

稀土元素对 Sr 变质 Al-Si 合金组织的影响

哈尔滨工业大学 桂满昌 贾均 陈玉勇 李培杰 赵九洲

本文试验研究了低量的添加稀土 La 和混合稀土对 Sr 变质的铸造 AlSi7Cu2Mg 合金组织的影响。研究分析发现在稀土元素和 Sr 之间存在相互作用,形成一种同时富稀土元素和 Sr 的复杂成分化合物。它降低了 Sr 有效变质含量,结果在一些程度上对 Sr 变质 Al-Si 合金组织产生影响。

关键词: Al-Si 合金, 稀土, Sr 变质, 合金组织

The Influence of La and RE Elements on Sr-modified Structure of Cast AlSi7Cu2Mg Alloy

Gui Manchang Jia Jun Chen Yuyong Li Peijie Zhao Jiuzhou
(Harbin Institute of Technology)

This paper has studied the influence of low level of La (RE) on Sr-modified structure of Al-Si7Cu2Mg cast alloy. The interaction between La (RE elements) and Sr has been analyzed with electronic probe, to be found to form a complex compound containing Sr, La etc. elements. It decrease Sr effective modification level, resulting in some effects on Sr-modified structure.

Key Words: Al-Si Alloys, RE, Sr-Modification, Structure of Alloy

一、前言

近年来, Al-Si 合金的 Sr 变质已被广泛地研究和应用^[1-3]。Sr 变质与 Na 变质具有相似的效果,对冷却速度不敏感,同时具有变质有效期长、操作方便、不污染熔炼工具等优点。稀土元素也具有变质作用,同时还具有除气、细化、合金化作用^[4]。稀土和 Sr 对铸造 Al-Si 合金协同变质作用文献^[5]已作报道。本文在砂型条件下,考察作为合金化作用的微量稀土添加元素对 Sr 变质 Al-Si7Cu2Mg 铸造合金组织的影响。

二、试验条件和方法

试验原料: 纯 Al (99.7%), Mg (99.9%), Al-8% La, Al-10% RE, Al-5% Sr, Al-12% Mn, Al-50% Cu。合金用石墨坩埚在 SG12-5 型电阻炉中熔化。

电子成分分析在 GCXA-733 型电子探针仪器上进行。每次试验合金熔化为 2kg, Al-Sr 合金在压 Mg 前加入,加 Mg 后再放入 Al-La (或 Al-RE) 合金,浇注前用 Ar 气精炼 10min,浇注温度 730℃。在加稀土元素前后分别浇注 $\phi 20\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的试样,用作组织分析。试验合金成分见表 1。

表 1 试验合金成分

元素	Si	Cu	Mg	Fe	Ti	Mn
含量 (wt%)	7.04	1.77	0.4	0.17	0.2	0.25

三、试验结果与分析

试验选择了单稀土元素 La 和混合稀土,对该两种类型的稀土分别进行了考察。

1. 不同的稀土添加量相同 Sr 量的变质组织

试验中 Sr 的加入量保持不变为 0.04%。Al-La 中间合金按照 La 的添加量分别为 0.04%、0.06% 和 0.12% 的重量加入。表 2 表示这些试验获得的变质情况。

表 2 添加 La 前后 0.04% Sr 变质组织

添加量 (wt%)	组织情况	
	加 La 前	加 La 后
0.04	充分变质	充分变质
0.06	充分变质	部分变质
0.12	充分变质	没变质

图 1 是 0.04% Sr 分别添加 0.04%、0.06% 和 0.12% La 以后 Si 的变质组织。可见加入 0.12% La 后 Si 完全为针状态。

我们用 Al-RE 中间合金代替 Al-La 合金重复上面的试验,得到的结果和上述是一致的。

2. 相同的稀土添加量、不同的 Sr 量变质组织

在这一组试验里,保持恒定的稀土加入量,选择的稀土添加量为 0.12% (La 或者混合稀土)。Sr 的加入量选

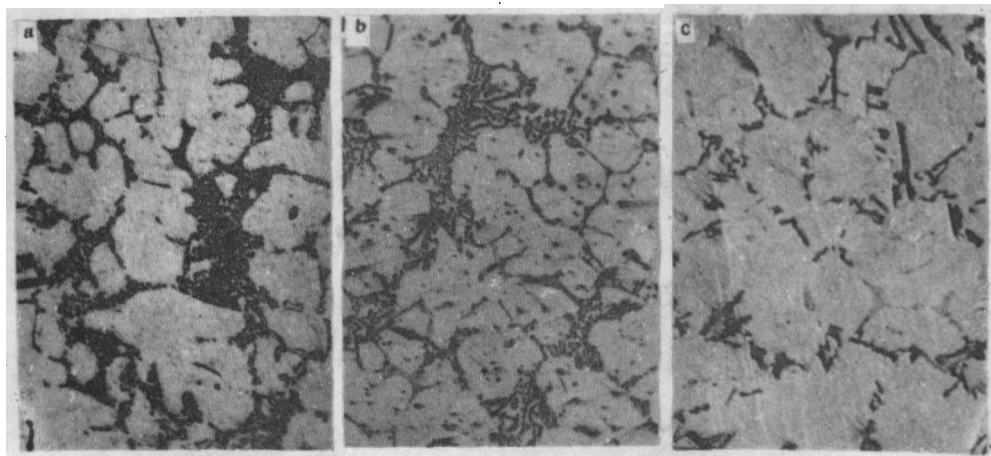


图1 不同的 La 添加量对 0.04% Sr 变质组织的影响 ×200

(a) 0.04% La (b) 0.06% La (c) 0.12% La

择三个等级分别是 0.04%, 0.06% 和 0.08%。表 3 列出相应的试验结果。

表 3 不同 Sr 添加量加稀土前后变质组织

添加量 (wt%)	组织情况	
	加稀土前	加稀土后
0.04	充分变质	没变质
0.06	充分变质	部分变质
0.08	充分变质	充分变质

微量稀土元素为什么对 Sr 变质组织产生这些影响, 下面给予分析研究。文献 [6] 对两组元 Sr 和 La 系进行

了较详细的研究, 指出 Sr 和 La 之间不能形成二元化合物。然而, 在目前试验的试样中, 用电子探针分析发现, 在富 La 的针状相中也有 Sr 的富集, 同时还富含 Al、Si、Cu、Fe、Mn 等元素, 这说明稀土元素和 Sr 在这种条件下能相互作用, 形成一种多元的成分复杂的化合物。正是由于它们之间的作用, 而导致了变质组织的变化。图 2 是试样中几种成分电子探针线扫描照片, 线扫描中 4 条线由下至上分别是 La、Cu、Mg、Sr。可见这几种元素几乎同时富集。进一步定量分析表明, 富稀土化合物成分没有特定的配比, 含有元素的种类也不完全相同, 反映出稀土作用的复杂性。

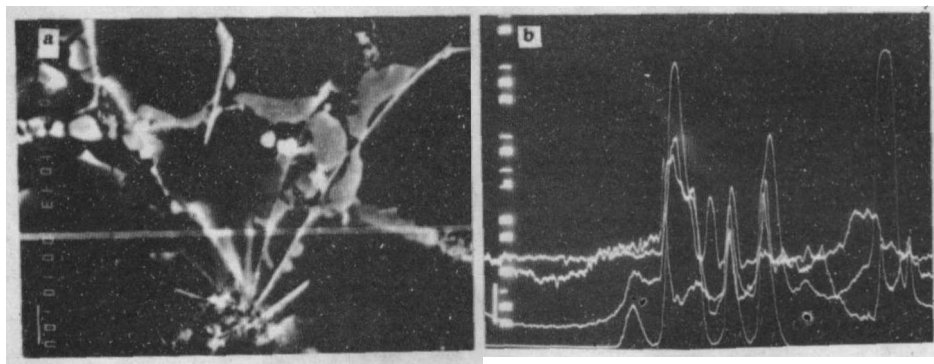


图 2 稀土 La 和 Sr 成分线扫描照片

(a) 二次电子像 (b) 对应 (a) 的成分线扫描

稀土元素的变质作用对冷却速度很敏感, 在砂型条件下没有好的共晶 Si 变质效果, 另外用 Al-稀土合金变质要求稀土元素加入量在 0.5% 左右, 因此, 在目前的试验中添加的微量稀土元素几乎不能起变质作用, 而起变质作用的是 Sr。由于 Sr 和稀土元素之间形成了复杂的化合物, 它消耗了一部分起变质作用的 Sr 原子, 结果降低了有效的 Sr 变质质量。稀土元素消耗活性 Sr 量的大小和

稀土元素自身加入量密切相关。同时 Sr 变质要获得好的变质效果应具有一定的含量, 正是由于这两方面的作用, 才导致试验中出现变质效果不稳定的结果。

0.04% Sr 变质组织在添加 0.04% La (或混合稀土) 以后仍然保持充分的变质效果, 这是由于尽管稀土元素消耗了一部分 Sr 原子, 但熔体中剩余活性 Sr 原子的量

(下转第 9 页)

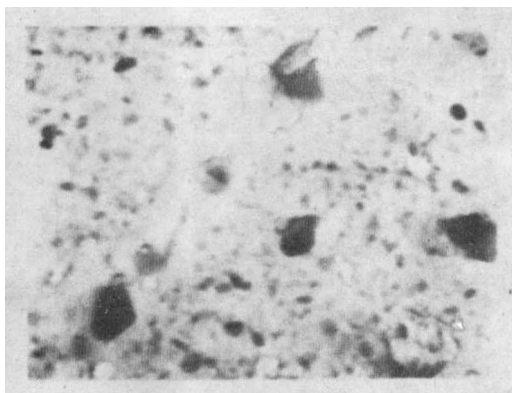


图7 含铜0.39%的Al-Zn-Mg-Cu合金的晶界沉淀相 80000×

van 的分析,无沉淀带内部铜的分布是均匀的^[6],由于晶界电位的提高,使晶界阳极溶解的极性减弱^[7];其次是少量的铜溶于 $MgZn_2$ 相中,也提高了该相的电位,使晶界沉淀的 $MgZn_2$ 相的阳极溶解速度减小,提高了应力腐蚀抗力;第三 Sarkar 还认为,加铜后使形变由非均匀转变为均匀,减少了晶界的应力集中,因而不产生应力腐蚀开裂^[7,8]。含铜量高的合金,有产生晶间腐蚀倾向,但不一定产生应力腐蚀^[2],因为晶间腐蚀不是产生应力腐蚀的直接原因。

由于铜在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中有双重作用,有利的一面也有不利的一面,一般应以具有高的应力腐蚀抗力但不产生过剩的含铜相为宜。通常铜含量应随锌含量的提高而提高,但上限大多不超过 2%或在 2%左右,对于中等强度的合金,一般采用低的铜含量,以提高其工艺性能和抗蚀性能。

四、结 论

1. 微量稀土元素添加到 Sr 变质的 $AlSi7Cu2Mg$ 铸造合金熔体中,会形成一种同时富稀土元素和 Sr 的复杂化合物。
2. 复杂化合物降低 Sr 有效变质质量,因而不同程度地影响在砂型条件下的 $AlSi7Cu2Mg$ 变质组织。
3. 对某一确定的微量稀土元素添加量,要获得充分的变质组织,需要一个最低的 Sr 添加量,这个量要高于

四、结 论

1. 在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中,铜有一定的强化作用,但不大,因为它是固溶强化方式,铜不参加时效强化。
2. 在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中,铜对提高应力腐蚀抗力有着非常重要的作用,应力腐蚀寿命随铜含量的提高急剧增长。
3. 在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中,随着铜含量的提高,增加了点腐蚀倾向,当铜含量大于 1%时,点腐蚀明显加重。
4. 在该系合金中,随着铜含量的提高增加了晶间腐蚀倾向,当铜含量 > 1%时,这种倾向更加显著。
5. 铜在 Al-Zn-Mg-Cu 系合金中具有双重作用,铜含量的选择必须根据合金的用途、特点和锌含量的高低来决定。

参考文献

1. H. H. 弗利德良捷尔,《高强度变形铝合金》,P141~148
2. 《有色冶金动态》,1983年10月第8期
3. F. S. Lin [美],《Materials Science and Engineering》,1980, Vol. 43, No. 1, 65~76
4. H. H. 弗利德良捷尔,《高强度变形铝合金》,P107
5. A. J. Bryant, J. Inst. Metals, 94 (1966) 98
6. M. Raghavan [英],《Metallurgical Transactions》1980, Vol. 11A, No. 6, 993~999
7. B. Sarkar, Georgia Inst. of Tech. Diss. Abstr., 1980 40 (11) 123

不加稀土元素所要求的对应 Sr 的加入量。

参考文献

1. T. J. Hurley and R. G. Atkinson, Effects of modification Practices on Aluminum A356 alloys, AFS Transaction, 1985, V. 93, 291~296
2. B. Closset and S. Kitaoka, Evaluation of Strontium modifier for Al-Si Casting alloys, AFS Transaction, 1987, V. 95, 233~240
3. B. Closset and J. E. Gruzleski, Structure and properties of hypoeutectic Al-Si-Mg alloy modified with pure strontium, Metall. Transaction A, 1982, V. 13A, 945~951
4. 潘复生等,稀土铝合金中稀土作用的研究现状和展望,兵器材料科学与工程,1992, No. 2, 17~26
5. 张绍兴,稀土及铈对铸造铝硅合金的协同变质作用,材料工程,1990, No. 4, 24~27
6. 马尔科娃等,稀土金属合金,国防工业出版社,1985, 9