

微量 Er 在高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的存在形式及其“遗传效应”

黄元春^{1,2}, 张传超^{1,2}, 任贤魏^{1,2}, 刘 宇^{1,2}, 陈斯卓^{1,2}, 王艳玲^{1,2}

(1. 中南大学 轻合金研究院, 湖南 长沙 410083)

(2. 中南大学 高性能复杂制造国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用铁模铸造制备 Al-Zn-Mg-Cu 及 Al-Zn-Mg-Cu-0.15%Er 两种合金铸锭。利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)及能谱分析(EDS)、差热分析(DSC)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)和室温拉伸等方法研究了 Er 元素在 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态组织、均匀化态组织、变形组织以及时效态组织中的存在形式、作用机理以及其对合金室温拉伸性能的影响。结果表明: 微量 Er 元素对 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态组织有一定细化作用, 但这种作用较为有限。Er 在合金中主要以三元 $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的形式存在, 该相在合金凝固过程中形成并偏聚在晶界附近, 常出现在共晶网状结构之间。此外, 还有少量的 Er 生成了细小 Al_3Er 粒子。 $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Er}$ 相熔点约为 573.8°C , 为难溶硬脆第二相, 在合金变形过程中易破碎从而会导致裂纹萌生或成为粒子诱发再结晶形核的核心, 最终会对合金的综合力学性能产生不利的影响。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu-(Er)合金; $\text{Al}_3\text{Cu}_4\text{Er}$ 相; 显微组织; 力学性能

中图法分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2848-09

7×××系铝合金是极具应用前景的轻质结构材料, 因其有很高的强度和韧性所以在航空航天及武器装备等领域得到了广泛的应用^[1-3]。近些年来针对 7×××系合金尤其是高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金的研究与开发日趋活跃, 但是由于其合金化程度高、结晶温度区间宽, 因此在铸造过程中极易发生枝晶偏析和组织粗大, 从而会导致铸锭成形困难和热变形易开裂等问题^[4, 5]。添加微量过渡元素和稀土元素可以显著地细化晶粒、改善枝晶偏析, 提高合金的延展性, 进而达到提高合金成形性的目的^[6, 7]。因此, 微合金化技术作为一种有效的方法已被广泛接受, 用于提高 Al-Zn-Mg-Cu 基合金的综合性能。

目前对铝合金进行微合金化主要采用锆(Zr)、钪(Sc)、银(Ag)、铒(Er)等元素。其中, 由于 Sc 在元素周期表中处于特殊位置, 在铝合金中兼有过渡金属和稀土金属的双重作用, 所以其效果最为明显。现有研究表明, Sc、Zr 复合添加能有效地改善铝合金铸态组织, 起到细化铸态晶粒、减轻枝晶偏析、大幅度提高合金力学性能和热稳定性等作用^[6, 8]。在铝合金中复合添加 Sc、Zr, 一方面, 初生的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相可作为异质形核的核心能显著细化铸态晶粒, 减轻枝晶偏析。另一方面, 在铸造过程中会有部分 Sc 和 Zr 溶入铝基体形成过饱和固溶体, 在热处理过程中过饱和固

溶体分解会生成弥散分布的二次 Al_3Sc 及 Al_3Zr 纳米颗粒。 Al_3Sc 与 Al_3Zr 相能相互固溶形成 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ 化合物, 这些二次 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子热稳定性高不易粗化, 能有效地阻碍位错和亚晶界的迁移, 大幅提高合金力学性能及再结晶抗力^[9, 10]。然而 Al-Sc 中间合金价格十分高昂, 难以在工业领域得到广泛应用。相较于 Sc 元素, Er 的价格较为低廉, 并且在铝合金中 Er 与 Sc 的作用机理较为类似, 在纯铝中添加微量 Er 元素能显著细化铸态晶粒^[8, 11], 微量 Er 在 Al-Mg、Al-Mn 以及 Al-Zn-Mg 等合金中能生成细小弥散的 Al_3Er 粒子。 Al_3Er 与 Al_3Sc 同为 L_{12} 型铝化物, 属于 $\text{Pm}3\text{m}$ 空间群, 与基体晶格错配度为 4.1%, 能有效稳定亚结构抑制再结晶从而提高合金的综合性能^[12, 13]。然而, 有关 Er 在高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的存在形式及作用机理尚缺乏系统地研究。

本研究选取高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金作为实验对象, 重点研究 Er 元素在 Al-Zn-Mg-Cu 合金各阶段组织(铸态组织、均匀化态组织、变形组织、时效态组织)中的存在形式、作用机理及其对合金室温力学性能的影响。

1 实 验

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2012CB619504)

作者简介: 黄元春, 男, 1966 年生, 博士, 教授, 中南大学轻合金研究院, 湖南 长沙 410083, E-mail: science@csu.edu.cn

实验用 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸锭在实验室中采取传统铁模铸造工艺制备。原料采用高纯铝, 纯锌, 纯镁和 Al-50%Cu, Al-5%Zr, Al-10%Er (质量分数) 中间合金。将适量原料在电阻炉中熔化, 铝液温度保持在 730 至 750 °C 之间。采用 C_2Cl_6 作为除气剂, 经 15 min 精炼除气后, 除去炉渣, 将铝液浇铸于铁模中, 最终得到尺寸为 200 mm×100 mm×120 mm 的合金铸锭。采用全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析合金的化学成分, 结果列于表 1 中。从铸锭中心切取均匀化样品, 试样尺寸为 80 mm×50 mm×10 mm。采用 MDSCQ100 型差热分析仪(DSC)研究均匀化处理过程中的相转变规律以确定均匀化温度, 以 10 °C/min 的恒定加热速率将样品从 25 °C 升温至 690 °C, 氩气保护气氛。将试样置于空气电阻炉中进行 400 °C, 12 h+475 °C, 24 h 的均匀化处理, 加热速率为 25 °C/h。均匀化处理后取出样品空冷至室温。采用瑞士布鲁克 Advance D8 型 X 射线全自动衍射仪(XRD)对铸态及均匀化态样品进行物相分析。经均匀化处理后的铸锭样品在 450 °C 保温 2 h 后进行轧制变形, 通过 3 个道次将厚度为 10 mm 的铸锭样品轧制到 1mm。从轧板上切取标准拉伸试样, 拉伸试样经 475 °C, 3 h 单级固溶和 120 °C, 24 h 峰值时效处理后在 CCS-44100 万能材料试验机上进行室温拉伸试验。

采用 OLYMPOS-DSX500 光学金相显微镜, FEI-Phenom 扫描电子显微镜对合金铸锭及各种处理状态样品的显微组织进行观测, 并采用扫描电子显微镜配套能谱仪附件(EDS)对各种处理状态样品中的第二相进行成分分析。所有状态金相试样均采用铬酸试剂(3 g CrO_3 +1 mL HF +16 mL HNO_3 +83 mL H_2O)进行腐蚀。采用 Tecnai G2 F20 型透射电镜进行透射电子显微镜(TEM)分析, 加速电压为 200 kV; TEM 试样由双喷电解法制备, 电解液由 HNO_3 和 CH_3OH 混合组成, 2 种溶液体积分数比为 $HNO_3:CH_3OH=3:7$, 双喷过程中温度控制在 -25 °C 左右, 工作电压约为 20 V, 工作电流约为 20~50 mA。采用 Image J 及 OLYCIA m3 金相分析软件对各阶段所得图片进行处理、统计和分析。

表 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the experimental alloys (wt%)

	Zn	Mg	Cu	Zr	Er	Ti	Al
Alloy1	8.03	1.79	1.45	0.15	-	0.039	Bal.
Alloy2	7.98	1.82	1.47	0.16	0.16	0.039	Bal.

2 结果与分析

2.1 铸态显微组织分析

2 种合金的铸态金相组织如图 1a 和 1c 所示。2 种合金铸锭的显微组织均为 Al-Zn-Mg-Cu 合金中典型的枝晶结构, 由大等轴晶组成, 枝晶粗大, 在枝晶和晶界之间分布着大量低熔点非平衡共晶相。但合金 2 和合金 1 在晶粒形状上几乎没有差异, 枝晶臂的平均间距均约为 200 μm 。相较于合金 1, 合金 2 铸锭中的次生枝晶较多, 且枝晶网胞变薄, 这表明在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金中添加微量的钇能起到一定细化晶粒的作用, 但这种细化作用较为有限。

为检测铸态组织中各物相的种类、形状及分布, 对 2 种合金铸锭进行扫描电镜分析, 图 1b 和 1d 所示为 2 种合金铸锭的背散射电子图像。从中可以观察到合金 1 中的物相主要为共晶网状结构, 而合金 2 中除了这些网状结构的相以外还存在着大量的白色块状相。为了确定这些不同金属间相的元素分布及组成, 对不同形貌的相进行 EDS 能谱分析, 结果列于表 2。结合图 1 和表 2 可知, 图 1b 和 1d 中层片状非平衡共晶相各位置(A、B 和 C 点)元素组成相差不大, 均由 Al、Zn、Mg、Cu 4 种元素组成, 且这 4 种元素的含量也较为接近, 因此该层片状结构应为 $\alpha(Al)$ +四元 $T(AlZnMgCu)$ 非平衡共晶相。在 2.4 节所示的 XRD 图谱中, 除了 $\alpha(Al)$ 的衍射峰外, 2 种铸态合金中只存在 $MgZn_2$ 的衍射峰, 说明这些四元相具有 $MgZn_2$ 结构, 但原子点阵中的部分 Zn 原子被 Cu 原子和 Al 原子所取代最终形成了 $Mg(Zn,Cu,Al)_2$ 固溶体^[4]。附着在块状相表面的深灰色相(图 1d 中 E 位置)富集了 Cu 和 Fe, 为一种常见的杂质相, Al_7Cu_2Fe 相。然而, 值得注意的是, 除了上述几种 Al-Zn-Mg-Cu 合金中常见的物相外, 合金 2 的铸态组织中还出现了一种明亮的块状相。这种相位于共晶网状结构边缘处(图 1d 中 D 位置), 主要含有 Al、Cu 和 Er 3 种元素及少量的 Zn 元素, 其中 Al、Cu 和 Er 3 种元素的原子比接近 8:4:1, 该相可能为富含 Zn 的 Al_8Cu_4Er 相。

采用扫描电镜对铸态合金 2 样品的局部进行元素面扫分析, 所得相应的元素分布图如图 2 所示。由图 2c 和 2d 可以清晰地观察到 Zn 元素和 Mg 元素分布的位置基本一致, 并且这 2 种元素在晶粒内部及靠近晶界位置的颜色深度有明显差别, 这说明在铸态组织中 Zn 和 Mg 元素主要聚集在晶界边缘及共晶网状结构内部。Cu 元素则较为均匀地分布在基体及第二相中, 而 Er 元素则主要集中分布在连接共晶网状结构的通道位置。

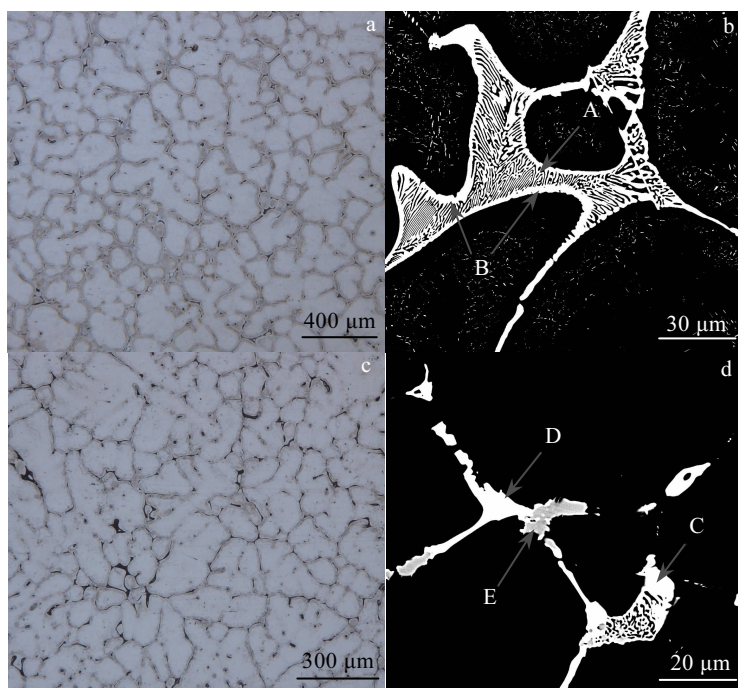


图 1 2 种合金铸态显微组织

Fig.1 Microstructures of the as-cast alloys: (a) optical micrograph of alloy 1, (b) SEM image of alloy 1, (c) optical micrograph of alloy 2, and (d) SEM image of alloy 2

表 2 图 1b 和 1d 中铸态合金主要第二相的成分组成

Table 2 Chemical composition of secondary phases of the as-cast alloys in Fig.1b and 1d (at%)

Element	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Er
A	36.33	22.81	23.42	17.44	-	-
B	15.84	31.04	31.89	21.23	-	-
C	27.37	24.42	34.70	13.50	-	-
D	70.51	7.17	-	17.58	-	4.43
E	76.12	2.20	-	14.27	7.41	-

2.2 铸态合金 DSC 曲线分析

为了检测 2 种铸锭中低熔点非平衡凝固共晶组织的熔化温度,对 2 种合金铸锭进行了 DSC 分析。结果如图 3 所示。由图 3a 中的 DSC 曲线可知,2 种合金铸锭中均存在 2 个明显的吸热峰。位于 640 °C 左右的吸热峰对应于合金铸锭的熔点,这不在本研究的考虑范围之内。位于 481 °C 左右的吸热峰对应于合金中低熔点非平衡共晶组织的熔化,这意味着合金铸锭内部

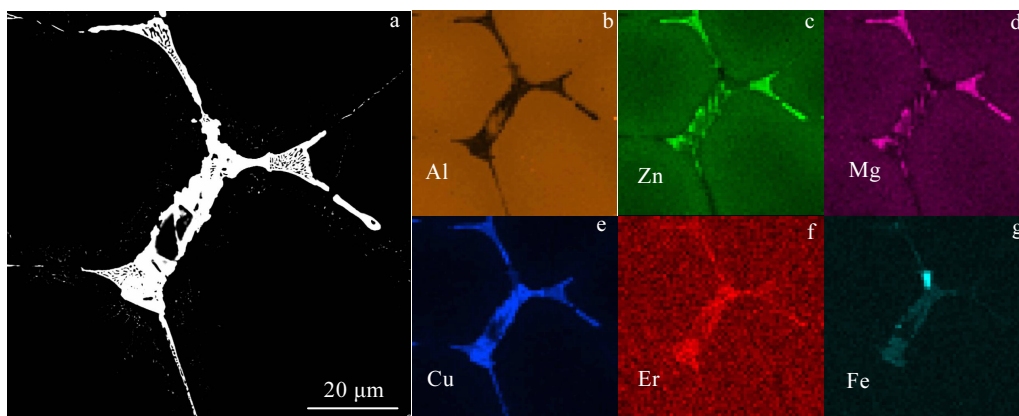


图 2 合金 2 样品局部区域元素分布图

Fig.2 SEM micrograph of the as-cast alloy 2 (a) and corresponding elements planar distributions of Al (b), Zn (c), Mg (d), Cu (e), Er (f), Fe (g)

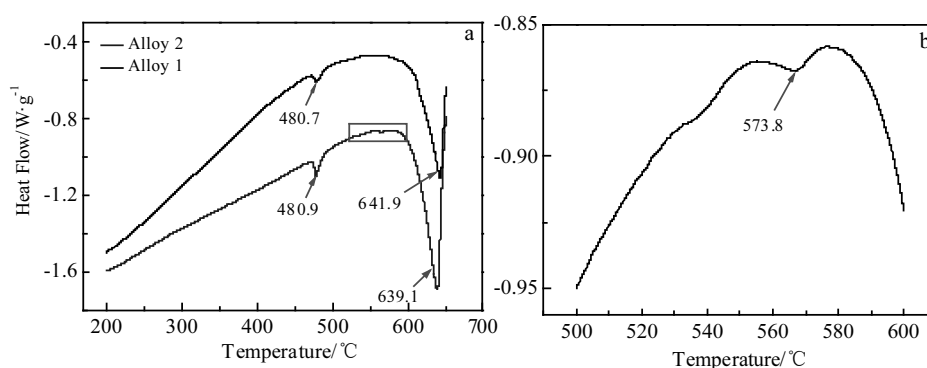


图3 2种合金铸锭的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of as-cast experimental alloys (a) and its magnification (b)

的初始熔化温度约为 481 °C。因此, 为避免过烧, 均匀化的最高温度应不高于 480 °C。考虑到炉内温度波动, 本研究采取 475 °C 作为均匀化最高温度, 实际温度控制在 470 °C 至 475 °C 之间。在合金 2 的 DSC 曲线中除了上述 2 个吸热峰之外, 在 573.8 °C 附近还有另 1 个吸热峰(图 3 中矩形框位置), 该位置的高倍图像如图 3b 所示。S. H. Wang 等人^[15]曾研究指出 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的熔化温度约为 575 °C, 结合图 2 可以判断, 该吸热峰可能对应于合金 2 铸锭中 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的熔化。尽管 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相在合金 2 中分布较为广泛, 但由于 Er 元素含量较低因而该相的总体含量也较低所以对应吸热峰的峰值也较低。

2.3 均匀化态合金的 SEM 及 EDS 能谱分析

图 4 所示为均匀化态合金的 SEM 背散射电子图像及 EDS 能谱分析, 图中主要物相的 EDS 能谱结果列

于表 3 中。由图 4 可以观察到, 经过均匀化处理后 2 种合金中的层片状非平衡低熔点共晶组织基本消失了。在合金 1 中只剩下少量条块状残留相, 根据 EDS 能谱分析结果可以判断这些残留相主要为未完全溶入铝基体的四元(AlZnMgCu)相。然而, 相较于合金 1, 合金 2 中仍然存在较多残留相, 如图 4b 中的箭头所示, 这些相大多呈明亮的块状或板条状并沿着晶界边缘分布。结合 EDS 分析结果可知, 图 4b 中 B 位置的块状相的元素组成与图 1d 中 D 所示的相元素组成基本一致, 为溶解了少量 Zn 元素的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相。C 位置相的元素组成与合金 1 中残留相的元素组成基本一致, 为四元(AlZnMgCu)相。图 4c 为图 4b 局部位置的高倍图, 图中大量细小针状相为均匀化样品在出炉空冷时所析出的 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相。

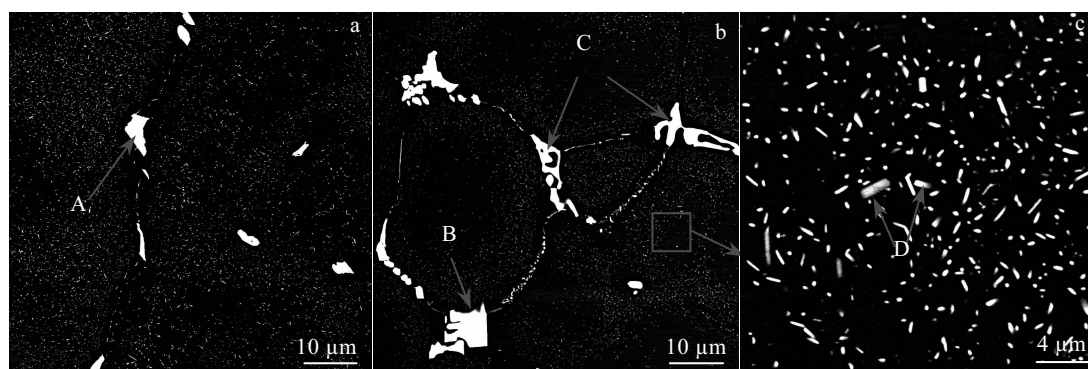


图4 均匀化态合金的SEM背散射电子像

Fig.4 SEM images of the Al-Zn-Mg-Cu alloys after homogenization: (a) alloy 1; (b) alloy 2; (c) high magnification of the rectangular area in Fig.4b

表 3 图 4 中均匀化合金中主要第二相的成分组成

Table 3 Chemical composition of secondary phases of the homogenized alloy in Fig.4 (at%)

Element	Al	Zn	Mg	Cu	Er
A	46.12	17.24	12.30	24.34	-
B	59.31	6.84	-	29.33	4.52
C	44.52	17.98	26.32	11.18	-
D	83.50	8.39	5.49	2.53	-

2.4 XRD 结果分析

图 5 所示为两种合金铸态及均匀化态 XRD 图谱。结果表明,两种合金的原始铸锭内除了 $\alpha(\text{Al})$ 相外还存在大量 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相。经均匀化处理后,合金 1 中 η 相的衍射峰值大幅度降低而合金 2 中 η 相的衍射峰已经基本消失,这说明在均匀化过程中大量的 η 相溶入了铝基体。但值得注意的是,在图 5 所示的 XRD 图谱中除了 $\alpha(\text{Al})$ 和 η 相的衍射峰外并未发现有明显的 S 相及 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的衍射峰,这可能是由于在合金中这些相的含量过少从而导致其衍射峰不明显。此外, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相与 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相衍射峰出现的位置过于接近也会导致难以清晰地观察到该相的衍射峰^[15, 16]。

2.5 时效态合金的显微组织分析

图 6a 和 6c 所示为 2 种合金轧板时效后的光学显微组织,2 种合金的组织整体沿着轧制方向呈现一种纤维状,其中白色区域为已发生再结晶的区域,在合金 2 的再结晶晶粒中仍存在明显的块状相(图 6c 箭头所示),这些残留相易成为诱发再结晶形核的核心。图中颜色较深的区域为未发生再结晶区域,在未再结晶区域内部存在大量细小亚结构。变形晶粒发生再结晶

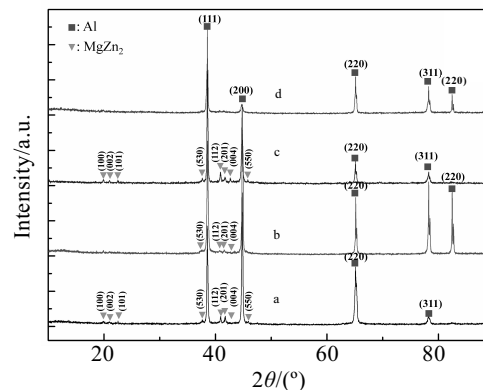


图 5 2 种合金铸态及均匀化态的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Al-Zn-Mg-Cu alloy before and after homogenization (a-as-cast alloy 1, b-homogenized alloy 1, c-as-cast alloy 2, and d-homogenized alloy 2)

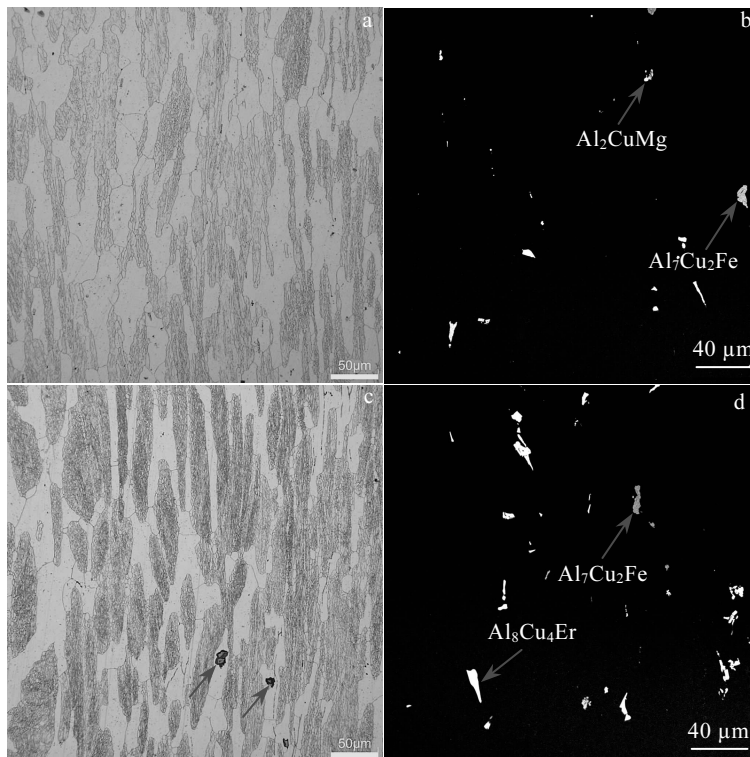


图 6 2 种合金轧板经时效后的光学显微组织及对应 SEM 照片

Fig.6 Microstructures of the Al-Zn-Mg-Cu alloys after aging treatment: (a) optical micrograph of alloy 1, (b) SEM image of alloy 1, (c) optical micrograph of alloy 2, and (d) SEM image of alloy 2

释放了大量变形储能,因此再结晶晶粒内部储能较低,而变形晶粒内存在大量细小亚晶粒,形变储能较高因而更容易被腐蚀^[4]。分别选取 2 种合金时效后的相同倍率下不同位置的金相照片各 20 张,通过 Image J 及 OLYCIA m3 软件进行处理统计,得出 2 种合金轧板时效后再结晶晶粒占比分别为 54.38%和 43.24%。由图 6b 和 6d 的 2 种合金轧板时效后的 SEM 背散射图像可以观察到,合金轧板中存在未固溶的第二相,这些相在轧制过程中破碎并沿着轧制方向分布。相较于合金 1,合金 2 中残留的第二相含量明显更多。结合 EDS 能谱分析,合金 1 中残留的第二相主要为富 Fe 相 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 及少量 $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$ 相,而合金 2 中主要为溶解了微量 Zn 元素的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相。

2.6 合金 2 均匀化态及时效态的 TEM 分析

图 7 所示分别为经均匀化处理后及时效处理后的合金 2 样品的 TEM 图像。从图 7a 中可以观察到,在合金 2 均匀化态样品的基体中主要存在两种不同形貌的析出物:一种为针状析出物(红色矩形位置);一种为豆瓣状的类球形析出物(红色圆圈位置)。针对这两种形貌的析出物已有较多报道^[17, 18],针状析出物为均匀化样品在出炉空冷时所析出的 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 相。该相是 Al-Zn-Mg-Cu 合金中最主要的强化相,它的真实形貌如图 6b 红色矩形位置所示,为一种板条状。而豆瓣状颗粒则为二次 $\text{Al}_3(\text{Zr,Er})$ 粒子。这些二次 $\text{Al}_3(\text{Zr,Er})$ 粒子与基体共格且弥散地分布于基体中,它们对位错和亚晶界具有较强的钉扎作用。如图 6b 中箭头所示, $\text{Al}_3(\text{Zr,Er})$ 粒子与位错产生了强烈的交互作用,有效地阻碍了位错和亚晶界的迁移,保持了亚结构的稳定。

2.7 时效后的室温力学性能及断口分析

室温拉伸试验结果及拉伸断口的 SEM 照片分别如表 4 和图 8 所示。从表 4 可知,合金 1 的抗拉强度(σ_b)及屈服强度($\sigma_{0.2}$)均略高于合金 2,但延伸率(δ)较低。

从图 8a、8b 中可以观察到,合金 1 的拉伸断口主要呈台阶状,韧窝散布在台阶周围,是穿晶韧性断裂与韧窝断裂的混合型断裂。相较于合金 1,合金 2 的断口中韧窝数量更多,它们大多呈抛物线状,排列无明显的方向性且分布较为均匀,是韧性较好的表现。然而,从图 8c、8d 中可以观察到,在合金 2 的断口处存在明显裂纹,这些裂纹长且深。此外,在裂纹附近总是有块状的第二相伴随出现,经 EDS 能谱分析,这些第二相均为在轧过程中被破碎的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相。

3 讨论

3.1 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的生成机理

根据 Al-Er 二元相图富铝端可知^[19],平衡条件下 Er 元素在铝基体中的固溶度极低。在合金凝固过程中,除了少部分 Er 固溶在 $\alpha(\text{Al})$ 基体内,大部分未固溶的 Er 不断地被推聚至固/液界面前沿,从而导致了溶质再分配。固/液界面处的浓度波动增加了成分过冷,提高了过冷度,从而减少了枝晶间距,在一定程度上细化了晶粒,但这种细化作用很有限。正如图 1a 和 1c 所示,2 种铸态合金的晶粒尺寸相差并不大。在含 Er 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金中,Er 与 Mg 基本不会发生作用但与 Zn 之间具有一定的交互作用。这种交互作用较弱,加之合金中 Er 元素含量过低,因此很难形成 Er-Zn 二元化合物^[18, 20]。类似地,Al、Zn 及 Er 之间也没有形成三元化合物,这一点在铸态合金的 X 射线衍射图谱(图 5)及铸态形貌的 SEM 图像及 EDS 分析结果中都可以得到证实。尽管 Zn 与 Er 之间并未形成多元化合物,但结合能谱分析结果(表 2 和表 3)可以看出 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相中总是会溶解少量 Zn 元素,说明 Zn 与 Er 之间的交互作用确实存在,这一点与杨建军等人的研究结果^[18]一致。因此,除了会略微影响固溶度外,Er 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的存在形式只与铝

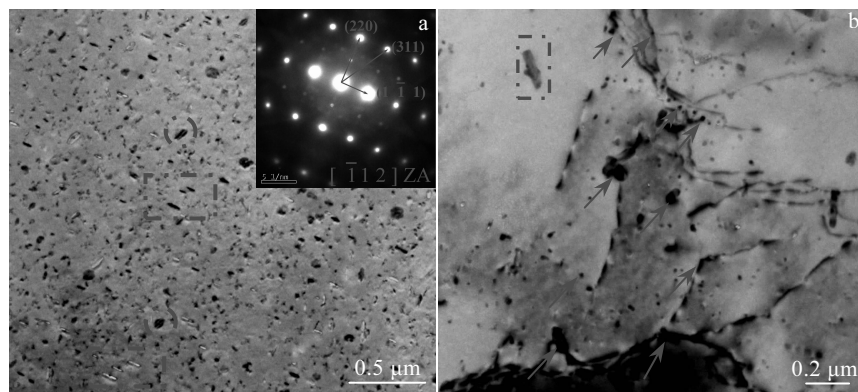


图 7 合金 2 均匀化态及时效态的 TEM 照片

Fig.7 TEM images of the alloy 2 under different conditions: (a) homogenized and (b) peak aged

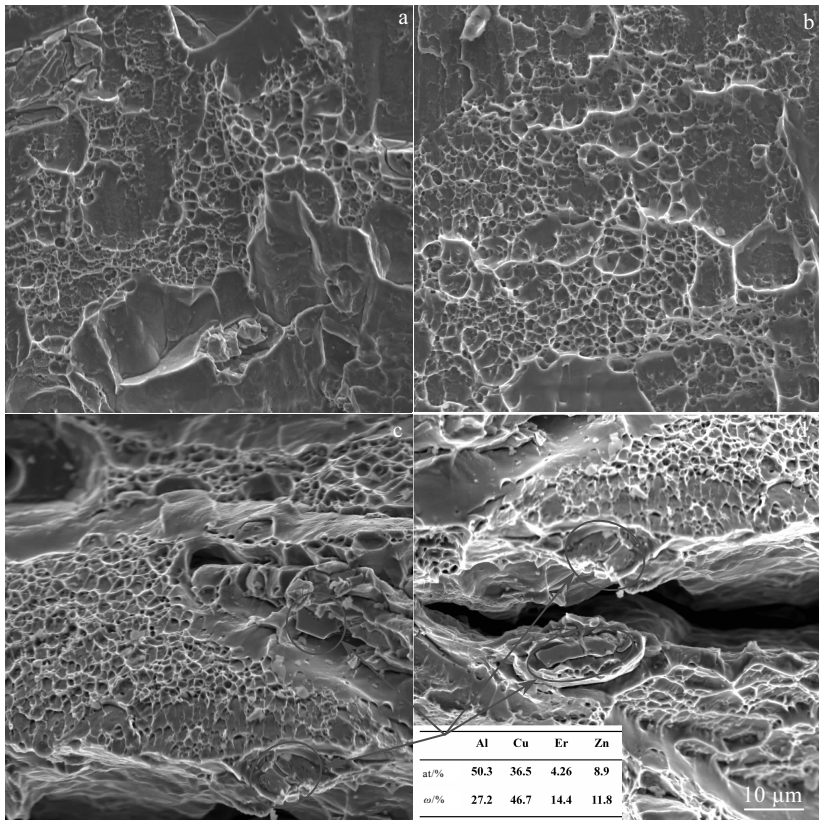


图 8 2 种合金轧板室温拉伸断口的 SEM 照片

Fig.8 SEM fractographs of the experimental alloys: (a, b) alloy 1 and (c, d) alloy 2

表 4 2 种合金的室温拉伸性能

Table 4 Tensile properties of the two alloys at room temperature

Alloy	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
1	565.8	530.6	10.27
2	558.6	524.8	11.164

和铜相关。可结合 Al-Cu-Er 三元相图^[16, 21, 22]理解 Al₈Cu₄Er 相的生成机理。在平衡条件下, α(Al)首先在液相中形核,同时,Er 不断地被推聚至固/液界面前沿,随着 Er 的浓度不断提高,二元共晶反应 ($L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \tau 1\text{-Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$) 开始发生。然而,在平衡凝固条件下,三元共晶反应 ($L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \tau 1\text{-Al}_8\text{Cu}_4\text{Er} + \text{Al}_3\text{Er}$) 很难发生。这主要是因为,一方面合金中 Er 的总体含量很低,尽管 Er 元素在固/液界面前沿不断富集,但在固/液界面前沿 Er 的浓度难以到达三元共晶反应发生点。另一方面,在凝固过程中大量主合金元素 Zn 和 Mg 也聚集在固/液界面前沿,从而导致该区域的局部温度下降很快。Al₈Cu₄Er 相形核生成后,固/液界面前沿的温度会急剧下降,当温度降低到 480.9 °C 左右时,大量的枝

晶间共晶化合物(如 MgZn₂ 相)会逐渐形成,这在一定程度上阻碍了三元共晶反应的发生。此外,这也解释了为什么在原始铸锭中 Al₈Cu₄Er 相总是出现在晶界共晶网状结构之间。

3.2 Er 在合金中的存在形式及作用机理

根据 DSC 分析结果可知,合金 2 中 Al₈Cu₄Er 相的熔点约为 573.8 °C,要远高于合金均匀化及后续热处理的温度。因此,在后续均匀化和固溶处理的过程中该相基本不会溶入铝基体中,而是以原始的形貌和分布存在于合金中。经均匀化处理后,合金 2 中仍残留了大量粗大块状的 Al₈Cu₄Er 相,这些残留相在后续轧制过程中易破碎,并可能成为粒子诱发再结晶形核 (PSN) 的核心。正如图 6c 箭头所示,在合金 2 轧板中存在的块状残留相均出现在再结晶晶粒内部,这在一定程度上说明了这些残留相确实可能会诱发再结晶,从而会对合金综合性能产生不利影响。

然而统计结果却表明,经固溶时效处理后的合金 2 轧板中再结晶晶粒占比较合金 1 更低。这种现象的出现主要是因为合金 2 中存在微量的二次 Al₃Er 粒子。在共晶温度下,Er 在铝基体中的平衡固溶度很低,仅

为 0.05%, 但宁远涛等人的研究^[23]表明, 在快速凝固条件下, Er 在铝基体中的扩展固溶度达到了 4.47%。在本实验所采用的铁模铸造过程中熔体冷速较大, 在一定程度上提高了 Er 在铝基体中的固溶度。因此, 合金 2 中的 Er 除了大部分生成了三元 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相以外, 还有部分溶入了铝基体中, 以过饱和固溶体的形式存在。这种过饱和固溶体很不稳定, 在后续热处理过程中容易析出生成细小弥散的二次 Al_3Er 粒子。这些细小弥散的二次 Al_3Er 粒子的热稳定性高, 晶格参数与铝基体接近, 提高了晶格稳定性对位错和亚晶界具有强烈的钉扎作用, 从而能使亚结构保持稳定, 提高了合金的再结晶抗力。此外, 由于 Zr 的溶质原子分配系数 $k > 1$, 在凝固过程中易在枝晶中心偏聚^[24, 25]。这种 Zr 的不均匀分布会导致后续脱溶析出的二次 Al_3Zr 粒子较为集中地分布在晶粒内部, 从而导致在晶界附近会出现 Al_3Zr 粒子的无沉淀析出带(PFZ), 而这种无沉淀析出带正是再结晶优先形核的位置^[26, 27]。合金 2 轧板中微量的二次 Al_3Er 粒子在基体中呈弥散分布, 在一定程度上弥补了这一缺陷, 因而相较于合金 1, 合金 2 中再结晶晶粒占比更低。

在本实验中, Er 元素的微量添加导致 2 种合金内的弥散相、难溶硬脆第二相、晶粒尺寸及位错密度等均存在不同程度的差别。合金 2 中除了 Al_3Zr 颗粒外还存在微量 Al_3Er 颗粒, 经轧制变形和热处理后, 合金 2 轧板中亚结构更为稳定再结晶晶粒也较少。因此, 根据铝合金固溶强化、细晶强化、沉淀强化及形变强化等强化机制, 合金 2 理应具有更高的强度。然而, 相较于合金 1, 合金 2 的抗拉强度和屈服强度并未得到提升反而有所下降。这主要是因为, 如图 9 所示, 合金 2 铸锭中存在大量的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相, 这些大尺寸难溶硬脆的第二相在合金轧制变形过程中会逐渐破碎。经破碎后的较小尺寸的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相彼此间不再是一个整体, 必然会导致裂纹的出现。此外, 这些破碎的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的平均尺寸均在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上, 在变形过程中, 会阻碍位错滑移, 造成位错塞积从而导致围绕该

相的局部位置产生应力集中。随着应力集中加剧, 这些相易与基体分离, 形成孔洞。这些孔洞作为裂纹源, 聚集长大后形成宏观裂纹, 最终断裂, 导致合金室温拉伸性能的降低。合金 2 轧板中存在的微量 Al_3Er 颗粒对位错的移动和晶界的迁移提供了额外的钉扎作用, 因而亚结构占比较多。大量亚晶界的存在有利于分散应力, 提高合金塑性^[28]。根据图 8, 合金 2 断口中韧窝数量多、分布均匀, 并且在大韧窝内还有小韧窝的出现, 是典型的韧性断裂。因此, 尽管合金 2 中存在大量破碎的 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相会成为裂纹源, 在一定程度上影响了合金的塑性, 但最终其延伸率却依然要高于合金 1。

4 结 论

1) 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中添加质量分数为 0.15% 的 Er 元素后合金铸锭中次生枝晶增多、枝晶界变薄、晶粒在一定程度上得到了细化, 但这种细化作用较为有限。

2) Er 元素在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中主要生成了三元 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相, 该相在合金凝固过程中形成并聚集在晶界共晶网状结构之间; 此外, 还有微量的铈元素以过饱和固溶体的形式存在, 在后续热处理的过程中析出形成了细小的二次 Al_3Er 粒子。

3) 在铸态组织中 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相呈白色块状且尺寸较大, 该相的熔点约为 $573.8\text{ }^\circ\text{C}$, 为难溶硬脆第二相, 在合金变形过程中易破碎从而会导致裂纹的萌生或成为粒子诱发再结晶形核 (PSN) 的核心, 对合金综合性能不利。

4) 0.15% Er 的添加对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的室温力学性能总体影响不大, 合金的延伸率 (δ) 有所提高但抗拉强度 (σ_b) 和屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 却略有下降。

参考文献 References

- [1] Dursun T, Soutis C. *Materials & Design*[J], 2014, 56(4): 862
- [2] Rometsch P A, Zhang Y, Knight S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(7): 2003
- [3] Zhang Xinming(张新明), Deng Yunlai(邓运来), Zhang Yong(张勇). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(3): 257
- [4] Zhang Xingming(张新明), Lu Yanhong(陆艳红), Liu Shengdan(刘胜胆) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2012, 22(8): 2154
- [5] Liang Weisheng(梁维盛), Yang Fubao(杨福宝), Xu Jun(徐骏) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2009, 33(5): 631

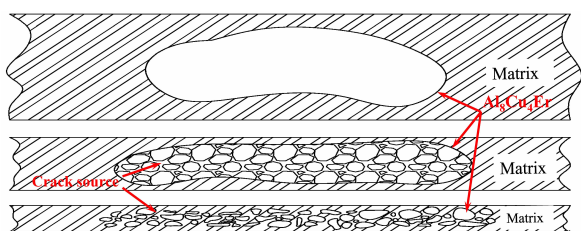


图9 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相在变形过程中碎裂并产生裂纹示意图

Fig.9 Schematic diagram for cracking of $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ phase during deformation

- [6] Singh V, Prasad K S. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(6): 903
- [7] Wu Y L, Li C, Froes F H. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1999, 30(4): 1017
- [8] Nie Z R, Jin T, Fu J *et al. Materials Science Forum*[J], 2002, 396-402(3): 1731
- [9] Yelagin V I, Zakharov V V, Pavlenko S G *et al. Physics of Metals & Metallography*[J], 1985, 60(1): 88
- [10] Senkov O N, Shagiev M R, Senkova S V *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56(15): 3723
- [11] Karnesky R A, Dunand D C, Seidman D N. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(14): 4022
- [12] Wu H, Wen S P, Huang H *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 689: 313
- [13] Bai S, Liu Z, Li Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(7-8): 1806
- [14] Deschamps A, Brâ©Chet Y, Livet F. *Metal Science Journal*[J], 1999, 15(9): 993
- [15] Wang S H, Meng L G, Yang S J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(7): 1449
- [16] Zhang L, Masset P J, Cao F *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(9): 3822
- [17] Lin Shuangping(林双平), Huang Hui(黄晖), Wen Shengping(文胜平) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(8): 978
- [18] Yang JunJun(杨军军), Nie Zuoren(聂祚仁), Jin Tounan(金头男) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(4): 620
- [19] Jin L, Kang Y B, Chartrand P *et al. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*[J], 2010, 34(4): 456
- [20] Wang Jintao(王经涛), Wang Haibo(王海波), Xu Yuzhong(许育中) *et al. Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 1995, 23(5): 35
- [21] Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*[J], 2011, 32(6): 553
- [22] Zhang L G, Liu L B, Huang G X *et al. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*[J], 2008, 32(3): 527
- [23] Ning Yuantao(宁远涛), Zhou Xinming(周新铭), Dai Hong(戴红). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 5(11): 327
- [24] Robson J D, Prangnell P B. *Materials Science & Engineering A* [J], 2003, 352(1-2): 240
- [25] Saunders N. 伊藤.吾郎. *Light Metal*(轻金属)[J], 2001, 51: 141
- [26] Robson J D. *Materials Science & Engineering A*[J], 2002, 338(1): 219
- [27] Robson J D, Prangnell P B. *Metal Science Journal*[J], 2002, 18(6): 607
- [28] Fu Gao(付高), Deng Yunlai(邓运来), Wang Yafeng(王亚凤) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(10): 2632

Existence Form of Trace Er in Al-Zn-Mg-Cu Alloy and Its "Genetic Effect"

Huang Yuanchun^{1,2}, Zhang Chuanchao^{1,2}, Ren Xianwei^{1,2}, Liu Yu^{1,2}, Chen Sizhuo^{1,2}, WangYanling^{1,2}

(1. Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. State Key Laboratory of High Performance and Complex Manufacturing, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Two kinds of alloys Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-0.15%Er were prepared by steel mould casting. The existence form of Er in the as-cast, homogenized, deformed and aged microstructures of the Al-Zn-Mg-Cu alloy were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffractometry (XRD). In addition, the effect of Er on the tensile properties of the alloy at room temperature was also discussed. The results show that trace element Er can refine the as-cast microstructure of Al-Zn-Mg-Cu alloy to a certain extent, but this refinement is limited. Er exists in the alloy mainly in the form of a ternary Al_8Cu_4Er phase, which forms during the solidification and segregates at the grain boundaries, and which often occurs between eutectic networks. Al_8Cu_4Er has a high melting point and poor plasticity and is therefore easily crushed during the thermal deformation of the alloy. Al_8Cu_4Er fragments may cause cracks and may also induce recrystallization nucleation, which will eventually have an adverse effect on the comprehensive properties of the alloy.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu-(Er) alloy; Al_8Cu_4Er phase; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Chuanchao, Candidate for Master, Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: zhangchuanchao@csu.edu.cn