有色合金 70 時間 315

高 Mg 含量对 Al-Si-Cu-Mg 合金凝固过程 和组织演变的影响

陈安柱¹,周鹏飞^{1,2},陆从相¹

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

摘要:为开发新型耐磨合金,利用热力学计算、热分析以及组织分析等手段研究了高Mg (8wt.%~20wt.%)含量对Al-17Si-4.5Cu-*x*Mg合金凝固行为及组织演变的影响。结果表明: Mg含量的增加显著改变了初生Mg₂Si的形貌以及凝固行为。ThermoCalc模拟预测合金凝固过 程中有6个反应,即形成初生Mg₂Si;两个二元共晶反应,形成(Mg₂Si+Si)或(Mg₂Si+ Al)相;三元共晶反应形成(Mg₂Si+Si+ -Al);以及凝固后期共晶反应形成Q-Al₅Mg₈Cu₂Si₆ 和0-Al₂Cu相。所研究的四种合金中除了有上述相外,还有富Fe相。Mg含量达到17.2wt.%时初 生Mg₂Si的形貌由多面体状转变为树枝晶状。继续增加Mg的含量,初生Mg₂Si形貌不变,但枝 干变粗。

关键词: Al-17Si-4.5Cu-Mg; 初生Mg₂Si; 形貌; Mg含量; 凝固过程

过共晶Al-Si合金因其热膨胀系数低、耐磨性优异、硬度高等优点而被广泛应用 于汽车和航空部件的制造^[1-3]。例如A390(Al-17Si-4.5Cu-0.5Mg)合金被用于制造活 塞、气缸盖、空调压缩机等^[3]。初生Si分布在基体上使合金具有高硬度和好的耐磨 性,但未经变质的初生Si尺寸粗大,并且呈带有尖角的块状,这会显著影响合金的力 学性能。一般会采用加入变质剂或者提升冷却速率的方法来细化初生Si以提高合金的 性能^[4]。

Okayasu等^[5]研究了A390合金的凝固过程(表1)。随着凝固的进行,先析出初 生Si,随后析出少量的枝晶 -Al,然后发生Al+Si+ -Al₃FeSi共晶反应,凝固最后阶 段析出Mg₂Si和θ-Al₂Cu。

Hekmat-Ardakan等^[6-7]利用相图计算得出Al-17Si合金中Mg含量在6.8%时,仅有 初生Mg₂Si分布在基体上。基体上分布低密度的Mg₂Si,在不降低耐磨性的同时还可 以降重。并发现Mg可以改变A390合金中初生Si和共晶Si的形貌及尺寸,同时还能形 成初生和共晶Mg₂Si,其拉伸性能虽然有所提高但硬度却下降。研究结果表明,提高 Mg的含量可促使共晶Si由长针状转变为汉字状,同时析出的初生Si减少,取而代之 的是初生Mg₂Si相,同时对比了加入6%~10%Mg与铸态A390的耐磨性,增加Mg含量 能提高合金耐磨性是由于使粗大的初生Si转变为细小的Mg₂Si颗粒的结果。Jayakumar 等^[8]研究了3%~5%的Mg对A390合金凝固组织均匀性和性能的影响,结果表明,随着 Mg含量的增加,Mg₂Si含量在增加,初生Si的含量在下降,初生Mg₂Si颗粒的尺寸更 加细小,分布在初生Si的边缘处,并且有个别分布在基体上。同时指出,Mg₂Si密度 (1.99×10³ kg·m⁻³)小,膨胀系数(7.5×10⁶ K⁻¹)低,熔点(1 085)高,硬度 (4.5×10⁹ N·m⁻²)高,弹性模量(120 GPa)高,这些指标对开发新型轻量化耐磨 材料(含Al和Mg₂Si)非常有利,从而替代目前的常用的过共晶Al-Si合金耐磨材料。

为了开发更轻的高耐磨材料,高Mg含量的Al-Si合金具有开发的优势,但截至目前高Mg含量对过共晶Al-Si合金特别是对常用的Al-Si-Cu-Mg凝固行为及组织演变的研究的相关数据还不够全面,因此本文利用相图计算、冷却曲线分析、组织观察等

作者简介: 陈 安 柱(1984-),男, 副 教 授,从 事 高 性 能 轻 合 金 开 发 工 作。E-mail: 775132386@qq.com 通讯作者: 周鹏飞,男,讲师。电话: 18861991861,E-mail: zpfjsyc@126.com

中图分类号:TG146.22 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 03-0315-08

基金项目: 2019 校 级 创 新 团 队 项 目(YGYKT-04); 2019 校级 自然科学基金项目 (ygy2019-04、ygy20-04); 江苏高校"青蓝工程"。 收稿日期: 2021-02-05 收到初稿, 2021-10-08 收到修订稿。

	表1	A390合金凝固过程	
Table 1	Solidifi	cation reactions for A390 al	loy

反应	理论温度/
	654
-Al枝晶生长	628
共晶反应:L Si+ -Al +Al ₃ FeSi	565
析出Mg ₂ Si:L Si+ -Al+Mg ₂ Si	540
析出Al_Cu:L+Mg_Si Si+ -Al+Al_Cu+Al_5Mg_8Cu_Si	₆ 500
多元共晶反应:L Si+ -Al+Al ₂ Cu+Al ₅ Mg ₈ Cu ₂ Si ₆	499
凝固结束	494

方式研究Mg对Al-Si-Cu-Mg合金凝固行为及组织演变的 影响。

1 试验材料与方法

为了更好地理解Al-Si-Cu-Mg多元合金凝固过程 和相转变。利用Thermo-Calc(Al-6.0数据库)计算Al-17Si-4.5Cu-*x*Mg合金平衡相图,Si和Cu含量分别保持在 17%和4.5%,Mg含量在0~20%,同时将模拟计算结果 和热分析结果与微观组织对比分析。

合金熔炼及温度记录,试验原材料Al(99.9%)、 Si(99.6%)、Cu丝(99.9%)和Mg(99.9%)锭。首 先根据设计成分配置熔炼用金属Al、Cu丝、Mg锭和 Si锭;将Al锭放置在SG2-15-8型电阻坩埚熔铝炉中熔 化,熔化温度设定在780 ,保温40 min直至完全熔 化;然后加入金属Si并搅拌均匀,降温至750 ,加入 Cu丝并搅拌均匀,降温至730 ,投入Mg锭,加入六 氯乙烷除气后扒渣,静置30 min。将钢模(*Φ*35 mm × 50 mm)预热至250 ,在730~750 下,将金属液浇 注到铸铁模具中,将K型热电偶插入模具中心位置,如 图1,连接至HOKI温度记录仪,记录凝固过程中温度 随时间的变化,时间步长50 Hz。

采用SPECTROLAB M12直读光谱仪测定浇注合金 的实际成分,结果如表2所示。采用Phenom XL台式扫 描电镜观察组织形貌及分析微区成分,使用OLYMPUS



Fig. 1 Shematic diagram of mold

GX53倒置金相显微镜观察试样铸态组织、形貌,研究 Mg元素含量对Al-Si-Cu-Mg合金组织演变规律。为了更 加清楚地观察合金中Mg₂Si的形貌,用10%NaOH对试 样进行深腐蚀,腐蚀10 min。利用ImagePro6.0统计不同 合金中Mg₂Si和Si的平均尺寸。

2 试验结果与讨论

2.1 热力学模拟

利用Thermo-Calc软件计算了Al-17Si-4.5Cu-*x*Mg合 金的平衡凝固相图,如图2所示。图中给出了不同Mg含 量情况下,Al-Si-Cu-Mg合金的平衡相变。虚线为Mg含 量的两个临界点(7.5%和17.2%)。需要指出的是,虽 然软件中可以将Fe元素加进去,但显示的结果非常复 杂,因此为了简便计算,仅考虑了Al-Si-Cu-Mg四元合 金的相互作用。

在所研究的Mg含量范围内,有两个显著的区域,如图2中的区域1和2,以17.2%Mg为分界线,区域1的Mg含量在7.5%~17.2%之间,区域2的Mg含量在17.2%~20%之间。可得出,在此区域内凝固序列改变非常明显。基于图2,在平衡凝固过程中,合金的各个阶段的凝固反应及相转变如表3所示。

表2 合金成分 Table 2 Compositions of alloys w_B/%

~ ~	名义成分			实测成分						
百壶 -	Si	Cu	Mg	Al	Si	Cu	Mg	Fe	Ti	Al
А	17	4.5	8.0	余量	16.8	4.47	7.86	0.189	< 0.01	余量
В	17	4.5	12.5	余量	17.2	4.52	12.39	0.176	< 0.01	余量
С	17	4.5	17.2	余量	16.9	4.48	17.16	0.092	< 0.01	余量
D	17	4.5	19.0	余量	17.1	4.51	19.11	0.112	< 0.01	余量







区域1(a-b)	区域1(a-b) 共晶成分(a)		凝固阶段	反应序号			
类型1	类型2	类型3					
L L+Mg ₂ Si	L L+Mg ₂ Si	$L L+Mg_2Si$	初生Mg ₂ Si	1			
L L+Si+Mg ₂ Si		L L+ -Al+Mg ₂ Si	二元共晶	2-3			
	L L+ -Al+Si+Mg ₂ Si		三元共晶	4			
$L Q\text{-}Al_5Mg_8Cu_2Si_6 + \text{-}Al\text{+}Si\text{+}Mg_2Si$			四元共晶	5			
-Al ₂ Cu+	Q-Al ₅ Mg ₈ Cu ₂ Si ₆ + -Al+Si+Mg ₂ Si	i		6			
注:反应6仅当Mg含量起	<u> </u> 迢过5.9%时发生。						

表3 Al-17Si-4.5Cu-xMg平衡相图凝固路径表 Table 3 Reaction scheme for Al-17Si-4.5Cu-xMg system

从图2中还可以得出,随着Mg含量的改变,合 金的液相线温度、二元反应温度以及三元共晶反应温 度改变明显。液相线温度从7.5%Mg的629.1 增加至 17.2%Mg的726.3 ,再增加至20%Mg的761.7 ;然 而二元反应温度则从7.5%Mg的629.1 降至17.2%Mg 的548.6 ,然后增加至20%Mg的559.4 。但是,三 元共晶反应温度并不随Mg含量的变化而变化。从相图中可以得出,在所研究的合金范围内 Mg_2 Si为初生相,随后随着Mg含量的变化析出Si+ Mg_2 Si或者 Mg_2 Si+ -Al。

图3是平衡凝固条件下,四种合金液相与各组分随 温度变化的摩尔分数变化曲线。所研究合金凝固过程



Fig. 3 Molar fraction versus time curves of the four alloys under equilibrium condition



可分为三类(如表3)。

类型1:先析出 Mg_2Si ,随后发生二元共晶反应 析出 Mg_2Si+Si 。主要的三元共晶反应是L L+Si+ -Al+ Mg_2Si ,然后发生四元共晶反应L Q+Si+ -Al+ Mg_2Si ,形成大量的 -Al,如图3a、b,Mg含量增 加,Mg_2Si摩尔分数显著增加,而Si相分数略有下降。

类型2: 首先析出Mg₂Si, 然后发生三元共晶 反应L L+Si+ -Al+Mg₂Si, 再发生四元共晶反应 L Q+Si+ -Al+Mg₂Si, 如图3c。相比合金A和B, 合金C中的Mg₂Si分数明显增加。相比合金A、B、 D中的二元共晶反应(L L+Si+Mg₂Si或L L+ -Al+Mg₂Si), 合金C中未出现。

类型3:与类型1的凝固路径相似,仅是合金D中的 二元共晶反应形成了Mg₂Si+ -Al,如图3d。

随着Mg含量的增加,三元共晶反应时的固相分数 不断增加,从合金A的10.3%上升至合金D的34.3%;Q 相亦有所增加,但并不明显,从15.3%增加至15.9%。 但Si含量从10.1%降至了3.9%。

2.2 组织演变

2.2.1 初生相演变

图4a-d是合金A-D的微观组织图,四种合金组 织中均有黑色初生Mg₂Si和灰色Si颗粒,以及Si+ -Al+Mg₂Si三元共晶区域。图4e、f是合金A和B的高倍微 观组织图。 合金A的基体上分布细小弥散的黑色Mg₂Si颗粒, 多边形灰色初生Si,如图4a。随着Mg含量的增加,灰 色初生Si数量明显减小,初生Mg₂Si尺寸增加,如图 4b。继续增加Mg至17.2%,初生Si消失,黑色Mg₂Si由 块状转变为枝晶状,如图4c,文献[8]指出,形成枝 晶状Mg₂Si是由于在非平衡凝固情况下 -AI枝晶间剩余 液相中的Mg和Si来不及扩散所致。

观察图4的微观组织,随着Mg含量的增加,微观 组织发生以下演变:①初生 Mg_2Si 由多面体状转变为粗 大的树枝状;②Mg含量超过12.5%后,初生 Mg_2Si 尺寸 急剧增大。合金D(Mg含量最高)中初生 Mg_2Si 仍呈树 枝状,但相比合金C中的 Mg_2Si 枝晶粗化明显。

2.2.2 初生Mg₂Si的形貌

为更加清楚地显现初生Mg₂Si和Si相形貌,使用 10%NaOH对合金A和C进行深腐蚀。合金A和C的高倍 SEM形貌如图5a、b所示。可见,随着Mg含量的增加, Mg₂Si由较小的多面体小平面结构向树枝晶转变,这说 明Mg含量的增加影响了Mg₂Si的形核与生长过程。

图6是初生Mg₂Si形貌及其随着Mg含量增加的形貌 演变。当Mg含量达到17.2%时,Mg₂Si形貌由多面体状 转变为树枝晶状,如图6c。Mg含量继续增加时,Mg₂Si 形貌不变,如图6d所示。

李英民等^[13]系统研究了Al-Mg₂Si合金中初生Mg₂Si 的形貌与生长机制。指出初生Mg₂Si可能呈现出不同的



(a)、(e) 合金A; (b)、(f) 合金B; (c) 合金C; (d) 合金D
 图4 四种合金的微观组织
 Fig. 4 Optical micrographs of the four alloys







图6 四种合金中Mg₂Si形貌 Fig. 6 Morphologies of the Mg₂Si phase of the four alloys

形貌,有八面体形、漏斗形、立方形、截断八面体形 以及发达树枝晶状。另外,随着Mg含量的增加,其尺 寸也在增大,形貌也会发生改变。图6中有类似八面体 的Mg₂Si,如图6a、b;树枝状Mg₂Si的枝干往各个方向 扩散生长,如图6c、d。图4d和图6d清楚地显示了从初 生Mg₂Si中心生长的枝晶及二次枝晶。

李英民^[13]指出Mg₂Si具有面心立方结构,呈小平面 生长,沿着<100>方向择优生长;根据表面自由能最 小原则,Mg₂Si呈现八面体生长趋势。但是,在实际凝 固过程中,其生长条件和周边环境不同,会出现其他 形貌。当存在某种元素时(例如Mg),可能会改变择 优生长方向上的生长速率,随着生长的进行,特定的 生长界面会消失,形成其他界面,最终改变Mg₂Si的形 貌。从本文的研究结果可知,Mg含量会显著影响初生 Mg₂Si的生长和形貌。

70.精造

有色合金

319

2.2.3 共晶组织形貌

图7显示了四种合金的共晶组织。在合金A、B、C





中都有黑色细汉字状共晶 Mg_2Si 相,深灰色长条状则是 共晶Si相,而亮白色枝晶区域则是 -Al相。组织中还 存在富Cu相以及少量的含Fe相。对一些有典型特征的 中间化合物辅助SEM-EDS分析得知,图7中的1-5化合 物分别是共晶 Mg_2Si 、共晶Si、 π -Al₈ Mg_3FeSi_6 、 θ -Al_2Cu 以及Q-Al_3 $Mg_8Cu_2Si_6$ 。Al-Si合金中Mg含量比较低时 会出现 -Al_3FeSi,而Mg含量高时,则全部会转化为 π -Al_8 $Mg_3FeSi_6^{[10]}$ 。对比图7a、d,随着Mg含量的增加, 共晶Si明显细化,其形貌由粗大长条状转变为细短杆 状。研究中还发现,随着Mg含量的增加会形成大量的 π -Fe,并且其尺寸不断增大。

有色合金

图8是试验组织中统计的初生Si和Mg₂Si平均尺寸 随Mg含量的变化曲线。统计尺寸表明,Mg₂Si的平均尺 寸从合金A的9.2 μ m增加至合金D的567.3 μ m。另外, 初生Si的平均尺寸由合金A的102.5 μ m变化至合金B的 101.6 μ m,几乎没有变化。而合金C和D中并没观察到 初生Si,这与热模拟分析的结果相一致。

2.3 凝固过程分析

320

图9是四种合金的凝固曲线及一次微分曲线。合 金A和B有6个峰值,合金C中有4个峰值,合金D则有 5个峰值,这是由于合金成分不同所致。对于合金A 和B,峰1对应的是从液相中析出初生Mg₂Si。峰2和3 分别对应的是Mg₂Si+Si二元反应和Mg₂Si+Si+ -AI三 元共晶反应。峰4对应的是 π -Fe相的析出,峰5是Q相 析出^[9, 11-14]。峰6是富Cu相的析出(θ -Al₂Cu)。对于 合金C,峰1、3、5、6分别对应的是初生Mg₂Si析出、



图8 初生Si和Mg₂Si平均尺寸随Mg含量的变化曲线 Fig. 8 Effect of Mg content on the mean particle sizes of primary Mg₂Si and Si

 $Mg_2Si+Si+$ -AI三元共晶反应、Q-Al₅Mg₈Cu₂Si₆析出 以及 θ -Al₂Cu。在合金D凝固,前两个峰对应的是初生 Mg₂Si的析出以及Mg₂Si+ -AI二元共晶反应,峰3和5 分别是Mg₂Si+Si+ -AI三元共晶反应和Q-Al₅Mg₈Cu₂Si₆ 析出,峰6则是析出 θ -Al₂Cu。在合金C和D中,虽然没 有明显的 π -Fe相的析出峰,但在微分曲线中峰3和5之间 有一定的波动,这说明在此过程确有Fe相的反应。而 在微观组织中也发现有Fe相的存在。这有可能是合金A 和B中的Fe含量比合金C和D要高得多,以至于合金C和 D中形成的 π -Fe的含量不足以释放足够的热量来产生明 显的峰。

在实际的合金熔炼中不可避免地有Fe元素的存 在,在实际元素成分测试结果也表明合金中含Fe元





Fig. 9 Temperature vs time cooling curves and their first derivatives

素中即可推断组织中应该有含Fe相的存在。图10是合

素,例如合金A中Fe含量为0.189%,因此从合金所含元

 Element Number
 Element Symbol
 Atomic Conc.

 13
 A1
 42.90

 14
 Si
 28.84

 12
 Mg
 23.39

 26
 Fe
 4.87

图10 合金A中的Fe相(π-Al₈Mg₅FeSi₆) Fig. 10 Fe-rich phase in the alloy A

金A的SEM图,对图中汉字状的相进行EDS分析,从原 子组成分析,此相与 -Al₈Mg₅FeSi₆非常接近,同时根 据文献 [9-10]对比可知,此相为Fe相。

3 结论

(1)Thermo-Calc模拟计算表明Al-Si-Cu-Mg 合金凝固过程中存在六个反应:初生Mg₂Si析出; Mg₂Si+Si二元共晶析出;Mg₂Si+ -Al二元共晶析出; Mg₂Si+Si+ -Al三元共晶析出;Mg₂Si+Si+ -Al+Q-Al₅Mg₈Cu₂Si6四元共晶析出;Mg₂Si+Si+ -Al+Q-Al₅Mg₈Cu₂Si₆+0-Al₂Cu形成。

(2) Mg含量显著影响初生Mg₂Si相的生长。随着 Mg含量的增加,初生Mg₂Si相由八面体转变为小平面枝 晶状。Mg含量17.2%时,Mg₂Si相的形貌发生转变。继 续增加Mg含量,Mg₂Si颗粒变得更加粗大。



参考文献:

- [1] 杜阳, 索忠源, 路大勇. 过共晶Al-Mg₂Si合金材料研究进展[J]. 吉林化工学院报, 2020(11): 24-27.
- [2] 王冰坤,毛卫民,范菁,等.Sr变质对蛇形通道浇注Al-22Si-Cu合金组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2020(2):169-173.
- [3] 谭震林,周全,张连腾,等. 锶和硼复合变质对Al-Si-Cu-Mg合金组织及力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2020(9):24-30.
- [4] 高续森,郭永春,马志军,等.冷却速度对多元铝硅铸造合金组织与性能的影响[J].稀有金属,2020(4):394-400.
- [5] OKAYASU M, TAKEUCHI S. Crystallization characteristics of cast aluminum alloys during a unidirectional solidification process [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 633: 112-120.
- [6] ALIREZA, HEKMAT-ARDAKAN, GERVAIS. Microstructural evolution of cast iron used for cathode rodding in aluminium electrolysis cell [J]. Minerals, Metals and Materials Series, 2016, 210869: 1305-1309.
- [7] HEKMAT-ARDAKAN A, AJERSCH F. Effect of conventional and rheocasting processes on microstructural characteristics of hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloy with variable Mg content [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210: 767-775.
- [8] JAYAKUMAR E, VARGHESE T, RAJAN T P D, et al. Reciprocating wear analysis of magnesium-modified hyper-eutectic functionally graded aluminium composites [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2019, 72: 1643-1649.
- [9] 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(6):55-57.
- [10] 梅静,李林鑫. Mn、P与冷却速度联合作用对高铁过共晶铝硅合金组织和硬度的影响 [J]. 热加工工艺, 2016(45): 79-81.
- [11] 李荣德,何昌国.稀土对Al-Si-Cu-Mg合金组织和性能的影响[J].铸造,2008(8):818-822.
- [12] 胡欧林,李鹏飞.Mg和Cu含量对Al-Si-Mg系合金组织和性能的影响[J].上海金属,2019(41):20-24.
- [13] 李英民,马鸣檀,任玉艳,等.稀土La掺杂Mg₂Si的几何结构、弹性性能和电子结构的第一性原理研究 [J]. 材料工程,2020(48): 100-107.
- [14] 张硕,陈元筠,王军长,等. Al-Si-Cu-Mg合金铸造-热处理一体化新工艺研究 [J]. 特种铸造及有色合金,2019(39):128-132.

Effect of High Mg Content on Solidification Process and Microstructure Evolution of Al-Si-Cu-Mg Alloy

CHEN An-zhu¹, ZHOU Peng-fei^{1, 2}, LU Cong-xiang¹

(1. Yancheng Vocational Institute of Industry Technology, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. Material science and Engineering School, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China)

Abstract:

In the interests of pursuing the development of new wear-resistant alloys, the current study was undertaken to investigate the effects of Mg additions ranging from 8wt.% to 20wt.% on the solidification behavior and microstructure evolution of hypereutectic Al-17Si-4.5Cu-Mg alloy using thermodynamic calculations, thermal analysis, and extensive microstructural examination. The Mg level strongly influenced the microstructural evolution of the primary Mg₂Si phase as well as the solidification behavior. Thermodynamic predictions using ThermoCalc software reported the occurrence of six reactions, comprising the formation of the primary Mg₂Si; Two pre-eutectic binary reactions, forming either Mg₂Si+Si or Mg₂Si+ α -Al phases; The main ternary eutectic reaction forming Mg₂Si+Si+ α -Al; Two post-eutectic reactions resulting in the precipitation of the Q-Al₅Mg₈Cu₂Si₆ and θ -Al₂Cu phases, respectively. Microstructures of the four alloys studied confirmed the presence of these phases, in addition to that of the Fe-bearing phase. The morphology of the primary Mg₂Si phase changed from an octahedral to a dendrite form at 17.2wt.% Mg. Any further Mg addition only coarsened the dendrites. Image analysis measurements revealed a close correlation between the measured and calculated phase fractions of the primary Mg₂Si and Si phases. ThermoCalc and Scheil calculations were in good agreement with the experimental results obtained from the microstructural and thermal analyses.

Key words:

Al-17Si-4.5Cu-Mg; primary Mg₂Si; morphology; Mg content; solidification behavior