

[文章编号] 1004- 0609(2002) 04- 0759- 05

Ti 和 Ce 对 AlMgSi 基合金板材成形性能的影响^①

关绍康, 姚 波, 王迎新

(郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450002)

[摘 要] 采用 DSC, EDS, SEM 及 TEM 等分析手段, 研究了微量 Ti 和 Ce 对新型 AlMgSi 基铝合金汽车车身板材成形性能的影响。结果表明: 对含 0.25% ~ 0.27% Ti(质量分数) 的铝合金中, Ti 除了作为异质核心起细化晶粒作用外, 还分布于晶界, 通过抑制 α (Al) 晶粒生长有效地细化组织, 提高成形性能; Ce 的加入提高了 β' 相的激活能, 降低了 β' 相的激活能, 从而促使形成 β' 相, 降低板材的抗拉强度, 使屈服比增大, 从而不利于成形性能。同时还研究了过剩 Si 和 Mg_2Si 对板材性能的影响。

[关键词] Ti; Ce; AlMgSi 基合金板材; 成形性能

[中图分类号] TG 113.2

[文献标识码] A

世界汽车工业正面临越来越严峻的 3 大问题: 能源、环境、安全。因此, 减轻汽车自重以降低能耗、减少污染、提高效率成为各大汽车厂提高竞争力的重要措施。目前, 在汽车上使用铝合金代替钢铁是各国汽车制造商的主要减重手段。汽车车身约占汽车总重的 30% 左右, 汽车车身使用铝合金对减轻汽车自重具有重要的意义, 也是近年来国内外研究的一个热点^[1~4]。提高铝合金车身板材强度的同时改善其成形性能是目前研究的重点, 作者研究了微量元素 Ti 和 Ce、过剩 Si 含量、 Mg_2Si 含量对 AlMgSi 基铝合金汽车车身板材成形性能的影响。

1 试验方法

铝合金板材成分如表 1 所示。经熔炼、铸造后, 轧制成 1 mm 厚的板材, 板材在不同制度下进行热处理后测试板材的各种性能。并作金相, DSC, SEM 及 TEM 分析。DSC 分析利用日本 Seiko 公司的 DSC6200 仪器进行, 容器采用纯铝坩埚, 用纯铝作参比, 用高纯氮气保护, 升温速率 10 K/min。SEM 分析是在日本日立公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜进行。TEM 分析是在 JEM-2000FX 透射电子显微镜上进行, 加速电压 160 kV, 试样先机械研磨成 50 μm 左右的薄片, 再利用 MTP-1 双喷减薄仪减薄, 电解液为 10% 高氯酸+ 90% 乙醇, 最后用 GL-6900 型离子减薄仪减薄。

表 1 铝合金板材的成分

Table 1 Composition of aluminum alloy sheets (mass fraction, %)

Sample	Si	Cu	Mg	Mn	Ti
1 [#]	1.08	0.66	1.07	0.37	0.23
2 [#]	1.15	0.72	1.20	0.34	0.27
3 [#]	1.40	0.67	1.32	0.34	0.12
4 [#]	1.14	0.80	1.30	0.36	0.16
5 [#]	1.16	0.73	1.26	0.35	0.27

Sample	Ce	Fe	Mg_2Si	Excessive Si
1 [#]	0.34	0.16	1.70	0.46
2 [#]	0.23	0.20	1.90	0.46
3 [#]	0	0.30	2.10	0.70
4 [#]	0.10	0.22	2.05	0.45
5 [#]	0	0.14	2.00	0.43

2 结果与分析

从实验合金的低倍金相组织看, 含 Ce 且低 Ti 的 4[#] 试样晶粒尺寸很不均匀, 有大晶粒出现。而无 Ce 的 5[#] 试样晶粒尺寸均匀细小, 平均晶粒尺寸约为 50 μm , 含 Ti 最低的 3[#] 试样晶粒粗大。从高倍金相组织看, 含 Ce 的 2[#] 试样中的强化相主要在晶间形成, 晶界较为干净, 初生 Si 不连续。这可能是由于 Ce 有净化晶界的作用, 抑制了部分强化相的形成^[5]。而不含 Ce 的 5[#] 试样中各种强化相在晶界

① [基金项目] 河南省重点科技攻关资助项目(993018401); 河南省杰出青年基金资助项目(豫科 2000- 15)

[收稿日期] 2001- 10- 20; [修订日期] 2001- 12- 18

[作者简介] 关绍康(1962-), 男, 教授, 博士。

更为密集。在各个试样中都没有发现针状 Al_3Ti ，说明 Ti 的分布是均匀的。由以上现象可以分析出，Ce 的加入产生微合金化作用，改变了合金中的热力学平衡，减少 Si, Mg, Cu 等合金元素向晶界的偏聚，而更多地固溶于铝基体中或形成化合物，同时减少了 Ti 在晶界的分布，减弱了其抑制 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒长大的作用，可能只作为异质核心起细化作用（见图 1）。不含 Ce 的 5[#] 试样中，Si, Mg, Cu 在晶界上的偏聚都很明显，说明在晶界上形成了化合物相，Ti 在晶界上的分布也比晶粒内高，且晶粒较细，说明 Ti 在晶界上更有利于发挥细化作用，即 Ti 在晶界上抑制了 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒生长（见图 2）。

从表 2 可以看出，在 T4 状态下，5[#] 合金板材

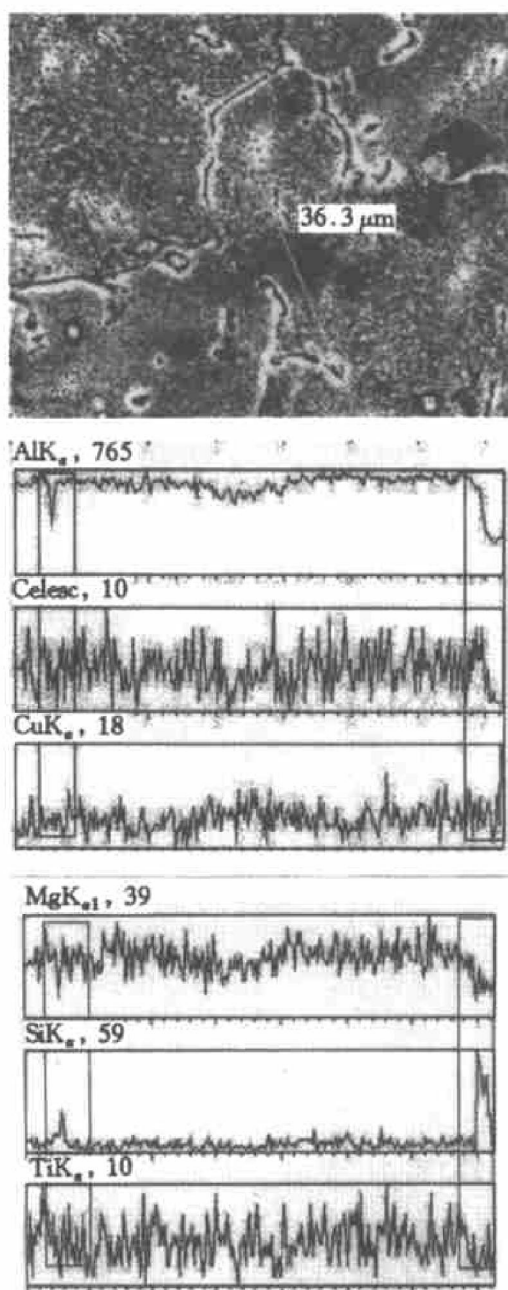


图 1 2[#] 试样的线扫描示意图

Fig. 1 Line scanning of cast sample 2[#]

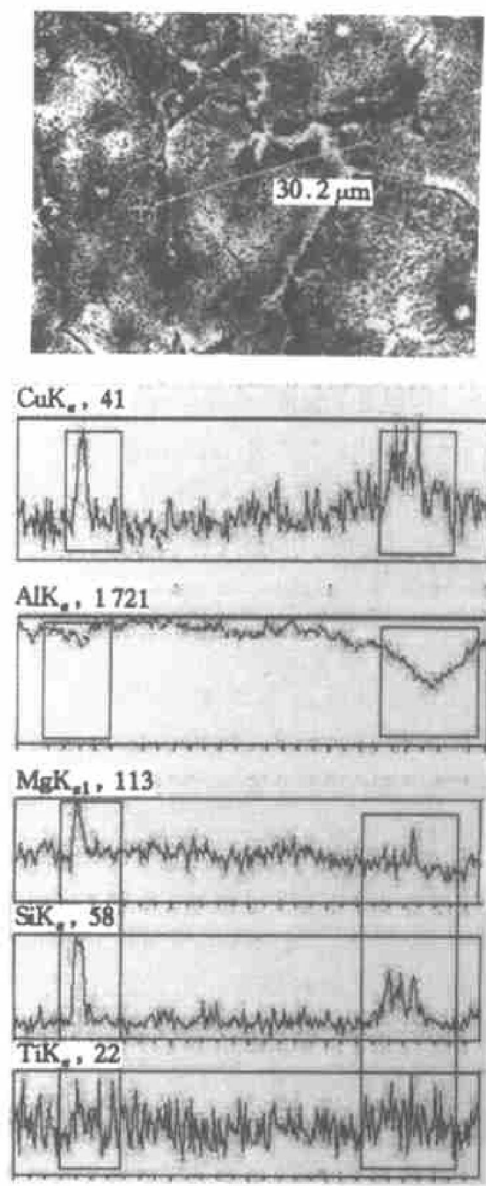


图 2 5[#] 试样的线扫描示意图

Fig. 2 Line scanning of cast sample 5[#]

试样的综合性能最好，其抗拉强度最高， $\sigma_{0.2}/\sigma_b$ 最小，延伸率较高，杯突值最大， n , r 值也最大。这说明在含有过剩 Si 的合金中，通过提高 Ti 的含量，可以使合金在保持高强度的条件下提高其成形性能。

对于 2[#], 4[#], 5[#] 3 种合金板材试样，它们的 Mg_2Si 含量及过剩 Si 含量相近，比较其力学性能可以看出，5[#], 2[#] 试样的屈服强度较高，数值相近，延伸率也较高，4[#] 试样屈服强度较低，延伸率也较低，5[#] 试样的抗拉强度最高，2[#], 4[#] 试样次之。

屈服强度除了与合金有关外，主要取决于晶粒大小和第二相的分布。第二相中过剩 Si 含量对屈服强度的影响较大，研究表明^[6]，在过剩 Si 含量 $< 0.5\%$ ， Mg_2Si 含量 $< 2\%$ 范围内，每增加 0.1% 过剩 Si 可使 σ_s 增加 10~15 MPa，每增加 0.1% 的

表 2 铝合金板材的性能

Table 2 Properties of aluminum alloy sheets

Sample	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	$\sigma_{0.2}/\sigma_b$	Cupping value	90° bending radius	n	r
1 [#] (T4)	326	196	29	0.601	5.80	$\frac{1}{2}t$	0.26	0.66
2 [#] (T4)	325	195	26	0.594	6.70	$\frac{1}{2}t$	0.25	0.58
3 [#] (T4)	315	191	22	0.607	4.90			
4 [#] (T4)	325	192	26	0.591	7.40	$\frac{1}{2}t$	0.25	0.59
5 [#] (T4)	342	196	28	0.573	7.70	$\frac{1}{2}t$	0.27	0.73
2 [#] (T6)	395	350	11					
5 [#] (T6)	395	355	12					
6010(T4)	296	186	27	0.628	9.13	1t	0.22	0.70
6010(T6)	386	372	11					

Mg₂Si 可使 σ_s 增加 5~ 6 MPa。铸态下 Ti 分布于晶界, 通过抑制 α (Al) 晶粒生长有效地细化了组织, 提高了轧制后板材的屈服强度。3[#] 试样含 Ti 量最少, 晶粒粗大, 过剩 Si 过高, 屈服强度最低。由此可见, 尽管 Ce 可以细化铸态合金初生 Si, 净化铸态合金晶界, 但它对 T4 状态下板材的屈服强度影响较小, 过剩 Si 及 Ti 含量对屈服强度影响较大。

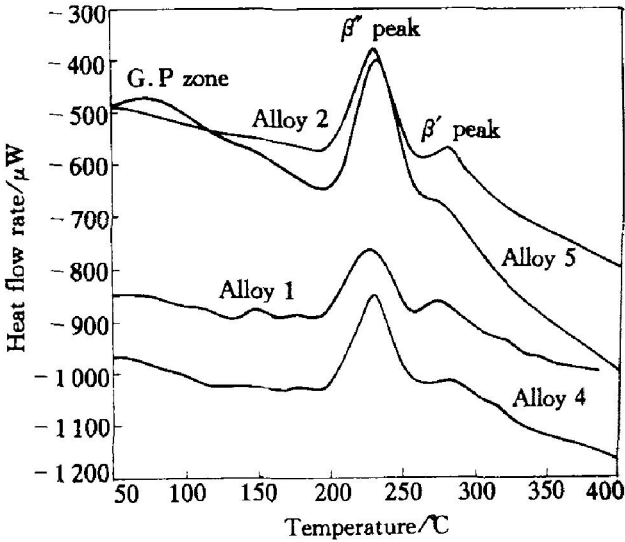
抗拉强度方面, 含有 Ce 的 1[#], 2[#], 4[#] 试样普遍比不含 Ce 的 5[#] 试样低。这主要是由于 Ce 提高了 β'' 相形成激活能, 降低了 β' 相的形成激活能(见表 3), 从而促进了 β' 相的形成(见图 4), 2[#] 试样中有许多 β' 相与 β'' 相共存, 而在 5[#] 试样中没有发现这种现象。 β' 相的强化效应不如 β'' 相, 使抗拉强度降低^[7, 8]。

效, Ce 的作用不再明显, 外界的能量完全可以弥补由于 Ce 增加的 β'' 相的激活能, 强化行为以 β' 相弥散强化为主。所以在 Mg₂Si 含量相近情况下, 其力学性能相近。从图 3 可以看出, 4 种合金板材试样的 DSC 曲线形状很相似, 各峰的峰位很相近, 如 G. P 区在 50~ 100 °C 之间, β'' 峰在 190~ 250 °C 之间, β' 峰在 250~ 300 °C 之间。但是不同试样的峰面积相差很大(热流坐标有区别), 即各试样中各相形成时的激活能是不一样的(见表 3)。不含 Ce 的 5[#] 试样与含 Ce 的 1[#], 2[#], 4[#] 试样相比, G. P 区峰要明显得多, β'' 峰也大许多, 但 β' 峰要小一些。在

表 3 各相的形成激活能

Table 3 Activation energy of formation of phases (kJ/mol)

Phase	1 [#]	2 [#]	4 [#]	5 [#]
G. P zone	39	38	30	22
β'' phase	65	69	58	52
β' phase	120	130	131	181

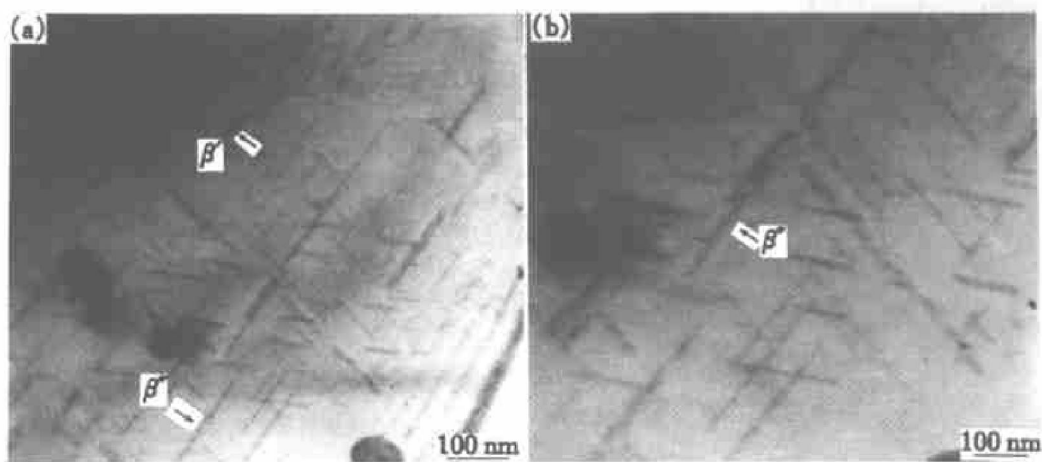


从成形性能方面看, 由于 Ce 使抗拉强度降低, 使 $\sigma_{0.2}/\sigma_b$ 增大, 从而使杯突值及 n , r 值降低, 降低了含 Ce 铝合金板材的成形性能。

在 T6 状态下, 含有 Ce 的 2[#] 试样和不含 Ce 的 5[#] 试样力学性能基本一致。这是由于经过人工时

图 3 1[#], 2[#], 4[#], 5[#] 试样的 DSC 曲线比较

Fig. 3 Comparison of DSC curves of samples 1[#], 2[#], 4[#], 5[#]

图 4 2[#] 和 5[#] 试样的 TEM 照片Fig. 4 TEM microstructures of samples 2[#] and 5[#](a) —Sample 2[#]; (b) —Sample 5[#]

1[#], 2[#], 4[#] 试样中, 含 Ce 量越高, β' 峰越明显。图 4 的 TEM 照片显示, Ce 促使 Si, Mg 元素形成了 β' 相。因此, 5[#] 合金板材的性能好于其他合金板材。这与前面的性能测试结果及金相分析是一致的。

铝合金的析出过程可以用 J-M-A 公式表示:

$$f = 1 - \exp(-\beta^n) \quad (1)$$

利用 DSC 来分析其析出动力学, 当升温速率固定时, 式(1)可变为^[9]

$$\ln\left[\left(\frac{df}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)/F(f)\right] = \ln K_0 - \frac{Q^*}{RT} \quad (2)$$

式中 Q^* 为激活能, K_0 为参数(取决于温度及原始成分), R 为摩尔气体常数, T 为温度。

从中找出 $\ln\left[\left(\frac{df}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)/F(f)\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的对应关系, 并用逼近函数得到斜率, 即为激活能。

3 结论

1) 在含有过剩 Si 的 AlMgSi 基合金铸态下, Ce 抑制了合金元素在晶界上的聚集。对于轧制后的铝合金板材, Ce 降低 T4 状态下的抗拉强度, 使屈服比增大, 降低了合金板材的冲压成形性能, 原因在于 Ce 的加入提高了 β' 相的激活能, 降低了 β' 相的激活能, 从而促使形成了 β' 相, 而 β' 相的强化能力不如 β'' 相。

2) 在含有较高 Ti(0.25% ~ 0.27%) 的铝合金中, Ti 除了作为异质核心起细化晶粒作用外, Ti 还分布于晶界, 通过抑制 α (Al) 晶粒生长有效地细化

了组织, 而 Ce 的存在不利于 Ti 向晶界分布, 不利于组织细化。

3) 过剩 Si 含量和 Ti 含量对 T4 状态下合金板材的屈服强度影响较大, 而 Ce 含量的影响不大。

[REFERENCES]

- [1] 彭志辉, 甘卫平. 汽车工业用铝材的开发与应用 [J]. 汽车工艺与材料, 1999(4): 1- 6.
PENG Zhirui, GAN Weiping. The development and application of aluminum in automotive industry [J]. Automobile Technology & Materials, 1999(4): 1- 6.
- [2] 关绍康, 姚 波, 王迎新. 汽车铝合金车身板材的研究现状及发展趋势 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(5): 12- 14.
GUAN Shaokang, YAO Bo, WANG Yingxin. The progress and prospect of research on aluminium alloys for auto body sheets [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 25(5): 12- 14.
- [3] 彭晓东, 李玉兰, 刘 江. 轻合金在汽车上的应用 [J]. 机械工程材料, 1999, 23(2): 1- 4.
PENG Xiaodong, LI Yulan, LIU Jiang. The application of light alloys in automobile [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1999, 23(2): 1- 4.
- [4] Miller W S, Zhuang L, Bottema J, et al. Recent development in aluminum alloys for the automotive industry [J]. Materials Science & Engineering, 2000, A280(1): 37- 49.
- [5] 陈 铮, 何 明. 稀土元素铈对 2090 铝锂合金强塑性的优化作用 [J]. 稀土, 1992, 13(2): 19- 23.
CHEN Zheng, HE Ming. The optimized effect of rare-

- earth element Ce on strength and ductility of 2090 Al-Li alloys [J]. Rare Earth, 1992, 13(2): 19–23.
- [6] Dorward R C, Bouvier C. A rationalization of factors affecting strength, ductility and toughness of AA6061-type Al-Mg-Si(Cu) alloys [J]. Mater Sci Eng, 1998, A254(1–2): 33–44.
- [7] Miao W F, Laughlin D E. Precipitation hardening in aluminium alloy 6022 [J]. Scripta Materialia, 1999, 40(7): 873–878.
- [8] Takeda M, Ohkubo F, Shirai T, et al. Stability of metastable phases and microstructures in the aging process of Al-Mg-Si ternary alloys [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(9): 2385–2390.
- [9] Doan L C, Ohmori Y, Nakai, K. Precipitation and dissolution reactions in a 6011 aluminum alloys [J]. Materials Transaction JIM, 2000, 41(2): 300–305.

Effect of Ti and Ce on forming properties of new type AlMgSi based alloy sheet

GUAN Shao-kang, YAO Bo, WANG Ying-xin

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] The influence of Ti, Ce elements on forming properties of new type AlMgSi based alloy auto body sheet was studied systematically by using DSC, SEM, EDS and TEM. The results show that, 0.25% ~ 0.27% Ti (mass fraction) is advantageous to refining microstructure as heterogeneous nucleus and to restricting the growth of α (Al) grains through the distribution on the grain boundaries, so that the forming properties of AlMgSi based alloy sheet are improved. The addition of Ce increases the activation energy of β'' phase and decreases that of β' phase, so the formation of β' phase is promoted. Therefore the tensile strength of AlMgSi based alloy sheets is decreased and the ratio of yield strength and tensile strength is increased, which harms to the forming properties. Besides, the effect of contents of excessive Si and Mg₂Si of AlMgSi based alloy sheets was studied.

[Key words] Ti; Ce; AlMgSi based alloy sheets; forming property

(编辑 陈爱华)