

铬含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和热暴露性能的影响^①

唐漫, 刘志义, 柏松, 李苏望

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 研究了 Cr 含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和热暴露性能的影响。结果表明, 随着 Cr 含量增加, 合金室温强度呈先上升后下降的变化趋势, 含 0.2%Cr 的合金表现出优异的室温力学性能。透射定量计算结果表明, 向合金中添加 0.2%Cr, 促进了热暴露后合金中 Ω 相的析出, 提高了 Ω 相的抗粗化性能。Cr 添加量超过 0.3% 后, 合金晶界处析出 (Al, Cr, Mn, Ti) 富集相, 导致晶粒粗大。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag 合金; 力学性能; 晶粒细化; 热暴露; 微合金化; 铬

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.03.035

文章编号: 0253-6099(2024)03-0166-04

Effect of Cr Content on Microstructure and Heat Exposure of Al-Cu-Mg-Ag Alloy

TANG Man, LIU Zhiyi, BAI Song, LI Suwang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The effect of Cr content on microstructure and heat exposure of Al-Cu-Mg-Ag alloys was investigated. It is found that strength of the alloys at room temperature decreases after an initial increase as Cr content increases, and the 0.2% Cr alloy exhibits excellent room-temperature mechanical properties. Transmission quantitative calculation results suggest that an addition of 0.2%Cr can promote precipitation of Ω phase and improve coarsening resistance of Ω phase in the alloy after heat exposure. With the addition of Cr exceeding 0.3%, the (Al, Cr, Mn, Ti)-enriched phases precipitate at the grain boundaries of the alloy, leading to coarser grains.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag alloy; mechanical properties; grain refinement; heat exposure; microalloying; Cr

Al-Cu-Mg-Ag 合金具有加工性能良好、强度高、强度高等优点, 广泛应用于航空航天、兵器工业、交通运输等领域^[1-4]。该合金中的主要元素 Cu 可产生固溶强化和时效阶段的析出强化, 这是合金硬度和强度的重要来源^[5]。同时, Cu 元素的引入导致合金晶间腐蚀倾向增大, 使得铝合金耐蚀性下降, 而且高 Cu 易促进合金内部裂纹的萌生和扩展, 从而限制了其部分应用^[6-7]。

微合金化是目前改善铝合金综合性能的重要方法^[8-9], 有研究发现 Cr 元素可细化晶粒组织、提高合金强度和改善耐蚀性^[10]。到目前为止, 关于 Cr 元素对铝合金组织性能影响的研究并不多。本文借助光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉伸测试等

手段系统研究 Cr 元素微合金化行为, 探讨铝合金力学性能与微观组织演变规律。

1 实验材料和方法

实验所用 3 种合金材料设计化学成分如表 1 所示。熔炼合金过程中, 纯铝熔化后, 中间合金按易烧损程度依次加入, 优先加入高熔点中间合金, 整个过程中多次撒入覆盖剂防止烧损。将熔体浇铸到 200 mm × 50 mm × 250 mm 的长方体模具中待冷, 模具内壁事先涂抹氧化锌防止杂质元素污染。

采用差示扫描量热法 (DSC) 确定热处理温度, 铸锭的均匀化工艺为 505 °C 加热 72 h, 随后轧制成薄板;

① 收稿日期: 2023-11-22

作者简介: 唐漫 (2000—), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 主要研究方向为 Al-Cu-Mg-Ag 合金微合金化。E-mail: tangman54@csu.edu.cn

通信作者: 刘志义 (1962—), 男, 湖南邵阳人, 二级教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为铝合金基础研究和应用技术开发。E-mail: liuzhiyi@csu.edu.cn

表1 合金材料设计化学成分(质量分数) %

合金名称	Cu	Mg	Ag	Mn	Ti	Cr	Al
0.1Cr	5.5	0.45	0.90	0.30	0.11	0.1	余量
0.2Cr	5.5	0.45	0.90	0.30	0.11	0.2	余量
0.3Cr	5.5	0.45	0.90	0.30	0.11	0.3	余量

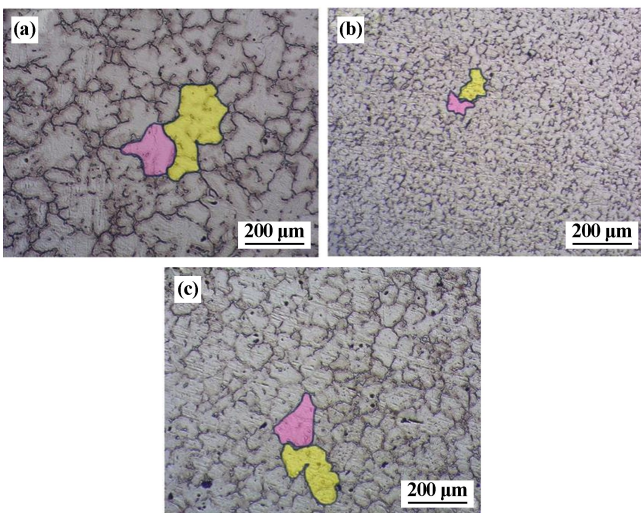
板材的固溶时效处理工艺为 510 °C 下固溶 4 h 后立即淬火,随后 165 °C 时效 8 h 至峰时效状态(T6)。

对固溶时效和热暴露后的板材进行室温拉伸试验。拉伸试样标距长度为 25 mm,室温拉伸试验时拉伸速度 2 mm/min。铸态样品抛光后采用凯乐试剂腐蚀,通过光学显微镜(DMM-900C)观察 3 种铸态合金的晶粒组织。采用配备能谱仪的环境扫描电子显微镜(Quanta-200)观察铸态、固溶时效后合金第二相形貌并进行成分分析。将热暴露不同时间的样品制备成厚度小于 100 μm 的小圆片,对其电解减薄后进行透射电镜观察,所有透射图片均由透射电子显微镜(Tecni G2 G20 ST)拍摄。透射图片中析出相的平均直径、平均厚度和扫描图片中第二相体积分数均由 Image-pro plus 软件测量。

2 实验结果及分析

2.1 金相组织

铸态合金的金相组织如图 1 所示。可以看出,3 种合金的铸态组织均为典型的枝晶偏析形貌。Cr 的添加对合金晶粒细化效果十分显著,相较于 0.1Cr、0.3Cr 合金中的粗大晶粒,0.2Cr 合金的晶粒更细小致密。



(a) 0.1Cr 合金; (b) 0.2Cr 合金; (c) 0.3Cr 合金

图1 合金金相组织

为了更准确了解 Cr 含量对铸态 Al-Cu-Mg-Ag 合金

晶粒组织的影响,用 Image-pro plus 软件测量了 0.1Cr、0.2Cr、0.3Cr 合金的晶粒尺寸,其平均晶粒尺寸分别为 62.8、23.5、58.4 μm,因此得出结论:随着 Cr 含量升高,合金晶粒大小呈先减小后增大的变化趋势,0.2Cr 合金的细化作用更好些。

2.2 室温拉伸性能

合金经固溶时效热处理后对其进行室温拉伸试验,测得其力学性能如图 2 所示。可以看出,随着 Cr 含量增加,室温下合金抗拉强度先增大后减小,屈服强度也表现出相似的趋势。Cr 含量 0.2% 时,合金室温强度达到峰值,抗拉强度和屈服强度分别为 508 MPa 和 422 MPa,比 0.1Cr 和 0.3Cr 合金抗拉强度高了 13 MPa 和 15 MPa;延伸率则表现为相反趋势,随着 Cr 含量增加,3 种合金延伸率分别为 9.8%、8.9%、9.2%,0.2Cr 合金延伸率虽然略有降低,但对整体塑性并无明显不良影响。综上可得,适当添加 Cr(0.2%)有利于改善合金室温强度。

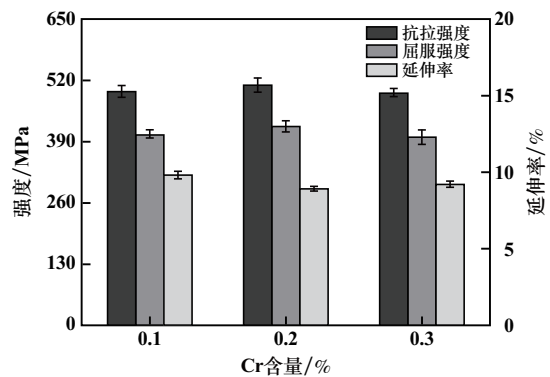


图2 T6 态合金室温拉伸性能

2.3 热暴露

2.3.1 热暴露拉伸性能

图 3 为 3 组 T6 态合金 200 °C 下热暴露 500 h 后的室温拉伸结果。随着 Cr 含量增加,合金抗拉强度和屈服强度同样表现出先减小后增大的变化趋势,延伸率不断下降,表明热暴露 500h 后合金在承受应力载荷时内

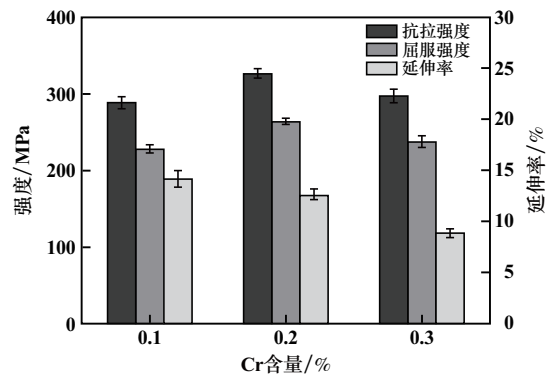
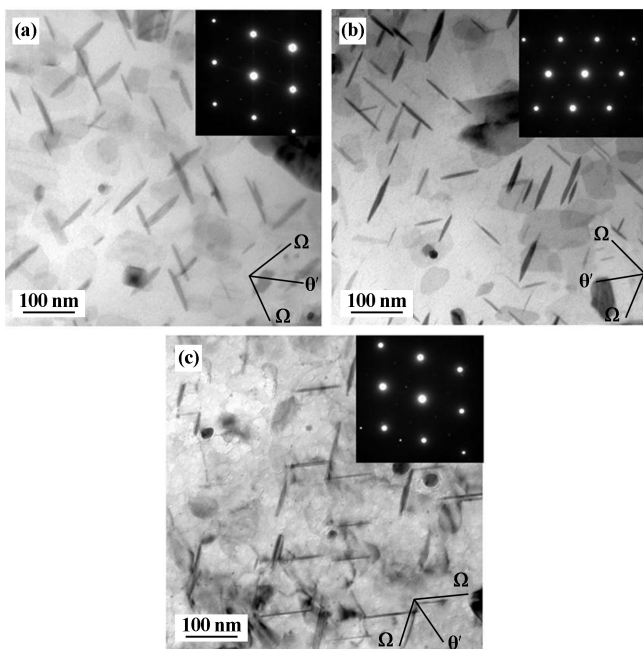


图3 合金热暴露后的室温拉伸性能

部不发生脆性断裂,合金仍具有良好塑性,热暴露前后合金延伸率均高于8%,断裂机制均为韧性断裂。与T6态室温拉伸试验结果相比,热暴露500 h后合金室温抗拉强度和屈服强度均大幅度降低,相同热暴露条件下,0.2Cr合金的抗拉强度(327 MPa)分别比0.1Cr、0.3Cr合金提高了13.1%、9.7%,屈服强度(264 MPa)提高了15.8%、10.9%。基于以上结果,0.2Cr合金在热暴露前后的室温力学性能强于其他2种合金。

2.3.2 热暴露后样品 TEM 分析

热暴露后合金的 TEM 明场像和相应的衍射花样如图4所示,其中合金内 Ω 相平均尺寸和数量密度统计结果见表2。由图4可见,热暴露后3种合金均析出针状 Ω 相,衍射花样中表现出对应位置的亮斑点,这符合高Cu/Mg比下合金的强化相类型。尽管偶尔能观察到 θ' 相和不规则球状 $\text{Al}_7(\text{Cr}, \text{Mn})$ 粒子,但衍射花样中并未出现对应斑点,猜测是析出数量较低衍射强度不够的原因。表2数据表明,热暴露500 h后,随着Cr含量增加,合金中 Ω 相平均直径和平均厚度均先减小再增大,数量密度则先增大后减小;0.2Cr合金中 Ω 相的平均直径和平均厚度更小, Ω 相数量较多,抗粗化性能明显强于其他合金。文献[11]研究结果表明,合金在长期高温时效时,部分 Ω 相易粗化长大为 θ' 相,与基体相界的错配度增大,从而导致合金性能下降,因此其抗粗化性能对合金能否广泛应用影响较大。表2数据证实了添加0.2%Cr改善了 Ω 相的抗粗化性能。



(a) 0.1Cr合金; (b) 0.2Cr合金; (c) 0.3Cr合金

图4 200 °C热暴露500 h后合金的TEM照片

表2 热暴露后合金内 Ω 相统计结果

合金名称	平均直径/nm	平均厚度/nm	数量密度/ $(10^3 \mu\text{m}^{-3})$
0.1Cr	70.2±15.4	6.1±2.3	5.7±1.3
0.2Cr	65.5±19.8	5.4±1.4	8.8±0.5
0.3Cr	73.4±23.9	5.9±1.8	4.9±2.4

作为合金内重要的强化相, Ω 相与位错交互作用时产生剪切强化使Al-Cu-Mg-Ag合金获得高的屈服强度。为了进一步分析不同Cr含量合金内 Ω 相对热暴露性能的影响规律,查阅文献得到析出相对屈服强度的增量通常用以下方程式表示:

$$\sigma_{\Omega} = 1.211M\gamma \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\pi N t}{G b} \frac{d^2}{t^2}} \quad (1)$$

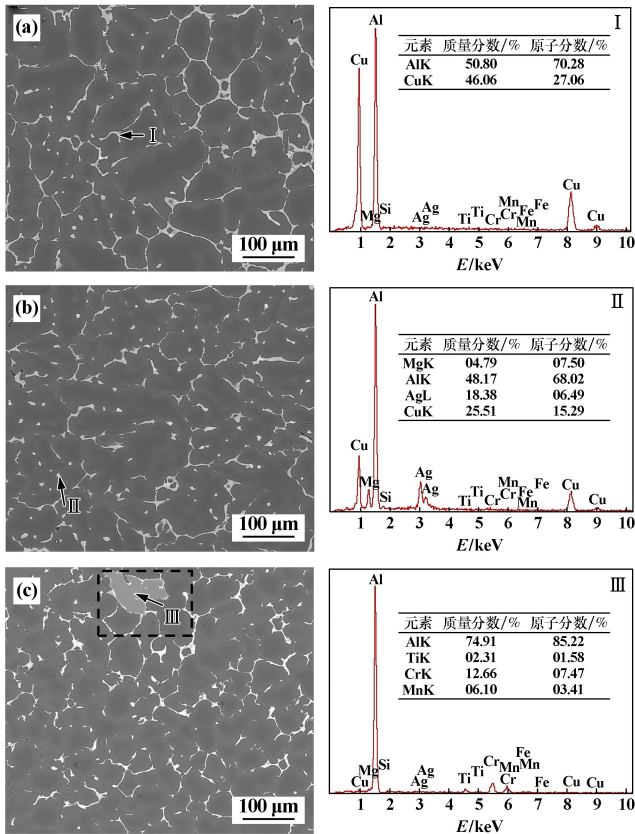
式中 σ_{Ω} 为合金内强化相析出对屈服强度的增量; t 、 d 分别为析出相的平均厚度和平均直径; b 为柏氏矢量, $b=0.286 \text{ nm}$; N 为析出相的数量密度; M 为泰勒因子, $M=3.06$; G 为铝基体的剪切模量, $G=25.4 \text{ GPa}$; γ 为析出相和Al基体间的界面能,200 °C热暴露时 $\gamma=0.14 \text{ J/m}^2$ 。通过计算得到0.1Cr、0.2Cr、0.3Cr合金内 σ_{Ω} 分别为70.5 MPa、91.5 MPa、75.1 MPa,这也解释了热暴露后合金屈服强度的变化规律。综上,添加0.2%Cr可促进 Ω 相的析出并有效提高其抗粗化性能,有利于改善合金热暴露性能。

2.4 合金铸态和均匀化态扫描分析

3种合金的铸态扫描照片如图5所示。合金扫描下的微观组织主要包括沿晶界的长条状白色第二相、灰色第二相和晶内不规则球状第二相,其能谱分析结果亦列于图5中。可以确定白色第二相为 Al_2Cu 相,不规则球状为富Ag的 Al_2CuMg 相;0.3Cr合金中出现了灰色第二相,0.1Cr和0.2Cr合金中未发现该相的存在,结合点III的能谱成分分析结果初步判断其为(Al, Cr, Mn, Ti)富集相,对其进行面扫,结果如图6所示。Cr、Mn、Ti元素是主要富集元素,元素分布情况与能谱结果一致。

图7为0.3Cr合金铸态和均匀化后的扫描照片。对比发现,经505 °C单级均匀化热处理后,合金内 Al_2Cu 相大部分溶解于基体内,而(Al, Cr, Mn, Ti)富集相形状和尺寸并未发生较大改变,使用Image-pro plus软件对其体积分数进行测量,结果显示,该相体积分数分别为1.97%、1.54%,表明该相具有较高的热稳定性。

从图1可知,添加Cr元素对铸态Al-Cu-Mg-Ag晶粒尺寸影响显著,参考Al-Cr相图^[12]和Al-Cr-Mn相图^[13],合金发生共晶反应时会析出细小的球状 $\text{Al}_7(\text{Cr}, \text{Mn})$ 粒子,与Al基体呈半共格关系。细小弥散的 $\text{Al}_7(\text{Cr}, \text{Mn})$



(a) 0.1Cr 合金; (b) 0.2Cr 合金; (c) 0.3Cr 合金
图5 铸态合金扫描图片及对对应点的能谱数据

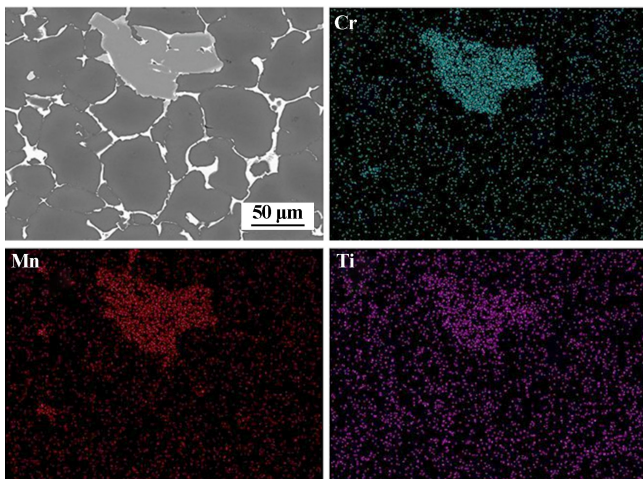
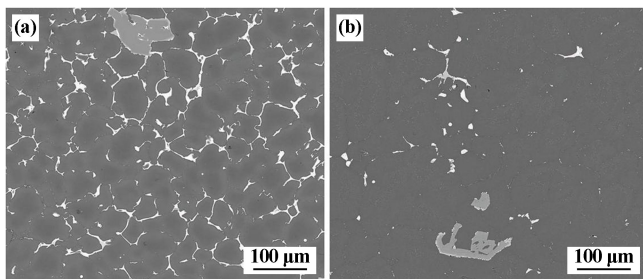


图6 灰色第二相面扫描图谱



(a) 铸态; (b) 均匀化后

图7 0.3Cr 合金铸态和均匀化后扫描图片

可作为异质形核的质点促进形核,提高形核率,同时钉扎在晶界处,在一定程度上阻碍晶界长大,从而促进晶粒细化。从图6可以看出,Cr添加量0.3%时,Cr、Mn、Ti元素均在晶界处产生富集,形成粗大的(Al,Cr,Mn,Ti)富集相,从而导致基体中Cr、Mn、Ti浓度降低,基体中原本细化晶粒的 Al_3Ti 、 $Al_7(Cr,Mn)$ 粒子形成受到抑制,导致合金细化效果减弱。因此,随着Cr含量升高,晶粒尺寸先减小后增大,添加0.2%Cr细化晶粒效果更好,(Al,Cr,Mn,Ti)富集相是抑制Cr元素细化晶粒的重要原因,在实际应用中应尽量避免其产生。

3 结 论

1) 随着Cr含量增加,合金晶粒平均尺寸得到显著细化,Cr含量0.3%时,合金内析出(Al,Cr,Mn,Ti)富集相,该相消耗了Cr、Mn、Ti原子,使得基体中 Al_3Ti 、 $Al_7(Cr,Mn)$ 粒子浓度降低,是导致晶粒粗化的直接原因。

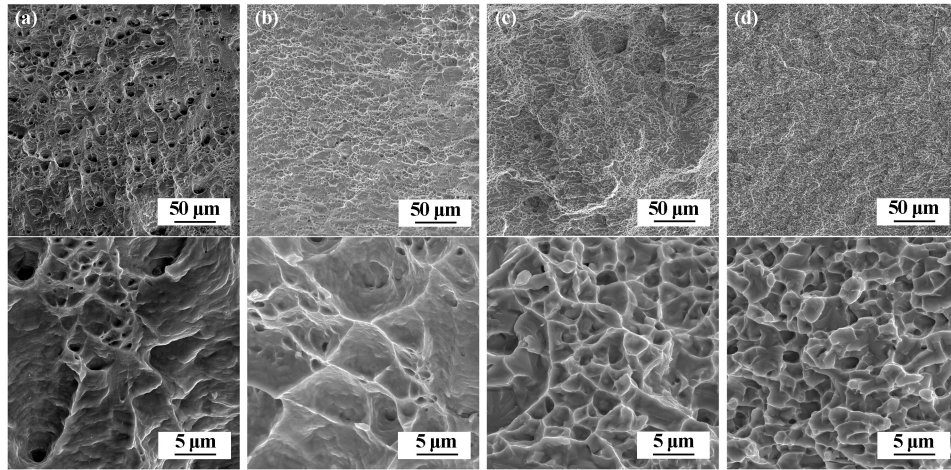
2) 添加0.2%Cr提高了T6态合金和热暴露后合金的室温强度,且对合金塑性无明显影响,热暴露前后合金延伸率均高于8%,断裂机制均为韧性断裂。

3) 定量计算结果表明,添加0.2%Cr促进了 Ω 相的析出,热暴露后数量密度比添加0.1%Cr和0.3%Cr高出许多,且合金内 Ω 相尺寸更细小,改善了 Ω 相抗粗化性能,从而提高合金力学性能。

参考文献:

- [1] Tiryakioglu M, Campbell J. Ductility, structural quality, and fracture toughness of Al-Cu-Mg-Ag (A201) alloy castings[J]. Materials Science and Technology, 2009,25(6):784-789.
- [2] WANG J, LIU Z Y, BAI S, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of the electron-beam welded joints of cast Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801(13): 140363.
- [3] 王 鹏,刘冠华,刘志义. 固溶温度对 Al-Cu-Mg-Ag 合金显微组织与力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2019,39(6):115-119.
- [4] 刘冠华,刘志义,柏 松,等. 不同峰时效处理后 Al-Cu-Mg-Ag 合金的显微组织和晶间腐蚀性能[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):116-119.
- [5] XIAO D H, WANG J N, DING D Y, et al. Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002,343(1):77-81.
- [6] Lalpoor M, Eskin D G, Brink G T, et al. Microstructural features of intergranular brittle fracture and cold cracking in high strength aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010,527(7): 1828-1834.
- [7] YUAN L Y, PENG L M, HAN J Y, et al. Effect of Cu addition on microstructures and tensile properties of high-pressure die-casting Al-5.5Mg-0.7Mn alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019,35(6):1017-1026.

(下转第175页)



(a) A5-900; (b) A8-900; (c) A12-900; (d) A15-900

图5 Fe_{46-x}Ni₂₀Co₂₀Cr₁₀V₄Al_x 高熵合金的拉伸断口形貌

匹配,其屈服强度、抗拉强度和断裂延伸率分别为 593 MPa、1 009 MPa 和 32.13%。

参考文献:

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P K, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004,375:213-218.
- [2] Yeh J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced engineering materials*, 2004,6(5):299-303.
- [3] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M, et al. Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015,648:183-192.
- [4] YANG T, XIA S, LIU S, et al. Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi High-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015,648:15-22.
- [5] 张 雪,崔洪芝,王明亮,等. Al 含量对 Al_xCoCrFeNi 系高熵合金组织和耐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2018,39(12):29-36.
- [6] LI M, Gazquez J, Borisevich A, et al. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method[J]. *Intermetallics*, 2018,95:110-118.
- [7] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, et al. Microstructure and mechan-

ical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009,488(1):57-64.

- [8] 毛炜乾,刘贵仲,郭景杰,等. Al_xCoCrFeNi₂Ti_y 高熵合金高温氧化行为的研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2015,43(5):44-48.
- [9] WU S W, XU L, MA X D, et al. Effect of annealing temperatures on microstructure and deformation behavior of Al_{0.1}CrFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021,805:140523.
- [10] Shaysultanov D G, Stepanov N D, Salishchev G A, et al. Effect of heat treatment on the structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV_x(x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) [J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2017,118:579-590.
- [11] Beausir B, Fundenberger J J. Analysis tools for electron and X-ray diffraction[Z]. ATEX-software, www.atex-software.eu, Université de Lorraine - Metz, 2017.
- [12] 曹雷刚,王 帆,侯鹏宇,等. 高温热处理对 Al_xCoCrFeNi(0.5 ≤ x ≤ 0.8)高熵合金微观组织及力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2024,52(1):249-258.
- [13] Takeuchi A, Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. *Materials Transactions, JIM*, 2000,41(11):1372-1378.

引用本文: 尹 荣,章立钢. Al 含量对 FeNiCoCrVAl 高熵合金组织和力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(3):170-175.

(上接第 169 页)

- [8] Matter E A, Kozhukharov S, Machkova M, et al. Electrochemical studies on the corrosion inhibition of AA2024 aluminium alloy by rare earth ammonium nitrates in 3.5% NaCl solutions[J]. *Materials and Corrosion*, 2013,64(5):408-414.
- [9] XIE S K, AI Y P, XIA X, et al. Effects of Ce Addition on the Mobility and Hot Tearing Tendency of Al-4.5Cu Alloy[J]. *Advanced Materials Research*, 2011,146-147:481-484.
- [10] 王 建. Cr,Sc 对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的组织与性能的影响[D]. 郑州:郑州大学, 2015.
- [11] 宋 旻,陈康华,黄兰萍. Al-Cu-Mg-(Ag)合金中时效析出相的析

出及生长动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2006(8):1313-1319.

- [12] Grushko B, Przepiórzynski B, Pavlyuchkov D. On the constitution of the high-Al region of the Al-Cr alloy system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008,454(1-2):214-220.
- [13] Raghavan V. Al-Cr-Mn (Aluminum-Chromium-Manganese)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008,29(2):171-172.

引用本文: 唐 漫,刘志义,柏 松,等. 铬含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金微观组织和热暴露性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(3):166-169.