



## Mg-Si摩尔比及Zr的添加对Al-Mg-Si合金性能的影响及其机理

杨 昭, 付嘉妮, 徐雪璇, 叶於龙, 谭力笏

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 本文研究了Mg-Si摩尔比及Zr的添加对Al-Mg-Si合金力学、导电性能与耐热性能及其影响机理。发现合金中Mg-Si摩尔比低于2时, 有利于 $\beta''$ 相形核并得到细小弥散的 $\beta''$ 相, 提高合金力学性能; 过剩Si因溶解度低对导电率的不利影响小。随着合金中Mg-Si摩尔比增大并超过2.5,  $\beta''$ 相形核率降低并形成较粗的 $\beta''$ 相, 同时出现富Mg粗大相, 力学性能变差; 时效后过剩Mg仍固溶于基体, 增加晶格畸变程度, 降低了导电率。添加Zr元素使合金的导电率下降, 抗拉强度升高。Zr溶质原子降低了合金中Mg、Si原子的扩散速率。在含0.13%Zr和0.18%Zr的铝基体中Mg、Si原子扩散系数分别为无Zr铝基体中Mg、Si原子扩散系数的0.92与0.75。因而含Al-Mg-Si-Zr合金中较低的Mg、Si原子扩散系数延长了 $\beta''$ 相形核孕育期, 阻碍了 $\beta''$ 相长大, 使 $\beta''$ 相更细小弥散;  $\beta''$ 相向 $\beta'$ 相转变速度变慢, 合金的力学性能与耐热性能增强。

**关键词:** Al-Mg-Si合金; Zr添加; 耐热铝合金; 析出相; 扩散

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1617-13

中图分类号: TU512.4

文献标志码: A

**引文格式:** 杨 昭, 付嘉妮, 徐雪璇, 等. Mg-Si摩尔比及Zr的添加对Al-Mg-Si合金性能的影响及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1617-1629. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42751

YANG Zhao, FU Jia-ni, XU Xue-xuan, et al. Effect of Mg-Si molar ratio and Zr addition on properties of Al-Mg-Si alloy and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1617-1629. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42751

我国能源电力基地多分布在西部地区, 而工业生产基地多分布在沿海地区, 需要通过高效的电力传输系统实现电力的大跨度配送。提高电力系统传输效率通常有两种方法: 一是通过改良导线提高电缆的导电性, 减少电力损失<sup>[1-3]</sup>; 二是通过提高电压、增加传输系统的容量, 降低线路的相对功率损耗<sup>[4]</sup>。随着特高压变压器技术的进步, 高压输电方案已被证明更有效, 并已逐步应用于我国百万千瓦电力传输系统。然而, 特高压方案会形成较高线路工作温度, 要求架空电缆具有更低的电阻率和更高

的耐热性能。由Al-Zr合金制成的耐热钢芯铝绞线(TACSR)电缆, 其允许工作温度在150~230℃范围内, 被认为是最佳候选材料之一<sup>[5-6]</sup>。然而因为腐蚀保护问题, TACSR电缆服役寿命远远短于全铝合金电缆(AAAC)<sup>[7]</sup>。开发工作温度大于150℃的AAAC电缆在输电线路中更具前景。

Al-0.13%Zr合金线具有良好的导电性, 但是, 其抗拉强度在150~180 MPa之间<sup>[8]</sup>, 不能满足AAAC电缆的要求。商用AA6101/AA6201等Al-Mg-Si合金广泛用作架空输电线路的AAAC电缆材

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40382); 国家重点研发计划资助项目(2022YFE0109600); 自然科学基金资助项目(U1864209)

收稿日期: 2021-12-06; 修订日期: 2022-01-19

通信作者: 杨 昭, 副教授, 博士; 电话: 18874028486; E-mail: zyang@csu.edu.cn

料<sup>[9]</sup>,强度和导电性的综合性能较好,然而其允许工作温度较低。为了开发工作温度为150℃和导电率大于61%IACS的AAAC电缆,很多工作研究了提高耐热Al-Mg-Si合金导线性能的方法。在Al-Mg-Si合金中添加Zr有望提高合金的强度和耐热性。BAHRAMI等<sup>[10]</sup>向Al-Mg-Si合金中添加了质量分数为0.1%的Zr,强度和伸长率从160MPa和3.2%分别提高到292MPa和9.5%。YUAN等<sup>[11]</sup>的研究表明,在6101合金中添加质量分数为0.145%的Zr可使合金在180℃老化处理400h后软化程度最小。DANG等<sup>[12]</sup>研究发现,添加质量分数为0.2%~0.4%Sc和0.1%~0.2%Zr的Al-Mg-Si-Mn合金可以细化晶粒,提高力学性能。然而,Zr对Al-Mg-Si合金的Mg<sub>2</sub>Si沉淀影响机制还少见报道。在Al-Mg-Si合金T51形变热处理工艺中,Mg<sub>2</sub>Si通过GP区→β''→β'→Mg<sub>2</sub>Si相变序列从铝基体中析出<sup>[13-15]</sup>。不同的Mg-Si摩尔比会影响Al-Mg-Si合金电缆的微观结构和性能特性<sup>[16]</sup>。由于Zr在α(Al)中缓慢扩散,L12结构的Al<sub>3</sub>Zr虽然呈热力学亚稳态,但具有抑制再结晶、确保高温强度的作用<sup>[17]</sup>;在约475℃时,L12(Al<sub>3</sub>Zr)沉淀粗化并转变为D023平衡结构<sup>[18-20]</sup>。LITY'NSKA等<sup>[21]</sup>发现在Al-1.0Mg-0.6Si-0.5Zr合金中,初生颗粒Al<sub>3</sub>Zr相、Mg<sub>2</sub>Si相和AlFeSi相在一定温度下形成晶界聚合物。FU等<sup>[22]</sup>发现Zr能阻碍Mg-Si相的长大。赵辉等<sup>[5]</sup>发现微量Si能促进Zr、Sc、Er等多元强化相析出。以上研究表明,Zr和Mg-Si相是高强耐热铝导线的重要元素,Zr在Al-Mg-Si合金中的作用值得深入研究。

本文探讨了通过改变Mg-Si摩尔比和Zr含量影

响Al-Mg-Si合金电缆的微观结构,改良合金高温力学性能及电气性能的方法。

## 1 实验

依照6101合金规格制备了Al-Mg-Si合金,分别是六种无Zr的Al-Mg-Si合金(简称A1-6),其中,包括Mg-Si摩尔比接近2:1,Si过量(Mg-Si摩尔比<2:1)和Mg过量(Mg-Si摩尔比>2:1)的情况;以及三种含Zr的Al-Mg-Si合金(简称Z1-3),Zr含量分别是0.13%、0.18%和0.23%(质量分数),分别代表Zr含量小于、等于、大于包晶点(Zr 0.18%)的三种情况;具体成分见表1。实验以AA1070铝锭、晶体硅(433)、纯镁锭、Al-10Zr中间合金为原料,电阻炉结合石墨黏土坩埚进行熔炼,通99.99%氩气除气除杂。铸铁模浇成直径50mm的圆形铝锭,铝锭在箱式电阻炉中以530℃均匀化;经表面车削后,将铸锭在480℃保温2.5h后以25倍挤压比挤压成d 10mm的线坯,再采用多道次(d 10mm~d 9mm)拉拔成d 8mm的导线线杆。最后,拉拔后导线置于箱式电阻炉中进行时效处理。含Zr铝合金杆的耐热性在箱式炉中进行,铝合金杆人工时效处理温度为200℃,时间分别是2、4、6、12、24、36、48、72和96h。

固态相变是在NETZSCH-DSC-200F3型差热分析仪上进行:直径3mm×1mm的圆片状淬火态试样在氩气保护环境下以10℃/min的升温速度升温至500℃,标样为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

拉伸试验在CSS-4100型电子万能力学试验机

表1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of experiment alloys

Alloy No.	w(Mg)/%	w(Si)/%	n(Mg)/n(Si)	w(Zr)/%	Element excess, w
A1	0.58	0.60	1.13	0	Si, 0.25%
A2	0.58	0.49	1.38	0	Si, 0.15%
A3	0.59	0.39	2	0	Si, 0.05%
A4	0.76	0.35	2.53	0	Mg, 0.15%
A5	0.86	0.35	2.86	0	Mg, 0.25%
A6	0.96	0.35	3.20	0	Mg, 0.35%
Z1	0.53	0.45	1.37	0.13	Si, 0.15%
Z2	0.59	0.45	1.53	0.18	Si, 0.15%
Z3	0.58	0.49	1.38	0.23	Si, 0.15%

上进行, 室温下加载速度为 2 mm/min。导电率由惠斯通电桥法 20 °C 下测量, 设备为正阳 9850 微欧姆计。金相用奥林巴斯 PMG3 光学显微镜(OM)偏光成像, 金相试样在 7% $\text{HBF}_4$  与 93% $\text{H}_2\text{O}$ (体积分数)的溶液中电化学蚀刻。高倍显微组织和第二相大小及结构分析采用 Quanta MK2-200 型扫描电镜结合 JEM-3010 型透射电镜进行观察。透射电镜(TEM)样品通过双射流化学抛光进行预处理, 电解液为 30% $\text{HNO}_3$ +70% $\text{CH}_3\text{OH}$ (体积分数), 抛光温度为 -30 °C, 电压为 20 V。所有 TEM 分析均沿  $\langle 001 \rangle$  晶向成像, 平均 Mg-Si 沉淀析出针状相( $\beta''$ )长度和数量密度从 TEM 亮场像图片中量化得到。

平均 Mg-Si 沉淀析出针状相长度由三次测量的平均值计算得出三个不同晶内观察区域的针状相长度。沉淀析出相的二维数密度被定义为  $N_A=N/A$ 。其中,  $N$  为平面内斑点数量,  $A$  为平面面积<sup>[23]</sup>。根据体视学方法<sup>[24]</sup>, 可以将二维数量密度换算为三维数量密度<sup>[25]</sup>, 其换算公式为  $N_V=2N_A/3L$ 。其中,  $L$  为析出相的平均长度。考虑到  $\beta''$  相在  $\alpha(\text{Al})$  基体的三维相互垂直析出, 总的  $\beta''$  相数目约为圆斑数的三倍, 因此, 总的  $\beta''$  相体积密度应该为:  $P_V=3N_V=2N/AL$ 。

## 2 实验结果

### 2.1 Mg-Si 对 Al-Mg-Si 合金力学性能和导电性能的影响

图 1 所示为不同 Mg-Si 摩尔比 Al-Mg-Si 合金热挤压拉拔后经 180 °C 时效时的抗拉强度和导电率随时效时间的变化曲线。由图 1(a)可知, 整体上看合金抗拉强度随时效时间的变化趋势基本一致。抗拉强度在时效初期(0~5 h)迅速上升, 到达峰值后随时间延长缓慢下降。当 Mg-Si 摩尔比较低时(Si 过量), A1、A2、A3 合金在时效 2 h 左右即到达抗拉强度的峰值, 分别为 210.4 MPa、212.7 MPa 和 185.05 MPa。而当 Mg-Si 摩尔比较高时(Mg 过量), A4、A5、A6 合金在 5 h 左右才达到抗拉强度的峰值, 分别为 181.6 MPa、180.6 MPa 和 178.5 MPa。从抗拉强度的峰值变化趋势可以判断, 合金中过剩 Si 含量有利于提高合金强度; 而过剩 Mg 的增加并不能有

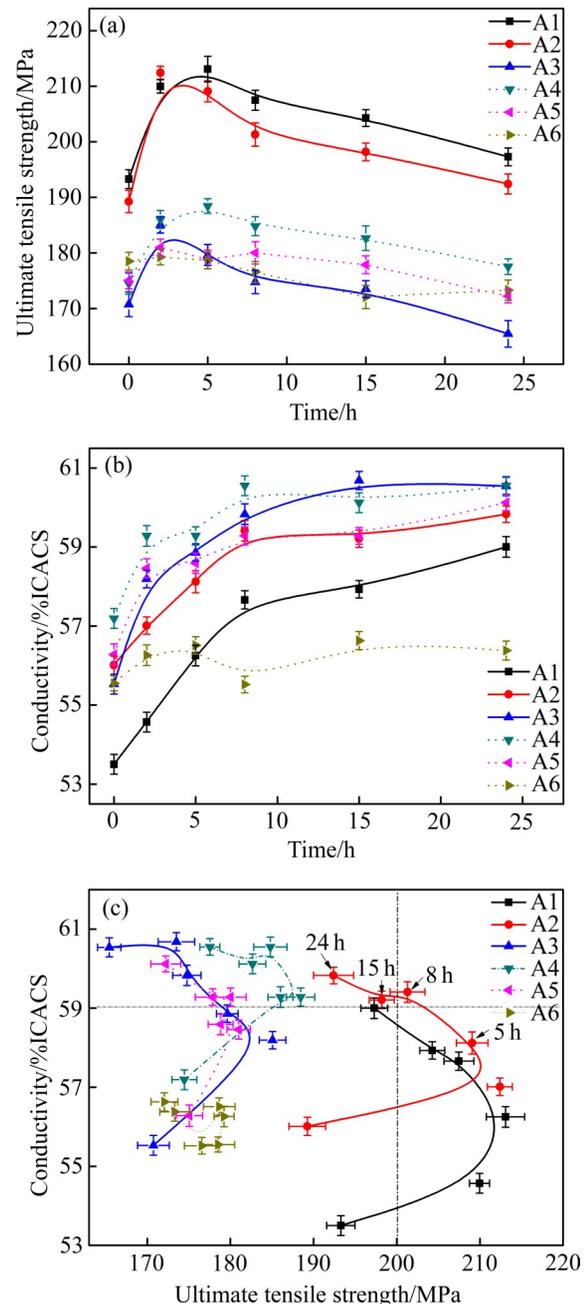


图 1 Al-Mg-Si 合金力学性能和导电率随时效时间的变化曲线

Fig. 1 Changing curves of tensile strength, conductivity with aging time of Al-Mg-Si alloy: (a) Tensile strength; (b) Conductivity; (c) Comparison between tensile strength and conductivity

效提高时效强化效果。

由图 1(b)可知, 合金的导电率均在 0~8 h 内快速拉升, 然后进入缓慢上升阶段, 导电率整体随时效时间的延长呈稳定上升趋势。Mg-Si 摩尔比不同, 合金导电率的变化趋势不同。当 Si 过量时, 合

金导电率随Mg-Si摩尔比的上升而上升；当Mg过量时，合金导电率随Mg-Si摩尔比的上升而下降。图1(c)所示为实验合金抗拉强度与导电率的变化关系曲线。用抗拉强度为200 MPa的纵轴、导电率为59%IACS的横轴将图1(c)划分成四个区域，右上区域为性能最好的部分。由图1(c)可知，Si过量Al-Mg-Si合金在时效8 h时力学性能处于右上区域的范围内，且该合金导电性能也进入右上区域。因此，在实验室条件下，少量Si过量合金A2获得了力学性能与导电性能的最优匹配。

## 2.2 Zr含量对Al-Mg-Si合金力学性能和导电性能的影响

针对少量Si过量合金具有较好导电率的情况，采用Zr对Si过量Al-Mg-Si合金(其Mg-Si摩尔比与A2合金相似)进行了改良。图2所示为A2、Z1、Z2和Z3合金试样在200 °C下时效96 h时力学性能和导电率的变化情况。图2(a)~(d)四个分图中四条导电率曲线表明所有试样的导电率在时效早期(6 h前)

会略微下降，之后均随着时效时间的延长试样的导电率越来越大，并最终达到稳定值。其中，不含Zr的试样(A2)导电率最大，在24 h时效后可达60.11%IACS。随着Zr含量的增加，合金试样的导电率逐渐降低。这是因为添加Zr元素之后，会引起Al晶体点阵畸变增大，增加合金内部的电子散射，进而降低其导电率<sup>[10]</sup>。0.13%(Z1)、0.18%(Z2)和0.23% Zr(Z3)含量的试样最大导电率分别为59.38%IACS、57.79%IACS和57.26%IACS。可以发现，加入0.13%Zr的Z1合金试样的导电率较无Zr的A2试样损失不大；超过0.13%后，导电率下降得较快。

比较图2(a)~(d)四个分图可以发现，随着Zr含量的增加，导电性能和力学性能峰值会出现推迟的现象。Zr含量越多，导电率曲线的斜率越小，导电率增加得越缓慢。图2(a)中不含Zr的试样在时效24 h后达到稳态，而图2(d)中0.23%Zr的试样需要48 h。图2(a)~(d)中的四条抗拉强度曲线显示，除了0.13%Zr之外，其他合金试样均出现了“双峰时

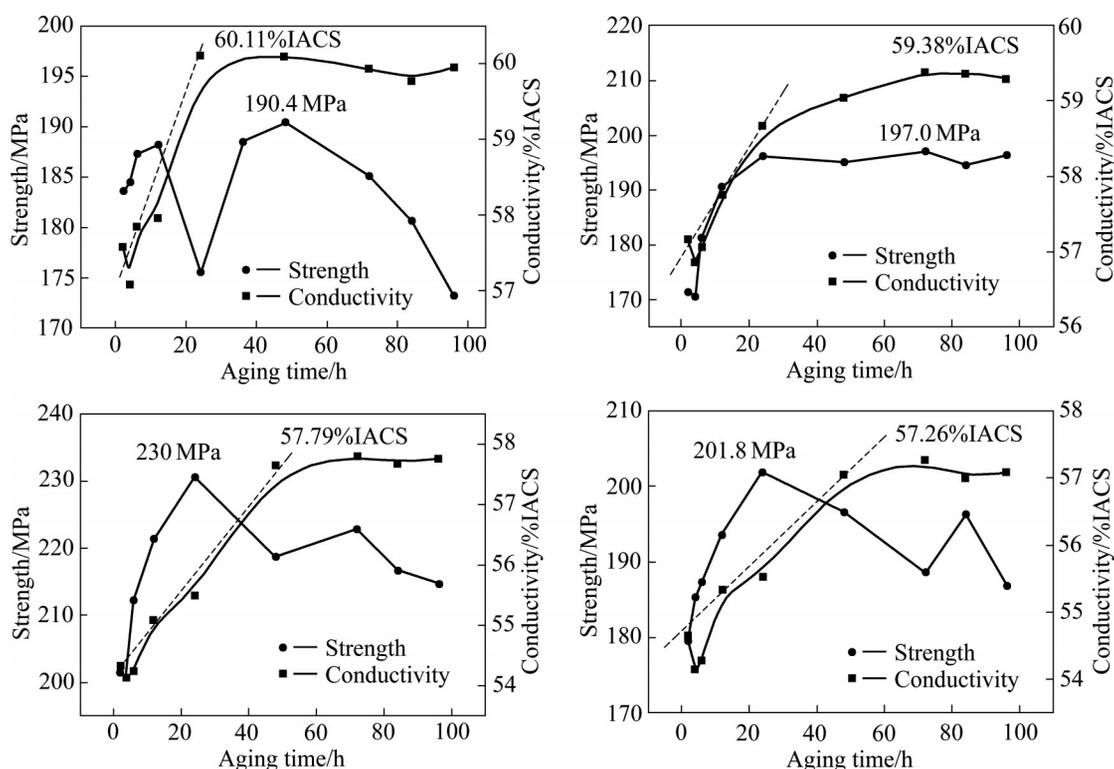


图2 Al-Mg-Si-(Zr)合金的抗拉强度和导电性能随时效时间的变化曲线

Fig. 2 Tensile strength and electrical conductivity of Al-Mg-Si-(Zr) alloy as function of aging time: (a) Without Zr; (b) 0.13% Zr; (c) 0.18% Zr; (d) 0.23% Zr

效”的现象。不同 Zr 含量的合金到达峰值强度的时间不同, 不含 Zr 的合金试样第一个和第二个强度峰分别出现在时效 12 h 及 48 h 时(见图 2(a)), 而含 0.23%Zr 的合金试样则两个峰分别出现在 24 h 及 86 h(见图 2(d))。另外, 峰与峰之间低谷的出现有一定时间差。Zr 含量越高, 低谷出现的时间越延后。

### 2.3 Zr 含量对 Al-Mg-Si 合金相组织影响

图 3 所示为 Mg-Si 摩尔比和 Zr 含量对 Al-Mg-Si 合金挤压组织 200 °C 时效后的影响。由图 3 可以看出, 含 Zr 和不含 Zr 合金的组织形貌有较大区别, 不含 Zr 合金的晶粒沿挤压方向伸长, 挤压组织呈拉长条状且较为粗大; 而含 Zr 合金的晶粒为细小的等轴晶, 且随着 Zr 含量的增加, 合金晶粒进一步细化。实验中未发现 Mg-Si 摩尔比的变化对挤压组织的影响<sup>[6]</sup>。

### 2.4 合金时效析出相的 SEM 观察结果

图 4(a)和(b)所示分别为 Si 过量、Mg 过量 Al-Mg-Si 合金热挤压冷拉线坯经 5 h、200 °C 时效的析

出相特征。由图 4(a)和(b)可以看出, 两种合金都具有短方条状 Al-Fe-Si 析出相。不同的是 Si 过量 Al-Mg-Si 合金中 Al-Fe-Si 析出相数量较多, 尺寸稍大, 有的出现分叉。而 Mg 过量 Al-Mg-Si 合金中短条状 Al-Fe-Si 析出相数量少, 且尺寸小; 合金中还出现了菊花形富 Mg 第二相。菊花形富 Mg 相尺寸大于 Al-Fe-Si 析出相尺寸, 且分布集中。

图 4(c)和(d)所示分别为低 Zr 含量和高 Zr 含量 Al-Mg-Si 合金热挤压冷拉线坯经 24 h、200 °C 时效的析出相特征。由图 4(c)和(d)可以看出, 低 Zr 含量 Al-Mg-Si 合金中颗粒分布较为分散, 富 Zr 相较小。高 Zr 含量 Al-Mg-Si 合金中 Zr 相较粗大的同时, 大部分第二相都集中在一起, 发生了团簇。这也解释了图 2 中高 Zr 合金力学性能偏低的原因。

### 2.5 Mg-Si 针状析出相的 TEM 观察结果

图 5(a)~(c)所示为 Si 过量 0.15%(A2), Mg 过量 0.15%(A4)、0.25%(A5)合金 200 °C 时效 5 h 后沿 Al 基体<100>方向观察的 TEM 明场像。三种合金组织中均有针状和棒状的相沿基体<100>方向析出, 尺寸介于 50~100 nm。Si 过量 0.15% 合金组织中主要

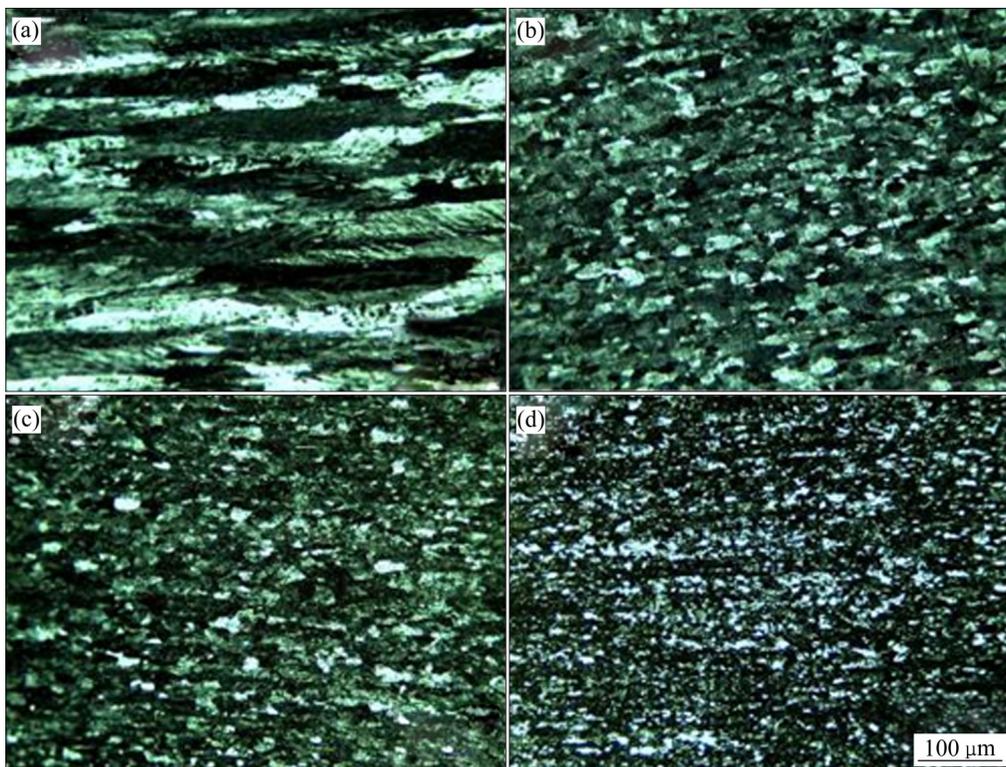


图 3 不同 Zr 含量 Al-Mg-Si 合金的金相组织

Fig. 3 Metallographs of Al-Mg-Si alloys with different Zr addition: (a) Without Zr; (b) 0.13%Zr; (c) 0.18Zr; (d) 0.23%Zr

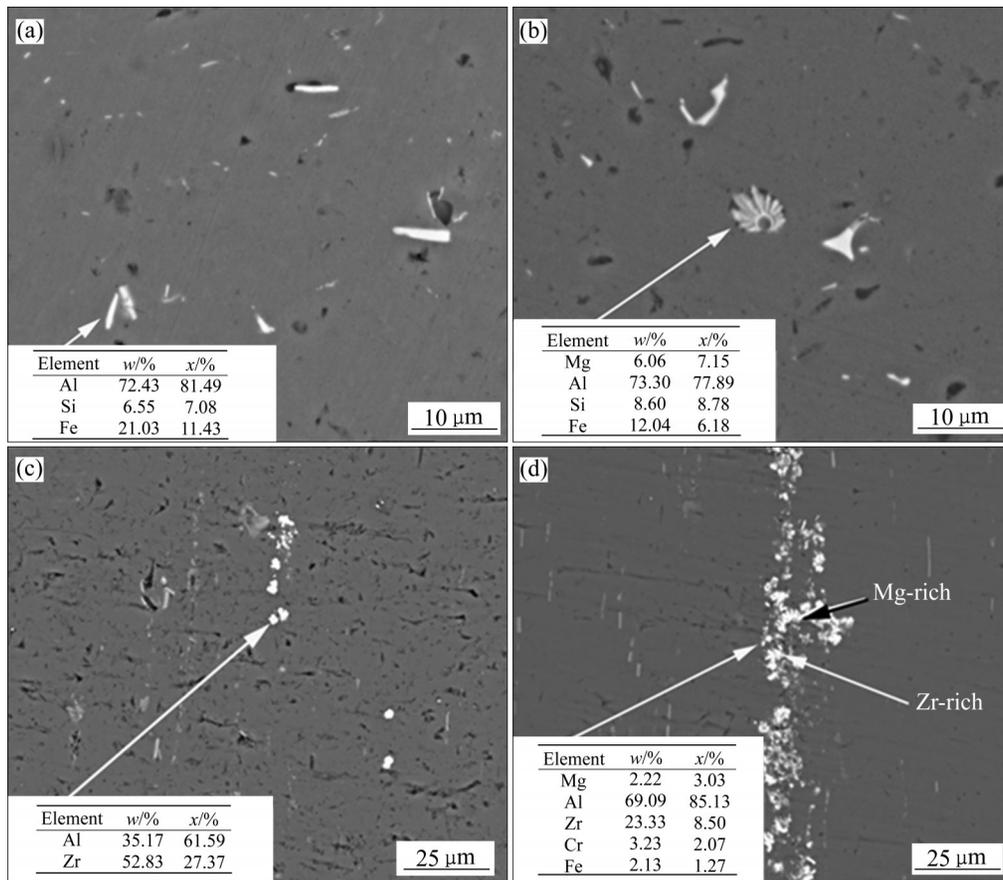


图4 Al-Mg-Si-(Zr)合金析出相的SEM像

Fig. 4 SEM images of precipitated phase of Al-Mg-Si-(Zr) alloy: (a) Si excess and without Zr; (b) Mg excess and without Zr; (c) 0.13%Zr; (d) 0.23%Zr

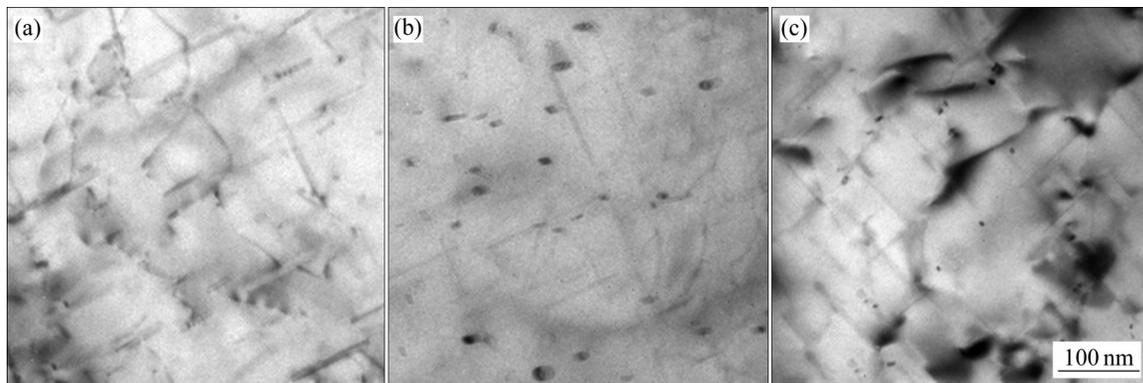


图5 不同Mg、Si过量程度Al-Mg-Si合金时效5 h后的TEM像

Fig. 5 TEM images of aged Al-Mg-Si alloy with Mg excess and Si excess: (a) Si excess 0.15%; (b) Mg excess 0.15%; (c) Mg excess 0.25%

以密集的针状的 $\beta''$ 相为主，Mg过量0.15%合金组织中，析出略为稀疏的 $\beta''$ 相，继续增加Mg过剩量达到0.25%时，析出相的密度有明显的下降，分布也不是很均匀。综合比较，Si过量0.15%合金组织中析出的 $\beta''$ 相最为密集和弥散，这可能是由于过量

元素对析出相形核率的影响造成的。Mg过量则因为Mg的扩散系数较高，因此，在长时间的时效后析出相颗粒合并长大。

图6所示为不同Zr含量的Al-Mg-Si合金析出相的TEM像。由图6可知，不含Zr的A2合金在时效

5 h后析出尺寸较长的 $\beta''$ 相, 且随着时效时间的延长, 在24 h时效后 $\beta''$ 相长大到尺寸接近200 nm, 密度也十分大, 此时对位错的阻碍作用非常大, 强

化效果好。从图2(a)也可以看到, 在24 h时效后强度达到最大。由图6(f)可知, 加入0.13%Zr的Z1合金在时效96 h后, 仍可看到大量的 $\beta''$ 相, 此时 $\beta''$

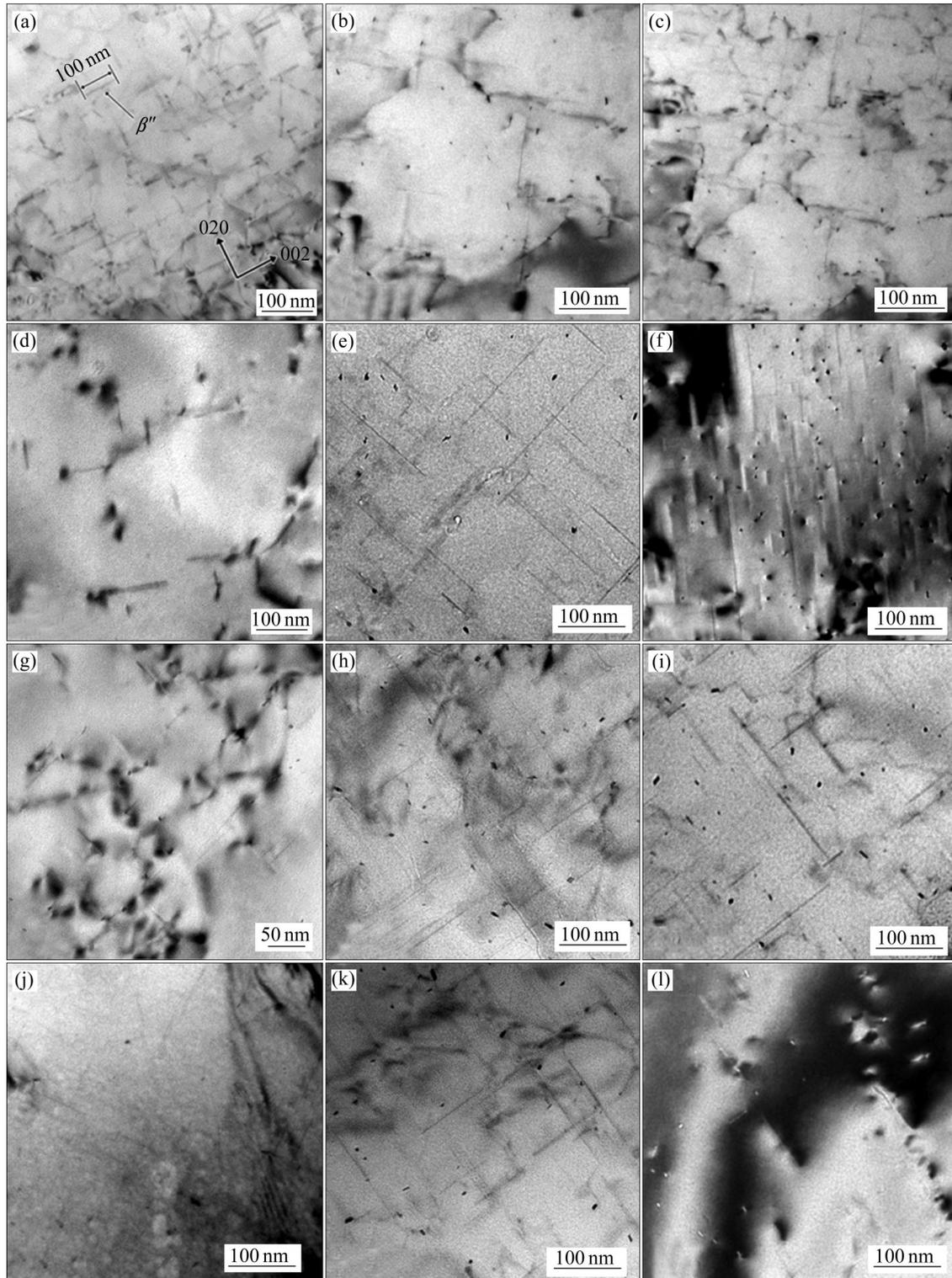


图6 Al-Mg-Si-(Zr)线坯不同时效时间的TEM像<sup>[22]</sup>

**Fig. 6** TEM images of Al-Mg-Si-(Zr) rods aged for different times<sup>[22]</sup>: (a) Without Zr, 5 h; (b) Without Zr, 24 h; (c) Without Zr, 48 h; (d) 0.13%Zr, 12 h; (e) 0.13%Zr, 48 h; (f) 0.13%Zr, 96 h; (g) 0.18%Zr, 24 h; (h) 0.18%Zr, 48 h; (i) 0.18%Zr, 96 h; (j) 0.23%Zr, 48 h; (k) 0.23%Zr, 72 h; (l) 0.23%Zr, 96 h

相尺寸较长,分布均匀,第二相间距非常小,对力学性能十分有利。这也解释了图2(b)中含0.13%Zr的Al-Mg-Si合金在时效96 h后强度仍保持不变的原因。从图6(h)、(i)中可以看到,含0.18%Zr的Z2合金在时效48 h后会出现 $\beta''$ 相和 $\beta'$ 相共存的现象,且这种现象维持时间长,时效96 h后 $\beta''$ 相和 $\beta'$ 相的尺寸和含量基本没有发生变化。通过对含0.23%Zr的Z3合金在不同时效时间下的TEM像对比,如图6(j)~(l)所示,发现时效48~96 h后合金中第二相粒子分布的规律性不明显,难以利用低Zr合金中Mg-Si相演变规律进行分析。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Al-Mg-Si-(Zr)合金中强化相的析出

通常Al-Mg-Si合金中Mg-Si析出相是最重要的强化相。其分布密度与尺寸决定了合金的力学性能。时效时,Mg-Si中间化合物的析出序列为GP区— $\beta''$ 相— $\beta'$ 相— $\beta$ 相<sup>[13-15]</sup>,与基体的取向关系逐渐由共格的GP区,经 $\beta''$ 、 $\beta'$ 相的半共格,最终变为 $\beta$ 相的完全不共格<sup>[7]</sup>。 $\beta''$ 相占用强化元素少、尺寸小且分布弥散,被认为强化效果优于 $\beta'$ 相和 $\beta$ 相,同时由于 $\beta''$ 相吸收了足够的固溶原子,因此能有效地提高合金导电率。提高 $\beta''$ 相在时效过程中的析出比例成为提高Al-Mg-Si合金力学性能和电性能的最佳途径。防止 $\beta''$ 相和 $\beta'$ 相向 $\beta$ 相转变成为了Al-Mg-Si合金耐热性能的关键。

图7所示为典型Si过量、Mg过量、含Zr的Al-Mg-Si合金淬火态试样DSC升温曲线。从图7(a)可以看出,随着Si的过量,在DSC曲线中 $\beta''$ 相的吸热峰异常明显,而 $\beta'$ 相和 $\beta$ 相的吸热峰变得平缓不突出。但是,当Mg含量较高时(见图7(c)),则 $\beta'$ 相和 $\beta$ 相的吸热峰变得突起,而 $\beta''$ 相的吸热峰则变得不突出。通常 $\beta''$ 相的Mg-Si摩尔比接近5:6,因此,在Si过量基体中(见表1)由成分起伏产生的Mg-Si摩尔比接近5:6的原子团簇更多,更易形成 $\beta''$ 相。 $\beta'$ 相和 $\beta$ 相Mg-Si摩尔比接近2:1时,在Mg过量基体中由成分起伏产生的Mg-Si摩尔比接近2:1的原子团簇更多,因此易形成 $\beta'$ 相和 $\beta$ 相。由于

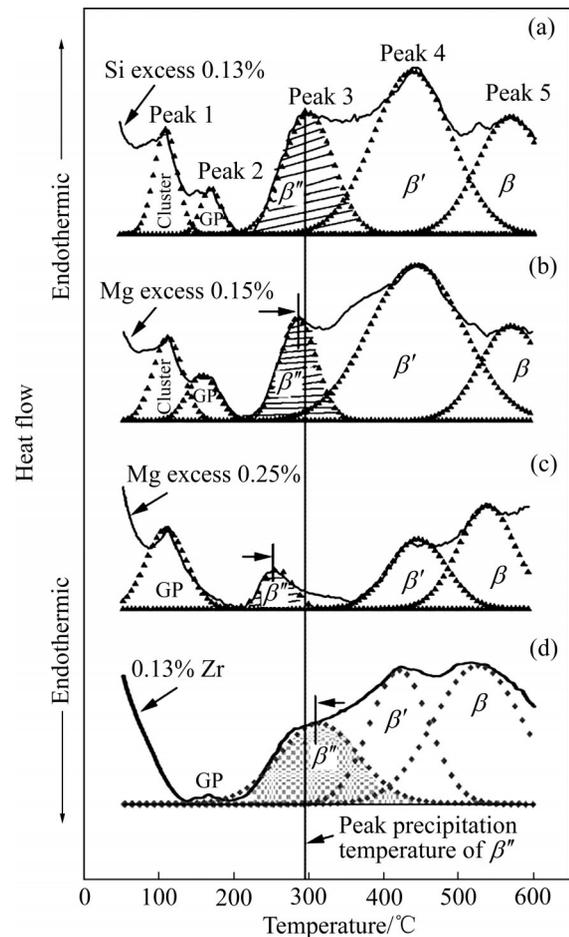


图7 典型Si过量、Mg过量、含Zr的Al-Mg-Si合金淬火态试样DSC升温曲线

Fig. 7 DSC heating curves of typical Si excess(a), Mg excess(b), (c) and Zr containing(d) Al-Mg-Si alloy under quenching state

$\beta'$ 相和 $\beta$ 相与基体的体积自由能差更大,其析出均比 $\beta''$ 相慢。因此, $\beta''$ 相在Si过量的合金中析出更多、更密集(见图4)。

当Si过量的Al-Mg-Si合金中加入Zr后,如图7(d)所示, $\beta''$ 相析出相随温度的正态分布的中轴线向高温区域发生移动。这代表 $\beta''$ 相析出发生了迟滞,但是Si过量含Zr合金中 $\beta''$ 析出相放出热量比例关系与Si过量无Zr合金相似。从DSC中第二相析出温度向高温移动、吸热峰变低平的现象,可以分析到 $\beta''$ 相析出速度变慢,析出相尺寸变小。如果 $\beta''$ 相完全析出,则 $\beta''$ 相数量必然变多,分布变弥散。值得一提的是,在本实验中添加Zr使GP区的吸热峰变小,这也进一步表明原子跃迁扩散速率变慢。

### 3.2 Si 过量 Al-Mg-Si 合金的高强度高导电机理

单纯地通过增加 Mg、Si 过剩原子固溶度并不能有效地提高合金的强度和导电率, 且导电率随合金中过剩 Mg 含量的增加而降低的程度要大于过剩 Si 含量的影响。这是由于 Mg 在铝基体中固溶极限很大, 约为 17.4%。合金经时效处理后(见图 4), 过量的 Mg 不会单独析出, 依然会存在于基体中引起很大程度上的晶格畸变。与之相反, 过剩 Si 元素在铝基体中的溶解度较低, 时效后大部分过剩 Si 原子以细小球化颗粒析出, 对基体的晶格畸变影响较小, 同时起到了一定的沉淀强化作用。为了验证上述分析, 通过 XRD 实验测量了不同 Mg 过量合金时效 5 h 后的基体晶格常数。并以 Mg<sub>2</sub>Si 恰为 0.95% 且无 Mg、Si 元素过量时的合金的晶格常数为参照, 评估了合金畸变程度与 Mg 过量程度的关系, 其结果如图 8 所示。结果表明, Si 过量引起的基体晶格畸变程度要小于相同程度 Mg, 验证了上述分析。

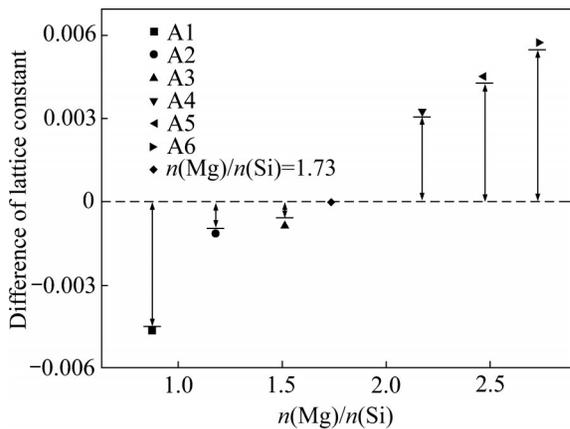


图 8 时效 5 h 后 Mg-Si 摩尔比与晶格常数的关系(通过高能 X 射线衍射)

Fig. 8 Relationship between Mg-Si molar ratio and lattice constant after aging for 5 h (by high energy X-ray diffraction)

在 Mg 过量由 0.15% 增至 0.35% 过程中, 时效处理后, 虽然有适量的 Mg 元素依然存在于基体中增加对位错的阻碍作用, 提升合金的强度, 但过量的 Mg 元素会显著降低 Mg<sub>2</sub>Si 在基体中的溶解度, 使强化相容易从基体中析出并长大粗化(见图 4(b)中标出的菊花状富 Mg 相), 使合金强化效果不明显, 这与 MONDOLFO<sup>[26]</sup>研究结果相符合。

### 3.3 Zr 含量对 Al-Mg-Si-Zr 合金的耐热性能强化机理

从图 5 可以发现, 热挤压冷拉拔线杆 200 °C 以下时效时, 并没有可观察到 Al<sub>3</sub>Zr 颗粒析出。通常 Al<sub>3</sub>Zr 在 320 °C 以上时间超过 24 h 才会析出形成大量的强化相<sup>[27]</sup>, 按照 Al<sub>3</sub>Zr 颗粒钉扎位错的耐热合金理论, 热挤压态 Al-Mg-Si-Zr 合金 200 °C 时效时本不应具备很高的高温强度与耐久性, 但本实验中 Zr 元素的添加使得合金具有较好的耐热性。

图 9 所示为依据图 5 中数据对 β'' 相粒子进行定量分析后计算出的不同时效时间下合金试样中 β'' 相粒子的长度尺寸及数量密度。根据图 9(a), 时效初期, 合金中 β'' 相粒子会随着时效时间增加发生长大。一段时间时效后, β'' 相长大到峰值, 随后长度开始减小, 此时 β'' 相向 β' 相转变。不含 Zr(A2)、含 0.13% Zr(Z1)和含 0.18% Zr(Z2)的合金中 β'' 相最大长度可达 170 nm 左右, 而含 Zr 0.23% 的 Z3 合金中最长 β'' 相则为 150 nm 左右。高温时效过程中,

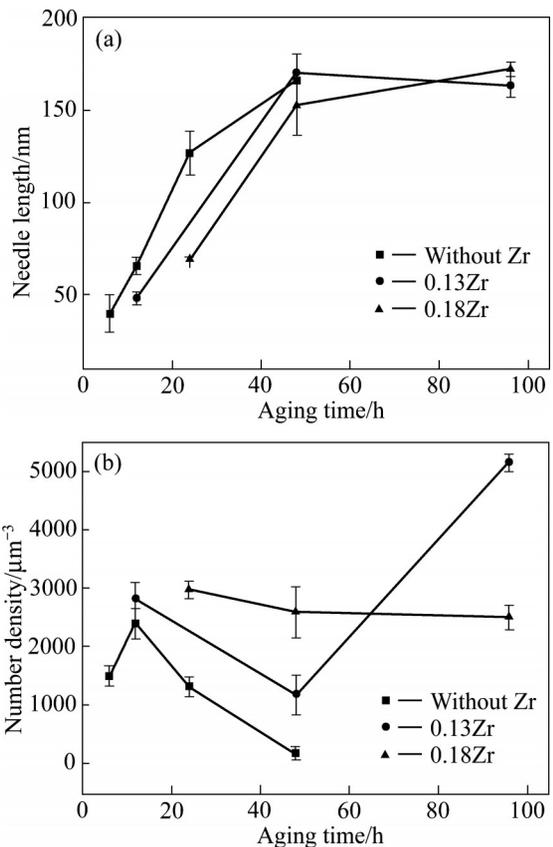


图 9 析出相的定量测量

Fig. 9 Quantitative measurements of precipitates: (a) Average length of precipitate needles; (b) Precipitate number density

低 Zr 的 Z1 和 Z2 合金的  $\beta''$  相尺寸最大保留时间长, 说明它们较难发生溶解。相同时效时长时, 随着 Zr 含量的增加,  $\beta''$  相的尺寸减小, 这说明 Zr 元素的添加阻碍了  $\beta''$  相的长大。

图 9(b) 所示为几种 Al-Mg-Si-(Zr) 合金中  $\beta''$  相分布密度与时效时长的关系。可见, 含 Zr 合金比不含 Zr 合金的  $\beta''$  相析出更多。随时效时长的增加, 由于没有 Zr 的钉扎, 无 Zr 合金中  $\beta''$  相分布密度快速降低, 48 h 后  $\beta''$  相的基本消失, 依照文献推测  $\beta''$  相转变成更粗、更短、体积更大的  $\beta'$  相和  $\beta$  相。含 Zr 合金中,  $\beta''$  相的分布密度经 96 h 时效后仍处于较高水平, 这说明 Zr 元素的添加提高了  $\beta''$  相的热稳定性, 从而提高了合金的耐热性能。

Mg-Si 强化相析出过程包括形核和长大。不管形核还是析出相的长大, 均需原子扩散参与。原子扩散的微观机制有交换机制、间隙机制和空位机制, 置换式固溶原子 Mg 和 Si 的扩散机制主要是空位机制。在人工时效时, 温度加快了空位对的迁移和空位与 Mg、Si 原子的交互作用, 同时也增加了空位浓度, 因此析出相形核率与长大速度增大<sup>[28-29]</sup>。图 7 中, 含 Zr 合金 Mg-Si 相形成的孕育期增长以及 GP 区吸热峰下降, Mg-Si 析出相形核时间变长, 图 9 中 Mg-Si 相的长大速率降低, 表明 Zr 延缓了 Mg-Si 相形核和长大。根据 PELLEG<sup>[30]</sup>, Zr 与 Al 基体中的空位结合能高, 为 0.33 eV, 高于 Mg、Si 原子与空位的结合能, 因此 Zr 优先与空位产生交互作用。然而 Zr 原子的扩散激活能非常高, 扩散困难, 使得大量空位被 Zr 束缚, 降低了 Al 基体可移动空位浓度。从而降低了 Mg、Si 原子在含 Zr 铝基体中扩散速率。通常固溶 Zr 越多, 铝基体中可移动空位浓度越少, Zr 对 Mg-Si 相析出与长大的抑制越强。

在 T51 形变热处理过程中, 冷变形大大增加了基体中位错密度。Mg、Si 原子会沿位错的扩散, 增加形核率。刃型位错像是一根具有空隙度的管道, Mg、Si 原子可以沿着位错管道迁移, 所需要的激活能很小。溶质原子与位错有交互作用, 由于尺寸效应, 尺寸大于溶剂原子的溶质会移动到刃位错下方。FORKER<sup>[31]</sup>测定 Al、Mg、Si 和 Zr 原子尺寸分别为 0.143 nm、0.160 nm、0.117 nm 和 0.162

nm。Mg 和 Zr 原子尺寸比溶剂 Al 原子的原子尺寸大, 会移动到刃位错下方, 由于 Zr 的扩散系数很小且几个 Zr 原子即可钉扎住一整条位错, 因此 Mg 原子沿位错迁移的扩散也将受到 Zr 原子的阻碍。

为探明 Mg、Si 原子在时效析出时扩散系数随 Zr 的添加减小的情况, 此处采用 Ostwald 熟化理论对扩散系数进行演算。Ostwald 熟化理论描述时效过程中第二相长大的动力学规律的公式如下<sup>[32]</sup>:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2DV_m C_a(\infty)}{RT} \frac{1}{r} \left( \frac{1}{r_0} - \frac{2}{r} \right) \quad (1)$$

式中:  $r$  为时效  $t$  时间后的  $\beta''$  相尺寸;  $D$  为 Mg 与 Si 原子的表观扩散系数;  $R$  为摩尔气体常数;  $V_m$  为第二相的摩尔体积;  $C_a(\infty)$  为 Al 中 Mg 与 Si 的平衡浓度;  $r_0$  为  $\beta''$  相的临界半径, 受基体的固溶度和时效温度影响。当  $r=r_0$  时,  $dr/dt=0$ , 这种尺寸的粒子既不长大也不溶解; 当  $r<r_0$  时,  $dr/dt<0$ , 这种尺寸粒子太小, 会发生溶解; 当  $r>r_0$  时,  $dr/dt>0$ , 粒子会长大。

根据图 9 中  $\beta''$  相平均长度与时效时间的关系, 将  $\beta''$  相平均长度近似为析出相的平均半径, 可以作长大速率  $dr/dt$  与半径倒数  $1/r$  的曲线, 其结果如图 10 所示。为符合 Ostwald 熟化理论, 将图 9 中的数据进行了二次多项式拟合。

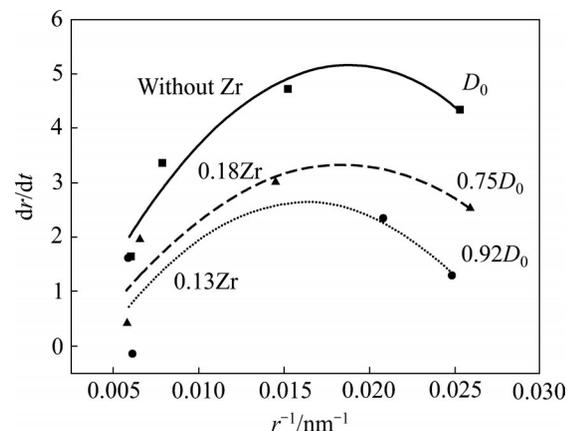


图 10 析出相长大速率与其半径倒数的拟合曲线<sup>[22]</sup>

Fig. 10 Quadratic fitting curves of particle ripening rate and reciprocal of radius for tested alloys<sup>[22]</sup>

式(1)中,  $dr/dt$  是  $1/r$  的二元一次函数。本研究中, 式(1)中的二次项系数 “ $2DV_m C_a(\infty)/(RT)$ ” 中 “ $V_m C_a(\infty)/(RT)$ ” 为常数, 因此, 曲线的二次项系数与 Zr 含量合金中 Mg 和 Si 原子的扩散系数呈正比关

系。通过计算可得, 由不含 Zr、0.13% Zr、0.18% Zr 合金的曲线拟合的二次项系数之比为 1:0.92:0.75, 故三种合金在时效过程中 Mg、Si 原子的表现扩散系数之比为 1:0.92:0.75, 如图 10 所示, 合金含 Zr 量越高, 合金在时效过程中 Mg 和 Si 原子的扩散速度越慢, 与前面的推论一致。由于含 0.23%Zr 的合金中 Zr 已经超出了 Zr 在 Al 基体中的固溶极限, 形成了团聚的富 Zr 析出相(见图 4), 因此数据拟合不好, 未纳入比较。

## 4 结论

1) Al-Mg-Si 合金中 Mg-Si 摩尔比较低时, 有利于  $\beta''$  相形核并细小弥散析出, 提高合金力学性能, 随着 Mg-Si 摩尔比上升, 有利于  $\beta'$  相形核形成,  $\beta''$  相形核与弥散析出受到弱化, 使析出的  $\beta''$  相密度减少并尺寸变粗大, 同时产生富 Mg 粗大相, 力学性能较差。过 Mg 在时效后仍固溶于基体, 导致合金基体晶格畸变程度上升, 对合金导电率产生了不利影响。而过剩 Si 则因不能固溶于 Al 基体中, 对合金导电率产生的不利影响很小。

2) Zr 溶质原子会降低 Al-Mg-Si 合金中 Mg、Si 原子的扩散速率。随着 Zr 含量的增加, Mg、Si 原子的扩散速率降低。不含 Zr、含 0.13%Zr 和 0.18%Zr 的 Al-Mg-Si 合金在时效过程中 Mg、Si 原子的扩散系数之比为 1:0.92:0.75。

3) 添加 Zr 后, 由于 Zr 含量少且分布均匀, 因此, 对 Mg-Si 相的形核点位置影响较小。但 Zr 阻碍了 Mg、Si 原子的扩散速度, 因此在时效初期, 含 Zr 合金 Mg-Si 相的孕育期相对不含 Zr 合金 Mg-Si 相的孕育期更长。

4) 对于不含 Zr 合金来说, 200 °C 时效可以使 Mg-Si 新相迅速长大, 这种长大会吸收大量的 Mg、Si 溶质原子, 降低周围溶质含量, 周围小的 Mg-Si 晶胚不能长大到临界形核半径而发生溶解, 导致析出相的数量减少。随着 Zr 元素的添加, Zr 阻碍了 Mg、Si 原子的长程扩散, 大尺寸 Mg-Si 新相的长大受到抑制, 这种抑制使小范围内的 Mg、Si 原子具有足够时间向小 Mg-Si 晶胚汇集, 令小尺寸 Mg-Si 晶胚成核。因此, 含 Zr 合金中的析出相数量会比

不含 Zr 合金的多。

5) 时效后期, Zr 溶质原子能够通过抑制 Mg、Si 原子的扩散, 使尺寸较大的  $\beta''$  相粒子长大受阻, 小尺寸  $\beta''$  相长大不受影响。对于同一时效时间, Zr 含量越多,  $\beta''$  相的平均尺寸越小。总的来说, 添加 Zr 元素后合金中  $\beta''$  相的熟化受到抑制,  $\beta''$  相密度增加, 第二相粒子间距减小, 合金的力学性能和耐热性能增强。

## REFERENCES

- [1] MA S M, ZHANG P, JI G, et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir processed Al-Mg-Si alloys dispersion-strengthened by nano-sized  $TiB_2$  particles[J]. *Journal Alloys & Compounds*, 2014, 616(12): 128-136.
- [2] SHAMAS U D, KAMRAN J, HASAN B A, et al. Effect of thermo mechanical treatments and aging parameters on mechanical properties of Al-Mg-Si alloy containing 3wt.% Li[J]. *Materials Design*, 2014, 64: 366-373.
- [3] ZHANG J Y, WANG H X, YI D Q, et al. Comparative study of Sc and Er addition on microstructure, mechanical properties, and electrical conductivity of Al-0.2Zr-based alloy cables[J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 126-134.
- [4] RASHMI R, SHIVASHANKAR G S, POORNIMA. Overview of different overhead transmission line conductors[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(10): 11318-11324.
- [5] 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(3): 2257-2266.  
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(3): 2257-2266.
- [6] KNYCH T, PIWOWARSKA M, ULIASZ P. Studies on the process of heat treatment of conductive Al-Zr alloys obtained in various productive processes[J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2011, 56: 685-692.
- [7] KARABAY S. Influence of  $AlB_2$  compound on elimination of incoherent precipitation in artificial aging of wires drawn from redraw rod extruded from billets cast of alloy AA-6101 by vertical direct chill casting[J]. *Materials Design*, 2008, 29(7): 1364-1375.

- [8] CHAO R Z, GUAN X J, GUAN R G, et al. Effect of Zr and Sc on mechanical properties and electrical conductivities of Al wires[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3164–3169.
- [9] KARABAY S. Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminium alloy conductors[J]. Materials Design, 2006, 27(10): 821–832.
- [10] BAHRAMI A, RAZAGHIAN A, EMAMY M, et al. The effect of Zr on the microstructure and tensile properties of hot-extruded Al-Mg<sub>2</sub>Si composite[J]. Materials Design, 2012, 36: 323–330.
- [11] YUAN W H, LIANG Z Y. Effect of Zr addition on properties of Al-Mg-Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor[J]. Materials Design, 2011, 32: 4195–4200.
- [12] DANG J Z, HUANG Y F, CHENG J. Effect of Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-Mg-Si-Mn alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(4): 540–544.
- [13] SUNDE J K, MARIOARA C D, WENNER S, et al. On the microstructural origins of improvements in conductivity by heavy deformation and ageing of Al-Mg-Si alloy 6101[J]. Materials Characterization, 2021, 176: 111073.
- [14] CHROMINSKI W, LEWANDOWSKA M. Precipitation phenomena in ultrafine grained Al-Mg-Si alloy with heterogeneous microstructure[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 547–557.
- [15] ZANDBERGEN M W, XU Q, CEREZO A, et al. Study of precipitation in Al-Mg-Si alloys by atom probe tomography I. Microstructural changes as a function of ageing temperature[J]. Acta Materialia, 2015, 101: 136–148.
- [16] XU X X, YANG Z, YE Y L, et al. Effects of various Mg/Si ratios on micro-structure and performance property of Al-Mg-Si alloy cables[J]. Materials Characterization, 2016, 119: 114–119.
- [17] BELOV N A, ALABIN A N, MATVEEVA I A, et al. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 2817–2826.
- [18] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Precipitation evolution in Al-Zr and Al-Zr-Ti alloys during aging at 450–600 °C[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 1182–1195.
- [19] KNIPLING K E, KARNESKY R A, LEE C P, et al. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.% ) alloys during isochronal aging[J]. Acta Materialia, 2010, 58: 5184–5195.
- [20] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys[J]. Metallurgical & Material Transaction A, 2007, 38: 2552–2563.
- [21] LITYNSKA D L, DUTKIEWICZ J, MAZIARZ W, et al. Structure and properties of Al-Mg-Si alloys with Zr and Sc additions produced by melt spinning and twin rolling casting techniques[J]. Kovove Material, 2010, 49 (1): 9–45.
- [22] FU Jia-ni, YANG Zhao, DENG Yun-lai, et al. Influence of Zr addition on precipitation evolution and performance of Al-Mg-Si alloy conductor[J]. Materials Characterization, 2020, 159: 110021.
- [23] SAITO T, MURAIISHI S, MARIOARA C D, et al. The effects of low Cu additions and predeformation on the precipitation in a 6060 Al-Mg-Si alloy[J]. Metallurgical & Material Transaction A, 2013, 44(9): 4124–4135.
- [24] 王凯旋, 曾卫东, 邵一涛, 等. 基于体视学原理的钛合金显微组织定量分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(3): 398–403.
- WANG Kai-xuan, ZENG Wei-dong, SHAO Yi-tao, et al. Quantification of microstructural features in titanium alloys based on stereology[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(3): 398–403.
- [25] ALKEMPER J, VOORHEES P W. Quantitative serial sectioning analysis: A preview[J]. Journal of Microscope, 2001, 201: 388–394.
- [26] MONDOLFO L F. Aluminum alloys structure and properties[M]. London: London-Boston Worths, 1976.
- [27] PIWOWARSKA M, KNYCH T, ULIASZ P, et al. Tests of heat treatment conditions of AlZr0.22 alloy, produced using the continuous casting method[C]//Proceedings of 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA13), Pittsburgh: TMS, 2016: 169–175.
- [28] POGATSCHER S, ANTREKOWITSCH H, LEITNER H, et al. Mechanisms controlling the artificial aging of Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(9): 3352–3363.
- [29] KWON E P, WOO K D, KIM S H, et al. The effect of an addition of Sc and Zr on the precipitation behavior of AA6061 alloy[J]. Metals & Materials International, 2010, 16(5): 701–707.
- [30] PELLEGG J. Diffusion in alumina single crystals alumina[M].

Switzerland: Springer International Publishing, 2016.  
[31] DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[J]. Advanced Manufacturing Processes, 1990, 5(4): 687-688.

[32] PHILIPPE T, VOORHEES P W. Ostwald ripening in multi-component alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(11): 4237-4244.

## Effect of Mg-Si molar ratio and Zr addition on properties of Al-Mg-Si alloy and its mechanism

YANG Zhao, FU Jia-ni, XU Xue-xuan, YE Yu-long, TAN Li-jia

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The electrical conductivity, mechanical property and heat resistance of Al-Mg-Si alloy with Zr adding were investigated. It is found that lower Mg-Si molar ratio in the alloy, which is lower than 2, promotes the nucleation of  $\beta''$  phase and obtains fine and dispersed  $\beta''$  phase, and improves the mechanical properties of the alloy. The excess Si has little adverse effect on the electrical conductivity of the alloy due to its low solubility in aluminum. As the Mg-Si molar ratio is greater than 2.5, the nucleation rate of  $\beta''$  phase decreases, the particles of  $\beta''$  phase are coarsened, Coarse Mg-enriched phase occurs, the mechanical properties of the alloy are deteriorated. Excess Mg is still dissolved in the base metal after aging, which increases lattice distortion level and reduces the electrical conductivity of the alloy. After adding Zr, the electrical conductivity of the alloy decreases and the tensile strength increases. Dissolved Zr atoms reduce the diffusion rate of Mg and Si atoms in the alloy. During aging, the diffusion rates of Mg and Si atoms in alloys with 0.13% Zr and 0.18% Zr are 0.92 time and 0.75 time of that diffusion rate in the alloy without Zr, respectively. Therefore, the lower diffusion rate of Mg and Si element in Al-Mg-Si-Zr alloy prolongs the nucleation incubation period of  $\beta''$  phase, and hinder the growth of the  $\beta''$  phase particles, which results in fine dispersed particles  $\beta''$  phase; the phase transformation speed from  $\beta$  phase to  $\beta'$  phase becomes slow; the mechanical properties and heat resistance of the alloy are enhanced.

**Key words:** Al-Mg-Si alloy; Zr addition; heat-resistant aluminum alloy; precipitated phase; diffusion coefficient

**Foundation item:** Project(2019JJ40382) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(2022YFE0109600) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(U1864209) supported by the Joint Fund of National Science Foundation of China

**Received date:** 2021-12-06; **Accepted date:** 2022-01-19

**Corresponding author:** YANG Zhao; Tel: +86-18874028486; E-mail: zyang@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)