

Al-Mg-Mn-Sc 铸态合金退火行为研究

陈显明¹, 潘清林², 范莹莹¹

(1. 肇庆学院电子与电气工程学院, 广东 肇庆 526061)

(2. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过水冷铜模急冷铸造法制备了 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金, 研究了该铸态合金在不同退火温度下的硬度变化, 并通过金相显微镜和透射电镜探讨合金中 Al₃Sc 粒子的存在形式和形成机理。结果表明: 添加质量分数为 0.25% 的 Sc 对铸态合金晶粒组织的细化并没有产生太大的贡献, 晶粒细化是由于快速凝固技术所带来的作用, 在高的冷却速率下, 合金中较难发现初生 Al₃Sc 粒子的存在。退火温度对于合金硬度有显著影响, 在低的温度下退火时, 合金硬度变化较慢, 需较长时间才出现硬度峰值; 而在较高温度下退火时, 合金硬度峰值平台出现需要时间较短, 但随着退火时间延长硬度迅速下降。在所测试的退火温度中, 300 °C 下呈现出较好的硬度曲线, 具有较高的硬度峰值平台且能维持较长时间不下降。退火过程中合金硬度的变化与次生 Al₃Sc 粒子的析出密切相关, 退火温度较低时次生 Al₃Sc 粒子析出不充分、粒径较小, 对晶界、亚晶界和位错的钉扎作用较弱; 而退火温度太高, Al₃Sc 粒子发生粗化, 导致合金性能变差。

关键词: 含钪铝合金; 初生/次生 Al₃Sc 粒子; 硬度; Al-Mg-Mn-Sc 合金; 粒子粗化

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)11-0917-05

Study on the Annealing Behavior of Al-Mg-Mn-Sc As-cast Alloy

CHEN Xianming¹, PAN Qinglin², FAN Yingying¹

(1. School of Electronic and Electrical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China)

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

Abstract: Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc (wt%) alloy was casted by water-cooled copper die. The hardness variation of the as-cast alloy annealed at different temperatures was studied. The existence modality and formation mechanism of Al₃Sc particles in the alloy were investigated by metallographic microscope and transmission electron microscope. The results show that 0.25wt% Sc does not contribute much to the refinement of as-cast grain structure, and the grain refinement comes from the effect of rapid solidification technology. At high cooling rate, it is difficult to find the presence of primary Al₃Sc particles in the alloy. The annealing temperature has a significant effect on the hardness of the alloy. At low annealing temperatures, the hardness of the alloy changes slowly, and it takes a long time to appear the hardness peak. At higher annealing temperatures, the peak platform appears faster, but after this peak the hardness decreases rapidly as the annealing continues. Among these temperature tests, the hardness curve of 300 °C is outstanding, which has a higher hardness peak platform and maintains a long time without decreasing. The change of hardness during annealing is closely related to the precipitation of secondary Al₃Sc particles. When the annealing temperature is low, the precipitation of secondary Al₃Sc particles is insufficient and the particle size is small, and the pinning effect on grain boundaries, sub-crystalline boundaries and dislocations is weak; while the temperature is too high, Al₃Sc particles coarsen and result in poor properties.

Key words: aluminum alloy with scandium; primary/secondary Al₃Sc particle; hardness; Al-Mg-Mn-Sc alloy; particle coarsening

1 前言

微合金化是提升合金性能的一种行之有效的方法。在铝合金中用元素钪(Sc)进行微合金化可以大幅度提升其力学性能等性能, 这类 Sc 元素改性的铝合金被称为含 Sc 铝合金。Sc 元素之所以对铝合金性能有较大的改善主要是由于, 合金在铸造过程中析出初生 Al₃Sc、Al₃(Sc_xZr_{1-x})、

收稿日期: 2020-06-02 修回日期: 2020-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402258)

第一作者: 陈显明, 男, 1975 年生, 副教授,

Email: cxm2100@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006001

$\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Ti}_{1-x})$ 、 $\text{Al}_3(\text{ScZrTi})$ 等含 Sc 粒子^[1-4], 这些粒子可以作为均质或非均质形核中心, 从而细化晶粒。而铸态合金在热轧或热处理过程中则会析出细小弥散的次生 Al_3Sc 、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Zr}_{1-x})$ 、 $\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Ti}_{1-x})$ 、 $\text{Al}_3(\text{ScZrTi})$ 等含 Sc 粒子, 这些粒子可钉扎位错、晶界和亚晶界, 阻碍位错移动和亚晶合并, 进而提升合金性能。目前国内研究人员对含 Sc 铝合金的研究重点放在 Al-Mg 和 Al-Zn-Mg 系^[5-8]。Wang 等^[9] 针对高 Mg 含量铝合金研究微量 Sc, Zr, Ti 复合微合金化对合金显微组织和硬度的影响, 结果表明, 添加 Sc 和 Zr 可显著细化铸态合金的晶粒尺寸, 且加入 Ti 的效果更加明显。Smolej 等^[10] 发现加入 Sc 的 Al-4.5Mg-0.46Mn-0.44Sc 合金最大伸长率可达 1969%。研究人员对于铸态合金退火时粒子的析出行为和对性能的影响也有一些研究, 如 Nie 等^[11] 发现均匀化退火对铸态 Al-6Mg-0.4Mn-0.25Sc-0.12Zr 合金中次生 $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Zr}_{1-x})$ 相的析出有重要影响。但大多数分析和结论都是定性的, 定量结论很少。关于 Sc 微合金化铝合金中粒子的析出行为还有许多值得探讨的地方。本文以 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc(%, 质量分数)合金为对象, 研究铸态合金在不同退火过程中的硬度变化, 并探讨 Al_3Sc 粒子的析出行为, 以期对 Sc 微合金化铝合金研发和应用提供更多的参考。

2 实验方法

Al-Mg-Mn-Sc 合金铸锭制备工艺如下: 根据表 1 的成分设计进行配料, 所用原材料为纯铝、纯镁及 Al-Sc 和 Al-Mn 等中间合金; 采用石墨坩埚电阻炉方法进行熔炼, 熔炼时用活性熔剂进行保护; 采用水冷铜模急冷/铁模空冷铸造。

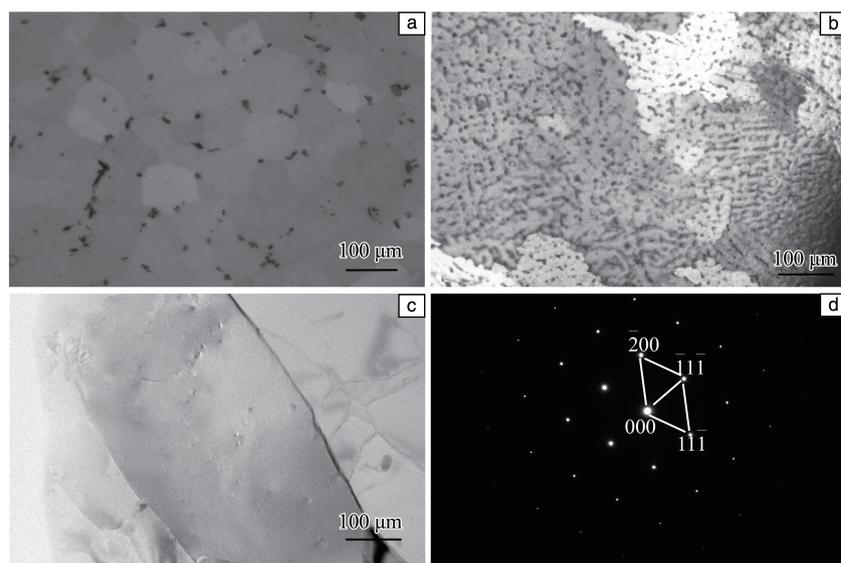


图 1 水冷铜模急冷铸造 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金的金相照片(a)、TEM 照片(c)和合金基体选区电子衍射图谱($B = [011]$)(d), 铁模空冷铸造 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金的金相照片(b)

Fig. 1 Metallograph (a), TEM image(c), selected area electron diffraction pattern (d) of Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc alloy casted by water-cooled copper die, metallograph of Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc alloy casted by air-cooled iron die (b)

表 1 合金的化学成分

Table 1 Composition of the alloy, w / %

Element	Mg	Sc	Mn	Al
Content	5.5	0.25	0.4	Bal.

将铸态合金在不同温度(150, 200, 250, 300, 350, 400 °C)退火 0~30 h, 然后在 HW187.5 Brinell 布氏硬度机上进行测试。合金组织金相照片拍摄: 样品先经机械抛光, 再进行电解抛光(电解液: 10 mL HClO_3 + 90 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 抛光电压为 30 V, 时间约为 30 s), 然后进行阳极覆膜(覆膜液: 38 mL H_2SO_4 + 43 mL H_2PO_3 + 19 mL H_2O , 覆膜电压为 22 V, 时间约为 3 min), 最后在 POLYVER-MET 金相显微镜上进行金相观察。合金微观组织观测在 TECNAI G²20 透射电镜上进行。透射电镜观测样品的制备是先将样品经机械预减薄至 100 μm 左右, 然后在 MTP-1 型电解双喷减薄仪上进行最终减薄和穿孔, 双喷时的电解液配方为: 25 mL HNO_3 + 75 mL CH_3OH , 双喷过程中温度控制在 $-20 \sim -30$ °C, 电流约 55 mA。

3 实验结果

3.1 铸态合金晶粒特征

图 1a 和 1b 分别是水冷铜模急冷铸造和铁模空冷铸造的 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金的金相照片, 可以看出, 急冷铸造的合金晶粒尺寸比较小, 约 60~80 μm ; 而空冷铸造的合金晶粒尺寸比较大, 约 150~200 μm , 可见铸造工艺的差异对合金晶粒尺寸的影响非常大。在均为铁模空冷的条件下, 单纯添加 0.25% Sc 对 Al-Mg-Mn 合金

的晶粒细化作用比复合添加 Sc 和 Ti、Sc 和 Zr 要小得多^[12, 13]。虽然单独添加 0.25% 的 Sc 在细化晶粒方面作用有限,但与没有添加 Sc 的合金相比^[12],该方法可以消除铸态合金中的枝晶组织(图 1b)。图 1c 是水冷铜模急冷铸造合金的 TEM 照片,从图中很难观察到初生 Al₃Sc 粒子的存在。图 1d 是该合金铝基体的电子衍射谱, B=[011]。

3.2 铸态合金退火过程中硬度变化

图 2 是 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 铸态合金(急冷铸造)在不同温度下退火的硬度曲线,从图中可以看出,当退火温度为 150 和 200 °C 时,合金硬度随退火时间延长增加得比较缓慢,在退火 30 h 时还没出现硬度峰值;当退火温度上升到 250 °C 时,合金硬度在退火初期增加较快,但在退火 30 h 时还没出现硬度峰值;当退火温度为 300 °C 时,合金硬度快速增加到较高值,并在较长时间里硬度基本都没有下降;而当退火温度超过 350 °C 时,合金硬度峰

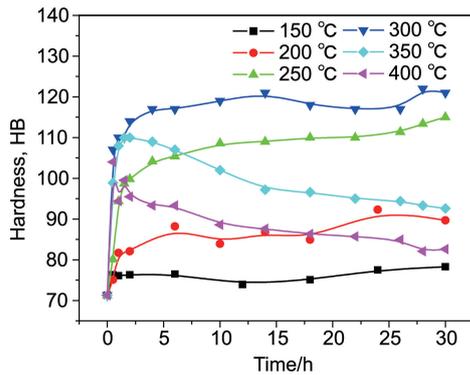


图 2 不同退火温度下 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金的硬度曲线
Fig. 2 Hardness curves of Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc alloys at different annealing temperatures

值很快出现,但随后硬度迅速下降;退火温度为 400 °C 时,硬度峰值相比 350 °C 时下降,随后下降幅度也增大。

3.3 铸态合金不同退火态下的组织形貌

图 3 是急冷铸造的 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 铸态合金在不同退火温度(200, 300 和 400 °C)下退火 20 h 后的 TEM 照片,可以看出,在不同的退火温度下,α-Al 基体中都析出了许多弥散细小的次生 Al₃Sc 粒子(图 3a, 3c, 3e)。在 200 和 300 °C 退火时,这些次生 Al₃Sc 粒子与基体保持共格关系,在透射电镜下呈现出花瓣状形态。而在 400 °C 下退火 20 h 后,许多 Al₃Sc 粒子已经发生粗化,与基体失去共格关系(图 3e)。对 Al₃Sc 粒子进行高分辨观测(图 3b, 3d, 3f),用 DigitalMicrograph 软件可以测量出这些粒子尺寸,200 °C 退火时粒子尺寸约 8 nm, 300 °C 退火时粒子尺寸约 13 nm, 400 °C 时粒子尺寸约 28 nm。

4 分析讨论

4.1 微量 Sc 在铸态合金中的存在形式

由上面的实验结果可以看出,添加 0.25% 的 Sc 并没有使铁模空冷铸造的 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金获得显著的晶粒细化效果,但可以改善合金中的枝晶组织。Singh 等^[14]的研究认为,在 Al-Sc 合金中 Sc 添加量在 0.55% 以上才能使铸态晶粒获得理想的细化效果。Sc 属于贵金属,为降低 Sc 添加量,李召明等^[15]通过添加 Zr, Ti 等元素,在降低 Sc 用量的同时使铝合金晶粒大为细化。这主要是由于 Sc 与 Zr, Ti 等形成了 Al₃(Sc_xZr_{1-x})或 Al₃(Sc_xTi_{1-x})粒子^[16, 17],这些粒子在凝固过程中优先析出成为形核中心,进而细化晶粒;而 Mn 与 Sc 在 Al-Mg

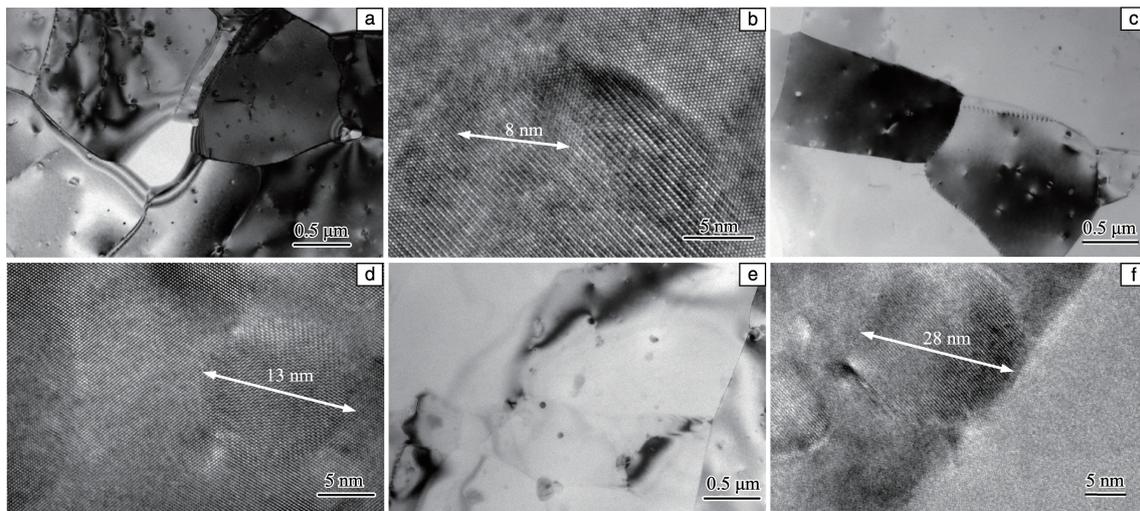


图 3 不同退火温度下退火 20 h 后的 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金的 TEM 照片和次生粒子的高分辨 TEM 照片: (a, b) 200 °C, (c, d) 300 °C, (e, f) 400 °C

Fig. 3 TEM images of Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc alloys and high resolution TEM images of secondary particles after annealing at different temperatures for 20 h: (a, b) 200 °C, (c, d) 300 °C, (e, f) 400 °C

合金中并没有形成 MnSc 金属间化合物,因而很少量 Sc 不能使晶粒达到显著细化效果,而 Mn 本身对 Al-Mg 合金基本没有细化效果。与之对比,本文中通过水冷铜模急冷铸造的合金晶粒获得显著细化,这主要得益于快速凝固技术的效果。表 2 给出了采用快速凝固技术凝固时合金微观组织与冷却速率的关系^[18],由表中可以看出,如果冷却速率够快(大于 $10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$),可以得到超细的铸态晶粒。因而,不管是空冷还是急冷,0.25%的 Sc 都是以固溶的形态存在于 α -Al 基体中,并在随后的热加工中以第二相析出,进而改善铝合金性能。这从硬度测试时退火态硬度发生变化可以得到验证。

表 2 冷却速率与凝固组织关系^[18]

Table 2 Relationship between cooling speed and microstructure^[18]

Cooling speed/ $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$	Microstructure
$10^0 \sim 10^2$	Conventional microstructure; coarse dendrites, eutectic and other microstructure
$10^2 \sim 10^4$	Improved microstructure; refined dendrites, eutectic and other microstructure
$10^4 \sim 10^6$	New microstructure; extended solution limit, ultrafine grain, no segregation or less segregation of metastable phases, amorphous phase

杜刚等^[19]考查了冷却速率对 Al-6Mg-0.2Sc-0.15Zr 合金中初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Zr}_{1-x})$ 粒子的影响,发现过高的冷却速率使 Zr 和 Sc 原子来不及扩散从而被固溶于铝基体中,在铸态合金中很难观察到初生 $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{Zr}_{1-x})$ 粒子。这与我们的实验结果一致,图 1 中的 TEM 照片显示,在没有经过热处理的铸态合金中很难发现初生 Al_3Sc 粒子的存在。

4.2 铸态合金退火过程中 Al_3Sc 粒子的析出行为

由上面的讨论已经知道, Sc 主要以固溶的形式存在于铝基体中,而根据 Al-Sc 合金相图^[20], $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 Sc 在 Al 中的溶解度为 0.09%, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 0.06%,因而在随后的退火过程中析出弥散细小的次生 Al_3Sc 粒子(图 3)。这些细小弥散的 Al_3Sc 粒子对位错、亚晶界和晶界具有钉扎作用,阻碍位错和晶界移动,使变形困难,从而提升合金性能。硬度变化曲线显示,在不同的温度下退火,在出现硬度峰值之前,合金硬度都是随着退火时间的延长而增大。这是由于随着退火的进行, Al_3Sc 粒子不断析出和长大,从而增强效果不断加强。本质上,退火过程也是 Al_3Sc 粒子形核长大、合并聚集的过程。可以预见,在某一温度退火达一定时间时,析出的 Al_3Sc 粒子在尺寸、形状、分布等方面最合适,对合金具有最强的作用效果,合金达到硬度峰值。

不同的退火温度对合金硬度具有不同的影响。Sc 过饱和固溶体的分解是一个互扩散过程,根据阿伦尼乌斯公式可知,温度对 Sc 原子的扩散速度是决定性影响因素,进而影响 Al_3Sc 粒子的形核、长大和粗化。依据硬度变化曲线,退火温度越高,合金达到硬度峰值所需时间越短,这正是因为温度越高, Al_3Sc 粒子的形核、长大速度越快。合金在低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火,在所测试的很长时间内没出现峰值硬度,这是因为退火温度低, Al_3Sc 粒子析出、长大的速度比较慢。而且退火温度低时,合金最高硬度也低,这是由于温度低时驱动力不够,无法使 Al_3Sc 粒子在尺寸、形状、分布等方面获得较佳值,进而无法使合金性能达到最佳化。而随着退火温度的逐渐上升,当达到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,退火一定时间, Al_3Sc 粒子在尺寸、形状、分布等方面达到较佳值,合金呈现出较好的硬度性能,并且在此退火温度下, Al_3Sc 粒子的尺寸、形状、分布等能够维持较长时间的动态平衡,因此硬度峰值平台维持较长时间。而当温度更高时(350 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$), Al_3Sc 粒子快速析出,促使硬度峰值很快出现,但峰值平台较退火温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时低,这是由于过高的退火温度使部分 Al_3Sc 粒子尺寸发生了粗化,与基体失去共格关系,进而粒子的增强效果比退火温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时低。并且随着退火时间延长,发生粗化的 Al_3Sc 粒子越来越多,对合金增强效果也逐渐减弱,因此合金硬度逐渐下降。

5 结 论

(1) 添加 0.25%Sc(质量分数)的 Al-5.5Mg-0.4Mn 合金在铁模空冷铸造下铸态晶粒没有获得显著细化,但枝晶组织被消除,而在水冷铜模急冷铸造条件下晶粒可以得到显著细化。

(2) 急冷铸造的 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 中, Sc 主要固溶在铝基体中,初生 Al_3Sc 粒子很少,在透射电镜下也较难发现这些粒子的存在。

(3) 退火温度对 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 铸态合金硬度有显著影响,低的退火温度下合金出现硬度峰值所需时间较长;高的退火温度下合金出现硬度峰值所需时间较短;在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火,合金具有较高的峰值硬度值并且峰值平台能维持较长时间,体现出较好的综合性能。

(4) Al_3Sc 粒子会随着退火温度的升高而发生粗化,当 Al-5.5Mg-0.4Mn-0.25Sc 合金在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 20 h 时,许多 Al_3Sc 粒子与基体失去共格关系,这也是在较高温度下随着退火时间的延长合金硬度下降的原因。

参考文献 References

- [1] BURANOVA Y, KULITSKIY V, PETERLECHNER M, et al. Acta Materialia[J], 2017, 124(1): 210-224.

- [2] LIU X, GUO Z C, XUE J L, *et al.* Ultrasonics Sonochemistry[J], 2018, 52(9): 1-8.
- [3] LIU X, XUE J L, GUO Z C, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(7): 1422-1431.
- [4] FENG J, YE B, ZUO L J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2018, 34(12): 2316-2324.
- [5] 吕飞阅, 杨成刚, 黄忠宝, 等. 热加工工艺[J], 2017, 46(5): 29-31.
LV F Y, YANG C G, HUANG Z B, *et al.* Hot Working Technology [J], 2017, 46(5): 29-31.
- [6] 徐国富, 彭小燕, 段雨露, 等. 中国有色金属学报[J], 2016, 26(8): 1577-1587.
XU G F, PENG X Y, DUAN Y L, *et al.* The Chinese Journal of Non-ferrous Metals[J], 2016, 26(8): 1577-1587.
- [7] 周民, 甘培原, 邓鸿华, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(2): 154-160.
ZHOU M, GAN P Y, DENG H H, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(2): 154-160.
- [8] 杜传慧, 苑飞, 王祝堂. 轻合金加工技术[J], 2013, 40(8): 11-21.
DU C H, YUAN F, WANG Z T. Light Alloy Fabrication Technology [J], 2013, 40(8): 11-21.
- [9] WANG X, CHEN G Q, LI B, *et al.* Rare Metals[J], 2010, 29(1): 66-71.
- [10] SMOLEJ A, SKAZA B, DRAGOJEVIC V. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2010, 19(2): 221-230.
- [11] NIE B, YIN Z M, ZHU D P, *et al.* Journal of Central South University of Technology[J], 2007, 14(4): 452-455.
- [12] 李绍禄, 潘青林, 陈显明. 兵器材料科学与工程[J], 2003, 26(1): 11-15.
LI S L, PAN Q L, CHEN X M. Ordnance Material Science and Engineering[J], 2003, 26(1): 11-15.
- [13] 潘青林, 尹志民, 张传福. 航空材料学报[J], 2002, 20(1): 6-10.
PAN Q L, YIN Z M, ZHANG C F. Journal of Aeronautical Materials [J], 2002, 20(1): 6-10.
- [14] SINGH V, PRASAD K, GOKHALE A A. Journal of Materials Science [J], 2004, 39: 2861-2867.
- [15] 李召明, 姜海昌, 王昀立, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(8): 787-792.
LI Z M, JIANG H C, WANG Y L, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(8): 787-792.
- [16] 戴晓元, 罗要菊, 寇莉莉, 等. 材料热处理学报[J], 2012, 33(S1): 61-66.
DAI X Y, LUO Y J, KOU L L, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2012, 33(S1): 61-66.
- [17] 周泽友, 吴波, 郑小青, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2019, 48(3): 879-884.
ZHOU Z Y, WU B, ZHENG X Q, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2019, 48(3): 879-884.
- [18] 王倩, 李青春, 常国威. 辽宁工学院学报(自然科学版)[J], 2003, 23(5): 40-44.
WANG Q, LI Q C, CHANG G W. Journal of Liaoning University of Technology(Natural Science Edition)[J], 2003, 23(5): 40-44.
- [19] 杜刚, 杨文, 闫德胜, 等. 中国有色金属学报[J], 2010, 20(6): 1083-1087.
DU G, YANG W, YAN D S, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2010, 20(6): 1083-1087.
- [20] 曾凡浩, 夏长清, 古一. 材料导报[J], 2002, 16(6): 16-19.
ZENG F H, XIA C Q, GU Y. Material Review[J], 2002, 16(6): 16-19.

(编辑 惠 琼)