

## 受控扩散凝固制备过共晶 Al-Si 合金及其热力学分析

胡韶华<sup>1</sup>, 李元东<sup>1,2</sup>, 何明涛<sup>1</sup>, 索江龙<sup>1</sup>, 马 颖<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;  
2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

**摘要:** 采用液-液混合受控扩散凝固技术(CDS)制备过共晶 Al-20%Si 合金, 研究高硅合金温度对目标合金组织中初生硅的影响及混合过程中初生硅细化的热力学条件。结果表明: 采用液-液混合制备过共晶铝硅合金, 可以细化初生硅, 初生硅平均尺寸可达到 37 μm; 但随着高硅合金温度的升高, 初生硅的平均尺寸增加, 板条状和五瓣星状初生硅也增多, 当高硅温度超过 790 °C 时, 初生硅细化效果丧失。分析得出, 只有当混合前两种合金吉布斯自由能的加权平均值小于混合后目标合金在液相线的吉布斯自由能( $G_m^{\text{final,liquidus}} = -39.336\text{ kJ}$ )时, 初生硅才能得到明显的细化。

**关键词:** 过共晶 Al-Si 合金; 液-液混合; 受控扩散凝固(CDS); 初生硅相; 热力学

中图分类号: TG249; TG146.2 文献标志码: A

## Hypereutectic Al-Si alloy prepared by controlled diffusion solidification and its thermodynamic analysis

HU Shao-hua<sup>1</sup>, LI Yuan-dong<sup>1,2</sup>, HE Ming-tao<sup>1</sup>, SUO Jiang-long<sup>1</sup>, MA Ying<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;  
2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The hypereutectic Al-20%Si alloy was fabricated by liquid-liquid mixing of controlled diffusion solidification (CDS), and the effect of temperature of high silicon alloy on the microstructure of primary silicon phase and thermodynamic condition of primary silicon refinement in the mixing process were studied. The results show that the primary silicon can be refined obviously and the size of the primary silicon can reach 37 μm in the preparation of hypereutectic Al-20%Si alloy fabricated by liquid-liquid mixing. When the temperature of high silicon alloy increases, the primary phase size increases. When the high silicon temperature is over 790 °C, the refinement effect of primary silicon is lost. Additionally, when the Gibbs free energy of the liquids prior to mixing is less than the Gibbs free energy of the resultant liquid at its liquidus temperature ( $G_m^{\text{final,liquidus}} = -39.336\text{ kJ}$ ), the primary silicon phase will be refined obviously.

**Key words:** hypereutectic Al-Si alloy; liquid-liquid mixing; controlled diffusion solidification (CDS); primary silicon; thermodynamic

过共晶铝硅合金具有硬度高、线膨胀系数小、耐磨性好、密度低等优点, 是理想的汽车用活塞材料<sup>[1]</sup>。

但其未经变质处理的铸造组织中常出现粗大的板状初生硅和粗针状的共晶硅, 严重降低材料的力学性能<sup>[2]</sup>。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51064017)

收稿日期: 2013-03-14; 修订日期: 2013-06-05

通信作者: 李元东, 教授, 博士; 电话: 0931-2976795; E-mail: liyd\_lut@163.com

世界各国铸造工作者研究了减小初生硅相尺寸、改善其形貌和分布的有效措施。细化初生硅的方法总体上分为两种：一类是变质细化法，主要是通过添加P和稀土等<sup>[3-5]</sup>；另一类是改进铸造方法，如快速凝固、挤压铸造、喷射沉积、电磁搅拌等。扩散凝固(Diffusion solidification)是由LANGFORD等<sup>[6]</sup>在1978年提出的，最初是应用在铸钢上。后来经发展，LANGFORD等<sup>[7]</sup>又提出了受近代扩散凝固(Controlled diffusion solidification, CDS)的概念，也即受控扩散凝固。CDS技术是将两种不同成分、不同温度的合金熔体混合，最终凝固成同一成分目标合金的过程<sup>[8]</sup>。叶春生等<sup>[9-10]</sup>研究了不同成分的高、低温熔体混合对所得过共晶Al-17%Si合金微观组织的影响。张凤巍等<sup>[11]</sup>研究了高温Al-30%Si合金熔体和低温Al-7%Si合金熔体混合后浇铸得到的过共晶Al-Si合金显微组织及力学性能。目前，CDS大多只是停留在工艺参数及性能的研究上，对细化理论基础的研究较少。本文作者采用受控扩散凝固技术，通过液-液混合方式制备过共晶Al-20%Si合金，研究高硅合金温度对目标合金组织的影响，并从热力学的角度分析CDS过程中初生相的细化条件。

## 1 实验

实验所用两种母合金分别如下：1) Al-25%Si过共晶型合金，硅的质量分数为25%，余量为铝，液相线温度为754℃；2) ZL102，共晶温度为577℃。所制备的目标合金为Al-20%Si合金，液相线温度为688℃。

实验方案如图1所示。首先，根据母合金及目标合金中硅含量(20%Si)的要求进行计算得出：ZL102与Al-25%Si过共晶型合金的质量比为1:1.48，然后进行混合实验。将过共晶Al-25%Si合金在硅碳棒加热的高温电阻炉中经熔化、精炼、除气、除渣后降到设定温度。与此同时，将ZL102在坩埚电阻炉经熔化、精炼后保温，并将热电偶插入熔体中心部位进行测温；当Al-25%Si和ZL102两种熔体的温度分别达到设定温度时，将两坩埚从电阻炉内提出并迅速将Al-25%Si合金液倒入ZL102熔体中，同时，用热电偶进行测温，当温度达到浇注温度时将其浇注到金属型中成形得到d 15 mm×150 mm圆柱形锭料。最后，在4组实验所得铸锭相同位置分别切割取样得到d 15 mm×15 mm的小块。经磨抛处理后，用体积分数为0.5%的HF水溶液进行腐蚀，在MEF-3金相显微镜下观察、拍照。

经过深腐蚀的试样在JSM-6700型扫描电镜上进行电镜分析。

表1 各材料的预处理温度

Table 1 Treatment temperatures of materials

Experiment No.	Treatment temperature/°C		Pouring temperature/°C
	Al-25%Si	ZL102	
1	755	580	670
2	765	580	670
3	775	580	670
4	790	580	670

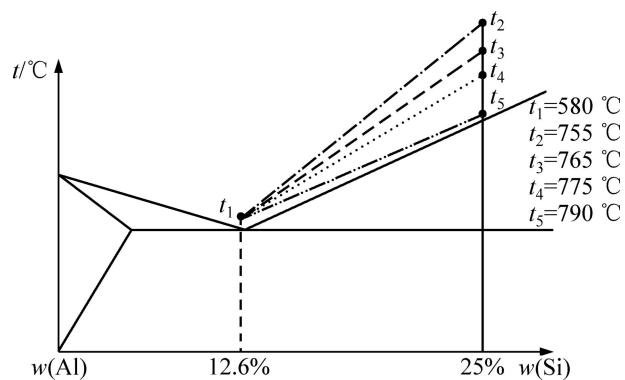


图1 液-液混合示意图

Fig. 1 Schematic diagram of liquid-liquid mixing

## 2 结果与分析

图2所示为传统铸造条件下Al-20%Si合金的微观组织。由图2可以看出，传统组织中初生硅大多呈粗大板条状和不规则多边形，且团聚现象明显，初生硅的平均尺寸为122 μm。

图3所示为不同高硅合金温度下液-液混合制备得到的Al-20%Si合金的显微组织。图3(a)所示为580

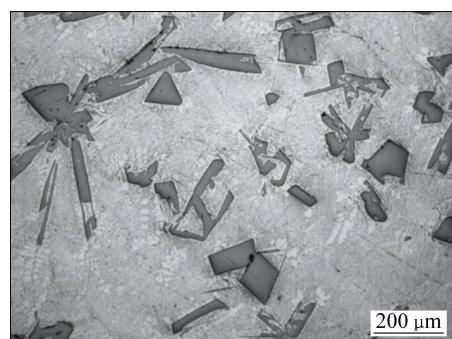


图2 传统铸造下Al-20%Si合金的微观组织

Fig. 2 Microstructure of Al-20%Si alloy during traditional casting

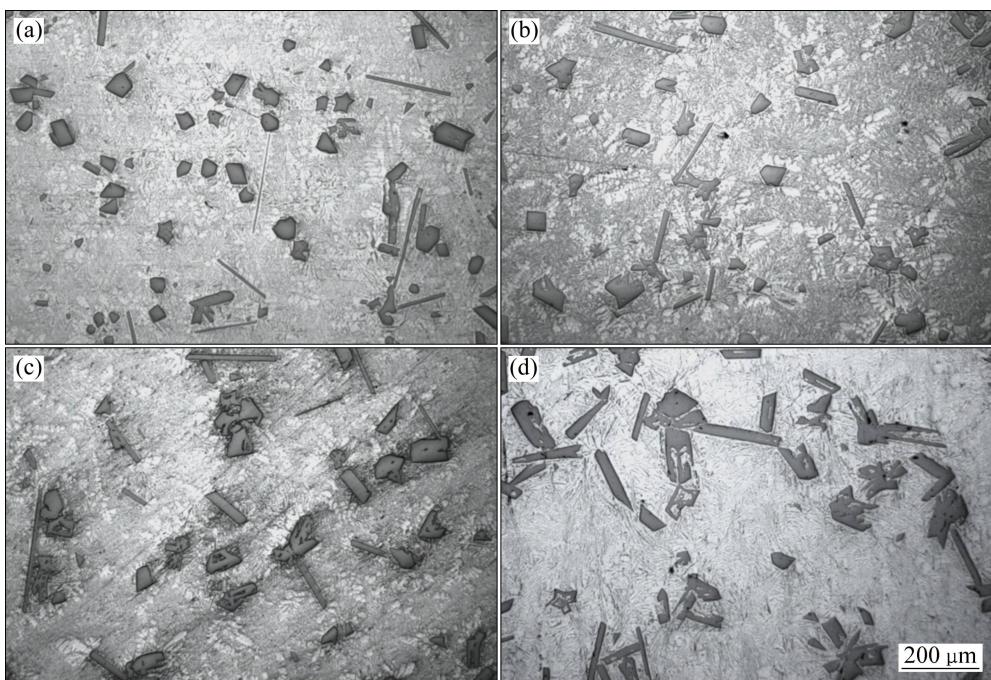


图 3 不同高硅合金温度下液-液混合制备 Al-20%Si 合金的微观组织

Fig. 3 Microstructures of Al-20%Si alloy fabricated by liquid-liquid mixing at different high Si alloy temperatures: (a) 755 °C; (b) 765 °C; (c) 775 °C; (d) 790 °C

℃的液态 ZL102 合金与 755 ℃的液态 Al-25%Si 合金混合后浇注得到的金相组织, 即实验 1。从图 3(a)中可以看到, 和传统铸造相比, 液-液混合后初生硅得到明显的细化, 平均尺寸为 37 μm, 并且形貌较为规整, 存在少量细小长条状的初生硅。图 3(b)所示为 580 ℃的液态 ZL102 合金与 765 ℃的液态 Al-25%Si 合金混合后浇注得到的金相组织, 即实验 2。从图 3(b)中可以看到, 初生硅和实验 1 的相比略有增大, 平均尺寸为 55 μm, 形貌变化不大, 也存在少量细小长条状的初生硅。图 3(c)所示为 580 ℃的液态 ZL102 合金与 775 ℃的液态 Al-25%Si 合金混合后浇注得到的金相组织, 即实验 3。从图 3(c)中可以看到, 初生硅尺寸明显增加, 平均尺寸为 70 μm, 有团聚现象产生, 并且初生硅大多为不规则的多边形。图 3(d)所示为 580 ℃的液态 ZL102 合金与 790 ℃的液态 Al-25%Si 合金混合后浇注得到的金相组织, 即实验 4。从图 3(d)中可以看到, 初生硅尺寸粗大, 平均尺寸为 94 μm, 团聚现象严重, 存在很多粗大的板条状初生硅, 还出现了类似于传统铸造中五瓣花状初生硅, 液-液混合细化效果丧失。

图 4 所示为不同高硅合金温度下液-液混合制备 Al-20%Si 合金的扫描电镜照片。从图 4 中可以看出, 液-液混合后得到的组织中共晶硅在基体中呈针状,

且随着高硅合金温度的升高, 共晶硅形貌变化不大。液-液混合时, 高温熔体温度下降, 低温熔体温度升高, 混合过程中可能改变的是初生相的形核和长大过程, 而共晶相的析出是在混合熔体内部温度和成分达到均匀一致之后, 混合过程对共晶相的生长行为似乎影响不大, 所以共晶硅呈针状。

图 5 所示为液-液混合过程中高硅合金温度变化对初生硅平均尺寸的影响。从图 5 中可以看出, 随着 Al-25%Si 温度的升高, 初生硅的平均尺寸逐渐变大, 从 37 μm 增加到 94 μm, 但和传统铸造相比, 液-液混合对初生硅仍然有明显的细化效果, 传统铸造中初生硅的平均尺寸为 122 μm, 而液-液混合得到的初生硅平均尺寸能达到 37 μm。总的来说, 液-液混合对初生硅有细化作用, 但母合金的温度对细化效果有较大影响。

金属熔体的结构会随熔体温度以及成分的差异而产生变化。熔体温度较高时, 合金中类固原子团簇不断被分解, 粒子的热运动剧烈, 形成的原子团簇的平均尺寸较为均匀, 熔体温度较低时, 形成大的原子团簇的几率越大, 微观结构也就越不均匀<sup>[12]</sup>。在受控扩散凝固混合过程中, 高温熔体由于被迅速冷却, 熔体内部原有的平衡状态被打破, 温度降低会使熔体中原子团簇的数目迅速增多且尺寸增大。反之, 低温熔体

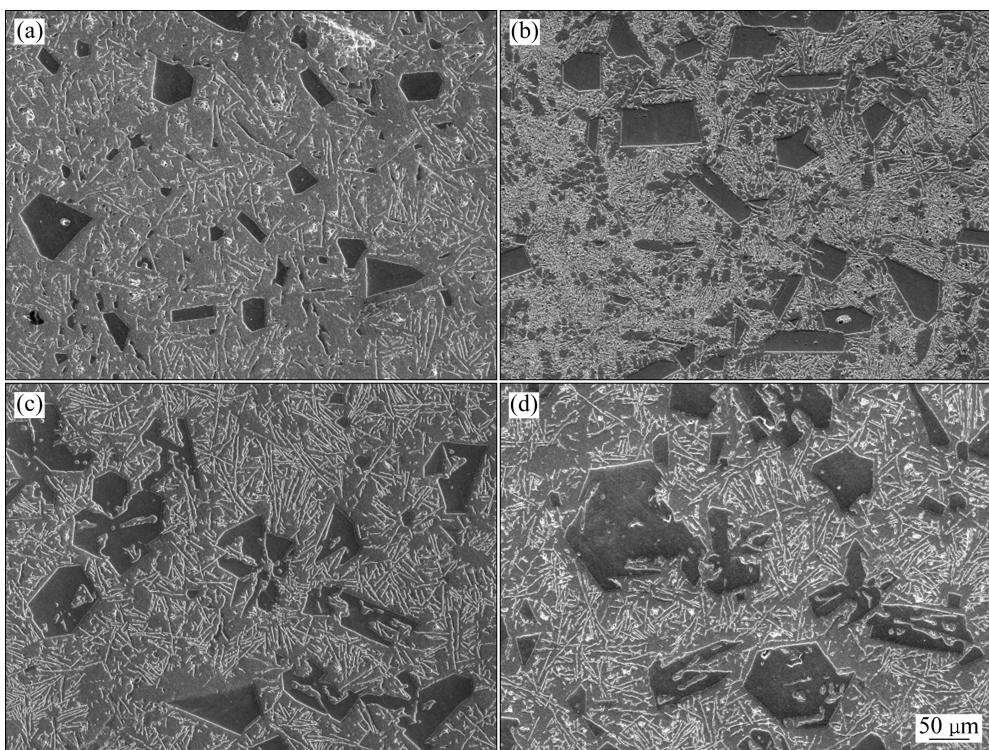


图4 不同高硅合金温度下液-液混合制备Al-20%Si合金的SEM像

**Fig. 4** SEM images of Al-20%Si alloy fabricated by liquid-liquid mixing at different high Si alloy temperatures: (a) 755 °C; (b) 765 °C; (c) 775 °C; (d) 790 °C

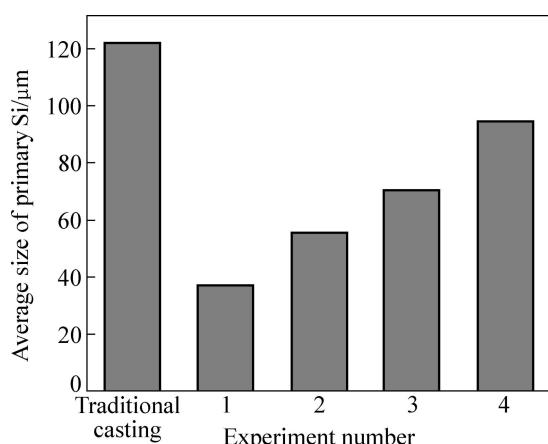


图5 液-液混合中高硅合金温度对初生硅尺寸的影响

**Fig. 5** Effect of high Si alloy temperature on size of primary Si in liquid-liquid mixing

由于吸收热量温度升高，低温熔体中原有的大尺寸原子团簇会因温度升高分散为数量更多、尺寸更小的原子团簇<sup>[13]</sup>。随着时间的延长，两种母合金通过一系列的质量、热量交换，形成温度场和浓度场均匀一的目标合金组织。随着温度的降低，所有原子团簇尺寸增大，逐渐达到临界晶核尺寸形成“准晶胚”，从而作为形

核质点，熔体中形核质点的大量增殖，有利于最终凝固组织的细化。

在液-液扩散凝固过程中，高硅合金的温度是影响初生硅细化效果的关键因素。当高硅合金温度较低时，如实验 1，混合后的平衡温度也较低，混合过程中产生的大量形核质点能稳定存在于熔体中，高的形核率最终导致初生硅的细化，如图 3(a)所示。当高硅合金温度略有增加时，如实验 2，混合后的平衡温度升高，晶核长大时间延长，最终初生硅尺寸变大，如图 3(b)所示。当高硅合金温度继续增加时，如实验 3，混合后产生的形核质点部分被重熔，晶核数量减少而生长时间延长使得最终初生硅粗大，如图 3(c)所示。当高硅合金温度过高时，如实验 4，混合后的平衡温度过高，这样在混合过程中产生的形核质点大部分被重新熔化，形核率较低，凝固过程类似于传统铸造，最终得到的组织中初生硅尺寸粗大，且形貌较差，如图 3(d)所示。

### 3 液-液混合过程中热力学分析

受控扩散凝固是一个熔体温度场和浓度场均匀化

的过程<sup>[14]</sup>。液-液混合是将一定温度的两种熔体混合在一起最终得到单一成分目标合金的过程。当将两种熔体混合时, 高温熔体温度会迅速降低, 低温熔体温度会迅速升高, 混合熔体温度介于两种母合金温度之间, 母合金温度对目标合金最终组织的影响较大。APELIAN 等<sup>[15]</sup>基于吉布斯自由能理论, 针对变形铝合金, 提出 CDS 工艺的应用判据。根据热力学第二定律, 在等温等压条件下, 一切自发过程都朝着自由能降低的方向进行, 对于变形铝合金的可控扩散凝固的形核, 这就要求混合前两种合金吉布斯自由能的加权平均值( $G_m^{\text{mix}}$ )小于混合后目标合金在液相线的吉布斯自由能( $G_m^{\text{final, liquidus}}$ ), 即

$$G_m^{\text{mix}} \leq G_m^{\text{final, liquidus}} \quad (1)$$

满足公式(1)时, 混合过程中产生的晶核能稳定存在, 最终达到细化效果。

如果混合前母合金(Al25%Si 和 ZL102)的质量分数分别为 $f_1$ 和 $f_2$ , 那么混合前两种合金的自由能的加权平均值 $G_m^{\text{mix}} = f_1G_1 + f_2G_2$ , 而热力学数据可以通过 Pandat 软件计算得到, 所以, 对于公式(1)可以进行定量分析。以 Al-Si 二元合金为例, 当以 ZL102 和 Al-25%Si 为母合金, Al-20%Si 为目标合金时, 图 6 所示为不同 Si 含量的 Al-Si 合金在其液相线的吉布斯自由能的连线, A 点和 B 点分别是 ZL102 和 Al-25%Si 在其各自液相线的吉布斯自由能, 在图中, 目标合金 Al-20%Si 纵轴与 AB 的交点 C 刚好是两者在液相线温度混合的吉布斯自由能的加权平均值 $G_m^{\text{mix}}$ , 而 D 点是目标合金 Al-20%Si 在其液相线的吉布斯自由能, C 点在 D 点之上, 数值上 $G_m^{\text{mix}} < G_m^{\text{final, liquidus}}$ , 满足公式(1)。

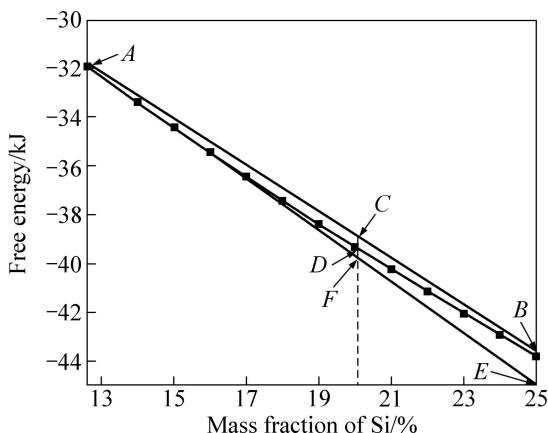


图 6 Al-Si 二元合金中不同 Si 含量在其液相线的吉布斯自由能

Fig. 6 Total free energy of Al-Si binary alloy with different Si contents at liquidus

当 Al-25%Si 温度升高, 吉布斯自由能由 B 点移至 E 点时, C 点移至 F 点, 而 F 点在 D 点之下, 数值上 $G_m^{\text{mix}} > G_m^{\text{final, liquidus}}$ , 不满足公式(1), 且 Al-25%Si 温度越高, F 点偏离 D 点越远, 说明混合后细化效果越差。

根据热力学条件可以判断, 只有在过冷熔体中, 尺寸较大的相起伏才有可能结晶转变为晶核, 这些原子集团在一定的过冷度下, 便迅速长大变成稳定的结晶核心。在高于液相线温度时, 不存在过冷, 只在均匀的相起伏, 无晶核形核。由热力学第二定律可知, 在等温等压条件下, 一切自发的过程都是朝着自由能降低的方向进行。对于变形铝合金在可控扩散凝固过程中的形核, 就要求混合前两种母合金的自由能的加权平均值( $G_m^{\text{mix}}$ )小于混合后目标合金在液相线的自由能( $G_m^{\text{final, liquidus}}$ ), 这样混合后产生的大量晶核才能稳定存在而达到细化初生硅的作用。因为 $G_m^{\text{mix}} = f_1G_1 + f_2G_2$ , 用 Pandat 软件计算所得到的吉布斯自由能如表 2 所示, 由于 ZL102 和 Al-25%Si 的质量比为 1:1.48, 所以 $f_1=0.403$ ,  $f_2=0.597$ 。通过表 2 的数据可以算出:,

$$G_m^{\text{mix}}(1) = f_1G_1 + f_2G_2 = -39.145\,84 \text{ kJ},$$

$$G_m^{\text{mix}}(2) = f_1G_1 + f_2G_2 = -39.620\,41 \text{ kJ},$$

$$G_m^{\text{mix}}(3) = f_1G_1 + f_2G_2 = -40.096\,73 \text{ kJ},$$

$$G_m^{\text{mix}}(4) = f_1G_1 + f_2G_2 = -40.814\,44 \text{ kJ}.$$

而目标合金 Al-20%Si 在其液相线的吉布斯自由能 $G_m^{\text{final, liquidus}} = -39.336\,60 \text{ kJ}$ , 可以看出, 随着母合金 Al-25%Si 温度的升高, 两种母合金的自由能的加权平均值 $G_m^{\text{mix}}$ 的数值越来越大, 只有第一组实验的自由能的加权平均值 $G_m^{\text{mix}}$ 数值上小于目标合金 Al-20%Si 在其液相线的吉布斯自由能, 而所得到的组织最好。母合金 Al-25%Si 温度越高, 其最终得到的目标合金的组织就越差, 当母合金 Al-25%Si 温度达到 790 °C 时, 所

表 2 Pandat 软件计算所得到的数据

Table 2 Data obtained by Pandat software

Alloy	$t/^\circ\text{C}$	$G/\text{kJ}$
ZL102	580	-32.151 39
Al-20%Si	688	-39.336 60
Al-25%Si	755	-43.871 32
Al-25%Si	765	-44.666 50
Al-25%Si	775	-45.464 62
Al-25%Si	790	-46.667 23

得到的 Al-20%Si 显微组织接近于传统铸造组织。综上所述, 液-液混合时, 只有在满足公式(1)的条件下混合后才能产生明显的细化效果。

## 4 结论

1) 采用液-液混合 CDS 制备过共晶 Al-20%Si 合金, 可以明显细化初生硅, 初生硅平均尺寸可达到 37  $\mu\text{m}$ , 且其形貌比较圆整。

2) 在液-液混合过程中, 高硅合金温度对初生硅细化效果有较大影响。当高硅温度升高时, 初生硅平均尺寸增大, 不规则形状的初生硅也随之增多; 当高硅温度超过 790  $^{\circ}\text{C}$  时, 初生硅细化效果丧失。

3) 当满足混合前两种合金的吉布斯自由能的加权平均值小于混合后目标合金在液相线的吉布斯自由能时, 混合后初生硅才能得到明显细化。

## REFERENCES

- [1] HOU Long-gang, CAI Yuan-hua, CUI Hua, ZHANG Ji-shan. Microstructure evolution and phase transformation of traditional cast and spray-formed hypereutectic aluminum-silicon alloys induced by heat treatment[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2010, 17(3): 297–306.
- [2] 全燕鸣, 周泽华, 张发英. 过共晶铝硅合金组织对切削加工性能的影响[J]. 机械工程学报, 1998, 34(1): 1–6.  
QUAN Yan-ming, ZHOU Ze-hua, ZHANG Fa-ying. Effect of structure of hypereutectic Al-Si alloy on machinability[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1998, 34(1): 1–6.
- [3] 何克准, 于福晓, 赵大志, 左良. 磷变质对 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 变形合金初晶硅形貌与室温拉伸性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2081–2087.  
HE Ke-zhun, YU Fu-xiao, ZHAO Da-zhi, ZUO Liang. Effects of phosphorus modification on morphology of primary silicon particles and mechanical properties of wrought Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(11): 2081–2087.
- [4] 姚书芳, 毛卫民, 赵爱民, 钟雪友. 铸造铝硅合金细化变质处理的研究进展[J]. 铸造, 2000, 49(9): 512–515.  
YAO Shu-fang, MAO Wei-min, ZHAO Ai-min, ZHONG Xue-you. The development of refining and modification of cast Al-Si alloy[J]. Foundry, 2000, 49(9): 512–515.
- [5] DAI Hong-shang, LIU Xiang-fa. Effects of individual and combined additions of phosphorus, boron and cerium on primary and eutectic silicon in an Al-30Si alloy[J]. Rare Metals, 2009, 28(6): 651–655.
- [6] LANGFORD G, CUNNINGHAM R E. Steel casting by diffusion solidification[J]. Metallurgical Transactions B, 1978, 9: 5–19.
- [7] LANGFORD G, APELIAN D. Diffusion solidification[J]. Journal of Metals, 1980, 32(9): 28–34.
- [8] 罗影, 李元东, 李夏, 马颖, 郝远. CDS 铸造过共晶铝硅合金组织及性能研究[J]. 铸造, 2012, 61(4): 373–377.  
LUO Ying, LI Yuan-dong, LI Xia, MA Ying, HAO Yuan. Study on the microstructures and property of hypereutectic Al-Si alloys by CDS casting[J]. Foundry, 2012, 61(4): 373–377.
- [9] 叶春生, 张新平. 熔体温度处理对初生 Si 相细化的研究[J]. 汽车工艺与材料, 2002(1): 25–27.  
YE Chun-sheng, ZHANG Xin-ping. The investigation of fine granular of primary Si phases by melt temperature treatment[J]. Automobile Technology and Material, 2002(1): 25–27.
- [10] 叶春生, 宋俊杰, 张新平, 潘治. 不同成分铝硅合金熔体混合对初生硅相细化的研究[J]. 铸造, 2002, 51(3): 145–147.  
YE Chun-sheng, SONG Jun-jie, ZHANG Xin-ping, PAN Ye. Investigation on refining granules of primary Si phase by melt mixing with different components of Al-Si alloys[J]. Foundry, 2002, 51(3): 145–147.
- [11] 张凤巍, 李智, 王建华, 苏旭平. 熔体混合对过共晶 Al-Si 合金细化的研究[J]. 热加工工艺, 2009, 38(19): 49–51.  
ZHANG Feng-wei, LI Zhi, WANG Jian-hua, SU Xu-ping. Investigation on refinement of hyper-eutectic Al-Si alloy by melt mixing[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(19): 49–51.
- [12] 周振平, 李荣德, 马建超, 王毅. 熔体混合对 Al-5%Fe 合金组织的影响[J]. 材料航空学报, 2005, 25(4): 6–9.  
ZHOU Zhen-ping, LI Rong-de, MA Jian-chao, WANG Yi. Effect of melt mixing on the microstructure in Al-5%Fe alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2005, 25(4): 6–9.
- [13] 李夏, 李元东, 马颖, 陈体军, 郝远. 混合方式对受控扩散凝固过共晶 Al-Si 合金初生硅相的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(12): 3033–3041.  
LI Xia, LI Yuan-dong, MA Ying, CHEN Ti-jun, HAO Yuan. Effect of mixing ways on primary silicon of hypereutectic Al-Si alloys during controlled diffusion solidification[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(12): 3033–3041.
- [14] SAHA D, SHANKAR S, APELIAN D, MAKHLOUF M M. Casting of aluminum based wrought alloys using controlled diffusion solidification[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(7): 2174–2180.
- [15] APELIAN D, MAKHLOUF M M, SAHA D. CDS method for casting aluminum-based wrought alloy compositions: Theoretical framework[J]. Materials Science Forum, 2006, 519/521: 1771–1776.

(编辑 李艳红)