



## Zr 对 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金 微观组织和拉伸性能的影响

刘亚楠, 马玉坤, 张国鹏, 郭巧能, 王明星

(郑州大学 物理学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

**摘要:** 采用传统熔配法制备不同 Zr 含量的铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc( $x\%=0.3\%$ ,  $0.45\%$ (质量分数))合金。利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)及电子万能试验机等, 研究 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金微观组织和力学性能的影响。结果表明: 未添加 Zr 时, Sc 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金的  $\alpha(\text{Al})$ 相和共晶 Si 相均有一定的细化和变质作用, 且 Sc 含量较高时, 效果更好。向 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金中再加入适量 Zr, 可改善 Sc 对合金的  $\alpha(\text{Al})$ 相和共晶 Si 相的细化和变质效果。与未加 Zr 合金相比, Zr 的添加可进一步细化 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金的  $\alpha(\text{Al})$ 相、降低二次枝晶间距(SDAS)、改善共晶 Si 相形貌和提高合金的拉伸性能, 而且, 加 Zr 还能在提高铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金拉伸性能的同时, 降低 Sc 使用量。

**关键词:** 铸造 Al-Si-Mg 合金; 钆; 锆; 微观组织; 拉伸性能

文章编号: 1004-0609(2020)-11-2550-10

中图分类号: TG146.3

文献标志码: A

铸造 Al-Si-Mg 合金具有流动性好、气密性高、收缩率和热膨胀系数低及力学性能优良等诸多优点, 是应用广泛的铸造合金材料<sup>[1]</sup>。铸造 Al-Si-Mg 合金的力学性能与其微观组织中的  $\alpha(\text{Al})$ 相和共晶 Si 相的形态和分布有很大关系。未处理铸造 Al-Si-Mg 合金的  $\alpha(\text{Al})$ 相多为粗大的枝晶, 而共晶 Si 相则为粗大的板片状或针状。脆性的粗大共晶 Si 相会割裂合金基体, 降低合金的强度和塑性<sup>[2]</sup>。因此, 在浇铸之前, 都必须对合金熔体进行细化和变质处理。

铸造 Al-Si-Mg 合金的熔体处理包括  $\alpha(\text{Al})$ 相的细化处理和共晶 Si 相的变质处理。目前, 工业上对  $\alpha(\text{Al})$ 相的细化, 一般采用的方法是向合金熔体中添加 Al-Ti、Al-B、Al-Ti-B 或 Al-Ti-C 等晶粒细化剂<sup>[3-4]</sup>。经过细化处理,  $\alpha(\text{Al})$ 相可由粗大的枝晶转变细小的等轴晶。常用的晶粒细化剂通常都有很好的细化作用, 但要获得满意的细化效果, 要求细化剂本身的组织必须细小均匀且成分无偏析。对于共晶 Si 相的变质处理, 则是通过向合金熔体中加入 Na、Sr 等变质剂来实现<sup>[5-6]</sup>。加入 Na、Sr 变质剂可使合金的共晶 Si 相由粗大的板片状或针状转变为纤维状。不过, 用作变质剂的 Na 和 Sr 也存在明显缺陷, 主要是 Na 的变质效果会衰退, 而 Sr 容易与含 B 细化剂中的 B 反应生成

$\text{SrB}_6$ 化合物<sup>[7-8]</sup>, 这不会降低细化剂的细化效果, 还会因有效 Sr 含量的减少而使变质效果减弱。另外, 对 Na、Sr 的添加量也有严格要求, 加入量不足, 达不到理想的变质效果, 而过量添加又会出现过变质现象。总之, 要使铸造 Al-Si-Mg 合金具有良好的组织结构和优良的力学性能, 需要同时添加细化剂和变质剂, 不仅工艺流程复杂, 效果也不容易保证。所以, 找到一种既能细化  $\alpha(\text{Al})$ 相, 又对共晶 Si 有变质作用的添加剂就显得很有必要。

近年来, 人们对钆在铸造 Al-Si 合金中的作用进行了研究<sup>[9-12]</sup>, 结果表明, 钆对 Al-Si 合金的  $\alpha(\text{Al})$ 相和共晶 Si 相都有明显的细化和变质作用, 但添加量相对较高。由于 Sc 的价格昂贵, 限制了 Sc 在铸造 Al-Si 合金生产中的使用。研究表明<sup>[13-14]</sup>, 将 Sc 加入 Al-Zn-Cu-Mg 和 Al-Mg-Si-Cu 等变形铝合金的同时添加少量 Zr, 可在合金熔体的凝固过程中形成具有  $\text{L1}_2$ 结构的初生  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 相, 不仅可以改善 Sc 的晶粒细化效果, 提高合金的力学性能, 而且, 还可以减少 Sc 的添加量。Sc、Zr 同时添加对铸造 Al-Si 合金是否有类似的作用, 值得研究。但目前报道的相关研究还很少<sup>[15-16]</sup>。为此, 本文作者用传统熔配法制备了不同 Zr 含量的铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc ( $x\%=0.3\%$ ,

0.45%(质量分数)合金,研究了 Zr 对合金的微观组织和力学性能的影响,并对实验结果进行了分析。

## 1 实验

实验合金样品的制备在 5 kW 电阻炉中进行。所用原料包括:99.9%高纯 Al、工业纯 Si 以及 Al-50%Mg、Al-2%Sc 和 Al-10%Zr(质量分数)三种中间合金。将纯 Al 放入电阻炉内的石墨坩埚中,加热熔化后升温至 740 °C,加入经预热的纯 Si,待 Si 完全熔化,再根据制备合金的需要,分别加入适量 Al-50%Mg、Al-2%Sc 及 Al-10%Zr(质量分数)中间合金,待全部熔化后,在 730 °C 通氩气精炼除气 5 min,然后扒渣并静置保温 20 min,720 °C 时浇入预热温度为 200 °C 的两种钢质模具。一种是直径 30 mm、高 80 mm 的圆柱形模具,另一种是矩形模具,其内尺寸:长 165 mm、宽 42 mm 和高 82 mm。圆柱形铸件用于截取成分分析样品和金相分析样品,样品的截取位置在距铸件底部 30 mm 处。采用 Metalscan2500 型金属分析仪分析合金成分,结果如表 1 所列。对于截取的金相样品,经过粗磨和细磨,先腐蚀制成宏观金相样品,用扫描仪扫描获得宏观金相照片。然后,再对样品进行细磨和抛光,用 0.5% HF(体积分数)溶液腐蚀制成微观金相样品。用配备有图像采集系统的 OlympusTH4-200 金相显微镜和 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜进行微观组织分析,对每种合金样品拍下足量的不同放大倍数的微观组织照片。选择典型合金制备透射电镜样品,采用 JEM-2100 型透射电镜对合金的微观组织进行观察和分析。利用图象分析软件 Image pro 对样品中的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸、二次枝晶间距(SDAS)以及共晶硅纵横比等微观组织参数进行定量分析。此外,选择部分合金样品

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical Compositions of test alloys

Alloy No.	Mass fraction/%				
	Si	Mg	Sc	Zr	Al
1	6.56	0.45	0.30	0	Bal.
2	6.59	0.43	0.31	0.12	Bal.
3	6.57	0.45	0.29	0.21	Bal.
4	6.51	0.45	0.31	0.32	Bal.
5	6.51	0.41	0.45	0	Bal.
6	6.50	0.45	0.44	0.12	Bal.
7	6.52	0.44	0.46	0.20	Bal.
8	6.53	0.44	0.43	0.32	Bal.

进行 T6 热处理(535 °C 7 h 固溶+160 °C 10 h 人工时效),并进行微观组织分析。矩形铸件主要用于截取拉伸试样,取样位置在铸件中部,拉伸试样如图 1 所示。拉伸实验在 MTS810 材料实验机上进行,对铸态和 T6 态合金样品均进行了室温拉伸实验。为了保证实验数据的可靠性,每一种合金样品拉伸 3~5 个试样。

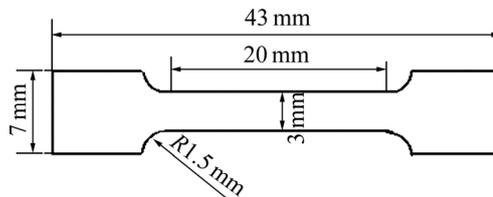


图 1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tensile sample

## 2 结果与分析

### 2.1 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金宏观组织的影响

图 2 所示为不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 和 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的宏观金相照片。由图 2 可以看出,不加 Zr 合金(合金 1、5)的宏观组织表现为粗大的等轴结构,并且 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金样品(合金 1)的宏观组织明显比 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金样品更粗大,这表明单独加 Sc 对铸造 Al-Si-Mg 合金的组织有细化作用,但含量较低时,作用有限,只有在 Sc 含量较高时,才表现出较明显的细化效果。向合金中再添加适量 Zr, Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 和 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 两种合金样品的宏观组织都出现了非常显著的细化(合金 2、3、4 和合金 6、7、8),组织变得细化小而均匀。

### 2.2 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金微观组织的影响

图 3 所示为不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金样品的微观组织照片。由图 3 可以看出,未添加 Zr 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相表现为发达的枝晶结构(见图 3(a));而加入 0.12%Zr,虽然合金样品的  $\alpha(\text{Al})$  相仍具有枝晶的特征,但枝晶长度已明显缩短,有等轴化的趋势(见图 3(b));当 Zr 含量增加到 0.21%时,这种现象更加明显(见图 3(c)); $\alpha(\text{Al})$  相基本转变为等轴晶特征的枝晶,继续增加 Zr 含量对  $\alpha(\text{Al})$  相形貌影响不大(见图 3(d))。图 4 所示为不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金样品的微观组织。由图 4 可以看出,Zr 对

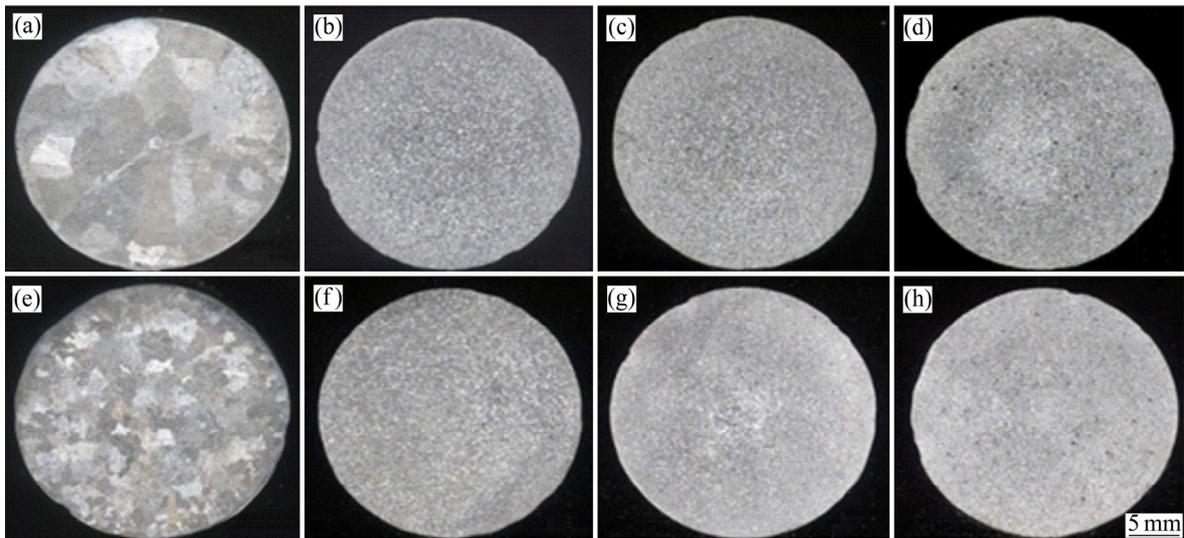


图2 不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 和 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的宏观组织

Fig. 2 Macro metallographs of cast Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc and Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc alloys containing different contents of Zr: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4; (e) Alloy 5; (f) Alloy 6; (g) Alloy 7; (h) Alloy 8

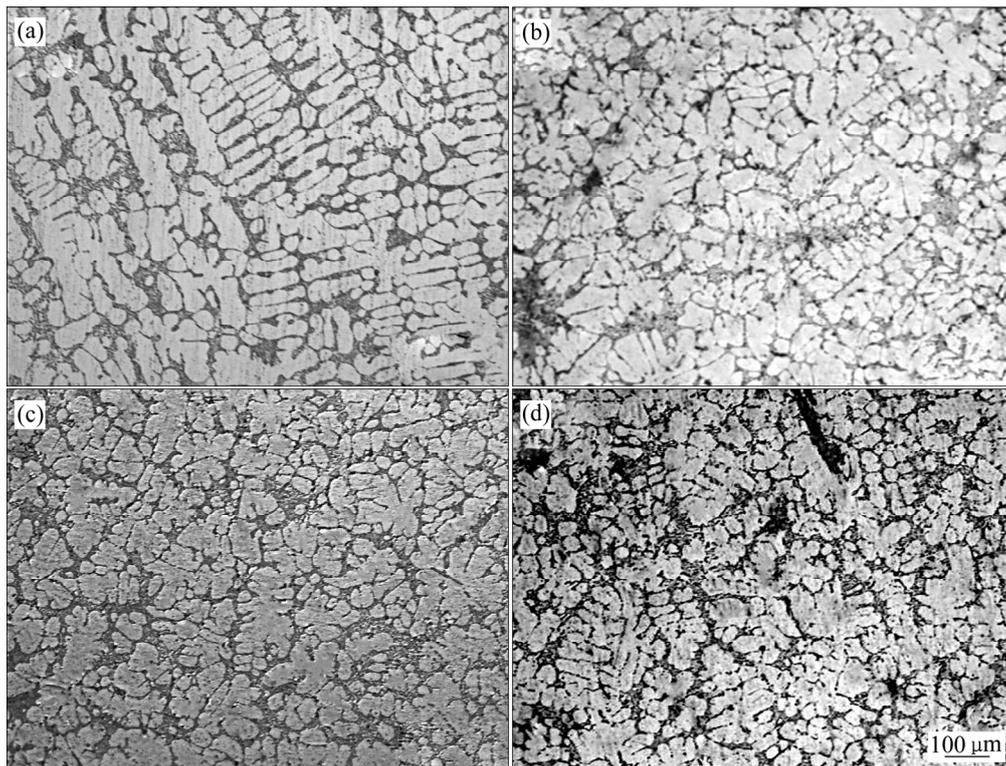


图3 Zr 含量对 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金微观组织的影响

Fig. 3 Effect of Zr content on microstructure of cast Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc alloy: (a)  $w(\text{Zr})=0\%$ ; (b)  $w(\text{Zr})=0.12\%$ ; (c)  $w(\text{Zr})=0.21\%$ ; (d)  $w(\text{Zr})=0.32\%$

合金微观组织的影响与 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金的情况类似, 不加 Zr 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相为枝晶结构(见图 4(a)), 而添加少量 Zr, 合金样品的  $\alpha(\text{Al})$  相呈现为具有等轴晶特征的枝晶结构(见图 4(b)、(c)和(d))。

为了定量地给出 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc

合金微观组织的影响, 对实验合金中  $\alpha(\text{Al})$  相的大小和二次枝晶距(SDAS)进行了定量分析。图 5 所示为 Zr 含量对合金  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸和 SDAS 的影响。由图 5 可以看出, Zr 含量为零时, 两种合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸和 SDAS 都较大, 但 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的  $\alpha(\text{Al})$

相尺寸和 SDAS 比 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金均有所下降, 表明增加 Sc 含量可以提高 Sc 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金  $\alpha(\text{Al})$  相的细化作用。添加少量的 Zr 后, 两种合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸和 SDAS 都出现了大幅下降, 但 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸和 SDAS 下降更快, 加入 0.12% 的 Zr 就使合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸与同样加 0.12% Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸相当(见图 5(a))。加入 0.12%Zr, Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金的 SDAS 虽比

Al-6.5Si-0.45Mg- 0.45Sc 合金的 SDAS 大, 但差别很小(见图 5(b))。随着 Zr 含量的增加, 两种合金的  $\alpha(\text{Al})$  相尺寸和 SDAS 变化不大, 且基本一致。

从上述实验结果可以看出, 单独加 Sc 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相有细化作用。这种细化作用主要依赖于析出相的生成<sup>[8-11]</sup>, 因为在含 Sc 铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金熔体的降温凝固过程中, 可提前析出  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相粒子, 而  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相与 Al 同为 FCC 结构, 二者的晶格常数分别约为 0.414 nm 和 0.412 nm,

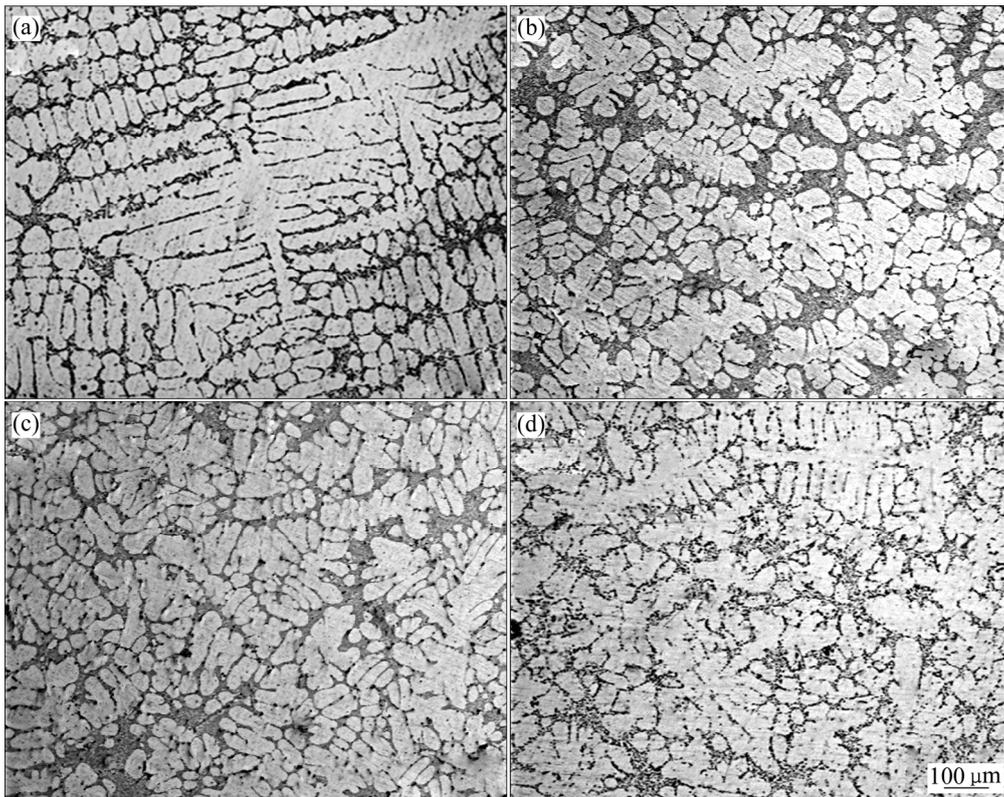


图 4 不同 Zr 含量 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的微观组织

Fig. 4 Microstructure of cast Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc alloy with different Zr contents: (a)  $w(\text{Zr})=0\%$ ; (b)  $w(\text{Zr})=0.12\%$ ; (c)  $w(\text{Zr})=0.20\%$ ; (d)  $w(\text{Zr})=0.32\%$

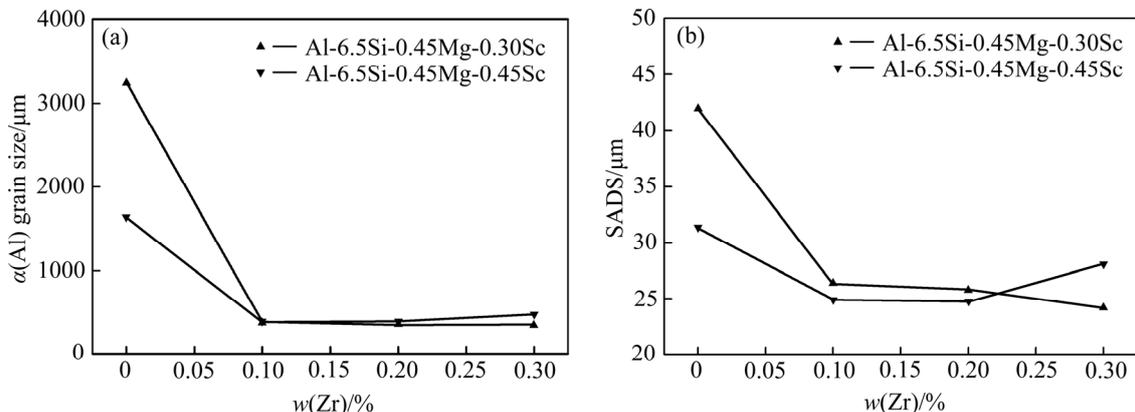


图 5 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金  $\alpha(\text{Al})$  相大小及二次枝晶间距(SDAS)的影响

Fig. 5 Effect of Zr on grain size (a) and SADS (b) of  $\alpha(\text{Al})$  phase in cast Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy

错配度仅为 0.5% 左右<sup>[16]</sup>。因此,  $\text{Al}_3\text{Sc}$  可作为 Al 的异质形核中心, 使合金的  $\alpha(\text{Al})$  相得到细化。然而, 需要指出的是, Al-Sc 相图显示<sup>[10]</sup>, 在 655℃ 处存在一个共晶反应:  $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Sc}$ , 共晶成分为 0.60%Sc 左右。也就是说, 在平衡凝固的条件下, 只有当 Sc 含量超过 0.60% 时, 才能在合金熔体降温过程中, 从液相中提前析出  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相粒子。但由于实际的凝固过程都是非平衡凝固, 当 Sc 含量低于 0.60%, 也可表现出一定的晶粒细化作用。正因为如此, 在本实验中, 单独添加 0.30%Sc 和 0.45%Sc 对 Al-6.5Si-0.45Mg 合金的  $\alpha(\text{Al})$  相都显示出了一定的细化作用, 但 0.45%Sc 显然应有更好的细化效果。此外, Sc 的加入还会减少合金的凝固时间, 引起成分过冷<sup>[10]</sup>, 降低  $\alpha(\text{Al})$  相二次枝晶间距, 并且随 Sc 含量的增加, 这种作用更明显<sup>[9]</sup>。增加 Sc 含量还可在合金凝固时析出更多的  $\text{Al}_3\text{Sc}$  相粒子, 从而获得更好的细化效果, 故加入 0.45%Sc 的细化效果比 0.30%Sc 的细化效果更好。

向含 Sc 的铸造 Al-Si-Mg 合金中加入 Zr, 在合金熔体的凝固过程中, Zr 可以部分取代 Sc 形成具有  $L1_2$  结构的初生  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子, 而  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相与 Al 的晶格错配度也很低<sup>[17]</sup>, 同样可作为  $\alpha(\text{Al})$  相的形核中心, 使  $\alpha(\text{Al})$  相得到细化。由于 Zr 取代部分 Sc 形成  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子, 使合金熔体中的有效 Sc 原子相对增加, 因此, 在 Sc 含量相同的情况下, 可以形成更多的  $\alpha(\text{Al})$  相的形核质点, 从而提高对合金  $\alpha(\text{Al})$  相的细化效果。所以, 在本研究中, 向铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 和 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金加入适量 Zr, 对合金的晶粒细化效果都有了显著提高(见图 2 和 5)。然而, 增加过多的 Zr, 虽然能形成更多的  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子, 但也会因为熔体中  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子的密度增大, 使粒子间相互碰撞聚集形成较大  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子的机会增加。此外, 由于 Zr 的密度显著高于 Sc, 形成的  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子密度更高<sup>[7]</sup>, 更容易向低部沉降而失去对合金的细化作用。总之, 加入更多的 Zr 并不能增加熔体中的  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相粒子数量。因此, 也不会进一步提高对合金的细化作用。本研究结果表明, 对于 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc ( $x=0.30, 0.45$ ) 合金, 加入 0.10%~0.20%Zr(质量分数) 可获得良好的细化效果(见图 5)。

为了了解 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金共晶 Si 相的变质作用, 利用扫描电镜对实验合金样品的共晶 Si 相进行了观察分析, 图 6 和 7 所示为不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 和 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金共晶 Si 相形貌的扫描电镜照片。从图 6 可以看出, Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金的共晶 Si 相主要

为细针状(见图 6(a)), 这与未变质铸造 Al-Si 合金共晶 Si 多为粗大的板片状有所不同<sup>[12]</sup>, 表明 0.30%Sc 对合金共晶 Si 有一定的变质作用。向合金中加入 0.12%Zr, 部分共晶 Si 相仍为针状, 但长度有所下降, 并且出现了一些细小的棒状共晶 Si 相(见图 6(b))。将 Zr 含量增加到 0.21%, 合金的共晶 Si 相大多表现为非常细小的短棒状, 而针状共晶 Si 相基本消失(见图 6(c))。继续增加 Zr 含量到 0.32%, 合金中又出现针状的共晶 Si 相(见图 6(d))。对于含 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金, 不加 Zr 合金的共晶 Si 相形貌主要表现为细小的棒状或蠕虫状(见图 7(a)), 这与 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金的共晶 Si 相(见图 6(a))明显不同, 说明 0.45%Sc 比 0.30%Sc 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金共晶 Si 相具有更强的变质作用。向合金中加入 0.12%Zr 时, 合金的共晶 Si 相变得的更加细小, 主要表现为细小的颗粒状或蠕虫状(见图 7(b))。当 Zr 含量增加到 0.20%Zr 时, 合金的共晶 Si 相稍有粗化, 并且出现了少量的针状共晶 Si(见图 7(c)), 继续增加 Zr 含量到 0.32%Zr, 合金中出现了较粗的针状共晶 Si, 且不再有细小的颗粒状共晶 Si 出现(见图 7(d))。这表明对于 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金, 加入 0.12%Zr 可以增强 Sc 对共晶 Si 的变质作用, 但加入过多的 Zr 反而弱化了 Sc 的变质作用。图 9 所示为不同 Zr 含量 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金在铸态和 T6 热处理态时共晶 Si 相纵横比的定量分析结果。由图 9 可以看出, 铸态和 T6 态合金的共晶 Si 相纵横比随 Zr 含量的变化有类似的规律, 但由于固溶过程的球化作用, T6 态合金共晶 Si 相的纵横比均低于铸态合金。对于 Al-6.5Si-0.45Mg-0.3Sc 合金(合金 1、2、3 和 4), 随着 Zr 含量的增加, 共晶 Si 相的纵横比先下降后上升, 当 Zr 含量为 0.21% 时, 纵横比最小(合金 3)。而对于 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金(合金 5、6、7 和 8), 共晶 Si 相的纵横比也是先下降后上升, 但当 Zr 含量为 0.12% 时, 共晶 Si 相的纵横比就达到了最小(合金 6)。此外, 0.45%Sc 合金共晶 Si 相的纵横比(合金 5)明显低于 0.30%Sc 合金(合金 1), 表明较高的 Sc 含量对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金的共晶 Si 相具有更强的变质作用。总之, 向 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金加入适量的 Zr, 可以明显增强 Sc 对共晶 Si 的变质作用。

选择共晶 Si 变质良好的合金样品(合金 3), 利用透射电镜对合金的共晶 Si 相进行了形貌观察和衍射分析, 结果如图 9 所示。由图 9 可以看出, 在共晶 Si 相中有数量众多的孪晶。这与 Sr 变质 Al-Si 合金的共晶 Si 相中存在高密度孪晶相似<sup>[18]</sup>, 而 Sr 对共晶 Si 相的变质作用是一种杂质诱发孪生机制(IIT)<sup>[18]</sup>。因此,

可以合理推断, 含有 Sc 和 Zr 的本实验合金, 对共晶 Si 的变质可能具有类似的机制。对于添加了 Sc、Zr

的 Al-Si 合金熔体, 共晶 Si 相一旦形核, 就容易将 Sc、Zr 原子吸附到它的表面及其周围, 导致共晶 Si 相的表

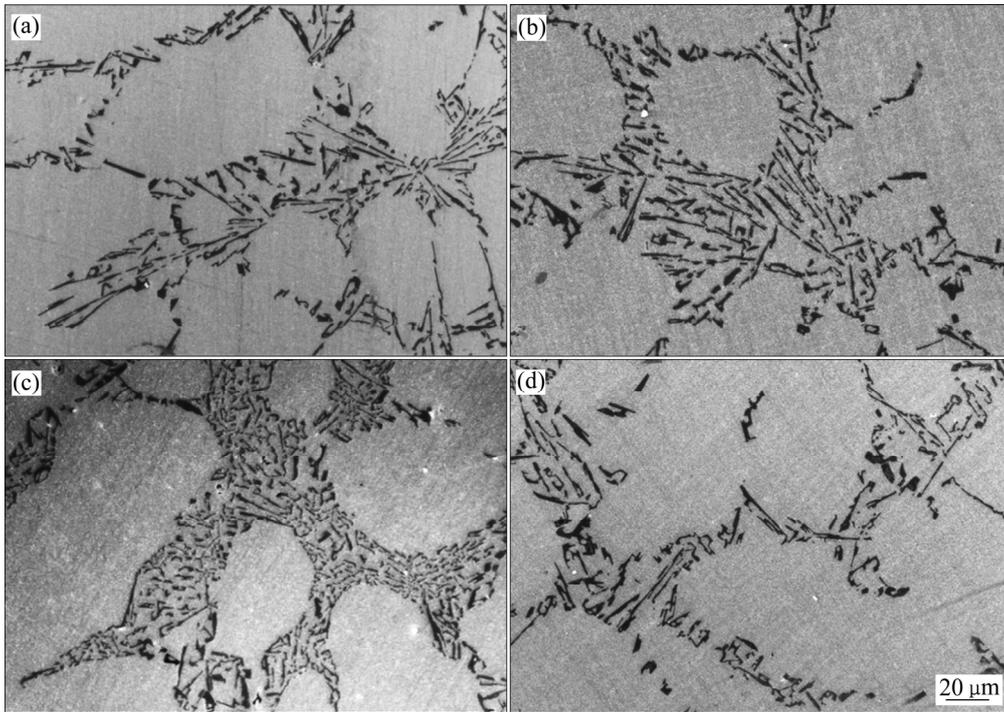


图 6 不同 Zr 含量 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金共晶硅的形貌

**Fig. 6** Eutectic silicon morphology of Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc alloy with different Zr contents: (a)  $w(\text{Zr})=0\%$ ; (b)  $w(\text{Zr})=0.12\%$ ; (c)  $w(\text{Zr})=0.20\%$ ; (d)  $w(\text{Zr})=0.32\%$

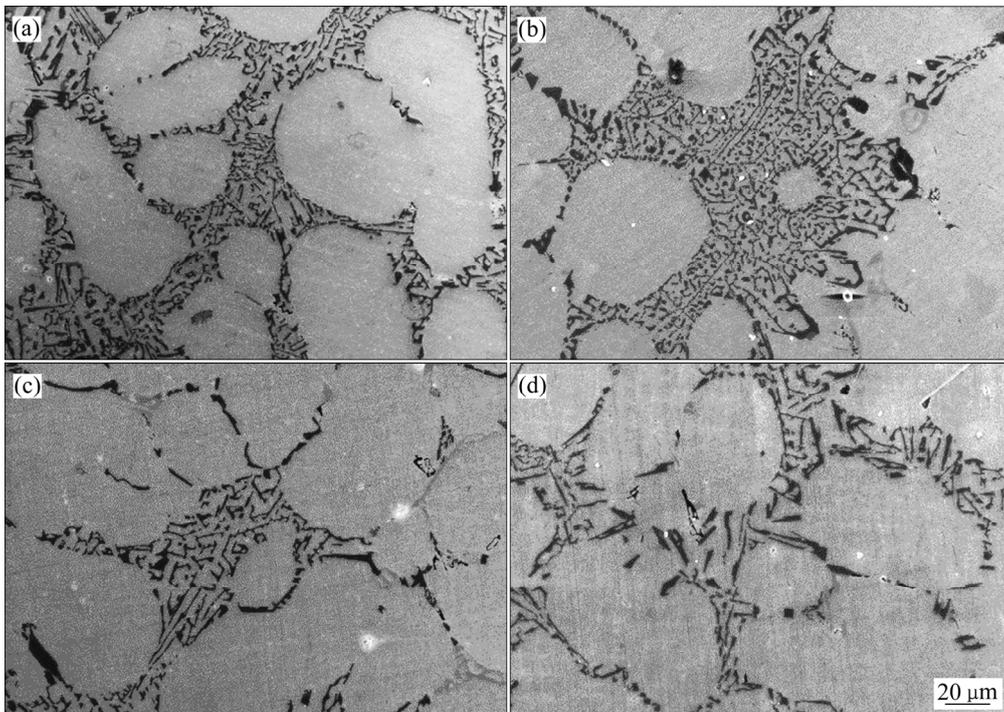


图 7 不同 Zr 含量 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金共晶硅的形貌

**Fig. 7** Morphologies of eutectic silicon in cast Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc with different Zr contents: (a)  $w(\text{Zr})=0\%$ ; (b)  $w(\text{Zr})=0.12\%$ ; (c)  $w(\text{Zr})=0.20\%$ ; (d)  $w(\text{Zr})=0.32\%$

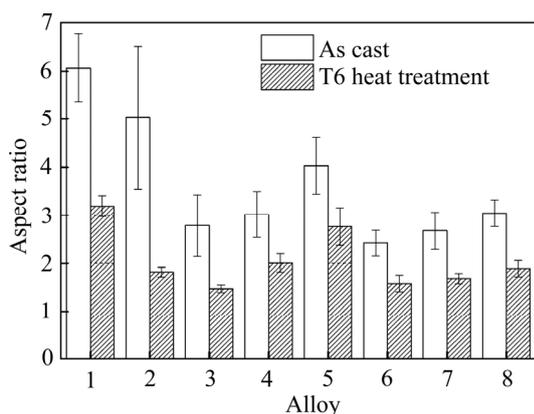


图8 不同合金共晶硅相纵横比的影响

Fig. 8 Effect of aspect ratio of eutectic silicon of different alloys

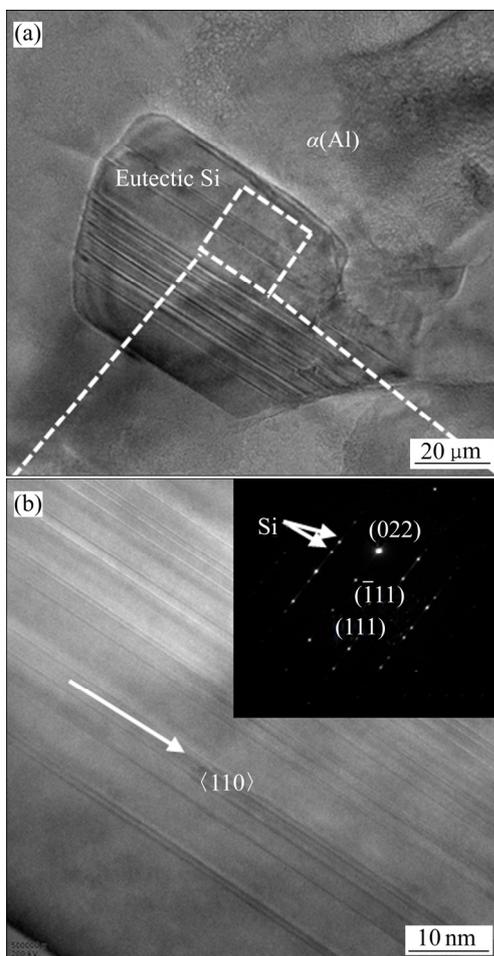


图9 合金3中纳米尺寸硅相孪晶 TEM 像

Fig. 9 TEM images of nano size silicon with twins in alloy 3: (a) Bright-field image; (b) HRTEM image and diffraction spots

面变得粗糙, 并且引起生长前端局部的成分过冷, 这一方面导致共晶 Si 相的生长取向呈现各向异性<sup>[18]</sup>, 另一方面也可促进共晶 Si 更多地形核, 从而使共晶 Si

相的形貌呈现为细小的球状或者蠕虫状(见图 6(c)), Sc、Zr 被吸附在共晶 Si 相的表面, 对共晶 Si 相的生长也具有钉扎作用, 可阻碍共晶 Si 长大。此外, Sc、Zr 的加入降低了合金的共晶转变温度, 导致合金凝固过程共晶硅前端动态过冷, 降低了共晶硅的形核和生长温度, 促进了其再结晶, 进而结构起伏引起能量起伏, 合金中过剩的能量能够促使共晶硅前端吸附 Sc、Zr 原子, 为共晶 Si 孪生提供了足够的动力学条件<sup>[14]</sup>, 致使共晶 Si 相中出现大量的孪晶, 且孪晶沿  $\langle 110 \rangle$  方向紧密堆积台阶生长, 最终表现为各向同性并停止生长<sup>[18]</sup>, 所以, Sc、Zr 变质的共晶硅表现为颗粒状或蠕虫球状。总之, Sc、Zr 对共晶 Si 具有变质作用, 是由于 Sc、Zr 原子作为诱导杂质被吸附在共晶硅的表面上, 引起其能量、结构等变化, 促进生成孪晶, 因而属于杂质诱发孪生机制(IIT)。文献[19–20]作者的研究表明, 单独向铸造 Al-Si-Mg 合金加入 Zr, 不会改变共晶 Si 的形貌。而对于 Sc、Zr 联合添加的铸造 Al-Si-Mg 合金, 由于在合金凝固过程中要形成初生  $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$  相, 使熔体中有效 Sc 原子数量减少, 反而会削弱 Sc 对共晶 Si 相的变质效果<sup>[7]</sup>。然而, 本研究结果与此有所不同。本实验结果表明, 在向铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金加入适量的 Zr, 不是减弱而是增强了 Sc 对共晶 Si 相的变质作用。这或许正是由于适量 Zr 的加入, 使共晶 Si 表面能吸附了更多的杂质原子, 从而更有利于对共晶 Si 相的变质。但是, Zr 的过量加入, 会出现了与文献[7]的类似结果(见图 6、7 和 8), 其中的原因有待进一步的研究。

### 2.3 Zr 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金力学性能的影响

图 10 所示为不同 Zr 含量铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc( $x\%=0.30\%$ ,  $0.45\%$ (质量分数))合金在铸态和 T6 热处理态时的拉伸性能。从图 10 中可以看出, 就铸态合金而言(见图 10(a)), 不加 Zr 时, Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金(合金 5)的强度和塑性均优于 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金(合金 1), 这显然与较高的 Sc 含量对合金的  $\alpha(\text{Al})$  相和共晶 Si 相具有更好细化和变质效果有关。但向 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金添加 0.12%Zr 之后(合金 2), 合金的强度显著提高。而向 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金加入 0.12%Zr 后(合金 6), 合金的强度虽然也有所提高, 但与 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金的强度已差别不大(见图 10(a)), 且含 0.21%Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金(合金 2)和含 0.12%Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金(合金 6)具有最好的强度塑性配合。这与上述对两种合金的微观组织的分析结果一致。

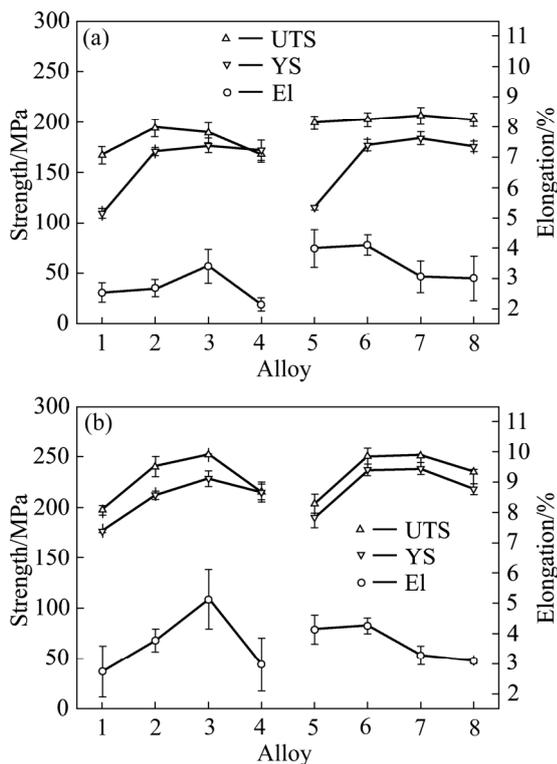


图10 不同含量铸态和T6态铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金的拉伸性能

Fig. 10 Tensile properties of as-cast and heat-treated Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy with different Zr contents: (a) As-cast; (b) T6 heat treatment

对于 T6 热处理合金(见图 10(b)), 合金的强度和塑性随 Zr 含量的变化与铸态合金基本一致, 但强度和塑性均有所提高。这应该与固溶过程中共晶 Si 相的球化和时效处理时合金中析出二次  $Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$  相的沉淀强化作用有关<sup>[7]</sup>。此外, 含 0.21%Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.30Sc 合金(合金 3)的强度和塑性与含 0.12%Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金(合金 7)基本相同, 但明显高于不含 Zr 的 Al-6.5Si-0.45Mg-0.45Sc 合金的强度和塑性。表明 Zr 的添加可以在提高铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金拉伸性能的同时减少 Sc 使用量, 有利于降低 Sc 的添加成本。

### 3 结论

1) Sc 对铸造 Al-6.5Si-0.45Mg 合金的  $\alpha(Al)$  相和共晶 Si 相均有一定的细化和变质作用, 且 Sc 含量较高时, 效果更好。

2) 向铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金加入适量 Zr,

可改善 Sc 对合金中  $\alpha(Al)$  相和共晶 Si 相的细化和变质效果。与不加 Zr 合金相比, 加入适量 Zr 使 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金的  $\alpha(Al)$  相大小和二次枝晶间距(SDAS)下降、共晶 Si 相形貌优化及合金的拉伸性能提高。

3) 加 Zr 可以在提高铸造 Al-6.5Si-0.45Mg-xSc 合金拉伸性能的同时降低 Sc 使用量。

### REFERENCES

- [1] ROY M J, MAIJER D M, DANCOINE L. Constitutive behavior of as-cast A356[J]. Mater Sci Eng A, 2012, 548: 195–205.
- [2] 黄晓峰, 冯 凯, 谢 锐. Mg 及 Mn 元素对 Al-Si 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2196–2204.  
HUANG Xiao-Feng, FENG Kai, XIE Rui. Effects of Mg and Mn element on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2196–2204.
- [3] 李宏宝, 涂 浩, 彭浩平, 吴长军, 王建华, 苏旭平. Al-3B 变质共晶铝硅合金的显微组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1599–1605.  
LI Hong-bao, TU Hao, PENG Hao-ping, WU Chang-jun, WANG Jian-hua, SU Xu-ping. Microstructure and mechanical properties of eutectic Al-Si alloy modified with Al-3B[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1599–1605.
- [4] 廖成伟, 陈 欢, 罗成志, 陈建春, 潘春旭. 新型 Al-Ti-B-Sr 复合中间合金线材的制备及其应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2026–2034.  
LIAO Cheng-wei, CHEN Huan, LUO Cheng-zhi, CHEN Jian-chun, PAN Chun-xu. Preparation and application of novel Al-Ti-B-Sr composite master alloy wire[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2026–2034.
- [5] BARRIRERO J, LI J, ENGSTLER M, GHAFOR N, SCHUMACHER P, ODÉN M, MÜCKLICH. Cluster formation at the Si/liquid interface in Sr and Na modified Al-Si alloys[J]. Scripta Mater, 2016, 117: 16–19.
- [6] LIU X, ZHANG Y, BEAUSIR B, LIU F, SELING C, YU F, ZHAO X, ZUO L. Twin-controlled growth of eutectic Si in unmodified and Sr-modified Al-12.7%Si alloys investigated

- by SEM/EBSD[J]. *Acta Mater*, 2015, 97: 338–347.
- [7] XU C, XIAO W, ZHENG R, HANADA S, YAMAGATA H, MA C. The synergic effects of Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloy[J]. *Mater Des*, 2015, 88: 485–492.
- [8] 廖恒成, 孙国雄. 铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 的交互作用[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 353–359.  
LIAO Heng-cheng, SUN Guo-xiong. Interaction between Sr and B in Al-Si casting alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 353–359.
- [9] XU C, XIAO W, HANADA S, YAMAGATA H, MA C. The effect of scandium addition on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloy: A multi-refinement modifier[J]. *Mater Character*, 2015, 110: 160–169.
- [10] PATAKHAM U, KAJORNCHAIYAKUL J, LIMMANEEVICHITR C. Grain refinement mechanism in an Al-Si-Mg alloy with scandium[J]. *J Alloys Comp*, 2012, 542: 177–186.
- [11] 黄吉, 程和法, 杜承信, 杜晓东, 吴玉程. 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 Ji, CHENG He-fa, DU Cheng-xin, DU Xiao-dong, WU Yu-cheng. Effects of Sc on microstructures and mechanical properties of A356 alloy[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2015, 35(12): 1318–1321.
- [12] PRAMOD S L, RAVIKIRANA, PRASADARAO A K, MURTY B S, BAKSHI S R. Effect of Sc addition and T6 aging treatment on the microstructure modification and mechanical properties of A356 alloy[J]. *Mate Sci Eng A*, 2016, 674: 438–450.
- [13] LI W B, PAN Q, XIAO Y, HE Y, LIU X. Microstructural evolution of ultra-high strength Al-Zn-Cu-Mg-Zr alloy containing Sc during homogenization[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 10: 2127–2133.
- [14] MENG Y, ZHAO Z H, CUI J Z. Effect of minor Zr and Sc on microstructures and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu-Cr-V alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23: 1882–1889.
- [15] PRUKKANON W, SRISUKHUMBOWORNCHAI N, LIMMANEEVICHITR C. Modification of hypoeutectic Al-Si alloys with scandium[J]. *J Alloys Comp*, 2009, 477: 454–460.
- [16] HARADA Y, DUNAND D C. Thermal expansion of  $Al_3Sc$  and  $Al_3(Sc_{0.75}X_{0.25})$ [J]. *Scrip Mater*, 2003, 48: 219–222.
- [17] WANG R N, TANG B Y, PENG L M. Ab initio study of the effect of Zr content on elastic and electronic properties of  $L1_2-Al_3(Sc_{1-x}Zr_x)$  alloys[J]. *Comput Mater Sci*, 2012, 59: 87–93.
- [18] LU S Z, HELLAWELL A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning[J]. *Metall Trans A*, 1987, 18: 1721–1733.
- [19] MAHMUDI R, SEPEHRBAND P, GHASEMI H M. Improved properties of A319 aluminum casting alloy modified with Zr[J]. *Mater Lett*, 2006, 60: 2606–2610.
- [20] SEPEHRBAND P, MAHMUDI R, KHOMAMIZADEH F. Effect of Zr addition on the aging behavior of A319 aluminum cast alloy[J]. *Scr Mater*, 2005, 52: 253–257.

## Effect of Zr on microstructure and tensile properties of Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy

LIU Ya-nan, MA Yu-kun, ZHANG Guo-peng, GUO Qiao-neng, WANG Ming-xing

(Key Laboratory of Materials Physics, Ministry of Education, School of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Cast Al-6.5Si-0.45Mg-xSc ( $x\%=0.3\%$ ,  $0.45\%$ ) alloys containing different Zr contents were prepared by traditional melting method. The effects of Zr contents on the microstructure and tensile properties of the cast Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloys were investigated by means of optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and electronic universal testing machine. The results show that Sc has some refining and modifying effects on the  $\alpha(\text{Al})$  phase and eutectic Si phase of cast Al-6.5Si-0.45Mg alloys without addition of Zr, and these effects are better when Sc content is higher. Adding proper amount Zr into the Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy can improve the refining and modifying effects of Sc on the  $\alpha(\text{Al})$  phase and eutectic Si phase of the alloy. Comparing with the alloy without addition of Zr, the addition of Zr can further refine  $\alpha(\text{Al})$  phase, reduce the secondary dendrite arm spacing (SDAS), improve the morphology of the eutectic Si phase and enhance the tensile properties of cast Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy. In addition, the addition of Zr can also decrease the usage amount of Sc while enhancing the tensile properties of cast Al-6.5Si-0.45Mg-xSc alloy.

**Key words:** cast Al-Si-Mg-Sc alloy; scandium; zirconium; microstructure; tensile property

**Foundation item:** Project(11372283) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (13A140674) supported by the Foundation of Henan Educational Committee, China

**Received date:** 2019-12-16; **Accepted date:** 2020-04-10

**Corresponding author:** WANG Ming-xing; Tel: +86-13525568755; E-mail: wangmx@zzu.edu.cn

(编辑 李艳红)