

混合稀土含量对 A356 铝合金组织结构的影响

唐小龙¹, 彭继华^{1,2}, 黄芳亮¹, 许德英², 杜日升¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 广州钢铁企业集团有限公司 有色金属研究所, 广州 510340)

摘要: 采用金相显微镜、SEM、EDS 和差示扫描量热法(DSC)等手段研究混合稀土(RE)合金添加量对 Ti-B-Sr 联合细化变质的 A356 铝合金显微组织结构的影响。结果表明: 当稀土添加量为 0.1%~0.3%(质量分数)时, 随着稀土含量的增加, 初晶晶胞尺寸、硅相尺寸、二次枝晶臂间距减小, 硅相圆整度提高(长径比降低); 当稀土添加量为 0.3%时, 初始 $\alpha(\text{Al})$ 相的平均枝晶胞尺寸为 76 μm , 二次枝晶间距为 11.3 μm , Si 相长径比为 2.13; 加入 0.1%~0.3%的稀土降低了合金的共晶点温度和初晶 $\alpha(\text{Al})$ 的形核温度, 并减小组织熔化过程中共晶反应的放热量。

关键词: A356 铝合金; 稀土; 混合稀土; 晶粒细化; 变质处理; 微观组织

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of mass fraction of mischmetal addition on microstructures of A356 alloy

TANG Xiao-long¹, PENG Ji-hua^{1,2}, HUANG Fang-liang¹, XU De-ying², DU Ri-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Non-ferrous Metal Research Institute, Guangzhou Iron and Steel Enterprises Holding Co. Ltd., Guangzhou 510340, China)

Abstract: The effect of RE addition on the microstructures of A356 alloys refined and modified with Ti-B-Sr was investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry and differential scanning calorimetry. With the increase of the RE mass fraction in the range of 0.1%–0.3%, the size of primary $\alpha(\text{Al})$ cell, the size of silicon phase and the secondary dendrite arm spacing decrease, and the aspect ratio of silicon phase increases. When the mass fraction RE added is 0.3%, the average size of primary $\alpha(\text{Al})$ cell, the secondary dendrite arm spacing and the aspect ratio of silicon phase are 76 μm , 11.3 μm and 2.13, respectively. 0.1%–0.3% RE addition makes eutectic temperature and nucleation temperature of primary $\alpha(\text{Al})$ fall down, and lowers the eutectic reaction releasing heat.

Key words: A356 Al alloy; rare earth; mischmetal; grain refining; modification; microstructure

为了改善铸态亚共晶 Al-Si 合金的组织结构, 已经研究开发了多种晶粒细化剂, 如 Al-Ti-B 系^[1-5]、Al-Ti-C 系^[6-7] 中间合金等。随着高温保温时间的延长, AlTiB 中间合金对高 Si 铝合金的细化效果存在明显的“衰退”现象。Al-Si 合金中添加适量稀土(RE), 不仅具有细化和变质的综合效果, 而且能够有效减缓变质剂的“衰退”现象^[1-5]; 同时, 可以强化 Sr 对硅相的变质效果, 减少合金针孔的数量, 改善合金的冶金质量^[8]。但是, 添加过量的稀土则可能形成 RE-Sr 金

属间化合物相, 弱化 Sr 对硅相的变质效果^[9]。同时添加 Sr 与 Al-Ti-B 中间合金期望能够获得理想的变质、细化效果。但采用含超量 B 的中间合金, 在亚共晶 Al-Si 合金中可能形成 SrB_6 相而弱化硅相的变质^[10]; 采用超量 Ti 的中间合金, 在近共晶的 Al-Si 合金中可能形成 TiSrSiAl 化合物相, 弱化细化变质效果^[11-12]。目前, 尚缺乏稀土添加量对 Ti-B-Sr 综合细化变质 A356 合金的组织结构、凝固过程影响的规律性认识。为此, 本文作者研究不同混合稀土添加量对 Al-5Ti-B+

Al-10Sr 联合细化变质 A356 合金的组织结构的影响, 确定稀土的最佳添加量; 并结合组织分析及差示扫描量热法(DSC)等探讨添加稀土的影响机理。

1 实验

采用广州金邦有色金属有限公司提供的含钛量为 0.10% 的 A356 合金为初始原料(合金成分见表 1)。采用功率为 7.5 kW 的石墨坩埚电阻炉熔炼合金。将 A356 合金加热至熔化, 覆盖熔剂后升温到 760 °C 并保温 10 min, 扒渣, 加入六氯乙烷精炼除气, 静置 10 min。加入适量 Al-5Ti-1B 和 Al-10RE 中间合金后均匀搅拌, 静置 10 min, 再次加入六氯乙烷精炼除气, 静置 10 min。待熔体温度降低到 720~730 °C 时, 加入适量的 Al-10Sr 中间合金并搅拌熔体, 静置并保持熔体温度在 720 °C 左右 15 min, 将熔体浇注入预热到 200 °C 的金属模中。4 组试样的中间合金加入量见表 2, 将 Al-5Ti-1B 的加入量固定为 1%, Al-10Sr 的加入量固定为 0.2%, Al-10RE 的加入量为 1%~4%。凝固后从距试样底部 4 cm 处取样, 研磨抛光后用 1%HF 水溶液腐蚀制得金相试样。采用 Leica-430 金相显微镜和 S-3700N 扫描电子显微观察合金的微观组织, 用 Image-pro Plus 6.0 金相测量软件对光学金相图片进行分析测量, 每组试样至少选取 3 张不同区域的显微组织图片统计分析其中初始 $\alpha(\text{Al})$ 的面积(体积)。采用 STA409-PC 型热分析仪对 A356 铝合金试样进行差示扫描量热(DSC)测试, 扫描温度范围为 500~800 °C,

表 1 A356 铝合金的成分

Table 1 Chemical composition of A356 alloy (mass fraction, %)

Si	Mg	Ti	Impurity			Other		Al
			Fe	Cu	Zu	Single	Total	
7.18	0.37	0.10	0.10	0.01	0.01	≤0.05	≤0.05	Bal.

表 2 不同中间合金的加入量

Table 2 Addition amount of master alloy (mass fraction, %)

Sample No.	Al-5Ti-B	Al-10Sr	Al-10RE
1	1	0.2	1
2	1	0.2	2
3	1	0.2	3
4	1	0.2	4

升温速率为 10 °C/min, 试样在氩气气氛保护下进行, 氩气的流量为 25 mL/min。

2 结果与分析

2.1 稀土含量对 A356 合金显微组织的影响

图 1 所示为 A356 铝合金铸态试样的微观组织形貌。4 组试样的初始 $\alpha(\text{Al})$ 相呈等轴、柱状枝晶的混合形式。随着 Al-10RE 中间合金加入量的增加, Si 相明显细化, 从针状、板条转变为短棒或圆球状。当加入的稀土质量分数为 3% 时, Si 相尺寸最小, 且圆整度最好。但当添加的稀土质量分数为 4% 时, Si 相变质效果弱化。采用 Image-Pro Plus 6.0 金相测量软件统计分析这些试样的微观组织特征参数(见表 3), 其中包括初始 $\alpha(\text{Al})$ 的晶胞尺寸(D_{CS})、 $\alpha(\text{Al})$ 相的面积分数(V_{α})、柱状枝晶的二次臂间距(d_{SDAS})、Si 相的平均长度(L_{Si})及其平均宽度(W_{Si})、Si 相长径比($A_{Si}=L_{Si}/W_{Si}$)。表 3 表明: 随着 RE 含量的增加(1%到 3%), V_{α} 逐渐增加; D_{CS} 、 d_{SDAS} 、 $L_{Si} \times W_{Si}$ 、 A_{Si} 单调下降; 当稀土的加入量为 3% 时, 这些微观组织特征参数达到极值: 其中 $\alpha(\text{Al})$ 晶胞尺寸降低幅度达到 50%, 二次枝晶臂间距也降低约 33%, Si 相长径比均值从 3.44 降低到 2.13。继续增加稀土含量, 无论初始 $\alpha(\text{Al})$ 相的细化效果及共晶硅相的变质效果均明显弱化。其中, 在高稀土添加量的试样 4 中, 在共晶区域有一些富含稀土的化合物相存在(见图 2 和表 4)。

表 3 A356 铝合金的微观组织分析结果

Table 3 Microstructures analysis results of A356 alloys

Sample No.	$V_{\alpha}/\%$	$D_{CS}/\mu\text{m}$	$d_{SDAS}/\mu\text{m}$	$L_{Si}/\mu\text{m}$	$W_{Si}/\mu\text{m}$	A_{Si}
1	72.2	153.3	17.0	7.41	2.15	3.44
2	73.7	134.2	14.6	4.77	1.56	3.05
3	78.0	76.1	11.3	2.20	1.03	2.13
4	76.7	114.5	15.6	2.61	1.17	2.25

2.2 稀土含量对 A356 合金熔化行为的影响

图 3 和表 5 所示为 4 组试样在升温速率为 10 K/min 时的 DSC 曲线及曲线分析结果。由图 3 和表 5 可看出, 在添加稀土合金的 A356 合金中, DSC 曲线特征参数(共晶熔化焓、共晶熔化温度、初晶 $\alpha(\text{Al})$ 的熔化温度)随着稀土合金添加量的变化趋势同微观组织特征参数变化一致。当稀土合金添加量为 3% 时, 共晶凝固过程的放热最少, 共晶点温度最低, 初晶凝

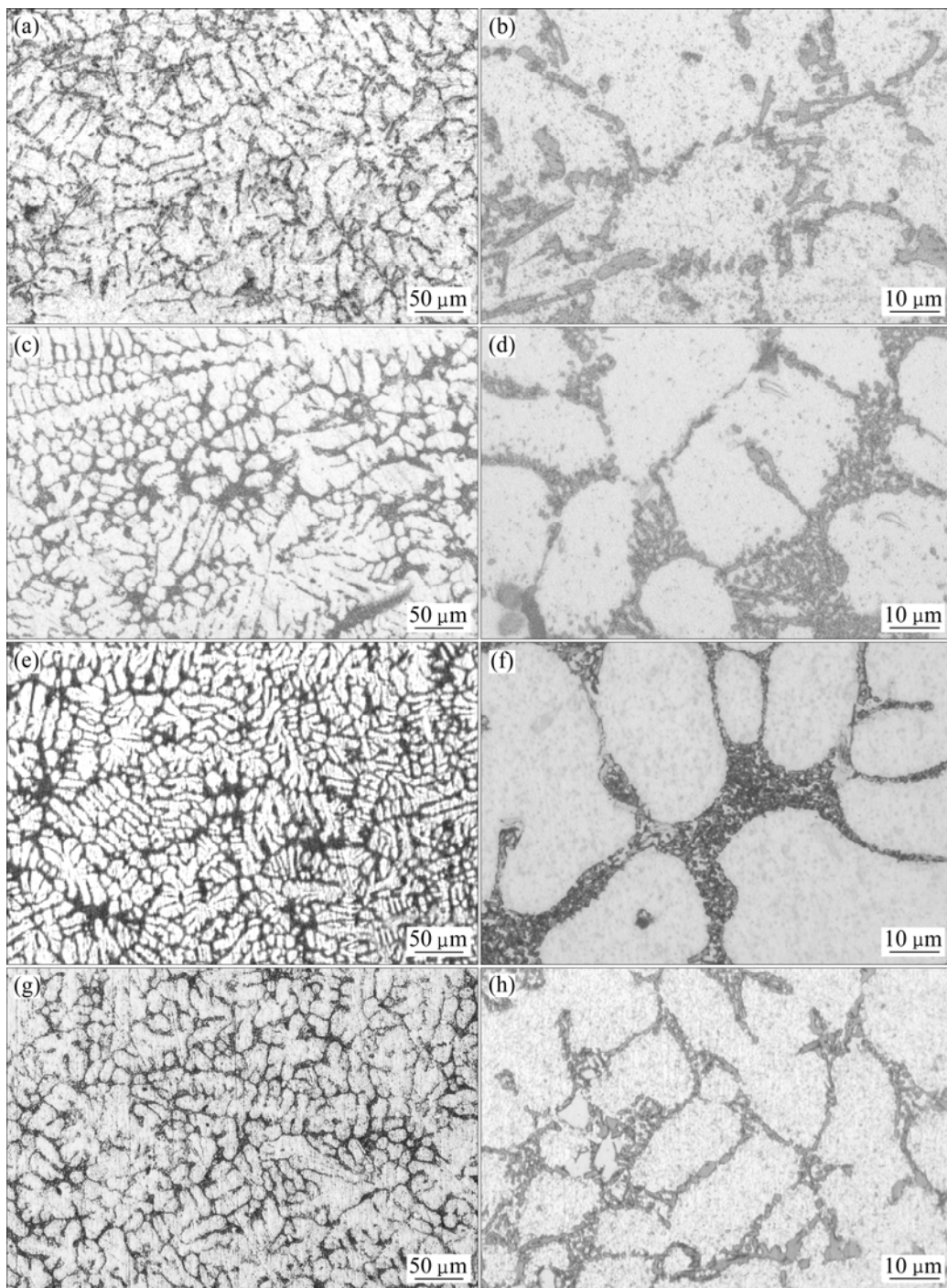


图1 A356铝合金铸态试样的光学金相组织

Fig.1 Optical images of microstructures of as-cast A356 aluminum alloys: (a), (b) Sample 1; (c), (d): Sample 2; (e), (f): Sample 3; (g), (h): Sample 4

固温度也最低。即在联合细化变质的 A356 合金中, 加入一定量(1%~3%)的稀土合金能降低共晶点温度、初晶 $\alpha(\text{Al})$ 的形核温度, 并减少共晶生长过程中的共晶反应的放热; 加入过量稀土则会明显提高初始 $\alpha(\text{Al})$ 的形核温度, 导致合金固、液相线间温度间距增大, 从而延缓 A356 铝合金的固化过程。

2.3 分析与讨论

将 Al-5Ti-B 中间合金加入到 A356 合金熔体中, 大部分的 TiAl_3 相将会溶入熔体中, 高温稳定的 TiB_2 相不能直接成为 $\alpha(\text{Al})$ 初晶的有效形核点, 需要在其表面覆盖一层 $\text{TiAl}_3/\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 膜后才与 $\alpha(\text{Al})$ 有良好的晶格匹配, 从而成为初晶有效形核位置^[13]。溶入熔体

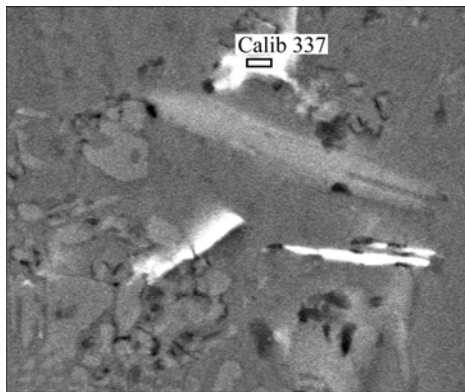


图 2 试样 4 富含稀土相的 SEM 像

Fig.2 SEM image of RE-enriched phase in sample 4

表 4 试样富含稀土相的能谱分析

Table 4 EDS results of RE-enriched phase in sample 4

Element	w/%	x/%
Al	45.30	56.62
Si	31.30	37.29
Ce	16.42	3.95
Pr	3.55	0.85
Sr	3.62	1.99
Total	100	

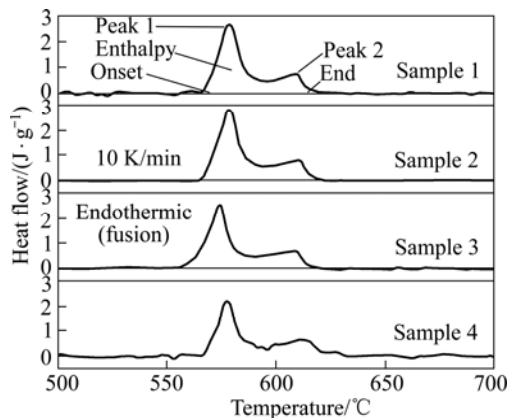


图 3 A356 铝合金试样的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of A356 aluminum alloy samples

表 5 添加稀土的 A356 铝合金试样的 DSC 曲线分析结果

Table 5 Results of DSC analysis on A356 Al alloys with RE addition

Sample No.	Eutectic melting		Primary $\alpha(\text{Al})$ melting temperature/°C		
	Enthalpy/(J·g ⁻¹)	Onset temperature/°C	Peak 1	Peak 2	End
1	287.6	566.8	578.7	609.3	615
2	270	566.4	578.7	610.5	615.7
3	247.4	560.5	574.4	608.6	614.9
4	277.3	566.8	577.6	612.9	621.8

中的溶质 Ti 具有很高的生长限制因子 (Growth restriction factor, Q), 促进了熔体中成分过冷, 因此, 容易达到初晶形核所需过冷度要求, 从而降低初晶晶胞尺寸^[14]。最近研究^[15]指出, Al-7Si 合金中添加 Al-Ti-B 细化剂大大降低了初晶形核所需的过冷度, 从而导致柱状枝晶向等轴晶的转变。TiB₂ 相密度较高, 在熔体静置时可能团聚、下沉, 降低其对 Al-Si 合金的细化效果。因此, 促进 Al-Ti-B 中间合金细化效果的途径可以从以下方面考虑: 1) 有效形成 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃ 膜层覆盖的 TiB₂ 相; 2) 增强 TiB₂ 相与熔体的相容性, 降低它们的团聚、下沉速度; 3) 有效降低形核过冷度。

含稀土的联合变质 A356 合金的 DSC 曲线分析结果(表 5)同文献^[15]比较, 初晶形核温度几乎相同, 可以推断适量添加 RE 和 Sr 只要不形成富含 Ti/B 的化合物相, 则几乎不会影响初晶形核过冷度。添加稀土对 A356 合金初晶形貌、尺寸的影响主要通过影响细化相(TiAl₃、TiB₂) 在熔体中分布及其同熔体的相容性。在 Al-5Ti-4RE-1B 中间合金中发现面心立方的 Ti₂Al₂₀RE 相, 该相的溶解温度高于 TiAl₃ 相, 且具有更多的晶面同 Al 晶体匹配^[1]。另外, 稀土元素同细化相表面“活性触点”结合后形成一层富含稀土的膜层, 可以增强细化相与熔体的润湿性, 降低细化相团聚倾向, 增加细化相在熔体中的悬浮时间^[2]。随着稀土添加量的增加, 初始 Al 晶胞尺寸变细, 但当加入量超过 4% 以后, 细化效果并非呈一种“饱和”状态, 而是明显弱化, 一方面是形成如图 2 所示的富含稀土相, 另一方面由于 Sr 联合变质, 可能形成如文献^[9]所分析的 RE-Sr 金属间化合物相。

Sr 和 RE 均对硅相具有变质效果^[8, 16-17], 但 Sr 变质效果更佳, 添加 1%La 对硅相的变质效果相当于添加 0.01%Sr 的^[18]。与稀土元素一样, 亚共晶 Al-Si 合金中添加微量 Sr 吸附在硅相表面, 阻止硅相的定向生长, 从而改变硅相形貌; 同时, Sr 元素在固液界面溶液一侧富集导致共晶温度降低, 过量 Sr 添加则会毒化共晶晶核点, 导致共晶尺寸长大^[19]。

已有研究^[18-19]报道证实共晶形核过冷度与硅相形貌的改变并无直接关系。在本研究中, Sr 的添加量仅为 0.02%, 考虑到氧化和烧损等因素, 合金中的 Sr 含量可能低于 0.02%。因此, 图 1(a)和(b)所示的硅相变质不彻底。随着合金中 RE 含量的增加, Si 相变质效果趋于理想(见图 1(c)), 表明在一定范围内, Sr/RE 对硅相变质具有协同效应;但当添加稀土合金达到 4% 时, 不仅变质效果不理想, 同时, 初晶 $\alpha(\text{Al})$ 的细化效果也弱化。所用细化剂为富钛 Al-5Ti-B 中间合金, 可能的原因是超量添加 RE 后, 导致形成 TiSrSiAl 化合物相^[11-12], 从而降低熔体中 Ti 和 Sr 的含量。

向近共晶 Al-Si 合金中单独添加 Sr 变质剂, 由于共晶点温度下降, 导致共晶点成分往高 Si 方向偏移, 因此 Al-11.6%Si 合金中初晶 Al 的体积分数随着 Sr 含量的增加而单调增加^[11]。当只加入 Al-5Ti-B 中间合金时, 细化后 Al-12Si 合金中 $\alpha(\text{Al})$ 初晶体积分数增加; 同时, 当加入 Al-5Ti-B、Al-10Sr 中间合金时, $\alpha(\text{Al})$ 初晶体积分数介于单独加 Al-5Ti-B 或添加 Al-10Sr 的体积分数之间, 没有出现高于二者中最大体积分数的情况^[12]。Ti/ B/Sr/RE 在 Al 中的溶解度均很低, 它们在固、液界面的富集是导致共晶点温度降低的主要原因, 这些溶质元素间如果存在相互作用, 必然影响熔体中的有效浓度, 因此, $\alpha(\text{Al})$ 初晶体积分数不会产生简单的迭加效果。另外, 从添加 4% 稀土中间合金的 DSC 分析结果来看, Ti/ B/Sr/RE 间的交互作用还会影响初晶形核温度及凝固过程的放热, 即影响液相线斜率和凝固动力学过程, 导致合金微观组织发生变化。这些元素间的交互作用及微观组织演变规律需要深入探讨。

3 结论

1) 在 AlTiB、Sr 联合细化变质的 A356 合金中添加适量混合稀土 RE 对于进一步改善合金的细化变质效果具有积极的意义。当 Al-10RE 中间合金加入量为 1%~3% 时, 随着稀土含量的增加, 初晶晶胞尺寸、硅相尺寸、二次枝晶臂间距减小, 硅相圆整度提高(长径比降低)。

2) 对于含有 Ti/B、Sr 的 A356 合金加入 1%~3% 的稀土合金能降低共晶点温度、初晶 $\alpha(\text{Al})$ 的形核温度, 并减少共晶生长过程中的共晶反应的放热。

3) 当 Al-5Ti-B、Al-10Sr 中间合金加入质量分数分别固定为 1%, 0.2% 时, 最佳的 Al-10 中间合金加入量为 3%, $\alpha(\text{Al})$ 初始晶胞平均尺寸可以细化到约

76 μm , 硅相最大平均尺寸约为 2.2 μm , 硅相平均长径比为 2.13。超量稀土添加将导致细化变质效果的弱化。

REFERENCES

- [1] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. 稀土铝钛硼中间合金的细化能力与长效性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1232-1239.
CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Refining performance and long time efficiency of Al-Ti-B-RE master alloy[J]. The Chinese Journal Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1232-1239.
- [2] 兰晔峰, 郭朋, 张继军. 稀土对 Al TiB₂RE 中间合金细化性能的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(9): 774-778.
LAN Ye-feng, GUO Peng, ZHANG Ji-jun. The effect of rare earth on the refining property of the Al-Ti-B-RE intermediate alloy[J]. Foundry Technology, 2005, 26(9): 774-778.
- [3] 张作贵, 刘相法, 边秀房. TiB₂ 分布形态对 AlTi5B 合金细化特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(5): 12-13.
ZHANG Zuo-gui, LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang. Influence of the TiB₂ distribution morphologies on the refining characteristics of AlTi5B master alloys[J]. Special Cast Nonferrous Alloys, 1999(5): 12-13.
- [4] 倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 丁文江. 稀土熔剂对 A356 铝合金的作用[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 547-552.
NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, DING Wen-jiang. Effect of new flux including rare earth on A356 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 547-552.
- [5] FU G S, CHEN W Z, QIAN K W. Refining effect of a new Al3Ti1B1RE master alloy on Al sheet used for can and behavior of rare earths in the master alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(5): 572-577.
- [6] 张柏清, 马洪涛, 李建国, 方鸿生. Al-Ti-C 中间合金细化剂的组织及其细化性能[J]. 金属学报, 2000, 36(4): 341-346.
ZHANG Bai-qing, MA Hong-tao, LI Jian-guo, FANG Hong-sheng. Study on the microstructures and grain refining performance of Al-Ti-C grain refining alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(4): 341-346.
- [7] 胡宪正, 梁超, 于金, 谈荣生, 曾宇乔, 蒋建清. 稀土对 AlTiC 细化剂组织及细化剂效果的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(2): 247-250.
HU Xian-zheng, LIANG Chao, YU Jin, TAN Rong-sheng, ZENG Yu-qiao, JIANG Jian-qing. Effect of rare earths on structure and refining efficiency of AlTiC refiner[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society 2004, 22(2): 247-250.
- [8] 孙洪强, 赵玉涛, 陈刚, 张松利. 添加微量稀土对铝变质轮毂材料组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2007, 36(13): 5-8.
SUN Hong-qiang, ZHAO Yu-tao, CHEN Gang, ZHANG

- Song-li. Influence of adding little RE on microstructure & mechanical properties of aluminum hub material modified with Sr[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(13): 5-8.
- [9] 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 and Engineering A, 2008, 480(1/2): 342-355.
- [10] ASENSIO-LOZANO J, SUAREZ-PENA B. Effect of the addition of refiners and/or modifiers on the microstructure of die cast Al-12Si alloys[J]. Scripta Mater, 2006, 54(1): 943-947.
- [11] LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong. Correlation between mechanical properties and amount of dendritic α (Al) phase in as-cast near-eutectic Al-11.6% Si alloys modified with strontium[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 335(1/2): 62-66.
- [12] LU L, DAHLE A K. Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 435/436: 288-296.
- [13] MOHNANTY P S, GRUZL ESKI J E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Acta Mater, 1996, 44(9): 3749-3760.
- [14] EASTON M A, STJOHN D H. A Model of grain refinement incorporation alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles[J]. Acta Mater, 2001, 49(10): 1867-1878.
- [15] JUNG H, MANGELINCK-NOEL N, BERGMAN C, BILLIA B. Determination of the average nucleation undercooling of primary Al-phase on refining particles from Al-5.0 wt% Ti-1.0 wt% B in Al-based alloys using DSC[J]. J Alloys Compound, 2009, 477(1/2): 622-627.
- [16] PENG J H, LI W F, HUANG F L, TIAN J, LIU G J, DU J. Study on the microstructure evolution of rare earth Pr modified alumina-silicate short fiber-reinforced Al-Si metal matrix composites[J]. Rare Metals, 2009, 28(2): 1-5.
- [17] PENG Ji-hua, LI Wang-fang, HUANG Fang-liang, DU Jun. Effect of rare earth Pr on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-SiO₂(sf)/Al-Si composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1081-1086.
- [18] TSAI Y, CHOU C, LEE S, LIN C, LIN J, LIM S. Effect of trace La addition on the microstructure and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys[J/OL]. [2009-07-01]. J Alloys Compound, doi: 10.1016/j.jallcom.
- [19] MACDONALD S D, NOGITA K, DAHLE A K. Eutectic nucleation in Al-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(14): 4273-4280.

(编辑 杨华)