

稀土对 Al-20Si-2Cu-1Ni 铝合金组织和性能的影响

钟 鼓¹, 吴志斌¹, 吴树森², 长海博文¹

(1. 苏州有色金属研究院有限公司, 江苏 苏州 215026)

(2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 借助金相 (OM)、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 等技术, 研究了富 Ce 混合稀土 (RE) 对 Al-20Si-2Cu-1Ni 高硅铝合金共晶硅变质、稀土化合物及力学性能的影响, 并探讨其机理。结果表明, RE 能有效变质共晶硅, 随 RE 添加量的增加, 变质效果不断增强, 同时针片状 RE 化合物也逐渐增多。RE 通过在凝固前沿富集从而抑制共晶硅的生长, 但是过量的 RE 将导致固溶 Cu、Ni 的针状化合物 (Al_2Si_2RE) 生成, 抵消了共晶硅变质对合金性能改善的一部分作用, 使合金力学性能反而有所下降。添加 0.6%RE 时, 铸态高硅铝合金的抗拉强度和伸长率分别达到最大值, 较变质前分别提高 33% 和 230%。

关键词: 高硅铝合金; 共晶硅; 变质; RE 化合物; 力学性能

中图分类号: TG146.2*1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)11-3004-06

硅含量大于 18% (质量分数, 下同) 的高硅铝合金的耐热性和耐磨性更好, 热膨胀系数更低, 是制造高速增压发动机活塞、缸体等耐热耐磨零部件较为理想的材料^[1-3]。高硅铝合金制备时, 极易出现粗大板片状或多角状初晶硅, 以及长针状共晶硅, 显著降低力学性能^[1-4]。因此, 初晶硅和共晶硅的复合变质处理是高硅铝合金制备的关键。P 是初晶硅较为理想的变质剂, 而 Na、Sr 则对共晶硅变质显著, 但 P-Na、P-Sr 均发生反应, 难以实现复合变质。

RE (稀土) 元素 Ce、Sc、Er、La、Yb 等, 可以较好的变质共晶硅^[5-8], 且 P-RE 不会发生反应, 可作为高硅铝合金有效的复合变质剂。胡慧芳采用镧铈钕型混合稀土处理 Al-24%Si 活塞合金, 使针片状共晶 Si 变质为短杆或蠕球状, 发现合金高温性能提高, 300 °C 时的抗拉强度为 127~154 MPa, 但室温强度较差^[5]。H. K. Yi^[8]侧重于稀土化合物的研究, 发现 Al-25%Si 合金中加入 3%La 后, 析出较多针状富 La 相, 对共晶硅变质和力学性能均产生不利影响。目前, 关于 RE 变质的大部分工作集中在不同 RE 元素的变质效果以及相关因素的影响方面, 很少系统分析变质后 RE 元素在高硅铝合金内部的具体存在形式, 以及在此基础上揭示 RE 及 RE 化合物对高硅铝合金变质效果和力学性能的影响机理。

本研究借助 SEM、EDS 和 XRD 技术, 观察分析了 RE 元素在合金内部的存在形式, 深入研究了混合 RE (主要含 Ce 和 La) 对高硅铝合金组织和力学性能的影响及机理。

1 实 验

实验采用 A00 号纯 Al 锭 (99.7%, 质量分数, 下同)、纯 Cu (99.9%)、纯 Ni (99.99%)、纯 Mg (99.9%)、Al-24%Si 和 Al-10%Mn 中间合金为原材料, 配制名义成分为 Al-20Si-2.0Cu-1.0Ni-0.5Mn-0.4Mg 的高硅多元铝合金。

合金熔炼在 SG-5-12 型坩埚电阻炉中进行, 每一炉次的高硅铝合金为 5 kg, 混合 RE 加入量分别为 0%、0.3%、0.6% 和 0.9%, RE 中 Ce 为 63%, La 为 36%。熔化完毕后于 780 °C 加入 Al-15%RE 中间合金并保温 10 min。升温至 820 °C 后, 采用高纯 Ar 气精炼熔体 15 min, 随后升温至 830 °C 加入 Cu-14P 中间合金, 对初晶硅进行变质处理。P 的加入量为 0.08%, P 变质保温时间为 25 min。经 P-RE 复合变质处理后的高硅铝合金熔体在 820 °C 浇入预热至 150 °C 的金属模具中, 得到图 1 所示 $\Phi 8$ mm 标准拉伸试样。在 WDW3200 微机控制电子万能材料试验机上进行合金材料的力学性能测试。

收稿日期: 2015-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50775086)

作者简介: 钟 鼓, 男, 1983 年生, 博士, 苏州有色金属研究院有限公司, 江苏 苏州 215026, 电话: 0512-88856530, E-mail: zghust@gmail.com

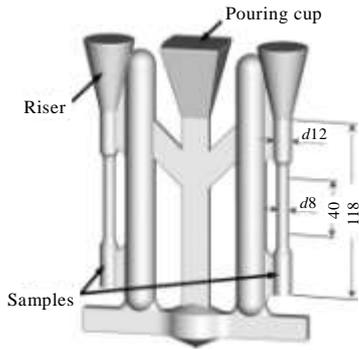


图 1 力学性能试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile samples (mm)

从拉伸试棒上取样，磨样、抛光后，在带有能谱（EDS）的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜（SEM）上，对铝合金的相组成及其成分进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 RE 对 Al-20Si-2Cu-1Ni 合金中硅相的影响

图 2a~2d 是不同 RE 添加量的铸态 Al-20Si-2Cu-1Ni 合金中共晶硅变化的 SEM 照片。合金中未加入 RE 仅有 P 变质时，共晶硅多为长针片状（图 2a）。图 2b 中，加入 0.3%RE 后大部分共晶硅尺寸明显减小，由长针状转变为短棒状，同时共晶硅的尖角处也发生钝化。加入 0.6%RE 时，共晶硅进一步细化，有些甚至变为颗粒状，但仍然有少量长针状的共晶硅相存在。这表明 RE 对共晶硅的变质可能存在不均匀性（图 2c）。继续增加 RE 至 0.9% 时，共晶硅的进一步改善不

明显（图 2d）。

图 3a 和 3b 分别为 P-RE 复合变质前后 Al-20Si-2Cu-1Ni 合金的铸态金相组织照片。由图 3a 表明，未变质的合金组织中初晶硅多为粗大的多角状，尺寸达 100~200 μm，共晶硅为 50~100 μm 的长针状。经 P-RE 复合变质后，初晶硅显著细化至 20~40 μm，分布均匀（图 3b）。此外，共晶硅也得到较好的变质，大多细化为 10~30 μm 的短棒状，但仍有少量针片状共晶硅存在。上述结果表明，在高硅铝合金中加入 0.08%P 和 0.6%RE，能同时有效地变质初晶硅和共晶硅，得到颗粒细小、分布均匀的硅相组织。

过共晶 Al-Si 合金凝固过程中，首先析出初晶硅，而此时 α-Al 相的结晶尚未开始，不足以造成稀土的成分起伏，因而 RE 对初晶硅的变质作用较小。有研究表明^[9]，含 0.29%Ce 的高硅铝合金，α-Al 和初晶硅的 Ce 含量要远小于共晶硅，而且在共晶硅的附近区域出现微区 Ce 富集。这也从侧面证明了 Ce 变质主要对共晶硅起作用。

目前添加化学元素变质共晶硅机制的解释，主要有化学元素通过阻碍共晶硅的形核或者长大来发挥作用。其中，为大家所公认的是 S. Lu 和 A. Hellawell 提出的杂质诱发孪晶理论^[10]：变质前，共晶硅在硅相固液界面前沿固有台阶上快速长大，添加变质剂后，起变质作用的原子态化学元素凝固时吸附在共晶硅的固有台阶上，抑制共晶硅以固有台阶方式快速生长。随后，共晶硅以孪晶凹角机制继续长大，并在生长过程中不断分枝并调整生长方向，从而获得变质组织。该

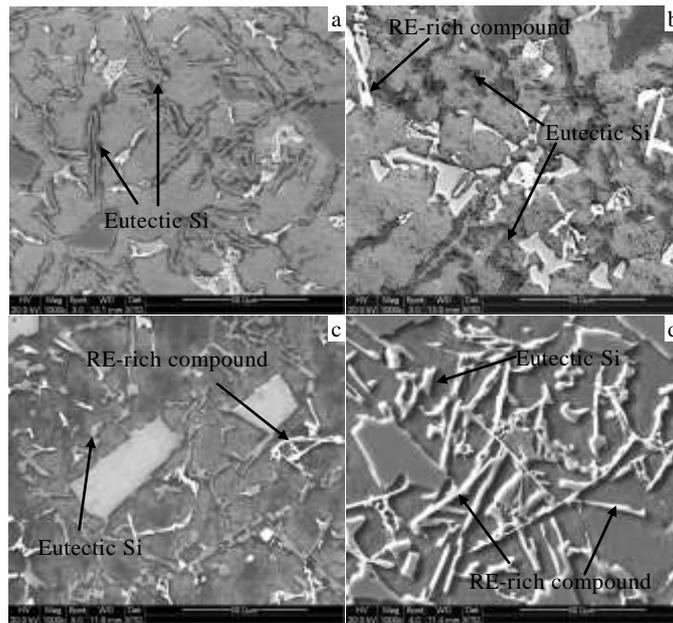


图 2 不同 RE 加入量的高硅铝合金铸态组织 SEM 照片

Fig.2 SEM images of as-cast high silicon aluminum alloy with different RE additions: (a) 0%, (b) 0.3%, (c) 0.6%, and (d) 0.9%

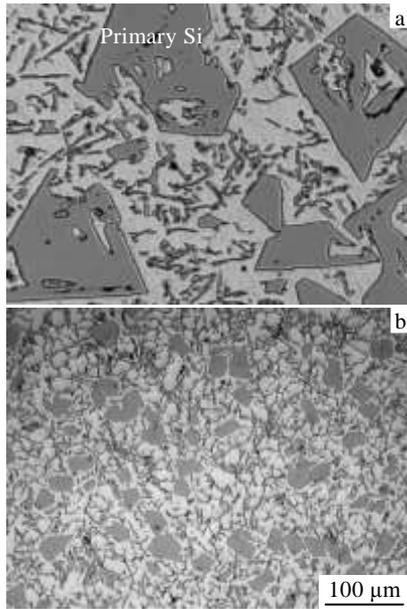


图 3 高硅铝合金光学显微组织

Fig.3 Optical microstructures of high silicon aluminum alloy: (a) without modification and (b) complex modification with P-RE

理论计算得出产生孪晶凹角源的基本条件，是化学元素的原子半径和 Si 的原子半径之比为 1.6475。La 和 Ce 的原子半径与 Si 的原子半径比分别为 1.59 和 1.56，较好的满足促使硅孪晶产生的条件，并诱发硅相在生长过程中发生分枝，从而有效改善共晶硅，使共晶硅的尺寸形貌发生改变。

2.2 RE 对 Al-20Si-2Cu-1Ni 合金中金属间化合物的影响

由图 2b~2d 表明，添加 RE 后合金组织中出现针片状的白色化合物，且随 RE 添加量的增加，该化合物变得更加狭长，同时数量也呈增多趋势。图 4 为图 2b 中白色针片状金属间化合物的能谱分析结果。表明其为含 RE 的多元化合物。为确认富 RE 化合物的成分，继续选取含该化合物的区域进行面扫描能谱分析，其结果如图 5 所示，RE、Cu 和 Ni 元素同时出现。综合上述结果，可以确定这些白色针片状相为含 RE 的 Al-Si-Cu-Ni-RE 多元化合物。

RE 的化学性质活泼，与其交互作用弱小的元素加入 RE 后将促进其固溶，与其交互作用强的则促进 RE 化合物的生成。研究表明，ZL104 中稀土含量>0.3% 后，合金中即明显出现针状富稀土化合物^[11]。下面从热力学的角度来分析稀土化合物的形成过程，及其对共晶 Si 变质和合金性能的影响。

根据公式 (1) 计算温度和标准 Gibbs 自由能的关系

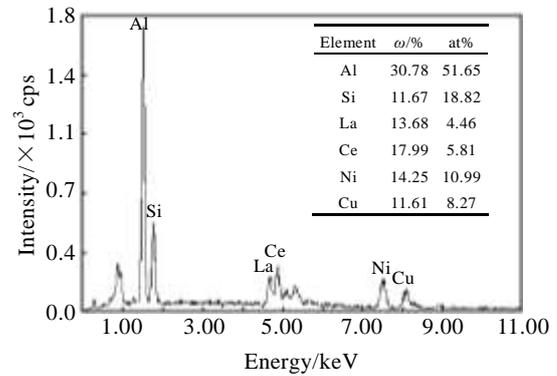


图 4 图 2b 中白色针状析出相的能谱分析结果

Fig.4 EDS spectrum of the white acicular precipitated phase as shown in Fig.2b

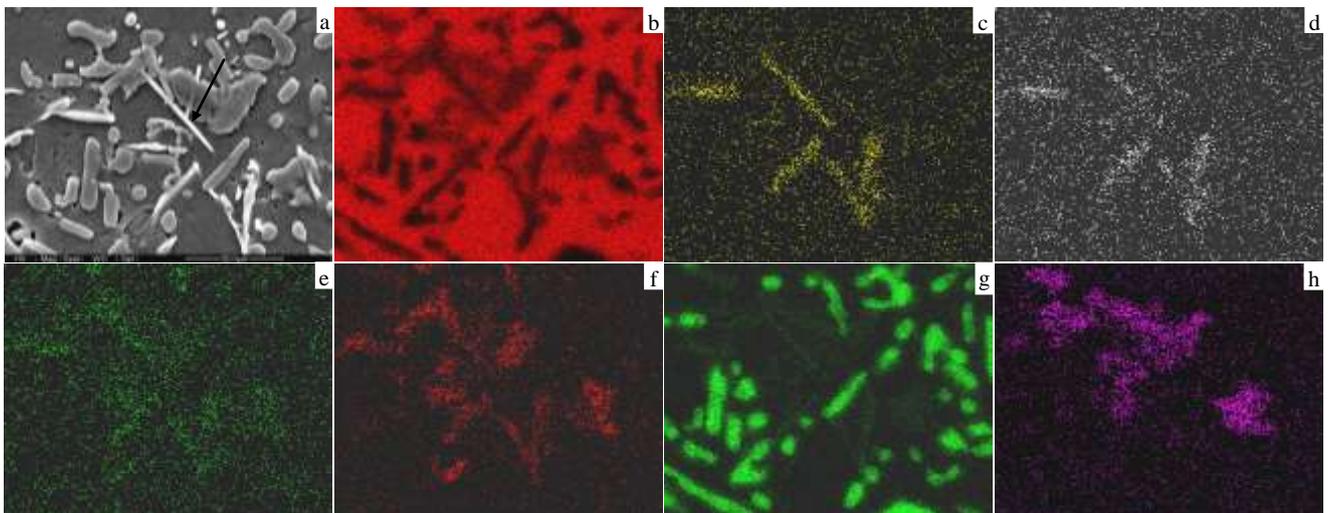


图 5 Al-20Si-2Cu-1Ni-0.4Mg 铝合金 SEM 组织及 EDS 元素面扫描图

Fig.5 SEM image (a) and element map scanning of Al (b), Ce (c), La (d), Cu (e), Ni (f), Si (g), Mn (h) for high silicon aluminum alloy

系，可以判断该体系中反应发生的可能性。

$$\Delta G_T^\theta = \Delta G_{298}^\theta + RT \ln a \quad (1)$$

式中， ΔG_T^θ 是标准 Gibbs 自由能的变化，J； R 是常数，8.314 J/K； T 是热力学温度； a 是反应物和生成物活度的比值； ΔG_{298}^θ 是 298 K 下的 Gibbs 自由能，可以通过公式 (2) 得到：

$$\Delta G_{298}^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta \quad (2)$$

ΔH_{298}^θ 和 ΔS_{298}^θ 分别表示反应焓和熵的变化，可通过公式 (3) 和 (4) 得到：

$$\Delta H_{298}^\theta = \sum (n_i H_{i,298}^\theta)_{\text{生成物}} - \sum (n_i H_{i,298}^\theta)_{\text{反应物}} \quad (3)$$

$$\Delta S_{298}^\theta = \sum (n_i S_{i,298}^\theta)_{\text{生成物}} - \sum (n_i S_{i,298}^\theta)_{\text{反应物}} \quad (4)$$

式中， n_i 是反应物和生成物的摩尔分数， $H_{i,298}^\theta$ 和 $S_{i,298}^\theta$ 是物质在标准状态下的焓和熵，见表 1。

稀土元素 Ce 加入到 Al-18%Si 合金中，进行变质处理的过程中可能会存在以下反应^[12]：



根据反应式(6)，可以计算出 1073 K 下，合金熔体中加入 0.05%Ce 后，标准 Gibbs 自由能变化值 $\Delta G_{1073}^\theta = -144838 \text{ J} < 0$ 。这说明，在低于 1073 K 下，式(6)反应可以自发的从左向右进行。事实上，由于反应(5)和(7)与反应(6)相类似，所以在低于 1073 K 的温度条件下也可以自发进行。根据图 4 中 RE 化合物的成分及其比例关系表可知，Si 和 RE (Ce+La) 的原子比约为 2:1。结合李荣德的研究成果^[13]，可以判断该化合物应为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ 。由图 4 和图 5 表明，该 RE 化合物中还含有一定量的 Cu 和 Ni 元素。这主要是由于 RE 与 Cu、Ni 的交互作用较小，从而促使部分 Cu 和 Ni 元素固溶于 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ 化合物中所致。

由以上分析可知，RE 含量变化对共晶硅变质和针状 RE 化合物的影响机理如下：RE 在 Al 和 Si 相中的固溶度极小，凝固时在固液界面前沿发生富集，当稀土加入量较多时，由于稀土富集较快，可使硅相前沿液相成分较早达到多元共晶成分形成针状 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ 化合物，使成分过冷减小或消失，同时削弱其对共晶硅的变质作用。从图 2d 可以看出，合金中 RE 加入量为 0.9% 时，针状 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ 化合物明显增多，共晶硅的变

表 1 物质的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of different materials

Materials	$S_{i,298\text{K}}^\theta / \text{J K}^{-1}$	$H_{i,298\text{K}}^\theta / \text{J}$	$H_{\text{tr},999\text{K}} / \text{J}$
Ce	69.454	0	2922
Al	28.321	0	-
Si	167.862	0	-
Al_4Ce	161.921	-175 728	-

质效果较 0.6%RE 变质合金略有下降。

2.3 RE 对高硅铝合金力学性能的影响

图 6 为 RE 添加量对铸态高硅铝合金抗拉强度和伸长率的影响曲线。可见，添加适量的 RE，可以有效提高合金的抗拉强度和伸长率。当 RE 添加量为 0.6% 时，合金抗拉强度和伸长率最大，抗拉强度由变质前的 145 MPa 增大至 193 MPa，提高 33%；伸长率由变质前的 0.19% 增加为 0.63%，提高 230%。当 RE 添加量超过 0.6% 时，抗拉强度和伸长率随着 RE 的增加反而降低。

高硅铝合金的力学性能和其组织密切相关。G. J. Cha 等人^[14]研究结果表明，初晶硅和共晶硅是变形过程中裂纹萌生源和扩展通道，裂纹易在硅相内部及硅相和基体的界面产生和扩展。变质前，合金内部初晶硅和共晶硅粗大且棱角尖锐（图 2a、图 3a），容易在尖角处产生应力集中，使得合金在变形时裂纹较早出现和扩展。因此，高硅铝合金的抗拉强度和伸长率在变质前均较低。经 RE 变质后，共晶硅由长针状转变为短棒状，且棱角尖锐程度明显降低，使合金的强度和塑性提高。从 RE 变质硅相对力学性能影响角度分析，合金强度和塑性随 RE 添加量的增加不断提高，超过合适的量时，性能改善趋于平缓。为了更好的理解 RE 对高硅铝合金性能的影响，图 7 中曲线 L1 给出了 RE 对共晶硅的变质作用改善合金性能的变化趋势（图中 σ_0 和 δ_0 分别表示未变质合金的抗拉强度和伸长率）。另一方面，RE 元素易与 Al、Si 等元素形成硬脆的金属间化合物^[15]，如前文中确定的含 Cu、Ni 的白色长针状 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ 化合物。合金受力变形时，此类化合物易在其界面造成应力集中，对合金力学性能产生不利影响。由图 2b~2d 结果表明，随着 RE 添加量的增加，这类针状 RE 化合物数量增多，变得更狭长。因而，从针状稀土化合物对力学性能影响的角度分析，

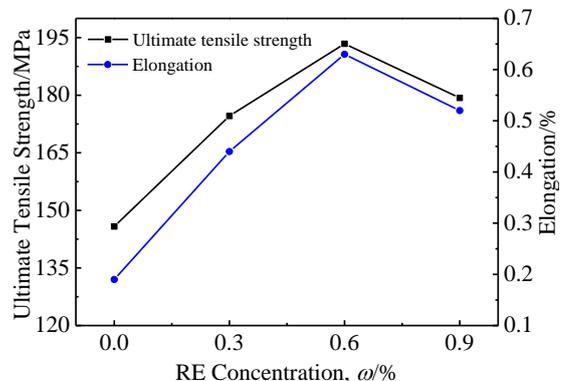


图 6 高硅铝合金的抗拉强度和伸长率随 RE 添加量的变化
Fig.6 Variation of tensile strength and elongation of high silicon aluminum alloy with different RE additions

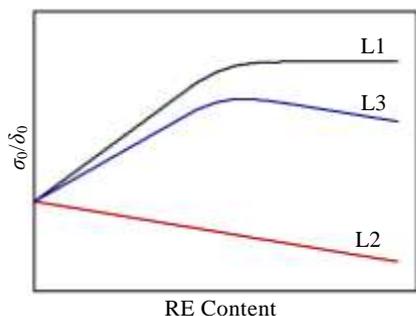


图 7 共晶硅和 RE 化合物对抗拉强度和伸长率的影响示意图

Fig.7 Schematic diagram of effects of eutectic silicon and RE-containing compound on strength and elongation (L1 is variation trend of mechanical properties affected by eutectic silicon; L2 is variation trend of mechanical properties affected by RE compounds; L3 is variation trend of mechanical properties affected by both eutectic silicon and RE compounds)

合金的抗拉强度和塑性随 RE 的增加不断降低,如图 7 中 L2 所示。

基于上述分析, RE 变质时,一方面适当的 RE 可有效改善共晶硅组织,从而提高合金力学性能;另一方面, RE 易和 Al、Si 等元素形成硬脆富 RE 化合物,降低合金的力学性能。当 RE 添加量较少时, RE 和 Al、Si 等元素形成的化合物数量少且分散,对力学性能造成的负面影响较弱,合金力学性能由于其共晶硅得到改善而升高。随着 RE 增加,共晶硅的改善使得合金力学性能不断提高,虽然 RE 化合物的危害作用也在增强,但 RE 产生的正面作用强于负面效果。因此, RE 越多合金抗拉强度和塑性越高(图 7 曲线 L3 前半部分)。当 RE 添加量超过合适值后, RE 对共晶硅的进一步改善较小,但 RE 的增加会形成更多的针状 RE 化合物,导致应力集中加剧,因而合金抗拉强度和塑性随着 RE 增加反而降低(图 7 曲线 L3 后半部分)。基于 RE 变质时合金组织和力学性能的变化曲线,认为 Al-20Si-2Cu-1Ni 合金中的 RE 添加量为 0.6% 时,可获得较满意的合金变质组织及优异力学性能。

3 结 论

1) RE 通过在凝固前沿富集,抑制共晶硅的生长,从而有效细化和改善共晶硅。随 RE 含量的增加,共晶硅的变质效果越好,当 RE 大于 0.6% 时,共晶硅的进一步变质不明显。

2) 未参与变质的 RE,在合金中主要形成固溶 Cu、

Ni 元素的针片状 Al_2Si_2RE 化合物,且 RE 化合物随 RE 添加量的增多而增多。

3) 随着 RE 含量增加,合金抗拉强度和塑性不断提高,RE 添加量为 0.6% 时,抗拉强度为 193 MPa,伸长率为 0.63%,比未加 RE 时分别提高 33% 和 230%。继续增加 RE 含量,由于较多针片状稀土化合物的生成,导致合金的抗拉强度和塑性降低。

参考文献 References

- [1] Choi H, Konishi H, Li X C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 541(15): 159
- [2] Zhang H H, Duan H L, Shao G J *et al. Rare Metals*[J], 2008, 27: 59
- [3] Yu J B, Ren Z M, Deng K. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2011, 24(4): 301
- [4] Ryou M, Kim C H, Kim M H. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2008, 24(1): 48
- [5] Hu Huifang(胡慧芳), Li Huaji(李华基), Kong Fanxiao(孔凡校). *Aluminum Fabrication*(铝加工)[J], 2008, 3: 19
- [6] Li Q L, Xia T D, Lan Y F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 588(20): 97
- [7] Hu Xinping(胡心平), Xie Ling(谢玲), Zhang Juan(张娟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 431
- [8] Yi H K, Zhang D. *Material Letters*[J], 2003, 57(16-17): 2523
- [9] Han Q Y. *Rare Earth, Alkaline Earth and Other Elements in Metallurgy*[M]. Japan: Japan Technical Information Service, 1998
- [10] Lu S Z, Hellawell A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1987, 18: 1721
- [11] Su Weicheng(孙伟成), Zhang Shurong(张淑荣), Hou Aiqing(侯爱芹). *Behavior of Rare Earth in Aluminum Alloy*(稀土在铝合金中的行为)[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1992: 242
- [12] Zhang H H, Duan H L, Shao G J. *Rare Metals*[J], 2006, 25(1): 11
- [13] Li Rongde(李荣德), He Changguo(何昌国), Li Runxia(李润霞) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2008, 57(8): 818
- [14] Cha G J, Li J G, Xiong S M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550: 370
- [15] Wu Guohua(吴国华), Ma Chunqiang(马春江), Wang Yeshuang(王叶双) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(7): 703

Effects of RE on Microstructures and Properties of Al-20Si-2Cu-1Ni Aluminum Alloy

Zhong Gu¹, Wu Zhibin¹, Wu Shusen², Nagaumi Hiromi¹

(1. Suzhou Research Institute for Nonferrous Metals Company Limited, Suzhou 215026, China)

(2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of Ce-rich Rare Earth (RE) on modification of eutectic silicon, formation of RE compound, and mechanical properties of Al-20Si-2Cu-1Ni high silicon aluminum alloy have been studied by optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometry (EDS). The mechanism was also discussed. The results show that, RE can modify eutectic silicon effectively which show better modification with increasing amounts of RE. While it also causes the formation of needle-like RE compounds, which increase in quantity with more RE. The mechanism of eutectic silicon modification is that the growth of eutectic silicon is hindered by the RE elements enriched at solidification front. But the excess RE will lead to the formation of acicular $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ compound containing a few solutions of Cu and Ni elements which can offset partially the improvement of mechanical properties contributed by eutectic silicon modification. As a result, the mechanical performances of this alloy decrease with more acicular $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{RE}$ compounds. With addition of 0.6% RE to the melt, the tensile strength and elongation of cast high silicon aluminum alloy reach maximum values which are improved by 33% and 230%, respectively, compared to the case without RE.

Key words: high silicon aluminum alloy; eutectic silicon; modification; RE-containing compound; mechanical properties

Corresponding author: Zhong Gu, Ph. D., Department of Casting Technology, Suzhou Research Institute for Nonferrous Metals Company Limited, Suzhou 215026, P. R. China, Tel: 0086-512-88856530, E-mail: zghust@gmail.com