

冷速与稀土协同作用对 Al-Sc 合金组织及硬度的影响

吴宗锴 杨 伟 刘 灵 张丽攀 余 欢
(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)

摘 要 采用真空感应熔炼和铜模喷铸相结合,研究了不同冷速及稀土含量对 Al-Sc 合金凝固组织及硬度的影响。结果发现,随 Sc 含量增加,铸态 Al-Sc 合金的等轴晶组织发生细化,其中过共晶 Al-0.8Sc 合金的细化效果最佳,平均晶粒尺寸仅为 106 μm,相比未添加 Sc 的纯 Al 下降了 97.6%。由于铜模喷铸的强激冷效果,快冷 Al-Sc 合金的非平衡凝固组织表现为择优生长的细长柱状晶。加入稀土 Sc 后发生典型的柱状晶向等轴晶转变,且中心等轴晶比例随 Sc 含量增加而不断扩大。冷速的提高抑制了初生 Al₃Sc 相的形成,有利于获得过饱和固溶体,但析出强化效应的减弱导致快冷合金显微硬度相比铸态合金有所下降。

关键词 非平衡凝固;异质形核;晶粒细化;稀土铝

中图分类号 TG146.21;TG113

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.10.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Synergy Role of Cooling Rate and RE Content on Structure and Hardness of Al-Sc Alloy

Wu Zongkai, Yang Wei, Liu Ling, Zhang Lipan, Yu Huan

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

Abstract: The influence of cooling rate and RE content on microstructure and hardness of Al-Sc alloy was investigated by the combination of vacuum induction melting and spray casting. The results indicate that the equiaxed crystal structure in as-cast alloy is gradually refined with the increase of Sc content, and desirable refinement effect can be obtained in Al-0.8Sc hypereutectic alloy with the average grain size of 106 μm, which is reduced by 97.6% in comparison with that of pure Al. Due to the strong chilling effect of copper mould injection, non-equilibrium solidification microstructure of the fast-cooling Al-Sc alloy is characterized by preferentially grown columnar crystals, which is typically transformed to equiaxed grain after Sc addition, and the ratio of latter is enlarged as the Sc content increases. The increase of cooling rate inhibits the formation of primary Al₃Sc phase, which is favorable to supersaturated solid solution. However, the weakening of precipitation strengthening effect results in a lower microhardness of the fast-cooling alloy than that of the as-cast alloy.

Key Words: Non-equilibrium Solidification, Heterogeneous Nucleation, Grain Refinement, Rare Earth Aluminum

铝合金具有成本低、比强度高和铸造性能好等特点,是航空航天、汽车领域极具竞争力的轻质金属材料^[1]。稀土 Sc 作为对铝合金性能提升最显著的元素之一,通过综合调控凝固过程中的初生 Al₃Sc 颗粒和热处理过程中的 Al₃Sc 析出相,可以显著获得细晶强化和沉淀强化双重效果,大幅提升合金的强塑性等综合力学性能^[2,3]。

研究表明,Sc 含量是影响晶粒尺寸的关键因素,其对过共晶铝合金组织细化效果最明显^[4]。PANDEE P

等^[5]通过改变 Al-7Si-0.3Mg 合金中的 Sc 含量,发现添加 0.65% 的 Sc 时晶粒细化效果理想。贺永东等^[6]研究了 Sc/Zr 复合细化对 7A55 合金的组织影响,发现 Sc、Zr 添加量分别为 0.30% 和 0.18% 时,合金中会形成均匀细小的等轴晶组织。VENKATESWARLU K 等^[7]发现,Sc 含量为 0.6% 时 Al-Sc 合金的抗拉强度可提高到 120 MPa。但 Sc 成本较高,且加入量过多时会导致严重的成分偏析,形成粗大的有害相,因此如何针对不同的制备工艺优化调控 Sc 的最佳含量,获得优异的组

收稿日期:2021-12-21;修改稿收到日期:2022-01-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52061032, 51461032);江西省教育厅资助项目(GJJ180513)

第一作者简介:吴宗锴,男,1997 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:13133800995@163.com

通信作者:杨伟,男,1983 年出生,副教授,南昌(330063),E-mail:nchkyw@163.com

引用格式:吴宗锴,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.

WU Z K, YANG W, LIU L, et al. Effects of synergy role of cooling rate and RE content on structure and hardness of Al-Sc alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(10):1 291-1 295.

织性能成为亟待解决的问题^[8]。

快速凝固作为新材料制备技术,可显著提高合金冷速,影响凝固过程中的形核、生长及溶质传输等过程,从而实现组织细化、消除偏析和形成亚稳相^[9,10]。HYDE K B 等^[11]深入研究了冷速对 Al-0.7Sc 合金中初生 Al₃Sc 粒子形貌演化的影响。宋立奇等^[12]采用选区激光熔化技术揭示了 Al-3.4Mg-1.08Sc 合金中等轴晶/柱状晶混合组织的转变规律。ROMETSCH P A 等^[13]采用粉末床熔化技术,对比分析了 Al-0.9Sc 合金试样不同部位的冷速及其对高固溶组织的影响。DONG Q 等^[14]系统研究了凝固冷速对冷轧 Al-3Mg-0.36Sc-0.14Zr 合金中析出动力学及时效硬化的综合影响。

综上所述,冷速及溶质含量均直接影响含 Sc 铝合金中异质形核的形成及晶粒的形核和生长过程,从而决定最终的细化效果。由于多组元合金中各元素间易发生交互作用,相变过程复杂,难以准确揭示 Sc 对铝合金组织的影响。本课题针对 Al-Sc 二元合金系,采取铜模快冷及改变 Sc 添加量相结合的方式,综合调控不同状态下 Al₃Sc 相的形成,对比研究凝固冷速对不同成分的 Al-Sc 合金凝固组织转变及晶粒细化的影响,旨在为新型铝合金制备提供参考。

1 试验方法

试验原材料采用高纯铝(99.99%,质量分数,下同)和 Al-2Sc 中间合金。合金锭经线切割、打磨及超声清洗去除表面氧化皮后,利用高精度电子天平(BSA124S,精度为 0.1 mg)称量配制 Al-*x*Sc 合金,其中 Sc 含量分别为 0.2%、0.3%、0.4% 和 0.8%。

铜模快冷试验在高真空感应熔炼炉内进行。首先将称量好的合金块装入底部开有 $\phi 0.6$ mm 小孔的坩埚内,并将紫铜模具水平放置在坩埚底部 2 mm 处,确保铜模内腔对准坩埚底部小孔。由于稀土 Sc 极易发生高

温氧化,利用机械泵和分子泵二级联抽方式将炉内抽真空至 6.67×10^{-4} Pa,并充 99.999% 的高纯氩气至 0.03 MPa。合金经感应加热熔化均匀后,在坩埚上方通入 0.12 MPa 氩气,金属液被垂直喷射入铜模内腔中形成 $\phi 8$ mm 的快冷试棒。为对比研究冷速对不同成分合金的影响,采用该设备原位熔炼制备出随炉冷却的铸态合金。

采用线切割从试棒中部切取厚 4 mm 的小块。经镶嵌、打磨、抛光及腐蚀等标准金相制备步骤后,利用 VHX-600E 型三维超景深显微镜和 FEI-No-vaNanoSEM450 型场发射扫描电镜对合金微观组织进行观察分析,并利用 INCA Energy 250 型能谱仪对微区成分进行测定。采用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件分别通过截线法和面积法对晶粒尺寸和等轴晶比例进行定量测定。采用 Dura Scan 维氏显微硬度计对合金进行显微硬度测定,每个试样选取 5 个不同区域进行测试并取平均值,其中载荷为 0.5 N,加载时间为 15 s。

2 试验结果与讨论

2.1 Sc 含量对 Al-Sc 合金铸态组织的影响

图 1 为不同 Sc 含量的铸态炉冷 Al-Sc 合金的组织形貌。可以看出,未添加 Sc 时,纯 Al 的组织形貌为粗大等轴晶(见图 1a)。当 Sc 含量为 0.2% 时,凝固组织有所细化,试样中心区出现少量细小等轴晶,但边缘部位仍表现为粗大等轴晶(见图 1b)。随 Sc 含量进一步增加,细小等轴晶比例开始增加(见图 1c)。当 Sc 含量为 0.4% 时,由于接近共晶成分(0.38%),合金凝固组织发生明显变化,从试样边缘至中心区域依次呈现出共晶组织和等轴晶组织(见图 1d)。当 Sc 含量为 0.8% 时,边缘共晶组织含量大幅下降,合金细化效果最佳,整体

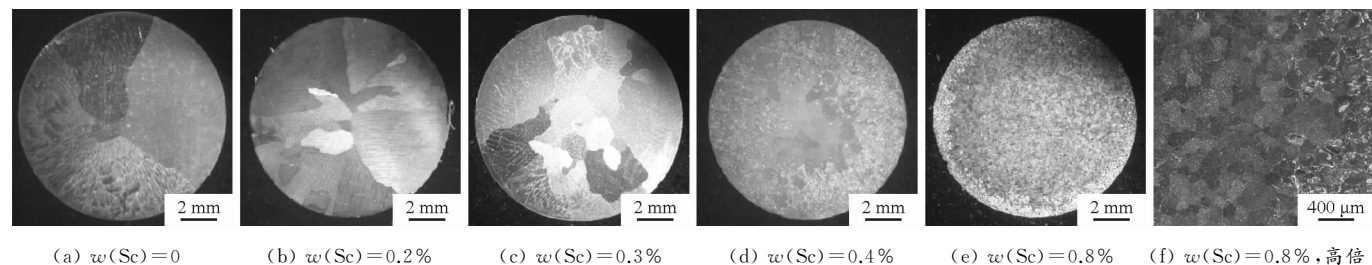


图 1 不同 Sc 含量的铸态炉冷 Al-Sc 合金的组织形貌

Fig.1 Optical structures of as-cast Al-Sc alloy with different Sc contents

表现为细小等轴晶组织(见图 1e 和图 1f)。

图 2 为不同 Sc 含量的铸态 Al-Sc 合金的平均晶粒尺寸。可以看出,随 Sc 含量增加,合金晶粒尺寸持续下降。当 Sc 含量为 0.2% 时,铸态平均晶粒尺寸由纯 Al

的 $4\,470\ \mu\text{m}$ 下降至 $2\,940\ \mu\text{m}$ 。Sc 继续增至 0.3% 后,合金进一步细化,平均晶粒尺寸降至 $2\,354\ \mu\text{m}$ 。当 Sc 含量为 0.4% 时,试样中心等轴晶尺寸显著下降至 $800\ \mu\text{m}$ 。当 Sc 含量为 0.8% 时,平均晶粒尺寸仅为 $106\ \mu\text{m}$,

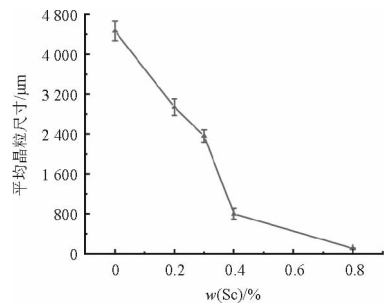


图2 不同 Sc 含量下铸态 Al-Sc 合金的平均晶粒尺寸
Fig.2 Average grain size of as-cast Al-Sc alloy with different Sc contents

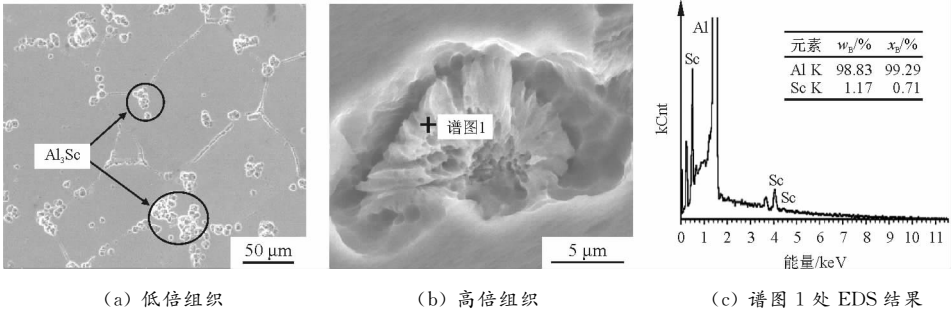


图3 铸态 Al-0.8Sc 合金的 SEM 及 EDS 分析

Fig.3 SEM images and EDS analysis of as-cast Al-0.8Sc alloy

2.2 Sc 含量对 Al-Sc 合金快冷组织的影响

图 4 为不同 Sc 含量下铜模快冷 Al-Sc 合金的组织。与图 1a 相比,纯 Al 的快冷组织不再表现为粗大等轴晶,而是以细长柱状晶为主,中心交汇处形成典型的穿晶组织(见图 4a)。这是由于试样边缘冷速高,凝固过程中最先形核。在强烈激冷作用下, α -Al 晶粒择优

快速长大,从而形成细长柱状晶。随 Sc 含量增加,由于 Al_3Sc 有效促进晶粒异质形核,穿晶组织消失,亚共晶合金试样内部开始出现等轴晶组织且相应比例逐渐增加(见图 4b 和图 4c)。受铜模快冷非平衡凝固效应影响,Al-0.4Sc 合金中共晶组织完全消失,整体表现为单相 α -Al 组织,且等轴晶面积持续增大(见图 4d)。当 Sc

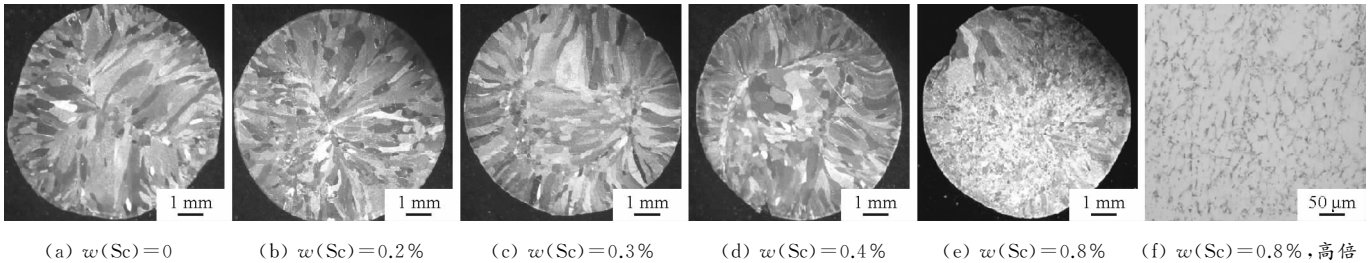


图4 不同 Sc 含量下快冷 Al-Sc 合金的显微组织

Fig.4 Microstructure of fast-cooling Al-Sc alloy with different Sc contents

含量增大到 0.8% 时,快冷合金仅试样边缘存在少量细长柱晶,内部基本呈现为细小等轴晶(见图 4e),高倍组织中可观察到平均晶粒尺寸约为 $30\ \mu\text{m}$,相比同成分铸态合金下降了 71.7% (见图 4f)。

图 5 为不同 Sc 含量时快冷 Al-Sc 合金中等轴晶面积占比。可以看出,当 Sc 含量为 0.2% 时,快冷合金中等轴晶占比为 12.8%。随 Sc 含量增加,等轴晶占比有所增大,其中 Al-0.4Sc 合金中等轴晶占比增至 29.2%。当 Sc 含量增大到 0.8% 时,快冷合金中等轴晶区域迅速增加,达 76.3%。

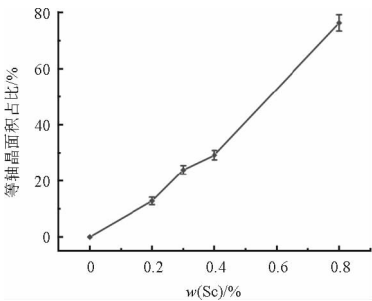


图5 不同 Sc 含量下快冷 Al-Sc 合金中等轴晶的面积占比
Fig.5 Area ratio of equiaxed crystals in fast-cooling Al-Sc alloy with different Sc contents

图 6 为铜模快冷 Al-0.8Sc 合金的扫描电镜组织及能谱分析。相比铸态合金,快冷组织中初生 Al_3Sc 颗粒消失,同时基体中检测到较高含量的 Sc,表明冷速的提高有效抑制了 Al_3Sc 形成,增大了 Sc 在 $\alpha\text{-Al}$ 中的固溶度,有利于过饱和固溶体的形成。

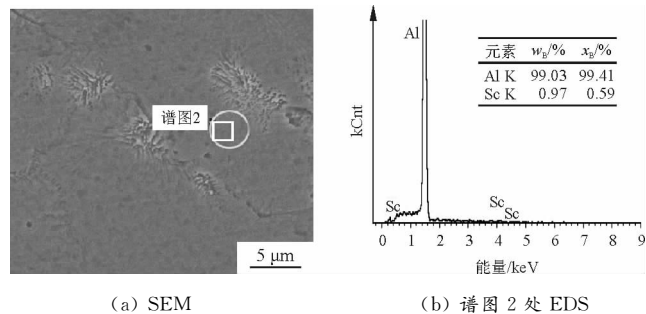


图 6 快冷 Al-0.8Sc 合金的 SEM 图及 EDS 分析结果
Fig.6 SEM image and EDS results of fast-cooling Al-0.8Sc alloy

2.3 不同冷速下 Al-Sc 合金的显微硬度

图 7 为不同条件下 Al-Sc 合金的显微硬度。可以看出,未添加 Sc 时,纯 Al 的显微硬度(HV)仅为 19.4。随 Sc 含量增加,铸态合金显微硬度不断提升,其中 Al-0.8Sc 合金的硬度(HV)达 41.2,相比纯 Al 提高了 112%。这是由于 Sc 的加入可以促进铝合金晶粒细化。此外,所形成的 Al_3Sc 颗粒硬度(HV)达 255,能够有效钉扎晶粒内部位错,抑制晶界运动,从而实现合金强化^[18]。采用铜模喷铸后,快冷合金的显微硬度随 Sc 含量增加而不断提升,但整体均略低于同成分的铸态合金。这是由于铜模快冷抑制了 Al_3Sc 粒子的析出,减弱了沉淀强化效果。由于细晶强化和固溶强化效果有限,含 Sc 快冷合金的硬度低于铸态合金的。

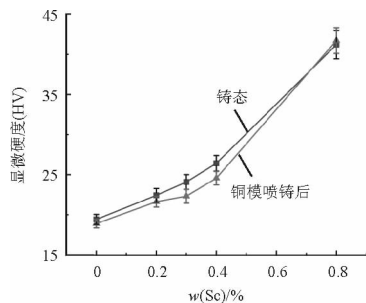


图 7 不同条件下 Al-Sc 合金的显微硬度
Fig.7 Microhardness of Al-Sc alloys under different conditions

2.4 冷速与 Sc 含量对 Al-Sc 合金组织的影响

从相变过程分析,晶粒尺寸主要受形核速率和生长速度的相互竞争,具体关系为^[19]:

$$d = \left(\frac{v}{I} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

式中, d 为铸件平均晶粒尺寸; v 为晶体的生长速率; I

为形核率。

铸态条件下,合金的生长速率 v 较低,因此形核率 I 就成为影响晶粒尺寸的主要因素。从形核角度出发,熔体中的异质形核质点数量是决定晶核形成的关键因素。由于 Al_3Sc 与基体 Al 均为面心立方结构,二者的晶格错配度小于 1.5%,满足异质形核条件。随着稀土 Sc 添加,尤其 Al-0.8Sc 过共晶合金中所形成的大量 Al_3Sc 可作为 $\alpha\text{-Al}$ 的有效形核质点,形核率显著增加,导致晶粒尺寸不断下降。

根据非热形核理论^[20],形核取决于临界形核半径与异质核心尺寸间的相互竞争,其中临界形核尺寸 r^* 为:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta S \Delta T} \quad (2)$$

式中, σ 为固/液界面能; ΔS 为熔化熵; ΔT 为凝固过冷度。

采用铜模喷铸后,由于凝固时间很短,基体固溶度提高,不利于 Al_3Sc 颗粒的形成及长大。因此亚共晶快冷合金的细化效果并未随 Sc 的添加发生显著变化,仅表现为试样中心部位出现等轴晶区域。Al-0.8Sc 过共晶合金中由于 Sc 含量最高,加之铜模喷铸下凝固过冷度提高,导致临界形核尺寸下降,促进异质形核发生。此外,高冷速也有利于凝固过程中潜热散失,激发更多的形核,因此可以获得最佳的细化效果。

基于 CET 理论^[19],凝固组织由柱状晶向等轴晶发生转变的条件为:

$$G \leq \frac{1}{n+1} \sqrt[3]{\frac{-4\pi}{3\ln(1-\varphi)}} N_0^{\frac{1}{\varphi}} \Delta T_c \left(1 - \frac{\Delta T_N^{n+1}}{\Delta T_c^{n+1}} \right) \quad (3)$$

式中, G 为温度梯度; n 为生长指数; φ 为等轴晶形成体积分; N_0 为异质形核数目; ΔT_N 为形核过冷度; ΔT_c 为溶质过冷度。

由于非平衡凝固条件下 ΔT_c 远高于 ΔT_N ,因此式(3)可进一步简化为:

$$G \leq \frac{1}{n+1} \sqrt[3]{\frac{-4\pi}{3\ln(1-\varphi)}} N_0^{\frac{1}{\varphi}} \Delta T_c \quad (4)$$

根据 KGT 非平衡枝晶生长模型,凝固界面的迁移速度随溶质过冷度关系为^[21]:

$$v_{\text{迁}} = A(\Delta T_c)^n \quad (5)$$

综合式(4)、式(5)可得柱状晶向等轴晶转变条件为:

$$G \leq \frac{1}{n+1} \sqrt[3]{\frac{-4\pi}{3\ln(1-\varphi)}} N_0^{\frac{1}{\varphi}} \left(\frac{v_{\text{迁}}}{A} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

图 8 为式(6)计算出的临界温度梯度 G 随异质形核数目 N_0 的变化,其中 $n = 3.1$, $\varphi = 0.49$, $A = 0.0022$ ^[21]。由于 G 小于该临界值时将有利于等轴晶

组织形成,因此随 N_0 增加,等轴晶区域不断扩大,有利于快冷合金中柱状晶向等轴晶发生转变,甚至在 Al-0.8Sc 合金中形成几乎全部的细小等轴晶组织。

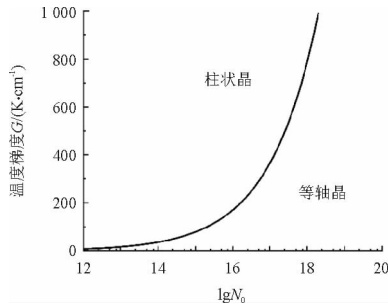


图 8 不同异质形核数目 N_0 所对应的临界温度梯度
Fig.8 Critical temperature gradient corresponding to different numbers of heterogeneous nucleation N_0

3 结 论

(1) 随 Sc 含量增加, Al-Sc 合金中初生 Al_3Sc 的异质形核作用增强, 铸态 Al-Sc 合金的晶粒形貌由粗大等轴晶向细小等轴晶发生转变。当 Sc 含量为 0.8% 时, 晶粒细化效果显著, 平均尺寸约为 $106\ \mu\text{m}$, 相比铸态纯铝下降 97.6%。

(2) 铜模喷铸条件下, 纯 Al 组织主要表现为细长柱状晶, 随 Sc 含量增加, 亚共晶 Al-Sc 合金中心组织中柱状晶比例逐渐增加。过共晶 Al-0.8Sc 合金基本以细小等轴晶组织为主, 平均晶粒尺寸仅为 $30\ \mu\text{m}$ 。

(3) 随 Sc 含量增加, Al-Sc 合金铸态组织与快冷组织的显微硬度均得到提升。由于快冷合金中 Al_3Sc 的析出受到抑制, 其显微硬度略低于同成分的铸态合金。

参 考 文 献

- [1] 熊艳才, 刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(4): 3-7.
- [2] YAN K, CHEN Z W, ZHAO Y N, et al. Morphological characteristics of Al_3Sc particles and crystallographic orientation relationships of $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}$ interface in cast Al-Sc alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 158 491.
- [3] 陈显明, 范莹莹. 含 Sc 铝合金中 $\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3(\text{Sc}_x, \text{M}_{1-x})$ 第二相粒子研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(9): 958-963.
- [4] RAGHUKIRAN N, SUJITH R, AGRAWAL H, et al. In situ age hardening and grain refinement in as-sprayed Al-Sc binary alloy deposits[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 1 596-1 602.
- [5] PANDEE P, GOURLAY C M, BELYAKOV S A, et al. AlSi_2Sc_2 intermetallic formation in Al-7Si-0.3Mg-xSc alloys and their effects on as-cast properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 731: 1 159-1 170.
- [6] 贺永东, 张新明, 陈健美, 等. 微量 Sc 和 Zr 对 7A55 合金铸锭组织的细化机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(6): 919-923.

- [7] VENKATESWARLU K, PATHAK L C, RAY A K, et al. Microstructure, tensile strength and wear behaviour of Al-Sc alloy[J]. Materials Science & Engineering, 2004, A383(2): 374-380.
- [8] LIU X, GUO Z, XUE J, et al. Effects of synergetic ultrasound on the Sc yield and primary Al_3Sc in the Al-Sc alloy prepared by the molten salts electrolysis[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 52: 33-40.
- [9] 刘亮, 汪志太, 杨伟, 等. 冷速与固溶工艺对含 SiC 的镁合金晶界 β 相形成的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(11): 1 248-1 252.
- [10] 殷海咪, 杨伟, 商景利, 等. 铜模快冷与 SiC 复合作用下镁合金的晶粒尺寸[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(2): 220-224.
- [11] HYDE K B, NORMAN A F, PRANGNELL P B. The effect of cooling rate on the morphology of primary Al_3Sc intermetallic particles in Al-Sc alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49(8): 1 327-1 337.
- [12] 宋立奇, 史运嘉, 蔡彬, 等. 激光选区熔化成形制备高强 Al-Mg-Sc 合金的组织与性能[J]. 材料工程, 2020, 48(11): 124-130.
- [13] ROMETSCH P A, ZHONG H, NAIRN K M, et al. Characterization of a laser-fabricated hypereutectic Al-Sc alloy bar[J]. Scripta Materialia, 2014, 87: 13-16.
- [14] DONG Q, HOWELLS A, LLOYD D J, et al. Effect of solidification cooling rate on kinetics of continuous/discontinuous $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ precipitation and the subsequent age-hardening response in cold-rolled AlMgSc(Zr) sheets[J]. Materials Science & Engineering, 2020, A772: 138 693.
- [15] 周民, 甘培原, 邓鸿华, 等. 含钕微合金化铝合金研究现状及发展趋势[J]. 中国材料进展, 2018, 37(2): 154-160.
- [16] ROBSON J D, JONES M J, PRANGNELL P B. Extension of the N-model to predict competing homogeneous and heterogeneous precipitation in Al-Sc alloys[J]. Acta Materialia, 2003, 51(5): 1 453-1 468.
- [17] 何君琦, 于力刚, 路洪艳, 等. Al_3Sc 态密度的第一原理计算[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2020(1): 38-40.
- [18] 陶辉锦, 李绍唐, 刘记立, 等. Sc 在铝合金中的微合金化作用机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008(5): 249-259.
- [19] HUNT J D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic[J]. Materials Science and Engineering, 1984, 65(1): 75-83.
- [20] QUESTED T E, GREER A L. Athermal heterogeneous nucleation of solidification[J]. Acta Materialia, 2005, 53(9): 2 683-2 692.
- [21] REBOW M, BROWNE D J. On the dendritic tip stability parameter for aluminium alloy solidification[J]. Scripta Materialia, 2006, 56(6): 481-484.

(编辑: 栗万仲)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com