

ZL210A 高强度铸造铝合金的研制^①

耿浩然 马家骥 黄重伯 荣福荣

(山东工业大学材料系, 济南 250014)

摘 要 研制了一种新型的 Al-Cu 系高强度铸造合金材料。通过对合金元素及含量的优化设计、晶粒细化剂、SMT 熔炼工艺和热处理工艺等方面的研究, 使合金获得优良的机械性能($\sigma_b = 400 \sim 500$ MPa, $\delta = 3\% \sim 6\%$)。新合金放宽了对 Fe, Si 有害杂质的限量, 具有很高的经济价值和使用价值。

关键词 Al-Cu 系合金 高强度铝合金 机械性能

当前, 国内外非常重视高强度铝合金的研究和开发^[1,2]。Al-Cu 系合金具有很高的室温和高温机械性能, 尤其是强度和延伸率指标的匹配范围宽, 性能潜力大, 热处理强化效果明显, 在高强度铝合金材料中占据主要的位置。我国的 ZL205A、美国的 KO-1 等即属于该类合金, 是目前国内外应用的铸造铝合金中机械性能最优的。但是, 这些材料含有银、钒等稀有金属, 特别是对 Fe、Si 杂质含量限制非常严格, 必须用高纯铝等优质原材料制作, 熔铸工艺严格, 生产质量不稳定, 成本很高。因此, 研究一种低成本、高强度、高韧性且简便实用的铝合金材料成为非常重要而又现实的课题。

1 试验条件及方法

用一般工业纯金属原材料配制 Al-50% Cu、Al-10%Mn 中间合金及新合金, 用 SG-S-12 型电阻坩埚炉熔制合金。合金液用 0.4% 的 C_2Cl_6 精炼处理, 浇注成金属型单铸拉伸试样、金相试样等, 在 SX-8-10 型箱式电阻炉进行热处理。拉伸试验在 60 t 万能材料试验机上进行; 硬度在 HB-3000 型布氏硬度计上测定; 摩擦试验在 M-200 型磨损试验机上进行, 采用环-块摩擦副, 下试样为 45 号钢, 调质处理, 硬度为 HRC45-48。

用 XJG-04 型光学显微镜, JXA-840 型扫描电镜和电子探针观察分析合金的显微组织。差热分析在日本 SHIMADZU 公司产 DT-2B 差热分析仪上进行。

2 试验结果及分析

以 Al-Cu-Mn 系合金为研究基础, 采用微量多元合金化设计方法及晶粒细化强化原理进行合金成分优化设计。并且, 根据简便实用的原则, 从熔炼工艺方面减少杂质的不利影响, 进一步提高合金性能和保证铸件质量。在成分和熔炼工艺确定后, 进行热处理试验。根据铸件不同的性能要求, 确定最佳热处理规程。

2.1 合金成分的设计

根据资料^[3]和前期试验, 确认了合金中 Cu 量在 4.5%~5.5% 时具有最强的固溶强化和弥散强化作用, 合金具有最佳的热处理效果。为了进一步确定最佳 Cu 含量, 在此基础上进行了 Cu 单元素试验, 结果如表 1 所示。可见, Cu 量在 5% 时为最佳成分点。

在 Al-Cu 合金中添加 Mn 能形成 T' ($Al_{12}Mn_2Cu$) 等相, 固溶时效处理后, 该类相呈弥散点析出, 提高了室温和高温性能。另有部分 Mn 起固溶强化作用。Mn 还有利于减少热裂倾向, 提高合金的耐蚀性能。但 Mn 含量较高

① 收稿日期: 1994-12-12; 修回日期: 1995-01-24

时, T 相增多使合金脆性增加, 也会引起 Mn 的偏析, 使机械性能明显下降^[4]。本试验结果表明: 当新合金的 Cu 量在 5% 左右时, 加入大于 0.27% 的 Mn 能明显提高合金的强度和硬度; 但 Mn 含量也不应超过 0.45%, 否则, 延伸率明显降低。

表 1 Cu 单元素试验结果

试样号	Cu 含量/%	σ_b /MPa	δ_5 /%	HB
12	4.6	393	14.0	106
13	5.0	432	13.5	115
14	5.3	412	11.5	122
15	5.6	390	8.7	125

注: 试验合金成分: 0.3%Mn, 0.2%Cd, 余为 Mg 和 Al; T5 热处理。

试验表明: Cd 对合金的铸态机械性能影响不大, 但热处理强化作用却非常明显, 结果如图 1 所示。可见, 加入 0.2% Cd 使合金的 σ_b 提高了 15%。当加入量大于 0.3% 后, 强度和延伸率都逐步降低, 同时, 铸件热处理时易产生裂纹。考虑 Cd 的作用效果和经济学, 确定合金的 Cd 含量以 0.18%~0.25% 为宜。Cd 在 Al-Cu 合金中能改善时效机构, 起时效强化作用, 使合金的抗拉强度和屈服强度明显提高, 同时还能提高抗应力腐蚀能力。

为了进一步提高合金的综合性能, 进行了 Mg 元素合金化研究。结果表明, 适量的 Mg

对新合金性能产生了一系列有利的影响。将合金成分固定为 5%Cu、0.34%Mn、0.2%Cd, Mg 对合金机械性能的影响如表 2 所示。可见, Mg 对抗拉强度影响不大, 但对延伸率有显著的提高, 增值达 70% 以上。Mg 还能够提高合金的淬透性, 使合金的热处理性能稳定、均匀, 并缩短了固溶保温时间。采取全浸腐蚀方法试验了 Mg 对合金腐蚀性能的影响。将加工成 $d 10\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 的试样置入不同腐蚀介质中, 浸蚀 24 h 后, 洗净并测定失重。试验结果(表 3)显示, 除在 3%NaOH 水溶液中变化不大外, 在其它腐蚀介质中, 加 Mg 后合金耐蚀性都有明显的提高。采用电化学腐蚀试验方法测定了加 Mg 前后合金的阴极极化曲线。结果表明: 加 Mg 后合金的钝化拐点较高, 钝化曲线较陡, 腐蚀电流明显减少; 无 Mg 时, 合金无钝化区。由此证明, Mg 确实使合金的耐腐蚀性能得以提高。Mg 对合金摩擦性能的影响见表 4。试验结果表明: Mg 使合金的磨痕宽度减少, 即提高了耐磨性; 并且, 使干摩擦和润滑摩擦系数减小, 摩擦温升也降低, 表明 Mg 还能够改善合金的减摩性能。

但是, 一些研究认为: Al-Cu 合金中加入

表 2 Mg 对合金机械性能的影响

Mg 量/%	热处理状态	σ_b /MPa	δ_5 /%
0	T5	431	6.4
	T6	472	3.4
x_1	T5	441	11.3
	T6	478	5.8
x_2	T5	426	8.7
	T6	467	4.6

注: $x_2 > x_1$ 。

表 3 Mg 对新合金耐蚀性能的影响

合金含镁量	腐蚀介质	平均腐蚀失重/g	平均重量损失 / $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	年腐蚀深度 / $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	腐蚀等级
0	原油	0.003	0.009	0.0286	4
x_1		0.001	0.003	0.0094	3
0	油田地下水 (呈弱碱性)	0.001	0.003	0.0094	3
x_1		0.0001	0.00033	0.0010	2
0	3%NaOH 水溶液	0.3692	12.240	38.294	10
x_1		0.3681	12.348	38.074	10
0	10%HCl 水溶液	0.7954	26.41	82.63	12
x_1		0.1205	3.995	12.50	10

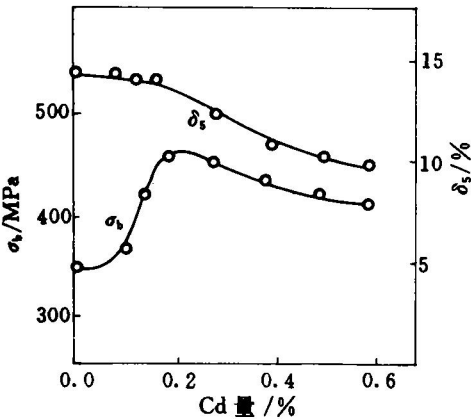


图 1 Cd 对 ZL210A 合金机械性能的影响

表 4 Mg 对新合金摩擦性能的影响

合金种类	润滑摩擦		干摩擦	
	摩擦系数	磨痕宽度/mm	摩擦系数	磨痕宽度/mm
ZL210A	0.016	4.82	0.35	3.81
不含 Mg 的 ZL210A	0.021	5.42	0.42	4.71

注: 润滑摩擦: $P=300\text{ N}$, $t=30\text{ min}$, 滴油 12 滴/min ;
干摩擦: $P=50\text{ N}$, $t=20\text{ min}$ 。

Mg 后于 504 ℃形成三元共晶相, 使合金固溶热处理到过烧温度降低, 进而降低了合金的淬火效果, 导致机械性能的降低^[5, 6]。所以, 在 ZL210A、ZL205A 等合金中, Mg 被视为有害杂质, 须严格限制其含量。我们采用差热分析法考察了 ZL210A 合金中 Mg 对相组织的影响。700 ℃之前的差热分析试验曲线如图 2 所示。由图可见: 600~660 ℃范围内的温度突变区为固液相转变区; 544~553 ℃范围内出现的温度突变区是一个与 Mg 无关的共晶转变^[7]; 此外, 固态合金的试验曲线上未出现其它突变区域。这证明在本合金成分条件下, 不存在 507 ℃的共晶转变, 即使存在也是极其微量。因此可以认为: Mg 含量适当并在其它合金成分的配合下不会造成合金热处理时的过烧现象, 而会对合金产生上述诸方面有利的作用。

2.2 晶粒细化剂的设计

晶粒细化是提高铝合金强韧性必不可少的技术手段^[8], 此外细的晶粒也有助于改善铸

件的气密性和铸造性能。研究表明, Ti、B、Zr 元素对铝合金均有晶粒细化作用; 传统生产中, 一般都采用中间合金的形式加入这些元素。由于配制中间合金的操作工序增加了能源消耗, 熔炼过程中 Ti 易氧化、烧损严重, 经济效益低; 另外, 中间合金自身的偏析又造成细化效果不稳定, 细化元素加入量高。为了解决上述问题, 研制了复合盐类晶粒细化剂。

采用化学纯 K_2TiF_6 、 KBF_4 和 K_2ZrF_6 盐为原料研究了 Ti、B、Zr 的细化作用。试验发现: 复合加入 Ti、B 盐具有更强的细化效果, 但同时加入 Ti 和 Zr 盐后, 合金晶粒有所粗化, 说明 Zr 与 Ti 的细化作用是不相容的, 此结果同资料的结论一致^[9, 10]。当盐中的钛硼比约为 7 时, 细化效果最好; TiB 盐中混合加入 Y 附加物产生了更好的细化效果。试验确定细化剂的合适加入量为 0.15%~0.35%, 砂型及原大壁件取上限。工艺试验结果表明: 细化处理后, 经三次重熔, 合金的晶粒未粗化, 用于厚壁件时细化效果稳定。在 750~900 ℃熔炼温度下, 晶粒变化不大; 于 750 ℃保温 3 h 后, 晶粒无粗化现象。上述结果证明了该晶粒细化剂具有长效性、优良的工艺性能和使用效果。

2.3 熔炼工艺

根据铸造合金液相转变和遗传的理论, 从熔液温度处理出发, 设计了一种过热变质熔炼新工艺, 简称为 SMT 工艺, 已成功地用于 ZL210A 合金的实际生产中。该工艺主要由熔液过热、激冷处理和搅拌熔液三个工艺环节组成, 其工艺流程示意图见图 3。使用的激冷物是回炉料和铝锭。合金熔炼温度为 740 ℃的通常熔炼工艺同 SMT 工艺处理的合金机械性能对比如表 5 所示。可见, T6 热处理状态下, 采用 SMT 工艺比通常熔炼工艺时合金的 σ_b 提高了 35 MPa, δ 提高了 66%, 表明 SMT 工艺对提高机械性能效果显著。金相组织显示, SMT 熔炼工艺处理合金的晶粒细化。SMT 工艺的作用机理可以解释为熔液高温过热与冷料激冷处理综合作用的效果^[11]。

2.4 热处理工艺

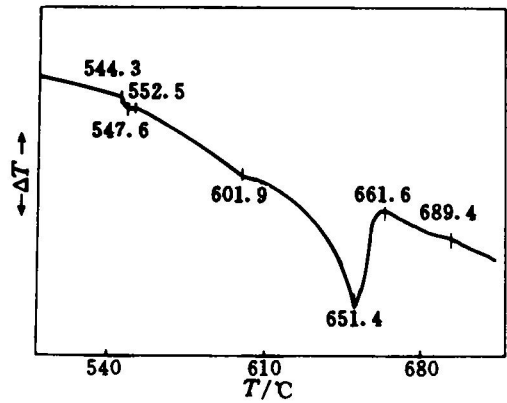


图 2 ZL210A 合金的差热分析试验曲线

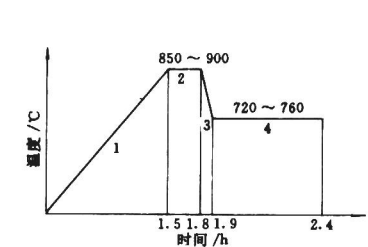


图3 SMT工艺流程示意图
1—熔化阶段；2—过热熔炼阶段；
3—激冷处理阶段；4—精炼处理阶段

表5 不同熔炼工艺对合金机械性能的影响				
熔炼工艺	热处理状态	σ_b /MPa	δ_5 /%	HB
通常熔炼	T5	412	8.2	106
	T6	448	3.5	125
SMT工艺	T5	437	13.4	108
	T6	485	5.8	128

热处理是保证新合金最终获得优良机械性能的关键工序。ZL210A合金含Cu、Cd、Mg等热处理强化元素，故有显著的热处理效果。试验得出合金的最佳固溶淬火工艺为：固溶温度 $538\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 $10\sim 12\text{ h}$ ， $30\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水淬。时效试验结果显示：在一定时效温度范围内，随时效温度升高，合金达到最高强度的时间缩短，强度峰值增加，延伸率则下降，低温

时效的延伸率较高。因此，要求合金有较高塑性时，应采用低温、长时间时效处理，即不完全人工时效(T5)。要求较高强度指标时，应采用高温、较短的保温时间，即完全人工时效(T6)。在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 6 h 后，合金可获得优良的综合性能， $\sigma_b\geq 430\text{ MPa}$ ， $\delta\geq 10\%$ 。

2.5 金相组织和机械性能对比

ZL210A合金的金相组织如图4所示。经分析，铸态组织为基体 α 固溶体； θ (Al_2Cu)相呈白色菊花状； T' ($\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$)相呈黑色的片状和树枝状；Cd相、 AlCuMg 相呈白色条块状。当固溶热处理后， θ 相和Cd相绝大部分溶于 α 固溶体中。时效时，Cd起时效核心作用，析出 θ' 和 θ'' 相。时效析出的二次 T' 相呈黑点状，同 AlCuMg 等相呈弥散质点析出。T5和T6状态的金相组织宏观上差别不大。合金中的细化元素生成TiAl、 TiB_2 等相，作为外来结晶核心，起细化晶粒的作用。Fe在合金中生成脆性金属间化合物等，同时也夺取Cu、Mn，减少了这些元素的强化作用。当Fe含量较高时，合金的强度和塑性将显著下降。Si在合金中能形成 $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}+\text{Al}_2\text{Cu}+\alpha$ 三元共晶，其熔点为 $520\sim 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，从而使合金的淬火过烧温度大大下降，减少了主要强化相的固溶度，导致机械性能的降低。因此，Al-Cu高强度合金中，Fe、Si被视为有害杂质元素而严加限

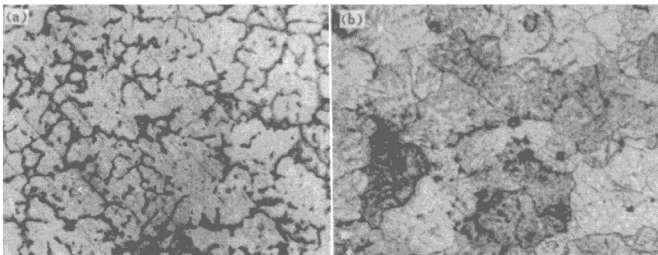


图4 ZL210A合金的显微组织
(a)—铸态， $\times 100$ ；(b)—T6热处理态， $\times 100$

制。由于 ZL210A 合金采用新的熔炼工艺和适当的成分元素及配比，对 Fe、Si 的限量比 ZL204A 等合金已有所放宽(见表 6)，这是新合金的一个突出的优点。

ZL210A 合金同国内外几种优良的高强度铝合金的机械性能和对 Fe、Si 量要求的对比如表 6 所示。可见，ZL210A 合金对 Fe、Si 杂

质限量宽，采用通用的 Al-00 铝锭等原材料和常规的熔炼设备能够满足合金的生产要求。而 ZL204A 等合金的杂质一旦超标，其机械性能大幅度降低。对比可看出，新合金在杂质限量较宽的条件下，T5 热处理时具有最好的塑性，T6 热处理时强度最高，表明 ZL210A 合金已达到国内外最先进的性能指标。

表 6 新合金同其它高强度铸铝合金机械性能和杂质限量对比

国 别	合金牌号	Fe、Si 杂质 限量/%	热处理状态	室温机械性能		
				σ_b /MPa	δ_5 /%	HB
中 国	ZL210A	Si<0.2	T5	400~450	10~16	110~120
		Fe<0.2	T6	460~500	3~7	120~140
中 国	ZL204A	Si<0.06	T5	390~440	4~6	100~120
		Fe<0.12	T6	430~470	2~4	120~130
美 国	KO-1	Si<0.05 Fe<0.10	T6	415~460	4~6	130~145
苏 联	АЛ31	Fe<0.05	T6	430~500	3~7	130~140
日 本	AC1B	Si≤0.2	T5	310~350	2~5	95~110
		Fe≤0.25				
德 国	G-AlCu,TiWa	Si≤0.18	T5	330~400	7~12	95~110
		Fe≤0.18				

3 结 论

(1) ZL210A 合金的最佳成分范围如下：4.6%~5.3%Cu、0.3%~0.4%Mn、0.17%~0.23%Cd 及适量的 Mg，余为 Al。杂质 Fe ≤0.2%，Si≤0.2%。

(2) 适量的 Mg 能明显改善合金的塑性，有利于提高合金的淬透性、耐蚀性和耐磨性，改善减摩性能。在新合金中，Mg 不形成低熔点共晶相。

(3) SMT 熔炼工艺能明显提高合金的机械性能。与通常工艺相比，合金的 σ_b 提高约 35 MPa， δ 提高约 66%，还具有晶粒细化作用。

(4) ZL210A 合金经 T5 热处理后，抗拉强度为 400~450 MPa、延伸率为 10%~16%；T6 热处理后，抗拉强度可达 460~500 MPa、延伸率可达 3%~7%，此结果已达到国内外最先进的性能指标。

(5) ZL210A 合金不含 Ag、V、Zr 等稀有元素，对杂质限量宽，从而降低了对金属原材料的要求，生产工艺简便，因此，具有很高的

经济价值。

参考文献

1 龚磊清. 机械工程材料, 1987, 11(1): 1—4.
2 贾 均, 陈玉勇. 见: 铸造铝合金熔炼学术会议论文集. 北京: 全国特铸及有色委员会, 1989.
3 铸造有色合金及其熔炼编写组. 铸造有色合金及其熔炼. 北京: 国防工业出版社, 1980: 29—30.
4 陆树荪. 有色铸造合金及其熔炼. 北京: 国防工业出版社, 1983: 43.
5 施廷藻. 铸造实用手册. 沈阳: 东北工学院出版社, 1983: 3—21.
6 科瓦索夫 φ И(编). 韩秉诚(译). 工业铝合金. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 317.
7 刘伯操. 见: 铸造有色合金论文集. 成都: 特铸及有色合金学会, 1981.
8 田中勤良平(著), 陈彰勇(译). 向极限挑战的金属材料——开拓 21 世纪的技术. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 114.
9 上海经济区铸造协会. 日本现代铸造技术. 上海: 上海经济区铸造协会, 1990: 45.
10 邦达列夫 В Н(著), 王永海(译). 变形铝合金的细化处理. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 187.
11 耿浩然等. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 1—4.