

Sc、Zr 微合金化对 Al-Mg-Zn 合金时效组织及力学性能的影响

张天有^{1,2,3}, 闫丽珍^{1,2,3}, 李锡武^{1,2,3}, 李志辉^{1,3}, 陈雷⁴, 高冠军^{1,2,3},
张永安^{1,2,3}, 熊柏青^{1,3}

(1. 中国有研科技集团有限公司 有色金属制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

(2. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407)

(3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(4. 东北轻合金有限责任公司, 黑龙江 哈尔滨 150060)

摘要: 以 4 种不同 Sc/Zr 比的 Al-5.0Mg-3.0Zn 合金为研究对象, 研究了不同 Sc/Zr 比对时效态合金微观组织及力学性能的影响。利用透射电子显微镜 (TEM)、电子背散射衍射 (EBSD)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和室温拉伸实验方法, 探究了 Sc、Zr 微合金化对合金析出强化相 T-Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 的影响, 并对不同强化机制对屈服强度的贡献进行了定量计算。结果表明: 合金中析出了大量弥散分布的 T 相, 不同 Sc/Zr 比对 T 相析出未产生显著影响, 4 种合金中 T 相尺寸、数量密度和体积分数差异不大, 且该相与 Al 基体完全共格; 与基础合金相比, 复合添加 Sc、Zr 合金中的晶粒明显细化, 位错密度更高。合金中主要的强化机制为 T 相的析出强化, 其对屈服强度的贡献为 282.5~296.9 MPa; 固溶强化对合金屈服强度的贡献为 33.3~40 MPa; 复合添加 Sc、Zr 通过细晶强化提高了合金的屈服强度约 47.8~63.6 MPa; 复合添加 Sc、Zr 并未改变合金的拉伸断裂方式。4 种强化机制共同作用下 Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 合金的抗拉强度为 551~552 MPa, 屈服强度为 461~463 MPa, 延伸率为 17.7%~18.0%。

关键词: Al-Mg-Zn-Sc-Zr 合金; Sc、Zr 微合金化; 显微组织; 力学性能; 强化机制

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3185-09

Al-Mg-Zn 合金是一种以 T-Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ 相作为主要强化相的铝合金, 通过析出强化不仅提高了合金的强度, 还抑制了 β -Al₃Mg₂ 相在晶界的脱溶析出, 改善了合金的耐蚀性能, 有望替代 Al-Mg 系合金应用于船舶领域^[1-4]。随着船舶领域的快速发展, 对材料的综合性能提出了更高的要求。微合金化是改善铝合金性能的有效方法之一, 众所周知, Sc 是铝合金中最有效的微合金化元素之一^[5-7]。凝固过程中形成的初生 Al₃Sc 相作为形核质点有效地细化合金铸态组织, 均匀化过程中形成的弥散 Al₃Sc 粒子可抑制再结晶^[8-10], 改善组织均匀性, 且 Al₃Sc 粒子具有良好的热稳定性, 可提高合金的焊接性能^[11-13]。由于 Sc 的价格较高, 添加后导致原材料成本提升, 因此在工业上广泛采用 Sc 和 Zr 复合添加的方法。同时加入 Sc 和 Zr 形成的 Al₃(Sc,Zr) 相具有与 Al₃Sc 相类似的物理化学性质, 在改善合金组织与性能的同时也能大大降低

原材料成本^[14-18]。

已有文献研究了 Sc、Zr 微合金化对铝合金的强化作用, 一般认为当 Sc 质量分数高于 0.4% 时, 每添加 0.1% Sc 铝合金的拉伸性能提高 50 MPa, 强化效率优于铝合金中常见的合金元素, 如 Mg、Zn、Mn 等^[16]。Won^[19] 研究发现添加 0.1% Sc 可提高 Al-Zn-Mg-Cu 合金的抗拉强度 30 MPa, 微量 Sc 的加入能显著细化合金组织, 并且促进了合金主要析出强化相 MgZn₂ 的形成。在 Al-Cu-Li 合金中也有类似的发现, 随着 Sc 和 Zr 含量从 0% 增加到 0.2%, 合金的抗拉强度提升, 延伸率先增大后减小^[20]。Wu^[21] 的研究表明 Sc 的加入可以使 Al-Mg-Si 合金中形成 Al₃Sc 相作为非均匀形核质点从而细化合金组织, 同时, Sc 还可以将粗片状的 Mg₂Si 相转变为细纤维状, 有效地减弱了粗片状 Mg₂Si 相对合金性能的不利影响。Al-Cu 合金中因为较高的 Cu 含量, 添加 Sc 可能会有不利的影响。

收稿日期: 2023-11-23

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFB3710403)

作者简介: 张天有, 男, 1998 年生, 硕士, 中国有研科技集团有限公司有色金属制备加工国家重点实验室, 北京 100088, E-mail: zhangtianyou98@126.com

响, Gao^[22]的研究发现微量 Sc 的加入使铸态 Al-Cu 合金晶粒细化,但是在均匀化过程中枝晶间的 Sc 倾向于形成富(Cu,Sc)的 W 相,这会显著减少纳米级弥散 Al₃Sc 粒子的形成, W 相会恶合金的力学性能,另外添加 Fe 可以有效抑制 W 相的形成。

目前对于 Sc、Zr 微合金化对 Al-Mg-Zn 系合金时效组织及力学性能的影响仍有待进行系统研究,课题组前期研究表明^[23],不同 Sc、Zr 含量对 Al-Mg-Zn 合金的铸态晶粒尺寸有显著影响,在此基础上本实验以 4 种不同 Sc/Zr 比的 Al-Mg-Zn 合金为研究对象,通过 TEM、SEM、XRD、EBSD 和室温拉伸实验探究 Sc/Zr 比对合金时效态显微组织与力学性能的关联性,并进一步定量计算 4 种强化机制对合金屈服强度的贡献,以期为 Sc、Zr 微合金化 Al-Mg-Zn 合金性能提升提供理论依据。

1 实验

采用坩埚式电阻炉 RJ2-15-11 制备 Al-5.0Mg-3.0Zn-Sc-Zr 合金,合金的化学成分见表 1,根据 Sc/Zr 比分别命名。图 1 是 Al-Mg-Zn 合金的制备流程示意图,将纯铝升温至 750 °C 直至完全熔化,依次加入中间合金 Al-10Mn、Al-5Zr、Al-2Sc,保温一段时间后加入纯锌、纯镁,充分搅拌后进行除气、扒渣,熔体温度为 710~730 °C 时将合金熔液倒入水冷铜模,得到尺寸为 200 mm×50 mm×200 mm 的方形铸锭。铸锭经过 420 °C/10 h+460 °C/24 h 均匀化热处理后,进行热轧、中间退火和冷轧。轧制设备为小型控轧控冷精密轧制试验机,热轧前在箱式电阻炉进行 500 °C/2 h 加热,热轧前板材厚度为 48 mm,热轧成品为 6 mm 板材,热轧变形量为 87.5%。热轧后合金板材经过 420 °C/2 h 中间退火后进行冷轧,经 9 道次后轧成 1.2 mm 薄板,冷轧变形量为 80%。将轧制后的 Al-Mg-Zn 合金进行固溶+时效处理,固溶制度采用 460 °C/1 h,时效热处理制度为 90 °C/24 h+140 °C/25 h。

室温拉伸性能测试统一按照国标 GB/T 16865《变形铝、镁及其合金加工制品拉伸试验用试样及方法》的规定进行。实验在 CMT4034 微机控制电子万能力学试验

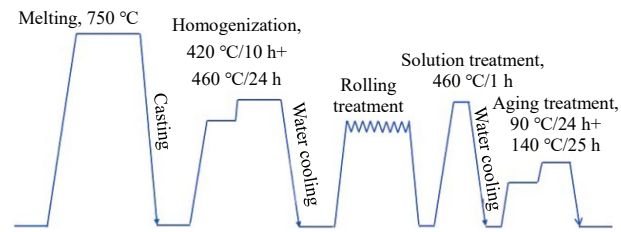


图 1 Al-Mg-Zn 合金制备流程示意图
Fig.1 Preparation process diagram of Al-Mg-Zn alloy

机上进行,拉伸速率为 3 mm/min,为了保证数据的可靠性,一种合金取 3 根平行试样计算平均值。采用 JEOL JSM 7001F 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察合金拉伸断口形貌,并通过电子背散射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 分析合金的晶粒尺寸和位错密度,观察面为 TD 面 (transverse direction, 与横向垂直的面),电压为 20 kV,扫描步长为 0.2 μm。采用 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 表征合金时效析出相的种类和结构,同时对析出相进行高分辨形貌表征研究 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM)。TEM 实验样品经过线切割、打磨、冲孔后,进行电解双喷减薄。双喷液用硝酸和甲醇按照 1:3 的体积比配置而成,电压为 15 V,通过液氮将双喷液温度控制在-30 °C 左右。Xpert PRO MPO 型多晶 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 用于分析合金的晶格常数,加速电压 40 kV,扫描范围为 20°~100°,扫描速度 5°/min。

2 实验结果

2.1 时效析出相研究

图 2 是时效态合金在电子束入射方向为[110]_{Al}晶带轴的 TEM 明场像、HRTEM 和反傅里叶形貌 (IFFT)。如图 2 所示,Sc/Zr 比不同的合金晶内析出了大量高密度的细小球状相,球状相尺寸细小、弥散分布,4 种合金的球状析出相未观察到明显的差异;合金的选区电子衍射花样显示,除了铝基体的电子衍射花样以外,在 1/2<111>_{Al} 位置处出现了衍射点,可以初步确定合金中球状第二相为 T 相。通过 HRTEM 形貌和 IFFT 图像进一步表征 T 相,如图 2b 和图 2c,基础合金中 T 相与 Al 基体之间没有明显的晶格畸变,说明该相与 Al 基体完全共格。从 Sc/Zr 比为 0.6、0.9 和 1.2 合金的 HRTEM 形貌和 IFFT 图像也可以观察到 T 相与 Al 基体之间也保持共格关系,这说明 Sc/Zr 比未对合金中的 T 相产生影响。采用公式(1)

表 1 Al-Mg-Zn 合金实际成分

Table 1 Chemical composition of the Al-Mg-Zn alloys (ω/%)						
Alloy	Mg	Zn	Mn	Sc	Zr	Sc/Zr
Base alloy	4.99	2.87	0.54	-	0.14	Base alloy
0.6 alloy	4.98	2.87	0.50	0.10	0.18	0.6
0.9 alloy	5.12	3.0	0.54	0.13	0.15	0.9
1.2 alloy	4.60	2.66	0.48	0.17	0.14	1.2

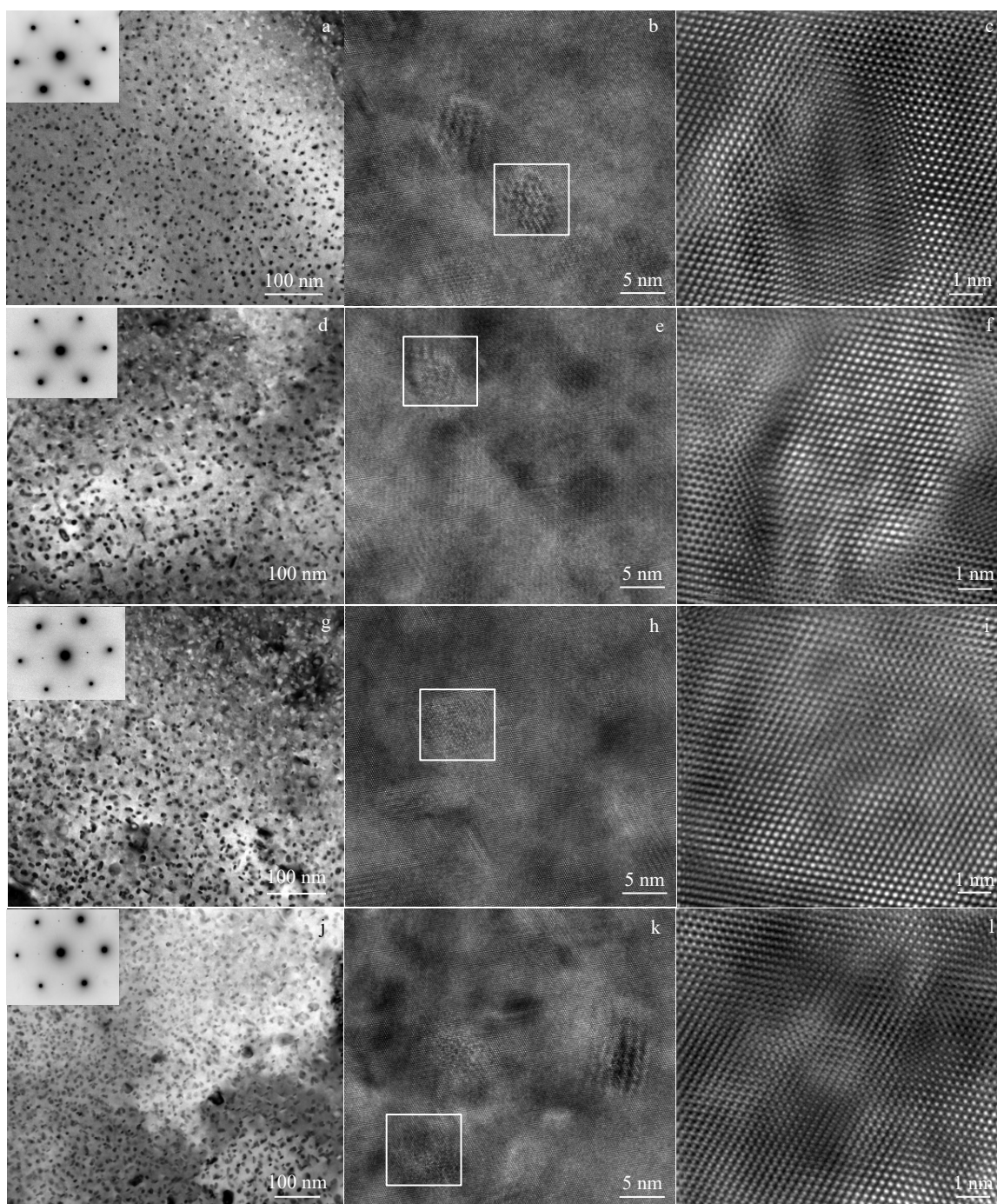


图 2 Al-Mg-Zn 合金 $[110]_{\text{Al}}$ 晶带轴明场像、高分辨电子像以及相应的反傅里叶变换像

Fig.2 BF-TEM images (a, d, g, j), HRTEM images (b, e, h, k) and corresponding inverse Fourier transform images (c, f, i, l) of Al-Mg-Zn alloys: (a-c) base alloy, (d-f) 0.6 alloy, (g-i) 0.9 alloy, and (j-l) 1.2 alloy

对球状 T 相的数密度进行估算统计^[18]。

$$N_v = \pi N_A^2 / 4 N_L \quad (1)$$

其中, N_v 是单位体积内第二相的数量; N_A 是单位面积内第二相的数量; N_L 是单位长度第二相的数量。通过明场像形貌对 T 相尺寸、面积数密度和线数密度进行统计, 计算结果如表 2。可以发现合金中 T 相的平均粒子尺寸

为 5.69~5.86 nm, 不同 Sc/Zr 比合金时效态组织中 T 相数密度差异不大, 其中基础合金中 T 相数密度稍低为 $8.32 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, 相应的体积分数为 7.01%; 而 Sc/Zr 比为 1.2 合金中 T 相数密度稍高为 $9.28 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, 体积分数为 7.16%。可以看出, 主合金元素相同的情况下, Sc/Zr 比对 T 相的数密度和体积分数影响不显著。

表 2 时效态 Al-Mg-Zn 合金中 T 相统计结果

Table 2 Statistical results of T-phase of aged Al-Mg-Zn alloys			
Alloy	Mean particle size/nm	Number density/ $\times 10^{22} \text{ m}^{-3}$	Volume fraction/%
Base alloy	5.86	8.32	7.01
0.6 alloy	5.76	8.64	6.92
0.9 alloy	5.80	9.19	7.12
1.2 alloy	5.69	9.28	7.16

2.2 晶粒尺寸研究

研究表明 Sc、Zr 微合金化合金在均匀化过程中析出了弥散的 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 粒子,抑制了再结晶^[16,24],从而改变了最终成品态合金的组织。图 3 为不同 Sc/Zr 比合金的电子背散射衍射图,表 3 是对应的晶粒尺寸统计结果。可以发现,与复合添加 Sc、Zr 的合金相比,基础合

金的晶粒较为粗大,平均晶粒尺寸达 $29.5 \mu\text{m}$,且晶粒分布不均匀;随着 Sc/Zr 比例从 0.6 提升到 1.2,晶粒明显细化,平均晶粒尺寸从 $8.6 \mu\text{m}$ 细化为 $4.9 \mu\text{m}$ 。复合添加 Sc、Zr 的 Al-Mg-Zn 合金通过形成了 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 粒子而改善了时效态组织的均匀性,与基础合金相比,复合添加 Sc、Zr 的合金中晶粒明显细化,这可能对合金的强度有积极作用。

2.3 固溶度及位错密度研究

时效强化型铝合金的强化机制有析出强化、位错强化、细晶强化和固溶强化,上面两部分已对合金的时效析出相和晶粒进行了定量分析,本部分通过 XRD 图谱对合金的固溶度和位错密度进行研究,进而明确 Sc/Zr 比对合金固溶强化和位错强化的影响。图 4 是 4 种 Sc/Zr 比合金的 XRD 图谱。采用 Jade6.5 软件对合金的 XRD 图谱进行分析,获得不同 Sc/Zr 比合金基体的晶格常数。

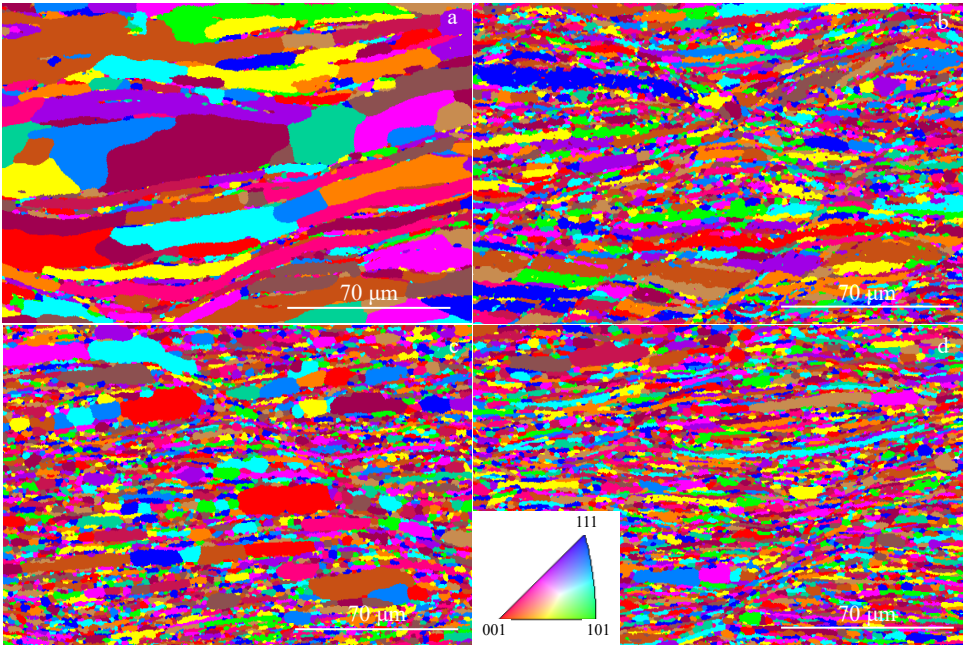


图 3 Al-Mg-Zn 合金 EBSD 图

Fig.3 EBSD maps of Al-Mg-Zn alloys: (a) base alloy, (b) 0.6 alloy, (c) 0.9 alloy, and (d) 1.2 alloy

表 3 Al-Mg-Zn 合金平均晶粒尺寸

Table 3 Statistical results of average grain size of Al-Mg-Zn alloys	
Alloy	Average grain size/ μm
Base alloy	29.5
0.6 alloy	8.6
0.9 alloy	6.1
1.2 alloy	4.9

Al-Mg-Zn 合金中 Mg 原子固溶在基体中阻碍位错运动,起到固溶强化的作用。相关研究表明^[25-27],Mg 原子在铝基体中的固溶度可以用公式(2)进行估算。

$$\alpha=0.00452C+4.048 \tag{2}$$

其中, α 是基体的晶格常数; C 是 Mg 原子在基体中的固溶度。表 4 是合金基体的晶格常数和相应的 Mg 原子固溶度。基础合金和 Sc/Zr 比为 1.2 合金中 Mg 原子固溶度较小为 3.63at%, Sc/Zr 比为 0.6 和 0.9 合金中 Mg 原子固溶度较高,分别为 4.62at%和 4.36at%。Mg 原子的固溶

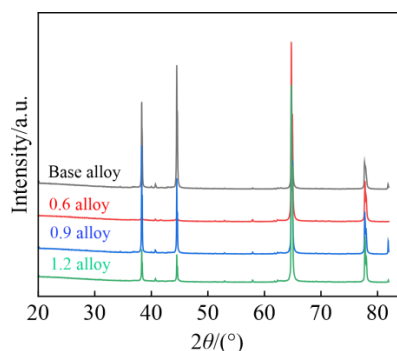


图 4 Al-Mg-Zn 合金 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Al-Mg-Zn alloys

表 4 Al-Mg-Zn 合金晶格常数及 Mg 原子固溶度

Table 4 Lattice constants and solid solubility of Mg atom of Al-Mg-Zn alloys

Alloy	Lattice constant/nm	Solid solubility of Mg atom/at%
Base alloy	0.406 44	3.63
0.6 alloy	0.406 89	4.62
0.9 alloy	0.406 77	4.36
1.2 alloy	0.406 44	3.63

度与合金中 Mg 元素的含量有关, Sc/Zr 比为 1.2 合金中 Mg 含量为(质量分数)4.6%, 因此基体中 Mg 原子的固溶度较低。

合金发生塑性变形时, 合金中的位错密度不断增加, 位错缠结形成亚晶结构, 从而提高合金的强度。位错密度不可直接测量, 一般采用间接测量的方式。大量位错会产生晶格畸变, 晶格畸变和位错密度的关系可用公式(3)进行表征^[28]。

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{db} \quad (3)$$

其中, ρ 是位错密度; ε 是晶格畸变; d 是平均晶粒尺寸; b 是伯氏矢量, 为 0.286 nm。从公式(3)可以看出, 晶格畸变越大, 位错密度越高。合金的晶格畸变可通过 XRD 运用 Williamson-Hall 方法计算^[29-30]。

$$B\cos\theta_B = \frac{K\lambda}{d} + \varepsilon\sin\theta_B \quad (4)$$

其中, B 是衍射峰的半宽高; K 是常数, 为 0.9; λ 是 X 射线的波长, 为 0.154 nm。可以看出, XRD 衍射峰半宽高与晶格畸变呈一次函数关系, 将 $B\cos\theta_B$ 和 $\sin\theta_B$ 的关系进行线性拟合, 直线的斜率即为晶格畸变 ε 。表 5 是晶格畸变和位错密度的计算结果。随着 Sc/Zr 比的提高, 合金中晶格畸变降低, 基础合金中晶格畸变最高为 0.644%, 位错密度为 $2.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$; Sc/Zr 比为 0.6 和 0.9

表 5 Al-Mg-Zn 合金晶格畸变及位错密度计算结果

Table 5 Calculation results of lattice distortion and dislocation density of Al-Mg-Zn alloys

Alloy	$\varepsilon/\%$	$\rho/\times 10^{12} \text{ m}^{-2}$
Base alloy	0.644	2.6
0.6 alloy	0.426	6.0
0.9 alloy	0.470	9.3
1.2 alloy	0.169	4.2

合金位错密度为 6.0×10^{12} 和 $9.3 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$; Sc/Zr 比为 1.2 合金位错密度为 $4.2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 。从以上结算可以得出, Sc/Zr 比为 0.9 合金中位错密度高, 对应的位错强化作用稍强。

2.4 力学性能研究

图 5 是 4 种 Sc/Zr 比的 Al-Mg-Zn 合金时效态的力学性能。由图可知, 基础合金的强度最低, 随着 Sc/Zr 比的提升, 合金的强度提升, Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 的合金强度最高, 其中基础合金的抗拉强度为 488 MPa, 屈服强度为 398 MPa, 延伸率为 18.0%; 而 Sc/Zr 比为 0.6 合金性能有了明显提高, 抗拉强度、屈服强度分别为 525 和 434 MPa, 延伸率为 15.0%; Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 合金的抗拉强度分别达 551 和 552 MPa, 屈服强度分别为 463 和 461 MPa, 延伸率为 18.0%和 17.7%。

对时效态合金拉伸断口进行 SEM 观察, 如图 6 所示, 4 种 Sc/Zr 比合金的断口形貌未表现出明显差异, 合金中均存在大量的韧窝, 表明为韧性断裂。基础合金中存在尺寸较大和细小的两种韧窝并且分布不均匀, 根据图 6b 的能谱分析可知, 韧窝中存在富锰相, 组织中还存在少量的撕裂棱。Sc/Zr 比为 0.6 和 0.9 合金中韧窝相对较小, 另还存在少量粗大的韧窝均匀分布, 细小韧窝和粗大韧窝的分布相对均一。Sc/Zr 比为 1.2 合金中同样存在细小和粗大 2 种韧窝, 在韧窝中除了富铁锰相, 还存

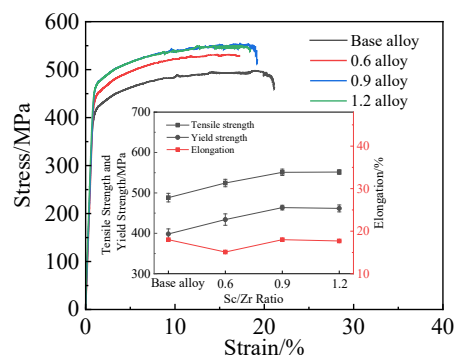


图 5 时效态 Al-Mg-Zn 合金力学性能曲线

Fig.5 Mechanical properties curves of Al-Mg-Zn alloys

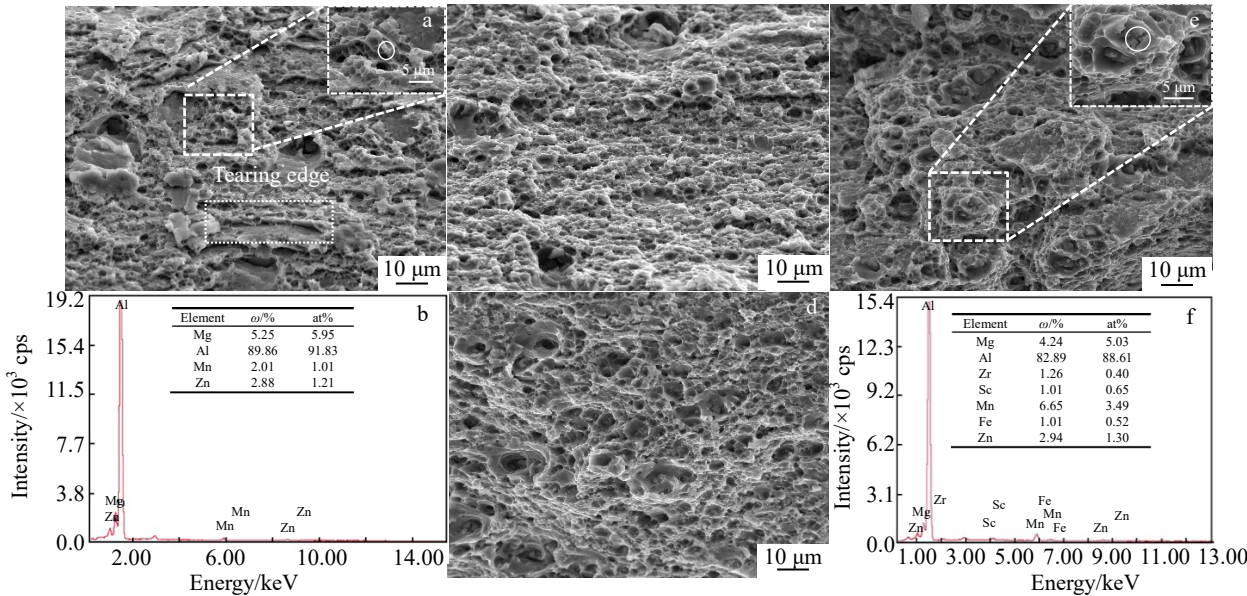


图 6 时效态 Al-Mg-Zn 合金拉伸断口 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of tensile fracture of aged Al-Mg-Zn alloys: (a) base alloy, (c) 0.6 alloy, (d) 0.9 alloy, (e) 1.2 alloy; EDS results in the red rectangles in Fig.6a (b) and Fig.6e (f)

在初生 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相, 可能是富铁锰相与 $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 相相伴而生。结合 SEM 形貌观察, Sc、Zr 复合添加未改变合金的拉伸断裂方式。

3 分析与讨论

从合金的时效态拉伸性能结果(图 5)可以发现, 复合添加 Sc、Zr 对 Al-Mg-Zn 合金的力学性能有明显提升。Sc/Zr 比越高, 力学性能越好, Sc/Zr $\geq$ 0.9 时, 力学性能达到峰值。铝合金主要通过细晶强化、析出强化、位错强化以及固溶强化 4 种强化方式提高力学性能。细晶强化是晶界对位错的一种阻碍作用, 合金中晶粒越细小, 晶界越多, 对位错的阻碍作用越强。在变形过程中产生的应力会平均分配到每个晶粒中, 降低应力集中, 提高合金的塑性。合金中的细晶强化可以采用经典的“Hall-Petch”方程进行计算^[31], 见公式(5)。

$$\Delta\sigma_{gb} = k_y d^{-1/2}$$
 (5)

式中, k_y 是霍尔佩奇系数, Al-Mg 合金中一般为 0.14 MPa·m^{1/2}^[32], d 是合金平均晶粒尺寸。将统计的结果代入式(5), 计算的结果如表 6。基础合金的平均晶粒尺寸最大, 细晶强化对强度的贡献最低, 为 25.5 MPa。随着 Sc/Zr 比的提高, 合金平均晶粒尺寸逐步降低, 细晶强化的作用增强, 对强度的贡献为 47.8~63.6 MPa。

析出强化主要指合金中析出相与位错相互作用, 析出相通过阻碍位错运动, 从而大幅度提高合金的强度。Al-Mg-Zn 合金中强化相 T 相的尺寸约为 5.8 nm,

表 6 Al-Mg-Zn 合金细晶强化和析出强化计算结果

Table 6 Calculation results of fine grain strengthening and precipitation strengthening of Al-Mg-Zn alloys

Alloy	Fine grain strengthening/MPa	Precipitation strengthening/MPa
Base alloy	25.5	282.5
0.6 alloy	47.8	287.0
0.9 alloy	56.8	291.3
1.2 alloy	63.6	296.9

根据对球状析出相的研究^[33], 该尺寸下位错难以切过 T 相进行滑移, 因此按照位错的绕过机制计算析出强化对强度的贡献^[34], 公式如(6)。

$$\Delta\sigma_p = 0.4 \frac{M G b}{\pi \lambda} \cdot \frac{\ln(4r/b)}{\sqrt{1-\nu}}$$
 (6)

式中, M 是泰勒因子, 为 3.1; ν 是泊松比, 为 0.34; G 为剪切模量, 为 26 GPa; b 是伯氏矢量, 为 0.286 nm; r 是析出相的平均半径; λ 是析出相之间的平均距离, 可以通过公式(7)计算。

$$\lambda = 4r \left(\sqrt{\frac{\pi}{4f}} - 1 \right)$$
 (7)

式中, f 是析出相的体积分数, r 是析出相的平均半径。将 T 相的统计结果代入公式(6)、(7)。计算结果如表 6 所示, 随着 Sc/Zr 比的提升, T 相对合金强度的贡

献呈增高的趋势,但整体上差异不大,基础合金中 T 相对屈服强度的贡献稍低为 282.5 MPa,而 Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 合金中 T 相体积分数更大,对屈服强度的贡献稍高,分别为 291.3 和 296.9 MPa。

位错强化是指合金塑性变形时,位错大量增殖并进行滑移,滑移过程中相互缠结形成位错林,位错运动受到阻碍提高了合金的强度。一般可采用公式(8)估算位错强化对合金强度的贡献^[35-37]。

$$\Delta\sigma_d = M\alpha Gb\rho^{1/2}$$

(8)

其中, M 是纯铝的泰勒因子,为 3.06; α 是常数,为 0.3; G 是纯铝的剪切模量,为 26 GPa; ρ 是合金的位错密度。将位错密度的统计结果代入公式(8),计算结果如表 7 所示。位错强化对合金强度的贡献较低,基础合金中位错密度最低,位错强化对屈服强度的贡献仅为 11.0 MPa,而复合添加 Sc、Zr 的合金位错强化对屈服强度的贡献为 14.0~20.8 MPa,这是因为轧制过程中位错大量增殖,位错密度提高,经过固溶处理后合金发生了明显回复和再结晶,位错密度大大降低,位错强化作用不显著。

Al-Mg-Zn 合金中 Mn 大部分以 $Al_6(Mn,Fe)$ 相存在,而 Zn 主要形成 T 相,对于固溶强化有影响的是 Mg 含量。Mg 原子固溶到铝合金基体中阻碍位错运动,提高合金的强度。固溶强化对合金屈服强度的贡献可用公式(9)进行计算^[38-39]。

$$\Delta\sigma_{ss} = HC^n$$

(9)

其中, H 和 n 是常数,Al-Mg 合金中一般为 13.8 MPa/wt% 和 0.75; C 是原子固溶度。将 Mg 原子固溶度代入公式(9),计算结果见表 8。4 种合金中固溶强化对屈服强度的影响不大,其贡献为 33.3~40.0 MPa。

合金的强度迭加法则是公式(10),将 4 种强化机制对屈服强度的贡献进行加和得到 Al-Mg-Zn 合金的理论计算屈服强度^[37,40]。

$$\Delta\sigma_y = \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{gb} + \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_d$$

(10)

式中, $\Delta\sigma_0$ 是纯铝的屈服强度,为 10 MPa; $\Delta\sigma_{ss}$ 、 $\Delta\sigma_{gb}$ 、 $\Delta\sigma_p$ 、 $\Delta\sigma_d$ 分别为固溶强化效果、细晶强化效果、析出强化效果和位错强化效果。将理论计算的屈服强度与实验结果进行对比,如图 7 所示,计算结果略低于实验结果,

表 7 Al-Mg-Zn 合金位错强化计算结果

Table 7 Calculation results of dislocation strengthening of Al-Mg-Zn alloys

Alloy	Dislocation strengthening/MPa
Base alloy	11.0
0.6 alloy	16.7
0.9 alloy	20.8
1.2 alloy	14.0

表 8 Al-Mg-Zn 合金固溶强化计算结果

Table 8 Calculation results of solution strengthening of Al-Mg-Zn alloys

Alloy	Solution strengthening/MPa
Base alloy	33.3
0.6 alloy	40.0
0.9 alloy	38.2
1.2 alloy	33.3

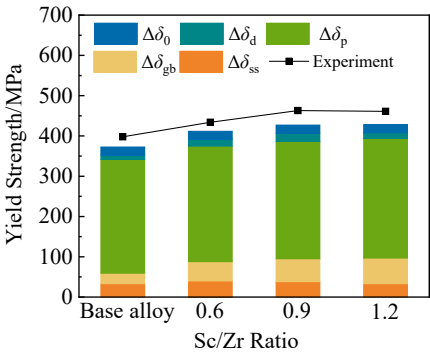


图 7 Al-Mg-Zn 合金屈服强度实验结果与理论计算值对比

Fig.7 Comparison of yield strength of Al-Mg-Zn alloy between experimental value and theoretical calculation value

整体上趋势一致。从图中也可以看出,Al-Mg-Zn 合金屈服强度主要是析出强化贡献的,不同合金之间的屈服强度差别体现在细晶强化上,也就是 Sc/Zr 比不同导致的合金晶粒尺寸不同。

4 结 论

1) 4 种 Sc/Zr 比合金中 T 相尺寸细小、分布均匀,Sc/Zr 比对 T 相析出未产生显著影响,合金中 T 相平均尺寸为 5.69~5.86 nm,数密度为 $8.32\times 10^{22}\sim 9.28\times 10^{22} m^{-3}$,T 相与 Al 基体完全共格。

2) Sc/Zr 比越高,合金的室温拉伸强度越高。基础合金抗拉强度和屈服强度分别为 488 和 398 MPa; Sc/Zr 比为 0.6 合金的抗拉强度和屈服强度分别为 525 和 434 MPa; Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 合金中抗拉强度分别为 551 和 552 MPa,屈服强度分别为 463 和 461 MPa。Sc、Zr 复合添加未改变合金的拉伸断裂方式,均为韧性断裂。

3) Sc/Zr 比越高,合金的晶粒尺寸越低,基础合金平均晶粒尺寸为 29.5 μm , Sc/Zr 比为 0.9 和 1.2 合金平均晶粒尺寸分别为 6.1 和 4.9 μm ; Sc/Zr 比为 0.9 合金位错密度最高为 $9.3\times 10^{12} m^{-2}$,其余合金位错密度为 $2.6\times 10^{12}\sim 6.0\times 10^{12} m^{-2}$;基础合金和 Sc/Zr 比为 1.2 合金中 Mg 固溶度较低,均为 3.63at%, Sc/Zr 比为 0.6 和 0.9 合金中 Mg 固溶度较高为 4.36at%~4.62at%。

4) 结合计算,发现合金中的主要强化机制是 T 相的析出强化,析出强化对合金强度的贡献为 287.0~296.9 MPa。Sc、Zr 微合金化通过细晶强化提高了合金的拉伸性能,提升值为 47.8~63.6 MPa,计算结果与实测结果比较接近。综上所述,Sc、Zr 比为 0.9 和 1.2 合金的性能最优。

参考文献 References

- [1] Meng Chunyan, Zhang Di, Hua Cui *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 617: 925
- [2] Hou Shengli, Liu Pingping, Zhang Di *et al. Journal of Materials Science*[J], 2018, 53: 3846
- [3] Takata N, Ishihara M, Suzuki A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 62
- [4] Meng Chunyan, Zhang Di, Zhuang Linzhong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 655: 178
- [5] Takata N, Okano T, Aikawa M *et al. Intermetallics*[J], 2020, 124: 106881
- [6] Geng Yaoliang(耿遥祥), Tang Hao(唐浩), Luo Jinjie(罗金杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 939
- [7] Li Wenbin(李文斌), Pan Qinglin(潘清林), Liu Junsheng(刘俊生) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1646
- [8] Clouet E, Nastar M, Sigli C. *Physical Review B*[J], 2004, 69: 064109
- [9] Ding Yusheng(丁宇升), Gao Kunyuan(高坤元), Guo Shanshan(郭姗姗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1803
- [10] Yang Wen(杨文), Yan Desheng(闫德胜), Rong Lijian(戎利建). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2530
- [11] Kaiser M S, Datta S, Roychowdhury A *et al. Materials Characterization*[J], 2008, 59(11): 1661
- [12] Norman A F, Prangnell P, McEwen B R S. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(16): 5715
- [13] Pan D, Zhou S, Zhang Z *et al. Materials Science Technology*[J], 2017, 33(6): 751
- [14] Fuller C B, Murray J L, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(20): 5401
- [15] Fuller C B, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(20): 5415
- [16] Sun Fangfang, Nash G L, Li Qunying *et al. Journal Materials Science Technology*[J], 2017, 33(9): 1015
- [17] Li Huizhong(李慧中), Zhang Yonghong(张永红), Yin Zhimin(尹志民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(2): 110
- [18] Feng Lei(封蕾), Li Jianguo(李建国), Mao Yizhe(毛轶哲). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2857
- [19] Won S J, So H, Han J W *et al. Metals*[J], 2023, 13(2): 340
- [20] Wang Yang, Li Zheng, Yu Tianfu *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(4): 1700898
- [21] Wu Xiaofeng, Wang Keyan, Wu Fufa *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791: 402
- [22] Gao Y H, Kuang J, Liu G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 746: 11
- [23] Zhang Tianyou, Yan Lizhen, Li Xiwu *et al. Metals*[J], 2023, 13(3): 519
- [24] Ryum N. *Acta Metallurgica*[J], 1969, 17(3): 269
- [25] Lee B H, Kim S H, Park J H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657: 115
- [26] Fernández R, González-Doncel G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 550: 320
- [27] Ratchev P, Verlinden B, De Smet P *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 3523
- [28] Zhao Y H, Liao X Z, Jin Z *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(15): 4589
- [29] Ma K, Wen H, Hu T *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 62: 141
- [30] Ungár T, Ott S, Sanders P G *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 3693
- [31] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society Section B*[J], 1951, 64(9): 747
- [32] Lloyd D J, Court S A. *Materials Science and Technology*[J], 2003, 19(10): 1349
- [33] Dixit M, Mishra R S, Sankaran K K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 478(1-2): 163
- [34] Ardell A J. *Metallurgical Transactions*[J], 1985, 16: 2131
- [35] Zha M, Li Y, Mathiesen R H *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 42
- [36] Li Y, Zhao Y H, Ortalan V *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 527(1-2): 305
- [37] Witkin D, Lee Z, Rodriguez R *et al. Scripta Materialia*[J], 2003, 49(4): 297
- [38] Ryen Ø, Holmedal B, Nijs O *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37: 1999
- [39] Huskins E L, Cao B, Ramesh K T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(6): 1292
- [40] Huang J C, Ardell A J. *Acta Metallurgica*[J], 1988, 36(11): 2995

Effect of Sc and Zr Microalloying on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Mg-Zn Alloy

Zhang Tianyou^{1,2,3}, Yan Lizhen^{1,2,3}, Li Xiwu^{1,2,3}, Li Zhihui^{1,3}, Chen Lei⁴, Gao Guanjin^{1,2,3}, Zhang Yongan^{1,2,3},
Xiong Baiqing^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, China GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(2. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China)

(3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(4. Northeast Light Alloy Co., Ltd, Harbin 150060, China)

Abstract: Four Al-Mg-Zn alloys with different Sc/Zr ratios were studied, and the influence of Sc/Zr ratio on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zn alloys in aged state was studied. Transmission electron microscopy (TEM), electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and room temperature tensile experiment were used to investigate the effect of Sc and Zr microalloying on the precipitation of T-Mg₃₂(Al,Zn)₄₉ phase, and the contribution of different strengthening mechanisms to yield strength was quantitatively calculated. The results show that a large amount of T phase is dispersed in Al-Mg-Zn alloy with small size, and different Sc/Zr ratio has no significant effect on T phase. There is no significant difference in size, number density and volume fraction of T phase in the four alloys, and the T phase is completely coherent with Al matrix. Compared with the case in the base alloy, the grains in the composite alloy with Sc and Zr additions are significantly refined, and the dislocation density is higher. The main strengthening mechanism of Al-Mg-Zn alloy is the precipitation strengthening of T phase, which contributes 282.5–296.9 MPa to the strength. The contribution of solid solution strengthening to the yield strength of the alloy is 33.3–40 MPa. The mechanical properties of the alloy are improved by the addition of Sc and Zr, and the yield strength of the alloy is increased by 47.8–63.6 MPa through fine grain strengthening. The addition of Sc and Zr does not change the tensile fracture mode of the alloy. The tensile strength of 0.13Sc-0.15Zr alloys and 0.17Sc-0.14Zr alloys is 551–552 MPa, the yield strength is 461–463 MPa and the elongation is 17.7%–18.0%.

Key words: Al-Mg-Zn-Sc-Zr alloy; Sc, Zr microalloying; microstructure; mechanical property; strengthening mechanism

Corresponding author: Yan Lizhen, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, China GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, P. R. China, E-mail: yanlizhen@grinm.com