

Mg、Ce、Sr 复合微合金化对 A356 铝合金组织和性能的影响

徐远财, 李广宇, 蒋文明, 管峰, 张政, 樊自田

(华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘要: 通过金相显微镜、扫描电镜、透射电镜、拉伸试样机等分析手段研究了Mg、Ce、Sr等元素复合添加对A356合金微观组织和力学性能的影响。结果表明, 多元素复合添加对A356铝合金的细化和变质效果较好, α -Al相尺寸减小, 共晶硅也由针片状转变为颗粒状或短杆状。添加0.25%Mg、0.2%Ce、0.015%Sr后合金的抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为345 MPa、289 MPa、7%。变质后合金的断裂以韧性断裂为主。

关键词: A356铝合金; α -Al; 共晶硅; 组织细化; 力学性能

作者简介:

徐远财(2000-), 男, 硕士生, 研究方向为轻合金材料及其精密铸造技术。
E-mail: mutouxyc@163.com

通讯作者:

蒋文明, 教授, 博士生导师。电话: 027-87540094,
E-mail: wmjiaang@hust.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺¹
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2023)09-1147-05

基金项目:

国家自然科学基金项目资助(52271102, 52075198);
国家重点研发计划项目资助(2020YFB2008304);
新金属材料国家重点实验室开放课题重点基金资助(2021-ZD07)。

收稿日期:

2023-04-26 收到初稿,
2023-07-03 收到修订稿。

A356合金经过变质和热处理后具有密度低、比强度高、力学性能好、铸造性和耐蚀性好等优点, 被广泛应用于汽车和航空航天领域结构件的制备^[1]。未经变质处理的A356合金微观组织主要由粗大的初生 α -Al和针片状的共晶Si组成^[2]。针片状的共晶Si沿枝晶间随机分布, 割裂基体, 受外加载荷时易产生裂纹, 降低合金的力学性能^[3]。同时, 粗大的 α -Al也会在一定程度上降低合金的延展性和韧性。因此如何细化初生 α -Al和共晶硅的尺寸、改变共晶硅的形貌成为改善力学性能的关键。

为达到提高力学性能的目的, 许多变质剂和晶粒细化剂被开发和应用于A356合金的生产中。Sr是应用较为广泛的变质剂, 可以将针状共晶硅改变为纤维状形态, 但Sr添加过多会产生过变质现象, 合金性能有所降低, 同时Sr的加入增加了金属液中的含氢量, 氢气来不及逸出就会造成气孔、缩松等缺陷^[4]。

现有研究表明, 稀土元素对铝合金也有一定的变质作用, 同时兼具除气、除渣的效果^[5-7]。Ce和La作为稀土中价格较低的金属, 在铝合金变质处理中应用相对较多。但Ce和La主要作用还是细化晶粒, 对共晶硅的变质效果较差^[8-10]。Mg元素的含量也对合金显微组织和力学性能有显著影响。Mg含量的增加, 可以促进Mg₂Si的析出。Mg₂Si的存在阻碍基体中位错的运动, 提高合金的强度^[11]。但Mg含量过高会促进富铁相的生成, 降低合金的伸长率。因此, 单一的添加某种元素对合金的变质效果和力学性能的提升是不太理想的, 应当考虑两种或多种元素的复合变质。

本文主要在A356合金中加入0.25%Mg和0.2%Ce的基础上, 改变添加Sr的量, 研究加入Mg、Ce、Sr后对A356微观组织和力学性能的影响, 以期制备出高性能铸造Al-Si合金。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究使用的材料主要有A356铝合金铸锭、工业Mg锭(99.5%)、Al-10Ce中间合金、Al-10Sr中间合金、精炼剂(C₂Cl₆)等。试验所用的A356铝合金详细成分如表1所示。

表1 A356合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of A356 alloy $w_B/\%$

Si	Ti	Fe	Mg	Al
6.81	0.017	0.205	0.439	余量

1.2 试验过程

按照表2所示的添加方案制备合金。具体过程如下：首先配置金属原料。切割基体合金和需添加的金属。然后将金属放入石墨坩埚中进行熔炼。使用的各种熔炼工具需涂刷涂料（水：氧化锌：水玻璃=4：2：1），在200℃烘箱中烘烤2~3 h。金属融化后打渣，720℃时用打渣勺将包裹精炼剂（合金熔体总质量的0.3%）的铝箔压入金属液液面以下，10 min后打渣。温度达到720℃，将铝箔包裹的纯镁压入金属液，保温10 min。再加入Al-10Ce和Al-10Sr中间合金，保温10 min。随后通入氩气精炼，精炼时间10~15 min，精炼完毕后打渣。最后当金属液温度达到740℃时，打渣。取出预热的金属模具（温度：200~250℃，时间：1~2 h），将金属液浇入铸型。对铸件进行T6热处理，540℃×8 h固溶处理，165℃时效6 h。

表2 四种不同合金添加元素的含量
Table 2 Contents of the elements added to the four different alloys $w_B/\%$

合金	Mg	Ce	Sr
A	0	0	0
B	0.25	0.2	0
C	0.25	0.2	0.015
D	0.25	0.2	0.03

1.3 分析测试

将所得铸件切割成如图1所示的金属棒状拉伸试样。在材料拉伸试验机上测得铸件的抗拉强度、屈服强度和伸长率。使用Quanta 200环境扫描电子显微镜（SEM）观察断口形貌。

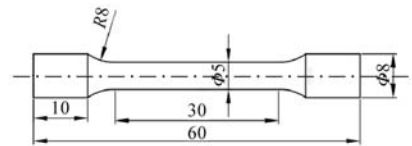


图1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Dimensions of tensile specimen

组织分析试样在拉伸棒上截取，试样进行打磨、抛光等操作后。使用Quanta 200环境扫描电子显微镜（SEM）观察试样的微观组织，并使用能量色散光谱仪（EDS）分析析出相和横截面不同元素的分布，使用Tecnai G2 F30透射电子显微镜（TEM）进一步确定析出相的组成。使用Image-Pro Plus软件测量共晶硅的尺寸。

2 试验结果与分析

2.1 添加不同元素对 A356 合金显微组织的影响

添加不同元素及不同含量后得到的合金显微组织金相图片如图2所示。合金未变质时（图2a、e） α -Al的尺寸较大，呈现为枝晶形貌，共晶硅大多为粗大的针片状。当加入Mg和Ce时（图2b、f），针片状的共晶Si尺寸明显减小，形状由针片状转变为颗粒状或短杆状，均匀分布在基体中。加入Mg、Ce、Sr后（图2c、g），共晶硅尺寸进一步减小， α -Al的尺寸增加，共晶Si不再均匀分布在基体中，而是在相界面处聚集。加入

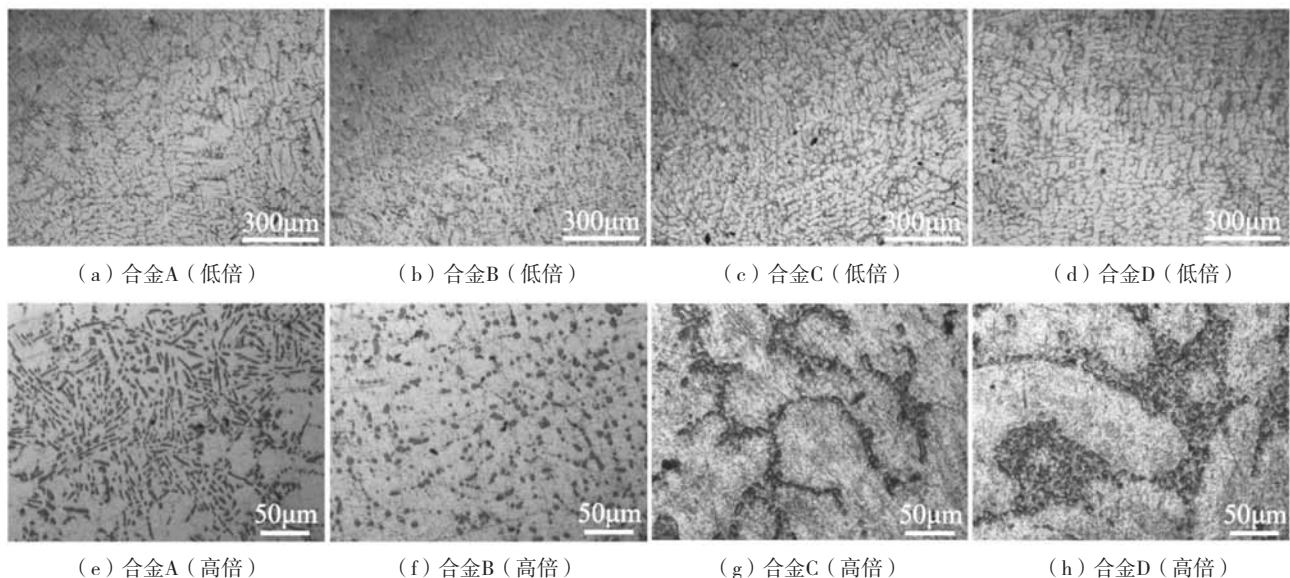


图2 不同合金显微组织

Fig. 2 Microstructures of different alloys

0.03%Sr (图2d, 2h) 与加入0.015%Sr相比, 共晶Si相界聚集和初生 α -Al相长大更为明显。

试样合金的SEM图像如图3所示, 表3是共晶硅的尺寸测量结果。从图中可以看到, 添加Mg、Ce元素得到的合金共晶硅尺寸减小, 平均长度和长宽比显著

下降, 但依旧存在粗大的共晶硅。在添加Mg、Ce元素的基础上加入0.015%Sr, 共晶硅基本被细化, 长宽比在四种合金中最小, 共晶硅球化效果明显。而加入0.03%Sr后, 共晶硅长大, 平均长度和长宽比均上升, 变质效果下降, 这与金相图片显示的结果一致。

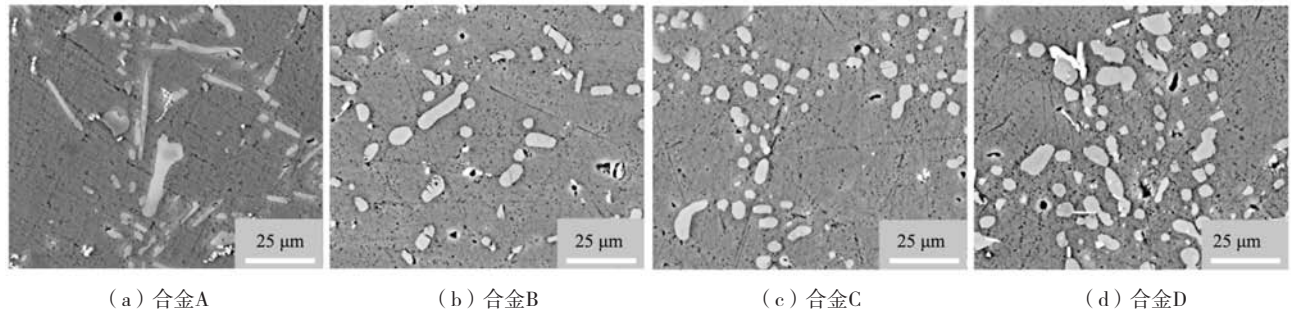


图3 不同合金SEM图像

Fig. 3 SEM images of different alloys

表3 四种合金的共晶硅尺寸
Table 3 Dimensions of eutectic silicon of four alloys

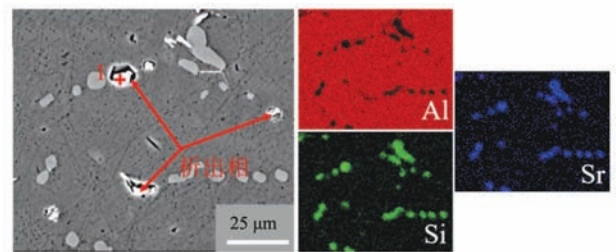
合金	平均长度/ μm	平均宽度/ μm	长宽比
A	11.10	3.11	3.57
B	6.72	3.62	1.86
C	5.08	3.65	1.39
D	7.77	5.23	1.49

通过对合金C拉伸试样的横截面进行面扫描, 并对析出相做EDS检测, 结果如图4所示。面扫描结果显示Sr与Si的分布高度一致, 表明Sr吸附在Si表面, 阻碍了Si的生长。EDS结果表明, 析出相是Al-Si-Ce三元相, 但未能确定相组成。

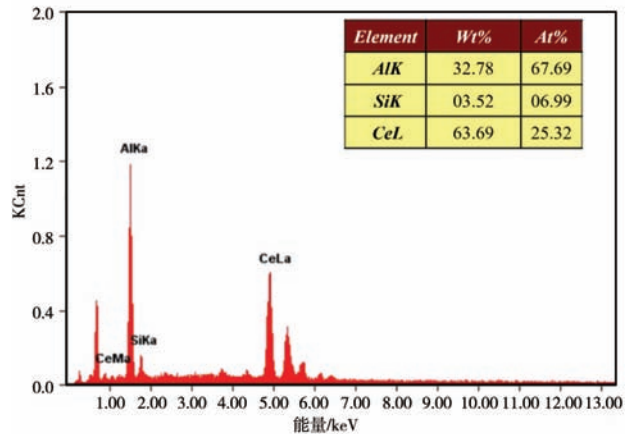
为进一步确定析出相的相组成, 对合金C析出相进行电子衍射花样标定和分析, 结果如图5所示。可以看到, 析出相以棒状或块状形式存在, 周边存在大量位错。析出相与共晶硅之间的区域位错密度明显高于其他区域。说明析出相的存在引起了共晶硅周边位错密度的提高。通过与ICSD数据库中的Al-Si-Ce三元相进行比对, 发现选区电子衍射结果与 $(\text{Al}_{11.94}\text{Si}_{0.06})\text{Ce}$ 具有很高的匹配度。该相可以确认为 $(\text{Al}_{11.94}\text{Si}_{0.06})\text{Ce}$ 。ICSD数据库给出了该相的晶体结构(图5c), Al和Si存在混合占位, 即原子混排现象。

2.2 添加不同元素对 A356 力学性能的影响

图6显示了添加不同元素后合金的力学性能。由图可见, 添加Mg、Ce元素后合金的抗拉强度和伸长率有显著提高, 但屈服强度的变化幅度较小。添加Mg、Ce、Sr元素后合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率都有大幅提高。添加0.25%Mg、0.2%Ce和0.015%Sr后的合金性能优异, 抗拉强度、屈服强度、伸长率达到了



(a) 合金C面扫描结果



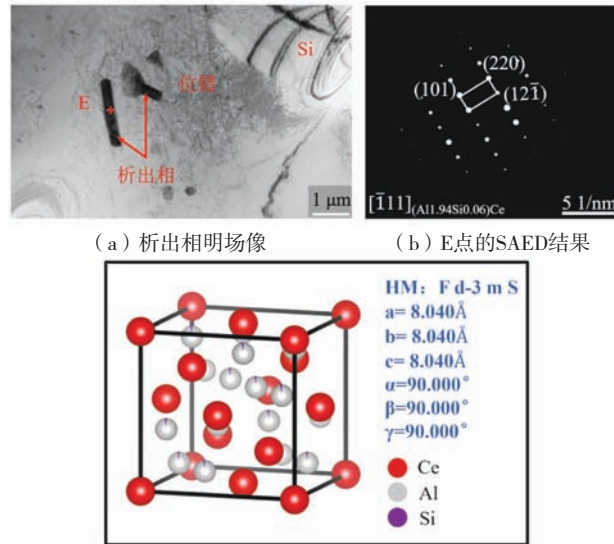
(b) 1点的EDS结果

图4 合金C的面扫和EDS结果

Fig. 4 Map scanning and EDS results of C alloy

345 MPa、289 MPa、7%。与Mg、Ce复合变质的合金相比, 强度依旧有较大提高, 但伸长率提升较小。

不同合金的断口形貌如图7所示。从图中可以看出, 未变质的合金A(图7a)断口形貌存在大量解理平面, 局部区域夹杂着大小不一的小而浅的韧窝, 是典型的准解理断裂。添加变质元素后(图7b), 韧窝数量明显增多, 但局部区域仍存在少量相对较小且光滑



(a) 析出相场像

(b) E点的SAED结果

(c) $(Al_{1.94}Si_{0.06})Ce$

图5 析出相的TEM结果和晶体结构

Fig. 5 TEM results of precipitate phase

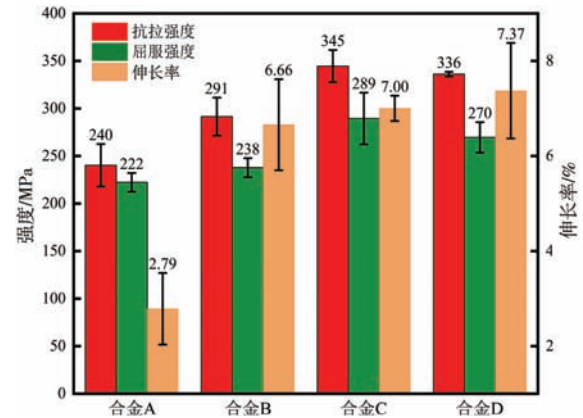
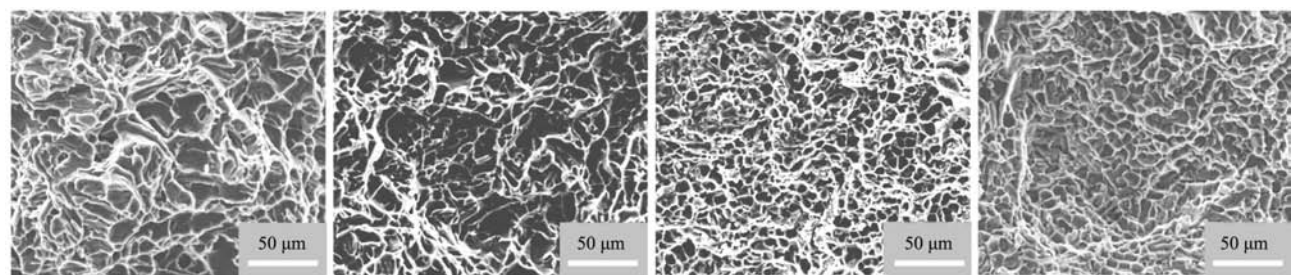


图6 不同合金的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of different alloys

的准解离面。合金C (图7c) 的断口存在大量大而深的韧窝, 说明合金C的变质效果较好。合金D (图7d) 与合金C相比, 解离平面增多, 说明变质效果下降。变质后合金断裂方式都以韧性断裂为主。



(a) 合金A

(b) 合金B

(c) 合金C

(d) 合金D

图7 不同合金的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of different alloys

2.3 分析

Mg元素的添加促进合金中 Mg_2Si 的析出, Mg_2Si 在基体中的分布可阻碍位错的运动, 提高合金强度^[12]。Sr添加后, Sr原子或 Al_2Si_2Sr 团簇可以吸附在固液界面上, 降低Si在某一方向的生长速率, 避免长条状或针状共晶Si的生成^[13]。在图4a中, Sr与Si的分布高度一致, 说明上述Sr的变质机理是存在的。变质后的共晶硅尺寸减小, 形貌圆整, 对基体的割裂作用大幅降低, 强度和伸长率显著提高。

Ce对Al-Si合金的变质细化机理一般分为两种。一种是促进形核机理, 即稀土元素加入后形成的稀土相作为异质形核的核心, 细化晶粒。加入Ce后形成的 Al_3Ce 相就属于该变质机理^[14-15]。另一种是抑制生长机理, 即Ce与Al、Si元素形成的化合物造成 α -Al生长前沿形成成分过冷, 抑制基体相的生长, 同时Ce大量吸附在共晶硅相孪晶沟槽中, 一定程度上抑制Si的孪晶凹角生长过程^[16-17]。基体相的晶粒细化可增大晶界面积, 提高抵抗位错滑移的能力从而提高强度。

本研究发现了 $(Al_{1.94}Si_{0.06})Ce$ 相, 说明抑制生长机理是存在的。在添加Mg、Ce元素的合金中, 未发现 $(Al_{1.94}Si_{0.06})Ce$ 相的存在, 而在此基础上添加Sr后, 出现了该相, 说明该相的出现与Sr有关。Sr元素的添加极有可能促进了该相的析出。 $(Al_{1.94}Si_{0.06})Ce$ 分布在基体中, 可有效阻碍位错的运动。同时该相引起Si附近产生高密度的位错, 位错运动时相互作用, 可进一步提高金属的强度。再加上Sr细化共晶硅的作用, Mg、Ce、Sr复合添加制备的合金的力学性能比只添加Mg、Ce元素的合金有较大提升。但加入0.03wt.%Sr相比于加入0.015wt.%Sr, 共晶硅有一定程度的长大, 且聚集在相界处 (图2h), 会降低合金的力学性能, 所以加入0.015wt.%Sr的合金强度更高。

3 结论

(1) Mg、Ce、Sr复合变质能显著细化A356铝合金的初生 α -Al和共晶硅相, 共晶硅形貌由针片状转变为颗粒状或短杆状。

(2) 多元素复合变质可以显著提高A356合金的力学性能。添加0.25%Mg、0.2%Ce和0.015%Sr后的合金抗拉强度、屈服强度、伸长率分别达到了345 MPa、289 MPa、7%。

(3) 添加Mg、Ce、Sr复合变质后, 基体中发现了(A11.94Si0.06)Ce相。透射结果表明该相周边存在大量位错, 且析出相与Si之间的位错密度显著高于其他区域。位错之间的相互作用可进一步提高强度。

参考文献:

- [1] 周文华, 周细应, 彭以辉, 等. 稀土钇对A356铝合金凝固组织和力学性能的影响 [J]. 热处理, 2022 (3): 27-30.
- [2] 杨彬, 高平, 赵宝荣, 等. 混合稀土及热处理对A356合金组织与性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2006, 30 (4): 68-69.
- [3] 姜峰, 索忠源, 关鲜洪, 等. 热处理对混合稀土变质A356合金组织及力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (12): 1414-1417.
- [4] 姜峰, 索忠源, 刘祥玲, 等. 热处理对不同Sr含量变质A356合金组织及力学性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (1): 29-33.
- [5] 申玉彬, 王明星, 刘志勇, 等. Sb变质A356合金的组织与力学性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (12): 1098-1102.
- [6] MAO F, YAN G, XUAN Z, et al. Effect of Eu addition on the microstructures and mechanical properties of A356 aluminum alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 896-906.
- [7] PRAMOD S L, RAO A K P, MURTY B S, et al. Effect of Sc addition and T6 aging treatment on the microstructure modification and mechanical properties of A356 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 674: 438-450.
- [8] WU D Y, KANG J, FENG Z H, et al. Utilizing a novel modifier to realize multi-refinement and optimized heat treatment of A356 alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 628-640.
- [9] QIU C R, MIAO S N, LI X R, et al. Synergistic effect of Sr and La on the microstructure and mechanical properties of A356.2 alloy [J]. Materials & Design, 2017, 114: 563-571.
- [10] 杜青春, 臧立根, 董艳宾. 稀土元素变质A356铝合金的研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (2): 152-155.
- [11] 何芳, 庄林忠, 何国元, 等. 汽车轮毂用A356铝合金合金化的研究进展 [J]. 铸造, 2021, 70 (4): 431-437.
- [12] YILDIRIM M, ÖZYÜREK D. The effects of Mg amount on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Mg alloys [J]. Materials & Design, 2013, 51: 767-774.
- [13] 陈志强, 贾锦玉, 胡文鑫, 等. Y与Sr协同作用对Al-Mg-Si合金微观组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2020, 69 (4): 367-373.
- [14] AGUIRRE-De la Torre E, PÉREZ-Bustamante R, CAMARILLO-Cisneros J, et al. Mechanical properties of the A356 aluminum alloy modified with La/Ce [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31 (8): 811-816.
- [15] ZHU M, JIAN Z Y, YANG G C, et al. Effects of T6 heat treatment on the microstructure, tensile properties, and fracture behavior of the modified A356 alloys [J]. Materials & Design, 2012, 36: 243-249.
- [16] 王士贺, 王志峰, 范学义, 等. 稀土Ce中间合金对A356铝合金组织的影响 [J]. 中国铸造装备与技术, 2010 (4): 7-11.
- [17] ALKAHTANI S A, ELGALLAD E M, TASH M M, et al. Effect of rare earth metals on the microstructure of Al-Si based alloys [J]. Materials, 2016, 9 (1): 45.

Effect of Mg, Ce, Sr Composite Microalloying on Microstructure and Properties of A356 Aluminum Alloy

XU Yuan-cai, LI Guang-yu, JIANG Wen-ming, FAN Zi-tian

(School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract:

The effects of compound addition of Mg, Ce and Sr on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy were studied by means of metallographic microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope and tensile testing machine. The results show that the compound addition of multi-elements has a better effect on the refinement and modification of A356 aluminum alloy. The size of α -Al phase decreases, and the eutectic silicon also changes from needle flakes to granular or short rods. The tensile strength, yield strength and elongation of the alloy after adding 0.25%Mg, 0.2%Ce and 0.015%Sr are 345 MPa, 289 MPa and 7%. The fracture of the alloy after modification is mainly ductile fracture.

Key words:

A356 aluminum alloy; α -Al; eutectic silicon; microstructure refinement; mechanical properties