

Mg 对 6061 再生铝合金凝固特性和热裂行为的影响

史明波¹, 李乘波¹, 杜 军¹, 何健松²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640; 2. 清远市正通金属制品有限公司, 广东清远 511515)

摘要: 利用约束杆模具测试不同Mg含量(0.9%, 1.0%, 1.2%, 1.4%和1.7%)对6061再生铝合金热裂敏感性(HTS)的影响, 采用双电偶热分析法研究6061再生铝合金凝固行为、凝固过程特征温度等。试验结果表明, 合金热裂敏感性随着Mg的加入先减小后增大; 在Mg含量为1.2%时, 合金有最小的热裂敏感性。Mg的加入促使初生 α -Al、 $Al_{13}Fe_4$ 和 α -AlFeSi的析出温度降低, Mg_2Si 析出温度升高, 合金凝固温度区间 ΔT 和易脆温度区间 ΔT_v 均降低。6061再生铝合金热裂是合金在易脆温度区间 ΔT_v 收缩和共晶反应收缩共同作用的结果。合金Mg含量低时, ΔT_v 比较大, 凝固收缩应力大导致热裂敏感性大; 随着Mg含量增加, ΔT_v 减小, 凝固末期 Mg_2Si 相增多, 共晶转变收缩量大引起热裂。

关键词: 6061再生铝合金; 热分析; 热裂敏感性; 易脆温度区间

作者简介:

史明波(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究再生铝合金组织优化与控制。
E-mail: 1186974470@qq.com

通讯作者:

杜 军, 男, 教授, 博士。
电话: 020-87113597;
E-mail: jundu@scut.edu.cn

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)04-0361-06

基金项目:

企业委托项目(20172583)
基于6061再生铝制备高品质耐磨铝合金的关键技术开发。

收稿日期:

2019-12-27 收到初稿,
2020-02-23 收到修订稿。

铝合金以其显著的低密度、高比强度等特性被广泛应用^[1]。随着资源枯竭和环保压力日增, 铝合金的回收再利用迫在眉睫。以6061为典型代表的6XXX系变形铝合金市场占有率大, 回收量高。然而再生铝重熔后成分复杂, 铸造过程中容易产生的热裂缺陷是再生铝保级利用、提高生产成品率的瓶颈之一。

热裂是铸造生产中的常见的铸造缺陷, 一般发生在固相线附近的最后凝固阶段^[2-3]。对其形成机制, 研究者们先后提出了液膜理论^[4]、强度理论、晶间搭桥理论^[5]和凝固收缩补偿理论^[6]等。合金的化学组成密切影响着合金的晶粒尺寸、共晶组织分数及凝固行为等, 是引起热裂的关键因素之一。Sweet^[7]研究了Fe元素对6060铝合金热裂敏感性的影响, 结果表明当Fe含量为0.05%~0.15%时, 合金具有较大的热裂敏感性, 而当Fe含量大于0.22%时合金几乎没有热裂发生。Easton^[8]等人采用直接裂纹观测和修正的RDG热撕裂模型, 对三元Al-Si-Mg合金的热裂敏感性进行了研究, 当合金成分为0.2%Si-0.15%Mg时其热裂敏感性达到峰值, 随后又随着总溶质含量的增加而降低。Razaz^[9]等采用约束杆热裂模具法研究了AA3000合金的热裂敏感性, 试验发现Cu含量在0.3%~1.2%时合金热裂敏感性显著增加, 其原因在于Cu的添加增大了合金的凝固区间, 补缩效果差导致收缩孔隙率增加。

目前, 再生铝合金的研究大多聚焦于去除杂质、变质和性能改善等方面^[10-12], 对6XXX系再生合金凝固行为及热裂的研究较少。而Mg作为6XXX系(Al-Mg-Si)合金最重要的化学成分之一, 对合金的凝固过程及其行为具有重要影响。本文主要研究Mg元素的添加对6061再生铝合金凝固特性及热裂行为的影响, 对于再生铝铸造热裂控制, 为再生铝保级利用提供一定参考。

1 试验过程

1.1 材料制备

试验原材料为清远市正通金属制品有限公司提供的6061再生铝合金, 其主要成分如下: 0.9%Mg、0.69%Si、0.92%Fe、0.9%Cu、0.11%Mn、0.16%Zn, 杂质元素

低于0.3%。与商用6061铝合金相比, Fe和Cu的含量较高, Mg/Si偏低。利用纯Mg锭调整再生铝熔体中的Mg含量, Mg含量依次设定为0.9%、1.0%、1.2%、1.4%和1.7%。具体方法如下: 在电阻炉内升温熔化2 kg的6061再生铝合金, 当合金熔至半固态后加入用铝箔包裹的Mg块并用钟罩压入熔体中, 以减少烧损。待熔体温度升至720~740 ℃, 充分熔化后进行扒渣, 精炼除气, 720 ℃静置保温, 随后进行冷却热分析测量和热裂测试。

1.2 约束杆热裂测试系统

采用约束杆法评价合金的热裂倾向。图1分别是约束杆模具尺寸、模具实物及其铸件样品。模具材质为45号钢, 试验前需将模具预热到300 ℃。金属液通过直径20 mm的竖直浇道进入四根直径10 mm的水平浇道, 凝固形成约束杆, 其长度分别51 mm、89 mm、127 mm和165 mm。合金冷却过程中约束杆一端被直浇道约束, 另一端与直径为19 mm的球型型腔相连, 对收缩部分进行约束, 致使热节处产生热裂纹。计算热裂敏感性系数HTS, $HTS = \sum (f_{length} \cdot f_{location} \cdot w_{crack})$, 其中 f_{length} 为棒长影响因子, $f_{location}$ 为裂纹位置影响因子, w_{crack} 为裂纹大小因子, 具体计算方法参考文献[3, 13-14]。

1.3 热分析试验

为更好地揭示6061再生铝合金凝固过程, 采用双热电偶法采集并获得合金的凝固冷却曲线。双热电偶测试法在文献[15-18]中广泛采用, 具体为: 两个K型热电偶分别位于石墨坩埚中心和边缘的位置, 利用与热电偶相连的NI 9212温度采集系统采集相应位置的温度, 测试时用LabVIEW 2015软件将数据以图表形式呈现。每组试验重复三次以保证试验精度。使用Origin软件分析热电偶采集到的凝固冷却曲线, 并计算温度对凝固时间的一阶导数, 分析确定合金凝固特征参数, 如合金液相线温度、固相线温度/枝晶搭接点温度、第二相的生成温度等^[16]。为计算凝固过程中的固相分数需首先确定零基线, 该基线是合金凝固过程

中不发生任何相变的假想拟合线, 本文采用牛顿基线法确定^[17]。在凝固区间范围, 一阶导数曲线与牛顿零基线之间的面积即合金凝固相变释放的潜热, 通过积分计算得到每阶段合金的固相分数, 具体计算方式参考文献[16-18]。

1.4 断口观察及物相组成

截取热裂棒断裂试样, 利用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200)观测断口表面形貌, 分析再生铝合金凝固过程中裂纹扩展方式和残余液相补缩行为。采用X射线衍射仪(XRD, Philips X'pert MPD)检测6061再生铝合金的物相组成。

2 试验结果

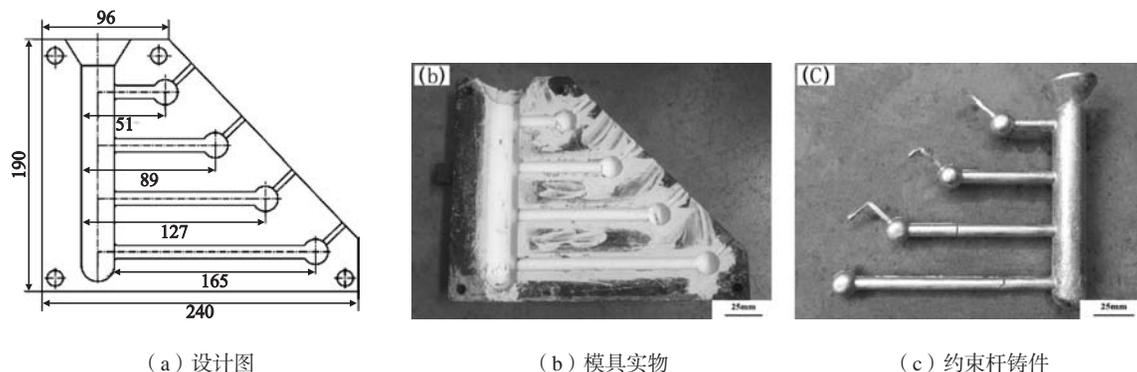
2.1 热裂敏感性与物相组成

图2所示为Mg含量对6061再生变形铝合金热裂敏感性的影响。结果表明: 随着Mg含量的增加, 合金热裂敏感性(HTS)先减小后增大。对于Mg含量为0.9%时的初始再生铝合金, 其HTS为178; 而当Mg含量增加到1.7%时, HTS为186; Mg含量为1.2%时, HTS最小为128。图1c所示为Mg含量为1.2%时的约束棒试样实物, 观察可见最长棒中间部分断裂, 次长棒中间半断裂、根部有微裂纹。

图3所示为不同Mg含量的6061再生铝合金XRD图谱。再生铝合金铸态样品中共有四种析出相, 分别为初生 α -Al、 $Al_{13}Fe_4$ 、 α -AlFeSi和 Mg_2Si 。Mg含量的增加对相组成没有影响, 但促进 Mg_2Si 和 $Al_{13}Fe_4$ 相析出量增多, α -AlFeSi相析出量减少。

2.2 凝固热分析

图4所示为不同Mg含量6061再生铝合金凝固冷却曲线分析结果, 包括冷却曲线、冷却曲线的一阶导数(dT/dt)、零基线以及固相分数。图4a为初始再生铝合金凝固热分析曲线, 在凝固区间内, 一阶导数线存



(a) 设计图

(b) 模具实物

(c) 约束杆铸件

图1 约束杆模具

Fig. 1 Constrained rod casting mold

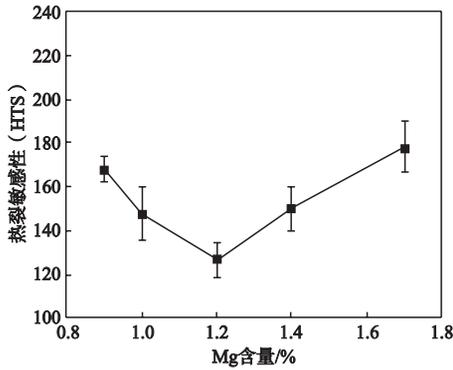


图2 Mg含量对6061再生铝合金热裂敏感性 (HTS) 的影响
Fig. 2 Effect of Mg content on hot tearing sensitivity of 6061 recycled aluminum alloy

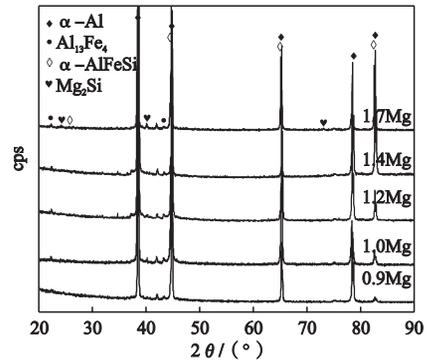


图3 不同Mg含量的6061再生铝合金XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of 6061 recycled aluminum alloys with different amounts of Mg

在4个明显的峰值，峰值是合金凝固过程发生相变释放潜热所致。结合图3合金的XRD图谱及相图分析，可以确定4个峰值依次对应为初生 α -Al、 $Al_{13}Fe_4$ 、 α -AlFeSi和 Mg_2Si 四种析出相。在非平衡凝固条件下，初始再生铝合金的凝固过程如下：合金熔体温度下降到650℃时发生 $L \rightarrow \alpha$ -Al的析出转变，潜热释放大，导致合金凝固冷却曲线出现一个冷却平台，冷却速度变缓，合金固相分数快速增加；熔体温度在640℃和609℃时分别析出 $Al_{13}Fe_4$ 相和 α -AlFeSi相；凝固末期，析出相减少，潜热释放量少，冷却速度加快，合金固相分数增长十分缓慢，直到晶间残余液相在555℃发生非平衡共晶反应 $L \rightarrow \alpha + Mg_2Si$ ，合金凝固结束。随着Mg含量的增加，见图4b和图4c，合金一阶导数也都只有四个峰值，但峰值的高度和位置发生改变。该结果和XRD分析一致，Mg的加入不影响相组成，但影响相的析出温度和含量。

表1汇总了不同Mg含量下合金凝固特征温度参数。Mg含量从0.9%增加到1.7%，初生 α -Al相的析出温度由650℃降低到644℃， $Al_{13}Fe_4$ 相的析出温度由640℃降低到633℃， α -AlFeSi相的析出温度由609℃降低到597℃，而 Mg_2Si 相的析出温度却由555℃上升到583℃，大幅上升了28℃，合金凝固区间 ΔT 由105℃降低至79℃，减少了26℃。通常认为合金凝固区间降低，热裂敏感性降低^[18]。

图5所示为不同Mg含量6061再生铝合金在脆性区域中固相分数曲线及温度范围。Clyne和Davies^[19]将固相分数 f_s 在0.9~0.99所对应区域称合金的脆性区域，本文将脆性区域所对应的温度区间定义“易脆温度区间”(ΔT_V)。随着合金中Mg含量增加到1.7%， ΔT_V 从71℃下降到36℃，显著降低。有研究进一步表明， ΔT_V 越小合金热裂敏感性越小^[6]。由图4固相分数曲线可以获得不同Mg含量6061再生铝合金 Mg_2Si 固相分数，如图6所示，随着Mg含量的增加，凝固末期 Mg_2Si 相的含量从1.2%快速增长到4.1%。

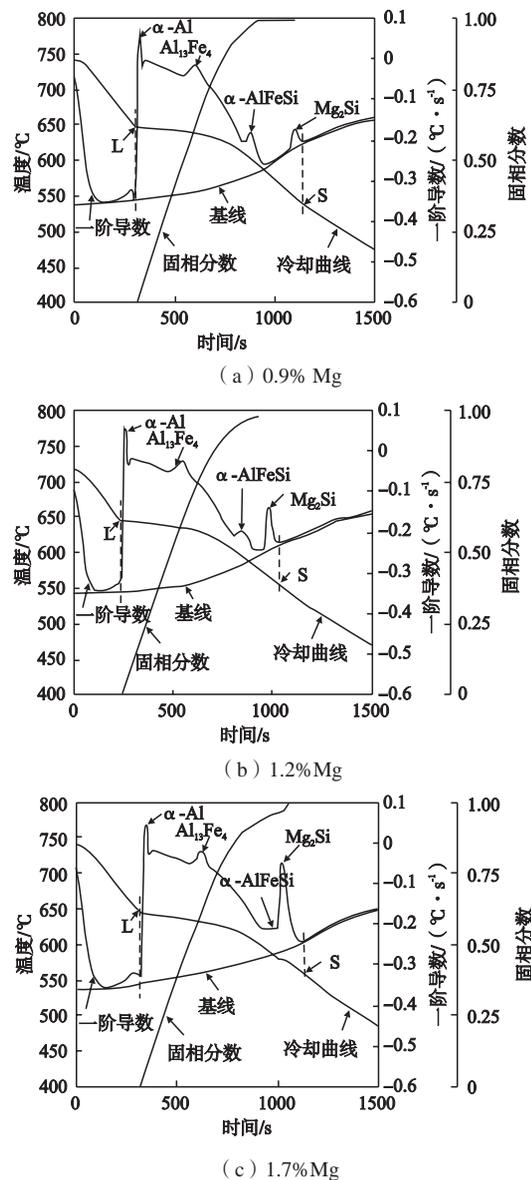


图4 不同Mg含量的6061再生铝合金凝固冷却曲线分析
Fig. 4 Solidification cooling curves of 6061 recycled aluminum alloys with different amounts of Mg

表1 不同Mg含量的6061再生铝合金凝固参数
Table 1 Solidification parameters of 6061 recycled aluminum alloys with different amounts of Mg

Mg含量 / %	第二相析出温度/°C				固相线温度/°C	ΔT_v /°C
	α -Al	$Al_{13}Fe_4$	α -AlFeSi	Mg_2Si		
0.9	650	640	609	555	545	105
1.0	649	639	607	564	554	95
1.2	647	637	605	572	558	89
1.4	646	636	600	580	563	83
1.7	644	633	597	583	565	79

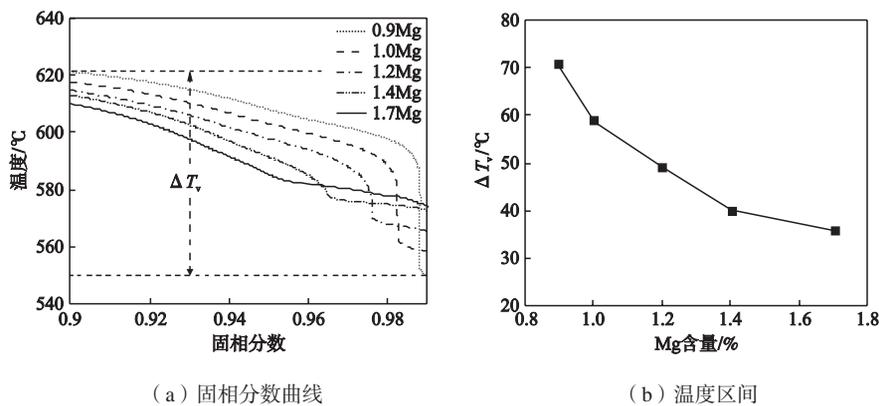


图5 不同Mg含量6061再生铝合金在脆性区域中固相分数曲线及温度区间

Fig. 5 Solid fraction curves and temperature range of 6061 recycled aluminum alloys with different amounts of Mg in vulnerable region

2.3 断口形貌分析

图7所示为不同Mg含量下约束棒断口表面形貌图。当Mg含量为0.9%时(图7a),其断口可明显观测到树枝状形态 α -Al基体,表面光滑,在部分基体晶粒表面分布少量共晶组织和第二相;当Mg含量为1.2%时,共晶组织逐渐增多,离散分布在基体晶粒表面(图7b);当Mg含量为1.7%时,断口表面越来越多的共晶组织,呈严重撕裂状,表面参差不齐,热裂纹沿晶界处的低熔点共晶组织扩展(图7c)。可以判断合金的断裂方式主要是沿晶断裂,并非穿晶断裂。

3 分析与讨论

热裂是合金在凝固末期产生的铸造缺陷。在凝固末期的脆性区域内,固相分数较大,少量残余液相主要位于枝晶间隙,凝固补缩受限。当收缩受到阻碍时,收缩应力增大引起枝晶分离,从而导致裂纹源沿晶界延伸形成宏观裂纹。易脆温度区间(ΔT_v)越大,凝固收缩应力也就越大,将会促进热裂产生^[6]。由图5可得,合金中Mg含量增加到1.7%, ΔT_v 下降了35°C,有利于减小热裂敏感性。

合金凝固末期发生的共晶反应,也是引起热裂的重要影响因素之一。图8所示为凝固末期共晶反应对热裂的影响示意图。当合金中Mg含量较低时,凝固末期合金接近完全凝固, α -Al基体晶粒紧密相连,残余液

相以颗粒状散乱分布在晶界处。冷却到一定温度,残余液相共晶转变成 Mg_2Si 相并放出热量。共晶反应速度快,由液相转变成固相发生较大收缩,而周围的基体晶粒收缩量小,晶间共晶收缩受到基体晶粒的阻碍产生收缩应力。 Mg_2Si 相含量少时,收缩应力小,基体固相晶粒可发生少量的变形来补偿收缩,降低热裂倾向。当合金中Mg含量进一步提高,残余液相含量增加,但整体未形成网状结构,仍不利于互相补缩。发生共晶反应,收缩应力提高,基体晶粒变形有限,脆性 Mg_2Si 相断裂,裂纹沿晶界扩展。但若共晶组织沿晶

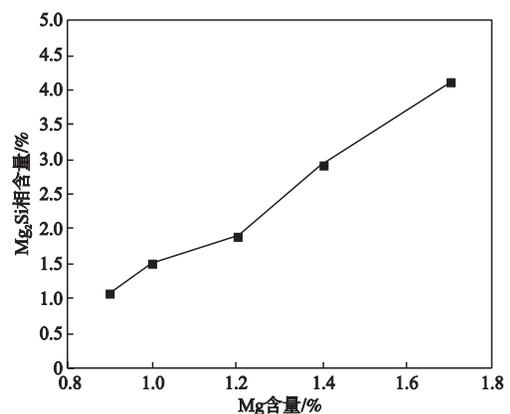
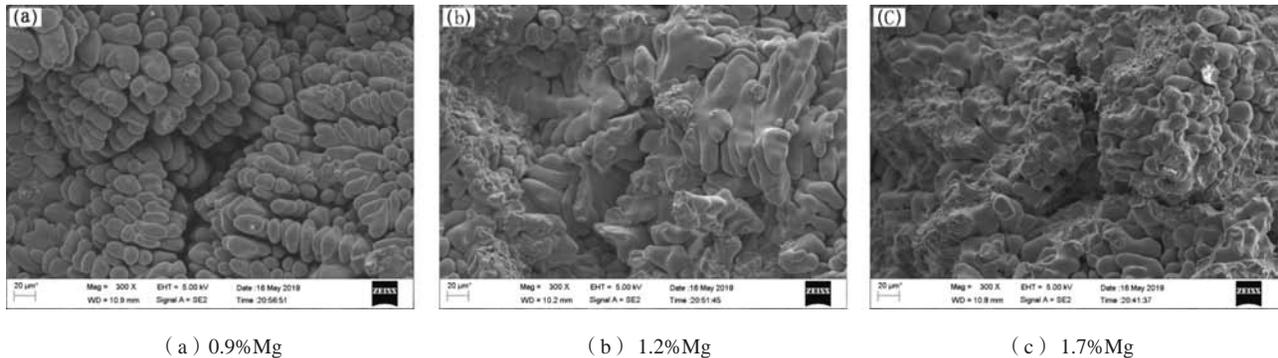


图6 Mg含量对6061再生铝合金中 Mg_2Si 相含量的影响
Fig. 6 Effect of Mg content on solid fraction of Mg_2Si phase in 6061 recycled aluminum alloy



(a) 0.9%Mg

(b) 1.2%Mg

(c) 1.7%Mg

图7 不同Mg含量的6061再生铝合金热裂断面SEM形貌

Fig. 7 SEM morphologies of hot-tearing fracture surface of 6061 recycled aluminum alloys with different amounts of Mg

界大量分布并形成网状结构,热裂敏感性会减小。

6061再生铝合金热裂应是易脆温度区间 (ΔT_V) 收缩和共晶反应收缩共同作用的结果。当Mg含量少时, ΔT_V 对热裂影响较大;随着Mg含量的增多,共晶反应收缩则逐渐成为主要影响因素。合金Mg含量为0.9%时, ΔT_V 为71 °C,根据凝固收缩补偿理论^[6],合金在脆性区域得不到补偿的收缩量大,收缩受阻产生的应力大,促使热裂敏感性大。由于Mg的含量低,凝固末期生成的 Mg_2Si 含量仅有1.2%,如图7a断面形貌所示,覆盖在基体晶面表面的共晶组织含量较少,则共晶转变时产生收缩量小,且可通过基体晶粒发生变形来调节。因此,初始再生铝合金热裂敏感性主要受 ΔT_V 的影响。当Mg含量增加到1.7%时, ΔT_V 减少到36 °C,易脆温度区间变窄引起的热裂敏感性小, Mg_2Si 含量却增加到4.1%,但凝固末期残余液相未形成完整的网状结构(图8b),而是如图7c所示局部相连,发生液固转变后产生大的收缩,基体晶粒难以协调,撕裂程度增加,共晶转变收缩行为成为引起热裂的主要因素。当Mg含量为1.2%时,合金的易脆温度区间 ΔT_V 为49 °C, Mg_2Si 含量为1.9%,两个参数在各合金中均偏小,综合作用致使热裂敏感性最小。因此,合金随着Mg含量增加,热裂敏感性整体先增加后降低。

4 结论

(1) 6061再生铝合金具有较大的热裂倾向。Mg元素对其热裂倾向有显著影响,随Mg含量增加其热裂

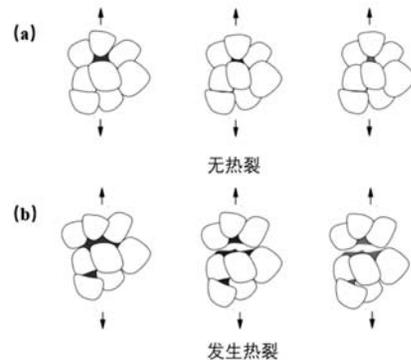


图8 凝固末期共晶反应对热裂的影响示意图

Fig. 8 Schematic diagram of hot-tearing formation at the end of eutectic reaction solidification

敏感性先降低后增加,当合金Mg含量为1.2%时具有最小的热裂敏感性。

(2) 6061再生铝合金凝固过程中主要包含4个析出相,分别为初生 $\alpha-Al$ 、 $Al_{13}Fe_4$ 、 $\alpha-AlFeSi$ 和 Mg_2Si 。加入Mg元素后,初生 $\alpha-Al$ 、 $Al_{13}Fe_4$ 和 $\alpha-AlFeSi$ 的析出温度降低, Mg_2Si 相的析出温度大幅升高,析出量增加,合金凝固区间 ΔT 和易脆温度区间 ΔT_V 均降低。

(3) 6061再生铝合金在Mg含量为1.2%时,易脆温度区间 ΔT_V 和 Mg_2Si 含量均相对较低,分别为49 °C和1.9%,脆性区补偿收缩和共晶转变收缩均相对较小,共同作用下使得合金具有最小的热裂敏感倾向。

参考文献:

- [1] 许国栋, 敖宏, 余元冠. 可持续发展背景下世界铝工业发展现状、趋势及我国的对策 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22 (7): 2040-2051.
- [2] 黄张洪, 张燕, 陈荣石, 等. Mg-Zn-Y-Zr合金热裂敏感性的研究 [J]. 铸造, 2009 (8): 21-25.
- [3] ESKIN D G, SUYITNO, KATGERMAN L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys [J]. Progress in Materials Science, 2004, 49 (5): 629-711.
- [4] DELIA F, RAVINDRAN C, SEDIKAKO, D, et al. Hot tearing mechanisms of B206 aluminum-copper alloy [J]. Materials & Design, 2014, 64: 44-55.

- [5] 王业双, 王渠东, 丁文江, 等. 合金的热裂机理及其研究进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2000 (2): 48-50.
- [6] 丁浩, 傅恒志, 刘忠元, 等. 凝固收缩补偿与合金的热裂倾向 [J]. 金属学报, 1997, 33 (9): 921-926.
- [7] SWEET L, EASTON M A, JOHN A. Taylor, et al. Hot tear susceptibility of Al-Mg-Si-Fe alloys with varying iron contents [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44 (12): 5396-5407.
- [8] EASTON M A, WANG H, JOHN G, et al. Observation and prediction of the hot tear susceptibility of ternary Al-Si-Mg alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43 (9): 3227-3238.
- [9] RAZAZ G, TORBJÖRN CARLBERG. Hot tearing susceptibility of AA3000 aluminum alloy containing Cu, Ti, and Zr [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2019, 50 (7): 842-854.
- [10] HU Z, HONG Y, RAO Y S, et al. Influence of samarium content on microstructure and mechanical properties of recycled die-cast YL112 aluminum alloys [J]. China Foundry, 2015, 12 (4): 269-276.
- [11] 孙德勤, 朱苏, 吴培君. 改善铝合金中富Fe相析出形态的技术进展 [J]. 铸造, 2018, 67 (1): 20-23.
- [12] 丁清伟, 任欣, 黄同斌, 等. 不同晶粒细化剂及其对7050铝合金细化效果对比研究 [J]. 铸造, 2014 (12): 1259-1262
- [13] 石磊. Al-10Si-2Cu合金共晶团的细化及其对热裂敏感性的影响 [D]. 济南: 山东大学, 2015.
- [14] 张兴孟, 毛卫民, 朱文志. Zn、Mg、Cu对7075铝合金热裂性能和组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34 (12): 1336-1339.
- [15] YANG L, LI WF, DU J, et al. Effect of Si and Ni contents on the fluidity of Al-Ni-Si alloys evaluated by using thermal analysis [J]. Thermochimica Acta, 2016, 645: 7-15.
- [16] STEFANESCU D M. Thermal analysis-theory and applications in metal casting [J]. International journal of metal casting, 2015, 9 (1): 7-22.
- [17] CRUZ H, GONZALEZ C, JUÁREZ A, et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 178 (1-3): 128-134.
- [18] EMADI D, WHITING L V, NAFISI S, et al. Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81 (1): 235-242.
- [19] CLYNE T W, DAVIES G J. The influence of composition on solidification cracking susceptibility in binary alloy systems [J]. Brit Found, 1981, 74: 65-73.

Effect of Mg Addition on Solidification Characteristics and Hot Tearing Behavior of 6061 Recycled Aluminum Alloy

SHI Ming-bo¹, LI Cheng-bo¹, DU Jun¹, HE Jian-song²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. Qingyuan Zhengtong Metal Products Limited Company, Qingyuan 511515, Guangdong, China)

Abstract:

The effect of Mg content (0.9%, 1.0%, 1.2%, 1.4%, 1.7%) on hot tearing sensitivity (HTS) of 6061 recycled aluminum alloy was systematically investigated by using the constrained rod casting mold. The solidification behavior and characteristic temperatures during the solidification of 6061 recycled aluminum alloy were studied by the double thermocouples thermal analysis. The experimental results show that the hot tearing sensitivity first decreases and then increases with increasing Mg content. The alloy has minimal hot tearing sensitivity when the Mg content is 1.2%. The addition of Mg can decrease the precipitation temperature of primary α -Al, Al₁₃Fe₄ and α -AlFeSi phase and increase the precipitation temperature of Mg₂Si phase, thereby shortening the solidification temperature interval ΔT and the vulnerable region temperature interval ΔT_v . The hot tearing sensitivity of 6061 recycled aluminum alloy is the result of the combination of shrinkage in the vulnerable region temperature range ΔT_v and shrinkage in the eutectic reaction. When the Mg content is low, ΔT_v is relatively large, and the sensitivity to hot tearing is large due to the large solidification shrinkage stress. As the Mg content increases, ΔT_v decreases and the amount of Mg₂Si phase increases at the end of solidification. Therefore, a large amount of eutectic transformation causes hot tearing.

Key words:

6061 recycled aluminum alloy; thermal analysis; hot tearing sensitivity; vulnerable region temperature interval