

ZL115 合金 Sb 变质效果的热分析研究

任嘉康 毛有武 吴树森 张耀华 吴宇涵 吕书林

(华中科技大学材料学院,材料成形与模具技术国家重点实验室)

摘要 利用炉前热分析技术研究了 Sb 含量及保温时间对 ZL115 铝合金变质效果的影响。结果表明,加入 0.1%~0.3% 的 Sb 能降低合金的共晶生长温度,与变质前差值在 3.6~8.3 °C 之间并与变质效果有良好的对应关系。当 Sb 加入量为 0.3% 时变质效果最好,力学性能最佳,铸态抗拉强度及伸长率都有提高,分别达到 208 MPa 和 5.65%。延长熔体的保温时间能使共晶 Si 在长度上缩短,但保温时间过长,熔体中会生成更多的 Mg_3Sb_2 化合物,使合金力学性能降低,最佳保温时间为 60~90 min。Sb 含量超过 0.3% 时发生过变质,并在冷速较快时生成 Mg_3Sb_2 化合物。

关键词 ZL115 合金; 锑变质; 保温时间; 热分析; 共晶 Si

中图分类号 TG146.21; TG115.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.03.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Thermal Analysis of Sb Modification Effect on ZL115 Alloy

Ren Jiakang, Mao Youwu, Wu Shusen, Zhang Yaohua, Wu Yuhuan, Lü Shulin

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology)

Abstract: The modification effect of ZL115 aluminum alloy with different Sb contents at different holding time was investigated by rapid thermal analysis technology. The results indicate that the growth temperature (T_{eg}) of the eutectic silicon is decreased by Sb addition of 0.1%~0.3%, which has 3.6~8.3 °C difference before modification, and a good corresponding relationship with the modification effect can be obtained. Desirable modification effect and the optimal mechanical properties of the ZL115 alloy were obtained with addition of 0.3% Sb, where the as-cast tensile strength and elongation are increased, reaching 208 MPa and 5.65%, respectively. The length of the eutectic silicon can be shortened with increasing in the holding time, while the longer holding time leads to the excessive Mg_3Sb_2 intermetallic, reducing the mechanical properties. Therefore, the desirable holding time is 60~90 min. The excessive eutectic silicon modification occurs when the Sb content exceeds 0.3%, and Mg_3Sb_2 is generated under fast cooling rate.

Key Words: ZL115 Alloy, Antimony Modification, Holding Time, Thermal Analysis, Eutectic Silicon

铸造铝合金(尤其是 Al-Si 系合金),具有良好的铸造成形性能、表面性能以及优异的耐腐蚀性和力学性能,广泛用于汽车、船舶及航空航天工业中^[1]。20 世纪 80 年代初,研究者在 ZL105 合金基础上,研制出一种新型 Al-Si-Zn-Mg 系铸造合金(ZL115 合金),含有 4.8%~6.2% 的 Si,保证了合金在铸造时具有良好的流动性,不易形成热裂和缩松等缺陷,而 0.4%~0.65% 的 Mg 保证了合金的耐蚀性和强化效果。同时,1.2%~1.7% 的 Zn 进一步提高了合金的强度,耐蚀铸造铝合金中 ZL115 合金铸造性能最好^[2]。

ZL115 合金在铸态下主要组织为 α -Al+(α +Si)共晶体+ Mg_2Si ,其力学性能与组织中共晶 Si 的形态、大小和分布状态密切相关。未经处理的 ZL115 合金组织中共晶 Si 呈现粗大的针片状分布在晶界,容易在晶界处造成应力集中,并且割裂基体,使合金的力学性能尤其是韧性降低。可通过添加微量元素对合金进行变质处理来改善力学性能,如 Na、Sr、Sb、Ba、P、Yb 等能改变共晶 Si 的形貌和尺寸,使其生长为细纤维状。传统生产工艺常用 Na 盐变质,其变质效果最强,应用最早、最广泛,但其在 30~60 min 后变质效果开始出现衰

收稿日期:2021-06-30;修改稿收到日期:2021-08-21

基金项目:浙江省重点研发计划资助项目(2022C01203)

第一作者简介:任嘉康,男,1998 年出生,硕士研究生,武汉(430074),E-mail:1182945834@qq.com

通信作者:吴树森,男,1961 年出生,教授,武汉(430074),E-mail:ssw636@hust.edu.cn

引用格式: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.

REN J K, MAO Y W, WU S S, et al. Thermal analysis of Sb modification effect on ZL115 alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3):360-366.

退^[3],并且对坩埚有腐蚀,重熔后会失效;Sr 变质效果与 Na 相当,且具有长效性,但 Sr 会增加熔体的吸氢倾向,易产生针孔、缩松等缺陷。Sb 变质避免了 Na 和 Sr 的缺点,并能使共晶 Si 细化,形貌从粗大的板片状转化为细小的纤维状。

炉前快速热分析技术可以在浇注前快速检测熔体品质,其方法是通过测定熔体在冷却时温度的变化,来判断组织状态的变化。实际生产中采用金相法判断变质等级耗时较长,只适用于浇注后的评估,通过热分析的方法可以快速判断熔体变质效果,更便于控制铸件品质,降低废品率,并且该方法成本低、速度快、精度高。但迄今为止,针对 ZL115 合金的变质效果热分析研究的报道较少。

本课题借助 ZL115 合金的冷却曲线研究 Sb 加入量对 ZL115 变质效果的影响,并找出冷却曲线特征值与变质等级的关系,作为 Sb 变质炉前快速热分析的基础数据,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料及方案

试验采用材料为 ZL115 合金,其化学成分见表 1。采用 A356.2 合金与≥99.5%的纯铝、纯镁及纯锌配制 ZL115 合金,变质剂采用 Al-5Sb 中间合金。

表 1 ZL115 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of ZL115 alloy %			
w_B			
Si	Zn	Mg	Al
4.8~6.2	1.2~1.8	0.4~0.65	余量

试验采用坩埚电阻炉加热,将合金块置入预热后的石墨坩埚进行熔炼,熔炼温度为 760℃,待铝液完全熔化后于 750℃加入块状的 Al-5Sb 中间合金,熔化后在 740℃时通入高纯氩气进行精炼除气 10 min,静置 20 min 后扒渣浇注,浇注温度为 730℃。热分析样杯保持室温,每组试验浇注 3 个热分析样杯(见图 1),由铝合金热分析仪与电脑连接采集温度数据,浇注时热电偶顶端距离样杯底部 25 mm。同时浇注金属型力学性能试

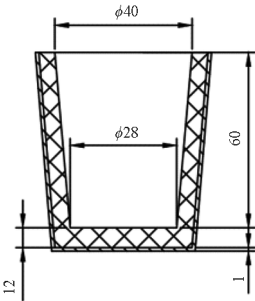


图 1 热分析陶瓷样杯尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram of ceramic cup dimension for thermal analysis

棒,试棒尺寸见图 2。金相试样取自热分析样杯浇出的铝锭中心位置(距底端 20 mm)。

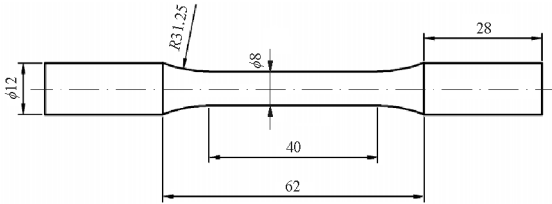


图 2 拉伸试棒尺寸示意图

Fig.2 Schematic diagram of the dimension of the tensile test bar

研究 Sb 对 ZL115 合金的变质效果,主要分析不同 Sb 含量与不同保温时间对 Sb 变质效果的影响。变质剂 Sb 加入量为 0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.4%、0.5%。其中 Sb 加入量为 0.2% 的分别保温 30、60、90、120 min,保温时间从 Al-5Sb 中间合金完全熔化后算起,每隔 30 min 取样 1 次,使用 Shimadzu AG100kN 材料高温性能试验机检测合金的室温力学性能,拉伸速率为 1.0 mm/min;采用 DMM-490C 型倒置金相显微镜观察微观组织;采用 JSM-7600F 场发射扫描电镜和 Inca Xmax 50 能谱仪进行高倍组织观察和微区成分分析,分析变质剂含量和保温时间对变质效果的影响。

2 试验结果及讨论

2.1 Sb 加入量对变质效果的影响

2.1.1 冷却曲线特征值分析

图 3 为 ZL115 变质处理后的典型凝固温度曲线和相对应的一阶微分曲线,冷却曲线的极值和拐点等特征值包含了合金在冷却时的相变等信息。一阶微分曲线可用于识别这些特征值,初晶生长温度 T_g 、共晶最大过冷度 T_{eu} 和共晶生长温度 T_{eg} ,见图 3。研究发现,变质前后共晶生长温度之差 ΔT_{eg} 与变质等级具有很好的对应关系^[4],可作为热分析的判据。

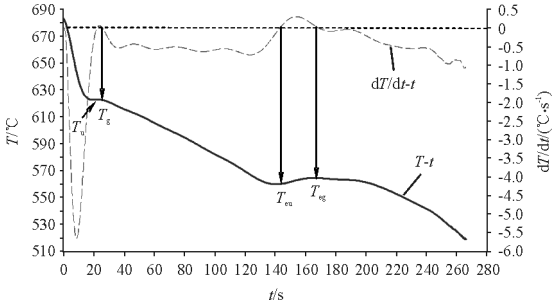


图 3 ZL115 合金典型冷却曲线及一阶微分曲线图

Fig.3 Typical cooling curve and first-order differential curve of ZL115 alloy

对不同 Sb 含量的 ZL115 合金进行热分析试验后,得到多组冷却曲线,利用自主开发的“热分析软件 2.0”

的数据分析功能可自动提取出初晶最大过冷温度 T_u 、初晶生长温度 T_g 、共晶最大过冷温度 T_{eu} 和共晶生长温度 T_{eg} 等特征参数。不同 Sb 加入量的 ZL115 合金保温 30 min 后热分析特征值见表 2 和图 4。

表 2 不同 Sb 含量 ZL115 合金的冷却曲线特征值

Tab.2 Characteristic values of cooling curves with different amounts of Sb

$w(\text{Sb})/\%$	$T_u/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta T_g/^\circ\text{C}$	$T_{eu}/^\circ\text{C}$	$T_{eg}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{eg}/^\circ\text{C}$
0	626.5	626.6	—	570.0	570.0	—
0.1	625.9	626.2	0.4	562.9	566.4	3.6
0.15	623.1	623.4	3.2	561.0	564.1	5.9
0.2	624.7	624.8	1.8	562.2	562.8	7.2
0.25	625.6	625.7	0.9	562.5	564.0	6.0
0.3	623.3	623.5	3.1	561.1	561.7	8.3
0.4	618.4	619.7	6.9	561.6	563.1	6.9
0.5	621.4	622.2	4.4	563.1	564.1	5.9

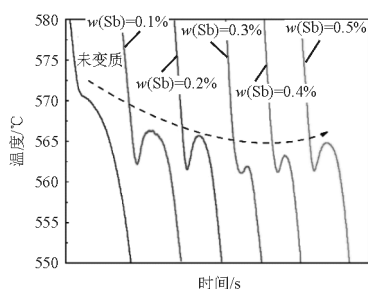


图 4 不同 Sb 含量的 ZL115 合金冷却曲线对比

Fig.4 Cooling curves of alloys with different amounts of Sb

由表 2 可以看出,与未变质合金相比,经过变质的合金初晶生长温度 T_g 有所下降,随着 Sb 加入量的增加 ΔT_g 并无明显变化规律,在 $0.4\sim 6.9\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内变化。

与未变质合金相比,变质处理后合金的共晶最大过冷度 T_{eu} 下降,但 ΔT_{eu} 并无明显规律,共晶生长温度 T_{eg} 下降,且随着 Sb 加入量的增多, ΔT_{eg} 呈现先增大后减小的趋势,并在 Sb 加入量为 0.3% 时达到最大值 $8.3\text{ }^\circ\text{C}$,见图 4 虚线箭头。

2.1.2 合金的显微组织分析

图 5 为未变质与不同 Sb 含量时 ZL115 合金的显微组织。可以看出,未变质时合金晶界处共晶 Si 呈粗大的板条状,0.1% 的 Sb 变质后晶界的共晶 Si 宽度明显减小,但某些区域仍有厚度较大的片状共晶 Si 相,变质效果不足。在 Sb 含量为 0.15%~0.3% 之间,随着加入的变质剂增多, Si 相在宽度和长度上继续减小,且有聚集成束的趋势,生长方向彼此平行或成一个小角度,整体如同扇形展开,可以推测是从同一处成核长大,而在生长方向上没有规律的 Si 相明显细化效果不足,仍呈板片状。在 Sb 含量为 0.3% 时细化效果最好。Sb 含量继续增大, Si 相在长度上有所增长,部分在宽度上也有所增加, Sb 含量为 0.5% 时, Si 相变粗,发生明显的过变质。

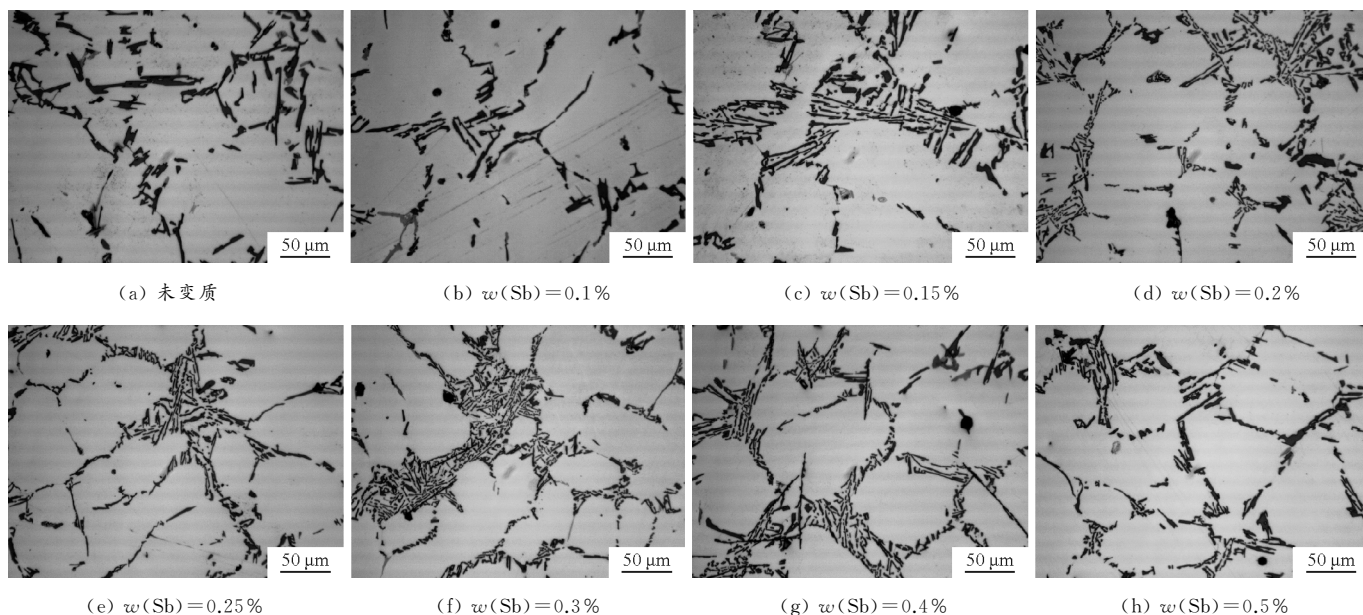


图 5 未变质与不同 Sb 含量时 ZL115 合金的显微组织

Fig.5 Microstructure of unmodified and modified ZL115 alloy specimens with different amounts of Sb

利用 Image-Pro Plus 6.0 软件测量 5 个不同位置共晶 Si 相的面积、长度、宽度并计算长宽比,取其平均值,见图 6。可以看出,共晶 Si 平均面积、长度及宽度变化趋势均随 Sb 含量增加而先减小后增加,在 0.3% 时达到最小值,与未变质相比面积上缩小了 65.8%,共晶 Si 长度和宽度上分别缩短了 44.7% 和 45.5%。Sb 加入

量继续增大时长、宽又开始上升,这说明随着 Sb 加入量的增多,共晶 Si 在长度和宽度上均有所减小,过变质后长宽方向均有所长大。Sb 加入量在 0~0.25% 时,随着 Sb 加入量增多长宽比增大,说明 Sb 对共晶 Si 的细化首先在宽度方向上作用较明显,使共晶 Si 由板片状细化为长针状,当 Sb 加入量达到 0.3% 时,长宽比下

降,说明此时共晶 Si 在长度方向上细化更加明显,共晶 Si 形态变为细小的短杆状。Sb 加入量继续增大,长宽比减小,共晶 Si 长度明显增长。

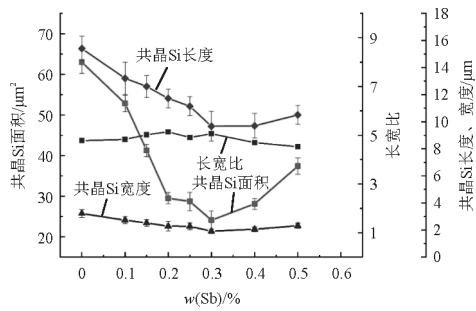


图6 不同 Sb 含量的 ZL115 合金中共晶 Si 尺寸
Fig.6 Statistics of eutectic silicon dimension in the ZL115 alloy with different Sb content

2.1.3 力学性能分析

图 7 为不同 Sb 含量的 ZL115 合金的铸态力学性能。可以看出,随着 Sb 含量的增加,合金的力学性能先上升后下降,Sb 含量为 0.3% 时,抗拉强度达到最

大,较未变质提升了 8.0%,伸长率提高了 14.7%。

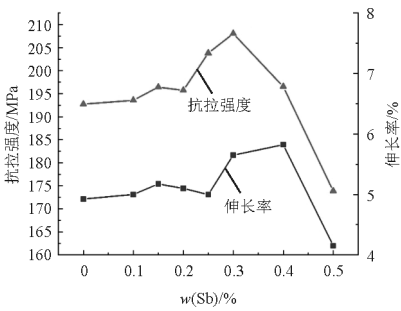


图7 不同 Sb 含量的 ZL115 合金的铸态力学性能
Fig.7 As-cast mechanical properties of ZL115 alloy with different amounts of Sb

图 8 为不同 Sb 含量时 ZL115 合金的显微组织。对比图 5。可以看出,共晶 Si 尺寸更加细小,这是由于 Sb 变质的合金对冷却速度较为敏感,拉伸试棒为金属型铸造且整体较薄,冷却速度相较于陶瓷型样杯的冷速更快,因此变质效果要明显。当 Sb 含量为 0.3% 时变质效果最好,但 $w(\text{Sb}) \geq 0.3\%$ 时,晶界会出现长针状化

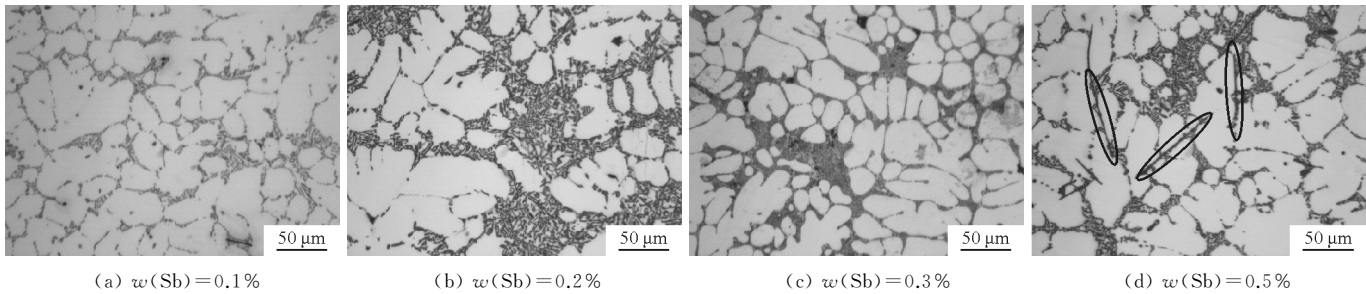


图8 不同 Sb 含量 ZL115 合金的显微组织
Fig.8 Microstructure of ZL115 alloy with different Sb content

合物,见图 8d。有研究发现,在使用 Sb 变质亚共晶 Al-Si 合金时, $w(\text{Sb}) \geq 0.2\%$ 时,Sb 与 Mg 会形成 Mg_3Sb_2 化合物^[4]。针状化合物的 EDS 分析见图 9,同时 Al-Mg-Sb 三元相图^[5] 中,656 °C 时有 $L \leftrightarrow \alpha\text{-Al} + \alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2 + \text{AlSb}$,可以判断出该化合物为高熔点的金属间化合物 Mg_3Sb_2 。

图 10 为不同 Sb 含量的 ZL115 合金拉伸试棒断口照片。可以看出,未变质的合金在不同 Sb 含量的 ZL115 合金断口形貌中,分布在晶界的共晶 Si 相大部分呈粗大片状,在合金拉伸产生变形时,会在晶界共晶

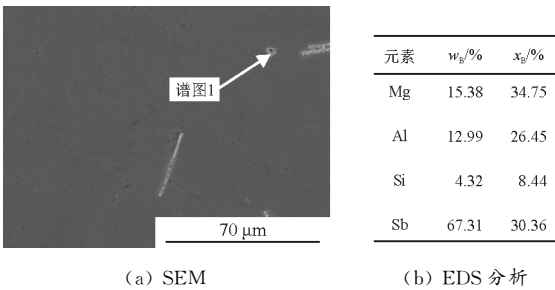


图9 Sb 含量为 0.5% 时合金的 SEM 图及 EDS 成分分析
Fig.9 SEM images and EDS analysis of 0.5% Sb modified test bar

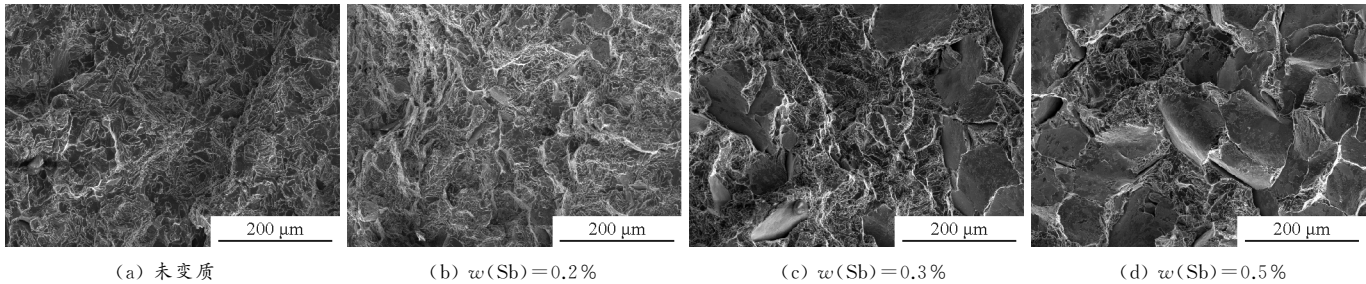


图10 不同 Sb 含量的 ZL115 合金拉伸试棒断口形貌
Fig.10 Fracture morphology of ZL115 alloy tensile test bar with different contents of Sb

Si 附近产生应力集中,合金断裂时会形成小的解理平面,粗大的共晶 Si 相会严重割裂铝基体,见图 10a,使合金力学性能变差。经 0.2% 的 Sb 变质后合金的断口仍以解理面为主,呈脆性断裂,但解理面的尺寸有所减小,见图 10b。图 10c 可以观察到尺寸较大的解理面,且这些大的解理平面边缘伴随着舌状花样,是因为 $w(\text{Sb}) \geq 0.3\%$ 时在高冷却速度下产生 Mg_3Sb_2 ,这种金属间化合物脆性大且硬度高,材料受拉伸时会在其周围产生应力集中。由图 8 可以看出该金属间化合物主要分布于晶界,其含量的增加会降低合金力学性能,增加组织脆性。由于 0.3% 的 Sb 对共晶 Si 的改善效果明显,因此即使出现了金属间化合物 Mg_3Sb_2 ,材料仍保持较高的力学性能。继续增加 Sb 含量至 0.5%,大尺寸解理面进一步增多,可以认为此时金属间化合物 Mg_3Sb_2 对基体的割裂作用大于针片状共晶 Si 相,裂纹多从 Mg_3Sb_2 相处萌生,形成大尺寸的解理平面。

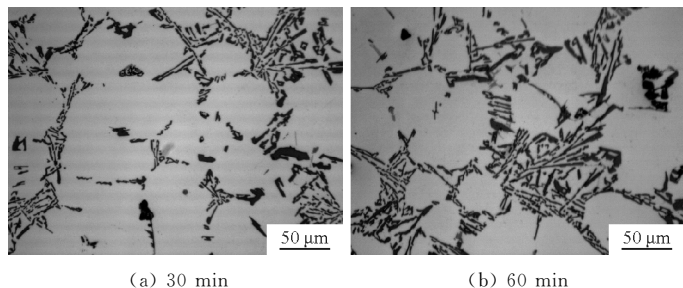


图 11 Sb 含量为 0.2%、不同保温时间 ZL115 合金显微组织

Fig.11 The microstructure of the ZL115 alloy under different holding time with 0.2% Sb addition

保温时间下的显微组织,对每组保温时间金相组织中共晶 Si 尺寸进行统计,见图 12。可以看出,随着保温时间延长,共晶 Si 在长度上有所减小,宽度保持稳定,面积有所减小,说明延长保温时间对共晶 Si 有细化效果。

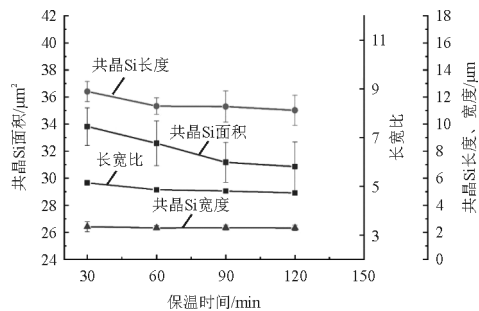


图 12 Sb 含量为 0.2%、不同保温时间下 ZL115 合金中共晶 Si 尺寸

Fig.12 Statistics of eutectic silicon dimension in the ZL115 alloy under different holding time with 0.2% Sb addition

2.2.3 力学性能分析

图 13 为加入 0.2% 的 Sb 时 ZL115 合金在不同保温时间下的力学性能。可以看出,随着保温时间的延长,合金的抗拉强度和伸长率都有所增大,但在保温 120 min 时合金的抗拉强度有所下降,初步推断为保温

2.2 保温时间对变质效果的影响

2.2.1 冷却曲线特征值分析

表 3 为 Sb 含量为 0.2% 的 ZL115 合金在不同保温时间下冷却曲线特征值。可以看出,随着保温时间延长,共晶生长温度之差 ΔT_{eg} 变化不大,初步判定延长保温时间可以改善变质效果,需要对组织及力学性能进行观察以确定保温时间对变质效果的影响。

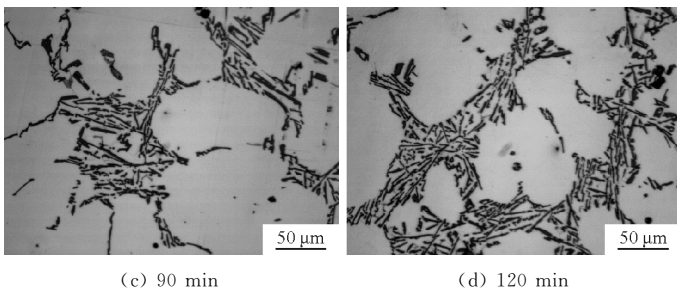
表 3 Sb 含量为 0.2% 的 ZL115 合金不同保温时间冷却曲线特征值

Tab.3 Characteristic values of cooling curve for different holding time with 0.2% Sb addition

保温时间/min	$T_u/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eu}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{eg}}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{\text{eg}}/^\circ\text{C}$
30	624.7	624.8	562.2	562.8	7.2
60	624.0	623.9	561.7	562.2	7.8
90	624.2	624.2	562.3	563.2	6.8
120	623.7	623.6	562.2	562.5	7.5

2.2.2 共晶组织分析

图 11 为 0.2% 的 Sb 变质 ZL115 合金样杯在不同



时间过长导致熔体中的 Sb 更多的生成 Mg_3Sb_2 化合物,由于变质的 Sb 元素减少,导致变质效果下降,强度降低,因此最佳保温时间在 60~90 min 之间。

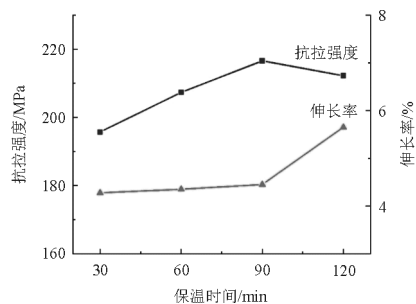


图 13 Sb 含量为 0.2%、不同保温时间下 ZL115 合金的力学性能

Fig.13 The mechanical properties of 0.2% Sb modified ZL115 alloys with different holding time

2.3 Sb 对共晶 Si 变质机理分析

共晶 Si 变质机理因不同元素对共晶 Si 生长影响机制也不相同。总体上分为两类:一类认为变质剂影响共晶 Si 的形核;另一类认为变质剂影响共晶 Si 的生长。

2.3.1 影响异质形核

异质形核学说认为加入变质剂后会影 响共晶 Si 的