

文章编号: 1004-0609(2004)04-0620-07

稀土铒在 Al-Zn-Mg 合金中的存在形式与细化机理^①

杨军军, 聂祚仁, 金头男, 阮海琼, 左铁镛
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 采用钢模铸造法制备了不同含量的稀土元素铒的 Al-6Zn-2Mg 合金, 利用金相组织观察、扫描电镜、透射电镜与能谱分析等分析测试手段, 研究了铒在合金中的存在形式与细化机理。结果表明: 铒在合金中主要有 3 种存在形式, 即固溶到基体 $\alpha(\text{Al})$ 中、形成初生 Al_3Er 相或以共晶化合物的形式分布在晶界、以细小 Al_3Er 形式在晶内析出; 不同含量的铒能不同程度地细化晶粒, 当铒含量不超过 0.25% 时, 枝晶间距减少, 但晶粒没有明显细化, 当铒含量达 0.4% 时, 细化效果已非常显著, 随着铒含量的增大, 晶粒略为细小; 不同含量的铒对合金的细化机理取决于它在合金中的存在形式, 当铒含量较低时, 其细化机理符合传统的稀土铝合金细化机理, 当铒含量较高时, 由于在熔体中形成了初生 Al_3Er 相, 这些 Al_3Er 相可以作为非均质核心而使晶粒得到细化, 是合金的主要细化机理。

关键词: 铒; Al-Zn-Mg 合金; Al_3Er

中图分类号: TG 111.7

文献标识码: A

Form and refinement mechanism of element Er in Al-Zn-Mg alloy

YANG Jun-jun, NIE Zuo-ren, JIN Tou-nan, RUAN Hai-qiong, ZUO Tie-yong
(College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Al-6Zn-2Mg alloys containing different contents of Er were prepared by steel mould casting. The form of Er in Al-6Zn-2Mg alloy and its refinement mechanism were studied with OM, SEM, TEM and EDS. The results show that Er exists in three forms: resolved in $\alpha(\text{Al})$ based solid solution, forming primary phase Al_3Er or eutectic compound in grain boundary, precipitated in the form of the fine Al_3Er particles. The addition of Er can be capable of refining grain to a certain degree: the dendritival arm space of the alloy containing less than 0.25% Er becomes small, however the grain seldom keeps the same size. The effect of grain refinement becomes remarkably great when containing up to 0.4% Er. The grain becomes rather fine when the content of Er is more than 0.4%. The refinement mechanism of Er addition depends on the content of Er. The refinement mechanism of the alloy containing less Er conforms to the traditional theory for rare-earth aluminum alloy. The grain of the alloy containing more Er is refined because of the formation of primary Al_3Er , and the primary Al_3Er can act as heterogeneous nucleus.

Key words: Er; Al-Zn-Mg alloy; Al_3Er

稀土在铝合金中的存在形式和细化机理一直是稀土铝合金的一个主要研究范畴^[1, 2]。以往的研究表明, 稀土元素能够减少铝合金的枝晶间距, 但对

晶粒的细化作用很有限^[1~6]。最近的研究发现稀土元素铒对铝合金具有很多有益的作用^[7~10]。本文作者研究了铒对 Al-6Zn-2Mg 合金铸态组织的作用

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064907)

收稿日期: 2003-07-30; 修订日期: 2003-10-29

作者简介: 杨军军(1972-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 聂祚仁, 教授; 电话: 010-67391536; E-mail: zrnjie@bjut.edu.cn

机理。

1 实验

以纯度达 99.99% 的高纯铝、99.9% 的工业纯镁、99.9% 的工业纯锌和 Al-6.2Er 中间合金为原料, 采用钢模铸造法制备实验合金。合金的化学成分在 LEEMAN SPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪上测试, 如表 1 所列。

表 1 合金的化学成分(质量分数, %)

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

Alloy	Mg	Zn	Er	Al
Al-6Zr-20Mg	1.78	5.28	0	Bal.
Al-6Zr-2Mg-0.10Er	1.92	5.73	0.09	Bal.
Al-6Zr-2Mg-0.25Er	1.86	5.16	0.24	Bal.
Al-6Zr-2Mg-0.40Er	1.71	5.65	0.37	Bal.
Al-6Zr-2Mg-0.55Er	1.93	5.70	0.53	Bal.
Al-6Zr-2Mg-0.70Er	1.75	5.30	0.62	Bal.

在 SG2-7.5-12 型坩埚电阻炉中熔炼合金, 坩埚为石墨粘土坩埚, 熔炼温度为 780 ℃, 浇注温度为 720~ 750 ℃, 除气剂采用 C₂Cl₆(六氯乙烷), 在钢模中铸造。金相试样直接从铸锭上截取, 分 2 种: 一种经电解抛光、阳极复膜后, 在德国产 NEOPHOT-21 型金相显微镜下用偏振光下观察晶粒大小; 另一种经机械抛磨后, 用 0.5% HF 浸蚀, 在同样的金相显微镜下观察其相组成; 铸态组织的物相分析在 D/MAX-3C 型旋转阳极 X 射线衍射仪上进行; 在 HITACHI S-450 型扫描电镜上观察合金铸态组织中的第二相分布状况, 采用 EDAX 能谱仪定量分析第二相的成分; 采用双喷电解法(电解液为 1: 3 的硝酸甲醇溶液)制备透射电镜试样, 在 H-800 透射电镜上观察微观组织。

2 实验结果

2.1 合金的铸态晶粒组织

图 1 所示为合金的铸态晶粒组织。由图可见:

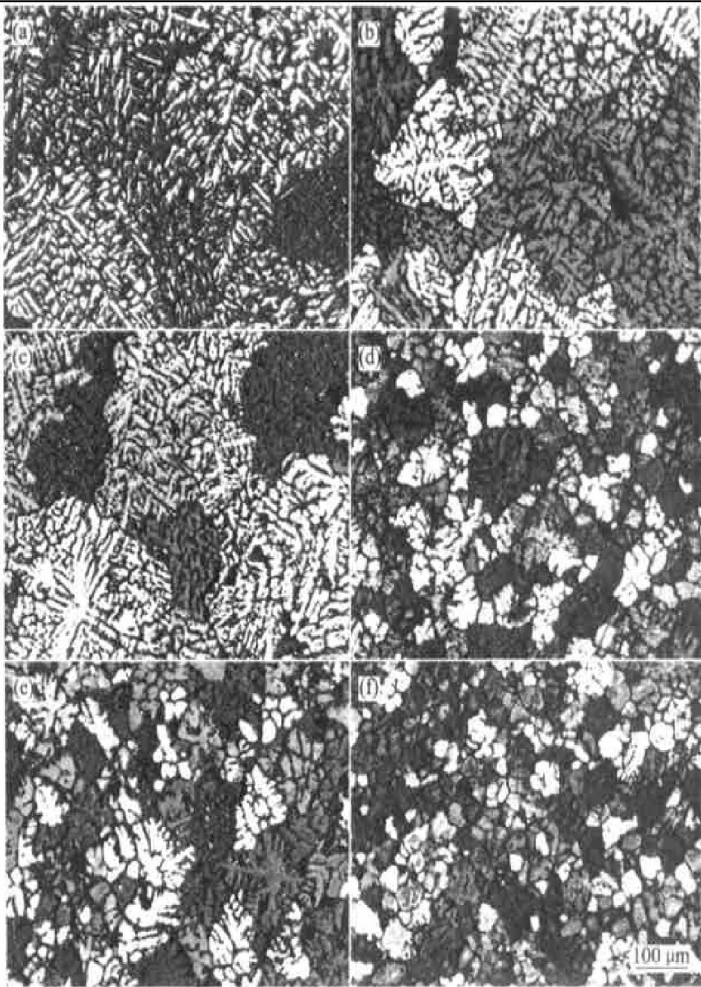


图 1 铸态合金微观组织

Fig. 1 Optical micrographs of as-cast alloys

(a) —Al-Zr-Mg; (b) —Al-Zr-Mg-0.1Er; (c) —Al-Zr-Mg-0.25Er; (d) —Al-Zr-Mg-0.4Er; (e) —Al-Zr-Mg-0.55Er; (f) —Al-Zr-Mg-0.7Er

Al-Zr-Mg 合金枝晶偏析严重, 枝晶网胞(晶粒)也比较粗大; 加 0.1% 铈可以明显减小枝晶间距, 但晶粒大小几乎没有变化; 而 Al-Zr-Mg-0.25Er 与 Al-Zr-Mg-0.1Er 合金的组织相比, 枝晶间距进一步减少, 晶粒也略为细小; 当铈含量为 0.4% 时, 粗大的枝晶网胞变成了细小的等轴晶粒, 枝晶偏析几乎完全消除; 之后随着铈含量的继续增加, 合金的晶粒组织变化不大, 例如: 与 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金的组织相比, Al-Zr-Mg-0.7Er 合金的晶粒仅略为减小而已。可见, 在合金中添加适量的铈就能达到细化晶粒的效果。

2.2 合金的相组成

采用 X 射线衍射仪分析铸态 Al-Zr-Mg 与 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金的相组成, 如图 2 所示。从图 2 中可以看出: Al-Zr-Mg 合金中含有 $\alpha(\text{Al})$ 、 MgZn_2 、 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}\cdot\text{Zn})_{49}$ 等 3 种相, 其中 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}\cdot\text{Zn})_{49}$ 相

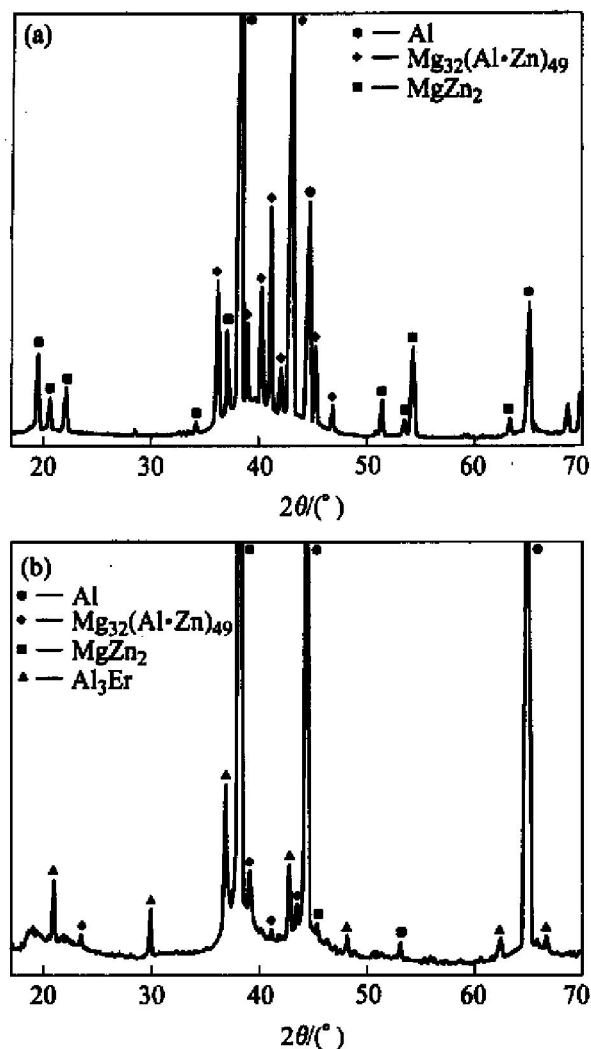


图 2 铸态合金 X 射线衍射谱

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

(a) —Al-Zr-Mg; (b) —Al-Zr-Mg-0.4Er

是一种基于 T 相的不稳定相, 而在 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金中除了这几种相之外, 还发现了 Al_3Er 相。为了更好地研究合金中第二相的分布状况, 用 0.5% HF 溶液浸蚀样品, 观察试样金相组织, 如图 3 所示。由图 3 可见: Al-Zr-Mg 合金的铸态组织为枝晶组织, 在枝晶间及枝晶内分布着一些化合物, 而 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金的铸态组织为细小的等轴晶粒, 几乎没有枝晶, 除了在晶界分布着一些化合物外, 在一些晶内还分布着小颗粒。在扫描电镜下观察 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金的形貌(图 4(a)), 可以发现在晶界上分布着一些中间呈灰色的化合物, 而在晶内则分布着一些颜色类似的椭圆形或树枝状的质点, 用能谱分析这些化合物和质点的成分(图 4(b)), 可知它们是由 Al、Er 2 种元素组成。结合 X 射线衍射分析, 进一步确定这些晶界上的化合物和晶内的质点均为 Al_3Er 相。

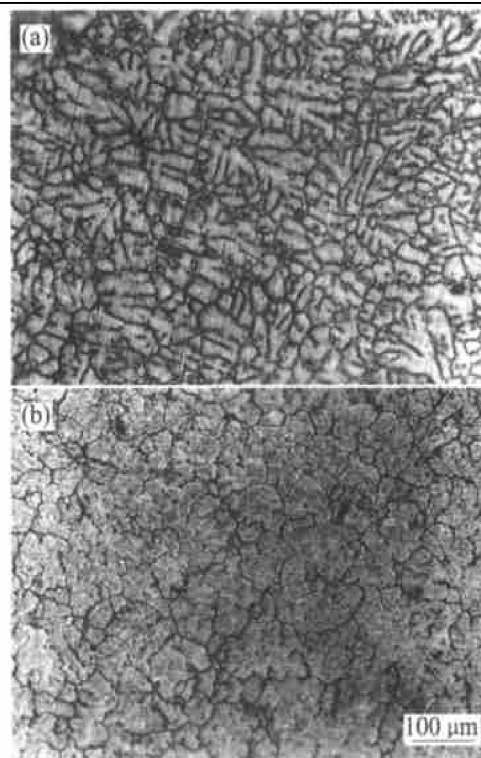


图 3 0.5% HF 溶液浸蚀后的铸态合金微观组织

Fig. 3 Optical micrographs of as-cast

alloys corroded by 0.5% HF
(a) —Al-Zr-Mg; (b) —Al-Zr-Mg-0.4Er

2.3 合金的 TEM 观察与分析

图 5 所示为 Al-Zr-Mg-0.4Er 铸态合金的透射电镜组织, 可见在晶界处存在骨骼状的化合物(图 5(a)), 能谱分析表明这种化合物含有 Al 与 Er 2 种元素(图 5(b)), 结合前面的分析, 确定它为 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Er}$ 共晶化合物。图 6(a) 为 Al-Zr-Mg-0.1Er 合

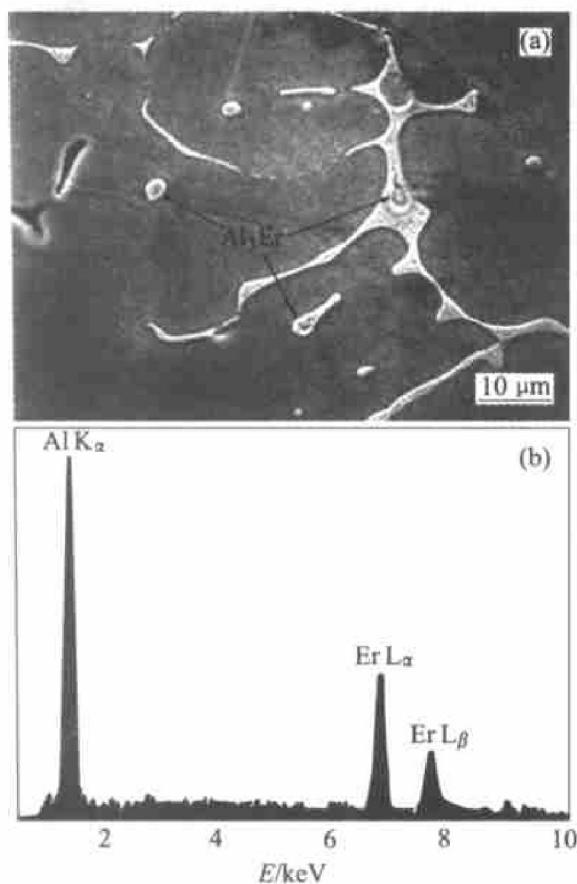


图 4 铸态 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金第二相

Fig. 4 Second phase of as-cast
Al-Zr-Mg-0.4Er alloy

(a) —SEM photograph of as-cast Al-Zr-Mg-0.4Er alloy;
(b) —EDS of second phase

金的微观组织, 在晶粒内可以看到一些小颗粒, 由选区电子衍射谱(图 6(b))可知, 此类小颗粒的结构与铝基体的结构类似(面心立方晶格), 晶格常数为 0.421 nm, 结合文献[6], 可以确定这些小颗粒为从过饱和 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体中析出的细小 Al_3Er 相。

3 分析与讨论

3.1 铈在合金中的存在形式

一般来说, 稀土在铝合金中主要以 3 种形式存在^[1-5]: 固溶在基体 $\alpha(\text{Al})$ 中, 含量为 0.03% ~ 0.07% (质量分数, 下同); 偏聚在相界、晶界和枝晶界; 固溶在化合物中或以化合物的形式存在。当稀土含量较低时(小于 0.1%), 稀土主要以前 2 种形式分布; 当稀土含量大于 0.3% 以后, 后一种存在形式开始占主导。铈在 Al-Zr-Mg 合金中的存在形式与这一规律基本相符, 但由于铈在铝中的固溶度与其它稀土元素有差异, 而且受铈、镁等合

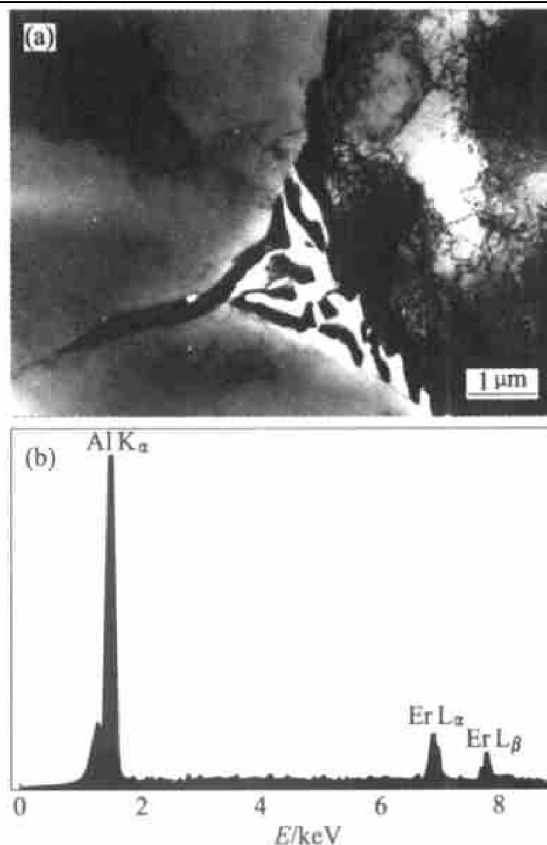


图 5 铸态 Al-Zr-Mg-0.4Er 合金的
TEM 像和能谱

Fig. 5 TEM micrograph and EDS of
as-cast Al-Zr-Mg-0.4Er alloy

(a) —Coarse compound in grain boundary;
(b) —EDS of compound

金元素的影响, 铈在 Al-Zr-Mg 合金中的存在形式又表现出自身的特点。

由 Al-Er 二元合金相图的铝端可知, 铈在铝中的共晶温度下的平衡固溶度为 0.05%, 但文献[11]指出, 在快速凝固条件下, 铈在铝中的扩展固溶度达 4.47%, 比其他稀土元素要大得多。在本实验中, 由于熔炼温度较高、冷却速度较大, 因而也相应地提高了铈在基体 $\alpha(\text{Al})$ 中的固溶度。

在含稀土的 Al-Zr-Mg 合金中, 稀土与镁不会发生作用, 稀土与铈之间具有一定的交互作用, 但稀土与铈之间的这种交互作用较弱, 加之铝晶场对二者之间交互作用的屏蔽, 因此很难形成稀土与铈的二元化合物^[12]。由于铈添加量较低, 因此铈与铈之间不会形成二元化合物, 同时铝、铈及铈之间也没有形成三元化合物, 这一点在铸态合金的 X 射线物相分析(图 2(b))及铸态形貌的扫描与能谱分析(图 4)中都得到证实。将铈加入到 Al-Zr-Mg 合金后, 合金中的化合物数量明显减少(图 3), 说明铈与其它稀土元素一样, 可以促进铈、镁等合金元素的强制固溶^[12]。

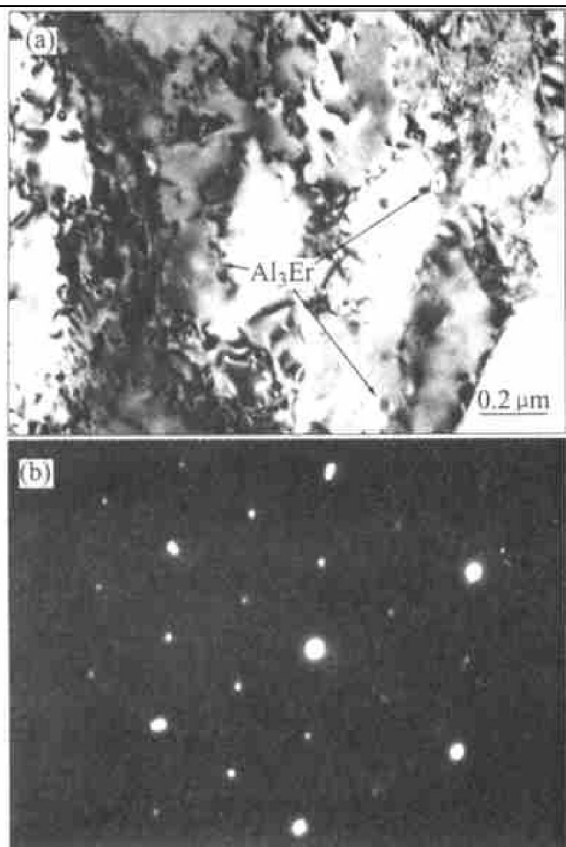


图 6 Al-Zr-Mg-0.1Er 的细小颗粒与基体的复合选区电子衍射谱

Fig. 6 SADP of Al matrix and fine particle of Al-Zr-Mg-0.1Er alloy

(a) —Fine particles in grain of Al-Zr-Mg-0.1Er alloy;
(b) —SADP of Al matrix and fine particle

因此,除了固溶度略有改变外,铈元素在 Al-Zr-Mg 合金中的存在形态与在纯铝中的存在形态基本一致。当铈的添加量不超过 0.25% 时,大部分铈主要以过饱和的固溶体形式存在,这种过饱和固溶体很不稳定,在凝固降温过程中又以细小的 Al_3Er 形式析出(图 6),还有部分铈在凝固过程中聚集在晶界或枝晶界,当然也有可能形成了少量 Al_3Er 化合物。当铈含量超过 0.25% 时,除一部分铈溶于基体中形成过饱和固溶体,大部分铈与铝形成了 Al_3Er 化合物,这些化合物分布在晶内或晶界上(图 4, 5)。

3.2 铈的晶粒细化机理

众所周知,铈对铝合金晶粒的细化机理是因为形成了初生 Al_3Sc 质点^[13],但根据 Al-Er 相图,在合金中加入实验成分范围内的铈很难形成初生 Al_3Er 相,那么铈为什么有如此显著的晶粒细化效果呢?以前关于稀土对铝合金的细化机理也有很多研究。文献[2]指出,稀土细化晶粒主要与其降低

表面张力等因素有关;但最常见的细化机理^[1~5]是:稀土在凝固过程中聚集在固液界面前沿,增加成分过冷,提高过冷度,从而减少枝晶间距,细化晶粒组织;但这种细化作用很有限,而且当稀土含量超过 0.3% 时,由于形成了稀土化合物而使得细化效果下降。很显然,铈对 Al-Zr-Mg 合金的强烈细化作用不能完全用这种理论来解释。

当铈含量不超过 0.25% 时,也可以用这种理论解释。在熔体凝固结晶过程中,除一部分铈固溶在 $\alpha(\text{Al})$ 基体内,另一部分没有溶于基体中的铈则被推聚到固液界面前沿,增加成分过冷,提高过冷度,从而减少枝晶间距,但对晶粒大小影响不大(图 1(b), (c))。

当铈含量达到 0.4% 时,除一小部分铈固溶在基体中形成过饱和固溶体外,大部分铈聚集在固液界面前沿。铈在界面聚集将产生 2 种作用:一方面使界面附近的成分起伏更加剧烈;另一方面使得固液界面前沿的成分过冷度增大。因为铈在 Al-Er 二元相图中的共晶温度为 655 °C,凝固范围很小^[14, 15],而且共晶点成分也不高(6%),因此当界面附近的熔体冷却到 655 °C 时,在界面附近铈含量很高(超过共晶点成分)的熔体中可以形成 Al_3Er 化合物,这些 Al_3Er 化合物是直接从熔体中析出来的,为了便于与从固溶体中析出的细小 Al_3Er 相区分,称之为初生 Al_3Er 相(如图 4 所示的晶内椭圆形或树枝状的 Al_3Er 相)。由于铈、镁等元素的影响,熔体最后完全凝固温度很低,因此当熔体中出现初生 Al_3Er 相时,还有大量的液体未能结晶形核。因为 Al_3Er 的晶格类型(Li_2 型)与晶胞尺寸(点阵常数 $a = 0.4215 \text{ nm}$)与铝基体(面心立方结构,点阵常数 $a = 0.4049 \text{ nm}$)非常接近,错配度也较小(约为 4.1%),因此 Al_3Er 与基体具有较好的界面共格性;而且 Al_3Er 的熔点为 1067 °C,远远高于基体的熔点,形成后不会回熔,稳定性好。这些特点都保证了 Al_3Er 相质点具有良好的非均质晶核作用,因此在熔体继续结晶形核时,这些初生 Al_3Er 相就能作为形核核心而起到细化晶粒的作用。由于冷却速度较快,在固液界面前沿来不及形成 Al_3Er 相或形成了 Al_3Er 相但来不及作为形核核心的那部分铈在熔体最后凝固时聚集在晶界,形成了含铈的共晶化合物(如图 4, 5 中所示的晶界上的共晶化合物)。

当铈含量超过 0.4% 时,随铈含量继续增大时,一方面从熔体中析出的 Al_3Er 相可以作为形核核心细化晶粒;另一方面,最后凝固的含铈的共晶化合物增多,这些化合物能在一定程度上阻止晶粒长

大, 从而进一步细化晶粒, 不过这种细化作用是比较弱的。因此, 当铈含量超过 0.4% 时, 随铈含量的增大, 晶粒仅略为减小而已(图 1(f))。

通过以上分析, 可以得出结论: 当铈含量低于 0.25% 时, 晶粒细化符合传统的细化机理; 当铈含量继续增大时, 由于在熔体中形成了初生 Al_3Er 化合物, 这些化合物能作为非均质核心而使得晶粒细化, 是合金的主要细化机理。根据实验结果, 还可以进一步推定, 要使铈元素显著细化合金晶粒, 铈的添加量有一个临界值, 这个临界值必须确保在熔体中形成一定量的初生 Al_3Er 化合物。需要指出的是, 要形成一定量初生 Al_3Er 化合物并不仅仅取决于铈元素的添加量, 它还与熔铸的工艺条件如: 熔化温度、冷却速度及铸造方式密切相关, 因此, 铈元素细化晶粒的临界浓度并不是一个绝对值, 本文有关铈的临界浓度为 0.4% 的结论仅仅是在实验工艺条件下得到的。

铈元素对铝合金晶粒的强烈细化作用除与 Al_3Er 的结构有关外, 还与铈在铝中的共晶点成分及共晶温度有关。铈在铝中的共晶点成分为 6%, 共晶温度为 655 °C, 比其它稀土元素在铝中的共晶成分均要低得多、共晶温度均要高得多, 这就保证了在熔体中能够直接形成初生 Al_3Er 化合物。总之, Al_3Er 与基体良好的共格匹配性、相对低的共晶点成分以及高的共晶温度是保证铈能有效细化铝合金晶粒的三大要素, 同时也是铈比其它稀土元素具有更显著细化效果的原因。

4 结论

1) 当铈的添加量不超过 0.25% 时, 铈主要以过饱和的固溶体形式存在, 这种过饱和固溶体很不稳定, 在凝固降温过程中又以细小的 Al_3Er 形式析出, 还有部分铈在凝固过程中聚集在晶界或枝晶界, 当然也有可能形成了少量的 Al_3Er 化合物; 当铈含量超过 0.25% 时, 除一部分铈溶于基体外, 大部分铈与铝形成了 Al_3Er 化合物, 这些化合物作为形核核心分布在晶内, 还有部分最后凝固的铈形成了共晶化合物而分布在晶界。

2) 铈含量低于 0.25% 时, 枝晶间距有所减少, 但晶粒没有得到明显细化; 铈含量达到 0.4% 时, 枝晶基本消除, 晶粒得到极大细化; 之后随着铈含量的继续增加, 晶粒略为减小。

3) 铈含量低于 0.25% 时, 晶粒的细化符合传统的细化机理; 当铈含量继续增大时, 由于在熔体

中形成了 Al_3Er 化合物, 这些化合物能作为形核时的非均质核心而使得晶粒细化, 是合金的主要细化机理。

REFERENCES

- [1] 潘复生, 周守则, 石功奇, 等. 我国稀土铝合金的研究和应用(1)[J]. 轻合金加工技术, 1990, 18(3): 1-12.
PAN Fursheng, ZHOU Shouze, SHI Gongqi, et al. The research and application of rare earth aluminium alloy in China(1)[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1990, 18(3): 1-12.
- [2] TANG Dingxiang, WANG Liangxuan, ZHAO Mirshou, et al. The research on rare earth aluminium alloy in China[J]. The Chinese Journal of Rare Earths, 1992, 10(1): 66-71.
- [3] 赵敏寿, 党平, 吕翔平. 稀土元素在 6063 合金中的分布及其作用机理(1)[J]. 中国稀土学报, 1989, 7(3): 59-64.
ZHAO Mirshou, DANG Ping, LU Xiangping. Studies on distribution and function of rare earth metal in 6063 aluminium alloy(1)[J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 1989, 7(3): 59-64.
- [4] 王武, 舒光翼, 何德坪. 稀土元素在 Al-Mg 合金中的分布及对结晶组织的影响[J]. 中国稀土学报, 1990, 8(3): 252-256.
WANG Wu, SHU Guangji, HE Deping. The distribution of rare earth metal in Al-Mg alloy and its effect on grain structure[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1990, 8(3): 252-256.
- [5] 周守则, 潘复生, 丁培道, 等. 钇对 2024 铝合金铸态组织的影响[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(3): 277-279.
ZHOU Shouze, PAN Fursheng, DING Peidao, et al. Effects of yttrium on as-cast structure of 2024 aluminium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 1993, 11(3): 277-279.
- [6] 杨遇春. 稀土在有色金属合金中应用的新进展[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(4): 1-6.
YANG Yurchun. The new evolution of application of rare earth on nonferrous metal and alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1993, 22(4): 1-6.
- [7] 徐国富, 聂祚仁, 金头男, 等. 微量稀土 Er 对 LF3 铝合金铸态组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 143-145.
XU Guofu, NIE Zuoren, JIN Tounan, et al. Effects of trace erbium on casting microstructure of LF3 Al alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 2002,

- 20(2): 143 - 145.
- [8] 杨军军, 聂祚仁, 金头男, 等. 微量稀土元素 Er 对高纯铝再结晶行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(1): 37 - 40.
- YANG Jun-jun, NIE Zuoren, JIN Tounan, et al. Effect of trace rare-earth element Er on recrystallization behavior of high pure aluminum[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(1): 37 - 40.
- [9] NIE Zuoren, JIN Tounan, ZOU Jing-xia, et al. Development on research of advanced rare-earth aluminium alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 509 - 514.
- [10] YANG Jun-jun, NIE Zuoren, JIN Tounan, et al. Effect of trace rare earth element Er on high pure Al[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1035 - 1039.
- [11] 宁远涛, 周新铭, 戴 红. 稀土元素在 Al 中固溶度亚稳扩展研究[J]. 金属学报, 1992, 28 (3): 95 - 100.
- NING Yuan- tao, ZHOU Xin-ming, DAI Hong. Metastable extension of solid solubility of rare earth elements in Al[J]. Acta Metall Sinica, 1992, 28 (3): 95 - 100.
- [12] 王经涛, 王海波, 许育中, 等. 铸态稀土铝合金中元素分布与枝晶偏析[J]. 轻合金加工技术, 1995, 23 (5): 35.
- WANG Jin-tao, WANG Hai-bo, XU Yuzhong, et al. Distribution of element and dendrite segregation in as-cast rare-earth aluminium alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 1995, 23 (5): 35.
- [13] Senatorova G, Uksusnikov A N, Legoshina S F, et al. Influence of different minor addition on structure and properties of high-strength Al-Zr-Mg-Cu alloy sheets [J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 1249 - 1254.
- [14] Sawtell R R, Morris J W. Dispersion Strengthened Aluminum Alloys [M]. New York: TMS Publishing, 1988. 9 - 40.
- [15] Kendig K L, Miracle D B. Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy [J]. Acta Materialia, 2002 (50): 4165 - 4175.

(编辑 李向群)