

稀土 Sc、La 对 ZL205A 合金铸态组织和时效行为的影响

李春晖¹, 黄新忠¹, 何平², 李炜¹, 龚子杰¹, 李晓宇¹, 刘润芳¹

(1.北京新风航天装备有限公司, 北京 100039; 2.空装驻北京地区第一军事代表室, 北京 100039)

摘要: **目的** 研究分别添加质量分数为 0.1% 的微量稀土 Sc 和稀土 La 元素对 ZL205A 合金显微组织和时效析出行为的影响。**方法** 通过金属型重力铸造法, 向 ZL205A 合金中分别加入质量分数为 0.1% 的稀土 Sc 和质量分数为 0.1% 的稀土 La 元素, 制备得到不添加稀土、添加稀土 Sc 和添加稀土 La 的 ZL205A 合金。通过对比分析显微组织, 得出不同稀土元素对 ZL205A 合金显微组织的影响。对 3 组合金进行 T5 热处理, 分析不同稀土元素对 ZL205A 合金热处理后组织的影响。将 3 组合金在 155 °C 温度下进行 1~20 h 的时效, 对比分析不同稀土元素对 ZL205A 合金时效硬化过程的影响。**结果** 添加质量分数为 0.1% 的稀土 Sc 使 ZL205A 合金中出现了难溶的 AlCuSc 相, 添加质量分数为 0.1% 的稀土 La 使 ZL205A 合金中 Al₂Cu 相数量增多。稀土 Sc 的添加未改变 ZL205A 合金达到峰值时效硬度的时间 (8 h), 但峰值时效硬度由 154HV 降低至 141HV; 稀土 La 的加入使 ZL205A 合金达到峰值时效硬度的时间由 8 h 延迟至 14 h, 但峰值时效硬度由 154HV 提高至 161HV。**结论** 添加质量分数为 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金比添加质量分数为 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金具有更好的强化效果。

关键词: 稀土 La; 稀土 Sc; ZL205A 合金; 时效行为

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2022.09.013

中图分类号: TG136⁺.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2022)09-0092-05

Effects of Rare Earth Sc and La on As-cast Structure and Aging Behavior of ZL205A Alloy

LI Chun-hui¹, HUANG Xin-zhong¹, HE Ping², LI Wei¹, GONG Zi-jie¹, LI Xiao-yu¹, LIU Run-fang¹

(1. Beijing Xinfeng Aerospace Equipment Co., Ltd., Beijing 100039, China;

2. The First Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 100039, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of adding 0.1wt.% trace rare earth Sc and rare earth La on the microstructure and aging precipitation behavior of ZL205A alloy. Through the metal gravity casting method, 0.1wt.% rare earth Sc and 0.1wt.% rare earth La were added to ZL205A alloy to prepare ZL205A alloy without rare earth, rare earth Sc and rare earth La. Through the comparative analysis of the microstructure, the effects of different rare earth elements on the microstructure of ZL205A alloy were obtained. T5 heat treatment was performed on the triple combination alloys, and the effects of different rare earth elements on the structure of ZL205A alloy after heat treatment was analyzed. The three groups of component alloys were aged for 1-20 h at 155 °C, and the effects of different rare earth elements on the age hardening process of ZL205A alloy were compared and analyzed. The addition of 0.1wt.% rare earth Sc made the refractory AlCuSc phase appear in the ZL205A alloy. The addition of 0.1wt.% rare earth La increased the number of Al₂Cu phases in the ZL205A alloy. The addition of rare earth Sc did not change the time for the ZL205A alloy to reach the peak aging hardness (8 h), but the peak aging hardness decreased from 154HV to

收稿日期: 2022-01-09

作者简介: 李春晖 (1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为材料成型与控制。

141HV. The addition of rare earth La delayed the peak aging time of ZL205A alloy from 8 h to 14 h, but the peak aging hardness increased from 154HV to 161HV. ZL205A alloy with 0.1wt.% rare earth La has better strengthening effect than ZL205A alloy with 0.1wt.% rare earth Sc.

KEY WORDS: rare earth La; rare earth Sc; ZL205A alloy; aging behavior

Al-Cu 系合金也被称为硬铝合金，其强度较高，比常用的 Al-Si 系合金强度高出约 100~200 MPa^[1]。ZL205A 合金是 Al-Cu 系铸造铝合金中的代表，由于具有高强高韧、易机械加工、抗应力腐蚀等良好的综合力学性能，适合于生产大型受力结构件，并可以用于生产以铸代锻、以铝代钢、整体铸造等构件，已经在航空航天、汽车、船舶等领域得到了广泛应用^[2-5]。众所周知，ZL205A 合金的强化方式包括细晶强化、弥散强化和第二相强化，其显微组织包括 α -Al 基体、Al₂Cu 相、Al₂₀Cu₂Mn₃ 相、Al₃Ti 相、Al₃Zr 相和 Cd 相^[6]，主要是靠 Al₂Cu 相和 Al₂₀Cu₂Mn₃ 相起强化效果，若要提高 ZL205A 合金的力学性能，可以从增加 Al₂Cu、Al₂₀Cu₂Mn₃ 相的数量，细化 Al₂Cu 相的大小等方面入手，也可以通过添加含有 TiC、TiB₂ 的晶粒细化剂来提高 ZL205A 合金的力学性能，但是在高温时，ZL205A 合金强化相的快速粗化会使其力学性能显著下降^[7-9]。为了有效提高 ZL205A 合金的室温高温力学性能，扩大该合金的应用范围，可以将适量的镧（La）、铈（Ce）、钇（Y）和钪（Sc）等稀土元素加入到合金中，由于这些元素具有特殊的电子层结构以及活泼的化学性质，可以与各种元素形成稀土化合物^[10]，因此可以在净化熔体、降低氢含量、提高合金力学性能和耐腐蚀性能等方面起到积

极作用^[11-16]，而针对稀土 La、稀土 Sc 等元素对 ZL205A 合金显微组织和力学性能的影响和机理方面的研究还相对较少。

文中将质量分数为 0.1% 的稀土 Sc 和 0.1% 的稀土 La 分别添加到 ZL205A 合金中，通过金属型重力铸造的方法制备出 ZL205A+0.1%Sc（质量分数）和 ZL205A+0.1%La（质量分数）合金，研究了稀土 Sc 和稀土 La 对 ZL205A 合金铸态组织的影响，对合金进行 T5 热处理后，研究了不同时效温度下稀土 Sc 和稀土 La 对 ZL205A 合金时效析出行为的影响。

1 试验

1.1 材料

文中以高纯铝、高纯镉、Al-50Cu 中间合金、Al-10Mn 中间合金、Al-4V 中间合金、Al-4Zr 中间合金、Al-4Ti-B 中间合金、Al-10Sc 中间合金和 Al-3La 中间合金为原材料，自行配制了 ZL205A+0.1% Sc（质量分数，下同）和 ZL205A+0.1% La（质量分数，下同）合金，合金中各元素实际成分如表 1 所示。制备合金的精炼过程中使用了六氯乙烷精炼剂。使用体积分数为 0.5% 的氢氟酸对合金进行腐蚀以观察合金的显微组织。

表 1 文中制备的 ZL205A 合金各元素实际成分
Tab.1 Actual composition of each alloy element of ZL205A alloy prepared in this experiment

合金	Cu	Mn	Ti	V	Zr	Cd	Al	Sc	La
ZL205A	4.92	0.45	0.16	0.12	0.16	0.18	余量	—	—
ZL205A+0.1% Sc	4.90	0.48	0.15	0.12	0.17	0.18	余量	0.09	—
ZL205A+0.1% La	4.95	0.45	0.16	0.12	0.15	0.17	余量	—	0.09

1.2 方法

将高纯铝以及除高纯镉、Al-10Sc 和 Al-3La 以外的其他中间合金放入电阻炉中熔化，升温至 730 ℃，然后放入高纯镉和 Al-10Sc（Al-3La）中间合金，待温度上升至 750 ℃对熔体进行搅拌，然后加入质量分数为 0.6% 的六氯乙烷精炼除气，静置 10 min，待温度达到 710 ℃时，将合金液浇入 Y 型金属模具中，自然冷却至室温后即得到合金铸件。合金铸件示意图如图 1a 所示。

对合金铸件按照图 1b 的标示进行取样，将取下的试样在 538 ℃下固溶 14 h，50 ℃水淬后冷却至室

温，然后在 155 ℃下进行时效，分别时效 1、3、5、8、10、12、14、16、18、20 h（如图 1b 所示）。使用 Axio Scope A1 金相光学显微镜观察试样的铸态显微组织，使用华银 HV-1000A 型显微维氏硬度计测定试样的维氏硬度。

2 结果与分析

2.1 稀土 Sc 和稀土 La 对 ZL205A 合金铸态组织的影响

图 2 为 ZL205A 合金、添加质量分数为 0.1%稀

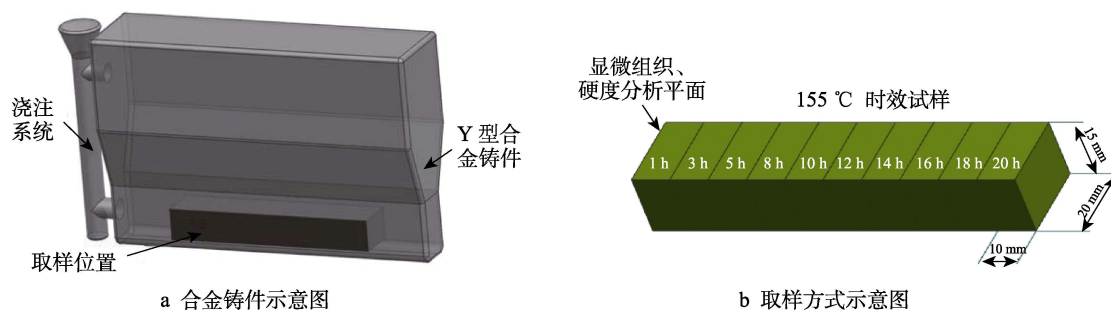


图1 合金铸件及取样方式示意图

Fig.1 Schematic diagram of alloy castings and sampling mode

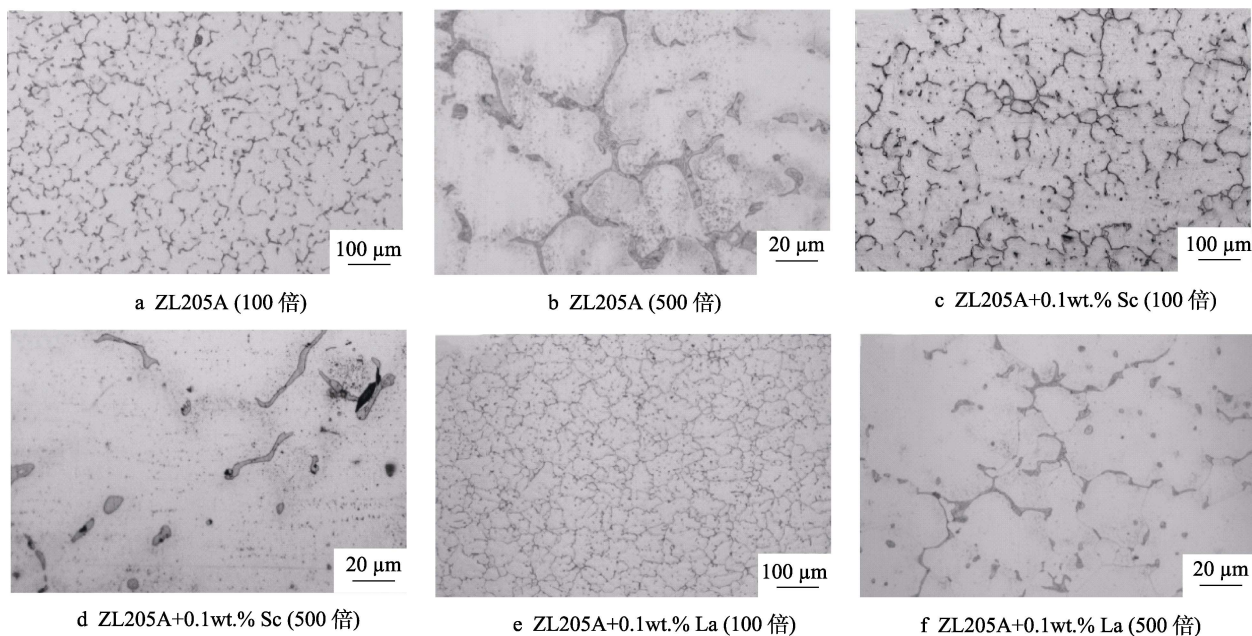


图2 合金的铸态显微组织

Fig.2 Microstructure of as-cast alloy

土 Sc 的 ZL205A 合金和添加 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金的铸态显微组织。由 ZL205A 合金的凝固过程可知, α -Al 首先结晶析出, Cu 原子或 Mn 原子在固液界面前沿富集, 当浓度达到共晶成分时, 形成 α -Al+ θ (Al_2Cu) 二元共晶相和 α -Al+ θ +T ($\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$) 三元共晶相, 在合金的铸态组织中以 α -Al 和 θ 相为主, 同时存在少量的 T 相。ZL205A 合金中所含的 Ti 和 Zr 会在凝固过程中发生包晶反应, 形成 Al_3Zr 和 Al_3Ti 相, 这 2 种相可作为异质形核的核心, 起到细化晶粒作用; 同时, 少量未参与反应的 Ti 和 Zr 相以小棒状形式分布于基体中。Cd 相则是以单质的形式分布于基体中。

对比图 2a、c 和 e 可以发现, 稀土 Sc 的添加并没有明显改变 ZL205A 合金中 α -Al 晶粒的形貌, θ 相仍具有明显的网状结构, 但是有一部分网状 θ 相向断续的细条状结构转变, 并且尺寸略有减小。这可能是由于在生成的富 Sc 相中含有 Cu 原子, 消耗了固液界面前沿 Cu 原子的浓度, 使其周围 θ 相呈断续分布。而稀土 La 的添加虽然没有改变 ZL205A 合金晶粒的

形貌, 但是减小了 ZL205A 合金的晶粒尺寸, 这是由于稀土 La 加入 ZL205A 合金中后, 能够起到成分过冷的作用, 从而细化了合金的晶粒。对比图 2b、d 和 f 可以发现, 添加 Sc 的 ZL205A 合金的铸态组织中出现了类似“小块状”和“细棒状”的相, 这可能是 AlCuSc 相。而在添加稀土 La 的 ZL205A 合金中, 本来连续分布在晶界的 Al_2Cu 相变得不再连续, 且 Al_2Cu 相变得更加细小, 破碎程度更大。

2.2 稀土 Sc 和稀土 La 对 ZL205A 合金热处理后组织的影响

经 T5 处理后合金的显微组织见图 3。从图 3a 可以看出, ZL205A 合金经 T5 热处理后, 大部分 θ (Al_2Cu) 相已经溶入基体中, 且弥散效果较好。从图 3b 可以观察到, 添加 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金除 θ (Al_2Cu) 相大部分溶入基体以外, 还存在部分未溶的 AlCuSc 相 (圆圈标示)。由文献[17]可知, θ (Al_2Cu) 相的熔点为 $536.97\text{ }^\circ\text{C}$, 经 T5 处理后, 该相可以完全地溶入基体中; 而 AlCuSc 相的熔点为

570.69 °C, 538 °C 的温度并不能使其固溶。因此, 添加 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金经 T5 处理后, 其组织中仍存在部分未溶的耐高温 AlCuSc 相。从图 3c 可以

看出, 添加 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金中弥散相的数量更多, 且分布相比添加 Sc 的 ZL205A 合金的分布相而言更为均匀, 组织中基本未发现难溶相的存在。

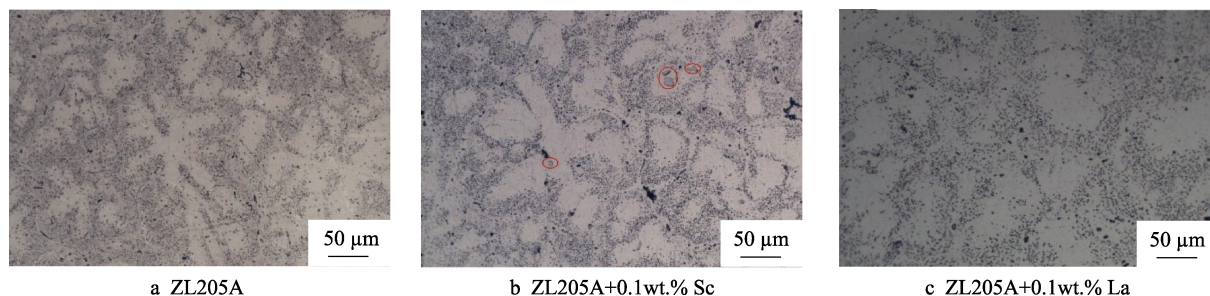


图 3 经 T5 处理后合金的显微组织

Fig.3 Microstructure of alloy after T5 treatment

2.3 时效硬化过程分析

图 4 为 3 组合金在 155 °C 经 1~20 h 时效的硬化曲线。可以看出, 未添加稀土的 ZL205A 合金随着时效时间的延长, 硬度逐渐升高至峰值, 随后呈现出波浪式的变化规律, 最后基本稳定在 147HV。而添加 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金的时效硬化曲线呈现出先升高后降低, 随后趋于稳定的变化规律。添加 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金的时效硬化过程也呈现出先升高至硬度峰值, 然后下降的变化规律, 但是在时效时间大于 16 h 后, 硬度并未趋近于一个稳定值。

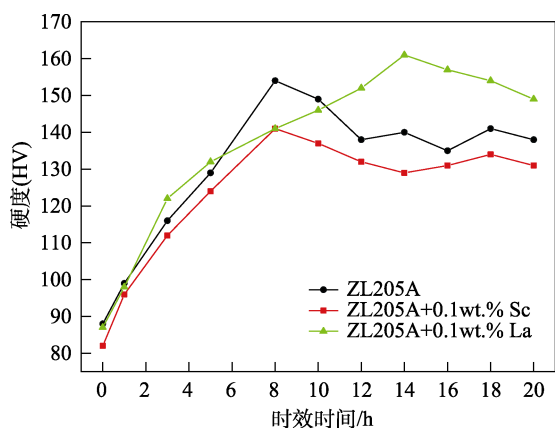


图 4 合金在 155 °C 时效的硬化曲线

Fig.4 Hardening curve of alloy aged at 155 °C

未添加稀土的 ZL205A 合金和添加 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金均在时效 8 h 时达到了峰值硬度, 但 ZL205A 合金的峰值硬度为 154HV, 而添加 0.1% 稀土 Sc 的 ZL205A 合金峰值硬度仅为 141HV, 这表明稀土 Sc 的加入对合金的峰值硬度起到了消极作用。这主要是由于 Sc 在加入 ZL205A 合金后形成的 AlCuSc 相会消耗部分 Cu 原子, 从而阻碍了 Al₂Cu 相的生成, 减少了 Al₂Cu 相的数量, 在时效过程中, 析出相的数量大量减少, 并且密度降低, 因此降低了合金硬度。

添加 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金在时效 14 h 时才达到峰值硬度, 文献[6]指出, ZL205A 合金是典型的时效强化合金, 强化相析出的顺序为 GP 区 → θ'' → θ' → θ, 而稀土 La 的加入导致峰值时效时间后移, 这是因为 ZL205A 合金中的 Cd 元素和加入的稀土 La 会与空位结合, 进而阻碍了空位的迁移, 导致形成 GP 区的速率降低, 延缓了时效进程^[18-20]。添加 0.1% 稀土 La 的 ZL205A 合金的峰值时效硬度为 161HV, 并且在时效时间大于 12 h 后, 其硬度均高于其他 2 组合金的硬度, 这可能是因为稀土 La 的加入使 ZL205A 合金在完全时效后析出的弥散强化相数量更多, 且分布更均匀, 从而提高了合金基体的硬度。

3 结论

1) 向 ZL205A 合金中添加质量分数为 0.1% 稀土 Sc 使合金组织中出现了难溶的 AlCuSc 相; 而添加质量分数为 0.1% 的稀土 La 可以起到成分过冷的作用, 从而有效增加 Al₂Cu 相的数量。

2) 0.1% 稀土 Sc 的加入没有改变 ZL205A 合金达到峰值时效硬度的时间 (8 h), 但生成的 AlCuSc 相由于消耗掉了具有强化作用的 Cu 原子, 因此将 ZL205A 合金的峰值时效硬度由 154HV 降低至 141HV。

3) 0.1% 稀土 La 的加入使 ZL205A 合金达到峰值时效硬度的时间由 8 h 后移至 14 h, 但稀土 La 增加了 ZL205A 合金完全时效析出的弥散强化相数量, 使 ZL205A 合金峰值时效硬度由 154HV 提高至 161HV。

参考文献:

- [1] 张展飞. 高强度铸造 Al-Cu-Mn 合金的 θ 相偏析和室温性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017: 3-5.
ZHANG Zhan-fei. The Study of Theta Phase Segregation and Room Temperature Properties of High-Strength

- Cast Al-Cu-Mn Alloys[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017: 3-5.
- [2] 贾泮江, 陈邦峰. ZL205A 高强铸造铝合金的性能及应用[J]. 轻合金加工技术, 2009, 37(11): 10-22.
JIA Pan-jiang, CHEN Bang-feng. The Performance and Application of ZL205A High-Strength Cast Aluminum Alloy[J]. Light Alloy Processing Technology, 2009, 37(11): 10-22.
- [3] 贾泮江, 陈邦峰. ZL205A 合金高强优质铸件在大飞机上的应用[J]. 材料工程, 2009(1): 77-80.
JIA Pan-jiang, CHEN Bang-feng. Application of ZL205A Alloy High-Strength and High-Quality Castings on Large Aircraft[J]. Materials Engineering, 2009 (1): 77-80.
- [4] 龚习, 王恒强, 付敏敏, 等. 航空航天用 Al-Cu-Mn 系高强铝合金的研究进展[J]. 热加工工艺, 2015, 44(22): 6-10.
GONG Xi, WANG Heng-qiang, FU Min-min, et al. Research Progress of Al-Cu-Mn Series High-Strength Aluminum Alloys for Aerospace[J]. Thermal Processing Technology, 2015, 44(22): 6-10.
- [5] 田伟, 胡梦楠, 孙玥, 等. 稀土元素对铝铜合金性能影响的研究进展[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(3): 12-19.
TIAN Wei, HU Meng-nan, SUN Yue, et al. Research Progress on the Effect of Rare Earth Elements on the Properties of Aluminum-Cu Alloy[J]. Journal of Material Heat Treatment, 2019, 40(3): 12-19.
- [6] 龚海军, 米国发, 王狂飞, 等. ZL205 合金的组织与性能研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(5): 5-8.
GONG Hai-jun, MI Guo-fa, WANG Kuang-fei, et al. Microstructure and Properties of ZL205 Alloy[J]. Thermal Processing Technology, 2007, 36(5): 5-8.
- [7] 刘延辉, 李宝成. 铝和铝合金的特点及铝合金的强化[J]. 黑龙江科技信息, 2007(4): 18-43.
LIU Yan-hui, LI Bao-cheng. The Characteristics of Aluminum and Aluminum Alloy and the Strengthening of Aluminum Alloy[J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2007(4): 18-43.
- [8] 郭廷彪, 李红贤, 梁佳思, 等. 添加微量 Y 对 ZL205A 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(9): 2175-2181.
GUO Yan-biao, LI Hong-xian, LIANG Jia-si, et al. Effect of Adding Trace Y on the Structure and Properties of ZL205A Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(9): 2175-2181.
- [9] 孙玥, 田伟, 胡梦楠. 稀土对铝合金力学性能影响的研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2019, 40(3): 55-60.
SUN Yue, TIAN Wei, HU Meng-nan. Research Progress of the Effect of Rare Earth on the Mechanical Properties of Aluminum Alloys[J]. Non-Ferrous Metal Materials and Engineering, 2019, 40(3): 55-60.
- [10] 陈志强, 贾锦玉, 胡文鑫, 等. 铝合金稀土复合细化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(S2): 1365-1370.
CHEN Zhi-qiang, JIA Jin-yu, HU Wen-xin, et al. Research Progress of Rare Earth Composite Refiners for Aluminum Alloys[J]. Material Guide, 2020, 34(S2): 1365-1370.
- [11] 朱涛, 朱维东, 周芳, 等. 微量稀土 Ce 对 Al-Cu5 合金组织和力学性能的影响[J]. 铸造, 2011, 60(4): 393-396.
ZHU Tao, ZHU Wei-dong, ZHOU Fang, et al. Effect of Trace Rare Earth Ce on Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu5 Alloy[J]. Casting, 2011, 60(4): 393-396.
- [12] 张佳琪, 张国伟, 徐宏, 等. 稀土 Y 对 ZL205A 合金组织与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(23): 88-90.
ZHANG Jia-qi, ZHANG Guo-wei, XU Hong, et al. Effect of Rare Earth Y on the Microstructure and Mechanical Properties of ZL205A Alloy[J]. Thermal Processing Technology, 2016, 45(23): 88-90.
- [13] 丁旭. ZL205A 合金稀土钪微合金化及热处理工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 9-10.
DING Xu. Research on Microalloying and Heat Treatment Process of ZL205A Alloy Rare Earth Scandium[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018: 9-10.
- [14] 王海燕, 高雪云, 曾建民, 等. Al-RE(La,Y)合金相稳定性与固溶度的第一性原理[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(3): 735-739.
WANG Hai-yan, GAO Xue-yun, ZENG Jian-min, et al. First Principles of Phase Stability and Solid Solubility of Al-RE(La,Y) Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(3): 735-739.
- [15] 徐国富, 牟申周, 尹志民. Sc 含量对 Al-2%Cu 合金固溶处理行为的影响[J]. 湖南有色金属, 2006(1): 38-41.
XU Guo-fu, MOU Shen-zhou, YIN Zhi-min. Effect of Sc Content on the Solution Treatment Behavior of Al-2%Cu Alloy[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006(1): 38-41.
- [16] 孙廷富, 吴岳壹, 徐建江, 等. 金属型重力铸造高强度铝铜合金[J]. 精密成形工程, 2018, 10(1): 172-176.
SUN Ting-fu, WU Yue-yi, XU Jian-jiang, et al. Metal Mold Gravity Casting High Strength Aluminum Copper Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2018, 10(1): 172-176.
- [17] 刘闪光, 李国爱, 罗传彪, 等. Sc 元素对 ZL205A 合金组织和力学性能的影响[J]. 材料工程, 2020, 48(1): 84-91.
LIU Shan-guang, LI Guo-ai, LUO Chuan-biao, et al. Effect of Sc on the Structure and Mechanical Properties of ZL205A Alloy[J]. Materials Engineering, 2020, 48(1): 84-91.
- [18] NOBLE B. Theta-Prime Precipitation in Aluminum-Copper-Cadmium Alloys[J]. Acta Materialia, 1968, 16(3): 393-401.
- [19] NUYTEN J B M. Quenched Structures and Precipitation in Al-Cu Alloys with and without Trace additions of Cd[J]. Acta Metallurgica, 1967, 15(11): 1765-1770.
- [20] 王瑞红, 王永俊, 王艳红. 微量钪添加对 Al-Cu 合金时效析出及电化学腐蚀行为的影响[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(2): 190-196.
WANG Rui-hong, WANG Yong-jun, WANG Yan-hong. Effect of Trace Scandium Addition on Aging Precipitation and Electrochemical Corrosion Behavior of Al-Cu Alloy[J]. Journal of Chinese Rare Earths, 2014, 32(2): 190-196.