



双重梯度保温下多元稀土对 A356 铝合金初生相细化的影响

孙梦桐¹, 刘 政², 陈志平², 陈 涛¹

(1. 江西理工大学 材料科学与工程学院, 赣州 341000;

2. 江西理工大学 机电工程学院, 赣州 341000)

摘 要:在双重梯度保温工艺下, 研究 Gd-Y-Nd-Ce 四元稀土复合细化剂对半固态 A356 铝合金初生相产生多重细化效果。结果表明: 共晶产物 $\alpha(\text{Al})$ 的相对量为 99% 以上, 是细化效率最高的有效形核基底, 因此在 A356 铝合金液相线附近保证其较高的存活率对初生相的细化至关重要; 另一共晶产物 RE_xAl_y 不足 1%, 其在不同裸露晶面上存在不同的错配度(形核效率)。由于梯度保温对多元共晶产物存活率的调控, 使得其在种类、尺寸、数量、错配度等方面展现出多样化。A356-RE 铝合金在 650 °C 浇注, 并按照 645 °C/30 s, 635 °C/40 s, 625 °C/50 s, 615 °C/60 s 进行梯度保温, 水淬后, 在优化方案下(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce, 质量分数), 获得的初生相平均等积圆直径为 85.118 μm , 形状因子为 0.786, 细化效果最好。

关键词: 四元稀土; 双重梯度保温; A356 铝合金; 半固态; 初生相

文章编号: 1004-0609(2019)-03-0449-09

中图分类号: TG146; TG244

文献标志码: A

在铸件凝固过程中添加细化剂细化晶粒是改善铸件力学性能和加工性能的重要途径。添加单一稀土、混合稀土及氧化物等对铝硅合金的凝固组织具有良好的细化效果^[1-7]。关于稀土对铝硅合金细化变质的机理有多种说法, 包括异质晶核学说、临界生长温度学说、李晶凹角沟槽理论、变质共晶硅粗糙界面长大机制等。应用异质晶核学原理, 利用稀土在高温下与铝形成的共晶反应产物($\text{Al}+\text{RE}\rightarrow\text{RE}_x\text{Al}_y+\alpha(\text{Al})$)作为异质形核衬底, 对铝合金初生相进行细化处理, 取得了较好的效果^[8-9]。针对单一稀土诸如 Y^[10]、Pr^[11]等, 通过稀土-铝共晶反应产生大量形核基底对铝合金细化的研究已较为深入, 但是单一稀土诱发的稀土-铝共晶反应只能在铝合金凝固过程的某一温度下发生, 而实际上, 多数铸造铝合金的凝固是在一定温度区间内完成的。这就使得单一稀土诱发共晶反应的细化效果大打折扣。为弥补这一缺陷, 开展了诸如 Ce-La^[12]、Y-La^[13]、Gd-Y-Nd^[14]、Ce-Y-Gd^[15]等多元稀土对凝固组织细化的研究。

目前, 有关多元稀土细化效果的研究, 多未考虑不同稀土的 Al-RE 共晶反应温度与保温温度、保温时

间、形核质点存活率及初生相形核效率之间的关系。而且在已有的研究中, 设定的保温温度和时间常常是一特定值, 一般是在固液两相区的近液相线附近的温度下保温。在该特定值下, 尽管多元稀土会发挥一定的细化作用, 但多元稀土与铝的共晶反应温度各不相同, 在特定的温度条件下各稀土诱发的共晶反应程度亦不同, 因此, 有效形核基底的数目十分有限, 初生相的形核效率较为低下, 导致多元稀土的细化效果仍不能令人满意。其实, 在铝合金凝固温度区间内, 如果能针对多元稀土与铝的共晶反应温度, 设置不同保温温度, 使各稀土与铝的共晶反应能够充分进行, 并以共晶反应产物作为形核基底, 利用其多样化的特性对初生相进行多重细化, 那么多元稀土的细化效果将会大大增强。本文作者就此种方案的可行性展开研究。

1 实验

本研究定义一种新的保温工艺: 双重梯度保温。根据多元稀土中各个 Al-RE 共晶反应温度, 以略低于

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51144009, 51361012, 51864020); 江西省自然科学基金资助项目(20142bab206012); 江西省教育厅科技资助项目(GJJ14407)

收稿日期: 2018-03-27; **修订日期:** 2018-10-16

通信作者: 刘 政, 教授, 博士; 电话: 0797-8312137; E-mail: liukk66@163.com

该温度的数值作为梯度保温温度，以保证各共晶反应能够发生；再根据各自保温温度高低，逐渐延长等温保温时间，以确保各共晶反应能够充分进行。即通过对保温温度和保温时间进行等间距跨度的梯度把控，设置相应的保温参数。

1.1 实验方案

实验选用亚共晶 A356 铝硅合金为实验材料，其化学成分见表 1 所列。根据差热分析得出 A356 铝合金的液固两相温度线分别为 615 ℃和 555 ℃，两相共存的半固态温度区间为 60 ℃。

表 1 A356 铝合金成分

Table 1 Composition of A356 alloy (mass fraction, %)				
Mg	Si	Fe	Mn	Zr
0.33	7.14	0.135	0.012	0.004
S	Ti	Zn	Cu	Al
0.011	0.023	0.021	0.002	Bal.

根据不同的 Al-RE 共晶反应温度，筛选 Gd、Y、Nd 和 Ce 4 种稀土构成多元复合细化剂。相应的梯度保温工艺参数详见表 2。

表 2 四元稀土铝中间合金的保温温度及保温时间的双重梯度设定

Table 2 Dual gradient setting of thermal insulation temperature and time of four rare earth aluminum alloy			
Phase	Eutectic reaction temperature/℃	Thermal insulation temperature /℃	Thermal insulation time/s
Al-Gd	650	645	30
Al-Y	639	635	40
Al-Nd	632	625	50
Al-Ce	621	615	60

已有研究表明^[3, 12-15]，多元稀土的加入量在 1%~3%时，对 A356 铝合金初生相有一定的细化效果。参照部分稀土添加量的相关研究及作者前期的实验结果，对 Gd、Y、Nd 和 Ce 四元稀土(分别以 Al-20%Gd、Al-10%Y、Al-10%Nd、Al-10%Ce 中间合金形式加入)进行正交试验设计，详见表 3。

计算双重梯度保温工艺下，9 组显微组织对应初生相的细化特征参量(平均等积圆直径 D 和形状因子

表 3 A356-RE 铝合金正交试验方案

Table 3 Orthogonal experimental scheme of A356-RE alloy

Sample No.	Mass fraction/%			
	Gd	Nd	Y	Ce
1	0.4	0.1	0.2	0.2
2	0.4	0.2	0.3	0.3
3	0.4	0.3	0.4	0.4
4	0.5	0.1	0.3	0.4
5	0.5	0.2	0.4	0.2
6	0.5	0.3	0.2	0.3
7	0.6	0.1	0.4	0.3
8	0.6	0.2	0.2	0.4
9	0.6	0.3	0.3	0.2

F)，并结合综合平衡法得出四元稀土的优方案配比，检测并分析存在的物相及其性质。从双重梯度保温对共晶产物存活率的调控结果出发，探究共晶产物作为形核基底时对初生相多重细化的影响。

1.2 实验过程

在 SG2-3-10 型坩埚电阻炉中放入已预热的石墨坩埚，并将实验所用的 A356 铝合金(300 g 左右)置于其内，待炉料熔化后，加入(50%NaCl+50%KCl，质量分数)覆盖剂，静置除渣。将用铝箔纸包裹好的精炼剂(六氯乙烷)快速压入坩埚底部，并搅拌均匀，如此反复 2~3 次，除气除渣。精炼完成后，升温至 760~780 ℃，按照表 3 中四元稀土正交试验设计的添加量逐一加入后静置 10 min。降温至 650 ℃后，将 A356-RE 熔体匀速浇注到紫铜铸型中(铸型预热到 300~400 ℃，铸型内腔尺寸为 d 60 mm×80 mm，壁厚 3 mm)。并按照表 2 中温度和时间的梯度设置，逐次地放入已经提前设定好梯度保温温度的 4 个 SX2-5-12 箱式电阻炉中，保温相应时间后，快速取出进行水淬并及时脱模。

将脱模后的铸锭以过中心轴线为准，锯切获得 10 mm×10 mm×10 mm 的正方体试样。并对过中心轴线的试样面进行粗磨，精磨及抛光。然后用 0.5%HF(体积分数)溶液快速腐蚀，待酒精擦干抛光面后，用光学显微镜对抛光面进行观察。应用 Image Pro-plus 图像分析软件，对获得的不同试样的凝固组织进行测量、统计和分析，利用公式： $F=4\pi A/P^2$ ， $D=2(A/\pi)^{1/2}$ (其中 P ， A 分别为晶粒的平均周长和平均面积)，计算得出不同凝固组织的细化特征参量。借助二次电子像对试样抛光面进行表面微区形貌分析，并结合能谱仪和 XRD 检测，对其显微组织进行元素和物相分析。

2 实验结果

2.1 四元稀土对初生相细化效果的影响

为探究正交试验设计的四元稀土在双重梯度保温工艺下对 A356 铝合金初生相的细化效果, 设计两组未经梯度保温的对比试验: 第一组不添加任何稀土, 第二组参照下文已经分析得出的四元稀土优方案配比。两组实验均在 650 ℃ 浇注, 615 ℃ 保温 3 min 后水淬脱模。两组对比试样的初生相形貌如图 1 所示。图 1(a)所示为未添加稀土的 A356 铝合金的凝固组织, 其初生相形貌各不相同, 以细长杆状为主, 晶粒尺寸较大, 平均等积圆直径为 124.652 μm, 形状因子为 0.410, 被圈定的有效初生相个数只有 34 个。图 1(b)所示为四元稀土非梯度保温的 A356-RE 铝合金凝固组织, 初生相的尺寸整体减小, 存在少量球状形貌, 其平均等积圆直径为 103.428 μm, 形状因子为 0.542, 被圈定的有效个数达到 60。对比可知, 相较于不添加稀土的凝固组织来说, 四元稀土的加入最明显的特征是初生相的尺寸减小、数目大幅度增加。因此四元稀土的非梯度保温细化, 增加了初生相的数量, 间接表

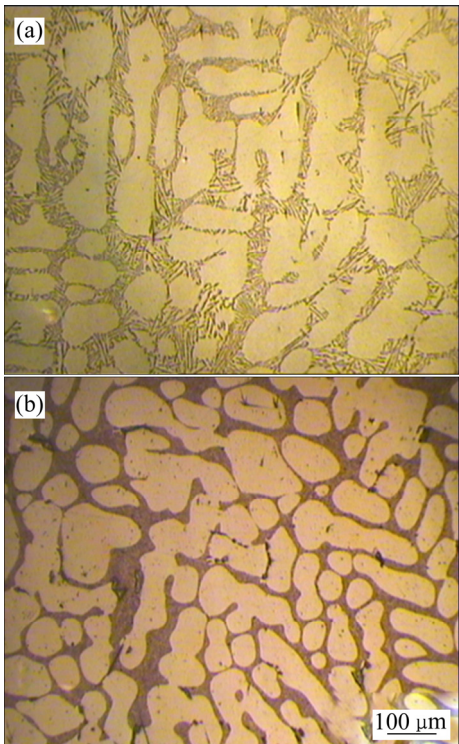


图 1 非梯度保温下 A356 铝合金初生 α 相的形貌
Fig. 1 Morphologies of primary α phase of A356 alloy with non-gradient isothermal holding: (a) Without RE; (b) With four RE addition

明供初生相非均匀形核的基底数量增多, 即共晶产物在固液两相区的存活率上升。

2.2 双重梯度保温对初生相细化效果的影响

图 2 所示为双重梯度保温工艺下获得的 9 组 A356-RE 铝合金初生相的显微组织。与图 1(a)相比, 初生相数目大幅度增加, 相应地其尺寸减小, 原先的细长条状逐渐转变成球状或蔷薇状。与图 1(b)相比, 梯度保温获得的初生相尺寸普遍较小, 数目更多, 其形貌基本趋于圆整或尖角已被钝化^[16-17]。相较于非梯度保温工艺, 梯度保温后获得的每组显微组织, 在各自视场内初生相晶粒尺寸偏差不是太大, 而且几乎均一分布。因此, 双重梯度保温工艺提升了初生相的细化效果, 使得初生相数目增多、尺寸细小、形貌圆整且分布均匀。

计算图 2 中 9 组显微组织各初生相的平均等积圆直径 D 和形状因子 F , 详见表 4。结合表 3 与表 4, 利用正交试验的综合平衡法分析 4 种稀土的极差和主次因素的排序, 获得四元稀土在两种细化特征参量下对应取得最值时(即平均等积圆直径最小, 形状因子最靠近 1)的优方案配比: 0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce。即在试样 5 对应的四元稀土配比下, 获得的初生相的平均等积圆直径 D 为 85.118 μm, 形状因子 F 为 0.786, 细化效果最好。与优方案下非梯度保温后所获得的图 1(b)中的凝固组织相比可知, 试样 5 在梯度保温后获得的初生相在尺寸、形貌和分布上基本具有均一性, 使得初生相细化效果更好。

因此, 四元稀土按照正交试验设计, 并辅以双重梯度保温实验工艺, 在 0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce 的优方案配比下, 能够为初生相提供大量形核基底, 增加初生相的形核效率, 从而获得细化效果最

表 4 A356-RE 铝合金正交试验结果
Table 4 Orthogonal results of A356-RE alloy

Sample No.	$D/\mu\text{m}$	F
1	102.673	0.814
2	99.966	0.695
3	86.418	0.751
4	90.056	0.679
5	85.118	0.786
6	95.269	0.717
7	84.936	0.766
8	86.898	0.752
9	96.965	0.736

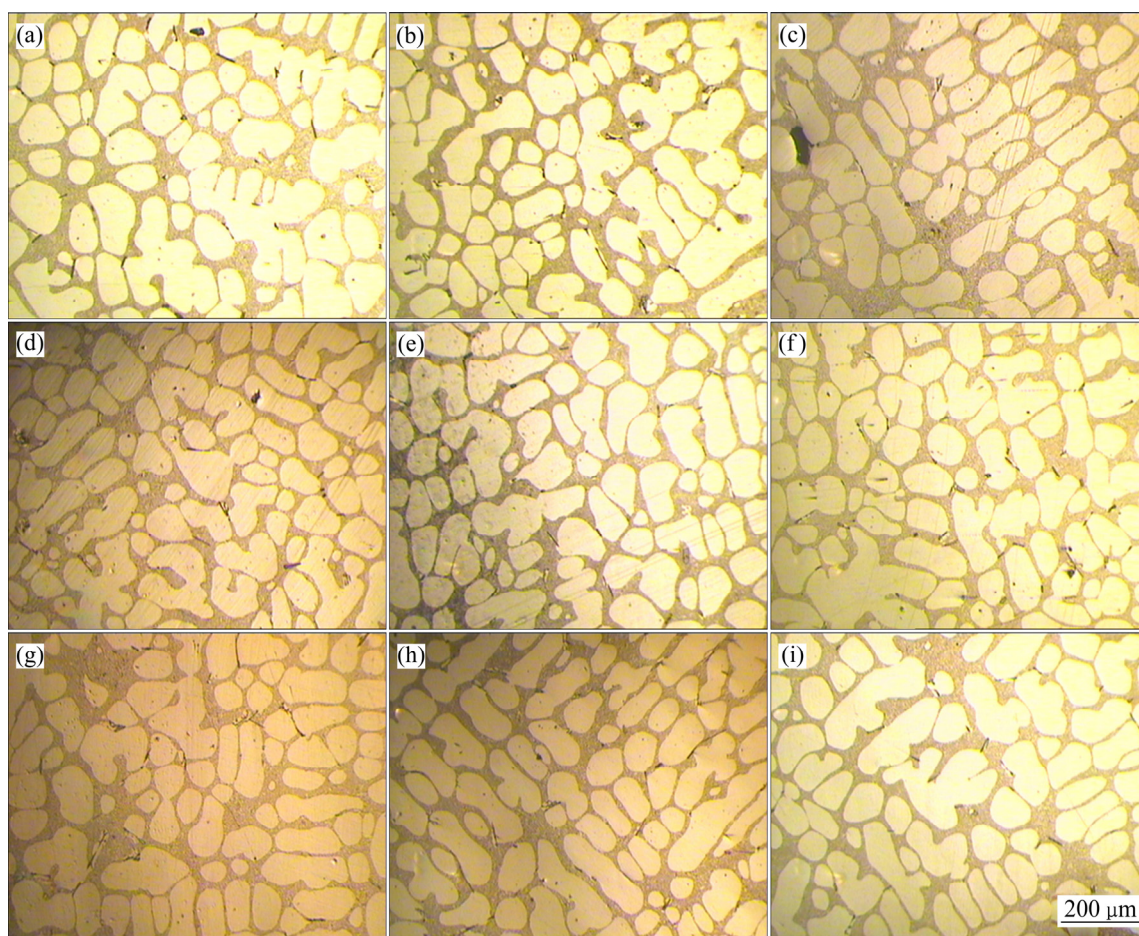


图 2 梯度保温工艺下, 不同 A356-RE 铝合金初生 α 相的显微组织

Fig. 2 Microstructures of primary α phase of different A356-RE alloy under gradient isothermal holding: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5; (f) Sample 6; (g) Sample 7; (h) Sample 8; (i) Sample 9

为显著(细化的均一性和整体性)的半固态 A356 铝合金初生相。

3 讨论

由上述分析可知, 在四元稀土和双重梯度保温后, 初生相的细化特征参量明显优于非梯度保温的特征参量。实质上, 四元稀土的添加能够提供多样化的共晶产物, 而梯度保温是为了促进 Al-RE 共晶反应充分进行, 产生更多的形核质点。因此, 多元稀土复合添加与梯度保温工艺的有机结合, 是获得细小初生相的一个有效手段, 同时也创制了高性能的多元稀土复合细化剂以及新型细化剂体系。

四元稀土以中间合金 Al-(10%~20%)RE 的形式加入到铝熔体时: 添加的稀土中间合金中有 80%~90%

的组分是铝, 其成分与铝熔体一致, 在熔体中可起到微型冷铁作用, 所以当其加入熔化时会吸收部分熔体热量, 使得稀土颗粒周围的熔体处在一定的过冷度下, 从而对 Al-RE 共晶反应产物的存活状态起到一定的稳定作用, 并促进后续初生相的形核; 中间合金的各稀土元素, 会在不同的温度下发生不同的稀土铝共晶反应, 产生不同的共晶产物, 为熔体大量增核, 细化初生相。

由 Al-RE 相图, 可获得四种稀土在各自发生共晶反应时共晶点处稀土的含量和其在铝中的最大固溶度。利用杠杆定律, 并结合优方案下获得的四元稀土最佳配比(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce), 计算不同共晶反应后, (理论上)对应生成的两类共晶产物的相对量占比, 见表 5 所示。分析可知, 在各 Al-RE 共晶反应产物中, $\alpha(\text{Al})$ 的相对量占 99%以上, 而 RE_xAl_y 的相对量不到 1%。

表 5 共晶产物的产量占比

Table 5 Production of eutectic product

Al-RE	Content of RE/%	Max solid solubility of RE in Al/%	Eutectic product	Proportion/%
Al-Gd	0.5	<0.20	$\alpha(\text{Al})$	99.54
			GdAl_3	0.46
Al-Y	0.4	0.17	$\alpha(\text{Al})$	99.56
			YAl_3	0.44
Al-Nd	0.2	0.05	$\alpha(\text{Al})$	99.75
			$\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$	0.25
Al-Ce	0.2	0.05	$\alpha(\text{Al})$	99.74
			$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	0.26

3.1 $\alpha(\text{Al})$ 对 A356-RE 铝合金梯度细化的影响

从凝固动力学角度来说, 在 A356 铝合金初生相非均匀形核时, 可供形核的有效基底几乎全为 $\alpha(\text{Al})$ 。共晶反应产物之一的 $\alpha(\text{Al})$ (属于纯铝, 熔点为 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$) 与初生相具有相同的晶体结构, 尺寸细小, 且满足的晶体点阵匹配度非常高, 可以为初生相提供有效的形核质点, 再加上共晶产物 $\alpha(\text{Al})$ 的相对量占据所有形核基底的 99% 以上, 所以 $\alpha(\text{Al})$ 是有效利用率最高的形核基底。 $\alpha(\text{Al})$ 数目越多, 初生相非均匀形核的基底就越多, 对应初生相的形核数目就增大, 其细化效率也就提高。因此为了细化初生相, 在 A356 铝合金液相线附近及以下的温度内, 预先储存一定数量的共晶产物 $\alpha(\text{Al})$, 并保证一定的存活率至关重要。

对多元稀土来说, 如果仅仅在某一恒温温度下保温一定时间, 那么在该温度下各 Al-RE 共晶反应未必都会发生, 即使延长保温时间, 也很难保证所有的反应都能充分进行。在同一温度下保温时, 四元稀土中具有最高 Al-RE 共晶反应温度的稀土会优先发生共晶反应, 对应其共晶产物 $\alpha(\text{Al})$ 发生重熔的几率也最大, 而且保温温度越高, $\alpha(\text{Al})$ 重熔速率越快。这会导致作为形核基底 $\alpha(\text{Al})$ 的存活数量严重减少, 从而使得初生相的细化效果不良。

为解决 $\alpha(\text{Al})$ 重熔过快的问题, 可采用双重梯度保温工艺。在不同的梯度保温温度下, 对应充分发生不同的稀土铝共晶反应, 再辅以梯度时间进行保温, 来合理控制熔体内共晶产物 $\alpha(\text{Al})$ 的存活率, 就能大量获得在不同温度、时间和空间跨度下形成的 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒, 那么共晶产物因重熔而导致形核基底数量减少的现象就会得到缓解。实质上, $\alpha(\text{Al})$ 是其在不断生成和重熔的交替过程中最终剩余的存活量, 在双重梯度保温工

艺下, 温度的恰当设定, 在大大减缓 $\alpha(\text{Al})$ 重熔速率的同时, 又显著提升其生成速率, 从而保证在梯度保温结束后, 铝熔体内存在较多数目的 $\alpha(\text{Al})$ 形核基底。另外, 4 个梯度温度对应的保温时间也各不相同, 时间的梯度设定, 以保证充分发生各共晶反应, 并且尽可能降低 $\alpha(\text{Al})$ 重熔数目为主。当保温温度较高时, 生成的 $\alpha(\text{Al})$ 发生重熔的几率很大, 所以保温时间适当缩短, 尽量避免重熔, 反之则要适当延长保温时间, 保证共晶反应充分进行。这样, 在 4 个阶段进行双重梯度保温后, $\alpha(\text{Al})$ 的含量大幅增加, 使得 A356 铝合金熔体的温度一旦降低到固液两相区的温度时, 存活下来的 $\alpha(\text{Al})$ 就可以优先成为初生相的形核基底。所以在梯度保温时, 不同共晶反应下生成的产物 $\alpha(\text{Al})$ 是 A356 铝合金在稀土细化剂条件下得以细化的必要条件。

3.2 RE_xAl_y 对 A356-RE 铝合金梯度细化的影响

对施以梯度保温并按照优方案实验获得的 A356-RE(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce) 铝合金 (即试样 5), 做微观检测 (SEM、EDS、XRD), 确定实际的 RE_xAl_y 物相组成, 详见图 3。由图 3(a) 可知, 初生相是由灰色苇絮状相及少量亮白色条块状相构成的晶界相互隔开, 在初生相内部, 鲜少看到白色相存在。利用能谱仪对图 3(a) 进行微区成分分析, 选择有代表性的 4 个编号位置, 获得各编号处不同元素的质量分数, 并将 20 编号处获得的数据绘制成能谱曲线, 详见图 3(b)。对比发现, 随着所选的区域不同, 各稀土质量分数不同。结合相关研究可知, 在晶界上大多数亮白的块状相为含稀土的化合物, 灰色苇絮状相为硅相。

利用 Jade 分析 XRD 检测结果, 确定最终含有的物相是: Al, Si, Mg_2Si , GdAl_3 , YAl_3 , NdAl_2 , NdAl_3 , $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 等, 详见图 3(c)。与表 5 中的 Al-Nd 共晶反应产物对比发现, XRD 分析中没有出现 $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$, 原因可能是: 1) 进行 XRD 检测的试样, Nd 含量略低 (0.2%), 使得发生 Al-Nd 共晶反应后的 $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ 较少, 导致其获得的衍射峰强度太低, 无法用 Jade 软件分析检测出该物相; 2) 在梯度保温过程中会先发生 Al-Gd 共晶反应并生成 GdAl_3 , 而 Gd 与 Nd 的物化性质相似, 猜测在梯度保温的第三阶段, Al-Nd 共晶反应发生之前, 微量的 Nd 率先进入了 GdAl_3 的晶格, 并取代了一些 Gd 元素, 形成 $(\text{Nd}, \text{Gd})\text{Al}_3$ (但这个过程不会改变 GdAl_3 的晶体结构^[18]), 使得第三阶段 Al-Nd 共晶反应的 Nd 含量减少, 发生与 1) 类似的情况; 3) 在 A356

铝合金熔体的第三个保温阶段(Al-Nd), 由于能量、浓度、过冷度等条件的限制, 所以会优先形成比 $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ 更容易的新相诸如 NdAl_2 , NdAl_3 。因此在 XRD 检测中没有发现 $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ 。

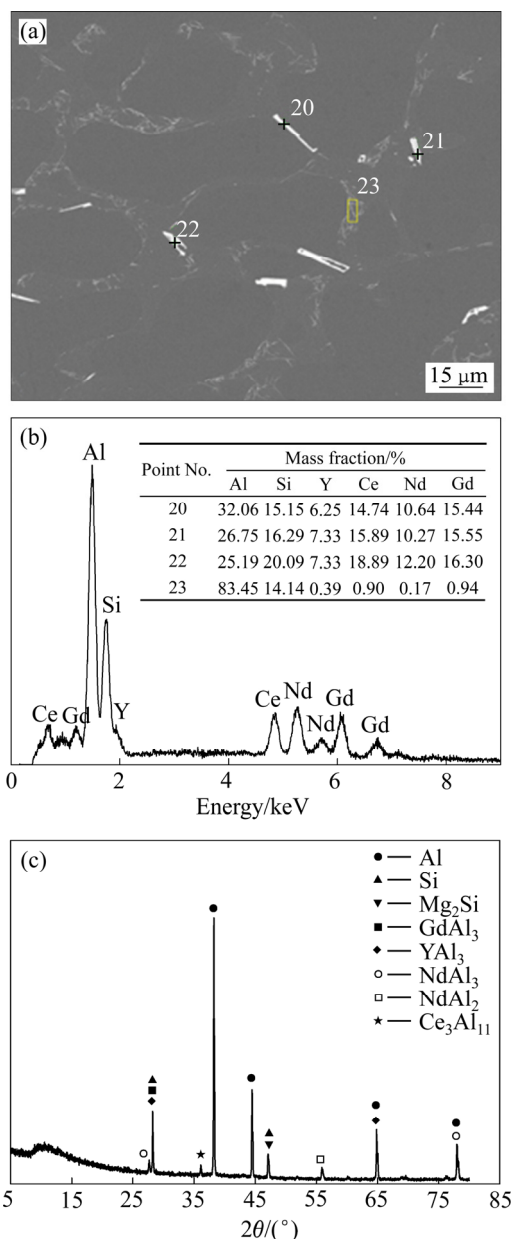


图 3 梯度保温工艺下 A356-(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce)铝合金的 SEM 像及 EDS 和 XRD 分析结果

Fig. 3 SEM image, EDS and XRD analysis results of A356-RE(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce) alloy under gradient isothermal holding: (a) SEM image of sample 5; (b) EDS analysis of sample 5; (c) XRD pattern of sample 5

所以, 梯度保温工艺下优方案配比的试样 5 含有的 RE_xAl_y 包括: GdAl_3 、 $\text{Nd}_3\text{Al}_{11}$ (在 XRD 中未检测到, 但理论上存在)、 NdAl_3 、 NdAl_2 、 YAl_3 、 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 。它们

是在 645~615 °C 之间梯度保温时, 按照保温温度由高到低逐一发生共晶反应所产生的。虽然在表 5 中利用杠杆定律计算出 RE_xAl_y 的相对量不到 1%, 但是其对初生相的细化仍有一定的贡献。

非梯度保温时, 四元稀土会集中在某个时间段内爆发式地生成大量的共晶产物 $\alpha(\text{Al})$ 与 RE_xAl_y , 使得铝熔体内存在大量密集分布的形核基底。从而导致在有限的形核空间内各粒子活动的范围减小, 其相互发生碰撞并黏附在一起的可能性增加, 而且 RE_xAl_y 的晶粒尺寸及密度都要大于 $\alpha(\text{Al})$ 的, 因此在固定的保温时间内, RE_xAl_y 要比 $\alpha(\text{Al})$ 更容易偏聚成大颗粒而发生沉降, 从而导致 RE_xAl_y 的数目减少。

双重梯度保温工艺可以有效减缓上述现象的发生。对于双重梯度保温来说, 阶段性的短时保温, 为已经在梯度保温温度下发生共晶反应的产物 RE_xAl_y 提供一定的缓冲时间和运动(迁移、扩散)空间, 再考虑到熔融状态下杂质粒子的存在, 以及熔体本身因温度和浓度不均而引起的熔体对流, 使得在一定程度上减缓了 RE_xAl_y 因相互碰撞接触而发生偏聚沉降的速率; 另外不同位置处 RE_xAl_y 的扩散及运动速率不同, 相互之间总会发生碰撞, 从而加速 RE_xAl_y 发生翻转或移动的几率, 使得其拥有利于初生相形核所需的裸露晶面的可能性增大, 因此初生相的形核效率显著提升。保温温度与保温时间会相互制衡, 其梯度工艺的设定要以既能保证各共晶反应充分发生, 又能减缓共晶产物的重熔和沉降为准。在较高的保温状态时, 考虑此时粒子的扩散能力较强, 所以对应保温时间就较短, 而在较低的保温状态下, 则辅以略长的保温时间。因此, 4 个阶段分别于 645 °C 等温保温 30 s、635 °C 等温保温 40 s、625 °C 等温保温 50 s、615 °C 等温保温 60 s, 并按照保温温度由高到低依次发生 Al-Gd、Al-Y、Al-Nd、Al-Ce 共晶反应, 根据 XRD 的物相分析及一维或二维错配度的计算可知, 不同的 RE_xAl_y 与初生相在不同的晶面及晶向上会有不同的形核效率^[19-20], 详见表 6。所以实验所选的 4 种稀土对应的 RE_xAl_y 均符合有效或者中等有效形核的要求。

梯度保温工艺使得添加的 4 种稀土均完全发生共晶反应, 其共晶产物 RE_xAl_y 在种类、数量、尺寸、密度、形核效率(错配度)、扩散距离(速率)、沉降速率、裸露晶面等方面的多样化, 导致 RE_xAl_y 作为形核基底的有效利用率不同。因此双重梯度保温, 可最大限度的保证 Al-RE 共晶反应产物有较高的存活率, 进而为初生相非均匀形核提供大量多样化的异质形核质点, 从而大大细化 A356 铝合金的初生相。

表 6 稀土铝共晶反应基本物理参数

Table 6 Basic physical parameters of rare earth aluminum eutectic reaction

Al-RE	Holding temperature/℃	Eutectic reaction	RE _x Al _y	Crystal structure	Mismatch/%	Nucleation efficiency
Al-Gd	650	L→α(Al)+GdAl ₃	GdAl ₃	mmc	10.37	Secondary nucleation
Al-Y	639	L→α(Al)+YAl ₃	YAl ₃	mmc	10.19	Secondary nucleation
Al-Nd	632	L→α(Al)+Nd ₃ Al ₁₁	Nd ₃ Al ₁₁	Immm	6.13	Secondary nucleation
			NdAl ₃	mmc	11.53	Secondary nucleation
			NdAl ₂	Fd3m	0.494	(Semi-coherent) nucleation
Al-Ce	621	L→α(Al)+Ce ₃ Al ₁₁	Ce ₃ Al ₁₁	Immm	5.39	Nucleation most effective

3.3 双重梯度细化的优势

非梯度保温结束后, 大多数共晶产物会聚集或团簇, 并在固定保温温度下的共晶产物只能作短距离扩散, 不利于整个铝熔体内其他位置和方向的初生相形核。而在双重梯度保温工艺下, 由于温度的梯度下降及熔体的流动而引起的局部温度、成分、能量的波动起伏, 使得整个熔体内部发生不同共晶反应后的产物, 随着自身物性的不同 (密度、尺寸、扩散速度、沉降速率、数量等), 有距离长短或方位各异的扩散。而梯度保温时间则为形核基底提供了迁移的时间和空间, 大大降低了共晶产物的重熔和沉降。那么梯度保温结束后, 铝熔体内的各个位置都遍布着可供初生相形核的有效基底, 从而保证初生相细化的整体性和均一性。

在梯度保温的最后一个阶段(615 ℃保温 60 s), A356 铝合金熔体实质上已经处在其液相线附近, 此时 A356 铝合金开始凝固。而在液固两相区间时, 铝熔体中的初生 α 相正处在动力学和热力学双重考量下的孕育期内, 并为其各自在不同的浓度、过冷度、能量、有效基底等方面寻找最佳形核条件做准备, 而双重梯度保温工艺, 恰好使得熔体内的各个位置处都均匀分布着大量的异质形核质点, 从而为初生相提供优越的形核环境。与此同时, 各形核质点仍在瞬间产生、重熔或沉降。另外, 梯度时间的设定, 实际上是符合阶段性短时保温的特点。按照时间的长短并充分考虑对应温度的高低, 可以有效调控共晶产物的长大速率甚至扩散距离, 进而控制各个梯度保温阶段产生的共晶产物的种类、尺寸、数量, 从而获得大量利用率较高的形核基底。已有研究表明, 基底的尺寸与新相形成所需的过冷度成反比, 所以双重梯度工艺可以充分地保证获得大量尺寸不等的形核基底(共晶产物), 使得 A356 铝合金初生相在两相区的各个温度及位置处所形成的任意过冷度下, 都可以产生多重而高效的细化效果。

在试验中设定的每个保温温度下都会对应发生不

同的 Al-RE 反应, 但要发生不同的 Al-RE 共晶反应只需保温温度略低于对应各自的共晶反应温度即可, 因此双重梯度保温是能够发生共晶反应的充分条件。所以在第一个梯度保温温度下发生 Al-Gd 共晶反应后, 只要 Gd 在共晶反应中与 Al 相互作用未消耗完毕, 那么在后续梯度保温阶段仍会继续进行, 只不过不再是后续梯度保温阶段发生共晶反应的“主力军”罢了。之后获得的共晶产物 α(Al)和 GdAl₃ 仍会发生如 3.1 节和 3.2 节所说的各种情况, 但由于熔体温度的降低, 对应的尺寸比第一个梯度保温温度下获得相同共晶产物的尺寸要小, 而且其尺寸减小的幅度随着后续 3 个梯度温度的降低而逐渐增加。第二梯度保温温度下的 Al-Y 共晶反应也会发生诸如 Al-Gd 共晶反应的情况, 并在随后的第三、四等温保温阶段也产生尺寸偏小的同种共晶产物 α(Al)和 YAl₃。以此类推, 第三梯度保温温度下的 Al-Nd 共晶反应也是如此, 直至梯度保温结束。所以当 A356 铝合金在固液两相区凝固时, 供初生 α 相非均匀形核所需要的基底就存在多样化, 从而使得初生相的细化效果更加显著。

综上所述, 应用“四元稀土细化剂+双重梯度保温工艺”的方法, 显著增加共晶产物的存活率, 可为半固态 A356 铝合金初生相的非均匀形核提供大量高效的形核基底, 使初生相在有限的空间内, 大量且稳定的进行形核。最终获得尺寸细小并具有一定圆整度的初生相, 使得初生相细化后的半固态 A356 铝合金具有优越的力学性能, 并更好地满足使用要求。

4 结论

1) 基于稀土-铝共晶反应的原理, 研配了 Gd-Y-Nd-Ce 四元稀土细化剂, 梯度地设置了适合于不同稀土-铝共晶反应的保温温度与保温时间, 形成了多元稀土在双重梯度保温下细化半固态 A356 铝合金

初生相的制备工艺。

2) 通过实验研究获得了 Gd-Y-Nd-Ce 四元稀土细化剂合适的双重梯度保温工艺参数: 液态合金浇注温度 650 °C, 梯度保温温度为 645 °C、635 °C、625 °C、615 °C, 梯度保温时间为 30 s、40 s、50 s、60 s。

3) 在双重梯度保温工艺下, 四元稀土在优方案配比时(0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce), 对应获得的半固态 A356 铝合金初生相的平均等积圆直径为 85.118 μm, 形状因子为 0.786, 在尺寸、形貌及分布上具有良好的均一性和整体性, 细化效果显著。

4) 不同共晶产物对初生相的细化效率不同。其中共晶产物 α(Al) 的相对量占比大(99%以上), 匹配度高, 重熔数目少, 存活率高, 是初生相细化的主导形核基底。

REFERENCES

- [1] HU Z, RUAN X M, YAN H. Effects of neodymium addition on microstructure and mechanical properties of near-eutectic Al-12Si alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 3877–3885.
- [2] VIJEESH V, PRABHU K N. The effect of chilling and Ce addition on the microstructure and mechanical properties of Al-23Si alloy[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2017, 26(1): 343–349.
- [3] LA TORRE A D, PEREZ-BUSTAMANTE R, CAMARILLO-CISNEROS J, GOMEZ-ESPARZA C D, MEDRANO-PRIETO H M, MARTINEZ-SANCHEZ R. Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(8): 811–816.
- [4] HOSSEINIFAR M, MALAKHOV D V. The sequence of intermetallics formation during the solidification of an Al-Mg-Si alloy containing La[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(3): 825–833.
- [5] MAO F, YAN G Y, XUAN Z J, CAO Z Q, WANG T M. Effect of Eu addition on the microstructures and mechanical properties of A356 aluminum alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 896–906.
- [6] MOUSAVI G S, EMAMY M, RASSIZADEHGHANI J. The effect of mischmetal and heat treatment on the microstructure and tensile properties of A357 Al-Si casting alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 556(11): 573–581.
- [7] LIU Z, LIU X M, HU Y M. Microstructure refinement by Y₂O₃ in semisolid A356 alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 311/313: 666–669.
- [8] MURTY B S, KORI S A, CHAKRABORTY M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1): 3–29.
- [9] NOGITA K, MCDONALD S D, DAHLE A K. Eutectic modification of Al-Si alloys with rare earth metals[J]. Materials Transactions, 2004, 45(2): 323–326.
- [10] LIU Z, HU Y M. Effect of yttrium on the microstructure of a semi-solid A356 Al alloy[J]. Rare Metals, 2008, 27(5): 536–540.
- [11] LIU Z, HUANG M Y, CAO K, XU H B. Effect of eutectic reaction induced by La on microstructure in semisolid A356 alloy[J]. Advanced Materials Research, 2012, 424/425: 70–80.
- [12] LIU Z, LUO H L, CHEN Q C. The refinement mechanism of La-Ce binary alloy on primary α phase in A356 alloy under electromagnetic stirring[J]. Solid State Phenomena, 2015, 217/218: 340–346.
- [13] WANG J, NIE J J, WANG R, XU Y D, ZHU X R, LING G P. Effect of Y on age hardening response and mechanical properties of Mg-xY-1.5LPC-0.4Zr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1549–1555.
- [14] 冯 艳, 李晓庚, 王日初, 彭超群. 热处理过程中 Mg-8Gd-3Y-1Nd-0.5Zr 合金的组织演变及性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(9): 1794–1802.
FENG Yan, LI Xiao-geng, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Microstructure evolution and performance of Mg-8Gd-3Y-1Nd-0.5Zr alloy during heat treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(9): 1794–1802.
- [15] 刘 政, 湛庆春, 郭 颂, 刘俊义, 胡钱钱. A356-RE 合金中稀土铝化物/初生 α 相界面二维错配度的计算及验证[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(4): 859–865.
LIU Zheng, CHEN Qing-chun, GUO Song, LIU Jun-yi, HU Qian-qian. Calculation of planar disregistries between compounds of rare earth-Al and primary α phase in A356-RE alloy and its verification[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(4): 859–865.
- [16] BARRIRERO J, ENGSTLER M, GHAFOOR N, JONGE N D, ODEN M, MUCKLICH F. Comparison of segregations formed in unmodified and Sr-modified Al-Si alloys studied by atom probe tomography and transmission electron microscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 611(12): 410–421.
- [17] EASTON M A, STJOHN D. An analysis of the relationship between grain size, solute content, and the potency and number density of nucleant particles[J]. Metallurgical and

- Materials Transactions A, 2005, 36(7): 1911–1920.
- [18] JIANG N, CHEN L, MENG L G, FANG C F, HAO H, ZHANG X G. Effect of neodymium, gadolinium addition on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 632–637.
- [19] WANG L, YANG L, ZHANG D, XIA M X, WANG Y, CHEN B, LI J G. Nucleation interface of Al-Sb alloys on single crystal Al_2O_3 substrate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(9): 2104–2111.
- [20] SPEAROT D E, JACOB K I, MCDOWELL D L. Nucleation of dislocations from [001] bicrystal interfaces in aluminum[J]. Acta Materialia, 2005, 53(13): 3579–3589.

Refining effect of multiple rare earth on primary phase of A356 alloy under dual gradient isothermal holding

SUN Meng-tong¹, LIU Zheng², CHEN Zhi-ping², CHEN Tao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The multiple refining effect of Gd-Y-Nd-Ce four rare earth composite refiner on the primary phase of semi-solid A356 alloy was studied under dual gradient isothermal holding technique. The results indicate that the eutectic product $\alpha(\text{Al})$ of relative amount is more than 99%, which is the effective nucleation site. Thus ensuring its high survival rate in the near liquidus of A356 alloy was very important for the refinement of primary phase. The other eutectic product RE_xAl_y is less than 1%, which has different degree of mismatching (nucleation efficiency) in different exposed grain surfaces. Due to the regulation of multiple eutectic products' survival efficiency by gradient thermal insulation, which makes them show the diversity in variety, size, quantity, mismatch degree and so on. In this test, A356-RE alloy is poured at 650 °C, then gradient isothermal holding is carried according to 645 °C/30 s, 635 °C/40 s, 625 °C/50 s, 615 °C/60 s. After water quenching, under the optimal composition (0.5%Gd+0.4%Y+0.2%Nd+0.2%Ce, mass fraction), the primary phase of A356 alloy with equal-area circle diameter of 85.118 μm and shape factor 0.786 is obtained, in which the refining effect is the best.

Key words: four rare earth; dual gradient isothermal holding; A356 alloy; semisolid; primary phase

Foundation item: Projects(51144009, 51361012, 51864020) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(20142bab206012) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China; Project(GJJ14407) supported by the Science and technology of Jiangxi Provincial Education Department, China

Received date: 2018-03-27; **Accepted date:** 2018-10-16

Corresponding author: LIU Zheng; Tel: +86-797-8312137; E-mail: liukk66@163.com

(编辑 王 超)