



富铈混合稀土对 Al-80%Si 合金 凝固行为和组织的影响

刁 龙, 坚增运, 朱 满, 常芳娥, 许军锋

(西安工业大学 陕西省光电功能材料与器件重点实验室, 西安 710021)

摘 要: 采用高速摄影仪和扫描电子显微镜研究富铈混合稀土(RE)加入量对 Al-80%Si(质量分数)合金悬浮试样凝固行为和凝固组织的影响规律。结果表明: Al-80%Si 合金中初生硅的生长特性、晶粒尺寸和分布受过冷度影响明显; 随着 RE 加入量的增加, Al-80%Si 合金中初生硅由小平面生长向中间生长方式转变所需的临界过冷度 ΔT_1 以及由中间生长向非小平面生长方式转变所需的临界过冷度 ΔT_2 均越来越低; 当 RE 加入量达到 1.5%(质量分数)时, ΔT_1 和 ΔT_2 分别降至最低值 78 和 180 K; 继续增加 RE 的加入量, ΔT_1 和 ΔT_2 不发生变化。在同一临界过冷度 ΔT_2 下, 随 RE 加入量的增加, 初生硅的尺寸从 40 μm 减小到 20 μm 。

关键词: Al-80%Si 合金; 初生硅; 过冷度; 富铈混合稀土

中图法分类号: TG111.4

文献标志码: A

Effects of cerium-rich mischmetal on solidification behavior and microstructure of Al-80%Si alloy

DIAO Long, JIAN Zeng-yun, ZHU Man, CHANG Fang-e, XU Jun-feng

(Shanxi Province Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices,
Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The effect of the addition level of cerium-rich mischmetal (RE) elements on the solidification behavior and as-solidified microstructure for the Al-80%Si (mass fraction, %) alloy prepared by electromagnetic levitation method was investigated by using high speed camera and scanning electron microscope. The results show the growth behavior, grain size and distribution of primary silicon are obviously dependent on the nucleation undercooling. The critical undercooling ΔT_1 , for the growth-mode transition from lateral mode to intermediary one, and the critical undercooling ΔT_2 , for the growth-mode transition from intermediary mode to continuous one, both decrease with increasing the RE addition level. When the RE content is 1.5% (mass fraction, %), the values of ΔT_1 and ΔT_2 reach the minimum of 78 K and 180 K, respectively. With further increasing the RE content, the critical undercoolings, ΔT_1 and ΔT_2 then tend to be steady. Under the same critical undercooling ΔT_2 , the size of primary silicon decreases from 40 μm to 20 μm with the increase of RE content.

Key words: Al-80%Si alloy; primary silicon; undercooling; cerium-rich mischmetal

铝硅合金作为一种综合性能优越的合金体系, 在汽车、航空、航天等领域被广泛用来制造各种结构件。近年来, 人们研究发现^[1-2], 改变铝硅合金中的硅含量可以使热导率和热膨胀系数在一定范围连续可调, 铝硅合金亦可作为电子封装材料使用。但是在传统铸造

条件下, 高硅铝合金中的初生硅大多以粗大板片状和不规则多边形形式存在, 这造成材料力学和物理性能的恶化, 从而限制了其应用的拓展。因而, 有效控制和改变高硅铝硅合金中初生硅的尺寸和形态很有必要。

目前, 关于初生硅细化的方法报道较多^[3-4], 但最

有效最直接的是向合金中添加化学元素。P 是对高硅铝硅合金中初生硅细化效果最好的元素之一。P 可以和 Al 形成 AlP 化合物,其晶体结构与 Si 晶体相同,同属金刚石型面心立方结构,且晶格常数也非常接近($a_{\text{AlP}}=0.545\text{ nm}$, $a_{\text{Si}}=0.542\text{ nm}$),可起到异质核心的作用,从而起到细化初生硅的作用^[5]。但由于 P 的熔点只有 240 °C,给保存和运输造成困难,且采用 P 变质剂时易产生大量反应渣,腐蚀炉衬,增加铝耗^[6]。除了 P 外,RE 也是较常用的细化变质剂。RE 不仅能细化初生硅,而且能同时,变质共晶硅^[7-8]。LI 等^[9]发现在铝硅合金中加入 Ce 时可以减小初生硅的尺寸、提高合金的力学性能,当 Ce 的加入量等于 1%时,合金中抗拉强度和伸长率分别提高了 63.2%和 58.1%。但是当 RE 含量过高时会形成含 RE 元素的金属间化合物,这种富 RE 相一般以针状形式分布于枝晶间,削弱了 RE 的变质效果^[10]。唐小龙等^[11]研究认为,稀土对 Al-Si 合金的强化作用存在一个最佳稀土含量范围。目前,对稀土在 Al-Si 合金中作用的研究基本上集中在稀土对合金力学性能、磨损性能、切削加工性能和物理性能的影响等方面。由于铝硅合金中半导体硅的特殊性,固相的发射率要大于液相的发射率(固相的亮度比相同温度下液相的亮度大),因而可以通过高速摄影的方法对初生硅凝固过程中的晶体形态演化过程进行动态观测。文强等^[12]通过对添加 RE 前后 Al-80%Si 合金凝固过程中初生硅的动态观测,发现初生硅生长方式的变化与过冷度有关,并且 RE 可以改变合金中初生硅生长形态转变所需的临界过冷度。但有关 RE 对初生硅生长形态转变所需的临界过冷度进行系统研究,以及 RE 加入量对初生硅生长方式转变临界过冷度的影响规律研究也鲜见报道。

本文作者通过富铈混合稀土(RE)加入量对 Al-80%Si 合金电磁悬浮试样凝固过程中初生硅的生长形态的实时动态观测,得到 RE 加入量对初生硅生长方式转变临界过冷度的影响规律。

1 实验

为了清晰直观地观测到合金中初生硅的生长,确保凝固过程中首先析出的是初生硅,并且在凝固时伴随着大量初生硅的生成,本实验中选用硅含量为 80% 的铝硅合金。实验所用原材料为高纯 Al(99.999%)、高纯 Si(99.99%)以及 Al-10%RE(质量分数)中间合金,Al-10%RE 中间合金的具体成分(质量分数)为:Ce 6.50%,La 3.50%,Fe 0.18%,Mn<0.02%,Cu<0.02%,

Si<0.10%,Mg<0.02%,Zn<0.03%,Al 余量。

Al-80%Si-xRE 合金(x=1%、1.25%、1.5%、2%)的制备在真空电弧熔炼炉中进行,将其敲碎成约 0.25 g 的小块,并用超声波清洗干净后备用。实验时,先将其放置在真空悬浮线圈中央的氮化硼坩埚上,将真空室的真空度抽至 $6.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$,然后通入保护气体 Ar;在真空室的压力大于 $1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 后,用 CO₂ 激光器对试样加热并打开高频电源使试样悬浮,保温一定时间后关闭 CO₂ 激光器使试样开始凝固,冷却速度可以通过调节氦气流量进行控制。合金加热熔化阶段和冷却凝固阶段的温度-时间($T-t$)曲线采用 MM2MH 型 Raytek 红外测温仪记录,利用高速摄影仪实时记录凝固过程中初生硅的结晶形态。试样凝固后的组织用 FEI Quanta 400F 型扫描电镜(SEM)进行观测。

2 结果与分析

2.1 RE 加入量对 Al-80%Si 合金凝固过程中初生硅形貌的影响

RE 加入量和过冷度对 Al-80%Si 合金凝固特性的影响如图 1 和 2 所示。图中深色为液相,白色为初生硅,在 $t=0\text{ ms}$ 时初生硅开始出现。在小过冷度下(见图 1(a)和 2(a)),初生硅首先从熔体表面某一点处开始形核,随着凝固时间 t 的延长,初生硅在熔体的某些方向生长速度很快,而在其他方向上生长速度较慢,从而形成了长条状的初生硅,表现出明显的各向异性的生长特性。随着形核时间的继续延长,长片状初生硅上又出现了分枝,初生硅最终形成带有侧向分枝的细长板条状;当过冷度达到 ΔT_1 后(见如图 1(b)和 2(b)),在 $t=0\text{ ms}$ 时,初生硅已经由粗大的长片状转变为不规则的块状。 ΔT_1 随 RE 加入量的增大而减小,结果见表 1。但是,由于初生硅析出时放出结晶潜热,导致过冷熔体被再次加热,降低了过冷度,所以块状的初生硅生长到一定阶段时,会长出长片状的初生硅。结晶完成后,初生硅的形态与小过冷度下的形态已有明显区别,凝固时间也有所缩短;过冷度继续增大(见图 1(c)和 2(c)),初生硅尺寸已经得到了明显的细化且分布均匀,结晶过程在几毫秒或几十毫秒就内可完成,初生硅的形态变为短棒状、块状和颗粒状共存,由于结晶潜热的释放,试样的再辉界面已经清晰可见,且再辉界面为不平整的山峰状;当过冷度增大到 ΔT_2 时(见图 1(d)和 2(d)),初生硅从熔体某一区域开始形核并迅速覆盖合金液表面,再辉界面平整光滑,整个结晶过程只用了几毫秒,初生硅的形貌变为点状、尺寸更加细

小、分布更加均匀。再进一步增加过冷度,初生硅的结晶形态没有明显变化。 ΔT_2 随 RE 加入量的增大而减小,结果见表 1。

2.2 RE 加入量对 Al-80%Si 合金凝固组织的影响

合金的凝固组织由形核率和晶体的生长速度两个因素共同决定。形核率越大,则相同时间内形成的晶核数越多,凝固后的组织越细;晶体生长速度越大,则熔体从形核到因放出结晶潜热而发生再辉的时间越短,即有效形核时间越短,凝固后的组织越粗大。

以 Al-80%Si-1.5%RE 合金为例,其凝固后试样表

面的 SEM 像如图 3 所示。在小过冷度下(见图 3(a)),可以看出初生硅的形貌为板条状,并且表面有明显的棱角,表现出典型小平面生长的特征。图 3(b)所示为合金在 ΔT_1 下凝固后的组织,从图 3(b)可以看出,初生硅的形态变为既有长片状又有块状,出现了无明显棱角的初生硅,说明初生硅的生长方式已经发生变化,从小平面生长方式变为既有小平面生长的特性又表现出连续生长特性的中间生长方式,这种转变发生时的过冷度称为临界过冷度即 $\Delta T_1^{[13-15]}$ 。图 3(c)所示为 ΔT_2 下合金凝固后的组织,初生硅全部变为表面无棱角但有凸起的球形,尺寸也进一步减小到只有 20 μm 左右。

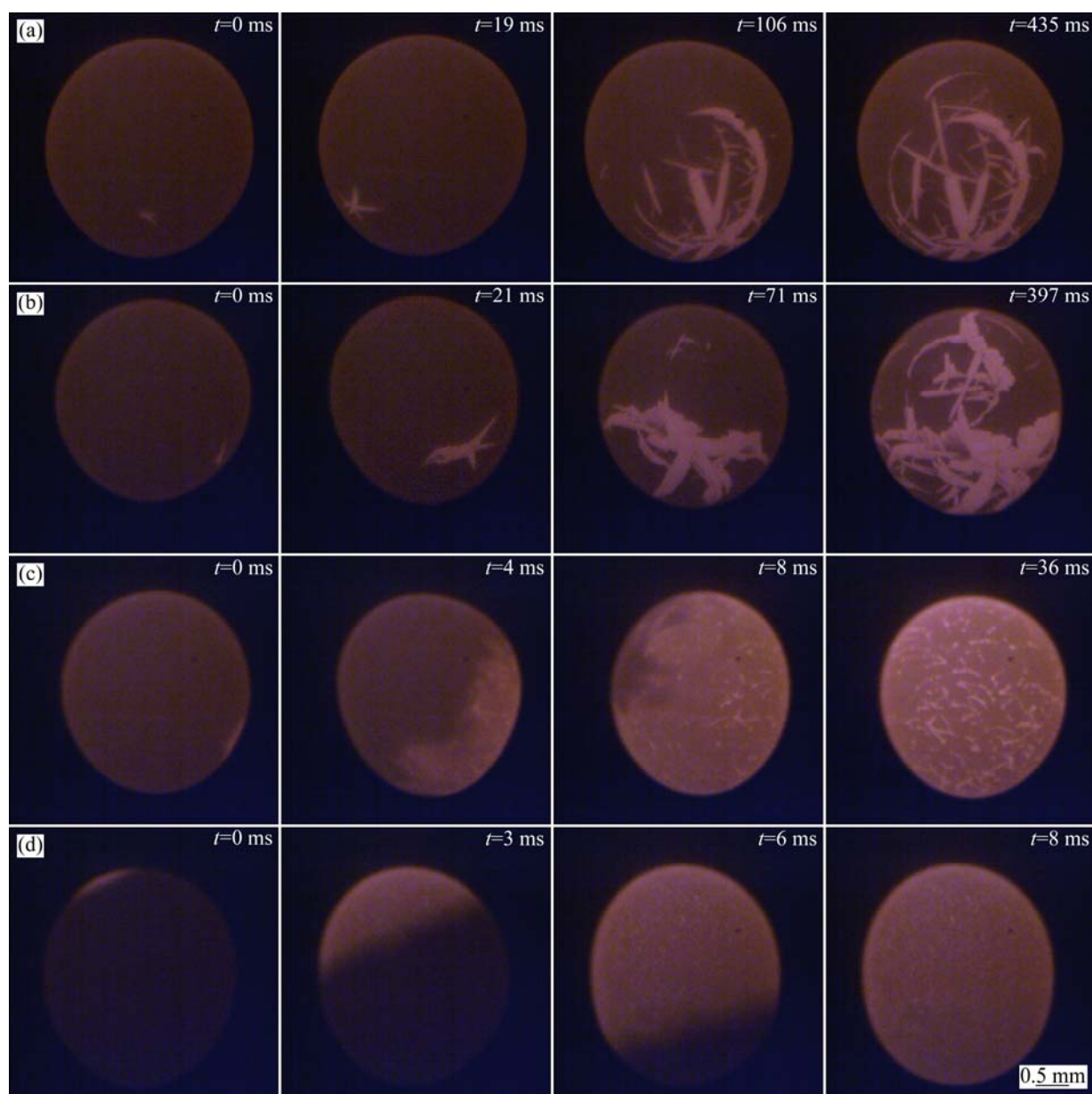


图 1 在不同过冷度下凝固时 Al-80%Si-1%RE 合金试样的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Al-80%Si-1%RE alloy samples solidified under different nucleation undercoolings (recorded by high speed camera): (a) $\Delta T=64$ K; (b) $\Delta T=105$ K; (c) $\Delta T=132$ K; (d) $\Delta T=216$ K

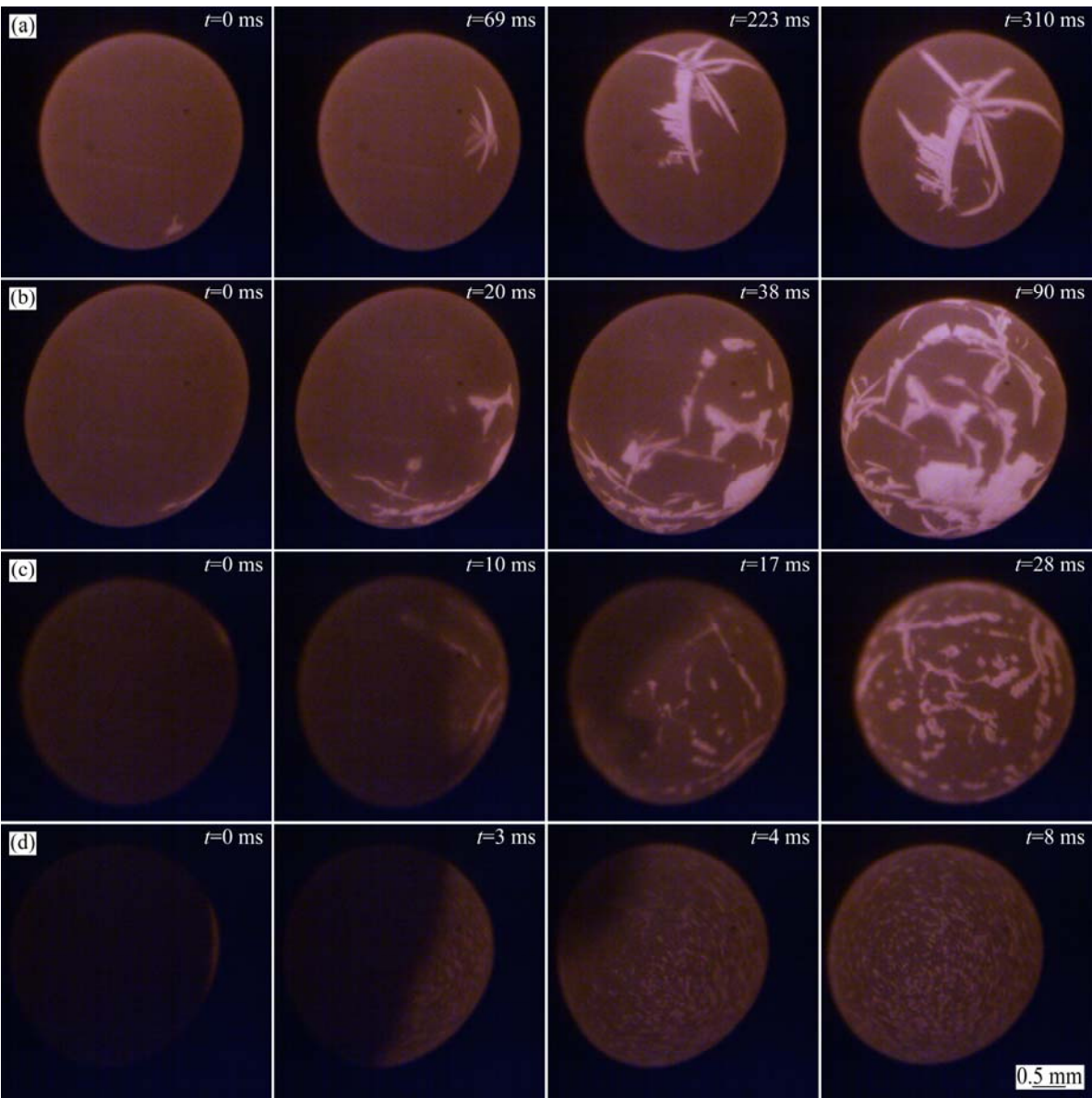


图 2 在不同过冷度下凝固时 Al-80%Si-1.5%RE 合金试样的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Al-80%Si-1.5%RE alloy samples solidified at different nucleation undercoolings (recorded by high speed camera): (a) $\Delta T=15$ K; (b) $\Delta T=78$ K; (c) $\Delta T=91$ K; (d) $\Delta T=180$ K

表 1 RE 加入量对 Al-80%Si 合金 ΔT_1 和 ΔT_2 的影响

Table 1 Effect of RE contents on ΔT_1 and ΔT_2 of Al-80%Si alloys

$w(\text{RE})/\%$	$\Delta T_1/\text{K}$	$\Delta T_2/\text{K}$
1.00	105	216
1.25	90	200
1.50	78	180
2.00	76	182

这时初生硅的生长方式已经变为非小平面的连续生长方式, 从中间生长方式变为连续生长方式的临界过冷

度为 $\Delta T_2^{[13-15]}$ 。从而确定 Al-80%Si-1.5%RE 合金的 ΔT_1 和 ΔT_2 分别为 78 K 和 180 K。

图 4 所示为不同 RE 加入量的 Al-80%Si 合金凝固后试样表面的 SEM 像。由图 4 也可以看出: 在临界过冷度下, 初生硅的尺寸随 RE 加入量的增加而减小。在过冷度同样为 ΔT_2 时, Al-80%Si-1%RE 合金凝固后初生硅的尺寸为 40 μm 左右; 当 RE 加入量增加到 1.5%时, 初生硅的尺寸减小到 20 μm 左右。

2.3 过冷度对 Al-80%Si 合金凝固组织的影响

过冷度是金属熔体凝固过程的一个重要参数, 也

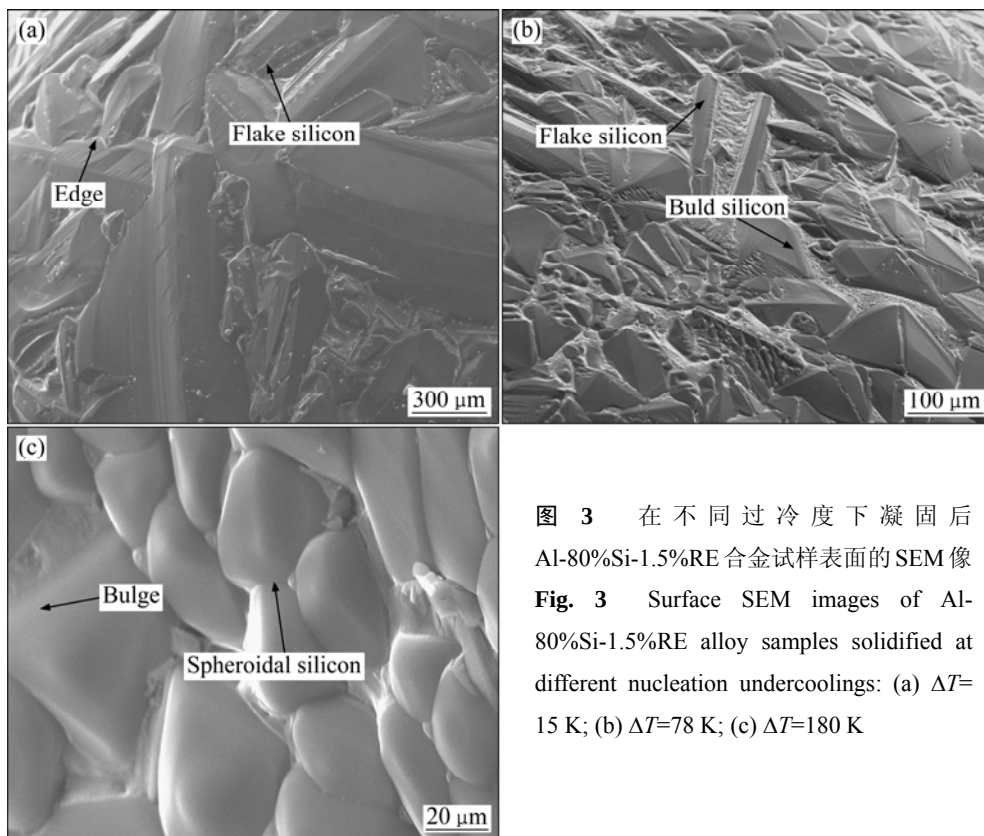


图 3 在不同过冷度下凝固后 Al-80%Si-1.5%RE 合金试样表面的 SEM 像
Fig. 3 Surface SEM images of Al-80%Si-1.5%RE alloy samples solidified at different nucleation undercoolings: (a) $\Delta T=15$ K; (b) $\Delta T=78$ K; (c) $\Delta T=180$ K

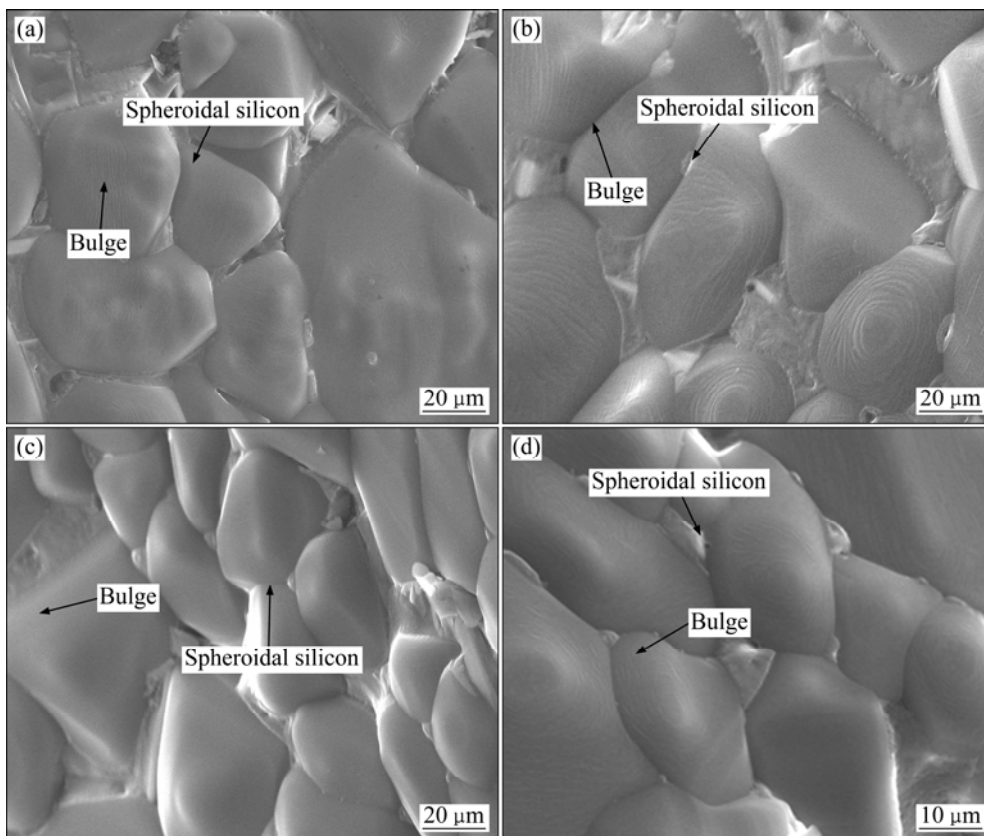


图 4 在 ΔT_2 下凝固后不同 RE 加入量合金试样表面的 SEM 像

Fig. 4 Surface SEM images of samples with different RE contents after solidification at ΔT_2 : (a) Al-80%Si-1%RE, $\Delta T_2=216$ K; (b) Al-80%Si-1.25%RE, $\Delta T_2=200$ K; (c) Al-80%Si-1.5%RE, $\Delta T_2=180$ K; (d) Al-80%Si-2%RE, $\Delta T_2=182$ K

是金属凝固特性的一个重要表征,微小液滴因其尺寸的减小,过冷度对凝固过程的影响尤为显著^[16-17]。一般而言,过冷度越大,凝固后的组织越细小,晶粒分布越均匀。文强等^[12]研究得出,Al-80%Si合金初生硅生长方式转变的两个临界过冷度分别为132和250 K,结合上面实验得到不同RE加入量对Al-80%Si合金初生硅生长方式转变临界过冷度变化规律,其结果如图5所示。从图5可以看出:随着RE加入量的增加,初生硅生长形态发生转变所需的临界过冷度 ΔT_1 和 ΔT_2 越来越小,当RE加入量达到1.5%时, ΔT_1 和 ΔT_2 降到最低;再继续增加RE加入量,临界过冷度趋于平稳。

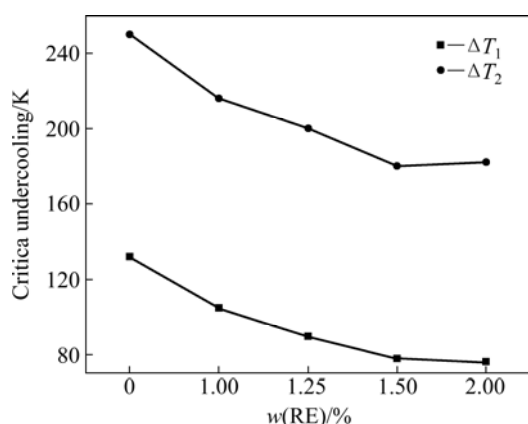


图5 Al-80%Si合金中初生硅生长方式转变临界过冷度与RE加入量的关系曲线

Fig. 5 Relationship between critical undercooling of primary Si in Al-80%Si alloys and RE contents

产生这一现象的原因如下:一方面,Si晶体为典型的金刚石型,属于小平面相,由于杰克逊因子 $\alpha\{111\}_{\text{Si}}=2.6772 > 2$ 、 $\alpha\{110\}_{\text{Si}}=0.89 < 2$ 、 $\alpha\{100\}_{\text{Si}}=1.78 < 2$,所以只有 $\{111\}$ 面为光滑界面,其他两个面为粗糙界面^[18],RE的加入对Al-Si合金的凝固热力学和动力学均产生影响,可能使 $\{111\}_{\text{Si}}$ 的 α 降低或使相变驱动力增加,以至使Si相生长界面变成粗糙界面。另一方面富集在凝固界面前沿的RE元素原子与Si晶体 $\{111\}$ 面上内在台阶相互作用,会产生大量的孪晶,孪晶的密度与RE加入量有关,孪晶密度的增加会改变初生硅的生长方式,阻碍Si晶体沿 $\{111\}$ 面铺开长大,抑制了板块状的硅生长,降低了初生硅生长方式转变所需的临界过冷度。

3 结论

1) RE能够降低Al-80%Si合金中初生硅生长方式

转变的临界过冷度 ΔT_1 和 ΔT_2 ,但同时存在一个RE加入量的最优值范围,随着RE加入量的增加,合金中初生硅由小平面生长方式转变为中间生长方式的临界过冷度 ΔT_1 和由中间生长方式变为非小平面生长方式的临界过冷度 ΔT_2 的值越来越低。

2) 当RE加入量达到1.5%时,临界过冷度降到最低,此时, ΔT_1 从加入1%RE时的105 K降到78 K、 ΔT_2 由加入1%RE时的216 K降到180 K,进一步增加RE的加入量,临界过冷度趋于平稳。

3) 在临界过冷度下,初生硅的尺寸随RE加入量的增加而减小,在过冷度同样为 ΔT_2 下,RE加入量从1%增加到1.5%后,Al-80%Si合金凝固后初生硅的尺寸从40 μm 减小到20 μm 左右。

REFERENCES

- [1] ZHAI Wei-chen, ZHANG Zhao-hui, WANG Fu-chi, SHEN Xiang-bo, LEE Shu-kui, WANG Lu. Effect of Si content on microstructure and properties of Si/Al composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 982-988.
- [2] 马如龙, 彭超群, 王日初, 张纯, 解立川. 电子封装用diamond/Al复合材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 689-699.
MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, ZHANG Chun, XIE Li-chuan. Research progress of diamond/Al composites for electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 689-699.
- [3] ZHU Xue-wei, WANG Ri-chu, PENG Jian, PENG Chao-qun. Microstructure evolution of spray-formed hypereutectic Al-Si alloys in semisolid reheating process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1766-1772.
- [4] 周宏伟, 李元东, 马颖, 张心龙, 刘兴海. 过共晶Al-18%Si合金受控扩散凝固组织与行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1761-1770.
ZHOU Hong-wei, LI Yuan-dong, MA Ying, ZHANG Xin-long, LIU Xing-hai. Microstructure and solidification behavior of Al-18%Si hypereutectic alloy prepared by controlled diffusion solidification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1761-1770.
- [5] ZUO M, LIU X F, SUN Q Q, JIANG K. Effect of rapid solidification on the microstructure and refining performance of an Al-Si-P master alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209: 5504-5508.
- [6] 刘相法, 乔进国, 宋西贵, 边秀房, 朱利民, 张屹林. Al-P中间合金在Al-Si活塞合金中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 6: 43-45.
LIU Xiang-fa, QIAO Jin-guo, SONG Xi-gui, BIAN Xiu-fang,

- ZHU Li-min, ZHANG Qi-lin. Application of Al-P master alloy to Al-Si piston alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2002, 6: 43–45.
- [7] 刘政, 许鹤君, 罗浩林, 周志鹏, 湛庆春. 电磁搅拌下混合稀土对半固态A356合金初生 α 相的细化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2110–2117.
- LIU Zheng, XU He-jun, LUO Hao-lin, ZHOU Zhi-peng, CHEN Qing-chun. Refinement mechanism of mixed rare earth on primary α phase in semisolid A356 alloy under electromagnetic stirring[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2110–2117.
- [8] 张瑜, 王宇鑫, 廖文俊, 王华钰, 杨颖, 严彪. 稀土元素对过共晶铝硅合金的变质机理[J]. *金属功能材料*, 2010, 17(3): 86–90.
- ZHANG Yu, WANG Yu-xin, LIAO Wen-jun, WANG Hua-yu, YANG Ying, YAN Biao. Modification mechanism of RE on hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Metallic Functional Materials*, 2010, 17(3): 86–90.
- [9] LI Qing-lin, XIA Tian-dong, LAN Ye-feng, ZHAO Wen-jun, FAN Lu. Effects of rare earth Er addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20% Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 588: 97–102.
- [10] YI Hong-kun, ZHANG Di, SATAKA T, MORI H. Microstructures and La-rich compounds in a Cu-containing hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Journal of alloys and Compounds*, 2003, 354(1/2): 159–164.
- [11] 唐小龙, 彭继华, 黄芳亮, 许德英, 杜日升. 混合稀土含量对A356铝合金组织结构的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(11): 2112–2117.
- TANG Xiao-long, PENG Ji-hua, HUANG Fang-liang, XU De-ying, DU Ri-sheng. Effect of mass fraction of mischmetal addition on microstructures of A356 alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(11): 2112–2117.
- [12] 文强, 坚增运, 朱满, 常芳娥, 党博. RE对过共晶Al-80%Si合金凝固特性的影响[J]. *金属学报*, 2014, 50(5): 610–618.
- WEN Qiang, JIAN Zeng-yun, ZHU Man, CHANG Fang-e, DANG Bo. Effects of RE on the solidification characteristic of Al-80%Si alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(5): 610–618.
- [13] JIAN Zeng-yun, NAGASHIO K, KURIBAYASHI K. Direct observation of the crystal-growth transition in undercooled silicon[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33: 2947–2953.
- [14] JIAN Zeng-yun, KURIBAYASHI K, JIE Wan-qi, CHANG Fang-e. Solid-liquid interface energy of silicon[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 3227–3232.
- [15] JIAN Zeng-yun, YANG Xiu-qin, CHANG Fang-e, JIE Wan-qi. Solid-liquid interface energy between silicon crystal and Silicon-Aluminum melt[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2010, 41: 1826–1835.
- [16] 坚增运, 惠增哲, 常芳娥, 严文. 影响金属匀速形核过冷度的因素[J]. *西安工业大学学报*, 1999, 19(3): 229–232.
- JIAN Zeng-yun, XI Zeng-zhe, CHANG Fang-e, YAN Wen. Theoretical study on the homogeneous nucleation undercooling of metal[J]. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 1999, 19(3): 229–232.
- [17] LIU Ri-ping, VOLKMANN T, HERLACH D M. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 439–444.
- [18] WANG Ru-yao, LU Wei-hua, HOGAN L M. Growth morphology of primary silicon in cast Al-Si alloys and the mechanism of concentric growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 207: 43–54.

(编辑 龙怀中)