

微量稀土 La 对 Al-7%Si-0.6%Fe 合金组织与性能的影响*

戚忠乙¹⁾²⁾ 王博²⁾ 江鸿翔^{2)†} 张丽丽²⁾ 何杰^{2)‡}

1) (东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

2) (中国科学院金属研究所, 师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016)

(2023 年 12 月 8 日收到; 2024 年 1 月 9 日收到修改稿)

在 Al(铝)-Si(硅) 合金中同时添加 Sr(锶) 和 B(硼) 存在“中毒”现象, 无法同时细化 α -Al 晶粒和变质共晶 Si. 本文研究了在同时添加 α -Al 晶粒细化剂 B 和共晶 Si 变质剂 Sr 的条件下, 微量稀土 La(镧) 对 Al-7%Si-0.6%Fe 合金组织、热导率和力学性能的影响, 分析了稀土 La 的影响规律及其作用机理. 结果表明微量稀土 La 的添加, 一方面可以中和 Sr 与 B 的毒化效应, 提升共晶 Si 的变质效果; 另一方面可以促使 α -Al 异质形核基底 LaB_6 的形成, 并作为表面活性剂降低 α -Al 的形核过冷度, 从而细化 α -Al 晶粒. 共晶 Si 的变质以及 α -Al 晶粒的细化有助于同时提升 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率及力学性能. 此外, 当稀土 La 的添加量在 0.02%—0.06% 之间时, 合金的导热性能明显提升; 随着 La 添加量的进一步增大, 合金热导率下降.

关键词: Al-Si 合金, 微合金化 La, 凝固组织, 热导率

PACS: 64.75.Op, 81.30.Fb, 68.37.Hk

DOI: 10.7498/aps.73.20231939

1 引言

Al(铝)-Si(硅) 合金因具有比强度高、铸造性好、导热性优等特点, 在交通运输、电子信息、通信等领域得到了广泛的应用^[1-3]. 近年来, 随着电子信息、通信等领域的快速发展, 基站、逆变器和散热器等电子通信产品逐渐向高集成、轻量化的方向发展, 且相关设备运行功率密度和发热量越来越高, 因而对材料的力学性能和导热性能提出了更高的要求.

在 Al-Si 合金中, Si 元素的存在能够提高合金的强度和流动性. 然而, 添加大量 Si 元素一方面会加剧晶格畸变, 另一方面会促使合金中共晶硅数量

增加、尺寸变得粗大. 这不仅会降低合金的塑性, 还会增强电子散射、降低热导率. 为了提高 Al-Si 合金的力学性能和导热性能, 近年来人们开展了大量的研究工作, 考察了化学处理^[4-6]、冷却速度^[7,8]以及外加物理场^[9,10]等对合金组织、性能的影响. 其中, 化学处理成本低、操作简单, 且能显著改善合金的组织及性能, 因而得到了广泛应用. 当前, 常采用添加 B 元素的方式来细化 α -Al 晶粒; 采用添加 Sr 元素的方式来改善共晶硅形貌^[11,12]. 例如, Birol^[13] 通过向 Al-Si 合金中添加 B 元素实现了 α -Al 晶粒的细化. Barrirero 等^[14] 发现, Al-7 Si 合金经过 Sr 变质之后, 共晶 Si 由片层状转变为珊瑚状. 为了同时细化 α -Al 晶粒和变质共晶 Si 相, Chen 等^[15] 向 Al-Si 合金同时添加 Sr 和 B, 结果表明出现了

* 广西科技重大专项 (批准号: AA23023032)、国家自然科学基金 (批准号: 52174380, 51974288)、中国载人航天工程空间应用系统项目 (批准号: KJZ-YY-NCL06) 和福建省科技计划 (批准号: 2021T3030, 2020T3037) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hxjiang@imr.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jiehe@imr.ac.cn

“中毒”现象, 即当熔体中同时存在 Sr, B 时, Sr 对 Si 的变质效果显著减弱, 共晶 Si 呈粗大片层状。

稀土被称为“工业维生素”, 常被用于改善合金的组织 and 性能^[16]. 近年来, 稀土对铝合金组织和性能的影响引起了越来越多的关注^[17–22]. 郑秋菊等^[21]研究了稀土 La (镧) 对亚共晶 Al-Si 合金凝固组织与力学性能的影响, 发现添加微量稀土 La 能变质共晶 Si, 从而提升合金塑性. Heo 等^[22]研究了稀土 La 对 Al-10%Si 合金组织和性能的影响, 发现添加 La 可以细化 α -Al 晶粒, 提高合金的硬度和耐蚀性能. 这些结果表明, 稀土的加入在改善 Al-Si 合金组织和性能方面具有巨大的潜力. 然而, 以往通常仅考虑了稀土的单一影响, 对于在细化处理、变质处理条件下 La 对 Al-Si 合金凝固组织、性能影响的研究还有所欠缺. 在实际工业生产中, 通常会加入 B 和 Sr 对 Al-Si 合金进行细化和变质处理, 故以上研究结果并不能直接指导工业生产.

本工作以 Al-7%Si-0.6%Fe 合金作为对象, 研究了在添加 Sr 和 B 的条件下, 微量稀土 La 对 Al-7%Si-0.6%Fe 合金组织和性能的影响及作用机理, 以期通过微量 La 添加进一步细化 α -Al 晶粒, 同时中和 Sr 与 B 的毒化效应, 提升共晶 Si 的变质效果, 从而为高强、高导热铸造 Al-Si 合金的工业制备提供理论依据.

2 实验方法

以 Al-7%Si-0.6%Fe 合金 (质量分数, 下同) 以及 Al-10%Sr, Al-10%La, Al-3%B 中间合金为实验材料, 配置不同 Sr, B 和 La 含量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金 (具体成分见表 1). 实验过程如下: 首先, 将 Al-7%Si-0.6%Fe 合金放入石墨黏土坩埚中, 利用井式电阻炉加热熔化并升温至 740 °C; 随后, 采用精炼剂进行除气除渣处理; 将熔体降温至 720 °C, 以 Al-3%B 中间合金的形式加入 B 元素, 以 Al-10%Sr 中间合金的形式添加 Sr 元素; 保温 10 min 后, 以 Al-10%La 中间合金的形式向熔体中加入不同含量的 La; 搅拌并保温 10 min 后, 除去表面浮渣; 最后, 将熔体浇入预热至 250 °C 的圆柱形石墨模具中获得尺寸为 $\Phi 25\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的试样.

将获得的铝合金棒沿径向切开取样, 对试样切面进行研磨、抛光, 随后采用 2.5%(体积分数) 的 HBF_4 水溶液进行阳极覆膜 (20 V 电压下覆膜 90 s).

采用 Axio Observer Z1 光学显微镜 (OM)、Quanta 450 扫描电子显微镜 (SEM) 和 EPMA-1610 电子探针 (EPMA) 观察合金的微观组织以及元素分布. 采用 Image Pro Plus 6.0 软件统计 α -Al 的平均晶粒尺寸. 在 Ar 气保护下利用 STA449 F3 热分析仪研究合金的凝固过程. 使用 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析. 采用 D60 K 型数字金属材料电导率测试仪测定试样的电导率, 并根据 Wiedemann-Franz 定律^[23]将其转换为导热系数. 根据 GB/T 228.1—2021 标准加工拉伸试样, 室温拉伸在 Z150 试验机上进行, 拉伸速率为 1 mm/min.

表 1 实验合金的化学成分 (%)
Table 1. Chemical compositions of alloys (%).

Alloy	B	Sr	La	Si	Fe	Al
Untreated	0	0	0	7	0.6	余量
0.024%B	0.024	0	0	7	0.6	余量
0.02%Sr	0	0.02	0	7	0.6	余量
0.02%Sr+0.024%B	0.024	0.02	0	7	0.6	余量
0.02%La	0.024	0.02	0.02	7	0.6	余量
0.04%La	0.024	0.02	0.04	7	0.6	余量
0.06%La	0.024	0.02	0.06	7	0.6	余量
0.08%La	0.024	0.02	0.08	7	0.6	余量
0.10%La	0.024	0.02	0.10	7	0.6	余量

3 实验结果

3.1 微观组织

不同 Sr, B, La 添加条件下 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 SEM 图像如图 1. 从图 1(a) 可见, 未添加 Sr, B, La 的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中共晶 Si 呈粗大的长针状、棒状及块状, 平均长度在 10 μm 以上; 从图 1(b) 可见, 单独添加 B 对 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中共晶 Si 形貌的影响较小; 从图 1(c) 可见, 单独添加 Sr 时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金中共晶 Si 得到细化变质; 从图 1(d) 可见, 同时添加 B 和 Sr 后, Al-7%Si-0.6%Fe 合金中共晶 Si 的形貌比单独添加 Sr 时更为粗大, 即在共同添加 Sr, B 时, 共晶 Si 的变质效果出现退化. 在添加 Sr 和 B 的基础上, 添加稀土 La 能够进一步变质共晶 Si, 蠕虫状共晶 Si 转变为球形或近球形 (见图 1(e), (f)). 对比不同 La 添加量的合金可见, 添加 0.02% La 和 0.1% La 的合金中, 共晶 Si 的形态相近, 平均尺寸均在 1 μm 左右. 即在添加 Sr 和 B 的基础上, 添加 0.02% La 即可较好地改善 Al-7%Si-0.6% 合金中的共晶 Si

形态.

图 2—图 4 分别为不同 Sr, B, La 添加条件下 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的二次电子图像 (SEI) 和 EDS 元素分布结果. 从图中可以看出, 不同成分合金中均发现针状富 Fe 相的存在, 且 La 的加入并未改变长针状富 Fe 相形态. 此外, Sr 元素与 Si 元素分布重合, 即 Sr 主要分布于共晶 Si 附近.

图 5 给出了 La 添加量为 0.1% 合金的 EPMA 分析结果, 稀土 La 主要分布在共晶 Si 区域, 且存在富 La 相的析出, 结合以往研究结果认为析出的富 La 相为 LaAlSi 相^[21].

图 6 和图 7 分别为不同 Sr, B, La 添加条件下 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 OM 图像和 α -Al 的平均晶粒尺寸. 图 6 中不同颜色和颜色深浅代表不同取向的 α -Al 晶粒. 由此可见, 未添加 Sr, B, La 时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的晶粒粗大, 枝晶发达 (图 6(a)), 平均晶粒尺寸可达到 1000 μm 以上; 添加 0.02% Sr 时, 晶粒尺寸无明显变化 (图 6(b)), 说明 Sr 的添加几乎不影响晶粒尺寸; 添加 0.024% B 后, B 以 AlB_2 颗粒的形式存在于铝基体中, 可以作为 α -Al 的异质形核基底, 提高 α -Al 的形核率, 细化 α -Al 晶粒尺寸^[4], 因此出现部分 α -Al 等轴

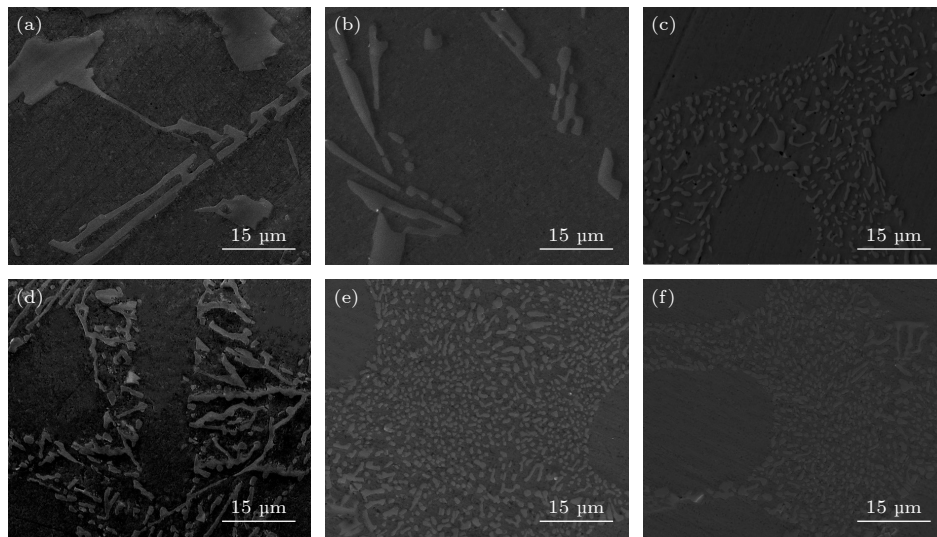


图 1 不同 Sr, B, La 添加量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中共晶硅的 SEM 图像 (a) 0; (b) 0.024% B; (c) 0.02% Sr; (d) 0.02% Sr 和 0.024% B; (e) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.02% La; (f) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.1% La

Fig. 1. SEM images of eutectic Si in the Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different Sr, B and La addition: (a) 0; (b) 0.024% B; (c) 0.02% Sr; (d) 0.02% Sr and 0.024% B; (e) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.02% La; (f) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.1% La.

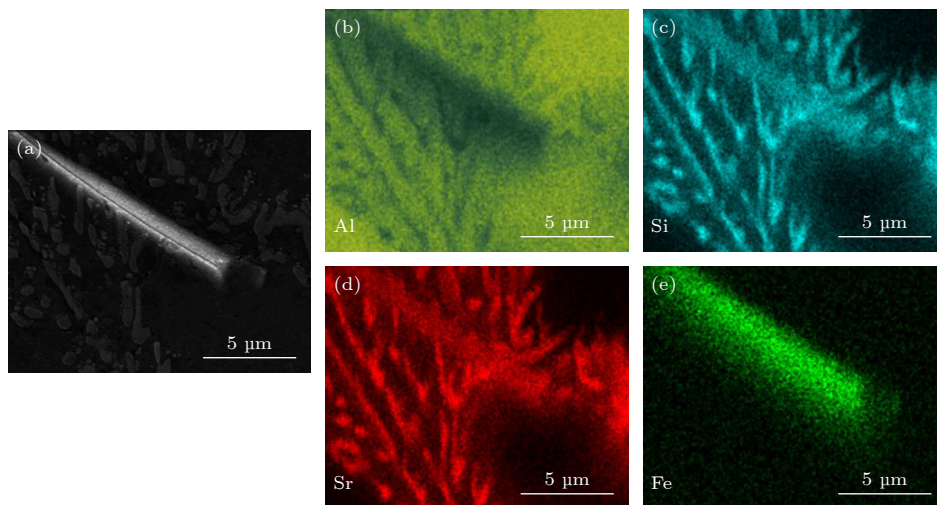


图 2 Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr 合金的 SEI 和 EDS 元素分布 (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe

Fig. 2. SEI and EDS element distribution of Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr alloy: (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe.

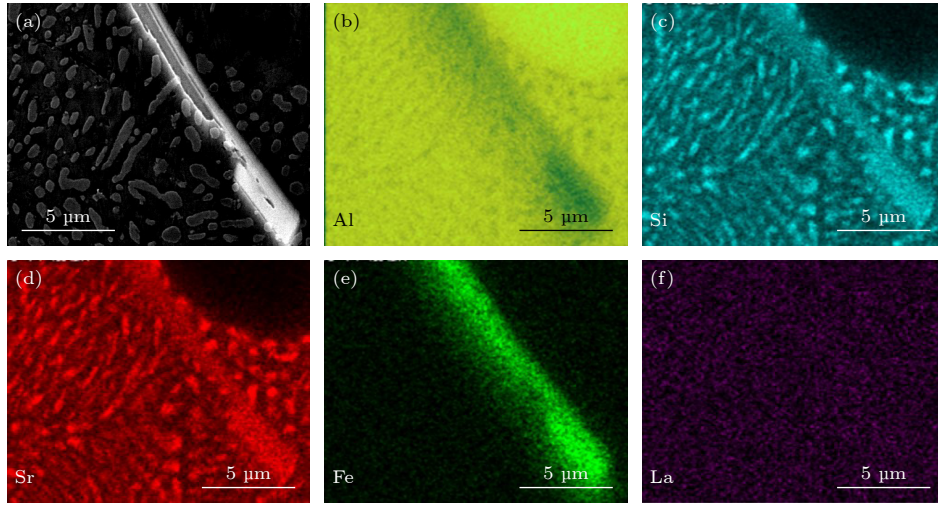


图 3 Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr-0.02%La 合金的 SEI 和 EDS 元素分布 (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La
Fig. 3. SEI and EDS element distribution of Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr-0.02%La alloy: (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La.

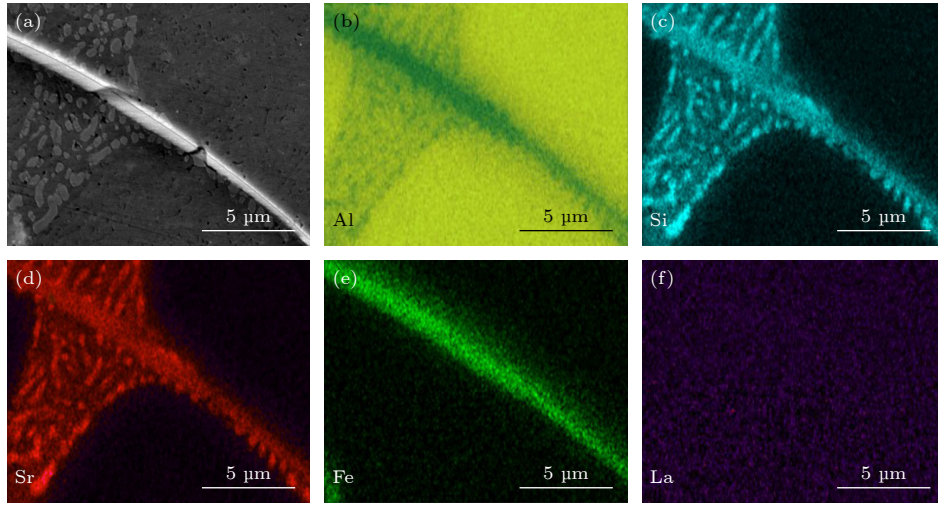


图 4 Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr-0.1%La 合金的 SEI 和 EDS 元素分布 (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La
Fig. 4. SEI and EDS element distribution of Al-7%Si-0.6%Fe-0.024%B-0.02%Sr-0.1%La alloy: (a) SEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La.

晶 (图 6(c)), 统计结果表明其平均晶粒尺寸细化至 300 μm 左右; 随着 La 添加量的增大, 晶粒进一步细化 (图 6(d)—(i)), 当 La 添加量达到 0.1% 时, 平均晶粒尺寸由仅含 Sr, B 合金的 300 μm 左右减小至 140 μm 左右。

3.2 凝固过程

不同 La 添加量 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 DTA 冷却曲线如图 8 所示。从图 8 可见, 曲线中 876 K 和 830 K 两个温度附近存在 A 峰和 B 峰, 分别对应 Al-7%Si-0.6%Fe 合金凝固过程中 $\alpha\text{-Al}$ 相凝固和共晶组织形成; 添加 0.1% La 时, 在 B 峰的高温

侧出现新的放热峰 C, 对应 LaAlSi 相的形成^[21]。由于 C 峰在 B 峰的高温侧, 远离 A 峰, 表明 LaAlSi 相伴随着共晶反应一同形成, 与 $\alpha\text{-Al}$ 形核过程无关。

通过图 8 中 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 DTA 冷却曲线得出 $\alpha\text{-Al}$ ($T_N^{\alpha\text{-Al}}$) 和共晶 Si (T_N^{Si}) 的形核温度 (放热峰高温侧曲线最大斜率处做切线与外推基线交点的温度^[24])。表 2 给出了 $\alpha\text{-Al}$ 和共晶 Si 形核过冷度随 La 添加量的变化。结果表明: 当 La 由 0% 增至 0.04% 时, $\alpha\text{-Al}$ 的形核过冷度降低 1.1 K; 当 La 含量增至 0.1% 时, $\alpha\text{-Al}$ 的形核过冷度进一步降低 1 K。此外, 共晶 Si 的形核过冷度随

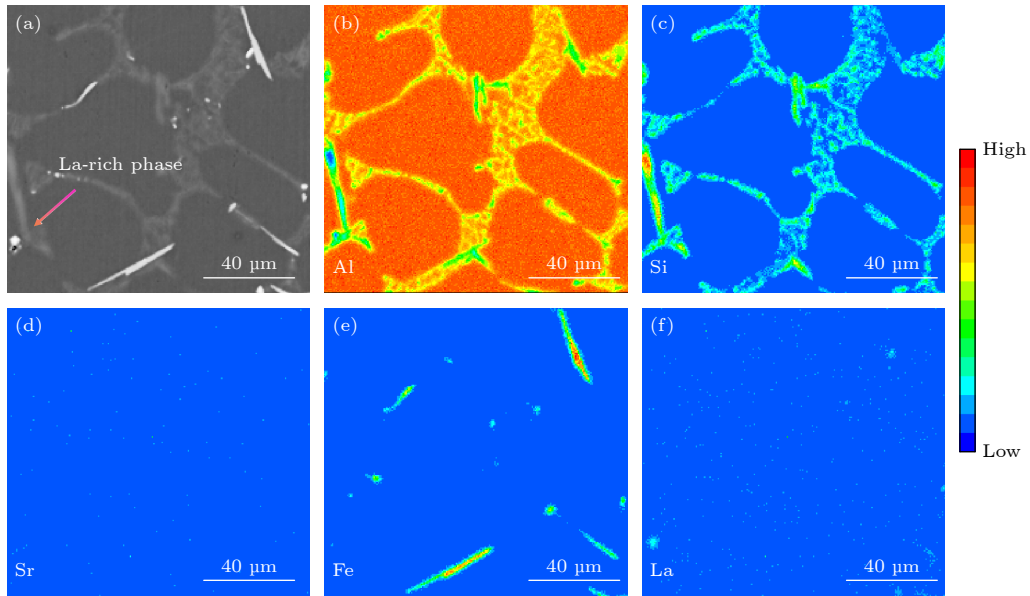


图 5 添加 0.1%La 的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的反向散射电子图像 (BEI) 及 EPMA 元素面分布 (a) BEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La

Fig. 5. Backscattered electron image (BEI) and EPMA mappings of the Al-7%Si-0.6%Fe alloy with 0.1%La addition: (a) BEI; (b) Al; (c) Si; (d) Sr; (e) Fe; (f) La.

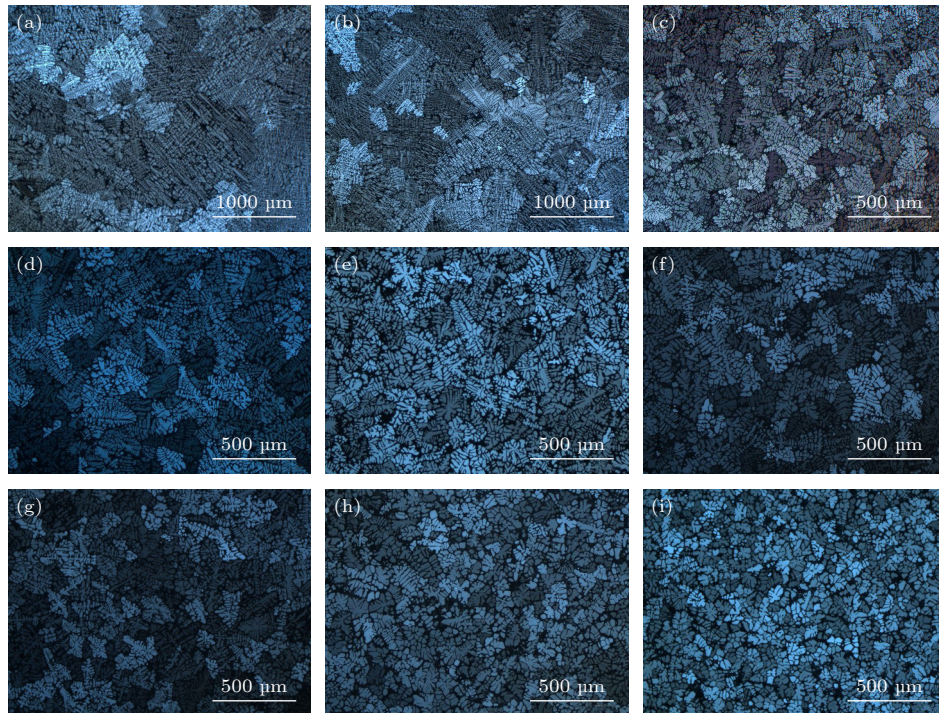


图 6 不同 Sr, B, La 添加量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 OM 图像 (a) 0; (b) 0.02% Sr; (c) 0.024% B; (d) 0.02% Sr 和 0.024% B; (e) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.02% La; (f) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.04% La; (g) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.06% La; (h) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.08% La; (i) 0.02% Sr, 0.024% B 和 0.10% La

Fig. 6. OM images of Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different Sr, B, La addition: (a) 0; (b) 0.02% Sr; (c) 0.024% B; (d) 0.02% Sr and 0.024% B; (e) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.02% La; (f) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.04% La; (g) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.06% La; (h) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.08% La; (i) 0.02% Sr, 0.024% B and 0.10% La.

Sr 的加入增大 2 K, 在此基础上 La 的添加并未影响共晶 Si 的形核过冷度, 这表明微量 La 的添加能

够影响 α -Al 的形核过程, 但几乎不影响共晶 Si 的形核过程.

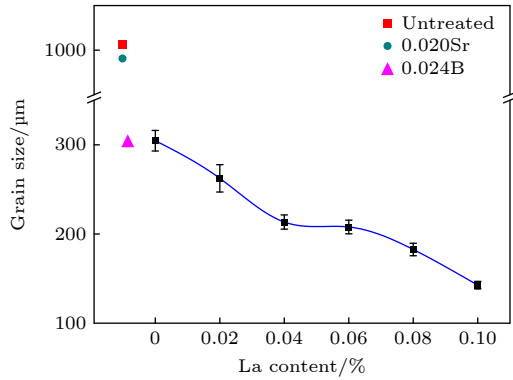


图 7 Al-7%Si-0.6%Fe 合金平均晶粒尺寸随 La 添加量的变化

Fig. 7. Average grain size of Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different addition of La.

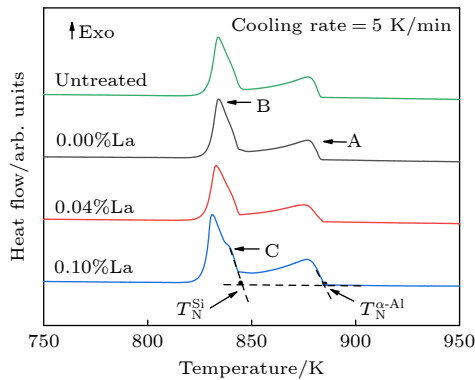


图 8 不同 La 添加量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的 DTA 冷却曲线

Fig. 8. Differential thermal analysis (DTA) cooling curves for the Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different addition of La.

表 2 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中 α -Al、共晶 Si 的形核温度 T_N 和过冷度 ΔT

Table 2. Change of the nucleation temperature and the nucleation undercooling for the α -Al and the eutectic Si with different La addition.

Alloy	$T_N(\alpha\text{-Al})/\text{K}$	$\Delta T(\alpha\text{-Al})/\text{K}$	$T_N(\text{Si})/\text{K}$	$\Delta T(\text{Si})/\text{K}$
Untreated	883.1	6	846.0	1.1
0.00%La	883.1	3	844.0	3.1
0.04%La	884.2	1.9	843.8	3.3
0.10%La	885.2	0.9	843.8	3.3

3.3 热导率和力学性能

热导率反映了合金的热传导能力, 图 9 给出了室温下不同 La 含量 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率. 可以看出, 仅添加 Sr 和 B, 而无稀土 La 添加时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金热导率约为 157 W/(m·K); 添加 0.02% La 后, Al-7%Si-0.6%Fe 合金热导率迅速提升至 171 W/(m·K) 左右; 随着 La 添加量

的进一步增大, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率基本保持稳定, 当 La 添加量超过 0.08% 后, 合金的导热性能出现缓慢下降, 当 La 添加量为 0.1% 时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金热导率略微降低至 168 W/(m·K) 左右. 以上结果表明, 在添加 0.024% B 和 0.02% Sr 的基础上, 适量 La 的添加有助于进一步提升 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率.

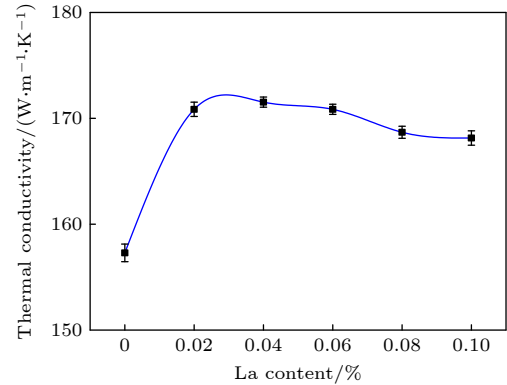


图 9 不同 La 添加量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率

Fig. 9. Thermal conductivities of Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different addition of La.

图 10 为不同 La 含量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 和伸长率 (EI). 结果表明, 仅添加 Sr 和 B, 而无稀土 La 添加时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 144 MPa, 70 MPa, 7.3%; 添加 0.02% La 后, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的抗拉强度和屈服强度出现小幅度提升, 伸长率由 7.3% 提升至 13.5%, 提升幅度为 83.3%; 当 La 添加量增至 0.1% 时, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的抗拉强度、屈服强度和延伸

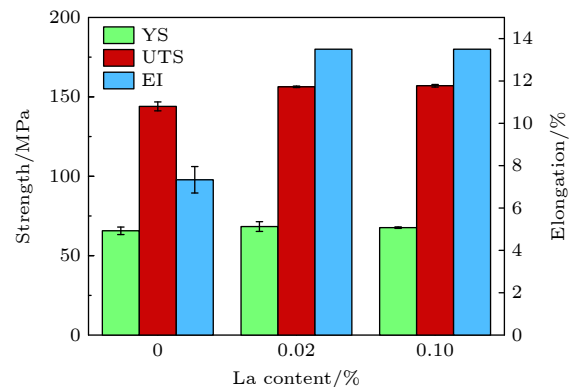


图 10 不同 La 添加量的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的室温拉伸性能

Fig. 10. Tensile properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloys with different addition of La at room temperature.

率均未发生明显变化. 这表明在添加 0.024% B 和 0.02% Sr 的基础上, 适量添加 La 有利于 Al-7%Si-0.6%Fe 合金力学性能的提升, 特别是能使 Al-7%Si-0.6%Fe 合金塑性得到显著提升.

4 讨论与分析

4.1 微量 La 对共晶 Si 的影响

从图 1 可看出, 添加 Sr 能显著变质合金中的共晶 Si, 但同时添加 Sr 和 B 时, 会出现共晶 Si “变质中毒”的现象, 即共晶 Si 的变质效果减弱. 这是由于熔体中 Sr 含量需达到 150—300 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 才能实现良好的共晶 Si 变质^[5], 而 Sr、B 共存会形成 SrB_6 化合物^[25,26], 导致熔体中 Sr 含量降低, 共晶 Si 变质效果衰退. 添加微量稀土 La 后, 共晶 Si 的变质效果得到显著提升. 研究认为, La 通过与 B 反应生成 LaB_6 来中和 Sr、B 同时添加对共晶 Si 变质效果的毒化效应^[27]. Chen 等^[15]认为 La/B 质量比约为 2 时, 能有效中和 Sr/B 的毒化效应, 实现共晶 Si 的良好变质效果. 根据 Chen 等^[15]的观点, 在本研究中, La 添加量需达到 0.048% 时能消耗熔体中所有的 B, 防止共晶 Si 变质效果的退化. 然而, 实验结果表明, 添加 0.02% La 即可有效中和 Sr、B 同时添加导致的毒化效应. 分析认为: 这主要是由于熔体中存在 V(钒), Ti(钛), Cr(铬)等杂质元素造成的. 熔体中的 V, Ti, Cr 等杂质元素与 B 的混合焓变大于 Sr-B 混合焓变 (见表 3), 即 B 加入后一部分会优先与杂质元素 (V, Ti, Cr 等) 反应形成硼化物^[28], 熔体中实际与 Sr 反应的 B 含量降低, 因此 0.02% La 即可有效中和 Sr、B 同时添加导致的毒化效应, 使共晶 Si 由长条状变为球形或近球形. 共晶 Si 的形核过冷度几乎不随 La 添加量的变化而变化, 这说明在添加 Sr/B 的条件下, 微量 La 的添加几乎不影响共晶 Si 的形核. 根据杂质诱导孪晶理论和钢球模型^[29], 当变质原子与 Si 原子的半径比接近 1.646 时, 变质元素的添加能够诱发高密度交错孪晶的形成, 从而变质共晶 Si. La 与 Si 的原子半径之比为 1.59, 接近 1.646,

因此, La 元素的加入可以进一步变质共晶 Si, 改善共晶 Si 形态.

4.2 微量 La 对 α -Al 晶粒的影响

在 Al-Si 合金中添加 Sr、B 时 (图 6(d)), 熔体中会形成 α -Al 的异质核心质点 SrB_6 颗粒^[26], 从而细化 α -Al 晶粒. 由于 La 与 B 的混合焓远低于 Sr 与 B 的混合焓, 因此, La 加入后熔体中会优先形成 LaB_6 颗粒^[30]. 基于热力学计算发现铝合金中 SrB_6 和 LaB_6 的形成温度均高于 α -Al 的形核温度 (660°C)^[31]. 为验证 SrB_6 、 LaB_6 作为 α -Al 异质形核基底的能力, 采用 Zhang 等^[32]提出的边边匹配模型对 SrB_6 和 α -Al 以及 LaB_6 和 α -Al 的原子间距错配度 f_r 和晶面间距错配度 f_d 进行计算, 公式如下^[33]:

$$f_r = \frac{r_s - r_c}{r_c}, \quad (1)$$

$$f_d = \frac{d_s - d_c}{d_c}, \quad (2)$$

式中, r_s 和 r_c 分别是形核基底和 α -Al 的原子间距, d_s 和 d_c 分别是形核基体相和 α -Al 的面间距. 图 11 给出了 Al, SrB_6 , LaB_6 的晶体结构, 其中 Al 为面心立方结构, SrB_6 , LaB_6 为简单立方结构. Al 的晶格常数为 $a = b = c = 4.049$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; SrB_6 的晶格常数为 $a = b = c = 4.198$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; LaB_6 的晶格常数为 $a = b = c = 4.157$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

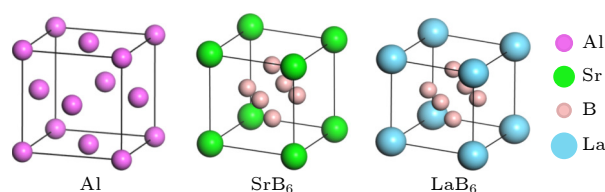


图 11 Al, SrB_6 和 LaB_6 相的晶体结构示意图

Fig. 11. Schematic diagram of crystal structure of Al, SrB_6 and LaB_6 phases.

Al 与 SrB_6 , LaB_6 的密排 (近似密排) 方向共有 9 种随机组合, 其错配度计算结果如表 4. 表 5 中列出了 Al 与 SrB_6 , LaB_6 的密排面之间的错配度计算结果. 可见, (100)Al/(100) SrB_6 之间的错配度为 3.68%, (110)Al/(110) SrB_6 之间的错配度为 3.67%, (111)Al/(111) SrB_6 之间的错配度为 3.42%; (100)Al/(100) LaB_6 之间的错配度为 2.67%,

表 3 不同组元间的混合焓变^[28]

Table 3. Enthalpy of mixing between various elements^[28].

Element	B-Sr	B-La	B-Ti	B-V	B-Cr
Enthalpy/(kJ·mol ⁻¹)	-18	-47	-58	-42	-31

(110)Al/(110)LaB₆ 之间的错配度为 2.65%, (111)Al/(111)LaB₆ 之间的错配度为 2.56%. 结合表 4 的结果, 认为 SrB₆ 和 LaB₆ 均可作为 α -Al 的异质形核质心, 但 SrB₆ 与 Al 之间的错配度大于 LaB₆ 与 Al 之间的错配度, LaB₆ 更易于作为 α -Al 的异质形核基底.

稀土 La 与 Al 原子半径差异较大, La 原子很难固溶在 Al 基体中, 随着 α -Al 晶粒的形核与生长, La 被排出, 在固/液界面前富集, 可以起到抑制 α -Al 晶粒生长的作用. 随着 La 添加量增大, 富集现象加剧, 抑制晶粒生长作用越明显. 为评估 La 对 α -Al 晶粒生长的抑制作用, 本文采用生长限制因子 Q 来进行衡量^[34]:

$$Q = mC_0(k - 1), \quad (3)$$

式中, C_0 为 La 的添加量, $m = -2.034$ 为 Al-La 二元体系的液相线斜率, $k = 0.003$ 为 Al-La 二元体系平衡分配系数^[35]. 当 La 添加量为 0.1% 时, Q 仅为 0.2 K. 在 Al-7%Si 合金中, 7% Si 的加入导致的生长限制因子 $Q = 9.7$ K^[36], 因此, 在本合金体系中, 微量 La 对 α -Al 的生长限制作用可以忽略.

根据经典形核理论可知, 形核基底和晶核间的润湿角是决定异质形核的关键. 润湿角可由下式进行计算^[37]:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} = \frac{27(\Delta T^{\alpha-\text{Al}})^2 T_{\text{N}}^{\alpha-\text{Al}}}{4T_{\text{L}}^{\alpha-\text{Al}^3}}, \quad (4)$$

式中, $T_{\text{N}}^{\alpha-\text{Al}}$ 为 α -Al 形核温度, $T_{\text{L}}^{\alpha-\text{Al}}$ 为合金液相线温度. 结合 DTA 数据给出的过冷度, 由 (4) 式

计算得出: 对于不添加 Sr, B, La 的合金而言, α -Al 与异质核心之间的润湿角为 11.5°; 添加 Sr 和 B 后, 其润湿角降低至 8.2°; 随着 La 的增大, 异质形核基底与 α -Al 晶核间的润湿角进一步减小, 当 La 添加量为 0.10% 时, 润湿角降低至 4.5°. 以上结果表明, 微量 La 可作为表面活性剂, 减小异质形核基底与 α -Al 晶粒之间的润湿角, 细化晶粒.

4.3 微量 La 对合金导热性能的影响

根据 Matthiessen's rule^[38], Al-7%Si-0.6%Fe 合金的电阻可用 (5) 式表示:

$$\rho = \rho_{\text{Al}} + \rho_{\text{gb}} + \rho_{\text{d}} + \rho_{\text{ss}} + \rho_{\text{p}}, \quad (5)$$

式中, ρ_{Al} 为基体电阻, ρ_{gb} 为晶界对电阻的贡献, ρ_{d} 为位错对电阻的贡献, ρ_{ss} 为固溶原子引起的电阻, ρ_{p} 为第二相导致的电阻. Mayadas 和 Shatzkes^[39] 研究认为, 晶粒尺寸在微米级以上时, 晶界导致的电阻 ρ_{gb} 较小, 可忽略. 本实验中, 合金的晶粒尺寸均在 100 μm 以上, 故晶界对电阻的贡献可忽略. 本研究所制备的 Al-7%Si-0.6%Fe 合金为铸态, 未经过变形处理, 位错密度较低, ρ_{d} 的贡献亦较小. 因此, 在 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中, α -Al 基体中固溶原子引起的 ρ_{ss} 和第二相贡献的 ρ_{p} 是决定 Al-7%Si-0.6%Fe 合金热导率变化的关键因素.

图 12 为不同 La 添加量时 α -Al 相在高角度区间的 XRD 衍射图谱, 可以看出, La 的加入并未使 α -Al (420) 的衍射峰发生明显偏移. 根据 Bragg's 方程, 衍射角 θ 偏移意味着晶面间距变化. 通常固

表 4 Al 与 SrB₆, Al 与 LaB₆ 之间可能的密排和近似密排方向及其错配度

Table 4. Interatomic spacing misfit along possible matching directions between LaB₆ and Al matrix, SrB₆ and Al matrix.

[100] _{Al} / [100] _{SrB6}	[100] _{Al} / [110] _{SrB6}	[100] _{Al} / [111] _{SrB6}	[110] _{Al} / [100] _{SrB6}	[110] _{Al} / [110] _{SrB6}	[110] _{Al} / [111] _{SrB6}	[112] _{Al} / [100] _{SrB6}	[112] _{Al} / [110] _{SrB6}	[112] _{Al} / [111] _{SrB6}
3.68%	46.63%	79.57%	26.69%	3.68%	26.98%	15.35%	19.72%	46.62%
[100] _{Al} / [100] _{LaB6}	[100] _{Al} / [110] _{LaB6}	[100] _{Al} / [111] _{LaB6}	[110] _{Al} / [100] _{LaB6}	[110] _{Al} / [110] _{LaB6}	[110] _{Al} / [111] _{LaB6}	[112] _{Al} / [100] _{LaB6}	[112] _{Al} / [110] _{LaB6}	[100] _{Al} / [111] _{LaB6}
2.67%	45.20%	77.82%	27.40%	2.67%	25.74%	16.17%	18.55%	45.19%

表 5 SrB₆ 与 Al, LaB₆ 与 Al 之间可能的密排和近似密排面对及其错配度

Table 5. Interplanar spacing mismatch between close or nearly close packed planes in LaB₆ and Al matrix, SrB₆ and Al matrix.

(200) _{Al} / (100) _{SrB6}	(200) _{Al} / (110) _{SrB6}	(200) _{Al} / (111) _{SrB6}	(220) _{Al} / (100) _{SrB6}	(220) _{Al} / (110) _{SrB6}	(220) _{Al} / (111) _{SrB6}	(111) _{Al} / (100) _{SrB6}	(111) _{Al} / (110) _{SrB6}	(111) _{Al} / (111) _{SrB6}
3.68%	26.70%	40.23%	46.63%	3.67%	15.47%	79.40%	26.84%	3.42%
(200) _{Al} / (100) _{LaB6}	(200) _{Al} / (110) _{LaB6}	(200) _{Al} / (111) _{LaB6}	(220) _{Al} / (100) _{LaB6}	(220) _{Al} / (110) _{LaB6}	(220) _{Al} / (111) _{LaB6}	(111) _{Al} / (100) _{LaB6}	(111) _{Al} / (110) _{LaB6}	(111) _{Al} / (111) _{LaB6}
2.67%	27.41%	40.73%	45.20%	2.65%	16.17%	77.65%	26.60%	2.56%

溶原子和合金应力场会引起衍射峰的偏移,而本文中 Al-7%Si-0.6%Fe 合金并未进行变形处理,因此,Al 的衍射峰是否偏移主要受 Al 基体中固溶原子浓度影响. 由于 Al 衍射峰并未因 La 的加入而发生偏移,即 Al 的晶面间距并未变化,这表明 α -Al 基体中固溶原子的浓度并未因 La 的加入而发生变化.

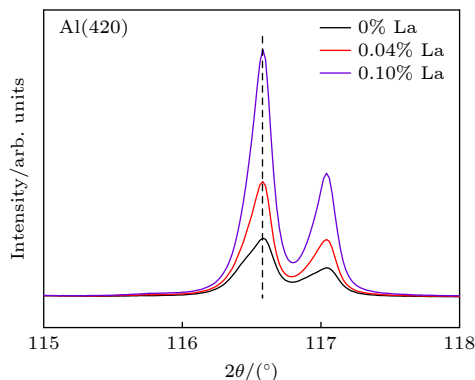


图 12 添加不同含量 La 时 α -Al 相在高角度区间的 XRD 图谱

Fig. 12. XRD spectra of α -Al phase in an elevation-angle zone with different addition of La.

在 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中, Si 元素主要以共晶 Si 的形式存在, 其数量及形态对合金的导热性能有着决定性的影响^[40]. 当 La 添加量为 0 时, 由于 Sr/B 毒化效应, 共晶 Si 呈粗大的板片状, 对自由电子的阻碍较大, 因此导电、导热性能较差. 当 La 添加量为 0.02% 时, La 中和了 Sr/B 毒化效应, 共晶 Si 变为纤维状, 自由电子的运动通道变多, 合金导电、导热性能显著提升. 然而, 随着 La 含量的进一步增大, 合金中产生 LaAlSi 相, 且其含量随 La 添加量增大而增大, 新生的 LaAlSi 相对自由电子的运动造成散射, 最终导致 Al-7%Si-0.6%Fe 合金热导率下降.

4.4 微量 La 对合金力学性能

金属材料的强度的计算表达式为^[41]

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_d + \sigma_{ss} + \sigma_p, \quad (6)$$

式中, σ_0 为基体强度, σ_{gb} 为晶界 (细晶强化) 对强度的贡献, σ_d 为位错对强度的贡献, σ_{ss} 为固溶原子对强度的贡献, σ_p 为析出相 (包含第二相) 对强度的贡献. 本研究中, Al-7%Si-0.6%Fe 合金均采用相同的铸造工艺, 并未经过轧制变形和固溶处理, 因此合金中位错对强度的贡献较小. 采用 Hall-

Petch 公式描述晶粒细化对合金强度的贡献^[42]:

$$\Delta\sigma^{GB} = K^{GB} \Delta d^{-0.5}, \quad (7)$$

其中, K^{GB} 为 Hall-Petch 系数, 对于铝合金, $K^{GB} = 68 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}$, Δd 为晶粒尺寸变化. 添加 0.1% La 后 Al-7%Si-0.6%Fe 合金晶粒平均尺寸为 $140 \mu\text{m}$ 左右, 对强度的贡献为 $\sigma_{gb} \approx 1.6 \text{ MPa}$, 因此晶粒细化对 Al-7%Si-0.6%Fe 合金强度并无显著影响, 这与实验结果相符. 在 Al-7%Si-0.6%Fe 合金中, 共晶 Si 是主要的第二相, 其形态和分布在合金断裂过程中起着决定性作用. 在拉伸过程中, Al 基体中的位错会不断滑移堆积至脆硬相共晶 Si 处, 造成局部应力集中, 最终在共晶 Si 处断裂. 在 La 添加量为 0 时, 由于 Sr/B 毒化作用, 共晶 Si 为粗大的片层状, 粗大的片层共晶 Si 一方面严重割裂铝基体, 另一方面使基体受力不均, 在共晶 Si 和 α -Al 基体界面处产生局部应力集中, 促使拉伸过程中解理断裂的发生 (图 13(a)), 导致合金塑性较差. 添加 0.02% La 后, 中和了 Sr/B 毒化作用, 共晶 Si 尺寸变得均匀细小, 局部应力集中现象减弱, 断口形貌为韧窝状 (图 13(b)), 有助于合金的塑性和强度同时提升. 当添加 0.1% La 时, 共晶 Si 形貌较 La 添加量为 0.02% 时几乎无变化, 且 LaAlSi 硬脆相含量较少, 因此添加 0.1% La 后, Al-7%Si-0.6%Fe 合金的强度和塑性均未出现明显变化.

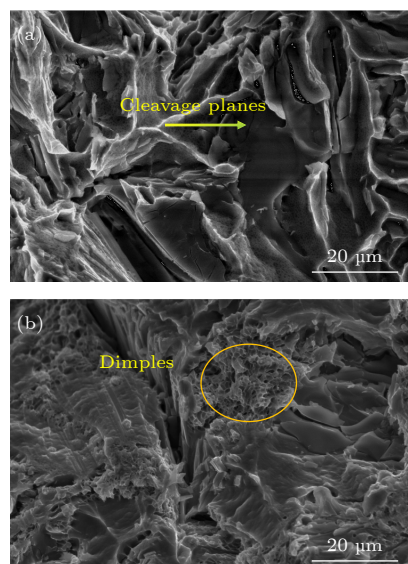


图 13 添加 La 前后 Al-7%Si-0.6%Fe-0.02Sr-0.024B 合金的拉伸断口形貌 (a) 未添加 La; (b) 添加 0.02% La

Fig. 13. Tensile fracture morphology of Al-7%Si-0.6%Fe alloys before and after addition of La: (a) Without La; (b) add 0.02% La.

5 结 论

针对 Al-Si 合金中同时添加 Sr 和 B 存在“中毒”现象, 本文以 Al-7%Si-0.6%Fe 合金作为研究对象, 在同时添加了 Sr 和 B 的条件下, 研究微量稀土 La 对合金组织和性能的影响及作用机理. 添加微量稀土 La 可有效中和 Sr 与 B 的毒化效应, 提升共晶 Si 的变质效果. 此外, 微量稀土 La 的添加可以促使与 α -Al 错配度更低的 LaB_6 粒子生成, 并作为表面活性剂减小 α -Al 与异质形核基底之间的润湿角, 增大形核率且进一步细化 α -Al 晶粒. 共晶 Si 的变质以及 α -Al 晶粒的细化有助于同时提升 Al-7%Si-0.6%Fe 合金的热导率及力学性能. 当稀土 La 的添加量在 0.02%—0.06% 之间时, 与无 La 时相比合金的热导率、抗拉强度、延伸率分别提升 8.9%, 8.3%, 83.3%, 但进一步增大 La 含量, 合金的力学性能变化不大, 而热导率略微下降.

参考文献

- [1] Gao X P, Li X T, Qie X W, Wu Y P, Li X M, Li T J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1188 (in Chinese) [高学鹏, 李新涛, 郗喜望, 吴亚萍, 李喜孟, 李廷举 2007 物理学报 **56** 1188]
- [2] Dursun T, Soutis C 2014 *Mater. Des.* **55** 862
- [3] Kim Y M, Choi S W, Kim Y C 2023 *J. Therm. Anal. Calorim.* **140** 10749
- [4] Chen Z N, Kang H J, Fan G H, Li J H, Jie J C 2016 *Acta Mater.* **120** 168
- [5] Song Y, Jiang H X, Zhao J Z, He J, Zhang L L, Li S X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 086402 (in Chinese) [宋岩, 江鸿翔, 赵九洲, 何杰, 张丽丽, 李世欣 2021 物理学报 **70** 086402]
- [6] Bolzoni L, Xia M X, Babu N H 2016 *Sci. Rep.* **6** 39554
- [7] Ferrarini C F, Bolfarini C, Kiminami C S, Botta W J 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375** 577
- [8] Dang B, Zhang X, Chen Y Z, Chen C X, Wang H T, Liu F 2016 *Sci. Rep.* **6** 30874
- [9] Wang J Y, Wang B J, Huang L F 2017 *Mater. Sci. Technol.* **33** 1235
- [10] Wang B J, Wang J Y, Wu W H, Zhai W, Wang X, Jin Z K, Wei B B 2023 *Sci. China Technol. Sci.* **53** 353 (in Chinese) [王宝剑, 王建元, 吴文华, 翟薇, 王旭, 靳占奎, 魏炳波 2023 中国科学:技术科学 **53** 353]
- [11] Banerjee K, Chatterjee U K 2000 *Mater. J. Mater. Sci. Technol.* **16** 517
- [12] Timelli G, Caliarì D, Rakhmonov J 2016 *J. Mater. Sci. Technol.* **32** 515
- [13] Birol Y 2012 *Mater. Sci. Technol.* **28** 363
- [14] Barrirero J, Engstler M, Ghafoor N 2014 *J. Alloys Compd.* **611** 410
- [15] Chen J K, Hung H Y, Wang C F, Tang N K 2017 *Int. J. Heat Mass Transf.* **105** 189
- [16] Li J H, Wang X D, Ludwig T H, Tsunekawa Y, Arnberg L, Jiang J Z 2015 *Acta Mater.* **84** 153
- [17] Jiang H X, Li S X, Zheng Q J, Zhang L L, He J, Song Y, Deng C K, Zhao J Z 2020 *Mater. Des.* **195** 108991
- [18] Zheng Q J, Jiang H X, He J, Zhang L L, Zhao J Z 2021 *Sci. China Technol. Sci.* **64** 2012
- [19] Jiang H X, Zheng Q J, Song Y, Li Y Q, Li S X, He J, Zhang L L, Zhao J Z 2022 *Mater. Charact.* **185** 111750
- [20] Chen Y, Pan Y, Lu T, Tao S W, Wu J L 2014 *Mater. Des.* **64** 432
- [21] Zheng Q J, Ye Z F, Jiang H X, Lu M, Zhang L L, Zhao J Z 2021 *Acta Mater. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [郑秋菊, 叶中飞, 江鸿翔, 张丽丽, 赵九洲 2021 金属学报 **57** 103]
- [22] Heo U, Han D W, Kim S, Mo C B 2022 *Mater. Today Commun.* **32** 104005
- [23] Bakhtiyarov S I, Overfelt R A, Teodorescu S G 2001 *J. Mater. Sci.* **36** 4643
- [24] Huang L, Gunther E, Doetsch C, Mehling H 2010 *Thermochim. Acta* **509** 93
- [25] Birol Y 2012 *Mater. Sci. Technol.* **28** 70
- [26] Cui X L, Wu Y Y, Gao T, Liu X F 2014 *J. Alloys Compd.* **615** 906
- [27] Lu T, Pan Y, Wu J L, Tao S W, Chen Y 2015 *Int. J. Min. Met. Mater.* **22** 405
- [28] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [29] Lu S Z, Hellawell A 1987 *Metall. Trans.* **18A** 1721
- [30] Li C L, Pan Y, Lu T, Jing L J, Pi J H 2018 *Met. Mater. Int.* **24** 1133
- [31] Luo Q, Li X L, Li Q 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **135** 97
- [32] Zhang M X, Kelly P M 2005 *Scr. Mater.* **52** 963
- [33] Jing L J, Pan Y, Lu T, Pi J H, Gu T F 2018 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **28** 1687
- [34] Easton M A, StJohn D H 2001 *130th TMS Annual Meeting New Orleans, La, February 11–15, 2000* p927
- [35] Zhou S H, Napolitano R E 2006 *Acta Mater.* **54** 831
- [36] Zhang L L, Jiang H X, He J, Zhao J Z 2020 *Scr. Mater.* **179** 99
- [37] Li S B, Du W B, Wang X D 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 911
- [38] Hou J P, Wang Q, Zhang Z J, Tian Y Z, Wu X M, Yang H J, Li X W, Zhang Z F 2017 *Mater. Des.* **132** 148
- [39] Mayadas A F, Shatzkes M 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1382
- [40] Weng W P, Nagaumi H, Sheng X D, Fan W Z, Chen X C, Wang X N 2019 *Light Metals Symposium at the 148th TMS Annual Meeting San Antonio, TX, March 10–12, 2019* p193
- [41] Sauvage X, Bobruk E V, Murashkin M Y 2015 *Acta Mater.* **98** 355
- [42] Ma S M, Wang X M 2019 *Mater. Sci. Eng. A* **754** 46

Effect of trace rare earth La on microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy^{*}

Qi Zhong-Yi¹⁾²⁾ Wang Bo²⁾ Jiang Hong-Xiang^{2)†} Zhang Li-Li²⁾ He Jie^{2)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (Shi-changxu Innovation Centre for Advanced Materials, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 8 December 2023; revised manuscript received 9 January 2024)

Abstract

Al-Si alloys have been widely used in electronic information, communication, and other fields because of their high specific strength, excellent castability and good thermal conductivity. In recent years, with the rapid development of 5G communication technology, electronic communication equipment is gradually developing towards high integration and lightweight. The power of related equipment is higher and higher, which puts forward higher requirements for thermal conductivity and mechanical properties of materials.

Si can improve the fluidity and strength of the Al-Si alloy, but a large amount of Si will aggravate the lattice distortion and increases amount of eutectic Si. This will reduce the plasticity of the alloy, increase the electron scattering and reduce the thermal conductivity. In order to improve the mechanical properties and thermal conductivity of Al-Si alloys, chemical inoculation is generally used. Sr is usually used as modifier and Al-B serves as grain refiner. However, the simultaneous addition of Sr and B into Al-Si alloy results in “poisoning” phenomenon, it becomes impossible to refine α -Al grains and modify eutectic Si simultaneously.

In recent years, rare earth La has attracted more and more attention in improving the properties of aluminum alloys. However, previous studies mainly focused on the effects of La addition, consequently, the research on the effects of combined addition of La, Sr, B on the microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy is lacking. In this work, solidification experiments are performed to investigate the effects of combined addition of La, Sr, B on the microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy. The results show that the addition of trace rare earth La can effectively eliminate the poisoning effect of Sr and B, and enhance the modification effect of eutectic Si. Besides, the addition of La can promote the formation of α -Al heterogeneous nucleation substrate LaB_6 and La can be used as a surfactant to reduce the undercooling of α -Al nucleation, thus it refines α -Al grains. The thermal conductivity of the alloy is significantly improved when the addition of La ranges from 0.02% to 0.06%; with the further increase of La addition, LaAlSi intermetallic compounds are formed in the alloy, leading the thermal conductivity of the alloy to decrease.

Keywords: Al-Si alloys, micro-alloying element La, solidification microstructure, thermal conductivity

PACS: 64.75.Op, 81.30.Fb, 68.37.Hk

DOI: 10.7498/aps.73.20231939

^{*} Project supported by the Science and Technology Major Project of Guangxi Province, China (Grant No. AA23023032), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52174380, 51974288), the Space Utilization System of China Manned Space Engineering (Grant No. KJZ-YY-NCL06), and the Science and Technology Project of Fujian Province, China (Grant Nos. 2021T3030, 2020T3037).

[†] Corresponding author. E-mail: hxjiang@imr.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jiehe@imr.ac.cn

微量稀土La对Al-7%Si-0.6%Fe合金组织与性能的影响

戚忠乙 王博 江鸿翔 张丽丽 何杰

Effect of trace rare earth La on microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy

Qi Zhong-Yi Wang Bo Jiang Hong-Xiang Zhang Li-Li He Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 076401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231939

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231939>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

添加Ti对Al-Bi难混溶合金组织和性能的影响

Effects of adding Ti on microstructure and properties of Al-Bi immiscible alloy

物理学报. 2018, 67(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172256>

Si微/纳米带的制备与热电性能

Fabrication and thermoelectric properties of Si micro/nanobelts

物理学报. 2021, 70(18): 187304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210801>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>