

文章编号: 1004-0609(2005)06-0923-06

含钪 Al-Cu 合金的显微组织^①

毛建伟¹, 金头男¹, 徐国富²

(1. 北京工业大学 固体微结构与性能研究所, 北京 100022;

2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 100083)

摘 要: 采用硬度测试、金相观察、扫描电镜和透射电镜测试及能谱分析的方法, 研究了稀土元素 Sc 含量对 Al-4Cu 合金组织的影响。结果表明: Sc 可显著细化 Al-Cu 合金的网胞组织, 减小枝晶间距, 细化合金的晶粒组织, 提高合金的显微硬度, 提高幅度最约 70%; 将 Sc 添加到 Al-4Cu 合金中, 当 $w(\text{Sc}) \approx 0.3\%$ 时, Sc 除部分固溶于基体外, 大部分与 Al 形成 Al_3Sc 相, 其与基体的共格或半共格界面促进了 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 的析出; 当 $w(\text{Sc}) > 0.3\%$ 时, Sc 除部分固溶和形成 Al_3Sc 外, 还与 Al、Cu 元素作用形成 $W(\text{AlCuSc})$ 相, 降低 Cu 在 $\alpha(\text{Al})$ 中的固溶度, 减少 $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$ 相的生成, 从而降低了合金的性能。

关键词: 稀土; 钪; 显微组织; Al-Cu 合金; 细化作用

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Microstructure of Al-Cu alloys containing scandium

MAO Jian-wei¹, JIN Tou-nan¹, XU Guo-fu²

(1. Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials,

Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of different contents of rare earth Sc on the microstructures of Al-4Cu alloy by means of hardness measurement, optical microscopy(OM), scanning electron microscopy(SEM), transmitting electron microscopy(TEM) and energy spectrum analysis. The results show that the network structures of Al-Cu alloys can be remarkably refined, the distance of dendritic structure decreases, the structure of the alloy can be refined and the micro-hardness can be enhanced 70% or so. With additions of trace Sc to Al-Cu alloy, when the mass fraction of Sc is not more than 0.3%, Sc mostly, besides of a part of Sc existing in $\alpha(\text{Al})$ solid solution, forms Al_3Sc phase with Al. When the amount is up to 0.5%, apart from the above-mentioned, Sc can interact with Al and Cu to form $W(\text{AlCuSc})$ phase, resulting in decrement of solid solubility of Cu in $\alpha(\text{Al})$ solid solution and the amount of $\text{CuAl}_2(\theta)$ phases, reducing the properties of alloy.

Key words: rare earth; scandium; microstructure; Al-Cu alloy; refinement

近年来, 对高强轻质材料的不断需求, 促进了时效铝合金的发展。在众多铝合金中, 含 Sc 铝合金是继 Al-Li 合金后又一种引人瞩目的新型航天、核能用结构材料^[1]。大量研究表明: Sc 是到目前为止

所发现的对铝合金最有效的合金化元素^[2~4]。Sc 在铝及其合金中有很多积极作用, 可归结为以下几点: 1) Al-Sc 固溶体分解, 均匀析出与铝基体共格的 L12 型 Al_3Sc 相产生沉淀强化^[5]; 2) 弥散分布的

① 基金项目: 国家重点基础研究发展基金资助项目(G1999064907)

收稿日期: 2004-12-09; 修订日期: 2005-03-28

作者简介: 毛建伟(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 金头男, 教授, 博士; 电话: 010-67392263; E-mail: tnjinkim@bjpu.edu.cn

Al_3Sc 质点具有强烈钉扎位错, 阻止合金再结晶的作用, 因而合金可进行形变强化(引入缺陷)^[6]; 3) 细化铸态晶粒^[7]。众多中外学者对 Sc 在铝及铝合金中作用的研究主要集中在纯 Al、Al-Mg 等热处理不可强化型合金^[7-9], 这类合金只能通过加工硬化等有限手段获得有限的性能, 而热处理强化型合金可通过热处理来提高其性能, 但 Sc 对此类型合金的影响作用报道很少。Al-Cu 二元系合金是 $2 \times \times \times$ 系、 $7 \times \times \times$ 系的基础合金, 是典型的可热处理时效强化的合金, 具有优良的性能。本文作者旨在把稀土元素钪加到可显著时效强化的 Al-Cu 基合金中, 探讨合金的组织结构变化的规律及影响机制, 特别是钪对 Al-Cu 合金时效特性的影响, 为开发能应用于航天、航空、核能和舰船的新一代材料的研究与应用奠定基础。

1 实验

1.1 材料

实验合金的名义化学成分见表 1。

表 1 实验合金的名义成分

Table 1 Nominal chemical composition of experimental alloy (mass fraction, %)

Sample No.	Sc	Cu	Impurity	Al
1	0	4.0	≤ 0.04	Bal.
2	0.1	4.0	≤ 0.04	Bal.
3	0.3	4.0	≤ 0.04	Bal.
4	0.5	4.0	≤ 0.04	Bal.

1.2 实验方法

以 1 号工业纯铝、Al-3.2% Sc (质量分数, 下同) 和 Al-33.2% Cu 中间合金为原料, 采用传统冶金工艺制得实验合金, 其热处理工艺为: 500 °C 淬火水冷, 200 °C 时效 2 h。铸态组织利用 Olympus-PMG3 型金相显微镜观察和分析, 样品采用 Keller 试剂侵蚀。用 BRUKER D8 常规 X 射线衍射仪进行物相分析, 采用 FEI/QUANTA200 型扫描电镜进行形貌观察和能谱分析。

TEM 试样在 Struers TenuPol-2 减薄仪上电解双喷减薄制得, 电解液为 30% HNO_3 + 70% CH_3OH (体积分数) 的混合溶液, 电解抛光电压 20 V 左右, 电流 80~100 mA, 温度在 -30 °C 左右。样品观察在 JEM 2010 电镜上进行, 工作电压 200 kV。

2 实验结果

2.1 Sc 对合金铸态组织的影响

图 1 所示为合金在铸态和冷轧态下的硬度曲线。由分析曲线可知, 当合金中加 0.1% Sc 时, 硬度的增加不是很显著, 约 15%~27%, 此时 Sc 以固溶态的形式固溶在基体中, 只能起到有限的固溶强化作用; 当加入 0.3% Sc 时, 合金的显微硬度显著增加, 提高大约 70%~80%, 因为 Sc 除部分固溶强化外, 还形成大量弥散的 Al_3Sc 第二相, 改善合金组织, 或阻碍位错的运动, 使得合金的硬度值得到大幅度提高; 但 Sc 含量达到 0.5% 时, 合金的硬度反而下降。

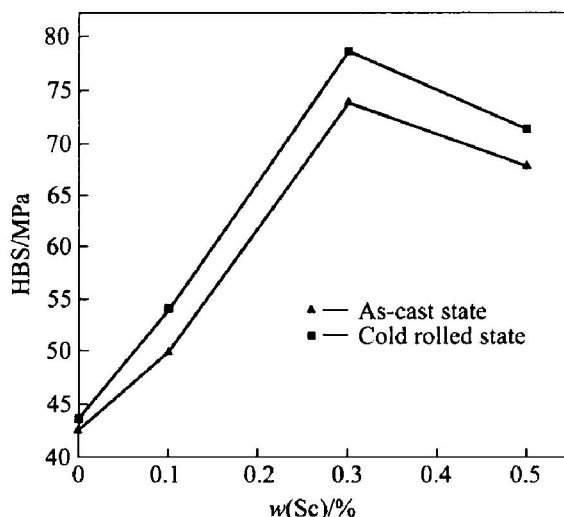


图 1 铸态和冷轧态实验合金的硬度曲线

Fig. 1 Hardness curves of as-cast and cold rolled alloys

图 2 所示为实验合金的铸态组织。由图 2(a) 可看出: 1 号合金的枝晶网胞尺寸较大, 存在许多树枝状晶粒, 这是因为合金在浇铸过程中, 前后结晶的固溶体成分不同, 固溶体合金存在不平衡结晶, 合金元素扩散不均, 形成晶内或枝晶偏析^[10]。加入 0.1% Sc 后, 合金的枝晶明显减小(如图 2(b)); 当 Sc 含量增至 0.5% 时, 合金的枝晶网胞枝晶则完全消失, 晶粒显著细化(如图 2(d))。由此可见, Sc 对 Al-4Cu 合金铸态组织有强烈的变质剂作用, 显著细化合金的网胞组织, 减小枝晶间距, 细化合金晶粒组织。这与稀土在铝合金中的一般作用规律相符。其原因是: 将 Sc 添加到 Al-4Cu 合金中, 受凝固扩散动力学条件限制, 在凝固过程中, Sc 将聚集在固液界面前沿, 引起溶质原子的再分配, 从而增

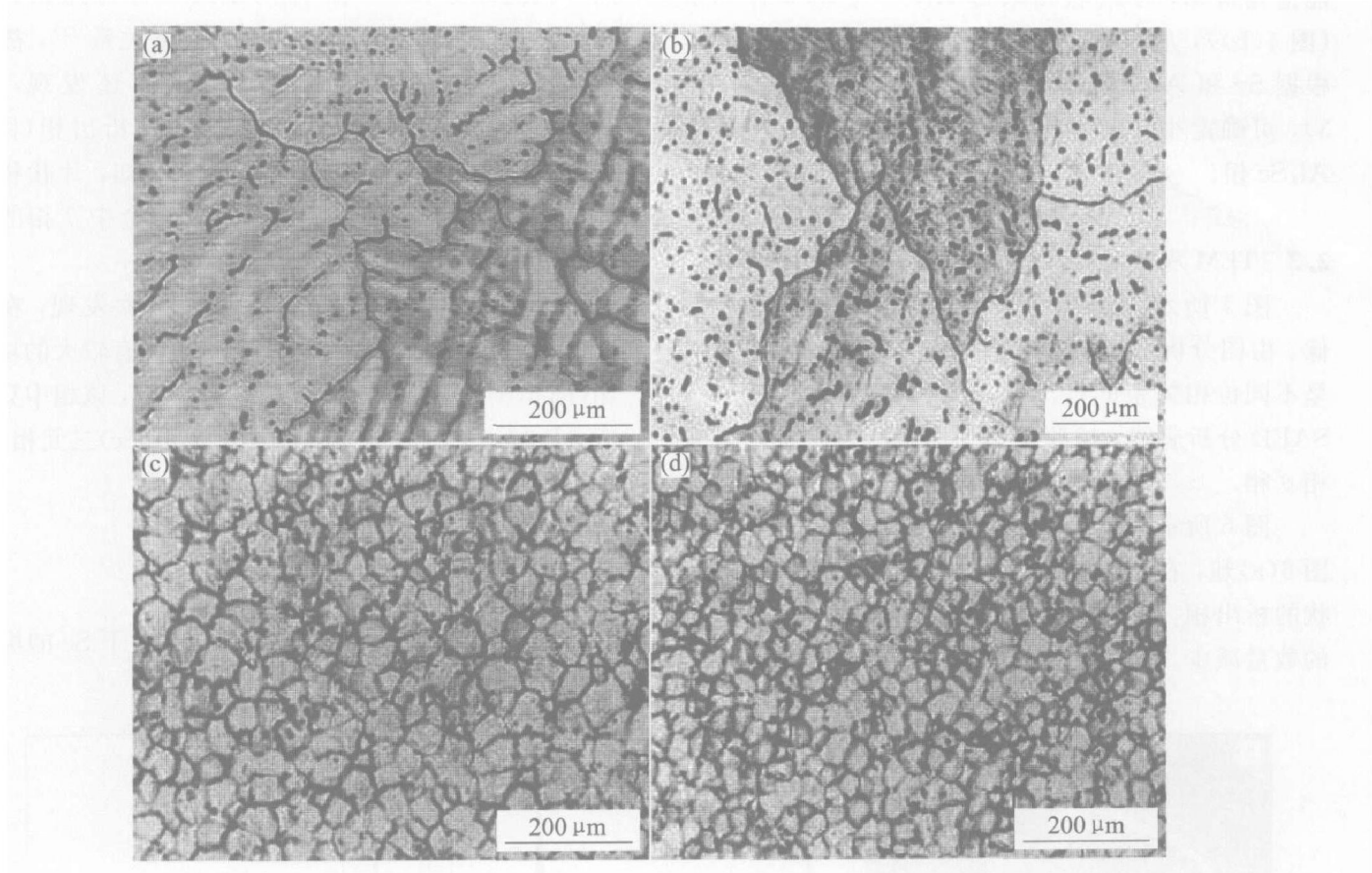


图 2 实验合金铸态金相组织

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

大合金凝固过程中的成分过冷, 使分枝过程加剧, 因此枝晶网胞变细。而合金凝固过程中所形成的细小 Al_3Sc 粒子则起到“晶种”的作用, 使合金的胞状组织得到细化^[11], 从而晶粒组织得到细化。

2.2 元素钪的存在形式

图 3 所示为实验合金的 X 射线衍射谱. 由衍射谱可知, 加 0.1% Sc 的 2 号合金与 1 号合金相比, 衍射谱没有区别, 均由 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 相和 αAl 组成基本物相; 加 0.3% 的 3 号合金, 除上述基本物相外, 还出现 Al_3Sc 相。 Al_3Sc 相属 L12 晶体结构, 点阵参数与基体很相近, 衍射峰几乎与基体峰重叠; 而在 4 号合金的衍射谱中, 除 $\alpha(\text{Al})$ 、 Al_3Sc 、 $\text{CuAl}_2(\theta)$ 相的衍射峰外, 又出现 AlCuSc 新衍射峰。由上述分析可知, Sc 元素在铝合金中的存在形式随 Sc 含量不同而变化^[12]: Sc 含量较低 ($\leq 0.1\%$) 时, Sc 主要以固溶态形式存在于基体中, 起有限固溶强化作用; Sc 量较高 ($\geq 0.3\%$) 时, 除固溶于基体外, 还形成 Al_3Sc 粒子, 起到第二相强化的作用; 或者同时形成新三元 $W(\text{AlCuSc})$ 相, 降低 Cu 在基体中的固溶度, 且 Sc 的添加会降低 Cu 的固溶度, 这使得

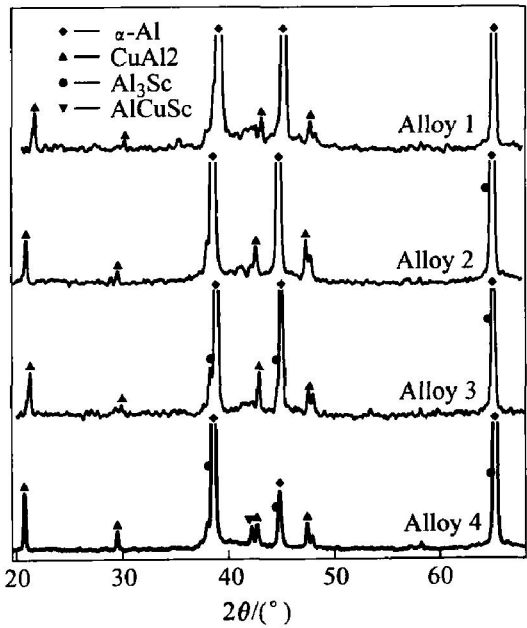


图 3 实验合金的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of alloys
 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 相数量减少, 其衍射峰减弱或减少。

图 4 所示为 4 号合金铸态 SEM 像与能谱分析。由图知: 在晶界处有较亮的块状相(图 4(a) 中 1 点所示), 晶粒内分布一些质点(图 4(a) 中 2 点所示)。

能谱分析知, 小块状相只含 Al、Cu、Sc 3 种元素(图 4(b)), 质点只含 Al、Sc 两种元素(图 4(c))。根据 Sc 和 Al、Cu 作用关系及 X 射线衍射谱(图 3), 可确定小块状相即为 $W(\text{AlCuSc})$ 相, 质点为 Al_3Sc 相。

2.3 TEM 观察

图 5 所示为 1 号合金的淬火时效 TEM 形貌像。由图分析可知, 在铝基体中分布着许多与基体呈不同位相关系的析出相, 形态呈长条形或片状, SAED 分析表明, 这些相为 Al-Cu 合金的主要强化相 θ 相。

图 6 所示为 4 号合金淬火时效的 TEM 像。由图 6(a) 知, 在铝基体中大量分布着近似四方状和片状的析出相, 相对 1 号合金(图 5(a)), 片状析出相的数量减少。分析选区衍射谱(图 5(b)) 可知, 图中

四方状的即为 Al_3Sc 相, 因 Al_3Sc 尺寸(约 100 nm) 已长大, 而趋向于半共格或失去共格关系^[13], 故其形状近似于四方状。若进一步观察还发现, 在 Al_3Sc 相的四个面向上生长着片状的析出相(图 6(c))。分析选区衍射花样(图 6(b)) 可知, 片状相为 Al-Cu 合金主强化相 θ , 但比 1 号合金中 θ 相的尺寸有所减小。

对 4 号合金的进一步微观组织观察发现, 在铝基体中除主强化相 θ 和 Al_3Sc 相外, 还有较大的块状相(图 6(d)) 存在, 通过能谱分析(6(e)), 该相中只含有 Al、Cu、Sc 3 种元素, 即为 $W(\text{AlCuSc})$ 三元相。

3 分析与讨论

据 Al-Sc 二元合金相图^[2] 知, 室温下 Sc 的极限

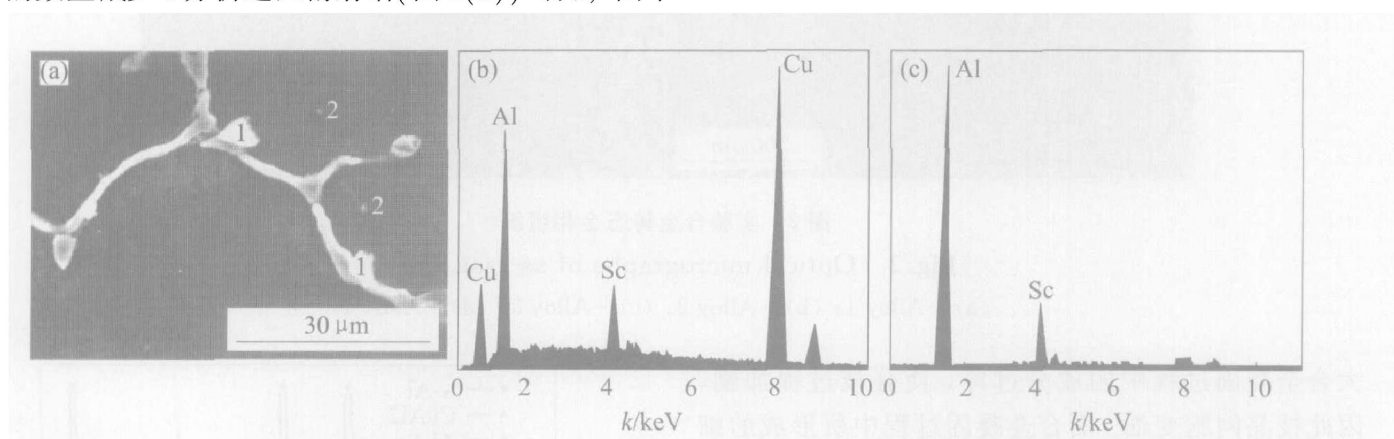


图 4 4 号合金的 SEM 像及能谱分析

Fig. 4 SEM image(a) of alloy 4 and EDS analysis of points 1(b) and 2(c) in Fig. 4(a)

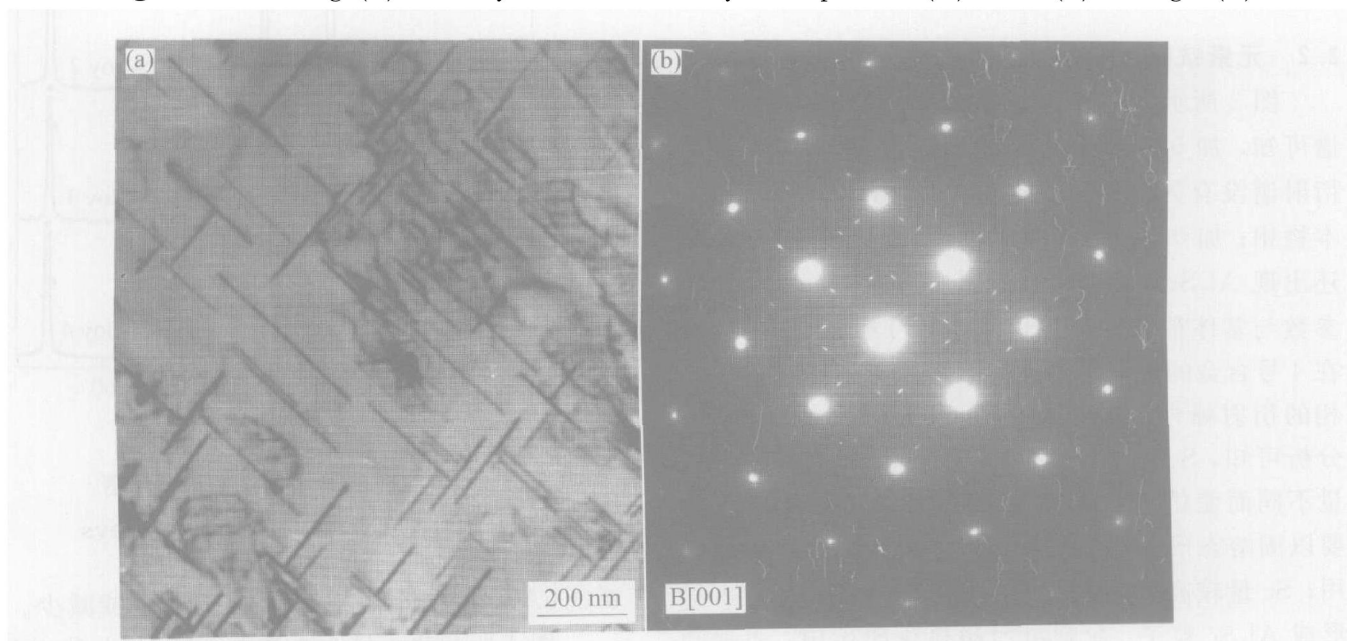


图 5 1 号合金中时效态的 TEM 形貌像和选区衍射花样

Fig. 5 TEM image(a) of aging alloy 1 and corresponding SAED pattern(b)

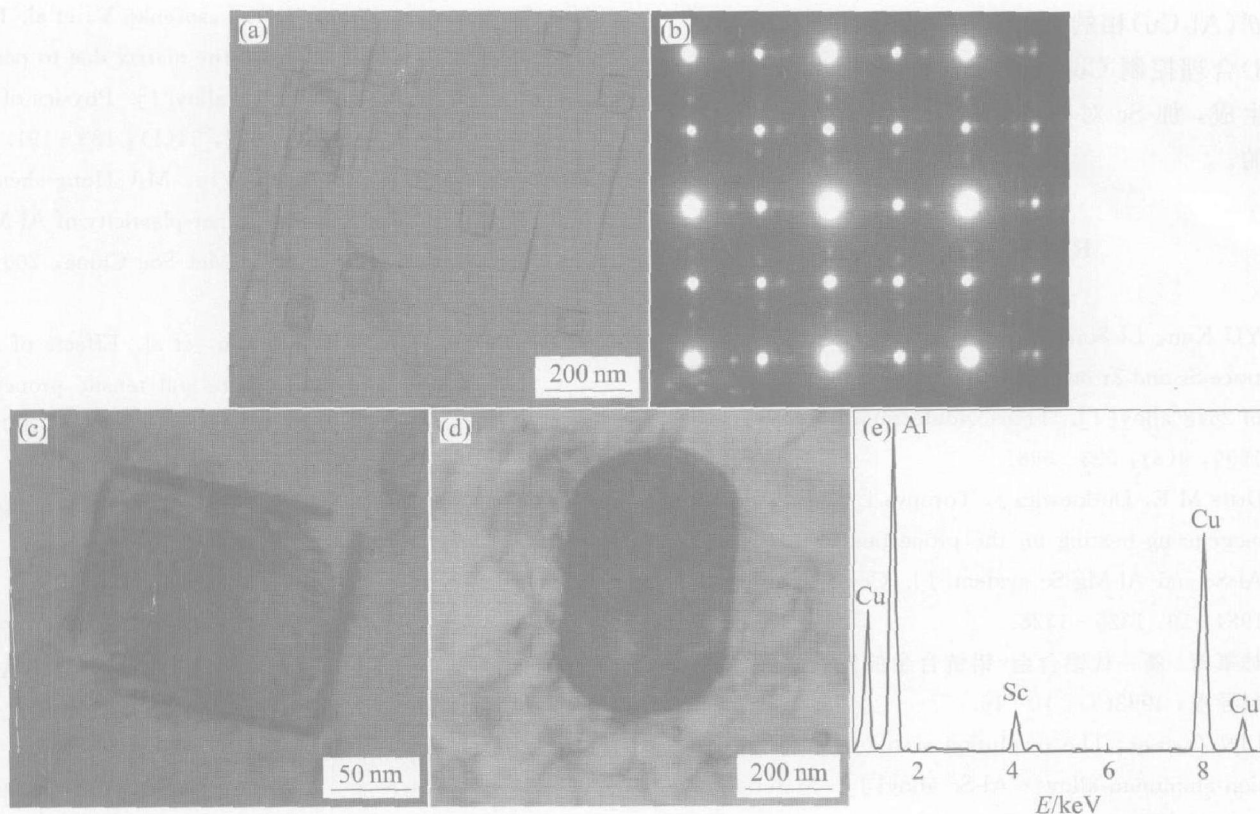


图 6 4 号合金时效态的 TEM 像及选区衍射花样

Fig. 6 TEM images of aging alloy 4 and corresponding SAED pattern

(a) —BF image; (b) —SAED pattern; (c) —Enlarged image of Al_3Sc ;
(d) —Massive image; (e) —EDS spectra of (d)

固溶度极小仅为 0.32%, 在非平衡凝固条件下, Sc 除部分固溶在 $\alpha(\text{Al})$ 中, 还析出初生 Al_3Sc 粒子。研究^[14]表明: 含钪铝合金在温、热轧及退火过程中有与基体共格 Al_3Sc 析出, 说明铸态下铝基体中存在固溶态钪; 含钪的过饱和固溶体极不稳定, 分解速度非常快, 在随后工艺加工过程中极易析出次生、细小的 Al_3Sc 相, 弥散分布在基体中, 这些与基体共格的 Al_3Sc 相作为非均质晶核, 可提高形核率, 消除 Al-Cu 合金中的枝晶组织(图 2), 使 θ 相的尺寸减小(图 6)。

当 Al-Cu 合金中钪加入量小于 0.3% 时, 钪除部分固溶在基体产生有限固溶强化外, 还形成与基体共格的 Al_3Sc 相粒子, 弥散分布; 为减缓共格畸变, 在界面处形成了界面位错, 由该位错的应力场作用, Cu 原子能被吸引至界面位错区域; 而且由于共格界面的界面能比较低, 为其它相的析出提供了有利的形成位置, 促进 Al_2Cu 相的生成, 所以合金的硬度得到大幅度提高(图 1)。

当 $w(\text{Sc}) \geq 0.5\%$ 时, 一方面, Sc 除形成弥散 Al_3Sc 相增加合金强度和促进 θ 相析出外, 另一方面, Sc 还会与 Al、Cu 交互作用形成粗大块状的

$W(\text{AlCuSc})$ 相, 降低 Cu 在基体中的固溶度, 抑制 Al_2Cu 生成, 二者相比, 由于 AlCuSc 相的形成使强化相 $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$ 减少, 比 Al_3Sc 相与基体共格界面促进 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 的析出作用要高, 所以基体中 $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$ 相的数量就减少(图 6), 合金的硬度也下降(图 1)。

本研究还发现, 钪量较高($\geq 0.5\%$) 时, Sc 会与 Al、Cu 元素交互作用, 在熔体结晶时就会形成 AlCuSc 相, 在后续的工艺和热加工过程中也不溶解。有研究曾提到 AlCuSc 相是 Al-Cu-Sc 系合金中的有害相, 其结构等性质目前尚不清楚。

4 结论

1) 稀土元素 Sc 添加到 Al-4Cu 合金中, 形成弥散、共格的 Al_3Sc 相, 能够强烈地细化合金的网胞组织, 减小枝晶间距, 细化晶粒组织。而且, Al_3Sc 相与基体的共格界面促进 θ 相生成。

2) 添加 Sc 量 $\leq 0.3\%$ 时, Sc 除部分固溶于 $\alpha(\text{Al})$ 中, 大部分与 Al 形成 Al_3Sc 相; Sc 含量 $\geq 0.5\%$ 时, 会形成三元 $W(\text{AlCuSc})$ 相, 降低合金性

能; Sc 的加入降低 Cu 在基体中的固溶度, 抑制或减少 θ (Al_2Cu) 相的析出。

3) 合理控制 Cu 与 Sc 比值, 避免 $W(\text{AlCuSc})$ 相的生成, 加 Sc 对改善 Al-Cu 合金的性能是显而易见的。

REFERENCES

- [1] YU Kun, LI Song-rui, LI Wen-xian, et al. Effect of trace Sc and Zr on aging behavior and tensile properties of 2618 alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(3): 593 - 598.
- [2] Drits M E, Dutkiewicz J, Toropva L S. Effects of homogenizing heating on the properties of alloys in the Al-Sc and Al-Mg-Sc system[J]. Cryst Res Technol, 1984, 19, 1325 - 1328.
- [3] 林肇琦. 新一代铝合金—铝钪合金的发展状况[J]. 材料导报, 1992(3): 10 - 16.
LIN Zhao-qi. The revolution status of a new generation aluminum alloys—Al-Sc alloy[J]. Materials Review, 1992(3): 10 - 16.
- [4] 王 月. 含钪铝合金的研究进展[J]. 上海金属, 2003, 25(1): 36 - 39.
WANG Yue. The research process of aluminum alloy contained scandium[J]. Shanghai Metals, 2003, 25(1): 36 - 39.
- [5] Drits M E, Ber L B, Bykov Y G, et al. Recrystallization of Al-Sc alloy[J]. Physics Metals, (USSR), 1984, 57(9): 1172 - 1178.
- [6] Drits M E, Bykov Y G, Toropova L S. Effect of ScAl_3 phase dispersity on hardening of Al-6.3% Mg-0.21% Sc alloy[J]. Metal Sci Heat Treatment (USSR), 1985, 27(3): 309 - 312.
- [7] Toropva L S, Bykov Y G, Lazorenko V, et al. Determination of elastic strain of the matrix due to particles of phase ScAl_3 in Al-Mg-Sc alloy[J]. Physics of Metals and Metallography, 1982, 54(1): 189 - 191.
- [8] XIAO Yun-zhen, GAO Cai-ru, MA Hong-sheng, et al. Effect of scandium on super-plasticity of Al-Mg alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 235 - 238.
- [9] PAN Qing-lin, YIN Zhi-min, et al. Effects of minor Sc addition on microstructure and tensile property of Al-Mg alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 749 - 753.
- [10] 唐仁正. 物理冶金基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 62 - 75.
TANG Ren-zheng. Physical Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press. 1997. 62 - 75.
- [11] SUN Wei-cheng, ZHANG Hu-rong, HOU Ai-qin. Action of Rare Earth in Aluminum alloys[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1992. 56.
- [12] 周晓霞, 张仁元, 刘银鼎. 稀土元素在铝合金中的作用与应用[J]. 稀土信息, 2003(6): 18 - 20.
ZHOU Xiao-xia, et al. Actions and applications of rare earth in aluminum alloys[J]. Rare Earth News, 2003(6): 18 - 20.
- [13] Iwamura S, et al. Loss in coherency and coarsening behavior of Al_3Sc precipitates[J]. Acta Materialia, 2004, 52(3): 591 - 600.
- [14] Fujikawa S I. Solubility and residual resistivity of scandium in aluminum[J]. Journal of the Less Common Metals, 1979, 63: 87 - 97.

(编辑 龙怀中)