

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.08.004

Ti、Sc 微合金化后的铝合金组织及性能研究

陈 华¹,余爱武¹,叶 青¹,齐海雁¹,施祥玲¹,杨成刚²,石 磊¹,皮 刚¹

(1. 上海航天设备制造总厂有限公司,上海 200245;2. 南昌航空大学,江西 南昌 330063)

摘 要:通过向工业纯铝中单独或复合添加微量 Ti、Sc 元素,研究了 Ti、Sc 微合金化对合金组织和力学性能的影响。结果表明,0.2% Sc 对晶粒的细化效果不佳,但 Sc 元素的固溶强化作用可使合金的强度和硬度得到有效的提高,而伸长率略有降低;0.2% Ti 具有良好的晶粒细化效果,使合金的组织完全转变为等轴晶,同时合金的强度和塑性显著提高,但硬度变化不显著;0.2% Sc 和 0.2% Ti 复合细化效果更加优,合金平均晶粒尺寸仅在 80 μm 左右,合金的强度、伸长率和硬度最佳。Ti、Sc 复合微合金化可以降低 Al-Sc 共晶点,Ti 可以代替 Al_3Sc 中部分 Sc 形成 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Ti})$ 复合强化相,可以作为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心,从而细化组织,强化合金。

关键词:微观组织;力学性能;固溶强化;复合强化相;异质形核核心

中图分类号: TG142.2; TG113

文献标志码: A

文章编号: 1000-8365(2021)08-0667-05

Microstructure and Properties of Ti and Sc Microalloyed Aluminum Alloys

CHEN Hua¹, YU Aiwu¹, YE Qing¹, QI Haiyan¹, SHI Xiangling¹, YANG Chenggang², SHI Lei¹, PI Gang¹

(1. Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China; 2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The effects of Ti and Sc microalloying on the microstructure and mechanical properties of industrial pure aluminum were investigated by adding microelements Ti and Sc or in combination to industrial pure aluminum. The results show that the grain refinement effect of 0.2% Sc is not ideal, but the strength and hardness of the alloy can be improved effectively, while the elongation is slightly reduced by the solid solution strengthening effect of Sc element. While 0.2% Ti has a good grain refining effect, the microstructure of the alloy is completely transformed into equiaxed grains, and the strength and plasticity of the alloy are significantly improved, but the hardness is not significantly changed. The average grain size of the alloy is only about 80 μm , and the strength, elongation and hardness of the alloy are the best. The eutectic point of Al-Sc can be reduced by Ti/Sc composite microalloying. The $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Ti})$ composite strengthening phase can be formed by Ti instead of some Sc in Al_3Sc , which can be used as the heterogeneous nucleating core of $\alpha(\text{Al})$, so as to refine the microstructure and strengthen the Al alloy.

Key words: microstructure; mechanical properties; solid solution strengthening; composite strengthening phase; heterogeneous nucleating core

铝合金由于密度小、强度高、耐腐蚀及导电导热性能优异等特点,在航空航天、汽车、船舶等领域得到了广泛应用。随着高新技术领域的不断发展,对铝合金材料的微观组织与力学性能提出了更高层次的要求^[1-3]。而铸造组织粗大所引起的性能降低一直是高性能铝合金开发和应用所面临的严峻问题。目前,通过晶粒细化来改善铝合金组织,是提高铝材的综合性能的重要手段之一。

一直以来,稀土元素 Sc 被认为是铝合金最为有效的孕育剂,在铝合金中单独加入一定量的 Sc 元素 ($\geq 0.6\%$),就能使合金的组织 and 性能得到显著的

改善。但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^[4-5]。由于 Sc 的价格昂贵,提高 Sc 含量便在很大程度上增加合金的成本。因此,探究如何尽可能的减少铝合金中 Sc 的加入量,同时又能发挥其优异的晶粒细化性能,对含 Sc 铝合金的发展具有非常重要的意义。国内外研究者发现,在含 Sc 铝合金中添加微量的 Zr 元素能起到很好的晶粒细化作用,而且还能将 Al-Sc 的共晶点降低到 0.2% 左右,同时 Zr 元素可以大量的置换出 Al_3Sc 中 Sc,形成与 Al_3Sc 晶格类型、点阵常数相差甚小的 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 粒子,从而进一步促进晶粒的细化^[6-7]。虽然 Sc、Zr 复合添加在降低有效的 Sc 的同时,能有效的细化铝合金组织,但其复合细化的机理尚无定论,且 Zr 元素的价格昂贵,同样在很大程度上增加了合金成本。

Ti 元素也是较为常用的铝合金晶粒细化剂,与

收稿日期:2020-10-26

基金项目:国家自然科学基金重大项目(2017ZX04005001)

作者简介:余爱武(1988—),上海人,硕士,工程师。主要从事高强度铝合金性能研究方面的工作。电话:02124187483,

Email:calebyu1988@163.com

Zr 元素相比,不但价格便宜且细化效果更加优异。故本文从充分发挥稀土 Sc 有效细化作用和降低成本的观点出发,通过向工业纯铝中复合添加微量的 Ti、Sc 元素,深入研究了 Ti、Sc 复合微合金化对纯铝微观组织和力学性能的影响,并对其细化机理进行相关研究,以便丰富和发展铝合金的细化机制,为高强度低成本铝合金材料的设计提供理论指导。

1 实验

试验所用的材料为:工业纯铝(纯度 $\geq 99.99\%$)、Al-2Sc 及 Al-10Ti 中间合金。实验采用粘土坩埚在 5 kW 井式电阻炉中熔炼,熔炼温度为 750 $^{\circ}\text{C}$,并通氩气保护,精炼后于 730 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 min,最后浇入已预热至 200 $^{\circ}\text{C}$ 的石墨铸型中,实验所用的拉伸试样和金相试样石墨模具铸型尺寸如图 1 所示。

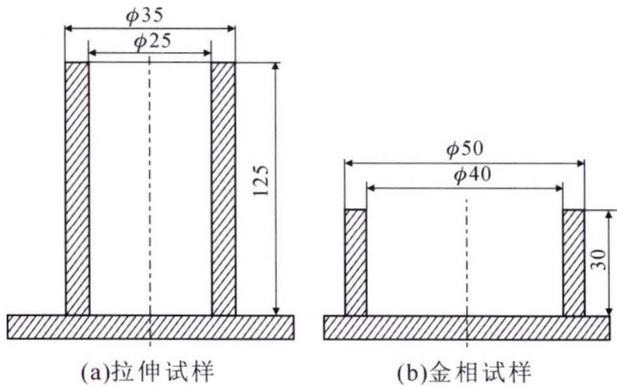


图 1 拉伸试样和金相实验石墨铸型尺寸
Fig. 1 Dimension of graphite molds for tensile and metallography samples

实验得到 4 种合金,其名义化学成分见表 1。所得铸锭从中部截取作为宏观组织观察面,

并选取宏观晶粒尺寸较小的试块在型光学显微镜下观察其微观组织,用截线法测量晶粒的平均尺寸;拉伸试验在 W9W-50 型电子拉伸机上进行,拉伸速度为 2 mm/min,拉伸试样的尺寸如图 2 所示;合金硬度采用 HVS-50 型维氏显微硬度计测量,加载载荷为 50 g,加载时间为 10 s;利用配备能谱(EDX)的 NovaNano-450 型场发射扫描电镜(SEM)观察和分析试样组织及形核质点的成分,大小和形貌。

表 1 合金的化学成分 w(%)

Tab. 1 Chemical composition of the alloy

试样编号	Sc	Ti	Al
1#	0	0	Bal.
2#	0.2	0	Bal.
3#	0	0.2	Bal.
4#	0.2	0.2	Bal.

2 结果与分析

2.1 组织特征

图 2 显示,单独添加 0.2% Sc 后合金组织虽得到一定的细化,但与未添加孕育剂的纯铝组织相比,仍存在大量粗大的柱状晶,说明添加 0.2% Sc 对纯铝的细化效果并不理想;当单独添加 0.2% Ti 时,细化效果较为显著,合金组织中原有的柱状晶全部转变成了等轴晶,说明微量的 Ti 元素对纯铝具有良好的细化作用且细化效果优于 Sc;而当 0.2% Sc 和 0.2% Ti 复合添加时,细化效果进一步增强,宏观组织由更加细小均匀的等轴晶组成,且晶粒的宏观尺寸已经无法用肉眼识别,说明 Ti、Sc 复合微合金化对晶粒具有极强的细化作用,且细化效果明显优于 Ti。

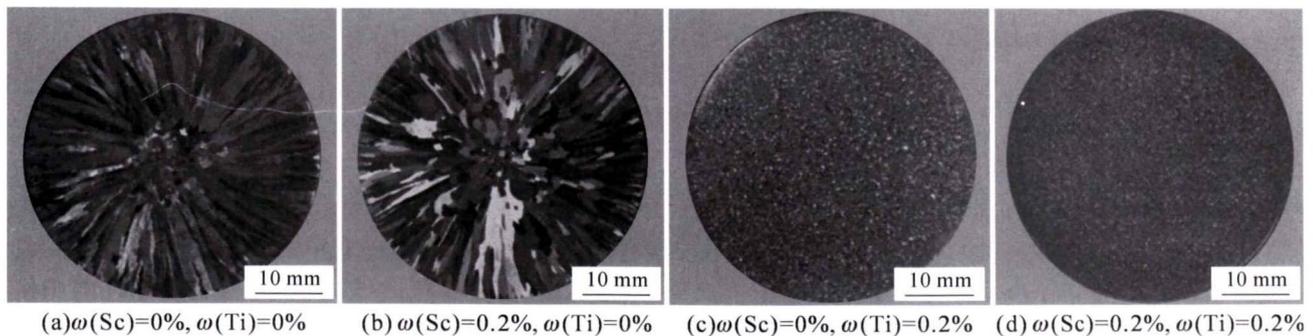


图 2 添加不同含量细化剂的试样宏观组织

Fig. 2 Macrostructure of the sample with different content of refiner

图 3 给出了 0.2% Ti 单独添加和 0.2% Sc、0.2% Ti 复合添加后合金的微观组织形貌,从图中可以清楚的看出,当单独添加 0.2% Ti 时,合金中未发现柱状晶的存在,此时的组织完全由粗细不均匀的等轴

晶组成,合金晶粒大小由传统工业纯铝的毫米级减小到微米级,且平均晶粒尺寸为 163 μm ;而当复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 时,细化效果更加显著,晶粒变得更加细小而均匀,且平均晶粒尺寸仅为 80 μm 。

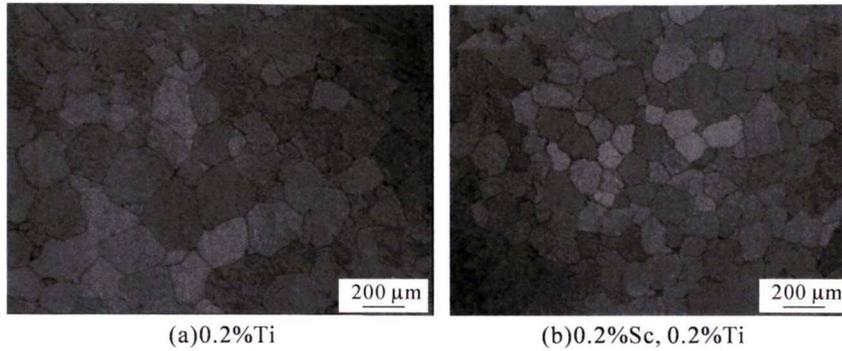


图 3 0.2% Ti 单独添加和 0.2% Sc、0.2% Ti 复合添加后合金的微观组织形貌

Fig. 3 Microstructure of the alloy added with 0.2% Ti alone and combined 0.2% Sc and 0.2% Ti

2.2 力学性能

四种实验合金的相关力学性能见表 2。添加 0.2% Sc 后,合金的强度和硬度都到了提高,其中硬度的提高最为显著,塑性下降不多;当 0.2% Ti 单独添加时,合金的强度和塑性得到有效的提高,但硬度变化较小;而复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 时,合金的强度、塑性和硬度都能到了明显的提高,且达到合理的配合,尤其是抗拉强度增加到 91.93 MPa,超过了母材抗拉强度的 2 倍。故采用 Ti、Sc 复合微合金化的铝合金比单独添加 Sc 或 Ti 的合金具有更加优异的综合性能。

表 2 试样力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of samples

试样编号	抗拉强度 R_m /MPa	断后伸长率 A (%)	硬度(HV)
1#	43.53	42.30	22.40
2#	61.79	39.90	33.93
3#	67.21	58.40	23.58
4#	91.93	50.34	30.37

3 分析与讨论

根据 Al-Sc 相图可知,要想达到理想的晶粒细化效果,Sc 的添加量必须超过 0.55% 才能在合金凝固过程中形成与 α (Al) 具有良好晶格匹配性的 Al_3Sc 粒子,从而有效的细化晶粒。单独添加 0.2% Sc,该含量远小于 Al-Sc 共晶成分,且低于 Sc 在基体中的最大固溶度 0.32%,故即使在非平衡的状态下也很难形成初晶 Al_3Sc 粒子,大部分的 Sc 会固溶在基体中以原子态存在而失去其细化作用。但由微观组织观察发现,单独添加 0.2% Sc 的试样却得到了一定程度的细化,通过扫描电镜及能谱分析发现,在其部分的等轴晶内部存在尺寸约 2 μm 左右的 Al_3Sc 颗粒(图 4 中 A 点)。分析认为可能是少量的通过中间合金带入熔体中的细小高熔点的 Al_3Sc 粒

子尚未溶解,这些 Al_3Sc 颗粒无论从晶格类型(L12 型)还是晶格常数,都与基体极为相似,且错配度非常小,这些特点都保证了 Al_3Sc 相可成为(α)Al 良好的非均质晶核,故这些未溶解的 Al_3Sc 粒子在合金的凝固过程中直接充当了 α (Al) 的形核核心,促进了晶粒的细化。但中间合金中 Al_3Sc 粒子未溶解的概率毕竟较低,能直接充当形核质点的 Al_3Sc 粒子数量少,导致晶粒的细化效果并不理想,组织仍然保持着大量的柱状晶,因此单独添加 0.2% Sc 后的细化效果不佳。由于大部分的 Sc 会溶解到基体中,从而产生强烈的固溶强化作用,同时合金中存在一定量不溶性粒子 Al_3Sc ,这些粒子与基体错配度为 1.34%,从而产生一定的晶格畸变能。故合金的强度和硬度得到了明显提高,而塑性下降不多。

根据 Al-Ti 二元相图,当熔体温度降低为 665 $^{\circ}C$,Ti 含量大于 0.15% 时,存在一个包晶反应,即: $L + Al_3Ti \rightarrow (\alpha)Al$,由于此时熔体的温度高于纯铝的熔点,故由包晶反应产生的 Al_3Ti 表面的 Al 包层不易长大,将极大的促进晶粒的细化。当向纯铝熔体中单独添加 0.2% Ti 时,由于 Ti 与铝熔体的润湿性较好,致使 Ti 可以均匀弥散的分布在整体熔体中,在凝固过程中,随着温度的下降,弥散分布的 Ti 元素会以高熔点的第二相粒子 Al_3Ti 形式提前析出(图 5 中 B 点)。由于该 Al_3Ti 是体心正方结构,与具有面心立方结构的(α)Al 具有良好的晶格匹配关系,且 Al_3Ti 粒子与(α)Al 之间共有(100) Al_3Ti /(100)Al 等 11 对错配度低于 5% 的共格晶面^[8]。故这些优先析出的 Al_3Ti 粒子可以充当(α)Al 的有效形核质点以促进晶粒的细化。同时,成分过冷及 Ti 对晶粒长大的强烈抑制作用也使得 Ti 对合金产生较强的细化能力^[9]。因此,当在铝熔体中单独添加 0.2% Ti 时,合金柱状晶组织完全转变为等轴晶,其强度和塑性随之都得到了显著提高。但由于 Al_3Ti 粒子尺寸小,弥散度高,且与基体共格性好,其在基体中引起的畸变能小,故其硬度变化较小。

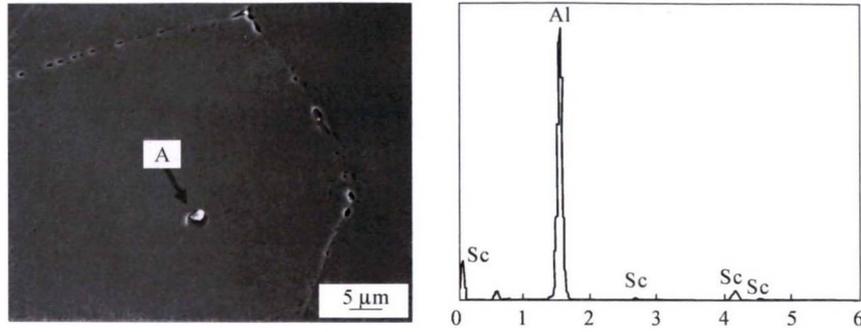


图4 单独添加 0.2% Sc 后的形核质点及其能谱分析

Fig.4 Nucleation particle and energy spectrum analysis after adding 0.2% Sc alone

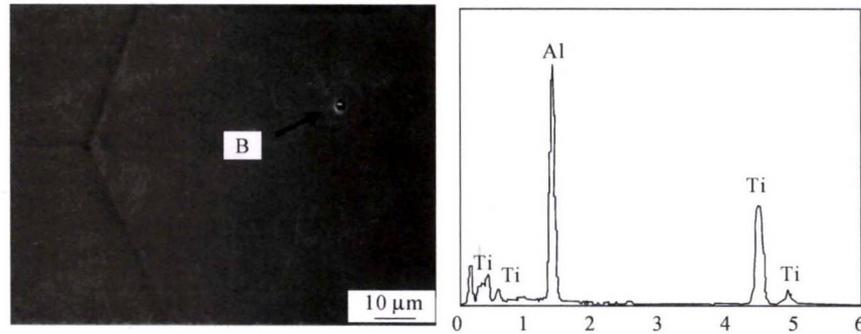


图5 单独添加 0.2% Ti 后的形核质点及其能谱分析

Fig.5 Nucleation particle and energy spectrum analysis after adding 0.2% Ti alone

通过扫描电镜和能谱观察发现,当复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 时,在合金晶粒内部,不仅存在充当形核质点的 Al_3Sc 和 Al_3Ti 粒子,同时还存在大量尺寸在 $2\ \mu m$ 左右的 $Al_3(Sc, Ti)$ 颗粒,且在 $Al_3(Sc,$

Ti) 颗粒所在的晶粒内部,存在大量的以 $Al_3(Sc, Ti)$ 颗粒为中心且不断向外呈放射状的晕圈,如图 6 中 C 点所示,该放射状晕圈的出现国内外相关的研究中极为少见。

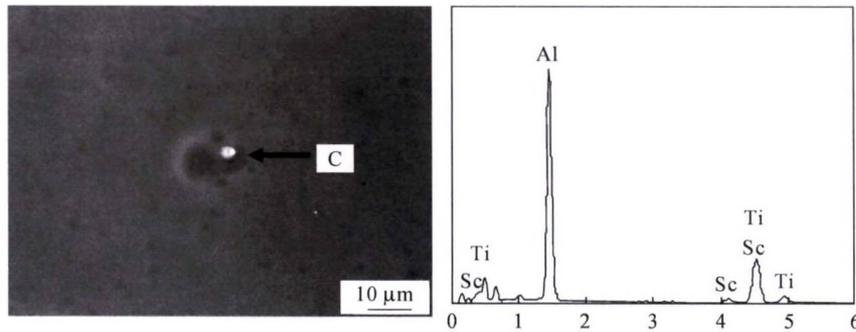


图6 复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 后的形核质点及其能谱分析

Fig.6 Nucleation particles and energy spectrum analysis after adding 0.2% Sc and 0.2% Ti

当 0.2% Sc 和 0.2% Ti 复合微合金化时,降低了有效的 Sc 含量,使 Al-Sc 合金的共晶点下降到 0.2%,而在合金凝固过程中 ($\geq 660\ ^\circ C$) 会优先析出与 $\alpha(Al)$ 晶格类型和晶格常数都极为相似 Al_3Sc 粒子,从而促进晶粒的细化。同时一定量的 Ti 还将置换出 Al_3Sc 中部分 Sc,使 Al_3Sc 相演变成 $Al_3(Sc, Ti)$ 复相粒子,该复合粒子因其晶格类型、点阵参数与 Al_3Sc 相差甚小,不仅保持了 Al_3Sc 的全部有益作用,同时更加强烈的促进了晶粒的细化。通过扫描电镜和能谱观察发现,在合金中的部分等轴晶内部存在尺寸约 $3\ \mu m$ 的 $Al_3(Sc, Ti)$ 粒子(图 6 中 C 点),这也更加充分的证实了 $Al_3(Sc, Ti)$ 粒子作为 $\alpha(Al)$

有效形核质点的真实性。从而引起了合金晶粒的强烈细化。图 6(a) 中 $Al_3(Sc, Ti)$ 颗粒周围放射状的晕圈可有效说明 (α) Al 的形核是以 $Al_3(Sc, Ti)$ 颗粒为形核核心开始并慢慢长大的,随着熔体温度的降低,晶粒不断长大,由于凝固过程中存在温度梯度,Al 原子在不同温度梯度下的扩散速度不同,故放射状的晕圈是不同的区域存在的原子浓度差而引起的。故 0.2% Sc 和 0.2% Ti 复合微合金化对合金的细化效果最好,合金组织最为均匀细小且平均晶粒尺寸仅为 $80\ \mu m$ 左右,同时合金的强度和塑性都得到了显著地提高,但由于生成的 $Al_3(Sc, Ti)$ 粒子比 Al_3Sc 与基体错配度小,从而产生较小的弹性应

力场,所以硬度比单独添加 0.2% Sc 的合金硬度略低,但仍高于单独添加 0.2% Ti 时的硬度。因此复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 后的合金具有较为优异的综合力学性能。

4 结论

(1) 0.2% Sc 对合金的细化效果并不理想,但由于 Sc 的固溶强化作用可使合金的强度和硬度得到显著的提高;单独添加 0.2% Ti 后,细化效果明显增强,合金的组织完全转变成了等轴晶;而复合添加 0.2% Sc 和 0.2% Ti 后的细化效果最为显著,平均晶粒尺寸仅为 80 μm ,且合金的力学性能得到明显的提高且达到合理的配合。

(2) Sc 和 Zr 复合微合金化可使 Al_3Sc 相演变成尺寸更小,且弥散度更高的 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$ 复合粒子。该 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Ti})$ 不仅保持了 Al_3Sc 的全部有益作用,还可更加有效的充当(α)Al 形核质点,从而引起了合金晶粒的强烈细化。

(3) Sc 和 Zr 复合微合金化后的合金晶粒内部,出现了以 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Ti})$ 颗粒为中心且不断向外呈放射状的晕圈,该现象说明了(α)Al 形核是以 $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Ti})$ 为形核核心开始了,并随着的温度的降低(α)Al 形核不断长大。

参考文献:

- [1] LAPIN J,GABALCOVA Z. Solidification behaviour of TiAl-based alloys studied by directional solidification technique. *Intermetallics*,2010,19(6):797-804.
- [2] KWON Y D,LEE Z H. The effect of grain refining and oxide inclusion on the fluidity of Al-4.5-Cu-0.6Mn and A356 alloys. *Materials Science and Engineering*,2003,360(2):372-367.
- [3] POURLIA N,EMAMY M,FARHANGI H. The effect of Ti and Zr elements and cooling rate on the microstructure and tensile properties of a new developed super high-strength aluminum alloy. *Materials Science and Engineering*,2010,527(20):531-537.
- [4] FAZELI F,POOLE W J,SINCLAIR C W. Modeling the effect of Al_3Sc precipitates on the yield stress and work hardening of an Al-Mg-Sc alloy. *Acta Materialia*,2008,56(9):1909-1918.
- [5] YELAGIN V I,ZAKHANOVA V V,ROSTOVA T D. Aluminum alloys alloying with scandium. *Metal Sci Heat Treat*,1992(1):24-29.
- [6] SINGH V,PRAASAD K S,GOKHALE A A. Microstructure and age hardening response of cast Al-Mg-Sc-Zr alloys. *Journal of Materials Science*,2004,39(8):2861-2867.
- [7] KENDIG K L,MIRACLE D B. Strengthening mechanism of an Al-Mg-Sc-Zr alloy. *Acta Materialia*,2002,50(16):4165-4172.
- [8] ARNBERRY L,BACKERUD L and KLANG H. Grain Refinement of Aluminium. *Metals Technology*,1992,9(1982):1-6.
- [9] FAN G X,WANG M X. Grain refinement effects of titanium added to commercial pure aluminum by electrolysis and by master alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2004,14(2):250-253.



福建省榕霞石英砂有限责任公司 漳浦县榕霞矿业开发有限公司

公司简介 Company



我们公司创办于1976年,是国内较早从事石英砂系列产品生产、销售一体化经营的综合性企业。公司拥有丰富的优质石英砂矿产资源,矿区面积1000多亩,年开采量可达40万吨。公司生产的石英砂产品具有 SiO_2 含量高,含泥量低、角形系数小等特点,是高品位的天然石英砂。

“榕霞”天然石英砂系列产品现广泛应用于国内铸造行业、机械制造行业、全国各水处理行业及玻璃制造、钢铁冶金行业等,质量达到国际先进水平。公司已通过ISO9001、ISO14001管理体系认证,先进的生产工艺及完善的品质保障体系确保了产品质量的长期稳定,专业的销售团队为客户提供优质完善的售后服务。



产品主要理化性能

$\text{SiO}_2 > 98\%$	角形系数 < 1.3
灼烧减量 $< 0.5\%$	含泥量 $< 0.3\%$
含水量(干砂) $< 0.2\%$	耐温 $> 1700^\circ\text{C}$