

Al-Cu-Mg-(Ag, La)合金的显微组织与力学性能

肖代红, 黄伯云, 宋 旻, 陈康华

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用金相显微镜、扫描电镜、透射电镜与力学性能测试等方法, 研究 Ag 与 La 对 Al-5.3Cu-0.8Mg(质量分数, %)合金的显微组织与时效特性的影响。结果表明: 添加 0.1La 降低铸态 Al-5.3Cu-0.8Mg-(0.6Ag)合金的晶粒尺寸; 但不能明显提高挤压态 Al-5.3Cu-0.8Mg 合金的时效硬化; 添加 0.6Ag 能提高挤压态 Al-5.3Cu-0.8Mg 合金的时效硬化能力与抗拉强度, 降低 185℃时的峰时效时间。这是由于 Ag 的添加改变基体合金的时效析出相, 合金的主要强化相由片状 Ω 相和少量 θ' 相组成。同时, 添加 0.6Ag 与 0.1La 有助于提高 Al-5.3Cu-0.8Mg 合金中 Ω 相的体积分数, 最终使其力学性能得到进一步改善。

关键词: 铝合金; Ag; La; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 146.21 **文献标识码:** A

Microstructures and mechanical properties of Al-Cu-Mg-(Ag, La) alloys

XIAO Dai-hong, HUANG Bai-yun, SONG Min, CHEN Kang-hua

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of Al-5.3Cu-0.8Mg (mass fraction, %) based alloys with different Ag and La contents were investigated by optical microscope(OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and mechanical properties testing. The results show that adding 0.1La refines the grains of as-cast Al-5.3Cu-0.8Mg-(0.6Ag) alloys, but does not improve the hardness of the extruded Al-5.3Cu-0.8Mg alloys. Adding 0.6Ag can increase the hardness and tensile strength of extruded Al-5.3Cu-0.8Mg alloys and decrease the peak-aging time at 185 °C. The coherent plate-like Ω phase and a small amount of θ' phase are the predominant hardening phases of the Al-5.3Cu-0.8Mg-0.6Ag alloys at peak-aged stage at 185 °C. Moreover, adding 0.1La into Al-5.3Cu-0.8Mg-0.6Ag alloy decreases the size and improves the density and the thermal stability of Ω phase, and then improves the mechanical properties of the alloy.

Key words: aluminum alloys; Ag; La; microstructure; mechanical properties

铝铜镁系合金具有中等强度及耐高温性能, 已被广泛用作航空航天结构材料。该合金主要用于不超过 100 °C 的工作环境, 超过此温度时, 由于其强化相(θ' 相和 S' 相) 发生粗化而使力学性能显著下降^[1]。在高 Cu/Mg 比例的 Al-Cu-Mg 合金中加入微量 Ag 能使合金析出一种新的时效强化相(Ω 相)^[2-4], 该相在

150~250 °C 的温度下具有优良的热稳定性, 从而改善了合金的耐热性能, 是一种很有希望用于军用和民用的耐中温结构铝合金。早期对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的研究主要集中于 Ω 相的晶体结构^[5-6], 尽管其结构还在争论之中, 但通常认为其是一种正交晶系结构的相, 呈片状, 在基体的 $\{111\}_\alpha$ 面上形核, 化学组成近似为

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(20070410986); 中南大学博士后科学基金资助项目; 粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目(331101109)

收稿日期: 2007-09-13; **修订日期:** 2007-12-19

通讯作者: 肖代红, 副研究员, 博士; 电话: 0731-8836773; E-mail: daihongx@mail.csu.edu.cn

CuAl₂^[6]。最近几年来,国内针对 Al-Cu-Mg-Ag 合金,在微合金化及其热处理工艺方面开展了一些研究工作^[7-10]。

在铝合金中添加微量稀土元素可起到变质与细化组织的作用^[10-13],而当添加量足以生成金属间化合物或构成固溶强化时,则对提高铝合金的耐热性能具有显著影响^[14-16]。例如,微量 Ce 的添加可使 Al-Cu-Mg-Ag 合金中的 Ω 相的形貌发生显著变化,尺寸及其间距减小,并且弥散度增加,合金的时效硬化加强,拉伸性能得到提高^[10]。添加微量 La 对 Al-Si 铝合金具有明显的变质效果,可使共晶硅的形态发生改变^[14-16]。在快速凝固的 Al-Ti 合金中加入 La,可有效地增加合金的过冷度,优先形成的金属间化合物相 Al₂₀Ti₂La 相,极大地改善了合金的热强化性能^[17]。而在 ZL205(Al-Cu)合金中添加微量 La,可降低铸态合金的热裂倾向^[18]。

本文作者通过采用铸锭冶金的工艺,制备含 Ag 与 La 的 Al-5.3Cu-0.8Mg 合金,并通过显微组织与力学测试分析了 Ag 与 La 的添加对铸态合金与挤压态合金的显微组织与时效特性的影响。

1 实验

1.1 材料

以 Al-5.3Cu-0.8Mg-0.4Mn(质量分数,%)合金为基础,分别添加不同含量的 Ag 与 La,合金名义成分如表 1 所列,原材料分别以 Al-La 中间合金、Al-Cu 中间合金、Al-Mn 中间合金、A00 纯铝、工业纯镁以及白银等形式加入。熔炼在中频感应电炉中进行,采用 C₂Cl₆ 进行精练处理,然后通过铁模浇铸成圆锭。铸锭经 500 °C 均匀化处理后,在 420 °C 以挤压比为 8 的工艺热挤压成棒材。合金的淬火时效工艺采用 525 °C 淬火(水冷)及 185 °C 时效。

表 1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of alloys

Alloy	Mass fraction/%					
	Cu	Mg	Mn	Ag	La	Al
1	5.3	0.8	0.4	0	0	Bal
2	5.3	0.8	0.4	0.6	0	Bal
3	5.3	0.8	0.4	0.6	0.1	Bal
4	5.3	0.8	0.4	0	0.1	Bal

1.2 实验方法

拉伸测试在带高温炉的岛津 AG-100KNA 试验机

上进行,采用 $d5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 棒状标样,拉伸应变速度为 0.5 mm/min,试样均为 3 个,取平均值。室温和高温拉伸实验程序按照 GB228—87《金属拉伸试验方法》及 GB4338—84《金属高温拉伸试验方法》中有规定进行。采用 LEICA MEF4A/M 金相显微镜及 JSM-6360 型扫描电镜对铸态合金进行显微组织观察。采用 HV-5 型维氏硬度计检测合金的硬度。对峰时效处理后的试样在 JEM-100CX 型透射电镜上进行显微组织观察。透射电镜薄膜试样采用电解双喷减薄,电解液为 30%硝酸和 70%甲醇混合液。

2 结果与讨论

2.1 Ag 与 La 的添加对铸态合金的显微组织影响

图 1 所示为 4 种合金在铸态下的金相显微组织。

由图 1 可看出,未添加 Ag 与 La 的合金 1,其平均晶粒大小为 40 μm ,晶界上存在细小的颗粒物,能谱分析表明此颗粒物为 CuAl₂ 化合物;只添加 Ag 合金 2 的晶粒大小与合金 1 的类似,表明 Ag 的添加对铸态合金晶粒影响较小;添加 0.1%La 的合金 3 与 4,晶粒明显变小,其平均晶粒大小为 21 μm ,表明添加微量 La 有利于晶粒细化。同时也看到,合金 3 与 4 中的晶界上存在一薄层析出物,能谱分析表明,这些析出相是合金在凝固后在晶界上生成的复杂稀土化合物,化合物中除 Al 外,还含有 Cu、Mg、Ag 和 La 等元素。图 2 所示为合金 3 的扫描电镜及能谱分析。由图 2 可看出,晶界上存在 La 的复杂稀土化合物相,这些稀土化合物相熔点高,在 500 °C 长时间均匀化处理后,并不发生溶解。

由于 La 的原子半径较大($r_{\text{La}}=0.1877\text{ nm}$),而 Al 的半径小($r_{\text{Al}}=0.143\text{ nm}$),其原子半径差超过 15%,使得 La 在 Al 中的固溶度低,在共晶温度下,La 在纯铝中的最大固溶度低于 0.1%^[19]。因此,La 主要富集在晶界上,这种富集可降低晶粒的长大速度。同时,由图 1 和 2 可看出,合金 3 与 4 的晶粒内部含有一些微小的稀土化合物,这些化合物可作为非均匀形核的核心。因此,微量 La 的添加也有助于提高结晶的形核数目,从而降低晶粒的尺寸。

在 Al-5.3Cu-0.8Mg-0.4Mn(-0.6Ag)合金中添加稀土 La,将使固液界面的热量发生变化,在微观上将影响固液界面上的原子迁移过程,在宏观上将影响固液界面的稳定性,这对改善合金的铸造性能,降低其热裂倾向,改善加工性能比较有利(事实上,均匀化处理后的铸态合金在热挤压变形时,成形性比较好)。同时,

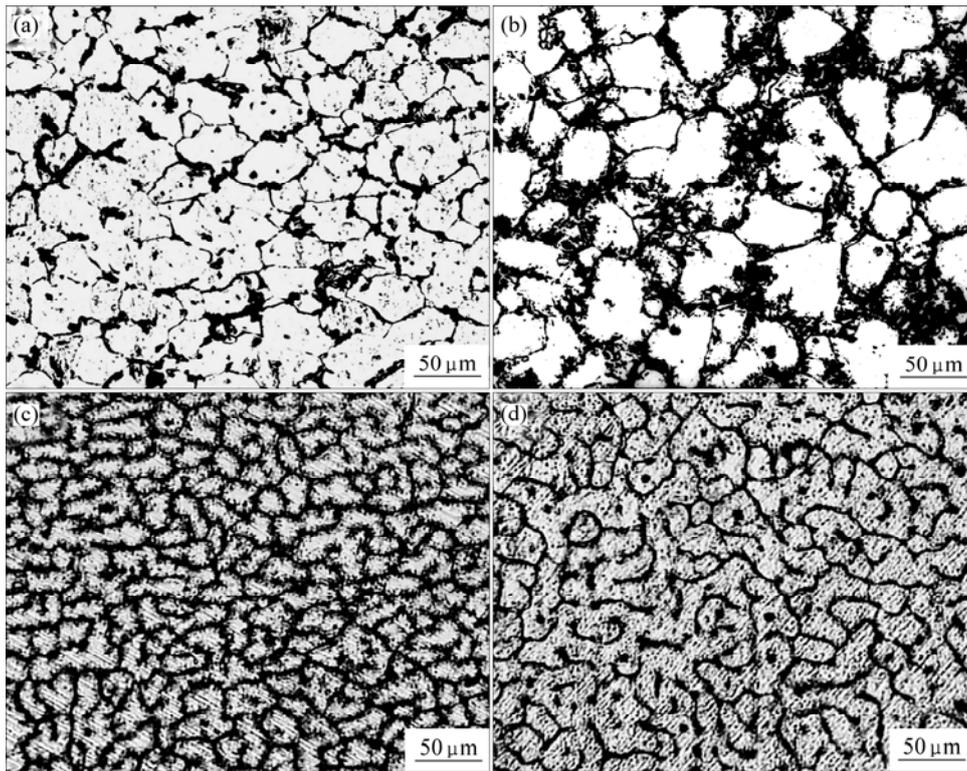


图 1 铸态合金的金相组织

Fig.1 Optical microscope of as-cast alloys: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

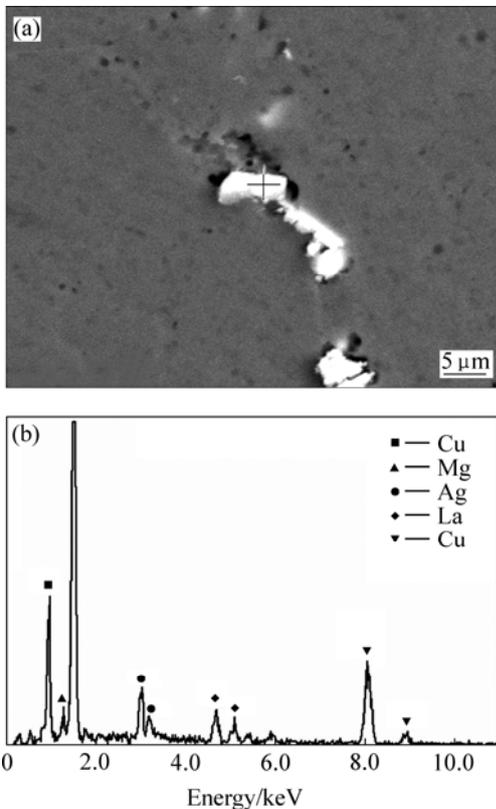


图 2 铸态合金 3 的晶界第二相的 SEM 像和能谱图

Fig.2 SEM image and EDS pattern of second phase of as-cast alloy 3

La 的添加将对凝固合金中 Cu 的平衡分配系数也将产生影响, 平衡分配系数可用扩散活化能表示^[19]:

$$K = \exp[(E_S - E_L) / kT] \quad (1)$$

式中 E_S 为溶质原子越过界面势垒进入熔体所需要的扩散活化能; E_L 为溶质原子越过界面势垒进入固体所需要的扩散活化能; k 为波尔兹曼常数; T 为相变温度。

从式(1)可知, 溶质分配系数实质上是反映微观界面处溶质原子穿越固液界面层向两侧迁移的差别。由于稀土 La 的分配系数远小于 1^[19], 在铝中的固溶度很小(在共晶温度下, La 在铝中的最大固溶度低于 0.1%^[19]), 因此, 大部分附集在界面前沿的液相边界层中, 阻碍 Cu 原子穿过界面层向两侧迁移, 减少铜原子进入固溶体的几率, 减少铜的分配系数, 增加界面前沿液相中铜的浓度梯度, 导致合金的成份过冷和不稳定扰动增加, 促使平面—胞晶—枝晶凝固方式转变提前, 二次枝晶间距缩小, 从而细化晶粒。

2.2 Ag 与 La 的添加对时效态合金的组织与力学性能影响

铸态合金经过均匀化处理及热挤压变形, 固溶淬火后于 185 °C 进行等温时效, 测量了维氏硬度随时效

时间的变化(见图3)。不含 Ag 的合金 1 为典型的三阶段时效,即欠时效、峰时效和过时效。由图 3 可看出,欠时效过程中存在一平缓阶段,这是由于 GP 区析出所致^[20]。添加 Ag 的合金 2,其初始硬化速度明显加快,硬化水平提高,峰硬度从 141 HV 提高到 168 HV,欠时效过程明显缩短,平缓过程消失。而添加 Ag 与 La 的合金 3,时效硬化进一步加快,而峰硬度则提高到 176HV;当只添加 La 而未添加 Ag 时,合金 4 的时效过程与合金 1 的相类似,也是典型的三阶段时效,但其时效硬度相对合金 3 明显下降,最大硬度降低到 148 HV,同时也低于合金 2 的,只比合金 1 的稍有提高。另外也可看到,当合金 1 达到最大硬度(即峰时效)的时效时间为 11 h,添加 0.6%Ag 后,合金 2 的峰时效时间降低到 9 h,同时添加 Ag 与 La 的合金 3 的峰时效时间进一步降低到 6 h,但当只添加 La 而未添加 Ag 时,合金 4 的峰时效时间则又延长到 14.5 h。上述表明,添加 Ag 与 La 影响了基体合金的时效特性。

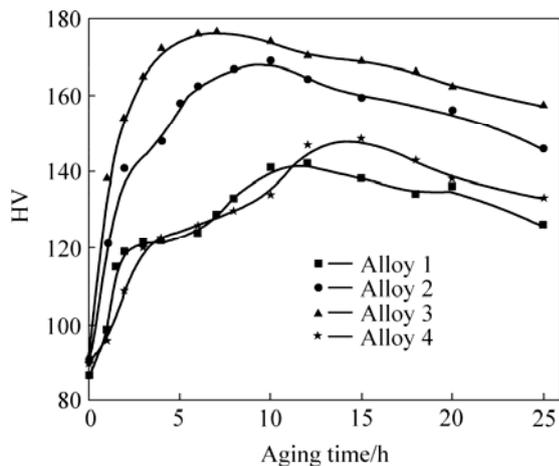


图3 挤压态合金在 185 °C 的等温时效硬化曲线

Fig.3 Hardness curves of extruded alloys after aging at 185 °C

为确定 Ag 与 La 的添加对合金的室温与高温拉伸性能影响,把经过峰时效处理后的合金在室温与 300 °C 下进行拉伸测试,结果如表 2 所列。合金 1 的抗拉强度只有 420 MPa;而合金 2 的抗拉强度达到 521 MPa;添加 0.6Ag 与 0.1La 的合金 3 的抗拉强度进一步提高到 562 MPa;但当只添加 0.1La 时,合金 4 的抗拉强度又降低到 452 MPa。同时也看到,当只添加 0.1La 时,合金 4 的抗拉强度相对合金 1 也提高了 32 MPa;而同时添加 0.6Ag 与 0.1La 的合金 3 的抗拉强度相对只添加 Ag 的合金 2 的抗拉强度则提高了 41 MPa。这与硬度测试结果相类似(见图 3)。对合金 2

与 3 在 300 °C 进行短时高温拉伸测试,结果表明合金 3 的抗拉强度达到 235 MPa,比合金 2 提高了 23%,表明 Ag 与 La 的同时添加有助于提高合金的耐热性能。另外,伸长率测试显示,4 种合金的室温伸长率分别为 13.5%、11.0%、8.5%及 12.1%,显示出添加 0.6Ag 与 0.1La 降低了基体合金的伸长率。

表 2 实验合金的拉伸性能

Table 2 Mechanical properties of alloys after tensile testing

Alloy	Testing temperature/°C	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
1	25	420	332	13.5
2	25	521	442	11.0
	300	191	185	21.5
3	25	562	490	8.5
	300	235	221	15.6
4	25	452	374	12.1

对经过 185 °C 峰时效处理的合金进行透射电镜观察(见图 4)。不含 Ag 的合金 1 与 4 在峰时效状态下均析出了片状的 θ' 相,表明单纯只添加 La 并不改变基体合金的析出相的种类。当添加 Ag 时,合金 2 与 3 的析出相种类则发生改变,在峰时效状态下均析出了片状的 Ω 相和少量 θ' 相,反映在时效硬化曲线(见图 3)则是硬度提高,峰时效时间缩短,这与文献[5-6]报道的结果一致。但分析也表明,合金 3 中 Ω 相的析出密度(体积分数)高于合金 2 的,表明 La 的添加有助于提高合金 3 中强化相的析出密度,从而有助于合金 3 抗拉强度进一步的提高,这间接证实了图 3 与表 2 的实验结果。至于合金 4 的硬度与抗拉强度高于合金 1 的原因是由于合金 4 的晶粒明显比合金 1 的小。

La 的添加提高了合金 3 中 Ω 相的体积分数的原因为:当 La 以置换形式存在于 Al 基体中时,La 周围造成较大的晶格畸变区,固溶处理后,基体中过饱和的空位在 La 周围的凝聚可减小晶格畸变能和空位形成能,因此,在 La 周围可能会形成空位对或空位族。一些研究工作证实,Al 基体中过饱和空位往往优先沿着密排面 {111} 面结合成空位盘^[21],当空位盘足够大时,将崩塌成不全位错,其中包含着层错。这样的位错环在 Sukuki 气团效应下,将更多的吸收周围的 Mg 和 Ag 原子,形成更多的 Mg/Ag/vacancy 聚合物,这些聚合物成为 Ω 相形核的核心^[3]。由于 La 周围空位的偏聚,增加了 Ω 相形核的 Mg/Ag/vacancy 聚合物数量,从而提高了 Ω 相的析出密度。

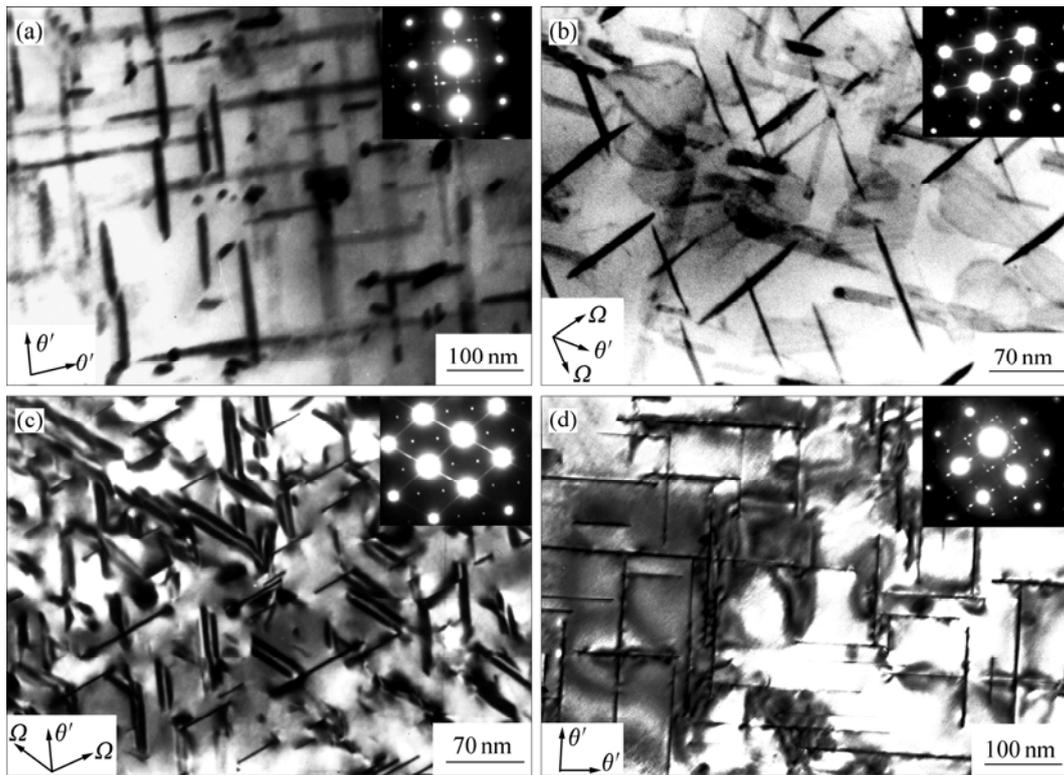


图 4 合金在 185 °C 峰时效后的 TEM 像

Fig.4 TEM images of alloys after peak-aging at 185 °C: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

3 结论

1) 在 Al-5.3Cu-0.8Mg-0.4Mn-(0.6Ag)合金中添加 0.1La, 铸态合金的平均晶粒大小从 40 μm 降低到 21 μm 。

2) 添加 0.6Ag 或同时添加 0.6Ag 与 0.1La 改变了基体合金的时效硬化过程, 185 °C 时效时的峰值硬度提高到 168 HV 以上, 相应时间则降低到 9 h 以下; 而室温抗拉强度则超过了 510 MPa 以上, 伸长率保持 8% 以上。

3) 添加 Ag 的合金在 185 °C 峰时效处理后的强化析出相为 Ω 相和少量 θ' 相, 当同时添加 Ag 与 La 时, Ω 相析出的体积分数则进一步提高。

REFERENCES

[1] POLMEAR I J, PONS G, OCTOR H. After Concorde: evaluation of an Al-Cu-Mg-Ag alloy for use in the proposed European SST[J]. Mater Sci Forum, 1996, 217/222(3): 1759-1764.
[2] POLMEAR I J, COUPER M J. Design and development of an

experiment wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metall Trans A, 2000, 19(4): 1027-1035.

- [3] HUTCHINSON C R, FAN X, PENNYCOOK S J, SHIFLET G J. On the origin of the high coarsening resistance of Ω plates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Mater, 2001, 49(14): 2827-2841.
[4] SONG Min, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Effects of Ag addition on mechanical properties and microstructures of Al-8Cu-0.5Mg alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(4): 766-772.
[5] MUDDLE B C, POLMEAR I J. The precipitate Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Metall Mater, 1989, 37(3): 777-789.
[6] GARGE A, HOWE J M. Convergent-beam electron diffraction analysis of the Ω phase in an Al-4.0Cu-0.5Mg-0.5Ag alloy[J]. Acta Metall Mater, 1991, 39(8): 1939-1946.
[7] XIAO Dai-hong, WANG Jian-nong, DIING Dong-yan. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 343(1/2): 77-81.
[8] 肖代红, 王健农, 丁冬雁. 微量 Ce 和 Ti 对 AlCuMgAg 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(4): 404-407.
XIAO Dai-hong, WANG Jian-nong, DIING Dong-yan. Effect of

- Ce and Ti doping on microstructure and properties of the alloy AlCuMgAg[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(4): 404-407.
- [9] 余日成, 刘志义, 刘延斌, 徐敏, 阎宽, 马飞跃. Al-Cu-Mg-Ag 系高强耐热合金的热加工工艺研究[J]. *金属热处理*, 2006, 31(5): 74-79.
YU Ri-cheng, LIU Zhi-yi, LIU Yan-bing, XU Min, YAN Kuan, MA Fei-yue. Hot working process of a high strength heat resisting Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006, 31(5): 74-79.
- [10] 肖代红, 陈康华, 宋旻. 铈对 Al-Cu-Mg-Mn-Ag 合金的时效析出与显微组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17 (5): 669-675.
XIAO Dai-hong, CHEN Kang-hua, SONG Min. Effect of cerium addition on precipitation and microstructure of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 669-675.
- [11] 杨军军, 聂祚仁, 金头男, 阮海琼, 左铁镛. 稀土铈在 Al-Zn-Mg 合金中的存在形式与细化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4): 620-626.
YANG Jun-jun, NIE Zuo-ren, JIN Tou-nan, RUAN Hai-qiong, ZUO Tie-yong. Form and refinement mechanism of element Er in Al-Zn-Mg alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(4): 620-626.
- [12] 毛建伟, 金头男, 徐国富. 含钪 Al-Cu 合金的显微组织[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(6): 921-928.
MAO Jian-wei, JIN Tou-nan, XU Guo-fu. Microstructure of Al-Cu alloys containing scandium[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(6): 921-928.
- [13] 许春香, 赵沛廉. 混合稀土对 ZA27 合金高温力学性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 1999, 7(3): 105-108.
XUN Chun-xiang, ZHAO Pei-lian. Influence of RE on the high temperature technical properties of ZA27 alloys[J]. *Materials Science & Technology*, 1999, 7(3): 105-108.
- [14] 侯旭, 王海江, 张金龙, 毛协明, 唐多光. 稀土对过共晶 Al-Si 合金 P 变质效果的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2003, 23(1): 22-23.
HOU Xu, WANG Hai-jiang, ZHANG Jin-long, MAO Xie-ming, TUANG Duo-guang. Influence of the RE on the P modified hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloy*, 2003, 23(1): 22-23.
- [15] 段海丽, 张恒华, 邵光杰, 许璐萍, 唐轩. 镧对 A356 铝合金变质及其机制的研究[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23(S2): 94-98
DUAN Hai-li, ZHANG Heng-hua, SHAO Guang-jie, XU Luo-ping, TANG Xuan. Study on modification and mechanism of lanthanum in A356 aluminum alloy[J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2005, 23(S2): 94-98.
- [16] ZHANG D, YI H K, LV W J, FAN T X. Influence of La on microstructure of hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(3): 541-545.
- [17] 杨明珊, 关绍康. La 对快速凝固 Al-Ti 合金热强性能的影响[J]. *稀土*, 2003, 24(2): 34-36.
YANG Ming-shan, GUAN Shao-kang. Effect of La on rapidly solidified elevated-temperature Al-Ti alloy[J]. *Chinese Rare Earths*, 2003, 24(2): 34-36
- [18] 魏晓伟, 曾明. 稀土对高强度铸造铝铜合金的影响[J]. *四川工业学院学报*, 1996, 15(3): 21-26.
WEI Xiao-wei, ZENG Ming. Influence of rare earths of high strength cast Al-Cu alloy[J]. *Journal of Sichuan Institute of Technology*, 1996, 15(3): 21-26.
- [19] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992: 46-82.
SUN Wei-cheng, ZHANG Shu-rong, HOU Ai-qin. Behaviors of RE elements in aluminum alloys[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1992: 46-82.
- [20] POLMEAR I J. The effects of small addition of silver on the aging of some aluminum alloys[J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1964, 230(2): 1331-1339.
- [21] 冯端. 金属物理(第1卷): 结构与缺陷[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 310-315.
FENG Duan. *Metal physics (Vol.1): Microstructure and defect*[M]. Beijing: Science Press, 1998: 310-315.

(编辑 李艳红)