

文章编号: 1004-0609(2006)05-0768-07

## 微量稀土 Er 对 Al-5Mg 合金组织与性能的影响<sup>①</sup>

徐国富<sup>1</sup>, 杨军军<sup>2</sup>, 金头男<sup>3</sup>, 聂祚仁<sup>3</sup>, 尹志民<sup>1</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 钢铁研究总院 安泰科技股份有限公司, 北京 100039;

3. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘 要:** 采用铸锭冶金法, 制备含不同量稀土元素 Er 的 Al-5Mg 合金。利用拉伸力学性能测试、OM、XRD、SEM、TEM 及 EDS 分析等分析测试手段, 研究微量 Er 对 Al-5Mg 合金微观组织与力学性能的影响。结果表明: Er 可以明显提高 Al-5Mg 合金的强度, 添加 0.4% Er(质量分数)的 Al-5Mg 合金的冷轧态屈服强度( $\sigma_{0.2}$ )提高了 81 MPa, 而延伸率变化不大; Er 的加入还能减少 Al-5Mg 合金的枝晶偏析, 并可显著细化合金的晶粒组织; Er 对晶粒的细化机理与其添加量有关, 当 Er 含量较低时, 符合传统的稀土细化机理; 当 Er 含量较高时, 由于在熔体中形成了初生  $\text{Al}_3\text{Er}$  质点, 在结晶形核时可以作为非均质形核核心, 从而可显著细化晶粒组织; Er 对合金的强化效应主要来自于晶粒细化及在晶内形成的细小二次  $\text{Al}_3\text{Er}$  质点。根据实验结果可知, 添加 0.4% Er 可使合金具有较为优异的综合性能。

**关键词:** Er; Al-5Mg 合金;  $\text{Al}_3\text{Er}$ ; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG 117

文献标识码: A

## Effects of trace rare-earth element Er on microstructure and properties of Al-5Mg alloy

XU Guo-fu<sup>1</sup>, YANG Jun-jun<sup>2</sup>, JIN Tou-nan<sup>3</sup>, NIE Zu-ren<sup>3</sup>, YIN Zhi-min<sup>1</sup>

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

2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100039, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Al-5Mg alloys containing different content of Er were prepared by cast metallurgy. The effect of trace Er on the microstructure and properties of Al-5Mg alloy was studied with tensile properties measurement, OM, XRD, SEM, TEM and EDS. The results show that the addition of Er to Al-5Mg alloy can improve the strength remarkably, and the yield strength of the cold-rolled alloy is improved by 81 MPa when the content of Er is 0.4% (mass fraction), while the ductility keeps stable or decreases slightly. The addition of Er can reduce the dendrital arm space of the alloy, and the grains are refined obviously. The refinement mechanism of Er addition on the grain depends on the quantity of Er added. The refinement mechanism of the alloy containing less Er conforms to be traditional refining theory on rare-earth aluminum alloy. The grain of the alloy containing more Er is refined due to the formation of primary  $\text{Al}_3\text{Er}$ , and the primary  $\text{Al}_3\text{Er}$  shall be able to act as nucleus. The strengthening effect of Er on Al-5Mg alloy is caused by grain refinement and the fine secondary  $\text{Al}_3\text{Er}$  particles. The results indicate that the alloys with 0.4% Er have more excellent properties.

**Key words:** Er; Al-5Mg alloy;  $\text{Al}_3\text{Er}$ ; microstructure; mechanical properties

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064907)

收稿日期: 2006-01-13; 修订日期: 2006-03-31

通讯作者: 徐国富, 博士; 电话: 0731-8877217; E-mail: csuxgf66@mail.csu.edu.cn

众所周知, Sc 在 Al-Mg 合金中具有很多积极作用, 如显著细化晶粒组织, 大幅度提高合金强度, 明显改善合金的焊接性能等。Sc 在 Al-Mg 合金中的所有这些优点都与 Sc 在合金中的存在形式以及 Al<sub>3</sub>Sc 质点的形成有关<sup>[1-3]</sup>。由于 Sc 的价格昂贵, 在一定程度上阻碍了含 Sc 铝合金的推广应用。鉴于 Al-Mg 合金是一种用途广泛的铝合金, 为了进一步提高该合金的综合性能, 有必要研究除 Sc 之外的其它微量元素在该合金中的作用机制。稀土元素是我国的富有资源, 本文作者选择价格相对便宜的稀土元素 Er, 将其添加到 Al-5Mg 合金中, 考察了不同含量 Er 对合金微观组织与力学性能的影响, 探讨了 Er 在合金中的作用机理。

1 实验

以纯度达 99.99% 的高纯铝、99.9% 的工业纯镁和 Al-6.2Er 中间合金为原料, 采用铸锭冶金法制备目标合金。合金的实际成分在 LEEMAN SPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测试, 结果如表 1 所示。为了表述方便, 本文均采用名义成分。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys (mass fraction, %)

| Alloy        | Mg   | Er   | Al   |
|--------------|------|------|------|
| Al-5Mg       | 4.41 | 0    | Bal. |
| Al-5Mg-0.1Er | 4.54 | 0.08 | Bal. |
| Al-5Mg-0.4Er | 4.46 | 0.35 | Bal. |
| Al-5Mg-0.7Er | 4.61 | 0.61 | Bal. |

采用石墨粘土坩埚在 SG2-7.5-12 型坩埚电炉中进行熔炼, 熔化温度为 780℃ 左右, 浇注温度为 720~750℃, 在钢模中进行铸造。铸锭均匀化退火温度为 470℃, 保温时间 13 h。铸锭经切头、铣面后再进行热轧及冷轧。热轧开坯温度为 460℃, 热轧总变形量约为 80%。热轧后进行中间退火, 退火温度为 470℃, 保温 1 h。退火后空冷至室温再进行冷轧, 冷轧总变形量约为 50%, 轧成 2 mm 厚的板材。拉伸试样按 GB6397-86 的要求制取, 在 MTS810 型材料试验机上进行拉伸性能测试, 拉伸速率 2 mm/min。金相试样从铸锭的相同部位上截取, 经电解抛光、阳极复膜后在德国产 NEOPHOT-21 型金相显微镜下用偏振光下观察; 物相分析在 D/MAX-3C 型旋转阳极 X 射线衍射

仪上进行; 在 HITACHI S-450 型扫描电镜上观察铸态组织中的第二相分布状况, 采用 EDAX 能谱仪定性分析第二相的成分; 采用双喷电解法制备透射电镜试样(电解液为 1:3 的硝酸甲醇溶液), 在 H-800 透射电镜上观察微观组织。

2 实验结果

2.1 实验合金的拉伸力学性能

表 2 列出了实验合金的拉伸力学性能。从中可以看出, Er 对 Al-5Mg 合金具有显著的强化作用。添加 0.1% Er 即使可以使合金的冷轧态和退火态屈服强度  $\sigma_{0.2}$  分别提高 27 MPa 和 32 MPa。之后随 Er 含量的增加, 合金强度逐渐增大, Al-5Mg-0.4Er 的冷轧态和退火态  $\sigma_{0.2}$  分别比 Al-5Mg 合金提高了 81 MPa 和 54 MPa。但与 Al-5Mg-0.4Er 合金相比, Al-5Mg-0.7Er 合金的强度几乎没有提高, 可见当 Er 含量超过 0.4% 时, 继续增加 Er 含量对合金的强度影响不大。不同量 Er 对合金的塑性也有影响。当 Er 含量不超过 0.4% 时, 合金塑性略有降低, 但幅度很小。当 Er 含量为 0.7% 时, 合金塑性明显降低, 因此, 比较而言, 添加 0.4% Er 既能使合金具有很高的强度, 又能保持较好的塑性。

表 2 Al-5Mg 与 Al-5Mg-Er 合金的拉伸力学性能

Table 2 Tensile properties of Al-5Mg and Al-5Mg-Er alloys

| Alloy        | Cold rolled         |                         |                 | Annealed <sup>1)</sup> |                         |                 |
|--------------|---------------------|-------------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|-----------------|
|              | $\sigma_b$ /<br>MPa | $\sigma_{0.2}$ /<br>MPa | $\delta$ /<br>% | $\sigma_b$ /<br>MPa    | $\sigma_{0.2}$ /<br>MPa | $\delta$ /<br>% |
| Al-5Mg       | 352                 | 287                     | 10.7            | 283                    | 152                     | 28.6            |
| Al-5Mg-0.1Er | 382                 | 314                     | 10.2            | 316                    | 184                     | 25.4            |
| Al-5Mg-0.4Er | 438                 | 368                     | 9.6             | 336                    | 206                     | 23.8            |
| Al-5Mg-0.7Er | 435                 | 363                     | 5.3             | 339                    | 208                     | 19.3            |

1) At 350℃ for 1 h

2.2 金相显微组织

图 1 所示为实验合金的铸态显微组织。由图可知, Al-5Mg 合金的晶粒(枝晶网胞)很粗大, 在枝晶间分布着一些化合物(图 1(a)); Al-5Mg-0.1Er 合金晶粒尺寸变化不大, 但枝晶间距有所减少(图 1(b)); Al-5Mg-0.4Er 合金晶粒明显细化, 但还存在一些枝晶(图 1(c)); 而与 Al-5Mg 合金相比, Al-5Mg-0.7Er 合金的晶粒细化了 10 倍以上, 且其枝晶组织也已基本消除(图 1(d))。由此可见, Er 的加入可不同程度地细化铸态晶粒, 当 Er 的添加量

低于 0.4% 时, 细化效果不明显; 当 Er 含量为 0.4% 及以上时, Al5Mg 合金得到比较明显的细化。

图 2 所示为 Al5Mg 与 Al5Mg-0.4Er 合金冷轧态显微组织。由于 Al5Mg-0.4Er 合金冷轧前的原始晶粒比 Al5Mg 合金细小一些, 所以 Al5Mg-0.4Er 合金的冷轧态纤维状组织也更为细密(图 2)。结合 Er 对合金铸态及热轧态显微组织的影响, 可以进一步推断: 随 Er 含量升高, 合金冷轧态纤维组织越细密, 因此其冷变形储能越高, 在随后的退

火过程中也就更容易发生再结晶, 这从另一方面说明了随 Er 含量升高, 其抑制合金再结晶能力减弱的原因。

### 2.3 X 射线衍射与能谱分析

图 3 所示为 Al5Mg 与 Al5Mg-0.4Er 铸态合金的 X 射线衍射谱。由图可以看出, Al5Mg 合金中除杂质相(主要为 AlFeSi 相)和少量  $\beta$  相 ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2$ ) 外, 其余全部为基体  $\alpha(\text{Al})$ ; 而 Al5Mg-0.4Er 合金的衍射谱中除了基体和杂质相之外, 还

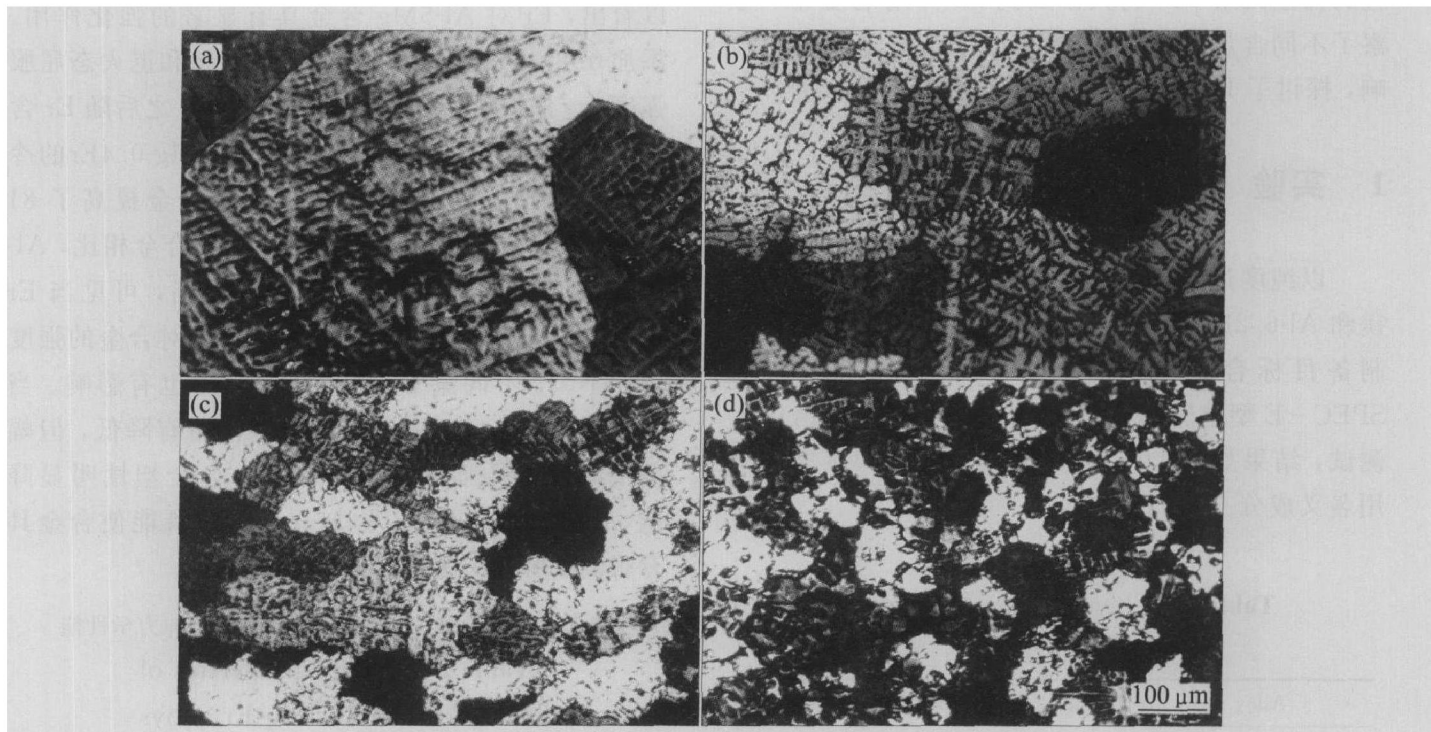


图 1 实验合金的铸态组织

Fig. 1 Optical micrographs of as-cast experimental alloys

(a) —Al5Mg; (b) —Al5Mg-0.1Er; (c) —Al5Mg-0.4Er; (d) —Al5Mg-0.7Er

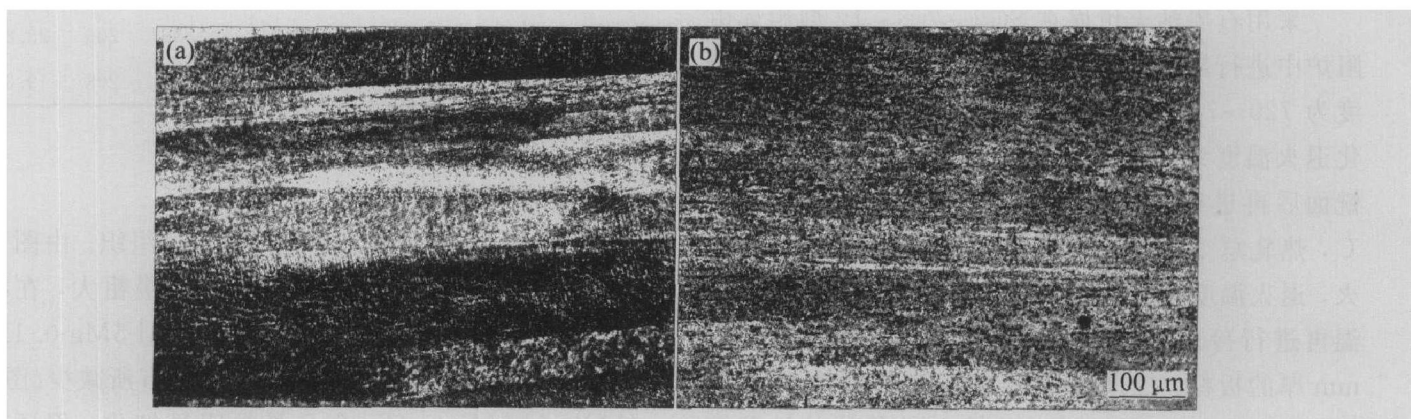


图 2 实验合金冷轧态显微组织

Fig. 2 Optical micrographs of as-cold rolled alloys

(a) —Al5Mg; (b) —Al5Mg-0.4Er

发现了  $\text{Al}_3\text{Er}$  相, 这说明 Er 在 Al-5Mg 合金中除了固溶在  $\alpha(\text{Al})$  基体外, 其余主要以  $\text{Al}_3\text{Er}$  化合物的形式存在。

图 4 所示为铸态 Al-5Mg-0.4Er 合金的 SEM 形貌及第二相能谱分析结果。由图 4(a) 可见, 在一些晶粒内含有球形或类球形的第二相粒子, 大小为  $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ , 晶界上还分布着少量共晶化合物。经能谱分析(图 4(b))证实, 晶内的第二相粒子由 Al 和 Er 两种元素组成, 结合 X 射线衍射分析及参考文献[4-9], 确定这些粒子是在合金结晶时作为异质形核核心的初生  $\text{Al}_3\text{Er}$  相(图 4(a) 中的箭头所指)。

2.4 透射电镜组织观察

图 5 所示为实验合金铸态与均匀化态透射电镜照片。从中可见, Al-5Mg-0.1Er 合金的铸态组织中析出了少量豆瓣状或颗粒状的粒子(图 5(a))。这些粒子大小为  $20\sim 30\text{ nm}$ 。从铸态 Al-5Mg-0.4Er 合金的基体与析出相粒子的复合衍射谱(图 5(b))中可以发现超点阵斑点的存在。这表明基体与析出相的点阵常数差别不大, 且保持较严格的共格取向关系, 因此在衍射花样中两者共有的面心立方晶格的特征斑点(220) 及(202) 等相互重合, 而花样中的(100) 与(101) 等斑点即为析出相的超点阵斑点。根

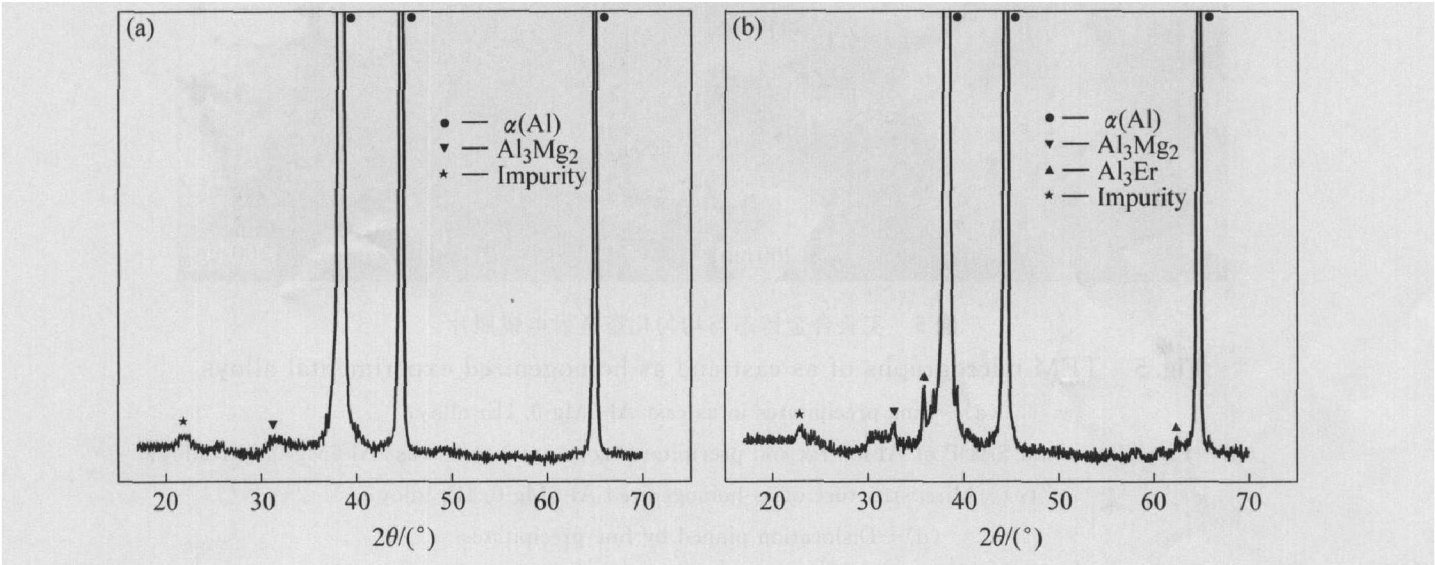


图 3 Al-5Mg-Er 合金的铸态 X 射线衍射谱  
Fig. 3 XRD patterns of as-cast experimental alloys  
(a) —Al-5Mg; (b) —Al-5Mg-0.4Er

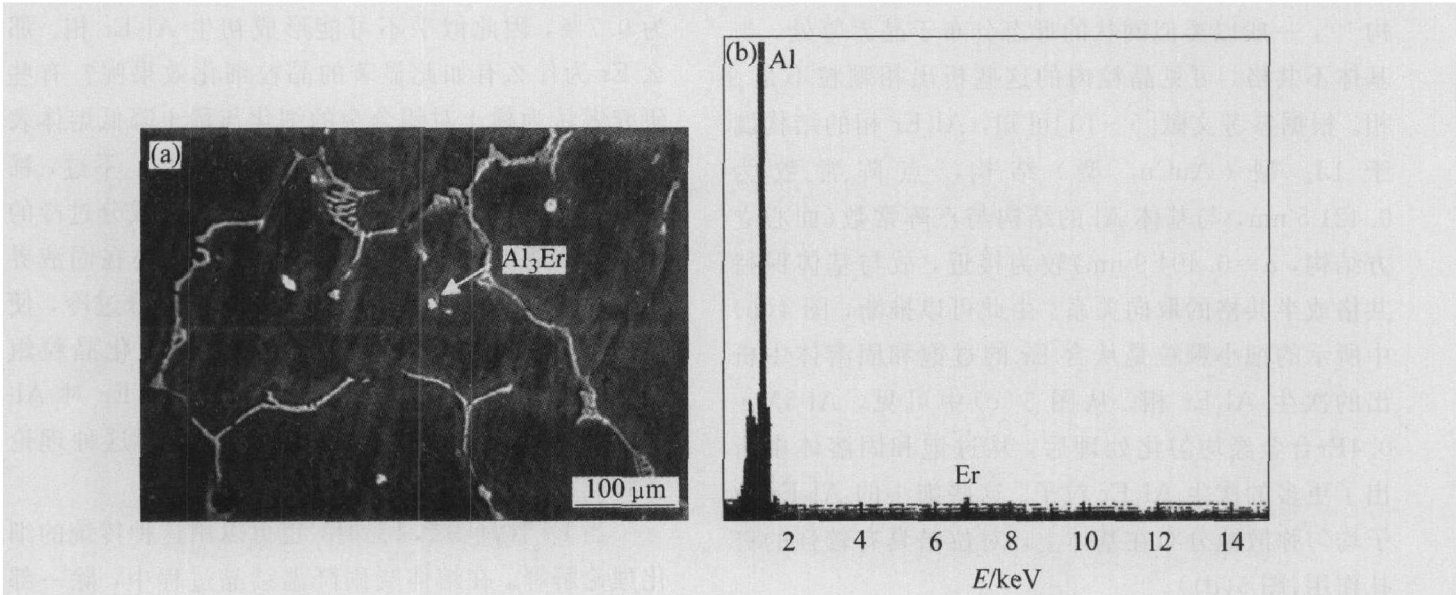


图 4 Al-5Mg-0.4Er 合金铸态 SEM 形貌及第二相能谱分析  
Fig. 4 SEM micrograph and EDS analysis of as-cast Al-5Mg-0.4Er alloy  
(a) —SEM micrograph; (b) —EDS analysis of second phase

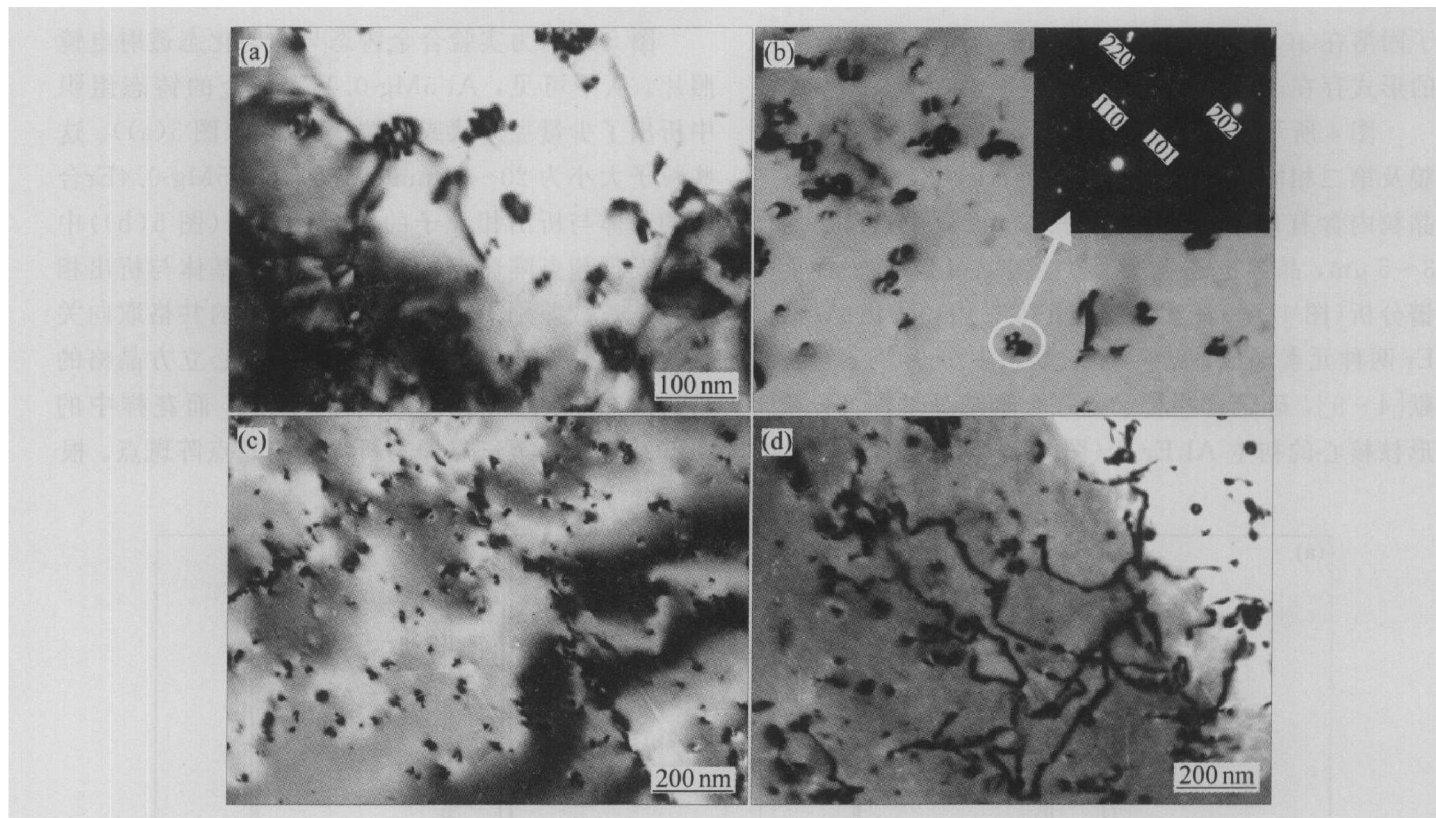


图 5 实验合金铸态与均匀化态透射电镜照片

Fig. 5 TEM micrographs of as-cast and as-homogenized experimental alloys

- (a) —Fine precipitates in as-cast Al-5Mg-0.1Er alloy;  
 (b) —Precipitates and SADP of Al matrix and precipitate (zone axis) in as-cast Al-5Mg-0.4Er alloy;  
 (c) —Microstructure of as-homogenized Al-5Mg-0.4Er alloy;  
 (d) —Dislocation pinned by fine precipitates

据 X 射线衍射分析结果(图 3(b)), Al-5Mg-0.4Er 合金的铸态组织中除了  $\alpha$ (Al) 和微量杂质相之外, 主要含有  $\beta$  相与  $\text{Al}_3\text{Er}$  相。 $\beta$  相属面心立方或六方结构<sup>[10]</sup>, 一般以类似网状的形态分布于晶界等处, 与基体不共格, 可见晶粒内的这些析出相颗粒不是  $\beta$  相。根据参考文献[5-10]可知,  $\text{Al}_3\text{Er}$  相的结构属于  $\text{Li}_2$  型 ( $\text{AuCu}_3$  型) 结构, 点阵常数为 0.421 5 nm, 与基体 Al 的结构与点阵常数(面心立方结构,  $a = 0.404 9$  nm) 较为接近, 故与基体保持共格或半共格的取向关系。由此可以推断, 图 4(b) 中所示的细小颗粒是从含 Er 的过饱和固溶体中析出的次生  $\text{Al}_3\text{Er}$  相。从图 5(c) 中可见, Al-5Mg-0.4Er 合金经均匀化处理后, 从过饱和固溶体中析出了更多的次生  $\text{Al}_3\text{Er}$  粒子。这些细小的  $\text{Al}_3\text{Er}$  粒子均匀弥散地分布在基体上, 对位错具有较强的钉扎作用(图 5(d))。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Er 在合金中的存在形式与细化机理

众所周知, Sc 对铝合金的晶粒细化作用是因为形成了初生  $\text{Al}_3\text{Sc}$  质点<sup>[11-13]</sup>。而 Er 与 Al 的共晶点成分约为 6%, 在本文实验中, Er 的最大添加量为 0.7%, 因此似乎不可能形成初生  $\text{Al}_3\text{Er}$  相。那么 Er 为什么有如此显著的晶粒细化效果呢? 有些研究者认为稀土对铝合金的细化与稀土降低熔体表面张力和对模壁的附着功等因素有关<sup>[14]</sup>。不过, 稀土元素对铝合金最常见的细化机理是从成分过冷的角度来阐述的<sup>[4]</sup>: 稀土在凝固过程中聚集在固液界面前沿, 引起溶质元素再分配, 增加成分过冷, 使分枝过程加剧, 从而减少枝晶间距, 细化晶粒组织。但这种细化作用很有限, 很显然, Er 对 Al-5Mg 合金的强烈细化作用也不能完全用这种理论来解释。

当 Er 含量为 0.1% 时, 也可以用这种传统的细化理论解释。在熔体凝固降温结晶过程中, 除一部分 Er 固溶在  $\alpha$ (Al) 基体内, 另一部分没有溶入到基体中的 Er 则被推聚到固液界面前沿, 增大成分过冷, 使枝晶间距减少, 但对晶粒大小影响不大(图 1(b))。

当Er含量达到0.4%及以上时,除小部分Er固溶在基体中形成过饱和固溶体外,大部分Er聚集在固液界面前沿。Er在界面聚集将产生两种作用:一方面使界面附近的成分起伏更加剧烈;另一方面使得固液界面前沿的成分过冷度增大。根据Al-Er相图,Al<sub>3</sub>Er与Al的共晶温度为655℃,凝固范围很小<sup>[15,16]</sup>,而且共晶点成分也不高(6%Er),因此在界面附近Er含量很高(超过共晶点成分)的熔体中可以形成Al<sub>3</sub>Er化合物。这些Al<sub>3</sub>Er是直接由熔体中形成的,为了便于与从固溶体中析出的二次Al<sub>3</sub>Er区分开来,称之为初生Al<sub>3</sub>Er(图4(a))。因为Al<sub>3</sub>Er相的晶格类型(Li<sub>2</sub>型)与晶胞尺寸(点阵常数为0.4215 nm)与Al基体(fcc结构,点阵常数为0.4049 nm)非常接近,错配度也较小(约为4.1%),因此Al<sub>3</sub>Er与基体具有较好的界面共格性;而且Al<sub>3</sub>Er的熔点为1067℃,远高于基体的熔点,形成后不会回熔,稳定性好。这些特点都保证了初生Al<sub>3</sub>Er相具有良好的非均质形核作用,在熔体继续结晶形核时,这些初生Al<sub>3</sub>Er相就能作为形核核心而起到显著细化晶粒的作用(图1(c)和(d))。

### 3.2 Er对合金的强化机制

稀土元素Er对Al-5Mg合金具有较为显著的强化作用(表2)。Er对合金的强化效应主要来自细小弥散的二次Al<sub>3</sub>Er质点及Er对晶粒的细化作用。当Er为0.1%时,在晶内就析出了细小的Al<sub>3</sub>Er颗粒(图5(a))。由于Al<sub>3</sub>Er与Al的结构相似,晶格常数也相近,与α(Al)具有很好的界面匹配性,对位错产生强烈的钉扎作用(图5(d)),阻碍位错的运动,提高位错滑移所需的切应力,从而产生析出强化效应。当Er含量为0.4%时,晶粒细化作用逐渐突出(图1(c))。根据Hall-Petch公式:  $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ 可知,合金的室温强度( $\sigma$ )与晶粒尺寸( $d$ )具有一定的对应关系,晶粒越细,强度也就越高,即所谓的细晶强化机制。当Er含量为0.7%时,与添加0.4%Er相比,析出强化效应变化不大,细晶强化作用也增加不显著,因此对合金强度的进一步提高没有裨益。同时,Er含量的增加,容易在晶界形成粗大的含Er化合物,从而使得合金的塑性明显下降,而且也会增加合金的制造成本。

## 4 结论

1) Er对Al-5Mg合金具有明显的强化作用。

加入0.4%Er可使Al-5Mg合金的冷轧态和退火态 $\sigma_{0.2}$ 分别比Al-5Mg合金提高81 MPa和54 MPa,但添加0.7%Er时,强度没有继续提高,而塑性明显下降。Er对合金的强化效应主要来自细小弥散的二次Al<sub>3</sub>Er质点及Er对晶粒的细化作用。

2) Er对Al-5Mg合金具有显著的细化作用。添加0.1%Er可减少枝晶间距,但对晶粒大小影响不大。加入0.4%及以上Er时,晶粒得到非常显著的细化。Er对晶粒的细化机理与其添加量有关,当Er含量较低时,符合传统的稀土细化机理;当Er含量较高时,由于在熔体中形成了初生Al<sub>3</sub>Er质点,在结晶形核时可以作为非均质形核核心,从而显著细化晶粒组织。

3) 添加0.4%Er可使合金具有较为优异的综合性能。

## REFERENCES

- [1] Sawtell R R, Jensen C L. Mechanical properties and microstructures of Al-Mg-Sc alloys[J]. Met Trans, 1990, A21: 421-430.
- [2] Filatov Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. New Al-Mg-Sc alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280: 97-101.
- [3] Kendig K L, Miracle D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Acta Materialia, 2002, (50): 4165-4175.
- [4] TANG Ding-xiang, WANG Liang-xuan, ZHAO Mir-shou, et al. The research on rare-earth aluminum alloy in Chinese[J]. The Chinese Journal of Rare-Earth, 1992, 10(1): 66-71.
- [5] 徐国富, 聂祚仁, 金头男, 等. 微量稀土Er对LF3铝合金铸态组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 143-145.  
XU Guo-fu, NIE Zuo-ren, JIN Tounan, et al. Effects of trace erbium on casting microstructure of LF3 Al alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(2): 143-145.
- [6] 杨军军, 聂祚仁, 金头男, 等. 微量稀土元素Er对高纯铝再结晶行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(1): 37-40.  
YANG Jun-jun, NIE Zuoren, JIN Tounan, et al. Effect of trace rare-earth element Er on recrystallization behavior of high pure aluminum[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(1): 37-40.
- [7] NIE Zuoren, JIN Tounan, XU Guo-fu, et al. Research on rare earth in aluminum[J]. Materials Science Forum, 2002, 396-402: 1731-1735.

- [8] NIE Zuoren, JIN Tournan, ZOU Jingxia, et al. Development on research of advanced rare-earth aluminum alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 509-514.
- [9] YANG Junjun, NIE Zuoren, JIN Tournan, et al. Effect of trace rare earth element Er on high pure Al [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1035-1039.
- [10] Mondolfo L F. 铝合金的组织与性能[M]. 王祝堂, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 241.  
Mondolfo L F. Aluminum Alloys: Structure and Properties[M]. WANG Zhutang, et al, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 241.
- [11] Blake N, Hopkins M A. Constitution and age hardening of Al-Sc alloys[J]. J Mater Sci, 1985, 20(8): 2861-2867.
- [12] Stepanov P, Butoba M. Effect of scandium in aluminum and its alloys[J]. Magy Alum, 1986, 23(9): 313-319.
- [13] XU Guofu, NIE Zuoren, JIN Tournan, et al. Microstructure and properties of Al-4Cu alloy containing Sc[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(1): 63-66.
- [14] 王天祥, 陈霞文. 液态稀土铸铝合金的表面张力、润湿性和附着功[J]. 华东工学院学报, 1991(1): 68-72.  
WANG Tianxiang, CHEN Xiawen. The surface tension, wettability and work of adhesion of liquid rare-earth cast aluminum alloys[J]. Transaction of East Chinese Institute of Technology, 1991(1): 68-72.
- [15] Sawtell R R, Morris J W. Dispersion Strengthened Aluminum Alloys[M]. London: TMS Publishing House, 1988. 9: 40.
- [16] Kendig K L, Miracle D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4165-4175.

(编辑 龙怀中)