

微量 Zr、Er 对 Al-Zn-Mg 合金组织与性能的影响

黄兰萍, 陈康华, 李 松

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用硬度、拉伸性能、电阻率和抗应力腐蚀性能测试及金相组织观察等方法, 研究了微量 Zr、Er 对 Al-4.4Zn-2.4Mg (质量分数, 下同) 合金组织与性能的影响。结果表明, 单独添加 Zr 的细晶作用优于单独添加 Er 以及 Er、Zr 复合添加, Er、Zr 复合添加能显著抑制合金的再结晶行为, Er、Zr 复合添加后合金的力学性能和单独添加微量 Zr 的基本相当, 但 Er、Zr 复合添加后合金抗应力腐蚀性能优于单独添加微量 Er、Zr, Er、Zr 复合添加的 Al-Zn-Mg 合金综合性能最好。Er、Zr 复合添加提高应力腐蚀抗力是通过抑制再结晶获得纤维组织间接实现的。

关键词: Al-Zn-Mg-(Zr)-(Er)合金; 显微组织; 力学性能; 应力腐蚀抗力

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1778-05

Al₃Sc、Al₃Zr、Al₃Er 同为 L1₂型铝化物,属于 Pm3m 空间群,晶格类型和参数与铝基体接近,在铝基体中呈共格状态,是目前抑制铝合金再结晶最有效的金属间化合物^[1~7]。Al₃Sc 与 Al₃Zr 相互固溶形成的 Al₃(Zr, Sc) 化合物,因晶格参数更接近于铝基体并提高了晶格稳定性,抑制再结晶的效果优于单独的 Al₃Zr 和 Al₃Sc,但其中因含价格昂贵的 Sc 同样使成本提高,难以实际应用。

本研究在含 Zr 的 Al-Zn-Mg 合金中加 Er,取代 Al₃Zr 中的部分 Zr,调整 Al₃Zr 晶格参数,提高 Al₃Zr 的结构稳定性,以提高 Al₃Zr 抑制 Al-Zn-Mg 合金再结晶的效果。Er 价格比 Sc 便宜,在铝合金中复合添加 Er、Zr 等元素不会大幅提高成本。因此本实验研究微量 Zr、Er 对 Al-Zn-Mg 合金组织与性能的影响。

1 实 验

研究所用合金按表 1 所示名义成分配制。所用原料为高纯 Al (99.99%)、工业纯 Mg (99.9%)、工业纯 Zn (99.9%)、Al-Zr 中间合金、Al-Er 中间合金。首先将高纯 Al 加入到石墨粘土坩埚,在电阻坩埚炉中熔炼,熔炼温度为 780 °C,高纯 Al 熔化后,加入 Al-Zr 中间合金、Al-Er 中间合金,降至 760 °C,加入工业纯 Zn,熔化并充分搅拌均匀后加入工业纯 Mg,除去表面渣后,加入 0.2%~0.4%的六氯乙烷 (C₂Cl₆) 精炼剂排渣除气,静置 10~15 min,浇入直径为 45 mm 的

石墨模中成锭。合金铸坯在 465 °C 均匀化处理 24 h 后进行热挤压,挤压前预热温度为 400~430 °C,挤压比为 12.2,挤成直径为 15 mm 的棒材。采用缓慢升温固溶处理,最高固溶温度为 475 °C,水淬之后进行 T6 (120 °C, 24 h) 时效处理。

表 1 实验用 Al-Zn-Mg-(Zr)-(Er)合金名义成分
Table 1 Nominal chemical composition of Al-Zn-Mg-(Zr)-(Er) alloy

Alloy		Zn	Mg	Zr	Er	Al
1	<i>ω</i> /%	4.4	2.4	0.25	-	Bal
	at%	1.86	2.73	0.08	-	Bal
2	<i>ω</i> /%	4.4	2.4	-	0.4	Bal
	at%	1.87	2.74	-	0.07	Bal
3	<i>ω</i> /%	4.4	2.4	0.13	0.35	Bal
	at%	1.86	2.73	0.04	0.06	Bal

沿平行于挤压方向取合金铸态和固溶态试样,电解除抛光及阳极覆膜后在 MeF3A 金相显微镜下用正交偏振光观察显微组织。

用 HRBVU-187.5 型布洛维光学硬度计测定洛氏硬度,取 5 个位置平均值;拉伸试验在 CSS-44100 型电子拉伸机上进行,取 3 个拉伸样平均值。用 SX1931 数字式微欧计和四探针法测定试样的电阻率。

应力腐蚀性能测试采用 DCB 试样,试验参照 GB12445.1-90《高强度合金双悬臂试样应力腐蚀实验方法》进行。实验介质为 3.5%NaCl 水溶液,溶液温

收稿日期: 2009-04-27

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623704)

作者简介: 黄兰萍,女,1973年生,博士生,讲师,中南大学粉末冶金研究院,湖南长沙 410083,电话: 0731-6550835, E-mail: christie@mail.csu.edu.cn

度控制在 (35±1) °C。用读数显微镜跟踪测量两表面裂纹扩展长度和相应时间。在裂纹扩展速率小于或等于 1×10⁻⁹ m/s 时停止试验, 取得应力腐蚀开裂界限应力强度因子 K_{Isc} 。由每个测量时间的平均裂纹长度 a (mm), 根据下式计算相应的应力强度因子 K_I (MPa·m^{1/2}) 值:

$$K_I = \frac{Evh[3h(a+0.6h)^2 + h^3]^{1/2}}{4[(a+0.6h)^3 + h^2a]}$$

式中, v 为加载位移(mm), E 为弹性模量(GPa), h 为试样的半高度(mm), 并绘出应力腐蚀裂纹扩展速率 $da/dt \sim K_I$ 曲线。实验满足 $B \geq 2.5(K_I/\sigma_{0.2})^2$ 和 $(1-a) \geq 2.5(K_I/\sigma_{0.2})^2$ 判据条件。

2 结果与讨论

2.1 微量 Er、Zr 对铸态组织的影响

图 1 为 1 号、2 号和 3 号合金在铸态下的显微组织。由图可见, 单独添加微量 Zr 的 1 号合金晶粒细小, 单独添加微量 Er 的 2 号合金枝晶网胞尺寸粗大, 晶粒最大。因此, 单独添加 Er 和 Er、Zr 复合添加对 Al-Zn-Mg 合金的细晶作用远小于单独添加 Zr。

在 Al-Zn-Mg 合金中添加微量 Er、Zr 后, 凝固时

析出初生金属间化合物 Al₃Zr、Al₃Er。相比于 Al₃Er 而言, Al₃Zr 晶体结构和晶格参数均与基体铝极为相似, Al₃Zr 与 Al 的错配度小得多, 晶格畸变也越小, 是 α -Al 优良的异质形核核心, 因而细化晶粒效果越好^[5-7]。Al-RE 化合物不满足作为非均质形核的“尺寸结构匹配”原则, 因此 Al₃Er 化合物很难成为 α -Al 的非均质形核核心。

2.2 微量 Er、Zr 对固溶态组织的影响

图 2 为合金在 475 °C 固溶处理后的金相组织照片。图 3 是合金在 T6 时效态的显微组织。由图 2 可知, 单独添加微量 Zr 的 1 号合金已发生明显的部分再结晶, 尤其单独添加微量 Er 的 2 号合金已发生完全再结晶, 晶粒形态为细小的等轴晶; Er、Zr 复合添加的 3 号合金未发生再结晶, 仍基本保持纤维状的加工态组织。对晶内亚晶组织的观察表明, Er、Zr 复合添加可以抑制亚晶粒的长大(见图 3c)。由此可见, Er、Zr 复合添加能显著抑制 Al-Zn-Mg 合金的再结晶行为, 保持一定程度的形变回复组织。

影响铝合金再结晶的因素主要有合金组织、冷变形程度、热处理时的加热速度及保温时间等^[8,9]。在本试验中, 3 个合金冷变形程度、热处理过程相同, 但

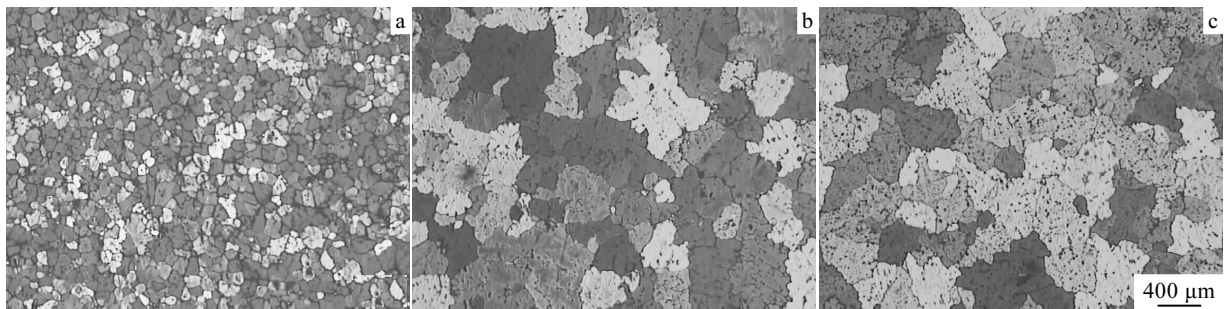


图 1 合金在铸态下的金相组织照片

Fig.1 Optical micrographs of as-cast ingots: (a) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.25Zr, (b) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.4Er, and (c) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.13Zr-0.35Er

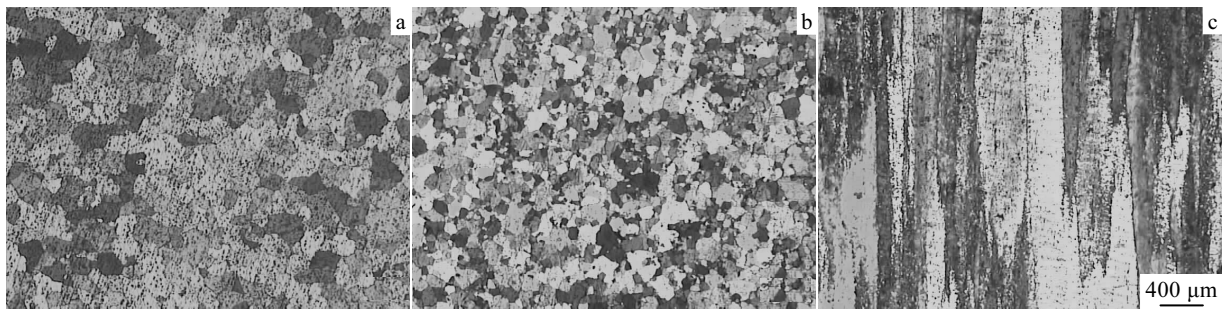


图 2 合金在固溶状态下的金相组织(L-S 面)

Fig.2 Optical micrographs of alloys treated by solid solution at 475 °C: (a) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.25Zr, (b) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.4Er, and (c) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.13Zr-0.35Er

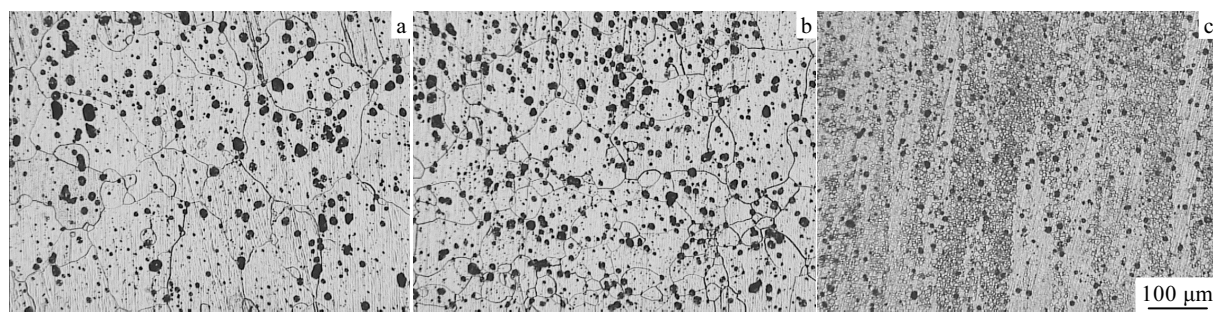


图3 合金在 T6 时效状态下的显微组织(L-S 面)

Fig.3 Optical micrographs of alloys after T6 heat treatment (L-S): (a) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.25Zr, (b) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.4Er, and (c) Al-4.4Zn-2.4Mg-0.13Zr-0.35Er

合金组织不同。合金成分不同导致合金变形前后的晶粒大小有明显的差异。分别比较图 1 和图 2 可以看出, Zr 元素抑制再结晶的效果优于 Er, Er、Zr 复合添加抑制再结晶的效果优于 Zr 元素。

在添加了不同的微量元素 Er、Zr 后, 合金在加工和热处理过程中析出 Al_3Zr 、 Al_3Er 和 Al_3Er 与 Al_3Zr 相互固溶置换形成的 $\text{Al}_3(\text{Er、Zr})$ 。 Al_3Zr 、 Al_3Er 和 $\text{Al}_3(\text{Er、Zr})$ 在热处理过程中对位错与亚晶界具有钉扎作用, 有效阻碍位错运动和亚晶界迁移, 抑制再结晶, 只是抑制作用有大小。很有可能与 $\text{Al}_3(\text{Sc、Zr})$ 相似, $\text{Al}_3(\text{Er、Zr})$ 也比 Al_3Er 、 Al_3Zr 热稳定性高, 不易聚集粗化, 因此抑制再结晶效果优于 Al_3Er 、 Al_3Zr 。并且微量 Zr、Er 复合添加的 3 号合金同时含有 Al_3Er 、 Al_3Zr 和 $\text{Al}_3(\text{Er、Zr})$ 相。

2.3 微量 Er、Zr 对合金性能的影响

表 2 是 Al-Zn-Mg 合金的硬度、拉伸性能、电阻率和抗应力腐蚀性能。对比表 2 中数据可知, 单独添加微量 Zr 的 1 号合金和 Er、Zr 复合添加的 3 号合金硬度、极限强度和屈服强度基本相当, 并远高于单独添加微量 Er 的 2 号合金。单独添加微量 Er 的 2 号合金和 Er、Zr 复合添加的 3 号合金的电阻率都低于单独添加微量 Zr 的 1 号合金, 表明单独添加微量 Er 和 Er、Zr 复合添加可提高 Al-Zn-Mg 合金的电导率。

图 4 是 Al-Zn-Mg 合金应力腐蚀开裂扩展速率与应力强度因子关系曲线图。固溶后仍基本保持纤维状加工态组织的 3 号合金抗应力腐蚀性能明显好于已经发生部分再结晶的 1 号合金和完全再结晶的 2 号合金。Er、Zr 复合添加后, Al-Zn-Mg 合金抗应力腐蚀性能得到明显改善, 应力腐蚀开裂界限应力强度因子 K_{ISCC} 由单独添加微量 Zr 的 $7.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和单独添加微量 Er 的 $10.59 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $12.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。在低应力强度因子条件下, Er、Zr 复合添加的 3 号合金不容易

形成裂纹扩展。结合拉伸性能的试验结果, Er、Zr 复合添加的 3 号合金综合性能是最好的。

合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 由三部分组成, 一部分为固溶度不同引起的强度变化, 一部分为晶粒细化引起的强度变化, 另一部分为析出相变化引起的强度变化。并且只有晶粒细化才能同时提高合金的强度和塑性。本试验中的 3 个合金固溶度变化不大, 因此引起 3 个合金强度和塑性不同的原因主要是后两者。将图 1、图 2 和表 2 综合联系起来, 可以看出, 尽管 1 号合金固溶后发生了部分再结晶, 2 号合金发生了完全再结晶, 但 1 号合金铸态组织晶粒细小, 因此强度和塑性较好主要是晶粒细化而引起的, 满足 Hall-Petch 公式; 2 号合金、3 号合金铸态组织晶粒粗大, 如果强度变化的主要控制因素仍然是晶粒细化, 那么这两个合金的强度都会很低, 但事实不是如此, 因此这两个合金的强度变化的主要控制因素应该是析出强化, 并且在其它影响因素完全相同的情况下, 由于添加了不同的微量元素后析出数量不同、具有不同析出强化效果和不同抑制再结晶效果的金属间化合物使得 2 号合金发生了完全再结晶, 3 号合金仍为非再结晶组织, 变形过程中产生的大量位错和纤维组织保留下来, 具有很大的形变强化效果, 因此 3 号合金强度性能与 1 号合金相当。

根据 M. K. Day 的理论, 小角度晶界比大角度晶界更有利于抗应力腐蚀性能的提高。M. K. Day 等人认为在晶界或晶界附近出现应力松弛和析出相析出状态取决于晶界是小角度晶界还是大角度晶界。他们认为应力腐蚀裂纹不能像它穿过大角度晶界区域那么容易地穿越小角度晶界区域, 从界面能的角度考虑, 大角度晶界有较大的界面能但却有较小的粘聚力, 因此, 裂纹沿大角度晶界区域传播所需要的能量小于沿小角度晶界所需要的能量, 并且界面能较大也可能使得腐

表 2 Al-Zn-Mg 合金的硬度、拉伸性能、电阻率和应力强度因子

Alloy	HRB			σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_{10} /%	$\rho/\mu\Omega\cdot\text{mm}$	$K_{\text{ISCC}}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
	Extruded sample	Solution sample	Aged sample	Aged sample	Aged sample	Aged sample	Aged sample	Aged sample
1	70.8	10.7	79.2	475.8	433.3	9.6	51.71	7.13
2	69.8	4.0	75.3	377.2	317.6	13.6	47.25	10.59
3	71.0	13.0	79.3	476.2	429.5	8.8	48.47	12.50

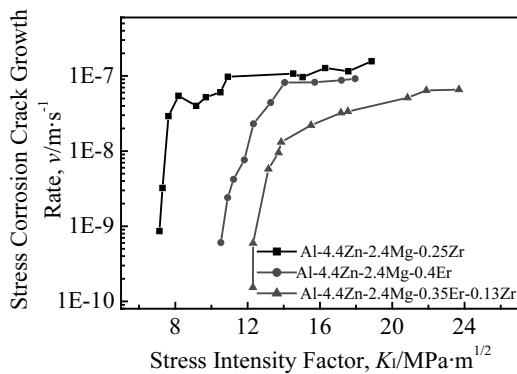


图 4 Al-Zn-Mg 合金应力腐蚀开裂扩展速率与应力强度因子关系曲线

Fig.4 Curves of stress corrosion crack growth rate vs stress intensity factor of Al-Zn-Mg alloys

蚀开裂的敏感性提高; 从应力松弛的角度考虑, 晶界上的应力集中在很大程度上会因小角度晶界的存在而发生松弛, 相比之下, 在大角度晶界区域由于邻近晶界的相关柏氏矢量差别较大难于发生应力松弛。因此, 小角度晶界的合金有更好的应力腐蚀抗力^[10,11]。Hiroko Tanaka 和 Hiroko Adachi^[12-14]研究发现, 与固溶后为再结晶组织的 Al-Zn-Mg 合金相比, 固溶后仍保留纤维状组织的 Al-Zn-Mg 合金应力腐蚀抗力大幅提高, 通过微观组织检测发现, 在纤维状组织中存在大量小角度晶界, 而且这些小角度晶界上几乎没有无沉淀析出带 (PFZ) 形成, 这使得晶界和晶内电化学特性差异缩小了, 不易发生阳极溶解, Hiroko Tanaka 等人认为这是合金应力腐蚀抗力得到改善的重要原因。在本试验中, Er、Zr 复合添加后 3 号合金得到完全非再结晶组织, 很有可能其纤维状组织中包含着的小角度晶界提高了合金的应力腐蚀抗力。Er、Zr 复合添加不是直接提高应力腐蚀抗力, 而是通过 Er、Zr 复合添加抑制再结晶获得纤维组织间接实现的。

3 结 论

1) 单独添加微量 Er 以及 Er、Zr 复合添加对 Al-Zn-Mg 合金的细晶作用远小于单独添加微量 Zr。

2) Er、Zr 复合添加能显著抑制 Al-Zn-Mg 合金的再结晶行为。

3) Er、Zr 复合添加的 Al-Zn-Mg 合金和单独添加微量 Zr 的 Al-Zn-Mg 合金力学性能基本相当, 但 Er、Zr 复合添加的 Al-Zn-Mg 合金抗应力腐蚀性能优于单独添加微量 Er、Zr 的 Al-Zn-Mg 合金, Er、Zr 复合添加的 Al-Zn-Mg 合金综合性能最好。

参考文献 References

- [1] Drits M E, Ber L B, Bykov Y G *et al. Physics Metals Phys Metall(USSR)*[J], 1984, 57: 1172
- [2] Drits M E, Bykov Y G. *Metal Science and Heat Treatment (USSR)*[J], 1985, 27: 309
- [3] Drits M E, Durkiewicz J, Toropova L S *et al. Cryst Res Technol*[J], 1984, 19: 1325
- [4] Ryum N. *Acta Metallurgica*[J], 1969, 17(3): 269
- [5] Yin Zhimin, Yang Lei, Pan Qinglin *et al. T Nonferr Met Soc China* [J], 2001, 11(6): 822
- [6] Sun Weicheng(孙伟成), Zhang Shurong(张淑荣), Hou Aiqin(侯爱芹). *Behavior of Rare Earth in the Al Alloy(稀土在铝合金中的行为)*[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1992
- [7] Toropova L S, Bykov Y G, Lazorenko *et al. Physics of Metals and Metallography*[J], 1982, 54(1): 189
- [8] Wang Zhutang(王祝堂), Tian Rongzhang(田荣璋) *et al. Handbook of Aluminium Alloy and Its Working(铝合金及其加工手册)*[M]. Changsha: Central South University Press, 2000
- [9] Deng Zhiqian(邓至谦), Zhou Shanchu(周善初). *Metal Materials and Heat Treatment(金属材料及热处理)*[M]. Changsha: Central South Technology University Press, 1989: 7
- [10] Day M K B, Cornish A J, Dent T P. *Metal Science Journal*[J], 1969, 3: 175
- [11] Hideo Yoshida, Yoshio Baba. *Transactions of the Japan Institute of Metals*[J], 1982, 23(10): 620
- [12] Hiroko Tanaka, Hiroko Esaki, Kenji Yamada *et al. Journal of Japan Institute of Light Metals*[J], 2002, 52(11): 553
- [13] Hiroko Adachi, Kozo Osamura, Jun Kusui. *Journal of Japan*

Institute of Light Metals[J], 2004, 54(2): 69

Light Metal Technical Reports[J], 2004, 45(1): 41

[14] Hiroko Tanaka, Hiroko Esaki, Kenji Yamada *et al.* *Sumitomo*

Effects of Trace Zr and Er on Microstructure and Properties of Al-Zn-Mg Alloys

Huang Lanping, Chen Kanghua, Li Song

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effects of trace Zr and Er additions on microstructures and mechanical properties of Al-4.4Zn-2.4Mg alloys (mass fraction, similarly hereinafter) were investigated by testing hardness, tensile property, resistivity, and stress corrosion cracking resistance and observing metallographic microstructure of the alloy. The results show that the grain refining effect of Zr addition alone for the alloy is better than that of Er addition alone or Zr-Er co-addition. However the Zr-Er co-addition can obviously inhibit recrystallization behavior of the alloys. The Al-4.4Zn-2.4Mg alloy with Zr-Er co-addition has nearly equal mechanical properties to that with Zr addition alone, while has better stress-corrosion cracking resistance than that with Zr or Er addition alone. The alloys with Zr-Er co-addition possess the optimum combination properties. Zr-Er co-addition can improve the stress-corrosion cracking resistance of the Al-4.4Zn-2.4Mg alloy, which is indirectly realized by the fibrous microstructure obtained from inhibiting recrystallization.

Key words: Al-Zn-Mg-(Zr)-(Er) alloy; microstructure; mechanical property; stress corrosion cracking resistance

Biography: Huang Lanping, Candidate for Ph. D., Lecturer, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-6550835, E-mail: christie@mail.csu.edu.cn