

Cu-Sc 中间合金在 Al 液中的溶解

崔建忠¹, 王 钊¹, 王春新², 王复越¹, 王向杰¹

(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: 首次采用 Cu-Sc 中间合金, 开发了 Al 合金加 Sc 新方法, 研究了 Cu-Sc 中间合金在 Al 液中的溶解行为。发现随着保温温度的提高和保温时间的延长, 含 Sc 质点(团)的尺寸减小, 面积分数减少, 凝固后在 α -Al 基体中的 Sc 固溶量增加, 短时间保温的合金凝固组织细小, 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逐渐增大。并根据含 Sc 质点尺寸和面积分数变化, 分析了凝固组织的变化原因。

关键词: Cu-Sc 中间合金; 溶解; 含 Sc 质点尺寸; 面积分数; 凝固组织

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-0970-07

钪(Sc)是目前为止所发现的改善铝合金性能最为有效的元素。20 世纪中页, 俄罗斯科学家首先 Al-Mg 系合金中添加微量 Sc, 开发了 Al-Mg-Sc 系合金 01570、01571、01545 等合金, 然后在 Al-Mg-Li 合金中添加 Sc, 开发了超轻、高强、可焊的 1421 合金, 以后又相继开发了 Al-Cu-Sc 系合金 1460 和 1464 合金及 Al-Zn-Mg 系 01970、01975、01981 合金^[1]。我国在含 Sc 铝合金方面也有大量卓有成效的研究工作, 发现在变形铝合金中添加微量钪后表现出诸多优异性能, 如净化熔体、细化铸态组织^[2]、抑制再结晶^[3]等, 可以全面提高铝合金的强度^[4]、韧性、高温性能^[5]、耐腐蚀性能^[6]及焊接性能^[7]等。

目前工业上的加 Sc 方法主要是采用 Al-Sc 中间合金, 其制备方法主要是熔盐电解法^[8]、对掺法^[9]和铝热还原法^[10], 现在市售 Al-Sc 中间合金主要采用熔盐电解法生产, 含 Sc 量在 2%~3% (质量分数)。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, 限制了这种高效元素在工业生产中的广泛应用。

最近, 东北大学采用熔盐电解法成功制备出 Cu-Sc 中间合金^[11], 含 Sc 量可以达到 20% (质量分数)以上, 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。早期 Sc 只施加到 Al-Mg 系合金中, 近年大量的基础研究和工业应用已经表明 Sc 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^[12,13]。

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。同时 Cu-Sc 中间合金可以用于含微量 Cu 的 3000 系、4000 系、6000 系及 8000 系 Al 合金中。中间合金在 Al 液中的溶解, 是中间合金高效利用的基础^[14], 本研究选用典型的 Cu-20%Sc (质量分数)中间合金, 研究其在纯 Al 中的溶解速度和对合金凝固组织的影响规律, 为 Cu-Sc 中间合金工业应用提供基础数据。

1 实验

采用熔盐电解法制备的典型 Cu-20%Sc (质量分数, 下同)中间合金, 其成分见表 1。Al 采用 99.85% 工业纯铝。设计 Sc 的加入量为 0.2%。Cu-Sc 中间合金的加热温度和保温时间见表 2。

由于 Cu-Sc 中间合金很脆, 所以将大块 Cu-Sc 中间合金车削后筛选成 2~4 mm 的颗粒。2 kg 工业纯铝在石墨坩埚中熔化到温后, 将称重后的粒状 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, 保温到时间后, 扒渣, 浇注到 $\phi 100$ mm \times 100 mm 的铁模中。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

收稿日期: 2021-03-15

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(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

表 1 Cu-Sc 中间合金的化学成分

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

| Cu | Sc | Al | Fe | Si |
|------|------|-----|-------------|-------------|
| 79.3 | 19.8 | 0.8 | ≤ 0.01 | ≤ 0.01 |

表 2 Cu-Sc 中间合金的加热温度和保温时间

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

| Temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Holding time/min | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|---|----|----|----|----|----|
| 700 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| 725 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |
| 750 | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 |

试样, 打磨抛光后, 采用氟硼酸与水的混合溶液 ($\text{HBF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}=1:20$) 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 PW3040/60 型 X 射线衍射仪测定 Cu-Sc 中间合金和加入中间合金的铸锭中的物相。采用日本电子株式会社制 JXA-8530F 型号场发射电子探针测定 Cu-Sc 中间合金的元素分布和含量。加入中间合金的铸锭切下的试样经抛光后, 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测定观察含 Sc 质点, 采用图像分析软件 Image-Pro Plus5 测定含 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 $\alpha\text{-Al}$ 基体中的 Sc 和 Cu 固溶量, 采用十字交叉法测定铸锭平均晶粒尺寸。

2 结果与分析

2.1 Cu-Sc 中间合金组织

图 1 是 Cu-Sc 中间合金微观组织和电子探针面扫描结果。可以看出, 合金中出现不同取向的富 Sc 条状相, 在条状组织间是含 Sc 和 Cu 的的线状组织。条状组织的电子探针打点结果表明: 该处含有 79.70%~79.89% 的 Cu, 20.11%~20.30% 的 Sc (原子分数), 查阅相图^[15], 其成分与 Cu_4Sc 相近, 认为该处为化合物 Cu_4Sc 。线状组织中含 Cu 为 80%~84%, Sc 为 5%~10%, 及微量 Al (0.1%~0.2%) 和 O。中间合金中含微量 Al 是因为电解时采用刚玉坩埚, 可能导致微量 Al 还原, 进入中间合金。图 2 是 Cu-Sc 中间合金的 XRD 图谱, 其主峰与早期 Cu_4Sc 化合物的 X 射线衍射结果^[16]一致, 确认 Cu-Sc 中间合金的主要组成相是 Cu_4Sc 。

根据 Cu-Sc 相图^[15], Cu_4Sc 化合物的熔点在 $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, 本研究测定结果, 为 $871.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ (见图 3), 远高于 Al 的熔点 ($660\text{ }^{\circ}\text{C}$), 所以 Cu-Sc 中间合金在 Al 液中能否快速溶解, 是值得关注的问题。

2.2 Cu-Sc 中间合金在 Al 液中的溶解行为

由于固态 Cu 在 Al 液中的溶解速度高^[17], 所以 Cu-Sc 中间合金的溶解速度取决于 Sc 的溶解速度。因此, 将加入中间合金保温不同时间凝固后的铸锭用电子探针探测含钪质点的形态和分布。在中间合金加入

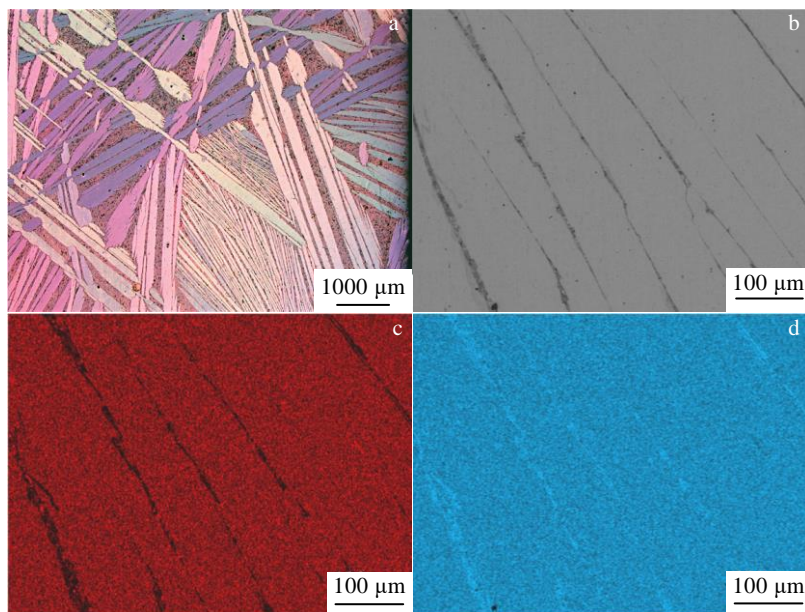


图 1 Cu-Sc 中间合金的微观组织与元素面分布

Fig.1 Microstructures (a, b) and element mappings of Sc (c) and Cu (d) for Cu-Sc master alloy

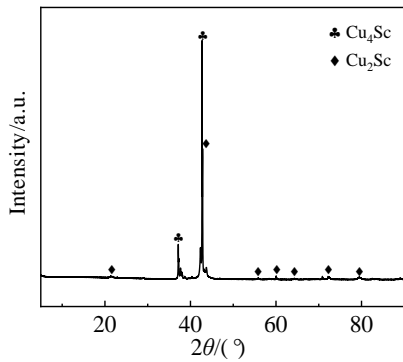


图 2 Cu-Sc 中间合金的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of Cu-Sc master alloy

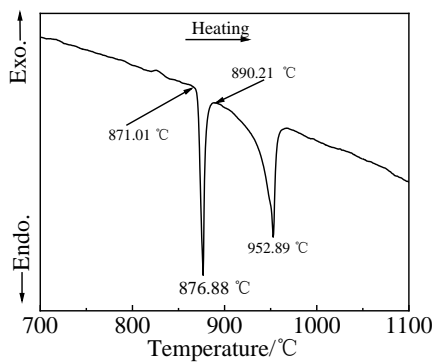


图 3 Cu-Sc 中间合金 DSC 测定结果
Fig.3 DSC result of Cu-Sc master alloy

到 Al 熔体中，破碎成含 Sc 和 Cu 的小块，简称为含 Sc 质点，保温初期含 Sc 质点呈团聚状，随着保温时

间的增加，Cu 快速溶解，含 Sc 质点团逐渐离散，尺寸逐渐减小，从 700 °C 保温开始，到 20 min，含 Sc 质点的尺寸和密度急剧下降，然后缓慢降低。保温 60 min，含 Sc 质点的平均尺寸减少到 0.5 μm，面密度降到 0.09%。从 725 °C 保温开始，到 10 min，含 Sc 质点的尺寸和密度急剧下降，然后缓慢降低。保温 60 min，含 Sc 质点的平均尺寸减小到 0.1 μm，面密度降到 0.01%。从 750 °C 保温开始，到 10 min，含 Sc 质点的尺寸和密度急剧下降，然后缓慢降低。保温 60 min，含 Sc 质点的平均尺寸减小到 0.02 μm，面密度降到 0.002%，见图 4。Image-Pro Plus6 图像分析软件测定的含 Sc 质点尺寸和面积分数与保温时间的关系，见图 5 和图 6，定量表征了这个变化。

图 7 是在 700 °C 保温 5 min 后凝固的铸锭中的含 Sc 质点的形态和 Cu、Sc 元素面分布图。由于 Cu_4Sc 化合物非常脆，中间合金颗粒加入到 Al 液中后，迅速受热升温、膨胀，产生内应力， Cu_4Sc 化合物迅速破碎成不规则的小尺寸块状，在 Al 液中形成含 Sc 和 Cu 的质点团。由于含 Sc 质点中的 Cu 在 Al 液中快速溶解，质点中的 Sc 溶解慢，所以，保温初期，遗留下富 Sc 质点。

随着保温时间的延长，Sc 不断溶解到 Al 液中，富 Sc 质点的尺寸和数量不断减少，保温 60 min 时，绝大部分 Cu 和 Sc 溶解到 Al 液中，凝固后，固溶在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中。700 °C 保温 60 min 后凝固，遗留的含 Sc 质点尺寸为 0.5 μm，且随保温温度的升高，遗留的含 Sc 质点尺寸更小，数量更少。随着保温时间的延长和保

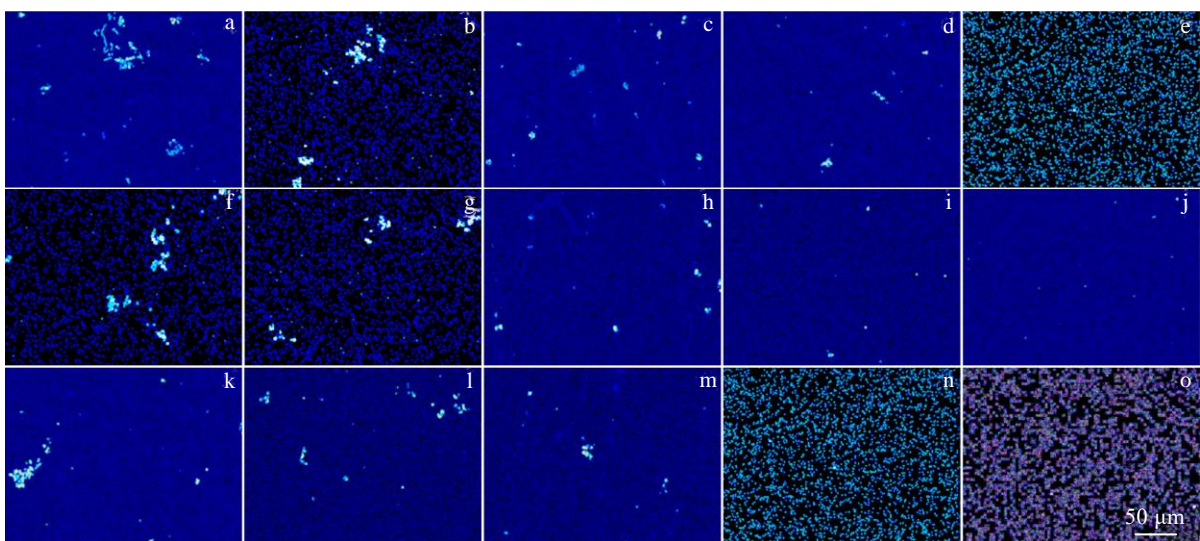


图 4 不同温度和保温时间凝固后铸锭中的含 Sc 质点

Fig.4 Particles containing Sc in ingots at different temperatures for different holding time: (a~e) 700 °C, (f~j) 725 °C, and (k~o) 750 °C ; (a, f, k) 1 min, (b, g, l) 5 min, (c, h, m) 10 min, (d, i, n) 20 min, and (e, j, o) 60 min

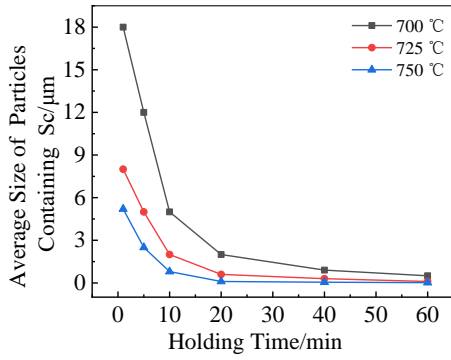


图5 含 Sc 质点(团)的尺寸与保温时间关系

Fig.5 Dependence of average size of particles containing Sc on holding time at different temperatures

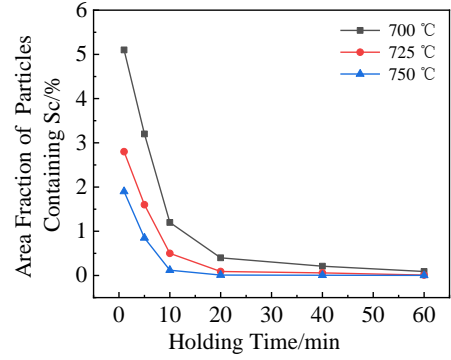


图6 含 Sc 质点面积分数与保温时间关系

Fig.6 Dependence of area fraction of particles containing Sc on holding time at different temperatures

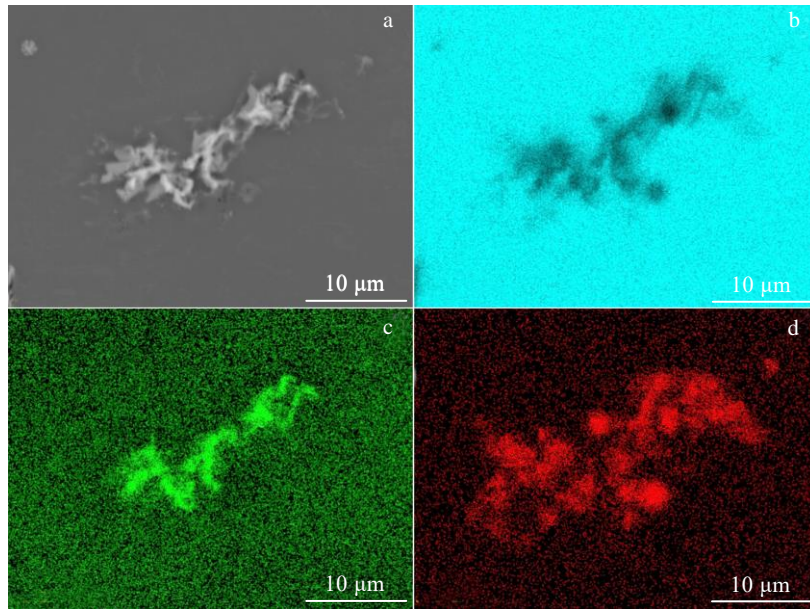


图7 含 Sc 质点在 Al 液中的溶解时的形态和元素面分布

Fig.7 Morphology (a) and element mappings (b~d) of the particles containing Sc in liquid Al during dissolution: (b) Al, (c) Cu, and (d) Sc

温温度的升高 Cu 和 Sc 在合金凝固后在 α -Al 基体中的固溶量增加, 用探针在基体中打点测定后统计的结果见图 8 和图 9。可见, 保温温度不同时, 保温 60 min Sc 和 Cu 的固溶量不同。在 750 °C 保温 60 min, Sc 在 α -Al 基体中的固溶量达到最高值 0.155%, 为添加量的 77.5%。Cu 在 α -Al 基体中的固溶量也达到最高值 0.68%, 为添加量的 85%, 其余的 Cu 和 Sc 可能在晶界和残余的细小 CuSc 质点中。

2.3 添加 Cu-c 中间合金的 Al 凝固组织

图 10 是添加 Cu-Sc 中间合金后不同保温温度和时间凝固后的合金偏光组织。图 11 是合金晶粒尺寸随保温时间变化的关系。可见, 短时间保温时, 铸锭的晶

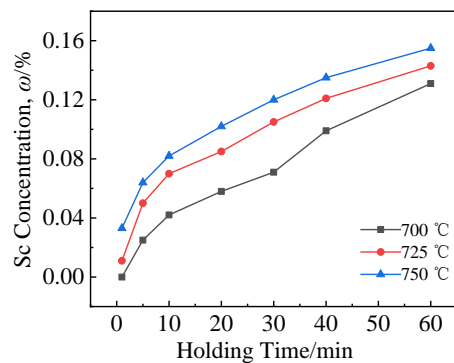


图8 固溶在 α -Al 基体中的 Sc 含量与保温时间关系

Fig.8 Dependence of Sc content solid solved in α -Al on holding time at different temperatures

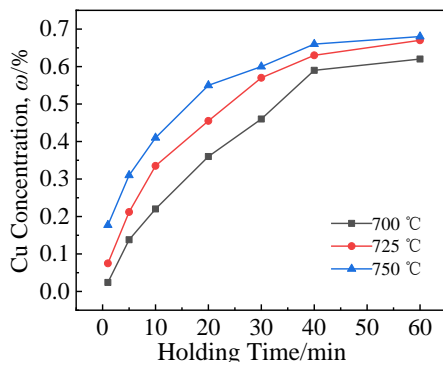


图 9 固溶在 α -Al 基体中的 Cu 含量与保温时间关系

Fig.9 Dependence of Cu content solid solved in α -Al on holding time at different temperatures

粒尺寸较细小，随着保温温度的提高和保温时间的延长，晶粒尺寸不断增大。早期的研究结果已经表明，当单独添加 Sc 的量低于 Al-Sc 合金的共晶成分 (0.55%) 时，只添加 Sc 没有明显组织细化效果，只有 Sc 添加量高于其共晶成分，组织才显著细化^[18]。这是因为低于共晶成分的 Sc 添加到纯 Al 液中，将溶解到 Al 液中，凝固后固溶到基体中，在后续加热（如均化退火）时，二次析出成细小的纳米级的质点，它们可以有效地钉扎晶界，抑制再结晶，提高合金的高温稳定性。只有含 Sc 量高于共晶成分，合金才在凝固时一次析出 Al_3Sc 相，作为结晶形核的异质核心，细化组织。从这一点上来看，Sc-Cu 中间合金与 Al-Sc 中间合金的作用相同。

添加 Cu-Sc 中间合金与添加 Al-Sc 中间合金^[18]对凝固组织的影响不同。即在短时间保温后凝固，合金组织细化。且随着保温时间的减少和保温温度的降低，

组织细化效果更显著。这是因为 Cu-20%Sc 合金的熔点 (871 °C) 远高于 Al-3%Sc 合金 (665 °C)，即 Cu-20%Sc 中间合金的原子结合力高于 Al-3%Sc 合金，所以 Cu-20%Sc 中间合金原子键的破坏需要更多能量，即 Cu-20%Sc 合金的溶解速度要比 Al-3%Sc 合金低。在保温初期，含 Sc 质点的尺寸比较大，见图 5，凝固时可以作为 α -Al 的结晶核心，且数量多，因此结晶形核率高，晶粒细化。随着保温时间的延长，含 Sc 质点不断溶解，数量和尺寸都减小，相当多的含 Sc 质点已完全溶解，或溶解到小于临界形核的质点尺寸，结晶形核核心减少，结晶晶粒粗大。

比较图 8 和图 11 可见，随保温时间的延长，Sc 在 α -Al 基体中的凝固后的固溶量变化与加 Cu-Sc 中间合金凝固后的晶粒尺寸变化趋势相同，700 °C 保温 30 min 时，Sc 的固溶量迅速增加，晶粒尺寸也显著增大，725 °C 保温时，这个转折点在保温 20 min，750 °C 保温时，这个转折点在保温 10 min，这再一次表明，加 Cu-Sc 中间合金凝固后的晶粒尺寸增加是含 Sc 质点溶解，大量固溶到 Al 基体中，结晶形核核心减少的结果。

将添加 Cu-Sc 的合金在 520 °C 均化退火 24 h，测量其硬度，见图 12。可见，随着保温时间的延长和保温温度的提高，合金硬度增加，这与图 8 所示 Sc 晶内固溶量随保温时间增加的变化趋势一致。均化退火后，Cu 已固溶到 α -Al 基体中，硬度增加是由于 Sc 的析出。加 Sc 后短时间保温，Sc 在基体中的固溶量少，均化退火后析出量少，硬度增加不大，保温时间延长，Sc 的固溶量增加，退火后的 Al_3Sc 质点析出量增加，合金硬度增加。在 750 °C 保温 60 min 的合金均化退火后析出大量 Al_3Sc 质点，见图 13。这些质点为合金加工、热处理时的再结晶抑制奠定了基础。

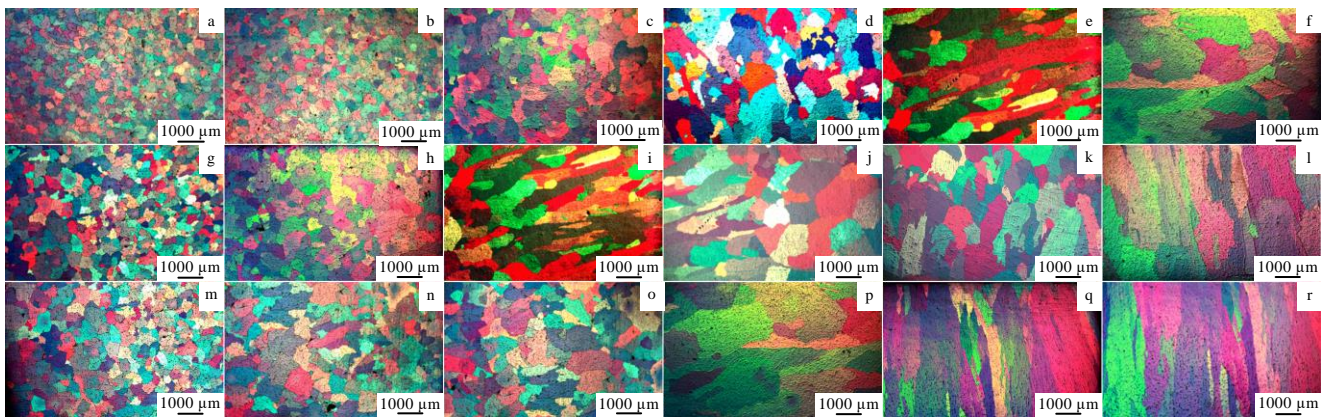


图 10 添加 Cu-Sc 中间合金在不同保温温度和时间凝固后的合金组织

Fig.10 Microstructures of the alloys adding Cu-Sc master alloy after solidification at different holding temperatures for different holding time: (a~f) 700 °C, (g~l) 725 °C, (m~r) 750 °C, (a, g, m) 1 min, (b, h, n) 5 min, (c, i, o) 10 min, (d, j, p) 20 min, (e, k, q) 30 min, and (f, l, r) 60 min

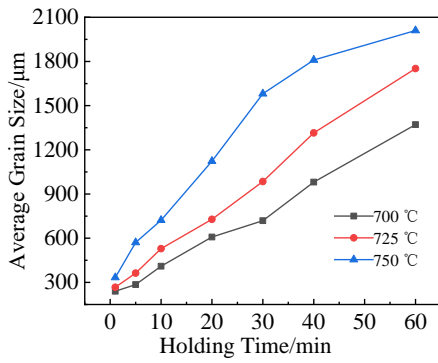


图 11 不同保温温度下添加 Cu-Sc 中间合金的合金平均晶粒尺寸与保温时间的关系

Fig.11 Dependence of average grain size of the alloy adding Cu-Sc master alloy on holding time at different temperatures

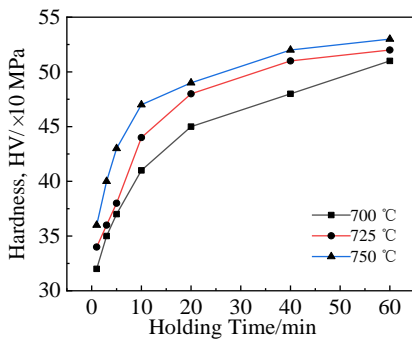


图 12 添加 Cu-Sc 中间合金均化退火后的硬度与加 Sc 后保温时间关系

Fig.12 Dependence of hardness of alloys adding Cu-Sc master alloy after homogenization on holding time after adding Sc

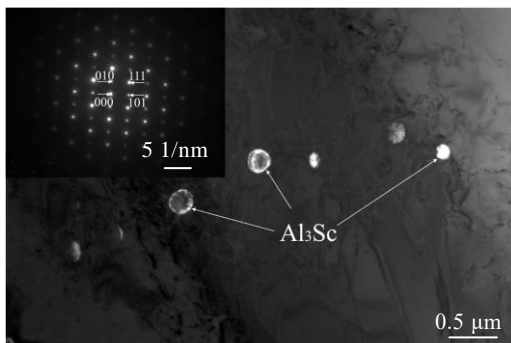


图 13 750 °C 保温 60 min 的合金均化退火后析出的 Al₃Sc 质点的 TEM 照片

Fig.13 TEM image of Al₃Sc particles in the alloy at 750 °C for 60 min after homogenization

微量 Sc 配合微量 Zr 同时加入到 Al 合金中, 晶粒才能细化^[19,20], 即加入 Cu-Sc 中间合金配合加入 Zr,

铸态时才有显著细化作用, 关于这方面的研究结果, 将在下一篇文章“Cu-Sc 中间合金在 Al 微量 Zr 熔体中的溶解”中作详细报道。

3 结 论

1) Cu-Sc 中间合金加入到液态 Al 中, 先形成含 Sc 质点团, 随着保温时间的延长, 质点团逐渐离散, 含 Sc 质点逐渐溶解。

2) 随保温温度和保温时间的增加, 含 Sc 质点溶解, 尺寸逐渐减小, 面积分数逐渐降低, Al 液中的 Sc 和 Cu 含量逐渐升高, 750 °C 保温 60 min, 凝固后 Sc 的固溶量可以达到设计添加量的 77.5%。

3) 加入 Cu-Sc 中间合金的 Al 凝固后的晶粒尺寸随保温温度的提高和保温时间的延长逐渐增大, 保温初期的细小等轴晶是由于含 Sc 质点尺寸较大, 数量较多, 形成了较多结晶形核的异质核心, 随保温温度的提高和保温时间的延长, 含 Sc 质点逐渐溶解, 异质形核核心减少导致凝固组织粗大。

参考文献 References

[1] 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

[2] 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

[3] Zhang Y H, Yin Z M, Zhang J et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2002, 31(3): 165

[4] 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

[5] Røyset I M, Ryum C A. *International Materials Reviews*[J], 2005, 50(1): 19

[6] 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

[7] 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

[8] Zhang Mingjie(张明杰), Liang Jiaxiao(梁家晓). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2002, 1(2): 110

[9] Jiang Feng(姜锋), Yin Zhimin(尹志民), Li Hanguang(李汉广). *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2001, 22(1): 41

[10] Xiao Junhui(肖军辉), Feng Qiming(冯启明), Xu Longhua(徐

- 龙华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 428
- [11] 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
- [12] Zhang W, Xing Y, Jia Z H *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(12): 3866
- [13] Teng G B, Liu C Y, Ma Z Y *et al. Materials Science & Engineering*[J], 2018, 713: 61
- [14] 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
- [15] Subramanian P R, Laughlin D E. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1988, 9: 378
- [16] Kotur B Y, Derkach V O, Ducsyak I S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1996, 238: 81
- [17] Katayama H G, Momono T, Doe M *et al. ISIJ International*[J], 1994, 34(2): 171
- [18] Norman A F, Prangnell P B, Mcewen R S. *Acta Mater*[J], 1998, 46(16): 5715
- [19] Gazizov M, Teleshov V, Zakharov V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(6): 9497
- [20] Dorin T, Ramajayam M, Babaniaris S *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 154: 353

Dissolution of Cu-Sc Master Alloy in Liquid Al

Cui Jianzhong¹, Wang Zhao¹, Wang Chunxin², Wang Fuyue¹, Wang Xiangjie¹

(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: A new way to add Sc into Al alloys using Cu-Sc master alloy was developed. The dissolution behaviors of Cu-Sc master alloy in liquid Al were investigated. It is found that the size and area fraction of particles bearing Sc decrease, the solid solution content of Sc in α -Al after solidification increases with the increase of the holding time and temperature. The grain size of solidified ingots is finer in short holding time, while it increases with the increase of the holding time and temperature, which is resulted from reduction in the size and area fraction of particle bearing Sc during dissolution.

Key words: Cu-Sc master alloy; dissolution; size of particle bearing Sc; area fraction; microstructure

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