



Cr、Mn质量比对Al-Mg-Si合金组织和力学性能的影响

周 维¹, 张至柔¹, 赵仕林¹, 张宇修¹, 长海博文², 杨 昭¹, 杨续跃¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 苏州大学 高性能金属结构材料研究院, 苏州 215137)

摘 要: 本文研究了在25℃和250℃条件下不同Cr、Mn质量比Al-0.9Mg-1.1Si合金的组织 and 力学性能, 对铸锭进行550℃、10 h均匀化随后进行水淬, 再加热到540℃条件下进行热压缩变形, 随即进行180℃、6 h时效处理得到实验样品, 分别在25℃和250℃进行拉伸试验, 最后对合金显微组织进行了分析。结果表明: 在25℃条件下, Cr、Mn质量比为0.1时, 屈服强度达到峰值389 MPa; 在250℃时, Cr、Mn质量比为0.3时, 达到峰值293 MPa。选取Cr、Mn质量比为0.3能够使合金高温强度最大, 同时室温强度也较高。析出相、织构和小角度晶界都对合金强度产生了不同程度的影响, 但是不同温度下三者对强度的影响强弱显示出差异。在25℃时, 织构对合金强度的影响起主要作用, 而在250℃时, 小角度晶界对合金强度的影响起主要作用。

关键词: Al-Mg-Si合金; 力学性能; 析出相; 织构; 小角度晶界

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2185-13

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 周 维, 张至柔, 赵仕林, 等. Cr、Mn质量比对Al-Mg-Si合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2185–2197. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42878

ZHOU Wei, ZHANG Zhi-rou, ZHAO Shi-lin, et al. Effect of Cr-Mn mass ratio on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2185–2197. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42878

聚焦于国家碳达峰和碳中和的远景目标, 各大汽车厂商均寻求通过汽车轻量化来达到减碳目的, 铝合金由于比强度高、回收利用率高等优点而备受关注, 成为汽车轻量化的首选材料^[1-2]。对于民用代步车而言, 安全性是重要的衡量标准之一, 现在各学者对车身车架用铝合金的关注点集中在室温性能上, 但是在汽车发生起火事故时, 火焰最高温度能达到900℃, 车身周围烟气温度能达到近200℃^[3], 考虑到人体能够承受的温度, 需要车身材料在至少250℃下能够保持一定的强度, 从而为

救援被困人员赢得时间窗口, 因而对材料的高温性能提出了一定要求。由于6XXX系铝合金拥有较高的强度和韧性, 同时加工性能好, 目前在汽车领域和建材领域得到了广泛应用。6XXX系铝合金优异的强度得益于峰值时效过程析出的 β'' 亚稳相, 但是该相在高温条件下容易粗化并转变为稳定相, 高温下强化效果损失大^[4]。有研究表明^[5-6], 在传统的6XXX铝合金的基础上添加过渡族元素Cr和Mn, 在均匀化过程中会析出弥散的 α -Al(FeMnCr)Si相, 与 β'' 相类似, 也能起到有效的强化效果。同时, 相

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52150710544)

收稿日期: 2022-01-10; **修订日期:** 2022-03-03

通信作者: 杨 昭, 副教授, 博士; 电话: 18874028486; E-mail: zyang@csu.edu.cn

较于 β'' 相, α 相在高温作用下更稳定,使得材料在高温服役时还能保持一定的强度^[7-8]。此外,根据已有文献报道^[9-11],Mn元素的添加对6XXX系铝合金而言是把双刃剑,一方面Mn元素能够抑制挤压型材粗晶层的产生,有抑制再结晶的作用,这对于改善变形组织无疑是有益的;但是,另一方面Mn元素又能够促进特定取向晶粒的优先生长,这会导致变形组织中织构更为显著,不利于降低材料各向异性的程度。Cr元素在合金中能起到强化作用,对 α 弥散相的析出也有促进作用^[12-13],但是过多的Cr元素在凝固过程容易形成粗大的 $\text{Al}_{44}\text{Cr}_7$ 初生相^[14],对合金性能造成不利影响。可见,Mn、Cr添加对于合金性能的影响比较复杂。

总之,当前研究主要集中于单独添加Mn或者Cr元素对合金组织和性能的影响,还少有针对复合添加Cr、Mn元素对合金组织和性能的影响的研究,如何调控Mn和Cr复合添加,达到有效提升6XXX铝合金的组织 and 性能的目的,是当前亟须解决的问题。因而本研究将探究不同Cr、Mn质量比对Al-Mg-Si合金的组织 and 力学性能的影响,除了室温力学性能,还关注了250℃下的高温力学性能,观察并探究了析出相、织构和小角度晶界对强度的影响规律,期望得出兼顾室温和高温条件下拉伸强度的高强铝合金。

1 实验

为了确定实验Cr、Mn质量比范围,使用Thermo-calc热力学计算软件对成分为 $\text{Al}-0.9\text{Mg}-1.1\text{Si}-0.6\text{Cu}-x\text{Mn}-y\text{Cr}-0.05\text{Fe}$ 合金平衡凝固过程进行计算,为了避免生成过多初生相,将Cr、Mn元素质量比之和定为0.9%,即 $x+y=0.9$ 。将不同Cr、Mn质量比合金的凝固相质量分数比变化折线图列于图1。可以看出在凝固过程中主要出现了 $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ 、 $\text{Al}_{18}\text{Fe}_2\text{Mg}_7\text{Si}_{10}$ 、 Al_3MnSi_2 、 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ 、 Mg_2Si 和Si凝固相,其中,随Cr、Mn质量比的升高, $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ 含量逐渐下降,而 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ 的含量逐渐上升。为了避免初生 $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ 相消耗过多溶质原子从而减少了后续均匀化过程中 $\alpha\text{-Al}(\text{FeMnCr})\text{Si}$ 弥散相的析出,以及减少 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ 相的不良影响,需要 $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Si}_2$ 凝固相和 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$

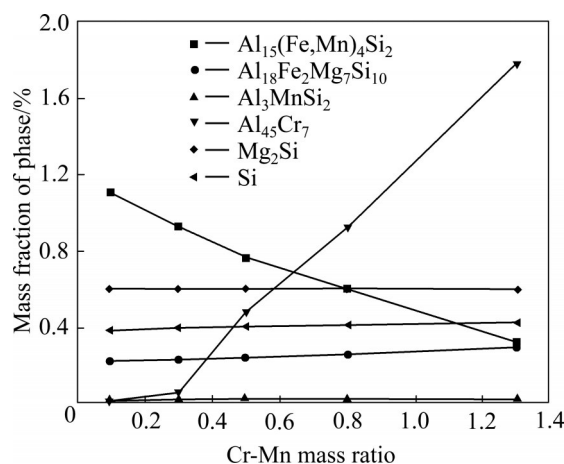


图1 Thermo-calc热力学软件计算不同Cr、Mn质量比Al-Mg-Si合金凝固相质量分数比变化线图

Fig. 1 Line chart of mass percentage change of solidification phase of Al-Mg-Si alloy with different Cr-Mn mass ratios calculated by Thermo-calc software

凝固相均尽可能少。从图1可以得出,当Cr、Mn质量比为0.3时,这两种凝固相的含量均较少。因而,将实验材料的Cr、Mn质量比选定为0、0.1、0.3和0.5,即0Cr0.9Mn、0.1Cr0.8Mn、0.2Cr0.7Mn和0.3Cr0.6Mn,并分别命名为CM0、CM1、CM3和CM5。

熔炼采用纯铝、纯镁、纯铜和Al20Si、Al10Mn、Al10Cr中间合金在高频熔炼炉中加热至750℃熔融保温5 min,经除气除渣后搅拌30 s,冷却至720℃浇铸在200 mm×100 mm×25 mm的水冷铜模中得到初始铸态组织,随后使用SpectrometerLAB直读光谱仪测得四种合金的成分,列于表1中。铸锭在550℃进行10 h的均匀化热处理,升温速率设置为8℃/min,随后进行水淬。从均匀化后的铸锭上切取10 mm×10 mm×13 mm的方块进行热压缩实验,实验条件为压缩温度540℃、保温时间10 min、应变速率为0.3 s⁻¹,沿高度方向的变形量为60%~65%,热压缩后立即进行水淬,并在6 h内进行时效处理(时效温度180℃,时效时间6 h)。将时效后的合金靠中心部位切取拉伸试样,试样长12 mm、宽6 mm、厚1.2 mm,标距长5 mm、宽1.5 mm。拉伸试验在25℃和250℃(到温后保温5 min以确保合金温度均匀)下进行,应变速率3×10⁻³ s⁻¹,实验时间均在30 s以内,每组数据测量三次以确保实验数据的准确性。

表1 实验合金实测成分

Table 1 Actual chemical composition of experimental alloys

Alloy	$m(\text{Cr})/m(\text{Mn})$	Mass fraction/%						
		Si	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Al
CM0	0.0	1.06	0.88	0.63	0.87	0.00	<0.15	Bal.
CM1	0.1	1.04	0.91	0.61	0.81	0.09	<0.15	Bal.
CM3	0.3	1.09	0.85	0.59	0.68	0.20	<0.15	Bal.
CM5	0.5	1.07	0.92	0.55	0.60	0.29	<0.15	Bal.

为观察合金微观组织,本研究采用了JSM-IT800场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM),并用附带的OXFORD公司生产的电子背散射衍射(Electron back scattering diffraction, EBSD)附件进行了取向分析,数据后处理采用TSL OIM Analysis 8软件。同时对合金进行透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察,显微镜型号为Titan G2 60-300。进行SEM测试的合金取样自时效处理后的热压合金的中心部位,采用机械抛光,依次采用1000#、2000#、3000#、4000#和5000#的砂纸进行研磨,再用 SiO_2 悬浊液进行精抛,直至无划痕的镜面状态。进行EBSD测试的合金先依次采用1000#、2000#、3000#、4000#和5000#的砂纸进行研磨,再进行电解抛光,采用10%高氯酸乙醇(体积分数)电解液,电压20 V。TEM样品取样自时效处理后的热压合金的中心部位,用线切割沿侧截面切下1 mm厚薄片,机械研磨至厚度100 μm 左右,冲孔成 d 3 mm的圆片,继续研磨至80 μm 左右,随后进行电解双喷,双喷液为25%硝酸甲醇(体积分数)溶液,电压20 V,温度用液氮控制在-25 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

2 结果与讨论

2.1 室温和高温拉伸性能

经过热压缩和时效处理的四种不同Cr、Mn质量比的合金分别在25 $^{\circ}\text{C}$ 和250 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行了拉伸试验,其拉伸曲线如图2所示。在25 $^{\circ}\text{C}$ 时,如图2(a)所示,四种不同Cr、Mn质量比合金的拉伸曲线十分接近,尤其是CM1、CM3和CM5合金,其拉伸曲线接近重合,没有表现出明显的性能差异,但是可以看出CM0合金的强度明显低于其他三者,表现出最差的力学性能。而在图2(b)中,当温度为

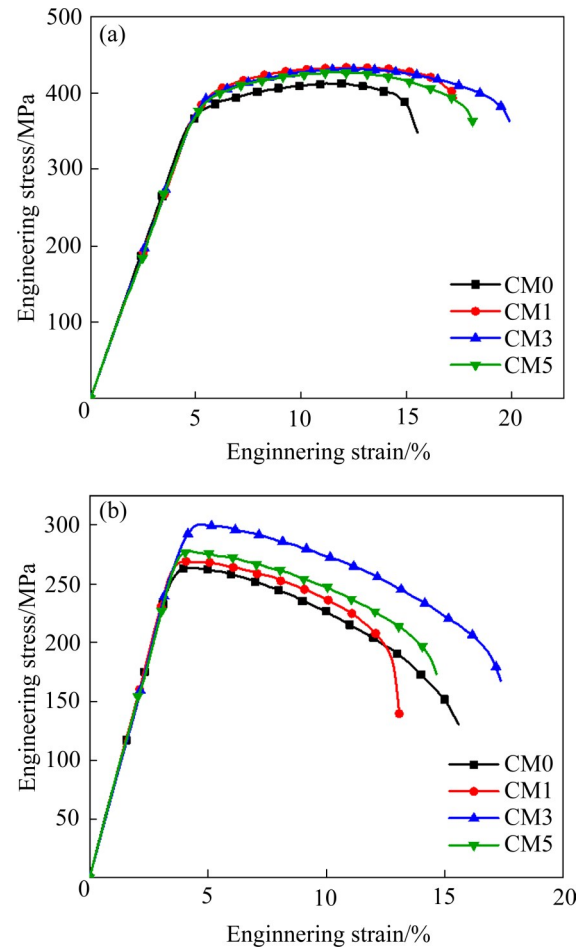


图2 不同Cr、Mn质量比合金25 $^{\circ}\text{C}$ 和250 $^{\circ}\text{C}$ 下拉伸曲线
Fig. 2 Tensile curves of alloys with different Cr-Mn mass ratios at 25 $^{\circ}\text{C}$ (a) and 250 $^{\circ}\text{C}$ (b)

250 $^{\circ}\text{C}$ 时,相较于25 $^{\circ}\text{C}$ 时,四种材料的力学性能表现出了明显的差异,CM3合金的强度最高,而CM0合金的强度最低。

表2列出了不同Cr、Mn质量比合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率。可以看出,四种合金250 $^{\circ}\text{C}$ 时的强度均远低于25 $^{\circ}\text{C}$ 下的强度,这是由于高温引起材料的软化所致,材料软化还导致同一材料屈服强度和抗拉强度的差距减小。在25 $^{\circ}\text{C}$ 时,抗拉强度最高的是CM1合金,为433 MPa;最低的

是CM0合金,为412 MPa,二者相差21 MPa,CM1、CM3和CM5三种样品间屈服强度和抗拉强度的差异只有1~8 MPa,尤其是CM1和CM3合金之间差异仅1~2 MPa。在250℃时,抗拉强度最高的是CM3,为300 MPa;最低的是CM0,为264 MPa,二者相差36 MPa。CM1、CM3和CM5三种样品间屈服强度和抗拉强度的差异为7~31 MPa,相比25℃时有了更大差异。考虑到材料的伸长率,在25℃时,可以发现CM1合金相较于强度相当的CM3和CM5合金,其伸长率明显降低;而在250℃时,相较于强度接近的CM0和CM5,其伸长率也更低。

为了更直观地看出拉伸强度随Cr、Mn质量比的变化趋势,绘制拉伸性能变化线图如图3所示。由图3可以看出,随着Cr、Mn质量比的升高,在25℃时,其屈服强度和抗拉强度均先升高再略微下降,在Cr、Mn比值为0.1时达到峰值;在250℃

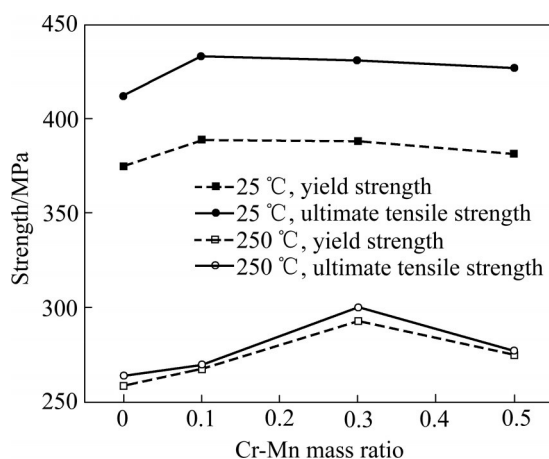


图3 不同Cr、Mn质量比合金拉伸性能变化线图

Fig. 3 Line chart of tensile properties of alloys with different Cr-Mn mass ratios

表2 不同Cr、Mn质量比合金25℃和250℃下拉伸性能表

Table 2 Tensile properties of samples with different Cr-Mn mass ratios at 25 °C and 250 °C

Temperature/°C	Sample	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
25	CM0	375	412	15.5
	CM1	389	433	17.4
	CM3	388	431	19.9
	CM5	381	427	18.1
	CM0	259	264	15.6
250	CM1	268	269	13.1
	CM3	293	300	17.4
	CM5	275	277	14.6

时,屈服强度和抗拉强度先升高后降低,在Cr、Mn比值为0.3时达到峰值。CM3合金在25℃和250℃时显示出显著的差异,而同时,CM0合金无论是在25℃还是250℃条件下均表现出最差的拉伸性能。综合25℃和250℃条件下各合金的综合力学性能,CM3合金的综合性能最优。

2.2 析出相分析

通过SEM的背散射电子模式观察了四种合金时效处理后的析出相形貌和分布,其结果如图4所示。由图4中可以看出,四种材料内部均散布着大量白色弥散相。图5(a)中的TEM-HAADF图像展现了CM3合金中这些弥散相的具体形貌,这些析出相大多呈现出立方体或者椭球状,尺寸大多为100~200 nm;此外,图中还存在大量细小的针状和点状的析出相,这些为峰时效后析出的 β'' 相,由于入射束为[001]方向,部分 β'' 相在此方向上的投影为点状。由图5(b)中的EDS分析结果并结合文献可知,这些大的立方体和椭球状析出相为 α -Al(FeMnCr)Si相^[15-16]。各学者研究表明^[17-19],这些 α 弥散相是在均匀化过程中析出的,在不含Mn、Cr元素的Al-Mg-Si合金中,该相以 α -AlFeSi的形式出现,当加入Mn、Cr元素后,Mn、Cr原子会部分替换掉Fe原子从而形成 α -Al(FeMnCr)Si相,Mn和Cr的加入能够改变该弥散相的析出行为,同时不同组分的 α 弥散相也会对合金后续的性能产生影响。对图4中四种合金 α 相的尺寸和密度进行定量统计可以得出,CM0、CM1、CM3和CM5合金中 α 相的平均尺寸分别为154.6、153.4、130.5和142.8 nm;密度分别为0.90、0.89、1.08和0.97 μm^{-2} 。可以看出, α 相的平均尺寸随Cr、Mn

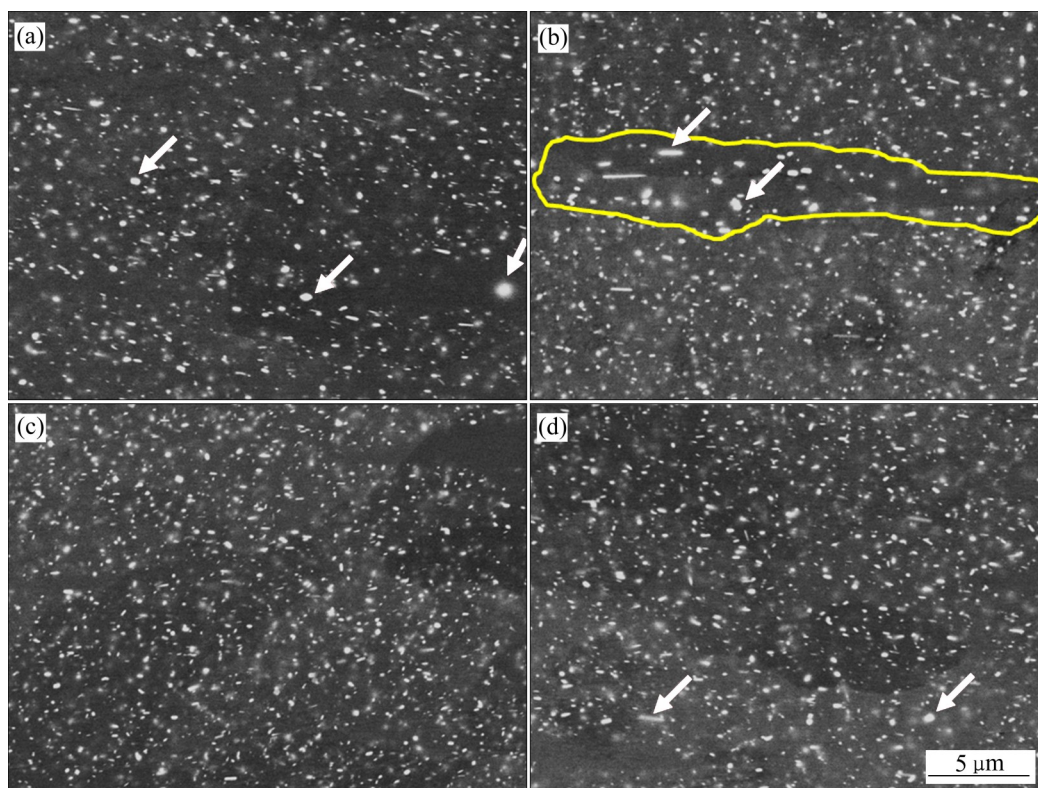


图4 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后的SEM-BSE像

Fig. 4 SEM-BSE images of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging: (a) CM0; (b) CM1; (c) CM3; (d) CM5

质量比的增加而先减小后增大, 在CM3合金中, α 相的尺寸最小。但是可以看出CM0、CM1和CM5合金中出现了个别弥散相粗化的现象, 如图4(a)、(b)、(d)中红色箭头所指出。尤其在CM1中, 出现了弥散相粗化区, 如图4(b)中黄色线条圈出部分, 在该区域内, 部分 α 相异常长大, 并吸收了附近区域的溶质原子, 使得粗大 α 相附近没有其他小尺寸 α 相的存在。CM0合金中相对粗大的 α 相会使得第二相强化效果减弱, 从而导致强度的降低, 相反, CM3合金中相对细小且密度相对较高的 α 相使得该合金的第二相强化效果最好。在CM1和CM5合金中, 部分粗化和粗化区的出现则一定程度上降低了第二相强化的效果。CM1合金 α 相的平均尺寸较小, 在25℃下, 一定程度上能够掩盖弥散相粗化区对合金强度带来的负面影响, 但是弥散相粗化区却导致了其伸长率低于同一强度水平的其他合金; 在250℃时, 弥散相粗化区对合金强度和伸长率的负面影响均有所体现。

2.3 EBSD 织构分析

采用EBSD对经过时效处理的热锻合金中心部位侧截面扫描成像, 导出取向数据并在TSL OIM Analysis 8软件中将取向沿RD方向旋转90°获取沿ND方向观察的IPF图如图6所示。为了确保数据具有代表性, 扫描区域选择了合金中心部位2000 $\mu\text{m} \times 1500 \mu\text{m}$ 的区域, 步长3 μm , 囊括了足够多的晶粒。由图6可以看出, 四种合金经过热压缩后都呈现纤维状组织, 晶粒沿着合金周向被拉长并被严重破碎。四种合金的IPF图主要呈现大面积绿色和红色, 从标准极图中可以得出, 这表示在热压过程中大量 $\{011\}$ 和 $\{001\}$ 晶面族转向了压缩法向平面, 即意味着热变形后材料内部产生了明显的择优取向。对比四种合金的IPF图, 没有发现明显的区别, 均呈现从中心往上下边缘变形量逐渐减小, 这符合热压缩合金的组织特征。

基于图6的晶粒取向数据, 绘制出铝合金中常见的立方(Cube)、高斯(Goss)、旋转高斯(R-Goss)、黄铜(Brass)、铜(Copper)和S织构的分布图, 其结

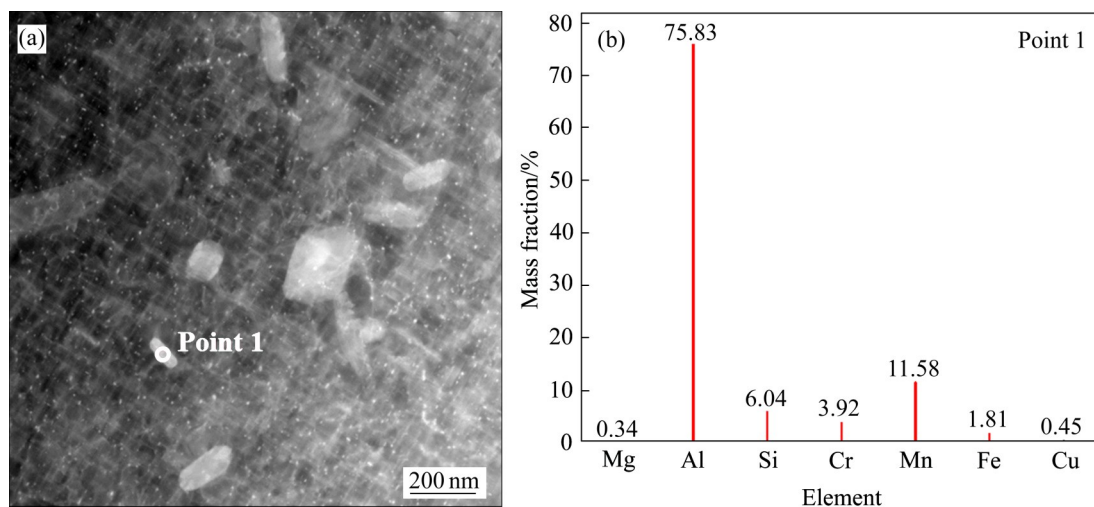


图5 CM3合金热锻并时效后的TEM-HAADF像和相应的EDS分析结果

Fig. 5 TEM-HAADF image of CM3 sample after compressing and aging(a) and corresponding EDS analysis result(b)

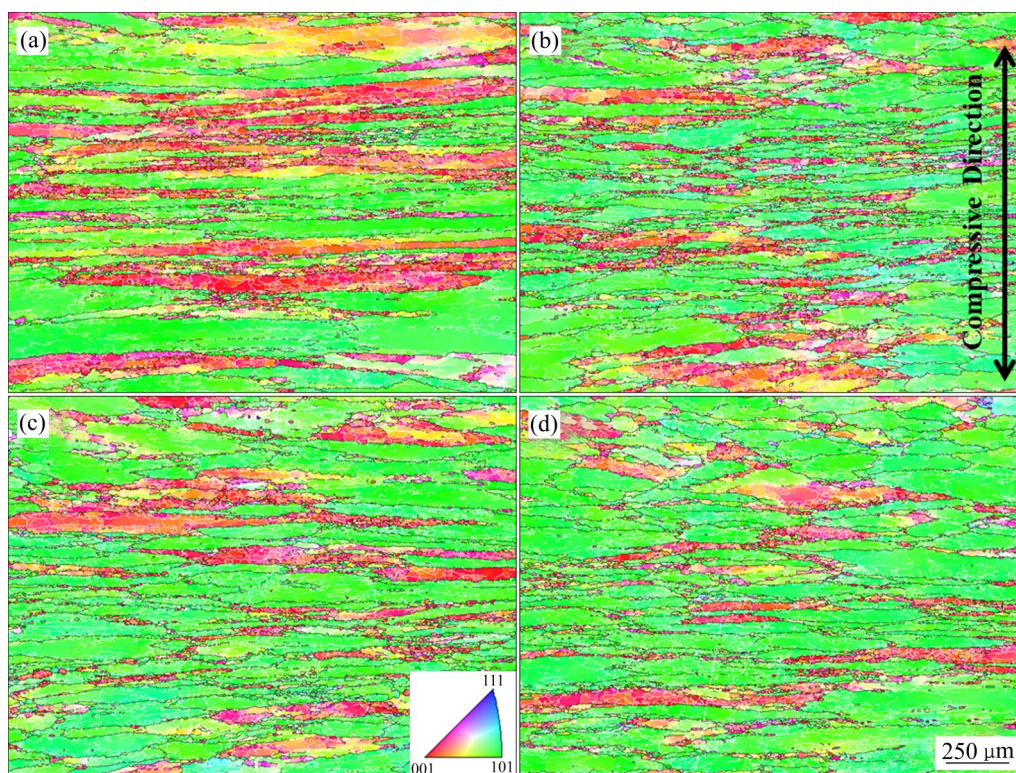


图6 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后IPF图像

Fig. 6 IPF images of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging: (a) CM0; (b) CM1; (c) CM3; (d) CM5

果如图7所示。图中不同的颜色代表了不同的织构，白色部分为随机织构，大体上立方、高斯、旋转高斯和黄铜这四种织构占主导地位，四种合金的织构构成表现出比较明显的差异。统计图7中各种织构所占面积百分比，并将数据列于表3中(其中a、b、c、d、e和f分别表示立方、高斯、旋转高

斯、黄铜、铜和S织构的占比)，同时将四种材料的各织构占比直观的绘制在柱状图中，如图7(e)所示。由图7(e)可以看出，CM0合金中立方织构和高斯织构占比明显高于其他三组合金的。高斯织构尤为明显，占比达到28%，远高于其他合金；其他三组合金则随Cr、Mn质量比的升高，高斯织构占比

逐渐增大, 但立方织构则保持平稳。旋转高斯织构则在全范围内随 Cr、Mn 质量比的升高而占比增大, 而黄铜织构在全范围内基本无太大波动。铜织

构和 S 织构在四种合金中均占比不大。

有研究表明^[20-22], 在铝合金中, 立方织构是一种软取向织构, 它对合金的塑性有较大贡献, 但是

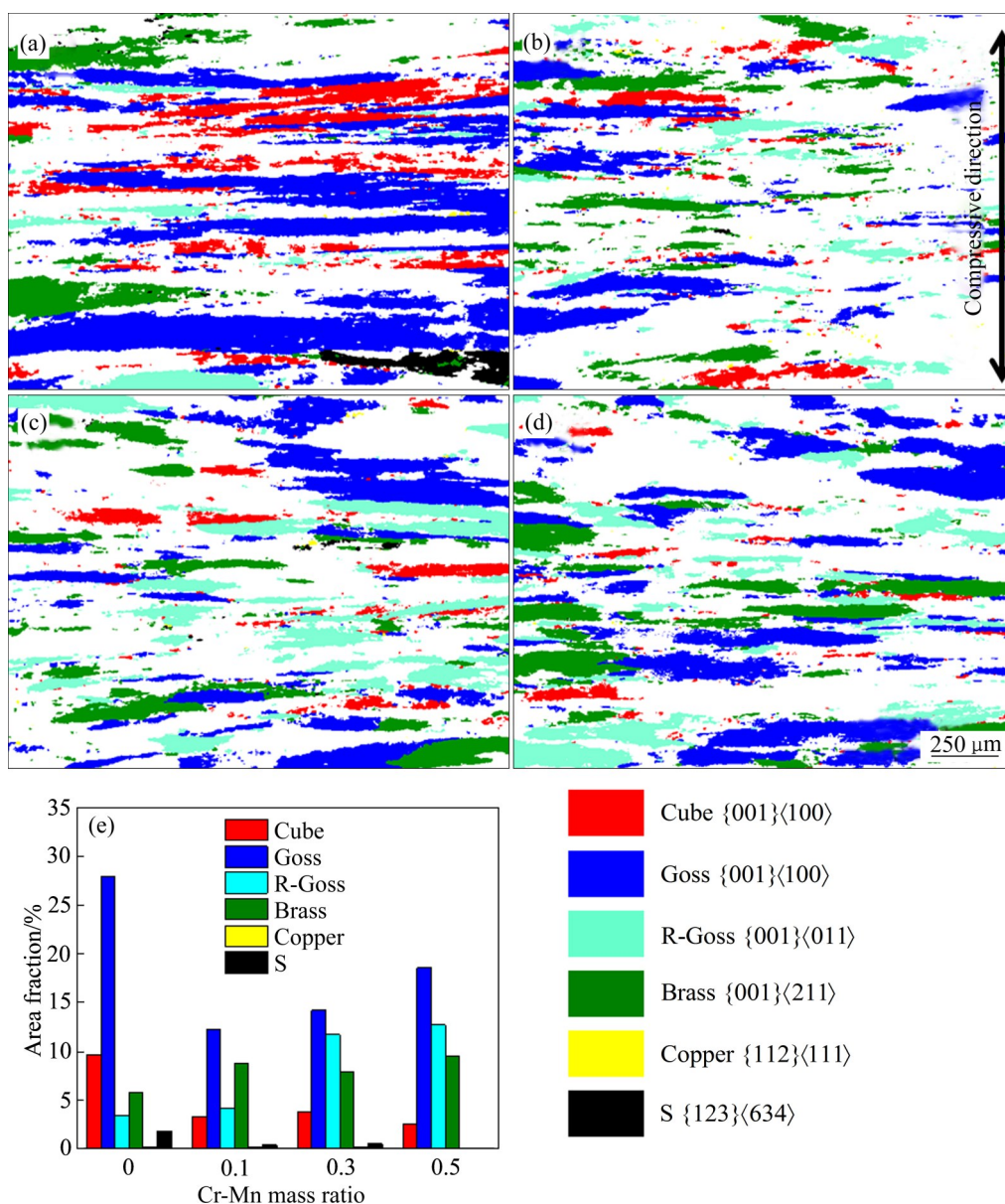


图7 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后织构组分分布图

Fig. 7 Texture component distribution diagrams of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging: (a) CM0; (b) CM1; (c) CM3; (d) CM5; (e) Texture component distribution histogram

表3 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后各织构组分

Table 3 Texture component area fraction of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging

Alloy	Area fraction of texture/%						$(b+c)/d$
	Cube	Goss	R-Goss	Brass	Copper	S	
CM0	9.6	28.0	3.4	5.8	0.1	1.8	5.41
CM1	3.3	12.3	4.1	8.8	0.1	0.4	1.86
CM3	3.8	14.2	11.7	7.9	0.1	0.5	3.28
CM5	2.5	18.6	12.7	9.5	0.0	0.0	3.29

不利于合金的强度的提升。同时高斯和旋转高斯织构也是软取向织构,但是由于位错的往复运动二者有较好的裂纹闭合效果。而黄铜织构则是一种硬取向织构,有利于提高强度同时对塑性的影响较小。在此基础上,有学者进一步提出^[23-24], $(b+c)/d$ 越大,越容易促进位错运动,即意味着合金越“软”。在表3中计算了四种合金的 $(b+c)/d$,可以看出,CM0合金的 $(b+c)/d$ 最大,达到5.41,而CM1合金的最小,为1.86,与CM3和CM5合金的相当,分别为3.28和3.29。这种织构组分比值的变化会使合金滑移系启动的难易程度发生改变,从而影响合金强度。这种变化趋势同样在Schmid因子上得到了体现。通过TSL OIM Analysis 8软件内置算法计算了四种合金沿RD方向(即垂直于压缩方向)加载的Schmid因子直方图并给出了平均值,其结果如图8所示, Schmid因子反映了材料的发生滑移的难易程度, Schmid因子越大,意味着越容易发生滑移,

相应的屈服强度也会越低。四种合金中,CM0合金的Schmid因子最大,CM5和CM3合金的依次次之,而CM1合金的最小,且后三者差异较小。这与 $(b+c)/d$ 的变化规律大致吻合。

由此推测,CM0合金的强度应当是最小的,同时CM1合金的强度最大,CM3和CM5合金的强度相当,然而无论是在25℃还是250℃条件下,这个预测与实际测量的拉伸强度并不相符。分别观察其与25℃和250℃条件下测得的拉伸数据的规律之间的差异,发现相较于250℃,其预测的变化趋势与25℃条件下拉伸数据的变化趋势差异更小,唯一的差别是实测的拉伸强度CM1与CM3和CM5合金的强度相差无几,而预测的结果CM1比CM3和CM5合金的强度高不少。而在250℃条件下,预测的趋势与实测的趋势相去甚远。这说明决定拉伸强度的因素不只织构这一种,并且其他因素对拉伸强度影响的程度还受拉伸温度的影响,由于在不

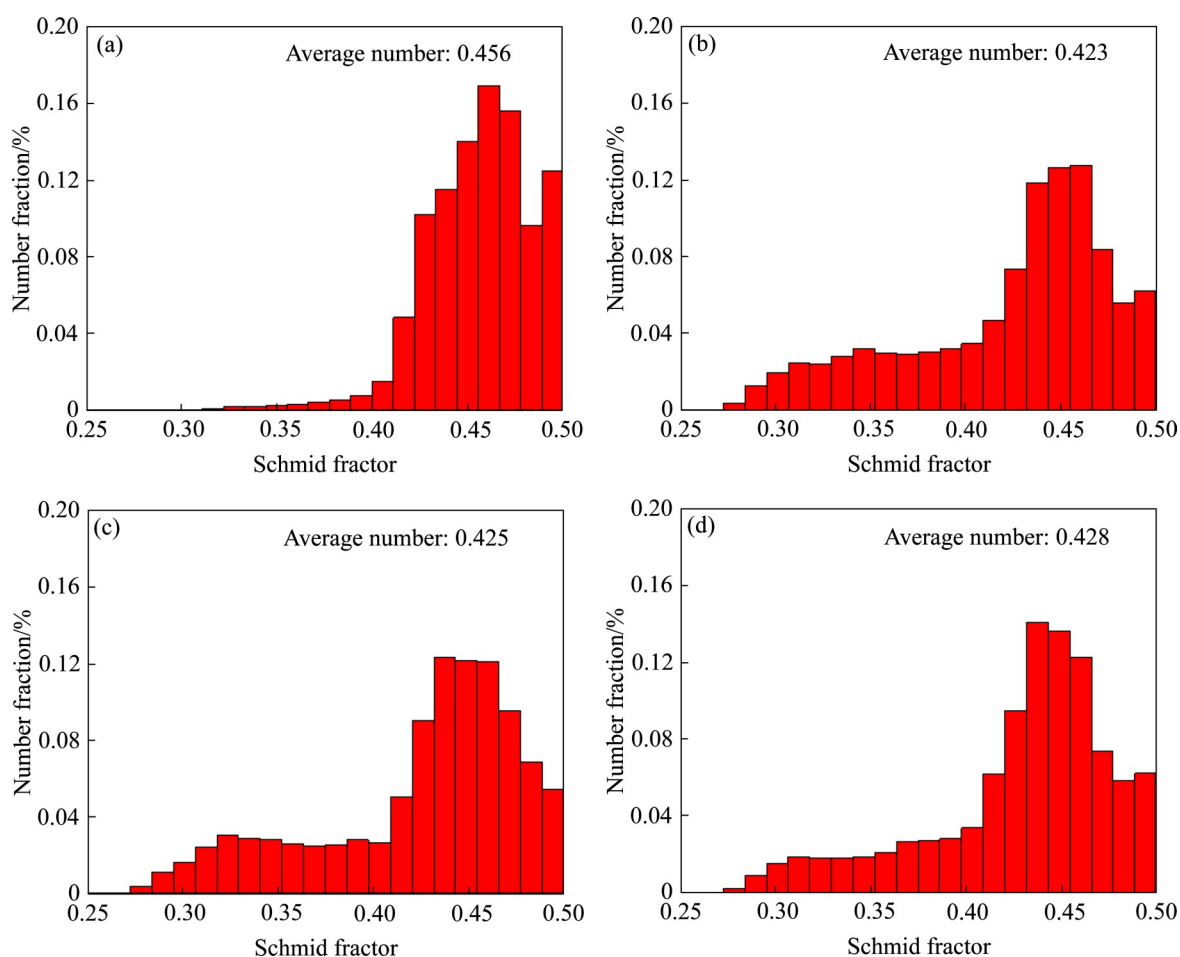


图8 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后Schmid因子直方图

Fig. 8 Schmid factor histogram of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging: (a) CM0; (b) CM1; (c) CM3; (d) CM5

同温度下拉伸强度的变化表现出不同的规律,而织构的影响只与 25 °C 条件下的强度变化规律相近,势必存在一种或几种其他因素在 250 °C 条件下与拉伸数据更加吻合,并且占据主导地位,能够消除在 25 °C 条件下织构对强度的影响的差异。在前文所探讨过的析出相也是因素之一,结合前文的分析,CM0 合金中由于粗大并且密度低的析出相,在四种材料中会表现出较差的强度,这与实际所相符。在 CM1 合金中发现了弥散相粗化区,这是损害其强度的一个因素,这可能在一定程度上抵消了由于织构上的优势而提升的部分强度。而对于 CM3 合金,由于相对最佳的弥散相尺寸和密度,在强度上会有额外的贡献。在弥散相影响的加持下,CM1 和 CM3 合金此消彼长,或许能够实现二者强度的反转。

2.4 晶界分析

图9选取了图6中有代表性区域进行了EBSD观察并绘制出沿ND方向取向的IPF图,选取范围为400 μm ×300 μm ,步长设置为0.32 μm ,信号解析率均为90 %左右,能够比较精细地扫描出晶界

的变化。在IPF图上叠加了晶界线条,黑色表示10°以上的大角度晶界(High angle grain boundary, HAGB),白色表示2°~10°的小角度晶界(Low angle grain boundary, LAGB)。可以看出四种合金内部均有相当大比例的小角度晶界。统计每种合金中的小角度晶界占比,绘制成小角度晶界占比直方图,如图10所示。CM3 合金中的小角度晶界占比最高,达到66.3%,CM0 合金的次之,达到60.5%,而CM5 合金的占比略小于CM0 合金的,为59.8%,CM1 合金的占比最小,仅有54.4%。晶界的这种差异很可能最终导致材料强度的差异。

图11所示为CM3 合金的大角度晶界和小角度晶界处的TEM明场像。由图11可以看出,除了几个大块的 α 相,还有几乎遍布了整个合金的 β'' 相,显然这种细小弥散的 β'' 相对合金的强度起到主要贡献作用。在图11(a)的大角度晶界处连续排列着几个大的 α 相,并沿着晶界附近有一条宽约170 nm的无析出带,如图中黄色虚线之间部分。在图11(b)的小角度晶界附近,没有发现大的析出相,并且也没有发现明显的无析出带。许多研究表明^[25-28],晶界在材料内是薄弱部位,包含许多空位,通常会吸

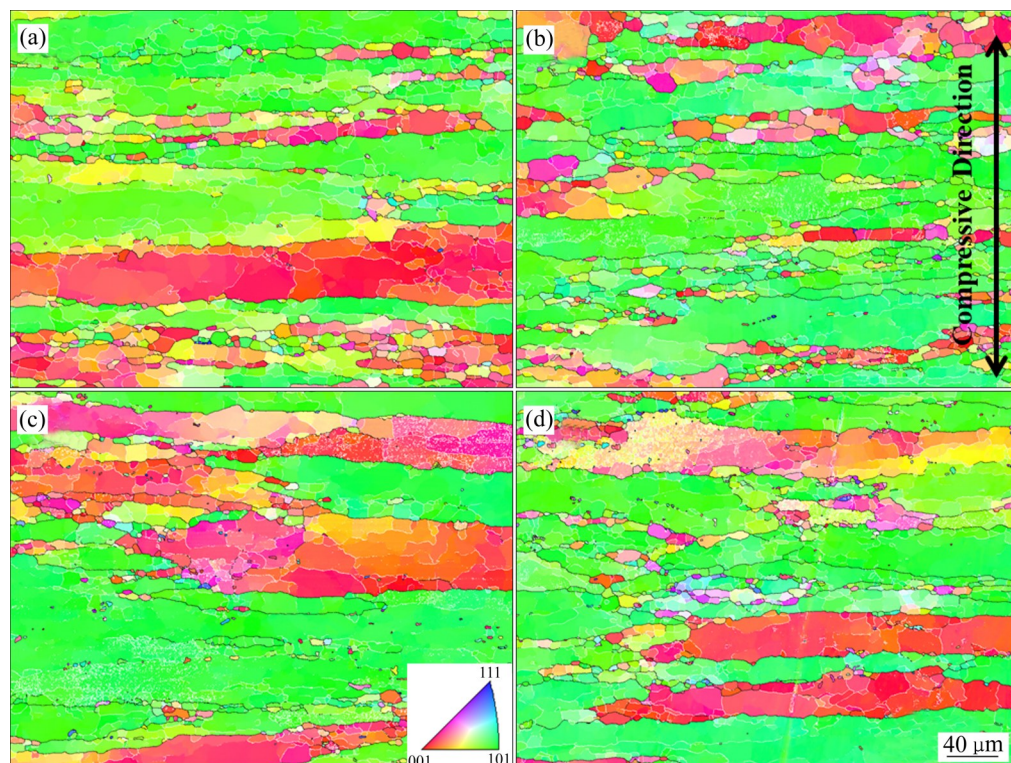


图9 不同Cr、Mn质量比合金热锻并时效后IPF图局部放大图

Fig. 9 Partial enlarged IPF images of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging: (a) CM0; (b) CM1; (c) CM3; (d) CM5

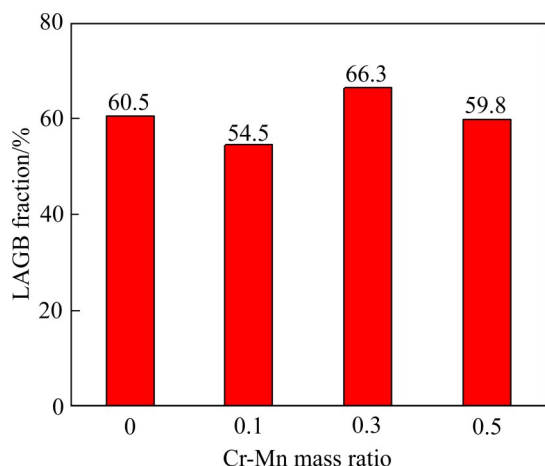


图10 不同Cr、Mn质量比合金热锻+时效后小角度晶界(LAGB)占比直方图

Fig. 10 LABG proportion histogram of alloys with different Cr-Mn mass ratios after hot compressing and aging

收附近的溶质原子,在晶界上形成大的析出相,并导致晶界附近没有足够的溶质原子而出现无析出带。晶界附近的无析出带内失去了细小析出相的强化作用而成为弱区,使得滑移更容易进行。尤其在高温作用下,晶界进一步软化而发生晶界滑移,大大降低了晶界强度,最终导致整个材料强度的下降。而小角度晶界大多是位错运动形成的,位错逐渐积累,导致两侧晶粒的取向差逐渐增大^[29]。这种后期形成的小角度晶界附近的畸变能相对而言较小,对附近溶质原子的吸引作用不强,故而不容易形成无析出带。同时,相较于大角度晶界,小角度

晶界由于相邻晶粒间的取向差较小,当位错运动到小角度晶界附近时,能够相对容易的突破^[30],而不是如大角度晶界那样堆积在晶界附近而导致应力集中,这种应力集中加速了晶界的“撕裂”。

总之,小角度晶界的结合强度高于大角度晶界,在高温下更不容易发生晶界滑移,位错可以穿过,减轻了晶界附近的应力集中,这些都有利于提高材料的强度,在高温环境下表现更甚。因而,对于研究的四种合金而言,拥有高比例的小角度晶界的合金应当拥有更高的强度。根据各合金小角度晶界占比推测,CM3合金强度应当最高,CM0和CM5合金相当,CM1合金强度最低。这一趋势与实测的250℃条件下的拉伸强度变化趋势相近,唯独CM0合金不一致。而在25℃下,预测的趋势与实测的趋势相差较大。但是,结合析出相和织构对强度的影响,可以发现,无论是从析出相还是织构的角度分析,CM0合金的强度都应该是最低的,这能够抵消小角度晶界对强度的提升作用,综合三者,最终还是导致CM0合金的强度最低。前文已经分析了织构对合金强度的影响,发现其在25℃下的影响与实测结果相近,而在250℃下的影响差距较大。在25℃条件下织构对强度的影响占优,而晶界和析出相的影响起次要作用,原本在织构的影响下,CM1合金的强度应该大于其他三者,而在析出相和晶界的影响下拉低了这种幅度,最终呈现实测强度的变化趋势。相反,在250℃条件下,晶界对强度的影响占优,而织构和析出相的影响为

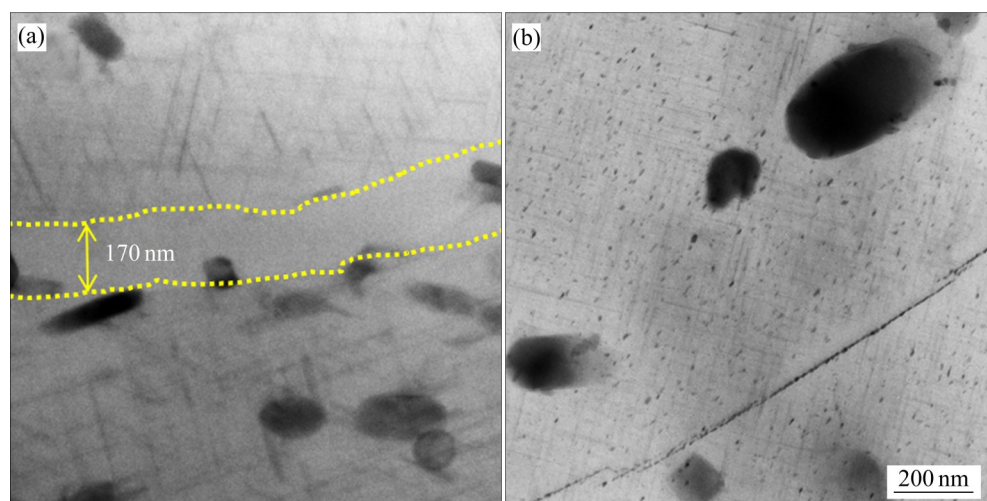


图11 CM3合金热锻并时效后大角度晶界和小角度晶界的TEM明场像

Fig. 11 TEM bright field images showing HAGB(a) and LABG(b) of CM3 alloy after compressing and aging

次要因素。从织构因素看, CM1 合金的强度应当最高, 但从晶界的角度看, CM1 合金的强度反而更低, 这两种因素最后相互抵消。而对于 CM3 合金, 在织构的影响下, 其强度稍弱于 CM1 合金, 而在晶界的影响下其强度最高, 结合二者导致最终强度高于 CM1 合金, 最终使得拉伸强度随 Cr、Mn 质量比的升高而先升高后降低, 在 Cr、Mn 质量比为 0.3 时达到峰值。

3 结论

1) 在 25 °C 条件下, 随着 Cr、Mn 质量比的增加, 屈服强度先增大随后缓慢降低, 在比值为 0.1 时达到峰值 389 MPa。在 250 °C 条件下, 随着 Cr、Mn 质量比的增加, 屈服强度先增大后降低, 在比值为 0.3 时达到峰值, 为 293 MPa。选取 Cr、Mn 质量比为 0.3 能够使合金高温强度最大, 同时室温强度也较高。

2) 随 Cr、Mn 质量比的变化, 合金中的析出相、织构和晶界也发生了改变。CM0 合金中弥散相尺寸大、密度低, CM1 合金中出现弥散相粗化区。随 Cr、Mn 质量比的增大, $(b+c)/d$ 先减小后增大, 在 Cr、Mn 质量比为 0.1 时达到最小值 1.86。随 Cr、Mn 质量比的增大, 小角度晶界占比先减小后增大最后减小, 在 Cr、Mn 质量比为 0.1 和 0.3 时分别达到最小值和最大值。

3) 在 25 °C 和 250 °C 条件下, 析出相、织构和小角度晶界对强度的影响程度发生明显改变。在 25 °C 时, 织构对合金强度的影响起主要作用。而在 250 °C 时, 小角度晶界对合金强度的影响起主要作用。

REFERENCES

- [1] 叶拓, 王冠, 姚再起, 等. 汽车用 6xxx 系铝合金薄壁件的韧性断裂行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 878–887.
YE Tuo, WANG Guan, YAO Zai-qi, et al. Ductile fracture behavior of 6xxx aluminum alloy thin-walled components of automobile[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 878–887.
- [2] 黄伯云. 我国有色金属材料现状及发展战略[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 122–127.
HUANG Bai-yun. Status and developing strategy for China's nonferrous metal materials industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 122–127.
- [3] 李大燕, 朱国庆. 全尺寸汽车燃烧试验火蔓延及火场温度研究[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(7): 906–910.
LI Da-yan, ZHU Guo-qing. Flame spread and gas temperature based on full-scale fire test of automobile fire[J]. Fire Science and Technology, 2017, 36(7): 906–910.
- [4] USTA M, GLICKSMAN M E, WRIGHT R N. The effect of heat treatment on Mg_2Si coarsening in aluminum 6105 alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2004, 35A(2): 435–438.
- [5] LI C, LIU K, CHEN X G. Improvement of elevated-temperature strength and recrystallization resistance via Mn-containing dispersoid strengthening in Al-Mg-Si 6082 alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 39: 135–143.
- [6] LODGAARD L, RYUM N. Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in Al-Mg-Si alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 283(1/2): 144–152.
- [7] RAKHMONOV J, LIU K, ROMETSCH P, et al. Effects of Al (MnFe)Si dispersoids with different sizes and number densities on microstructure and ambient/elevated-temperature mechanical properties of extruded Al-Mg-Si AA6082 alloys with varying Mn content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 157937.
- [8] JIN L F, LIU K, CHEN X G. Evolution of dispersoids and their effects on elevated-temperature strength and creep resistance in Al-Si-Cu 319 cast alloys with Mn and Mo additions[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 770: 138554.
- [9] BIROL Y. The effect of processing and Mn content on the T5 and T6 properties of AA6082 profiles[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 173(1): 84–91.
- [10] QIAN X M, PARSON N, CHEN X G. Effects of Mn content on recrystallization resistance of AA6082 aluminum alloys during post-deformation annealing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 189–197.
- [11] 何立子, 陈彦博, 崔建忠, 等. Mn 和 Zr 对新型 Al-Mg-Si-Cu 合金组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(12): 1337–1340.
HE Li-zi, CHEN Yan-bo, CUI Jian-zhong, et al. Effect of Mn and Zr on microstructures and properties of new type Al-Mg-

- Si-Cu alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(12): 1337–1340.
- [12] HOU L G, CUI H, CAI Y H, et al. Effect of (Mn+Cr) addition on the microstructure and thermal stability of spray-formed hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 527(1): 85–92.
- [13] CAI Y H, LIANG R G, HOU L G, et al. Effect of Cr and Mn on the microstructure of spray-formed Al-25Si-5Fe-3Cu alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(12): 4248–4254.
- [14] GRUSHKO B, PRZEPIÓRZYŃSKI B, PAVLYUCHKOV D. On the constitution of the high-Al region of the Al-Cr alloy system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1/2): 214–220.
- [15] REN X W, HUANG Y C, LIU Y. Effect of homogenization on microstructure and properties of Al-Mg-Si roll-casting sheet[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, 119(8): 789–796.
- [16] 刘宏, 赵刚, 刘春明, 等. 几种6000系汽车板铝合金的结晶相[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(11): 1070–1073.
- LIU Hong, ZHAO Gang, LIU Chun-ming, et al. Phase constituents of some kinds of 6000-series aluminium alloys for automotive body sheets[J]. *Journal of Northeastern University(Nature Science)*, 2005, 26(11): 1070–1073.
- [17] BJURENSTEDT A, CASARI D, SEIFEDDINE S, et al. In-situ study of morphology and growth of primary α -Al(FeMnCr)Si intermetallics in an Al-Si alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 130(15): 1–9.
- [18] WANG D T, ZHANG X Z, NAGAUMIH, et al. 3D morphology and growth mechanism of cubic α -Al(FeMnCr)Si intermetallic in an Al-Si cast alloy[J]. *Materials Letters*, 2020, 277: 128384.1–128384.5.
- [19] 吴桃泉, 杜军, 黄正阳, 等. Mn/Cr复合变质对15%Mg₂Si/再生A356-1.5%Fe基复合材料中富Fe相形态的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(4): 654–661.
- WU Tao-quan, DU Jun, HUANG Zheng-yang, et al. Effect of Mn/Cr combining modification on morphologies of Fe-rich phases in 15%Mg₂Si/A356-1.5%Fe recycled Al matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(4): 654–661.
- [20] PARKIN J, BIROSCA S. Crystallographic orientation influence on slip system activation and deformation mechanisms in Waspaloy during in-situ mechanical loading[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 865: 158548.
- [21] BIROSCA S, LIU G, DING R, et al. The dislocation behaviour and GND development in a nickel based superalloy during creep[J]. *International Journal of Plasticity*, 2019, 118: 252–268.
- [22] BIROSCA S, GIOACCHINO F D, STEKOVIC S, et al. A quantitative approach to study the effect of local texture and heterogeneous plastic strain on the deformation micromechanism in RR1000 nickel-based superalloy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 74: 110–124.
- [23] GOLI F, JAMAATI R. Asymmetric cross rolling (ACR): A novel technique for enhancement of Goss/Brass texture ratio in Al-Cu-Mg alloy[J]. *Materials Characterization*, 2018, 142: 352–364.
- [24] ZHAO Q, LIU Z, HUANG T, et al. Enhanced fracture toughness in an annealed Al-Cu-Mg alloy by increasing Goss/Brass texture ratio[J]. *Materials Characterization*, 2016, 119: 47–54.
- [25] VENKATARAMAN A, LINNE M, DALY S, et al. Criteria for the prevalence of grain boundary sliding as a deformation mechanism[J]. *Materialia*, 2019, 8: 100499.
- [26] SANDSTRÖM R, WU R, HAGSTRÖM J. Grain boundary sliding in copper and its relation to cavity formation during creep[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 651: 259–268.
- [27] WEN J F, LIU Y, SRIVASTAVA A, et al. Environmentally enhanced creep crack growth by grain boundary cavitation under cyclic loading[J]. *Acta Materialia*, 2018, 153: 136–146.
- [28] 刘贵立, 方戈亮. Al-Zn-Mg-Cu超高强铝合金晶界偏聚与腐蚀机制研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(9): 1598–1601.
- LIU Gui-li, FANG Ge-liang. Grain-boundary segregation and corrosion mechanism of Al-Zn-Mg-Cu ultra high strength aluminum alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(9): 1598–1601.
- [29] ZHANG L C, GU Y J, XIANG Y. Energy of low angle grain boundaries based on continuum dislocation structure[J]. *Acta Materialia*, 2017, 126: 11–24.
- [30] LIU B, EISENLOHR P, ROTERS F. Simulation of dislocation penetration through a general low-angle grain boundary[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(13/14): 5380–5390.

Effect of Cr-Mn mass ratio on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy

ZHOU Wei¹, ZHANG Zhi-rou¹, ZHAO Shi-lin¹, ZHANG Yu-xiu¹, HIROMI Nagaumi²,
YANG Zhao¹, YANG Xu-yue¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. High-Performance Metal Structural Materials Research Institute, Soochow University, Suzhou 215137, China)

Abstract: The microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy with different Cr-Mn mass ratios at 25 °C and 250 °C were studied. The ingot was homogenized at 550 °C for 10 h, then water quenched, and deformed by hot compression at 540 °C. After that, age treatment was carried out at 180 °C for 6 h to get ready for the tensile test at 25 °C and 250 °C. Finally, the microstructure of the alloy was analyzed. The results show that the yield strength reaches the peak value of 389 MPa when Cr-Mn mass ratio is 0.1 at 25 °C. At 250 °C, the yield strength reaches the peak value of 293 MPa when the ratio is 0.3. The optimal Cr-Mn mass ratio is confirmed to be 0.3, which can maximize the alloy's high temperature strength while the room temperature strength can be retained as well. The precipitated phase, texture and low angle grain boundary (LAGB) all have different effects on the strength of the alloy, but shows difference at 25 °C and 250 °C. At 25 °C, the texture plays a major role in the alloy strength while the effect of LAGB on the alloy strength plays a major role at 250 °C.

Key words: Al-Mg-Si alloy; mechanical property; precipitation; texture; low angle grain boundary

Foundation item: Project(52150710544) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2022-01-10; **Accepted date:** 2022-03-03

Corresponding author: YANG Zhao; Tel: +86-18874028486; E-mail: zyang@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)