

# Al-Zr-Cr-La 多元弥散相对 Al-Mg 合金的强化作用

周年润<sup>1</sup>, 胡振青<sup>1</sup>, 陈康华<sup>2</sup>, 章四琪<sup>2</sup>, 方华婵<sup>2</sup>

(1. 路达(厦门)工业有限公司, 福建 厦门 361022)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 研究了 Al-Zr-Cr-La 多元弥散相对 Al-Mg 合金的强化作用。结果表明, 在 Al-Mg 合金中, 同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可提高合金的硬度、强度并抑制合金的再结晶; 与同时加入 Cr 和 La 相比, 同时添加 Zr、Cr 和 La 可更有效地抑制合金的再结晶, 对合金的硬度、强度的提高幅度也较大。

**关键词:** Al-Zr-Cr-La 多元弥散相; 再结晶; 强化作用

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1613-05

目前, 广泛应用于航空航天及地面车辆结构材料的铝合金, 存在高温析出的弥散相和时效析出的强化相。时效析出相起强化作用, 但在高温下易粗化, 强化作用下降<sup>[1]</sup>。铝合金中的弥散相, 可以钉扎位错和晶界, 阻碍位错运动和晶界迁移, 主要起抑制再结晶作用, 并有一定程度的强化作用; 由于其在高温下不易转变和粗化, 可提高铝合金的热强性<sup>[2-4]</sup>。

铝合金中弥散相可通过加入扩散系数低的过渡族元素如 Cr、Mn、Zr 等形成<sup>[5]</sup>。早前, 人们发现化合物 Al<sub>7</sub>Cr、Al<sub>6</sub>Mn 可起弥散相作用, 并以此为基础发展了一系列变形铝合金, 但 Al<sub>7</sub>Cr、Al<sub>6</sub>Mn 弥散相与基体不共格, 对抑制铝合金的再结晶作用不够理想。之后, 发现含 Zr 的铝合金在均匀化过程中析出亚稳 LI<sub>2</sub> 型的 Al<sub>3</sub>Zr 弥散相, 可强烈抑制再结晶<sup>[3,6]</sup>, 并发展了以弥散相 Al<sub>3</sub>Zr 为基础的高性能铝合金。但 Al<sub>3</sub>Zr 弥散相在合金中的不均匀分布导致 Zr 的偏析<sup>[7]</sup>, 合金中贫 Zr 区易发生再结晶。此外, 亚稳的 LI<sub>2</sub> 型 Al<sub>3</sub>Zr 在高温长时退火会转变为非共格的 DO<sub>23</sub> 型化合物<sup>[6,7]</sup>, 抑制再结晶作用降低。从 20 世纪 60 年代起, 人们发现在铝中加入 Sc 可析出在热力学上稳定的 LI<sub>2</sub> 型的 Al<sub>3</sub>Sc 弥散相<sup>[7]</sup>, 并以 Al<sub>3</sub>Sc 相为基础开发出许多新型的含 Sc 铝合金<sup>[8-10]</sup>。研究表明, Al<sub>3</sub>Sc 相是当前最有效抑制再结晶的金属间化合物<sup>[11]</sup>, 同时与基体共格的 Al<sub>3</sub>Sc 相还可显著提高铝合金的强度<sup>[12,13]</sup>。近年来含 Sc 铝合金的研究趋势是在铝合金中复合加入 Sc、Zr 形成多元弥散相 Al<sub>3</sub>(Sc, Zr)相, 而晶格类型仍维持 LI<sub>2</sub>

型。这种多元弥散相的稳定性进一步提高, 抑制再结晶效果得到增强<sup>[4,9,14-16]</sup>。

稀土与过渡族元素在铝中可形成 Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub> RE 相, 起弥散相作用<sup>[4,17]</sup>。本研究在多元弥散相 Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub>La 中引入过渡族元素 Zr 来改造 Al<sub>20</sub>Cr<sub>2</sub>La 相, 以期形成新型多元弥散相, 并研究这种多元弥散相对 Al-Mg 合金的强化作用。

## 1 实验

采用铸锭冶金的方法制备合金, 其合金成分见表 1。合金熔炼时铝、镁以纯金属的形式加入, Zr、Cr、La 以中间合金形式加入。其中 Al、Al-0.1Cr-0.28La、Al-0.09Zr-0.1Cr-0.14La、Al-4.5Mg、Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La 合金铸锭经 470 °C、13 h 均匀化退火后冷锻, 变形量为 70%。冷锻变形后试样在 150~450 °C 不同温度下退火, 退火时间为 1 h。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (wt%)

| Alloy                        | Content |      |     |      |      |
|------------------------------|---------|------|-----|------|------|
|                              | Mg      | Zr   | Cr  | La   | Al   |
| Al-4.5Mg                     | 4.5     | -    | -   | -    | Bal. |
| Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La        | 4.5     | -    | 0.1 | 0.28 | Bal. |
| Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La | 4.5     | 0.09 | 0.1 | 0.14 | Bal. |
| Al-1.0Cr-2.8La               | -       | -    | 1.0 | 2.8  | Bal. |
| Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La         | -       | 0.9  | 1.0 | 1.4  | Bal. |

收稿日期: 2008-09-10

基金项目: 国家基础研究规划资助项目(2005CB623704); 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金(50721003)

作者简介: 周年润, 1982 年生, 男, 硕士, 助理工程师, 路达(厦门)工业有限公司技术中心, 福建 厦门 361022, 电话: 0592-6666172, E-mail: zhounianrun@163.com

用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计测量硬度 (HB), 每个试样取 3 点, 测平均值; 在 Instron8082 万能电子拉伸仪上进行拉伸试验, 试样按照 GB/T16865-1997 加工成矩形试样, 标距 25 mm, 厚度 4 mm。样品经机械抛光后, 经氟硼酸水溶液电解抛光、阳极复膜后在德国产 NEOPHOT 21 型金相显微镜下用偏振光下观察合金的再结晶情况。在 JSM-6360LV 型扫描电镜上观察第二相的分布及形貌, 并对第二相的成分进行能谱分析, 采用 RIGAKU-3014 型 X 射线衍射仪对铸态合金进行物相分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 复合添加 Zr、Cr 和 La 对合金硬度的影响

复合添加 Zr、Cr、La 后合金在铸态、均匀化、变形态下的硬度值如表 2 所示。由表 2 可见, 在 Al-4.5Mg 合金中同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可提高不同处理态合金的硬度, 与同时添加 Cr 和 La 相比, 同时添加 Zr、Cr 和 La 对硬度的提高作用略大。

表 2 不同状态下 Zr, Cr 和 La 复合添加后合金的硬度值  
Table 2 The effect of Zr, Cr and La combined additions on hardness of alloys

| Alloy                        | Hardness, HB/MPa |                |             |
|------------------------------|------------------|----------------|-------------|
|                              | As-cast          | As-homogenized | As-deformed |
| Al-4.5Mg                     | 660              | 658            | 1201        |
| Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La        | 697              | 703            | 1235        |
| Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La | 736              | 740            | 1277        |

### 2.2 复合添加 Zr、Cr 和 La 对合金再结晶行为的影响

合金经变形后在不同温度下退火 1 h, 硬度与退火温度的关系曲线见图 1。T<sub>s</sub>、T<sub>f</sub> 分别对应合金的再结晶起始温度和再结晶终止温度。由图 1 可见, 在 Al-Mg 合金中同时添加 Zr、Cr 和 La 与同时添加 Cr 和 La 均能提高 Al-Mg 合金变形后退火态硬度, Al-Mg 合金的再结晶起始温度也得到提高。与同时添加 Cr 和 La 相比, 同时加入 Zr、Cr 和 La, 对合金退火态硬度、再结晶温度的提高作用更大。

### 2.3 Zr, Cr 和 La 的复合添加对退火态组织的影响

合金经变形后在不同温度 205 和 265 °C 下退火 1 h, 并观察其金相组织, 其结果如图 2 所示。由图 2 可见, 经过 205 °C、1 h 退火后, Al-4.5Mg 合金已经部分再结晶(图 2a), 而 Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La、Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La 合金仍保持典型的纤维状组织, 并未出现明显的再结晶现象(图 2c, 2e); 经过 265

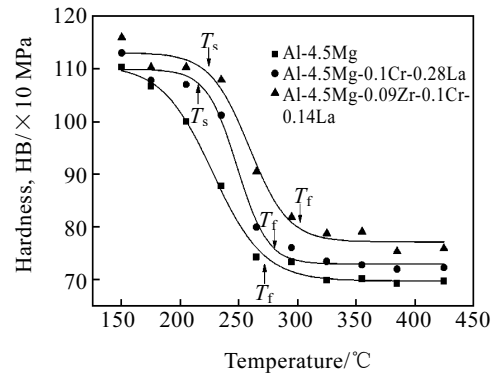


图 1 Zr, Cr 和 La 的复合添加对变形退火 Al-Mg 合金硬度的影响

Fig.1 The effect of Zr, Cr and La combined additions on hardness of deformed and annealed Al-Mg alloys

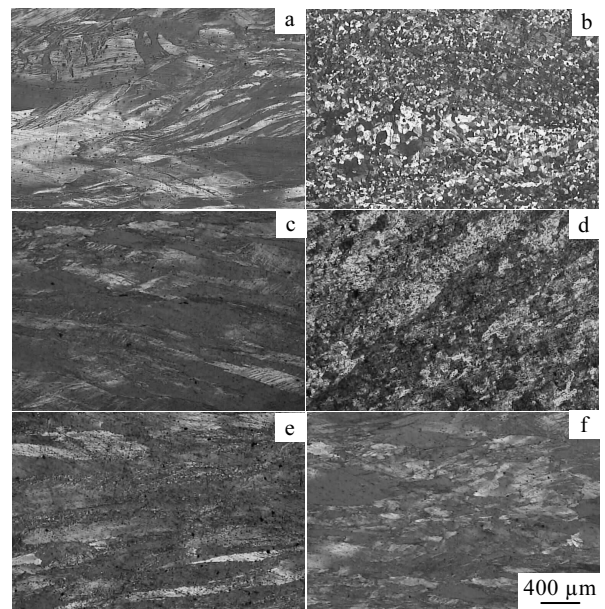


图 2 合金金相显微组织

Fig.2 Optical micrographs of alloys: annealed for 1 h at 205 °C: (a) Al-4.5Mg; (c) Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La; (e) Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La; annealed for 1 h at 265 °C: (b) Al-4.5Mg; (d) Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La; (f) Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La

°C、1 h 退火后, Al-4.5Mg 和 Al-4.5Mg-0.1Cr-0.28La 合金已完全再结晶(图 2b, 2d), Al-4.5Mg-0.09Zr-0.1Cr-0.14La 仍保持了部分的纤维状组织, 未发生完全再结晶(图 2f)。由此可见, 在 Al-Mg 合金中同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可抑制合金的再结晶, 而且同时添加 Zr、Cr 和 La 抑制再结晶的效果更显著。

**2.4 Zr, Cr 和 La 的复合添加对合金拉伸性能的影响**  
合金变形态和退火态的力学性能如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 在 Al-Mg 合金中, 同时添加 0.1Cr 和 0.28La 可以使合金的变形态和退火态屈服强度  $\sigma_{0.2}$  分别提高约 79 和 18 MPa; 而同时添加 0.09Zr、0.1Cr 和 0.14La 使 Al-4.5Mg 合金的变形态和退火态的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  分别提高约 87 和 50 MPa。

表 3 合金的拉伸力学性能  
Table 3 Tensile properties of alloys

| Alloy                            | As-deformed         |                         |                 | As-anealed(300 °C, 1 h) |                         |                 |
|----------------------------------|---------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
|                                  | $\sigma_b$ /<br>MPa | $\sigma_{0.2}$ /<br>MPa | $\delta$ /<br>% | $\sigma_b$ /<br>MPa     | $\sigma_{0.2}$ /<br>MPa | $\delta$ /<br>% |
| Al-4.5Mg                         | 382.6               | 292.7                   | 6.7             | 248.1                   | 96.6                    | 26.3            |
| Al-4.5Mg-<br>0.1Cr-0.28La        | 407.8               | 371.8                   | 5.2             | 279.0                   | 114.0                   | 28.3            |
| Al-4.5Mg-0.09Zr<br>-0.1Cr-0.14La | 445.0               | 379.1                   | 7.3             | 299.2                   | 147.1                   | 32.2            |

可见, 在 Al-Mg 合金中, 同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可提高合金的强度。与同时添加 Cr 和 La 相比, 复合加入 Zr、Cr 和 La 对合金强度提高幅度更大。

## 2.5 分析与讨论

在铝中加入一些稀土与过渡族元素, 可以形成具有  $Al_{20}Cr_2Ce$  晶体结构(立方结构, 点阵常数  $a=(1.27 \pm 0.05)$  nm, 空间群为  $Fd\bar{3}m$ )的化合物, 从 20 世纪 60 年代起至今现已报道有这种结构的化合物已增至约 50 种<sup>[18]</sup>, 这其中包括一系列的  $Al_{20}Cr_2RE$  化合物<sup>[19]</sup>。

由于在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中, Mg 不影响  $Al_{20}Cr_2RE$  多元弥散相的形成<sup>[20]</sup>。因此, 在 Al-Mg 合金中复合加入 Zr、Cr 和 La, 其多元弥散相的形成规律与在铝中复合加入 Zr、Cr 和 La 形成多元弥散相的规律相似。为此, 需研究铝中复合加入 Zr、Cr 和 La 后多元弥散相的形成规律。

图 3 为均匀化态 Al-1.0Cr-2.8La 合金与 Al-0.9Zr-1Cr-1.4La 合金的 SEM 照片及第二相能谱分析结果。由图 3 可见, 2 种合金内出现了大量 10~50  $\mu m$  的块状相和一些细小的球形或类球形的第二相粒子。经能谱分析, 块状相和第二相粒子由 Al、Zr、Cr 和 La 等元素组成(表 4)。图 4 为 Al-1.0Cr-2.8La、Al-0.9Zr-1Cr-1.4La 均匀化态合金的 XRD 图谱。可以看出, Al-1.0Cr-2.8La 合金和 Al-0.9Zr-1Cr-1.4La 合金的衍射谱类似, 2 种合金中除少量  $Al_{11}La_3$  相外, 其余全部为基体和  $Al_{20}Cr_2La$  相。这说明在铝中同时添加 Zr、Cr

和 La 除了固溶在  $\alpha(Al)$  基体中外, 主要形成了  $Al_{20}Cr_2La$  结构的铝化物。

从表 4 能谱分析结果可知, 这些块状相满足  $Al:Cr:(Zr+La) \approx 20:2:1$ 。第二相粒子尺度较小, EDS 成分分析的微区还包含部分铝基体, 导致铝含量比块状相高, 但扣除铝基体部分后, 其成分(at%)为 Al:86%, Zr:2.8%, Cr:9.3%, La:1.9%, 与块状相相近。结合 X 射线衍射分析(图 4), 可确定这种块状相及与第二相粒子均为  $Al_{20}Cr_2La$  结构; 在含 Zr 合金中的块状相及第二相粒子成分中均含 Zr。可见, Zr 进入到  $Al_{20}Cr_2La$  晶格中, 并保持了晶型。

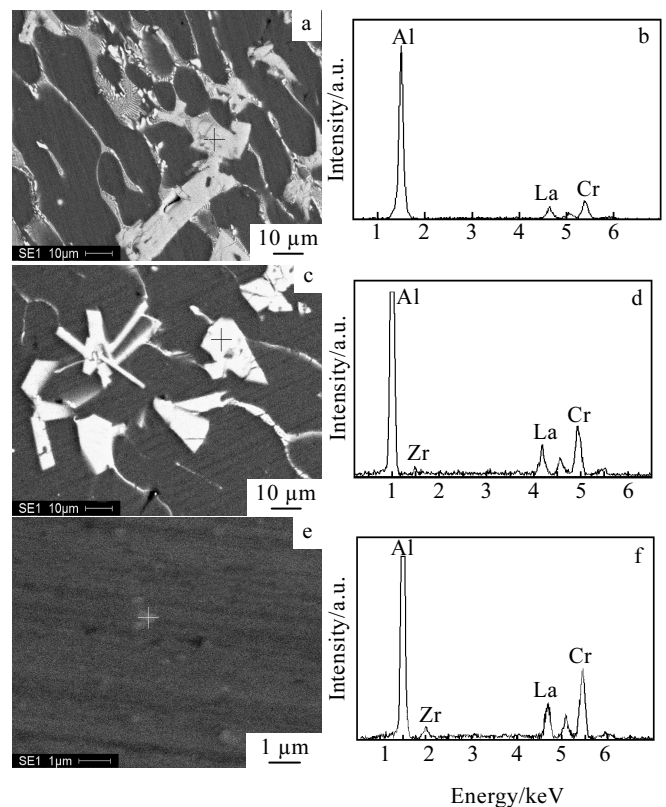


图 3 均匀化态 Al-1.0Cr-2.8La 合金与 Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La 合金的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.3 SEM images and EDS analysis of as-homogenized Al-1.0Cr-2.8La and Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La alloys: Al-1.0Cr-2.8La SEM micrograph (a)and EDS analysis of square phase(b); Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La SEM micrograph (c)and EDS analysis of square phase(d)and dispersoid (f)

上述 SEM 分析、能谱分析、X 射线衍射结构分析证实, 在铝中复合加入 Cr、La, 会形成这种  $Al_{20}Cr_2Ce$  晶体结构的化合物, 即形成  $Al_{20}Cr_2La$  相。当在铝中同时加入 Zr、Cr 和 La 后, 也形成  $Al_{20}Cr_2La$  结构的相, 通过实验可证实无论块状相还是粒子中均

含有 Zr, 而在 X 射线衍射图谱中, 并不存在  $Al_3Zr$  衍射峰。可见, Zr 进入到  $Al_{20}Cr_2La$  相中。由于 Zr 原子半径、电负性与 Al 和 La 原子相近, 故 Zr 进入  $Al_{20}Cr_2La$  相中可能取代 Al 或 La 原子。由能谱分析可见, Zr 应该是进入到晶格中取代了 La。在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中, 复合添加 Zr、Cr 和 RE 后仍能形成  $Al_{20}Cr_2RE$  结构的化合物<sup>[20]</sup>, 因此, 在 Al-Mg 合金中同时加入 Zr、Cr 和 La 后, 也会形成这种  $Al_{20}Cr_2La$  结构的 Al-Zr-Cr-La 多元弥散相。

表 4 Al-1.0Cr-2.8La、Al-0.9Zr-1Cr-1.4La 合金中块状相与第二相粒子的 EDS 分析

Table 4 The EDS analysis results of square phase and dispersoid in as-homogenized alloys Al-1.0Cr-2.8La, Al-0.9Zr-1Cr-1.4La (at%)

| Alloy                | Phase        | Al    | Zr   | Cr   | La   |
|----------------------|--------------|-------|------|------|------|
| Al-1.0Cr-2.8La       | Square phase | 87.08 | 0.00 | 8.35 | 4.57 |
| Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La | Square phase | 85.91 | 1.33 | 8.42 | 4.34 |
| Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La | Dispersoid   | 98.73 | 0.26 | 0.84 | 0.17 |

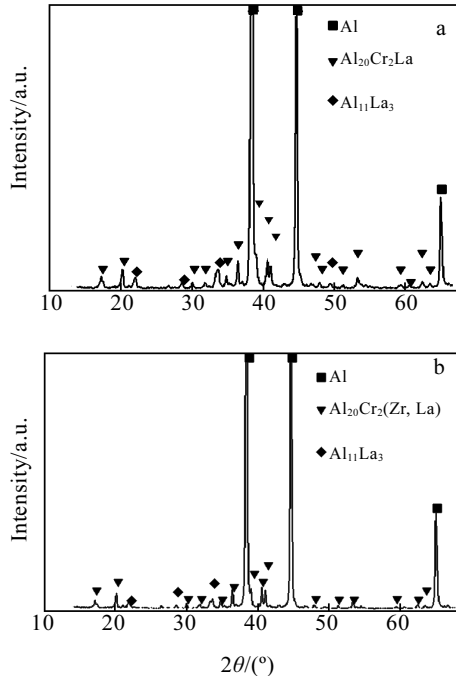


图 4 均匀化态 Al-1.0Cr-2.8La 与 Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of as-homogenized alloys: (a) Al-1.0Cr-2.8La and (b) Al-0.9Zr-1.0Cr-1.4La

$Al_{20}Cr_2La$  弥散相在高温下很稳定<sup>[4,17,19]</sup>, 可以抑制合金的再结晶, 提高合金的强度。同时加入 Zr、Cr、La 后, 低扩散系数的过渡族元素 Zr 进入到  $Al_{20}Cr_2La$  相晶格中, 提高了这种相的稳定性, 因而表现出更强的抑制再结晶效果; 同时, 与  $Al_{20}Cr_2La$  弥散相相比, 这种稳定的 Al-Zr-Cr-La 多元弥散相在均匀化过程和退火过程中更不易长大, 可较好地保持细小弥散第二相的强化效果, 提高了合金中位错运动的阻力, 因而对 Al-Mg 合金的强化作用较大。

### 3 结 论

1) Al-Mg 合金中同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可提高合金硬度和强度; 与同时加入 Cr 和 La 相比, 同时添加 Zr、Cr 和 La 对合金的硬度、强度的提高作用更大。

2) Al-Mg 合金中同时添加 Cr 和 La 与同时添加 Zr、Cr 和 La 均可提高合金再结晶温度; 与同时加入 Cr 和 La 相比, 同时添加 Zr、Cr 和 La 可更有效地抑制 Al-Mg 合金的再结晶、保持形变强化效果。

#### 参考文献 References

[1] Hancheng Shin, Newjin Ho. *Metall Mater Trans A*[J], 1996, 27:2749

[2] Lee Jonathan, Chen Poshou. *World Intellectual Property Organization WO Patent: 03/087417 A1*[P], 2003

[3] Tatsuo Sato, Akihiko Kamio, Gordon Lorimer W. *Materials Science Forum*[J], 1996(217~222): 895

[4] Xiao Yude(肖于德), Xie Yunan(谢允安), Li Songrui(李松瑞). *Aluminum Fabrication(铝加工)*[J], 1994, 17(4): 24

[5] Wang Zhutang(王祝堂), Tian Rongzhang(田荣璋). *Aluminum Alloy and Its Process Handbook(铝合金及其加工手册)* [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1989:44

[6] Xie Youhua(谢优华), Yang Shoujie(杨守杰), Dai Shenglong(戴圣龙) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)* [J], 2003, 3(2): 87

[7] Robson J D, Prgnell P B. *Mater Sci Tech*[J], 2002, 18(6):607

[8] Keith Kinpling E, David Dunand C, David N. *Z Metallkd* [J], 2006, 97(3): 246

[9] Yu Filatov A, Yelagin V I, Zakharov V V. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(1): 97

[10] Zhimin Yin, Qinglin Pan, Yonghong Zhang et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 280(1): 151

[11] Alexander Pisch, Joachim Gröbner, Rainer Schmid-Fetzer. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 289(9): 123

- [12] Bai Zhenhai(柏振海), Ying Zhenxing(尹振兴), Luo Binghui (罗兵辉). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术) [J], 2003, 31(1): 7
- [13] ЕЛАГИНВ И, ЭАХАРОВВ В, Xie Xiekui(谢燮揆). *Light Metal*(轻金属) [J], 1993(3): 4
- [14] David Seidman N, Emmanuelle Marquis A, David Dunand C. *Acta Mater*[J], 2002, 50(16): 4021
- [15] Yelagin V I, Zakhonov V V, Rostova T D. *Metal Science and Heat Treatment (USSR)* [J], 1992(1): 24
- [16] Toropava L S, Kamardinkin A N. *The Physics of Metals and Metallography*[J], 1990, 70(6): 106
- [17] Xiao Yude, Li Songrui, Li Wenxian *et al. Journal of Central South University of Technology*[J], 1998, 5(1): 23
- [18] Sabine Niemann, Wolfgang Jeitschko. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1995, 114(2): 337
- [19] Verena Thiede M T, Wolfgang Jeitschko, Sabine Niemann *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 268: 23
- [20] Pan Fusheng(潘复生), Zhou Shouze(周守则), Ding Peidao(丁培道) *et al. Journal of Rare Earths*(中国稀土学报) [J], 1994, 12(3): 225

## The Strengthening Effect of Al-Zr-Cr-La Dispersoid to Al-Mg Alloy

Zhou Nianrun<sup>1</sup>, Hu Zhenqing<sup>1</sup>, Chen Kanghua<sup>2</sup>, Zhang Siqi,<sup>2</sup> Fang Huachan<sup>2</sup>

(1. Xiamen Lota International Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The strengthening effects of Al-Zr-Cr-La dispersoids to Al-Mg alloys have investigated. The results show that adding Cr and La and adding Zr, Cr and La at the same time can improve the hardness and strength and the capability to inhibit the recrystallization for the Al-Mg alloys. Comparing with adding Cr and La, adding Zr, Cr and La at the same time has more obvious effect to inhibit the recrystallization and increase their hardness and strength.

**Key words:** Al-Zr-Cr-La dispersoid; recrystallization; strengthening effect

---

Biography: Zhou Nianrun, Master, Assistant Engineer, Technology Center of Xiamen Lota International Co., Ltd., Xiamen 361022, P. R. China, Tel: 0086-592-6666149, E-mail: zhounianrun@163.com