

A356.2 合金 Sb 变质特点及其组织演变

陶修坤 方 伟 刘露露 芦一凡 尹振兴

(安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243000)

摘 要 向 A356.2 合金中添加 1.5%、2.5%、5% 和 8% (质量分数, 下同) 的 Al-4Sb 中间合金进行变质处理, 以探究 Sb 变质对 A356.2 组织的影响。结合 OM、SEM、XRD、DSC 和 ICP 等手段, 研究了不同 Sb 浓度对 A356.2 组织形貌的影响。利用 Image Pro Plus 软件得到变质元素浓度与初生 α -Al 相及共晶 Si 相形貌、尺寸的定量关系。结果表明, 随着 Sb 浓度增加, α -Al 从粗大的树枝晶逐渐转变为球状等轴晶, 共晶 Si 从片状或块状, 逐渐变为树枝状或纤维状, 经过热处理后进一步变为点状或短棒状。当 Al-4Sb 的添加量达到 5% 时, 铝合金中 Sb 的浓度为 810 mg/L, 变质效果最佳。当 Sb 浓度超过 810 mg/L 时, 会出现过变质现象。重熔之后合金中 Sb 的浓度几乎不变, 组织形貌变化不明显, 表现出良好的长效变质效果。

关键词 A356.2 合金; Sb 变质; T6 热处理; 凝固组织

中图分类号 TG146.21

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240166

Characteristics and Microstructure Evolution of Sb Modified A356.2 Alloy

TAO Xiukun, FANG Wei, LIU Lulu, LU Yifan, YIN Zhenxing

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243000)

Abstract: 1.5%, 2.5%, 5% and 8% Al-4Sb master alloys were added to A356.2 alloy to investigate the effect of Sb element on the microstructure of A356.2. The influence of different Sb concentrations on the morphology of A356.2 alloy was analyzed by combining OM, SEM, XRD, DSC, ICP. The quantitative relationship between the concentration of modification elements and the morphology or size of primary α -Al phase and eutectic Si phase was obtained using Image Pro Plus software. The results reveal that as the Sb content increases, α -Al is gradually transformed from coarse dendritic crystals to spherical equiaxed crystals, while eutectic Si is gradually converted from sheet-like or block-like to dendritic or fibrous, and further transformed into point-like or short-rod shape after heat treatment. With the Al-4Sb content reaching 5%, Sb concentration in the aluminum alloy is 810 mg/L, and the modification effect is desirable, while superdeterioration occurs when Sb concentration exceeds 810 mg/L. After remelting, Sb concentration in the alloy remains stable with little change in microstructure, indicating desirable long-term modification effect.

Key Words: A356.2 Alloy, Sb Modification, T6 Heat Treatment, Solidification Structure

A356.2 合金为亚共晶 Al-Si 合金, 具有优良的铸造性能、气密性、抗腐蚀性能及低热膨胀系数, 被广泛应用于交通工具领域, 特别是汽车轮毂生产。在 Al-Si 合金铸造生产中, 共晶 Si 相的形态、大小与分布很大程度上决定了合金的力学性能, 随着 Si 含量的升高, 基体中出现大量共晶 Si^[1-2]。共晶 Si 表现为粗大的板片、针片状等, 这些组织的尖端和棱角部位会出现明显的应力集中, 严重割裂 α -Al 基体, 使合金的铸造性能和力学性能下降^[3]。为满足 A356.2 合金在汽车领域的使用要求, 在熔炼过程中进行变质处理, 结合热处理工艺, 以

最大程度改善合金的铸态组织形貌, 提高其力学性能。

变质处理是改善 Al-Si 合金组织性能的有效方法^[4-5], 工业上常用 Na、Sr 等变质剂来改善合金的组织与性能。Na 变质剂成本低、变质效果好, 但是有效时间短, 腐蚀坍塌并产生有毒气体, 且过多加入会出现过变质现象。Sr 变质有效时间长, 无腐蚀作用、变质效果好。但 Sr 的价格贵、容易吸气且变质潜伏期长。Sb 变质剂可反复重熔而不影响其变质效果, 属于长效变质剂, Sb 化学性质极不活泼, 在熔体中烧损极少, 同时熔体的吸气倾向不受影响, 变质无潜伏期^[6], 但因 Sb 变质

收稿日期: 2024-04-19; 修订日期: 2024-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52061011)

第一作者简介: 陶修坤, 男, 2000 年出生, 硕士研究生, E-mail: 2624596458@qq.com

通信作者: 尹振兴, 男, 1973 年出生, 副教授, E-mail: zhenxingyin@ahut.edu.cn

引用格式: 陶修坤, 方伟, 刘露露, 等. A356.2 合金 Sb 变质特点及其组织演变[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(5): 743-749.

TAO X K, FANG W, LIU L L, et al. Characteristics and microstructure evolution of Sb modified A356.2 alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(5): 743-749.

对冷却速度很敏感,一般只在金属型铸造使用^[7-8],且 Sb 和 Na、Sr 会互相形成化合物,削弱变质效果,因此不能与 Na、Sr 变质剂混合使用。另一方面我国 Sb 资源丰富、价格便宜,挖掘其应用潜力对于促进有色金属资源的开发和高效利用,提高资源产品的技术含量,具有积极意义。Sb 对共晶、亚共晶 Al-Si 合金的变质效果在很多研究中已经得到证实。王锋等^[9]研究了 Sb 变质剂对 Al-6Si 合金中组织性能的影响,发现变质剂的添加量是影响变质效果的最大因素;刘东洋等^[10]分析总结了 Sb 在 Al-Si 合金中的作用,Sb 对 Al-Si 合金中的初生 α -Al 枝晶和共晶 Si 都有影响,Sb 会形成 AlSb、Mg₃Sb₂ 等从而导致 Sb 过变质;唐鹏等^[11]研究了不同 Sb 含量对 Al-20Si 合金组织和力学性能的影响,并分析了 Sb 对初生 Si 的变质机理;王一浩^[12]研究了 Sb 对 Al-8Si-0.6Mg 合金中共晶 Si 的影响,发现 Sb 对共晶 Si 的变质效果随凝固速度增加而增强。以上研究是从二维角度研究 Sb 对 Al-Si 合金共晶 Si 的影响,没有进一步从三维角度研究共晶 Si 的变化。

为了深入了解 Sb 对 Al-Si 合金的变质作用,选用 Al-4Sb 作为 A356.2 合金的变质剂,系统分析 Sb 对 A356.2 合金微观组织的变质效果及特点,研究 T6 处理对已变质合金 Si 相球化行为的影响,讨论变质元素在重熔过程中的浓度残留与组织遗传性的关系,为实现 A356.2 合金的再生利用提供参考。

1 试验材料与方法

试验材料为 A356.2 合金,化学成分(质量分数,下同)为:7.10% 的 Si,0.35% 的 Mg,0.113% 的 Fe,0.13% 的 Ti,余量为 Al。试验用变质剂为 Al-4Sb 中间合金。将 A356.2 合金放置于石墨黏土坩埚内,在坩埚电阻炉中进行熔炼并升温至 740 ℃,保温 10 min,进行表面扒渣,加入变质剂静置保温 10 min 后,720 ℃ 左右时浇注于金属型中($\phi 30$ mm $\times$ 110 mm)。从距铸锭底部 20 mm 中心处截取尺寸约为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的试样。试样经机械磨抛后,用 Keller 试剂(配比为 190 mL H₂O+5 mL 的 HNO₃+3 mL 的 HCl+2 mL 的 HF)进行二维和三维形貌的腐蚀,以便观察组织形貌。将试样块在坩埚电阻炉中进行 T6 热处理,热处理工艺参数见表 1。把经过 Al-Sb 变质,未热处理的合金锭在 740 ℃ 下进行重熔,待合金全部熔化后保温 10 min,扒渣后浇注于相同的金属型中,同样的熔炼工艺和铸造条件下进行二次重熔,取样及处理试样同变质后处理方法一样。

表 1 试样热处理工艺参数

Tab.1 Heat treatment process parameters for specimens

固溶处理			时效处理		
加热温度/℃	保温时间/h	冷却介质及温度/℃	加热温度/℃	保温时间/h	冷却介质及温度/℃
540	3	水冷,60~70	170	3	空冷,25

试样微观组织分析依据 GB/T 3246.1-2024 进行,采用 Leica DMI3000M 光学显微镜、JSM-6490LV 高低真空扫描电镜观察合金的宏观 α -Al 枝晶组织及共晶 Si 的二维、三维形貌。对于 α -Al 枝晶,主要选择枝晶比例及二次枝晶臂间距对其进行定量描述。 α -Al 枝晶比例以其所占的面积分数表示,具体统计方法为:50 倍下,随机选取金相试样 5 个不同视场,用金相显微镜拍摄金相组织,此时共晶区域腐蚀后发黑,而 α -Al 枝晶基本未变。基于 Image Pro Plus 软件,根据 α -Al 与共晶区域的颜色差异,统计 α -Al 枝晶的面积分数。与之类似,选取 50 倍下不同视野内较为明显的二次枝晶臂,采取截线法并结合 Image Pro Plus 对二次枝晶臂间距(SDAS)进行测量。对于共晶 Si,以共晶 Si 的平均长度、宽度来衡量变质效果,三维下的立体形貌更能反映出 Si 的真实尺寸,因此在深腐蚀 SEM 观察下进行 Si 尺寸的定量统计。X 射线衍射分析(XRD)试验依据 GB/T 1.1-2009 执行,采用 D8 Advanced 型 X 射线衍射分析仪。差示扫描量热(DSC)试验依据 GB/T 13464-2008 执行,采用 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪。电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP)检测试验依据 GB/T 30903-2014 进行,采用 Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪,可检测 mg/L 级微量变质元素浓度。称取 0.1 g 合金粉末,加入 3 mL HF、1 mL H₂O₂,在铂金坩埚中加热消解至澄清,后定容至 100 mL 取样检测。

2 试验结果分析

2.1 变质剂 Al-4Sb 及变质前后 A356.2 的物相组成

图 1 为 Al-4Sb 中间合金和 A356.2 变质前后的 XRD 分析结果。可以看出,Al-4Sb 合金中主要存在

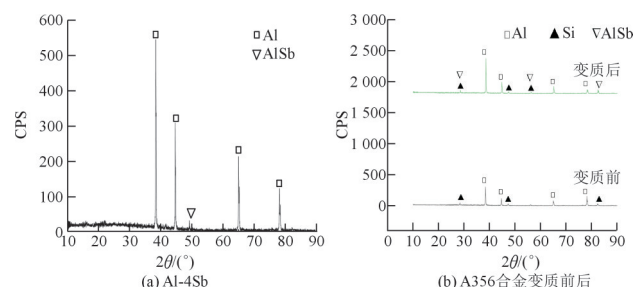


图 1 Al-4Sb 中间合金和 A356.2 变质前后的 XRD 分析

Fig.1 XRD patterns of Al-4Sb master alloy and A356.2 alloy before and after modification

Al相及AlSb相,由于Sb含量仅在4%左右,所以AlSb峰不明显。变质前A356.2物相主要由Si相和Al相组成;变质后,A356.2物相主要由Al相、Si相和AlSb相组成,说明Sb在合金中的存在形式是AlSb相。

2.2 Sb 浓度对 A365.2 合金组织的影响

图2为不同Al-4Sb添加量下A356.2合金的显微组织,表2为Sb元素浓度与 α -Al特征参数的定量统计结果,图3为Sb实际浓度对 α -Al特征参数的影响。从图2中可以看出,随着Sb含量不断增加, α -Al由典型的粗大树枝状逐渐蔷薇化或球化,共晶Si出现聚集。当加入5.0%的Al-4Sb时, α -Al球化程度最高,共晶Si区域减小,组织最为细密、均匀,见图2d。当加入8%的Al-4Sb时, α -Al基本表现为均匀分布的球状和蔷薇状形貌,但发生粗化,共晶Si区域增加,可能发生了过变质,见图2e。从表2和图3中可以看出,随着Sb浓度的增加,Al枝晶面积分数及二次枝晶臂间距逐渐下降,当Sb浓度为810 mg/L时,Al枝晶面积分数及二次枝晶臂间距降到最低,分别为71.65%、39.18 μm 。Sb浓度继续增大,Al枝晶面积分数及二次枝晶臂间距开始增大,可能发生了过变质。在本试验条件下,5.0%的Al-4Sb为变质最佳添加量,Sb浓度810 mg/L为最

佳变质浓度。

表2 Sb元素浓度与 α -Al特征参数的定量统计结果
Tab.2 Quantitative statistical results of Sb concentration and α -Al characteristic parameters

$w(\text{Al-4Sb})/\%$	Sb实际浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	α -Al枝晶面积 分数/%	二次枝晶臂间 距/ μm
0	0	77.02	52.21
1.5	240	73.75	44.10
2.5	412	73.11	43.79
5.0	810	71.65	39.18
8.0	1 185	73.19	44.24

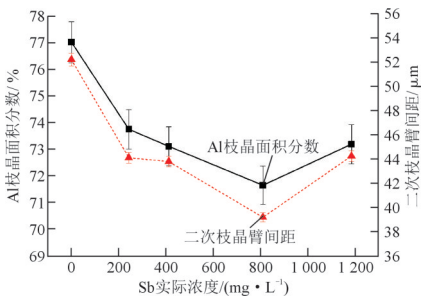


图3 Sb实际浓度与 α -Al特征参数的定量关系
Fig.3 Quantitative relationship between actual concentration of Sb and α -Al characteristic parameters

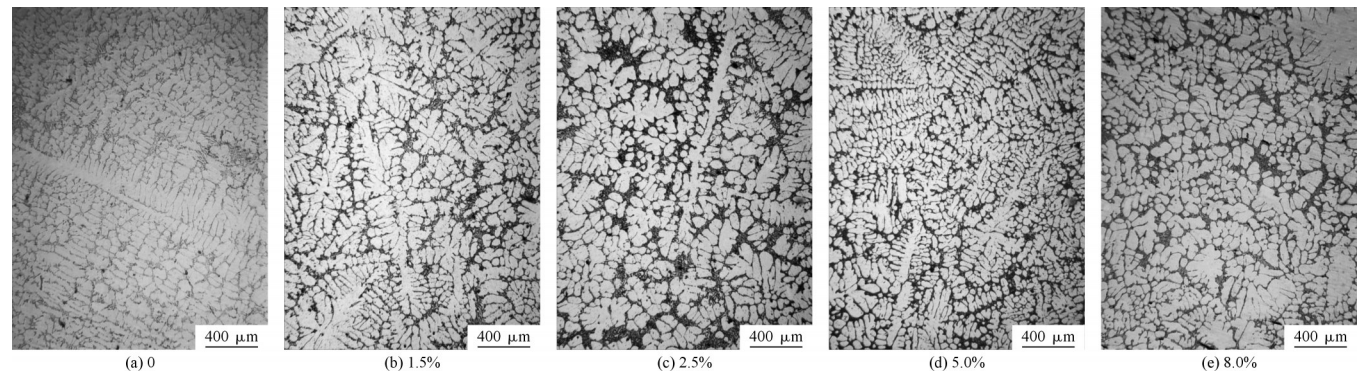


图2 不同Al-4Sb添加量下A356.2合金中 α -Al相形貌
Fig.2 Morphologies of α -Al phase in A356.2 alloy with different Al-4Sb additions

图4为不同Al-4Sb添加量下共晶Si相浅、深腐蚀后的二维、三维形貌,表3为Sb元素浓度与共晶Si特征参数的定量统计结果,图5为Sb元素浓度对共晶Si特征参数的影响规律。从图4中可以看出,随着Al-4Sb添加量的增加,二维下Si相逐渐细化,由针条状形貌转变为短棒状或点状,三维下Si相逐渐树枝状化。当加入5.0%的Al-4Sb时,Sb浓度为810 mg/L,二维下Si相的短棒状形貌进一步得到削弱,出现大量点状共晶Si。经过深腐蚀后,Si相出现大量细小分枝,表现为树枝状形貌,且难以分辨主干及分枝,见图4d和图4i。加入8.0%的Al-4Sb,Sb元素浓度为1 185 mg/L

时,Si出现了过变质现象。二维下Si相重新出现针状、短棒状形貌。经过深腐蚀后,Si相粗化为针条状形貌,仍保留部分树枝状形貌,见图4e和图4j。从表3和图5可以看出,随着Sb浓度的增加,共晶Si平均长度及平均宽度逐渐下降,当Sb浓度为810 mg/L时,共晶Si平均长度及平均宽度降到最低,分别为2.24 μm 、0.49 μm 。Sb浓度继续增大,共晶Si平均长度及平均宽度开始上升,此时可能发生了过变质。因此,5.0%的Al-4Sb为变质最佳添加量,810 mg/L的Sb为最佳变质浓度。

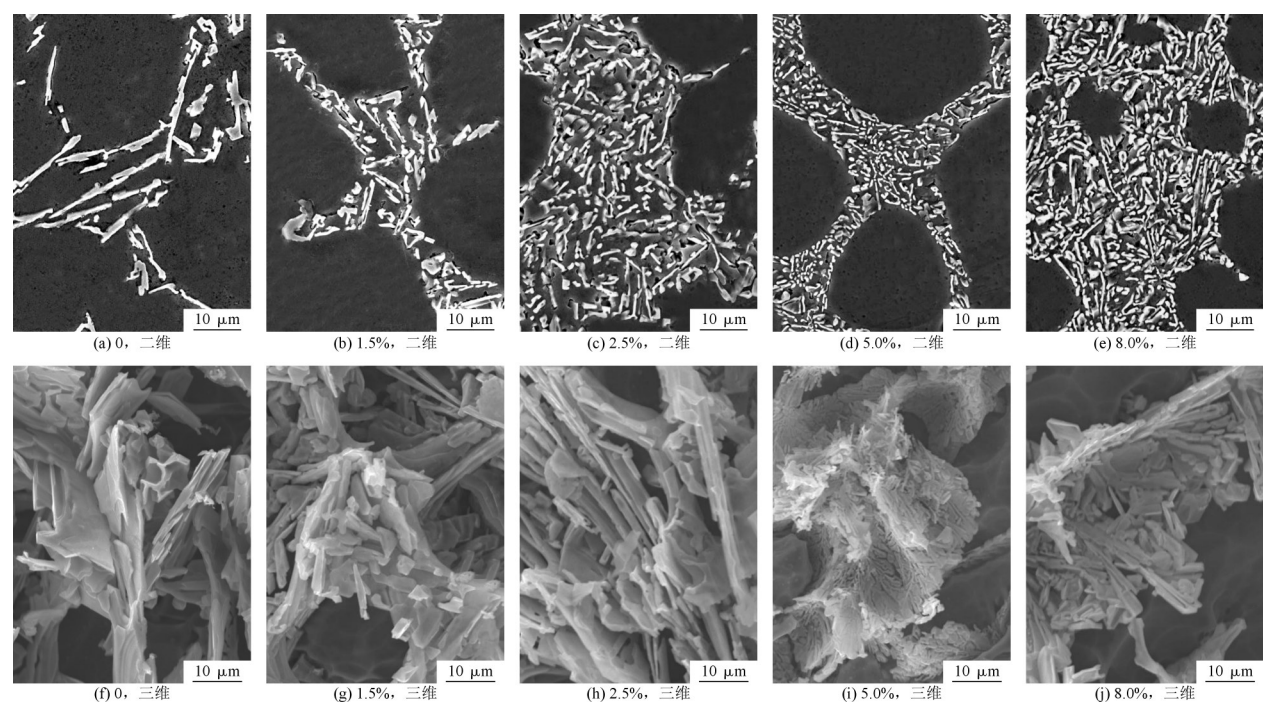


图4 不同Al-4Sb添加量下A356.2合金中共晶Si相二维、三维形貌

Fig.4 2D and 3D morphologies of eutectic Si phase in A356.2 alloy with different Al-Sb amounts

表3 Sb元素浓度与共晶Si特征参数的定量统计结果

Tab.3 Quantitative statistical results of Sb concentration and characteristic parameters of eutectic Si

$w(\text{Al-4Sb}) / \%$	Sb 实际浓度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Si 平均长度 / μm	Si 平均宽度 / μm
0	0	28.80	3.40
1.5	240	6.48	0.95
2.5	412	4.09	0.64
5.0	810	2.24	0.49
8.0	1 185	4.36	0.62

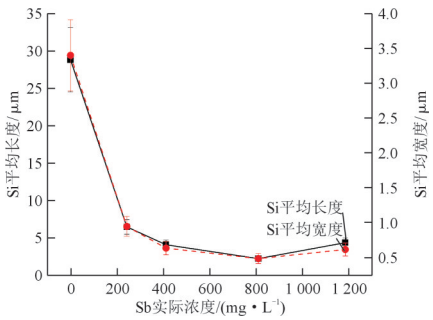


图5 Sb实际浓度与共晶Si特征参数的定量关系

Fig.5 Quantitative relationship between actual concentration of Sb and characteristic parameters of eutectic Si

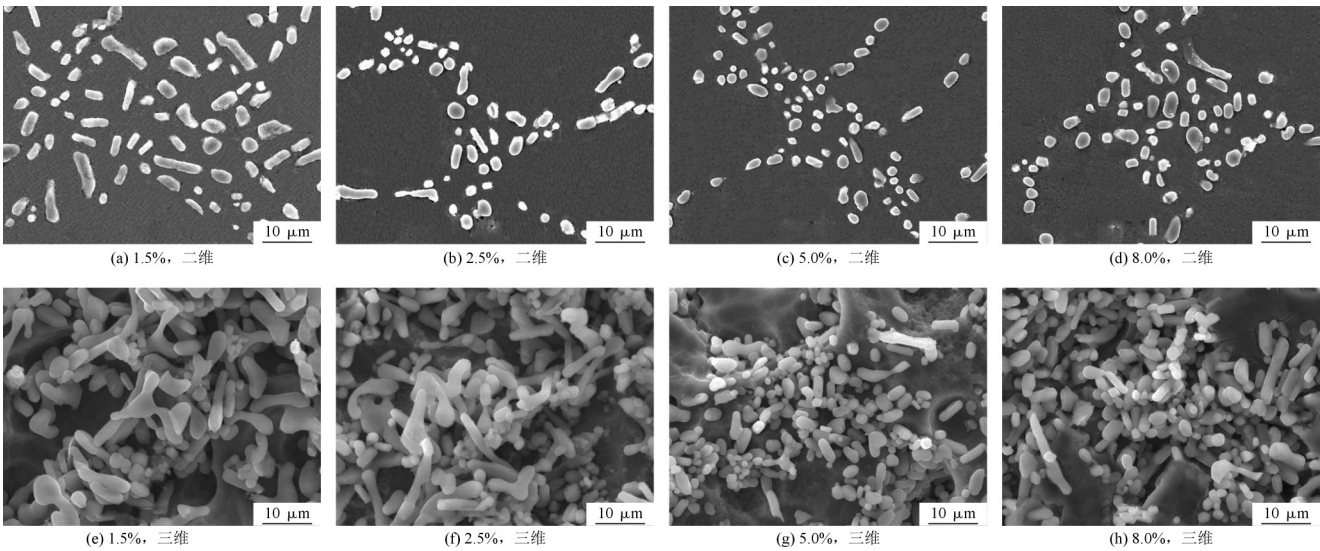


图6 Sb变质合金T6处理后的A356.2合金中共晶Si形貌

Fig.6 Eutectic Si morphologies of Sb modified A356.2 alloy after T6 treatment

2.3 A356.2合金变质后T6热处理过程中的组织演变

图6为Sb变质+T6复合处理后共晶Si相的浅、深腐蚀形貌,表4为球化共晶Si特征参数的定量统计结果,图7为Al-4Sb添加量对T6处理共晶Si特征参数的影响。可以看出,1.5%的Al-4Sb变质Si相经热处理后的二维形貌表现为短棒状、球状,三维下Si相以不规则的棒状、蠕虫状相互连接,此时Si颗粒面积为 $6.62\text{ }\mu\text{m}^2$,长径比为2.36,见表4和图7。继续增加Al-4Sb的加入量,在2.5%~5.0%的Al-4Sb范围内,Si相更加趋于球化,Si颗粒尺寸减小的同时聚集程度增大。Al-4Sb添加量为5.0%时,Si颗粒最为细小,此时颗粒面积、长径比分别为 $3.41\text{ }\mu\text{m}^2$ 、1.78。Sb加入量的进一步提高使Si相出现了过变质现象,使得热处理后的Si相尺寸也随之增加,球化程度略有减弱。

表4 Sb变质合金热处理后Si尺寸特征参数

Tab.4 Si dimension characteristic parameters of Sb modified alloy after heat treatment

w(Al-4Sb)/%	Si颗粒面积/ μm^2	Si相长径比
1.5	6.62	2.36
2.5	5.88	2.19
5.0	3.41	1.78
8.0	5.45	1.93

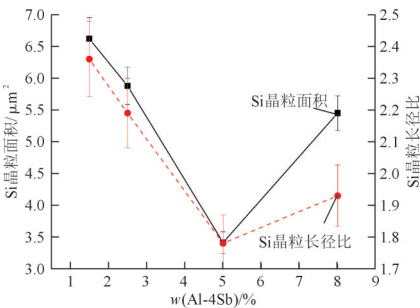


图7 T6处理后A356.2合金中共晶Si尺寸特征参数

Fig.7 Size characteristic parameters of eutectic Si in A356.2 alloy after T6 treatment

2.4 A356.2合金变质后重熔过程中的组织演变

图8为5.0%的Al-4Sb变质A356.2合金重熔后的显微组织,表5为重熔后Sb实际浓度与 α -Al特征参数的定量统计结果。由表5和表2对比可以看出,5.0%的Al-4Sb变质合金重熔后Sb元素浓度稳定在810 mg/L左右,重熔后Sb浓度无明显衰减。重熔前后杂乱的树枝状 α -Al较少,初生相均呈球状及蔷薇状,晶界清晰明显。 α -Al枝晶面积分数稳定在71.65%左右,二次枝晶臂间距稳定在 $39.18\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

图9为5%的Al-4Sb变质A356.2合金重熔后Si相深腐蚀形貌,表6为重熔后Sb实际浓度与共晶Si特征参数的定量统计结果。由表6和表3对比可知,5.0%

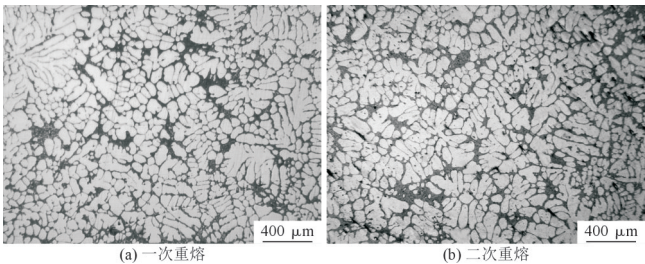


图8 5.0%的Al-4Sb变质及重熔后 α -Al二维形貌

Fig.8 Morphologies of α -Al after 5.0% Al-4Sb modification and remelting

表5 重熔后Sb实际浓度与 α -Al特征参数的定量统计结果

Tab.5 Quantitative statistical results of actual concentration of Sb and α -Al characteristic parameters after remelting

重熔次数/次	Sb实际浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	α -Al枝晶面积分 数/%	二次枝晶臂间 距/ μm
0	810	71.65	39.18
1	811	72.03	39.41
2	808	71.86	38.80

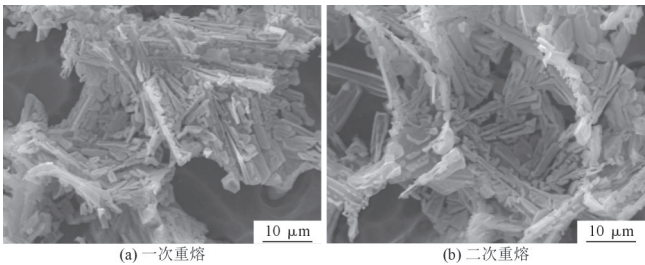


图9 5.0%Al-4Sb变质及重熔后共晶Si三维形貌

Fig.9 3D morphologies of eutectic Si after 5.0% Al-4Sb modification and remelting

的Al-4Sb变质合金重熔前后Sb浓度稳定在810 mg/L左右,共晶Si平均长度稳定在 $2.24\text{ }\mu\text{m}$,平均宽度稳定在 $0.49\text{ }\mu\text{m}$ 。深腐蚀后的SEM观察发现,共晶Si相重熔后表现为分枝密集的珊瑚状形貌,与未重熔共晶Si的形貌基本一致,见图9。

表6 重熔后Sb实际浓度与共晶Si特征参数的定量统计结果

Tab.6 Quantitative statistical results of actual concentration of Sb and characteristic parameters of eutectic Si after remelting

重熔次数/次	Sb实际浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Si平均长度/ μm	Si平均宽度/ μm
0	810	2.24	0.49
1	811	2.20	0.52
2	808	2.23	0.50

重熔过程中Sb浓度基本无衰减,组织上表现为 α -Al和共晶Si的形貌尺寸在重熔前后未发生明显变化。同时因Sb浓度不同导致的 α -Al和共晶Si形貌尺寸的差异在一次、二次重熔后依然存在,体现出了Sb变质后 α -Al和共晶Si的强烈遗传性。

3 分析与讨论

3.1 Sb变质对A356.2合金组织影响的机理分析

3.1.1 Sb元素对共晶温度的影响

对变质前后合金进行了DSC分析,合金降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。图10为Sb变质前后A356.2合金的DSC冷却曲线,每条冷却曲线均存在两个明显的放热峰,600 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰为 α -Al析出峰,570 $^{\circ}\text{C}$ 左右的放热峰为共晶析出峰。表7为Sb变质前后的共晶温度与过冷度。

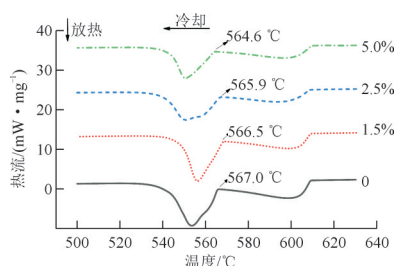


图10 Sb变质前后A356.2合金的DSC冷却曲线

Fig.10 DSC cooling curves of A356.2 alloy before and after Sb modification

由图10和表7可以看出,未变质合金的共晶温度为567.0 $^{\circ}\text{C}$,相比共晶平衡温度(577.4 $^{\circ}\text{C}$)低10.4 $^{\circ}\text{C}$;添加1.5%、2.5%和5.0%的Al-Sb变质后的合金共晶温度逐渐降低。DSC结果的分析与Sb变质后Si的形貌变化存在对应关系。随着Sb含量增加,合金的共晶温度会呈现递减的趋势。这是因为添加Sb会改变合金的熔点,增加Sb含量会导致共晶温度降低。合金共晶温度的降低意味着形核过冷度增大,从而提高了共晶Si的形核率,增加了Si形核数。同时更低的共晶温度抑制了Si的生长,使其得到细化。

表7 Sb变质前后的共晶温度 T_E 与过冷度 ΔT

Tab.7 Eutectic temperature T_E and subcooling degree ΔT before and after Sb modification

$w(\text{Al-4Sb})/\%$	共晶温度 $T_E/^{\circ}\text{C}$	过冷度 $\Delta T/^{\circ}\text{C}$
0	567.0	10.4
1.5	566.5	10.9
2.5	565.9	11.5
5.0	564.6	12.8

3.1.2 Sb元素对 α -Al相影响的机理分析

随着Sb含量增加, α -Al由典型的粗大树枝状晶,逐渐球化为等轴晶,且数量增多;当Al-4Sb添加量增加到8.0%后, α -Al发生粗化,组织发生了过变质现象。在凝固过程中,液相首先析出 α -Al相,由于变质原子的原子半径比 α -Al大,在 α -Al中固溶度有限,因此在凝

固过程中,变质原子不断在固液界面的凝固前沿富集,这种表面富集的变质元素层降低了 α -Al的生长速率,阻碍其生长,促使 α -Al得到细化;当Sb添加到合金中时,在凝固过程中形成细小的质点,这些质点可以作为 α -Al相的形核中心,从而增加 α -Al相的形核率。DSC分析发现枝晶生长过冷度增加,过冷度增加使得 α -Al形核数量增加,尺寸减小^[13-15]。在Sb变质剂作用下,枝晶生长方式改变,使得 α -Al相形貌和尺寸发生变化, α -Al由发达的树枝晶转变为尺寸较小的等轴树枝晶,枝晶面积分数降低的同时二次枝晶臂间距减小。随着变质剂浓度的增加, α -Al枝晶进一步转变为蔷薇状和球状晶粒。

3.1.3 Sb元素对共晶Si影响的机理分析

变质处理显著影响了共晶Si的形貌,随着Sb浓度的增加,共晶Si相逐渐细化,由针条状形貌转变为短棒状或点状,当Al-4Sb添加量增加到8.0%后,重新出现针状形貌的共晶Si,出现过变质现象。Sb进入熔体中形成AlSb相,AlSb与Sb都可作为共晶Si的异质形核质点,Si的形核率增加,且AlSb与Sb在合金中的固溶度较小,在凝固过程中AlSb相和Sb原子及其团簇在共晶Si生长前沿发生富集,阻止了共晶Si长大^[16-17]。Sb的添加不会直接增加Si的含量,但会改变Si的析出形态和尺寸。Sb的添加促进了Si的析出,与Mg反应形成 Mg_2Si 的机会明显增加。当Sb的含量增加至一定数值时,固液界面前沿富集的Sb原子在AlSb相上形核发育,生成较大的AlSb相,削弱了AlSb相对共晶Si生长的抑制能力,共晶Si出现粗化。

3.2 T6热处理对变质后A365.2合金组织演变的影响

T6处理对A356.2合金中Si颗粒的形貌改变很大,且热处理前Si相组织越细,越有利于T6处理后的细化、球化效果。T6热处理过程中,变质后的发达树枝状共晶Si团存在大量分枝,且分枝处因晶体缺陷使得晶体畸变能较高,因此固溶处理易使得Si分枝处发生颈缩、熔断,固溶时间较长时,部分杆、棒状共晶Si也会直接产生缩颈而熔断^[18-19]。图11为Si熔断过程的特征。可以看出,固溶过程中Si熔断过程表现为树枝状Si未完

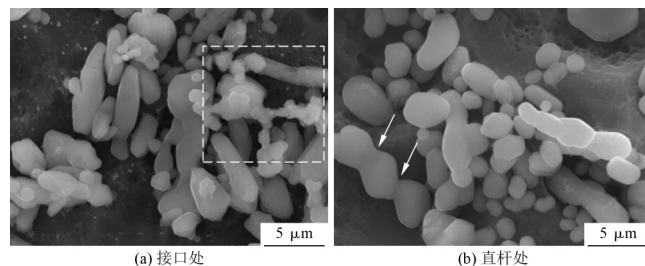


图11 固溶过程中共晶Si的熔断形貌

Fig.11 Fusing morphologies of eutectic Si during solution process

全分离的特征和棒状共晶Si发生缩颈而未完全分离的凹坑特征。此外,未完全熔断的共晶Si分枝已得到球化,说明Si的熔断和球化过程可能同时发生。在固溶中、后期, Si颗粒在前期的断裂位置极易钝化、圆粒化, 相邻的Si颗粒间聚集结合使得Si晶粒进一步增大, 而较小尺寸的Si晶粒因溶解逐渐变小, 并在大的Si晶粒表面长大, 最终使Si颗粒高度球化的同时大小分布均匀。

3.3 重熔对变质后A365.2合金组织演变的影响

重熔过程中Sb浓度基本无衰减,组织上表现为 α -Al与共晶Si的形貌尺寸在重熔前后未发生明显变化, 但是因Sb浓度不同导致的 α -Al与共晶Si形貌尺寸的差异在一次、二次重熔后依然存在。由于熔体中变质元素浓度的变化主要源自氧化和蒸发,氧化与蒸发程度除人为因素外,主要取决于元素自身的理化性质,如电负性、密度、饱和蒸气压等^[20-21]。元素电负性越小,金属性越强,通常以1.8作为金属元素和非金属元素的电负性界限。电负性的差距导致变质元素在熔体中的氧化烧损程度不尽相同,Sb作为第五周期、第ⅤA族元素,电负性为2.05(>1.8),极不活泼,同时密度较大(6.697 g/cm³),因此Sb在熔体中的氧化烧损极少。除氧化外,变质元素在熔体中的蒸发也不可忽视。饱和蒸气压反映物质的蒸发能力,元素的饱和蒸气压与温度的关系式为:

$$\lg P = A \times 10^3 T^{-1} + B \lg T + C \times 10^{-3} T + D$$

式中, P 为饱和蒸气压,kPa; T 为温度,℃。Sb熔点为630℃,因此在本试验熔炼温度740℃下,Sb为液态,式(1)中的计算参数 A 、 B 、 C 、 D 查阅手册可得^[22],见表8。

表8 740℃下Sb变质元素饱和蒸气压计算参数

Tab.8 Calculation parameters of saturated vapor pressure of Sb modified element at 740℃

温度范围/℃	A	B	C	D	饱和蒸气压 P / kPa
631~1 675	-6.500	—	—	5.50	0.121

通过计算可知,Sb在740℃(1 013 K)时饱和蒸气压仅为0.121 kPa,说明Sb在熔体中的蒸发速度很慢,因此Sb在熔体的蒸发损失很少。由于Sb电负性大、饱和蒸气压小,Sb在熔体中基本无浓度衰减。因熔体组织演变程度与变质元素浓度有直接的关系,在没有外在条件的干预下,变质浓度无衰减,其熔体组织演变不明显。

4 结 论

(1)随着Sb浓度增加,A365.2合金中 α -Al由典型的粗大树枝晶,逐渐球化为等轴晶,共晶Si逐渐细化。Sb浓度为810 mg/L时,Al枝晶比例降至最低(71.65%),二次枝晶臂间距平均值为39.18 μm ,Si分枝平均长度和宽度分别为2.24 μm 和0.49 μm 。当Sb浓

度超过810 mg/L时, α -Al和共晶Si出现粗化现象。

(2)Sb减小了Si的共晶温度,共晶温度的降低使Si的形核率增大,同时Si的生长受到抑制。

(3)在450℃固溶3 h+70℃水淬+150℃时效3 h+空冷制度下Si通过溶断、缩颈、生长、聚集,最终呈现均匀的球状形貌。

(4)重熔过程中Sb在熔体中基本不存在浓度的衰减。

参 考 文 献

- [1] 张华炜,刘悦,范同祥. 铸造耐热铝合金的研究进展及展望[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 153-161.
- [2] 李文树,宋东福,周海涛,等. 细化变质处理对A356.1合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(7): 1 491-1 501.
- [3] 何磊东,仲召军,李鹏鹏. 变质处理对Al-17Si合金组织和性能影响[J]. 铸造技术, 2021, 42(5): 402-406.
- [4] 刘文憬,李元东,宋赵熙,等. 微量Sr+Ce复合变质对AlSi10MnMg合金显微组织、导热性能及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 332-342.
- [5] 程远达,赵玉华,满佳乐,等. 变质处理及亚快速凝固对Al-7Si合金组织的影响[J]. 铸造技术, 2019, 40(10): 1 039-1 041.
- [6] 吕孟杰. 亚共晶铝硅合金锑变质效果的热分析技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [7] 任嘉康,毛有武,吴树森,等. ZL115合金Sb变质效果的热分析研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(3): 360-366.
- [8] 长海博文,吴永福. Al-Si系合金共晶Si变质处理的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(9): 924-930.
- [9] 王锋,迟长志,台立民,等. 锑变质对铝合金组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(23): 98-100.
- [10] 刘东洋,虞秀勇,高文理,等. Sb元素在铸造Al-Si合金中的作用[J]. 热加工工艺, 2022, 51(5): 1-5, 12.
- [11] 唐鹏,刘倩男,韩振尧,等. Sb对Al-20Si合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2024, 53(8): 87-92.
- [12] 王一浩. Sb、Ca、Er对Al-8Si-0.6Mg合金显微组织和性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [13] YANG X L, DONG H B, WANG W, et al. Microscale simulation of stray grain formation in investment cast turbine blades[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A386(1/2): 129-139.
- [14] 索江龙,李元东,李艳磊,等. 金属型铸造与半固态流变压铸2024铝合金组织对比[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(4): 341-347.
- [15] 徐永强. 复合变质处理对过共晶铝硅合金组织及性能的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [16] 李会玲. 锑在铸造铝硅合金中的行为[D]. 南宁: 广西大学, 2006.
- [17] 刘学,薛力强,陈淑英,等. Sb变质对铝硅合金组织的影响[J]. 铸造技术, 2016, 37(8): 1 680-1 683.
- [18] 姚巍,董剑雄,王云利,等. 变质工艺对亚共晶Al-Si合金共晶Si细化的影响[J]. 铸造, 2007, 56(10): 1 107-1 109.
- [19] OGRIS E, WAHLEN A, LÜCHINGER H, et al. On the silicon spheroidization in Al-Si alloys[J]. Journal of Light Metals, 2002, 4(2): 263-269.
- [20] 汪祖模. 电负性概念及其最近进展[J]. 上海化工, 1978(2): 46-51.
- [21] 骆再斌,范子泽,彭振. 轻质高熵合金的研究进展[J]. 金属热处理, 2022, 47(4): 100-108.
- [22] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.

(编辑:栗万仲)