

变质剂对高硅铝合金标准样品组织均匀性的影响

Influences of Modifier on Microstructure Uniformity of High-silicon Aluminum Alloy Standard Sample

赵 亮¹, 王敬丰¹, 朱学纯², 郝晓东¹, 钟 民¹, 潘复生¹

(1 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030;

2 西南铝业(集团)有限责任公司, 重庆 401326)

ZHAO Liang¹, WANG Jing-feng¹, ZHU Xue-chun²,

HAO Xiao-dong¹, ZHONG Min¹, PAN Fu-sheng¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2 Southwest Aluminium (Group) Co., Ltd, Chongqing 401326, China)

摘要: 采用金相观察和 X 射线衍射分析方法研究了 Al-Sr, Al-P, Cu-P 三种变质剂对高硅(22%, 质量分数)铝合金标准样品组织均匀性的影响。结果表明: 未添加变质剂的标准样品中初晶硅呈粗大板片状, 且局部聚集成团, 组织均匀性差; 添加了 Al-Sr 变质剂后初晶硅得到了一定的细化, 但共晶硅高度分枝, 组织分布仍不够均匀; 添加 Al-P 和 Cu-P 变质剂后, 标准样品中出现了新相 AlP, 使得初晶硅由板片状变成了细小的多边形颗粒, 且弥散分布于整个基体中, 同时共晶硅析出明显减少, 而初晶硅数量增多, 标准样品的组织均匀性好。另外对比发现, 添加 Cu-P 变质剂后的改善效果最为显著, 组织均匀性最好, 且其成分均匀性通过传统的极差法检测也完全符合标准样品的要求。本工作从组织均匀性上为高硅铝合金标准样品的制备提供了新的判据和参考。

关键词: 变质剂; 组织均匀性; 初晶硅; 共晶硅; 高硅铝合金标准样品

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)05-0092-04

Abstract: The influences of Al-Sr, Al-P, Cu-P modifier on microstructure uniformity of high-silicon (22%, mass fraction) aluminum alloy standard samples were investigated by using the optical microscopy and X-ray diffraction. The results show that the microstructure uniformity of the standard sample without modifying is poor because the primary crystal silicon is large sheet and gathers into cluster. After adding Al-Sr modifier, the microstructure of the standard sample is shown to be unsatisfactory uniformity because the primary crystal silicon gets a certain degree of refinement, but the eutectic silicon has a high degree of branching. After adding Al-P and Cu-P modifier, the microstructure of the standard sample is homogeneous because new AlP phase making the primary crystal silicon change from the board sheet into a small polygonal particle and amount increases when the eutectic silicon is reduced. In addition, it can be founded that after adding Cu-P modifier the improvement is more remarkable and the uniformity of organizations is better. Also the uniformity of the composition meets the requirement for standard sample even tested by the traditional range-method. This work can provide new criterion and reference for preparation of standard sample of high-silicon aluminum alloy according to the microstructure uniformity.

Key words: modifier; microstructure uniformity; primary crystal silicon; eutectic silicon; high-silicon aluminum alloy standard sample

由于高硅铸造铝合金热膨胀系数小, 耐磨性和高温强度好, 近年来被广泛应用于航天、航空、电力、建筑、电子等领域。随着高硅铸造铝合金应用范围的不断扩大, 对其产品质量的要求也越来越高, 因而对检验

其产品质量的高硅铝合金标准样品的要求也越来越严格^[1-4]。但现有的高硅铝合金标准样品含硅量都低于 18% (质量分数, 下同), 对检验含硅量更高的铝硅合金产品存在困难。因此制造硅含量更高的铝合金标准样

品成为当务之急。然而研究发现,当硅含量过高后,成分均匀性变得极难控制,特别是 Si, Cu, Mg 等元素分布不均匀,且有初晶硅和共晶硅大量析出的现象。因此如何使高硅铝合金标准样品的成分均匀分布成为亟待解决的问题。目前的研究表明,复合变质剂对高硅铝合金有很好的变质作用,能使高硅铝合金的组织明显细化,但复合变质剂所含元素种类太多,使得元素间的相互影响增大,加大了标准样品合金的成分控制难度,同时也为分析带来了误差^[5]。因此迫切需要一种元素种类较少,又能达到充分细化效果的变质剂。为此,本工作从显微组织均匀性入手,研究了 Al-Sr, Al-P, Cu-P 三种变质剂对高硅铝合金显微组织的影响,考察了其变质效果,探讨了其变质机理,并结合极差法对其化学成分进行了分析,为成功研制高硅铝合金标准样品提供了新的理论参考。

1 实验

1.1 原料及制备

实验选用工业用的高纯铝(99.99%)和高纯晶体硅片(99.9999%)配置成 Al-22% Si 的过共晶铝硅合金。首先将原料预热后放入坩埚电阻炉进行熔炼,直至结晶硅全部熔化,然后除去表面熔渣,静置 5~10min 后,进行变质处理。为了能够准确地控制变质剂的添加量,减少元素的烧损,分别以 Al-10% Sr, Al-10% P, Cu-10% P 中间合金的形式加入,搅拌均匀后,迅速浇铸,以防止在高温停留时间过长,变质剂发生氧化等反应而失效。

1.2 分析测试

从未变质和分别采用不同变质剂变质的高硅铝合金铸棒上截取中部、次中部和边部的样品,通过腐蚀液(92mL H₂O + 6mL HNO₃ + 2mL HF)腐蚀后,观察不同变质剂对金相组织的影响。X 射线衍射分析在 D/MAX2500X 射线粉末衍射仪上进行,采用铜靶材,扫描角度从 20~100°,扫描速度为 4(°)/min。

2 结果与讨论

图 1 为未变质和添加了 Al-Sr, Al-P, Cu-P 三种变质剂的高硅铝合金标样从中部到边部的显微组织。由图 1 可知,未变质的标准样品中初晶硅呈粗大板片状,而且棱角明锐,从中部到边部分布也不均匀,尤其到了铸棒的边部,初晶硅板片状的情况尤为明显,且呈现出局部聚集状态,分布很不均匀。添加了 Al-Sr 变质剂后,标准样品中的初晶硅有一定细化,但分布仍不够均匀,同时共晶硅高度分枝。这是由于变质剂在

铝硅合金中分解为游离态的锶,吸附在硅相的表面,阻止了初晶硅按片状方式的生长,并使其产生孪晶,形成有助于晶体生长的孪晶凹谷,使共晶硅按孪晶凹谷机制生长^[6,7],从而成为分叉较多的纤维状。而当添加了 Al-P 和 Cu-P 变质剂后,初晶硅由棱角分明的粗大板片状变成了不规则的多边形,棱角钝化,尺寸明显减小,且从中部到边部的组织都表现出很好的均匀性。

为了研究不同变质剂对高硅铝合金标准样品组织均匀性影响的机理,本工作对未变质和分别采用不同变质剂变质的高硅铝合金标准样品进行了 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示:发现添加了 Al-P 和 Cu-P 变质剂的标准样品中出现了新相 AlP。因此认为主要是 Al-P 和 Cu-P 变质剂所引入的磷元素生成的新相 AlP 细化了初晶硅,促进了组织的均匀化,使组织得到了改善。参阅文献发现^[8,9],磷在合金液中容易与铝反应 $Al + P \rightarrow AlP$,生成熔点较高的 AlP 化合物,AlP 的熔点在 1000℃ 以上,与硅均为立方晶格结构(Si 为金刚石型,AlP 为闪锌矿型),而且它们具有相近的晶格常数(Si 为 0.357nm,AlP 为 0.356nm)和原子间距(Si 为 0.234nm,AlP 为 0.256nm)。根据结构相似的两个晶面之间界面能较低的原理,弥散的 AlP 质点可成为初晶硅的异质晶核,由于晶核数目增加,所以使初晶硅的晶粒细化。当合金液中出现大量的细小 AlP 质点时,初晶硅便以它为核心迅速结晶,从而结晶成大量而又细小的多面体块状晶体。另一个原因可能是 AlP 增加了溶液中硅原子集团的浓度起伏,并与 Si 结合成联键 $AlP-Si^{[10]}$,促使原来溶液中硅晶胚和原子集团快速生长至晶核尺寸,而成为晶核,故使溶液中硅核心数明显增加。磷的变质作用,增加了初晶硅的晶核数目,抑制了初晶硅的长大,使晶粒减少,数量增多,分布更加均匀。

同时本工作认为由 Al-P 和 Cu-P 变质剂所引入的磷元素对共晶硅也具有变质作用。关于磷对共晶硅的变质机理,目前一般认为磷不能改变共晶硅的孪晶凹谷机制,使共晶两相界面倾向于小平面方式,而且在共晶转变前已达到临界尺寸的 AlP 颗粒全部作为初晶硅的核心而耗尽,至共晶凝固时,微小的悬浮 AlP 颗粒已经达不到临界尺寸而不能成为核心,因而磷对共晶硅没有变质作用^[11]。但从图 3(a)可以清楚看到,未添加变质剂时,高硅铝合金标准样品组织中具有大量的初晶硅,添加 Al-P 和 Cu-P 变质剂后,如图 3(b), (c) 所示,高硅铝合金标准样品组织中的共晶硅明显减少了。这是由于磷能促进高硅铝合金中初晶硅的析出^[12],因此减少了形成共晶硅的硅含量,使变质后的

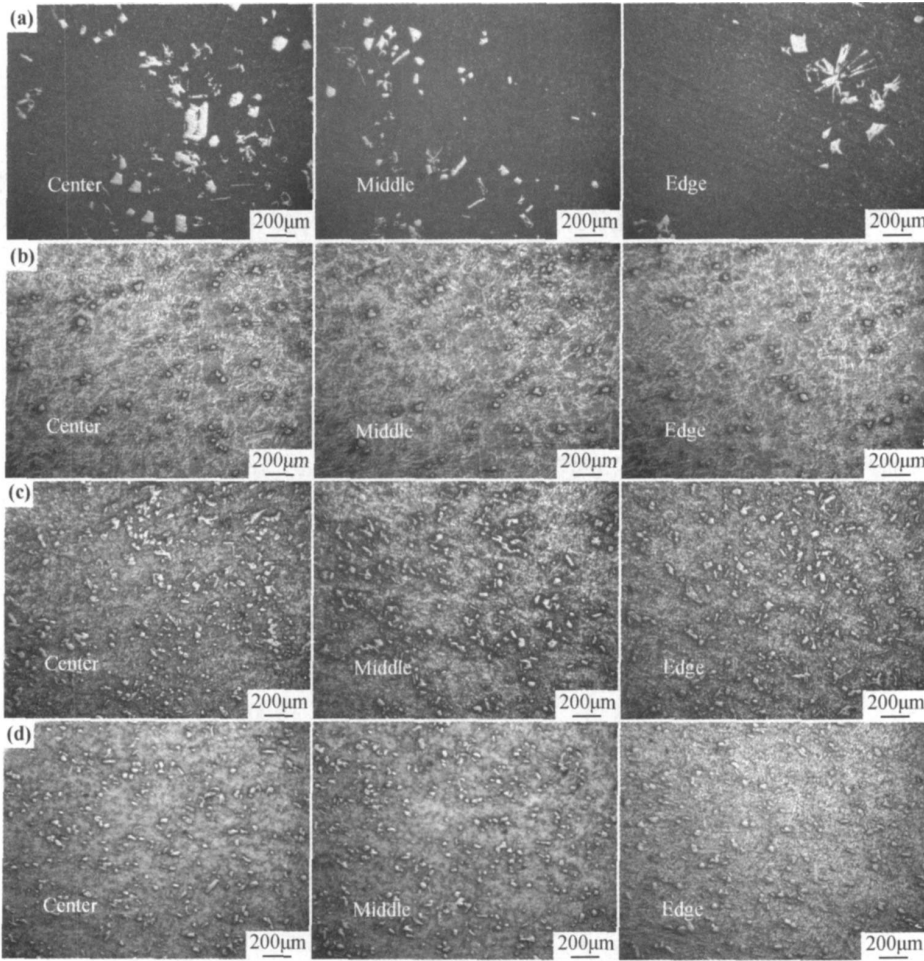


图 1 未变质和添加了不同变质剂的高硅铝合金标样从心部到边部的显微组织
(a) 未变质; (b) Al-Sr 变质; (c) Al-P 变质; (d) Cu-P 变质
Fig. 1 The microstructure from center to edge of high-silicon aluminum alloy standard sample without modifier and with different modifiers
(a) without modifier; (b) Al-Sr modifier; (c) Al-P modifier; (d) Cu-P modifier

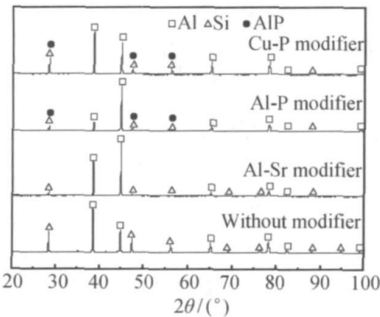


图 2 未变质和添加了不同变质剂的高硅铝合金标样 XRD 图谱
Fig. 2 The XRD pattern of high-silicon aluminum alloy standard sample without modifier and with different modifiers

另外比较图 1 中添加 Al-P 和 Cu-P 变质剂的高硅铝合金显微组织, 可发现添加 Cu-P 变质剂后标准样品的初晶硅更加弥散。这是因为铜在一定程度上有促进初晶硅析出的作用, 另外 Cu-P 变质剂在发生反应时较 Al-P 变质剂更平稳, 没有烟雾, 吸收率较高, 适于生产应用。

为了验证添加 Cu-P 变质剂后的高硅铝合金是否符合标准样品的要求, 本工作根据 GB/T 15000—94 《标准样品工作导则》规定, 采用极差法对研制出的采用 Cu-P 变质剂的标准样品进行均匀性检验。极差法检验方法如下:

若 $R_0 \leq AR$, 则总体均匀; 若 $R_0 > AR$, 则总体不均匀。式中: $R_0 = \bar{X}_{\max} - \bar{X}_{\min}$; \bar{X}_{\max} 为样品的最大组内

平均值; \bar{X}_{\min} 为样品的最小组内平均值; $R = \frac{\sum_{i=1}^m T_i}{m}$

共晶组织明显减少。而且这从图 1 中也可以得到证实, 添加了 Al-P 和 Cu-P 变质剂后, 组织中的初晶硅含量比未加变质剂时初晶硅的含量明显增多了。

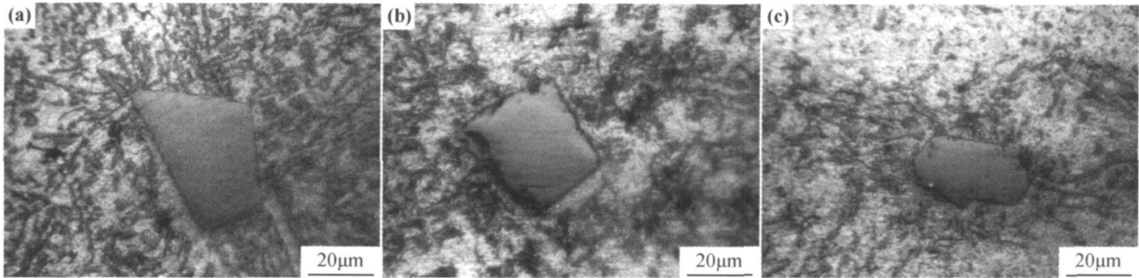


图 3 未变质和添加了不同变质剂的高硅铝合金标样局部放大组织

(a) 未变质; (b) Al-P 变质; (c) Cu-P 变质

Fig. 3 The local enlarge microstructure of high-silicon aluminum alloy standard sample without modifier and with different modifiers

(a) without modifier; (b) Al-P modifier; (c) Cu-P modifier

为各组内极差平均值; A 为与抽样数(m)、每组火花次数(n)及置信度(α)有关的统计常数。极差法检验结果如表 1 所示, 结果表明均匀性全部合格。

表 1 添加 Cu-P 变质剂的高硅铝合金标准样品极差法检验结果

Table 1 The range analysis result of high-silicon aluminum alloy standard sample with Cu-P modifier

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Cr	Pb	Sn
α	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
A	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108	2.108
R_0	0.98	0.055	0.0048	0.017	0.015	0.0062	0.00081	0.0022	0.0027	0.0017	0.0025
AR	1.13	0.058	0.0066	0.017	0.018	0.0065	0.00095	0.0024	0.0028	0.0017	0.0025
Test result	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified	Qualified

3 结论

(1) 实验中所添加的三种变质剂都使得高硅铝合金标准样品的组织得到了改善。其中 Al-Sr 变质剂在一定程度上细化了初晶硅, 但组织分布仍不够均匀, 同时共晶硅高度分枝; Al-P 和 Cu-P 变质剂则使得初晶硅由棱角明锐的板片状变成了不规则的多边形, 棱角钝化, 尺寸明显减小, 且弥散分布于整个基体中, 组织均匀性良好。

(2) Al-P 和 Cu-P 变质剂所引入的磷能促进高硅铝合金中初晶硅的析出, 因此减少了形成共晶硅的硅含量, 使变质后的共晶组织明显减少, 初晶硅明显增多。

(3) 相对于 Al-P 变质剂, Cu-P 变质剂的细化效果更好, 使得组织均匀性进一步提高, 通过传统的极差法检验其均匀性也完全符合标准样品的要求, 且适于生产应用, 为高硅铝合金标准样品的制备从组织均匀性上提供了新的判据和参考。

参考文献

[1] MOFFAT A J, BARNES S, MELLOR B G, et al. The effect of silicon content on long crack fatigue behaviour of aluminium-silicon piston alloys at elevated temperature[J]. International Journal of Fatigue, 2005, 27: 1564– 1570.

[2] HEIBERG G, NOGITA K, DAHLE A K, et al. Columnar to equiaxed transition of eutectic in hypoeutectic aluminium-silicon alloys[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2537– 2546.

[3] AMMAR H R, SAMUEL A M, SAMUEL F H. Porosity and the fatigue behavior of hypoeutectic and hypereutectic aluminium-silicon casting alloys[J]. International Journal of Fatigue, 2008, 30: 1024– 1035.

[4] 张蓉, 黄太文, 刘林. 过共晶 Al-Si 合金熔体中初生硅生长特性[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (2): 262– 266.

[5] 张金山, 许春香, 韩富根. 复合变质对过共晶高硅合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12 (S1): 107– 109.

[6] MCDONALD D STUART, NOGITA KAZUHIRO, DAHLE K ARNE. Eutectic grain size and strontium concentration in hypoeutectic aluminium-silicon alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422: 184– 191.

[7] YILMAZ F, ATASOY A O, ELLIOTT R. Growth structures in aluminium-silicon alloys II. The influence of strontium[J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 118(3– 4): 377– 384.

[8] 刘玉先, 肖莉美, 刘相法. Al-Si 合金中共晶硅生长形态的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1995, (6): 1– 4.

[9] SHABESTARI S, GRUZLESKI J E. Modification of iron intermetallics by strontium in aluminum alloys[J]. AFS Transactions, 1995, 26: 285– 293.

(下转第 100 页)

- [19] KIM Y W, ROSENBERGER A, DIMIDUK D M. Microstructural changes and estimated strengthening contributions in a gamma alloy Ti-45Al-5Nb pack-rolled sheet [J]. *Intermetallics*, 2009, 17: 1017- 1027.
- [20] SEMIATIN S L, VOLLMER D C, EL-SOUDANI S M, et al. Understanding the failure of near gamma titanium aluminides during rolling [J]. *Scr Metall*, 1990, 24: 1409- 1413.
- [21] SEMIATIN S L, OHLS M, KERR W R. Temperature transients during hot pack rolling of high temperature alloys [J]. *Scr Metall*, 1991, 25: 1851- 1856.
- [22] SEMIATIN S L, SEETHARAMAN V. Load-signature analysis for pack rolling of near gamma titanium aluminide alloys [J]. *Metall Trans*, 1994, A25: 2539- 2542.
- [23] IMAYEV V M, IMAYEV R M, KUZNETSOV A V. Development of novel sheet rolling process of ingot metallurgy γ -TiAl+ α_2 -Ti₃Al based alloys for production of sheets with enhanced mechanical properties [A]. *Ti-2003 Science and Technology* [C]. Darmstadt, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 2257- 2264.
- [24] 张俊红, 黄伯云, 周科朝. 包套轧制制备 TiAl 基金板材 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11: 1055- 1058.
- [25] 缪家士, 林均品, 王艳丽, 等. 高铌钛铝基金板材的高温包套轧制 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33: 436- 438.
- [26] JEWETT T J, DAHMS M. Protective coatings for reactively synthesizing TiAl sheet material [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15: 1432- 1434.
- [27] 贺跃辉, 汤义武, 李智, 等. 元素粉末冷轧成形及反应合成制备 Ti-Al 基金板材 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14: 1501- 1507.
- [28] LUO J G, ACOFF L V. Processing gamma based TiAl sheet materials by cyclic cold roll bonding and annealing of elemental titanium and aluminum foils [J]. *Materials Science and Engineering*, 2006, A433: 334- 342.
- [29] JOH I, PYO S G, LEE S, et al. Fabrication of multilayered titanium aluminide sheets by self-propagating high-temperature synthesis reaction using hot rolling and heat treatment [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 3647- 3651.
- [30] GERLING R, BARTELS A, CLEMENS H, et al. Structural characterization and tensile properties of a high niobium containing gamma TiAl sheet [J]. *Intermetallics*, 2004, 3: 275- 280.
- [31] WANG G, DAHMS M, LEITNER G, et al. Titanium aluminides from cold-extruded elemental powders with Al contents of 25-75at% Al [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 1847- 1853.
- [32] DAVID E A, JEFFREY A H, ARTHUR V P, et al. Processing intermetallic composites by self propagating, high-temperature synthesis [J]. *JOM*, 1994, 46: 31- 35.
- [33] 刘峰晓, 贺跃辉, 刘咏, 等. 粉末冶金制备 TiAl 基金板材的研究现状及趋势 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34: 169- 173.
- [34] CLEMENS H, APPEL F, BARTELS A, et al. Processing and application of engineering γ -TiAl based alloys [A]. *Ti-2003 Science and Technology* [C]. Darmstadt, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 2123- 2136.
- [35] GERLING R, SCHIMANSKY F P, STARK A, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-45Al-5Nb-(0.5C) sheets [J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 689- 697.
- [36] 张俊红, 黄伯云, 贺跃辉, 等. TiAl 基金板材制备技术的发展现状 [J]. *材料导报*, 2002, 16: 16- 18.
- [37] ADAMS A G, RAHAMAN M N, DUTTON R E. Microstructure of dense thin sheets of γ -TiAl fabricated by hot isostatic pressing of tape-cast monotapes [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, A477: 137- 144.
- [38] SENKOV O N, UCHIC M D. Microstructure evolution during annealing of an amorphous TiAl sheet [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A340: 216- 224.
- [39] 章德铭, 陈贵清, 韩杰才, 等. EB-PVD 制备 γ -TiAl 基金薄板的研究 [J]. *航空材料学报*, 2006, 26(4): 35- 38.
- [40] HAN J C, ZHANG D M, CHEN G Q, et al. Microstructure and properties of electron beam-physical vapor deposited TiAl sheet and TiAl and Nb laminated composites [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2006, 16: s449- s452.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674037)

收稿日期: 2009-06-22; 修订日期: 2010-03-12

作者简介: 杨非(1982—), 男, 博士研究生, 从事 TiAl 合金方面工作的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学 434 信箱(150001), E-mail: fyang0204@hotmail.com, fyang@hit.edu.cn

(上接第 95 页)

- [10] 赵玉涛. 过共晶 Al-23% Si 合金中硅相生长的研究 [J]. *铸造技术*, 1996, (6): 43- 46.
- [11] 姚书芳, 毛卫民, 赵爱民, 等. 铸造铝硅合金细化变质处理的研究进展 [J]. *铸造*, 2000, 49(9): 512- 515.
- [12] 孟宪状, 王杰芳, 宋杨阳, 等. 不同变质剂对细晶铝硅共晶铝硅合金微观组织的影响 [J]. *铸造技术*, 2008, 29(5): 650- 654.

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(50725413); 国家科技支撑计划项目(2007BAG06B04); 重庆市科技攻关计划项目(CSTC,

2009AB4007)

收稿日期: 2009-08-31; 修订日期: 2010-02-20

作者简介: 赵亮(1984—), 男, 硕士研究生, 从事镁合金材料方面的研究工作, 联系地址: 重庆大学材料科学与工程学院(400030), E-mail: zhaoliangismc@126.com

通讯作者: 王敬丰(1971—), 男, 教授, 从事镁合金材料方面的研究工作, 联系地址: 重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心(400030), E-mail: jfwang@cqu.edu.cn