

铝锂合金熔炼及凝固成形技术研究进展

严兆祥, 潘宇, 李建宇, 吕书林, 吴树森, 郭威

(华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形及模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 铝锂合金作为一种新型航空航天材料, 因其具有低密度、高比强度和比刚度等优势, 从而具有广泛的应用前景。现有关铝锂合金的研究多集中于微合金化及热加工工艺(如热挤压、热处理等), 但忽视了热加工步骤前的原始铝锂合金锭料质量也会对合金最终性能产生很大影响。然而, 目前对于铝锂合金锭料的熔炼及凝固成形技术的研究尚且不多。因此, 本文从高真空和非真空 2 种环境下对铝锂合金锭料的制备技术进行了综述和总结, 其中包括喷射成形、粉末冶金、超声辅助挤压铸造成形工艺等。本文深入分析了这些技术的优缺点, 并提出制备铝锂合金锭料的一些新思路或展望。

关键词: 铝锂合金; 熔炼; 制备技术; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3514-12

锂元素作为世界上最轻的金属元素, 其密度仅为 0.53 g/cm^3 , 研究表明铝合金中每添加 1% 的 Li 元素, 密度可降低约 3%, 弹性模量可提升约 6%^[1-2]。铝锂合金作为一种新型航空航天结构材料, 由于其低密度、高比强度和比刚度等优势, 取代传统商用铝合金可大大提高结构稳定性, 并使结构部件质量减轻 10%~20%, 刚度提高 15%~20%, 应用前景十分广阔^[3-4]。自 1924 年德国科学家首次将 Li 元素(仅 0.1%, 质量分数)加入到铝合金中, 研制出第 1 种含 Li 的铝合金 Seleron, 铝锂合金的研究距今已近百年, 对于铝锂合金制备工艺的研究已经很多^[5]。目前, 热挤压、轧制等塑性变形工艺是制备航空航天用高性能铝锂合金结构件的常用方法。然而, 变形铝锂合金由于自身各向异性严重, 而且无法一次成形大型复杂构件如涡轮发动机叶轮、导弹壳体等, 这也在一定程度上限制了其应用推广^[6-7]。所以, 近年来许多研究者也逐渐将研究方向转向铸造法制备铝锂合金。铸造法成型的铝锂合金不仅可以制造结构十分复杂的构件, 解决变形铝锂合金中存在的严重各向异性, 而且允许合金中含锂量更高, 从而使结构件拥有更低的密度和更高的刚度^[8]。

就变形铝锂合金而言, 其性能主要取决于变形工艺参数和所用锭料质量。关于变形工艺参数这一影响因素的研究已经很多, 但对变形前的铝锂合金锭料质量的影响研究尚少。Li 元素的添加在带来低密度、高

刚度等优势的同时, 也造成铝锂合金在熔炼过程中熔体吸氢, 加剧造成氢脆, 合金热裂倾向增大并导致成分偏析和气孔等缺陷更加明显。这也就导致通过传统铸造法制备高质量铝锂合金铸锭也存在着很大的困难。而近年来, 随着快速凝固技术的发展, 喷射沉积和粉末冶金等工艺也逐渐应用于制备铝锂合金锭料。关于铝锂合金中 Li 元素的吸氢问题, 将铝锂合金锭料的制备工艺根据凝固成形过程是否接触空气可分为高真空和非真空 2 种条件。在高真空条件下, 铝锂合金的制备工艺主要有喷射成形法、粉末冶金法, 真空熔炼法等; 而在非真空条件下, 合金的制备工艺一般也需要在保护气氛下, 添加覆盖剂并进行吹气精炼, 以保证熔体质量。也有研究者通过在合金凝固过程中施加外场(超声波、磁场等)来改善铝锂合金铸锭的凝固微观组织。

本文从高真空和非真空 2 种条件下对铝锂合金锭料的制备技术进行了综述和总结, 讨论了这些技术的优点和不足, 分析了成形工艺对合金微观组织及力学性能的影响, 并提出了铝锂合金锭料制备的一些新思路或展望。

1 高真空条件下铝锂合金锭料的制备

1.1 喷射成形

喷射成形工艺作为一种快速凝固技术, 通过高速气体喷射将熔融金属高能分解成微米大小的液滴, 这些液

收稿日期: 2023-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(52205364)

作者简介: 严兆祥, 男, 2001 年生, 硕士生, 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: 2498038772@qq.com

滴是固体、液体和部分凝固颗粒的混合物,随后沉积在基底上形成沉积物^[9-10]。与直接冷铸等传统加工工艺相比,喷射成形因具有更快的冷却速度而具备一些优势,包括消除宏观偏析、微观结构细化、合金元素溶解度提高等^[11-12]。同时,这一工艺是在惰性气氛下进行,有效地避免了氧化物污染,脆性元素 Na 和 H 含量降低,从而有利于合金的延展性和断裂韧性^[13]。因此,喷射成形也成为铝锂合金制备的理想选择。

Pu 等人^[14]系统地研究了传统铸造和喷射成形制备的 2195 合金在微观结构和机械性能方面的差异,铸造和喷射成形 2195 合金的 SEM 照片及力学性能如图 1 所示。结果表明,铸造的 2195 合金呈现出明显的树枝状晶粒(图 1a),而喷射合金则由细小的等轴晶粒组成(图 1b)。相比于铸造合金,喷射合金平均晶粒尺寸减小 46.9%。而且在喷射成形合金中第二相尺寸、分布也更加均匀。喷射成形的 2195 铝合金的极限抗拉强度(ultimate tensile strength, UTS)、屈服强度(yield strength, YS)及伸长率(elongation, EL)分别为 223 MPa、141 MPa 和 3.7%,相比于铸造合金分别提高了 25%、25%和 54%。而在后续的均匀化处理中,喷射合金对合金元素的溶解度更高,固溶强化效果也就更明显。然而,由于惰性气体对熔体的雾化作用,喷射成形合金不可避免地会存在一些气孔,如图 1b 所示。气孔的存在对合金的机械性能有害,所以要获得高质量的铝锂合金产品,往往需要对喷射成形合金进行后续的热加工工艺(如热挤压、轧制或热等静压(HIP)等)^[15-17]。

Vaidya 等人^[18]通过对喷射成形 8090 铝锂合金的时效动力学研究发现,在时效前经过预应变的样品中具有更高的位错密度,表现出更高的强度,甚至可以进一步减少峰时效时间。Gholinia 等人^[19]对喷射铸造

铝锂合金热机械加工形成的超细晶组织进行了研究,发现在高应变下,不稳定的变形纤维组织可诱导破碎成非常细小的等轴晶粒,大大降低分散体颗粒间距,导致材料具有高强度和低的各向异性。Jagan 等人^[20]利用加工图技术研究了喷射成形+HIP 制造 Al-Li (UL40) 合金的热变形行为,阐述了 HIP 对热加工性能的重要影响,确定了 HIP 化 UL40 材料热加工的“安全窗口”。Zhang 等人^[21]研究了喷射成形的 2195 铝锂合金挤压板的微观结构和低疲劳行为,并建立了疲劳寿命模型,准确预测了 AA2195 的疲劳寿命。通过对喷射成形 2195 铝锂合金 2 次挤压阶段之间进行中间退火, Wang 等人^[22]采用不同参数的退火处理,研究了其对喷射成形 2195 铝合金挤压板微观结构及性能的影响。结果表明,通过短时间内相对较低温度的中间退火,可以有效地降低变形抗力和晶粒粗化程度。通过对喷射成形 2195 铝锂合金进行热挤压、固溶处理、预拉伸和时效处理, Wang 等人^[23]观察到喷射成形合金坯料的微观结构为细小的等轴晶,存在气孔,偏析度较低,在热挤压后形成了典型性的纤维状结构和不完全再结晶。而在固溶和时效处理后,大量的 T_1 和 δ' 相从基体中析出,从而显著提高了抗拉强度。挤压态和固溶态 2195 喷射成形合金的微观组织图片及不同处理后合金的环境单轴应力-应变曲线如图 2 所示。如图 2e 所示,在 T83 处理下,喷射成形的 2195 铝锂合金的 UTS 为 632 MPa, YS 为 600 MPa, EL 为 10%。此外, Moore 等人^[24]通过极化试验研究了 2 种新型喷射成形合金 OX24 (Al-3.91Mg-1.34Li-0.4Zr) 和 OX27 (Al-4Cu-1Li-0.5Mg-0.5Ag-0.3Zr) 的点蚀行为,并将其与喷射成形的 AA7034 铝合金的进行对比。结果表明, OX24 和 OX27 合金的耐腐蚀性能均优于 AA7034。

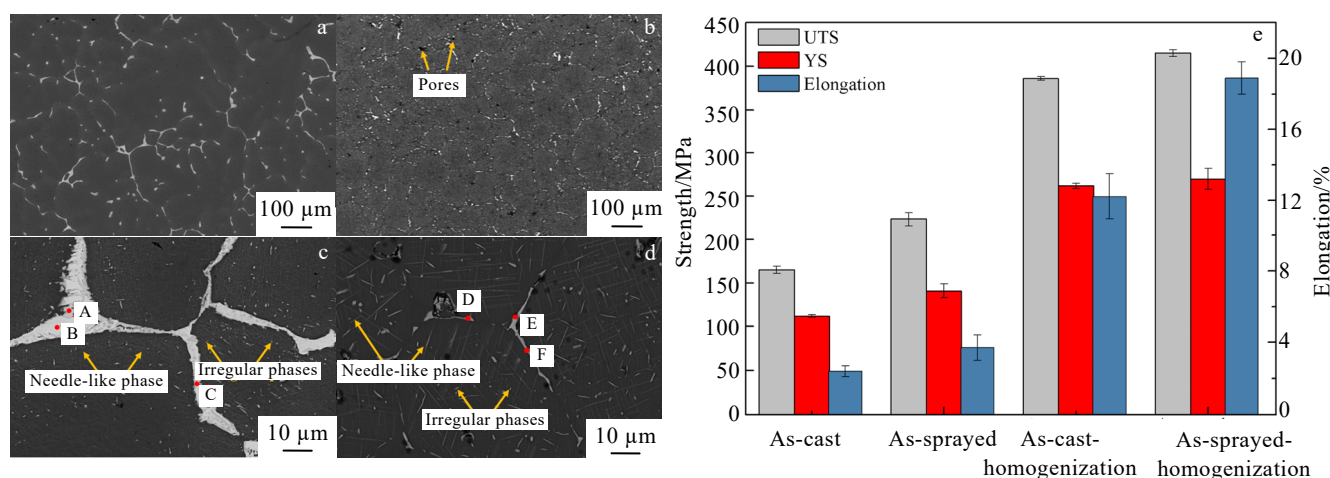


图 1 铸造和喷射成形 2195 铝合金 SEM 照片及力学性能

Fig.1 SEM images (a-d) and mechanical property (e) of as-cast (a, c) and as-sprayed (b, d) 2195 aluminum alloys^[14]

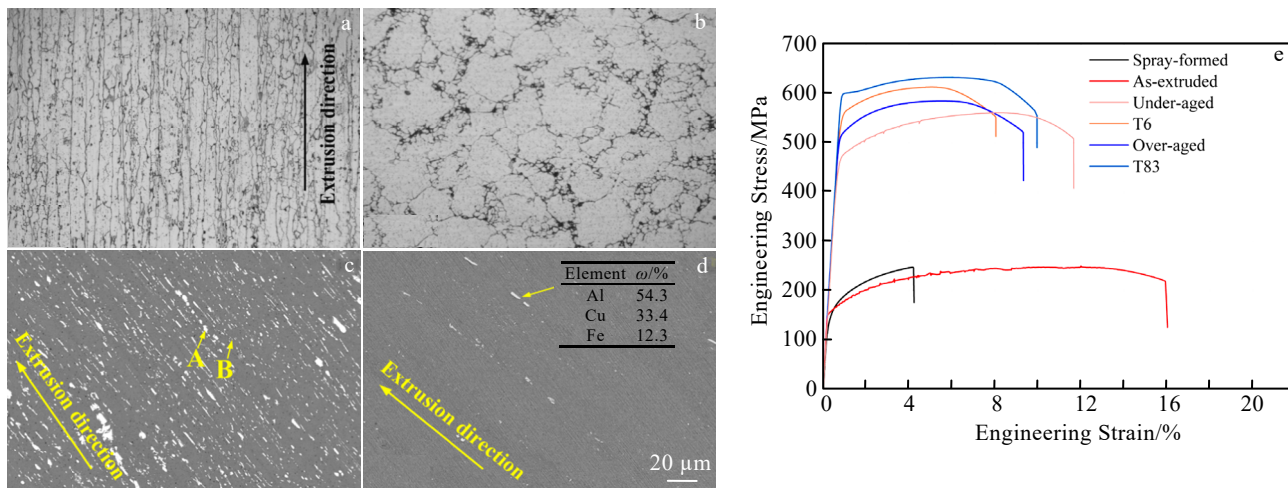


图 2 挤压态和固溶态 2195 喷射成形合金的微观组织及不同处理后合金的单轴应力-应变曲线

Fig.2 Microstructures of the extruded and solution treated alloys: (a) OM image along extrusion direction; (b) OM image in transverse direction; (c) SEM image of the extruded alloy; (d) SEM image of the solution treated alloy; (e) engineering stress-engineering strain curves of the 2195 spray deposited alloy after different treatments^[23]

综上所述, 喷射成形技术可以作为制备微观结构细小、合金化能力强、偏析度低的高质量铝锂合金坯料的理想选择。在结合后续的热机械加工和热处理后, 坯料中存在的气孔缺陷也基本消除, 铝锂合金表现出更优异的力学性能。但是, 雾化用惰性气体的高额成本以及高冷却速率下带来的原材料的浪费和效率低下也是不可避免的。

1.2 粉末冶金

近年来, 粉末冶金 (PM) 已经成功地生产出一系列性能优异的铝合金。通过粉末冶金制备得到的铝合金具有晶粒细小、成分均匀、合金元素固溶度高等优点^[25-27]。一般地, 粉末冶金工艺包括粉末雾化、粉末致密化和随后的热变形。由于 Al-Li 合金粉末的高活性, 粉末致密化必须在真空或惰性气体保护下进行。为了消除烧结过程中存在的孔隙, 需要进行后续的热加工工艺, 如热挤压、轧制。

Qi 等人^[28]系统地研究了热挤压下粉末冶金 2195 铝锂合金的机械性能和微观组织演变。烧结后和挤压成型的 2195 铝锂合金的显微组织及 EBSD 照片如图 3 所示。在图 3a 所示的烧结合金基体中, 可以观察到残余粉末颗粒边界和气孔这些典型的烧结缺陷。而在对 PM2195Al-Li 合金实施热挤压后可成功实现完全致密化, 并消除烧结缺陷, 晶粒也得到细化。经过 T6 处理的样品表现出强度和延展性的完美结合, 即 UTS 为 662 MPa, YS 为 617 MPa, EL 为 6.6%。Kuang 等人^[29]研究了通过铸锭冶金 (IM) 和气体雾化 (GA) 与 HIP

制造的 Al-Mg-Li-Sc-Zr 合金的微观结构演变和机械性能。结果表明, 相比于铸造合金, HIP 合金中具有精密均匀的显微组织, UTS 为 352 MPa, 提高了约 14%。Lv 等人^[30]也通过 GA 和 HIP 制备了 2195 铝锂合金坯料, 然后进行了热挤压和不同的热处理, 研究了合金的微观结构演变和机械性能。HIP 和挤压态合金的背散射 SEM 照片和相应的 EDS 元素面分布以及 EBSD 分析结果如图 4 所示。结果表明, HIP 合金呈现出精细的微观结构, 但具有明显的粉末边界和镁元素偏析。热挤压打破了粉末边界, 消除了元素偏析, 具有明显的择优取向, 从而改善了合金的机械性能。该研究还发现人工时效前引入预变形可产生高密度的细小 T_1 相, 并抑制 δ' 相的形成, 合金中出现更为狭窄的无沉淀析出带。在 T8 处理后, 2195 铝锂合金具有优异的力学性能, UTS 为 600 MPa, YS 为 576 MPa, EL 为 9%。Reddy 等人^[31]采用粉末冶金工艺, 结合微波烧结和热挤压工艺制备了 Al/Al-Cu-Li 复合材料, 在复合材料的微观结构中观察到了均匀分布的 Al-Cu-Li 颗粒和良好的界面结合, 其硬度、拉伸和压缩性能以及热性能都十分出色。

综上所述, 虽然气体雾化烧结后得到的铝锂合金坯料仍存在气孔等烧结缺陷, 但是在结合热挤压等工艺后也可以为制备高质量铝锂合金提供一个新的理想选择, 当然这也就造成生产成本的提高。

1.3 真空熔铸

如上所述, 在铝锂合金的生产过程中, 吸氢严重一直是一个亟待解决的关键技术问题。真空熔炼生产

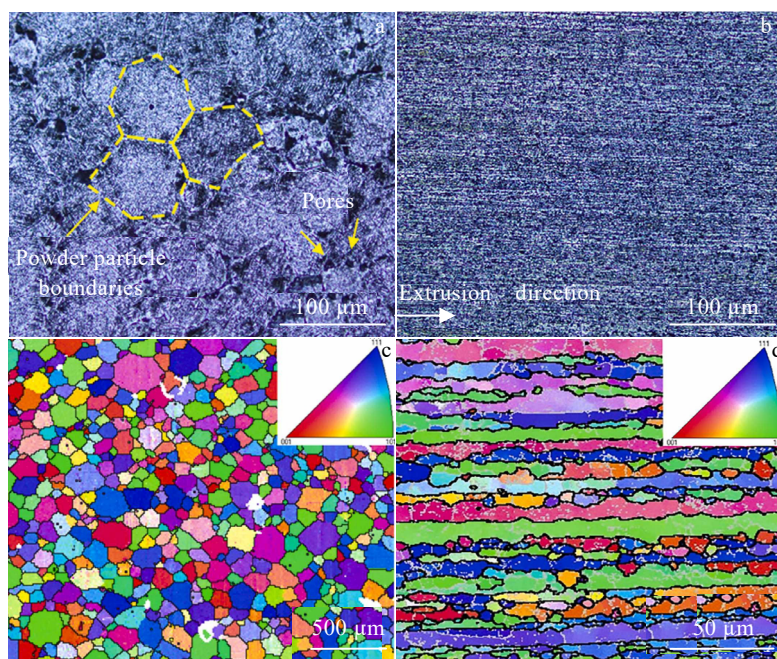


图 3 烧结后和挤压成型的 2195 铝锂合金的显微组织及 EBSD 照片

Fig.3 OM images (a-b) and EBSD images (c-d) of sintered (a, c) and extruded (b, d) PM 2195 Al-Li alloy^[28]

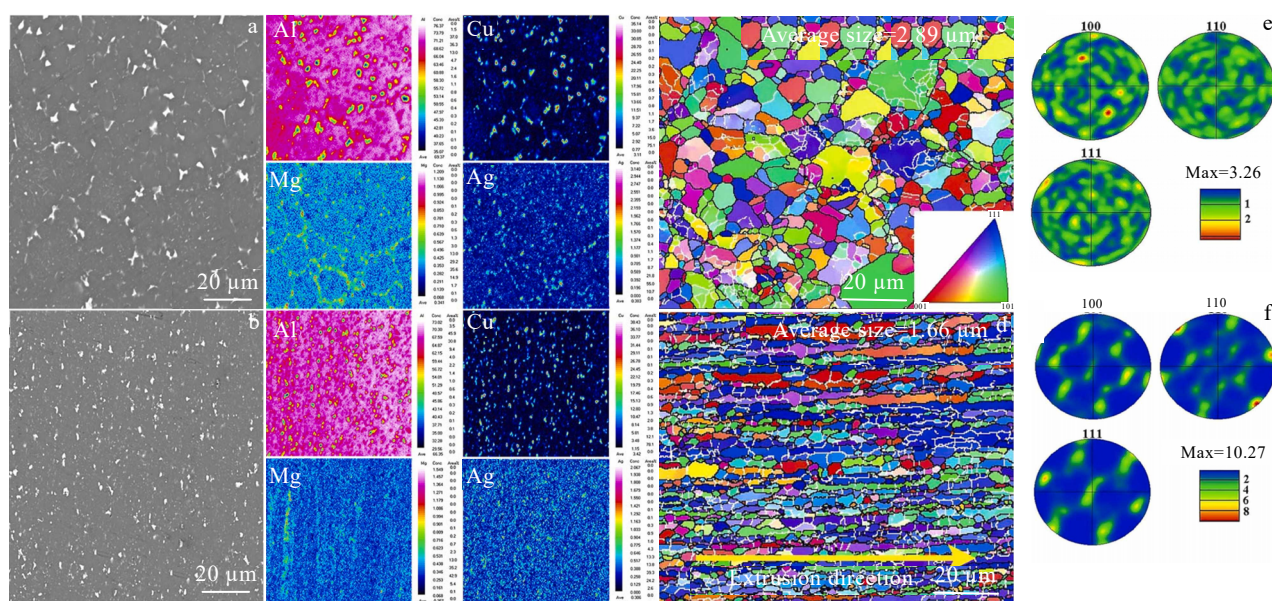


图 4 HIP 态和挤压态 2195 铝锂合金的背散射 SEM 照片和相应的 EDS 元素面分布以及 EBSD 分析

Fig.4 Backscattered SEM images and corresponding EDS element mappings of the HIPed (a) and extruded (b) 2195 alloy; inverse pole figure (IPF) image of the HIPed alloy (c); IPF image of the extruded alloy (d); pole figure (PF) image of HIPed alloy (e); PF image of extruded alloy (f)^[30]

铝锂合金铸锭，在隔绝空气的环境下进行熔炼，有利于防止锂的燃烧和损失，避免合金组织内部气孔、氧化夹杂等缺陷，去除 Na、K 等杂质，使熔体更加纯净，从而获得高质量铝锂合金。澳大利亚 Comalco Aluminium 公司采用高真空纯化熔炼法将 Al-Li 合

金熔体中的碱金属含量控制在 1×10^{-6} 以下，H 浓度显著降低，合金的韧性显著提高。Nayan 等人^[32]采用一种锂添加新技术，在动态氩气环境下使用真空熔炼法制备了 7~8 kg 规模的 Al-(5-5.7)Cu-(1.2-1.6)Li-(0.4-0.6)Mg-(0.4-0.6)Ag-(0.15-0.2)Zr 铝锂合金，并对得到的铸锭进

行了机械加工及热处理研究, 确定了微观组织及机械性能。结果表明, 采用了一种新的加锂技术, 使整个坯料的锂回收率超过 90%, 并且整个坯料成分均匀, T6 状态下合金的机械性能优于 AA2219 合金在 T6 和 T87 回火条件下的机械性能。Nayan 等人^[33]还在动态氩气环境下, 在真空感应熔炼炉 (VIM) 中成功熔铸了 200 kg 的铝-铜-锂合金 AA2195 钢锭, 得到的铝锂合金铸锭成分均匀, 锂回收率高。专门设计的锂添加装置如图 5a 所示, 用 VIM 炉中提供的钢柱塞加入装在特制铝容器中的锂。如图 5b 所示, 铝制容器中的锂被绑在 VIM 提供的钢制柱塞上。Meriç 等人^[34]通过真空熔炼制备了不同锂含量 (2%, 3% 和 4%, 质量分数) 2024 铝合金, 与非真空浇铸合金进行对比, 研究了其物理与机械性能。感应炉和真空室的横截面图如图 6 所示。在这项研究中, 合金中添加 1% 的锂后, 弹性模量增加了 6%, 密度降低了 3%。真空浇铸合金的机械性能优于非真空浇铸合金。而且随着锂含量的增加, 合金的比弹性模量 (E/ρ) 迅速增加, 但比强度 (σ/ρ) 保持不变。Zhang 等人^[35]采用砂型重力铸造和真空熔炼工艺, 探讨氢浓度和冷却速度对铝锂合金孔隙大小和形态分布的影响。结果表明, 真空浇铸不仅降低了铸件中的氢浓度, 还减少了气孔。相比于砂型重力铸造, 气孔率从 1.139% 降至 0.015%, 强度和伸长率也大约提高了 1 倍。并且发现通过提高冷却速度, 可进一步提高铝锂合金的强度和延展性。



图 5 专门设计的锂添加装置图

Fig.5 Specially designed lithium addition container (a); specially designed lithium addition container attached to steel plunger in VIM (b)^[33]

2 非真空条件下铝锂合金锭料的制备

考虑到在真空条件下制备铝锂合金的设备成本高以及操作复杂性, 不适合于复杂结构精密铸件的制备, 所以目前铝锂合金制备大多还是在非真空条件下。但是由于铝锂合金在空气下熔炼极易引发严重吸氢和氧化造渣的现象, 所以通常非真空条件下也需要在惰性气体保护下通过添加覆盖剂来隔绝空气, 从而保证熔体质量。

2.1 重力铸造

铸造铝锂合金研究早期多采用惰性气体保护法和添加覆盖剂结合来进行合金熔体的保护。覆盖剂的组成成分大多为碱金属或碱土金属卤化物盐的混合物, 一般常见的有 LiCl、LiF、KCl 等混合盐。覆盖剂在金属熔体表面均匀扩散, 在空气与熔体之间形成一层保护层, 从而避免金属液与空气中的氧气和水蒸气接触, 减少铝锂合金熔炼过程中的氢气和氧气的吸收, 避免了锂元素的烧损, 利于保证熔体质量。除了惰性气体保护和覆盖剂外, 通常还需要对熔体进行精炼除气, 可以向熔体中通入氩气、 C_2Cl_6 等, 大量的气泡可以在上升过程中吸附气体 (主要是氢) 以及夹杂物, 并携带至金属液表面排出, 从而净化铝液。

Zhang 等人^[36]研究了铸造 Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.2Zr 合金在热处理过程中的微观结构演变和机械性能。结

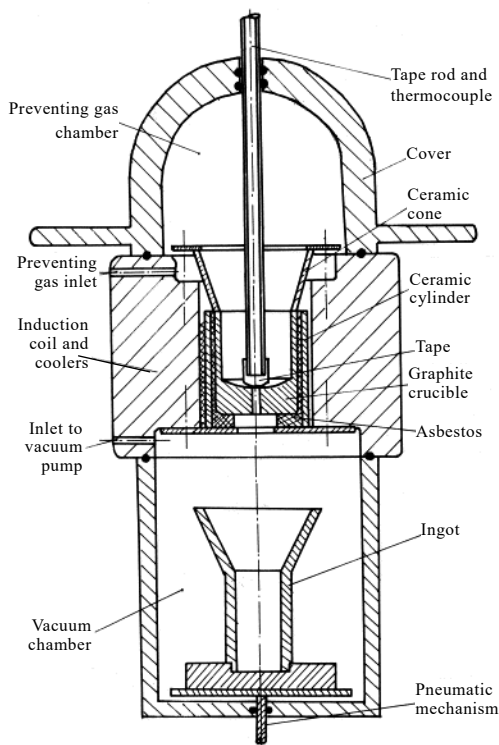


图 6 感应炉和真空室的横截面图

Fig.6 Cross section of the induction furnace and vacuum chamber^[34]

果表明, Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.2Zr 合金的铸态微观组织由树枝状 α -Al 基体和晶界附近粗大的次生相组成, 次生相在固溶处理后大部分溶解到 α -Al 基体中, 在时效过程中, T_1 和 S' 相竞争性析出, 但没有观察到 θ' 相的析出, 经过 T6 热处理后合金的机械性能显著提高。Chen 等人^[37]研究了铸造 Al-3Li-xCu-0.2Zr 合金的微观结构和机械性能。结果表明, 添加铜元素可轻微细化铸造铝锂合金的晶粒尺寸, 随着铜含量的增加, 峰值时效时间缩短, 峰值硬度增加, 在添加 2% Cu (质量分数) 后合金的力学性能最优。Shi 等人^[38]研究了添加 Sc 对铸造 Al-3Li-1.5Cu-0.15Zr 合金的微观组织及机械性能的影响。结果表明, 添加 0.15% (质量分数) 的 Sc 后, 合金在铸态下晶粒尺寸从 120 μm 减小到 30 μm , 经过 170 $^{\circ}\text{C}$ /32 h 时效处理后合金机械抗拉强度可以达到 415 MPa, 伸长率为 5.5%, 相比于未添加 Sc 合金都有显著提升。Zhang 等人^[39]研究发现镁元素的添加可以不断细化铸造 Al-2Li-2Cu-0.2Zr 合金晶粒尺寸, 提高晶界处次生相的体积分数, 促进 S' 相的析出, 抑制 δ' 相在时

效过程中的粗化, 大大提高基合金的机械性能。Zhang 等人^[40]还系统地研究了 Sc 含量对铸造 Al-2Li-2Cu-0.5Mg-xSc-0.2Zr 合金微观结构和力学性能的影响。铸态合金的金相显微组织和时效 32 h 后合金的 TEM 照片如图 7 所示。研究发现, 随着 Sc 含量的增加, 铸态合金晶粒尺寸呈阶梯状显著减小, 纳米级 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 分散体的体积分数随着 Sc 含量的增加而提高。而且在时效过程中发现 Sc 的添加可以细化 S' 相尺寸, 降低合金中 δ' 相和 δ' 相-无沉淀析出带 (δ' -PFZs) 的生长率。而且随着 Sc 含量和时效时间的增加, YS 和 UTS 不断提高, 含 0.2%Sc 的合金在 175 °C 下时效 32 h 后的伸长率最高, 达到 6.0%, 最佳的 Sc 添加量为 0.2% (质量分数)。Zn 和 Ti 元素的添加都可以促进铸造 Al-Li-Cu 合金中 T_1 相的析出, 抑制 δ' 相和 δ' -PFZs 的粗化, 有效提高了合金的抗拉强度^[41-42]。Wang 等人^[43]采用阶梯状铁模研究了铸造过程中冷却速度对铸造 Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.15Sc-0.1Zr-0.1Ti 合金微观结构演变和机械性能的影响。结果表明, 冷却速度的增加细化

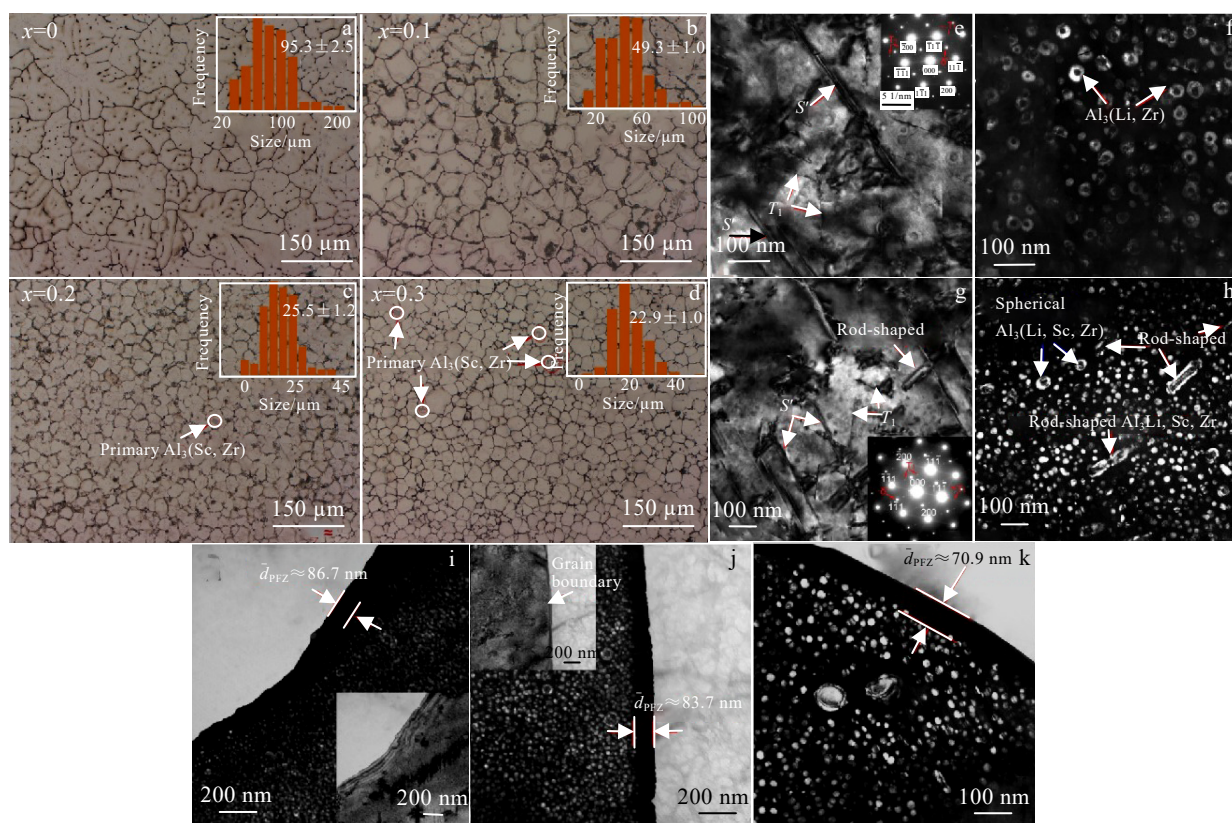


图7 铸态 Al-2Li-2Cu-0.5Mg- x Sc-0.2Zr ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 合金的金相显微组织和时效 32 h 后的 TEM 照片

Fig.7 OM images of as-cast Al-2Li-2Cu-0.5Mg-xSc-0.2Zr ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys (a-d) and TEM images of the alloys aged for 32 h (e-k); (e-f) bright field (BF) and dark field (DF) images of the base alloy taken in an orientation near $[011]_a$ zone axis; (g) BF image of the 0.2Sc alloy ($B = [011]$, inset); (h) corresponding DF image of the 0.2Sc alloy, $g = (011)_\delta$; (i-k) DF images of the base, the 0.1Sc and the 0.2Sc alloys taken using 110 superlattice reflections in an orientation near $[011]_a$ zone axis, respectively^[40]

合金晶粒尺寸, 提高铸态合金第二相体积分数。在时效过程中, 快速冷却明显促进 δ' 相、 T_1 相和 S' 相的析出并抑制其粗化, 大大改善了合金机械性能。在 175 °C 时效 64 h 后, 合金在冷却速度为 16.1 °C/s 时获得最佳力学性能, 即 UTS 为 512 MPa, YS 为 410 MPa, EL 为 8%。

但是在大气环境中熔炼铝锂合金, 即使采用覆盖剂或惰性气体保护, 相比于真空条件下, 对熔体的保护效果也大幅减弱。同时, 采用重力铸造法制备铝锂合金, 合金中也会出现气孔、成分偏析等缺陷, 不利于合金性能。

2.2 电磁铸造

Cui 等人^[44]在 CREM (casting, refining and electromagnetic) 工艺^[45]的基础上, 提出并开发了一种新型高效无污染的铸造工艺——低频电磁铸造 (LFEC)。LFEC 是通过线圈在铸造模具周围施加低频 (低于 50 Hz) 交流电对熔体进行电磁搅拌, 从而改变底壳中熔体的流动性和温度分布。随着 LFEC 工

艺的不断发展, 它的一系列优点受到越来越多的关注, 比如细化微观结构、改善成分偏析和消除中心裂纹等^[46-48]。基于这些优点, 将 LFEC 工艺用于制备铝锂合金具有广泛的应用前景。

Wang 等人^[46]研究了 LFEC 工艺对 5A90 铝锂合金微观组织及力学性能的影响。结果表明, 与传统的直接冷铸 (DCC) 相比, LFEC 铸件微观结构得到明显改善, 晶粒由粗树枝状转变为细小的等轴晶粒, 合金元素的固溶度提高, 成分偏析现象得到改善。而且 LFEC 工艺能促进 $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})/\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})$ 的析出并减小 PFZ 的宽度, 从而增强析出强化效果。在 150 A/15 Hz 的低频电磁场作用下, 时效状态下合金的 YS 和 UTS 分别为 371.85 和 495.5 MPa, EL 达到 9.82%。Wang 等人^[49]还研究了 LFEC 工艺对含 Sc 和不含 0.15%Sc (质量分数) 的 5A90 Al-Mg-Li 合金微观结构和拉伸性能的影响。LFEC 实验装置示意图如图 8a 所示。如图 8b~8e 所示为 DCC 和 LFEC 5A90 合金的铸态微观

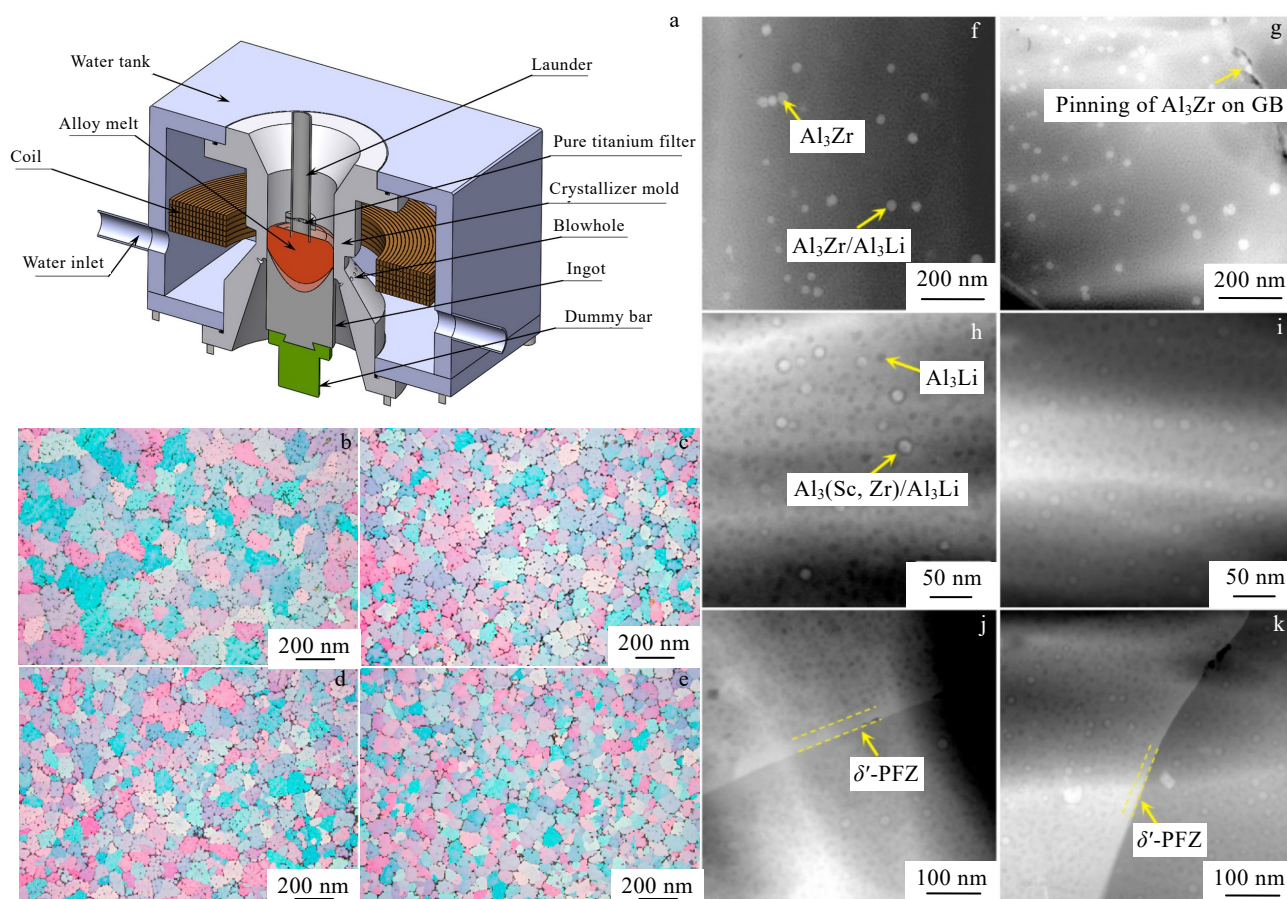


图 8 LFEC 实验装置示意图以及 DCC 和 LFEC 5A90 合金铸态微观结构和时效态的 TEM 照片

Fig.8 Schematic diagram of experimental apparatus of LFEC (a); microstructures of 5A90 alloys in DCC (b, d) and LFEC (c, e) ingots without Sc (b-c) and with Sc (d-e); TEM images of the as-aged 5A90 alloy without Sc (f-g) and with Sc (h-k) obtained by DCC (f, h, j) and LFEC (g, i, k)^[49]

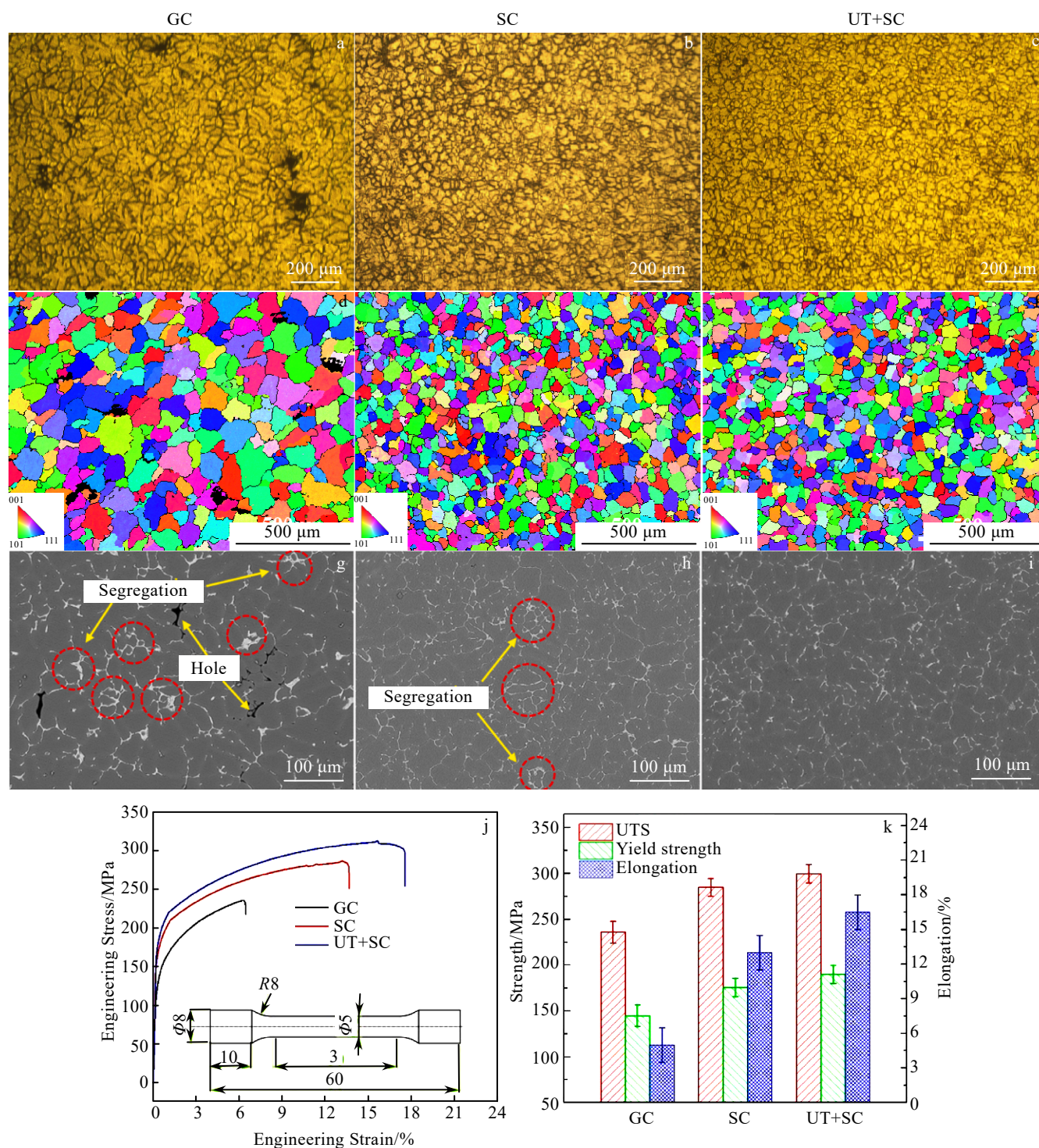


图 9 通过 3 种制备工艺制备得到的 Al-Cu-Li 合金坯料的 OM 照片、带晶界的反极图和 BSE 照片以及不同工艺下合金的工程应力-应变曲线和拉伸力学性能

Fig.9 OM images (a-c), inverse pole figures (IPF) with grain boundary (GB) (d-f) and BSE images (g-i) of Al-Cu-Li alloy prepared by different methods; engineering stress-strain curves (j) and tensile properties (k) of Al-Cu-Li alloy prepared by different methods^[56]

结构。结合 LFEC 工艺, 添加 Sc 的 5A90 铝锂合金晶粒尺寸从 120.6 μm 细化至 45.2 μm , 形成更多的等轴晶粒。如图 8f~8i, 在时效过程中, 含 Sc LFEC 合金

中 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 颗粒密度更高、尺寸更小、分布更加均匀, 并钉扎在晶界处, 可有效抑制晶粒长大。由图 8j~8k 所示, LFEC 工艺还可以抑制时效过程中合金中

δ' -PFZs 的粗化。

综上所述,电磁铸造具有细化微观结构,改善成分偏析等优势,也有利于高质量铝锂合金铸锭。但是电磁铸造仍存在不少缺点,比如对设备的投资较大,电能损耗较多,操作较为困难等。

2.3 超声辅助挤压铸造

超声波振动已经被广泛应用于铝合金铸造工艺^[50-52]。通过对熔体施加外部超声波场改变熔体流场和温度场,从而显著细化晶粒并减少成分偏析。而且有报道称,通过超声波振动在铝熔体中产生震荡压力产生大量细小空化泡,从而在交变压力和溶解氢从熔体向空化泡单向扩散的影响下,其中一些空化泡迅速增大,大到一定程度时就会克服阻力浮到液面上消失^[53-54]。这说明超声波处理对熔体的另一个是脱气精炼,尤其是脱氢。同时,挤压铸造工艺可以加快熔体的凝固和冷却速率,大幅细化晶粒尺寸并有效地消除缩松、缩孔等铸造缺陷^[55]。所以,超声波处理辅助挤压铸造技术可能会为高质量高性能铝锂合金铸锭的制备提供一种新方法。

Li 等人^[56]针对新型 Al-5Cu-0.6Li-0.5Mn-0.3Mg-0.15Ti 合金,研究了传统重力铸造(GC)、挤压铸造(SC)和超声辅助挤压铸造(UT+SC)对合金微观结构演变及力学性能的影响。通过 3 种制备工艺制备得到的 Al-Cu-Li 合金坯料的 OM 照片以及带晶界的反极图如图 9a~9f 所示。结果表明,相比于重力铸造,挤压铸造合金晶粒得到显著细化,气孔也基本消除。而在超声处理后,虽然合金晶粒尺寸没有明显变化,但

其晶粒圆度大于未进行超声波处理的挤压铸造合金。

如图 9g~9i 为不同工艺制备得到合金的 BSE 照片,可以观察到相比于重力铸造,挤压铸造合金中第二相明显细化,数量也有所增加,但仍存在局部晶界偏析现象。而在超声处理后,晶界偏析现象得到有效改善,第二相分布也更加均匀。图 9j~9k 给出了不同工艺下合金的工程应力-应变曲线和拉伸力学性能图。结合超声处理和挤压铸造后,Al-Cu-Li 合金的 UTS、YS 和 EL 分别达到 300 MPa、190 MPa 和 16.5%,比重力铸造合金分别提高了 27.1%、35.7%和 230%,与挤压铸造合金相比,分别提高了 5.3%、6.7%和 26.9%。Li 等人^[57]还研究了超声辅助挤压铸造 Al-5Cu-0.6Li-0.5Mn-0.3Mg-0.15Ti 合金的时效析出物及其对力学性能的影响。合金的 2 种制备工艺示意图如图 10 所示。研究表明,在 T6 热处理(530 °C 固溶处理 10 h+180 °C 时效 8 h)后,合金中析出均匀分散的 $T(Al_xMn_yCu_z)$ 相、纳米级 T_1 相和更小的 θ' 相。这些析出物与铝基体呈共格或半共格关系,不仅能提高强度,还可以延缓局部应变和断裂。T6 热处理后,Al-Cu-Li-Mn 合金 UTS、YS 和 EL 分别达到 465 MPa、310 MPa 和 16.5%。通过研究超声处理和锂含量对 Al-5Cu-xLi 合金微观结构演变, Li 等人^[58]发现,对铝锂合金进行超声处理除了能细化晶粒和均匀化外,还能带来显著的脱气效应,这有利于 Al-5Cu-xLi 合金获得高强度和韧性。

综上所述,超声处理首先可以有效地改善传统铸造法造成的晶粒粗大和成分偏析等问题。再结合挤压铸造工艺后,微观结构进一步细化,并有效消除缩松

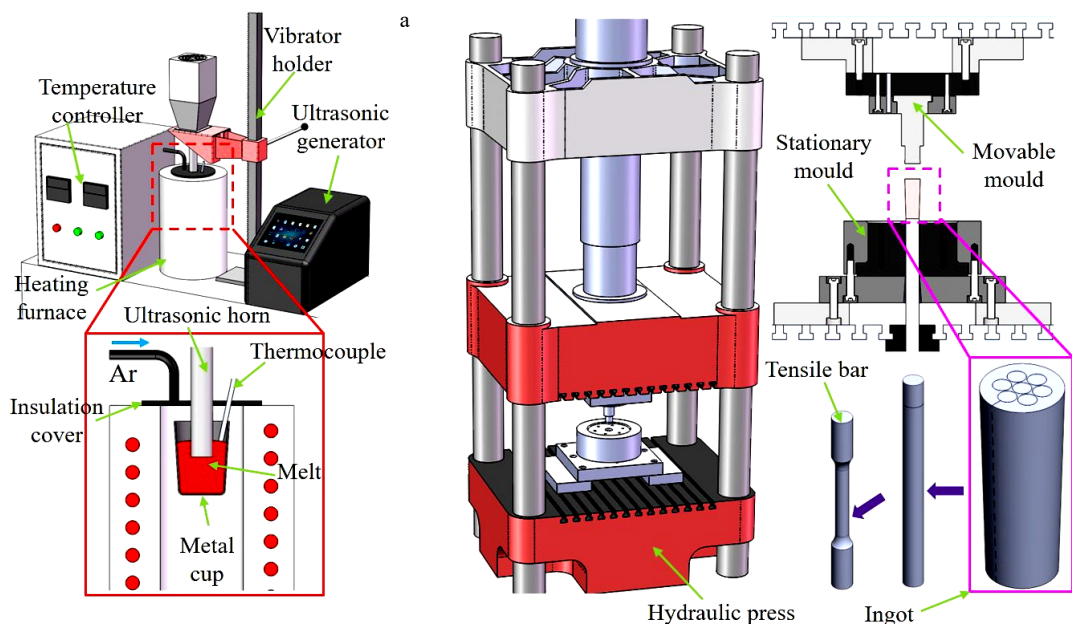


图 10 Al-Cu-Li-Mn 合金的 2 种制备工艺示意图

Fig.10 Schematic diagrams of two preparation processes for Al-Cu-Li-Mn alloy: (a) ultrasonic treatment and (b) squeeze casting^[57]

缩孔等缺陷。同时超声辅助挤压铸造工艺适用于大型复杂构件生产, 为工业化制备铝锂合金铸锭提供了一个理想选择。

3 结果与展望

随着航空航天和国防军工等领域对材料轻量化、高性能指标的不断追求, 铝锂合金轻质高刚度等优势越来越受到人们的重视。但是锂元素的添加在带来低密度、高模量等优点的同时, 也造成铝锂合金吸氢严重等问题, 也对铸料的制备造成很大困难。目前喷射成形、粉末冶金等高真空条件下的制备技术可以避免接触空气, 有效解决合金吸氢问题, 而且所制备得到的铝锂合金具有微观组织细小、合金化能力强等优点。但是所得到的合金仍存在气孔、致密性差的问题, 并且生产成本昂贵。传统铸造法虽然是在保护气氛下并添加覆盖剂进行熔炼, 易于操作, 但是隔绝空气的效果仍不理想。而且通常传统铸造法都是采用重力铸造, 熔体在凝固成形过程中仍存在吸氢问题, 并且还会造成晶粒粗大, 成分偏析严重。同时, 这些制备技术往往只能用于制备小尺寸铸料, 也限制了其应用。为了获得高质量的大尺寸铝锂合金铸料, 可以从以下几个方面改进其制备技术:

1) 采用“低真空熔炼”与“旋转除气精炼”相结合的熔炼新技术。首先将无Li原材料置于低真空熔炼炉内熔化, 再进行旋转除气精炼, 随后加入Li并及时抽真空且使用氩气进行洗气, 保证熔炼炉内处于低真空状态。相比于传统的“熔剂+吹气保护”熔炼法, 该新技术可以尽量避免熔体与空气接触且易于操作, 又解决了非真空条件下“旋转除气精炼”时除气效果不佳、除气时间长及铝锂合金液氧化烧损严重的问题, 同时克服了现有高真空熔炼过程中无法进行除气除渣的不足。

2) 采用外场(如超声波、电磁波)等辅助技术处理铝锂合金熔体。例如, 将超声处理与半固态成形相结合, 超声处理可以显著细化晶粒并改善成分偏析, 同时半固态成形温度相对较低, 也减少了熔体与空气的接触时间, 改善合金的吸氢问题。而超声波处理对熔体的另一个重要作用是脱气精炼, 尤其是脱氢。同时这些辅助技术所需设备简单、可操作性强、生产成本更低。

3) 采用高压成形技术制备铝锂合金, 特别是对铝锂合金熔体进行真空压铸成型或挤压铸造成型。相比于传统重力铸造, 熔体快速凝固成形, 不仅可以大幅细化合金晶粒、改善成分偏析和避免缩松缩孔等缺陷, 而且合金在凝固成形过程中也避免了与空气接触, 改

善吸氢问题。同时, 真空压铸或真空挤压铸造也可以有效解决传统压铸或挤压在凝固成形过程中铝熔体吸氢、氧化等严重问题。

参考文献 References

- [1] Starke E A, Sanders T H, Palmer I G. *JOM*[J], 1981, 33(8): 24
- [2] Zhao Tianzhang(赵天章), Jin Long(金龙), Gao Tiejun(高铁军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2305
- [3] Abd E A, Xu Y, Guo X et al. *Journal of Advanced Research*[J], 2018, 10: 49
- [4] Huang Xiaomin(黄晓敏), Guan Ben(管奔), Zang Yong(臧勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4745
- [5] Wang Yichang(王一唱), Tong Xin(童鑫), You Guoqiang(游国强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 1069
- [6] Betsofen S Y, Antipov V V, Knyazev M I. *Russian Metallurgy (Metally)*[J], 2016, 2016(4): 326
- [7] Rioja R J, Liu J. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2012, 43(9): 3325
- [8] Rioja R J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 257(1): 100
- [9] Tang Jianguo(唐建国), Liu Tianle(刘天乐), Li Rui(李睿) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1337
- [10] Bereta L A, Ferrarini C F, Kiminami C S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 449-451: 850
- [11] Feng Di(冯迪). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4253
- [12] Sharma M M, Amateau M F, Eden T J. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(10): 2919
- [13] Grant P S. *Progress in Materials Science*[J], 1995, 39(4): 497
- [14] Pu Q Q, Jia Z H, Kong Y P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 784: 139337
- [15] Devaraj S, Sankaran S, Kumar R et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2014, 23(4): 1440
- [16] Jia Y D, Cao F Y, Guo S et al. *Materials & Design*[J], 2014, 53: 79
- [17] Cai W D, Smugersky J, Lavernia E J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 241(1): 60

- [18] Vaidya R U, Xu Z R, Li X *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1994, 29(11): 2944
- [19] Gholinia A, Sarkar J, Withers P J *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2013, 15(6): 605
- [20] Jagan Reddy G, Srinivasan N, Gokhale A A *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(18): 5964
- [21] Zhang Q Y, Zhang C S, Lin J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 742: 773
- [22] Wang Y X, Zhao G Q, Chen X X *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(5): 3891
- [23] Wang Y X, Zhao G Q, Xu X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 727: 78
- [24] Moore K L, Sykes J M, Hogg S C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2008, 50(11): 3221
- [25] Mann R E D, Hexemer R L, Donaldson I W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(16): 5476
- [26] Ding Yusheng(丁宇升), Gao Kunyuan(高坤元), Wang Huadong(王华东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2134
- [27] Zhao X M, Meng J R, Zhang C *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105802
- [28] Qi M, Chen C G, Wei J S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 962: 171184
- [29] Kuang Q B, Wang R C, Peng C Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 883: 160937
- [30] Lv P H, Wang R C, Peng C Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 948: 169794
- [31] Reddy M P, Manakari V, Parande G *et al.* *Composites Part B*[J], 2019, 164.
- [32] Nayan N, Govind, Nair K S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 454–455: 500
- [33] Nayan N, Murty S V S N, Jha A K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 576: 21
- [34] Meriç C. *Materials Research Bulletin*[J], 2000, 35(9): 1479
- [35] Zhang Y X, Xue C P, Wang J S *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 1938
- [36] Zhang X L, Zhang L, Wu G H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 132: 312
- [37] Chen A T, Wu G H, Zhang L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 677: 29
- [38] Shi C C, Zhang L, Wu G H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 680: 232
- [39] Zhang X L, Zhang L, Wu G H *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(1): 791
- [40] Zhang X L, Zhang L, Wu G H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2018, 142: 223
- [41] Zhang J S, Wu G H, Zhang L *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 160: 110089
- [42] Zhang J S, Wu G H, Zhang L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 899: 163320
- [43] Wang Y X, Wu G H, Zhang L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 880: 145366
- [44] Cui J Z, Zhang Z Q, Le Q C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(11): 2046
- [45] Vives C. *Metallurgical Transactions B*[J], 1989, 20(5): 623
- [46] Wang F Y, Wang N, Yu F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153318
- [47] Zuo Y B, Cui J Z, Zhao Z H *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(14): 5501
- [48] Zhang B J, Cui J Z, Lu G M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 355(1): 325
- [49] Wang F Y, Yi R, W S *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 5782
- [50] Li J Y, Lü S L, Zhao D J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 862: 144469
- [51] Li J Y, Lü S L, Wu S S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 848
- [52] Li J Y, Li F, Wu S S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 630
- [53] Xu H B, Jian X G, Meek T T *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58(29).
- [54] Dong Xiongbo, Guo Yongchun, Li Jianping *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(1): 11
- [55] Qin Y S, Yan Z X, Wu Q H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 967: 171780
- [56] Li J Y, Pan Y, Zhao D J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 854: 143827
- [57] Li J Y, Pan Y, Wu S S *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 1334
- [58] Li J Y, Pan Y, Yan Z X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 961: 171083

Research Progress of Melting and Solidification Forming Technology for Al-Li Alloy

Yan Zhaoxiang, Pan Yu, Li Jianyu, Lü Shulin, Wu Shusen, Guo Wei

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Al-Li alloys, as a new type of aerospace material, have a wide range of application prospects due to their advantages of low density, high specific strength and specific stiffness. Existing research on Al-Li alloys focuses on microalloying and hot processing (e.g., hot extrusion, heat treatment), but neglects the fact that the quality of the original Al-Li alloy ingot prior to the hot processing step also has a great impact on the final properties of the alloy. However, not much research has been done on the melting and solidification forming technologies for Al-Li alloy ingots. Therefore, the preparation techniques of Al-Li alloy ingots in both high-vacuum and non-vacuum environments, including spray forming, powder metallurgy, and ultrasonic-assisted extrusion casting forming process, were reviewed and summarized. The advantages and disadvantages of these technologies were analyzed, and some new ideas or prospects for the preparation of Al-Li alloy ingots were proposed.

Key words: Al-Li alloy; melting; preparation technology; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Li Jianyu, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: jianyu@hust.edu.cn