

# 复合变质对过共晶铝硅合金晶体形貌的影响

孙淑红, 张家涛, 彭著刚, 王凯, 樊刚  
(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

**摘要:** 采用光学显微镜等手段对复合变质处理后的过共晶铝硅合金显微组织、形貌进行了分析。结果表明: 硅含量为 20% 和 25% 时, 经过磷和稀土复合变质后, 使粗大块状、条状的初晶硅的尺寸明显减小且棱角钝化, 较大针状的共晶硅变为短杆状或颗粒状, 使显微组织明显细化。而磷对含硅量  $\geq 30\%$  的铝硅合金的初晶硅的细化效果不是很明显。

**关键词:** 过共晶铝硅合金; 细化变质; 显微组织

**中图分类号:** TG292 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)01-0022-03

## Influences of Complex Modifications on the Shape of Silicon Crystals of Hypereutectic Al-Si alloy

SUN Shu-hong, ZHANG Jia-tao, PENG Zhu-gang, WANG Kai, FAN Gang

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** By means of optical micrograph and other instruments, microstructures, shapes of primary crystal and eutectic silicon of Al-Si alloy treated by P and RE complex modifications are studied. The results show that when the content of silicons is 20% or 25%, the coarse block and stripe primary crystal silicons decrease, their edges and angles are passivated, and the large needle eutectic silicons can be changed to the fine lamella or particle ones. Hence the microstructures are obviously fined down. When the content of silicons reaches 30%, the coarse block and stripe primary crystal silicons can not be obviously passivated.

**Key words:** hypereutectic Al-Si alloy; modification; microstructure

### 0 引言

过共晶铝硅合金具有线膨胀系数小、尺寸稳定性高、耐磨、耐蚀性能好、铸造性能好、铸件成本低等一系列优良性能从而引起了人们极大的研究兴趣<sup>[1]</sup>。由于该合金中, 存在粗大的初晶硅和针状的共晶硅而成为难以加工的硬而脆的合金材料, 因而在工业上未能得到广泛的应用<sup>[2]</sup>。近些年来, 国内外对于含硅量小于 16% 的铝硅合金有过不少研究, 也取得了良好的效果; 但对于含硅量高于 20% 的过共晶铝硅合金研究的并不多<sup>[3-7]</sup>, 为进一步挖掘该材料的性能潜力从而扩展材料的使用范围, 有必要开展大过共晶 Al-Si 合金的相关理论的基础研究, 其核心问题之一是铝硅合金中初晶硅和共晶硅的变质细化。磷是初晶硅变质的有效的元素, 稀土有细化共晶硅作用。本研究对磷和混合稀土的细化变质效果进行了系统探讨。

### 1 实验设备及过程

为了消除杂质的影响, 选用工业用的高纯铝(99.99%)和高纯晶体硅片(99.9999%)配置成分依次为 20%, 25%, 30% 的过共晶铝硅合金。

**熔化设备:** 试验熔合金用的是 SG2-3-12 型坩埚电阻炉, 额定功率 3 kW, 炉膛尺寸  $\phi 150 \times 200$  mm, 额定温度 1 200 °C, 温控设备为 XTM101 数显调节仪。

收稿日期: 2004-04-07. 基金项目: 云南省自然科学基金(项目编号: 2001E0011M).

第一作者简介: 孙淑红(1978.2~), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 有色金属新材料的研发.

E-mail: ssh616@sohu.com

将石墨坩埚预热到 550 ~ 600 °C. 向坩埚内分别加入预先制备好的铝硅锭并升温使其熔化, 然后将其过热到 920 ~ 980 °C, 除去表面熔渣. 加入 0.3% ~ 0.5% C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 除气精炼, 静置 5 ~ 10 min, 然后进行变质处理. 在 820 ~ 900 °C 时加入 Cu - 10%P 合金静置 10 min 后于 800 ~ 890 °C 加入 Al - 9%RE 合金. 添加数量视合金含硅量不同分别为 0.08% ~ 0.10%P, 0.8% ~ 0.95%RE. 为了减少吸气, 应选择较低的浇注温度, 一般在液相线温度以上 70 ~ 100 °C 浇注.

金属型浇注前需预热到 250 ~ 350 °C, 经自然冷却后取出试样. 该试样经处理后用金相显微镜照相并测定初晶硅颗粒尺寸.

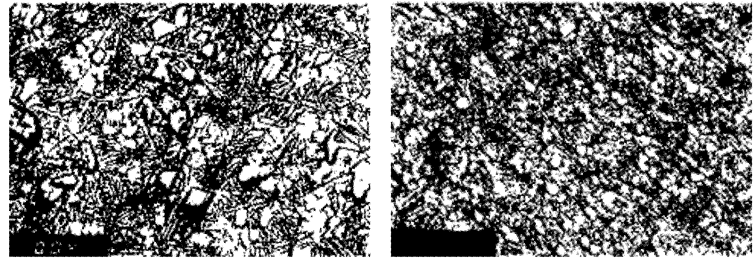
## 2 试验结果与分析

图 1 ~ 3 是硅含量分别为 20%, 25% 和 30% 的 Al - Si 合金显微组织. 从图 1(a)、图 2(a) 和图 3(a) 中可以看出, 随着铝硅合金中硅含量的提高, 片状的初晶硅尺寸逐渐增大, 而且分布也不均匀, 共晶硅为明显的长针状. 从图 1(b)、图 2(b) 的金相显微组织可以看出, 经过细化变质处理后的过共晶铝硅合金组织表现为良好的均质性, 而且初晶硅全部为不规则的多边形, 棱角钝化, 尺寸大大减小. 在细化初晶硅的同时也使共晶硅得到了变质, 共晶硅由长针状变成短杆状和颗粒状.

由图 3 可知, 含硅量为 30% 的铝硅合金初晶硅的变质效果很不明显, 共晶硅的细化变质良好. 这可能和硅含量过高, 其结晶温度范围变宽有关, 此问题将在后续研究中深入.

表 1 列出了细化变质处理前后合金的初晶硅颗粒尺寸及初晶硅和共晶硅的形状.

关于磷对初晶硅的变质机理目前看法基本一致, 即认为磷与铝形成 AlP 化合物熔点较高(熔点 > 1 000 °C), 在高温下比较稳定, 且与硅有相似的晶体结构及相近的晶格常数和原子间距, 根据结构相似的两个晶面之间的界面能较低的原理, 弥散质点的 AlP 可成为硅的异质晶核, 由于晶核数目增加, 所以使初晶 Si 的晶粒细化<sup>[8]</sup>. 在未经变质的 Al - Si 合金中, 初晶硅一般呈粗大树枝状, 其分枝呈强烈的晶体学特征, 且具有一定的方向性. 在凝固结晶时, 由于晶体生长时原子错排的结果, 易形成生长孪晶, Si 原子或原子集团在孪晶凹槽处沉积生长很容易满足 Si 相生长的界面自由能条件. 因此, Si 相在孪晶凹坑处生长速度十分迅速, 最终导致开花状板片形貌的产生. 这种生长方式称之为孪晶凹坑生长机制(Twin plan reentrant edge)<sup>[9]</sup>. 当硅晶体中存在一个孪晶面时, 晶体生长成三角形板片状; 存在两个孪晶面时, 便生成平面枝状晶; 而存在三个以上多重孪晶时, 则长成多面体的颗粒状. 这也说明了 P 除了孕育细

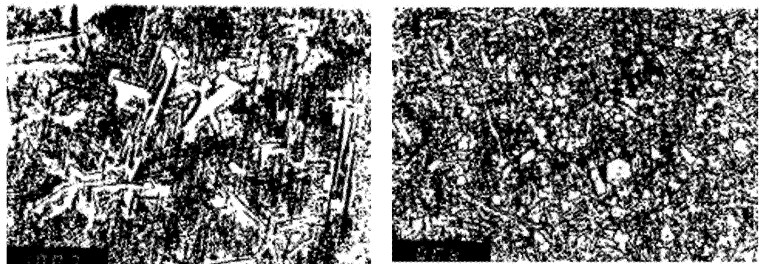


(a) 未变质 100×

(b) 复合变质 100×

图 1 Al - 20%Si 合金显微组织

Fig. 1 Microstructure of Al - 20%Si alloy

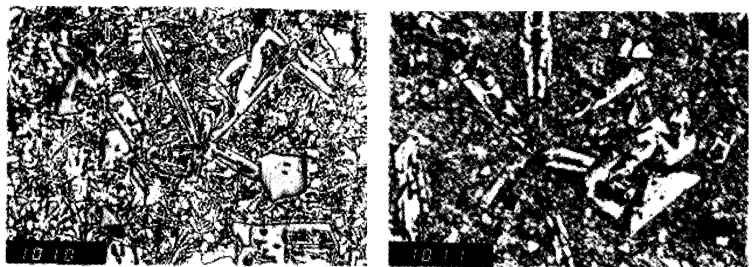


(a) 未变质 100×

(b) 复合变质 100×

图 2 Al - 25%Si 合金显微组织

Fig. 2 Microstructure of Al - 25%Si alloy



(a) 未变质 100×

(b) 复合变质 100×

图 3 Al - 30%Si 合金显微组织

Fig. 3 Microstructure of Al - 30%Si alloy

化作用外,同时对硅晶体生长也有影响:即P是表面活性较强的元素,通常富集在硅晶体生长前沿,吸附在硅生长表面,使硅晶体产生多重孪晶,最终形成多面体颗粒状。

关于稀土元素可使共晶硅由片条状变成棒状或点状,其机理非常复杂.从杂质产生孪晶的角度来看是由于稀土原子同硅晶体{111}面上内在台阶相互作用,使被吸附的稀土原子产生{111}孪晶,孪晶密度增加使硅的生长方式发生改变,阻碍了硅晶体沿{111}面铺开长大,抑制了板块状的硅生长,从而使长针状Si晶体变成短杆状或颗粒状共晶硅<sup>[10]</sup>.此外,S.Z.Lu和A.Hellawell<sup>[11]</sup>从孪晶生长的几何角度提出变质剂原子半径大小是衡量变质

能力的首要条件.最合适的比例 $R_i/R_{Si} \approx 1.65$ .其中 $R_i$ 为变质剂原子半径, $R_{Si}$ 为硅原子半径,这一理论为选择何种稀土元素作为变质剂提供了一定依据.Al-Si二元合金在结晶过程中,稀土元素部分溶于硅相,形成间隙固溶体.由于稀土原子半径与硅原子半径差别很大( $R_{Ce}/R_{Si} = 0.183/0.117 = 1.56$ , $R_{La}/R_{Si} = 0.187/0.117 = 1.6$ ),造成晶格扭曲,产生晶体缺陷.一般认为,共晶硅片的生长具有{111}惯习面及 $\langle 211 \rangle$ 择优长大方向,共晶硅片表面具有一些无规则原子级台阶,这些层状原子级台阶与硅片基体间存在孪晶关系.共晶硅片上的孪晶沟槽及共晶硅生长界面上的固有台阶可为硅原子的附着提供有利的位置.加入变质剂后,活性的稀土原子易被吸附在共晶Si生长界面的原子台阶处或孪晶沟槽,封闭了原子台阶和孪晶沟槽,使共晶Si片上的固有原子台阶和孪晶沟槽减弱或消失,迫使Si相改变生长形态.堆集在Si晶体表面的稀土原子若能嵌入Si晶格点阵中,就会增大其点阵畸变,触发出更多的原子台阶和孪晶沟槽.这些原子台阶和孪晶沟槽重新出现后,再次被变质剂原子封锁,这一过程被称之为“毒化”.这种对硅晶体原子台阶和孪晶沟槽的不断“触发”和“毒化”,导致Si晶生长方向不断改变,分枝不断增多,从而达到变质目的。

### 3 结论

1) 过共晶铝硅合金中初晶硅的尺寸随着硅含量的增加而不断长大.共晶硅主要为长针状。

2) 用磷和混合稀土同时细化变质硅含量为20%,25%的过共晶铝硅合金会得到很好的细化变质效果,初晶硅尺寸最小可以达到25  $\mu\text{m}$ .但是当含硅量达到30%以后,磷细化初晶硅的效果就不是很理想.共晶硅细化效果良好,由长针状变为颗粒状或短杆状。

#### 参考文献:

- [1] 雷广孝.国内外铸铝活塞材料的应用及研究概况[J].特种铸造及有色合金,1988,(3):44~49.
- [2] Apelian D, Cheng J J. Al-Si Processing Variables: Effect on Grain Refinement and Eutectic Modification[J]. A F Stransections, 1986, 94: 797~808.
- [3] 唐多光.铸造铝合金精练变质的好材料[J].特种铸造及有色合金,1999,(5):42~44.
- [4] Smith W F. Structure and Properties of Engineering Alloys[M]. New York: Mc Graw-Hill, Inc., 1993. 43~52.
- [5] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1997. 1~50.
- [6] Polmear I J. Magnesium Alloys and Applications[J]. Mater. Sci. Tech., 1994,(10):1~16.
- [7] 许春香,张金山. REAlTiBP多元复合变质ZL117铝硅合金[J].中国稀土学报,2002,20(4):331~333.
- [8] 赵玉涛.过共晶Al-23%Si合金中硅相生长的研究[J].铸造技术,1996,(6):43~46.
- [9] Negel G E, Mourent J P, Dubruell J. A357 Type Alloy with Improved Properties[J]. AFS Trans, 1983:157~160.
- [10] 刘启阳.稀土对铝硅合金凝固过程的变质作用[J].铸造,1990,(4):13~17.
- [11] Lu S Z, Hellawell A. The Mechanism of Silicon Modification in Al-Si Alloys. Impurity Induced Twinning[M]. Metallurgical Transation, 1987, 18A: 1712.
- [12] 郭旭侠,资文华,丑修建,等.热浸镀铝工艺及镀层分析[J].昆明理工大学(理工版),2004,29(2):19~22.

表1 硅晶体尺寸与形状

Tab.1 Size and shape of silicon crystals

试样号	初晶硅尺寸/ $\mu\text{m}$	初晶硅形状	共晶硅形状
图1(a)	70~100	板块状	粗针状
图1(b)	25~40	钝化角状和块状	短杆状
图2(a)	100~150	多角形块状	粗针状
图2(b)	30~50	钝化角状和块状	颗粒状
图3(a)	80~190	多角形块状	粗针状
图3(b)	50~100	多角形块状	颗粒状