

文章编号:1000-582X(2005)06-0048-04

ZLD11 铝合金晶粒细化分析*

蒋汉祥, 苒清华, 郭红, 赵奇强, 马立华, 蔡华虎

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

摘要:以 ZLD11 铝合金为研究对象, 通过添加 Sr 来改变 ZLD11 铝合金的晶粒度, 以达到细化晶粒的目的. 介绍了 ZLD11 铝合金中元素的性质及作用, ZLD11 铝合金的熔炼方法. 以 AlSr 合金的形式加入熔体中, 按照 Sr 的加入量占成品合金的 0.04%, 0.06%, 0.08% 以及 0.10% 来改变 ZLD11 铝合金的晶粒度, 通过观察金相照片和测定晶粒度, 来寻求合理的 Sr 的加入量, 结果表明: 采用 X 金属模铸造和用 AlSr 作为变质剂可以使 ZLD11 的晶粒细化, 当 Sr 的加入量为 0.08% 时, 细化晶粒效果最好.

关键词: ZLD11 合金; AlSr 合金; 细化晶粒; 变质剂

中图分类号: TG29

文献标识码: A

ZLD11 合金属于 Al-Cu-Mg-Si 系合金, 可锻、可铸, 具有优良的耐磨性, 耐热性及耐腐蚀性能. 某厂生产的该合金欲用于飞机发动机喷头, 但由于心部晶粒度没有达到要求 ($\leq 100 \mu\text{m}$), 共晶硅粗大, 影响力学性能, 故需对其进行细化晶粒处理. 本实验的设备为中频感应炉及石墨坩埚, 铸模采用某种金属坩埚. 熔炼中为了减少合金元素的烧损, 使用了冰晶石作覆盖剂. 通过测量成品的晶粒度, 从而寻求铈的合理加入量.

1 ZLD11 铝合金中元素的性质及作用

铝在空气中很快形成一层致密的氧化铝薄膜, 它的晶格是面心立方体, 密度 2.7 g/cm^3 , 熔点 $660.1 \text{ }^\circ\text{C}$; 沸点 $2520 \text{ }^\circ\text{C}$; 热导率 $238 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 抗拉强度 $90 \sim 120 \text{ N/mm}^2$; 延伸率 $11\% \sim 15\%$; 布氏硬度 HB24~32. 铝的导电性、导热性好, 但强度低, 通常需要加入一定量的合金元素 (如 Si、Cu、Mg、Mn 等) 制成铝合金^[1].

镁的密度 1.738 g/cm^3 , 熔点 $651 \text{ }^\circ\text{C}$; 沸点 $1107 \text{ }^\circ\text{C}$; 热导率 $153.66 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 抗拉强度 $177 \sim 186 \text{ N/mm}^2$, 延伸率 $6\% \sim 8\%$; 布氏硬度 HB30~35. 镁与铝、锌、锰等构成合金, 具有机械强度高, 化学稳定性高和抗腐蚀性性能好的特点.

铜的密度 8.89 g/cm^3 , 熔点 $1083 \text{ }^\circ\text{C}$; 沸点 $2595 \text{ }^\circ\text{C}$; 热导率 $393.57 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 抗拉强度 $150 \sim 200 \text{ N/mm}^2$; 延伸率 $15\% \sim 25\%$. 铜的导电性能非常好, 其合金具有优良的导电、导热性, 良好的抗蚀性、耐磨性及足够

的机械性能.

硅质硬而脆, 密度 2.4 g/cm^3 , 熔点 $1420 \text{ }^\circ\text{C}$; 沸点 $2355 \text{ }^\circ\text{C}$; 比热 $7.04 \times 10^2 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$; 硅与铝可形成合金, 与氧生成 SiO_2 和不稳定的一氧化硅 SiO .

2 ZLD11 铝合金的熔炼方法

2.1 细化晶粒的方法

常用的方法有激冷法和添加变质剂^[2].

激冷法: 就是金属熔体在冷却速度为 $10^4 \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 时进行冷却凝固, 以获得亚稳定相的方法.

某厂生产 ZLD11 铝合金, 采用国外先进的设备, 其冷却速度 R 是固定的, 因此, 不能采用提高冷却速度的方法来细化晶粒.

2.2 变质剂的选择

常用变质剂有 Na、Sr、Sb. Na 的变质能力强, 但变质有效期短; Sb 变质有效期长, 但变质能力差; Sr 的变质能力介于二者之间, 其变质有效期长. 综合考虑, 选用 Sr 变质. 但由于 Sr 价格较贵, 高温下金属铈烧损严重, 为了提高铈的利用率, 选用 AlSr 合金作变质剂.

2.3 原材料的准备

本实验采用 Al 块、AlSi₂₀ 合金、AlCu₄₀ 合金、Mg 锭、Ni 块为熔炼原料, AlSr₁₀ 合金为变质剂, 冰晶石为覆盖剂.

* 收稿日期: 2005-02-20

作者简介: 蒋汉祥 (1943-), 男, 江苏丹阳人, 重庆大学教授, 从事有色金属冶金和钢铁冶金的教学与科研工作.

Sr 的加入量分别为合金重量的 0.04%、0.06%、0.08% 以及 0.10%; 冰晶石作覆盖剂, 其加入量约占原料重量的 5%。

2.4 熔铸的方法

铝合金的比重小, 铸件质量轻, 采用中频感应炉熔炼, 金属模铸锭。

2.5 熔炼的温度

铝液中的氧化物夹杂的比重和铝液相近, 因此合金的粘度较大, 提高熔炼温度, 可降低粘度, 有利于氧化物夹杂的除去。但是, 熔炼温度越高, 合金吸氢倾向越大, 容易产生气孔和氧化物夹杂等冶金缺陷, 因此, 温度亦不宜太高。试验温度为 730 °C 左右^[3-4]。

2.6 熔炼的时间

熔炼时间过长, 铝液温度过高, 合金吸氢倾向增加, 氧化物夹杂含量越高, 产生的气孔越多, 降低合金的综合性能, 且合金元素烧损率增大。熔炼时间太短, 铝液温度低, 粘度大, 氧化物夹杂不易除去, 合金元素分布严重偏析。为了获得合格产品, 熔炼时间选用 40 ~ 50 min。

熔炼设备采用 ZG-0.01 型中频感应炉, 本试验采用间歇式操作。

2.7 配料的计算

本实验以 Sr 加入量为成品合金的质量百分含量进行配料。见表 1 所示。

炉数	配料表						Σ
	AlCu ₄₀	AlSi ₂₀	Ni	Mg	AlSr ₁₀	Al	
1	8.08	252.63	3.25	4.94	1.71	141.34	411.95
2	8.08	252.63	3.25	4.94	2.57	140.56	412.03
3	8.08	252.63	3.25	4.94	3.43	139.77	412.10
4	8.08	252.63	3.25	4.94	4.28	139.00	412.18

说明: 第 1 炉 Sr 加入量为 ZLD11 铝合金成品含量的 0.04%, 第 2 炉为 0.06%, 第 3 炉为 0.08%, 第 4 炉为 0.10%, 单位为 g。

2.8 实验的主要步骤

1) 筑炉。清除石墨坩埚内壁的残留物后, 将石墨坩埚放于感应炉内, 砌筑密实, 而后通电烘干, 并预热至 150 ~ 200 °C。

2) 洗炉。为了防止石墨坩埚内的夹杂物影响产品质量, 应熔炼 1 炉纯铝来洗炉。

3) 加料熔炼。按照准备的 4 炉原料, 依次熔炼 ZLD11 合金。熔炼过程中的加料顺序如下:

Al 块、冰晶石、Ni、AlCu₄₀ 合金、AlSi₂₀ 合金、Mg 锭、AlSr₁₀ 合金。

加入冰晶石覆盖剂, 使其在合金液表面形成覆盖层, 避免合金液吸气及氧化, 以减少合金的氧化烧损, 防止氧化物夹杂以及气孔的形成, 减少 ZLD11 成品铝合金的冶金缺陷, 提高其机械性能^[5]。

加料顺序是基于合金元素加入量、氧化性和易熔性等因素综合考虑, 加料的规则一般是先加基体金属和难熔物质, 再加易熔物质, 以缩短熔炼时间。因铝锭的加入量大, 故应先加入炉内, 使其快速熔化形成熔池, 因其易氧化, 因此应随之加入冰晶石覆盖剂。再加入难熔的 Ni, 随后是 AlCu₄₀ 合金、AlSi₂₀ 合金、Mg 锭, AlSr₁₀ 合金作为晶粒细化剂, 因极易烧损, 所以最后加入, 以达到良好的晶粒细化变质效果及较高的镓回收率^[5-6]。

4) 出炉。炉料熔炼完毕后, 将合金液快速倒入 X 金属模中。

5) 凝固成型。合金自然冷却或强迫冷却凝固后从模中倒出。

3 实验数据

4 个 ZLD11 合金试样中, 表 2 中的 2 号与 3 号表面质量最好, 故作全分析, 1 号、4 号分析了 Sr 含量。合金化学成分、合金晶粒度 D_n 和镓回收率 η_{Sr} 分别见表 2、表 3 和表 4。

表 2 合金化学成分

样品号	Cu	Mg	Si	Fe	Ni	Sr	Al
1	—	—	—	—	—	0.035	—
2	0.80	1.12	12.2	0.41	0.81	0.052	余量
3	0.82	1.08	11.7	0.40	0.81	0.074	余量
4	—	—	—	—	—	0.091	—

表 3 合金晶粒度

样品号	心部		边缘	
	D_n 自然冷却	D_n 水冷却	D_n 自然冷却	D_n 水冷却
1	241	218	203	182
2	203	182	170	156
3	101	83	85	64
4	143	126	121	95

表 4 镓回收率

样品号	η_{Sr}	样品号	η_{Sr}
1	86.34	3	89.47
2	85.95	4	90.10

4 结果分析

1) 表 2 中的 2 号和 3 号试样表面质量好, 没有明显的冶金缺陷; 而 1 号和 4 号试样有较大的针孔。其原因是: 炉料含有水, 熔炼前未烘干; 冰晶石熔化后未能

及时形成覆盖层,导致合金吸氢倾向增加。

2) 由表2可以看出,2号和3号试样中硅量均小于12.6%,由前文所述,合金组织中没有初晶硅生成,有利于晶粒细化.由表3可以看出,3号试样晶粒度符合ZLD11合金的要求。

3) 由表4可以看出,Sr的回收率高达85%以上,可见,采用AlSr变质剂,Sr回收率较高。

4) 由表3可知,Sr的加入量由0.04%增加到0.08%时,在水冷却的条件下合金心部的晶粒度由218 μm 降至83 μm ,边缘晶粒度由182 μm 降至64 μm .然而当Sr的加入量为0.10%时,心部晶粒度增加到126 μm ,边缘晶粒度也增至95 μm 。

a. 随着Sr的增加,合金的晶粒细化,当Sr的含量增加到某一值时,合金的晶粒度有加粗的趋势.这是因为:加Sr量的临界值为0.07%,当Sr含量超过临界值后,只有当凝固速度 >4 mm/h,Si相优先生成而由于吸附Sr而难以生长,所以导致Si相的微细化.但当凝固速度 <2 mm/h时,吸附的Sr不能阻止Si相生长因而Si相将粗化^[7-8]。

b. 由表3还可见,3号试样晶粒度最小,其Sr加入量为0.08%,因其易烧损,3号试样Sr含量为0.072%,又因Sr的分析误差,所以合金Sr的含量并未超过临界值。

c. 通过心部和边缘的比较,可以看出,同一个合金心部的晶粒比边缘大.例如,3号试样的心部为101 μm ,而边缘为85 μm .这是由于合金边缘的冷却强度比它的心部大的缘故。

d. 本试验所得到的4个合金的晶粒度,3号合金完全符合要求。

通过添加Sr可以减少Si和液相界面的自由能,Sr在Si相表面的吸附会阻止晶粒长大,但凝固速度很低的时候,吸附的Sr不能够阻止Si相的生长,只有当凝固速度很大时,Si相受Sr的影响,导致Si相的微细化。

5) 金相照片的分析。

图1-4表示合金心部的SEM图像,图3中共晶边界区大颗粒为Si相,左边界区尺寸较小的颗粒为 Mg_2Si 相;图4中网状结构组织为 $\alpha + \beta + \text{Mg}_2\text{Si}$.由图1-4可见,图1、图2和图4中存在网络状的组织,它是 $\alpha - \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$.图3中网络状的组织已经消失,共晶Si呈现出细小的纤维状,在共晶团边界区域,出现了尺寸大于共晶团内Si纤维的颗粒相,它是 Mg_2Si ,它的尺寸比网络中的明显减小,数量也变少.在图4

中,又出现了网络状,可知,随着Sr量的增加,合金的晶粒不断细化,当Sr增加到一定程度时,它将变粗。



图1 Sr加入量为0.04%时的SEM图像($\times 100$)

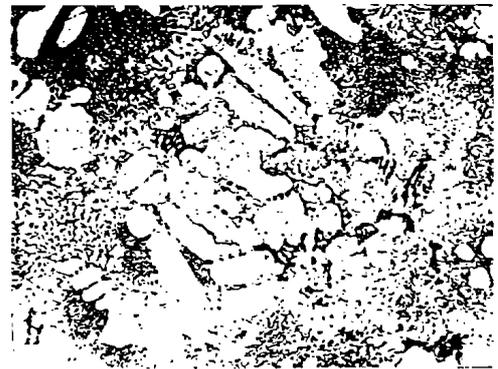


图2 Sr加入量为0.06%时的SEM图像($\times 100$)



图3 Sr加入量为0.08%时的SEM图像($\times 100$)



图4 Sr加入量为0.10%时的SEM图像($\times 100$)

5 结 论

由以上分析可以得出如下结论:

- 1) 采用 X 金属模铸造,可以得到成分符合 ZLD11 合金要求的产品.
- 2) AlSr 中间合金是生产 ZLD11 合金有效的变质剂.
- 3) 随着 Sr 含量的增加,合金的晶粒不断细化,当 Sr 含量超过某一个临界值时,在相同的凝固速度的条件下,合金的晶粒将粗化.
- 4) 对同一个合金来说,它心部的晶粒总是比边缘的要粗大.
- 5) 本试验添加 0.08% Sr 时,ZLD11 合金晶粒细化效果最佳.考虑到 AlSr 价格较贵,Sr 的加入量以 0.075% ~ 0.08% 为宜.

参考文献:

- [1] 王利民. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京:国防工业出版社,1980.
- [2] 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,2000,20(9):512-515.
- [3] 魏朋义,傅恒志. 熔体温度对快凝 Al-Si 过共晶合金条带微观组织及性能的影响[J]. 金属学报,1996,35(8):817-821.
- [4] 王祝堂. 铝材及其表面热处理手册[M]. 南京:江苏科学技术出版社,1991.57-59.
- [5] 施廷藻,王玉玮. 铸造实用手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1994.807-810.
- [6] 曾光廷. 材料成型加工工艺及设备[M]. 北京:化学工业出版社,2001.12-13.
- [7] 宋基敬. 过共晶 Al-Si 合金新型细化剂的研究[J]. 轻金属,1993,25(9):484-489.
- [8] ZHU XIAN. Aluminium Smelting—Present Situation and Challenges[J]. Aluminium,1999,18(3):54-58.

Analysis on Refining the ZLD11 Nuclear

JIANG Han-xiang, CHANG Qing-hua, GUO Hong, ZHAO Qi-qiang,
MA Li-hua, CAI Hua-hu

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The ZLD11 alloys containing Sr have been prepared by adding AlSr master alloy and the refinement effect of Sr on the microstructure are investigated with different contents of Sr in the finish alloys such as 0.04%, 0.06%, 0.08% and 0.10% Sr to change the grain size of ZLD11 alloy in mass, both microstructure observation and grain size statistical analysis have been used to discover the proper additions of Sr. The effects of the main alloying elements on properties of ZLD11 alloy, as well as the smelting process are introduced. The results indicate that AlSr master alloy as a crystal refiner with X metal mold casting process has an effective grain refinement for ZLD11 alloy, the best refinement effect were obtained with addition of 0.08% Sr.

Key words: ZLD11 alloy; AlSr alloy; refine the nuclear crystal; crystal refiner

(编辑 李胜春)