



## 微量 Zr 对过共晶 Al-20Si 合金 微观组织和力学性能的影响

胡治流<sup>1</sup>, 韩振尧<sup>1</sup>, 唐 鹏<sup>1,2</sup>, 王 康<sup>3</sup>

- (1. 广西大学 资源环境与材料学院, 南宁 530004;
2. 广西大学 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 南宁 530004;
3. 东莞理工学院 机械工程学院, 东莞 523000)

**摘 要:** 利用光学显微镜、扫描电镜/能谱、X 衍射分析仪及力学性能测试等手段, 研究不同添加量的 Zr(0.15%, 0.3%, 0.45%, 0.6%)加入 Al-20Si 合金后对微观组织和力学性能的影响。结果表明: Al-20Si 合金中添加微量 Zr 能使合金中初生硅形态从粗多边形和星形细化为细小多面体形状, 并逐渐球化; 共晶硅形态从粗大片状、针状结构变为离散颗粒细纤维结构。当 Al-20Si 合金中的 Zr 添加量为 0.3%时, 其细化变质效果最明显, 初生硅平均长径比由 1.71 降至 1.26, 共晶硅平均长度由 20.6  $\mu\text{m}$  降至 8.7  $\mu\text{m}$ 。此时, 合金的拉伸强度和伸长率分别由初始的 89.4 MPa 和 0.67%增至 132.1 MPa 和 1.2%, 分别提高了 47.8%和 79.1%。从 XRD 和 EDS 分析结果可知, Al-20Si 合金中加入 Zr 元素形成了  $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{Zr}_3$  合金相。由断口分析可知, 添加 Zr 形成的  $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{Zr}_3$  相使合金颗粒弥散并形成了钉扎强化, 从而使其力学性能得到显著提升。

**关键词:** Al-20Si 合金; 微量 Zr; 第二相; 细化变质; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2019)-10-2266-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

近年来, 随着航空航天和汽车工业高速发展, 各种新型高功率的强增压内燃机不断涌现, 例如, 在内燃机中, 活塞、缸套、轴瓦等配件需在高温高压环境下长期工作<sup>[1-5]</sup>。在此应用背景下, 耐磨性好、热膨胀系数低、可铸造性强、比强度好的过共晶 Al-Si 合金得到了广泛研究<sup>[6]</sup>。Al-20Si 合金为典型的过共晶合金, 其铸态组织由粗大块状初生硅相和细长纤维状共晶硅相组成, 未经处理的铸态 Al-20Si 合金脆性大、力学性能较差。为提高 Al-20Si 合金性能, 有多种改善其合金中组织形态的研究被报道, 如高压铸造<sup>[7]</sup>、快速凝固技术<sup>[8]</sup>、熔体过热处理<sup>[9]</sup>等; 这些加工方法改变其组织形貌, 起到一定的强韧化效果, 但加工过程复杂, 成本较高, 工艺参数也难以控制, 且一旦操作不当, 甚至会降低合金的力学性能。

微合金化法是通过添加适量的微量元素调控组织形态, 因其工艺简单、有效和可控, 得到了广泛研究, 添加适量微量元素可使合金第二相形态改变, 实现变

质处理。LIN 等<sup>[10]</sup>研究发现在过共晶 Al-Si 合金中具有高熔点的含 Fe 金属间化合物可以改善高温下耐磨性。VONČINA 等<sup>[11]</sup>研究发现 Ce 在 Al-Si-Cu 合金中, 对  $\alpha(\text{Al})$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  共晶形态有影响, Ce 溶解于  $\text{Al}_2\text{Cu}$  相中形成非层状的不规则共晶组织。LIU 等<sup>[12]</sup>研究提出 Zr 可改善 Al-Si 合金力学性能, 但过量添加会形成  $\text{Al}_5\text{Si}_2\text{Zr}_3$  粗大相, 产生不利影响。GAO 等<sup>[13]</sup>研究表明  $\text{ZrAlSi}$  金属间化合物的析出降低了初生硅相的体积分数, 可提高高温力学性能。HU 等<sup>[14]</sup>研究发现微量 Sm 能有效细化 Al-Si-Cu 合金中的  $\alpha(\text{Al})$  枝晶和共晶硅相, 并使富铁相由汉字状转为板条状。李庆林等<sup>[15]</sup>报道混合稀土 Pr 和 Y 使合金中粗大的块状及五瓣星状初生硅变质为细小的块状和部分粒化并提高力学性能。邱智华等<sup>[16]</sup>报道 RE 改变 Al-20Si 合金初生硅颗粒的生长方式, 细化的晶粒及针状  $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$  相有提高了 Al-20Si 合金的力学性能。孙立明等<sup>[17]</sup>发现 Zr 可细化 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织, 并最终提高了合金的强

基金项目: 广西自然科学基金资助项目(2017GXNSFAA198271); 广西有色金属及特色材料加工重点实验室项目(GXYSYF1812); 广西教育厅科研项目(2018KY0034); 广西创新驱动项目(AA17202011-1); 东莞市社会发展(重点)项目(20185071401604)

收稿日期: 2018-09-03; 修订日期: 2018-11-29

通信作者: 唐 鹏, 讲师, 博士; 电话: 0771-3232200; E-mail: tp@gxu.edu.cn

度。在 Al-20Si 合金中添加 Zr 元素的研究取得一定的进展。刘扭参等<sup>[18]</sup>研究发现添加 Zr 元素可提高 Al-20Si 合金的力学性能。陈霖等<sup>[19]</sup>在 Al-20Si 合金中添加高含量 Zr (>1.0%, 质量分数, 下同), 初生硅颗粒尺寸变大, 生成  $\text{AlSi}_4\text{Zr}_5$  毒化形核核心, 并使其晶粒长大, 反而使 Al-20Si 合金力学性能下降。

迄今为止, 以微量形式把 Zr 元素添加进 Al-20Si 合金考察其对组织的影响效果的研究仍未见报道。基于此, 本文以熔铸法制备了五组 Al-20Si-xZr ( $x=0, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6\%$ )合金, 通过观察和统计微观组织的变化规律, 分析微量 Zr 元素对 Al-20Si 合金微观组织和力学性能的影响, 以期得到较高强度的 Al-20Si-xZr 合金。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及工艺

实验用合金材料均采购自四川兰德高科技产业有限公司, 过共晶铝硅合金为 Al-20Si 合金, 变质剂 Zr 以 Al-10Zr 中间合金加入铝熔体中(成分见表 1)。

表 1 Al-20Si 合金和 Al-10Zr 中间合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Al-20Si alloy and Al-10Zr master alloy

Material	Mass fraction/%						
	Si	Zr	Cu	Mn	Fe	impurity	Al
Al-20Si	19.54	-	1.23	0.41	0.47	0.1	Bal.
Al-10Zr	-	9.72	-	-	0.01	0.1	Bal.

采用 SG2-7.5-10 型电阻炉熔炼, 将 Al-20Si 合金在 740 °C 熔化并保温 10~15 min。放入经 200 °C 预热的 Al-10Zr 中间合金(Zr 与铝熔体的质量分数为 0.15%、0.3%、0.45%和 0.6%), 均匀搅拌铝熔液约 2 min, 待其充分反应后, 降温至 720 °C, 静置 3~5 min 后。在铝熔液加入适量  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  进行精炼除气, 静置 10~15 min, 扒渣, 将铝熔体浇铸至 200 °C 预热的圆柱形钢制模具中, 浇铸后的样品尺寸为  $d 20 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 。

### 1.2 微观组织观察及力学性能测试

统一在距模具底部 20 mm 处切割, 并制备金相试样, 逐级砂纸打磨并抛光, 在 0.5%HF 酸腐蚀 8~10 s。用蔡司 Axio Observer.A1m 科研型金相显微镜拍摄, 并利用其自带的 Micro-image Analysis & Process 软件

对金相进行测量统计。对合金中的初生硅相, 测量两个垂直方向上尺寸最大值, 并计算获得平均长径比; 对共晶硅相, 直接测量针状平均长度; 所有样品均测量 100 个数据后, 求算术平均值获得均值和极差值。此外, 利用飞利浦公司的 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 并通过日立 TM4000 Plus 台式扫描电镜(SEM)观察合金高倍组织形貌, 并利用 EDS 分析析出相中各元素的分布规律。

拉伸性能利用英斯特朗 Instron 8801 电子万能试验机进行测试, 标距为  $d 55 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ , 拉伸速度为 1 mm/min, 每个试样制备 5 根拉伸样, 计算获得平均值。利用 SEM 观测拉伸断口的表面形貌, 对断口中典型的形貌进行 EDS 元素检测, 以分析其断裂机制。同时, 基于 XRD 和 EDS 分析, 并分析 Zr 元素对 Al-20Si 合金中硅相的变质机理。

## 2 实验结果

### 2.1 微量 Zr 对 Al-20Si 合金中初生 Si 的影响

图 1(a)~(e)所示为 Zr 变质处理 Al-20Si 合金后的金相照片。图 1(a)中初生硅粗大板块状和破碎块状, 且分布不均匀; 图 1(b)中初生硅棱角钝化, 趋于圆整化, 分布较均匀; 图 1(c)中初生硅形状更加规整, 多边形居多, 分布均匀, 且初生硅形貌进一步减小; 图 1(d)中初生硅呈现板块状, 且棱角钝化, 形貌变大; 图 1(e)中初生硅呈现不规则板块状, 分布不均匀, 形貌增至最大。图 1(f)所示为初生硅颗粒的长径比统计结果, 初生硅颗粒长径比呈现先减少后增大的趋势, 当 Zr 添加量为 0.3%时, 长径比最小, 圆整化程度最好。

### 2.2 微量 Zr 对 Al-20Si 合金中共晶 Si 的影响

图 2(a)~(e)所示为 Zr 变质处理 Al-20Si 合金后 500 倍金相图片。图 2(a)中共晶硅的组织呈细针状并围绕着  $\alpha(\text{Al})$ , 也可见少量片状、纤维状的共晶硅组织; 图 2(b)中共晶硅的组织仍呈细针状分布, 但针状长度有一定缩短; 图 2(c)中共晶硅的组织呈粗短的蠕虫状, 或粒状或细小的短杆状, 均匀紧密, 弥散分布在 Al 基体上, 长度值有明显减少。图 2(d)~(e)中共晶硅的组织又呈细针状出现, 但仍出现少量的蠕虫状组织, 同时也出现了片状粗化的组织; 图 2(f)所示为统计的共晶硅的长度平均值, 共晶硅的长度值也呈现了先减小后增大的趋势。当添加量为 0.3%时, 长度平均值最小, 共晶硅的细化效果最好。

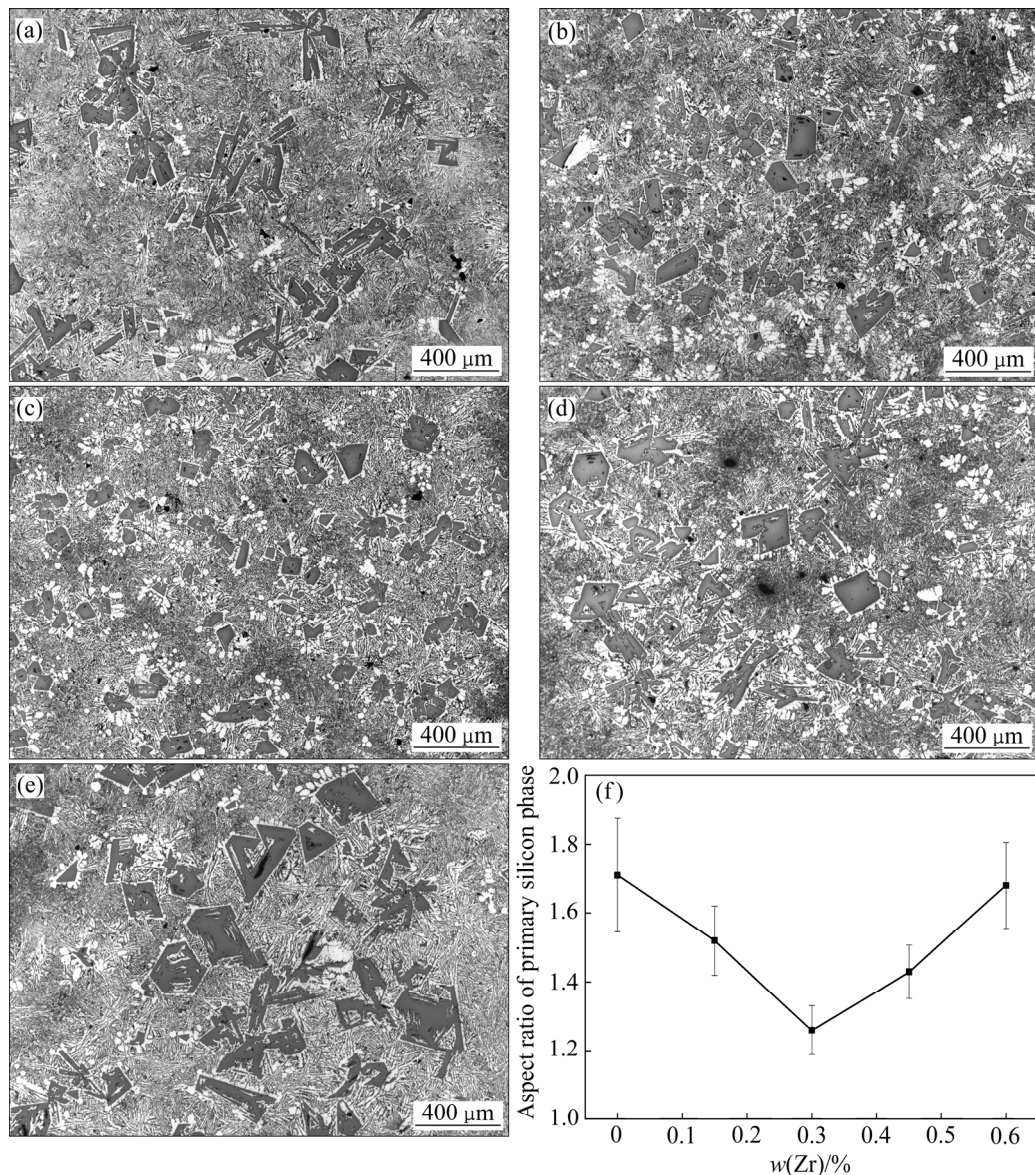


图1 Al-20Si-xZr合金中初生硅的形态

Fig. 1 Morphologies of primary Si in hypereutectic Al-20Si-xZr alloys: (a) Unmodified; (b) 0.15%Zr; (c) 0.3%Zr, (d) 0.45%Zr; (e) 0.6%Zr; (f) Statistical average aspect ratio of primary silicon

微量 Zr 变质 Al-20Si 合金前后金相的统计数据、平均值及偏差如表 2 所列。对于未变质 Al-20Si 合金, 初生硅具有最大的平均长径比, 共晶硅具有最长的长度。随着 Zr 含量增加, 其长径比和长度值均出现了先下降后上升的趋势。当 Zr 添加量为 0.3% 时, 初生硅尺寸降至最低值, 其平均长度由 270 μm 左右降至 110 μm 左右, 减小了 59.2%; 平均宽度由 160 μm 左右降至 90 μm 左右, 减少了 43.8%; 长径比数值由 1.71 降至 1.26, 减少了 26.3%。对共晶硅的长度进行数据统计, 发现其也出现类似初生硅的变化趋势。当 Zr 添加量为 0.3% 时, 细化效果最好, 共晶硅的长度由 20.6 μm

左右降至 8.7 μm 左右, 减小了 57.8%; 当 Zr 添加量少于或多于 0.3% 时, 其长度均有增加。此外, 当 Zr 添加量为 0.6% 时, 初生硅的平均长度与原始样的相比有所增大, 初生硅的长度、宽度分别增至 320 μm 和 190 μm 左右, 但尺寸偏差比原始样的小, 长径比也略低于原始样的。

### 2.3 微量 Zr 添加对 Al-20Si 合金力学性能的影响

图 3 所示为不同的 Zr 添加量对 Al-20Si 合金力学性能的影响。从图 3 可看出, 随着 Zr 添加量的增加, 其抗拉强度和伸长率呈现先上升后下降的变化趋势, 通

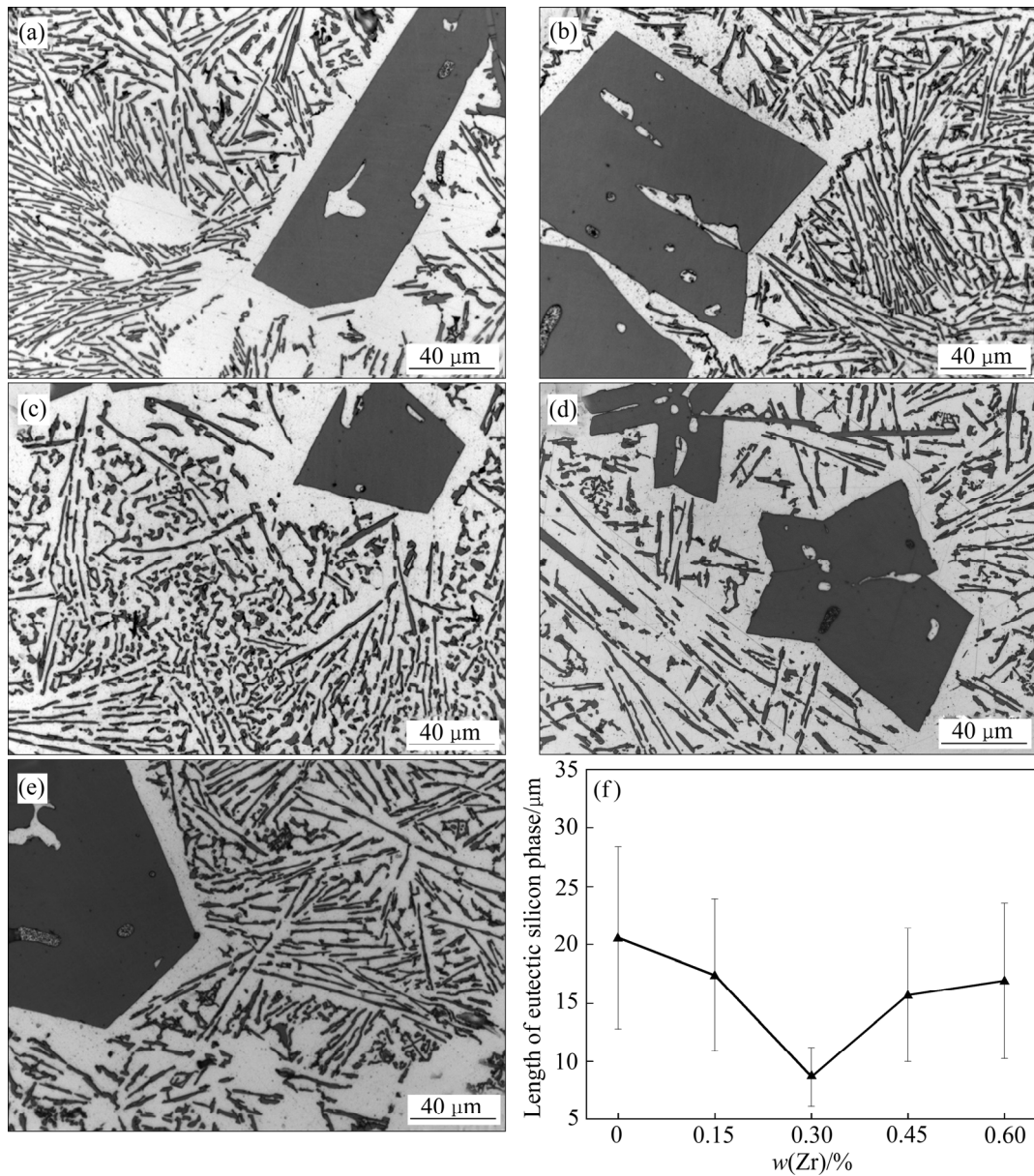


图 2 Al-20Si-xZr 合金中共晶硅的形态

Fig. 2 Morphologies of eutectic Si in hypereutectic Al-20Si-xZr alloys: (a) Unmodified; (b) 0.15%Zr; (c) 0.3%Zr; (d) 0.45%Zr; (e) 0.6%Zr; (f) Statistical average length of eutectic silicon

表 2 变质前后 Al-20Si-xZr 合金中初生硅相和共晶硅相的平均尺寸

Table 2 Average sizes of primary Si phase and eutectic Si phase in Al-20Si-xZr alloy before and after modification

Material	Length of primary silicon phase/μm	Width of primary silicon phase/μm	Aspect ratio of primary silicon phase	Length of eutectic silicon phase/μm
Al-20Si	270.7±117.6	157.8±89.3	1.71±0.7	20.6±6.1
Al-20Si-0.15Zr	190.5±77.2	125.3±59.5	1.52±0.4	17.4±5.2
Al-20Si-0.3Zr	109.8±48.1	87.2±27.3	1.26±0.3	8.7±2.6
Al-20Si-0.45Zr	177.9±70.4	124.2±58.3	1.43±0.3	15.7±4.8
Al-20Si-0.6Zr	317.2±106.4	188.4±67.5	1.68±0.5	16.9±5.3

常 Al-20Si 为脆性材料, 不采用“屈服强度”作为判定可能因为材料在拉伸过程中未达到屈服点即发生断裂。当 Zr 的添加量为 0.15% 时, 抗拉强度从 89.4 MPa 提高到 119.8 MPa, 伸长率从 0.67% 提高到 0.9%。当 Zr 的添加量增加至 0.3% 时, Al-20Si 合金的抗拉强度和伸长率分别达到最大值, 提高到 131.2 MPa 和 1.2%, 与未变质相比, 分别增加了 46.8% 和 79.1%。当 Zr 的添加量至 0.45% 和 0.6% 时, 合金的抗拉强度为 121.6 MPa 和 117.2 MPa, 伸长率为 0.93% 和 0.75%, 与添加量 0.3% 的试样相比, 合金的抗拉强度和伸长率均呈现下降的趋势。

#### 2.4 Al-20Si-xZr 合金的拉伸端口形貌

图 4(a)~(e) 为 Al-20Si-xZr 合金断口的 SEM 像。由图 4(a) 可见, 在未变质合金拉伸试样断口中的粗大初

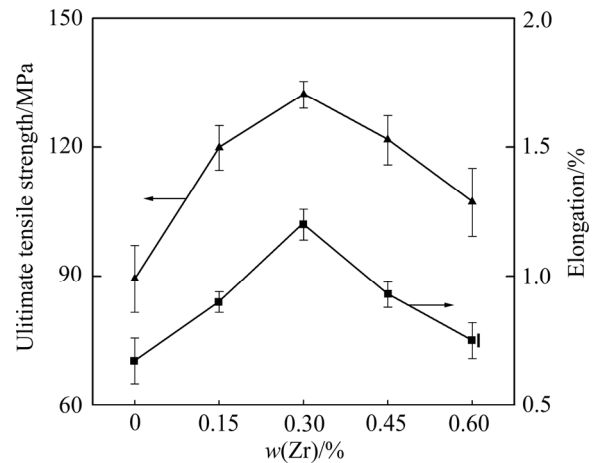


图 3 Zr 添加量对 Al-20Si 合金的力学性能的影响

Fig. 3 Effects of various Zr additions on mechanical properties of Al-20Si alloy

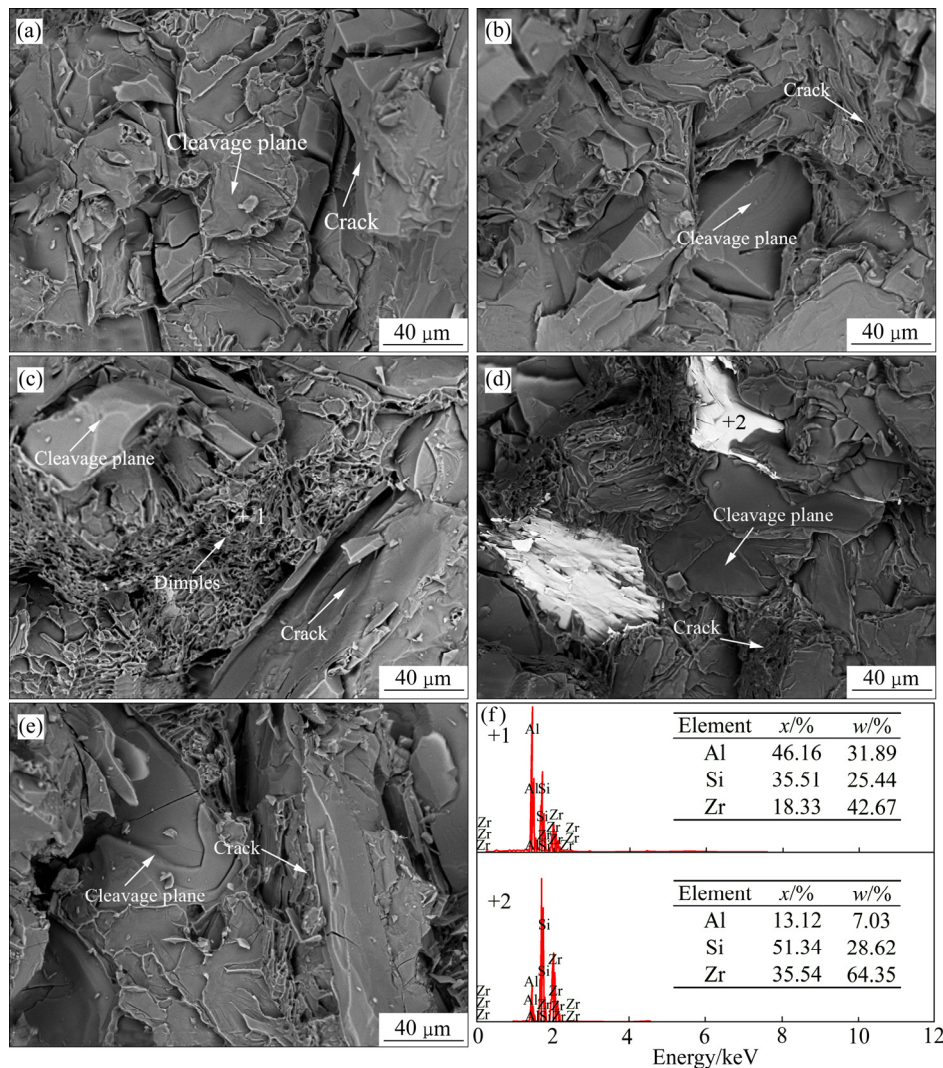


图 4 不同 Zr 添加量时 Al-20Si-xZr 合金的断口形态

Fig. 4 Fractographs in hypereutectic Al-20Si-xZr alloys with different Zr contents: (a) Unmodified; (b) 0.15%Zr; (c) 0.3%Zr; (d) 0.45%Zr; (e) 0.6%Zr; (f) EDS results

生硅含有更多的裂纹, 合金拉伸断口呈现明显的解理面及解理台阶, 形状不规则的初生硅穿晶断裂所造成。未变质处理的初生硅和共晶硅端部存在尖角, 尖角处容易形成应力集中, 在外力作用下导致裂纹的产生为典型的解理断裂形式。添加 0.3% 的 Zr 元素后, 合金断口观察到解理台阶面显著减少, 同时断口有少量的呈韧窝出现, 即伴有一定的塑性撕裂, 并且表现出了撕裂状的特征, 合金的塑性得到一定的改善, 如图 4(c) 所示。当添加量为 0.45% 时, 仍有少量的韧窝存在, 出现了白色块状组织, 大解理面再次出现。在局部区域可观察到“白色块状”形貌, 即局部存在沿晶断裂<sup>[20]</sup>。当添加量达到 0.6% 时, 拉伸断口的韧窝基本消失, 主要由脆性平坦区和解理台阶构成, 表现为典型的脆性断裂, 如图 4(d)和(e)所示。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Zr 元素对 Al-20Si 合金中硅相的变质机理

图 5 所示为 Al-20Si-xZr 合金中第二相的 SEM 和 EDS 数据。图 5(a)中初生硅的 Si 含量更高, 共晶硅中 Si 含量相对较低。图 5(b)中初生硅中原子比变化不大, 但形状规整的初生硅周围包裹着一层“晕圈” $\alpha(\text{Al})$ 相, 在初生硅的四周, 对初生硅生长起到一定抑制作用; 同时出现白色 ZrAlSi 相吸附在初生硅上, 当 Zr 含量较低时, 不但使得初生硅相变质, 同时会使得共晶硅细化, 使得第二相形貌发生细化变质作用。图 5(c)中初生硅形态不规则, 呈花瓣状, 分析  $\alpha(\text{Al})$ 相的分布,

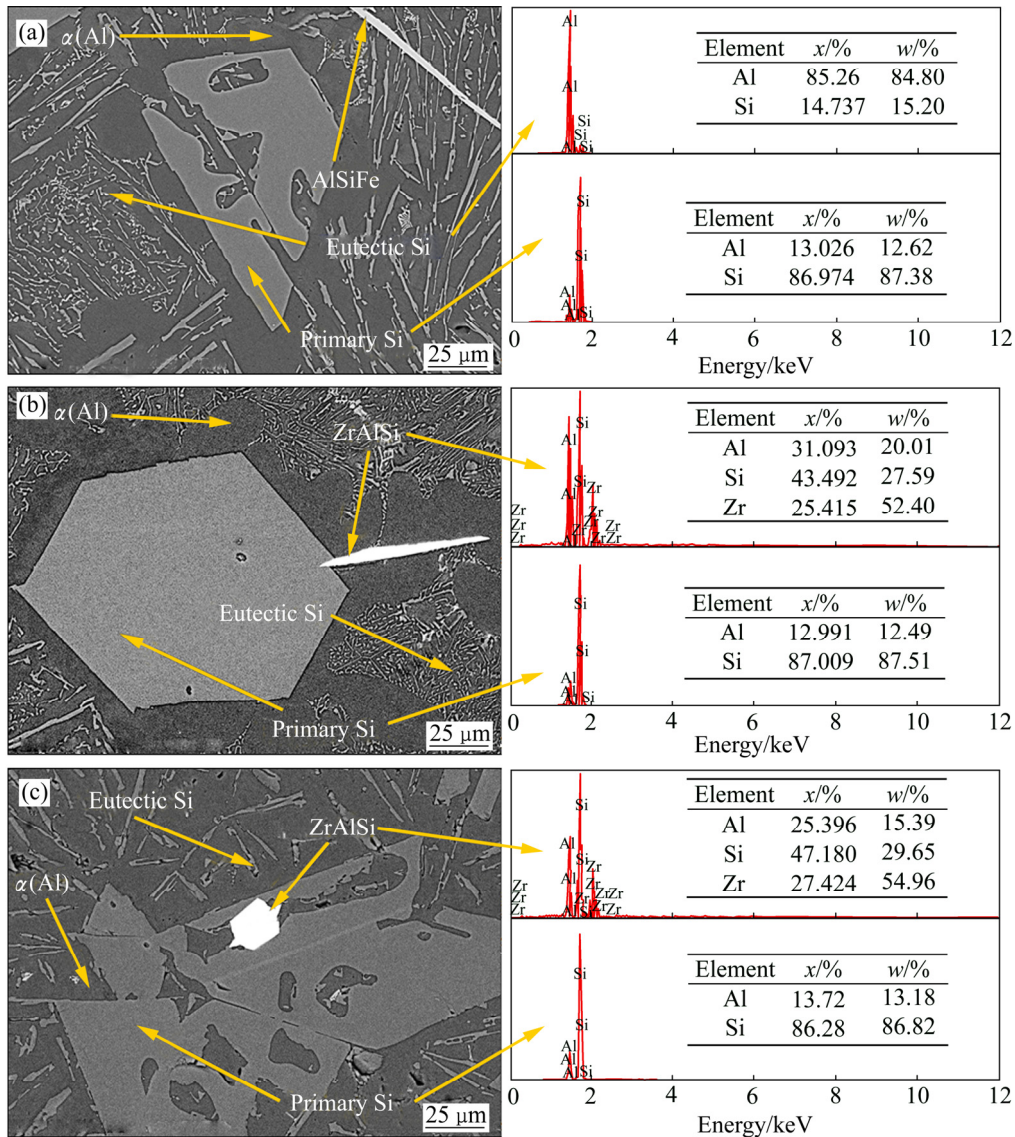


图 5 Al-20Si-xZr 合金中典型的第二相形貌

Fig. 5 Typical morphologies of second phase extracted from Al-20Si-xZr alloys: (a) Al-20Si; (b) Al-20Si-0.3Zr, (c) Al-20Si-0.6Zr

当 Zr 添加量达到一定的数值以后,会产生毒化效果,使初生硅的形核核心减少,并使  $\alpha(\text{Al})$  相形状发生改变,由圆圈状变为枝状或者碎片状,对初生硅的抑制作用减弱;同时在初生硅中出现了块状的白色 ZrAlSi 相,由于 Zr 的过量添加,使得第二相粗化。

PEI 等<sup>[21]</sup>指出,一旦在固-液界面的过冷度足够大, $\alpha(\text{Al})$ 将在硅晶体的小平面上形核, $\alpha(\text{Al})$ 相像“晕圈”一样围绕着硅颗粒,阻止了硅颗粒的生长。随着 Zr 含量的增加,环绕硅颗粒的  $\alpha(\text{Al})$  “晕圈”越来越厚,同时, Zr 含量高的熔体中树枝状的  $\alpha(\text{Al})$  生长得更加充分,则对 Si 的抑制作用更小,硅颗粒尺寸也更加大。MCDONALD 等<sup>[20]</sup>认为,加入过量 Zr 造成第二相增大的原因是:在不含 Zr 的熔体中有很多能量较高的核心,可以形成稳定的晶核, Zr 加入后,其中一些核心的能量被降低或者是被“毒化”了,这一部分核心便不能形成稳定的晶核,导致形核困难。核心的确切性质和毒化机制目前还不清楚,同时对于微量添加的研究较少。

为确认微量 Zr 在 Al-20Si 合金中形成的物相,进行了 X 射线衍射分析,如图 6 所示。可见,在三个试

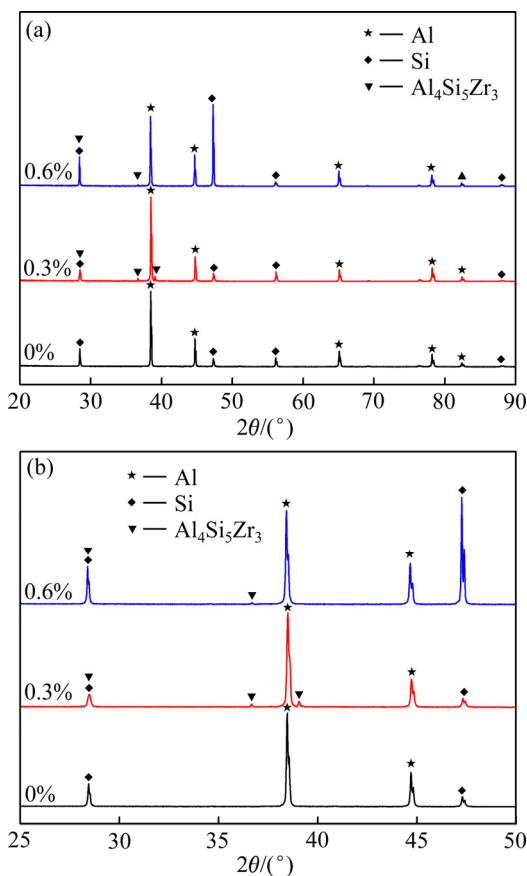


图 6 Al-20Si 合金中不同 Zr 添加量的 XRD 谱  
Fig. 6 XRD patterns of Al-20Si-xZr alloys with different Zr contents: (a) Al-20Si, Al-20Si-0.3Zr and Al-20Si-0.6Zr; (b) Enlarged partial XRD pattern from 25° to 50°

样中,除 Al 和 Si 衍射峰明显外,当 Zr 含量为 0.3% 时,存在微弱的  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  相衍射峰,从图 3 右侧的 25°~50°放大的角度可更清晰的看到  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  峰的出现;当 Zr 含量为 0.6% 时, $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  的衍射峰几乎消失。

结合图 5 中的 EDS 结果可知,当 Zr 添加量为 0.3% 时,  $x(\text{Al}):x(\text{Si}):x(\text{Zr})=31:43:25$ , 其分子式近似为  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$ , 与 XRD 匹配出的物相接近;当 Zr 的添加量为 0.6% 时,  $x(\text{Al}):x(\text{Si}):x(\text{Zr})=25:47:27$ , 其分子式接近于  $\text{AlSi}_2\text{Zr}$ , 即熔体中更容易形成  $\alpha(\text{Al})$  和  $\text{ZrSi}_2$  相。从晶体结构可知,初生 Si 和共晶为典型的立方结构, $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  为四方晶系, $\text{ZrSi}_2$  为斜方晶系。LU 等<sup>[22]</sup>研究认为,添加元素原子半径与 Si 原子半径之比等于或接近 1.646 时,具有较好的变质能力。Zr 原子半径为 2.16 Å, Si 原子半径是 1.34 Å, 其比值为 1.61, 从数值来看, Zr 能有效变质 Si 原子。当 Zr 原子嵌入硅晶体的晶格点阵时,因其较大的原子体积使得硅晶体发生了晶格畸变,从而改变了 Si 的生长方式,由各向异性转变为同向生长,从而改变了合金中硅相的组织形貌。

TURNBULL 等<sup>[23]</sup>提出形核能促进液态金属形核需满足两个条件:具有高于液态熔点的高熔点相,在液态中提供金属的非均匀形核界面。高熔点相与液态金属在某些低指数面具有很低的错配度,即

$$\delta = \frac{|a_s - a_n|}{a_n} \quad (1)$$

式中:  $\delta$  为基底与形核相之间的错配度;  $a_s$  为基底相的低指数晶面的晶格常数;  $a_n$  为形核相的低指数晶面的晶格常数。 $\delta$  值越小,基体与形核相之间匹配得越好,点阵错配引起的能力变化就越小,两相之间的界面能越小,非均质形核就越容易发生。两相匹配得越好,化合物越容易成为非自发晶核。陈霖等<sup>[19]</sup>通过边边匹配模型计算,发现 Zr 元素并不满足形核理论中能促进硅相形核的条件,即 Zr 元素不能成为硅相的晶核,因此排除了吸附毒化从而变质硅相的机理。

为进一步验证上述推论,对 Al-20Si-0.3Zr 合金中典型的第二相进行面扫描,分析 Al、Si、Zr 元素分布,如图 7 所示。由图 7 可见,初生硅上及其边缘处存在着亮白色颗粒,从面扫描结果来看,亮白色颗粒主要为 Zr 元素。从 EDS 的结果可知,合金中形成了  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  相,由于其具有更高熔点,在凝固过程中,延缓了初生硅的结晶过程。在相同条件下,硅相会先结晶析出,导致了  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  相在硅相的周围形成,阻碍了 Si 向界面外扩散,抑制了硅相的生长,从而细化了初生硅相。另一方面,由于 Zr 元素在初生硅周围富

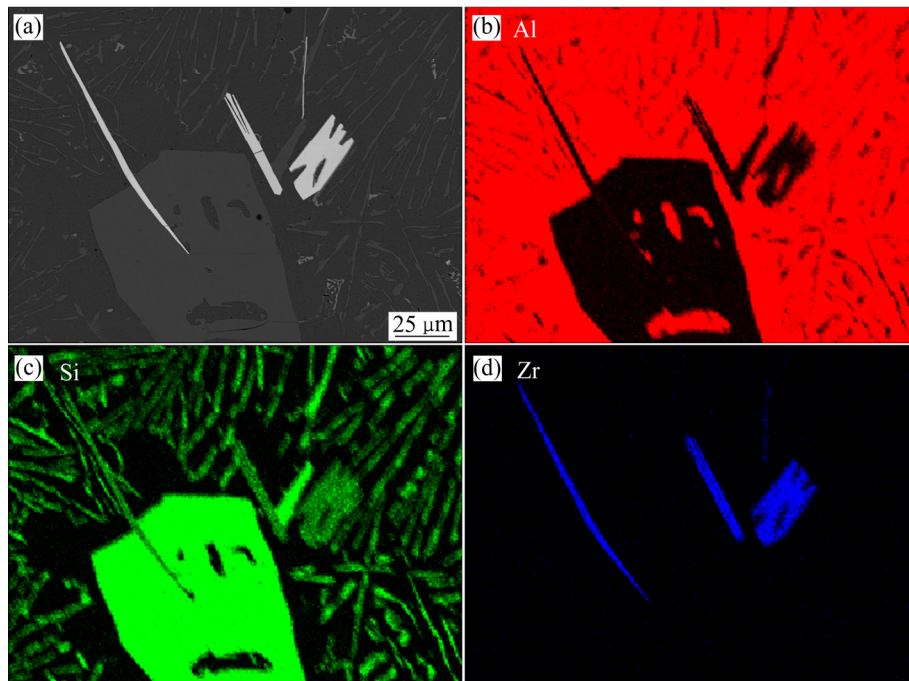


图 7 Al-20Si-0.3Zr 合金的 EDS 面扫描图

Fig. 7 EDS mapping of Al-20Si-0.3Zr alloy: (a) SEM image; (b) Al; (c) Si; (d) Zr

集, 导致了过冷度增大, 促进了硅晶体的形核, 从而间接细化了共晶硅相。因此, 微量 Zr 元素对过共晶 Al-20Si 合金相的变质机理为晶格畸变机制和抑制析出生长机理。

### 3.2 合金中硅相形貌与其力学性能的相关性分析

随着 Zr 元素对 Al-20Si 合金中初生硅和共晶硅的变质, 过共晶 Al-20Si 合金的抗拉强度与伸长率表现出与微观组织相同的变化趋势, 呈现先上升下降的趋势, 李慧中等<sup>[24]</sup>研究指出当 Zr 含量大于 0.24% 时, 铸态组织中出现粗大棒状的初生  $\text{Al}_3\text{Zr}$  粒子, 使得合金的力学性能恶化。本实验中当 Zr 的添加量为 0.3% 时, 初生硅的长径比和共晶硅的长度平均值均降至最低, 第二相的圆整度最好, 同时出现了最佳的力学性能。从图 4 的拉伸断口形貌中可知, 由于 Zr 元素的加入, 使得解理面变小。从图 4(c) 和(d)的 EDS 结果来看, 出现的  $\text{AlSiZr}$  相在拉伸过程中起到了较好的钉扎作用, 从而使得金相强度提升。Zr 添加量为 0.3% 时, 出现了少量的韧窝, 提高了合金的韧性。当过量加入 Zr 时, 韧窝消失, 且钉扎效果变弱, 从而使得合金强度和韧性均出现了下降。

Griffith 方程<sup>[25]</sup>给出了第二相的内在断裂应力( $\sigma_f$ )和内在缺陷长度( $C$ )的关系。

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\gamma}{\pi C} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中:  $C$  为裂纹尺寸;  $E$  为弹性模量;  $\gamma$  为塑性变形功。当第二相尺寸较小时, 断裂强度较高<sup>[26]</sup>。

结合图 1 可知, 由于 Zr 的加入, 粗大的块状、不规则状初生硅变为小方块状, 细长针状共晶硅变质为蠕虫状; 由于第二相尺寸变得更小, 从而使得晶体内部缺陷及裂纹尺寸  $C$  明显减少, 硅相承受的最大应力  $\sigma_f$  提高, 从而使 Al-20Si-xZr 合金的拉伸强度提升。此外, 当过共晶硅变质为细小颗粒状后, 其晶界数目相应增多, 阻碍了位错在硅相边缘的塞积, 减小了局部的应力集中, 也对合金强度提升起到了作用。

## 4 结论

1) 当微量 Zr 加入 Al-20Si 合金时, 粗大板块状、破碎块状初生硅变质为边缘钝化、小块状初生硅, 细针状、片状共晶硅变质为蠕虫状、短杆状共晶硅。当 Zr 添加量为 0.3% 时, 初生硅颗粒最小, 其平均长径比由未变质时的 1.71 降低至 1.26; 共晶硅的细化效果最好, 其平均长度由未变质时的 20.6  $\mu\text{m}$  降至 8.7  $\mu\text{m}$ 。当添加量超过 0.3%, 出现团簇现象影响分散效果, 初

生硅颗粒变大, 共晶硅长度变长。

2) 当在 Al-20Si 合金中 Zr 的添加量为 0.3% 时, 合金具有较好的综合力学性能, 其抗拉强度、伸长率分别从未变质的 89.4 MPa 和 0.67% 提高到 132.1 MPa 和 1.2%, 分别提高 47.8% 和 79.1%。

3) Al-20Si 合金中微量加入 Zr 元素析出的  $Al_4Si_5Zr_3$  相, 其中  $Al_3Zr$  细小, 密度大, 对位错和晶界具有很强的钉扎作用, 在再结晶核心形成后长大的过程中,  $Al_3Zr$  质点又能起阻碍作用。当析出相在初生硅相周围富集, 导致过冷度增大, 促进了硅晶体的形核, 间接细化了共晶硅相。

## REFERENCES

- [1] TANG Peng, LI Wen-fang, WANG Kang, DU Jun, CHEN Xi-yong, ZHAO Yan-jun, LI Wei-zhou. Effect of Al-Ti-C master alloy addition on microstructures and mechanical properties of cast eutectic Al-Si-Fe-Cu alloy[J]. *Materials & Design*, 2017, 115: 147–157.
- [2] LIU Guang-lei, SI Nai-chao, SUN Shao-chun, WU Qin-fang. Effects of grain refining and modification on mechanical properties and microstructures of Al-7.5Si-4Cu cast alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 946–953.
- [3] TANG Peng, LI Wen-fang, ZHAO Yan-jun, WANG Kang, LI Wei-zhou, ZHAN Feng. Influence of strontium and lanthanum simultaneous addition on microstructure and mechanical properties of the secondary Al-Si-Cu-Fe alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(5): 485–493.
- [4] CAI Zhi-yong, ZHANG Chun, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, WU Xiang, LI Hai-pu, YANG Ming. Improvement of deformation capacity of gas-atomized hypereutectic Al-Si alloy powder by annealing treatment[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(8): 1475–1483.
- [5] LIN Chong, WU Shu-sen, LÜ Shu-lin, ZENG Jin-biao, AN Ping. Dry sliding wear behavior of rheocast hypereutectic Al-Si alloys with different Fe contents[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(3): 665–675.
- [6] 王海生, 张英, 易丹青, 刘会群, 王斌. 过共晶铝硅合金中初晶硅复合异质形核的研究[J]. *铸造*, 2018, 67(4): 344–348.  
WANG Hai-sheng, ZHANG Ying, YI Dan-qing, LIU Hui-qun, WANG Bin. Study on complex heterogeneous nucleation of primary silicon in hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Foundry*, 2018, 67(4): 344–348.
- [7] 熊守美, 姜永正, 卢宏远, 泉城弘毅, 方建儒, 董显明, 徐义武, 张璟. 铸造技术路线图: 高压铸造[J]. *铸造*, 2017, 66(6): 529–534.  
XIONG Shou-mei, JIANG Yong-zheng, LU Hong-yuan, QUANCHENG Hong-yi, FANG Jian-ru, DONG Xian-ming, XU Yi-wu, ZHANG Jing. Casting technology roadmap: High pressure casting[J]. *Foundry*, 2017, 66(6): 529–534.
- [8] 蔡志勇, 王日初, 张纯, 彭超群, 解立川. 快速凝固过共晶 Al-Si 合金的显微组织及其热稳定性[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 618–625.  
CAI Zhi-yong, WANG Ri-chu, ZHANG Chun, PENG Chao-qun, XIE Li-chuan. Microstructure and thermal stability of rapidly solidified hypereutectic Al-Si alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 618–625.
- [9] 赵丽娟. 过热处理温度对 AlSi7Mg0.6 铝合金组织及力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(17): 105–106.  
ZHAO Li-juan. Effects of superheating treatment temperature on microstructure and mechanical properties of AlSi7Mg0.6 aluminum alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2017, 46(17): 105–106.
- [10] LIN Chong, WU Shu-sen, ZHONG Gu, WAN Li, AN Ping. Effect of ultrasonic vibration on Fe-containing intermetallic compounds of hypereutectic Al-Si alloys with high Fe content[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1245–1252.
- [11] VONČINA M, MEDVED J, BONČINA T, ZUPANIČ F. Effect of Ce on morphology of  $\alpha$ (Al)- $Al_2Cu$  eutectic in Al-Si-Cu alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(1): 36–41.
- [12] LIU Wen-yi, XIAO Wen-long, XU Cong, LIU Mao-wen, MA Chao-li. Synergistic effects of Gd and Zr on grain refinement and eutectic Si modification of Al-Si cast alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 693: 93–100.
- [13] GAO Tong, ZHU Xiang-zhen, SUN Qian-qian, LIU Xiang-fa. Morphological evolution of ZrAlSi phase and its impact on the elevated-temperature properties of Al-Si piston alloy[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 567(31): 82–88.
- [14] HU Zhi, YAN Hong, RAO Yuan-sheng. Effects of samarium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Si-Cu alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(11): 3228–3234.
- [15] 李庆林, 李斌强, 李进宝, 兰晔峰, 夏天东. 混合稀土对过共晶 Al-20Si 合金显微组织与力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(12): 2443–2450.

- LI Qing-lin, LI Bin-qiang, LI Jin-bao, LAN Ye-feng, XIA Tian-dong. Effect of mischmetal on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(12): 2443–2450.
- [16] 邱智华, 李云龙, 陈欢, 陈建春, 张国栋, 潘春旭. Al-10RE 中间合金对 Al-20Si 合金组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2015, 35(6): 632–635.
- QIU Zhi-hua, LI Yun-long, CHEN Huan, CHEN Jian-chun, ZHANG Guo-dong, PAN Chun-xu. Effect of Al-10RE master alloy on microstructures and mechanical properties of as-cast Al-20Si alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2015, 35(6): 632–635.
- [17] 孙立明, 于化顺, 闵光辉, 张静. Zr 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2007, 27(5): 380–381.
- SUN Li-ming, YU Hua-shun, MIN Guang-hui, ZHANG Jing. Effects of Zr on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2007, 27(5): 380–381.
- [18] 刘扭参, 刘忠侠, 陈冲, 刘栓江, 王明星, 翁永刚, 宋天福. 复合变质对 Al-20Si 合金耐磨性能的影响[J]. *铸造*, 2007, 56(10): 1095–1097.
- LIU Niu-can, LIU Zhong-xia, CHEN Chong, LIU Shuan-jiang, WANG Ming-xing, WENG Yong-gang, SONG Tian-fu. Influences of complex modifications on wear Resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. *Foundry*, 2007, 56(10): 1095–1097.
- [19] 陈霖, 赵玉涛, 贾志宏, 陈登斌. Zr 对过共晶铝硅合金中初生硅组织的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(17): 2360–2362.
- CHEN Lin, ZHAO Yu-tao, JIA Zhi-hong, CHEN Deng-bin. Effect of addition of Zr on as-cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloy[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(17): 2360–2362.
- [20] MCDONALD S D. Solidification mechanisms of unmodified and strontium-modified hypereutectic aluminium-silicon alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(17): 1683–1696.
- [21] PEI Yu-tao, HOSSON J T M D. Functionally graded materials produced by laser cladding[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(10): 2617–2624.
- [22] LU Shu-zu, HELLAWEEL A. Growth mechanisms of silicon in Al-Si alloys[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1985, 73(2): 316–328.
- [23] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1952, 44(6): 1292–1298.
- [24] 李慧中, 张新明, 陈明安, 龚敏如, 周卓平. Zr 含量对 2519 铝合金组织与力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2004, 29(11): 11–14.
- LI Hui-zhong, ZHANG Xin-ming, CHEN Ming-an, GONG Min-ru, ZHOU Zhuo-ping. Effect of Zr content on microstructures and properties of 2519 aluminum alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2004, 24(11): 11–14.
- [25] TONG X C. Fabrication of in situ TiC reinforced aluminum matrix composites Part I: Microstructural characterization[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(22): 5365–5374.
- [26] HAQUE M M, SYAHRIAH N I, ISMAIL A F. Effect of silicon on strength and fracture surfaces of aluminium-silicon casting and heat treated alloys[J]. *Key Engineering Materials*, 2006, 306/308: 893–898.

## Effect of trace zirconium addition on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20Si alloy

HU Zhi-liu<sup>1</sup>, HAN Zhen-yao<sup>1</sup>, TANG Peng<sup>1,2</sup>, WANG Kang<sup>3</sup>

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials,

Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. School of Mechanical Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523000, China)

**Abstract:** In this research, the effects of different zircon additions (0.15%, 0.3%, 0.45%, 0.6%, mass fraction) on the microstructure and mechanic properties of Al-20Si alloy were investigated using OM, SEM/EDS and XRD, and their strength and hardness were measured. The results show that the phenomenon of microstructure modifications are occurred when the zircon is added at trace amount. The coarse polyhedral and star like primary silicon are refined and modified to small polyhedral shape as well as be spherized. When the zircon addition of Al-20Si alloy is 0.3%, the effect of refine and modification is the most obvious. The length-diameter ratio of primary silicon is decreased from 1.71 to 1.26. The coarse silicon with flack/needle shape is changed to fine fiber shape dispersed on the matrix. The length of eutectic silicon decreases from 20.6  $\mu\text{m}$  to 8.7  $\mu\text{m}$ . From the XRD patterns, the  $\text{Al}_4\text{Si}_5\text{Zr}_3$  phase is formed owing to the zircon addition of Al-20Si alloy. The ultimate tensile strength increases from 89.4 MPa to 132.1 MPa, by 47.8%, and the elongation increases from 0.67% to 1.2%, by 79.1%. From the fracture surface, the promotions of mechanical properties are due to the dispersion and pinning reinforcement caused by the addition of trace zircon.

**Key words:** Al-20Si alloy; trace zirconium; secondary phase; refine and modification; mechanical properties

**Foundation item:** Project(2017GXNSFAA198271) supported by the Guangxi Natural Science Foundation, China; Project (GXYSYF1812) supported by the Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, China; Project(2018KY0034) supported by the Foundation of Guangxi Educational Committee, China; Project(AA17202011-1) supported by the Innovation Drive Development Foundation of Guangxi, China; Project(20185071401604) supported by the Development Project (Key) of Dongguan Social Science and Technology, China

**Received date:** 2018-09-03; **Accepted date:** 2018-11-29

**Corresponding author:** TANG Peng; Tel: +86-771-3232200; E-mail: tp@gxu.edu.cn

(编辑 何学锋)