

稀土 Ho 对 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金显微组织和力学性能的影响*

Effects of Ho on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Zn-Mg-Cu High Strength Aluminum Alloy

庞兴志¹,杨剑冰²,湛永钟¹,许世文¹,陆茂森¹,陈远攀¹

PANG Xing-zhi¹, YANG Jian-bing², ZHAN Yong-zhong¹, XU Shi-wen¹, LU Mao-sen¹, CHEN Yuan-pan¹

(1. 广西大学材料科学与工程学院,广西南宁 530004;2. 广西大学行健文理学院,广西南宁 530004)

(1. College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Xingjian College of Science and Liberal Arts, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】为了提高 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的综合性能,研究了稀土钬(Ho)对 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金显微组织及力学性能的影响。【方法】采用金相显微镜、扫描电镜观察、能谱仪和拉伸试验等方法对稀土钬(Ho)改性 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金显微组织和力学性能进行了研究。【结果】加入 Ho 能够细化基体组织、净化晶界,使呈网状连续分布的晶界变为断续的岛状和鱼骨状;当稀土 Ho 的含量为 0.5%时,晶粒达到最小最细状态,且合金熔铸缺陷明显减少,合金的抗拉强度为 244 MPa,伸长率为 2.92%,韧性达到最大值;随着 Ho 含量的增加,合金中生成了一种新相 Al₃Ho,该相比较软,析出在晶界,从而降低了合金的硬度。【结论】加入适量稀土元素 Ho 可以有效细化 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的组织,显著提高合金的塑性及韧性,但硬度下降。

关键词: Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金 钬 显微组织 力学性能

中图分类号: TG111.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2015)05-0521-06

Abstract: 【Objective】In order to improve the comprehensive of Al-Zn-Mg-Cu high strength aluminum alloy, the effects of holmium (Ho) on the microstructure and mechanical properties of high strength aluminum alloy were investigated. 【Methods】Metallographic microscope, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and various testing machines were used to analyze Ho effects on the microstructures and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu high strength aluminum alloy. 【Results】The addition of Ho not only refines matrix organization but also purifies grain boundary, changing the net-like continuous distribution of grain boundary to intermittent island and herringbone. When the Ho is added to 0.5%, fine grain reaches to the minimized state, which significantly reduces the alloy casting defects, resulting in the maximum of tensile strength (244 MPa), elongation percentage (2.92%) and toughness in Al-Zn-Mg-Cu-Ho high strength aluminum alloy. The hardness of alloy reduces with the increase in the addition of Ho, because a new soft phase Al₃Ho is generated. 【Conclusion】Appropriate addition of Ho can effectively increase the tensile strength and ductility of Al-

收稿日期:2015-07-11

修回日期:2015-09-13

作者简介:庞兴志(1980-),男,讲师,主要从事有色金属新材料研究。

* 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科重 12118001-2B 和桂科重 1348001-9), 2013 年广西大学大学生实验技能和科技创新能力训练基金项目(SYJN20133111)和广西大学有色金属及加工新技术教育部重点实验室开放基金项目(GXKFJ09-08)资助。

increase the tensile strength and ductility of Al-

Zn-Mg-Cu-Ho high strength aluminum alloy due to the fine-grained strength, but high Ho content can decrease the hardness.

Key words: Al-Zn-Mg-Cu high strength aluminum alloy, holmium, microstructure, mechanical properties

0 引言

【研究意义】稀土元素具有独特的化学性质和物理性质,得到了国内外材料工作者的普遍关注。其中,在铝及其合金中的作用主要包括提升力学性能、阻止偏析、除气除杂、细化晶粒、改善以及净化组织等^[1]。由于复合材料的行业竞争十分激烈,Al-Zn-Mg-Cu合金作为主要航空航天结构材料,如何进一步提高其强度、耐蚀以及断裂韧性,满足现代应用的要求是现阶段科研人员需重点研究的问题。**【前人研究进展】**近年来,Al-Zn-Mg-Cu系铝合金探索和研发的主要方向集中在设计添加新的合金成分比例、优化热处理工艺参数、开发新的热处理工艺,以及探索其它相关的机理等^[2~4]。采用稀土元素改善铝合金的显微组织,进而提高铝合金力学性能成为许多科研工作者所普遍采用的方法^[5~7]。**【本研究切入点】**Ho是一种重要的稀土元素,在许多合金中具有较高的固溶度,对于细化合金晶粒具有更好的效果,能够较大幅度地提高合金的力学性能和腐蚀性能。虽然国内外已有不少关于稀土 Ho 作为添加剂的研究,但对于在高强铝合金中稀土 Ho 元素的增强效果与机制、显微组织变化与强度的相互关系等问题还没有深入研究。**【拟解决的关键问题】**本文探索了稀土 Ho 对 Al-Zn-Mg-Cu合金铸态、均匀化和固溶组织与力学性能的影响,在 Al-Zn-Mg-Cu合金添加不同含量的稀土 Ho,分析不同 Ho 含量对高强铝合金时效硬化的影响,研究了 Ho 在高强铝合金中的作用机制与存在形式,为今后的研究提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

实验以高纯 Al(99.99%,质量分数,下同)、Zn(99.9%)、Mg(99.9%)、Cu(99.9%)及 Al-10% Ho 中间合金为原料,熔炼成分如表 1 所示。

表 1 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金熔炼成分(wt%)

Table 1 Main compositions of Al-Zn-Mg-Cu alloys(wt%)

合金编号 Alloy number	Ho	Zn	Mg	Cu	Si	Fe	Al
1	0						
2	0.1						
3	0.3	7.0	1.5	1.5	<0.06	<0.08	余量 Allowance
4	0.5						
5	0.7						

1.2 方法

采用石墨粘土坩埚在坩埚电阻炉中进行熔炼,每炉熔炼合金量约为 3 kg,炉温为 780℃。在 760℃加入 Cu,表面撒上覆盖剂 15 g(覆盖剂为 NaCl:KCl=1:1),静置 10~15 min;730℃~740℃加入 Zn,静置 10~15 min,精炼除气(精炼剂为六氯乙烷,15 g),静置 10~15 min;搅拌,打渣;之后在 730℃加入 Mg,静置 10~15 min;搅拌均匀,控温,730℃~740℃加入 Al-Ho 中间合金静置 10~15 min;在 720℃~730℃浇注,熔炼成 Al-Zn-Mg-Cu-Ho 合金。

采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪(D/Max2500 V)分析合金相结构,具体的测试参数如下:铜靶的 X 射线进行扫描,管压为 40 kV,管流为 200 mA,扫描速度为 10°·min⁻¹;采用金相显微镜对合金的显微组织进行观察与分析;采用 XL-30FEG 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金的显微组织及其附带的能谱(EDS)分析合金的成分;采用 MVK-H3 型显微硬度计测量镀层的硬度,硬度计所用压头为金刚石压头,在加载力 F 的作用下,产生一个倒四棱锥的压痕,表面积为 S ,则硬度值

$$HV = F/S = 2\sin(a/2) \times F/d^2 = 0.1891 \times F/d^2$$

式中: a 为正四棱锥金刚石压头的夹角(136°); d 为正四边形的两条对角线长度和的一半。加载力 F 的单位为 N; d 的单位为 mm。试验时,加载力取 1.961 N,保持时间 15 s,分别对每个试样不同的 5 个点进行测量,然后求平均值。拉伸试验在 W-1 型万能实验拉伸机上进行,拉伸试件经机械加工成圆形拉伸试棒(图 1)。拉伸试验后,立即采用 SEM 观察断口形貌。

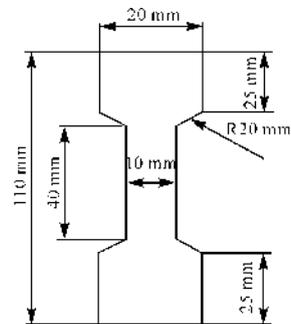


图 1 拉伸试样

Fig. 1 Tensile specimen of Al-Zn-Mg-Cu alloys

2 结果与分析

2.1 对合金显微组织的影响

从图 2 可以看出,在铸态条件下,合金组织大部分为树枝晶,当稀土 Ho 含量少于 0.1% 或者没有时,晶粒粗大,晶界共晶化合物也比较粗;随着稀土 Ho 含量的逐渐增加,晶粒越来越小;当稀土 Ho 的含量为 0.5% 时,晶粒达到最小最细状态。通过对比图 2a、2b 发现,在加入 0.1% 稀土 Ho 之后,在晶界的附近形成了比较粗大的共晶化合物,分布在晶界上,同时由于加入了稀土 Ho,使合金中产生了大量分散的非自发晶核,形成了众多细小的晶粒,由此可见,当 Ho 含量 $\geq 0.10\%$ 时, Ho 能细化晶粒,净化合金,其主要原因是当稀土 Ho 加入到铝合金当中能够具有一定的合金化作用,铝合金中的氢等气体及一些非金属元素具有很大的亲和力,能够生成一些化合物,具有很大的熔点,因此对除氢、精炼、净化具有很大的影响;其次,稀土 Ho 还有变质作用,一些细小的氧化夹杂物能够在稀土 Ho 的作用下得到有效的去除,晶界处不均匀的第二相物质基本溶入到基体中,且在晶粒内和晶界处析出细小的第二相粒子。

从图 3 可以看出,因为稀土 Ho 具有精炼、净化及合金化作用^[8,9],使合金熔铸缺陷明显减少,呈网状连续分布的晶界变得很薄,并且有些地方出现了不连续的现象,变成断续的岛状和鱼骨状,导致晶粒变小,由此说明,稀土 Ho 不仅可以细化晶粒,而且能够减少熔铸缺陷,促进合金元素在基体中的固溶,使晶界减少偏析。同时图 3 中出现了数量较多的浅灰色片层状相,主要是由合金元素在晶界偏聚所产生,经能谱分析可以看出该相含有稀土 Ho 元素,且 Al-Ho 原子比例接近 3:1,可以认定该相为初生 Al_3Ho 相,如图 4、图 5 所示。

2.2 对合金力学性能的影响

2.2.1 对合金抗拉强度的影响

从图 6 整体的变化趋势来看,与无稀土铸态相比,添加稀土 Ho 之后,合金的抗拉强度和屈服强度减小,但韧性和塑性显著增加。在添加稀土的合金中,随着稀土 Ho 含量的增加,合金的抗拉强度和屈服强度呈先升高后降低的趋势,但是韧性和塑性却呈持续增大的趋势。当 Ho 含量为 0.5% 时,Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金的综合力学性能较优,室温下抗拉强度为 217 MPa,伸长率为 1.92% (图 7)。这也说明了合金在发生塑性变形和断裂过程中能够吸收更多的能量,从而提高承受应力时对折断的抵抗力。

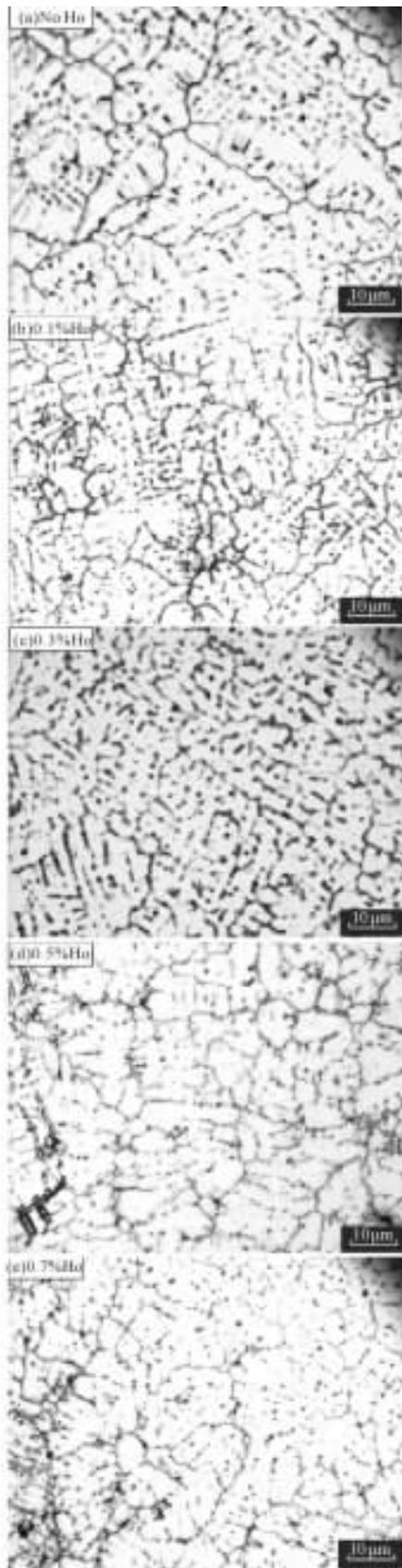


图 2 不同 Ho 含量的 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金金相组织图
Fig. 2 Microstructures of Al-Zn-Mg-Cu alloys at different concentration of Ho

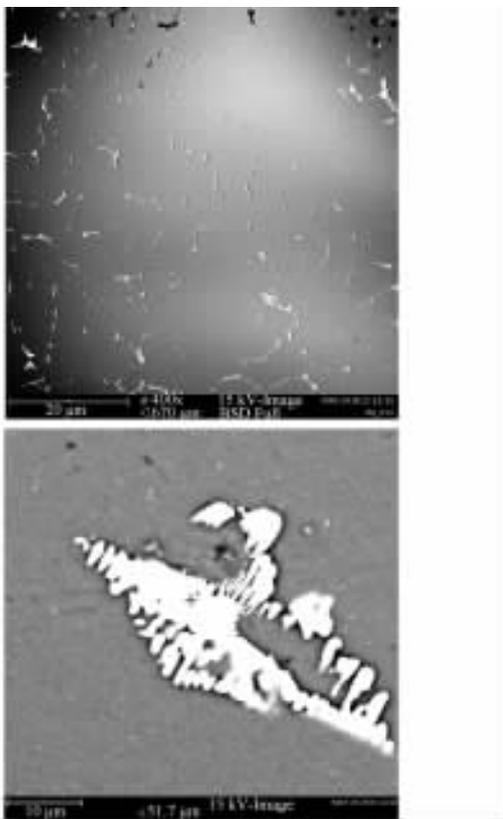


图3 Al-Zn-Mg-Cu合金的SEM图(Ho含量为0.5%)

Fig. 3 SEM images of Al-Zn-Mg-Cu alloys at 0.5% content of Ho

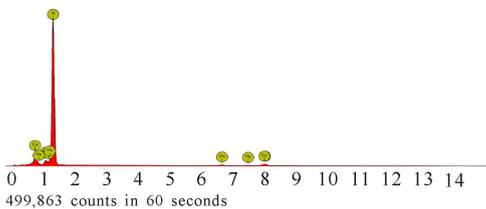


图4 Al-Zn-Mg-Cu合金的能谱图(Ho含量为0.5%)

Fig. 4 EDS images of Al-Zn-Mg-Cu alloys at 0.5% temperature of Ho

Element	Weight percentage	Certainty
Al	90.4%	99.8%
Cu	5.1%	97.9%
Mg	3.4%	98.3%
Ho	1.0%	95.8%

图5 Al-Zn-Mg-Cu-Ho合金元素含量(Ho含量为0.5%)

Fig. 5 Element contents (At%) of Al-Zn-Mg-Cu alloys at 0.5% content of Ho

由图8可以看出,从大体方向来说,和没有添加稀土Ho的合金对比,随着稀土Ho的加入,合金的抗拉强度和屈服强度呈先升高后降低的趋势,而合金的韧性则是随着稀土Ho含量的增加而不断增高,合金在没有加入稀土Ho之前,具有很高的强度,但是

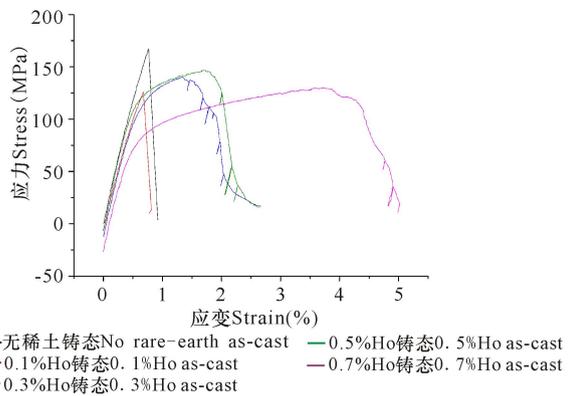


图6 不同Ho含量的铸态Al-Zn-Mg-Cu高强铝合金应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curve of Al-Zn-Mg-Cu alloys in as-cast at different content of Ho

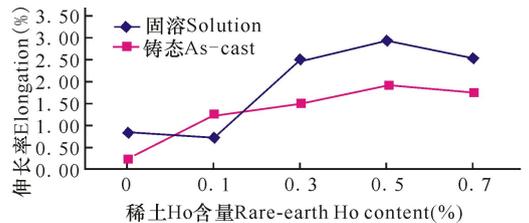


图7 稀土Ho对Al-Zn-Mg-Cu高强铝合金拉伸性能的影响

Fig. 7 The influence of Ho on the tensile properties in Al-Zn-Mg-Cu alloys

脆性大,没有疲劳屈服阶段。随着稀土Ho含量的增加,合金的抗拉强度下降的很明显,但是伸长率不断提高,韧性也不断提高,当稀土Ho的含量达到0.5%的时候,合金处于最优的综合性能,此时合金的抗拉强度为244 MPa,伸长率为2.92%,韧性也达到最大点。当稀土Ho的含量超过0.5%时,合金的抗拉强度有所提高,但是韧性明显下降(图7)。稀土Ho能提高合金的韧性,是因为加入稀土Ho之后,由于Ho的变质作用,导致合金晶粒变细。稀土Ho对合金的抗拉强度和韧性的强化效应,是由于稀土Ho不仅可以减少二枝晶的间距,还可以对晶界和枝晶进行第二相钉扎,阻止晶粒在后续的热处理工艺中长大^[10,11]。对比铸态的拉伸结果,固溶之后合金的强度得到了明显的提升,原因是当合金在480℃的高温单相区恒温保温时,合金中的过剩相会充分溶解到固溶体中,随后进行淬火快速冷却,得到过饱和固溶体。

此次实验测试的样品受到正应力的作用,宏观端口无明显的颈缩。从图9的微观断口形貌图中可以发现,在拉伸过程中,合金内部有些地方第二相与集体的界面结合力不足或者破坏了一些脆性粒子从而形成细小的空隙,在拉应力不断增加的过程中,空隙不断长大。当材料韧性好时,空隙会沿着拉伸方向伸

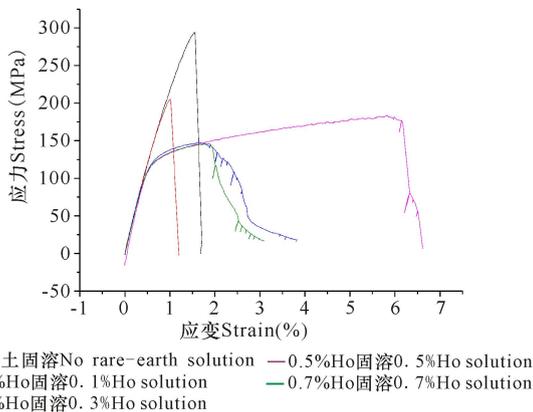


图 8 不同 Ho 含量的固溶 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curve of Al-Zn-Mg-Cu alloys in solid solution at different content of Ho

长,相反,如果材料韧性差,空隙会垂直拉伸方向扩展。当达到一定程度之后,空隙会发生断裂,在微观断口形貌上就可以观察到韧窝。韧窝的大小与第二相粒子的分布形态和性质、材料基体的性质、外界变形条件等多种因素有关^[12]。另外,可以看到不添加稀土 Ho 的样品断口平整光亮,有金属光泽,且与正应力垂直,断面上有“人”字或放射花纹,微观形貌下出现了解理面,同时出现了解理台阶和河流花样,因此理解为脆性断裂。Ho 含量为 0.5% 的样品微观断口形貌为大面积的韧窝花样,可以判断产生的断裂是属于韧性断裂,韧窝大而且很深,在断口处呈均匀分布,第二相粒子分布较均匀。这是因为 Ho 元素降低了合金的晶粒尺寸,使晶界数量增多,塑性变形能力也得到提高。在拉伸过程中,裂纹的扩展受到更多的限制,不再沿着原有的晶面扩展,从而形成大量的韧窝花样。

2.2.2 对合金硬度的影响

从图 10 中可以看出,在合金固溶时效之后,合金的显微硬度随稀土 Ho 含量的增加呈下降趋势,在稀土达到 0.7% 之后,合金的显微硬度有所上升。当位错运动到晶界处时,晶界附近的畸变能相当大,位错运动受到阻碍。位错必须要通过加大外部应力,从而获得更高的能量克服畸变能,才能从一个晶粒运动到另外一个晶粒,当境界的畸变能过高,位错没有足够的能量不能进入相邻晶粒。

稀土元素 Ho 具有晶粒细化的作用,通过减小晶粒尺寸的方法来增加晶粒的数量,位错运动的障碍就越来越多。结合铸态组织形貌图(图 2),可以看到,晶粒得到显著细化,但是晶粒细化后在更多更长的晶界上,单位长度的晶界上体积较大的析出物相对较少,对晶上位错的钉扎作用显著降低,同时晶粒内

部析出物显著降低,对晶内位错钉扎也同样被削弱,稀土 Ho 在合金中生成了一种新相 Al_3Ho ,该相比较软,在晶界析出,从而降低了合金的硬度。

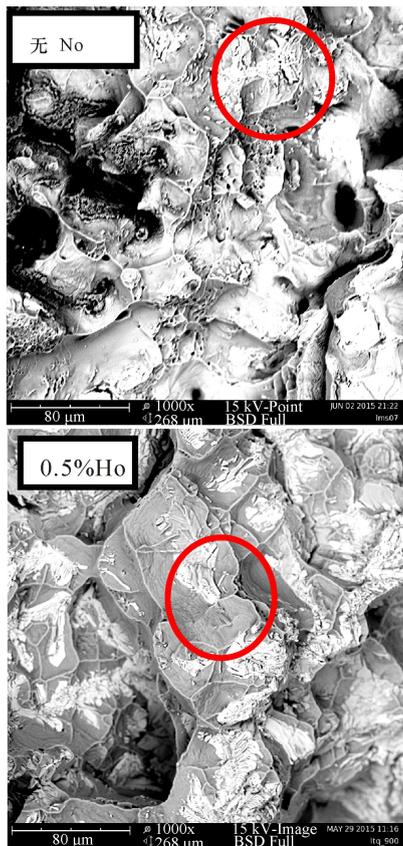


图 9 Al-Zn-Mg-Cu 和 Al-Zn-Mg-Cu-Ho 断口形貌

Fig. 9 Micrographs of fracture surface of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Ho

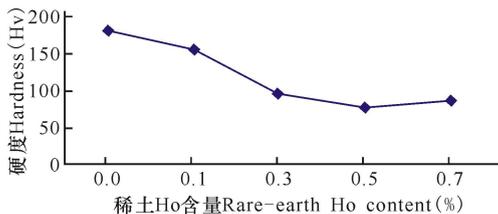


图 10 稀土 Ho 对固溶 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金硬度性能的影响

Fig. 10 The influence of Ho on the hardness profiles in Al-Zn-Mg-Cu alloys

3 结论

通过对不同 Ho 含量的 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的显微组织观察和对强度、韧性、塑性、硬度等力学性能测试和分析,得出以下结论:

(1)Ho 可以有效的细化 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金的组织,减少熔铸缺陷,促进合金元素在基体中的固溶,使晶界减少偏析,当稀土 Ho 的含量为 0.5% 时,晶粒达到最小最细状态。

(2)加入适量的 Ho 可以显著提高合金的塑性和

韧性,随着稀土 Ho 含量的增加,合金的抗拉强度和屈服强度呈先升高后下降的趋势。当 Ho 含量为 0.5% 时,铸态下的 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金的综合力学性能较优,室温下抗拉强度为 217 MPa,伸长率为 1.92%;固溶态下的 Al-Zn-Mg-Cu 高强铝合金的综合力学性能达到最优状态,此时合金的抗拉强度为 244 MPa,伸长率为 2.92%,韧性达到最大点。

(3) Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金在加入稀土 Ho 元素之后,随着稀土含量的不断增加,在晶界处析出一种新相 Al_3Ho ,该相比较软,在晶界析出,从而降低了合金的硬度。

参考文献:

[1] 韩逸,邓桢桢,李炼,等.含稀土铈元素 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织及力学性能的研究[J].铸造,2010(6):40-47.
Han Y, Deng Z Z, Li L, et al. Research on microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy containing rare earth erbium[J]. Foundry, 2010(6):40-47.

[2] Chen K H, Fang H C, Zhang Z, et al. Effect of Yb, Cr and Zr additions on recrystallization and corrosion of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 497(1-2):426-431.

[3] Lindigkeit J, Gysler A, Lutjering G. Effect of microstructure on the fatigue crack propagation behavior of an Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1981, 12(9):1613-1619.

[4] 黄继武,尹志民,方家芳,等.均匀化处理对 7A52 铝合金组织和性能的影响[J].中南大学学报:自然科学版,2006,37(6):1070-1074.
Huang J W, Yin Z M, Fang J F, et al. Effect of homogenization treatment on microstructure and properties of 7A52 aluminum alloys[J]. J Cent South Univ: Science and technology, 2006, 37(6):1070-1074.

[5] 韩剑,戴起勋,李桂荣,等.稀土钇对 7055 铝合金铸态组

织的影响[J].材料工程,2009,4:67-70.
Han J, Dai Q X, Li G R, et al. Effect of addition of yttrium on As-cast microstructure of 7055 aluminum alloy[J]. Materials Engineering, 2009, 4:67-70.

[6] 张文静,任伟才,邓桢桢,等. Zr 元素对超高强铝合金微观组织及力学性能的影响[J].有色金属加工,2013,42(4):8-11.
Zhang W J, Ren W C, Deng Z Z, et al. Effect of Zirconium on the microstructure and mechanical properties of super-high strength aluminum alloys[J]. Nonferrous Metals Processing, 2013, 42(4):8-11.

[7] Conserva M, Russo E dr, Calm O. Comparison of the influence of chromium and zirconium on the quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Metal Trans, 1971(2):1227-1232.

[8] Yoshida H, Baba Y. The role of Zirconium to improve strength and stress-corrosion resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Trans of Jpn Inst of Metals, 1982, 23(10):620.

[9] Yang S J, Xie Y H, Zhu N. Effect of zirconium on the mechanical properties of a super-high strength aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 16(4):406-412.

[10] Rokhlin L L. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals[M]. London: Taylor & Francis, 2003.

[11] 孙洪军,杨兴玲.超高强铝合金的发展[J].机械工程师,2007(9):154-157.
Sun H J, Yang X L. The development of super-high strength aluminum alloy[J]. Mechanical Engineer, 2007(9):154-157.

[12] 钟群鹏,赵子华.断口学[M].北京:高等教育出版社,2006:144-156.
Zhong Q P, Zhao Z H. Fractography[M]. Beijing: China Higher Education Press, 2006:144-156.

(责任编辑:竺利波)

(上接第 520 页 Continue from page 520)

[6] 赵陆翔. 铌硅化物基超高温合金包埋渗 Si 层的组织形成及高温抗氧化性能[D]. 西安:西北工业大学,2007.
Zhao L X. Niobium Silicides Base of High Temperature Alloy Embedding Si Layer Tissue Formation and High Temperature Oxidation Resistance [D]. Xi'an: North-western Polytechnical University, 2007.

[7] Li F, Huang H B, Chen X, et al. Mechanical alloying and phase transformation in Fe-Si alloy[J]. Journal of South-east University (English Edition), 2009, 25(3):404-407.

(责任编辑:尹 闯)