

均匀化时间对 Al-Mn 合金组织的影响

潘琰峰¹ 黄瑞银² 郭富安¹ 马科¹ 顾凤仙¹ 刘国金¹

(1. 苏州有色金属研究院有限公司, 苏州, 215026; 2. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙, 410083)

摘要:采用扫描电镜、能谱分析和显微硬度研究了一种 Al-Mn 合金的铸态试样在 610 °C 均匀化处理不同时间时的组织演化和显微硬度变化。实验结果表明:在 610 °C 均匀化退火 4 h 时,合金内不连续网状枝晶已经溶解得比较充分,骨骼状的化合物也转化为块状;在一定时间内,随着均匀化处理时间的延长, β -Al₆(MnFe)相向 α -Al(MnFe)Si 相转变量增多。由微观组织转变和显微硬度结果表明,该合金在 610 °C 合理的均匀化处理时间为 10 h 左右,这与采用均匀化动力学方程得到的结论基本一致。在该参数下,合金内化合物尺寸最小且分布弥散, α -Al(MnFe)Si 相在化合物中所占比例明显增多。

关键词: Al-Mn 合金; 均匀化; 微观组织; 显微硬度

中图分类号: TG146.2; TG166.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-2615(2012)01-0124-05

Effect of Homogenization Treatment on Microstructural Evolution of Al-Mn Alloy

Pan Yanfeng¹, Huang Ruiyin², Guo Fuan¹, Ma Ke¹, Gu Fengxian¹, Liu Guojin¹

(1. Suzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., LTD, Suzhou, 215026, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083, China)

Abstract: The evolution of the microstructure and microhardness of a certain kind of Al-Mn alloys during homogenization treatment at 610 °C is investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and microhardness measurement. The results show that the discontinuous dendrite dissolves adequately after homogenization at 610 °C for 4 h. With the increase of annealing time, skeleton-like shaped phase transforms into block-like shape gradually, and the ratio of the transformation from β -Al₆(MnFe) phase to α -Al(MnFe)Si phase also increases. Furthermore, the proper homogenizing process for this Al-Mn alloy is at 610 °C for 10 h, which is in agreement with the results from the homogenizing kinetic equation. Under this process, most of the particles in this alloy become smaller and good dispersed phases, and the ratio of α -Al(MnFe)Si phase increases obviously.

Key words: Al-Mn alloy; homogenization; microstructure; microhardness

Al-Mn 合金具有良好的耐腐蚀性能、深冲性能、成形性能和焊接性能等特性,被广泛应用于食品包装、易拉罐、散热器等产品的制造^[1-2]。目前,国内主要使用半连续直接水冷工艺生产铸锭,生产出的铸锭中 Mn 元素分布很不均匀,形成严重的晶内偏析,明显影响板材的再结晶行为和深冲性能^[3]。均匀化处理是 Al-Mn 合金生产过程中影响合金中

化合物最关键的工艺,均匀化后的组织决定了后续工艺时合金内的组织状态^[4]。合金中存在的化合物的种类、大小与分布是影响合金性能的重要因素之一,在变薄拉伸过程中,粗大化合物粒子将在基体中造成局部应力不均而导致出现针孔或开裂^[5-6],还可能在热轧时激发动态再结晶,降低立方织构的含量^[7]。本文选取 3104 合金为研究对象,通过对铸

基金项目: 中国铝业公司科技发展基金(2009KJA03)资助项目。

收稿日期: 2010-08-31; **修订日期:** 2011-11-03

通讯作者: 潘琰峰,男,工程师,1979年12月生, E-mail: yanfengpan@yahoo.cn。

态合金经不同均匀化时间处理后的微观组织的观察以及显微硬度的测试,探讨了均匀化处理对合金微观组织的影响。

1 实验材料和方法

1.1 合金的制备

熔炼合金的原料为工业纯铝、工业纯镁以及Al-Si20,AlMn10,AlCu50中间合金和铁剂。将上述原料按照一定的配比和添加顺序放入工频感应炉中熔化,再转入静置炉中经除气、除渣后进行半连续铸造,最终获得180 mm×360 mm×1 100 mm的扁铸锭。

1.2 材料的热处理及组织、性能测定

对铸锭进行切片取样后在热风循环箱式热处理炉内进行均匀化处理,具体工艺为:在相同的均匀化温度(610 ℃)下进行不同保温时间(0~12 h)的处理,出炉后立即采用直接水冷方式冷却试样。

合金的化学成分采用ICP-AES全谱直读等离子发射光谱仪测定,微观组织采用JSM-6480扫描电镜(Scanning electron microscope,SEM)进行观

察,第二相化合物采用美国EDAX公司的能谱分析仪(Energy disperse spectroscopy,EDS)进行成分分析,显微硬度采用数显显微硬度计进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 合金的化学成分

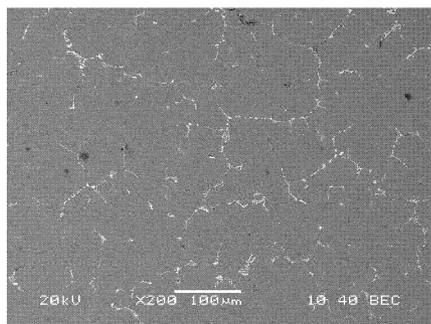
合金中各合金元素的实际含量(质量百分比)如表1所示,在3104合金名义成分范围内。

表1 合金中各合金元素的含量(质量百分比) %

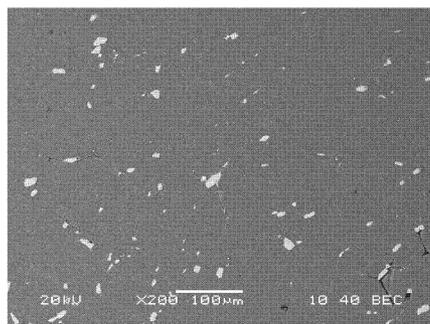
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Zn	Al
0.15	0.32	0.2	1.0	0.9	0.03	0.01	余量

2.2 合金微观组织分析

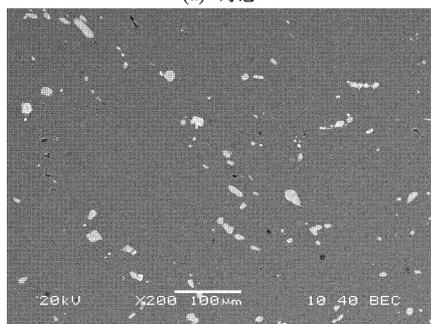
为抑制由于Mn在晶内偏聚和在含Mn第二相粒子内部的富集所导致部分区域因Mn的贫化而形成无析出带^[4],Al-Mn合金一般采用高温均匀化处理。试验选取610 ℃作为均匀化处理温度。图1所示是在610 ℃均匀化温度经不同保温时间处理后,在扫描电镜下观察到的合金微观组织特征。



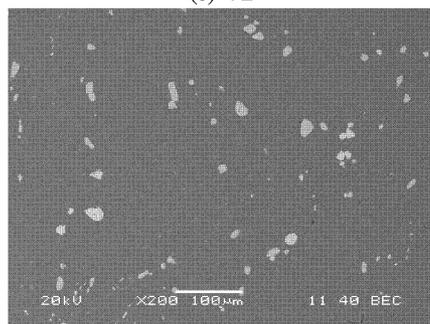
(a) 铸态



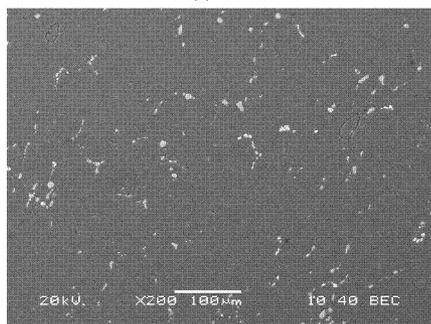
(b) 4 h



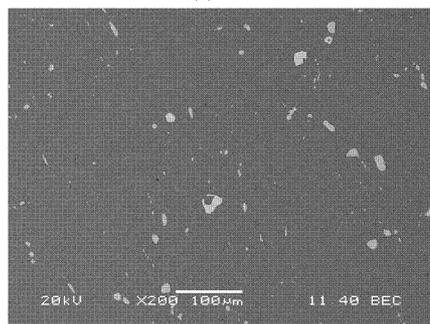
(c) 6 h



(d) 8 h



(e) 10 h



(f) 12 h

图1 不同均匀化时间处理后的SEM组织特征

未均匀化处理前,如图1(a)所示,合金内的铸态组织由 α 枝晶和晶间非平衡结晶相组成,非平衡结晶相主要是 β - $\text{Al}_6(\text{MnFe})$ ^[8]以及少量的 α - $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 化合物,这些化合物在晶间形成不连续的网状。在扫描电镜下观察到这些化合物微观形态呈骨骼状、块状和片状(图2)。

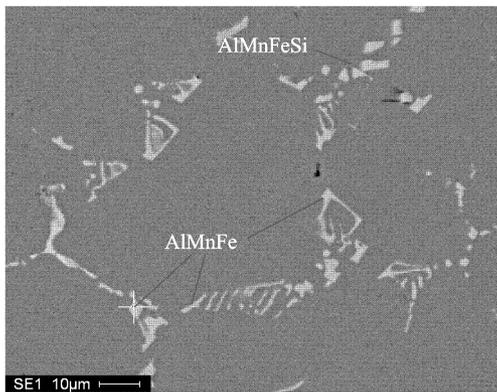


图2 铸态合金的SEM和EDS分析结果

经过610℃温度保温4h[图1(b)]可以发现,合金内的网状组织已经基本完全溶解,有一定数量的较粗大块状化合物(尺寸在5~20 μm 之间)残留在基体内。借助于EDS分析发现(见图3),这些粗大的化合物基本是 $\text{Al}(\text{MnFe})$ 相,而且呈骨骼状; β - $\text{Al}_6(\text{MnFe})$ 相转变成以块状或短棒状存在; $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 化合物相对数量很少,以较小尺寸的近球状存在。

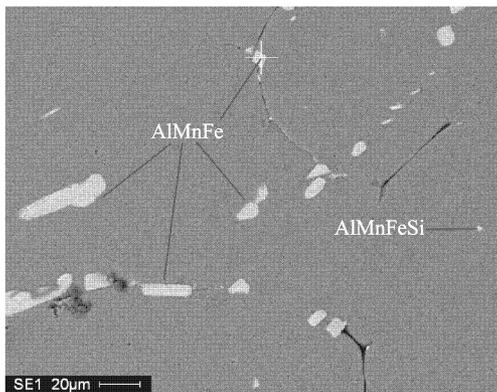


图3 经4h均匀化处理后的SEM和EDS分析结果

如图1(c,d)所示,保温到8h后,合金内存在的化合物数量有所减少,但大尺寸化合物数量有所增多。这些较大尺寸的化合物仍然主要是 $\text{Al}(\text{FeMn})$ 相。

均匀化时间延长至10h时[图1(e)],残留的化合物数量有明显增多,但尺寸明显减小,化合物的长轴尺寸大部分在7 μm 以下,这些化合物主要是

$\text{Al}(\text{MnFe})$ 和 $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 相(图4)。而且, $\text{Al}(\text{MnFe})$ 化合物的边缘变得圆钝化, $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 相的数量有明显增加,表明: β - $\text{Al}_6(\text{MnFe})$ 相向 α - $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 相转变加剧。

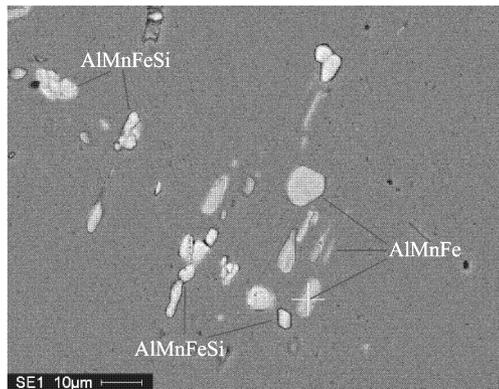


图4 经10h均匀化处理后的SEM和EDS分析结果

均匀化处理时间进一步延长到12h时,如图1(f)所示,合金中未溶化合物数量减少,但是部分化合物有所粗化。

根据合金能量学原理,在均匀化处理温度一定时,合金内析出相粒子的大小与均匀化保温时间有如下关系^[6,9]

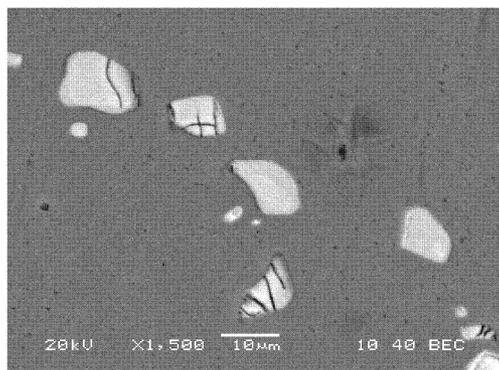
$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{3}{2} \frac{DM\gamma_{\alpha\beta}C_{\alpha}(\infty)}{2RT\rho r^2} t \quad (1)$$

式中: D 表示扩散系数; M 表示溶质的摩尔质量; \bar{r} 表示析出相粒子的平均半径; C_{α} 表示基体 α 的溶质浓度; $\gamma_{\alpha\beta}$ 表示析出相与基体间的比表面能; ρ 表示溶质密度; R 表示径向扩散分析半径; t 表示保温时间; \bar{r}_t 表示析出相粒子经保温时间 t 后的平均半径; \bar{r}_0 表示析出相粒子的初始平均半径,该值通常较小; T 表示绝对温度。

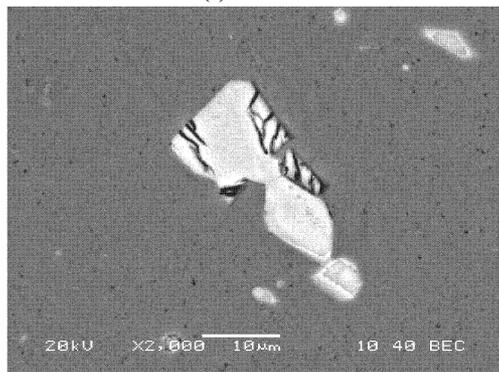
由关系式(1)可知:延长均匀化保温时间 t 会增大 \bar{r}_t 与 \bar{r}_0 的差别,使基体中出现析出相粗化的现象。随着均匀化保温时间的延长,析出相的数量增多且粗化,使得扩散到大粒子周围的溶质原子浓度增加,当扩散溶质原子浓度超过溶解度时,就会使大粒子长大^[7]。

如图5所示,从均匀化保温6h开始,在扫描电镜下发现了块状化合物“开裂”现象。经EDS分析发现, $\text{Al}(\text{MnFe})$ 和 $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 这两种化合物都存在这种“开裂”现象。这种现象有可能是大尺寸化合物在均匀化处理过程中溶解的一种特征,其原因可能是在均匀化加热和冷却过程中化合物内外传热不平衡,在内应力作用下就发生了“开裂”。该现

象有助于大尺寸的化合物向小尺寸化合物转变,可能产生有益的结果。



(a) AlMnFe



(b) AlMnFeSi

图5 均匀化过程中化合物“开裂”特征

2.3 合金的显微硬度结果分析

为进一步考察均匀化保温时间对合金均匀化程度的影响,对合金进行了显微硬度测试,并通过计算显微硬度的分布方差来评价合金的均匀化程度^[10]。试验对均匀化后的试样分别测试了10个点处的显微维氏硬度值(HV0.1),表2所列为合金在不同的均匀化保温时间时的平均显微硬度值和分布方差计算结果。

表2 均匀化不同时间时的合金显微硬度值和分布方差结果

均匀化保温时间/h	平均硬度值/HV	分布方差
铸态	65.53	9.4
4	59.52	4.0
6	60.96	11.4
8	74.58	8.3
10	59.23	1.9
12	62.4	2.5

由表2结果发现,在保温10 h时,显微硬度值和分布方差具有相对最小值,表明在该时间均匀化程度最大,这一结果也证明了前面的微观组织分析结果。

2.4 均匀化动力学分析

Shemmon 通过对均匀化过程中合金元素的扩散研究,得出均匀化动力学方程^[11-12]

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

式中: T 为绝对温度; R 为气体常数; Q 为扩散激活能; t 为时间; D_0 为与温度基本无关的系数; L 为枝晶间距。

在本研究中,给定了均匀化温度,因此上述均匀化动力学方程式(2)可转化为

$$t = \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \cdot \frac{4.6}{4\pi^2 D_0} L^2 \quad (3)$$

由上述方程式(3)可知,均匀化时间随均匀化温度的增加而缩短,这是因为温度越高,原子越容易迁移,扩散系数越大,扩散速度就越快。均匀化时间随枝晶间距的增大而延长,而且比较显著。

Mn元素是Al-Mn合金的主要添加元素,相对该合金中其他添加元素更容易偏析,因此本研究主要通过考察Mn元素的扩散来研究给定均匀化温度时均匀化时间对均匀化动力学的影响。通过给定条件下Mn元素的热物性参数,根据式(3)计算出在610℃时,均匀化保温时间在9~10 h范围内,与试验结果基本吻合。

3 结 论

(1)铸态组织由 α 枝晶和晶间非平衡结晶相组成,非平衡结晶相主要是 β -Al₆(MnFe)以及少量的 α -Al(MnFe)Si化合物。这些化合物微观形态呈骨骼状、块状和片状,在晶间形成不连续的网状。

(2)在给定均匀化温度(610℃)时,合理的均匀化保温时间为10 h左右。在该保温时间下,合金内的化合物分布较弥散,数量较多,而且尺寸较小。保温时间短,合金均匀化不充分;保温时间过长会导致基体内化合物尺寸增大,反而不利于合金性能。

(3)在610℃均匀化10 h时, β -Al₆(MnFe)相向 α -Al(MnFe)Si相转变加剧, α -Al(MnFe)Si相的数量有明显增加。

(4)在610℃均匀化保温10 h时,合金具有相对最小的显微硬度和分布方差,表明该工艺参数下合金的均匀化程度已很高,与合金均匀化动力学方程计算结果基本一致。

参考文献:

- [1] Sjolstad K, Engler O, Marthinsen K, et al. The effect of concurrent precipitation on the recrystallisation texture of an Al-Mn alloy[J]. Materials Forum, 2004, 28: 1186-1191.
- [2] Aghaie-Khafri M, Mahmudi R. Optimizing homogenization parameters for better stretch formability in an Al-Mn-Mg alloy sheet[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 399: 173-180.
- [3] 佟长清. 3004 合金铸锭锰偏析及均匀化处理[J]. 轻合金加工技术, 1997, 25(1): 31-36.
- [4] 孙东立, 姜石峰, 高兴锡. 均匀化处理对 3004 铝合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 556-561.
Sun Dongli, Kang Sukbong, Ko Hungsuk. Influence of homogenization on microstructure of 3004 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 556-561.
- [5] 卢敬华. 均匀化温度、热轧道次对 3104 制罐板化合物形貌的影响[J]. 铝加工, 2003(6): 25-28.
Lu Jinghua. Effect of Homogenization temperature and hot rolling pass on morphology of compound in 3104 Sheet[J]. 2003(6): 25-28.
- [6] 陈永禄, 傅高升, 陈文哲. 均匀化退火对 Al-1Mn-1Mg 合金中析出相形态的影响[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(1): 40-45.
Chen Yonglu, Fu Gaosheng, Chen Wenzhe. Influence of homogenization on morphologies of the precipitated phases in Al-1Mn-1Mg alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(1): 40-45.
- [7] 张新明, 李飞庆, 唐建国, 等. 3104 铝合金铸锭均匀化过程中的溶解析出行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(4): 909-914.
Zhang Xinming, Li Feiqing, Tang Jianguo, et al. Dissolution and precipitation behavior of 3104 aluminum alloy during homogenization[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(4): 909-914.
- [8] Warmuzek M, Mrowak G, Sieniawski J. Influence of the heat treatment on the precipitation of the intermetallic phases in commercial AlMn1FeSi alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 157-158: 624-632.
- [9] 肖纪美. 合金能量学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [10] 张丁菲, 彭建, 刘荣荣, 等. 镁-铝-锌系镁合金铸态均匀化的判定方法: 中国, 200810069212. X[P]. 2008-01-07.
- [11] 刘晓涛, 崔建忠. 铝合金均匀化扩散动力学研究[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 102-104.
Liu Xiaotao, Cui Jianzhong. Study on the diffusion kinetics of aluminum alloy cast during Homogenizing Treatment[J]. 2004, 18(6): 102-104.
- [12] 李成侣, 潘清林, 刘晓艳, 等. 2124 铝合金的均匀化热处理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 209-216.
Li Chenglü, Pan Qinglin, Liu Xiaoyan, et al. Homogenizing heat treatment of 2124 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(2): 209-216.