

固溶处理对准共晶 Al-Si 合金显微组织及力学性能的影响

石磊, 王有祁, 王英, 苏辉, 甄立玲

(中国兵器科学研究院 宁波分院, 宁波 315103)

摘要: 通过金相显微镜、差示扫描量热分析以及显微硬度测试等研究固溶温度和固溶时间对挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的显微组织和力学性能变化的影响。结果发现: 在固溶过程中, 强化相逐渐溶解, 共晶 Si 逐渐细化、弥散, 块状初晶 Si 趋于圆整化; 保温时间过长, 细化后的 Si 会发生聚集、粗化、长大, 块状 Si 圆整度下降以及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒长大等现象; 随着固溶温度的上升, 强化相的溶解和 Si 相的粒化、圆整化的时间会缩短, 且 Si 相的细化程度和弥散程度更高, 而 Si 相粗化和 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒长大的速度也会增大; 在不同固溶温度下, $\alpha(\text{Al})$ 固溶体的力学性能随保温时间的延长而呈现不同形式的下降趋势; 挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的最佳固溶处理工艺为 525~530 °C, 保温时间为 2.5~3 h。

关键词: 挤压铸造; 固溶处理; ZAlSi12CuMgNi 铝合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2; TG113; TG156.9

文献标志码: A

Effect of solution treatment on microstructure and mechanical properties of quasi eutectic Al-Si alloy

SHI Lei, WANG You-qi, WANG Ying, SU Hui, ZHEN Li-ling

(Ningbo Branch, Ordnance Science Institute of China, Ningbo 315103, China)

Abstract: The effects of solution temperature and time on the evolution of microstructures and mechanical properties of squeezing casting ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy were analyzed by metallography microscopy, differential scanning calorimetry(DSC) and microhardness tests. The results show that the intermetallic phases dissolve and the Si phases are fine, spheroidized and disperse gradually. The fine Si phases congregate, coarsen and grow when the solution time is too long. The coarsening velocity of Si phases will rise, and the time of intermetallic phases dissolved and Si phases spheroidized will be shorter with the increase of solution temperature, in addition, the degrees of dispersal and spheroidization of Si phases become greater. The mechanical properties of $\alpha(\text{Al})$ solid solution show different formats with the solution prolonging at different solution temperatures. The best solution treatment is solution-treated at 525–530 °C for 2.5–3 h.

Key words: squeezing casting; solution treatment; ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy; microstructure; mechanical property

ZAlSi12CuMgNi 铝合金属于准共晶型 Al-Si 合金, 由于其具有良好的导热性, 较高的比强度, 良好的耐磨、耐蚀性, 较好的体积稳定性, 以及足够的高温强度, 被广泛地用于活塞合金^[1]。ZAlSi12CuMgNi

铝合金属于可热处理铝合金, 添加的合金元素及其形成的化合物在 $\alpha(\text{Al})$ 中有较大的溶解度, 且随温度的下降而显著减少, 因此经固溶处理可获得过饱和固溶体。固溶处理的主要工艺参数是固溶温度和保温时间, 最

佳的加热温度是能够保证最大数量的强化相溶入基体, 但又不引起过烧和晶粒长大, 最佳保温时间是保证溶入固溶体的强化相充分溶入, 得到最大的过饱和度和。为使得合金中的强化相充分溶解固溶, 以获得最佳强化效果, 在保证合金不过烧的情况下, 应尽可能提高固溶温度, 延长保温时间^[2]。较高的固溶温度能够使 Si、Cu、Mg、Ni 等元素最大限度的溶于 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体中, 在保温过程中均匀化, 冷却后可获得过饱和度和较大的 α 固溶体, 时效处理后, 细小的强化相粒子能够均匀的分布在 α 基体上, 产生弥散强化, 不仅强度得到提高, 而且使得 α 变形均匀, 变形能力增加^[3]。对 Al-Si 合金进行固溶处理除了可以获得过饱和固溶体之外, 还可以改变 Si 相的形态, 使长条状的 Si 相发生缩颈、溶断、粒化, 块状的 Si 相钝化、球化, 从而改善合金的性能^[4]。

由于挤压铸造是使液态金属在高的压力下进行结晶, 因此可以使铸件的组织致密, 晶粒细小, 减少或消除气孔、缩松等铸造缺陷, 从而获得性能更高的铸件^[5-6]。由于压力的作用, 合金的状态图、熔点、结晶速度、液相线与固相线之间的间隔、相的形态都随之改变^[7], 挤压铸造的合金的固溶处理工艺可能与重力铸造的合金的固溶处理工艺有所不同。一般 Al-Si 共晶活塞合金的固溶处理温度为 480~520 $^{\circ}\text{C}$, 固溶时间为 4~8 h。固溶处理的效果不仅与固溶处理的工艺参数有关, 还与熔炼工艺和铸造工艺有关^[8-9], 本文作者初步研究固溶温度及保温时间对挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的显微组织及力学性能变化的影响, 为进一步提高铝合金的综合性能打下基础。

1 实验

实验合金以 ZL102、WR003 和纯镁为原料, 采用电阻炉熔炼, 在(760 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ 下采用 Al-Si-P 变质剂进行变质处理, 在(740 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ 用 Al-Ti-B 细化剂进行细化处理, 静置 20 min 左右, 待温度降至(700 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$ 时, 将合金液浇入挤压铸造机铸型模具内进行挤压铸造, 加压压力为 150 MPa 左右, 保压 30 s, 制得直径为 200 mm, 厚度为 50 mm 的毛坯。合金成分如表 1 所列。

用线切割的方法从挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金毛坯上切取 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 20 mm 的试样, 采用井式电阻炉进行固溶处理, 固溶处理参数如表 2 所列。采用 STA449 F3 Jupiter 热分析仪对挤压铸造状态的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金进行差示扫描量热分析,

表 1 ZAlSi12CuMgNi 铝合金成分

Table 1 Composition of ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy (mass fraction, %)

Si	Cu	Mg	Ni	Fe	Al
11.0-13.0	0.5-1.5	0.8-1.3	0.8-1.5	≤ 0.7	Bal.

表 2 ZAlSi12CuMgNi 铝合金固溶处理工艺

Table 2 Solution treatment of ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy

Solution temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Solution time/h
520	3
	4
	5
525	2
	3
	4
530	1.5
	2.5
	3.5

20~50 $^{\circ}\text{C}$ water quenching.

加热速度为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。用 Axio Imager 型金相显微镜进行组织观察, 采用 MH-500 型硬度计对 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体进行显微硬度测试。

2 结果与分析

2.1 挤压铸造显微组织

图 1 所示为挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 合金组织。由图 1 可见, ZAlSi12CuMgNi 铝合金挤压铸造组织呈现亚共晶状态, 主要由 $\alpha(\text{Al})$ 树枝晶、共晶 Si 以及黑色 Mg_2Si 、浅灰色的 Al_3CuNi 或 Al_3Ni 和灰色的 W 相等强化相组成, 还有少量块状初晶 Si, 其中共晶 Si 呈纤维网状分布于 α 基体上^[10-11]。

根据凝固条件(凝固速度和合金成分)的不同, 可将合金的凝固组织划分为 I、II、III 3 部分^[12], 如图 2 所示。根据热力学知识可知, 压力的作用会使 Al-Si 合金的共晶温度升高, 从而使平衡相图发生变化, 如图 2 中的虚线所示, 随着压力的增加, 共晶点向 Si 的方向移动, 共晶温度上升, 使得 Si 及合金元素在 $\alpha(\text{Al})$ 中的单相固溶区范围扩大^[13]。另外, 由于挤压铸造过程中结晶速度增大, 破坏了平衡结晶条件, 共晶成分的合金结晶时就不会进入到伪共晶区, 而是先结

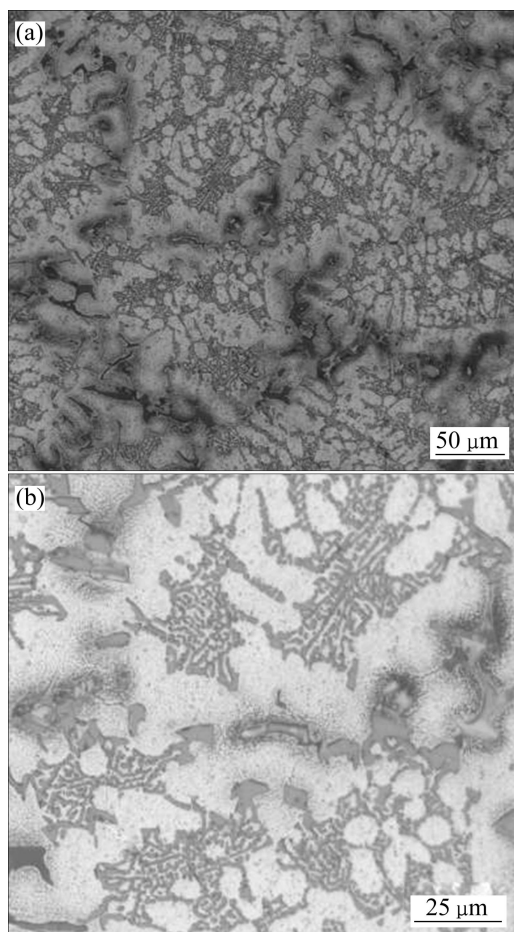


图 1 挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金组织

Fig. 1 Microstructures of squeezing casting ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy

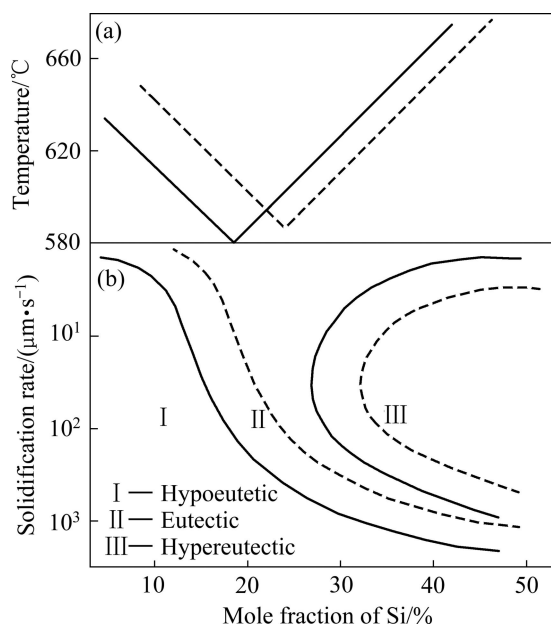


图 2 Al-Si 合金结晶示意图

Fig. 2 Sketch of solidification of Al-Si alloy

晶出 $\alpha(\text{Al})$ 相, 因此, $\alpha(\text{Al})$ 相领先形核长大, 形成完整轮廓的树枝晶。在形成树枝晶的同时, Si 原子被排向固液界面前沿, 导致剩余液相中的 Si 原子浓度升高, 溶液达到共晶成分, 最后结晶形成共晶组织, 它们分布于树枝晶的枝杈之间, 因此在压力作用下结晶时能够获得含溶质组元较高的单相合金, 形成晶粒细小的亚共晶组织。

2.2 DSC 分析曲线

图 3 所示为挤压铸造状态的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的 DSC 曲线。从图 3 中可以看出, 合金在约 531.8 °C 和 540.6 °C 开始出现明显的吸热峰, 峰值温度约为 548.4 °C, 对应合金中的 Mg_2Si 和 $\text{Al}_3\text{CuNi}(\text{Al}_3\text{Ni})$ 的溶解反应。在不发生过烧的前提下尽可能地提高固溶温度, 根据挤压铸造状态的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的 DSC 曲线可以将固溶温度确定在 520~530 °C 之间。

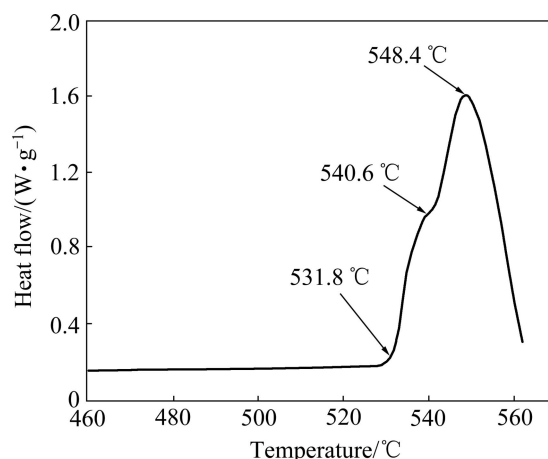


图 3 挤压铸造 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of squeezing casting ZAlSi12CuMgNi aluminium alloy

2.3 固溶处理后的显微组织

图 4、5、6 所示分别为 520、525、530 °C 下保温不同时间后得到的固溶组织。

从图 4 可以看出, 在 520 °C 下保温 3 h 后, 大部分强化相已经溶解, 部分条状 Si 出现缩颈、溶断并开始粒化, 块状 Si 出现钝化。保温 4 h 后, 仍有少量未溶金属化合物, 大部分共晶 Si 已经粒化, 尺寸为 4~8 μm , 块状 Si 圆整度得到提高。继续保温至 5 h 后, 发现粒状 Si 开始粗化、聚集、长大, 块状 Si 的圆整度下降, α 晶粒明显长大。

从图 5 可以看出, 在 525 °C 下保温 1.5 h 后 Si 相开始溶断, 块状 Si 趋于钝化, 大部分强化相溶解。保温 3 h 后, Si 相已经完全熔断变成粒状, 且均匀弥散

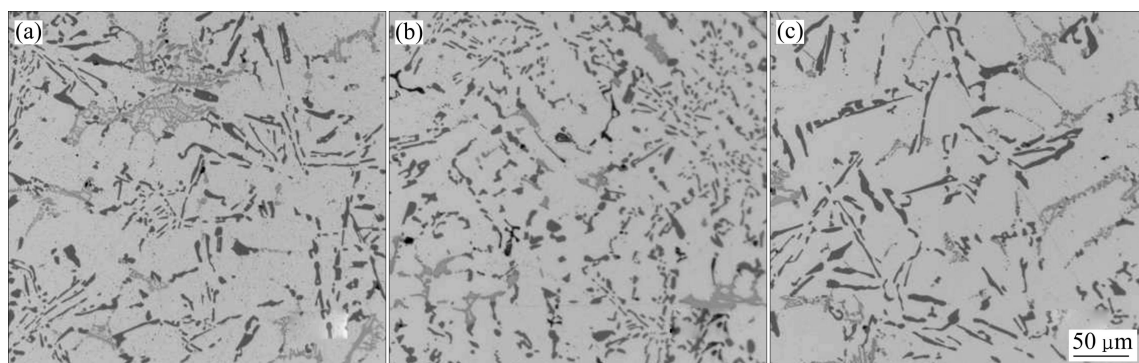


图 4 520 °C 下固溶保温不同时间后的合金组织

Fig. 4 Microstructures of alloy after solution-treated at 520 °C and holding temperature for different times: (a) 3 h; (b) 4 h; (c) 5 h

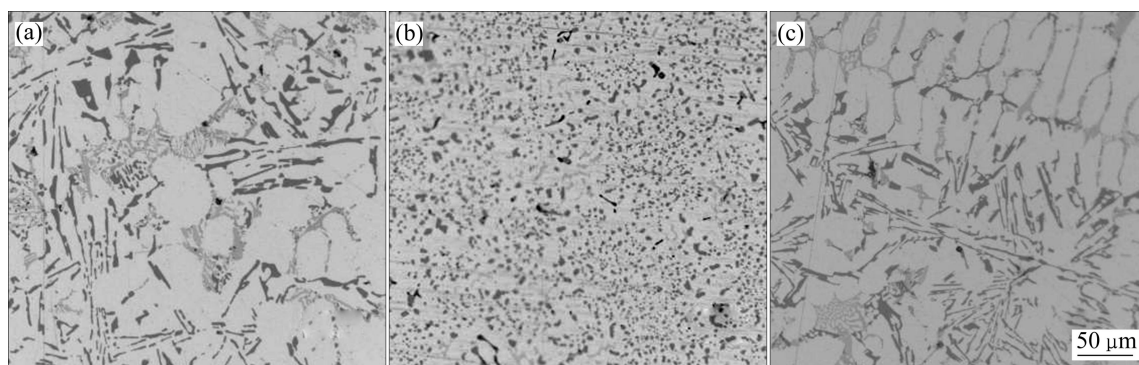


图 5 525 °C 下固溶保温不同时间后的合金组织

Fig. 5 Microstructures of alloy after solution-treated at 525 °C and holding temperature for different times: (a) 2 h; (b) 3 h; (c) 4 h

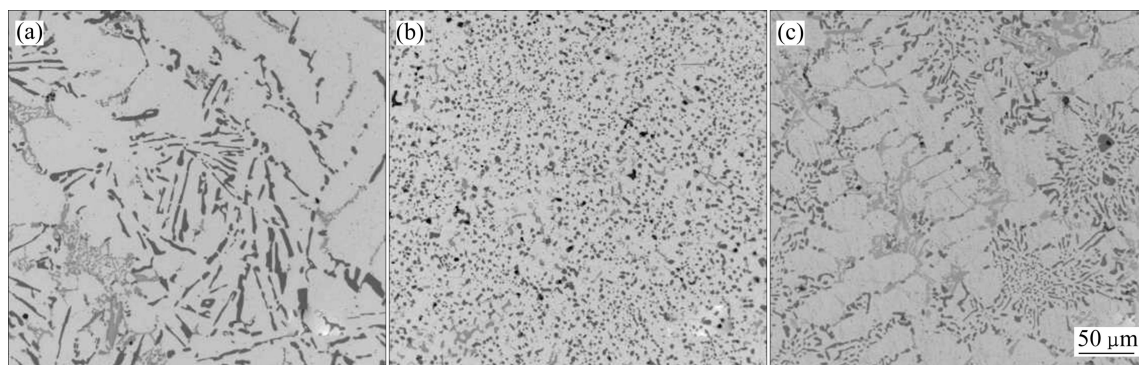


图 6 530 °C 下固溶保温不同时间后的合金组织

Fig. 6 Microstructures of alloy after solution-treated at 530 °C and holding temperature for different times: (a) 1.5 h; (b) 2.5 h; (c) 3.5 h

地分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体上, 共晶 Si 颗粒尺寸为 3~5 μm 。继续保温至 4 h, Si 相有明显的聚集现象, Si 颗粒开始粗化, 球化程度下降, $\alpha(\text{Al})$ 开始长大。

从图 6 可以看出, 在 530 °C 下保温 1.5 h 后强化相大都溶解到 $\alpha(\text{Al})$ 中, 条状共晶 Si 开始发生缩颈、溶断。保温 2.5 h 后, 共晶 Si 已完全变为粒状, 均匀弥散地分布在 $\alpha(\text{Al})$ 上, 并且较图 5(b) 中的 Si 颗粒更加细小、弥散, 球化程度更高, 共晶 Si 颗粒尺寸为 1~3

μm 。保温 3.5 h 后, Si 相发生聚集、粗化现象, 球化程度下降, $\alpha(\text{Al})$ 出现长大现象。

对图 4~6 进行综合比较可以看出: 在同一固溶温度下, 随着保温时间的延长, 强化相逐渐溶入 $\alpha(\text{Al})$ 基体中, 条状 Si 发生缩颈、溶断、粒化, 块状 Si 逐渐钝化并趋于圆整化; 保温时间过长, 将会导致 Si 相聚集、粗化、长大以及球化程度变差, 并且 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒会发生长大现象; 随着固溶温度的升高, 共晶 Si

的粒化速率和强化相的溶解速率逐渐增大,其中共晶Si颗粒更加细化,分布更加均匀、弥散,圆度更好,这和文献[15]的研究结果一致。但同时Si相聚集、粗化、长大、圆度下降以及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒长大的时间会缩短,因此本文作者认为在高温下进行固溶处理时要严格控制好固溶时间。

固溶过程是原子的扩散过程,在一定条件下,扩散的快慢主要由扩散系数 D 决定。根据公式 $D = D_0 \exp[-Q/(RT)]$ 可知,影响 D 的主要因素是扩散激活能 Q 和温度 T ,激活能 Q 越小,温度 T 越高,则越容易扩散。根据文献[15]的研究,由于表面张力的作用,会在曲率半径较大或较小的地方产生内压力,使得此处质点的自由能增加,因此原子的扩散激活能减小,使得扩散容易进行,所以在强化相和Si相的凹槽处和棱角处容易扩散溶解,逐渐形成圆整度较好的粒状。如果保温时间过长, Si原子会以较大的Si颗粒为质点,发生聚集,迅速长大(见图4(c)、5(c)、6(c))。Si属于小平面界面结晶的晶体,在其长大的过程中,非密排面将逐渐消失,最后成为具有规则几何形状的晶体,因此在Si相长大的过程中,其圆整度会下降^[16]。

2.4 显微硬度测试结果与分析

图7所示为不同固溶温度下合金的硬度—时间变化曲线。从图7可以看出,挤压铸造状态的 $\alpha(\text{Al})$ 基体的显微硬度最高,在520℃下保温时,随着保温时间的延长, $\alpha(\text{Al})$ 基体的显微硬度呈整体下降趋势;在525℃和530℃下保温时, $\alpha(\text{Al})$ 基体的显微硬度呈现先升后降趋势。随着固溶温度的升高, $\alpha(\text{Al})$ 基体的软化时间和随后的强化时间缩短,这与固溶过程中强化相的分解和Si相的粒化随温度升高的变化趋势一致。

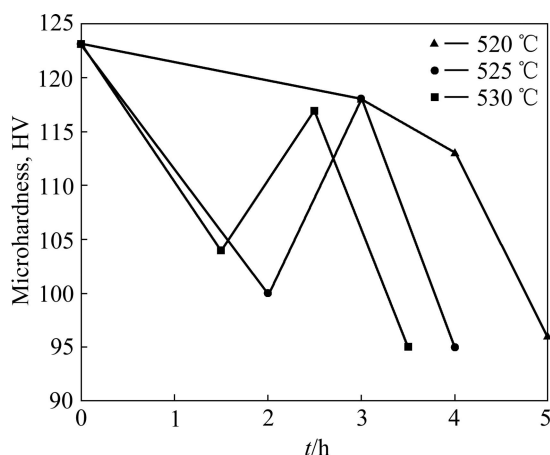


图7 固溶温度和时间对 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体显微硬度的影响

Fig. 7 Effect of solid solution temperature and time on microhardness of $\alpha(\text{Al})$ solid solution

在保温过程中,一方面,合金原子将固溶于 $\alpha(\text{Al})$ 基体中,产生固溶强化;另一方面,随着固溶温度的升高和保温时间的延长, $\alpha(\text{Al})$ 晶粒逐渐长大,晶界上的强化相溶解,从而导致 $\alpha(\text{Al})$ 基体发生软化。因此,在固溶过程中, $\alpha(\text{Al})$ 固溶体的力学性能是这两方面相互作用的结果,取决于强化程度和软化程度的差异^[17]。 $\alpha(\text{Al})$ 发生软化主要是由于在保温过程中晶粒长大和晶界上强化相的溶解而产生的。 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒在固溶处理过程中会发生长大现象,根据Hall-Petch公式 $\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ (式中 σ_s 为屈服强度,MPa; σ_0 为单晶体金属的屈服强度,MPa; K 为常数,表征晶界对强度影响程度,与晶界结构有关; d 为多晶体各晶粒的半径直径,cm)可知,晶粒长大大会使合金的强度下降,这主要是由于多晶产生塑性变形时较大的晶粒会使晶界处产生较大的应力集中,从而导致晶粒容易发生塑性变形,屈服强度下降^[18]。 $\alpha(\text{Al})$ 晶界上的强化相的分布对晶粒内部位错的运动有阻碍作用,有利于 $\alpha(\text{Al})$ 基体变形抗力的提高,强化相的溶解减弱了这部分作用,但均匀弥散分布的细小的Si颗粒能够对 $\alpha(\text{Al})$ 基体产生弥散强化,可以补偿一部分损失。另外,根据晶体学知识,晶粒越大,晶粒内的位错密度就越小,晶粒的强度就越低。因此在固溶处理过程中,保温时间不易过长,在保证合金元素能够最大固溶的前提下尽量缩短保温时间。提高固溶温度,有利于合金元素的快速固溶,可以减少保温时间,防止晶粒的快速长大。关于 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体的强化和软化随固溶温度和保温时间的变化关系还需进一步研究。

2.5 组织与力学性能的关系

Al-Si合金固溶处理过程中组织的变化主要是强化相的溶解、固溶和Si相的细化、圆整化,Al-Si合金的力学性能主要由其显微组织决定,尤其是 $\alpha(\text{Al})$ 固溶体晶粒和Si相的状态^[19-20]。粗大且形状不均匀的Si相及金属化合物在受力过程中易于产生应力集中,导致自身破碎或剥落而形成裂纹,并加速裂纹的扩展,从而降低合金的强度和塑性。如果第二相以细小且圆整度较好的粒状或球状的颗粒均匀地分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体上,可以产生弥散强化,不仅可以提高合金的强度,还能提高合金的塑性,从而使合金的强韧性得到提高^[21-22]。挤压铸造的ZAlSi12CuMgNi铝合金在525℃下保温3h(见图5(b))或530℃下保温2.5h(见图6(b))后,强化相能够充分溶解固溶, Si相得到充分的细化,圆整度得到提高,且均匀弥散地分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体上,而不会导致 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒过分长大,因此有利于合金力学

性能的提高。根据文献[3]的研究,合金元素的弥散强化对合金力学性能的贡献由于固溶强化,因此需要对固溶处理后的合金进行时效处理,以进一步提高合金的力学性能。

3 结论

1) 在固溶过程中,强化相逐渐溶解,共晶 Si 相发生粒化,并趋于弥散,块状 Si 逐渐钝化,保温时间过长,粒化后的共晶 Si 会发生粗化、长大,圆整度下降。

2) 随着固溶温度的上升,强化相溶解和 Si 相的粒化、圆整化的时间会缩短,且共晶 Si 的最小粒化程度会随固溶温度的上升而增大。

3) 在不同固溶温度下随着保温时间的延长, $\alpha(\text{Al})$ 晶粒会发生长大, $\alpha(\text{Al})$ 基体的力学性能有不同形式的下降趋势,因此,在保证合金元素能够最大固溶的前提下,保温时间不易过长。

4) 挤压铸造的 ZAlSi12CuMgNi 铝合金的最佳固溶处理工艺为 525~530 °C 保温 2.5~3 h。

REFERENCES

- [1] LIU Da-li, QI Pi-xiang. Advanced Al alloy piston[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 61–81.
- [2] PAN Fu-sheng, ZHANG Ding-fei. Application of Al alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 149–151.
- [3] YANG Yang, LI Yun-guo, WU Wu-ying, ZHAO De-gang, LIU Xiang-fa. Effect of existing form of alloying elements on the microhardness of Al-Si-Cu-Ni-Mg piston alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(18): 5723–5728.
- [4] SUN Yun, CHEN Jin, SUN Guo-xiong. Variation of the second-phase morphology and its influence on fracture behavior of Al-Si alloy[J]. Journal of Southeast University, 2004, 20(1): 53–58.
- [5] BAI Yan-hua, REN Chun-yan, LI Chen-xi, YU Bao-yi. The solidification characteristic and structure analysis of ZA27 alloy squeeze casting[J]. China Foundry, 2006, 55(6): 589–592.
- [6] LI Feng, LIU Xiang-dong, WANG Wen-yin, ZHU Hong-yang. Effect of squeeze casting on microstructure of A356 alloy[J]. China Foundry, 2008, 57(4): 347–349.
- [7] ZHA Shu-lan. Study on metallography of squeezing casting aluminum alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1983(1): 28–32. (in Chinese)
- [8] 刘伏梅, 刘汉川. 硅在活塞合金中的作用及控制[J]. 内燃机配件, 2004(1): 21–22.
- [9] LIU Bing-yi, XUE Ya-jun. Morphology transformation of eutectic silicon in Al-Si alloy during solid solution treatment[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006, 26(12): 802–803.
- [10] CHEN C L, THOMSON R C. The combined use of EBSD and EDX analyses for the identification of complex intermetallic phases in multicomponent Al-Si piston alloys[J]. Journal of Alloys and Compound, 2010, 490(1/2): 293–300.
- [11] WANG Xian-fen, LIU Xiang-fa, DING Hai-min. Phases analysis of high properties Al-Si-Cu-Ni-Mg piston alloy[J]. China Foundry, 2008, 57(2): 126–129.
- [12] LI Shun-pu, CHEN Xi-chen. Growth rules of eutectic symbiotic region and microstructure of Al-Si alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(2): 47–54.
- [13] QIAN Zhao, WANG Gang, GUO Xiao-hua, LIU Xiang-fa. Microstructure and mechanical properties of ZL109 piston alloy in squeezing casting[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007(S1): 275–276.
- [14] JIANG Long-tao, WU Gao-hui, YANG Wen-shu. Effect of heat treatment on microstructure and dimensional stability of ZL114A aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2124–2128.
- [15] LI Wei-chao, ZOU Yong-zhi, ZENG Jian-min. Influence of solution temperature and time on microstructure of ZL114A alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32(11): 25–27.
- [16] LIU Bing-yi, SUN Yu. Effect of heat treatment on microstructure and performance of aluminum-silicon casting alloy[J]. Automobile Technology, 2004(4): 36–39.
- [17] ZHOU Hua, XIAO Shun-hua. Effect of solution treatment on microstructure and mechanical properties of 2E12 aluminum alloy[J]. Aluminium Fabrication, 2011(3): 25–29.
- [18] CHUI Zhong-yin, TAN Yao-Chun. Metallography and heat treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 174–176.
- [19] WANG Yan-li, ZHANG Jian-bo, WANG Jie-fang. Effect of solution heat treatment on silicon phase of eutectic Al-Si alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2011, 39(2): 47–51.
- [20] SHIKOLAEV V P. Heat treatment of cast alloy AK18 pistons[J]. Metal science and Heat Treatment, 1987, 29(6): 435–438.
- [21] LIU Niu-can, LIU Shuan-jiang, LIU Zhong-xia. Influences of modification and heat treatment on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. Foundry Technology, 2009, 30(8): 1022–1025.
- [22] XU Chang-lin, FANG Jian-ru, YANG Ya-feng, WANG Hui-yuan, JIANG Qi-chuan. The effect of modification and heat treatment process on microstructure and sliding wear property of hypereutectic Al-Si alloy[J]. Machinist Metal Forming, 2009(15): 23–25.

(编辑 李艳红)