

不同凝固条件下 Al_4Sr 相的形貌特征演变

李磊, 许斯洋, 张海涛, 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: 以 Al-20Sr 合金为研究对象, 采用浇铸和吸铸两种方式制备了中间合金, 利用扫描电镜系统考察了不同凝固条件下初生 Al_4Sr 相的形貌特征演变。结果表明: 850 °C 浇铸时, Al_4Sr 相呈规则且完整的块状形貌, 950 °C 浇铸时 Al_4Sr 相呈长条状, 具有明显的择优晶体生长特征(择优晶体生长方向 $\langle 100 \rangle$); 升温至 850 °C 吸铸时, 试样中心和边部的 Al_4Sr 相均呈较规则且完整的块状形貌, 升温至 900, 950 °C, 降温至 900 °C 吸铸时, 试样中心 Al_4Sr 相主要呈细长条竹节状, 边部呈短条或椭圆状, 降温至 850, 800 °C 吸铸时中心呈粗大和细小条状两种形貌, 降温至 750 °C 吸铸时为粗大的条状。凝固条件对 Al_4Sr 相的形貌有重要影响。

关 键 词: Al-Sr 中间合金; 浇铸; 吸铸; Al_4Sr 相; 形貌特征

中图分类号: TF 821; TG 292

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)03-0333-05

Evolution of Morphological Character of Al_4Sr Phase Under Different Solidification Conditions

LI Lei, XU Si-yang, ZHANG Hai-tao, CUI Jian-zhong

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

Abstract: Al-20 Sr intermediate alloys were prepared by both mold and suction castings. The morphological evolution of the primary Al_4Sr phase under different solidification conditions was investigated by SEM. The results showed that in the mold cast specimens the primary Al_4Sr phases are regular and complete block-like shape at 850 °C and are strip-like form with obvious preferential crystallographic growth character at 950 °C. In the suction cast specimens, the primary Al_4Sr phases are regular and complete block-like shape when the temperature is increased to 850 °C, fine bamboo-like shapes in the central and short strip-like and elliptical forms in the peripheral regions when the temperatures are increased to 900 °C and 950 °C and then decreased to 900 °C, coarse and fine stripe-like shapes when the temperatures are decreased to 850 °C and 800 °C, and coarse stripe-like forms when the temperature is decreased to 750 °C, respectively. In summary, solidification conditions have important influence on the morphologies of Al_4Sr phase.

Key words: Al-Sr intermediate alloy; mold casting; suction casting; Al_4Sr phase; morphological character

Sr 的化学性质极为活泼, 在空气中加热能燃烧, 添加在金属材料或有机、无机非金属材料中能改变它们的某些性能或使其具有特殊功能, 因此有“金属味精”之称^[1]。在金属材料中, 锶的一项重要非常重要的功能是可以作为 Al-Si 合金优良的长效变质剂, 从而改善 Al-Si 合金的机械性

能^[2-5]。通常, Sr 是以 Al-Sr 中间合金的形式加入到 Al-Si 合金中。目前, 制备 Al-Sr 中间合金的方法主要有对渗法、热还原法和熔盐电解。已有研究表明, Al-Sr 中间合金的组织形态对 Al-Si 合金的变质效果有一定的遗传性^[6], 而这一遗传性主要与制备 Al-Sr 中间合金过程中形成的

收稿日期: 2014-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201029, 51204046); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130409002, N130409003); 中国博士后科学基金资助项目(2015M570250)。

作者简介: 李磊(1979-), 男, 河北保定人, 东北大学讲师, 博士; 崔建忠(1950-), 男, 黑龙江双城人, 东北大学教授, 博士生导师。

Al_4Sr 相的形貌特征有关. 目前,关于 Sr 元素对共晶 Si 的变质机制有多种版本,但无论哪种机制都是基于 Sr 是以游离态发挥变质作用的. 由于 Sr 在 Al 中的固溶度很低,因此 $\text{Al}-\text{Sr}$ 中间合金中的 Sr 主要以 Al_4Sr 化合物的形态存在. 这样, Al_4Sr 在 $\text{Al}-\text{Si}$ 熔体中的稳定性就成了影响共晶 Si 变质效果的重要因素,而这一稳定性与其形貌、尺寸、晶体结构等特征有关^[6]. 然而,关于 $\text{Al}-\text{Sr}$ 中间合金在不同凝固条件下形成的初生 Al_4Sr 相的研究却鲜有报道. 基于此,本文采用浇铸和吸铸两种方法制备了 $\text{Al}-20\%\text{Sr}$ (质量分数)中间合金,考察了不同凝固条件下中间合金中初生 Al_4Sr 相的形貌特征演变规律,以期为进一步 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金的变质处理提供一定的参考.

1 实验材料和实验方法

本实验采用商用 $\text{Al}-20\text{Sr}$ 挤压棒($\phi 14\text{ mm}$)为原材料. 在氩气保护下,将装有挤压棒的石墨坩埚在中频感应炉中加热至一定温度后,搅拌均匀,并将熔体分别浇铸到不同材质的模具中($\phi 30\text{ mm}\times 60\text{ mm}$)自然冷却. 当浇铸完成后,剩余熔体在坩埚中随炉缓慢冷却. 为了测定熔体在不同模具中的冷却速率,第一次浇铸前在模具中固定热电偶线,连接于测温记录仪,并设定以每 20 ms 为间隔记录温度变化. 表 1 给出了浇铸过程中具体的实验参数. 重复上述部分工艺过程,在熔体升温 and 降温过程中采用石英管($\phi 8\text{ mm}$)以每 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为间隔进行一次吸铸,最终得到多个长约 10 mm 的合金棒. 表 2 给出了吸铸过程中具体的实验参数.

表 1 浇铸参数		
Table 1 Mold casting parameters		
模具	浇铸温度/ $^\circ\text{C}$	
铜	850	950
耐火材料	850	950
随炉冷却	—	950

表 2 吸铸参数						
Table 2 Suction casting parameters						
升温过程吸铸温度/ $^\circ\text{C}$			降温过程吸铸温度/ $^\circ\text{C}$			
850	900	950	900	850	800	750

将浇铸铸锭纵向剖开,吸铸棒横向剖开,经粗、精抛光后,利用 $\text{SSX}-550$ 型扫描电镜观察并分析浇铸铸锭中心区域和吸铸棒横截面的微观组

织,利用其自带的 EDX 功能分析相成分,利用 $\text{D}/\text{max}-2500\text{PC}$ 型 X 射线衍射仪分析合金物相. 此外,对随炉冷却样品电解抛光,利用与扫描电镜($\text{Zeiss ULTRA PLUS FE}-\text{SEM}$)配合的 EBSD 技术对样品表面上选取的 Al_4Sr 相进行晶体学取向数据采集,并用 $\text{Oxford}-\text{HKL CHANNEL 5}$ 软件对其进行晶体学分析^[7].

2 结果与讨论

2.1 合金样品物相鉴定

本文首先对所得实验样品中的物相进行确认,结果表明所有样品均主要由 Al 和 Al_4Sr 相构成. 图 1 给出了几种典型 $\text{Al}-20\text{Sr}$ 合金样品(初始商用合金、 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 铜模浇铸、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 降温吸铸和 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 降温吸铸)的 X 射线衍射图谱.

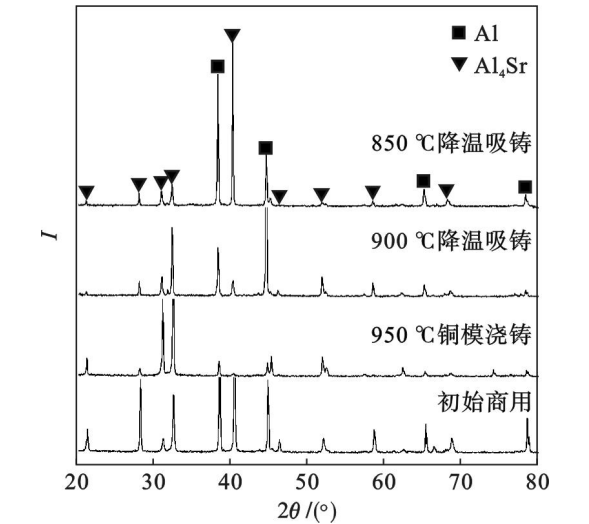


图 1 不同 $\text{Al}-20\text{Sr}$ 中间合金试样 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of different $\text{Al}-20\text{Sr}$ intermediate alloy specimens

2.2 初始商用中间合金挤压棒中 Al_4Sr 相形貌特征

图 2 给出了初始商用 $\text{Al}-20\text{Sr}$ 中间合金挤压棒横截面上的微观组织. 从图中可以发现,大部分初生 Al_4Sr 相(灰白色)呈不规则的条或块状,相内部有明显残缺缺陷,并且边界粗糙、不平整. 同时,在这些相周围伴有许多小块的破碎相.

2.3 浇铸铸锭中 Al_4Sr 相形貌特征

图 3a 和图 3b 分别给出了 $850, 950\text{ }^\circ\text{C}$ 时铜模浇铸试样的微观组织. 可以观察到, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时初生 Al_4Sr 相主要呈较规则且完整的块状形貌,相界面平整,且内部缺陷减少. 当温度升高到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,初生 Al_4Sr 相形貌发生了较大变化,呈长条状,具有明显的择优晶体生长特征. 图 3c 和图 3d

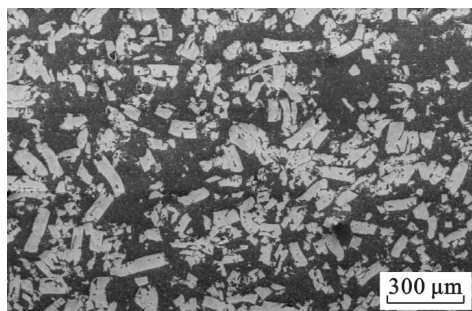


图2 商用 Al-20Sr 中间合金挤压棒横截面上的微观组织

Fig. 2 Microstructure in the transverse section of commercial extrusion bar of Al-20Sr intermediate alloy

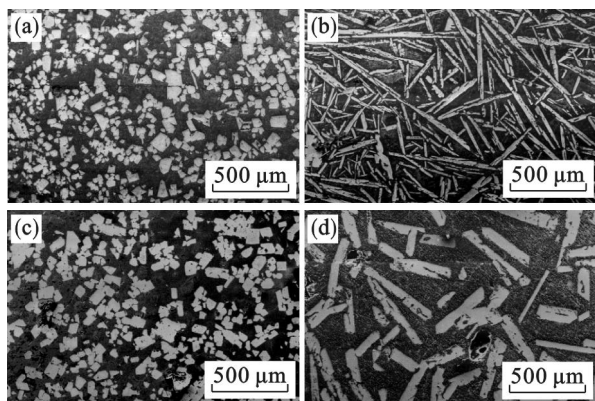


图3 不同温度下铜和耐火材料模浇铸试样微观组织
Fig. 3 Microstructures of specimens cast in copper and refractory moulds under different temperatures
铜: (a)—850 °C; (b)—950 °C;
耐火材料: (c)—850 °C; (d)—950 °C.

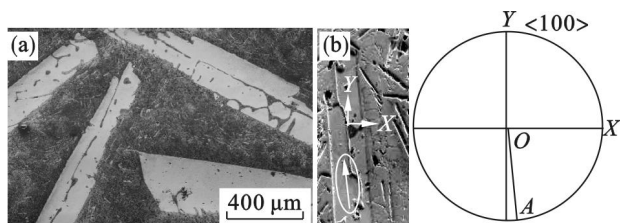


图4 随炉冷却试样微观组织及某 Al_4Sr 相和与其相对应的 $\langle 100 \rangle$ 极图

Fig. 4 Microstructure of specimen cooled in the furnace and an Al_4Sr phase and its corresponding $\langle 100 \rangle$ pole figure

(a)—微观组织; (b)— Al_4Sr 相和 $\langle 100 \rangle$ 极图.

分别给出了 850, 950 °C 时耐火模浇铸试样微观组织. 可以看到, 850 °C 时初生 Al_4Sr 相仍然主要呈较规则且完整的块状形貌. 当温度升高到 950 °C 时, 与铜模相比, 初生 Al_4Sr 相数目明显减小, 尺寸变大, 呈粗条状. 图 4a 给出了 950 °C 时随炉冷却试样的微观组织. 可以看到, 初生 Al_4Sr 相的尺寸比铜和耐火模大幅度增加, 呈粗大的板条状, 但仍具有明显的择优晶体生长特征.

从上述实验结果可以发现, 浇铸模具和浇铸温度不同会导致初生 Al_4Sr 相的形态发生变化. 不同的浇铸模具意味着不同的凝固条件, 而不同的浇铸温度意味着不同的熔体状态. 对于铜模, 由于其较高的热传导率, 当 Al-20Sr 熔体浇入其中时, 其过冷度和凝固速率相比于耐火材料模具更高. 图 5 给出了 850 °C 浇铸至铜模和耐火材料模具时熔体的冷却曲线 (由于熔体初始浇铸至铜模时会发生迅速降温, 温度记录仪不能即时记录这一降温过程, 因此此图的绘制只截取了从 820 °C 降温后的数据). 从图中可以看到, 铜模中熔体温度呈迅速下降趋势, 降至固相线温度 (654 °C) 时的平均冷却速率约为 10 °C/s; 而在耐火材料模具中, 熔体冷却曲线趋于平缓, 降至固相线温度的平均冷却速率约为 2 °C/s.

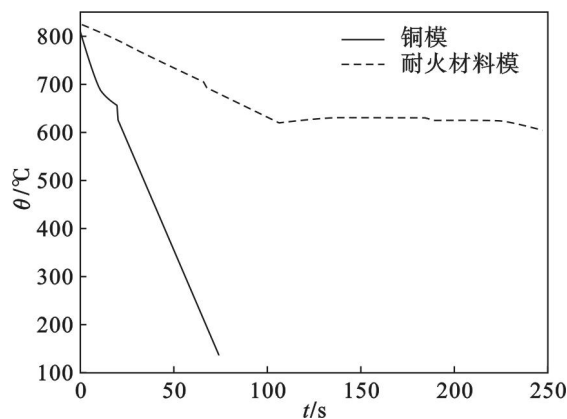


图5 850 °C 浇铸到铜模和耐火材料模时熔体的冷却曲线

Fig. 5 Cooling curves of melt poured into copper and refractory moulds at 850 °C

为了便于后续分析, 图 6 给出了 Al-Sr 合金相图. 本实验所使用的原始合金为商用 Al-20Sr 合金挤压棒, 其中含有大量的不规则的条或块状和小块破碎 Al_4Sr 相 (见图 2). 当温度升至 850 °C 时, 熔体处于固液两相区 (Al-20Sr 合金的液相线温度为 895 °C, 见图 6 中 a 线所示). 共晶 α -Al 相完全溶解, 而原始 Al_4Sr 相会发生部分熔解. 考虑到 Gibbs-Thomson 效应^[9-10], 原始 Al_4Sr 相上曲率较大的局部位置 (如尖角、边部和缺陷处) 熔点升高, 因此在相同条件下更易发生熔解, 从而使 Al_4Sr 相趋于恢复到界面平直的形态. 同时, 小块破碎相有可能完全熔解到熔体中. 在此种状态下, 当把熔体浇铸到模具中后, 原始未熔解的相仍然为 Al_4Sr 相的长大核心, 即熔体中的 Sr 原子会趋于吸附于 Al_4Sr 相, 并且填充在其缺陷处, 最终使 Al_4Sr 相长成具有完整且规则的小平面化特征.

的形态. 当温度升至 950 ℃ 时, 所有的相都完全熔解, 整个熔体处于熔融状态. 此时将熔体浇铸于模具中后, Al_4Sr 相将重新形核并长大. 由于在耐火材料模具中, 熔体的过冷度小, 因此相的形核数减小; 同时冷却速度慢, 意味着熔体两相区持续时间长, 因此 Al_4Sr 相有更高的机会长大. 这就解释了为什么耐火材料模中的 Al_4Sr 相相比于铜模数目减少而尺寸变大. 同理, 在冷却速率更低的随炉冷却样品中的 Al_4Sr 相呈现粗大板条状. 此外, 由于 Al_4Sr 相具有明显的晶体学各向异性 (四方结构, 空间群: $I4/mmm$), 考虑到界面能各向异性和原子尺度内各晶体学面的原子排布粗糙度不同, Al_4Sr 相会发生择优晶体学生长^[11-12], 即 Al_4Sr 相沿其某一个晶体学方向快速生长. 对此, 本文对随炉冷却的样品中的 Al_4Sr 相利用 EBSD 技术进行了相关分析. 图 4b 给出了一个 Al_4Sr 相及其相对应的 $\langle 100 \rangle$ 极图. 可以看到, 极点 A 靠近极图大圆的边界, 说明 $\langle 100 \rangle$ 的极射赤道投影线 OA 接近于实际的 $\langle 100 \rangle$ 晶体学方向^[13]. 投影线 OA 平行于 Al_4Sr 相的最长延伸方向 (见椭圆中箭头所指示的方向), 表明 Al_4Sr 相的择优生长方向为 $\langle 100 \rangle$.

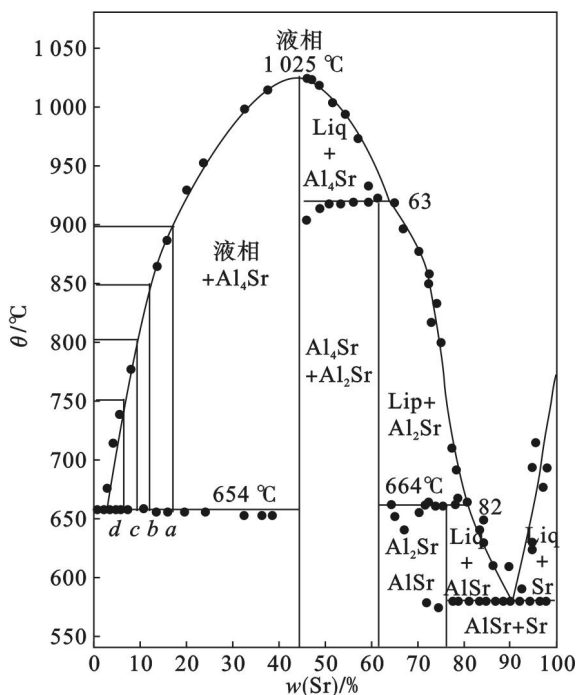


图 6 Al-Sr 合金二元相图

Fig. 6 Phase diagram of binary Al-Sr alloy^[8]

2.4 吸铸棒中 Al_4Sr 相形貌特征

图 7a 和图 7b 给出了 Al-20Sr 中间合金升温至 850 ℃ 时吸铸试样中心和边部的微观组织. 可以观察到, 850 ℃ 时吸铸试样中心部位和边部

的初生 Al_4Sr 相均呈较规则且完整的块状形貌, 界面平整, 且尺寸和分布没有明显差异. 当升温至 900 ℃ 时, Al_4Sr 相的形貌发生了明显变化 (见图 7c 和图 7d), 中心部位主要呈细长条竹节状. 同时, 有大块状的 Al_4Sr 相分布于其中. 在边部, Al_4Sr 相尺寸明显变小, 且呈短条或椭圆状 (见图 7d 右上角放大图). 当温度进一步升温至 950 ℃ 时, 无论中心还是边部 Al_4Sr 相的形貌、尺寸和分布与升温至 900 ℃ 时相类似, 但在样品中已几乎看不到大块状 Al_4Sr 相 (见图 7e 和图 7f).

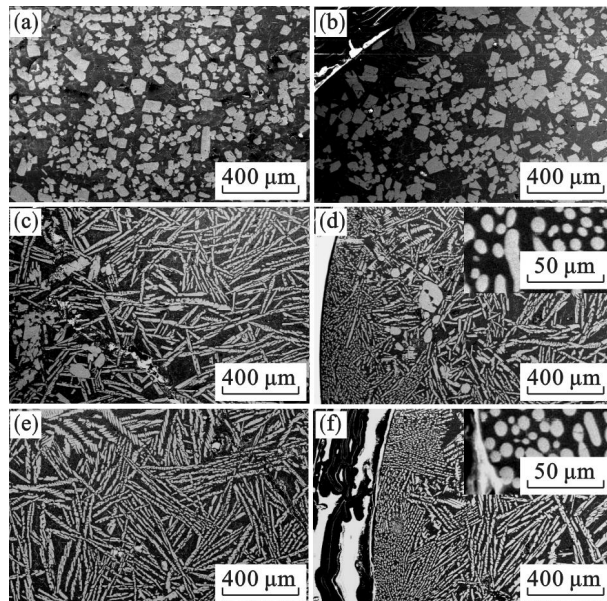


图 7 升温至不同温度时吸铸试样不同位置处微观组织
Fig. 7 Microstructures in different parts of specimens by suction casting at different heating temperatures

中心: (a) — 850 ℃; (c) — 900 ℃; (e) — 950 ℃;
边缘: (b) — 850 ℃; (d) — 900 ℃; (f) — 950 ℃.

图 8 给出了 Al-20Sr 中间合金降温至 900 ℃ 时吸铸试样中心和边部的微观组织. 可以发现, 试样中心部位的初生 Al_4Sr 相主要呈两种形貌——细和粗的长条状, 而边部仍呈短条或椭圆状 (见图 8b 右上角放大图). 图 9 分别给出了降温至 850, 800 和 750 ℃ 时吸铸试样中心的微观组织 (这里需要指出, 对于这几个样品, 中心和边部 Al_4Sr

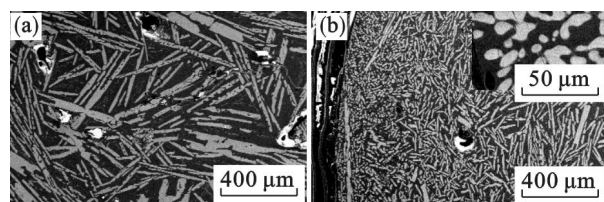


图 8 降温至 900 ℃ 时吸铸试样不同位置处微观组织

Fig. 8 Microstructures in different parts of specimens by suction casting at cooling temperature of 900 ℃

(a) — 中心; (b) — 边缘.

相的形貌和尺寸接近,因此只给出了样品中心部位的微观组织). 可以看到,850 ℃时试样中心部位的初生 Al₄Sr 相仍主要呈两种形貌——细和粗的长条状,但尺寸比降温至 900 ℃时明显变大. 当温度继续降至 800 ℃时,粗长条状的 Al₄Sr 相尺寸变得更大,而细长条状相尺寸变得更小. 随温度进一步降至 750 ℃时,组织中细小条状初生 Al₄Sr 相几乎消失了,只剩下粗大的条状 Al₄Sr 相. 这里需要说明一点,在图 7 ~ 图 9 中,样品边部相呈短条或椭圆状. 为了确认它们是 Al₄Sr 相,图 10 给出了椭圆状相的 EDX 谱. 根据定量分析,此相中的 $x(\text{Al}):x(\text{Sr}) \approx 4:1$,表明此相为 Al₄Sr.

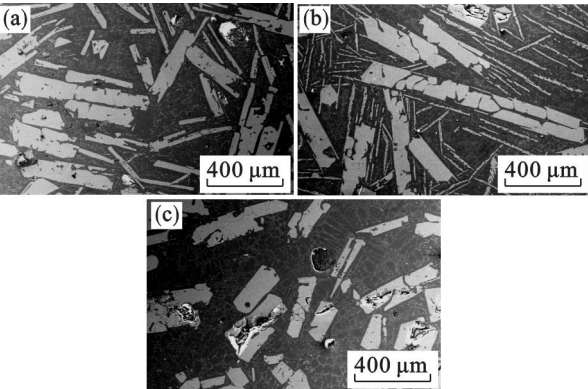


图 9 降温至 850,800 和 750 ℃时吸铸试样中心微观组织

Fig. 9 Microstructures in central parts of specimens by suction casting at different cooling temperatures

(a)—850 ℃; (b)—800 ℃; (c)—750 ℃.

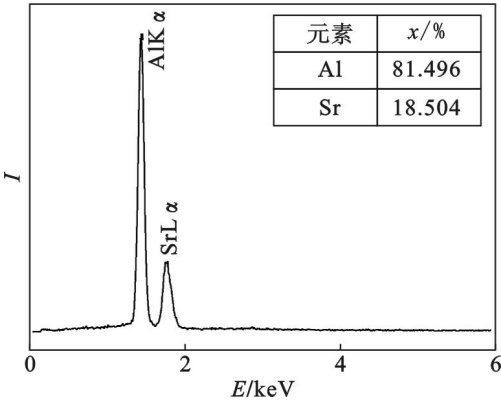


图 10 试样边部椭圆状相的 EDX 谱

Fig. 10 EDX spectrum of elliptic phase at the peripheral region of the specimen

由上述实验结果可知,在升温 and 降温过程中不同的温度进行吸铸会得到不同形态的初生 Al₄Sr 相. 类似于 2.2 节中的分析,当含有不规则的条或块状和小块破碎 Al₄Sr 相的商用 Al-20Sr 合金挤压棒升温至 850 ℃时,熔体处于固液两相

区. 此时吸铸后,大量的原始 Al₄Sr 相仍然会作为形核核心,从而最终形成界面平整、且中心和边部尺寸和分布没有明显差异的块状形貌(见图 7a 和图 7b).

当升温至 900 ℃时,理论上原始的 Al₄Sr 相已经完全熔解. 但由于在此温度没有保温,炉内局部熔体中仍然会残留少量的原始 Al₄Sr 相. 吸铸后,它们会以块状形貌存在于最终组织中(见图 7c). 同时,由于管壁边部熔体的冷却速率要远大于中心区域,因此边部熔体具有更大的过冷度和更短的两相区持续时间,这意味着边部熔体拥有更高的形核率和更少的长大机会. 这样,在样品的中心形成了长条状初生 Al₄Sr 相,而在边部出现了椭圆或短条状 Al₄Sr 相(见图 7d). 随温度进一步升高至 950 ℃时,原始 Al₄Sr 相完全熔解,因此在样品中大块状的 Al₄Sr 相基本消失了(见图 7e 和图 7f).

当温度降至 900 ℃时,理论上熔体尚未到达液相线,但实际上某些局部熔体中可能已经有 Al₄Sr 相析出并长大成为粗条状(见图 8). 当温度随炉进一步降至 850 ℃时,熔体处于固液两相区. 由于熔体随炉冷却的速度缓慢,故而在熔体从液相线降到 850 ℃的区间中会形成粗大初生 Al₄Sr 相. 此时进行吸铸,剩余的熔体(成分对应图 6 中 b 线)重新形核并择优长大,从而在石英管中形成小条状(见图 9a). 在温度随炉降至 800 ℃过程中,剩余熔体的成分会变化至图 6 中的 c 线,比 850 ℃时的 b 线减少. 这意味着剩余熔体的 Sr 含量和两相区都变小. 在相同凝固速率下,两相区变小意味着 Al₄Sr 相在石英管中的长大时间变短,同时 Sr 含量的减少也意味着 Al₄Sr 相很难长大. 其结果就是剩余熔体中形成的 Al₄Sr 相更加细小(见图 9b). 当温度进一步降至 700 ℃时,剩余熔体成分变化至 c 线,因此 Sr 含量和两相区更小. 在石英管快速冷却的条件下,Al₄Sr 相很难再析出并长大,因此在样品中没有发现细小长条状 Al₄Sr 相(见图 9c).

3 结 论

1) 850 ℃浇铸时,铜和耐火材料模试样中初生 Al₄Sr 相均呈规则且完整的块状形貌;950 ℃浇铸时两模具试样中 Al₄Sr 相呈长条状,具有明显的择优晶体生长特征,但耐火模比铜模试样中 Al₄Sr 相的数目减少,尺寸增大.

2) 升温至 850 ℃吸铸时,试样中心和边部的 (下转第 346 页)