

硼化物、富 Ce 混合稀土对再生 Al-Si 合金中富铁相变质行为的影响

杨怀德¹, 龙思远^{1,2}, 朱姝晴¹, 范超¹, 杨承志¹

(1. 重庆大学, 重庆 400030)

(2. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400030)

摘要: 研究了硼化物、富 Ce 混合稀土对再生 Al-Si 合金富铁相变质行为的影响。采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM) 对试样微观组织进行形貌观察, 采用 X 射线衍射分析仪 (XRD)、扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 分别对试样进行相分析与成分分析, 利用差分扫描量热仪 (DSC) 研究相转变温度。研究表明, 硼化物可以促进针状 β -Fe 相向初生 α -Fe 相转变, 且初生 α -Fe 相尺寸随着硼化物的添加量增加而增大。当硼化物 (KBF_4) 添加量达到 1.0% 时 (质量分数), 开始析出汉字状 α -Fe 相, 汉字状 α -Fe 相以初生 α -Fe 相为基底形核并长大; 富 Ce 混合稀土不仅可以抑制初生 α -Fe 相长大, 且能抑制汉字状 α -Fe 相生成。

关键词: 富铁相; 变质; 再生 Al-Si 合金; 稀土; 硼化物

中图分类号: TG143

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0187-05

再生 Al-Si 合金以其价格优势, 被广泛用于铸件生产; 但再生 Al-Si 合金在回收利用过程中, 不可避免地受到其他杂质元素污染, 导致组织恶化, 其性能显著下降。在这些杂质元素中, 铁的危害性最大。消除或减弱铁元素的有害作用, 是扩展再生 Al-Si 合金应用范围的最有效方法。再生 Al-Si 合金中铁相主要包括 α -Fe 相、 β -Fe 相。 α -Fe 相呈汉字状, 对基体力学性能影响小; 而 β -Fe 相呈针状 (空间片状), 严重割据基体, 显著降低铝合金的力学性能。目前, 消除铁元素的有害作用主要从两个方面入手, 一是直接去除铁相; 二是让 β -Fe 相向 α -Fe 相转变, 降低 β -Fe 相的有害性。去除铁相的方法主要有熔剂法、电磁法、电熔剂法、过滤法、沉降法、离心法、偏析法^[1-7]等; 转变铁相的方法主要有过热处理、快速冷却处理、中和剂处理^[8-13]等。文献[9]指出, 在铝硅合金中, Mn 元素既能促使 β -Fe 相向汉字状 α -Fe 相转变, 又能促进初生 α -Fe 相生成。

本研究旨在探索再生 Al-Si 合金中富铁相变质新途径。先采用硼化物 (KBF_4) 促进针状 β -Fe 相向初生 α -Fe 相转变, 且初生 α -Fe 相尺寸随着硼化物的添加量增加而增大; 再用富 Ce 混合稀土对硼化物

(KBF_4) 变质铝熔体进行再变质, 发现富 Ce 混合稀土可以抑制初生 α -Fe 相长大, 且能抑制汉字状 α -Fe 相生成。

1 实验

实验材料为再生 Al-Si 合金、 KBF_4 (以 B 元素占铝液的质量分数来计算 KBF_4 添加量) 和富 Ce 混合稀土, 富 Ce 混合稀土成分大致为 49%Ce:30%La:21%Nd, 再生 Al-Si 合金化学成分如表 1 所示。实验过程中, 与铝熔体接触的坩埚等所有工具均需刷涂料并在 200 °C 下保温 2 h 待用。将再生 Al-Si 合金放入石墨坩埚中, 采用电阻炉加热。先在 300 °C 下保温 2 h, 然后加热至 720 °C (± 5 °C), 待其完全熔化后分别添加 KBF_4 、富 Ce 混合稀土, 添加量如表 2 所示。待中间合金完全熔化后, 搅拌熔体 10 min, 以保证添加的元素混合均匀, 保温 30 min。将每组实验熔体分别浇注到 $\Phi 4$ mm \times 50 mm 已预热至 250 °C 的金属模具中, 冷却凝固制成试样。对试样进行切割、磨平、机械抛光。抛光表面在 0.5%HF 水溶液中腐蚀 10 s, 在 Axiovert 40MAT 型光学显微镜下观察金相组织。采用 TESCAN VEGA II .LMU 型扫描电镜观察微观组织。用该电子显

收稿日期: 2015-01-23

基金项目: 9C 省部产学研结合重大专项项目-汽车轻量化构件精益铸造关键技术及产业化集群示范 (2012A090300016); 山东省自主创新专项计划项目 (2012cx60301)

作者简介: 杨怀德, 男, 1987 年生, 硕士, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030, 电话: 023-65112626, E-mail: yanghuaide87@126.com

表 1 Al-Si 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of the Al-Si commercial alloy (wt%)

Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Cr	Al
13.11	0.84	0.61	0.61	0.27	0.11	Bal.

表 2 试样添加 KBF₄、富 Ce 混合稀土的量

Table 2 Details of KBF₄ and Ce-rich mischmetal additions (wt%)

Sample	KBF ₄	Ce-rich mischmetal
1	0	0
2	0.25	0
3	0.50	0
4	0.75	0
5	1.00	0
6	1.00	0.10
7	1.00	0.20
8	1.00	0.30

显微镜附带的 Oxford Inca Energy 200 能谱仪对未知相进行半定量元素分析。利用差分扫描量热仪 (DSC) 对重 20 mg 的试样进行相转变温度测定。在氩气保护作用下, 以 10 °C/min 速率加热试样至 720 °C, 保温 20 min 之后以同样的速率冷却至室温。

2 结果与分析

2.1 再生铝硅合金原始组织

再生铝硅合金金相组织如图 1 所示。通过扫描电镜附带的能谱仪 (EDS), 可以确定再生铝硅合金的金相组织由浅灰色 Al 基体相、深灰色针状 β-Fe 相、块状初生 Si 相、浅灰色针状共晶 Si 相组成。这是因为再生 Al-Si 合金含有 13.11% 的 Si, 大于共晶点成分 11.70%, 故金相组织中既有初生 Si 相, 又有共晶 Si 相; 又因为 Al-Si 合金含 0.84% 的 Fe, 而 Mn 含量只有 0.27%, Fe/Mn 比约为 3。而从文献[14]可知, 当铁含量大于 0.45%, Fe/Mn < 2 时才出现汉字状 α-Fe 相, 故本实验中 Fe 元素以针状 β-Fe 相出现。另外, 可以

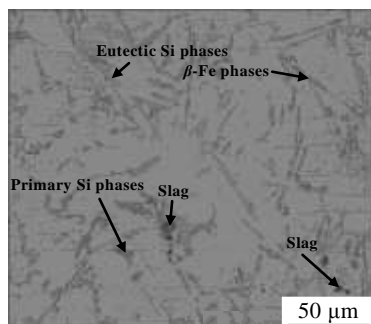


图 1 再生 Al-Si 合金金相组织

Fig.1 Microstructure for secondary Al-Si alloy

看到一些夹杂、气孔。这是因为再生铝硅合金在回收过程中, 不可避免地被污染了; 且在熔化及凝固过程中, 没有进行净化处理。

2.2 硼化物对再生 Al-Si 合金富铁相变质行为影响

向再生 Al-Si 合金熔体中添加硼化物 (KBF₄) 后, 金相组织发生了显著变化。如图 2 所示, 金相组织中出现了新相——块状相, 并且其数目随着 KBF₄ 的添加量增加而增多。当 KBF₄ 添加量为 1.0% 时, 块状相周围出现了菊花状图案。图 3 是新块状相的能谱 (EDS) 分析结果, 其结果表明该块状相是铁相。图 4 是试样 3 (含 KBF₄ 0.50%) 的 XRD 图谱。结果显示, 试样 3 组织中的相由 Al、Si、Al₁₉Fe_{0.84}Mn_{2.16}Si 组成。图 5 是试样 3 差热分析的 DSC 曲线。试样 3 前 3 个波峰出现时的温度分别为 689.833、591.500、556.500 °C, Al-Si 合金中初生铁相析出温度为 650 °C 以上^[9,15], 从而可以确定 DSC 曲线 3 个波峰依次对应着初生铁相——Al₁₉Fe_{0.84}Mn_{2.16}Si、初生 Si 相、Al-Si 共晶的析出。文献[15]指出, 成渣因子 SF = 1 × x%Fe + 2 × y%Mn + 3 × z%Cr。其中, x%Fe, y%Mn, z%Cr 分别表示 Fe、Mn、Cr 在铝熔体中的质量分数。

本实验用铝合金的成渣因子 SF 为 1.41, 远小于 690 °C 析出初生 α-Fe 相的临界值 2.18, 但本实验的确析出了初生 α-Fe 相。其原因是硼化物提高了 Mn 元素的活度系数, 而由于 Mn 在 Al 熔体中的活度一定, 这意味着再生 Al-Si 熔体中 Mn 的溶解度降低了, 促使 Mn 元素在固液界面前析出。由于 Mn 元素在固液界面前析出, 就成渣作用而言, 使一份 Mn 元素

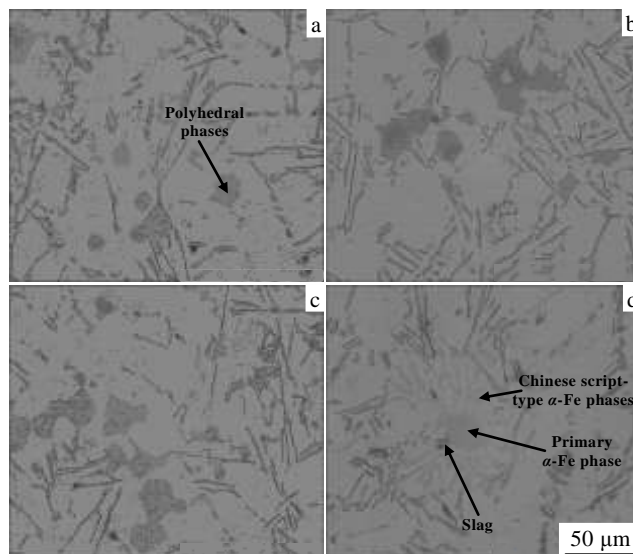


图 2 添加 KBF₄ 各试样的金相组织

Fig.2 Microstructures of samples with KBF₄ addition:

(a) 0.25%, (b) 0.50%, (c) 0.75%, and (d) 1.00%

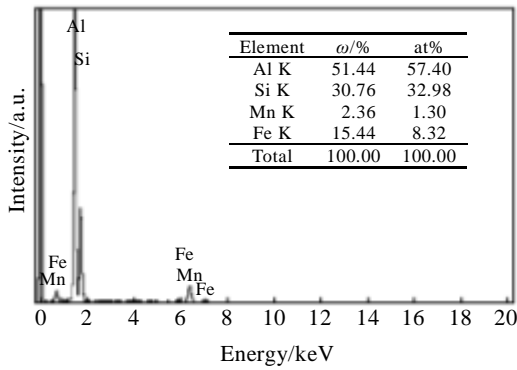


图 3 多边形相 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectrum for polyhedral phases

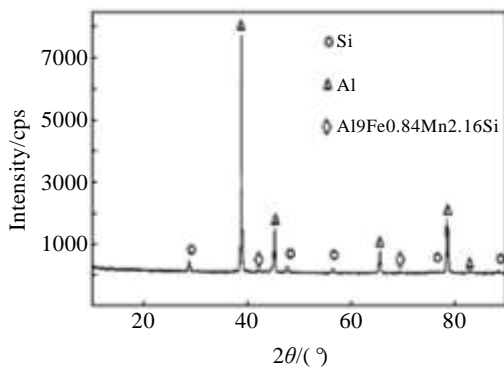


图 4 试样 3 (0.50% KBF₄) 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of sample 3 (0.50% KBF₄)

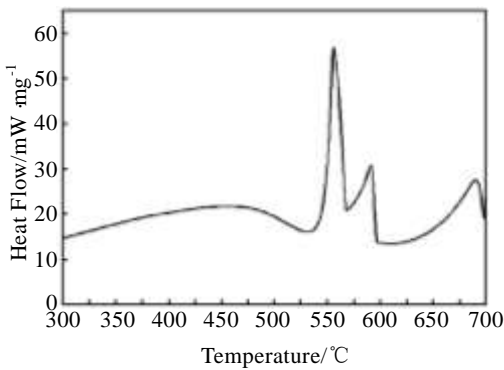


图 5 试样 3 (0.50% KBF₄) 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve for sample 3 (0.50% KBF₄)

获得多份 Mn 元素的作用, 只有这样, 才可能使上式成渣因子 SF 大于 2.18, 从而 Mn、Si、Al、Fe 结合成化合物而形成初生 α-Fe 相—Al₁₉Fe_{0.84}Mn_{2.16}Si。文献[16]指出, 先析出的富铁相能够为后析出的富铁相(如汉字状 α-Fe 相、板状 β-Fe 相和汉字状 π-Fe 等)提供结晶所需的晶核, 故在图 2d 中可以看到初生铁相外出现菊花状相。图 6 是对图 2d 中 2 种相的能谱分析

图。可以发现, 2 种相均由 Al、Fe、Si、Mn 组成。此处, 从金相中, 可以看到一些夹杂、气孔, 这是因为硼化物不能净化铝熔体。

2.3 同时添加硼化物、富 Ce 混合稀土对再生 Al-Si 合金中富铁相的影响

图 7 是同时添加硼化物、富 Ce 混合稀土试样的金相组织。比较图 7 与图 2d, 发现初生 α-Fe 相尺寸随着富 Ce 混合稀土的增加而发生显著变化, 初生 α-Fe 相边界变得不平整(向周边伸出触角), 由多边形变成了星形, 且晶粒变得更加细小。另外, 以初生 α-Fe 相为形核核心的汉字状 α-Fe 相数量也减少。当添加 0.75% 的富 Ce 混合稀土时, 汉字状 α-Fe 相消失。

Ce 等稀土元素在铝合金中的溶解度很小^[17], Ce 在铝中的溶解度只有 0.05%, 因此有大量稀土元素析出。又因为 Ce 等稀土是表面活性元素, 析出元素极易吸附在初生 α-Fe 相界面上, 以降低初生 α-Fe 相的界面能, 使整个系统的能量达到最低。Ce 等稀土元素吸附在初生 α-Fe 相界面上, 在界面处可能与初生 α-Fe 相发生物理化学反应, 这可从图 8 得到验证。图 8 是试样 8 中的初生 α-Fe 相的能谱分析图。可以发现, Ce 等稀土元素进入了初生 α-Fe 相内。

汉字状 α-Fe 相数量减少可以用界面共格对应变质理论来解释。

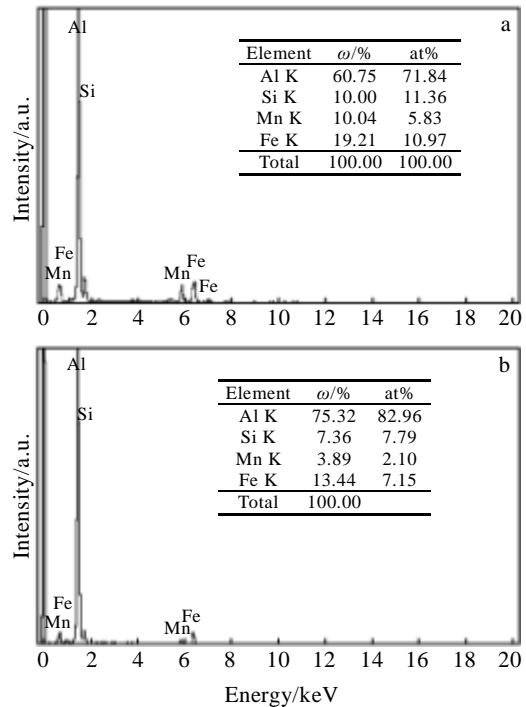


图 6 图 2d 中中心多边形初生 α-Fe 相和汉字状 α-Fe 相的 EDS 能谱

Fig.6 EDS spectra of polyhedral phase in the center (a) and Chinese script-type in the outside (b) in Fig.2d

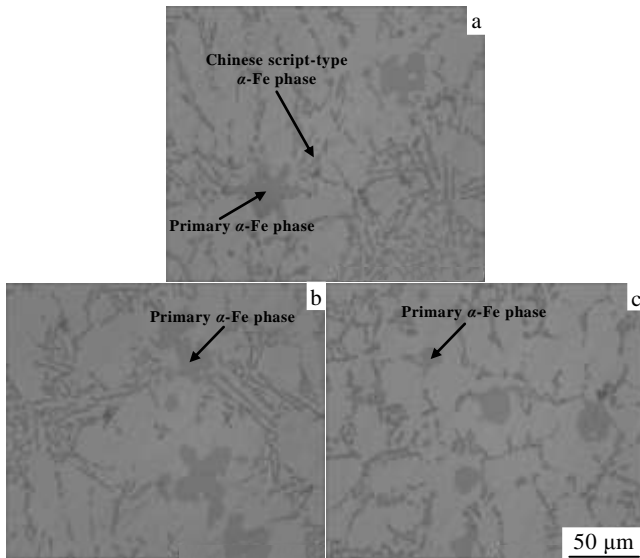
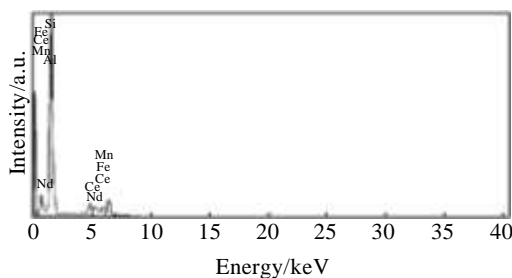


图 7 添加 KBF₄ 和富铈混合稀土各试样的金相组织

Fig.7 Microstructures of samples with KBF₄ and rich-Ce misch metal additions: (a) sample 6, (b) sample 7, and (c) sample 8



Element	ω/%	at%
Al K	54.05	71.25
Si K	8.68	10.99
Mn K	6.76	4.37
Fe K	14.81	9.43
Ce L	11.75	2.98
Nd L	3.95	0.98
Total	100.00	100.00

图 8 试样 8 中多边形初生 α-Fe 相的 EDS 能谱

Fig.8 EDS spectrum for sample 8's polyhedral α-Fe phase

Ce 等稀土元素在初生 α-Fe 相界面处与初生 α-Fe 相发生物理化学反应，使初生 α-Fe 相与汉字状 α-Fe 相界面结构排列迥然不同，两者不能构成界面共格特征，从而导致了汉字状 α-Fe 相形核质点减少。随着 Ce 等稀土元素增加，初生 α-Fe 相界面与汉字状 α-Fe 相界面差异越来越大，构成汉字状 α-Fe 相有效形核质点数目越来越少，从而使汉字状 α-Fe 相数量越来越少。

初生 α-Fe 相尺寸降低可用晶粒形核与长大理论

解释。

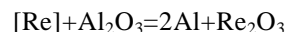
(1) 文献[16]指出，Al-Si 合金中初生 α-Fe 相的形核是以铝熔体的 Al₂O₃ 膜为形核质点的。当添加 Sr 等表面活性元素时，生成的 SrO·2Al₂O₃ 氧化膜跟初生 α-Fe 相的界面能比 Al₂O₃ 氧化膜与初生 α-Fe 相之间的界面能更低，更加有利于初生 α-Fe 相形核，从而增加了初生 α-Fe 相形核质点数。本课题组以往实验^[18]也发现，Ce 等稀土元素跟 Sr 一样可以进入 Al₂O₃ 氧化膜，生成 CeO·Al₂O₃ 氧化膜，该氧化膜一样可以降低 Al₂O₃ 氧化膜与初生 α-Fe 相之间的界面能，有利于初生 α-Fe 相形核，增加了初生 α-Fe 相形核质点数，从而细化初生 α-Fe 相；

(2) Ce 等稀土元素的富集，导致初生 α-Fe 相界面前沿熔体稀土浓度增大，而 Ce 等稀土元素溶质分配系数小于 1，也就是说熔体浓度越大，液相线温度越低，即根部附近的熔体的实际过冷度越小。根据晶体学知识，相的长大需要一定的过冷度，过冷度太小时，会让初生 α-Fe 相生长速率受到抑制；

(3) 当 Ce 等稀土元素吸附在初生 α-Fe 相界面上时，初生 α-Fe 相的生长需要铁、铝、硅等元素经过稀土层扩散进入初生 α-Fe 相内。由于铁、铝、硅等元素在固相（初生 α-Fe 相界面的稀土层）中的扩散系数远小于在液相中的扩散系数，且扩散距离因有稀土层的存在而增大了。跟没有添加富 Ce 混合稀土相比，初生 α-Fe 相长大所需的铁、铝、硅等元素扩散难度显著增大，且随着富 Ce 混合稀土的添加量增加而增大；

(4) 因为初生 α-Fe 相界面具有稀土层，初生 α-Fe 相长大需要克服稀土层对其的机械阻碍力，富 Ce 混合稀土添加量越大，初生 α-Fe 相界面的稀土层越厚，对初生 α-Fe 相长大的机械阻碍力就越大。以上种种原因，均导致了初生 α-Fe 相长大比较困难，因此初生 α-Fe 相尺寸随着富 Ce 混合稀土的添加量增大而越来越细小。

此外，从金相中可以发现，随着富 Ce 混合稀土的增加，气孔和夹杂数目减少了。这是因为富 Ce 混合稀土具有一定的净化能力：



生成的 Re₂O₃、ReH₂ 会沉淀到石墨坩埚底部，从而净化了再生 Al-Si 合金熔体。综上所述，可以认为，在添加了适量的 Mn 元素前提下，Ce 元素可以抑制汉字状 α-Fe 相生成，并且也会抑制初生 α-Fe 相长大。

3 结 论

1) 向再生 Al-Si 合金熔体中添加硼化物 (KBF₄)，

硼化物会促使针状 β -Fe 相向块状初生 α -Fe 相转变, 且初生 α -Fe 相尺寸随着硼化物的添加量增加而增大。

2) 向再生 Al-Si 合金熔体添加 1.0% 的硼化物 (KBF_4) 后再添加富 Ce 混合稀土, 富 Ce 混合稀土不仅可以抑制汉字状 α -Fe 相生成, 且能抑制初生 α -Fe 相长大。另外, 稀土具有一定的净化熔体的能力。

参考文献 References

- [1] Moraes H L de, Oliveira J R de, Espinosa D C R *et al.* *Materials Transactions*[J], 2006, 47: 1731
- [2] Flores A, Sukiennik M, Castillejos A H *et al.* *Intermetallics*[J], 1998, 6: 217
- [3] Matsubara H, Izawa N, Nakanishi M. *Journal of Japan Institute of Light Metals*[J], 1998, 48: 93
- [4] Kim J H, Yoon E P. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19: 253
- [5] Cao X, Saunders N, Campbell J. *Journal of Materials Science* [J], 2004, 39: 2303
- [6] Zhang L, Gao J, Damoah L N W *et al.* *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*[J], 2012, 33(2): 99
- [7] Narayanan L A, Samuel F H, Gruzleski J E. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 1994, 25: 1761
- [8] Awano Y, Shimizu Y. *Transactions of the American Foundrymen's Society*[J], 1990, 176: 889
- [9] Dinnis C M, Taylor J A, Dahle A K. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37: 3283
- [10] Kim H Y, Park T Y, Han S W *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2006, 291: 207
- [11] Tseng C J, Lee S L, Tsai S C *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2002, 17: 2243
- [12] Shabestari S G, Gruzleski J E. *Transactions of the American Foundrymen's Society*[J], 1996, 103: 285
- [13] Muali S, Rarnan K S, Murrhy K S S. *Materials Characterization*[J], 1994, 33: 99
- [14] Colwell D L, Kissling R J. *AFS Transactions*[J], 1961, 69: 610
- [15] Gobrecht J. *Pt 1 Giesserei*[J], 1975, 62: 263
- [16] Cao X, Campbell J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(5): 1425
- [17] Fu Gaosheng(傅高升), Sun Fengshan(孙锋山), Ren Liying(任立英) *et al.* *Journal of Chinese Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2001, 19(2): 133
- [18] Fan Chao(范超), Long Siyuan(龙思远), Yang Huaide(杨怀德) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 660

Effects of Borides and Ce-Rich Mischmetal on the Modification of Fe-Rich Intermetallics in Secondary Al-Si Alloys

Yang Huaide¹, Long Siyuan^{1,2}, Zhu Shuqing¹, Fan Chao¹, Yang Chengzhi¹

(1. Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400030, China)

Abstract: Effects of borides and Ce-rich mischmetal on the modification of Fe-rich intermetallics in secondary Al-Si alloys were studied. Microstructure morphology was observed by optical microscope (OM) and scanning electric microscope (SEM). Phases and compositions were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray (EDS), respectively. Phase transition temperature was measured by differential scanning calorimeter (DSC). It is indicated that borides can prompt transformation from needle-like β -Fe phase to primary α -Fe phase. And the size of primary α -Fe phase increases with more borides addition. When the borides (KBF_4) reach 1.0wt%, Chinese script-type α -Fe phase begins to precipitate. Nucleation of Chinese script-type α -Fe phase is based on primary α -Fe phase. Ce-rich mischmetal can inhibit the growth of the primary α -Fe phase and the formation of Chinese script-type α -Fe phase.

Key words: Fe-rich intermetallics; modification; secondary Al-Si alloys; rare earth; borides

Corresponding author: Long Siyuan, Professor, College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, P. R. China, Tel: 0086-23-65112626, E-mail: siyuan-long@sina.com