

微量元素 Zr+Sc 与凝固速度对铸造 Al-Li-Cu-Mg 合金组织性能的影响

胥晓晨, 王安国, 刘亚光, 宿纯文, 张利, 张波, 刘玉林

(沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110100)

摘要: 通过控制微量元素Zr+Sc与凝固速度, 对铸造Al-Li-Cu-Mg合金进行熔体处理, 研究两种因素对合金微观组织及性能的影响。利用光学显微镜、场发射扫描电镜、X射线衍射仪、万能拉伸机等分别对合金的微观组织标定及力学性能进行分析和测试。结果表明: 向Al-5Li-4Mg-3.5Cu基础合金中加入Zr+Sc后, 合金的铸态晶粒得到明显细化, 基体晶粒形貌由树枝状转变为近似等轴晶。向基础合金中加入0.2%Zr+0.4%Sc时达到晶粒细化极值, 继续添加Zr+Sc元素则会降低细化效果, 恶化合金组织; 经过力学性能测试可知, 添加0.2%Zr+0.4%Sc的合金的力学性能有了较大的提高, 相比于基础合金抗拉强度提高了约48.57%, 伸长率提升了27.93%; 快速凝固时, 添加0.2%Zr+0.4%Sc合金仅有Al₂MgLi、Al₃Zr、Al₃Sc和Al_{8,9}Li_{1,1}相的析出, 析出相的数量很少且尺寸极小。

关键词: 铸造铝锂合金; Zr+Sc元素合金化; 晶粒细化; 快速凝固

作者简介:

胥晓晨(1995-), 男, 硕士, 研究方向为高性能轻质合金制备与组织性能分析。E-mail: 13963474323@163.com

通讯作者:

王安国, 男, 教授, 博士, 硕士生导师。电话: 13604188303, E-mail: 13604188303@163.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

08-1020-11

基金项目:

辽宁省教育厅基金(LJKMZ20220542)。

收稿日期:

2023-02-16 收到初稿,

2023-02-28 收到修订稿。

近年来随着工业生产对结构件强度与刚度要求的提高, 铸造铝合金在飞机、航空航天和汽车工业中的应用不断扩大; 尤其是铸造铝锂合金, 因其更低的密度与优异的强度受到了越来越多的关注。铝锂合金具有低密度、高弹性模量优点。在传统的铝合金中, 每添加1%质量的锂, 大约可以降低3%的密度, 提高大约6%的弹性模量^[1]。铸造铝锂合金是应用于形状复杂的结构件的理想材料。

目前开发新型的高性能铸造铝锂合金备受关注, 越来越多的研究探讨了不同合金添加量和热处理情况下铸造铝锂铜或铝锂镁系列合金的微观结构和力学特性。研究发现Cu、Mg和Sc元素对 δ' (Al₃Li)、T1(Al₂CuLi)、 θ' (Al₂Cu)和/或S'(Al₂CuMg)相的析出有较大影响, 通过优化合金成分和热处理条件, 可以大幅提高铸造Al-Li合金的强度^[2-6]。有研究表明在Al-Zr基合金中联合添加Sc和Er可以通过复合微合金化机制促进非剪切核/壳复合Al₃(Sc、Zr、Li)颗粒的形成; 该类复合颗粒不仅可以为合金提供增强作用, 还可以消除 δ' 相平面滑移引起的应力集中, 提高铝合金的耐腐蚀性、超塑性和可焊性^[7-8]。此外, 学者们研究发现复合颗粒可提高合金热稳定性的原因, 是复合颗粒和基体之间的界面能因较小的晶格失配而降低, Zr的扩散系数可能小于Sc的扩散, 使复合颗粒的粗化率降低所致; 因此, 核/壳复合Al₃(Sc、Zr)颗粒的沉淀可有效提高合金的高温力学性能, 特别是抗蠕变性能^[9]。黄婉如等研究发现, 随着冷速增大和界面前沿温度梯度的减小, 界面前沿成分过冷变大, 共晶体生长形貌经历了从平界面失稳到胞状晶、胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴晶转变^[10]。

由于Li含量增高将导致材料偏析加重、脆性增加, 当前对于铝锂合金的研究, 主要是围绕锂含量不高于2.5%进行; 有关高Li含量Al-Li合金的研究则很少, 对铝锂合金的研究发展会有所限制。同时, 随着复合材料尤其是铝基复合材料应用的日益增长, 具有比强度和比刚度高、高温性能好等优点的复合材料应用潜力很大^[11]。面对复合材料的竞争, 铝锂合金须不断突破研究局限, 提高其优越性能, 才能巩固竞

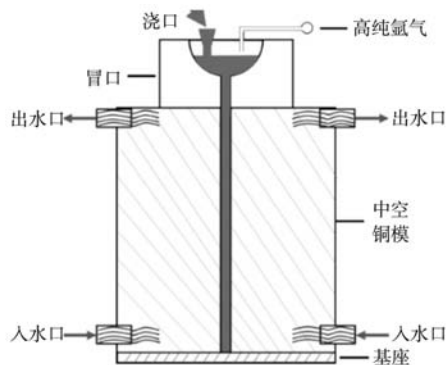
争地位；而稀土元素合金化是改善铝合金基体组织与性能常用的方法^[12]，既可减小杂质元素对熔体的不良影响，又可改善及细化晶体，提高合金的热稳定性^[13-15]。因此，本文针对高含量Li、Mg、Cu的铝锂合金进行试验，针对高含量的溶质原子，使用不同冷却速度的凝固技术与Zr+Sc元素合金化的方法对合金的组织与力学性能进行研究。

1 材料与方法

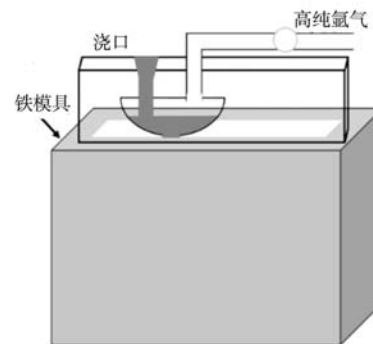
试验用原材料包括高纯铝（纯度为99.99%，无特殊说明，以下均为质量分数）、纯镁（纯度99.9%）、纯锂（纯度99.9%）、Al-50Cu中间合金、Al-10Zr中间合金、Al-2Sc中间合金。合金成分表如表1所示，熔炼完成后，将熔体分别浇注到石墨模具（预热至200℃）、

表1 合金成分
Table 1 Alloy composition $w_B/\%$

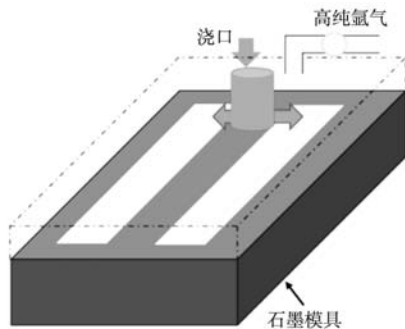
编号	Sc	Zr	Li	Cu	Mg	Al
1 [#]	0	0	5	3.5	4	余量
2 [#]	0	0.2	5	3.5	4	余量
3 [#]	0.2	0.2	5	3.5	4	余量
4 [#]	0.4	0.2	5	3.5	4	余量
5 [#]	0.6	0.2	5	3.5	4	余量
6 [#]	0.8	0.2	5	3.5	4	余量



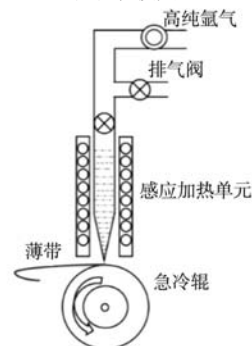
(a) 水冷铜模模具



(b) 铁模具



(c) 石墨模具



(d) 真空甩带装置

图1 不同模具装配图

Fig. 1 Assembly drawings of different molds

铁模具（预热至200℃）、水冷铜模模具中，取部分熔体浇注到冷水中，使用石墨管取部分熔体与剩余熔体在高纯氩气气氛中进行炉冷，冷却至室温后，将从石墨管中得到的合金棒打磨干净后放置于真空甩带装置的加热试管中，整个装置在高纯氩气保护下，利用感应加热单元熔合金棒，使金属液均匀流至高速旋转的铜辊上，形成薄带试样。各种模具装配图如图1所示，各模具的凝固条件如表2所示^[16]。

表2 冷却条件总结
Table 2 Summary of cooling conditions

冷却类别	冷却条件	冷却速率 / (K·s ⁻¹)
炉冷	在炉内坩埚中冷却	0.037
石墨模具	浇铸至石墨模具冷却，样品尺寸 170 mm × 40 mm × 25 mm	4.43
铁模具	浇铸至石墨模具冷却，样品尺寸 170 mm × 140 mm × 10 mm	6.07
水淬	将少量金属液浇铸至冷水中，样品约为Φ10 mm水滴状	80
水冷铜模	浇铸至石墨模具冷却，样品尺寸 170 mm × 110 mm × 5 mm	100.75
真空甩带	金属液滴落至高速旋转的铜辊上形成条带，宽厚为5 mm × 50 μm	10 ⁵ ~10 ⁶

在浇注过程中使用温度记录仪 (TP700-16V0) 监测铝液在各模具中的实时温度, 其凝固曲线如图2所示; 之后在铸件的相同比例位置进行取样, 使用光学显微镜 (Olympas-GX71) 对六组试样进行微观组织分析; 取适量试样进行DSC (LabsysEvo DSC-1600) 分析, 选取加热范围为50~700 °C, 升温速率为5 °C/min, 降温速率为5 °C/min; 使用场发射扫描电镜 (Gemini SEM 560) 及配套能谱仪 (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) 等对合金试样物相及微观组织进行分析; 使用X射线衍射仪 (Smart Lab 9kw XRD) 进行析

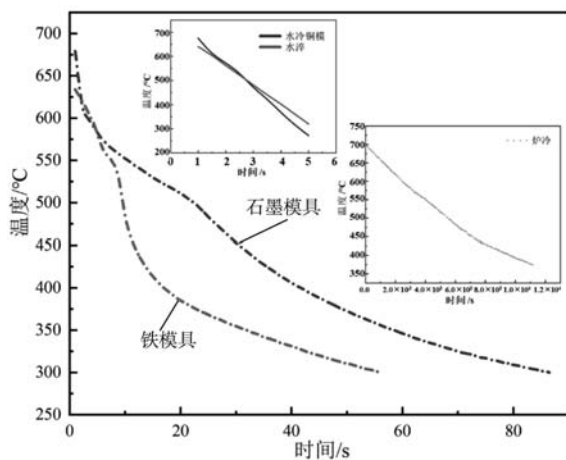


图2 合金在各模具中的凝固曲线
Fig. 2 Solidification curves of the alloy in each mold

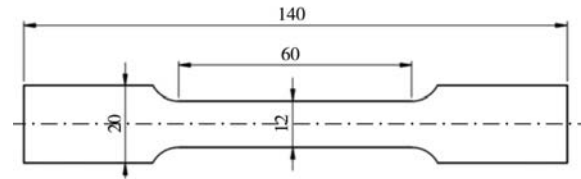


图3 拉伸试样尺寸
Fig. 3 Tensile specimen size

出相分析标定; 使用显微硬度计 (MHV-1000Z) 对试样进行硬度测试, 每个试样选择10个点进行显微硬度测试, 设置加载力4.9 N, 加载时间15 s; 在万能试验机 (WDW-100D) 上进行拉伸试验, 同一合金取三组试样进行测试, 拉伸试样尺寸如图3所示, 拉伸速率设置为1.0 mm/min。力学性能测试前将试样置于井式热处理炉中进行T6热处理。热处理工艺为: 500 °C/3 h+520 °C/4 h+550 °C/3 h固溶, 170 °C下进行12、14、16、18 h的时效处理。

2 结果与分析

2.1 (Zr+Sc) 含量对合金组织的影响

六组不同成分的合金均来自于水冷铜模模具。由图4a-f可知, 未添加Zr+Sc元素变质时, 原始合金的晶粒尺寸非常大, 其凝固析出的第二相的尺寸也很大, 基体晶粒以树枝晶与碎化的枝晶臂为主; 当向合金中

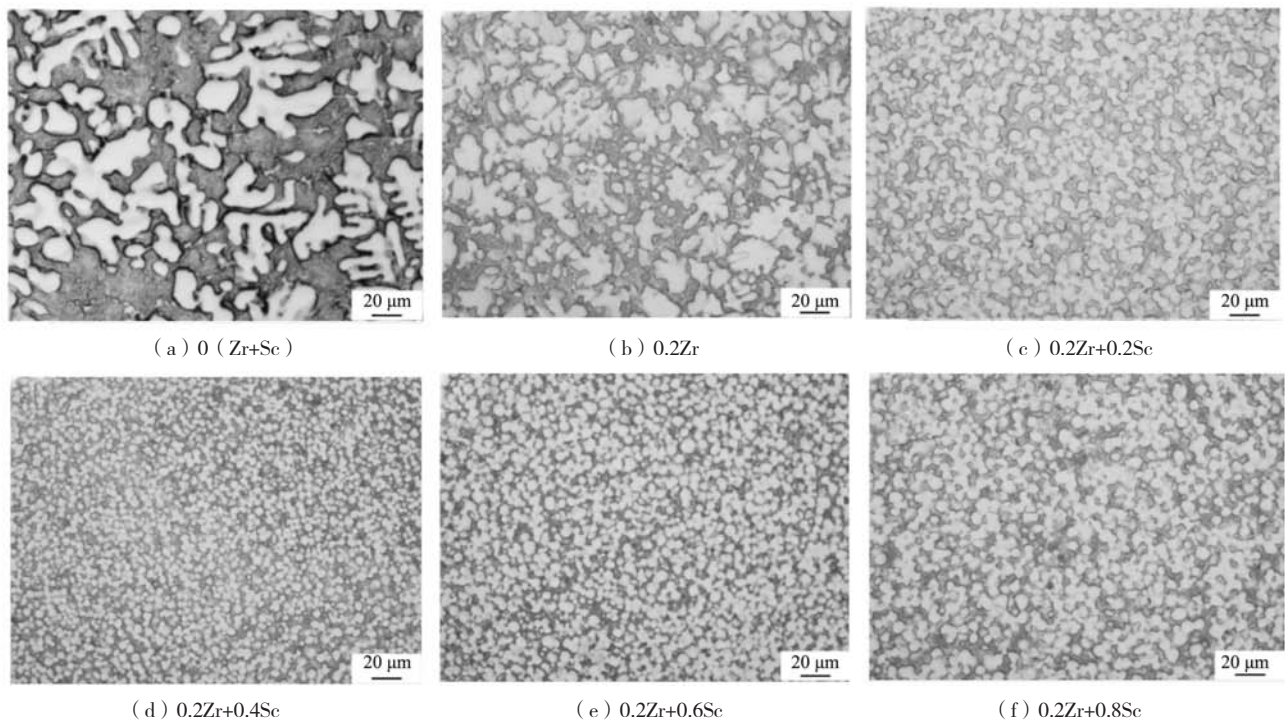


图4 水冷铜模铸态金相组织
Fig. 4 Water-cooled copper mold casting microstructure metallographic

加入0.2%Zr后,晶粒尺寸明显细化,其基体晶粒表现为存在少量的树枝晶,大部分的基体晶粒向着等轴晶的形式进行转变,凝固析出的第二相以均匀连续的形式出现在胞状晶的晶界中;当向合金中加入等量的Zr元素同时添加0.2%Sc元素时,合金的晶粒尺寸进一步减小并趋于稳定;当合金中Zr+Sc的添加量分别达到0.2%及0.4%时,合金的晶粒尺寸达到极小值,基体晶粒以细小等轴晶的形式存在,并趋于稳定,此时接近晶粒细化极限,因为合金的晶粒尺寸不再随着变质合金元素的添加量的增加而减小。由图4e-f可知,当变质元素Sc含量大于0.4%时,晶粒尺寸不再继续表现出细化效果,晶粒尺寸有进一步长大的现象。要形成细等轴晶,金属凝固界面前沿的液相中须有晶核来源,并且液相中应存在晶核形成和生长所需要的过冷度^[17];为获得细等轴晶可以选择增加液相中的形核质点,提高形核率,降低晶核的长大速率或抑制晶核长大等;当采用添加异质形核粒子Zr+Sc的方法来细化晶粒时,因熔体结晶时溶质元素扩散能力的限制及非均质形核过程释放的结晶潜热会抑制晶粒形核^[18],单位熔体中有效晶核数量将在某Zr+Sc后趋于一定值^[19],合金晶粒尺寸将不随溶质粒子增加持续减小,而是存在细化极限。

Zr、Sc元素作为铝锂合金的良好的变质剂,通常以Al₃(Zr、Sc)的形式存在,Zr在铝基体中的固溶度很小,在凝固过程中可以形成Al₃Zr初生相,Sc对铝合金的晶粒细化作用主要是由于Al₃Sc与Al具有高匹配性(晶格错配度 $\delta < 1\%$),在稀土元素中Sc的d电子云最不完整,最符合晶粒细化剂的要求^[20]。合金凝固过程中所形成的细小Al₃Zr,Al₃Sc质点,其晶体结构(L12型)和点阵常数(FCC, $\alpha_{Al_3Zr}=0.405\text{ nm}$, $\alpha_{Al_3Sc}=0.410\text{ nm}$)都与Al基体(FCC, $\alpha=0.405\text{ nm}$)相似,符合作为非均质形核核心的尺寸条件,即满足“点阵匹配原理”,能够较好地润湿基体晶粒,减小两者的接触角,从而使Al₃(Zr,Sc)相质点与基体晶粒所接触的结晶面具有较小的表面张力,有利于非均质形核,

这些初生相粒子可以作为结晶核心,提高形核密度,细化铝锂合金铸态晶粒组织^[21]。换句话说,Al₃(Zr,Sc)粒子起到“晶种”的作用,它使合金的晶粒得以细化。

快速凝固是在比常规工艺快得多的冷却速度(一般指 $10^4\sim 10^9\text{ K/s}$)或大得多的过冷度下,合金以极快的凝固速度从液态转变成固态的过程^[22],水冷铜模冷却不同于快速凝固的真空甩带,属于亚快速凝固^[23],是制造大尺度样件的较好方法;在其浇铸过程中,液态金属在铸型型壁的激冷作用下大量形核,而后被冲击脱落,进入液相发生晶核增殖。伴随水冷铜模内部的冷却水不断带走热量,型壁始终处于较低温度,可以不断地使接触到型壁的金属液发生激冷作用,使整个凝固过程源源不断地产生形核核心。该过程非均质形核形成稳定晶核所需临界形核功 $\Delta G_{\text{最大}}$ 和过冷度 ΔT 的关系式(1)由相关文献^[21]推导。

$$\Delta G_{\text{最大}} = 32 \frac{\sigma_{\text{SL}}^3}{\Delta G_v} = 32 \sigma^3 \left(\frac{T_F}{L \cdot \Delta T} \right) = 32 \sigma^3 \left(\frac{T_F}{L} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Delta T} \right)^2 \quad (1)$$

式中: σ_{SL} 为晶胚单位面积的表面能, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$; ΔG_v 表示单位体积的金属液凝固所减小的体积自由能, J ; ΔT 表示过冷度, K ; T_F 表示平衡凝固温度, K ; L 表示单位体积的熔化热, K 。

由公式可知,过冷度越大, $\Delta G_{\text{最大}}$ 越小,越容易形核;铸型内的熔体中最大过冷度的部位,是与铸型型壁直接接触的金属液表面。

2.2 热处理对不同成分合金的组织影响

由铸态金相组织可知,在亚快速凝固的条件下,合金仍有较多的网状连续凝固相析出,这种析出相会使得合金的性能出现较大幅度的降低,因此,需要对合金进行长时间的固溶处理,从而改善这一现象。利用DSC分析发现,对样品进行 $450\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$ 均匀化处理后,取 $\Phi 2\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 圆柱样品进行DSC分析,结果如图5a所示;合金的第一个吸热峰值出现在 $530\sim 540\text{ }^\circ\text{C}$

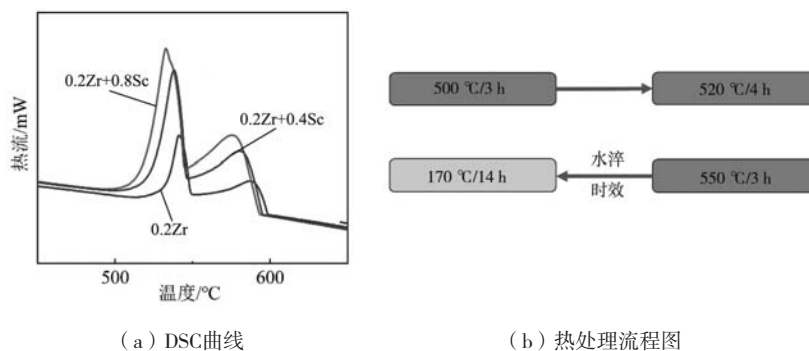


图5 DSC曲线与热处理流程图
Fig. 5 DSC curves and heat treatment flow chart

范围内,结合DSC分析结果及有关研究^[24],第一个吸热峰产生有可能是由于Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Li等共晶相的吸热反应造成的。第二个吸热峰值出现在570~590℃,第二个吸热峰代表了铝基体的吸热熔化过程;随着合金添加量的增加,吸热峰的峰值也出现了左移的现象。这是因为,随着溶质元素含量的增多,原有的晶体内部的平衡被打破,混乱度增加,原有作用力强的金属键结合方式被打破,这时整体的金属内能增大,导致熔点降低,在DSC中表示为吸热峰左移。因此,为改善大量析出相的析出,采用了三级固溶的热处理方式,如图5b所示,将合金进行防氧化膜涂抹处理后,采用2℃/min的升温速度。

如图6a-f所示,经过三级固溶后,不同成分合金的组织形貌发生了很大的变化。未添加Zr、Sc的合金,由于铸态组织尺寸粗大,在热处理后,尽管有一部分的凝固析出相已经扩散至基体固溶体内部,但绝大多数仍然以粗大的片状组织存在合金内部。这些粗大的片状组织,由于不规则的形貌,会使得基体与第二相的接触应力变大,从而出现割裂基体的情况。图6b-d所示,随着Zr+Sc的加入,这些凝固析出相在热处理后的形貌趋于稳定化,越来越多的第二相以规则的圆球状与短棒状出现,这些规则的第二相会减小对基体的割裂程度,从而改善图6a中出现的状况。然而,由于铸态组织的细化极限,热处理后出现的第二相固溶效果

也出现了细化极限。当Sc含量大于0.4%时,第二相发生了粗化,出现了长片状及不规则的大块第二相(见图6e-f),对基体的割裂程度产生了劣性影响。

图7a所示形貌为基础合金热处理之后的显微组织,图7b为添加0.2Zr+0.4Sc的合金热处理之后的显微组织。EDS结果如表3所示,因Li原子在EDS中无法显示,分析时应考虑Li的影响。区域1位于基体区边界,其原子比计算可知,Al、Cu原子比接近 Al_6CuLi_3 ,认为其主要组成相为 Al_6CuLi_3 ,且应有 Al_2MgLi 或 Al_3Mg_2 。区域2位于基体区,其原子比计算可知,该区域主要为含Mg的过饱和固溶体。区域3位于非基体区,其原子比计算可知,该区域为富Cu区,认为其主要组成相为 Al_6CuLi_3 。添加Zr+Sc合金中,区域4位于基体区边界,

表3 图7中的EDS结果
Table 3 Data from EDS analysis in Fig.7

区域	原子分数/at.%				
	Cu	Mg	Zr	Sc	Al
1	7.87	16.31	-	-	75.82
2	-	8.92	-	-	91.08
3	20.36	3.55	-	-	76.09
4	8.03	12.31	-	-	79.66
5	3.26	9.62	-	6.67	87.12
6	12.36	5.91	2.14	-	79.59

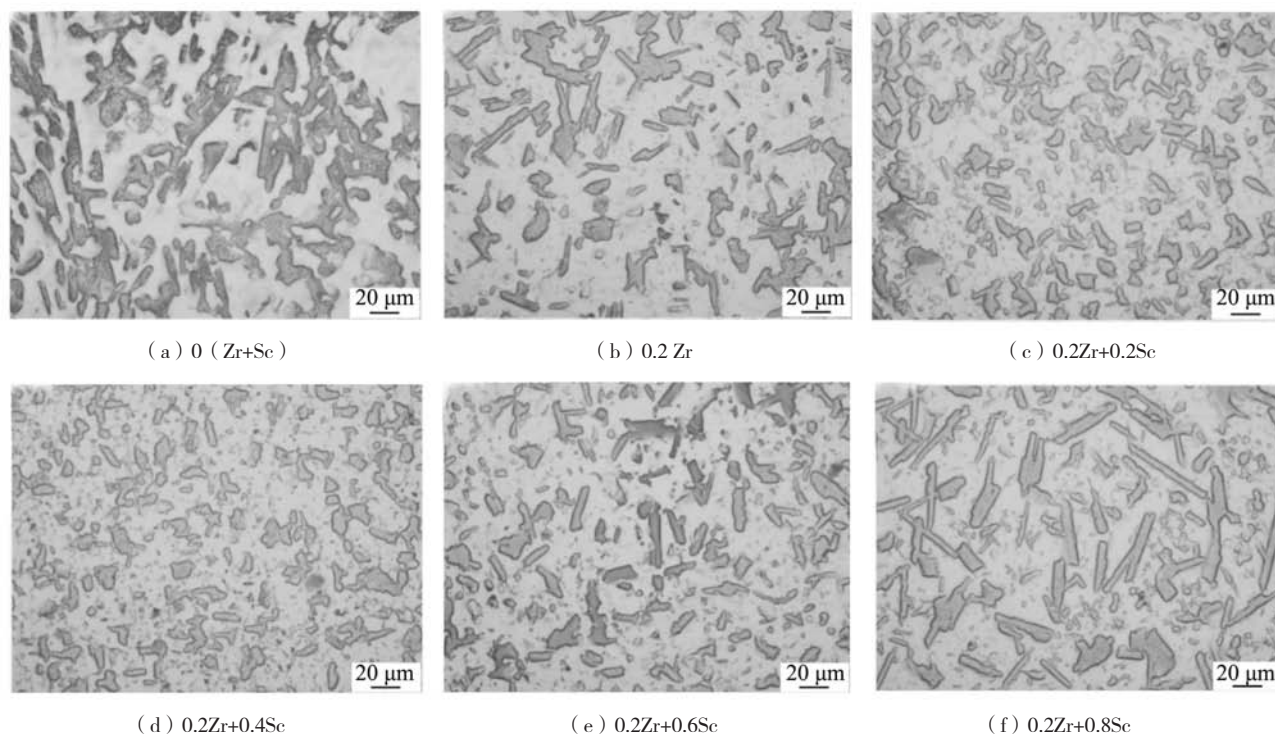
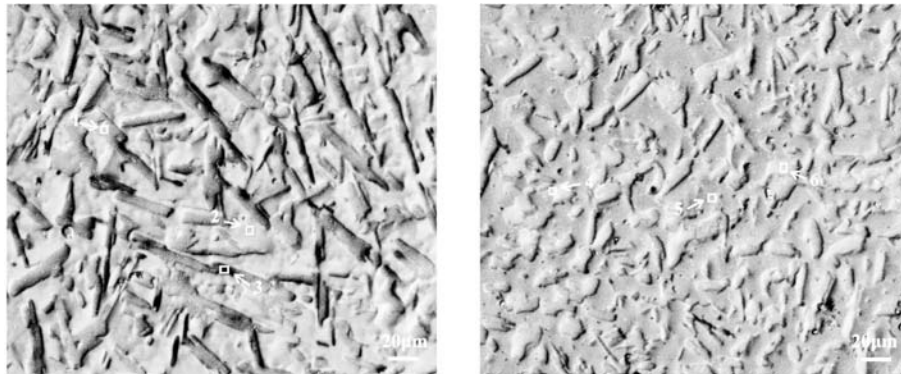


图6 热处理态组织金相

Fig. 6 Heat treatment state organization metallographic



(a) 热处理后合金1# (b) 热处理后合金4#

图7 SEM及EDS分析

Fig. 7 SEM and EDS analysis

其原子比计算可知，其主要组成相与区域1相似。区域5主要位于基体区，其原子比计算可知，该区除基体外，主要组成相有 Al_3Sc 。区域6位于非基体区，其原子比计算可知，该区主要组成相有 Al_3Zr 和 Al_6CuLi_3 。

为标定合金内的生成相，对1#、4#铸态与4#热处理后试样进行XRD标定，标定结果如图8所示。未添加Zr+Sc元素时，在水冷铜模模具的冷却速度下，1#合金的生成相复杂，可能原因在于亚快速凝固下，由于体

系内的混合焓的原因，其自发反应相比于添加Zr+Sc体系的合金较低，如表4所示各元素之间的混合焓^[25]，在熔体体系内，混合焓越小越倾向于自发反应，当体系内不存在Zr+Sc细化剂元素时，体系内的自发反应以Al-Li、Cu-Li、Al-Cu、Al-Mg和Cu-Mg的形式出现，当凝固速度加快时，平衡凝固被打破，所生成物也表现出较复杂的情况，因此，合金内出现了 Cu_2Mg 、 Al_3Mg_2 、 Al_2MgLi 、 Al_6CuLi_3 、 Al_2CuMg 和 $Al_{8,9}Li_{1,1}$ 生成相。

当加入Zr+Sc细化剂元素时，Al-Zr、Al-Sc之间的混合焓更容易形成生成物，即 Al_3Zr 、 Al_3Sc 初生相粒子。可以认为，在凝固过程中产生的大量形核质点以 Al_3Zr 、 Al_3Sc 初生相粒子为主，因此Zr+Sc细化剂元素的加入，带来了良好的细化效果。合金中的生成相也趋于简化，在合金内生成了 Al_3Mg_2 、 Al_2MgLi 、 Al_6CuLi_3 、 $Al_{8,9}Li_{1,1}$ 、 Al_3Zr 及 Al_3Sc 初生相。

在进行了长时间的固溶处理后，铸态组织中产生的 Al_2MgLi 、 Al_6CuLi_3 相的衍射强度发生了明显的降低，可以说明，在长时间的热处理过程中， Al_2MgLi 、 Al_6CuLi_3 相发生了热扩散现象。由菲克定律可知，析出的第二相在热扩散的作用下，不断向基体内回溶，从而在水淬的情况下，形成大量的过饱和固溶体。然而，由于本试验中使用的合金体系中，存在了大量的溶质元素，以至于存在了足量的溶质原子占据固溶体的空隙，使得析出的第二相不能够完全扩散到固溶体中，这个现象的原因也与基体固溶体的数量有关。

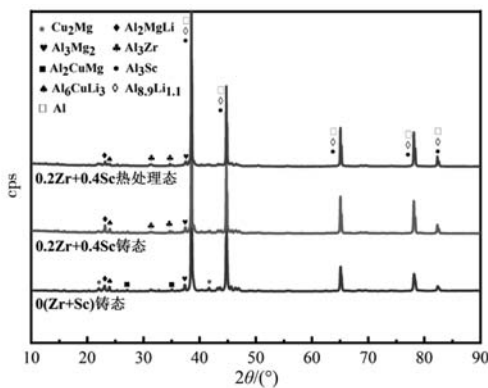


图8 0 (Zr+Sc)，0.2Zr+0.4Sc铸态及0.2Zr+0.4Sc热处理态XRD分析
Fig. 8 XRD analysis of 0 (Zr+Sc)，0.2Zr+0.4Sc cast and heat treated states of 0.2Zr+0.4Sc

表4 各元素之间的混合焓

Table 4 Enthalpy of mixing between elements $kJ \cdot mol^{-1}$

元素	Al	Li	Cu	Mg	Zr	Sc
Al	-	-	-	-	-	-
Li	-4	-	-	-	-	-
Cu	-1	-5	-	-	-	-
Mg	-2	0	-3	-	-	-
Zr	-44	27	-23	6	-	-
Sc	-38	12	-24	-3	4	-

2.3 不同 Zr+Sc 含量对合金力学性能的影响

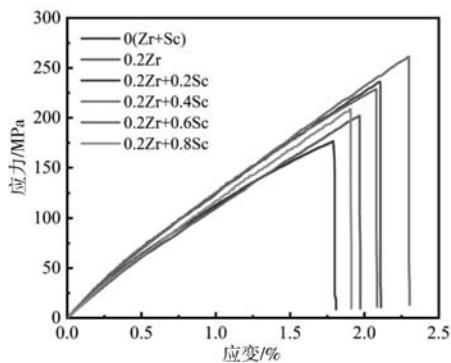
时效处理是铝合金强化的重要手段，为探究合金的时效峰值，作者对合金进行了170 °C，12 h、14 h、16 h、18 h的时效处理，平均时效硬度的结果如表5

表5 不同元素含量合金的时效硬度
Table 5 Ageing hardness of alloys with different elemental content

时间	0	0.2Zr+0Sc	0.2Zr+0.2Sc	0.2Zr+0.4Sc	0.2Zr+0.6Sc	0.2Zr+0.8Sc
12 h	209.6	283.2	304.8	328.7	305.6	261.9
14 h	223.6	297.79	326.4	358.0	322.6	280.2
16 h	215.1	290.5	312.4	330.2	300.5	275.6
18 h	203.7	276.9	301.8	320.9	298.4	267.5

所示。添加Zr+Sc元素后，在相同时效处理下，添加0.2%Zr+0.4%Sc的4#合金表现出更为优异的时效峰值硬度；当4#合金时在170℃/12h时出现欠时效，当时效时间达到14h时，合金达到时效峰值，超过14h时效时间时，合金出现过时效。从表5可以看到，合金时效硬度

值基数比一般铝合金出现较大差异，其原因在于，合金在出现的大量未溶第二相及析出的大量弥散相双重作用下，时效硬度大幅提高。然而，尽管时效硬度与合金强度存在正相关性，在过量未溶第二相影响下，会给合金力学性能带来劣性影响。



(a) 添加不同Zr、Sc含量合金的应力应变曲线



(b) 0.2Zr+0.4Sc合金拉伸断口

图9 应力应变曲线与断口照片

Fig. 9 Stress-strain curve and fracture photo

将获得的水冷铜模模具冷却的合金加工为厚度3mm的拉伸试样，采用500℃/3h+520℃/4h+550℃/3h的固溶处理，然后进行170℃/14h的时效处理，完成后对试样表面进行磨抛处理，最后进行拉伸性能实验。每种成分取3个试样，拉伸速度1.0mm/min，取结果接近均值的试样做应力应变曲线，拉伸结果如图9a所示。

由图9a可知，未添加Zr+Sc元素的基础合金的抗拉强度仅为175MPa，伸长率为1.79%，随着添加Zr+Sc元素含量的增多，合金的力学性能有了很大的提升。当合金添加量为0.2%Zr+0.4%Sc时，合金的力学性能达到峰值，其抗拉强度为260MPa，伸长率为2.29%。相比于未添加Zr+Sc元素的基础合金，抗拉强度提升了约48.57%，伸长率提升了27.93%。但是随着添加过量的Zr、Sc元素后，合金的力学性能随着添加量的增减出现了降低。其原因由上述组织结果可知，合金内残余的过量的第二相对合金的基体造成了较强的割裂效果，从而降低了合金的力学性能。

如上所述，添加Zr+Sc元素后合金的力学性能得到改善，其原因主要有两方面，即细晶强化和沉淀强化。合金中添加0.2%Zr+0.4%Sc后，晶粒的平均尺寸达到细化极限。晶粒细化有助于合金强度和伸长率提升，即细晶强化作用，其强化效果可以用Hall-Petch公式^[26]解释：

$$\Delta\sigma_{\text{Hall-Petch}} = k_{\text{Hall-Petch}} \left(\frac{d^{-\frac{1}{2}}}{d_0^{-\frac{1}{2}}} \right) \quad (2)$$

式中： $k_{\text{Hall-Petch}}$ 为Hall-Petch系数； d_0 和 d 分别代表细化前后合金的平均晶粒尺寸，nm。

合金在拉伸作用下发生变形，在变形过程中一部分晶粒先发生变形，这些先发生变形的晶粒与后发生变形的晶粒及未发生变形的晶粒产生较大的晶格畸变，晶格畸变的产生容易使得晶粒中产生应力集中，从而萌生裂纹。在添加Zr+Sc元素细化变质后，合金的晶粒尺寸减小且晶粒之间尺寸差异减小，单位体积内参与变形的晶粒数量增多，从而使得应力集中程度下

降, 延缓了裂纹的萌生与生长, 从而提高了合金的力学性能。

如图9b所示, 取添加0.2%Zr+0.4%Sc的4#合金的拉伸断口进行SEM观察。由SEM结果可以看到, 在断口内出现很少量的韧窝, 合金的力学性能提升的原因之二是沉淀强化。韧窝形貌的形成原因主要是在拉伸过程中基体与第二相颗粒的界面被破坏, 相互脱附。韧窝区域的出现表示合金中的析出沉淀相在合金拉伸过程中与基体的共格关系被破坏。这些细小的沉淀相在变形的过程中对位错产生阻碍作用, 其强化效果可通过公式(3)^[27]进行辅助说明:

$$\sigma_{OR} = M \frac{0.4Gb}{\pi\lambda} \frac{1}{\sqrt{1-\nu}} \frac{2\sqrt{1/6}d_p}{b} \quad (3)$$

式中: M 为Al的取向因子, $M=3.06$; G 表示铝基体的剪切模量, $G=24.5$ GPa; b 分别表示铝基体伯氏矢量, $b=0.286$ nm; ν 为Al的泊松比, $\nu=0.345$; λ 为相邻强化相之间的距离nm; d_p 为沉淀相的平均尺寸nm。

从合金表现出的力学性能及拉伸断口看, 合金仍以脆性断裂为主, 这是由于合金组织中存在着较多的未溶第二相。虽然大部分L12金属间化合物具有高的结构对称性和较多的滑移系, 塑性较好; 但其多晶体在室温下很脆, 主要以穿晶断裂的形式脆断, 大多数情况下沿着{011}晶面断裂^[20]。所以, 在这些因素的综合

作用下, 合金虽然在添加Zr+Sc元素后性能出现了较大的提升, 但断裂方式仍然属于脆性断裂。

2.4 凝固速度对 0.2%Zr+0.4%Sc 合金铸态组织的影响

不同冷却速度下4#合金的铸态显微组织结果如图10所示。

由图10可知, 随着凝固速度的加快, 合金的铸态组织也随之发生细化。当合金随炉冷却时, 合金的基体晶粒十分粗大, 且晶界析出相以连续的片状组织为主。当合金在石墨模具中空冷下, 尽管显微组织已经发生了很明显的细化作用, 但其粗大连续的析出相为合金的铸态组织带来了不好的影响。由图10a-f可知, 随着凝固速度的加快, 合金的铸态组织也随之发生细化, 凝固析出相也发生碎化, 不再以大范围连续网状的形式出现。当以真空甩带形式对合金进行凝固处理时(见图10f), 在快速凝固方式下, 提高了液态合金动力学过冷度, 即达到增加总过冷度, 提高形核率, 细化晶粒的目的。

在不同的过冷度下, 形核率 I 可由公式^[19]表示:

$$I = N_1 v_0 A_n^* n_c \exp[-(\Delta G_n^* + \Delta G_d) / kT] \quad (4)$$

式中: N_1 可设为阿伏伽德罗常数, mol⁻¹; v_0 表示原子振动频率, s⁻¹; A_n^* 表示临界晶胚表面积, nm²; n_c 表示

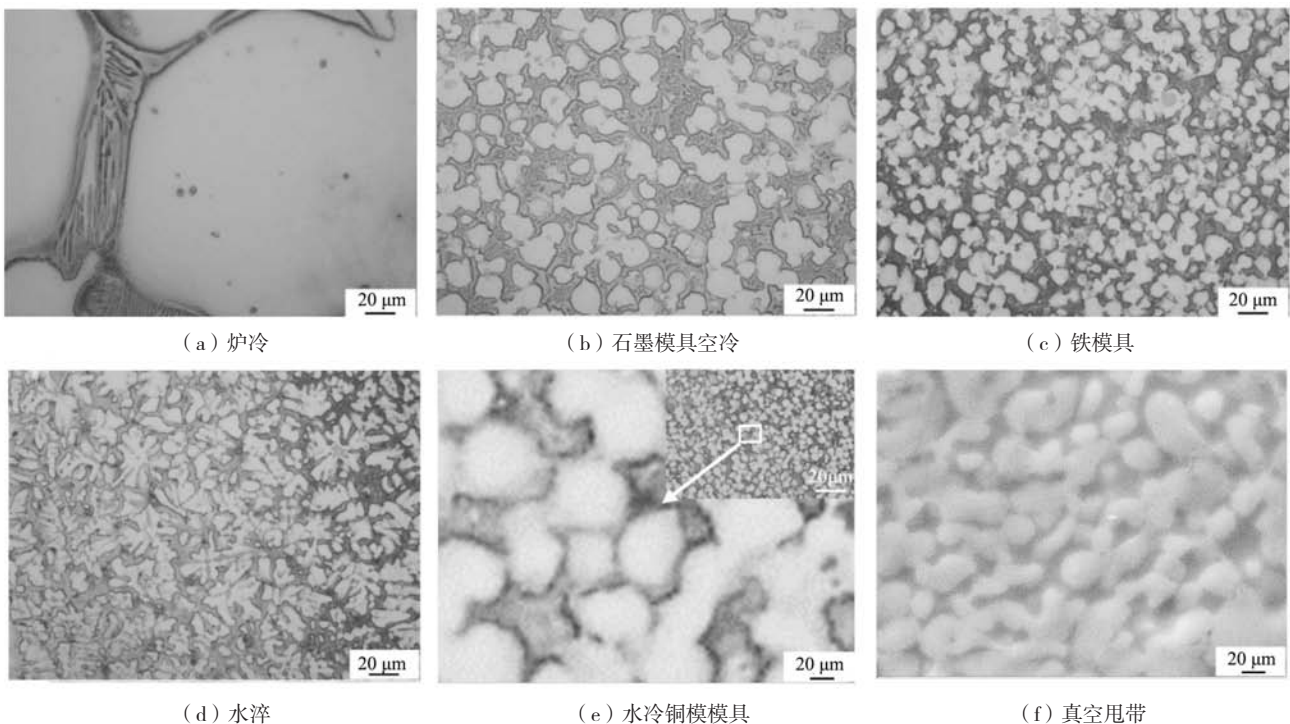


图10 添加0.2%Zr+0.4%Sc合金在不同凝固速度下铸态组织

Fig. 10 As-cast structure of alloy in different solidification rates of 0.2% Zr+0.4% Sc

单位晶胚面积上能捕获原子的位置密度, $\text{mol} \cdot \text{nm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-3}$; ΔG_d 表示扩散激活能, J; ΔG_n^* 表示临界尺寸晶胚的吉布斯自由能, J; k 表示玻尔兹曼常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K。

I 与 T 的关系可以表述为形核率随过冷度的增大而增大, 本实验中随着凝固方式改变, 过冷度也随之变化; 当过冷度足够大时, 形核率足够高, 所形成的晶粒足够细化。

公式(4)适用常规凝固过程熔体冷速达不到快速凝固界限, 过冷度不够大的稳态形核理论。快速冷却或足够大的过冷度下进行的快速凝固, 上述条件可能不再满足, 需要采取时间依从(瞬态)的形核理论来加以处理。在经典形核理论中, 非均质形核的稳态形核率 J_s 可表达为^[19]:

$$J_s = \frac{N_v d_a^2 x_{L,\text{eff}} (1 - \cos\theta) D \sigma_m^{1/2}}{a^4 \sqrt{f(\theta) RT}} \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{KT}\right] \quad (5)$$

瞬态形核理论与稳态形核 J_s 以及瞬态形核中的“时间滞后”(τ)之间关系如下式:

$$J_i = J_s [1 + 2B (-1)^m \exp(-m^2 t/\tau)] \quad (6)$$

式中: N_v 为单位体积液相中潜在非均质形核数, mol^{-1} ; d_a 为形成固相的平均原子直径, nm; $x_{L,\text{eff}}$ 为有效合金量, 无量纲; θ 表示非均质形核接触角, $^\circ$; D 为液相中扩散系数, $\text{nm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; σ_m 为固相液相界面能, J; ΔG^* 为含有 n^* 个原子的临界形核功, J; a 为原子跃迁距离, m; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; K 表示体系常数; T 表示液相温度, K; t 表示时间, s; B 表示预置原子团族相关系数, 无量纲。

当合金的凝固速度很快, 而且连续冷却的速度又很快, 瞬态形核中的“时间滞后”(τ)与时间 t 的关系可以写为 $t=5\tau$ 。以公式推算, 瞬态形核率远大于稳态形核率, 形核数量相比之下有着巨大的提升, 因此, 在快速凝固下, 随着凝固速率增加与过冷度的加深, 从而萌生出更多的形核核心。同时, 在快速凝固下还可以显著扩大溶质元素的固溶极限, 抑制偏析现象的发生, 细晶强化的效果更为明显。

为研究高冷速下合金中的物相组成, 作者对铁模具、水冷铜模模具、真空甩带三种凝固方式下的铸态合金进行了XRD物相分析, 分析结果如图11所示。

由图11所示可知, 铁模具凝固下, 合金组织内部的生成相较多, 在各元素的相互作用下, 生成了 Al_3Mg_2 、 Al_2Zr 、 AlCu 、 Al_2MgLi 、 $\text{Al}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}$ 、 Al_6CuLi_3 、 Al_3Zr 、 Al_3Sc 和 $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ 析出相; 当使用水冷铜模凝固的合金, 其凝固速度进一步加快, 合金内部

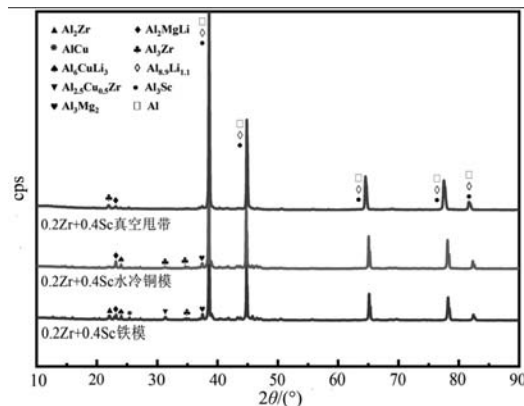


图11 0.2Zr+0.4Sc铁模具、水冷铜模模具、真空甩带XRD分析
Fig. 11 XRD analysis of iron mold, water-cooled copper mold mold, and vacuum dump tape of 0.2 Zr+0.4 Sc

的生成相为 Al_2MgLi 、 Al_6CuLi_3 、 Al_3Mg_2 、 Al_3Zr 、 Al_3Sc 和 $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ 。当凝固速度达到快速凝固的条件下, 生成相逐渐简化, 但是由于溶剂元素较多的原因, 仍有部分析出相生成, 生成相包括 Al_2MgLi 、 Al_3Zr 、 Al_3Sc 和 $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ 。由此可知, 在足够快的凝固速度下, 合金形成的晶粒数量足够多, 大多数的溶质原子来不及析出, 被包围在晶粒的间隙之中, 形成大量的过饱和固溶体, 因此, 在快速凝固下形成的组织可以为合金提供有益的性能基础。

3 结论

(1) 向Al-5Li-4Mg-3.5Cu基础合金中加入Zr+Sc后, 合金的铸态晶粒细化明显, 基体晶粒形貌由树枝状转变为近似等轴晶。向基础合金加入0.2%Zr+0.4%Sc时达到晶粒细化极值, 继续添加Zr+Sc元素则会降低细化效果, 恶化合金组织。

(2) 固溶处理后, 可以碎化凝固析出的连续网状第二相, 添加0.2%Zr+0.4%Sc合金的热处理效果最好; 经过时效处理后的合金时效峰值在170 $^\circ\text{C}$ /14 h出现。

(3) 经过力学性能测试后可知, 添加0.2%Zr+0.4%Sc的合金的力学性能有了较大的提高, 相比于Al-5Li-4Mg-3.5Cu基础合金抗拉强度提高了约48.57%, 伸长率提升了27.93%。

(4) 添加0.2%Zr+0.4%Sc的合金的铸态组织随着凝固速度的加快, 合金的组织细化; 并且随着凝固速度的加快, 合金在凝固过程中生成相也趋于简化。当使用真空甩带法进行快速凝固时, 合金仅有 Al_2MgLi 、 Al_3Zr 、 Al_3Sc 和 $\text{Al}_{8.9}\text{Li}_{1.1}$ 相的析出, 析出相的数量很少且尺寸极小。

参考文献:

- [1] STALEY E. Application of modern aluminum alloys to aircraft [J]. *Progress in Aerospace Sciences*, 1996, 32 (2-3) 131-172.
- [2] ZHANG X, ZHANG L, WU G, et al. Influences of Mg content on the microstructures and mechanical properties of cast Al-2Li-2Cu-0.2Zr alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 791-811.
- [3] WU, GUOHUA, SUN, et al. Influences of Mn content on the microstructures and mechanical properties of cast Al-3Li-2Cu-0.2Zr alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 715: 421-431.
- [4] CHEN Antao, WU Guohua, ZHANG Liang, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of cast Al-3Li-xCu-0.2Zr alloy [J]. *Materials Science & Engineering, A*, 2016, 677: 29-40.
- [5] SHI C, WU G, ZHANG L, et al. Microstructures and mechanical properties of ultralight cast Al-3Li-XMg-0.1Zr alloys [J]. *Materials Characterization*, 2020, 170: 110698.
- [6] ZHANG X, LIANG Z, WU G, et al. Influence of Sc content on the microstructure and mechanical properties of cast Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.2Zr alloy [J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 223-236.
- [7] KARNESKY R A, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 4022-4031.
- [8] YUN L, WEN, WANG H, et al. High-temperature tensile behavior and microstructural evolution of cold-rolled Al-6Mg-0.4Sc-0.13Zr alloy [J]. *Materials Science & Engineering*, 2008, 497: 10-17.
- [9] SEIDMAN D N, MARQUIS E A, DUNAND D C. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al (Sc) alloys [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50 (16): 4021-4035.
- [10] 黄婉如, 廖恒成, 吴申庆, 等. 单向凝固中温度梯度和凝固速度对铝硅合金共晶生长形态的影响 [J]. *铸造*, 2010, 58 (3): 239-242.
- [11] NOTTA-CUVIER D, LAURO F, BENNANI B. Modelling of progressive fibre/matrix debonding in short-fibre reinforced composites up to failure [J]. *International Journal of Solids & Structures*, 2015, 66: 140-150.
- [12] VASUDÉVAN A, DOHERTY R D. Grain boundary ductile fracture in precipitation hardened aluminum alloys [J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35 (6): 1193-1219.
- [13] LI Y, LIU Z, XIA Q, et al. Grain Refinement of the Al-Cu-Mg-Ag Alloy with Er and Sc Additions [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2007, 38 (11): 2853-2858.
- [14] A K H, A J B, B J W, et al. Effect of rare earth additions on microstructure and texture development of magnesium alloy sheets [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63 (7): 725-730.
- [15] WU Guohua, SHI Chunchang, ZHANG Xiaolong, et al. Effects of Sc addition on the microstructure and mechanical properties of cast Al-3Li-1.5Cu-0.15Zr alloy [J]. *Materials Science & Engineering, A*, 2017, 680: 232-238.
- [16] LAVERNIA E J, SRIVATSAN T S. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45 (2): 287-325.
- [17] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [18] 阎汐睿, 韩梦霞, 林翰, 等. Al-TCB对ZL205A合金晶粒细化及强韧化行为的影响 [J]. *铸造*, 2022, 71 (11): 1374-1381.
- [19] WANG E, GAO T, NIE J. Grain refinement limit and mechanical properties of 6063 alloy inoculated by Al-Ti-C (B) master alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 594: 7-11.
- [20] 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.
- [21] 李劲风, 宁红, 刘丹阳, 等. Al-Cu-Li系铝锂合金的合金化与微合金化 [J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31 (2): 258-279.
- [22] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [23] TANG Y, LUO L, LUO L, et al. Effect of Li Content on properties and microstructure evolution of near-rapid solidified 2a97 Al-Li alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48 (9): 2737-2744.
- [24] 杨胜利, 沈健, 闫晓东, 等. Al-Cu-Li合金均匀化处理参数优化和微观组织演化 (英文) [J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46 (1): 28-34.
- [25] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. *Materials Transactions*, 2005, 46 (12): 2817-2829.

- [26] 路君, 曾小勤, 丁文江. 晶粒度与合金强度关系 [J]. 轻金属, 2008 (8) : 59-64.
- [27] DALEN M, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al-Sc alloys [J]. Acta Materialia, 2005, 53 (15) : 4225-4235.

Effect of Trace Elements Zr+Sc and Solidification Rate on the Microstructure Properties of Cast Al-Li-Cu-Mg Alloys

XU Xiao-chen, WANG An-guo, LIU Ya-guang, SU Chun-wen, ZHANG Li, ZHANG Bo, LIU Yu-lin
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110100, Liaoning, China)

Abstract:

The melt treatment of the cast Al-Li-Cu-Mg alloy was carried out by controlling the trace elements Zr+Sc and solidification rate to study the effects of both factors on the microstructure and properties of the alloy. The microstructure characteristics and mechanical properties of the alloy were analyzed and tested by using optical OM, SEM, X-ray diffractometer and universal tensile machine, respectively. The results showed that the as-cast grains of the alloy were significantly refined by adding Zr+Sc to the Al-5Li-4Mg-3.5Cu base alloy, and the matrix grain morphology was changed from dendritic to nearly equiaxed crystalline. The limit of grain refinement was reached when 0.2% Zr+0.4% Sc was added to the base alloy, and further addition of Zr+Sc reduced the refinement effect and poison the alloy structure; after the mechanical properties test, it was found that the mechanical properties of the alloy with the addition of 0.2% Zr+0.4% Sc were improved, and the tensile strength increased about 48.57% compared with the base alloy, and the overall elongation increased 27.93%. During rapid solidification, only Al₂MgLi, Al₃Zr, Al₃Sc and Al_{8.9}Li_{1.1} phases were precipitated from the 0.2% Zr+0.4% Sc alloy, and the number of precipitated phases was very small and the size was extremely small.

Key words:

cast Al-Li alloy; Zr+Sc elemental alloying; grain refinement; rapid solidification
