

Sr 对铜质蛇形通道制备半固态 A390 铝合金初生 Si 细化机制的影响

闫鹏宇 毛卫民 范 菁 王冰坤 刘亚博 颜丙栋
(北京科技大学材料科学与工程学院)

摘 要 采用纯铜蛇形通道复合 Sr 变质处理 A390 铝合金,对蛇形通道内挂料的微观组织和挂料率进行分析,研究了在纯铜质蛇形通道冷却条件下,Sr 对初生 Si 细化机制的影响。结果表明,Sr 元素毒化异质形核质点,抑制初生 Si 形核。此外,Sr 元素通过降低固、液界面之间的界面自由能促进初生 Si 形核和生长,通过增加原子通过固液界面迁移所需激活能抑制初生 Si 形核和生长。在较快的冷却速率下,Sr 元素降低固、液界面之间的界面自由能是 Sr 对初生 Si 相影响的主导因素。

关键词 A390 铝合金;蛇形通道;Sr;初生 Si;共晶 Si
中图分类号 TG249.2⁺6;TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.04.018 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Effects of Strontium on Refinement Mechanism of Primary Si in A390 Aluminum Alloy Prepared by Copper Serpentine Pouring Channel

Yan Pengyu, Mao Weimin, Fan Jing, Wang Bingkun, Liu Yabo, Yan Bingdong
(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing)

Abstract: A390 aluminum alloy was prepared by a composite process of serpentine pouring channel (SPC) and Sr-modifier. The microstructure and hanging rate of hanging metal solidified in the SPC were analyzed and the effects of Sr, commonly used as a eutectic Si modifier, on the refinement mechanism of primary Si particles (PSPs) under the cooling condition in the SPC process were investigated. The results indicate that Sr poisoned heterogeneous nucleation sites inhibits the nucleation of the PSPs, which is the dominant factor in the growth of the PSPs under rapid cooling. Further more, Sr element promotes the nucleation and growth of the PSPs by decreasing the solid-liquid interface energy. On the other hand, the nucleation and growth of the PSPs are inhibited by increasing the activation energy for diffusion of silicon atoms across the solid-liquid interface.

Key Words: A390 Aluminum Alloy, Serpentine Pouring Channel, Strontium, Primary Si, Eutectic Si

A390 铝合金是一种典型的过共晶铝合金,其具有较低的密度、良好的耐磨性以及较低的热膨胀系数等,因而广泛地用于生产节能和轻量化汽车零件,如活塞、套筒、汽车空气压缩机等^[1,2]。过共晶 Al-Si 合金中,初生 Si 为板条状或星状,共晶 Si 为针状或薄片状,在断裂过程中,裂纹往往在初生 Si 处萌生^[3]。因此,细化初生 Si 和变质共晶 Si 有助于降低应力集中,改善过共晶 Al-Si 合金的力学性能。工业上常采用 P 元素细化初生 Si,采用 Na、Sr 或 Sb 元素变质共晶 Si,但细化剂与变质剂同时加入到合金熔体中将发生化学反应,彼此削弱细化和变质效果^[4]。因此,在实际生产中,通常不能

实现对初生 Si 和共晶 Si 的同时变质。
为了同时实现细化初生 Si 和变质共晶 Si,研究者进行了较多探索。为了避免 P 和 Sr 直接接触,AL-HELAL K 等^[5]采用一种固液双相铸造工艺同时细化初生 Si 和变质共晶 Si,该工艺是将共晶 Al-Si 合金熔化后加 Sr 处理,随后将经过 P 处理的 Al-24Si 合金小片加入熔体中,待温度降至预定温度后浇注。ZUO M 等^[6]将 Al-3P 中间合金预先加入熔体中,待凝固至液相线温度以下时加入 Al-10Sr 中间合金,以此避免 Sr 与 P 接触。显然这类工艺在操作上存在一定的难度,同时无法保证 Sr 的均匀分布和足够的孕育时间。此外,有学

收稿日期:2020-10-15;修改稿收到日期:2021-01-05
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771032)
第一作者简介:闫鹏宇,男,1990 年出生,博士研究生,北京(100083),E-mail:yanpy12138@163.com
通信作者:毛卫民,男,1958 年出生,教授,北京(100083),E-mail:mao_wm@ustb.edu.cn
引用格式:闫鹏宇,毛卫民,范菁,等. Sr 对铜质蛇形通道制备半固态 A390 铝合金初生 Si 细化机制的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(4):474-477.
YAN P Y, MAO W M, FAN J, et al. Effect of strontium on refinement mechanism of primary Si in A390 Aluminum alloy prepared by copper serpentine pouring channel[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(4):474-477.

者研究了稀土元素对共晶 Si 的变质,对于稀土元素是否可以有效变质共晶 Si,目前尚无定论^[7,8]。

此前的研究表明,纯铜质蛇形通道复合 Sr 变质处理制备的 A390 铝合金浆料中,同时实现细化初生 Si 和变质共晶 Si,经过流变压铸后,合金力学性能明显提高^[9,10]。Sr 元素常用于亚共晶 Al-Si 合金中共晶 Si 的变质。在纯铜质蛇形通道复合 Sr 变质处理过共晶 Al-Si 合金熔体的过程中,Sr 变质剂是预先加入到合金熔体中的,而初生 Si 先于共晶 Si 形核和长大,且初生 Si 与共晶 Si 的晶体学结构完全相同,因此,Sr 元素会对初生 Si 的形核和生长产生影响。本课题采用水冷纯铜质蛇形通道复合 Sr 变质处理制备了 A390 铝合金,通过分析通道内壁凝固挂料,讨论了纯铜质蛇形通道冷却条件下,Sr 变质剂对初生 Si 相的影响。

1 试验材料及方法

试验材料为商业 A390 铝合金,其化学成分见表 1。采用电阻炉加热至 850 ℃ 熔化。Sr 以 Al-4.5Sr 中间合金的形式加入,Sr 在熔体中含量为 0.02%,并保温 30 min。向熔体中通入 Ar 气持续 10 min 除气,随后当熔体温度降至预设的浇注温度(即 660、680 和 700 ℃)时浇入纯铜质蛇形通道内,浆料被收集在一个铜质坩埚内并测量浆料温度,之后放入水槽中冷却,见图 1。半固态浆料制备完成时,在纯铜质蛇形通道内壁会形成一层凝固壳,称为“挂料”,见图 2。

表 1 A390 铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of A390 aluminum alloy %								
wB								
Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Ti	Zn	P	Al
16.76	4.84	0.62	0.18	<0.10	<0.20	<0.10	<0.05	余量

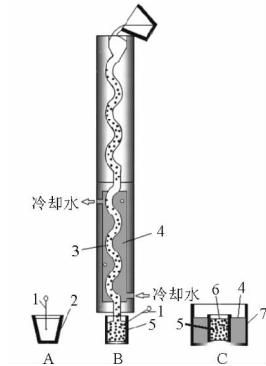


图 1 纯铜蛇形通道复合 Sr 变质处理制备 A390 铝合金半固态浆料示意图

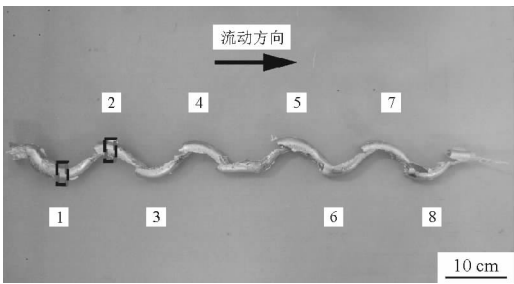


图 2 纯铜质蛇形通道内的挂料凝固壳
Fig.2 Hanging metal solidified in the copper serpentine pouring channel

采用 Labsys-1600 型同步热分析仪(DSC)进行热分析,试样以 10 ℃/min 的冷却速度从 900 ℃ 降温至 400 ℃。从挂料中取样,取样位置见图 2 中方框处,之后的各弯道取样位置与第 1、2 弯道相同(为了更多地保留挂料细节而未用虚框标注),对试样截面研磨抛光后用 0.5% 的 HF 溶液腐蚀 15 s,进行微观组织观察。采用 4XC 倒置光学显微镜(OM)和 Zeiss-Suprass 型场发射扫描电镜(SEM)进行微观组织观察。对取样截面沿径向连续拍摄金相照片,并计算初生 Si 等效圆直径 D:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{4A_i/\pi}}{N}$$

式中, A_i 为初生 Si 面积; N 为统计的初生 Si 颗粒总数。

2 试验结果及分析

2.1 热分析

图 3 为 A390 铝合金添加 Sr 变质剂前后的 DSC 曲线。在凝固过程中,熔体温度逐渐降低,每一个放热峰右侧和左侧拐点对应温度分别为该转变过程的起始和终了温度,通过对 DSC 曲线求一阶导数确定拐点。放热峰 A 和 B 分别对应初生 Si 析出过程和 Al-Si 二元共晶转变过程。Al-Si 二元共晶转变过程中,Si 相通常优先形核^[11],因此二元共晶转变温度可以认为是共晶 Si 形核温度。可以发现,未添加 Sr 变质剂前,A390 铝合金初生 Si 和共晶 Si 的形核温度分别为 637.60 ℃ 和

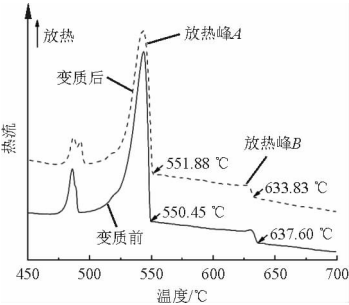


图 3 加入 Sr 变质剂前后 A390 铝合金 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of A390 aluminum alloy without and with Sr-modifier

Fig.1 Schematic diagram of preparing semi-solid A390 aluminum alloy slurry through the composite process of serpentine pouring channel (SPC) and Sr-modifier
1.热电偶 2.熔炼坩埚 3.纯铜质蛇形通道 4.冷却水
5.收集坩埚 6.半固态浆料 7.水槽

550.45 ℃,添加 Sr 变质后,A390 铝合金初生 Si 形核温度降低至 633.83 ℃,其形核所需过冷度增加了 3.77 ℃;共晶 Si 形核温度略有上升,为 551.88 ℃,其形核所需过冷度降低了 1.43 ℃。这表明 Sr 元素抑制初生 Si 形核,促进共晶 Si 形核。

2.2 Sr 对蛇形通道内挂料微观组织的影响

图 4 为加入 Sr 前后 A390 合金挂料的金相组织。可以看出,靠近通道内壁的 A390 合金挂料中,初生 Si 显著细化,但添加 Sr 前后,初生硅 Si 尺寸变化不大。初生硅的细化主要受纯铜质蛇形通道控制。而添加 Sr 后,挂料中的 α -Al 枝晶明显细化^[9,10]。

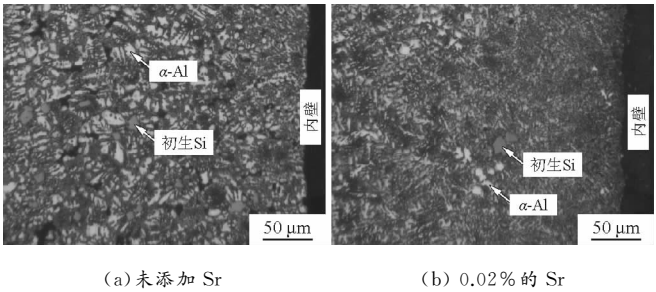
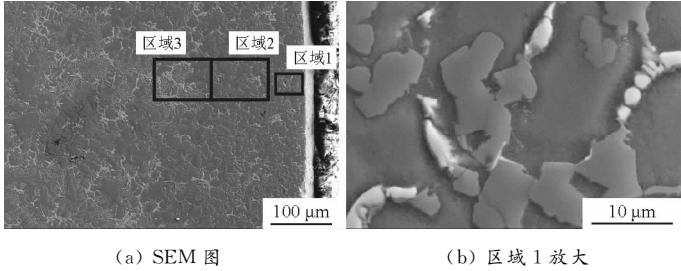


图 4 A390 合金挂料的微观组织金相照片
Fig.4 Metallographic photos of hanging metal of A390 alloy

图 5 为未添加 Sr 的 A390 合金挂料微观组织的 SEM图。可以发现,挂料中靠近蛇形通道内壁处的初

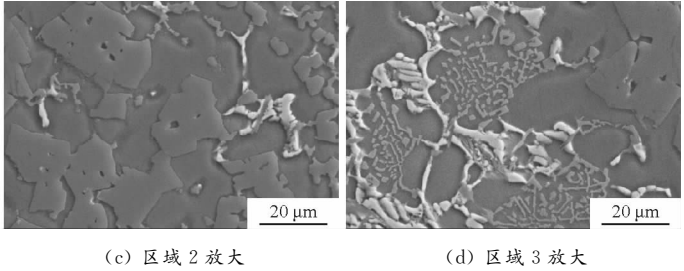


图 5 未添加 Sr 的 A390 合金挂料微观组织 SEM 照片
Fig.5 SEM microstructure of hanging metal of A390 alloy without Sr-modifier

生 Si 颗粒尺寸细小,为 3~8 μm。挂料中远离蛇形通道内壁处的初生 Si 颗粒尺寸逐渐增大至 15 μm 以上。在距离蛇形通道内壁约 200 μm 以内, Si 相主要为初生 Si 相,距离内壁 200 μm 以上的合金组织中才出现明显的共晶 Si 相,这些共晶 Si 为细小的纤维状结构。

对 Sr 含量为 0 和 0.02% 的 A390 铝合金挂料在蛇形通道各弯道(弯道序号见图 2)处的初生 Si 颗粒等效圆直径进行统计,见图 6。可以看出,与未添加 Sr 的 A390 铝合金中的初生 Si 颗粒相比,添加 Sr 变质的挂料中,各弯道处初生 Si 颗粒平均等效圆直径更大,初生 Si 等效圆直径数据的中位数也存在相同的规律。从整体来看,随着弯道序数的增大,挂料中初生 Si 的尺寸逐渐减小。值得注意的是,在 Sr 含量为 0.02% 的挂料中,第 2 弯道和第 6 弯道处,初生 Si 尺寸均较上一弯道内的有小幅增大。

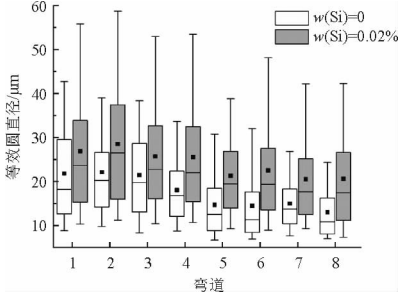


图 6 各弯道处 A390 合金中初生 Si 颗粒等效圆直径
Fig.6 Equivalent diameter of primary Si particle in A390 hanging metal at each bends

2.3 Sr 对蛇形通道内挂料率的影响

表 2 为不同工艺参数下纯铜质蛇形通道内挂料率(即挂料质量与炉料质量比)。可以发现,在未添加 Sr 时,随着浇注温度由 660 ℃ 升高至 700 ℃,挂料率由 16.1% 降低至 7.8%,这主要是由于浇注温度越低,导致浆料的粘度增大,浆料越容易粘附在蛇形通道内已凝固的挂料上,挂料率增加。在添加 Sr 的浆料中也有相似的结果,即挂料率随着浇注温度的升高而降低,浇注温度为 660、680 和 700 ℃ 时,添加 Sr 的 A390 铝合金的平均挂料率分别为 17.6%、16.5% 和 14.9%,这明显高于未添加 Sr 变质时的挂料率。由此推测, Sr 元素导致 A390 合金浆料挂料率增大的原因可能是 Sr 元素提高了合金浆料的粘度。在流变压铸 A390 铝合金铸件中也发现,添加 Sr 变质后铸件内出现明显的宏观偏析,可能与少量的 Sr 元素提高了半固态浆料的粘度有关^[11]。在不同的浇注温度下均发现,浆料的挂料率随着 Sr 加入量的增加而先增大后减小,因此,随着 Sr 加入量的增加, A390 铝合金半固态浆料的粘度可能存在极大值。

表 2 不同工艺参数下纯铜质蛇形通道内挂料率

Tab.2 Hanging rate in the copper serpentine pouring channel at different process parameters					%
浇注温度/℃	$w(\text{Sr})/\%$				
	0	0.01	0.02	0.03	
160	16.1	15.1	20.8	17.0	
680	19.2	18.4	18.2	13.0	
700	7.8	11.7	18.1	14.8	

2.4 蛇形通道制备条件下的初生 Si 形核机制

凝固时的温度梯度^[12]和成形后的热处理^[13]对初生 Si 尺寸的影响很小,所以形核阶段对于细化初生 Si 至关重要。初生 Si 的形核主要发生在合金熔体流经纯铜质蛇形通道的过程中。

过热的 Al-Si 合金熔体浇入纯铜质蛇形通道后将沿蛇形通道内壁以紊流形式流动,形成强烈的受迫对流促进热交换。8 弯道纯铜质蛇形通道可以提供 46~64 °C/s 的冷却速率,强烈的激冷作用为熔体提供较大的过冷度,成为影响初生 Si 形核的主导因素。从图 4a 和图 4b 可以发现,在紧邻蛇形通道内壁的挂料中存在大量尺寸为 3~8 μm 的初生 Si 颗粒,这表明纯铜质蛇形通道能够促进熔体中初生 Si 的大量形核。在后续熔体的冲刷作用下,大部分初生 Si 晶核被卷入浆料中,初生 Si 晶核的存在引起熔体粘度的增加,导致一部分初生 Si 晶核难以冲刷脱落,最终凝固在蛇形通道内形成挂料层。熔体流动过程中不断改变的流动方向增加了紊流作用,强化了热传导效果,熔体迅速处于过冷状态,因此卷入浆料中的初生 Si 晶核可以稳定的保留。这说明纯铜质蛇形通道处理工艺可以连续地增殖半固态合金浆料中的初生 Si 晶核。

2.5 Sr 对初生 Si 的影响

Sr 元素可以毒化 Al-Si 合金熔体中 Si 相的异质形核质点,进而抑制 Si 相的形核^[14]。此外,Sr 元素作为碱土金属可以降低固液界面之间的界面自由能^[15],促进初生 Si 形核和生长;另一方面,Sr 原子吸附在 Si 相表面的生长台阶和孪晶凹槽处,占据了 Si 原子生长的有利位置,导致液相中的 Si 原子跃迁到 Si 相表面更加困难,增加了原子通过固液界面迁移所需激活能,抑制初生 Si 形核和生长。两方面因素共同影响初生 Si 的形核和生长。

Sr 含量为 0.02% 时,蛇形通道内每一个弯道合金中初生 Si 的尺寸均有所增大,这表明在较快的冷却条件下,初生 Si 的生长获得了更大的过冷度,从而更容易克服 Si 原子通过固液界面迁移所需激活能,此时,Sr 元素降低固液界面之间的界面自由能,对初生 Si 的影响成为 Sr 元素的主导作用,促进了初生 Si 的生长。

3 结 论

采用纯铜质蛇形通道复合 Sr 变质处理 A390 铝合金,可以同时实现初生 Si 细化和共晶 Si 变质。一方面,Sr 元素通过毒化异质形核质点抑制初生 Si 形核;另一方面,Sr 元素通过降低固液界面之间的界面自由能促进 Si 相形核和生长,通过增加原子通过固液界面迁

移所需激活能抑制 Si 相形核和生长。在较快的冷却速率下,Sr 元素降低固液界面之间的界面自由能成为 Sr 对初生 Si 相影响的主导因素。

参 考 文 献

- [1] HEKMAT-ARDAKAN A, AJERSCH F. Thermodynamic evaluation of hypereutectic Al-Si (A390) alloy with addition of Mg[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3 422-3 428.
- [2] 刘学,薛力强,陈淑英,等. Sb 变质对铝硅合金组织的影响[J]. *铸造技术*, 2016, 37(8): 1 680-1 683.
- [3] CHA G J, LI J G, XIONG S M, et al. Fracture behaviors of A390 aluminum cylinder liner alloys under static loading[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 370-379.
- [4] LI J H, ZARIF M Z, ALBU M, et al. Nucleation kinetics of entrained eutectic Si in Al-5Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 72: 80-98.
- [5] AL-HELAL K, STONE I C, FAN Z. Simultaneous primary Si refinement and eutectic modification in hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2012, 65(6): 663-667.
- [6] ZUO M, ZHAO D G, TENG X Y, et al. Effect of P and Sr complex modification on Si phase in hypereutectic Al-30Si alloys[J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 857-864.
- [7] NOGITA K, MCDONALD S D, DAHLE A K. Eutectic modification of Al-Si alloys with rare earth metals[J]. *Materials Transactions*, 2004, 45(2): 323-326.
- [8] ELGALLAD E M, IBRAHIM M F, DOTY H W, et al. Microstructural characterisation of Al-Si cast alloys containing rare earth additions[J]. *Philosophical Magazine*, 2018, 98(15): 1 337-1 359.
- [9] YAN P Y, MAO W M, FAN J, et al. Simultaneous refinement of primary Si and modification of eutectic Si in A390 alloy assisting by Sr-modifier and Serpentine pouring channel process[J]. *Materials*, 2019, 12(19): 3 109-3 121.
- [10] YAN P Y, MAO W M, FAN J, et al. Microstructural evolution, segregation and fracture behavior of A390 alloy prepared by combined Rheo-HPDC processing and Sr-modifier[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155 297.
- [11] 祖方道. 变质元素对铸造 Al-Si 合金共晶结晶的作用及机制[J]. *铸造*, 2011, 60(11): 1 073-1 079.
- [12] YAMAGATA H, KASPRZAK W, ANIOLEK M, et al. The effect of average cooling rates on the microstructure of the Al-20Si high pressure die casting alloy used for monolithic cylinder blocks[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 203(1-3): 333-341.
- [13] YU W B, ZHAO H B, WANG L, et al. The influence of T6 treatment on fracture behavior of hypereutectic Al-Si HPDC casting alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 444-451.
- [14] EIKEN J, APEL M, LIANG S M, et al. Impact of P and Sr on solidification sequence and morphology of hypoeutectic Al-Si alloys: Combined thermodynamic computation and phase-field simulation[J]. *Acta Materialia*, 2015, 98: 152-163.
- [15] LI J H, ALBU M, HOFER F, et al. Solute adsorption and entrapment during eutectic Si growth in Al-Si-based alloys[J]. *Acta Materialia*, 2015, 83: 187-202.

(编辑:刘晨辉)