

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.004

Er 对 AC7A 铝镁合金铸态组织和力学性能的影响

成 勇^{1,2}, 易丹青¹, 王南海¹, 王海生¹

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2. 湖南稀土新材料有限责任公司, 湖南衡阳 421000)

摘要: 采用铸锭冶金法制备 AC7A 铝镁合金和添加稀土的 AC7A 合金, 通过金相显微镜 (OM)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 分析和力学性能测试, 观察分析了稀土 Er 元素在 AC7A 铝镁合金铸态组织中的存在形式及其含量对力学性能的影响。结果表明, 稀土 Er 元素除了固溶在 α -Al 基体中, 还会析出大量的初生 Al_3Er 相。这些析出相在合金结晶时可以作为 α (Al) 的非均匀形核质点, 降低形核功, 明显细化铸造组织, 使得 AC7A 合金的力学性能有一定程度的提高。

关键词: 稀土 Er; AC7A 铝镁合金; 初生 Al_3Er 相; 力学性能

中图分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)06-0533-05

Effect of Er on Microstructures and Mechanical Properties of As-cast AC7A Al-Mg Alloys

CHENG Yong^{1,2}, YI Danqing¹, WANG Nanhai¹, WANG Haisheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Rare Earth New Material Co., Ltd., Hengyang 421000, China)

Abstract: By means of metallographic microscope (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy spectrometer (EDS) and mechanical properties test, the influence of the presence and content of Er on the mechanical properties of AC7A Al-Mg alloy was studied. The results show that in addition to solid solution in α -Al matrix, a large amount of primary Al_3Er phase is precipitated. These precipitated phases can be used as non-uniform nucleating particles of α -Al during the crystallization of the alloy, which can reduce nucleating work, refine casting structure and improve the mechanical properties of AC7A alloy to a certain extent.

Key words: rare earth Er; AC7A alloy; primary Al_3Er phase; mechanical properties

AC7A 合金是日本 JIS 标准中 Al-Mg 系列的铸造铝合金, 具有良好的力学性能和耐腐蚀性能, 主要应用在轨道交通交变载荷产品、航空航天和船舶零件^[1]。与可热处理 Al-Cu/Al-Zn-Mg 合金不同, Al-Mg 合金的强度主要来自于镁在铝中的固溶强化。所以, 为了使其强度接近析出硬化型合金, 需要添加较高含量的 Mg 元素。但是过高的镁含量会对加工造成困难, 并增加合金对应力腐蚀开裂的敏感性^[2,3]。为了进一步提高 Al-Mg 合金的力学性能, 通常使用微合金化的方法, 比如添加 Sc、Er 等稀土元素, 形成 L_{12} 结构析出相 (Al_3Sc , Al_3Er), 可显著提高变形铝镁合金的强度和热稳定性^[2,3]。已有研究表明, 在铸造铝镁合金中添加稀土元素 Sc, 在略微降低合金塑韧性的条件下, 可以明显提高合金的屈服强度, 抗拉强度和显微硬度^[4]。但并没有相关文献

报道在铸造铝镁合金中添加 Er 元素对其铸态组织与力学性能的影响, 本文主要研究稀土 Er 元素在 AC7A 铝镁合金铸态组织中的存在形式及其含量对力学性能的影响。

1 试验方案

试验用原材料为纯铝 (纯度 $\geq 99.99\%$)、纯镁 (纯度 $\geq 99.9\%$)、Al-10Mn 及 Al-17%Er 中间合金。采用井式电阻炉和石墨坩埚熔炼 AC7A 合金, 熔炼过程中添加 NaCl/KCl 共熔物覆盖铝合金熔体, 来降低合金元素的氧化和烧损。熔化纯铝至 730~750 °C, 待纯铝熔化后依次加入 Al-Mn、Al-Er 中间合金, 石墨棒搅拌后用 C_2Cl_2 精炼除气。在 720 °C 时压入用铝箔纸包裹的纯 Mg, 用石墨棒搅拌至 Mg 熔化完全, 静置 20 min 后, 通入高纯 Ar 气进行精炼除气, 静置 10 min 后扒渣, 在 680 °C 浇入预热至 250 °C 的铁模中。实验得到的合金其 ICP 实测成分见表 1。

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射分析仪对试样进行定性物相分析; 采用 PHILIPS-XL30 扫描电镜和

收稿日期: 2018-12-29

作者简介: 成 勇 (1989-), 湖南湘潭人, 硕士生, 工程师, 研究方向: 稀土改性金属材料研究, 电话: 0731-85231758, E-mail: 75923516@qq.com

表 1 合金的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of alloy

成分 / 组别	质量分数				
	Er	Mg	Mn	Fe	Al
1 [#]	0	5.03	0.67	0.21	Bal.
2 [#]	0.37	5.01	0.68	0.22	Bal.

能谱仪对试样的铸态组织和第二相成分进行分析,确定合金中各元素的分布状况及存在形式;采用 TMM-240 金相显微镜对制备好的试样显微组织进行观察和分析;参照 GB/T228.1-2010,在 WDW3100 型微机控制电子万能试验机进行拉伸性能测试,拉伸速度为 2 mm/min。

2 试验结果及分析

2.1 稀土 Er 对 AC7A 铝镁合金组织的影响

2.1.1 XRD 分析

两种合金的 XRD 图谱见图 1。可看出,AC7A 合金 1[#] 中主要由 α -Al 基体, Al_6Mn 相和 Al_3Mg_2 相组成。因 AC7A 合金中加入 Mn 元素和不可避免的杂质 Fe 元素,组织中应含有 $AlFeMn$ 相^[4],但本实验的 XRD 图谱并没有显示出来,原因是 Mn 和 Fe 元素含量较少。添加 0.4% 的稀土 Er 后,合金 2[#] 中除了出现 α -Al 基体, Al_6Mn 相和 Al_3Mg_2 相峰外,还出现明显的 Al_3Er 相峰。这说明 Er 在 AC7A 合金中除了固溶在 α -Al 基体外,其余主要以 Al_3Er 金属间化合物的形式存在,Er 与 Al 反应生成的初生 Al_3Er 质点^[5]。

2.1.2 SEM 和 EDS 分析

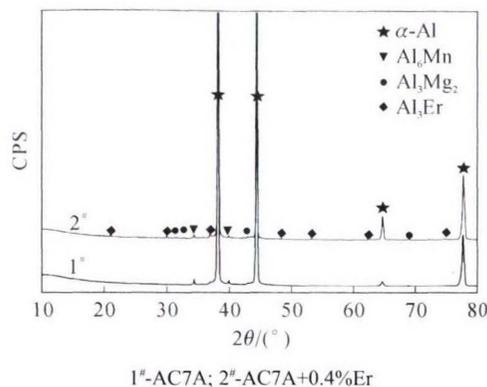


图 1 试验合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of the test alloy

试验合金试样的扫描电镜组织形貌见图 2。从图 2(a)、(c)看到 AC7A 合金中析出相呈暗灰色,相对于图 2(b)、(d)图析出相比较少并且聚集成粗大的枝晶偏析。结合 XRD 可以得到这些相主要由 α -Al 基体, Al_3Mg 相组成。从图 2(b)、(d)中可以明显看出加入 Er 元素后,析出相的数量明显增多,除了暗灰色析出相,还析出大量的亮白色析出相。进一步证实初生 Al_3Er 相的存在。

在图 2(d)中对特定区域放大,对图中相的化学组成进行能谱分析,结果见图 3 和表 2,表 2 详细列出各谱点的元素质量分数和原子百分比。谱图 1 中主要元素为 Al、Mg、Mn、Fe 元素,主要由 $AlFeMn$ 相组成^[4]。谱图 2 中主要元素为 Al、Mg、Er 元素,在 Al-5Mg-Er 系统中, Al_3Er 的形成自由能比任何一种可能形成的 Mg-Er 两元素的金属间化合物的生成热都小很多,Er 优先与基体元素 Al 结合得到金属

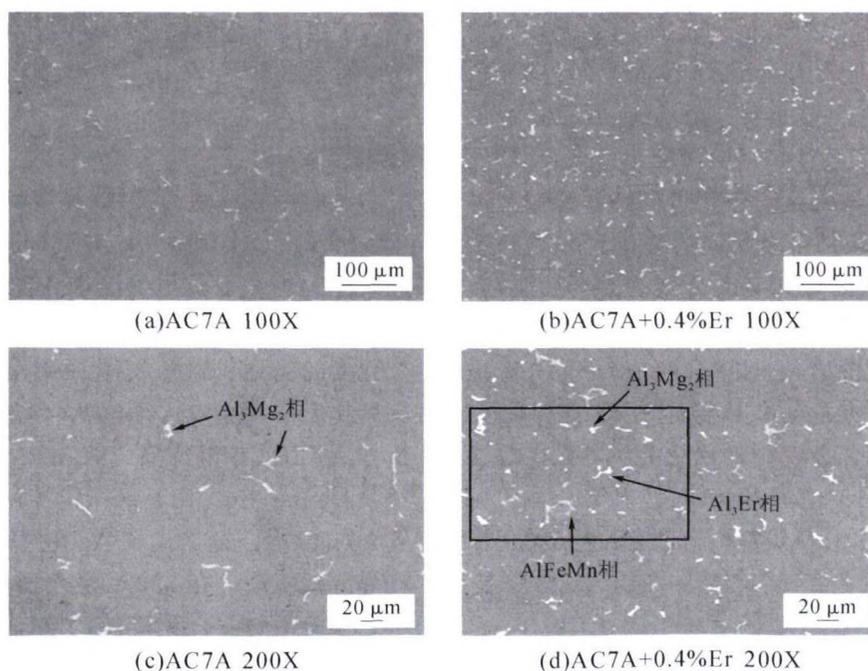


图 2 试验合金的二次电子扫描电镜组织
Fig.2 SEM images of the test alloy

表2 图中暗灰色点和亮白色点的EDS分析(%)
Tab.2 EDS analysis of spectrum spots

元素	谱点 1		谱点 2		谱点 3	
	ω_B	X_B	ω_B	X_B	ω_B	X_B
Mg	1.77	2.24	8.92	12.95	6.53	7.41
Al	73.75	84.37	61.67	80.69	89.84	91.84
Si	0.04	0.04	0.07	0.09	0.08	0.08
Mn	10.11	5.68	0.12	0.08	0.28	0.14
Fe	13.65	7.54	0.06	0.04	0.00	0.00
Er	0.69	0.13	29.16	6.15	3.27	0.54

间化合物 $Al_3Er^{[6]}$ 。经 X 射线衍射和能谱分析,亮白色相应为 Al_3Er 初生相,Mg 元素固溶在铝基体中。谱图 3 中主要元素为 Al、Mg 元素,主要由 Al_3Mg 相

组成。

2.1.3 面扫描分析

对扫描电镜组织进行面扫描如图 4。发现 Er 元素主要偏聚在亮白色的谱图 2 析出相中,这与上述的能谱分析结果是一致的,再次证明稀土 Er 元素除了固溶在 $\alpha(Al)$ 基体中,还以初生 Al_3Er 相的形式存在于含 Er 的 AC7A 合金铸态组织中。

2.1.4 金相组织分析

图 5 为两种试验合金试样的金相组织形貌图。从图 5(c)可以看到 AC7A 合金枝晶偏析严重,晶粒尺寸为 $100 \mu m$ 左右,而通过添加 0.4% 的 Er,在图 5 (d) 中 AC7A+0.4%Er 合金枝晶偏析数量非常少,晶

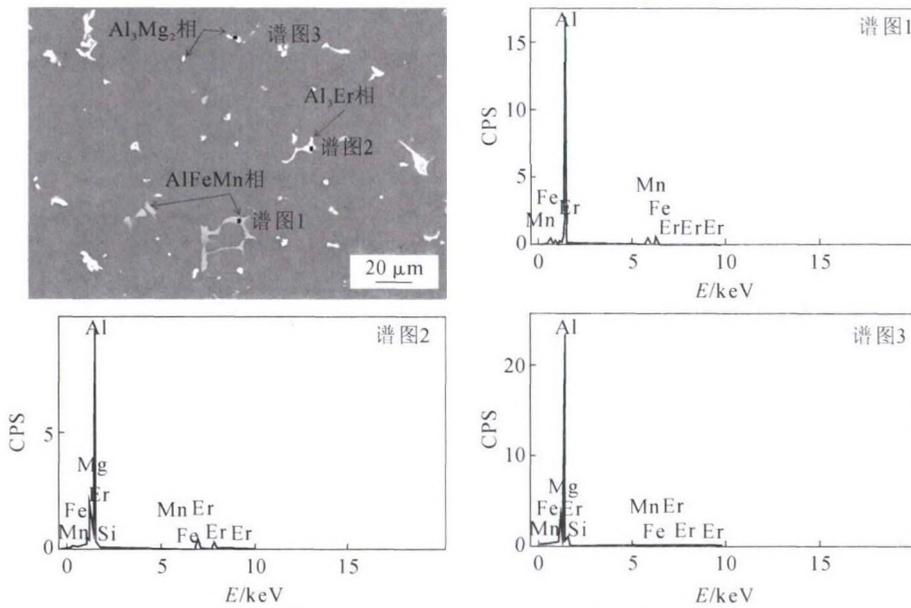


图 3 AC7A+0.4%Er 合金的能谱分析
Fig.3 Energy spectrum analysis of the AC7A+0.4%Er alloy

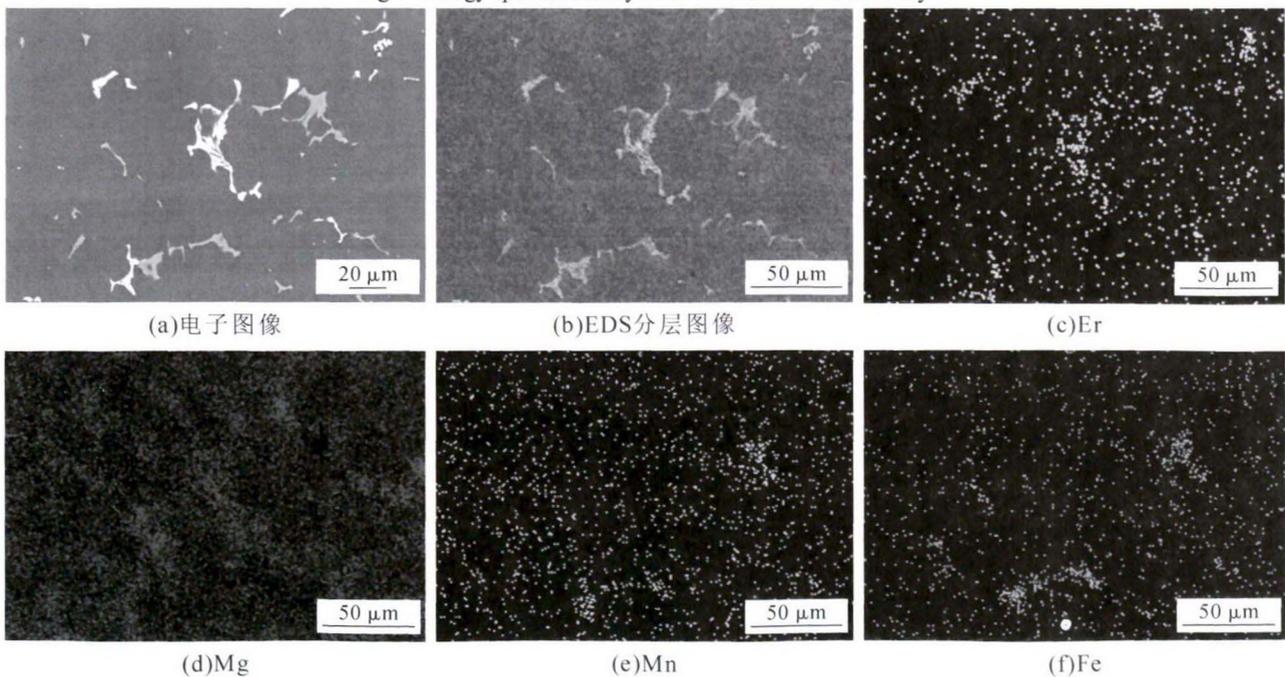
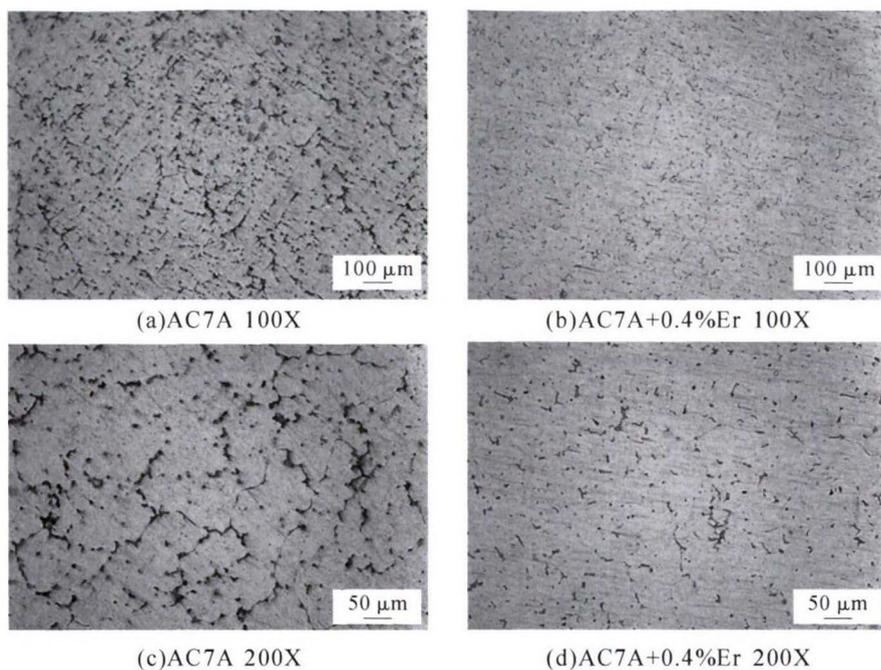


图 4 AC7A+0.4%Er 合金的元素面扫描结果
Fig.4 Element surface scan results of the AC7A+0.4%Er alloy



注:Keller试剂,1%HF+1.5%HCl+2.5%HNO₃+95%H₂O,90 s

图5 试验合金的金相组织

Fig.5 Metallographic structure of the test alloy

粒尺寸减小到 40 μm 左右。初生 Al₃Er 相粒子使得铸态组织由发达的树枝晶演变成晶胞状,减少 AC7A 合金的枝晶偏析程度,并可显著细化合金的晶粒组织。在 AC7A+0.4%Er 合金中,Er 与 Al 反应生成的初生 Al₃Er 质点,该化合物为 L12 型结构,晶体结构和点阵常数上都与 Al 基体相似,符合作为非均质形核核心的尺寸结构条件。而 Al₃Er 粒子的晶格类型和点阵常数与 Al₃Sc 极为相似,结晶时,Al₃Er 相质点像 Al₃Sc 一样能够与基体晶粒较好的润湿,减小两者的接触角,从而使 Al₃Er 相质点与基体晶粒所接触的结晶面具有较小的表面张力,有利于非均匀形核,达到细化晶粒的目的^[5]。初生 Al₃Er 相粒子在合金结晶时作为异质形核的核心,降低了形核功,铸造组织得到明显细化。

2.2 稀土 Er 对 AC7A 铝镁合金力学性能的影响

在 AC7A 铝镁合金的基础上,添加 0.4% 稀土 Er 后,两种合金的力学性能见图 6。

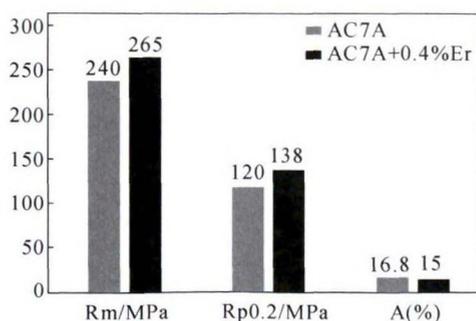


图6 试验合金力学性能的关系

Fig.6 The mechanical properties of the test alloy

可以看出,添加稀土 Er 后,试样的抗拉强度及屈服强度均得到一定程度的提高,而伸长率呈下降趋势。AC7A+0.4%Er 合金的综合力学性能更好,抗拉强度、屈服强度及伸长率分别为 265 MPa、138 MPa、15%,相比 AC7A 合金的抗拉强度、屈服强度及伸长率 240 MPa、120 MPa、16.8%,加 Er 的合金强度提高了 10.42% 和 15%,伸长率下降了 12%。

在 AC7A 铝镁合金中添加稀土 Er 元素后,合金铸态的综合性能并没有显著提升。S. Lathabai 在文献中描述稀土 Sc 元素加入 Al-4Mg 铸造铝合金,合金铸态综合性能有显著改善,屈服强度由 107 MPa 提升至 172 MPa,伸长率仅由 6% 下降到 5%^[2]。分析原因主要是稀土 Sc 元素在铸态组织中以细小弥散的 Al₃Sc 质点析出,形成 L12 结构;而稀土 Er 元素主要以初生 Al₃Er 相的形式存在于 AC7A 合金铸态组织中,这种初生相并不能起到明显强化作用。而合金性能提升则主要是这些粒子在合金结晶时作为异质形核的核心,降低了形核功,细化合金的晶粒组织引起的。根据聂祚仁、徐国富等人的研究^[3,7],含稀土 Er 元素变形铝合金需通过均匀化退火过程,析出稳定 L12 结构的 Al₃Er 相,这种析出相不但本身能够起到强化作用,同时能够钉扎位错和晶界的运动,起固溶强化作用,提高材料的力学性能。

3 结论

- (1) 稀土 Er 元素主要以初生 Al₃Er 相的形式存
(下转第 539 页)



图3 细粒片状纯金的SEM形貌
Fig.3 SEM image of pure fine slice gold

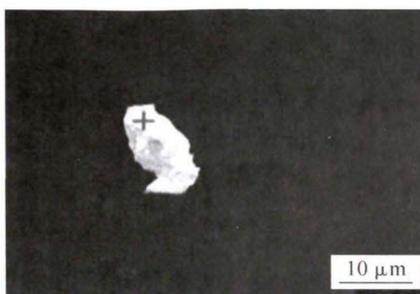


图4 颗粒状纯金的SEM形貌
Fig.4 SEM image of pure granular gold

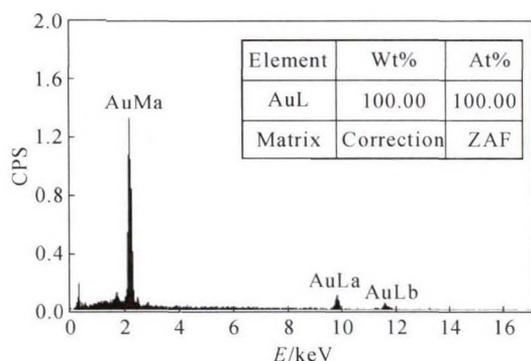


图5 纯金的能谱图分析
Fig.5 XPS spectra of pure gold

3 结论

(1)金含量与吸光度呈高度线性关系。电路板灰渣中金的含量平均值为 0.097 2 mg/g。

(2)盐酸浓度和氯酸钠浓度越高,灰渣中金的提取率越高;当盐酸浓度和氯酸钠浓度分别为 3 mol/L 和 12 g/L 时,粉末金的提取率为 71.40%。

(3)粉末金产品中含有大量高纯度金,也检测到少量杂质。杂质主要以 SiO_2 为主,同时含有 Fe、Cu、Na、Al 的氧化物。

参考文献:

- [1] 王超虹. 废旧家电逆向物流运作模式选择研究[D], 太原:中北大学, 2014.
- [2] Li Jinhui, Tian Baoguo, Liu Tongzhou, et al. Status quo of e-waste management in mainland China [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2006, 8(1):13-20.
- [3] 姚蕾. 微波辅助浸取废弃电路板中铅锡铈[D]. 昆明:昆明理工大学, 2015.
- [4] 刘洋成. 电子废弃物粗放拆解对重金属和溴系阻燃剂迁移特性的影响研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014.
- [5] Petter P M H, Veit H M, Bernardes A M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones [J]. Waste Management, 2014(34):475-482.
- [6] 李晶莹, 黄璐. 石硫合剂法浸取废弃线路板中金的试验研究[J]. 黄金, 2009, 30(10):48-51.
- [7] Zhang Jiantao, Shen Shaobo, Cheng Yao, et al. Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature[J]. Hydrometallurgy, 2014, 144-145(4):114-123.
- [8] 林龙沅, 陈海焱, 张明星, 等. 废旧印刷电路板剪切式粉碎的试验研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(4):51-53.
- [9] 王亚敏, 汪洪捷, 张卓勇. 松花粉的红外光谱、扫描电镜和 X 射线能谱仪分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(11):1797-1800.
- [10] Chang Jinliang, Jing Yingli, Chuan Jingma. Review on cyanogenic bacteria for gold recovery from e-waste [J]. Advanced Materials Research, 2014(878):355-367.

(上接第 536 页)

在于 AC7A 合金铸态组织中。

(2)Er 元素能够明显细化 AC7A 铝镁合金的组织,其铸态组织由发达的树枝晶演变成晶胞状。

(3)添加 0.4%的稀土 Er 元素,AC7A 综合力学性能有了一定提升,抗拉强度、屈服强度及伸长率分别为 265 MPa、138 MPa、15%。

参考文献:

- [1] W. KHALIFA, Y. TSUNEKAWA Production of grain-refined AC7A Al-Mg alloy via solidification in ultrasonic field [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 26(2016) 930-937.
- [2] S. Lathabai, P.G. Lloyd The effect of scandium on the microstruc-

ture, mechanical properties and weldability of a cast Al-Mg alloy [J]. Acta 50 (2002) 4275-4292.

- [3] Wen S P, Wang W, Zhao W H, et al. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al-Mg-Er-Zr alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 687(2016)143-151.
- [4] 孙景旺, 王渠东, 丁文江. 铸造 Al-Mg-Mn 合金的显微组织及力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(1): 85-89.
- [5] 徐国富, 聂祥仁, 金头男, 等. 微量铟对 LF3 铝合金铸态组织的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 143-145.
- [6] 余胜文, 王为, 杨军军, 等. Al-5Mg-Er 合金中 Al_3Er 相的析出及其热力学计算分析[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(4): 470-474.
- [7] 徐国富, 杨军军, 金头男, 等. 微量稀土 Er 对 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 768-773.