

Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金晶界相组成及生长方式

李云涛, 刘志义, 马飞跃, 夏卿坤

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了 Al-4.0Cu-0.45Mg-0.4Ag-0.25Er 合金铸态晶界相的组成及其生长规律。结果表明: 稀土 Er 在合金中主要以 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的形式存在, Mg 和 Ag 固溶于 $\alpha\text{-Al}$ 。合金铸态组织由 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体、 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相和 Al_2Cu 相组成。 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相和 Al_2Cu 相共生于 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体晶界, 形成离异型共晶组织。凝固过程中, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相优先依附于先共晶相 $\alpha\text{-Al}$ 形核, 并且分别以枝晶生长和平面生长这 2 种方式有选择的进行生长, 形成 $\alpha\text{-Al}$ 、 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相和 Al_2Cu 相的三元共晶组织。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag 合金; 稀土 Er; 三元共晶; 生长方式

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1019-04

稀土元素在铝及其合金中具有很多积极作用, 主要表现在变质作用、净化和微合金化等方面^[1]。在一定的稀土含量范围内, 稀土能提高材料的再结晶温度、强化和稳定晶界、延缓合金元素的高温扩散速度, 可显著提高 Al-Cu 系合金耐热性能^[2,3]。但是采用不适当的稀土添加剂, 或者选择不合适的稀土添加量, 会与合金元素易形成大而脆、不均匀分布稀土金属化合物, 降低性能和削弱某些合金元素作用, 粗化了枝晶组织^[4], 不能发挥稀土的良好影响, 有时甚至产生有害的作用。因此, 稀土元素与合金元素的交互作用, 稀土在合金组织中的分布以及稀土化合物的形成规律和相变规律成为研究的热点。目前关于稀土 Er 的研究主要集中在 Er 对合金组织和性能的影响^[5], 而有关铝合金中稀土化合物的形成规律报道很少。

以新型耐热 Al-Cu-Mg-Ag 合金为研究对象, 研究了稀土 Er 在合金中的存在形式、铸态组织演变和稀土化合物的生长机制, 探讨稀土与合金元素的交互作用形式以及组织演变规律。

1 实验方法

实验合金 Al-4.7Cu-0.4Mg-0.48Ag-0.25Er 分别采用高纯铝 (99.999%)、纯镁、银 (99.999%) 及铝-铜、铝-铟中间合金配制, 电阻炉熔炼, 采用溶剂覆盖和六氯乙烷除气精炼, 在 720 °C 铁模浇铸。合金铸态试样在 Rigaku d-max 2500 型 X 射线衍射分析仪上进行物

相鉴定, 扫描速度为 0.02°/s; 铸态试样制样抛光后用 Killer 试剂腐蚀, 在 NEOPHOT 22 型光学显微镜(OM)上进行低倍显微组织观察。铸态未腐蚀试样在扫描电镜(Sirion200 场发射)观察, 能谱分析在 GENESIS 60S 能谱仪(EDS)上进行。

2 结果及讨论

2.1 合金相组成

铸态合金试样的 XRD 图谱如图 1 所示。合金的铸态组织主要由 $\alpha\text{-Al}$ 固溶体相、 Al_2Cu 相和 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相组成。

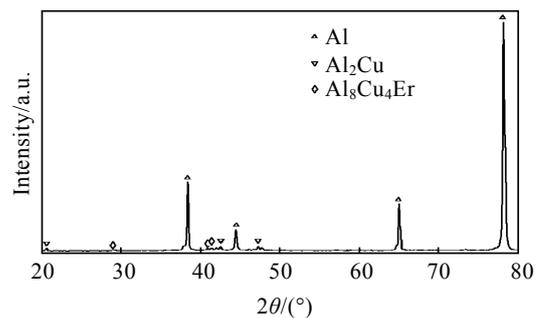


图 1 铸态合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of cast alloy

图 2 为合金的铸态组织。从图可以看出, 铸态组织为典型的枝晶组织, 枝晶组织中存在大量的三次枝晶。

收稿日期: 2007-06-26

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展项目(2005CB623705-04)

作者简介: 李云涛, 男, 1977 年生, 博士; 联系作者: 刘志义, 教授, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8836011, 传真: 0731-8876692, E-mail: liuzhiyi@mail.csu.edu.cn

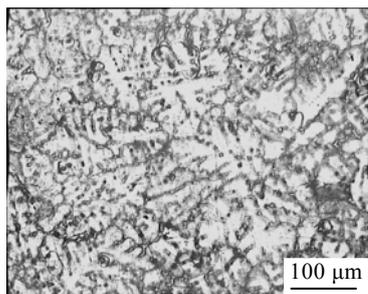


图 2 合金铸锭的显微组织

Fig.2 Microstructure of as casting alloy

图 3 为晶界相的背散射电子照片。从图 3 可发现，合金铸态组织由树枝状的 α -Al 固溶体和枝晶间共晶体组成，同时在枝晶间共晶体上还分布着大量点状相或棒状相。枝晶间共晶体呈现不同的灰色和明亮的点状相或棒状相。明亮相 (A)、灰色相 (B) 2 点的能谱分析半定量结果如表 1 所示。通过能谱点分析可知，明亮相中主要含有 Al、Cu、Er 3 种元素，其原子分数比接近 8:4:1；灰色相主要含 Al、Cu 2 种元素，元素原子分数比接近 2:1。结合 XRD 分析，可以确定明亮相为 Al_8Cu_4Er 相，灰色相为 Al_2Cu 相。由此可见，枝晶间共晶组织是由 Al_8Cu_4Er 相和 Al_2Cu 相两相组成。

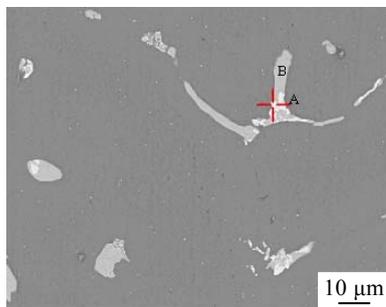


图 3 合金晶界相显微组织

Fig.3 Microstructure of the compounds at grain boundary

表 1 图 3 合金中晶界相的 EDS 成分

Table 1 EDS composition on grain boundary for Fig.3 (at%)

Position	Cu	Mg	Er	Al
A	30.07	1.24	6.01	62.68
B	30.7	0.13	0	69.17

2.2 Al_8Cu_4Er 的形核机制

合金凝固时形成 α -Al 固溶体、 Al_8Cu_4Er 相和 Al_2Cu 相三元共晶组织过程中， Al_8Cu_4Er 相的形核总是依附于 α -Al 固溶体先共晶相异质形核。图 4 是 Al_8Cu_4Er 相依附于 α -Al 异质形核和生长的形态。从图 4 中箭头 1 所示可以看出， Al_8Cu_4Er 相以枝晶方式

长大时，总是在先析出的 α -Al 共晶相处形核，形成一次枝晶。从图 4 中箭头 2 所示可以看出， Al_8Cu_4Er 相以平面状方式长大时，也是依附于先共晶相 α -Al 界面形核。



图 4 Al_8Cu_4Er 异质形核生长的 SEM 照片

Fig.4 SEM image of the Al_8Cu_4Er phase during heterogeneous nucleating

固溶体的结晶过程是一个形核、长大的过程，需要结构起伏和能量起伏，以满足其晶胚大小超过临界值的要求和形成新相对形核功的要求^[6]。根据合金相图的相律，先形成的晶核的成分与原来液相的成分之间有着较大的差距，在形核时，还要满足在液相中存在成分起伏的要求。所以，固溶体合金的结晶应满足结构起伏、能量起伏、成分起伏 3 个条件。

图 5 和图 6 分别是 Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金 SEM 照片及 4 种元素的面分布照片。Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金元素在基体中的固溶度不一致，其中 Cu 原子的溶解度较大，Mg 和 Ag 原子的溶解度较小。稀土元素一般在铝中的溶解度不大，但是杨遇春等的研究表明，稀土 Er 在合金中的溶解度较大^[4,7]。通过对合金中元素面分布分析（如图 5 所示），可以发现，Mg 和 Ag 原子没有在晶界偏聚，主要以固溶态形式存在；而 Cu 和 Er 原子主要在晶界富集，形成共晶组织，说明 Er 原子在基体中的溶解度很小。

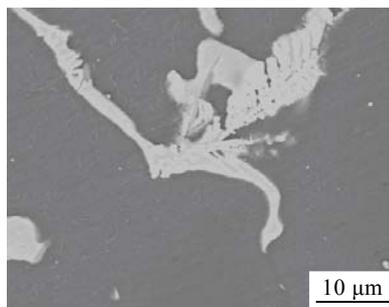


图 5 Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金 SEM 照片

Fig.5 SEM microstructure of Al-Cu-Mg-Ag-Er alloy

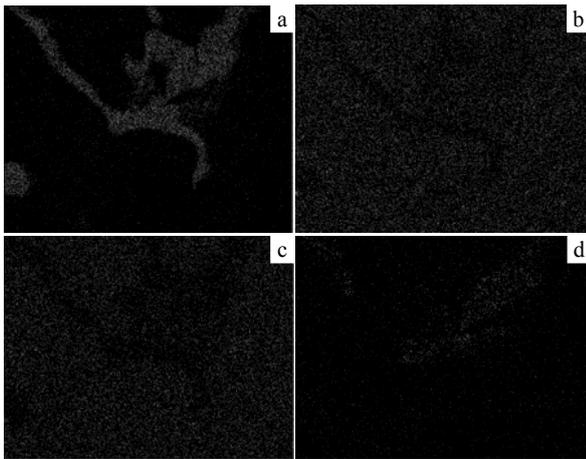


图 6 Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金元素面分布

Fig.6 Elements superficial distributions of the Al-Cu-Mg-Ag-Er Alloy: (a) Cu K α , (b) Mg K α , and (c) Ag L α , and (d) Er L α

对铝合金而言, α -Al 固溶体为粗糙界面的晶体, 主要以枝晶方式长大, 形成典型的枝晶组织, 如图 2 所示。固溶体结晶时, 溶质原子必然要在固液相间重新分配, Cu 和 Er 原子的固溶度较小, 在固液界面富集。由于 Er 原子在合金中的扩散系数较小, 固液界面前沿的液相中 Al、Cu 和 Er 原子的浓度达到三元共晶点成分, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相在 α -Al 先共晶相界面形核。

2.3 晶界相的生长形态

固溶体结晶时, 溶质原子必然要在固液相间重新分配, 形成成分过冷。合金元素固溶度的转变使得在非平衡条件下合金结晶时, Cu 和 Er 原子进行再分配, 固-液界面处的液相中低熔点组元的浓度增加, 固液前沿的过冷度增大, 并且这种成分过冷的程度在 Al-Cu-Mg-Ag-Er 合金凝固过程中直接影响到晶界相的长大方式^[8]。

在枝晶共晶组织中存在 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相和 Al_2Cu 相, 与 α -Al 固溶体形成三元共晶。图 7 为晶界相的生长形态。从共晶组织的形貌可以判断, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的生长方式主要有两种: 一种是羽毛状方式 (图 7a), 一种为小平面方式 (图 7b)。在羽毛状共晶组织中, $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相优先生长, 以非小平面方式长大, 生长形态呈羽毛状; 通过电镜高倍观察可以发现, 其形貌类似于层片状共晶组织。由其形貌和成分推论^[7, 8], 这种网络状组织应为 Al-Cu-Er 三元共晶组织。

$\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相在长大的过程中, Cu 原子在固-液界面重新分配, 液相中 Cu 原子浓度达到 Al_2Cu 相共晶点成分, Al_2Cu 相结晶并且分布在 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的枝晶间, 形成典型的离异型共晶组织。在胞状共晶组织中,

$\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相和 Al_2Cu 相均呈现出小平面生长特征。

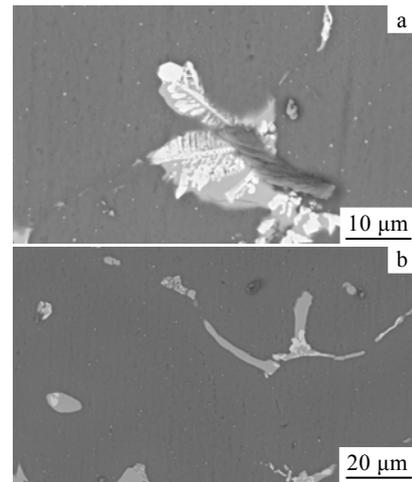


图 7 共晶组织的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the eutectic morphology: (a) feather growth and (b) small planar growth

$\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相生长方式的变化主要是, 由于液固界面前沿液体中溶质浓度的变化引起了实际平衡结晶温度的变化, 使得界面前沿出现不同的负温度梯度分布, 因而导致晶体生长形态的改变。当温度梯度较大时, 在界面前沿的液体区域形成负温度梯度, 这时结晶以枝晶长大方式进行。当温度梯度较小时, 在界面前沿不存在过冷区域, 这时由于界面受散热控制, 晶体以小平面方式长大。

3 结 论

1) 在 Al-Cu-Mg-Ag 合金中, 微量稀土 Er 基本上不溶于 α -Al, 主要聚集在固液界面前沿的液相中, 完全凝固后稀土元素大多分布在晶间及枝晶交汇处。合金中 Er 原子与 Cu 原子的结合能最大, 主要以 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相的形式存在, Mg 原子和 Ag 原子在合金中以固溶态形式存在。

2) Al-Cu-Mg-Ag 合金凝固时, 试样中出现了羽毛状和胞状的共晶组织, 形成 Al-Cu-Er 三元共晶组织, 它们在合金中多分布于最后凝固的晶界及枝晶交汇处。

3) Cu 原子和 Er 原子在固液界面前沿的液相中聚集, 改变着液体的组成过冷倾向, 控制 $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ 相有选择的以树枝状和胞状凝固生长这两种方式长大。

参考文献 References

- [1] Du Ting(杜 挺). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1997, 33(1): 69
- [2] Zhang Shaoxing(张绍兴), Liu Chunfang(刘春芳). *Rare Earth*

- (稀土)[J], 1992, 13(2): 36
- [3] Wei Xiaowei(魏晓伟), Ming Zeng(曾明). *Journal of Sichuan University of Science and Technology*(四川工业学院学报)[J], 1996, 15(3): 21
- [4] Yang Yuchun(杨遇春). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1993, 22(4): 1
- [5] Yang Junjun(杨军军), Nie Zuoren(聂祚仁), Jin Tounan(金头男) et al. *Journal of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(S1): 159
- [6] Flemings M C. *Solidification Processing*[M]. New York: McGraw-Hill Inc, 1984
- [7] Wang Wu(王武), Shu Guangji(舒光冀), He Deping(何德坪). *Journal of Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 1990, 8(3): 252
- [8] Ning Yuantao(宁远涛), Zhou Xinming(周新铭), Dai Hong(戴红). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 28(3): B095

Phase Constitution and Growth Manner at Grain Boundary in Al-Cu-Mg-Ag-Er Alloy

Li Yuntao, Liu Zhiyi, Ma Feiyue, Xia Qingkun
(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The phase constitution at grain boundary in as cast Al-Cu-Mg-Ag-Er alloy has been studied in this paper. The casting structure of experimental alloy is dominated by dendritic α -Al solid solution and interdendritic eutectic structure including $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ phase and Al_2Cu phase. Most of Er segregate at grain boundaries and form a primary $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ phase, a few dissolve in the α -Al matrix. The growth manner research results in more detail reveal that the $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}$ phase grows up separately in dendritic growth and small planar growth due to the different supercooling degrees decided by bath composition. During non-equilibrium freezing, the cast structure is dominated by $\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}/\text{Al}_2\text{Cu}$ binary eutectic and $\alpha\text{-Al}/\text{Al}_8\text{Cu}_4\text{Er}/\text{Al}_2\text{Cu}$ ternary eutectic.

Key words: aluminium alloy; Er rare earth; ternary eutectic; growth manner

Biography: Liu Yuntao, Ph. D.; Corresponding Author: Liu Zhiyi, Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8836011, Fax: 0086-731-8876692, E-mail: liuzhiyi@mail.csu.edu.cn