

文章编号: 1004-0609(2004)08-1340-08

近共晶 Al-Si 合金的晶粒细化^①

孙 瑜^{1, 2}, 吴振平¹, 柳秉毅³, 孙国雄¹

(1. 东南大学 材料科学与工程系, 南京 210018; 2. 盐城工学院 材料科学与工程系, 盐城 224002;

3. 南京工程学院 材料科学与工程系, 南京 210023)

摘 要: 研究了 Al-Sr 变质剂和锆复合盐细化剂对高近共晶 Al-Si 合金宏观/微观组织的影响。结果表明: 单一 Al-Sr 变质剂的加入, 不仅改变了共晶硅的形貌, 同时对合金的组织也有较明显的细化作用。这可能是由于锶的加入, 改变了液态金属的结构, 导致枝晶尖端前沿生长过冷度增加, 降低了枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 固液界面能。当 Al-Sr 变质剂和锆复合盐细化剂共同作用时, 随着熔体中锆含量的增加, 铸锭的晶粒度显著减小, 当熔体的锆含量超过 0.35%, 可获得细小、分布均匀的等轴晶, 其宏观晶粒尺寸为 100~120 μm 。与 Al-Zr 中间合金相比, 无论是细化效果还是抗衰退的能力都优于中间合金。

关键词: Al-Si 合金; 变质; 晶粒细化; 宏观/微观组织

中图分类号: TG 146.2+1

文献标识码: A

Grain refinement for near-hypoeutectic Al-Si alloys

SUN Yu^{1, 2}, WU Zhenping¹, LIU Bing-yi³, SUN Guo-xiong²

(1. Department of Materials Science and Engineering,

Southeast University, Nanjing 210018, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224002, China;

3. Department of Materials Engineering,

Nanjing Institute of technology, Nanjing 230013, China)

Abstract: The influence of Al-Sr modifier and Zr compound salt on macro/micro structure of near-hypoeutectic Al-Si alloys was investigated. Only the addition of Sr into Al-Si alloys could result in transition of eutectic silicon from coarse plate-like or acicular to fine fibrous, at the same time it had also a better refinement to the structure of alloys. The present of Sr in Al-Si alloys causes the changes of structures of liquid metals, and leads to the decreases of the solid-liquid interfacial energy of dendrite $\alpha(\text{Al})$ and increases of the growth undercooling of dendrite tips. The combined addition of Al-Sr and Zr compound salt, with increasing the Zr content, the grain size decreases obviously. Finer and evenly equiaxed dendrite $\alpha(\text{Al})$ is attained with addition of 0.35% Zr, and the size of macrostructure grain is about 100~120 μm . The Zr in compound salt forms into the Al-Si alloys melt, compared to Al-Zr master alloys, the ability of grain refinement and resistant fading are better than those of Al-Zr master alloys.

Key words: Al-Si alloys; modification; grain refinement; macro/micro structure

近共晶 Al-Si 合金由于具有良好的铸造性能、力学性能、耐蚀性能及低的膨胀系数, 广泛应用于机械、汽车、航空等领域^[1]。提高硅含量($w(\text{Si}) \leq$

12.6%) 可进一步改善合金的铸造性能, 但同时导致柱状晶或双柱状晶(TCG)的形成^[2]。为了改善这种组织对力学性能的不利影响对铸造 Al-Si 合金进

① 收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-01-15

作者简介: 孙 瑜(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 孙 瑜, 电话: 0258-3792456-803; E-mail: ysun66@163.com 或 gxsun@seu.edu.cn

行细化处理显得尤为重要, 获得细小等轴晶组织, 可望进一步提高合金的力学性能、降低热裂倾向、改善液态合金的补缩能力及第二相分布。一般铸造 AlSi 合金都加入钠、锶、混合稀土等变质元素, 使共晶硅从粗大的针片状转化为细小的纤维状或颗粒状, 改善合金的力学性能, 尤其是塑性^[3~8]。在共晶硅变质的同时, 初晶 α 的数量、形态也发生显著的变化^[5], 表现为数量显著增加, 主干细长、二次分枝发达。显然这样的组织特点不利于凝固后期的补缩。因此在变质处理的同时, 对枝晶 α 的等轴化处理同样是非常必要的。Al5Ti1B 中间合金对纯铝或变形铝合金是一种非常有效的晶粒细化剂, 在工业生产中已得到广泛应用。但对铸造 AlSi 合金的细化效果甚微, 尤其对硅含量高的 AlSi 合金。Lee 等^[9]系统地研究了 Al5Ti1B 对不同硅含量($\sim 8\%$ Si) AlSi 合金组织的影响, 结果表明: 当合金中硅含量大于 3% 时, 随着硅含量的增加, 其细化效果越来越弱, 即使增加熔体的钛含量(0.15%), 对于晶粒细化效果的改善也不十分明显。Mohanty 和 Gruzleski^[2]的研究也得到类似的结果并指出: 硅能溶解于 TiAl_3 中形成 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)\text{Al}_3$, 硅含量高($\geq 7\%$ Si) 导致包晶反应温度下降, 使颗粒失去了作为形核基底的能力, 而丧失了细化效应。文献[8]研究表明, 锶变质 Al13%Si 铸造合金中, 加入 Al5Ti1B 中间合金, 对枝晶细化几乎没有促进作用, 当 Al5Ti1B 加入量超过 0.8% 时, 削弱了锶的变质效果, 枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 数量减少, 初晶硅重现, 共晶硅尺寸变大, 存在着锶、钛之间相互毒化。这表明熔体中加入 Al5Ti1B 后, 降低了熔体中的有效锶含量。LIAO 等^[10]对近共晶铸造 AlSi 合金研究结果表明, AlB 中间合金比 AlTiB 中间合金具有更优异的细化能力。但同时也指出熔体中锶、硼共存时, 会产生 BSr_6 化合物, 硼使锶部分或全部失去变质效应, 产生了互“毒化”效应。李建国等^[11]也得到类似的结果, 认为硼的存在, 削弱了锶的变质效果。锆广泛应用于变形铝合金中, 其主要作用是抑制晶粒长大和提高再结晶温度, 它以弥散微粒分布在晶粒内和晶界上, 钉扎位错, 起弥散强化作用^[12]; 锆还能夺取铝液中的氢, 生成 ZrH , 降低铝液中氢含

量, 减少针孔的倾向^[13]。锆被认为仅次于钛的细化剂元素, 在纯铝中它的细化能力不如钛。锆在 AlSi 合金中的应用鲜见报道, Sadayappan 等^[14]研究了不同的细化剂对铜合金宏观组织的影响, 结果表明, 锆对含硅的铜合金细化效果最好。本文在前期工作^[15]基础上, 进一步研究 AlSr 变质剂和锆复合盐细化剂共同作用时, 对近共晶 AlSi 合金的晶粒细化行为。

1 实验

以 ZAlSi0 铸锭和 99.7% 纯铝制备 Al10%Si 实验合金(实验合金成分见表 1)。实验合金在 3 kW 石墨坩埚电阻炉中熔炼。锆复合盐主要包括: 铝粉、 K_2ZrF_6 和少量低熔点的无机盐, 烘干并充分混合后压制成片(直径为 $d\ 40\text{ mm}$, 压片高度为装料高度的 $2/3\sim 3/4$)。合金熔清后, 精炼、除气。于 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 加入 Al4.86%Sr 中间合金(加入量见表 1), 保温 15 min 后, 加入复合盐压片, 反应结束后, 静置 5 min 撇渣。 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 浇入标准拉伸试样模(铸铁模, 模温 $250\text{ }^\circ\text{C}$), 并同时浇注宏观组织试样(钢模预热 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 尺寸为: 直径 30 mm , 高度 60 mm)。经电感耦合等离子直读光谱(ICP)测定, 锆的收得率基本稳定在 85% 左右。金相试样在拉断试样标距内截取, 在 0.5%HF 水溶液中侵蚀, 在 OLYMPUS (BX-60M) 上观察与记录。宏观组织观察试样在距圆铸锭底部 35 mm 处锯开, 以混合酸水溶液侵蚀。在体视显微镜下观察宏观晶粒度, 并用截线法测量晶粒度大小。

2 结果

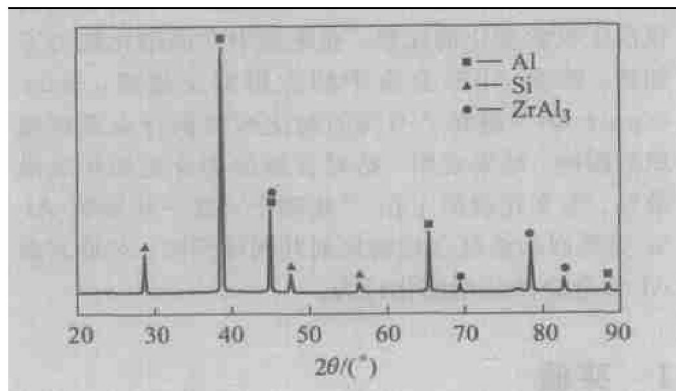
2.1 反应过程及其生成物

复合盐压片在 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 加入熔体后, 轻微搅伴, 反应稳定并伴气泡逸出, 兼有除气的效果, 大约 2 min 左右反应完毕。图 1 所示为 AlSi 熔体与锆复合盐反应生成物的 X 射线衍射谱, 从图 1 可见, 其主要生成相为铝、硅和 ZrAl_3 。熔体中冶金反应如

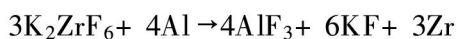
表 1 实验合金的成分

Table 1 Compositions of experimental alloy(mass fraction, %)

Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Zn	Ti	Ca	Al
10.2	0.11	0.011	0.002	0.003	≤ 0.019	≤ 0.007	≤ 0.006	Bal.

图 1 反应生成 ZrAl_3 颗粒的 XRD 谱**Fig. 1** XRD pattern of ZrAl_3 particles by Al-Si and Zr compound salt

下:



高熔点化合物 ZrAl_3 (熔点 1 850 K), 其晶体结构为 DO_{23} 型^[9], 空间群 I_4/mmm , 单位晶胞中有 16 个原子, 晶格常数 ($a = (4.013 \sim 4.015) \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = (17.32 \sim 17.35) \times 10^{-10} \text{ m}$) 与铝的晶格常数 ($a = 4.050 \times 10^{-10} \text{ m}$) 相近或成比例。其共格对应关系为: $(001)_{\text{Al}} // (001)_{\text{ZrAl}_3}$, 经计算错配度为 0.925%, 可见 ZrAl_3 有能力作为 $\alpha(\text{Al})$ 的形核基底。从 Al-Zr 二元相图^[12] 来看, 在 935.5 K 发生 $\text{L} + \text{ZrAl}_3 \rightarrow \alpha(\text{Al})$ 的包晶反应, 其温度高于 $\text{Al-10\% Si}$ 的合金液相线温度, 根据晶粒细化的包晶反应理论, $\alpha(\text{Al})$ 可附着 ZrAl_3 晶体上生长。文献[16]指出锆可在不过冷的条件下成为铝的核心, $\alpha(\text{Al})$ 直接在其上外延生长。从 Al-Si-Zr 三元相图的富铝角^[16] 来看, 其生成相为: $\text{ZrAl}_3 + \text{Si}$, 硅与锆之间没有明显的相互作用; 而 Al-Si-Ti 三元体系中在 727 °C 有两个与 TiSi_2 相似的化合物形成, 其中任意一个都

能与富铝液相平衡, TiSi_2 相属于斜方晶系, 与 $\alpha(\text{Al})$ 没有良好的匹配关系。从这两个三元系平衡相图来看, 锆更适合 Al-Si 系铸造合金的组织细化。

复合盐中加入适量的铝粉, 增加其密度, 使其能顺利地加入铝熔体中。由于 K_2ZrF_6 熔点为 898 °C, 加入低熔点的无机盐主要目的是催化作用, 使反应能够顺利进行, 提高锆的收得率。

2.2 宏观组织

表 2 所列为不同工艺条件下 $\text{Al-10\% Si}$ 合金宏观形貌特征参数, 其宏观组织形貌特征如图 2 所示。

从图 2(a) 和(b) 可以看出, 加不加变质剂, 其宏观组织均为典型的铸锭组织, 即: 细晶区+ 柱状晶+ 等轴晶。但在加锆的试样中, 其宏观晶粒尺寸大大减小且等轴晶组织所占的比例明显提高。经测量其柱状晶平均径向长度和宽度分别减少了 50% 和 66.7% 左右, 等轴晶的比例从 21.6% (未变质) 提高到 42.3% (变质)。无论是表 2 还是图 2 都反映出, 锆变质可以显著细化合金的组织。图 2(c)、(d)、(e)、(f) 分别为锆含量对锆变质的合金宏观晶粒大小的影响。可以看出, 随着锆复合盐细化剂的加入, 整个断面为 100% 的等轴晶, 并随着加入量的增加, 晶粒的尺寸越来越细小。当合金中锆含量较低时 (见图 1(c)), 尽管整个断面上呈 100% 的等轴晶, 但其晶粒尺寸较为粗大。进一步增加细化剂加入量, 晶粒尺寸显著减小, 当合金中锆含量达到 0.35% 时, 宏观晶粒尺寸基本维持在 100~120 μm 左右。

2.3 微观组织

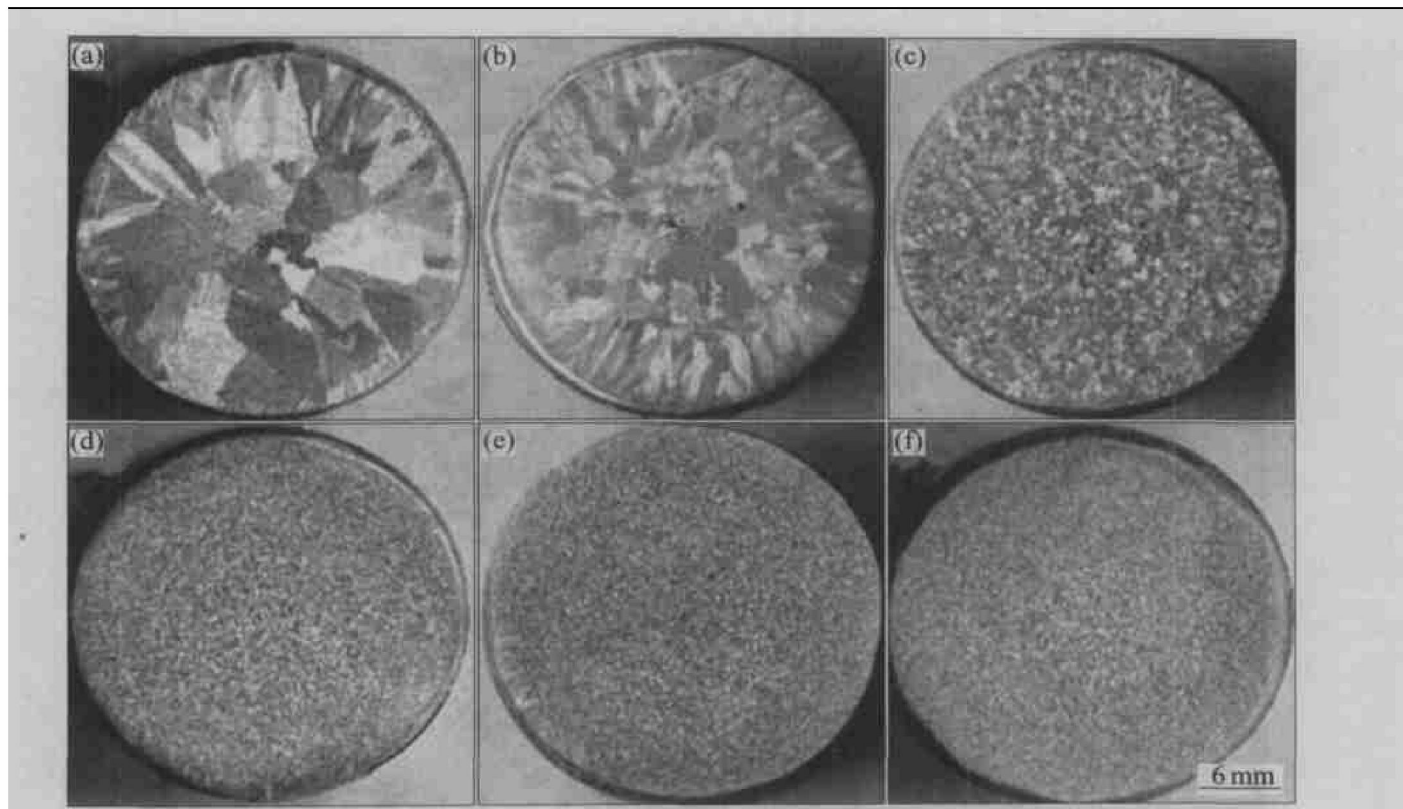
图 3 所示为不同工艺条件下 $\text{Al-10\% Si}$ 微观组织的变化, 其规律与图 1 基本一致。未经变质处理

表 2 不同工艺条件下宏观形貌特征参数

Table 2 Characteristics parameters of macro-grain under various processings

Sample No.	Modifier/ %	Refiner $w(\text{Zr})$ / %	Average grain size/ μm	Characteristics	P / %
1	—	—	2850	C+ E	21.6
2	1.3%	—	965	C+ E	42.3
3	1.3%	0.15%	476	E	100
4	1.3%	0.22%	275	E	100
5	1.3%	0.30%	146	E	100
6	1.3%	0.35%	118	E	100

C—Columnar grain; E—Equiaxed grain; P —Proportion of equiaxed grain.

图 2 不同工艺条件下宏观组织特征 ($1.5\times$)**Fig. 2** Characteristics of macro-grain under various processing

(a) —Sample No. 1; (b) —Sample No. 2; (c) —Sample No. 3;
(d) —Sample No. 4; (e) —Sample No. 5; (f) —Sample No. 6

的合金显微组织(见图 3(a))。 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶发达,取向性强,尺寸粗大,共晶硅呈针片状。当锶加入到 AlSi 合金熔体中,除使共晶硅从粗大的针片状转化为细小的纤维状外,同时对枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的数量、形态、大小也产生了相应的影响(如图 3(b)所示)。枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的数量相应增加,且枝晶的一次臂间距和二次臂间距变小,对枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 起一定的细化作用,这与文献[7]的结果基本吻合。图 3(d) 为图 3(c) 的局部放大的微观组织特征。从图 3(d) 中,可以清晰的看到 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶胞的一次主干和二次分枝及三次分枝。对亚共晶 AlSi 合金来说,在二维磨面的金相试样上,一般都能容易地观察到主干和二次分枝,但很难看到其高次分枝。只有当 $\alpha(\text{Al})$ 主干与高次分枝处于同一个磨面上,才能观察到如图 3(d) 所示的组织特征。对未变质和完全变质的试样仔细观察发现,未变质的试样中,基本没有发现三次分枝;而完全变质的试样中,总能找到三次分枝的踪迹,但可能是由于磨面的关系,很难清晰的显示。这也进一步说明,锶对枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的生长行为产生一定的影响。

当锶和锆共同作用时,随着锆的增加,枝晶 α

(Al) 形态发生了显著变化。细长的柱状树枝群消失,转变为生长位向任意的等轴树枝晶。当合金中锆含量较低时,仍呈现一定的柱状晶特征,但主干长度大大缩短且生长位向任意,等轴化倾向比较显著,这说明锆能使枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 从长柱状转化为等轴状,同时也受溶质扩散场和温度扩散场的影响;另外,等轴树枝晶的形态呈棒状结构,这是由于它处于过冷的液体包围之中,结晶潜热的传出比较困难,导致枝晶臂连接处局部区域熔化而造成(见图 3(e))。比较图 3(e) 和(f),当合金中锆含量较高时,其组织形态密实、尺寸细小且分布均匀,呈现出完全等轴晶组织(见图 3(f))。

2.4 保温时间对宏观晶粒的影响

图 4 所示是试样(No. 6)宏观晶粒的大小随保温时间(30 min、60 min、90 min)的变化。从图 4 可以看出,熔体保温 60 min,对宏观晶粒大小没有发生明显的变化,其大小仍维持在 100~120 μm 左右。即使保温到 90 min 时,晶粒的尺寸稍有增加,其晶粒大小仍小于 200 μm 。说明细化剂以复合盐的形式加入到熔体中具有较好的抗衰退能力。

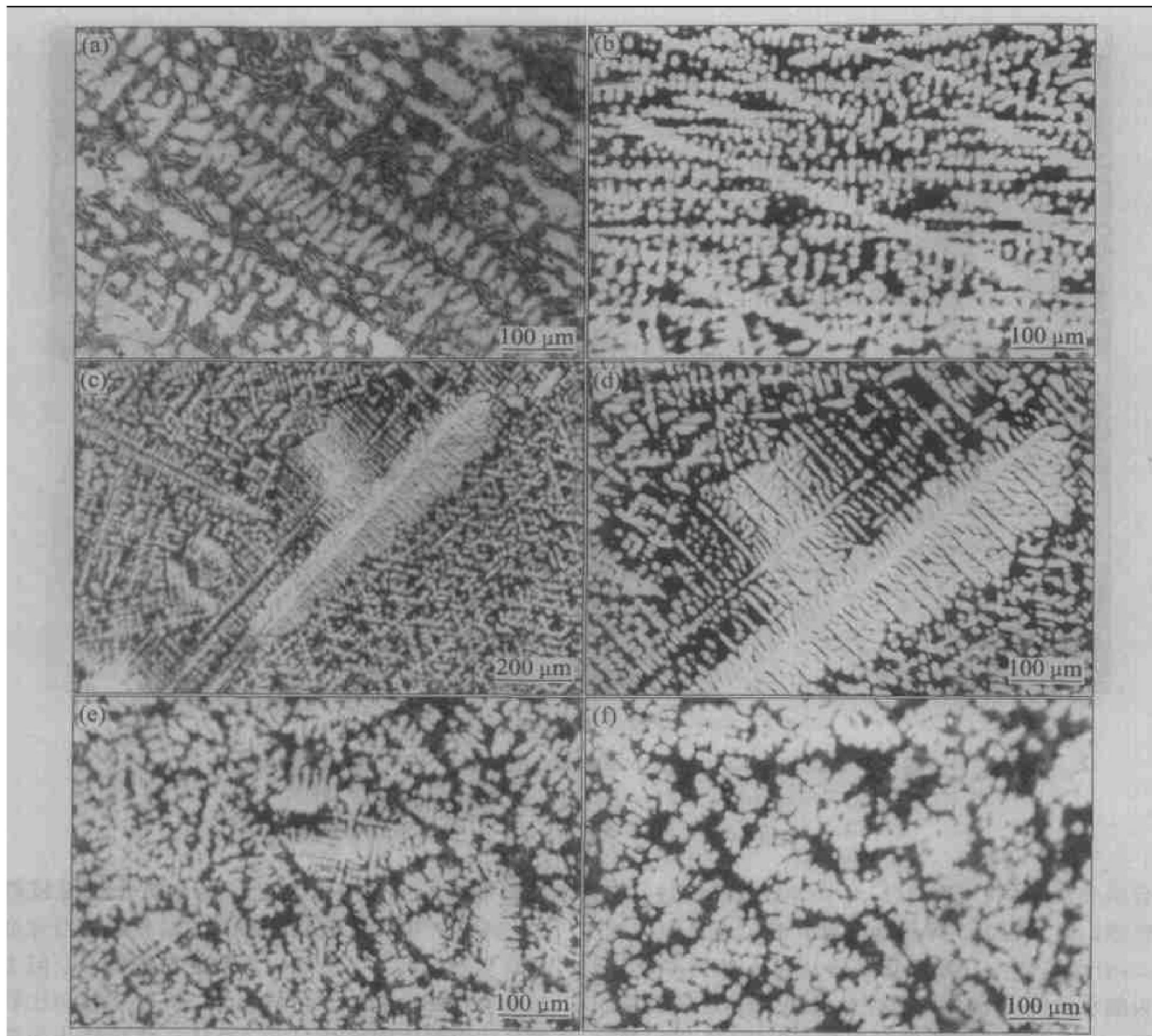


图 3 不同工艺条件下枝晶 α 形貌的变化

Fig. 3 Evolution of morphology of dendrite α phase with various processings

(a) —Sample No. 1; (b), (c) and (d) —Sample No. 2; (e) —Sample No. 4; (f) —Sample No. 6

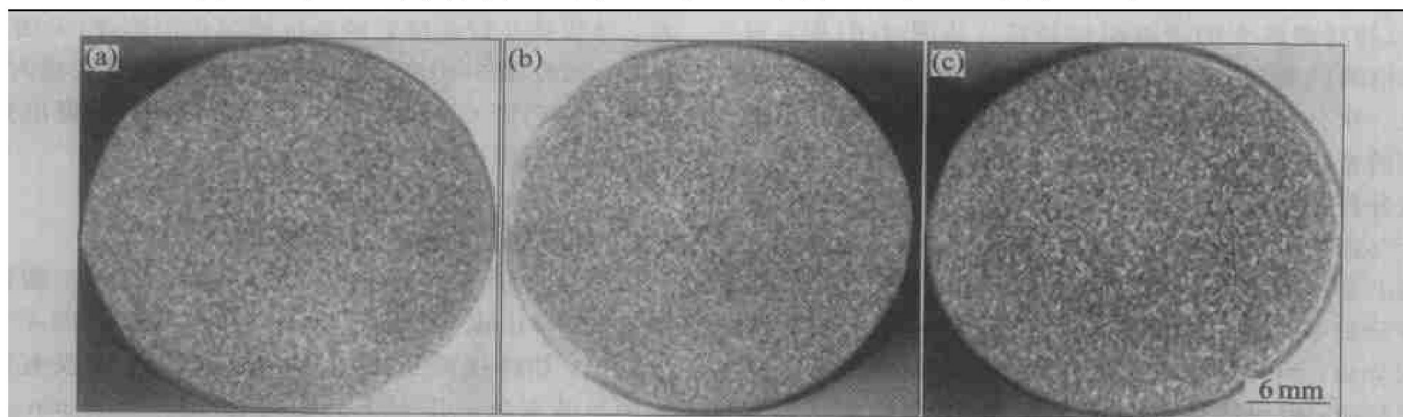


图 4 不同保温时间对宏观晶粒大小的影响

Fig. 4 Effect of holding time on macro-grain size(1.5 ×)

(a) —30 min; (b) —60 min; (c) —90 min 3. 1

3 分析与讨论

3.1 锆的影响

锆作为变质剂加入到 AlSi 合金的熔体中, 其主要目的是细化共晶硅。从目前的文献报道来看, 大部分研究都集中在锆的变质机制及不同工艺条件下锆对共晶硅生长行为的影响, 很少关注变质剂对枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 生长行为的影响。从本文的试验结果来看, 锆不仅改变了共晶硅的结晶行为, 同时对枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的生长也有一定的影响。

当熔体温度下降到液相线以下, 将会发生新相的生核和长大, 初生相一般可以认为是球形。对于单一传输模式, 如只有传热的纯物质或仅有传质的等温场中, 当球体的半径 R 随着时间缓慢地增长, 可以近似地看作准稳态来处理且满足拉普拉斯方程^[17]。如果 R^* 为临界形核半径, 当 $R = 36R^*$ 时, 球形界面开始显著失稳, 晶粒的形态开始向枝晶方向发展。但对于二元或多元合金, 尤其当第三组元的加入, 其生长环境完全不同于单一的传输模式。不仅考虑溶质、热量的传输, 同时还要考虑第三组元对液态金属结构性质的影响。众所周知, 钠、锆、混合稀土等变质元素加入到 AlSi 铸造合金熔体中都会导致共晶反应温度下降, Beumler 等^[18]报道, 同没有变质的合金相比, 在相同冷却条件下, 锆变质的合金共晶温度下降 $18.8\text{ }^\circ\text{C}$, 文献^[19, 20]的试验结果也表明, 随着熔体中锆的增加, ΔT_E (ΔT_E 一般指在相同冷却条件下, 没有变质时共晶反应温度与变质时共晶反应温度之差, 即: $\Delta T_E = T_{EU} - T_{EM}$, T_{EU} 和 T_{EM} 分别代表未变质和变质共晶反应温度) 也随之增加, 并且当锆含量达到一定的程度时, ΔT_E 稍有减少, 同时最大的 ΔT_E 大约为 $8 \sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于试验的条件及合金的成分不同, 使报道的数据上存在差异, 但锆加入到熔体中, 都会导致共晶反应平台下降, 扩大了结晶的区间, 同时使共晶点向更高的硅量偏移。因此, 枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的凝固区间增大, 导致枝晶 $\alpha(\text{Al})$ 的数量增加。

在铸造 AlSi 合金中, 无论是微观组织特征还是宏观晶粒的大小, 影响它们的因素很多, 一是合金系本身的性质, 如: m 、 K_0 、 C_0 、 D_L 等; 二是工艺条件, 如: 温度梯度、冷却速度、形核条件、浇注温度以及对流等。熔体浇入铸型后, 经短暂的急冷后, 温度梯度一般都较小, 枝晶前沿的生长过冷 ΔT_c 都可以表示为^[21]:

$$\Delta T_c = [8 \Gamma_m (K_0 - 1) C_0 v / D]^{1/2} \quad (1)$$

式中 ΔT_c 是柱状晶前沿液相的过冷度, K ; v 是生长速度, m/s ; C_0 是合金成分(质量分数, %); Γ 是 Gibbs-Thomson 系数, $\text{m}\cdot\text{K}$; m 是液相线的斜率; K_0 是溶质分配系数; D 是溶质扩散系数, m^2/s 。

根据凝固的基本理论可知^[22], 当凝固界面失稳后, 突出部分能伸入液体中距离较长, 形成一次分枝, 一次分枝的侧面也面临着成分过冷, 形成二次分枝, 只有当成分过冷区足够大时才能形成三次分枝。从图 3(d) 组织特征来看, 高次分枝的形成, 表明枝晶生长前沿有较大的过冷出现。正如前述, 锆的加入导致了共晶反应的平台温度下降, 增加结晶温度的区间, 导致枝晶前沿的生长过冷相应增大。从式(1)可以看出, 在一定的工艺条件下, ΔT_c 主要取决于合金系本身的性质, 可以推测, 锆加入改变了液态金属的结构。文献^[23]利用液态金属 X 射线衍射法分析了锆对液态 AlSi 合金结构的影响。结果表明: 当锆存在于熔体中, 削弱了 Si-Si 共价键的倾向, 抑制了硅的析出, 促使铝相优先析出。此外第三组元的原子体积大小对液态金属结构的影响已为不少学者所关注^[24]。原子半径大, 在合金中的固容量很小, 即“表面活性元素”。由于这些元素的体积大, 表面张力低, 从而使得整个系统的表面张力降低。宋基敬等^[25]测定了纯铝液及 $w(\text{Sr}) = 0.16\%$ 时的铝液对硅的润湿角, 发现纯铝的润湿角为 $(79.6 \pm 5.1)\text{ }^\circ\text{C}$, 而含锆的 Al 液的润湿角为 $(63.2 \pm 4.7)\text{ }^\circ\text{C}$ 。这表明锆的加入使表面张力大大减小。 $r(\text{Sr})/r(\text{Al}) = 1.51$ 且在 $\alpha(\text{Al})$ 中固溶度非常小, 在 $\alpha(\text{Al})$ 结晶的过程中, 富集在枝晶生长前沿, 既阻碍了晶体的生长, 同时又形成较大的成分过冷促进形核。

从上面的分析可以推断, 锆加入到 AlSi 合金熔体中, 使系统界面能降低, 并削弱 Si-Si 原子团的结合, 并促进 Al-Al 原子团的结合, 使得铝相优先析出; 枝晶生长前沿的过冷度增加和溶质(锆)不断富集, 阻碍了晶体生长, 促进了更多的晶核形成, 使得晶粒细化。

3.2 锆的影响

从表 2 和图 2、图 3 可知, 加入锆复合盐可以获得细小的等轴晶粒。等轴晶形成的条件^[25]: ①凝固界面前的液相中有晶核来源; ②液相存在晶核生长所需要的过冷度。根据 Hunt^[21]提出的柱状晶前沿开始出现等轴晶(即 CET 转变)的判据

$$G < \eta_n^{1/3} [1 - (\Delta T_N / \Delta T_c)^3] \Delta T_c \quad (2)$$

式中 G 是柱状晶生长前沿枝晶尖端的温度梯度, K/m ; η 是与柱状晶向等轴晶转变有关的系数; n 是单位体积内作为有效形核的基底数, m^{-3} ; ΔT_N 是非均匀形核的过冷度, 其他符号及物理意义与式 (1) 一致。从式 (2) 中可以知道, 增加 n 和 ΔT_N 都能促使柱状晶向等轴晶转变 (ΔT_N 如前所述)。从前面的试验结果来看: 随着熔体中锆的含量增加, 有效形核基底的数目 n 增加, 铸锭的晶粒越来越细小。对于不加锆的试样, 由于其晶核数较少, 枝晶 $\alpha(Al)$ 在相遇前有较充分的空间条件去发展, 则枝晶相对发达; 而加锆后, 因其形核密度增加, 大量的晶核形成后, 它们在生长的过程中分枝尚未充分形成时, 由于溶质扩散场的重叠和晶粒相遇, 使得分枝发展所需要的空间不充分, 限制了枝晶的进一步发展而终止生长。



图5 长棒状 $ZrAl_3$
Fig. 5 Long rods $ZrAl_3$

本文的先期工作^[15]中, 以 $Al-4\%Zr$ 中间合金作为细化剂, 晶粒要到目前细化程度, 合金中的锆含量大约为 $0.5\% \sim 0.6\%$ 。在 $Al-Zr$ 中间合金中, $ZrAl_3$ 一般以细长的棒状、针片状及粗大的块状形式存在, 在正常的铝合金熔炼温度范围内, 不能完全溶解。图5所示为 $Al-4Zr$ 中间合金作为细化剂加入 $Al-Si$ 合金熔体, 长棒状的 $ZrAl_3$ 在熔体中不能完全溶解, 很显然不能成为 $\alpha(Al)$ 的形核基底, 影响了细化效果。文献[26]对 $Al-TiB$ 中间合金中3种不同形态 $TiAl_3$ 进行溶解动力学计算得到, 在相同的表征尺寸下, 细长的棒状溶解最为困难。在本试验中, 锆以复合盐的形式加入熔体中, 使得锆在熔体中呈原子状态, 因而能形成大量的弥散的活性金属间化合物, 显著提高细化效果和抗衰退能

力。与中间合金相比, 反应生成 $ZrAl_3$ 颗粒, 表面洁净, 无污染; 同时不易带入非金属夹杂物, 保持了熔体的纯度。这些对晶粒细化及合金的力学性能都是有益的。

4 结论

1) $Al-Si$ 合金熔体中加入锆, 不仅改变了共晶硅的形貌, 同时也改变了枝晶 $\alpha(Al)$ 生长行为。枝晶生长前沿的过冷度增加和溶质不断富集, 阻碍了晶体生长, 促进了更多的晶核形成, 使合金晶粒细化。

2) 锆以复合盐的形式加入熔体, 反应生成 $ZrAl_3$ 颗粒, 表面洁净, 无污染, 可显著地提高细化和抗衰退能力, 同时兼有辅助除气的效果。

REFERENCES

- [1] 熊艳才, 刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(4): 1-5.
XIONG Yan-cai, LIU Bo-cai. Review and prospect of cast aluminum alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1998(4): 1-4.
- [2] Mohanty P S, Gruzleski J E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic $Al-Si$ alloys[J]. Acta Mater 1996, 44(9): 3749-3860.
- [3] Kulunk B, Zulian D J. Applications for the strontium treatment of wrought and die-cast Al [J]. JOM, 1996, 48(10): 60-63.
- [4] Lu S Z, Hellawell A. Growth mechanisms of silicon in $Al-Si$ alloys[J]. Crystal Growth, 1985, 73: 316-328.
- [5] Lu S Z, Hellawell A. The mechanism of silicon modification in aluminum silicon alloys: impurity induced twinning[J]. Metall Trans A, 1987, 18A(10): 1721-1732.
- [6] LIAO Heng-cheng, DING Yi, SUN Guo-xiong. Effect of strontium on crystallization of Mg_2Si phase in $Al-Si-Mg$ casting alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 409-413.
- [7] LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong. Correlation between mechanical properties and amount of dendrite $\alpha-Al$ phase in as-cast near-eutectic $Al-11.6\%Si$ alloys modified with strontium[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A355: 62-66.
- [8] 廖恒成, 孙瑜, 孙国雄. $Al-5\%Ti-1\%B$ 对锆变质 $Al-13.0\%Si$ 合金组织的影响的研究[J]. 铸造, 2000, 49(5): 251-256.

- LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong, et al. Effect of Al-5% Ti-1% B on the microstructures of Al-13%Si alloys modified with Sr[J]. Foundry, 2000, 49(5): 251-256.
- [9] Lee Y C, Dahle A K, StJohn D H, et al. The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypereutectic AlSi alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A259: 43-52.
- [10] LIAO Heng-cheng, SUN Guo-xiong. Mutual poisoning effect between Sr and B in AlSi casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 1035-1039.
- [11] 李建国, 张柏清, 马洪涛, 等. Al₃Ti₄B 细化剂和 Al10Sr 对 ZL107 合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 365-369.
- LI Jian-guo, ZHANG Bai-qing, MA Hong-tao, et al. Influence of Al₃Ti₄B and Al10Sr master alloy on microstructure of ZL107 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 365-369.
- [12] 余 琨, 李松瑞, 黎文献. 微量 Sc 和 Zr 对 2618 铝合金再结晶行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 699-713.
- YU Kun, LI Song-rui, LI Wen-xian. Effect of trace Sc and Zr on recrystallization behavior of 2618 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(4): 699-713.
- [13] 陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996. 339.
- LU Wen-hua, LI Long-sheng, HUANG Liang-yu. Cast Alloys & Its Melting[M]. Beijing: China Machine Press, 1999. 339.
- [14] Sadayappan M, Fasoyinu F A, Thomson J. Grain refinement of permanent mold cast silicon brass, silicon bronze and red brass[J]. AFS Trans, 1999, 108: 337-342.
- [15] 孙 瑜, 廖恒成, 孙国雄. Zr 对 Sr 变质近共晶 AlSi 铸造合金组织的影响[J]. 东南大学学报, 2000, 30(6): 47-51.
- SUN Yu, LIAO Heng-cheng, SUN Guo-xiong. Effect of Zr on microstructure of near-eutectic casting alloys modified by Sr[J]. Journal of Southeast University, 2000, 30(6): 47-51.
- [16] Moudolfo L F. Aluminum Alloys: Structure and Properties[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 351-353.
- [17] 冯 端. 金属物理学(第二卷)一相变[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 239-248.
- FENG Duan. Metallic Physics (vol. 2) —Phase Transformation[M]. Beijing: Science Press, 1990. 239-248.
- [18] Beumler H, Hammerstand A, Wineting B, et al. Analysis of modified 319 aluminum alloy[J]. AFS Trans, 1985, 93: 1-12.
- [19] Samuel A M, Ouellet P, Doty H W, et al. Microstructural interpretation of thermal analysis of commercial 319 Al alloy with Mg and Sr additions[J]. AFS, 1997, 106: 951-962.
- [20] Djurdjevic M, Jiang H, Sokolowski J. On-line prediction aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis[J]. Material Characterization, 2002, 46: 31-38.
- [21] Hunt J D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrite and eutectic[J]. Mater Sci Eng, 1984, 65: 75-83.
- [22] 李庆春. 铸件形成理论基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 132-164.
- LI Qing-chun. Fundamental of Casting Shaping[M]. Beijing: China Machine Press, 1982. 132-164.
- [23] 王为民, 边秀房, 秦敬玉. 液态 AlSi 合金中的共价键及 Sr 的影响[J]. 金属学报, 1998, 34(6): 645-649.
- WANG Wei-min, BIAN Xiu-fang, QIN Jing-yu. The covalent bond in liquid AlSi alloy and effect of Sr on bond[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(6): 645-649.
- [24] 胡汉起. 金属凝固[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 56.
- HU Han-qi. Solidification of Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985. 56.
- [25] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 94.
- ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. Solidification Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1998. 94-110.
- [26] 刘相发, 边秀房, 薛佩军, 等. TiAl₃ 在铝熔体中结构遗传的动力学研究[J]. 机械工程学报, 1999, 35(3): 67-71.
- LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang, XUE Pei-jun, et al. Structure hereditary dynamics of TiAl₃ in Al melt [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1999, 35(3): 67-71.

(编辑 何学锋)