

# Cu-Sc 中间合金在液态 Al-Zr 合金中的溶解

崔建忠<sup>1</sup>, 王钊<sup>1</sup>, 王春新<sup>2</sup>, 王复越<sup>1</sup>, 王向杰<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 研究了质量分数 Cu-20%Sc 中间合金在液态 Al-0.12%Zr 合金中的溶解行为。发现随着保温温度提高和保温时间延长, 含 Sc 质点的尺寸减小, 面积分数降低, Al<sub>3</sub>Zr 相质点尺寸也减小, 面积分数也降低。凝固后在  $\alpha$ -Al 基体中的 Sc、Cu 和 Zr 的固溶量随保温时间延长和保温温度提高都增加。保温一定时间后, 部分溶解到熔体中的 Sc 原子被吸附到 Al<sub>3</sub>Zr 相表面, 形成中间为 Al<sub>3</sub>Zr 相表面富 Sc 的结构。Sc 和 Zr 联合加入后, 合金凝固组织细小, 随着保温温度提高和保温时间延长, 合金凝固组织的晶粒尺寸略有增大。大量表面富 Sc 的 Al<sub>3</sub>Zr 质点为合金凝固提供了大量的异质形核核心, 细化了合金组织。添加 Cu-Sc 中间合金的 Al-Zr 合金, 均匀化退火后, 同添加 Al-Sc-Zr 中间合金一样, 也析出大量“芯壳”结构的 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)相。

**关键词:** Cu-Sc 中间合金; Al-Zr 合金; 溶解; 含 Sc 和 Zr 质点; 面积分数

**中图分类号:** TG146.21

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)05-1724-11

金属钪属 3d 型过渡族金属, 与 Ti、V、Cr、Mn 等同周期, 与 La、Ce、Pr、Nd 等同族, 因此兼有稀土元素、过渡族元素的特性。Sc 在铝及铝合金中同时具有这 2 类金属的有益作用, 但其效果又优于这 2 类金属<sup>[1-3]</sup>, 是到目前为止所发现的优化铝合金性能最为有效的合金元素。

20 世纪 60 年代, 前苏联学者<sup>[4]</sup>根据 Sc 属于稀土金属和过渡族元素的双重性质, 将其加入到铝中, 开展了含 Sc 铝合金研究, 开拓了 Al-Sc 合金研究的新纪元。之后麻省理工大学的 Norman 等<sup>[5]</sup>详细介绍了前苏联的研究工作, 在欧美掀起含 Sc 铝合金研究热潮。我国的含 Sc 铝合金研究开始于 1995 年, 东北大学<sup>[6]</sup>率先进行了 Al-Sc 合金制备方法研究, 之后中南大学<sup>[7]</sup>等对一系列含 Sc 铝合金的组织与性能开展了大量研究工作。

大量系统研究表明: 复合添加 Sc 和 Zr 是目前为止改善铝合金性能最为有效的方法。单独添加 Sc, 只有当 Sc 含量高于 Al-Sc 合金共晶成分(质量分数 0.55%)时, 铝合金组织才能显著细化<sup>[5]</sup>。微量 Sc 和 Zr 复合添加不但可以显著细化铝合金组织<sup>[5,8]</sup>, 还可以二次析出细小弥散的芯壳结构的 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)相, 强化合金<sup>[9,10]</sup>, 并且这些芯壳结构的 Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)相可以显著抑制加工后合金的再结晶, 提高合金的高温稳定性<sup>[11-13]</sup>。所以含 Sc 铝合金都是 Sc 和 Zr 复合添加。

前苏联含 Sc 和 Zr 的工业铝合金可以分成 4 类:

(1) 基于 Al-Mg 系的不可热处理强化的可焊合金, 如前苏联的 1570、1535、1515 合金。(2) 可热处理强化可焊的 Al-Zn-Mg 系合金, 如前苏联的 1970 和 1975 合金。(3) 热处理强化可焊、中强或高强 Al-Li 系合金, 如 1421, 1460 合金。(4) 热处理强化的高强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金, 如 1981。

近年来大量研究揭示, Zr 和 Sc 联合添加, 不但可以显著提高合金的力学性能<sup>[14,15]</sup>, 并且可以提高合金的耐蚀性<sup>[16,17]</sup>, 也可以改善合金的焊接性能<sup>[18,19]</sup>。所以添加 Zr 和 Sc 的铝合金成为提高铝合金性能的研究热点。

目前工业上的加 Sc 方法主要是采用 Al-Sc 中间合金, Sc 质量分数在 2%~3%。由于 Sc 含量低, 更重要的是 Sc 价格高, 加 Al-Sc 中间合金的成本显著增加, 因此加 Sc 被视为合金性能改进的昂贵手段, 只能在航天、航空等高性能合金中应用。

最近, 东北大学采用熔盐电解法成功制备出 Cu-Sc 中间合金<sup>[20]</sup>, Sc 含量可以达到 10%~75%, 与现在工业上普遍应用的 Al-(2~3)%Sc 中间合金相比, 在同等添加量的情况下, 加 Sc 的成本可以降低 60%~80%, 这项发明为 Sc 在 Al 合金中大量应用奠定了基础。近年来大量的基础研究和工业应用已经表明 Sc

收稿日期: 2021-06-15

基金项目: 国家自然科学基金(U1608252, U1708251, 51574075); 国家重点研发计划(2016YFB0300901); 中央高校基本科研业务费专项资金(N180905010)

作者简介: 崔建忠, 男, 1950 年生, 教授, 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: jzcui@mail.neu.edu.cn

在含 Cu 的 2000 系, 7000 系合金中具有良好的细化组织和抑制再结晶作用, 是提高合金性能的有效微量元素<sup>[21,22]</sup>。

因此, Cu-Sc 中间合金的开发, 为这类合金提供了高效、经济的微合金化元素。中间合金在 Al 液中的溶解, 是中间合金高效利用的基础<sup>[23]</sup>。作者在前期的研究中详细考察了典型的 Cu-20%Sc 中间合金添加到纯 Al 中的溶解行为<sup>[24]</sup>, 发现随着保温温度提高和保温时间增加, 含 Sc 质点溶解, 质点尺寸和面积分数降低,  $\alpha$ -Al 基体中的 Sc 和 Cu 固溶量增加, 并考察了保温温度和时间对合金加 Cu-Sc 合金凝固组织的影响规律。本研究将沿袭上述方法, 考察 Cu-Sc 中间合金加入到液态 Al-Zr 合金中的溶解行为, 为 Cu-Sc 中间合金工业应用提供基础。

## 1 实验

采用熔盐电解法制备的典型 Cu-20%Sc 中间合金, 其成分见表 1。采用 99.9% 高纯 Al, Al-5%Zr 中间合金, 设计 Zr 的加入量为 0.12%, Sc 的加入量为 0.2%。保温温度和保温时间见表 2。

2 kg 高纯铝在石墨坩锅中融化到预定保温温度, 加入车削成 3~5 mm 的屑状 Al-5%Zr 中间合金, 搅拌后, 升温到预定保温温度, 保温 20 min, 加入 Cu-Sc 中间合金。由于 Cu-Sc 中间合金很脆, 所以将大块 Cu-Sc 合金车削后筛选成 2~4 mm 的颗粒, 然后将称重后的 Cu-Sc 合金倒入铝液中, 用石墨棒搅拌后, 加入 0.5% 六氯乙烷出气, 升温到预定保温温度, 保温到时间后, 扒渣, 浇注到  $\Phi 100$  mm $\times$ 100 mm 的铁模中。

铸锭冷却后, 将铸锭沿中部纵向切开。每个铸锭在切开面的 4 个角部和中心取 5 块 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 30 mm 试样, 打磨抛光后, 采用氟硼酸与水的混合溶液

(HBF<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O 为 1:20) 为电解液, 电压 20 V 覆膜, 在 Olympus BX53F 光学显微镜下观察合金组织, 采用十字交叉法测定铸锭平均晶粒尺寸。

加入中间合金的铸锭切下的试样抛光后, 每块试样随机选择 3 个区域, 即每种保温条件选择 15 个区域, 采用 JXA-8530F 型号场发射电子探针观察 Al<sub>3</sub>Zr 和含 Sc 质点, 采用图像分析软件 Image-Pro Plus6.0 测定 Al<sub>3</sub>Zr 和含 Sc 质点的平均尺寸和面积分数。在放大倍数为 5000 倍下, 测定没有析出相的  $\alpha$ -Al 基体中的 Zr、Sc 和 Cu 固溶量。采用 TECNAI<sup>2</sup> G20 型透射电子显微镜观察凝固后 520 °C 均匀化退火后合金中的 Al<sub>3</sub>(Zr,Sc)相, 工作电压为 200 kV。

## 2 结果与分析

### 2.1 Cu-Sc 中间合金的溶解行为

前期的研究表明<sup>[24]</sup>: Cu-Sc 合金的金相组织为不同取向的富 Sc 条状相, 在条状组织间是含 Sc 和 Cu 的的线状组织。电子探针打点结果表明: 条状相含线状组织中 79.70at%~79.89at% 的 Cu, 20.11at%~20.30at% 的 Sc, 及微量 Al (0.1at%~0.2at%) 和 O。经 X 射线扫描<sup>[25]</sup>确认 Cu-Sc 中间合金的主要组成相是 Cu<sub>4</sub>Sc。

表 3 是添加 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 合金在不同保温时间和保温凝固后检测的化学成分, 可见 Sc 与设计添加量 (0.2%) 差 < 5%, Zr 与设计添加量 (0.12%) 差 < 4%。

图 1 是添加 Cu-Sc 合金后 Al-0.12%Zr 合金中的含 Sc 质点的形貌随保温时间增加的变化。可见保温 1 min 时, 还有较大尺寸的含 Sc 质点, 随保温时间延长, 含 Sc 质点逐渐溶解, 随着保温时间增加, 含 Sc 质点团逐渐离散, 形状变圆, 尺寸变小。保温温度越高, 这种趋势越发明显。用 Image-pro Plus 6.0 统计含钪质点平均尺寸和面积分数的结果见图 2 和图 3。从图 2 可以

表 1 Cu-Sc 中间合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Cu-Sc master alloy ( $\omega$ /%)

Cu	Sc	Al	Fe	Si
79.3	19.8	0.8	$\leq 0.01$	$\leq 0.01$

表 2 添加 Cu-Sc 中间合金的 Al-Zr 合金保温温度和时间

Table 2 Temperature and holding time of Al-Zr alloy after adding Cu-Sc master alloy

Temperature/°C	Holding time/min					
700	1	5	10	20	40	60
725	1	5	10	20	40	60
750	1	5	10	20	40	60

表 3 添加 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 化学成分

Table 3 Chemical composition of Al-Zr added with Cu-Sc alloy ( $\omega$ /%)

Temperature/°C	Element	Holding time/min					
		1	5	10	20	40	60
700	Sc	0.193	0.198	0.201	0.192	0.199	0.198
	Cu	0.804	0.772	0.805	0.801	0.802	0.793
	Zr	0.121	0.118	0.117	0.122	0.121	0.118
725	Sc	0.201	0.195	0.202	0.197	0.198	0.200
	Cu	0.801	0.792	0.805	0.801	0.807	0.803
	Zr	0.119	0.122	0.118	0.123	0.121	0.120
750	Sc	0.198	0.192	0.203	0.196	0.193	0.205
	Cu	0.796	0.792	0.807	0.801	0.802	0.791
	Zr	0.117	0.121	0.122	0.119	0.116	0.119

看出，添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 中含 Sc 质点尺寸随保温时间增加急剧减小，保温 20 min 后随保温时间增加尺寸变化平缓。在 700 °C 保温 1 min，含 Sc 质点平均尺寸为 22 μm，保温 20 min，减小到 3 μm，保温 60 min，减小到 0.2 μm。在 725 °C 保温 1 min，含 Sc 质点平均尺寸为 18 μm，保温 20 min，减小到 1.5 μm，保温 60 min，减小到 0.1 μm。在 750 °C 保温，保温 1 min，含 Sc 质点平均尺寸约为 7.5 μm，保温 20 min，减小到 0.31 μm，保温 60 min，减小到 0.02 μm。

图 3 是 Al-0.12%Zr 合金中含 Sc 相面积分数随保温时间变化。变化趋势与图 2 展示的含 Sc 相质点平均

尺寸随保温时间延长的变化相同。保温 20 min 前，含 Sc 质点面积分数随保温时间延长急剧降低，保温 20 min 后，保温时间增加，面积分数变化平缓。在 700 °C 保温 1 min，含 Sc 相面积分数为 4.3%，保温 20 min，减小到 0.5%，保温 60 min，减小到 0.05%。在 725 °C 保温 1 min，含 Sc 质点面积分数为 3.6%，保温 20 min，含 Sc 质点面积分数减小到 0.1%，保温 60 min，含 Sc 质点面积分数减小到 0.008%。在 750 °C 保温 1 min，含 Sc 质点面积分数为 1.8%，保温 20 min，含 Sc 质点面积分数减小到 0.01%，保温 60 min，含 Sc 质点面积分数减小到 0.001%。

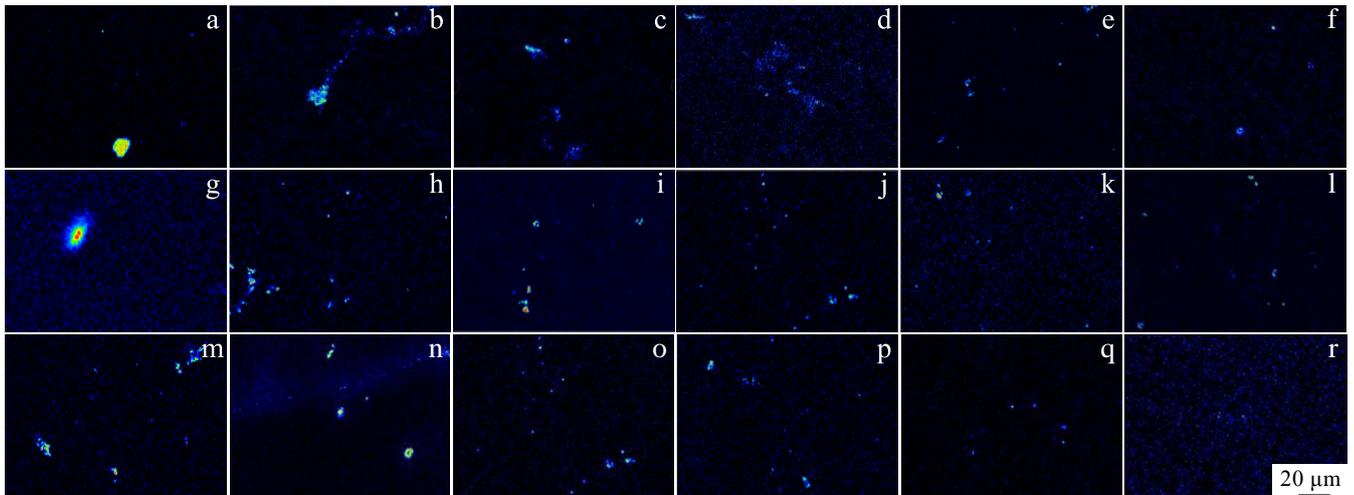


图 1 Al-0.12%Zr 合金加入 Cu-Sc 合金凝固后含 Sc 质点形貌随保温时间变化

Fig.1 Morphology change of particles bearing Sc at temperature of 700 °C (a~f), 725 °C (g~l), 750 °C (m~r) for holding time of 1 min (a, g, m), 5 min (b, h, n), 10 min (c, i, o), 20 min (d, j, p), 40 min (e, k, q), 60 min (f, l, r) in Al-0.12%Zr alloy after adding Cu-Sc alloy

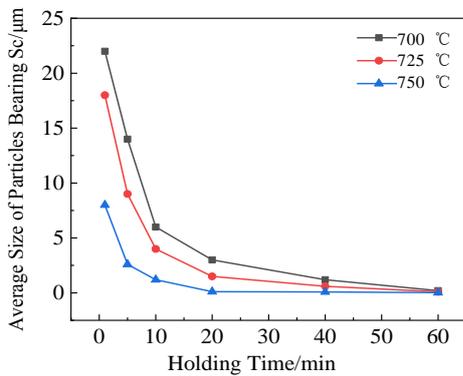


图 2 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中含 Sc 质点平均尺寸随保温时间变化

Fig.2 Dependence of average size of particles bearing Sc in Al-0.12%Zr alloy on holding time at different temperatures

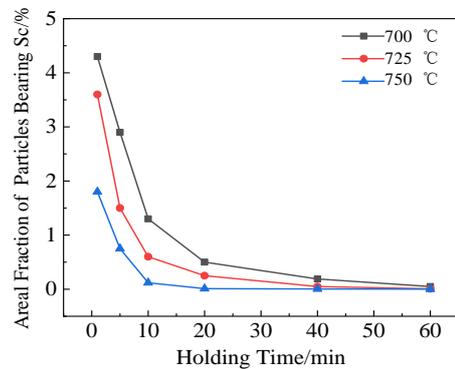


图 3 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中含 Sc 质点面积分数随保温时间变化

Fig.3 Dependence of areal fraction of particles bearing Sc in Al-0.12%Zr alloy on holding time at different temperatures

图 4 是电子探针检测的添加 Cu-Sc 合金后 Al-0.12%Zr 合金中的 Sc 固溶量随保温时间变化。可见, Al-0.12%Zr 中的 Sc 固溶量在不同保温温度不同, 温度越高, 固溶量越高, 随着保温时间增加, 在保温 20 min 前, 增加较快, 表明含 Cu-Sc 合金溶解较快, 保温 20 min 后增加缓慢。700 °C 保温 1 min, Sc 的固溶量为 0.005%, 保温到 20 min, 增加到 0.068%, 保温到 60 min, 增加到 0.088%, 达到设计添加量(0.20%) 的 44%。725 °C 保温 1 min, Sc 的固溶量为 0.008%, 保温到 20 min, 增加到 0.078%, 保温到 60 min, 增加到 0.105%, 达到设计添加量的 52.5%。750 °C 保温 1 min, Sc 的固溶量为 0.015%, 保温到 20 min, 增加到 0.091%, 保温到 60 min, 增加到 0.112%, 达到设计添加量 (0.2%) 的 56.0%。

比较作者前期研究测定的纯 Al 中加入等量 Cu-Sc 合金后相同保温条件下 Sc 在 Al 基体中的固溶量<sup>[24]</sup>, 可以看出, 2 种情况 Sc 固溶量在基体中的变化趋势相同, 但是纯铝中添加 Cu-Sc 合金后 Sc 在 Al 基体中的固溶量要高于同等条件下在 Al-Zr 合金中的固溶量。是因为 Zr 和 Sc 交互作用时, 加 Zr 合金中, 部分 Sc 原子被吸附到含 Zr 质点上, 减少了基体中的固溶量。

图 5 是电子探针检测的添加 Cu-Sc 中间合金的 Al-Zr 合金中的 Cu 固溶量随保温时间变化。可见, Al-0.12%Zr 中的 Cu 固溶量在不同保温温度不同, 温度越高, 固溶量越高, 随着保温时间增加, 在保温 20 min 前, 增加较快, 表明含 Cu-Sc 合金溶解较快, 保温 20 min 后增加缓慢。700 °C 保温 1 min, Cu 的固溶量为 0.028%, 保温到 20 min, 增加到 0.36%, 保温到 60 min, 增加到 0.62%。725 °C 保温 1 min, Cu 的固溶

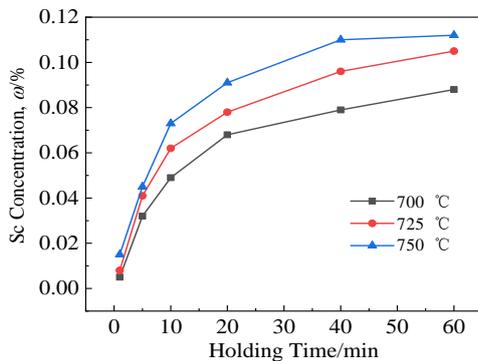


图 4 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中的 Sc 固溶量随保温时间变化

Fig.4 Dependence of solubility of Sc in Al-0.12%Zr alloy after adding Cu-Sc alloy on holding time

量为 0.075%, 保温到 20 min, 增加到 0.465%, 保温到 60 min, 增加到 0.66%。750 °C 保温 1 min, Cu 的固溶量为 0.117%, 保温到 20 min, Cu 的固溶量增加到 0.59%, 保温到 60 min, Cu 的固溶量增加到 0.68%。达到设计添加量 (表 3 中平均值 0.8%) 的约 85%。

比较作者前期研究测定的纯铝中添加等量 Cu-Sc 合金后 Cu 在 Al 基体中的固溶量<sup>[24]</sup>, 可以看出, 2 种情况下, Cu 在基体中的固溶量随保温时间的变化趋势相同, 纯铝中添加等量 Cu-Sc 合金后 Cu 在 Al 基体中的固溶量与同等条件下在 Al-Zr 合金中的固溶量相近。表明添加 Cu-Sc 合金后 Cu 没有与 Sc 和 Zr 反应, 即 Sc 和 Zr 对 Cu 的固溶量没有影响。

## 2.2 Al<sub>3</sub>Zr 相的溶解行为

图 6 是添加 Cu-Sc 合金前后 Al-0.12%Zr 合金中的 Al<sub>3</sub>Zr 质点的形貌随保温时间增加的变化。添加 Cu-Sc 合金前, 见图 6a, 6g, 6m, Al<sub>3</sub>Zr 相质点团聚, 分布不均匀, 随着保温时间增加, Al<sub>3</sub>Zr 团逐渐离散, 形状变圆, 尺寸变小。保温温度提高, 这种趋势越发明显。用 Image-pro Plus 6.0 统计的 Al<sub>3</sub>Zr 相质点尺寸和面积分数随保温时间变化结果见图 7 和图 8。加 Sc 前, Al<sub>3</sub>Zr 质点尺寸较大, 加 Sc 保温 1 min 后尺寸变化不大, 然后急剧减小, 保温 20 min 后尺寸变化平缓。在 700 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, Al<sub>3</sub>Zr 质点平均尺寸为 28 μm, 保温 20 min, 减小到 8 μm, 保温 60 min, 减小到 5 μm, 与加 Cu-Sc 合金前相比减少了 82%。在 725 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, 平均尺寸为 26 μm, 保温 20 min, 减小到约 6 μm, 保温 60 min, 减小到 4 μm, 与加 Cu-Sc 合金前相比减少了 84%。在 750 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, 平均尺寸为 22 μm, 保温 20 min, 减小到 3 μm, 保温 60 min, 减小到 2 μm, 与 Cu-Sc 合金前相比减少了 90%。

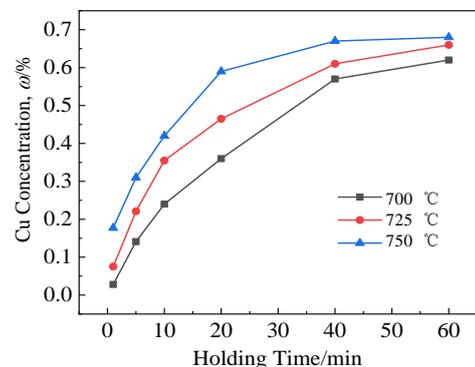


图 5 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中的 Cu 固溶量随保温时间变化

Fig.5 Dependence of solubility of Cu in Al-0.12%Zr alloy after adding Cu-Sc alloy on holding time

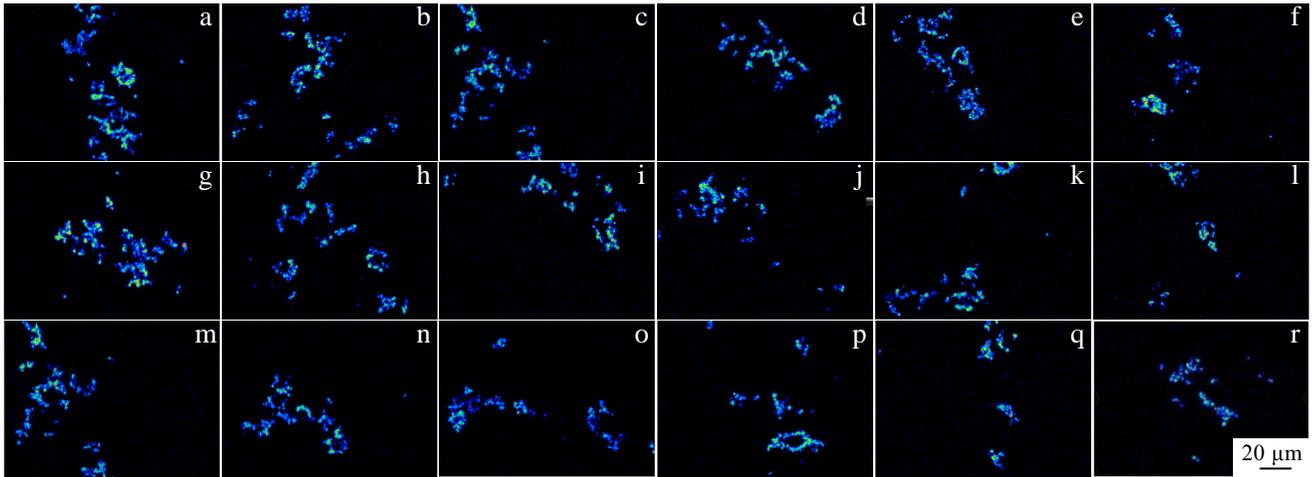


图 6 添加 Cu-Sc 中间合金不同保温温度和时间凝固后的 Al-Zr 合金  $Al_3Zr$  相

Fig.6  $Al_3Zr$  particles in Al-Zr alloys after adding Cu-Sc master alloy at temperature of 700 °C (a~f), 725 °C (g~l), 750 °C (m~r) for holding time of 1 min (a, g, m), 5 min (b, h, n), 10 min (c, i, o), 20 min (d, j, p), 40 min (e, k, q), 60 min (f, l, r)

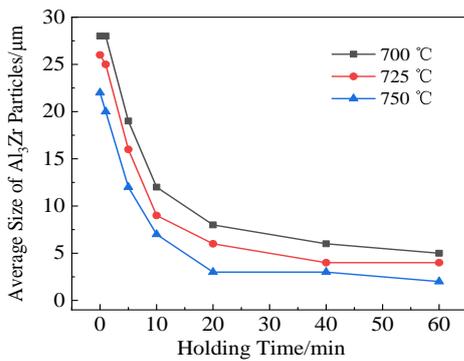


图 7 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中  $Al_3Zr$  质点尺寸随保温时间变化

Fig.7 Dependence of size of  $Al_3Zr$  particles in Al-0.12%Zr alloy on holding time at different temperatures

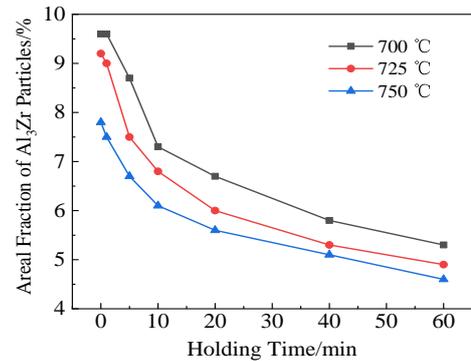


图 8 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金中  $Al_3Zr$  质点面积分数随保温时间变化

Fig.8 Dependence of areal fraction of  $Al_3Zr$  particles in Al-0.12%Zr alloy on holding time at different temperatures

加 Sc 前,  $Al_3Zr$  质点面积分数较高, 加 Sc 保温 1 min 后尺寸变化不大, 然后急剧降低, 保温 20 min 后面积分数变化平缓, 见图 8。在 700 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前  $Al_3Zr$  质点面积分数为 9.6%, 保温 20 min, 减小到 6.7%, 保温 60 min, 减小到 5.3%, 与加 Cu-Sc 合金前相比减少了 45%。在 725 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前  $Al_3Zr$  质点面积为 9.2%, 保温 20 min, 减小到 5.6%, 保温 60 min, 减小到 4.6%, 与加 Cu-Sc 合金前相比减少了 41%。比较图 7 和 8 可知,  $Al_3Zr$  质点尺寸随保温时间增加减少的速度要比  $Al_3Zr$  相面积分数随保温时间增加减少的速度快, 这是因为随保温时间增加,  $Al_3Zr$  质点溶解的同时离散, 大块质点分解成小质点, 尺寸显著减小, 但是面积分数降低相对小。

图 9 是电子探针检测到的添加 Cu-Sc 合金前和后 Al-0.12%Zr 合金中的 Zr 固溶量随保温时间变化。可见, 未添加 Cu-Sc 合金前, Al-0.12%Zr 中的 Zr 含量在不同保温温度不同, 温度越高, 固溶量越高, 随着保温时间增加, 在保温 20 min 前, 增加较快, 表明  $Al_3Zr$  质点溶解较快, 保温 20 min 后增加缓慢。700 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, Zr 的固溶量为 0.029%, 保温到 20 min, 增加到 0.033%, 保温到 60 min, 增加到 0.035%, 与加 Cu-Sc 合金前相比, 增加 19%, 达到设计添加量的 27.5%。725 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, Zr 的固溶量为 0.031%, 保温到 20 min, 增加到 0.036%, 保温到 60 min, 增加到 0.037%, 与加 Cu-Sc 合金前相

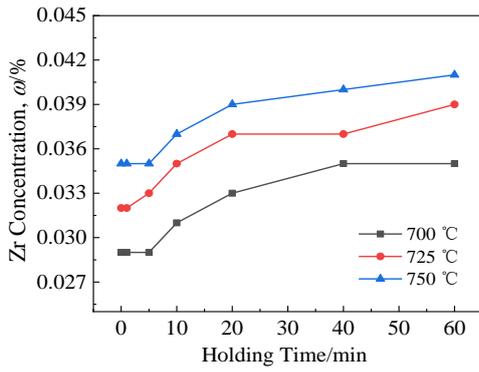


图 9 添加 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 合金中的 Zr 固溶量随保温时间变化

Fig.9 Dependence of solubility of Zr in Al-Zr alloy after adding Cu-Sc alloy on holding time

比, 增加 18%, 达到设计添加量的 0.8%。750 °C 保温, 加 Cu-Sc 合金前, Zr 的固溶量为 0.034%, 保温到 20 min, 增加到 0.039%, 保温到 60 min, 增加到 0.041%, 与加 Cu-Sc 合金前相比, 增加 20%, 达到设计添加量 (0.12%) 的 34.1%。

对照图 8, 添加 Sc 以后 Zr 固溶量随保温时间延长的增加速度比其面积分数降低的慢。这是因为含 Zr 质点溶解后, 很多尺寸很小, 小于 0.01 μm, 探针不易探出, 所以面积分数降低较快。

### 2.3 Zr、Sc 交互作用

加 Zr 和 Sc 的铝合金在固态加热时, 析出中间是

Al<sub>3</sub>Sc 相周围是 Zr 的芯壳结构的析出相<sup>[26]</sup>。就是说加热时固溶在基体中的 Sc 由于扩散系数要高于 Zr, Sc 优先析出, 形成 Al<sub>3</sub>Sc 质点, 然后 Zr 析出, 被吸附到 Al<sub>3</sub>Sc 相表面, 形成芯壳结构。那么在 Al-Zr 合金中加入 Cu-Sc 合金, Zr 和 Sc 如何作用, 这是需要关心的问题。

图 10 是加 Cu-Sc 合金后 700 °C 保温 5 min Al-Zr 合金中的元素分布, 可见 Cu-Sc 合金分解, Cu 扩散到基体中。富 Zr 的 Al<sub>3</sub>Zr 相也开始溶解, 分解后的含 Sc 质点在熔体中游离, Al<sub>3</sub>Zr 相表面并没有吸附 Sc。

图 11 是加 Cu-Sc 合金后 725 °C 保温 10 min Al-Zr 合金中的元素分布, 可见在尺寸较小的 Al<sub>3</sub>Zr 相质点表面区域, 已经吸附了 Sc。

图 12 是加 Cu-Sc 合金后 750 °C 保温 60 min Al-Zr 合金中的元素分布, 可见在 Al<sub>3</sub>Zr 相质点表面区域, 已经吸附了大量的 Sc。Sc 可能固溶到 Al<sub>3</sub>Zr 相质点中。

由图 10~12 可以看出, Cu-Sc 合金进入 Al-0.12%Zr 合金液中后, 先开始溶解, 富 Sc 质点游离在熔体中。随着保温时间增加和保温温度提高, 富 Sc 质点溶解, 析出的 Sc 元素开始扩散到尺寸较小的 Al<sub>3</sub>Zr 质点表面区域。温度再增加, 保温时间再延长, 富 Sc 相大量溶解, 部分 Sc 原子向 Al<sub>3</sub>Zr 质点表面区域富集, 凝固后部分固溶到 Al<sub>3</sub>Zr 相中。

Sc 富集到 Al<sub>3</sub>Zr 表面的现象, 与固态加热中形成的中心是 Al<sub>3</sub>Sc 表面富集 Zr 的芯壳结构不同。这可能是 Al<sub>3</sub>Zr 先形成, 然后加 Cu-Sc 中间合金, Sc 不断溶解, 溶解的 Sc 在熔体中扩散到 Al<sub>3</sub>Zr 表面。

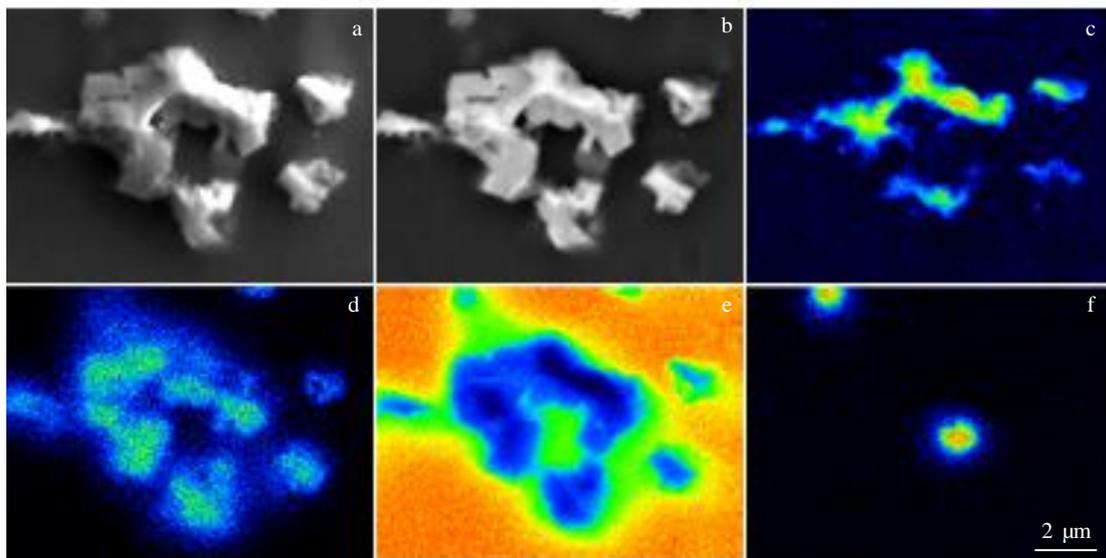


图 10 添加 Cu-Sc 合金 700 °C 保温 5 min Al-Zr 合金的元素分布

Fig.10 Alloying element distribution in Al-Zr alloy after adding Cu-Sc alloy holding for 5 min at 700 °C: (a) SEI, (b) COMPO, (c) Cu, (d) Zr, (e) Al, and (f) Sc

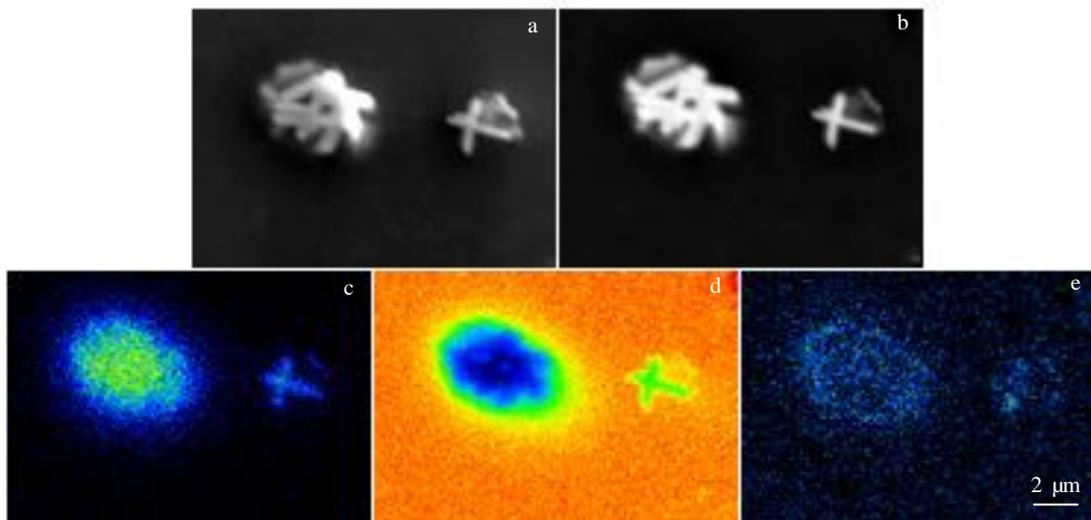


图 11 添加 Cu-Sc 合金 725 °C 保温 10 min Al-Zr 合金的元素分布

Fig.11 Alloying element distribution in Al-Zr alloy after adding Cu-Sc alloy holding for 10 min at 725 °C: (a) SEI, (b) COMPO, (c) Zr, (d) Al, and (e) Sc

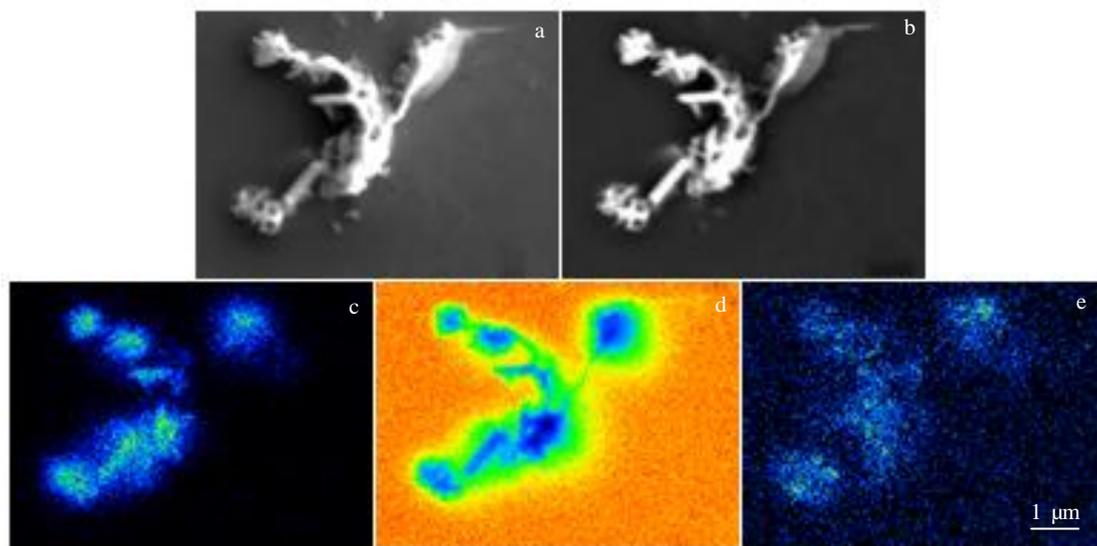


图 12 添加 Cu-Sc 合金 750 °C 保温 60 min Al-Zr 合金的元素分布

Fig.12 Alloying element distribution in Al-Zr alloy after adding Cu-Sc alloy holding for 60 min at 750 °C: (a) SEI, (b) COMPO, (c) Zr, (d) Al, and (e) Sc

### 2.4 Al-Zr 合金加入 Cu-Sc 合金的凝固组织

图 13 是 Al-Zr 合金加入 Cu-Sc 合金不同保温时间的凝固组织, 图 14 是根据这些微观组织统计的晶粒尺寸与保温时间关系。与纯 Al 只加 Cu-Sc 合金的凝固组织<sup>[24]</sup>比较, 可以看出: Zr 和 Sc 复合加入可以显著细化 Al 合金组织。纯 Al 中只加 Cu-Sc 合金, 700 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸为 285 μm, 保温到 60 min, 达到 1371 μm, 而 Al-0.12%Zr 合金加等量 Cu-Sc 合金,

700 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸为 125 μm, 保温到 60 min, 达到 148 μm, 相当于纯 Al 加等量 Cu-Sc 合金相同保温条件的约 10%。

纯 Al 中只加 Cu-Sc, 725 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸为 363 μm, 保温到 60 min, 达到 1752 μm, 而 Al-0.12%Zr 中加等量 Cu-Sc, 725 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸约为 145 μm, 保温到 60 min, 达到 214 μm, 相当于纯 Al 加等量 Cu-Sc 合金相同保温条件的约

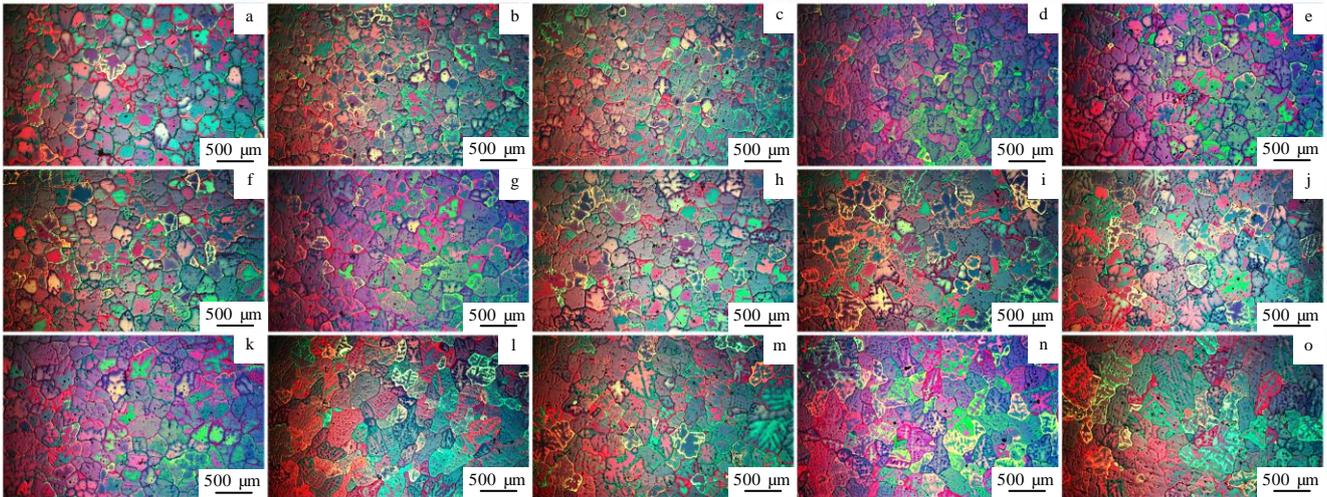


图 13 Al-Zr 合金加入 Cu-Sc 合金不同保温时间的凝固组织

Fig.13 Microstructures of Al-Zr alloy after adding Cu-Sc alloy at temperature of 700 °C (a~e), 725 °C (f~j), 750 °C (k~o) for holding time of 1 min (a, f, k), 5 min (b, g, l), 10 min (c, h, m), 20 min (d, i, n), 60 min (e, j, o)

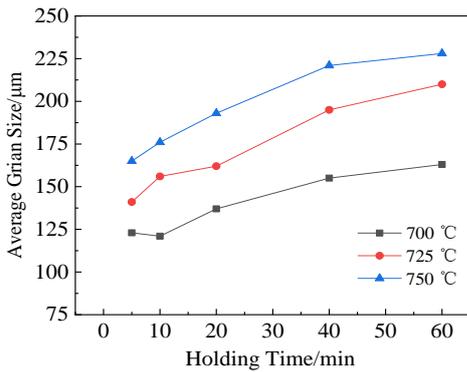


图 14 Al-Zr 合金加入 Cu-Sc 合金不同保温温度保温凝固后的晶粒尺寸与保温时间关系

Fig.14 Dependence of grain size of solidified Al-Zr after adding Cu-Sc alloy on holding time at different temperatures

12.1%。纯 Al 中只加 Cu-Sc, 750 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸为 333 μm, 保温到 60 min, 达到 2010 μm, 而 Al-0.12%Zr 加等量 Cu-Sc, 750 °C 保温 5 min, 平均晶粒尺寸约 162 μm, 保温到 60 min, 达到 235 μm, 相当于纯 Al 加等量 Cu-Sc 合金相同保温条件的 11.6%。可见加 Zr 和 Sc 的 Al 合金组织细化显著。加 Zr 和 Sc 的 Al 合金组织细化显著的原因是 Zr 的扩散速度低, 因此 Al<sub>3</sub>Zr 质点溶解速度低, 相同保温条件下, 残留的 Al<sub>3</sub>Zr 质点多。更重要的是 Sc 在 Al<sub>3</sub>Zr 质点表面富集, 降低了形核功, 显著增加了结晶时的异质形核核心。

在纯 Al 中只加 Cu-Sc 合金, 晶粒平均尺寸随保温时间增加显著增大, 我们在前面已讨论过<sup>[24]</sup>, 是因为含 Sc 质点溶解, 导致大量异质形核核心消失, 合金凝固组织粗大。图 14 的晶粒平均尺寸随保温时间增加也增大, 但是增大的幅度显著降低。纯 Al 中加 Cu-Sc 合金凝固后, 700 °C 保温 60 min 的平均晶粒尺寸与保温 5 min 的晶粒尺寸相比, 增加了 3.81 倍, 同等保温条件下, 加入等量 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 合金的平均晶粒尺寸只增加 39%。纯 Al 中加 Cu-Sc 合金凝固后, 725 °C 保温 60 min 的平均晶粒尺寸与保温 5 min 的晶粒尺寸相比, 增加了 3.83 倍, 同等保温条件下, 加入等量 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 合金的平均晶粒尺寸只增加 85%。纯 Al 中加 Cu-Sc 合金凝固后, 750 °C 保温 60 min 的晶粒尺寸与保温 5 min 的晶粒尺寸相比, 增加了 2.52 倍, 同等保温条件下, 加入等量 Cu-Sc 合金的 Al-Zr 合金的晶粒尺寸只增加 38%。可见加入 Zr 和 Sc 的合金不但组织可以显著细化, 更重要的是可以在较高的温度和较长的保温时间保持组织细化的效果。

### 2.5 Al<sub>3</sub>(Zr,Sc)相的析出

图 15 是一组 TEM 照片, 显示了添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 合金在 725 °C 保温 20, 40, 60 min 凝固后在 520 °C 均化退火 24 h 的 Al<sub>3</sub>(Zr,Sc)二次析出相。这些析出相是明显的“芯壳”结构, 与添加 Al-Sc-Zr 中间合金的“芯壳”结构相同。这种结构的析出相, 本身有析出强化作用, 更重要的是在高温时稳定, 可以钉扎位错和晶界, 抑制合金的再结晶<sup>[27,28]</sup>。

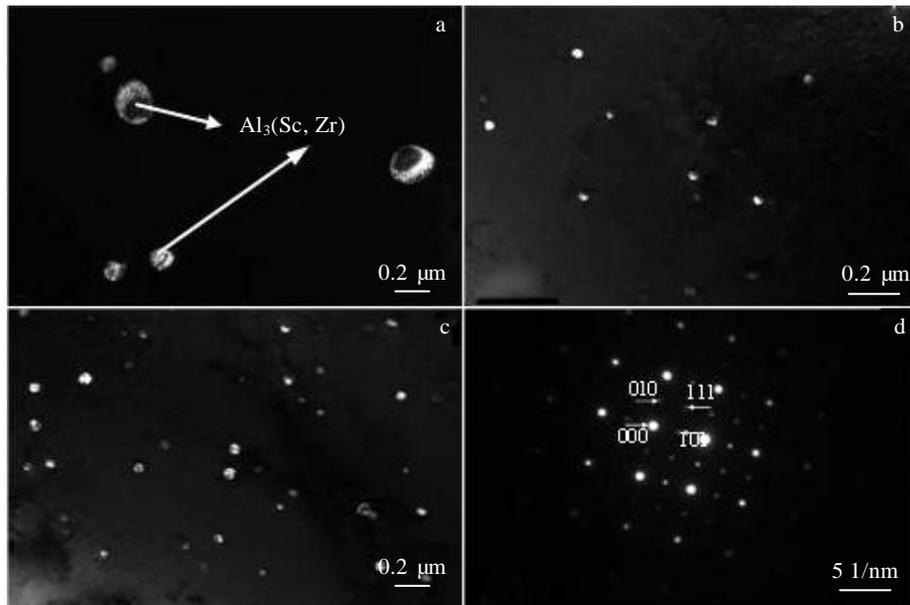


图 15 添加 Cu-Sc 合金不同保温时间凝固均化退火后的 Al-0.12%Zr 合金的  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  析出相

Fig.15 TEM showing  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  precipitates in homogenized Al-0.12%Zr alloy added by Cu-Sc master alloy at 725 °C for different holding time after solidification: (a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min; (d) SAED pattern

由图 15 可以看出,随保温时间的延长,  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相数量增加,参考图 4 和图 9,可见这与 Sc 和 Zr 在 Al 基体中的固溶量有关。实际上,在 725 °C 保温 10 min 前,均化后的合金几乎观察不到  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相,到保温 20 min 时,才观察到  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  析出相,随保温时间增加,  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  析出相数量增加,尺寸变小。即凝固时固溶在基体中的 Sc 和 Zr 含量越高,析出的  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相越多。

## 2.6 讨论

在 2.3 节 Zr、Sc 交互作用的研究中观察到, Sc 原子富集到  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相表面,形成了芯部为  $\text{Al}_3\text{Zr}$  表面富 Sc 的质点,且随着保温时间延长,吸附到  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相的 Sc 增加。这与复合添加 Zr 和 Sc 的铝合金固态二次析出的中间为  $\text{Al}_3\text{Sc}$  表面富 Zr 的“芯壳”结构<sup>[26]</sup>不同。

戴晓元等<sup>[29]</sup>在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr-Sc 合金铸态  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相形貌的研究中也发现了类似现象。他们认为: Al-Zr 合金熔体在一定成分和冷却速度条件下,熔体中优先形成晶体结构为  $\text{L1}_2$  型亚稳态  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子,而不是  $\text{D0}_{23}$  型的  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子。随后在包共晶反应的凝固过程中, Sc 原子向  $\text{L1}_2$  型  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子扩散并替代  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子中的 Zr 原子,形成  $\text{L1}_2$  型  $\text{Al}_3\text{Sc}$  粒子。即凝固时一次析出的  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相,芯部是  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , 表面是  $\text{Al}_3\text{Sc}$ 。仔细观察发现,表面层是富 Sc 和富 Zr 层交替的复杂结构。

Li 等<sup>[30]</sup>采用第一原理计算了  $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$  相的形成

能,弹性和界面性能,他们指出:同时添加 Zr 和 Sc 的  $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$  相形成能大于只加 Sc 形成的  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相,这意味  $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$  相的形核驱动力大,同时添加 Zr 和 Sc 的  $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$  相的结合能比只加 Sc 形成的  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相高,表明  $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$  相难于分解。

实际上,溶解到 Al 基体中的 Sc,富集到  $\text{Al}_3\text{Zr}$  质点表面,是体系自由能降低的过程<sup>[31]</sup>,其富集的速度由 Sc 在铝液中的扩散速度决定。温度越高,保温时间越长,富集的越多。

Xia 等<sup>[31]</sup>研究添加 Sc 和 Zr 的固态 Al-Mg 合金的相关系时也发现, Sc 也可以溶解到  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相中,最大达到 4.4%Sc,即  $\text{Al}_3\text{Zr}$  中的 20% 的 Zr 原子可以被 Sc 取代。同时指出芯壳结构的  $\text{Al}_3(\text{Zr,Sc})$  相的壳与基体错排度小于  $\text{L1}_2$  型  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相,因此更有利于结晶形核,细化合金组织。

## 3 结论

1) Cu-Sc 合金加入到 Al-0.12%Zr 熔体中后,随保温时间延长和保温温度提高,含 Sc 质点的尺寸减小,面积分数降低;  $\text{Al}_3\text{Zr}$  质点的尺寸减小,面积分数也降低,但是  $\text{Al}_3\text{Zr}$  质点的溶解速度比含 Sc 质点低。

2) Cu-Sc 合金加入到 Al-0.12%Zr 熔体中后,伴随着含 Sc 质点和  $\text{Al}_3\text{Zr}$  相溶解,在  $\alpha$ -Al 基体中的 Sc、Cu 和 Zr 的固溶量增加。750 °C 保温 60 min 后凝固, Sc 在  $\alpha$ -Al 基体中的固溶量达到设计添加量的 56.0%,

Cu 在  $\alpha$ -Al 基体中的固溶量达到设计添加量的 85%，Zr 在  $\alpha$ -Al 基体中的固溶量达到设计添加量的 34.1%。与 Cu-Sc 合金加入到纯 Al 熔体中凝固后相比，Cu 的固溶量几乎相同，Sc 的固溶量显著减少。

3) Cu-Sc 合金加入到 Al-0.12%Zr 熔体中后，随保温时间延长和保温温度提高，溶解到溶体中的部分 Sc 原子被吸附到  $Al_3Zr$  相表面，析出中间是  $Al_3Zr$  表面富 Sc 的结构。

4) 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 溶体凝固后，随液态保温时间延长和保温温度提高，晶粒尺寸略有增大，但都明显小于添加 Cu-Sc 合金的纯 Al 凝固后的晶粒尺寸。这是因为随保温时间延长和保温温度提高，大量表面富 Sc 的  $Al_3Zr$  相没有溶解，还存在大量异质晶核。

5) 添加 Cu-Sc 合金的 Al-0.12%Zr 溶体凝固均化退火后，同添加 Al-Sc-Zr 中间合金一样，也析出大量“芯壳”结构的  $Al_3(Sc,Zr)$ 相。

#### 参考文献 References

- [1] Lin Zhaoqi(林肇琦), Ma Hongsheng(马宏声), Zhao Gang(赵刚). *Light Metals*(轻金属)[J], 1992(1): 54
- [2] Lin Zhaoqi(林肇琦), Ma Hongsheng(马宏声), Zhao Gang(赵刚). *Light Metals*(轻金属)[J], 1992(2): 55
- [3] Yin Zhimin(尹志民), Pan Qinglin(潘清林), Jiang Feng(姜峰) et al. *Scandium and Its Alloys*(钪和含钪合金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2007: 1
- [4] Davydov V G, Elagin V I, Zakharov V V et al. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 1996, 38(7-8): 347
- [5] Norman A F, Prangnell P B, McEwen R S. *Acta Mater*[J], 1998, 46(16): 5715
- [6] Zhang Mingjie(张明杰), Li Jinli(李金丽), Liang Jiexiao(梁家骅). *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报)[J], 2003, 24(4): 385
- [7] 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
- [8] 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
- [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] Thomas Dorin, Mahendra Ramajayam, Justin Lamb et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 707: 58
- [11] Røyset Ryum. *International Materials Reviews*[J], 2005, 50(1): 19
- [12] Zhang Yonghong, Yin Zhimin, Zhang Jie et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2002, 31(3): 167
- [13] He Yongdong(贺永东), Zhang Xinming(张新明), You Jianghai(游江海). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 665
- [14] Yin Dengfeng(尹登峰), Zheng Ziqiao(郑子樵), Yu Zhiming(余志明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(9): 736
- [15] Liang Wenjie(梁文杰), Pan Qinglin(潘青林), Zhu Chaoming(朱朝明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 551
- [16] Tao Binwu(陶斌武), Wang Keran(王克然), Liu Jianhua(刘建华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1485
- [17] Zhang Haifeng(张海峰), Chen Qin(陈琴). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2012, 33(2): 1
- [18] Pan D, Mahesh Kumar Talari, Babu N. K et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 65(5): 1757
- [19] Li Zhaoming(李召明), Jiang Haichang(姜海昌), Yan Desheng(闫德胜) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2019, 33(9): 673
- [20] Li Binchuan(李斌川), Ma Chenggui(马成贵), Chen Jianshe(陈建设) et al. *Chinese Patent*(中国专利), 201910407378.3[P], 2019
- [21] Zhang Wei. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(12): 3866
- [22] Teng G B. *Materials Science & Engineering*[J], 2018, 713: 61
- [23] Zeng Daxin(曾大新), Su Junyi(苏俊义), Chen Mianji(陈勉己). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2000, 21(1): 33
- [24] Cui Jianzhong(崔建忠), Wang Zhao(王钊), Wang Chunxin(王春新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 3052
- [25] Kotur B Ya, Derkach V O, Ducsyak I S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 238: 81
- [26] Tolley, Radmilovic V, Dahmen U. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 621
- [27] Kerkove Marcel A, Wood Thomas D, Sanders Paul G et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45: 3800
- [28] Wloka J. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(19): 6666
- [29] Dai Xiaoyuan(戴晓元), Xia Changqing(夏长清), Long Chunguang(龙春光) et al. *Rare Metal Materials and*

- Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 265
- [30] Li Chunmei, Jiang Xianquan, Cheng Nanpu *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(8): 2557
- [31] Xia Changqing, Zeng Fanhao, Gu Yi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2003, 13(3): 546

## Dissolution of Cu-Sc Master Alloy in Liquid Al-Zr Alloy

Cui Jianzhong<sup>1</sup>, Wang Zhao<sup>1</sup>, Wang Chunxin<sup>2</sup>, Wang Fuyue<sup>1</sup>, Wang Xiangjie<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Dissolution behaviors of Cu-20wt%Sc master alloy in liquid Al-0.12wt%Zr alloy was studied in this paper. It is found that both size and areal fraction of particles bearing Sc and Al<sub>3</sub>Zr particles decrease, the solubility of Sc, Cu and Zr in  $\alpha$ -Al increases with the increase in holding time and temperature. Part of Sc atoms is adsorbed on the surface of Al<sub>3</sub>Zr particles so that Al<sub>3</sub>Zr particles rich in Sc on surface are formed. The microstructure of the alloy with Sc and Zr after solidification is fine observably. Average grain size of the alloy increases slightly with the increase in holding time and temperature. Fine microstructure of the alloy with Zr and Sc is resulted from the a lot of stable nuclei of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) particles rich in Sc on surface. Same as adding Al-Sc-Zr master alloy, Al<sub>3</sub>(Sc,Zr) precipitates in the Al-Zr alloy added by Cu-Sc master alloy after homogenization.

**Key words:** Cu-Sc master alloy; Al-Zr alloy; dissolution; particles of bearing Sc and Zr; areal fraction

---

Corresponding author: Wang Zhao, Master, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: 396595791@qq.com