

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0416-08

# 离心铸造自生 Zr-Al-Si 表面复合材料的组织与性能<sup>①</sup>

陈文周, 王渠东, 翟春泉, 马春江, 朱燕萍, 何 畏, 丁文江

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

**[摘 要]** 采用热模金属型离心铸造 Zr-27Al-5Si 合金, 获得了内层含大量初晶 Si, 外层有少量初晶 Si, 中层为细小共晶 Si 的表面复合材料。考察了复合材料的组织形貌和复合材料的形成过程, 以及模温和转速对组织的影响。结果表明, 随着模温的提高, 初晶 Si、共晶 Si 和基体组织变得粗大; 随管模转速的增加, 初晶 Si 在内侧富集层厚度减小, 初晶 Si 面积比增大。复合材料的内层由于聚集了大量初晶 Si 而具有较高的硬度和较优的耐磨性。复合材料的断裂方式为脆性断裂, 含共晶 Si 的中层在断裂中比含块状初晶 Si 的内层经历了更多的塑性变形。

**[关键词]** 离心铸造; Zr-Al-Si 合金; 自生表面复合材料; 耐磨性; 断裂

**[中图分类号]** TG 249.2

**[文献标识码]** A

离心铸造是一种制备金属基复合材料的重要方法<sup>[1]</sup>。通常, 它可以分为离心偏聚法和离心渗铸法。这两种离心铸造人工复合材料的方法存在制备工艺过程较复杂、增强相与基体之间存在浸润性、相容性及化学反应等界面问题, 因此, 离心铸造自生复合材料技术得以诞生和发展<sup>[3]</sup>。离心铸造自生复合材料技术的基本原理是, 将凝固过程中的析出初生相作为增强相, 利用初生相与金属液之间的密度差, 在离心力场的作用下, 使初生相外沉或内浮, 得到自生表面复合材料或自生梯度复合材料。离心铸造自生复合材料具有增强相与基体之间界面洁净、克服了人工复合材料的界面问题、复合材料性能良好、制备工艺简单、工艺参数易于控制、设备投资小、适于大规模工业生产等特点, 因此, 引起了世界各国的广泛重视<sup>[4~9]</sup>。目前, 通过离心铸造初生增强相为 Al<sub>3</sub>Fe, Al<sub>7</sub>Cr, Al<sub>3</sub>Ni 等的铝合金, 已经获得了初生增强相外沉型自生复合材料, 而初生相内浮的研究却很少报道<sup>[10]</sup>。然而, 对于管套类零件来说, 更为普遍的是对内层的耐磨等性能有特殊要求。

锌铝合金具有良好的减摩性和耐磨性, 它已成功地取代了一些铜合金用于制造某些磨损易耗的零件, 但是其在高速重载下的耐磨性有待进一步提高<sup>[11, 12]</sup>。为此, 有人通过添加合金元素 Si 在组织中形成硬质初生 Si 相来改善锌铝合金的耐磨性<sup>[13, 14]</sup>。初生硅虽然提高了材料的耐磨性, 但是由

于硬脆性硅相的存在必然要影响材料的强度和韧性<sup>[15]</sup>。本研究以 Zr-Al-Si 合金为基础, 通过离心铸造使初生硅相在离心力的作用下主要偏聚于管件的內层, 从而提高了內层的耐磨性, 同时也减少了脆性 Si 相对基体韧性的影响, 得到了一种新型增强相内浮的自生表面复合材料。

## 1 实验方法

实验使用自制的带加热控温装置的立式离心铸造机(如图 1)。金属模及流槽均匀涂刷涂料, 烘干, 并在浇注前预热至一定温度。使用的预热模温分别为 200 °C 和 300 °C。实验材料由工业纯锌、工业纯铝、工业纯硅配制而成。实验合金成分为: Al27%, Si5%, 余量为 Zn。合金熔化在电阻炉中进行, 浇注温度为 700 °C 左右, 浇入转速分别为 600, 1000 及 1400 r/min 的金属型内。浇注后加热炉立即断电, 使铸件在加热炉内随炉冷却至凝固, 获得不同转速下的圆环形铸件。铸件尺寸为外径 88 mm, 内径 64 mm, 长度 100 mm。

切取铸管横截面试样, 用 50% 硝酸溶液腐蚀后观察其金相组织。用 Olympus PME3 型图像分析仪对初生 Si 相进行定量金相分析。用 HV-50 型低载荷维氏硬度计测试管壁横截面沿径向的硬度分布, 所用载荷为 5 kg。耐磨实验在 MPX-2000 型削盘式摩擦磨损试验机上进行, 测试比较复合管试样在干

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59901007); 高等学校重点实验室访问学者基金资助项目

[收稿日期] 2000-09-25; [修订日期] 2000-12-22

[作者简介] 陈文周(1976-), 男, 硕士研究生。

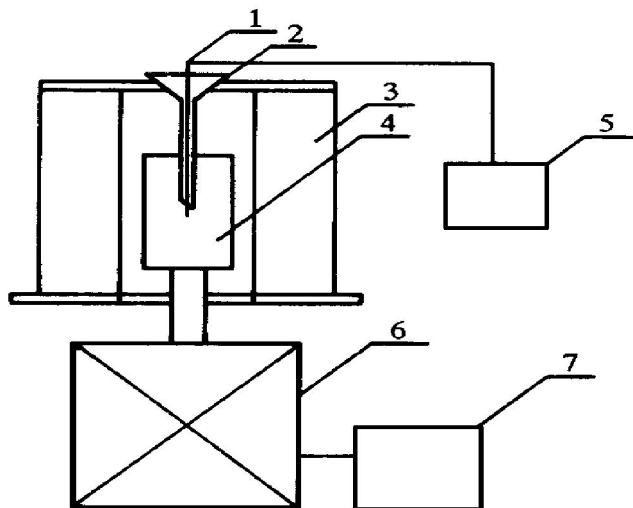


图 1 垂直离心铸造装置图

Fig. 1 Schematic diagram of vertical centrifugal casting apparatus

- 1—Thermocouple; 2—Runner; 3—Heating furnace;  
4—Mould; 5—Temperature controller; 6—Motor;  
7—Speed controller

滑动摩擦条件下管壁外层、中层和内层的磨损量。销试样由被测试材料制备, 直径为 6mm。销试样的取法有两种, 一种是垂直于复合管的中轴并沿径向方向取样, 用于测试复合材料内侧和外侧的耐磨性; 另一种是平行于复合管的中轴在管壁的中部取样, 用于测试复合材料中层的耐磨性。实验中所用的摩擦盘为 45 钢, 硬度为 HB177。滑动速度为 0.3 m/s, 垂直载荷为 50N, 摩擦时间为 30min。试样在磨损前后均在酒精溶液中通过超声波清洗并烘干, 用精度为 0.1 mg 的光电分析天平称量磨损失重。

在铸件中部截取长度为 10mm 的环型试样, 在 MTS-810 材料试验机上沿试样径向加载直至压溃。记录载荷-变形曲线, 并测定其压环强度  $\sigma$  和压缩变形率  $\delta$ 。用 HITACHI S-2150 型扫描电镜观察压环断口及磨面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的微观组织及其影响因素

图 2 所示为 200℃模温、1000 r/min 转速时复合材料的微观组织。复合材料的基体组织主要由  $\alpha(\text{Al})$  枝晶和  $\alpha+\eta$  共析体组成(图中 B, C 处), 而 Si 相的形貌沿复合管径向方向的位置不同而变化, 主要以初晶和共晶 Si 两种形式存在。如图 2(a) 所示, 复合管的内层聚集了大量块状初晶 Si(图中 A 处), 其平均尺寸为 25  $\mu\text{m}$ , 这一层的厚度大致为 2.8 mm。然后过渡到含共晶 Si 的中层(如图 2(b),

(c) 所示), 共晶 Si 呈杆状或点状(图中 D 处), 与内层初晶 Si 相比, 共晶 Si 更加细小并且较均匀的分布于基体中。图 2(d) 为复合材料外层的微观组织, 可以发现在靠近外壁一侧也有少量细小的初晶 Si 存在(图中 E 处), 其尺寸较内层的初晶 Si 小, 数量也少, 分布在厚度仅为 0.2 mm 左右的最外层。由 Zr-Al-Si 相图<sup>[16]</sup>可知, Zr-Al-Si 合金在凝固过程中 Si 作为初生相首先析出。当金属液浇入管模后, 由于受到铸型的激冷作用使铸件的外壁首先凝固, 析出少量初晶 Si。而此时初晶 Si 的内移速度小于凝固速度, 结果有少量初晶 Si 被俘获而滞留于外层。由于外层的凝固是在较快的速度下进行的, 初晶 Si 还来不及长大, 因而其尺寸较小。随着金属液温度的降低, 金属液中有更多的初晶 Si 析出, 并在离心力的作用下向内层漂浮。同时, 由于管模内空气的冷却作用, 复合管内层也开始以较慢的速度凝固, 由于内层富集的块状初晶 Si 的内浮方向与凝固方向相反, 结果大量初晶硅存留于内层。在凝固前沿, 由于硅的析出和内浮而使金属液中 Si 元素含量降低, 最后凝固的金属液变为共晶成分, 从而得到中间层的共晶 Si 组织。对于复合管内层来说, 在凝固过程中也有共晶反应发生, 而从组织照片上并没有发现同中层类似的细小共晶 Si。我们认为这是由于内层发生共晶反应时, 金属液中有大量初晶 Si 的存在, 共晶 Si 依附在已有的初生 Si 上生长, 因而使内层不具有共晶形貌。这种共晶 Si 依附在初生 Si 上生长的现象在过共晶 Al-Si 合金中也有报道<sup>[17, 18]</sup>。

图 3 是模温为 300℃、转速为 1000 r/min 时复合材料的显微组织。可以看到, 初晶 Si 沿径向的分布与 200℃模温时基本相同。复合管的内层也富集了大量初晶 Si, 这一层的厚度大致为 2.7 mm。所不同的是在较高模温时, 无论是初晶 Si、共晶 Si、还是基体组织都变得粗大。初晶 Si 由小块状变为大块状和板状, 共晶 Si 由点状变为针状, 基体中的枝晶以及共析体也明显变得粗大。这是因为, 模温升高, 使得合金液冷却速度下降, 凝固时间变长所致。

图 4 是利用图像分析仪对相同模温(200℃), 不同的管模转速下试样中初晶 Si 相进行定量测试的结果, 每个测试值为至少 10 个视场的平均值。可以看出, 随着转速变大, 内层初晶 Si 富集层厚度减小, 但初晶 Si 的面积比增大。我们知道, 在离心力作用下初晶 Si 在金属液中运动主要受两个力作用, 即: 在离心力场下的径向推动力和来自于液相的粘

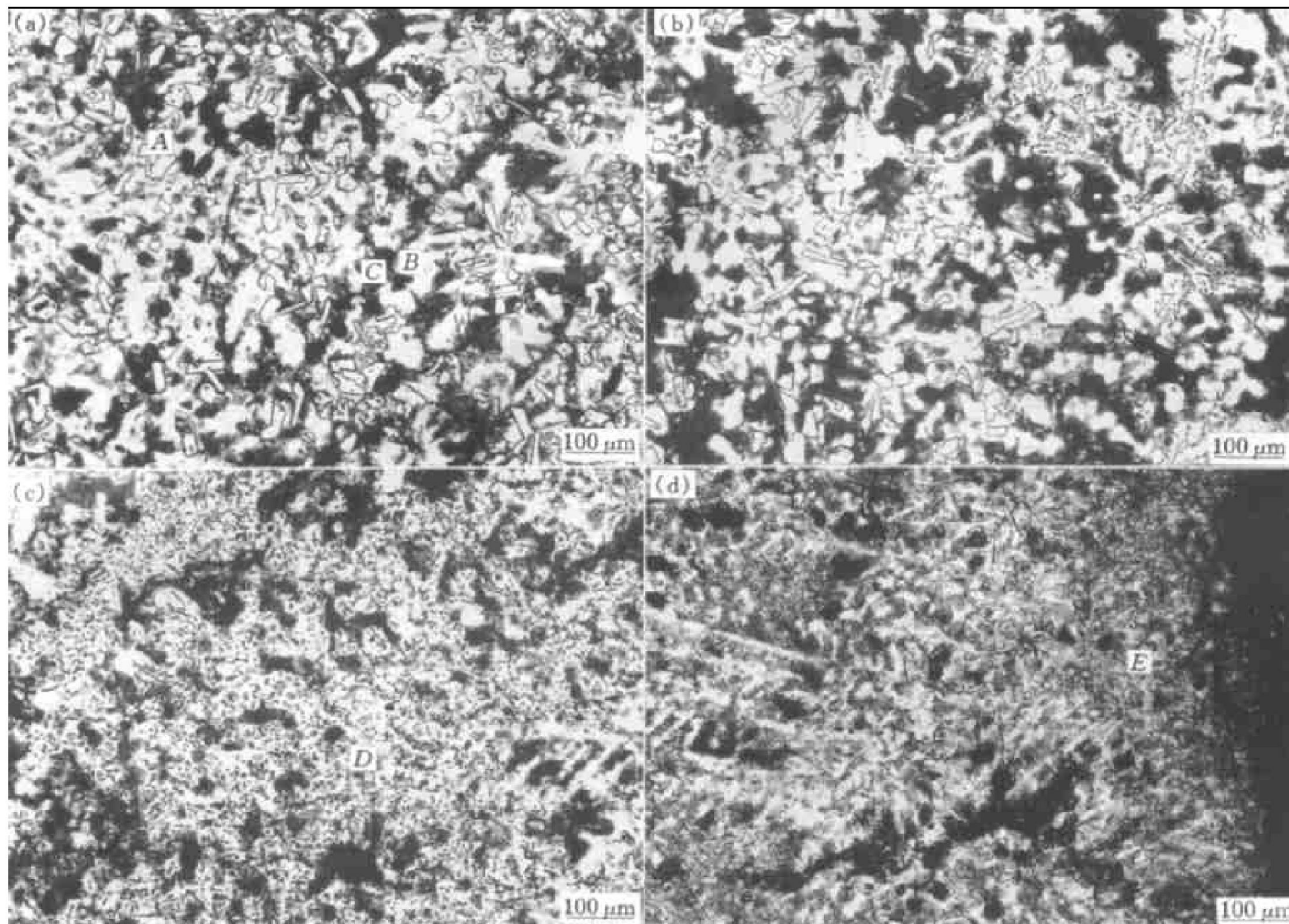


图 2 复合材料的显微组织(模温 200 ℃, 转速 1000 r/min)

Fig. 2 Microstructures of composites

(a) —Inner layer; (b) —Transitional layer; (c) —Middle layer; (d) —Outer layer

性阻力, 根据 Stokes 公式及牛顿第二定律可推出初生 Si 粒子在某一  $t + \Delta t$  时刻的运动速度可表示为<sup>[19]</sup>

$$v_{t+\Delta t} = v_t + \frac{\frac{4}{3}(\rho_s - \rho_L)R_p^2\omega^2r - 6v_t\eta}{\frac{4}{3}\rho_s R_p^2} \cdot \Delta t$$

式中  $\rho_s$  为颗粒密度,  $\rho_L$  为金属液密度,  $\omega$  为离心转速,  $r$  为颗粒与转轴间的距离,  $\eta$  为金属液动力粘度系数,  $R_p$  为颗粒半径,  $v$  为粒子的运动速度。

根据上面的公式, 在其它条件相同的情况下, 较高的离心转速  $\omega$  对应着较高的内浮速度和较长的运动距离, 这也就使初生 Si 富集层的厚度变小, 而初晶 Si 面积比变大。

通过以上对复合材料的微观组织及影响因素分析可知, 改变模温和管模转速可影响初生 Si 的大小和分布。因此, 可通过控制工艺参数来得到不同增强相粒度和径向分布的自生表面复合材料。

## 2.2 复合材料的性能

### 2.2.1 复合管的硬度径向分布及耐磨性

图 5 所示为复合材料(模温 300 ℃, 转速 1000 r/min)的维氏硬度沿径向分布情况。复合材料的内层由于偏聚了大量块状初晶 Si, 而初晶 Si 的硬度远高于共晶体及基体, 因而复合材料内层的硬度明显高于中层和外层。中层的共晶组织硬度最低, 硬度变化也很小。复合材料的外层因其偏聚的初生 Si 较少而且分布不均, 其硬度比中层高, 而低于内层。

图 6 所示为复合材料(模温 300 ℃, 转速 1000 r/min)在干摩擦条件下内、中、外层磨损量的对比。可以发现复合材料内层的磨损量最小, 中层和外层的磨损量均远大于内层。这说明含大量块状初晶 Si 的内层比含少量板条状初晶 Si 的外层和含杆状共晶 Si 的中层具有更优的耐磨性。而且还发现耐磨性与硬度之间有着对应的关系, 较高的硬度对应着较优的耐磨性。

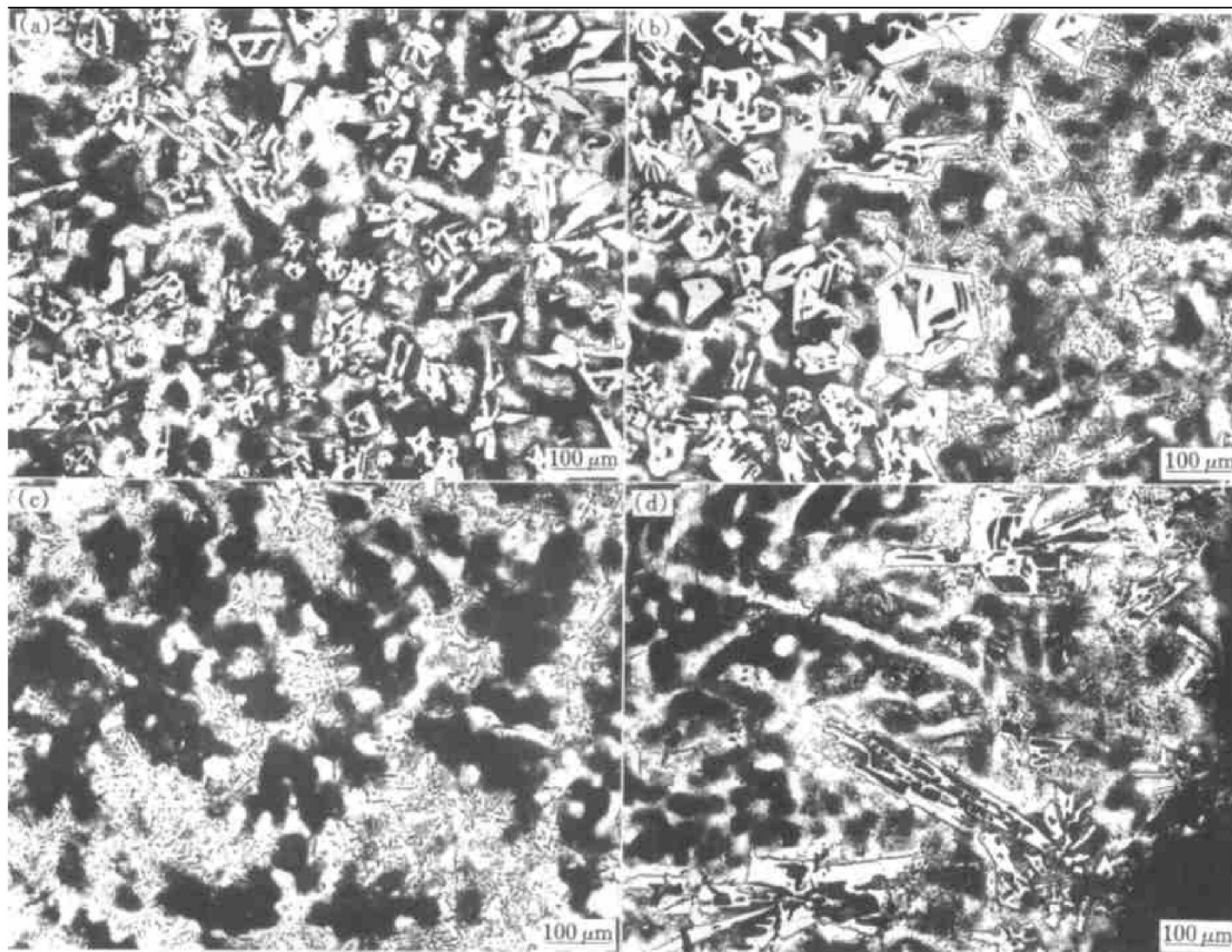


图 3 复合材料的显微组织(模温 300 °C, 转速 1000 r/min)

Fig. 3 Microstructures of composites

(a) —Inner layer; (b) —Transitional layer; (c) —Middle layer; (d) —Outer layer

从磨损表面形貌(图 7 所示)可以看出, 复合材料内层的磨损沟槽的深度比外层和中层的要浅, 表面的破坏变形也最小。复合管中层和外层的磨面上发现严重的犁削, 犁沟较深。同时部分表面沿被犁削的方向脱落, 形成长条形的沟槽, 沟边有金属翻起, 沟底有金属剥落。这说明复合材料的耐磨性与初生 Si 的分布有着密切的关系。相关研究表明, 硬质高熔点硅相的存在提高了材料的热稳定性, 并起到了转移载荷和减少基体的塑性变形的作用<sup>[20, 21]</sup>。在这方面, 相对粗大的初晶 Si 比细小的共晶 Si 对基体提供了更有效的保护<sup>[22, 23]</sup>。因而, 含有大量的块状初晶 Si 的内层犁削的沟槽最浅, 含杆状共晶 Si 的中层则发生较严重的犁削。对于复合管的外层, 虽然也有初晶 Si 的存在, 仍发生了较严重的犁削。这是因为初晶 Si 对耐磨性的影响还与初晶 Si 的数量、形状和分布有关<sup>[13]</sup>。与内层相比, 外层的初晶 Si 数量少, 且分布不均, 这些都削弱了对基体的保护作用。同时, 其板条状的形态也使其较块状

的初晶 Si 易发生碎裂, 这些碎裂的初晶 Si 又可作为磨损介质进一步促进磨损的进行。

### 2.2.2 复合材料的强度及断裂特性

经压环实验(如图 8 所示)测定复合材料的强度为 372 MPa, 压缩变形率为 1.23%。记录压力  $p$  和  $A, B$  两点间变形量, 得到的载荷-变形曲线(图 9)表明, 复合材料在断裂前无明显的塑性变形, 为脆性断裂。

从  $A$  处截取复合材料压环断口, 其扫描电镜照片和断口纵剖面金相照片分别如图 10, 11 所示。从复合材料的断口内层扫描照片上可以看到解理开裂的 Si 相(图 10(a)中  $A$  处), 基体中则发生了少量变形, 初生 Si 的存在降低了内层的韧性。而中层的断口形貌明显较细, 撕裂的痕迹明显, 表明中层发生了较大的变形。观察复合材料内层断口纵剖面金相照片, 可以看到断裂后部分残留于基体上的 Si 相(如图 11 中箭头  $A$  所示), 同时部分初生 Si 相内部发生开裂, 其中一些还延伸到主断面形成二次裂

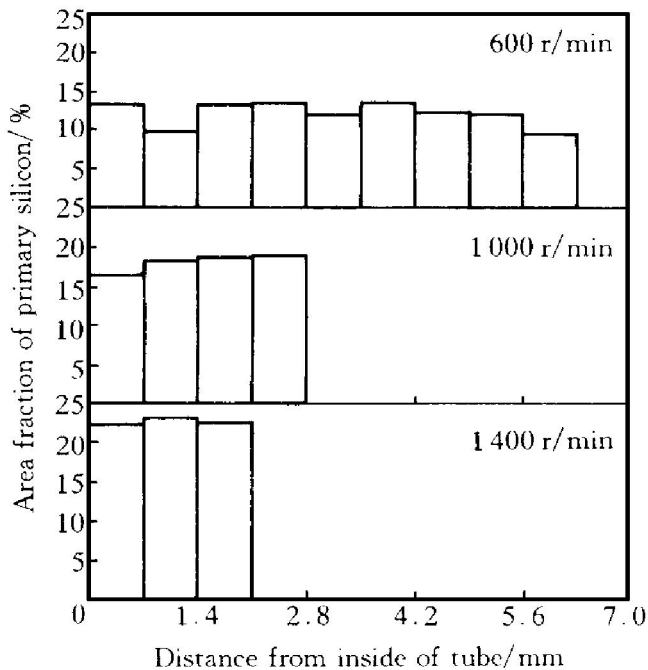


图4 管模转速对复合材料组织的影响

Fig. 4 Effect of rotation speed on microstructure of composite

纹(图11中箭头B所示),这说明脆性粗大的Si相内部也是一个重要的裂纹源。中层的断口与内层相比显得更加高低不平,局部有垂直于断裂方向的二次裂纹(如图11中箭头C),并且还有撕裂状尖角存在(如图11中箭头D示),这些都是断裂前变形的迹象,这也同图10扫描照片观察的结果一致。我们知道Si相的存在会增加基体的裂纹敏感性,从而增加微裂纹产生的倾向<sup>[21]</sup>。复合材料在断裂过程中微裂纹或孔洞首先容易在Si相内部或与基体

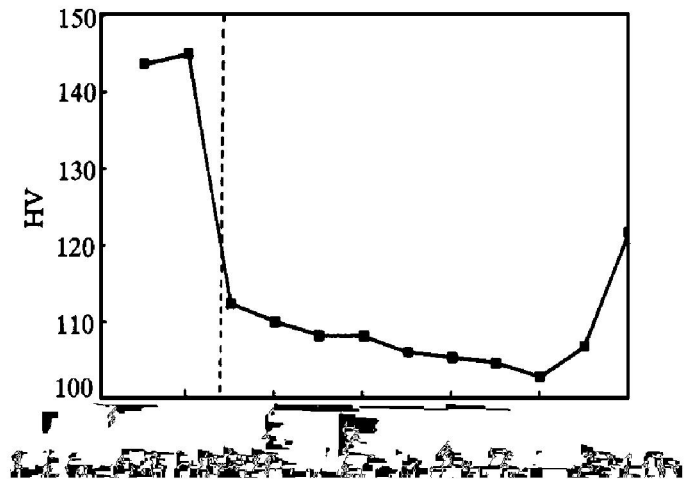


图5 复合材料的硬度分布

Fig. 5 Hardness distribution of composites

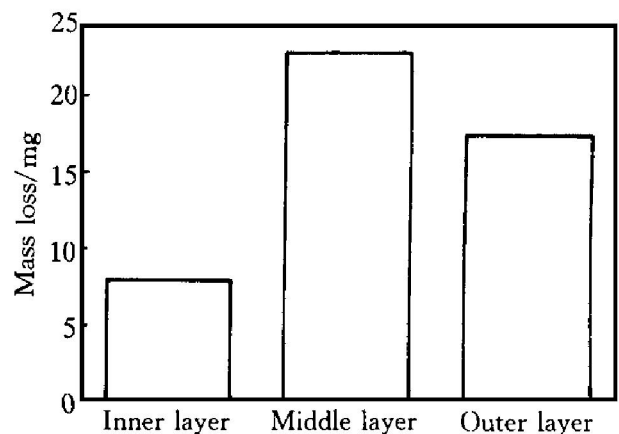


图6 复合材料的磨损量

Fig. 6 Mass loss of composites

的界面处形成,在变形过程中逐渐长大并沿界面扩展,而且这种倾向随Si相尺寸的增大而增大<sup>[23]</sup>。对于复合材料内层来说,由于含有大量相对粗大的

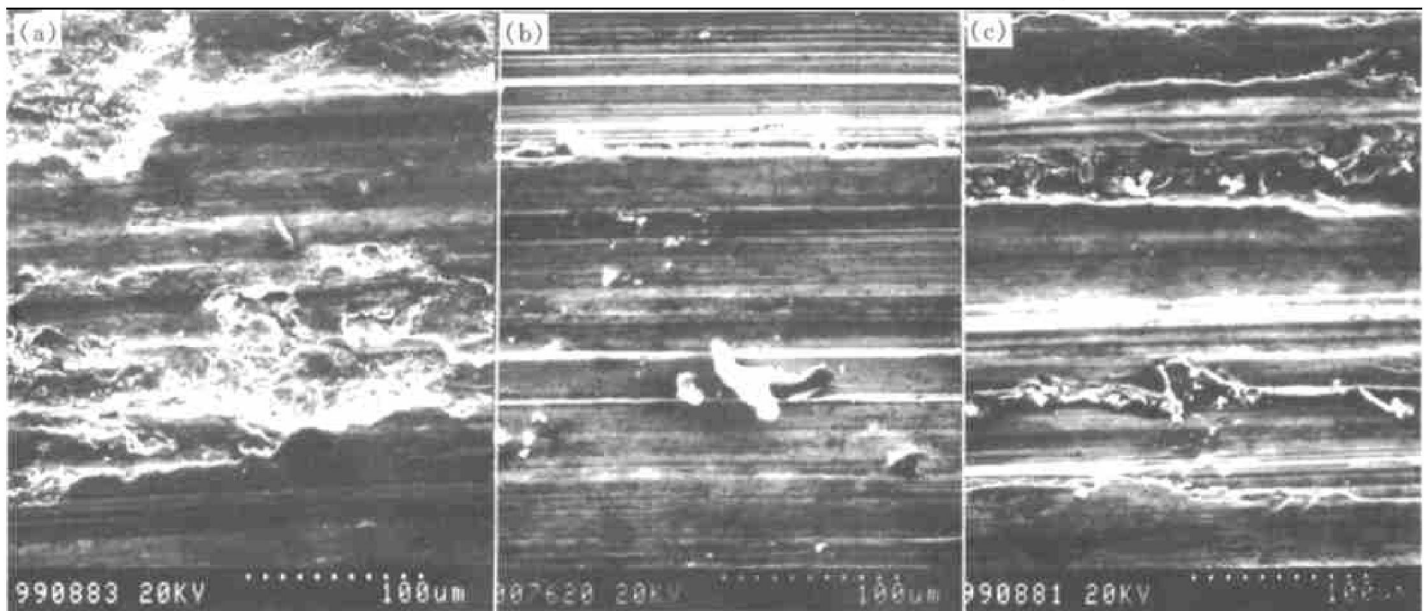


图7 复合材料的磨面形貌(SEM)

Fig. 7 Morphologies of wear surface

(a) —Inner layer; (b) —Middle layer; (c) —Outer layer

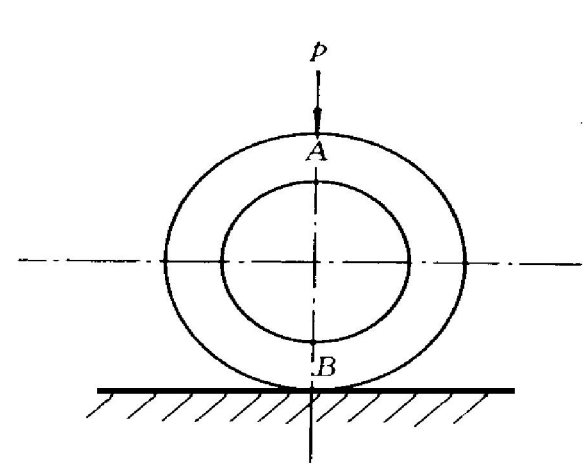


图 8 压环实验示意图

Fig. 8 Schematic diagram of ring compression test

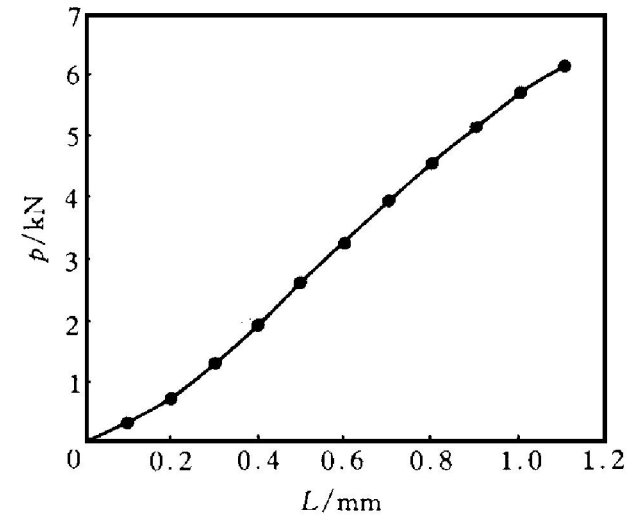


图 9 复合材料压环实验的载荷-变形曲线

Fig. 9 Load-deformation curve of composites

初晶 Si, 裂纹较易产生和扩展, 同时初晶 Si 自身也容易发生脆性断裂, 因而内层在断裂过程中发生的滑移变形较少。中层中分布的共晶 Si 尺寸较小, 与粗大的初晶 Si 相比其断裂的倾向也较小, 这就使在断裂前中层的基体中经历了较大的塑性变形。

通过以上分析可以看出, 采用离心铸造使初生硅相在离心力的作用下偏聚于管件的内层, 不仅提高了内层的耐磨性, 同时也减少了脆性 Si 相对基体韧性的影响。

3 结论

- 1) 采用热模金属型离心铸造Zr-27Al-5Si合金, 获得了内层含大量初晶 Si, 外层有少量初晶 Si, 中层为细小共晶 Si 的增强相内浮表面复合材料。
- 2) 随模温的提高, 初晶 Si、共晶 Si 和基体组织都明显变得粗大。随管模转速的增加, 初晶 Si 在内侧富集层厚度减小, 初晶 Si 面积比增大。
- 3) 复合材料的硬度随初晶 Si 的数量增加而增加, 内层最高, 中层最低。复合材料的耐磨性同初晶 Si 的数量和分布有关。含大量块状初晶 Si 的内层耐磨性最优, 含少量板条状初晶 Si 的外层和含共晶 Si 组织的中层耐磨性较差。
- 4) 材料的静压断裂为脆性断裂。复合材料的内层中初晶 Si 主要发生解理断裂, 基体中的变形较少。含共晶 Si 的中层在断裂中比含块状初晶 Si 的内层发生了更多的变形。

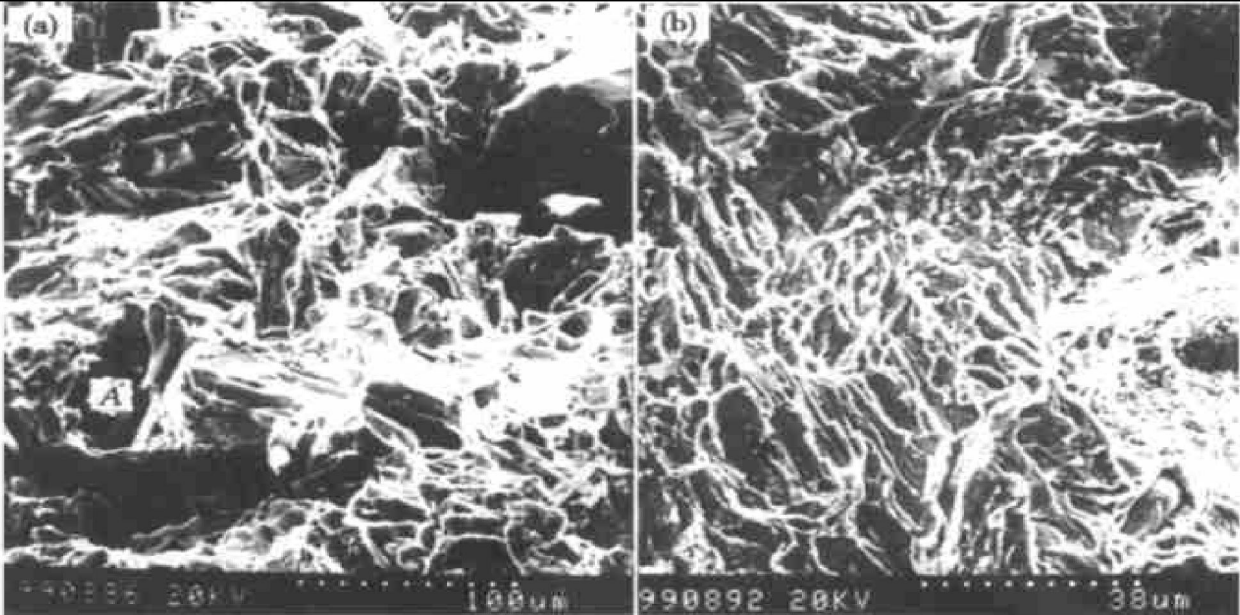


图 10 复合材料的压环断口 SEM 照片

Fig. 10 Fractographs of ring-compression piece (SEM)  
(a) —Inner layer; (b) —Middle layer

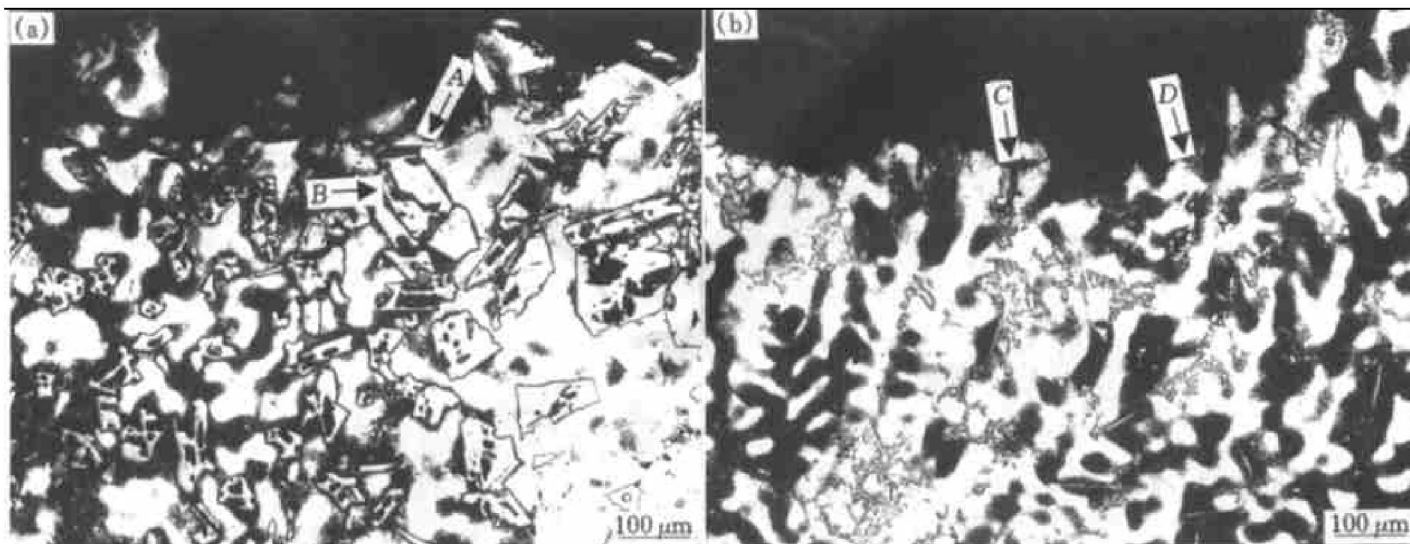


图 11 复合材料压环断口纵剖面金相照片

Fig. 11 Morphologies of longitudinal section near failure surface

(a) —Inner layer; (b) —Middle layer

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Jiang J Q, Tan R S, Ma A B. Dry sliding wear behavior of composites produced by centrifugal force infiltration [ J ]. Mater Sci & Techn, 1996, 12(6): 483.
- [ 2 ] WANG Qir-dong(王渠东), DING Wen-jiang(丁文江), JIN Jun-zhe(金俊泽). 离心铸造复合材料的研究与发展[ J ]. Materials Review (材料导报), 1998, 12(3): 61.
- [ 3 ] Murata K, Takada M, Umeda T. Structure and wear resistance of Al-Fe alloys produced by centrifugal casting [ J ]. IMONO, 1992, 64: 537.
- [ 4 ] WANG Qir-dong, JIN Jun-ze. In situ gradient double-layer composites by centrifugally casting Al-Fe alloy [ J ]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 125.
- [ 5 ] Fukui Y, Yamanaka N, Watanabe Y, et al. Fabrication of functionally graded materials by centrifugal method and its evaluation [ J ]. Heat Treatment, 1995, 35(1): 11.
- [ 6 ] Fukui Y, Takashima K, Ponton C B. Measurement of Yong's modulus and internal friction of an in-situ Al-Al<sub>3</sub>Ni functionally gradient material [ J ]. J Mater Sci, 1994, 29: 2281.
- [ 7 ] WANG Qir-dong(王渠东), JIN Jun-ze(金俊泽). 离心铸造 Al-Cr 合金自生梯度复合材料[ J ]. Foundry (铸造), 1996(4): 8.
- [ 8 ] Fukui Y. Fabrication of in-situ Al-Al<sub>3</sub>Ni functionally graded materials by centrifugal method [ J ]. Light Metals, 1994, 44(11): 622.
- [ 9 ] WANG Qir-dong(王渠东), DING Wen-jiang(丁文江), JIN Jun-zhe(金俊泽). 离心铸造过共晶 Al-Si 合金自生表面复合材料[ J ]. Journal of Composite Materials (复合材料学报), 1998, 15(3): 7.
- [ 10 ] ZHANG Jian, WANG Yur-qing, ZHOU Ben-lian, et al. Functionally graded Al/Mg<sub>2</sub>Si in-situ composites, prepared by centrifugal casting [ J ]. J of Mater Sci Letters, 1998(17): 1677.
- [ 11 ] ZHAO Hao-feng(赵浩峰), LI Yong-lian(李永莲), RAO Qun-li(饶群力). 球团硅相增强 ZA35 合金基复合材料及其耐磨性[ J ]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl. 1): 172.
- [ 12 ] ZHAO Hao-feng(赵浩峰), RAO Qun-li(饶群力), LI Yong-lian(李永莲). 球团硅相增强铝锌合金的组织性能研究[ J ]. Materials Science and Technology (材料科学与工程), 1997, 5(4): 103.
- [ 13 ] Lee P P. Wear resistance and microstructure of Zr-Al-Si and Zr-Al-Cu alloys [ J ]. Wear, 1987, 117: 79.
- [ 14 ] Li Jian, Laufer E E, Masounave J. Wear in Zr-Al-Si alloys [ J ]. Wear, 1993, 165: 51.
- [ 15 ] GAO Sheng-ji(高升吉), SHEN Bao-luo(沈保罗), YANG Gang(杨刚). Si 对 Zr-Al 合金性能的影响[ J ]. Special Casting and Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1998(2): 4.
- [ 16 ] Mey S, Hack K. A thermochemical evaluation of the Si-Zn, Al-Si and Al-Si-Zn systems [ J ]. Z Metallkd, 1986, 77(7): 454.
- [ 17 ] Criado A J, Martinez J A, Calabres R. Growth on eutectic silicon from primary silicon crystals in aluminum-silicon alloys [ J ]. Scripta Materialia, 1997, 36(1): 47.
- [ 18 ] Wang Q D, Ding W J, Jin J Z. The step growth of primary silicon observed by decantation during centrifugal casting [ J ]. Materials Science and Technology, 1999, 15(4): 921.
- [ 19 ] LI Rong-de(李荣德), XU Yur-qiao(徐玉桥), MA

- Bing(马冰), et al. 离心铸造 Al-Fe 合金凝固过程中的固相迁移运动[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报), 2000, 10 (3): 353.
- [20] Prakash O, Yadav R P, Prasad B K, et al. Microstructure and wear of zinc-aluminum alloys: influence of secondary processing and alloy composition [J]. Z Metallkd, 1999, 90 (6): 493.
- [21] Prasad B K. Effects of silicon addition and test parameters on sliding wear characteristics on zinc-based alloy containing 37.5% aluminum [J]. Materials Transactions JIM, 1997, 38(8): 701.
- [22] Prasad B K, Venkateswarlu K, Modi O P. Sliding Wear behavior of some Al-Si alloys: role of shape and size of Si particles and test conditions [J]. Metal Mater Trans, 1998, 29A: 2747.
- [23] Prasad B K, Venkateswarlu K, Modi O P, et al. The effects of silicon particles on the sliding wear behavior of aluminum-silicon alloys [J]. J of Mater Sci Letters, 1998, 17: 1381.

## Microstructure and properties of in-situ Zn-Al-Si surface composites prepared by centrifugal casting

CHEN Wen-zhou, WANG Qu-dong, ZHAI Chun-quan, MA Chun-jiang,  
ZHU Yan-ping, HE Wei, DING Wen-jiang  
(State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,  
Shanghai 200030, P. R. China)

**[Abstract]** A new in-situ Zn-Al-Si surface composites was fabricated by using centrifugal casting. A high volume fraction of primary Si particles in the inner layer was achieved. The formation mechanism of the gradient was discussed. The effect of technological parameters on the composites was investigated. Testing results show that the hardness and wear resistance of the composites depend mainly on the distribution of the primary silicon particles along radial direction. The inner layer of the composite shows the highest hardness and best wear properties. The fracture mode of the composites is primarily brittle. The inner layer of the composite exhibits more deformation than the inner layer during the fracture.

**[Key words]** centrifugal casting; Zn-Al-Si alloy; in-situ surface composites; wear; fracture

(编辑 袁赛前)