

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0640- 05

混合稀土对 Sr 变质近共晶 Al-Si 合金组织的影响^①

廖恒成, 孙 瑜, 孙国雄, 汤崇熙
(东南大学 机械工程系, 南京 210018)

[摘 要] 研究了在 Sr 变质的近共晶 Al-11.6% Si (质量分数) 合金中加入混合稀土 (MM) 对组织的影响。Sr 对二次枝臂间距 (DAS) 起着重要的作用, 随着 Sr 含量的增加, DAS 减小; 随着 MM 加入量的增加, 枝晶 α 的数量增加, 主干长度缩短, 存在等轴化趋向, 但同时导致 DAS 增加, 也导致共晶硅尺寸增大。MM 的加入在某种程度上削弱了 Sr 的变质作用。

[关键词] AlSi 合金; 锶变质; 混合稀土

[中图分类号] TG146.2⁺ 1; TG146.4⁺ 5

[文献标识码] A

近共晶成分的 AlSi 合金由于具有优异的铸造性能、良好的力学性能、耐腐蚀性和可焊性及低的热膨胀系数, 在机械、汽车、航空与军事工业中具有广阔的应用前景^[1], 因而吸引了许多研究者的兴趣。要便这些合金具理想的力学性能, 主要取决于对显微组织的有效控制, 特别是对共晶硅形状与尺寸的控制。在 AlSi 合金中, 加入微量的 Na 或 Sr 可使共晶硅由粗大的板片状 (或称为针状) 转变为细小的纤维状, 使力学性能得到提高, 特别是延伸率得到显著提高。变质机理主要有两个方面: 1) 共晶硅的形核受到了变质剂的抑制^[2~5]; 2) 硅晶体生长受到了变质剂等的抑制^[2,6~9]。后者更为近年来的研究者所接受^[10~13]。

Pacz 在 1921 年最先报道了 AlSi 系的变质行为^[6, 14], 随后, 许多研究者探讨了多种元素的变质效果^[1, 6, 11, 15~21], 其中只有在 Na 和 Sr 微量加入时表现出强的变质效果。近年来, Sr 作为变质剂已越来越广泛地被接受, 逐渐地取代了 Na。尽管有报道指出 Sr 变质在 730 °C 时存在 1~2 h 的孕育期^[1, 19, 22~24], 但我们研究发现, 在近共晶的 AlSi 合金中用 Al-4Sr 中间合金进行变质处理, 只需保温 10 min 就能获得完全变质的组织。

在近共晶 AlSi 合金中用 Sr 变质, 可使初晶硅相消失、共晶硅变成细小而均匀的纤维状, 但同时导致形成长柱状 α 枝晶, 见图 1。为了消除这种不理想组织对力学性能的有害影响, 必须使 α 枝晶等轴化。在铝合金中加入稀土金属, 除了可以作为一种中等能力的变质剂外, 还具有以下的优

点^[1, 25~28]: 改善熔体的流动性、细化晶粒、减小二次枝臂间距和除气去渣。作者在近共晶 AlSi 合金中加入 Al-MM (MM—混合稀土) 中间合金, 研究其对 Sr 变质的近共晶 AlSi 合金组织的影响。

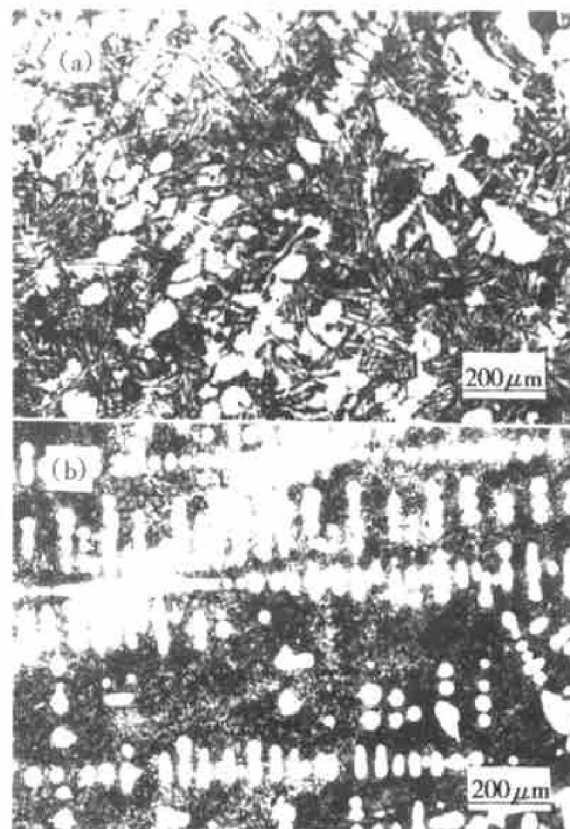


图 1 近共晶 Al-11.6% Si 合金的显微组织
Fig. 1 Microstructures of near-eutectic Al-11.6% Si alloys
(a) —Without modification;
(b) —With 0.04% Sr modification

① [收稿日期] 1999- 11- 01; [修订日期] 2000- 03- 10

[作者简介] 廖恒成 (1966-), 男, 讲师, 博士研究生。

1 实验方法

原料为 ZA1SiD-0 中间合金(其成分见表 1)和纯度为 99.5%(质量分数,下同)的结晶硅。Sr 和 MM (48% Ce, 20% La, 10% Nd 和其它稀土元素)分别以 Al-4Sr (Al-4.16% Sr) 和 Al-10MM (Al-10.2% MM) 中间合金形式加入,加入量见表 2。实验合金在电阻炉内用石墨坩埚进行熔制。采用六氯乙烷除气,分两步进行,首先熔清后于 760 °C 加入除气剂总量的 2/3(熔体量的 0.4%);然后加入 Al-4Sr 中间合金并保温 20 min 之后,用剩余的六氯乙烷于 720 °C 进行除气精炼。除气后加入 Al-10MM 中间合金,静置 5 min 后于 720 °C 浇注,铸型分别采用干砂型(室温)和金属型(预热到 250 °C)。

金相试样用赤血盐水溶液进行侵蚀,使用光学显微镜和扫描电镜(JSM6300, 配备有 EDX 和 X-ray Mapping)进行观察。二次枝臂间距(DAS)的测定是在光学显微镜下随机选择 15 个视场采用直线交叉法进行。

表 1 ZA1SiD-0 中间合金的化学成分

Table 1 Composition of ZA1SiD-0 master alloy

Elements	Si	Mg	Cu	Fe	Mn
w / %	11.6	0.05	0.03	0.10	≤0.10
Elements	Zn	Ti	Ca	Al	
w / %	≤0.08	≤0.10	≤0.10	Balance	

表 2 实验中 Sr 和 MM 加入量

Table 2 Contents of Si, Sr and mischmetal in experiment

Sample	w (Si) / %	w (Sr) / %	w (MM) / %	Cooling condition*
1	11.6			S
2	11.6	0.04		S
3	11.6	0.04	0.3	S
4	11.6	0.04	0.5	S
5	11.6	0.06		S
6	11.6	0.06	0.3	S
7	13.0	0.04		M
8	13.0	0.06		M
9	13.0	0.08		M
10	13.0	0.10		M

* S: Sand mold; M: Metal mold

2 实验结果与讨论

2.1 MM 对枝晶 α 的影响

图 2 显示了 0.04% Sr 变质的 Al-11.6% Si 合金

分别加入 0.3% 和 0.5% MM 的显微组织。同图 1 (b) 相比可见,加入 MM 增加了初晶 α 的数量,导致柱状枝晶主杆长度显著减小。在 0.06% Sr 变质的 Al-11.6% Si 合金中也存在同样的结果。铝合金中加入 Al-MM 中间合金,会产生大量稀土氧化物的固态质点,固态质点能作为 α 晶体的形核基底^[25],因而能增加枝晶 α 的数量,促使枝晶由长柱状向等轴状转变。但 MM 的加入却导致 DAS 的增加,如表 3 所示。在 0.04% Sr 变质的 Al-11.6% Si 合金中,加入 0.3% MM 导致 DAS 值增加 16.2%。有研究^[1, 25, 29]认为在未进行 Sr 变质处理的 Al-Si 合金中加入 MM 会降低 DAS,原因是 MM 在凝固前沿的溶质富集产生成分过冷。比较不同 Sr 加入量的 DAS(未加 MM),当 Sr 加入量从 0.04% 增加到 0.06%,其 DAS 值从 31.1 μm 降低到 26.8 μm 。同样的行为也发生在含有 MM 的合金中。为了进一步了解 Sr 对 DAS 的影响,在 Al-13.0% Si 合金中加入 Al-4Sr 中间合金,Sr 的加入量分别为 0.04%, 0.06%, 0.08% 和 0.10%。统计结果绘于图 3。可以看出,随着 Sr 加入量的增加,DAS 呈线性减小。可以认为,在 Al-Si 合金中加入 Sr 不仅对共

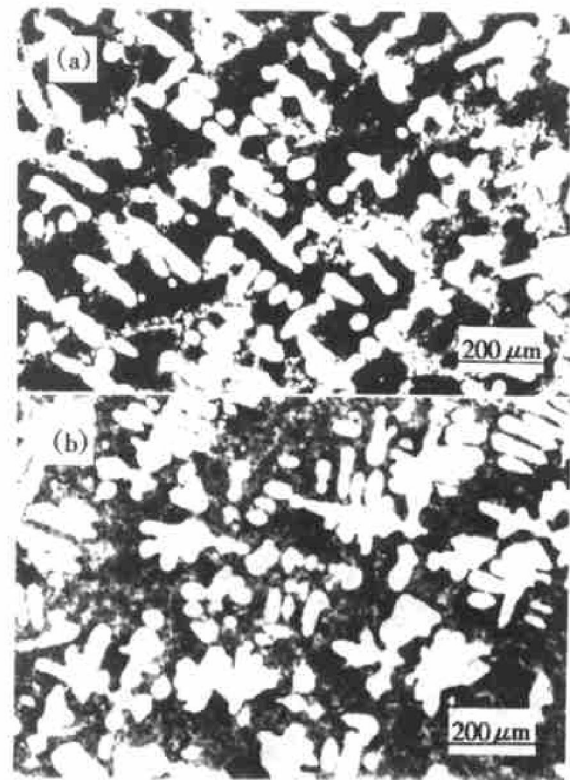


图 2 Al-11.6% Si 合金的显微组织
(0.04% Sr 变质, 砂型铸造)

Fig. 2 Microstructures of Al-11.6% Si alloys with different MM additions
(Modified by 0.04% Sr, sand mold casting)
(a) -0.3% MM; (b) -0.5% MM

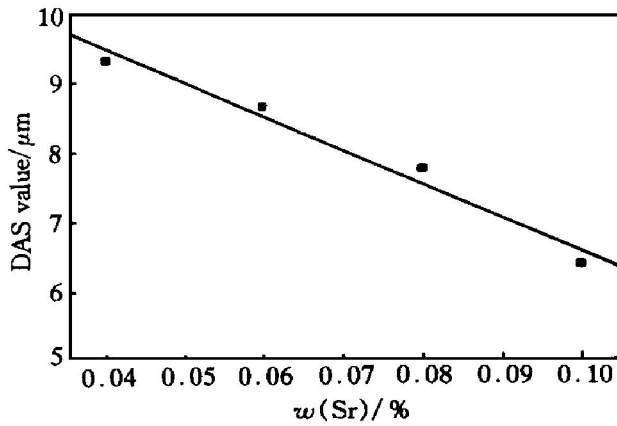


图3 Al-13.0%Si合金的α枝晶的DAS随Sr加入量的变化(金属型)

Fig. 3 Variations of DAS value with Sr addition in melt of Al-13.0% Si alloy (Metal mold casting)

表3 不同MM和Sr加入量对Al-11.6%Si合金DAS值的影响(砂型铸造)

Table 3 Values of DAS of Al-11.6% Si alloy with different MM and Sr additions (Sand mold casting)

w(Sr) / %	w(MM) / %	DAS / μm
0.06	0	26.8
	0.3	32.7
0.04	0	31.1
	0.3	36.2
	0.5	38.3

晶硅产生变质作用,而且还可以细化二次枝臂间距。MM加入到Sr变质的AlSi合金中导致熔体中有效Sr量减少,因而使得DAS值增加。尽管LU等^[6]认为没有证据表明变质剂加入对Al基体相产生直接的影响,但以上观察结果表明,Sr对α枝晶的生长有重要的影响。

2.2 MM对共晶硅的影响

在Sr或Na变质的情况下,变质元素的原子吸附在硅晶体的生长表面,毒化了硅晶体的生长台阶,导致硅晶体的生长受到抑制,增加了孪晶密度,在硅纤维表面产生大量晶体学上不完整的晶面(分枝的潜在源地),结果硅纤维能不断弯曲或分枝形成细小的结构。在Sr变质的Al-11.6%Si合金的组织中,初晶硅受抑制而消失,共晶硅细小且分布均匀。

图4显示了MM加入对Al-11.6%Si(0.04%Sr变质)合金中共晶硅的影响。MM是一种中等能力的变质剂,在Sr变质的AlSi合金中加入MM期望之一是增强对共晶硅的变质效果。但是,在本研究中情况相反,MM的加入使共晶硅尺寸增大。另

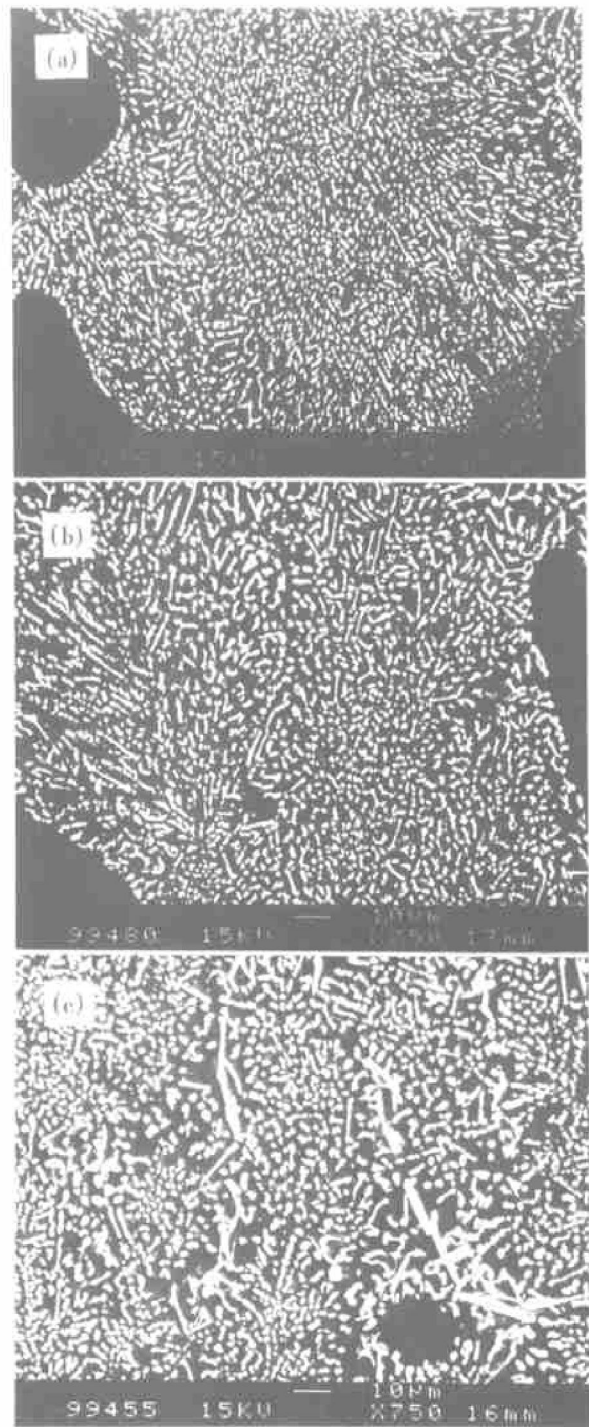


图4 Al-11.6Si合金中共晶硅随MM加入量的变化(0.04% Sr变质,砂型铸造)

Fig. 4 Variations of eutectic silicon in Al-11.0% Si alloy modified by 0.04% Sr with different MM additions (Sand mold casting) (a) -0% MM; (b) -0.3% MM; (c) -0.5% MM

外,随着MM加入量的增加,共晶硅趋向于粒化。上述结果表明,在Sr变质的近共晶AlSi合金中加入MM在某种程度上削弱了Sr的变质作用。

另外,在加MM或未加MM的合金中存在块状相和针状相组织,如图5所示。通过SEM能谱分析,在未加MM的合金中块状相只含有Sr,Al和Si,根据其化学成分,该相应是Al₂Si₂Sr。当加入

MM 后, RE 元素在块状相中有较大的溶解度。在未加 MM 的合金中, 针状相是一种含有 Fe 和少量 Sr 的金属间化合物。而加入 MM, 针状相未检测到 Fe 元素, 是一种含有 Al, Si, RE 元素和 Sr 的化合物。随着 MM 加入量的增加, 块状相和针状相的数量增多(见图 6 和图 4c), 因而导致熔体中产生变质作用的有效 Sr 量减少, 这是 MM 加入导致变质效果降低的主要原因。另一个原因或许与原子吸附有关。Sr 和 MM 都是表面活性元素, 产生变质效应的机理是基于这些元素的原子吸附在硅晶体的生长前沿, 毒化生长台阶, 从而抑制了硅相的各向异性生长。相对于只加 Sr 变质的情况而言, 加入 MM 降低了在硅生长前沿吸附的 Sr 量, 从而削弱了 Sr 的变质作用。

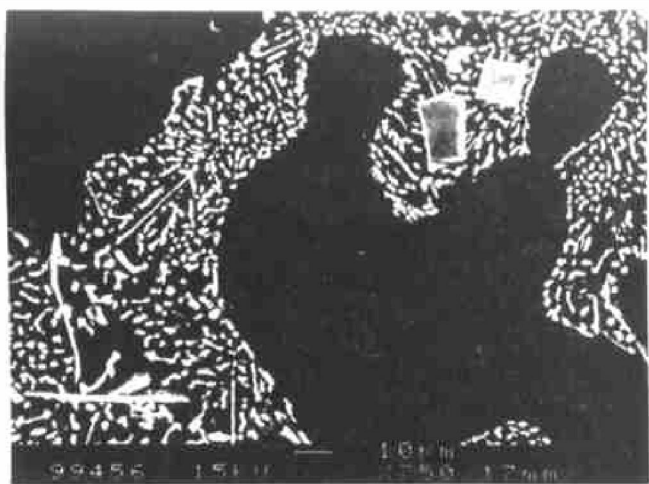


图 5 Al-11.6% Si 合金(0.04% Sr 变质)中块状相和针状相 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of blocky and needle phases in Al-11.6% Si alloy modified by 0.04% Sr

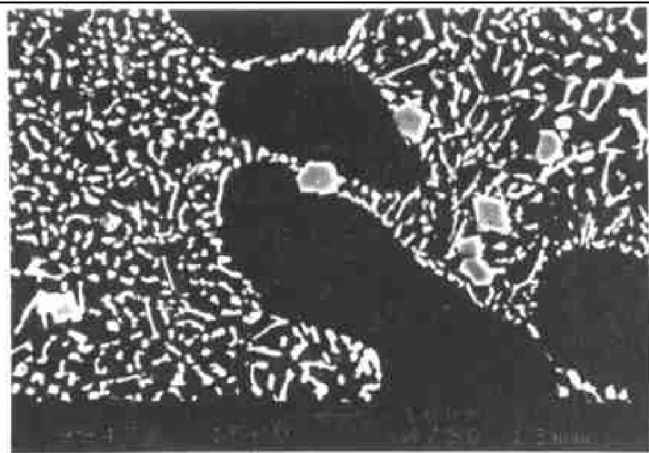


图 6 Al-11.6% Si+0.5% MM 合金(0.04% Sr 变质)中的块状相 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphology of blocky phases in Al-11.6% Si+0.5% MM alloy modified by 0.04% Sr

3 结论

1) 0.04% Sr 变质的 Al-11.6% Si 合金中加入 MM 可使枝晶 α 的主干长度缩短, 但导致 DAS 增加。

2) Sr 对 DAS 起着重要的作用, DAS 值随着熔体中 Sr 含量的增加而线性降低。

3) 加入 MM 在某种程度上削弱了 Sr 的变质效果。随着 MM 加入量的增加, 含 Sr 的块状相和针状相增加, 结果导致熔体中有效 Sr 量的降低。

[REFERENCES]

- [1] Ravi M, Pillai U T S, Pai B C, et al. A study of the influence of mischmetal additions to Al-7Si-0.3Mg alloy [J]. Metall Trans, 1996, 27A(5): 1283- 1292.
- [2] Heusler L and Schneider W. Recent investigations of influence of P on Na and Sr modification of Al-Si alloys [J]. AFS Trans, 1997, 105: 915- 921.
- [3] Ho C R and Cantor B. Modification of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 1912- 1920.
- [4] Zhang D L and Cantor B. Heterogeneous nucleation of solidification of Si by solid Al in hypoeutectic Al-Si alloy [J]. Metall Trans, 1993, 24A(5): 1195- 1204.
- [5] Flood S C and Hunt J D. Modification of Al-Si eutectic alloys with Na [J]. Metal Science, 1981, 15(7): 287- 294.
- [6] LU Shur-zu and Hellowell A. Modification of Al-Si alloys: microstructure, thermal analysis and mechanism [J]. JOM, 1995(2): 38- 40.
- [7] Dowling J M, Corbett J M and Kerr H W. Growth mechanism of modified eutectic silicon [J]. J Mater Sci, 1987, 22: 4504- 4513.
- [8] LU Shur-zu and Hellowell A. Growth mechanism of silicon in Al-Si alloys [J]. J Crystal Growth, 1985, 73: 316- 328.
- [9] Shamsuzzoha M and Hogen L M. Twinning in fibrous eutectic silicon in modified Al-Si alloys [J]. J Crystal Growth, 1985, 73: 735- 737.
- [10] LU Shur-zu and Hellowell A. Modification and refinement of cast Al-Si alloys [J]. Light Metals, 1995: 989- 993.
- [11] LU Shur-zu and Hellowell A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: impurity induced twinning [J]. Metall Trans, 1987, 18A: 1721- 1733.
- [12] Shamsuzzoha M, Hogen L M and Berry J T. Effects of

- modifying agents on crystallography and growth of silicon phase in Al-Si casting alloys [J]. AFS Trans, 1993, 101: 999–1004.
- [13] Shamsuzzoha M and Hogen L M. The crystal morphology of fibrous silicon in strontium modified Al-Si eutectic [J]. Philosophical Magazine A, 1986, 54(4): 459–477.
- [14] Pacz A. U S Patent: 1, 387, 900. 1920–02–13. British Patent: 158, 827, 1921–01–26.
- [15] Pekguleryuz M O and Gruzleski J E. Conditions for strontium master alloy addition to A356 melts [J]. AFS Trans, 1988, 96: 55–64.
- [16] Beumler H, Wieting B and DasGupta R. Analysis of modified 319 aluminum alloy [J]. AFS Trans, 1988, 96: 1–12.
- [17] Closset B and Kitaoka S. Evaluation of strontium modifier for Al-Si alloys [J]. AFS Trans, 1987, 95: 233–240.
- [18] Handiak N, Gruzleski J E and Argo D. Sodium, strontium and antimony interactions during modification of AS7G03(A356) alloys [J]. AFS Trans, 1987, 95: 31–38.
- [19] Chai G and Backrud L. Factors affecting modification of Al-Si alloys by adding Sr-containing master alloys [J]. AFS Trans, 1992, 100: 847–854.
- [20] Hurley T J and Atkinson R G. Effects of modification practice on aluminum A356 alloys [J]. AFS Trans, 1985, 93: 291–296.
- [21] Kulunk B and Zulianj D J. Applications for the strontium treatment of wrought and die-cast Al [J]. JOM, 1996(10): 60–63.
- [22] Sigworth G K. Theoretical and practical aspects of the modification of Al-Si alloys [J]. AFS Trans, 1983, 91: 7–16.
- [23] Closset B and Gruzleski J E. A study on the use of pure metallic strontium in the modification of Al-Si alloy [J]. AFS Trans, 1981, 89: 801–808.
- [24] Closset B and Gruzleski J E. Structure and properties of hypoeutectic Al-Sr-Mg alloys modified with pure strontium [J]. Metall Trans, 1982, 13A: 945–951.
- [25] SUN Wei-cheng(孙伟成), ZHANG Shu-rong(张淑荣), HOU Ai-qing(侯爱芹). Behaviors of RE elements in Aluminum Alloys(稀土在铝合金中的行为) [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1993. 165.
- [26] Ye B J, Looper C R Jr, Lu D Y, et al. An assessment of the role of rare earth in the eutectic modification of cast aluminum-silicon alloys [J]. AFS Trans, 1985, 93: 533–544.
- [27] LIU Jin-shui(刘金水), XIE Xi-an-qing(谢贤清), JIANG Bin(蒋冰). Ce对Zn-Al合金组织与性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(suppl. 1): 6–10.
- [28] CHEN Zheng(陈铮), WANG Yong-xin(王永欣), DING Zhan-lai(丁占来), et al. Ce对2090铝锂合金中精细结构的影响机制 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(suppl. 1): 25–29.
- [29] LI Hua-ji(李华基), LI Ge-sheng(李革胜) and TAN Hu-xin(谭会辛). Journal of the Chinese Rare Earth Society(稀土学报), 1998, 16(3): 234–236.

Effect of mischmetal on microstructures of near-eutectic Al-Si alloy modified with Sr

LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong, TANG Chong-xi

(Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210018, P. R. China)

[Abstract] The effects of Al-Fe-Mn master alloy on the microstructures of near-eutectic Al-11.6% Si (mass fraction) alloys modified with Sr were investigated. Sr plays a crucial role in determining the DAS (second dendritic arm spacing) and the value of DAS decreases linearly with increasing Sr content in the melt. With the increase of MM addition, the amount of primary α increases, which inclines to become equiaxed, and DAS value and the size of eutectic silicon also increase. The addition of MM reduces the effectiveness of Sr modification to some extent.

[Key words] Al-Si alloy; Sr-modification; mischmetal

(编辑 杨兵)