



微量 Si 对 Al-Zr-Sc-Er 合金 微观组织和性能的影响

赵 辉^{1,2,3}, 李红英^{1,2,3}, 赵 菲^{1,2,3}, 杨长龙⁴, 靳 东^{1,2,3}

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083;
3. 湖南省有色稀有金属材料科学与工程重点实验室, 长沙 410083;
4. 国网辽宁省电力有限公司, 沈阳 110042)

摘 要: 采用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)、透射电镜(TEM)和扫描电镜(STEM)以及硬度、电导率和拉伸性能测试等方法研究微量 Si 元素对 Al-Zr-Sc-Er 合金组织和性能的影响。结果表明: 添加 Si 元素能够促进富 Er 初生相的形成, 增加铸态合金硬度, 但会显著降低电导率; 在 Al-Zr-Sc-Er 合金中, 经适当热处理可形成核-双壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 复合相, 添加 Si 能够增大合金时效响应速度, 促进 Zr、Sc、Er 析出, 并参与第二相形核, 形成 $(\text{Al,Si})_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 相。相较于未添加 Si 的合金, 添加 0.05% Si 的合金经(300 °C, 24 h)+(400 °C, 48 h)双级时效后硬度和电导率均提高, 但 Si 的添加会导致析出相粗化, 从而降低合金的再结晶温度。

关键词: Al-Zr-Sc-Er 合金; Si 元素; 显微组织; 电导率; 硬度

文章编号: 1004-0609(2020)-10-2256-11

中图分类号: TG166.3

文献标志码: A

长距离的电力输送线路通常会面临强风、覆冰、大跨越、大高差等多种服役环境的挑战, 对输电线路导线的性能提出了更为苛刻的要求^[1-3]。因此, 开发既能输送大电流, 又能承受大张力, 还能耐高、低温的铝合金导体材料, 既是长距离、大容量电力传输的迫切需要, 也是能源结构优化和节能环保的重大需求, 具有重大的经济效益和社会效益^[4-5]。Zr 元素是耐热铝导体材料中的主要添加元素, 时效析出的 $\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L1}_2)$ 相与铝基体共格, 有较好的抗粗化能力, 但 Zr 元素在铝基体中的扩散速率很低, 时效过程中无法充分脱溶, 部分 Zr 会以固溶态的形式存在, 严重降低铝导体的导电性能。因此, 促进固溶 Zr 的脱溶是改善含 Zr 铝导体性能的关键。相关文献表明^[6-9], 复合添加 Sc、Er 等元素是促进 Zr 元素析出的有效手段, 通过向铝中复合添加 Zr、Sc、Er 等元素, 配合适当的时效工艺, 可以析出具有核-壳结构的复合相粒子。添加 Si 会对铝导体的导电性能不利, 但是会促进合金元素脱溶, 从而降低固溶元素对铝基体导电性能的不利影响, 并提高强度。BOOTH 等^[10]分析了 Si 对 Al-Sc-Zr 合金中

$\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ 析出相形核的促进作用, 表明添加 Si 降低了 Sc 的迁移能及空位形成能, 促进 Sc 的扩散, 增加 Al_3Sc 的形核率, 从而提高材料的强度。VO 等^[11]采用原子探针研究了微量 Si 对 Al-Sc-Zr-Er 合金抗蠕变性能的影响, 发现 Si 含量较高时, 会形成具有富 Er、Sc、Si 核和富 Zr 壳的 $(\text{Al,Si})_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 相, 改善合金的抗蠕变性能。LUCA 等^[12]对添加 Si 和不添加 Si 的低 Sc 高 Zr Al-Sc-Zr-Er 合金进行了 400 °C、4000 h 热处理, 发现两种合金的抗粗化能力相当, 表明微量 Si 的添加并不会明显降低析出相的抗粗化能力。HALLEM 等^[13]在 Al-1%Hf 合金中添加 Si 后, $\text{Al}_3\text{Hf}(\text{L1}_2)$ 析出相粒子更加细小弥散, Al-Hf 合金的再结晶开始温度由 350 °C 提高到 400 °C。GAO 等^[14]对含 Si 的冷轧态 Al-Zr-Y 合金进行退火, 发现相比不添加 Si 的合金, 其再结晶温度降低了 50 °C。基于以上讨论, 本文探究 Si 含量对 Al-Zr-Sc-Er 合金铸态、时效态、变形态组织与性能的影响, 揭示 Si 的添加及其含量对合金组织性能的影响机制, 为提高耐热铝导体材料的综合性能提供理论依据及实验指导。

基金项目: 国家电网科技项目(SGGR0000DWJS1800175)

收稿日期: 2019-09-09; 修订日期: 2020-12-30

通信作者: 靳 东, 博士研究生; 电话: 0731-88879341; E-mail: jindongxlj@live.com

1 实验

实验所用原料为 99.7%工业纯铝(若无特殊说明,均表示质量分数, %), 以及 Al-2%Sc、Al-5%Zr、Al-5%Er、Al-5%Si 中间合金, 通过熔炼铸造制备 4 种合金, 表 1 所列为合金的名义成分和实测成分, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试实际成分, 然后对合金铸态组织进行显微硬度和电导率测试, 并进行金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)观察及成分分析。

使用电阻炉对铸锭进行(640 ℃, 24 h)均匀化处理, 后水淬至室温, 分别进行 400 ℃的单级时效和(300 ℃, 24 h)+400 ℃不同时长的双级时效, 对时效后的试样进行显微硬度和电导率测试, 并采用透射电镜(TEM)和扫描电镜(STEM)进行组织观察。

4 种合金经双级时效后进行多道次热轧, 然后冷轧至 2 mm, 按照 GB/T 228.1—2010 的规定在薄板上沿轧向取拉伸试样, 对冷轧试样进行 1 h 的稳定化退火, 稳定化退火的实验温度在 100~600 ℃之间取值, 每间隔 25 ℃设置一组试样, 采用 MTS858 型万能材料试验机测试冷轧态和不同温度稳定化退火试样的抗拉强度, 并采用金相显微镜和透射电镜对试样的显微组织进行观察。

采用 310HVS-5 型显微硬度仪测试维氏硬度, 载荷为 1.96 N, 保压时间为 10 s, 每个试样测试 6 组数据, 取平均值作为实验值; 采用 Sigma 2008A1 型涡流电导仪测量电导率, 测试频率为 60 kHz, 测试温度为 20 ℃, 每个试样测量 3 组数据, 取平均值作为实验值。试样经机械抛光后, 采用 JEOL JXA-8230 型电子探针(EPMA)进行组织观察和成分分析, 抛光试样经过阳极覆膜, 采用 Leica DMI300 M 型金相显微镜进行观察; 试样通过机械减薄和电解双喷后, 采用 Tecnai G²20 S T 型电镜进行 TEM 观察, 采用 FEI Tecani G²F20 S T 型电镜进行 STEM 观察及能谱分析。

表 1 合金的名义成分和实际成分

Table 1 Nominal and actual composition of 4 kinds of test alloys

Alloy No.	Nominal mass fraction/%				Actual mass fraction/%			
	Zr	Sc	Er	Si	Zr	Sc	Er	Si
1	0.15	0.10	0.20	—	0.152	0.108	0.211	—
2	0.15	0.10	0.20	0.05	0.157	0.113	0.220	0.063
3	0.15	0.10	0.20	0.10	0.154	0.104	0.217	0.117
4	0.15	0.10	0.20	0.15	0.152	0.107	0.224	0.146

2 结果与分析

2.1 Si 对铸态合金组织性能的影响

图 1 所示为 4 种铸态合金的显微硬度和电导率。未添加 Si 的合金 1, 硬度和电导率分别为 27.1HV 和 32 MS/m, 随 Si 添加量的增加, 铸态合金的显微硬度增大, 电导率降低。当 Si 添加量为 0.15%时(合金 4), 部分 Si 元素固溶到铝基体中, 产生固溶强化作用, 显微硬度增大至 31.6HV, 但使基体产生晶格畸变, 导致电导率降低至 31.4 MS/m。

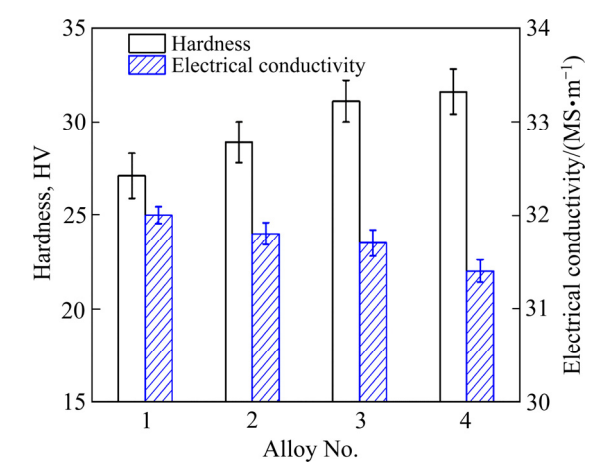


图 1 铸态实验合金的显微硬度和电导率
Fig. 1 Microhardness and electric conductivity of as-cast alloys 1-4

图 2 所示为合金 1 和 3 铸态组织的金相照片。由图 2 可以看出, 两种合金组织均为等轴晶粒, 且晶粒尺寸相差不大, 其枝晶间都存在明显的偏析现象, 如图 2(b)中方框所示, 与合金 1 相比, 添加 0.10%Si 的合金 3 在晶内形成了少量点状初生相。

图 3 所示为合金 1 和 3 铸态组织的 SEM 像, 铝基体的衬度差异表明两种合金均存在明显的枝晶偏析, 在晶内和晶界均存在初生相, 添加 Si 元素的合金

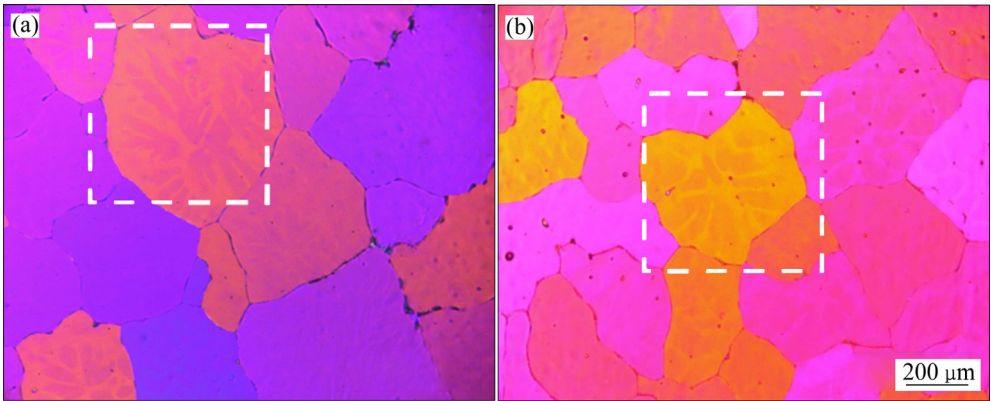


图 2 实验合金铸态组织的金相照片

Fig.2 Metallurgaphs of as-cast alloys: (a) Alloy 1; (b) Alloy 3

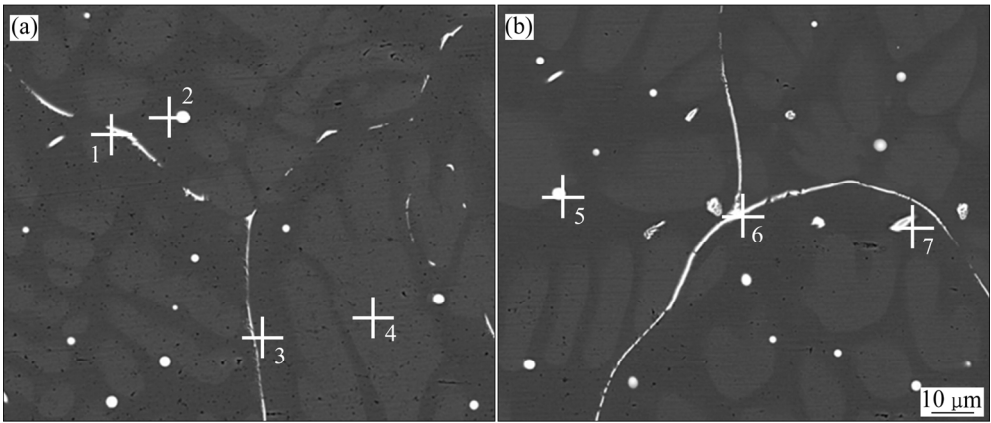


图 3 实验合金铸态组织的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of as-cast alloys: (a) Alloy 1; (b) Alloy 3

3, 初生相较多, 晶内初生相既有球状形貌, 又有不规则形貌。

对合金 1 和 3 的基体和初生相进行能谱分析, 其结果如表 2 所列, 枝晶间为富 Sc 区(点 3), 枝晶中心

为富 Zr 区(点 4), 晶内的球状相和不规则相以及晶界相为含 Al、Er、Sc、Fe、Si 的初生相, 且晶内球状相(点 2 和点 5)具有更高的 Er 含量。

结合图 3 和表 2 中点 3 和点 4 的数据可知, 枝晶偏析主要是 Zr、Sc 偏聚所致。Zr 与 Al 发生包晶反应, Al-Zr 二元相图富 Al 端的液相线和固相线斜率为正, 并且溶质的平衡分配系数 $k_0 > 1$, 因此, 在非平衡凝固时, Al-Zr 合金中先形成的固相具有高于平均成分的 Zr 含量, 使得 Zr 元素在枝晶内富集^[15]。Sc 与 Al 发生共晶反应, Al-Sc 二元相图富 Al 端的液相线和固相线斜率为负, 溶质的平衡分配系数 $k_0 < 1$, 在非平衡凝固时, Al-Sc 合金先形成的固相具有低于平均成分的 Sc 含量, 使得枝晶内的 Sc 含量低于枝晶间的 Sc 含量^[15]。Er 与 Al 发生共晶反应, 由于 Er 在 Al 中的固溶度很小, 容易形成初生相, Er 的固溶度还会因其他合金元素的加入而降低^[16], 添加 Si 降低了 Er 的固溶度, 导致 Si 含量较高的合金 3 中形成了更多的富 Er 初生相。在凝固过程中, 固液界面前沿的 Fe、Si 等元素易被

表 2 图 3 中选区成分分析结果

Table 2 Quantitative analysis results of selected areas in Fig. 3

Point No.	Mass fraction/%					
	Al	Zr	Sc	Er	Fe	Si
1	73.933	0.012	7.022	8.338	7.916	2.779
2	77.692	0.010	0.028	14.365	7.882	0.023
3	99.715	0.102	0.146	—	0.018	0.019
4	99.738	0.214	0.022	—	0.015	0.011
5	77.650	0.010	0.021	14.551	7.743	0.025
6	72.997	0.013	7.145	8.460	7.819	3.566
7	75.176	0.015	5.422	8.607	5.332	5.448

Sc、Er 吸附^[17], 部分 Si 元素与 Fe、Sc、Er 元素化合形成初生相, 分布于晶界和晶内。

2.2 Si 对时效态合金组织性能的影响

图 4 所示为 4 种合金在 400 °C 时效的硬度和电导率变化曲线。时效 5 min 后, 4 种合金的硬度和电导率均有明显增大, 且随着 Si 添加量的增加, 合金的时效响应速度加快。时效 1 h 后, 4 种合金的硬度均达到峰值, 分别为 44.0HV、49.1HV、54.1HV、63.8HV。由图 4 可知, 合金 4 硬度随时效时间延长显著增大, 合金 1~3 的硬度曲线分别在时效 0~15 min 和 30~60 min 出现较大幅度增长, 当时效时间在 15~30 min 之间时, 3 种合金的硬度变化不大。当时效时间超过 1 h 后, 合金 1 的硬度变化不大, 时效超过 100 h 后, 硬度略有下降, 表明合金 1 具有良好的耐热性; 对于 Si 添加量较低的合金 2, 时效 16 h 硬度达到第二个峰值; 对于 Si 添加量较高的合金 3 和 4, 时效 4 h 硬度达到第二个峰值。合金 2~4 达到第二个硬度峰值后, 硬度出现较大幅度降低, 说明添加 Si 会降低合金的耐热性。4 种合金的电导率均随时效时间延长而增加, 添加 Si 的合金 2~4 电导率均低于未添加 Si 的合金 1 的

电导率, 且 Si 含量越高, 电导率越低。

4 种合金在 300 °C 进行 24 h 的第一级时效, 然后在 400 °C 进行不同时间的第二级时效, 图 5 所示为合金的硬度和电导率随第二级时效时间变化的曲线。第一级时效后, 4 种合金的硬度均达到一个较高值, 第二级时效时, 合金硬度均先下降后上升, 随后出现峰值, 但是峰值硬度均低于第一级时效的硬度。合金 1 时效 12 h 达到硬度峰值 51.5HV, 添加 0.05%Si 的合金 2 和添加 0.10%Si 的合金 3 均在时效 8 h 后达到硬度峰值, 分别为 53.8HV 和 55.1HV, 添加 0.15%Si 的合金 4 在时效 4 h 后达到硬度峰值 57.2HV。结果表明, 添加 Si 能够缩短合金的时效孕育期, 提高合金的硬度, 但合金的热稳定性则随 Si 含量增加而降低, Si 含量越高, 长时效后硬度降低幅度越大。4 种合金的电导率在第二级时效初期变化不大, 随着时效时间延长, 电导率逐渐上升。第二级时效的时间低于 48 h 时, 添加 0.05%Si 的合金 2 的电导率不低于未添加 Si 的合金 1 的电导率, 表明微量 Si 可以改善时效态合金的电导率, 对于 Si 含量较高的合金 3 和 4, 电导率始终低于合金 1 的, 表明当 Si 含量超过一定值后, 电导率会受到影响。

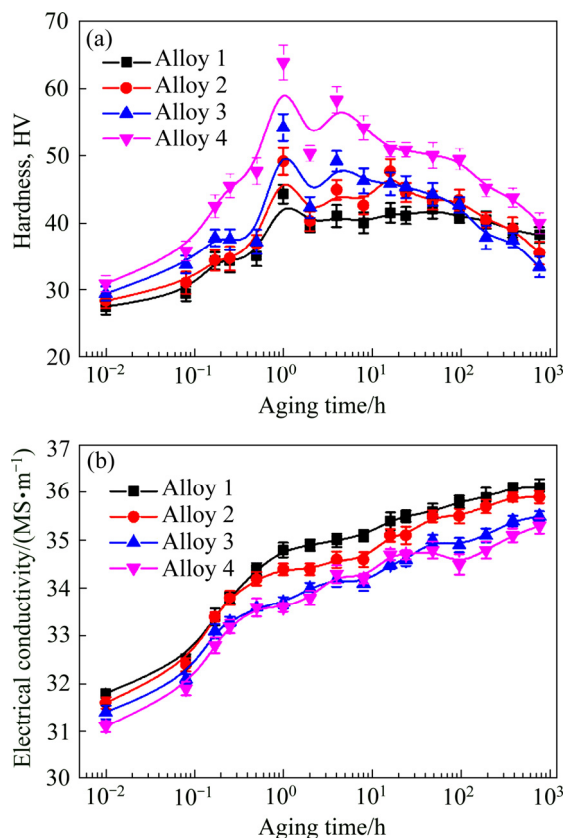


图 4 实验合金在 400 °C 时效不同时间的硬度和电导率

Fig. 4 Hardness(a) and electric conductivity(b) of test alloys aging at 400 °C for different time

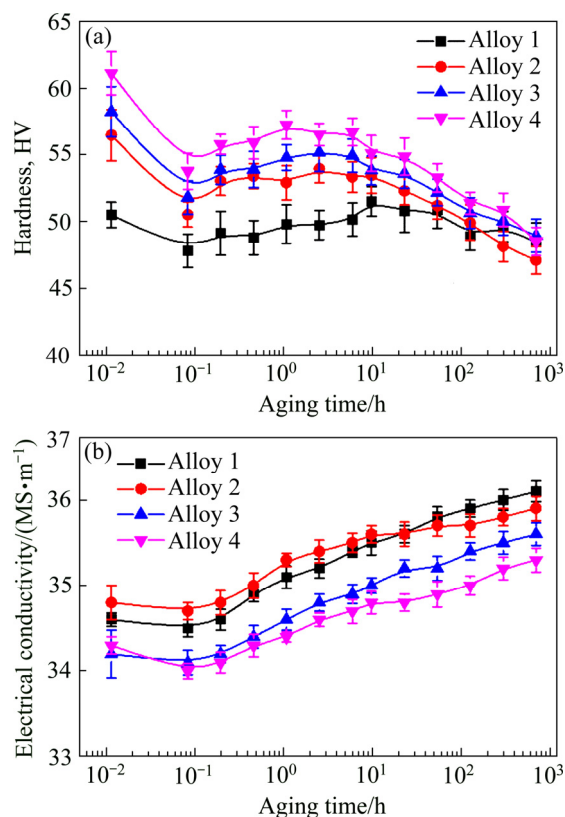


图 5 实验合金经(300 °C, 24 h)+400 °C 不同时间双级时效后的硬度和电导率

Fig.5 Hardness(a) and electric conductivity(b) of test alloys aging at 400 °C for different time after aging at 300 °C for 24 h

图6所示为合金1和3在400℃时效24h的TEM照片及对应衍射花样,电子束的入射方向为 $[100]_{\text{Al}}$ 方向,两种合金均析出了大量弥散分布的球状粒子,对应的衍射花样表明析出相与铝基体具有 $\{100\}_{\text{p}}//\{100\}_{\text{m}}$, $\langle 100 \rangle_{\text{p}}//\langle 100 \rangle_{\text{m}}$ (p指代析出相, m指代Al基体)的晶体学位向关系。对两种合金的析出相尺寸进行统计,平均直径分别为9.9 nm和13.2 nm,表明添加Si元素,会促进合金元素脱溶,进而促进第二相粒子长大。

由图6可以看出,部分析出相粒子具有明显的层状结构,这是因为Er、Sc、Zr在铝基体中的扩散速率不同^[8-12],在400℃进行单级时效时,3种合金元素顺次析出,这种析出行为与图4中硬度曲线的变化相对应。在时效初期,扩散较快的Er元素优先脱溶析出,形成的 Al_3Er 相对铝基体起到强化作用,4种合金的硬度迅速上升。由于Sc脱溶需要孕育时间,合金1~3出现硬度平台,由于Si的添加量较高,合金4中Sc脱溶的孕育时间缩短,相应的硬度曲线没有出现平台,随时效时间延长,Sc元素脱溶形成 $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$ 相,进一步提高合金的硬度。随着时效时间进一步延长,添加Si元素的合金2~4出现了第二个硬度峰值,Si促进Zr脱溶使合金硬度提高,同时,Si导致析出相的抗粗化能力减弱,降低合金的耐热性能^[11]。随着时效时间延长,溶质原子脱溶析出,载流子的传导阻力减小,4种合金的电导率均呈现上升趋势。

图7所示为合金1和3进行单级时效、双级时效试样的TEM像及对应的衍射花样,电子束的入射方向为 $[100]_{\text{Al}}$ 方向。如图7(a)和(b)所示,在第一级时效阶段(300℃, 24 h),两种合金均析出了大量弥散分布

的球状粒子,粒子的平均直径分别为6.2 nm和7.8 nm,部分析出相粒子具有层状结构,表明在300℃时效时,Er、Sc元素发生顺次脱溶,形成 $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$ 层状复合相^[18-19],Si的添加能够促进Er、Sc脱溶,增大析出相尺寸。如图7(c)和(d)所示,在第二级时效阶段(400℃, 24 h),两种合金析出相的尺寸均明显增大,平均直径分别为7.8 nm和11.0 nm,与图6所示的(400℃, 24 h)单级时效相比,析出相的尺寸更小,数密度也更大,表明双级时效制度能获得更加细小弥散分布的析出相粒子。

双级时效的第二级时效温度较高,Zr元素可以依附于 $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc})$ 粒子析出,形成核-双壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Er},\text{Sc},\text{Zr})$ 复合相^[11-12, 20],产生沉淀强化效果,导致硬度曲线出现如图5所示的峰值。添加Si元素能够促进Zr的析出,4种合金的硬度峰值均随Si含量增加而升高。从经典导电理论出发,添加Si元素会降低合金的电导率,但当添加的Si含量较少时($\leq 0.05\%$),经过(300℃, 24 h)+(400℃, 48 h)双级时效后,Si元素促进固溶的Er、Sc、Zr脱溶,对电导率的有益作用大于Si元素对合金电导率的有害作用,因而改善合金的导电性能,但当Si的添加量超过一定值后,Si促进Er、Sc、Zr脱溶对电导率的有益作用无法抵消其对电导率的有害作用,导致合金电导率显著降低。

为进一步探究复合相粒子的元素分布,采用STEM-HAADF进行观察,并对复合相粒子进行微区成分分析。图8所示为合金3经(400℃, 24 h)时效后的第二相的STEM-HAADF照片、选区电子衍射花样以及元素线扫描图,电子入射方向为 $[001]_{\text{Al}}$ 方向。如图8(a)和(b)所示,复合粒子具有核-双壳结构,对单

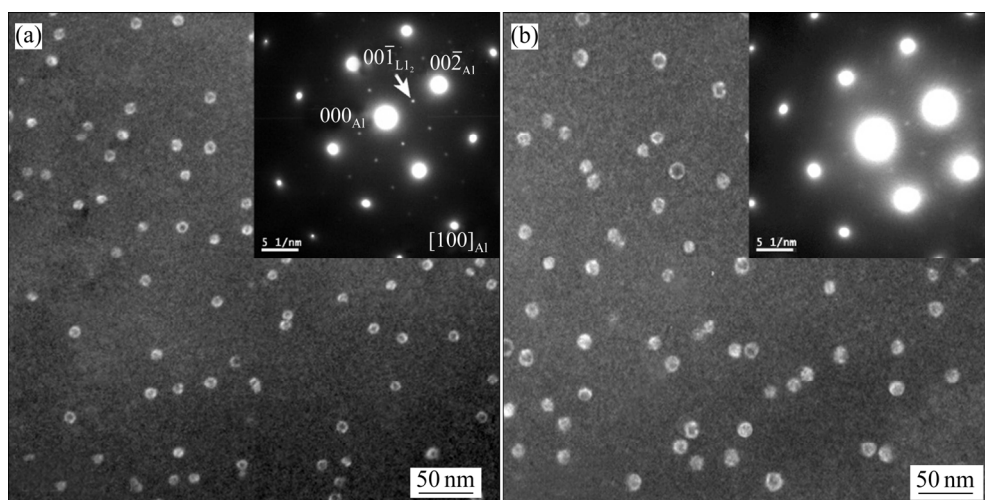


图6 合金1和3 400℃时效24 h的TEM像(暗场像)及 $[100]_{\text{Al}}$ 方向的衍射斑点

Fig. 6 TEM images and SADP with $[100]_{\text{Al}}$ direction of alloys 1 and 3 aged at 400℃ for 24 h (DF): (a) Alloy 1; (b) Alloy 3

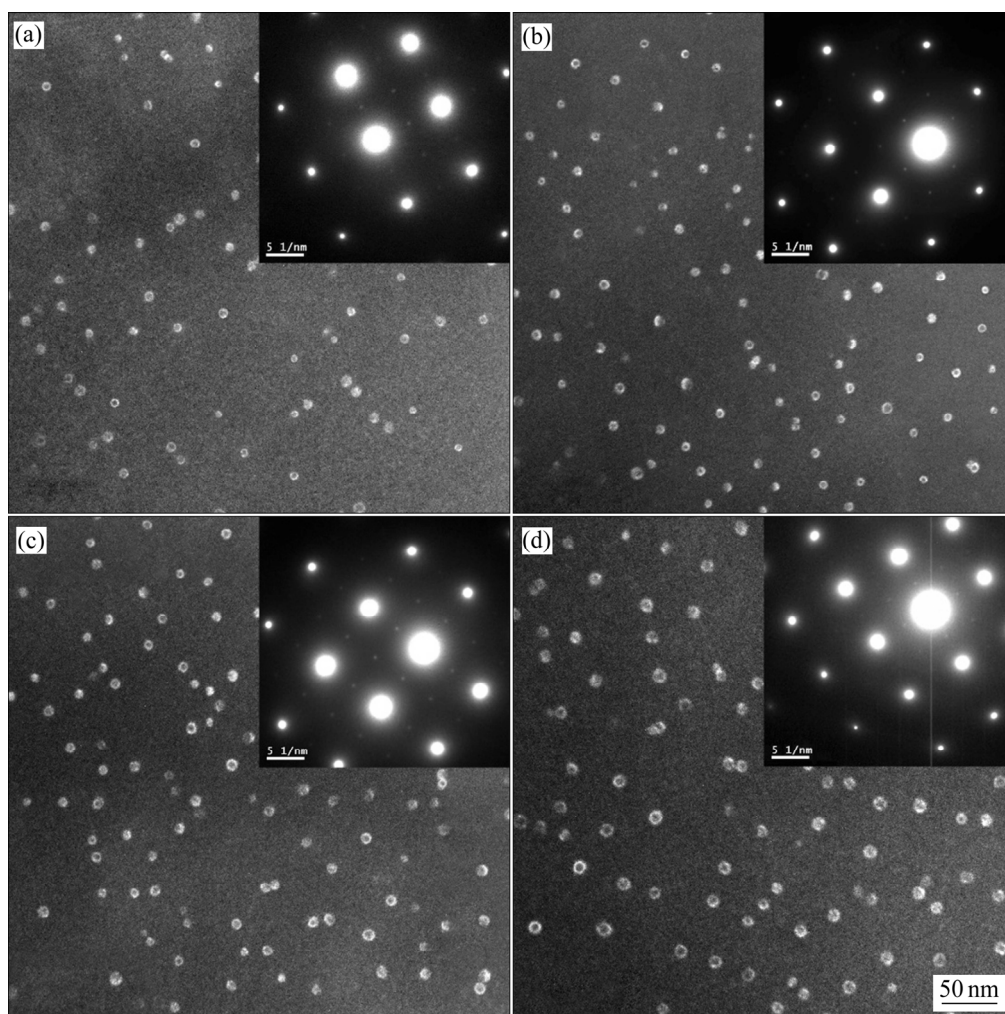


图 7 双级时效不同时效阶段合金 1 和 3 的 TEM 像(暗场像)及 $[100]_{\text{Al}}$ 方向的衍射斑点

Fig. 7 TEM images and SADP with $[100]_{\text{Al}}$ direction of alloys 1 and 3 at different stage with two-stage aging (DF): (a) Alloy 1 aged at 300 °C for 24 h; (b) Alloy 3 aged at 300 °C for 24 h; (c) Alloy 1 with (300 °C, 24 h)+(400 °C, 24 h) aging; (d) Alloy 3 with (300 °C, 24 h)+(400 °C, 24 h) aging

个复合粒子进行能谱分析, 结果表明其心部主要是 Er 元素, 外层为 Sc 元素, 最外层为 Zr 元素, 且复合粒子存在 Si 元素的富集。Si 与 Al 的原子半径相当, Si 可取代晶格上的 Al 原子, 从能谱分析结果可以推断, Si 可能参与了 $\text{Al}_3(\text{Er, Sc, Zr})$ 相的形成, 在时效过程中, Si 取代了该相晶格上的 Al 原子, 形成了核-双壳结构的 $(\text{Al, Si})_3(\text{Er, Sc, Zr})$ 相^[11-12]。

2.3 Si 对合金再结晶行为的影响

图 9 所示为 4 种合金冷轧态试样的抗拉强度与退火温度的关系曲线, 在 300~400 °C 之间退火, 合金的抗拉强度有所降低, 当退火温度超过 400 °C 后, 合金的抗拉强度降低的幅度较大。为统一试验标准和方便

比较, 将抗拉强度降低 10% 的温度点作为再结晶开始温度 t_r^s , 将抗拉强度趋于稳定的温度点作为再结晶終了温度 t_r^f , 在图 9 中用箭头标出。

对 4 种合金的再结晶温度进行统计, 结果如表 3 所列, 随着 Si 含量增加, 实验合金的再结晶开始温度和終了温度均逐渐降低, 添加 0.05%Si 的合金 2 的再结晶温度略低于合金 1 的, 添加 0.10%Si 的合金 3 的再结晶开始和終了温度分别为 350 °C 和 550 °C, 均比合金 1 降低 25 °C, 添加 0.15%Si 的合金 4 再结晶开始和終了温度则较合金 1 分别降低了 40 °C 和 50 °C。

图 10 所示为合金 1 和 3 在不同温度退火 1 h 后的金相照片。由图 10(a)和(b)可以看出, 经(475 °C, 1 h)退火后, 合金 1 仍保留十分明显的纤维组织, 仅出现

了少量新形核的晶粒，表明合金已开始部分再结晶，对于添加 0.10%Si 的合金 3，纤维组织中的再结晶晶粒已比较明显；经(525 ℃, 1 h)退火后，如图 10(c)和(d)所示；合金 1 纤维组织被再结晶晶粒分割成长条状，

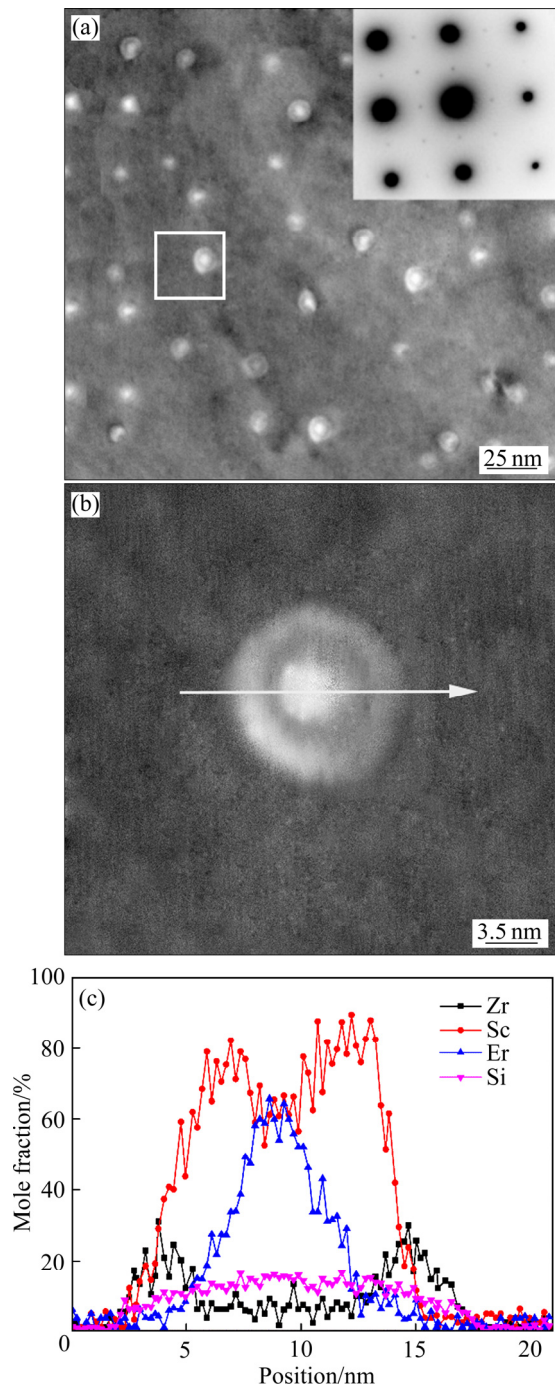


图 8 合金 3 经(400 ℃, 24 h)时效后的第二相的扫透照片及能谱分析

Fig. 8 STEM-HAADF images and EDS of alloy 3 after (400 ℃, 24 h) aging treatment: (a) HAADF images and SAED with [100]_{Al} direction; (b) HAADF image of red box; (c) Line scanning

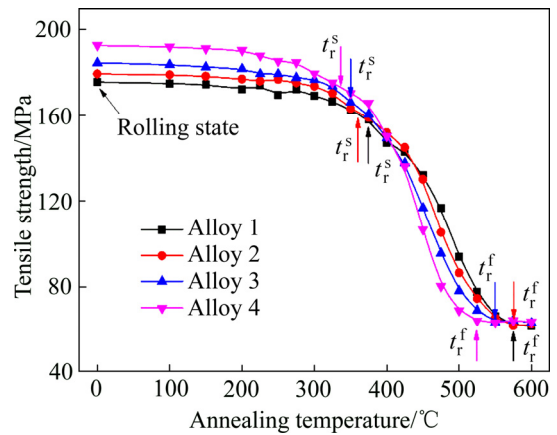


图 9 实验合金抗拉强度与退火温度的关系曲线

Fig. 9 Curves of tensile strength versus annealing temperature of test alloys

表 3 实验合金再结晶温度

Table 3 Recrystallization temperature of test alloys		
Alloy No.	Start temperature/°C	Ending temperature/°C
1	375	575
2	360	575
3	350	550
4	335	525

再结晶程度显著加深；而合金 3 纤维组织基本被再结晶晶粒取代，仅少部分再结晶晶粒沿原纤维组织方向分布，表明再结晶程度进一步加深；经(575 ℃, 1 h)退火后，合金 1 和 3 完全由再结晶晶粒组成，表明实验合金已完全再结晶，但对于添加 Si 元素的合金 3，再结晶晶粒明显粗化，添加 Si 元素后，实验合金抑制再结晶的能力被削弱。

图 11 所示为合金 1 经(475 ℃, 1 h)退火后的 TEM 像，显示了 $Al_3(Er, Sc, Zr)$ 粒子与位错、晶界的交互作用。由图 11(a)和(b)可以看出， $Al_3(Er, Sc, Zr)$ 粒子能够有效钉扎位错，使得位错必须切过或绕过第二相才能运动^[21]，同时，位错运动阻力增加也阻碍了通过多边形化形成亚晶的过程^[22]，从而延缓合金的回复过程。由图 11(c)可以看出，复合相粒子对亚晶界钉扎，能够阻碍亚晶粒的聚合和长大，从而抑制再结晶，提高再结晶开始温度。由图 11(d)可以看出，第二相粒子与晶界的交互作用，增加晶界移动阻力，抑制再结晶晶粒的长大，从而提高了合金再结晶终止温度^[22-23]。

再结晶存在一个临界形核尺寸 R_c ，只有当亚晶粒

的尺寸大于 R_c 时,才能成为再结晶形核核心,用 Gibbs-Thomson 公式可以表示作为形核核心的亚晶粒尺寸与再结晶临界形核尺寸间的关系^[24],如式(1)所示:

$$R > R_c = \frac{4\gamma_{GB}}{P_D - P_Z} \quad (1)$$

式中: R 和 R_c 分别表示亚晶粒尺寸和再结晶临界形核尺寸; γ_{GB} 和 P_D 分别表示晶界能和形变储能; P_Z 表示再结晶形核阻力,又称为 Zener 力。对于分散均匀的颗粒体系,不论是大角度晶界还是小角度晶界,颗粒对晶界的迁移阻力均可以用 Zener 力表示^[25],如式(2)所示:

$$P_Z = \frac{3f\gamma_{GB}}{2r} \quad (2)$$

式中: f 表示第二相颗粒的体积分数; r 表示颗粒尺寸。

由式(1)和式(2)可知,对于相同的合金体系,第二相体积分数越高,第二相尺寸越小,产生的 Zener 力越大,第二相粒子对晶界的钉扎作用就越强,再结晶晶粒的形核和长大就越困难,合金的再结晶抗性越高。

从前述的分析可知,添加 Si 元素能够促进 Er、Sc、Zr 元素的扩散,当退火温度较高时,合金中添加 Si 元素会降低第二相的抗粗化能力,加快第二相的粗化溶解,使第二相颗粒对位错和晶界的钉扎作用减弱,导致合金再结晶温度降低。

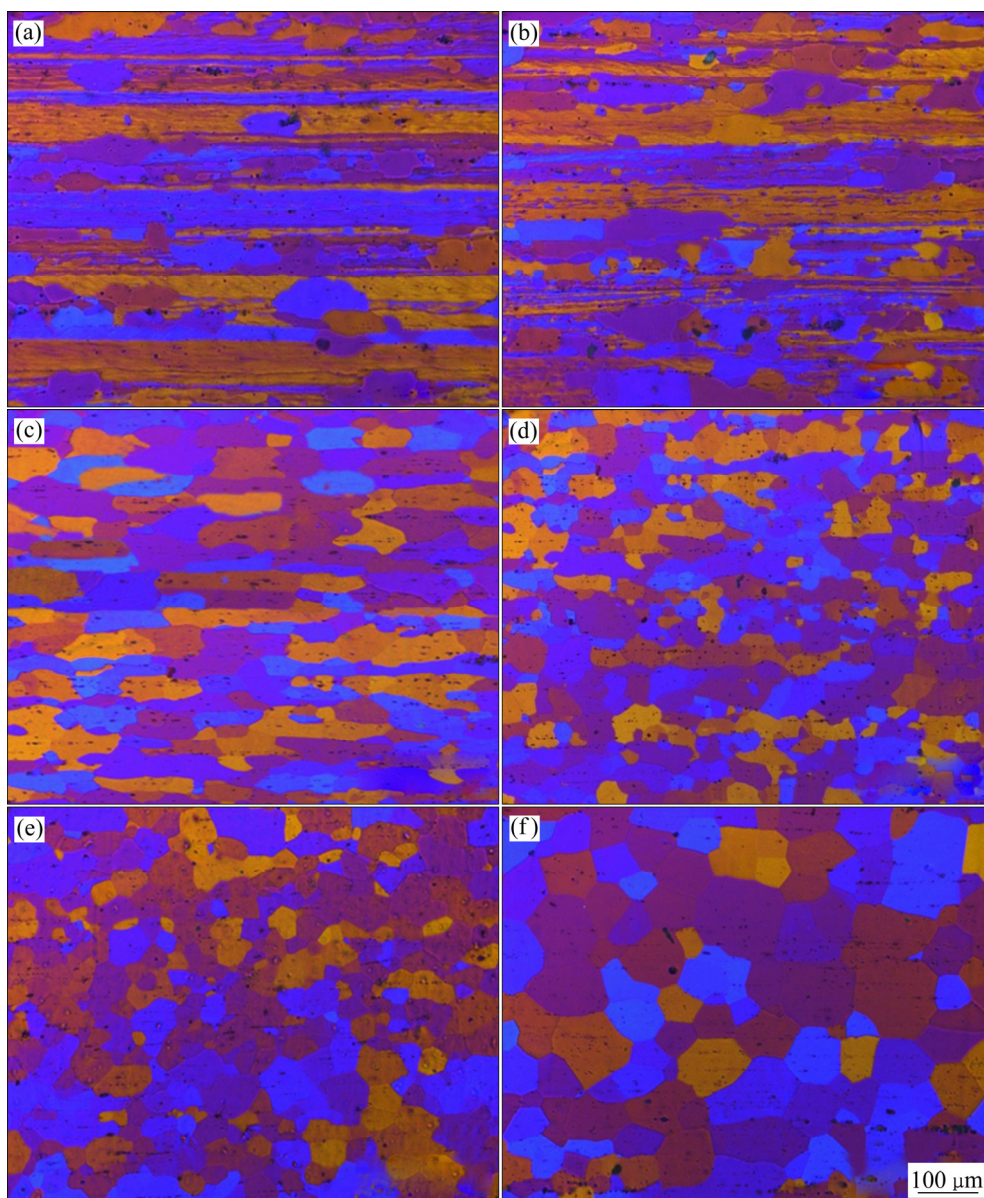


图10 在不同温度退火1h后合金1和3的金相照片

Fig. 10 Metallurgaphs of alloys 1 and 3 after annealing at different temperature for 1 h: (a) Alloy 1, 475 °C; (b) Alloy 3, 475 °C; (c) Alloy 1, 525 °C; (d) Alloy 3, 525 °C; (e) Alloy 1, 575 °C; (f) Alloy 3, 575 °C

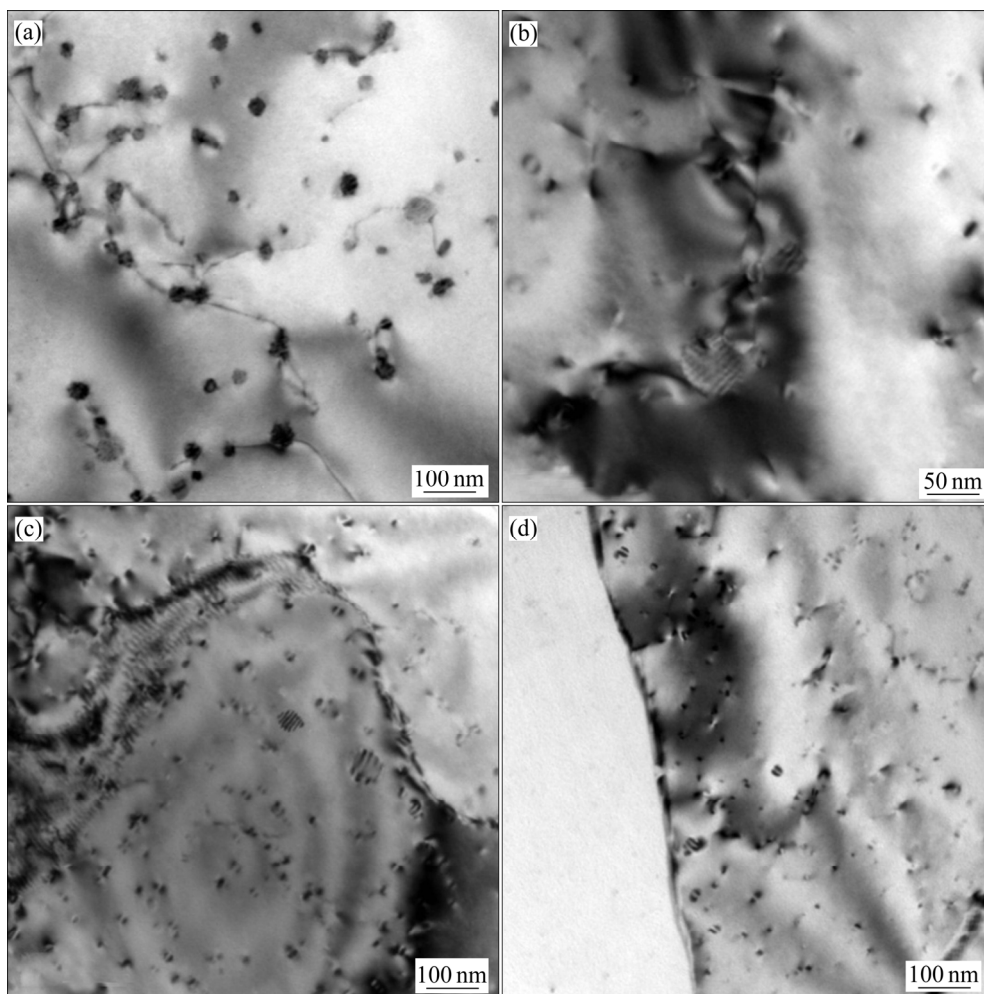


图 11 $\text{Al}_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 粒子对再结晶行为的影响

Fig. 11 Effect of $\text{Al}_3(\text{Er,Sc,Zr})$ particles on recrystallization behavior: (a), (b) Pinning dislocation; (c) Pinning sub grain boundary; (d) Pinning grain boundary

3 结论

1) 添加 Si 元素能够促进富 Er 初生相的形成, 增加铸态合金硬度, 但会显著降低电导率。

2) Zr、Sc、Er 复合添加经适当的热处理可形成核-双壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 相, 添加适量的 Si 元素能够促进 Er、Sc、Zr 的析出, 添加 0.05%Si 的合金, 经(300 °C, 24 h)+(400 °C, 48 h)双级时效后, 形成 $(\text{Al,Si})_3(\text{Er,Sc,Zr})$ 相, 使硬度和电导率均高于未添加 Si 的合金。

3) 在 Zr、Sc、Er 复合添加的基础上添加 Si, 会使析出相粗化, 降低合金的再结晶温度; 添加 0.05% Si, 再结晶温度仅略有降低; 当而 Si 含量增至 0.15% 时, 再结晶开始和终了温度分别比未添加 Si 时的降低了 40 °C 和 50 °C。

REFERENCES

- [1] 李 飏. 西电东送环境减排效应研究[J]. 中国人口资源与环境, 2010, 20(9): 36–41.
LI Yang. Study on environmental effects of emission reduction in west-to-east electricity transmission[J]. China Population Resources and Environment, 2010, 20(9): 36–41.
- [2] 胡飞雄, 何广春. 南方电网西电东送节能减排效益分析[J]. 电力系统自动化, 2014, 38(17): 20–23.
HU Fei-xiong, HE Guang-chun. Energy-saving and emission reduction benefit analysis on west-to-east transmission project of China Southern Power Grid[J]. Automation of Electric Power Systems, 2014, 38(17): 20–23.
- [3] ZHU F H, ZHANG Y F, GUO X L, WANG S. Environmental impacts and benefits of regional power grid

- interconnections for China[J]. *Energy Policy*, 2005, 33(14): 1797–1805.
- [4] 陈 迪, 李成栋, 赵晓东. 铝合金在电力传输领域的研究及应用[J]. *材料导报*, 2013, 27(8): 145–147.
CHEN Di, LI Cheng-dong, ZHAO Xiao-dong. Research and application of aluminum alloy in the field of power transmission[J]. *Materials Review*, 2013, 27(8): 145–147.
- [5] 李红英, 孙 远, 宾 杰, 刘 洋, 曹 俊. Ce 对耐热铝导体材料铸态组织和性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(10): 3026–3031.
LI Hong-ying, SUN Yuan, BIN Jie, LIU Yang, CAO Jun. Effect of cerium on as-cast microstructure and properties of heat-resistant aluminum conductor[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(10): 3026–3031.
- [6] 聂祚仁, 文胜平, 黄 晖, 李伯龙, 左铁镛. 钕微合金化铝合金的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2361–2368.
NIE Zuo-ren, WEN Sheng-ping, HUANG Hui, LI Bo-long, ZUO Tie-yong. Research progress of Er-containing aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2361–2368.
- [7] 顾 静, 田 园, 高海燕, 王 俊, 孙宝德. Al-Zr-Y 合金的时效析出机制和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(2): 243–251.
GU Jing, TIAN Yuan, GAO Hai-yan, WANG Jun, SUN Bao-de. Precipitation mechanism and property of Al-Zr-Y alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2): 243–251.
- [8] VO N Q, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Role of silicon in the precipitation kinetics of dilute Al-Sc-Er-Zr alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 677(11): 485–495.
- [9] ZHANG J Y, HU T, YI D Q, WANG H X, WANG B. Double-shell structure of $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ precipitate induced by thermomechanical treatment of Al-Zr-Sc alloy cable[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(6): 668–672.
- [10] BOOTH M C, MAO Z, DIAZ M, DUNAND D C, WOLVERTON C, SEIDMAN D N. Role of silicon in accelerating the nucleation of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ precipitates in dilute Al-Sc-Zr alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(12): 4740–4752.
- [11] VO N Q, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Effect of Si micro-addition on creep resistance of a dilute Al-Sc-Zr-Er alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 734(9): 27–33.
- [12] LUCA A D, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Microstructure and mechanical properties of a precipitation-strengthened Al-Zr-Sc-Er-Si alloy with a very small Sc content[J]. *Acta Material*, 2018, 144(2): 80–91.
- [13] HALLEM H K, FORBORD B R, MARTHINSEN K. An investigation of dilute Al-Hf and Al-Hf-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 387(9): 940–943.
- [14] GAO H Y, WANG Y F, WANG J, SUN B D, APELIAN D. Aging and recrystallization behavior of quaternary Al-0.25Zr-0.03Y-0.10Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 763(8): 1–6.
- [15] KNIPLINGKE. Development of a nanoscale precipitation-strengthened creep-resistant aluminum alloy containing trialuminide precipitates[D]. Evanston, Northwestern University, 2006.
- [16] ZHANG Y, GAO K Y, WEN S P, HUANG H, NIE Z R, ZHOU D J. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al_3Er precipitate in Al-Er binary alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 610(10): 27–34.
- [17] GAO Z H, LI H Y, LAI Y Y. Effect of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum[J]. *Material Science and Engineering A*, 2013, 580(9): 92–98.
- [18] KARNESKY R A, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(14): 4022–4031.
- [19] BOOTH-MORRISON C, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Coarsening resistance at 400 °C of precipitation-strengthened Al-Zr-Sc-Er alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(7): 7029–7042.
- [20] KANG W, LI H Y, ZHAO S X. Effects of homogenization treatments on the microstructure evolution, microhardness and electrical conductivity of dilute Al-Sc-Zr-Er alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 704(5): 683–692.
- [21] 黄宏锋, 姜 锋, 刘兴涛, 周 江, 钟沐春, 韦莉莉. $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子与剪切带对 Al-Mg-Sc-Zr 合金再结晶及断裂行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(5): 1117–1127.
HUANG Hong-feng, JIANG Feng, LIU Xing-tao, ZHOU Jiang, ZHONG Mu-chun, WEI Li-li. Effects of $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ particles and shear bands on recrystallization and fracture behaviors of Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of*

- Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1117–1127.
- [22] HUANG K, LOGE R E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials[J]. Material and Design, 2016, 111(12): 548–574.
- [23] JIA Z H, RØYSET J, SOLBERG J K, LIU Q. Formation of precipitates and recrystallization resistance in Al-Sc-Zr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1866–1871.
- [24] FORBORD B, HALLEM H, RYUM N, MARTHINSEN K. Precipitation and recrystallisation in Al-Mn-Zr with and without Sc[J]. Material Science and Engineering A, 2004, 387(12): 936–939.
- [25] NES E, RYUM N, HUNDERI O. On the Zener drag[J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(1): 11–22.

Effect of trace Si on microstructure and properties of dilute Al-Zr-Sc-Zr alloys

ZHAO Hui^{1, 2, 3}, LI Hong-ying^{1, 2, 3}, ZHAO Fei^{1, 2, 3}, YANG Chang-long⁴, JIN Dong^{1, 2, 3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Nonferrous and Rare Metal Materials Science and Engineering, Changsha 410083, China;

4. State Grid Liaoning Electric Power Supply Co., Ltd., Shenyang 110042, China)

Abstract: The effects of trace Si on microstructure and properties of dilute Al-Zr-Sc-Er alloys were investigated by OM, SEM, EPMA, TEM, STEM, hardness tests, electrical conductivity tests and tensile tests systematically. The results show that the addition of Si promotes to form more Er-rich primary phases in as-cast alloys, which enhances hardness but obviously decreases electrical conductivity of as-cast alloys. Core-double shell structure $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Sc}, \text{Zr})$ precipitated with proper heat treatment in Al-Zr-Sc-Er alloys. Si increases the ageing response speed of the alloy, promotes the precipitation of Zr, Sc, Er elements. Si can participate in the nucleation of the $(\text{Al}, \text{Si})_3(\text{Er}, \text{Sc}, \text{Er})$ phase. After a two-stage aging treatment (300 °C, 24 h+400 °C, 48 h), the hardness and electrical conductivity of alloys with 0.05% Si addition is higher than with no Si addition alloys. However, the addition of Si causes coarsening of the precipitated phase, thereby reducing the recrystallization temperature of the alloy.

Key words: Al-Zr-Sc-Er alloys; Si element; microstructure; electrical conductivity; hardness

Foundation item: Project(SGGR0000DWJS1800175) supported by the Scientific and Technological Project of State Grid Corporation of China

Received date: 2019-09-09; **Accepted date:** 2020-12-30

Corresponding author: JIN Dong; Tel: +86-731-88879341; E-mail: jindongxlj@live.com

(编辑 龙怀中)