Mn 含量对 ADC12 合金中 富铁相形貌及性能的影响

刘露露,陶修坤,方 伟,叶吕轩,尹振兴

(安徽工业大学冶金工程学院,安徽马鞍山 243000)

摘要: 通过光学显微镜、扫描电子显微镜、万能拉伸试验机和硬度测试仪等手段,研究了不同锰铁比对ADC12合金中富铁相形貌变化及力学性能的影响。试验结果表明,锰元素的加入使粗大长针状β-Fe相先转变为简单汉字状或者块状α-Fe相,随着Mn含量的增加,α-Fe相转变为复杂汉字状或者鱼骨状,合金的抗拉强度及断后伸长率呈现先增大后减小的趋势。当Mn/Fe=1:1时力学性能最好,抗拉强度最大225 MPa,较原始提高30%,此时的断后伸长率为1.25%,较原始提高25%。T6热处理对α-Fe相影响很小,但可使长针状β-Fe相溶解断裂,其力学性能随着Mn含量的增加,合金的抗拉强度及断后伸长率呈现先增大后减小趋势。当锰铁比1:1时抗拉强度最大238 MPa,较未热处理提高5.7%,此时的伸长率为1.45%,较未热处理提高16%。

关键词: ADC12合金; 富铁相; 变质处理; T6热处理; 力学性能

ADC12铝合金作为Ai-Si-Cu系合金,铸造性能好,力学性能优异,热膨胀系数 小等优点,被广泛应用于汽车、航空航天和建材等领域^[1]。随着这些领域的蓬勃发 展,以ADC12为代表的废旧铝合金再生成为了目前的研究热点。在铝合金的回收利 用过程中,不可避免地会有杂质元素的引入并形成杂质相的富集,其中被大家所公 认的便是铁元素^[2],铁元素在铝硅合金中普遍存在的形式分为两种: α -Fe相(分子 式一般为 α -Al₁₂Fe₃Si)和 β -Fe相(分子式为Al₅FeSi或Al₉Fe₂Si₂)。其中 α -Fe相主要 以方块形的汉字状或者较为对称的骨骼状出现,而这种富铁相对于合金的力学性能 等方面的影响相对较小^[3-4]; β -Fe相则主要以细长的针状或者长片状的形式存在,这 种富铁相对基体会产生十分明显的割裂作用^[5]。研究表明添加中和元素或者采用热处 理等方法,富铁相的形貌会从长针状变为汉字状、块状及鱼骨状等形态^[6-7],合金性 能随之提高。

在当前国内外的研究中,添加中和元素法被认为是最具有工业价值的方法之一,它不仅操作性好,可节约大量能源,并且具有良好的经济效益。这种方法的本质是在合金中添加合适的中和元素,使其可以与合金中不同元素发生作用,使尺寸较大的长针状β-Fe相可以转变成尺寸较小的β-Fe相或者被变质为影响较小的汉字状α-Fe相,这样便可减弱该富铁相对于合金的割裂作用^[8]。在当前的研究中常见的中和元素包括Mn、Cr、Co、Ti、Mo、Ni和稀土元素等。Mn是最常用的中和元素,Mn在铝硅合金中形成Al₁₀Mn₂Si和Al₆Mn,Fe可以溶解在其中形成熔点较高的块状或鱼骨状AlSiMnFe四元化合物,从而减少有害铁相的形成^[9-10]。本文以ADC12合金为材料,研究Mn及热处理对富铁相的影响,并对试验前后的力学性能进行分析,总结Mn及热处理对富铁相的影响规律,为ADC12合金的合理再生利用提供理论和实践基础。

1 试验材料及方法

试验用材料为Al-11Si-1.73Cu-0.88Fe铝合金锭,试验用变质剂为Al-20%Mn中间

作者简介: 刘露露(1995-),男,硕士, 主要研究方向为铝合金熔 炼及强韧化工艺。E-mail: 329716913@qq.com 通信作者: 尹振兴,男,副教授。E-mail: zhenxingyin@ahut.edu.cn

中图分类号:TG146.21 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2025) 01-0061-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项 目(52061011)。 收稿日期: 2024-01-19收到初稿, 2024-05-09收到修订稿。 62 转造 FOUNDRY 有色合金

合金。使用电动角磨机仔细对合金锭进行打磨,称取 四份同质量的ADC12铝合金,将ADC12合金放置于石 墨黏土坩埚内,在坩埚电阻炉中进行熔炼并升温至 740 ℃,保温10 min。进行表面扒渣后,按照锰铁比 1:2、1:1、2:1添加Al-20%Mn中间合金;静置保温 10 min后,添加1%的商用除气剂(SiF₄+C₂Cl₆+Na₂CO₃+ Na₃AlF₆+NaCl+NaF)除气,保温5 min后720 ℃左右时 浇注于金属模具。冷却后加工成拉伸试样,做T6热处 理和力学性能试验,制备3个相同规格的试样用于测试,拉伸试样如图1所示。表1为热处理工艺参数。

表 1 热处理工艺参数 Tab. 1 Heat treatment process parameters

		固溶处理			时效处理		
工艺参数	温度/℃	时间/h	冷却介质、冷却温度/℃		温度/℃	时间/h	冷却介质、冷却温度/℃
	520	3	水、25		170	6	空冷、25



图 1 拉伸试样示意图 Fig. 1 Schematic diagram of the tensile sample

试样微观组织分析依据GB/T 3246.1—2012进 行,采用Leica DMI3000M光学显微镜和JSM-6490LV 高低真空扫描电子显微镜观察合金的富铁相组织。硬 度测试设备为HV-1000,测试试验力为100 N,保压 时间为10 s,每组样品选取4个点进行测试,取平均 值。拉伸试验设备为DNS50型电子万能试验机,试验 时所处的温度为25 ℃(室温),拉伸设备所设定的速 度为0.6 mm/min,每组拉伸3根试样,取平均值。

采用钢锯从断口10 mm处截取观察试样,先用400[#] 砂纸将样品磨平,然后依次使用600[#]、800[#]、1 500[#]、 2 000[#]和3 000[#]砂纸,由粗到细进行磨制,每次更换更 细目数砂纸时,将试样旋转90°,磨制完全覆盖上一 道砂纸的磨痕,同时得到方向一致、均匀分布的新磨 痕。最后使用呢绒抛光布,加入适量2.5 μm抛光膏,保 持合适的湿度,快速除去精磨阶段余留的划痕,当观 察试样表面为光亮的镜面时,立即停止抛光,用酒精 冲洗,冷风吹干,不需要腐蚀。

2 试验结果分析

2.1 锰元素对 ADC12 合金的影响

由图2可知,未添加Mn的合金中富铁相多为β-Fe (Al₃FeSi或Al₉Fe₂Si₂),还有少量α-Fe(Al₁₂Fe₃Si)。 添加Mn/Fe=1:1后,合金中富铁相为α-Fe,其中多为 AlFeMnSi四元化合物,还有少量α-Fe(Al₁₂Fe₃Si)。





2.1.1 锰元素对富铁相形貌的影响

图3为不同Al-20%Mn添加量下ADC12合金的显微



图3 不同AI-20%Mn添加量的 ADC12显微组织 Fig. 3 Microstructure of ADC12 with different amounts of AI-20%Mn

组织。

由图3(a)可以看出,未经变质的富铁相呈长针 状,共晶硅也呈长针状。富铁相呈浅灰色,共晶硅呈 深黑色。加入锰铁比1:2的Al-20%Mn时,长针状β-Fe 富铁相变成简单的汉字状和块状α-Fe相,共晶硅由长 针状变短针状和少量短棒状,如图3(b)所示。继续 添加Al-20%Mn到锰铁比1:1时,富铁相由简单的汉字 状变成复杂的汉字状或鱼骨状,共晶硅几乎变为短棒 状,如图3(c)所示。当添加Al-20%Mn到锰铁比2:1时 富铁相没有明显的变化,共晶硅由短棒状变为细长针 状,如图3(d)所示。

以上得出的结论,都基于观察到的相为富铁相这 个大前提,为了证明这个前提,我们使用扫描电镜对 样品进行能谱检测。如图4是对于原料和使用不同质量 Al-20%Mn中间合金变质后样品的EDS能谱图。

表2是图4中点的EDS能谱分析结果。

由图4和表2可知,在合金中所观察到的长针状、 块状、汉字状、鱼骨状诸相皆为富铁相。由表中的数 值看出,长针状β-Fe富铁相中存在少量的锰元素,



(e) 未添加



(f) 锰铁比1:2 (g) 锰铁比1:1 图 4 不同铁锰比试样的SEM Fig. 4 SEM of samples with different Mn/Fe











Mn K



添加锰 图5 面扫描分析结果 Fig. 5 Results of maps analysis

添加Mn元素变质后长针状β-Fe相变为汉字状或块状 α-Fe相。

从图5可以清楚地看出富铁相中元素的分布,未添

表2 图4中点的EDS能谱分析结果 Tab. 2 EDS results of strengthening phase in Fig. 4 at.%

组别	Al-K	Si-K	Fe-K	Mn-K
e1	29.74	15.41	54.30	0.55
e2	43.85	16.64	39.17	0.34
e3	43.55	13.94	41.85	0.48
f1	44.35	7.28	42.33	6.04
f2	100.00	0	0	0
f3	36.46	13.28	41.34	8.92
g1	33.61	8.25	48.37	9.77
g2	39.91	6.45	42.44	11.2
g3	29.94	6.96	52.78	10.32
h1	38.02	8.00	40.78	13.20
h2	26.60	11.28	44.48	17.64
h3	40.57	10.20	23.38	25.85





(h) 锰铁比2:1

50 µm

50 ur

64 铸造 FOUNDRY 有色合金

加Al-20%Mn的合金中锰元素均匀分布在基体中,添加 Al-20%Mn的合金中锰元素在富铁相中聚集。

2.1.2 锰元素变质对力学性能的影响

如图6,加入不同质量Al-20%Mn变质剂后ADC12 的布氏硬度。



Fig. 6 Brinell hardness of ADC12 alloys with different Mn/Fe ratios

由图6不难看出随着锰铁比的增加,ADC12合金的硬度在小范围增加,当锰铁比为1:1时,硬度提升最大为HV136.3,较原始提高25%,锰铁比继续增加到2:1时硬度值下降到HV123.6。硬度值下降的原因可能是因为过量的锰元素与其它元素形成杂质化合物,杂质化合物的增加,导致其合金的性能下降。

图7为加入不同质量Al-20%Mn变质剂后ADC12的





应力-应变曲线,图8为ADC12合金的抗拉强度和伸长 率随Mn/Fe变化曲线。



图8 变质后ADC12合金的抗拉强度与伸率长的变化 Fig. 8 Changes in tensile strength and elongation of modified ADC12 alloy

由上图不难看出,加入变质剂后,无论变质剂比 例如何,材料的抗拉强度和伸长率都得到了提升。当 锰铁比1:1时强度最大225 MPa,较原始提高30%,此 时的断后伸长率为1.25%,较原始提高25%。锰铁比继 续增大时,抗拉强度和伸长率都有所下降,可能是过 量的锰元素与其它元素形成杂质化合物,杂质化合物 的增加,导致其合金的性能下降。

2.2 热处理对富铁相影响

对Al-20%Mn中间合金变质的ADC12样品进行热处 理,富铁相如图9所示。

由于热处理,原始材料的长针状 β -Fe相发生了 细微的断裂和分裂现象,共晶硅部分变为棒状且边角 也发生钝化,如图9(a)所示。添加Mn/Fe=1:2时, 热处理使简单汉字状或者块状富铁相边角钝化,并 出现大量棒状共晶硅,如图9(b)所示。当添加Mn/ Fe=1:1时复杂汉字状或鱼骨状 α -Fe富铁相边角钝化, 形状未有明显变化,共晶硅全部变为棒状如图9(c) 所示。加入Mn/Fe=2:1时 α -Fe相边角圆润化,其形状 没有明显变化,热处理对富铁相的作用效果减弱,如 图9(d)所示。

热处理后布氏硬度变化规律如图10所示。



Fig. 9 Morphology of iron-rich phase after heat treatment



从图10可以看出,热处理后不论是未变质还是变质,热处理后的样品其维氏硬度值都有一定的提升,但是随着Mn/Fe的增加,硬度值先增加后减少,当Mn/Fe=1:1时硬度值最大HV149.5,较未变质提高21%。

图11为加入不同质量Al-20%Mn变质剂T6热处理后 ADC12合金的应力-应变曲线,图12为热处理后ADC12 合金的抗拉强度和伸长率随Mn/Fe变化曲线。



图 11 不同Mn/Fe的ADC12合金热处理后的应力-应变曲线 Fig. 11 Stress-strain curves of ADC12 alloy with different Mn/Fe after heat treatment

由图12可以看出,热处理后无论变质剂比例如 何,材料的抗拉强度和伸长率都较未变质有所提升。 随着Mn/Fe的值不断增大,合金的抗拉强度及伸长率 呈现先增大后减小趋势。当锰铁比1:1时抗拉强度最 大238 MPa,较未变质提高21.4%,此时的伸长率为 1.45%,较未变质提高33%。锰铁比继续增大时,抗 拉强度、伸长率都有所下降,这是由于过量锰元素使 合金中气孔缺陷和夹杂物增多,导致合金性能有所下 降。



Fig. 12 Changes in tensile strength and elongation after heat treatment

3 分析与讨论

3.1 锰变质的机理

试验结果表明,随着锰铁比的增加,富铁相由 针状β-铁相逐渐转变为复杂的汉字状或鱼骨状的α-富铁相。这是由于铁元素在铝基体中的溶解度较小, 导致铁元素在铝基体中发生聚集,在枝晶间隙处与铝 和硅元素生成β-Fe相,此相为长针或板片状,长针 状富铁相割裂基体产生应力集中,导致合金的力学性 能减弱。Mn元素的加入促使Fe原子优先替换AlMnSi 相中的Mn原子,使Fe元素优先形成对合金性能危害 较小的汉字状 α -Al (Fe,Mn) Si相,进而导致针片状 的β-AlFeSi相无法形成^[11-13]。由于Fe和Mn均为过渡 族金属,具有一些相似的理化性质,二者的原子半径 尺寸十分接近,因此在合金中加入Mn元素后,Mn能 扩大 α -AlFeMnSi相反应温度区间^[14],从而发生L+ β -AlFeSi+Mn→α-Al+Si+α-AlFeMnSi的转变, 且β-Fe 相中原本应该为Fe原子所占的位置,同样也适用于Mn 原子。于是Mn原子会进入 β -Fe相中,发生原子置换, 形成熔点较高的AlSiMnFe四元金属间化合物^[15],从而 改善了合金的力学性能。

试验数据显示,随着Mn/Fe值不断增大,合金的抗 拉强度及伸长率呈现先增大后减小的趋势。合金力学 性能的增强是由于Mn的加入促进了合金中的长针状的 β-Fe相向汉字或者鱼骨状的α-Fe相的转变,长针状的 β-Fe相为硬脆相^[17],其边缘较为锋利且与合金的结合 强度较低,是产生微裂纹的高发区域,对基体的割裂 作用较为严重,而尺寸较小的α-Fe相与基体的结合强 度较高不易产生裂纹^[18],能在保证合金脱模性的情况 下增强合金的力学性能。由于合金中富铁相的长大基 本处于自由生长的情况,合金中的Mn元素不断增加, 促使所生成的富铁相尺寸也不断增大。且富铁相是在 共晶相之前凝固,尺寸较大的富铁相会阻碍枝晶间的 补缩作用,从而容易导致缩孔缩松的出现^[19],因此过 量的**Mn**元素会导致合金力学性能的下降。

3.2 T6 热处理对富铁的影响

由图13可以看出,随着温度的下降,在629 ℃ 发生反应:L+FeAl₃⇔Fcc+α-Fe,在610 ℃发生反应 L+α-Fe⇔Fcc+β-Fe,在578℃发生反应:L⇔Fcc+β-Fe+Si^[20-21]。由此可以看出α-Fe相的转变温度610 ℃, 从AlSiMnFe四元化合物形成过程可知,其性质与α-Fe 相相似,因此转变温度近似为610 ℃。β-Fe相的转 变温度为578 ℃,T6热处理所用的520 ℃,没有达到 α-Fe相转变温度,并且α-Fe相形状复杂,所以此热 处理制度下α-Fe是热稳定相,不会发生变化,因此需 要较高热处理温度。而β-Fe相转变温度相对较低,且 是形状呈长针状,长针状的β-Fe在热处理过程中,一 些高能态的Fe或Si原子位于β-Fe相的外侧或者内部的 缺陷处,当存在合适的热力学及动力学条件,该处 的原子会向外扩散,在宏观上产生了富铁相的溶解



图13 Al-Si-Fe三元相图液相面 Fig. 13 Liquidus surface of Al-Si-Fe ternary phase diagram

断裂^[22-23],从图9(a)可以看到,断裂位置为细微处 和缺陷处。边秀房等人研究认为,当铝硅合金中含有 0.8%~1.0%的Fe元素时,适当提升热处理温度可以将 富铁相从长针状改善成球状或梅花状^[24]。LiuR等人研 究提出的长针状富铁相的溶解模型^[22,26],表明常规 的热处理方法对于富铁相的改善效果是比较有限的, 如果想要加快Fe的扩散速率,提高改善效果,便需要 提高热处理温度,然而过高的温度容易导致铸件的变 形损坏,因此热处理方法在应用过程中有着较大的限 制。

4 结论

(1)随着Mn元素的增加,长针状的β-Fe先变为 块状或者简单汉字状α-Fe,然后再变为复杂汉字状, 共晶硅由长针状变为棒状,当Mn添加过量共晶硅变回 原来的长针状。

(2)随着Mn/Fe的值不断增大,ADC12合金的 抗拉强度及伸长率呈现先增大后减小的趋势,当Mn/ Fe=1:1时效果最好,抗拉强度225 MPa,较原始提高 30%,此时的伸长率为1.25%,较原始提高25%,因此 Mn/Fe=1:1是最佳变质添加量。

(3)T6热处理使β-Fe相有轻微的溶解断裂效 果,但对α-Fe相没有明显影响。其ADC12合金的抗 拉强度及断后伸长率随着Mn/Fe值不断增大呈现先 增大后减小趋势,当锰铁比1:1时抗拉强度最大,为 238 MPa,较未热处理提高5.7%,此时的伸长率为 1.45%,较未热处理提高16%。

参考文献:

- [1] 张华炜,刘悦,范同祥.铸造耐热铝合金的研究进展及展望[J].材料导报,2022,36(2):153-161.
- [2] 何学峰,刘波,张深根.再生铝合金中含Fe杂质的控制技术现状[J].化工进展,2021,40(10):5251-5269.
- [3] 陈立,陈胜迁,陈涛,等. Fe含量对热挤压再生铝合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2020,40(3): 239–243.
- [4] JOHN A. TAYLOR. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys [J]. Procedia Materials Science, 2012, 1: 19–33.
- [5] TERZI S, TAYLOR J A, CHO Y H, et al. Dahle. In situ study of nucleation and growth of the irregular α –Al/ β –Al₅Fe Si eutectic by 3–D synchrotron X–ray microtomography [J]. ActaMaterialia, 2010, 58 (16) : 5370–5380.
- [6] 印飞,李振,杨江波,等.铝硅合金中铁相的凝固行为及其影响因素[J]. 热加工工艺,2001(5):35-36.
- [7] 范超,唐清春.再生铝杂质元素的去除方法 [J]. 热加工工艺,2011,40(24):69-72.
- [8] 秦榕. 合金元素对含Fe亚共晶铝硅合金组织及性能的影响研究 [D]. 长春:吉林大学, 2021.
- [9] 秦鹏. 再生铝合金除铁技术探索 [J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(10): 76-77.
- [10] 杨怀德. 再生铝硅合金中富铁相变质降除方法研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2014.
- [11] WANG M, XU W, HAN Q Y. Study of refinement and morphology change of Al Fe Si phase in A380 alloy due to addition of Ca, Sr/Ca, Mn and Mn, Sr [J]. Materials Transactions, 2016, 57 (9): 1509–1513.
- [12] OLIVEIRA R, KAKITANI R, RAMOS L R, et al. The roles of Mn and Ni additions to Fe-contaminated Al in neutralizing Fe and stabilizing the cellular α-Al microstructure [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5 (4): 561–580.
- [13] 于国军. 铝合金中除铁及铁相变质研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [14] 黄海军,张济山,冯皓. Mn对喷射沉积Al-25Si-xFe-yMn合金中Fe相的影响 [J]. 北京科技大学学报,2010,32 (2):219-223.
- [15] 胡建刚. 耐磨Al Si Fe合金第二相形态及控制 [D]. 沈阳:沈阳工业大学,2003.

- [16] 沈乔盛,邹国童,张恒华. 锰和铁元素对亚共晶铝硅合金组织和力学性能的影响 [J]. 上海金属,2021,43(4):44-50.
- [17] ASHTARI P, TEZUKA H, SATO T. Influence of Sr and Mn additions on intermetallic compound morphologies in Al-Si-Cu-Fe Cast Alloys [J]. Materials Transactions, 2003, 44: 2611–2616.
- [18] SRINIVASAN M. N, LITTLE S. D. Effect of melt spinning variables on the structure and properties of a dispersion strengthened Al-Fe-V-Si lloy [J]. ScriptaMetallurgica et Materialia, 1995, 32: 1153–1158.
- [19] JIANG W, FAN Z, CHEN X, et al. Combined effects of mechanical vibration and wall thickness on microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy produced by expendable pattern shell casting [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 619, 228–237.
- [20] 田荣璋. 铸造铝合金 [M]. 长沙:中南大学出版社, 2006.
- [21] LIU ZK, CHANG YA. Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si system [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 1081–95.
- [22] 孙益民. 消除铁在铝合金中有害作用的途径 [J]. 铸造技术, 2009, 30(4): 520-522.
- [23] 印飞,杨江波,王亦新,等.铝硅合金中针状铁相的断裂现象 [J].特种铸造及有色合金,2001(2):1–3.
- [24] 边秀房,张国华,赵生旭. 熔体处理对Al-Si合金铁相形貌的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 1992(4): 19-21.
- [25] LIU P, THORVALDSSON T, DUNLOP G. L. The formation of intermetallic compounds during solidification of dilute Al-Fe-Si alloys [J]. Materials Science and Technology, 1986, 2 (10): 1009–1018.
- [26] DUY, CHANGYA, HUANG BY, et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid A1: critical evaluation and correlation [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 363 (1-2); 140–151.

Effect of Mn Content on the Morphology of Iron Rich Phases and Properties in ADC12 Alloy

LIU Lu-lu, TAO Xiu-kun, FANG Wei, YE Lü-xuan , YIN Zhen-xing (School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, Anhui, China)

Abstract:

The effects of different manganese iron ratios on the morphology and mechanical properties of iron rich phases in ADC12 alloy were studied by using of optical microscopy(OM), scanning electron microscopy(SEM), universal tensile testing machine, hardness tester and other methods. The experimental results show that the coarse long needle β -Fe phase changes into simple Chinese character or massive α -Fe phase at first with the addition of manganese, and the α -Fe phase changes into complex Chinese character or fishbone with the increase of manganese content. With the increase of Mn content, the tensile strength and elongation after breaking showed a trend of increasing first and then decreasing. When Mn/Fe=1 : 1, the mechanical properties were the best, and the tensile strength was the maximum 225 MPa, which was 30% higher than the original, and the elongation at this time was 1.25%, which was 25% higher than the original. T6 heat treatment had little effect on the α -Fe phase, but could dissolve and fracture the long needle β -Fe phase; With the increase of Mn content, the tensile strength and elongation after fracture of the alloy increased first and then decreased. When the ratio of manganese to iron was 1:1, the maximum tensile strength was 238 MPa, which was 5.7% higher than that without heat treatment, and the elongation at this time was 1.45%, which was 16% higher than that without heat treatment.

Key words:

ADC12 alloy; rich iron phase; modification treatment; T6 heat treatment; mechanical properties