

时效热处理对 Al-4.7Mg-0.7Sc-0.3Zr 合金非平衡凝固及深冷组织影响

吴岳翰 杨 伟 叶 捍 王 杰 马名杨

(南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063)

摘 要 采用铜模喷铸技术制备了非平衡凝固 Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr 合金, 研究深冷处理对合金等温时效析出的影响。结果表明, 铸态合金中均匀分布大量 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 颗粒。快冷合金中 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粗大相消失, 形成成分均匀的高固溶组织。深冷处理后, 快冷合金出现位错增殖及亚晶粒结构, 晶界位置析出不连续层片状相。快冷合金经 300 °C 时效处理可连续析出 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相, 深冷处理能加快该沉淀相形成。当时效 120 min 后, 快冷+深冷合金晶界不连续析出程度加剧, 同时基体中形成具有共格位向的纳米析出相。经 300 °C×35 min 时效处理后, 快冷+深冷合金显微硬度(HV)高达 120.99, 相比时效前提升了 50.9%。

关键词 Al-Mg-Sc-Zr 合金; 快冷; 深冷; 时效析出

中图分类号 TG146.21; TG113

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20250052

Effects of Aging Treatment on Cryogenic Microstructure of Non-equilibrium Solidified Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr Alloy

WU Yuehan, YANG Wei, YE Han, WANG Jie, MA Mingyang

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract: Non-equilibrium solidified Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr alloy was prepared by copper mold spraying, and the effect of cryogenic treatment on isothermal aging behavior was investigated. The results indicate that large amounts of coarse $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ particles are evenly distributed in as-cast alloy, which disappear in the rapid-cooled alloy to generate super-saturation structure with homogeneous composition. After cryogenic treatment, dislocation multiplication and sub-grain structure occur in rapid-cooled alloy, accompanied with precipitation of discontinuous lamellar at grain boundary. $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ phases are precipitated continuously in rapid-cooled alloy after aging treatment at 300 °C, which is accelerated by cryogenics. After aging for 120 min, the extent of discontinuous precipitation is enhanced in rapid-cooled and cryogenic-treated alloy, and nanocrystalline precipitates with coherent orientations are formed in the matrix. After aging at 300 °C for 35 min, the micro-hardness of rapid-cooled and cryogenic-treated alloy reaches 120.99 HV, which is increased by 50.9% compared with that of ones without aging treatment.

Key Words: Al-Mg-Sc-Zr Alloy, Rapid Cooling, Cryogenics, Aging Precipitation

铝合金具有良好的抗腐蚀性、可焊性和资源储量大的特点, 在航空航天、汽车船舶等领域应用广泛^[1-3]。通过在铝合金中添加 Sc、Zr 等微量元素, 不仅能促进凝固过程中异质形核, 有效细化晶粒组织, 同时还可结合热处理工艺优化调控 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 析出相的尺寸、形貌、取向及分布, 显著提高合金的热稳定性和再结晶温度^[4-5]。

随着增材制造、表面熔覆及激光改性等先进技术

的发展, 材料制备过程中的非平衡效应显著增强^[6-8]。在此背景下, 凝固过程中溶质再分配、凝固组织形态及晶体结构均发生显著变化, 溶质偏析等现象得到有效控制, 所形成的高固溶组织又影响到后续热处理过程^[9-12]。LIU J 等^[13]采用单辊甩带制备出过饱和基体, 结合时效工艺调控沉淀析出, 获得超弹性形状记忆合金。SONG C J 等^[14]通过研究薄带连铸轻质钢热处理

收稿日期: 2025-02-10; 修订日期: 2025-04-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52261014, 52061032)

第一作者: 吴岳翰, 男, 2000 年出生, 硕士研究生, E-mail: wyhncu@163.com

通信作者: 杨伟, 男, 1983 年出生, 教授, E-mail: nchkyw@163.com

引用格式: 吴岳翰, 杨伟, 叶捍, 等. 时效热处理对 Al-4.7Mg-0.7Sc-0.3Zr 合金非平衡凝固及深冷组织影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2026, 46(6): 928-932.

WU Y H, YANG W, YE H, et al. Effects of aging treatment on cryogenic microstructure of non-equilibrium solidified Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(6): 928-932.

过程中碳化物的析出行为,提出亚快速凝固组织调控机制。FAN K 等^[15]采用熔融玻璃净化法,对比研究 Ni-Si 合金基体过饱和度随过冷度变化及其对沉淀过程的影响。DONG Q S 等^[16]针对 Al-Mg-Sc-Zr 冷轧合金,系统研究了非平衡析出动力学及其时效硬化行为。

深冷处理通过低温下材料体积收缩,引发内部晶格畸变,实现位错、空位等不同类型的缺陷增殖,从而为细小弥散相的析出提供有利形核位置^[17-19]。SONAR T 等^[20]指出,深冷处理产生的微应力效应会导致应变能增加,降低析出阻力,促进基体连续析出。GILL S S 等^[21]发现,深冷处理可诱发位错及孪晶等缺陷形成,影响溶质分布及其周围沉淀相的析出形貌。WANG W 等^[22]利用原位同步辐射技术,揭示深冷处理作用下合金位错密度及析出过程的演变行为。

非平衡凝固条件下所制备的过饱和固溶组织,为沉淀析出提供相变驱动力。深冷处理引起位错和空位等缺陷增殖,提供有利形核位置,促进沉淀析出。通过揭示非平衡凝固与深冷共同影响下的沉淀相析出机理、其形核及生长机制,有效调控沉淀相的析出尺寸、数量及取向、分布,可进一步提升合金的综合力学性能。本研究以 Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr 合金为对象,采用铜模快冷、液氮深冷及时效处理等技术,观察合金非平衡凝固组织形成及其位错增殖效应,揭示快冷与深冷共同作用下的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相析出行为,以期为高强耐热铝合金的研制提供参考。

1 试验材料与方法

试验原材料为高纯 Al($\geq 99.99\%$, 质量分数,下同)、高纯 Mg($\geq 99.99\%$)、Al-2Sc 及 Al-10Zr 中间合金。经机械打磨及超声清洗后,按照化学计量比配置出 Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr 合金。铜模快冷试验在 HVIM-RSI 型高真空感应炉内进行。通过抽真空、返充保护气体、加热和喷铸等步骤后制备出快冷合金试棒($\phi 8$ mm)。为对比研究冷速对合金凝固组织的影响,采用原位感应熔炼方式制备随炉冷却的铸态试棒。深冷试验通过快冷试棒完全浸泡在液氮罐中停留 32 h 后取出并恢复至室温。时效试验在 M1210 型高精度电阻炉内进行,其中热处理温度为 300°C ,最长保温时间为 120 min。时效结束后,试样水淬以保留原始析出组织。

经线切割、研磨、抛光和腐蚀等标准步骤制备出金相试样。微观组织采用超景深光学显微镜(VHX-600E)、场发射扫描电镜(FEI-Nova NanoSEM450)及能谱仪(INCA Energy250)进行分析。析出相及位错缺陷采用高分辨透射电镜(FEI-Talos F200X)进行表征。采用维氏显微硬度计(DuraScan 50G5)对合金硬度进

行测定,每个试样测试 5 个不同区域后取平均值,其中载荷为 0.5 N,加载时间为 15 s。

2 试验结果与分析

2.1 冷速及深冷处理对合金显微组织影响

图 1 为感应熔炼所制备的铸态 Al-Mg-Sc-Zr 合金扫描电镜组织及元素面扫描分析结果。试样基体内存在大量亮白色第二相粒子,形貌分别为方块状、十字状及不规则三角状,主要存在于 α -Al 晶粒内部,平均尺寸约为 $20\ \mu\text{m}$ (见图 1a)。能谱分析表明,虽然上述颗粒形貌差异明显,但均富含大量 Sc、Zr 元素,因此可推断为凝固初期形成的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相。由于 Sc、Zr 比 Al 的原子序数高,扫描组织中为亮白色。根据有关研究^[23],当冷速较低时,Sc、Zr 元素随凝固过程的进行固溶度下降,率先以 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 颗粒从熔体中析出,该相的存在有利于激发 α -Al 晶粒的异质形核,促进合金组织细化。

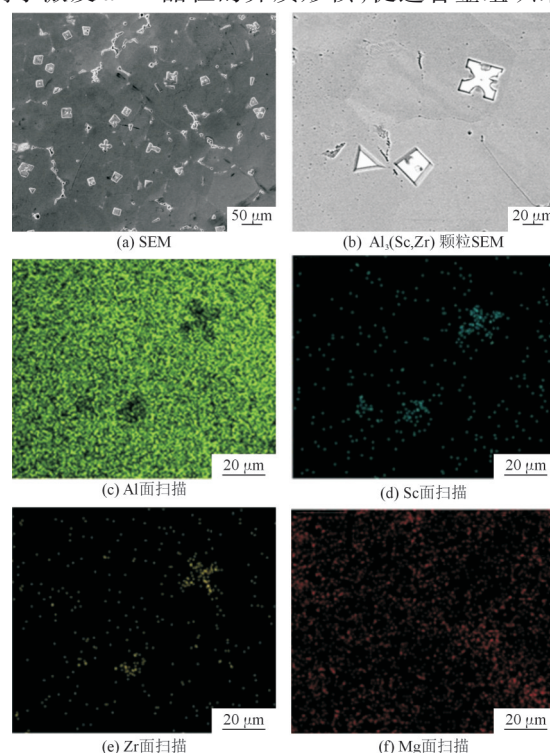


图1 铸态 Al-Mg-Sc-Zr 合金扫描电镜组织及元素面扫描能谱分析
Fig.1 SEM images and EDS mapping of as-cast Al-Mg-Sc-Zr alloy

图 2 为快冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金的扫描电镜组织及元素分布图。对比图 1 可知,由于冷速提高,未观察到铸态组织中粗大的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 颗粒相,相应快冷合金面扫描能谱分析图中各元素分布均匀,成分偏析得到有效抑制。这表明铜模快冷能有效提高 Sc、Zr 元素在 α -Al 基体中的固溶度,导致合金熔体在 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 颗粒形成前就已凝固结束,从而抑制粗大第二相颗粒形成,有利于获得元素分布均匀的高固溶组织。

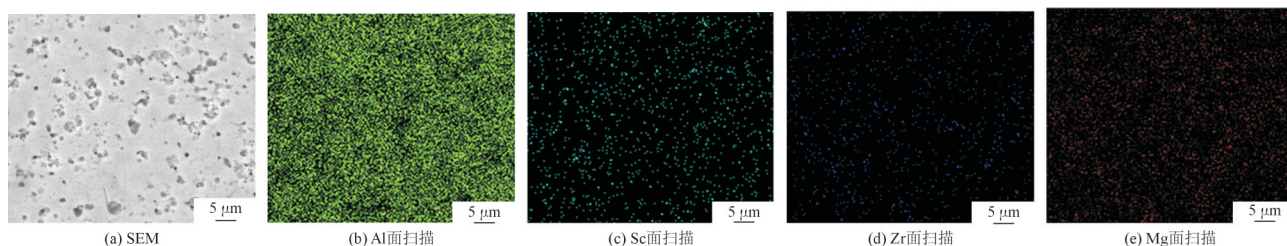


图2 快冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金扫描电镜组织及元素面扫描能谱分析

Fig.2 SEM image and EDS mapping of rapid-cooled Al-Mg-Sc-Zr alloy

图3为快冷+深冷处理的 Al-Mg-Sc-Zr 合金扫描电镜组织及元素分布图。与图2相比,快冷+深冷合金的晶界更加清晰,并且出现新的层片状组织。这是由于深冷处理后,快冷合金的非平衡凝固组织产生严重的晶格畸变,形成较大的内应力。因晶界及其附近的

空位、位错等缺陷密度较高,故优先在该区域形核,发生不连续析出现象。结合能谱面扫描分析可知,经快冷+深冷处理后,合金中元素分布仍保持均匀,整体未发生明显的成分偏析。

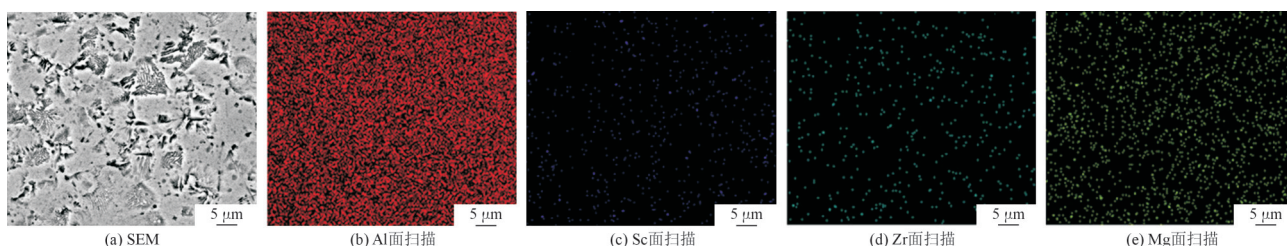


图3 快冷+深冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金扫描电镜组织及元素面扫描能谱分析

Fig.3 SEM image and EDS mapping of rapid-cooled and cryogenic-treated Al-Mg-Sc-Zr alloy

图4分别为快冷及快冷+深冷合金的透射电镜明场组织。可以看出,快冷合金中存在少量黑色缠结状位错区。这是由于枝晶快速生长导致基体内积聚大量热应力,同时液-固界面处原子重构和溶质扩散不充分,从而形成部分位错区(见图4a)。快冷+深冷合金中形成尺寸约为 500 nm 的亚晶粒组织,同时基体及晶界区域杂乱分布大量位错组织,呈不规则网格状和线

状(见图4b和图4c)。这是由于深冷过程中,强烈的冷却效应引起合金体积收缩,内部晶格结构发生严重畸变,阻碍位错滑移,合金内应力的提升导致大量位错形成。当位错密度达到一定程度时,会诱发再结晶现象,从而形成细小亚晶粒组织。

图5为快冷+深冷合金的透射电镜组织及基体位置的选区电子衍射斑点。可以看出,合金中除发生显著位错增殖,形成集中的位错胞结构外,基体中无明显析出颗粒。结合选区衍射斑点分析,该条件下合金的基体中仅存在单一 FCC 晶格结构的 α -Al 相衍射花样,无明显析出相衍射斑点,从而表明快冷+深冷处理后

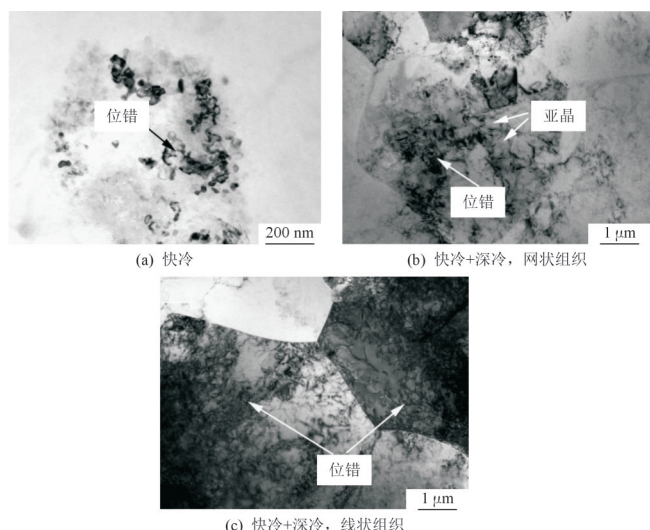


图4 深冷处理对快冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金透射电镜明场组织影响

Fig.4 Effects of cryogenic treatment on TEM bright field images of rapid-cooled Al-Mg-Sc-Zr alloy

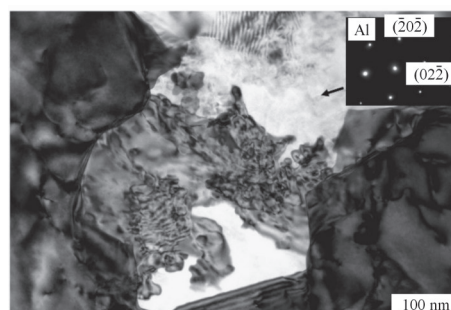


图5 快冷+深冷处理 Al-Mg-Sc-Zr 合金 TEM 组织及基体的选区衍射斑点

Fig.5 TEM microstructure of rapid-cooled and cryogenic-treated Al-Mg-Sc-Zr alloy as well as selected area diffraction pattern of matrix

合金基体中未析出 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 沉淀相。

2.2 时效处理对快冷及快冷+深冷合金析出组织的影响

图 6 为快冷及快冷+深冷合金时效 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 35\text{ min}$ 后的 TEM 暗场像。分析可知,快冷合金基体中出现大小不一、均匀分布的亮白色相,表明原始过饱和固溶体开始失稳分解,基体中发生连续析出现象(见图 6a)。经深冷处理后,快冷合金中析出相数量显著增多,并且析出相尺寸差异较大,其中最大尺寸约为 10 nm (见图 6b)。以上结果表明,快冷+深冷合金的析出速率更大,析出相密度明显高于快冷合金。该现象的形成首先在于深冷处理后快冷合金发生位错增殖(见图 4),高密度位错区作为形核基底能够促进析出相优先形核。其次,深冷过程中累积的应力及晶格畸变能可降低析出相的形核势垒和临界形核半径,促进其均匀析出,因此深冷处理后快冷合金更易发生连续析出。

由于溶质原子沿晶界的扩散激活能远高于晶内扩散,因此晶界能为沉淀相生长提供有利条件。图 7 为不同热处理时间下快冷+深冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金的显微

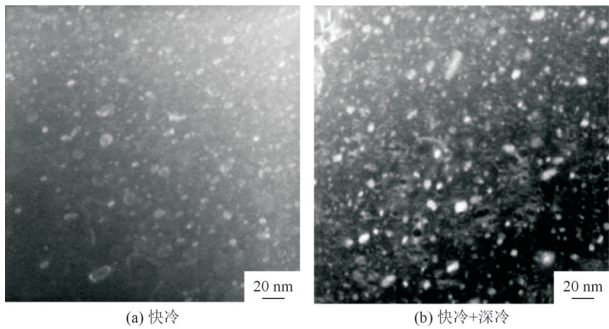


图 6 Al-Mg-Sc-Zr 合金 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 35\text{ min}$ 时效热处理后 TEM 暗场像组织

Fig.6 TEM dark field images of Al-Mg-Sc-Zr alloy after aging at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 35 min

组织。分析可知,经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效 35 min 时,合金晶界处即发生黑色相析出(见图 7a)。随保温时间延长至 120 min,晶界位置处的黑色相明显增多(见图 7b)。结合扫描电镜及能谱分析,晶界处的析出相为层片状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相(见图 7c、图 7d),这与 DONG Q S 等^[16]的研究结果相一致。这表明保温时间越长,晶界处非连续析出现象更加严重。

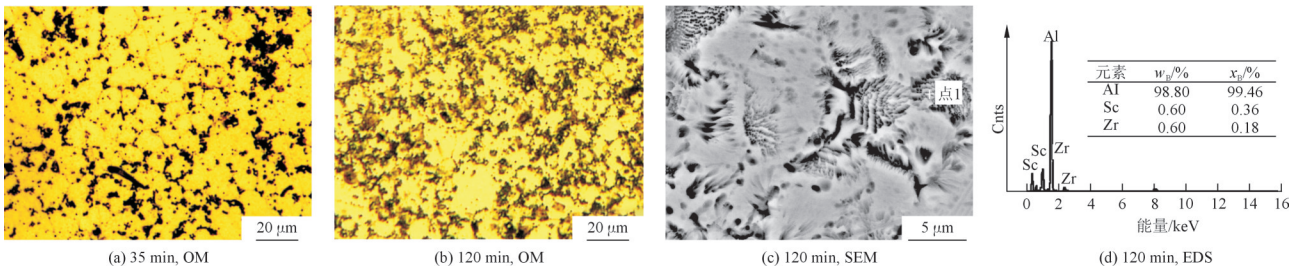


图 7 不同热处理时间下快冷+深冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金显微组织

Fig.7 Microstructures of rapid-cooled and cryogenic-treated Al-Mg-Sc-Zr alloy with different heat treated durations

图 8 为快冷+深冷合金经 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$ 时效后的透射电镜暗场组织及选区衍射斑点。由图 8a 可见, $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 析出相颗粒较大,平均尺寸约为 8 nm 。结合选区电子衍射斑点可知,基体中开始出现 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相的衍射斑点(图 8b)。该析出相是由 Zr 置换具有 L12 结构的 Al_3Sc 中部分 Sc 而形成,具有独特的壳核结构特

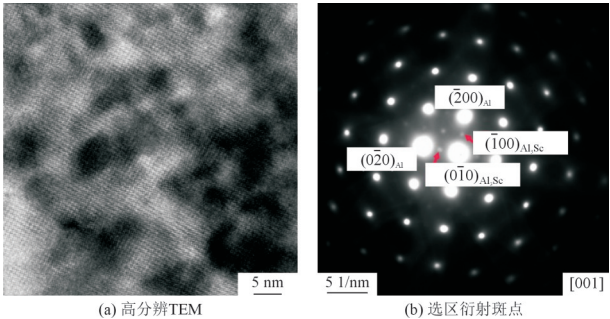


图 8 快冷+深冷 Al-Mg-Sc-Zr 合金时效经 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 120\text{ min}$ 处理后透射电镜组织

Fig.8 TEM microstructure of rapid-cooled and cryogenic-treated Al-Mg-Sc-Zr alloy after aging at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 120 min

征,能够提高析出相的高温抗粗化性能^[4]。此外,该析出相与 $\alpha\text{-Al}$ 基体具有相同的面心立方结构,室温晶格常数为 0.410 nm ,仅比 Al 高了 1.3%,二者晶格错配度极低^[24],因此衍射图谱中表现出良好的共格位向关系。

2.3 深冷处理对快冷合金时效显微硬度的影响

图 9 为不同时效工艺下快冷及快冷+深冷合金的显微硬度。可见快冷合金的显微硬度(HV)仅为 79.86。深冷处理后,合金硬度(HV)略提升到 80.17,表明未时效条件下,深冷处理所引起的位错增殖及晶界层片状不连续析出对合金硬度影响不大,合金性能提升并不明显。经 $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 35\text{ min}$ 时效处理,快冷及快冷+深冷合金的显微硬度均发生明显提升,其中快冷合金显微硬度(HV)为 108.77,相比时效前提高了 36.1%。结合图 6 分析可知,这是由于时效过程中基体中发生 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 连续析出现象,该相与基体间的共格效应会形成弹性应力场,通过与位错产生强烈交互作用来有效阻碍位错运动,从而提高合金强度。由于深

冷处理引起的位错增殖及晶格形变能加快沉淀相的形成,因此相同时效工艺下的析出强化效果更明显,快冷+深冷合金的硬度(HV)提升至120.99,相比时效前增加了50.9%。当时效时间进一步延长至120 min,由于晶界位置非连续析出的大量形成,加上部分晶粒长大或析出相的粗化,合金显微硬度有所下降。

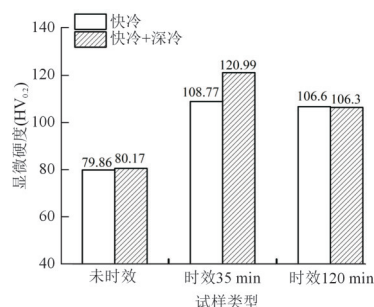


图9 不同处理对Al-Mg-Sc-Zr快冷合金时效显微硬度的影响

Fig.9 Effects of different treatments on micro-hardness of rapid-cooled Al-Mg-Sc-Zr alloy

3 结 论

(1)铸态Al-4.73Mg-0.71Sc-0.33Zr合金中形成大量Al₃(Sc,Zr)颗粒。经铜模快冷后,凝固过程中粗大Al₃(Sc,Zr)相的形成得到有效抑制,未发生明显成分偏析。

(2)深冷处理导致快冷合金中出现大量位错及亚晶组织,同时晶界处析出层片状组织,发生不连续析出。

(3)经300℃×35 min时效处理,快冷合金基体中发生明显的连续析出。深冷处理能促进快冷合金时效析出。随保温时间延长至120 min,快冷+深冷合金晶界不连续析出程度加剧,同时基体中形成共格位向关系的Al₃(Sc,Zr)连续析出相。

(4)经300℃×35 min时效处理,快冷+深冷合金显微硬度(HV)高达120.99,相比时效前提升50.9%。

参 考 文 献

- [1] SAMANTA S, SAHOO J R, MISHRA S. A robust phenomenological modeling framework based on cross-slip propensity factor for capturing the effect of dynamic strain aging on work hardening behavior of an Al-Mg alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 254: 119 014.
- [2] 高一涵,刘刚,孙军. 铝合金析出强化颗粒的微量合金化调控[J]. 中国材料进展, 2019, 38(3): 231-241.
- [3] 王玉玲,曹善鹏,孙有政,等. 7050铝合金锻板点状缺陷原因分析[J]. 失效分析与预防, 2024, 19(2): 122-126.
- [4] 陈晓明,黄宏锋,刘崇宇,等. 微量Sc、Zr对Al-Mg-Mn合金敏化腐蚀行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2024, 44(2): 228-235.
- [5] 彭玉炜,杨伟,应国民,等. 深冷及时效处理对快冷Al-0.3Sc-0.3Zr合金组织及析出行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(6): 16-23.
- [6] 都昌兵,肖铜,官瑞春,等. 预变形对喷射成形Al-Cu-Li合金力学和耐腐蚀性能的影响[J]. 航空材料学报, 2022, 42(3): 28-37.

- [7] 李雯哲,钱锋,程兴旺. 增材制造中高强铝合金的缺陷与力学性能研究进展[J]. 材料工程, 2023, 51(3): 29-38.
- [8] WANG Z H, LIN X, KANG N, et al. Making selective-laser-melted high-strength Al-Mg-Sc-Zr alloy tough via ultrafine and heterogeneous microstructure[J]. Scripta Materialia, 2021, 203: 114 052.
- [9] 吴宗镨,杨伟,刘灵,等. 冷速与稀土协同作用对Al-Sc合金组织及硬度的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(10): 1 291-1 295.
- [10] 李聪,陈豫增,赵越,等. 熔体冷却速率和热处理对A359铝合金力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(7): 821-826.
- [11] LIU L, JIANG J T, ZHANG B, et al. Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al-Sc-Zr alloy via heat treatments and cold drawing [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(6): 962-971.
- [12] 杨伟,陈寿辉,张守银,等. 冷却速率对AZ91D镁合金非平衡凝固组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 593-599.
- [13] LIU J, LI J G. Microstructure, shape memory effect and mechanical properties of rapidly solidified Co-Ni-Al magnetic shape memory alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2007, A454: 423-432.
- [14] SONG C J, XIA W B, ZHANG J, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-Mn based alloys after sub-rapid solidification [J]. Materials and Design, 2013, 51: 262-267.
- [15] FAN K, LIU F, YANG G C, et al. Precipitation in as-solidified undercooled Ni-Si hypoeutectic alloy: Effect of non-equilibrium solidification [J]. Materials Science and Engineering, 2011, A528 (22): 6 844-6 854.
- [16] DONG Q S, HOWELLS A, LLOYD D J, et al. Effect of solidification cooling rate on kinetics of continuous/discontinuous Al₃(Sc,Zr) precipitation and the subsequent age-hardening response in cold-rolled AlMgSc(Zr) sheets [J]. Materials Science and Engineering, 2020, A772: 138 693.
- [17] 谢尚恒,孙有平,何江美,等. 深冷处理对超低温轧制2524铝合金板材组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(3): 420-424.
- [18] HUA T, GUO Z X, JING K F, et al. Residual stress evolution enhanced martensite phase transition and texture development in cryogenic-tempered WC-Co ultra-coarse grained cemented carbide [J]. Materials Science and Engineering, 2022, A834: 142 592.
- [19] 刘灵,杨伟,吴宗镨,等. 深冷处理对快冷Mg-6Al-1Y合金等温时效析出的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(12): 190-194.
- [20] SONAR T, LOMTE S, GOGTE C. Cryogenic treatment of metal-A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(11): 25 219-25 228.
- [21] GILL S S, SINGH J, SINGH R, et al. Metallurgical principles of cryogenically treated tool steels-a review on the current state of science [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011, 54(4): 59-82.
- [22] WANG W, CHEN Z N, GUO E Y, et al. Influence of cryorolling on the precipitation of Cu-Ni-Si alloys: An in situ X-ray diffraction study [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2018, 31 (10): 1 089-1 097.
- [23] TAENDL J, ORTHACKER A, AMENITSCH H, et al. Influence of the degree of scandium supersaturation on the precipitation kinetics of rapidly solidified Al-Mg-Sc-Zr alloys [J]. Acta Materialia, 2016, 117: 43-50.
- [24] PANIGRAHI S K, JAYAGANTHAN R. Development of ultra-fine grained high strength age hardenable Al 7075 alloy by cryorolling [J]. Materials Design, 2011, 32(6): 3 150-3 160.

(编辑:栗万仲)