

微量 Sc 和 Zr 对 Al - Mg - Mn 合金组织和性能的影响*

朱大鹏 尹志民 滕浩 潘青林

(中南大学材料学院,长沙 410083)

文 摘 研究了添加微量 Sc 和 Zr 对系列 Al - Mg - Mn 合金显微组织和拉伸性能的影响。结果表明:微量 Sc 和 Zr 添加到 Al - Mg - Mn 合金中,热轧态合金的拉伸强度和屈服强度分别提高了 75 MPa ~ 90 MPa 和 90 MPa ~ 94 MPa;经冷轧后 340℃/1 h 稳定化退火,合金拉伸强度和屈服强度分别增加了 85 MPa ~ 95 MPa 和 90 MPa ~ 100 MPa,而延伸率仍保持在 11% ~ 12%;并能显著细化合金的铸态晶粒,强烈抑制合金的热轧态和板材冷轧后退火过程中的再结晶,晶粒组织成纤维状;使合金强化的机制为晶粒细化强化、亚结构强化和铝钪锆化合物粒子引起的析出强化。

关键词 Sc, Zr, Al - Mg - Mn 合金, 组织结构, 力学性能

Effect of Trace Sc and Zr on Microstructures and Properties of Al - Mg - Mn Alloy

Zhu Dapeng Yin Zhimin Teng Hao Pan Qinglin

(School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract The effect of adding trace Sc and Zr on the microstructure and properties of a series of Al - Mg - Mn alloy is studied. The results show that the addition increases the tensile strength and yield strength of as-hot rolled alloy by 75 MPa to 90 MPa and 90 MPa to 94 MPa, respectively. After cold-rolling and annealing at 340℃ for 1 h, the tensile strength and yield strength of the alloys increase by 85 MPa to 95 MPa and 90 MPa to 100 MPa respectively, but the ductility still remains 11% to 12%. Minor amount of Sc and Zr can fine as-cast grains size and inhibit recrystallization of hot rolled alloy and during annealing after cool rolling, leading to fibrous grain structure. The strengthening mechanism caused by adding minor amount of Sc and Zr is fine-grain strengthening, substructure strengthening and precipitation strengthening.

Key words Scandium, Zirconium, Al - Mg - Mn alloy, Microstructure, Mechanical property

1 前言

Al - Mg - Mn 系合金是不能热处理强化的合金,具有中等强度和良好的可焊性、耐腐蚀性和成型性^[1],是重要的轻质耐蚀可焊结构材料。在铝合金中添加微量的 Sc 和 Zr 可进一步提高其强度、韧性、耐腐蚀性和可焊性,用 Sc 和 Zr 微合金化的 Al - Mg

系、Al - Zn - Mg 系和 Al - Cu - Li 系合金被认为是未来有竞争力的航天航空轻质结构材料^[2~5]。添加微量 Sc 对铝合金晶粒细化组织及性能的影响已有报道^[3~8]。本文拟研究复合添加微量 Sc、Zr 对不同 Mg 含量的 Al - Mg - Mn 合金组织及性能的影响,为研究开发这类新材料提供理论和实验依据。

收稿日期:2003 - 12 - 01;修回日期:2004 - 02 - 16

* 国家重点基础研究发展规划项目:G1999 064 911

朱大鹏,1980 年出生,硕士研究生,主要从事高性能铝合金方面的研究工作

2 实验

2.1 材料

实验材料成分见表1。

表1 研究用合金的化学成分

Tab.1 Composition of studied alloys

% (质量分数)				
合金	Mg	Mn	Sc + Zr	Al
1 [#]	2.0	0.4	-	余量
2 [#]	2.0	0.4	0.4	余量
3 [#]	4.0	0.4	-	余量
4 [#]	4.0	0.4	0.4	余量
5 [#]	6.0	0.4	-	余量
6 [#]	6.0	0.4	0.4	余量

2.2 方法

合金在电阻炉石墨坩埚中熔炼,微量 Sc 和 Zr 以 Al-Sc 和 Al-Zr 中间合金形式加入,铁模激冷铸造造成 400 mm × 350 mm × 30 mm 的板锭。铸锭经 470℃/13 h 均匀化退火,之后热轧成 5 mm 厚的板材。部分热轧板材继续冷轧到 2.2 mm,之后分别在 130℃ 和 340℃ 进行稳定化退火,参照 Al-Mg-Mn 合金稳定化退火工艺^[1],退火时间分别为 3 h 和 1 h。拉伸试样取自板材的轧向,拉伸试验时,拉伸速度为 2 mm/min。金相样品经氟硼酸水溶液电解抛光复膜后用偏光观察。透射电镜样品经机械预减薄后用双喷电解减薄法制备,穿孔而成,电解液为 30% 硝酸 + 70% 甲醇溶液,电解减薄温度低于 -25℃。显微组织的观察在 H-800 透射电镜上进行。

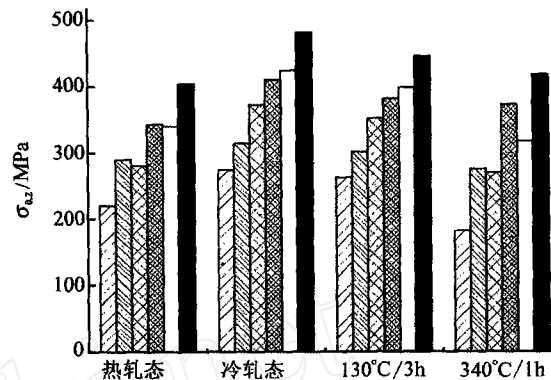
3 实验结果

3.1 不同处理态合金的拉伸性能

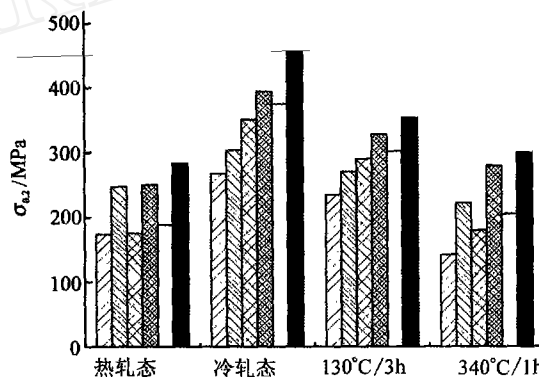
试验合金经不同处理后(热轧态、冷轧态和稳定化退火态)的拉伸性能见图1。

由图1可以看出。第一,热轧态的合金经过冷轧后强度升高,塑性降低,冷轧后稳定化退火,合金的强度下降,塑性增加,温度越高,强度下降越多,塑性则越好;第二,随 Mg 含量的增加,合金的拉伸强度和屈服强度明显提高,例如,1[#]和 5[#]合金,Mg 含量从 2% 增加到 6%,冷轧态 340℃/1 h 退火,拉伸强度从 175 MPa 增加到 330 MPa,屈服强度从 142 MPa 增加到 220 MPa;第三,在 Mg 含量相同的情况下,合金中加入微量的 Sc 和 Zr,合金的强度显著增加,仍保持较好的塑性。例如,将 0.4% (Sc + Zr) 添加到 Al-6Mg-0.4Mn 合金中,在热轧态情况下,合金的拉伸强度和屈服强度分别增加了 90 MPa 和 94 MPa,冷轧后 340℃/1 h 退火,合金的拉伸强度和屈服强度分别增加了 95

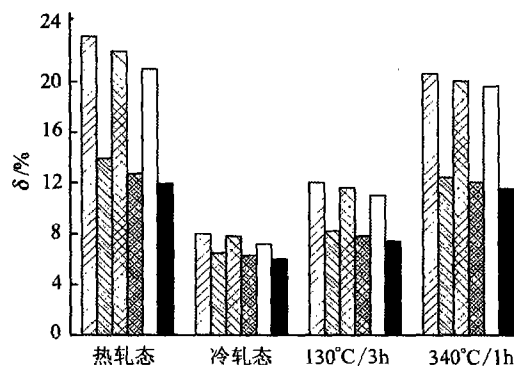
MPa 和 98 MPa;而延伸率仍保持在 11% 水平。



(a) 拉伸强度



(b) 屈服强度



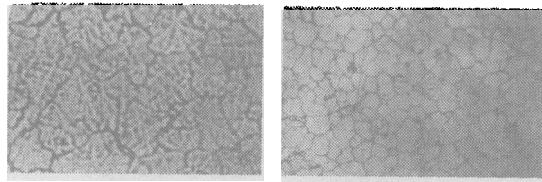
(c) 延伸率

图1 不同处理态合金的拉伸性能
(从左至右依次为 1[#]~6[#]合金)

Fig.1 Tensile properties of differently treated Al-Mg-Mn alloys with and without Sc and Zr

3.2 铸态和均匀化处理态合金的金相组织

研究了铸态和均匀化处理态合金的金相组织,图2列出了微量 Sc 和 Zr 对 Al-6Mg-0.4Mn 合金铸态组织的影响。



(a) 5# 试样 (b) 6# 合金

图2 合金的铸态显微组织

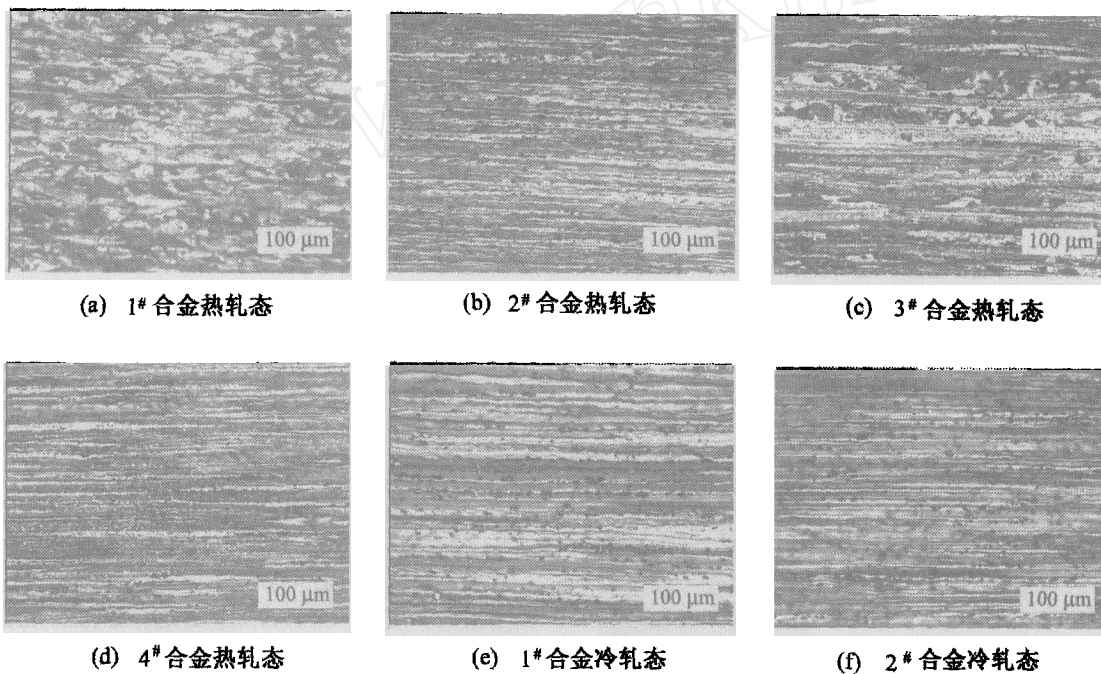
Fig. 2 Microstructures of as-cast alloys

5#合金的晶粒尺寸较大，晶内有明显的枝晶组织，晶粒尺寸为 $100\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ ；而添加微量Sc和Zr的合金的晶粒尺寸为 $30\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，晶内没有枝晶组织，可见添加微量Sc和Zr可以显著改善合金铸态晶粒组织。合金经 $470^\circ\text{C}/13\ \text{h}$ 均匀化处理后的金相观察表明，未添加Sc和Zr的1#、3#、5#合金晶粒发生了明显的长大，晶粒尺寸长大到 $250\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ ；添加了微量Sc和Zr的2#、4#、6#合金晶粒仅稍有长大，晶粒尺寸为 $50\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

铸态金相观察表明：未添加Sc和Zr的1#、3#、

3.3 合金的热轧态和冷轧态金相组织

合金热轧态和冷轧态的典型金相显微组织见图3。



(a) 1# 合金热轧态

(b) 2# 合金热轧态

(c) 3# 合金热轧态

(d) 4# 合金热轧态

(e) 1# 合金冷轧态

(f) 2# 合金冷轧态

图3 热轧态和冷轧态合金的金相组织

Fig. 3 Microstructures of hot rolled and cold rolled alloys

热轧态合金的组织观察结果表明：未添加Sc和Zr的1#、3#、5#合金，热轧态为部分再结晶组织；添加微量Sc和Zr的2#、4#、6#合金热轧态金相组织仍保持加工态纤维状组织，表明微量Sc和Zr抑制了Al-Mg-Mn合金在热轧过程中的动态再结晶。与热轧态合金相比，试验合金经过冷轧后，晶粒沿轧制方向拉长，原有纤维组织进一步细化；添加Sc、Zr的2#、4#、6#合金与未添加的1#、3#、5#合金相比纤维组织更为细小。

3.4 合金冷轧后经稳定化退火的金相组织

宇航材料工艺 2004年 第6期

研究了合金冷轧后分别经 $130^\circ\text{C}/3\ \text{h}$ 和 $340^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ 处理后的金相组织及其变化，图4给出了研究合金冷轧后经 $340^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ 稳定化退火后的金相组织。

金相组织观察表明，冷轧态合金经过 $130^\circ\text{C}/3\ \text{h}$ 退火后，合金仍保持纤维状组织，金相组织没有太大的变化。冷轧态合金经 $340^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ 退火，未添加Sc和Zr的1#、3#、5#合金发生了完全再结晶，晶粒呈细小的等轴晶；而添加了微量Sc和Zr的2#、4#、6#合金仍保持纤维状组织，说明微量Sc和Zr抑制了合金冷轧后退火过程中的再结晶。

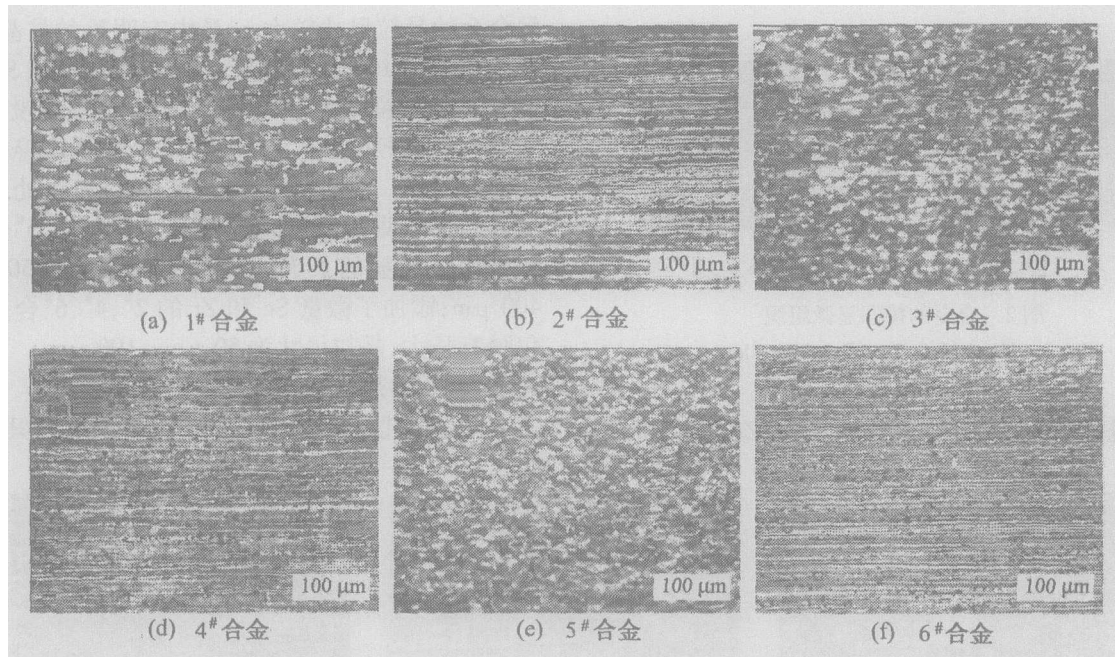


图4 340°C/1 h 稳定化退火后合金的金相组织

Fig.4 Microstructures after annealing at 340°C for 1 h

3.5 含微量 Sc 和 Zr 的合金热轧态和冷轧态电子显微组织

研究了合金热轧态和冷轧后不同退火态的电

子显微组织及其变化,图5给出了6#合金热轧态和冷轧后 340°C/1 h 退火态的透射电子显微组织。

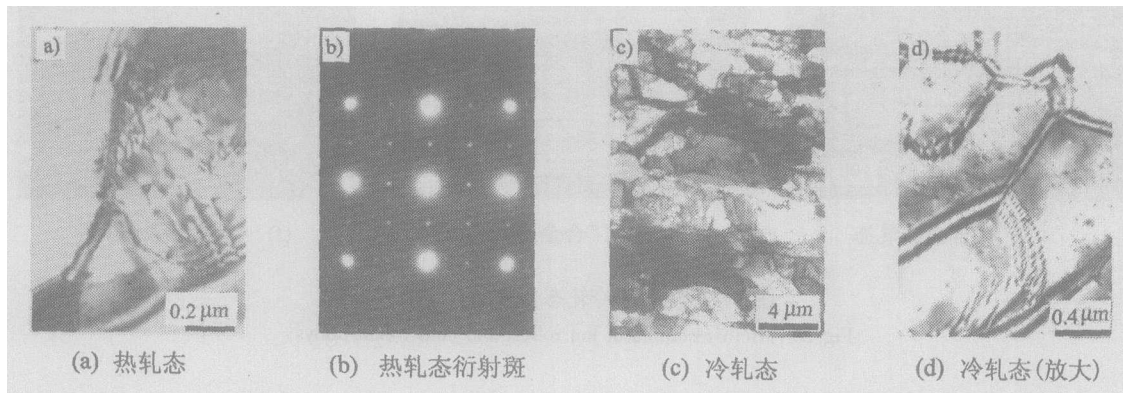


图5 合金热轧态和冷轧后 340°C/1 h 退火态的电子显微组织

Fig.5 Microstructures of hot rolled and cold rolled alloy after annealing at 340°C for 1 h

TEM 显微组织观察表明,含微量 Sc 和 Zr 的合金热轧态组织中有大量胞状组织,固溶体基体上有许多尺寸为 10 nm 左右的蹄印形粒子,大量位错被这种粒子所钉扎。电子衍射结果及蹄印形共格衬度表明,这种粒子是与基体共格的铝化物 $Al_3(Sc, Zr)$ 球形质点。冷轧后 340°C/1 h 退火处理的合金,变形晶粒由许多亚晶构成,晶内位错密度有所降低,但亚晶界仍被 $Al_3(Sc, Zr)$ 粒子钉扎。

— 48 —

4 分析讨论

4.1 微量 Sc、Zr 对合金铸态晶粒组织的影响

金属凝固理论指出^[9],在金属熔体凝固过程中可起非均质晶核作用的细化剂,一般应具备以下三个条件:第一,细化剂(B)与熔体(M)的反应产物 B_nM_m 应与被细化相有界面共格性;第二,细化剂与熔体的反应产物 B_nM_m 应稳定、熔点高,在金属熔体内分布均匀;第三,细化剂与熔体的反应产物 B_nM_m

宇航材料工艺 2004 年 第6期

应构成先析出相。在本研究中, Sc 与铝熔体形成的初生 Al_3Sc 相正好满足了这三个条件^[8], Al_3Sc 相无论晶格类型(L1_2 型)还是晶格尺寸(点阵常数 $a = 0.4103$)均与基体 Al 极为相近, 错配度非常小, 大约为 1.5%, 并且在合金凝固时优先析出, 此外, 初晶相 Al_3Sc 熔点高(1 320℃)而且稳定。这些特点保证了 Al_3Sc 相质点可以成为 $\alpha(\text{Al})$ 基固溶体良好的非均质晶核。在 Al - Mg 合金中复合添加 Sc 和 Zr 时, Zr 替代部分 Sc 形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 三元化合物粒子, 这种粒子与 Al_3Sc 粒子有相同的结构, 而且更稳定。合金凝固过程中, 首先从熔体中析出了初生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相, 这种粒子仍然是 $\alpha(\text{Al})$ 结晶时的理想晶核, 所以复合添加 Sc 和 Zr 的 2[#]、4[#]、6[#] 合金铸态晶粒与成分相同的 Al - Mg - Mn 合金相比, 其晶粒得到明显细化(图 2)。

4.2 微量 Sc、Zr 对合金热轧过程动态再结晶和冷轧后退火过程静态再结晶的影响

在均匀化退火过程中, 铁模激冷铸造过程中所形成的含 Sc 和 Zr 的过饱和固溶体会分解, 析出均匀、细小的二次铝化合物 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ ^[6]。由于这种粒子弥散、细小并与基体共格, 能够强烈地钉扎位错和亚晶界(图 5), 从而起到稳定合金亚结构并抑制合金再结晶的作用^[10], 因此, 添加微量 Sc、Zr 的 2[#]、4[#]、6[#] 合金, 热轧态和冷轧后退火态的合金晶粒组织呈纤维状(图 3 和图 4)。

4.3 微量 Sc 和 Zr 对合金的强化作用

图 1 表明, 微量 Sc 和 Zr 添加到 Al - Mg - Mn 合金中, 对合金具有显著的强化作用。从显微组织分析结果看, 添加微量 Sc 和 Zr 引起合金的附加强化主要来源于以下三个方面: (1) 细晶强化, 从图 2 可以看到, 添加 0.4% (Sc + Zr) 的合金, 合金铸态晶粒显著细化, 晶粒细化提高了合金的强度; (2) 亚结构强化, 从图 5 可知, 在 Al - Mg - Mn 合金中添加微量的 Sc、Zr, 可形成大量弥散、共格的次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相质点, 这些粒子强烈地钉扎位错和亚晶界, 对形变组织中的亚结构具有强烈的稳定作用, 使得合金在变形过程中形成的胞状组织在热轧后得到保留, 冷轧后退火的合金形变组织发生回复形成亚晶结构, 胞状组织和亚晶结构对位错运动形成障碍, 从而对合金造成强烈的亚结构强化; (3) $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 质点的析出强化, 微量 Sc、Zr 在 Al - Mg 合金中形成的大量弥散、细小的次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相共格质点, 这些粒子的存在使位错滑移所需的切应力大大提高, 从而使合金得到强化。

综上所述, 微量 Sc、Zr 对 Al - Mg - Mn 合金的宇航材料工艺 2004 年 第 6 期

强化作用主要包括: 添加微量 Sc 和 Zr 对合金铸锭产生的细晶强化和次生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子在合金中引起的弥散析出强化以及抑制再结晶所产生的亚结构强化。

5 结论

(1) 微量 Sc 和 Zr 添加到系列 Al - Mg - Mn 合金中, 能使合金热轧态和冷轧后化退火态的拉伸强度和屈服强度提高 75 MPa ~ 100 MPa, 而延伸率仍保持在 11% ~ 12%。

(2) 微量 Sc 和 Zr 添加到 Al - Mg - Mn 合金中, 能显著细化合金的铸态晶粒, 强烈抑制合金热轧态和板材冷轧后退火过程中的再结晶, 晶粒组织成纤维状。

(3) 添加微量 Sc 和 Zr 使合金强化的主要机制为晶粒细化强化、亚结构强化和铝钪锆化合物粒子引起的析出强化。

参考文献

- 1 王祝堂, 田荣璋主编. 铝合金及其加工手册. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000; 195
- 2 Berezina A L, Chuistov K V, Kolobnev N I, Khokhlatova L B, Monastyrskaya T B. Sc in aluminum alloys. *Materials Science Forum*, 2002; 396 ~ 402: 741 ~ 746
- 3 Davydov V G, Rostova T D, Zakharov V V, Filatov Y A, Yelagin V I. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminum alloys. *Materials Science and Engineering, A*, 2000; 280(1): 30 ~ 36
- 4 Parker B A, Zhou Z F, Nolle P. The effect of small additions of scandium on the properties of aluminum alloys. *Journal of Materials Science*, 1995; 30: 452 ~ 458
- 5 Filatov Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. New Al-Mg-Sc alloys. In: *The 5th IUMRS international conference on advanced material*, Beijing, 1999
- 6 张永红. Al - Mg - Sc - Zr 合金的组织 and 性能. 中南工业大学硕士学位论文, 1997
- 7 Iwamura S, Nakayama M, Miura Y. Coherency between Al_3Sc precipitate and the matrix in Al alloys containing Sc. *Materials Science Forum*, 2002; 396 ~ 402: 1151 ~ 1156
- 8 尹志民, 高拥政, 潘青林等. 微量 Sc 和 Zr 对 Al - Mg 合金铸态组织的晶粒细化作用. *中国有色金属学报*, 1997; (4): 75 ~ 78
- 9 唐仁政. 物理冶金基础. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 33
- 10 Kendig K L, Miracle D B. Strengthening mechanisms of an Al - Mg - Sc - Zr alloy. *Acta Materialia*, 2002; 50: 4 165 ~ 4 175

(编辑 任涛)