

引文格式: 李志强, 王俊升. 第二相粒子对铝合金再结晶的影响研究 [J]. 航空制造技术, 2021, 64(9): 93-101.

LI Zhiqiang, WANG Junsheng. Influences of second-phase particles on recrystallization processes of Al alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(9): 93-101.

第二相粒子对铝合金再结晶的影响研究*

李志强¹, 王俊升^{1,2}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

[摘要] 对第二相粒子作用下铝合金再结晶过程进行了调研。铝合金显微组织中存在大量的第二相粒子, 这些第二相粒子可能来源于凝固过程或者固态相变过程。这些第二相粒子对铝合金的再结晶过程有着巨大的影响。首先, 在形核过程中, 细小的第二相粒子会阻碍位错的运动, 从而使再结晶形核过程减缓; 然而, 当第二相粒子尺寸较大时, 位错会在第二相粒子周围高密度的集中, 这会导致再结晶晶核在第二相粒子附近形成。其次, 在再结晶晶粒长大过程中, 第二相粒子会钉扎晶界的运动, 从而减慢再结晶过程。第二相粒子的尺寸、分布对铝合金再结晶形核和长大过程影响的分析是铝合金成分及工艺设计的重要依据。一些先进的加工工艺, 比如等径角挤压技术会对第二相粒子的形貌、分布及其与位错和晶界之间的相互作用造成一些特殊的影响。铝合金中第二相粒子对再结晶过程影响因素的分析主要集中在第二相粒子尺寸、分布的分析。第二相粒子形貌及其与基体的界面能对再结晶形核和长大过程也具有重要的影响。

关键词: 铝合金; 再结晶; 第二相粒子; 形核; 再结晶晶粒长大

Influences of Second-Phase Particles on Recrystallization Processes of Al Alloys

LI Zhiqiang¹, WANG Junsheng^{1,2}

(1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[ABSTRACT] The recrystallization processes of Al alloys under the influences of second-phase particles are investigated. There are many second phase particles in the microstructures of aluminum alloys. These second-phase particles can be formed in the solidification processes or precipitated in the solid phase transformation processes. They have great influences on the recrystallization processes of the Al alloys. Firstly, in the nucleation processes, the fine dispersed second phase particles prevent the dislocation movement, thus slowing down the recrystallization nucleation processes. However, when the sizes of the second-phase particles are large, the dislocations concentrate around the second-phase particles with high density, which leads to nucleation near the second phase particles. Secondly, in the process of recrystallization grain growth, the second-phase particles pin the grain boundary movement, thus slowing down the recrystallization processes. The influences of the size and distribution of second phase particles on the recrystallization processes are very important foundation of the composition and processing technology design of Al alloys. The influence factors of the second-phase particles on the recrystallization processes of Al alloys mainly focus on the analysis of the size and distribution of the second-phase particles. The morphologies of second-phase particles and the particle/matrix interfacial energies also have great influences on the recrystallization processes.

Keywords: Al alloy; Recrystallization; Second-phase particle; Nucleation; Grain growth

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2021.09.093

* 基金项目: 第 63 批中国博士后面上基金项目(2018M631362)。

铝合金作为一种重要的轻金属材料被广泛应用于航空、航天、交通运输、建筑、机电、轻化和日用品中^[1]。抑制再结晶过程是改善铝合金性能的重要手段。析出相的存在对铝合金再结晶过程有着重要的影响。铝合金的再结晶过程从理论上讲包括两个部分,即再结晶晶粒的形核以及长大过程。在再结晶过程中,析出相对形核和长大过程都存在着重要的影响。实际上,不论是晶核的形核过程还是长大过程都可以看作是晶界的演化过程。因此,析出相对再结晶过程的影响实际上表现在析出相与晶界的相互作用过程中。目前为止,前人对铝合金再结晶过程中析出相与晶界的相互作用过程已经进行了大量的研究。本文将对这部分研究内容进行总结。

1 第二相粒子引发的再结晶形核机制

铝合金再结晶形核过程包括应变引发的形核以及析出相引发的形核两种机制。再结晶的形核概念与其他相变过程的形核概念有着明显的不同。20世纪20年代,Alterthum^[2]提出再结晶和晶粒长大过程有着特殊的形核驱动力。1924年,Wever^[3]发表了第一张铝和铁冷轧组织的极图。1931年,Burgers和Louwerse^[4]认为单晶铝再结晶组织是由于再结晶过程中的取向形核引起的。1949年,Cahn^[5]基于位错理论提出形变晶体材料退火过程中会发生位错的重新排列。随后,在TEM的帮助下,Heidenreich^[6]在铝中首次观察到了亚晶结构。基于这个重要研究成果,研究者们提出了亚晶长大^[7-8]引发形核以及应变^[9]引发形核两种机制。后来,研究者在包含硅颗粒的镍单晶中首次发现了第二相引发的形核机制,如图1^[10]所示。但是该研究并没有发表,只是出现在1979年的一篇综述中^[11]。在20世纪60~70年代,研究者在不同的金属中对第二相颗粒引发再结晶形核的现象进行了大量的研究^[12-20]。

1977年,Humphreys^[21]基于Al-0.45Cu-0.5Si合金,对第二相粒子引发再结晶形核的条件进行了大量的

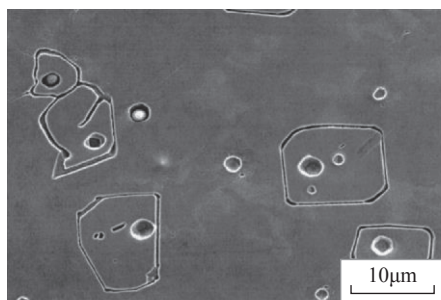
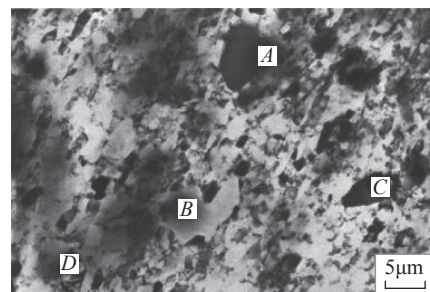


图1 镍单晶中硅颗粒引发的形核

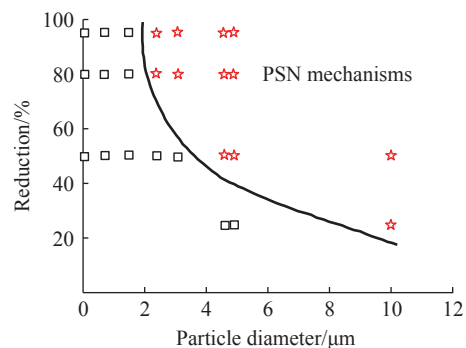
Fig.1 Nucleation initiated by silicon particles in Ni single crystal

试验研究。图2^[21]为第二相粒子引发形核的金相图以及第二相粒子引发形核的条件。研究结果表明,在形变量确定的情况下,当第二相粒子尺寸超过某一极限尺寸时,第二相粒子引发的再结晶形核机制即可出现。引发再结晶形核的极限第二相粒子尺寸随着形变量的增加而减小。再结晶现象起源于第二相粒子附近的高位错密度和大的晶格取向差。在这种高位错密度和大的晶格取向差的作用下亚晶快速演化为与基体取向关系密切的多边形晶核。当第二相粒子引发再结晶形核机制发生以后,再结晶晶粒尺寸与第二相粒子间距有较大的相关性。Nes等^[22]对冷轧Al-Mn合金再结晶形核与第二相粒子之间的关系进行了研究,研究表明,在冷轧压下量为90%,且温度较低的情况下,再结晶形核主要发生在变形区的边缘,再结晶晶粒的取向与变形区基体取向类似;在温度较低的情况下,再结晶形核主要发生在变形区内部靠近第二相粒子的位置,再结晶组织呈现出随机取向。为了对该现象进行深入的理解,Nes等^[23]建立了第二相粒子引发形核的数学模型。

1994年,Humphrey等对包含第二相粒子的铝单晶的形变^[24]和再结晶^[25]过程进行了深入的研究。对第二相粒子引发的形核过程的研究表明,当第二相粒子尺寸大于3μm,应变超过0.7时,第二相粒子引发的再结



(a) 第二相粒子A、B、C、D引发再结晶形核的金相图



(b) 第二相尺寸与形变量对第二相粒子引发再结晶形核的影响

图2 第二相粒子引发再结晶形核机制

Fig.2 Mechanisms of second-phase particle stimulated recrystallization nucleation

晶过程即可发生。这种情况下,从试验结果中至少可以发现两种再结晶晶粒的取向。当应变小于 2.3 时,第二相粒子引发再结晶织构的贡献会被其他形核方式形成的再结晶晶粒抵消。这是由于其他形核方式的再结晶晶粒具有较快的晶界移动速度。当应变达到 2.3 时,部分第二相粒子引发的再结晶晶粒与其他方式形核晶粒具有相当的界面移动速度。

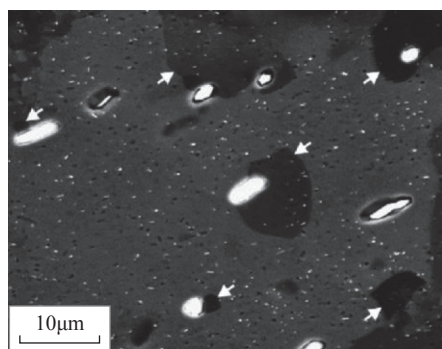
以上对第二相粒子引发再结晶形核的研究均表明较大的第二相粒子尺寸和较大应变有利于第二相粒子引发再结晶形核机制的发生。再结晶温度会同时对第二相粒子尺寸和再结晶的驱动力产生影响。因此,温度对该形核机理的发生影响较为复杂。有研究表明较高的温度可能会促进该机理的发生。

21 世纪以来,在成分更为复杂的高性能铝合金的研究中经常能够观察到第二相粒子引发再结晶晶粒形核的机制。Jia 等^[26]研究了 Al-Zr-Mn 合金均匀化过程对再结晶抗力的影响。研究发现,均匀化过程中初生的含 Mn 相的长大大会导致第二相粒子引发的再结晶形核机制在这些相附近发生,如图 3 (a)^[26]所示。该研究者认为第二相引发的形核机制是使再结晶抗力降低的主要原因。Tsivoulas 等^[27-28]研究了 Mn 和 Zr 联合添加对 Al-Cu-Li 合金的再结晶抗力的影响。Mn 和 Zr 具有相反的偏析倾向,Zr 元素倾向于分布在枝晶的中心区域,形成 Al_3Zr ,而 Mn 元素倾向于分布在枝晶的边缘,形成 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 。因此,Al 和 Zr 的联合添加往往会使第二相析出分布更加均匀,从而提高铝合金再结晶抗力。然而,当 Mn 的量较大时,就会发现再结晶抗力降低的现象。研究者们认为由于 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 相的尺寸较大,这种粗大相引发的再结晶形核现象是再结晶抗力降低的重要原因之一,如图 3 (b)^[28]所示。另外,Yu 等^[29]认为在添加 Ce 的 Al-Cu-Li-Zr 合金中也存在着第二相

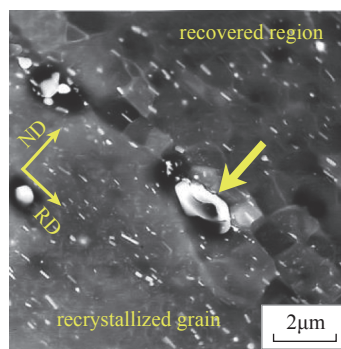
粒子引发的再结晶形核机制。

第二相粒子引发的再结晶晶粒形核过程主要发生在静态再结晶过程中。在动态再结晶过程中,再结晶形核和长大的驱动力较大,再结晶过程主要以应变引发的形核为主。另一方面,由于第二相粒子引发形核的晶粒长大的驱动力小于应变引发形核的晶粒,因此由第二相形核引发的晶核会被其他应变形核晶粒迅速吞噬,使得第二相粒子在动态再结晶形核过程中难以发挥作用。

根据 Nes^[23]和 Ardakani 等^[25]的理论和试验研究,第二相粒子引发的形核过程主要与两个因素有关:第二相粒子尺寸和铝合金内部的应变。在第二相粒子种类确定的情况下,第二相的形貌及其与基体的界面基本确定。因此,其对形核过程的影响因素主要是尺寸和应变。然而,当第二相粒子的种类不同时,其对形核过程的影响因素应该还需增加粒子与基体的界面特性和粒子的形貌。根据 Nes^[23]的理论分析,新晶核长大的驱动力主要来自于新晶粒与基体界面的界面能和曲率。新晶核形成的第一步是第二相粒子与原有基体之间的界面被新晶核与基体的界面所取代,这一步的发生要求新晶核与基体、第二相的界面能之和小于第二相粒子与基体的界面能。另一方面,第二相的形貌决定了第二相与基体的局部曲率,该曲率对于由第二相引发的形核驱动力存在明显的影响。因此,在考虑第二相粒子对再结晶形核过程的影响时,需要考虑第二相的形貌。虽然,前人已经对不同种类的铝合金中不同第二相粒子引发的再结晶形核过程进行了研究,但这些研究均集中在第二相粒子尺寸和基体形变量的讨论,并没有在第二相粒子与基体界面能以及第二相的形貌方面进行讨论。这可能是目前不能对第二相粒子引发的形核过程进行较精确的定量化研究的重要原因。



(a) Al-Zr-Mn合金中第二相粒子引发的再结晶形核



(b) Mn、Zr联合添加的Al-Cu-Li合金中的第二相粒子引发的再结晶形核

图3 铝合金中第二相粒子引发形核的SEM图

Fig.3 SEM photos of second-phase particles stimulated nucleation in Al alloys

2 再结晶晶粒长大

在再结晶晶粒长大过程中,晶界与第二相粒子之间必定产生相互作用。由于晶界在通过第二相粒子时会消耗部分驱动力,因此第二相粒子会对晶界的移动产生阻碍作用^[30]。Zener的钉扎理论首次量化描述了第二相粒子对晶界的钉扎作用^[31]。根据Zener的钉扎理论,第二相粒子的尺寸、密度、分布以及第二相粒子与晶粒之间的界面性质均会对钉扎过程产生影响。铝合金中存在着大量的第二相,包括大块状的初生相、细小弥散的纳米析出相以及其他析出相。这些析出相由于形成条件以及本身性质的不同,会产生尺寸不均匀、分布不均匀、与基体结合方式不同的等多种情况。在再结晶晶粒长大过程中,对不同种类的第二相及其不同的组合方式对晶界移动过程的影响进行深入探索具有重要意义。

2.1 第二相尺寸、密度的影响

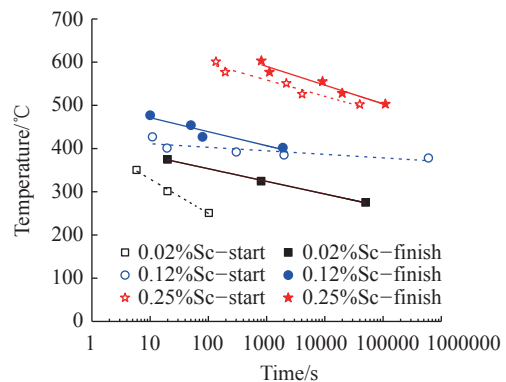
一般来说,第二相的尺寸越小、密度越大,对晶界和位错的钉扎效果越强,越有利于组织细化。因此,在铝合金设计的过程中通常希望得到弥散分布的小颗粒析出相。Jones等^[32]对Al-Sc合金的再结晶过程进行了较为系统的研究,得到了不同Sc成分下的Al-Sc合金再结晶动力学,如图4(a)^[32]所示。随着Sc含量的升高,Al-Sc合金再结晶温度升高,孕育时间延长,再结晶所需时间缩短。从图4(b)^[32]可以看出,Al₃Sc粒子对再结晶晶粒有明显的钉扎作用。当Sc含量为0.02%时,没有发现明显的Al₃Sc析出,再结晶温度区间为250~300℃,与单相低浓度铝合金的接近。当Sc含量为0.25%时,再结晶温度在500℃以上,此时Al₃Sc粒子已经在再结晶发生之前充分析出。研究者利用测量得到的Al₃Sc粒子尺寸,对粒子的钉扎力进行了估计。当温度为450℃时,测得的Al₃Sc粒子直径约17nm,估算得到的钉扎力 P_z 约为0.8MPa,估算得到的驱动力 P_d 约为0.4MPa,此时, $P_z > P_d$,再结晶过程不会发生。当温度为550℃时,Al₃Sc粒子直径约为108nm,钉扎力约为0.1MPa,此时, $P_z < P_d$,再结晶过程发生。因此,随着温度的升高,Al₃Sc粒子的粗化对再结晶过程有强烈的影响。

只有当第二相粒子弥散到一定程度才会对再结晶过程产生抑制作用。第二相粒子较为粗大时,其对晶界的钉扎作用有限,反而会促进再结晶的形核,从而起到促进再结晶的作用。比如,在Al-Mg-Si系合金中,非共格Mg₂Si粒子的大小为0.02~0.04μm时,才会对再结晶过程产生明显的抑制作用^[33]。在第二相粒子尺寸由大尺寸向弥散的小尺寸转变过程中,随着尺寸的降低,粒子数目上升,意味着能够形成的再结晶晶核数目增

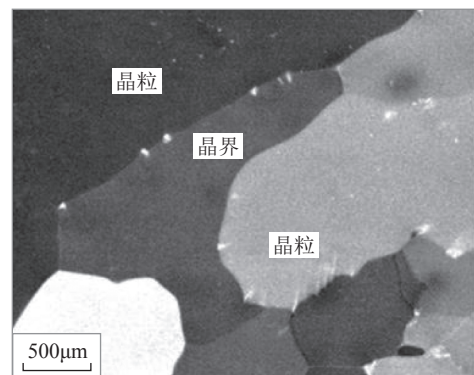
加,使再结晶加快,同时减小了再结晶的粒度。随着第二相粒子的尺寸进一步减小,数目进一步增加,再结晶晶界移动的阻力也在增加,达到某一临界值之后,可完全抑制再结晶。对于弥散硬化型铝合金来说,稳定粒子的间距是决定再结晶行为的重要参数。在粒子大小在0.5~2.5μm范围内,对再结晶的影响主要是由它们的间距引起的。当第二相粒子间距 $S=4\mu\text{m}$ 左右时,促进再结晶成核又阻碍再结晶晶粒的长大,可得到细晶组织。 $S=0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 是阻碍和促进再结晶的临界值^[34]。

2.2 第二相分布的影响

在铝合金的凝固过程中往往会发生成分的偏析。因此,在铝合金凝固组织中,高成分浓度的区域出现第二相密度较高,而低成分浓度区域则出现第二相密度较低的现象。这种第二相的不均匀分布会对铝合金的再结晶过程产生影响。比如,在铝合金中加入Zr元素可以起到明显的抑制再结晶的作用。然而,Zr元素在铝合金凝固过程中会产生强烈偏析现象。由于Zr元素的偏析,大量的Al₃Zr粒子分布在凝固晶粒的中心,而在晶界处的Al₃Zr粒子密度极小^[26-35],这样就形成了所谓的PFZ (precipitation free zone)区。由于在PFZ区的第二相粒子密度较小,其对再结晶的抑制作用很小,因



(a) 不同成分的Al-Sc合金的等温再结晶动力学



(b) Al₃Sc对晶界的钉扎作用金相图

图4 Sc元素对Al-Sc合金再结晶的影响
Fig.4 Influences of Sc on recrystallization of Al-Sc alloys

此再结晶过程往往在这个区域开始发展^[9,36]。这种情况可能造成铝合金组织发生部分再结晶^[37-38]。

为了获得最佳的再结晶抗力,需要使第二相粒子的分布更加均匀弥散。向含 Zr 的铝合金中加入 Sc 元素,可以得到分布更加均匀密集的 $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$ 粒子^[39-49]。虽然 Sc 和 Zr 的联合添加可以获得更加均匀密集的第二相粒子,但是由于 Sc 元素价格高昂,因此需要考虑其他元素来实现第二相粒子分布的优化。研究者们对多种其他合金元素和热处理方法对 Al_3Zr 粒子的作用进行了探索^[50-52]。Robson 等^[53-59]建立了计算 7xxx 系铝合金中 Al_3Zr 粒子析出的动力学模型。研究发现 Zn、Cu 和 Mg 的添加可以通过降低基体中 Zr 元素的溶解度来加快 Al_3Zr 粒子的析出^[58,60]。

由于 Mn 元素和 Zr 元素具有相反的偏析倾向^[26,35],因此 Mn 元素和 Zr 元素的联合添加可以提高铝合金中第二相粒子分布的均匀性^[49,61]。Zr 元素形成的 Al_3Zr 粒子分布在枝晶中心而 Mn 元素形成含锰相则分布在晶界处^[26,35]。有研究指出,对 Zr 元素和 Mn 元素联合添加的铝合金固溶处理后,有效抑制了热轧组织的再结晶^[62]。但是,Zr 和 Mn 的联合添加并不总是能抑制铝合金的再结晶过程。对于这两种联合添加对再结晶过程的抑制作用,不仅有正面的报道^[63-67],也有一些反面的报导^[68-69]。表 1 展示了不同铝合金中联合添加 Mn 和 Zr 元素对铝合金再结晶过程的抑制效果。Tsivoulas 等对这种相反效果产生的原因进行了深入的分析^[27-28]。结果表明,向含 Zr 的铝合金中加入 Mn 后,可使 Zr 元素向富含 Mn 的第二相中集中,从而使基体中 Zr 的过饱和度降低。由于 Zr 的过饱和度降低,会导致 Al_3Zr 粒子析出动力减弱,从而导致 Al_3Zr 粒子的粗化和密度的减小。另一方面,由于 Mn 的添加量较少,使得富 Mn

相对再结晶过程的抑制作用并不能弥补由于 Al_3Zr 粒子粗化造成的对再结晶的促进作用,最终使得再结晶过程不仅没有得到抑制,反而得到了促进。从以上分析可以看出,Mn 元素和 Zr 元素联合添加对再结晶过程的影响十分微妙。合理控制 Mn 元素和 Zr 元素的含量对再结晶过程的调控非常关键。

Davies 等^[70]研究了 Al-Fe-Si 合金中 $FeAl_3$ 相对再结晶的影响。在这种组织中同时存在大尺寸和小尺寸的第二相粒子。低温情况下,小尺寸 $FeAl_3$ 粒子阻碍晶界或亚晶界的移动,抑制再结晶过程。当温度升高时,第二相粒子粗化,并且当其尺寸大于 $3\mu m$ 时即可诱发再结晶晶核形成。Karlík 等^[71-72]研究了 Fe 元素对含 Mn 和 Zr 元素的铝合金再结晶过程的影响,发现铁元素的加入会形成粗大的 $Al_6(Fe, Mn)$ 或 $\alpha-Al_{12}(Mn, Fe)_3Si$ 相,这些相的存在会促进再结晶晶核的形成。当粗大的含铁相的尺寸大于 $1.5\mu m$ 时^[61],第二相粒子引发的再结晶形核机制即可启动;另一方面小于 $0.5\mu m$ 的 Al_3Zr 粒子也可阻碍晶界或亚晶界的移动,从而抑制再结晶过程。这两种机制都可以细化再结晶晶粒^[73]。

Nagahama 等^[74]研究了 Al-Cr 合金在变形过程的析出,表明变形过程析出的 Al_7Cr 可以有效地钉扎晶界,从而抑制再结晶过程。Fang^[75]和 Peng 等^[76]研究了 Cr 元素与稀土元素 Pr 和 Yb 向含 Zr 元素的铝合金中的联合添加对再结晶过程的影响,研究表明,Cr 元素和 Pr 元素的联合添加可以使 Pr、Cr、Zn、Mg 和 Cu 元素融入 Al_3Zr 粒子,从而形成更加弥散分布的共格 $(Al, Zn, Mg, Cu, Cr)_3(Zr, Pr)$ 粒子,粒子尺寸为 $10\sim 20nm$,有助于提高铝合金的再结晶抗力。针对 Cr 和 Yb 元素联合添加的研究表明,Yb 元素和 Pr 元素的添加对再结晶抗力的提升有类似的效果。Zhang^[77]和 Xu 等^[78]研究了

表 1 Mn 元素和 Zr 元素联合添加对铝合金再结晶的抑制作用

Table 1 Inhibition effects of combined addition of Mn and Zr on recrystallization of Al alloys

合金	效果	工艺	参考文献
Al-0.42Fe-0.21Si-0.31Zr-1.44Mn	提升	91% 冷轧	[63]
Al-3.9Cu-1.3Mg-0.11Zr-0.55Mn	提升	69.3% 热压	[64]
Al-0.15Si-0.21Fe-0.15Zr-1.01Mn	提升	90% 冷轧	[65]
Al-4.93Mg-0.10Fe-0.04Si-0.20Zr-0.41Mn	提升	60% 热轧 + 40% 冷轧 70% 热轧 + 33.3% 冷轧	[66]
Al-0.8Cu-2.0Li-2.9Mg-0.14Zr-0.49Mn	460℃以上提升; 430℃降低	热轧后 30% 冷轧	[67]
Al-4.3Cu-0.17Li-1.46Mg-0.06Zr-0.43Mn	降低	热轧	[68]
Al-3.3Cu-1.4Li-0.41Mg-0.31Ag-0.12Zr-0.32Mn	降低	热轧后冷轧	[69]
2198 + 0.1Zr-0.3Mn 2198 + 0.05Zr-0.3Mn	降低	热轧	[27]

Mn 元素和 Cr 元素的联合添加 Al-Mg-Si-Cu 合金再结晶过程的影响,发现 Mn 和 Cr 的联合添加可以使基体中析出弥散分布的 α -Al(MnCrFe)Si 相,尺寸为 $0.1\mu\text{m}$,对该铝合金的再结晶过程起到了明显的抑制作用。同时,在凝固过程中还会形成尺寸较大(大于 $1\mu\text{m}$)的 β -Al(FeMnCr)Si 相,这种粗大相有助于第二相粒子引发形核机制的发生,对再结晶过程有促进作用。总之,Cr 元素虽然能与 Al 元素共同形成 Al_7Cr 相,但这种相比较粗大,对再结晶过程的抑制作用有限。Cr 元素的主要作用是可以与其他元素共同形成弥散相,从而抑制再结晶过程。

动态再结晶过程包含材料的应变过程,直接观察该过程中第二相粒子与晶界的相互作用较为困难。因此,对第二相粒子与晶界相互作用的研究一般在静态再结晶过程中进行。动态再结晶过程中,除了会发生第二相粒子对晶界的钉扎作用之外,由于动态再结晶过程往往温度较高,第二相粒子的析出、溶解或粗化过程较快,因此动态再结晶过程中需要考虑第二相粒子的溶解、析出和粗化等因素。第二相粒子对动态再结晶过程的影响主要表现在动态演化的第二相粒子对晶界的钉扎作用。

基于 Zener 的经典钉扎理论,第二相粒子的尺寸、体积分数以及分布对再结晶晶粒长大过程影响基本可以得到合理的解释。然而,第二相粒子与基体以及再结晶晶粒之间的界面能对再结晶晶界运动的影响却没有受到关注。本文作者最近进行的二维数值模拟研究表明第二相粒子与晶粒之间的界面能对晶界的钉扎力有至关重要的影响^[79]。由于在再结晶晶粒中,位错的数目极大减少,因此再结晶晶粒与第二相粒子之间的界面能一般情况下应当小于未再结晶的基体与第二相粒子之间的界面能。根据本文的研究,在这种情况下,第二相粒子对再结晶晶界移动的钉扎力应该减弱。目前为止,在对铝合金再结晶晶粒长大过程的研究中,第二相粒子与再结晶晶粒以及基体之间的界面能还没有作为影响钉扎作用的因素进行考虑。在一些研究中虽然出现了根据 Zener 理论预测的再结晶抗力小于实际的再结晶抗力的情况,研究者们往往将第二相粒子引发的再结晶晶粒的额外形核作为 Zener 理论的补充,而忽略了界面能对钉扎力的影响。

3 等径角挤压过程中第二相粒子对再结晶的影响

等径角挤压技术是一种通过变形在材料基体中形成亚微米级或纳米级晶粒的先进材料加工技术。该技术被广泛应用于铝合金的加工,以提升铝合金的力学性能。该技术与传统的加工方式的重要区别在于其极大

的形变量导致其在再结晶过程中产生了一些较为特殊的现象。

首先,在等径角挤压过程中,有可能出现由极端形变引起的第二相粒子形貌的变化。Keiichiro 等^[80]对 Al-Mg-Si 合金等径角挤压过程中第二相粒子形貌的变化进行了观察。在挤压开始之前,铝合金中存在着杆状的 β' 相。在经过 1 次挤压之后,杆状的 β' 相发生了断裂,但是依然沿着原来的方向分布。经过 8 次加工之后,绝大部分杆状的相转变为随机分布的球形 β' 相颗粒。同时,可以观察到颗粒的密度减小,研究者们认为这是由于共格状态的破坏造成了 β' 相的溶解。在 β' 相溶解之后,经过后期的时效,在基体中析出了方形的 Al-Mg₂Si 相。根据以上研究可知,等径角挤压加工可以造成析出相形貌、分布以及种类的改变。根据前文的分析可知这种改变均会对再结晶过程造成影响。因此,在等径角挤压过程中,第二相粒子对再结晶过程的影响更加复杂。

其次,在等径角挤压过程中,由于极大的变形量,造成在后续的静态再结晶过程中出现了较多的由第二相粒子引发的形核机制。Paul 等^[81]对 AA3104 铝合金等径角挤压过程中由第二相粒子引发的再结晶形核过程进行了原位观察。研究表明,由于等径角挤压过程的极大的变形量,会在较大尺寸的第二相粒子周围产生大变形区,这些变形区对再结晶晶粒的形核提供了有利的条件。按照 Nes 等^[23]的观点,第二相粒子引发的形核过程是由于较大的第二相粒子提供了再结晶晶核的形核界面。而在等径角挤压过程中,则是由于在第二相粒子周围产生了大的变形,从而促进再结晶晶核的形成。因此,可以认为,等径角挤压过程中第二相粒子引发的形核现象产生的原因与传统加工过程不同。

最后,等径角挤压过程往往要与热处理过程结合,以形成等轴的超细晶。等径角挤压之前的时效和之后的时效热处理是两种常用的对等径角挤压工艺进行优化的手段。在后时效过程中,研究者们主要关注的是等径角挤压过程对第二相析出动力学的影响。这种研究主要集中在等径角挤压过程引入的大量缺陷对成分扩散的影响^[82-84]。对于前时效热处理,研究者们主要关注等径角挤压过程对第二相粒子分布^[85]、破裂^[86]以及粗化或溶解^[87]过程的影响。另外, Kim 等^[67]研究了后时效热处理对等径角挤压 6061 铝合金的组织性能的影响,发现后时效热处理铝合金的抗拉强度和延展性均优于前时效热处理的铝合金,认为造成这种现象的原因是等径角挤压过程引入了大量的缺陷,这些缺陷可以作为第二相粒子的形核位点,从而促进了弥散第二相粒子的析出。

综上所述,等径角挤压工艺由于其极大的变形量,

造成第二相粒子的演化过程以及第二相粒子对再结晶晶粒形核过程的影响均发生了变化。在等径角挤压工艺中需要考虑3方面的因素:(1)第二相粒子在形变过程中的破碎、粗化或溶解等过程;(2)由于大变形引入的高密度缺陷对第二相粒子演化及其与位错、晶界相互作用过程影响;(3)大变形量本身造成的基体内部应变场分布对再结晶形核和长大机制的影响。

4 结论

本文对第二相粒子对铝合金再结晶的作用进行了调研。从调研结果来看第二相粒子对铝合金再结晶的各个阶段都有明显的影响。在形核阶段,小的第二相粒子会钉扎亚晶界和位错的运动,从而抑制再结晶的形核;当第二相粒子尺寸长到1~3 μm 以上,就会成为再结晶的形核点,从而促进再结晶过程。在长大阶段,小而弥散的第二相粒子会阻碍大角晶界的移动,减慢晶核长大的速度,从而抑制再结晶过程。总之,尺寸小,弥散度高的第二相粒子钉扎位错、亚晶界和大角晶界,抑制再结晶过程;尺寸大,密度小的第二相粒子促进形核,对位错和晶界的钉扎力弱,从而促进再结晶过程。为了取得细化的再结晶晶粒,一般要求再结晶过程形核点较多而晶核长大速度较慢。因此,可以通过引入大颗粒第二相粒子提高形核率,同时通过引入小而弥散的第二相粒子来降低晶粒长大速度。另一方面第二相粒子的分布也对再结晶过程有明显的影响。由于显微偏析作用,凝固组织的成分分布往往是不均匀的,因此会造成第二相粒子的不均匀分布。不均匀的第二相粒子分布会造成密度小的区域发生再结晶,不能实现完全抑制再结晶的目的。因此需要在合金设计时,通过合理加入不同偏析倾向的合金元素,避免第二相粒子分布的不均匀。

在前人的研究中,不论是第二相粒子对再结晶形核过程的影响还是再结晶晶粒长大过程的影响,考虑的因素均集中在第二相粒子尺寸、密度、分布等因素,而忽略了由第二相粒子种类决定的第二相粒子与再结晶晶粒、基体之间界面能的影响。这造成了对第二相粒子影响效果的量化估计上一定程度的偏差。对第二相粒子与再结晶晶粒、基体之间界面能影响的研究,必将在一定程度上弥补不足,加深人们对再结晶过程的理解。

参考文献

- [1] 中国冶金百科全书总编辑委员会《金属材料卷》编辑委员会. 中国冶金百科全书·金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
Editorial Board of Metal Materials Volume, General Editorial Board of China Metallurgical Encyclopedia. Encyclopedia of Chinese metallurgy • Metallic materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [2] ALTERTHUM H. Zur theorie der rekristallisation[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1922, 14: 417-424.
- [3] WEVER F. Über Die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle[J]. Zeitschrift Für Physik, 1924, 28(1): 69-90.
- [4] BURGERS W, LOUWERSE P. Über den zusammenhang zwischen deformationsvorgang und rekristallisationstextur Bei aluminium[J]. Zeitschrift Für Physik, 1931, 67(9-10): 605-678.
- [5] CAHN R W. Recrystallization of single crystals after plastic bending[J]. Journal of the Institute of Metals, 1949, 76(2): 121-143.
- [6] HEIDENREICH R D. Electron microscope and diffraction study of metal crystal textures by means of thin sections[J]. Journal of Applied Physics, 1949, 20(10): 993-1010.
- [7] BECK P A. The formation of recrystallization nuclei[J]. Journal of Applied Physics, 1949, 20(6): 633-634.
- [8] CAHN R W. A new theory of recrystallization nuclei[J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1950, 63(4): 323-336.
- [9] BECK P A, SPERRY P R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum[J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(2): 150-152.
- [10] HUMPHREYS F J. Particle stimulated nucleation of recrystallization at silica particles in nickel[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(7): 591-596.
- [11] HUMPHREYS F J. Recrystallization mechanisms in two-phase alloys[J]. Metal Science, 1979, 13(3-4): 136-145.
- [12] KÖSTER U. Recrystallization involving a second phase[J]. Metal Science, 1974, 8(1): 151-160.
- [13] COTTERILL P, MOULD P R. Recrystallization and grain growth in metals[D]. Surrey: Surrey University Press, 1976.
- [14] LESLIE W C, MICHALAK J T, AUL F W. Iron and its dilute solid solutions[D]. New York: Interscience, 1963.
- [15] ENGLISH A T, BACKOFEN W A. Recrystallization in hot-worked silicon-iron[M]. London: Trans Metal Soc AIME, 1964.
- [16] HAESSNER F, HORNBOKEN E, MUKHERJEE M, et al. Recrystallization of heterophase alloys[J]. Mem Scient Revue Metall, 1966, 57: 171.
- [17] ANTONIONE C, GATTA G D. The role of substitutional transition of heterophase alloys[J]. Mem Scient Revue Metall, 1968, 65: 315.
- [18] GAWNE D T, HIGGINS G T. Associations between spherical particles of two dissimilar phases[J]. Journal of Materials Science, 1971, 6(5): 403-412.
- [19] HANSEN P. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium[J]. Mem Scient Revue Metall, 1975, 69: 189.
- [20] KAMMA C, HORNBOKEN E. The effect of carbide particle size on the initiation of recrystallization of a hypoeutectoid steel[J]. Journal of Materials Science, 1976, 11(12): 2340-2344.
- [21] HUMPHREYS F J. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium[J]. Acta Metallurgica, 1977, 25(11): 1323-1344.
- [22] ØRSUND R, NES E. Effect of particles on recrystallization textures in aluminium-manganese alloys[J]. Scripta Metallurgica, 1988, 22(5): 665-669.
- [23] ØRSUND R, NES E. A model for the nucleation of

recrystallization from particles: The texture aspect[J]. *Scripta Metallurgica*, 1988, 22(5): 671–676.

[24] HUMPHREYS F J, ARDAKANI M G. The deformation of particle-containing aluminium single crystals[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(3): 749–761.

[25] ARDAKANI M G, HUMPHREYS F J. The annealing behaviour of deformed particle-containing aluminium single crystals[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42(3): 763–780.

[26] JIA Z H, HU G Q, FORBORD B, et al. Effect of homogenization and alloying elements on recrystallization resistance of Al–Zr–Mn alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 444(1–2): 284–290.

[27] TSIVOULAS D, ROBSON J D, SIGLI C, et al. Interactions between zirconium and manganese dispersoid-forming elements on their combined addition in Al–Cu–Li alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(13–14): 5245–5259.

[28] TSIVOULAS D, PRANGNELL P B. The effect of Mn and Zr dispersoid-forming additions on recrystallization resistance in Al–Cu–Li AA2198 sheet[J]. *Acta Materialia*, 2014, 77: 1–16.

[29] YU X X, DAI H, LI Z T, et al. Improved recrystallization resistance of Al–Cu–Li–Zr alloy through Ce addition[J]. *Metals*, 2018, 8(12): 1035.

[30] RIOS P R, GOTTSTEIN G, SHVINDLERMAN L S. An irreversible thermodynamic approach to normal grain growth with a pinning force[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 332(1–2): 231–235.

[31] SMITH C S. Grains, phases, and interfaces: an interpretation of microstructure[J]. *Met Technologies*, 1948, 6: 2387.

[32] JONES M J, HUMPHREYS F J. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al₃Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(8): 2149–2159.

[33] 聂崇礼. 再结晶问题译文集 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1979.

Nie Chongli. A collection of translated essays in recrystallization problems[D]. Beijing: China Machine Press, 1979.

[34] 冶金工业部沈阳铝镁设计院. 国外轻金属 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1979.

Shenyang Aluminum Magnesium Design Institute, Ministry of Metallurgical Industry. Foreign light metals[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1979.

[35] TSIVOULAS D, PRANGNELL P B, SIGLI C, et al. Effects of combined Zr and Mn additions on dispersoid formation and recrystallisation behaviour of AA2198 sheet[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 89–91: 568–573.

[36] LLOYD D J. Recrystallization of unhomogenized aluminium–manganese alloys[J]. *Metal Science*, 1982, 16(6): 304–308.

[37] ESCHBACH L, UGGOWITZER P J, SPEIDEL M O. Effect of recrystallisation and grain size on the mechanical properties of spray formed AlCuMgAg–alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 248(1–2): 1–8.

[38] JATA K V, VASUDEVAN A K. Effect of fabrication and microstructure on the fracture initiation and growth toughness of Al–Li–Cu alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 241(1–2): 104–113.

[39] FORBORD B, HALLEM H, RYUM N, et al. Precipitation and recrystallisation in Al–Mn–Zr with and without Sc[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 387–389: 936–939.

[40] DAVYDOV V G, ELAGIN V I, ZAKHAROV V V, et al. Alloying aluminum alloys with scandium and zirconium additives[J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, 38(8): 347–352.

[41] FULLER C B, KRAUSE A R, DUNAND D C, et al. Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminum alloy modified by Sc and Zr additions[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 338(1–2): 8–16.

[42] FULLER C B, MURRAY J L, SEIDMAN D N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc, Zr) alloys: Part I – Chemical compositions of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(20): 5401–5413.

[43] FULLER C B, SEIDMAN D N, DUNAND D C. Mechanical properties of Al(Sc, Zr) alloys at ambient and elevated temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(16): 4803–4814.

[44] FULLER C B, SEIDMAN D N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc, Zr) alloys: Part II–coarsening of Al₃(Sc_{1-x}Zr_x) precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(20): 5415–5428.

[45] YELAGIN V I, ZAKHAROV V V, PAVLENKO S G, et al. Influence of zirconium additions on ageing of Al–Sc alloys[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 1985, 60: 88–92.

[46] FORBORD B, LEFEBVRE W, DANOIX F, et al. Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al₃(Sc, Zr)–dispersoids in aluminium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(4): 333–337.

[47] RIDDLE Y W, SANDERS T H. Recrystallization performance of AA7050 varied with Sc and Zr[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331–337: 799–804.

[48] RIDDLE Y W, HALLEM H, RYUM N. Highly recrystallization resistant Al–Mn–Mg alloys using Sc and Zr[J]. *Materials Science Forum*, 2002, 396–402: 563–568.

[49] RIDDLE Y W, SANDERS T H. A study of coarsening, recrystallization, and morphology of microstructure in Al–Sc–(Zr)–(Mg) alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(1): 341–350.

[50] ROBSON J D. Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 338(1–2): 219–229.

[51] FORBORD B, HALLEM H, MARTHINSEN K. The effect of alloying elements on precipitation and recrystallization in Al–Zr alloys[J]. *Mater Forum*, 2004, 28: 1179–1185.

[52] HALLEM H, FORBORD B, MARTHINSEN K. An investigation of cast structures in Al–Hf–(Sc)–(Zr) alloys and their subsequent effect on recrystallisation resistance after cold rolling[J]. *Mater Forum*, 2004, 28: 240–245.

[53] ROBSON J D. Optimizing the homogenization of zirconium containing commercial aluminium alloys using a novel process model[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 338(1–2): 219–229.

[54] ROBSON J D. Microstructural evolution in aluminium alloy 7050 during processing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 382(1–2): 112–121.

[55] ROBSON J D. Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(15):

4669–4676.

[56] ROBSON J D. Modelling the evolution of particle size distribution during nucleation, growth and coarsening[J]. *Materials Science and Technology*, 2004, 20(4): 441–448.

[57] ROBSON J D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(6): 1409–1421.

[58] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 352(1–2): 240–250.

[59] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(4): 599–613.

[60] SIGLI C. Zirconium solubility in aluminum alloys[J]. *Mater Forum*, 2004, 28: 1353–1358.

[61] DU Y, CHANG Y A, HUANG B Y, et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 363(1–2): 140–151.

[62] KANNAN K, VETRANO J S, HAMILTON C H. Effects of alloy modification and thermomechanical processing on recrystallization of Al–Mg–Mn alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27(10): 2947–2957.

[63] MORRIS P L, BALL M D. 1st Risø international symposium on metallurgy and materials science[D]. Denmark: Roskilde, 1980.

[64] CHEONG S W, WEILAND H. Understanding a microstructure using GOS (grain orientation spread) and its application to recrystallization study of hot deformed Al–Cu–Mg alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 558–559: 153–158.

[65] FORBORD B, HALLEM H, MARTHINSEN K. The effect of alloying elements on precipitation and recrystallization in Al–Zr alloys[C]// ICAA–9: 9th international conference on aluminium alloys. Brisbane, 2004.

[66] CONSERVA M, LEONI M. Effect of thermal and thermo-mechanical processing on the properties of Al–Mg alloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1975, 6(1): 189–195.

[67] KIM Y B, CHUNG Y H, CHO K K, et al. Recrystallization behaviour of Al–2Li–3Mg–1Cu–0.12Zr–X Mn (X = 0, 0.5) alloy[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(1): 111–116.

[68] STARINK M J, GAO N, KAMP N, et al. Relations between microstructure, precipitation, age-formability and damage tolerance of Al–Cu–Mg–Li (Mn, Zr, Sc) alloys for age forming[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 418(1–2): 241–249.

[69] BALMUTH E S, CHO A. Fracture and fatigue crack growth resistance of recrystallized Al–Li alloys[J]. *Materials Science Forum*, 1996, 217–222: 1365–1370.

[70] DAVIES R K, RANDLE V, MARSHALL G J. Continuous recrystallization—related phenomena in a commercial Al–Fe–Si alloy[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(17): 6021–6032.

[71] KARLÍK M, MÁNIK T, SLÁMOVÁ M, et al. Effect of Si and Fe on the recrystallization response of Al–Mn alloys with Zr addition[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2012, 122(3): 469–474.

[72] KARLÍK M, MÁNIK T, LAUSCHMANN H. Influence of Si and Fe on the distribution of intermetallic compounds in twin-roll cast Al–Mn–Zr alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 515: 108–113.

[73] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization

textures[M]//*Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Amsterdam: Elsevier, 2004.

[74] NAGAHAMA K, MIKI I. Precipitation during recrystallization in Al–Mn and Al–Cr alloys[J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1974, 15(3): 185–192.

[75] FANG H C, CHEN K H, CHEN X, et al. Effect of Zr, Cr and Pr additions on microstructures and properties of ultra-high strength Al–Zn–Mg–Cu alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(25–26): 7606–7615.

[76] PENG G S, CHEN K H, FANG H C, et al. Effect of Cr and Yb additions on microstructure and properties of low copper Al–Zn–Mg–Cu–Zr alloy[J]. *Materials & Design (1980–2015)*, 2012, 36: 279–283.

[77] ZHANG G W, NAGAUMI H, HAN Y, et al. Effects of Mn and Cr additions on the recrystallization behavior of Al–Mg–Si–Cu alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2016, 877: 172–179.

[78] XU Y, NAGAUMI H, HAN Y, et al. The deformation behavior and microstructure evolution of a Mn⁻ and Cr⁻ containing Al–Mg–Si–Cu alloy during hot compression and subsequent heat treatment[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(3): 1355–1365.

[79] LI Z Q, WANG J S, HUANG H B. Influences of grain/particle interfacial energies on second-phase particle pinning grain coarsening of polycrystalline[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 152848.

[80] KEIICHIRO O I, HASHI Y, SADAKATA A, et al. Microstructural control of an Al–Mg–Si alloy using equal-channel angular pressing[J]. *Materials Science Forum*, 2002, 396–402: 333–338.

[81] PAUL H, MORAWIEC A, BAUDIN T. Early stages of recrystallization in equal-channel angular pressing (ECAP)-deformed AA3104 alloy investigated using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) orientation mappings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, 43(12): 4777–4793.

[82] FUJDA M, MATVIJA M, KVACKAJ T, et al. Structure and properties of AlMgSi alloys after ECAP and post-ECAP ageing[J]. *Materiali in Tehnologije*, 2012, 46(5): 465–469.

[83] KIM W J, WANG J Y. Microstructure of the post-ECAP aging processed 6061 Al alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 464(1–2): 23–27.

[84] FARÈ S, LECIS N, VEDANI M. Aging behaviour of Al–Mg–Si alloys subjected to severe plastic deformation by ECAP and cold asymmetric rolling[J]. *Journal of Metallurgy*, 2011, 2011: 959643.

[85] XU C, FURUKAWA M, HORITA Z, et al. Influence of ECAP on precipitate distributions in a spray-cast aluminum alloy[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(3): 749–758.

[86] SORDI V L, FELICIANO C A, FERRANTE M. The influence of deformation by equal-channel angular pressing on the ageing response and precipitate fracturing: Case of the Al–Ag alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(1): 138–143.

[87] GUBICZA J, SCHILLER I, CHINH N Q, et al. The effect of severe plastic deformation on precipitation in supersaturated Al–Zn–Mg alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 460–461: 77–85.

通讯作者: 王俊升, 教授, 研究方向为集成计算材料工程, 专注于航空轻质铝合金、镁合金设计、表征和应用的基础研究, E-mail: junsheng.wang@bit.edu.cn。

(责编 阳光)