

# 熔体混合细化变质处理对 A356 铝合金组织的影响

王正军, 司乃潮, 王宏健, 丁 冉, 万 浩, 刘光磊

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:** 为提高 A356 铝合金细化变质效果、降低成本, 对其进行熔体混合细化变质处理, 并与常规细化变质处理进行对比。结果表明, 熔体混合细化变质处理具有更佳的细化变质效果, 熔体互混过程中能充分地进行粒子和能量交换, 第二相粒子自发地从化学势高的相进入化学势低的相, 降低系统总的自由能, 使系统趋于达到平衡。由于改变第二相粒子在液相中的浓度, 使第二相粒子平衡分配系数  $K_0$  改变, 结晶析出行为改变, 降低了第二相粒子的富集偏析, 明显改善细化变质效果。

**关键词:** 熔体混合细化变质处理; 化学势; 溶质平衡分配系数

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X (2017)01-0164-07

随着铝及铝合金在高新技术领域中的广泛应用, 人们对铝及铝合金在后续深加工过程中的组织和性能提出了更高的要求, 能否获得细小均匀的微观组织成为控制产品性能优劣的关键因素, 细化变质处理是改善其品质, 提高其性能的重要途径, 也是最常用和最有效的方法之一<sup>[1-3]</sup>。铝合金中的亚共晶 Al-Si 系合金由于具有较高的比强度和较好的铸造性能, 广泛应用于航空、航天、汽车、建筑等领域<sup>[4-8]</sup>。目前该系合金中应用最多的是 Al-Si-Mg 系合金, 而 Al-Si-Mg 系合金中应用最广的是 A356 铝合金。但铸态的 A356 铝合金在通常凝固条件下, 往往以非平衡的方式凝固, 凝固组织中存在粗大的板片状或针片状共晶硅相, 且分布没有方向性, 严重割裂基体的连续性, 恶化其力学性能, 严重影响合金的后续加工性能。因此需要对 A356 铝合金进行细化变质处理, 改善其组织及性能。目前 Al-Ti-B 中间合金是国内外公认最有效的铝及铝合金细化剂之一, 与 RE、Sr 等元素共同作用, 其细化变质效果更佳。细化变质剂要求中间合金除具备良好的细化变质效果外, 还应当加入熔体后不久就能充分发挥作用。中间合金的添加一般以金属锭的形式加入到铸造炉里或以金属丝连续地加入到铸造流槽里。以金属锭的形式加入到铸造炉里, 中间合金烧损氧化严重, 孕育期长, 细化效果不理想, 不利于生产。而以金属丝连续地加入到铸造流槽里, 虽然金属丝是根据用量直接加入炉外流槽中, 可保证每一时刻能充分细化变质, 不会对

炉体产生污染, 但线材生产加工成本很高<sup>[9]</sup>。因此, 如何采用先进的工艺细化变质 A356 铝合金组织, 改善硅相形态、大小及分布, 提高其力学性能, 降低成本, 最终制备出能满足各种用途的要求且综合性能优异的铝合金材料, 是近年来国内外材料研究者工作的重点, 并进行了大量深入的研究工作。为降低成本、提高铝材品质, 本研究提出了利用自制的 Al-5Ti-1B-1RE 细化剂并与 Al-10Sr 中间合金对 A356 铝合金进行熔体混合细化变质处理, 即在一定工艺条件下, 将含 2 种不同浓度细化变质剂的合金熔体混合, 对熔体进行细化变质处理的工艺过程。与常规细化变质工艺相比, 它不仅具有更佳的细化变质效果, 而且成本低、操作简单、不需要额外设备, 适合规模化生产。熔体混合细化变质处理将成为材料液态成形技术及新材料研究与开发领域共同关注的课题, 已引起众多学者密切关注研究。王连登等<sup>[10]</sup>在熔体温度处理工艺的基础上结合传统的化学变质方法, 对 Al-20%Si 中初生硅进行进一步细化变质研究, 探索出一种新的铝硅合金的高效细化变质方法。李元东等<sup>[11]</sup>通过液-液混合方式制备过共晶 Al-20%Si 合金, 研究高硅合金温度对目标合金组织的影响, 并从热力学的角度分析液-液混合过程中初生相的细化条件。郭德燕等<sup>[12]</sup>采用熔体混合改善 Au-20Sn 共晶合金凝固组织, 探索改善合金的初始凝固组织, 抑制树枝状初生相的形成并细化其共晶组织, 从而改善共晶合金加工性能的新途径。

收稿日期: 2015-12-18

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (12KJD430002); 2014 年度江苏大学研究生科研创新计划 (KYXX\_0001)

作者简介: 王正军, 男, 1975 年生, 博士生, 副教授, 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88780194, E-mail: wangzj2005@163.com

熔体混合细化变质处理是一种高效地改善细化变质合金凝固组织的方法, 但对其机理尚鲜有文献报道, 本实验采用熔体混合细化变质处理 A356 铝合金, 并对其机理进行初步分析, 从而提出改善 A356 铝合金性能的加工工艺新途径。

## 1 实 验

实验材料主要是工业纯铝(纯度 $\geq 99.70\%$ ), 钛(纯度 $\geq 99.00\%$ )、氟硼酸钾  $\text{KBF}_4$  (纯度 $\geq 98.00\%$ )、富铈混合稀土、A356 铝合金(7.02%Si, 0.30%Mg, 0.17%Fe, 余量 Al), Al-10Sr 中间合金, 铝及铝合金专用覆盖剂、除气剂、精炼剂。

首先, 按 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金成分称取 Ti、 $\text{KBF}_4$  粉、富铈混合稀土和工业纯铝, 在一定工艺条件下, 采用纯钛颗粒法, 在石墨坩埚和 SG2-7.5-12 型井式坩埚电阻炉内制取 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金, 经检测其化学成分如表 1 所示。

其次, 采用常规工艺对 A356 铝合金进行细化变质, 即将装有一定质量 A356 铝合金的石墨坩埚放入井式坩埚电阻炉内, 升温至  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 。当合金下凹变软后, 在其表面上撒入铝合金专用覆盖剂, 待完全熔化后, 将铝合金质量的 0.80% 自制的 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金细化剂预先压入石墨钟罩内, 加入到合金液中, 并采用 JJ-1 精密增力电动搅拌器进行强力搅拌 1 min、保温 5 min、精炼、除气、扒渣, 再将铝合金熔体质量的 0.30% 的 Al-10Sr 中间合金变质剂加入到合金液中, 强力搅拌、保温、精炼、除气、静置, 降温至  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , 扒渣、测温、过滤、浇铸。

然后, 采用熔体混合对 A356 铝合金进行细化变质处理, 具体方案如下: 计算称取 2 组 4 份的 A356 铝合金, 第 1 组记为 A 与 B, 质量配比为 A:B=1:1; 第 2 组记为 C 与 D, 质量配比为 C:D=1:2, 都置于石墨坩埚中, 放入电阻炉中加热至  $750\text{ }^\circ\text{C}$  熔化后, 向第 1 组 A 熔体中先后分别添加熔体质量的 1.60% 的 Al-5Ti-1B-1RE 和 0.60% 的 Al-10Sr 中间合金(均为 2 倍常规细化变质工艺加入量), 而 B 熔体中不添加任何细化变质剂; 向第 2 组 C 熔体中先后分别添加熔体质量的 1.60% 的 Al-5Ti-1B-1RE 和 0.60% 的 Al-10Sr 中间合金(均为 2 倍常规细化变质工艺加入量), D 熔体中先后添加熔体质量的 0.40% 的 Al-5Ti-1B-1RE 和 0.15% 的 Al-10Sr 中间合金(均为 0.5 倍常规细化变质工艺加入量), 之后每份熔

体都进行强力搅拌、保温、精炼、除气、静置、扒渣后, 并将热电偶插入熔体中心部位进行测温。当熔体的温度分别达到设定温度时, 将坩埚从电阻炉内提出并迅速将每组含高浓度细化变质剂的 A 熔体浇入到含低浓度细化变质剂的 B 熔体中, C 熔体浇入到 D 熔体中进行熔体混合, 依次记为 AB、CD, 强力搅拌, 混合熔体降温至  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , 迅速浇注, 制取金相试样。

## 2 结果与分析

### 2.1 Al-5Ti-1B-1RE 和 Al-10Sr 中间合金显微组织形态及 XRD 分析

对自制的 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金经 XRD 与扫描电镜及能谱分析, 结果如图 1a、2a 所示。组织中含有的第二相粒子主要是  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$  相等。呈灰色不规则块状, 有明显棱角的是  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 如图 2a 中 A 箭头所指; 尺寸稍大、表面发白的是  $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$  相, 即  $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{La}$  相, 如图 2a 中 B 箭头所指; 尺寸细小的黑色颗粒为  $\text{TiB}_2$ , 分布在  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和稀土相周围或晶界处, 如图 2a 中 C 箭头所指。Al-10Sr 中间合金经 XRD 与扫描电镜及能谱分析, 结果如图 1b、2b 所示, 灰色粗大的板片状化合物是  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相, 如图 2b 中 D 箭头所指; 基体上灰色细小的条状簇为共晶相( $\text{Al}+\text{Al}_4\text{Sr}$ ), 如图 2b 中 E 箭头所指。

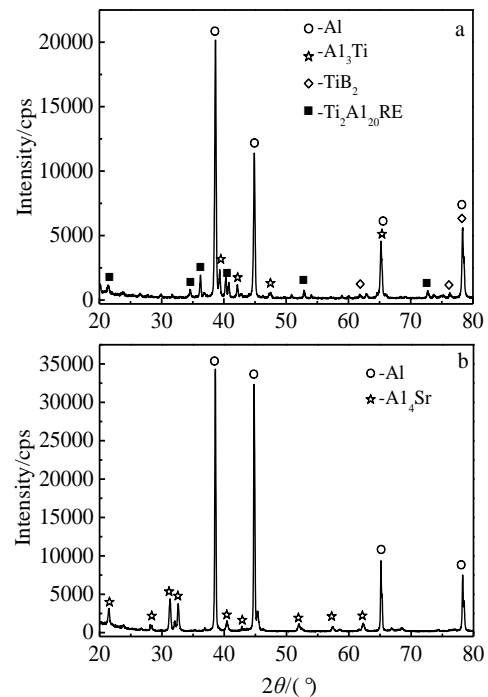


图 1 Al-5Ti-1B-1RE 和 Al-10Sr 中间合金的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Al-5Ti-1B-1RE master alloy (a) and Al-10Sr master alloy (b)

表 1 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金的化学成分

Table 1 Composition of Al-5Ti-1B-1RE master alloy ( $\omega/\%$ )							
Ti	B	RE	Fe	Si	Cu	Ni	Al
5.06	0.93	1.09	0.14	0.12	0.04	0.05	Bal.

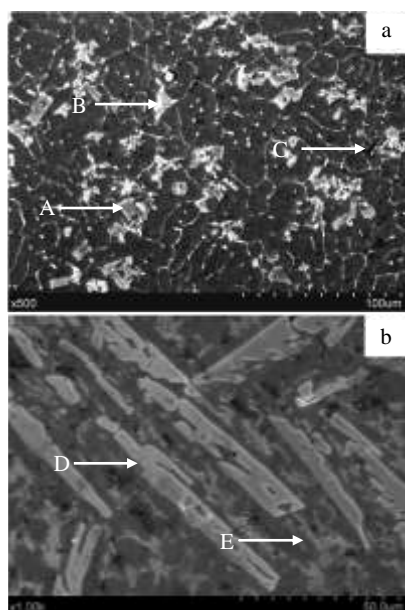


图 2 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金和 Al-10Sr 中间合金显微组织 SEM 像

Fig.2 SEM images of Al-5Ti-1B-1RE master alloy (a) and Al-10Sr master alloy (b)

## 2.2 细化变质效果

由图 3 不同细化变质工艺处理后 A356 铝合金的组织形貌可知, 当采用 Al-5Ti-1B-1RE 与 Al-10Sr 中间合金对 A356 铝合金进行复合细化变质处理时, 不论采用常规细化变质工艺, 还是采用熔体混合细化变质处理工艺, 都取得了一定的细化变质效果, 但后者要明显优于前者。未变质处理的 A356 铝合金, 如图 3a、3e 所示,  $\alpha$ -Al 相为粗大的枝状晶, 共晶硅形貌为细长的板片状或长针片状, 形态差异较大且尺寸大多在 20  $\mu\text{m}$  以上, 在铝基体中分布没有方向性, 也不规则, 边缘带有锋利的尖角, 严重影响基体的连续性, 割裂基体, 力学性能较低, 经标准拉伸试验测试其抗拉强度和延伸率, 分别为 177.56 MPa, 1.17%。当采用常规细化变质工艺时, 其细化变质效果如图 3b、3f 所示。 $\alpha$ -Al 相变为球形且轮廓清晰, 共晶团分散变小, 共晶硅相转变为细小颗粒状或短棒状, 尺寸大多在 10  $\mu\text{m}$  以下, 分布和方向性都比较集中, 主要集中在晶界上, 达到一定级别的细化变质效果, 力学性能明显提高, 其抗拉强度和延伸率, 分别为 245.49 MPa, 6.12%。当采用 AB 熔体混合细化变质工艺时, 其细化变质效果如图 3c、3g 所示。AB 熔体混合细化变质效果与图 3d、3h 所示的 CD 熔体混合细化变质效果相当,  $\alpha$ -Al 相变为更加细小的球形且轮廓清晰, 共晶硅相发生了显著的变化, 几乎都变成了非常弥散、细小的点球状颗粒, 均匀分布在晶界处。

它能够起到强化晶界的作用, 组织更加致密。经评定已达到最佳正常组织变质标准。力学性能经标准拉伸试验测试, AB 熔体混合凝固后其抗拉强度, 延伸率较常规细化变质 A356 铝合金分别提高 6.89%, 18.15%。

## 2.3 细化变质机理分析

当 Al-5Ti-1B-1RE 中间合金细化剂加入到 A356 铝合金中时, 形成第二相粒子  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiB}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ , 由于化学计量比  $\text{Ti}/\text{B} \approx 5:1$ , 超过了  $\text{TiB}_2$  中 Ti 和 B 之比 2.2:1, 即满足所含的 Ti 与 B 形成  $\text{TiB}_2$  相后, 还有剩余的 Ti 将溶解在 A356 铝合金熔体中, 会向  $\text{TiB}_2$  发生偏聚。同时由于在熔体中的  $\text{TiB}_2$  与  $\text{Al}_3\text{Ti}$  具有较好的润湿性<sup>[13]</sup>,  $\text{TiB}_2$  晶体结构中 B-B 键所形成的强共价键键络形成的平面为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  在其表面形核提供可能, 故 Ti 将会优先在  $\text{TiB}_2$  颗粒周围形成一个富 Ti 层, 与 Al 形成  $\text{Al}_3\text{Ti}$  包裹层, 即  $\text{Ti}+3\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}_3\text{Ti}$ 。在凝固过程中, 大量被  $\text{Al}_3\text{Ti}$  薄层包裹的  $\text{TiB}_2$  将作为  $\alpha$ -Al 的有效的形核基底, 促进形核, 使  $\alpha$ -Al 晶粒细化<sup>[14]</sup>。同时第二相粒子  $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$  相溶解而释放出的 RE 元素在  $\text{Al}_3\text{Ti}$  表面形成一层保护薄层, 即  $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE} \rightleftharpoons 14\text{Al}+2\text{Al}_3\text{Ti}+\text{RE}$ , 正如图 2a 所示, 块状的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  周围有铝合金稀土相, 使  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相在铝熔体中能存在更长的时间, 保护了在  $\text{TiB}_2$  颗粒上形成的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。另外, 剩余的一部分稀土元素在凝固过程中被推到了晶界上, 由于稀土元素的原子半径为 0.174~0.204 nm, 大于铝原子半径 0.143 nm, 且在铝中的固溶度极低, 析出的稀土元素使  $\alpha$ -Al 发生晶格畸变, 对晶界具有钉扎作用而使晶界不能继续长大, 起到了细化晶粒的作用; 另一部分稀土元素被吸附在硅的表面上抑制硅相的生长, 降低了表面能, 增加了熔体对硅相的润湿性, 对针片状的共晶硅细化变质成短杆状或粒状, 起到了积极的促进作用。

$\text{Al}_4\text{Sr}$  化合物中的 Sr 只有转化为游离态的 Sr 后, 才可发挥其变质作用<sup>[15]</sup>。基于 Sr 变质机理—“杂质促发孪晶机制” IIT (impurity-induced twinning mechanism) 的最新研究结果表明<sup>[16]</sup>: 游离态的 Sr 吸附并聚集在 Si 的生长界面前沿, 阻止了共晶 Si 按片状方式生长并使其产生孪晶, 使共晶 Si 分枝比未变质的要频繁得多。而且, 孪晶密度的显著增大使得共晶 Si 生长特性由原先的各向异性转变为各向同性。于是, 共晶 Si 由变质前分枝有限且粗片状发展的模式锐变为大量频繁分枝的纤维状生长模式, 最终共晶 Si 的形貌及尺寸均有了质的改变。因此, 其变质效果主要由 Al-10Sr 中间合金能释放出的游离态 Sr 的数量及其扩散速度来决定。当熔体中  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相颗粒细小时, 表面能大, 易于分解出游离态 Sr 可直接参与变质,

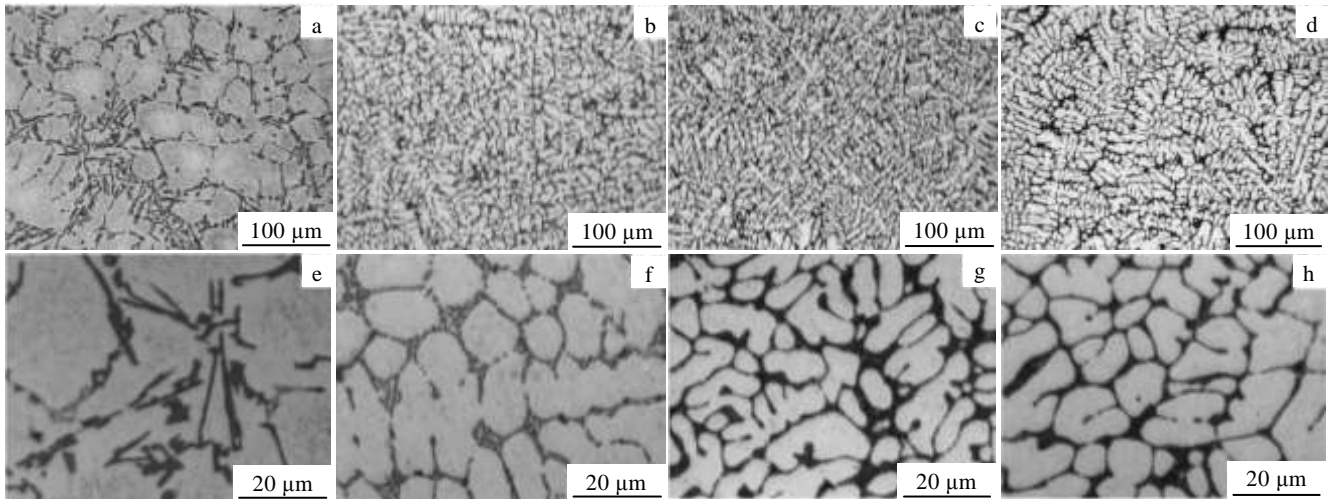


图 3 不同工艺处理后 A356 铝合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of A356 aluminum alloy after different processing: (a, e) as cast alloy; (b, f) conventional treatment; (c, g) AB melt mixing treatment; (d, h) CD melt mixing treatment

使得  $Al_4Sr$  相周围所含 Sr 量很快降低, 有利于反应向右进行, 所以  $Al_4Sr$  相分解程度越大, 越有利于 Sr 充分发挥变质作用。因此, 当采用熔体混合细化变质处理时,  $Al-10Sr$  中间合金加入到 A356 铝合金熔体中经强力搅拌, 粗大板片状  $Al_4Sr$  相已被破碎成细小颗粒, 有利于生成游离态的 Sr, 故其变质效果比常规细化变质工艺好。但不论采用何种细化变质工艺, 若第二相粒子造成一定的富集、聚集或偏析, 其细化变质能力将大大减弱。

当采用常规细化变质工艺时, 第二相粒子  $Al_3Ti$ 、 $Ti_2Al_{20}RE$ 、 $TiB_2$ 、 $Al_4Sr$  等形成后, 由于存在大量的界面, 处于较高的能量状态, 为释放剩余的界面能, 根据奥茨瓦尔德(Ostwald)粗化原理<sup>[17]</sup>, 在形成一次金属间化合物成核结束后, 颗粒尺寸总具有一定的分布, 较大的细化剂颗粒将以较小的颗粒重新溶解为条件进一步长大, 从而使得晶核型金属间化合物颗粒数目大大下降, 而颗粒尺寸则明显增大, 形核质点粗大, 造成富集或聚集, 正如图 2 所示, 第二相粒子  $Al_3Ti$ 、 $Ti_2Al_{20}RE$ 、 $TiB_2$ 、 $Al_4Sr$  等各尺寸大小不等, 由奥茨瓦尔德(Ostwald)粗化原理可知, 会造成一定的富集或聚集, 细化变质能力减弱, 其细化变质效果, 如图 3b、3f 所示。

由图 1 XRD 和物相分析的数据可知,  $Al_3Ti$  的密度为  $3.42 \text{ g/cm}^3$ ,  $Ti_2Al_{20}RE$  的密度为  $3.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $TiB_2$  密度为  $4.50 \text{ g/cm}^3$ ,  $Al_4Sr$  的密度为  $2.95 \text{ g/cm}^3$ , 而 Al 的密度为  $2.70 \text{ g/cm}^3$ , 根据斯托克斯定律 (Stokes Law) 可以判断第二相粒子沉降速度:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_1 - \rho_L)}{\eta} \quad (1)$$

式中:  $v$ —第二相粒子下降速度;  $r$ —第二相粒子半径;  $\rho_1$ —第二相粒子密度;  $\rho_L$ —铝液密度;  $\eta$ —液体粘度。第二相形核粒子中, 如图 2 所示,  $TiB_2$  密度最大, 尺寸最小, 很容易发生聚集偏析沉淀,  $Ti_2Al_{20}RE$  和  $Al_3Ti$  密度比纯铝大, 尺寸由几微米到几十微米不等, 比较容易发生沉淀,  $Al_4Sr$  密度最小, 但也比铝大, 尺寸大小明显不等, 易发生聚集, 若采用常规细化变质工艺, 由式(1)可知, 这些形核粒子都易发生聚集或比重偏析, 且一般都难以避免, 它们的存在将明显影响细化变质效果, 导致铸件性能降低, 即使通过压力加工和热处理也难以完全改善, 因此需要采取适当措施加以控制。

当采取熔体混合细化变质处理工艺时, 将含高浓度细化变质剂  $Al-5Ti-1B-1RE$  和  $Al-10Sr$  中间合金的 A356 铝合金熔体(此熔体中的相以下称为  $I_i$  相)迅速浇入到 A356 铝合金熔体或含低浓度细化变质剂的 A356 铝合金熔体(此熔体中的相以下称为  $II_i$  相)中, 进行互混, 强力搅拌, 细化变质剂浓度不但能达到常规细化变质工艺的最佳浓度范围内, 而且通过熔体互混, 有效地破坏液体金属表面的氧化膜, 从而改善液体金属之间的接触, 使各相成分借助扩散、对流等作用均匀化, 同时熔体的流动产生液面波动, 引起固相和液相的相对运动。一方面, 含低浓度细化变质剂的熔体将受到含高浓度细化变质剂的熔体所带来的冲击剪切力和热扰动的作用, 促使依附在模壁上的细晶

脱落，并使柱状晶局部折断，随熔体做整体翻转对流运动，同时还会发生颈缩和熔断及游离、增殖为若干个细小的粒状晶。另外，所形成的富集第二相粒子  $Al_3Ti$ 、 $Ti_2Al_{20}RE$ 、 $TiB_2$  和  $Al_4Sr$  等的团簇将重新扩散分布，使熔体混合后第二相粒子呈现出一种较均匀的组织状态；另一方面，熔体互混，加剧液体与模壁之间的热传递，增大过冷度，同时熔体中结晶出的  $\alpha-Al$  会大量吸收熔体的热量，形成更大的过冷度  $\Delta T$ ，使温度接近合金的共晶凝固温度，这样便为熔体整个体积范围内创造了同时结晶的条件。根据过冷度与晶核的临界半径之间的关系： $R_k=(2\sigma_{Al}T_m)/(L_m\Delta T)$ 和过冷度与体积自由能变化之间的关系： $\Delta G_v=(L_m\Delta T)/T_m$ ，增大熔体过冷度  $\Delta T$  将有助于临界晶核半径  $R_k$  的减小和体积自由能  $\Delta G_v$  的增大，从而使结晶过程中的驱动力增加，使混合熔体中产生更多细小，均匀分布的结晶形核，从而熔体混合后得到的均匀组织状态得以很好地保存到固态，使  $\alpha-Al$  相、 $Si$  相得到明显的细化变质，显著提高 A356 铝合金的抗拉强度、塑性等力学性能。

同时互混含不同浓度的细化变质剂的熔体造成了相内浓度梯度，从而引起相内扩散过程，这就破坏了相界处的平衡，造成不平衡，若重新达到相平衡是有条件的，对于不含气相的材料系统，相的热力学平衡可由它的吉布斯自由能  $G$  来决定，由  $G=H-TS$  可知，当  $dG=0$  时，整个系统将处于热力学平衡，若  $dG<0$ ，则系统将自发地过渡到  $dG=0$ ，使系统达到平衡状态<sup>[18]</sup>。当熔体互混时，细化变质剂中第二相粒子  $Al_3Ti$  等相物质的量将发生变化，对于有组元 1 的物质的量为  $n_1$ 、组元 2 的物质的量为  $n_2$ .....的多元系统来说，不仅温度和压力的变化要引起  $G$  的变化，而且组元含量的变动也会引起系统性质的变化，因此多元系统的吉布斯自由能  $G$  是温度  $T$ 、压力  $p$  以及各组元的量  $n_1$ 、 $n_2$ .....的函数，即

$$G=f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

对其进行微分运算可得

$$dG=-SdT+Vdp+\sum\mu_i dn_i \quad (2)$$

式中， $S$  和  $V$  分别是系统的总熵和总体积； $\sum\mu_i dn_i$  是因组元含量的改变而引起的系统自由能的变化。 $\mu_i$  是组元  $i$  的偏摩尔自由能，也是化学势，代表系统内物质的驱动力。熔体互混时，第二相粒子各组元浓度发生改变也将引起系统自由能的变化。

如果每一个组元在所有的各相中的化学势  $\mu$  都相等，那么在系统内就没有物质的迁移或整个系统处于平衡状态，所以，系统中相平衡的条件就是一个组元在所有各相中的化学势相等。对于系统  $I_i$  和  $II_i$  两相，那么使少量的  $dn_i$  的细化变质剂组元  $i$  从  $I_i$  相转移到  $II_i$

相中，引起系统自由能的变化为

$$dG = dG_I + dG_{II}$$

由于组元  $i$  在  $I$  相中的化学势  $\mu_i^I$  是 1mol 组元  $i$  在  $I_i$  相中的自由能，因此  $I_i$  相自由能的变化是： $dG_I = \mu_i^I dn_i^I$ ，同理  $dG_{II} = \mu_i^{II} dn_i^{II}$ ，且有  $-dn_i^I = dn_i^{II}$ ，所以  $dG = dG_I + dG_{II} = \mu_i^I dn_i^I + \mu_i^{II} dn_i^{II} = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i^{II}$ 。可见，组元  $i$  从  $I_i$  相自动转入到  $II_i$  相的条件是  $\mu_i^{II} - \mu_i^I < 0$ ，当  $\mu_i^{II} = \mu_i^I$  时， $dG=0$ ，两相达到热力学平衡，显然这是相平衡的必要条件。进一步的推导可知，每一个组元在各相中的化学势相等是多相系统处于热力学平衡、相平衡的必要条件。因此，当熔体互混时，相平衡时就是每一个组元在各相中的化学势都相等时。

根据相平衡热力学条件，当细化变质的 A356 铝合金，液、固两相平衡时，组元  $i$  在液相及固相中化学位相等，即  $\mu_i^L(T) = \mu_i^S(T)$ ，且有<sup>[19]</sup>：

$$\mu_i^L(T) = \mu_{oi}^S(T) + RT \ln \alpha_i^S \quad (3)$$

$$\mu_i^S(T) = \mu_{oi}^L(T) + RT \ln \alpha_i^L \quad (4)$$

式中， $\mu_{oi}^L(T)$  及  $\mu_{oi}^S(T)$  分别为液、固两相的标准化学位， $\alpha_i^L$  及  $\alpha_i^S$  分别为液、固两相溶质组元的活度，其活度系数为  $f_i^L$  及  $f_i^S$ 。

$$\ln\left(\frac{\alpha_i^S}{\alpha_i^L}\right) = \frac{1}{RT} [\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)]$$

$$\frac{\alpha_i^S}{\alpha_i^L} = \frac{C_s^* f_i^S}{C_L^* f_i^L} = \exp\left[\frac{\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)}{RT}\right] \quad (5)$$

$$\text{所以 } K_0 = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \frac{f_i^L}{f_i^S} \exp\left[\frac{\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)}{RT}\right] \quad (6)$$

式中， $C_s^*$ 、 $C_L^*$  分别为一定温度  $T^*$  下固相合金成分浓度与液相合金成分浓度， $K_0$  为溶质平衡分配系数，当  $K_0 < 1$  时，若选合金原始成分为  $C_0$ ，平衡条件下，开始凝固析出的固相成分为  $K_0 C_0$ ，凝固结束时剩余液相转为固相，成分  $C_0/K_0$ ，于是，最终固相与开始凝固的固相在成分上的比值为  $\frac{C_0/K_0}{C_0 K_0} = \frac{1}{K_0^2}$ ，该比值随  $K_0$  减小而增大。因此， $K_0 < 1$  时，其值越小，则成分偏析越严重。

鉴于细化变质剂  $Al-5Ti-1B-1RE$  和  $Al-10Sr$  中间合金中的第二相粒子溶质  $Al_3Ti$ 、 $Ti_2Al_{20}RE$ 、 $TiB_2$ 、 $Al_4Sr$  等在 A356 熔体中的含量较小，故可将混合后的熔体视为稀溶液，故  $f_i^L = f_i^S = 1$ ，于是有

$$K_0 = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \exp\left[\frac{\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)}{RT}\right] \quad (7)$$

由式 (7) 可知，在一定温度  $T^*$  下，稀溶液溶质平衡分配系数  $K_0$  主要取决于溶质在液、固两相中的标准化学位。由于  $\mu_{oi}^L(T)$  及  $\mu_{oi}^S(T)$  只有纯物质在熔点温度时两者才相等，在多元多相系统中  $\mu_{oi}^L(T)$  及  $\mu_{oi}^S(T)$  不

可能相等, 所以  $K_0 \neq 1$ 。当  $\mu_i^L(T) < \mu_i^S(T)$  时,  $K_0 < 1$  即  $C_S < C_L$ , 此时, 稀溶液溶质组元的液相化学位 (标准化学位) 较低, 要使  $\mu_i^L(T)$  及  $\mu_i^S(T)$  相等 (平衡时), 只有增大第二相粒子溶质在液相中的浓度, 使  $K_0$  增大, 减小成分偏析。在一定温度  $T^*$  下, 当采用常规细化变质工艺时, 由于没有增加溶质在液相中的浓度, 所以  $K_0$  不变, 则细化变质剂中的第二相粒子成分偏析难以减轻或消除, 导致细化变质效果要比熔体混合细化变质差, 如图 3b、3f 所示。而当熔体混合细化变质 A356 铝合金时, 将含高浓度细化变质剂 Al-5Ti-1B-1RE 和 Al-10Sr 中间合金的熔体加入到含低浓度细化变质剂的熔体中, 增大各组元第二相粒子在液相中的浓度, 使  $K_0$  增大, 可减轻或消除比重偏析, 进而明显改善细化变质效果, 如图 3c、3g、3d、3h 所示。虽然增大各组元在液相中的浓度, 可改变  $K_0$ , 但如果熔体混合细化变质处理前, 其中一熔体所含细化变质剂中第二相粒子各组元在液相中的浓度偏高, 达到 3 倍及以上常规细化变质工艺加入量时, 由于细化变质剂中的第二相粒子密度都大于 Al, 且采用熔体混合细化变质处理工艺前, 各熔体还需进行保温, 静置等, 由式(1)可知, 极易形成团聚沉淀, 造成偏析, 即使熔体混合后也很难使大的团聚块散开, 并且当达到 3 倍及以上常规固态加入量时, 由于稀土的引入, 铝液与细化剂中的第二相  $Ti_2Al_{20}RE$  发生类包晶反应<sup>[20]</sup>。在包晶反应过程中逐渐向外排出 RE 原子, RE 原子浓度增大, 逐步增大铝液的粘度, 细化变质剂中的第二相粒子就不能将它们视为稀溶液, 此时  $f_i^L \neq f_i^S$ , 故采用适当的细化变质剂浓度 (如 2 倍及以下常规细化变质工艺加入量) 进行熔体混合凝固, 可改变  $K_0$ , 以减轻或消除比重偏析, 其细化变质效果明显优于常规细化变质效果, 与试验结果相吻合。

### 3 结 论

1) 当采用 Al-5Ti-1B-1RE 与 Al-10Sr 中间合金对 A356 铝合金进行复合细化变质处理时, 用熔体混合细化变质处理效果要优于常规细化变质效果, 其抗拉强度, 延伸率较常规细化变质工艺分别提高 6.89%、18.15%。

2) 当采用常规细化变质工艺时, 第二相粒子的密度都大于 Al 熔体, 容易发生聚集或比重偏析, 导致铸件性能降低, 即使通过压力加工和热处理也难以完全改善。

3) 当采用熔体混合细化变质处理时, 通过熔体互混, 各相成分借助扩散、对流等作用均匀化, 同时熔体的流动产生液面波动, 引起固相和液相的相对运动。

当细化变质剂浓度适中时, 可改变  $K_0$ , 有效地减少比重偏析, 改变其结晶析出行为, 获得最佳的细化变质效果。

### 参考文献 References

- [1] Song Jiajia(宋佳佳), Guo Deyan(郭德燕), Deng Chao(邓超) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 756
- [2] Yu Jiliang(喻吉良), Li Zhongkui(李中奎), Zheng Xin(郑欣) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2054
- [3] Zhang Jinshan(张金山), Ji Guoqiang(姬国强), Wang Xing(王星) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 617
- [4] Amir Esgandari B, Nami B, Shahmiri M et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(9): 2518
- [5] Sun Shaochun, Yuan Bo, Liu Manping. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(8): 1884
- [6] Zhang Jie(张洁), Zhang Dongqi(张东启), Wu Pengwei(武鹏伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(1): 47
- [7] Zhang Kai, Sun Yucheng, Wang Suolin et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(S3): 63
- [8] Abedi K, Emamy M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(16-17): 3733
- [9] Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房), Zhou Shengcun(周生存) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1997, 7(2): 107
- [10] Wang Liandeng(王连登), Zhu Dingyi(朱定一), Chen Yonglu(陈永禄) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(9): 2075
- [11] Hu Shaohua(胡韶华), Li Yuandong(李元东), He Mingtao(何明涛) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(1): 69
- [12] Guo Deyan(郭德燕), Song Jiajia(宋佳佳), Cai Liang(蔡亮) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(11): 1387
- [13] Chen Yajun(陈亚军), Xu Qingyan(许庆彦), Huang Tianyou(黄天佑). *J Tsinghua Univ, Sci & Tech*(清华大学学报, 自然科学版)[J], 2007, 47(5): 618
- [14] Lan Yefeng(兰晔峰), Guo Peng(郭朋), Zhang Jijun(张继军). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2005, 26(9): 774
- [15] Bian Xiufang(边秀房), Liu Xiangfa(刘相法), Ma Jiaji(马家骥). *Genetics of Foundry Metals*(铸造金属遗传学)[M]. Jinan: Shandong Press of Science and Technology, 1999

- [16] Zu Fangqiu(祖方遒). *Foundry*(铸造) [J], 2011, 60(11): 1073
- [17] Wang Zhengjun(王正军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 577
- [18] Xu Rui(徐瑞), Jing Tianfu(荆天辅). *Thermodynamics and Kinetics of Materials*(材料热力学与动力学)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2003
- [19] Liu Quankun(刘全坤), Zu Fangqiu(祖方遒), Li Mengsheng(李萌盛). *The Basic Principle of Material Forming*(材料成形基本原理) [M]. Beijing: China Machine Press, 2010
- [20] Chen Yajun(陈亚军), Xu Qingyan(许庆彦), Huang Tianyou(黄天佑). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2007, 25(5): 597

## Effect of Melt Mixing Refining and Modification Treatment on Microstructure of A356 Aluminum Alloy

Wang Zhengjun, Si Naichao, Wang Hongjian, Ding Ran, Wan Hao, Liu Guanglei  
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In order to improve the refining and modification effect of A356 aluminum alloy and to reduce the cost, the melt mixing refining and modification on A356 aluminum alloy was carried out and it was also compared with a traditional technique. The results show that the melt mixing refining and modification treatment has a better effect. The mutual melt mixing can fully exchange the particles and energy, and the second phase particles move spontaneously from higher chemical potential phase into the lower chemical potential phase; as a result, the total free energy of system declines and the system achieves balance. The change of the solute concentration in the liquid phase changes the solute equilibrium distribution coefficient  $K_0$  and its crystallization precipitation, and reduces the enrichment of segregation of second phase particles, thus significantly improving the refining and modification effect.

**Key words:** melt mixing refining and modification treatment; chemical potential; the solute distribution coefficient

---

Corresponding author: Si Naichao, Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88780194, E-mail: snc2055@163.com