

磷变质对 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 变形合金 初晶硅形貌与室温拉伸性能的影响

何克准¹, 于福晓², 赵大志², 左良¹

- (1. 东北大学 材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 沈阳 110004;
2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要: 研究了磷变质对半连续铸造 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 变形合金初晶硅形貌与室温拉伸性能的影响。结果表明: 磷变质处理后, 铸锭(直径 100 mm)中初晶硅形核率增加、颗粒分布均匀, 其心部初晶硅平均尺寸由未变质处理的 37 μm 细化到 19 μm ; 铸态变质处理合金室温抗拉强度为 265 MPa, T6 状态抗拉强度为 345 MPa; 实现了大压下量热变形, 热变形变质处理合金在 T6 状态下, 抗拉强度达到 383 MPa, 伸长率为 1.15%。

关键词: Al-Si 合金; 初晶硅; 磷变质; 热变形; 拉伸性能

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effects of phosphorus modification on morphology of primary silicon particles and mechanical properties of wrought Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni alloy

HE Ke-zhun¹, YU Fu-xiao², ZHAO Da-zhi², ZUO Liang¹

- (1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education,
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The effects of phosphorus modification on the morphology of primary silicon particles and mechanical properties of a wrought direct chill (DC) cast Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni alloy were investigated. The results show that the addition of phosphorus increases the nucleation rate of primary Si in the billet (100 mm in diameter) leading to fine and uniform distribution of primary Si particles. The average size of the primary Si particles in the modified alloy in the central region of the billet is 19 μm , comparing with that of 37 μm in the unmodified alloy. The achieved ultimate tensile strength (UTS) of the modified alloy is 265 MPa in the as-cast state and 345 MPa in T6 condition. Hot deformation of modified and unmodified alloys with high per-pass reduction is carried out. The UTS and elongation of the hot-deformed modified alloy in T6 condition are 383 MPa and 1.15%, respectively.

Key words: Al-Si alloy; primary silicon; phosphorus modification; hot deformation; tensile property

过共晶 Al-Si 合金具有高比强度、低热膨胀系数、良好的耐磨性及耐蚀性, 被广泛用于制造发动机活塞、汽缸体等汽车零部件^[1-3]。由于铸态组织中存在的脆性

粗大初晶硅限制了这类合金力学性能的进一步提高以及作为变形合金的应用, 初晶硅细化一直得到材料界的普遍关注。通常, 在工业生产中, 如砂型铸造、金

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z516, 2008AA030701); 国家自然科学基金资助项目(50734006, 50111030)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2009-11-22

通信作者: 于福晓, 教授, 博士; 电话: 024-83681749; Email: fxyu@mail.neu.edu.cn

属型铸造或挤压铸造，普遍采用添加含磷中间合金的方法对初晶硅进行变质细化。快速凝固/粉末冶金技术可显著细化初晶硅组织，并使得过共晶 Al-Si 合金成为变形合金^[4-7]，但是此方法过程复杂而且成本高。通过对热顶结构的优化设计和铸造参数(浇注温度、铸造速度和冷却水量)的优化匹配，利用半连续铸造技术在不添加变质剂的条件下已经获得具有细小初晶硅颗粒(约 20 μm)的 Al-16Si 合金铸锭^[8]。本文作者研究磷变质对半连续铸造 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 合金铸态组织和热变形组织中初晶硅形貌的影响以及对室温拉伸性能的影响。

1 实验

将一定量工业纯 Al、Si 以及中间合金(质量分数) Al-49.7%Cu、Al-9.85%Ni、Al-4.93%Zr 和 Al-4.96%Ti 在 50 kW 中频感应炉中熔炼。金属液转移到中间包后加入工业纯 Mg、Zn 及 Al-4.85%P 中间合金(后者仅限磷变质处理合金)，所得合金的名义化学成分见表 1。对未变质处理和变质处理两种金属液进行除气并静置处理后，于 830 ℃进行半连续铸造，获得直径为 100 mm 的两种合金铸锭。分别从两种铸锭上取尺寸为 80 mm×70 mm×70 mm 的试样进行热变形。热变形试样在旋风保温炉中升温至 480 ℃后保温 1 h，随后取出在压力机上进行 3 道次镦粗，前两道次压下量均为 30%，最后一道次压下量为 50%，3 个道次镦粗方向均相互垂直，道次间试样均回炉保温 20 min。

表 1 研究合金的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of studied alloys (mass fraction, %)

Alloy	Si	Cu	Zn	Mg
Unmodified	17.5	4.5	1.0	0.7
P modified	17.5	4.5	1.0	0.7
Alloy	Ni	Zr+V+Ti	P	Al
Unmodified	0.5	0.6	0	Bal.
P modified	0.5	0.6	0.04	Bal.

在铸锭 1/2 半径处、心部部位和热变形试样的中部截取金相试样，经研磨抛光后，用 Leica DMI5000M 型金相显微镜和 JEDL-7001F 型扫描电镜观察试样的微观组织。在放大 100 倍视域下选 3 个随机视场利用 Image-Pro Plus 软件统计初晶硅颗粒的尺寸。依据

ASTM B 557-06 标准制备室温拉伸试样。拉伸试样的取样部位为铸锭心部和热变形试样的中部。拉伸试样的 T6 处理过程是：盐浴炉 500 ℃固溶 2 h，水淬后，马弗炉 150 ℃时效 16 h。用 SANS 拉伸试验机测试室温力学性能，拉伸速度 1 mm/s，力学性能指标取 4 个拉伸试样力学性能的平均值。用 SSX-500 型扫描电镜观察拉伸试样断口。

2 结果与分析

2.1 合金铸态显微组织

图 1 所示分别为未变质处理和变质处理合金的铸态显微组织。由图 1 可见，微观组织由初晶硅、α(Al)枝晶(每个初晶硅颗粒在 α(Al)枝晶根部被包裹，这种组织也称为晕状组织)和枝晶间的共晶组织(共晶铝、共晶硅和金属间化合物)所组成，图 1 中黑色多角形块状的物质为初晶硅，黑色不规则状的物质为共晶硅，灰色的物质为金属间化合物。对比未变质处理和变质处理合金的组织可知，未变质处理合金的初晶硅较为粗大且分布不均匀，变质处理合金的初晶硅较为细小而且分布相对均匀弥散。变质处理合金的初晶硅质点数大量增加，说明铸造过程中初晶硅形核率增加。图 2 所示为铸锭 1/2 半径处和心部初晶硅颗粒尺寸分布：未变质处理合金的初晶硅颗粒平均尺寸分别为 25 和 37 μm；变质处理合金的分别为 15 和 19 μm。铸造过程中铸锭心部的冷却强度小于外围部分是心部初晶硅尺寸较为粗大的原因。

变质处理合金初晶硅细化的原因之一为 AIP 异质形核。根据文献[9-11]，AIP 与 Si 都是金刚石结构，且晶格常数接近($a_{\text{AIP}}=0.545\text{ nm}$ ， $a_{\text{Si}}=0.542\text{ nm}$)。合金液经变质处理后，AIP 颗粒(熔点为 1 060 ℃)在铸造过程中为初晶硅的析出提供了结晶衬底，使初晶硅的形核率增加，促进初晶硅的细化。图 3 所示为初晶硅内部的小孔洞的能谱分析结果。由图 3 可见，孔洞中物质含有 Al 和 P。金相试样制备过程中发生的化学反应 $2\text{AIP}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{H}_3\text{P}\uparrow+\text{Al}_2\text{O}_3$ ，使作为初晶硅形核衬底的 AIP 部分剥离而形成孔洞^[12]。半连续铸造过程中初晶硅获得相对较大的过冷度^[8]是变质处理合金初晶硅细化的另一原因。在铸造过程中初晶硅的形核率随其获得的过冷度的增大而增大。对于超过一定尺寸的合金铸坯，直接水冷半连续铸造所能达到的冷却能力比砂型铸造或金属型铸造的高，因而本实验利用半连续铸造结合磷变质处理制备的合金铸锭，初晶硅颗粒得到良好细化。

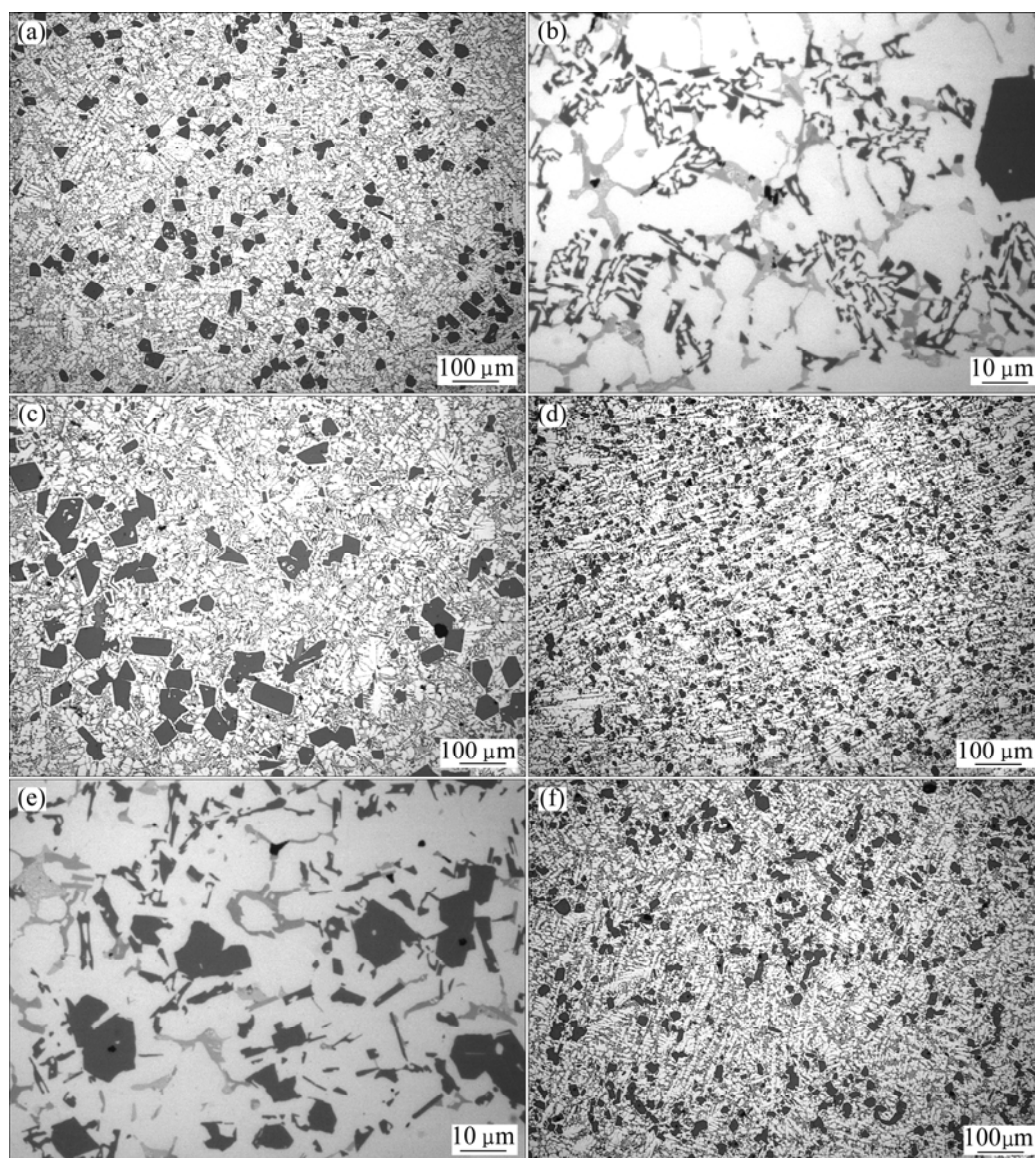


图 1 合金铸态显微组织

Fig.1 Microstructures of as-cast alloys: (a), (b), (c) Unmodified alloy; (d), (e), (f) Modified alloy; (a), (b), (d), (e) Half radius region of billet; (c), (f) Central region of billet

从图 1(b)和(e)中还可以观察到, 未变质处理合金的共晶硅细密, 而变质处理合金的共晶硅较为粗疏。BERCOVICI^[13]、GOSH 和 KONDIC^[14]曾发现添加磷能使 Al-Si 合金的共晶硅发生粗化。DAHLE 等^[15]认为共晶硅的生长形貌和共晶硅的形核率有关, Al-Si 合金凝固过程中如果共晶硅的形核率较小, 则共晶硅的晶核数量较少, 共晶硅固液界面也较小, 那么共晶硅的生长速度较快, 形貌细密; 反之, 如果共晶硅的形核率较大, 则共晶硅较为粗疏。根据这一理论, 在半连续铸造过程中, 变质处理可能在增加初晶硅形核率的同时也增大了共晶硅的形核率。此外, 变质处理合金的 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶细密且生长方向性明显, 铸锭 1/2 半径处

$\alpha(\text{Al})$ 枝晶生长方向与水平方向约呈 17° , 心部 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶生长方向与水平方向约呈 70° 。未变质处理合金的 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶较为粗大且方向性没有变质处理合金的明显。

2.2 合金热变形后显微组织

图 5 所示为热变形合金经 T6 处理得到的组织。对比图 1 可以观察到, 热变形后 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶基本消除, 不规则状的共晶硅和金属间化合物演变为颗粒状分布在铝基体上。共晶硅和金属间化合物的颗粒化实际上在热变形前的保温过程中受表面能减少的驱动已经完成, 热变形只是在改变 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶形貌的同时, 改变了

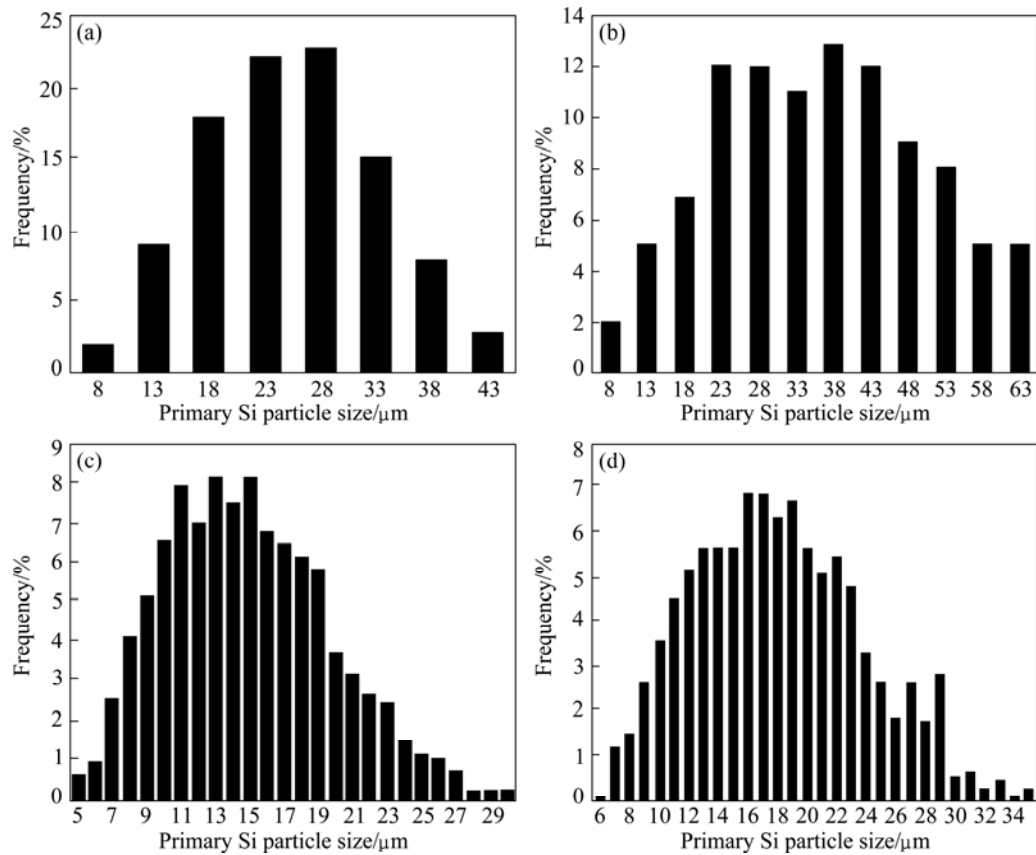


图 2 初晶硅颗粒尺寸分布图

Fig.2 Size distribution of primary Si particles: (a), (b) Unmodified alloy; (c), (d) Modified alloy; (a), (c) Half radius region of billet; (b), (d) Central region of billet

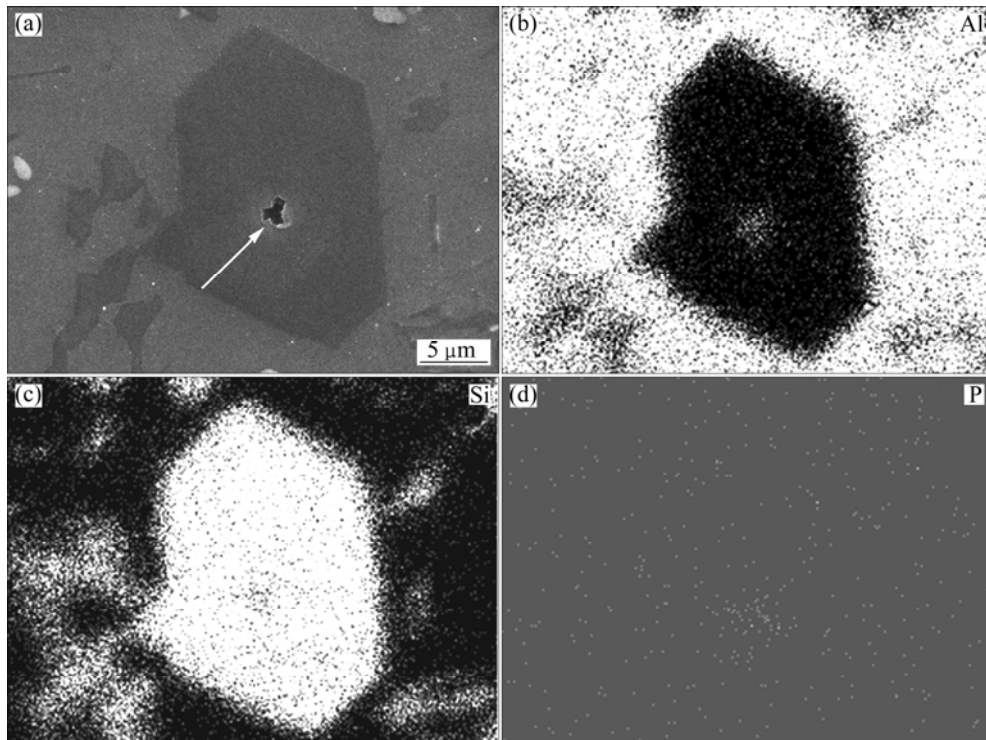


图 3 AIP 形核核心(图中箭头所指)的 SEM 像和元素面扫描结果

Fig.3 SEM image showing AIP nucleating site (marked by arrow) and elemental map scanning results: (a) SEM image; (b) Al; (c) Si; (d) P

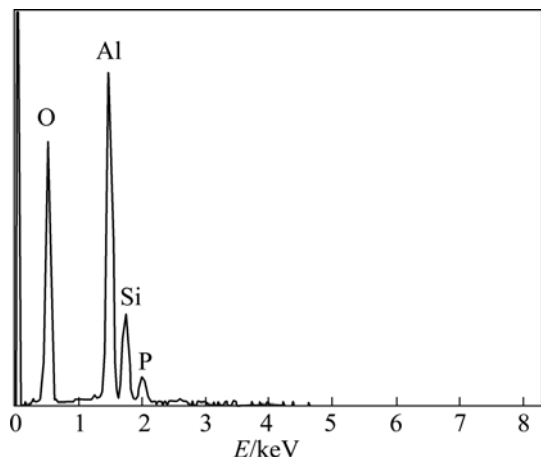


图 4 AlP 形核核心的 EDS 谱

Fig.4 EDS pattern of AlP nucleating site of primary Si particle

颗粒的分布。未变质处理合金的部分初晶硅发生了破碎(图 5(a)中箭头所指), 有的初晶硅内部产生了裂纹, 热变形对未变质处理合金组织产生不利影响。变质处理合金的初晶硅基本没有发生破碎。未变质处理合金的初晶硅尺寸较大, 且合金中强化元素含量较高, 热变形过程中在初晶硅颗粒的周围会形成较大的应力集

中, 当初晶硅所受的应力超过其强度极限时, 初晶硅便发生破碎。变质处理合金的初晶硅颗粒较小, 在热变形过程中初晶硅颗粒周围的应力集中较小, 因而变质处理合金的初晶硅不易发生破碎。

2.3 合金室温拉伸性能

表 2 所列为未变质处理和变质处理合金的室温拉伸性能。与未变质处理合金的抗拉强度 207 MPa 相比, 变质处理合金铸态的抗拉强度为 265 MPa, 增加了 58 MPa。经 T6 处理后, 未变质合金抗拉强度提高到 298

表 2 合金室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of alloys at ambient temperature			
Alloy	Condition	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
Unmodified	As-cast	207	0.33
Unmodified	As-cast +T6	298	0.40
Unmodified	Hot deformed+T6	290	0.64
P modified	As-cast	265	0.72
P modified	As-cast +T6	345	0.80
P modified	Hot deformed+T6	383	1.15

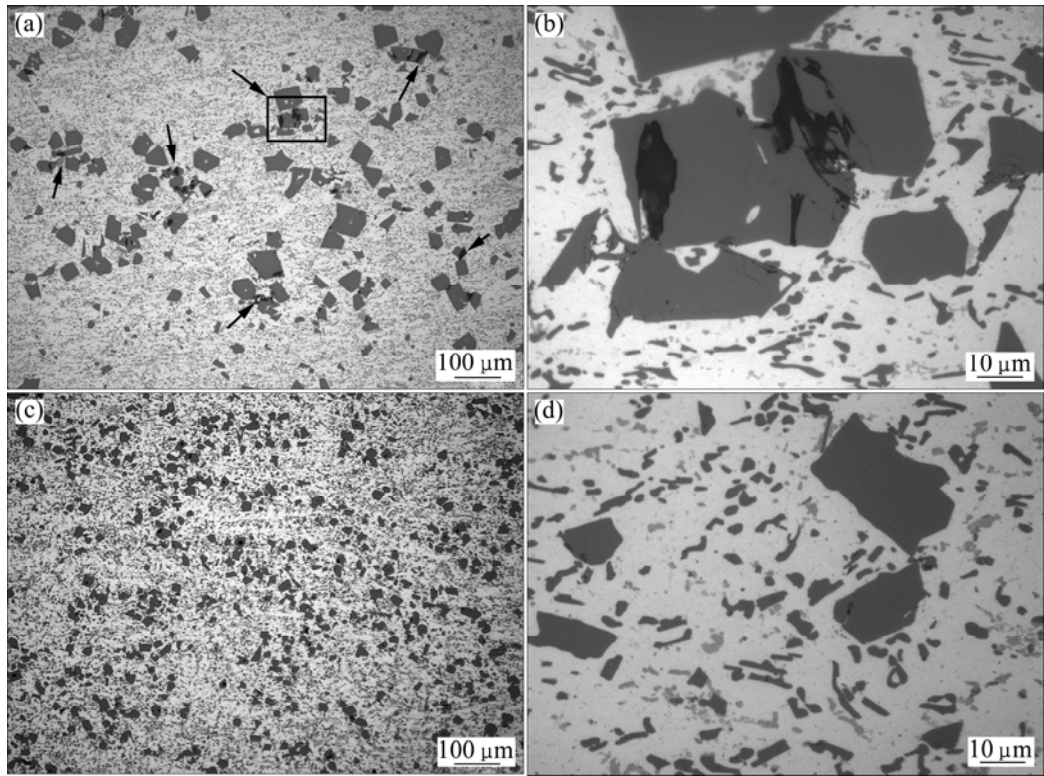


图 5 合金热变形后显微组织(箭头所指为初晶硅颗粒破碎处)

Fig.5 Microstructures of alloys after hot deformation (Fractured primary Si particles are marked by arrows): (a), (b) Unmodified alloy; (c), (d) Modified alloy

MPa, 变质处理合金则提高到 345 MPa。变质处理合金经过热变形加 T6 处理后, 抗拉强度进一步提高, 达到 383 MPa, 而未变质处理合金经热变形加 T6 处理后的抗拉强度与其铸态加 T6 处理的相比有所下降。变质处理合金经过热变形后初晶硅基本没有发生破碎, 共晶硅与未溶解金属间化合物颗粒化(见图 5(c)和(d)), 上述组织与 T6 处理形成的沉淀硬化相的共同作用使合金的抗拉强度得到提高。未变质处理合金经热变形后部分粗大初晶硅发生破碎或内部产生裂纹(见图 5(a)和(b)), 拉伸试样被加载时, 微孔于初晶硅破碎处预先形核, 因而未变质处理合金经热变形后抗拉强度下降。

图 6 所示为未变质处理和变质处理合金的室温拉

伸试样断口形貌。从图 6 中可以观察到, 拉伸试样断口均存在大量断裂硅颗粒的解理面。拉伸试样被加载并刚开始产生塑性变形时, 由于初晶硅不可变形, 因而在初晶硅颗粒周围形成应力集中。当应力超过初晶硅强度极限时初晶硅发生断裂, 在载荷的作用下微孔于初晶硅断裂处形核, 近邻微孔的连接形成微裂纹, 微裂纹的不断扩展直至相互联接造成拉伸试样断裂。此外, 合金铸态拉伸试样的断口韧窝数量较少(见图 6(a)和(d)), 热变形后拉伸试样断口的韧窝数量增多(见图 6(c)和(f)), 这是由于经过热变形后铸态组织中的 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶基本消除, 不规则状的共晶硅和金属间化合物演变为颗粒状分布在铝基体上, 铝基体更容易进行塑性变形。

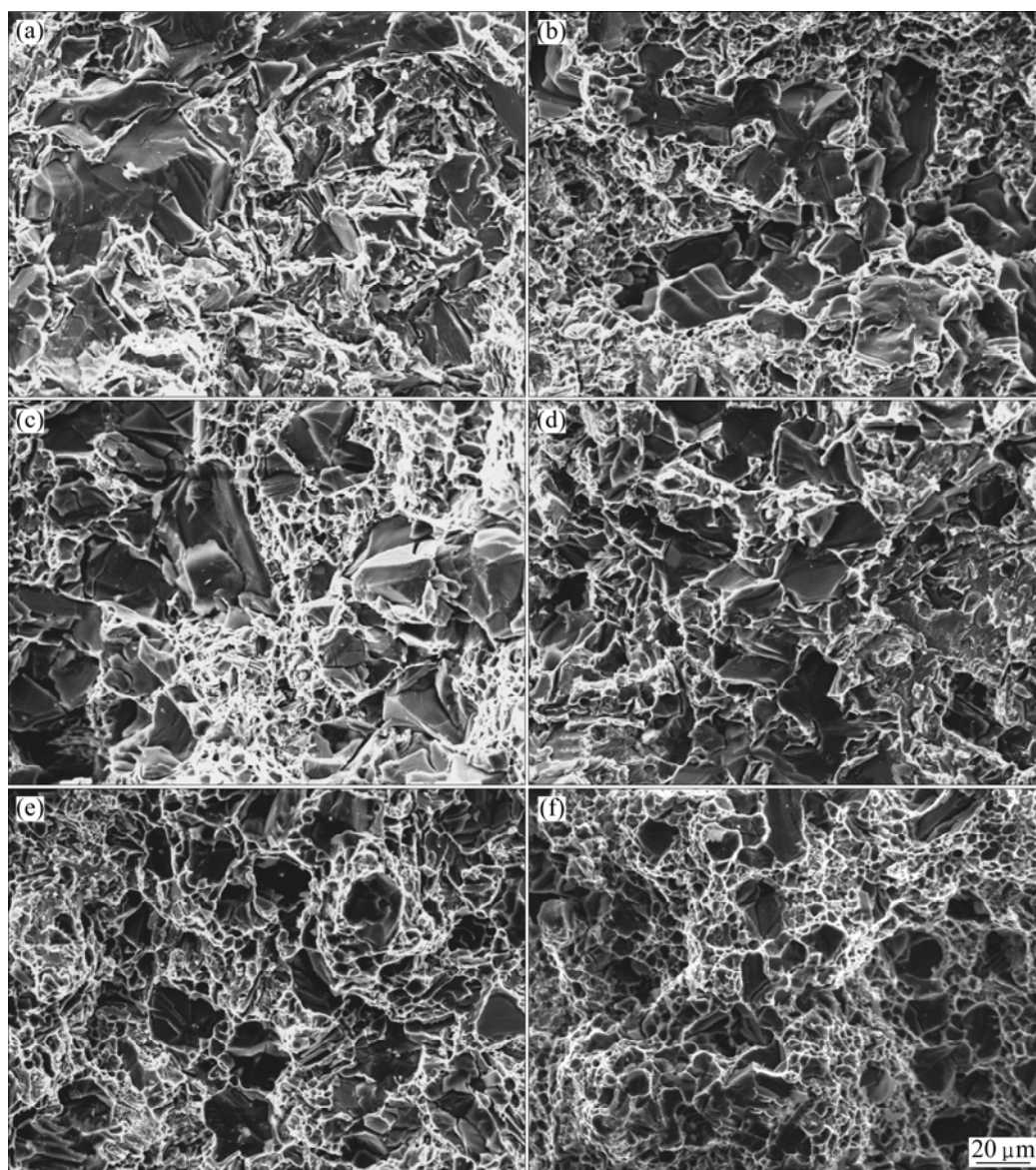


图 6 未变质处理与变质处理合金室温拉伸断口 SEM 像

Fig.6 SEM images for fracture surfaces of tensile specimens: (a), (b), (c) Unmodified alloy; (d), (e), (f) Modified alloy; (a), (d) As-cast; (b), (e) As-cast+T6; (c), (f) Hot deformed+T6

3 结论

1) 结合磷变质处理的半连续铸造可有效细化 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 过共晶铝硅合金铸锭(直径 100 mm)中的初晶硅颗粒并改善其分布。未变质处理合金铸锭心部初晶硅平均尺寸为 37 μm , 变质处理铸锭心部初晶硅平均尺寸则细化到 19 μm 。

2) 变质处理合金由于初晶硅颗粒尺寸减小经过热变形后少有发生破碎; 未变质处理合金经热变形后部分粗大初晶硅发生破碎。热变形中破碎的初晶硅颗粒直接导致力学性能的降低。

3) 实现了半连续铸造 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 合金的大压下量热变形, 变质处理合金在各种状态下力学性能均较未变质处理合金提高。热变形变质处理合金在 T6 状态下, 抗拉强度达到 383 MPa, 伸长率为 1.15%。

REFERENCES

- [1] ZEREN M. The effect of heat-treatment on aluminum-based piston alloys[J]. *Materials & Design*, 2007, 28(9): 2511–2517.
- [2] CHEN M, ALPAS A T. Ultra-mild wear of a hypereutectic Al-18.5wt% Si alloy[J]. *Wear*, 2008, 265(1/2): 186–195.
- [3] 孔凡校. 过共晶铝硅活塞合金的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007: 1–2.
KONG Fan-xiao. Study on hypereutectic Al-Si piston alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007: 1–2.
- [4] RAJABI M, SIMCHI, DAVAMI P. Microstructure and mechanical properties of Al-20Si-5Fe-2X(X=Cu, Ni, Cr) alloys produced by melt-spinning[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 492: 443–449.
- [5] CHEN C M, YANG C C, CHAO C G. A novel method for net-shape forming of hypereutectic Al-Si alloys by thixocasting with powder performs[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 167(1): 103–109.
- [6] SRIVASTAVA A K, SRIVASTAVA V C, GLOTER A, OJHA S N. Microstructural features induced by spray processing and hot extrusion of an Al-18%Si-5%Fe-1.5%Cu alloy[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1741–1748.
- [7] YOON S C, HONG S J, HONG S I, KIM H S. Mechanical properties of equal channel angular pressed powder extrudates of a rapidly solidified hypereutectic Al-20wt.%Si alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/451: 966–970.
- [8] YU Fu-xiao, PEI Jian-hua, HE Ke-zhun, ZHAO Da-zhi, ZUO Liang. Solidification microstructure and temperature field during direct chill casting of Al-16Si alloy[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2009, 62(4/5): 347–351.
- [9] HO C R, CANTOR B. Heterogeneous nucleation of solidification of Si in Al-Si and Al-Si-P alloys[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(8): 3231–3246.
- [10] LESCUYER H, ALLIBERT M, LASLAZ G. Solubility and precipitation of AlP in Al-Si melts studied with a temperature controlled filtration technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 279(2): 237–244.
- [11] SHINGU P H, TAKAMURA J I. Grain-Size refining of primary crystals in hypereutectic Al-Si and Al-Ge alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1970, 1(8): 2339–2340.
- [12] 刘相法, 乔进国, 刘玉先, 李士同, 边秀房. Al-P 中间合金对共晶和过共晶 Al-Si 合金的变质机制[J]. *金属学报*, 2004, 40(5): 471–476.
LIU Xiang-fa, QIAO Jing-guo, LIU Yu-xian, LI Shi-tong, BIAN Xiu-fang. Modification performance of the Al-P master alloy for eutectic and hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(5): 471–476.
- [13] BERCOVICI S. Control of solidification structure and properties of Al-Si alloys[C]//DALES. 45th International Foundry Congress. Budapest, Hungary, 1978: 8.
- [14] GOSH S, KONDIC V. Modern casting[M]. AFS Trans, 1963: 17.
- [15] MCDONALD S D, NOGITA K, DAHLE A K. Eutectic nucleation in Al-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(14/16): 4273–4280.

(编辑 何学锋)