

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0091- 04

ZL101 合金的变质^①

张静武¹, 李 慧¹, 孟显哲¹, 刘春海²

(1. 燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004; 2. 戴卡轮毂制造有限公司, 秦皇岛 066000)

[摘 要] 采用扫描电镜, 对 ZL101 合金的 Sr 变质效果与保温时间、Sr 含量及晶粒尺寸的关系进行了研究。结果表明: ZL101 共晶硅的 Sr 变质具有长效性, 且达到最佳变质效果前有一时间间隔; 加入的 Sr 量有一临界值, 超过此值, 变质效果变化不明显; 若共晶硅越细小, 变质效果则越好, 达到最佳变质效果的时间也随之缩短。

[关键词] ZL101 合金; 变质处理; TPPE 机制; 晶粒细化

[中图分类号] TG 146. 2

[文献标识码] A

亚共晶 AlSi 合金的变质与细化, 一直是人们关注的热点, 许多学者对此进行了研究^[1~ 5]。ZL101 合金在航空、机械等工业中有着广泛的用途, 但是由于合金中 Si 相呈粗大片状, 严重影响了合金的性能, 必须对其进行变质处理, 改变共晶 Si 的形态和分布, 从而提高其塑性指标^[6]。Sr 是近年来最常用的变质剂, 但对其变质机理说法不一。本文作者利用 SEM 研究 Sr 含量、保温时间和晶粒大尺寸对变质效果的影响。

1 实验方法

原始材料为 ZL101 铝棒、Al9Sr 和 Al5Ti1B 中间合金。

在 750 ℃熔化 ZL101 铝锭, 待铝锭完全熔化, 加入 4. 3 g Al9Sr(含 0. 038 5% Sr) 中间合金, 保温 15 min 后, 开始浇铸第一个试样, 在空冷情况下用镍丝抽动测定其冷却速度。然后, 每隔 1 h 浇铸一个试样, 持续 6 h。

用同样的方法分别制备 2~ 5 组试样。第 2 组: 加入 13. 3 g Al9Sr(含 0. 118% Sr) 变质剂; 第 3 组: 加入 1 g AlTiB 细化剂+ 1 g Al9Sr(含 0. 009% Sr) 变质剂, 进行复合变质处理; 第 4 组: 加入 1 g AlTiB 细化剂+ 4. 3 g Al9Sr 变质剂, 进行复合变质处理; 第 5 组: 加入 1 g Al5Ti1B 细化剂+ 13. 3 g Al9Sr 变质剂, 进行复合变质处理。第 5 组持续时间为 10 h。第 2 组除了在室温凝固外, 还分别在 100 ℃, 300 ℃, 500 ℃等温凝固, 变质时间均为 15

min, 以研究不同冷却速度对变质效果的影响。

试样经电解抛光, 电解液为高氯酸: 正丁醇: 酒精= 1: 2: 7, 电压为 40~ 50 V, 电流密度为 0. 5 A/cm², 用扫描电子显微镜(SEM) 观察, 分析变质效果。

2 结果与分析

2. 1 变质效果的测定

通过 SEM 和概率统计方法定量分析变质效果。从 SEM 照片可发现: 共晶硅有粒状、杆状和片状 3 种形状, 于是规定: 当直径 $D_{\max} \leq 2 \mu\text{m}$, 且 $D_{\max}/D_{\min} \leq 1. 5$ 为粒状; 当 $D_{\max} \leq 2 \mu\text{m}$, 且 $D_{\max}/D_{\min} > 1. 5$ 为杆状; $D_{\min} > 2 \mu\text{m}$, 且 $D_{\max}/D_{\min} \leq 1. 5$ 为片状, 如图 1 所示。以此标准分别计算粒状、杆状和片状共晶硅的数目 n_1 , n_2 和 n_3 。假设粒状的变质效果为 10; 杆状的变质效果为 5; 片状的变质效果为 0, 并分别求出每个试样的数学期望值。数学期望值越高, 变质效果越好。因此作者就把期望值定义为合金的变质度, 用 D 表示(不同于用微比电导率表示的变质度), D 与规定的晶粒尺寸有关:

$$D = \frac{\sum X_k \cdot P_k}{(n_1 + n_2 + n_3)} = \frac{(10n_1 + 5n_2 + 0n_3)}{(n_1 + n_2 + n_3)} \quad (1)$$

2. 2 Sr 含量和保温时间对变质度的影响

对于加入不同含量 Sr 变质处理的试样, 绘出变质度随保温时间的变化曲线, 如图 2 所示。

从图 2 中可看出, 保温约 4 h, 试样达到最佳变

① [基金项目] 河北省自然科学基金资助项目(599244)

[收稿日期] 2001- 08- 01; [修订日期] 2001- 09- 03

[作者简介] 张静武(1950-), 男, 教授, 博士。

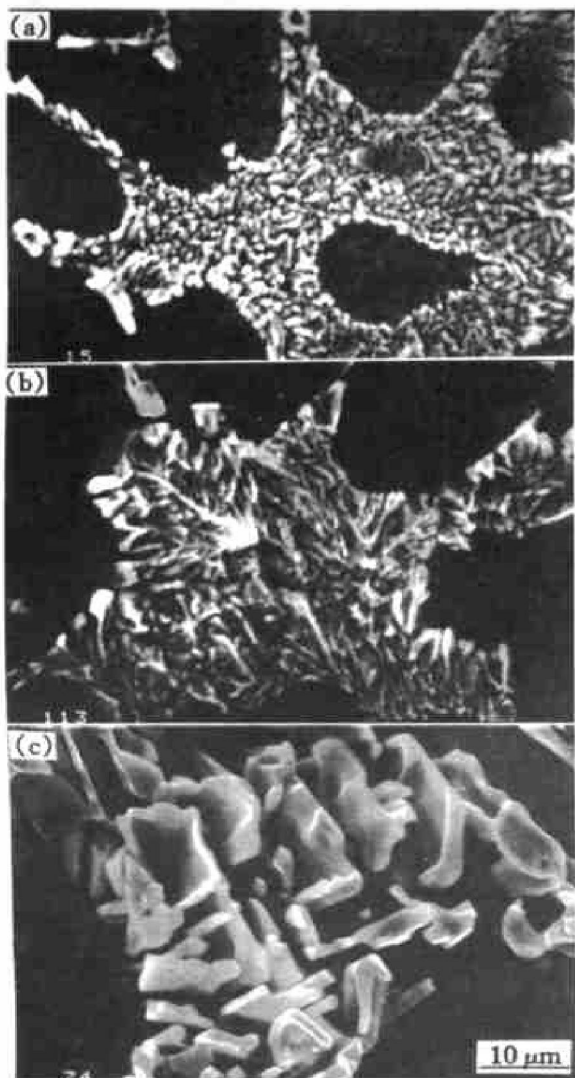


图1 共晶Si的3种形态

Fig. 1 Three shapes of hypoeutectic Si

(a) —Grain; (b) —Pole; (c) —Piece

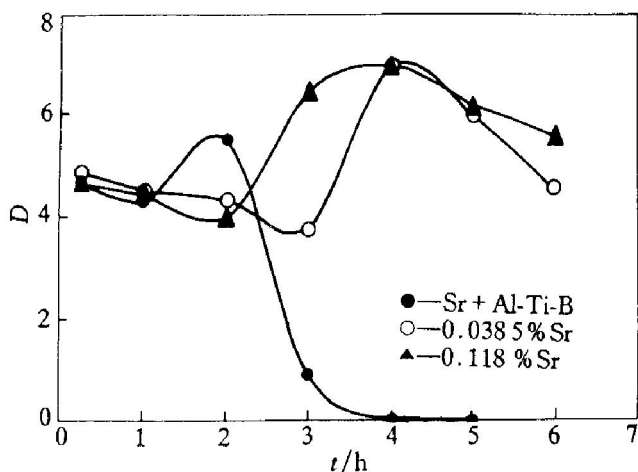


图2 不同Sr含量的试样变质度随保温时间的变化关系

Fig. 2 Relationship of modification ratio and holding time for samples modified with different contents of Sr

质效果。由于原始试样中含有少量的Sr，合金已进行了初步的变质，所以开始时已经有了很好的变质

效果。比较不同Sr加入量的变质度曲线，加入4.3 g Al-9Sr(含0.0385% Sr)或加入13.3 g Al-9Sr(含0.118% Sr)中间合金，合金的变质度几乎一样，这说明变质剂加入量超过一定值，变质效果不再增加，而低于此值则变质不足。

由于所加入的Sr元素在Al-Si合金中并不完全起变质作用，约有40%~60%的烧损率，所以变质温度太低时，Sr的收得率低，影响变质效果。实验中把变质温度定在720℃。

用电阻法测定变质效果的实验表明，变质效果很快达到一最高值，4h时的变质效果与30min时没有什么变化^[7]。这与本实验的结果不符，可能与Sr在铝液中的扩散过程有关。Sr在Al-Sr中间合金中以Al₄Sr化合物形式存在，细小而弥散分布的Al₄Sr化合物会很快分解出游离态的Sr^[8]。

变质效果达到峰值后，随着继续保温会逐渐衰退，这和Sr的烧损率密切相关。由于Sr的挥发或氧化，游离态的Sr逐渐减少，低于变质临界值后，共晶硅逐渐变粗大，变质效果下降。从实验结果可以看出变质效果的衰退是很缓慢的，6h后仍有很好的变质效果。所以Sr变质具有长效性，是良好的变质剂。

2.3 晶粒尺寸对变质度的影响

加入细化剂和增大过冷度均能细化晶粒，而冷却速度的大小反映过冷度的高低。

第4组与第1组的变质曲线相比较，结果如图3所示。从图3中可以看出，加入Al-Ti-B+Al-9%Sr进行复合变质处理后，在相同保温时间下，较之单独加入Al-9%Sr，变质度有明显提高，且达到变质度最高值的时间提前，这说明细化晶粒对变质效果的提高有促进作用。

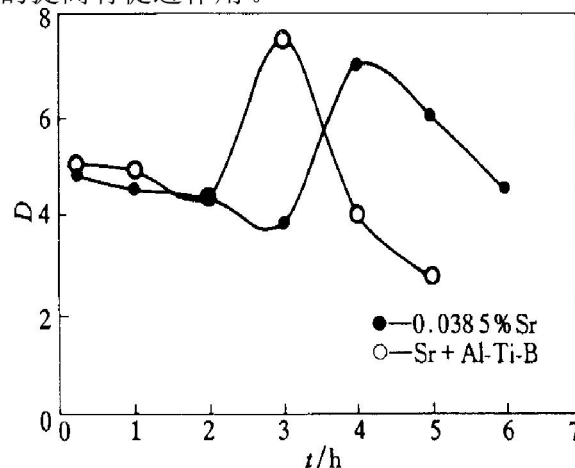


图3 加入和未加入细化剂的变质度曲线比较

Fig. 3 Comparison of modification ratio

实验中, 冷却速度 v 可根据下式求出:

$$v = (T - T_0)/t \quad (2)$$

式中 T 为保温温度, T_0 为开始凝固温度 (577 °C)。室温凝固及 100 °C, 300 °C 和 500 °C 等温凝固的冷却速度分别为 11.5, 6, 4.3 和 1.1 °C/s。冷却速度与变质度的关系曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出冷却速度降低, 变质度明显降低, 在 500 °C 等温凝固时变质度几乎为 0。由于冷却速度是过冷度的直接反映, 冷却速度越大, 过冷度越大, 所以变质效果的变化其实是过冷度影响的结果。

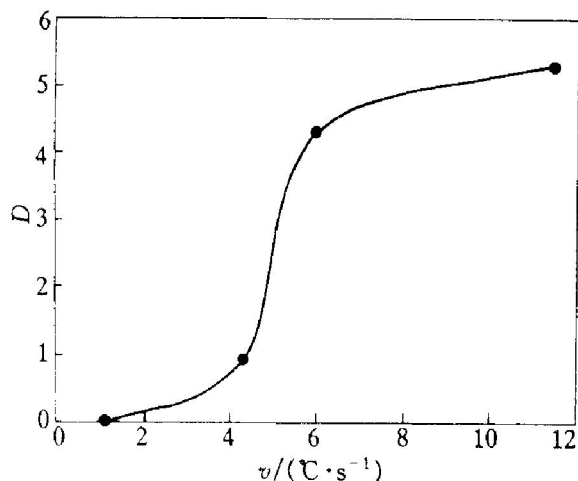


图 4 冷却速度与变质度的关系

Fig. 4 Relationship of modification ratio and cooling speed

晶粒细化是改变晶核的数量或晶体生长线速度的处理方法。一般情况下应理解为在少量添加剂的作用下和快速凝固及各种物理作用下金属或合金组织分散度的提高, 加入细化剂或增大过冷度均可以很好的起到细化晶粒的目的; 细化硅相晶粒能显著提高变质效果。

根据最新的研究结果, 对于 Sr 等吸附类变质元素, 共晶硅的变质是对共晶 Al 和 Si 两相同时作用的结果, 是生长的要求, 硅相领先时长成片状, 铝相领先时长成球状^[8]。按结晶学原理, 加入细化剂后增加了晶粒的形核数目, 促进了 $\alpha(\text{Al})$ 的形成和优先析出, 增加了变质效果, 且使达到变质效果最佳值的时间缩短。通过相图可知, 过冷度增大, 共晶线下降, 共晶点移向右下方, 使合金进入亚共晶区, 促进了 $\alpha(\text{Al})$ 的形成与长大, 因此变质效果增加。在 500 °C 时等温凝固, 硅相领先生长, 变质作用不能进行。

2.4 变质机制

通过 SEM 对合金组织进行观察, 发现未变质时, 共晶硅呈板片状, 具有 {111} 惯习面。文献[9]

认为, 当生长速度缓慢时, 具有 {211} 择优生长方向, 并有两种分枝方式: 大角度分枝由 {111} 孪晶系增殖所引起, 孪晶系之间的夹角为 70.53°; 其二为重叠机制, 与石墨的分枝相似。变质后共晶硅变为纤维状, 择优方向为 {100}, 少数为 {110}, 含有高密度的 {111} 复合孪晶。这种复合孪晶决定了纤维状共晶硅的生长和分枝方式。

最新的观点认为^[10], 在共晶温度以上, 液相中就存在硅的晶胚, 未加 Sr 时, 这些晶胚将得到发展而成为共晶晶核, 按固有台阶方式生长, 并且领先于共晶铝相成长, 形成板片状。当液相中存在变质元素 Sr 时, 游离态的 Sr 将吸附在硅的晶胚表面上, 当达到一定浓度时, 固有台阶生长被阻止, 晶胚不能发展成长, 系统将过冷到足以克服这一障碍的温度, 直至产生硅的另一便利生长 TPPE (Twin plane re-entrant edge) 机制。Sr 的吸附降低了硅晶胚在液相中的移动能力, 同时又提高了液相中铝的化学位, 使硅相生长速度低于 $\alpha(\text{Al})$ 相的。 $\alpha(\text{Al})$ 相领先生长, Si 相通过孪晶在 $\alpha(\text{Al})$ 晶包间的“节点”中生长, 形成纤维共晶组织。为了提供生长的 TPPE, 需要重复孪晶的形核, 元素变质所呈现的动力学过冷要求与重复孪晶形核相关, 计算结果表明, 最小动力学过冷 ΔT_k 约为 10 K, 这个数值和实际观察所得共晶平台下降值十分接近。

3 结论

1) Sr 对 ZL101 合金的变质具有长效性, 并且达到最佳变质效果有一时间间隔, 变质效果达到峰值后, 随着 Sr 的烧损而逐渐衰退。使变质达到最佳效果的 Sr 加入量有一临界值, 超过此值, 变质效果不再增加, 而低于此值则变质不足。

2) Sr 对 ZL101 合金的变质效果与组织的细化有关, 晶粒越细小, 则变质效果越好, 且达到最佳变质效果的时间缩短; 当过冷度小于某一值时, 变质作用不再发生。

[REFERENCES]

- [1] LI Jian-guo (李建国), MA Hong-tao (马洪涛), ZHANG Bai-qing (张柏清), et al. Al-3Ti-4B 细化剂和 Al-10Sr 变质剂对 ZL104 合金的联合作用 [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2000, 36 (6): 579-583.
- [2] LI Jian-guo (李建国), ZHANG Bai-qing (张柏清), MA Hong-tao (马洪涛), et al. Al-3Ti-4B 细化剂和 Al-10Sr 变

- 质剂对 ZL107 合金显微组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10(3): 365–369.
- [3] WANG Qi-dong(王渠东), DING Wen-jiang(丁文江), ZHAI Chun-quan(翟春泉), et al. Al-Si 合金中初晶 Si 的台阶生长 [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University(上海交通大学学报), 1999, 33(2): 142–145.
- [4] QIN Jing-yu(秦敬玉), BIAN Xiu-fang(边秀房), HAN Xiu-jun(韩秀君), et al. 变形 Al-Sr 中间合金的变质遗传效应 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1999, 13(2): 162–166.
- [5] 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 合金组织影响的研究 [J]. Foundry(铸造), 2000, 49(5): 251–256.
- [6] Sens H, Eustathopoulos N, Camel D, et al. Solidification of binary and Sr-modified eutectic alloy theoretical analysis of solute fields [J]. Acta Metall Mater, 1983, 40(7): 1992.
- [7] LIU Xiang-fa(刘相法), BIAN Xiu-fang(边秀房), LI Hui(李辉). Al-TiB 中间合金细化效果的组织遗传效应 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1996, 32(2): 149.
- [8] HUANG Liang-yu(黄良余). 铝硅合金变质机理的新发展和新观点 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1995(4): 30–32.
- [9] Steen H A H, Hellawell A. The growth of eutectic silicon contributions to undercooling [J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(4): 529–536.
- [10] LI Sun-pu(李顺朴), CHEN Xi-chen(陈熙琛). Al-Si 合金的共晶共生区及组织形成规律 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(2):

Modification of ZL101 alloy

ZHANG Jing-wu¹, LI Hui¹, MENG Xian-zhe¹, LIU Chun-hai²

(1. College of Materials Science & Engineering, Yanshan University,

Qinhuangdao 066004, P. R. China;

2. Dicastal Wheel Manufacturing Ltd, Qinhuangdao 066000, P. R. China)

[Abstract] The relationship of Sr-modification effect with holding time, Sr content and grain size of ZL101 alloys was carried out by means of SEM. The results indicate that the Sr modification has long effect and there exists a period when the Sr modification reaches the maximum in the ZL101 alloys. For the addition of Sr exists a critical point. When exceeding it, the effect of Sr modification has not almost altered. The finer the hypoeutectic Si, the more the effect of Sr modification is.

[Key words] ZL101 alloys; Sr modification; TPPE mechanism; grain refining

(编辑 杨兵)