

放电等离子烧结快速制备高钪含量铝钪合金

柳 旭^{1,2)✉}, 王 炜¹⁾, 元琳琳¹⁾, 王 峰²⁾

1) 北京有色金属与稀土应用研究所, 北京 100012 2) 北京市电子信息用新型钎焊材料工程技术研究中心, 北京 100012

✉通信作者, E-mail: sixufenfei_xuer@163.com

摘 要 采用放电等离子烧结技术制备高钪含量 Al-Sc 合金, 利用扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪等设备对球磨前后 Al-Sc 合金粉末的形貌、相组成以及不同温度快速烧结样品的显微组织结构进行观察和分析, 研究烧结温度对 Al-Sc 合金显微组织的影响。结果表明: 球磨后粉末的形状较规则, 其颗粒尺寸为 25~45 μm , 并初步实现了机械合金化, 除 Al、Sc 相以外, 有少量 Al_3Sc 和 AlSc_2 相生成。放电等离子烧结可实现高钪含量铝钪合金的快速致密化, 成功制备出钪含量 30% (质量分数) 的铝钪合金, 通过调整烧结工艺参数, 烧结样品的相对密度可达 92.19%; 当烧结温度高于 500 $^\circ\text{C}$ 时, 所得样品致密, 无孔洞, 且无明显晶界; 随着烧结温度的提高, Sc 相与第二相融合, 形成 Al_3Sc 、 AlSc_2 等第二相, 存在于合金中, 且 Al_3Sc 相呈现逐渐增强的趋势。

关键词 放电等离子烧结; 铝钪合金; 快速致密化; 显微组织; 烧结特性

分类号 TG146

Superfast preparation of Al-Sc alloys with high Sc content by spark plasma sintering

LIU Xu^{1,2)✉}, WANG Wei¹⁾, YUAN Lin-lin¹⁾, WANG Feng²⁾

1) Non-ferrous Metals and Rare Earth Research Institute, Beijing 100012, China

2) Engineering Research Center of New Brazing Materials for Electronic Information, Beijing 100012, China

✉Corresponding author, E-mail: sixufenfei_xuer@163.com

ABSTRACT Aluminum-scandium alloys with high scandium content by mass were prepared by spark plasma sintering (SPS). The morphology, the phase composition, and the microstructures after sintering at different temperatures of Al-Sc alloy powders were investigated by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), and X-ray diffractometry (XRD). The effect of sintering temperature on the microstructure of Al-Sc alloys was studied in the paper. The results show that, the Al-Sc alloy powders after ball milling are regular with the particle size of 25~45 μm , and the mechanical alloying of Al-Sc alloy powders is realized initially. In addition to the Al and Sc phases, a small amount of Al_3Sc and AlSc_2 are generated. The spark plasma sintering can realize the rapid densification of Al-Sc alloy with high scandium content, the Al-Sc alloy with 30% Sc by mass is successfully produced by SPS method. By adjusting the SPS process parameters, the relative density of sintered sample can be improved to 92.19%. The samples with the higher density and non-obvious grain boundary are achieved at the sintered temperature above 500 $^\circ\text{C}$. The

second phases of Al_3Sc and AlSc_2 are formed by the combination of Sc with the increase of sintering temperature, and the peak intensity of Al_3Sc increases gradually.

KEY WORDS spark plasma sintering; Al-Sc alloys; rapid densification; microstructure; sintering properties

铝中添加一定量的钪可起到细化晶粒、提高再结晶温度、改善抗腐蚀性、提高强度和塑性等作用,因此铝钪合金具有高强度、耐腐蚀性、耐高温且可焊性好的综合性能,在航空航天、核能工程等尖端科技领域以及交通运输、家用电器等领域具有广泛的应用^[1-4]。随着科技的高速发展以及各国对关键领域用关键材料研究的重视,对高钪含量铝钪合金靶材的研究也日益加深。

目前,微电子系统压电薄膜在压电超能传感器和能量捕集器中的应用越来越广泛。这些微电子系统大多采用了氮化铝掺杂的压电薄膜,其中,氮化铝掺杂钪的薄膜在很多装置中显示了很强的灵敏性。然而,对高质量铝钪靶材的研究不足大大限制了微电子系统的发展。目前微电子系统用压电性能较好的铝钪合金靶材中钪含量(质量分数)均在 10% 以上。日本、德国、美国等对此项技术的研究一直处于领先水平^[5-9]。因此,本文拟制备钪含量 30%(质量分数)的高钪含量铝钪合金,以满足微电子系统等领域的需求。

由铝钪二元合金相图可知,钪在铝中的溶解度在 655 °C 时为 0.32%, 527 °C 时为 0.07%, 室温下为 0。金属钪的熔点高达 1541 °C, 化学性质活泼,与铝的熔点相差较大,若采用传统方法直接熔炼,钪的烧损较大且两者不易混合均匀,形成的铝钪化合物晶粒粗大,偏析严重。因此,常规熔炼方法难以制备出高质量的铝钪合金,钪常以中间合金的形式出现。目前,多采用熔盐电解法^[10-13]、金属热还原法^[14-18]、对掺法^[19-20]等方法制备铝钪中间合金,现有工艺制备的铝钪合金中钪质量分数在 0.05%~2.00% 范围内,然而含钪质量分数在 10% 以上的铝钪合金很难采用传统熔炼方法制备成形。因此,研究开发出一种简单、快速的制备高钪含量铝钪合金的方法,对于关键领域用溅射靶材的发展具有十分重要的现实意义。

放电等离子烧结法具有加热均匀、升温速度快、烧结温度低、烧结时间短、生产效率高、产品组织细密均匀、可保持原料的自然状态、可烧结制备梯度材料以及复杂工件等优点^[21-24]。目前,利用放电等离子烧结制备铝钪合金未见报道。本文通过

放电等离子烧结法制备高钪含量(钪质量分数 30%)铝钪合金,以保证合金的质量,为其应用提供基础保障。

1 实验原料及方法

实验用原料为 Sc 粉(纯度 99.9%, 平均粒度 100 μm)和 Al 粉(纯度 99.9%, 平均粒度 70 μm)。将一定比例的铝粉和钪粉放入 YXQM-2L 型行星球磨机中,在室温氩气保护下连续球磨 2 h,得到含钪质量分数为 30% 的铝钪(Al-30Sc)混合粉末,其中公转 100 r/min、自转 200 r/min,交替运行时间 15 min。利用 HPD25-SI 型放电等离子烧结炉(德国 FCT 系统工程公司)进行快速烧结,得到含钪质量分数为 30% 的铝钪(Al-30Sc)合金,基本步骤为:首先将混合粉末在小型液压机上进行预压,然后将预压样品放入烧结炉进行放电等离子烧结,系统自动升温至 300 °C,然后按 100 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到所需烧结温度,保温 5 min 后随炉冷却。设置烧结温度为 450 °C、550 °C 和 600 °C,外加轴向压力均为 30 MPa 或 40 MPa,系统真空度为 5 Pa。烧结样品的直径为 10 mm,厚度为 6~7 mm。

利用排水法测定样品的密度;采用配有 Bruker 能谱仪(energy dispersive spectrometry, EDS)的 SU-1510 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品显微形貌并进行组织结构分析;使用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometry, XRD)对样品进行物相分析,其中 X 射线波长 0.15406 nm,扫描范围为 10°~90°,电压 40 kV,电流 40 mA, Cu K_α 靶,采用连续扫描的方式,扫描步长 0.033° $\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 机械合金化混合粉末的形貌及相组成

图 1 为 Al-30Sc 混合粉末球磨前后的显微形貌及内部结构。由图 1 可见,球磨前粉末颗粒呈块状,颗粒尺寸在 40~50 μm 之间;经过球磨后,粉末的颗粒呈较为规则和均匀的球形状,颗粒尺寸在 25~45 μm 之间,内部结构均匀。

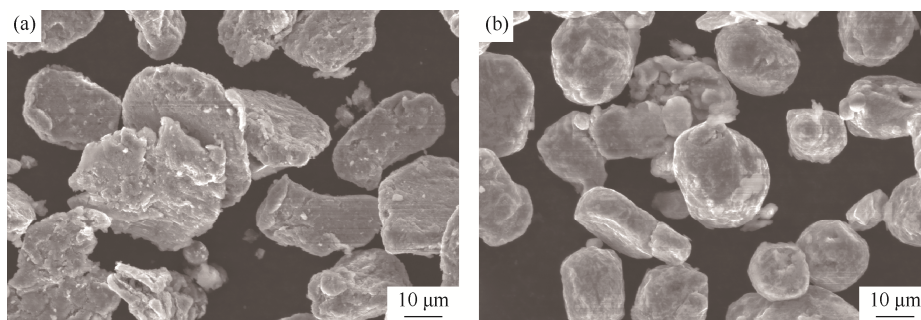


图 1 铝钪混合粉末扫描电镜图谱：(a) 球磨前；(b) 球磨后

Fig.1 SEM images of Al-Sc powders: (a) before mechanical milling ; (b) after mechanical milling

图 2 为 Al-30Sc 混合粉末球磨前后的 X 射线衍射分析图谱。由图可知，铝钪粉末球磨前主要由铝和钪组成；经过球磨后，除 Al、Sc 相以外，有少量的 Al_2O_3 生成，说明球磨过程中铝合金粉末有部分氧化现象。这与表 1 中球磨前后合金粉末氧含量（质

量分数）有所增加相一致，这可能是由球磨过程中粉末温度升高、微量铝粉氧化所致。此外，如图 2（b）所示，球磨后合金粉末中还有少量 Al_3Sc 和 AlSc_2 相生成，说明球磨后铝钪粉末初步产生了机械合金化，为后续高致密性样品的制备奠定了基础。

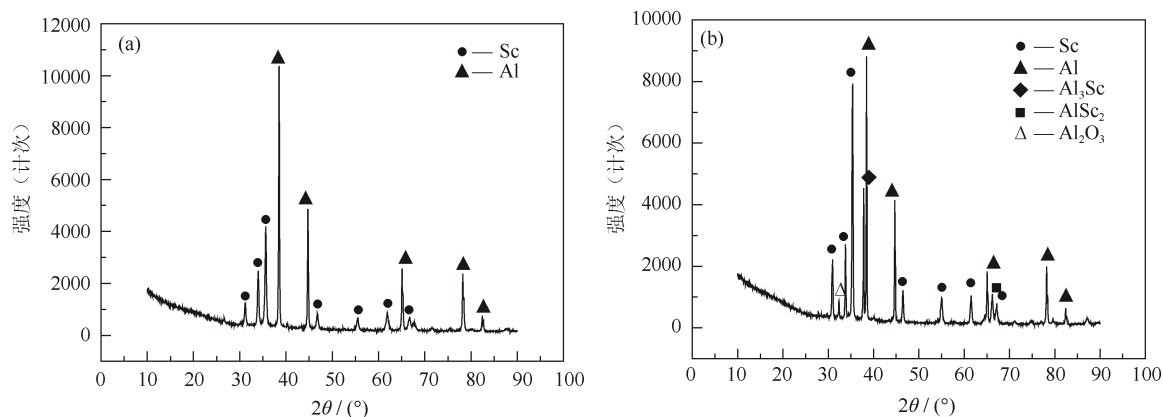


图 2 铝钪合金粉末球磨前后的 X 射线衍射图谱：(a) 球磨前；(b) 球磨后

Fig.2 XRD patterns of Al-Sc powders: (a) before mechanical milling; (b) after mechanical milling

表 1 球磨前后铝钪合金粉末氮氧含量（质量分数）

Table 1 Nitrogen and oxygen contents in Al-Sc powders by mass before and after mechanical milling %

| 序号 | 球磨状态 | 质量分数 / % | |
|----|------|-------------|-------|
| | | O | N |
| 1 | 球磨前 | 0.084~0.240 | 0.016 |
| 2 | 球磨后 | 0.053~0.600 | 0.015 |

2.2 放电等离子烧结体的微观结构及相组成

表 2 列出了不同烧结温度和烧结压力下所制备的烧结 Al-30Sc 合金样品的密度和相对密度。从表 2 可知，外加轴向压力均为 30 MPa 的情况下，烧结温度为 450 $^{\circ}\text{C}$ 时，烧结样品的密度为 2.351 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；烧结温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时，烧结样品的密度为 2.829 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，

与铝钪的理论密度（3.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）接近。由此可见，随着烧结温度的升高，铝钪烧结样品相对密度随之增加。此外，烧结温度均为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时，随着轴向压力的增大，Al-30Sc 合金的相对密度有所提高，轴向压力为 40 MPa 时烧结样品的相对密度可达 92.19%。

表 2 不同烧结温度和压力下 Al-30Sc 合金样品的密度

Table 2 Density of the Al-30Sc alloy samples sintered at different temperatures and presses

| 序号 | 外加压力 / MPa | 烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 相对密度 / % |
|----|------------|---------------------------|--|----------|
| 1 | 30 | 450 | 2.351 | 75.84 |
| 2 | 30 | 550 | 2.788 | 89.94 |
| 3 | 30 | 600 | 2.829 | 91.26 |
| 4 | 40 | 600 | 2.858 | 92.19 |

图 3 为不同烧结温度下烧结 Al-30Sc 合金样品的 X 射线衍射图谱。由图 3 可知, 烧结样品主要由 Al_3Sc 、 AlSc_2 、Sc 及少量的 Al 相组成。随着烧结温度的提高, Al_3Sc 、 AlSc_2 相的峰值呈增加趋势。由铝钪二元合金相图及相关研究可知, 铝-钪合金中有很多化合物, 如 AlSc 、 Al_2Sc 、 Al_3Sc 等, 其中比较稳定的是 Al_3Sc 和 Al_2Sc ^[25]。在本研究条件下, 采用放电等离子法所制备的样品中形成了以 Al_3Sc 为稳

定相的物相结构。

图 4 所示为在不同烧结温度下铝钪合金的组织形貌。由图 4 (a) 可以看出, 当混合粉末在 450 °C 烧结时, 粉末颗粒扩散不完全, 存在原始颗粒边界, 并在颗粒间存在大量孔隙, 合金没有完全达到致密化, 这与表 2 中的结果一致; 当烧结温度超过 500 °C 后, 如图 4 (b) 和 4 (c) 所示, 烧结所得样品致密、无孔洞, 无明显的晶界, 致密化程度较高。

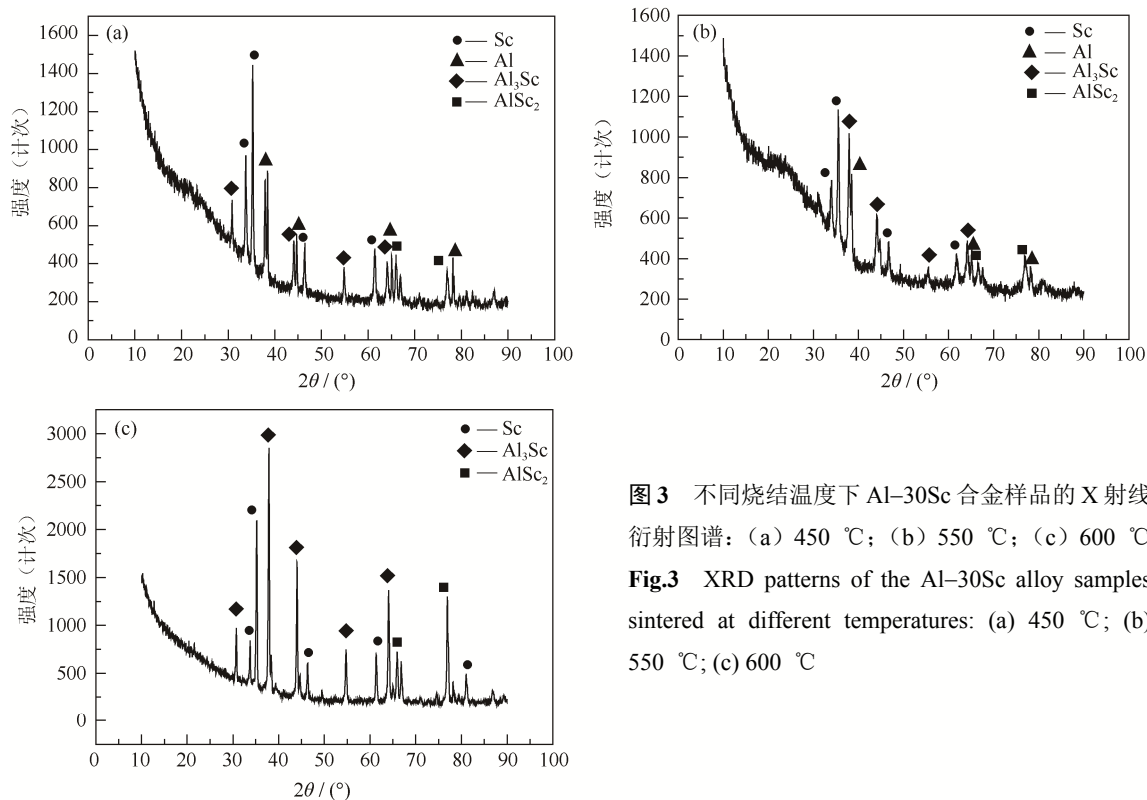


图 3 不同烧结温度下 Al-30Sc 合金样品的 X 射线衍射图谱: (a) 450 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C
Fig.3 XRD patterns of the Al-30Sc alloy samples sintered at different temperatures: (a) 450 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C

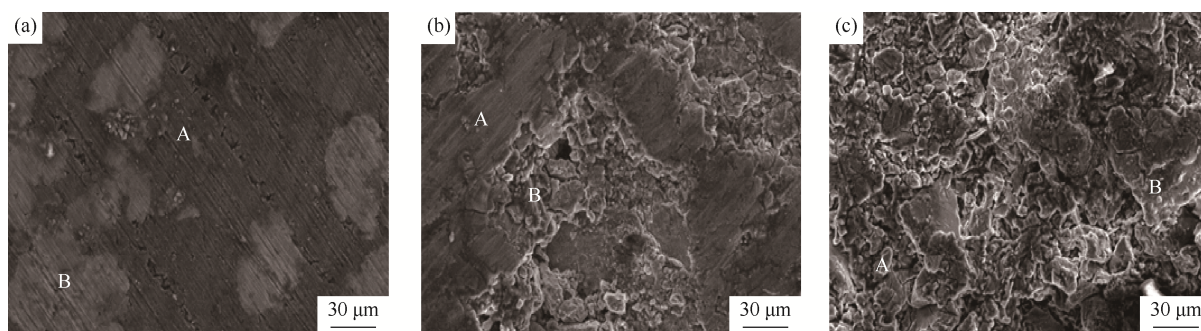


图 4 不同烧结温度所得 Al-30Sc 合金样品的显微形貌: (a) 450 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C

Fig.4 Microstructures of the Al-30Sc alloy samples sintered at different temperatures: (a) 450 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C

由表 3 中不同烧结温度所得 Al-30Sc 合金样品的能谱分析可知, 450 °C 烧结所得样品主要由黑色连续相和白色间断相组成, 其中白色间断相为钪相, 黑色连续相由许多不规则形状的第二相粒子

(如 Al_3Sc) 构成。随着烧结温度的提高, 白色钪相逐渐与黑色连续相融合, 形成 Al_3Sc 、 AlSc 等第二相, 存在于合金中。在 X 射线衍射分析结果中, 600 °C 时存在的 AlSc_2 相有可能由 AlSc 相与 Sc 相

结合而成,能谱分析结果与射线衍射分析结果基本一致。

此外,研究表明,在铝钪合金发生共晶反应时, Al_3Sc 可以颗粒形式析出;另一方面,由于钪在铝中的溶解度随温度降低而急剧降低,因此能够析出密度较高的 Al_3Sc 。在温度降低时,Sc 在 Al 中的过饱和和固溶体发生分解,产生高度弥散的 Al_3Sc 共格沉淀相,该过程并不经过亚稳定阶段,具有较好的析出强化作用^[22]。因此,X 射线衍射图谱中随着烧结温度的提高, Al_3Sc 的相呈现逐渐增强的趋势。

表 3 不同温度烧结 Al-30Sc 合金样品在图 4 中不同区域的能谱分析

Table 3 EDS analysis of different zones in Fig. 4 of the Al-30Sc alloy samples sintered at different temperatures

| 区域 组成 | 450 °C | | 550 °C | | 600 °C | |
|----------|------------------------|---------|---------|------------------------|------------------------|-------|
| | A | B | A | B | A | B |
| Al | 74.22 | 0.1 | 97.38 | 75.64 | 73.99 | 32.74 |
| Sc | 25.78 | 99.9 | 2.62 | 24.36 | 26.01 | 67.26 |
| 相 | Al_3Sc | Sc-rich | Sc-rich | Al_3Sc | Al_3Sc | AlSc |

3 结论

(1) 铝钪混合粉末球磨前主要由 Al 和 Sc 组成,球磨后粉末颗粒形状较为均匀和规则,并初步产生了机械合金化;除 Al、Sc 相以外,球磨后混合粉末中有少量 Al_3Sc 和 AlSc_2 相生成。

(2) 放电等离子烧结可实现高钪含量铝钪合金的快速致密化,成功制备出含钪质量分数为 30% 的高钪含量铝钪合金;通过调整烧结工艺参数,烧结样品的相对密度可达 92.19%;为高钪含量铝钪合金靶材在微电子系统中的应用奠定材料基础。

(3) 烧结温度为 450 °C 时,烧结所得样品主要由钪相和许多不规则的第二相粒子构成,粉末颗粒扩散不完全,存在原始颗粒边界,且颗粒间存在大量孔隙,材料的密度较低,未完全致密化;当烧结温度超过 500 °C 后,烧结所得样品致密、无孔洞,无明显的晶界。随着烧结温度的提高,钪相逐渐与第二相融合并,形成 Al_3Sc 、 AlSc_2 等第二相,存在于合金中,且 Al_3Sc 的相呈现逐渐增强的趋势。

参 考 文 献

[1] Røyset J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications. *Metall Sci Technol*, 2007, 25(2): 11

[2] Ahmad Z. The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM*, 2003, 55(2): 35

[3] Lin H C. Development and prospect of aluminum scandium alloy. *Chin Rare Earth*, 2010, 31(3): 97 (林河成. 铝钪合金材料的发展现状及前景. 稀土, 2010, 31(3): 97)

[4] Yang S H, Qiu Z X, Zhang M J. Application and production of Al-Sc alloy. *Light Met*, 2006(4): 55 (杨少华, 邱竹贤, 张明杰. 铝钪合金的应用及生产. 轻金属, 2006(4): 55)

[5] Barth S, Gloess D, Bartzsch H, et al. Sputter deposition of piezoelectric AlN and AlScN films for ultrasonic and energy harvesting applications // *Energy Self-Sufficient Sensors, 2014, Gmm-Workshop-Proceedings of VDE*. Magdeburg, 2014: 21

[6] Sumisaka M, Yamazaki K, Fujii S, et al. Sputter deposition of ScAlN using large size alloy target with high Sc content and reduction of Sc content in deposited films. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54(7S1): 07HD06.1

[7] Takayanagi S, Matsukawa M, Yanagitani T. Effects of energetic negative ions generated from sputtering targets on ScAlN film growth // *2016 IEEE International Ultrasonics Symposium*. Tours, 2016: 16

[8] Sagal V, Thomass M E, Li J, et al. *Fine Grain Size Material, Sputtering Target, Methods of Forming, and Micro-Arc Reduction Method*: US Patent, 20030052000. 2004-06-22

[9] Žukauskaite A. *Metastable ScAlN and YAlN Thin Films Grown by Reactive Magnetron Sputter Epitaxy* [Dissertation]. Linköping: Linköping University, 2014

[10] Sun B L, Zhai Y C, Tian Y W. Preparation of Al-Sc alloy in fluoride molten salts with molten salt electrolysis. *Chin J Rare Met*, 1998, 2(3): 191 (孙本良, 翟玉春, 田彦文. 氟盐体系中电解制取铝钪合金的研究. 稀有金属, 1998, 2(3): 191)

[11] Cheng T, Lü Z J, Zhai X J, et al. Preparation of Al-Sc alloys investigated in the systems of $\text{CaCl}_2\text{-LiF}$. *J Mater Metall*, 2010, 9(1): 39 (程涛, 吕子剑, 翟秀静, 等. $\text{CaCl}_2\text{-LiF}$ 体系制备铝钪合金. 材料与冶金学报, 2010, 9(1): 39)

[12] Yang S, Gu S Q, Liu F Q. *A Method for Electrolytic Production of Aluminum Scandium Alloy*: China Patent, 1410599. 2003-04-16 (杨昇, 顾松青, 刘凤琴. 一种电解生产铝钪合金的方法: 中国专利, 1410599. 2003-04-16)

[13] Guo R, Cao W L, Zhai X J, et al. Preparation of Al-Sc application alloys by molten salt electrolysis method. *Chin J Rare Met*, 2008, 32(5): 645 (郭瑞, 曹文亮, 翟秀静, 等. 熔盐电解法制备 Al-Sc 应

- 用合金的工艺研究. 稀有金属, 2008, 32(5): 645)
- [14] Yang Q S, Chen J J, Chen W P. Preparation of Al-Sc intermediate alloy by alumino-thermic reduction of Sc_2O_3 . *Rare Met Cem Carb*, 2007, 35(2): 5
(杨庆山, 陈建军, 陈卫平. 铝热还原 Sc_2O_3 制备 Al-Sc 中间合金. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(2): 5)
- [15] Tang C C, Chang H Q, Bao X G, et al. Preparation of Al-Sc intermediate alloy by alumino-strontiu-thermic reduction of Sc_2O_3 . *J Chin Rare Earth Soc*, 2012, 30(6): 680
(唐冲冲, 常化强, 包晓刚, 等. 铝锶热还原 Sc_2O_3 制备铝钪中间合金. 中国稀土学报, 2012, 30(6): 680)
- [16] Huang M S. Preparation of Al-Sc alloy. *Jiangxi Nonferrous Met*, 2005, 19(2): 28
(黄美松. 铝-钪(2%)合金的制备. 江西有色金属, 2005, 19(2): 28)
- [17] Zhang K N, Jiang J S, Zhang X M, et al. *Preparation of Al-Sc Alloy by Alumino-Thermic Reduction Method*: China Patent, 1605641A. 2005-04-13
(张康宁, 将家顺, 张晓梅, 等. 铝热还原制备铝钪合金的方法: 中国专利, 1605641A. 2005-04-13)
- [18] Zhu C L, Shen M W, Ji C Q, et al. *Preparation of Al-Sc Alloy by Calcium-Thermic Reduction Method*: China Patent, 102220503A. 2011-10-19
(朱昌洛, 沈明伟, 冀成庆, 等. 钙热还原法制备铝钪中间合金的方法: 中国专利, 102220503A. 2011-10-19)
- [19] Zhang M J, Liang J X. Property and preparation of Al-Sc alloys. *J Mater Metall*, 2002, 1(2): 110
(张明杰, 梁家骐. 铝钪合金的性质与生产. 材料与冶金学报, 2002, 1(2): 110)
- [20] Gschneidner K A, Calderwood F W. The Al-Sc (aluminum-scandium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10(1): 34
- [21] Gao L, Miyamoto H. Spark plasma sintering technology. *J Inorg Mater*, 1997, 12(2): 129
(高濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术. 无机材料学报, 1997, 12(2): 129)
- [22] Liu J S, Ji Z, Jia C C, et al. Preparation and properties of nano-AlN particle dispersion strengthened Cu-matrix composite. *Powder Metall Technol*, 2017, 35(5): 323
(刘佳思, 纪箴, 贾成厂, 等. 纳米 AlN 颗粒弥散增强铜基复合材料的制备及性能研究. 粉末冶金技术, 2017, 35(5): 323)
- [23] Wang D P, Mu Y C, Cheng X Z, et al. Effects of raw material ratio on the properties of molybdenum carbide prepared by spark plasma sintering method. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(1): 31
(王大鹏, 穆云超, 成晓哲, 等. 原料配比对放电等离子烧结钼碳化物的影响. 粉末冶金技术, 2018, 36(1): 31)
- [24] Wang H Y, Chen Y H, Bai Z J, et al. Preparation of Ta-W-Si alloy by powder metallurgy method. *Powder Metall Technol*, 2018, 36(1): 67
(王鸿业, 陈宇红, 白掌军, 等. 粉末冶金法制备 Ta-W-Si 合金. 粉末冶金技术, 2018, 36(1): 67)
- [25] Guo Z Z, Gan G Y, Yan J K, et al. Present status and future prospects for Al-Sc alloys. *Yunnan Metall*, 2005, 34(3): 34
(郭中正, 甘国友, 严继康, 等. 铝钪合金的现状与展望. 云南冶金, 2005, 34(3): 34)