

Al-Er-B三元相图773 K等温截面的实验测定

劳政基¹, 杨杰城¹, 罗文添¹, 熊昭栋¹, 林郭强^{1,2*}

¹广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁

²广西高校高性能结构材料及热表加工重点实验室, 广西 南宁

收稿日期: 2023年4月13日; 录用日期: 2023年6月18日; 发布日期: 2023年6月25日

摘要

使用真空电弧炉熔炼了不同成分的Al-Er-B合金, 将合金放入石英玻璃管中抽真空后, 在773 K的温度下保温720 h, 然后使用冰水进行水淬。运用X射线衍射、金相分析等方法对退火720 h的合金试样进行了研究。测定了Al-Er-B三元相图773 K等温截面。实验结果表明, 该等温截面包含以下3个三相区: 第一个三相区为AlEr、Al₂Er₃、ErB₂, 第二个三相区为Al₃Er、Al₂Er、ErB₄, 第三个三相区为Al、Al₃Er、ErB₄。

关键词

铝合金, 稀土, 三元相图, 等温截面

Experimental Determination of 773 K Isothermal Cross Section of Al-Er-B Ternary Phase Diagram

Zhengji Lao¹, Jiecheng Yang¹, Wentian Luo¹, Zhaodong Xiong¹, Guoqiang Lin^{1,2*}

¹College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning Guangxi

²Key Laboratory of High Performance Structural Materials and Thermo-Surface Processing (Guangxi University), Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning Guangxi

Received: Apr. 13th, 2023; accepted: Jun. 18th, 2023; published: Jun. 25th, 2023

Abstract

Al-Er-B alloys with different compositions were melted using a vacuum arc furnace. The alloy was placed in a quartz glass tube for vacuum extraction and kept at a temperature of 773 K for 720 hours. Then, it was quenched with ice water. The alloy samples annealed for 720 h were studied

*通讯作者。

by means of X-ray diffraction and metallographic analysis. The isothermal cross-section of the Al-Er-B ternary phase diagram at 773 K was determined. The experimental results show that the isothermal cross-section consists of three three-phase regions: the first three-phase region is AlEr, Al₂Er₃, and ErB₂, the second three-phase region is Al₃Er, Al₂Er, and ErB₄, and the third three-phase region is Al, Al₃Er and ErB₄.

Keywords

Aluminum Alloy, Rare Earth, Ternary Phase Diagram, Isothermal Cross-Section

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铝合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好、有极高的可回收性等优点，广泛应用于汽车、航空航天等领域[1]。随着铝合金应用越来越广泛，特别是在一些高强度、高精密的领域中使用，这就要求铝合金的性能不断提高，而铝材最佳组织要求其具有细小且均匀的等轴晶[2]。由细小均匀的等轴晶粒构成的铸态组织，具有整体各向同性的组织特点，具有优良的综合力学性能，且利于后续变形加工工艺性能提高[3]。

通过添加细化剂达到细晶强化的铝合金强化方法被广泛应用到实际生产中。晶粒细化是获得优良铝合金的重要手段之一，也是最简单最有效的方法。在众多的细化剂中，Al-Ti-B 中间合金是使用最广泛且细化效果较好的细化剂之一[4]。但是 Al-Ti-B 中间合金也会存在许多问题，如 TiB₂ 粒子聚集，Cr、Zr、Mn 等元素使得 Al-Ti-B 中间合金出现“中毒”而失去细化能力。研究表明，在 Al-Ti-B 中间合金中添加稀土(RE)元素，不仅可以改善其细化作用，还可以极大程度地去除“中毒”现象[5]。

在铝钛硼中间合金中加入稀土，可以改善其细化作用[6] [7] [8]，不同稀土元素的精炼效果和机理并不完全相同[9] [10] [11] [12]。可以在 Al-Ti-B 的基础上添加适量稀土(RE)元素来改善铝钛硼的细化性能。许多学者进行了稀土元素对铝合金性能影响的研究[13] [14] [15] [16]。

本文通过实验研究了 Al-Er-B 三元系在 773 K 的相平衡关系。运用金相分析(OM)，X 射线衍射物相分析(XRD)等方法对退火 720 h 的合金试样进行了研究。测定了 Al-Er-B 三元系相图 773 K 等温截面。

2. 实验材料及方法

实验原料为铝硼合金(AIB₈ 纯度 ≥ 99.3%)和稀土铒(Er 纯度 ≥ 99.9%)，Al-Er-B 合金样品的化学成分(原子百分比)如表 1 所示。样品成分的选定方法为三元相图常用的布点方法，即在不同三相区的中心附近布点，然后通过三元相图读取 Al、Er、B 的百分含量。

对实验材料进行裁剪、清洗、干燥、称量。将样品在真空电弧炉下电弧熔炼成大小均匀的扁球形合金块，再对合金块进行石英玻璃管抽真空密封保存，后将样品放入保温炉内在 500℃ 下保温 720 h，保温结束后立即在冰水下淬。

后续进行样品研磨、使用 X 射线衍射仪进行 XRD 衍射实验，对实验样品进行物相分析，XRD 实验使用的是 Cu 靶，电压 40 kV，电流 150 mA，扫描角度 10°~70°，扫描速度：6°/min，(DS = 1°，DHLS = 1.2 mm，SS = 1°，RS = 0.3 mm)。

电弧熔炼使用的设备为北京物科光电技术有限公司的 WK 系列真空电弧炉, X 射线衍射(XRD)使用的设备为日本理学 Rigaku D/MAX 2500 V 型 X 射线衍射仪。

Table 1. Chemical compositions of Al-Er-B aluminum alloy (Atom%)

表 1. Al-Er-B 合金化学成分(原子百分比)

序号	Al	Er	B	熔炼前质量(g)	熔炼后质量(g)
1	15.2%	81.5%	3.3%	2.9988	2.9981
2	34.5%	58.0%	7.5%	2.9939	2.9890
3	41.5%	49.5%	9.0%	2.9906	2.9291
4	51.8%	37.0%	11.2%	3.0040	2.9697
5	62.0%	24.5%	13.5%	2.9910	2.9138
6	73.1%	11.0%	15.9%	3.0048	2.9814

3. 实验结果与分析

3.1. Al-Er-B 三元相图的 500°C 等温截面分析

通过对 Al、Er、B 三种元素的定量制备, 然后利用 X 射线衍射对样品进行物相分析, 可以得到 Al-Er-B 三元相图在 500°C 的等温截面的一部分, 见图 1。本文设计的 6 个样品的成分见表 1, 分布点位置见图 1, 通过对 1 至 6 号样品进行 X 射线衍射分析, 从衍射结果中可以得出: 3 号样品的组成相是: AlEr (17-0669, PDF(粉末衍射数据库)编号, 下同), Al_2Er_3 (17-0668), ErB_2 (24-1076); 5 号样品的组成相是: Al_3Er (65-6131), Al_2Er (65-7085), ErB_4 (24-1077); 6 号样品的组成相是: Al_3Er (65-6109), Al (89-4037), ErB_4 (65-2264)。

由以上 X 射线衍射结果, 可知图 1 中, Al-Er 之间存在 Al_2Er_3 、AlEr、 Al_2Er 、 Al_3Er 四种化合物; Er-B 之间存在 ErB_2 、 ErB_4 两种化合物; 未发现 Al、B 之间形成的二元化合物。且存在 Al_2Er_3 -AlEr- ErB_2 、 Al_2Er - Al_3Er - ErB_4 和 Al_3Er -Al- ErB_4 这 3 个三相区。

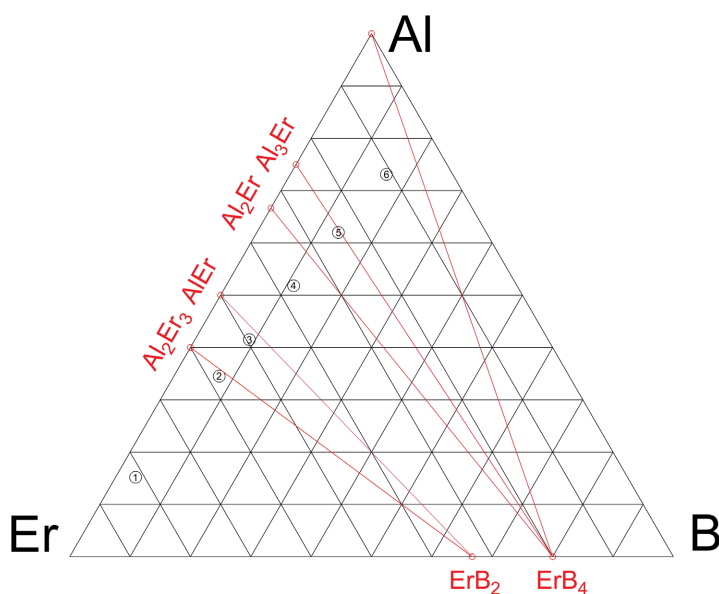


Figure 1. 500°C isothermal cross section of Al-Er-B ternary phase diagram

图 1. Al-Er-B 三元相图 500°C 等温截面(部分)

3.2. X 射线衍射分析

分别对 1 号至 6 号样品进行 X 射线衍射分析。3 号样品 $\text{Al}_{41.5}\text{Er}_{49.5}\text{B}_9$ 的 X 射线衍射图谱如图 2 所示，各物相的最强峰之中，最高峰为 AlEr ，最低峰为 ErB_2 ，结合图 1 中 3 号样品的布点位置分析可知，可能是由于其成分位置离 ErB_2 较远而导致样品中的 ErB_2 含量较低。分析表明 3 号样品由 AlEr 、 Al_2Er_3 以及 ErB_2 三相组成。

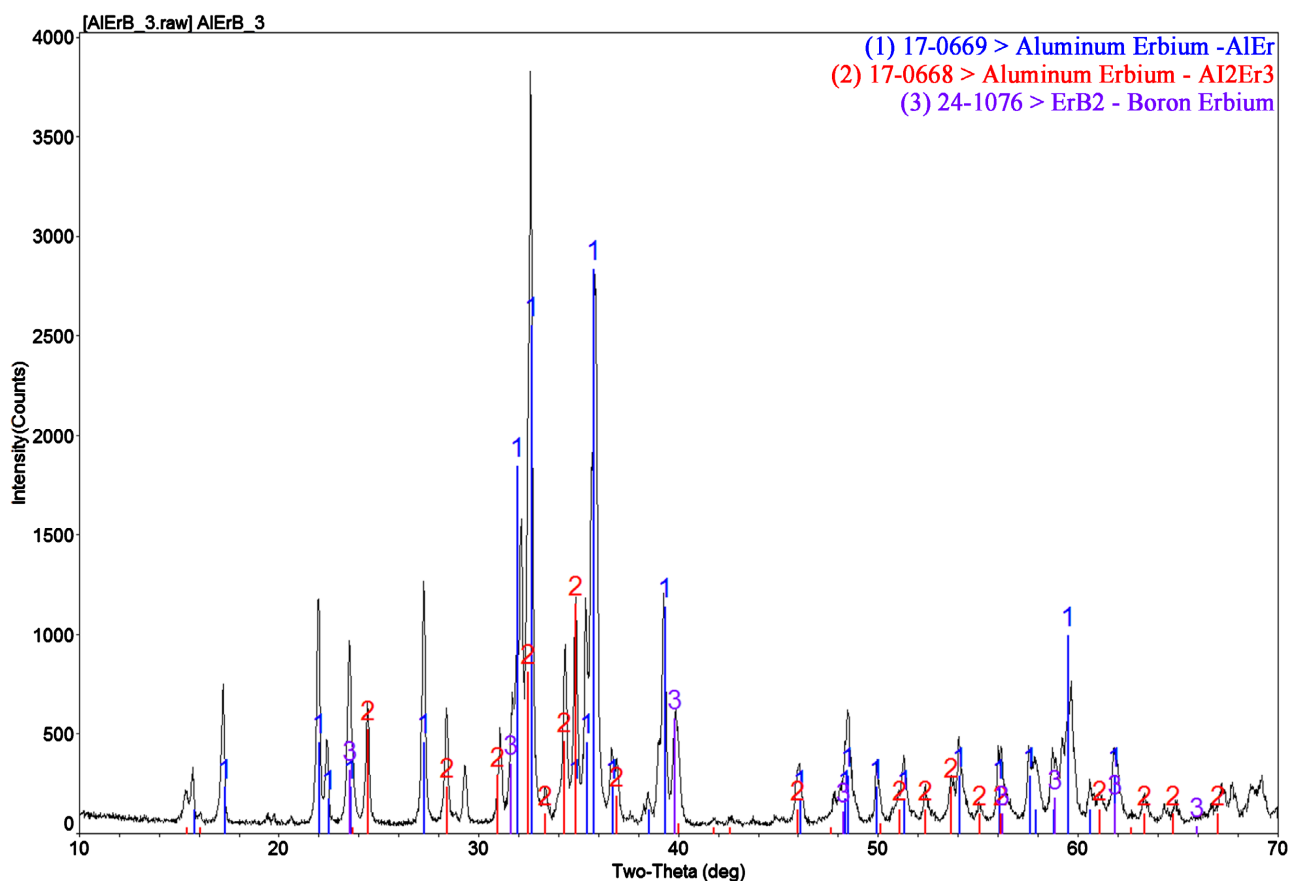


Figure 2. X-ray diffraction pattern of sample 3

图 2. 3 号样品 X 射线衍射图谱

如图 3 所示，在 5 号样品 $\text{Al}_{62}\text{Er}_{24.5}\text{B}_{13.5}$ 的 X 射线衍射图谱中，各物相的最强峰之中，最高峰为 Al_3Er ，第二高峰为 Al_2Er ，最低峰为 ErB_4 ，且其峰值高度与前两者相差较大，同样结合图 1 分析可知 5 号样品中 ErB_4 的含量较低。分析表明 5 号样品由 Al_3Er 、 Al_2Er 以及 ErB_4 三相组成。

如图 4 所示，6 号样品 $\text{Al}_{73.1}\text{Er}_{11}\text{B}_{15.9}$ 的 X 射线衍射图谱中，最强峰为 Al 。分析表明 6 号样品由 Al 、 Al_3Er 、 ErB_4 三相组成。

3.3. Al-Er-B 合金显微组织分析

图 5、图 6 是 3 号样品 $\text{Al}_{41.5}\text{Er}_{49.5}\text{B}_9$ 在光学显微镜下的金相图，从颜色方面来看存在三种颜色的相，从形状方面来看则存在四种组织，分别为白色的基体，灰色分布不均的晶粒，黑色网状条纹以及分布不均的黑点。结合 3 号样品的 X 射线衍射结果对金相图进行分析，大致可以猜测黑色网状条纹和黑点可能为同一个相，可能因为共晶、析出等原因从而表现出两种不同的形态。

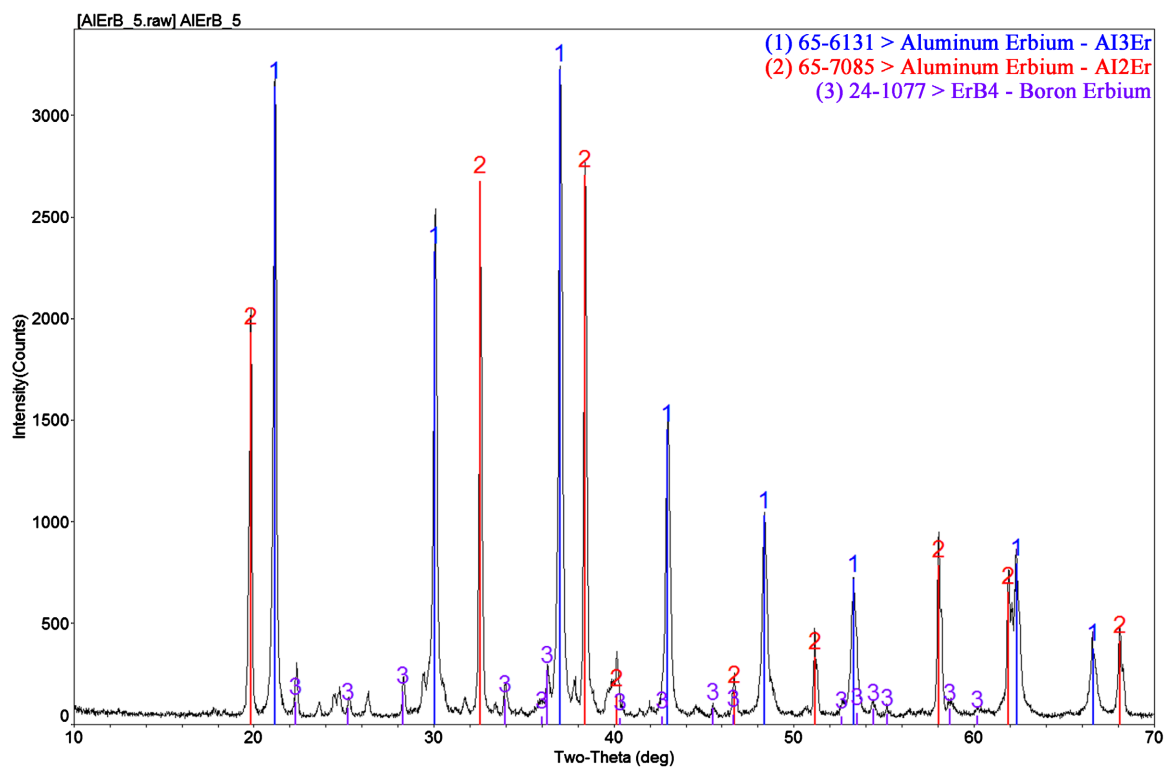


Figure 3. X-ray diffraction pattern of sample 5
 图 3. 5 号样品 X 射线衍射图谱

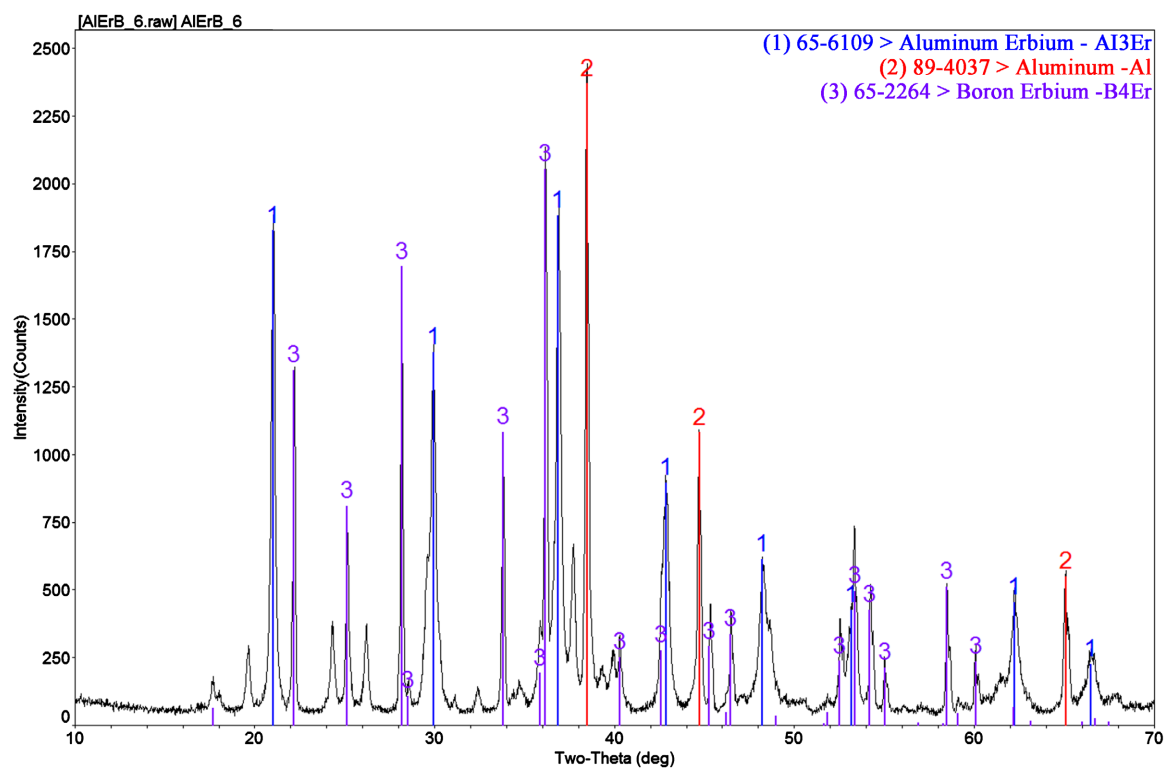


Figure 4. X-ray diffraction pattern of sample 6
 图 4. 6 号样品 X 射线衍射图谱

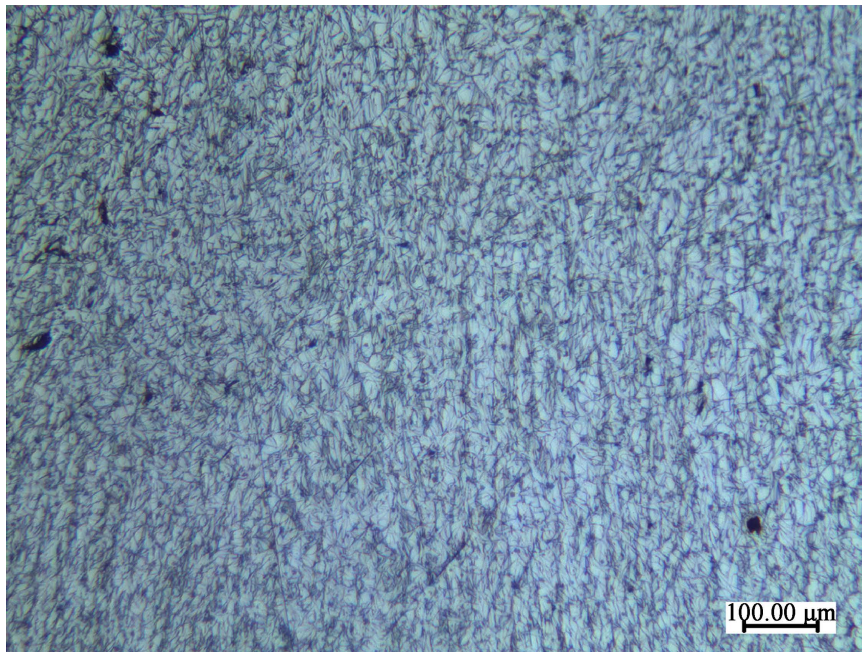


Figure 5. 100× metallographic diagram of sample 3
图 5. 3 号样品 100 倍金相图

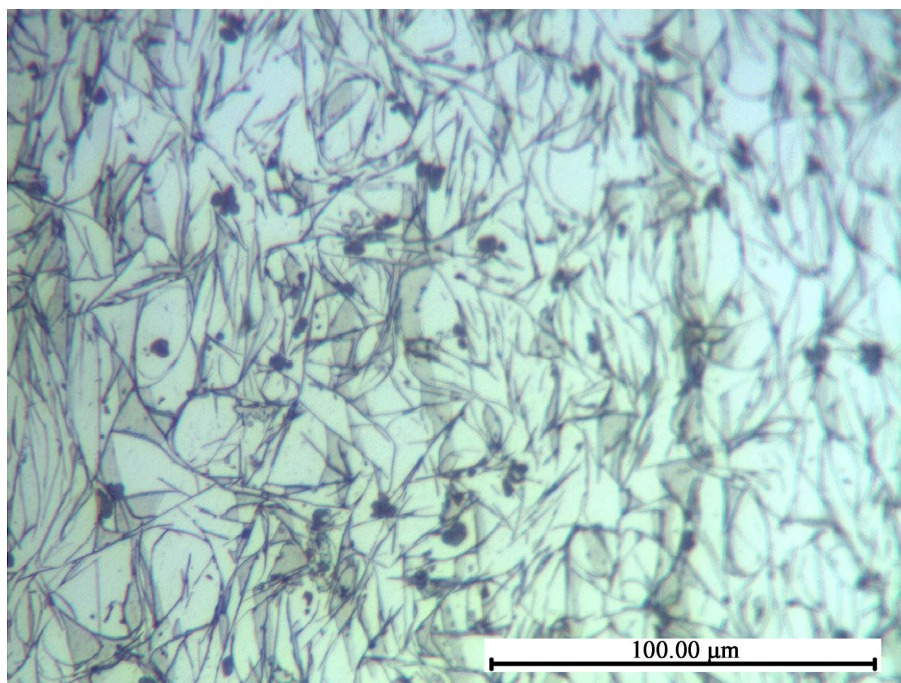


Figure 6. 500× metallographic diagram of sample 3
图 6. 3 号样品 500 倍金相图

4. 结论

在 Al-Er-B 三元系合金 773 K 的等温截面中, 包含有 3 个三相区, 分别是: 3 号样品的三相区组成相为 AlEr、Al₂Er₃、ErB₂, 5 号样品的三相区组成相为 Al₃Er、Al₂Er、ErB₄, 6 号样品的三相区组成相为 Al、

Al₃Er、ErB₄。

实验结果为稀土 Er 在铝合金中的应用提供了有价值的实验数据参考,这将有助于未来的研究和开发。

基金项目

本论文得到了广西大学大学生创新创业项目(项目编号: 202110593348)的支持。

本论文得到了基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U20A20276)的支持。

参考文献

- [1] Liu, X.X., Wang, B., Li, Q., Wang, J.S., Zhang, C., Xue, C.P., Yang, X.H., Tian, G.Y., Liu, X.G. and Tang, H.Q. (2022) Quantifying the Effects of Grain Refiners Al-Ti-B and La on the Microstructure and Mechanical Properties of W319 Alloy. *Metals*, **12**, Article 627. <https://doi.org/10.3390/met12040627>
- [2] 吴俊子, 贾锦玉, 姜佳鑫. 高效晶粒细化剂稀土铝钛硼的制备[J]. 稀土信息, 2018(2): 30-31.
- [3] 丁万武, 祝江涛, 赵文军, 夏天东. Al-5Ti-B 合金的微观组织演变及其对纯铝的细化作用[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(z2): 40-45. <https://doi.org/10.13289/j.issn.1009-6264.2014.s2.009>
- [4] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. 稀土对铝钛硼中间合金组织及细化性能的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2007, 47(5): 618-622. <https://doi.org/10.16511/j.cnki.qhdxxb.2007.05.002>
- [5] 尹建宝, 李逸泰, 闭建明, 庞兴志, 李林君. Al-2Ti-B-Ce 和 Al-5Ti-B-Ce 中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的研究[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(1): 15-20. <https://doi.org/10.13979/j.1007-7235.2015.01.003>
- [6] 陈鸿玲, 傅高升, 颜文煊. Al5Ti1B0.5RE 中间合金在 A356 铝合金中的细化效果及 RE 的作用[J]. 特种铸造及有色合金, 2008(S1): 161-164.
- [7] 左世林, 史志铭, 李志芳, 张瑞英. 硅、锰和富铈混合稀土对工业纯铝铸态显微组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2009, 37(7): 48-51, 59.
- [8] 韩剑, 戴起勋, 李桂荣, 陈登斌, 赵玉涛, 刘瑜, 陈刚, 程晓农. 稀土钇对 7055 铝合金铸态组织的影响[J]. 材料工程, 2009(4): 67-70.
- [9] Gao, Y., Chen, W.L., Guo, Z. and Wang, L. (2017) Effect of Rare Earth Metals on Mechanical and Corrosion Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **46**, 2070-2075. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30181-9](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30181-9)
- [10] Barkov, R.Y., Prosviryakov, A.S., Khomutov, M.G. and Pozdniakov, A.V. (2021) Effect of the Zr and Er Content on the Structure and Properties of the Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, **122**, 614-620. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21060028>
- [11] Barkov, R.Y., Mochugovskiy, A.G., Khomutov, M.G. and Pozdniakov A.V. (2021) Effect of Zr and Er Small Additives on the Phase Composition and Mechanical Properties of Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, **122**, 161-168. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21020022>
- [12] Colombo, M., Gariboldi, E. and Morri, A. (2018) Influences of Different Zr Additions on the Microstructure, Room and High Temperature Mechanical Properties of an Al-7Si-0.4Mg Alloy Modified with 0.25%Er. *Materials Science and Engineering: A*, **713**, 151-160. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.068>
- [13] Zhang, M.S., Wang, J.S., Wang, B., Xue, C.P. and Liu, X.G. (2022) Quantifying the Effects of Sc and Ag on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **831**, Article ID: 142355. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142355>
- [14] Zheng, Q.J., Zhang, L.L., Jiang, H.X., Zhao, J.Z. and He, J. (2020) Effect Mechanisms of Micro-Alloying Element La on Microstructure and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Si Alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, **47**, 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.021>
- [15] Colombo, M., Gariboldi, E. and Morri, A. (2017) Er Addition to Al-Si-Mg-Based Casting Alloy: Effects on Microstructure, Room and High Temperature Mechanical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **708**, 1234-1244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.076>
- [16] Zhang, Z., Chen, K.H., Fang, H.C., Qi, X.W. and Liu, G. (2018) Effect of Yb Addition on Strength and Fracture Toughness of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Aluminum Alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 1037-1042. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60177-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60177-6)