

文章编号: 1004-0609(2004)11-1906-06

Mn 对 Al-Mg-Si-Cu 铝合金结晶相的影响^①

刘 宏^{1, 2}, 刘艳华¹, 赵 刚¹, 刘春明¹, 左 良¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 山东轻工业学院 机电工程学院, 济南 250100)

摘 要: 通过扫描电镜/能谱、X 射线衍射以及金相分析, 针对含 0.3% Fe(质量分数)的 Al-Mg-Si-Cu 铝合金, 研究了 Mn 含量对其结晶相的影响。研究表明: 合金在铸造过程中形成的结晶相为 Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}, Al₅(FeMn)Si, Al₈(FeMn)₂Si 以及少量的 Mg₂Si; 增大含 Mn 量, 合金中 AlFeMnSi 型结晶相数量增多; 对合金进行均匀化处理时, Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3} 相完全溶解, 发生 Al₅(FeMn)Si 向 Al₈(FeMn)₂Si 相的转变; 对合金进行轧制及最终热处理后, 结晶相碎化且沿轧向呈纤维状分布, 但结晶相的类型不变。

关键词: Al-Mg-Si-Cu 铝合金; 结晶相; Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}; Al₅FeSi; Al₈Fe₂Si

中图分类号: TG 146.21

文献标识码: A

Effects of Mn on constituents of Al-Mg-Si-Cu alloys

LIU Hong^{1, 2}, LIU Yan-hua¹, ZHAO Gang¹, LIU Chun-ming¹, ZUO Liang¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering,

Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100, China)

Abstract: By means of scanning electron microscope/energy spectrum, X-ray diffraction and metallographic analysis, the effect of Mn content on the constituents of Al-Mg-Si-Cu aluminium alloys containing 0.3% Fe (mass fraction) was studied. The results indicate that the constituents formed during cast of alloys are Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}, Al₅(FeMn)Si, Al₈(FeMn)₂Si and a little Mg₂Si. With increment of Mn content, the number of the constituents of Al(FeMn)Si is increased. During homogenizing treatment, the Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3} phase dissolves completely, and the phase transformation of Al₅(FeMn)Si to Al₈(FeMn)₂Si occurs. But the morphology and distribution have not variation. After rolling and final heat treatment, the constituents are crushed and distribute in continuous lines along rolling direction. However, types of the constituents vary no longer.

Key words: Al-Mg-Si-Cu aluminium alloys; constituents; Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}; Al₅FeSi; Al₈Fe₂Si

工业 Al-Mg-Si-Cu 铝合金中常添加锰元素, 目的是在铸锭均匀化处理过程中形成细小的(粒径约 0.1 μm)弥散相粒子, 以阻碍合金的再结晶, 细化晶粒, 并且使滑移变形均匀, 提高合金的塑性^[1, 2]。而工业用 Al-Mg-Si-Cu 铝合金通常含有约 0.3% (质量分数)的 Fe, 铸造时极易形成粗大的(粒径大于 1 μm)结晶相, 对合金的塑性产生不利影响^[3]。但这

类合金中若同时含有 Mn, 则 Mn 会进入含 Fe 的结晶相中, 形成含 Mn 和 Fe 的结晶相^[4]。虽然关于 Mn 在铝合金中的作用已进行过大量的研究^[5-7], 但 Mn 含量的变化对 Al-Mg-Si-Cu 铝合金结晶相影响的研究还不多见。

本工作的目的是针对工业用 Al-Mg-Si-Cu 铝合金通常的含 Fe 量范围, 研究 Mn 含量的变化对其

① 基金项目: 教育部科学技术研究重大项目(0208); 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA331050); 国家教育部高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目

收稿日期: 2004-02-00; 修订日期: 2004-09-03

作者简介: 刘 宏(1959-), 女, 博士研究生, 副教授。

通讯作者: 赵 刚, 教授; 电话: 024-83681685

结晶相的影响,以便控制 Mn 与 Fe 的配比,从而有效地控制结晶相粒子的变化,为提高合金的性能奠定基础。

1 实验

熔炼合金的原料为 99.9 % 高纯铝、电解铜、Mg-1 纯镁以及 Al-9.5% Si 和 Al-9% Mn 中间合金,并采用高纯铁箔增铁。将上述原料按一定的添加顺序放入电阻坩埚炉中熔化,然后在水冷铜模中浇铸成 220 mm × 120 mm × 20 mm 的铸锭,其化学成分见表 1。其中 4[#] 合金为未增铁的合金。

表 1 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Si	Mg	Cu	Mn	Fe
1 [#]	1.04	0.69	0.67	0.11	0.31
2 [#]	1.06	0.7	0.71	0.63	0.31
3 [#]	1.14	0.75	0.71	0.87	0.29
4 [#]	1.11	0.8	0.67	0.32	0.03

铸锭经过 470 ℃, 5 h 以及 540 ℃, 16 h 的双级均匀化处理,然后热轧和冷轧成 1.2 mm 厚的薄板。冷轧薄板的最终热处理为 550 ℃、30 min 固溶水淬,170 ℃、30 min 时效。

采用 LEICA MPS30 型金相显微镜观察合金组织中结晶相的分布,用 SSX-550 扫描电镜及附带的 DX-4 型能谱仪研究合金中结晶相的形貌和成分,并通过日本理学 D/MaX-YX 射线衍射仪进行结构分析,以确定结晶相的类型。

2 结果与分析

2.1 铸态组织中的结晶相

合金的铸态组织中存在大量的结晶相,其数量随含 Mn 量的增加而增多。结晶相的形态如图 1 所示,具有不规则的条块状、粒状和鱼骨状,形成枝晶网。表 2 中所列为图 1 所示的组织中具有代表性探测点的能谱分析结果,合金的结晶相可大致分成含 AlCuMgSi 和含 AlFeMnSi 两大类。X 射线衍射分析结果(见图 2)进一步证明,它们主要为 Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3} 以及 Al₅FeSi、Al₈Fe₂Si 和 Al₄Mn₃Si₂ 型晶体相,此外合金的铸态组织中还有极少量的 Mg₂Si 相。

表 2 合金铸态结晶相成分的扫描电镜能谱分析结果

Table 2 EDS analysis results of as-cast alloys(mole fraction, %)

Alloy No.	Spot	Al	Cu	Mg	Si	Mn	Fe	(Fe+ Mn)/Si	Cu/Si
1 [#]	1	69.4	7.0	3.1	20.5				0.34
	2	87.2			5.6	0.9	6.0	1.2	
	3	73.9			9.8	1.8	13.8	1.6	
2 [#]	1	63.0	6.9	6.8	23.5				0.30
	2	87.1			4.8	2.2	2.9	1.1	
	3	89.0			3.7	2.8	2.9	1.5	
3 [#]	1	69.5	6.9	1.8	21.9				0.32
	2	89.9			4.0	2.4	1.6	1.0	
	3	73.9			10.1	9.5	6.5	1.6	
4 [#]	1	63.3	7.6	9.7	19.3				0.39
	2	73.4			11.7	12.3	2.6	1.3	

根据能谱(EDS)分析及 X 射线衍射结果,含 AlCuMgSi 型的结晶相为 Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}, 也称作 Q 相(Al₅Cu₂Mg₈Si₆)^[8, 9],其形态呈颗粒状,见图 1(a)~(d)中的 1 点所示。Mn 含量的变化对这类结晶相的影响不大。

由图 2 可见,1[#]~3[#] 合金的 X 射线衍射谱中出现 Al₅FeSi 和 Al₈Fe₂Si 相的特征峰,这两种相中的 Fe、Si 比值分别为 1.0 和 2.0。能谱分析结果证明,1[#]~3[#] 合金中不存在不含 Mn 的 Al₅FeSi 和 Al₈Fe₂Si 结晶相,所有含 Fe、Si 结晶相均含 Mn,是含 AlFeMnSi 型结晶相。这些结晶相中的 Fe、Si 比值与 Al₅FeSi 和 Al₈Fe₂Si 相的 Fe、Si 比值相差较大,但这些结晶相中的 (Fe + Mn) 与 Si 比值与 Al₅FeSi 和 Al₈Fe₂Si 相的 Fe、Si 比值接近,说明在形成结晶相时,Mn 有替代 Fe 的作用。因此,按 (Fe + Mn)、Si 比值又可将 1[#]~3[#] 合金的结晶相分为两类:一类为比值在 1.5~2.2 之间,与报道的 Al₈Fe₂Si 相的 Fe、Si 比值(1.5~2.0)^[10, 11] 相近,可认为是 Al₈(FeMn)₂Si 相,其形态呈不规则的条块状,如图 1(a)~(c)中的 3 点所示;另一类为比值在 1.0~1.3 之间,与 Al₅FeSi 相的 Fe、Si 比值相近的 Al₅(FeMn)Si 相,具有明显的共晶形态鱼骨状特征,见图 1(a)~(c)中的 2 点。

4[#] 合金的 Fe 含量低于纯铝中的溶解度极限,其铸态组织中未出现共晶形态鱼骨状结晶相,其结晶相的形态为条状和小块状(见图 1(d)中的 2 点)。该合金的 X 射线衍射谱中出现 Al₄Mn₃Si₂ 相的特征

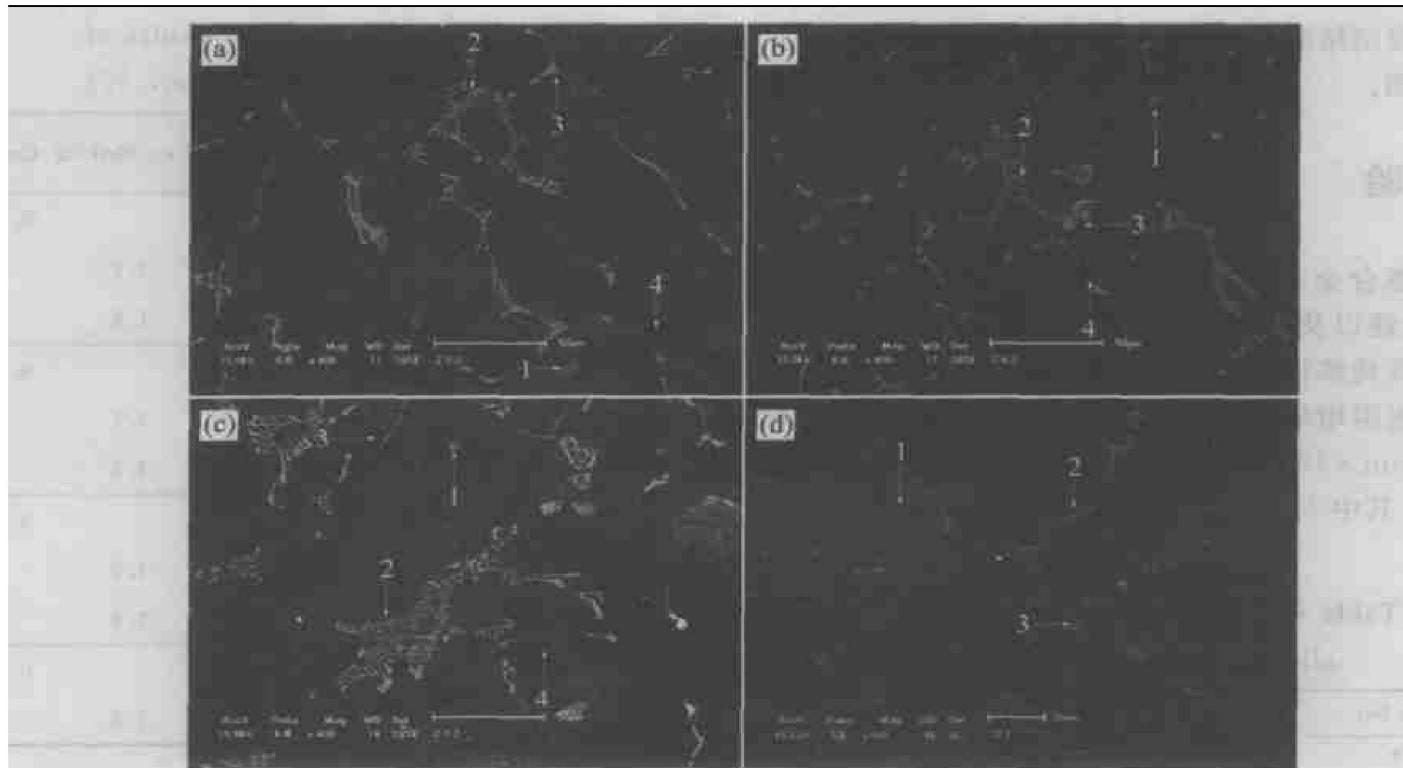


图 1 合金铸态组织的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photographs of microstructures of as-cast alloys

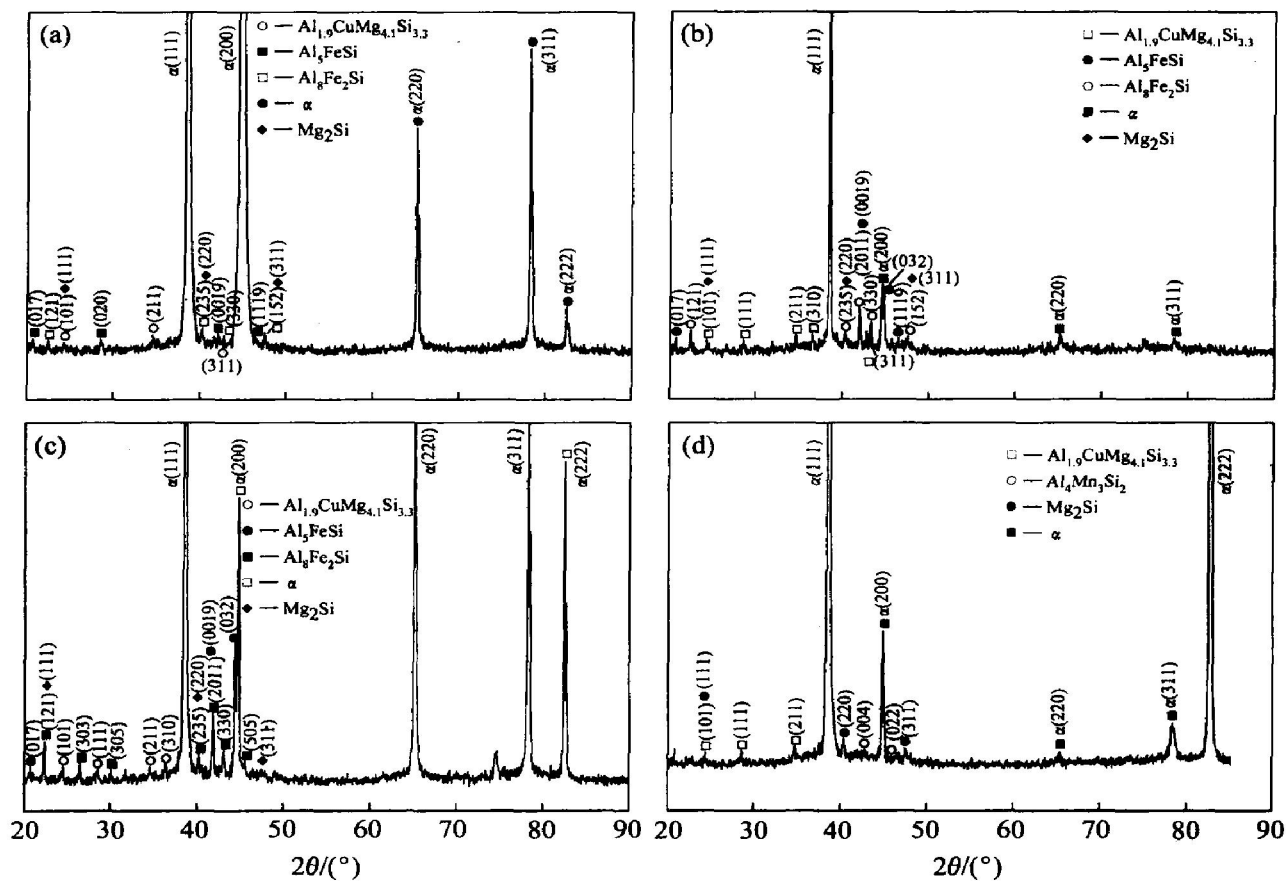
(a) —1[#]; (b) —2[#]; (c) —3[#]; (d) —4[#]

图 2 合金铸态下的 X 射线衍射结果

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of as-cast alloys

(a) —1[#]; (b) —2[#]; (c) —3[#]; (d) —4[#]

峰, 其中 Mn/Si 比值分别为 1.5。能谱分析结果证明, 4[#] 合金中不存在不含 Fe 的 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 结晶相, 均为含 AlMnFeSi 型结晶相。这些结晶相中的 Mn/Si 比值与 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 相的 Mn/Si 比值相差较大, 但这些结晶相中的 (Mn + Fe) 与 Si 比值和 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 相的 Mn/Si 比值接近, 说明在形成结晶相时, Fe 有替代 Mn 的作用, 铸造时微量 Fe 溶入 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 形成 $\text{Al}_4(\text{MnFe})_3\text{Si}_2$ 相。综合 Mn 在 Al_5FeSi 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 型结晶相以及 Fe 在 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 型结晶相中的作用, 可以证明在形成结晶相时, Mn 与 Fe 有相互替代作用。

对于 4[#] 合金, 由于在共晶温度下, Mn 和 Si 在 Al 中均有较高的溶解度, 形成 $\text{Al}_4\text{Mn}_3\text{Si}_2$ 型结晶相的体积分数较小, 铸造时容易产生离异共晶, 因此合金中结晶相未表现出共晶的鱼骨状形态。

合金中只有极少量的 Mg_2Si 结晶相, 但 X 射线衍射谱中存在 Mg_2Si 衍射峰, 这可能是由于在铸造过程中析出了 Mg_2Si 强化相, 尺寸较小, 在 500 倍放大倍数下观察不到该析出相的存在。

2.2 均匀化组织中的结晶相

1[#] 和 3[#] 合金铸锭经均匀化处理后的扫描电镜组织如图 3 所示。可见, 圆点状 Q 相完全溶解, 具有共晶形态的鱼骨状结晶相明显细化。能谱分析结果证明剩余的结晶相主要为含 AlFeMnSi 型结晶相 (如图 3(a) 和 (b) 中的 1 点)。均匀化处理后, 部分剩余结晶相的 (Fe + Mn) 与 Si 比值发生变化, 由铸态的 1.0~1.3 变成了 1.5~2.2, 但具有不规则条块状的含 AlFeMnSi 型结晶相 (见图 3(a) 和 (b) 中的 2 点) 的 (Fe + Mn) 与 Si 比值没有改变。结合 X 射线衍射结果 (见图 4), 含 AlFeMnSi 型结晶相仍为 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 和 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$, 此外还有少量的 Mg_2Si 相。与铸态相比 1[#] 合金 Al_5FeSi 相的 (017) 和 (020) 特征峰在均匀化处理后减弱, 3[#] 合金 Al_5FeSi 相的特征峰消失, 且只出现 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相特征峰, 说明在均匀化处理过程发生了 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 向 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 的转变, 而且具有较高 Mn 含量的 3[#] 合金的 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 相完全转变为 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 相。

根据 Al-Fe-Si 系富 Al 角处的液相面投影图^[12] 可知, FeSiAl_5 结晶相是比 Fe_2SiAl_8 温度更低的结晶产物。由于铸造过程冷却速度较快, 合金发生非平衡凝固, 使合金中出现较多的低温结晶产物, 即 Al_5FeSi 型结晶相。随 Fe、Si 比值升高其体积分数变小, 当 Fe 与 Si 比值升高到一定程度时, 合金的平

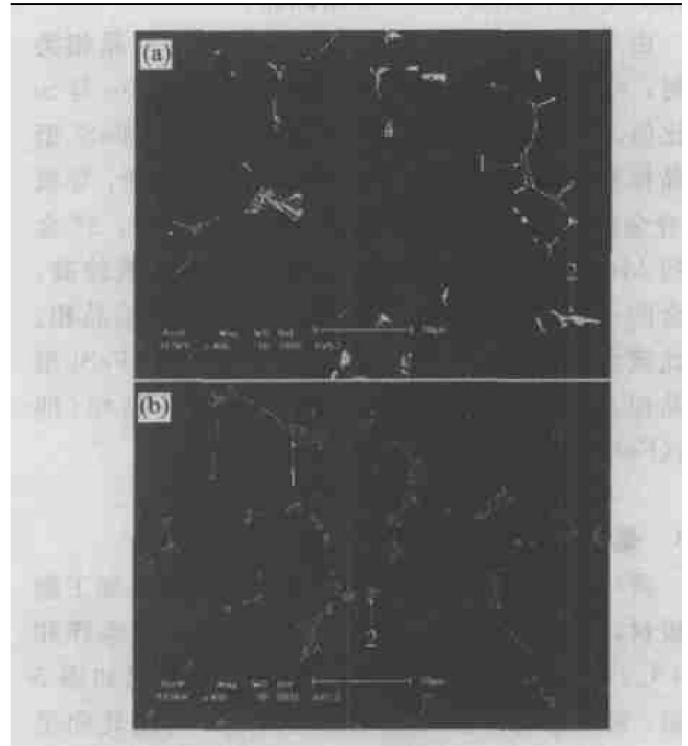


图 3 合金均匀化处理后的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of alloys after homogenization

(a) —1[#]; (b) —3[#]

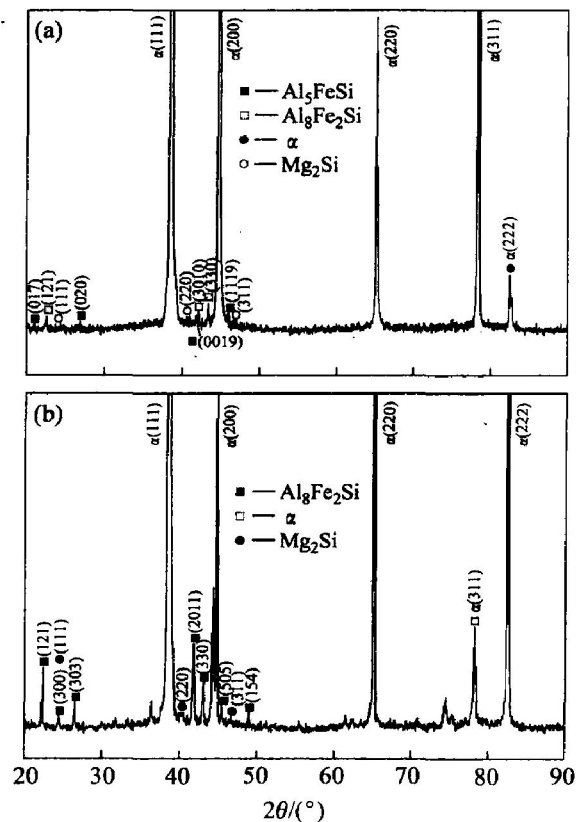


图 4 合金均匀化处理后的 X 射线衍射结果

Fig. 4 X-ray diffraction profiles of alloys after homogenization

(a) —1[#]; (b) —3[#]

平衡组织中将不出现 Al_5FeSi 结晶相。

由于 Mn 有替代 Fe 的作用, 在讨论结晶相类型时, 可以用 $(\text{Mn} + \text{Fe})$ 与 Si 的比值代替 Fe 与 Si 的比值。在均匀化处理过程, 非平衡的 Al_5FeSi 型结晶相要向平衡的 Fe_2SiAl_8 型结晶相转变, 导致 1[#] 合金的 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 型结晶相数量减少。3[#] 合金的 Mn 含量较高, $(\text{Mn} + \text{Fe})$ 与 Si 的比值较高, 合金的平衡组织中可能不出现 Al_5FeSi 型结晶相。因此该合金铸锭均匀化处理后组织中的 Al_5FeSi 型结晶相基本消失, 转变成 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 型结晶相(即 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 转变成 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 相)。

2.3 最终热处理后的结晶相

将均匀化处理后的铸锭经过热轧和冷轧加工制成板材, 再进行最终的 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 固溶水淬和 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 时效处理。其金相显微组织如图 5 所示。可见板材中的结晶相完全碎化, 并沿轧向呈纤维状分布。扫描电镜能谱分析结果表明: 与均匀化处理后铸锭中的结晶相比, 合金经轧制和最终

热处理后, 其结晶相的类型未发生变化。

3 结论

1) $\text{Al}-0.7\text{ Mg}-1.0\text{ Si}-0.7\text{ Cu}-(0.1 \sim 0.9)\text{ Mn}-0.3\%\text{ Fe}$ (质量分数) 铝合金在铸造过程中形成的结晶相为 $\text{Al}_{1.9}\text{CuMg}_{4.1}\text{Si}_{3.3}$ 、 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 、 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 以及少量的 Mg_2Si 。在均匀化处理过程中, $\text{Al}_{1.9}\text{CuMg}_{4.1}\text{Si}_{3.3}$ 相完全溶解, 并且发生 $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 向 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 相的转变, 当 Mn 含量很高时, $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 结晶相可完全消失。

2) 铸态组织中的 $\text{Al}_{1.9}\text{CuMg}_{4.1}\text{Si}_{3.3}$ 结晶相呈颗粒状, $\text{Al}_5(\text{FeMn})\text{Si}$ 具有共晶形态鱼骨状特征, 而 $\text{Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 则为不规则的条块状。

3) 在形成结晶相时, Mn 与 Fe 有相互替代作用, 随 Mn 含量增加, 合金中含 AlFeMnSi 型结晶相增多。

4) 合金经热轧和冷轧加工后, 结晶相碎化且沿轧向呈纤维状分布。在随后的固溶处理和时效过



图 5 合金板材经最终固溶处理时效后的金相组织

Fig. 5 Optical microstructures of alloy sheets after aging and solution treatment
(a) 1[#]; (b) 2[#]; (c) 3[#]; (d) 4[#]

程中, 其结晶相的类型不发生变化。

REFERENCES

- [1] 潘青林, 李绍禄, 邹景霞, 等. 微量 Mn 对 AlMgSi 合金微观组织与拉伸性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 972 - 976.
PAN Qing-lin, LI Shao-lu, ZOU Jing-xia, et al. Effect of minor manganese addition on microstructures and tensile properties of AlMgSi alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 972 - 976.
- [2] Burger G, Gupta A K, Sutak L, et al. Recrystallization in A 6000-series automotive sheet alloy during solution heat treatment practice[J]. Materials Science Forum, 1996, 217 - 222: 471 - 478.
- [3] Hidetoshi U, Seichi H, Hideo Y. Effect of manganese on n value of AlMgSi alloys[J]. Sumitomo Light Met Tech Rep, 1997, 38(1): 1.
- [4] Zhuang L, Bottema J, Kaasenbrood P, et al. The effect of small particles on annealed grain size and texture of AlMgSi Alloys [J]. Materials Science Forum, 1996, 217 - 222: 487 - 492.
- [5] Lee D H, Park J H, Nam S W, et al. Enhancement of mechanical properties of AlMgSi alloys by means of manganese dispersoids [J]. Materials Science and Technology, 1999, 15 (4): 450 - 455.
- [6] Dowling J M, Martin J W. The influence of Mn additions on the deformation behaviour of an AlMgSi alloy [J]. Acta Metallurgica, 1976, 24: 1147 - 1153.
- [7] Lodgaard L, Ryum N. Precipitation of dispersoids containing Mn and/or Cr in AlMgSi alloys [J]. Matter Sci Eng A, 2000, A283: 144 - 152.
- [8] Vaumousse D, Cerezo A, Warren P J, et al. An atom probe study of fine scale structure in AlMgSi(Cu) alloys [J]. Materials Science Forum, 2002, 396 - 402: 693 - 698.
- [9] Chen X G, Langlais J. Solidification behavior of AA6111 automotive alloy [J]. Materials Science Forum, 2002, 331 - 337: 215 - 222.
- [10] Claves S R, Elias D L, Misiolek W Z. Analysis of the intermetallic phase transformation occurring during homogenization of 6XXX aluminum alloys [J]. Materials Science Forum, 2002, 396 - 402: 667 - 674.
- [11] Kulunk B, Zuliani D J. Application for the strontium treatment of wrought and die-cast Al [J]. JOM, 1996, 48 (10): 60.
- [12] 王祝堂, 田荣璋. 铝合金及其加工手册 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988. 9 - 57.
WANG Zhu-tang, TIAN Rong-zhang. Aluminium Alloys and Their Machining Handbook [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1988. 9 - 57.

(编辑 龙怀中)