

稀土对 Al-3.0wt.%Mg 合金微观组织结构的影响和作用机理

张欣^{1,2}, 王泽华¹, 邵佳¹, 郭珈旭¹, 杨光恒¹

(1. 河海大学力学与材料学院, 江苏南京 211100; 2. 南通河海大学海洋与近海工程研究院, 江苏南通 226300)

摘要: 通过光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 观察分析了不同混合稀土 (37.3wt.% La, 61.5wt.% Ce) 含量的 Al-3.0wt.% Mg 合金微观组织结构和第二相三维形态, 并研究了稀土元素对该合金微观组织影响和作用机理。结果表明: 适量的稀土能够细化 Al-3.0wt.% Mg 合金的晶粒、枝晶和骨骼状富铁第二相, 具有优秀的除杂作用, 并显著提高合金的性能; 过量的稀土会使合金晶粒和枝晶变得粗大, 并在晶界处形成大量粗大的骨骼状 Al₄Ce/Al₄La 相。

关键词: Al-3.0wt.% Mg 合金; 微观组织; 混合稀土; 深腐蚀

随着科学技术的不断发展和进步, 机场、高压变电站等特殊地区产生的电磁波对通信和网络的干扰日益严重。大量通讯电缆产生的电磁波也会造成对周围环境^[1-4]的影响。因此材料的电磁屏蔽功能已成为现代通信器材的必备要求。传统电磁屏蔽材料采用镀锡纯铜, 但我国铜资源稀缺, 因此开发一种替代性电磁屏蔽新材料具有重要的意义。铝镁合金具有比强度高、电阻率低、耐腐蚀性好等综合性能, 被认为是金、银、铜等稀有金属的理想替代材料, 被广泛应用于电磁屏蔽线缆领域^[5-7]。

稀土元素具有“工业味精”之称, 由于其独特的电子层结构, 使其在铝合金中发挥出独特的冶炼、合金化作用。稀土在铝合金中的应用发展迅速, 在诸多领域都取得了令人瞩目的成果^[8-11]。本试验将对不同稀土含量的 Al-3.0% Mg (质量分数, 下同) 合金微观组织和第二相形态进行研究, 进而探索稀土对该合金晶粒尺寸和第二相形貌的影响与作用机理。

1 试验方法

原材料选用高纯铝锭 A00 (>99.8%)、高纯镁锭 (>99.96%) 和 R6535 富铈混合稀土 (37.3% La, 61.5% Ce), 其成分如表 1 所示。试验用合金设计成分含 3.0% Mg, 含稀土分别为 0.05%、0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4%, 实际合金化学成分如表 2 所示。熔炼过程中使用的除气剂为 C₂Cl₆, 加入量为总炉料重量的 0.3%, 覆盖剂为 20% CaF₂ 和 80% 光卤石 (70% MgCl₂, 30% KCl)。

将高纯铝锭放入石墨坩埚中, 用 SG2-5-10 井式电阻炉熔炼, 熔炼温度为 720 °C。待铝锭全部熔化后, 用石墨钟罩将铝箔包裹的混合稀土和镁锭压入铝熔体, 待其全部熔化后进行搅拌。静置 5 min 后, 使用 C₂Cl₆ 除气, 除渣后浇注, 浇注温度为 720 °C。为去除水分对铝熔体质量的影响, 原料及熔炼工具均在 200 °C 下烘烤 2 h。在熔炼过程中, 在铝熔体表面加入覆盖剂, 以隔绝金属液与外界空气直接接触。

金相试样用 SiC 砂纸打磨, 用绒布抛光, 抛光膏选用金刚石研磨膏。显微组织用 Olympus-BX51M 光学显微镜和 Hitach S-3400N 扫描电子显微镜观察。采用电解抛光阳极覆膜试样, 以方便观察晶粒尺寸变化, 电解液为 10% 高氯酸 + 90% 无水乙醇, 抛光电压为 18~22 V, 时间为 10~15 s; 覆膜液为 4~5 mL 氟硼酸 + 200 mL 蒸馏水, 电压

作者简介:

张欣 (1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为先进铝合金制备与加工。电话: 15850503601, E-mail: zhangxin.007@163.com

中图分类号: TG113.12
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2020)01-0051-07

基金项目:

南通市科技计划项目 (JC2018047); 中央高校基本科研业务费项目 (2018B02514)。

收稿日期:

2019-06-20 收到初稿,
2019-09-18 收到修订稿。

16~18 V, 时间为2~3 min。对合金进行深腐蚀观察第二相三维形态, 腐蚀液为10 g碘酒+25 g酒石酸+250 mL甲醇溶液。试样微区元素分布用Horiba-EX250能谱分析仪分析。合金晶粒尺寸和二次枝晶间距通过Image J软件进行测量, 对10个随机视场下不少于100个晶粒和100个枝晶间距进行测量, 计算其平均值。

2 结果与讨论

图1为不同稀土含量的Al-3.0%Mg合金微观组织。为更直观地比较稀土含量对合金组织的影响, 用Image J软件对合金的晶粒尺寸和二次枝晶间距进行测量, 结果见表3。二次枝晶间距是指初生 α -Al的两个二次枝晶中心的直线距离, 它是铸件显微结构的一个重要表征参数, 对合金力学性能有着直接的影响。从图1和表3可以看出, 随着稀土含量的增加, 合金晶粒尺寸和二次枝晶间距均先变小后变大, 在稀土含量为0.12%时, 晶粒尺寸和二次枝晶间距均达到最小值, 分别为227.03 μm 和29.25 μm 。当稀土含量为0.31%以上时, 晶粒尺寸甚至超过未加稀土的合金晶粒尺寸。

图2为不同稀土含量Al-3.0%Mg合金X射线衍射图谱。从图中可以看出, 6种成分的合金主要由 α -Al相构成。在未加稀土和稀土含量为0.06%时, 合金中存在 Al_8Mg_5 相和 FeAl_3 相。作为铝合金中的主要有害组织, FeAl_3 相的存在将导致铝合金强度塑性降低, 耐蚀性变

差。本研究中 FeAl_3 相主要来自原料中的Fe杂质和熔炼过程中使用的铁质工具。随着稀土含量的增加, $\text{Al}_4\text{Ce}/\text{Al}_4\text{La}$ 相的衍射峰强度增强, Al_8Mg_5 和 FeAl_3 衍射峰强度逐渐减弱, 在稀土含量为0.12%时, Al_8Mg_5 和 FeAl_3 峰消失, 出现了 $\text{Al}_4\text{Ce}/\text{Al}_4\text{La}$ 相, 这说明在凝固过程中, 随着合金中稀土含量的升高, 越来越多的 $\text{Al}_4\text{Ce}/\text{Al}_4\text{La}$ 相形成。 $\text{Al}_4\text{Ce}/\text{Al}_4\text{La}$ 相硬度高, 具有较高的熔点, 在高温时不易溶解, 尺寸较小的适量的 $\text{Al}_4\text{Ce}/\text{Al}_4\text{La}$ 相在铝合金中起到增强合金强度的作用。

表1 R6535富铈混合稀土化学成分
Table 1 Chemical composition of R6535 mischmetal $w_B/\%$

La	Ce	Pr	Nd	Fe	S	P	Si
37.3	61.5	0.3	0.2	0.26	<0.1	<0.1	0.05

表2 Al-3.0%Mg合金化学成分
Table 2 Chemical composition of RE-containing Al-3.0%Mg alloys $w_B/\%$

合金编号	Mg	RE	Fe	Al
1	2.97	0	0.14	余量
2	2.98	0.06	0.11	余量
3	3.03	0.12	0.08	余量
4	3.06	0.22	0.10	余量
5	3.02	0.31	0.08	余量
6	2.98	0.43	0.09	余量

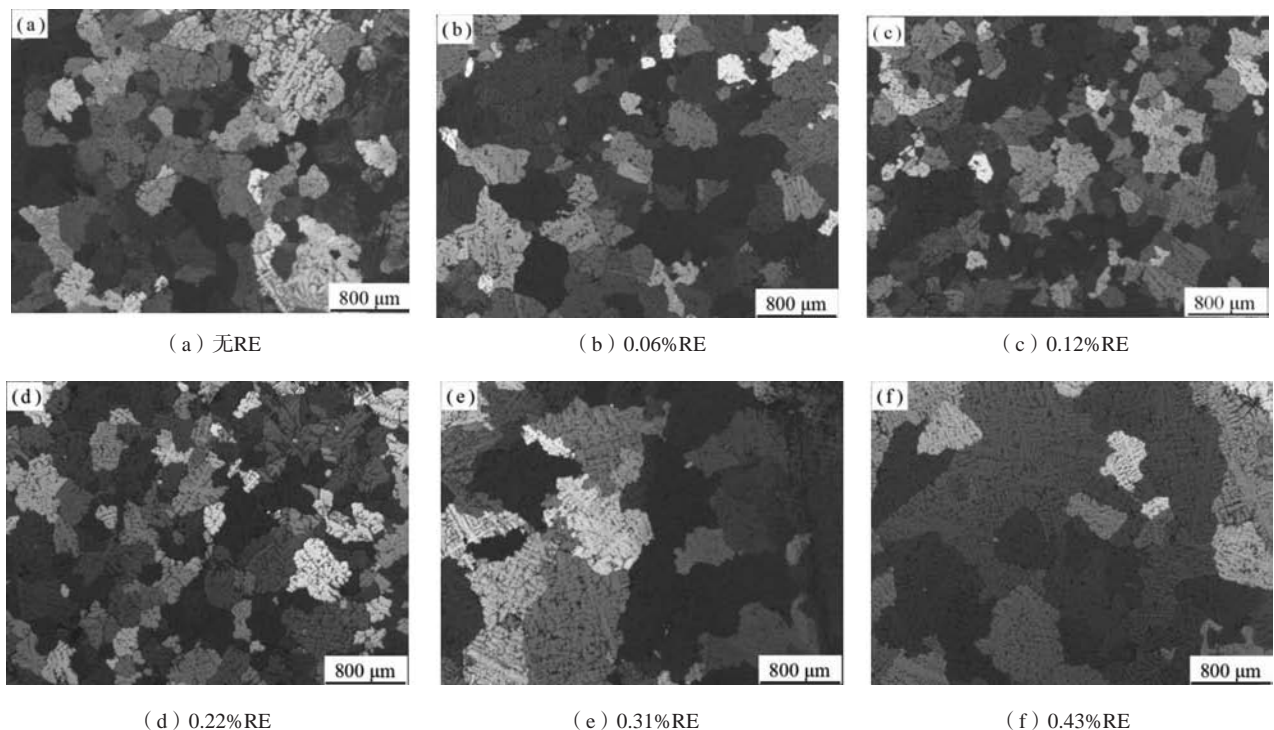


图1 不同稀土含量的Al-3.0%Mg合金显微组织
Fig. 1 Microstructures of Al-3.0%Mg-x% RE alloys

通常认为,加入Ce和La量越多,形成 Al_4Ce 和 Al_4La 相越多,异质形核数量就越大,合金的晶粒应该越细小,但试验表明在合金中稀土含量超过0.31%后,合金晶粒尺寸逐渐变大。稀土Ce和La在铝合金凝固过程中聚集在固液界面前沿,致使溶质元素再分配,造成成分过冷,导致不稳定扰动因素增加,使合金枝晶化加剧,从而减小合金枝晶间距,细化组织。但这种细化作用是有限的,当稀土含量超过0.22%时,稀土会与合金形成粗大的第二相,致使细化效果下降,合金的晶粒尺寸开始变大。W. Kure等人^[12]研究指出, α -Al的二次枝晶间距(SDAS)可通过式(1)、(2)、(3)求得。

$$SDAS=5.5 (Mt_f)^{1/3} \quad (1)$$

$$M = \frac{\Gamma D_1 \ln(C_1/C_0)}{m_L(1-k)(C_0-C_1)} \quad (2)$$

$$k=C_2/C_1 \quad (3)$$

式中: M 为粗化系数; t_f 为局部凝固时间,s; Γ 为Gibbs-Thompson系数; D_1 为液相中溶质扩散系数, m^2/s ; C_1 为共晶浓度; m_L 为液相线斜率; k 为平衡分配系数; C_0 为合金液的原始浓度; C_1 为液相浓度。

由于稀土Ce和La的原子半径远大于Al原子半径,Ce和La很少固溶Al基体中,在合金凝固过程中,Ce和La会聚集在液相/固相界面,导致凝固平衡分配系数 k 降低。由式(2)可知,凝固平衡分配系数 k 的降低会导致粗化系数 M 值的减小,进而使二次枝晶间距减小。但是,当稀土加入量过多时,Ce和La会与Al生成 Al_4Ce/Al_4La 相,消耗一部分溶质原子,导致液相浓度 C_1 减小,从而使 k 增大,粗化系数 M 增大,导致二次枝晶间距增大。

图3为不同稀土含量Al-3.0%Mg合金的SEM图和第二相的EDS分析结果。Al-3.0%Mg合金中存在条形和骨骼状第二相,且主要分布在晶界。当不含稀土或稀土含量为0.06%和0.12%时,第二相数量较少,随着稀土含量的增加,第二相数量增加。结合图2和对第二相能谱分析结果(图3g、h)可知,未加稀土的Al-3.0%Mg合金主要由 α -Al、 Al_3Mg_5 、氧化夹杂物(Point 1)和 $FeAl_3$ 相(Point 2)组成,呈点状、条状和骨骼状。当加入少量稀土Ce和La时,第二相数量减少,同时氧化物夹杂含量明显降低,如图3b、c所示。由图3h-l可知,这时 Al_4Ce/Al_4La 相开始出现,合金中骨骼状富铁相尺寸减小,数量降低,取而代之的是条状含铁相和富稀土相。因此稀土加入量较低时,合金中出现了较小尺寸的 Al_4Ce/Al_4La 相,粗大的富Fe相减少,一定程度地细化了合金中粗大的第二相,并降低了合金中Fe杂质的含量,净化了铝液。但当稀土含量超过0.22%时,第二相数量逐渐增多,尺寸逐渐增大。在稀土含量为0.31%和0.43%的合金中,甚至出现了缩松。

表3 不同稀土含量Al-3.0%Mg合金晶粒尺寸和二次枝晶间距

Table 3 Grain size and secondary dendrite arm spacing of Al-3.0%Mg-x% RE alloys

合金稀土含量/%	晶粒尺寸/ μm	二次枝晶间距/ μm
0	270.98	48.42
0.06	247.43	33.49
0.12	227.03	29.25
0.22	237.39	30.83
0.31	343.92	42.56
0.43	396.88	46.51

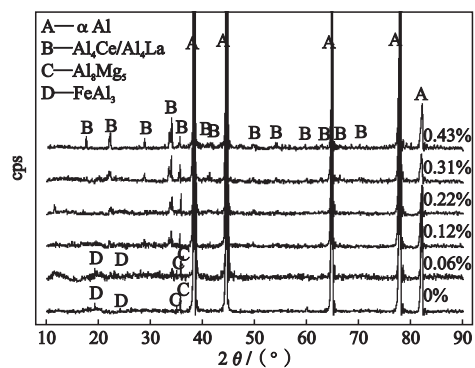


图2 不同稀土含量的Al-3.0%Mg合金X射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of Al-3.0%Mg-x% RE alloys

图3g所示的能谱分析结果表明,不加稀土的Al-3.0% Mg合金中存在一些氧化物夹杂,其化学组成为50.49%Al、21.12%Mg和23.90%O,可以认为是 Al_2O_3 和MgO夹杂。加入稀土后,合金中较少发现氧化物,说明稀土元素在熔炼过程中具有较强的去氧作用,与氧形成的氧化物被去除,起到净化金属液的作用。Ce和La具有未饱和电子层,表现出较高的活性;Ce和La的电负性分别为1.12和1.11,O的电负性为3.44,Al的电负性为1.61,Ce和La与O的电负性差为2.32和2.33,Al与O的电负性差为1.83,因此Ce和La与O具有更大的化学亲和力,更容易发生反应。如式(4)、(5)所示,在熔炼过程中,Ce和La能够与铝熔体中的氧化物发生反应,生成密度比铝熔体大的 Ce_2O_3 (6.867 g/cm³)和 La_2O_3 (6.51 g/cm³),并沉入铝熔体底部以达到消除氧化物夹杂、净化铝液的作用。同理,H的电负性为3.5,Ce和La与H的电负性差值更大,因此稀土的加入,Ce和La会与铝熔体中的H发生如式(6)和(7)的反应,生成稳定的 CeH_2 和 LaH_2 ,进而消除铝熔体中的气体^[13-15],使合金中气孔数量明显减少。

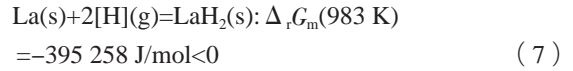
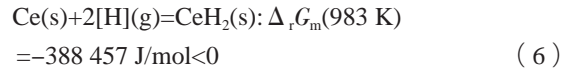
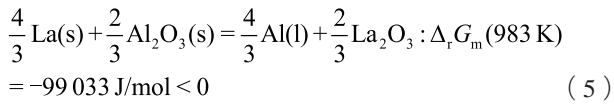
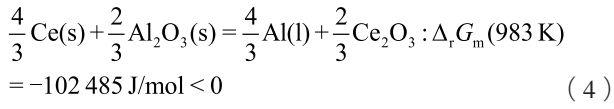


图4为稀土含量为0、0.12%和0.31%的Al-3.0%Mg合金深腐蚀后拍摄的第二相的三维形貌，可见合金中

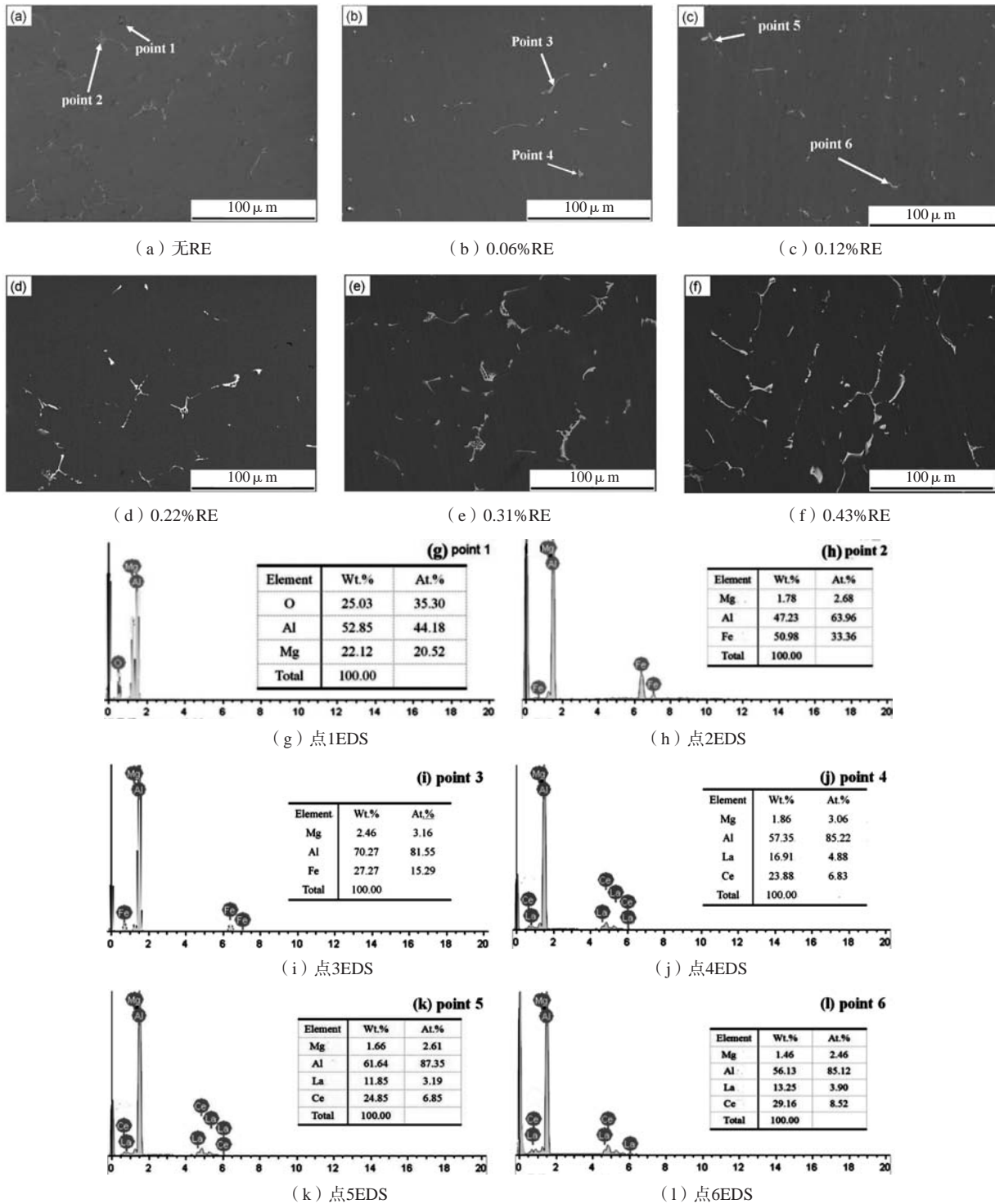


图3 不同稀土含量Al-3.0%Mg合金微观组织与微区成分

Fig. 3 SEM images and secondary phase's EDS results of Al-3.0%Mg-x% RE alloys

第二相主要呈骨骼状,表现为粗大的一次枝晶上分布着发达的二次枝晶,在图3a、c和e中平面上的点状、条状和骨骼状的第二相形态主要为该立体骨骼状相的不同剖面。未加稀土的Al-3.0%Mg合金骨骼状FeAl₃相尺寸较大,如图4a所示。当稀土加入量较低为0.12%时,合金中骨骼状富铁相的三维形貌见图4b,形貌与图4a相似,但尺寸明显减小,同时有少量小尺寸的骨骼状Al₄Ce/Al₄La相形成(图4c)。当合金中稀土含量较多,为0.31%时,骨骼状Al₄Ce/Al₄La相尺寸明显变大,一次枝晶变得粗大,二次枝晶变得更为发达(图4d)^[16-17]。

图5是Al-3.0%Mg、Al-3.0%Mg-0.12%RE和Al-3.0%Mg-0.31%RE合金的面扫描。可见,Mg元素主要分布在二次枝晶边缘,一次和二次晶臂上Mg元素相对贫乏,含量沿晶臂向枝晶界方向逐渐增多,说明在凝固过程中Mg元素富集在固液界面,在枝晶生长中出现了偏析。稀土Ce和La的加入,使Mg元素在晶界和晶内

分布的差异增大。而随着稀土含量的增大,富铁相减少,尺寸变小,而富稀土相增多,尺寸变大。稀土Ce和La是表面活性元素^[18-20],在合金凝固过程中,极易吸附在富Fe相界面处,以降低合金系统的界面能。Ce和La由于溶质分配系数低于1,能够在富Fe相生成时在其两侧析出,大量聚集在富Fe相一次枝晶两侧,导致铝熔体中该相的一次枝晶根部稀土浓度过大,降低该处熔体的过冷度。相的生长需要一定的过冷度,当过冷度较低时会抑制富Fe相的生长,且一次枝晶根部聚集大量稀土元素,一定程度隔绝了铝熔体向一次枝晶根部化学元素的补充,致使富铁相一次枝晶变得细小,并抑制二次枝晶的生长,因此当合金中稀土含量较低时,富铁第二相尺寸明显降低。同时,由于Ce电负性为-1.12,La的电负性为-1.11,而Fe的电负性为-1.83,稀土Ce和La与Fe相差0.7左右,致使稀土Ce和La与Al形成的金属基化合物比Fe与Al形成的更稳定。因此稀

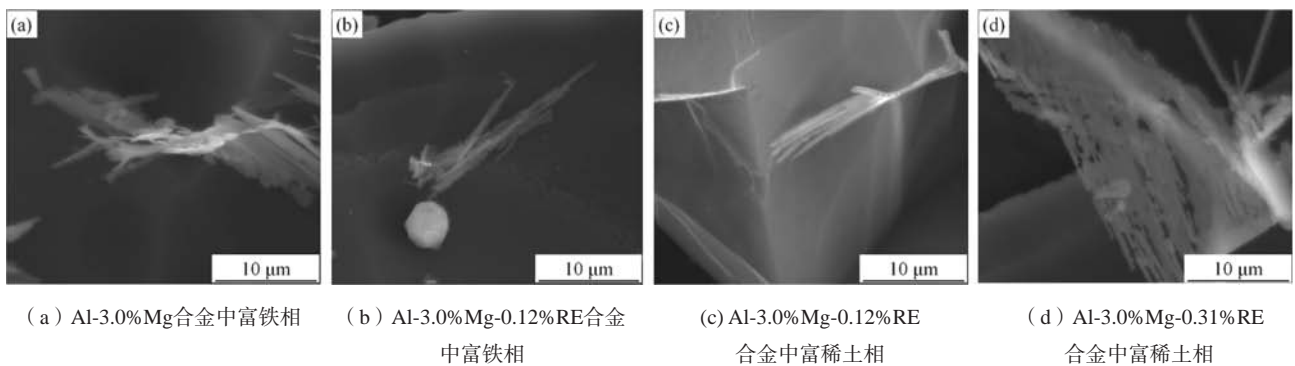
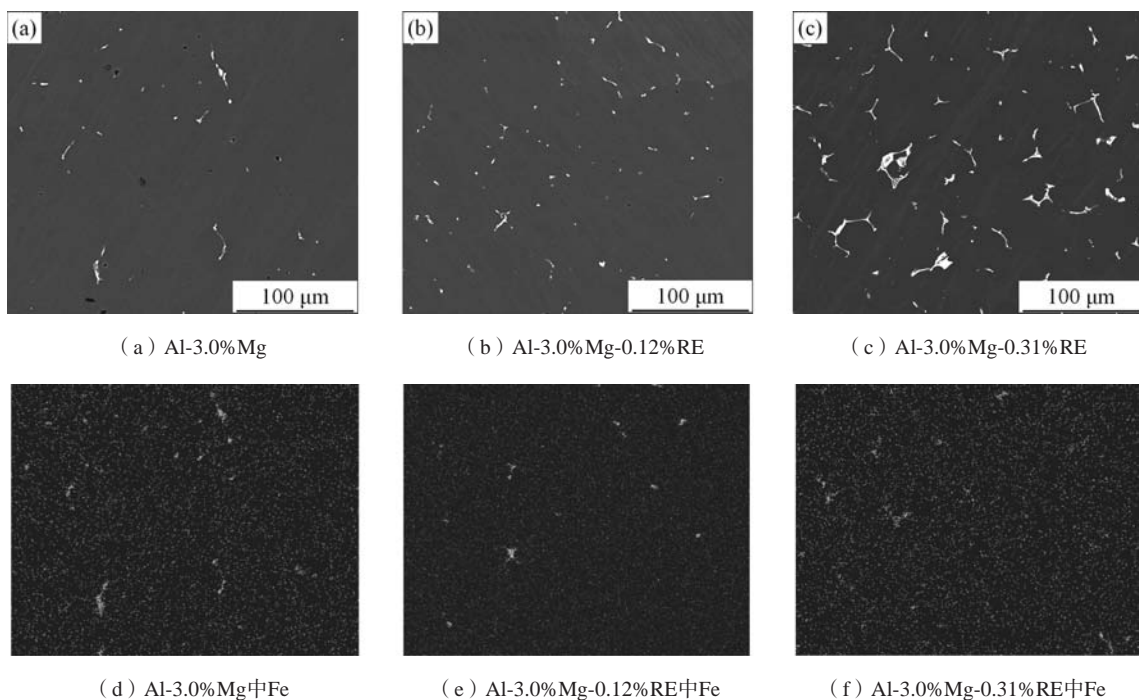


图4 不同稀土含量Al-3.0%Mg合金第二相的三维形态

Fig. 4 3D morphology of secondary phase in Al-3.0%Mg-x% RE alloys



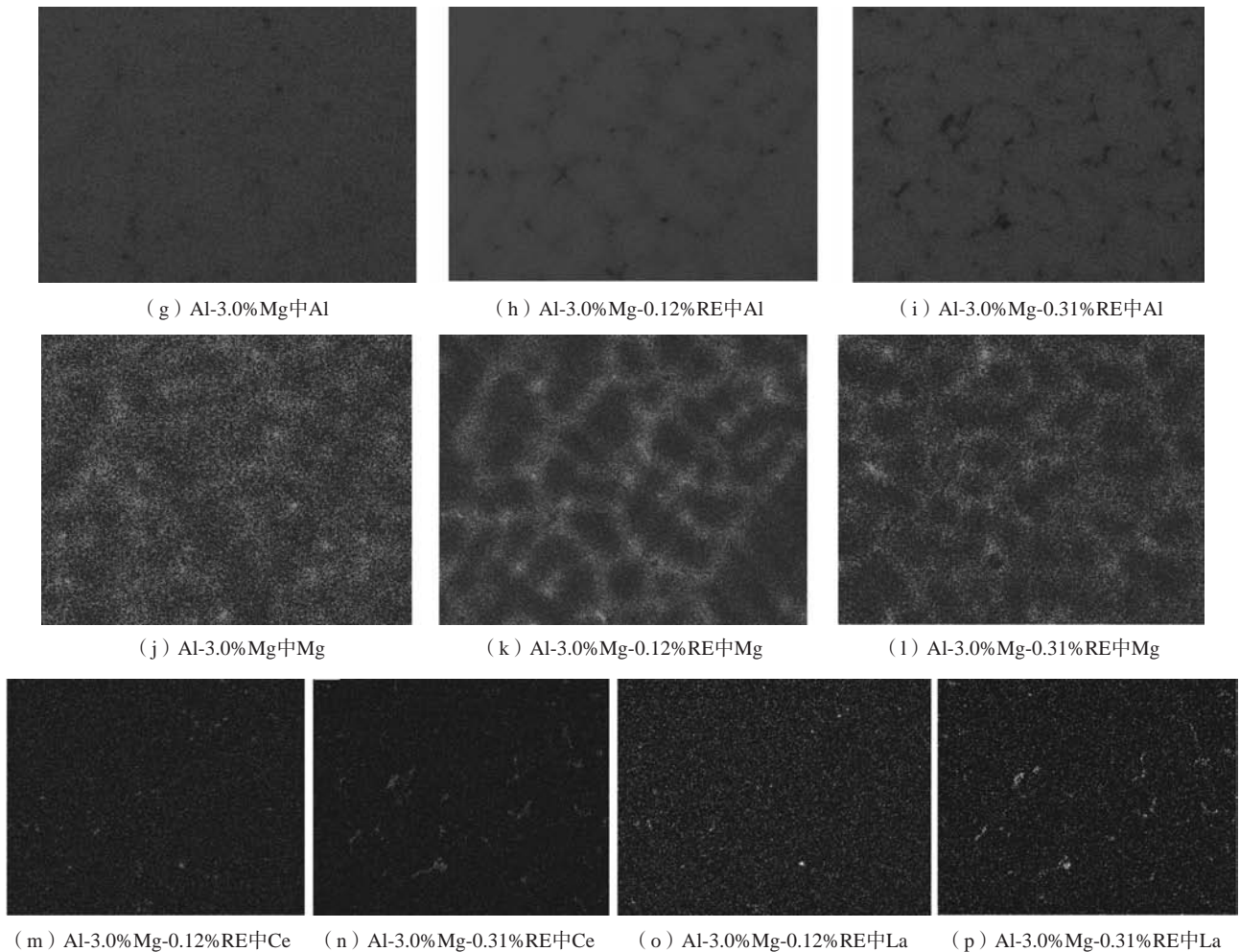


图5 不同稀土含量Al-3.0%Mg合金成分分布

Fig. 5 Distributions of alloy elements Fe, Al, Mg, Ce and La in Al-3.0% Mg-x% RE alloys

土与Al会形成更稳定的 Al_4Ce/Al_4La 相, 同时会抑制富Fe相形成与长大, 导致合金中富Fe相尺寸减小、数量减少。当稀土加入量较多时, 利于 Al_4Ce/Al_4La 相的生长, 致使第二相尺寸变得粗大。

3 结论

(1) 在Al-3.0%Mg合金中加入适量的R6535富铈混合稀土能够细化晶粒, 减小二次枝晶间距, 过量稀土的加入会使晶粒变得粗大。随着合金中稀土含量的增加, 合金的晶粒尺寸与枝晶间距均先变小后变大, 在稀土含量为0.12%时, 晶粒尺寸和二次枝晶间距均达

到最小值。

(2) 在Al-3.0%Mg合金中加入适量 ($\leq 0.12\%$) 的稀土能够净化铝液, 一定程度地消除合金中的氧化物夹杂和气孔, 但合金中加入过量 ($\geq 0.22\%$) 稀土后, 会形成少量的缩松。

(3) 在Al-3.0%Mg合金中加入适量的稀土能够有效细化富铁相, 并在合金中形成细小的富稀土第二相, 有利于提高合金的力学性能与耐蚀性; 当过量稀土的加入后, 合金中形成大量粗大的骨骼状富稀土第二相, 将对合金力学性能与耐蚀性造成危害。

参考文献:

- [1] JIANG S X, GUO R H. Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni-P/Cu-Ni multilayer plated polyester fabric [J]. Surface & Coating Technology, 2011, 205 (17-18): 4274-4279.
- [2] CHEN X H, LIU J, ZHANG Z H, et al. Effect of heat treatment on electromagnetic shielding effectiveness of ZK60 magnesium alloy [J]. Materials & Design, 2012, 42: 327-333.
- [3] DOU Z Y, WU G H, HUANG X L, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of aluminum alloy-fly ash composites [J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2007, 38 (1): 186-191.

- [4] Rubežienė V, Baltušnikaitė J, Varnaitė-Žuravliova S. Development and investigation of electromagnetic shielding fabrics with different electrically conductive additives [J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 75: 90–98.
- [5] CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials [J]. *Carbon*, 2001, 39 (2): 279–285.
- [6] YANG S Y, LOZANO K, LOMELI A, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites [J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2005, 36 (5): 691–697.
- [7] KIM B R, LEE H K, PARK S H. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films [J]. *Thin Solid Film*, 2011, 519 (11): 3492–3496.
- [8] 朱涛, 朱维东, 周芳, 等. 微量稀土Ce对Al-Cu5合金组织和力学性能的影响 [J]. *铸造*, 2011, 60 (4): 393–396.
- [9] FAZELI F, POOLE W J, SINCLAIR C W. Modeling the effect of Al₃Sc precipitates on the yield stress and work hardening of an Al-Mg-Sc alloy [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56 (9): 1909–1918.
- [10] 蔡郭生, 李志龙, 陆华峰, 等. 富Ce混合稀土对2Al4铝合金铸态组织和性能的影响 [J]. *铸造*, 2014, 63 (12): 1263–1265.
- [11] 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.
- [12] KURE W, FISHER D J. *Fundamentals of solidification* [M]. Trans Tech Publications, 1998: 85–94.
- [13] 韩奎, 毛协民, 欧阳志英, 等. 稀土元素在铸铝熔体除气净化过程中的行为 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2004, 2: 61–62.
- [14] YU Y, SHU D, XU Z M, et al. Effect of hydrogen in lanthanum on hydrogen content in Al-alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 357 (1-2): 406–411.
- [15] WILLIAM S E, CLARLES K M, GAR B H, et al. Chemical alteration of thin alumina films on aluminum during hydrogen-atom exposures [J]. *Applied Surface Science*, 1998, 126 (3-4): 235–240.
- [16] SCHUSTER J C, PERRING L, RIGHTER K W. The binary system RE-Al [J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2001, 320: 224–227.
- [17] 张冠星, 马全仓, 关绍康, 等. 富铈混合稀土对5052铝合金流动性及净化效果的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2008, 29 (4): 83–86.
- [18] CHANG J Y, KIM G H, MOON I G, et al. Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al-21Si alloy [J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39: 307–314.
- [19] 张卫文, 尹志民. 过共晶高硅铸造铝合金磷-稀土双重变质处理 [J]. *有色金属学报*, 1998, 5 (1): 59–62.
- [20] 杨怀德, 龙思远, 吴星宇, 等. S和稀土对再生铝合金富Fe相变质行为的影响 [J]. *特种铸造有色合金*, 2013, 33 (9): 848–851.

Effect of Rare Earth on Microstructure of Al-3.0wt.%Mg Alloy and Its Action Mechanism

ZHANG Xin^{1,2}, WANG Ze-hua¹, SHAO Jia¹, GUO Jia-xu¹, YANG Guang-heng¹

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, Jiangsu, China; 2. Nantong Ocean and Offshore Engineering Research Institute, Hohai University, Nantong 226300, Jiangsu, China)

Abstract:

In this study, the microstructure and secondary phase morphology of Al-3.0wt.%Mg alloy containing rare earth (RE) were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy. The results indicate that the addition of proper amount of RE into Al-3.0wt.% Mg alloy can refine the grains, dendrite and skeletal Fe-rich phase; excessive addition of RE will coarsen the grain size, enlarge the dendrite spacing, and promote the formation of skeletal Al₄Ce/Al₄La phase at the grain boundary.

Key words:

Al-3.0wt.%Mg alloy; microstructure; mixed rare earth; deep etching