

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2025.5043

# Ce 微合金化对免热处理 Al-Si 合金组织与性能的影响

谭 晓<sup>1</sup>, 翟文鑫<sup>1</sup>, 于 巍<sup>1</sup>, 姜凯曦<sup>1</sup>, 白 玉<sup>1</sup>, 郝 海<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学 材料学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 大连理工大学 宁波研究院, 浙江 宁波 315016)

**摘 要:** 由于对热处理工艺存在依赖, 传统铝合金普遍面临能耗高、变形大等工程挑战, 这一现状促使免热处理铝合金得以快速发展。本文基于 JMatPro 热力学计算, 优化 Al-7Si-Mg-Cu-Mn 合金成分体系, 揭示稀土 Ce 调控微观组织的热力学机制, 为新型免热处理铝合金的开发提供理论支撑。CALPHAD 计算表明, 将 Mg/Cu 质量比控制在 1.53 时, 可促进 Q 相( $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ )成为主导强化相, 取代  $\text{Mg}_2\text{Si}$  和  $\text{Al}_2\text{Cu}$  相, 实现强度-塑性协同提升。在优化后的基体合金中添加稀土 Ce 可进一步强化合金性能。结合实验及偏摩尔吉布斯自由能计算, 阐明了 Ce 微合金化的调控机制: Ce 在凝固过程中降低  $\alpha\text{-Al}$  形核势垒并抑制枝晶生长, 使二次枝晶臂间距降低 34.2%; 在共晶阶段, Ce 选择性吸附在硅相表面, 促使共晶硅形貌由层片状转变为纤维状。该协同优化效应在 Ce 含量为 0.3%(质量分数)时达到峰值, 合金抗拉强度(179 MPa)和伸长率(7.4%)较未添加 Ce 的合金分别提升了 17%和 51%。

**关键词:** 亚共晶铝硅合金; 免热处理; Ce 微合金化; 力学性能

中图分类号: TG146.2+1

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)05-0448-10

## Effect of Ce on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si Non-heat Treatment Alloy

TAN Xiao<sup>1</sup>, ZHAI Wenxin<sup>1</sup>, YU Wei<sup>1</sup>, JIANG Kaixi<sup>1</sup>, BAI Yu<sup>1</sup>, HAO Hai<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology in Liaoning Province, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Research Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315016, China)

**Abstract:** Traditional aluminium alloys, owing to their reliance on heat treatment processes, generally suffer from high energy consumption and significant deformation, which has driven the rapid development of non-heat treatment aluminium alloys. The composition of the Al-7Si-Mg-Cu-Mn alloy was optimized on the basis of JMatPro thermodynamic calculations, and the thermodynamic mechanism of the rare earth Ce in regulating the microstructure was revealed, providing theoretical support for the development of new non-heat treatment aluminium alloys. Through CALPHAD phase diagram calculations, it is found that controlling the Mg/Cu mass ratio to 1.53 can promote the formation of the Q phase ( $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ ) as the dominant strengthening phase, replacing the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Al}_2\text{Cu}$  phases, thereby achieving a synergistic improvement in strength and ductility. The addition of rare earth Ce to the optimized base alloy further enhances its performance. The mechanism of Ce microalloying is elucidated through experimental analysis and partial molar Gibbs free energy calculations: During solidification, Ce reduces the nucleation barrier of  $\alpha\text{-Al}$  and inhibits dendritic growth, leading to a 34.2% reduction in secondary dendrite arm spacing; during the eutectic reaction stage, Ce selectively adsorbs on the silicon phase surface, transforming the eutectic silicon morphology from flake-like to fibrous. This synergistic optimization effect peaks at a Ce content of 0.3 wt.%. At this level, the alloy exhibits a tensile strength of 179 MPa and an elongation of

收稿日期: 2025-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(52171030)

作者简介: 谭 晓, 2001 年生, 硕士生. 研究方向为免热处理铝合金成分设计. Email: tanxiao0613@163.com

通信作者: 于 巍, 1995 年生, 讲师. 研究方向为铝合金成型控制与有限元模拟. Email: yw@dlut.edu.cn

引用格式: 谭晓, 翟文鑫, 于巍, 姜凯曦, 白玉, 郝海. Ce 微合金化对免热处理 Al-Si 合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术, 2025, 46(5): 448-457.

TAN X, ZHAI W X, YU W, JIANG K X, BAI Y, HAO H. Effect of Ce on the microstructure and mechanical properties of Al-Si non-heat treatment alloy[J]. Foundry Technology, 2025, 46(5): 448-457.

7.4%, representing increases of 17% and 51%, respectively, compared with those of the alloy without Ce. However, when the Ce content exceeded 0.3 wt.%, the coarsening of the Al-Si-Ce rare earth phases results in a decrease in the mechanical properties.

**Key words:** Al-Si alloy; non-heat treatment; Ce microalloying; mechanical properties

铝合金凭借其比强度高、质量轻、可塑性强、易加工等优势,在汽车轻量化领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。然而,传统铝合金往往需要进行长时间的热处理来满足结构件的性能要求,这不仅延长了生产周期,增加了生产成本,还可能导致结构件产生热变形和表面起泡等现象,极大降低良品率<sup>[3-4]</sup>。为此,国内外很多学者研究开发出免热处理铝合金,使合金在铸态下即具有良好的强塑性,满足使用要求<sup>[5-9]</sup>。目前,常用的免热处理铝合金主要是 Al-Si 系和 Al-Mg 系两类。其中 Al-Si 系铝合金因具备优异铸造性能、良好流动性及综合力学性能,是免热处理铝合金的研究重点。其成分及微观组织的设计研究,对我国交通运输领域材料的开发应用具有重要意义<sup>[10]</sup>。

免热处理 Al-Si 合金一般是亚共晶铝硅合金,主要由初生铝( $\alpha$ -Al)和共晶硅组成。 $\alpha$ -Al 晶粒的细化与共晶 Si 的变质处理对于优化 Al-Si 合金的凝固组织以及提升其力学性能具有关键作用。然而,同时添加  $\alpha$ -Al 晶粒细化剂和共晶 Si 变质剂时,两者之间可能会产生不利的相互作用,导致  $\alpha$ -Al 晶粒细化效果和共晶 Si 变质效果减弱,引发“多重中毒”效应<sup>[11]</sup>。研究表明<sup>[12-13]</sup>,当共晶硅变质剂 Sr 与含 B 的晶粒细化剂共同使用时,就可能会引发变质中毒效应,使共晶硅的变质效果降低。稀土元素被称为“工业维生素”,其化学活性高,能同时细化  $\alpha$ -Al 和变质共晶硅,避免中毒效应的发生。谷立冬等<sup>[14]</sup>研究发现,在 Al-8Si 二元合金中添加 0.15%La(质量分数,下同)可使合金中的晶粒和共晶硅得到双重细化,进而显著提高合金的热导率和力学性能。史记<sup>[15]</sup>研究发现,在激光增材制造 Al-12Si 合金中添加稀土 Yb,可使  $\alpha$ -Al 等轴化、细化,并且在高温高冷却速率下能变质共晶硅,使其从不规则片状转变成棒状、颗粒状。在 Yb 含量较高时,合金中形成块状 Yb-Al-Si 相,变质效果下降。朱胜等<sup>[16]</sup>研究发现,添加 0.2%Er,可使 Al-12Si 合金中的晶粒得到细化,片状共晶硅转变为短棒状,并且析出了  $\text{Al}_3\text{Er}$  第二相,起弥散强化作用。近年来,国内以 La、Ce 等元素为主的高丰度稀土供应过剩,导致市场价格不断下滑,这一情况为稀土在铝合金中的应用提供了有利契机<sup>[14]</sup>。然而,传统研究方法多聚焦于单一稀土元素的细化/变质效果评估,对多组元协同作用机制及热力学驱动力的解析仍存在诸多局限。

基于此,将 JMatPro 热力学模拟与实验验证相结合,通过 CALPHAD 相图计算优化多组元配比,结合稀土元素的偏摩尔吉布斯自由能(partial Gibbs energy)分析,系统分析 Ce 微合金化在 Al-Si-Mg-Cu-Mn 体系中的相形成动力学本质、凝固组织调控规律与力学性能的影响。

## 1 实验材料与方法

为探究稀土 Ce 的添加对合金组织和力学性能的影响,实验以工业纯镁(99.99%,质量分数,下同)、工业纯铝(99.99%)、Al-30Si、Al-50Cu、Al-20Mn 及 Al-10Ce 中间合金作为原材料,制备不同 Ce 含量(0.1%、0.2%、0.3%、0.4%)的 Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn 合金试样。试样实际成分经 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800,日本岛津)测得,如表 1 所示。

表1 合金化学成分

Tab.1 Chemical compositions of the experimental alloys (mass fraction/%)

| Alloy | Si   | Mg   | Cu   | Mn   | Fe   | Ce   | Al   |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 Ce  | 7.34 | 0.47 | 0.35 | 0.14 | 0.15 | -    | Bal. |
| 0.1Ce | 7.26 | 0.47 | 0.33 | 0.13 | 0.15 | 0.10 | Bal. |
| 0.2Ce | 7.29 | 0.47 | 0.34 | 0.14 | 0.15 | 0.19 | Bal. |
| 0.3Ce | 7.31 | 0.46 | 0.34 | 0.13 | 0.16 | 0.31 | Bal. |
| 0.4Ce | 7.31 | 0.46 | 0.33 | 0.13 | 0.16 | 0.42 | Bal. |

合金的制备在 5 kW 的井式电阻炉中进行。熔炼前,所有需要与熔体接触的工具(搅拌棒、扒渣勺、钟罩、模具、坩埚)都经洁净清理,喷涂  $\text{TiB}_2$  并烘干。将纯铝和铝硅合金置于电阻炉中,并使电阻炉升温至 780 °C。当合金开始熔化时,将电阻炉温度降至 750 °C 保温。待合金完全熔化之后,除去表面杂质,再加入提前预热好的 Al-30Si、Al-50Cu、Al-20Mn 中间合金,充分搅拌并保温 10 min,使熔体成分均一化。随后,将用铝箔包裹好的纯镁和 Al-10Ce 中间合金用钟罩压入熔体中,静置 5 min。待熔体温度降至 720 °C 时,采用 0.6% $\text{C}_2\text{Cl}_6$  进行除气精炼,静置 15 min,待杂质充分上浮后扒渣,并将金属液浇注到预热温度为 220 °C 的钢模(图 1)中。

待金属液冷却成形后,从距底部 40 mm 处取大小为 12 mm×12 mm×10 mm 的试样。对于光学金相试样,将其研磨抛光,并用浓度 0.5% 的 HF 水溶液腐蚀 10 s,之后在 LEICA DMi8 金相显微镜下观察。用 ImageJ 测量其二次枝晶臂间距(secondary

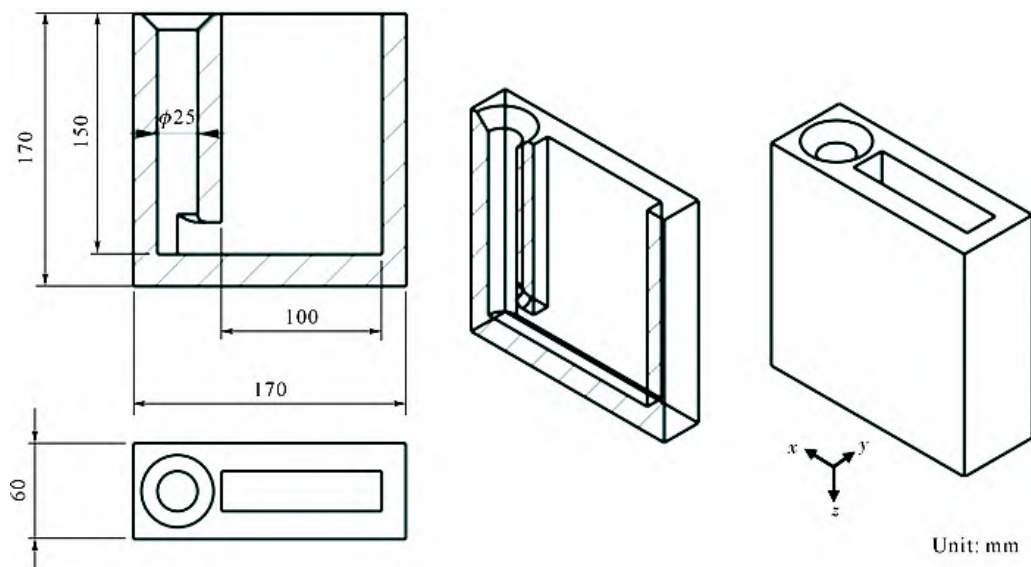


图1 浇注使用的金属型模具  
Fig.1 Metal molds used in casting

dendrite arm spacing, SDAS), 每个试样至少统计 10 组, 结果取测量值的平均值。对于扫描电镜样品, 为便于对比不同 Ce 含量下的共晶硅组织形貌, 需要对样品进行深腐蚀, 采用 0.5%HF 水溶液腐蚀 1.5 min, 之后在配套有能谱分析仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM, IT800-SHL) 下观察。由于纤维状共晶硅尺寸细小, 为便于分析, 采用 Nano Measurer1.2 软件测量共晶硅的尺寸, 每个样品至少测量 300 个。对于需要进行  $\alpha$ -Al 晶粒尺寸测量的样品, 需要将金相试样在 Barker 试剂 (200 mL 水, 5 mL  $\text{HBF}_4$ , 浓度 48%) 下阳极覆膜后在偏振光下进行观察。采用 MATLAB 中的 linecut 插件通过线性截线法对  $\alpha$ -Al 的晶粒尺寸进行测定与统计, 每个试样都需统计至少 10 组图片的晶粒。此外, 采用布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪对试样进行 XRD 物相检测, 测试所用辐射源为 Cu-K $\alpha$  靶材, 扫描速度为 6 ( $^\circ$ )/min。 $\alpha$ -Al 的晶格常数通过 Jade6 软件分析 XRD 谱图得到。在 Instron 的 5982 型电子万能拉伸试验机上进行室温拉伸试验, 拉伸速率为 0.6 mm/min。每组拉伸试验至少进行 3 次, 取平均值作为试样的抗拉强度和伸长率值。拉伸试样根据 GB/T 228.1-2010《金属材料 拉伸试验 第 1 部分: 室温试验方法》设计, 尺寸如图 2 所示。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 优化 Al-Si-Mg-Cu 合金含量

对于热处理铝合金, 可以通过固溶处理改善共晶硅形貌, 因此这类合金通常具有较高的 Si 含量, 以获得更好的强韧性。然而, 对于免热处理铝硅合

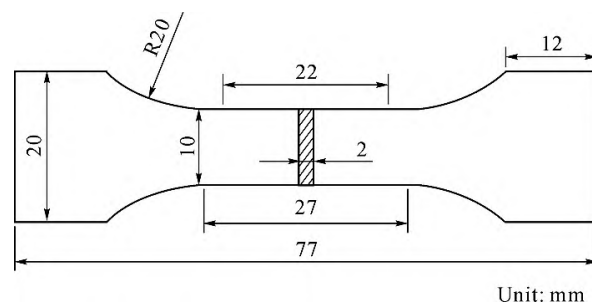


图2 室温拉伸试样  
Fig.2 Illustration of the tensile sample

金, Si 含量通常不超过 8%, 过高的 Si 含量反而会对合金性能产生不利影响<sup>[7]</sup>。本次实验中, Si 含量设定为 7%, 并添加了常见的合金化元素 Mg 和 Cu 以强化合金性能。为减少实验工作量和成本, 采用基于 CALPHAD 方法开发的 JMatPro 软件, 通过相平衡计算和性能模拟, 探究 Mg、Cu 对合金性能的影响规律, 从而确定基体合金中 Mg、Cu 元素的合适含量。

考虑到 Mg 含量过高会影响铸态下合金的热稳定性以及共晶硅的变质效果, 免热处理 Al-Si 合金中 Mg 含量通常控制在 0%~0.5% 之间<sup>[3-18]</sup>。采用 JMatPro 软件对 Al-7Si-(0.1-0.5)Mg 合金的力学性能进行计算, 结果如图 3a 所示。当 Mg 含量从 0.1% 增加到 0.5% 时, 合金的抗拉强度 (UTS) 随之增加, 伸长率 (EL) 无明显变化。因此, 本次实验将 Mg 含量确定为 0.5%。图 3b 展示了 Al-7Si-0.5Mg 合金力学性能随 Cu 含量变化的模拟结果。合金的抗拉强度随 Cu 含量增加而增加。通过对抗拉强度随 Cu 含量变化的曲线求一阶导数, 得到抗拉强度的增幅曲线, 可以发现增幅先增大后减小。当 Cu 含量为 0.3% 时, 抗拉强度增幅最大。继续增加 Cu 含量后, 合金的抗拉强度

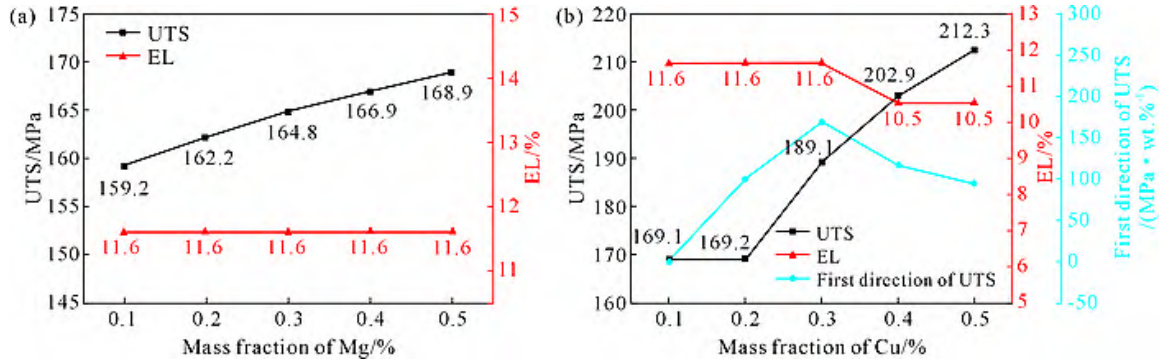


图3 合金力学性能随添加元素含量变化趋势:(a) Al-7Si 合金力学性能随 Mg 含量变化;(b) Al-7Si-0.5Mg 合金力学性能随 Cu 含量变化

Fig.3 Trend of the mechanical properties of the alloy with increasing added element content: (a) variation in the mechanical properties of the Al-7Si alloys with different Mg contents; (b) variation in the mechanical properties of the Al-7Si-0.5Mg alloys with different Cu contents

继续增大,但增幅减缓,并且伸长率从 11.6%下降至 10.5%。因此,综合考虑强度和塑性,当 Mg 含量为 0.5%时,Cu 含量定为 0.3%较优。

为进一步分析图 3b 中性能变化的原因,通过 JMatPro 软件计算 Mg 含量为 0.5%,Cu 含量分别为 0.1%、0.3%和 0.5%时的成分相图,如图 4 所示。当含 0.5%Mg 和 0.1%Cu 时,合金中 Mg 和 Cu 生成的强化相主要为  $Mg_2Si$  相和 Q 相 ( $Al_3Cu_2Mg_8Si_6$ )。当 Cu 含量为 0.3%时,Mg/Cu 接近 1.53(Q 相的 Mg、Cu 质量比),合金中主要强化相为 Q 相。当 Cu 含量继续增加至 0.5%时,除  $Mg_2Si$  相和 Q 相,合金中还生成  $Al_2Cu$  强化相。结合合金力学性能的变化趋势可知,当合金中主要强化相为  $Mg_2Si$  时,合金抗拉强度提升不显著;当合金中主要强化相为 Q 相时,合金抗拉强度增幅明显,同时塑性保持较高水平;当 Cu 含量进一步增加时,Cu 以  $Al_2Cu$  相析出,此时合金抗拉强度虽有所增大,但增幅减缓,且塑性降低。因此,实验中 Mg、Cu 含量分别设定为 0.5%和 0.3%,以促进 Q 相析出,取代  $Mg_2Si$  相和  $Al_2Cu$  相,从而在提高合金强度的同时,避免塑性显著下降。

另外,在实际熔炼过程中,合金中难免会混入杂质 Fe。Fe 在 Al-Si 合金中易形成针状  $\beta$ -AlFeSi 相,严重损害合金性能。因此,需将合金中 Fe 含量控制在较低水平(<0.2%),并引入 Mn 元素,将针状  $\beta$ -AlFeSi 相转变为汉字状、块状的  $\alpha$ -Al(Fe, Mn)Si 相,从而改善合金性能<sup>[9]</sup>。如图 5 所示,合金中添加 0.15%Mn 即可将  $\beta$ -AlFeSi 相完全转变为  $\alpha$ -Al(Fe, Mn)Si 相。

## 2.2 Ce 对显微组织的影响

图 6 为不同 Ce 含量合金的金相组织。可以观察到,合金中主要存在的物相为共晶硅(深色)和 $\alpha$ -Al(浅色)。由于合金中添加的 Mg、Cu 含量较少,没有观

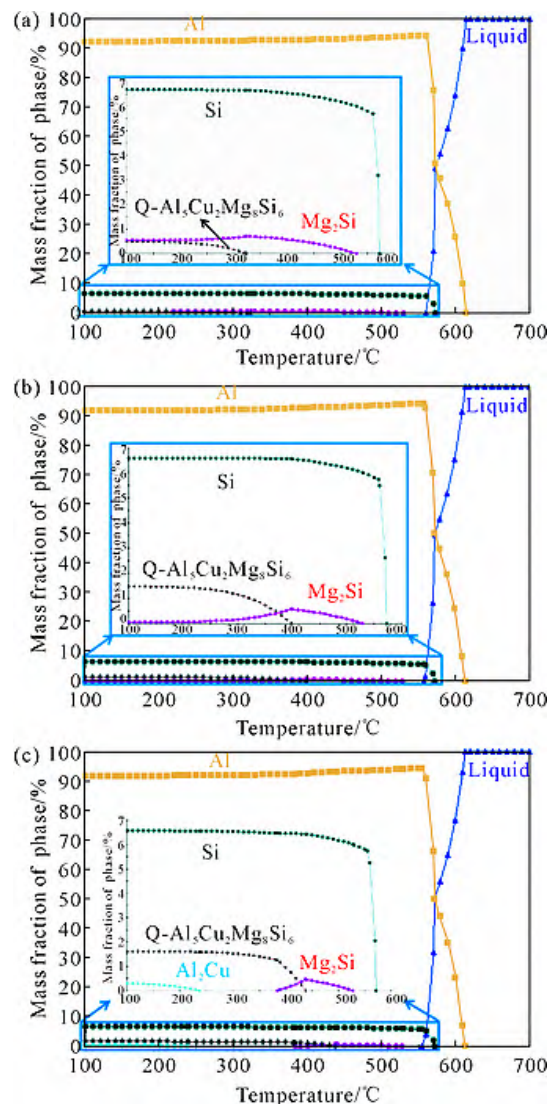


图4 Al-7Si-0.5Mg-xCu 合金相图计算:(a) Al-7Si-0.5Mg-0.1Cu; (b) Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu; (c) Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu  
Fig.4 Phase diagram calculation of the Al-7Si-0.5Mg-xCu alloy: (a) Al-7Si-0.5Mg-0.1Cu; (b) Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu; (c) Al-7Si-0.5Mg-0.5Cu

察到由其组成的明显的第二相。未添加 Ce 时, $\alpha$ -Al 枝晶呈现粗大且零乱的树枝状结构,共晶硅分布在

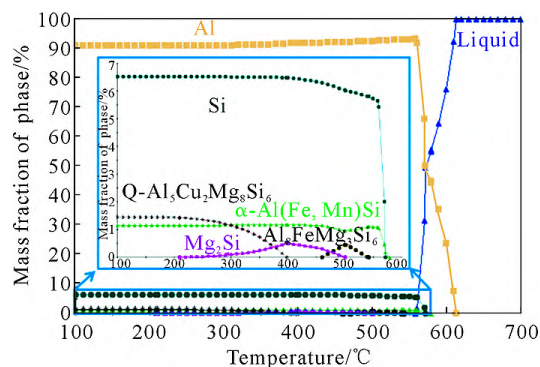


图5 Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn-0.2Fe 合金相图

Fig.5 Phase diagram of the Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn-0.2Fe alloy

$\alpha$ -Al 的枝晶界处,整体呈现半连续网状结构,但分布较不均匀,存在局部聚集现象;添加 Ce 后, $\alpha$ -Al 枝晶形态变得规则有序,同时共晶硅的分布也更加均匀,局部聚集现象显著减少。

图 7 为经 ImageJ 统计的不同 Ce 含量合金的二次枝晶臂间距。未添加 Ce 时,合金的二次枝晶粗大,SDAS 为 29.5  $\mu\text{m}$ 。合金中添加 0.1%Ce 时,SDAS 减小至 24.1  $\mu\text{m}$ 。继续增加 Ce 含量后,合金的 SDAS 进一步减小。当合金中 Ce 含量为 0.3%时,SDAS 最小为 19.4  $\mu\text{m}$ 。Ce 含量继续增加至 0.4%时,SDAS 相较 0.3%时略有升高。研究表明<sup>[20]</sup>,SDAS 与局部凝固

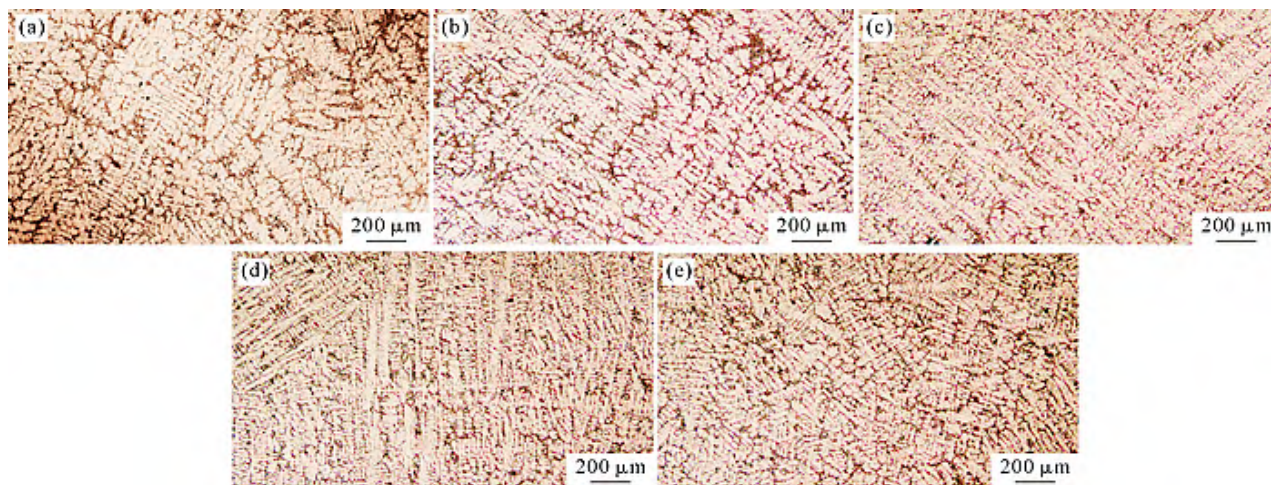


图6 不同 Ce 含量的合金金相组织:(a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.3%; (e) 0.4%

Fig.6 The metallographic structures of alloys with different Ce contents: (a) 0 wt.%; (b) 0.1 wt.%; (c) 0.2 wt.%; (d) 0.3 wt.%; (e) 0.4 wt.%

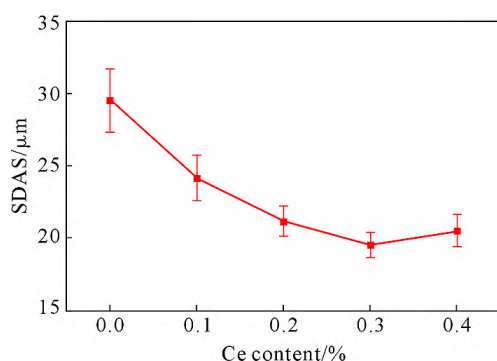


图7 不同 Ce 含量合金二次枝晶臂间距

Fig.7 SDAS of alloys with different Ce contents

时间成正比,即:

$$\text{SDAS} = a t_f^{0.33} \quad (1)$$

式中, $t_f$  为局部凝固时间; $a$  为成分相关常数。Ce 在 Al 中固溶度极小,在凝固过程中易在固液前沿富集,造成成分过冷,使得局部凝固时间降低,因此 SDAS 减小。

添加不同 Ce 含量合金的偏光显微组织如图 8a~e 所示。图 8f 为通过截线法统计的合金晶粒尺寸随 Ce 含量变化的折线图。可以看出,当合金中添加

0.1%Ce 时,平均晶粒尺寸从未添加 Ce 的 979  $\mu\text{m}$  降低至 776  $\mu\text{m}$ 。合金中 Ce 含量为 0.2%时,平均晶粒尺寸进一步降低至 637  $\mu\text{m}$ 。当合金中添加 0.3% Ce 时,平均晶粒尺寸为 577  $\mu\text{m}$ ,细化效果最好,相较未添加 Ce 的  $\alpha$ -Al 晶粒细化了 41%。当 Ce 含量继续增加至 0.4%时,合金的晶粒细化效果降低,晶粒尺寸增加至 593  $\mu\text{m}$ 。

合金的晶粒尺寸主要取决于合金凝固时的有效形核率和过冷度<sup>[21]</sup>。添加稀土 Ce 后, $\alpha$ -Al 晶粒发生显著细化主要有两方面的原因。一方面,合金中形成了  $\text{AlSi}_2\text{Ce}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  等稀土相,这些相可充当  $\alpha$ -Al 的异质形核基底,有效提高  $\alpha$ -Al 的形核率,进而细化晶粒<sup>[22]</sup>;另一方面,在凝固过程中,由于 Ce 元素在 Al 中的固溶度较低,其倾向于在固-液界面前沿富集。这不仅增加了固-液界面附近液相的成分过冷度,促进  $\alpha$ -Al 形核,还阻碍了  $\alpha$ -Al 晶粒沿特定方向的长大<sup>[23]</sup>。

图 9 展示了添加不同 Ce 含量的合金试样中共晶硅的尺寸及分布。可以明显看出,Ce 微合金化可显著改善共晶硅形貌。未添加 Ce 的合金中共晶硅

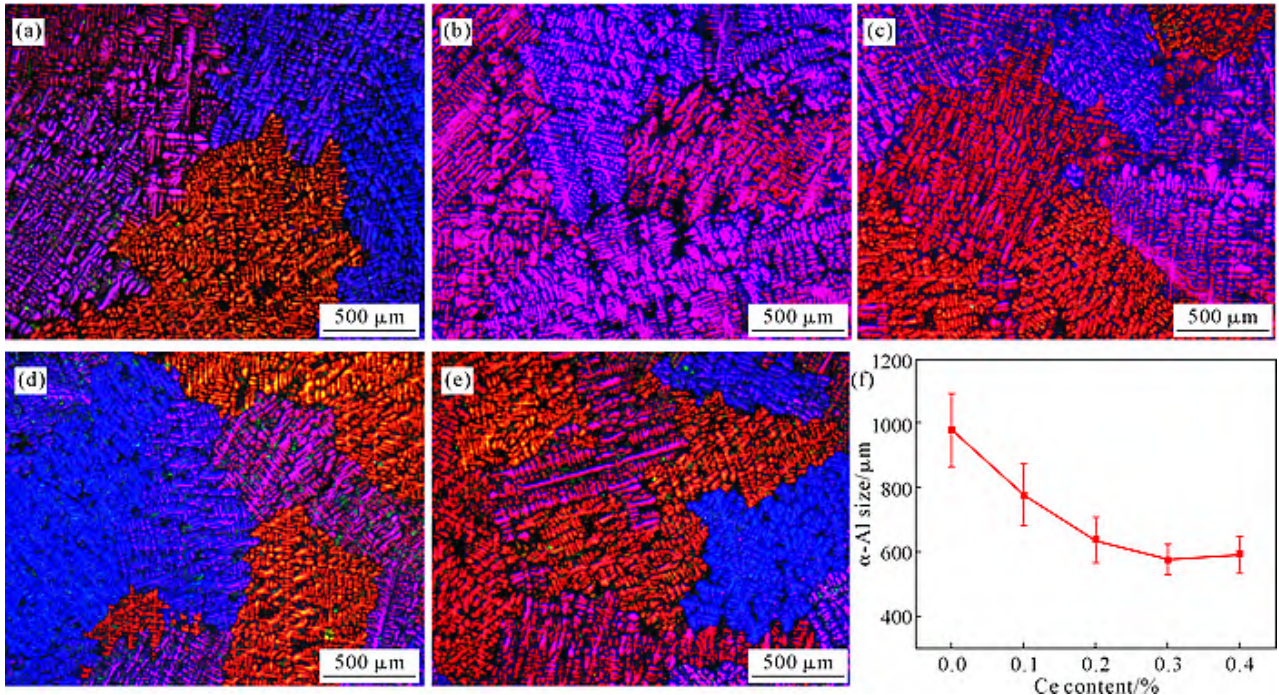


图 8 不同 Ce 含量的合金偏光金相组织:(a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.3%; (e) 0.4%; (f) 晶粒尺寸统计  
Fig.8 Polarized metallographic microstructures of alloys with different Ce contents: (a) 0 wt.%; (b) 0.1 wt.%; (c) 0.2 wt.%; (d) 0.3 wt.%; (e) 0.4 wt.%; (f) statistical analysis of the grain size

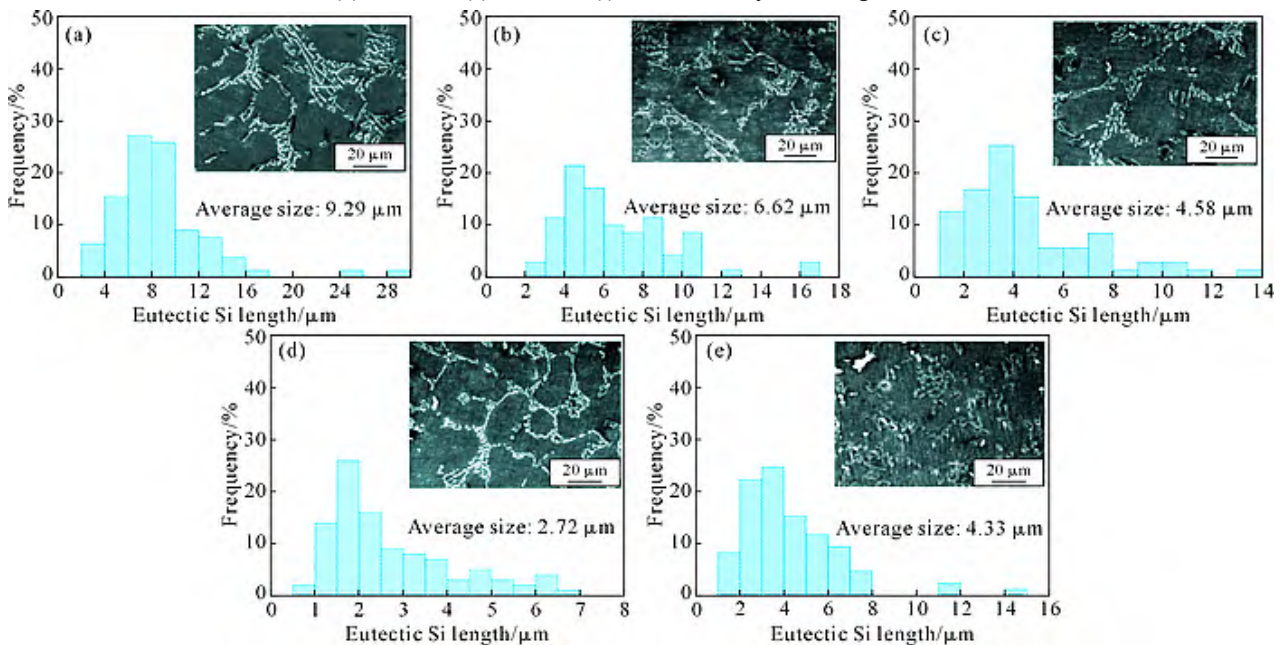


图 9 不同 Ce 含量合金的共晶 Si 形貌及尺寸分布:(a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.3%; (e) 0.4%  
Fig.9 Morphology and size distribution of eutectic Si in alloys with different Ce contents: (a) 0 wt.%; (b) 0.1 wt.%; (c) 0.2 wt.%; (d) 0.3 wt.%; (e) 0.4 wt.%;

呈现明显层片状形貌, 尺寸分布在 2~30 μm 之间, 分布范围广, 其中约 1/2 的晶粒尺寸分布在 6~10 μm, 平均尺寸为 9.29 μm。合金中添加 0.1%Ce 后, 共晶硅的平均尺寸为 6.62 μm, 主要分布在 2~17 μm 之间, 尺寸分布范围较大, 其中约 1/3 的共晶硅尺寸分布在 4~6 μm。合金中 Ce 添加量为 0.2% 时, 共晶硅尺寸分布范围减小至 1~14 μm, 平均尺寸进一步减小至 4.58 μm。当 Ce 添加量为 0.3% 时, 共晶硅平均尺寸最小为 2.72 μm, 较未添加 Ce 的共晶硅减小了

71%, 并且共晶硅尺寸主要分布范围为 1~7 μm, 分布范围小, 其中约 1/2 的共晶硅尺寸集中分布在 1.0~2.5 μm 之间。当合金中 Ce 添加量增加至 0.4% 时, 共晶硅尺寸分布在 1~14 μm 之间, 分布范围增大, 平均尺寸也增大至 4.33 μm。

稀土元素 Ce 和 Sr(共晶硅的常见变质剂)在元素周期表中处于对角线位置, 具有一些相似特性。这两种元素均能通过杂质诱导孪晶机制(impurity induced twinning, IIT)对共晶硅进行变质处理。根据杂质诱

导孪晶理论<sup>[24]</sup>,当变质元素的原子半径( $r_i$ )与硅原子半径( $r_{Si}$ )的比值接近 1.65 时,变质元素会吸附在 Si 相的生长界面前沿,改变共晶硅生长方向,诱发大量孪晶,使共晶硅生长的各向异性消失。经计算,Ce 与 Si 的原子半径比为 1.55,接近有效值,是共晶硅的有效变质剂。因此,当合金中引入 Ce 元素时,共晶硅由粗大层片状,变质为细小纤维状。

值得注意的是,Ce 的添加量对合金组织的影响呈现非线性特征。当 Ce 添加量较少时,Ce 以原子或团簇的形式吸附在共晶硅相的{111}面上,抑制共晶硅层状生长<sup>[25]</sup>。在 Ce 含量为 0.3%时,界面吸附饱和,呈现最佳变质效果。并且图 10 EDS 分析显示,此时合金中已有 2  $\mu\text{m}$  左右的富 Ce 相生成。当 Ce 含量增至 0.4%时,富 Ce 相粗化至 20  $\mu\text{m}$ 。这种粗大金属间化合物的形成消耗了游离态的 Ce 原子,减

少了有效变质剂的浓度,使得共晶硅的变质效果下降,出现了过变质现象。

图 12 展示了工业纯铝,未添加 Ce 及添加了 0.3% Ce 合金的 XRD 谱。当合金中含有 0.3%Ce 时,谱图中出现了  $\text{AlSi}_2\text{Ce}$  相和  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  相的衍射峰,这表明稀土 Ce 在合金中确实形成了  $\text{AlSi}_2\text{Ce}$  和  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  等第二相。此外,通过 Jade 6 软件对合金中 Al 基体的晶格常数进行了计算,结果如表 2 所示。在未添加 Ce 的合金中,共晶硅呈粗大层片状,破坏了 Al 基体的连续性,引起 Al 衍射峰较纯铝向低角度偏移。且合金晶格常数为 4.051 41 nm,与工业纯铝晶格常数(4.046 04 nm)相差较大,这表明此时 Al 基体发生了较大程度的晶格畸变。合金中添加 0.3%Ce 后,共晶硅取得了很好的变质效果,由粗大层片状转变为细小纤维状,增加了 Al 基体的连续性,降低了 Al 峰的

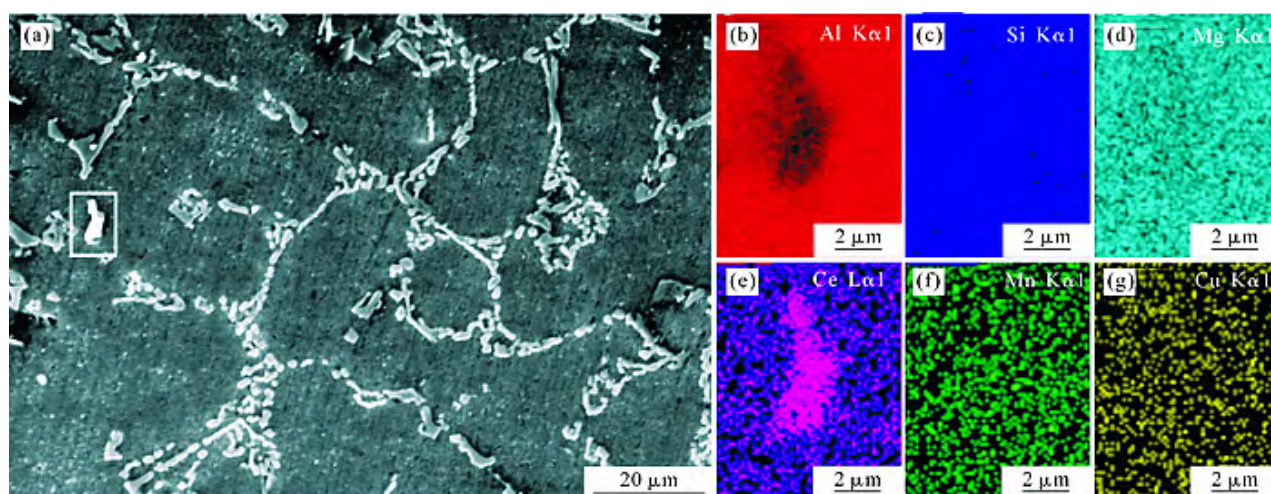


图 10 添加 0.3%Ce 后合金微观组织:(a) SEM 像;(b~g) (a)中矩形区域的元素分布

Fig.10 Microstructure of the alloy with 0.3 wt.% Ce added: (a) SEM image; (b~g) element distribution in the rectangular area in (a)

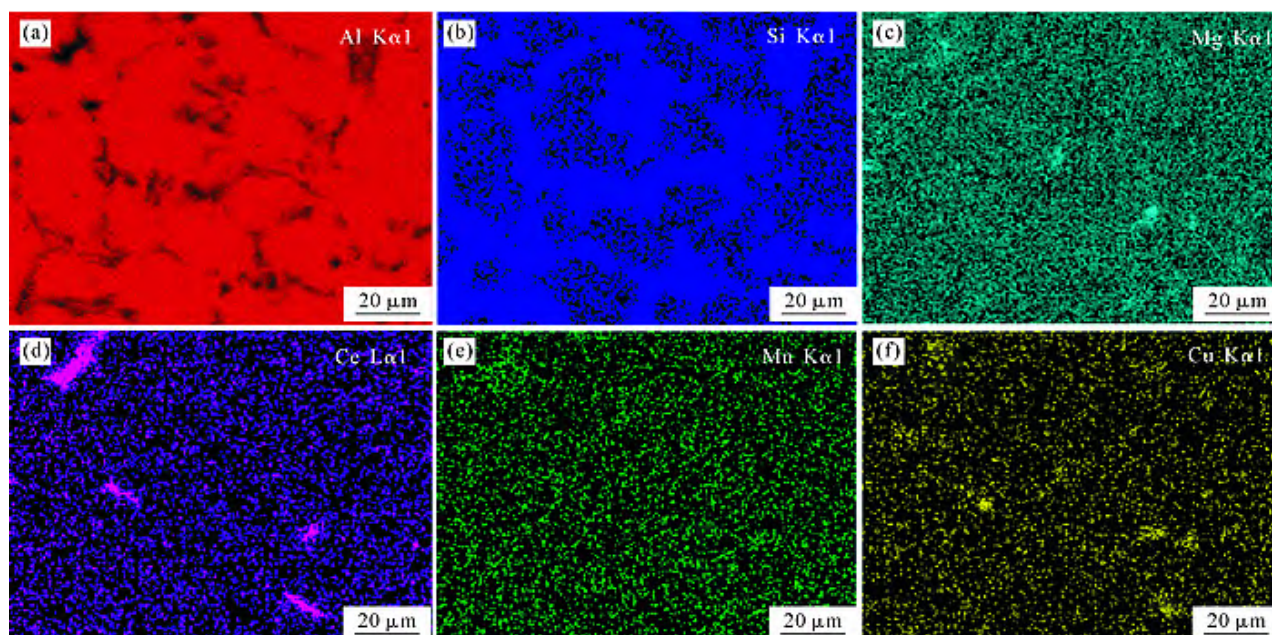


图 11 对应于图 8(e)(含 0.4%Ce 合金)的能谱分析:(a) Al; (b) Si; (c) Mg; (d) Ce; (e) Mn; (f) Cu

Fig.11 Energy spectrum analysis of Fig. 8(e) (alloy with 0.4 wt.% Ce): (a) Al; (b) Si; (c) Mg; (d) Ce; (e) Mn; (f) Cu

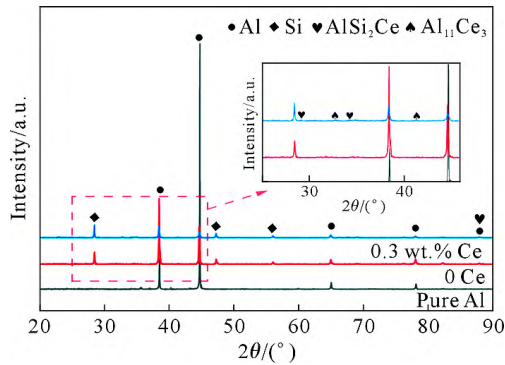


图 12 工业纯铝、未添加 Ce 及添加 0.3%Ce 合金 XRD 谱  
Fig.12 XRD patterns of industrial pure Al and alloys without Ce and with 0.3 wt.% Ce

表 2 工业纯铝、未添加 Ce 及添加 0.3%Ce 合金中 Al 基体晶格参数

Tab.2 Lattice parameters of the Al matrix in industrial pure Al and alloys without Ce and with 0.3 wt.% Ce

| Alloy       | 2θ/(°) |        |        |        |        | Lattice constant/nm |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
|             | {111}  | {200}  | {220}  | {311}  | {222}  |                     |
| Pure Al     | 38.521 | 44.777 | 65.121 | 78.257 | 82.482 | 4.046 04            |
| 0 wt.% Ce   | 38.454 | 44.699 | 65.062 | 78.186 | 82.389 | 4.051 41            |
| 0.3 wt.% Ce | 38.475 | 44.724 | 65.102 | 78.235 | 82.443 | 4.049 24            |

偏移程度,并且晶格畸变程度减小,晶格常数与纯铝的晶格常数差异减小。

为进一步揭示 Ce 元素加入后合金微观组织改善的热力学本质,采用 JMatPro 软件计算了添加 0.3%Ce 合金的相图及 Ce 的偏摩尔吉布斯自由能随温度的变化曲线,如图 13 所示。Ce 的偏摩尔吉布斯自由能( $\mu_{\text{Ce}}$ )反应了组分 Ce 在体系中的能量状态。 $\mu_{\text{Ce}}$  越低,Ce 在体系中越稳定; $\mu_{\text{Ce}}$  越高,Ce 在体系中越不稳定,倾向于发生偏聚或反应<sup>[26]</sup>。由图 12a 可知,合金中添加了 0.3%Ce 后,固、液相线温度分别为 612.3 和 556.1 °C。当合金温度在液相线以上时( $T>612.3$  °C),随着温度的降低,合金  $\mu_{\text{Ce}}$  逐渐升高,表明 Ce 在合金中的稳定性逐渐降低。Ce 倾向于从液相中析出,形成富 Ce 化合物。这些化合物可作为  $\alpha$ -Al 的异质形核核心,促进  $\alpha$ -Al 晶粒形核,细

化晶粒。当温度在固、液相线之间时( $556.1$  °C $<T$  $<612.3$  °C),随温度降低, $\mu_{\text{Ce}}$  迅速升高。这是因为随着温度降低, $\alpha$ -Al 晶粒逐渐从液相中析出,使得 Ce 在固液界面处的浓度相对增加,导致  $\mu_{\text{Ce}}$  升高。此时,Ce 倾向于在固液界面处偏聚,抑制  $\alpha$ -Al 晶粒的生长,从而进一步细化晶粒。另外值得注意的是,当温度低于 570.7 °C 时,合金中共晶硅相开始析出, $\mu_{\text{Ce}}$  开始以更快速率升高。这表明 Ce 倾向于吸附在共晶硅表面,改变其生长方式,促进共晶硅形貌由粗大层片状转变为细小纤维状。当温度低于 556.1 °C 时,随着温度的降低,Ce 在固相中的偏摩尔吉布斯自由能逐渐降低。这表明 Ce 易于在共晶硅表面偏聚,进一步改善共晶硅相形貌,使 Si 相更为细小、均匀。

### 2.3 Ce 对合金力学性能的影响

图 14 展示了不同含 Ce 量合金的力学性能,包括抗拉强度。未添加 Ce 的合金拉伸性能较低,平均抗拉强度为 153 MPa,伸长率为 4.9%。这是因为合金中没有添加 Ce 时,共晶硅作为一种脆性相,呈粗大层片状形貌。在承受载荷时,层片状共晶硅的边缘部位极易产生应力集中,进而形成裂纹源,导致合金力学性能下降。通过添加 Ce,合金微观结构得到显著改善,具体体现在合金 SDAS 的减小、共晶硅形态的转变以及  $\alpha$ -Al 晶粒的细化。这些变化有效提升了合金的抗拉强度和伸长率。当合金中 Ce 含量为 0.3% 时,其微观组织的改善效果最为显著,合金性能达到最优值。此时,合金的抗拉强度为 179 MPa,伸长率为 7.4%,相比未添加 Ce 的合金分别提高了 17% 和 51%。Ce 含量增加至 0.4% 时,由于生成了粗大的含 Ce 金属间化合物,合金力学性能下降。

## 3 结论

(1) 基于 CALPHAD 相图计算方法,在铝硅合金体系中,将 Mg/Cu 值控制在 1.53,能够促进 Q 相

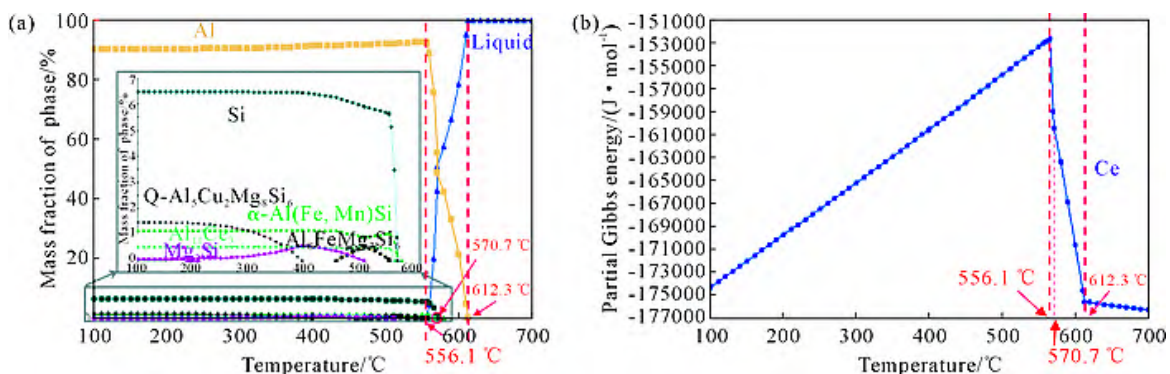


图 13 Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn-0.2Fe-0.3Ce 合金热力学分析:(a) 相图;(b) Ce 的偏摩尔吉布斯自由能随温度变化曲线  
Fig.13 Thermodynamic analysis of the Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn-0.2Fe-0.3Ce alloy: (a) phase diagram; (b) partial Gibbs energy of Ce varying with temperature

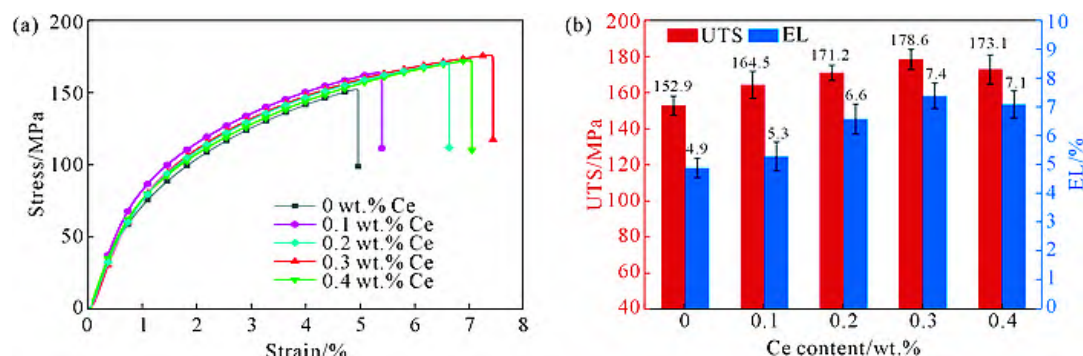


图 14 不同 Ce 含量合金拉伸性能:(a) 应力-应变曲线;(b) 抗拉强度及伸长率

Fig.14 Tensile properties of alloys with different Ce contents: (a) stress-strain curves; (b) UTS and EL

( $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ )的形成,取代  $\text{Mg}_2\text{Si}$  和  $\text{Al}_2\text{Cu}$  相,从而在提高合金强度的同时,避免塑性显著下降。

(2)结合偏摩尔吉布斯自由能演变分析,揭示了 Ce 微合金化的双重调控机制:凝固初期,液相中升高的  $\mu_{\text{Ce}}$  驱动富 Ce 化合物异质形核,使合金的二次枝晶臂间距和  $\alpha$ -Al 晶粒尺寸分别较未添加 Ce 的合金降低了 34.2%和 41%;在共晶阶段,硅相表面  $\mu_{\text{Ce}}$  急剧升高引发 Ce 选择性吸附,导致共晶硅形貌由层片状转变为纤维状,共晶硅尺寸较未添加 Ce 的合金降低了 71%。

(3)添加 0.3%Ce 时,Al-7Si-0.5Mg-0.3Cu-0.15Mn 合金获得最优强塑匹配,其抗拉强度(179 MPa)和伸长率(7.4%)较未添加 Ce 的合金分别提升 17%和 51%,实现力学性能的协同优化。

### 参考文献:

- [1] 王冰. 铸造铝合金产业链发展论坛嘉宾观点[J]. 资源再生, 2020 (8): 13-14.  
WANG B. Views of guests of the forum on the development of casting aluminum alloy industry chain[J]. Resource Recycling, 2020(8): 13-14.
- [2] 洪腾蛟,董福龙,丁凤娟,赵景波,王树磊. 铝合金在汽车轻量化领域的应用研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(4): 1-6.  
HONG T J, DONG F L, DING F J, ZHAO J B, WANG S L. Application of aluminum alloy in automotive lightweight[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(4): 1-6.
- [3] 段宏强,韩志勇,王斌. 汽车结构件用非热处理压铸铝合金研究进展[J]. 汽车工艺与材料, 2022(5): 1-6.  
DUAN H Q, HAN Z Y, WANG B. Research progress on non-heat treatment die casting aluminum alloy for automotive structural parts[J]. Automobile Technology & Material, 2022(5): 1-6.
- [4] 赵耀. 免热处理高强韧亚共晶压铸 Al-Si 合金的设计及组织与性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2023.  
ZHAO Y. Design of heat treatment-free sub-eutectic die-cast Al-Si alloy with high strength and toughness and research on its microstructure and properties[D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [5] 李明,常博文,刘忠中,李宇飞,刘家懿,康明,姜正鳌. Zn 对免热处理铸造铝硅系合金显微组织与力学性能的影响[J]. 铸造, 2024, 73(9): 1243-1247.  
LI M, CHANG B W, LIU Z Z, LI Y F, LIU J Y, KANG M, JIANG Z A. Effect of Zn on the microstructure and mechanical properties of Al-Si non-heat treatment alloy[J]. Foundry, 2024, 73(9): 1243-1247.
- [6] 张军虎,冯小辉,李应举,罗天骄,郑策,朱成,杨院生,徐少强. 挤压铸造免热处理 Al-Mg-Si 合金凝固组织数值模拟 [J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2024, 36(6): 455-463, 452, 545, 559.  
ZHANG J H, FENG X H, LI Y J, LUO T J, ZHENG C, ZHU C, YANG Y S, XU S Q. Numerical simulation of solidification microstructure of non-heat-treated Al-Mg-Si aluminum alloy by squeeze casting[J]. Journal of Shenyang University (Natural Science), 2024, 36(6): 455-463, 452, 545, 559.
- [7] SINGH I, KUMAR S, KOLOOR S S R, KUMAR D, YAHYA M Y, MAGO J. On comparison of heat treated and non-heat-treated LOM manufactured sample for poly(lactic)acid: Mechanical and morphological view point[J]. Polymers, 2022, 14(23): 5098.
- [8] HU R Z, GUO C, MA M L. A study on high strength, high plasticity, non-heat treated die-cast aluminum alloy[J]. Materials, 2021, 15(1): 295.
- [9] 权北北. 非热处理强化压铸 Al-Ce-Mg 合金的微观组织与性能研究[D]. 上海:上海交通大学, 2020.  
QUAN B B. Investigation on microstructure and properties of non-heat-treat strengthening HPDC Al-Ce-Mg alloys[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020.
- [10] 常博文. 免热处理铸造 Al-Si 系合金微观组织与性能研究[D]. 北京:机械科学研究总院, 2023.  
CHANG B W. Microstructure and properties investigation of non-heat treatment cast Al-Si alloys[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2023.
- [11] ZHENG Q J, CHEN T, LI D Y, WU J. Synergistic optimization of  $\alpha$ -Al grain and eutectic Si structures for Al-Si alloys via a newly designed Al-Ce-B alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2025, 925: 147867.
- [12] SAMUEL A M, DOTY H W, VALTIERRA S, SAMUEL F H. Effect of grain refining and Sr-modification interactions on the impact toughness of Al-Si-Mg cast alloys[J]. Materials & Design, 2014, 56: 264-273.
- [13] LUO Q, LI X R, LI Q, YUAN L Y, PENG L M, PAN F S, DING W J. Achieving grain refinement of  $\alpha$ -Al and Si modification simultaneously by La-B-Sr addition in Al-10Si alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 135: 97-110.

- [14] 谷立东,王乐耘,应韬,杨剑英,李德江. 稀土 La 对铸造 Al-Si 合金组织与性能的影响[J]. 铸造技术, 2024, 45(5): 475-478.  
GU L D, WANG L Y, YING T, YANG J Y, LI D J. Effect of rare earth La on the microstructure and properties of cast Al-Si alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(5): 475-478.
- [15] 史记. Yb 对激光增材制造 AlSi12 组织与性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2024.  
SHI J. Effect of Yb on the organization and properties of laser additively manufactured AlSi12 alloy [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2024.
- [16] 朱胜,邱六,王小明,陈永星,王瑞. Er 添加对 Al-12Si 铝硅合金组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18): 78-81.  
ZHU S, QIU L, WANG X M, CHEN Y X, WANG R. Effects of Er addition on microstructure and mechanical properties of Al-12Si alloy[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(18): 78-81.
- [17] SIGWORTH G K, DONAHUE R J. The metallurgy of aluminum alloys for structural high-pressure die castings[J]. International Journal of Metalcasting, 2021, 15: 1031-1046.
- [18] 常博文,黄景福,刘志中,李宇飞,李笑,杨继伟. Mg 对 Al-Si-Mn-Mg 免热处理合金显微组织与力学性能的影响[J]. 铸造, 2023, 72(5): 560-563.  
CHANG B W, HUANG J F, LIU Z Z, LI Y F, LI X, YANG J W. Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mn-Mg non-heat treatment alloy[J]. Foundry, 2023, 72(5): 560-563.
- [19] 谭国寅. 不同 Si 含量对免热处理强化压铸铝硅合金组织和性能影响的研究[J]. 热加工工艺, 2024, 53(21): 166-169.  
TAN G Y. Study on effects of different Si content on microstructure and properties of heat treatment free die casting Al-Si alloy[J]. Hot Working Technology, 2024, 53(21): 166-169.
- [20] BAHMANI A, HATAMI N, VARAHRAM N, DAVAMI P, SHABANI M O. A mathematical model for prediction of microporosity in aluminum alloy A356[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 64: 1313-1321.
- [21] 黄新贵. 含铈铝硅合金微观组织及力学性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2023.  
HUANG X G. Microstructure and mechanical properties of aluminum silicon alloy containing cerium[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2023.
- [22] 刘春海,李天,吴大勇,朱志华,李振宇,王立生. 稀土 Ce 对 Al-7Si-0.7Mg-0.2Fe 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2019, 68(2): 152-157.  
LIU C H, LI T, WU D Y, ZHU Z H, LI Z Y, WANG L S. Effect of rare earth cerium addition on microstructure and tensile property of Al-7Si-0.7Mg-0.2Fe alloy[J]. Foundry, 2019, 68(2): 152-157.
- [23] NIU G D, MAO J, WANG J. Effect of Ce addition on fluidity of casting aluminum alloy A356[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50: 5935-5944.
- [24] LU S Z, HELLAWELL A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18: 1721-1733.
- [25] KANG J, SU R, WU D Y, LIU C H, LI T, WANG L S, NARAYANASWAMY B. Synergistic effects of Ce and Mg on the microstructure and tensile properties of Al-7Si-0.3Mg-0.2Fe[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 796: 267-278.
- [26] 江山. 基于相稳定性的 2024 铝合金成分优化设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.  
JIANG S. Optimization design of 2024 aluminum alloy composition based on phase stability[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.

(责任编辑:杨浩雪)