

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0009- 04

Zr 对 Sr 变质近共晶 Al-Si 铸造合金组织和性能的影响^①

孙 瑜^{1,2}, 廖恒成², 孙国雄²

(1. 盐城工学院 机械工程系, 盐城 224002; 2. 东南大学 机械工程系, 南京 210018)

[摘 要] 分析了 Zr 对 Sr 变质近共晶 Al-Si 铸造合金组织的影响。结果表明, 随着 Zr 加入量的增加, 枝晶 α (Al) 有等轴化趋势; 当 Zr 加入量为 0.5% ~ 0.6% 时, 枝晶 α 完全等轴化; 这是由于熔体中形成了 $ZrAl_3$ 颗粒, 在合金凝固过程中起到了异质生核作用, 并且 Zr 对共晶硅的形态、尺寸没有明显影响; 随着 Zr 加入量增加, 合金的力学性能明显提高。

[关键词] Al-Si 合金; 锆; 异质生核

[中图分类号] TG146.2⁺ 1; TG146.4⁺ 5

[文献标识码] A

近共晶成分的 Al-Si 合金由于具有优良的铸造性能, 良好的力学性能、耐腐蚀性、可焊性及低的膨胀系数, 在机械工业、汽车工业、航空等领域有着广阔的应用前景^[1]。合金化、组织细化和热处理是这类合金的主要强化措施, 其中组织细化是合金韧化的主要途径^[2]。Al-Si 合金中用 Na, K, Sr 等元素变质, 可使初晶硅消失, 共晶硅转变为细小而均匀的纤维状, 但同时会导致产生长柱状枝晶。Ti, B 等中间合金常常作为晶粒细化剂应用于工业纯铝及铝合金中, 以获得细小的等轴晶。当熔体中 Ti, B 和 Na, K, Sr 共存时, Ti, B 会对 Na, K, Sr 的变质效果产生不良影响^[3]。研究表明^[4], Sr 变质近共晶 Al-Si 铸造合金加入 Al-5Ti-1B 中间合金, 对枝晶细化几乎没有促进作用, 当中间合金加入量超过 0.8% 时, Sr 的变质效果变差, 表现为枝晶数量减少, 初晶硅重新出现, 共晶硅尺寸变大。Zr 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^[5], 但在 Al-Si 铸造合金中的应用鲜见报道。本研究的主要目的是了解 Zr 的加入对 Al-11.6% Si 合金铸态组织及性能的影响。

1 实验

实验合金为 ZAAISiD-0 中间合金, 其化学成分见表 1。Sr 和 Zr 分别以 Al-10% Sr 和 Al-4% Zr(质量分数)中间合金的形式加入, 加入量见表 2。在电阻炉内用石墨坩埚进行熔化、精炼除气, 静置 5 min, 720 ℃进行浇注(金属型预热至 250 ℃)。金相

试样从拉伸试样标距内截取, 用 0.5% HF 水溶液侵蚀。用光学显微镜和扫描电镜进行组织观察, 用 EDX 进行组织鉴定和成分分析。

表 1 ZAAISiD-0 中间合金的化学成分

Table 1 Composition of ZAAISiD-0 master alloy (mass fraction, %)

Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Ti	Ca	Al
11.6	0.4	0.13	0.10	≤0.10	≤0.08	≤0.10	≤0.10	Bal.

表 2 实验中 Zr 和 Sr 的加入量

Table 2 Contents of Zr and Sr in experiment

Sample No.	w (Sr) / %	w (Zr) / %
1	0.04	—
2	0.04	0.2
3	0.04	0.3
4	0.04	0.4
5	0.04	0.5
6	0.04	0.6

2 结果与讨论

2.1 枝晶 α 的形态

不同 Zr 加入量下枝晶 α 的形貌如图 1 所示。可见, Al-11.6% Si 合金中加入 0.2% Zr 时, 枝晶 α 二次臂变短且间距变小, 但其形态无明显变化, 枝晶 α 仍呈长柱状; 当 Zr 加入量为 0.3% ~ 0.4% 时,

① [收稿日期] 2000- 07- 12; [修订日期] 2000- 12- 05

[作者简介] 孙 瑜(1963-), 男, 讲师, 硕士研究生。

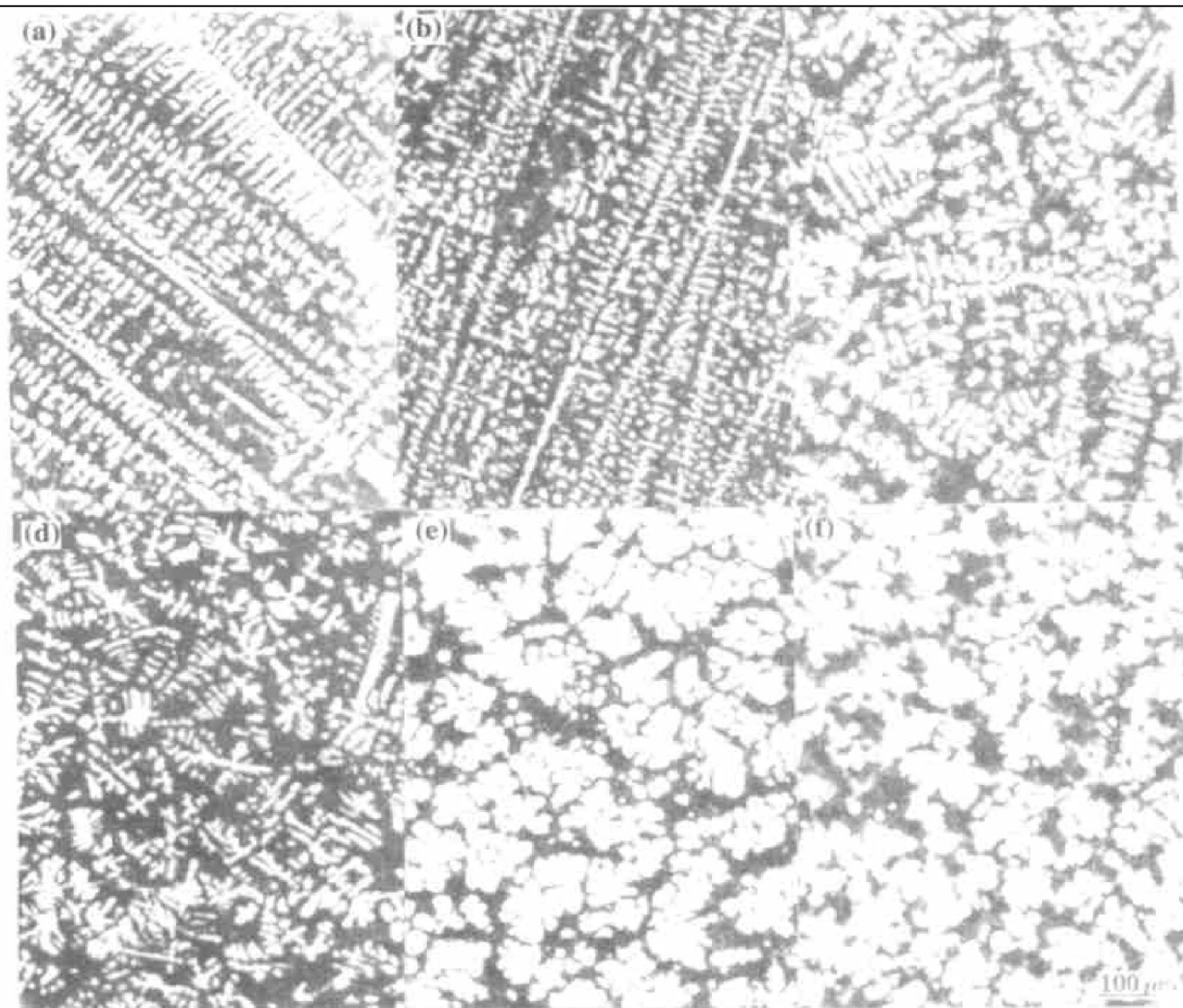


图 1 枝晶 α 形貌随 Zr 加入量的变化

Fig. 1 Morphologies of dendritic α phase with different addition of Zr

(a) 0% Zr; (b) 0.2% Zr; (c) 0.3% Zr; (d) 0.4% Zr; (e) 0.5% Zr; (f) 0.6% Zr

枝晶 α 有明显的等轴化趋势，主干长度缩小，二次臂变粗，说明枝晶的主干和二次臂的生长趋于一致；当 Zr 加入量为 0.5% ~ 0.6% 时，长柱状晶完全等轴化，主干完全消失，呈菊花状向四周生长。因此，从枝晶 α 的形态、大小变化来看，Zr 对 Al-11.6% Si 合金组织中枝晶 α 有明显的细化作用，使枝晶 α 从长柱状转化为等轴状。

进一步观察 Zr 加入量为 0.5% 时合金的金相照片，发现部分枝晶内部存在多边形、圆形、短条状颗粒相（见图 2），其尺寸为 5 μm 左右。能谱分析表明颗粒相主要由 Al 和 Zr 组成，Al 和 Zr 原子比为 3:1，可大致确定为 ZrAl_3 。对于颗粒相中包含有少量的 Si，作者推测可能是由于电子束漂移或穿透颗粒相造成的。

Al-Zr 二元相图^[6]中，Zr 在 $\alpha(\text{Al})$ 中的最大溶解度为 0.11%，在 935.5 K 时发生 $\text{L} + \text{ZrAl}_3 \longrightarrow \alpha(\text{Al})$ 包晶反应。 ZrAl_3 的晶体结构为 DO_{23} 型^[7]，空

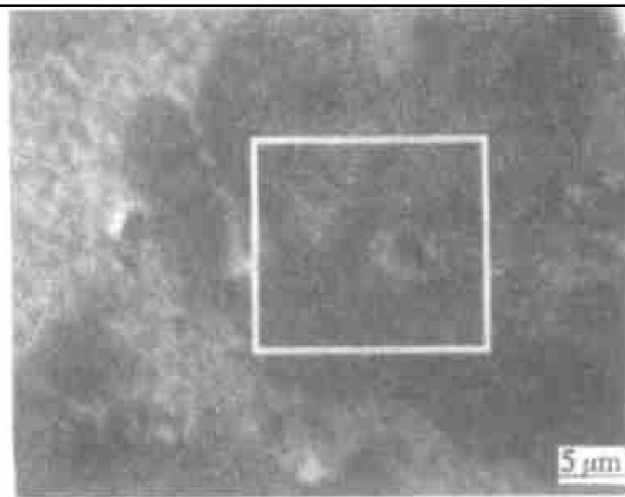


图 2 颗粒相的形貌

Fig. 2 Morphology of particle phase

间群 I_4/mmm ，其晶格常数 ($a = 4.013 \sim 4.015 \text{ \AA}$, $c = 17.32 \sim 17.35 \text{ \AA}$) 与 Al 的 ($a = 4.050 \text{ \AA}$) 相近或成比例， ZrAl_3 和 Al 的失配度为 0.925%。可见

$ZrAl_3$ 和 Al 完全匹配。根据异质形核理论, 匹配越好, 原子间结合力越大, 新相的原子越容易在衬底上生核, 甚至能直接外延生长^[8,9]。因此, $ZrAl_3$ 颗粒可作为枝晶 $\alpha(Al)$ 的结晶核心。 Zr 在合金中主要以 2 种形式存在, 一种是固溶在 $\alpha(Al)$ 内部, 另一种是形成 $ZrAl_3$ 。当加入量较低时, Zr 全部固溶在 $\alpha(Al)$ 内, 合金体系中不存在 $ZrAl_3$ 颗粒, 对枝晶 α 的细化不起作用; 当 Zr 加入量增加时, 除部分溶解在 $\alpha(Al)$ 外, 熔体还存在着 $ZrAl_3$ 颗粒, 并可作为 $\alpha(Al)$ 的形核基底, 使枝晶得到细化。随着 Zr 加入量的增加, 熔体存在着 $ZrAl_3$ 颗粒越来越多, 最终使长柱状晶转化为细小的等轴晶。

2.2 硅相的形貌和大小

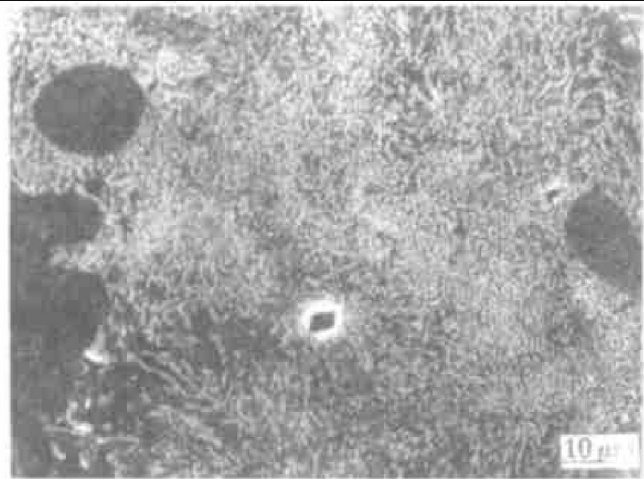


图 3 Al-11.6%Si-0.5%Zr 合金
(0.04% Sr 变质) 共晶硅的形貌

Fig. 3 Morphology of eutectic Si in

Al-11.6%Si- 0.5% Zr alloy modified with 0.4% Sr

Sr 作为变质剂加到 Al-Si 合金中, 使共晶硅形态从粗大的片状(或针状)转变为细小的纤维状。Ti, B 等中间合金通常作为 Al-Si 合金的细化剂, 但对 Sr 的变质具有毒化作用。Sigworth 等^[10] 研究认为部分或全部失去变质效果是由于 Sr 和 B 形成稳定的硼化物 SrB_6 , 当熔体中 Ti, B 和 Sr 共存时, 减少了熔体中有效 Sr 量, 削弱了 Sr 的变质效果。作者以 Al-Zr 中间合金作为细化剂, 加入 Sr 变质的 Al-Si 合金中, 发现共晶硅仍为细小的纤维状(见图 3), 也未发现 Zr 和 Sr 的化合物。有理由认为, 加入 Al-Zr 中间合金没有削弱 Sr 的变质效果。

2.3 力学性能和断口形貌

图 4 为铸态合金的抗拉强度和延伸率随 Zr

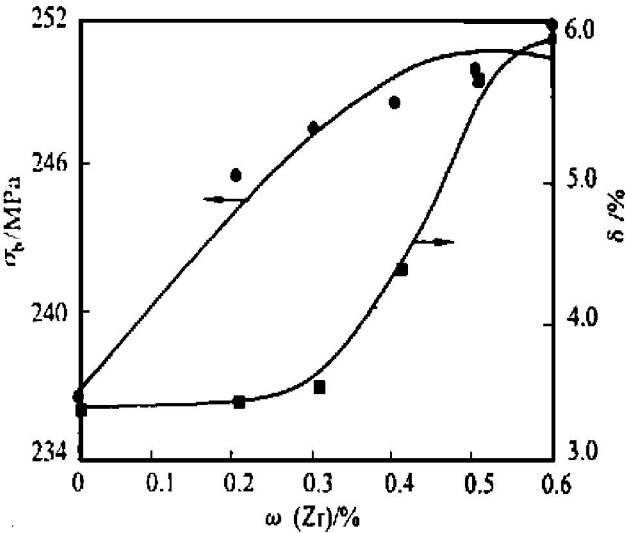


图 4 Al-11.6%Si 合金(0.04% Sr 变质)
抗拉强度和延伸率随 Zr 加入量的变化

Fig. 4 Variations of ultimate tensile strength
and elongation with Zr addition

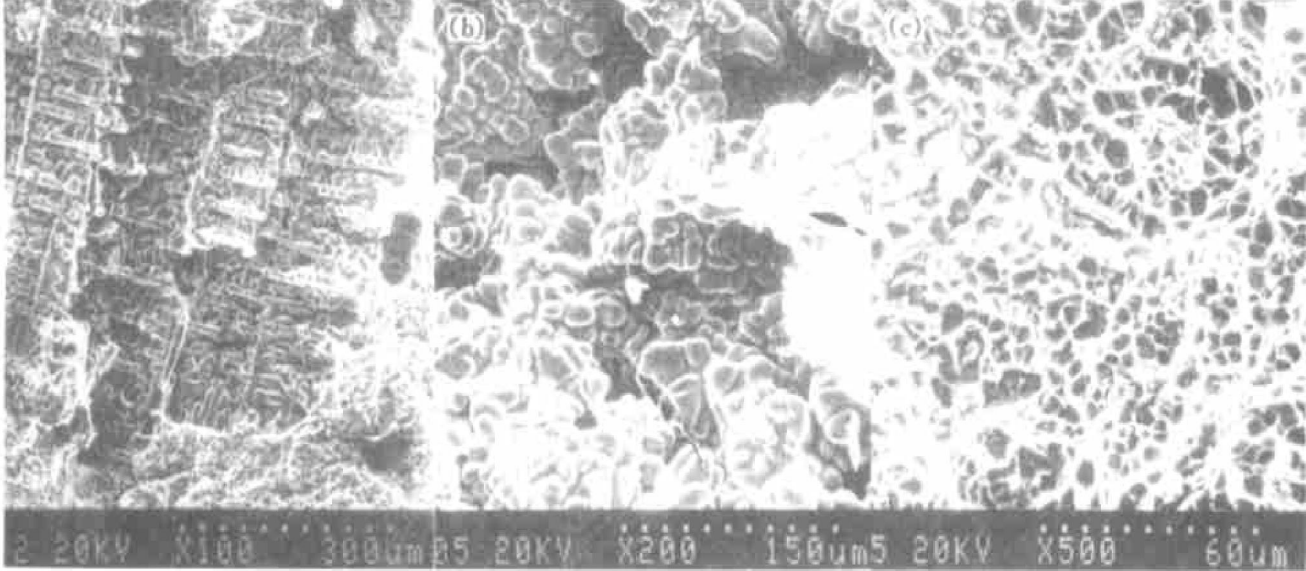


图 5 Al-11.6%Si 合金断口中心部位组织形态和断口形貌

Fig. 5 Microstructure of fracture center and tensile fracture mophologies of alloys

(a) -0.2% Zr; (b) -0.5% Zr; (c) -0.6% Zr

加入量的变化。图5为Zr加入量不同时试样的断口形貌。

从图4可见当Zr加入量为0.2%时,抗拉强度明显提高,而延伸率没有明显变化。这可能是由于非平衡凝固条件下Zr固溶到 α 相中所致;随着Zr加入量增加,强度呈缓慢上升趋势,当加入量增加到0.5%~0.6%时,延伸率显著提高,说明延伸率对枝晶 α 的形态十分敏感。因此,添加Zr中间合金对合金的强度和塑性都是有益的。

当Zr加入量为0.2%时,试样断口中心部位(缩松处)的枝晶仍为长柱状(如图5a所示),说明加入量较低时,Zr基本上固溶到 α (Al)中,对枝晶没有细化作用。当Zr加入量为0.5%时,枝晶形态几乎完全为等轴晶,呈团絮状(如图5b所示)。当Zr加入量为0.6%时,试样断口形貌中均匀分布着许多韧窝,其边缘呈撕裂状,且取向杂乱(如图5c所示),说明合金断裂前发生了明显的塑性变形,这说明Zr的加入改变了枝晶的形态,显著提高了合金的塑性。

[REFERENCES]

- [1] XIONG Yan-cai(熊艳才), LIU Bo-cai(刘伯操). 铸造铝合金现状及未来发展[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1981(4): 1-4.
- [2] Nonferrous Alloys & Heat Treatment (有色金属及热处理) [M]. Beijing: National Defence Industrial Press,

1998. 58-61.

- [3] FANG Xin-xian(方信贤), SUN Guo-xiong(孙国雄). 熔体直接反应生成TiB₂对ZL101硅相形貌及变质效果的影响[J]. Foundry (铸造), 2000(5): 272-275.
- [4] LIAO Heng-cheng(廖恒成), SUN Yu(孙瑜), SUN Guo-xiong(孙国雄), et al. Al-5% Ti-1% B对Sr变质Al-13.0% Si合金组织的影响的研究[J]. Foundry (铸造), 2000(5): 251-256.
- [5] YU Kun(余琨), LI Song-rui(李松瑞), LI Wen-xian(黎文献), et al. 微量Sc和Zr对2618铝合金再结晶行为的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(4): 699-713.
- [6] Moudolfo L F. WANG Zhu-tang(王祝堂), ZHANG Zhen-lu(张振录), ZHANG Xuan(郑璇), et al, Trans. Aluminum Alloys: Structure and Properties (铝合金的组织与性能) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984. 351-353.
- [7] Han S Z, Park S I. Lattice matching of DO₂₃ and DO₂₂ phases in Al-6% (Ti, V, Zr) systems [J]. Materials Science and Engineering, 1997, A230: 100-106.
- [8] LIAO Heng-cheng(廖恒成), FANG Xin-xian(方信贤), SUN Guo-xiong(孙国雄). 铸造Al-Si合金熔体处理—晶粒细化[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1999(3): 49-53.
- [9] Mohanty P S, Gruzleski J E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Acta Mater, 44(9): 749-386.
- [10] Sigworth G K, Guzowski M M. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. AFS Transactions, 1985, 93: 907-912.

Influence of Zr on microstructures and properties of near-eutectic Al-Si casting alloys modified with Sr

SUN Yu^{1,2}, LIAO Heng-cheng², SUN Guo-xiong²

(1. Department of Mechanical Engineering, Yancheng Institute of Technology,
Yancheng 224002, P. R. China;

2. Department of Mechanical Engineering, Southeast University,
Nanjing 210018, P. R. China)

[Abstract] The influence of Zr on microstructures of near-eutectic Al-Si alloys was studied. The results indicate that increasing Zr content, dendritic α phase tends to change from long columnar to equiaxed. When adding 0.5~0.6% Zr, the α phase is equiaxed fairly. This is because ZrAl₃ particles formed in the melt play a role of heterogeneous nucleation during solidification. There is no noticeable change of the microphology and size of eutectic silicon and mechanical properties of alloys are improved with increasing Zr content.

[Key words] Al-Si alloys; Zr; heterogeneous nucleation

(编辑 杨兵)