

Y 对 Al-Zr 合金微观组织与性能的影响

陈保安^{1,2} 赵丽丽^{1,2} 张静媛^{1,2} 李 新^{1,2} 王瑞红³ 潘学东^{1,2} 祝志祥^{1,2}
丁 一^{1,2} 张 强^{1,2} 陈 新^{1,2} 韩 钰^{1,2} 杨长龙⁴ 谭 澈⁴

(1.全球能源互联网研究院有限公司先进输电技术国家重点实验室; 2.全球能源互联网研究院有限公司电工新材料研究所; 3.西安理工大学材料科学与工程学院; 4.国网辽宁省电力有限公司沈阳供电公司)

摘 要 研究了不同 Y 含量(0.02%, 0.05%, 0.10%)对 Al-0.16Zr 合金铸态、轧制态和时效态的微观组织、硬度和电导率的影响。结果表明, Y 含量为 0.05% 和 0.10% 时, 能显著的细化合金晶粒。随着 Y 含量增加, 晶粒细化效果逐渐增强。铸态 Al-0.16Zr 合金在 350 ℃时效过程中, Y 添加具有显著的时效强化效果, Y 含量越高, 达到峰值时效所需时间越短。但是由于共格 Al₃Zr 沉淀相的析出, 点阵失配畸变场的存在将导致合金电导率降低。而在轧制态合金的时效过程中, 位错密度的降低引起退火软化, 但是 Y 的添加仍明显提高了合金的硬度。综合考虑, 轧制态 Al-0.16Zr-0.10Y 合金经 350 ℃×30 h 时效后具有最优的硬度和电导率。

关键词 Al-Zr 合金; Y 添加; 微观组织; 硬度; 电导率

中图分类号 TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Y Addition on the Microstructure and Properties of Al-Zr Alloy

Chen Baoan^{1,2}, Zhao Lili^{1,2}, Zhang Jingyuan^{1,2}, Li Xin^{1,2}, Wang Ruihong³, Pan Xuedong^{1,2},
Zhu Zhixiang^{1,2}, Ding Yi^{1,2}, Zhang Qiang^{1,2}, Chen Xin^{1,2}, Han Yu^{1,2}, Yang Changlong⁴, Tan Che⁴

(1.State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd.; 2.Department of Electrical Engineering New Materials, Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd.; 3.School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology;
4.Shenyang Electric Power Supply Company, State Grid Liaoning Electric Power Supply Co., Ltd.)

Abstract: The effects of Y addition (0.02, 0.05, and 0.10%) on microstructure, mechanical properties, electrical properties of Al-0.16Zr alloy were investigated. The results indicate that 0.05% and 0.10% Y addition can remarkably refine the grain size, and within range of the Y addition, the refinement becomes more effective with Y addition increase. During the aging treatment of as-cast alloys at 350 ℃, the Y addition leads to obvious age hardening, and the higher Y addition is, the shorter the peakaging time is. However, the electrical conductivity is reduced due to existence of lattice mismatch distortion field, which is attributed to the accelerated precipitation of coherent Al₃Zr particles. Moreover, in the aging treatment of rolled alloys, hardness is still enhanced with Y addition, in spite of annealing softening caused by reduction of dislocation density. In comprehensive consideration, the rolled Al-0.16Zr-0.10Y alloy obtains the optimal hardness and electrical conductivity combination after aged at 350 ℃ for 30 h.

Key Words: Al-Zr Alloy, Y Addition, Microstructure, Hardness, Electrical Conductivity

收稿日期: 2020-09-09; **修改稿收到日期:** 2020-10-20
基金项目: 国家电网有限公司总部科技项目资助项目(SGGR0000DWJS1800175)
第一作者简介: 陈保安, 男, 1981 年出生, 高级工程师, 北京(102209), E-mail: dzcba@163.com
引用格式: 陈保安, 赵丽丽, 张静媛, 等. Y 对 Al-Zr 合金微观组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(1): 68-72.
CHEN B A, ZHAO L L, ZHANG J Y, et al. Effects of Y addition on the microstructure and properties of Al-Zr alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1): 68-72.

[12] RAPPAZ M, VOLLER V. Modeling of micro-macrosegregation in solidification processes[J]. Metallurgical Transactions, 1990, A21 (2): 749-753.

[13] 黄华贵, 季策, 董伊康, 等. Cu/Al 复合带固-液铸轧热-流耦合数值模拟及界面复合机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(3): 623-629.

[14] 张冬晓, 常庆明, 潘成刚, 等. 双辊薄带铸轧凝固组织数值模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(6): 585-589.

[15] 刘明洋. H68 黄铜的晶粒细化及对组织和性能的影响[D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2016.

[16] 王文, 谌昀, 李夏雷, 等. 连续挤压及热处理对 H68 黄铜组织与性能的影响[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(6): 7-11.

(编辑: 刘晨辉)

随着我国经济建设的快速发展,电力需求逐年攀升,对所用导线材料的性能要求也越来越高,其中耐热铝合金导线得到了关注,在输电线路领域所占份额日趋增大^[1,2]。研究表明,采用耐热铝合金导线的新建线路既可以大幅增加线路的输送容量,同时较普通导线线路可以节省 5%~8% 的投资^[3]。由于耐热铝合金导线比同样规格的普通钢芯铝绞线输送更多的电能,因此其在老旧线路的扩容改造及新建线路上被广泛采用。日本耐热铝合金导线的使用量达到了输电线路总长的 70%,东南亚地区在近 20 年来使用量也增长迅速,欧美等国家在输电线路中所使用耐热铝合金导线也有相当的数量。我国耐热铝合金导线使用上发展较慢^[4]。国内现役耐热铝合金导线的电导率低、线损高,应大力发展自主研发的具有高性价比的新型耐热铝合金导线^[5,6]。

电导率和强度是导线材料的关键服役性能指标,理想情况下两者均需要达到较高值。但是电导率与强度之间存在相互制约关系,提高电导率通常会牺牲强度,反之亦然,这也成了制约电网发展的关键问题之一^[7]。以耐热 Al-Zr 铝合金导线为例,其耐热性和强度随 Zr 含量的增加而提高,这是由于形成了 Al₃Zr 弥散相颗粒钉扎晶界、提高再结晶温度;但是电导率却随 Zr 的添加大幅度降低,降低程度约是每添加 0.1% 的 Zr,电导率下降 4%^[8]。因此,通过对铝合金微观组织进行设计和调控,以获得强度和电导率之间的优化匹配,是贯穿铝合金导线材料发展的技术主线。

对于 Al-Zr 铝合金导线来说,在低 Zr 含量时,析出的 Al₃Zr 纳米第二相颗粒越细小、越密,则可以同时提高强度和导电性。但是由于 Zr 在 Al 中的扩散速率极慢,时效过程中析出的 Al₃Zr 相数量密度一般较低^[9]。但这一问题可以通过添加稀土元素来进行改善,如 Sc、Yb、Er 等是加速 Al₃Zr 析出的有效添加元素^[10~12]。其中 Y 价格相对便宜、经济性好,是 Al-Zr 铝合金导线中合适的添加元素。本课题将在 Al-Zr 铝合金导线中添加微量 Y,研究不同状态下 Al-Zr 合金的时效析出行为及其对力学和电学性能的影响,以阐明 Y 的微合金作用,并为 Al-Zr 导线的成分设计和工艺参数优化提供一定的借鉴和参考。

1 试验条件与方法

1.1 试验材料

采用纯度为 99.7% (质量分数,下同) 的工业纯铝锭、Al-5Zr 和 Al-11Y 中间合金,将原料按配比置于氧化铝坩埚中,在 750 ℃ 下熔炼,经机械搅拌后浇注到石

墨型中,制备 Al-Zr 和 Al-Zr-Y 合金。合金的化学成分与编号见表 1。铸态 Al-Zr 合金经过 600 ℃×4 h 固溶后,一部分在 350 ℃ 下直接时效 5、15、20、30、40 和 70 h;另一部分经过 6 道次热轧轧制成 ϕ 9.5 mm 杆,随后在 350 ℃ 下时效不同的时间。

表 1 不同 Y 添加量时 Al-Zr 合金的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of the Al-Zr alloys with different Y content					%
合金	w_B				
	Zr	Y	Fe	Si	Al
AZ	0.16	0	0.09	0.04	余量
AZY-0	0.17	0.02	0.11	0.05	余量
AZY-Ⅰ	0.17	0.05	0.12	0.05	余量
AZY-Ⅱ	0.16	0.10	0.11	0.05	余量

1.2 试验方法

为了分析 Y 含量对 Al-Zr 铝合金组织的影响,制备了 3 种金相试样。试样经过打磨、抛光后,腐蚀液采用体积分数为 0.5% 的 HF 溶液,在 DMI5000M 显微镜下观察试样的晶粒尺寸。JEM-2100F 型透射电镜 (TEM) 分析用试样的制备先在砂纸上进行打磨至约为 60 μ m,然后冲制成 ϕ 3 mm 的薄片,并在磁力驱动双喷射电解减薄器中距试样边界 0.6 mm 处喷出薄区。其中,双喷时的电解液采用体积分数为 25% 的硝酸甲醇溶液,同时,用液氮降温,使得电解液的温度低于 -25 ℃,在此过程中,电解电压控制在 12~15 V,电流控制在 30~50 mA。

不同处理状态的 Al-Zr 铝合金分别经过粗磨、细磨、抛光后,于 Wilson VH3100 显微维氏硬度计下进行测试,测试载荷和加载时间分别为 0.49 N 和 10 s。用 TEGAM1750 微欧计测得各试样的电阻,换算为电导率后进行分析。

2 试验结果及讨论

2.1 Al-Zr 合金金相组织分析

图 1 分别为铸态下 AZ、AZY-I 和 AZY-II 合金的金相组织和晶粒尺寸。可以看出,Y 含量为 0.05% 和 0.10% 的铸态 Al-Zr 合金的晶粒明显细小,而 Y 含量为 0.02% 时晶粒变化不明显(金相图与图 1a 相似,因此未给出)。Al-Zr 合金的铸态平均晶粒尺寸约为 960 μ m (见图 1d),AZY-0 合金与其相当,而 Y 含量为 0.05% 的晶粒尺寸降低到 300 μ m 左右,Y 含量为 0.10% 的晶粒尺寸细化至约 100 μ m。

图 2 为轧制态 AZ、AZY-I 和 AZY-II 合金的金相组织和晶粒尺寸。轧制变形使得合金的晶粒尺寸大幅度减小。变形后晶粒呈长轴状,纵截面的平均晶粒尺寸

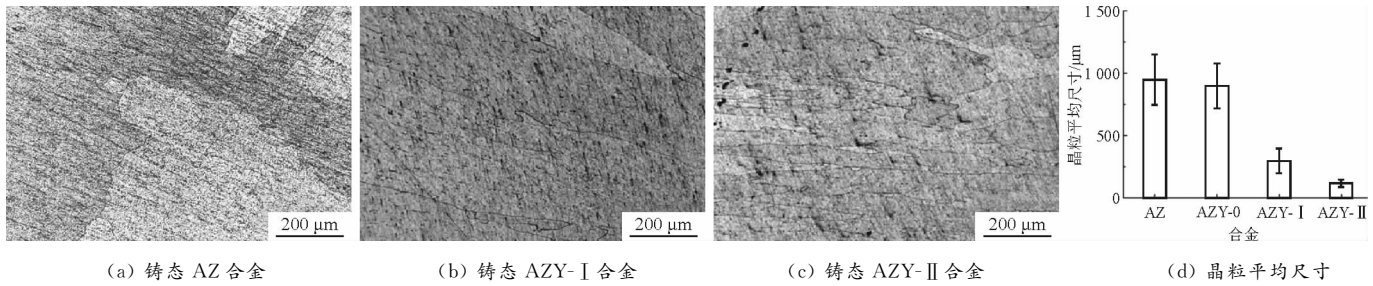


图 1 铸态 Al-Zr 合金的金相照片与晶粒平均尺寸

Fig.1 OM images and the average grain size of the as-cast alloys

统计结果见图 2d。Al-Zr 合金经过轧制后,晶粒尺寸由原来的约 960 μm 减小到约 100 μm,显著降低。相比之下,铸态下晶粒尺寸较小的 Al-Zr-Y 合金经轧制后晶粒尺寸减小幅度较小,但是添加 Y 含量为 0.05% 的合金晶粒尺寸已细化至 60 μm,而 Y 含量为 0.10% 的合金平均晶粒尺寸达到约 40 μm,减小幅度接近 60%。尽管

轧制对晶粒尺寸减小的幅度存在差别,但是在轧制态下 Y 含量为 0.05% 和 0.10% 的合金晶粒尺寸仍然明显小于 Al-Zr 合金,且 Y 含量越高晶粒尺寸越小,表明添加一定含量 Y 对晶粒尺寸的细化效果明显。与铸态类似,AZY-0 合金晶粒尺寸则与 AZ 合金相当,表明少量 Y 添加对晶粒的细化效果不明显。

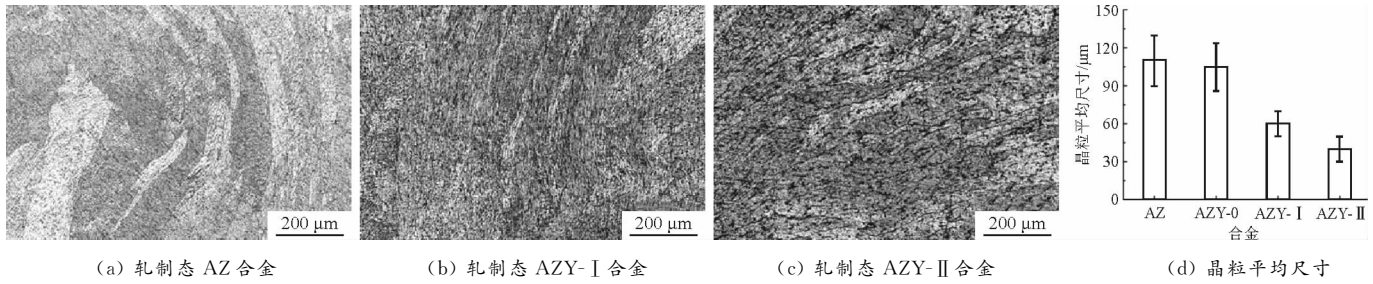


图 2 轧制态 Al-Zr 合金的金相照片与晶粒平均尺寸

Fig.2 OM images and the average grain size of the rolled alloys

2.2 Al-Zr 合金铸态组织的硬度与均匀性

微量 Y 元素的添加,不仅可以细化 Al-Zr 合金晶粒,还可以改善其组织均匀性。在 4 种铸态合金上沿一条直线连续测试 20 个硬度值,相邻测试点间距为 100 μm,测试硬度及其方差见图 3。对比可以发现,AZ 和 AZY-0 合金的硬度测试值分散度相对最大,而 Y 含量为 0.05% 和 0.10% 的合金硬度相差不大。这在一定程度上表明 Y 含量较高对 Al-Zr 合金成分均匀性有改善,其原因可能是 Y 与 Zr 元素之间结合较强^[13],Y 的添加使得 Zr 的分布更加均匀,抑制了含 Zr 大颗粒的形

成,因此硬度分布均匀。而在 AZ 合金和少量 Y 的 AZY-0 合金中,含 Zr 大颗粒的存在,将导致不同位置的硬度波动较大。

从图 3b 看出,AZ 合金的 S^2 最大,约为 5.5;AZY-0 合金次之;AZY-I 和 AZY-II 合金的 S^2 均在 0.5 左右,远远小于 AZ 合金的,进一步说明了较高 Y 含量时 Al-Zr-Y 合金组织的均匀性和硬度优于 Al-Zr 合金。

2.3 时效对 Al-Zr 合金硬度和电导率的影响

图 4 为 4 种 Al-Zr 铸态合金经 350 °C 时效后的硬度和电导率随时效时间的变化。可以发现,4 种合金在人工时效下均出现硬度升高,但是 AZ 和 AZY-0 合金

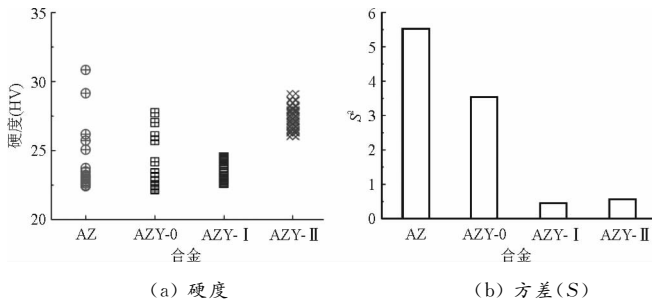


图 3 铸态下 4 种合金硬度测试结果与硬度方差对比

Fig.3 Hardness testing distribution results of the four kinds of as-cast alloys and the corresponding hardness variance comparison

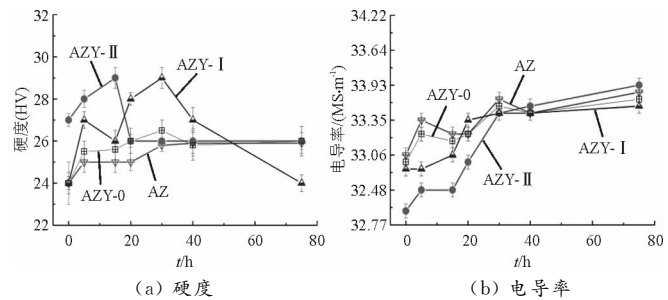


图 4 4 种 Al-Zr 合金铸态下硬度和电导率随时效时间的演变

Fig.4 Variation and comparison of hardness and electrical conductivity with aging time for the four kinds of as-cast alloys

硬度升高极小,没有明显的峰值时效,时效 30 h 后硬度几乎没变;AZY-I 和 AZY-II 合金均出现了明显的峰值时效,硬度在时效早期升高较多,AZY-II 合金峰值时效时间更短,但是两个合金峰值时效的硬度相当。从应用的角度看,AZY-II 合金的时效强化效果最好。

但是铸态 AZY-II 合金在时效时间 $t < 30$ h 的范围内电导率却最低,见图 4b,而 AZ 铸态合金在 $t < 30$ h 的范围内电导率最优。当 $t > 30$ h 以后,AZY-II 合金的电导率升高到与其他 3 种合金相当的水平。综合硬度和电导率的性能数据,在所研究的合金及其时效工艺下,AZY-I 合金时效 30h 后力学与电学性能组合最优。

Y 含量为 0.05% 和 0.10% 的 Al-Zr 合金时效硬化效果显著提高的原因是 Y 促进了细小 Al_3Zr 第二相颗

粒的弥散析出,且 Y 含量越高,细化效果越明显,因此 AZY-II 合金的峰值时效时间比 AZY-I 的短。在峰值时效前,细小的 Al_3Zr 第二相颗粒呈现出明显的“蝴蝶”花样形貌,与基体呈共格状态(见图 5a 和图 5b),颗粒周围畸变场较大,对电子传输起到散射作用,因此电导率降低,这是图 4b 中 AZY-I 和 AZY-II 合金电导率低于 AZ 合金的原因。而在峰值时效时间以后, Al_3Zr 第二相颗粒通过 Ostwald 机制逐渐粗化^[14,15],颗粒密度降低、尺寸增大,颗粒与基体之间的共格关系丧失(见图 5c 和图 5d),对电子传输散射作用减弱,因此硬度逐步减小、电导率提升。铸态合金时效过程中硬度和电导率的变化与沉淀相颗粒的演变以及 Y 含量是密切相关的。

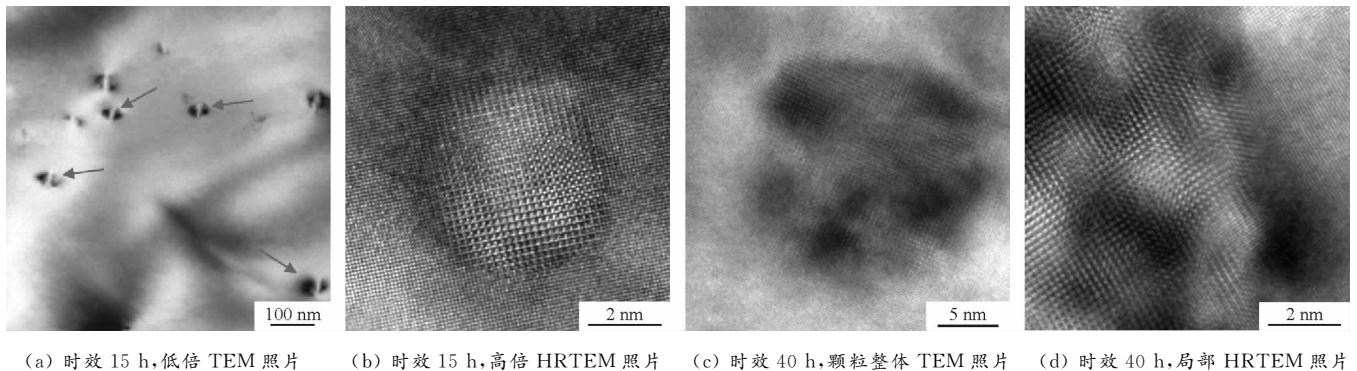


图 5 AZY-II 合金时效 15 h 后的共格 Al_3Zr 沉淀相以及时效 40 h 后的非/半共格 Al_3Zr 沉淀相

Fig.5 Coherent Al_3Zr precipitates in the AZY-II alloy aged for 15 h and incoherent/semicoherent Al_3Zr precipitates in the AZY-II alloy aged for 40 h

2.4 轧制态合金硬度和电导率随时效时间的演变

4 种轧制态 Al-Zr 合金在 350 °C 时效时硬度和电导率随时效时间的变化见图 6。与铸态不同,轧制态合金表现出硬度随时效时间降低的趋势。这主要是因为轧制态合金中位错密度高,在随后的时效处理过程中,位错受到热激活将逐渐湮灭,位错密度的减少将导致硬度降低,而且这种降低的幅度大于 Al_3Zr 颗粒的析出强化效应。Y 的添加促进了 Al_3Zr 颗粒的更多析出,对位错也有着较强的钉扎作用,因此 AZY-I 和 AZY-II 合

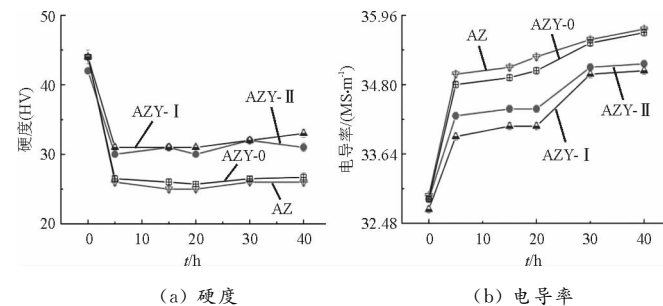


图 6 4 种 Al-Zr 合金轧制态下硬度和电导率随时效时间的演变

Fig.6 Variation and comparison of hardness and electrical

conductivity with aging time for the four kinds of rolled alloys

金的硬度高于 AZ 合金。图 7 为 AZY-II 合金时效前后的 TEM 照片。可以看出,时效前晶内位错密度较高(图 7a 箭头处),时效后位错密度明显降低,且位错多被沉淀相颗粒钉扎(图 7b 箭头处)。而对于电导率而言,AZY-I 和 AZY-II 合金中位错密度相对 AZ 和 AZY-0 合金更高,对电子传输的散射作用也大,所以 AZ 合金的电导率最高。值得指出的是,轧制态下位错密度比铸态大,位错的存在也可以促进 Zr 的析出形成更多的 Al_3Zr 颗粒,因此轧制态合金时效后的电导率高于铸造

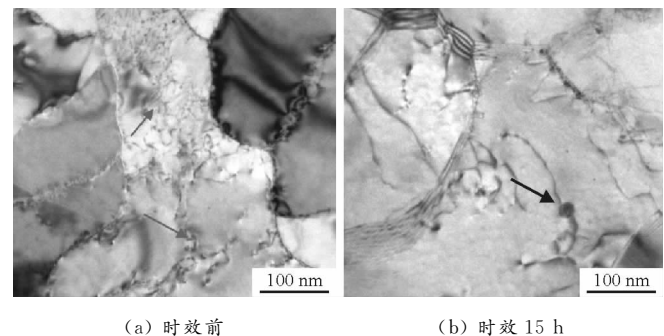


图 7 AZY-II 合金时效前和时效 15 h 后的 TEM 照片

Fig.7 TEM image of AZY-II before and after aged for 15 h

合金时效后的。对比铸态和轧制态,以 AZY-II 合金在轧制态时效 30 h 具有最优的硬度和电导率组合。

3 结 论

(1)添加 0.05% 和 0.10% 的 Y 对 Al-Zr 合金具有明显的晶粒细化作用,且 Y 添加量越大,晶粒细化效果越好,材料成分越均匀;而添加 0.02% 的 Y 则对晶粒细化不明显。

(2)铸态时效过程中,Y 的添加将使得 Al-Zr 合金表现出明显的时效强化现象,这归因于 Y 促进了共格 Al_3Zr 颗粒的析出,但是材料的电导率则由于共格畸变场的存在而降低。

(3)轧制态时效过程中,随着位错密度减低,Al-Zr 和 Al-Zr-Y 合金的硬度均表现出退火软化现象,但是添加 0.05% 和 0.10% 的 Y 的合金硬度明显高于 Al-Zr 合金。综合来说,轧制态 Al-0.16Zr-0.1Y 合金时效 30 h 后具有最优的硬度和电导率组合。

参 考 文 献

- [1] 刘斌,郑秋,党朋,等. 铝合金在架空导线领域的应用及发展[J]. 电线电缆, 2012, 4(1): 10-15.
- [2] 孟博,杨开龙,吴江东,等. 高电导率耐热铝合金制备方法探索[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(8): 922-924.
- [3] 孙德勤,潘琰峰,高健,等. 高强耐热全铝合金导线的研究与开发[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(8): 5-8.
- [4] 章德胜,刘平,刘新宽,等. 高电导率、高强度耐热铝合金导体材料的研究进展[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(24): 24-27.
- [5] ZHANG Y Z, GU J, TIAN Y, et al. Microstructural evolution and

mechanical property of Al-Zr and Al-Zr-Y alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A616(1): 132-140.

- [6] LIU L, JIANG J T, ZHANG B, et al. Enhancement of strength and electrical conductivity for a dilute Al-Sc-Zr alloy via heat treatments and cold drawing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(6): 962-971.
- [7] HOU J P, WANG Q, ZHANG Z J, et al. Nano-scale precipitates: The key to high strength and high conductivity in Al alloy wire[J]. Materials & Design, 2017, 132(1): 148-157.
- [8] HATCH J E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy[M]. USA: American Society for Metals, 1984.
- [9] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Modelling Al_3Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A352(1-2): 240-250.
- [10] 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 Compound, 2014, 599(1): 65-70.
- [11] 顾静,田园,高海燕,等. Al-Zr-Y 合金的时效析出机制和性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 243-251.
- [12] 张强,韩钰,卢卫疆,等. 微量 Er 对铝合金导线单丝组织性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(4): 367-369.
- [13] KNIPLING K E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys-A review[J]. Zeitschrift fur Metallkunde, 2006, 97(3): 246-265.
- [14] 陈保安,祝志祥,张强,等. Sn 对 Al-Cu 合金微观组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(5): 540-543.
- [15] JIANG S Y, WANG R H. Manipulating nanostructure to simultaneously improve the electrical conductivity and strength in microalloyed Al-Zr conductors[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 6 202-6 214.

(编辑:栗万仲)

西南铝航天用铝合金锻环首获工信部制造业单项冠军产品荣誉称号

近日,西南铝业(集团)有限责任公司航天用铝合金锻环顺利通过工业和信息化部第 5 批制造业单项冠军产品审核,首次荣获制造业单项冠军产品称号。

制造业单项冠军是国家为引导制造企业专注创新和产品质量提升,推动产业迈向中高端,带动中国制造走向世界而开展的制造业单项冠军培育提升专项行动。评审分制造业单项冠军企业和制造业单项冠军产品两个大类。

本次西南铝成功申报的制造业单项冠军产品是航天用铝合金锻环,主要应用于运载火箭、空间站等航天器的连接框、过渡环、转接框等部位的关键连接和结构材料。

西南铝于 20 世纪 70 年代开始航天用铝合金锻环的研制,20 世纪 80 年代成功研制直径为 3.5 m 铝合金锻环,应用于长征二号捆绑运载火箭。2007 年,西南铝攻克了大铸锭铸造、锻造开坯、环件轧制、冷变形等技术难关,研制出直径为 5 m 铝合金锻环,成功应用于长征五号新一代运载火箭。2015 年,西南铝研发出直径为 9 m 超大型铝合金整体锻环。

2016 年,西南铝成功攻克轧制成型、热处理等多项关键核心技术,研制出直径为 10 m 的超大规格铝合金锻环,为我国重型运载火箭研制解决了重大关键技术难题。

目前,西南铝是国内少数能够生产 5 m 和 10 m 级铝合金整体锻环的企业之一。

(摘自中国有色金属报)