

Mg 对过共晶 Al-Si 合金组织改性作用研究

顾伟璐¹, 陆从相¹, 周鹏飞^{1, 2}

(1. 盐城工业职业技术学院汽车与交通学院, 江苏盐城 224005; 2. 盐城工学院材料工程学院, 江苏盐城 224051)

摘要: 利用Thermo-Calc软件模拟计算了Al-17Si-xMg ($x=0\sim 10\%$)相图, 在Mg含量为4.6%和6.8%这两个临界点时, 液相线温度、二元共晶反应温度以及Mg₂Si的形成温度区间都在改变。当Mg含量由0增加至4.6%时, 从二元L→Al+Si反应向三元L→Al+Si+Mg₂Si反应转变, 共晶反应温度不断下降随后保持不变。共晶的转变致使共晶Si由长条状转变为短杆状, 因此提高了整体硬度, 尽管初生Mg₂Si的硬度比初生Si小的多。

关键词: Thermo-Calc; 相图; 液相线; 共晶; 初生Si; Mg₂Si

过共晶Al-Si合金被广泛应用于汽车、航空、军工工业等, 这是由于过共晶Al-Si合金具有低密度、高弹性模量、高强度、好的耐磨性、低膨胀系数以及高热导率等优点^[1-3]。初晶Si弥散分布在Al-Si共晶网络上使得这类合金具有良好的耐磨性。但是, 高潜热导致铸造过程中凝固过程时间变长, 无论是初晶Si还是共晶Si都变得更粗大, 从而影响合金的力学性能, 这与Si相的尺寸、形貌以及分布息息相关^[2]。许多研究通过加入不同的变质剂来变质共晶Si (例如添加Na、Sr等), 而对于过共晶Al-Si合金中的初生Si则通过加入P来变质 (或者加入La、Eu、Sc等稀土元素来同时细化初生Si和共晶Si), 或者采用流变铸造、触变成形、喷射沉积等方式来变质Si相^[4-6]。

本文主要研究Mg对非商用二元过共晶Al-Si合金组织变质效果的影响。研究^[7-9]指出Mg可以改变A390 (Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg)合金中的初晶Si和共晶Si的形貌, 同时形成了初生和共晶Mg₂Si相, 但在不含Cu的情况下, Mg对Al-17Si的影响尚未见报道。Mg₂Si颗粒和Si颗粒在性能和凝固行为上有许多相似之处^[10-11]。这两者都有高熔点、低密度、高硬度、低热膨胀系数等特点。根据模拟计算, 当Al-17Si合金中Mg含量超过11%时, 只有初生Mg₂Si金属间化合物分布在共晶体上; 当Mg含量低于11%时, 则Mg₂Si和Si颗粒同时存在。由于Mg₂Si的密度 (1.99 g/cm³) 比Si (2.33 g/cm³) 的要低, 这对制造轻量化高耐磨汽车部件非常有利^[12-13]。

本文主要研究了Al-17Si-xMg ($\leq 10\text{wt.}\%$)相图, 为了更好地了解其凝固行为及化合物的形成, 确认Mg对Al-17Si组织演变的影响, 通过金属型重力铸造方式铸造了几种不同含Mg量的Al-17Si合金并对凝固过程进行了热分析。

1 试验原料及步骤

表1是本文所研究合金的名义成分和实测成分 (质量分数)。原材料有纯Al (99.7%), Si, 纯Mg。首先利用Thermo-Calc模拟软件计算不同组分合金的平衡相图以及凝固过程曲线, 然后配置合金 (每种合金按2 kg配置); 将配置好的纯Al锭放置在井式电阻炉中, 调整炉温至760 °C, 全部熔化后, 加入Si, 并不断搅拌直至全部溶解并静置1 h; 降温至735 °C, 投入Mg锭, 用钛棒搅拌均匀, 再升温至750 °C, 加入1%六氯乙烷除气后扒渣, 降温至730 °C, 静置15 min。浇注至钢制圆锥形测温模具 (图1)中, 使用HIOKI-LR8400型温度记录仪测试凝固冷却曲线, 步长2 ms。

合金编号及合金成分如表1所示, 其中合金实际成分采用SPECTROLAB M12直

作者简介:

顾伟璐 (1989-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为高强高韧铝合金。E-mail: 272703251@qq.com

通讯作者:

周鹏飞, 男, 讲师, 博士在读。电话: 18861991861; E-mail: zpfjsyc@126.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)08-0921-07

基金项目:

2019 校级创新团队项目 (YGYKT-04); 2019 校级自然科学重点项目 (ygy1904); 2019 江苏高校“青蓝工程”培养项目。

收稿日期:

2021-01-15 收到初稿,

2021-03-02 收到修订稿。

读光谱仪测定。使用OLYMPUS GX53倒置金相显微镜观察微观组织。使用Wilson VH1102型显微硬度计测试合金硬度，每个试样取5个视场，每个视场随机取5点，500 g力保压10 s，取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 相图模拟

图2为Al-Si二元相图。图中虚线为17%Si，初生Si形成温度和二元共晶反应温度分别为645.8 °C和576.9 °C。计算结果表明：Si以初生相的形式在645.8 °C时从液相中析出并随着温度的下降不断生长，直至576.9 °C，此时有最大的固相分数5.2%。这一点称为“拐点”，如图3所示，在此温度下，(Al+Si)共晶开始等温形成，剩余液相开始凝固。

图4为Al-17Si-xMg三元等值相图。从图中固溶度变化曲线中可以得出，即使Mg含量很低时也会析出Mg₂Si。但是在凝固过程中，Mg₂Si中间化合物的形成温度区间随着Mg含量的变化不断改变，如图4中虚线曲线所示，这条线也称为Mg₂Si的零相分数线（ZPF）。另外，从图4中Mg₂Si的析出曲线中可知，在576.9 °C时，Mg在Al基体中的最大固溶度为0.54%。

图5a是Al-17Si-0.4Mg合金凝固过程中液相分数和析出相分数随温度变化曲线，图5b则是在489.3 °C时从

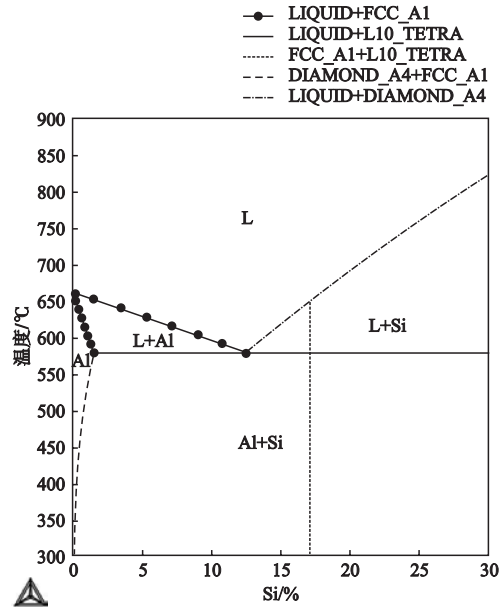


图2 Al-Si二元相图

Fig. 2 Calculated binary Al-Si phase diagram

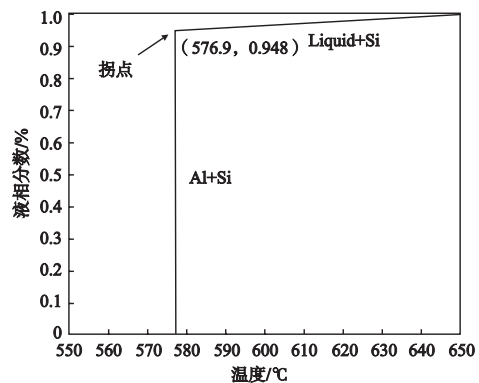


图3 Al-17%Si合金凝固过程中液相分数随温度变化曲线
Fig. 3 Liquid fraction versus temperature for basic Al-17Si% alloy for equilibrium condition

表3 化学成分检测结果
Table 3 Chemical composition testing results w_B /%

合金	设计成分/%		实测成分/%	
	Si	Mg	Si	Mg
不含Mg	17		16.8	
0.4%Mg	17	0.4	17.1	0.38
3%Mg	17	3	16.9	3.11
6%Mg	17	6	17.2	5.97
10%Mg	17	10	16.9	10.13

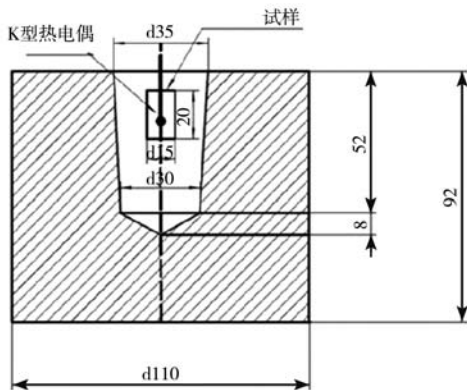


图1 模具示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mold

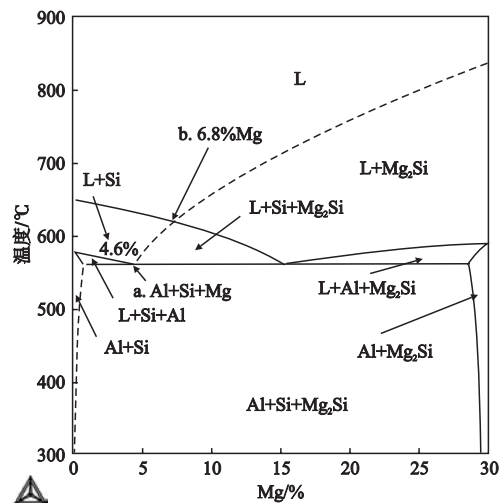
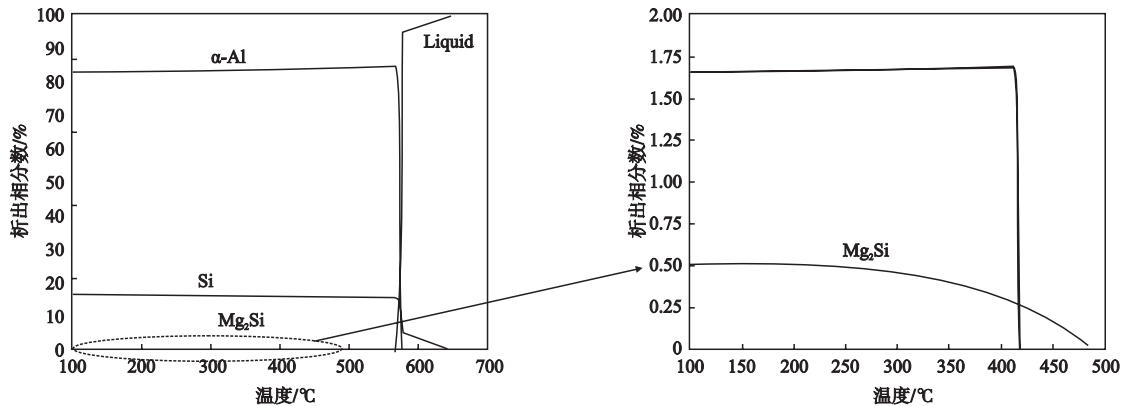


图4 Al-17Si-xMg三元等值相图

Fig. 4 Isoleth diagram for ternary Al-17%Si-Mg system



(a) Al-17Si-0.4Mg合金凝固过程中各种析出相析出量随温度变化曲线

(b) Mg_2Si 相析出曲线图5 Al-17Si-0.4Mg合金凝固过程中各种析出相析出量随温度变化曲线, 以及在 Mg_2Si 相析出过程(椭圆线)Fig. 5 The liquid and solid phase fractions of each constituent during solidification process of Al-17Si-0.4Mg alloy, and Mg_2Si fraction line (oval zone) at high solid fraction

α -Al固溶体中析出的Mg与Si反应生成 Mg_2Si 的析出过程。从图4中 Mg_2Si 的零相分数(ZPF)线中可知, 有两个临界点, 分别为4.6%和6.8%, 如图中点a和b所示。当Mg含量在0.54%和4.6%之间时, Mg_2Si 在凝固后期以及在576.9 °C时发生三元共晶($L \rightarrow Al+Si+Mg_2Si$)反应形成。Al-17Si中加入Mg超过0.54%时, 促使凝固后期的二元等温(576.9 °C)反应向三元反应(557.4 °C)转变。即Al-17Si合金在析出初生Si后再发生二元共晶反应, 此时共晶平台温度保持不变; 而加入Mg (> 0.54%)后, 二元共晶反应在一定温度区间内发生, 然后再发生三元共晶反应, 此时三元共晶温度保持不变。

图6对比了Al-17Si和Al-17Si-3Mg两种合金在凝固过程中液相分数的变化, 可以预测随着温度的降低, 高Mg合金共晶组织会更加细小, 这是由于Mg的增加为共晶形核提供了更多的形核质点。有研究表明^[12], 共晶组织越细小, 特别是过共晶Al-Si合金中共晶Si越细小, 其力学性能越好。在高Mg含量的合金中, 共晶组织中还会有汉字状共晶 Mg_2Si 相, 有助于提高合金的整体硬度^[9]。亦有研究^[4]指出在A390 (Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg)合金中加入6%-10% Mg时共晶组织明显改变, 高Mg含量时耐磨性能显著提升。

合金中Mg含量在4.6%~6.8%之间时, 二元反应和三元反应时形成 Mg_2Si 。这表明 Mg_2Si 中间相首先随初生Si一起析出, 然后发生三元共晶反应析出共晶 Mg_2Si 。当Al-17Si-6Mg合金降温至三元共晶点557.3 °C时析出Si和 Mg_2Si , 如图7。

图7表明Si和 Mg_2Si 颗粒在三元共晶反应前后析出。但是, 初生相仍为Si相; 而在564.2 °C时, Mg_2Si 沿着Si颗粒生长。

从图4中可以得出, 当Mg含量为6.8%时, 合金

液相线温度最低, 仅595.1 °C。相比Al-17Si合金要低50 °C。因此, 在本文研究的合金中, 此合金凝固区间最窄。当Mg含量超过6.8%时, 在整个凝固过程中, Mg_2Si 以初生相以及二元和三元共晶相的形式析出, 这

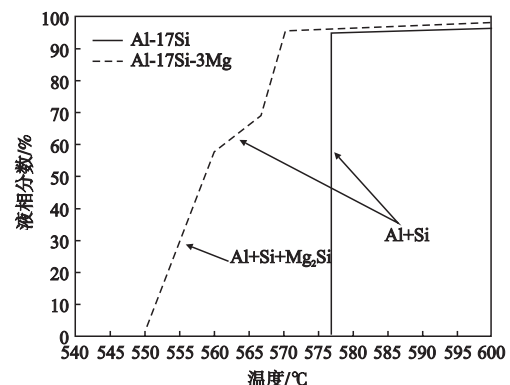
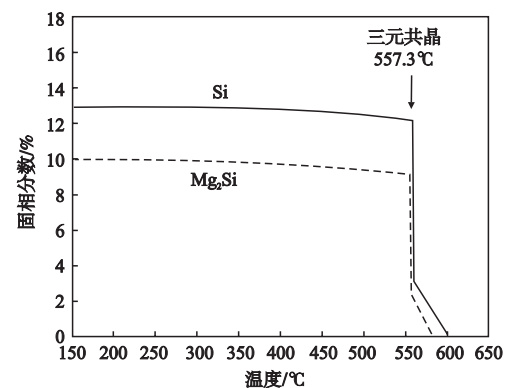


图6 Al-17Si和Al-17Si-3Mg合金凝固过程中液相分数变化曲线

Fig. 6 Liquid fraction change lines for Al-17%Si alloy without and with 3% Mg addition

图7 Al-17Si-6Mg合金凝固过程中Si和 Mg_2Si 固相分数变化Fig. 7 Solid phase fraction lines of Si and Mg_2Si particles during solidification process of Al-17Si-6Mg alloy

表明 Mg_2Si 的析出区间随着Mg含量的增加显著变宽，如图8中Al-17Si-10Mg为例。Mg含量超过6.8%时，液相线温度显著提高。

图9对比了不同Mg含量的Al-17Si-xMg合金凝固过程中液相分数的变化，结果表明随着Mg含量的增加 (< 6% Mg)，共晶形核温度不断下降；而Mg含量在6%~10%时，共晶形核温度几乎保持不变。

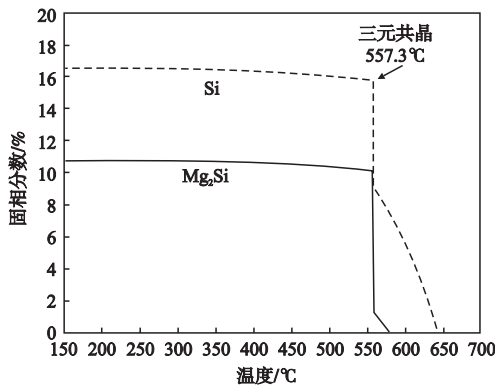


图8 Al-17Si-10Mg合金凝固过程中Si和 Mg_2Si 固相分数变化
Fig. 8 Solid phase fraction lines of Si and Mg_2Si particles during solidification process of Al-17Si-10Mg alloy

2.2 冷却曲线

图10是不同Mg含量的Al-17Si-xMg合金凝固冷却曲线及一次微分曲线。图中标注了不同成分合金主要的凝固反应。凝固曲线上测试的反应温度与模拟计算的趋势相一致，如图11所示。从相图中可知，当Mg含量在0~6.8%之间逐步增加时，液相温度不断下降；Mg含量超过6.8%时，随着Mg含量的增加，

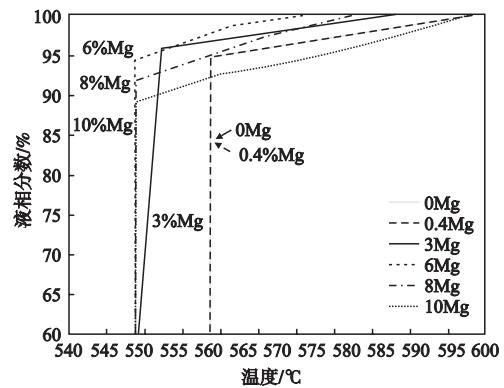
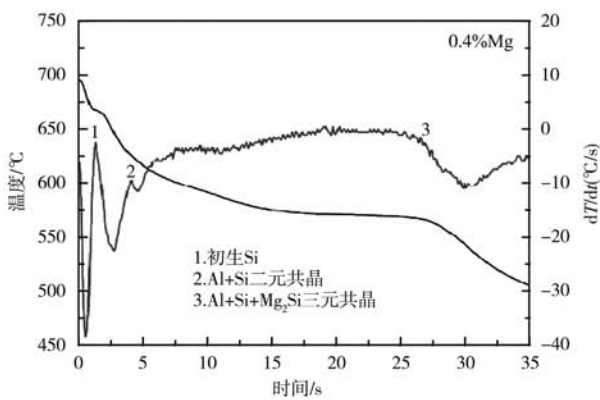
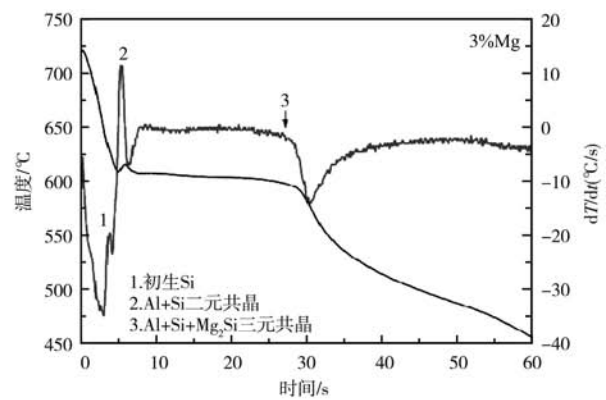


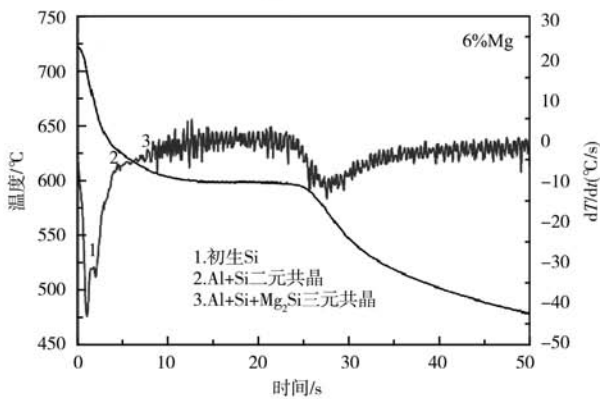
图9 Al-17Si-xMg合金凝固过程中液相分数变化
Fig. 9 Liquid fraction versus temperature curves of basic Al-17Si alloy and alloys with different Mg content



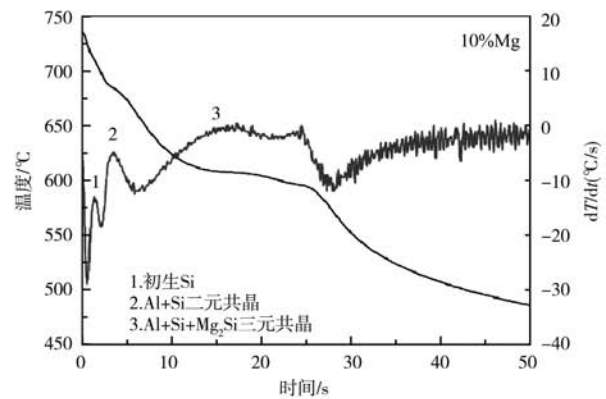
(a) 0.4% Mg



(b) 3% Mg



(c) 6% Mg



(d) 10% Mg

图10 不同Mg含量合金凝固冷却曲线及一次微分曲线

Fig. 10 The measured cooling curves and their first derivatives during solidification process of Al-17Si-xMg samples

液相温度不断上升。Mg含量在6.8%时，液相温度最低。需要指出的是，实际凝固过程和模拟计算肯定会有所偏差。例如，加入0.4%Mg时，三元共晶反应（ $L \rightarrow Al+Si+Mg_2Si$ ）发生在凝固后期，由于成分过冷的原因，实际的液相温度要比模拟计算的温度要低。这在Al-17Si-3Mg合金便非常明显。共晶反应温度（拐点）的下降表明：随着Mg含量的增加，共晶反应由二元共晶反应向三元共晶反应转变，这是共晶形貌改变的主要原因。

2.3 组织演变

2.3.1 初生相演变

图12是Al-17Si-xMg合金铸态组织微观组织图。图12a是Al-17Si基础合金，在Al+Si二元共晶基体上分布了呈粗大多面体状或者星状的初生Si。加入0.4%Mg，初生Si形貌和尺寸几乎没有变化，如图12b所示。Mg含量增加至3%时，基体中初生Si数量明显减少，但初生Si仍呈多面体状或星状，尺寸也未减小，并且有大量的 Mg_2Si 析出，如图12c。随着Mg含量的继续增加，初生Si消失，初生 Mg_2Si 继续长大，当Mg含量达到10%时， Mg_2Si 由多面体状向枝晶状转变。从图中可以明显得出，随着Mg含量的增加，初生Si的数量和尺寸均有下降的趋势；当Mg含量达到3%时，初生Si数量非常少，仍呈星状，但出现了大量细小的 Mg_2Si 颗粒；Mg含量

继续增加后，初生 Mg_2Si 继续长大；当Mg含量达到10%时， Mg_2Si 呈树枝状。

2.3.2 共晶组织演变

图13a-e是不同Mg含量合金的共晶组织演变图。

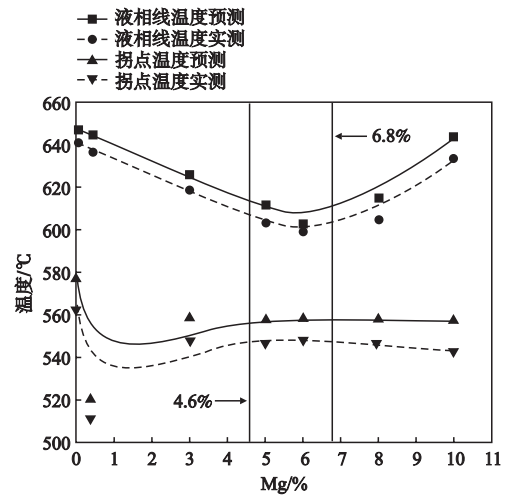


图11 液相线温度、共晶反应温度预测值与实际值对比曲线（以Mg含量为4.6%和6.8%为临界点）

Fig. 11 Comparison of measured liquidus temperature and eutectic reaction temperature on the cooling curves with graphs computed by Thermo-calc software based on two critical points at 4.6% Mg and 6.8% Mg

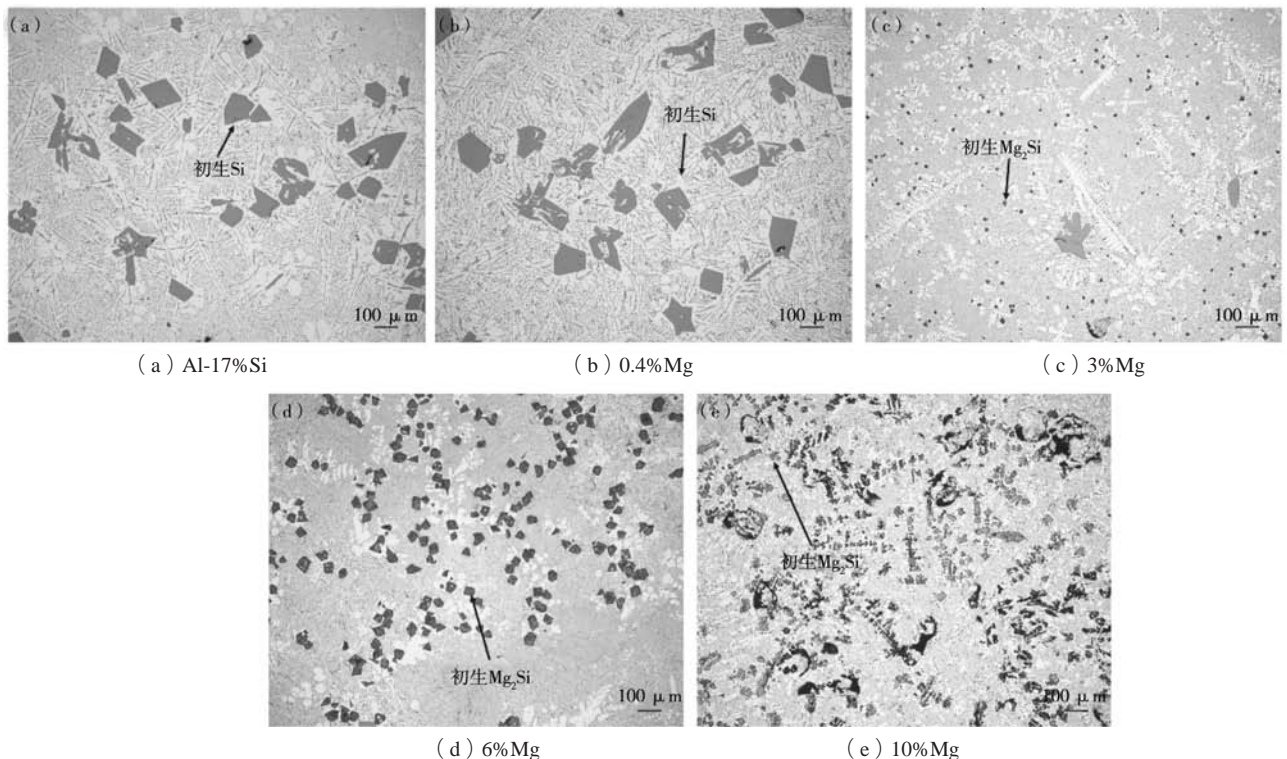


图12 微观组织形貌

Fig. 12 Optical microstructure of alloys in as-cast condition

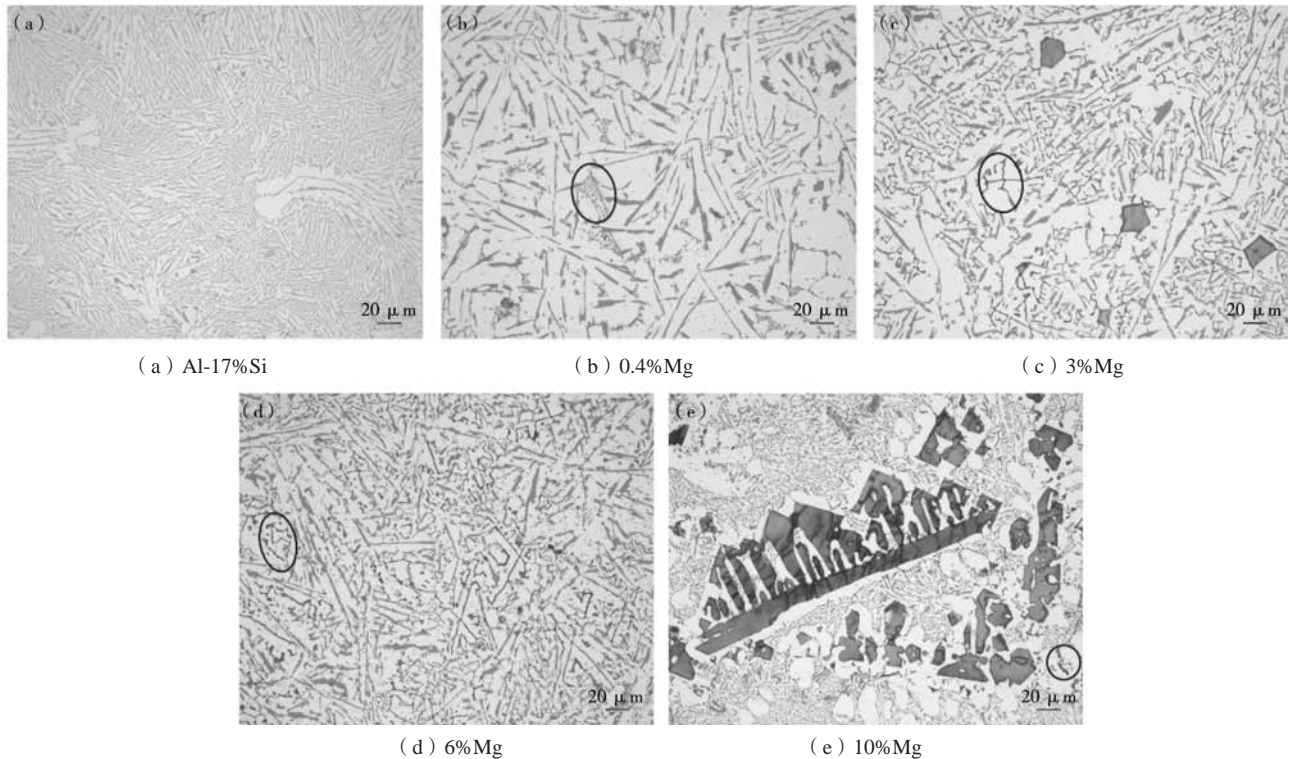


图13 合金共晶组织形貌

Fig. 13 Optical eutectic matrix microstructure of alloys in as-cast condition

随着Mg含量的增加，共晶Si的形貌和尺寸有较大的改变，特别是Mg含量达到10%时，共晶Si由长条状转变为短杆状，与Al-17Si相比，共晶Si颗粒间距(λ)由 $9.2 \mu\text{m}$ 下降至 $4.8 \mu\text{m}$ ，这表明基体共晶组织更加密实。共晶 Mg_2Si 颗粒呈汉字状，如图13中圆圈所示。当Mg含量为0.4%时，共晶组织也有 Mg_2Si ，如图13b，这是非平衡凝固条件下，发生了三元共晶反应所致，如图10a。

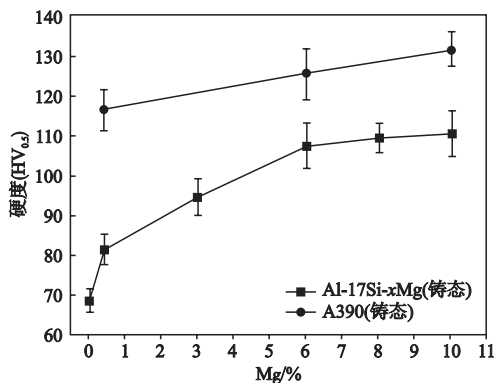


图14 Mg含量对Al-17Si硬度变化的影响以及A390 (Al-17%Si-4.5%Cu-0.5%Mg)合金铸态(金属型铸造)硬度对比
Fig. 14 Effect of Mg addition on average hardness of binary Al-17%Si samples and hardness values of A390 (Al-17%Si-4.5%Cu-0.5%Mg) alloy with 6% and 10%Mg addition in as-cast condition in permanent mold

图14是合金硬度变化曲线图。图中还列举了A390 (Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg)合金中加入6%和10%Mg的硬度变化曲线^[4]。随着Mg含量的增加(<6%)，合金硬度显著上升，尽管 Mg_2Si 的显微硬度仅有初生Si的一半(Si=1148HV, Mg_2Si =505HV)。当Mg含量超过6%后，硬度上升非常缓慢。因此，随着Mg含量的增加，共晶形貌的改变以及初生相的含量共同决定了硬度的变化。

3 结论

(1) 利用Thermo-Calc模拟软件计算不同Mg含量(0~10%)对Al-17Si二元合金凝固区间的影响。Mg在 α -Al中最大固溶度为0.54% (576.9℃)，并随着固相线析出 Mg_2Si 化合物。在Al-Si二元合金中随着Mg含量的增加，有两个Mg的临界值4.6%和6.8%，液相线、二元共晶反应、 Mg_2Si 颗粒形成温度随着Mg含量的增加而改变。

(2) 模拟计算的结果与试验结果相当的吻合。结果表明，随着Mg含量的增加(直到4.6%)，共晶反应温度(也称拐点)大幅下降。共晶反应温度的下降是由于共晶反应由二元共晶 $L \rightarrow \text{Al} + \text{Si}$ 转变为三元共晶 $L \rightarrow \text{Al} + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$ 。共晶反应的转变影响了共晶Si的形貌及尺寸。

(3) 随着Mg含量的增加, 共晶Si由分散的长块状转变为细小密实的汉字状(与共晶Mg₂Si相似), 这种形貌的变化是添加Mg后共晶反应温度下降的主要原因。这种形貌的改变最终导致高Mg合金的整体硬度上

升, 尽管初生Mg₂Si的硬度比初晶Si颗粒低。

(4) 相比Al-17Si合金, Mg含量增加可以变质初晶Si和共晶Si颗粒形貌, 这说明Mg在一定程度上作为Si颗粒的变质剂。

参考文献:

- [1] YAN F, JI SX, FAN ZY. Effect of excess Mg on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg₂Si high pressure die casting alloys [M]. Materials Science Forum. Trans Tech Publ, 2013: 64-68.
- [2] YANG H, WATSON D, WANG Y, et al. Effect of nickel on the microstructure and mechanical property of die-cast Al-Mg-Si-Mn alloy [J]. J Mater Sci, 2014, 49: 8412-8422.
- [3] JI S, YANG W, GAO F et al. Effect of iron on the microstructure and mechanical property of Al-Mg-Si-Mn and Al-Mg-Si diecast alloys [J]. Mater SciEng, 2013, A 564: 130-139.
- [4] TEBIB M, SAMUEL AM, AJERSCH F, et al. Effect of P and Sr additions on the microstructure of hypereutectic Al-15Si-14Mg-4Cu alloy [J]. Mater Charact, 2014, 89: 112-123.
- [5] LI S, ZHAO S, PAN M, et al. Solidification and structural characteristics of a (Al)-Mg₂Si eutectic [J]. Mater Trans, 1997, 38: 553-559.
- [6] ZHANG J, FAN Z, WANG YQ, et al. Microstructural development of Al-15wt. % Mg₂Si in situ composite with mischmetal addition [J]. Mater SciEng, 2000, A 281: 104-112.
- [7] HOSCH T, NAPOLITANO RE. The effect of the flake to fiber transition in silicon morphology on the tensile properties of Al-Si eutectic alloys [J]. Mater Sci Eng, 2010, A 528: 226-232.
- [8] HANQI H. Solidification theory of metals [C]// 2nd China Machine Press, Beijing, 2000.
- [9] 金云学, 付学慧. Mg含量对过共晶铝硅合金组织和性能的影响 [J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2009, 23(5): 392-394, 398.
- [10] 迟长志, 燕永文. Mg、Cu、Si元素含量对过共晶铝硅合金组织与性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(6): 55-57.
- [11] 郭志强, 马冬辉, 袁晓光. Mg添加量对粉末冶金制备泡沫铝材过程中AlSi₇基合金发泡行为的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(12): 3068-3073.
- [12] ANDERSSON J O, HELANDER T, HÖGLUND L, et al. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science [J]. Calphad, 2002, 26: 273-312.
- [13] PAES M, ZOQUI E J. Semi-solid behavior of new Al-Si-Mg alloys for thixoforming [J]. Mater Sci Eng, 2005, 406: 63-73.

Effect of Mg Addition on Microstructure Modification of Hypereutectic Al-Si Alloy

GU Wei-lu¹, LU Cong-xiang¹, ZHOU Peng-fei^{1,2}

(1. Yancheng Vocational Institute of Industry Technology, School of Automotive and Transportation, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. Yancheng Institute of Technology, School of Materials Science and Engineering, Yancheng 224051, Jiangsu, China)

Abstract:

The calculated phase diagrams of Al-17%Si alloy with the addition of Mg up to 10wt.% indicate two critical composition points at 4.6wt.% and 6.8wt.% Mg where the liquidus and binary reaction temperatures as well as the temperature range of the Mg₂Si phase formation have been changed. The eutectic formation temperature is decreased with the addition of Mg up to 4.6wt.% Mg, followed by constant value due to the change of the eutectic formation reaction from the binary (L→Al+Si) to the ternary (L→Al+Si+Mg₂Si). This change contributes to the transformation of the eutectic silicon in matrix from long platelet to short rod particles, resulting in overall increased hardness of the high Mg alloys even though the hardness of the primary Mg₂Si particles is much smaller than that of the primary silicon particles.

Key words:

thermo-calc; phase diagram; liquids; eutectic; primary Si; Mg₂Si