

Er 对 Al-7Si-0.6Mg 合金组织及性能的影响

王慧新 白朴存 崔晓明 孟 闯 赵学平
(内蒙古工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪及透射电镜等研究了 Er 含量对 Al-7Si-0.6Mg 合金组织和性能的影响。结果表明,合金主要物相包括 α -Al、共晶 Si、 AlEr_2Si_2 及富 Fe 相(π - AlSiMgFe 和 β - AlSiFe)。Er 可明显改善 Al-7Si-0.6Mg 合金组织。Er 的加入不仅细化了合金中的初生 α -Al 相,同时对共晶 Si 起到了变质作用。当 Er 的添加量为 0.1% 时细化变质效果最佳,初生 α -Al 相枝晶间距减小,粗大的树枝晶逐渐细化,共晶 Si 由片状演化为短棒状。与未添加稀土的 Al-7Si-0.6Mg 合金相比,Er 含量为 0.1% 的合金硬度提高了 23.2%,伸长率和抗拉强度分别为 4% 和 293 MPa。

关键词 Al-7Si-0.6Mg 铝合金;Er;微观组织;力学性能

中图分类号 TG146.21;TG113.25 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.07.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Er on Microstructure and Properties of Al-7Si-0.6Mg Alloy

Wang Huixin, Bai Pucun, Cui Xiaoming, Meng Chuang, Zhao Xueping

(College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology)

Abstract: The effects of different contents of rare earth Er on the microstructure and properties of Al-7Si-0.6Mg aluminum alloy were investigated by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectrometer(EDS), X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that the alloy is mainly composed of α -Al, eutectic Si, AlEr_2Si_2 and iron-rich phases (π - AlSiMgFe and β - AlSiFe). Rare earth Er is an excellent modifier that can obviously improve the microstructure of Al-7Si-0.6Mg aluminum alloy. The addition of Er not only refines the primary α -Al phase in the alloy, but also modifies the eutectic silicon. When the addition of rare earth Er is 0.1%, the refinement and modification effect is desirable, where the primary phase α -Al dendrite spacing is decreased, the coarse dendrite is gradually refined, and the eutectic Si is evolved from acicular to short rod. Compared with the one without rare earth addition, the hardness of the alloy with 0.1% Er addition is increased by 23.2%, and the elongation and tensile strength reach 4% and 293 MPa, respectively.

Key Words: Al-7Si-0.6Mg Aluminum Alloy, Er, Microstructure, Mechanical Properties

Al-Si 合金具有优良的铸造性能,具有流动性好、强度较高、热膨胀系数小等特性,被广泛应用于航空航天、机械、动力等领域^[1~3]。铸态铝合金的初生 α -Al 枝晶粗大,共晶 Si 以粗大的针状存在^[4]。严重割裂了基体,影响铝合金的力学性能,通常要对合金进行变质细化处理,以提高合金的综合性能^[5]。

铝合金中的 α -Al 相和共晶 Si 形貌很大程度决定了合金的力学性能。稀土不仅能显著细化初生 α -Al 相,而且对共晶 Si 有较好的变质作用^[6~8]。在合金中加入 Er、Sc、La、Ce、Y 等单一变质元素,对 α -Al 和 β -Si 晶粒均有细化作用^[9,10]。黄吉等^[11]通过加入 Sc 使 A356 铝合金中的初生 α -Al 相细化。Sc 含量为 0.2% 时对 A356 合金的初生 α -Al 相细化效果最理想。NIE Z R 等^[12]对含 Er 铝合金的组织与性能进行了分析研究,认为 Er 是铝合金中继 Sc 之后的又一种有效的微合金化元素,添加微量的 Er 可以细化合金铸态晶粒尺寸,同时显著抑制再结晶发生。Er 还可以提高铝合金基体的强度,显著改善其耐腐蚀性和焊接性^[13],且价格便宜。随着铝合金中稀土含量增加,细化晶粒作用先增大后减小,在某一直达到最优工艺;当稀土过量时会形成过变质,导致晶粒粗化^[8]。Er 主要以固溶态和第二相的形式存在于基体中,且添加微量的稀土元素可以细化铸态

收稿日期:2021-11-02;修改稿收到日期:2021-11-27
基金项目:内蒙古科技计划资助项目(201802029);内蒙古自治区科技重大专项资助项目(zdxx2018031)
第一作者简介:王慧新,女,1997 年出生,硕士研究生,呼和浩特(01051),E-mail:1392041057@qq.com
通信作者:白朴存,男,1967 年出生,教授,呼和浩特(010051),E-mail:pcbai@imut.edu.cn
引用格式:王慧新,白朴存,崔晓明,等. Er 对 Al-7Si-0.6Mg 合金组织及性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(7): 870-874.
WANG H X, BAI P C, CUI X M, et al. Effects of Er on microstructure and properties of Al-7Si-0.6Mg alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(7): 870-874.

合金晶粒。Fe 在铝合金中是一种有害元素,其可与 Al-Si 形成黑色针状物相,该相性质硬而脆,通常以粗大的针状和鱼骨状穿插于基体 α -Al 中。Fe 相会削弱基体,增加了应力集中源,降低了合金的冲击韧度和伸长率。Al-7Si-0.6Mg 合金中除了针状 Fe 相外,还有汉字状 Fe 相和鱼骨状 Fe 相,Fe 相形态对合金性能削弱程度的强弱为:针状最强,鱼骨状次之,汉字状最弱,因此,应尽量控制 Fe 含量及其形态。本课题所采用的铝合金都将 Fe 的含量控制在 0.1% 之内,并加入不同含量的 Er,分析讨论其含量对 Al-7Si-0.6Mg 合金的组织 and 性能的影响。

1 试验材料与方法

以 Al-7Si-0.6Mg 为原材料,Er 以 Al-2Er 中间合金的形式加入。制备流程为:铝合金在 750 ℃ 熔化,降温至 710 ℃ 时加入变质剂搅拌、除渣,静置 3~5 min。将石墨棒插入 Al 液中,通入氩气,再除气,5 min 后除渣。保温静置 10 min 后浇注于预热 200 ℃ 的钢锭模中,随炉冷却 30 min,得到合金试样尺寸为 $\phi 40\text{ mm} \times 50\text{ mm}$,表 1 为 Al-7Si-0.6Mg 合金的化学成分。

表 1 Al-7Si-0.6Mg 合金的化学成分

编号	w_B					%
	Si	Mg	Fe	Er	Al	
1	6.88	0.54	0.096	—	余量	
2	6.00	0.54	0.096	0.076	余量	
3	6.41	0.50	0.100	0.140	余量	

对不同 Er 含量的 Al-7Si-0.6Mg 合金铸件取样,加工成 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体。分别使用 500、800、2000 号砂纸依次打磨,并用 P-1 型抛光机抛光制备金相试样。采用 Axio Image A1m 金相显微镜、QUANTA FEG650 型扫描电镜和配套的能谱仪对合金的显微组织进行观察、分析。并采用 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析,扫描速度为 3 °/min,扫描角度为 10°~90°。采用 Gatan691 型离子减薄仪对透射试样进行制样,采用 Talos F200X 透射电镜研究形成的第二相。采用 HVS-30Z/LCD 型维氏硬度计对合金硬度进行测试,载荷为 24.5 N,保压时间为 10 s,测试结果取 10 个位置的平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 XRD 及 SEM 分析

图 1 为 Al-7Si-0.6Mg 合金的 XRD 图谱。结合 PDF 卡片可以初步判断 Al-7Si-0.6Mg 合金主要以基体 α -Al、共晶 Si 和 π -Al₃Si₆Mg₃Fe 相构成。由于 Er 含量较低,图谱中未检测到 AlEr₂Si₂ 相对应的衍射峰。

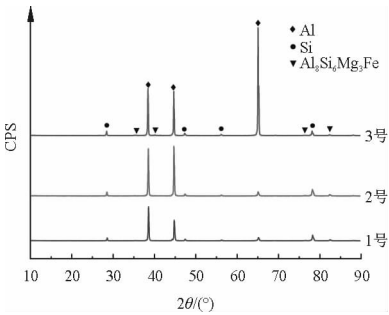


图 1 不同 Er 含量下的 Al-7Si-0.6Mg 合金的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of Al-7Si-0.6Mg alloys with different Er contents

图 2 和表 2 分别为 Al-7Si-0.6Mg 合金的 SEM 形貌和 EDS 分析。根据 EDS 分析,A 点为 α -Al 基体;B 点为共晶 Si 相;结合面扫描和 EDS 结果可以看出,C 点骨架状相主要由 Al、Si、Mg、Fe 及少量的 Er 元素构成,初步判断其为 π -AlSiMgFe 相;D 点灰白色针状相主要含 Al、Si、Fe 和 Er,除去 Mg 的影响,判断其为 β -AlSiFe 相。当 Er 吸附在 Fe 相上时,Fe 相的生长需要 Al、Si、Fe 等元素经过稀土层扩散至 Fe 相内。由于 Er 元素在铝合金中的溶解度很小^[14],因此有稀土元素的析出。析出的元素极易吸附在 Fe 相界面,二者发生物理化学反应,结合 EDS 结果可知,Er 进入富 Fe 相内。E 点亮白色岛状相主要元素为 Er、Al、Si,Fe 相 11.85% 除去少量 Mg 的影响,判断该相为 AlEr₂Si₂。AlEr₂Si₂ 为正交晶体,在形成过程中会消耗粗大的共晶 Si 及 α -Al,因此对共晶 Si 的变质和 α -Al 的细化效果都有帮助,从而提高合金的力学性能。

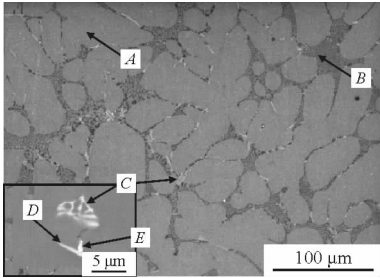


图 2 Al-7Si-0.6Mg 合金的 SEM 形貌
Fig.2 SEM image of Al-7Si-0.6Mg alloys

表 2 图 2 中选定点的 EDS 结果
Tab.2 EDS results of selected points in Fig.2

位置	w_B					x_B					%
	Al	Si	Mg	Fe	Er	Al	Si	Mg	Fe	Er	
A	93.58	6.42	—	—	—	95.63	4.37	—	—	—	
B	65.55	30.16	1.83	2.46	—	66.40	31.25	1.05	1.30	—	
C	57.40	12.01	11.87	14.38	4.34	61.68	12.40	12.93	12.25	0.74	
D	57.29	23.7	1.07	11.85	6.09	62.45	20.69	2.19	10.61	4.06	
E	41.29	16.56	2.12	—	40.13	62.27	24.00	3.55	—	10.17	

2.2 Er 对初生 α -Al 相的影响

图 3 为进行细化处理前后的 Al-7Si-0.6Mg 合金显

微组织。可以看出,合金主要由初生 α -Al 相和共晶 Si 组成。未添加稀土的合金中,初生 α -Al 相大部分以粗大的、不规则的树枝晶存在,且枝晶间距较大。从图 3b 可以看出,添加少量 Er 时,初生 α -Al 相的形貌发生变

化,粗大的枝晶组织得到细化,枝晶间距减小。随着 Er 含量继续增加, α -Al 晶粒尺寸重新粗化(见图 3c),这是由于添加 0.2% 的 Er 导致离异共晶产生,说明 Er 对 Al-Fe 合金的变质作用存在临界值^[15,16]。

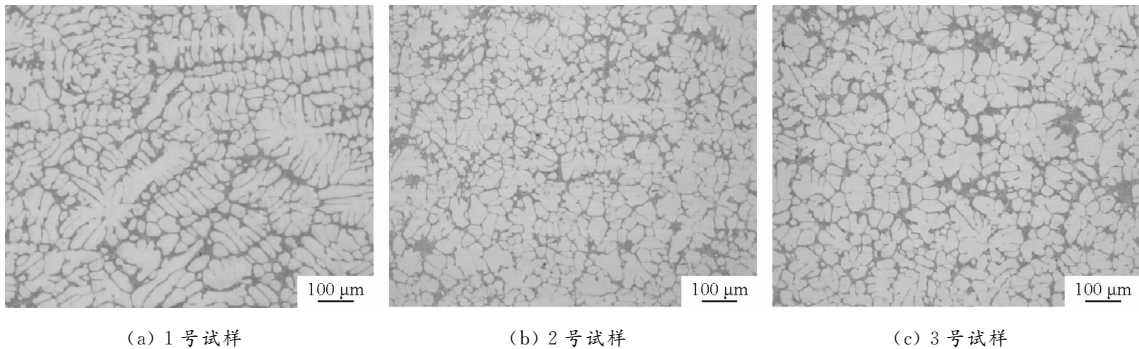


图 3 不同 Er 含量的 Al-7Si-0.6Mg 合金的金相组织

Fig.3 Optical micrographs of Al-7Si-0.6Mg alloys with different Er addition

由于铝合金中的 α -Al 是初生相,且 Er 的原子半径大于 Al,性质较活泼,熔于铝液中极易填补合金相的表面缺陷,使得新旧两相界面张力降低,提高晶核的生长速度。同时还在晶粒与合金液之间形成表面活性膜,阻止晶粒长大,细化合金组织。且稀土化合物的数量随着稀土含量的增加而增多,并由断续状演变成连续网状。这些断续或连续网状的稀土化合物阻碍了晶粒长大而使晶粒得到细化。

2.3 Er 对共晶 Si 的影响

图 4 为不同 Er 含量的 Al-7Si-0.6Mg 合金中共晶 Si 的形貌。从图 4a 中可以看出,未加 Er 时,共晶 Si 主要以短棒状和针状的形式存在。随着 Er 的加入(0.1%),共晶 Si 相的尺寸变细、变小,沿晶界分布的网状共晶 Si 相范围减小,见图 4b。当 Er 含量为 0.2%,共晶 Si 逐渐细化,由针状逐渐演化为短棒状,见图 4c。随着 Er 含量增多,共晶 Si 逐渐粗化,且形貌都为短棒状,

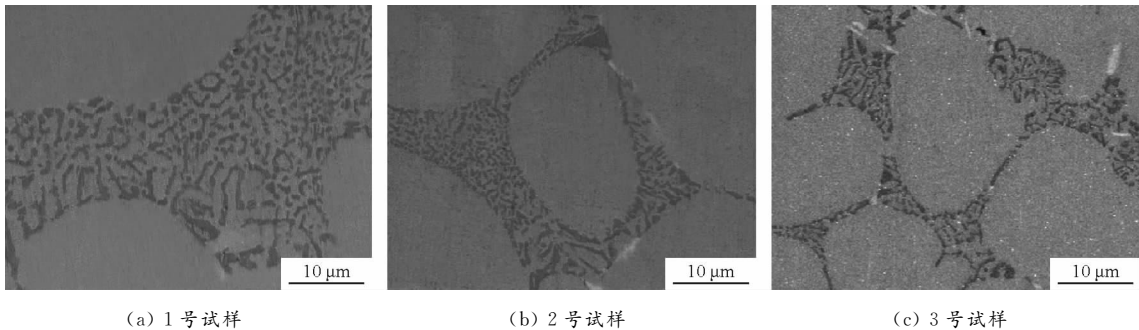


图 4 不同 Er 含量的 Al-7Si-0.6Mg 合金中共晶 Si 的 SEM

Fig.4 SEM morphologies of the eutectic Si in Al-7Si-0.6Mg alloys with different Er addition

见图 4c。

在 Al-7Si-0.6Mg 合金中,Si 的加入使合金的铸造性能提高。共晶 Si 组织主要分布在 α -Al 枝晶间,其形貌和尺寸对力学性能影响很大,尤其是对伸长率的影响。共晶 Si 尺寸越细小、形态越近于圆形,合金的伸长率越好。因此,推断 Er 有助于细化 α -Al 相、改善共晶 Si 相形貌,且当 Er 含量为 0.1% 时共晶 Si 相形貌较佳。

2.4 试验合金 TEM 分析

图 5 为 2 号试样中 AlEr_2Si_2 相的 TEM 结果。 AlEr_2Si_2 的晶体结构为正交晶系,晶格常数为 $a=0.853\text{ nm}$, $b=0.572\text{ nm}$, $c=0.401\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。该三元相的生成消耗了 Al 和 Si,对细化 α -Al 和共晶 Si 有

很大的帮助,且该三元相的生成也消耗了 Er,影响了异质形核的数目,理想状态是 Er 尽可能参与到异质形

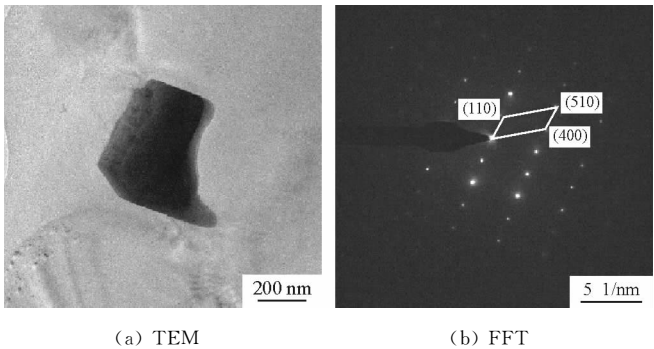


图 5 2 号试样中 AlEr_2Si_2 相的 TEM 和 FFT

Fig.5 TEM and FFT images of AlEr_2Si_2 in specimen 2

核,强化并细化 α -Al 相。但是,在合金浇注的过程中生成该三元相无法避免。综合来看,AlEr₂Si₂相有助于改善合金的微观组织。

图 6 为 2 号试样中的富 Fe 相 TEM 结果。可以看出,合金中存在灰色衬度,板条状相。选定中心点为基准点,通过测量衍射斑右上方向 A 和右方向 B 距中心最近的两个衍射斑点的晶面间距,分别为 $d_A = 0.32$ nm, $d_B = 0.57$ nm,测定夹角为 $\theta_{AB} = 74.68^\circ$,与 PDF 卡片对比可以确定 A、B 的晶面指数分别为 (100)、(102),由于 π -AlSiMgFe 晶体结构为六方晶系,将 A、B 的晶面指数转化为密勒-布喇菲指数,分别为 (10 $\bar{1}2$) 和 (10 $\bar{1}0$),根据晶面夹角公式,计算两个晶面间的夹角 $\theta_{AB} = 74.71^\circ$,与测量结果基本一致,所在衍射花样的晶带轴方向为 [02 $\bar{2}0$],因此确定该相为 Al₈Si₆Mg₃Fe 相。

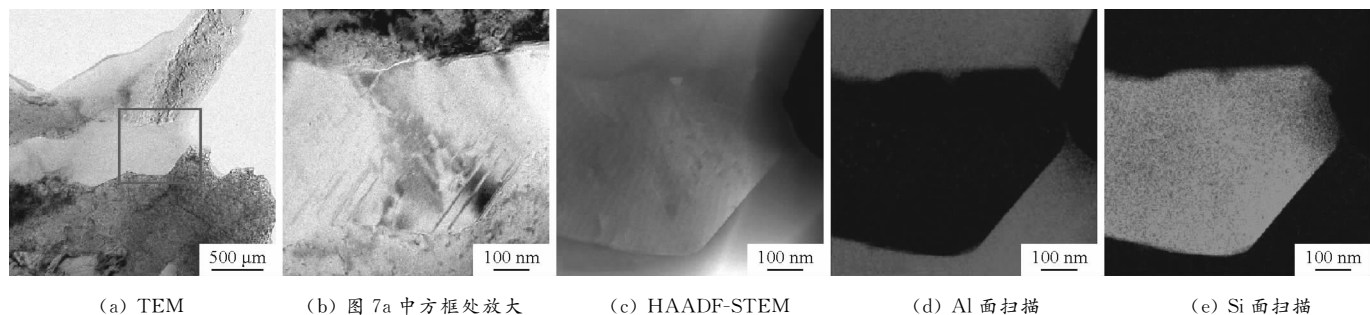


图 6 2 号试样中 Al₈Si₆Mg₃Fe 相的 TEM 和 FFT

Fig.6 TEM and FFT images of Al₈Si₆Mg₃Fe in specimen 2

图 7 为试样 2 中 Si 相的 TEM 和面扫描结果。可以看出,合金中存在长条状相,该相上主要含有 Si,并无 Al 富集,且 Mg 和 Er 在该相上都存在。图 7h 为该相的高分辨图像,对其进行傅里叶变换,衍射斑点标定

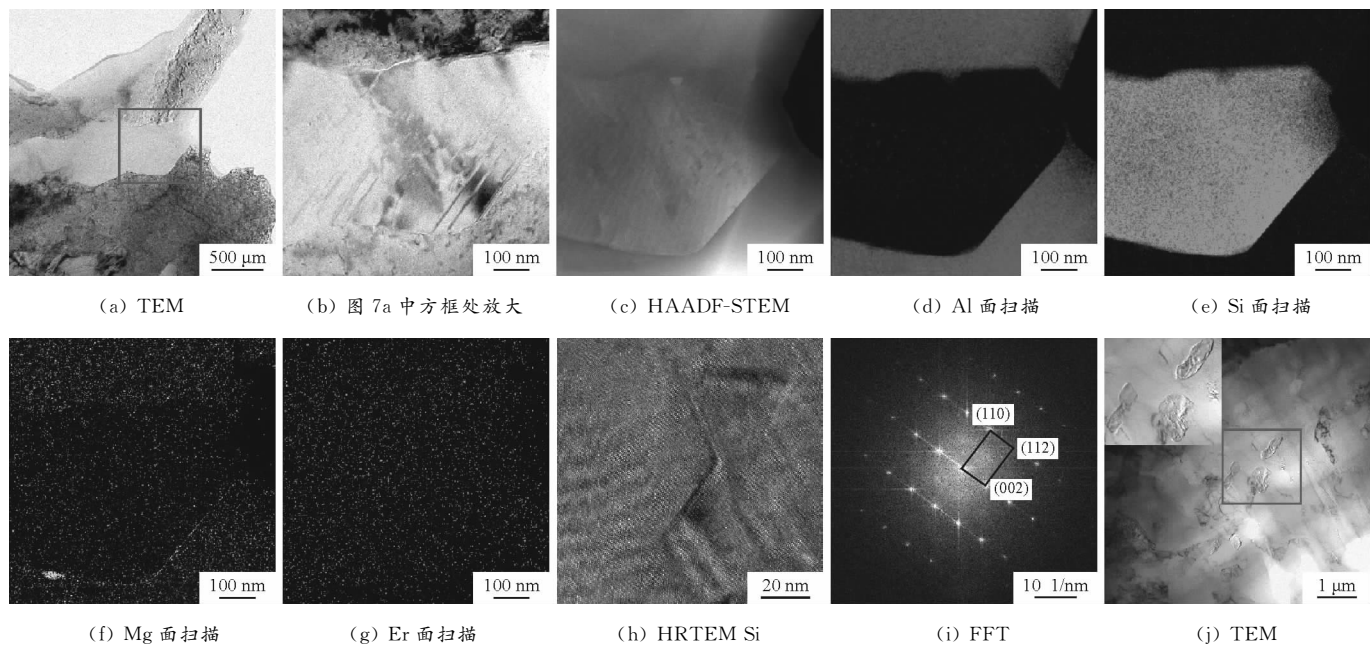


图 7 Al-7Si-0.6Mg-0.076Er 合金中 Si 的 TEM 和 FFT

Fig.7 TEM and FFT images of Si in Al-7Si-0.6Mg-0.076Er alloy

结果见图 7i,所以该相为共晶 Si 相。随着 Er 的加入,从图 7j 框选并放大的区域可以看出,由于层错出现,共晶 Si 发生细化。

目前,被广泛认可的化学元素变质亚共晶 Al-Si 合金的机制为 WANGER R S^[17]提出的“杂质促发孪晶机制”。该机制认为添加合金中的变质元素会在 Si 的生长方向偏聚,产生大量的孪晶。当变质元素与 Si 的原子半径比为 1.646,可以明显降低共晶生长温度,变质元素能将共晶 Si 变质为纤维状,并且可以观察到变质元素在 Si 中存在偏聚且产生大量的多层孪晶。

从图 7h 中可以看出,变质后的共晶 Si 表面观察到很多层错,而非孪晶。Er 的原子半径为 0.175 7 nm, Si 的原子半径为 0.146 nm,二者半径比为 1.023,与 1.646

还存在一定差距,所以未形成孪晶。这是由于随着结晶过程不断进行,吸附在共晶 Si 沟槽中的稀土原子并未全部随固液界面的推移而推移,而是有相当一部分嵌入 Si 相晶格中成为异类原子缺陷,引起晶格畸变^[18]。这种畸变会使 Si 不按次序生长,在更多的方向产生分支,且分支不断增多,由于层错的存在,使得此处极易溶断,这样共晶 Si 就由原来的块状或针状转变为纤维状或颗粒状,起到变质作用。

2.5 合金的力学性能

图 8 为不同 Er 含量下 Al-7Si-0.6Mg 合金的力学性能。由图 8a 可以看出,未添加 Er 时合金硬度(HV)为 78.52。当 Er 含量为 0.1%时,硬度(HV)最高,为 96.74,提高了 23.2%。通过与合金微观组织的对比观

察可初步判断,晶粒球化越好,共晶 Si 越细,合金的硬度越高。这是因为合金的晶粒越细,晶界面积越大,位错障碍越多,需要协调的具有不同位向的晶粒越多,金属塑性变形的抗力越高,从而金属硬度得到提高。

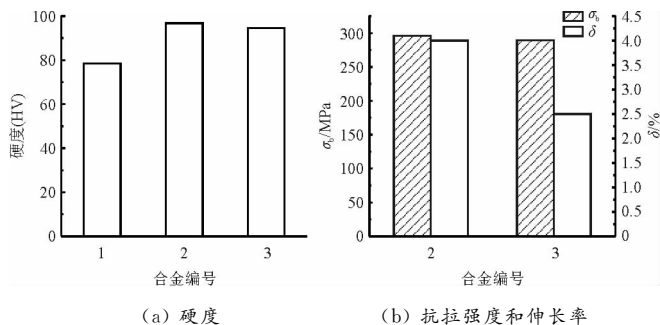


图 8 Al-7Si-0.6Mg 合金的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of Al-7Si-0.6Mg alloys with different Er contents

对于传统的 Al-Si 合金,铸态下共晶 Si 呈针状,由于成分不均匀和凝固冷却缓慢,导致局部出现块状初生 Si^[19]。针状共晶 Si 严重割裂基体,容易引起应力集中,降低合金的力学性能。从图 8b 可以看出,当 Er 的添加量为 0.1% 时,伸长率和抗拉强度均较高,分别为 4% 和 296 MPa。

3 结 论

(1) 含 Er 的 Al-7Si-0.6Mg 合金主要物相包括 α-Al、共晶 Si、AlEr₂Si₂ 及富 Fe 相(π-AlSiMgFe 和 β-AlSiFe)。当 Er 含量为 0.1% 时,细化效果最佳,初生 α-Al 相枝晶间距减小,粗大的树枝晶状晶粒逐渐细化。

(2) 加入 Er 后,Al-7Si-0.6Mg 合金中共晶 Si 形貌由针状演变为短棒状,且分布更加均匀。这是由于加入的 Er 作为杂质元素,使共晶 Si 产生层错,发生溶断,使共晶 Si 变质。

(3) 当 Er 含量为 0.1% 时,Al-7Si-0.6Mg 合金的力学性能最佳,硬度较未添加稀土的合金提升了 23.2%,伸长率和抗拉强度分别为 4% 和 296 MPa。

参 考 文 献

- [1] 王正军,司乃潮,王俊,等.动态复合细化变质对 A356 铝合金显微组织的影响[J].材料工程,2017,45(1): 20-26.
- [2] 仲召军,李龙,周德敬.铸造 Al-Si 合金细化变质处理技术的研究进展[J].铸造,2016,65(3): 242-247.
- [3] TSAI Y C, CHOU C Y, LEE S L, et al. Effect of trace Ce addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys[J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2011, 34(5): 609-616.
- [4] 张秀梅,史志铭,张瑞英.混合稀土变质对 ZL101 铝合金组织和性能的影响[J].轻合金加工技术,2011,39(5): 63-66.
- [5] 曹国剑,左锋,李艳春,等.铝硅合金变质的研究进展[J].材料导报,

2012, 26(17): 112-115.

- [6] MEHDI H, DMITRI V. M. The sequence of intermetallics formation during the solidification of an Al-Mg-Si alloy containing La[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2011, A42(3): 825-833.
- [7] 张建新,高爱华.微量 Y 对 Al-Mg-Si 系合金组织性能的影响[J].航空材料学报,2012,32(1): 6-9.
- [8] TSAI Y C, CHOU C Y, LEE S L, et al. Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1-2): 157-162.
- [9] MARCO C, ELISABETTA G, ALESSANDRO M. Er addition to Al-Si-Mg-based casting alloy: Effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 708: 1 234-1 244.
- [10] 杜青春,臧立根,董艳宾.稀土元素变质 A356 铝合金的研究进展[J].特种铸造及有色合金,2020,40(2): 152-155.
- [11] 黄吉,程和法,杜承信,等.Sc 对 A356 合金组织和性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2015,35(12): 1 318-1 321.
- [12] NIE Z R, JIN T N, ZOU J X, et al. Development on research of advanced rare-earth aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(3): 509-514.
- [13] 石伟和,陈林,杨途才.Er 对 A356 铝合金组织与性能的影响[J].广东化工,2015,42(23): 50-51.
- [14] 杨怀德,龙思远,朱妹晴,等.硼化物、富 Ce 混合稀土对再生 Al-Si 合金中富铁相变质行为的影响[J].稀有金属材料与工程,2016,45(1): 187-191.
- [15] SHI Z M, GAO K, SHI Y T, et al. Microstructure and mechanical properties of rare-earth-modified[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A632: 62-71.
- [16] 梁亚红,史志铭,孙丽,等.Er 对共晶铝铁合金的变质作用[J].金属热处理,2019,44(11): 14-19.
- [17] WAGNER R S. On the growth of germanium dendrites[J]. Acta Metallurgica, 1960, 8(1): 50-76.
- [18] 卢雅琳,于小健,李兴成,等.稀土 Y 对 A356 铝合金微观组织和性能的影响[J].铸造技术,2015,36(10): 2 415-2 418.
- [19] 朱胜,邱六,王晓明,等.Er 添加对 Al-12Si 铝硅合金组织和力学性能的影响[J].热加工工艺,2018,47(18): 78-81.

(编辑:栗万仲)

欢迎关注
“特种铸造”
微信公众号



- | | | |
|--------|---------|--------|
| ● 微官网 | ● 行业动态 | ● 联系我们 |
| ● 微商城 | ● 铸造前沿 | ● 免费推广 |
| ● 本刊会议 | ● 经典案例 | ● 铸造职场 |
| ● 收录动态 | ● 铸造学堂 | ● 产品库 |
| ● 稿件系统 | ● 专利与发明 | ● 企业库 |