

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0107- 04

复合变质对过共晶高硅铝合金组织和性能的影响^①

张金山, 许春香, 韩富银

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

[摘 要] 研究了复合变质对过共晶铝硅合金组织和性能的影响, 实验结果表明: 经采用 ZXH 复合变质剂变质处理后, 过共晶铝硅合金中的初晶硅晶粒平均尺寸由变质前的 250 μm 变为 35 μm , 抗拉强度由变质前的 178 MPa 提高到 236 MPa, 冲击韧度由变质前的 7 J/cm² 提高到 15.4 J/cm²。所使用的这种新型变质剂具有同时细化初晶硅和共晶硅的功效, 且具长效性。由此说明, 这种复合变质剂是一种强效变质剂, 工艺宽容性好, 便于在生产中推广应用。

[关键词] 过共晶铝硅合金; 复合变质; 晶粒细化

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

过共晶高硅铝合金具有较高强度、高硬度和良好的体积稳定性, 是一种理想的新型汽车、摩托车等活塞用合金。在这种材料中随着含硅量的增加组织中出现大量的初晶硅, 初晶硅作为硬质点可提高合金的耐磨性。但因其硬而脆, 特别是呈现粗大针片状的粗晶硅, 严重割裂合金基体, 并且硅相尖端和棱角部位会引起应力集中, 从而明显降低了这种合金的力学性能, 尤其是影响其塑性及耐磨性的提高, 还会使合金的加工性能变坏^[1,2]。因此, 对这种合金施行变质处理, 以细化初晶硅, 改变初晶硅的形状和分布特点, 从而进一步提高其力学性能和改善加工性能具有重要意义^[3]。

1 实验方法

实验用合金的原材料为 99.0% 铝锭、1 号结晶硅、99.90% 镁锭、Al-50% Cu 和 Al-10% Mn 中间合金锭。采用 5 kW 电阻炉和 5[#] 石墨坩埚进行熔炼。首先配制成 Al-26% Si 的二元中间合金, 然后进行多元合金化处理, 最终获得含 21.5% ~ 23% Si, 1.5% ~ 2.5% Cu, 0.6% ~ 1.2% Mg, 0.5% ~ 0.7% Mn 的合金材料。

将合金材料熔化后在 840 $^{\circ}\text{C}$ 采用 C_2Cl_6 精炼, 静置 5~10 min 钟后, 在 840 $^{\circ}\text{C}$ 加入 ZXH(P 盐+ Li 盐+ Sb+ Al3Ti3B) 的复合变质剂, 经搅拌保温 15 min 后加入 C_2Cl_6 进行第二次精炼, 保温 5 min 并降温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 浇入 d 20 mm $\times$ 100 mm 的金属型中,

铸型预热温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 待试样凝固冷却后采用 T₆ 热处理工艺进行热处理, 而后进行组织和相关性能的测定。用 Neophot-II 金相显微镜观察组织, 用 HB-3000A 硬度计测定硬度, 用扫描电镜观察冲击及拉伸断口。

2 实验结果

2.1 变质前后的铸态组织

图 1 所示为变质前后合金的金相组织。变质前的组织由初生硅+共晶体(α +Si)组成。由图 1(a)可见, 变质之前, 初生硅呈尖角形板片状, 且十分粗大, 其平均尺寸为 250 μm , 而且共晶硅也很粗大, 为长条状或粗针状。变质后, 初晶硅显著变小成为细小的多面体, 并向球状过渡。其平均尺寸为 24~35 μm , 共晶硅也转变为短棒状或粒状, 如图 1(b)所示。由此说明, 这种复合变质剂具有良好的变质效果。由于变质后的初晶硅变得细小规整, 从而有利于切削加工和提高力学性能^[4,5]。

2.2 复合变质前后的热处理组织

观察发现复合变质处理前的试样经 T₆ 热处理后, 组织仍然比较粗大, 尤其初晶硅仍为板片状, 共晶硅相也基本无变化, 如图 2(a)所示。而复合变质后经过 T₆ 热处理的试样组织细化而均匀。初晶硅棱角变钝, 趋向圆整化, 共晶硅形态变为短棒状或颗粒状形态, 如图 2(b)所示。

① [基金项目] 山西省自然科学基金资助项目(2001024)

[收稿日期] 2001-09-11; [修订日期] 2001-11-26

[作者简介] 张金山(1955-), 男, 教授

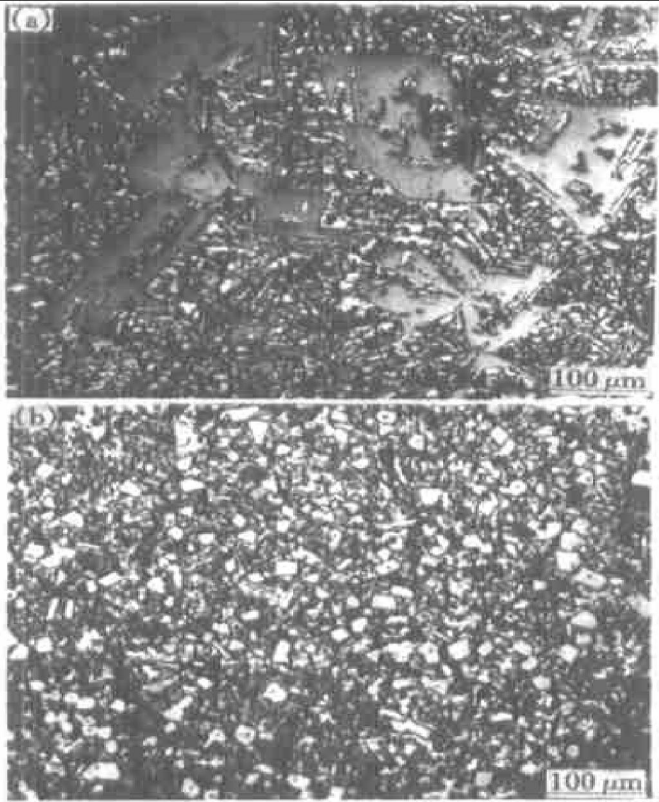


图 1 过共晶铝硅合金的铸态组织

Fig. 1 As-cast microstructures of hypereutectic Al-Si alloy

(a) —Without modification; (b) —Modification

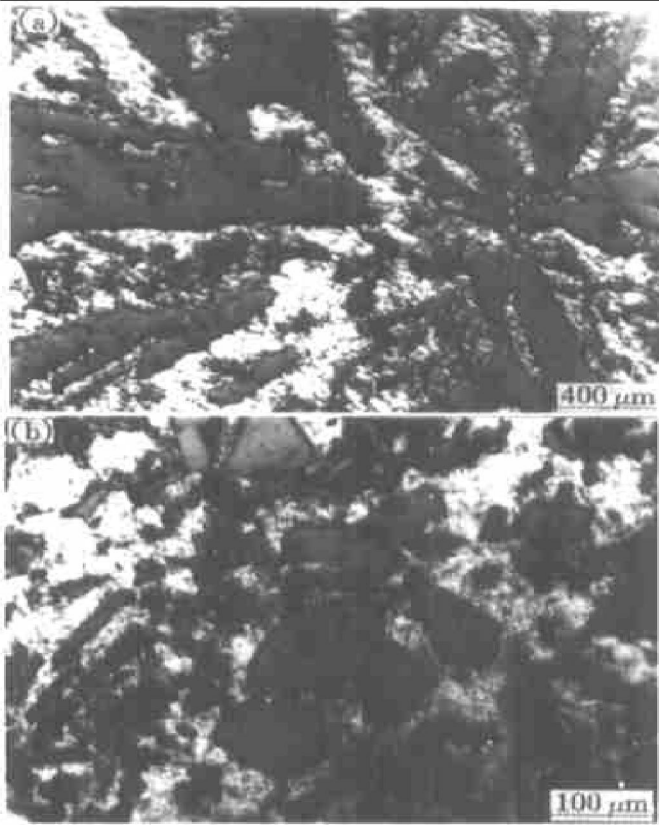


图 2 过共晶铝硅合金的热处理态组织

Fig. 2 Heat treatment microstructures of hypereutectic Al-Si alloy

(a) —Without modification; (b) —Modification

2.3 复合变质前后的力学性能

复合变质前后合金材料的常温力学性能对比见表 1。表中数据说明，复合变质前后合金材料的硬度变化不大，但抗拉强度提高20%左右，延伸率提高30%~70%，增幅较大，说明变质效果明显。

表 1 过共晶铝硅合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloy

State	σ_b /MPa	HB	δ / %	a_k / (J·cm ⁻²)	Wear / g
Before modification of as-cast	131.2	89.1	1.5	5.7	0.008
After modification of as-cast	157.6	90.2	2.0	9.50	0.004
Before modification of T ₆	178.7	92.0	2.0	7.17	0.007
After modification of T ₆	236.3	95.3	3.5	16.38	0.035

2.4 变质前后材料的断口特征

扫描电镜观察发现：未变质试样的冲击断口表面为沿晶断裂加少量韧窝，如图 3(a) 所示；而变质后的冲击断口试样表面具有较多的韧窝和撕裂棱，反映出较好的韧性特征，如图 3(b) 所示。说明

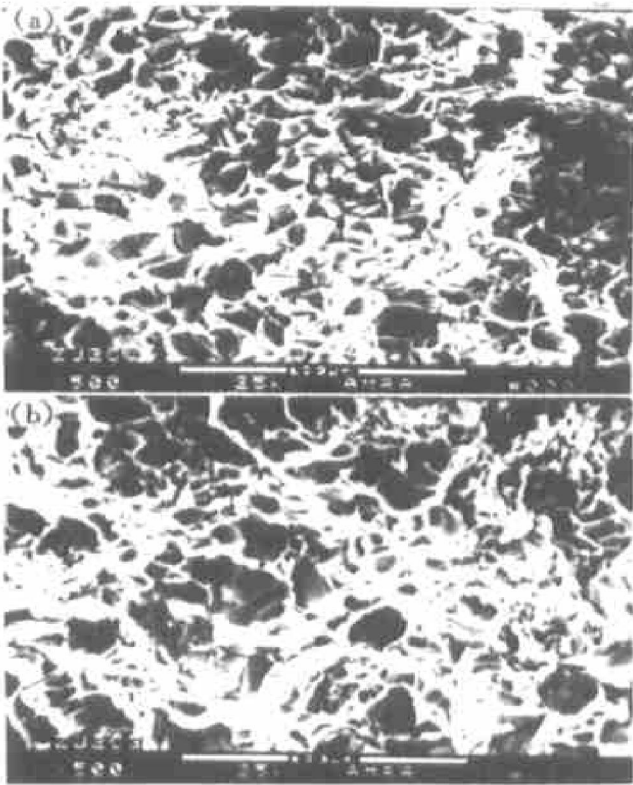


图 3 过共晶铝硅合金的断口形貌

Fig. 3 Impact fracture surface of hypereutectic Al-Si alloy

(a) —Without modification; (b) —Modification

复合变质后材料具有较高的韧性和耐磨性。

2.5 变质的长效性

复合变质后, 在 840 °C 进行保温, 在不同时刻取样, 初晶硅平均晶粒尺寸变化如图 4 所示。由图可见, 随时间延长, 晶粒尺寸并无太大变化, 即使保温 4 h, 平均晶粒尺寸仍小于 45 μm 。说明变质剂对初晶硅不仅有很好的细化作用, 而且变质作用具有长效性。这是因为复合变质剂中的 P 与 Al 形成 AIP, 熔点高达 1060 °C^[6], 很稳定, 不易分解烧损, 只要熔体温度不低于 750 °C, AIP 质点就不会聚集成团, AIP 质点作为异质核心就能保持很长时间, 而变质剂中 Sb 的存在, 进一步增加了变质效果的持久性^[7], 使变质效果不衰退。所以, 工艺宽容性好。

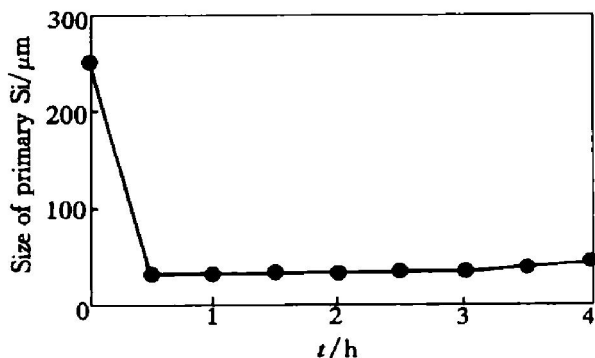


图 4 初晶硅平均晶粒尺寸与 840 °C 保温时间的关系

Fig. 4 Relation of average grain size of primary Si phase with holding time after modification

3 讨论

将复合变质剂加入过共晶 Al-Si 合金熔体之后变质剂中的磷在 800 °C 时和铝液作用生成 AIP, 其熔点为 1060 °C。而过共晶铝硅合金一般熔炼温度却不超过 900 °C, 因而 AIP 就不会被分解, 且因其密度为 2.85 g/cm³, 比液态 Al-Si 合金 (密度为 2.68 g/cm³) 略高, 不会漂浮, 为此它可作为稳定的外来晶核。AIP 与 Si 都是立方钻石型晶体结构, 晶格常数又相近 (Si 为 0.545 nm, AIP 为 0.542 nm), 最小原子间隙也十分相近 (Si 为 0.244 nm, AIP 为 0.256 nm)。因此 AIP 是很好的异质晶核, 在凝固结晶过程中成为初生硅的结晶核心, 从而起到有效变质作用, 使初晶硅显著得到细化。

加磷虽能有效的细化初晶硅, 但不能细化共晶

组织, 尽管快速冷却可使共晶组织略为细化, 但仍较粗大。因此如果在细化初晶硅的同时, 共晶硅也能得到细化才是理想的工艺选择。为此, 在复合变质剂中除有磷盐之外, 还加入 Al₃Ti₃B 中间合金。当过共晶铝硅合金熔体中加入 Al₃Ti₃B 中间合金后, 会形成许多 TiB₂ 颗粒弥散分布于熔体中, 而中间合金中 TiAl₃ 在熔体中的溶解会分解出过剩的 Ti, 当存在溶解 Ti 时 TiB₂ 会给 Ti 带来活动性梯度, 促使 Ti 原子向 TiB₂ 与熔体界面上偏析。这样在 TiB₂ 上形成了 TiAl₃ 的沉淀薄层, 此层经包晶反应而使得 $\alpha(\text{Al})$ 成核, 并快速生长。这样就使共晶 $\alpha(\text{Al})$ 相与共晶硅以协同方式共生生长, 使共晶硅长成短棒状, 特别在成分过冷大的情况下, 使共晶硅趋成点状^[8~10]。

研究发现, 变质剂中的 TiB₂ 中间化合物颗粒分布形态会影响变质效果, 亦即 TiB₂ 结构的遗传性直接影响变质的效果, 即当 Al₃Ti₃B 中间合金中以疏松型聚集状态的 TiB₂ 颗粒形态出现时具有良好的变质效果。

在变质剂中加入适量的 Li 盐, 一方面对熔体能够有效的起到净化除气作用, 另一方面, 因在所有的碱金属中, 锂的原子半径 (1.57 Å) 最小, 可形成 Li 的铝过饱和固溶体而起到固溶强化的作用, 从而进一步提高其力学性能和耐磨性。它对变质效果的作用还有待进一步研究。

4 结论

1) 过共晶铝硅合金熔体经过复合变质处理之后可使初晶硅平均晶粒尺寸由变质前的 250 μm 降低为 35 μm 。

2) 过共晶铝硅合金熔体经复合变质处理后, 力学性能大大提高, 抗拉强度由变质前的 178 MPa 提高到变质后 236 MPa, 韧性由原来的 7.2 J/cm² 提高到变质后的 16.4 J/cm²。

3) ZXH 复合变质具有同时细化初晶硅和共晶硅的作用, 且具有长效功能。该工艺宽容性好, 便于在生产中应用。

[REFERENCES]

- [1] 张卫文, 尹志民. 过共晶高硅铸造铝合金磷—稀土双重变质处理[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(1): 59 - 62.

ZHANG Wei wen, YIN Zhi min. Double modification of

- hypereutectic Al-Si alloy with P and RE [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(1): 59–62.
- [2] Tuttle M M, McLellan I. Silicon particle characteristics in Al-Si-Mg casting [J]. AFS Trans, 1982, 90: 12–23.
- [3] 张承甫, 龚建林, 黄兴蓉. 液态金属的净化与变质 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
ZHANG Cheng-fu, GONG Jian-lin, HUANG Xing-rong. [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1989.
- [4] 王渠东, 丁文江, 翟春泉, 等. Al-Si 合金中初晶硅的台阶生长 [J]. 上海交通大学学报, 1999, 33(2): 142–145.
WANG Qi-dong, DING Wen-jiang, ZHAI Chun-quan, et al. Step growth of primary silicon in Al-Si alloy [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1999, 33(2): 142–145.
- [5] 王兆昌. 铝硅合金的结晶与钠变质机制 [J]. 特种铸造及有色合金, 1990, 4: 13–29.
WANG Zhao-chang. Modification mechanism of Al-Si alloys [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 1990, 4: 13–29.
- [6] 朱志超. GZLSi7MgTi 高强度铸造铝合金及复合长效变质 [J]. 铸造, 1991(3): 28–33.
ZHU Zhi-chao. GZLSi7MgTi high-strength cast aluminum-base alloy and its long-effective compound modification [J]. Foundry, 1991(3): 28–33.
- [7] 张忠华, 张景祥. 新型高效 PM 磷变质剂 [J]. 特种铸造及有色合金, 2000, 2: 13–15.
ZHANG Zhong-hua, ZHANG Jing-xiang. A novel and effective PM phosphorous modifier [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2000, 2: 13–15.
- [8] Sigworth G K, Guzowski M M. Grain refining of hypereutectic Al-Si alloys [J]. AFS Trans, 1985, 93: 907–912.
- [9] Guzowski M M, Sigworth G K, Sentner D A. The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium [J]. Metall Trans, 1987, 18A(4): 603–619.
- [10] Kearns M A, Cooper P S. Effects of solutes on grain refinement of selected wrought aluminum alloys [J]. Mater Sci Tech, 1997, 13(8): 650–654.

Effect of composite modifier on structures and properties of hypereutectic Al-Si alloy

ZHANG Jin-shan, XU Chun-xiang, HAN Fu-yin

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, China)

[Abstract] The effect of composite modifier on structures and properties of hypereutectic Al-Si alloy was studied. The results of experiment show the average grain size of primary Si phase in hypereutectic Al-Si alloy is changed to $35\mu\text{m}$ from $250\mu\text{m}$, σ_b is changed to 236 MPa from 178 MPa. Impact toughness is changed to $15.4\text{J}/\text{cm}^2$ from $7\text{J}/\text{cm}^2$. At the same time, the novel modifier has the effect of fining primary Si phase and the effect is long term. So the composite modifier is a kind of strong effect modifier with perfect technology tolerance.

[Key words] hypereutectic Al-Si alloy; composite modification; grain fining

(编辑 吴家泉)