



细化变质处理对 A356.1 合金 组织和力学性能的影响

李文树^{1,2}, 宋东福^{2,3}, 周海涛¹, 曾 强^{2,3}, 楼华山⁴, 王顺成²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 广东省材料与加工研究所, 广州 510650;

3. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州, 510641;

4. 柳州职业技术学院 机电工程学院, 柳州 545005)

摘 要: 通过光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、拉伸性能测试和 DSC 差热分析等方法系统研究 Al-5Ti-1B、Sr、La、Ce 对 A356.1 铝合金组织和性能的影响。结果表明: Al-5Ti-1B 对 A356.1 合金中初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒的细化作用十分显著, 而对共晶硅和富铁相没有明显变质作用。Sr 能有效地将 A356.1 合金中粗大、狭长的板条状转变为细小的颗粒状和短纤维状, 从而大幅降低共晶硅的长度, 并显著改善共晶硅的形状系数, 但对初生 $\alpha(\text{Al})$ 相和富铁相没有明显的细化变质作用。La、Ce 对 A356.1 合金中初生 $\alpha(\text{Al})$ 、共晶硅和富铁相均有一定的细化变质作用, 但细化效果远不及 Al-5Ti-1B, 变质效果明显不如 Sr。加入 RE 元素后, 富铁相的形态未发生明显变化, 但长度大幅减小, 说明 RE 对富铁相的长大具有显著的抑制作用。当采用 Sr 变质时, 合金的综合力学性能达到最佳, 其中伸长率较添加 Al-5Ti-1B、La、Ce 时的分别提高 56.8%、32.7% 和 21.1%。

关键词: 变质处理; A356 铝合金; 微观组织; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2020)-07-1491-11

中图分类号: TG292

文献标志码: A

Al-Si 系列铸造铝合金具有优异流动成型性和气密性、低热膨胀系数及良好焊接性和机械加工特性等优点, 广泛应用于汽车摩托车、航空航天、通讯及电子电器等领域^[1-2]。A356.1 是 Al-Si 系列铝合金中最为常用合金牌号之一, 其主要成分为 6.5%~7.5% Si(质量分数)、0.25%~0.45% Mg(质量分数)和 0.08~0.2% Ti(质量分数), 在保障良好的铸造成形性能的同时, 兼具有良好的强度和塑性, 可用于制造结构较为复杂、综合力学性能要求高的汽车结构件, 如汽车轮毂、减震塔等汽车关键零部件^[3]。为了获得高强韧的 A356.1 铝合金铸件, 对合金组织和性能调控十分必要, 如合金组织的细化、热处理、提高致密度等^[4-6]。

改善铸件组织是提高 A356.1 铸件强韧性的重要方法之一^[7]。目前, 针对 A356.1 等亚共晶铝硅合金的组织(主要包括 $\alpha(\text{Al})$ 、共晶硅和杂质相)细化和变质已有了广泛的研究, 而添加细化变质剂的方法以其便捷的操作流程和良好的细化变质效果, 被大量地运用于

工业生产^[8-10]。常用于 $\alpha(\text{Al})$ 细化的细化剂有 Al-Ti-B、Al-Ti、Al-B、Al-Ti-C、RE 等^[10-14], 其中 Al-Ti-B 的细化效果最好, 工业上最为常用, 但对于含 Zr、Cr、Sr 的铸造铝合金不适用, 同时也存在偏聚、沉降的问题; Sr 是行业内公认效果最佳的共晶硅变质剂, 但 Sr 化学活性活泼, 易烧损和吸气, 损害合金力学性能^[15]。RE 元素在细化 $\alpha(\text{Al})$ 基体的同时, 也能变质共晶硅, 但其细化变质效果不如 Al-Ti-B 和 Sr 等变质剂^[16-17]。此外, RE 对杂质相—富铁相也有一定的变质细化作用, 有利于改善合金的塑性。然而, 目前的研究主要集中在合金组织的细化、变质机理上, 而对不同类型组织的细化剂、变质剂对合金性能影响程度的研究鲜有报道。

本文作者以 A356.1 合金为对象, 通过添加适量的 Al-Ti-B、Sr、La 和 Ce 元素, 对比研究细化变质剂类型对合金组织及力学性能的影响, 并探讨其影响机制, 为工业生产提供技术支撑。

基金项目: 广东省科学院项目(2017GDASCX-0117); 广东省科技厅科技计划项目(2017A07071029); 广西重点研发计划专项(桂科 AB18126010); 广州市珠江新星科技专项(201806010126); 广州市产学研协同创新专项(201802030012); 肇庆市科技计划资助项目(2018K009)

收稿日期: 2019-07-04; **修订日期:** 2019-11-16

通信作者: 周海涛, 教授, 博士; 电话: 13787012817; E-mail: htzhou@csu.com

1 实验

试验材料为商用的 A356.1 铝合金，由工业纯 Al、纯 Mg、Al-22Si 中间合金和 Al-10Ti 中间合金配置而成，其主要成分如表 1 所示。熔炼试验在电阻式坩埚炉内完成，具体过程为：将配制好的纯 Al、Al-Si 和 Al-Ti 中间合金加入石墨坩埚，升温至 500 ℃保温后 1 h；随后升温至 760 ℃，待其完全熔化后降温至 720 ℃；用钛制工具将铝箔包裹的纯 Mg 压入熔体中，随后加入适量的变质剂或细化剂，包括 Al-5Ti-1B、La、Ce 和 Sr 4 种，均以中间合金的形式加入，加入量分别为熔体质量的 0.25%、0.15%、0.15%和 0.05%；搅拌均匀后溶剂精炼，保温 1 h 后扒渣，浇注至经 250 ℃预热的金属型模具中。

在铸锭靠近底部的相同位置截取金相和拉伸试样，试样经打磨和抛光后，用 0.5% HF(质量分数)水溶液腐蚀。采用 Leica DMIRM 型光学显微镜(OM)观察

合金的金相组织；采用 DNS200 型万能试验机测试合金的拉伸力学性能；采用 JEOLJXA-8100 型扫描电子显微镜(SEM)和自带得 OXFORD 7412 型能谱仪(EDS)分析合金中第二相和拉伸断口的形貌及成分；采用 Image Pro-Plus 软件分析合金的组织形态特征；采用功率补偿性 DSC 设备测试合金的凝固曲线。

表 1 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of A356.1 alloy(mass fraction, %)

Si	Mg	Ti	Fe	Al
7.17	0.34	0.14	0.12	Bal.

2 实验结果

2.1 细化变质对 A356.1 合金组织的影响

2.1.1 对初生 α(Al)相细化效果的影响

图 1 所示为 A356.1 合金的低倍金相组织。由图 1

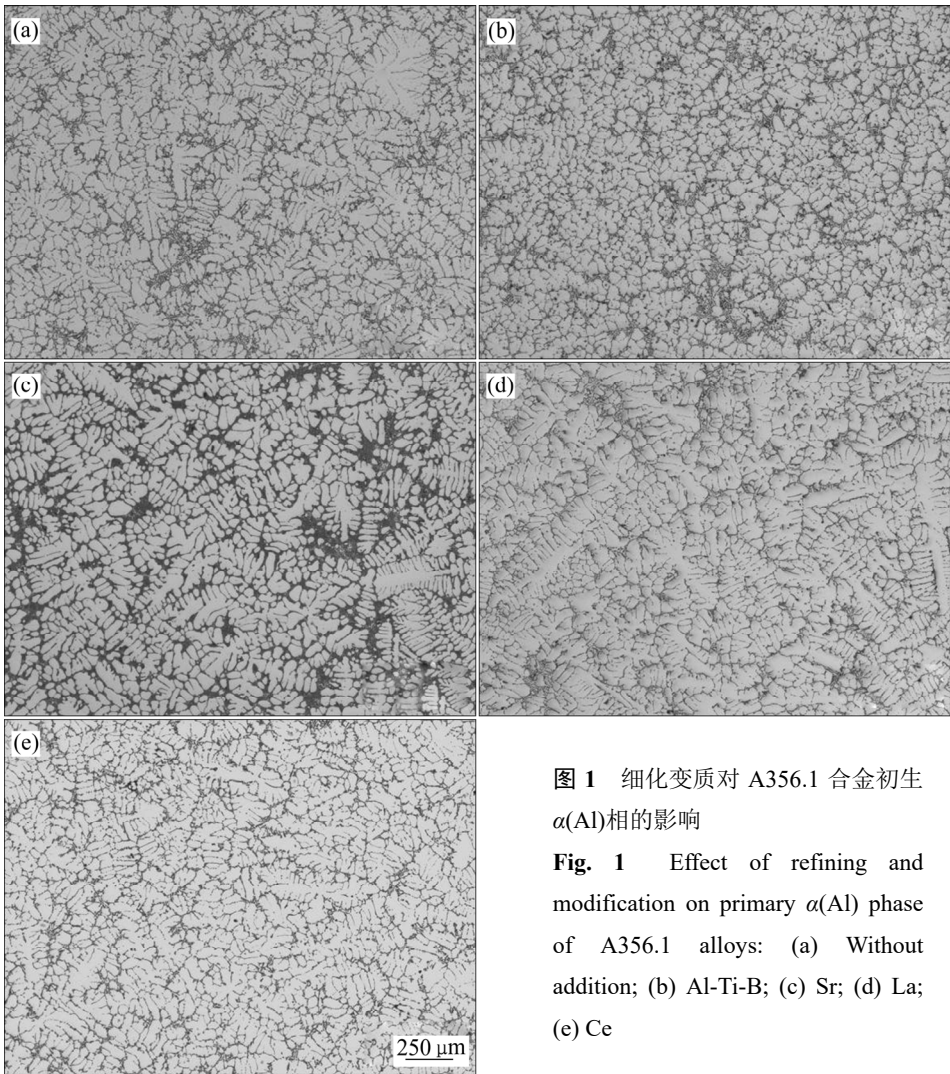


图 1 细化变质对 A356.1 合金初生 α(Al)相的影响

Fig. 1 Effect of refining and modification on primary α(Al) phase of A356.1 alloys: (a) Without addition; (b) Al-Ti-B; (c) Sr; (d) La; (e) Ce

可知, 合金未经细化处理时, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相由大量较为发达的树枝晶组成, 且晶粒尺寸和分布均不均匀, 枝晶间的共晶硅存在较为明显的偏聚, 如图 1(a) 所示。添加了 Al-5Ti-1B 细化剂后, 合金的微观组织发生了较为明显的变化, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相由粗大的树枝晶转变为短小的树枝晶和细小的等轴晶, 枝晶长度和二次枝晶间距 (Secondary dendrite arm spacing, SDAS) 均大幅减小, 如图 1(b) 所示。经 Sr 变质的合金组织与未经细化的粗大、发达的树枝晶基本一致, 但树枝晶的长度和晶粒尺寸略有长大, 而且共晶硅发生了明显的偏聚, 宏观偏析较为显著, 如图 1(c) 所示。加入稀土元素 La 或 Ce 后, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 相的枝晶发达程度没有明显变化, 但二次枝晶尺寸和枝晶间距均有一定程度的减小, 共晶硅的偏聚有所缓解, 如图 1(d) 和 (e) 所示。

为了对比加入不同细化剂后 $\alpha(\text{Al})$ 相二次枝晶间距的变化, 采用 Image Pro-Plus 分析软件对若干张 50 倍金相照片进行测量统计, 统计结果如图 2 所示。由图 2 中数据分析可知, 经过 Al-5Ti-1B、Sr、La、Ce 细化变质后, $\alpha(\text{Al})$ 树枝晶的 SDAS 均有所降低, 其中 Al-5Ti-1B 的细化效果最好, SDAS 为 23.4 μm , 较未

变质合金减小了 27.1%; La、Ce 稀土元素的细化效果其次, SDAS 分别为 28.5 μm 和 27.1 μm , 减小了 11.2% 和 15.6%; 而添加 Sr 后, SDAS 的变化不明显。

2.1.2 对共晶 Si 相变质效果的影响

图 3 所示为 A356.1 合金的高倍金相组织。由图 3 分析可知, 合金未经变质处理时, 共晶硅呈粗大狭长

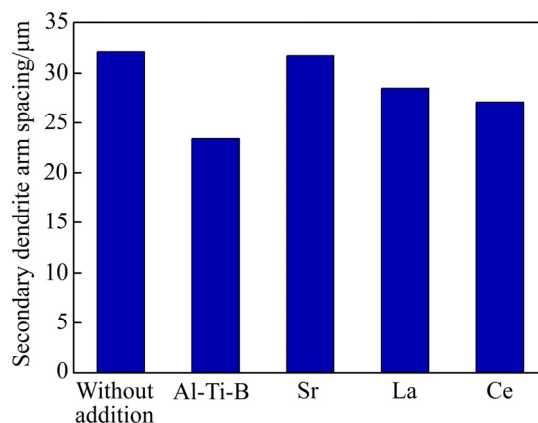


图 2 细化变质对 A356.1 合金初生 $\alpha(\text{Al})$ 相 SDAS 的影响

Fig. 2 Effect of refining and modification on SDAS of primary $\alpha(\text{Al})$ phase of A356.1 alloys

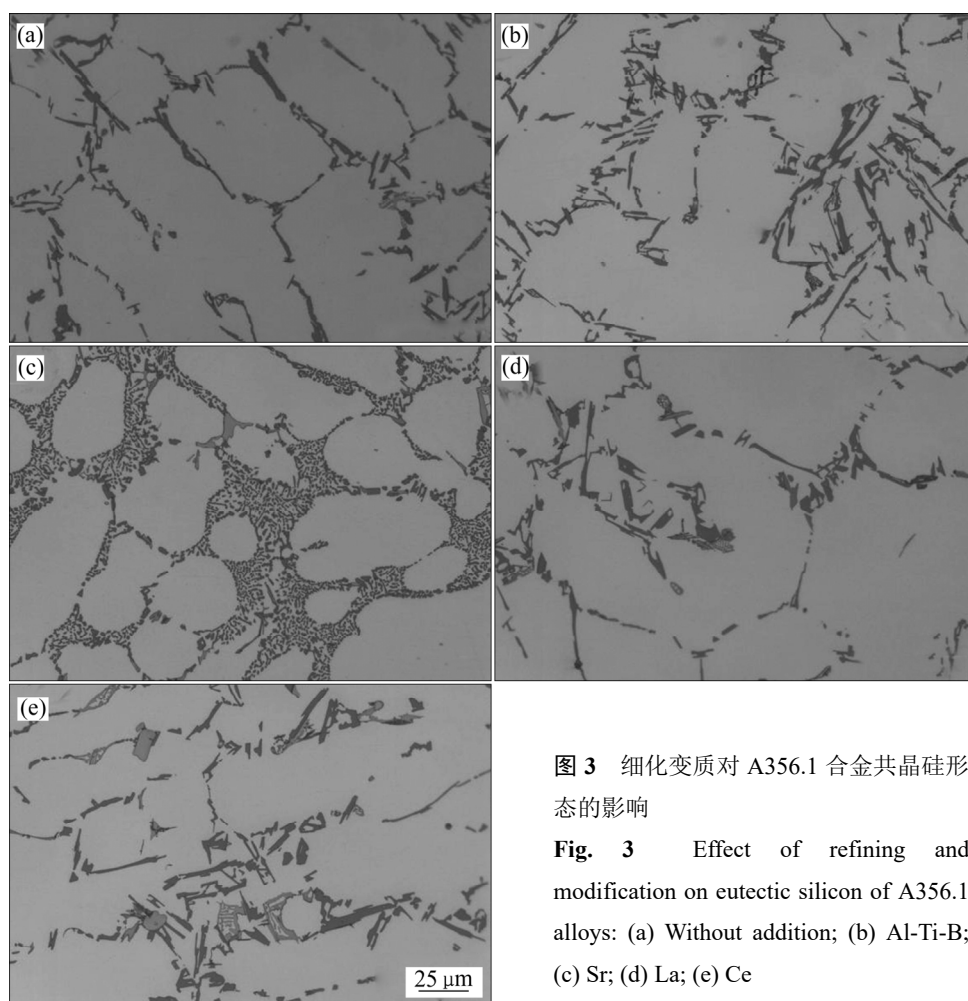


图 3 细化变质对 A356.1 合金共晶硅形态的影响

Fig. 3 Effect of refining and modification on eutectic silicon of A356.1 alloys: (a) Without addition; (b) Al-Ti-B; (c) Sr; (d) La; (e) Ce

的针状或板条状,分布在晶界处,长度集中在 15~40 μm 之间,如图 3(a)所示。添加了 Al-5Ti-1B 后,共晶硅形态无明显的变化,但稍有粗化,变质效果不明显,如图 3(b)所示。当加入 Sr 后,共晶硅形态转变为细小的颗粒状和短纤维状,多数共晶硅长度在 3~5 μm 之间,变质效果非常显著,如图 3(c)所示。加入 La、Ce 等稀土元素后,共晶硅发生了较为明显的钝化,粗短的共晶硅数量增多,具有一定的变质效果,如图 3(d)和(e)所示。同时,经 RE 元素变质后, $\alpha(\text{Al})$ 晶粒内部发现了一些粗大、呈圆球状的初生相,其成分及形成机制将在后面章节讨论。

对不同变质状态下合金共晶硅的平均长度和长/宽比进行统计分析,统计结果如图 4 所示。由图 4 可知,经过变质后,共晶硅的长度和长/宽比均有不同程度的减小。其中 Sr 变质效果最好,加 Sr 后,共晶硅的平均长度为 4.5 μm ,较未变质时减小了 75.7%;而长宽比仅为 1.3,仅为未变质时的 27.1%,尺寸和形状系数大幅改善。其余 3 种变质剂的效果远不及 Sr。经 Al-Ti-B、La 和 Ce 变质后的合金组织,共晶硅的平均长度分别为 16.7、15.3 和 15.7 μm ,分别减小了 9.7%、

17.7%和 15.5%;而长宽比分别为 4.3、4.1 和 4.2,较未变质合金仅降低了 10%左右。

2.1.3 对第二相的影响

图 5 所示为 A356.1 合金经过细化变质处理后第二相的形态及分布的 SEM 像,表 2 所列第二相的化学成分。结合第二相的形态与成分分析,与基体颜色

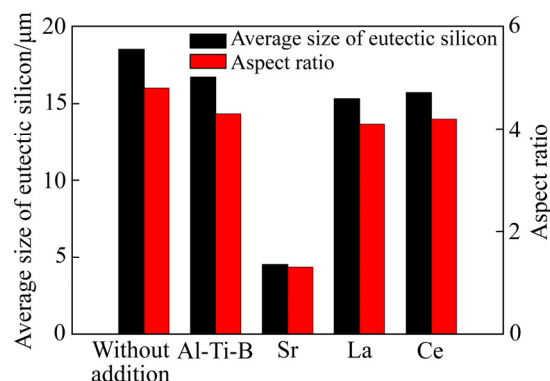


图 4 细化变质对 A356.1 合金共晶硅平均长度和长宽比的影响

Fig. 4 Effect of refining and modification on average size and aspect ratio of eutectic silicon of A356.1 alloys

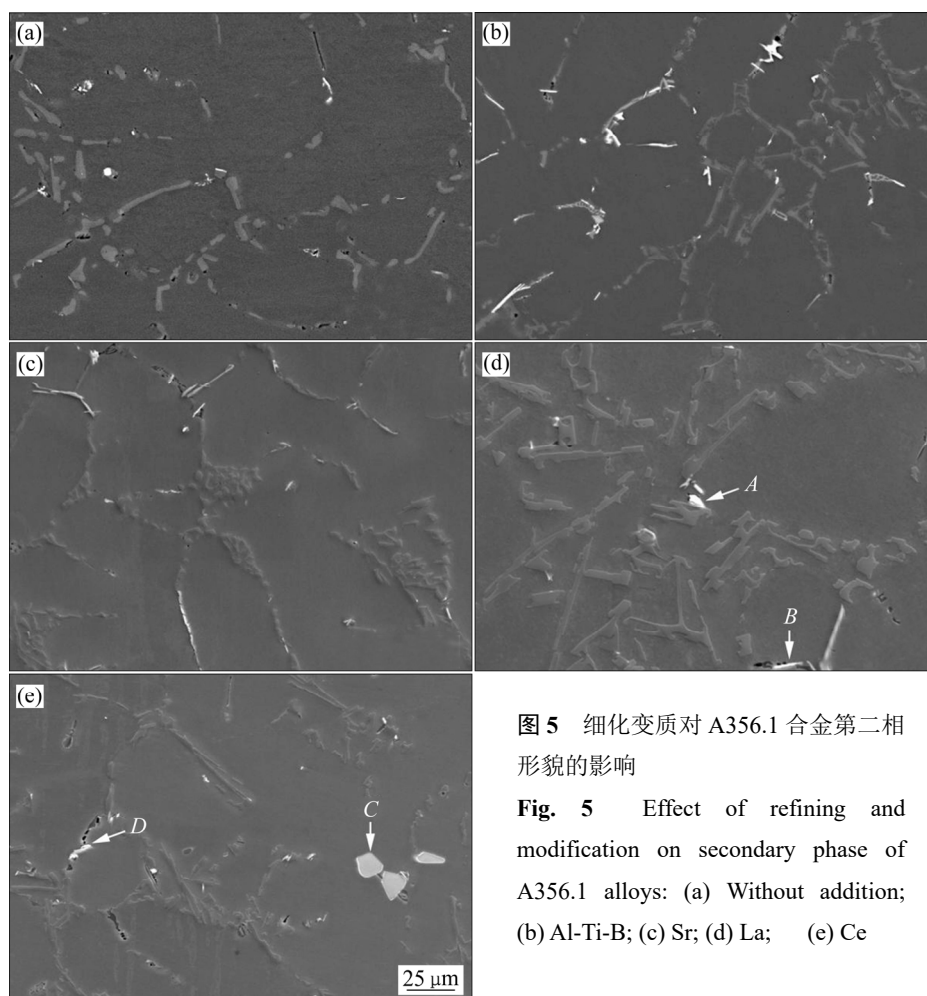


图 5 细化变质对 A356.1 合金第二相形貌的影响

Fig. 5 Effect of refining and modification on secondary phase of A356.1 alloys: (a) Without addition; (b) Al-Ti-B; (c) Sr; (d) La; (e) Ce

表 2 第二相的化学成分

Position	Mass fraction/%						
	Mg	Al	Si	Fe	Ti	La	Ce
A	0.33	79.8	8.14	0	0	11.74	0
B	0	73.87	15.16	10.97	0	0	0
C	0.37	69.22	4.07	0	9.53	0	16.81
D	5.93	54.92	32.45	4.73	0	0	0

较为接近且呈灰色棒条状的第二相为共晶硅, 而亮白色的第二相为富铁相和稀土相。通过 EDS 成分分析确认, 块状或颗粒状的亮白色相为稀土相, 而针状或短状亮白色为富铁相。由图 5 分析可知, 经 Al-Ti-B 和 Sr 细化变质处理后, 富铁相形态无明显变化, 如图 5(b)和(c)所示; 而加入 RE 元素后, 富铁相尺寸和数量均有所减少。经过 Ce 变质处理的合金组织中稀土相和含量明显多于经过 La 变质处理的合金, 如图 5(d)和(e)所示, 其中 La 与 Al、Si 元素会形成 Al-La-Si 稀土化合物, 而 Ce 会和 Al、Si、Ti 会形成 Al-Ce-Ti-Si 稀土化合物。

2.2 细化变质对 A356.1 合金力学性能的影响

2.2.1 对铸态拉伸性能的影响

图 6 所示为不同变质处理后 A356.1 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率, 表 3 所列为对应的数值, 图 7 所示为对应的拉伸曲线。由图表分析可知, 4 种细化变质剂均能一定程度地提高合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率。其中经 Al-5Ti-1B 细化变质后合金的抗拉强度和屈服强度改善最为显著, 达到 203 MPa, 较未变质合金提高了 11.5%; 屈服强度达到 142 MPa, 较未变质合金提高了 5.2%, 同时, 伸长率提高了 18%; 而经过 Sr 细化变质的合金, 其塑性提高幅度最大, 伸长率达到 6.9%, 较未变质合金提高了 56.8%, 同时, 抗拉强度也提高了 9.3%, 达到 199 MPa, 综合力学性能最佳。RE 元素对合金的强度变化不明显, 但塑性有较大幅度的提高, 添加 La、Ce 元素后, 伸长率分别提高了 20.4%和 29.5%, 由此可见, Ce 对伸长率的改善效果较 La 更为明显。

2.2.2 对拉伸断口形貌的影响

图 8 所示为不同变质处理后 A356.1 合金的拉伸断口形貌, 并用 EDS 测试了特征点的化学成分(见表 4)。由图 8 分析可知, 未添加细化变质剂时, 断口上分布有大量不规则的解理平面, 相邻的解理平面通过撕裂

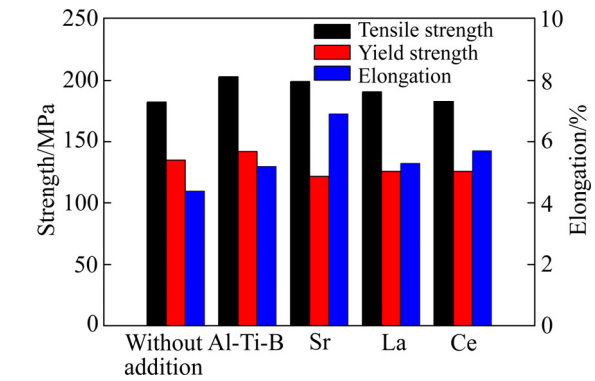


图 6 细化变质对 A356.1 合金抗拉强度、屈服强度和伸长率的影响

Fig. 6 Effect of refining and modification on tensile strength and yield strength and elongation of A356.1 alloys

表 3 A356.1 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率

Table 3 Tensile strength and yield strength and elongation of A356.1 alloys processed by different modification treatments

Position	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	η /%
Without addition	182	135	4.4
Al-Ti-B	203	142	5.2
Sr	199	122	6.9
La	191	136	5.3
Ce	183	136	5.7

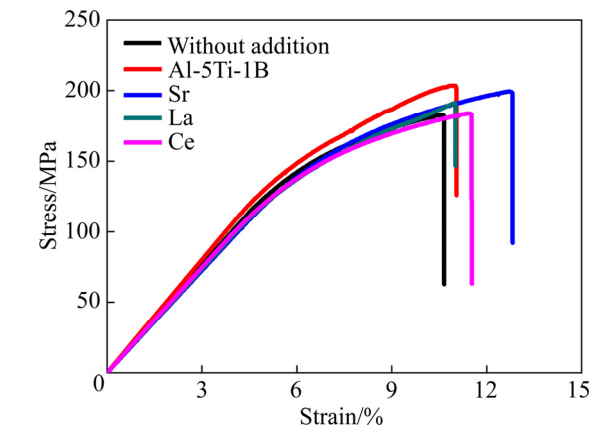


图 7 细化变质对 A356.1 合金应力应变曲线的影响

Fig. 7 Effect of refining and modification on stress strain curves of A356.1 alloys

棱相连, 同时出现了类似于梯田状的解理台阶及河流花样, 如图 8(a)所示; 经 EDS 确认, 解理平台及河流花样处成分为共晶硅相。此外, 断裂韧窝尺寸较大而深度较浅, 断口类型为以脆性断口为主的脆断混合断口。经 Al-5Ti-1B、La 或 Ce 变质后, 合金的拉伸断口

形貌与未变质之前基本一致，但解理平面和撕裂棱尺寸有所减小，断口类型仍为以脆性断裂为主的混合断口，如图 8(b)、(d)和(e)所示；根据 EDS 结果，撕裂棱和解理平面处成分为共晶硅相与含稀土的共晶硅相。经 Sr 变质后，合金拉伸断面由大量的细小韧窝组成，未发现大尺寸的解理平面和撕裂棱，但仍观察到韧窝底部有少量尺寸较小的光滑平面，因此，断口类型为以韧性断裂为主的混合型断口，如图 8(c)所示；经 EDS 分析，韧窝处的主要成分为共晶硅相。综上所述，经不同变质处理后，合金的断裂均是沿着共晶硅相发生，裂纹的萌生和扩展均是沿着共晶硅相。

2.2.3 对拉伸断口横截面组织形貌的影响

图 9 所示为不同变质处理后 A356.1 合金断口横截面的 SEM 像。由图 9 分析可知，未经细化变质处理时，断口沿着枝晶间的共晶硅扩展，在断口边缘均存在被撕裂拉断的棒状共晶硅；而远离断口的共晶硅发现明显的开裂，尤其是长度方向与拉伸方向垂直的共

表 4 拉伸断口特征区域的化学成分

Table 4 Chemical composition of feature areas of tensile fracture

Position	Mass fraction/%				
	Mg	Al	Si	La	Ce
A'	0	33.49	66.51	0	0
B'	0	45.63	54.37	0	0
C'	0	23.99	76.01	0	0
D'	0.85	38.29	23.15	37.71	0
E'	0	71.57	28.43	0	0
F'	1.97	47.31	25.39	0	25.33

晶硅，其内部更易产生裂纹萌生，如图 9(a)所示。经 Al-5Ti-1B 细化后，合金断口仍沿着枝晶间的共晶硅延伸；但基体晶粒尺寸的减小和共晶硅偏析的改善，从而使远离断口、粗大的部分共晶硅发生了较大程度的裂纹扩展和晶粒拉长，减缓了合金失效的速率，表现

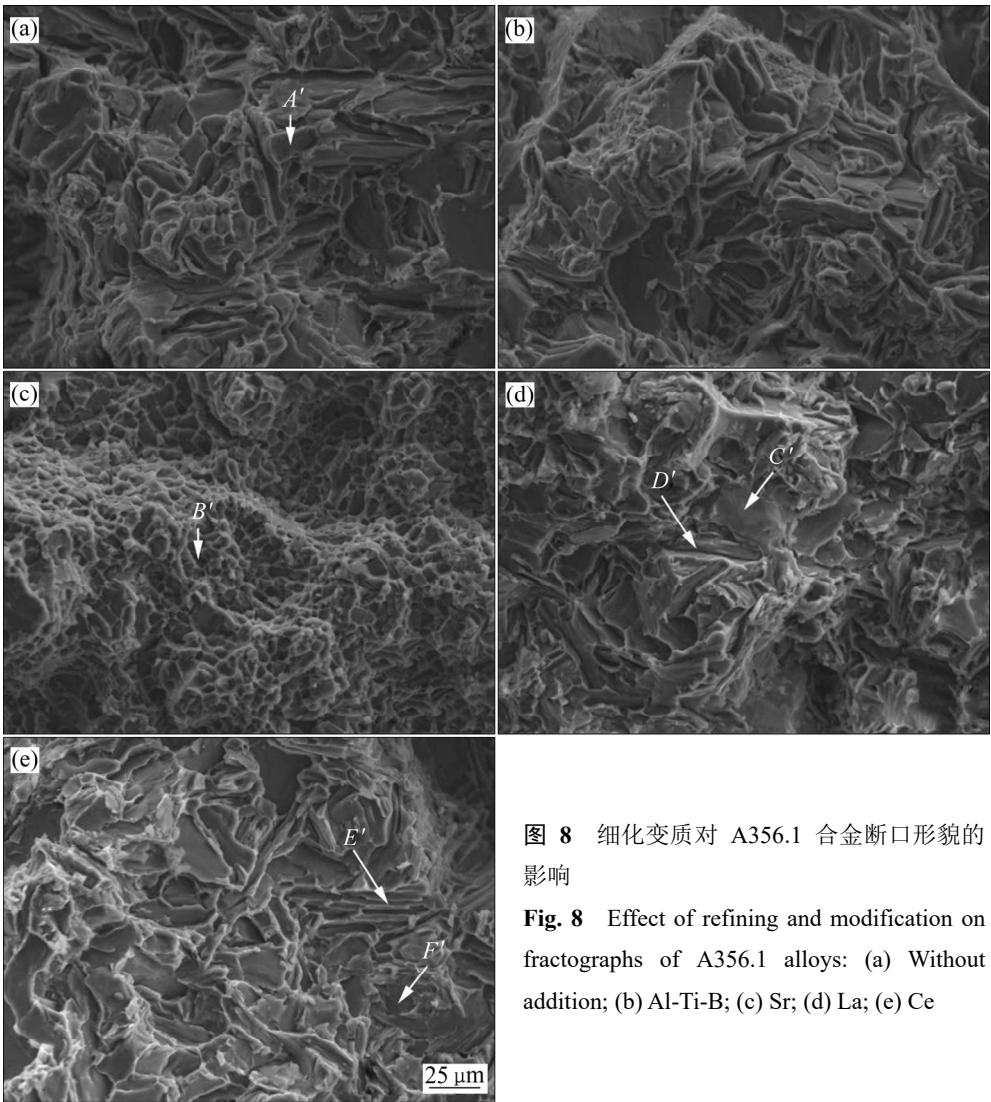


图 8 细化变质对 A356.1 合金断口形貌的影响

Fig. 8 Effect of refining and modification on fractographs of A356.1 alloys: (a) Without addition; (b) Al-Ti-B; (c) Sr; (d) La; (e) Ce

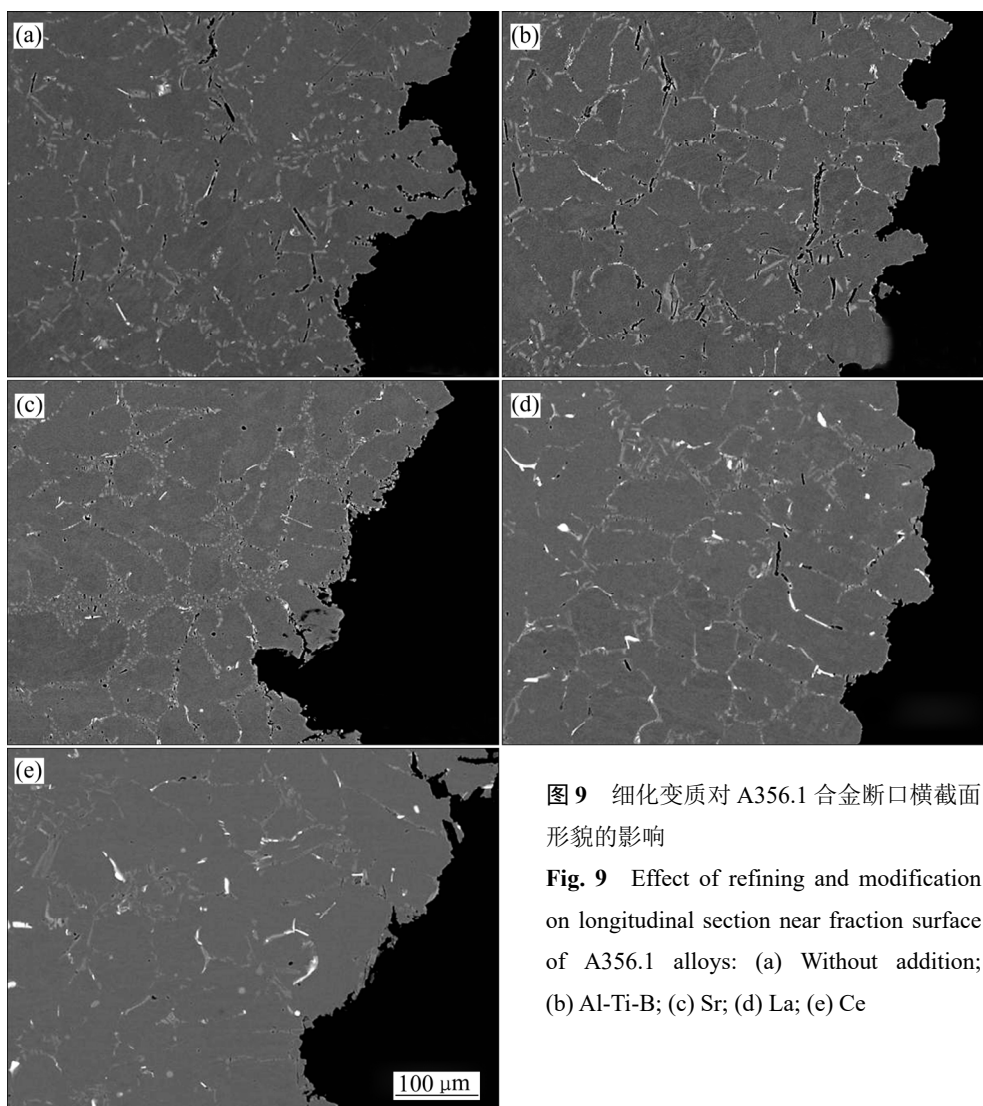


图 9 细化变质对 A356.1 合金断口横截面形貌的影响

Fig. 9 Effect of refining and modification on longitudinal section near fraction surface of A356.1 alloys: (a) Without addition; (b) Al-Ti-B; (c) Sr; (d) La; (e) Ce

为抗拉强度的提高,如图 9(b)所示。经 Sr 变质后,合金断口边缘聚集着大量细小的颗粒状的共晶硅,靠近断口的共晶硅也发现了微裂纹的存在;但由于共晶硅的尺寸小,裂纹扩展受到周围基体相的阻碍,而基体相本身具有良好的塑性变形能力,从而大幅提高了合金的塑性,如图 9(c)所示。经 RE 变质后,合金断口形貌与未变质的基本一致;但由于共晶硅的偏析的减少和钝化,裂纹扩展时速度也有所减缓。同时,基体中的稀土相未发现明显的裂纹,这说明稀土相的存在不会影响铸态合金的力学性能,如图 9(d)和(e)所示。因此,裂纹在共晶硅聚集处萌生,并沿着共晶硅垂直于拉伸方向扩展;当减小 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒尺寸时,共晶硅偏析减缓,这减少了共晶硅的应力集中和延长了裂纹扩展的路径,合金伸长率提高。而减小共晶硅长度时,共晶硅的应力集中情况进一步减小,裂纹的萌生和扩

展速度都受到 $\alpha(\text{Al})$ 基体的阻碍,从而使部分 $\alpha(\text{Al})$ 基体发生塑性变形,提高了合金的伸长率,改善了合金的力学性能。

2.3 DSC 差热分析

对 A356.1 合金的凝固过程进行 DSC 分析,如图 10 所示。由图 10 分析可知,每条曲线均有两个明显的放热峰,对应的相变反应分别为 $\alpha(\text{Al})$ 和共晶硅的转变。对比不同细化变质处理后两相的凝固起始温度与形核温度发现,经 Al-5Ti-1B 细化处理后的合金,初生 $\alpha(\text{Al})$ 的初始转变温度由 619.1 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 615.2 $^{\circ}\text{C}$;这意味着 $\alpha(\text{Al})$ 的孕育时间延长,有利于增加 $\alpha(\text{Al})$ 的形核的过冷度,促进形核,同时降低了 $\alpha(\text{Al})$ 长大的空间和时间,抑制晶体长大,最终获得细小、均匀的等轴晶。经 Sr 变质处理后的合金,共晶硅的起始形核温

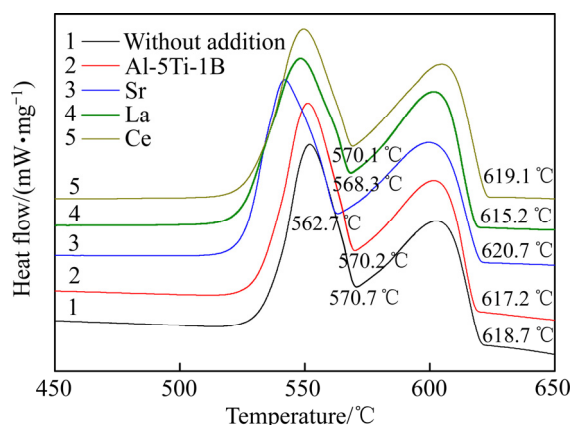


图 10 细化变质对 A356.1 合金凝固温度的影响

Fig. 10 Effect of refining and modification on solidification temperature of A356.1 alloy

度由 570.7 °C 降低到 562.7 °C，这表明 Sr 的添加能有效地抑制共晶硅的形核，使共晶硅在较大过冷度下形核长大，有利于获得细小的共晶硅组织；但 Sr 的添加增大了 $\alpha(\text{Al})$ 转变的温度范围， $\alpha(\text{Al})$ 晶粒有所长大。而经 La、Ce 细化变质处理后的合金，其初生 $\alpha(\text{Al})$ 和共晶硅的形核温度均没有明显的变化。

3 分析与讨论

将 Al-5Ti-1B 加入 A356.1 铝熔体后，合金中初生 $\alpha(\text{Al})$ 由粗大、发达的树枝晶向等轴晶转变，二次枝晶间距也大幅降低，细化效果十分显著。关于 Al-Ti-B 的细化机理，通常认为是 Al-Ti-B 为熔体提供了具有细化效应的 TiAl_3 和 TiB_2 粒子，前者易与铝熔体发生包晶反应，即 $\text{TiAl}_3 + \text{L} \rightarrow \alpha$ ，包晶反应产物即为初生 $\alpha(\text{Al})$ ，它作为一个包层包围在异质核心 TiAl_3 ，由于包层对溶质组元扩散的屏障作用，阻碍 $\alpha(\text{Al})$ 相的长大，从而获得细小的 $\alpha(\text{Al})$ 等轴晶粒组织^[18-19]。后者的熔点高(大于 2900 °C)、固溶度低的特点，能在铝熔体中长期稳定地存在，而且 TiB_2 粒子的表面会存在着 Ti 的富集，使得 TiB_2 表面形成一层 TiAl_3 ， TiAl_3 发生包晶反应消失后， TiB_2 可以作为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核质点，从而细化晶粒^[20-21]。

将 Sr 加入 A356.1 铝熔体后，显著降低了共晶硅的形核温度，共晶硅形态由粗大的针片状转变成细小的纤维状，共晶硅长度大幅降低，形状系数大幅改善。研究认为，Sr 的加入可能毒化或消除了原熔体中供共晶硅异质形核的高温质点或氧化物，如 AlP 或 Al_2O_3 ，

这将导致共晶硅无法在原形核温度下形核，而是在更低的温度、更大的过冷度下形核并生长，此时的共晶形核数量和长大速度急剧增大，大幅降低共晶硅的尺寸^[22]，这与实验结果相符合，根据本文 DSC 数据分析，经 Sr 变质的合金，共晶硅的起始形核温度由 570.7 °C 降低到 562.7 °C，从而减小了共晶硅的尺寸。同时，Sr 的化学活性很强，在共晶硅的生长过程中易吸附并聚集在 Si 的生长界面前沿和缺陷处，阻断 Si 原子扩散并改变了其生长方向，使得 Si 原子沿着不同的方向生长，从而改变 Si 的形貌和生长方式以达到变质的效果^[23]。

将 RE 元素加入 A356.1 铝熔体后，合金中所有的组织都有所改善，其中 $\alpha(\text{Al})$ 的枝晶间距略有降低，共晶硅有所钝化，而富铁相则由狭长的针片状转变成短棒状。根据 Al-La 和 Al-Ce 二元相图，在 640 °C 时稀土 La、Ce 与 Al 发生共晶反应： $\text{L} \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \text{Al}_{11}\text{La}_3$ ； $\text{L} \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ，可以作为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心，细化初生 $\alpha(\text{Al})$ 基体^[24]。稀土 La、Ce 的原子半径分别为 0.187 nm、0.1824 nm，与 Si 原子直径比分别为 1.7 和 1.658，均接近于理想摩尔比 1.646，属于容易在硅晶体生长界面前沿处聚集的元素，从而激发杂质诱导孪晶机制，达到变质共晶硅的效果^[25]。此外，RE 元素活泼的化学性质，使得 RE 元素易吸附在 $\beta\text{-Al}_3\text{FeSi}$ 表面，阻碍富铁相的生长，细化其尺寸^[26]。

综上所述，上述细化变质剂对 A356.1 铝合金组织的改善方式、机制和效果均不相同。其中 Al-5Ti-1B 对初生 $\alpha(\text{Al})$ 相的细化作用十分显著，初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒由粗大的树枝晶转变为短小的树枝晶和细小的等轴晶，枝晶长度和二次枝晶间距均大幅减小，但是对共晶硅和富铁相没有明显的变质作用；而 Sr 能有效地将 A356.1 合金中粗大、狭长的板条状共晶硅转变为细小的颗粒状和短纤维状，但是对初生 $\alpha(\text{Al})$ 相没有明显的细化效果，对富铁相没有明显的变质效果；而 RE 元素对初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒、共晶硅和富铁相均有一定的细化变质作用，但细化效果远不及 Al-5Ti-1B，变质效果明显不如 Sr。结合 4 种不同细化变质剂对合金组织和力学性能的影响分析，细化 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒和第二相均有利于提高合金的强度和塑性，但细化 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒对合金强度的提高更为显著。有大量的实验证明，在金属材料中屈服强度和晶粒尺寸大小的关系满足霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 关系式：

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \quad (1)$$

式中： σ_i 和 k_y 是两个和材料有关的常数； d 为晶粒直

径。由式(1)可知,多晶体的强度和晶粒的直径 d 呈 $(-1/2)$ 次方的关系,即晶粒越细,强度越高。

而细化共晶硅则有利于提高合金塑性,共晶硅作为硬质第二相粒子,在合金变形过程中,位错运动绕过这些不易形变的粒子,形成一个围绕粒子的位错环,实现位错增殖。这种绕过机制通常被称为奥罗万(Orowan)机制。

使位错线继续运动的临界切应力的 $\Delta\tau$ 大小取决于绕过粒子障碍时的最小曲率半径 $\frac{d}{2}$,因此,使位错线通过粒子所需要的临界切应力为 $\Delta\tau = \left(\frac{T}{b}\right) \times \frac{d}{2}$, T 为位错的线张力。由于 $T \approx \frac{1}{2}Gb^2$, b 为柏氏矢量的模,经简化得 $\Delta\tau \approx \frac{Gb}{d}$,可得

$$\Delta\tau \propto \frac{Gb f^{1/2}}{r} \ln\left(\frac{2r}{r_0}\right) \approx \alpha f^{1/2} r^{-1} \quad (2)$$

式中: α 为常数; f 是粒子的体积分数。显然粒子半径 r 或者粒子间距 d 减小,强化效应增大。表明共晶硅粒子的半径越小、粒子间距越小,合金的强化效果越好。

4 结论

1) Al-5Ti-1B对A356.1合金中初生 $\alpha(\text{Al})$ 相的细化作用十分显著,初生 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒由粗大的树枝晶转变为短小的树枝晶和细小的等轴晶,枝晶长度和二次枝晶间距均大幅减小,但对共晶硅和富铁相没有明显变质作用。

2) Sr能有效地将A356.1合金中粗大、狭长的板条状转变为细小的颗粒状和短纤维状,从而大幅降低共晶硅的长度和显著改善共晶硅的形状系数。但而对初生 $\alpha(\text{Al})$ 相和富铁相没有明显的细化变质作用。

3) La、Ce对A356.1合金中初生 $\alpha(\text{Al})$ 、共晶硅和富铁相均有一定的细化变质作用,但细化效果远不及Al-5Ti-1B,变质效果明显不如Sr。加入RE元素后,富铁相的形态未发生明显变化,但长度大幅减小,对富铁相的长大具有显著的抑制作用。

4) 采用Sr变质时,A356.1合金的综合力学性能最佳,其抗拉强度达到199 MPa,较未变质时提高了9.3%;伸长率达到6.9%,较添加Al-5Ti-1B、La、Ce时分别提高56.8%、32.7%和21.1%。

REFERENCES

- [1] SEBAIE O E, SAMUEL A M, SAMUEL F H, DOTY H W. The effects of mischmetal, cooling rate and heat treatment on the eutectic Si particle characteristics of A319.1, A356.2 and A413.1 Al-Si casting alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 480(1/2): 342–355.
- [2] KOBAYASHI T. Strength and fracture of aluminum alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 286(2): 333–341.
- [3] 祖方道. 变质元素对铸造 Al-Si 合金共晶结晶的作用及机制[J]. 铸造, 2011, 60(11): 1073–1079.
ZU Fang-qiu. Effect and mechanism of modified elements on eutectic crystallization of cast Al Si alloy[J]. Casting, 2011, 60(11): 1073–1079.
- [4] WANG Feng, LIU Zhi-lin, QIU Dong, TAYLOR J A, EASTON M A, ZHANG Ming-xing. Revisiting the role of peritectics in grain refinement of Al alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(1): 360–370.
- [5] CHEN Zong-ning, WANG Tong-min, FU Hong-wang, CAO Zhi-qiang, LI Ting-ju. A novel fading-resistant Al-3B grain refiner for Al-Si alloys[C]// The 11th Asian Foundry Congress. Guangzhou: China Construction Machinery Society, 2011: 1–4.
- [6] YAN M, LUO W. Effects of grain refinement on the rheological behaviors of semisolid hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Materials Chemistry & Physics, 2007, 104(2/3): 267–270.
- [7] BIROL Y. Effect of silicon content in grain refining hypoeutectic Al-Si foundry alloys with boron and titanium additions[J]. Materials Science and Technology, 2012, 28(4): 385–389.
- [8] BIROL Y. The performance of Al-Ti-C grain refiners in twin-roll casting of aluminium foilstock[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 430(1/2): 179–187.
- [9] OMRAN A N M. Development of Al-Ti-C alloys using powder metallurgy as grain refiners for aluminium and its alloys[J]. International Journal of Engineering Research and Applications, 2014, 7(4): 118–125.
- [10] LIAO H, SUN G. Mutual poisoning effect between Sr and B in Al-Si casting alloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8): 1035–1039.
- [11] La TORRE A D E, PÉREZ-BUSTAMANTE R, CAMARILLO-CISNEROS J, GÓMEZ-ESPARZA C D,

- MEDRANO-PRIETO H M, MARTÍNEZ-SANCHEZ R. Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(8): 811–816.
- [12] GAZANION F, CHEN X G, DUPUIS C. Studies on the sedimentation and agglomeration behavior of Al-Ti-B and Al-Ti-C grain refiners[J]. *Materials Science Forum*, 2002, 396/402(1): 45–52.
- [13] 王振卿, 刘相法, 边秀房. Al-Ti-C 中间合金的相组成及其细化特性[J]. *铸造*, 2001, 50(6): 316–320.
- WANG Zhen-qing, LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang. Phase composition and refinement characteristics of Al-Ti-C master alloy[J]. *Foundry*, 2001, 50(6): 316–320.
- [14] ZHAO Hong-liang, YUE Jin-sheng, GAO Ya, WENG Kang-rong. Grain and dendrite refinement of A356 alloy with Al-Ti-C-RE master alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 32(1): 12–17.
- [15] DONG Guang-ming, SUN Guo-xiong, LIAO Heng-cheng. Modification of eutectic silicon in Al-Si cast alloys[J]. *Foundry*, 2005.
- [16] VIJEESH V, PRABHU K N. The effect of cooling rate and cerium melt treatment on thermal analysis parameters and microstructure of hypoeutectic Al-Si alloy[J]. *TMS Light Metals*, 2015, 2015(2): 403–407.
- [17] DAHLE A K, NOGITA K, ZINDEL J W, MCDONALD S D, HOGAN L M. Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2001, 32(4): 949–960.
- [18] FARAHANY S, OURDJINI A, HEKMATARDAKAN A. Combined effect of strontium modifier and antimony refiner on texture and growth mode of eutectic phase in an Al-11Si-2Cu-0.8Zn-0.6Fe cast alloy[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2015, 95(12): 587–593.
- [19] DAHLE A K, NOGITA K, MCDONALD S D, DINNISA C, LU L. Eutectic modification and microstructure development in Al-Si alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2005, 413(6): 243–248.
- [20] 戚文军, 王顺成, 陈学敏, 农登, 周志. Al-5Ti-1B 合金的有效形核相与晶粒细化机制[J]. *稀有金属*, 2013, 37(2): 179–195.
- QI Wen-jun, WANG Shun-cheng, CHEN Xue-min, NONG Deng, ZHOU Zhi. Effective nucleation phase and grain refinement mechanism of Al-5Ti-1B alloy[J]. *Rare Metals*, 2013, 37(2): 179–195.
- [21] YU Hong, WANG Ning, GUAN Ren-guo, TIE Di, LI Zheng, AN Ya-nan, ZHANG Yang. Evolution of secondary phase particles during deformation of Al-5Ti-1B master alloy and their effect on α (Al) grain refinement[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2018(12): 2297–2306.
- [22] LU L, DAHLE A K. Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 435/436: 288–296.
- [23] NAFISI S, GHOMASHCHI R, VALI H. Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(10): 1466–1473.
- [24] NOGITA K, YASUDA H, YOSHIYA M, MCDONALD S D, UESUGI K, TAKEUCHI A, SUZUKI Y. The role of trace element segregation in the eutectic modification of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489(2): 415–420.
- [25] HEGDE S, PRABHU K N. Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 3009–3027.
- [26] RAKHMONOV J, TIMELLI G, BONOLLO F, ARNBERG L. Influence of grain refiner addition on the precipitation of Fe-rich phases in secondary AlSi₇Cu₃Mg alloys[J]. *International Journal of Metal Casting*, 2016, 11(2): 294–304.

Effect of refinement and modification treatment on microstructure and mechanical properties of A356 alloy

LI Wen-shu^{1,2}, SONG Dong-fu^{2,3}, ZHOU Hai-tao¹, ZENG Qiang^{2,3}, LOU Hua-shan⁴, WANG shun-cheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083 China;

2. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China;

3. National Engineering Research Centre of Near-net-shape Forming for Metallic Materials,
South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

4. School of Mechanical and Electrical Engineering, Liuzhou Vocational and Technical College, Liuzhou 545005, China)

Abstract: The effects of Al-5Ti-1B, Sr, La and Ce on structures and properties of A356.1 aluminum alloy were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), tensile test and DSC differential thermal analysis systematically. The results show that Al-5Ti-1B has remarkable effect on the refinement of primary α (Al) grains in A356.1 alloy, but it has no obvious modification effect on eutectic silicon and iron-rich phase. Sr can effectively transform the thick and narrow strips into fine grains and short fibers in A356.1 alloy, thus it can greatly reduce the length of eutectic silicon and significantly improve the shape coefficient of eutectic silicon, but it has no obvious refining and modification effect on primary α (Al) phase and iron-rich phase. Both La and Ce can refine and modify the primary α (Al), eutectic silicon and iron-rich phase in A356.1 alloy, but its refinement effect is less than that of Al-5Ti-1B, and its modification effect is obviously less than that of Sr. After adding RE element, the morphology of iron-rich phase does not change substantially, but its length decreases significantly which indicates that RE have a remarkable inhibition on the growth of iron-rich phase. The comprehensive mechanical properties of the alloy that added Sr achieve the best. Compared with the Al-5Ti-1B, La and Ce, the elongation of the A356.1 alloy that modified by Sr is increased by 56.8%, 32.7% and 21.1%, respectively.

Key words: modification; A356 Al alloy; microstructure; mechanical property

Foundation item: Project(2017GDASXC-0117) supported by the Guangdong Academy of Sciences, China; Project (2017A07071029) supported by the Science and Technology Plan of Guangdong Science and Technology Department, China; Project(Gui AB18126010) supported by the Key Research and Development in Guangxi Province, China; Project(201806010126) supported by the Guangzhou Pearl River New Star Science and Technology, China; Project(201802030012) supported by the Guangzhou Industry University Research Institute Collaborative Innovation, China; Project (2018K009) supported by Zhaoqing Science and Technology Program, China

Received date: 2019-07-04; **Accepted date:** 2019-11-16

Corresponding author: ZHOU Hai-tao; Tel: +86-13787012817; E-mail: htzhou@csu.com

(编辑 李艳红)