

稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响

岳春雨 黄宏军 左晓姣 王宇翔 陶承闯 苏 明 袁晓光
(沈阳工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 选取 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金,分别添加(质量分数)0.1%的 Pr、0.1%的 Sm、0.1%的 Y,利用 SEM、EDS、XRD 等分析方法研究稀土元素对合金的作用机理。结果表明,分别添加 0.1%的 Sm、Pr、Y 后,与基体合金相比,合金组织得到不同程度的细化,二次枝晶间距减小,合金中孔洞等缺陷减少;稀土元素分别在晶界处,形成 Al_3Pr 、 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ 、 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 相;添加 0.1%的 Pr,合金组织细化效果最佳,二次枝晶的间距最小,稀土化合物在晶界处分布最均匀。

关键词 Al-Cu 合金;稀土元素;组织形貌;细化作用

中图分类号 TG146.21;TG146.1⁺1;TG146.4⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Rare Earth Pr, Sm and Y on Microstructure of Al-Cu Alloy

Yue Chunyu, Huang Hongjun, Zuo Xiaojiao, Wang Yuxiang, Tao Chengchuang, Su Ming, Yuan Xiaoguang
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology)

Abstract: Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloy was selected and added with 0.1% Pr, 0.1% Sm and 0.1% Y, respectively. The working mechanism of rare earth elements on the alloy was investigated by SEM, EDS and XRD. The results indicate that the microstructure of alloys with 0.1% Sm, Pr and Y are refined in different degrees compared with that of the matrix alloy, where the secondary dendrite spacing is decreased, and the defects such as holes in the alloy are reduced. The Al_3Pr , $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ and $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ phases are formed at grain boundaries, respectively. The alloy with 0.1% Pr addition has desirable refinement effect, where the secondary dendrite spacing is the least, and the rare earth compounds are most evenly distributed at grain boundaries.

Key Words: Al-Cu Alloy, Rare Earth Elements, Microstructure and Morphology, Refining Effect

资源匮乏、能源消耗和全球变暖等日益突出的问题使得世界各国均对汽车工业提出了更高要求:降低能耗、减少污染排放、提高能源利用率^[1]。铝合金在工业生产中的应用量居有色金属首位,凭借密度低、强度高、抗腐蚀性优异、塑性好等特点,已经作为首选的轻量化材料应用于航空、船舶制造、汽车及铁路、电力、建筑等领域中^[2,3]。其中,2XXX系(Al-Cu)合金是以 Cu 为主

合金元素的铝合金,包括 Al-Cu-Mg 合金、Al-Cu-Mn 合金和 Al-Cu-Mg-Fe-Ni 合金等,属于可热处理强化合金。Al-Cu 系合金由于强度高、韧性好、耐高温性能较好、抗疲劳性能优异、加工性能优良等特点,在汽车制造、轨道交通和航空等领域具有广泛的应用前景^[4,5]。但是,Al-Cu 类合金的铸造流动性很差,极易产生铸造缺陷,合金性能有待提升;富 Cu 相与 α -Al 间的电子电

收稿日期:2021-09-16;修改稿收到日期:2021-10-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51875365)

第一作者简介:岳春雨,女,1990 年出生,博士研究生,沈阳(110000),E-mail:yuechunyu0710@126.com

通信作者:袁晓光,男,1963 年出生,教授,沈阳(110000),E-mail:yuanxg@sut.edu.cn

引用格式:岳春雨,黄宏军,左晓姣,等. 稀土 Pr、Sm、Y 对 Al-Cu 合金组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(6):712-716.

YUE C Y, HUANG H J, ZUO X J, et al. Effects of rare earth Pr, Sm and Y on microstructure of Al-Cu alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2022, 42(6):712-716.

[19] 冯凯,黄晓锋,马颖,等.ZA74 镁合金非枝晶组织的演变过程及机理[J].中国有色金属学报,2013,23(3):635-644.

[20] 朱鸣芳,邢丽科,方辉,等.合金凝固枝晶粗化的研究进展[J].金属学报,2018,54(5):789-800.

[21] 张玉,黄晓锋,郭峰,等.微量 Mn 添加对 Mg-6Zn-3Al 镁合金非枝晶组织演变的影响[J].中国有色金属学报,2018,28(8):1532-1541.

[22] 乐启炽,张新建,崔建忠,等.AZ91D 镁合金近液相线铸造半固态

坯料的部分重熔[J].金属学报,2002(12):1266-1272.

[23] 杜磊,闫洪,等.等温热处理对 AZ61 稀土镁合金半固态组织的影响[J].材料研究学报,2012,26(2):169-174.

[24] KATTAMIS T Z, PICCONET J. Rheology of semisolid Al-4.5Cu-1.5Mg alloy[J]. Materials Science & Engineering, 1991, A131(2):265-272.

(编辑:张正贺)

位差较大,抗腐蚀能力较差;Cu 偏析导致 Al-Cu 合金的抗热裂性能较差阻碍了其发展^[6]。研究表明,稀土对 Al-Cu 系合金晶粒组织有细化作用,能提高合金的力学性能与热裂抗性^[7~11]。为此,本课题针对 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金开展研究,通过添加不同稀土元素,研究稀土元素对组织的影响规律及作用机理,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

按质量分数对 Sm、Pr、Y 原料进行配比,并制备 4 种 Al-Cu 合金,将所制备的试样进行 X 射线荧光分析,表 1 为 4 种合金的实际化学成分。

表 1 4 种合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of four kinds of alloys %							
序号	设计成分	w_B					
		Cu	Mg	Zr	Pr	Sm	Y
1	Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr	4.29	1.65	0.149	—	—	—
2	Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr-0.1Pr	4.38	1.46	0.152	0.105	—	—
3	Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr-0.1Sm	4.59	1.55	0.153	—	0.110	—
4	Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr-0.1Y	4.36	1.37	0.152	—	—	0.108

根据各合金的熔点,确定其加入坩埚的顺序。首先,在坩埚中依次加入高纯 Al、Al-5Zr 中间合金,再分别加入 Al-20Pr、Al-20Sm 或 Al-10Y 中间合金,在 750 ℃保温 1 h,加入 Al-50Cu 中间合金,在 720 ℃保温 0.5 h,将工业纯 Mg 快速压入坩埚底部,合金熔化后每隔

15 min 分别加入覆盖剂、精炼剂、除渣剂及除气剂。进行扒渣后静置 5 min,在 730 ℃时出炉浇入金属型,冷却后起模。在铸件中心取样,经水磨砂纸打磨后抛光,利用 Dix-Kener 试剂(1%的 HF+1.5%的 HCl+2.5%的 HNO₃+95%的 H₂O)对试样进行腐蚀。利用 Zeiss 显微镜和 S-3400N 扫描电镜进行组织观察和成分分析,在 SHIMADZU7000 型 X 射线衍射仪上进行物相分析。

2 试验结果与讨论

2.1 组织形貌分析

图 1 为 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金的显微组织。可以看出,未添加稀土时,合金组织粗大且分布不均匀,枝晶间距较大,见图 1a;添加 0.1%的 Sm 后,合金组织发生细化,呈近等轴状分布,尺寸较为均匀,部分大尺寸的树枝晶出现熔断现象,见图 1b;添加 0.1%的 Pr 后,合金组织呈现等轴状,且晶粒大小均匀,无大尺寸树枝晶,见图 1c;添加 0.1%的 Y 后,合金细化,晶粒呈近等轴状,见图 1d。添加稀土后合金中能够形成稀土相,改变了合金中某些相的生成温度。对合金中的 α -Al 二次枝晶间距进行统计,发现未添加稀土时,合金的二次枝晶间距为 15.02 μm ;添加了 0.1%的 Sm,Pr,Y 合金的二次枝晶间距分别减小到 12.88、9.89 和 11.94 μm 。这可能是由于溶质再分配作用,稀土相所在处具有较大的成分过冷,从而使组织中的二次枝晶间距变小,晶粒细化。

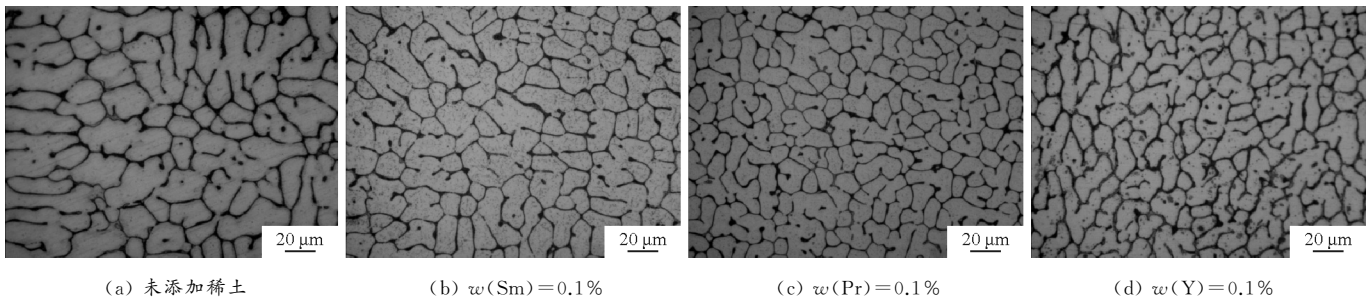


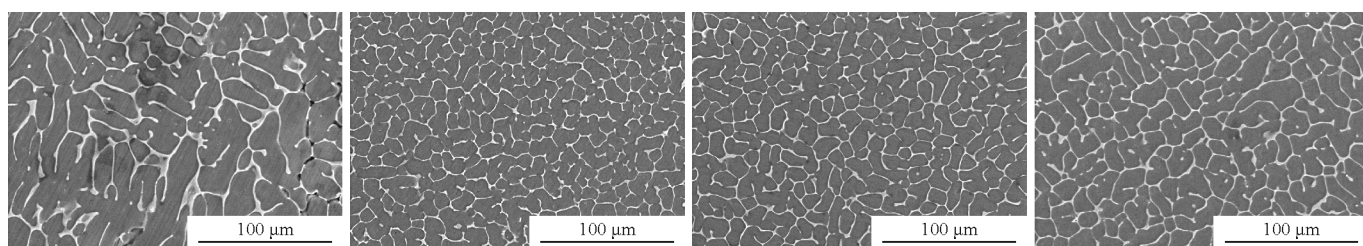
图 1 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金显微组织

Fig.1 OM of Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloys

图 2 为 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金的 SEM 形貌。可以看出未加入稀土时,晶粒呈不均匀分布的长条状,在晶界处由于金属液流动性不足,导致凝固过程中补缩不足,从而形成孔洞。加入不同稀土后晶粒均发生不同程度的细化,其中第二相尺寸相对未添加稀土元素的尺寸下降,且由不连续的细条状转变为连续的网状分布结构,并且晶间三角区共晶相变得更加细小。添加稀土元素后,金属液的流动性提高,合金补缩能力增强,

因此在合金中未发现孔洞等缺陷。

图 3 为 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金 SEM 组织及 EDS 分析。可以看出,未添加稀土中(A 点)析出相含有 Al、Cu、Mg 等 3 种元素;添加 0.1%的 Sm 后合金晶界(B 点)析出相含有 Al、Cu、Mg、Sm 等 4 种元素,在晶界处可能形成含有稀土 Sm 的第二相;添加 0.1%的 Pr 后合金晶界(C 点)析出相含有 Al、Cu、Mg、Pr 等 4 种元素,可能形成含有稀土 Pr 的第二相;添加 0.1%



(a) 未添加稀土 (b) $w(\text{Sm})=0.1\%$ (c) $w(\text{Pr})=0.1\%$ (d) $w(\text{Y})=0.1\%$

图 2 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloys

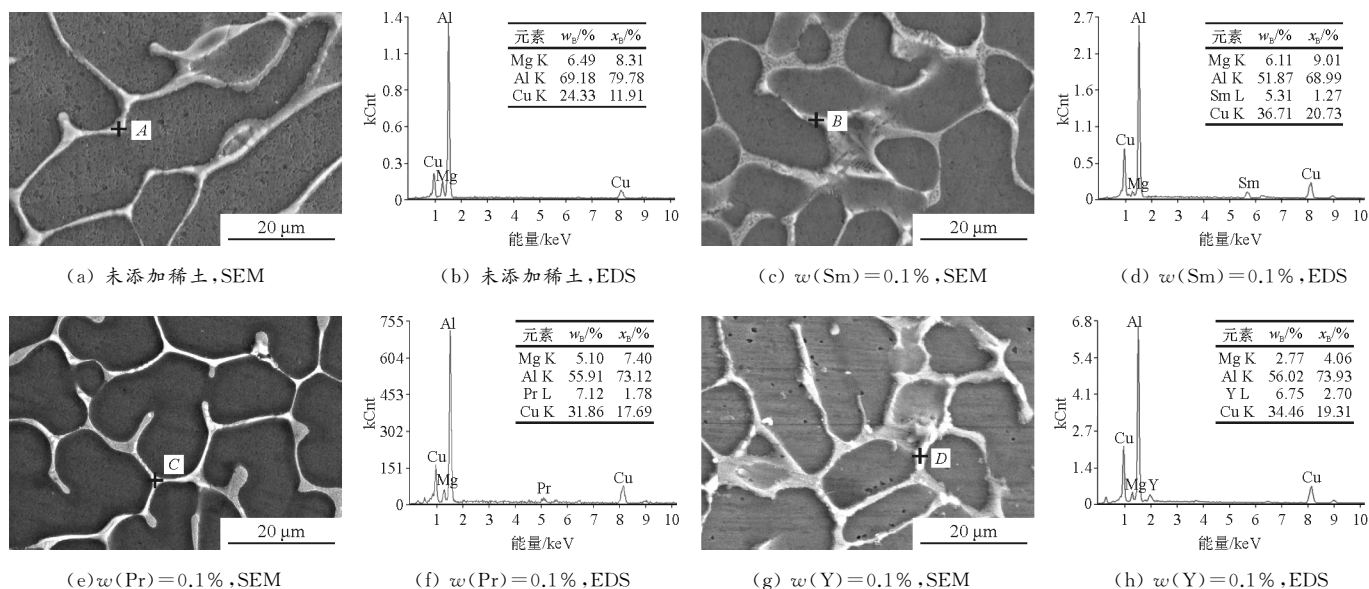


图 3 4 种 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金 SEM 组织及能谱分析

Fig.3 SEM images and EDS results of Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloys

的 Y 后合金晶界(D 点)析出相含有 Al、Cu、Mg、Y 等 4 种元素,可能形成含有稀土 Y 的第二相。

2.2 元素分布及相分析

图 4 为未添加稀土时 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金

的 EDS 面扫描分析结果。可以看出,由于 Cu 在 Al 基体中溶解度较小,主要偏聚于晶界处;Mg 大部分在晶界处聚集,也有少量分布在晶内;Zr 具有晶粒细化的作用,在基体中呈弥散分布。

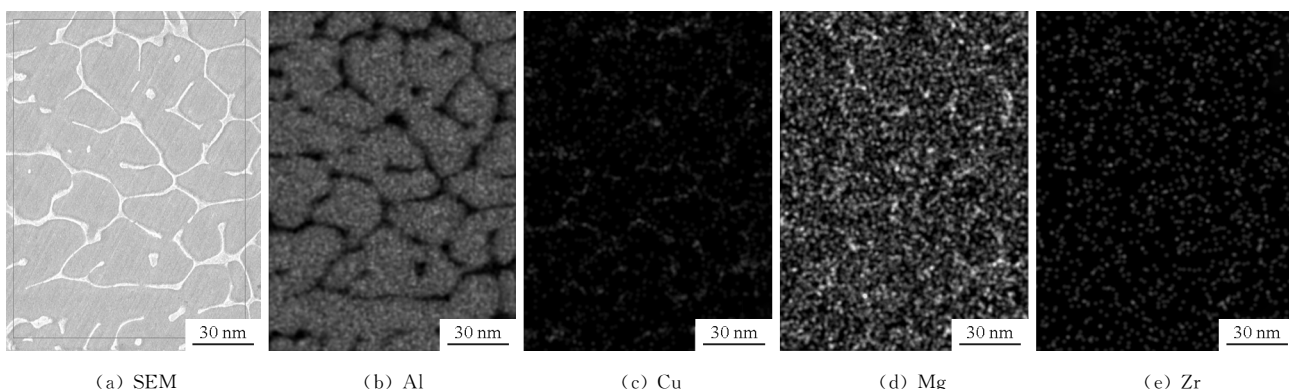


图 4 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金的元素面扫描

Fig.4 Surface scanning of Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloy

图 5 为稀土 Pr、Sm、Y 在 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金中的分布情况。可以看出,稀土主要分布在晶界处,仅有少量分布在晶内。由此可以得出,合金晶界处

主要存在 Mg、Cu;添加稀土后,Pr、Sm、Y 主要分布在晶界,因此可以进一步确定,合金晶界处除含有 Al、Cu、Mg 的金属间化合物外,还存在含稀土元素的第二相。

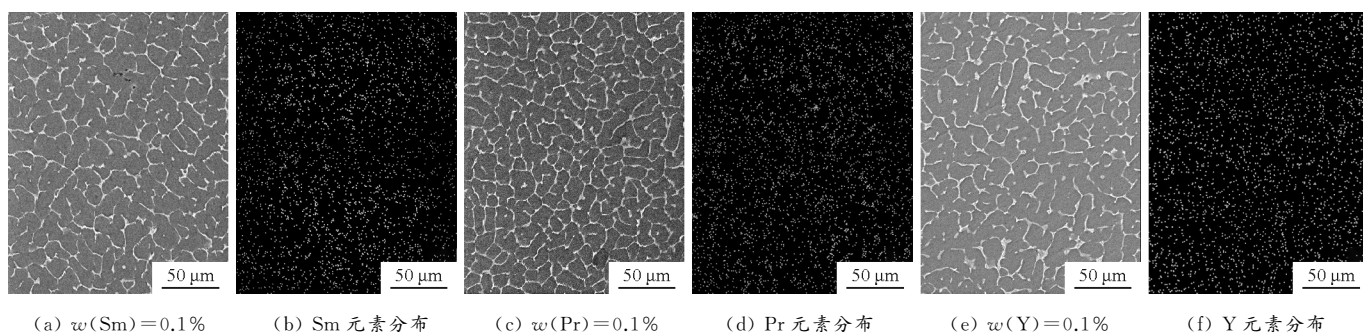


图5 稀土元素在 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金中的元素面扫描

Fig.5 Element surface scanning of rare earth elements in Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloys

图6为添加不同稀土元素后 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr合金的XRD分析结果。可以看出,添加不同的稀土元素后,合金物相组成中均含有 Al_2CuMg 、 Al_2Cu 和 $\alpha\text{-Al}$ 相,主要相组成未发生改变。根据 Al-Cu-Mg 三元相图,并结合其添加 Cu 与 Mg 含量的比值,当 Cu、Mg 质量比为 3 时,可以确定合金中起主要强化作用的相为 Al_2CuMg 相。结合晶界处 EDS 点分析及元素面分布图,可以确定在晶界处的第二相组成,其中添加稀土 Pr 后形成 Al_3Pr 相,添加稀土 Sm 后形成 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ 相,添加稀土 Y 后形成 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 。

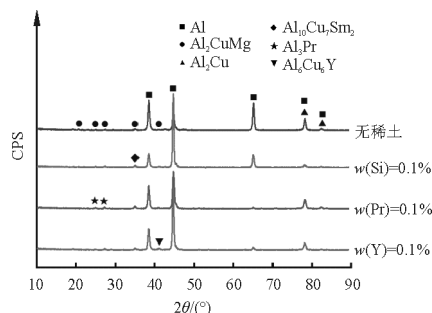


图6 添加不同稀土元素 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金 XRD 分析

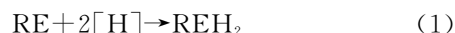
Fig.6 XRD patterns of Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr alloys with different rare earth elements

通过以上分析可以得出,在 Al-Cu 合金中加入稀土元素 Pr、Sm、Y,减小了 $\alpha\text{-Al}$ 的二次枝晶间距,使粗大、不均匀分布的树枝晶逐渐转变为均匀分布且细小的等轴晶,达到细化晶粒的目的。并且,稀土元素主要分布在合金的晶界上,只有少量稀土弥散分布在晶内,在晶界处聚集的稀土元素可形成稀土相。

3 讨论

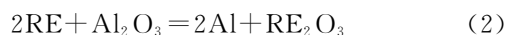
通过传统铸造方法制备的铝合金的微观组织大多是分布不均匀的粗大柱状晶,力学性能较低。加入稀土可以细化晶粒尺寸,减少铸造过程中产生的气孔和杂质,改善合金的综合力学性能。这些作用效果主要归因于以下几个方面。

(1) 稀土具有除气作用 合金铸件中氢含量偏高是导致形成针孔、气孔的主要因素,会引起强度的大幅降低。在铝合金中添加稀土,由于其能够与氢发生反应,从而起到除气作用:



同时,稀土元素属于表面活性元素,可以减小金属液中气泡上浮的临界尺寸,降低熔体的表面张力,从而提高熔体的流动性,使金属液中存在的气泡更易逸出。在熔炼过程中,难熔 REH_2 化合物均以残留物的形式析出。

(2) 稀土具有除杂作用 合金铸造过程中产生夹杂物是最常见的缺陷之一。在 Al-Cu 合金中,产生的夹杂物大部分是难分解的高熔点 Al_2O_3 ,由于其表面较为粗糙、针状孔隙较多,易于吸附气体(包括氢),导致气孔、针孔等缺陷增加,降低合金的综合性能。添加稀土能够有效去除 Al_2O_3 ,净化合金熔体,反应如下:



根据反应方程式,加入稀土后,高熔点的 Al_2O_3 中的铝原子迅速被还原,形成密度较大的稀土氧化物,熔炼中可以沉到坩埚的底部,达到净化合金液的目的。

(3) 稀土具有变质作用 稀土改变了合金的凝固条件,改善了合金的微观组织及综合性能^[12]。一方面,稀土的原子半径大于铝,具有较高的化学活性,能够减少第二相界面上的表面张力,从而提高晶核的生长速度,降低合金的热裂性。另一方面,稀土可以在合金与晶粒间形成一层表面膜,表面膜的活性较高,能够阻碍晶粒长大。与此同时,稀土与铝形成的化合物可作为异质晶核,细化合金组织。

其中,Sm 在 Al 中具有极低的固溶度,较高的化学活性和表面吸附性^[13]。因此,当熔体中加入 Sm 时,由于其在 Al 中的固溶度低,固-液界面前沿存在大量 Sm 富集的现象,引起溶质再分配并导致成分过冷,促进晶粒形核长大,且形核率高于晶粒长大速度,因此晶粒得到细化。此外,Sm 能够降低熔体的界面张力,从而降低晶粒的形核功,提高了形核率,细化了晶粒;最后,部

分析出的 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ 相在晶界处分布,起到阻碍 $\alpha\text{-Al}$ 生长的作用,细化晶粒尺寸。

Pr 原子半径比 Al 大,为了保持最低自由能,减少晶格畸变的发生,仅有微量的 Pr 固溶到 $\alpha\text{-Al}$ 中,其余大部分在晶界处富集,并形成 Al_3Pr 稀土化合物。因此,添加 Pr 能起到细化晶粒的作用,提高第二相的弥散度,通过细晶强化、弥散强化的方式显著提高 Al-Cu 合金的强度^[14]。

Y 的变质机理包括两个方面^[15]:一是由于 Y 与 Al 存在较大的原子半径差,其进入 Al 的晶格后,导致晶格畸变程度增大,体系自由能升高,因此为平衡体系的吉布斯自由能,含 Y 的化合物大部分存在晶界处,形成细小的 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 化合物;另一方面,添加 Y 后,晶界处稀土相的含量增加,增大了晶界迁移阻力,使晶粒的生长受到阻碍,晶界处稀土相主要为 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 相,可作为非均质形核的核心,使合金的形核率提高,晶粒细化。

基于 Hume-Rothery 定律及 Darken-Gurry 理论(合金相形成理论)^[16],可通过电负性与原子半径差计算所添加稀土与合金之间形成化合物的作用强度,从而对化合物的形成趋势进行定性或者半定量表征。与基体合金相比,合金元素的原子半径越大,电负性越小,形成化合物的能力越强。稀土 Sm、Y、Pr 的原子半径分别为 0.180、0.180、0.183 nm,电负性分别为 1.17、1.22、1.13,因此,与 Sm、Y 相比,稀土 Pr 与基体合金更易形成化合物,细化组织效果最佳。

4 结 论

(1)在 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金中分别添加 0.1% 的 Sm、Pr 或 Y 后,4 种合金组织得到不同程度的细化,二次枝晶间距降低,合金中孔洞等缺陷减少。

(2)在 Al-4.4Cu-1.5Mg-0.15Zr 合金中分别加入 Pr、Sm 或 Y 后,3 种合金晶粒显著细化,稀土主要分布于晶界处,分别形成 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_7\text{Sm}_2$ 、 Al_3Pr 、 $\text{Al}_6\text{Cu}_6\text{Y}$ 第二相。

(3)添加 0.1% 的 Pr,比添加 0.1% 的 Sm 和 0.1% 的 Y 的合金组织细化效果好,二次枝晶的间距最小,稀土化合物在晶界处分布最均匀。

参 考 文 献

- [1] 洪腾蛟,董福龙,丁凤娟,等.铝合金在汽车轻量化领域的应用研究[J].热加工工艺,2020,49(4):1-6.
- [2] 张新明,邓运来,张勇.高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J].金属学报,2015,51(3):257-271.
- [3] 刘静安.铝合金材料的应用与技术开发[M].北京:冶金工业出版社,2004.
- [4] 王明杰,董莹,张国伟.稀土元素对铝铜合金流动性的影响[J].铸造

技术,2019,40(2):179-182.

- [5] 夏雅阁,王杰芳,张国鹏,等. Cu 含量对 Al-Cu-Mg-Ag 合金蠕变行为和微观组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2019,39(8):914-918.
- [6] AIGBODION V S, HASSAN S B. Experimental correlations between wear rate and wear parameter of Al-Cu-Mg/bagasse ash particulate composite[J]. Materials and Design, 2010, 31(4): 2177-2180.
- [7] 王欣欣,毛勇亮.稀土在铝合金中的作用[J].铸造技术,2010,31(12):1617-1620.
- [8] 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):1280-1284.
- [9] 张坚,赵龙志,赵明娟,等.稀土 Pr 对 Al-16Si 组织的影响[J].热加工工艺,2011,40(5):61-63.
- [10] 董衍衡,贾志宏,温柏杨,等.稀土 Sm 对 Al-7Si-0.3Mg 合金微观组织的影响[J].中国有色金属学报,2020,30(3):479-488.
- [11] 李晓燕,卢雅琳,王健稀,等.稀土 Er 对 A356 铝合金微观组织和力学性能的影响[J].材料工程,2018,46(1):67-73.
- [12] 孙珣,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.
- [13] 朱锐祥,秦新宇,胡南,等.稀土元素对 Al-Si-Cu-Mg 系压铸铝合金组织和性能的影响[J].材料研究与应用,2019,13(1):27-32.
- [14] 李海丰,张德恩,卢锦德.稀土 Pr 对 Al-Cu 铸造铝合金的影响[J].特种铸造及有色合金,2012,32(3):283-285.
- [15] 马贺.Al-Cu-Mg-Y 系合金的性能与第一性原理计算[D].沈阳:沈阳工业大学,2015.
- [16] 张剑,游珑.Pr 变质对 Al-5Cu 合金组织与性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2017,37(6):679-683.

(编辑:栗万仲)

欧盟将在 2025 年前投资 20 亿欧元 重启镁生产

财联社报道,一份欧盟执委会工作文件显示,欧盟政策制定者已启动一项举措,目标是在 2025 年前投资 20 亿欧元重启欧洲镁冶炼的生产,现至少有 3 家公司在从事相关项目。

针对中国向欧盟供应的镁占欧盟镁总需求量的 90% 以上的现实情况,该文件在强调镁的重要性之余,提出了减少对中国这一主要生产国的依赖。欧盟委员会担心,中国出口量任何一点的下跌,都可能抑制汽车、飞机零部件和其他依赖于镁的产品生产。2021 年年底,中国的供应下降引发了欧洲价格的明显变动,并将欧盟的注意力集中在保障欧盟区内的镁供应上。该文件表示,欧盟应力争到 2030 年在国内获得 15% 的镁需求。

(摘自压铸周刊)