

RE 对 Al-10Sr 中间合金组织的影响 及在 Al-Si 合金中的应用

邱智华¹, 李云龙², 陈欢², 陈建春², 张国栋¹, 潘春旭¹

(1. 武汉大学, 湖北 武汉 430072)

(2. 湖南金联星特种材料股份有限公司, 湖南 岳阳 414005)

摘要: 研究了不同稀土元素 (RE) 添加量对 Al-10Sr 中间合金组织的影响以及新型 Al-10Sr-RE 中间合金在 Al-Si 中的应用。结果表明: 在 Al-10Sr 中间合金的基础上添加稀土 (RE) 元素能明显改善 Al-10Sr 中 Al₄Sr 相的形貌, 即随着 RE 含量增加, Al₄Sr 的形貌由针状向块状转变, 当 RE 添加量达到 4% (质量分数) 时, Al₄Sr 相完全成为块状。最佳 RE 添加量为 4%, 由此成功制备出了 Al-10Sr-4RE 中间合金变质剂。对 Al-20Si 合金的实际应用表明, 初晶硅晶粒尺寸分布趋于均匀, 晶粒较普通 Al-10Sr 变质剂减小 1 倍。

关键词: 稀土元素 RE; Al-10Sr 中间合金; Al-10Sr-RE 中间合金; Al-20Si 合金; 变质处理

中图分类号: TG27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1310-05

在工业生产上, 为了提高 Al-Si 合金铸造性能, 除了对 α -Al 进行细化处理以外, 还需对组织内较粗大的初晶硅 (Si) 进行变质处理。研究表明, Al-Sr 中间合金中 Sr 的变质效果具有长效性, 同时相对于传统的 Na 盐变质处理具有环境污染小, 重熔性好, 对炉衬腐蚀小等特点^[1-3]。因而, Al-Sr 中间合金成为了 Al-Si 合金变质处理中应用最多和最简便有效的变质剂之一。一般认为, Al₄Sr 相的形貌、尺寸和分布是直接影响 Al-Sr 中间合金的变质效果的重要因素, 其中 Al₄Sr 相的尺寸越细小, 分布越弥散均匀, 变质效果越好, 潜伏期越短^[4-7]。目前, 国内生产的 Al-Sr 中间合金, 组织比较粗大, Al₄Sr 颗粒的尺寸也较大, 使得 Sr 的变质性能较低, 没有达到最佳效果。

近年来, 研究发现稀土元素对铝合金具有精炼和净化的作用, 能够降低合金中的氧化夹杂和氢, 同时对晶粒具有细化作用^[8]。另外, Al-Sr 中间合金中加入稀土, 能够使 Al₄Sr 相的平均厚度降低, 同时析出的 AIRE 新相对基体具有细化作用^[9]。稀土的加入还能够吸附合金中的氧化夹杂和氢气, 对合金具有净化作用。同时, 稀土本身具有非均质形核的作用, 在铝液中的溶解度很小, 容易聚集在固液界面前沿, 形成成分过冷, 促进形核^[10-12]。目前, 虽然人们对于稀土的加入对 Al-Sr 合金中 Al₄Sr 相的影响有一定的研究, 也对其

细化性能进行了探讨, 但是对于细化效果最优的稀土添加量并没有给出明确的结论, 同时在 RE 对 Al-10Sr 中间合金中 Al₄Sr 相的影响也没有深入的探讨。

本实验通过在 Al-10Sr 中间合金中添加不同质量比的稀土, 研究不同含量的稀土对于 Al-10Sr 中间合金组织影响, 确定出最佳质量比例的稀土添加量, 同时应用于 Al-Si 合金, 研究其对 Al-Si 合金组织的影响。这对于 Al-Sr-RE 中间合金的产业化开发, 及其在 Al 合金铸造中的工业化应用具有重要意义。

1 实验

本实验采用的 Al-10Sr 中间合金和 Al-20Si 合金为湖南金联星特种材料股份有限公司生产的中间合金杆材, 具体成分见表 1 和表 2, 稀土为富含铈 (Ce) 和镧 (La) 元素的混合稀土材料。

Al-Sr-RE 的制备工艺为: (1) 将高频电阻炉升温至 850 °C, 熔化 Al-10Sr 中间合金, 然后以 5 °C/s 的速率将温度降至 820 °C, 恒温静置 10 min; (2) 往 Al-10Sr 中间合金液中通入氩气, 进行精炼除气, 同时

表 1 Al-10Sr 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Al-10Sr alloy ($\omega/\%$)

Sr	Mn	Mg	Fe	Ca	Zn	Si	Al
9.85	0.0045	0.0036	0.0852	0.0384	0.0063	0.0428	Bal.

收稿日期: 2016-05-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) 前沿技术研究类项目资助 (SS2015AA031102)

作者简介: 邱智华, 男, 1990 年生, 硕士, 武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉 430072, 电话: 027-68752481-8168, E-mail: 993014666@qq.com

表 2 Al-20Si 合金化学成分

Table 2 Chemical composition of Al-20Si alloy ($\omega/\%$)							
Si	Fe	Ti	Mn	Mg	Cr	Cu	Al
20.52	0.18	0.02	0.0048	0.0037	0.0018	0.0012	Bal.

进行扒渣；(3) 加入富含铈 (Ce) 和镧 (La) 的稀土材料，搅拌 5 min，使其充分溶解于合金液中；(4) 保温 30 min 后，再次通入氩气进行精炼除气，同时进行扒渣处理，最后浇铸到已经预热至 300 °C 的模具中。

在坯料中截取试样进行金相显微组织观察，分析对比稀土含量对于 Al_4Sr 相的形态、尺寸和分布影响。将细化效果最佳的 Al-Sr-RE 加入到过共晶 Al-20Si 合金中，和 Al-Sr 中间合金进行对比实验，观察 Al-20Si 合金组织中初晶硅形态和尺寸的变化。利用扫描电镜 (SEM) 中的背散射电子图像，分析在添加不同的中间合金后 Al-20Si 合金中相的分布情况。利用能谱仪 (EDS) 确定 Al-20Si 合金中相的元素和原子比例。

2 结果与分析

2.1 Al-10Sr 合金中的物相特征

图 1 为 Al-Sr 二元合金相图。可以看出，Al 和 Sr 形成的金属间化合物有很多种，包括 Al_4Sr 、 Al_2Sr 和 Al_7Sr_8 。本实验所使用的 Al-Sr 合金中 Sr 的质量分数为 9.85%，其形成的第二相主要为 Al_4Sr 。

图 2a 为 Al-10Sr 中间合金的 X 射线衍射图谱。可

以看出加入的 Sr 主要是以 Al_4Sr 相的形式存在。图 2b 为 Al-10Sr 中间合金扫描电镜图片，由图可以看出 Al-10Sr 合金主要由块状和针状的相组成。对图片中的块状 A 和针状 B 进行 EDS 化学成分测试，如图 2c 和 2d 所示。块状和针状第二相中 Al 和 Sr 元素的原子比为 78.97:21.03 和 77.97:22.03，其比值约为 4:1，符合 Al_4Sr_8 的化学计量比。进一步确定 Al-10Sr 中间合金中第二相主要是以 Al_4Sr 相的形式存在。

2.2 稀土 (RE) 元素对 Al-10Sr 显微组织的影响

图 3 为添加不同量 RE 后 Al-10Sr 中间合金的组织变化情况。可以明显看出，与未添加 RE 对比，添加

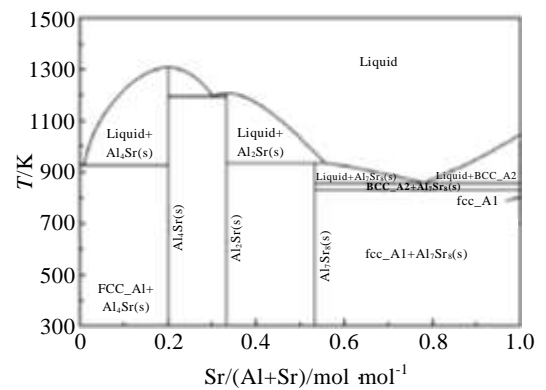


图 1 Al-Sr 合金相图

Fig.1 Al-Sr alloy phase diagram

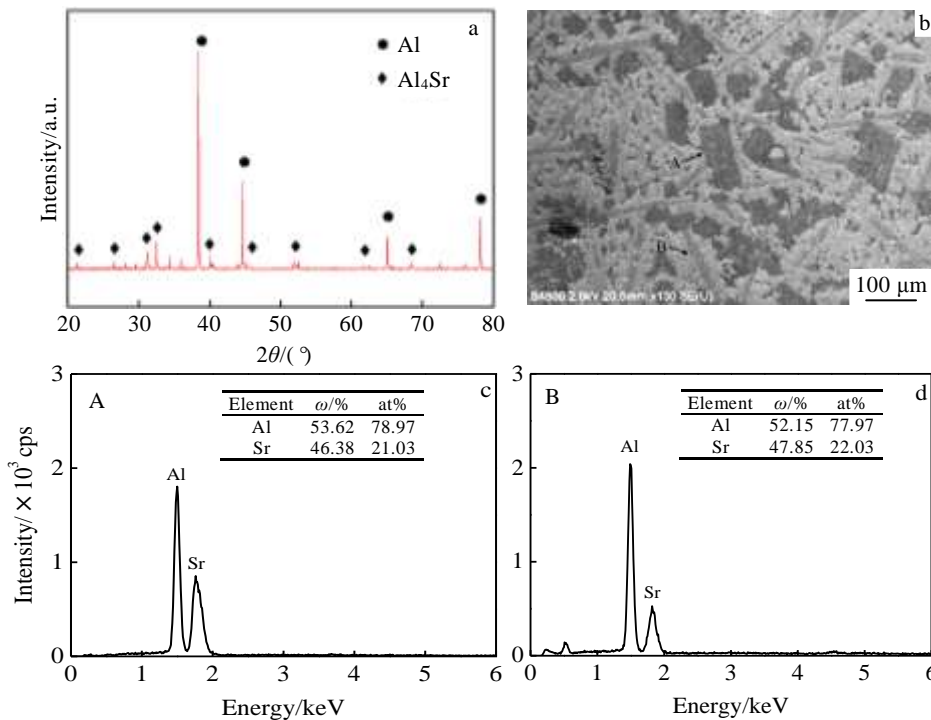


图 2 Al-10Sr 中间合金物相表征图

Fig.2 Phase characterization of Al-10Sr master alloy: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c, d) EDS analysis results of A (blocks) and B (acicular) in Fig.2b, respectively

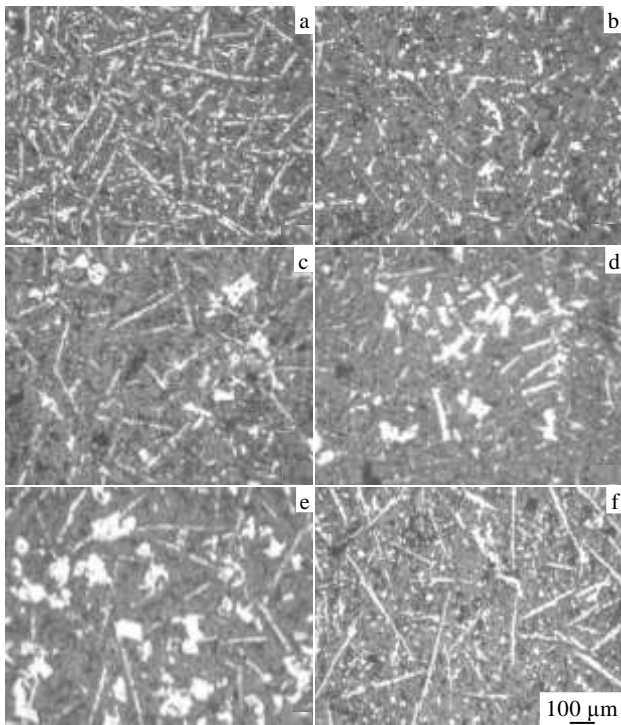


图 3 不同 RE 添加量的 Al-10Sr 合金形貌

Fig.3 Optical micrographs of Al-10Sr-xRE alloys: (a) $x=0$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$, (d) $x=3.0$, (e) $x=4.0$, and (f) $x=5.0$

RE 后 Al-10Sr 合金的第二相形态发生了明显的变化。即随着 RE 含量的增加, Al-10Sr 合金中的 Al_4Sr 相由大量针状+少量颗粒状转变为少量针状+大量块状。其中当 RE 添加量达到 4.0% 时, 块状的 Al_4Sr 相为主要的形状, 夹杂着少量针状 (图 3e), 而当进一步增加 RE 含量到 5.0% 时, 又出现针状 Al_4Sr 相为主加少量颗粒状的情况 (图 3f)。很明显, RE 的添加量对于 Al-10Sr 中间合金中 Al_4Sr 相的形态有重要的影响, 并且 4.0% RE (质量分数) 的添加量是一个临界点。

以上实验结果可以从 RE 元素在 Al 合金中的特征进行解释。当 Al-10Sr 中间合金中添加 RE 后, 由于 RE 与 Al 的电负性差值为 0.5, 小于 Sr 和 Al 的电负性差值 0.66, 同时 Sr 的含量明显高于 RE, 使得在凝固过程中优先形成 Al_4Sr 相。随着 Al_4Sr 相的形核长大, 在固液生长界面前沿形成贫 Sr 区域, 此时 RE 原子富集在固液生长界面的前沿, 阻碍了 Al_4Sr 相的长大, 使得原来针状的 Al_4Sr 相逐渐转变为条状和块状 (如图 3b、3c、3d、3e)。同时在生长界面前沿贫 Sr 的区域 RE 含量相对较高, 有利于 RE 与 Al 形成新相的形核与长大。少量的 AIRE 新相容易在 α -Al 基体的晶界处聚集, 对 α -Al 基体的晶粒起到钉扎作用, 从而具有细化 α -Al 基体的作用。而继续增加稀土的含量时 (达

到 5.0% 时), AIRE 新相的数目增多, 同时也不断长大, 使得富集在 Al_4Sr 生长界面前沿的 RE 含量急剧下降, 导致 Al_4Sr 相再次转变为针状 (如图 3f)。

2.3 新型 Al-10Sr-RE 中间合金对 Al-20Si 合金变质性能的影响

在过共晶 Al-20Si 合金中, 初晶硅的形貌和尺寸大小是直接影响其性能的重要因素。其中, 初晶硅越细小, 分布越均匀, 过共晶 Al-20Si 的力学性能就越优良。在工业生产中, 加入 Al-Sr 中间合金变质剂是调整初晶硅大小和形貌的重要方法。图 4 分别为在 Al-20Si 合金中加入 2% 的 Al-10Sr 和 Al-10Sr-4RE 中间合金对变质效果影响的 SEM 图片。可以明显看出, 在加入 Al-10Sr-4RE 中间合金后, Al-20Si 合金中初晶硅的尺寸大大变小。也就是说, 加入普通 Al-10Sr 中间合金变质处理的 Al-20Si 合金中, 初晶硅的平均尺寸为 $46.22 \mu m$, 其尺寸的大小范围为 $23.07 \sim 70.04 \mu m$ (图 4a)。而加入 Al-10Sr-4RE 中间合金后, 初晶硅的平均尺寸为 $24.58 \mu m$, 其尺寸的大小范围为 $13.81 \sim 37.61 \mu m$ (图 4b), 同时初晶硅晶粒也变得更加均匀。

众所周知, Al-10Sr 中间合金的变质效果主要取决于 Al_4Sr 相的形态、尺寸和分布情况^[13-15]。一般来说, 块状的 Al_4Sr 比针状的分布均匀, 增加了 Al_4Sr 的表面自由能, 使得 Al_4Sr 相处于一种热力学不稳定状态, 当其加入到 Al-Si 合金熔液中以后, 更加容易分解产生游离的 Sr, 促进了变质作用的发挥。同时, 由于稀土是一种表面活性物质, 具有净化和细化晶粒的作用, 少量的 RE 元素能和杂质元素形成细小化合物, 起到异质形核作用^[16-19]。另外, 稀土的表面活性也增加了铝液对 Sr 原子的润湿性, 使得 Sr 原子的变质效果得以更好的发挥。再者, 稀土还具有良好的排渣和除气的效果, 对熔体具有良好的净化作用, 在细化过程中能够保证细化的质量^[20-22]。

图 5 为 Al-10Sr 中间合金以及 Al-10Sr-4RE 中间合金加入到 Al-20Si 合金的背散射电子像。由图可以看出, 分布于铝基体的相有细小亮白的 Al_4Sr 相和较大

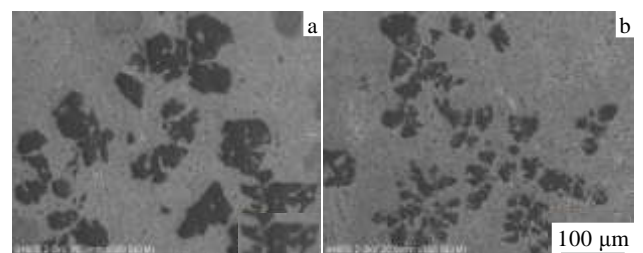


图 4 不同添加剂下 Al-20Si 合金显微组织照片

Fig.4 SEM images of Al-20Si alloys with Al-10Sr-xRE addition: (a) $x=0$ and (b) $x=4.0$

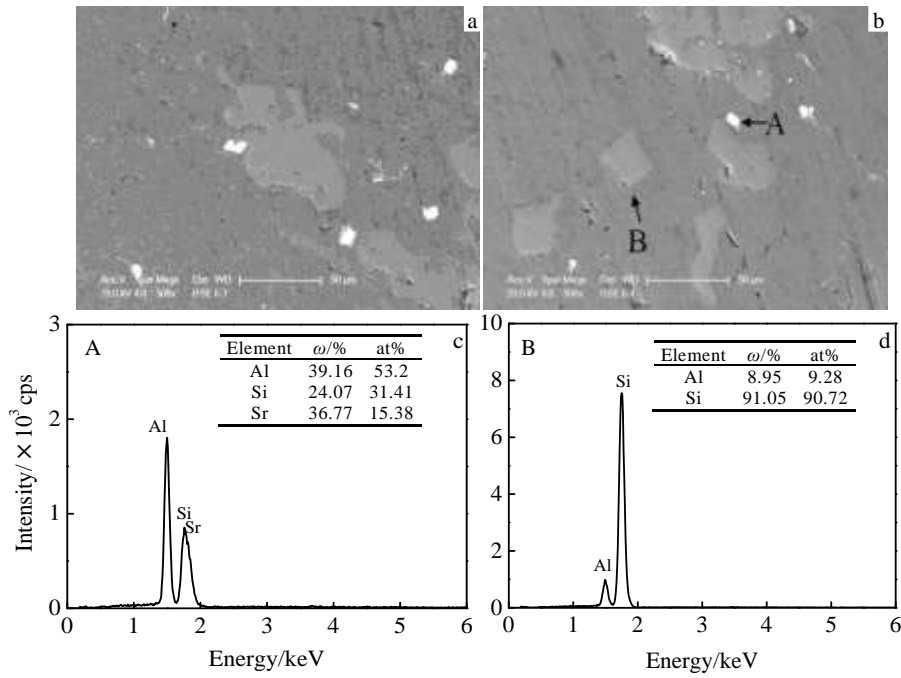


图 5 添加不同细化剂的 Al-20Si 合金背散射电子图像

Fig.5 Backscattered electron image (a, b) and EDS results of (c, d) Al-20Si alloy with Al-10Sr-xRE addition: (a) x=0, (b) x=4.0; EDS results of bright phase A (c) and grey phase B (d) in Fig.5b

的 Si 相。对比发现，有稀土加入的 Al-20Si 中，细小亮白的 Al_4Sr 相分布更加弥散，Si 相的更加细小。这是由于 RE 加入之后使 Al_4Sr 相分布更加均匀，在细化 Al-20Si 合金过程中分布均匀的 Al_4Sr 更容易游离出 Sr，进而对初晶硅细化效果更加明显。为了进一步确定 2 种粒子的成分，对图 5b 中细小亮白相和灰暗相进行能谱 (EDS) 成分分析，结果如图 5c 和 5d。细小亮白的相含 Al、Sr 和 Si 元素，存在硅元素的主要原因是基体中含有大量的初晶硅，当进行 EDS 测试时，部分初晶硅在测试区域的范围之内。灰暗相所含成分主要为 Si。可以确定细小亮白相为 Al_4Sr ，灰暗相为 Si 相。

变质机理分析认为：由于锶 (Sr) 原子和硅 (Si) 原子具有较强的亲和能力，使得 Sr 原子容易富集在 Si 相的生长界面前沿，阻碍 Si 相的形核，同时产生大量的孪晶和堆垛层错，增大了硅形核和长大所需要的过冷度^[23-25]。表面活性高的稀土的加入，提高了铝液对 Sr 原子的润湿性，使得熔体中 Sr 原子扩散速度加快，从而加剧了 Sr 在 Si 相生长界面前沿的聚集^[26]。聚集的 Sr 提高了硅相形核和长大所需要的过冷度，同时抑制硅晶体沿着 {111} 面择优生长的趋势，促使初晶硅在各个方向的生长几率趋于一致，从而使初晶硅的晶粒朝着细小和均匀的方向发展。同时稀土的加入产生 AIRE 新相，AIRE 新相容易在 α -Al 基体晶界处聚集，阻碍 α -Al 晶粒的长大，从而细化 α -Al 晶粒。当

合金受到拉伸的外力作用时，细小均匀的初晶硅在各个方向受力均匀，同时钉扎在 α -Al 晶界处的 AIRE 新相也能有效的抵抗变形的进行，使得 Al-20Si 合金在断裂之前能够承受较大的变形量，从而提高 Al-20Si 合金的力学性能。

3 结 论

- 1) 普通 Al-10Sr 中间合金的组织主要由 α -Al 基体、 Al_4Sr 相组成。
- 2) 添加 RE 之后，Al-10Sr 中间合金中 Al_4Sr 相的形貌发生明显的变化，随着 RE 含量增加， Al_4Sr 的形貌由针状向块状转变，当 RE 添加量达到 4% 时， Al_4Sr 相完全成为块状。
- 3) 当新型 Al-10Sr-4RE 用于 Al-20Si 变质处理时，能明显细化初晶硅的晶粒，使得初晶硅的分布趋于均匀，晶粒的尺寸范围为 13.81~37.61 μm ，平均晶粒尺寸为 24.58 μm 。
- 4) 加入 RE 之后 Al_4Sr 相的分布趋于弥散，细化 Al-20Si 的效果更加显著。

参考文献 References

[1] Liao Hengcheng, Dong G M, Sun G X. *Journal of Materials Science*[J], 2003, 42(5): 517
 [2] Chandrashekaraiah T M, Kori S A. *Tribology International*[J],

- 2011, 42(6): 59
- [3] Feng P F, Tang J L, Jin X Y *et al.* *Mater Sci Technol*[J], 2009, 22(1): 50
- [4] Bian Xiufang(边秀房). *Metal Casting Genetics*(铸造金属遗传学)[M]. Jinan: Shandong Science Press, 1999: 165
- [5] Kori S A, Chandrashekharaiah T M. *Wear*[J], 2007, 263(6): 745
- [6] Dolata-Grosz A, Dyzia M, Śleziona J. *Archives of Foundry Engineering*[J], 2008, 8(4): 13
- [7] Shin S S, Kim E S, Yeom G Y *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2012, 532(4): 151
- [8] Ma Zili(马自立). *Chinese Journal of Rare Metal*(稀有金属)[J], 2001, 25(1): 60
- [9] Wang Yingxin(王迎新), Guan Shaokang(关绍康), Wang Jianqiang(王建强). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 617
- [10] Lin Guanglei(林光磊). *Aluminum Processing*(铝加工)[J], 2002, 25(2): 24
- [11] Wang Jiefang(王杰芳), Xie Jingpei(谢敬佩), Liu Zhongxia(刘忠侠). *Foundry*(铸造)[J], 2005, 54(1): 24
- [12] Sun Dandan(孙丹丹), Li Wendong(李文东). *Shandong Internal Combustion Engine*(山东内燃机)[J], 2003, 5(3): 34
- [13] Liao C W, Chen J C, Pan C X. *Procedia Engineering*[J], 2012, 27(6): 805
- [14] Lu S Z, Hellawell A. *Journal of Material Science*[J], 1995, 47(6): 38
- [15] Chandrashekharaiah T M, Kori S A. *Tribology International* [J], 2009, 42(8): 59
- [16] Xiao Yunzhen(孝云祯), Ma Hongsheng(马宏声), Lu Guimin(路贵民). *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1997, 9(2): 137
- [17] Qi Xiaogang(齐效刚), Bian Xiufang(边秀房), Wang Yuhou(王玉厚). *Foundry*(铸造)[J], 2000, 49(6): 321
- [18] Lipiński T. *Archives of Foundry Engineering*[J], 2010, 10(5): 89
- [19] Han Yanfeng(韩延峰), Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2001, 3(2): 21
- [20] Fu Gaosheng(傅高升), Chen Wenzhe(陈文哲), Qian Kuangwu(钱匡武). *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2003, 10(6): 558
- [21] Shamsuzzoha M, Hogan L M. *Journal of Crystal Growth*[J], 1985, 72(5): 735
- [22] Lu S Z, Hellawell A. *Journal of Crystal Growth*[J], 1985, 73(4): 316
- [23] Qin Jingyu(秦敬玉), Bian Xiufang(边秀房), Han Xiujun(韩秀君) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 1999, 13(2): 162
- [24] Samuel F H, Samuel A M, Doty H W *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34A(9): 115
- [25] Li Jianguo(李建国), Ma Hongtao(马洪涛), Zhang Baiqing(张柏清). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(6): 579
- [26] Wen Qiang(文强), Jian Zengyun(坚增运), Zhu Man(朱满). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 610

Effect of RE on Microstructures of Al-10Sr Master Alloy and the Application in Al-20Si Alloy Casting

Qiu Zhihua¹, Li Yunlong², Chen Huan², Chen Jianchun², Zhang Guodong¹, Pan Chunxu¹

(1. Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(2. Hunan Jinlianxing Special Materials Technology Co., Ltd, Yueyang 414005, China)

Abstract: The effect of RE elements on microstructure of Al-10Sr master alloy and the application in Al-20Si alloy casting was investigated. The results reveal that the morphology of Al₄Sr phase on Al-10Sr alloy can be changed obviously by adding RE elements to the Al-10Sr master alloy. The morphology of the Al₄Sr phase on Al-10Sr master alloy changes from acicular shape to small blocks with the RE addition increasing to 4.0 wt%. The best additive amount of RE is 4.0 wt%. As a result, Al-10Sr-4RE master alloy alterant have prepared successfully. After RE addition, the primary silicon distribution on Al-20Si alloy becomes more homogeneous and its grain size decreased to half a time than other Al-10Sr alterant.

Key words: RE element; Al-10Sr master alloy; Al-10Sr-RE master alloy; Al-20Si alloy; modification

Corresponding author: Pan Chunxu, Ph. D., Professor, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China, Tel: 0086-27-68752481-8168, E-mail: cxpan@whu.edu.cn