

Sc 和 Zr 复合微合金化在 Al-Mg 合金中的存在形式与作用

潘青林, 尹志民, 张传福

(中南大学材料科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了微量 Sc 和 Zr 复合合金化对 Al-Mg 合金显微组织与拉伸性能的影响。结果表明: Sc 和 Zr 复合微合金化可显著提高 Al-Mg 合金的强度。Al-Mg-Sc-Zr 合金凝固过程中形成的初生 $Al_3(Sc, Zr)$ 复合粒子具有极强的晶粒细化作用, 次生 $Al_3(Sc, Zr)$ 质点与 Al-Mg-Sc 合金中次生 Al_3Sc 质点相比析出密度大大增加、分布更加均匀弥散、抑制再结晶的能力更为强烈。Sc 和 Zr 复合微合金化大大促进了微量 Sc 在 Al-Mg 合金中的强化作用。由于 Zr 的价格比 Sc 便宜很多, 采用 Sc 和 Zr 复合微合金化可减少铝合金中 Sc 的加入量, 从而降低合金的成本。

关键词: Al-Mg-Sc-Zr 合金; $Al_3(Sc, Zr)$; Al_3Sc ; 显微组织; 拉伸性能

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2002)01-0006-05

钪(Sc)既是稀土元素又是过渡族金属, 把它加入到 Al-Mg 合金中, 能全面改善合金的组织 and 性能^[1~4], 这是因为 Sc 在 Al-Mg 合金凝固过程中形成的初生 Al_3Sc 颗粒可细化铸态合金的晶粒, 产生细晶强化以及合金铸锭在随后的工艺加热过程中析出的次生 Al_3Sc 质点抑制合金的再结晶产生的亚结构强化和它自身的析出强化作用^[5~7]。但是要获得理想的作用效果, Sc 的加入量必须达到一定的临界浓度^[7~9], 这样就不得不在铝合金中加入更多的 Sc。由于 Sc 的价格昂贵, 增加了合金的成本, 严重影响了含钪铝合金的研究、开发和应用。因此, 探讨如何减少铝合金中 Sc 的加入量, 对这类合金的发展具有非常重要的意义。本文报道了 Sc 和 Zr 复合微合金化对 Al-Mg 合金显微组织与拉伸性能的影响, 探讨了微量 Sc 和 Zr 复合合金化在 Al-Mg 合金中的存在形式与作用。

1 实验方法

三种实验合金的制备工艺规程和实验方法参见文献[6], 其化学成分见表 1。

收稿日期: 2001-11-10; 修订日期: 2001-12-07

基金项目: 国家重点基础研究基金(G19990649)

作者简介: 潘青林(1964), 男, 博士, 教授。

表 1 实验用合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the studied alloys (mass fraction, %)

Alloy	Mg	Sc	Zr	Al
A	5.0	—	—	Bal.
B	5.0	0.2	—	Bal.
C	5.0	0.2	0.1	Bal.

2 实验结果

2.1 Sc 和 Zr 复合微合金化对 Al-Mg 合金拉伸性能的影响

三种实验合金冷轧板材经 130℃退火 3h 后的拉伸性能见表 2。由表可以看出, 在 Al-5Mg 合金中单独添加 0.2% Sc 或复合添加 0.2% Sc 和 0.1% Zr, 合金的强度均有所提高, 只是前者提高幅度较小, 其抗拉强度 σ_b 和屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 的增量分别达 45MPa 和 57MPa, 而后者提高幅度非常显著, σ_b 和 $\sigma_{0.2}$ 的增量分别达 84MPa 和 91MPa, 并且合金的塑性下降不多, 这表明用 Sc 和 Zr 复合微合金化的 Al-Mg-Sc-Zr 合金比单独加入同样 Sc 的 Al-Mg-Sc 合金具有更好的拉伸综合性能, Sc 和 Zr 复合微合金化对 Al-Mg 合金产生了极为显著的强化作用。

2.2 Sc 和 Zr 复合微合金化对 Al-Mg 合金显微组织的影响

图 1 为三种实验合金在铸态下的金相组织。

由图可以看出, 添加 0.2% Sc 的合金 B 相对于空白合金 A (图 1a), 除在一定程度上消除了合金的枝晶组织外, 晶粒大小并无明显变化(图 1b); 而同时添加 0.2% Sc 和 0.1% Zr 的合金 C, 晶粒得到了显著的细化(图 1c), 平均晶粒尺寸为 $42\mu\text{m}$, 这表明单独添加 0.2% 的 Sc 对 Al-Mg 合金铸态晶粒组织无明显的细化作用, 而 0.2% Sc 和 0.1% Zr 复合添加时, 产生了极为强烈的晶粒细化效果。

表 2 三种实验合金的拉伸性能

(冷轧薄板+ 130 °C/3h 退火)

Table 2 Tensile properties of alloy A, B and C

(cold-rolled sheet + 130 °C/3h annealed)

Alloy	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
A	322	217	17
B	367	274	15
C	406	308	15

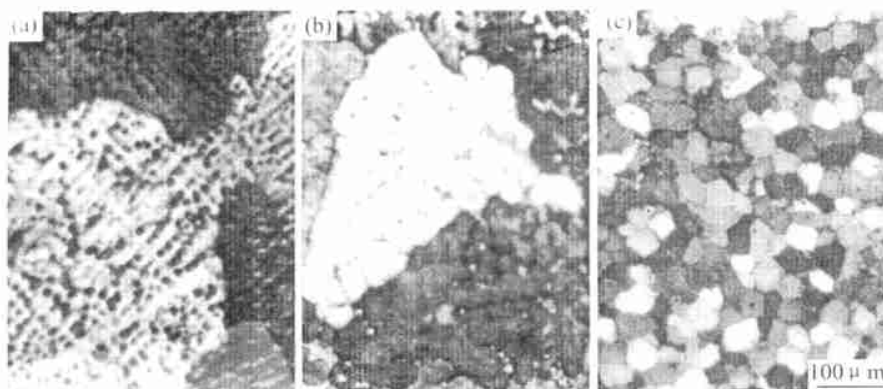


图 1 三种实验合金的铸态晶粒组织

Fig. 1 Optical micrographs of as-cast alloy A (a), alloy B (b) and alloy C (c)

图 2 给出了三种实验合金经 450 °C 热轧后的晶粒组织。由图可以看出, 合金 A 经热轧后, 发生了完全再结晶(图 2a), 合金 B 则发生了部分再结晶, 在条带状纤维组织中夹杂了一些细小的等轴晶(图 2b), 而合金 C 经热轧后, 仍为未再结晶

的细小致密的纤维状变形组织(图 2c), 这表明 0.2% Sc 和 0.1% Zr 复合添加可强烈抑制 Al-Mg 合金在热轧变形过程中的再结晶(动态再结晶), 该作用比单独添加 0.2% Sc 更为强烈。

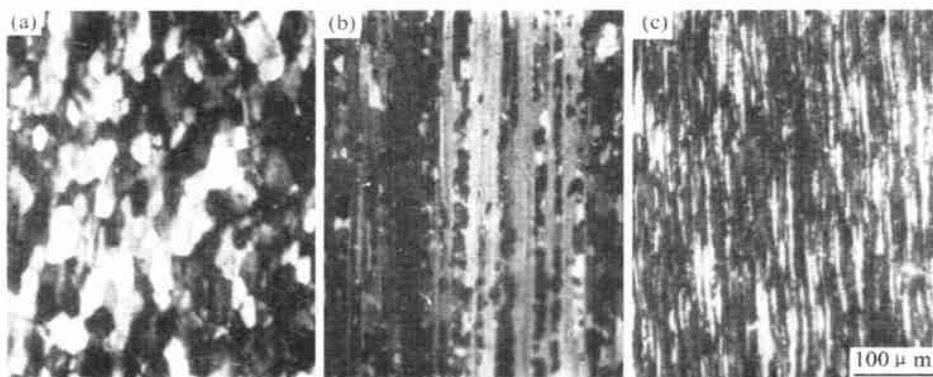


图 2 三种实验合金热轧态的晶粒组织

Fig. 2 Optical micrographs of hot alloy A (a), alloy B (b) and alloy C (c)

三种实验合金冷轧薄板经 $130\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1h 后的显微组织见图 3。由图可见,合金 A 经 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后晶粒发生了明显的再结晶,形成了细小的等轴晶(图 3a),但是观察单独添加 0.2% Sc 的合金 B 的退火组织时发现,低温退火时仍保持完全未再结晶的纤维状变形组织,只是高温退火

时才开始发生再结晶(图 3b),而采用 Sc 和 Zr 复合微合金化的 Al-Mg-Sc-Zr 合金甚至在 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火还未出现明显的再结晶晶粒(图 3c)。表明 Sc 和 Zr 复合微合金化可显著提高 Al-Mg 合金的再结晶温度,抑制合金在退火过程中的再结晶(静态再结晶)作用比单独添加 0.2% Sc 时强烈得多。

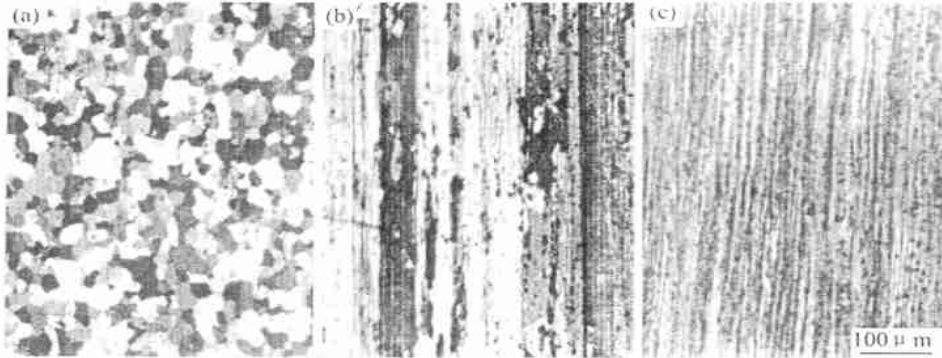


图 3 三种实验合金退火态的晶粒组织

Fig. 3 Optical micrographs of annealed alloys (a) alloy A, $130\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (b) alloy B, $340\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (c) alloy C, $470\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$

进一步观察合金 B 和合金 C 的 TEM 组织发现,两种合金在退火过程中均析出了大量细小弥散的第二相质点(图 4),这些质点可强烈地钉扎合金中的位错和亚晶界^[6,8],从而稳定亚结构,抑

制合金的再结晶。对比分析发现,合金 C 中次生的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 质点^[8,9](图 4a)相对于合金 B 中次生的 Al_3Sc 质点^[7](图 4b)的析出密度大大增加,分布更加均匀弥散,并且无明显的聚集倾向。

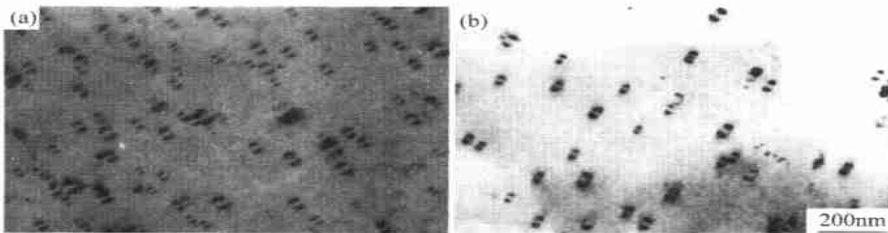


图 4 次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 和 Al_3Sc 质点的形貌

Fig. 4 TEM micrographs of secondary $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ and Al_3Sc dispersoids (a) alloy C, $470\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ (b) alloy B, $470\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$

3 讨论

实验结果表明:0.2% Sc 与 0.1% Zr 复合微合金化对 Al-5Mg 合金铸态晶粒产生了十分强烈的细化作用,这一现象可以从有关合金相图得到解释。由于在 Al-5Mg-0.2Sc-0.1Zr 四元合金体系中, Mg 主要是固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中,不与 Al、Sc 及 Zr 形成化合物^[10],所以讨论 Al-Mg-Sc-Zr 四元

合金中形成中间相时,可以参考 Al-Sc-Zr 三元合金相图^[11]。由该相图可以看出,室温下的 Al-0.2Sc-0.1Zr 合金体系的成分点落在了 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Sc} + \text{Al}_3\text{Zr}$ 三相区域内,因此合金凝固时可能会从熔体中先析出初生 Al_3Sc 和 Al_3Zr 粒子。而本文将铸态合金经混合酸侵蚀后,在 SEM 电镜下观察发现,合金 C 晶粒中确实存在有类似 Al-

5Mg-0.4Sc 合金^[6-7]晶粒中块状的第二相粒子。只是该第二相粒子呈现双重结构(图 5a), 内部为亮白色, 外部为暗黑色。能谱分析发现, 它们主要由 Al, Sc, Zr 三种元素组成(见图 5b), 定量分析表明: Sc、Zr 原子之和与 Al 原子的比例接近 1:3, 据此可确定该第二相为 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 或 $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3\text{Zr}$ 复合粒子, 该粒子是 Zr 溶入 Al_3Sc 中形成的, 其晶格类型和点阵常数都与 $\alpha\text{-Al}$ 相似^[8,9], 仍保持了初生 Al_3Sc 粒子所具有的非均质晶核作用^[6,8,9], 从而强烈地细化了合金铸态的晶粒组织。此外, 采用 Sc 和 Zr 复合微合金化, 可更进一步促进 Sc 在 Al-Mg 合金中的细晶强化、抑制再结晶产生的亚结构强化和自身的析出强化作用。

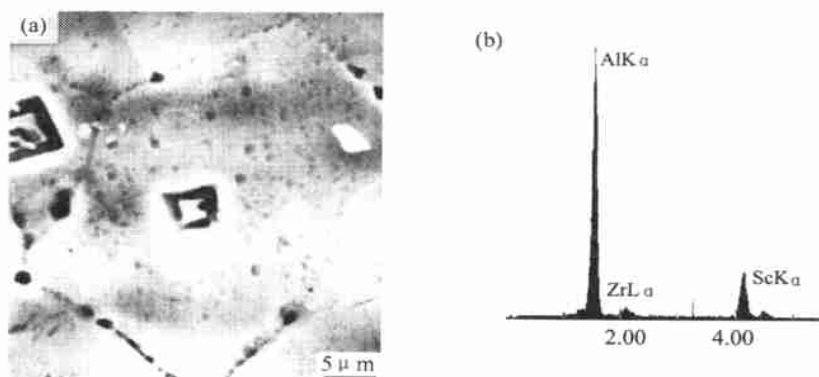


图 5 初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相及其 EDAX 图谱

Fig. 1 Primary $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ particles in Al grains (a) and its EDAX pattern (b)

鉴于 Zr 的这些有益作用, 在含钪铝合金中添加微量的 Zr, 除可使合金的强度大大提高外, 还可以在保证合金性能不受影响的情况下减少昂贵 Sc 的加入量, 从而大大降低合金的成本, 这对于新型含钪铝合金的研究和应用具有非常重要的意义。

4 结论

(1) 在 Al-5Mg 合金中, 单独添加 0.2% Sc, 合金的强化效果不大。采用 Sc 和 Zr 复合微合金化可显著提高合金的强度, 其抗拉强度和屈服强度增量分别达 84MPa 和 91MPa。

(2) Sc 和 Zr 复合微合金化可使 Al_3Sc 相演变成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合粒子。初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 具有极强的晶粒细化作用, 次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 质点

首先, Zr 的加入可使初生 Al_3Sc 相演变成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合相, 降低了 Al_3Sc 相与基体的错配度, 增大了非均匀成核效率^[9], 这样当 Sc 含量仅为 0.2% 时, 就可强烈地细化合金铸态的晶粒组织; 其次, 在含 Sc 的铝合金中加入 Zr, 增加了原始固溶体的过饱和度^[8,12], 从而相应地增加了其分解产物次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相质点的弥散度(见图 4); 第三, Zr 能颇大地溶入 Al_3Sc 相中, 替代其中的 Sc 原子^[8,12], 使得能够有更多的 Sc 原子去形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 弥散质点, 从而增加了第二相质点的数目(见图 4)。由于这些原因, 0.2% Sc 与 0.1% Zr 复合添加比单独添加 0.2% Sc 对 Al-5Mg 合金强度的贡献大得多。

抑制合金的再结晶能力更为强烈, 其亚结构强化和自身的析出强化作用非常显著。

(3) Sc 和 Zr 复合微合金化可大大增强微量 Sc 在 Al-Mg 合金中的各种作用效果。因 Zr 的价格比 Sc 便宜很多, 采用 Sc 和 Zr 复合微合金化可减少合金中 Sc 的加入量, 从而降低合金的成本。

参考文献:

- [1] 林肇琦. 新一代铝合金——铝钪合金的发展概况[J]. 材料导报, 1992, (3): 10.
- [2] FILATOV Yu A, YELAGIN V I, ZAKHAROV V V. New Al-Mg-Sc alloys[J]. Mater Sci Eng., 2000, A 280: 97.
- [3] FILATOV Yu A. Deformable Al-Mg-Sc alloys and possible regions of their application[J]. J Advanced Mater, 1995, 2(5): 386.

- [4] SAWTELL R R, BWETZ P E, JENSEN C L. Superplastic aluminium products and alloys, United States Patent, 4874440, 1989, Oct. 17.
- [5] SAWTELL R R, JENSEN C L. Mechanical Properties and Microstructures of Al-Mg-Sc Alloys [J] . Metall Trans, 1990, 21A: 421.
- [6] 潘青林, 尹志民, 邹景霞, 等. 微量 Sc 在铝镁合金中的作用[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 749.
- [7] 潘青林, 高拥政, 尹志民, 等. Sc 对 Al-Mg 合金组织和性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(4): 9.
- [8] YELAGIN V I, ZAKHANOV V V, ROSTOVA T D. Aluminum alloys alloying with scandium[J]. Metal Sci Heat Treat(USSR), 1992, (1): 24.
- [9] NORMAN A F, PRANGNELL P B, McEwen R S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46(16): 5715.
- [10] NAYEB-HASHEMI A A, CLARK J B. The Al-Sc (Aluminium-Scandium) System[J]. Bull Alloy Phase Diagr, 1986, 7(6): 574.
- [11] 尹志民, 高拥政, 潘青林, 等. Sc 和 Zr 对铸态 Al-Mg 合金晶粒细化的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 75.
- [12] Toropova L S, Kamardinkin A N. Investigation of alloys of the Al-Sc-Zr system in the aluminium-rich range[J]. Phys Met Metall, 1990, 70(6): 106.

Effect of minor Sc and Zr joint additions on microstructure and tensile properties of Al-Mg alloy

PAN Qing-lin, YIN Zhi-min, ZHANG Chuan-fu

(Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The effect of the addition of minor Sc and Zr on microstructure and tensile properties of Al-Mg alloy has been studied. The results show that the addition of minor Sc and Zr significantly increases the strength of Al-Mg alloy, and results in superior combination of strength and ductility. The Al-Mg alloy containing Sc and Zr may form primary $Al_3(Sc, Zr)$ composite particles during solidification, which can substantially refine the grain size of aluminum alloy castings. More secondary $Al_3(Sc, Zr)$ dispersoid phase precipitate in Al-Mg-Sc-Zr alloy, they are much more effective in inhibiting recrystallization and dispersoid strengthening. Due to the price of Sc is much expensive than that of Zr, less Sc is required to produce Al alloys containing Sc by the joint additions of Sc with Zr.

Key words: Al-Mg-Sc-Zr alloy; $Al_3(Sc, Zr)$; Al_3Sc ; microstructure; tensile property