

纳米 ZnO 颗粒对过共晶 Al-20Si 合金组织和性能的影响

顾伟璐¹, 陆从相¹, 孙 瑜², 周鹏飞^{1,2,3}

(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;

3. 苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏苏州 215100)

摘要: 为研究Al-Si合金凝固过程中纳米颗粒如何影响Si相形貌, 在Al-20Si半固态区间加入0.5wt.% ZnO纳米颗粒并机械搅拌, 铸态Al-20Si-0.5ZnO复合材料的强度和伸长率显著提高。其中, 伸长率提高5倍左右。金相及SEM组织显示初晶和共晶Si都得到了细化。初晶Si由星状转变为多面体状或块状, 且其边缘及凹角更加圆整, 共晶Si的宽度也更加细小。研究结果表明, ZnO加入后与熔融铝液发生还原反应生成Al₂O₃, 同时细化了初晶Si和共晶Si, 从而显著提高了合金的伸长率。

关键词: Al-Si合金; 初晶Si; 纳米颗粒; ZnO; 伸长率

作者简介:

顾伟璐(1987-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为高强度高韧铝合金开发。E-mail: 272703251@qq.com

通讯作者:

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

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)07-0732-05

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:

2020-02-25 收到初稿, 2020-04-10 收到修订稿。

过共晶Al-Si合金具有优异的铸造性能、良好的耐磨性、低膨胀系数以及好的耐腐蚀性, 因此被广泛应用于汽车、航海以及航空工业中刹车盘、发动机缸体以及气缸套、活塞、齿轮等零部件的制造^[1-2]。Al-Si合金的性能基本取决于 α -Al枝晶、初晶和共晶Si、中间相的形貌。对于过共晶Al-Si合金, 传统铸造方式下组织通常包括大量的星状或不规则、粗大的初生Si以及针状共晶Si颗粒, 随着Si含量的提高, 合金的力学性能急剧下降, 特别是伸长率。因此, 对于过共晶Al-Si合金, 要获得更高的性能就必须对初生Si进行细化和变质处理。通过改变铸造工序以及添加合金元素或者细化剂来变质过共晶Al-Si的组织已经有大量的研究^[3-7]。在这些方法中, 最广泛使用的是在合金中加入P来细化初晶Si, 一般使用Cu-P合金或Al-P合金来细化初晶Si。

对于不同变质剂的变质效果已经有很多研究, 但是对金属氧化物铝热反应的细化作用却研究甚少, 其还可以向熔体中引入第二相颗粒。实际上, 铝热反应主要应用在金属基复合材料的领域, 在金属基体中引入原位的Al₂O₃颗粒。通过液相法或固相法, 在铝基体中复合Al₂O₃增强颗粒或其他中间颗粒来提高合金性能。但是, 在铸造Al-Si合金中金属氧化物铝热反应的细化效果仍不清楚。因此, 本试验在过共晶Al-Si合金中加入微量的金属氧化物以发生铝热反应细化合金组织, 从而提高合金性能。

1 试验材料与方法

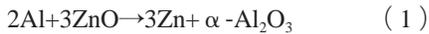
用纯Al(99.7wt.%)和结晶Si配制Al-20Si(质量分数, 下同)。分两批次熔炼, 第一炉为未经处理的Al-20Si(标记为20Si), 第二炉为经过ZnO(50 nm)细化的Al-20Si(标记为20SiR)。第一炉熔炼步骤: 先将配置好的Al-20Si清洗预热, 去除油污和水汽后放置于石墨坩埚中, 将石墨坩埚置于中频炉中并使之全部熔化, 转移至井式坩埚炉中在780℃静置150 min。然后降温至740℃加入1.0% C₂Cl₆除气, 静置15 min后浇注至100 mm×60 mm×30 mm的钢模中。第二炉熔炼步骤: 先将配置好的Al-20Si清洗预热去除油污和水汽, 放置于石墨坩埚中, 将石墨坩埚置于中频炉中并使之全部熔化, 并在中频炉中780℃保温30 min, 然后降温至半固态区(600℃)加入0.5% ZnO, 并不断搅拌直至ZnO全部融入熔体中, 转移至井式坩埚炉中在540

℃保温60 min，其目的是使界面更好地接触，使元素充分扩散。然后升温至780 ℃保温150 min，随后降温至740 ℃，加入1.0% C₂Cl₆除气静置15 min后，浇注至100 mm × 60 mm × 30 mm的钢模中。

采用SPECTROLAB M12直读光谱仪测定浇注合金的实际成分，结果如表1所示。在DDL-200电子万能试验机进行室温拉伸试验，浇注试块及拉伸试棒尺寸如图1，拉伸速率1 mm/min。采用Phenom XL台式扫描电镜拍摄拉伸断口，截取金相试样，浇注试块中间部分，经过磨抛处理后，在0.5% HF中腐蚀10 s，使用OLYMPUS GX53倒置金相显微镜、Image-ProPlus6.0统计Si相尺寸，Phenom XL (SEM-EDS) 台式扫描电镜分析观察试样铸态组织、形貌和微区成分。

2 试验结果与讨论

从氧化物的埃林汉姆图^[8]可以得出，ZnO与Al的热力学还原反应是可能存在的，其反应化学式可表述为式(1) - (3)^[9]。



$$\Delta G_{298K}^\circ = -601 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

$$\Delta H_{298K}^\circ = -625 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

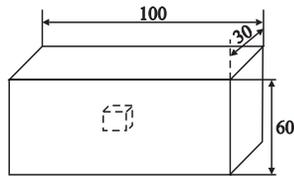
式中， ΔG° 为标准自由能的变化， ΔH° 是标准焓变化。

许多研究者对Al和ZnO的反应做出了重要的说明。Chen等^[10]指出微米级的ZnO和铝粉在980 ℃以上可以发生反应；Maleki A^[11]研究指出它们之间在机械搅拌的情况下，反应温度会降至563 ℃。这种区别主要来自于界面条件和铝与ZnO之间的热力学还原反应。

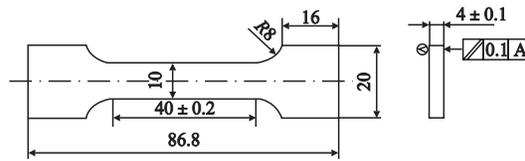
在Al-ZnO反应系统中，工艺条件非常重要，因此本试验采用纳米态的ZnO颗粒来提高化学反应活性。另外，由于熔融铝液和氧化物颗粒的润湿性较差，采用半固态搅拌工艺来提升Al和ZnO的界面反应。铸态20Si及20SiR合金的微观组织见图2。图2a、b微观组织

表1 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys						$w_B / \%$
合金	Si	Fe	Zn	O	Al	
Al-20Si (20Si)	20.54	0.205	0.007	0.003	余量	
Al-20Si+0.5%ZnO (20SiR)	20.12	0.213	0.257	1.231	余量	



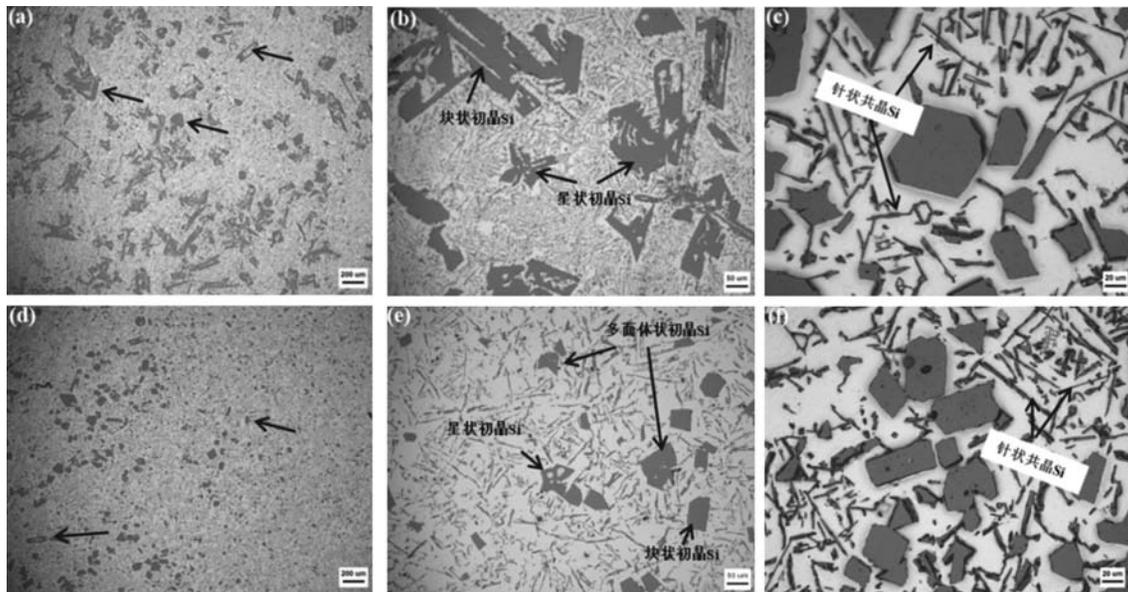
(a) 浇注试块示意图



(b) 拉伸试棒示意图

图1 浇注试块及拉伸试棒示意图

Fig. 1 Schematic of casting mold and tensile test rod



(a) - (c) Al-20Si; (d) - (f) Al-20Si-0.5ZnO

图2 Al-20Si和Al-20Si-0.5ZnO微观组织

Fig. 2 Optical micrographs of Al-20Si and Al-20Si-0.5ZnO

中,粗大的块状或星状初生Si分布在粗大的长针状共晶Si周边,初晶Si的边缘和拐角处均显示细小平整的特征。初晶Si最大尺寸约 $308\ \mu\text{m}$ 。加入0.5%ZnO纳米颗粒后,许多初晶Si较为均匀地分布在基体上,初晶Si尺寸显著下降,呈多边星状、块状以及多面体状形貌,如图2d、e。Al-20Si合金及0.5ZnO纳米复合合金中初晶Si颗粒平均尺寸分别为 $(216\pm 72)\ \mu\text{m}$ 、 $(49\pm 13)\ \mu\text{m}$ 。对比共晶Si的形貌及尺寸,从图2c、f可以观察到,两种合金的共晶Si形貌均呈现长针状,只是ZnO纳米颗粒复合后共晶Si变得细小,即宽度变窄。

图3统计了初晶Si尺寸的变化幅度,从统计结果可知经过ZnO纳米颗粒处理的合金初晶Si颗粒尺寸的变化范围明显减小。另外,初晶Si形貌由星状转变为多面体或块状。ZnO纳米颗粒处理的合金中初晶Si的尺寸要比未处理的小3~4倍左右。初晶Si的细化必然会导致力学性能的提升。组织细化意味着材料中包含更多的晶界区域。裂纹极易在脆性初生Si和 α -Al界面处萌生,并且会在初晶Si颗粒内部扩展。

图4是Al-20Si-0.5ZnO合金的SEM图及EDS能谱

图。EDS能谱结果表明Al-20Si-0.5ZnO复合材料中存在高含量的Al、O,这表明纳米 Al_2O_3 团簇有可能存在,提供异质形核质点^[10],当引入ZnO纳米颗粒时,会发生分解,从而向熔体中提供Zn和O原子。Zn固溶至基体中,可以形成成分过冷,促进初晶Si形核;而O有两种存在方式,一种是形成 Al_2O_3 晶体,另一种则溶

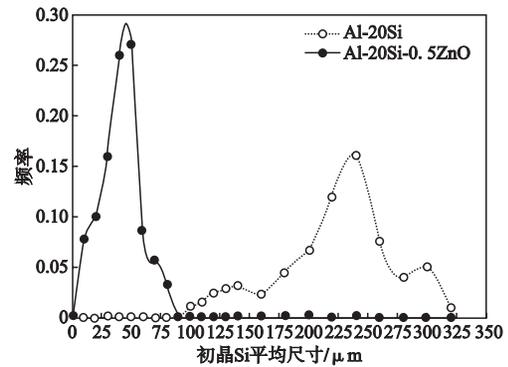
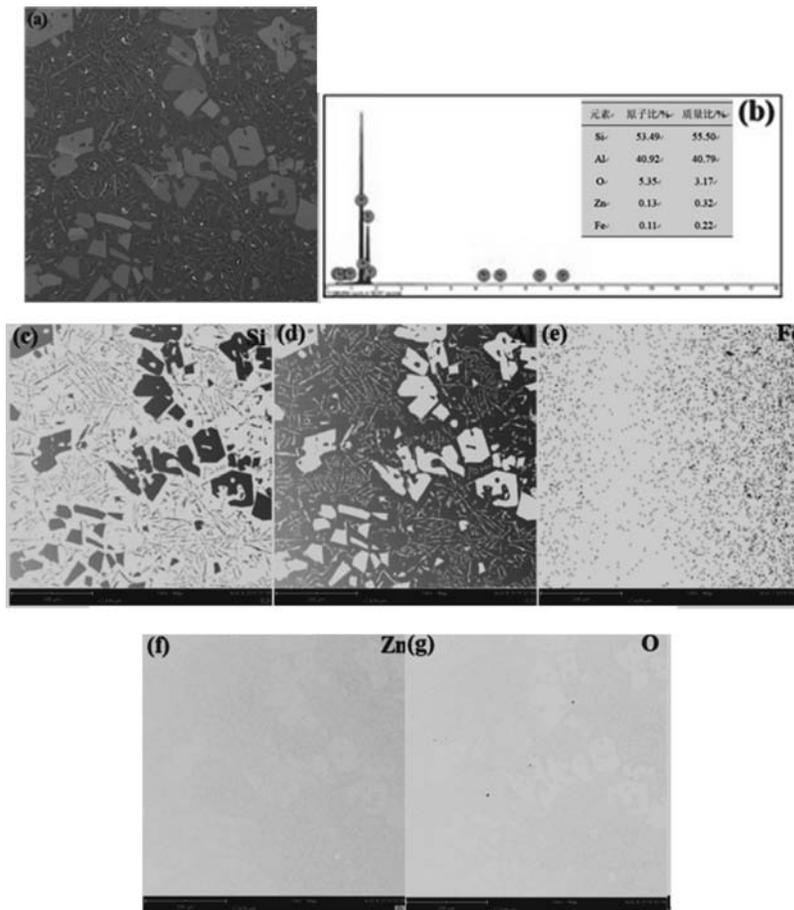


图3 初晶Si平均尺寸分布

Fig. 3 Histogram representation of the average size of primary Si particles



(a) Al-20Si-0.5ZnO合金SEM图; (b) a图面扫描能谱图; (c) - (g) a图元素EDS面扫描图

图4 Al-20Si-0.5ZnO合金SEM图和元素的EDS面扫描图

Fig. 4 SEM image of Al-20Si-0.5ZnO alloy and EDS spectral mapping of chemical elements

解在基体中。但从SEM-EDS分析以及微观组织中很难找到单个的 Al_2O_3 颗粒,需要后续通过TEM进一步分析。试验中加入了0.5% ZnO,若全部被Al还原,合金应含有0.4% Zn,但从表1的化学成分中可知Zn含量只有0.257%,这说明加入的纳米ZnO颗粒未被全部还原,其溶解率只有65%左右。从能谱图中的元素含量中可以说明ZnO溶解进基体中,但又未完全溶解。

表2为两种合金的力学性能测试结果,从数据中可得出加入ZnO纳米颗粒后的强度与伸长率均有所提升。抗拉强度上升了约33 MPa,提高约33%;屈服强度仅提高了约6 MPa,提高8%左右;伸长率提高3.2%,提高了533%。这表明ZnO的加入可以提高过共晶Al-Si合金的力学性能,特别是伸长率。纳米颗粒的加入使伸长率提高与加入显微颗粒使伸长率下降形成鲜明对比。

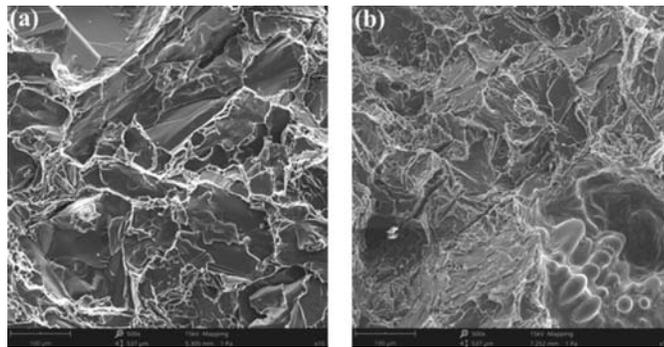
从微观组织的观察可知,力学性能的提高得益于纳米ZnO颗粒加入后初晶Si的细化和共晶Si颗粒的变质效果。ZnO加入后与熔融的铝液发生还原反应生成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Si为小平面立方晶体结构,点阵常数 $a=0.54\text{ nm}^{[12]}$ 。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有菱形晶体结构,点阵常数 $a=0.512\text{ nm}^{[13]}$,其点阵错配度5.12%,其错配度小于10%。过共晶Al-Si合金的力学性能取决于初晶Si和共

晶Si的形貌。裂纹易在脆性的Si相和 $\alpha\text{-Al}$ 的界面处产生。组织特征的结果表明加入纳米ZnO颗粒后初晶Si和共晶Si都可以得到细化,但是否有纳米态 Al_2O_3 异质核质点还需要进一步研究确认,但伸长率的显著提升很可能与初晶Si和共晶Si的细化有关。

图5是两种合金拉伸测试后的断口SEM图。图5a为Al-20Si的断口形貌,典型的由粗大的初晶Si引起的晶间断裂。但ZnO纳米颗粒复合后的合金由于细化了初晶Si,因此断口形貌显示了更加细小的断裂平面,如图5b,这也表明了ZnO加入后可显著提高伸长率。两种合金的主要断裂机理都是具有小平面Si相的断裂以及Si和 $\alpha\text{-Al}$ 界面结合的断裂。由于Si和 $\alpha\text{-Al}$ 界面结合能非常低,因此其界面处非常脆弱。在ZnO纳米复合的合金中,强度和伸长率的提高主要是由于初晶Si的细化和共晶Si的变质作用。

表2 合金力学性能
Table 2 Mechanical properties of alloys

合金	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
Al-20Si	99.61 ± 3.2	73.76 ± 2.1	0.60 ± 0.04
Al-20Si-0.5ZnO	132.47 ± 4.3	79.97 ± 1.3	3.80 ± 0.09



(a) Al-20Si

(b) Al-20Si-0.5ZnO

图5 断口形貌

Fig. 5 Fracture morphology

3 结论

(1) ZnO纳米颗粒加入Al-20Si中,可同时细化初晶Si和变质共晶Si。初晶Si颗粒由星状转变为多面体状或块状,其边缘与凹角更加圆整。

(2) Al-20Si-0.5ZnO合金中初晶Si颗粒的平均尺寸要比Al-20Si的小3~4倍左右;共晶Si也相应的细化。

(3) Al-20Si中加入0.5ZnO后,其断后伸长率由0.6%上升至3.8%,上升约5倍左右;抗拉强度和屈服强度分别上升33%和8%。

参考文献:

- [1] ORLOWICZ A W, TUPAJ M, MROZ M, et al. Combustion engine cylinder liners made of Al-Si alloys [J]. Arch. Foundry Eng., 2015 (2) : 71-74.
- [2] JAVIDANI M, LAROCHE D. Application of cast Al-Si alloys in internal combustion engine components [J]. Int. Mater. Rev., 2014, 59 (3) : 132-158.
- [3] ZOLOTOREVSKY V S, BELOV N A, GLAZOFF M V. Casting Aluminum Alloys [M]. Elsevier, Oxford, 2010.
- [4] RIOS C T, CARAM R, BOLFARINI C. Intermetallic compounds in the Al-Si-Cu system [J]. Acta Microsc, 2003 (12) : 77-81.
- [5] ALEXOPOULOS N, PANTELAKIS S G. Evaluation of the effects of variations in chemical composition on the quality of Al-Si-Mg, Al-Cu, and Al-Zn-Mg cast aluminum alloys [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2003 (12) : 196-205.
- [6] WANG E, HUI X, CHEN G. Eutectic Al-Si-Cu-Fe-Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature [J]. Mater. Des., 2011, 32: 4333-4340.
- [7] MANASIJEVIC S, RADISA R, MARKOVIC S, et al. Thermal analysis and microscopic characterization of the piston alloy AlSi₁₃Cu₄Ni₂Mg [J]. Intermetallics, 2011, 19: 486-492.
- [8] GASKELL D R. Introduction to the thermodynamics of materials 5th edition [M]. CRC, 2008.
- [9] DURAI T G, DAS K, DAS S. Synthesis and characterization of Al matrix composites reinforced by in situ alumina particulates [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2007, 445-446: 100-105.
- [10] CHEN G, SUN G X. Study on in situ reaction-processed Al-Zn/ α -Al₂O₃ (p) composites [J]. Mater. Sci. Eng. A, 1998, 244: 291-295.
- [11] MALEKI A, PANJEPOUR M, NIROUM B. Mechanism of zinc oxide-aluminum aluminothermic reaction [J]. J Mater. Sci., 2010, 45: 5574-5580.
- [12] BALADIN A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [J]. Nat. Mater., 2011 (10) : 569-581.
- [13] YANG Z W, NIU L Y, MA Z H, et al. Fabrication of highly active Sn/W mixed transition-metal oxides as solid acid catalysts [J]. Transition Metal Chemistry, 2011, 36 (3) : 269-274.

Effects of Nano-ZnO Particles on Microstructure and Properties of Hypereutectic Al-20Si Alloy

GU Wei-lu¹, LU Cong-xiang¹, SUN Yu², ZHOU Peng-fei^{1,2,3}

(1. Yancheng Vocational Institute of Industry Technology, School of Automotive and Transportation, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. Yancheng Institute of Technology, Material science and Engineering School, Yancheng 224051, Jiangsu, China; 3. Soochow University School of Iron and Steel, Suzhou 215100, Jiangsu, China)

Abstract:

To study how nanoparticles affect the morphology of the Si phase during the solidification. 0.5wt.% ZnO nanoparticles was added into Al-20Si alloy in the semi-solid state region and mechanically stirred. The strength and elongation of the as-cast Al-20Si-0.5ZnO composite were significantly improved. The elongation was increased by about five times. Metallographic structure and SEM images show that both primary and eutectic Si have been refined. The primary Si was transformed from a star shape to a polyhedron or blocky shape, and its edges and concave corners were more rounded, and the width of eutectic Si was also smaller. The results show that after the addition of ZnO, it undergoes a reduction reaction with the molten aluminum solution to generate Al₂O₃, and refines the primary Si and eutectic Si, thereby improves the elongation of the alloy significantly.

Key words:

Al-Si alloy; primary Si; nanoparticles; ZnO; elongation