒作用的溶剂(变质剂),通过变质剂与合金之间的反应可获得细小的晶粒.添加合适的种类和适量的变质剂的种类非可获得较好的半固态非枝晶组织.

目前,已知的能够细化晶粒的变质剂非常有限,在镁合金中常用的变质剂有  $MgCO_3$ ,  $C_2Cl_6$ , SiC,  $Al_4C_3$ , TiC 和  $FeCl_3$ , 单质有 Zr, Ca, Sr, Sn 和 RE 等.这些变质剂不但能够细化合金的组织还能改变  $\beta$  相的形貌,提高合金的力学性能.

Loue W R 等人在 Al-Si 合金中加入适量的 Ti 和 B 等变质剂后,经适当保温,制取了颗粒状的  $\alpha$ -Al 组织,但颗粒的尺寸还不理想<sup>[19]</sup>.

郑伟超等人研究了添加不同质量分数的混合稀土对细化 AZ91D 合金晶粒的影响.试验结果表明,混合稀土对 AZ91D 合金晶粒有着明显的细化效果.当向 AZ91D 合金中添加质量分数为 0.05% 的混合稀土时,稀土中的 Ce, Nd 和 Pr 等元素会在未与 Al 形成 Al-RE 化合物之前,大部分 RE 首先以质点的形式弥散分布在 AZ91D 合金熔体中;随着混合稀土质量分数的增加,稀土会首先与 Al 结合生成 Al-RE 化合物,这些化合物绝大部分会偏聚在晶界上,从而起到细化合金晶粒的作用;当富铈混合稀土的质量分数为 0.9% 时, AZ91D 合金的平均晶粒尺寸达到最小值 35.1  $\mu m$ <sup>[20]</sup>.

### 3 结 语

近 10 年来,在等温热处理研究方面已取得了许多成果,但这项技术要应用于工业化生产,还需开展以下工作:(1)深入研究不同合金的半固态坯料非枝晶组织的演变规律;(2)确定等温热处理制备不同合金的工艺参数;(3)半固态非枝晶组织的数值模拟;(4)非枝晶组织获取后,压缩变形机制的实际应用研究与软件模拟。

半固态成形具有产品性能好、环保、可进行后期热处理等优点,是先进的成形技术,必然会在未来的工业领域中占有很重的地位。

#### 参考文献:

- [1] FLEMINGS M C. Behavior of metal alloy in the semi-solid state[J]. Metallurgical Transactions A, 1999, 22A (5):957-981.
- [2] HELLAWELL A. Grain evolution in conventional and rheocasting[C]//Proc of the 4th Int Conf on Semi-solid Processing of Alloys and Composites. Sheffield: London University of Sheffield, 1996:50-60.
- [3] 张景新,张奎,刘国钧,等.电磁搅拌制备半固态材料非枝晶组织的形成机制[J].中国有色金属学报,2000,10(4):511-515.
- [4] 朱鸣芳,苏华钦.半固态等温热处理制备粒状组织 ZA12 合金的研究[J].铸造,1996(4):1-2.
- [5] 徐恒钧.材料科学基础[M].北京:北京工业大学出版社,2001:158-158.
- [6] 康永林,毛卫民,胡壮麒.金属材料半固态加工理论与技术[M].北京:科学出版社,2004:125-126.
- [7] 赵忠,樊自田,成平,等. Al-Si7-Mg 消失模振动凝固组织半固态热处理[J].金属热处理,2010,35(1):61-62.
- [8] 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].重庆工学院学报,2004,18(6):58.
- [9] 何建军,严红革,李宇农,等.半固态非枝晶组织合金的制备及形成机理[J].材料导报,2004,18(5):25.
- [10] ZHANG Q Q, CAO Z Y, ZHANG Y F, et al. Effect of compression ratio on the micro structure evolution of semisolid AZ91D alloy[J]. J Mater Proc Technol, 2007, 184:195-200.
- [11] 杨明波,胡红军,陈健,等.镁合金半固态触变成形用非枝晶组织坯料制备的研究进展[C]//北京:中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会期刊,2007:355-357.
- [12] 李元东,郝远,闫峰云,等. AZ91D 镁合金在半固态等温热处理中的组织演变[J].中国有色金属学报,2001,11(4):571-575.
- [13] 赵忠,樊自田,成平,等. Al-Si7-Mg 消失模振动凝固组织半固态热处理[J].金属热处理,2010,35(1):58-62.
- [14] 杨明波,赵玮霖,唐利文,等.基于半固态等温热处理工艺制备镁合金非枝晶组织坯料的研究进展[J].铸造技术,2006,27(8):874-877.
- [15] 王顺成,李元元,陈维平,等.等温温度对半固态 2024 合金部分重熔组织的影响[J].中国有色金属学报,2008,18(6):968-972.
- [16] 郭晓凤,王承志,张玉妥,等.铝合金半固态坯料制备过程中的电磁-流体数值模拟[J].铸造设备研究,2007(1):19-22.
- [17] KIM J M, KIM K T, JUNG W J. Effects of isothermal heating procedure and strontium addition on semi-solid forming of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(6):698-701.
- [18] 刘勇,杨湘杰.液固两相区等温热处理对 ZA101 枝晶形貌的影响[J].铸造工程,2002(4):18-19.
- [19] LOUE W R, SUERY M. Microstructural evolution during partial remelting of Al2Si7Mg alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1995, A203:1-2.
- [20] 郑伟超,李培杰,郭旭涛,等.稀土元素对 AZ91D 合金晶粒细化的影响[J].特种铸造及有色合金,2004(4):26-28.

## Formation mechanisms and influencing factors of non-dendritic microstructure prepared by isothermal treatment

XU Linying

*State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

**Abstract:** Preparing excellent semi-solid non-dendritic microstructure is the key to the semi-solid forming of magnesium alloy. Analyzing non-dendritic structure helps to enrich semi-solid forming theory and accelerate its industrial application. On the basis of previous achievements, this paper introduces some of the mechanisms of semi-solid isothermal structure, and sums up factors affecting the performance of semi-solid non-dendritic microstructure prepared by isothermal heat treatment.

**Key words:** semi-solid state; isothermal heat-treatment; non-dendritic microstructures