

Ce 对 Al-5Cu 合金组织和性能的影响

李 杰¹ 林 冲^{1,2} 肖昌焱¹ 谭纬文¹ 吴树森²

(1.武汉工程大学机电工程学院,化工装备强化与本质安全湖北省重点实验室;
2.华中科技大学材料科学与工程学院,材料成形与模具技术全国重点实验室)

摘 要 通过光学显微镜、X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、能谱仪、同步热分析等手段,研究了 Ce 含量对 Al-5Cu 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明,加入 Ce 元素后,除了 α -Al 和 Al_2Cu 相外还会生成针状 Al_8CuCe_4 相。合金固相线温度升高,液相线温度降低,凝固温度区间缩短, α -Al 得以有效细化和均匀化。随着 Ce 含量增加,共晶 Al_8CuCe_4 相逐渐增多, Al_2Cu 相在 Al_8CuCe_4 相边缘附着生长,逐渐形成了沿晶界分布的封闭网状结构。经过 T5 热处理后 Al_2Cu 相以粒状弥散析出,基体 Cu 含量增大,耐热性强的 Al_8CuCe_4 相形态基本不变。合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率均先增大后减小。当 Ce 含量为 0.3% 时,合金力学性能最优,抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 320 MPa、238 MPa 和 13.6%,较铸态的明显提高。

关键词 Al-Cu 合金;Ce;组织;性能

中图分类号 TG146.21;TG113.25 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.011.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effects of Ce on Microstructures and Properties of Al-5Cu Alloy

Li Jie¹, Lin Chong^{1,2}, Xiao Changyan¹, Tan Weiwen¹, Wu Shusen²

(1.Hubei Provincial Key Laboratory of Chemical Equipment Intensification and Intrinsic Safety, School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology; 2.State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology)

Abstract: Effects of Ce on microstructure and mechanical properties of Al-5Cu alloy were investigated by optical microscopy, X-ray diffraction, FSEM, EDS and DSC. The results indicate that the accicular Al_8CuCe_4 phase can be generated except for α -Al and Al_2Cu phases after Ce addition. With the increase of solidus temperature, decrease of liquidus temperature and shortening of solidification temperature interval, α -Al can be refined and homogenized effectively. With the increase of Ce content, the amount of eutectic Al_8CuCe_4 phase is increased, and Al_2Cu phase presents attached growth on the edge of Al_8CuCe_4 phase, forming a closed network structure along the grain boundary. After T5 heat treatment, Al_2Cu phase is precipitated dispersedly in granular form, the morphology of Al_8CuCe_4 phase with strong heat resistance is stable, and Cu content of the matrix is raised. The tensile strength, yield strength and elongation of the alloy are increased at first and then decreased. When the content of Ce is 0.3%, the mechanical properties presents desirable, where the tensile strength, yield strength and elongation are 320 MPa, 238 MPa and 13.6%, respectively, which is obviously improved compared with those of ones in as-cast state.

Key Words: Al-Cu Alloy, Ce, Microstructures, Properties

Al-Cu 合金具有较高的强度和耐热性,在工业上应用广泛^[1-2]。然而,Cu 含量为 4%~5% 的 Al-Cu 合金的结晶温度范围宽、流动性差,导致其铸造性能差,热裂倾向大,限制了其进一步推广应用。在铝合金中添加适量稀土可以细化晶粒,改善合金热裂倾向,提高材料的力学性能^[3-7]。米国发等^[8]研究发现,稀土 Ce、La 都能

收稿日期:2022-11-04;修改稿收到日期:2022-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51605342);华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题研究基金资助项目(P2022-025);武汉工程大学化工装备强化与本质安全湖北省重点实验室开放研究基金资助项目(2021KA04);武汉工程大学科学研究基金资助项目(K2021016);武汉工程大学研究生教育创新基金资助项目(CX2021055)

第一作者简介:李杰,男,1996 年出生,硕士研究生,武汉(430205),E-mail: 670327482@qq.com

通信作者:林冲,男,1982 年出生,副教授,武汉(430205),E-mail: chonglin@wit.edu.cn

引用格式:李杰,林冲,肖昌焱,等. Ce 对 Al-5Cu 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(11):1 540-1 544.
LI J, LIN C, XIAO C Y, et al. Effects of Ce on microstructures and properties of Al-5Cu alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(11):1 540-1 544.

降低 Al-Cu 合金的固相线温度,提高合金流动性和凝固前期的强度增长率,从而改善合金的力学性能。DU J D等^[9]研究发现,在 Al-Cu-Mn-Mg-Fe 合金中,Ce 的添加会生成新的稀土相($\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Ce}$), $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Ce}$ 相在 Al-Cu-Mn-Mg-Fe 合金中原有的金属间化合物 $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ 的边缘形核长大,限制了熔体中的元素扩散,从而显著细化了 $\text{Al}_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ 相。谢世坤等^[10]认为在 Al-Cu 合金中添加高达 6% 的 Ce 会影响合金的凝固区间、凝固体积变化和微观结构,进而改善合金的铸造性能。程家宁等^[11]研究了 Al-8Cu-2Re 合金(ZL206 合金)的力学性能,发现其室温强度可达 350 MPa。陈大辉等^[12]对 Al-Cu-Mn 合金进行了研究,发现添加微量的 Ce 能够提高合金的室温和高温性能,但 Cu 和 Ce 含量过高会造成偏析,降低合金的铸造性能。上述研究证实了 Ce 能改善 Al-Cu 合金的组织 and 性能,但研究尚不系统。本研究考察了不同 Ce 含量对 Al-5Cu 合金组织和性能的影响,并讨论其机理,旨在为高性能 Al-Cu 合金的应用提供参考。

1 试验材料与方法

原材料采用 Al-50Cu(质量分数,下同)、Al-20Ce 中间合金和纯 Al(99.9%)制备合金的名义成分见表 1。首先将配制好的纯 Al 和 Al-50Cu 中间合金熔化,熔炼设备采用 SG2-5-2 型石墨坩埚井式电阻炉,待合金在 750 ℃充分熔化后,加入 Al-20Ce 中间合金,然后在熔体中通入高纯氩气旋转除气 10 min,然后扒渣静置,在 700 ℃左右浇入金属型得到 $\phi 8$ mm 的拉伸试棒,试棒尺寸示意图见图 1。在所得试棒上取样,经镶嵌、磨光、抛光后,采用体积分数为 5% 的 NaOH 溶液浸蚀,采用 Leica MC170 型金相显微镜观察显微组织,用带能谱仪的 ZEISS GeminiSEM300 型场发射扫描电镜分析合金组织。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪分析合金物相组成。使用 STA449F3 型同步热分析仪分析合金的固相线温度,加热速率为 10 ℃/min。采用 T5 热处理工艺(535 ℃ $\times$ 12 h 固溶处理,60~80 ℃水淬,

175 ℃ $\times$ 7 h 不完全人工时效)对试棒进行热处理,在 AG-IG100KN 万能材料试验机上进行室温拉伸试验,拉伸速率为 1 mm/min,同一条件下测试 3 根试棒,并取其平均值。

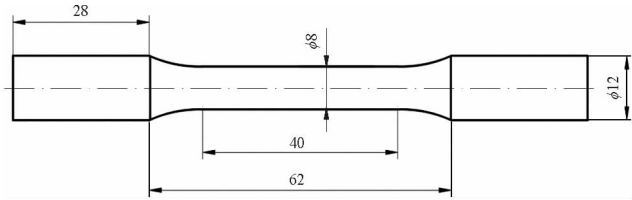


图 1 拉伸试棒尺寸
Fig.1 Dimension of tensile testing bar

2 试验结果与讨论

2.1 铸态下不同 Ce 含量的合金显微组织

图 2 为不同 Ce 含量的合金铸态显微组织。可以看出,未添加 Ce 的 Al-5Cu 合金的显微组织主要由白色的 α -Al 基体和灰色不连续短柄状或细小骨骼状的 Al_2Cu 相组成,分布较稀疏。随着 Ce 的加入,合金中出现深灰色针状金属间化合物,见图 2b~图 2f。

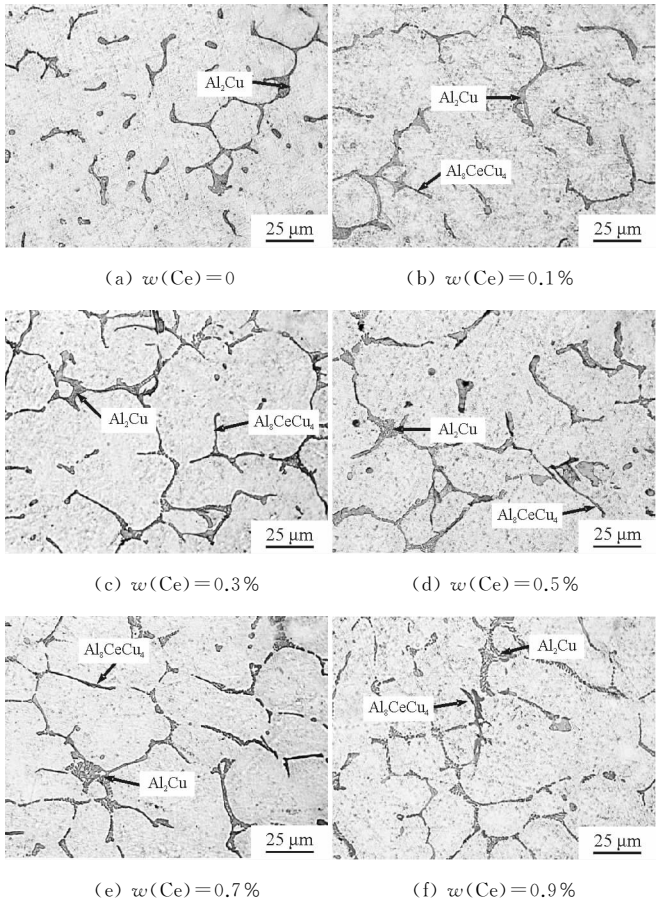


图 2 不同 Ce 含量合金铸态显微组织(高倍)

Fig.2 Microstructure of as-cast alloys with different Ce contents

表 1 不同 Ce 含量的合金名义化学成分

Tab.1 Nominal chemical composition of alloys with different Ce contents %			
合金	w_B		
	Cu	Ce	Al
Al-5Cu	5	-	余量
Al-5Cu-0.1Ce	5	0.1	余量
Al-5Cu-0.3Ce	5	0.3	余量
Al-5Cu-0.5Ce	5	0.5	余量
Al-5Cu-0.7Ce	5	0.7	余量
Al-5Cu-0.9Ce	5	0.9	余量

图 3 为铸态下 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 XRD 图谱。可以看出,合金组织主要包含 α -Al、共晶 Al_8CeCu_4 和 Al_2Cu 相。图 4 为铸态 Al-5Cu-0.3Ce 合金 SEM 组织,表 2 为图 4 中相应位置物相的 EDS 分析结果。可以看出,点 1 和点 2 处的组织分别是 Al_2Cu 相和共晶 Al_8CeCu_4 相,因此,图 2 中出现的深灰色针状金属间化合物为 Al_8CeCu_4 相。

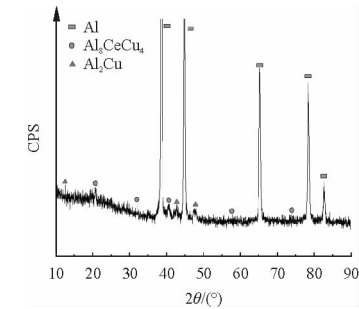


图 3 铸态下 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of as-cast Al-5Cu-0.3Ce alloy

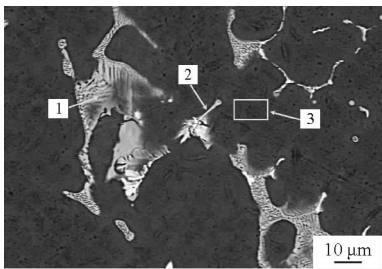


图 4 铸态下 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 SEM 组织
Fig.4 SEM microstructure of as-cast Al-5Cu-0.3Ce alloy

表 2 图 4 中物相的 EDS 分析结果

位置	x_B		
	Al	Cu	Ce
1	49.13	50.87	-
2	84.12	13.68	2.20
3	99.23	0.77	-

图 5 为不同 Ce 含量 Al-5Cu 合金加热过程 DSC 曲线。可以看出,随着 Ce 含量逐渐增加,合金的固相线温度由 548.1 $^{\circ}\text{C}$ 升至 606.4 $^{\circ}\text{C}$,液相线温度由 645.7 $^{\circ}\text{C}$ 降至 643.1 $^{\circ}\text{C}$,因此合金凝固温度区间缩小,改变了合金的凝固特性^[13],使得合金组织中 α -Al 相得以有效细化和均匀化,且二次枝晶臂发达,枝晶臂搭接水平提高,见图 6。由 Al-Cu-Ce 三元相图^[14]可知,Al-5Cu- x Ce 合金在凝固过程中的反应如下:① $L \rightarrow \alpha\text{-Al}$;② $L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$;③ $L \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_8\text{CeCu}_4$ 。根据上述反应顺序,在合金的凝固过程中, α -Al 先析出,随后生成共晶 Al_8CeCu_4 相,最后发生三元共晶反应生成 Al_2Cu 相。因此,随着 Ce 含量增加,共晶 Al_8CeCu_4 相逐渐增多, Al_2Cu 相在 Al_8CeCu_4 相边缘附着生长,逐渐形成了沿晶界分布的封闭网状结构,见图 2b~图 2f。

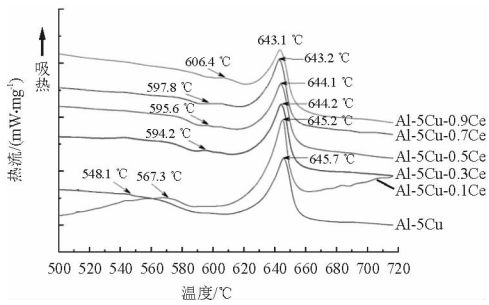


图 5 不同 Ce 含量 Al-5Cu 合金凝固过程 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of solidification process of Al-5Cu alloys with different Ce contents

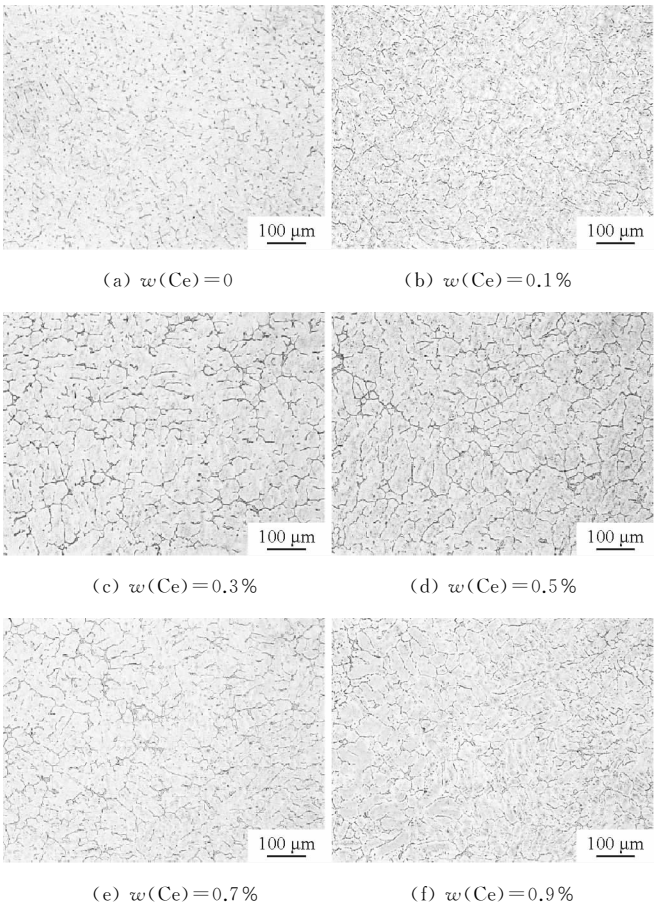


图 6 不同 Ce 含量合金铸态显微组织(低倍)
Fig.6 Microstructure of as-cast alloys with different Ce contents

2.2 热处理后不同 Ce 含量的合金显微组织

图 7 为 T5 态不同 Ce 含量的合金试样显微组织。与图 2 相比较,图 7 中的 Al_2Cu 相由原来的短柄或细小骨骼状变为了粒状或椭球状,针状 Al_8CeCu_4 相基本没有变化。这主要是因为,在固溶处理过程中,合金中的 Al_2Cu 相由于扩散作用部分溶入基体,并随后在时效处理过程中弥散析出,因而分布更均匀,晶粒尺寸更细小,而 Al_8CeCu_4 相较 Al_2Cu 相在高温下稳定得多,具有较小的表面能和扩散系数^[15],因而固溶处理后基本没有

变化。

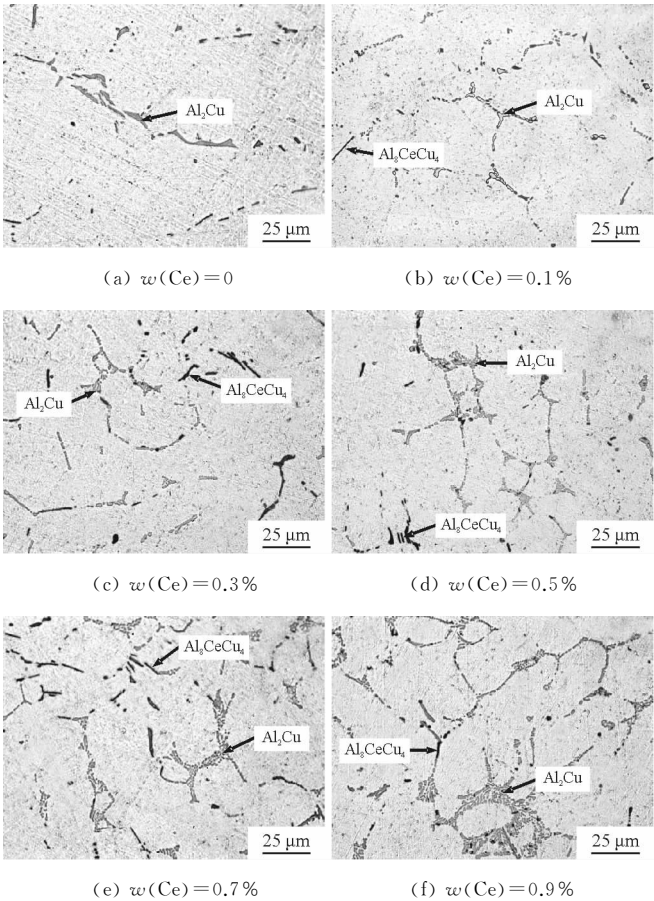


图 7 T5 态不同 Ce 含量合金试样的显微组织
Fig.7 Microstructures of T5-treated alloys with different Ce contents

图 8 为 T5 态 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 XRD 图谱。可以看出,热处理后合金相组成并未发生改变,但 Al₂Cu 相的衍射峰减弱。图 9 为 T5 态 Al-5Cu-0.3Ce 合金 SEM 显微组织,表 3 为图 9 中对应物相的 EDS 分析结果。与表 2 相比,热处理后基体中的 Cu 含量明显增加,这主要是因为 T5 热处理工艺为不完全人工时效,固溶处理过程中溶入基体的 Al₂Cu 相在时效过程中未完全以平衡相形态析出。

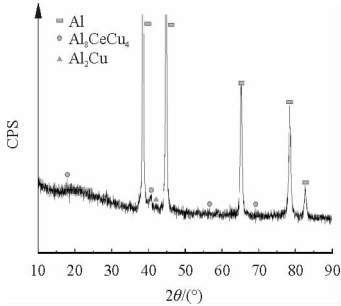


图 8 T5 热处理后 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 XRD 图谱
Fig.8 XRD patterns of Al-5Cu-0.3Ce alloy after T5 heat treatment

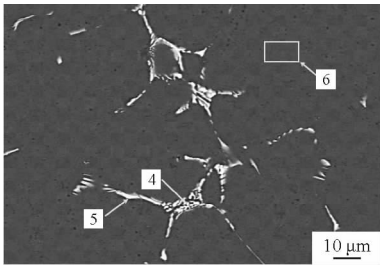


图 9 T5 热处理后 Al-5Cu-0.3Ce 合金试样的 SEM 显微组织
Fig.9 SEM microstructure of Al-5Cu-0.3Ce alloy after T5 heat treatment

表 3 图 9 中 4~6 区域 EDS 点分析结果

位置	x_B		
	Al	Cu	Ce
4	51.39	48.61	-
5	61.54	32.47	6.00
6	96.10	3.90	-

2.3 力学性能

图 10 和图 11 分别为铸态和 T5 态下的 Al-5Cu- x Ce 合金的力学性能。可以看出,随着 Ce 含量增加,铸态合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率都呈现出先增大后减小的趋势。当 Ce 含量为 0.3% 时,合金的力学性能最佳,此时抗拉强度为 183 MPa,屈服强度为 60 MPa,伸长率为 11.2%,较未添加 Ce 的 Al-5Cu 合金的力学性能分别提高了 5.7%、19.2% 和 14.0%。合金的强度取决于基体强化和晶界强化两方面的因素^[16]。一定量 Ce 的加入所形成的 Al₈CeCu₄ 相在一定程度上强化了晶界,同时也消耗掉了一部分 Cu,造成基体固溶元素的贫乏,导致 Al₂Cu 相对基体的强化效果有所降低。如果最终这两种金属间化合物对晶界的强化作用小于对基体的强化作用,合金力学性能将会降低。因此,当 Ce 含量超过 0.3% 后,合金性能呈下降趋势。Al-Cu 合金沉淀析出序列为:过饱和固溶体→G.P.区→ θ'' → θ' → θ ,尽管最终析出相是 Al₂Cu(θ 相),但时效过程早期阶段析出的是几个过渡相。本试验中由于是不完全人工时效,热处理后除了析出的粒状平衡相 Al₂Cu 之外,基体中应该还含有过渡相。由表 3 可见,热处理后基体中的 Cu 含量比铸态下高出许多。G.P.区和 θ'' 能使其周围的基体产生严重的晶格畸变,阻碍位错运动,而 θ' 相与 α -Al 共格。因此,T5 态下不同 Ce 含量 Al-5Cu 合金的力学性能均高于铸态下的力学性能,且随着 Ce 含量的增加合金的力学性能也呈现先增大后减小的趋势。Ce 含量为 0.3% 时合金的力学性能达到最大值,此时抗拉强度为 320 MPa,屈服强度为 238 MPa,伸长率为 13.6%,较热处理前分别提高了 74%、297% 和 21%。Ce 含量高于 0.3% 之后合金的抗拉强度和屈服强度急

剧下降,这是因为随着 Ce 含量增加,针状 Al_8CeCu_4 相越来越多,逐渐形成了沿晶界分布的封闭网状结构,这种由晶间脆性相构成的封闭结构对合金的室温力学性能不利。

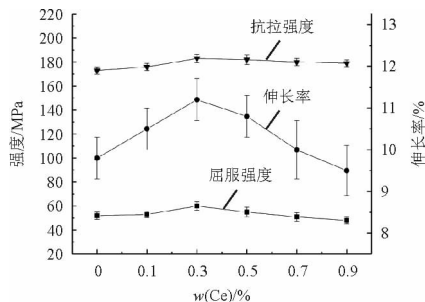


图 10 铸态下不同 Ce 含量的 Al-5Cu-xCe 合金力学性能
Fig.10 Mechanical properties of as-cast Al-5Cu-xCe alloys with different Ce contents

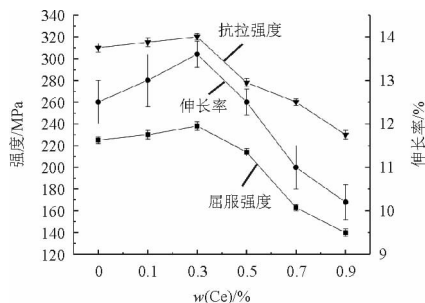


图 11 T5 热处理后不同 Ce 含量的 Al-5Cu-xCe 合金力学性能
Fig.11 Mechanical properties of Al-5Cu-xCe alloys with different Ce contents after T5 heat treatment

3 结 论

(1) Al-5Cu 合金中添加 Ce,除了生成 $\alpha\text{-Al}$ 和 Al_2Cu 相之外,还会生成针状 Al_8CeCu_4 相。随着 Ce 含量增加, Al_8CeCu_4 相逐渐增多, Al_2Cu 相在 Al_8CeCu_4 相边缘附着生长,逐渐形成了沿晶界分布的封闭网状结构。Ce 的添加能够提高合金固相线温度并降低液相线温度,缩短凝固温度区间,使得合金组织中 $\alpha\text{-Al}$ 枝晶得以有效细化 and 均匀化。

(2)随着 Ce 含量逐渐增加,铸态 Al-5Cu 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率均呈现出先增大后减小的趋势。适量 Ce 的加入所形成的 Al_8CeCu_4 相在一定程度上强化了晶界。当 Ce 的添加量为 0.3% 时,合金力学性能达到最大值,此时抗拉强度、屈服强度伸长率分别为 183 MPa、60 MPa 和 11.2%。

(3)经过 T5 热处理后, Al_2Cu 相呈粒状均匀弥散析出,基体 Cu 含量增大,耐热性更强的 Al_8CeCu_4 相基本没有变化,合金力学性能较铸态明显提高。当 Ce 含量为 0.3% 时,合金力学性能达到最大值,此时抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 320 MPa、238 MPa 和

13.6%。

参 考 文 献

- [1] XU G F, NIE Z R, JIN T N, et al. Microstructure and properties of Al-4Cu alloy containing Sc[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(1): 63-66.
- [2] HU Z, YAN H, RAO Y. Effects of samarium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Si-Cu alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3 228-3 234.
- [3] SIMS Z C, WEISS D, MCCALL S K, et al. Cerium-based, intermetallic-strengthened aluminum casting alloy: High-volume co-product development[J]. JOM, 2016, 68(7): 1-8.
- [4] SIMS Z C, RIOS O R, WEISS D et al. High-performance aluminum-cerium alloys for high-temperature applications[J]. Materials Horizons, 2017, 4(6): 1 070-1 078.
- [5] STORME E T, HENDERSON H B, SIMS Z C, et al. Ageless aluminum-cerium-based alloys in high-volume die casting for improved energy efficiency[J]. JOM, 2018, 70(6): 866-871.
- [6] 郭江,杨继朋,宋玉安.稀土元素 Ce 对 6063 铝合金组织和腐蚀性能的影响[J].轻金属,2020(4): 52-55.
- [7] 司乃潮,郭毅,李国强.稀土 Ce 对 Al-4.5Cu 合金热疲劳性能的影响[J].中国有色金属学报,2006(4):606-611.
- [8] 米国发,刘彦磊,龚海军.稀土 La 和 Ce 对 ZL201 合金铸造性能的影响[J].热加工工艺,2008, 37(15): 34-40.
- [9] DU J D, DING D Y, ZHANG W L, et al. Effect of Ce addition on the microstructure and properties of Al-Cu-Mn-Mg-Fe lithium battery shell alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 142: 252-260.
- [10] 谢世坤,易荣喜,黄强,等.Ce 对 Al-4.5Cu 合金流动性和热裂倾向的影响[J].有色金属(冶炼部分),2011(6): 33-36.
- [11] 程家宁,于桂复.新型耐热铸造铝合金 HZL206[J].机械工程材料,1986(5): 23-26.
- [12] 陈大辉,陈铮,朱秀荣,等.Ce、Cu 含量对 Al-Cu-Ce 合金组织与性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2018, 38(12): 1 280-1 284.
- [13] 刘江南,薛飞,董晟全.0.2%Ce 合金化对铸造 Al-Cu 合金热裂倾向的影响[J].机械科学与技术,2001, 20(5): 732-733, 745.
- [14] BELOV N A, KHVAN A V. The ternary Al-Ce-Cu phase diagram in the aluminum-rich corner[J]. Acta Materialia, 2007, 55(16): 5 473-5 482.
- [15] 陈子勇,舒群,陈玉勇.高强铸造铝铜合金显微组织与力学性能的研究[J].材料科学与工艺,2007(5): 718-722.
- [16] 程家宁,于桂复.稀土元素在高强度耐热铸造铝合金中应用的研究[J].稀土,1981(4): 1-11.

(编辑:栗万仲)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com