

文章编号: 1004-0609(2003)06-1441-06

离心铸造 Mg_2Si 和 Si 自生增强的锌基合金复合材料^①

王渠东, 尉胤红, 陈文周, 朱燕萍, 翟春泉, 马春江, 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: 采用热模金属型工艺, 离心铸造自生增强的 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金复合材料。研究结果表明: 该合金内层聚集大量块状初生 Mg_2Si 、少量块状初生 Si, 中层不含初生 Mg_2Si 和初生 Si, 外层含少量初生 Mg_2Si 和初生 Si; $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金在凝固过程中, 先后经历了初生 Si 和初生 Mg_2Si 的析出、富 Al 的固溶 Zn 相析出、 $Mg-Zn$ 化合物的析出, 以及发生三元或四元共晶反应; 初生 Mg_2Si 和初生 Si 的位置、数量和分布决定于其内浮速度和离心力场作用下的凝固速度; 含有初生 Mg_2Si 和初生 Si 的内层和外层比中层具有更高的硬度和耐磨性。

关键词: 离心铸造; $Zr-27Al-Mg-Si$ 合金; 自生复合材料; Mg_2Si ; Si

中图分类号: TG 249.2

文献标识码: A

离心铸造自生复合材料克服了人工复合材料的界面问题, 具有增强相与基体之间界面洁净、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, 因此引起了广泛的重视^[1]。通过离心铸造初生增强相为 Al_3Fe 、 Al_7Cr 、 Al_3Ni 等的铝合金, 可获得初生增强相为外沉型的自生复合材料^[2-5]。然而, 对管套类零件而言, 常常要求内层具有耐磨性等特殊性能, 或者要求内、外层都具有特殊性能, 因此, 制备初生增强相为内浮型的自生复合材料具有重要意义。

$Zr-Al$ 合金具有良好的减摩性和耐磨性, 已经成功地取代一些铜合金用于制造耐磨零件, 但是, 其在高速重载下的耐磨性还有待提高^[6]。 Mg_2Si 具有密度低、熔点高、硬度高、热膨胀系数低和适当的弹性模量等特性, 可作为金属基复合材料的增强相^[7]。Mabuchi 等^[8, 9]制备了 Mg_2Si 自生复合的铝基和镁基复合材料, 并通过变质处理、热挤压、快速凝固、机械合金化等多种途径, 改善了复合材料的组织, 提高了其性能^[10-12]。本文作者离心铸造了 $Zr-Al-Si$ 合金, 获得了内层含有大量初晶 Si、外层含有少量初晶 Si、中层为细小共晶组织的表面复合材料^[13]。并利用 Si 的优异特性, 离心铸造过共晶 $Al-Si$ 合金, 研究了过共晶 $Al-Si$ 合金自生复合材料^[14, 15]。最近, Zhang 等^[16]制备了组织中同时含有 Mg_2Si 和 Si 的自生 Y 复合材料。本研究采用热模

金属型工艺, 离心铸造 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金, 使初生 Mg_2Si 和初生 Si 向内偏聚, 制备出了初生 Mg_2Si 和初生 Si 富集于内层和外层的自生复合材料。

1 实验

用工业纯锌、纯铝、纯镁和纯硅配制合金, 合金名义成分(质量分数, %)为: $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 。合金在电阻炉内熔炼, 离心铸造装置如图 1 所示。金属模和流槽涂刷涂料后烘干, 浇注前金属模预热温度为 200 °C, 金属模转速 1 000 r/min, 合金液浇注温度 700 °C, 浇注后加热炉立即断电, 铸件在加热炉内随炉冷却后获得管状铸件, 管件尺寸为外径 88 mm、内径 64 mm、长度 100 mm。

用光学显微镜观察管件横截面的金相组织, 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 50 N。耐磨实验在 MPX-2000 型销盘式摩擦磨损试验机上进行, 测试干滑动摩擦条件下管件外层、中层和内层的磨损量, 销形试样的直径为 6 mm, 对磨盘为 45 钢, 硬度为 HB177。滑动速度为 0.3 m/s, 垂直载荷为 50 N, 摩擦时间为 30 min, 试样在磨损前后在酒精中采用超声波清洗并烘干, 用精度为 0.1 mg 的光电分析天平称量。

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: 2002-12-24; 修订日期: 2003-03-17 作者简介: 王渠东(1964-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 王渠东, 教授, 博士; 电话: 021-62933139; E-mail: wangqudong@sjtu.edu.cn

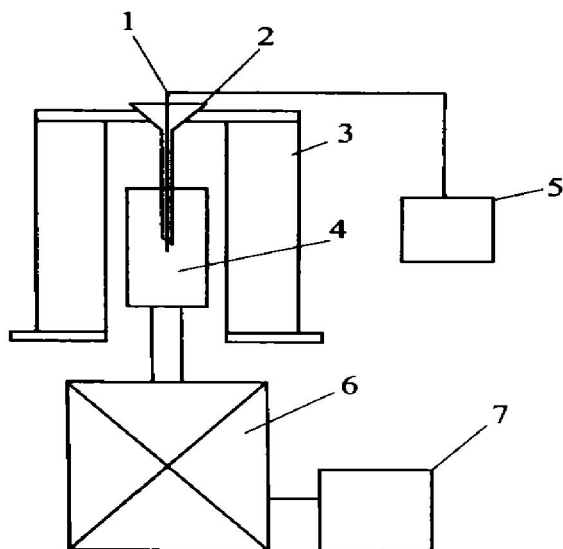


图 1 垂直离心铸造装置

Fig. 1 Schematic diagram of vertical centrifugal casting apparatus

1—Thermocouple; 2—Pouring cup; 3—Heating furnace;
4—Metal mould; 5—Temperature controller;
6—Motor; 7—Inverter

2 结果与讨论

2.1 复合材料的显微组织

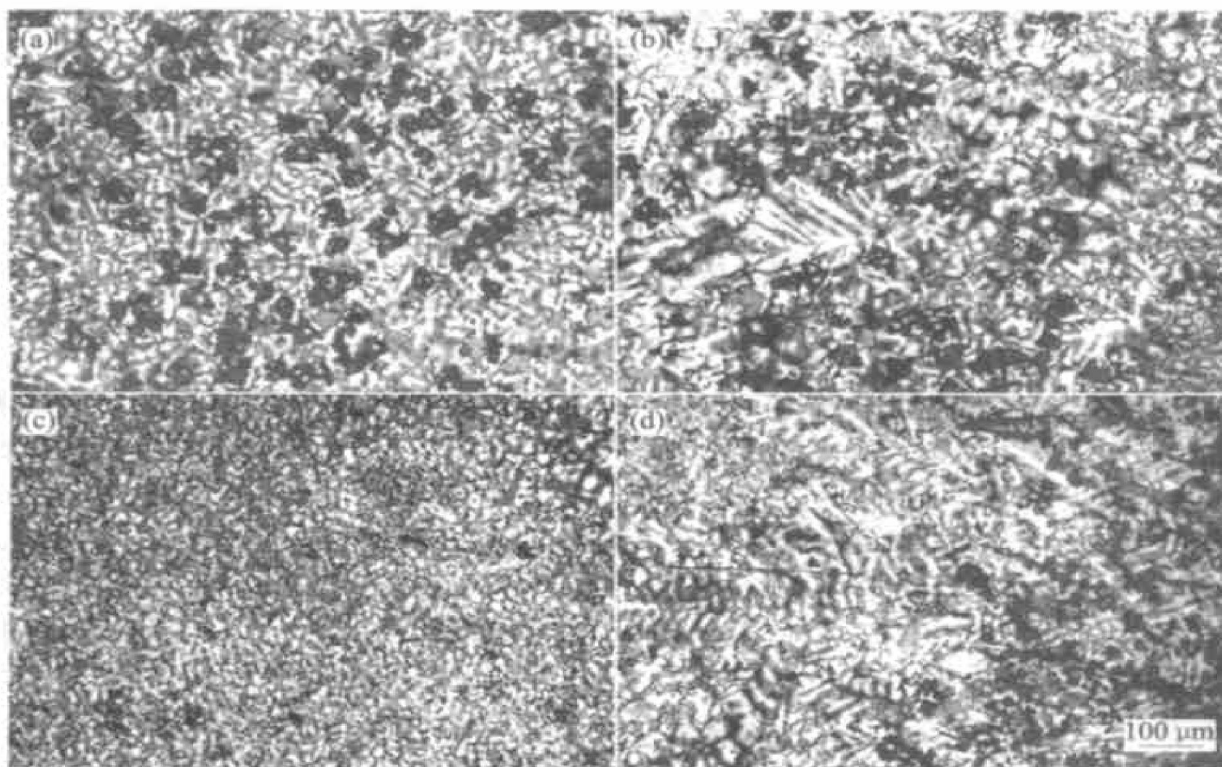
图 2 所示为 ($Mg_2Si + Si$) / 锌基复合材料的金相

组织。由图 2 知: 复合材料的内层(见图 2(a)) 偏聚了大量的初生 Mg_2Si (深灰色块状相), 其平均尺寸为 $30 \sim 50 \mu m$, 同时, 有少量块状初生 Si (浅灰色块状相) 存在, 其平均尺寸为 $20 \sim 40 \mu m$, 内层的厚度约为 $5 mm$ 。复合材料过渡层(见图 2(b)) 的组织由含有大量块状初生 Mg_2Si 和初生 Si 的内层过渡到含细小 Mg_2Si 和细小 Si 的中层。中层(见图 2(c)) 的 Mg_2Si 和 Si 呈细条状或点状, 表现出共晶组织特征。外层(见图 2(d)) 厚度约为 $0.3 mm$, 含有少量小块状初生 Mg_2Si 和初生 Si , Mg_2Si 相互连在一起呈长串状分布, 外层初生 Mg_2Si 和初生 Si 的尺寸分别较内层初生 Mg_2Si 和初生 Si 的尺寸细小、数量更少、分布也不均匀。

2.2 物相分析

图 3 所示为复合材料外层和内层的 X 射线衍射物相分析结果。由图 3 可见, 复合材料的外层和内层都含有 Zn 、 Al 、 Mg_2Si 、 Si 、 $MgZn_2$ 。

通过 SEM(见图 4) 和 EDAX(见图 5) 进一步确定了复合材料中各物相的成份, 图 5(a) 所示为图 4(a) 中深灰色块状相的能谱图, 由测试结果可以判定其为 Mg_2Si 。图 5(b) 所示为图 4(a) 中浅灰色块状相的能谱图, 可以判定其为初生 Si 。图 5(c) 所示为图 4(a) 中白亮条状相的能谱分析结果, Zn 和 Mg

图 2 ($Mg_2Si + Si$) / Zn 基复合材料的组织Fig. 2 Microstructures of ($Mg_2Si + Si$) / Zn matrix composite ($t_m = 200 \text{ } ^\circ C$, $n = 1\,000 \text{ r/min}$)

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

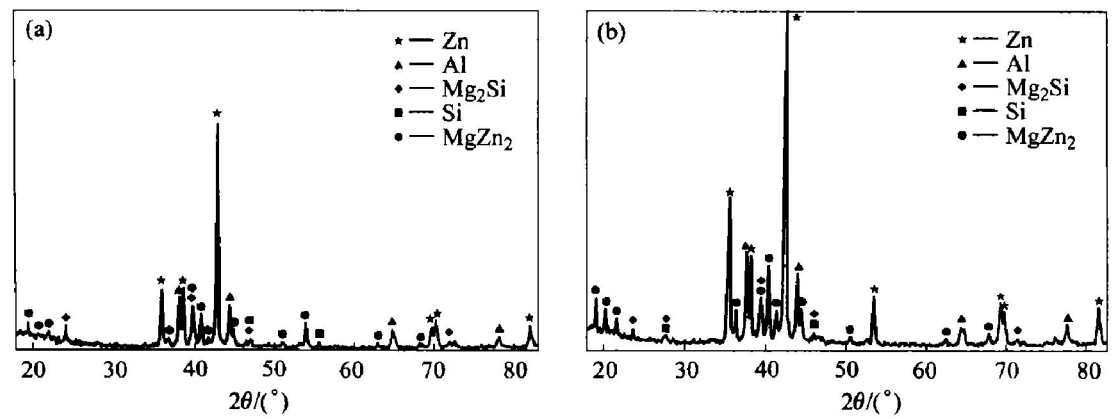


图 3 $(Mg_2Si+ Si)/Zn$ 基复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of $(Mg_2Si+ Si)/ZA27$ matrix composites

(a) —Inner layer; (b) —Outer layer



图 4 $(Mg_2Si+ Si)/Zn$ 基复合材料的扫描形貌

Fig. 4 SEM photographs of $(Mg_2Si+ si)/Zn$ matrix composite

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

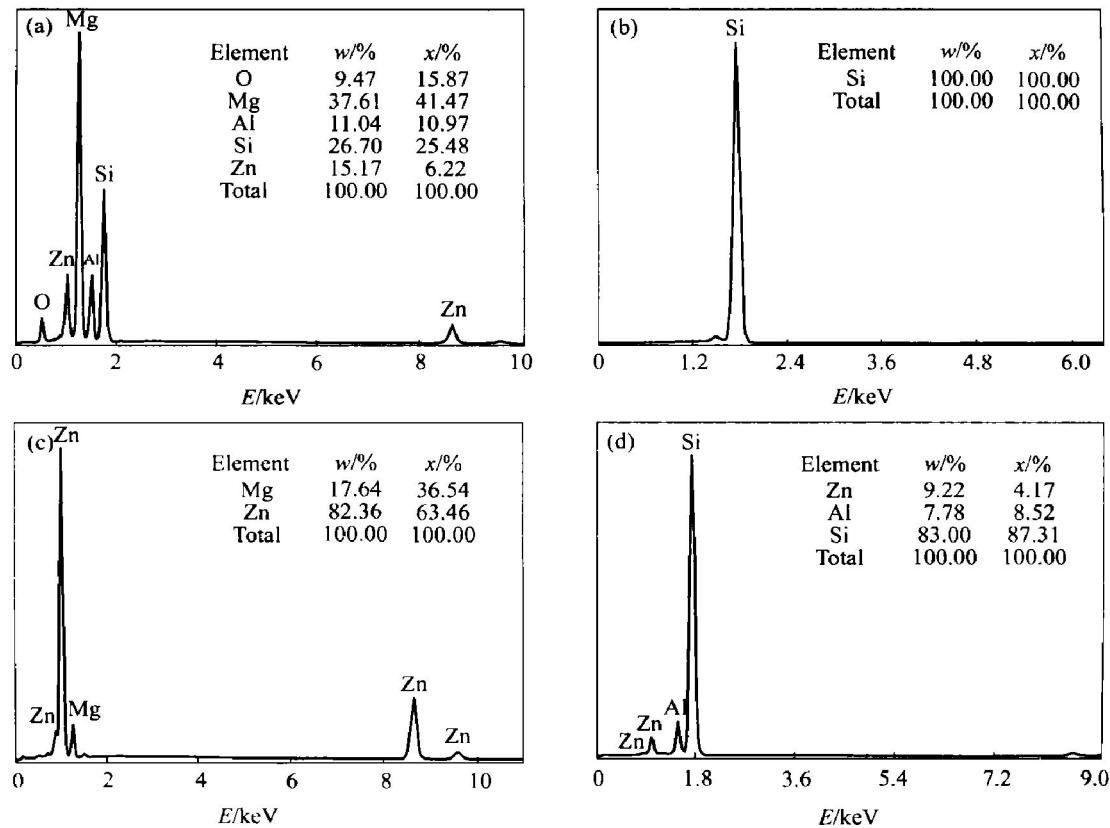


图 5 $(Mg_2Si+ Si)/Zn$ 基复合材料的能谱分析

Fig. 5 EDAX spectrum of $(Mg_2Si+ Si)/Zn$ matrix composite

(a), (b), (c) —Inner layer; (d) —Outer layer

的摩尔比为2, 可以判定其为 $MgZn_2$ 相, 经测定图4(b)中外层的白亮条状相也为 $MgZn_2$, 而深灰色的条状相为 Mg_2Si 。外层(见图4(c))浅灰色杆状相的能谱分析(见图5(d))表明该相为Si。

2.3 复合材料的形成过程

有关 $Zr-Al-Mg-Si$ 合金的凝固过程研究目前还未见报道。根据 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金的 DTA 曲线(见图6), 利用现有的三元相图($Zr-Al-Si$ 和 $Zr-Al-Mg$)^[17]、二元相图($Zr-Al$ 和 $Zr-Mg$), 结合物相分析结果, 分析了 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金的凝固过程, 以及离心铸造(Mg_2Si+Si)/锌基合金复合材料的形成过程。

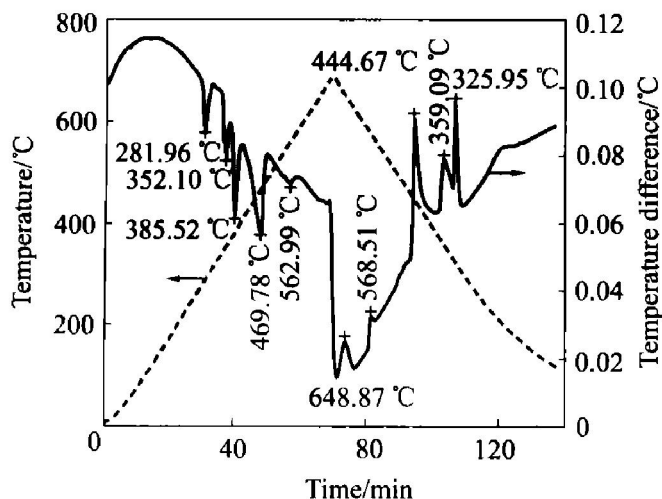


图6 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金的热分析曲线

Fig. 6 DTA curves of $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ alloy

从图2可见, (Mg_2Si+Si)/锌基合金复合材料含有块状 Mg_2Si 和块状Si。由 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金的 DTA 曲线可以推测: $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金凝固初期将发生反应 $L \rightarrow L + Mg_2Si$ 和 $L \rightarrow L + Si$, 图6中648.87, 568.51 °C的放热峰对应初生Si和初生 Mg_2Si 的析出。根据 $Zr-Al-Mg$ 三元相图(见图7)^[17] 可知: 对于本实验的 $Zr-27Al-6.3Mg-2.7Si$ 合金, 当温度在400~500 °C, 将发生反应 $L \rightarrow L + \alpha(Al)$ 。这在图6中的444.67 °C放热峰得到了反映。随温度的下降, 将有 $Mg-Zn$ 化合物析出(见图3, 4, 5), 对应DTA曲线中359.09 °C的放热峰。此后, 未凝固合金液中的Mg含量急剧降低, 再根据 $Zr-Al-Si$ 三元相图^[18] 可知: 当 $w(Si) = 0.06\%$, $w(Zn) = 87\%$, 383 °C时将发生三元共晶反应 $L \rightarrow \alpha(Al) + Zn + Si$ 。由此可以推测: 在 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 四元合金的凝固后期可能发生三元(或四元)共晶反应 $L \rightarrow \alpha(Al) + Zn + (Si) +$

(Mg_2Si), 这对应DTA曲线中325.95 °C的放热峰。

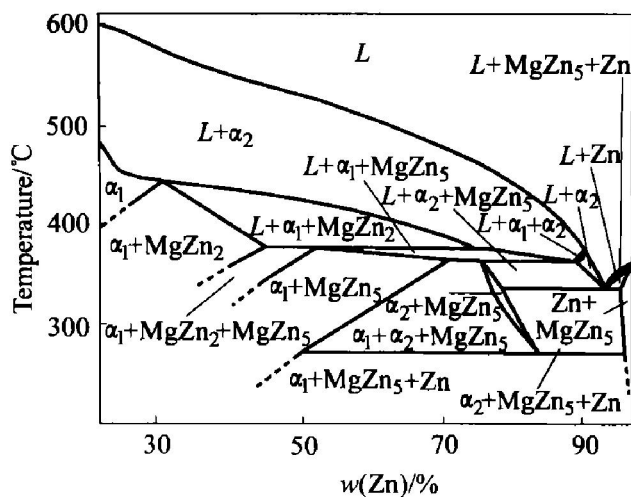


图7 $Zr-Al-3\% Mg$ 合金相图的垂直截面图

Fig. 7 Vertical projection of $Zr-Al-3\% Mg$ alloy phase diagram

图8所示为离心力场作用下(Mg_2Si+Si)/锌基合金自生复合材料的形成过程。当金属液浇入管模后, 由于受到金属管模的激冷作用, 复合材料的外壁首先凝固, 析出少量初生 Mg_2Si 和初生Si, 这2种初生相的密度都远小于合金液的密度。在最外层, 由于 Mg_2Si 和Si的内浮速度(V_{Si} , V_{Mg_2Si})小于凝固速度(R_s), 结果少量初生 Mg_2Si 和初生Si被俘获而滞留于外层。由于外层的凝固速度较快, 初生 Mg_2Si 和初生Si来不及长大, 因而尺寸较小。随合金液温度的降低, 合金液中不断有 Mg_2Si 和Si析出, 并在离心力的作用下向内层运动, 合金液凝固层由外向内推进。另一方面, 由于管模内空气的冷却作用, 复合材料的内层也开始以较慢的速度凝固, 由于内层块状初生 Mg_2Si 和初生Si的内浮方向与凝固方向相反, 结果大量初生 Mg_2Si 和初生Si存留于内层, 合金液凝固层由内向外推进。随凝固

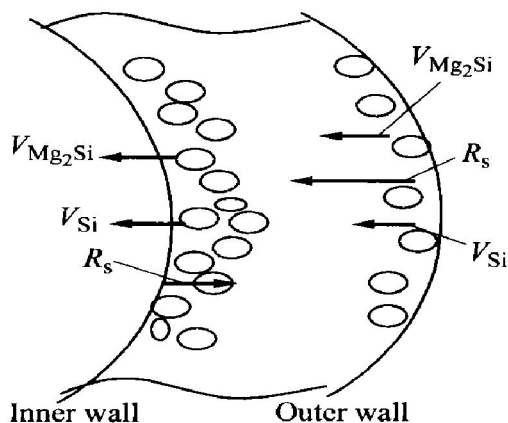


图8 复合材料的形成过程

Fig. 8 Forming process of composite

的进行, 合金液中 Mg 和 Si 含量降低。当中层凝固时, 中间层合金液可能仍然为过共晶成分, 也会首先析出初生 Mg_2Si 和初生 Si , 并向内壁浮动, 中层合金液也可能变为了共晶成分, 于是发生共晶反应、形成共晶组织。另一方面, 对外层、内层、中层的合金液, 最后都将变为共晶成分, 从而得到相应的共晶组织。上述分析说明: 复合材料中初生 Mg_2Si 和初生 Si 位置、数量和分布由离心力场作用下的凝固速度和初生 Mg_2Si 和初生 Si 的内浮速度决定。

2.4 复合材料的硬度和耐磨性

复合材料维氏硬度沿径向的分布(见图 9)表明: 内层硬度最高, 从某一位置开始向外, 硬度降低, 中层硬度最低, 外层硬度又略有升高。对比复合材料的组织可知: 内层偏聚了大量块状 Mg_2Si 和块状 Si , 而 Mg_2Si 和 Si 的硬度远高于基体的硬度, 从而导致了内层的高硬度。复合材料的中层不含初生 Mg_2Si 和初生 Si , 其硬度最低, 复合材料的最外层含有少量分布不均匀的初生 Mg_2Si , 其硬度略高于中层。由此可见, 随初生 Mg_2Si 和初生 Si 含量增加, 复合材料的硬度增加。

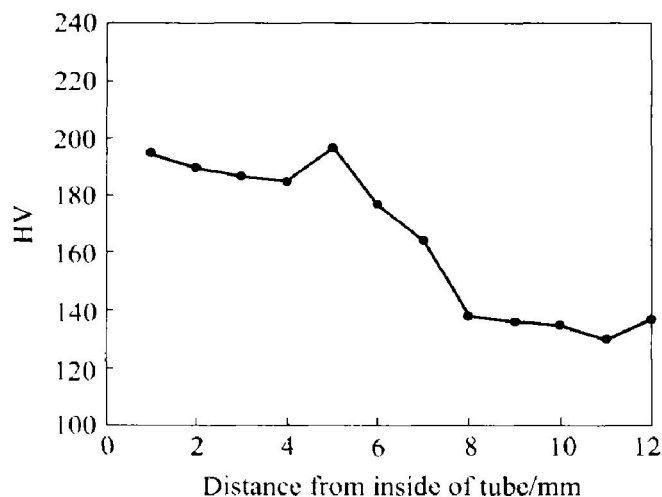


图 9 复合材料的硬度分布

Fig. 9 Hardness distribution of composite

复合材料的磨损实验结果(见图 10)表明: 不含块状初生 Mg_2Si 和初生 Si 的中层耐磨性最差; 含有大量块状初生 Mg_2Si 和初生 Si 的内层耐磨性最好; 含有少量不均匀分布初生 Mg_2Si 和初生 Si 的外层耐磨性介于内层和中层的耐磨性之间。由此可见, 复合材料的耐磨性决定于初生 Mg_2Si 和初生 Si 的数量、形态和分布。

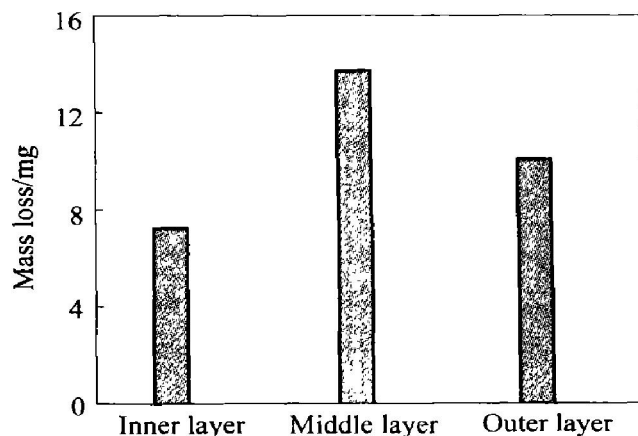


图 10 复合材料的耐磨性

Fig. 10 Wearability of composite

3 结论

1) 离心铸造了 $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金, 制备出内层聚集了大量块状初生 Mg_2Si 、少量块状初生 Si , 中层不含初生 Mg_2Si 和初生 Si , 外层含少量初生 Mg_2Si 和初生 Si 的自生复合材料。

2) $Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si$ 合金凝固过程中, 在 $648.87^\circ C$ 、 $568.51^\circ C$ 分别析出初生 Si 和初生 Mg_2Si , 在 $444.67^\circ C$ 析出富 Al 的 Zn 相, 在 $359.09^\circ C$ 析出 $Mg-Zn$ 化合物, 在 $325.95^\circ C$ 发生三元或四元共晶反应 $L \rightarrow \alpha(Al) + Zn + (Si) + (Mg_2Si)$ 。

3) 初生 Mg_2Si 和初生 Si 的位置、数量和分布由离心力场作用下的凝固速度和初生 Mg_2Si 和初生 Si 的内浮速度决定。而复合材料的硬度决定于初生 Mg_2Si 和初生 Si 的数量。随初生 Mg_2Si 和初生 Si 含量增加, 复合材料的硬度增加。

4) 复合材料的耐磨性决定于初生 Mg_2Si 和初生 Si 的数量、形态和分布。复合材料的耐磨性按中层、外层、内层的顺序增加。

REFERENCES

- [1] Murata K, Takada M, Umeda T. Structure and wear resistance of $Al-Fe$ alloys produced by centrifugal casting [J]. IMONO, 1992, 64(8): 537.
- [2] Fukui Y, Takashima K, Ponton C B. Measurement of Young's modulus and internal friction of an in situ $Al-Al_3Ni$ functionally gradient material [J]. J Mater Sci, 1994, 29(20): 2281.
- [3] 王渠东, 金俊泽. 离心铸造 $Al-Cr$ 合金自生梯度复合材料 [J]. 铸造, 1996, 45(4): 8-12.
WANG Qu-dong, JIN Jun-ze. In situ gradient composites of $Al-Cr$ alloy by centrifugal casting method [J].

- Foundry, 1996, 45(4): 8-12.
- [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] 王渠东, 丁文江, 金俊泽, 等. 覆砂金属型 Al-Fe 合金自生梯度复合材料[J]. 铸造, 1998, 47(10): 16.
- WANG Qir-dong, CHEN Qir-yong, JIN Jun-ze, et al. In situ gradient composites of Al-Fe alloy produced by centrifugal casting with sand-lined metal mould [J]. Foundry, 1998, 47(10): 16.
- [6] Prasad B K. Effect of Si addition and test parameters on sliding wear characteristics of zinc-based alloy containing 37.5% aluminium[J]. Mater Trans JIM, 1997, 38(8): 701.
- [7] Zhang J, Wang Y, Yang B, et al. Effects of Si content on the microstructure and tensile strength of an in-situ Al/Mg₂Si composites[J]. J Mater Res, 1999, 13(1): 68.
- [8] Mabuchi M, Higashi K. Strengthening mechanisms of Mg-Si alloys[J]. Acta Mater, 1996, 44(11): 4611.
- [9] Zhang J, Fan Z, Wang Y Q, et al. Microstructural development of Al-15% Mg₂Si in-situ composite with mischmetal addition[J]. Mater Sci Eng, 2000, A281(1-2): 104.
- [10] Mabuchi M, Kubota K, Higashi K. Tensile strength, ductility and fracture of magnesium-silicon alloys[J]. J Mater Sci, 1996, 31(6): 1529.
- [11] Mabuchi M, Kubota K, Higashi K. Elevated temperature mechanical properties of magnesium alloys containing Mg₂Si[J]. Mater Sci Technol, 1996, 12(1): 35.
- [12] ZHANG Jian, WANG Yur-qing, ZHOU Ben-lian, et al. Functionally graded Al/Mg₂Si in-situ composites, prepared by centrifugal casting[J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(12): 1677.
- [13] CHEN Wen-zhou, WANG Qir-dong, ZHAI Chun-quan et al. Functionally graded Zr-Al-Si in-situ composites fabricated by centrifugal casting[J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20(9): 823.
- [14] 王渠东, 丁文江, 金俊泽. 离心铸造过共晶 Al-Si 合金自生表面复合材料[J]. 复合材料学报, 1998, 15(3): 7.
- WANG Qir-dong, DING Wen-jiang, JIN Jun-ze. In-situ surface composites fabricated by centrifugally casting hypereutectic Al-Si alloy[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 1998, 15(3): 7.
- [15] WANG Qir-dong, DING Wen-jiang, JIN Jun-ze. The step growth of primary silicon observed by decantation during centrifugal casting [J]. Mater Sci & Technol, 1999, 15(8): 921.
- [16] Zhang J, Fan Z, Wang Y Q, et al. Microstructural evolution of the in situ Al-15% Mg₂Si composite with extra Si contents[J]. Scripta Mater, 2000, 42(11): 1101.
- [17] Sabine M, Klaus H. A thermochemical evaluation of the Si-Zn, Al-Si and Al-Si-Zn systems[J]. Z Metallkde, 1986, 77(7): 454.
- [18] 孙连超, 田荣璋. 锌及锌合金物理冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994. 88.
- SUN Lian-chao, TIAN Rong-zhang. Physical Metallurgy of Zinc and Its Alloys[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994. 88.

In-situ (Mg₂Si+ Si)/Zn matrix composite fabricated by centrifugal casting

WANG Qir-dong, WEI Yin-hong, CHEN Wen-zhou, ZHU Yan-ping, ZHAI Chun-quan,
MA Chun-jiang, DING Wen-jiang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: In-situ composite of Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si alloy was fabricated by centrifugal casting using the heated permanent mold. This kind of composite is consisted of three layers, inner layer segregates lots of blocky primary Mg₂Si and a little blocky primary Si, middle layer contains no primary Mg₂Si and primary Si, outer layer contains a little. Zr-27Al-6.3Mg-3.7Si alloy solidifies according to following steps: firstly, the precipitation of primary Si and primary Mg₂Si, secondly, the precipitation of Zr-phase enriched by Al, thirdly, the precipitation of Mg-Zn compound, and lastly, the occurrence of ternary or quaternary eutectic reaction. The position, quantity and distribution of primary Mg₂Si and primary Si are determined by solidification velocity under the effect of centrifugal force and their floating velocity inward. The inner and outer layer contained primary Mg₂Si and primary Si exhibit much higher hardness and wear resistance than the middle layer.

Key words: centrifugal casting; Zr-27Al-Mg-Si alloy; in-situ composites; Mg₂Si; Si

(编辑 龙怀中)