

Mn/Fe 对 Al-Si-Mg-Fe 合金组织和性能的影响

陆从相¹, 杨彦¹, 周鹏飞^{1,2}

(1. 盐城工业职业技术学院汽车与交通学院, 江苏盐城 224005; 2. 盐城工学院材料工程学院, 江苏盐城 224051)

摘要: 通过Thermo-Calc模拟计算、DSC分析等手段分析了Mn含量对Fe相析出的影响, 以及Mn/Fe比对组织和性能的影响。结果表明: 在模拟计算结果中, 当Mn/Fe比约0.35时析出含(Fe, Mn)相, 这与试验中Mn/Fe比约0.50的情况一致。理论上Mn/Fe比超过2.18时就会析出富Mn相, 在DSC分析中Mn/Fe比为3.19时, 富Mn相析出峰明显。对不同Mn含量的合金组织和性能分析得出, Mn/Fe比小于1时, 合金中富Fe相呈短杆状, 其最大长度16 μm 左右, 平均长度低于3 μm 。Mn/Fe比大于2时, 合金中出现粗大的富Mn相, 合金的力学性能显著降低。还研究了不同Mn/Fe比时合金的断裂模式以及不同含(Fe/Mn)相的形貌特征及组成。

关键词: Thermo-Calc模拟; DSC; Fe相; Mn/Fe比; 力学性能; 断裂模式

作者简介:

陆从相(1980-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事高强高韧铝合金开发。

通讯作者:

周鹏飞, 男, 讲师。E-mail: zpfjsyc@126.com

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

04-0454-06

基金项目:

2019 校级创新团队项目(YGYKT-04); 2019 校级自然科学基金重点项目(ygy2019-04); 2019 江苏高校“青蓝工程”培养项目。

收稿日期:

2020-02-02 收到初稿,
2020-10-10 收到修订稿。

Al-Si铸造合金有着非常重要的工业应用价值, 特别是在航空和汽车制造业^[1]。考虑到循环经济, Al-Si合金的二次利用显得尤为重要, 但在合金循环利用过程中, Fe含量也在不断增加。Fe的存在会形成粗大的沉淀物, 这些粗大中间化合物先于 α -Al析出, 分布在枝晶间。这些富Fe相有粗大片状 β -AlSiFe颗粒, 块状多面体 α -AlSiFe, 富Fe颗粒对合金的铸造过程以及最终力学性能都有一定的不利影响, 主要是由于Fe相作为应力集中起源区, 同时在凝固过程中阻碍了熔融液体在枝晶间的流动补缩, 增加了材料的孔洞和脆性^[2-7]。截止目前, Fe元素的去除还没有非常有效的方法, 只能通过添加其他中和元素来改变富Fe相的形貌和尺寸。许多研究表明, Mn、Cr和Fe的含量能显著影响不同含Fe中间化合物的形态、尺寸以及比率^[8]。但是, 中和Fe需要用Mn的含量还未准确的确定, 有学者推荐使用Mn/Fe=1.2^[9], 这是对于Fe含量超过0.2%而言, 然而在一些工业生产中, 例如挤压铸造时, 本来Fe含量均低于0.2%, 那么在这种情况下, 是否需要继续加入Mn或者其他元素来改变富Fe相形貌, 此时Mn含量加入多少合适, 过量的Mn对微量Fe合金的影响如何, 截止目前还鲜见系统研究分析。因此, 本文以Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe合金为对象, 研究Mn含量对富Fe相析出以及不同Mn/Fe比对合金组织和性能的影响。

1 试验原料及步骤

主要的试验原料: 纯Al(99.7%), 金属Si(99.9%), Al-10%Mn和Al-10%Sr中间合金。首先将从配置好的纯Al和金属Si放置在洁净的石墨坩埚中并置于SG-W-15型井式电阻炉中, 升温至780 $^{\circ}\text{C}$ 直至合金全部熔化, 随后加入不同质量分数的Al-10%Mn, 保温30 min, 将温度降至730 $^{\circ}\text{C}$ 加入0.20% Al-10%Sr, 静置10 min。再加入1%六氯乙烷除气, 静置15 min。最后浇注至铸铁模具中, 模具尺寸100 mm \times 60 mm \times 30 mm, 从试块中心部位截取 Φ 15 mm \times 15 mm的试样进行组织分析, 截取20 mm \times 20 mm \times 20 mm的试样进行成分分析, 拉伸试样尺寸如图1。利用SPECTRO MAXx06型直读光谱仪测定所配置合金的元素成分, 如表1。利用Thermo-Calc热力学与动力学模拟软件模拟合金凝固相图。使用NETZSCH系列差示扫描热仪分

析Mn对Fe相析出的影响,采用降温曲线,冷却速率10 K/min。利用Ultima IV型多功能X射线衍射仪(XRD)测试Al-Si-Mg-Mn合金的相组成,试样取于 $\Phi 6.4$ mm拉伸试棒的中间部位的垂直面,测试步长为 0.02° ,扫描速率 $20^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ (2θ),测试选用的靶材为铜靶(Cu, $K\alpha$, $\lambda = 0.1540598$ nm)。采用DDL-200电子万能试验机测试合金拉伸性能,拉伸速率1 mm/min。利用Phenom XL带能谱台式扫描电镜用来分析富Fe颗粒形貌、成分以及断口形貌,Image Pro Plus 6.0软件统计富Fe相的数量和尺寸。试验中的编号(例如Mn05)是根据合金中Mn/Fe(0.51)比来命名的,如表1中所示。

2 试验结果与讨论

2.1 Thermo-Calc 模拟

Mn可以改变富Fe相的形貌,但由于此次试验中的Fe含量相对不高,利用Thermo-Calc计算Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe-xMn合金平衡凝固下的相变行为。分析平衡凝固状态下、不同Mn含量时,Fe相形成的条件及析出温度,如图2。从图中可以直观地得出,在近平衡状态下,当Mn含量低于0.05% (Mn/Fe约0.31),含Fe相为 Al_9FeSi_2 ,这与常见的 β -Fe相对应,此时Mg与Fe相并没有相互作用。当Mn含量超过0.21% (Mn/Fe约1.31)时,出现 α -Fe相(相图中均为 $\text{Al}_{15}\text{Si}_2\text{M}_4$,实际情况并非如此)。相图中还有一个点值得注意,即Mn含量为0.32% (Mn/Fe=2.0)以及0.69% (Mn/Fe约4.3),此时会有含Mn、Fe的先析出相析出,由于此时处于固液两相区,这种粗大的富(Mn, Fe)相的存在,阻碍了枝晶补缩同时会形成应力集中区,这种情况对于Al-Si合金性能非常不利。另从计算结果可知,Mn含量达到0.69%时,合金中才会析出初生富(Mn, Fe)相,但在本文研究合金的实际凝固组织中,Mn含量达到0.32%时就析出了富(Mn, Fe)相,这可能是由于凝固速率较快,凝固组织偏移平衡凝固组织所致。因此,从相图分析和实际组织分析初步可以得出,在铸造Al-Si合金中,Mn/Fe比尽量小于2.0。如果有特种技术可以将这种初生富(Mn, Fe)相变的非常细小并弥散分布,可以提高Mn/Fe比。

2.2 DSC 分析

根据相图模拟的结果,可知在Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe-xMn合金中,当Mn含量超过0.32%时会首先析出富Fe相,而当Mn含量低于0.32%时,先析出相为 α -Al相。因此选试验中Mn含量最低的Mn05合金和Mn40合金进行DSC分析以分析合金的凝固过程。以10 K/min的升温速率将试样加热至800 $^\circ\text{C}$,然后以10 K/min的速度冷却,所得升温曲线如图3。对比图中吸热峰,其可

能发生的反应如表2,表2中的反应产物是根据相图中所显示,具体是那种化合物还需进一步鉴定。从图3的DSC分析和表2的曲线统计结果分析可知,合金Mn40 (Mn含量为0.67%)明显比Mn05 (Mn含量为0.09%)多一个吸热峰,如标注1,其反应温度在726.7 $^\circ\text{C}$,此时很有可能是在凝固过程中首先析出了初生富Fe相,

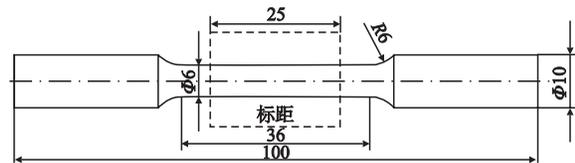


图1 拉伸试棒尺寸

Fig. 1 Size of tensile test bar

表1 试验合金的化学成分

合金	Si	Mg	Fe	Mn	Sr	其他(单个)	Al	Mn/Fe
Mn05	8.46	0.334	0.178	0.092	0.013	2	< 0.01	余量 0.51
Mn10	8.42	0.352	0.160	0.174	0.012	7	< 0.01	余量 1.08
Mn20	8.51	0.354	0.151	0.321	0.009	8	< 0.01	余量 2.12
Mn30	8.48	0.351	0.143	0.457	0.010	5	< 0.01	余量 3.19
Mn40	8.43	0.349	0.181	0.670	0.010	1	< 0.01	余量 3.70

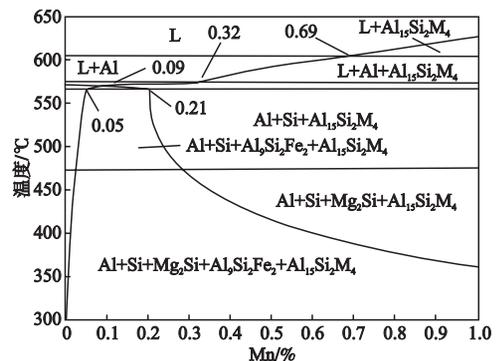


图2 模拟计算Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe-xMn平衡凝固相图

Fig. 2 Equilibrium solidification phase diagram of Al-8.5Si-0.35Mg-0.16Fe-xMn by Thermo-Calc calculation

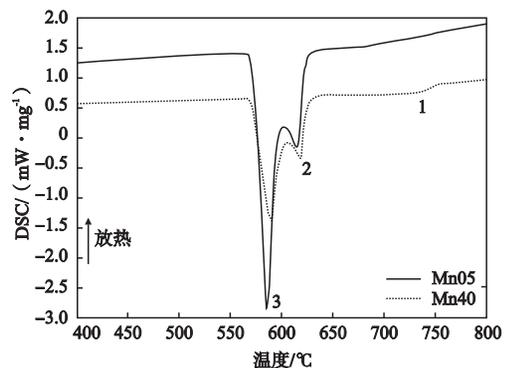


图3 合金Mn05和Mn40的DSC分析

Fig. 3 DSC analysis of Mn05 and Mn40 alloys

但是富Fe相的形貌和种类仍需进一步判定。对比峰值2和3,这两种合金相似,分别发生了 $L \rightarrow \alpha\text{-Al}$ 和 $L \rightarrow \alpha\text{-Al+Si}$ 反应。

表2统计了Mn05和Mn40合金在升温过程中可能发生的反应和温度。模拟分析以及DSC只是确定了有含Mn、Fe相的析出以及析出的条件,但未能给出析出相的具体信息以及这些相对合金组织和性能的影响,因此需要通过力学性能和SEM分析这些相对合金的影响。

2.3 Mn/Fe 比对合金性能的影响

图4是随着Mn/Fe比的变化,抗拉强度、屈服强度以及断后伸长率的变化趋势图。从图中可明显得出,随着Mn含量的增加,合金铸态拉伸性能,无论是强度还是伸长率均有下降的趋势,这与文献[10]中强度与伸长率随着Mn含量的增加几乎不变差异较大,但文献[10]中的Mn/Fe比最高为1.11,而试验中的Mn/Fe比远远超过这一数值。从图4a中可观察到Mn/Fe比的增加会使合金强度先急剧下降,然后趋于平缓下降;而对于伸长率,在Mn/Fe=2.12之前迅速下降,随后下降比较平缓。因此,有可能是过量的Mn在合金中形成了其他化合物导致了合金的性能下降。

2.4 断口 SEM 分析

为了分析Mn含量增加对合金断裂性能的影响,对所有试样的断口形貌进行了SEM分析,如图5。从断口形貌中可明显观察到随着Mn含量的增加,断口中颗粒的尺寸在不断的增大,如图5中方框所示。在Mn含量较少时,在断裂面上还出现了河流状花样,如图5b、c中箭头所示,这为典型的脆性断裂的特征。断口中另一明显的特征是图5d和e中出现了类似花瓣状的粗大化合物,如图中虚线框所标识,同时在这些粗大的块状化合物中还有大量的裂纹,这显著地降低了合金的力学性能。此时,对应的Mn/Fe比已经超过2.12。这与上述

的性能结果一致。

2.5 组织形貌及含 Fe 相分析

由于拉伸性能直接取决于组织形貌,图6则显示了五种不同含Mn合金的SEM组织图,从图中可明显观察到合金均包含树枝晶 $\alpha\text{-Al}$ 、共晶Si、富Fe相。首先,从图6(b, d, f, h, j)的高倍组织中观察到共晶Si均呈现纤维状分布,但Mn20合金中共晶Si变质不佳,从表1的成分中得知合金中的Sr含量偏低,所以变质效果不佳。再从组织中观察到 $\alpha\text{-Al}$ 枝晶及二次枝晶臂间距变化不大,但枝晶间存在大量形态、分布不一的金属间化合物。观察图6a、c中的金属间化合物均比较细小,弥散分布在枝晶间,此时Mn/Fe低于1.08;当Mn/Fe比继续增加时,枝晶间的金属间化合物尺寸明显增大,特别是Mn/Fe比超过2时,如图6g、i。为了更加清楚地观察这些金属间化合物的形貌,图6中分别给出了相对应的放大组织图,从图中非常直观地观察到随着Mn/Fe比的增加,含Fe、Mn相尺寸由小逐步增大,形貌由短杆状变为汉字状,最终转变成粗大的多面体状。这种转变导致了合金的强度与韧性的下降。

为了分析不同形貌Fe相的组成,对这五种不同含Mn合金中的Fe相进行EDS分析,结果如表3。从表中的数据可得出,Mn/Fe比不大于1时,图6a和c中的含Fe相(1[#], 2[#]),其Mn:Si约为3:2,这与 $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Si}_2$ 相近,从形貌特征来看也符合,因此少量的Mn加入至含Fe合金中,可以改变含Fe相的形貌,并以 $\alpha\text{-Al}_{15}$

表2 Mn05和Mn40合金可能出现的反应及温度
Table 2 Possible reactions and temperatures of Mn05 and Mn40 alloys

峰值点	Mn05	Mn40
1	—	$L \rightarrow \text{Al}_{15}\text{Si}_2\text{M}_4$ (726.7 °C)
2	$L \rightarrow \alpha\text{-Al}$ (614 °C)	$L \rightarrow \alpha\text{-Al}$ (618 °C)
3	$L \rightarrow \alpha\text{-Al+Si}$ (584.5 °C)	$L \rightarrow \alpha\text{-Al+Si}$ (589.8 °C)

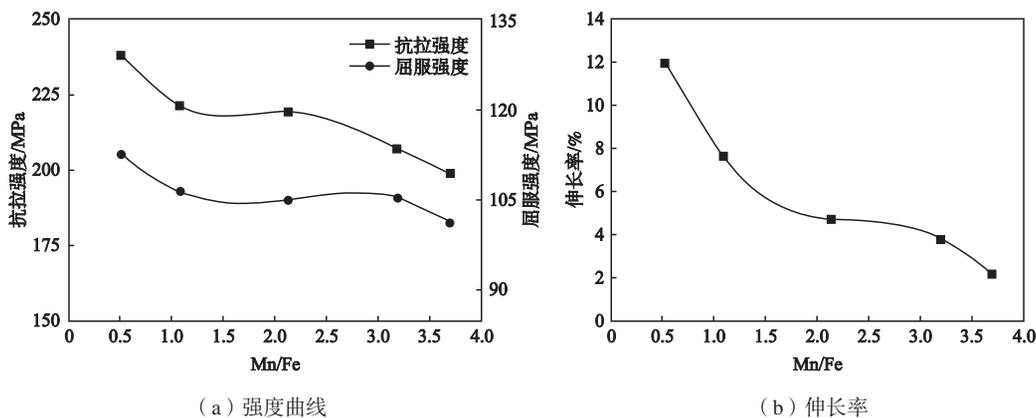


图4 Mn/Fe比对拉伸性能的影响

Fig. 4 Effect of Mn/Fe ratio on tensile properties

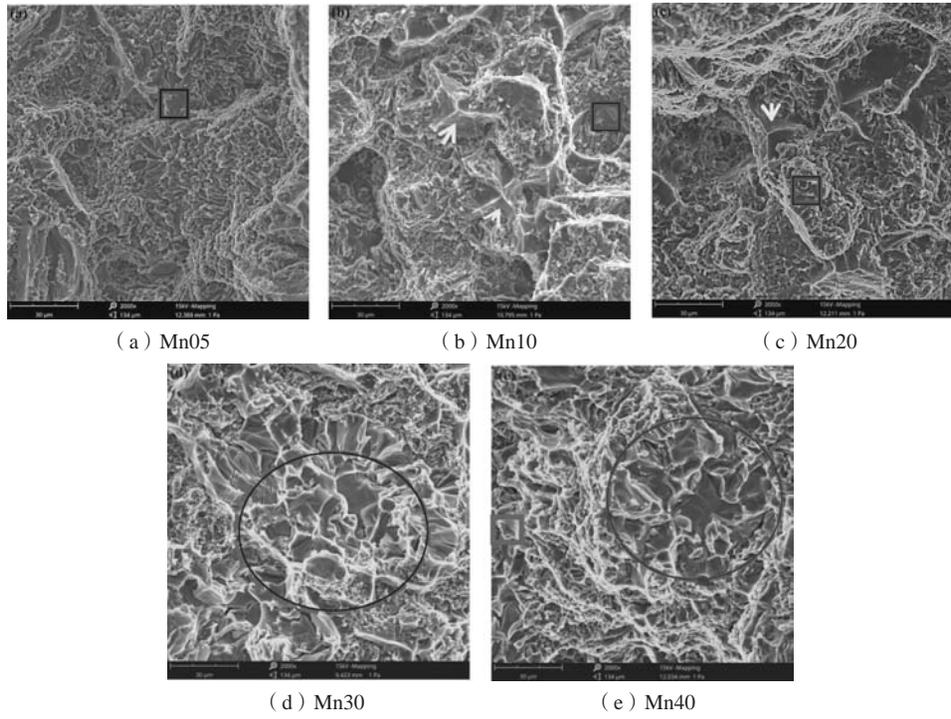


图5 合金拉伸断口形貌分析

Fig. 5 Fracture morphologies of alloys

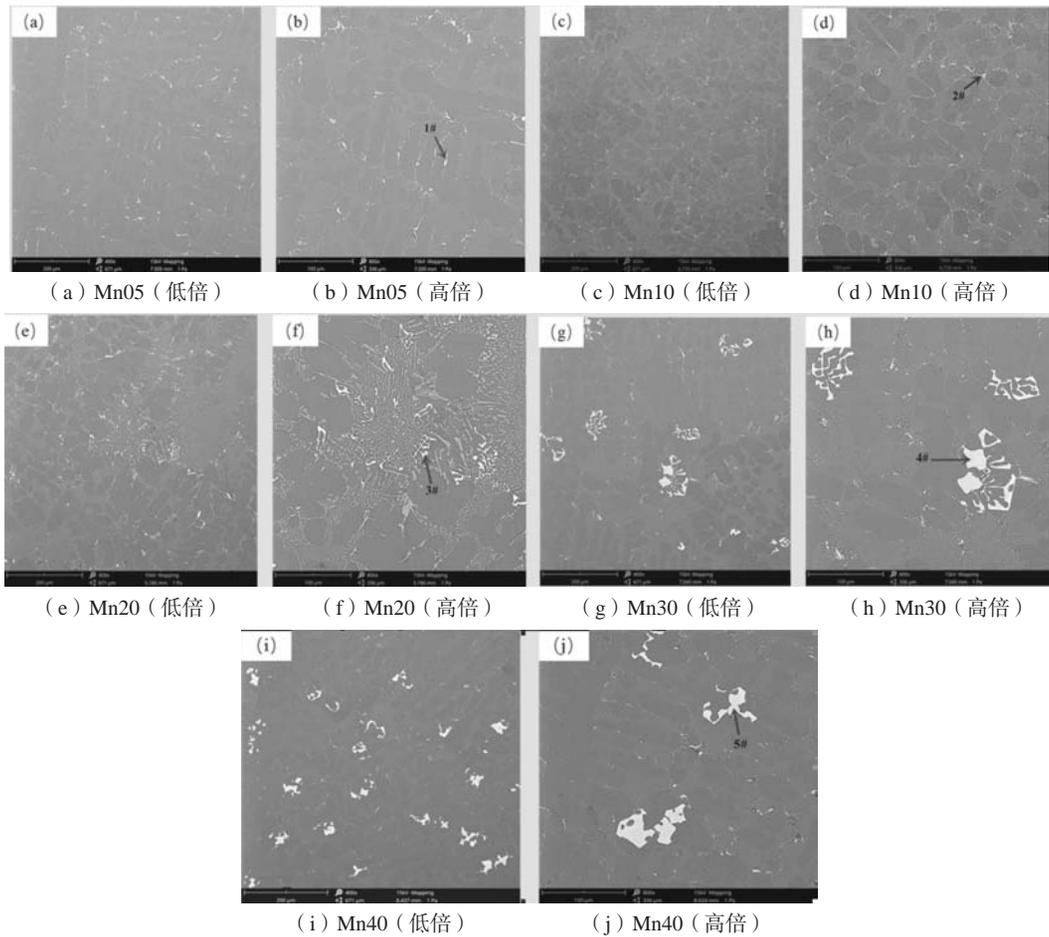


图6 不同合金中组织富Fe, Mn相SEM形貌及EDS分析

Fig. 6 SEM-EDS analysis of (Fe, Mn)-bearing phases in alloys with different Mn/Fe ratios

(Mn, Fe)₃Si₂相形式存在。为分析富Fe相的种类,对这五种合金进行了XRD分析,如图7。从XRD衍射结果可知,当Mn/Fe达到2.12时(即Mn20合金)出现了初生的Al₆Mn相,并随着Mn含量的增加,初生富Mn相析出量增多,这从图6i中也可明显观察到。

假设Mn和Fe元素都形成了金属间化合物,则可以分析α相中的Mn/Fe比,以及根据合金中的Fe含量来估计将β-Fe相完全转变成α相需要多少Mn。本文中Fe含量约0.16%,Fe和Mn的原子质量相近,则完全将β-Fe相转变需要Mn含量约0.19%,Mn/Fe为1.2,这与试验中的结果比较接近。因此当合金继续添加Mn,则除了转变β-Fe相消耗的Mn,那么剩余的Mn对合金有什么影响,正如图6f, h, j所示,含Fe相变的更加粗大,此时结合表3中EDS分析的结果可知,富Fe相转变成了富(Fe, Mn)相。从前面分析可知当Mn/Fe比超过1.2时,多余的Mn相会使富Fe相尺寸变大,同时由富Fe相转变成粗大多面体状的富Mn相,类似与Al₆Mn金属间化合物,由于这些化合物尺寸较大,形状不规则,并不均匀的分布在基体上,降低了合金的性能。

上述分析已经基本确定Mn含量改变Fe相形貌的同时会形成富Mn相从而影响合金的性能,那么Fe相或者Mn相对性能的影响除了与其形貌有关还和其尺寸分布相关,表4是统计了图6中含(Fe, Mn)相的数量,尺寸。从统计数据分析得出,随着Mn含量的增加,含(Fe, Mn)相的数量在不断减少,其平均长度和宽度

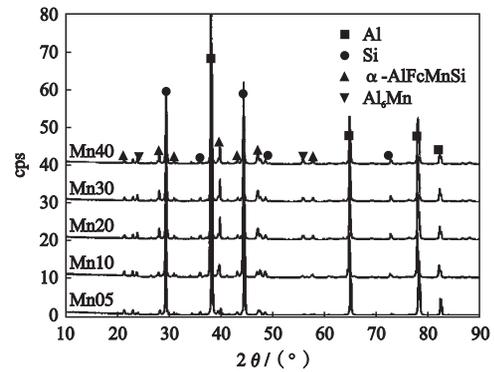


图7 Al-Si-Mg-Fe-xMn合金XRD图
Fig. 7 XRD patterns of Al-Si-Mg-Fe-xMn alloys

却在不断增大。这导致合金的性能也在不断下降。含(Fe, Mn)相的最大长度和最大宽度随着Mn含量的增加急剧上升,这也是造成合金性能下降的主要原因。对比Mn05和Mn10合金,按照上述计算的将β-Fe相完全转变成α-Al₁₅(Mn, Fe)₃Si₂相需要Mn/Fe约为1.2,与Mn10合金相近,但Mn10合金的性能却没有Mn05高,这还是由于Mn05合金中的含(Fe, Mn)相的尺寸要比Mn10小所致。因此,即使加入的Mn正好可以完全改变β-Fe相形貌,如果其尺寸依然比未完全转变的Fe相大,其性能也不能得到提高。对比Mn10、Mn20、Mn30合金中含Fe、Mn相尺寸也可以得出,金属间化合物无论数量如何,其尺寸越大合金性能越差。

表3 不同合金中富Fe、Mn相能谱分析
Table 3 EDS results of different Fe, Mn-rich phases in different alloys

序号	元素含量 (At.%)					计算化学式	文献
	Al	Si	Mn	Fe	Mn+Fe		
1 [#]	86.04	6.21	5.40	2.35	7.75	Al _{27.70} (Mn, Fe) _{2.48} Si ₂	Al ₁₅ (Mn, Fe) ₃ Si ₂
2 [#]	83.08	7.30	4.48	5.15	9.63	Al _{22.76} (Mn, Fe) _{2.64} Si ₂	Al ₁₅ (Mn, Fe) ₃ Si ₂
3 [#]	71.18	12.32	10.99	5.51	16.50	Al _{5.78} (Mn, Fe) _{1.33} Si	Al ₆ Mn
4 [#]	69.61	12.91	14.43	3.06	17.49	Al _{5.39} (Mn, Fe) _{1.35} Si	Al ₆ Mn
5 [#]	70.45	12.43	14.45	2.67	17.12	Al _{5.67} (Mn, Fe) _{1.37} Si	Al ₆ Mn

表4 Al-Si-Mg-Fe-xMn合金组织中含(Fe, Mn)相统计分析
Table 4 Statistical analysis of (Fe, Mn)-bearing phases in Al-Si-Mg-Fe-xMn alloys

合金	数量	最大长度/μm	平均长度/μm	最大宽度/μm	平均宽度/μm
Mn05	1 553	15.65	2.73	8.10	1.05
Mn10	1 598	16.53	2.89	9.61	1.17
Mn20	887	48.97	4.92	29.00	1.89
Mn30	351	71.35	5.04	42.82	2.35
Mn40	264	54.43	7.04	40.45	3.73

3 结论

(1) 从模拟分析可初步得出铸造合金中Mn/Fe比最好小于2.0。

(2) 实际熔炼的合金即使加入的Mn正好可以将 β -Fe相完全转变成 α -Al₁₅(Mn, Fe)₃Si₂相(Mn10), 但含Fe相的尺寸和分布也会影响合金性能。

(3) Mn含量的增加, 会使富Fe相向富Mn相转变, 虽然富Mn相呈多边形分布, 但其尺寸较大, 对性能不利, 因此必须根据合金中的Fe含量严格控制Mn的含量。

参考文献:

- [1] HERNANDEZ F C R, RAMÍREZ J M H, MACKAY R. Al-Si alloys: Automotive, Aeronautical and Aerospace Applications [M]. Springer, Cham, Switzerland, 2017, 239.
- [2] MBUYAT O, ODERABO, NGANGAS P. Influence of iron on cast ability and properties of aluminum silicon alloys [J]. Literature Review, Int. J. Cast Metal. Res. 2003, 16: 451-465.
- [3] CAO X, CAMPBELL J. Morphology of β -Al₁₅FeSi Phase in Al-Si Cast Alloys [J]. Mater. T. JIM, 2006, 47: 1303-1312.
- [4] DINNIS C M, TAYLOR J A, DAHLEA K. Iron-related porosity in Al-Si- (Cu) foundry alloys [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2006 425: 286-296.
- [5] KHALIFA W, SAMUELA M, SAMUELF H, et al. Metallographic observations of β -AlFeSi phase and its role in porosity formation in Al-7%Si alloys [J]. Int. J. Cast Metal. Res, 2006, 19: 156-166.
- [6] LIU L, MOHAMED A M A, SAMUELA M, et al. Precipitation of β -Al₃FeSi phase platelets in Al-Si based casting alloys [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2009, 40: 2457-2469.
- [7] TAYLOR J A. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys [J]. Procedia Mater. Sci, 2012: 19-33.
- [8] STEFANO Ferraro, ALBERTO Fabrizi, GIULIO Timelli. Evolution of sludge particles in secondary die-cast aluminum alloys as function of Fe, Mn and Cr contents [J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 153: 168-179.
- [9] HUANG H J, CAI Y H, CUI H, et al. Influence of Mn addition on microstructure and phase formation of spray-deposited Al-25Si-xFe-yMn alloy [J]. Materials Science and Engineering; 2009, 502 (1-2): 118-125.
- [10] ANNALISA Fortini. On the influence of Mn and Mg additions on tensile properties, microstructure and quality index of the A356 aluminum foundry alloy [J]. Science Direct, Procedia Structural Integrity, 2016 (2): 2238-2245.

Effect of Mn/Fe Ratio on Microstructure and Properties of Al-Si-Mg-Fe Alloy

LU Cong-xiang¹, YANG Yan¹, ZHOU Peng-fei^{1,2}

(1. School of Automotive Engineering, Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. Material Science and Engineering School, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China)

Abstract:

The effect of Mn content on the precipitation of Fe phase and the effect of Mn/Fe ratio on the microstructure and properties were analyzed by Thermo-Calc simulation and DSC analysis. The results show that the (Fe, Mn) phase appears when the Mn/Fe ratio is about 0.35 in the simulation calculation, which is consistent with the case where the Mn/Fe is about 0.50 in the experiment. Theoretically, a Mn-rich phase is produced when the Mn/Fe ratio exceeds 2.18, but the Mn/Fe is 3.19 in the DSC analysis, the precipitation peak of the Mn-rich phase is remarkable. The microstructure and properties of alloys with different Mn content show that when the Mn/Fe ratio is lower than 1, the Fe-rich phase in the alloy is short rod-shaped, with a maximum length of about 16 μm and an average length of less than 3 μm ; when the Mn/Fe ratio is higher than 2, a coarse Mn-rich phase appears in the alloy, which significantly reduces the mechanical properties of the alloy. The fracture modes of the alloys with different Mn/Fe ratios and the morphology and constituents of different (Fe/Mn) phases were also studied.

Key words:

thermo-calc simulation; DSC; Fe phase; Mn/Fe ratio; mechanical properties; fracture modes