工 程 V Is Engineering Ian

Vol. 46 Jan. 2018 No. 1

pp. 67 - 73

稀土 Er 对 A356 铝合金微观组织和力学性能的影响

Effect of Rare Earth Erbium on Microstructure and Mechanical Properties of A356 Aluminum Alloy

> 李晓燕¹,卢雅琳^{1,2},王 健²,周东帅²,杨 林² (1 江苏省高性能材料绿色成形技术与装备重点建设实验室, 江苏 常州 213001;2 江苏理工学院 材料工程学院, 江苏 常州 213001)

> > LI Xiao-yan¹ ,LU Ya-lin¹.² ,WANG Jian² , ZHOU Dong-shuai² ,YANG Lin²

(1 Key Construction Laboratory of Green Forming Technology and Equipment of High Performance Material from Jiangsu Province, Changzhou 213001, Jiangsu, China; 2 Department of Materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China)

摘要:针对传统的 A356 铝合金,添加稀土元素是改善其微观组织并提高力学性能的有效途径。本工作通过示差扫描量 热分析(DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析手段来研究稀土 Er 对铸态 A356 铝合金组织和性能的影响。结果表明,稀土元素 Er 是一种能够显著改善 A356 合金铸态组织的优良变质剂。Er 的加入细化了初生 α -Al 相,二次枝晶间距降低,枝晶臂直径减小,同时对铸态组织中的共晶 Si 起到了变质作用。当 Er 含量达到 0.4%(质量分数,下同)时,细化效果最为显著,二次枝晶间距由 53.6 μ m 减小到 17.5 μ m,共晶硅形貌也由粗大的板条状转变为短棒或圆粒状。与 A356 合金相比,添加 0.4% Er 的合金样品的抗拉强度和伸长率分别提高了 15.1%,29.8%。

关键词: A356 铝合金;稀土 Er;微观组织;力学性能

doi: 10.11868/j. issn. 1001-4381. 2016. 001066

中图分类号: TG294 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2018)01-0067-07

Abstract: For conventional A356 aluminum alloy, the addition of rare earth elements is an effective way to modify its microstructures and improve its mechanical properties. The effect of rare earth Er on microstructures and properties of as-cast A356 aluminum alloy was studied by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that rare earth element Er is a good modifier for A356 aluminum alloy, which is able to improve obviously the microstructure of as-cast alloy. The addition of Er refines the primary α -Al phase, decreases the secondary dendrite arm spacing and the dendrite arm diameter, and modifies the eutectic Si in as-cast structure simultaneously. When the amount of Er reaches 0.4% (mass fraction, the same below), the refinement effect is the most significant, secondary dendrite arm spacing decreases from 53.6 μ m to 17.5 μ m and the morphology of eutectic Si transforms from thick lath-shaped to short rod-like or round granular. Compared with A356 alloy, the tensile strength and elongation of A356 aluminum alloy with the addition of 0.4% Er increase by 15.1% and 29.8% respectively.

Key words: A356 aluminum alloy; rare earth erbium; microstructure; mechanical property

A356 铝合金具有良好的综合性能,其铸造流动性好、气密性小、收缩率小和热裂倾向性小,有亚共晶成分,具有较宽的固液共存区,在航空、汽车等领域得到

了广泛应用^[1-3]。A356 铝合金中初晶 α-Al 相、共晶 Si 形貌在很大程度上决定了合金的力学性能^[4]。在铸造条件下,A356 铝合金中初生 α-Al 枝晶较粗大,共晶 Si

容易形成粗大的针片状,这些粗大的共晶 Si 严重割裂 了基体,使得合金的强度和塑性显著降低。研究表 明^[5-8],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。刘小梅等[9] 研究发现,经稀 土 La 处理过的 A356 铝合金中初生 α-Al 晶粒细小, 分布均匀,几乎没有发达枝晶。张秀梅等[10]研究认 为,稀土元素 Ce 改善了 A356 铝合金的枝晶组织及 共晶硅形貌,使得晶粒细化,提高了合金的力学性 能。黄吉等[11]通过加入稀土 Sc 使 A356 铝合金中的 初生 α-Al 相细化。当 Sc 含量为 0.2%(质量分数,下 同)时,对 A356 合金的初生 α-Al 相细化效果最理 想。Sc变质效果强,其次是La,Ce,但Sc是战略性元 素,价格昂贵。研究发现,将微量稀土元素 Er 添加 到铝及其合金中,不仅可以细化铸态晶粒,而且能够 明显抑制再结晶。Er 还能提高铝及其合金的强度, 改善其耐蚀性和焊接性。另外,Er元素在铝及其合 金中具有与Sc元素相似的作用,而其价格却比Sc便 官很多。因此本课题选用稀土 Er 对 A356 合金变 质,研究 Er 对 A356 合金的微观组织和力学性能的 影响。

1 实验材料与方法

实验用铝合金为商用 A356 铝合金,其化学成分组成如表 1 所示。

表 1 A356 铝合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of A356 aluminum alloy (mass fraction/%)

Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Ti	Al
7.0200	0.4200	<0.0050	0.1200	<0.0050	<0.0100	Bal

制备稀土铝合金时,首先将坩埚预热到 500~550℃再放入 A356 铝合金进行加热,升温至 800℃熔化炉料,此时,添加不同含量的 Al-Er 中间合金,用钟罩将中间合金压入溶液中,并用石墨棒不停搅拌,使稀土分布均匀;待熔体温度降至 700~750℃时,加入除气除渣剂,静置 10min,浇注到预热温度为200℃的金属模具中,可获得不同含量的稀土铝合金。

试样经磨样、抛光后,用 5% HF 水溶液腐蚀试样,在 Nikon-MR5000 金相显微镜和 Sigma 500 扫描电镜上进行微观组织观察,并在 WDW 电子万能材料试验机上进行力学性能测试。

2 结果与分析

2.1 稀土 Er 元素对相及相变温度的影响

图 1 为 A356 铝合金的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,A356 铝合金主要由 Al,Si 相组成,添加稀土元素 Er 后,出现了 Al₃Er 相。

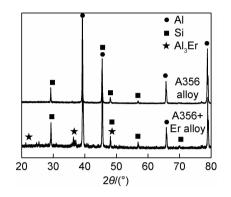


图 1 A356 铝合金 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of A356 aluminum alloy

图 2 为 A356 铝合金添加稀土元素 Er 前后的 DSC 曲线。由图 2 中 A356 合金曲线可以看出,未添加稀土元素时,液相温度大于 625 °C,曲线处于平缓,合金中没有相析出。根据 Al-Er 二元合金相图可知,当共晶温度为 655 °C,共晶点成分约为 6%,存在一共晶体 Al-Al₃ Er [12-14]。从图 2 中 A356+Er 合金曲线可以看出,曲线在 A 点又出现峰值,温度降至 A 点 651. 8°C时,发生共晶反应:L→ α -Al+Al₃ Er,说明合金中析出 Al₃ Er 相,与 XRD 实验结果一致。由于 A356 合金凝固温度范围为 560~630 °C,因此发生反应时,合金处于液态,共晶反应产生的 α -Al 可作为合金初生相的形核核心,从而使 α -Al 得到细化。

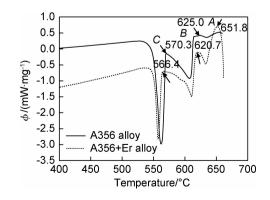


图 2 A356 铝合金的 DSC 曲线 Fig. 2 DSC curves of A356 aluminum alloy

图 $2 中 B 点为 \alpha-Al 形核开始温度, 当温度降至 B 点 时, 发生吸热反应, 此时<math>\alpha-Al$ 相开始析出。从图中

可以看出,添加稀土 Er 元素后, α -Al 形核温度由 625.0℃降低到 620.7℃, α -Al 形核温度的降低说明 Er 的加入抑制了 α -Al 的形核。此外,图 2 稀土的加入使得 DSC 曲线共晶峰左移。当温度降至 C 点时,发生共晶反应: $L \rightarrow \alpha$ -Al + Si, 硅相开始析出,添加稀土 Er 后,共晶点温度由 570.3℃下降到 566.4℃,稀土的加入使得共晶硅的形核温度降低,生长速率减小,难以形成粗大组织,起到较好的变质效果。

2.2 稀土 Er 对 A356 合金组织的影响

2.2.1 稀土 Er 对 A356 合金 α-Al 相的细化 图 3 为不同 Er 含量时 A356 铝合金的微观组织。

从图 3 中可以看出,A356 合金组织是由白色的初生 α -Al 相和黑色的共晶硅相组成的。图 3(a)为未添加 Er 的 A356 铝合金。可以看出 α -Al 呈现出粗大枝晶状组织,分布不均匀。图 3(b) α -(f)为不同 Er 含量下 A356 铝合金的微观组织。可以看出,稀土 Er 的加入,使得 α -Al 尺寸和形貌发生了显著变化。随着 Er 含量的增加,粗大的枝晶组织得到细化,二次枝晶间距减小,分布也较均匀。当稀土含量达到 0.4%时, α -Al 细化效果明显,继续增加 Er 含量,细化效果变化不显著。

图 4 为二次枝晶间距随稀土 Er 含量的变化曲线。可以看出,未添加Er时,二次枝晶间距为53.6μm,随

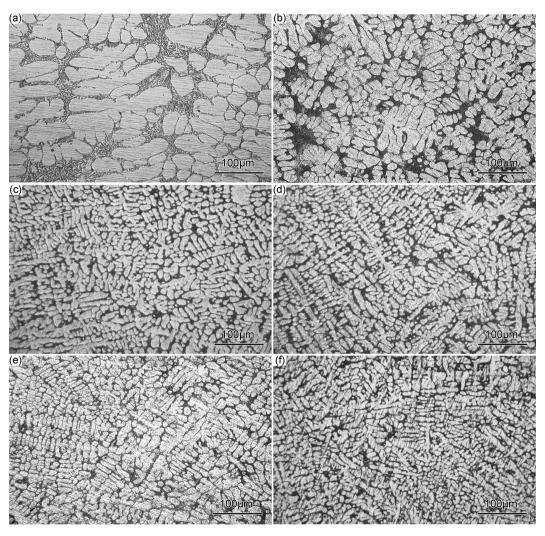


图 3 Er 含量对 A356 铝合金微观组织的影响

(a)0.0%Er;(b)0.2%Er;(c)0.4%Er;(d)0.5%Er;(e)0.6%Er;(f)0.7%Er Fig. 3 Effect of Er content on the microstructures of A356 aluminum alloys (a)0.0%Er;(b)0.2%Er;(c)0.4%Er;(d)0.5%Er;(e)0.6%Er;(f)0.7%Er

着 Er 的加入,间距显著减小。当 Er 含量为 0.2%时,二次枝晶间距减小到 $26.5\mu m$ 。当 Er 含量为 0.4%时,晶粒细化效果十分显著,二次枝晶间距降低到 $17.5\mu m$ 。

但继续增大 Er 含量,间距变化趋势趋于平缓,Er 对二次校晶间距的影响不大。由此可见,当 Er 含量达到 0.4%时,稀土元素对二次校晶间距的影响较为显著。

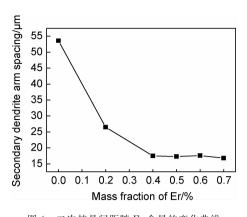


图 4 二次枝晶间距随 Er 含量的变化曲线

Fig. 4 Curve of secondary dendrite arm spacing with Er content

2.2.2 稀土 Er 对 A356 铝合金中共晶硅的变质作用 图 5 为不同 Er 含量 A356 铝合金中的共晶硅形 貌。由图 5(a)可以看出,未添加 Er 时,共晶硅呈粗大的条状或块状,分布很不均匀,硅颗粒平均尺寸为 22.7μm。随着稀土 Er 含量的增加,共晶硅形貌和尺寸得到不同程度的改善,从初始的条状、板条状逐步转

添加 0.2% Er 后,共晶硅有所细化,平均尺寸减小到 14.3μ m,当 Er 含量增至 0.4%时,共晶组织中的硅颗粒 相基 本演 化为短杆状或粒状,平均尺寸为 7.6μ m,细化效果十分明显,当合金中Er含量继续增

变为短棒或圆粒状,如图 5(b)~(f)所示。

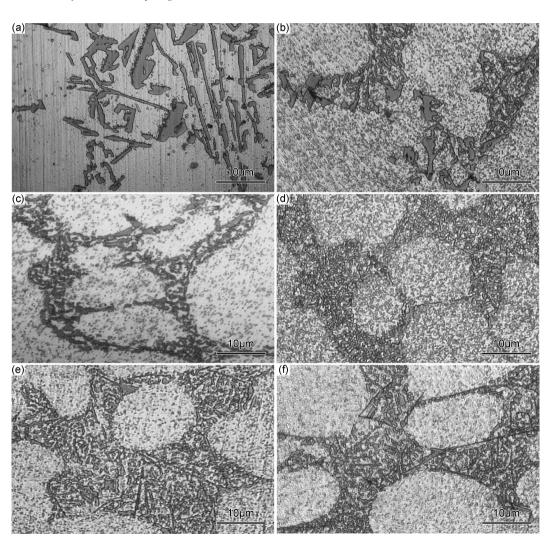


图 5 不同 Er 含量对 A356 铝合金中 Si 相的影响

(a)0.0%Er;(b)0.2%Er;(c)0.4%Er;(d)0.5%Er;(e)0.6%Er;(f)0.7%Er

Fig. 5 Effect of Er content on Si phase of A356 aluminum alloys

(a)0.0%Er;(b)0.2%Er;(c)0.4%Er;(d)0.5%Er;(e)0.6%Er;(f)0.7%Er

加至0.5%时,共晶硅完全变质,呈点状和细小纤维状,分布更均匀,平均尺寸减小到 5.7μ m。当Er含量超过0.5%时,组织中出现了部分针状析出相A,

对其进行扫描及能谱分析可知(如图 6),该针状析出物为含 Al, Er 的物质,结合 XRD 分析可知,针状析出物为 Al_3Er 相。

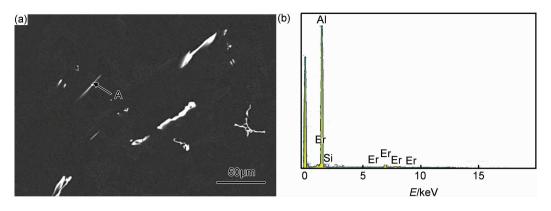


图 6 A356+Er 合金扫描照片(a)及 EDS 能谱分析(b) Fig. 6 SEM image (a) and EDS analysis (b) of A356+Er alloys

图 7 为稀土 Er 对共晶硅宽径比的影响,宽径比越小,表明晶粒越圆整。从图中可以看出,宽径比呈现出 先降后升的趋势,未添加稀土时,共晶硅为粗大的树枝状,宽径比为 5.46,添加稀土后,共晶硅发生变质,越来越细小,在含量为 0.4%时,宽径比减小到 1.26,颗粒圆整。但稀土含量继续增大时,宽径比随之增大,这主要是由于组织中出现了如图 5(e),(f)中细长的针状 Al₃ Er 相。

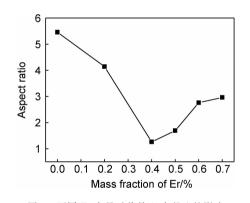


图 7 不同 Er 含量对共晶 Si 宽径比的影响 Fig. 7 Effect of Er content on the aspect ratio of eutectic Si

2.3 稀土 Er 对 A356 铝合金力学性能的影响

图 8 为不同 Er 含量下 A356 铝合金的力学性能。 从图 8 可以看出,未添加 Er 的 A356 合金,其抗拉强度仅为 147.3 MPa,伸长率为 4.7%;随着稀土 Er 的增加,材料的抗拉强度和伸长率逐渐增加。当 Er 添加量增加到 0.4%时,合金抗拉强度达到最大值169.5 MPa,提高了 15.1%,伸长率提高了 29.8%。但当 Er 含量超过 0.4%时,抗拉强度和伸长率稍有下降,这是由于 α -Al 晶粒尺寸有所增大,共晶硅形貌较之前有所变差(宽径比增大),导致合金的力学性能有所下降。综合分析可知,当稀土元素 Er 含量为 0.4%时, A356 合金的综合性能较优。

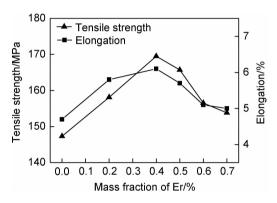


图 8 不同 Er 含量对 A356 铝合金力学性能的影响 Fig. 8 Effect of Er content on the mechanical properties of A356 aluminum alloys

2.4 分析与讨论

A356 铝合金在凝固过程中首先析出 α-Al 相,由于稀土 Er 原子半径比 α-Al 大,在 α-Al 中固溶度有限,因此在凝固过程中,稀土原子不断在固液界面的凝固前沿上富集,引起成分过冷,这种表面富集的稀土元素层降低了 α-Al 的生长速率,阻碍其生长,减小了二次枝晶间距,细化了晶粒。当稀土 Er 加入到铝熔体中,形成 Al-Al₃Er 共晶体,共晶温度为 655 $^{\circ}$ C,大于A356 的液相线温度 615 $^{\circ}$ C,当铝熔体开始凝固时,共晶体 Al-Al₃Er 中的 α-Al 成为结晶的晶核,从而起到细化晶粒和二次枝晶的作用[15]。

随着凝固过程不断进行,稀土 Er 元素在析出的硅相前沿形成成分过冷,吸附在硅相的生长孪晶上,抑制了硅相的原生长方向,使得生长方向发生改变[16]。吸附在硅相孪晶沟槽中的稀土原子并不全部随固液界面的推移而推移,而是有一部分嵌入硅相晶格中成为异类原子缺陷,引起晶格畸变。这种畸变会使硅在更多的方向产生孪晶,使共晶硅由粗大的板条状转变为细小的圆粒状、短棒状,具有明显的变质作用。由于稀土Er元素阻碍了硅相的生长,引起共晶硅产生多重孪

晶,孪晶数量的增加使硅的尺寸发生变化,板片状硅晶体变成短棒状共晶硅,达到变质效果[17-18]。

稀土 Er 在 A356 铝合金中主要分布在 α-Al 相和晶界处,使枝晶组织和共晶硅相细化^[19]。当稀土 Er 含量较低时,元素 Er 主要固溶在基体中,起固溶强化作用,或是偏聚在晶界处,对晶界起强化作用,随着 Er 含量的增加,合金中析出细小的 Er 相,对合金起弥散强化作用,当稀土 Er 含量高于 0.4% 后,析出相随着Er 含量的增加而长大,并在晶粒内或晶界析出,晶界的析出相导致晶界强度降低,使合金的强度下降^[20]。加入稀土 Er 后,α-Al 相得到有效细化,减小了二次枝晶间距,同时粗大的硅相转变为细小的颗粒状,对基体的割裂作用减小,提高了拉伸性能。综上分析,稀土Er 含量在一定范围内能起到细化晶粒的作用,以固溶强化、弥散强化的方式改善合金的性能,当稀土 Er 含量为 0.4%时,对 A356 合金的细化效果较佳。

3 结论

- (1)稀土 Er 对 A356 合金中初生 α -Al 相有细化作用。加入 Er 后能使 A356 合金的 α -Al 分布均匀,二次枝晶间距减小,枝晶臂细化。二次枝晶间距从53.6 μ m 減小到 17.5 μ m。
- (2) 稀土 Er 是 A356 合金的一种优良变质剂。稀土 Er 对 A356 合金中共晶 Si 的形态有变质作用,共晶 Si 由粗大的针片状变为圆粒状、短棒状,硅颗粒平均尺寸从 22.7 μm 减小到 5.7 μm。
- (3)合适的稀土 Er 能够提高 A356 合金的力学性能。当 Er 含量为 0.4%时,合金抗拉强度和伸长率分别提高了 15.1% 和 29.8%。但当继续增加 Er 含量时,由于 α -Al 尺寸增大,共晶硅宽径比增大,导致合金的力学性能有所下降。对于 A356 合金而言,合适的稀土 Er 含量为 0.4%。

参考文献

- [1] ATXAGA G, PELAYO A, IRISARRI A M. Effect of microstructure on fatigue behaviour of cast Al-7Si-Mg alloy [J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(44):446-450.
- [2] SHIZM, WANGQ, ZHAOG, et al. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 626:102-107.
- [3] 廖恒成,孙瑜,孙国雄,等. 混合稀土对 Sr 变质近共晶 Al-Si 合金组织的影响[J]. 中国有色金属学报,2000,10(5):640-644.

 LIAO H C, SUN Y, SUN G X, et al. Effect of mischmetal on microstructures of near-eutectic Al-Si alloy modified with Sr [J].

 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(5):640-

644.

- [4] KOBAYASHI T. Strength and fracture of aluminum alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 280(1):8-16.
- [5] 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 A, 2011, 42(3):825-832.
- [6] SEBAIE OE, SAMUEL AM, SAMUEL FH, et al. The effects of mischmetal, cooling rate and heat treatment on the eutectic Si particle characteristics of A319. 1, A356. 2 and A413. 1 Al-Si casting alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 486(1/2):342-355.
- [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. ZHANG J X, GAO A H. Effect of micro Y on microstructure and properties of Al-Mg-Si aluminum alloy [J]. Journal of Aeronauti-
- [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.

cal Materials, 2012, 32(1):6-9.

- [9] 刘小梅,刘岚,刘政. 稀土 La 对半固态 A356 铝合金凝固组织的影响[J]. 铸造,2010,59(7):708-711.

 LIU X M, LIU L, LIU Z. Effect of RE on solidification microstructure in semi-solid A356 aluminum alloy [J]. Foundry, 2010,59(7):708-711.
- [10] 张秀梅,史志铭,刘瑞堂,等. 稀土 Ce 变质对 ZL101 合金铸态组织和性能的影响[J]. 铸造,2008,57(8).838-841.

 ZHANG X M, SHI Z M, LIU R T, et al. Effect of rare earth Ce modification on microstructure and properties of as-cast ZL101 aluminium alloy [J]. Foundry, 2008, 57(8):838-841.
- [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):1318-1321. HUANG J, CHENG H F, DU C X, et al. Effects of Sc on microstructures and mechanical properties of A356 alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2015, 35(12):1318-1321.
- [12] 朱世旦,黄晖,聂祚仁,等. Al₃Er 相在 Al-Er 合金中的存在形式 [J]. 轻合金加工技术,2009,37(5):53-59. ZHU S D, HUANG H, NIE Z R, et al. Existing form of Al₃Er in Al-Er alloy [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2009, 37(5):53-59.
- [13] 刘政,许鹤君,罗浩林,等. 电磁搅拌下混合稀土对半固态 A356 合金初生 α 相的细化机理[J]. 中国有色金属学报,2013,23(8): 2110-2117.
 - LIU Z, XU H J, LUO H L, et al. Refinement mechanism of mixed rare earth on primary α phase in semisolid A356 alloy under electromagnetic stirring [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8):2110-2117.
- [14] NOGITA K, YASUDA H, YOSHIYA M, et al. The role of trace element segregation in the eutectic modification of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2):415-420.
- [15] 汪长勤,赵玉涛,张松利,等. 稀土钇对 A356 合金显微组织和拉

伸性能的影响[J]. 机械工程材料,2010,34(1):13-16.

WANG C Q, ZHAO Y T, ZHANG S L, et al. Effect of rare earth Y on microstructure and tensile properties of A356 alloy [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2010,34(1):13-16.

- [16] 闫洪,张敬奇,张苏. 稀土对铝合金变质处理的研究进展[J]. 材料导报,2013,27(22):285-287.
 - YAN H, ZHANG J Q, ZHANG S. Research progress on rare earth aluminium alloy modification [J]. Materials Review, 2013, 27(22):285-287.
- [17] 刘政,胡咏梅. 稀土细化剂对 A356 半固态组织影响的研究[J]. 特种铸造及有色合金,2007(增刊 1):404-407.
 - LIU Z, HU Y M. Research on effect of RE grain-refiner on structure in semi-solid A356 Al alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007(Suppl 1):404-407.
- [18] 邢泽炳, 聂祚仁, 邹景霞, 等. Al-Er 合金铸锭中铒的存在形式及作用研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 234-238.
 - XING Z B, NIE Z R, ZOU J X, et al. Existing form and effect of erbium in Al-Er alloy [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(2):234-238.
- [19] 黄学锋,高原,吴鹏,等. 稀土铒(Er)改性 6063 铝合金铸态微观

组织与性能[J]. 金属热处理,2011,36(2):21-25.

HUANG X F, GAO Y, WU P, et al. Microstructures and properties of 6063 aluminium alloy as-cast modified by rare earth element Er [J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(2):21-25

[20] 孙嫣然,段辉平,康宁. Er 对 Ti-16Al-27Nb 合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2011,21(11):2769-2774.

SUN Y R, DUAN H P, KANG N. Effect of Er on microstructure and properties of Ti-16Al-27Nb alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11):2769-2774.

基金项目:国家自然科学基金项目(51601079); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016030-17)

收稿日期:2016-09-07;修订日期:2017-10-09

通讯作者:卢雅琳(1967一),女,博士,教授,主要研究方向为铸造、半固态成形技术,联系地址:江苏省常州市中吴大道 1801 号江苏理工学院材料工程学院(213001),E-mail;luyalin@163.com

(本文责编:齐书涵)