

特约专栏

含铒铝合金研究进展

黄 晖, 文胜平, 魏 午, 吴晓蓝, 亓 鹏, 郭彦梧,
荣 莉, 高坤元, 聂祚仁

(北京工业大学材料与制造学部 先进铝合金研究所, 北京 100124)

摘 要: 铝合金性能向高比强、高比模、高损伤容限、耐热和耐蚀等方向发展, 微合金化是提高铝合金性能的重要手段, 大量研究工作表明, 铝合金中添加廉价元素铒(Er)能够起到有效的微合金化作用。对 Al-Er 析出相的结构、析出规律进行了总结, 并对 Er 元素在几类工业铝合金、铸造铝合金和 3D 打印铝合金中的作用进行了综述。微合金化元素 Er 在铝合金中可形成纳米级 Al_3Er 强化相, 在相同原子含量的情况下, Al_3Er 的弥散强化效应比 Al_3Sc 更显著。Er 元素的加入及 Al_3Er 相的析出可明显细化铝合金的组织, 提高铝合金的再结晶温度, 促进主强化相的析出, 最终大幅度提高铝合金的强度或塑性。Er 元素还可以与 Zr 等元素形成高稳定性 $\text{Al}_3(\text{ErZr})$ 等复合强化相, 通过其对位错亚结构、晶粒形态调控等多层次作用机理, 有效地提高铝合金耐热性能、耐腐蚀性能, 以及 3D 打印成形裂纹抑制等综合性能。目前, 微合金化元素 Er 及其复合微合金化作用已经成功应用在 Al-Cu 系、Al-Mg 系、Al-Zn-Mg 系变形铝合金以及铸造铝合金、3D 打印铝合金中, 成为提高铝合金综合性能的一种重要方法。

关键词: 铝合金; 微合金化; 铒(Er); 热稳定性; 3D 打印

中图分类号: TG146. 21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)10-0778-08

引用格式: 黄晖, 文胜平, 魏午, 等. 含铒铝合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(10): 778-785.

HUANG H, WEN S P, WEI W, *et al.* Research Progress of Erbium-Containing Aluminum Alloys[J]. Materials China, 2022, 41(10): 778-785.

Research Progress of Erbium-Containing Aluminum Alloys

HUANG Hui, WEN Shengping, WEI Wu, WU Xiaolan, QI Peng, GUO Yanwu,
RONG Li, GAO Kunyuan, NIE Zuoren

(Institute of Advanced Aluminum Alloy, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The properties of aluminum alloys are developing towards high specific strength, high specific modulus, high damage tolerance, heat resistance and corrosion resistance. Microalloying is an important means to improve the properties of aluminum alloys. A large number of studies have shown that adding cheap element Er to aluminum alloys can play an effective role in microalloying. In this paper, the structure and precipitation of Al-Er phase are summarized, and the role of Er in several types of industrial aluminum alloys, cast aluminum alloys and 3D printed aluminum alloys is reviewed. Microalloying element Er can form nano sized Al_3Er strengthening phase in aluminum alloys, under the same atomic content, the dispersion precipitation strengthening effect of Al_3Er is more significant than that of Al_3Sc . The addition of Er element and the precipitation of Al_3Er phase can obviously refine the aluminum alloys structure, increase the recrystallization temperature, promote the precipitation of main strengthening phases, and greatly improve the strength or plasticity of aluminum alloys. Er can

also form high stability $\text{Al}_3(\text{ErZr})$ and other composite strengthening phases with Zr and other elements, through its multi-level action mechanism on dislocation substructure and grain morphology regulation, Er can effectively improve the comprehensive properties of aluminum alloys, such as heat resistance, corrosion resistance and 3D printing crack suppression. At present, the microalloying element Er and its composite microalloying have been successfully applied in Al-Cu system, Al-Mg system, Al-Zn-Mg system, some cast aluminum alloys and 3D printed aluminum alloys, and

收稿日期: 2022-06-10 修回日期: 2022-08-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3704200-205)

第一作者: 黄 晖, 男, 1970 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: huanghui@bjut.edu.cn

通讯作者: 聂祚仁, 男, 1963 年生, 教授, 中国工程院院士,

Email: znmie@bjut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202206005

become an important method to improve the comprehensive properties of aluminum alloys.

Key words: aluminum alloys; microalloying; erbium; thermal stability; 3D printing

1 前 言

目前, 铝合金向高比强、高比模、高损伤容限、耐热和耐蚀等方向发展, 微合金化是提高铝合金性能的重要手段。目前钪(Sc)是铝合金中有效的微合金化元素, 但是由于地壳中 Sc 元素储藏量少, 提纯复杂, 导致 Sc 的价格非常昂贵, 严重影响了含 Sc 铝合金的推广应用。北京工业大学聂祚仁院士团队发现廉价的稀土元素铒(Er)在铝合金中具有与 Sc 类似的作用^[1-7], 而 Er 的价格却比 Sc 要低廉得多, 更适合应用推广。本文系统综述含 Er 铝合金的研究进展, 概述 Er 在纯铝、Al-Cu、Al-Mg、Al-Zn-Mg-(Cu)等合金中的存在形式, 合金微观组织演变机制和综合性能, 并介绍 3D 打印含 Er 铝合金的研究进展。

2 Al-Er-X 析出相结构及析出规律

Al_3Er 相稳定结构为 HR20 结构^[1], 但常规铸造和时效析出的 Al_3Er 相为 L_{12} 结构^[2-5]。通过热力学计算 Al-Er、Al-Yb 和 Al-Sc 合金富铝端的固溶度曲线, 并进一步对形核初期的临界形核半径、临界形核功以及静态形核率进行估算, 结果显示, 在同一温度下, Al_3Er 相比 Al_3Sc 具有更大的形核驱动力, 从而对应着更小的临界半径、更小临界形核功以及更大的静态形核率, 如图 1 所示^[6]。因此在相同原子百分数的情况下, Al-Er 合金的析出强化比 Al-Sc 合金中更加显著, 如图 2 所示。

同时图 2 也表明, 时效强化在温度较高时由于 Al_3Er 析出相的粗化而显著减弱。在 Al-Er 合金中添加微量的 Zr 元素之后, 能够使其时效强化保持更长时间^[3, 4, 7-10]。Er-Zr 复合微合金化后, Er-Zr 元素之间的相互作用与 Sc-Zr

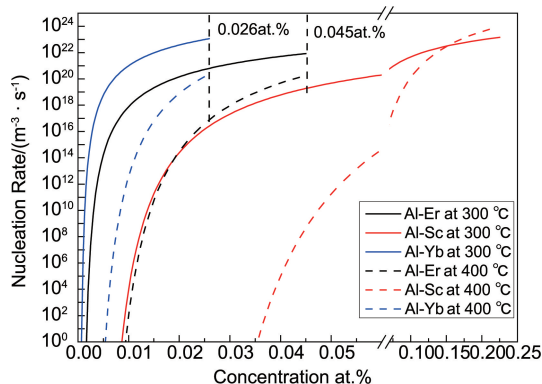


图 1 Al-Er、Al-Yb、Al-Sc 合金的静态形核率随成分的变化曲线^[6]
Fig. 1 Variation curves of static nucleation rates with composition of Al-Er, Al-Yb, Al-Sc alloys^[6]

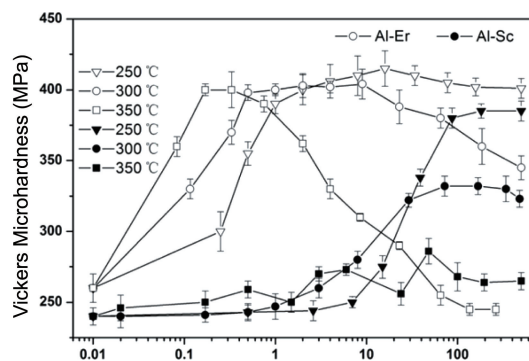


图 2 Al-0.04Er 和 Al-0.04Sc 合金 250~350 °C 等温时效硬度曲线
Fig. 2 Isothermal aging hardness curves of Al-0.04Er and Al-0.04Sc alloys at 250~350 °C

元素之间的作用具有明显的不同, 这一点可以从 Al-Er-Zr 合金与 Al-Sc-Zr 合金的等时时效曲线中看出, 如图 3 所示。以往的研究表明, Zr 加入 Al-Sc 合金后主要偏聚在 Al_3Sc 析出相与基体的界面附近^[11-13], 且在同一温度下, Zr 在 Al 基体中的扩散速率小于 Sc, 形成了核壳结构的 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 相, 提高了合金热稳定性, 同时对合金硬度增加也有一定的贡献。而 Zr 加入 Al-Er 合金后在较低的时效温度下会抑制 Er 的析出, 在较高的时效温度下, 受到抑制的 Er 和 Zr 之间协同析出, 并且合金呈现了远高于 Al-Er 二元合金所能达到的时效峰值。

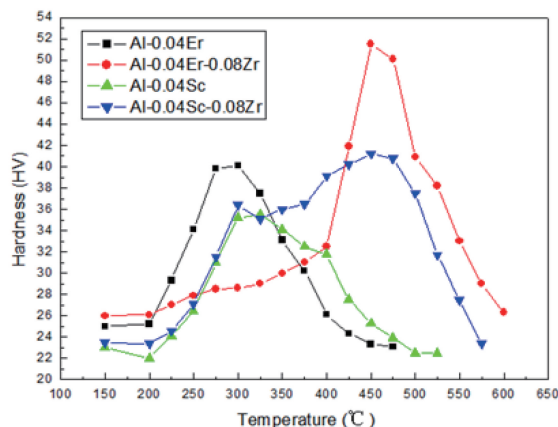


图 3 Al-Er-Zr 和 Al-Sc-Zr 等时时效硬度曲线
Fig. 3 Isochronal aging hardness curves of Al-Er-Zr and Al-Sc-Zr alloys

在 Al-Er-Hf 合金体系中开展了类似的研究工作, 发现 Er-Hf 与 Er-Zr 具有相似的作用规律, 都能够形成热稳定的 L_{12} 结构的复合析出相^[14, 15]。图 4 为 Al-0.045Er-0.18Hf 合金在 350 °C 时效后的 TEM 照片, 合金中析出了大量弥散细小的第二相, 时效至 320 h 这些析出相仍然

没有明显的粗化^[14]。这表明 Er-Zr 复合微合金化的协同作用是在稀土 Er 和过渡族元素 (Zr, Hf 等) 之间存在的一种普遍规律。

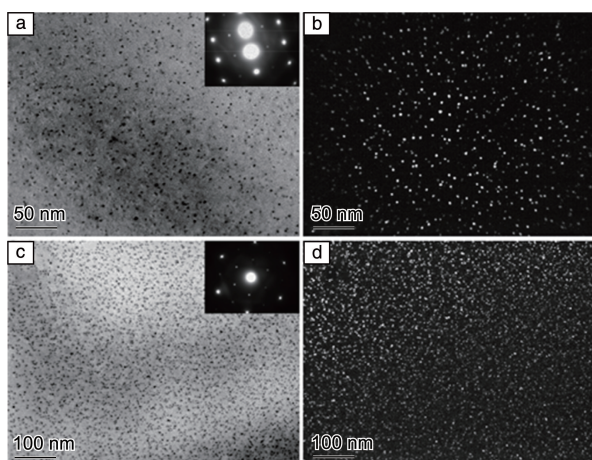


图 4 Al-0.045Er-0.18Hf 合金 350 °C 时效不同时间后的 TEM 照片^[14]: (a, b) 100 h, (c, d) 320 h

Fig. 4 TEM images of Al-0.045Er-0.18Hf alloy aged at 350 °C for different time^[14]: (a, b) 100 h, (c, d) 320 h

3 含钇 Al-Cu 系合金

在 Al-4Cu 合金中加入 Er 元素能够细化枝晶, 提高合金的再结晶温度, 但会在一定程度上降低合金的强度, 因为 Er 和 Cu 反应形成了 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相^[16-20]。研究表明, 经过合适的均匀化工艺能够使 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相回溶到基体中, 从而减少 Er 对主合金元素的消耗作用^[18]; 而且少量 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 的存在还能阻碍再结晶过程, 细化再结晶晶粒, 提高合金的耐腐蚀性能^[21, 22]。在 Al-Cu 铸造合金中添加 Er, 能够细化晶粒, 提高合金的流动性^[20, 23]; 经 Er 微合金化的 Al-Cu-Mg-Ag 合金的疲劳裂纹扩展阻力显著增加^[19]。这些结果表明, 通过 Er 微合金化来提高含 Cu 铝合金的综合性能是可行的, 将 Er 和 Zr 同时添加在 Al-Cu 合金中同样能起到复合微合金化的作用^[22, 23]。

最新的研究表明, Er 和 Si 元素同时存在时实现了 $\text{Al}_{4.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}$ 合金晶粒细化、延伸率和耐热性能提高^[22]。此外, Er 和 Si 复合添加还能提高 Al-Cu 合金的热稳定性。 $\text{Al}_{4.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.15}\text{Si}$ 合金中 θ' 相的高角环形暗场 TEM 照片显示, Cu, Mg, Si 原子在 θ' 相与 Al 基体界面处偏聚, 这可以调控界面处原子间的错配度, 降低界面错配应力, 减小界面能, 使得 θ' 相的粗化过程被抑制, 从而提升合金热稳定性。而对 $\text{Al}_{4.0}\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.15}\text{Si}_{0.1}\text{Er}$ 合金中 θ' 相的分析表明, 不仅在 θ' 相与 Al 基体的界面处有 Cu, Mg, Si 原子的偏聚, 而且在 θ' 相内部有 Er 原子的偏聚, 其进一步调控了析出相内部的错配应力, 因此 θ' 相的能量进一

步下降, 最终使合金热稳定性得到进一步的提高^[24]。

4 含钇 Al-Mg 系合金

目前人们对 Al-Mg 合金的研究已相当成熟, 其主要的强化方式是 Mg 的固溶强化和形变强化^[25-27]。近年来对稀土元素 Er 在 Al-Mg 合金中作用的研究也逐渐增多^[28, 29], 主要包括以下 3 个方面。

4.1 Er 在 Al-Mg 合金中的存在形式

在 Al-Mg 合金铸锭中, 稀土元素 Er 的存在形式与加入量有关, 平衡状态下 Er 在 Al 中的固溶度小于 0.05% (质量分数)^[30, 31]。在铸态合金中, 当 Er 的添加量不超过 0.25% 时, Er 主要以过饱和固溶体形式存在; 当 Er 含量超过 0.25% 时, Er 元素一部分与 Al 形成了初生 Al_3Er 化合物, 一部分与基体形成了共晶组织, 分布于晶界处, 析出物倾向于在晶界连成网状, 将使合金的室温强度和塑性均有所下降^[32]。

由于 Er 在 Al 中的平衡溶解度很低, 热处理后 Al_3Er 二次相在基体中弥散析出。如图 5 所示, Al-4Mg-0.4Er 合金经 470 °C/20 h 均匀化后, 基体内部沉淀相弥散分布, 选区电子衍射图谱确定其是 L_{12} 结构的 Al_3Er 相, 与基体处于完全共格状态。在对含 Er 的 Al-Mg 合金进行均匀化处理时, 通常采用双级均匀化处理, 第一级低温均匀化是为了实现 Al_3Er 颗粒的均匀析出; 第二级高温均匀化是为了消除铸态组织偏析, 使低熔点相回溶基体。

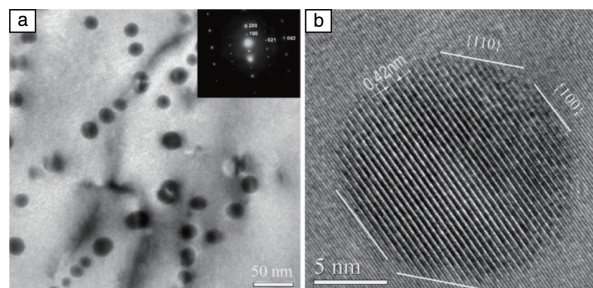
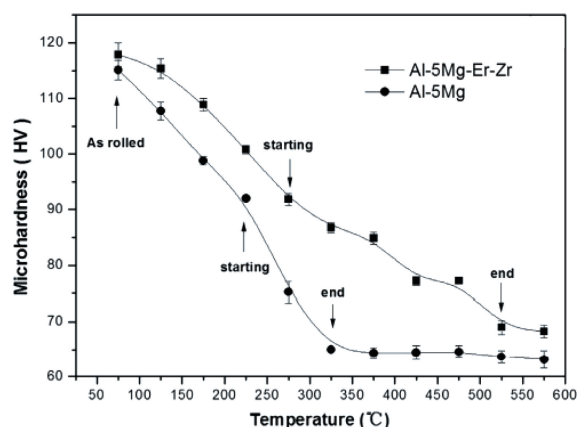


图 5 Al-4Mg-0.4Er 合金 470 °C/20 h 退火后 TEM 照片^[2]: (a) Al_3Er 析出相分布, (b) Al_3Er HRTEM 照片

Fig. 5 TEM images of Al-4Mg-0.4Er alloy after annealing at 470 °C/20 h^[2]: (a) Al_3Er precipitation phase distribution, (b) HR-TEM of Al_3Er

4.2 Er 对提升 Al-Mg 合金热稳定性的影响

弥散分布的 Al_3Er 对位错和亚晶界具有钉扎作用, 由于 Al_3Er 相熔点很高, 且在高温下具有远高于 Al-Mg 合金的强度, 能有效抑制再结晶晶粒长大, 显著提高 Al-Mg 合金再结晶温度^[2, 26, 33-36]。如图 6 所示, 由于 Er 的添加, Al-Mg 合金的再结晶起始温度提升 50 °C 左右, 再结晶终止温度提升 200 °C 左右。

图 6 Al-Mg-Er-Zr 合金硬度与退火温度关系曲线^[2]Fig. 6 Relationship curve between hardness and annealing temperature of Al-Mg-Er-Zr alloy^[2]

4.3 Er 对改善 Al-Mg 合金耐腐蚀性与力学性能的影响

Er 加入 Al-Mg 合金中可以通过细化晶粒、析出强化和提高合金热稳定性, 综合提升 Al-Mg 合金的强度和耐腐蚀性能(见表 1)。图 7 对比了含 Er 和不含 Er 的 5A06 合金晶间腐蚀、再结晶程度随温度和时间变化关系^[43]。图中黑色线为稳定化退火起始温度, 左侧红色线为原始 5A06 合金再结晶温度, 右侧红色线为含 Er 5A06 合金再结晶温度。对于原始 5A06 合金, 由于稳定化退火起始温

度大于再结晶温度, 因此退火改善耐腐蚀性的同时会大量损失加工硬化, 没有保持力学性能的稳定化工艺窗口。对于含 Er 5A06 合金, 由于 Er 元素的添加提高了合金的再结晶温度, 其稳定化退火起始温度小于再结晶温度, 因此可以形成稳定化退火同时不发生再结晶的工艺窗口, 使高 Mg 铝合金的稳定化在工业上得以实现^[43-45]。

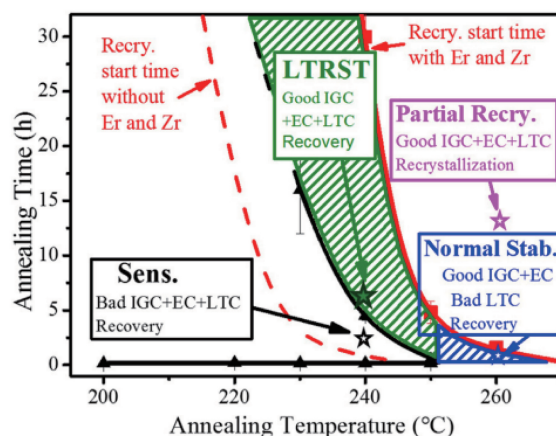
图 7 含 Er 和不含 Er 的 5A06 铝合金晶间腐蚀开始和反转时间以及再结晶起始时间随退火温度变化曲线^[43]Fig. 7 Intergranular corrosion onset and inversion time and recrystallization onset time as a function of annealing temperature in 5A06 alloy with and without Er^[43]

表 1 Al-Mg 合金强度和耐腐蚀性能

Table 1 Mechanical properties and corrosion resistance of Al-Mg alloys

Alloys	State	Mass loss after sensitization/(mg/cm ²)	YS/MPa	UTS /MPa	EL/%	Ref.
Al-5.78Mg-0.8Mn-0.2Er-0.09Zr	H16	14	323	434	11.5	[37]
Al-5.78Mg-0.8Mn-0.2Er-0.09Zr	H16	23	366	463	8.5	[37]
Al-4.64Mg-0.72Mn-0.14Zr-0.19Er	H112	40.8	217	365	20	[38]
Al-4.42Mg-0.55Mn-0.07Cr-0.01Ti	H15	41.9	298.2	392.1	12.6	[39]
Al-4.42Mg-0.55Mn-0.07Cr-0.01Ti	250 °C/3 h	6.7	217.0	348.1	18.7	[39]
AA5383	H15	55.2	285	392	10.8	[40]
AA5383	250 °C/3 h	14.8	252	359	17.1	[40]
Al-5Mg	H15	49.6	—	352.9	5.9	[41]
Al-6Mg	H15	69.9	—	357.1	6.9	[41]
AA5083	H116	—	215	305	12	[42]
AA5456	H116	—	255	352	16	[42]

5 含铒 Al-Zn-Mg-(Cu)合金

Al-Zn-Mg-(Cu)合金中添加微合金化元素 Er 对合金的微观组织、强度和耐蚀性等均有很好的调控作用。首先, 在熔炼过程中形成的含 Er 初生相, 可作为异质形核

的核心, 细化晶粒。另外, 在 Er 和 Zr 复合添加的 Al-Zn-Mg-(Cu)合金中, 通过双级均匀化退火或慢速升温的单级均匀化退火, 促使析出与 Al 基体共格的 L1₂ 结构的纳米级的 Al₃(Er, Zr)相。由于 Er 和 Zr 元素在 Al 基体中扩散速率的差异性 ($D_{Er} > D_{Zr}$), 这类弥散相具有 Zr 外壳包

裹 Er 核心的核壳结构, 且具有优异的热稳定性^[3, 4]。在后续的热加工过程中, 这些析出相可以钉扎晶界, 阻碍晶界迁移, 抑制再结晶, 从而保留一定的回复组织。同时, 这些纳米级的 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相也可以阻碍位错运动, 起到析出强化作用^[7]。

微合金元素 Er 的添加, 虽然不改变时效过程中主强化相的相种类和析出序列, 但对主强化相的析出具有一定的促进作用。在中高强 Al-Zn-Mg 合金, 尤其是 Zn 和 Mg 含量比值小于 3 的时候, Er 的添加可以使 T6 态 (120 °C/24 h) 合金峰值硬度、屈服强度、抗拉强度、延伸率均有所提高。此时, TEM 照片显示含 Er 的 Al-Zn-Mg 合金的主强化相的数密度和体积分数均有所提高。这可能是由于 Er 的添加改变了 Al 中溶质原子 Zn 和 Mg 的固溶度, 增加了析出的驱动力, 从而促进主强化相的析出。T6 态合金虽然强度高, 但其耐腐蚀性能较差。通过双级时效 (100~120 °C/4~6 h+150~170 °C/16~24 h) 和回归再时效 (100~120 °C/4~6 h+170~190 °C/20~60 min+120 °C/24 h), 含 Er Al-Zn-Mg-(Cu) 合金的晶内强化相以大量的 η' 相和少量 GP 区为主, 晶界断续分布一定数量的 η 相, 晶界附近无沉淀析出带 (precipitation free zone, PFZ) 较窄。这类多相适配组织结构使得合金具有高强度、高韧性和优异耐腐蚀性^[46]。

上文提到, 微合金化元素 Er 的添加可以使合金在热加工后保留一定的回复组织, 这对合金的耐腐蚀性是有益的。这是因为, 相比小角度的亚晶界, 大角度晶界处更容易形成粗大连续的晶界析出相, 为腐蚀提供腐蚀通道, 加速了腐蚀进程。Er 元素的添加, 降低了大角度晶界的占比, 减少了腐蚀通道数量, 有效改善了合金的抗腐蚀性能。

另外, 含 Er Al-Zn-Mg-(Cu) 合金也具有较好的热稳

定性。在 120 和 160 °C 下高温拉伸时, 含 Er Al-Zn-Mg-(Cu) 合金强度损失分别为 18% 和 22%。在 120 和 160 °C 下热暴露 500 h 后, 含 Er Al-Zn-Mg-(Cu) 合金仍能分别保持屈服强度在 550 和 300 MPa 左右, 抗拉强度在 570 和 380 MPa 左右^[46]。综上, 在 Al-Zn-Mg-(Cu) 合金中添加微合金化元素 Er, 可以细化晶粒, 抑制再结晶, 改善微观组织, 提高合金的强度、延伸率、耐腐蚀性和热稳定性等综合性能。

6 含 Er 铸造铝合金

在铸造铝合金中添加稀土元素 Er, 可提高铝合金熔体流动性及铸造性能, 同时既可形成 Al_3Er 相作为异质形核质点细化 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒^[47], Er 也可在固-液界面前沿富集, 使成分过冷增加, 显著减小二次枝晶间距^[48]。综上, Er 在铸造铝合金中同时具有变质及微合金化作用^[49]。

Er 在不同铸造铝合金体系具有不同作用效果。在 Al-Si 系铸造合金中添加 Er, 可显著减小 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒尺寸及二次枝晶间距。同时变质共晶 Si 相由粗片状、针状转变到细纤维状, 并可细化初生 Si 相, 使其由粗星状、片状转变到细块状, 显著提高合金的抗拉强度和延伸率^[50]。将 Er 添加在半固态 Al-Si 合金中, 除可细化晶粒及变质共晶 Si 外, 还可促进 $\alpha\text{-Al}$ 向等轴晶转变, 提高其流变性, 使其易于半固态成形 (如图 8 所示)^[51]。另外将 Er 添加到 Al-Si-Mg 合金中促进 β' 相的形核, 使得 β' 相具有更小的尺寸, 最终合金具有更高的热稳定性^[52]。在铸造 Al-Si-Cu 合金中 Cu 元素可提高合金高温稳定性, 但 Cu 元素添加会导致初生 Si 相的生成, 降低合金塑性, 通过添加 Er 可有效降低初生 Si 相含量, 细化变质共晶 Si, 且生成含 Er 相, 最终提高合金高温强度及塑性^[53]。

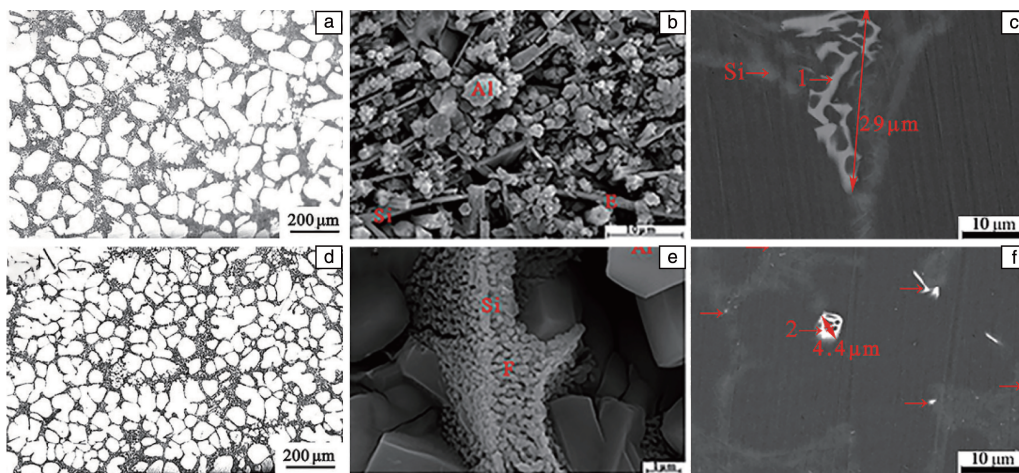


图 8 半固态铸造 Al-Si 合金 SEM 照片^[51]: (a~c) 不含 Er, (d~f) 含 Er

Fig. 8 SEM images of semisolid casting Al-Si alloy without Er (a~c) and with Er (d~f)^[51]

在 Al-Cu 系铸造合金中添加 Er, 生成的 Al_3Er 相可减小 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒尺寸及二次枝晶间距, 但会有 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相生成, 阻碍 Al_3Er 相生成, 降低合金强度^[54]。在 Al-Cu-Mg-Ag 铸造合金中, Er 的加入抑制了初始时效过程中 Ω 相的析出, 促进 θ' 相的形成, 提高合金延伸率^[19]。铸造 Al-Fe 合金中易产生长条针状 Al-Fe、AlFeSi 及 AlFeSiMg 金属间化合物, 割裂基体, 降低合金塑性。在铸造成形 Al-Fe 合金中添加 Er 元素除可细化 $\alpha\text{-Al}$ 二次枝晶间距, 同时可减小针状 Al_3Fe 相的长度, 提高合金的抗拉强度及延伸率^[55]。添加 Er 可复合生成 Al-Fe-Er 相、AlFeSiEr 相及 AlFeSiMgEr 相, 细化变质含 Fe 金属间化合物, 提高合金的塑性。但在铸造合金中添加 Er 必须调控添加量, 过多的添加会生成含 Er 的金属间化合物, 降低合金的塑性。

7 含铒 3D 打印铝合金

3D 打印又被称为增材制造。选区激光熔化成形 (selective laser melting, SLM) 技术是增材制造技术中的

一种, 具有冷速快、成形精度高的特点, 能大幅提高金属件的机械性能, 近年来受到了研究者的广泛关注。但是 SLM 成形的 2XXX、5XXX、6XXX 和 7XXX 高性能铝合金往往在晶界处存在大量的热裂纹, 研究发现在合金中引入 Sc, Zr, Ti 等能促进非均匀形核的元素, 通过细化晶粒的方法可有效地避免热裂纹的形成^[56]。对于不可热处理强化的 Al-Mg 合金, SLM 工艺同时提高了 Sc 和 Zr 等合金元素的过饱和固溶度, 配合人工时效可析出纳米级弥散颗粒, 大幅提高强化效果^[57, 58]。

作者团队^[59]首先对 SLM 工艺成形铝合金中 Er, Zr 在 Al 中的存在形式和作用机制进行了深入的研究, 发现 Er, Zr 添加后析出的 Al_3Er 或 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 颗粒能够作为异质形核质点促进熔池边界等轴晶的形成, 进而细化整体的晶粒尺寸; 在 375 °C 时效后弥散析出纳米级 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 强化颗粒, 大幅提高了试样的硬度; 同时晶界上分布的 Al_3Er 第二相颗粒抑制了高温时效下晶粒的粗化 (如图 9 所示)。

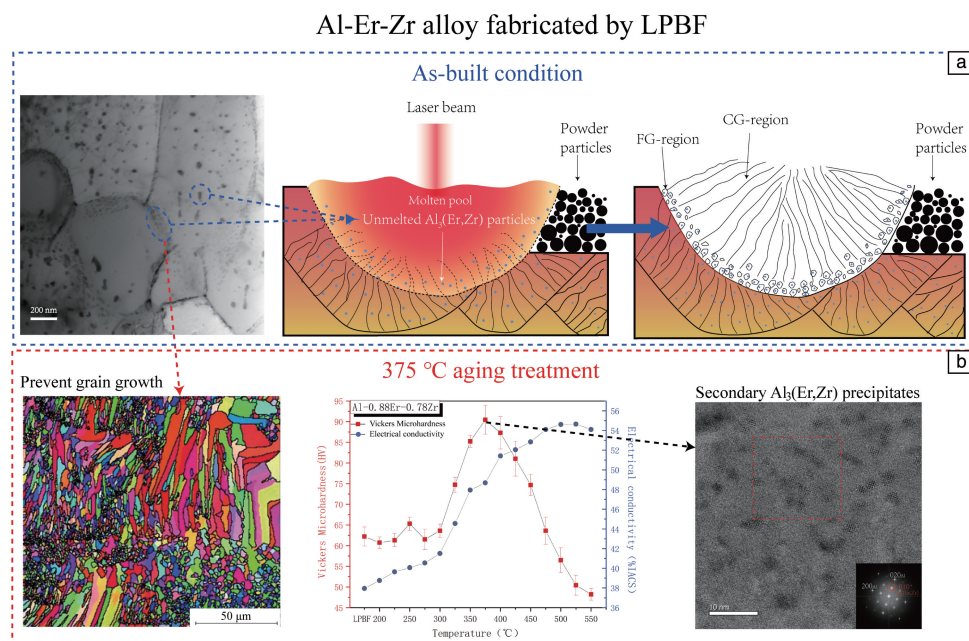


图 9 Al-Er-Zr 合金选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 成形态 TEM 照片以及熔池边界细晶区形成示意图 (a), 375 °C 时效后电子背散射衍射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 照片以及沉淀析出相 TEM 照片 (b)^[59]

Fig. 9 As-built Al-Er-Zr alloy fabricated by SLM and schematic diagram of the formation of the fine-grained region at the molten pool boundary (a), EBSD image and precipitates TEM image after 375 °C aging treatment (b)^[59]

在此基础上, 作者团队制备了 Er-Zr 复合改性的 Al-Mg 和 Al-Si 合金^[60, 61], SLM 成形的 Al-Mg-Er-Zr 合金具有特征双态组织, 有效抑制了 SLM 成形 Al-Mg 合金时的凝固裂纹, 且合金平均晶粒尺寸仅为 $(3.3 \pm 1.5) \mu\text{m}$, 人工时效过程中 Er-Zr 协同作用促使弥散析出纳米 $\text{Al}_3(\text{Er},$

Zr) 颗粒, 大幅提高了试样的性能, 在保持高延伸率 (15%) 的同时抗拉强度超过了 500 MPa, 与 Sc-Zr 复合改性的 Al-Mg 合金相比, 具有显著的成本优势和工业化应用前景^[59]。此外, SLM 成形的 Al-Si-Er-Zr 合金与 Al-Si 合金相比, 热处理前后的综合拉伸性能均得到显著提高,

强度增加的同时大幅改善了延伸率^[61]。Er-Zr 复合改性有望成为 SLM 工艺下开发低成本高强度铝合金的新选择。

8 结 语

元素 Er 在铝合金中可形成纳米级 Al_3Er 强化相, 在相同原子含量的情况下, Al_3Er 的弥散析出强化效应比 Al_3Sc 更显著, 且 Al_3Er 相具有很好的热稳定性, 可明显细化铝合金的组织, 提高铝合金的再结晶温度, 促进主强化相的析出, 大幅度提高铝合金的强度或塑性; 并可通过形成复合强化相等多层次作用机理有效地提高铝合金耐热性能、耐腐蚀性能等综合性能。目前, 微合金化元素 Er 已经应用在 Al-Cu 系、Al-Mg 系、Al-Zn-Mg 系变形铝合金, 铸造铝合金以及 3D 打印铝合金中, 成为提高铝合金综合性能的一个重要研究方向。

参考文献 References

- [1] GAO C, GAO K, DING Y, *et al.* Metals[J], 2021, 11(5): 759.
- [2] WEN S P, XING Z B, HUANG H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 516(1/2): 42–49.
- [3] WEN S P, GAO K Y, LI Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 65(7): 592–595.
- [4] WEN S P, GAO K Y, HUANG H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 574: 92–97.
- [5] ZHANG Y, GAO K Y, WEN S P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 610: 27–34.
- [6] ZHANG Y, GAO K Y, WEN S P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 590: 526–534.
- [7] HUANG H, WEN S P, GAO K Y, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2013, 44(6): 2849–2856.
- [8] LI H, GAO Z, YIN H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(1): 59–62.
- [9] de LUCA A, DUNAND D C, SEIDMAN D N. Acta Materialia[J], 2018, 144: 80–91.
- [10] POZDNIakov A V, BARKOV R Y, PROSVIRYAKOV A S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 765: 1–6.
- [11] CLOUET E, LAÉ L, ÉPICIER T, *et al.* Nature Materials[J], 2006, 5(6): 482–488.
- [12] KNIPLING K E, KARNESKY R A, LEE C P, *et al.* Acta Materialia[J], 2010, 58(15): 5184–5195.
- [13] FULLER C B, MURRAY J L, SEIDMAN D N. Acta Materialia[J], 2005, 53(20): 5401–5413.
- [14] WU H, WEN S P, GAO K Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2014, 87: 5–8.
- [15] WU H, WEN S P, WU X L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 639: 307–313.
- [16] 杨军军, 聂祚仁, 金头男, 等. 中国稀土学报[J], 2002, 20(S2): 159–162.
- [17] YANG J J, NIE Z R, JIN T N, *et al.* Journal of the Chinese Rare Earth Society[J], 2002, 20(S2): 159–162.
- [18] 李云涛, 刘志义, 马飞跃, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2008, 37(6): 1019–1022.
- [19] LI Y T, LIU Z Y, MA F Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2008, 37(6): 1019–1022.
- [20] 李云涛, 刘志义, 夏卿坤, 等. 中南大学学报: 自然科学版[J], 2006, 37(6): 1043–1047.
- [21] LI Y T, LIU Z Y, XIA Q K, *et al.* Journal of Central South University (Science and Technology)[J], 2006, 37(6): 1043–1047.
- [22] BAI S, LIU Z, LI Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2010, 527(7/8): 1806–1814.
- [23] LI Y, LIU Z, XIA Q, *et al.* Metallurgical Materials Transactions A[J], 2007, 38(11): 2853–2858.
- [24] SHI W N, ZHOU H F, ZHANG X F. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2020, 33(10): 1379–1387.
- [25] PAN S, CHEN X, ZHOU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 790: 139391.
- [26] 梁上上. Er、Si/Zr 微合金化 AlCuMg 和 AlZnMgCu 合金相演变规律研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2022.
- [27] LIANG S S. Study on Phase Evolution in AlCuMg and AlZnMgCu Alloys Microalloyed with Er, Si/Zr[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2022.
- [28] BAI S, HUANG T, XU H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 766: 138351.
- [29] RYEN Ø, HOLMEDAL B, NIJS O, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2006, 37(6): 1999–2006.
- [30] HE L Z, LI X H, LIU X T, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2010, 527(29/30): 7510–7518.
- [31] KENDIG K L, MIRACLE D B. Acta Materialia[J], 2002, 50(16): 4165–4175.
- [32] MARTINSEN K, NES E. Materials Science Technology[J], 2001, 17(4): 376–388.
- [33] ZOLOTOREVSKY N Y, SOLONIN A N, CHURYUMOV A Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2009, 502(1/2): 111–117.
- [34] OKAMOTO H. Journal of Phase Equilibria and Diffusion[J], 2011, 32(3): 261–262.
- [35] 邢泽炳, 聂祚仁, 季小兰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2006, 35(12): 1979–1982.
- [36] XING Z B, NIE Z R, JI X L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2006, 35(12): 1979–1982.
- [37] MOCHUGOVSKIY A G, MIKHAYLOVSKAYA A V, TABACHKOVA N Y, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 744: 195–205.
- [38] WEN S P, WANG W, ZHAO W H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 687: 143–151.
- [39] 徐国富, 杨军军, 金头男, 等. 中国有色金属学报[J], 2006, 16(5): 768–774.

- XU G F, YANG J J, JIN T N, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2006, 16(5): 768–774.
- [35] FU L, LI Y, JIANG F, *et al.* Materials Characterization[J], 2019, 157: 109918.
- [36] 聂祚仁, 文胜平, 黄晖, 等. 中国有色金属学报[J], 2011, 21(10): 2361–2370.
- NIE Z R, WEN S P, HUANG H, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2011, 21(10): 2361–2370.
- [37] XUE D, WEI W, SHI W, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 15: 6329–6339.
- [38] HAN Y. Physics and Engineering of Metallic Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2018[M]. Springer, 2019.
- [39] YEN C H, WU C T, CHEN Y H, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2016, 31(8): 1163–1170.
- [40] TZENG Y C, LIN C H. Journal of Materials Research[J], 2019, 34(14): 2554–2562.
- [41] TZENG Y C, CHEN R Y, LEE S L. Materials Chemistry and Physics[J], 2021, 259: 124202.
- [42] 王祝堂, 田荣璋. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
- WANG Z T, TIAN R Z. Aluminum Alloy and Processing Handbook[M]. Changsha: Central South University Press, 2000.
- [43] DING Y, WU X, GAO K Y, *et al.* Materials Characterization[J], 2020, 161: 110143.
- [44] DING Y, GAO K Y, HUANG H, *et al.* Materials & Design[J], 2019, 174: 107778.
- [45] DING Y, GAO K Y, XIONG X, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 171: 26–30.
- [46] 吴浩. Er, Zr 复合微合金化 Al-Zn-Mg-Cu 合金微观组织与性能的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2017.
- WU H. Study on the Microstructure and Properties of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy by Multi-Microalloying with Er and Zr[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2017.
- [47] SHI Z M, WANG Q, ZHAO G, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 626: 102–107.
- [48] HU X, JIANG F, AI F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 538: 21–27.
- [49] COLOMBO M, GARIBOLDI E, MORRI A. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 708: 1234–1244.
- [50] LIU T, PEI Z, BARTON D, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 224: 117500.
- [51] QI P, LI B, WANG T, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2019, 21(3): 1801037.
- [52] YI H E, XI H, MING W, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2021, 31(1): 1–10.
- [53] CHANKITMUNKONG S, ESKIN D G, PATAKHAM U, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 782: 865–874.
- [54] ZHANG L, MASSET P J, CAO F, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(9): 3822–3831.
- [55] LIANG Y, LI G, SHI Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 895: 162416.
- [56] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, *et al.* Nature[J], 2017, 549(7672): 365–369.
- [57] SPIERINGS A B, DAWSON K, KERN K, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 701: 264–273.
- [58] LI R, WANG M, LI Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 193: 83–98.
- [59] GUO Y W, WEI W, SHI W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 912: 165237.
- [60] GUO Y W, WEI W, SHI W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 842: 143085.
- [61] ZHANG B, WEI W, SHI W, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 18: 3073–3084.

(编辑 惠 琼)