



Si、Er对Al-Zr合金时效析出行为的影响

梁上上, 文胜平, 刘祺祥, 吴晓蓝, 高坤元, 黄 晖, 聂祚仁

(北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

摘 要: 本文采用传统铸锭冶金的方法制备不同Si和Er含量的Al-Zr合金, 研究Si和Er对Al-Zr合金时效析出行为的影响。结果表明: Si的添加促进了Al-Zr合金的时效硬化响应, Si大大降低第二相 Al_3Zr 的析出温度。Al-0.25Zr-0.30Si合金在325 °C等温时效时获得最佳时效强化增量, 最高硬度值达到57.1HV, 较其固溶态合金增加25.8 HV。Al-Zr合金获得最佳时效硬化增量的Si含量为0.30%(质量分数)。Er的添加进一步促进Al-Zr合金的时效响应, 拓宽了Al-Zr合金时效析出温度范围(325~375 °C), 析出相变得更加细密。Al-0.25Zr-0.30Si-0.25Er合金在350 °C等温时效时获得最大时效强化增量, 最高硬度值达到60.5 HV, 这主要是由于Si、Er复合微合金化比单独添加Si更能提高Al-Zr合金沉淀相的数量密度并细化其尺寸。

关键词: Al-Zr合金; 析出相; 时效强化; 微合金化

文章编号: 1004-0609(2022)-03-0619-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 梁上上, 文胜平, 刘祺祥, 等. Si、Er对Al-Zr合金时效析出行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(3): 619–629. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36697

LIANG Shang-shang, WEN Sheng-ping, LIU Qi-xiang, et al. Effect of Si and Er on aging precipitation behavior of Al-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(3): 619 – 629. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36697

锆(Zr)元素常作为微合金化元素添加到铝合金中, 能有效提高铝合金的高温稳定性^[1]。Al-Zr系合金具有良好的热稳定性, HAUGAN等^[2]较早开始研究Al-Zr二元合金体系。有研究表明, Zr与Al能够形成亚稳的 $L1_2$ 结构 Al_3Zr 相, 该相具有优异的热稳定性^[3]; Al_3Zr 相在375 °C以上才开始析出且在400 °C长期热暴露时能够保持稳定, 长期保温在500 °C以上才能完成从 $L1_2$ 亚稳态到 $D0_{23}$ 稳定态结构的转变^[4]。二元Al-0.08%Zr(摩尔分数)合金在350 °C等温时效500 h后, 合金依然没有出现任何时效硬化现象^[5]。由于Zr在Al中扩散速率极为缓慢, 在400 °C下仅为 $1.20 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, 比Al的自扩散速率低了5个数量级^[6]; 低的扩散速率尽管对抑

制析出相粗化有利, 它有效限制了扩散控制的Ostwald熟化速率, 但也因此限制了固溶Zr原子从Al基体中的脱溶, 使其在时效过程中难以充分析出 Al_3Zr 强化相^[7]。Zr在铝基体中固溶度非常小, 最大固溶度(质量分数)为0.28%^[8]。较小的固溶度有利于增大析出相在时效温度的形核驱动力; Al_3Zr 与Al基体的晶格常数错配度为0.75%, 较低的界面能使析出相在高温下保持稳定。如何加快Zr从Al基体中脱溶的速率, 成为发挥Al-Zr合金应用潜力的重要问题。

硅(Si)作为铝合金中含量较高的杂质元素, 其对 Al_3Zr 析出相形核与长大的影响受到普遍关注^[9-10]。HORI等^[9]的研究表明, Si能够加速Al-Zr

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671005, 51701006, 51621003); 现代交通金属材料与加工技术北京实验室项目

收稿日期: 2021-02-25; 修订日期: 2021-09-03

通信作者: 文胜平, 副研究员, 博士; 电话: 13552521441; E-mail: wensp@bjut.edu.cn

合金析出动力学过程并促进析出强化。DUNAND等^[11-12]研究发现, Si可以促进Al-Sc-Zr和Al-Sc-Er-Zr合金中 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 复合相的析出形核, Si与V(空位)或其他溶质原子结合形成的团簇常作为强化相异质形核的核心, 能够提高析出相数量密度。郭占英等^[13]的研究也表明Si可加速含Zr的7105合金中 Al_3Zr 的析出, 促进析出强化并延缓7105合金的再结晶过程。本课题组以前的研究^[14]发现, 在Al-Zr合金中同时添加Yb和Si产生了明显的时效硬化, 合金的热稳定性和抗再结晶性均能得到提高, 因此在Al-Zr二元合金中添加Si有望改善Zr原子不能充分脱溶的问题。

由于Sc和Zr相互之间能够发生复合微合金化作用, 形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相, 因此在铝合金中添加Sc和Zr可有效抑制再结晶, 提高再结晶温度, 大幅度提高合金的力学性能^[15-18]。相对廉价的Er元素具有与Sc类似的微合金化作用, Er和Zr复合微合金化能够形成核-壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相; 核-壳结构的心部为扩散较快的Er原子富集区, 而外壳层为扩散缓慢的Zr原子富集区^[19-21]。这种结构的析出相同样具有较好的热稳定性, 能有效提高铝合金的耐热性能。Er元素在Al中的扩散速率介于Si和Zr之间。在Al-Zr-Si合金中添加Er, 可能会调和添加Si引起的 Al_3Zr 粗化加快与不加Si时Zr不能充分析出之间的矛盾。Si和Er复合微合金化如果形成了 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相, 那么它既可以保证Zr的快速脱溶又可以使析出的第二相不至于过快粗化。

基于以上分析可知, 深入探索Si和Er在Al-Zr合金中时效析出的作用机制对于新型耐热合金的研发具有重要意义。为此, 本文设计了不同Si和Er含量的Al-Zr合金, 研究其等温时效行为及微观组织演变, 寻找Al-Zr合金获得最大强化增量时Si和Er最优添加量以及最佳时效温度, 以期对耐热高强铝合金的开发提供科学依据。

1 实验

实验合金采用传统铸锭冶金的方法制备, 原料为高纯铝(99.999%, 质量分数), 合金元素Zr、Si、Er均以中间合金(Al-10Zr、Al-27Si、Al-6Er, 质量分数, %)的形式加入。将高纯铝加热到780~800℃熔化, 之后加入中间合金, 用 C_2Cl_6 除气, 随后保

温静置30 min, 扒渣后用铁模浇铸最后冷却至室温。合金化学成分如表1所示, 分别标记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]合金。需要说明的是, Er实际是按照其最大固溶度添加的。由于本课题组以前的研究^[22]也表明该添加量最优, 因此, 在本文中只讨论了添加Er或者不添加Er的影响, 主要是探究了Si的最优添加量。

表1 实验合金的成分

Table 1 Composition of experimental alloys

Alloy No.	Nominal composition	Mass fraction/%			
		Zr	Si	Er	Al
1 [#]	Al0.25Zr0.15Si	0.24	0.15	—	Bal.
2 [#]	Al0.25Zr0.30Si	0.26	0.29	—	Bal.
3 [#]	Al0.25Zr0.50Si	0.25	0.52	—	Bal.
4 [#]	Al0.25Zr0.15Si0.25Er	0.26	0.16	0.24	Bal.
5 [#]	Al0.25Zr0.30Si0.25Er	0.23	0.32	0.27	Bal.

合金铸锭切头铣面后用线切割机切制成10 mm×10 mm×5 mm的立方块。采用空气循环电阻炉在625℃保温24 h进行固溶处理, 经冷水淬火至室温后分别在325℃、350℃、375℃进行等温时效处理。对经过时效处理后的样品进行显微硬度和电导率测试。显微硬度测试采用HXD-1000TM/LCD型显微硬度计, 电导率采用FOERSTER型便携式电导率测试仪(SIGMATEST2.069)。为保证实验准确性, 硬度值和电导率均为5次测量后取平均值。透射样品采用电解双喷法制备, 首先将切成1 mm厚的薄片机械预减薄至50~80 μm, 然后用冲孔器冲减成直径为3 mm的圆片, 在型号为StruersTenuPol-2的双喷仪上进行电解双喷减薄。电解液为25% HNO_3 +75% CH_3OH (体积分数)混合液。双喷电压为12~15 V, 电流控制在80~90 mA, 温度约为-20℃。利用JEM2010型透射电子显微镜进行微观结构观察, 其工作电压为200 kV。

2 结果与讨论

2.1 Al-Zr-Si合金等温时效行为

对经过固溶处理的合金进行不同温度下的等温时效, 时效后显微硬度随时间变化的曲线如图1所示。3[#]合金中形成的粗大Si颗粒及元素分布如图2所示。图1(a)所示为三种Al-Zr-Si合金在325℃的

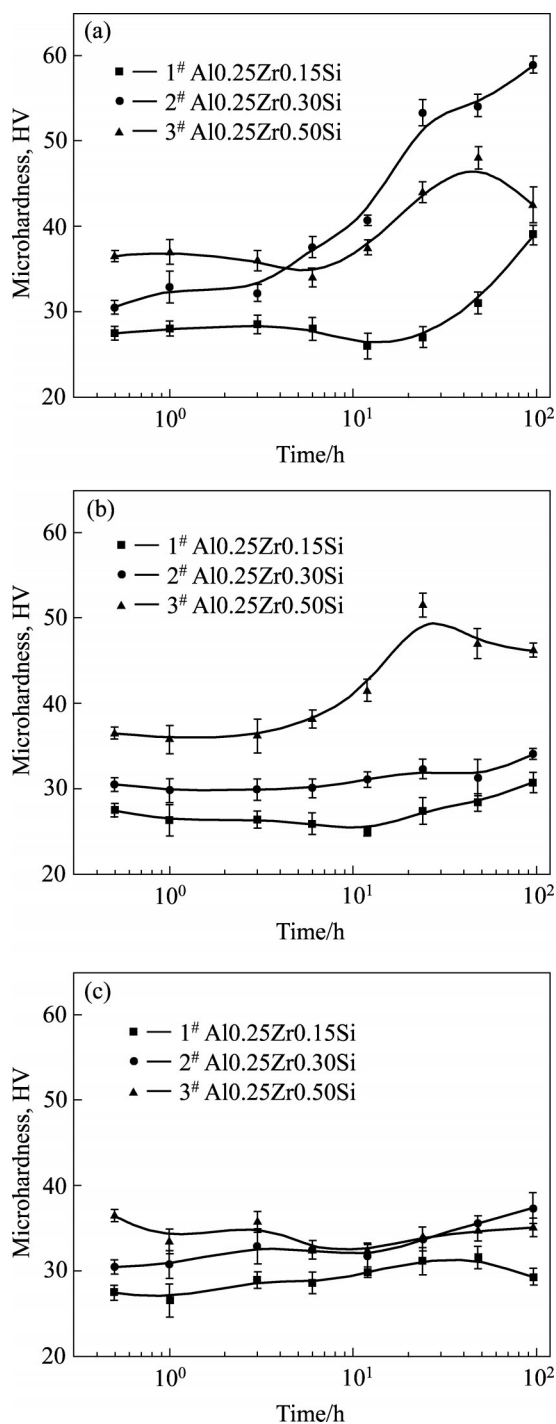


图1 Al-Zr-Si合金在不同温度等温时效的显微硬度变化曲线

Fig. 1 Evolutions of Vickers microhardness of Al-Zr-Si alloys during isothermal aging at different temperatures: (a) 325 °C; (b) 350 °C; (c) 375 °C

等温时效硬度曲线。由图1(a)可知, 1[#]、2[#]、3[#]合金在固溶态时, 3[#]合金硬度值最大(36.9 HV), 2[#]合金硬度次之, 1[#]合金硬度值最小(27.5 HV)。这是由于在固溶状态下固溶强化起主要作用, 3[#]合金溶质原

子含量最多, 固溶处理后固溶于Al基体中的溶质原子也最多, 而1[#]合金基体中固溶的溶质原子最少。1[#]、2[#]、3[#]合金在325 °C等温时效前期硬度值没有明显变化。1[#]合金在325 °C等温时效24 h后硬度开始大幅度增长, 96 h后硬度值达到39.9 HV, 比固溶态硬度值增长14 HV。2[#]合金在等温时效3 h后硬度开始迅速增加, 且硬度增长速率远远大于1[#]合金, 在96 h时硬度值达到57.1 HV, 比2[#]合金固溶态硬度值增加25.8 HV, 涨幅为82.43%。3[#]合金与1[#]、2[#]合金硬度变化趋势不同, 它在时效6 h后硬度开始增长, 但在48 h处达到峰值, 其硬度值为48.5 HV, 相比固溶态增长11.6 HV, 涨幅为31.44%; 随后即发生过时效, 硬度值开始下降。图1(b)所示为三种Al-Zr-Si合金在350 °C的等温时效硬度曲线。由图1(b)可知, 1[#]、2[#]合金硬度值无明显变化, 3[#]合金硬度变化趋势与在325 °C时相似, 但其孕育期比在325 °C等温时效时有所缩短, 并且硬度峰值提前到来。图1(c)所示为三种Al-Zr-Si合金在375 °C等温时效的硬度曲线。由图1(c)可知, 与325 °C等温时效不同的是, 在375 °C等温时效前期, 三种Al-Zr-Si合金的孕育期整体较短。这主要是由于相较于325 °C时效, 在375 °C时溶质原子扩散速率更快, 析出相形核时间更短, 同时可以看到三种合金硬度值均未发生明显变化。1[#]合金1 h后硬度值缓慢增加, 48 h达到峰值, 随后硬度值开始下降。2[#]合金在1 h后硬度一直在缓慢增加。3[#]合金在3 h后硬度值下降, 随后基本保持稳定; 这主要是由于过剩的Si形成的Si颗粒(Si particles)在较高温度粗化更加严重, 它引起的硬度下降量与细小弥散分布的第二相产生的硬化增量相抵。如图2所示, 图2(a)中衍射斑点及对该粒子的能谱分析结果(见图2(b)~(e))也进一步证实该析出物为Si颗粒, 与文献[23]模拟的Si颗粒衍射斑及实际衍射斑完全吻合。

图3(a)、(b)所示分别为325 °C、375 °C等温时效过程中三种Al-Zr-Si合金的电导率变化曲线。由图3(a)可知, 1[#]、2[#]、3[#]合金的电导率均随着时效时间的延长逐渐上升。1[#]合金的电导率增长速率最为缓慢且增长幅度最小。2[#]、3[#]合金的电导率变化趋势相似, 但由于3[#]合金的Si含量较高所以其固溶态电导率较低。由图3(b)可知, 1[#]合金在375 °C等温时效时, 由于Si含量太低同时时效温度较高, 第二

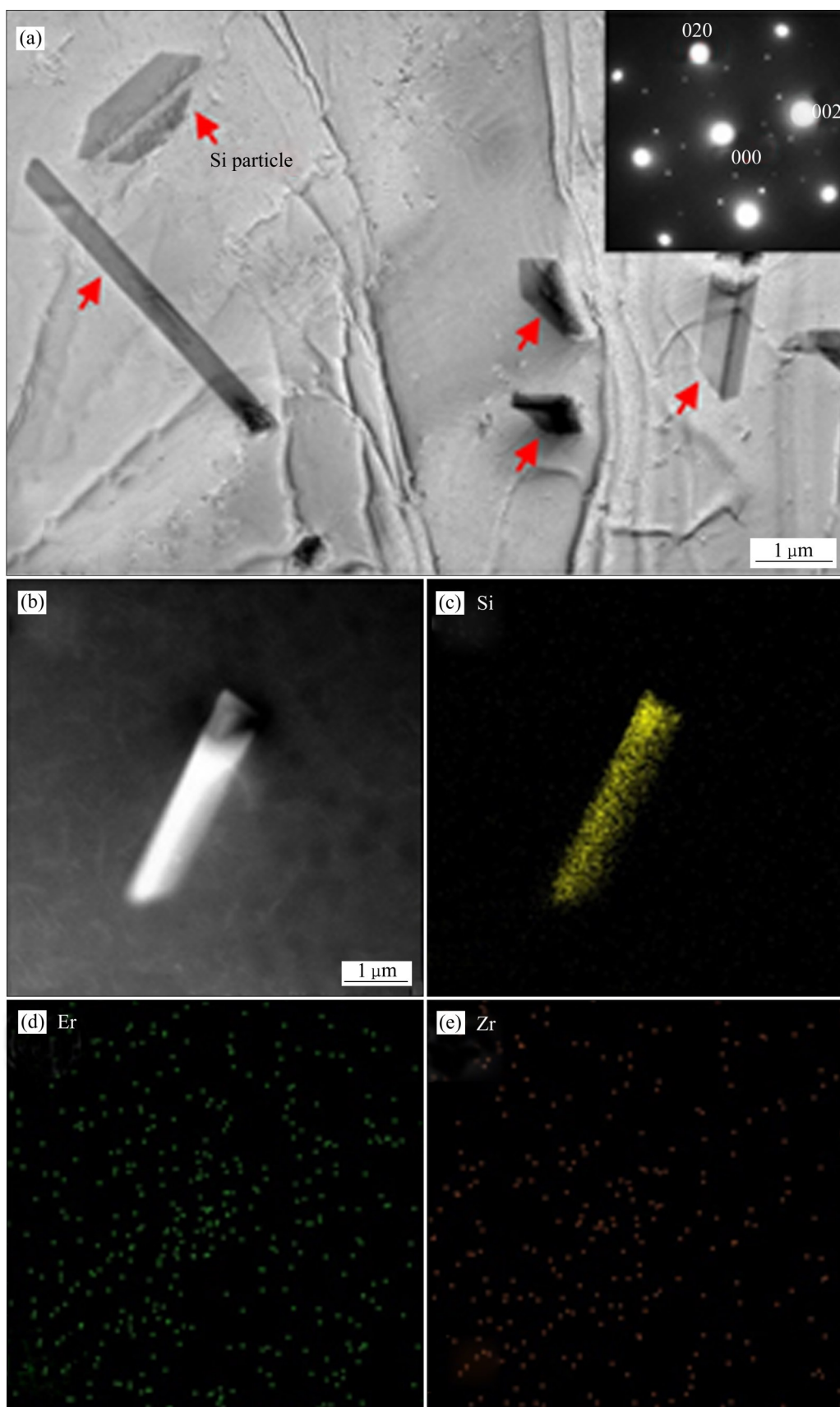


图2 3[#]合金中形成的粗大Si颗粒及元素分布

Fig. 2 Coarse Si particles formed in alloy 3[#] and element mapping: (a) Alloy 3[#]; (b) Coarse Si particle; (c) Si mapping; (d) Er mapping; (e) Zr mapping

相的时效析出动力不足, 所以电导率变化甚微。2[#]、3[#]合金的电导率整体呈现上升趋势, 两者电导率增长速率大于1[#]合金。3[#]合金在375 °C等温时效前期(1 h内)的电导率增长速率大于2[#]合金, 随后2[#]、3[#]合金的电导率缓慢上升。这是由于3[#]合金的Si含量过高, 在时效前期迅速形成富Si颗粒, 基体中Si含量迅速下降使其对电子散射能力减弱, 载流子的传导阻力减小, 所以电导率迅速升高^[7]; 同时在时效后期随着第二相析出, 溶质原子逐渐脱溶对电子散射能力进一步减弱, 因此在时效后期两者

电导率逐渐升高。

图4所示为三种 Al-Zr-Si 合金在 325 °C 等温时效 96 h 的微观组织暗场像(电子束由 Al 基体 $\langle 100 \rangle$ 方向入射)。由图4可知, 三种合金基体中都存在均匀分布的细小析出相, 从衍射斑点可知析出的第二相仍然是 $L1_2$ 结构的 Al_3Zr , 与 Al 基体取向关系为 $(001)_{Al_3Zr} // (001)_{Al}$ 、 $[001]_{Al_3Zr} // [001]_{Al}$, Si 的添加没有改变析出相结构。2[#]合金与1[#]、3[#]合金相比, 其基体中析出的第二相数密度更大。由图2可以看到, 由于3[#]合金的Si含量为0.50%, 其Al基体中出现尺

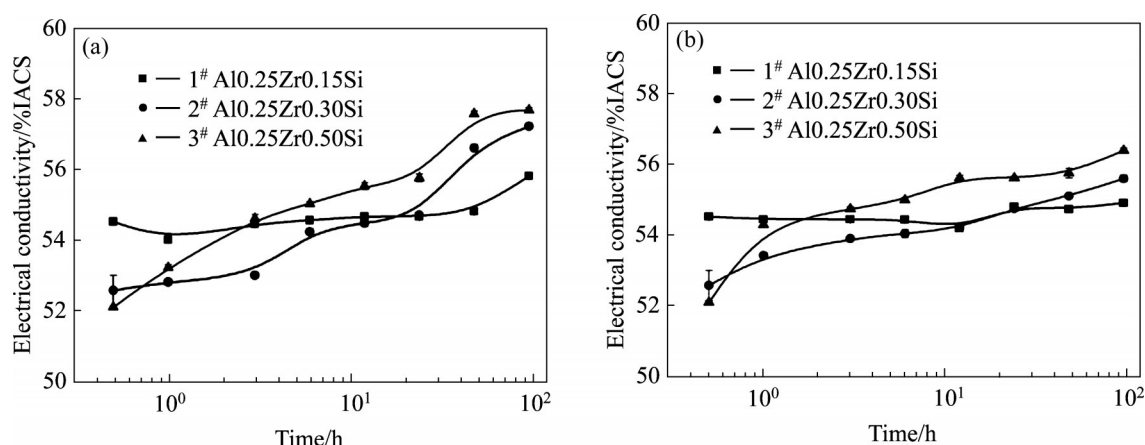


图3 Al-Zr-Si 合金在不同温度等温时效的电导率变化曲线

Fig. 3 Evolutions of electrical conductivity of Al-Zr-Si alloys during isothermal aging at different temperatures: (a) 325 °C; (b) 375 °C

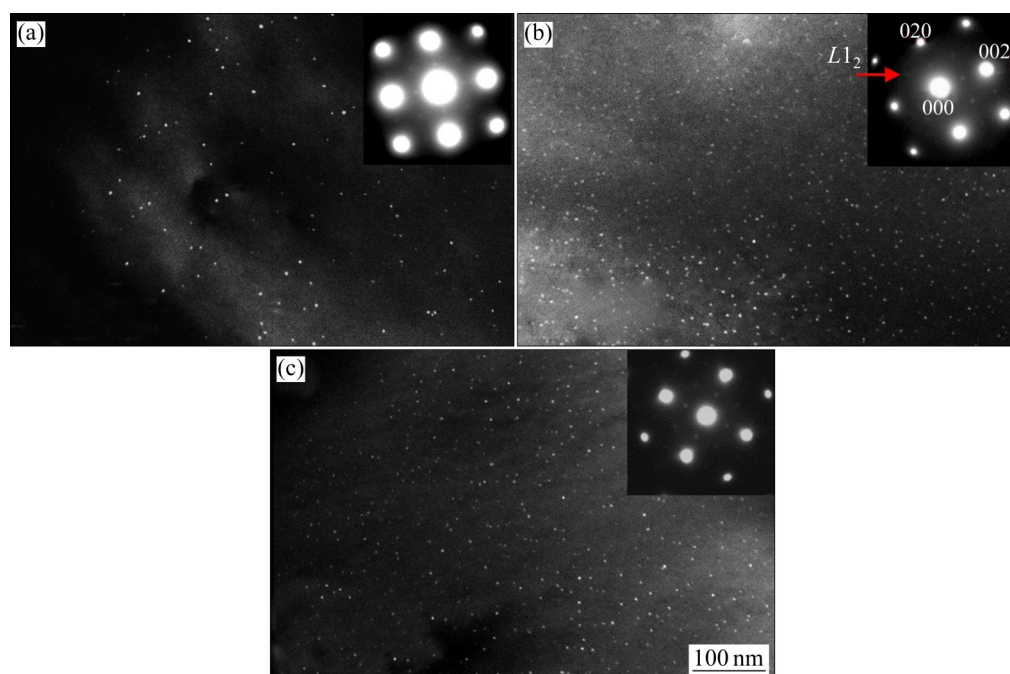


图4 1[#]、2[#]、3[#]合金在 325 °C 等温时效 96 h 的微观组织(从 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 观察)

Fig. 4 Microstructures of alloys 1[#](a), 2[#](b) and 3[#](c) during isothermal aging at 325 °C for 96 h (recorded from $\langle 100 \rangle_{Al}$)

寸较大的过剩相Si颗粒。它的出现使得用来异质形核的含Si原子团簇数量明显减少,进而导致 Al_3Zr 数量密度大大减少,同时较大的Si颗粒对时效硬化不利,这是3[#]合金在325℃、350℃等温时效后期硬度下降的主要原因。1[#]、2[#]合金中Si含量较少,因此Al基体中未出现过剩Si颗粒;但由于1[#]合金中Si含量(0.15%)偏低,第二相异质形核位点(含Si原子团簇)也较少。由于2[#]合金中Si含量为0.30%,在无过剩的Si颗粒的同时异质形核位点也基本饱和,所以析出相数量密度最大,硬度增量也最高,这与硬度曲线相吻合。基于以上分析,在本文研究的Al-Zr合金中0.30%的Si含量是其获得最大时效硬化增量的最优添加量,325℃是最佳等温时效温度。

由以上分析可知,随着Si含量增加,三种Al-Zr-Si合金在时效前期的孕育期有缩短的趋势。第一性原理计算^[24]表明,Si与Si之间结合能为+0.14 eV/atom⁻¹,Si与V(空位)之间的结合能为+0.12 eV/atom⁻¹(正值表示相互吸引),在淬火过程中形成Si-Si团簇或Si-V团簇,为 Al_3Zr 析出提供形核位点;Si与Zr原子间的结合能为+0.18 eV/atom⁻¹,也表现为两种原子互相吸引。因此,在这种吸引力的作用下,原本在Al基体中扩散极其缓慢的Zr原子就会明显加快扩散^[6],最终使Zr原子从Al基体中加速脱溶,进而使孕育期缩短。从图3可以发现,三种合金在325℃时效时的电导率比375℃时效时增长速率更快。这说明在325℃时效时溶质原子脱溶更快,因为溶质原子以固溶态存在时比以析出相形式存在时对电导率影响更大。2[#]合金的Si含量为0.30%,在325℃等温时效时其硬度增长最快且增幅最高,即Al-Zr合金的时效强化效果最好。1[#]合金的Si含量为0.15%,由于Si含量太少,第二相赖以异质形核的Si-Si、Si-V团簇太少, Al_3Zr 数密度太低,因此在325℃等温时效时其硬化增量不足;3[#]合金的Si含量为0.50%,由于Si含量太高,很快发生过时效,Al基体中形成尺寸很大的Si颗粒,进而能够用于异质形核的Si-Si或Si-V(空位)团簇数量也大量减少, Al_3Zr 数量密度明显下降,因此在325℃等温时效时其硬度增长低于2[#]合金。

2.2 Al-Zr-Si-Er合金等温时效行为

图5所示为Al-Zr-Si-Er合金在不同温度等温时

效的硬度曲线(为便于比较,1[#]、2[#]合金硬度曲线也一并示出)。由图5(a)可知,4[#]、5[#]合金固溶态硬度大于1[#]、2[#]合金,这是因为4[#]、5[#]合金溶质原子含量更多,固溶处理后固溶于基体中的溶质原子也相对较多。4[#]合金在325℃等温时效3h后硬度开始

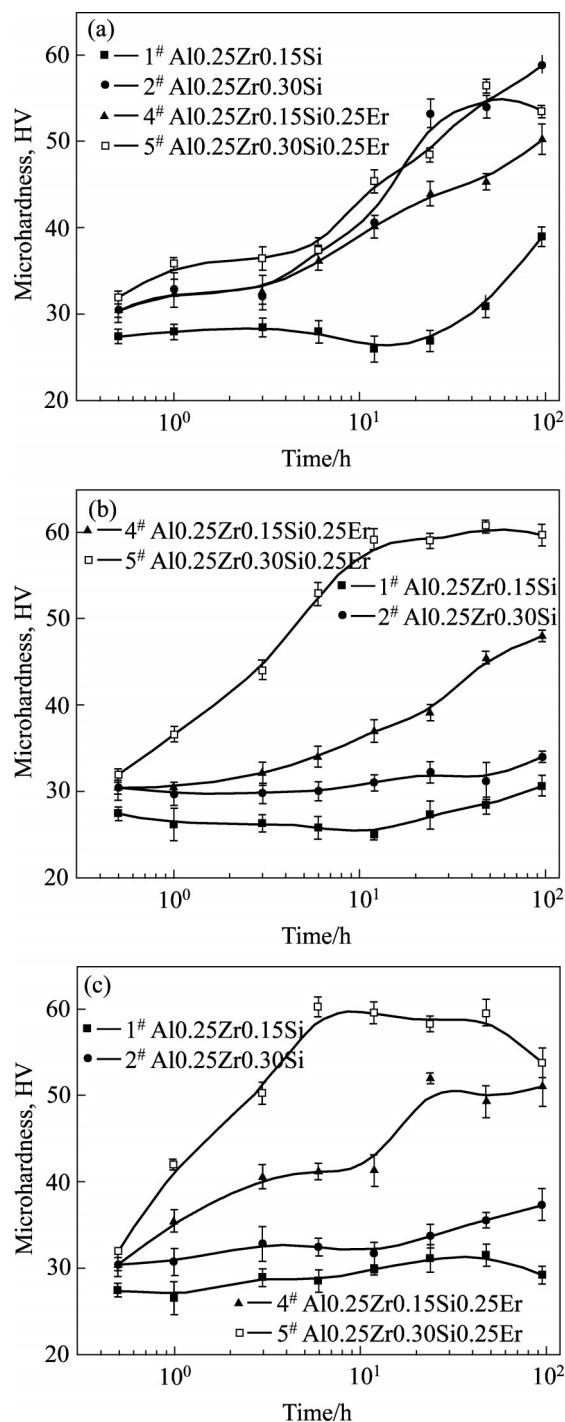


图5 Al-Zr-Si-Er合金在不同温度等温时效的硬度变化曲线

Fig. 5 Evolutions of Vickers microhardness of Al-Zr-Si-Er alloys during isothermal aging at different temperatures: (a) 325 °C; (b) 350 °C; (c) 375 °C

大幅度增长, 96 h后硬度值达到49.8 HV, 且4[#]合金的孕育期相较于1[#]合金大幅缩短, 这说明Er的加入促进了第二相的析出。5[#]合金在325 °C等温时效的硬度变化趋势与4[#]合金基本一致, 但5[#]合金硬度总体高于4[#]合金。由图5(b)可知, 5[#]合金在350 °C等温时效12 h内硬度迅速升高到峰值, 峰值以后硬度值基本保持稳定; 4[#]合金在350 °C等温时效12 h内硬度变化缓慢。由图5(c)可知, 在375 °C等温时效时, 相比于1[#]、2[#]合金, 4[#]、5[#]合金在时效早期(3 h内)硬度有较大提升。这是由于Er元素的扩散速率大于Zr元素, 在时效过程中Er元素优先脱溶, 而Zr元素相比Er元素脱溶需要更长的孕育期, 因此4[#]合金在3~12 h之间出现一个硬度平台期, 在12~24 h之间硬度有大幅度增长, 此过程为Zr元素的脱溶析出过程。5[#]合金由于Si含量为0.30%, 极大地促进Zr的脱溶析出, 相应的孕育期大大缩短或消失, 它的峰值硬度(60.5 HV)高于4[#]合金(51.5 HV)且5[#]合金硬度到达峰值的时间短于4[#]合金, 这也进一步说明Si元素能够加快时效响应速度, 促进强化相的析出。5[#]合金在375 °C等温时效48 h后硬度开始下降, 这是析出相粗化导致的结果。以上结果表明, Al-0.25Zr-0.30Si-0.25Er合金最佳时效温度为350 °C, 低于此温度时溶质原子脱溶不充分, 而高于此温度时析出相粗化加快。

图6所示为Al-Zr-Si-Er合金在不同温度等温时效的电导率变化曲线(为便于比较, 1[#]、2[#]电导率曲线也一并示出)。从图6(a)可以看出, 在325 °C等温时效时, 1[#]与4[#]合金电导率变化趋势相似, 2[#]与5[#]合金电导率变化趋势相似, 这说明在325 °C时效时Er的添加没有明显改变合金中第二相的析出情况。图5(a)中硬度变化规律(1[#]与4[#]合金对比, 2[#]与5[#]合金对比)也进一步证明了这一结论。由图6(b)可以看出, 在375 °C等温时效时, 电导率变化规律明显不同于在325 °C等温时效, Er的添加明显促使电导率快速升高(1[#]与4[#]合金对比, 2[#]与5[#]合金对比)。4[#]合金在375 °C等温时效3 h后电导率迅速增加, 96 h后远远高于1[#]合金; 5[#]合金在375 °C等温时效1 h后电导率开始大幅度增长, 而2[#]合金的电导率则一直在缓慢增长。这说明Er的添加进一步促进了溶质原子的脱溶, 进而加速第二相的析出。这一结果可以从图5(c)中硬度变化得到验证, 图5(b)中硬度变

化规律也支持这一结论。

图7所示为5[#]合金在350 °C等温时效96 h的TEM微观组织(电子束入射方向为 $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$)。从图7中可以看出, 相比于Al-Zr-Si合金(见图4), 5[#]

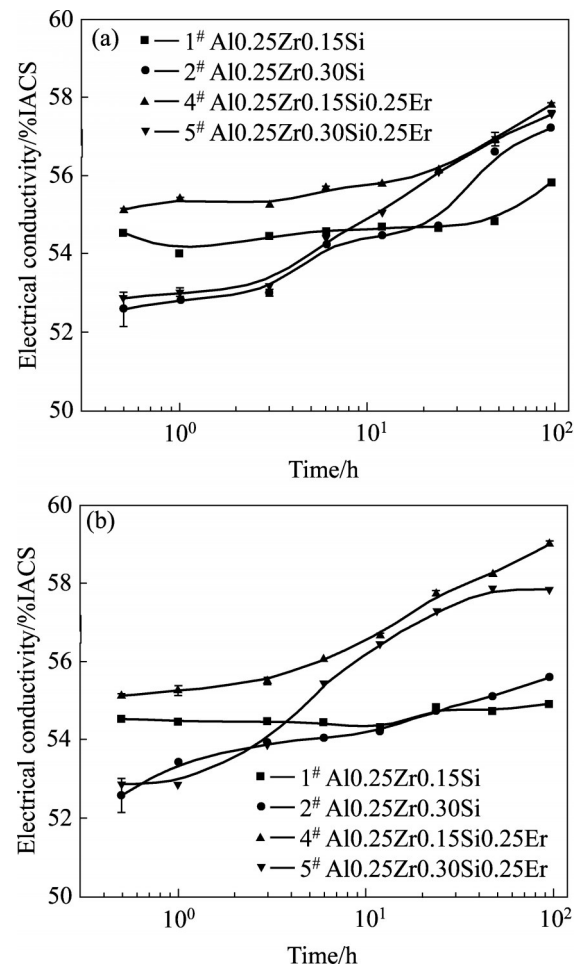


图6 Al-Zr-Si-Er合金在不同温度等温时效的电导率变化曲线

Fig. 6 Evolutions of electrical conductivity of Al-Zr-Si-Er alloys during isothermal aging at different temperatures: (a) 325 °C; (b) 375 °C

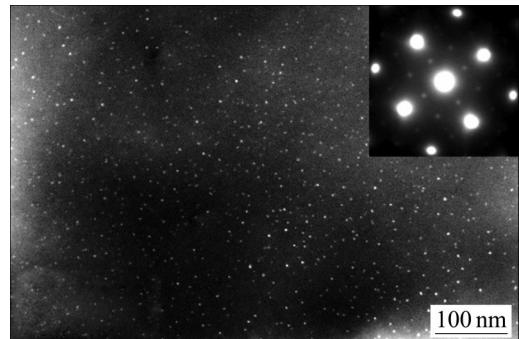


图7 5[#]合金在350 °C等温时效96 h的微观组织

Fig. 7 Microstructure of alloy 5[#] during isothermal aging at 350 °C for 96 h

合金析出相数量密度更大,由此说明Si、Er元素复合添加进一步促进了析出相数量密度的增加,这与前文分析硬度和电导率变化所得结论是一致的。图7插图中的衍射斑表明该析出相仍为 $L1_2$ 结构。赵辉等^[7]的研究表明,Al基体中复合添加Si、Er、Zr元素后,将形成 $Al_3(Er, Zr)$ 相,呈现典型的 $L1_2$ 结

构。图8所示为5[#]合金在350℃等温时效96 h后的析出相能谱分析,图8(b)~(d)所示为对应图8(a)中析出相的元素分布(其中Al元素未示出)。结果表明,该析出相存在Er、Zr、Si元素的偏聚,沿着图8(a)中箭头方向的线扫描谱线(见图8(e))也证明了这一点。因此,该析出相为 $(Al, Si)_3(Er, Zr)$,进一步

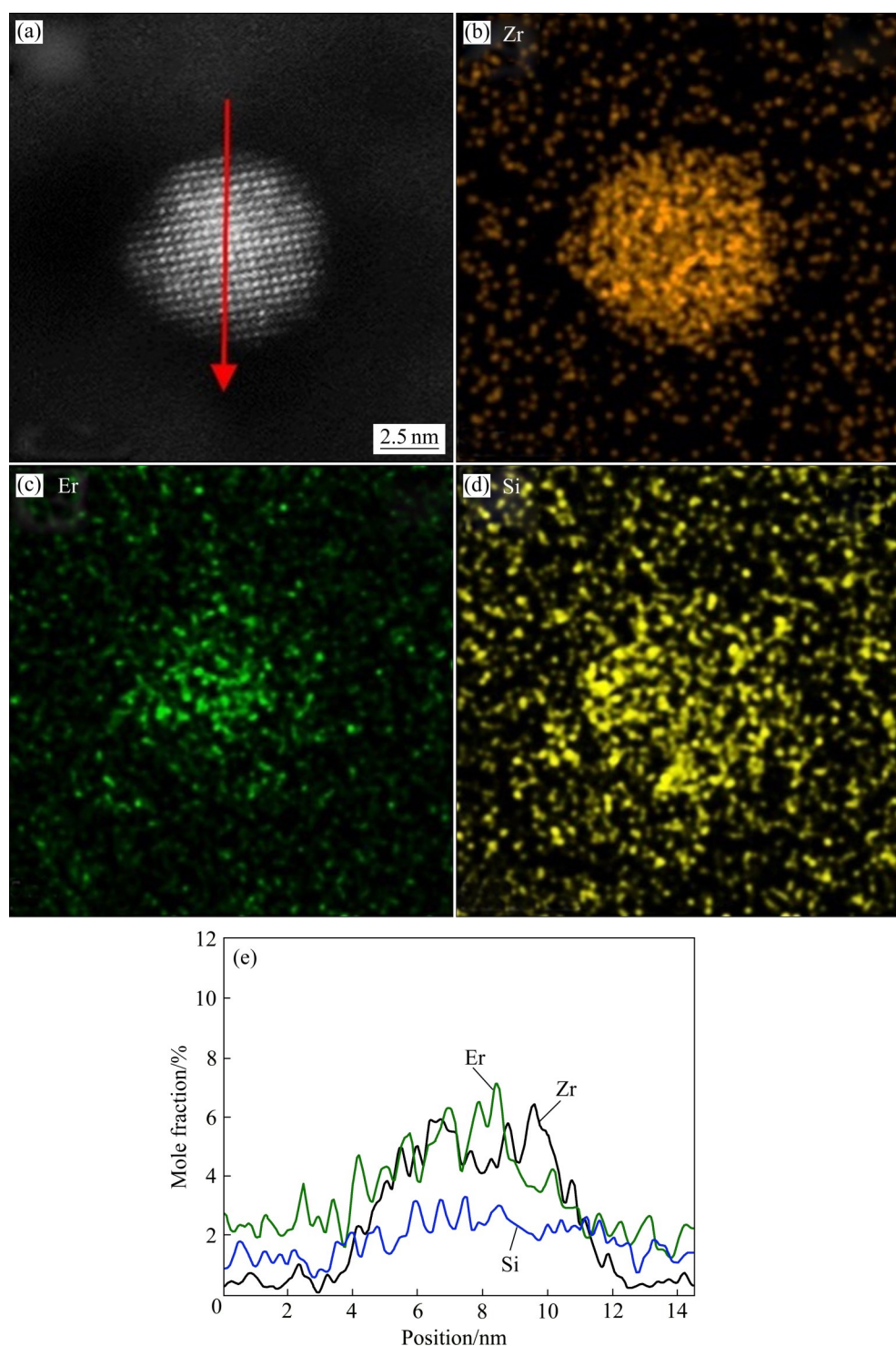


图8 5[#]合金在350℃等温时效96 h的析出相元素分布

Fig. 8 Element distributions of precipitate in alloy 5[#] during isothermal aging at 350 °C for 96 h: (a) TEM image; (b) Mapping of Zr; (c) Mapping of Er; (d) Mapping of Si; (e) Line scanning spectra of Zr, Er and Si shown in (a)

表明Si元素可作为该析出相的形核位点,提高析出相数量密度。研究者对Al-Zr-Si-Er-Sc合金中析出相的能谱分析发现,其析出相中除了含有Er、Sc、Zr元素外,还有Si元素的富集^[7,12]。DUNAND等^[12,25]利用三维原子探针也证实了Si在第二相的富集。研究者指出Si可能参与了 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相的形成,认为Al与Si原子半径相近,在时效过程中Si可以部分地取代 Al_3M (M指Er、Sc、Zr)相晶格上的Al原子^[7,12,25]。因此,5[#]合金在375℃时效后期硬度略有下降可能是因为形成了 $(\text{Al}, \text{Si})_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相,而这种析出相的热稳定性略次于 Al_3Zr 相。

对比Al-Zr-Si与Al-Zr-Si-Er两类合金可知,在Al-Zr合金中单独添加Si时,Al-Zr-Si合金能够产生时效强化效果的温度范围更窄(325℃)。从图5可以看出,Al-Zr-Si合金只有在325℃时效时才有明显强化效果,而在350℃、375℃时效时均无明显强化。这可能是由于添加Si以后,形成的析出相热稳定性下降^[9],在较高温度时效时粗化更为严重,使得时效过程中粗化的第二相产生的沉淀强化效应与溶质原子脱溶对固溶强化效果的削弱达到动态平衡,因此在350℃、375℃时效时几乎没有强化效果。基于此假设,可以推断在更低的温度下Al-Zr-Si合金仍有时效强化效果(在275℃等温时效的初步实验结果已证实,如图9所示),但更深刻的机理尚待进一步系统地研究。以上分析可以得出结论:通过添加Si元素可以在较低温度下实现Al-Zr合金的Zr原子脱溶析出。

在Al-Zr合金中复合添加Si、Er后,Al-Zr-Si-

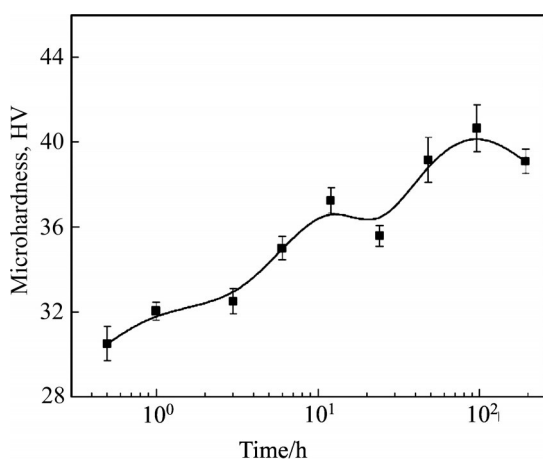


图9 2[#]合金在275℃等温时效硬度曲线

Fig. 9 Evolution of Vickers microhardness of alloy 2[#] during isothermal aging at 275 °C

Er合金可产生强化效果的时效温度范围更宽(325~375℃)。尽管在不同的温度和不同Si含量条件下,Al-Zr-Si-Er合金时效强化效果不尽相同,但是可以推断这个时效温度范围的拓宽主要归因于Er的添加。Er的扩散速率大于Zr,在时效过程中优先从固溶体中脱溶,可能在Al-Zr-Si-Er合金中先形成了 Al_3Er ,在时效早期起到沉淀强化作用。随着时效过程的进行,后脱溶析出的Zr原子一部分包裹在 Al_3Er 的外围形成 $(\text{Al}, \text{Si})_3(\text{Er}, \text{Zr})$,另一部分可能形成更加细小的 Al_3Zr ;先析出的 Al_3Er 由于受扩散缓慢的Zr原子保护其粗化受阻,进而实现协同强化,使Al-Zr-Si-Er合金形成其特有的时效硬化曲线,最终Al-Zr-Si-Er合金呈现出更加宽泛的等温时效强化温度范围。

3 结论

1) Si的添加能促进Si-Si或Si-V(空位)团簇的形成,为 Al_3Zr 相的异质形核提供位点,进而促进Al-Zr合金的时效硬化响应,缩短孕育期。

2) 向Al-Zr合金中单独添加Si时,Si含量为0.30%时为最优成分。Al-0.25Zr-0.30Si合金的时效最优温度为325℃。含Si团簇的形成促进第二相异质形核,使析出相数量密度大幅增加,这是其具有最高时效强化增量的主要原因。与前人研究结果相比,Si的添加大大降低了 Al_3Zr 相的时效析出温度,主要是因为Si促使Zr原子在Al基体中的扩散速率加快,能够促进Zr原子脱溶。

3) 复合添加Er、Si元素与单独添加Si元素相比,Al-Zr-Si-Er合金的析出相数量密度更高、尺寸更小。Al-0.25Zr-0.30Si-0.25Er合金的最佳时效温度为350℃。

REFERENCES

- [1] 聂祚仁,文胜平,黄晖,等. 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): 2361-2370.
NIE Zuo-ren, WEN Sheng-ping, HUANG Hui, et al. Research progress of Er-containing aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2361-2370.
- [2] HAUGAN T, NES E, RYUM N. Precipitation reactions in Al-Zr-alloys[J]. Materials Research Society Symposia

- Proceedings, 1982, 21: 495–499.
- [3] 张旭东, 王绍青. Al_3Sc 和 Al_3Zr 金属间化合物热力学性质的第一性原理计算[J]. 金属学报, 2013, 49(4): 501–505.
- ZHANG Xu-dong, WANG Shao-qing. First-principles investigation of the thermodynamics properties of Al_3Sc and Al_3Zr intermetallics[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(4): 501–505.
- [4] KNIPLING K E, DUNAND D C. Creep resistance of cast and aged Al-0.1Zr and Al-0.1Zr-0.1Ti (at.%) alloys at 300–400 °C[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(4): 387–390.
- [5] WEN S P, GAO K Y, LI Y, et al. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy[J]. Scripta Materialia, 2011, 65(7): 592–595.
- [6] 田园, 顾静, 高海燕, 等. Yb 和 Si 对 Al-Zr 合金析出行为的影响及作用机制[J]. 上海金属, 2016, 38(3): 6–10, 14.
- TIAN Yuan, GU Jing, GAO Hai-yan, et al. Effect of Si and Yb on precipitation behavior of Al-Zr alloys during aging[J]. Shanghai Metals, 2016, 38(3): 6–10, 14.
- [7] 赵辉, 李红英, 赵菲, 等. 微量 Si 对 Al-Zr-Sc-Er 合金微观组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(10): 2256–2266.
- ZHAO Hui, LI Hong-ying, ZHAO Fei, et al. Effect of trace Si on microstructure and properties of dilute Al-Zr-Sc-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2256–2266.
- [8] CLOUET E, SANCHEZ J M, SIGLI C. First principles study of the solubility of Zr in Al[J]. Physical Review B, 2002, 65(9): 094105.
- [9] HORI S, KONDO T, IKENO S. Effects of small addition of Si on the precipitation of Al-0.6%Zr alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1978, 28(2): 79–84.
- [10] 冯武强, 高海燕, 王俊, 等. Si 对 Al-Zr-Y 合金时效析出行为的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(18): 111–115.
- FENG Wu-qiang, GAO Hai-yan, WANG Jun, et al. Effect of Si on precipitation behavior of Al-Zr-Y alloy during aging[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(18): 111–115.
- [11] DE LUCA A, 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 Materialia, 2018, 144: 80–91.
- [12] 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: 485–495.
- [13] 郭占英, 丛福官, 赵刚, 等. 均匀化前预处理对 7150 铝合金中 Al_3Zr 相析出及再结晶的影响[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(2): 21–27.
- GUO Zhan-ying, CONG Fu-guan, ZHAO Gang, et al. Effects of pretreatments before homogenization on precipitation of Al_3Zr dispersoids and recrystallization resistance in 7150 aluminum alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2016, 44(2): 21–27.
- [14] WEN S P, GAO K Y, HUANG H, et al. Role of Yb and Si on the precipitation hardening and recrystallization of dilute Al-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 599: 65–70.
- [15] YU K, LI W X, LI S R, et al. Mechanical properties and microstructure of aluminum alloy 2618 with $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ phases[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 368(1/2): 88–93.
- [16] LI Y Y, WANG W H, HSU Y F, et al. High-temperature tensile behavior and microstructural evolution of cold-rolled Al-6Mg-0.4Sc-0.13Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 497(1/2): 10–17.
- [17] KENDIG K L, MIRACLE D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50(16): 4165–4175.
- [18] FULLER C B, MURRAY J L, SEIDMAN D N. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc, Zr) alloys: Part I—Chemical compositions of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ precipitates[J]. Acta Materialia, 2005, 53(20): 5401–5413.
- [19] CLOUET E, LAÉ L, ÉPICIER T, et al. Complex precipitation pathways in multicomponent alloys[J]. Nature Materials, 2006, 5(6): 482–488.
- [20] TOLLEY A, RADMILOVIC V, DAHMEN U. Segregation in $\text{Al}_3(\text{ScZr})$ precipitates in Al-Sc-Zr alloys[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(7): 621–625.
- [21] RADMILOVIC V, TOLLEY A, MARQUIS E A, et al. Monodisperse $\text{Al}_3(\text{LiScZr})$ core/shell precipitates in Al alloys[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(7): 529–532.
- [22] WU H, WEN S P, GAO K Y, et al. Effect of Er additions on the precipitation strengthening of Al–Hf alloys[J]. Scripta Materialia, 2014, 87: 5–8.
- [23] MITLIN D, MORRIS J W, RADMILOVIC V. Catalyzed precipitation in Al-Cu-Si[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(11): 2697–2711.
- [24] BOOTH-MORRISON C, MAO Z, DIAZ M, et al. 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.
- [25] VO N Q, SEIDMAN D N, DUNAND D C. Effect of Si micro-addition on creep resistance of a dilute Al-Sc-Zr-Er alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 734: 27–33.

Effect of Si and Er on aging precipitation behavior of Al-Zr alloys

LIANG Shang-shang, WEN Sheng-ping, LIU Qi-xiang, WU Xiao-lan, GAO Kun-yuan,
HUANG Hui, NIE Zuo-ren

(Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The effect of Si and Er on the aging behavior of Al-Zr alloy was studied. The results show that the Si-addition promotes the aging strengthening effect of Al-Zr alloy, and greatly reduces the precipitation temperature of Al_3Zr precipitates. The Al-0.25Zr-0.30Si alloy obtains the maximum increment of strengthening when isothermal aging at 325 °C. The highest hardness is 57.1 HV, which is greater by 25.8 HV than that in the solid solution state. Content of 0.30% Si is optimal to obtain the maximum hardening increment for Al-0.25Zr alloy. The addition of Er further promotes the aging response of Al-Zr alloy, which widens the aging precipitation temperature range (325–375 °C) of Al-Zr alloy and the precipitates become finer and denser. Al-0.25Zr-0.30Si-0.25Er alloy has the maximum hardening increment as isothermal aging at 350 °C and the peak hardness is 60.5 HV. Because co-microalloying with Er and Si can increase the number density and refine the size of precipitates in Al-0.25Zr alloy compared with adding Si alone.

Key words: Al-Zr alloys; precipitates; aging strengthening; microalloying

Foundation item: Projects(51671005, 51701006, 51621003) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project supported by Beijing Laboratory Project for Modern Transportation Metallic Materials and Processing Technology, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-09-03

Corresponding author: WEN Sheng-ping; Tel: +86-13552521441; E-mail: wensp@bjut.edu.cn

(编辑 何学锋)