

铸造速度和混合稀土对 Al-23% Si 合金组织和性能的影响

王东涛, 张海涛, 韩 星, 崔建忠

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 研究了半连续铸造过程中不同铸造速度及铈镧混合稀土对 Al-23% Si 合金微观组织和力学性能的影响. 结果表明: 当铸造速度从 100 mm/min 提高到 250 mm/min 时, Al-23% Si 合金初晶硅的偏析现象得到有效改善, 铸锭从内部到外部初晶硅的分布都较为均匀, 初晶硅的平均尺寸从 71.4 μm 下降到 40.9 μm , 同时减轻了共晶硅的偏析. 加入 0.5% 的铈镧混合稀土后, Al-23% Si 合金的共晶组织产生了明显变化, 稀土元素细化了合金的共晶组织, 并使其共晶硅相由层片状转变为短杆状. 提高铸造速度和添加混合稀土可提高合金硬度和抗拉强度.

关 键 词: 铸造速度; 过共晶铝硅合金; 初晶硅; 偏析; 混合稀土; 力学性能

中图分类号: TG 146.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2017)04-0507-06

Effects of Casting Speed and Mischmetal on Microstructure and Mechanical Properties of Al-23% Si Alloy

WANG Dong-tao, ZHANG Hai-tao, HAN Xing, CUI Jian-zhong

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Hai-tao, E-mail: haitao_zhang@epm.neu.edu.cn)

Abstract: The effects of different direct chilling casting speed and mischmetal (i. e., Ce and La elements) addition on microstructure and mechanical properties of Al-23% Si were investigated. The results showed that when the casting speed increases from 100 mm/min to 250 mm/min, the segregation of primary Si is restricted effectively, the distribution of primary Si becomes more uniform in different positions of the ingot, the size of primary Si is greatly decreased from 71.4 μm to 40.9 μm and the segregation of eutectic Si is also reduced. With an addition of 0.5% mischmetal, the size of eutectic Si refines and its morphology changes from flake-like shape to short rod-like one. Both hardness and tensile strength increase with the increase of DC casting speed and the addition of mischmetal.

Key words: casting speed; hypereutectic Al-Si alloy; primary Si; segregation; mischmetal; mechanical properties

过共晶铝硅合金由于其较高的耐磨性、较低的密度和线膨胀系数、良好的热稳定性及耐蚀性^[1], 常应用在汽车发动机活塞及汽车空调铝合金斜盘的制造中. 合金组织中初晶硅相的尺寸和分布很大程度上决定了材料的力学性能. 普通铸造条件下, 由于冷却速度较低, 出现粗大的初晶硅, 降低了合金的综合性能. 当铸造速度上升时,

铸锭的冷却强度增加, 熔体中 Si 原子团簇来不及扩散就相互结合, 有利于抑制凝固过程中初晶硅相的偏聚, 使初晶硅的分布更为均匀; 高冷却速度增加了初晶硅的形核, 细化初晶硅^[2-3]. Eskin 等^[4]的研究表明铸造速度的提高可以有效细化晶粒尺寸. 并且铸造速度的提高减少了铝合金铸锭表面偏析层的厚度^[5], 提高了铸锭表面质

收稿日期: 2015-11-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51204046); 国家培育种子基金资助项目(N130409003).

作者简介: 王东涛(1991-), 男, 甘肃天水人, 东北大学博士研究生; 崔建忠(1950-), 男, 黑龙江双城人, 东北大学教授, 博士生导师.

量^[6]. 目前 DC 铸造速度对 Al – Si 合金中初晶硅影响的研究较少, 高速 DC 铸造能够有效改善过共晶铝硅合金的微观组织, 并同时提高了铸造生产率, 有很大的利用前景. 变质处理可以改善初晶硅的形貌、细化初晶硅, 但当硅的质量分数较高时, 变质处理难以有效细化初晶硅相及改善合金组织^[7]. 在过共晶铝硅合金中加入 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒^[8], 以及采用 Al – Sc – P 合金^[9]、磷与镨元素^[10]、磷与稀土元素^[11–12]等复合变质方法, 能够同时变质初晶硅和共晶硅, 而且能显著提高材料的力学性能. 本文研究了 DC 铸造速度及铈镧稀土元素的加入对 Al – 23% Si 合金组织和性能的影响.

1 实验材料和方法

使用 99.7% 工业纯铝, 用 Al – 50% Si 中间合金配置实验所用的 Al – 23% Si 合金, 实验均使用 Al – 4.5% P 对初晶硅进行磷变质处理, 磷的添加量为 0.08%. 熔炼时, 首先将纯铝, 铝硅中间合金全部熔化后, 将温度升至 900 °C 保温 30 min, 降温至 740 °C 时加入六氯乙烷除气精炼, 之后进行除渣. 在熔体中添加变质剂对熔体进行变质处理, 随后静止 10 min, 待炉内温度达到浇注温度时进行 DC 铸造. 铸造开始时冷却水温度为 25 °C, Al – 23% Si 合金在 100, 250 mm/min 下进行铸造; 对 Al – 23% Si 合金分别进行磷变质与磷和混合稀土(0.5%)复合变质后, 在 250 mm/min 铸造速度下进行铸造实验, 得到直径为 106 mm 的圆棒铸锭. 在铸造速度稳定阶段沿铸锭的横截面截取厚

度为 20 mm 的试样, 从铸锭外部到内部(边部、3/4 半径、1/2 半径、1/4 半径、中心)的五个不同位置利用金相显微镜(Leica DMR)进行微观组织分析. 利用德国蔡司(ZEISS)公司生产的 Ultra Plus 型场发射分析扫描电子显微镜观察初晶硅与共晶硅的形貌并进行 EDS 分析. 利用 ImagePro plus 6.0 软件计算初晶硅的分布情况及面积分数. 使用 FUTURE – TECH 公司 FM – 700 型号的硬度计测量铸锭不同位置的硬度值. 以 GB/T 16865—1997 标准制作 $\phi 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的拉伸试样, 以 1 mm/min 的拉伸速度进行拉伸实验.

2 结果与分析

2.1 微观组织分析

2.1.1 DC 铸造速度对微观组织的影响

图 1 为 Al – 23% Si 合金在 100 mm/min 铸造速度下铸锭从内到外不同位置的微观组织, 铸锭外部组织中只有非常少的初晶硅, 出现了大范围的贫硅区. 说明较低的铸造速度不利于铸造过程初晶硅的均匀分布, 凝固过程中初晶硅多分布在铸锭的内部位置. 从铸锭 1/2 半径至铸锭中心初晶硅也存在小范围的偏聚现象, 且初晶硅的尺寸粗大, 达到 71.4 μm , 初晶硅出现了较多的一定长宽比的板条状.

图 2 为 Al – 23% Si 合金 250 mm/min 铸造速度下的金相组织, 不同位置初晶硅的分布均较为均匀. 由图 3a, 3b 高放大倍数下微观组织的比较可知, 当铸造速度上升到 250 mm/min 时, 粗大的板条状初晶硅基本消失, 初晶硅不仅尺寸从

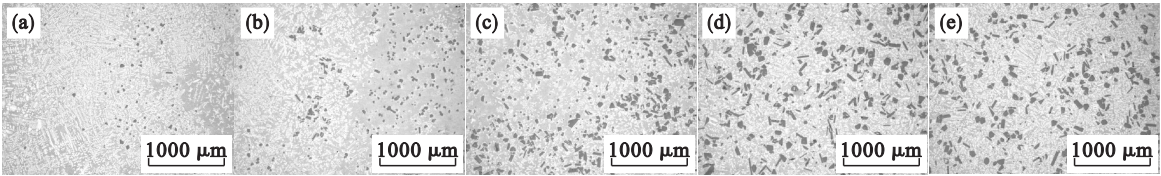


图 1 100 mm/min 铸造速度下 Al – 23% Si 合金铸锭的金相组织

Fig. 1 Microstructures of Al-23% Si alloy cast ingot at 100 mm/min

(a) —边部; (b) —3/4 半径; (c) —1/2 半径; (d) —1/4 半径; (e) —中心.

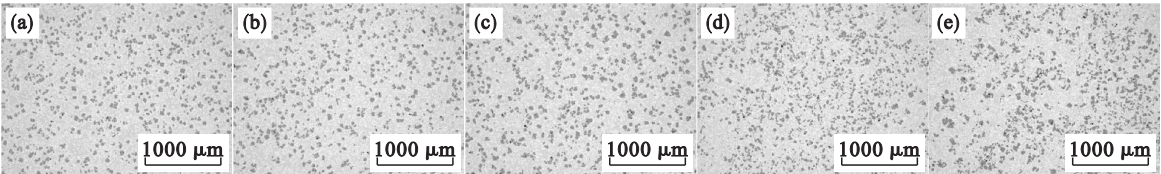


图 2 250 mm/min 铸造速度下 Al – 23% Si 合金铸锭的金相组织

Fig. 2 Microstructures of Al-23% Si alloy cast ingot at 250 mm/min

(a) —边部; (b) —3/4 半径; (c) —1/2 半径; (d) —1/4 半径; (e) —中心.

71.4 μm 下降到 40.9 μm, 而且形貌多为比较规则的多边形。铸造速度的大幅度提高增加了铸锭整体的冷却速率, 冷却速率的上升增加了熔体在凝固过程中的过冷度, 有效增加了形核率; 并且较高的冷却速率抑制了硅原子团簇相互之间结合产生的偏聚。利用 ImagePro plus 6.0 软件计算出 100 mm/min 与 250 mm/min 铸造速度下铸锭不同位置初晶硅的面积分数如图 3c 所示, 较低铸造速度下不同位置的初晶硅面积分数权相差较大, 边部只有 0.81%, 初晶硅出现了偏析。当铸造速度提高到 250 mm/min, 初晶硅由铸锭内部到外部的面积分数均在 14% ± 0.5% 的范围之内, 说明初晶硅从铸锭内部到外部的分布比较均匀, 初晶

硅的偏析基本消失。在图 3d 中, 共晶硅面积分数从铸锭内部到外部有逐渐上升的趋势, 250 mm/min 铸造速度下中心和边部的共晶硅面积分数仅相差 4.45%, 而 100 mm/min 铸造速度下共晶硅中心与边部面积分数相差 26.27%。高速 DC 铸造条件使合金组织的内外分布更加均匀, 降低了合金组织的偏析程度。不同铸造速度下不同尺寸初晶硅的分布情况如图 4 所示。在铸造速度为 100 mm/min 时, 尺寸大于 50 μm 的初晶硅出现的比例达到 44.62%, 当铸造速度达到 250 mm/min 时, 尺寸大于 50 μm 的初晶硅出现的比例降低至 17.81%。说明铸造速度的提高有效细化了初晶硅, 抑制了大尺寸初晶硅的出现。

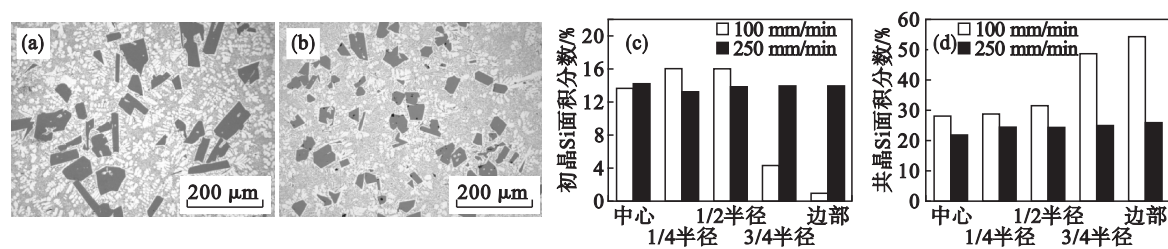


图 3 Al-23% Si 的组织及初晶硅与共晶硅的面积分数
Fig. 3 Microstructures of Al-23% Si and area fraction of primary Si and eutectic Si
(a)—100 mm/min; (b)—250 mm/min; (c)—初晶硅; (d)—共晶硅。

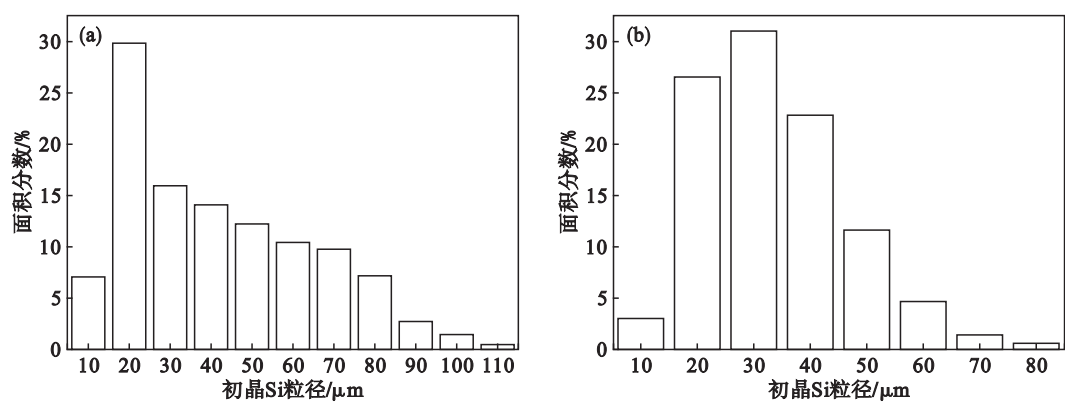


图 4 Al-23% Si 不同尺寸初晶硅的分布情况
Fig. 4 Distribution of primary Si size of Al-23% Si
(a)—100 mm/min; (b)—250 mm/min.

在铸造速度较低时, 铸锭的冷却也较弱, 熔体中溶质原子的扩散比较充分, 可以通过对流向远离凝固前沿的液相中扩散, 形成对流, 使铸锭内部的溶质浓度逐渐提高, 造成了铸锭内外较大的浓度差异, 最终导致铸锭内外偏析现象的产生。而当铸造速度大幅提高时, 铸锭的冷却速率显著提高, 溶质原子很难在液相中充分扩散, 只在凝固前沿的枝晶中富集, 使得凝固后铸锭内外的偏析现象大大减轻^[13]。

式(1)为消除宏观偏析的条件^[14]:

$$\frac{v}{u} = -\frac{\beta}{1-\beta} \quad (1)$$

式中: v 为熔体枝晶间的流动速度; u 为凝固速度; β 为合金凝固收缩率。

由于 β 的绝对值非常小, 所以等式右边是非常小的负值, 即 v/u 的绝对值也要非常小, 溶质元素在枝晶间的流动速度非常小。较强的冷却速率减弱了溶质元素在液相中的扩散, 有利于减轻宏观偏析, 另一方面, 冷却速度的增加, 增加了凝

固速度 u , 也使 v/u 的比值减小, 符合消除偏析的条件. 所以铸造速度的提高能够有效抑制宏观偏析的出现.

2.1.2 铈镧稀土元素对微观组织的影响

Al-23% Si 合金在磷与 0.5% 混合稀土复合变质条件下的组织与单独磷变质条件相比较, 铸锭从内向外初晶硅的分布依然比较均匀. 分别统计铸锭内部到外部不同位置的初晶硅尺寸和面积分数, 得出初晶硅平均尺寸为 $39.1\ \mu\text{m}$, 面积分数

的平均值为 14%, 不同位置的差值在 0.5% 以内. 与磷变质条件下比较初晶硅的尺寸和分布没有明显变化. 图 5a, 5b 为两种不同变质条件下初晶硅的三维形貌, 均由规则的多边形形貌组成, 并有少量的板条状形貌, 未观察到初晶硅形貌明显的差异, 说明稀土元素对初晶硅没有明显的变质效果. 由于稀土元素形成化合物与初晶硅的晶体结构差异较大^[15], 无法作为初晶硅的异质形核, 所以难以对初晶硅产生变质.

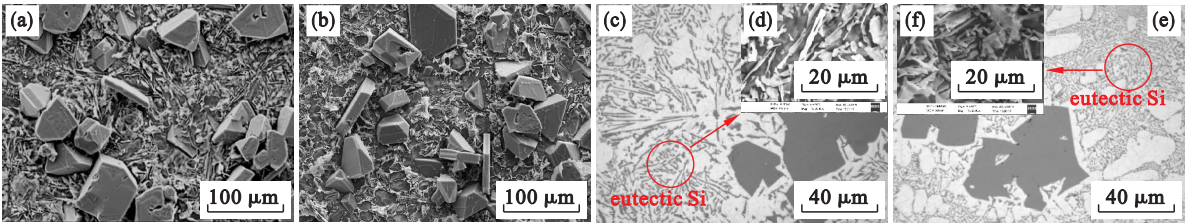


图 5 不同变质条件下 Al-23% Si 初晶硅与共晶硅形貌
Fig. 5 Morphologies of primary Si and eutectic Si of Al-23% Si in different modifications
(a)—P; (b)—P + RE; (c), (d)—P; (e), (f)—P + RE.

图 5c ~ 5f 为加入 0.5% 混合稀土前后的组织, 共晶组织明显细化, 由层片状的共晶转变为细小的短杆状形貌, 当共晶硅形核后, 将会在固液界面前沿生长, 从而形成连续的共晶网络, 此时硅相是共晶硅中的领先相^[16]. 未加入稀土元素的共晶硅相形成无分枝的层片状形貌, 而在加入稀土元素后, 共晶硅出现了细小的分枝, 说明此时共晶硅的生长发生了变化. 层片或纤维状共晶的间距 λ 与过冷度 ΔT 之间的关系为^[17]

$$\Delta T \lambda = \text{constant} . \tag{2}$$

加入稀土元素之后, 共晶组织的间距明显减小. 由于稀土元素在铝基体中的溶解度很小^[15], 稀土元素聚集在凝固前沿, 造成了成分过冷的效果, 使成分过冷区增大, 从而影响了共晶组织中枝晶的生长, 最终造成了共晶组织的差异. 从图 6a 的背散射 SEM 图像和图 6b 的 EDS 分析可以看出, 细条状的稀土元素化合物弥散分布在共晶组织中, 并存在少量的 Fe 元素杂质. 从图 6c 中初晶硅三维形貌和图 6d 中的 EDS 分析可知, 初晶硅表面也存在稀土元素.

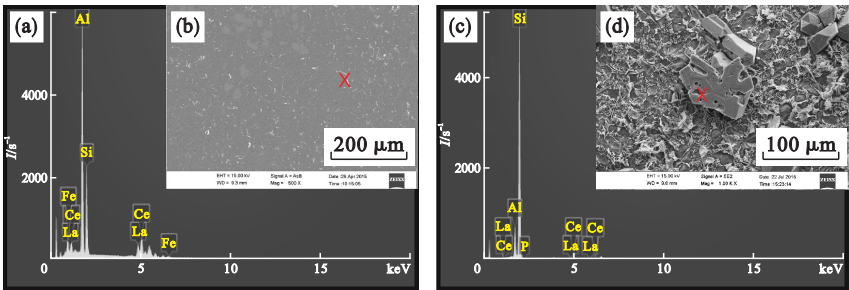


图 6 磷与稀土复合变质条件下 Al-23% Si 合金 EDS 分析
Fig. 6 EDS analysis of Al-23% Si alloy in the modification of phosphorus and mischmetal
(a), (c)—EDS; (b)—SEM, 添加混合稀土; (d)—SEM, 初晶硅形貌.

2.2 硬度和拉伸性能

铸锭内部(中心至 1/2 半径)与外部(1/2 半径至边部)在不同条件下的硬度如图 7a 所示. 在高铸造速度下, 铸锭的硬度均增加. 从图 3d 可知, 在高的 DC 铸造速度下, 铸锭各个位置的共晶硅

的面积分数均下降, 说明硅原子在较高铸造速度下更充分地溶入基体中, 增强了合金的硬度. 稀土元素添加后试样的硬度继续增加, 这是因为稀土元素的加入改变了共晶硅的形貌, 形成的稀土化合物相细小且分布均匀, 提高了合金的硬度. 而铸

锭内部与外部硬度的差异说明冷却强度对合金的性能也有影响,冷却更强的铸锭外部硬度也相对较高.

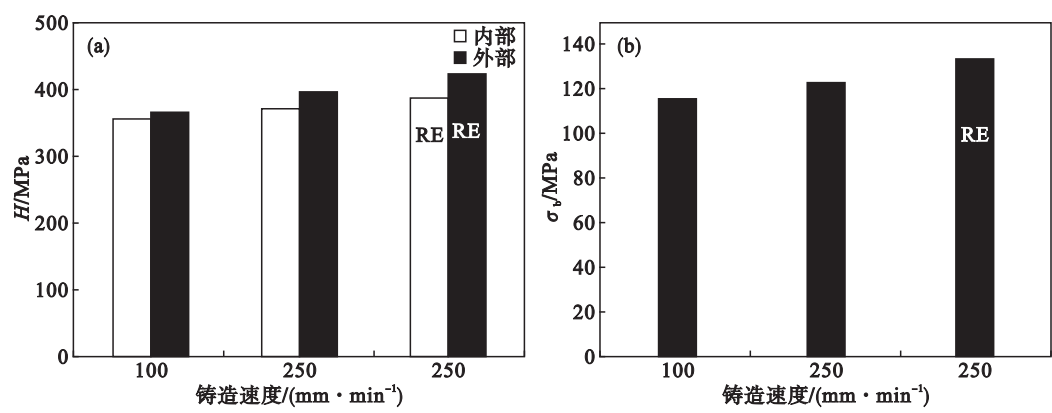


图 7 Al-23% Si 铸锭的硬度和拉伸性能
Fig. 7 Hardness and tensile strength of Al-23% Si

由图 7b 可知,当铸造速度上升时,合金的抗拉强度从 115.6 MPa 上升至 122.6 MPa,并在加入 0.5% 的混合稀土的高速铸造条件下达到 132.5 MPa.说明铸造速度的提高与混合稀土的添加均有效提高了 Al-23% Si 合金的拉伸性能.合金中初晶硅相作为合金力学性能的主要影响因素,在铸造速度提高及添加稀土元素后不仅得到明显细化,并且分布更加均匀,同时形成了弥散的稀土相,提升了铸锭的力学性能.

3 结 论

1) 当铸造速度从 100 mm/min 提高到 250 mm/min 时,Al-23% Si 合金铸锭初晶硅的偏析现象得到有效改善,铸锭从内部到外部初晶硅的分布都较为均匀,初晶硅明显细化,板条状初晶硅减少.同时共晶硅的面积分数降低,共晶硅的分布也更加均匀.

2) 在 Al-23% Si 合金中添加铈镧混合稀土后,共晶组织明显细化,由层片状转变为短杆状.合金组织中形成了弥散分布的稀土元素化合物.

3) 当提高铸造速度并添加铈镧混合稀土后,合金的硬度增加,抗拉强度从 115.6 MPa 提高至 132.5 MPa.

参考文献:

[1] Hernández F C R, Sokolowski J H. Comparison among chemical and electromagnetic stirring and vibration melt treatments for Al-Si hypereutectic alloys [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 426(1/2): 205-212.

[2] 赵爱民,毛卫民,甄子胜,等.冷却速度对过共晶铝硅合金凝固组织和耐磨性能的影响[J].中国有色金属学报,

2001, 11(5): 827-833.

(Zhao Ai-min, Mao Wei-min, Zhen Zi-sheng, et al. Effect of cooling rate on microstructure and tribological properties of hypereutectic Al-Si alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(5): 827-833.)

[3] Xu C L, Jiang Q C. Morphologies of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloys with melt overheating temperature and cooling rate [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 437(2): 451-455.

[4] Eskin D G, Savran V I, Katgerman L. Effects of melt temperature and casting speed on the structure and defect formation during direct-chill casting of an Al-Cu alloy [J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2005, 36(7): 1965-1976.

[5] Zhu Q F, Zhao Z H, Cui J Z, et al. Effect of casting speed on surface quality of horizontal direct chill casting 7075 aluminum alloy ingot [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 5(5): 399-404.

[6] Zhu Q F, Zhao Z H, Wang X J, et al. The effect of casting speed on sump shape and ingot surface of HDC casting 7075 aluminum alloy ingot [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 189/190/191/192/193: 3785-3788.

[7] Nagarajan S, Dutta B, Surappa M K. The effect of SiC particles on the size and morphology of eutectic silicon in cast A356/SiCp composites [J]. *Composites Science & Technology*, 1999, 59(6): 897-902.

[8] Choi H, Konishi H, Li X. Al₂O₃ nanoparticles induced simultaneous refinement and modification of primary and eutectic Si particles in hypereutectic Al-20Si alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 541(16): 159-165.

[9] Zuo M, Liu X. Refinement of hypereutectic Al-Si alloy by a new Al-Sc-P master alloy [J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2012, 22(1): 64-69.

[10] Zuo M, Zhao D, Teng X, et al. Effect of P and Sr complex modification on Si phase in hypereutectic Al-30Si alloys [J]. *Materials & Design*, 2013, 47(9): 857-864.