

文章编号: 1004-0609(2004)07-1201-05

固溶处理对电解制备的 A356 合金硅颗粒的影响^①

戴洪尚, 刘志勇, 王明星, 翁永刚, 刘忠侠, 宋天福, 左秀荣

(郑州大学 物理工程学院 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

摘 要: 以电解低钛铝基合金为原料制备了 A356 合金, 研究了在 535 ℃ 下固溶处理时间对合金共晶硅相细化、球化和分布的影响。测量了硅颗粒的长径和短径, 计算了颗粒的直径和长短径比值等参数, 分析了上述参数随固溶时间的变化及其概率密度分布。实验结果表明: 由该电解合金制备的 A356 合金经 2~4 h 的固溶处理, 共晶硅就可得到较好的细化和球化效果, 具有较高的分布集中度; A356 合金的固溶处理时间可有效缩短。

关键词: 电解低钛铝基合金; A356 合金; 固溶处理; 概率密度分布

中图分类号: TG 292; TG 156.94; TG 146.2

文献标识码: A

Influence of solution treatment on eutectic silicon of A356 alloy made of electrolysis aluminum

DAI Hong-shang, LIU Zhi-yong, WANG Ming-xing, WENG Yong-gang,

LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu, ZUO Xiu-rong

(Key Laboratory of Ministry of Education for Material Physics,

Physics Engineering School, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The influence of solution treatment time at 535 ℃ on the refining and spheroidizing of eutectic silicon of Sr-modified A356 alloy made of electrolysis aluminum was studied. The long-radius and short-radius of silicon particles were detected, and the diameter and aspect ratio were measured. The variations and probability distributions of these parameters versus solution treatment time were also studied. It reveals that the optimal solution time for Sr-modified A356 alloy is 2~4 h. After being treated for such a short time, the small and spherical silicon particles are distributed more evenly.

Key words: electrolyzed low-Ti Al-based alloys; A356 alloy; solution treatment; probability distribution

铸造 A356 合金以其优良的流动性和铸型填充性被广泛应用于汽车和航空工业中^[1, 2]。在未良好细化和变质处理的 A356 合金中, 共晶硅相在初生 α 枝晶之间呈粗大长针状生长, 且分布很不均匀, 严重影响了合金的力学性能。人们常在 A356 合金的生产过程中加入预先制备的含高钛(或硼)的中间合金来获得细晶组织, 以减少铸件中的缩松、裂纹和偏析等缺陷^[3, 4]; 同时加入含锆的中间合金对共晶硅相进行变质处理^[5~8], 并经过随后的固溶处理进一步改善其形态和分布^[6~8], 以提高铸件的表面

质量和综合力学性能。研究结果表明, 对采用中间合金进行良好细化和变质的合金, 其固溶处理时间可有效缩短^[9~11]。

向工业纯铝电解槽中添加氧化钛粉, 采用纯铝的电解参数和工艺, 可直接电解生产低钛铝合金, 实现了铝基合金晶粒的细小等轴化^[12]。对其细化原理^[13]以及应用于系列铝硅合金时相应的晶粒细化行为进行了研究^[14], 结果表明采用该铝基合金制备的铝硅合金具有良好的细化效果, 可有效抑制晶粒的柱状生长。本文中作者以该细化的铝基合金

① 收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-03-15

作者简介: 戴洪尚(1975-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 刘志勇, 博士; 电话: 0371-7767776; E-mail: liuzhiyong@zzu.edu.cn

为原料制备 A356 合金,采用锶进行变质处理,考察固溶处理时间对合金中共晶硅相大小、形状和分布的影响。采用定量金相法测量硅颗粒的长径和短径,以颗粒的尺寸以及长径与短径的比值作为评价其细化和球化程度的指标。在考察各参数的平均值随固溶处理时间变化的同时,绘制并分析各参数随固溶时间变化的概率密度分布曲线。该工作研究固溶处理时间对以电解低钛铝基合金制备的铝硅合金共晶硅相的影响,这对相应热处理工艺的确定及其工业应用至关重要。

1 实验过程和结果

A356 合金的制备过程为:以工业直接电解生产的低钛铝合金锭为原料,于 850 °C 加入工业结晶硅制备铝硅合金(Si 含量 8%);再于 730 °C 加入相应的电解合金锭进行熔炼,于 735 °C 采用 C_2Cl_6 净化除气及采用含锶的中间合金进行变质处理,720 °C 加镁并浇铸于已预热到 150 °C 的石墨模具中。合金的化学成分为:Ti 0.17%,Si 7.03%,Mg 0.38%,Sr 2.6×10^{-4} ,Fe 0.01%,其余为 Al。

固溶处理是在由 PID 控制的固溶炉中进行。固溶温度为 535 °C,淬火介质为 60 °C 的水。选择的固溶处理时间分别为 0, 1, 2, 4, 6, 8, 9 和 10 h,常规的固溶处理时间通常为 6~8 h。固溶后的时效处理皆采用自然时效。

取自中部截面处的金相试样经粗磨、细磨和研磨抛光后,采用 0.5% HF 溶液腐蚀。图像采集是在配备有 CCD 及 Pixera Studio 处理系统的 NIKON 金相显微镜上进行,各状态分别采集 15 幅图像。图 1 所示分别为固溶处理 0, 1, 2, 4, 8 和 10 h 的金相照片。采用 WD-5 型金相分析软件对共晶硅颗粒的长径、短径、直径(此处的直径是指硅颗粒的平均直径)和长短径比进行定量测量和计算,计算结果如图 2 所示。为进一步分析颗粒的聚集和分布的具体情况,将各状态下长径、颗粒大小和长短径比进行数据统计,得到在相应间隔上的颗粒数占总颗粒数百分比($N_i / \sum N_i$)的直方图。根据直方图,以所处区间内的颗粒数占总颗粒数的百分比除以所处区间长度作为该间隔中点所对应的概率密度,绘制出硅颗粒长径、直径和长短径比随固溶时间变化的概率密度分布图(见图 3)。由于间隔的选取及测量等因素,该概率密度分布实际上为近似的颗粒状况的概率密度分布图,但较常规考察的平均值变化曲线更能直观和具体地反映出随固溶时间的延长,

硅颗粒的细化、球化和分布的状况。

2 讨论和分析

在未经细化和变质处理的常规 A356 合金中,数目较少的初生 α 相为粗大的柱状枝晶,共晶硅相充分生长成粗大的长针状,分布不均匀,严重影响合金的性能^[1]。共晶硅的细化和球化需经过较长时间的固溶处理。加入 Al-Sr 等中间合金进行变质处理后,游离的 Sr 吸附在生长的硅相表面,阻止其按片状方式生长,产生孪晶,使硅相由板片状转化为纤维状^[6, 15]。A356 合金固溶的目的是^[8]:充分溶解在凝固过程中形成的 Mg_2Si 相,使 Mg 和 Si 等最大限度溶入固溶体中,以便在随后的时效过程中非平衡析出大量细小的 Mg_2Si 相;使铸件组织均匀化,减少合金元素的微观偏析,克服在凝固过程中形成的合金成分的不均匀性;更重要的是改善其中共晶硅相的形貌、大小和分布,使共晶硅球化、细小和均匀分布。

以电解低钛铝基合金为原料制备的 A356 合金中,大量初生 α 相以等轴晶较均匀分布,限制了随后形成的共晶硅的过度生长,合金的整体结构较均匀^[14],在一定程度上起到了“变质”作用^[5]。经锶变质处理后,共晶硅除有少部分仍呈较长的针状外,大部分已被细化为短棒状(见图 1(a))。棒的平均短径为 0.84 μm (见图 2(b));长径平均为 5.36 μm (见图 2(a)),分布在 2.5~7.8 μm 的较宽范围内(见图 3(a));长短径比平均为 5.48,分布在 1~10 的较宽范围内(见图 3(c))。硅颗粒的平均直径较大(约为 1.73 μm ,见图 2(c)),需通过随后的固溶处理使仍存在的针状相细化,并使硅颗粒球化。

在固溶处理初期,片状硅颗粒在棱角处或生长薄弱处快速分解,并开始球化。经 1 h 固溶处理,颗粒的长径急剧下降为 1.62 μm (见图 1(b) 和图 2(a)),从分布图可以看出:分布曲线向左移动并由平缓变得尖锐,分布逐渐集中;而短径变化不大,因此长短径比的平均值下降为 1.76,分布在 1~5 的范围内,集中度明显提高(见图 3(c))。颗粒直径也快速下降为 1.16 μm 。经过 2 h 固溶处理,硅颗粒的细化和球化效果较好(见图 1(c)),平均直径达到极小值(见图 2(c)),分布的集中度达最高,此时短径变化不大(见图 2(b)),长径平均值下降为 1.08 μm ,分布在 0.5~3 μm 的范围内,长短径比继续下降为 1.62。

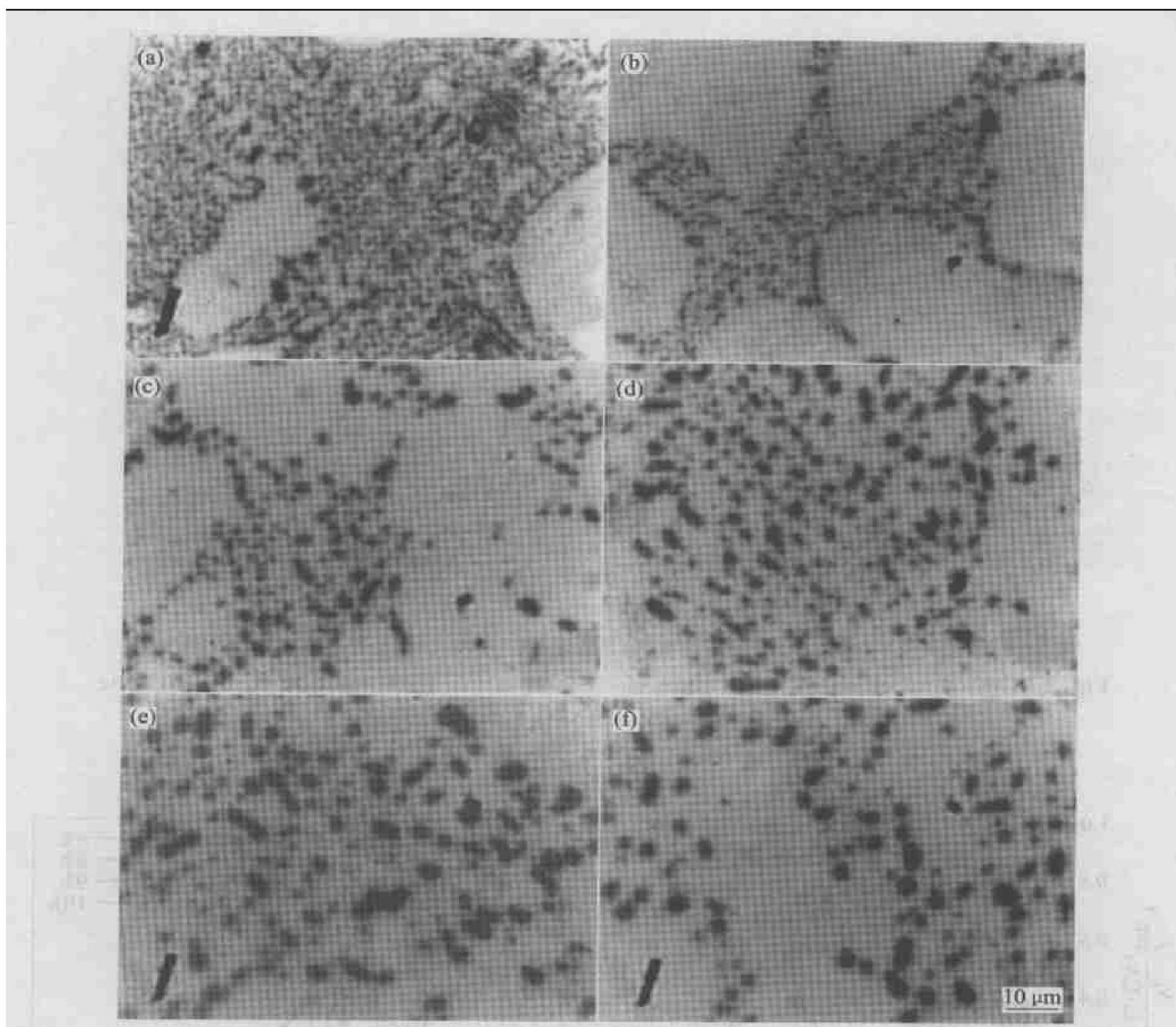


图 1 不同固溶处理后 A356 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of A356 alloy after solution treatment for different time

(a) —As cast; (b) —Solution treated for 1 h; (c) —Solution treated for 2 h;
(d) —Solution treated for 4 h; (e) —Solution treated for 8 h; (f) —Solution treated for 10 h

在固溶处理中期, 少量未分解的共晶硅继续分解和球化, 在颗粒的球化程度缓慢增加的同时, 已球化的细小共晶硅开始聚集。当固溶时间增加到 2 ~ 4 h, 硅颗粒长径的平均值已开始逐步增加(见图 2(a)), 其分布的集中程度仍较高(见图 3(a))。短径的平均值也开始逐步增加(见图 2(b)), 长短径比继续下降并趋于极限值(约为 1.5), 且分布仍保持较高的集中度(见图 3(c))。颗粒的球化程度逐步增加。从图 2(c) 可以看出, 颗粒的平均直径有所增加, 分布的集中程度有所下降(见图 3(b))。从显微组织(图 1(d)) 上可以看出, 经过 4 h 的固溶处理, 共晶硅颗粒的尺寸略有增加, 球化程度仍在提高。

在固溶处理后期, 颗粒的球化已基本结束, 开始以颗粒的聚集为主, 颗粒虽保持较高的球化状态, 但颗粒已明显增大。继续增加固溶处理时间, 颗粒的长短径比已达到极限值, 分布仍保持较高的集中度(见图 3(c))。颗粒短径开始逐步增加(见图 2(b)), 而长径平均值在增加的同时, 分布范围逐步扩大, 集中度明显下降(见图 3(a))。颗粒的平均直径增加幅度较大(见图 2(c))。固溶 8 h 后的平均直径已达到处理前的水平, 同时分布的范围扩大, 集中度下降(见图 3(b))。从固溶处理 8 和 10 h 的显微组织(图 1(e) 和 (f)) 中可以看出, 颗粒大小差异较大。颗粒的分解、球化和粗化的动力都来自表

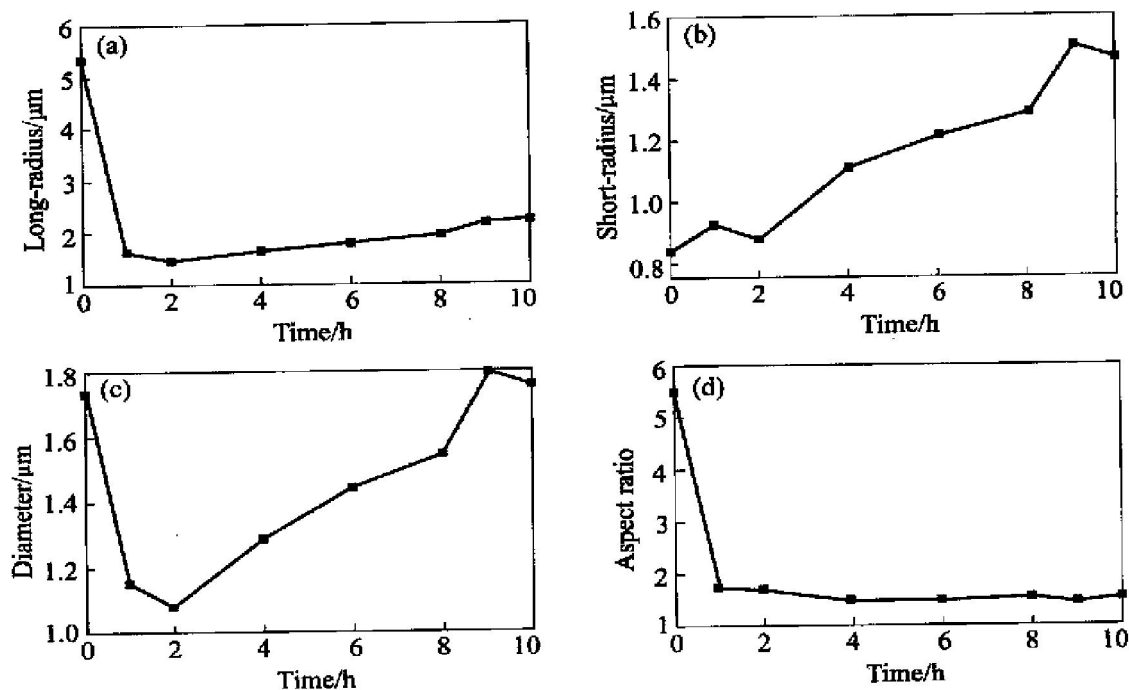


图 2 硅颗粒长径平均值(a), 短径平均值(b), 平均直径(c)及长短径比(d)随固溶时间的变化

Fig. 2 Change of characteristic values of silicon particle with solution treatment time

(a) —Average long-radius; (b) —Average short-radius;

(c) —Average diameter; (d) —Aspect ratio

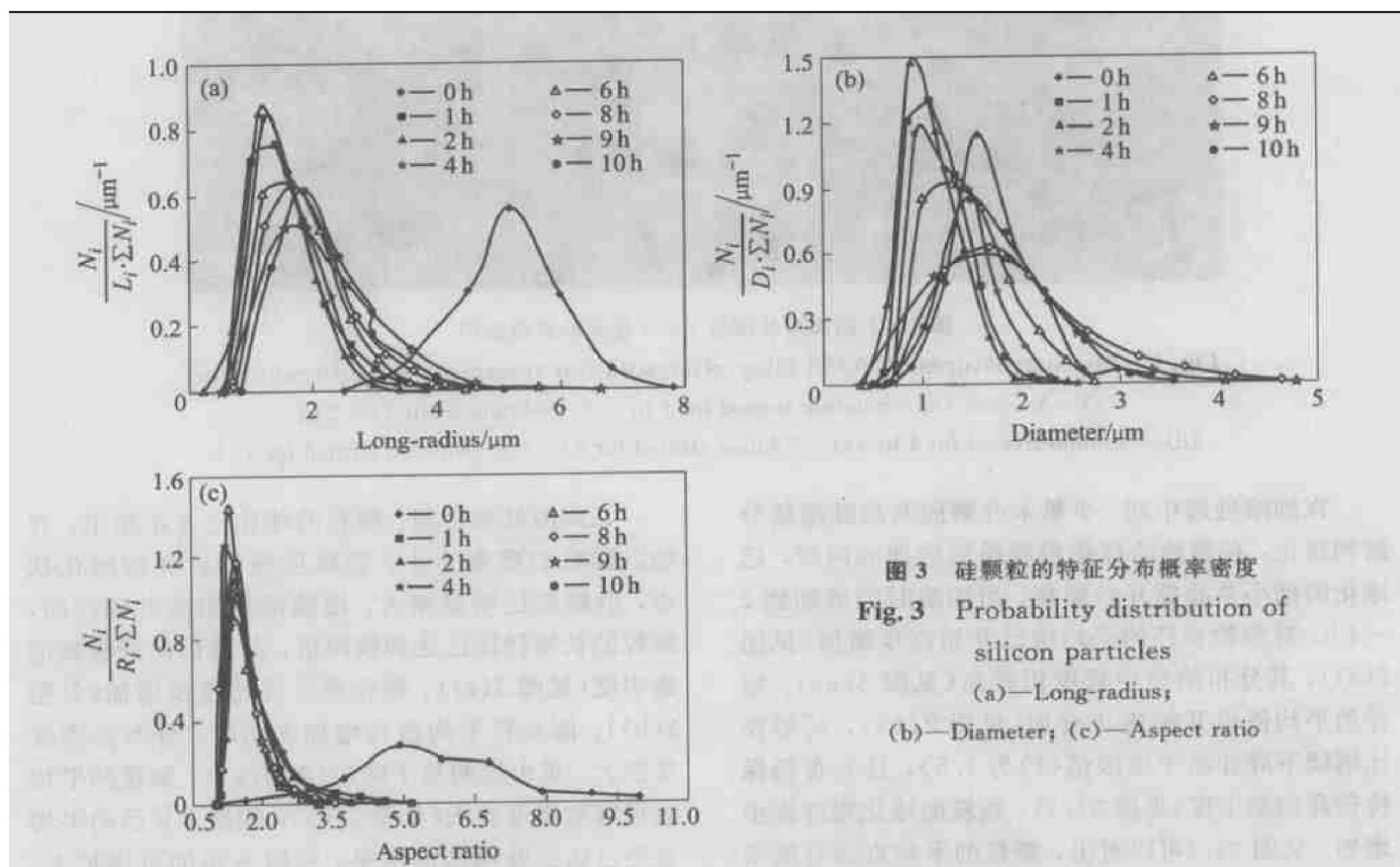


图 3 硅颗粒的特征分布概率密度

Fig. 3 Probability distribution of silicon particles

(a)—Long-radius;

(b)—Diameter; (c)—Aspect ratio

面能的降低^[8]。固溶处理初期, 棒状硅颗粒的比表面积较大, 将首先在表面能较高处分解和断裂, 分解后的大小各异的颗粒将逐步球化。随着固溶处理的进行, 颗粒的球化状态逐步提高, 且集中程度也

逐步提高。在固溶处理后期, 如本实验中固溶处理 6~10 h 后, 已经球化的小颗粒为进一步减小比表面积, 将相互聚集, 生成体积较大的球形颗粒。在该过程中, 由于颗粒的大小、分布或能量等不同,

将明显造成生长的不均匀性及尺寸分布的不集中性。

采用电解低钛铝基合金制备的 A356 合金经锶变质处理后, 可以显著增加硅颗粒的球化速率, 只需要较短时间的固溶处理就可使其中的短棒状(或纤维状)的共晶硅颗粒分解, 并达到较高的细化和球化效果, 固溶时间可有效缩短为 2~4 h。对于采用中间合金良好细化并进行变质处理的合金, 也发现固溶过程中硅颗粒快速球化的现象^[9-11]。

采用纯铝的电解参数和工艺生产低钛铝基合金, 实现铝合金制备母材的细化是完全可行的^[12, 13]。Yang 等^[16]的研究结果表明, 在工业铝电解槽中可电解生产铝-锶等中间合金。可以预计, 在工业铝电解设备上, 在基本不改变电解工艺的前提下, 电解生产含锶等的低钛铝基合金是可行的, 不仅钛对初生 α 相具有细化作用, 同时锶等对共晶硅具有变质作用。以该合金为母材制备 A356 等合金, 可达到细化和变质的双重功效, 同时固溶处理过程能有效缩短, 这将有利于进一步简化工艺流程, 降低合金的制备和处理成本, 提高生产效率。

REFERENCES

- [1] Kori S A, Murry B S, Chakraborty M. Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, A280: 58 - 61.
- [2] Dahle A K, John D H St, Attavanich P, et al. Grain formation in AlSi₇Mg_{0.35} foundry alloy at low superheat[J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 271 - 276.
- [3] Li H, Sritharan T, Lam Y M, et al. Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 66: 253 - 257.
- [4] LI Wang, BIAN Xiufang. Refining effect of boron on hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2000, 16(5): 517 - 520.
- [5] Apelian D, Cheng J J. Al-Si processing variables: Effect on grain refinement and eutectic modification[J]. AFS Transactions, 1986, 94: 797 - 808.
- [6] Fuoco R, Goldenstein H. Effect of modification treatment on microporosity formation in A356 Al alloy, Part II: Dendrite morphology[J]. AFS Transactions, 1997, 105: 883 - 889.
- [7] Gruzleski. The art and science of modification: 25 years of progress[J]. AFS Transactions, 1992, 100: 673 - 684.
- [8] Pekguleryuz M O, Gruzleski J E. Condition for strontium master alloy addition to A356 alloys[J]. AFS Transactions, 1988, 96: 55 - 64.
- [9] Shivkumar S, Ricci S, Steenhoff B Jr, et al. An experimental study to optimize the heat treatment of A356 alloy[J]. AFS Transactions, 1989, 97: 791 - 808.
- [10] Shivkumar S, Ricci S, Keller C Jr, et al. Effect of solution treatment parameters on tensile properties of cast alloys[J]. Heat Treatment, 1990, 8(1): 63 - 70.
- [11] Apelian D, Shivkumar S, Sigworth G. Fundamental aspects of heat treatment of cast Al-Sr-Mg alloys[J]. AFS Transactions, 1989, 97: 727 - 741.
- [12] LIU Zhiyong, WANG Mingxing, WENG Yonggang, et al. Grain refinement effects of Al based alloys with low titanium content produced by electrolysis[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(6): 1121 - 1126.
- [13] LIU Zhiyong, WANG Mingxing, WENG Yonggang, et al. Crystal nucleation and growth of Al based alloys produced by electrolysis[J]. Journal of Materials Sciences and Technology, 2003, 19(5): 427 - 430.
- [14] LIU Zhiyong, WANG Mingxing, WENG Yonggang, et al. Effect of silicon on grain refinement of the aluminum produced by electrolysis[J]. Materials Transactions, 2003, 44(5): 2157 - 2162.
- [15] Zhang D L, Zheng L H, John D H St. Effect of a short solution treatment time on microstructure and mechanical properties of modified Al-7% Si-0.3% Mg alloy[J]. Journal of Light Metal, 2002, 2: 27 - 33.
- [16] YANG Baogang, YU Peizhi, LI Bing, et al. Preparation of Al-Sr master alloy in aluminum electrolysis cell[J]. Rare Metals, 2000, 19(3): 192 - 196.

(编辑 杨 兵)