

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 0940- 05

稀土熔剂对 A356 合金二次枝晶臂间距的影响^①

倪红军^{1,2}, 孙宝德¹, 蒋海燕¹, 丁文江¹

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 南通工学院 机械工程系, 南通 226007)

[摘 要] 将含有稀土的熔剂 JDN- I 用于覆盖处理 A356 合金。实验结果表明, 该稀土熔剂对 A356 合金的二次枝晶臂间距 d_{DAS} 值有着较大的影响。无熔剂覆盖时, 水淬获得的 d_{DAS} 值比空冷下降 30.8%; 有 JDN- I 熔剂覆盖时, 水淬获得的 d_{DAS} 值比空冷下降 88.2%; 水淬时, 有熔剂覆盖的 d_{DAS} 值比无熔剂覆盖低 77.7%; 空冷时, 有熔剂覆盖的 d_{DAS} 值比无熔剂覆盖高 23.3%。分析认为, 存在 2 个临界冷速 v_1 和 v_2 : 当冷速 $v < v_1$ 时, d_{DAS} 值由液相线斜率决定; 当 $v > v_2$ 时, d_{DAS} 值由 JDN- I 熔剂中的稀土含量决定; 当 $v_1 < v < v_2$ 时, d_{DAS} 值由凝固时间稀土含量和液相线斜率三者共同决定。

[关键词] 稀土熔剂; A356 合金; 二次枝晶臂间距

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

用于铝熔体净化的熔剂一般可分为覆盖剂、清理剂、精炼剂、除渣剂和清壁剂^[1~3] 5 类, 但功能单一, 效果不佳。作者研究了一种多功能的含有稀土的 JDN- I 熔剂。该熔剂无污染, 使用工艺简单, 只须在铝合金升温到熔点时用简单的工具将熔剂覆盖在合金的表面, 当熔体升温到浇注温度时, 扒渣出炉浇注。研究表明^[4], JDN- I 熔剂对 A356 合金熔体具有显著的除氢除杂效果, 对共晶 Si 具有有效的变质作用, 对晶粒有一定的细化作用。通常合金的二次枝晶臂间距 d_{DAS} 的大小直接影响着成分偏析、第二相及显微空洞的分布, 晶内偏析、疏松及夹杂物的分布随 d_{DAS} 的降低而趋均匀。因而, 二次枝晶臂间距对力学性能的影响比晶粒的影响还要明显^[5~8]。

JDN- I 采用 JDN- I 熔剂净化铝合金熔体的研究发现, 含有稀土的 JDN- I 熔剂对 A356 合金 d_{DAS} 有着显著的影响。作者研究了 A356 合金的二次枝晶臂间距在各种冷却条件下的变化规律。

1 实验

实验用材料为 A356 铝合金。实验用熔剂是含有稀土化合物的 JDN- I 熔剂, 其主要成分见表 1。实验方法: 将 55 g 铝合金盛于刚玉坩埚中加热到设定的熔体温度, 保温 15 min, 直接取出空冷或水淬。当铝合金处于液固两相区时, 覆盖上熔剂。冷

却速度采用自行设计的多路数据采集系统测量; 金相试样取自冷却后的试样的同一位置。采用 OLYMPUS PME3 型图像分析仪观测和拍摄金相组织, 并采用 Leco 图像分析软件来获得各个试样组织的二次枝晶臂间距的数据。

表 1 JDN- I 熔剂的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of JDN- I flux (mass fraction, %)

NaCl	KCl	LaF ₃	Others
40	35	20	5

2 结果与分析

2.1 不同实验条件下的冷却速度

表 2 所示为 A356 合金在不同出炉温度下空冷和水淬的冷却速度。由表 2 可知, 冷却速度一般随着出炉温度的升高而增大。但在较高出炉温度时, 在熔剂覆盖的条件下, 出现 750 °C 冷却速度较 780 °C 时高的现象。空冷时, 冷却速度很小, 不超过 2 °C/s; 水淬时, 冷却速度是空冷时冷却速度的 10 倍以上, 熔剂覆盖时的冷速大于无熔剂覆盖时的冷速。

2.2 空冷和水淬条件下合金的 d_{DAS}

2.2.1 无熔剂覆盖对 d_{DAS} 的影响

图 1 所示为不同冷却速度下, 无熔剂覆盖时

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999064900)

[作者简介] 倪红军 (1965-), 男, 副教授, 博士研究生。

[收稿日期] 2001- 12- 10; [修订日期] 2002- 01- 28

表 2 空冷和水淬时 A356 合金的冷却速度

Table 2 Cooling rates of A356 melt under air-cooling and water-quenching (°C/s)

Temperature / °C	Air-cooling		Water-quenching	
	Without flux	JDN- I flux	Without flux	JDN- I flux
680	1.32	1.20	15.90	48.97
720	1.35	1.28	31.99	61.13
750	1.54	1.60	40.07	73.83
780	1.68	1.85	49.95	68.24

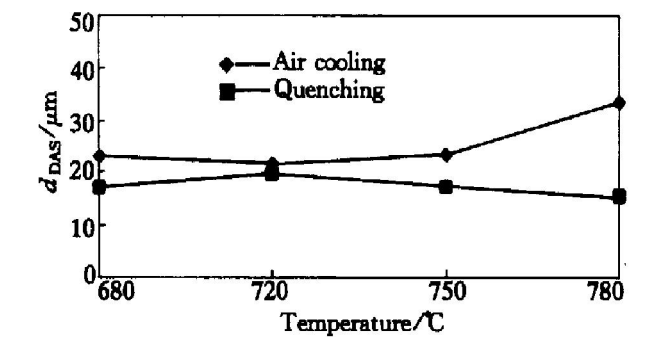


图 1 无熔剂覆盖条件下 A356 合金组织的 d_{DAS}

Fig. 1 Secondary dendritic arm spacings of A356 alloys without flux

A356 合金组织的二次枝晶臂间距。由图 1 可知: 空冷时 d_{DAS} 平均值为 $25.3\text{ }\mu\text{m}$, 水淬时 d_{DAS} 平均值为 $17.5\text{ }\mu\text{m}$, 水淬获得 d_{DAS} 降幅为 30.8%; 而在 720 °C 时, 空冷和水淬获得的 d_{DAS} 值分别为 $21.7\text{ }\mu\text{m}$ 和 $19.8\text{ }\mu\text{m}$, 降幅仅为 8.8%。说明无熔剂覆盖时, 尤其在 720 °C 的浇注温度下, 冷却速度对 A356 合金的 d_{DAS} 影响较小。

由图 1 还可以看出, 在无熔剂覆盖时, 不管是空冷还是水淬, 随着温度变化, d_{DAS} 的变化很小, 说明在相同冷却条件下, 温度对 A356 合金的 d_{DAS} 的变化影响很小。

图 2 所示为在 720 °C 时未使用 JDN- I 熔剂条件下, A356 合金熔体水淬和空冷后试样的金相组织。从图 2 和 leco 软件计算可知, 同空冷相比, 水淬后 d_{DAS} 有所下降。

2.2.2 JDN- I 熔剂覆盖对 d_{DAS} 的影响

图 3 所示为不同冷却速度下, JDN- I 熔剂覆盖时合金组织的二次枝晶臂间距。水淬和空冷 2 种冷却条件下得到的 d_{DAS} 相差很大, 空冷时 d_{DAS} 平均值为 $33\text{ }\mu\text{m}$, 水淬时平均值为 $3.9\text{ }\mu\text{m}$, 水淬获得的降幅为 88.2%。而在 720 °C 时, 空冷和水淬获得的 d_{DAS} 值分别为 $39.1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $4.49\text{ }\mu\text{m}$, 降幅高达 88.5%。说明在 JDN- I 熔剂覆盖条件下, 尤其在 720 °C 的浇注温度下, 冷却速度对 A356 合金 d_{DAS}

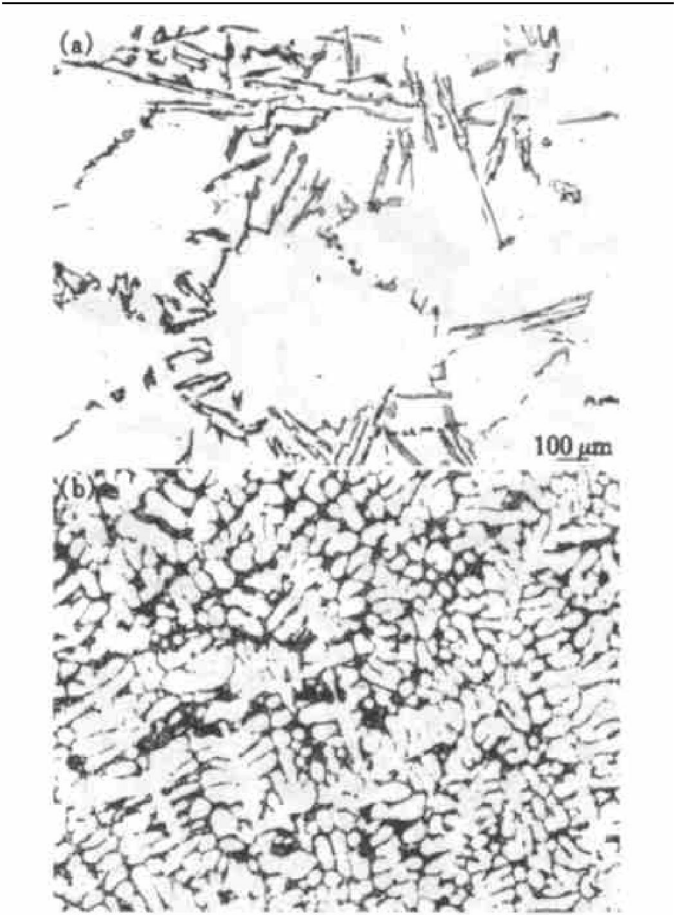


图 2 在 720 °C 和无熔剂覆盖条件下 A356 合金金相组织

Fig. 2 Microstructures of A356 alloy without flux at 720 °C

(a) —Air-cooling; (b) —Quenching

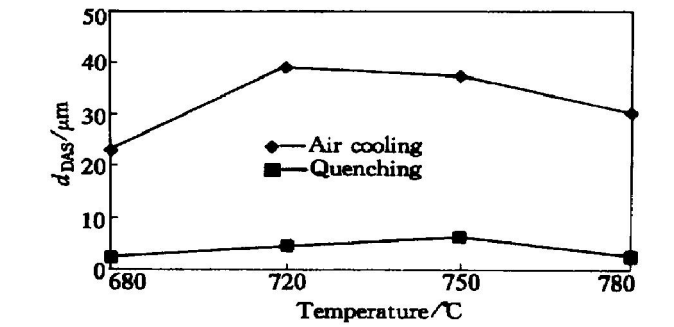


图 3 熔剂覆盖条件下 A356 合金组织的 d_{DAS}

Fig. 3 Secondary dendritic arm spacings of A356 alloys with JDN- I flux

影响远大于无熔剂覆盖时 d_{DAS} 值。

由图 3 还可以看出, 在 JDN- I 熔剂覆盖条件下, 不管是空冷还是水淬, d_{DAS} 值的变化幅度均较大, 说明在相同的冷却条件下, 温度对 d_{DAS} 影响很大。随着空冷温度的升高, d_{DAS} 先升高再下降, 并在 720 °C 时达到最高值。而在水淬条件下, d_{DAS} 在 750 °C 时达到最大值。

图 4 所示为在 720 °C 时使用 JDN- I 熔剂后

A356 合金熔体水淬和空冷后试样的金相组织。对照图 4, 根据 leco 软件的计算可知, 同空冷相比, 水淬使 d_{DAS} 下降幅度很大。

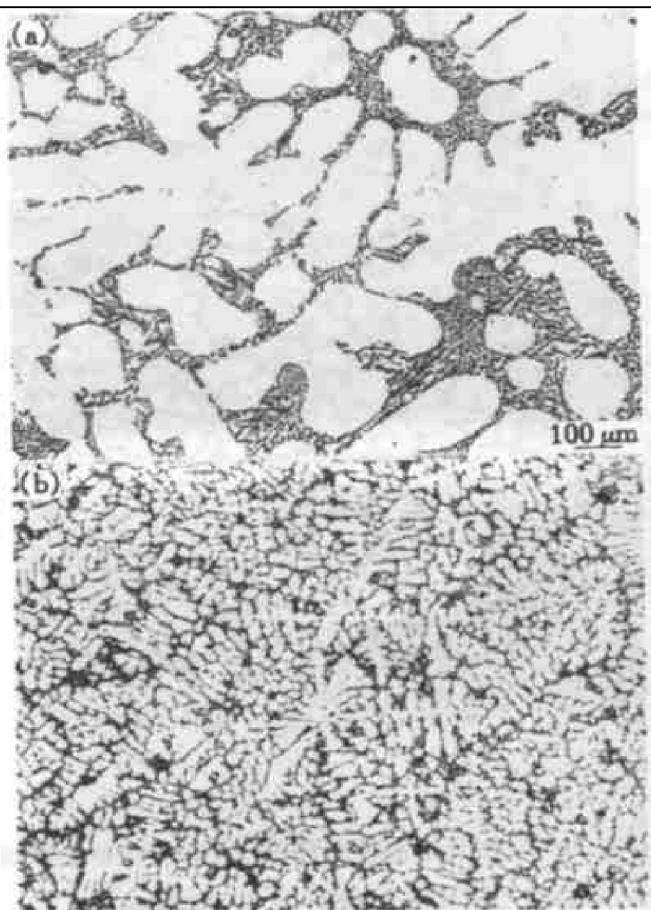


图 4 在 JDN- I 熔剂覆盖条件下
720 °C 时 A356 合金的金相组织

Fig. 4 Microstructures of A356 alloy
with JDN- I flux at 720 °C
(a) —Air cooling; (b) —Quenching

由图 1~ 4 还可知, 空冷时, 采用 JDN- I 熔剂覆盖, A356 合金 d_{DAS} 值为 33 μm , 比未采用熔剂覆盖高 30.4%; 水淬时, 采用 JDN- I 熔剂覆盖, A356 合金 d_{DAS} 值为 3.9 μm , 比未采用熔剂覆盖低 77.7%。

3 分析与讨论

3.1 JDN- I 熔剂的特点

JDN- I 型熔剂中含有的稀土化合物成分, 在 Al 熔体中会产生以下化学反应:



而析出稀土 [La], 其在稀溶液中的活度远大于以稀土单质或稀土合金的形式加入到铝熔体中的稀土 La 的活度。

Lu 等^[9~15] 认为, 稀土对二次枝晶具有很强的

细化作用, 其最佳加入量为 0.15%。JDN- I 熔剂所选用的稀土 La 原子的半径大于 0.182 nm, 反应产生的稀土单质对共晶 Si 有显著的变质作用, 并具有显著细化晶粒和二次枝晶的作用。当稀土进入到铝熔体中, 形成高熔点 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{La}$ 共晶, 当铝熔体开始凝固时, 来自 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{La}$ 共晶中的 $\alpha(\text{Al})$ 成为结晶的晶核, 另外 [La] 在夺取 Al_2O_3 中的氧后, 也会形成大量的稀土氧化物固体质点, 一部分将作为晶体的形核基底, 能增加 α 枝晶的数量, 也会起到细化晶粒和二次枝晶的作用。晶粒细化剂对晶粒细化起作用的同时, 对铸造铝合金的二次枝晶也具有细化作用, 只是最优的晶粒细化条件不是最优的二次枝晶细化条件^[6, 16, 17]。因而, 要达到细化二次枝晶的效果, 必须有细化二次枝晶的最佳加入量, 并且细化二次枝晶达到最佳效果所需的细化剂的量往往远小于细化晶粒所需的量。经过计算, 本研究中加入熔剂而形成的 [La] 为 0.03% 左右^[13], 由上述结论可知, 其细化二次枝晶效果显著。

3.2 影响 d_{DAS} 的因素

3.2.1 影响因素

Kurz 和 Fisher^[18] 认为, 二次枝晶间距 d_{DAS} 由下式决定:

$$d_{\text{DAS}} = 5.5 (M t_f)^{1/3} \quad (2)$$

$$M = \frac{\Gamma D \ln(\frac{c_l^m}{c_0})}{m(1-k)(c_0 - c_l^m)} \quad (3)$$

$$t_f = \frac{\Delta T'}{v} = \frac{\Delta T'}{Gu} \quad (4)$$

式中 Γ 为 Gibbs-Thomson 常数; D 为扩散系数, m^2/s ; M 为液相线斜率, $\text{K}/\%$; c_0 为合金初始成分, $\%$; c_l^m 为共晶成分, $\%$; k 为分配系数; t_f 为局部凝固时间, s ; $\Delta T'$ 为枝晶梢与根部温度差, K ; v 为冷却速度, K/s ; G 为界面温度梯度, K/m ; u 为界面移动速度, m/s 。

式 (2) 中, 二次枝晶臂间距 d_{DAS} 由 M 和凝固时间 t_f 决定。根据式 (3), M 由合金本身的成分和扩散系数 D 决定, M 的变化区间为 1~10。在合金成分确定的情况下, 对 M 影响最大的是 D 和对扩散作用的外界条件。而影响 D 的因素为浇注温度, 冷却速度和熔体中活性元素。由式 (4) 可知, t_f 由冷却速度 v 决定, 其变化区间很大。故 t_f 对 d_{DAS} 的影响远远大于 M 。

3.2.2 不同条件下 d_{DAS} 不同的原因

在空冷条件下, 冷速不大, 扩散较充分, t_f 也较大, 故 d_{DAS} 的总体水平较大, 而在空冷加熔剂覆盖时, 由于熔剂的覆盖保温作用, 导致冷却速度更低, t_f 更大, 另外, 由式(1)产生的[La]为活性元素, 促进熔体中成分的扩散, 此时[La]对 A356 合金二次枝晶的细化作用不显著, 因而 d_{DAS} 的总体水平更大, 从而出现图 3 中空冷加覆盖获得的 d_{DAS} 比图 1 中空冷无覆盖获得的 d_{DAS} 大 30.4% 的结果。

无熔剂覆盖时, 水淬冷速大, 为空冷时的 10 倍以上, 扩散来不及进行, 又不存在[RE]的细化作用, 与熔剂覆盖相比, 出现空冷和水淬获得的 d_{DAS} 相差相对不大的结果, 说明无熔剂覆盖时合金的 d_{DAS} 值对冷却速度敏感程度相对较弱。

有 JDN-I 熔剂覆盖的水淬, 由于冷速大, [La]作为活性元素的效果不明显, 由式(1)生成的[RE]对 A356 合金具有较大的细化作用, 导致空冷和水淬获得的 d_{DAS} 相差很大, 前者比后者下降 88.2%, 同无熔剂覆盖相比, 此时合金的 d_{DAS} 值对冷却速度甚为敏感。

JDN-I 熔剂在 720 °C 左右对熔体的覆盖保护效果最好, 在熔体表面形成的保护膜完整而且不易出现裂纹, 在 750 °C 以上的高温则逐渐失去其覆盖保护的功, 因此导致空冷试样在 720 °C 左右冷却速度较慢, 高于 750 °C 时, 随着温度的升高, 由于熔剂覆盖膜裂纹的增加, 提高了熔体的散热能力, 冷却速度变快, 因此图 3 中空冷 d_{DAS} 在 720 °C 出现较大值。水淬时, 由于冷速很大, 熔剂覆盖保温作用对熔体扩散的影响可以忽略不计。同无覆盖相比, 有覆盖水淬 d_{DAS} 的绝对值很小。

根据上述分析, 可以认为: 在较大冷速条件下, JDN-I 熔剂产生的[La]对 A356 合金二次枝晶的细化作用巨大, 即存在一个临界冷速 v , 高于此冷速时, [La]对二次枝晶的细化作用大, 此时, 覆盖保温和活性元素强化扩散的作用很小, 对二次枝晶的影响可以忽略不计; 在无熔剂覆盖条件下, 水淬 d_{DAS} 比空冷仅减小 30.8%, d_{DAS} 却比有覆盖水淬 d_{DAS} 增大 77.7%。说明此时虽然冷速的影响比 M 的影响大, 但对二次枝晶的细化作用效果较小; 在有熔剂覆盖空冷的低冷速条件下, d_{DAS} 很大, 此时熔剂的作用仅表现在覆盖保温、活性元素作用方面, 有利于充分扩散, 对二次枝晶的细化作用并不明显, 这证明存在另一个临界的冷速 v , 低于此冷速, 熔剂对二次枝晶的细化作用远小于对 d_{DAS} 的增大作用。

3.2.3 d_{DAS} 的计算修正式

根据上述分析, 当熔体中存在稀土时, 式(2)应修正如下:

$$d_{\text{DAS}} = 5.5K(Mt_f)^{1/3} \quad (5)$$

式中 K 为与稀土及有效稀土含量有关的常数。

在合金成分一定的条件下, 存在 2 个临界冷速 v_1 和 v_2 , 当冷速 $v < v_1$ 时, d_{DAS} 由 M 和凝固时间 t_f 决定。[RE]通过对扩散的影响增大 d_{DAS} 值, 此时, $K \gg 1$; 当 $v > v_2$ 时, d_{DAS} 值由[RE]的细化效果和凝固时间 t_f 共同决定, [RE]对 d_{DAS} 值的细化效果远大于由冷却速度决定的凝固时间 t_f 的作用, 此时, $K \ll 1$; 当 $v_1 < v < v_2$ 时, d_{DAS} 值由凝固时间 t_f , [RE]和 M 三者共同决定, 此时 $K \approx 1$ 。在通常的冷却条件下, 除连铸与半连铸外, 一般的液态成形过程均为第 3 种情况。

[REFERENCES]

- [1] Utigard T A, Friesen K, Roy R R, et al. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing [J]. JOM, 1998(11): 38-41.
- [2] Crepeau P N, Fenyas M L, Jeanneret J L. Solid fluxing practices for aluminum melting [J]. Modern Casting, 1992(7): 28-30.
- [3] 孙庆夫, 朱献之. 熔化铝合金用的熔剂[J]. 铝加工, 1996(4): 1-5.
SUN Qing-fu, ZHU Xian-zhi. Fluxes for aluminum alloys melting [J]. Aluminum Fabrication, 1996(4): 1-5.
- [4] 倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 等. 铝熔体用稀土熔剂的使用效果及分析 [J]. 铸造, 2000, 50(2): 74-77.
NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, et al. Result and analysis of a rare earth flux used in aluminum melt [J]. Foundry, 2000, 50(2): 74-77.
- [5] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 83-95.
HU Han-qi. The Principle of the Metallic Solidification [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991. 83-95.
- [6] Keikinzoku. Effect of grain size and dendrite arm spacing on tensile properties of continuous cast 6061 aluminum alloy billets [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1997, 47(1-3): 98-103.
- [7] Chen W, Zhang B, Wu T, et al. Microstructure dependence of fatigue life for A356 [A]. TMS Annual Meeting Feb 15-19 1998 [C]. TMS: TMS Minerals, Metals & Materials Soc, 1998. 99-113.
- [8] Lim C S, Clegg A J, Loh N L. Reduction of dendrite

- ARM spacing using a novel pressure-assisted investment casting approach [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 70(1-3): 99-103.
- [9] Lu S Z, Hellawell A. The mechanism of silicon modification in Al-Si alloys: impurity induced twinning[J]. *Metallurgical Transactions*, 1987, 18A(10): 1721-1730.
- [10] 刘顺华, 王桂芹, 吴爱民, 等. 稀土元素对工业纯铝导电性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 6(3): 334-339.
- LIU Shun-hua, WANG Gui-qin, WU Ai-min, et al. Effects of rare earth elements on electrical conductivity of industrial aluminum [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 6(3): 334-339.
- [11] 廖恒成, 孙瑜, 孙国雄, 等. 混合稀土对 Sr 变质近共晶 Al-Si 合金组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(5): 640-644.
- LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong, et al. Effect of mischmetal on microstructures of near-eutectic Al-Si alloy modified with Sr [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(5): 640-644.
- [12] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992. 21-198.
- SUN Wei-cheng, ZHANG Shu-rong, HOU Ai-qin. Behaviors of RE Elements in Aluminum Alloys [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1992. 21-198.
- [13] 倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 等. 稀土熔剂对 A356 铝合金的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(4): 547-551.
- NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, et al. The effect of a new flux including rare earth on A356 alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(4): 547-551.
- [14] Li H J, Li G S, Liu C M. Influence of La-Ce mischmetal on dendritical arm space and ultimate tensile strength in ZL105 alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2000, 18(1): 43-45.
- [15] Chen Y G. Effect of RE elements on the structure and impact toughness of sand-cast Zr-12% Al alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 206(2): 169-173.
- [16] Hu B H, Li H. Grain refinement of DIN226S alloy at lower titanium and boron addition level[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 74(1-3): 56-60.
- [17] Hu B H, Li H. Comparison of effects of master alloys containing titanium and/or boron on the grain size and dendrite arm spacing of DIN226S aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(21): 1750-1752.
- [18] Kure W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification [M]. Switzerland-Germany-UK-USA: Trans Tech Publications, 1984. 85-94.

Effect of rare earth flux on secondary dendrite arm spacing of A356 alloy

NI Hong-jun^{1, 2}, SUN Bao-de¹, JIANG Hai-yan¹, DING Wen-jiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China)

[Abstract] A rare earth flux—JDN—I was used for A356 alloys by covering on the surface of the melt. The experimental results indicate that the rare earth flux affects the secondary dendritic arm spacing (d_{DAS}) of A356 alloy. The d_{DAS} obtained by water-quenching decreases by 30.8% in comparison with that by air-cooling without the covering of the flux, while the d_{DAS} obtained by water-quenching decreases by 88.2% in comparison with that by air cooling with the covering of JDN—I flux. It is suggested that there are two critical cooling rates, v_1 and v_2 . If the cooling rate $v < v_1$, the d_{DAS} is primarily determined by slope of liquidus (M) which is determined by the compositions, diffusion coefficient of the alloy. If $v > v_2$, the d_{DAS} is determined by the [RE] of JDN—I flux and solidification time t_f . If $v_1 < v < v_2$, the d_{DAS} is determined by t_f , [RE] and M together.

[Key words] rare earth flux; A356 alloy; secondary dendritic arm spacing

(编辑 陈爱华)