

摘 要

过共晶 Al-Si 合金具有低密度及热膨胀系数、高耐磨性及抗腐蚀性、优良铸造性能等优点，是一种理想的活塞材料。然而组织中存在粗大的硅相，恶化合金力学性能和机加工性能，严重制约合金适用范围。变质处理是细化硅相组织的简单而有效的工艺措施。

本文针对目前铝硅合金相关应用和理论研究多集中在亚共晶和共晶合金的情况，在前人的研究成果和研究方法基础上，对过共晶 Al-24%Si 合金变质进行较为系统的分析。本实验通过向 Al-24%Si 合金熔体中加入混合稀土 (RE)、锆，进行单一变质及两者的复合变质，通过现代检测手段，研究了不同变质剂对过共晶铝硅合金中初晶硅和共晶硅的形貌、尺寸及分布的影响，并探讨变质剂的变质机理。

实验结果分析表明：混合稀土对合金组织中的初晶硅及共晶硅均具有良好的变质效果，但组织中硅相分布不均匀具有局部团聚现象，且变质不完全；锆对初晶硅几乎无细化效果相反组织却呈现骨骼化趋势，对共晶硅完全细化成纤维状，但变质组织中针孔显著增加，致密度降低；复合变质处理后，组织中初晶硅尺寸明显细化，形貌与混合稀土变质相比产生了骨骼化趋势，共晶硅完全细化，组织致密性显著提高。通过合金组织分析可以看出：混合稀土和锆复合变质与单一变质相比，合金中初生硅和共晶硅细化明显，变质效果好。

稀土与氧反应形成稀土氧化物，能为初晶硅结晶提供异质核心，细化初晶硅，共晶转变时，稀土在生长界面处富集，导致硅相以孪晶凹谷机制生长，从而细化共晶硅；锆对初晶硅没有明显细化作用，锆的共晶变质机理与混合稀土变质相似；复合变质时，稀土和锆两者不发生反应，不会干扰彼此变质效果，因而使变质效果得到强化。

关键词：过共晶铝硅合金，变质处理，组织，变质机理

ABSTRACT

As hypereutectic Al-Si alloy has the characters of low density, low expansion coefficient, excellent wearing and corrosion resistance, and satisfied casting properties, it has become a very ideal kind of piston material. However in normal microstructure of Al-Si alloys, exist coarse primary silicon and needle-like eutectic silicon, which greatly aggravates the machinability, and limits the application of them. Modification is a simple and effective technology to refine the primary silicon and eutectic silicon.

The current theory and application of Al-Si alloy mainly focus on the study of hypoeutectic and eutectic , therefore we systematically analyzed the modification process of hypereutectic Al-Si alloy based on the methods and results of predecessors. we use RE, Sr and compound of them to modify the Al-24%Si alloy. By the modern testing tools, we study the effects to the composition, function and performances of primary silicon and eutectic silicon, and discuss the modification mechanism.

The results of experiment show that, RE has good effects to modify primary silicon and eutectic silicon. But modification is not complete, and silicon doesn't well distributed. Sr has no good effect to primary silicon, it has obvious trend to have branches. But it has good effect to eutectic silicon, and its shape has completely become fibre shape. Sr may increase the porosity in microstructure. After compound modification, primary silicon has become very small, and it has the trend to have branches. Eutectic silicon completely become granule、particle, microstructure has completely modified. Compared to alloy modified by Sr, microstructure compactness increases distinctly. We could draw the conclusion that: compared with the alloy by single modification, the alloy which was compound modified by RE、Sr has achieved the best modification effect.

Mischmetall and oxygen can make reaction, the production could supply heterogeneous nucleus to primary silicon, and refine primary silicon; during eutectic transformation RE can enrich at the growing interface, and eutectic silicon could grow in the way of TPFE to refine it. Sr couldn't modify primary silicon, the modification mechanism of eutectic silicon is similar to RE. RE and Sr can't produce reaction when they joined together, they couldn't disturb each other, so the modifiction effect has enhanced.

Keywords: Hypereutectic Al-Si Alloy, Modification Experiment, Microstructure, Modification Mechanism

学位论文独创性声明

本人声明所提交的 工学硕士 学位论文 《Gr-RE复合羧基Al-2495合金析出强化机理研究》 是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：蒋中华

签字日期：2009.5.27

导师签名：李军

签字日期：2009.5.27

学位论文使用授权书

本人完全了解重庆大学有关保留、使用学位论文的规定。本人完全同意《中国博士学位论文全文数据库、中国优秀硕士学位论文全文数据库出版章程》（以下简称“章程”），愿意将本人的 工学硕士 学位论文 《Gr-RE复合羧基Al-2495合金析出强化机理研究》 提交中国学术期刊（光盘版）电子杂志社（CNKI）在《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》以及《重庆大学博硕士学位论文全文数据库》中全文发表。《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》可以以电子、网络及其他数字媒体形式公开出版，并同意编入 CNKI《中国知识资源总库》，在《中国博硕士学位论文评价数据库》中使用和在互联网上传播，同意按“章程”规定享受相关权益和承担相应义务。本人授权重庆大学可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公开论文的全部或部分内容。

作者签名：蒋中华

导师签名：李军
2009 年 5 月 27 日

备注：审核通过的涉密论文不得签署“授权书”，须填写以下内容：

该论文属于涉密论文，其密级是_____，涉密期限至_____年____月____日。

1 绪 论

1.1 课题研究的背景意义

铝合金材料具有比重小、导热性能好、易于成形、价格低廉等优点,已广泛应用于航空航天、交通运输、轻工建材等部门,是轻合金中应用最广、用量最多的合金。Al-Si 合金是铝合金中品种最多,用途最广的一类合金^[1]。在 Al-Si 合金中硅是主要合金化元素,硅的熔点为 1414℃,密度 2.34g/cm³,比铝轻,Al-Si 合金在 577℃发生共晶反应,生成含硅量为 12.6%的 Al-Si 共晶体。在 Al-Si 合金中加硅,能显著改善铝硅合金的流动性,降低合金的热膨胀系数,减少合金热裂倾向,减轻合金比重,提高合金的耐磨性、强度、刚度和疲劳强度,并且能减少疏松,提高组织致密性。按合金中硅元素含量的多少,铝硅合金可分为三类:亚共晶、共晶和过共晶 Al-Si 合金^[2]。

过共晶 Al-Si 合金具有良好的耐磨性、耐腐蚀性、流动性、而且热裂倾向小,体积稳定性高,近年来此类铝合金应用发展很快。但是,合金组织中共晶硅呈粗大的长针片状,初晶硅呈规则的多边形、板块及五瓣星等多种形态,尺寸也非常粗大。组织中粗大的硅相严重地割裂了 Al 基体的连续性,且很容易在硅相的尖端和棱角处引起强烈的应力集中,容易沿晶粒边界处开裂而形成裂纹,使合金变脆,降低合金的强度和塑性,力学性能特别是伸长率显著降低,切削加工性能也明显变差,从而恶化合金的综合力学性能,严重制约过共晶铝硅合金的适用范围^[3]。这是推广应用过共晶铝硅合金的主要障碍。改变合金中硅相的形貌,减小其对铝基体性能的削弱作用,是提高过共晶铝硅合金综合性能的有效途径。

变质处理是改善过共晶 Al-Si 合金中硅相形貌和尺寸的简单而有效工艺措施,在现实生产实践中已经得到了广泛的应用。目前国内外常用的过共晶 Al-Si 合金变质剂多为赤磷、含磷化合物、混合稀土、锶、钠等物质。磷及含磷化合物对初晶硅具有良好的变质作用,但 P 元素不能细化共晶硅,且变质处理过程中产生的有毒 P₂O₅ 气体会严重污染工厂环境,对操作工人的身体健康会产生严重危害;锶元素对共晶硅具有很好的变质效果但对初晶硅没有变质作用,相反却会使组织中初晶硅产生严重骨骼、分枝化趋势,且锶变质处理后合金组织含气量增加,致密度显著降低;钠与锶类似,对共晶硅细化效果明显,但钠变质有效期短,容易出现衰退现象;P、Sr 复合变质时两者之间会发生化学反应反而降低彼此的变质效果;中国具有非常丰富的稀土资源,变质成本相对低廉,研究认为混合稀土对共晶硅具有很好的变质效果,但是对初晶硅变质效果的研究相对较少。为了寻找一种变质方式能同时细化组织中的初晶硅及共晶硅,本实验以 Al-24%Si 合金为原

料，研究了混合稀土（RE）、锶（Sr）的单一变质以及两者的复合变质，分析其对初晶硅及共晶硅的变质效果并探讨其变质机理，从而探索一种经济、适用的变质工艺，拓宽过共晶铝硅合金的使用范围。

1.2 过共晶铝硅合金的应用现状及发展趋势

目前国内外广泛应用的 Al-Si 合金主要有两种，即亚共晶型和共晶型 Al-Si 合金。长期以来，共晶、亚共晶 Al-Si 合金由于具有较低的热膨胀系数、较高的耐磨性能和优良的熔铸及加工性能，常成为中小型内燃机活塞的首选材料，国内常用的该类合金以 ZL108 和 ZL109 为典型代表。目前这两种合金的制备工艺已趋于成熟，在实际生产中得到了广泛应用。但随着内燃机向高速度、高功率的发展，传统的共晶成分 Al-Si 合金活塞已经满足不了发展的需要。于是出现了属于第二代的过共晶 Al-Si 合金活塞，但过共晶 Al-Si 合金仍处于开发研究阶段，国内外正形成系列合金^[4,5]（见表 1.1）。

表 1.1 国内外有代表性的过共晶 Al-Si 合金化学成分

Table1.1 Chemistry ingredient of representative hypereutectic Al-Si alloy in the world									
国别	合金代号	元素质量含量百分比（wt%）							
		Si	Cu	Mg	Mn	Fe	其它元素	Al	
美	A390	16~18	4.0~5.0	0.45~0.65	0.1	0.5	0.1Zn, 0.2Ti	余量	
美	393	21~23	0.7~1.1	0.7~1.3	0.1	1.3	0.1Zn, 2.0~2.5Ni,	余量	
日	AC9A	22~24	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5	0.8	0.2Zn, 0.5~1.5Ni, 0.2Ti	余量	
日	AC9B	18~20	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5	0.8	0.2Zn, 0.5~1.5Ni, 0.2Ti	余量	
俄	AK21	20~22	1.4~1.8	0.4~0.8	0.6~0.8	0.7	0.5~1.2Co, 1.4~1.6Ni,	余量	
法	AS-18UNG	16~19	0.8~1.5	0.8~1.5	0.2	0.75	0.2Zn, 0.8~1.3Ni, 0.2Ti	余量	
德	Manic138	17~19	0.8~1.5	0.8~1.3	0.2	0.7	0.2Zn, 0.8~1.3Ni, 0.2Ti	余量	
英	LM28	17~20	1.3~1.8	0.8~1.5	0.6	0.7	0.6Cr, 0.8~1.5Ni, 0.2Ti	余量	
中	Al-17Si	17	1.0	1.0			1.5Ni	余量	
中	Al-18Si	18	1.3~1.5	0.3~0.5	0.4~0.6	0.7		余量	
中	76-1	18~22	1.5~2.0	0.1~1.0	0.35~0.45	0.35	1.0~1.5RE	余量	
中	ZL117	19~22	1.0~2.0	0.4~0.8	0.3~0.5	1.0	0.1Zn,0.5~1.5RE, 0.2Ti	余量	

过共晶 Al-Si 合金具有热膨胀系数小、密度小、体积稳定性高、导热能力强、耐磨、耐蚀性好等多种优异的特性，因而它将成为一种极有发展前途的铝合金材料。目前过共晶 Al-Si 合金在国内的应用主要是摩托车、汽车发动机活塞材料，部分企业已将过共晶铝硅合金投入应用^[6,7]，例如：重庆建设机床厂利用 ZAS23 型过共晶铝硅合金生产的 JS50 和 CY80 摩托车活塞；福建冶金工艺研究所用 FYZL-03 型过共晶 Al-Si 合金生产的 5195 柴油机活塞，与 ZL108 活塞比较，排气温度降低了 10~20℃，当负载大于 25%时燃油消耗率降低了 1.9~6.8g/kw.h。国外除制作铸造活塞外，还替代灰铸铁，应用于发动机的气缸盖、油泵外壳和排气管，如：美国的 A390、德国的 KS280、KS282 等，已经进入批量生产阶段。另外，相关的合金牌号还有德国的 MAHLF138。在日本，摩托车活塞已经全部选用这种材质的合金，并扩大应用于载重汽车上。

但是在过共晶 Al-Si 合金中，随着硅含量的提高，初晶硅尺寸变得十分粗大，通常长成粗大的板块、多边形、五瓣星状等。在常规铸造条件下，如果不通过有效的细化变质处理，硅含量超过 18%后就难以浇铸出合格的铸件，因而在工业上过共晶铝硅合金尚未得到广泛的应用。为了进一步挖掘该材料的性能潜力从而扩展其使用范围，必须对过共晶 Al-Si 合金进行相关的细化变质工艺研究。常见的细化变质方法有很多^[8-10]，例如：超声波振动法、激冷法、喷射沉积法、低温铸造、高压下结晶等等。这些方法虽然取得了一定的细化效果，但是由于生产规模以及工厂实际的生产工艺条件的限制，在实际生产中很难将其广泛推广。加入变质剂进行细化处理，基本不改变传统生产工艺且生产规模也不受限制，所以具有良好的发展前景。

1.3 课题研究的目的、内容和技术路线

1.3.1 课题研究目的

本课题拟通过研究不同变质材料对过共晶铝硅合金的变质效果，寻求能同时细化初晶硅和共晶硅的优良变质剂，从而达到细化合金中硅相形态，提高 Al-Si 合金的综合力学性能以及机械加工性能的目的。通过实验分析锆、混合稀土对 Al-Si 合金变质效果，探讨其变质机理，进而拓宽过共晶 Al-Si 合金在现代工业生产中的应用范围。

1.3.2 课题研究内容

本课题拟采用混合稀土 (RE)、锆及混合稀土和锆两者复合变质剂对过共晶 Al-24%Si 合金进行变质处理，对试样的变质效果进行比较分析，并探讨编制材料的变质机理。

本课题拟研究内容如下：

- ① 选定过共晶 Al-24%Si 合金，分析其合金的化学成分，及其金相组织。
- ② 熔炼合金，向 Al-Si 合金液中加入变质剂，进行变质处理。
- ③ 在金相显微镜、扫描电子显微镜下分析合金的变质组织，进而确定最佳变质方案。
- ④ 通过扫描电镜等现代检测手段对铝硅合金的变质组织进行分析，探讨变质剂的变质机理。

1.3.3 研究技术路线

本课题以 Al-24%Si 合金为研究对象，探讨采用一种新型的 Sr、RE 复合变质剂来细化过共晶 Al-Si 合金，改善其内部组织结构，提高合金的力学性能。
本课题的研究技术路线设计如图 1.1 所示：

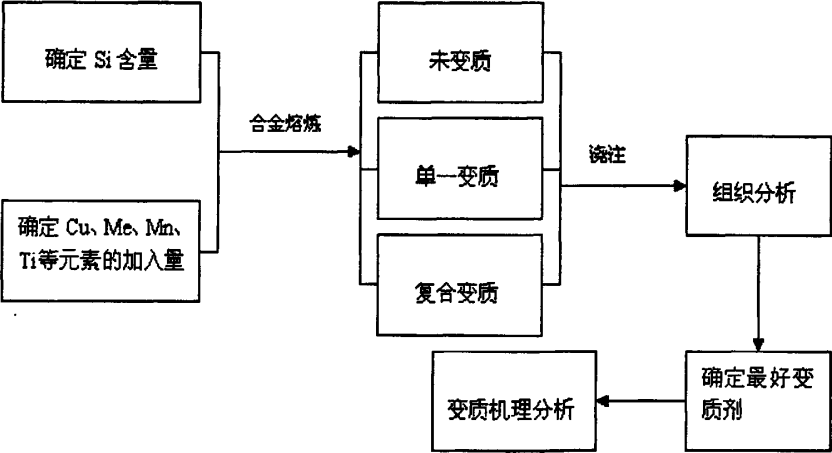


图 1.1 课题研究技术路线图
Fig 1.1 Route diagram of the dissertation

2 过共晶 Al-Si 合金特点分析

过共晶铝硅合金的成分，按硅含量高低可分为三组，即低硅 16~19%，中硅 20~23%，高硅 24~26%。过共晶铝硅合金由于在析出初晶硅时能释放出大量的结晶潜热，因而与共晶铝硅合金相比具有更好的流动性。然而，随着硅含量的增加，合金的结晶温度区间范围变宽，增大疏松倾向，组织气密性显著降低；而且由于硅含量的增加使得合金中氢的溶解度降低，合金形成针孔的倾向增加，合金液粘性增加。上述结果导致过共晶铝硅合金铸造工艺性能随硅含量的增加而逐渐变差，从而不利于合金的熔铸生产。

2.1 过共晶 Al-Si 合金的组织 and 性能

过共晶 Al-Si 合金的金相组织主要由初晶硅和共晶体 ($\alpha_{\text{Al}} + \text{Si}$) 构成，此外还有因加入不同合金元素而形成的金属间化合物强化相，如： CuAl_2 、 Mg_2Si 和 $\text{Al}_2(\text{SiCu})_2\text{RE}$ 等，其中初晶硅、共晶硅的尺寸、形貌和分布对合金的力学性能影响很大，是关键性的显微组织。概括起来过共晶 Al-Si 合金具有以下特点

2.1.1 合金的力学性能

过共晶 Al-Si 合金的力学性能主要取决于组织中硅相形貌、尺寸及分布状况。若合金未经过任何细化变质处理，则其机械性能很难满足使用性能要求；若经过合适的变质处理，合金仍能获得满意的机械性能。随着铝硅合金温度的升高，合金的强度逐渐降低而其塑性、韧性显著提高。蔡宗德^[1]等人通过实验对过共晶 Al-Si 合金和共晶 Al-Si 合金的高温强度进行对比，试验数据如表 2.1 所示。从表中可以看出，在成分选择合适并经过有效变质处理的条件下，过共晶 Al-Si 合金的高温强度甚至可以超过共晶合金。

表 2.1 过共晶 Al-Si 合金和共晶 Al-Si 合金的高温性能对比表

Table2.1 High temperature properties contrast of hypereutectic Al-Si alloy and eutectic alloy

温度 (℃)	状态	共晶铝硅合金		过共晶铝硅合金	
		σ_b /MPa	δ /%	σ_b /MPa	δ /%
100	变质前	287.00	1.90	195.00	1.10
	变质后	284.00	1.80	197.50	0.95
200	变质前	244.20	2.70	175.10	0.89
	变质后	236.00	2.60	177.50	1.29
300	变质前	89.10	11.30	110.10	1.28
	变质后	89.10	11.20	110.00	1.60
400	变质前	22.00	50.00	58.20	7.78
	变质后	22.00	49.00	52.20	9.34

2.1.2 合金的铸造性能

过共晶 Al-Si 合金具有良好的流动性，这是由于析出初晶硅时将放出大量的结晶潜热。因此，常用的过共晶铝硅合金比共晶铝硅合金具有更好的流动性。随着合金中硅含量的增加，合金的线收缩率降低。据测定^[11]，含硅量 17~20%的铝硅合金的线收缩率在 0.8~2.1%之间。然而，随着硅含量的增加，结晶温度范围变宽，合金的疏松倾向加大，合金的气密性降低。此外，随着硅含量的增加，氢在合金中的溶解度降低，合金液的粘度增加。因而，合金形成针孔的倾向加大，总之随着硅含量的增加，合金铸造工艺性能逐渐下降。

2.1.3 良好的耐磨性

过共晶 Al-Si 合金中，随着硅含量的增加，合金组织中的初晶硅体积百分数增加。初晶硅是硬的质点，硅相的显微硬度为 HV1000~1300，而铝的显微硬度为 HV60~100，在合金的软基体上分布着很多硅相硬质点，从而提高了合金的耐磨性。因此，过共晶 Al-Si 合金是一种理想的耐磨材料。随着硅含量增加，合金的耐磨性也相应提高。郑州大学陈冲^[12]通过实验表明：在相同的试验条件下，含硅量 26%的合金磨损量只有含硅量 17%的合金的一半左右。

2.1.4 合金的物理性能

过共晶铝硅合金是现有铝合金中热膨胀系数最低的合金，合金的热膨胀系数随着组织中硅的增加直线减小，如图 2.1 所示^[13]。

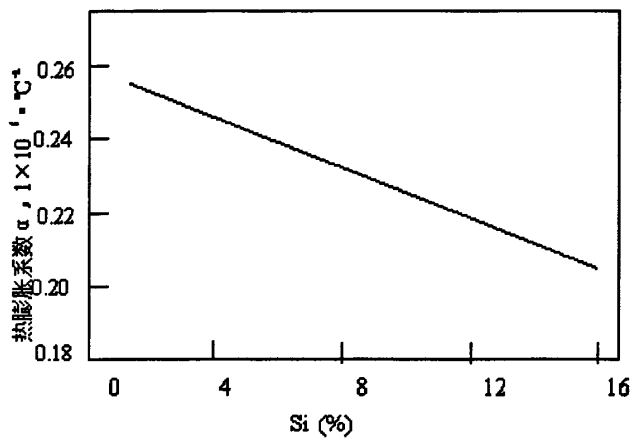


图 2.1 含 Si 量对 Al-Si 系合金热膨胀系数的影响
Fig.2.1 Influence of Silicon on dilatability of Al-Si alloys

除了低的热膨胀系数外，与共晶铝硅合金相比过共晶铝硅合金具有更好的尺寸稳定性和导热系数，特别是当合金中含有 Cu、Ni、Cr、Co 等耐热合金元素时，所形成的 Si-Cr-Al-Fe 耐热相在 530℃的高温下仍能保持稳定，CuAl₂ 相可以通过热处理从过饱和固溶体中析出，从而增加合金的尺寸稳定性。表 2.2 比较了 A390 过共晶铝硅合金和 ZL109 共晶铝硅合金的物理性能^[13]，从表中可以看出，过共晶铝硅合金的导热系数优于共晶合金，热膨胀系数也低于共晶铝硅合金。

表 2.2 A390 和 ZL109 物理性能对比

Table 2.2 Physical property contrast between A390 and ZL109			
合金代号	密度 ρ (mg/m^3)	热膨胀系数 α , 20~100℃, $1\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	热导率 λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
A390	2.73	18.00	134.00
ZL109	2.71	18.90	117.00

2.2 过共晶 Al-Si 合金细化变质

众所周知虽然过共晶 Al-Si 合金具有较低的热膨胀系数、较高的耐磨性能和优良的熔铸及机加工性能，但由于硅含量很高，在其组织中出现大量的板块、五瓣星、多边形状初晶硅及长针片状共晶硅，这些硅相严重割裂了铝基体的连续性，恶化了合金的力学性能。为了提高过共晶 Al-Si 合金的性能使其得到广泛的应用，必须对合金中初晶硅及共晶硅进行变质处理。尽管几十年来，国内外科技工作者致力于过共晶 Al-Si 合金中硅相（初晶硅和共晶硅）的细化变质研究，并取得了

一定的效果。但并没有真正彻底解决硅相的细化问题,对合金变质机理的研究仍处于探讨阶段。

2.2.1 初晶硅的变质

① P (磷) 变质

初晶硅的变质是过共晶铝硅合金变质处理最为关键的一环。P 是过共晶 Al-Si 合金中实际应用最广泛的变质材料。添加微量的 P (通常 P 的添加量约为合金重量的 0.5% 左右) 就可以使初晶硅细化成多边形或颗粒状且硅相均匀分布。虽然 P 对初晶硅具有良好的变质效果但对共晶硅效果很不明显。作为变质剂的 P 常常以含磷中间合金、磷化合物、磷酸盐等形式加入合金中^[14], 例如 P-Cu、P-Si、P-Ni、P-Fe 等。其中以 Cu-P 中间合金加入为最常见, 变质效果最明显。研究表明磷酸盐具有变质效果好, 使用方便, 价格便宜的优点又能明显改善合金的性能。但其也有很多缺陷存在, 例如: 加磷合金回收率低, 变质效果不稳定, 污染环境、操作复杂。

② 混合稀土 (RE) 变质

加入单独稀土元素, 如 Ce、La、Nd 等虽然也能获得一定的变质效果。但由于稀土元素分离比较困难, 因此, 稀土元素一般以混合稀土 (RE) 形式加入。混合稀土一般含 50~52%Ce、20~22%La、15~17%Nd, 以及少量其它稀土元素。有些学者认为仅仅加入 La、Y 不能细化初晶硅, 在 P 细化初晶硅的基础上, 稀土可进一步细化初晶硅。也有报道称 Ce 与氧的亲合力大于铝, 故可夺取合金液或 Al_2O_3 中的氧原子形成弥散分布的 CeO_2 ^[15]。硅是金刚石立方晶体结构, CeO_2 也是面心立方晶体结构, 前者晶格常数为 0.543nm, 后者为 0.541nm, 它们的晶格常数十分接近, 所以结晶过程中硅很容易以 CeO_2 为异质核心长大, 从而能细化初晶硅。

2.2.2 共晶硅的变质

① 钠变质^[16]

原子量: 22.99; 原子半径: 1.855Å; 晶体结构: 体心立方, $a=4.29\text{Å}$; 熔点: 97.7℃; 沸点: 882℃。

1920 年, Pacz 发现钠对共晶硅具有良好的细化作用, 然而, 使用金属钠变质时, 由于变质温度 (740~780℃) 与 Na 的沸点比较接近, 铝液容易沸腾, 产生飞溅, 操作不安全。其次, Na 的密度小, 在铝液表面富集, 容易造成合金上部过度变质而底部变质不充分, 使变质效果不稳定; 并且铝液表面的金属 Na 极易与炉气中的水蒸气发生反应生产 H_2 , 从而增加 Al-Si 合金中气体含量。此外, Na 成本较高且不易保存, 因此在实际生产中很少使用。在生产实践中多使用 Na 盐对共晶硅进行变质处理, 例如: 30%NaF+50%NaCl+10% Na_3AlF_6 +10%KCl, 其中 NaF

起变质作用, NaCl 、 Na_3AlF_6 、 KCl 作为精炼剂, 对合金进行精炼除气。虽然 Na 或 Na 盐的变质效果较好, 但其变质的有效时间很短, 变质经过 30~60min 后会出现衰退现象, 重熔即会失效; 并且变质处理不当易产生夹杂、气孔、过变质或变质不足等问题。所以, 目前这类变质剂很少采用。

② 锶变质^[16]

原子量: 87.63; 原子半径: 2.145Å; 晶体结构: 体心立方, $a=6.075\text{Å}$; 比重: 2.6g/cm^3 ; 熔点: 770°C ; 沸点: 1350°C 。

1966 年 Thiel 发现 Sr 对共晶硅具有明显的变质效果, 而且变质效果具有长效性。Al-Si 合金用 Sr 变质后, 合金得到细化, 共晶硅形貌由长针片状细化为纤维状, 从而使合金的性能得到提高。但由于锶的化学性质非常活泼, 极易氧化, 所以一般是以含 5~10% Sr 的 Al-Sr 中间合金形式加入。 Sr 变质潜伏期较长, 吸气倾向严重, 合金易产生疏松, 从而使合金组织致密性下降。由于 Sr 的氯化反应使 Sr 烧损严重, 所以 Sr 变质时, 不宜用氯盐精炼, 最好用氢气、氮气。此外, 变质元素 Te 、 Sb 等对 Sr 的变质具有干扰作用, 不能混合使用。目前国内外对 Sr 变质的研究较多, 但应用并不广泛, 除了以上的不足, 其价格较贵, 也是其中的一个原因。

③ 锑变质^[17]

原子量: 121.75; 晶体结构: 斜方; 比重: 6.67g/cm^3 ; 熔点: 630.5°C ; 沸点: 1675°C 。

1960 年法国铸造技术中心 M.Mascre 的研究结果证明, Sb 对含 9~11.5% Si 的 Al-Si 合金的变质效果是永久性的。近些年来, 有关报道更多, 以至 Sb 被称为代替 Na 的永久变质剂。但其变质效果对冷速过于敏感, 因此限制了它的应用。 Sb 比重约为 Al 的 2.5 倍, 直接加入易偏析, 故常以 Al-Sb 中间合金加入。以含 5~8% Sb 的 Al-Sb 中间合金的形式, 可于铝液精炼后加入或同炉料一起加入。精炼后加入时, 处理温度可比 Na 处理稍高, 浇注后 10h 也能保持变质效果。

Sb 变质有效时长, 重熔需重新变质。工艺简便可靠, 对坩埚无侵蚀作用。 Sb 来源丰富, 价格便宜。但使用 Sb 变质, 其变质效果对冷速敏感性强, 仅适用于激冷铸件生产, 对于厚壁铸件和砂型铸件效果不明显。 Sb 不能与 Na 盐变质的回炉料相混, 否则易形成 Na_2Sb , 不仅抵消各自的变质效果, 而且产生夹杂, 恶化合金的性能, 另外 Sb 还易产生比重偏析。

④ 混合稀土变质

稀土金属原子半径在 1.74~2.04 Å 之间, 比 Al 的原子半径 1.43Å 大, 它易填补生长中的 Al-Si 合金晶粒新相的表面缺陷, 阻碍晶粒继续长大, 使晶粒细化。稀土变质细化共晶硅, 使针片状的共晶硅细化成短杆状或颗粒状, 而且形成含稀

土的金属间化合物, 细化初晶硅, 使其块度也稍有减小。用混合稀土变质可以得到全变质组织, 并且合金的高温性能切削加工性能有所改善。所以稀土 (如 La、Ce 等) 金属是一种优良变质剂^[15,18,19]。

⑤ 钡变质

Ba 对共晶硅具有良好的变质作用, 具有长效、工艺简单、成本低廉等优点, 不足之处是对铸件的壁厚敏感性较大, 对厚壁铸件的变质效果差。Ba 对亚共晶、共晶、过共晶 Al-Si 合金都有变质效果, Ba 允许的变质工艺参数范围比较宽。学者周继杨充分肯定了 Ba 的变质效果及发展前景, 且初步确认, Ba 的变质机理与 Na 相似。国内外对于 Ba 的研究只有少量报导, 认为与 Na、Sr、Sb 相比较, Ba 比较长效, 价格比锶便宜, 加入量范围宽, 加入 0.017% 到 0.2% 的 Ba, 都能获得良好的变质组织。Ba 长效性可达 9 个小时, 重熔 5 次后组织和性能基本不变。但为了获得良好的变质效果, 必须快冷。经过研究发现 Ba 对亚共晶、共晶、过共晶 Al-Si 合金的组织和性能的影响具有显著的作用, 抗拉强度明显提高, 连续重熔, 变质效果仍能保持, 与 Na、Sr 相比较, 其变质效果令人满意。

2.2.3 初晶硅和共晶硅的复合变质

上述分析可知, 过共晶铝硅合金的变质要求同时细化初晶硅和共晶硅。但是前述变质剂大多只能变质初晶硅或者共晶硅, 难以同时对初晶硅和共晶硅进行细化变质, 因此需要采用复合变质剂对过共晶铝硅合金进行变质。新型高效复合变质剂的研究是当前国内外变质技术的研究热点。研究证明: 复合变质剂不仅能减少变质剂的加入量, 而且一些变质剂的变质作用还可以互相叠加、互相弥补, 使变质效果大大增强。

① P、S 复合变质

苏联雅罗斯拉夫发动机厂用硫对 Al-Si 合金变质结果分析表明^[20]: 硫不仅能细化初晶硅而且能细化共晶硅, 如果同时加如磷和硫变质效果会更好。国内一些单位在这方面进行了系列的研究。桂满昌等^[21]人用磷和硫对 Al-18%Si 合金进行了复合变质处理, 结果表明: 复合变质不但对初晶硅的细化效果比单独用磷或硫好, 而且对共晶硅也有良好的变质效果, 初晶硅尺寸被细化到 20 μm 以下, 共晶硅形貌变成短小杆状, 且二者分布都很均匀。

P-S 复合变质剂中以 $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{NaCl}$ 和 P (或 P-Cu) + S 的效果最好。P-S 复合变质剂的优点是具有双变质作用, 既能细化初晶硅又能细化共晶硅, 有效时间长, 能满足批量生产的需要。二者联合使用时, 它们之间没有互相抵消的作用, 各自在单独起作用。

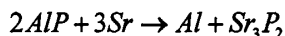
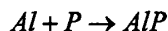
② P、RE 复合变质

磷能细化初晶硅、稀土能细化共晶硅的现象引起学者的极大兴趣。向过共晶

Al-Si 合金中同时添加磷和混合稀土作为变质剂, 目前国内已开展了许多研究工作。金大洲等^[22]通过电子显微分析证明, P 和 RE 之间不会发生相互作用, 复合变质时不会产生变质效果的相互抵消现象。这一结论为 P、RE 复合处理过共晶 Al-Si 合金提供了依据。研究发现, 利用 P、RE 复合变质含硅量 21~23% 的过共晶铝硅合金, 得到钝化角状和块状初晶硅尺寸 25~40 μm , 比未变质规则角状初晶硅尺寸 70~90 μm 有明显改变; 共晶硅得到细化, 共晶硅由长针状变成短杆状或颗粒状; 且合金强度比未变质合金提高 38 MPa, 延伸率提高 50%。

③ P、Sr 复合变质

锶和钠都是共晶硅变质元素。和钠相比锶的变质效果更好, 且具有长效性。在过共晶 Al-Si 合金中同时添加 P 和 Sr 时, 如果添加的数量与单独添加时一样, 那么 P 对初晶硅的变质作用和 Sr 对共晶硅的变质作用不如单独加 P 和 Sr 的作用明显。造成此现象的原因是在高温铝液中 P 和 Sr 发生如下反应^[2]:



由于反应消耗了铝液中 AlP、Sr, 因而相互抵消了各自的变质作用。

④ Sr、Re 复合变质

混合稀土虽然对 Al-Si 合金中的初晶硅和共晶硅具有良好的变质效果, 但变质组织不均匀。Sr 变质后合金共晶硅显著细化, 但加剧合金吸气倾向, 使合金具有明显的针孔, 组织致密度较低。当向过共晶 Al-Si 合金中同时添加混合稀土及锶作为变质剂后, 混合稀土与锶之间不会发生化学反应, 不会削弱彼此的变质效果, 反而会进一步强化变质作用。此外, 混合稀土中的 La 和 Ce 能与铝液中氢发生反应, 形成稀土氢化物^[23], 增加了化合态 H 的量, 减少了原子态的 H, 从而降低了合金中游离氢的含量, 因此 Al-Si 合金中的气孔率明显降低。

2.3 其它细化过共晶 Al-Si 合金方法

2.3.1 动力学方法

动力学方法细化过共晶 Al-Si 合金主要是促使枝晶折断、破碎、使晶粒数量增加, 从而减小硅相尺寸。近年来, 一些学者将半固态加工技术应用到过共晶 Al-Si 合金, 如 Kim, Diewwant 等人^[24]采用机械搅拌方法细化、改善初晶硅的尺寸和形貌。毛卫民等人^[25]研究了电磁搅拌方法细化、改善初晶硅的尺寸和形貌, 该研究表明, 合金中 $\text{Si} \leq 24\%$ 时, 电磁搅拌会使初晶硅显著细化和尖角钝化, 但当合金中 $\text{Si} \geq 30\%$ 时, 电磁搅拌虽然使大部分初晶硅细化, 但无法完全消除粗大的板片状初晶硅。在电磁搅拌条件下, 过共晶 Al-Si 合金中的初晶硅发生细化和球团化

的主要原因是,搅拌引起合金温度场、溶质场的均匀化,引起初晶硅的机械破碎、相互摩擦、熟化和抑制初晶硅各向异性生长。张守魁^[26]研究了过共晶 Al-22%Si 合金在旋转磁场作用下的凝固组织,发现由于旋转磁场的作用,试样表层初晶硅破碎、脱落,增加了晶核数量,从而使初晶硅得以细化;同时,硅结晶要放出大量的结晶潜热,因而抑制了内部初晶硅的析出,使硅原子较易向表面扩散,形成了初晶硅富集层(约 1~4nm),使试样表面硬度和耐磨性得到明显提高。

2.3.2 快速凝固技术

常规铸造冷却速度一般小于 100℃/S,而在快速凝固条件下冷却速度可以达到 $10^4 \sim 10^9$ ℃/S,远高于常规铸造工艺,因此会产生组织结构上的新特征^[27]。主要表现在细化的微观组织;提高合金的固溶极限;合金成分的高度均匀、少偏析或无偏析;形成新的亚稳相等。目前,对快速凝固技术的研究非常多。有报道称^[28],快速凝固技术是提高过共晶 Al-Si 合金强度和耐磨性的最好方法。快速凝固技术对过共晶 Al-Si 合金的影响主要有以下两点^[29]:

① 提高硅在铝基体中的固溶度:在平衡条件下,硅在铝中的极限溶解度仅为 1.65%,而在快速凝固条件下,其溶解度达 10~16%,远超过极限溶解度,甚至超过共晶成分,使硅过饱和固溶于铝基体中,对基体起到强烈的固溶强化作用。

② 细化晶粒:快速凝固可细化铝基体,抑制硅相的形核和生长,改善硅相的形态和分布,使初晶硅由铸造条件下的大块多角形改为细小颗粒状,均匀分布在铝基体上,对基体造成第二相弥散强化作用。

3 Al-24Si 合金制备及变质方案设计

3.1 Al-24Si 合金制备

3.1.1 主要合金化元素的作用

为了提高合金的综合力学性能,铝合金中往往需要加入较多的合金元素,主要的合金化元素有:Si、Mg、Cu、Ni、Ti、Mn等,而且工业生产中还不可避免地含有杂质元素Fe。这几种元素的作用和影响分析如下:

① Si

Si是过共晶铝硅合金中最主要的合金化元素。它能固溶于铝中形成固溶体,557℃时硅在铝中的固溶度为1.65%,室温时仅为0.2%。Si能显著改善铝合金的流动性,降低合金热膨胀系数,减少热裂倾向,并提高耐磨性和高温强度。试验表明^[30],铝合金中含Si在5%以上时,已具有相当好的充型能力;Si含量增至6%时,可消除热裂;当增至9%时已基本无疏松现象,可获得组织致密的铸件。研究同时表明^[31],Al-Si合金的热膨胀系数随着Si含量的增加而直线下降,因此,提高合金中Si含量可显著提高合金高温状态下的体积稳定性。

② Mg、Cu、Ni

Mg具有弥散强化作用^[32],对Al-Si合金组织和性能的影响很大。当Mg含量小于0.7%时,生成的硬化相 Mg_2Si 对合金起明显的强化作用,超过此限度则既不会产生进一步的强化也不会产生母体金属的软化现象。Al-Si合金中Mg元素的含量一般为0.4%~0.7%。Mg加入量超过固溶极限就以粗大的初晶出现,典型的呈汉字状或鱼骨状,对机械性能提高较小。对Al-Si合金进行热处理时,Mg与铝基体共格沉淀析出,但肉眼很难分辨。然而,Mg会增加合金的热膨胀系数,特别是不加Cu时,热膨胀系数变得非常大;而添加少量Cu时,热膨胀系数急剧变小。这是由于Cu、Mg同时存在时,形成 $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$ 的缘故。

Cu固溶于铝基体中或以颗粒状化合物形式存在时,可显著提高Al-Si合金的强度和硬度,但延伸率稍有降低,而弹性模量随Cu含量的增加成比例提高。Cu可提高铝合金的硬度和高温力学性能,其固溶作用还可以提高铝合金的抗疲劳强度。但是,由于Cu的化学电位比Al高,易产生晶间腐蚀与应力腐蚀,降低铝合金的耐蚀性,尤其是铜以化合物形式存在时其耐腐蚀性更差。一般为了提高合金的强度和硬度,可在合金中多加一些铜,但最多不超过4%。而为了使合金既具有较高的强度和硬度,又具有较好的塑性和耐蚀性,应该少加入一些铜^[33]。

Ni通常与Cu一起使用以提高铝合金的高温性能。Ni主要以一系列较粗大化合物存在,引起性能显著变化,这表明该相能在较大化学成分范围内存在。它的

特性还受 Cu 的影响，这是因为 Cu 能与 Ni 形成化合物。同时，Ni 还能降低铝合金的热膨胀系数，并且随 Ni 含量的增加而明显降低。

③ Ti^[34]

Ti 主要用于细化 Al-Si 合金的晶粒组织。通常 Ti 的含量高于细化晶粒所需要的量时，可减小热脆合金的开裂倾向，同时 Ti 还可使合金耐热性显著提高。由于 Ti 在铝中溶解度很小，微量 Ti 就可得到较好合金化效果。当组织中 Ti 含量超过 0.25%，组织中出现针片状 Ti(AlSi)₂ 相。由于 Ti(AlSi)₂ 相较脆，对合金机械性能影响严重，应严格控制。

④ Fe 和 Mn^[35]

虽然 Fe 是一种热强元素，但一般来说，Fe 在 Al-Si 合金中是有害的。这是由于 Fe 在合金中和 Si、Al 易于形成针状 β-FeSiAl₅ 相，严重割裂合金基体，降低合金强韧性。Mn 是一种用来消除 Fe 的有害作用的元素，Mn 能使合金中 Fe 从针片状 β-Fe 相变为细密的骨骼状 α-Fe 相，减小其危害。此外，Mn 含量小于 0.4%时，Mn 还能适当增加合金的塑性。

3.1.2 Al-24Si 合金成分的确定

通过对过共晶 Al-Si 合金文献的研究发现，当含硅量为 22~25%左右时，合金凝固时具有最小的凝固收缩率，曲线拟合估计值约为 23.6%，当含 Si 量超过 23.6%时，试样凝固收缩率从正值开始变为负值，即从凝固收缩转变为凝固膨胀。且文献研究发现^[36]：Al-Si 合金的磨损率随着硅含量的增加先下降后升高，未变质的铝硅合金磨损率最低点在硅含量为 21%左右，而变质过的铝硅合金最低点在 25%左右。综合上述研究成果，本试验将过共晶铝硅合金的含硅量定为 24%，其它元素含量见表 3.1。

表 3.1 Al-24%Si 合金配料表
Table3.1 Chemical composition of hypereutectic Al-24%Si alloy

元素种类	Si	Cu	Mg	Mn	Ti	Zn	Al
加入量(wt%)	24.00	1.50	0.75	0.40	0.35	0.20	余量

3.1.3 试验用原材料选择

试验用原材料均参照国家标准规定，金属和中间合金元素实际含量经测定均满足指标要求，合金中杂质含量在标准要求范围之内。所采用试验原材料及元素烧损率如表 3.2 所示。

表 3.2 试验用原材料及元素烧损率

Table 3.2 Stuffs used in the experiment and its burning loss rate							
合金元素	Si	Cu	Mg	Mn	Ti	Zn	Al
原材料	Si-1	AlCu50	Mg99.95	AlMn10	AlTi5B1	Zn99.95	Al99.7
原材料中元素含量(%)	≥99.00	48-52.00	≥99.95	9.00-11.00	4.50-6.00	≥99.95	≥99.70
元素烧损率(%)	15.00	0.00	30.00	0.00	0.00	10.00	2.00

3.1.4 试验设备

本试验采用设备及型号选择见表 3.3。

表 3.3 试验所采用设备及型号

Table 3.3 Equipments used in the experiment	
设备名称	型号及规格
坩埚电阻炉	重庆电炉厂，型号为 SG2-5-12，额定电压 220V，额定功率 5kW， 额定最高温度 1200℃，单相，炉膛尺寸 Φ200×250
电炉温度控制器	重庆电炉厂，型号 SKRJ-5-1，额定电压 220V， 额定功率 3KW，额定最高工作温度 250℃
井式回火炉	重庆长江电炉厂，型号 RJ2-15-6，额定功率 15KW，最大装载量 150kg， 额定最高工作温度 650℃，工作室尺寸 Φ400×500，工作电压 380V
坩埚	天津坩埚厂生产，⑧# 石墨坩埚
金属型拉伸试样模	自制，浇铸 Φ12×60 试棒
其它设备	Φ0.5 NiCr-NiSi 热电偶丝、钟罩、夹钳、撇渣勺、天平、干燥器

3.1.5 Al-24Si 合金熔炼及浇注工艺

① Al-24Si 合金熔炼前准备工作

1) 坩锅烘干

坩锅使用前，仔细检查有无裂纹、变形、法兰边卷曲等缺陷，并且按照相关工艺要求烘烤坩埚，防止熔炼过程中将水分带入合金。

2) 配料计算

实验中配料用量，采用下列公式进行计算：

$$W_i = \frac{W_{\text{总}} \times A_i}{(1 - B_i\%) \times C_i\%} \quad (3.1)$$

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{总}} - \sum_{i=1}^n W_i \quad (3.2)$$

不考虑烧损时式 (3.2) 可简化为:

$$W_{\text{Al}} = W_{\text{总}} \times A_i / C_i \quad (3.3)$$

其中: W_i ——配入某原材料的重量 (W_i 不包括原材料铝锭)

W_{Al} ——加入铝锭的重量

$W_{\text{总}}$ ——熔炼合金配入总重量

$A_i\%$ ——合金中某元素的含量

$B_i\%$ ——熔炼时某元素的烧损率

$C_i\%$ ——原材料中某元素的含量

试验不使用回炉料, 一次配料 3kg。

3) 配涂料

模具用涂料: 6%医用滑石粉, 5%水玻璃, 89%水 (80℃)

工具用涂料: 25%医用滑石粉, 5%水玻璃, 70%水 (80℃)

配制工艺: 先将水玻璃加入 80℃热水中, 搅拌均匀; 加入滑石粉, 搅拌均匀。

4) 辅助工具准备

将撇渣勺、钟罩等工具均匀加热到 250℃后, 均匀刷上配好的工具涂料, 再烘干, 备用。

② Al-24Si 合金熔炼工艺和浇注工艺

合金在 5KW 的电阻炉内熔炼, 使用 DRZ-6 电阻炉温度仪控制炉温, 采用 $\Phi 0.5$ 的 NiCr-NiSi 热电偶测量溶液温度。

由于使用的是石墨坩埚, 坩埚表面不需要刷涂料。但熔炼所需的熔炼工具, 如钟罩、渣瓢等铁质工具, 使用前必须刷涂料, 以免在熔炼过程中增铁。将熔炼工具预热至 250℃, 即可刷上涂料。本试验使用的金属型试样模使用前应除净残留油迹, 对型腔表面锈迹、旧涂料、粘铝等应清除干净, 清理后于 250℃烘烤, 并刷上涂料, 型腔应使用保证铸件光洁度的型面涂料。

准备工作完成后, 将坩埚预热至暗红色, 炉料在加入前也应预热。先把约 2/3 的铝料加入坩埚中熔化, 当铝料成浆糊状时, 把结晶硅压入铝液中, 并把余下的铝料加入坩埚中, 覆盖加入的结晶硅, 防止其漂浮, 否则硅的烧损会很严重。升温至 880℃, 当硅完全熔化后, 均匀搅拌。降温至 820℃, 依次加入 AlCu50 中间合金、AlMn10 中间合金、AlTi5B1 中间合金和 Zn, 待这些合金全部熔化后, 再

降温至 800℃左右, 用钟罩压入镁, 并搅拌足够长时间, 让镁完全熔入合金液。调温至变质所需温度, 加入变质剂, 保温一定时间。降温至 720℃进行精炼, 静止十分钟。升温至 800℃, 扒渣, 浇注试样。

3.2 Al-24Si 合金精炼除气

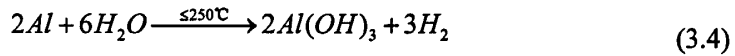
3.2.1 铝熔体中气体杂质的来源

铝合金通常是在大气中熔炼, 当高温的铝块或铝液和炉气中的 N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 H_2 、 C_mH_n 等接触时, 在接触界面上发生相互作用, 产生化合、溶解、扩散等过程。

在炉气的所有成分中, 溶入铝液中的绝大部分是氢, 分析铝合金中的气体成分, 证明 H_2 占 85%以上, 因而铝合金的“含气量”可以近似地视为“含氢量”^[37]。

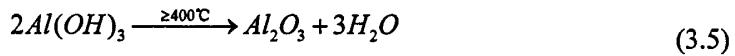
但铝合金中的气体并不来源于炉气组成中的 H_2 , 根据生产实践和科学实验证明, 铝液中的氢主要来自铝液和水汽的反应。

在低温下(低于 250℃时), 铝能和空气中的水汽接触, 产生下列反应:



$Al(OH)_3$ 分布在铝锭的表面, 是一种白色粉末, 组织疏松, 被称为“铝锈”。

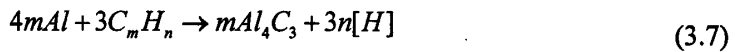
在较高温下(>400℃)铝锈按下式分解生成水汽和氧化物:



高温时, 铝液能和水汽反应生成 Al_2O_3 和原子态氢。原子态氢的一部分被铝吸收, 此反应式如下:



另外, 各种油脂都是具有复杂结构的碳氢化合物, 铝液能和油脂接触产生下列反应:



3.2.2 气体杂质对合金的危害

氢在溶解于铝液中, 对铝硅合金危害极大, 主要表现在以下几个方面:

① 在合金内部和表面产生针孔缺陷, 危害合金性能。铝硅合金中针孔按形式可分为三类:

1) 点状针孔

点状针孔在低倍组织中呈圆点状分布, 针孔轮廓清晰且互不连续, 能清点单位面积上针孔个数并测量直径大小。这类针孔的内壁较光滑, 呈乳白色的小凹点, 易于和缩孔、缩松相区别。

2) 网状针孔

网状针孔在低倍组织中密集相连呈网状, 少部分有较大孔洞。网状针孔往往难以清点单位面积针孔数目, 更难以测量其直径大小。

3) 综合性针孔

综合性针孔是点状针孔和网状针孔的中间型。从低倍组织上看, 直径大些的针孔数目较多, 但并非圆点状, 而是呈多角形状。

② 合金液中氢含量的增加会导致氧化夹杂的增加。两者的存在直接降低合金的力学性能, 往往造成大量铸造缺陷, 不仅影响产品的使用寿命, 还会造成废品率的增加, 不利于生产。

③ 氢的存在不仅影响合金的质量, 而且影响合金变质效果, 造成合金初晶硅尺寸的粗大。研究^[38]也确实表明: 除气精炼效果好的 Al-Si 合金熔体, 在相同铸造条件下初晶硅晶粒的尺寸要小于氢含量高的合金中初晶硅的尺寸, 且熔体中氢含量越高, 初晶硅尺寸就越大。

3.2.3 合金中 H₂ 的溶解机理

氢在铝中溶解按“吸附—扩散—溶解”三个连续过程进行。首先, 炉气或大气中氢分子撞击到铝液表面上, 在化学亲和力的作用下, 氢分子在铝液表面上凝聚并离解成为原子, 这就是我们所谓的化学吸附过程。如果铝液表面的氢分压大于金属内部的氢分压, 则吸附在铝液表面上的氢原子就会在分压差的推动及金属亲和力的作用下向金属内部扩散, 即所谓扩散过程。随着扩散过程的继续, 氢就以原子-离子状态溶入铝液中, 形成氢的铝“溶液”, 从而完成氢的溶解过程^[39]。

3.2.4 影响熔体吸氢多少的因素^[40]

① 氧化膜的性能及对吸氢的影响

在实际生产中, 由于铝和氧的亲合力很大, 极易氧化, 铝的表面总是覆盖着一层氧化膜, 因而必须考虑氧化膜的影响。

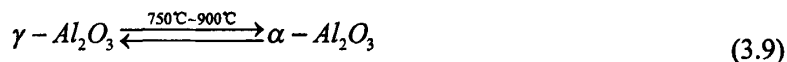
决定氧化膜保护性能的因素有二: 其一是元素或氧化膜本身的蒸汽压, 蒸汽压越低, 越稳定, 保护性能越好。Al 及 Al₂O₃ 的蒸汽压都很低, 因此有良好的稳定性和保护性; 其二是元素氧化后体积的变化, 可用下式表示之:

$$\eta = \frac{V_{M_{ox}O_x}}{mV_{M_s}} \quad (3.8)$$

当 $\eta \geq 1$ 时, 氧化膜中产生压应力, 由于氧化膜的抗压强度比抗拉强度大, 在较高的压力下氧化膜也不致破裂, 故氧化膜组织致密, 有保护作用。当 $\eta \leq 1$ 时, 氧化膜的组织疏松, 对铝液失去保护作用。当 $\eta \gg 1$ 时, 压应力过大, 氧化膜在局部发生破裂也降低保护能力。

铝的氧化膜在 450°C 开始转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 此时 $\eta = \frac{V_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}}{2V_{\text{Al}}} = 1.42$ 是致密的, 该

层氧化膜隔绝了炉气和铝液的接触, 阻滞了铝液的氧化、吸气。自 750°C 起, 氧化铝发生同素异形转变:



因 $\frac{V_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}}{2V_{\text{Al}}} = 1.28$, 所以仍能在铝液表面形成一层连续、致密的氧化膜, 对

铝液仍有保护作用。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的内表面(和铝液接触的一面)是致密的, 但和空气接触的一面是疏松的, 存在大量的 $\Phi 50 \sim 100\text{\AA}$ 的小孔, 小孔中吸附有水汽和氢, 只有当温度高于 900°C , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时, 氧化膜才能完全脱水。熔炼时搅动铝液, 划破连续的、均匀的、覆盖在铝液表面的氧化膜, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被卷入铝液中, 所吸附的水汽和氢一起进入铝液, 铝液和水汽之间发生反应, 使铝液吸氢, 并形成氧化夹杂物, 这样, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 就起了传递水汽的作用, 是氢和氧化夹杂物的载体。因此, 应尽量避免无故搅动金属液表面, 搅拌操作时动作幅度要小, 以免划破大量的氧化膜。

② 合金元素对吸氢的影响

合金元素对吸氢的影响可分为两个方面: 一是对氧化膜性能的影响, 常用合金元素按对氧亲和力的大小依次为 Be、Mg、Al、Ce、Ti、Si、Mn、Cr、Zn、Fe、Ni、Cu。Al 以下的元素如: Zn、Cu、Si 等, 它们在铝液中不是活性元素, 因此, Al-Zn、Al-Cu、Al-Si 类合金一般都在大气中熔化, 不加覆盖剂。二是对氢的溶解度的影响, 研究表明含 Mg 量越高, 氢的溶解度越大, 反之 Cu、Si 含量越高, 氢在铝及其合金中溶解度将下降。

③ 熔炼时间对吸氢的影响

在大气中熔炼铝合金, 总要产生氧化膜, 增加铝液的含气量, 熔炼时间越长, 温度越高, 氧化夹杂物含量越多, 合金的吸气就越严重, 因此, 在生产中, 应采取快速熔炼, 不允许铝液过热, 同时浇注铸件的时间不应过长, 以免铝液在炉内长期停留, 增加吸气机会。

3.2.5 常用熔体净化方法

净化的主要目的是除去熔体中的气体以获得优良的铝液, 熔体净化通常采用气体和溶剂来实现, 气体分为惰性气体(如 Ar、 N_2 等), 反应性气体(如 Cl_2 、 CCl_2F_2 等), 以及二者的混合物; 溶剂包括 C_2Cl_6 、 Na_3AlF_6 、 CaF_2 及其它金属卤化物等。下面就常见的熔体净化方法作一个简单的介绍^[41]:

① 氯化物精炼法

氯化物精炼主要包括四种精炼剂：氯化锌、氯化锰、六氯乙烷和四氯化碳，它们的精炼原理均是通过与铝液发生反应生成氯化物达到精炼的目的。其中精炼效果最好的是六氯乙烷，且适用于任何铸造铝合金。六氯乙烷精炼法具有以下优点：

- 1) 精炼效果好，操作方便，设备简单；
- 2) 精炼剂不吸潮，易于保存，使用前不需进行除水处理；
- 3) 具有很好的除气效果，但也存在不足：对含镁的铝合金，配料时应考虑因除气精炼时镁的烧损，成本较高；
- 4) 精炼时释放的气体污染环境、腐蚀设备，并危害人的身体健康。

② 氯气精炼法

通氯气精炼时，氯气与铝和氢气分别发生化学反应生成 AlCl_3 和 HCl ，在熔炼温度下， AlCl_3 和 HCl 都是气体物质，它们与氯气在铝液中向上浮起时共同起除气精炼作用，其作用原理与氮气相同。这种精炼方法除气效果好，成体低廉，并不会增加铝液杂质含量。但其处理装置比较复杂，且气体有毒，储藏、运输不方便，只有当对铸件的针孔度要求很严格时才会采用法。

③ 氮气精炼法

通氮气处理时，氮气以气泡的形式自铝液的底部向上浮起时，由于在气泡和铝液接触的界面上存在氢的分压差，在氢分压趋于平衡的过程中，合金中的氢不断地进入气泡，当气泡上升到液面后，氢亦随之逸入大气中。气泡在上升的过程中，同时吸附氧化渣及其它固态杂质，使之一起上浮到液面。

氮气精炼有以下特点：

- 1) 氮气价格便宜，对人体无害、不腐蚀设备、处理中不会给合金增加杂质，与通氯精炼相比，设备比较简单。
- 2) 精炼效果差，如能配合使用氯气和六氯乙烷，除气效果可以得到改善。
- 3) 所用氮气应严格控制氧的含量和水分，氮气含量应高于 99%，氧气应低于 1%，干燥器内的干燥剂应经常替换。
- 4) 装在氮气瓶中的氮气系高压气体，保存、运输和转换应严格遵守有关规定。此外氮气瓶应与熔炉隔开 5m 以上。

④ 氯-氮混合气体精炼法

氯-氮联合精炼，兼有氯气和氮气精炼方法的优点，弥补彼此的不足，但需要的设备复杂，通常只用于对针孔度要求严格的铸件。

⑤ 真空精炼法

在真空处理时，由于铝液表面压力的降低，氢在铝液中的溶解度随之降低。

同时，因为“真空”的建立，使合金的沸点降低，也促使气体在铝液中的溶解度下降，从而起到除气精炼作用。若在其它精炼处理后再经真空精炼，可最大限度地去除合金液中的气体杂质，精炼效果良好；不会污染合金，但因在高温和真空下，易挥发的元素如钠、镁、锌等的损耗增大；且其设备比较复杂、工艺麻烦。

3.3 Al-24Si 合金变质工艺

为了对比分析变质效果，实验分成四组进行。归纳目前国内外研究所用的过共晶铝硅合金细化变质剂，混合稀土和锆变质剂各自的适宜加入量为 0.8~1.2%和 0.04~0.07%，同样换算得到 Al-10RE 中间合金添加量为 8~12%，Al-10Sr 中间合金添加量为 0.40~0.70%。

变质处理温度控制遵循以下三点原则：

- ① 在满足实验变质效果的前提下，尽量降低变质处理温度，以节约能源，并防止温度过高时熔体的吸气、氧化倾向的增大；
- ② 要满足熔体吸收变质细化剂所要求的最低温度，即变质剂与熔体相反应所要求的温度；
- ③ 是温度控制要尽量简单，以便实际操作。

变质保温时间控制原则为：保证合金取得优良变质效果的最短时间，以减少铝硅合金在高温下停留的时间，减少合金的吸气倾向。

通过以上分析，设计每组试样变质工艺参数如表 3.4 所示

表 3.4 Al-24%Si 合金变质工艺参数		
Table3.4 Modification technological parameters of hypereutectic Al-24%Si alloy		
试验编号	变质中间合金添加量 (wt%)	
	Al-10RE	Al-10Sr
1 [#]		无
2 [#]	8.00~12.00	
3 [#]		0.40~0.70
4 [#]	8.00~12.00	0.40~0.70
		840℃时加 RE, 10min 后降温至 750℃加 Sr, 保温 30min

3.4 过共晶 Al-Si 合金金相试样的制备与组织观察

从浇铸的圆柱型试样中端截取部分作为金相试样，在金相砂纸上经粗磨、细磨、进行机械抛光之后，用 0.5%的 HF 溶液腐蚀 1~2min 后用无水酒精对试样进行洗涤吹干之后制成金相试样。在光学金相显微镜下对试样不同部位进行微观组

织观察并记录组织观察结果。

在金相砂纸上对试样重新打磨、抛光之后，用 20%的 NaOH (80℃) 溶液进行深度腐蚀 1~2min 后采用同样的方法对试样进行洗涤烘干。在扫描电子显微镜 (SEM) 下观察分析合金组织中初晶硅的形貌、尺寸及分布等特征。重新打磨、抛光上述试样，取 15ml 浓 HCl、10mlHF、90ml 蒸馏水配成腐蚀剂对试样深度腐蚀 1~2min 后洗涤、烘干，在扫描电镜下观察组织共晶硅形貌、尺寸。并在扫描电镜下对合金物相进行能谱 EDS 分析。

4 Al-24%Si 合金微观组织分析

过共晶铝硅合金具有优异的低膨胀性能, 很高的耐磨性、耐蚀性, 较小的比重和良好的导热性, 是制造发动机活塞较理想的材料。这类合金的主要缺点是脆性大, 切削加工性差, 过共晶铝硅合金的显微组织是由粗片状的初晶硅和粗针状($\alpha_{\text{Al}} + \text{Si}$)共晶体组成, 其机械性能很低。初晶硅呈现板状、五瓣星、多边形等形貌, 且尺寸非常粗大。硅相又是极硬的质点(HV1000-1300), 镶嵌在软铝基体上, 切削加工时使刀具极易磨损。因此, 这类合金长期难以使用。在合金熔炼过程中, 采用适宜的工艺方法和合适的变质处理, 使初晶硅细化, 同时改善共晶组织, 是改善合金性能的主要途径。因此对变质实验结果的分析, 主要集中在初晶硅和共晶硅的形貌、尺寸及分布方面。在过共晶 Al-Si 合金中, 初晶硅可表现出不同的形态, 常见的有板状, 五瓣星形状和规则多面体, 共晶硅呈现长针片状。对过共晶 Al-Si 合金中硅相生长机制的分析, 是探讨变质材料对组织中初晶硅及共晶硅变质作用的基础。

4.1 Al-Si 合金硅相生长机制

4.1.1 五瓣星状初晶硅生长机制

图 4.1 为过共晶 Al-24%Si 合金中典型五瓣星形初生硅在扫描电子显微镜下观察的组织。图中能够清晰地看到一个五瓣星形初生硅, 该初生硅外表面几乎都被平整光滑的平面所包围。Kobayashi 等^[42]对这种初晶硅的结构分析表明: 五个分枝围绕中心均匀地分布, 且相邻两个分枝之间的夹角大约在 $70.5^\circ \sim 75^\circ$ 之间, 在五个分枝的前端都存在 141° 的孪晶凹槽。五瓣之间存在五重孪晶关系, 认为它是由预存在于熔体中的四面体结合成十面体后发展而形成的。正常条件下, 过共晶 Al-Si 合金熔体中存在硅原子的富集区(或称硅原子集团), 是一种非均质的熔体, 熔体中预存在的硅原子集团势必对初晶硅的形核起作用。微观非均匀的过共晶 Al-Si 合金熔体中存在硅原子集团, 在接近结晶温度时, 这些原子集团是不会消失的。因为在热力学上存在析出硅相的趋势。它们的平均尺寸能进一步增大, 大的原子集团也可以认为是一种原子团簇。随着过共晶铝硅合金熔体的冷却, 熔体中的硅原子团簇最有可能转变为初生硅的晶胚, 由于初晶硅晶胚非常细小, 表面能将其存在形态起控制作用^[43]。硅晶体具有小平面结构特征, 不同晶面表面能不同, 因此晶胚应是由能量最低的晶面组成, 即 $\{111\}$ 晶面组成^[44], 对于金刚石立方体型硅晶 $\{111\}$ 晶面具有最简单形态就是四面体。

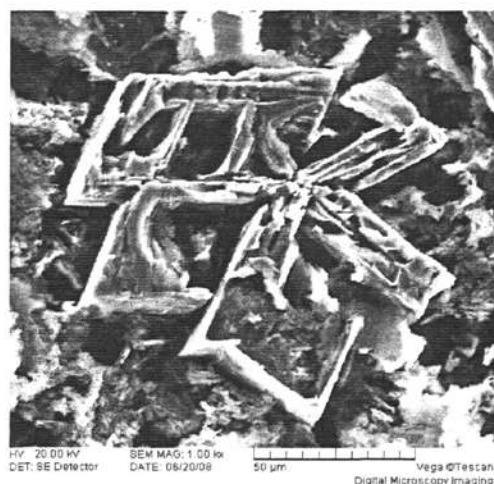


图 4.1 五瓣星形初生硅 SEM

Fig.4.1 SEM microstructure of five petal star-shaped primary silicon

吉林大学徐长林等^[45]从热力学角度分析五个四面体初生硅结合成一个十面体初生硅的过程。四面体和十面体关系如图 4.2 所示

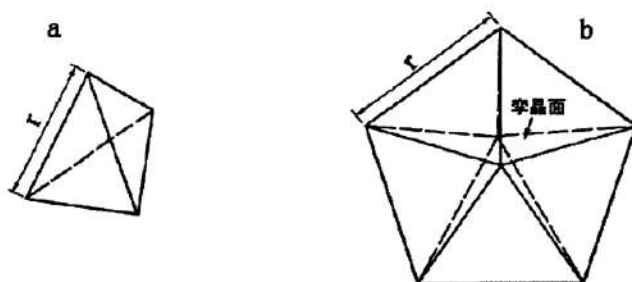


图 4.2 四面体和十面体初生硅的示意图

Fig.4.2 Schematic diagrams of tetrahedron (a) and decahedron (b)

四面体均由 $\{111\}$ 面组成。对于一个边长为 r 的四面体，其生长过程总自由能变化 $U_t(r)$ 为：

$$U_t(r) = -V_t(r)\Delta g + A_t(r)\sigma_{(111)} = -\frac{\sqrt{2}}{12}r^3\Delta g + \sqrt{3}r^2\sigma_{(111)} \quad (4.1)$$

式中：

$V_t(r)$ 为四面体体积；

$A_t(r)$ 为四面体总面积；

Δg 为固/液相变自由能；

$\sigma_{(111)}$ 为 (111) 晶面自由能。

如果五个完全相同且边长为 r 的四面体以五重孪晶关系结合成一个十面体，那么结合后十面体自由能变化 $U_d(r)$ 为：

$$\begin{aligned} U_d(r) &= -V_d(r)\Delta g + A_d(r)\sigma_{(111)} + T_d(r)\sigma_i + V_d(r)W_d \\ &= \frac{5\sqrt{2}}{12}r^3\Delta g + \frac{5\sqrt{3}}{2}r^2\sigma_{(111)} + \frac{5\sqrt{3}}{4}r^2\sigma_i + \frac{5\sqrt{2}}{12}r^3W_d \end{aligned} \quad (4.2)$$

式中：

$V_d(r)$ 为十面体的体积；

$A_d(r)$ 为十面体的总表面积；

$T_d(r)$ 为十面体的总孪晶面积；

σ_i 为孪晶面自由能；

W_d 为弹性能密度。

因为四面体{111}面夹角为 70.5° ，五个四面体组成一个十面体必须要克服 7.5° 的失配，所以产生弹性畸变能。对于五个四面体组成一个十面体能量变化之差为：

$$U_{dt}(r) = U_d(r) - 5U_t(r) = -\frac{5\sqrt{3}}{2}r^2\sigma_{(111)} + \frac{5\sqrt{3}}{4}r^2\sigma_i + \frac{5}{12}r^3W_d \quad (4.3)$$

根据文献数据^[46]，300K 时，硅晶体的 $\sigma_{(111)} = 1.3 \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ ，而 $\sigma_i = 3 \times 10^{-6} \text{J/cm}^2$ ，尽管高温时没有相关数据可查，但由此可见 σ_i 和 $\sigma_{(111)}$ 相比是可以忽略的；同时当 r 很小时，弹性能密度 W_d 也可忽略不计。因此得出下式：

$$\Delta U_{dt}(r) = -\frac{5\sqrt{3}}{2}r^2\sigma_{(111)} < 0 \quad (4.4)$$

可见五个四面体初生硅以五重孪晶关系结合成一个十面体初生硅在热力学上是一个自发的过程。通过以上分析，在过冷的过共晶 Al-Si 合金熔体中应当存在具有五重孪晶的五瓣星形初生硅晶核。在过共晶 Al-Si 合金凝固过程中，随着熔体温度的下降，在过冷熔体中的五瓣星形初生硅晶核将进一步长大。根据已有的研究结果，硅相沿着孪晶面方向的生长速度是最快的。由于五瓣星形初生硅晶核具有五重孪晶关系，因此，在生长过程中该晶核沿着五个孪晶面方向的生长速度最快，并形成五瓣星形初生硅晶体的雏形，随着熔体的进一步冷却，最终形成完整的五瓣星形初生硅晶体。

4.1.2 板块状初晶硅生长机制

在过共晶铝硅合金中，常见的板片状初生硅通常含有孪晶凹槽。图 4.3 所示为含有孪晶凹槽的板片状初生硅的立体形貌。

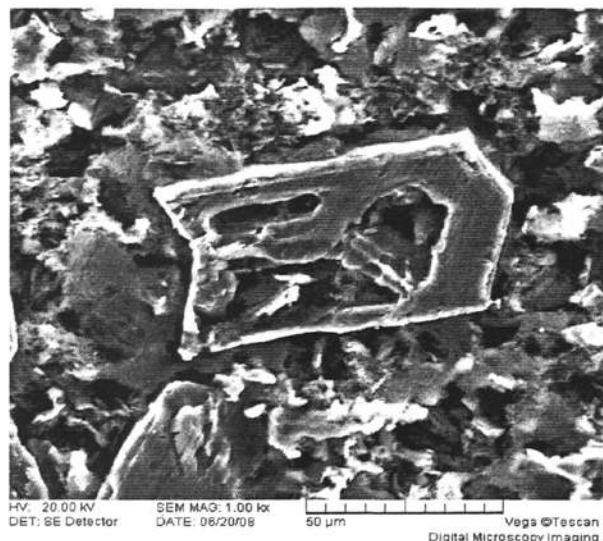


图 4.3 板片状初生硅 SEM 图片

Fig.4.3 SEM micrograph of flat-plate primary Si

国内外的一些学者认为,过共晶铝硅合金熔体中存在着微观偏析,即过共晶铝硅合金熔体是不均匀的。在过共晶铝硅合金熔体凝固过程中,这种不均匀的合金熔体对于初生硅晶核的形成将是十分有利的。由于高温熔体的浓度起伏和能量起伏作用,在熔体中将会生成一些初生硅小晶核,这些小晶核悬浮于熔体中并在熔体中随机地运动。在合金凝固过程中,当两个小晶核在熔体中碰撞并结合到一起时,一个更稳定的晶核就形成了^[47]。在熔体中两个相互结合到一起的初生硅小颗粒也是可能存在的,并且最有可能演变成为板片状初生硅的晶核^[47]。

伴随着熔体温度的下降,悬浮在熔体中的板片状初生硅晶核将进一步长大,在晶核的长大过程中,一些高指数的晶面将以很快的速度生长并最终消失,取而代之的是一些低指数晶面,两个小颗粒之间的结合界面也将演变为孪晶面^[47]。此外,悬浮于熔体中的晶核为减小其表面能,在晶核的生长过程中,一些低指数的密排面也将形成。最终一个初始的板片状初生硅将在过冷的熔体中形成。图 4.4 示意性地描绘出一个初始板片状初生硅的立体形貌。

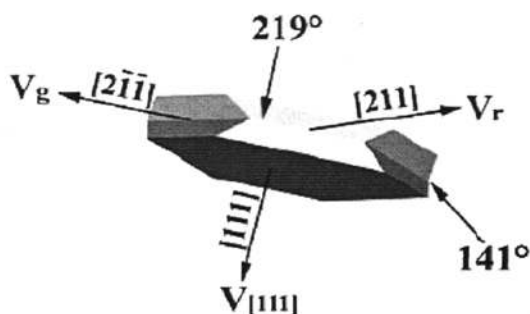


图 4.4 初始板片状初生硅示意图

Fig.4.4 Schematic illustrating flat-plate primary Si

如果初始板片状初生硅按照 TPPE 生长机制来生长，即初始板片状初生硅在孪晶凹槽处生长速度最快，而相反在孪晶棱边处生长速度较慢。在板片状初生硅生长过程中，硅原子不断的向孪晶凹槽处堆积而快速长大，其他方向上生长过程相对滞后。随着结晶过程的不断进行，最终形成板片状初生硅晶体。

4.1.3 共晶硅生长机制^[48]

共晶转变过程中，硅的(111)面为慢生长面，在自由生长条件下将生长为正八面体。在 Al-Si 合金共晶凝固过程中，共晶硅的生长同时受到周围不均匀生长驱动力场和周围 Al 相的共同作用，其形态将发生变化。在不均匀驱动力场下生长时，共晶硅的某一个或几个(111)面优先生长，而另一些(111)面的生长受到抑制，周围 Al 相对硅相生长的约束作用取决于共晶界面形态，若硅相领先距离较大，则共晶硅生长受 Al 相约束较小，共晶硅可以在一定程度上沿侧面生长。相反，若共晶界面较平坦，硅相的领先距离很小或消失，则 Al 相对硅相生长约束较大，减弱或限制了硅相的侧面生长。因此，共晶硅的形态将不同于自由生长系统中硅的生长形态，并随生长条件的变化呈现不同形态特征。有文献研究指出：任何促进共晶硅领先生长距离增大的因素都有利于共晶硅生长为片状；任何抑制共晶硅生长，促进 Al 相生长而使生长界面趋于平坦的因素都有利于共晶硅生长为条状。随温度场及 Al 相对共晶硅生长约束作用的变化，共晶硅可呈现一系列不同形态。冷却速度低时，领先硅相的前端生长前沿深入液体中，促进硅侧向生长成片状。随着冷却速度增大，促进 Al 相生长，而生长界面平直，约束硅相的侧向生长，使共晶硅更加细小，并分枝成细小条状。

4.2 未变质合金组织分析

在过共晶 Al-Si 合金中，初晶硅可以表现出多种不同的形态，常见的有板块

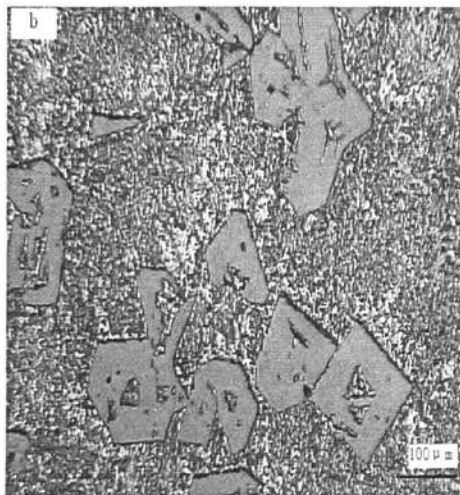
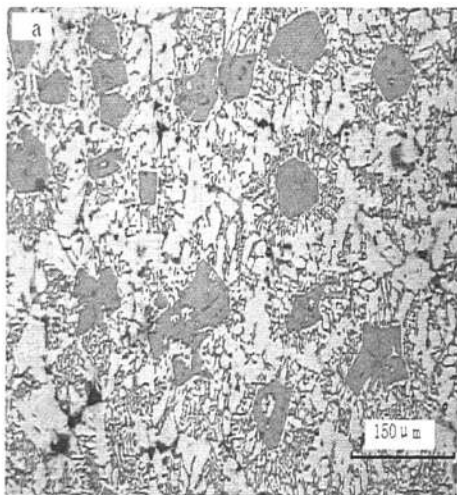
状、规则多边形体和五瓣星状，共晶硅呈现长针片状。图 4.5 所示为 1# 未变质合金的金相组织图片。其中 a~b 所示为合金在金相显微镜下观察所得到的组织（a—放大 200x，b—放大 400x）；c~f 所示为合金经过腐蚀剂深腐蚀处理后在扫描电子显微镜下观察得到的铸态显微组织 SEM（c—整体铸态形貌；d—完整五瓣星状初晶硅形貌；e—板块状初晶硅形貌；f—长针片状共晶硅形貌）。通过观察可以发现，未变质合金微观组织具有以下特点：

① 在过共晶 Al-24%Si 合金中可以看到许多板块状、多边形状（包括六边形、五边形、四边形以及三角形）及五瓣星状初晶硅，且其尺寸非常粗大（平均尺寸大约 100 μm 左右）。

② 初晶硅具有比较锋利的棱角，这说明了初晶硅是有择优生长方向的，沿着这些择优生长方向，会出现锋利的棱角，且在锋利的尖角处容易形成很强的应力集中，是铝硅合金裂纹最容易出现的不地方。

③ 在许多初晶硅中间，我们可以观察到一些共晶组织包裹在其中，好像是初晶硅中间的孤岛一样，我们可以判断，这一定是临近的初晶硅在生长过程中，合并而成的，中间的空洞被共晶组织填充。

④ 初晶硅组织以外的部分，是大量的共晶组织，过共晶 Al-24%Si 合金就是以共晶组织为基体，而初晶硅分布在较软的共晶组织之上的，共晶组织由共晶铝和共晶硅组成，其中共晶硅呈细长的针片状。



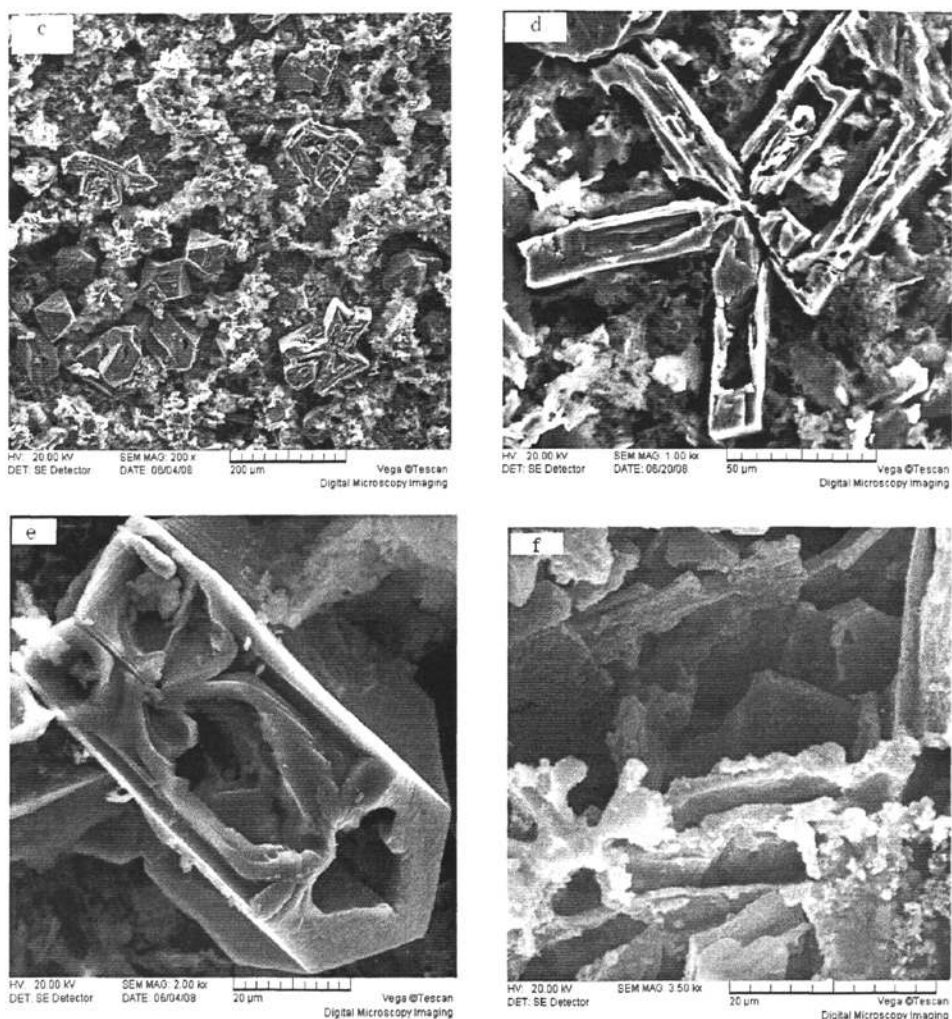


图 4.5 未变质合金的铸态组织

Fig.4.5 Microstructure of hypereutectic Al-24%Si alloy without modification;

4.3 混合稀土变质合金组织分析

图 4.6 所示为 2[#]试样混合稀土变质 Al-24%Si 合金的铸态组织分析图片。其中 a~b 图所示为合金在金相显微镜下观察所得到的组织(a—初晶硅,b—共晶硅); c~f 图所示为合金经过深度腐蚀后在扫描电子显微镜下观察得到的铸态显微组织 SEM 图片(c—整体形貌;d—初晶硅形貌;e—共晶硅形貌;f—片状稀土化合物形貌)。与 1[#]未变质试样相比,可以发现混合稀土变质处理后合金微观组织产生以下变化:

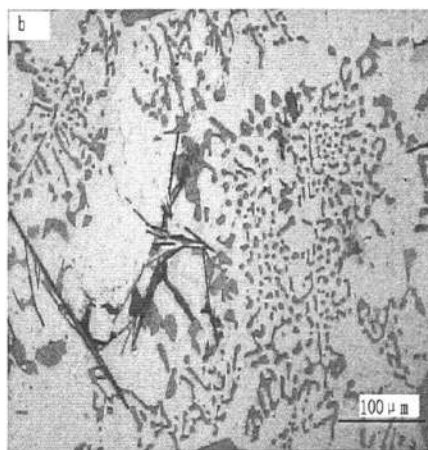
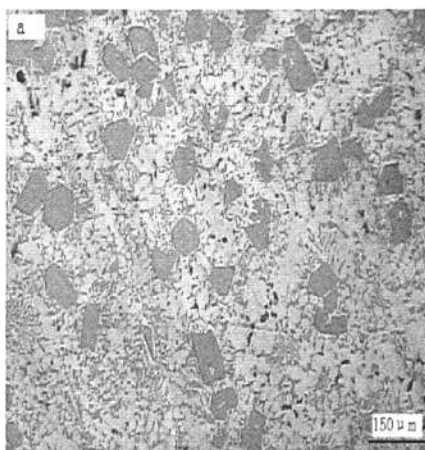
① 由图 a、c 可以看出加入混合稀土之后,组织中五瓣星状的初晶硅基本消失,初晶硅主要呈现出多边形及板块状,但组织中的初晶硅的分布很不均匀,非均匀弥散分布在合金中,具有局部团聚现象。

② 图 c、d 观察分析发现, 稀土变质处理后组织中初晶硅尺寸明显细化(平均尺寸由 $100\mu\text{m}$ 左右细化成 $50\mu\text{m}$ 左右), 初晶硅具有一定的圆滑度, 尖锐的棱角基本变成了具有一定弧度的圆角。从而在一定程度上降低了初晶硅棱角处的应力集中, 降低合金产生裂纹的倾向。

③ 图 b、e 可以看出, 混合稀土变质处理后, 共晶硅形貌发生了明显的改变, 组织中长针片状共晶硅数量显著的降低, 其中大部分共晶硅细化成颗粒状, 部分呈现短杆状, 且其尺寸也明显的细化。但混合稀土变质很不均匀, 组织中有些部位变质效果较好, 有些部位变质效果较差, 甚至仍然保留针片状共晶硅。

④ 合金组织中没有发现明显的针孔等缺陷, 虽然变质处理增加了合金液在高温下停留的时间, 但是组织致密度没有发生显著变化

⑤ 在扫描电镜下发现合金组织中存在如图 f 所示的长片状物相, 富集在共晶硅相的周围。通过扫描电镜自带的能谱仪对此未知物相进行点扫描能谱分析, 结果发现此片状物质为稀土化合物。点扫描能谱分析结果如图 4.7 所示。



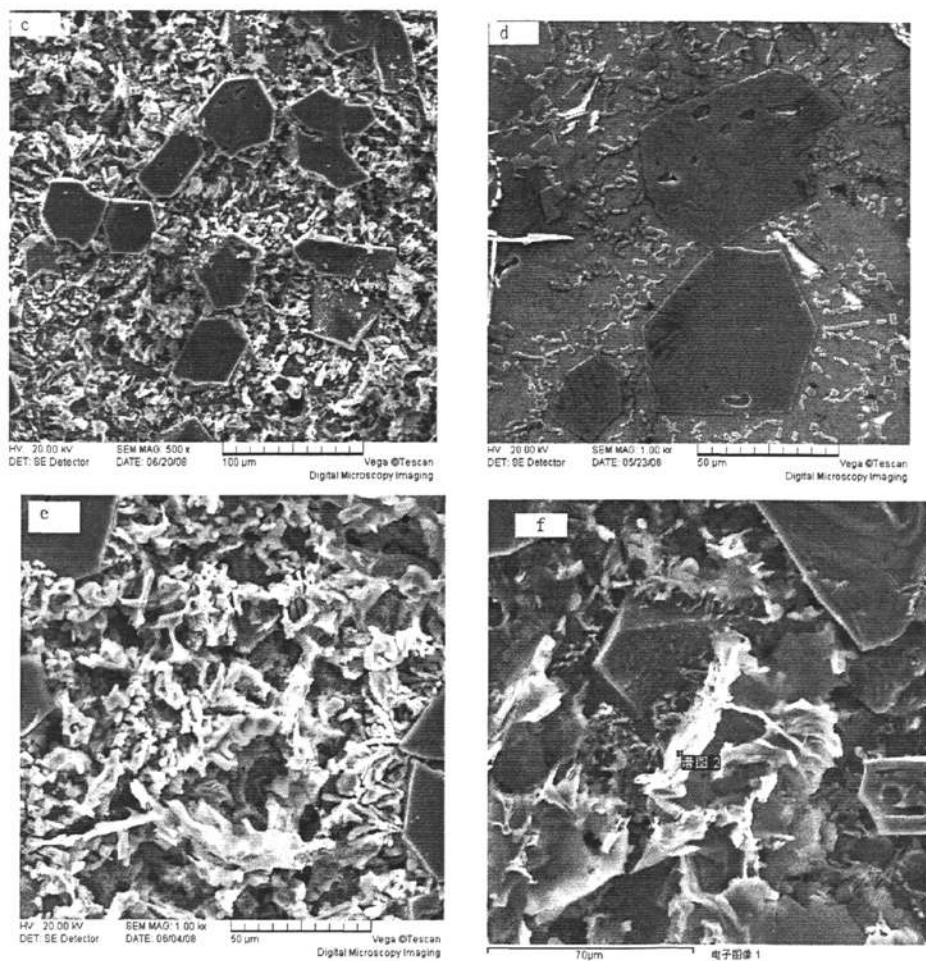
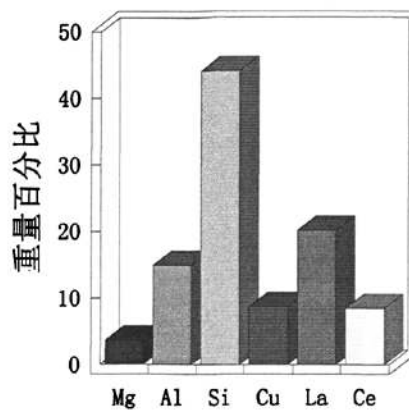
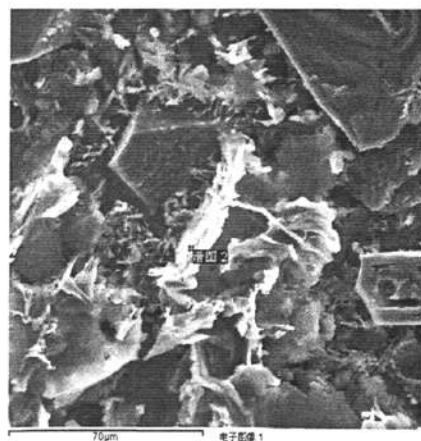
图 4.6 2[#]混合稀土变质合金的铸态组织

Fig.4.6 Microstructure of hypereutectic Al-24%Si alloy with mischmetal modification;

定量分析结果



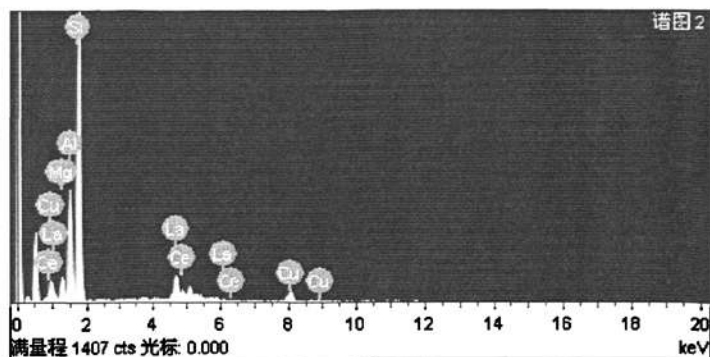


图 4.7 混合稀土变质合金微观组织点扫描分析图

Fig.4.7 EDS point scans of hypereutectic Al-24%Si alloy with mischmetal modification

4.4 锆变质合金组织分析

图 4.8 所示为 3[#]试样锆变质 Al-24%Si 合金的铸态显微组织分析图片。其中 a~b 图所示为合金在金相显微镜下观察所获得的组织形貌 (a—试样整体形貌, 放大倍数为 100 \times ; b—共晶硅形貌, 放大倍数 400 \times); b~e 图所示为试样经过深度腐蚀处理后在扫描电子显微镜下观测得到的 SEM 图片 (c—变质试样整体形貌; d—完整五瓣星状初晶硅形貌; e—变质共晶硅形貌); f 图所示为试样经过浅腐蚀处理后在扫描电子显微镜下观察得到的组织 (浅腐蚀目的主要是防止铝基体腐蚀过度形成附加孔洞, 而影响组织致密性观察结果)。与 1[#]未变质组织对比观察可以发现:

① 由图 c 可以看出: 铝硅合金中加入变质剂锆之后, 初晶硅总体形貌没有发生显著改变, 初晶硅依然呈现出长板块状、规则多边形形状及五瓣星状形貌, 且其平均尺寸与未变质组织相比没有产生明显的细化效果。

② 通过图 d 能够发现: 虽然五瓣星状初晶硅总体形貌没有改变, 但初晶硅产生明显的骨骼分枝化趋势, 五瓣星状初晶硅每个硅片的形貌由原来的板块状变成骨骼状, 产生明显的分枝。所以, 锆对 Al-24%Si 合金初晶硅没有变质作用, 相反却会产生一定的负面影响, 使初晶硅有骨骼分枝化的趋势。

③ 图 b、e 表明: 锆变质共晶硅取得非常理想的效果, 长针片状的未变质组织完成消失, 共晶硅细化成纤维状或网状且细化效果非常完全。

④ a、f 图可见: 虽然变质剂锆对共晶硅具有很好的变质效果, 但变质处理后合金组织中可以观察到明显的针孔、缩松及孔洞现象存在, 与未变质合金相比组织致密性显著降低。表明了锆变质处理增加了铝硅合金液的高温停留时间, 从而增加了合金的吸气倾向。

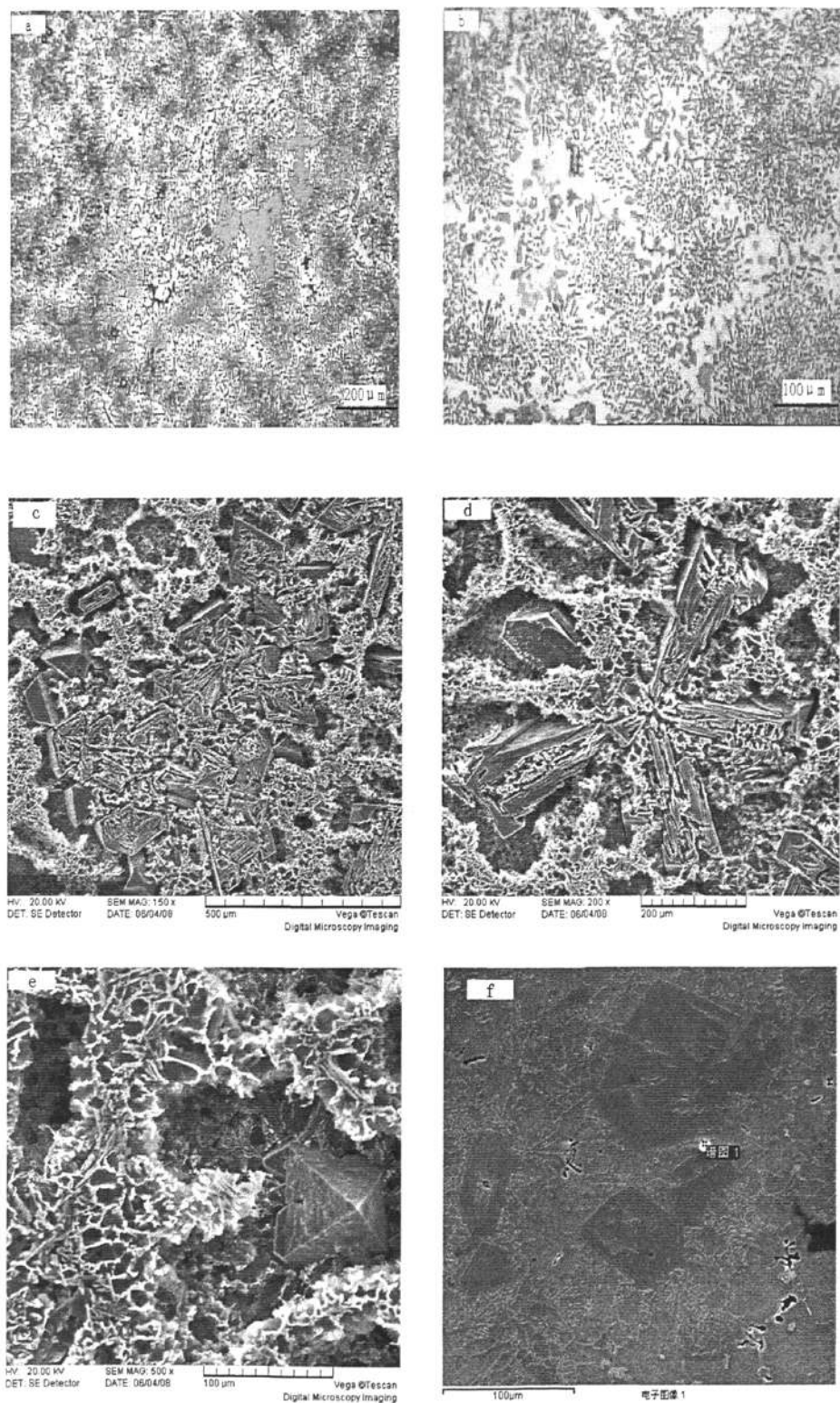


图 4.8 3# 锶变质合金的铸态组织

Fig.4.8 Microstructure of hypereutectic Al-24%Si alloy with Sr modification

4.5 混合稀土、铈复合变质合金组织分析

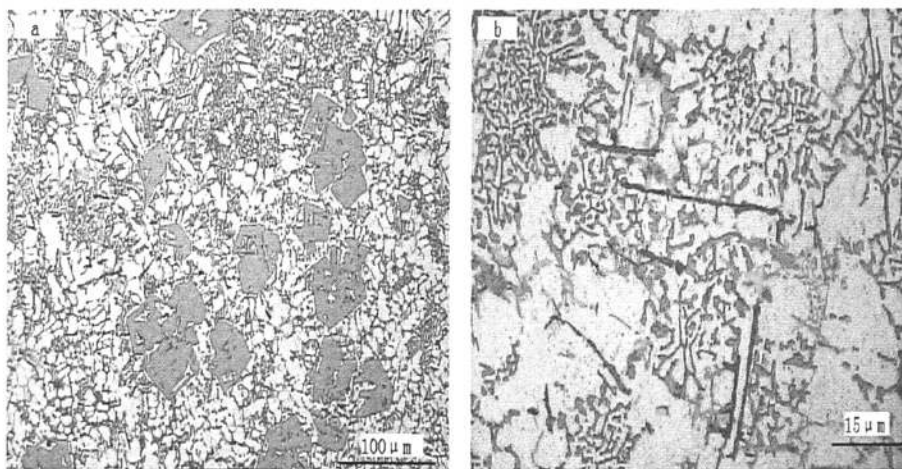
图 4.9 所示为 Al-24%Si 合金经过混合稀土、铈复合变质处理后的微观铸态组织分析图片。其中 a、b 图所示为试样通过金相显微镜观察得到的显微组织图片（a—组织整体形貌，放大倍数 100×；b—组织共晶硅形貌，放大倍数为 400×）；c~e 图所示为试样经过腐蚀剂深度腐蚀处理后在扫描电子显微镜下观察得到的微观铸态组织 SEM 图片。与 1[#]（图 5）、2[#]（图 6）、3[#]（图 8）试样微观组织比较可以发现：复合变质处理后，组织初晶硅、共晶硅形貌及尺寸均产生了明显的细化效果，与混合稀土、铈单一变质相比复合变质效果比较理想。具体组织分析如下：

① 由图 a、c 可以看出：与混合稀土变质组织相比，初晶硅的尺寸没有进一步细化的趋势，但是初晶硅形貌产生一定的改变，组织中长板块状及五瓣星状初晶硅几乎消失。

② d 图表明：复合变质处理后，组织初晶硅呈现出一种变异的开花式板块状，且其长、宽比明显缩小（接近 1），初晶硅具有明显的骨骼分裂化趋势，形貌与铈变质组织初晶硅具有一定的相似度。

③ b、e 图表明：长针片状的未变质共晶硅完全细化成细小的颗粒状或短小的杆状，平均尺寸非常细小。与混合稀土变质组织相比，组织变质效果非常充分，复合变质弥补了混合稀土变质不完全的缺陷。

④ 与铈变质合金微观组织相比，复合变质处理后合金组织中针孔、孔洞数量显著降低，组织致密度显著提高。说明了复合变质处理后，虽然铝硅合金液在高温停留时间更长了，但是并没有增加合金的吸气倾向。



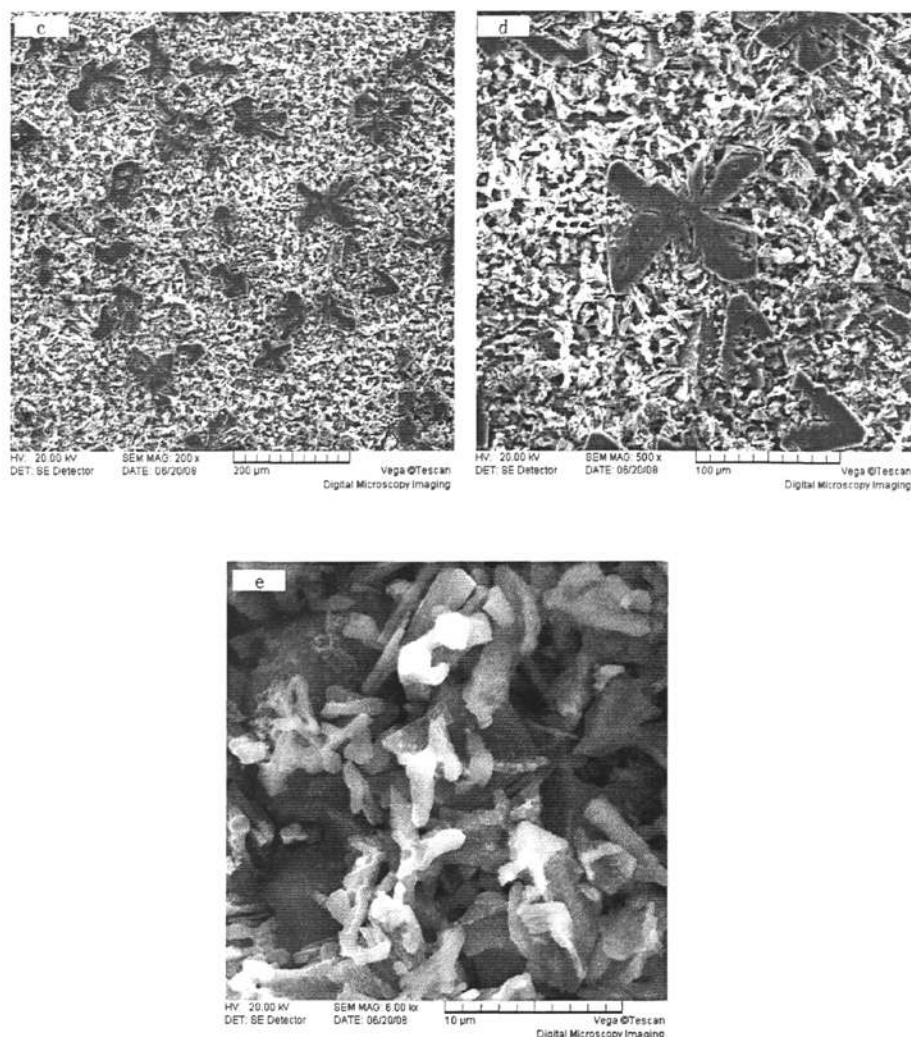
图 4.9 4[#]复合变质合金的铸态组织

Fig.4.9 Microstructure of hypereutectic Al-24%Si alloy with compound modification;

通过对未变质、混合稀土变质、锆变质及混合稀土和锆两者复合变质试样的显微组织对比分析可以看出：复合变质处理有效的继承了混合稀土、锆的变质优点，同时对两者的变质缺陷能起到很好的弥补作用。复合变质处理后，合金组织中初晶硅、共晶硅均取得了很好的变质效果，合金吸气倾向也没有因为合金高温停留时间的延长而增加，组织致密度没有降低。因此，与混合稀土、锆单一变质效果相比，复合变质效果更加优良，是一种具有实用价值的变质材料。

5 铝硅合金变质机理分析

5.1 铝硅合金变质机理研究现状

虽然采用变质材料进行变质细化工艺被广泛的应用于细化过共晶 Al-Si 合金组织中的初晶硅及共晶硅以提高合金的综合力学性能,但是对变质材料的细化机理研究至今都没有形成统一的理论。虽然针对过共晶 Al-Si 合金不同变质材料的细化机理研究很多,但至今没有统一的理论可以完善地解释其变质现象。总的来说,过共晶 Al-Si 合金的变质机理可以分为两类:一类是从影响硅相形核的研究角度出发,认为变质剂可以提供异质结晶核心而使硅相细化。另一类从晶体生长的角度出发,认为变质剂原子以各种不同的形式影响硅晶体的生长,从而使硅相形态发生变化而达到变质效果。

5.1.1 异质形核理论

该理论认为:加入变质剂后,在高温铝液中变质材料能够与铝液中某种元素反应形成含变质元素的化合物,其晶体结构与硅相似,晶格常数相近,或者变质剂本身的晶体结构就与硅相似。因此,合金结晶过程中变质材料能够为硅原子提供结晶异质核心,由于晶核数目的增加而使硅晶体形态和尺寸发生变化,从而达到细化铝硅合金的效果。

例如:磷变质剂。其变质机理一般公认为:是促进初晶硅的异质形核。即认为 P 和 Al 形成 AlP 质点,它的晶格常数为 0.545nm,与硅的晶格常数(0.543nm)非常接近,而且两者的晶体结构都是立方结构。因此,在过共晶 Al-Si 合金结晶过程中 AlP 质点能够作为初晶硅的结晶异质核心,从而起到细化初晶硅的作用^[49]。立体观察结果表明,加 P 处理的初晶硅形貌主要为较规则的多面体状,为典型的小平面生长特征。多面体初晶硅表面有许多台阶,表明表面扩散是以台阶生长方式实现的,这也说明 P 的加入对初晶硅的生长过程没有任何影响。郑来苏^[50]在过共晶 Al-Si 合金凝固前用探针测到了 AlP 物质相的存在,并且在初晶硅中心发现有 AlP,这都为 P 的异质形核理论提供了有力的证据。

5.1.2 生长过程影响理论

① 孪晶凹谷生长机制

硅晶体属于金刚石立方型晶体结构,晶面结构的各向异性使得晶体生长也具有各向异性,其中生长最慢的方向是垂直于最密排的(111)晶面的[111]方向,而沿着非密排面的[211]系列的晶向则生长得较快,而且硅晶体生长过程中易于沿(111)晶面生成前沿形成 141° 角的孪晶凹谷。孪晶凹谷处能量较低,容易接受合金熔体中的硅原子或由硅原子组成的四面体,从而加速[211]晶向的生长速度,导

致硅晶体长成片状。

变质处理后, 铝液中变质剂原子选择性地吸附而后富集在孪晶凹谷处, 阻滞了硅原子向孪晶凹谷处生长的速度, 使硅相生长过程受到抑制, 晶体生长被迫改变方向, 导致硅晶体生长形态发生变化, 同时也促使硅晶体产生高度的分枝。以 Na 变质剂为例, 孙伟成等^[51]通过研究认为: 钠原子并非全封锁整个凹谷, 而是优先吸附在凹谷内的缺陷处(如位错、层错等), 使原来的片状被分割生长, 从而使硅晶体由片状变成高度分枝和弯曲的纤维状。

硅晶体生长机制的变化导致其形态的改变。硅与铝的共晶结晶属于“小平面/非小平面”共生, 硅相具有微观光滑界面, 是结晶的领先相, 生长速度比铝相快, 硅晶体生长的各向异性导致其产生不规则形态, 如分散的针片状。变质处理后, 硅相的生长速度受到抑制而失去领先作用, 共生性质接近“非小平面/非小平面”生长, 形成互相协调的较规则的棒状(纤维状)硅晶体。

② 界面台阶生长机制

该机制认为, 在未变质的铝硅合金凝固过程中, 生长中的硅晶体表面上只能偶然地存在有孪晶, 它的密度极小。而在硅晶体生长前沿液固界面处存在很多固有的界面台阶^[52], 这些台阶成为了适于接受铝合金熔体中硅原子的场所, 从而使硅晶体沿着[211]晶向择优生长成针片状。变质后, 变质剂原子优先吸附于该界面台阶处, 钝化了界面台阶生长源, 使它很难再接纳硅原子。同时变质剂原子在硅晶体表面诱发出高密度的孪晶, 这些孪晶凹谷代替界面台阶接受液相中的硅原子, 从而构成了硅晶体的生长源。根据晶格理论计算, 变质剂元素与硅二者原子半径之比等于 1.648^[53]时, 最易诱发产生孪晶。

以 Na 变质剂为例, Na 原子诱发孪晶产生的原因: 钠原子吸附并嵌在硅晶体生长前沿靠近密排(111)晶面处, 因为钠原子半径(0.190nm)比硅大(0.124nm), 使得密排面表层原子排列发生变化, 从而在与其垂直的侧面上形成孪晶。但可以看到尺寸因素并不能很好的解释有的元素比例尺寸更接近该数值, 但变质效果却更差的现象。例如 Na 与 Si 的原子半径比为 1.58, La 与 Si 的原子半径比为 1.59, 与 1.648 更为接近, 但显然, 其变质效果不如 Na。

③ 变质温度下干扰原子团理论

KummerR^[54]等人指出, 在变质温度下, 合金液中存在 Al-Al、Al-Si、Si-Si 原子团, 变质剂加入后能削弱 Si-Si、Si-Al 原子团的结合力, 使它们的尺寸和数量减少。同时又强化了 Al-Al 原子团, 使 $\alpha(\text{Al})$ 自发形核趋势增大, 使硅相形核、生长过冷度增大, 从而达到变质效果。

王伟民^[55]等采用高温 x 射线衍射仪分析了 Sr 对铝硅合金中 Si-Si 原子集团的影响, 结果表明: 变质元素 Sr 有削弱液态铝硅合金中 Si-Si 共价键的倾向, 使得

合金中的 Si-Si 原子集团的尺寸与数目减少, 从而抑制 Si 相的优先析出。

④ 其他变质机理分析

李培杰^[56]等从合金的电子结构特点分析变质元素作用机制, 认为变质过程可以归结于变质原子和合金组元的电子交换问题。对变质剂的基本要求是它的原子能容易地把部分价电子传递给被变质的原子, 而且在一定的条件下, 变质剂原子能够形成稳定的杂化轨道, 使系统的能量达到最小。对于硅相来说, 在其金刚石石型的立方结构中, 内部一个硅原子与四个最近邻原子形成共价键, 在(111)外露体平面上每个原子都有一个共价键沿表面法线方向的未成对电子轨道即悬空的 S-P 杂化轨道。加入的变质剂, 只要能提供电子填充到空的轨道中, 就能够使系统能量降低, 起到变质作用。

5.2 混合稀土变质机理分析

4.3 节通过对混合稀土变质试样与未变质试样进行组织比较分析发现: 混合稀土对 Al-24%Si 合金具有很好的变质效果, 合金初晶硅及共晶硅均得到了明显的细化, 但是变质组织处理后, 组织中初晶硅分布不均匀, 具有局部的团聚现象, 且共晶硅变质不完全, 组织中甚至存在未变质针状共晶硅。本节将在实验分析的基础上, 对混合稀土的变质机理进行详细探讨。

5.2.1 混合稀土变质初晶硅机理分析

过共晶铝硅合金结晶过程中, 初晶硅首先从液相中结晶。其结晶过程由硅原子的形核与长大两个过程组成。结晶时首先在液体中形成具有某一临界尺寸(临界晶核半径)的晶核, 然后这些晶核再通过不断凝固吸收液相中的硅原子而长大。由热力学理论可知: 物质的稳定状态一定是其自由能最低的状态, 物质总是力求处于自由能最低的状态。初晶硅在结晶过程中需要具有一定的过冷度条件, 此时的固态初晶硅相自由能低于液相自由能, 两相自由能之差构成了硅结晶过程的驱动力。过冷度越大, 液、固两相的自由能差越大, 即相变驱动力越大, 硅相结晶速度便越快。

在过冷液相中物质可能的形核方式有两种: 一种是均匀形核(均质形核); 另一种为非均匀形核(异质形核)。在实际液态金属中, 总是或多或少地存在某些固相杂质。因此, 结晶过程中, 原子常常依附于这些固态质点(包括型壁)上形核长大, 所以合金结晶过程主要是按照非均匀形核方式进行。在铸造生产中, 人们常常在合金浇铸前向合金液中加入某种物质, 让合金依附在所加入的物质表面结晶, 增加合金非均匀形核的形核率, 以达到细化合金组织的目的。所加入的物质通常被称为: 形核剂、孕育剂或变质剂。然而, 什么样的物质能够作为合金结晶过程中的异质形核核心, 从而增加晶核数量细化晶粒呢? 研究发现^[57]: 如果两个

相互接触的晶面结构越相似，它们之间的表面能便越小，即使在接触面的某一个方向上的原子排列配合得比较好，也会使两者之间的表面能降低一些。以上条件（结构相似、尺寸相当）称为点阵匹配原理，凡满足这个条件的界面，就可能对形核起到催化作用，此物质就可以作为良好的形核剂或变质剂。

过共晶铝硅合金中加入混合稀土进行变质处理后，高温条件下混合稀土中的 Ce 原子能与铝硅合金中的 O_2 发生反应，生成稀土氧化物 CeO_2 [58]。化学反应方程式如下：



热力学理论认为：如果某个化学反应在某一温度区间范围内，其反应的吉布斯自由能降低，即反应吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$ 时，此反应能够自发的进行。下面将通过热力学公式计算上述各反应的吉布斯自由能变 ΔG ：

假设存在某一化学反应，其反应方程式如下：



式中 A、B 为反应物；L、M 为生成物；a、b、l、m 为反应物和生成物各自的摩尔分数。由经典范特霍夫等温方程：

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 + RT \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots} \right) \quad (5.3)$$

其中 ΔG_T^0 为反应吉布斯自由能变；R 为气体常数 (8.314J/K)；T 为绝对温度； a_i 为反应物和生成物的活度； ΔG_{298}^0 为标准状态的吉布斯自由能。

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (5.4)$$

式中， ΔH_{298}^0 为标准状态的反应焓差； ΔS_{298}^0 为标准反应熵差。

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i H_{i,298}^0)(\text{生成物}) - \sum (n_i H_{i,298}^0)(\text{反应物}) \quad (5.5)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i S_{i,298}^0)(\text{生成物}) - \sum (n_i S_{i,298}^0)(\text{反应物}) \quad (5.6)$$

其中， n_i 为反应物或生成物的摩尔分数； $H_{i,298}^0$ 为各物质在标准状态下的焓值； $S_{i,298}^0$ 为各物质在标准状态下的熵值。

通过查阅《实用无机物热力学数据手册》得到上述反应 5.1 各物质的热力学参数，并代入式 5.4-5.8 计算可知：在 1113K 温度的温度条件下，化学反应 (5.1) 吉布斯自由能变值 $\Delta G = -792462.7839J < 0$ 。从而说明了：向铝硅合金液中加入混合稀土后，在变质温度范围内，上述反应能自发的进行。

燕山大学赵品等[59]曾对 CeO_2 晶体结构进行了研究认为： CeO_2 晶体结构与 CaF_2 晶体结构相同，其中 Ce^{+4} 排成面心立方点阵， O^{2-} 占据全部四面体间隙。通

过查 ASTM 卡片可以看出： $a_0=5.4110$ ； $d_{111}=3.124$ 。然而硅原子为金刚石立方结构， $a_0=5.4301$ ； $d_{111}=3.138$ ，在面心立方点阵中的最密排面(111)与次密排面(100)上硅原子与 Ce 离子排列几乎完全相同。对于 CeO_2 与初晶硅来说(111)与(100)均为最密排面与次密排面，且以此晶面为外表面时能量最低，故生成的 CeO_2 与硅都是以(111)或次密排面(100)为外表面。赵品还认为初晶硅外表面为(111)时其界面能为 1334 erg/cm^2 ，外表面为(100)时界面能为 1540 erg/cm^2 。由错配度公式： $\delta=\Delta a/a_0$ 可算出对于(111)面 $\delta=4.5\%$ ，对于(100)面 $\delta=3.5\%$ ，错配度均小于 5%，两者的晶体结构非常相似。由点阵匹配原理可知： CeO_2 可作为初晶硅结晶过程中的非均匀形核的异质核心，增加初晶硅的形核，从而细化初晶硅。

此外，由于初晶硅结晶过程中，硅原子主要依靠 CeO_2 质点作为其结晶的异质核心而生长，不再由预存在于熔体中的四面体结合成具有五重孪晶关系的十面体后发展而形成初晶硅。初晶硅的结晶生长方式发生了根本性改变，所以混合稀土变质处理过的合金组织中未观察到五瓣星状初晶硅存在。

段海丽^[60]等人还认为加入的混合稀土原子 Ce、La 等会与合金中的 Al、Si 发生反应，生成稀土金属化合物。例如： $(Al_2Si_2)Ce$ 、 Si_4Ce 、 $(Al_2Si_2)La$ 、 Si_4La 。化学反应式如下。

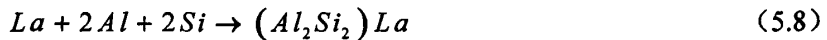
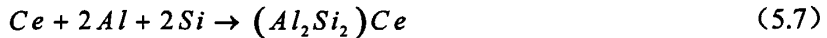
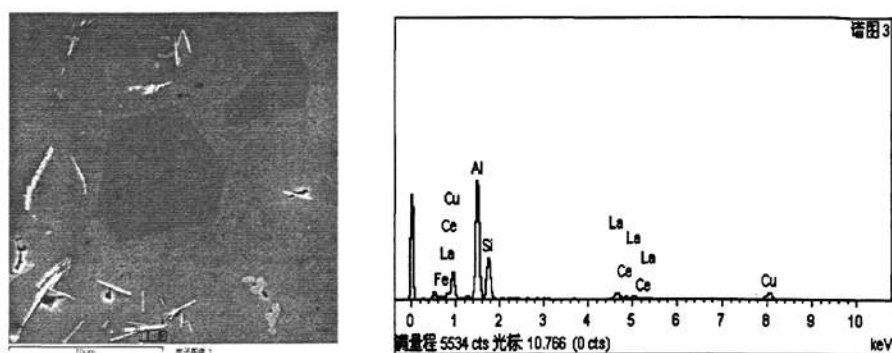


图 5.1 所示为变质试样点扫描能谱分析图，能谱分析证明了混合稀土变质处理后合金组织中确实存在大量稀土化合物。

从热力学观点来看，在 Al-24%Si 合金加入混合稀土变质过程中，由于生成 $(Al_2Si_2)Ce$ 、 Si_4Ce 、 $(Al_2Si_2)La$ 、 Si_4La 等稀土化合物而消耗部分硅。随着混合稀土加入量的增加，硅原子的消耗量也相应增大，从而造成合金中硅含量的降低。因而试样显微组织中初生硅的含量在一定程度上会减少，而且其尺寸也相应的细化。



元素	重量百分比	原子百分比
Al K	41.61	57.17
Si K	20.28	26.77
Fe K	0.63	0.42
Cu K	17.86	10.42
La L	14.09	3.76
Ce L	5.53	1.46
总量	100.00	100.00

图 5.1 Al-24%Si 合金点扫描分析图

Fig.5.1 EDS point scans of hypereutectic Al-24%Si alloy with mischmetal modification

5.2.2 混合稀土变质共晶硅机理分析

混合稀土变质处理后，组织中共晶硅形貌发生显著改变：组织中长针片状共晶硅数量显著的降低，其中大部分共晶硅细化成颗粒状，部分呈现短杆状，且其尺寸也明显的细化。下面将详细分析混合稀土对铝硅合金共晶硅的变质机理：

稀土原子在铝硅合金中的固溶度非常小，且其在 α -Al 和硅中的分配系数均小于 1。因此在凝固过程中，稀土原子会被排挤到固液生长界面处，从而在生长界面前沿富集，这样就会阻碍硅的各向异性生长特性，迫使硅相朝各个方向生长，从而细化共晶硅。图 5.2 所示为面扫描方式获得的试样中主要合金元素分布图（扫描区域为矩形框以内范围），表明：共晶硅变质效果好坏与稀土原子密度有关，变质效果好的细颗粒状共晶硅区域稀土原子含量明显高于其他部位。图 5.3 所示为试样通过线扫描获得试样主要组成元素的分布状况，分析可以看出：主要稀土原子（Ce、La）并非均匀弥散分布在合金组织中，共晶硅边界前沿 Ce、La 元素的原子含量显著增加，稀土原子集中分布在固液生长界面前沿。富集在共晶硅生长界面处的混合稀土原子是一种表面活性元素，结晶过程中会吸附在共晶硅甚至界

面的原子台阶处或孪晶凹槽中，并封闭原子生长台阶和孪晶凹槽，使共晶硅片上的固有原子台阶和孪晶凹槽大量减少或消失，从而迫使硅相改变其生长形态。此外，结晶过程中稀土原子主要在硅相生长界面前沿富集，在界面前沿形成较强的稀土原子富集层，在界面前沿形成很强的浓度起伏及温度起伏，从而造成晶体内部缺陷显著增加。并且，少量富集在生长界面处的混合稀土原子会固溶于硅相，形成置换固溶体，由于稀土原子半径与硅原子半径相差特别大，因此稀土原子溶入硅相后将产生严重的晶体晶格畸变，从而进一步增加了晶体内部缺陷^[61]。由于存在大量的晶体缺陷，使小平面界面完全或部分转变为粗糙界面，硅相生长方式由各向异性转变为各向同性生长方式^[62]。此外，硅原子从液相要通过扩散方式穿过较厚的稀土原子富集层在生长界面处堆积硅相才能长大，稀土原子富集层在一定程度上会阻碍硅原子的扩散，从而能有效降低硅相生长速度，同时由于硅相界面前沿稀土溶质的富集，造成大的成分过冷，降低了实际过冷度，阻碍了原硅相的生长。上述多种因素的共同作用下，最终共晶硅组织显著细化。

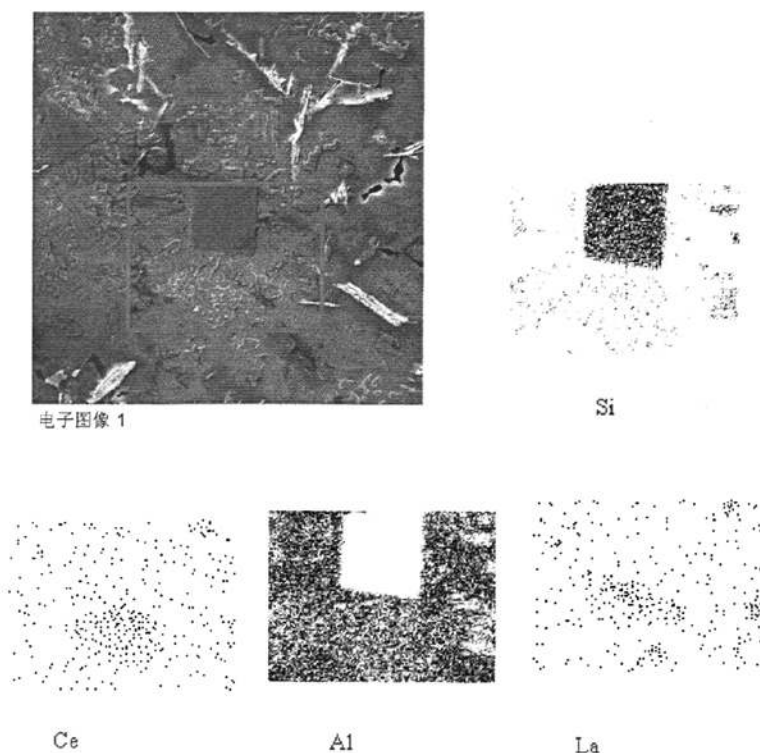


图 5.2 混合稀土变质 Al-24%Si 合金面扫描分析图

Fig.5.2 EDS face scans of hypereutectic Al-24%Si alloy with mischmetall modification

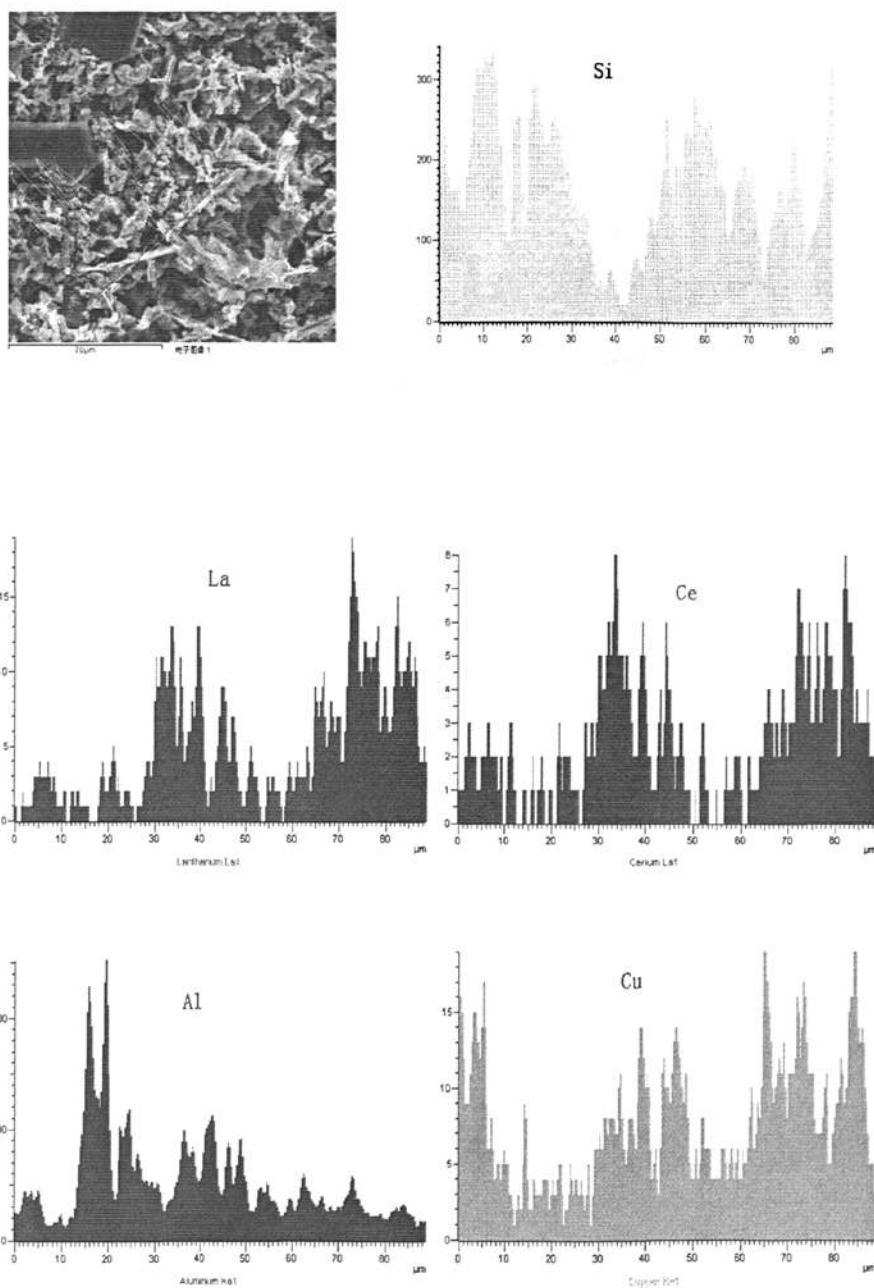


图 5.3 混合稀土变质 Al-24%Si 合金线扫描分析图

Fig.5.3 EDS line scans of hypereutectic Al-24%Si alloy with mischmetal modification

5.2.3 稀土变质组织不均匀性分析

由图 4.6 可以看出混合稀土对铝硅合金变质效果具有非常明显的均匀性:

- ① 组织中初晶硅的分布不均匀, 具有局部团聚现象; ② 共晶硅变质不完全, 部

分共晶硅细化成细颗粒状, 部分呈现短杆状, 部分甚至仍然保持未变质组织。造成这种变质不均匀的主要原因分析如下:

加入混合稀土之后, 混合稀土与铝液中的元素发生化学反应, 生产稀土化合物, 其中包括能为铝硅合金初晶硅结晶提供异质核心的稀土氧化物: CeO_2 。由于过共晶铝硅合金的流动性相对较差、粘度较高, 稀土氧化物、稀土原子等在铝液中的扩散阻力较大, 不易扩散均匀化。从而导致稀土氧化物、稀土原子在铝硅合金中具有不同程度的微观偏聚现象。由于稀土氧化物的微观偏聚, 导致了初晶硅结晶时的异质核心分布不均匀。然而初晶硅在结晶时主要依靠异质核心进行结晶、长大, 从而导致初晶硅的分布不均匀产生局部团聚。稀土原子在铝液中的微观偏聚, 造成共晶硅结晶过程中变质剂分布不均匀。因此, 稀土原子含量最高的部位共晶硅完全细化成颗粒状; 稀土原子含量较低的部位, 共晶硅变质效果相对较弱, 呈现短杆状; 含量很低的部分, 由于在硅相生长界面前沿不能产生稀土原子富集层, 从而变质效果很差, 甚至保持未变质组织。

5.3 锆变质机理分析

5.3.1 锆变质初晶硅机理分析

锆变质处理初晶硅的总体形貌与未变质组织相比没有显著改变, 仍然呈现板块、多边形及五瓣星状, 且其尺寸也没有明显细化。表明: 初晶硅结晶过程中, 变质剂锆不能像混合稀土一样提供可供初晶硅结晶生长的异质核心, 初晶硅的结晶生长方式没有改变。虽然初晶硅总体形貌没有发生明显改变, 但初晶硅产生明显的骨骼分枝化趋势, 尤其是五瓣星状初晶硅。五瓣星状初晶硅每个硅片的形貌由原来的板块状变成骨骼状, 产生明显的分枝。这些变异的五瓣星状初晶硅, 很明显也是由五重孪晶凝并形核而发展起来的, 可见锆基本上不影响初晶硅的孪晶凝并形核。锆在铝硅合金中的固溶度很小, 凝固过程中锆原子会被排挤到固液生长界面处。随着晶核的生长, 锆元素逐渐作用于初晶硅的生长界面, 锆原子嵌入初晶硅表面, 从而破坏了初晶硅特有的 TPPE (孪晶凹入边) 异向生长机制, 同时将诱发更多的孪晶凹入边, 引出更多的生长方向, 从而使整体的瓣状变为树枝状。由于锆原子的嵌入诱发孪晶, 在初晶硅生长界面上会产生许多孪晶凹槽, 最后初晶硅由许多凹入的不平整面组成, 这和图 4.8 所示的观察结果是一致的。

5.3.2 锆变质共晶硅机理分析

锆变质处理后, 组织共晶硅形貌由原先的长针片状细化成纤维状或网状, 变质效果非常理想, 锆逐渐成为生产企业变质共晶硅的主要选择。关于锆对共晶硅的变质机理研究很多, 其细化机理分析如下:

在过共晶铝硅合金中, 硅的生长具有明显的方向性。未加变质剂的情况下,

硅晶体中会产生孪晶, 硅原子容易沿孪晶方向[211]长成针片状, 而且硅相生长速度较快, 不易过冷。变质处理后, 对共晶硅起变质作用的是游离态的锶原子, 由于锶原子在铝硅合金中的固溶度很小, 且平衡分配系数 K 小于 1。因此, 共晶转变过程中, 固相排出的锶原子强烈的吸附在固液生长界面上, 使固液界面前沿的原子浓度远大于远处液体溶质的成分浓度, 从而在界面前沿形成很强的浓度梯度^[63]。界面处溶质浓度高, 相应液相线温度低; 离界面远的液体浓度低, 相应的液相线温度高。此时结晶前沿附近的熔体实际温度低于合金的平衡结晶温度, 从而产生成分过冷。成分过冷的结果, 一方面使结晶前沿处液体的平衡结晶温度大为降低, 因而减小了实际过冷度, 对共晶体的继续长大起着阻碍作用, 降低共晶组织的生长速度, 并改变其生长方式, 促进共晶组织产生分枝, 从而达到细化共晶硅的目的; 另一方面, 在离结晶前沿较远的液体中产生较大的过冷度, 有利于新的晶核的形成, 有利于共晶硅的细化^[64]。此外共晶生长中硅片的结晶生长前沿存在很多孪晶凹槽, 吸附在生长界面前沿的锶原子在孪晶凹槽处富集, 从而阻滞了硅原子向孪晶凹槽处堆积长大的速度, 使硅相生长受到抑制, 被迫改变生长方向, 导致硅晶体生长形态发生变化, 同时也促使硅晶体产生高度分枝。

5.3.3 锶变质合金组织针孔原因分析

与未变质及混合稀土变质合金组织相比, 锶变质处理后, 合金组织中产生很多孔洞、针孔等缺陷, 组织致密度显著降低。下面将详细分析合金组织中生产气孔的原因。

铝在大气中熔化后, 金属液表面将会形成一层致密的氧化膜 Al_2O_3 , 能有效地隔离炉气与铝液之间的直接接触, 并阻断铝液和大气中水蒸气的反应, 减缓了铝液的继续氧化和吸气, 从而对铝液起到了保护作用。变质处理后, 铝熔体中添加的合金元素会进入金属液表面, 参加氧化, 影响表面氧化膜的结构及氧化膜致密度。而这种影响与添加元素氧化形成物的结构及致密度有关。用致密度 α 来表示氧化膜的致密性程度^[65]。 α 的定义如下:

$$\text{假设某一氧化反应, 其反应方程式为: } aM + \frac{b}{2}O_2 = M_aO_b, \quad (5.11)$$

$$\text{氧化膜的致密性程度 } \alpha = \frac{v_{oxi}}{v_m} + \frac{\Delta W_{oxi} / \rho_{oxi}}{\Delta W_m / \rho_m} = \frac{M_{oxi} \rho_m}{\alpha A_m \rho_{oxi}} \quad (5.12)$$

式中: ΔW_{oxi} —氧化物的生成量; ρ_{oxi} —氧化物密度;
 ΔW_m —金属的消耗量; ρ_m —金属反应物的密度;
 A_m —金属原子的摩尔质量; V_{oxi} —生成氧化物体积;
 M_{oxi} —氧化物分子的摩尔质量; V_m —消耗金属反应物体积;

α ——一个氧化物分子所含金属原子的个数。

当 $\alpha < 1$ 时，说明生成的金属氧化物的体积小于氧化反应所消耗掉的金属的体积，这说明氧化膜存在张应力易发生破裂，是疏松的结构，氧化膜不具有保护性能。当 $\alpha > 1$ 时，氧化膜中产生压应力。由于氧化膜的抗压强度比抗拉强度大，在较高的压力下氧化膜也不破裂，因此氧化膜是致密而连续的。纯铝液在大气中生成的氧化膜 Al_2O_3 的 $\alpha = 1.27 > 1$ ，较致密，对铝熔体具有良好的保护作用。

上海大学红梅^[66]等人曾研究过：A356 合金熔体加锶对其氢含量的影响。研究认为：加入 Sr 后，表面氧化膜基本上由 SrO 与 Al_2O_3 的复合氧化物 SrAl_2O_4 组成。图 5.4 所示为 A356 熔体加 Sr 处理后表面氧化膜的 X 射线衍射图谱，XRD 图谱表明：锶变质处理后铝液表明氧化膜确实存在 SrAl_2O_4 物相。经计算可知氧化锶的 $\alpha = 0.67 \sim 0.77 < 1$ ，因此，SrO 的存在使铝合金熔液表面氧化膜层变得疏松，降低了氧化膜的保护作用，已形成的氧化膜容易破裂，从而导致铝液再一次暴露在大气下。新鲜铝液在大气中的反复暴露，给铝和水蒸气的反应进而氢的侵入创造了条件。由于铝与水蒸气反应生产大量的氢，从而使变质处理后合金中的气孔度增加，降低组织致密度。

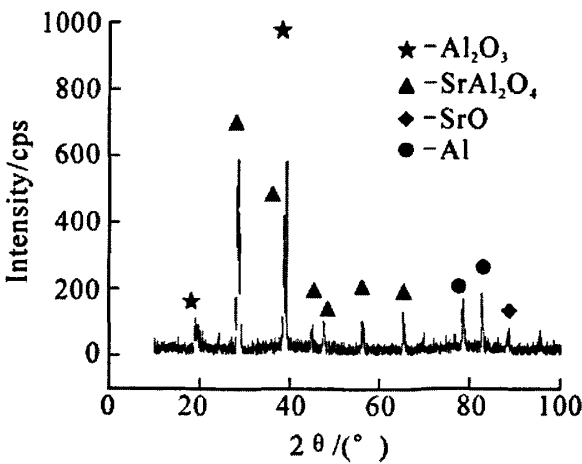


图 5.4 A356 熔体 Sr 处理表面氧化膜 XRD 图谱^[66]

Fig.5.4 XRD spectrum of surface oxide film of A356 melt after Sr modification^[66]

此外，王玉琮^[67]等人在铝锶中间合金中发现 SrH 化合物的存在，认为铝锶中间合金本身的含氢量就较高，在变质时将氢带入铝硅合金，致使变质处理后的铝硅合金铸件中的孔洞增加。本文作者认为锶变质处理过程中由于存在上述多种因素共同作用，从而使合金的组织致密度显著变差。

5.4 混合稀土、锆复合变质机理分析

5.4.1 复合变质初晶硅机理分析

复合变质处理后组织初晶硅产生明显的细化, 尺寸与混合稀土变质初晶硅尺寸相当, 但初晶硅出现明显的骨骼分枝化趋势。复合变质处理后组织产生这种变化的原因为: 840℃温度条件下加入混合稀土, 混合稀土对铝硅合金起变质作用, 此阶段变质实质上就属于单一混合稀土变质。混合稀土通过与铝硅合金发生化学反应, 生产稀土化合物。其中 CeO_2 与硅晶体结构具有相似性, 按照点阵匹配原则, CeO_2 质点可以作为初晶硅形核、长大的异质核心。温度进一步降低到锆变质温度区间范围 (750℃) 时, 向铝硅合金液中加入变质剂锆, 此时锆原子对混合稀土的变质作用起一定的干扰作用。随着合金温度的进一步降低到液相线温度时, 初晶硅开始从液相中析出, 铝液中弥散的 CeO_2 质点为初晶硅形核、生长提供异质形核核心。随着初晶硅不断长大, 锆原子在固液生长界面处富集锆原子嵌入初晶硅表面, 从而破坏了初晶硅特有的 TPPE (孪晶凹入边) 异向生长机制, 同时将诱发更多的孪晶凹入边, 引出更多的生长方向, 从而使组织中初晶硅产生分枝。

5.4.2 复合变质共晶硅机理分析

与混合稀土变质相比, 复合变质处理后合金共晶硅变质效果非常完全: 共晶硅细化成细颗粒状、短杆状, 不存在未变质共晶组织。其主要原因为: 混合稀土与锆原子两者之间不会发生化学反应, 且两者对共晶硅的变质机理基本相似, 因此共晶转变过程中两者将对共晶组织生产协同变质作用。由于混合稀土在铝硅合金中扩散阻力较大, 不易扩散均匀, 所以稀土原子局部偏聚。混合稀土局部偏聚的部位, 稀土原子对共晶硅变质起主导作用; 稀土原子含量较低的部位, 稀土原子对共晶硅的变质作用相对较弱, 锆原子变质起主导作用。在两者的协同作用下, 共晶硅获得很好的变质效果。

5.4.3 组织致密度影响分析

与锆变质组织相比, 复合变质处理后合金组织中针孔、孔洞数量显著降低, 组织致密度明显提高。下面将详细分析混合稀土、锆复合变质提高组织致密度的原理。

其主要原因是由于稀土具有固氢作用, 即稀土与氢有较强的亲合能力, 混合稀土中的主要元素 La 和 Ce 能与铝液中的氢相互作用生产稳定的稀土氢化物, 改变了氢在铝液中的状态, 从而降低了铝液中游离氢的含量, 因而使铝硅合金中的气孔率明显降低。其化学反应方程式如下^[51]:





此外, 氢气泡在铝液中不可能均相生核, 只能, 非均相生核。氢气泡的衬底或非自发核心可以是铝液中的固体颗粒(氧化物或其它夹杂物)、型壁、固液界面前沿的初晶硅等。 Al_2O_3 夹杂物在铝液中呈簇状, 表面不光滑与铝液的润湿性较差, 为氢气泡形核提供了最有利部位。复合变质处理后, 稀土元素的化学性能非常活泼, 能够与 Al_2O_3 发生化学反应, 使铝硅合金液中 Al_2O_3 夹杂含量明显降低, 从而使氢气泡的非自发核心明显减少^[51]。反应方程式如下:



通过热力学公式计算可知在 1113K 温度条件下, 上述 5.13~5.16 反应的吉布斯自由能变 $\Delta G < 0$ ^[68]。说明了在稀土变质温度区间范围了上述反应均能自发进行。且反应均为放热反应, 随铝硅合金温度的下降, 上述化学反应更易进行。因此, 稀土元素 La 和 Ce 能将 Al_2O_3 中的 Al 还原出来, 并能与氢化合形成稳定的稀土氢化物, 从而降低氢气泡非自发核心 Al_2O_3 夹杂物含量和铝液中的含氢量, 达到固氢和去除夹杂的作用。从而提高铝硅合金的组织致密度。

6 结 论

本课题主要研究过共晶 Al-24%Si 合金的变质效果及变质机理,在熔炼铝硅合金过程中,通过向熔体中加入变质剂:混合稀土(RE)、锆,对合金进行单一变质及两者的复合变质处理。利用现代检测手段,对变质试样进行组织结构分析,并探讨其变质细化机理,得到以下具有指导意义的结论:

① 截取试样通过初磨、精磨、抛光、腐蚀后制成金相试样,在金相显微镜及扫描电子显微镜下观察各种试样的组织结构,并分析试样组织变化。

1) 未变质合金组织中初晶硅呈现出各种形貌,主要包括:板块状、规则多边形形状及五瓣星状,初晶硅尺寸非常粗大;组织中共晶硅呈现长针片状。粗大的硅相严重恶合金的机械综合性能。

2) 混合稀土变质处理后,组织中初晶硅主要呈现多边形形状及板块状,具有局部偏聚现象,尺寸细化非常明显;共晶硅部分细化成颗粒状或短杆状,部分仍呈现未变质组织,共晶硅变质不完全。

3) 锆变质处理后,组织初晶硅总体形貌没有明显改变,但五瓣星状初晶硅产生明显的骨骼分枝化趋势;长针片状共晶硅细化成纤维状或网状,细化组织非常完全。但是,锆变质处理后,合金组织中出现很多针孔类缺陷,组织致密度严重降低。

4) 混合变质处理后,组织初晶硅尺寸明显细化,形貌与混合稀土变质相比产生了明显的骨骼化趋势;共晶硅完全细化成颗粒状、点状,组织变质完全;与锆变质相比,组织中针孔度降低,组织致密性显著提高。与混合稀土、锆单一变质相比,复合变质效果最佳。

通过分析可以看出:过共晶 Al-24%Si 合金进行混合稀土、锆复合变质处理后,合金组织细化效果最佳:组织中初晶硅、共晶硅同时得到细化,且组织致密性也很高。

② 通过分析试样组织变化,查阅相关变质机理分析文献,并结合现代检测仪对变质剂的变质机理进行探讨,为后续的深入研究打下基础。

1) 混合稀土变质时,高温下稀土原子能与氧原子反应,生产稀土氧化物,例如: CeO_2 。 CeO_2 结构与硅相似,按照点阵匹配原理 CeO_2 能够作为初晶硅结晶、生长时的异质形核核心,从而细化初晶硅。稀土是一种表明活性元素,共晶转变时被排到生长界面处,封锁硅相表面固有的生长台阶,并诱发大量的孪晶,使共晶硅生长方式由台阶生长机制转变成孪晶凹谷生长;此外,混合稀土在硅相生长界面前沿形成较强的原子富集,产生很强的成分过冷,上述多种因素共同作用使

共晶硅细化。但是，由于稀土氧化物、稀土原子等在铝液中分布不均匀，从容导致初晶硅分布不均，共晶硅变质不完全。

2) 锆变质处理时，锆原子在初晶硅生长界面处富集，部分原子会嵌入初晶硅表面，从而破坏了初晶硅特有的 TPPE (孪晶凹入边) 异向生长机制，同时将诱发更多的孪晶凹入边，引出更多的生长方向，从而使整体的瓣状变为树枝状，导致初晶硅生产骨骼化趋势。共晶转变过程中，锆的变质机理与混合稀土相似。但是锆变质处理后，铝液表明氧化膜由 Al_2O_3 变成 SrAl_2O_4 ，氧化膜容易破裂，增加了铝液在空气中暴露与水蒸气反应的时间，从而使变质组织中针孔、气孔增加，组织致密性降低。

3) 复合变质处理时，由于混合稀土与锆不会发生相互作用。因此，不会削弱彼此的变质作用。此外，混合稀土能够与铝液中的 H 原子、 Al_2O_3 反应，达到固氢和降低氢气泡异质核心 Al_2O_3 夹杂数量的作用，从而提高铝硅合金的组织致密度。

致 谢

本课题的研究工作是在导师李华基教授精心指导和悉心关怀下完成的，在我的学业和论文的研究工作中倾注着导师辛勤的汗水和心血。导师严谨的治学态度、高度的责任心和敬业精神、渊博的知识、敏锐的洞察力及独到的见解给了我极大的启迪。从李老师身上，我不仅学到了扎实、宽阔的专业知识，锻炼了独立思考问题、解决问题的能力，也学到了做人的道理。在此向我的导师致以最衷心的感谢和深切的敬意。

在日常学习和课题研究中，师姐胡慧芳及实验室人员给予了我很大帮助，在此，向所有关心和帮助我的同学和朋友表示由衷的谢意！感谢焊接实验室周中玉老师为金相实验提供的帮助！深深感谢我的父母给予我的大力支持！

最后，衷心地感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授！

蒋 申 华

二〇〇九年四月 于重庆

参考文献

- [1] 彭晋明, 钱翰城. 铸态铸造铝硅合金的现状和发展[J]. 铸造技术, 2000, (6):32-34.
- [2] 孔凡校. 过共晶铝硅活塞合金的研究[D]. 重庆大学硕士学位论文, 2007.
- [3] 欧阳志远. 铸造铝硅合金熔体处理中添加元素的行为及相互作用研究[D]. 上海大学博士学位论文, 2006.
- [4] 王杰芳等. 国内外铝硅活塞合金的研究及应用述评[J]. 铸造, 2005, 54(1):124-127.
- [5] 赖华清, 范宏训, 徐祥. 过共晶铝硅合金的研究及应用[J]. 汽车工艺与材料, 2001, (10): a) 21-24.
- [6] 全燕鸣. 过共晶铝硅合金研究的进展[J]. 轻合金加工技术, 1998, 24(2):26-30.
- [7] 陈士平. 汽车轻量化极其材料[J]. 汽车工艺与材料, 1995, (4):1-3.
- [8] 姚书芳, 毛卫民, 赵爱民等. 铸造铝硅合金变质细化处理的研究进展[J]. 铸造, 2000, (9):512-515.
- [9] 李升. 活塞用材料的应用及新材料的开发[J]. 中国铸造装备与技术, 1997, (20):19-21.
- [10] N.Amano, Y.Odanic, Y.Takeda. High strength. High Wear Resistance Aluminium Silicon PMAlloys[J]. MPR, 1985, (10):642-645.
- [11] 蔡宗德, 张连芳, 孙建荣. 过共晶铝硅合金的生产极其应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1990, (4):37-40.
- [12] 陈冲. 过共晶 Al-20wt.%Si 合金的复合变质研究[D]. 郑州大学硕士学位论文, 2007.
- [13] 中国机械工程学会铸造专业学会编. 铸造手册(第三卷, 铸造非铁合金)[M]. 北京:机械工业出版社, 1993.
- [14] 赵恒先, 陈润辉. 过共晶铝硅合金细化变质的进展[J]. 轻金属, 1992, (2):61-64.
- [15] CHANGJ.Y, KIM.GH, MOON.I.G. Rare earth concentration in the primary Si crystal in rare earth added Al- 21wt.%Si alloy[J]. Scripta materialia, 1998, 13(9):307-314.
- [16] 孙淑红. 复合变质处理制备(大)过共晶铝硅合金(D). 昆明理工大学硕士学位论文, 2004.
- [17] 张承甫. 液态金属的净化与变质[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1992.
- [18] 彭晋明, 钱翰城. 铸态铸造铝硅合金的现状与发展[J]. 铸造技术, 2000, (6):32-34.
- [19] CHANGJ.Y, MOON.I.G, CHOI.C.S. Refinement of cast microstruction of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals[J]. Journal of MaterialsSeience, 1998, 20(33):5015-5022.
- [20] 蔡宗德, 张连芳, 孙建荣. 过共晶铝硅合金的生产及其应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1990, (4):37-40.
- [21] 桂满昌. Al-18%Si 过共晶铝硅合金熔体结构特征及磷的影响[J]. 金属学报, 1995,

- 31(4):177-182.
- [22] 金大洲, 葛丰德. 磷-稀土对活塞合金用过共晶 Al-Si 合金联合变质的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2008, (2):1-8.
- [23] ALEFELD G, VOLKL J. Hydrogen in Metals II[M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978.
- [24] Diew.W.I, Flemings.M.C. Semi-solid forming of hypereutectic Al-Si alloys Proceedings of the 4th international conference on semi-solid processing of alloys and composites[J]. Sheffield: The Department of Engineering Materials University of Sheffield, 1996, (9):30-34.
- [25] 李树索, 王德仁, 毛卫民等. 电磁搅拌过共晶铝硅合金的显微组织[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, (5):1-3.
- [26] 张守魁. 过共晶 Al-22wt.Si 合金在旋转磁场下凝固组织的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1993, (5):9-12.
- [27] 胡汉启. 金属凝固原理[M]. 北京:机械工业出版社, 1998.
- [28] Taek-Soo Kim, Byong-Taek Lee, Chul Ro Lee. Microstructure of rapidly solidified Al-20Si alloy Powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 10(8):617-620.
- [29] 谢壮德, 沈平, 董寅生等. 快速凝固铝硅合金材料及其在汽车中的应用[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(4):12-15.
- [30] Roy N, Samuel F H. Porosity formation in Al-Si-Cu Alloy Systems[J]. Metal Graphical Observation. Metal And Mater Trans, 1996, 27(2):415-429.
- [31] G.K. Sigworth, M.M.Guzowski. Grain Refining of Hypoeutectic Al-Si Alloys[J]. AFS Transactions, 2003, 7(11):39.
- [32] 夏兰廷, 朱宏喜, 李晓琴等. 铝-硅活塞合金的应用与发展[J]. 山西机械, 2001, (3):9.
- [33] Fasoyinu F A. Effect of Mg Concentration on Drossing Pickup and Mechanical Properties from Gravity Die Casting Alloy[J]. AFS Trans, 1994, 102(6):515-528.
- [34] 陈冲. 过共晶 Al-20wt.%Si 合金的复合变质研究[D]. 郑州大学硕士学位论文, 2007.
- [35] 李国庆. 高锰铁含量过共晶铝硅合金的力学性能[J]. 四川工业学院学报, 2001, 7(3):55-56.
- [36] 孙淑红等. 变质处理及成分对大过共晶铝硅合金耐磨性的影响[J]. 云南冶金, 2008, 33(6):36-38.
- [37] 康积行, 傅高升. 铝熔体中夹杂物和气体的行为[J]. 特种铸造及有色合金, 1995, (5):5-8.
- [38] 乔进国等. 氢含量对 Al-P 中间合金变质效果的影响[J]. 内燃机配件, 2002, (6):26-28.
- [39] 铸造有色合金及其熔炼联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京:国防工业出版社, 1980.
- [40] 陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼[M]. 北京:机械工业出版社, 1996.

- [41] 中国机械工程学会铸造成专业学会编. 铸造手册第三卷(铸造非铁合金)[M]. 北京:机械工业出版社, 1993.
- [42] K.Kobayashi, L.M.Hogan. Fivefold twinned silicon crystals grown in an Al-16wt.%Si melt[J]. Philosophical Magazine, 1979, (11):399-407.
- [43] K.Kobayashi, L.M.Hogan. The crystal growth of silicon in Al-Si alloys[J]. Journal of Materials Science, 1985, (12):1961-1975.
- [44] K.Kobayashi, L.M.Hogan. Fivefold twinned silicon crystals grown in an Al-16wt.%Si melt[J]. Philosophical Magazine, 1979, (9):310-313.
- [45] 徐长林. 变质对过共晶铝硅合金中初生硅的影响及其作用机制[D]. 吉林大学博士学位论文, 2007.
- [46] 桂满昌, 李庆春. 五瓣星状初晶硅形核机制[J]. 金属学报, 1996, 32(11):1177-1183.
- [47] 全燕鸣. 过共晶铝硅合金的研究进展[J]. 轻合金技术, 1996, 24(2):35.
- [48] 朱兆军. 高强度铸造 Al-Si 合金组织和性能的研究[D]. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2003.
- [49] Chang JY, Moon IG, Chio CS. Refinement of cast microstructure of hypereutectic Al-Si alloys through the addition of rare earth metals[J]. Material Science, 2008, (3): 5015-5023.
- [50] C.R.Ho. Heterogeneous nucleation of solidification of hypereutectic Al-Si and Al-Si-P[J]. Acta Metal, 1995, 43(7):3231-3246.
- [51] 郑来苏主编. 铸造合金及其熔炼[M]. 西安:西北工业大学出版社, 1994.
- [52] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京:兵器工业出版社, 1992.
- [53] S.Z.Lu. The mechanism of silicon modification in aluminium-silicon alloys-Improvement induced twinning [J]. Metal, 1987, 18(5):1721-1733.
- [54] Kumar. Rajendra. Structure of Liquid Al-Si Alloys Modified with Na, P and S[J]. Aluminium, 1977, 53(6):361-365.
- [55] 王伟民, 边秀房, 秦敬玉. 液态 Al-Si 合金中的共价键及 Sr 的影响[J]. 金属学报, 2005, (10):25.
- [56] 李培杰, 刘数勋, 曾大本, 陈岗, 张瑞林. 余氏理论在液态合金结构研究中的应用[J]. 铸造, 2008, 50(6):325-328.
- [57] 崔仲圻主编. 金属学与热处理原理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004.
- [58] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹主编. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京:兵器工业出版社, 1992.
- [59] 赵品, 赵恩生. Ce+Sr 复合变质对过共晶 Al-Si 合金铸态组织及性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(12):134-135.
- [60] 段海丽, 张恒华. 铈对过共晶 Al-Si 合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2005, 54(12):1265-1268.

- [61] 孙伟成, 张淑荣, 张桂芳. 铝硅二元合金的共生生长机制[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, (5):11.
- [62] 李树索, 郑承利, 王得仁等. 共晶铝硅合金 Sr、RE 以及 P 变质处理的研究[J]. 热加工工艺, 1998, (3):15-16.
- [63] 编写组. 有色金属及热处理[M]. 北京:国防工业出版社, 1981.
- [64] 周家荣. 铝合金熔铸问答[M]. 北京:冶金工业出版社, 1981.
- [65] 李美栓, 钱余海, 辛丽. 合金上氧化物的体积比的分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5):284-286.
- [66] 红梅, 毛协民, 欧阳志英. A356 合金熔体加锶对其氢含量的影响[J]. 铸造技术, 2006, 27(9):945.
- [67] 王玉琮, 黄良余等. 锶变质铝硅合金吸氢问题的研究及其精炼方法[J]. 铸造, 1986, (8): 32-36.
- [68] 李华基, 刘昌明, 谭会辛, 薛寒松. 稀土和锶变质的 Al-Si-Mg 合金[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2000, 23(4):28.

附 录

A. 作者在攻读学位期间发表的论文目录:

- [1] 李华基, 蒋申华, 胡慧芳. 混合稀土变质 Al-24%Si 合金组织及机理探讨[J]. 机械工程材料 (已录用, 稿件编号: me080696, 录用通知时间: 2008.12.08)