

Ce 含量和 T6 热处理对 Al-0.3Fe-0.1Si 合金组织与性能的影响

唐 鹏^{1, 2}, 杨学轩¹, 于凯来¹, 黄赛莎¹, 覃 皓³

(1. 广西大学 资源与环境材料学院, 广西南宁 530004; 2. 省部共建特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 广西南宁 530003; 3. 广西产品质量检验研究院, 广西南宁 530007)

摘要: 研究了稀土元素Ce和T6热处理工艺对Al-0.3Fe-0.1Si合金组织和性能的影响。结果表明, 添加适量的稀土Ce和T6热处理均可抑制晶粒长大, 并有效细化Al-0.3Fe-0.1Si合金的晶粒尺寸。当稀土Ce的加入量为0.2%时, 铸态合金的抗拉强度为81.7 MPa, 比加入量为0.1%时提高了10.7%。稀土Ce的加入量为0.3%时, T6态合金的电导率为58.13%IACS, 比铸态合金提高了2.3%。热处理前后的Al-0.3Fe-0.1Si-0.1Ce合金与Al-0.3Fe-0.1Si-0.3Ce合金的电导率接近。当稀土Ce的加入量为0.1%~0.2%时Al-0.3Fe-0.1Si合金获得较好的综合性能。本研究的结果可为导电Al-0.3Fe-0.1Si合金制备提供理论和试验参考。

关键词: 稀土元素Ce; T6热处理; Al-0.3Fe-0.1Si合金; 导电性能; 力学性能

作者简介:

唐鹏(1980-), 男, 博士, 研究方向为金属材料制备加工及其合金强韧化机理研究。E-mail: tp@gxu.edu.cn

通讯作者:

覃皓, 男, 硕士, 高级工程师。E-mail: qinhao202303@163.com

中图分类号: TG166;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)11-1456-07

基金项目:

国家自然科学基金(52261024); 广西自然科学基金(2023GXNSFAA026374); 中国博士后科学基金(2021M693800); 广西石化资源加工与过程强化技术重点实验室开放项目(2022K005); 广西大学大学生创新创业训练计划(202210593036)。

收稿日期:

2023-03-20 收到初稿,

2023-06-07 收到修订稿。

在电力输送过程中, 输电线路的材料性能直接关系到电力传输是否高效、安全和经济。铝及铝合金导体早已备受关注^[1-3]。与传统的铜导体相比, 铝合金导体具有重量轻、导电性能好、成本低等优点, 因此在电力系统中得到了广泛应用^[4]。

然而, 纯铝导体易发生电化学腐蚀, 并且在抗疲劳、抗蠕变性能等方面存在不足^[5]。为了提高铝合金导体的强度、导电性能和高负载能力, 研究人员对其进行过广泛研究。国内学者发现, Fe、Si的质量比是影响铝及铝合金导体组织和性能的重要因素, 当Fe、Si质量比为3左右时, 铝导体的电导率较高^[6-8]。稀土元素Ce可以改善铝合金的微观组织、提高合金的耐蚀性^[9-10]。铝及铝合金经过T6热处理后元素分布和第二相析出会发生改变, 能够影响金属电导率^[11]。然而, 目前关于稀土元素对恒定铁硅元素质量比的铝合金的导电性能与力学性能合理匹配的研究还比较少。

本文旨在探究Fe、Si质量比为3时, Ce添加量及T6热处理对Al-0.3Fe-0.1Si合金组织及性能的影响规律。该研究能为扩展铝合金导体在电力系统中的应用提供科学依据。

1 试验方法

本试验的原材料包括工业纯铝(99.7%)、Al-10Ce、Al-2Fe、Al-20Si、覆盖剂(NaCl:KCl=1:1)、精炼剂(C₂Cl₆)以及涂覆剂(ZnO:Na₂SiO₃=3:1)。在熔炼过程中, 将材料在760℃下熔化, 并进行搅拌、精炼、保温、扒渣等操作, 最终在720℃的温度下将合金液浇注进提前涂有涂覆剂并烘干的圆柱型金属模具中。试验合金成分通过直读光谱测试, 具体数据如表1所示。

在研究Ce含量影响后, 进一步研究T6热处理对该合金的影响。其中T6热处理的工艺参数为: 固溶处理温度550℃, 保温时间2h, 然后进行水淬, 自然冷却; 时效温度200℃, 保温时间6h。为了保证试验的准确性, 将温度误差控制在0.5℃以内。

使用粗磨、精磨、粗抛光、精抛光的方法处理铝合金金相试样, 并使用凯勒试

表1 Al-0.3Fe-0.1Si-xCe合金化学成分
Table1 Chemical compositions of
Al-0.3Fe-0.1Si-xCe alloys

编号	Fe	Si	Ce	$w_B/\%$
1 [#]	0.31	0.11	0	余量
2 [#]	0.29	0.08	0.11	余量
3 [#]	0.28	0.09	0.19	余量
4 [#]	0.30	0.09	0.30	余量
5 [#]	0.31	0.11	0.42	余量
6 [#]	0.29	0.09	0.51	余量

剂对金相试样进行腐蚀。使用日立TM.4000.Plus台式扫描电镜和IXRF.TM.EDS型能谱仪进行金相、拉伸断口组织形貌及物相的观察和分析。同时,使用日本理学公司生产的Rigaku D/Max2500v/pvX-RAY衍射仪测试固溶时效处理后试样的相组成。

为了评估试验品的力学性能,采用Instron 8801电

子万能试验机对试验品进行拉伸试验。在试验之前,使用游标卡尺测量试样的长宽高尺寸,并在试样上标记原始标距。在恒定室温和气压下进行试验,拉伸速度定为0.5 mm/min。试验取3次试验结果的平均值作为最终试验结果。

使用Sigma 2008A数字电导率仪测试合金样品的电导率。为了确保测量结果的准确性,试验品经过打磨、抛光后再进行测试,每个试样在不同地方测试5次并取平均值作为最终结果。

2 试验结果

图1为铝合金的金相显微组织,对晶粒尺寸进行统计,发现铸态Al-0.3Fe-0.1Si合金金相的晶粒大小极不均匀,晶粒尺寸范围是9~118 μm ,而在合金中添加了稀土元素Ce后,合金晶粒大小变均匀,晶粒尺寸范围更集中,为28~103 μm 。同时可见,当在合金中添加稀土元素Ce时,T6态铝合金的晶粒尺寸相比于铸态铝合

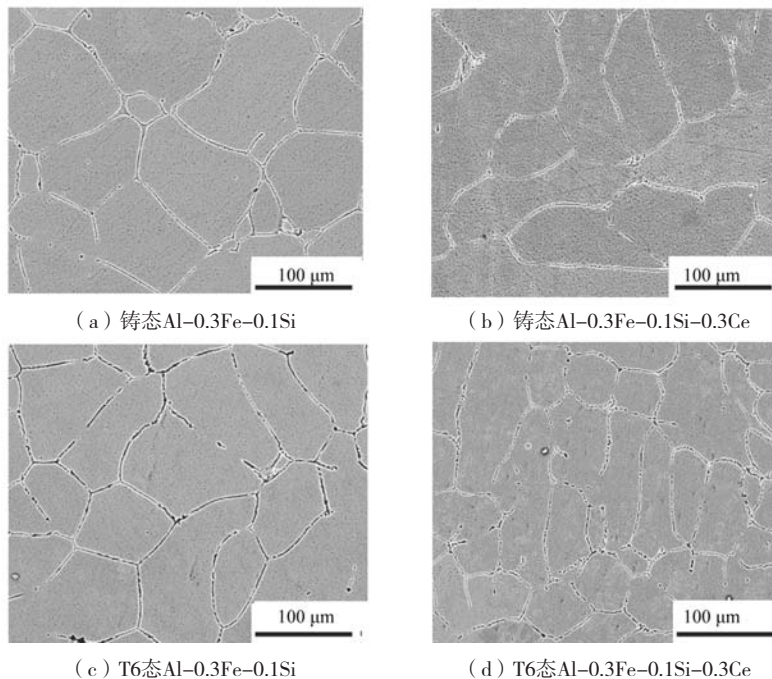


图1 添加Ce和T6热处理前后铝合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of aluminum alloys before and after Ce addition and T6 heat treatment

金均更加均匀,并且晶粒尺寸的极差更小。

图2显示了铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.2Ce合金中Al、Fe、Si、Ce四种元素的分布情况,可见所有元素全部均匀分布在基体中,未发现明显的元素聚集区。

为了检测合金中是否存在第二相,对合金进行了X射线衍射分析,图3是铝合金的X射线衍射结果,表明了合金中有极大的可能性存在多种第二相,例如单质Fe、 Al_xFeSi_y 、 Al_xFe_y 、 $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ 。

图4为铝合金的抗拉强度试验结果,T6热处理使合金抗拉强度下降。Ce添加量为0.3%时,T6态合金的抗拉强度下降最大,下降至56.3 MPa。Ce添加量为0.2%时,无论试样是否经过热处理,其抗拉强度都是各组试样中最好的,此时,铸态铝合金最大抗拉强度为81.7 MPa,T6态铝合金最大抗拉强度为76.6 MPa。当Ce添加量为0.3%至0.4%左右时,合金抗拉强度处于各组试验中的较差水平。

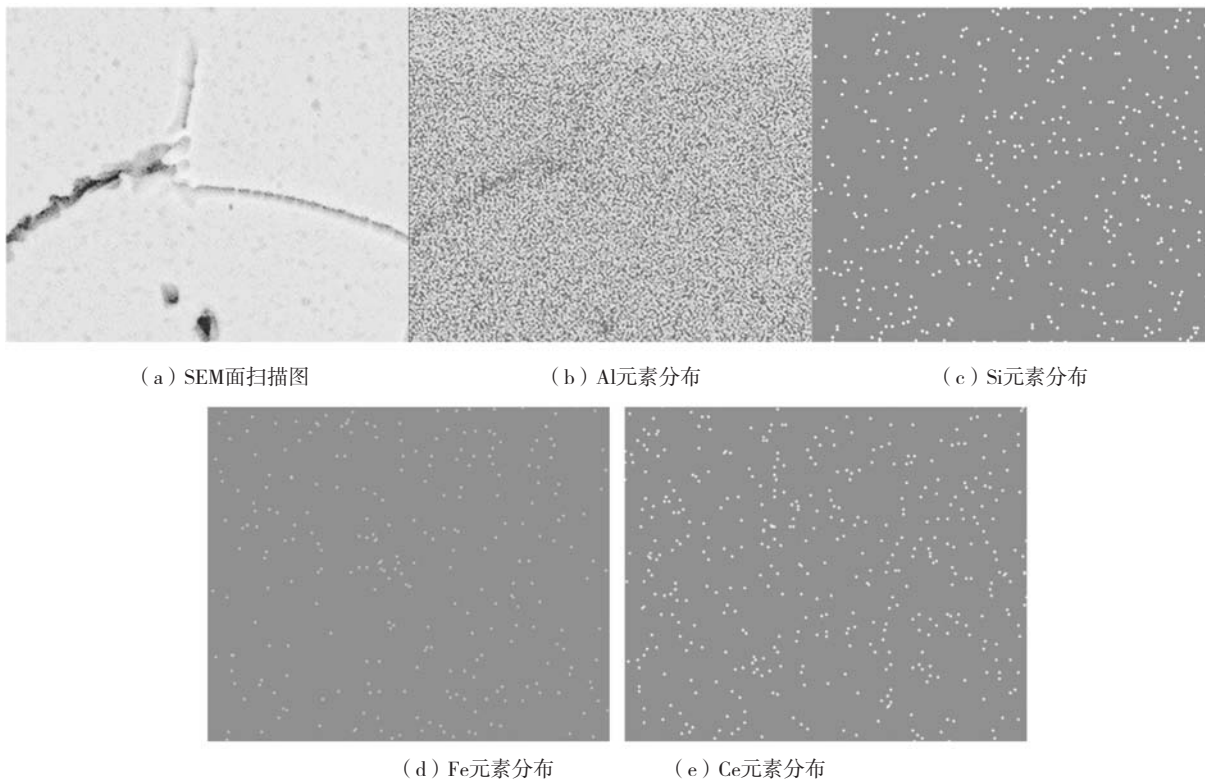


图2 铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.2Ce合金的元素分布

Fig. 2 Element distribution of as-cast Al-0.3Fe-0.1Si-0.2Ce alloy

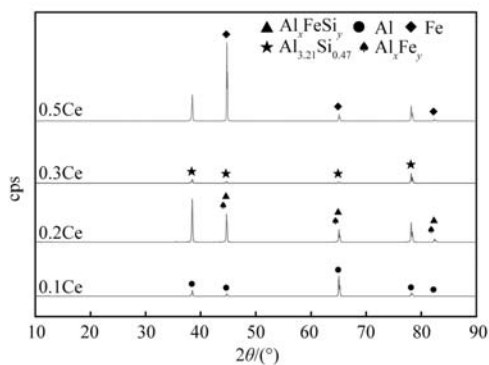


图3 Al-0.3Fe-0.1Si-xCe合金的XRD分析

Fig. 3 XRD analysis of Al-0.3Fe-0.1Si-xCe alloy

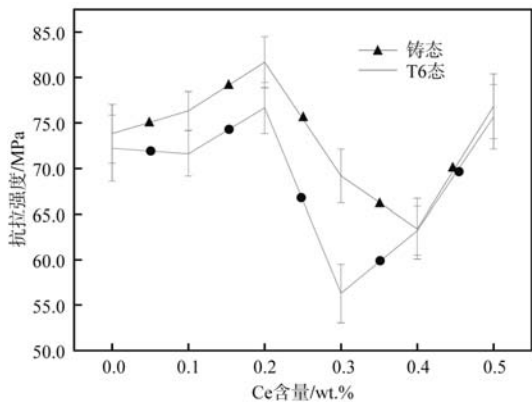


图4 Al-0.3Fe-0.1Si-xCe的抗拉强度

Fig. 4 Ultimate tensile strengths of Al-0.3Fe-0.1Si-xCe alloys

图5为合金的伸长率试验结果，未加Ce时伸长率较高；Ce含量为0.4%时，伸长率出现极小值。T6态合金随Ce含量升高，伸长率先减小后增大，Ce含量为0.3%时，伸长率为最小值。T6态铝合金中Ce含量大于0.4%后，伸长率开始有非常大的提升，并超过铸态合金的伸长率。

图6为合金电导率的变化，当Ce添加量为0.1%和0.3%时，合金的电导率较高。当Ce含量为0.3%时，铸态铝合金的电导率为56.80%IACS，T6态铝合金电导率为58.07%IACS；当Ce含量为0.3%时，铸态铝合

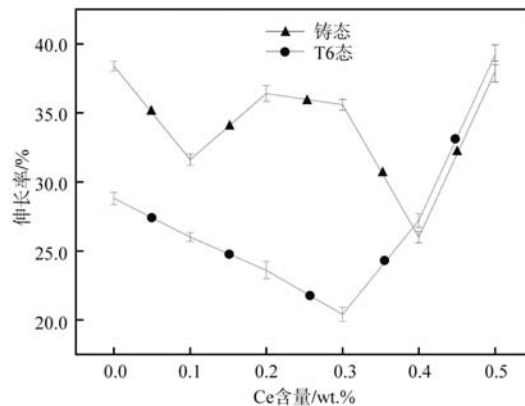


图5 Al-0.3Fe-0.1Si-xCe合金的伸长率

Fig. 5 Elongations of Al-0.3Fe-0.1Si-xCe alloys

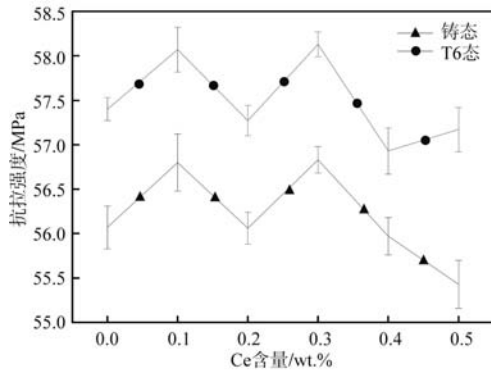
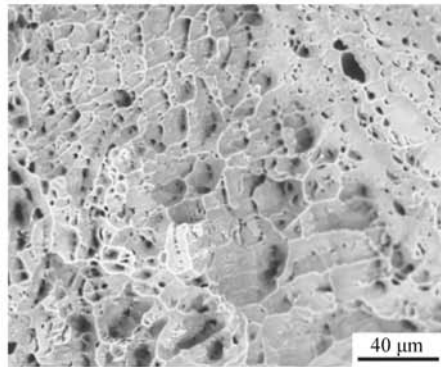


图6 Al-0.3Fe-0.1Si-xCe合金的电导率
Fig. 6 Conductivities of Al-0.3Fe-0.1Si-xCe alloys

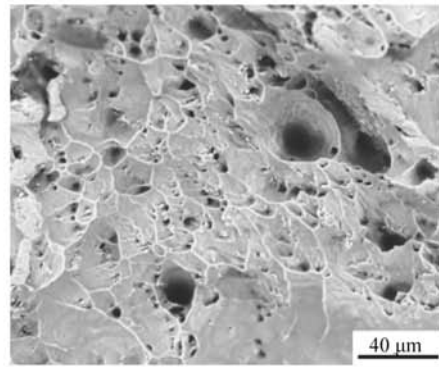
金的电导率为56.83%IACS，T6态铝合金的电导率为58.13%IACS。

图7为热处理前后拉伸断口图。图7b中T6态铝合金单位面积韧窝数量变少，相对于图7a撕裂棱也变少。图7c中，铸态铝合金拉伸断口单位面积韧窝数量最少，光滑的裂纹快速扩展区面积更大，合金伸长率和抗拉强度较低。图7e和f显示，伸长率和抗拉强度较高铝合金试样断口韧窝最均匀也最细密，断口缺陷少。图7c和d显示，伸长率较低的Ce添加量为0.4%的铝合金试样断口韧窝大并且缺陷多。

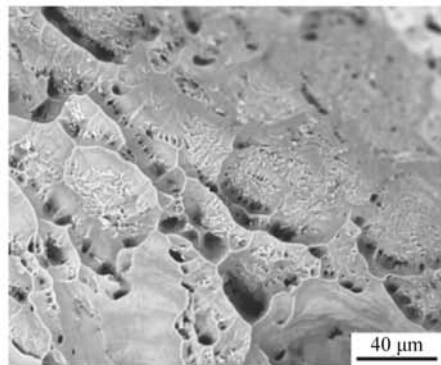
图8为铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.2Ce合金和铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.4Ce合金的DSC曲线图，通过比较发现，



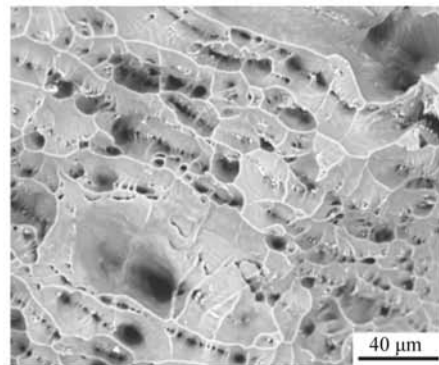
(a) 铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.3Ce合金



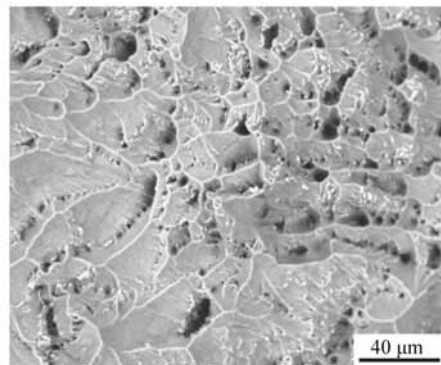
(b) T6态Al-0.3Fe-0.1Si-0.3Ce合金



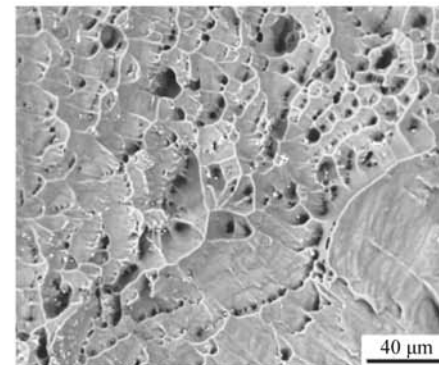
(c) 铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.4Ce合金



(d) T6态Al-0.3Fe-0.1Si-0.4Ce合金



(e) 铸态Al-0.3Fe-0.1Si-0.5Ce合金



(f) T6态Al-0.3Fe-0.1Si-0.5Ce合金

图7 添加Ce和热处理前后铝合金的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of aluminum alloys before and after Ce addition and heat treatment

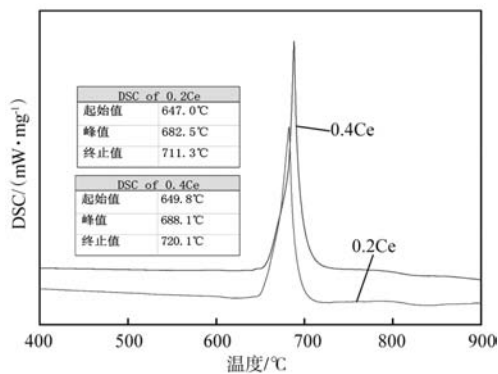


图8 不同Ce含量铸态铝合金的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of as-cast aluminum alloys with different Ce contents

在Al-0.3Fe-0.1Si- x Ce合金中,随着Ce含量的增加,合金相变起始温度、峰值温度、终止温度均上升,即焓变吸热峰向右偏移,合金发生相变所需能量也相对升高。

3 分析与讨论

在铝及铝合金中,气孔是铝及铝合金疲劳寿命降低的主要原因,90%的拉伸试样会由于这种显微结构缺陷而断裂。铸造铝合金的疲劳强度随合金中气孔尺寸、数量的增大而减小,反之亦然。稀土Ce位于元素周期表中第三副族,相比其他元素性质更加活泼,其在金属熔炼时,具有除气作用,能使制备的合金铸锭气孔率降低^[12]。稀土Ce也易与杂质元素形成弥散形式的化合物从而净化熔体,例如,Ce元素对S元素、O元素的亲和性强,故其能给铝熔体脱硫净化^[13]。Ce元素还被证明能够细化铝合金晶粒尺寸^[14],根据Hall-Petch公式

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中: σ_0 、 k 为常数,晶粒越细小,合金屈服强度越高。

图2EDS面扫描结果显示,Al-Fe-Si-Ce合金中的Fe、Si、Ce元素都均匀分布在基体中,说明这些元素均主要固溶于合金中。并未形成大块状明显的第二相。图3的XRD结果表明,合金中存在微量细小的第二相,且稀土Ce加入量为0.3%时,衍射峰强度最小,即此时合金中各种晶相含量均最低。这说明,稀土Ce加入量为0.3%时,会阻碍含Fe、Si的第二相形成,并导致Al-0.3Fe-0.1Si合金力学性能变差。另外,合金中未探测到Ce元素与其他元素形成第二相。这说明,Ce并不像La-Ce混合稀土那样会在铝合金中参与形成明显的第二相。本试验中,T6态铝合金的强度和塑韧性有不同程度的降低,这是由于当铝合金中存在某些相时,T6处理会使第二相沿晶分布,导致强度、塑性降低^[15]。

对试验原料所用的纯铝铝锭进行了电导率测试,测试结果显示其电导率为61.1%IACS,正如研究所说,对于高纯铝,加入稀土元素对导电性有不良影响,纯铝越纯,电导率越高,但力学性能也越差^[16]。

图6说明,T6热处理对铝导电性的提升有一定效果,且不同Ce元素添加量的试样所显示的导电性提升各不相同。这是由于T6处理改变了合金中元素和第二相的分布。有相关文献指出^[17],近代量子力学理论认为电阻是电子在电场作用下以波的形式传播时,受到晶格结点的阻碍产生的,当晶格不再具有规律、排列不再整齐时,电阻将会变大。金属导电理论认为,金属晶体完整性越高,晶体缺陷越少,电阻也越小。

无论是低电阻率的金属溶于高电阻率的金属,还是高电阻率的金属溶于低电阻率的金属,合金电导率都会下降^[18],这其中的原因包括:第一,晶体点阵发生畸变时,电子的散射几率会变大;第二,固溶体有序化会使组元间作用加强,使可传导电子数目减少。本研究中的铝合金经过T6处理后发生了两个矛盾性的变化:一个是经过T6处理后,金属中的缺陷得以恢复,点阵规律性变好,使电子在传导的过程中散射的可能性变小,金属电导率升高。另一个变化是经过T6处理之后,金属中增加的固溶原子使合金晶格规律性下降,而降低合金电导率。经过电导率测试可以知道最后的结果是合金电导率升高,这说明了缺陷的减少比固溶原子的增多对电导率的影响更大。合金第二相形态不明显,对合金电导率影响不显著,而晶格规律性占据合金导电性影响因素的主导地位。

根据马西森定律^[19],金属的总电阻取决于金属基体电阻和溶质及杂质电阻,公式即 $\rho = \rho(T) + \rho^*$, $\rho(T)$ 是与温度相关的电阻率, ρ^* 是与杂质含量、位错、点缺陷等相关的电阻率,所以能够改变这些因素的热处理操作会对金属的导电能力产生重要影响。适量加入稀土Ce能使铝合金强度和导电性能变好,稀土Ce由于能够与相当一部分杂质元素反应,从而可以使金属中杂质减少来提升金属电导率。加入过多的稀土Ce之后铝合金某些性能反而会变差,这是由于其对合金的晶粒细化作用过强会使晶界变多从而令电子散射几率变大,使金属导电性能变差。另外,有文献研究发现,当添加稀土含量超过0.5%,由于精炼剂的作用,稀土会损失很大一部分,而把含量控制在0.5%之下,会减少这种情况的发生^[20]。

有研究证明^[21],稀土对金属凝固和晶界有影响,多晶界对金属电阻率有非常大的升高作用。通过试验可知经过T6处理的拉伸试样抗拉强度均下降,电导率均上升,这与含大量合金元素的铝合金表现不同^[22]。对于高合金元素含量的铝合金来说,固溶处理可以使

金属晶界中的某些元素以及杂质沉淀相溶入基体, 这会使晶格有序性降低、电子在基体中运动扩散困难、电子散射几率变大, 这对合金的导电性有损害, 但与此同时, 这些变化会使合金的某些力学性能上升, 如固溶原子导致晶格畸变, 增大位错运动阻力, 使合金强度提升, 同时降低合金塑性。合金的导电性能与力学性能是相互矛盾的。

时效处理对经过固溶处理的合金而言, 能够均匀析出第二相, 稳定组织, 如果这个过程中析出了细小弥散的第二相微粒, 其可以通过交互作用阻碍位错运动, 提高合金强度。在时效处理过程中, 基体固溶原子减少, 有利于合金导电能力的提升, 却不利于金属强度。

析出相形态不同会对合金性能产生不同影响, 如片状析出相会阻碍电子传播, 纤维状析出相却能降低电阻, 并不是由于相本身形貌导致的, 而是由于固溶原子减少和相析出分别对合金各项性能的有利有害而

导致的。合金最终的力学性能和导电性能是多方面因素共同作用下的表现。

随着Ce含量的增加, 合金的焓变吸热峰向右偏移, 且凝固温度区间变大。合金的凝固温度区间越大, 合金的铸造流动性越差, 且此时组织晶体越容易生长, 合金的热裂倾向性越大。

4 结论

(1) 添加稀土Ce和T6处理均能细化Al-0.3Fe-0.1Si合金的晶粒。Ce的过多加入会导致合金铸造流动性变差及热裂倾向性变大。T6处理使合金的力学性能变差, 导电性能变好。

(2) 稀土Ce的加入量为0.1%~0.2%时, 铸态合金的综合性能最好。其中Ce加入量为0.2%时, 铸态合金的极限抗拉强度最高, 达到81.7 MPa。Ce加入量为0.3%时, 会阻碍合金中第二相的形成, 导致合金力学性能变差。

参考文献:

- [1] 刘蒙恩, 于群. 合金元素对Al-Fe-Cu-RE-Zr合金力学和电学性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (8): 880-884.
- [2] 陈冠, 杨荣凯, 张冰, 等. 铝合金电缆连接件用高性能棒材的微合金化研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (10): 875-879.
- [3] 张建新, 高爱华. Al-Mg-Si系合金中稀土Y与Si的叠加作用分析 [J]. 铸造, 2012, 61 (8): 913-916.
- [4] YANG X, YAN Y Y, MULLEN D. Recent developments of lightweight, high performance heat pipes [J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 33: 1-14.
- [5] 吴振江. 铝合金导体应用发展历程及现状 [J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39 (4): 42-48.
- [6] 王桂芹, 刘顺华, 高洪吾, 等. 几种元素对工业纯铝导电性的影响 [J]. 大连理工大学学报, 2000 (4): 437-439.
- [7] 赵海玉, 曹有名. w (Fe)/w (Si) 值对电工圆铝杆电性能影响的研究 [J]. 有色金属加工, 2005 (1): 11-12.
- [8] 傅高升, 康积行. 工业纯铝中铁和硅的作用分析与初探 [J]. 特种铸造及有色合金, 1999 (S1): 33-36.
- [9] NIE Z R, JIN T, FU J, et al. Research on rare earth in aluminum [C]//Materials Science Forum. Switzerland, 2002.
- [10] 叶蔚, 闫晓东, 张旭, 等. 微量Ce对工业纯铝铸态组织及导电性的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39 (10): 1149-1151.
- [11] ŞİMŞEK I. Investigation of the effect of second phase precipitates on the corrosion and electrical conductivity of 7075 aluminum alloys [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2019, 66 (5): 683-688.
- [12] MAHMOUD M G, ELGALLAD E M, IBRAHIM M F, et al. Effect of rare earth metals on porosity formation in A356 alloy [J]. International Journal of Metalcasting, 2018, 12: 251-265.
- [13] 韩钰, 刘东雨, 夏延秋. 稀土微合金化对铝合金导电性和耐热性影响的研究 [J]. 热加工工艺, 2014, 43 (14): 28-31.
- [14] 李涛, 刘毅. 稀土Ce对7A04铝合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (9): 2080-2083.
- [15] ZHAO K Y, PENG X D, XIE W D, et al. Effects of Ce on microstructure of semi-continuously cast Mg-1.5 Zn-0.2 Zr magnesium alloy ingots [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: s324-s330.
- [16] WANG S C, ZHOU N, SONG D F, et al. Effects of La and Ce mixed rare earth on microstructure and properties of Al-Mg-Si aluminum Alloy [J]. Materials Science Forum, 2017, 898: 367-371.
- [17] 刘顺华, 王桂芹, 吴爱民, 等. 稀土元素对工业纯铝导电性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2000 (3): 334-339.
- [18] LOUZGUINE-LUZGIN D V. High-strength Ti-based alloys containing Fe as one of the main alloying elements [J]. Materials Transactions, 2018, 59 (10): 1537-1544.

- [19] 甘俊旗, 潘梦鹂, 王锋, 等. 高导热(电)/高强度铸造Al-Si合金的开发及研究进展[J]. 金属功能材料, 2022, 29(3): 53-61.
- [20] 李金文, 沈时英, 孙玉莲, 等. 稀土对铝的细化变质和除气作用[J]. 轻金属, 1989(7): 31-34.
- [21] 范新会, 李建国, 傅恒志. 单晶连铸铝线材的导电性能[J]. 中国有色金属学报, 1999(1): 91-94.
- [22] 王丽媛, 李亨, 胡越, 等. 固溶时效对Al-0.2Ni铝合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 226-229.

Effect of Ce Content and T6 Heat Treatment on Microstructure and Properties of Al-0.3Fe-0.1Si Alloy

TANG Peng^{1,2}, YANG Xue-xuan¹, YU Kai-lai¹, HUANG Sai-sha¹, QIN Hao³

(1. School of Resources and Environmental Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, Guangxi University, Nanning 530003, Guangxi, China; 3. Guangxi Testing Institute of Product Quality, Nanning 530007, Guangxi, China)

Abstract:

This paper investigated the effects of rare earth Ce and T6 treatment on the microstructure and properties of Al-0.3Fe-0.1Si alloy. The results demonstrated that adding appropriate amounts of rare earth Ce and T6 treatment could inhibit grain growth and effectively refine the grain size of the Al-0.3Fe-0.1Si alloy. When the amount of rare earth Ce added was 0.2%, the tensile strength of the as-cast alloy was 81.7 MPa, which increased by 10.7% compared to that when the amount added was 0.1%. When the amount of rare earth Ce added was 0.3%, the electrical conductivity of the T6 alloy was 58.13% IACS, which increased by 2.3% compared to the as-cast alloy. The electrical conductivity of the Al-0.3Fe-0.1Si-0.1Ce alloy and Al-0.3Fe-0.1Si-0.3Ce alloy were similar before and after heat treatment. The Al-0.3Fe-0.1Si alloy achieved its best performance with rare earth Ce added in the range of 0.1%-0.2%. The results of this study provided a theoretical and experimental reference for the preparation of conductive Al-0.3Fe-0.1Si alloy.

Key words:

rare earth element Ce; T6 heat treatment; Al-0.3Fe-0.1Si alloy; electrical conductivity; mechanical property
