

La、B元素联合变质对Al-Si合金中初生相形核的影响

王沛培, 夏少华, 李陈林, 查明晖

(中车戚墅堰机车车辆工艺研究所有限公司, 江苏常州 213011)

摘要: 采用扫描电镜 (SEM)、X射线衍射仪 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 等测试手段, 研究了La、B元素联合变质对Al-Si合金中初生相形核的影响。结果表明, 在亚共晶Al-Si合金熔体中, LaB₆的形成对凝固过程中初生 α -Al相具有细化作用, 但这种作用会因Ti与B生成TiB₂而受到抑制。在过共晶Al-Si合金熔体中, LaB₆的形成对初生Si相以及共晶Si相形核存在促进作用; TEM分析显示, LaB₆相的{110}晶面与初生Si相的{111}晶面有着良好的晶体学位相关系, 可作为初生Si相的非均质形核核心。

关键词: 初生相; Al-Si合金; 晶粒细化; 形核

稀土元素在铸造Al-Si合金中不仅可以对初生相 (包括初生 α -Al和初晶Si) 进行细化, 而且可以对共晶Si相进行变质。但就目前的研究结果^[1-6]来看, 稀土元素单独添加时所取得的细化效果和变质效果均相当有限, 关于稀土元素在铸造Al-Si合金中的应用, 目前的趋势是将稀土元素与其他元素进行联合使用, 以取得更佳的组织调控作用。

硼元素作为一种细化元素而广泛地应用于铸造Al-Si合金中对初生 α -Al枝晶进行细化, 与此同时, 其对初晶Si或共晶Si也会产生一定的影响。除此之外, B元素由于自身的特性, 易与一些铸造Al-Si合金中常见元素 (如Sr、Ti等) 发生一定的交互作用, 而所产生的这些交互作用往往会对合金的组织 and 性能产生重要的影响。但就目前的研究进展^[7-12]来看, 关于B元素在铸造Al-Si合金中的作用 (包括其对Si相的作用及与其他元素间的交互作用), 还没有形成共识, 在许多方面仍然有待于进一步研究。

本文拟通过对稀土元素La与元素B联合添加在铸造Al-Si合金中的变质作用进行研究, 以亚共晶Al-Si合金 (ZL101和ZL101A) 及过共晶Al-18Si合金为研究对象, 通过铸态微观组织观察来考察La、B添加对合金中初生 α -Al相和初生Si相的影响。

1 试验方法及过程

试验中所使用的材料主要包括ZL101合金、ZL101A合金、Al-25wt.%Si合金、Al-3wt.%B和Al-10wt.%La中间合金, 制备的试验合金化学成分如表1所示。

试验合金的试样制备均在SG2-5-12型坩埚电阻炉 (额定功率20 kW) 中进行。将已烘干的合金原料放入石墨坩埚中, 将温度升至760 °C使合金完全熔化, 随后在720 °C进行精炼处理, 精炼剂为1.0wt.% C₂Cl₆。精炼后分别向熔体中添加所需元素 (以中间合金的形式), 每次添加中间合金后均需搅拌熔体并于720 °C保温20 min, 最后将铝合金熔体浇注于金属型模具中。浇注而得的铝合金铸件通过MAXx LMF15型直读光谱测定元素Si、Mg、Ti、Sr等元素含量, 用SPECTRO SPECTROBLUE型ICP-OES测定元素B和La含量。

合金试样经SiC金相砂纸预磨, 再经抛光剂机械抛光, 最后用0.5vol.%HF水溶液进行腐蚀, 腐蚀时间为10~30 s。采用型号为Olympus BX-60M的光学显微镜观察合金

作者简介:

王沛培 (1986-), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为铝合金铸造工艺及铝硅合金性能研究。电话: 0519-89808363, E-mail: wangbaboon@126.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2019)

11-1243-06

收稿日期:

2019-06-14 收到初稿,

2019-09-13 收到修订稿。

的微观组织及形貌,采用FEI Sirion型场发射扫描式电子显微镜观察合金的微观组织及形貌。

合金试样预磨、机械抛光后,采用D8-Discover型X射线衍射仪进行XRD分析,扫描速度为5°/min,扫描角度(2θ)从20°至90°。TEM试样先用机械预磨的方法减薄至100 μm 以下,采用GATAN-691型离子减薄仪制备样品,采用G2 T20型透射电子显微镜观察合金中各相的微观结构。

2 试验结果与分析

2.1 La、B添加对初生 α -Al相的影响

图1为ZL101和ZL101A合金中添加La、B元素对宏观晶粒组织的影响,La、B元素的添加使得ZL101的初晶明显细化,但对ZL101A的影响较小。图2为ZL101和ZL101A合金中添加La、B元素前后的金相照片,未添加La、B元素的ZL101和ZL101A合金中,初生 α -Al枝晶细长发达且有着明显的二次枝晶(图2a和图2c)。La、B添加对于ZL101微观组织的影响如图2b所示, α -Al转变为细小、均匀、等轴化的枝晶形态,获得了理想的细化效果;La、B添加对于ZL101A微观组织的影响如图2d所示,树枝晶仍然比较发达,并没有获得细小、等轴化的枝晶形态。

可以看出,La、B元素的添加能够有效地细化ZL101合金,使初生 α -Al枝晶转变为细小、均匀的等

轴晶;但La、B元素对ZL101A合金细化效果却有限,其初生 α -Al枝晶仍然呈比较发达的树枝晶形态。Chen等人^[13]的研究结果表明,La、B联合添加对Al-2Si、Al-7Si和Al-10Si合金均能够进行有效地细化,其中的细化机理为:所添加的La、B在Al-Si合金熔体中原位生成大量的 LaB_6 颗粒,而这些 LaB_6 颗粒作为 α -Al的异质形核核心,进而细化 α -Al枝晶。而ZL101A合金与ZL101合金相比,主要的区别在于ZL101A合金中还含有0.15wt.%左右的Ti。有研究表明^[14-15],Al合金熔体中的Ti会与B反应生成 TiB_2 ,而La、B联合细化时先行添加的是B,因而B先与熔体中原有的Ti反应生成 TiB_2 颗粒,随后添加的La便无法与B结合生成足够量的可作为 α -Al有效形核核心的 LaB_6 颗粒。另一方面,熔体中富余的Si和Ti存在,会形成一层钛硅化物包裹在 TiB_2 颗粒表面,使得 TiB_2 不能成为 α -Al有效的异质形核基底。因而,正是因为ZL101A合金中有一定量Ti的存在,使得La、B联合细化对ZL101A合金的细化效果显著降低。

从热力学方面考虑,图3为 LaB_6 和 TiB_2 生成吉布斯自由能随温度的变化曲线。从图3中可以看出,在Al合金熔体温度下($\sim 720^\circ\text{C}$), LaB_6 和 TiB_2 的生成吉布斯自由能均为负值,Al合金熔体中的Ti和La均可与B发生反应,分别生成 TiB_2 和 LaB_6 。 TiB_2 的生成吉布斯自由能要远远低于 LaB_6 ,因而在熔体中存在Ti的条件下, LaB_6 是难以生成的。李鹏廷等人^[16]研究了 LaB_6 在含Ti的铝熔

表1 试验合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of experimental aluminum alloys

类别	合金	Si	Mg	Fe	Ti	La	B	Sr	Al
1#	ZL101	6.9	0.33	0.09	-	-	-	0.02	余量
2#	ZL101(添加B、La)	6.92	0.32	0.08	-	0.1	0.05	0.02	余量
3#	ZL101A	6.98	0.33	0.12	0.15	-	-	0.02	余量
4#	ZL101A(添加B、La)	6.85	0.31	0.12	0.13	0.1	0.05	0.02	余量
5#	Al-18Si-1La-0.5B	18.3	-	0.17	-	1	0.5	-	余量

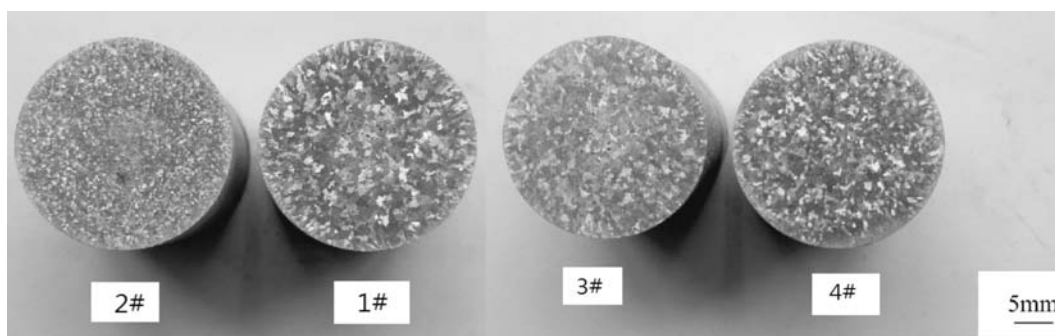


图1 铸态合金宏观晶粒组织

Fig. 1 Macrostructures of Al-Si cast alloys

体的稳定性, 结果发现当铝熔体中存在Ti时, Ti会诱导LaB₆转变成TiB₂。因而, ZL101A中LaB₆颗粒的细化作用会受到抑制。

2.2 La、B添加对初生Si相的影响

采用X射线衍射物相分析方法(XRD)对Al-18Si-1La-0.5B合金进行分析, 结果如图4所示。从中可以看出, Al-18Si-1La-0.5B合金中主要组成相为Al、Si和

LaB₆。

Al-18Si-1La-0.5B合金试样的金相照片如图5所示。可以看出, 在Al-18Si-1La-0.5B合金中存在大量深黑色的第二相颗粒, 这些第二相颗粒有较明显的团聚倾向, 主要集中在初生Si以及共晶硅相边缘, 而并非均匀地分布于基体之中。对比Al-18Si合金金相照片(图6), 第二相颗粒形成未对初晶硅晶粒大小产生显著影响, 但使共晶硅颗粒变的细小。

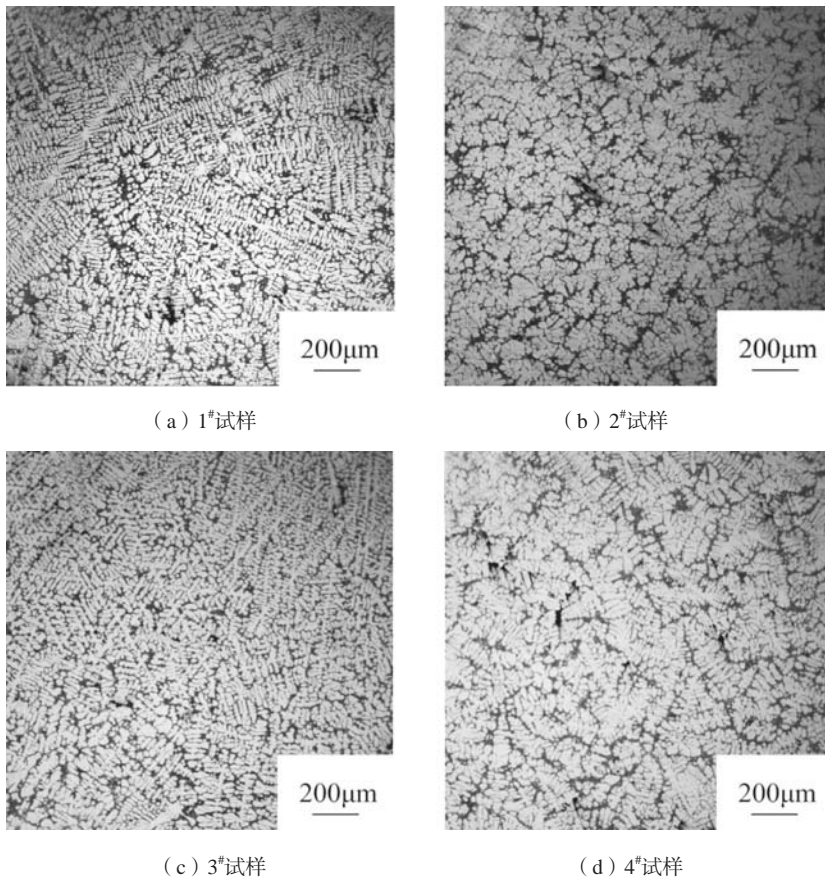


图2 铸态合金微观组织

Fig. 2 Microstructures of Al-Si cast alloys

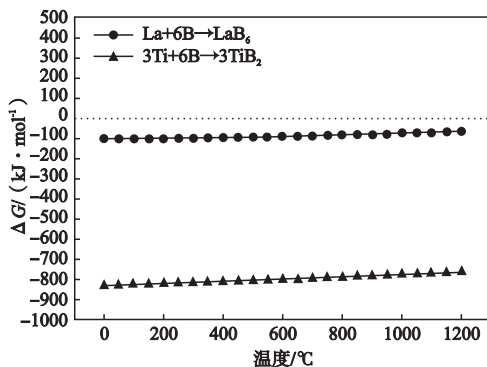


图3 LaB₆和TiB₂生成吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 3 Variation of Gibbs free energies of LaB₆ and TiB₂ with temperature

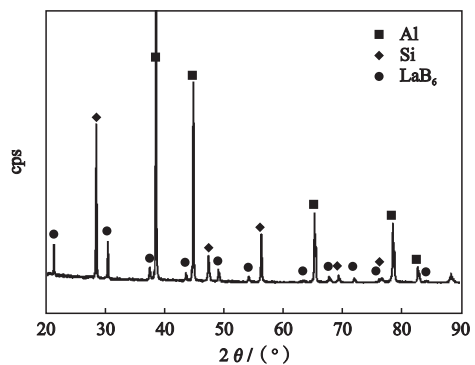


图4 Al-18Si-1La-0.5B合金的XRD谱图

Fig. 4 XRD pattern of Al-18Si-La-0.5B cast alloy

利用SEM对Al-18Si-1La-0.5B合金中的第二相颗粒进行观察,结果如图7所示。由图7a可以看出,这些第二相颗粒呈立方体状,尺寸为2~5 μm ;利用EDS对这些颗粒进行成分分析,结果如图7b所示,表明立方体颗粒含有元素La、B及少量的Al和Si,结合图4中XRD结果可知,立方体第二相颗粒即为 LaB_6 颗粒。

结合图7c和图7d中 LaB_6 颗粒的分布情况,可以发现 LaB_6 颗粒与Si相(包括初晶Si相和共晶Si相)的分布

具有强烈的相关性,即 LaB_6 颗粒分布于初生Si相中或者分布于共晶Si相与Al相的交界处,而在Al相中却极少能够发现 LaB_6 颗粒的存在。

使用TEM对 LaB_6 颗粒与Si相交界面处的微观组织进行分析,结果如图8所示。从图8c和d可以看出, LaB_6 相的 $\{110\}$ 晶面与Si相的 $\{111\}$ 晶面有着良好的晶体学位关系。E2EM模型认为^[17-18]:合金中两相结合符合界面能最小化原则,即在两相结合时,以取得最小

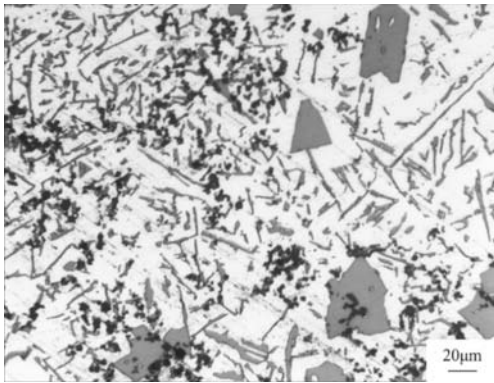


图5 Al-18Si-1La-0.5B合金的微观组织

Fig. 5 Microstructure of Al-18Si-1La-0.5B cast alloy

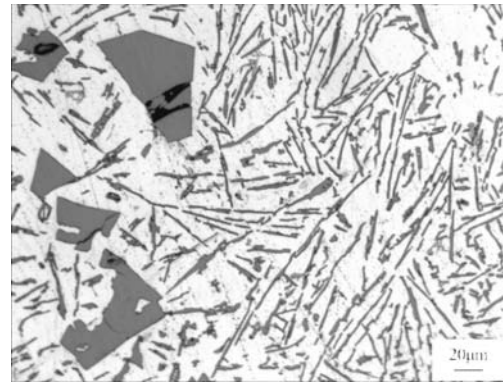
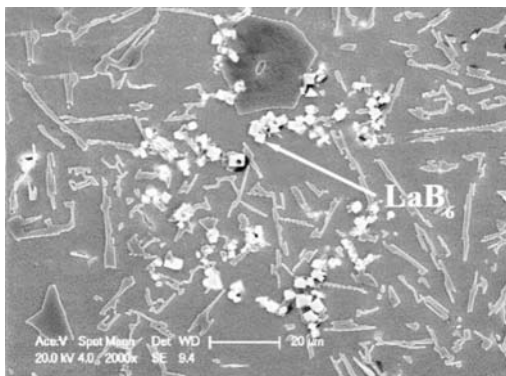
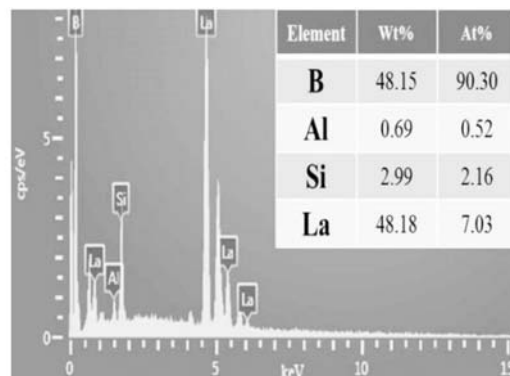


图6 Al-18Si合金的微观组织

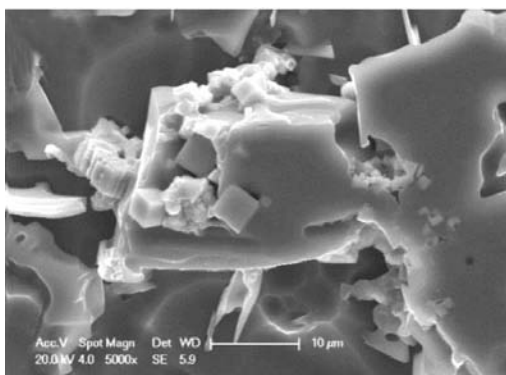
Fig. 6 Microstructure of Al-18Si cast alloy



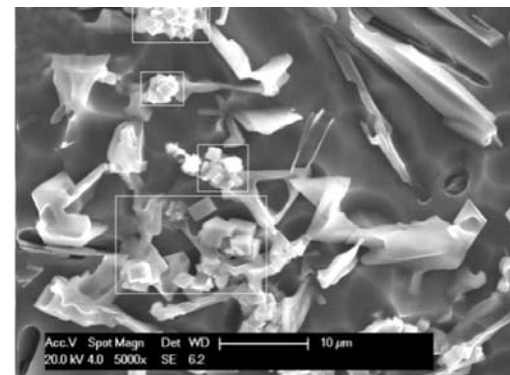
(a) 微观组织



(b) 能谱分析结果



(c) 初晶Si形貌



(d) 共晶区形貌

图7 Al-18Si-1La-0.5B合金中 LaB_6 颗粒SEM形貌

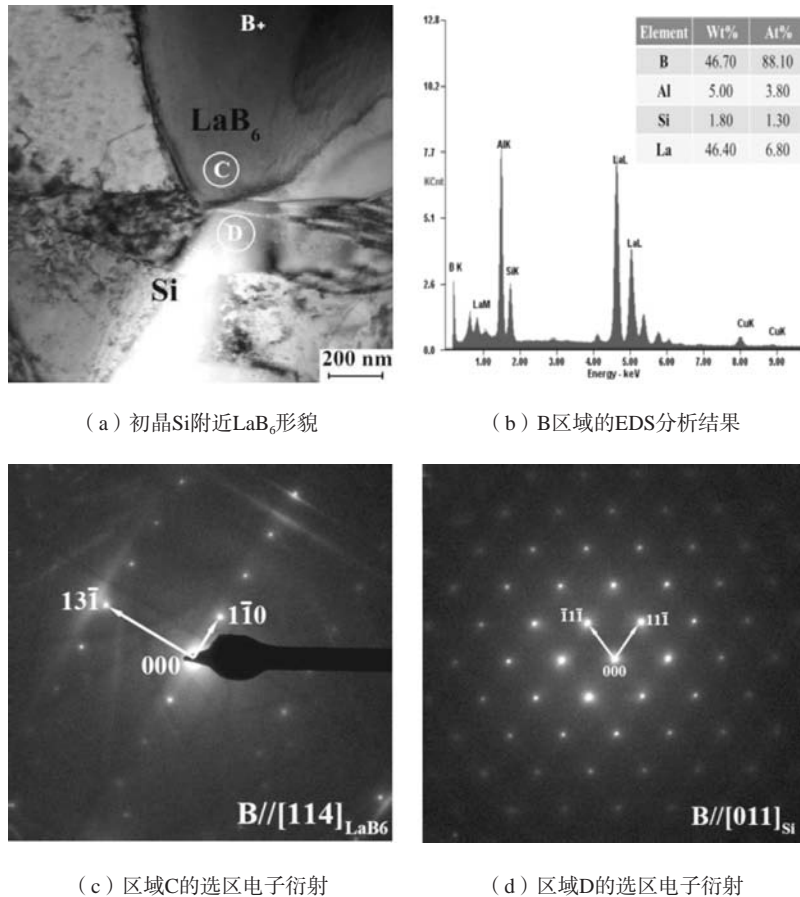
Fig. 7 SEM morphology of LaB_6 particles in Al-18Si-1La-0.5B alloy

结合能为准则进行,这就决定了两相必然会以密排面与密排面相配合。对于 LaB_6 相而言, $\{110\}$ 晶面是其密排面,晶面间距为0.293 92 nm;而对于Si相而言, $\{111\}$ 晶面同样是其密排面,晶面间距为0.313 50 nm。根据E2EM模型,两相间密排面错配度 f_p 不大于10%时,两相的该对密排原子面具有相互匹配的可能,而通过式(1)可以计算出 LaB_6 相与Si相密排面错配度 f_p 为6.2%,小于10%,这说明 LaB_6 相的 $\{110\}$ 晶面与Si相的 $\{111\}$ 晶面具有相互匹配的可能。综上所述, LaB_6 相对于Si相而言,确实可能具有一定的异质形核能力。

$$f_p = |p_A - p_B| / p_A \quad (1)$$

式中: f_p 为两相间原子面错配度; p_A 为A原子晶面间距, nm; p_B 为B原子晶面间距, nm。

综上所述,在Al-18Si-1La-0.5B合金的凝固过程中,初晶Si相可能以熔体中存在的 LaB_6 颗粒作为形核基底析出,由于初晶硅形成温度区间较宽,初晶硅容易长大, LaB_6 颗粒抑制初晶硅长大的作用不明显。随着初晶Si的长大,固液界面前沿的 LaB_6 颗粒或是被固液界面俘获而存留在初晶Si内部,或是被固液界面不断推移而最后存留于初晶Si相的表面。随着剩余液相成分变为共晶成分,共晶Si作为领先相以 LaB_6 颗粒为形核基底而析出生长,随后共晶Al形核生长,因而微观组织中 LaB_6 颗粒与Si相(包括初晶Si和共晶Si)的分布具有强烈的相关性。共晶硅形成温度区间窄,以 LaB_6 颗粒为形核基底的共晶硅数量短时间内激增,故而Al-18Si-1La-0.5B合金中共晶硅形貌表现为数量多,晶粒细小。

(a) 初晶Si附近 LaB_6 形貌

(b) B区域的EDS分析结果

(c) 区域C的选区电子衍射

(d) 区域D的选区电子衍射

图8 Al-18Si-1La-0.5B合金微观组织的TEM分析

Fig. 8 TEM analysis of Al-18Si-1La-0.5B alloy

3 结论

(1) 在亚共晶Al-Si合金的凝固过程中, La、B元素的添加能够有效地细化初生 α -Al,使初生 α -Al枝晶转变为细小、均匀的等轴晶,但当合金中存在Ti元素时,则La、B元素对初生 α -Al的细化作用受到抑制。

(2) 在过共晶Al-Si合金的凝固过程中, La、B元素的添加生成了第二相 LaB_6 颗粒, LaB_6 相的密排面 $\{110\}$ 与Si相的密排面 $\{111\}$ 之间具有良好的晶体学位关系, LaB_6 可能作为初生Si相以及共晶Si相的形核基底,促进形核。

参考文献:

- [1] 左秀荣, 李立祥, 仲志国. Ti、B、Sr、RE联合细化及变质对A356铝合金微观组织的影响 [J]. 铸造技术, 2007 (1): 57-59.
- [2] 倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 等. 稀土熔剂对A356铝合金的作用 [J]. 中国有色金属学报, 2001 (4): 547-552.
- [3] LI B, WANG H, JIE J, et al. Effects of yttrium and heat treatment on the microstructure and tensile properties of Al-7.5Si-0.5Mg alloy [J]. Materials & Design, 2011, 32 (3): 1617-1622.
- [4] GAO Z, LI H, LAI Y, et al. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 580: 92-98.
- [5] TSAI Y C, CHOU C Y, JENG R R, et al. Effect of rare earth elements addition on microstructures and mechanical properties of A356 alloy [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2011, 24 (2): 83-87.
- [6] 孔凡校. P、Sr、RE变质对过共晶Al-Si合金组织形态的影响 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2011 (12): 46-49.
- [7] 刘相法, 边秀房, 杨阳, 等. AlTi₃B1 中间合金中TiAl₃形态形成规律的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 1997 (5): 4-6.
- [8] 丁海民, 刘相法, 于丽娜. Zr和Mn对Al-Ti-B中间合金的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2007 (5): 390-392.
- [9] 范广新, 王明星, 刘志勇, 等. 加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其衰退行为的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2004 (9): 1557-1563.
- [10] 孝云祯, 马宏声, 路贵民, 等. Al-Ti-B晶粒细化合金中的有效形核相 [J]. 中国有色金属学报, 1997 (3): 140-142.
- [11] 王丽, 边秀房, 孙益民. 硼对亚共晶Al-Si合金的细化作用 [J]. 中国有色金属学报, 1999 (4): 714-718.
- [12] 王芳, 王明星, 李云良, 等. Al-B中间合金对铝合金晶粒的细化机理 [J]. 中国有色金属学报, 2008 (6): 974-979.
- [13] CHEN Y, PAN Y, LU T, ET al. Effects of combinative addition of lanthanum and boron on grain refinement of Al-Si casting alloys [J]. Materials & Design, 2014, 64: 423-426.
- [14] GREER A L, COOPER P S, MEREDITH M W, et al. Grain refinement of aluminium alloys by inoculation [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5 (1-2): 81-91.
- [15] JOHNSON M L, BACKERUD G K. Sigworth study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24 (2): 481-491.
- [16] 李鹏廷. 铝熔体中原位生成TiB₂与LaB₆的生长机制及控制 [D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [17] KELLY P M, ZHANG M X. Edge-to-edge matching-The fundamentals [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37 (3): 833-839.
- [18] ZHANG M X, KELLY P M, EASTON M A, et al. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model [J]. Acta Materialia, 2005, 53 (5): 1427-1438.

Effect of Combined Modification of La and B on Nucleation of Primary Phase in Al-Si Cast Alloys

WANG Pei-pei, XIA Shao-hua, LI Chen-lin, ZHA Ming-hui

(CRRC Qishuyan Locomotive & Rolling Stock Technology Research Institute Co., Ltd., Changzhou 213011, Jiangsu, China)

Abstract:

The effects of the combined modification of La and B composite modification on the primary phase of Al-Si alloys were investigated by means of SEM, XRD and TEM. The results reveal that the primary α -Al phase in hypoeutectic Al-Si cast alloys can be effectively refined with the combinative addition of La and B since the LaB₆ phase was formed in Al-Si alloy melt, while the process can be suppressed by the addition of Ti due to the formation of TiB₂ phase. In the hypereutectic Al-Si alloys, the close-packed plane ($\{110\}$) of LaB₆ crystal has a good crystallographic relationship with the close-packed plane ($\{111\}$) of Si crystal, which means LaB₆ may act as the heterogeneous nuclei to promote the nucleation of Si phase.

Key words:

primary phase; Al-Si casting alloys; grain refinement; nucleation