

La、Zr 微合金化对 Al-5Mg-0.2Ti 合金 微观组织和力学性能的影响

余爱武¹, 杨成刚¹, 何 鹏^{1,2}, 刘奋成¹, 王善林¹, 陈 和¹

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用铸锭冶金法制备了含稀土 La 和 Zr 的 Al-Mg-Ti 合金, 通过力学性能测试及金相显微镜、扫描电镜、能谱和 X 射线衍射仪, 观察分析了 La、Zr 微合金化对 Al-Mg-Ti 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明, 添加 0.2%Zr 能有效细化 Al-Mg-Ti 合金晶粒, 说明 Ti、Zr 的细化作用是相容的, 同时基体中析出的脆硬相 Al₃Zr 能显著提高合金硬度, 但弱化了晶粒细化对合金强度和塑性的影响。0.2%La 和 0.2%Zr 复合添加时的细化效果更为显著, 合金的平均晶粒尺寸仅为 55 μm, 同时 La 的添加有效避免了脆硬相 Al₃Zr 的析出和粗化, 使合金的强度和塑性都得到了显著的提高, 而硬度变化较小。

关键词: Al-Mg-Ti 合金; 微观组织; 力学性能; 脆硬相

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0760-05

Al-Mg 系合金具有高强度、高比刚度、耐蚀性好及易加工成形等特点, 被广泛应用于航空航天、汽车船舶等领域^[1-6]。当合金中含有微量的 Ti 或 Zr 元素时会在合金凝固过程中形成细小的 Al₃Ti 或 Al₃Zr 弥散相, 二者都能充当 α(Al) 的有效形核质点以促进晶粒细化, 显著提高 Al-Mg 系合金的性能。同时, Al₃Zr 粒子还可以显著降低合金的淬火敏感性, 有效抑制合金的再结晶, 提高合金的热稳定性^[7-11]。

但国内外关于 Ti、Zr 对铝合金的细化相容性问题一直存在分歧。山东大学的刘相法^[12]等人发现, 当合金中 Ti 和 Zr 同时存在且 Zr 含量过高时, Zr 与中间合金中的 Al₃Ti 相发生反应, 形成 Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 相, 该三元相聚集在 Al₃Ti 相周围, 使其难以充当 α(Al) 的形核质点, 最终导致细化“中毒”。但研究者并未说明 Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 为什么不能作为形核质点以促进晶粒的细化。T. V. Atamanenko^[13]等人对 Al-Ti-Zr 合金熔体进行超声波处理, 形成了大量细小的 Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 粒子, 这些粒子与 α(Al) 具有相似的晶格结构和晶格常数, 可作为基体的形核质点; 同时 Al₃(Ti_xZr_{1-x}) 粒子的形成还增加了固液界面前沿的成分过冷, 降低了临界形核半径, 从而有效的促进了晶粒的细化。哈尔滨工业大学的王旭^[14]等人发现, 在 Al-10Mg-0.2Zr-0.15Ti 合金中添加

0.2%Sc 时能对合金产生强烈的细化效果, 同时提高了第二相颗粒在基体中分布的均匀性, 显著改善了合金力学性能。

因此, Ti、Zr 的细化作用是否相容以及稀土元素在 Ti、Zr 的复合细化中所起的作用都有待于系统的探究。同时稀土 Sc 的价格昂贵, 添加 Sc 又会很大程度的增加合金的成本, 目前, 寻求价格便宜且性能优异的稀土元素代替 Sc 以发展高性能铝合金材料已倍受关注。本研究选用微量的稀土元素 La 代替 Sc, 在 Al-Mg-Ti 合金的基础上, 添加微量的 La、Zr 元素, 探究 Ti、Zr 的复合细化作用及稀土 La 对 Ti、Zr 的复合作用的影响, 以便为高强度低成本铝合金材料的设计提供一条新途径。

1 实 验

实验所用的材料为: 工业纯铝 (纯度 ≥ 99.99%)、Al-10Zr、Al-10Ti 及 Al-20La 中间合金。实验采用粘土坩埚在 5 kW 井式电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 750 °C, 并通氩气保护, 精炼后于 720 °C 保温 2 min, 最后浇注入已预热至 250 °C 的石墨铸型中, 浇注成 140 mm × Ø20 mm 的合金铸锭。实验得到 3 种合金, 其名义化学成分见表 1。

收稿日期: 2015-03-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51165038, 51201087); 江西省教育厅科技计划项目 (GJJ13496, GJJ12453); 航空科学基金 (2011ZE56005); 南昌航空大学研究生创新基金项目 (YC2013005)

作者简介: 余爱武, 男, 1988 年生, 硕士生, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: calebyu1988@163.com

表1 合金的化学成分

No.	Mg	Ti	Zr	La	Al
A	5	0.2	0	0	Bal.
B	5	0.2	0.2	0	Bal.
C	5	0.2	0.2	0.2	Bal.

所得铸锭从中部截取,经打磨、抛光和腐蚀后,在 MR5000 型光学显微镜下观察其微观组织,并用截线法测量晶粒的平均尺寸;拉伸试验在 W9W-50 型电子拉伸机上进行,拉伸速度为 2 mm/min;合金硬度采用 HVS-50 型维氏显微硬度计测量,加载载荷为 50 g,加载时间为 10 s;利用配备能谱(EDX)的 NovaNano-450 型场发射扫描电镜(SEM)观察和分析试样组织及形核质点的成分、大小和形貌;并采用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对试样组织进行物相分析。

2 结果与分析

2.1 La、Zr 孕育剂对合金组织的影响

图 1 为 3 种合金的铸态显微组织。可以看出,Al-5Mg-0.2Ti 合金的晶粒尺寸较大且不均匀,平均晶粒尺寸高达 210 μm 。当在 Al-5Mg-0.2Ti 合金中单独添加 0.2%Zr 后,细化效果明显,组织完全转变成了细小的等轴晶,平均晶粒尺寸下降到 90 μm 左右,且在部分晶粒内部和晶界处存在黑色的呈团聚状分布的析出物;而当 0.2%Zr 和 0.2%La 同时添加时,对合金的细化效果更加显著,平均晶粒尺寸仅为 55 μm ,且组织中并未发现黑色的析出物。说明单独添加微量的 Zr 和复

合添加 La, Zr 都能对 Al-5Mg-0.2Ti 合金产生良好的细化效果,且 La, Zr 复合添加时的细化效果更加优异。

2.2 La、Zr 孕育剂对合金力学性能的影响

3 种实验合金的相关力学性能如表 2 所示。在 Al-5Mg-0.2Ti 合金中单独添加 0.2%Zr 后,其抗拉强度和断后伸长率的变化较小,只是在 Al-5Mg-0.2Ti 合金的基础上分别增加 3.04 MPa 和 0.52%;而合金的硬度得到了显著的提高,由 63.49 MPa 增加到了 94.50 MPa,提高了约 49%。当复合添加 0.2%Zr 和 0.2%La 时,合金的抗拉强度和断后伸长率得到明显提高,分别增加到 179.58 MPa 和 17.94%,但硬度变化不大。

通过扫描电镜及能谱观察发现,在 Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr 合金的部分晶粒内部存在着尺寸约 2 μm 且同时含有 Al、Zr、Ti 3 种元素组成的复相粒子(如图 2 所示);晶内及晶界存在的粗大的团聚状析出物为 Al, Zr 2 种元素构成的化合物(如图 3 所示),且以粗大的针状和块状的形式存在。经 XRD 测试发现(如图 4 所示),该合金中主要存在的相为 Al_3Zr 、 Al_3Ti 和 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$,故推断上述的复相粒子可能为 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 粒子或 Al_3Zr 与 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 、 Al_3Ti 与 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 构成的复杂粒子,而晶内及晶界处团聚状的析出物为粗大的针状和块状的 Al_3Zr 相。

分析认为,在 Al-Mg 合金中同时存在 0.2%Ti 和 0.2%Zr,二者的含量均超过了其在合金中最大固溶度 0.15% 和 0.11%。故一方面,在合金凝固过程中 Ti, Zr 分别以 Al_3Ti 和 Al_3Zr 初生相形式优先析出,该 Al_3Zr 和 Al_3Ti 粒子均为四方晶格,且二者的晶格常数分别为

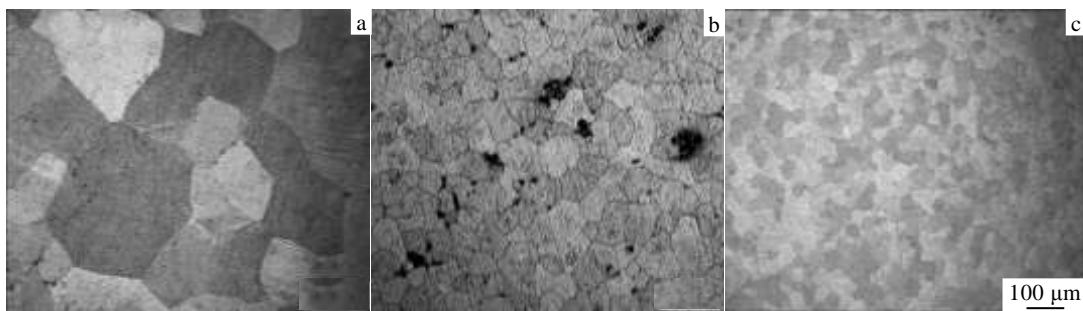


图1 添加不同细化剂后试样的微观组织

Fig.1 Macrostructures samples with different grain refiners: (a) Al-5Mg-0.2Ti, (b) Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr, and (c) Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr-0.2La

表2 试样力学性能

Sample	Tensile strength, R_m/MPa	Elongation, $A/\%$	Hardness, HV/MPa
A	150.93	11.63	634.9
B	153.97	12.15	945.0
C	179.58	17.94	658.6

$a_{\text{Al}_3\text{Zr}}=0.4013 \text{ nm}$ 和 $a_{\text{Al}_3\text{Ti}}=0.3875 \text{ nm}$,这与面心立方且晶格常数为 $a=0.4050 \text{ nm}$ 的 $\alpha(\text{Al})$ 基体之间无论在晶体结构还是在点阵常数上都极为相似,晶格的错配度小,满足界面共格对应原则,从而保证了 Al_3Zr 和 Al_3Ti 可充当 $\alpha(\text{Al})$ 的有效形核质点以促进晶粒的细化。另一方面,弥散分布在熔体中的 Ti 元素会与优先析出的 Al_3Zr

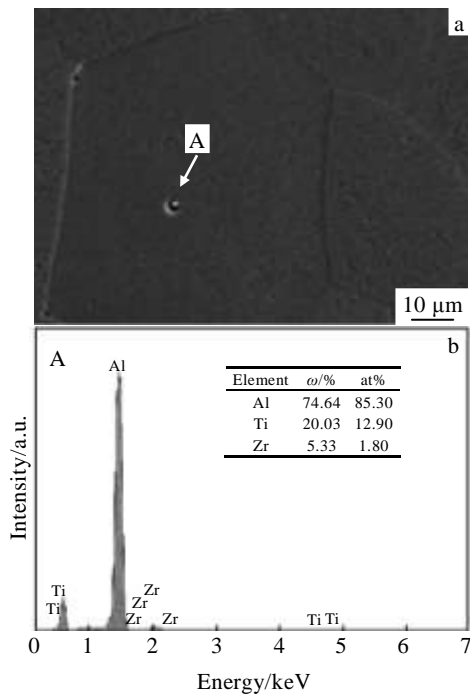


图 2 单独添加 0.2%Zr 后的形核质点及其能谱分析

Fig.2 Heterogeneous nucleus within a grain (a) and its EDS spectrum (b) with 0.2%Zr

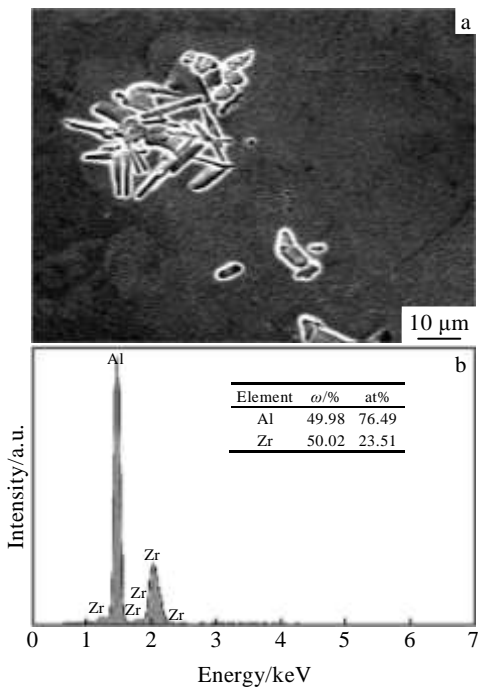


图 3 Al₃Zr 在 Al-5Mg-0.2Ti 中的偏聚及其能谱分析

Fig.3 Segregation of Al₃Zr in Al-5Mg-0.2Ti alloy (a) and its EDS spectrum (b)

发生反应置换出部分的 Zr 而形成 Al₃(Ti, Zr) 粒子。S. S. Nayak^[15]等利用透射电镜研究了 Al₃(Ti, Zr) 的晶

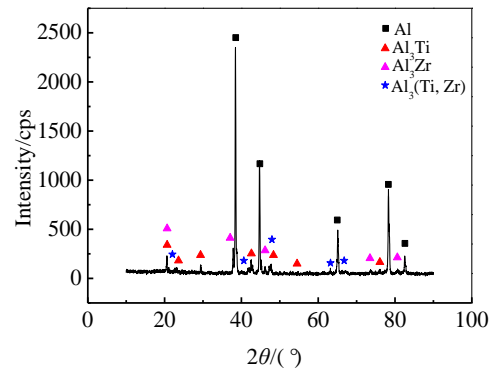


图 4 Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr 合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr alloy

格结构,发现其为四方晶格,晶格常数 $a=0.4010\sim 0.4090$ nm。可见 Al₃(Ti, Zr)粒子的晶体结构和点阵常数与 $\alpha(\text{Al})$ 也极为相似,故也可成为 $\alpha(\text{Al})$ 的有效形核核心,促进 $\alpha(\text{Al})$ 非均质形核。由以上结果及分析认为, Ti、Zr 对铝合金的细化作用是相容的,且二者同时存在时形成的 Al₃Zr、Al₃Ti 和 Al₃(Ti, Zr) 粒子会共同促进晶粒的细化。同时,与 Ti 元素相比,合金中 Zr 的含量远超过了其在 Al-Zr 合金中的最大固溶度,且 Zr 与 Al 熔体的润湿性较差,在熔体的凝固过程中,只有一部分的 Zr 与熔体反应形成 Al₃Zr 和 Al₃(Ti, Zr) 粒子充当 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核质点以促进晶粒的细化,而另一部分的 Zr 会在晶粒长大的过程中被排挤到固液界面前沿,当各晶粒长大到快相互接触时,此时晶粒间剩余的 Al 液温度较高且 Zr 元素含量最高,这些 Zr 元素最终以粗大的针状和块状 Al₃Zr 形式析出,而那些少量的且尚未来得及排挤到固液界面前沿而固溶在晶粒内部的 Zr 元素,最终也会以块状 Al₃Zr 形式在晶粒内部析出。当向 Al-5Mg-0.2Ti 合金中复合添加 0.2%Zr 和 0.2%La 时,不仅晶粒得到了显著的细化,而且组织中粗大的 Al₃Zr 相完全消失,同时在部分晶粒内部还存在着 Al、La、Zr、Ti 4 种元素组成的复相粒子(如图 5 所示),且经 XRD 测试发现(如图 6 所示),该合金中主要存在的相为 Al₃Ti、Al₃(Ti, Zr) 和 Al₃(La, Zr)。分析认为, La 和 Zr 添加到 Al-5Mg-0.2Ti 合金中,除了生成 Al₃Ti、Al₃(Ti, Zr) 充当基体的形核质点以促进晶粒细化之外, La 将与 Al、Zr 直接反应生成尺寸细小的 Al₃(La, Zr) 复相粒子,而且稀土 La 还将大量的置换出 Al₃Zr 粒子中的 Zr 原子,形成尺寸更小、弥散度更高的 Al₃(La, Zr) 复相粒子,而这些复相粒子不仅保持了 Al₃Zr 粒子的全部有益作用,且与 $\alpha(\text{Al})$ 具有更为相似的晶格结构及晶格常数,更加有效的充当了 $\alpha(\text{Al})$ 的有效形核质点,引起合金晶粒的强烈细化,使合金的平均晶粒尺寸下降

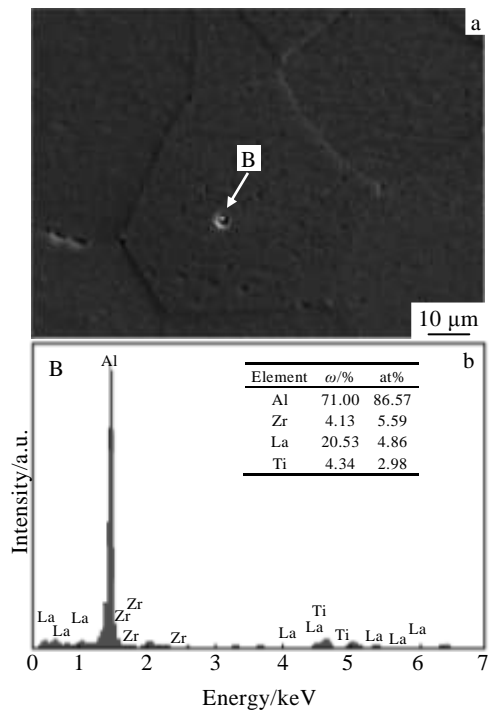


图5 复合添加 0.2%La 和 0.2%Zr 后的形核质点及其能谱分析

Fig.5 Heterogeneous nucleus within a grain (a) and its EDS spectrum (b) with 0.2%La and 0.2%Zr

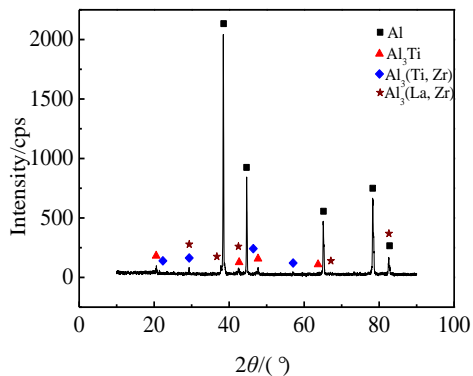


图6 Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr-0.2La 合金的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of Al-5Mg-0.2Ti-0.2Zr-0.2La alloy

到 55 μm , 同时也消耗了游离态的 Zr 元素含量, 从而降低了 Zr 元素在凝固过程中被排挤到固液界面前沿的趋势。同时, 由于稀土 La 在熔体中的分布均匀, 且与 Al 液的润湿性较好, 当 La、Zr 添加到合金中后, 均匀分布在熔体中的 La 会扩散到 Zr 原子周围, 增加了 Zr 元素与基体的润湿性及分布的均匀性, 从而有效的避免了 Zr 元素的偏聚及凝固后期析出粗大的 Al_3Zr 相, 故在合金最终的凝固组织中并未发现粗大的 Al_3Zr 。

由 Hall-Petch 公式可知, 细化晶粒即能提高合金的强度, 也能改善其塑性。当在 Al-5Mg-0.2Ti 合金中单

独添加 0.2%Zr 时, 虽然合金的晶粒得到了显著细化, 但晶内和晶界处存在大量粗大的呈针状和块状的 Al_3Zr 粒子, 该粒子属于高熔点高硬度的脆硬相, 故该析出相的存在使得合金的硬度得到显著提高, 但对合金的抗拉强度和塑性都有不利的影响, 很大程度的抵消了晶粒细化对合金强度和塑性的提高, 故添加 0.2%La 后合金硬度提高显著, 而抗拉强度及断后伸长率变化较小。当复合添加 0.2%La 和 0.2%Zr 后, 晶粒细化最为显著, 故合金的强度和塑性得到明显提高, 但合金的硬度变化较小, 主要原因是稀土 La 的添加有效避免了脆硬相 Al_3Zr 的析出和粗化; 同时 La 元素的存在使得 Ti 元素在基体中的分布更加均匀, 且使 Ti 在熔体中与 Al、Zr 结合形成 Al_3Ti 和 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 形核质点的数量更多, 大大的降低了合金中 Ti 元素在基体中的固溶强化作用。故与 Al-5Mg-0.2Ti 合金相比, 虽然 Al-0.2La-0.2Ti-0.2Zr 的晶粒细化显著的提高了合金的强度和塑性, 但该细化作用对合金硬度的提高却因 Ti 元素固溶强化作用的丧失而并未得到显著的增加, 只是在 Al-5Mg-0.2Ti 合金的基础上增加了 5%。

3 结论

1) 在 Al-5Mg-0.2Ti 合金中单独添加 0.2%Zr 时, 能同时形成 Al_3Ti 、 Al_3Zr 和 $\text{Al}_3(\text{Ti}, \text{Zr})$ 形核粒子, 共同促进晶粒细化, 合金的平均晶粒尺寸下降到 90 μm , 说明 Ti、Zr 的细化作用是相容的。同时, 由于 Zr 元素含量过高及分布不均匀而导致粗大的脆硬相 Al_3Zr 的析出, 该脆硬相在显著提高合金硬度的同时也弱化了晶粒细化对抗拉强度和断后伸长率的影响。

2) 当 0.2%La 和 0.2%Zr 复合添加时, 不但具有 0.2%Zr 单独添加时的细化效果, 同时还形成了 $\text{Al}_3(\text{La}, \text{Zr})$ 复相粒子, 进一步促进晶粒细化, 使合金平均晶粒尺寸下降至 55 μm , 抗拉强度和断后伸长率得到显著提高, 由 150.93 MPa 和 11.63% 分别增加到 179.58 MPa 和 17.94%。同时, 稀土 La 的存在避免了粗大的脆硬相 Al_3Zr 析出, 使合金硬度的变化较小。

参考文献 References

- [1] Singh V, Prasad K S, Gokhale A A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(8): 2861
- [2] Yang Wen(杨文), Yan Desheng(闫德胜), Rong Lijian(戎利建). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2530
- [3] Liu T T, Pan F S, Zhang X Y. *Materials & Design* [J], 2013, 43: 572
- [4] Li C, Pan Q L, Shi Y J. *Materials & Design*[J], 2014, 55(9): 551

- [5] Fan Guangxin (范广新), Wang Mingxing (王明星), Liu Zhiyong(刘志勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 34(2): 250
- [6] He Yongdong (贺永东), Zhang Xinming (张新明), You Jianghai(游江海). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 665
- [7] Fazeli F, Poole W J, Sinclair C W. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(9): 1909
- [8] Zhang Caijing(张彩锦), Zheng Kaihong(郑开宏), Wang Shuncheng(王顺成). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2012, 32(1): 77
- [9] Schneider W, Kesrns M A, MCGarry M J. *TMS Light Metals*[J], 1998, 953(73): 989
- [10] Keith E K, David C D, David N. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(13): 1182
- [11] Toropova L S, Kamardinkin A N. *Journal of Powder Metallurgy*[J], 1990, 70(6): 106
- [12] Ding Haimin(丁海民), Liu Xiangfa(刘相法), Yu Lina(于丽娜). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2007, 27(5): 390
- [13] Atamanenko T V, Eskin D G, Sluitera M. *Journal of Alloys and Composites*[J], 2011, 509: 57
- [14] Wang Xü(王旭), Chen Guoqin(陈国钦), Li Bing(李冰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 719
- [15] Nayak S S, Pabi S K, Murty B S. *Intermetallics*[J], 2007, 15(1): 26

Effect of La, Zr Micro-alloying on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-5Mg-0.2Ti Alloy

Yu Aiwu¹, Yang Chenggang¹, He Peng^{1,2}, Liu Fencheng¹, Wang Shanlin¹, Chen He¹

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Al-Mg-Ti alloys containing La and Zr elements were prepared by cast metallurgy. Effects of La and Zr additions on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Ti alloy were investigated by mechanical property test, optical microscopy, scanning electron microscopy, energy spectrum and X-ray diffraction. The results show that the addition of 0.2%Zr can positively refine the grain size, which indicates the composite refining effect of Ti and Zr is compatible, and the brittle phases of Al₃Zr precipitated in matrix can significantly increase the hardness of the alloys, but weaken the effect of grain refinement on the strength and ductility of the alloy. The combined addition of 0.2%La and 0.2%Zr possesses the excellent grain refining effect, when the average grain size of the alloy drops to only about 55 μm and the addition of La effectively avoids the precipitation and coarsening of brittle phase of Al₃Zr, thus improving the strength and ductility with the hardness changing slightly.

Key words: Al-Mg-Zr alloy; microstructure; mechanical properties; brittle phase

Corresponding author: Yang Chenggang, Ph. D., Associate Professor, Institute of Aeronautical Manufacturing and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863023, E-mail: chgyang1977@163.com