



# Mn/Cr 复合变质对 15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe 基复合材料中富 Fe 相形态的影响

吴桃泉, 杜 军, 黄正阳, 李文芳

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘 要:** 利用 Mn/Cr 复合对 15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe 基复合材料进行变质处理, 利用 SEM、EDS、热分析等方法研究 Mn/Cr 添加量对复合材料中富 Fe 相形态的影响规律及其机制, 并探讨 Mn/Cr 添加量对复合材料各物相的凝固结晶特性顺序的影响。富 Fe 相形态随着 Mn/Cr 添加量的变化而改变, 未变质时, 富 Fe 相形态主要为长针状; Cr(1.0%, 质量分数)含量较多时, 富 Fe 相形态主要为骨骼状; Cr 和 Mn 含量均为 0.5%时, 富 Fe 相形态主要以颗粒状为主, 此时变质效果最佳; 而当 Mn(1.0%)含量较大时, 富 Fe 相形态则主要呈现花瓣状。未变质复合材料凝固结晶顺序为: 初生 Mg<sub>2</sub>Si 相(649.8 °C)、 $\alpha$ -Fe 相(629.8 °C)、 $\pi$ -Fe 相(618.3 °C)、Al+Mg<sub>2</sub>Si 共晶(578.3 °C)、Al+Mg<sub>2</sub>Si+Si 三元共晶(556.7 °C); 随着 Mn 含量的不断增加, 富 Fe 相的初始形核温度与基体形核温度差增大, 其形核生长时间增加, Fe 相尺寸不断增大, 数目相对减少。

**关键词:** 富 Fe 相; Mn/Cr 变质; 铝基复合材料; 凝固过程

**文章编号:** 1004-0609(2018)-04-0654-08

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

随着铝合金在工业及其民生领域的不断应用, 铝合金的回收与高品质再利用显得尤为迫切。但再生铝合金在回收重熔过程中难免会带入大量杂质, 其中以 Fe 最为常见, 并主要以 Al<sub>3</sub>Fe 或针状  $\beta$ -Fe(Al<sub>3</sub>SiFe)形式存在, 对基体产生严重割裂作用, 从而恶化铝合金的综合性能<sup>[1-2]</sup>。目前尚无高效的除 Fe 技术, 对富 Fe 相进行变质以控制其形态是改善再生铝合金性能的主要途径。值得注意的是, 富 Fe 相属于硬质相, 若能有效抑制其对基体的割裂作用, 发挥其硬质特性可提高铝合金的硬度和耐磨性。本文作者所在团队提出利用富 Fe 的再生铝作为基体, 并通过 Mg 和 Si 在熔体中发生原位反应获得 Mg<sub>2</sub>Si 相, 进一步增强再生铝基体耐磨性能<sup>[3]</sup>, 并优化获得较佳耐磨性能的复合材料体系(15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe)<sup>[4]</sup>。

当前变质铝合金中富 Fe 相形态的方法主要分为两类: 一种是利用微量元素法进行变质, 包括中和剂法<sup>[5-8]</sup> (Mn、Cr、Co 等)和吸附细化法(RE、Sr 等)<sup>[9-10]</sup>, 前者是利用变质元素原子置换富 Fe 相中的 Fe 原子, 形成多元金属间化合物以达到改善 Fe 相形态的效果; 而后者主要通过元素吸附于富 Fe 相表面, 调整不同晶

面间的长大速度从而改变 Fe 相形态。另一种是通过控制熔铸工艺法以改善富 Fe 相形态, 如熔体过热、快速冷却等方法<sup>[11-12]</sup>。其中 Mn、Cr 元素变质法简单有效, 经 Mn 变质后 Fe 相常为汉字状或粗大的花瓣状<sup>[13-14]</sup>, 而 Cr 元素变质后 Fe 相常为骨骼状和三角星状<sup>[3]</sup>。基于前期的实验摸索, 本文作者提出利用 Mn/Cr 复合对 15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe 复合材料中的富 Fe 相进行变质, 研究不同 Mn/Cr 添加量对富 Fe 相形态的影响规律及复合材料凝固结晶过程的影响, 优化 Fe 相变质效果最佳的 Mn/Cr 添加量, 以期对再生铝中 Fe 相形态控制提供一条新的途径。

## 1 实验

本文作者所研究复合材料体系为 15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe, 其化学组成(质量分数, 下同): 9.47%Mg、11.47%Si、1.5%Fe、0.1%Mn、0.1% Cu, 其余为铝。A356 再生铝合金由广州金邦有色金属有限公司提供, 其成分为 7.01%Si、0.31%Mg、0.1%Mn、

**基金项目:** 广东省省部产学研专项资金技术前沿项目(2013B090500091)

**收稿日期:** 2017-02-21; **修订日期:** 2017-06-28

**通信作者:** 杜 军, 教授, 博士; 电话: 020-87113597; E-mail: jundu@scut.edu.cn

0.1%Cu, 其 Fe 含量高达 0.63%。利用纯 Mg、Al-20%Si (质量分数, 下同) 和 Al-20%Fe 调整成分。通常认为 Mn 或 Cr 变质 Fe 相时, 其与 Fe 含量的比例控制在 0.7~0.8 左右<sup>[11, 15]</sup>。本研究中将 Mn 和 Cr 总量控制为 1.0%, 依次调整 Mn/Cr 两者含量(质量分数), 依次为 0/1.0%、0.3%/0.7%、0.5%/0.5%、0.7%/0.3%、1.0%/0。

熔炼合金总质量为 1 kg, 并根据成分配比称量所需材料, 将 A356 再生铝、Al-20%Fe、Al-20%Si 放入石墨坩埚, 然后将其置于电阻炉中熔化, 熔化温度设定为 730 °C。当合金熔至半固态后加入用铝箔纸包裹的纯 Mg 块并用陶瓷棒将其压入熔体中, 以减少 Mg 的烧损。继续保温并在全部合金熔化后搅拌, 继续保温后 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 精炼除气并扒渣, 继续保温 5 min 后浇注。其中一部分熔体浇注到经 200 °C 预热的钢制模具中, 得到尺寸为 200 mm×100 mm×20 mm 的板状坯锭; 另一部分浇注到已预热到 700 °C 的小坩埚(200g 容量) 中, 通过热电偶及 NI-cDAQ9171 型温度采集模块得到复合材料冷却凝固数据, 并通过 Origin9 对其凝固曲线进行分析。在坯锭中部距底端 20 mm 处截取试样用于组织观测。金相观测样品经打磨、抛光之后用 0.5%HF(体积分数)酒精溶液腐蚀。采用 Quanta2000 型扫描电镜(SEM)的背散射(BSD)模式观察其富 Fe 相形态, 并利用扫描电镜上配备的 OXFORD-7412 型能谱仪(EDS)分析富 Fe 相成分, 用 IPP(Image-Pro Plus 6.0) 图像分析软件分析富 Fe 相尺寸; 通过日立 Z-2000 型原子吸收分光光度计和电子天平对所得样品的实际成分进行验证。

## 2 实验结果

### 2.1 XRD 物相分析与 SEM 组织

图 1 所示为未变质的 15%Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe 基复合材料和经 0.5%Mn/0.5%Cr 复合变质后的 XRD 谱。未变质的复合材料中主要由 5 种物相组成, 分别是  $\alpha$ (Al)、Mg<sub>2</sub>Si、Si、 $\beta$ -Fe(Al<sub>5</sub>FeSi) 和  $\pi$ -Fe(Al<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>FeSi<sub>6</sub>) 相。而变质后复合材料中也含有 5 种物相, 其中  $\beta$ -Fe 转变为了  $\alpha$ -Fe(Al<sub>15</sub>(FeMnCr)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>)。对经 0.5%Mn/0.5%Cr 变质后所得复合材料通过原子吸收分光光度计和电子天平分析得到其化学成分为 11.63%Si、9.98%Mg、1.41%Fe、0.45%Mn、0.46%Cr、0.017%Cu 余量为铝。

图 2 所示为未变质及其经不同 Mn/Cr 含量变质的复合材料的 SEM-BSD 组织。基于成分分析和物相组成可知, 黑色的块状为初生 Mg<sub>2</sub>Si 相, 而亮白色相为

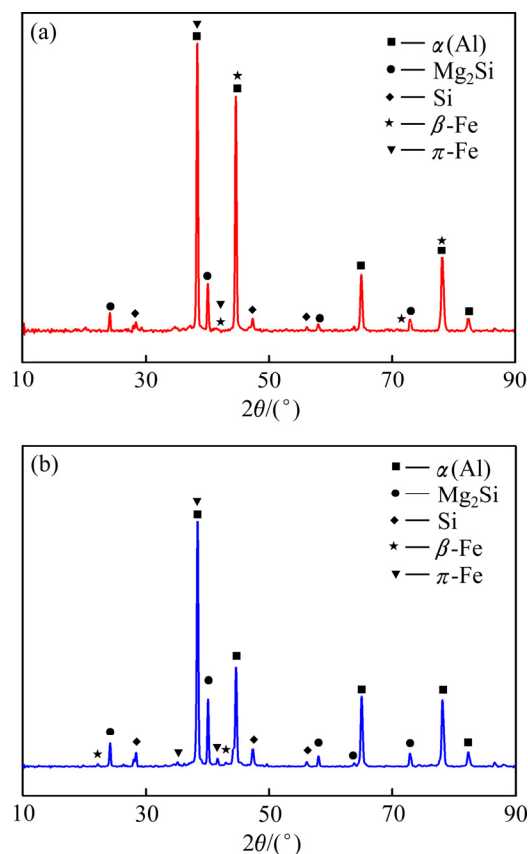


图1 变质前后 Mg<sub>2</sub>Si/再生 A356-1.5%Fe 基复合材料 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of Mg<sub>2</sub>Si/recycled A356-1.5%Fe matrix composite: (a) Unmodified; (b) 0.5%Mn/0.5%Cr

富 Fe 相( $\alpha$ -Fe 或者  $\beta$ -Fe), 灰白色的为  $\pi$ -Fe 相, 而灰色基体为  $\alpha$ (Al)相, 灰黑相间区域 Al-Si 共晶组织。对未变质复合材料(见图 2(a)), 富 Fe 相主要以长针状形式存在, 并伴有少量的灰白色的  $\pi$ -Fe 相。在单独 Cr(1.0%)变质条件下(见图 2(b)), 富 Fe 相主要以骨骼状和三角星状为主, 并伴有少量的颗粒状 Fe 相, 同时也含有一定量的灰白色的  $\pi$ -Fe 相。当 Mn/Cr 复合且含量为 0.3%/0.7%时(见图 2(c)), 富 Fe 相主要以三角星状和骨骼状形式存在, 其中骨骼状定向生长趋势减弱, 骨骼状 Fe 相的骨骼间距相对增大, 独立的颗粒状 Fe 相数目则相对增加。当 Mn/Cr 添加量为 0.5%/0.5%时(见图 2(d)), 复合材料中明显骨骼状定向生长趋势消失, 骨骼状和三角星状 Fe 相数量大幅减少, 富 Fe 相以颗粒状或者球状为主, 并有少量的花瓣状 Fe 相。当 Mn/Cr 添加量分别为 0.7%/0.3%时(见图 2(e)), 三角星状或骨骼状 Fe 相完全消失, 颗粒状或球状 Fe 相数目也相对减少, 富 Fe 相主要以较为粗大的花瓣状或汉字状 Fe 相形式存在。而在单独 Mn(1.0%)变质(见图 2(f)) 时, 富 Fe 相以粗大的花瓣状和汉字状 Fe 相为主, 且

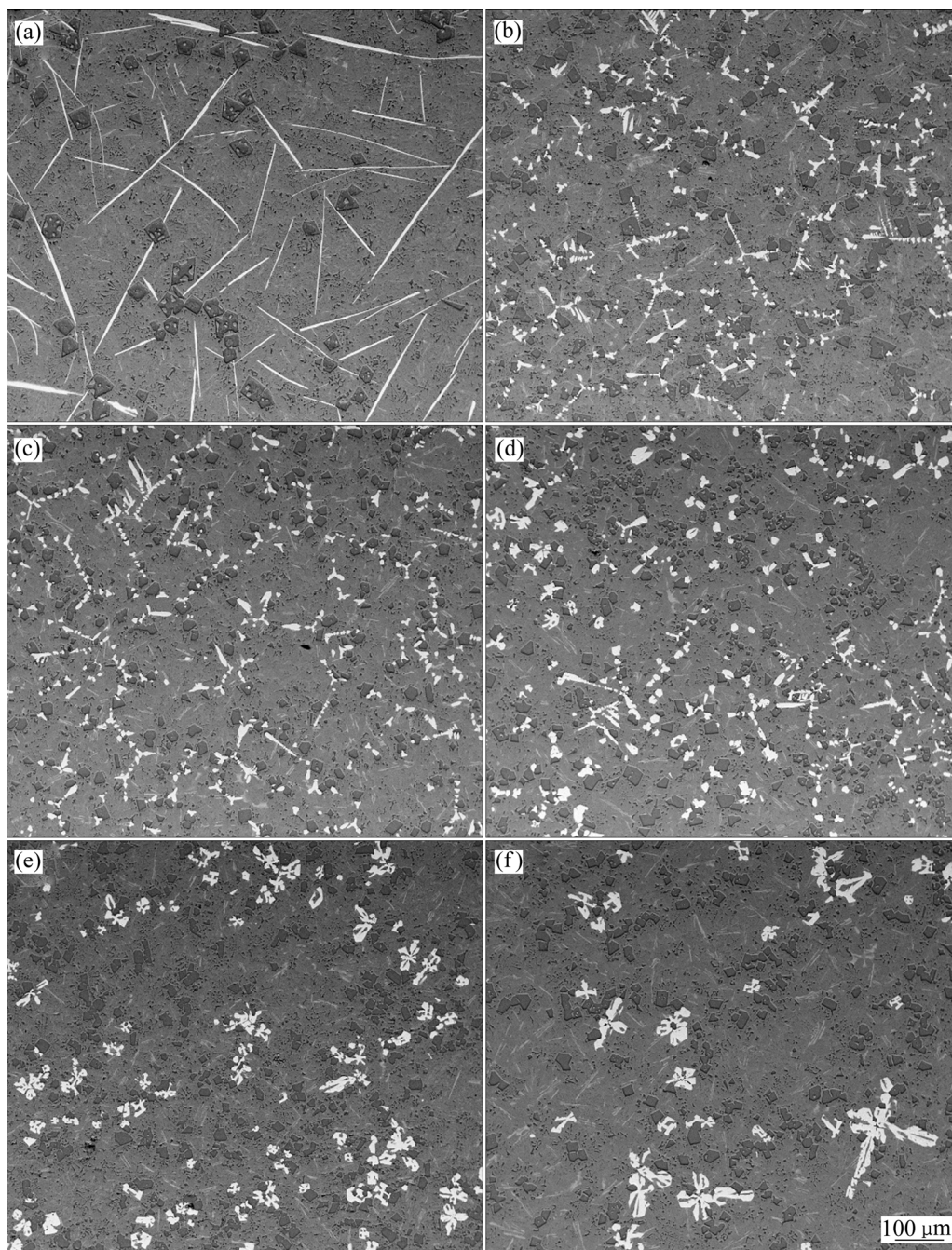


图 2 不同 Mn-Cr 含量变质条件下 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe 再生铝基复合材料 SEM-BSD 组织

**Fig. 2** SEM-BSD images of 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe recycled Al matrix composites modified by different Mn and Cr contents: (a) Unmodified; (b) 0Mn/1.0%Cr; (c) 0.3%Mn/0.7%Cr; (d) 0.5%Mn/0.5%Cr; (e) 0.7%Mn/0.3%Cr; (f) 1.0%Mn/0Cr

富 Fe 相的粒径尺寸不断增大, 数量减少。

由此可见, 随着 Mn、Cr 添加量的变化, 富 Fe 相的形态变化为长针状(未变质)→长骨骼状、三角星状(1.0%Cr)→短骨骼状、三角星状(0.3%Mn/0.7%Cr)→颗粒状、少量三角星状和花瓣状(0.5%Mn/0.5%Cr)→花瓣状、少量颗粒状(0.7%Mn/0.3%Cr)→粗大的花瓣状或汉字状(1.0%Mn)。

## 2.2 富 Fe 相形态分布及长径比

图 3 所示为不同 Mn/Cr 添加量对复合材料中富 Fe 相的长径比和富 Fe 相含量的影响。从图 3(a)中可以看出, 在未变质时, 富 Fe 相的长径比值达 21.4, 而经 Mn/Cr 变质后, 长径比显著减小, 当 Mn/Cr 含量分别为 0.5%/0.5%时, 富 Fe 相长径比仅为 2.12, 较未变质时缩小约 10 倍。在未添加 Mn/Cr 变质剂时, 富 Fe 相

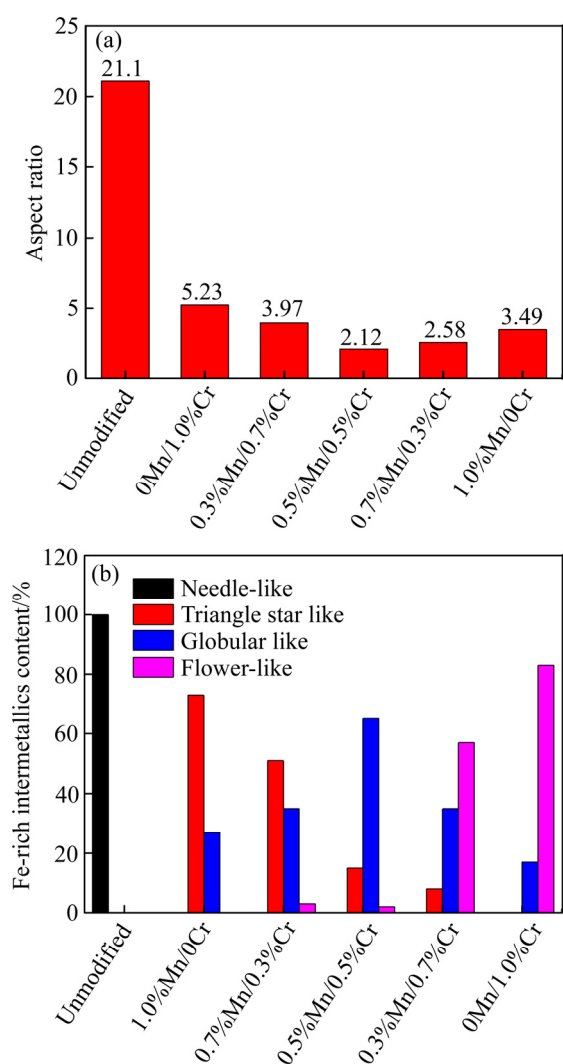


图 3 Mn/Cr 添加含量对 Fe 相长径比和富 Fe 相含量的影响  
Fig. 3 Effect of Mn/Cr addition on aspect ratio(a) and Fe-rich intermetallics content(b)

主要以针状相形式存在, 从图 3(b)中可以看出, 在添加 Mn/Cr 时, 随着 Cr 含量的减少, Mn 含量的增加, 三角星状或骨骼状富 Fe 相含量不断减少, 颗粒状富 Fe 相形态先增加后减少, 花瓣状或汉字状 Fe 相不断增加; 当 Mn/Cr 含量分别为 0.5%/0.5%时, 颗粒状富 Fe 相颗粒比例最高。

### 2.3 凝固曲线分析

图 4 所示为未变质条件下 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe 复合材料凝固冷却曲线及其一阶和二阶导数曲线。经分析可知, 该复合材料存在 5 个主要凝固结晶区域, 且其初始形核温度分别为 649.8 °C、629.8 °C、618.3 °C、578.3 °C 和 556.7 °C。结合凝固冷却曲线分析结果和文献[16-17]关于 Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$  复合材料中各相的凝固结晶顺序可知, 初始形核温度 649.8 °C、578.3 °C 和 556.7 °C

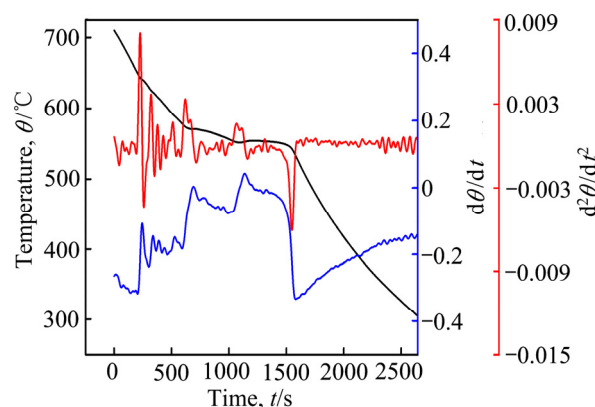


图 4 未变质 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe 再生铝基复合材料冷却凝固曲线

Fig. 4 Solidification cooling curves of 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe recycled Al matrix composites

分别对应的是初生  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相、 $(\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si})_{\text{E}}$  二元共晶和  $(\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si}+\text{Si})_{\text{E}}$  三元共晶的形核结晶温度。而针状  $\beta\text{-Fe}$  的形核温度约为 602 °C, 且随着冷却速度的快慢变化较大<sup>[14, 18-20]</sup>, 而  $\pi\text{-Fe}$  相则是依附于  $\beta\text{-Fe}$  相表面发生包晶反应<sup>[19]</sup>, 因此, 其在  $\beta\text{-Fe}$  相之后形核, 则由凝固冷却曲线可知, 629.8 °C、618.3 °C 分别为  $\beta\text{-Fe}$  相及  $\pi\text{-Fe}$  相初始形核温度。因此, 未变质的 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe 复合材料其凝固结晶顺序为初生  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相(649.8 °C)、 $\alpha\text{-Fe}$  相(629.8 °C)、 $\pi\text{-Fe}$  相(618.3 °C)、Al+ $\text{Mg}_2\text{Si}$  共晶(578.3 °C)和 Al+ $\text{Mg}_2\text{Si}+\text{Si}$  三元共晶(556.7 °C)。

图 5 所示为 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe 复合材料经不同含量 Mn/Cr 复合变质后的冷却凝固曲线。由图 5 可看出, 不同变质条件下各复合材料的凝固曲线大致相近。但对各区域放大后发现, 变质前后富 Fe 相凝固结晶的冷却曲线有显著变化(见图 5(b))。通过分析可得不同变质条件下富 Fe 相的析出特征温度, 其结果如表 1 所示。在未变质条件下, 该复合材料体系中富 Fe 相( $\beta\text{-Fe}$ )初始形核温度为 629.8 °C, 变质条件下富 Fe 相( $\alpha\text{-Fe}$  相)初始形核温度为 636.3 °C、641.4 °C、637.9 °C。 $\alpha\text{-Fe}$  相的凝固结晶温度高于  $\beta\text{-Fe}$  相, 这与文献[19]中关于  $\alpha\text{-Fe}$  相和  $\beta\text{-Fe}$  相凝固结晶顺序相吻合。

## 3 分析与讨论

为分析揭示 Mn/Cr 复合对 Fe 相变质的机理, 对 0.5%Mn/0.5%Cr 变质的 15% $\text{Mg}_2\text{Si}$ /A356-1.5%Fe 复合材料进行 EPMA-WDS 面分析(见图 6)。从图 6 中可以



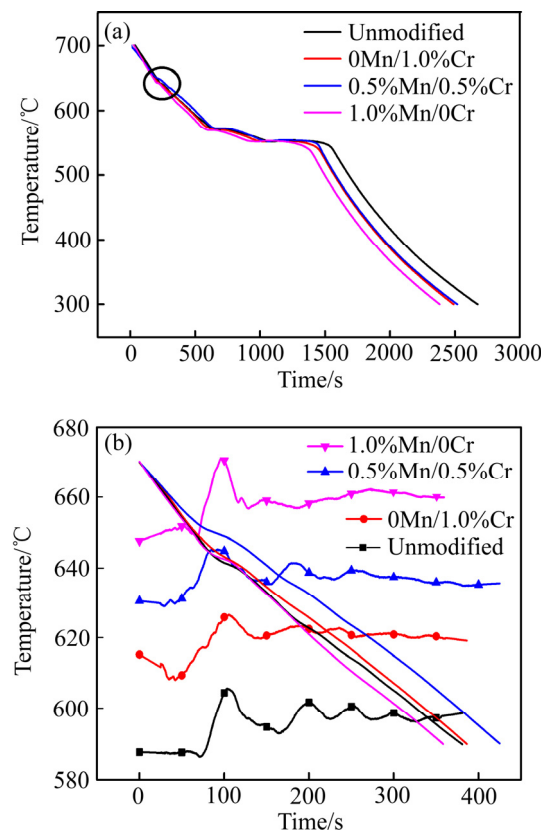


图 5 不同 Mn/Cr 变质后冷却凝固曲线和 Fe 相析出凝固区域放大图

**Fig. 5** Solidification cooling curves of composites modified by different Mn and Cr contents (a) and magnification of Fe phase precipitation solidification area (b)

看出, Mg 和 Si 元素主要分布在  $Mg_2Si$  相中, 少量 Mg 元素分布于条状  $\pi$ -Fe 相和网状共晶  $Mg_2Si$  中, 剩余少量 Si 元素分布于网状共晶  $Mg_2Si$ 、共晶 Si 和  $\alpha$ -Fe 相中; Fe 元素大部分存在于大块  $\alpha$ -Fe 相和少量分布于灰白色  $\pi$ -Fe 相中; Mn、Cr 则均匀地分布于大块状  $\alpha$ -Fe 相中, 即 Mn 和 Cr 元素与  $\alpha$ -Fe 相属固溶关系。

在富 Fe 的 Al-Si 合金中, 当熔体中无 Mn、Cr 等与 Fe 原子半径相近的元素存在时, Fe 相主要以长针状  $\beta$ -Fe( $Al_3FeSi$ )相形式存在<sup>[20-21]</sup>。由于  $\beta$ -Fe 相属于单斜晶系<sup>[22]</sup>, 其密排面为  $\{001\}$ , 结晶凝固时密排面优先显露优势明显, 因此,  $\beta$ -Fe 相主要以长针状形式存在。当熔体中添加 1.0%Cr 时, Cr 元素易与 Fe 形成  $\alpha$ - $Al_{13}(FeCr)_4Si_4$  金属间化合物<sup>[6]</sup>, 其中  $\alpha$ - $Al_{13}Cr_4Si_4$  相属于立方结构, 其晶格常数为 1.0917 nm, 空间群为 F-43m (No.216), 无单一方向生长优势, 因此其倾向于生长成为三角星状或骨骼状。当熔体中添加 1% Mn 时, Mn 原子置换 Fe 相中的 Fe 原子, 与 Si、Al 等元

表 1 不同 Mn/Cr 变质时复合变质 15% $Mg_2Si$ /A356-1.5%Fe 复合材料中各析出相的反应特征参数

**Table 1** Characteristic parameters of each phase precipitation of 15% $Mg_2Si$ /A356-1.5%Fe recycled Al matrix composites modified by different Mn and Cr addition

Reaction	Modifier	$\theta_N/^{\circ}C$	$\theta_U/^{\circ}C$	$\theta_G/^{\circ}C$
Primary $Mg_2Si$	Unmodified	649.8	643.4	639.2
	0Mn/1.0%Cr	656.7	645.9	640.0
	0.5%Mn/0.5%Cr	660.9	651.8	647.8
	1.0%Mn/0Cr	651.1	644.3	641.1
$\alpha$ -Fe phase	Unmodified	629.8	625.5	620.9
	0Mn/1.0%Cr	636.3	632.1	625.8
	0.5%Mn/0.5%Cr	641.4	637.5	632.6
	1.0%Mn/0Cr	637.9	635.7	634.3
$\pi$ -Fe phase	Unmodified	618.3	616.5	611.8
	0Mn/1.0%Cr	623.2	621.8	617.4
	0.5%Mn/0.5%Cr	628.3	625.3	620.1
	1.0%Mn/0Cr	624.4	619.9	616.7
Al+ $Mg_2Si$ binary eutectics	Unmodified	578.3	570.5	570.5
	0Mn/1.0%Cr	587.6	571.6	571.83
	0.5%Mn/0.5%Cr	584.9	572.2	572.5
	1.0%Mn/0Cr	580.1	569.7	569.8
Ternary eutectics	Unmodified eutectic	556.7	551.4	554.0
	0Mn/1.0%Cr	557.4	551.5	552.9
	0.5%Mn/0.5%Cr	556.4	551.5	553.8
	1.0%Mn/0Cr	555.5	551.7	552.8

Note:  $\theta_N$ —Primary nucleation temperature;  $\theta_U$ —Minimum temperature of primary nucleus;  $\theta_G$ —Growth temperature of primary nucleus

素形成  $AlMnFeSi$  相形成四元金属间化合物。当熔体中添加 Mn/Cr 量为 0.5%/0.5% 时, Mn、Cr 原子共同置换富 Fe 相中的 Fe 原子, 形成  $\alpha$ - $Al_{15}(MnFeCr)_3Si_2$  相, 该相是六方结构, 在凝固结晶时无明显生长优势, 倾向于生长为六角球颗粒状<sup>[15]</sup>。

从表 1 中可以看到, 当 Mn/Cr 添加量分别为 0/1.0%、0.5%/0.5%、1.0%/0 时,  $\alpha$ -Fe 相的凝固结晶初始形核温度分别为 636.3 °C、641.4 °C、637.9 °C, 相对变质条件下 Al+ $Mg_2Si$  二元共晶初始形核温度为 587.6 °C、584.9 °C、580.1 °C, 它们初始形核温差分别为 48.7 °C、56.5 °C、57.8 °C, 即随着 Mn 添加量的增加,  $\alpha$ -Fe 相初始形核结晶温度与基体相的形核温差不断增大, 这增加了  $\alpha$ -Fe 相的凝固结晶时间, 富 Fe 相有足够充足的时间进行 Fe、Mn 原子在熔体中

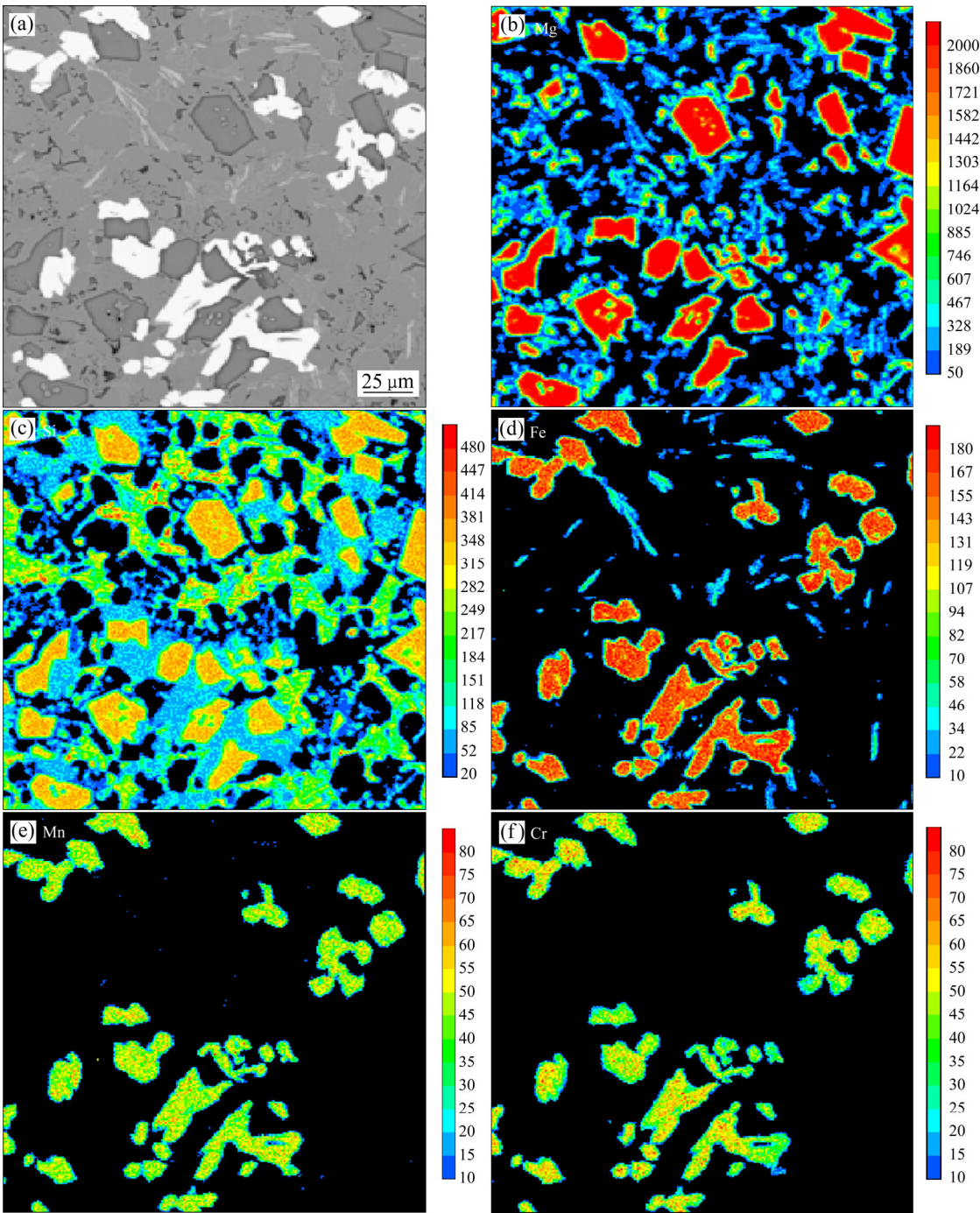


图 6 0.5%Mn/0.5%Cr 变质后 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe 再生铝基复合材料 EPMA-WDS 谱  
Fig. 6 EPMA-WDS spectra of 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe recycled matrix composites after 0.5%Mn/0.5%Cr modification

扩散而形成粗大的初生 Fe 相, 因此, 随着 Mn 含量的增加, 富 Fe 相的尺寸不断增大, 数目相对减少。

#### 4 结论

1) Cr 和 Mn 均可固溶于 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe 复合材料中的富 Fe 相, 在 Mn/Cr 的总含量一定时,

其形态随着 Mn/Cr 的相对添加量不断变化而改变。未变质时主要为长针状, Cr 含量较多时主要为骨骼状, Mn/Cr 含量均为 0.5%/0.5%时, 主要以颗粒状为主, 而当 Mn 含量较大时则主要呈现花瓣状。

2) 在 Mn/Cr 添加量均 0.5%/0.5%时, 变质效果达到最佳, 针状  $\beta$ -Fe 相被变质为颗粒状或球状  $\alpha$ -Fe 相, 富 Fe 相的平均长径比最小。

3) Mn/Cr 变质会影响 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe 复

合材料的凝固过程。未变质复合变质凝固结晶顺序：初生  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相(649.8 °C)、 $\alpha\text{-Fe}$  相(629.8 °C)、 $\pi\text{-Fe}$  相(618.3 °C)、 $\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si}$  共晶(578.3 °C)、 $\text{Al}+\text{Mg}_2\text{Si}+\text{Si}$  三元共晶(556.7 °C)。随着 Mn 含量的增加，富 Fe 相初始形核温度与基体形核温度差增大，其形核生长时间增加，Fe 相尺寸不断增大，数目相对减少。

## REFERENCES

- [1] TZENG Y, WU C, BOR H, HORNG J, TSAI M, LEE S. Effects of scandium addition on iron-bearing phases and tensile properties of Al-7Si-0.6Mg alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 593: 103–110.
- [2] TANG Peng, LI Wen-fang, WANG Kang, DU Jun, CHEN Xi-yong, ZHAO Yan-jun, LI Wei-zhou. Effect of Al-Ti-C master alloy addition on microstructures and mechanical properties of cast eutectic Al-Si-Fe-Cu alloy[J]. *Materials & Design*, 2017, 115: 147–157.
- [3] 关玉芹, 杜 军, 吴桃泉, 曹 东, 李文芳, 许德英.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /富 Fe 再生铝基复合材料富 Fe 相及  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相复合变质技术研究[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(4): 684–691.  
GUAN Yu-qin, DU Jun, WU Tao-quan, CAO Dong, LI Wen-fang, XU De-ying. Study on modification of metallic compounds in  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /Fe-rich recycled aluminum matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 684–691.
- [4] 吴桃泉, 杜 军, 关玉芹, 曹 东, 李文芳, 许德英.  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /富铁 A356 再生铝基复合材料的组织及耐磨性研究[J]. *铸造*, 2016, 65(10): 970–974.  
WU Tao-quan, DU Jun, GUAN Yu-qin, CAO Dong, LI Wen-fang, XU De-ying. Study on microstructure and wear resistance of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /Fe-rich A356 recycled Al matrix composites[J]. *China Foundry*, 2016, 65(10): 970–974.
- [5] 李 海, 史志欣, 王芝秀, 王秀丽, 郑子樵. Mn 和 Cr 对 Al-Mg-Si-Cu 合金组织及性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2011(10): 100–105.  
LI Hai, SHI Zhi-xin, WANG Zhi-xiu, WANG Xiu-li, ZHENG Zhi-qiao. Effects of Mn and Cr on microstructure and properties of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011(10): 100–105.
- [6] MATHA M, EMAMY M, DAMAN A, KEYVANI A, CAMPBELL J. Precipitation of Fe rich intermetallics in Cr- and Co- modified A413 alloy[J]. *International Journal of Cast Metals Research*, 2005, 18(2): 73–79.
- [7] TIMELLI G, FABRIZI A, CAPUZZI S, BONOLLO F, FERRARO S. The role of Cr additions and Fe-rich compounds on microstructural features and impact toughness of AlSi9Cu3(Fe) diecasting alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 603: 58–68.
- [8] JI Shou-xun, YANG Wen-chao, GAO Feng, WATSON D, FAN Zhong-yun. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 564: 130–139.
- [9] SREEJA KUMARI S S, PILLAI R M, RAJAN T P D, PAI B C. Effects of individual and combined additions of Be, Mn, Ca and Sr on the solidification behaviour, structure and mechanical properties of Al-7Si-0.3Mg-0.8Fe alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460/461: 561–573.
- [10] 孙常明, 史志铭, 李志芳. 利用富铈混合稀土改善工业纯铝中富铁相形貌的研究[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(3): 318–322.  
SUN Chang-ming, SHI Zhi-ming, LI Zhi-fang. Improvement of morphology of Fe-riched phase in commercial pure aluminum by Ce-riched rare earth modification[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(3): 318–322.
- [11] 张 磊, 焦万丽, 尉海军, 姚广春. 锰结合预先热处理对铝硅合金中富铁相组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(3): 368–373.  
ZHANG Lei, JIAO Wan-li, WEI Hai-jun, YAO Guang-chun. Influence of manganese and pre-heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al-Si alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(3): 368–373.
- [12] SALEM S, STEN J, INGVAR L. The influence of cooling rate and manganese content on the  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  phase formation and mechanical properties of Al-Si-based alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 490(1/2): 385–390.
- [13] CESCHINI L, BOROMEI I, MORRI A, SEIFEDDINE S, SVENSSON I L. Effect of Fe content and microstructural features on the tensile and fatigue properties of the Al-Si10-Cu2 alloy[J]. *Materials & Design*, 2012, 36: 522–528.
- [14] 宋东福, 王顺成, 郑开宏. Mn/Fe 摩尔比对 A356 铸造铝合金富铁相形态的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(7): 1832–1838.  
SONG Dong-fu, WANG Shun-cheng, ZHENG Kai-hong. Effects of Mn/Fe mole ratio on iron-rich phase morphology of A356 cast aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(7): 1832–1838.
- [15] CREPEAU P N. Effect of iron in Al-Si casting alloys: A critical review (95–110)[J]. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1995, 103: 361–366.
- [16] LI Chong, WU Yu-ying, LI Hui, LIU Xiang-fa. Microstructural formation in hypereutectic Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$  with extra Si[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 477(1/2): 212–216.
- [17] ZHANG Jiang, FAN Zi-tian, WANG Y Q, ZHOU B L. Effect of cooling rate on the microstructure of hypereutectic Al- $\text{Mg}_2\text{Si}$  alloys[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19: 1825–1828.
- [18] MURALI S, RAMAN K, MURTHY K. The formation of  $\beta\text{-FeSiAl}_5$  and Be-Fe phases in Al-7Si-0.3Mg alloy containing Be[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 190:

- 165–172.
- [19] SWEET L, ZHU S, GAO S, TAYLOR J, EASTON M. The effect of iron content on the iron-containing intermetallic phases in a cast 6060 aluminum alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(7): 1737–1749.
- [20] TAYLOR J. Iron-containing intermetallic phases in Al-Si based casting alloys[J]. *Procedia Materials Science*, 2012, 16(1): 19–33.
- [21] DINNIS C, TAYLOR J, DAHLE A. As-cast morphology of iron-intermetallics in Al-Si foundry alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(8): 955–958.
- [22] MURALI S, ROW T, SASTRY D, RAMAN K S, MURTHY K. Crystal structure of  $\beta$ -FeSiAl<sub>5</sub> and (Be-Fe)-BeSiFe<sub>2</sub>Al<sub>8</sub> phases[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 31(3): 267–271.

## Effect of Mn/Cr combining modification on morphologies of Fe-rich phases in 15%Mg<sub>2</sub>Si/A356-1.5%Fe recycled Al matrix composites

WU Tao-quan, DU Jun, HUANG Zheng-yang, LI Wen-fang

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Mg<sub>2</sub>Si/Fe-rich recycled A356 Al matrix composites were prepared by direct melt reaction. The effects of Mn/Cr combining additions on morphologies of Fe-rich and solidification sequence of each phase in composites were investigated by SEM and thermal analysis. The results show that the morphologies of Fe-rich phases can be effectively modified with combining additions of Mn and Cr. The Fe-rich phases in the composites mainly assumed needle-like shapes without modification. After being modified by 1.0%Cr, Fe-rich phases are modified into bone-like shapes. When the Mn and Cr contents are both 0.5%, the optimal modification effect is obtained and the morphologies of Fe-rich phases are mainly globular-like shape. However, the Fe-rich phases are mainly characterized by flower-like shapes when the Mn content is high (1.0%Mn, mass fraction). The solidification and crystallization sequence of the 15%Mg<sub>2</sub>Si/recycled A356-1.5%Fe composites system is as following: primary Mg<sub>2</sub>Si phase (649.8 °C),  $\beta$ -Fe phase (629.8 °C),  $\pi$ -Fe phase (618.3 °C), Al+Mg<sub>2</sub>Si binary eutectic (578.3 °C) and Al+Mg<sub>2</sub>Si+Si ternary eutectic (556.7 °C). The difference of nucleation temperature between Fe-rich and Al+Mg<sub>2</sub>Si binary eutectic increases with the increase of Mn content. As a result, the growth time of Fe-rich phases is prolonged and the size of Fe-rich phase increases under high Mn content.

**Key words:** Fe-rich phase; Mn/Cr modification; Al matrix composites; solidification process

**Foundation item:** Project(2013B090500091) supported by Production and Research Cooperation of Frontier Technology Special Funds Research Projects of Guangdong Province, China

**Received date:** 2017-02-21; **Accepted date:** 2017-06-28

**Corresponding author:** DU Jun; Tel: +86-20-87113597; E-mail: jundu@scut.edu.cn

(编辑 李艳红)