



Al-Zr-Y 合金的时效析出机制和性能

顾 静^{1,2}, 田 园^{1,2}, 高海燕^{1,2,3}, 王 俊^{1,2,3}, 孙宝德^{1,2,3}

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240;

2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;

3. 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用透射电镜、扫描电镜、三维原子探针等手段研究 Al-Zr-Y 合金的时效析出行为及 Y 含量对合金性能的影响规律。结果表明: Al-Zr-Y 合金时效初期首先析出 Al_3Y 相, 可能成为 Al_3Zr 时效析出的异质核心; 长时间时效后, Y 有向析出相和基体界面处偏聚的倾向, 最终形成无核壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$ 复合析出相; 在三元 Al-Zr-Y 合金中, 由于 Zr 的存在, Y 在 $\alpha(\text{Al})$ 中的平衡固溶度大幅度下降, 600 °C 下的平衡固溶度从 0.13%(质量分数)降至 0.03%。Y 含量较高的 Al-0.30Zr-0.08Y 在凝固及冷却过程中, 过饱和的 Y 转变为沿晶界分布的 Al_3Y 共晶和晶内一次析出微米级 Al_3Y 颗粒, 使铝基体中的有效 Y 含量较 Al-0.30Zr-0.03Y 中的降低 4 倍。Al-0.30Zr-0.03Y 合金在时效过程中表现出更高的形核密度、更小的析出相尺寸和更优的抗粗化能力, 合金的抗再结晶温度达到 500 °C, 比 Al-0.3Zr 和 Al-0.30Zr-0.08Y 合金的抗再结晶温度分别高出 125 和 75 °C。

关键词: $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$; 析出机制; 形核密度; 抗粗化; 抗再结晶

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Zr 是耐热铝合金中理想的合金化元素, 立方 L_{12} 结构 Al_3Zr 析出相在 400 °C 下可以保持动力学稳定, 保证合金的高温强度。但是 Zr 在 $\alpha(\text{Al})$ 基体中的扩散速率低, 400 °C 下, Zr 在 Al 中的扩散速率为 $1.20 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, 比 Al 的自扩散速率低 5 个数量级^[1-2], 因此, Al-Zr 合金的时效析出过程十分缓慢, 且 Al_3Zr 难以充分析出。固溶的 Zr 对 Al-Zr 合金电导率的有害影响比析出态高两个数量级, 每固溶 0.01%Zr(质量分数), 对合金电阻率的为 $0.17 \times 10^{-18} \Omega \cdot \text{m}$ (0.99% IACS), 而 0.1% Al_3Zr 对合金电阻率的影响仅为 $4 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{m}$ (约 0.023% IACS)^[3]。此外, Al-Zr 二元合金时效过程中析出的 Al_3Zr 相数量密度低, 晶界附近与枝晶间区域易形成析出相贫化区, 对合金室温力学性能和高温抗蠕变和抗再结晶性能不利^[4-6]。因此, 加速 Al_3Zr 的析出动力学、促进 Zr 的时效析出、改善 Al_3Zr 析出相的尺寸与分布和减小 Al_3Zr 贫化区的宽度, 成为改善 Al-Zr 合金性能的关键。添加稀土元素 Sc、Yb、Er 等是加速 Al_3Zr 析出动力学的有效途径^[7-12]。FORBORD 等^[13-14]使用三维原子探针研究发现, Al-Sc-Zr 合金时效过程中形成了富 Sc 核心、富 Zr 外壳的 L_{12} 结构

$\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 三元析出相。PENG 等^[9]研究认为, Al-Zr-Yb 合金时效过程析出的 L_{12} 结构 $\text{Al}_3(\text{Zr,Yb})$ 析出相也具有明显的 Al_3Yb 核心—富 Zr 外壳结构, 且数量密度明显高于 Al_3Zr 。文胜平等^[15-16]对含 Er 的 Al-4.5Mg-0.7Mn-0.1Zr 合金进行均匀化退火后发现合金中形成了核壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Zr}_x\text{Er}_{1-x})$ 相, 而且 $\text{Al}_3(\text{Zr}_x\text{Er}_{1-x})$ 粒子粗化速度明显减缓。Y 是价格最便宜的稀土元素, 其价格约为 Sc 的 1%、Yb 的 5%、Er 的 1/3。研究表明, 近平衡状态下的 Al_3Y 相为 D_{019} 结构^[17], 只要快速凝固 Al-Y 合金在时效过程可形成亚稳 L_{12} 结构的 Al_3Y ^[18], 因此通常认为, 普通熔铸 Al-Zr-Y 合金时效不可能析出 L_{12} 结构 Al_3Y 相作为 L_{12} 结构 Al_3Zr 的异质核心。但项目组的前期研究发现^[19-20], Al-Zr-Y 合金时效过程中析出了 L_{12} 结构 $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$, Y 明显缩短形核孕育期, 增大析出相的形核密度, 加入 0.08%Y 后晶界附近的析出相贫化区从 10~20 μm 降低到 6~12 μm , 同时, 合金的抗再结晶温度提高 50 °C, 但当 Y 含量达到 0.16%, 抗再结晶温度反而降低 25 °C。本文作者拟应用三维原子探针技术, 研究时效析出过程中的基体和析出相的显微组织

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB619505); 国家自然科学基金资助项目(51274141)

收稿日期: 2015-07-09; **修订日期:** 2015-11-23

通信作者: 高海燕, 副研究员, 博士; 电话: 021-54742661; E-mail: gaohaiyan@sjtu.edu.cn

结构和原子分布特点,揭示 Al-Zr-Y 合金析出相形成机理及演变规律,分析 Y 元素含量对合金性能的影响,为高性能耐热 Al-Zr-Y 合金的研发提供理论基础。

1 实验

实验原料为 99.99%高纯铝(质量分数)、Al-4.6%Zr、及 Al-11%Y 中间合金。将实验原料按照一定配比置于氧化铝坩埚中,在 750 °C 进行熔炼,经机械搅拌后浇铸到石墨模具中,获得二元 Al-0.30Zr 合金,三元 Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 合金铸锭(后文中无特别说明情况下,所有合金以质量分数(%)表示)。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测量合金的成分,实测 Zr 含量比名义成分略低,其结果如表 1 所列。待铸锭冷却至室温后,对其进行等温时效处理。等温时效在 400 °C 下进行至 750 h。对时效合金进行显微硬度和电导率测量。显微硬度测量采用 HXD-1000 型显微硬度仪,载荷 2 N,加载时间为 10 s,每个样品测量 10 次,取其平均值作为测量值。采用 FD-102 型涡流导电仪在室温下进行电导率测量,仪器分辨率为 0.01%(IACS),每个样品至少测量 5 次,取其平均值作为测量值。为了研究 Al-Zr-Y 三元合金中 Y 在铝中的固溶度,在 Al-0.25%Zr 合金中通过改变添加 Y 的含量获得不同浓度的合金。在 600 °C 下固溶处理 50 h,通过测其电阻率获得给定 Zr 含量下 Y 在 Al 中的固溶度。为了研究合金元素 Y 对合金再结晶温度的影响,对铸态合金在 450 °C 等温时效处理 50 h 后进行冷轧,变形率为 82%,然后在 150~600 °C 范围内退火 1 h,温度间隔为 25 °C,将硬度下降 50%所对应的温度定义为再结晶温度。将铸态样品进行机械抛光和电解抛光,电解液为 5%高氯酸+95%甲醇(体积分数),采用日产 JSM-6300 型扫描电镜(SEM)在背散射成像模式下观察铸态合金中的初生相及析出相分布,工作电压为 10 kV。使用 JEM-2100F 型透射电镜(TEM)分析合金中第二相的形貌、大小与分布,工作电压为 200 kV。透射电镜样品的制备方法为:将合金样品手工研磨至厚度约为 80 μm ,冲裁成直径 3 mm 的样品,使用电解双喷减薄至穿孔。电解双喷采用的电解液为 30%硝酸+70%甲醇(体积分数)溶液,工作电压为 12 V,温度保持在-30 °C 左右。用软件 Image pro 测量析出相半径和数量密度,每个状态至少测量 60 个析出相取其平均值作为测量值,每个样品取 6 个随机视场进行析出相数量密度的统计。使用三维原子探针针对针尖半径小于 100 nm 的试样采集实验数据,样品

分析室的真空度 $<1\times 10^{-8}$ Pa,样品温度约为 20 K,脉冲电压频率为 200 kHz,脉冲分数为 20%。原子探针样品制备方法如下:先将样品进行线切割成直径约为 0.5 mm,长度约为 15 mm 的针状试样,然后经过两步电解抛光最终制成针尖半径小于 100 nm 的试样^[21]。采用 CAMECA 公司开发的 IVASTM3.6.2 软件对不同元素原子在空间中的分布进行重构和实验数据分析。

表 1 合金样品的化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental alloys

Nominal alloy	Mass fraction/%	
	Zr	Y
Al-0.30Zr	0.260	
Al-0.30Zr-0.03Y	0.205	0.027
Al-0.30Zr-0.08Y	0.208	0.074

2 结果与分析

2.1 Al-Zr-Y 合金的时效析出特性

图 1(a)和(b)所示分别为 Al-0.30Zr、Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 合金 400 °C 等温时效至 750 h 所获得的硬度和电导率变化规律。Al-0.3Zr-0.03Y 的铸态硬度比 Al-0.3Zr 和 Al-0.3Zr-0.08Y 的分别降低 1 HV 和 2 HV。铸态 Al-0.3Zr 和 Al-0.3Zr-0.08Y 的电导率基本一致,比 Al-0.3Zr-0.03Y 的低 1.5%(IACS)。加入合金元素 Y 后,时效析出孕育期从 50 h 缩短到 5 h,峰值硬度提高约 4 HV,达到硬度峰值的时间也缩短,Al-0.30Zr-0.03Y、Al-0.30Zr-0.08Y 和 Al-0.30Zr 达到硬度峰值的时间分别为 50、300 和 500 h。合金电导率的变化曲线表明,经 400 °C 时效 5 h 之后,三元合金电导率开始快速上升,而 Al-0.30Zr 合金在时效 50 h 之后电导率才开始增长,说明添加少量元素 Y 促进了固溶 Zr 的析出,提高了合金的峰值硬度,加快了其时效强化速率,而且从图 1(a)可以看出,Al-0.30Zr-0.03Y 的时效析出速率比 Al-0.30Zr-0.08Y 的快。

图 2 和表 2 所示分别为 Al-0.30Zr、Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 在 400 °C 等温时效 50 和 200 h 后的析出相的形态、尺寸和分布。可以看出,经相同时间时效后,添加少量 Y 的三元 Al-Zr-Y 合金中析出相的尺寸较二元 Al-Zr 合金的明显减小,同时,析出相的数量密度明显增大。时效 50 h 后,Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 的析出相尺寸基本一致,半径约

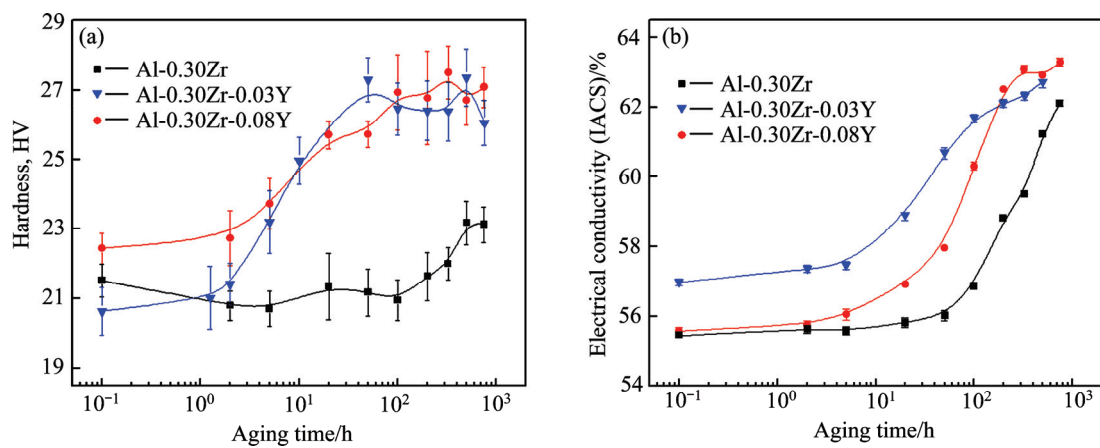


图 1 Al-Zr 和 Al-Zr-Y 合金 400 °C 等温时效硬度(a)和电导率(b)变化

Fig. 1 Vickers microhardness(a) and electrical conductivity(b) evolution of Al-Zr, Al-Zr-Y during isothermally aging at 400 °C

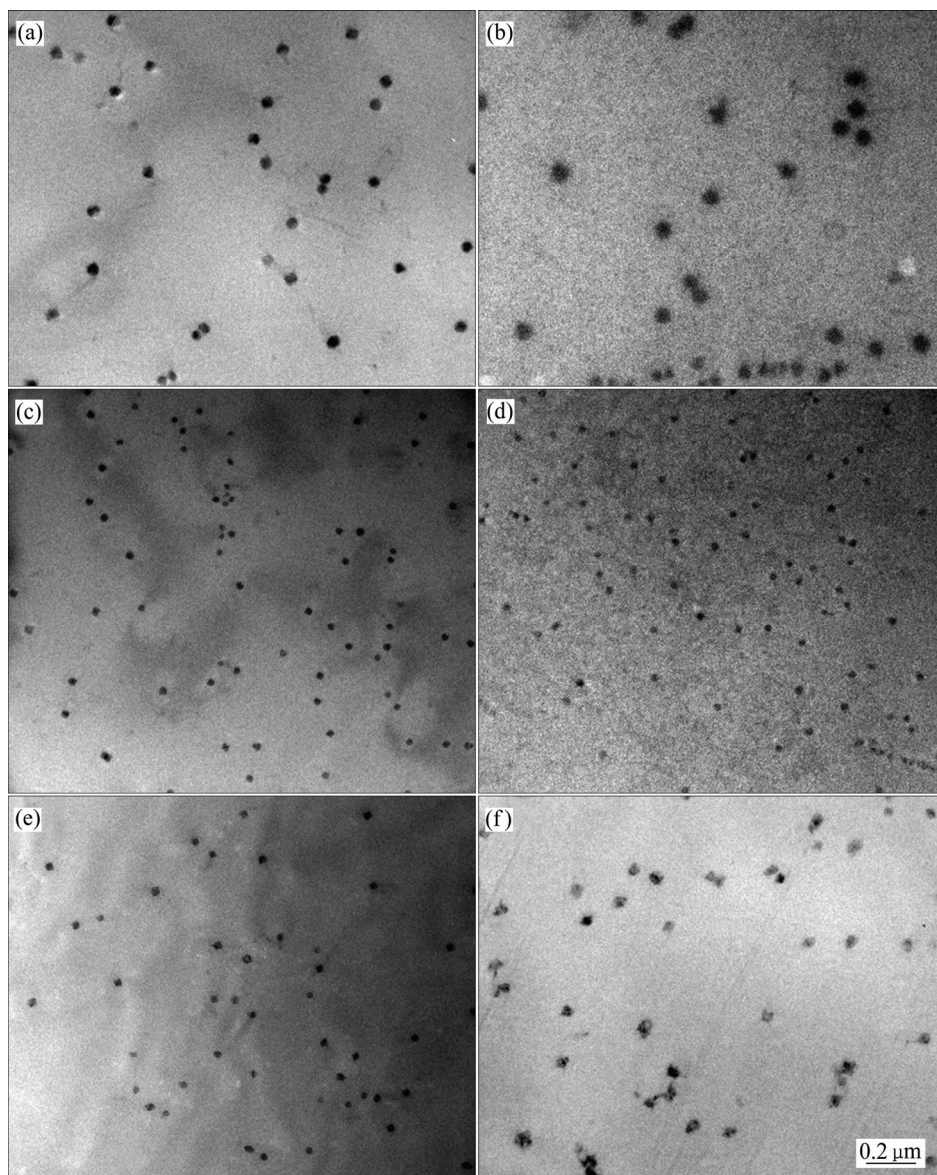


图 2 Al-Zr-Y 合金 400 °C 等温时效析出相的透射电镜明场像

Fig. 2 Bright field TEM images of Al-0.30Zr(a), (b)), Al-0.30Zr-0.03Y((c), (d)) and Al-0.30Zr-0.08Y((e), (f)) aged at 400 °C for 50 h((a), (c), (e)) and 200 h((b), (d), (f)).

表 2 400 ℃等温时效不同时间后析出相的半径(*r*)及数量密度(*N*)

Table 2 Radius (*r*) and number density (*N*) of participates in alloys aged at 400 ℃ for different time

Alloy	<i>r</i> /nm		<i>N</i> /m ⁻³	
	50 h	200 h	50 h	200 h
Al-0.30Zr	20.21	31.58	1.51×10^{18}	1×10^{18}
Al-0.30Zr-0.03Y	12.40	15.52	3.01×10^{18}	2.91×10^{18}
Al-0.30Zr-0.08Y	11.90	20.58	2.11×10^{18}	1.75×10^{18}

12 nm, Al-Zr 合金中的析出相尺寸达到 20 nm。时效 200 h 后, Al-0.30Zr 析出相的半径从 20 nm 增大到 32 nm, Al-0.30Zr-0.08Y 平均半径从 12 nm 增加到 20 nm, 两者的尺寸增长均约 60%; 而 Al-0.30Zr-0.03Y 析出粒子的半径由 12 nm 变化到 16 nm, 增长率约为 30%。析出相密度方面, 时效 50 h 后, Al-0.30Zr-0.03Y 的析出相数量密度为 $3 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, 约为 Al-0.30Zr 的 2 倍; 但过量的 Y 反而会使析出相密度有所降低: 400 ℃时效 50 h 后, Al-0.30Zr-0.03Y 的析出相数量密度约是 Al-0.30Zr-0.08Y 的 1.5 倍。上述结果充分表明, 合金中添加少量 Y 元素(如 0.03%)可以提高析出相数量密度和抗粗化能力, 但过量 Y 会降低析出相的密度和抗粗化能力, 同时还会增加材料成本。

根据 Al-Y 二元合金相图^[22], 在 639 ℃存在共晶反应 $L \rightarrow \text{Al} + \alpha\text{-Al}_3\text{Y}$, 此时, Y 在 Al 中存在最大固溶度(约 0.16%), 随温度降低, Y 在 Al 中的固溶度逐渐减小, 从 Al 基体中析出一次 Al_3Y 相。图 3 所示为 Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 合金的铸态组织。由图 3 可知, Al-0.30Zr-0.03Y 合金的晶界存在少量共晶 Al_3Y 相, 晶内一次析出 Al_3Y 相极少, 但铸态 Al-0.30Zr-0.08Y 沿晶界分布的共晶 Al_3Y 相和晶内一次析出 Al_3Y 相均明显增加, 且铸态 Al-0.30Zr-0.08Y 的晶粒尺寸明显小于 Al-0.30Zr-0.03Y 的。根据实验统计, Al-0.30Zr, Al-0.30Zr-0.03Y, Al-0.30Zr-0.08Y 的铸态晶粒尺寸分别为 592、486 和 396 μm。刘政等^[23]研究也表明, 共晶 Al_3Y 相可以在凝固过程中作为 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒的有效形核核心, 细化晶粒。由此, 对于铸态合金而言, 由于共晶 Al_3Y 相的细化作用, Al-0.30Zr-0.08Y 合金的强度高于 Al-0.30Zr-0.03Y 合金的。此外, 从表 1 可知, Al-Zr-Y 合金中的实测 Zr 含量约为 0.2%, 而 Al-0.30Zr 的实测 Zr 含量达到 0.26%, 前者 Zr 的固溶强化效果不及后者的。因此, 合金的铸

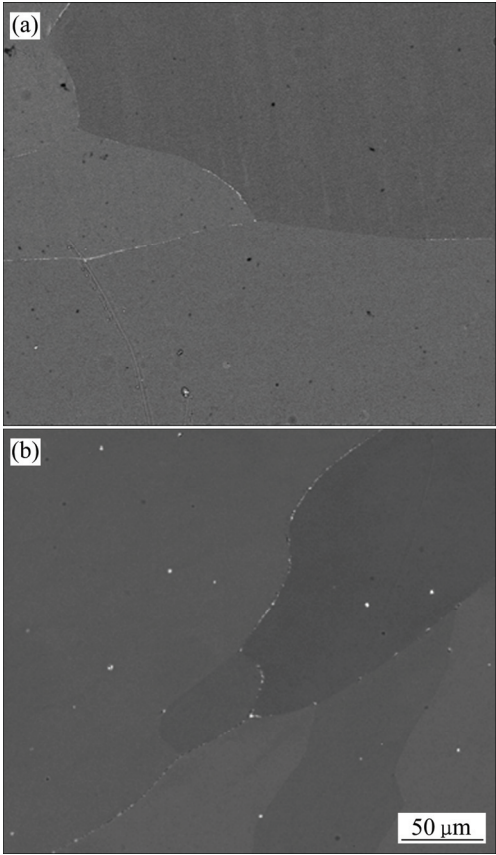


图 3 铸态 Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 的 SEM 背散射像
Fig. 3 SEM backscattered images of as-cast Al-0.30Zr-0.03Y(a) and Al-0.30Zr-0.08Y(b)

态硬度主要是晶粒细化和元素 Zr 的固溶强化共同作用的结果。

图 4 所示为不同 Y 含量的 Al-0.25Zr-Y 合金经 600 ℃固溶处理 50 h 后获得的电阻率随 Y 含量的变化。曲线由两条交叉的直线构成: 一部分电阻率随 Y 含量的增加线性增加; 另一部分电阻基本不随 Y 含量变化, 两直线的交点对应的 Y 含量即为 600 ℃时 Y 在 Al 中的平衡固溶度。由图 4 可知, 此时, Y 在 Al 中平衡固溶度约为 0.03%。根据 Al-Y 二元相图, 600 ℃时, Y 在 Al 中的平衡固溶度约 0.13%。即由于 Zr 的存在, Y 在 Al 基体中的平衡固溶度大幅度降低, 对于本研究中两种三元 Al-Zr-Y 合金, 当 Y 含量从 0.03% 增加至 0.08% 时, 只是增加了晶界共晶 Al_3Y 和晶内一次析出 Al_3Y 相的数量和尺寸, 与 SEM 观察到的结果一致。项目组的前期研究也表明^[24], 当 Y 含量增加到 0.16% 时, 晶内一次析出的 Al_3Y 相尺寸更大, 数量更多。此外, 根据图 4 可以得到固溶 Y 原子对 Al 合金

电 阻率的影响, 基体中每固溶 1% 的 Y 原子, 合金的电阻率增加 $16.88 \mu\Omega\cdot\text{mm}$, 略小于固溶 Zr 原子对铝合金电阻率的影响 ($17.4 \mu\Omega\cdot\text{mm}$)。据此可推算出两种合金中固溶 Zr 的含量约为 0.185%, 略小于 ICP 检测值 (0.205%), 主要是初生 Al_3Y 形成过程中, 带出了少量的 Zr^[21]。由此, 对于铸态合金, 由于固溶 Y 对电导率的影响小于固溶 Zr 对电导率的影响, 且其含量非常低, 因此, 固溶 Y 原子对电导率的影响可以忽略不计。铸态 Al-0.30Zr 中 Zr 含量比三元合金中高 0.06%, 多余 Zr 对电阻率的贡献约为 $1 \mu\Omega\cdot\text{mm}$, 导致其电导率比 Al-0.30Zr-0.03Y 低 1.5%(IACS), 与实测结果一致。对于铸态 Al-0.30Zr-0.08Y, 由于晶粒细化, 而且含有较多的沿晶界分布的共晶相和晶内一次析出相, 因此, 晶界和初生 Al_3Y 的散射是造成其电导率低于 Al-0.30Zr-0.03Y 的主要原因。

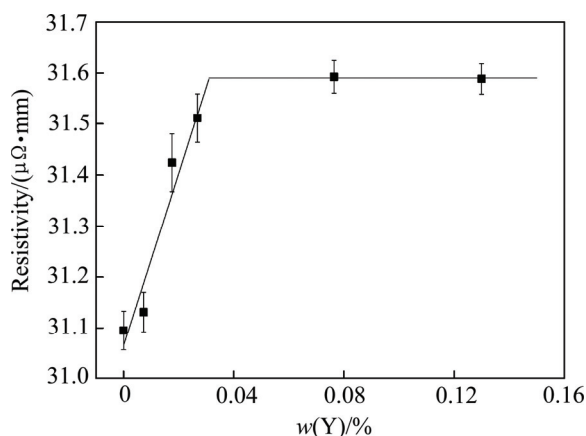


图 4 Al-0.25Zr-xY 合金电阻率随 Y 成分的变化曲线

Fig. 4 Changing curves of resistivity of Al-0.25Zr-xY alloys with Y concentration

2.2 Al-Zr-Y 合金的抗再结晶特性

将合金在 450°C 等温时效 50 h 后冷轧, 变形率为 82%, 然后从低温到高温进行退火, 测量合金的再结晶温度(硬度下降 50%所对应的温度), 其结果如图 5 所示。Al-0.30Zr、Al-0.30Zr-0.03Y、Al-0.30Zr-0.08Y 和 Al-0.30Zr-0.16Y 的再结晶温度分别约为 375°C 、 500°C 、 425°C 和 350°C 。添加 0.03% 和 0.08% 的 Y 后, 合金的再结晶温度分别提高了 125 和 50 $^\circ\text{C}$; 但是当 Y 含量增加至 0.16% 时, 合金的再结晶温度反而下降了 25°C 。研究表明: 再结晶晶核优先在晶界和晶内微米尺度的 Al_3Y 相及其周围的析出相贫化区形核并长大^[21]。从图 2 (a) 可以看出, 铸态 Al-0.30Zr-0.03Y 组织中晶界微米尺度的共晶 Al_3Y 相少, 晶内几乎没有

一次 Al_3Y 相, 因此, 表现出更优的抗再结晶性能。

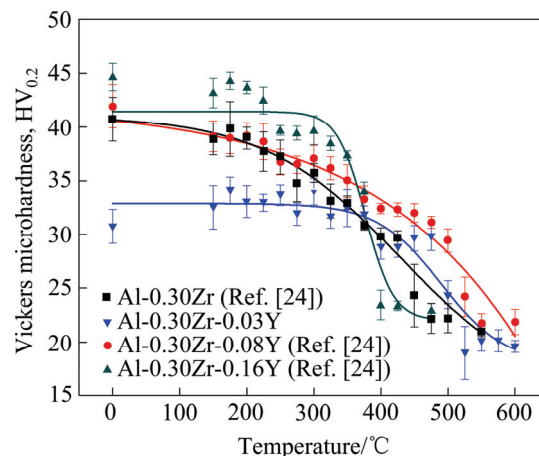


图 5 Al-Zr-Y 合金在不同温度下等温退火 1 h 的硬度变化曲线

Fig. 5 Changing curves of hardness of Al-Zr-Y alloys annealed at different temperatures for 1h

2.3 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Y})$ 的析出机制

如前所述, Al-0.30Zr-0.03Y 合金在时效过程中的时效析出相具有数量密度高、抗粗化能力强的特点。应用三维原子探针进一步研究合金析出过程及 Y 元素的作用机制。为了更好地研究时效析出前期过程, 对合金进行低温短时处理, 图 6 所示为 Al-0.30Zr-0.08Y 在 350°C 等温时效 10 min 后的 Y 和 Zr 在合金中的分布情况, 以及相应的 Zr 的最近邻分布曲线。在 350°C 等温时效 10 min 后, Al-0.30Zr-0.08Y 合金中 Y 明显的偏聚, 而此时 Zr 无明显偏聚, 大部分 Zr 仍均匀地分布于 Al 基体中。以 2%Zr(摩尔分数)等浓度面为析出相和基体的界面, 对界面附近 Y、Zr 和 Al 的浓度分布进行分析, 如图 7 所示。析出相内部 Y 的浓度较高, 约为 22.5%(摩尔分数); Al 浓度约为 70%(摩尔分数); Zr 浓度较低, 约为 10%(摩尔分数); Al 与 Y 摩尔比接近 3:1, 表明此时析出相以 Al_3Y 相为主, 大部分 Zr 仍固溶于 Al 基体中。这表明 Al-Zr-Y 合金的时效初期有 Al_3Y 相析出, 可能成为 Al_3Zr 的核心, 使得三元合金时效析出的形核密度、时效强化速率、电导率增长速率及峰值硬度都明显高于 Al-Zr 二元合金, 与图 1 中的硬度、电导率演变规律相符。

图 8 所示为 Al-0.30Zr-0.03Y 在 400°C 等温时效 200 h 后的 Y 和 Zr 在合金中的分布情况, 此时, Y 和 Zr 均明显偏聚于析出相中。以 6%Zr 等浓度面为析出相和基体的界面, 对界面附近 Y、Zr 和 Al 浓度分布进行分析, 其结果如图 9 所示。在析出相内部, Al、Zr、Y 浓度分别约为 75%、25%、2.5%(摩尔分数), Y

在析出相中几乎均匀分布, 而且在析出相与基体的界

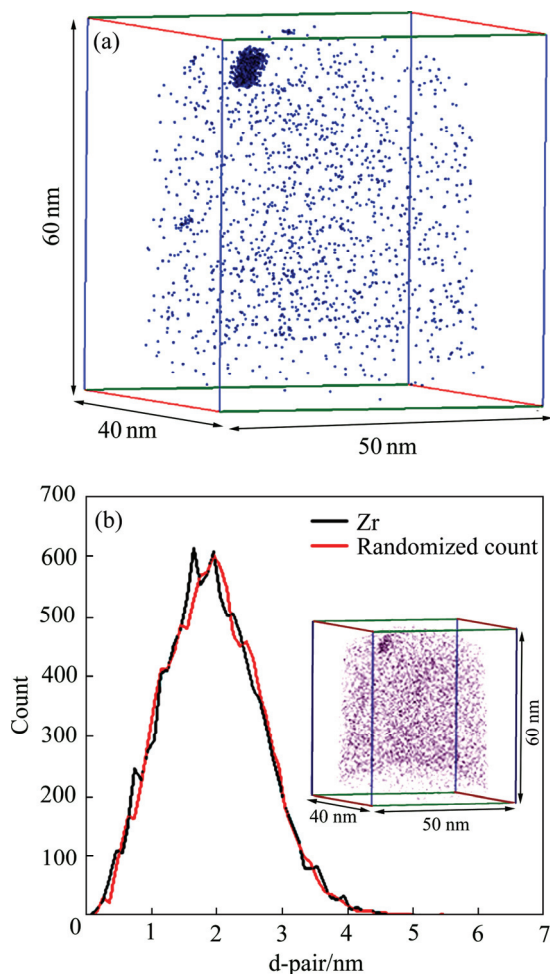


图6 Al-0.30Zr-0.08Y 350 °C等温时效10 min合金中Y和Zr原子的分布及Zr原子最近邻分布曲线

Fig. 6 Distributions of Y(a) and Zr(b) in Al-0.30Zr-0.08Y aged at 350 °C for 10 min and nearest neighbor distribution curves of Zr

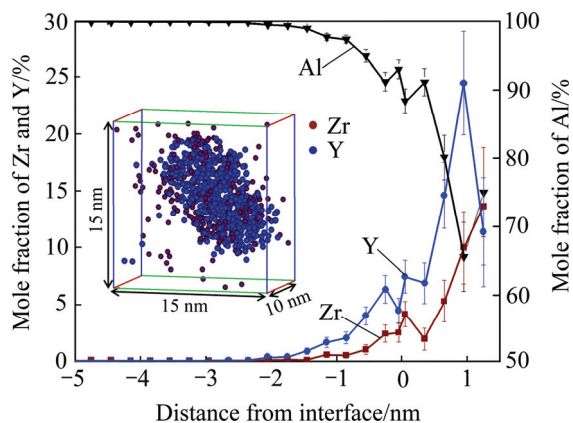


图7 Al-0.30Zr-0.08Y经350 °C等温时效10 min后合金中Y、Zr和Al原子在析出相与基体界面处的浓度分布

Fig. 7 Concentration profiles of Y, Zr and Al atoms across interface of matrix and precipitate in Al-0.30Zr-0.08Y aged at

350 °C for 10 min

面处的浓度略高于析出相内部。可见, 析出相中Al和Zr的摩尔比接近3:1, 析出相未呈现出常见的 Al_3RE 核心-富Zr外壳结构, 由此可以推断, 时效初期, Al_3Y 首先析出成为 Al_3Zr 的异质形核核心, 促进固溶Zr原子的析出。同时, Y在 Al_3Zr 中的扩散可能较快, Y有向析出相和基体界面处偏聚倾向, 因此, 长时效后析出相以 Al_3Zr 为主, 未能形成明显的 Al_3Y 核心-富Zr外壳结构。这与前期项目组观察到的结果相符^[21]。关于Y的作用机理后续拟第一性原理计算进行进一步探索。

根据经典形核理论^[25], 对于稀固溶体, 相变的化

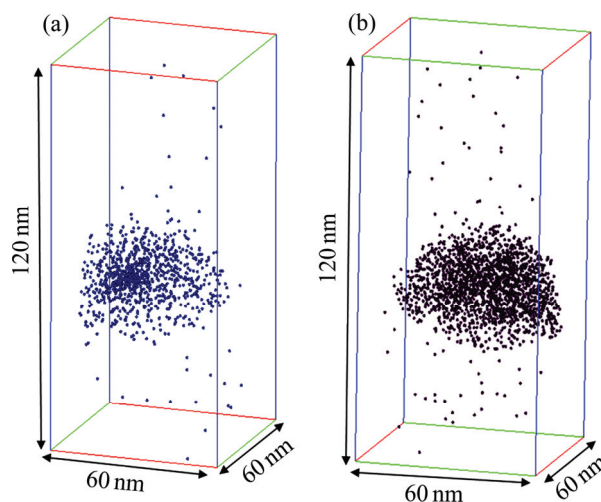


图8 Al-0.30Zr-0.03Y 400 °C等温时效200 h合金中Y和Zr原子的分布

Fig. 8 Distributions of Y(a) and Zr(b) in Al-0.30Zr-0.03Y aged at 400 °C for 200 h

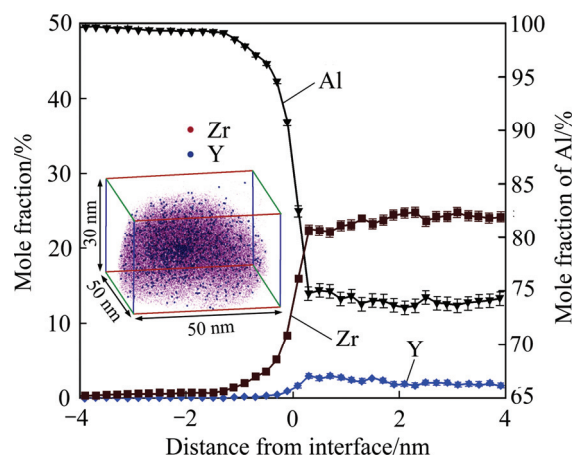


图9 Al-0.30Zr-0.03Y合金400 °C等温时效200 h后Y、Zr和Al原子在析出相与基体界面处的浓度分布

Fig. 9 Concentration profiles of Y, Zr and Al atoms across interface of matrix and precipitate in Al-0.30Zr-0.03Y aged at

400 °C for 200 h

学驱动力来源于第二相形核的单位体积相变自由能: $\Delta G_V = \frac{RT}{V_m} X_\beta \ln(c_e/c_0)$; 第二相的临界形核半

径为: $r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V + \Delta E_{\text{elastic}}}$; 静态形核率为 $J_{\text{B-D}}^S =$

$\beta^* N_0 \exp[-\Delta G(r^*)/(kT)]$; 孕育期为 $\tau =$

$\frac{8kT\gamma a^4}{V_\alpha^2(\Delta G_V + \Delta E_{\text{elastic}})^2 Dc}$ (其中, R 为摩尔气体常数; T

为热力学温度; V_m 为第二相的摩尔体积; X_β 为第二相中溶质的浓度; c_e 、 c_0 为溶质在平衡状态和过饱和固溶状态的浓度; $\Delta E_{\text{elastic}}$ 为新相形成时造成的单位体积

弹性应变能; N_0 为单位体积中形核位置数目; $\Delta G(r^*)$

为临界形核功, $\Delta G(r^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V + \Delta E_{\text{elastic}})^2}$; k 为

玻尔兹曼常数; β^* 为临界核心成为超临界核心的速率, 正比于元素的扩散系数; a 为第二相的晶格常数; V_α 为第二相中的平均原子体积; D 为扩散系数; c 为溶质浓度, r 为比表面能)。因为 c_e/c_0 间接表示过饱和度, 所以驱动形核孕育期均与溶质过饱和度相关, 静态形核率则还与元素的扩散系数有关。应用三维原子探针检测了铸态合金基体中固溶的 Y 含量, 结果表明, Al-0.30Zr-0.03Y 和 Al-0.30Zr-0.08Y 基体中固溶 Y 含量(摩尔分数)分别为 0.007% 和 0.0019%, 即 Al-0.30Zr-0.03Y 的过饱和度更大。

根据前面三维原子探针的研究结果, Al-Zr-Y 合金在时效初期首先析出 Al_3Y , 可作为 Al_3Zr 的核心。假设 Zr 对 Y 的固溶度影响是线性的, 那么 400 °C 下, Y 在 Al-Zr-Y 合金中的平衡固溶度约为 0.0012%(摩尔分数), 可计算出 Al-0.30Zr-0.03Y 的相变驱动力约为 Al-0.30Zr-0.08Y 的 4 倍, 前者的临界形核半径和临界形核功更小, 静态形核率更大, 孕育期更短。时效析出弹性应变能主要取决于第二相与基体的错配度:

$\Delta E_{\text{elastic}} = 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon^2$ (其中 μ 为铝的剪切模量; ν 为铝

的泊松比; ε 为错配度)。 Al_3Y 与 Al 基体的错配度为 4.55%, 与 Al_3Er 的错配度相近, 约是 Al_3Sc 的 4 倍^[17], 张义^[26]报道, 400 °C 下 Al_3Er 的弹性应变能约为 $1.2 \times 10^8 \text{ J/m}^3$, 相变驱动力在 $-2 \times 10^8 \sim -4 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 范围内, 据此假设 Al_3Y 的弹性应变能约为 Al-0.30Zr-0.08Y 相变驱动力的 1/2, 由此可以推算出 Al-0.30Zr-0.03Y 的临界形核半径仅为 Al-0.30Zr-0.08Y 的 1/7。众所周知, 过饱和固溶体在时效过程中一部分溶质用于形成新的核心, 另一部分用于已形成核心的

长大, 两部分相互竞争。当形核率较低时, 溶质主要用于已形成核心的长大, 因此粗化速度较快; 当形核率较高时, 第二相数量密度较大, 相应的第二相尺寸会较小, 粗化速度相应减缓。因此, 微量 Y 元素的加入使得相变驱动力增大, 形核孕育期缩短, 静态形核率增加, 析出相数量密度增大, 粒子尺寸减小, 粗化速度减缓, 与图 1 表现出的时效析出特性和图 2 中的显微组织表征结果相一致。

3 结论

1) Al-Zr-Y 合金在时效初期首先析出 Al_3Y 相, 并可能作为 Al_3Zr 的异质形核的核心, 加速 Al_3Zr 时效析出, 形成数量密度较大、半径较小的 $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$ 析出相。长时效后, $\text{Al}_3(\text{Zr,Y})$ 相不存在明显的核壳结构。

2) Zr 明显降低了 Y 在 $\alpha(\text{Al})$ 中的平衡固溶度, 在 600 °C, 由二元合金的 0.13% 降低到 0.03% 左右, 导致 Al-0.30Zr-0.08Y 合金中过饱和的 Y 在凝固过程中以初生 Al_3Y 的形式析出, 降低了基体中固溶 Y 的含量。因此, Al-0.30Zr-0.03Y 合金在时效过程中显示出了更高的形核密度、更小的析出相尺寸、更优的抗粗化和抗再结晶能力。

REFERENCES

- [1] RUMMEL G, ZUMKLEY T, EGGERSMANN M, EGGERSMANN M, FREITAG K, MEHRER H. Diffusion of implanted 3d-transition elements in aluminum. Part I: temperature dependence[J]. Ze METALLKD, 1995, 86(2): 122-130.
- [2] FUJIKAWA S I. Impurity diffusion of scandium in aluminum[J]. Defect and Diffusion Forum, 1997, 143/147: 115-120.
- [3] MONDOLFO L F. Aluminum alloys: structure and properties[M]. London: Butterworth, 1976.
- [4] WESTENG H, AURAN L, REISO O. Effect of minor additions of transition elements on the recrystallization of some commercial aluminum alloys[J]. Aluminum, 1981, 57(12): 797-780.
- [5] KASHYAP K T, CHANDRASHEKAR T. Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(4): 345-353.
- [6] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Modelling Al_3Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 352(1): 240-250.
- [7] KNIPLING K E, SEIDMAN D N, DUNAND D C. Ambient-and

- high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al-0.06Sc, Al-0.06Zr and Al-0.06Sc-0.06Zr (at%) alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(3): 943–954.
- [8] FANG H C, SHANG P J, HUANG L P, CHEN K H, LIU G, XIONG X. Precipitates and precipitation behavior in Al–Zr–Yb–Cr alloys[J]. *Materials Letters*, 2012, 75: 192–195.
- [9] PENG G, CHEN K, FANG H, CHEN S. A study of nanoscale $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Yb})$ dispersoids structure and thermal stability in Al-Zr-Yb alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 535(2): 311–315.
- [10] CHEN K H, FANG H C, ZHANG Z, CHEN X, LIU G. Effect of Yb, Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion resistance of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 497(1): 426–431.
- [11] WEN S P, GAO K Y, LI Y, HUANG H, NIE Z R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(7): 592–595.
- [12] WEN S P, XING Z B, HUANG H, LI B L, WANG W, NIE Z R. The effect of erbium on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 516(1): 42–49.
- [13] FORBORD B, LEFEBVRE W, DANOIX F, HALLEM H, MARTHINSEN K. Three dimensional atom probe investigation on the formation of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ -dispersoids in aluminium alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(4): 333–337.
- [14] LEFEBVRE W, DANOIX F, HALLEM H, FORBORD B, BOSTEL A, MARTHINSEN R. Precipitation kinetic of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ dispersoids in aluminium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1): 107–110.
- [15] 文胜平, 林双平, 宫博, 黄晖, 聂祚仁. 含钪 Al-4.5Mg-0.7Mn-0.1Zr 合金中 Al_3Er 相的形成及微观结构[J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 802–806.
- WEN Sheng-ping, LIN Shuang-ping, GONG Bo, HUANG Hui, NIE Zuo-ren. The formation and microstructure of Al_3Er in Er-bearing Al-4.5Mg-0.7Mn-0.1Zr alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6): 802–806.
- [16] 宫博, 文胜平, 黄晖, 聂祚仁. 退火过程 Al-6Mg-0.7Mn-0.1Zr-0.3Er 合金中纳米 $\text{Al}_3(\text{Zr}_x\text{Er}_{1-x})$ 析出相的演化[J]. *金属学报*, 2010, 46(7): 850–856.
- GONG Bo, WEN Sheng-ping, HUANG Hui, NIE Zuo-ren. Evolution of nanoscale $\text{Al}_3(\text{Zr}_x\text{Er}_{1-x})$ precipitates in Al-6Mg-0.7Mn-0.1Zr-0.3Er alloy during annealing[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(7): 850–856.
- [17] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys—A review[J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2006, 97(3): 246–265.
- [18] FOLEY J C, PEREPEZKO J H, SKINNER D J. Formation of metastable L_{12} - Al_3Y through rapid solidification processing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1994, 179: 205–209.
- [19] ZHANG Y, GAO H, KUAI Y, HAN Y, WANG J, SUN B, GU S, YOU W. Effects of Y additions on the precipitation and recrystallization of Al-Zr alloys[J]. *Materials Characterization*, 2013, 86: 1–8.
- [20] ZHANG Y, GAO H, WANG Y, WANG J, SUN B, GU S, YOU W. Effects of Y addition on microstructure and properties of Al-Zr alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(7): 2239–2243.
- [21] 张永志. Al-Zr-RE(Yb/Y)合金中 L_{12} 结构相的时效析出机制与作用[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- ZHANG Yong-zhi. The precipitation mechanism and effects of L_{12} -phases in Al-Zr-RE(Yb/Y) alloys[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [22] OKAMOTO H. Phase diagrams of dilute binary alloys[M]. Materials Park, OH: ASM International, 2002.
- [23] 刘政, 谌庆春, 郭頌. 铝钪共晶反应及其产物对亚共晶铝硅合金初生相的细化研究[J]. *稀有金属*, 2013(5): 708–714.
- LIU Zheng, CHEN Qing-chun, GUO Song. Al-Y Eutectic reaction and its products on refining primary α phase in hypoeutectic Al-Si alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013(5): 708–714.
- [24] ZHANG Y, GU J, TIAN Y, GAO H, WANG J, SUN B. Microstructural evolution and mechanical property of Al-Zr and Al-Zr-Y alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 616: 132–140.
- [25] COURTNEY T H. Mechanical behavior of materials[M]. Waveland Press, 2005.
- [26] 张义. Er, Yb 微合金化铝合金中第二相的演变及与力学相关性的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- ZHANG Yi. The study on the correlation between the mechanical properties and the evolution of precipitates in Al alloys micro-alloyed with Er/Yb[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014.

Precipitation mechanism and property of Al-Zr-Y alloy

GU Jing^{1,2}, TIAN Yuan^{1,2}, GAO Hai-yan^{1,2,3}, WANG Jun^{1,2,3}, SUN Bao-de^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

3. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, Shanghai 200240, China)

Abstract: The aging process of Al-Zr-Y and the effect of Y on the properties of alloy were studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and three dimensional atom probe. The results show that, the Al_3Y precipitates form as the heterogeneous core at early aging stage of Al-Zr-Y alloy, which accelerates the diffusion and precipitation of Zr, Y has the tendency to cluster in the precipitate and matrix interface after long-time aging. Finally, $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$ composite precipitates without core-shell structure forms in the alloy. The solubility of Y in $\alpha(\text{Al})$ decreases from 0.13% to 0.03% (mass fraction) after aging at 600 °C for 50 h because of Zr. During solidification of Al-0.3Zr-0.08Y, supersaturated Y produces eutectic Al_3Y along the grain boundaries and micron level Al_3Y in the grain, which makes the content of Y in the matrix is 4 times lower than that of Al-0.30Zr-0.03Y. Al-0.30Zr-0.03Y shows higher nucleation density, smaller precipitate radius and slower coarsening rate. The recrystallization temperature of Al-0.30Zr-0.03Y reaches 500 °C, which is 125 and 75 °C higher than those of Al-0.3Zr and Al-0.3Zr-0.08Y, respectively.

Key words: $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Y})$; precipitation mechanism; nucleation density; coarsening resistance; recrystallization resistance

Foundation item: Project(2012CB619505) supported by the National Basic Research Development Program of China;

Project (51274141) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-07-09; **Accepted date:** 2015-11-23

Corresponding author: GAO Hai-yan; Tel: +86-21-54742661; E-mail: gaohaiyan@sjtu.edu.cn

(编辑 龙怀中)