

熔体保温和超声振动对 Al-Cu-Mn 合金组织与性能的协同作用

张天阳^{1, 2}, 方晓刚^{1, 2}, 原紫云^{1, 2}, 张迪^{1, 2}, 黄中月^{1, 2}, 严峰³, 祖方道^{1, 2}

- 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009;
- 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心, 安徽合肥 230009;
- 安徽省合工岐铭新材料科技发展有限公司, 安徽合肥 230031)

摘要: 含特定Cu/Mn比的铝合金能够形成稳定的二十面体准晶相 (I-Al₆₅Cu₂₀Mn₁₅), 但是在常规凝固组织中准晶含量较低且尺寸粗大。本文以Al-Cu-Mn准晶合金为研究对象, 研究在准晶I相形成温度区间进行熔体保温和超声振动对I相形貌与尺寸的影响规律。结果表明, 随着熔体保温时间的延长, 准晶I相尺寸呈先减小后增大的趋势, 特别是保温时间为20 min时, 准晶颗粒呈细小的花瓣状; 对保温20 min后的合金熔体施加600 W功率的超声振动, 准晶尺寸发生细化, 但继续增大功率会导致I相粗化。

关键词: Al-Cu-Mn合金; Al₆₅Cu₂₀Mn₁₅准晶; 熔体保温; 超声振动

作者简介:

张天阳 (1998-), 男, 硕士生, 主要研究方向为新型合金材料与凝固技术。
电话: 19156030683, E-mail: 1689941683@qq.com

通讯作者:

方晓刚, 男, 讲师, 博士。
E-mail: fangxg@hfut.edu.cn

中图分类号: TG249.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024) 08-1109-07

基金项目:

安徽省重点研究与开发计划项目 (202304a05020028); 安徽省自然科学基金资助项目 (2308085ME167); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (PA2022GDGP0029)。

收稿日期:

2023-12-29 收到初稿,
2024-02-29 收到修订稿。

Al-Cu-Mn合金是一类具有良好力学性能和耐腐蚀性能的铝合金, 广泛应用于航空航天、汽车制造等领域^[1-3]。然而, 在某些应用环境下, Al-Cu-Mn合金的性能仍然无法满足需求, 因此需要通过一定的熔体处理工艺来改善其性能。其中针对合金熔体进行保温和超声振动就是一种重要的熔体处理手段。

熔体保温处理就是在进行合金熔炼时, 使合金熔体在某一温度区间维持一定时间的熔体处理方式。在传统合金铸造过程中, 对合金熔体进行保温处理可以明显地改善晶粒大小, 对晶粒的细化有着显著的作用^[4-5]。目前, 关于Al-Cu-Mn合金熔体中保温处理的研究鲜有报道。柴兴强等人^[6]研究了Al-Cu-Mn合金在半固态温度进行一定的保温处理, 其试验结果表明: 当保温温度相同时, 随着保温时间的增加, 半固态组织中的晶粒会逐渐增大; 当保温时间相同时, 随着保温温度的增加, 晶粒尺寸会增大, 晶粒的球形程度会提高。Al-Cu-Mn合金组织中存在粗大的晶粒, 对于合金的性能会产生不利影响。

超声振动是对合金熔体施加超声波, 通过超声的声流效应^[7]和空化效应^[8]改变金属熔液在凝固过程中相组织形貌, 从而达到细化晶粒^[9], 溶质均匀分布和减少成分偏析^[10]的一种洁净且对合金熔体不会产生污染的熔体处理技术。陈鼎欣^[11]通过对铝合金熔体施加不同超声, 发现: 熔体组织随着超声功率的增大出现了先减小后增大的发展趋势; 超声功率改变, 合金熔体中不同部位溶质偏析程度也发生很大改变。

Al-Cu-Mn准晶具有较高硬度和较好的耐腐蚀性, 在合金中起到第二相强化的作用, 有利于提升合金的力学性能。Soban等人^[12]通过研究不同Mn/Cu比例, 发现高Mn/Cu比更容易制备出Al₆₅Cu₂₀Mn₁₅准晶颗粒且合金的力学性能更好, 研究表明, Mn/Cu=0.4时合金的抗拉强度和屈服强度为199 MPa和66 MPa, 相较于Mn/Cu=0.2时提高了68%和50%, 但对准晶颗粒形貌变化未进行详细报道。目前针对Mg合金中准晶形貌变化的研究较多, 如Singh等人^[13]研究发现: 在冷铸条件下Mg-Zn-Y合金中准晶I相的平均晶粒尺寸为5.14 μm, 但经过250℃热挤压后, 准晶的平均晶粒尺寸减小到0.98 μm。而针对Al-Cu-Mn准晶相组织调控却鲜有报道。因此, 本文以高

Cu、Mn含量的Al-Cu-Mn合金为研究对象,研究合金在Al-Cu-Mn准晶晶粒形成时,保温时间和超声功率对合金组织的影响,旨在为Al-Cu-Mn合金准晶相组织的制备工艺提供参考。

1 试验材料与方法

试验用工业纯Al(纯度99.9%)、Al-25Mn和Al-50Cu(所有成分均为质量分数,wt.%)中间合金制备 $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_4$ 合金(合金成分为:73%Al、20%Cu、7%Mn、 $\leq 0.2\%$ Fe、 $\leq 0.4\%$ Mg)。先将原料放入坩埚中,在井式电阻炉(SYDL SG2-5-12)中加热到950℃,待其熔化后将温度降到720℃保温一定时间。在温度刚达到720℃时抽取第一管水淬样品,定为保温时间为0,之后保温期间,每隔10 min抽取一次水淬样品。整个熔炼过程一直在保护气氛下进行。使用差式扫描热分析仪(DSC, STA449F3)和X'Pert Pro X射线衍射仪(XRD,工作电压和工作电流分别为40 kV和40 mA,扫描范围和扫描速率分别为 $10^\circ\sim 85^\circ$ 和 $10^\circ/\text{min}$)对水淬样品中的物相进行分析;使用金相显微镜(OM,江南MR500)和扫描电子显微镜(SEM,蔡司SIGMA 300)对水淬样品的相组织进行观察。

2 试验结果及分析

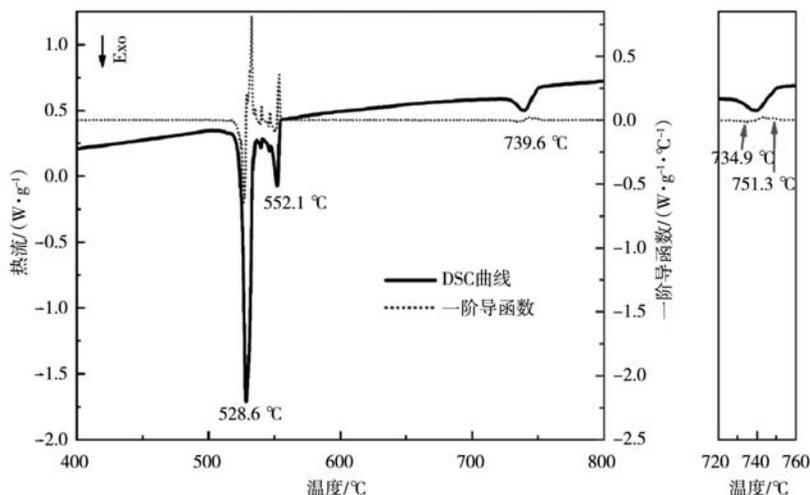
2.1 保温时间对Al-Cu-Mn合金组织影响

图1a是 $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_4$ 合金的DSC曲线图。从图1b中Al-Cu-Mn合金DSC放热曲线的部分放大图中的一阶微分曲线上可以看出,Al-Cu-Mn合金在751.3℃左右开始发生反应,此时液相中有晶粒形核生长(此处晶粒应为 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ 准晶),直到734.9℃左右晶粒形核生

长完成。由于凝固过程中,晶粒的形成和长大过程会释放大量的反应热,所以本试验是在反应结束温度以下,靠近反应结束温度的基础上进行保温,使其在保温等后续熔体处理过程中释放出的热量可以继续促进晶粒的形成和生长,但不会发生结晶潜热的释放使温度过高,以致于晶粒出现全部重熔的现象。

图2是在720℃左右保温不同时间后抽取的水淬样品的显微组织图。可以发现,保温时间为0时(图2a),低倍金相显微组织图中出现许多大块形状不规则的Al-Cu-Mn相,其中夹杂少量的小晶粒,并且其大多聚集在同一区域。经过保温10 min后(图2b),大块不规则的Al-Cu-Mn相开始减少,花瓣状Al-Cu-Mn相开始出现,并且其分散的较为均匀。继续保温20 min(图2c),组织中大块不规则Al-Cu-Mn相全部消失,组织中主要以花瓣状Al-Cu-Mn相存在,少量花瓣状相发展成比其尺寸大的蝴蝶状Al-Cu-Mn相。随着保温时间的继续延长(图2d),不规则块状Al-Cu-Mn相又重新出现,而蝴蝶状Al-Cu-Mn相尺寸减小,花瓣状Al-Cu-Mn相近乎消失。

图3为不同保温时间下水淬样品的高倍扫描电镜微观组织图。结合EDS图谱(表1)和XRD(图4),可以发现,点1、4、9和10都符合 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ 准晶相的原子比。而且从图中可以看出,在不保温时(图3a),准晶I相主要以粗大的长条状存在,少量准晶相为小花瓣状。保温时间延长到10 min后(图3b),长条状准晶相开始变短,花瓣状开始明显,但形貌尺寸依旧较大。经过保温20 min(图3c),准晶相基本以圆形的花瓣状存在。随着保温时间的继续延长(图3d),花瓣状准晶开始解体,又开始向粗大的长条状和块状准晶生长。



(a) 合金DSC放热曲线及其一阶微分

(b) 图(a)中放热曲线部分放大图

图1 $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_4$ 合金DSC放热曲线及其一阶微分

Fig. 1 DSC heating curves and its first derivative of the $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_4$ alloy

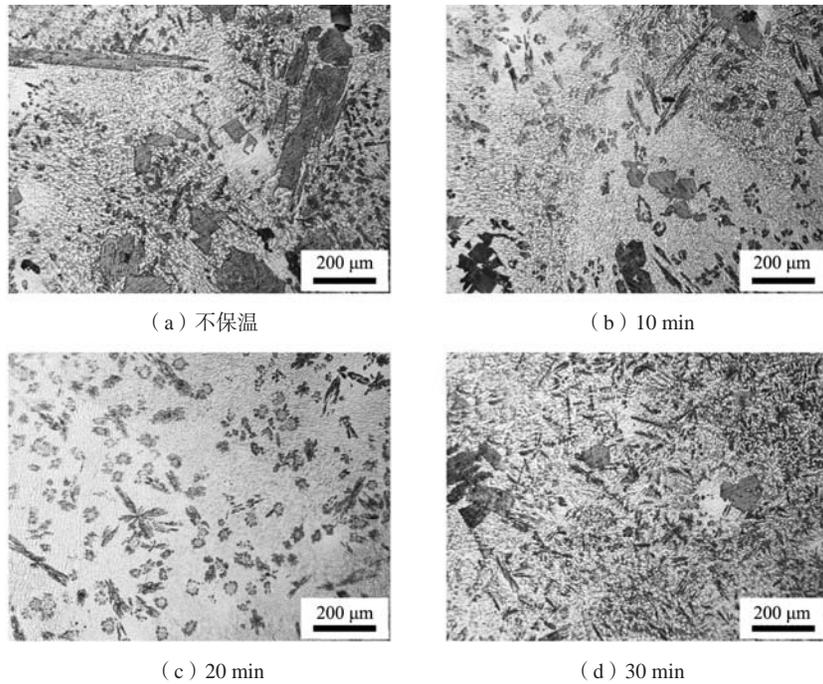


图2 不同保温时间下合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of the alloys under different melt holding times

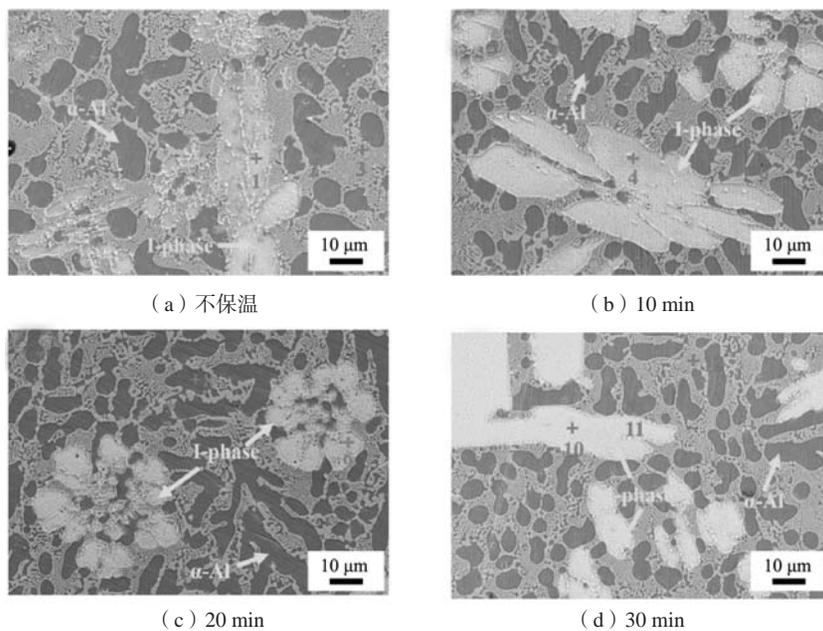


图3 不同保温时间下合金的SEM图像

Fig. 3 SEM morphologies of the alloys under different melt holding times

保温时间过短，液态金属中的晶粒还未形核长大就被抽出水淬，导致组织中原子扩散不够充分，形成的再结晶晶粒在形态上极不规则，大小上也不够均匀^[14]。随着保温时间的继续延长，大量新晶粒形核，结晶潜热的释放造成一些大晶粒发生重熔，使得不规则大晶粒消失。并且随着保温时间的继续进行，金属液中的原子有足够的时间进行扩散，晶粒的形状和大

小也会变的均匀。但是当保温时间过久，晶粒之间就会出现长大的现象^[15]。

图4a是不同保温时间下Al-Cu-Mn合金的XRD图。在720 °C左右对合金熔体保温不同时间，合金中的组织由 α -Al、Al₂Cu和准晶I相组成。通过EDS图谱（表1）可以发现，点2、5、8和11处这种黑色相为 α -Al基体组织，并且在 α -Al晶粒内部还溶解了少量的Cu元素。而

表1 EDS分析结果
Table 1 EDS results

位置	元素含量at.%			合金相
	Al	Cu	Mn	
1	70.3	16.1	13.6	I
2	96.6	3.1	0.3	α -Al
3	66.5	33.1	0.4	Al_2Cu
4	70.9	15.0	14.1	I
5	96.8	3.0	0.2	α -Al
6	65.9	33.8	0.3	Al_2Cu
7	66.5	33.5	0.0	Al_2Cu
8	96.7	3.0	0.3	α -Al
9	68.4	18.8	12.8	I
10	66.7	18.7	14.6	I
11	97.1	2.8	0.1	α -Al
12	68.8	31.2	0.0	Al_2Cu

在 α -Al晶粒和准晶相之间存在的层片状白色相的Al/Cu原子比值符合2:1, 应为 Al_2Cu 相。通过对准晶相的衍射峰角度进行放大观察(图4b), 明显可以看出, 合金在720 $^{\circ}\text{C}$ 下保温20 min后, 合金中的准晶相衍射峰达到最高强度。

2.2 超声功率对 Al-Cu-Mn 合金组织的影响

图5是在720 $^{\circ}\text{C}$ 对熔体进行保温20 min后, 不同超声功率作用下Al-Cu-Mn合金的显微组织图。可以看出, 相较于未超声的合金(图5a), 在经过600 W超声后(图5b), 合金中长条状和块状I相的数量有所减少, 花瓣状I相尺寸减小且分布的更为弥散, 未出现大量聚集的现象。当超声功率增加到1 200 W时(图5c), 组织中大量不规则块状I相。在大块的I相中间夹杂有许多小块状I相。当超声功率进一步增加到1 800 W后(图5d), 不规则块状相变成形状较规则

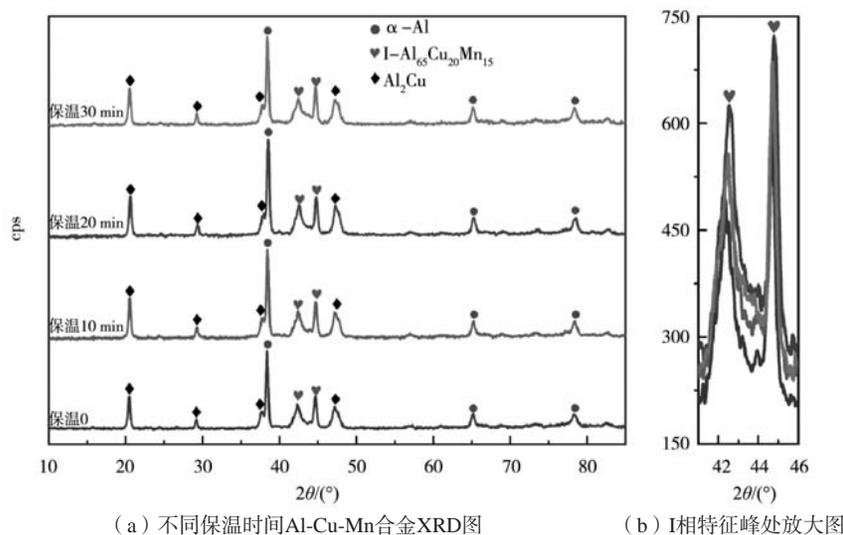


图4 不同保温时间Al-Cu-Mn合金XRD图和I相特征峰处放大图

Fig. 4 XRD patterns of the Al-Cu-Mn alloys at different melt holding times and enlarged view of I phase characteristic peaks

的几何状相。其大块状相之间分布了大量更加细小的I相。

图6为保温20 min后进行不同超声功率Al-Cu-Mn合金的高倍扫描电镜显微组织图。结合表2的EDS能谱, 可以发现, 准晶相为点1、4、7和12处。点2、5、8和10为 α -Al相。点3、6、9和11处为 Al_2Cu 相。对于经过保温20 min, 但未加超声的Al-Cu-Mn合金水淬组织(图6a), 可以发现, 准晶相为圆形的花瓣状。当对保温后的熔体施加600 W超声后(图6b), 准晶相从花瓣状变成了几何块状相。当超声功率增加到1 200 W后(图6c), 组织中的准晶相彻底变成了粗大的块状相, 且形状非常不规则。对保温熔体施加1 800 W超声后(图6d), 准晶相从极不规则的大块状变成了较为

规则的长条状或块状。超声功率超过1 200 W后, 准晶相表面会出现一层颗粒状相(图6e), 其形成应与超声功率过大有关。对该处颗粒进行EDS分析, 结果显示, 该颗粒Mn元素含量仅为0.1%, 主要为Al元素和Cu元素, 则此颗粒状相应为依附在准晶I相上析出的 Al_2Cu 颗粒。

对于出现这种现象, 这是由于本试验的超声温度在初生相形核生长附近, 其主要作用是促进了初生相形核^[16-17], 增加了形核质点, 从而增大了晶核密度。超声产生的声流作用将组织中形成的花瓣状相带到熔体中各个部位, 提高了I相在组织中的均匀性, 避免了出现大面积团簇现象。对于一些已经形成并长大的晶粒, 超声空化所产生的高压冲击和微射流能够在一定

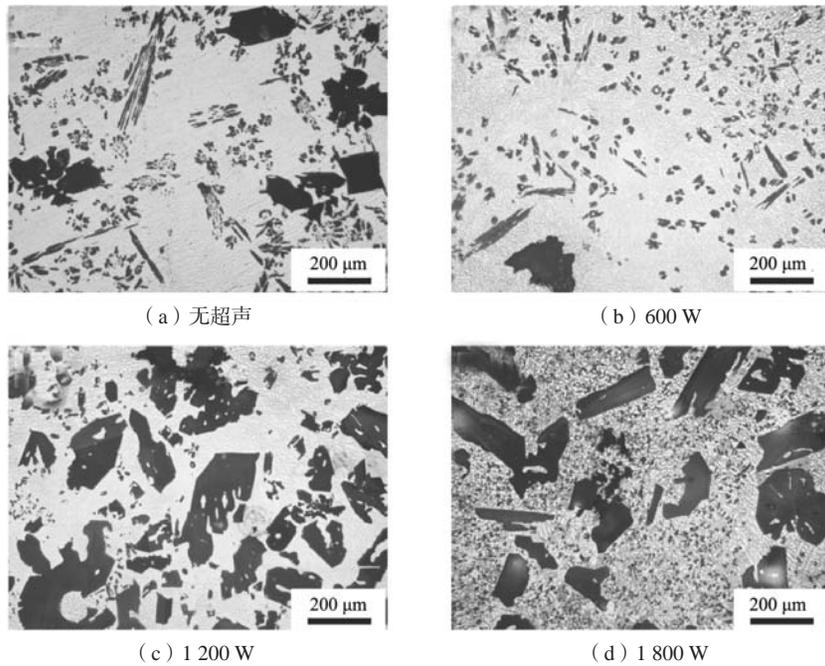


图5 不同超声功率下Al-Cu-Mn合金的显微组织图

Fig. 5 Microstructures of the Al-Cu-Mn alloys under different ultrasonic powers

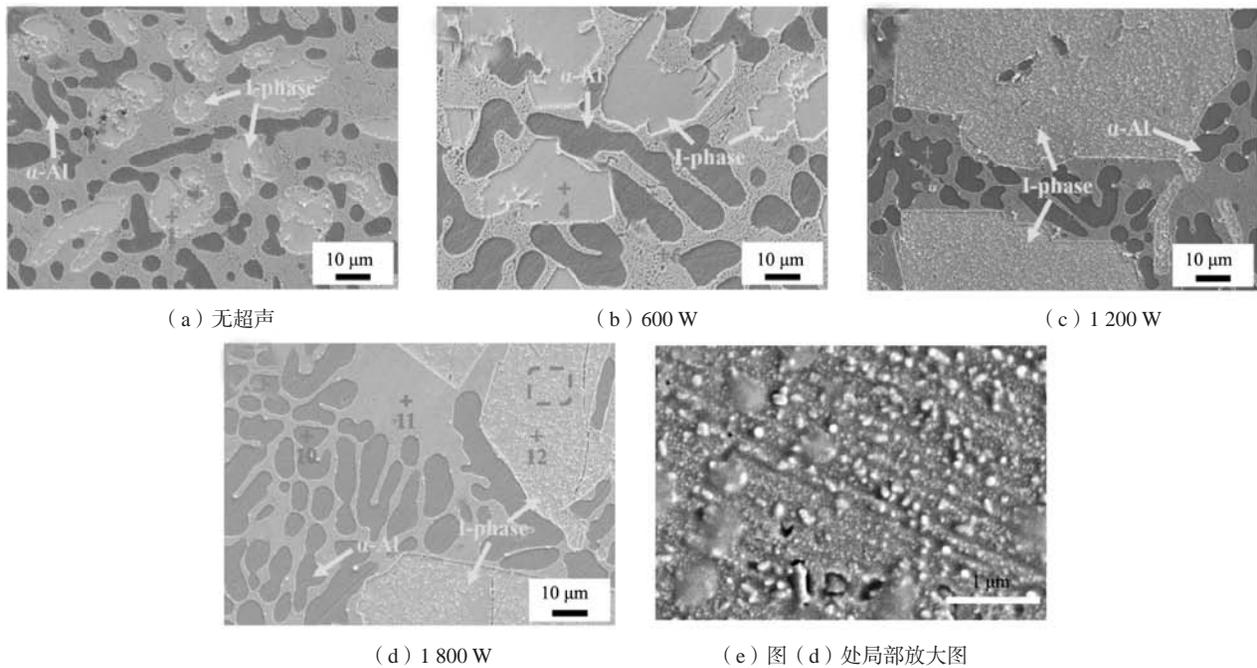


图6 不同超声功率下合金的SEM图像

Fig. 6 SEM morphologies of the alloys under different ultrasonic powers

程度上起到破碎枝晶^[18]的效果。当超声功率过大时,会产生超声的热效应^[19],从而降低了熔体的过冷度,促进了新晶粒形核并长大。并且合金熔体在保温20 min后施加大功率超声,熔体中已经形成的一部分枝晶会在超声的作用下发生部分枝晶重熔,并在声流的作用下分布到熔体各个部分。

图7是两种熔体处理工艺下合金的硬度演变规律

图。对Al-Cu-Mn合金熔体在720 °C保温不同时间,合金的硬度曲线发生了先增大后减小的趋势,在熔体保温20 min时硬度达到最小值,为HV221(图7a)。这是因为在不同保温时间下,合金中准晶相的晶粒尺寸经历了先细化后粗大的现象。当组织中的晶粒越细小,硬度检测机器上的压头就不会全部压在准晶颗粒上,而会有大部分面积接触了α-Al基体。而α-Al基体相较

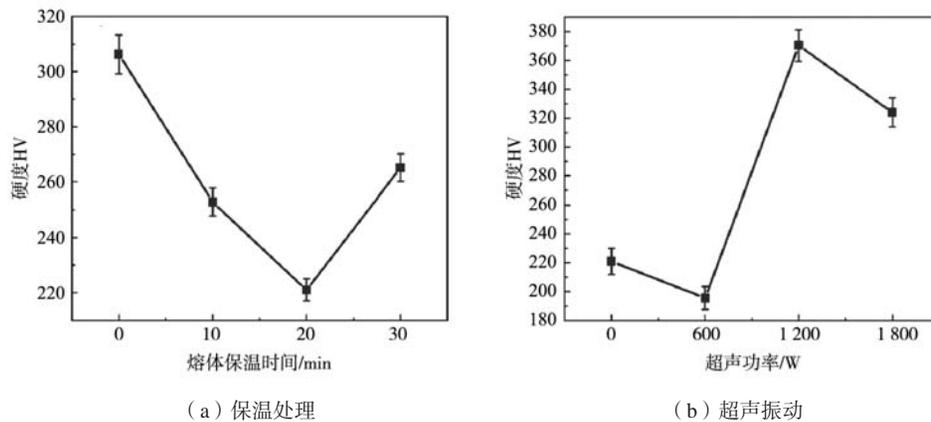


图7 不同熔体处理工艺下合金中准晶组织维氏硬度变化规律

Fig. 7 The evolution of Vickers hardness in quasicrystal structure of the alloys under different melt processing techniques

表2 EDS分析结果
Table 2 EDS results

位置	元素含量at.%			合金相
	Al	Cu	Mn	
1	68.4	19.2	12.4	I
2	95.9	3.7	0.4	α -Al
3	78.6	20.9	0.5	Al_2Cu
4	69.1	18.2	12.7	I
5	96.5	3.2	0.3	α -Al
6	77.5	22.1	0.4	Al_2Cu
7	69.9	17.2	12.9	I
8	96.2	3.3	0.5	α -Al
9	74.9	24.3	0.8	Al_2Cu
10	96.4	3.2	0.4	α -Al
11	77.7	22.3	0.0	Al_2Cu
12	68.0	17.1	14.9	I
13	96.93	2.97	0.1	Al_2Cu

于准晶颗粒较软，在硬度数据上就表现出硬度数值较低的情况。而对经过保温后的合金熔体施加不同超声功率后合金的硬度曲线变化趋势与合金中准晶I相颗粒尺寸变化一致，超声功率为1 200 W时，硬度值最大，为HV370.35（图7b）。

3 结论

(1) 在720 °C对合金熔体进行了不同时间的保温，其晶粒经过了粗大、细化、再粗大的过程，在保温20 min时，Al-Cu-Mn晶粒尺寸达到最小值。

(2) 合金熔体在720 °C保温20 min后施加不同的超声功率后，准晶颗粒经历了先细化再粗大的过程，超声功率为600 W时，I相尺寸最小。这是由于超声振动产生的空化效应造成的结果。

参考文献:

- [1] ZHANG Fan, SHI Dongjin, HE Ziyu, et al. Precipitated phase characteristics and fracture behaviour of cast Al-Cu-Mn alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 2815–2825.
- [2] 吴楠, 祝哮, 杨路, 等. Al-Cu-Mn合金铸锭均匀化工艺及组织性能分析 [J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41 (5): 22–27.
- [3] QIAN Shuaihao, ZHANG Timing, CHEN Yuhua, et al. Effect of ultrasonic impact treatment on microstructure and corrosion behavior of friction stir welding joints of 2219 aluminum alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 1631–1642.
- [4] 王狂飞. 熔体保温时间对ZL101A合金晶粒细化的影响 [J]. 铸造, 2015, 64 (8): 780–784.
- [5] 熊姝涛, 刘婷婷, 潘复生, 等. 熔体保温时间对Mg-Al-Ce合金中第二相析出的影响 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (24): 56–59.
- [6] 柴兴强, 阎峰云. 半固态等温热处理对Al-Cu-Mn合金组织的影响 [J]. 铸造, 2022, 71 (8): 985–989.
- [7] 王家宣, 刘昭亮, 李超, 等. 功率超声双振动头处理A356半固态熔体的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (4): 330–333.
- [8] XUAN Y, JIA S, NASTAC L. Processing and microstructure characteristics of as-cast A356 alloys manufactured via ultrasonic cavitation during solidification [J]. High Temperature Materials and Processes, 2016, 36 (4): 381–387.
- [9] TZANAKIS I, XU W W, ESKIN D G, et al. In situ observation and analysis of ultrasonic capillary effect in molten aluminium [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 27: 72–80.

- [10] KOTADIA H R, DAS A, DOERNBERG E, et al. A comparative study of ternary Al-Sn-Cu immiscible alloys prepared by conventional casting and casting under high-intensity ultrasonic irradiation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131 (1-2): 241-249.
- [11] 陈鼎欣, 李晓谦, 黎正华, 等. 超声铸造7050铝合金的微观组织和宏观偏析规律 [J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34 (6): 666-670.
- [12] SOBAN M D, LIAO H, XU A. Effect of Cu and Mn content on solidification microstructure, T-phase formation and mechanical property of Al-Cu-Mn alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 758-767.
- [13] SINGH A, OSAWA Y, SOMEKAWA H, et al. Ultra-fine grain size and isotropic very high strength by direct extrusion of chill-cast Mg-Zn-Y alloys containing quasicrystal phase [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64 (7): 661-664.
- [14] 宋天革. LC9铝合金半固态坯料制备工艺研究 [J]. *铸造*, 2009, 58 (11): 1112-1114.
- [15] 张万鹏, 郎利辉, 臧博, 等. 等温重熔7075铝合金微观组织演变及预测研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52 (6): 2085-2092.
- [16] AGHAYANI M K, NIROUMAND B. Effects of ultrasonic treatment on microstructure and tensile strength of AZ91 magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (1): 114-122.
- [17] ZHENG Deshuang, CHEN Ruirun, MA Tengfei, et al. Microstructure modification and mechanical performances enhancement of $Ti_{44}Al_6Nb_1Cr$ alloy by ultrasound treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 409-417.
- [18] BALASUBRAMANI N, WANG G, DAVID H S, et al. Current understanding of the origin of equiaxed grains in pure metals during ultrasonic solidification and a comparison of grain formation processes with low frequency vibration, pulsed magnetic and electric-current pulse techniques [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 65: 38-53.
- [19] CHEN Xingshuo, BA Yanheshig, JIAO Qingbin, et al. Numerical simulation of ultrasonic enhancement by acoustic streaming and thermal effect on mass transfer through a new computation model [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 171: 121074.

Effects of Melt Holding and Ultrasonic Vibration on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu-Mn Alloy

ZHANG Tian-yang^{1,2}, FANG Xiao-gang^{1,2}, YUAN Zi-yun^{1,2}, ZHANG Di^{1,2}, HUANG Zhong-yue^{1,2}, YAN feng³, ZU Fang-qiu^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. Engineering Research Center of Ministry of Education for High Performance Copper Alloy Materials and Forming, Hefei 230009, Anhui, China; 3. Hefei Qiming New Material Technology Development Co., Ltd., Hefei 230031, Anhui, China)

Abstract:

Alloys with specific Cu/Mn ratios are capable of forming a stable icosahedral quasicrystal phase ($I-Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$), but under conventional solidification conditions, it is difficult to form a large number of quasicrystal grains with coarse sizes. This work focused on the study of Al-Cu-Mn quasicrystal alloy, investigating the quasicrystal formation rules through melt holding and ultrasonic vibration in the temperature range of quasicrystal I-phase. The results indicated that with the extension of the melt holding time, the size of the quasicrystal I-phase showed a trend of first decreasing and then increasing, especially when the melt holding time was 20 min, the quasicrystal particles exhibited a fine petal-like shape. Applying 600 W power ultrasonic vibration to the alloy melt after 20 min of melt holding refined the quasicrystal size, but increasing the power further caused coarsening of the I-phase.

Key words:

Al-Cu-Mn alloy; $Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$ quasicrystal; melt holding treatment; ultrasonic vibration