

微量 Mn 和 Zr 对 Al-10Mg 合金显微组织及性能的影响

范福送¹ 姜 锋^{1,2,3} 叶鹏程² 龙梦君² 吴飞飞¹

(1.中南大学轻合金研究院; 2.中南大学材料科学与工程学院; 3.轻质高强结构材料国防科技重点实验室)

摘 要 通过在 Al-10Mg 合金中添加 Mn、Zr 元素,研究了 Mn 和 Zr 微合金化对其微观组织及性能的影响。结果表明,Al-10Mg 合金中添加质量分数为 0.4% 的 Mn,其铸态平均晶粒尺寸为 108 μm,固溶处理(435 ℃×16 h)后,其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 361 MPa、183 MPa 和 17.99%。复合添加 0.4% 的 Mn 和 0.1% 的 Zr,其铸态平均晶粒尺寸为 84 μm,固溶处理后,其抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 381 MPa、187 MPa 和 20.00%。

关键词 Al-10Mg 合金;微合金化;力学性能;断口

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.07.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Trace Mn and Zr on Microstructure and Properties of Al-10Mg Alloy

Fan Fusong¹, Jiang Feng^{1,2,3}, Ye Pengcheng², Long Mengjun², Wu Feifei¹

(1.Light Alloy Research Institute, Central South University; 2.School of Materials Science and Engineering, Central South University; 3.National Key Laboratory of Science and Technology for National Defence on High-strength Structural Materials)

Abstract: The effects of Mn and Zr microalloying on microstructure and properties of Al-10Mg aluminum alloy were investigated by adding trace Mn and Zr. The results reveal that the as-cast average grain size of Al-10Mg alloy with 0.4% Mn reaches 108 μm, and the tensile strength, yield strength and elongation reach up to 361 MPa, 183 MPa and 17.99%, respectively, after solution treatment at 435 ℃ for 16 h. With 0.4% Mn and 0.1% Zr addition, the average grain size of the alloy reaches up to 84 μm. After solution treatment, the tensile strength, yield strength and elongation of the alloy reach up to 381 MPa, 187 MPa and 20.00%, respectively.

Key Words: Al-10Mg Alloy, Microalloying, Mechanical Properties, Fracture

铸造 Al-Mg 合金具有轻质高强以及优异的耐腐蚀性,被广泛应用于汽车、船舶和航空领域^[1,2],其主要强化方式为固溶强化和细晶强化^[3]。通常采用不同的铸造工艺和微合金化来对其进行强化,不同工艺生产的铸件性能差异明显,且对材料性能的提升有限,而合理的微合金化则效果更好^[4]。Al-Mg 合金的铸造热裂倾向大以及力学性能差。在高镁的铸造铝合金中,这些现象尤为明显,而微合金化细化晶粒可以在一定程度上改善合金的流动性^[5]。铝合金中微合金化的主要元素有 Mn、Cr、Sc、Zr、Er、Ti 等^[6~8]。少量 Mn 在铝合金中经过退火后能形成 Al₆Mn 第二相,对位错有钉扎作用,使合金的力学性能提高^[9]。在 ZL303 合金中复合加入微量 Sc、Zr,其铸态下的布氏硬度显著提高,退火处理后,布氏硬度进一步提升^[10]。在 Al-7Mg 合金中添加

0.2%~0.5% 的 Ti 后,合金具有较好的综合力学性能,同时 Ti 能细化晶粒,改善合金的流动性^[5]。研究表明,向 Al-5Mg 合金中添加稀土 Er 可以有效地细化晶粒,添加量达到 0.7% 时,铸态晶粒全部由树枝晶转变为等轴晶^[7]。微合金化元素在合金凝固时提供大量形核核心,当其 与 铝 基 体 错 配 度 很 小 时,异 质 形 核 率 会 更 高,晶粒细化效果更明显。而当微合金化元素在铝基体中过饱和时,后续退火处理则会析出弥散粒子,阻碍位错运动,使合金强度进一步提高^[11~13]。但上述研究基本集中在 Mg 含量为 7% 以下的 Al-Mg 合金中,对高镁的铸造铝合金的研究报道较少。

本课题以 Al-10Mg 铝合金为基础,通过添加适量的 Mn、Zr 元素,研究两者对其组织以及性能的影响,旨在为其应用提供参考。

收稿日期:2021-10-10;修改稿收到日期:2021-11-20
基金项目:湖南省大型精密绿色铸造工程技术研究中心创新平台建设资助项目(2019CT5013)
第一作者简介:范福送,男,1997 年出生,硕士研究生,长沙(410083),E-mail:fanfusonga@163.com
通信作者:姜锋,男,1965 年出生,教授,长沙(410083),E-mail:jfeng2@csu.edu.cn
引用格式:范福送,姜锋,叶鹏程,等. 微量 Mn 和 Zr 对 Al-10Mg 合金显微组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(7):859-863.
FAN F S, JIANG F, YE P C, et al. Effects of trace Mn and Zr on microstructure and properties of Al-10Mg alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(7):859-863.

1 试验材料与方法

原料采用工业纯铝(99.7%,质量分数,下同)、工业纯镁(99.9%)、Al-15Mn、Al-4Zr 等中间合金,熔剂选用 RJ-2 型覆盖剂,在高纯石墨坩埚中完成熔炼。坩埚在 450 ℃预热 4 h 后加入预热的铝锭,升温至 730 ℃,待铝液熔化后加入预热的中间合金,升温到 780 ℃,保温至中间合金全部熔化后搅拌均匀。加入一定量的 Be 控制镁的烧损,降温至 690~700 ℃时用钟罩将 Mg 块压入铝液中,保温一段时间并搅拌均匀。通氩气除气和 C₂Cl₆精炼 5 min。随后扒渣,静置 8~10 min 后浇注到金属型中,浇注温度为 660 ℃,模具预热温度为 180 ℃。浇注前向熔体内加入 0.2% 的 Al-5Ti-1B 中间合金,空冷至室温。合金名义成分分别为 Al-10Mg(1 号)、Al-10Mg-0.4Mn(2 号)、Al-10Mg-0.4Mn-0.1Zr(3 号)。用箱式电阻炉对合金试样进行(435±2) ℃×18 h 固溶处理后,在 60 ℃水中水淬。

采用 MTS-810 力学试验机按 GB/T 228-2002 对材料的力学性能进行测试,拉伸速率为 2 mm/min,分别测试 3 次取平均值,采用 ICP 对铸态试样进行元素定量分析,采用 Rigaku SmartLab SE X 射线衍射仪(XRD)对试样物相进行分析,扫描速度为 5°/min。采用 Olympus DSX500 光学显微镜对覆膜后的铸态组织进行观测,阳极覆膜液配比为 11.7 g 的 H₃BO₃+33.3 mL 的 HF+1 000 mL 的 H₂O,覆膜电流为 0.12 A,时间为 60 s。利用 JSM-IT20 型扫描电镜对合金的组织 and 断口进行分析,并用配备的 X 射线能谱仪(EDS)对合金中相成分检测。采用 Tecnai G² 20ST 透射电镜对试样显微组织进行表征,透射试样先经机械减薄至 100 μm 后再双喷减薄,双喷液为 70% 的 CH₃OH+30% 的 HNO₃(体积分数),电流为 65 mA,减薄温度控制在 -30~-20 ℃。

2 试验结果与分析

2.1 合金成分分析与 XRD 结果

表 1 为 3 种合金电感耦合等离子谱仪 ICP 成分检测结果。可见 Al-10Mg 合金在铸造过程中镁的烧损量在可控范围内。图 1 为 3 种合金的 XRD 图谱以及对应

表 1 3 种合金的化学成分

编号	Tab.1 The chemical composition of three kinds of alloys %						
	Mg	Mn	Zr	w _B			Al
				Fe	Si	Ti	
1	9.58	—	—	<0.3	<0.3	<0.15	余量
2	9.70	0.42	—	<0.3	<0.3	<0.15	余量
3	10.0	0.41	0.10	<0.3	<0.3	<0.15	余量

局部放大图。可以看出,3 种合金铸态下存在β-Al₃Mg₂ 相,固溶处理后,β 相峰消失,该相回溶至铝基体中,Al-Mn、Al-Zr 相的量由于太少导致无法检测到,但结合能谱分析确定其存在。从图 1 中各局部放大图可知,合金 1、2、3 铸态下 Al 的衍射峰较标准衍射峰位置分别向小角度偏移,这是因为在金属型铸造中有大量的 Mg 固溶在铝基体中,而 Mg 原子半径大于 Al 的,对于 FCC 的 Al 而言,Mg 的溶入使得晶胞参数减小,晶面间距增大,由布拉格方程得知,Al 衍射峰的位置向小角度方向偏移。同样在固溶处理后 β 相的回溶也会导致衍射峰的偏移。

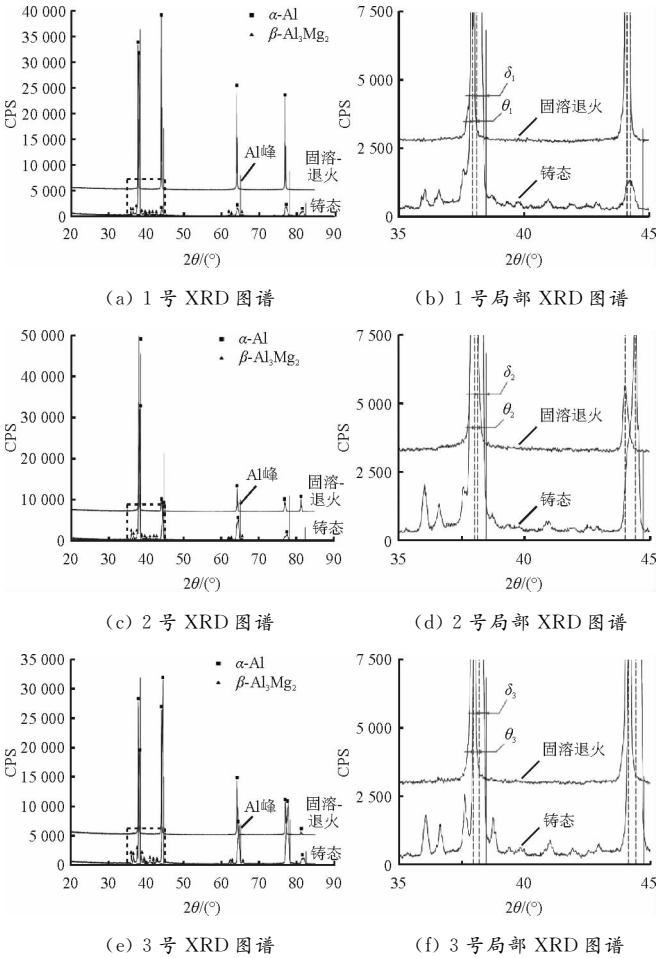


图 1 合金 1、2、3 铸态和固溶态 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of alloy 1, 2 and 3 in as-cast and solid solution states

2.2 显微组织

图 2 为 3 种铸态 Al-10Mg 合金的显微组织以及晶粒尺寸变化。可以看出,合金主要由 α-Al 基体和离异共晶 β 相组成,先结晶的 α-Al 基体以树枝状方式结晶,枝晶发达,而 β 相则以网状方式最后在晶界处凝固,也有少量的 β 相以颗粒状在 α-Al 基体枝晶间生成。由图 2b 可以看出,添加 0.4% 的 Mn 对 Al-10Mg 合金的铸态晶粒有一定的细化作用,合金铸态平均晶粒尺寸为 108

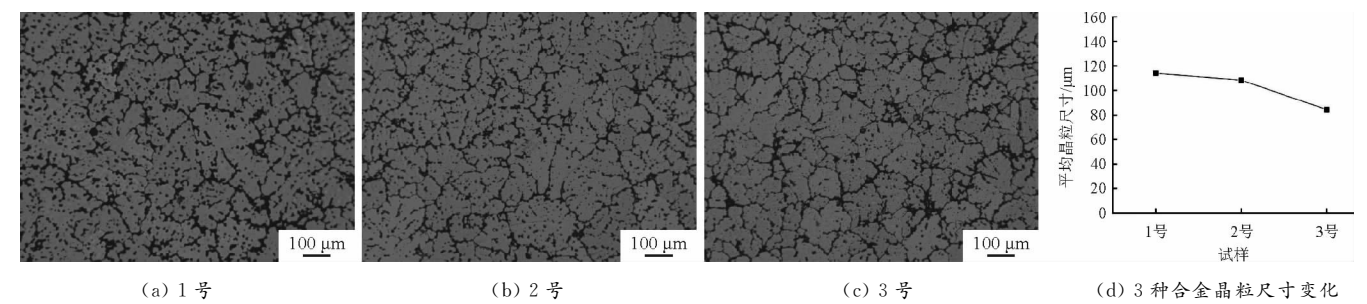


图 2 3 种 Al-10Mg 合金的铸态金相组织以及晶粒尺寸的变化
Fig.2 The as-cast metallographic structure and changes of grain size of Al-10Mg alloys

μm,但晶粒均较粗大,枝晶组织发达。同时添加 0.4% 的 Mn 和 0.1% 的 Zr 后,晶粒细化并转变为等轴晶,铸态平均晶粒尺寸为 84 μm,见图 2c、图 2d。

3 种 Al-10Mg 合金在铸态和固溶态的表面形貌和能谱图见图 3。可见 3 种合金铸态下主要由 α-Al 基体和呈网状分布的离异共晶 β 相组成,固溶处理后网状分布的 β 相消失,进一步证实图 2 中固溶态合金 β 相衍射峰的消失为 β 相的溶解。图 3c~图 3f 箭头所指为部分

块状和针状初生相,该相在固溶处理过程中并未发生明显的变化。块状和针状相的能谱分析结果见图 3。图 3g 为块状相 1 能谱结果,图 3h 为针状相 2 能谱结果。结合能谱和相关文献分析,认为块状为 Al(Fe,Mn)相,针状为普通 Al₆Mn 相^[14,15]。这些粗大的初生相在晶界处析出,与基体形成脆弱面,容易在粗大相和基体界面形成裂纹源,进而降低合金的强度和塑性。在对 3 号合金的观察中可见,0.1% 的 Zr 的加入并未形成长杆初生

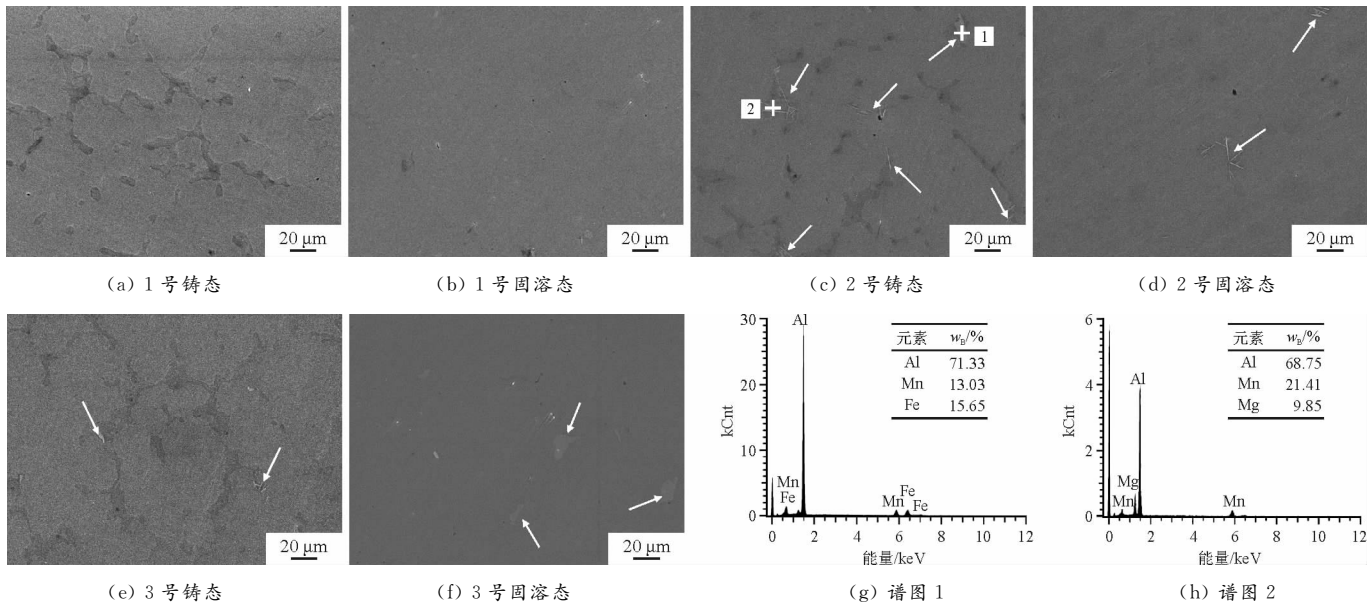


图 3 3 种 Al-10Mg 合金的铸态与固溶态表面形貌和能谱图

Fig.3 Surface morphologies and EDS analysis of three kinds of Al-10Mg alloys in as-cast and solid solution state
状的 Al₃Zr 相。

2.3 Al-10Mg 合金的力学性能

3 种 Al-10Mg 合金的力学性能见图 4。可以看出,

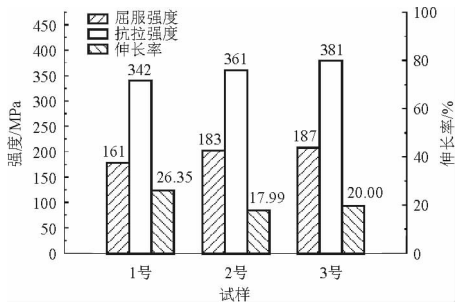


图 4 3 种 Al-10Mg 合金的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of three kinds of Al-10Mg alloys

相比未加合金化元素时,添加 0.4% 的 Mn 时合金的屈服强度和抗拉强度分别提升 22 MPa、19 MPa,但伸长率下降 30% 左右。同时添加少量的 Mn、Zr 后其屈服强度较单独添加 Mn 变化不明显,抗拉强度提升 20 MPa,伸长率提升了约 12%,Zr 的加入能显著促使晶粒细化,从而使 Al-10Mg 合金的强度得到改善。

2.4 Al-10Mg 合金的断口形貌

3 种 Al-10Mg 合金的铸态和固溶态断口形貌见图 5。可以看出,3 种合金铸态断口均为准解离-沿晶的混合断裂模式,这是由于硬脆的 β 相沿晶界处网状分布以及杂质元素在晶界上的偏析造成的。在图 5a 和图 5c 中可见,在小平面连接处有明显的撕裂棱,在图 5c 和图

5d 中还出现了裂纹等缺陷,这些缺陷的存在使得晶粒之间结合不牢固,当承受较大载荷时容易沿着这些脆弱面断裂。3 种合金固溶态均为延性断裂,图 5b 中主要出现韧窝和撕裂棱,对韧窝进一步放大(见图 5b,图 5d,图 5f 右上角)观察发现大韧窝内布满了小韧窝,图 5d 和图 5f 中则出现大小不一的韧窝。大韧窝的形成应为合金中粗大初生 Al-Mn 相在拉伸过程中所带来的,而小韧窝的深度较浅、尺寸较小。拉伸过程中由于第二相颗粒与基体的物理化学性质不同,容易形成裂纹源加速合金断裂,使合金延展性下降,这也是 2 号和 3 号延展性都低于 1 号的主要原因。而 3 号合金的延展性略高于 2 号合金,这是由于加入少量 Zr 带来的晶粒细化导致的。

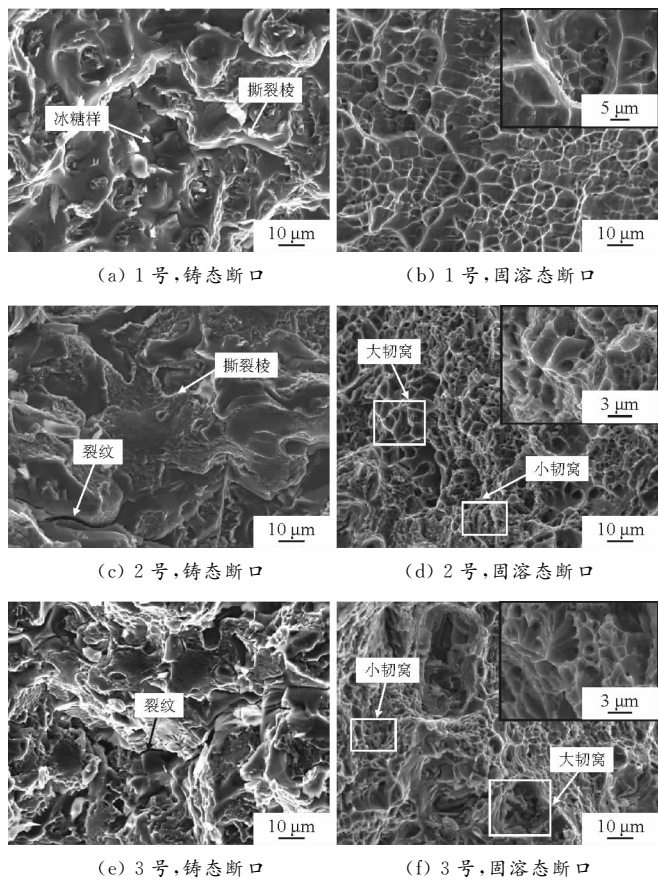


图 5 3 种 Al-10Mg 合金的铸态和固溶态断口 SEM 图

Fig.5 SEM images of as-cast and solid-solution fracture of Al-10Mg alloys

3 试验结果讨论

3.1 Mn、Zr 对 Al-10Mg 合金铸态晶粒尺寸的影响

晶粒尺寸的直接影响因素是合金在凝固过程中的形核率,形核率的大小直接决定后续晶粒尺寸的大小。单独加入 Mn 并不能显著细化合金的晶粒尺寸,这是因为 Mn 在金属型铸造过程中,一部分以初生 Al-Mn 相的形式析出,而另一部分固溶在铝基体中。初生的 Al-Mn 相伴随着合金凝固过程出现,作为合金凝固过程中

的形核质点非常少,这就使得微量 Mn 的加入对合金细化程度不明显,见图 2d。当 Mn、Zr 同时加入时,Zr 与 Al 形成 Al_3Zr ,试验合金熔炼过程中,熔体最高温度为 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$,且保温时间不足 1 h,熔体的过热度不足以使 Al_3Zr 质点熔化,这就使得在凝固前熔体内有大量的形核质点,而且 Al_3Zr 质点与铝基体均为 $L1_2$ 型结构,且其中一个晶面与 Al 基体错配度仅为 0.75%,易于形核,使形核率大大增加,所得晶粒细小均匀,见图 2c。

3.2 Mn、Zr 对高镁铸造铝合金力学性能的影响

向 Al-10Mg 合金中添加 Mn、Zr 使合金得到强化,通过对材料的微观表征,发现主要有固溶强化、沉淀强化、细晶强化。Mg 在 3 种合金固溶强化中占主导作用^[16],由图 2 和图 3 可知,Mg 元素已全部固溶至 Al 基体中,形成置换固溶体,Al 原子和 Mg 原子尺寸不同,Mg 替代原来部分 Al 原子位置,造成晶格畸变。在拉伸过程中,畸变晶格与位错发生弹性交互作用,阻碍位错运动。此外,偏聚在位错上的 Mg 原子对位错有钉扎作用,也是产生固溶强化的另一原因,偏聚于位错附近的原子形成 Cottrell 气团钉扎位错,位错线的运动就需要更大的外力,使合金的强度得到提升。0.1% 的 Zr 在合金中主要作为再结晶核心,达到细化晶粒的效果。

Mn 在合金中固溶强化的效果可忽略^[17],该元素的主要作用是在合金的固溶处理中,析出细小的 Al-Mn 沉淀相。图 6 为 2 号和 3 号铸态以及固溶态 TEM 图。从图 6a 可以看出,2 号合金铸态组织中出现了少量的 Al_6Mn 微粒,这是由于空冷至室温是一个短时的退火过程,Mn 会从基体中析出一部分。固溶退火后,出现了更多的 Al_6Mn 微粒,该相弥散分布于 Al 基体中,阻碍位错运动,使合金强度提高而伸长率下降,这就是图 4 中 2 号相较于 1 号伸长率下降的主要原因,见图 6b。图 6c、图 6d 为 3 号合金铸态以及固溶态 TEM 图,显示铸态中仍然析出了少部分微粒,固溶处理后合金中形成大量棒状 Al_6Mn 微粒,这些微粒直径集中分布在 $100\sim 300\text{ nm}$ 范围内,在材料变形过程中达到沉淀强化的效果。在多数对含 Zr 的铝合金的研究中,发现退火处理后析出的 Al_3Zr 微粒在晶界附近以及晶内呈弥散分布^[18,19],根据图 6e 可知,在晶界稍远处以及晶内并未出现十几至几十纳米尺度的弥散析出微粒,表明 0.1% 的 Zr 的加入后,在后续的固溶处理中并没有明显析出相应的 Al_3Zr 微粒,这是由于 0.1% 的 Zr 添加量少且 Zr 在铝基体中扩散缓慢,固溶处理只能消除部分 Zr 在晶体内的偏析^[20]。

晶界处原子排列并不规则,对位错的运动也起着阻碍作用,表现为晶界强化。晶界可以分为晶粒之间的大角度晶界和晶粒内部的亚晶界,两者均能起着晶界强化

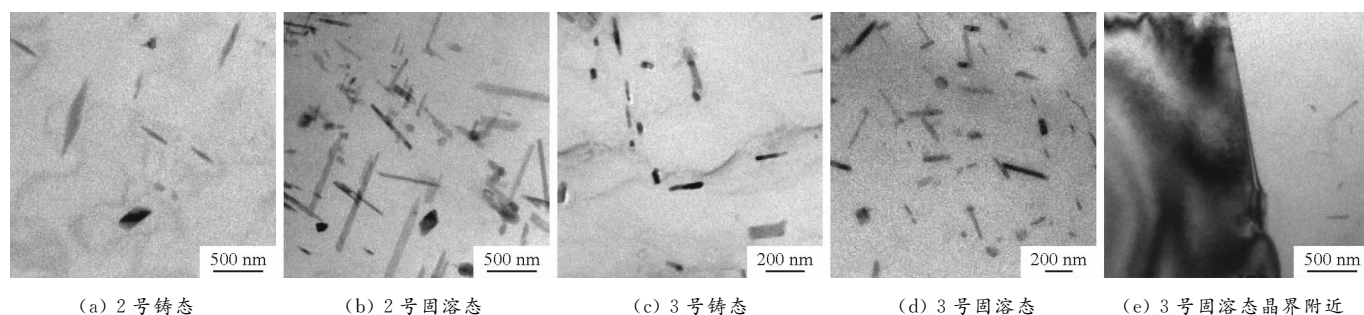


图 6 2 号和 3 号合金的 TEM 图

Fig.6 TEM images of specimens 2 and 3

的作用^[21,22]。3 种 Al-10Mg 合金均为铸造铝合金,晶界强化以大角度晶界为主。对晶粒尺寸的分析可知,Zr 的加入使合金平均晶粒尺寸显著减小,而晶粒尺寸的减小使晶界增多,对位错运动的阻塞作用增强,使材料强度提高。此外,晶粒在变形过程中更为均匀,应力集中小,细小晶粒的晶界面积大、晶界曲折,对裂纹的扩展有抑制作用,使得材料的延展性有所改善。

4 结 论

(1) Al-10Mg 合金中添加 0.4% Mn,有一定细化晶粒的效果,铸态平均晶粒尺寸为 108 μm ;同时添加 0.4% 的 Mn 和 0.1% 的 Zr,细化晶粒效果明显,铸态平均晶粒尺寸为 84 μm 。

(2) 在 Mn, Zr 合金化的 Al-10Mg 合金中, β - Al_3Mg_2 相沿晶界呈网状分布,存在少量初生针状 Al_6Mn 相及块状 $\text{Al}_6(\text{FeMn})$ 相,合金断裂方式为准解理-沿晶断裂;固溶处理后,少量 Al_6Mn 和块状 $\text{Al}_6(\text{FeMn})$ 相保留,合金断裂方式呈现为延性断裂。

(3) Al-10Mg 合金中添加 0.4% 的 Mn,固溶处理后,晶内析出大量 Al_6Mn ,抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 361 MPa、183 MPa 和 17.99%。同时添加 0.4% 的 Mn 和 0.1% 的 Zr,固溶处理后,晶内析出大量 Al_6Mn ,未见 Al_3Zr 微粒,抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 381 MPa、187 MPa 和 20.00%。

参 考 文 献

- [1] 刘微平,温嵘生,魏梅红. 国内耐蚀铸铝合金的发展[J]. 有色金属科学与工程, 2006, 20(1): 48-52.
- [2] ANDERSON K, WERITZ J, KAUFMAN J G. 520.0: Al-Mg Sand-Casting Alloy[M]. USA: ASM Handbook, 2019.
- [3] 黄玉凤. 合金化与过滤技术对铸造铝镁合金组织和性能的影响[D]. 太原: 中北大学, 2007.
- [4] KORDAS P. Influence of the conditions of casting and heat treatment on the structure and mechanical properties of the Al-10Mg alloy[J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2017, 83(1): 26-32.
- [5] 史晓成, 杨昭, 杨续跃, 等. Ti 含量对 Al-7Mg 合金铸造性能及力学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(4): 641-647.
- [6] 高红选, 卫广智, 吴健, 等. 锆和钪对 Al-Mg 铸造合金组织和力学

性能的影响[J]. 有色金属, 2014 (5): 64-67.

- [7] 季小兰, 聂祚仁, 邢泽炳. 稀土元素 Er 对 Al-5Mg 合金铸态组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2005, 33(10): 19-22.
- [8] WANG X, CHEN G Q, LI B, et al. Effects of Sc, Zr and Ti on the microstructure and properties of Al alloys with high Mg content [J]. Rare Metals, 2010, 29(1): 66-71.
- [9] NAM S W, LEE D H. The effect of Mn on the mechanical behavior of Al alloys[J]. Metals and Materials, 2000, 6(1): 13-16.
- [10] 党惊知, 程军, 黄玉凤. Sc 和 Zr 对 Al-Mg 铸造合金组织和力学性能的影响[J]. 新技术新工艺, 2009(5): 77-80.
- [11] WANG F, QIU D, LIU Z L, et al. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5 636-5 645.
- [12] 王旭, 陈国钦, 李冰, 等. 复合添加 Sc、Zr、Ti 对 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(4): 719-722.
- [13] 丁俊, 赵艳君, 李志飞, 等. Er 含量对均匀化退火前后 Al-5Mg-0.5Mn-0.24Zr 合金组织及力学性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(18): 18 086-18 092.
- [14] ENGLER O, MILLER-JUPP S. Control of second-phase particles in the Al-Mg-Mn alloy AA 5083[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 998-1 010.
- [15] ALIZADEH R H, PAIDAR M, OJO O O. Effect of Mn and Cr on structure and mechanical properties of Al-10Mg-0.1Ti alloy[J]. Vacuum, 2018, 155: 619-630.
- [16] RYEN Ø, NIJS O, LANDER E S, et al. Strengthening mechanisms in solid solution aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2006, A37: 1 999-2 006.
- [17] HUSKINS E L, CAO B, RAMESH K T. Strengthening mechanisms in an Al-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527(6): 1 292-1 298.
- [18] MIKHAYLOVSKAYA A V, MOCHUGOVSKIY A G, LEVCHENKO V S, et al. Precipitation behavior of L_{12} Al_3Zr phase in Al-Mg-Zr alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 139: 30-37.
- [19] SOUZA P H L, OLIVEIRA C A S D, QUARESMA J M D V. Precipitation hardening in dilute Al-Zr alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018, 7(1): 66-72.
- [20] JIA Z, HU G, FORBORD B, et al. Effect of homogenization and alloying elements on recrystallization resistance of Al-Zr-Mn alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2007, A444(1-2): 284-290.
- [21] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(8): 801-806.
- [22] 封蕾, 李建国, 毛铁哲, 等. 同时添加钪、锆对 Al-10Mg 合金再结晶机制的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(9): 2 841-2 847.

(编辑: 张正贺)