

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0365-05

Al₃Ti₄B 细化剂和 Al₁₀Sr 变质剂对 ZL107 合金显微组织的影响^①

李建国¹, 张柏清¹, 马洪涛¹, 方鸿生¹, 马晓华²

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

[摘 要] 研究了 Al₃Ti₄B 细化剂和 Al₁₀Sr 变质剂对 ZL107 合金显微组织的影响。结果表明: 单一 Al₃Ti₄B 细化剂的添加量大于 0.6% 时, 可使 ZL107 合金获得 100~120 μm 左右的等轴枝晶, 且其抗衰退期至少不小于 240 min, 但对共晶硅没有变质作用; 而一定量的 Al₁₀Sr 变质剂除了至少能在 240 min 内使共晶硅充分变质外, 还对初生 α(Al) 晶粒具有一定的细化作用; 当 Al₃Ti₄B 细化剂和 Al₁₀Sr 变质剂共同作用于 ZL107 合金时, Al-Sr 有效变质时间大为减少, 晶粒有所长大, 但两者在合适的匹配添加量时, 可获得与单一添加时相似或相同的细化、变质效果。

[关键词] Al₃Ti₄B 细化剂; Al-Sr 变质剂; ZL107 合金; 显微组织; 细化; 变质

[中图分类号] TG113

[文献标识码] A

亚共晶 Al-Si 系合金的细化、变质处理历来是研究和生产部门关注的热点。长期以来, 不但在国内、甚至在工业发达国家, 大都采用变形铝合金的细化方法。实践证明, 无论是使用 Al-Ti, Al₃Ti₄B, Al₃Ti₄C 等中间合金, 还是在熔体中直接添加含 Ti, B, Zr 的盐类等方法, 都不能显著地细化晶粒。1981 年 LU 等^[1]首先发现 Al₄B 中间合金对亚共晶 Al-Si 合金有显著的细化作用, 1985 年 Sigworth 和 Guzowski^[2]在 LU 等的研究基础上研制出了 Al₃Ti₃B 合金。此后, 又有一些研究者对此作了相关研究^[3~12]。由于目前工业上大量生产 Al₃Ti₃B 合金在技术上还有一定困难, 在国内外, Al₃Ti₃B 细化剂至今未能广泛地应用到工业生产中去。因此, 很少见到有关这种新型细化剂和工业上常用的 Al-Sr 长效变质剂共同作用到 Al-Si 系合金中具体现象的报道。本文作者利用自行研制、能批量生产、细化能力更强的 Al₃Ti₄B 晶粒细化剂和 Al-Sr 变质剂共同作用于 ZL107 合金, 研究了细化和变质过程中的一些现象。

1 实验方法

将 100 g ZL107 合金(Al-7.13Si-4.03Cu, 质量分数, %)用 Al₂O₃ 坩埚在电阻炉内熔化, 分别或同

时加入不同量的 Al₃Ti₄B 细化剂和 Al₁₀Sr 变质剂, 并于 725 °C 保温不同时间后浇注。浇铸模为铸铁模, 样品尺寸为 d40 mm × 30 mm。沿样品中间横断面锯开, 并以此锯切面为观察面制备两个金相样品, 其中一个铸态样品经固溶热处理(515 ± 5 °C 保温 6 h)。用扫描电镜观察合金的显微组织, 其中低倍组织采用反转片成像技术。

2 结果与分析

未经细化与变质处理的 ZL107 合金的显微组织, 其初生 α(Al) 枝晶发达、取向性强、晶粒尺寸达 2000~3000 μm 左右, 共晶硅相呈曲面板片状和条状, 如图 1(a) 和(a') 所示。当在 ZL107 合金熔体中加入大于 0.6% 的 Al₃Ti₄B 细化剂并保温不同时间后, 初生 α(Al) 被显著细化, 且无取向性, 晶粒尺寸为 100 μm 左右。但是初生相的细化并没有根本改变共晶团中 Si 相的形貌, 与图 1(a') 相比, 共晶硅除了变细长、凹角更多外, 仍保留了曲面板条状的特征, 这种特征在随后的固溶处理中表现为 Si 相有一定的断裂和粒化, 但大部分成为细短棒状。图 1(b) 和(b') 即是加入 1.0% 的 Al₃Ti₄B 并保温 15 min 后的显微组织。当保温时间延长到 240 min 时, 其组织形貌仍然相似。当在 ZL107 合金熔体中

① [基金项目] 国家“九五”重点科技项目(980411011)

[收稿日期] 1999-10-12; [修订日期] 2000-01-27

[作者简介] 李建国(1963-), 男, 博士。

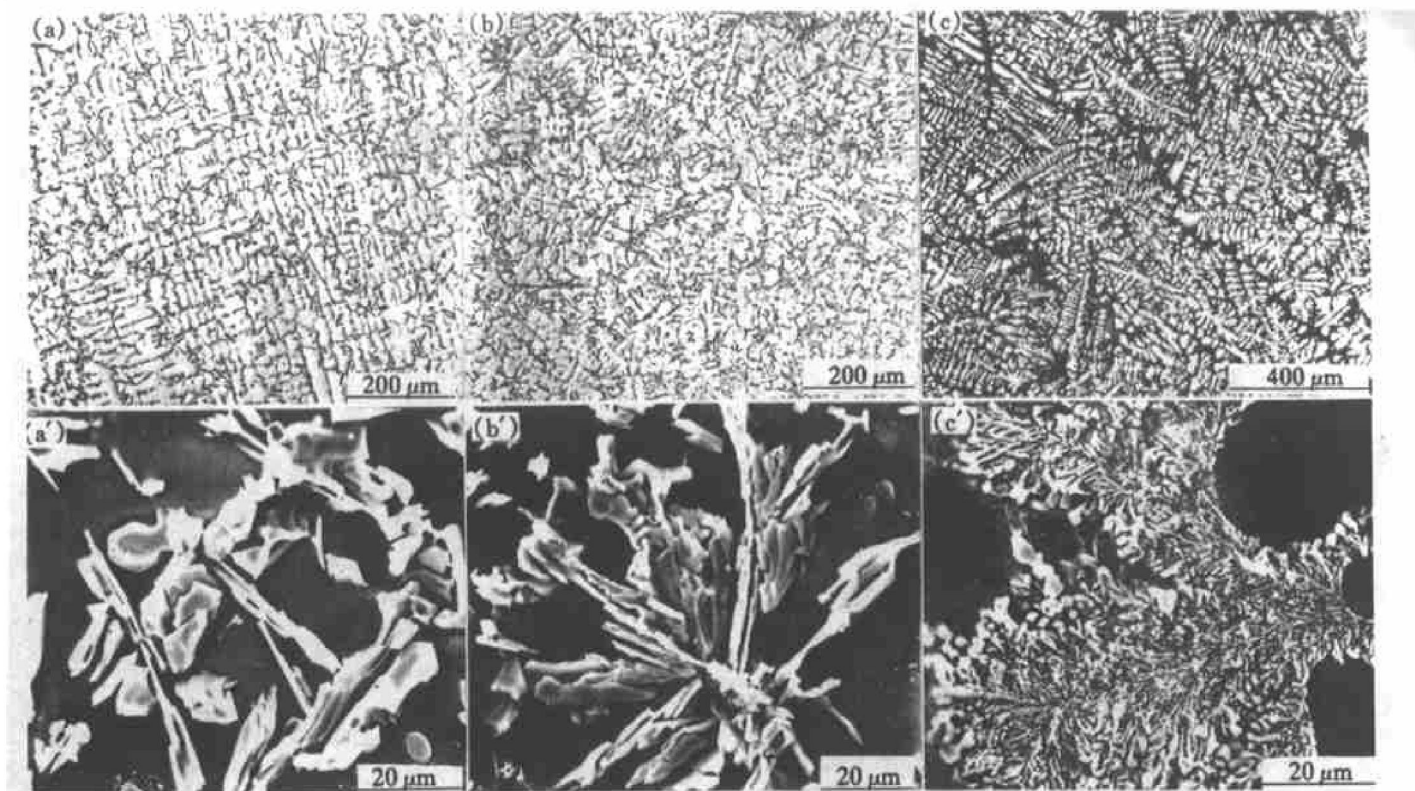


图 1 ZL107 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of ZL107 alloy

(a), (a') —ZL107 without refinement and modification; (b), (b') —ZL107 refined by 1.0% Al₃Ti₄B and held for 15 min; (c), (c') —ZL107 modified by 0.6% Al₁₀Sr and held for 120 min

单独加入 0.6% 的 Al₁₀Sr 并保温 120 min 后, 则共晶硅相变质后高度分枝, 呈松树枝状, 如图 1(c) 和 (c') 所示; 当保温时间延长到 240 min 时, 共晶硅仍呈充分变质状; 经固溶处理后硅相呈细小圆整的颗粒状(参见后面的图 4(a))。此外, 与图 1(a) 相比, 初生 α (Al) 相也得到一定程度的细化, 宏观晶粒尺寸约为 600~700 μm , 说明一定量的 Al-Sr 对 ZL107 合金晶粒也具有细化作用。这是由于 Al-Sr 二元合金^[13]在 654 $^{\circ}\text{C}$ 时有一共晶反应, 且共晶反应温度高于 ZL107 合金液相线, 这与 Al-B 二元相图^[13]相似, 所以当加入一定量的 Sr, 能细化亚共晶 Al-Si 合金晶粒。

在 ZL107 合金熔体中同时加入 1.0% 的 Al₃Ti₄B 细化剂和 0.6% 的 Al₁₀Sr 变质剂并保温 15 min 后, 初生 α (Al) 枝晶尺寸有所增大, 晶粒尺寸为 100~120 μm , 共晶硅亦得到较好变质, 形似松树枝状, 如图 2(a) 和 (a') 所示。这种组织经固溶处理后与后面的图 4(a) 十分相似。

将上述熔体保温 60 min 再浇铸, 与保温 15 min 相比, 晶粒尺寸基本不变, 但共晶硅分枝程度稍有减弱。固溶处理后硅相圆整度减小, 尺寸略为变

大。若将该合金熔体保温 90 min, 晶粒尺寸仍基本不变, 但此时共晶硅又重新转变为板片条状组织, 如图 2(b) 和 (b') 所示。该组织经固溶处理后共晶硅相大部分呈短棒状, 如后面的图 4(b) 所示。将上述熔体保温 120 min 后浇铸, 其组织与图 2(b), (b') 仍然十分相似。

实验结果说明, Al₃Ti₄B 细化剂减少了 Al₁₀Sr 变质剂的有效变质时间, 但 Al₃Ti₄B 的细化效果受 Al₁₀Sr 影响较小; 在本实验时间范围内, 单独加入 0.6% 的 Al₁₀Sr 至少可保持 240 min 的充分变质效果。同时加入 Al₁₀Sr 和 Al₃Ti₄B 后, 在 ZL107 合金熔体的保温温度下, Al₃Ti₄B 细化剂中的主要相 (Al, Ti) B₂ 溶解出的 B 和 Al-Sr 变质剂中 Al₄Sr 溶解出的 Sr 结合成为 SrB₆^[2], 该化合物熔点约为 2500 $^{\circ}\text{C}$, Sr 与 B 的质量比为 1.35:1, 即 Sr 的消耗量大于 B。另一方面, Sr 在熔体保温过程中的烧损总是存在的, 但这种损失可能比生成 SrB₆ 造成的损失要小得多。Sr 在熔体中是以游离态形式发挥变质作用, 当保温时间短, 由于烧损小, 熔体中尚有足够的游离态 Sr 对 Si 起到充分变质作用。实际上, Si 被充分变质所需要的最小 Sr 量是比较少的^[3],

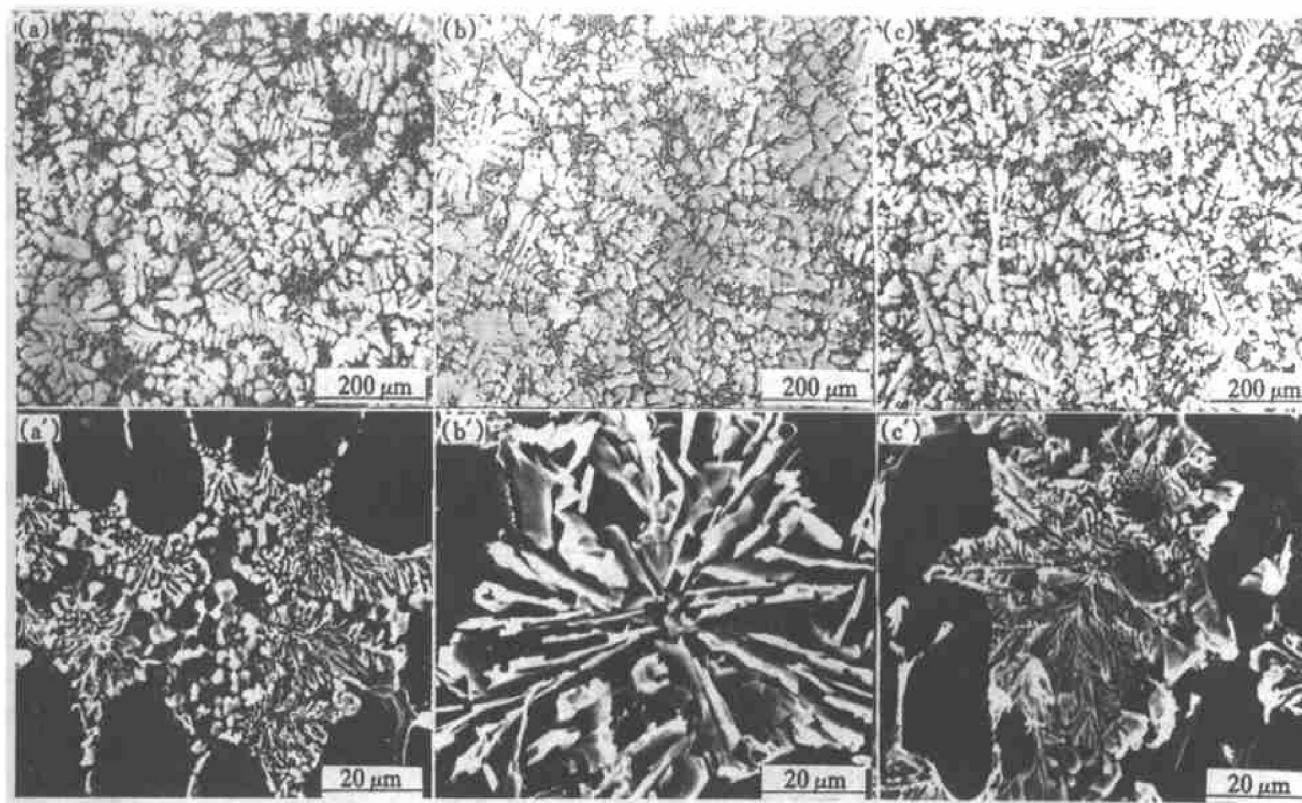


图 2 经细化和变质处理后 ZL107 合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of ZL107 alloy treated by refinement and modification

- (a), (a') —ZL107 treated by both 0.6% Al10Sr and 1.0% Al3Ti4B, held for 15 min;
 (b), (b') —ZL107 treated by both 0.6% Al10Sr and 1.0% Al3Ti4B, held for 90 min;
 (c), (c') —ZL107 treated by both 0.6% Al10Sr and 0.8% Al3Ti4B, held for 120 min

但是引入 Al3Ti4B 后, 不但要提高 Si 在短时间内被充分变质所需要的最小 Sr 量, 而且要增加 Al10Sr 的加入量才能保证有足够时间的变质效果。图 2(a) 和(a')说明 Sr 含量是基本足够的, 在保温时间短时可保证充分的变质效果, 同时由于加入的 Al-Sr 量少, 所以尚有充分的 B 产生细化作用^[5], 晶粒尺寸变化不大。若时间延长, 由 15 min 增加到 90 min, 由于 Sr 的逐渐烧损, Si 相变质效果逐渐减弱, 该过程中, Al3Ti4B 细化剂抗衰退性能较好。对于 ZL107 合金, 当单独加入 0.6% 以上的 Al3Ti4B 时, 即能得到 100 μm 左右的均匀晶粒。虽然 Al-Sr 对 Al3Ti4B 细化性能有影响, 但当 Al-Sr 量少时, 其影响不明显。

如果为了保证 120 min 的充分变质效果而增加 Al-Sr 含量, 则 Si 相可充分变质, 但合金组织针孔数量也迅速增多, 这是不可取的, 所以增加 Al-Sr 含量不是首选途径。可考虑适当减少 Al3Ti4B 的加入量, 相对增加残余的游离态 Sr 量。例如, 保持 0.6% 的 Al10Sr 加入量不变, 使 Al3Ti4B 从 1.0% 减少到 0.8% 和 0.6%, 此时 α(Al) 枝晶尺寸变化不大, 但共晶硅变质程度有所改善, 如图 2(c) 和(c')

及图 3(a) 和(a') 所示。

为了保证熔体有 120 min 的充分变质效果, 须增加变质剂的用量。图 3(b) 和(b') 是在熔体中同时添加 1.0% 的 Al10Sr 和 0.6% 的 Al3Ti4B 并保温 120 min 后合金的显微组织, 与图 3(a') 相比, 共晶硅分枝细密得多, 合金组织经固溶处理后的硅相大小及分布与图 4(a) 十分相似。

将图 1(c), 2(b), 2(c) 和 3(a) 对应的样品分别进行固溶处理后, 共晶硅将发生不同程度的断裂和球化。其典型组织分别示于后面的图 4(a), (b), (c) 和(d) 中。

3 结论

1) 单独加入 Al3Ti4B 晶粒细化剂时, ZL107 合金被细化为 100 μm 左右的等轴晶粒, 但不能使共晶硅变质。

2) 一定量的 Al10Sr 变质剂不但能使共晶硅长时间充分变质, 而且能使 ZL107 晶粒细化到 600 至 700 μm 左右。

3) 当 Al3Ti4B 和 Al10Sr 共同作用于 ZL107 合

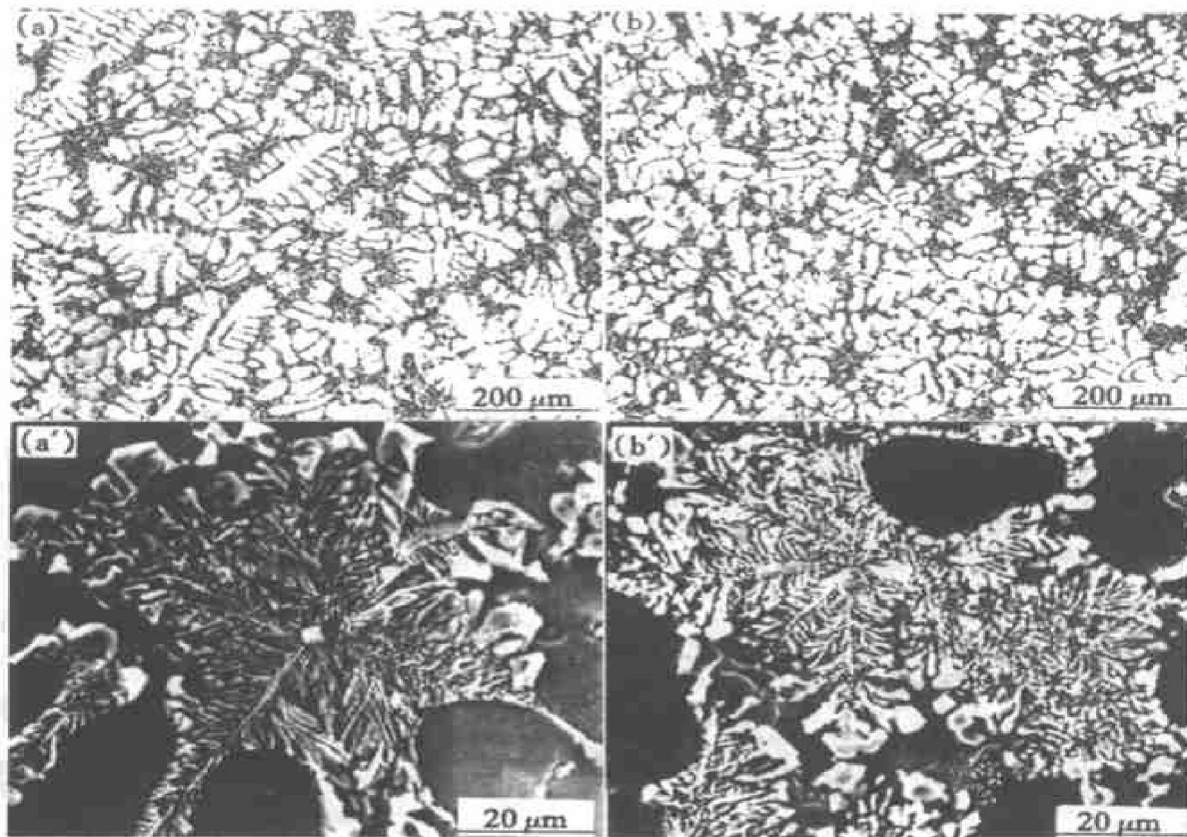


图 3 细化 and 变质处理后 ZL107 合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of ZL107 alloy treated by refinement and modification

(a), (a') —ZL107 treated by both 0.6% Al₁₀Sr and 0.6% Al₃Ti₄B, held for 120 min;

(b), (b') —ZL107 treated by both 1.0% Al₁₀Sr and 0.6% Al₃Ti₄B, held for 120 min

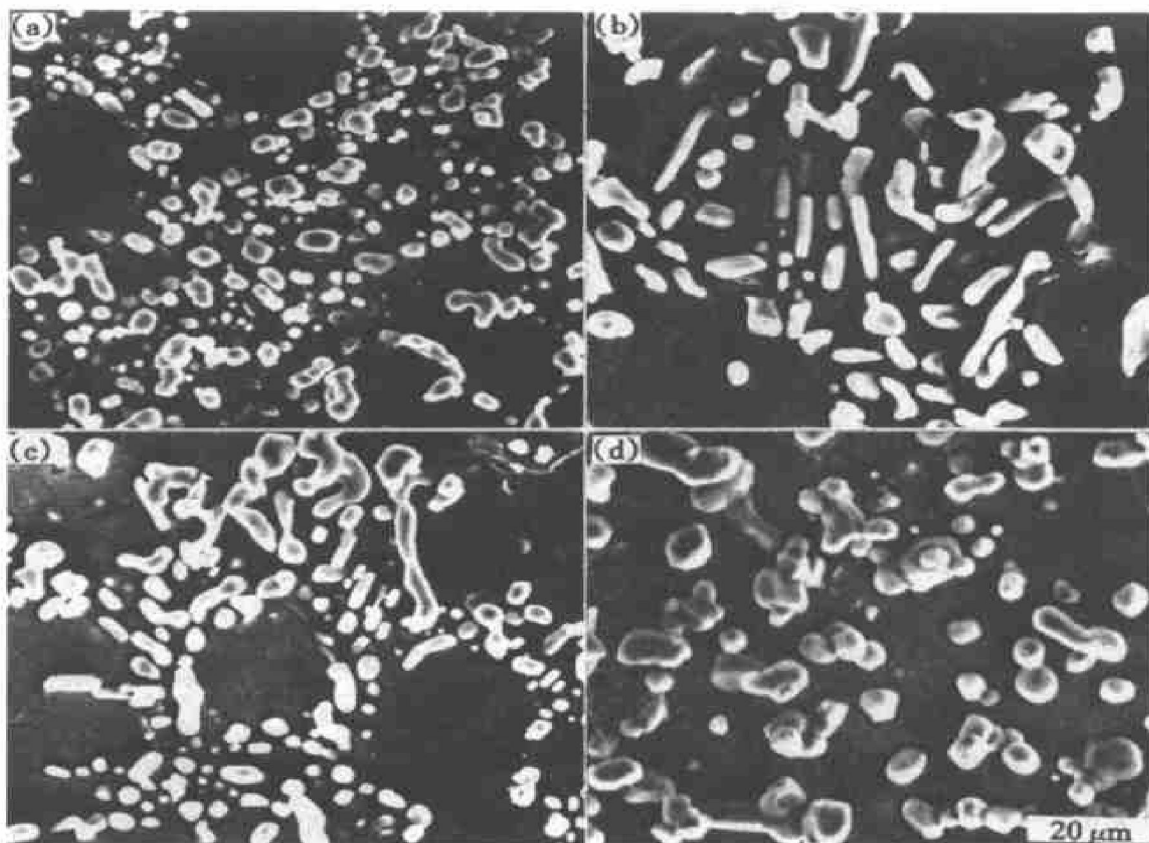


图 4 图 1(c), 2(b), 2(c), 3(a) 中所述样品分别经固溶处理后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of solid-solutionized ZL107 using samples of Fig. 1(c), 2(b), 2(c), 3(a) respectively

金熔体时, Al₁₀Sr 有效、充分变质期大为缩短, 晶粒有所长大。Al₁₀Sr 最佳加入量一方面取决于熔体保温时间, 另一方面取决于 Al₃Ti₄B 的加入量; 如果要保证 120 min 的最佳细化、变质效果, 则最佳加入量是: 0.6% 的 Al₃Ti₄B 和 1.0% 的 Al₁₀Sr。

[REFERENCES]

- [1] LU H T, WANG L C and Kung S K. Grain Refining in A356 Alloys [J]. Journal of Chinese Foundryman's Association, 1981, 29(6): 10.
- [2] Sigworth G K and Guzowski M M. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. AFS Transactions, 1985, 93: 907.
- [3] Apelian D and Cheng J J A. Al-Si processing variables: Effects on grain refinement and eutectic modification [J]. AFS Transactions, 1986, 94: 797.
- [4] LaOrchan W and Gruzleski J E. Grain refinement, modification and melt hydrogen—their effects on micro porosity, shrinkage and impact properties in A356 alloy [J]. AFS Transactions, 1992, 100: 415.
- [5] Mohanty P S and Gruzleski J E. Grain refinement mechanisms hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Acta Mater, 1996, 44(9): 3749.
- [6] Li H, Sritharan T and Seow H P. Grain refinement of DIN226 alloy at high titanium and boron inoculation levels [J]. Scripta Materialia, 1996, 35(7): 869.
- [7] Sritharan T and Li H. Influence of Ti to B ratio on the ability to grain refine Al-Si Alloy [J]. Journal of Materials Science Technology, 1997, 63(3): 585.
- [8] HU B H and LI H. Comparison of effects of master alloys containing titanium and/or boron on the grain size and dendrite arm spacing of DIN226S aluminium alloy [J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16: 1750.
- [9] JIANG Werr-hui(姜文辉), HAN Xing-lin(韩行霖) and ZHU Li-hong(朱丽红). Al-12% Si 合金 α (Al) 晶粒细化剂的研究 [J]. Foundry(铸造), 1997, 1: 19.
- [10] WANG Li(王 丽), SUN Yi-min(孙益民), BIAN Xi-rfang(边秀房), et al. 亚共晶 Al-Si 合金的细化处理 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1998, 5: 18.
- [11] LIAO Heng-cheng(廖恒成), FANG Xi-r-xian(方信贤) and 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.
- [12] WANG Li(王 丽), BIAN Xi-rfang(边秀房) and SUN Yi-min(孙益民). 硼对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 714.
- [13] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed. [M]. America: William W Scott Jr, 1990.

Influence of Al₃Ti₄B and Al₁₀Sr master alloy on microstructure of ZL107 alloy

LI Jian-guo¹, ZHANG Bai-qing¹, MA Hong-tao¹, FANG Hong-sheng¹, MA Xiao-hua²

(1. Department of Material Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Tribology,
Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

[Abstract] The effect of Al₃Ti₄B/Al₁₀Sr on ZL107 alloy was investigated. Equiaxed dendritic grains of 100~120 μ m were attained with fading time of at least 240 min through addition of more than 0.6% Al₃Ti₄B alone, though the laminar morphology of eutectic Si kept unchanged. Eutectic Si was completely modified for more than 240 min through addition of Al₁₀Sr alone, which was also beneficial to refining the primary α (Al). The combined addition of both Al₃Ti₄B and Al₁₀Sr resulted in shorter effective time for modification and slightly coarser grain size. It was found that satisfactory results could be attained for both grain refinement and modification with combination of Al₃Ti₄B and Al₁₀Sr at a suitable addition rate.

[Key words] Al₃Ti₄B master alloy; Al-Sr master alloy; ZL107 alloy; microstructures; refinement; modification

(编辑 龙怀中)