DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.01.018

高硅铝合金变质处理的研究现状及发展趋势

何磊东,仲召军,李鹏鹏
(江苏汇联铝业有限公司,江苏 连云港 222000)

摘　要:近年来,国内外工业“高速、节能、轻量、安全”的发展趋势对铝合金零构件的性能要求进一步提高。过共晶铝硅合金具有更低的膨胀系数、更小的密度和更高的耐磨性,产品性能更加优异。其铸态组织主要由粗大的初晶硅和针状或层片状共晶体(α+Si)组成。使用 Cu-P 中间合金和镧铈稀土(La-Ce)变质处理,可以获得(17%Si)高铝硅合金及其产品。这些对于促进企业的高速发展和压铸技术进步具有一定的理论和现实意义。

关键词:高硅铝合金;变质剂;复合变质
中图分类号:TG146.2　　文献标识码:A　　文章编号:1000-8365(2021)01-0065-04

Research Status and Development Trend of High Silicon Aluminum Alloy Modification Treatment

HE Leidong, ZHONG Zhaojun, LI Pengpeng
(Jiangsu Huilian Aluminum Co., Ltd., Lianyungang 222000, China)

Abstract: In recent years, the development trend of "high speed, energy saving, light weight and safety" in domestic and even world industry has further improved the performance requirements of aluminum alloy zero components. The hypereutectic aluminum silicon alloy has lower expansion coefficient, smaller density, higher wear resistance and better product performance. As-cast structure mAlnly consists of coarse primary silicon and acicular or lamellar eutectic (α+Si) structure. Using Cu-P intermediate alloy and rare earth (La-Ce) modification treatment to obtAln (17%Si) high aluminum silicon alloy products, there is a broad market; it is of great theoretical and practical significance to promote the rapid development of enterprises and the progress of die casting technology.

Key words: high silicon aluminum alloy; modificator; complex modification

1　高硅铝合金变质的研究现状

过共晶 Al-Si 合金以其优良的性能而广泛应用于工业生产与生活领域,发挥着重要作用。但过共晶 Al-Si 合金的性能取决于合金中硅组织结构的形状及分布,由于 Si 含量高,在其高硅铝合金微观组织中存在粗大板片状初晶 Si 和长针状共晶硅结构会严重损害高硅铝合金基体,降低高硅铝合金切削加工性能和力学性能,阻碍过共晶 Al-Si 合金产品在工业生产和生活领域中的广泛应用[1]。因此,过共晶 Al-Si 合金 Si 相的变质处理成为研究和应用该类合金的关键问题。近些年来,国内外对过共晶 Al-Si 合金有过不少研究,取得了一定研究成果,但由于成本、工艺、生产效率及生产规模条件等原因的限制,很难在工业上大批量生产。目前,最常用、最有效的细化过共晶 Al-Si 合金中 Si 组织的工艺手段是变质处理。变质处理就是向合金中加入变质剂来改变合金中初生硅的尺寸以及形貌,从而提高其强度、塑性、耐磨性以及切削加工性能[2]。

国内外对过共晶 Al-Si 合金研究发现,IA 和 IIA 族元素(Na 和 Ce 等)是铝硅合金中共晶硅的有效变质剂,而高硅铝合金中初晶硅的变质过程主要由磷元素加入合金中来实现,目前,熔炼铸造所用的变质剂大多以磷元素为基体,包括赤磷、Cu-P 中间合金和磷盐等[3]。国外学者通过 Al-P-Cu 对铝合金初晶硅变质处理,取得良好的效果[4]。As(砷)、S(硫)以及 Be(铍)等对高硅铝合金初晶硅也具有一定的细化作用,但效果远达不到磷的。国内有学者发现在熔炼过程,变质剂 Al-P-Ti-TiC 中添加 Nd 元素能大幅度细化合金中的初晶硅和共晶硅。大量研究表明,稀土元素能够细化铝合金中的共晶硅[5]。

为了达到最佳变质效果,国内外不少研究者尝试复合变质剂研究。研究人员采用磷 - 稀土复合变质,并对变质细化后的合金微观组织和力学性能进行了测试分析,得出了变质后合金显微组织细化效

收稿日期:2020-09-09
作者简介:何磊东(1998-),甘肃会宁人,工程师.主要从事金属材料研发方面的工作.电话:13314189430,
E-mail:3025921979@qq.com

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

果非常明显，磷元素和稀土金属均有细化初晶硅的作用[6]。

变质剂是如何变质细化硅晶体的组织结构，近年来，关于变质元素原子抑制 Si 晶体界面增殖的方式有两种不同的论点：杂质诱导孪生论和 TPRE (Twin Plane Re-entrant Edge 孪晶面凹角台阶)生长抑制论。这两种论点分别建立在不同的 Si 生长方式的前提上论述：界面台阶生长机制和 TPRE 生长机制。除此以外，还提出了诸如三元共晶说、形核抑制说等理论[7]。

2 铝合金的分类及应用

图 1 为 Al-Si 合金二元相图。Al-Si 合金根据 Si 含量，可分为亚共晶 Al-Si 合金、共晶 Al-Si 合金和过共晶 Al-Si 合金。

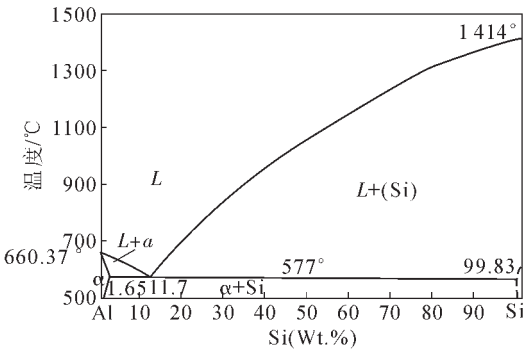


图 1 Al-Si 合金二元相图
Fig.1 Al-Si alloy binary phase diagram

(1)亚共晶 Al-Si 合金　亚共晶 Al-Si 合金，这类合金具有良好的铸造性能，中等的力学性能和良好的抗腐蚀性能。亚共晶铝硅合金中初生硅颗粒经常出现在合金中。随着冷却速度的增加，在亚共晶铝硅合金中等轴晶的大小和数量都有减少；此外，初生硅结构为八面体，双平面凹陷生长机制。如属于 Al-Si-Mg 系的 ZL101A 等，在工业中应用广泛。添加少量 Cu 元素后的 Al-Si-Cu 系合金，如 ZL105 等，抗腐蚀性能与 Al-Si-Mg 系合金相比较差，YL112 主要用于作压铸合金，其他合金用于精密铸造等[8]。

(2)共晶 Al-Si 合金　共晶 Al-Si 合金中硅质量分数为 10%~13%，Al-Si 合金二元相图是典型的共晶型相图，在室温下形成 α(Al)和 β(Si)两种相。硅铝合金凝固时在熔体先析出的 β 被称为初晶硅，当温度降至 577 ℃时，硅铝合金析出的 $\alpha+\beta$ 共晶体中 β 相被称为共晶硅。共晶 Al-Si 合金具有优良的流动性能和收缩性能，但力学性能和机加工性能较差[9]。

(3)过共晶 Al-Si 合金　Si 的质量分数一般超过 15%被称为过共晶 Al-Si 合金，市场存在一定的需求量。目前，对过共晶 Al-Si 合金有效变质细化、合金化以及使用性能与生产工艺性能正在国内外研究的热门课题。

这类合金随着 Si 质量分数的增加而密度减小，热膨胀系数降低、耐磨性和体积稳定性相应提高，结晶温度范围增大[10]。过共晶 Al-Si 合金铸态微观组织主要有粗大的初晶硅和针状或层片状共晶体(α+Si)组成，以及不同合金元素而形成的金属间化合物，如 Al_2CuMg 等，未经变质处理的过共晶铝硅合金力学性能很低，初晶硅和共晶体损害基体，产生局部应力集中，降低合金性能，不能满足生产和生活需求，需进一步变质细化处理，改变共晶硅形貌。

如 Si 含量达 21%左右的铝硅合金有 ZL117 等，主要是用作各类活塞的制造，但合金机加工困难，因此对于加工的刀具有严格的要求，成本相对较高，工艺复杂。

3 变质剂的选择

(1)钠变质　从 1920 年外国科学家有人提出 Na(钠)能作用于 Al-Si 合金，并且起到变质细化效果，人们开始对 Na 的变质细化铝硅合金的研究，最初的金属 Na 变质细化，后来逐渐变为钠盐。Na 的变质过程：认为熔炼中 Na 呈薄膜状能吸附在初晶硅相的表面，抑制 Si 晶胚在熔液中的生长速度，导致 β(Si)的生长速度低于 α(Al)的生长速度，按照孪晶凹谷机制生长，促使硅相改变生长方向，从而引起合金中硅相的细化和球化；变质效果好，无潜伏期[11]。

但是，金属 Na 变质剂在实践工业生产中暴露了一定的问题，如金属 Na 沸点低，97.81 ℃并且密度小，加入时易飞溅，变质有效时间短，通常就 30~60 min，且 Na 吸收率低，易产生缩松、气孔等缺陷。同时，还会影响工人的健康、操作设备及环境。

(2)磷变质　自从 1933 年，学者 Sterner-Rainer 指出 P(磷)可以变质细化共晶合金中的初晶硅后，开始研究有关 P 变质共晶铝硅合金的工艺。P 元素的变质机理：Al-Si 合金熔体加入变质剂 P 后能在高温下形成 AlP 化合物，均匀地分布在 Al-Si 合金熔体中，AlP 化合物与 Si 都为同一种结构组织，金刚石点阵结构，且它们的晶格常数十分相似，在合金结晶过程中，AlP 作为异质核心。故 AlP 作为初晶硅的异质形核核体，因此能变质细化初晶硅。P(磷)元素对初晶硅具有良好的变质作用，是过共晶 Al-Si 合金中应用最广泛的变质剂。

P 变质过共晶 Al-Si 合金，持续时间长，过共晶

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Al-Si 合金重熔性好，变质效果明显，变质后合金具有低的热膨胀系数、良好的体积稳定性以及精良的切削加工性。实际生产中过共晶 Al-Si 合金常用含 P 变质剂有磷(赤磷)、含磷的中间合金(Cu-P、A1-P 等)和磷盐($PNCl_2$ 等)。但赤磷的燃点低，为 260 ℃，不易存放和运输，且变质时反应剧烈，生成大量反应渣腐蚀铝衬，同时生成大量有毒的烟雾，严重污染环境和损害操作工人的身体健康。含磷的中间合金熔点高，且容易沉淀偏析[12]。

临界含磷量与合金熔体的夹杂含量密切相关，主要与 Ca、Na、H 以及氧化夹杂含量有关。Ca 含量低于 100×10^{-6} 时，临界 P 加入量的经验公式(1)：

$$P(\%)=(0.78Ca+0.60Na+0.005)/100 \quad (1)$$

注：最低变质温度经验公式(2)：

$$T(℃)=23\times w_{Si}+357 \quad (2)$$

(3)锶变质　上世纪 60 年代研究人员发现 Sr(锶)能变质铝合金细化硅相，关于锶的变质机理，Al-Sr 中间合金溶解后释放 Sr_4Al 化合物，Sr_4Al 与熔体中的 Si 元素反应生成 Sr_2Si_2Al 和 Sr。溶液中 Sr 能吸附在硅相的生长台阶上，结晶时抑制 Si 晶胚的快速生长，变质铝合金细化硅相。不仅可以改变硅相的形貌特征，而且抑制枝晶的生长增加形核，细化晶粒，提高合金的强度等力学性能。锶变质用量小，维持时间长，重熔性好，变质温度范围广、变质效果显著，并且不污染环境，不腐蚀设备工具等的优点[13]。但 Sr 元素会会导致熔体吸氢，引起 Al-Si 合金组织疏松等缺陷。

(4)稀土变质　稀土用于 Al-Si 类合金的变质处理最早出现在国外，如德国在第二次世界大战时铝合金中加入稀土金属用于制造发动机、内燃机的零件。20 世纪 60 年代国内才开始在稀土方面的研究和应用，但稀土用于 Al-Si 类合金的变质处理发展较快。因稀土所含 17 个元素，故变质机理复杂。稀土变质作用：晶粒细化处理，主要用来细化 α(A1)晶粒，熔炼时与铝及铝液中的 Fe、Si 等可形成高熔点的细小化合物，化合物能够非自发形核的作用，使晶粒得到细化；共晶体变质；改善杂质相组织或消除易溶杂质相，如改变粗大富铁；除气精炼，可使铝液中氢含量明显减少，针孔率降低。

稀土元素的变质能力随原子半径变化而变化，半径减小而变质能力降低，半径减小到 Er(铒)Y(钇)就不再具有变质能力。Re 的变质作用对冷速敏感，金属型铸件比较适合。多数研究认为，Re 的适宜加入量为 0.8%~1.2%，此时共晶硅由粗针状细化为短杆状或球粒状，变质后抗拉强度可增加 15%~20%，相对伸长率增加 1.5~2.0 倍[14]。稀土除了以中间合金形式加入外，人们还研究了以稀土盐(如氯化稀土)进行变质处理的技术，稀土盐变质比中间合金变质具有稀土加入量少、工艺简便、变质效果好、生产成本低、无污染、稀土元素不易产生偏聚等优点，值得推广应用[15]。

稀土元素变质是铝硅类合金优异的绿色变质剂。稀土金属不仅在铝硅类合金变质细化、净化熔体、降低含气量、夹杂物含量和线膨胀系数、提高铝硅类合金常温和高温力学性能等多方面的良好作用，而且能熔入铝硅类合金基体中起固溶强化的作用，有利于提高合金的综合性能。稀土对铝硅类合金的添加处理工艺过程简单、易操作和对环境无任何污染。目前我国稀土资源排列世界前茅，快速开发稀土在铸造铝合金中的应用，将进一步推动经济建设。

(5)复合变质　单变质元素有各自的优点，但都具有一定的局限性，如 P 可以细化初晶硅，但不能使共晶硅变质；稀土元素明显细化共晶硅。由于复合变质可以克服单一变质剂的缺点，故研究复合变质会具有非常重要的意义。

为了达到最佳变质效果，国内外尝试复合变质剂研究。研究人员采用磷–稀土复合变质 Al-Si(Si 含量 21%)合金，并对变质细化后的合金微观组织和力学性能进行了测试分析，得出了变质后合金显微组织细化效果非常明显，结果表明：变质后合金显微组织细化效果明显，磷和稀土均有细化初晶硅的作用，且磷的细化作用较强[16,17]。此外，关于铸造 Al-Si 合金复合变质处理的研究还有很多，如钠–钡变质；磷–锶变质；磷–铜变质；磷–砷变质等[18]。

目前研究复合变质组合元素及变质机理如表 1 所示。

4　高硅铝合金变质处理的发展趋势

过共晶 Al-Si 合金的变质机理、变质工艺、变质能力、各变质元素之间的相互作用、显微组织和力学性能之间的关系将是一个新的研究方向。在现有基础研究下，应选择低成本、效果好、无污染的长效新型绿色变质剂。除了研究新的绿色变质剂以外，变质处理技术还朝着复合变质，以及与相应技术手段，如流体雾化法、电磁搅拌技术等相结合共同细化过共晶 Al-Si 合金方向发展。

未经变质处理的过共晶铝硅合金中存在着粗大的初晶硅和粗大的针状或层片状共晶硅。经变质处理过共晶 Al-Si 合金是一种具有密度小、热膨胀系数低、体积稳定性好、导热性能好、耐磨以及耐高温

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 复合变质组合元素及变质机理
Tab.1 Composite modification elements and their modification mechanism

复合变质剂类别	变质机理
Na-Sr	Na 与 Sr 复合变质机理与 Na、Sr 单独变质一致，Na 与 Sr 复合可以克服 Na、Sr 单独变质的缺点，缩短了 Sr 变质所需的孕育期、延长 Na 变质持续时间、增强合金重熔性等
Na-Ba	Na、Ba 组成的复合变质剂，可以解决 Na 变质剂衰退问题，以及 Ba 变质剂存在的潜伏期问题。具有长效性和重熔性，从而增强合金性能
RE-P-Sr	RE、P、Sr 变质剂有各自的变质特点及效果，三种元素复合变质可以兼具 P-RE 及 P-Sr 复合变质的优点，细化初晶硅组织、使共晶硅由粗大的条状及片状变为珊瑚状、延长变质有效时间
Cu-P 及稀土	加入复合变质剂后，其中 P 后能在高温下形成 AlP 化合物，弥散分布在 Al-Si 合金熔体中，在合金结晶过程中，AlP 作为异质核心。能变质细化初晶硅，稀土对于共晶硅形貌和尺寸的影响更为明显。磷与稀土的共同变质处理结果，可同时实现对初晶硅和共晶硅细化与形貌的改变
Al-P 及稀土	类似于 Cu-P 变质机理

等性能特点。使用 Cu-P 中间合金及镧铈稀土(La-Ce)进行复合变质处理，获得(17%Si)过共晶铝硅合金产品，极有发展前途的铝合金材料，存在广阔的市场。

参考文献：

[1] 乔进国. Al-P-Si 中间合金及其变质处理技术的研究 [D]. 济南：山东大学, 2005.

[2] 陈振明，赵海东，陈学文，等. ADC14 挤压铸造件中 Si 偏析的原因分析[J]. 压力铸造，2013，33(8): 743-745.

[3] 孙晓东，郭建，黄小婷. 过共晶铝硅合金的研究进展[J]. 铸造技术，2017，38(4): 26-29.

[4] 杨伏良，甘卫平，陈招科. 高硅铝合金几种常见制备方法及其细化机理[J]. 材料导报，2005，19(5): 42-43.

[5] 徐永强. 合变质处理对过共晶铝硅合金组织及性能的影响[D]. 吉林大学，2014.

[6] 石凯. 稀土细化半固态 ZL101 铝合金研究[D]. 赣州：江西理工大学，2009.

[7] 赖华清. 稀土在铸造铝合金中的作用 [J]. 热加工工艺，2001，1(5): 37-39.

[8] 汪立亮，徐寅生. 活塞材料的应用及新材料的开发[J]. 汽车工艺与材料，1998，3(9): 22-24.

[9] 曾勇. 过共晶铝硅合金变质处理的热分析技术研究[D]. 武汉：华中科技大学，2009.

[10] 张士林，任颂赞. 简明铝合金手册[M]. 上海：上海科学技术文献出版社，2000.

[11] 王祝堂，田荣璋. 铝台金及其加工手册[M]. 长沙：中南工业大学出版社，1989.

[12] 曹国剑，左锋，李艳春，等. 铝硅合金变质的研究进展[J]. 材料导报，2012，26(17): 112-115.

[13] 仲召军，李龙，周德敬. 铸造 Al-Si 合金细化变质处理技术的研究进展[J]. 铸造，2016(3)：242-246.

[14] Knuutinen A, Nogita K, McDonald S D. Modification of Al-Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb[J]. Journal of Light Metals, 2001, 4(1): 229-240.

[15] He K, Yu F, Zhao D. Effect of phosphorus modification on the microstructure and mechanical properties of DC cast Al-17.5Si-4Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni alloy [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2009, 62 (4-5): 367-371.

[16] Wu Y, Wang S, Li H. A new technique to modify hypereutectic Al-24% Si alloys by a Si-P master alloy [J]. Journal of Alloys and-Compounds, 2009, 477(1): 139-144.

[17] 姚启均. 金属力学性能试验常用数据手册[M]. 北京：机械工业出版社，1994.

[18] 陈潇潇. 高硅铝合金连接性能的试验研究[D]. 合肥：合肥工业大学，2012.

技术资料邮购

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

本书由西安理工大学魏兵教授编著。共8章：1 铸铁件均衡凝固与有限补缩；2 铸铁件冒口补缩设计及应用；3 压边浇冒口系统；4 浇注系统大孔出流理论与设计；5 铸件均衡凝固工艺；6 铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7 浇注系统当冒口补缩设计方法；8 铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页。

特快专递邮购价：280元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071　　技术咨询：13609155628

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net