

稀土元素 La 对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金组织和性能的影响

赵 燕¹ 张宇博^{1,2} 李廷举^{1,2} 王 玮¹ 李绍威³ 许晨玲³

(1.大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室;
2.大连理工大学宁波研究院; 3.大连汇程铝业有限公司)

摘 要 以 Al-0.5Mg-0.24Si 合金为研究对象,探讨了稀土元素 La 对合金微观组织、导电性能、力学性能及耐腐蚀性的影响。结果表明,La 能与 Si 形成 LaSi₂ 稀土相,并且促进富 Fe 相从 β-Al₅FeSi 向 α-Al₈Fe₂Si 转变。经过热轧和热处理后,适量 La 的加入可提高 Al-0.5Mg-0.24Si 合金的电导率和力学性能。当 La 的加入量为 0.1% 时,合金电导率最高,为 31.80 MS/m;当 La 的加入量为 0.3%,合金抗拉强度为 175 MPa,伸长率为 22%。但 La 的加入会降低铝合金的耐腐蚀性能。

关键词 稀土元素 La; Al-Mg-Si 合金; 电导率; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号 TG146.21; TG146.4⁺5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.10.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Rare Earth Element La on the Microstructure and Properties
of Al-Mg-Si Alloy

Zhao Yan¹, Zhang Yubo^{1,2}, Li Tingju^{1,2}, Wang Wei¹, Li Shaowei³, Xu Chenling³

[1.Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province),
School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology;

2.Ningbo Institute of Dalian University of Technology; 3.Dalian Huicheng Aluminum Co., Ltd.]

Abstract: Taking Al-0.5Mg-0.24Si alloy as object, the effects of rare earth element La on the microstructure, electrical conductivity, mechanical properties and corrosion resistance of Al-0.5Mg-0.24Si alloy were investigated. The results indicate that the combination of La with Si can generate rare earth phase LaSi₂, which promotes the transformation from the β-Al₅FeSi phase to α-Al₈Fe₂Si phase. After hot rolling and heat treatment, the appropriate addition of La can enhance the electrical conductivity and tensile properties of Al-0.5Mg-0.24Si alloy. With the addition of 0.1% La, the electrical conductivity reaches the maximum value of 31.80 MS/m. With the addition of 0.3% La, the tensile strength and the elongation reach 175 MPa and 22%, respectively, whereas the addition of La can reduce the corrosion resistance of Al alloy.

Key Words: Rare Earth Element La, Al-Mg-Si Alloy, Electrical Conductivity, Mechanical Properties, Corrosion Resistance

以 Mg 和 Si 为主要添加元素的 6xxx 系铝合金具有高的比强度、良好的导电性和耐腐蚀性能^[1]。近年来,以高抗拉强度和中等电导率的 Al-Mg-Si 制成的铝合金线材广泛应用于电气工程领域。随着电网建设的不断增加,提高铝合金导线的电导率可以显著降低架空铝合金导线的功率损耗,这对架空铝合金导线的力学性能和电导率提出了更高的要求^[2]。然而,在 6xxx 系铝合金中,不可避免存在有害杂质元素 Fe。Fe 会形成富

Fe 金属间化合物 β-AlFeSi(单斜晶系)和 α-AlFeSi(立方晶系)。其中,β 相是铸态组织中的主导相,在铸态组织中呈不规则的板状或针状,严重降低了铝合金的塑性和抗拉强度。相比之下,α-Fe 相多为 α-Al₈Fe₂Si,铸态组织呈现块状或鱼骨状,对基体性能影响较小。因此,在铝合金生产时应避免产生 β-Al₅FeSi,或使 β 相转化为 α 相^[3~5]。

稀土 La 对 6xxx 系铝合金及其他合金的组织 and 性

收稿日期:2021-05-08;修改稿收到日期:2021-05-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51971048);大连理工大学重点实验室科研专题资助项目(DUT20LAB141);兴辽英才计划团队资助项目(XLYC1808005)
第一作者简介:赵燕,女,1996 年出生,硕士研究生,辽宁大连(116024),E-mail:18434367831@163.com
通信作者:张宇博,男,1985 年出生,副教授,辽宁大连(116024),E-mail:ybzhang@dlut.edu.cn
引用格式:赵燕,张宇博,李廷举,等. 稀土元素 La 对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(10):1 219-1 223.
ZHAO Y, ZHANG Y B, LI T J, et al. Effects of rare earth element La on the microstructure and properties of Al-0.5Mg-0.24Si alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(10):1 219-1 223.

能的影响及作用已有许多研究报道^[6~9]。发现在铝合金中添加 0.1%~0.2% 的 La 可以有效地将 β -AlFeSi 相吸附到 α /L 界面上,使其转变为 α -AlFeSi 相,从而简化均匀化过程^[10]。与此同时,La 可以通过促进 Mg、Si 在母材中的扩散,减少杂质在单位面积晶界中的聚集,改善 Al-Mg-Si 合金的力学性能^[11,12]。但是全过程(包括热加工及热处理)中,稀土改性处理对 6xxx 系铝合金组织和性能的影响报道很少。因此,本课题以 Al-0.5Mg-0.24Si 合金为基体,探究不同 La 含量对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金微观形貌、导电性能、力学性能和耐腐蚀性能的影响,并且研究了热加工和热处理对 La 元素作用机制的影响,为提高 Al-0.5Mg-0.24Si 合金的力学性能,扩大应用范围提供参考。

1 试验材料与方法

试验采用工业纯铝(99.7%,质量分数,下同)、Al-10Mg、Al-30Si 和 Al-10La 中间合金制备 Al-0.5Mg-0.24Si 铝合金。熔炼设备为 5K-12 井式电阻炉。精炼剂为 ZS-AJ2 铝合金精炼剂。首先将纯铝锭放入陶土坩埚内,升温至 760 °C 待其完全熔化,然后依次加入 Al-30Si 和 Al-10Mg 中间合金并搅拌。再加入 Al-10La 中间合金并搅拌后静置,降温至 720 °C,加入精炼剂精炼后扒渣,静置后开始浇注(浇注温度为 700 °C)。在 250-400 型二辊冷轧机上进行热轧,将 8 mm 厚的试样沿同一方向轧制,轧制至厚度为 3 mm 的板材,下压量为 62.5%;固溶时效处理在箱式电阻炉内进行,固溶处理工艺为 510 °C×2 h。后立即进行室温水淬。再经 175 °C×4 h 人工时效处理,随炉冷却。

采用扫描电镜(SEM, Zeiss Supra 55)和透射电镜(TEM, Model EM-002B)对 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的微观组织进行表征。试样经研磨和抛光后,经体积分数为 1% 的 HF 溶液腐蚀。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)分析合金的物相,扫描角度为 20°~100°,

扫描速率为 4°/min。利用 Image J 软件统计第二相面积分数。在室温下,采用涡流仪(DK-60)测试合金的电导率。采用通用试验机(UTM 5105)在室温下测试合金的力学性能,拉伸速率为 1 mm/min。采用电化学工作站(CH1660C)进行电化学分析测试,采用三电极体系,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为 Ag/AgCl(NHE),工作电极为试样,所有测试均在室温下进行,在 3.5% 的 NaCl 溶液中测定合金自腐蚀电位和腐蚀电流密度。

2 试验结果与讨论

2.1 稀土元素 La 对微观组织的影响

图 1 为铸态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的 XRD 图谱。可以看出,未添加 La 时,除 α -Al 相衍射峰外,未出现其他衍射峰。随着 La 含量的增加,可以观察到新的衍射峰出现,为 LaSi₂ 相。说明 La 的加入促进了稀土化合物 LaSi₂ 的生成。Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金铸态显微组织见图 2,La 的加入使合金中第二相的数量和尺寸增加。有研究表明,对于 Al-La-Si 体系,可能存在 4 种三元相,即 La(Al_{1-x}Si_x)₂ (0.075 < x < 0.18)、La(Al_xSi_{1-x})₂ (0 ≤ x ≤ 0.69)、LaAlSi₂ 和 LaAl₂Si₂^[13]。LaSi₂ 相的空间群为 I4₁/amd,属于四方晶系。结合 EDS 结果(见表 1)和 XRD 结果可知,晶界析出的白色针状相为 LaSi₂ 相。未加 La 时,合金内分布有少量的 β -Al₅FeSi 相(见图 2a)。加入 La 后,AlFeSi 相中的 Fe、

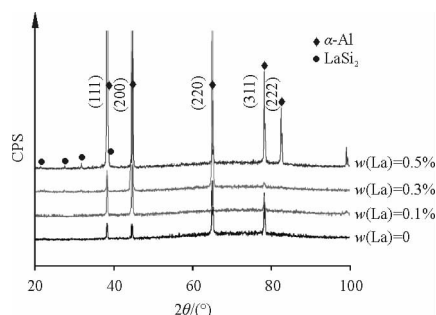


图 1 铸态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of as-cast Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy

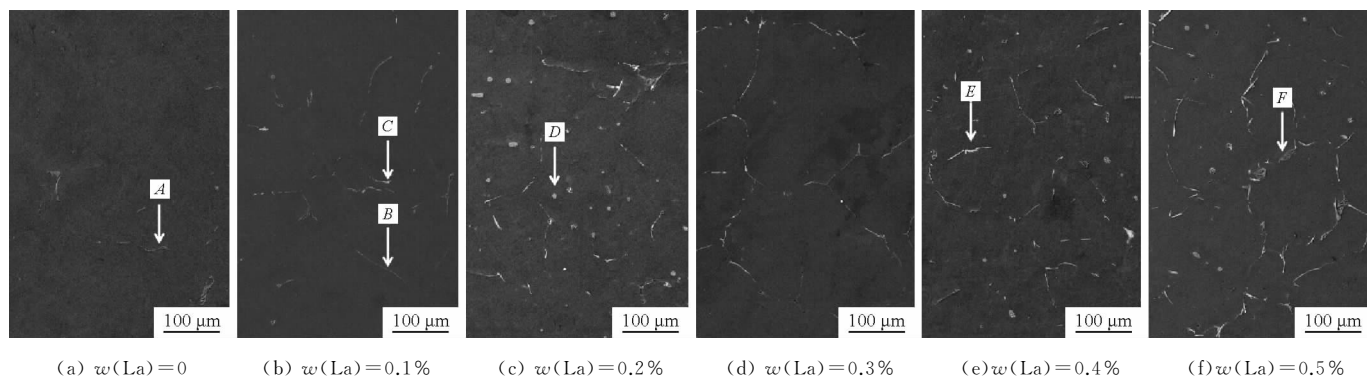


图 2 铸态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的微观组织

Fig.2 The microstructure of as-cast Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy

表 1 图 2 中 A~F 处的 EDS 分析

位置	x_B				$x(Fe)/x(Si)$	化学式
	Al	Si	Fe	La		
A	74.17	11.89	13.94	—	1.17	$\beta-Al_5FeSi^{[3]}$
B	76.17	8.05	15.78	—	1.96	$\alpha-Al_8Fe_2Si^{[3]}$
C	55.07	25.15	—	19.78	—	$LaSi_2^{[13]}$
D	65.51	17.00	6.69	10.80	—	$AlLaFeSi^{[15]}$
E	66.61	18.37	—	15.02	—	$LaSi_2$
F	81.73	6.69	11.58	—	1.73	$\alpha-Al_8Fe_2Si$

Si 的摩尔比大于 1.28^[3], 表明该相为 $\alpha-Al_8Fe_2Si$ 相。当 La 的含量为 0.5% 时, $\alpha-Al_8Fe_2Si$ 相变得粗大。试验结果表明, La 的加入促进了 $\beta-Al_5FeSi$ 向 $\alpha-Al_8Fe_2Si$

转变, 并且改变了该相的形貌。同时, La 的加入也促进了析出白色针状的 $LaSi_2$ 相, 且随着 La 含量的增加, $LaSi_2$ 相占比逐渐增加。La 的加入量为 0.2% 时, 晶内析出了大量球状的 $AlLaFeSi$ 相。进一步增加 La 含量, $AlLaFeSi$ 相的数量明显减少。

热轧态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的微观组织见图 3。经过热轧, 第二相沿轧制方向排列, 粗大的晶粒被拉长并且析出的第二相呈碎片状。但析出的第二相类型并未发生明显的变化, 仍为 $\beta-Al_5FeSi$ 相、 $\alpha-Al_8Fe_2Si$ 相、 $LaSi_2$ 相和 $AlLaFeSi$ 相。经过固溶时效后, 第二相形态和分布与热轧态保持一致, 呈碎片状(见图 4)。

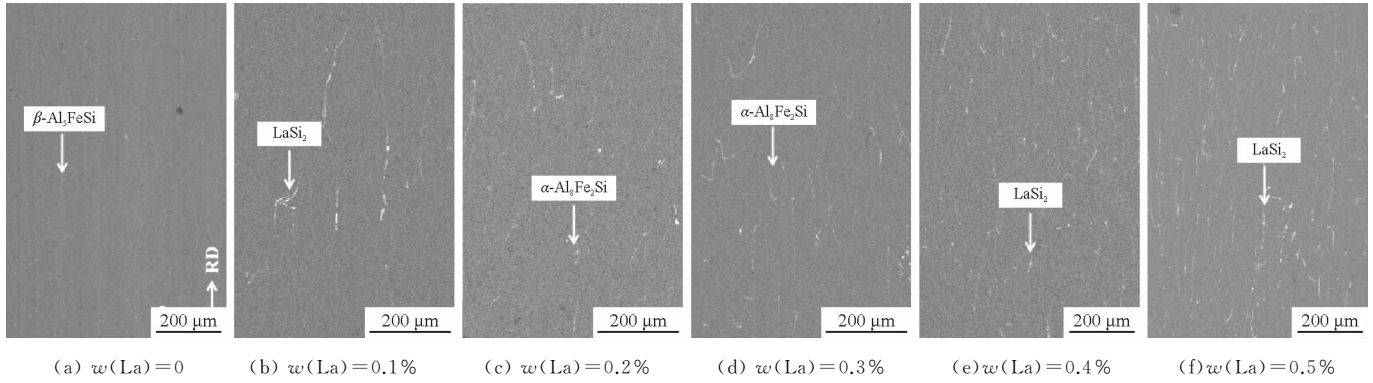


图 3 热轧态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的微观组织
Fig.3 The microstructure of hot-rolled Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy

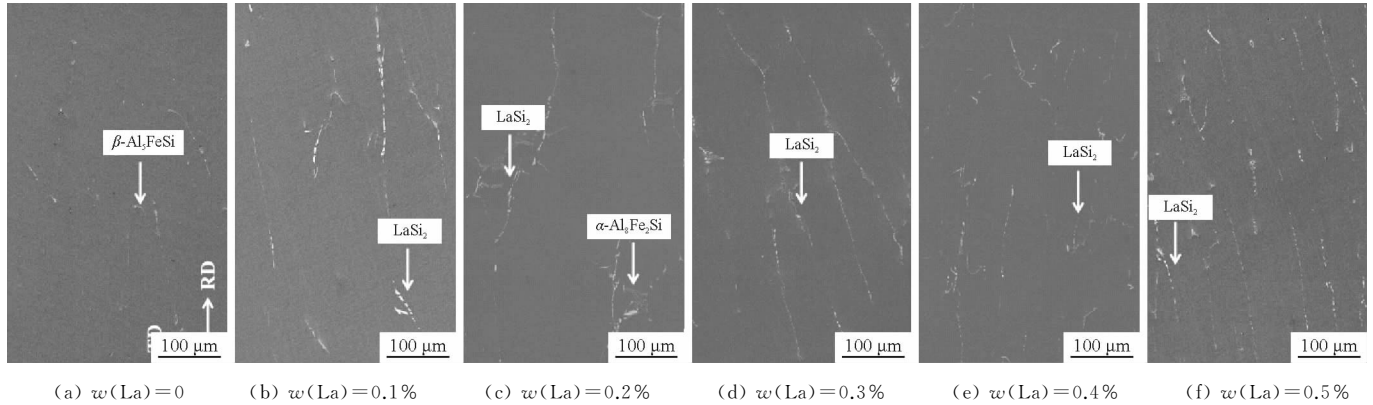


图 4 热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的微观组织
Fig.4 The microstructure of heat-treated Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy

白色析出相为 La_2Si 相, 浅色相为 $\beta-Al_5FeSi$ 相或 $\alpha-Al_8Fe_2Si$ 相。由于合金中加入的 Mg 和 Si 含量较少, 人工时效后, 并未发现 Mg_2Si 相的析出。对不同状态下的 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的第二相面积占比进行了统计, 见图 5。可以发现, 当 La 含量为 0.2% 时, 固溶时效处理后其析出的第二相占比高于其他状态的合金。结合微观组织发现, 铸态 Al-0.5Mg-0.24Si-0.2La 合金内分布着大量球状的 $AlLaFeSi$ 相, 但热处理后, 合金基体中并未发现 $AlLaFeSi$ 相的存在。说明在热轧和热处理过程中, $AlLaFeSi$ 相是不稳定的, 发生了重溶和再结晶, 促进了第二相 $\alpha-Al_8Fe_2Si$ 和 $LaSi_2$ 相尺寸变大。

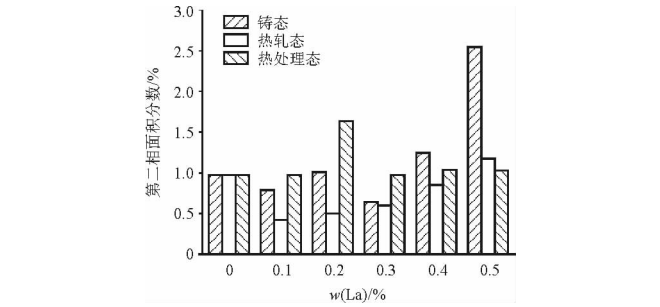


图 5 不同加工状态下的 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金的第二相面积分数
Fig.5 The area percentage of the second phase in Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy under different processing conditions

2.2 稀土 La 对 Al-Mg-Si 合金导电性能的影响

图 6 为 La 含量对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金电导率的影响。可以发现,La 对铝合金导电性能的改善效果较小,且不同状态下铝合金电导率随 La 含量变化的趋势是相似的。在铸态下,当 La 含量为 0.1%,铸态铝合金的电导率提高到了 29.78 MS/m。这是由于 La 的加入促进了 LaSi₂ 相和 AlLaFeSi 相形成,从而降低了铝液中 Si 和 Fe 含量,提高了电导率。热轧后,合金的铸态缺陷减少,致密度变高,析出的第二相破裂,大幅度提高了合金的电导率。但固溶时效后,相对于热轧态铝合金,合金电导率整体下降。表明在固溶时效过程中,部分元素固溶在铝合金中降低了合金的导电性能。当 La 的含量为 0.1%,热处理态铝合金的电导率达 31.80 MS/m,提高了 1.0%。而 La 含量为 0.2%的合金的导电性能最差。结合微观组织观察,该合金内分布的第二相面积分数较大,减少了合金的有效导电面积,使合金的导电性能较差。

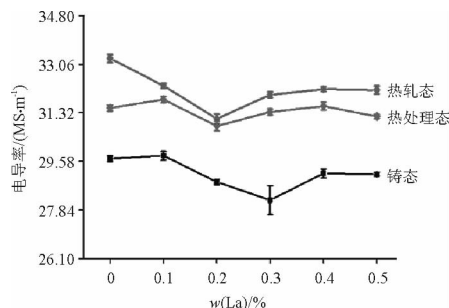


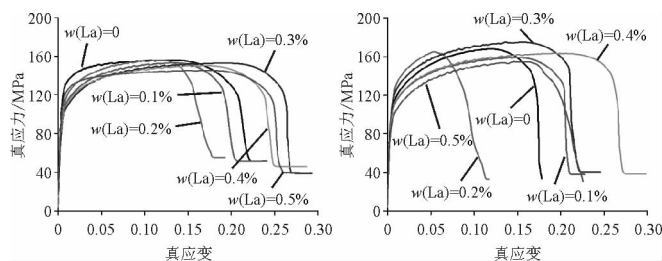
图 6 不同加工状态下 La 含量对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金电导率的影响

Fig.6 Effects of La contents on the electrical conductivity of Al-0.5Mg-0.24Si alloy under different processing conditions

2.3 稀土 La 对 Al-Mg-Si 合金强度和塑性的影响

图 7 为 La 对 Al-Mg-Si 合金力学性能的影响。可以看出,稀土改性处理对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金的抗拉强度有一定的改善效果,也有效提高了铝合金的塑性。对于热轧态 Al-0.5Mg-0.24Si 合金,加入 La 后的试样抗拉强度变化不大。这可能是由于 La 消耗了铝基体中大量的 Fe 和 Si,使得基体软化;并且由于热轧态合金晶粒被拉长,位错增多,但析出的第二相破裂,与基体的弱界面结合力减弱,位错钉扎效果减弱,未能有效地改善合金的力学性能。热处理后,La 含量为 0.3%时,抗拉强度为 175 MPa,伸长率为 22%,分别提高了 4.17%和 29.41%。继续增加稀土 La 时,合金的抗拉强度下降。然而,当 La 含量为 0.2%,合金的伸长率仅为 11%。主要是因为合金析出的第二相面积分数较大,造成应力集中也随之增加,从而使该合金的塑性较差。说明热处理会对稀土改性处理的铝合金性能产生一定的

影响,这与 La 含量相关。

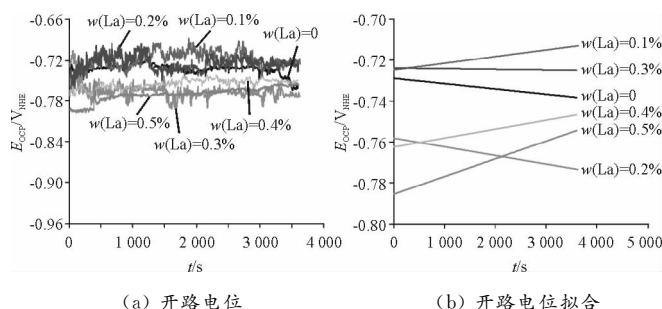


(a) 热轧态 (b) 热处理态
图 7 La 含量对 Al-0.5Mg-0.24Si 合金拉伸性能的影响

Fig.7 Effects of La contents on tensile properties of Al-0.5Mg-0.24Si alloy

2.4 稀土 La 对最终态 Al-Mg-Si 合金腐蚀性能的影响

图 8 为不同 La 含量的热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si 合金在 3.5%的 NaCl 溶液中经 3 600 s 后的开路电位及拟合曲线。在试验过程中,可以看见,少量的氢气泡从腐蚀部位浮出。不含 La 的 Al-0.5Mg-0.24Si 合金开路电位为 -0.756 V_{NHE}。除未添加 La 和 La 含量为 0.2%的合金外,铝合金开路电位值最初很快地增加,在 3 600 s 后达到稳定。当 La 含量为 0.1%,开路电位正移到 -0.714 V_{NHE}。但当 La 含量为 0.2%,开路电位负移到 -0.773 V_{NHE}。进一步增加 La,开路电位正移。根据开路电位结果,当 La 的含量为 0.2%,促进了铝合金的活化作用,腐蚀倾向更大。



(a) 开路电位 (b) 开路电位拟合
图 8 不同 La 含量的热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si 合金在 3.5%NaCl 溶液经 3 600 s 后的开路电位及其拟合曲线

Fig.8 Open-circuit potential and fitting curves of heat-treated Al-0.5Mg-0.24Si alloy with different La contents in 3.5% NaCl solution after 3 600 s

图 9 为不同 La 含量的热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si 合金在 3.5%的 NaCl 溶液中测得的极化曲线。表 2 为各合金自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。可以看出,未添加 La 的铝合金的钝化区明显大于其他合金的钝化区。并且当添加 La 后,自腐蚀电位升高,自腐蚀电流密度增大。因此,La 的加入降低了 Al-0.5Mg-0.24Si 合金的耐腐蚀性。加入适量的 La 对合金的腐蚀性能影响不大。但当 La 含量为 0.2%,合金的自腐蚀电流密度最

大,达到了 $2.64 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,此时合金耐腐蚀性最差。这可能因为该合金析出的第二相 LaSi_2 相和 Al-LaFeSi 相面积占比较大,而加剧了铝合金的腐蚀。

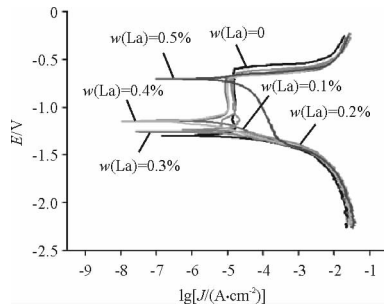


图 9 La 含量对热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si 合金极化曲线的影响
Fig.9 Effect of La contents on polarization curve of heat-treated Al-0.5Mg-0.24Si alloy

表 2 热处理态 Al-0.5Mg-0.24Si-xLa 合金极化曲线分析
Tab.2 Polarization analysis of heat-treated Al-0.5Mg-0.24Si-xLa alloy

w(La)/%	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/($10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	-1.3	1.27
0.1	-1.14	44.995
0.2	-1.237	264.188
0.3	-1.256	108.419
0.4	-1.147	25.044
0.5	-0.706	69.547

3 结 论

(1)在 Al-0.5Mg-0.24Si 合金加入稀土 La 可促进富 Fe 相从 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相转变为 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相,并且改变了该相的形貌。同时,La 与 Si 反应生成了稀土化合物 LaSi_2 相, LaSi_2 相随着 La 含量的增加逐渐增多。 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 和 LaSi_2 相的析出减少了基体中 Fe 和 Si 的固溶,从而提高了其电导率。当 La 加入量为 0.1%时,铸态铝合金的电导率为 29.78 MS/m。热处理后其电导率为 31.80 MS/m。然而,La 的加入促进了第二相的析出,降低了铝合金的耐腐蚀性。

(2)稀土 La 的加入可改善 Al-0.5Mg-0.24Si 合金的力学性能。当 La 含量为 0.3%,热处理后其抗拉强度为 175 MPa,伸长率为 22%,较未添加 La 的合金分别提高了 4.17%和 29.41%,但韧性最差。这可能与铸态析出粗大的 AlLaFeSi 相有关。在热轧和热处理过程中, AlLaFeSi 可能实现了重溶和再析出而促进该合金的第二相 $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 和 LaSi_2 相尺寸变大,成为应力集中源而降低了塑性,并且也加剧了铝合金的腐蚀。

参 考 文 献

[1] WU Y, XIONG J, LAI R, et al. The microstructure evolution of an Al-Mg-Si-Mn-Cu-Ce alloy during homogenization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1): 332-338.

[2] 华明凯. 钕对高强高导铝合金导线材料组织性能的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.

[3] ZHAO Q R, QIAN Z, CUI X L, et al. Influences of Fe, Si and homogenization on electrical conductivity and mechanical properties of dilute Al-Mg-Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666: 50-57.

[4] EIDHED W. Modification of $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ compound in recycled Al-Si-Fe cast alloy by using Sr, Mg and Cr additions[J]. Journal Material Science and Technology, 2008, 24(1): 45-47.

[5] COUPER M J, RINDERER B, YAO J Y. Characterisation of Al-FeSi intermetallics in 6000 series aluminium alloy extrusions[J]. Materials Science Forum, 2006, 519-521: 303-308.

[6] 张向宇,熊计,赵国忠,等. 稀土 La 对 6063 铝合金组织与时效性能的影响[J]. 有色金属, 2010, 62(1): 1-5.

[7] 张太平,熊计,王均,等. 稀土对 6061 铝合金组织和挤压性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2010, 38(6): 33-35.

[8] JIANG W M, FAN Z T, DAI Y C, et al. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2014, A597: 237-244.

[9] REN Y Y, LIU T Y, LI Y M, et al. Effect of La inoculation on composition, content, granularity and mechanical properties of in-situ Al-30% Mg_2Si composite[J]. Materials Science and Engineering, 2017, A704: 119-127.

[10] KUIJPERS N. The dependence of the $\beta\text{-AlFeSi}$ to $\alpha\text{-Al(FeMn)Si}$ transformation kinetics in Al-Mg-Si alloys on the alloying elements[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A394: 9-19.

[11] HOSSEINIFAR M. Effect of Ce and La on microstructure and properties of a 6XXX series type aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science, 2008(43): 7 157-7 164.

[12] WANG S H, ZHOU H P, KANG Y P. The influence of rare earth elements on microstructures and properties of 6061 aluminum alloy vacuum-brazed joints[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352(1-2): 79-83.

[13] HOSSEINIFAR M, MALAKHOV D V. 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.

[14] HOSSEINIFAR M, MALAKHOV D V. Effect of Ce and La on microstructure and properties of a 6xxx series type aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(22): 7 157-7 164.

[15] FU G S, SUN F S, REN L Y, et al. Modification behavior of trace rare earth on impurity phases in commercial purity aluminum[J]. Journal of Rare Earths, 2002, 20 (1): 61-66.

(编辑:栗万仲)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com