

二次固溶处理对 Sb 变质 ZL114A 合金组织性能的影响

樊振中^{1,2}, 陈军洲^{1,2}, 陈鑫磊^{1,2}, 李大奎^{1,2}

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095;

2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: Sb元素的硅相变质效果受凝固冷速影响较大。文中研究了二次固溶热处理对添加Sb元素的不同厚度阶梯试块硅相变质后微观组织与力学性能的影响。研究表明: 添加0.12%Sb, 初生 α -Al基体平均晶粒尺寸约为164 μm , 共晶硅形貌呈现为细小弥散的球状相; 随着凝固冷速的降低, 硅相形貌逐渐转变为长棒状、针状与多边形, 硅相分布趋于富集化; 二次固溶热处理改善了低凝固冷速下Sb元素的硅相变质效果, 沿晶界分布的Si、Mg元素在初生 α -Al基体内部不断重复溶入、析出, 减小了硅相颗粒尺寸, 改善了硅相形貌与分布; 断口形貌由沿晶断裂逐步转变为韧窝断裂; 10 mm厚度试样平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别提升为356.0 MPa、317.6 MPa、9.6%与69.6 GPa。

关键词: ZL114A合金; 硅相变质; 微观组织; 力学性能; 固溶热处理

与钛合金、高温合金、钢及复合材料等结构材料相比, 铝合金在比强度、耐腐蚀性能与加工性能等方面具有显著的优势。铝合金密度低, 经冷/热加工成形与热处理后, 具有良好的力学性能与物化性能, 在兵工电子、发动机、轨道交通、化工等领域均得到了广泛的应用^[1]。与其他加工制造工艺相比, 采用铸造成形工艺, 零件装配数量可减少55%~80%, 制造成本可降低25%~45%, 制造周期可缩短25%~40%, 可同时实现结构部件的材料减重与结构减重^[2-4]。

铝硅系铸造合金因具有优异的工艺流动性, 尤其适合于制造复杂薄壁曲面结构, 且经T5/T6热处理后可获得较佳的机械强度与塑韧性, 可承受中等载荷, 应用于航空航天等军工装备领域。铝硅系铸造合金可通过添加变质元素, 细化初生与共晶硅相颗粒, 改善硅相形貌和分布, 改变硅相取向和尺寸, 提高合金材料的强度与塑韧性。目前常用变质方法主要包括激冷变质法、振动变质法、温度处理变质法、化学变质法, 其中化学变质方法操作简便、效果明显, 因而应用最为广泛。

传统生产常添加Na盐对铝硅合金进行变质处理。Al-Si合金中添加Na元素后, 可在共晶硅{111}面上吸附合适尺寸的杂质原子(Na), 改变{111}面上的原子堆垛顺序进而影响共晶硅的生长方向和长大速率, 减小硅相颗粒尺寸。但Na盐变质有效作用时间短, 且对环境有一定的污染, 因此近年来使用逐步减少^[5-6]。经研究发现在Al-Si合金中添加Sr元素, 可改善Si相形貌, 降低硬质Si相对铝基体的割裂作用, 且Al₄Sr的尺寸越小, 熔体处理温度越高, Sr变质的孕育期越短, 可明显细化共晶Si相颗粒, 改善合金材料性能, 同时合金流动性能也大为提高^[7-10]。但Sr元素析氢倾向严重, 在合金熔体中添加后易产生疏松、针孔冶金缺陷。目前Al-Si合金常用的长效变质剂主要为Sb元素, 添加Sb元素可使共晶硅形貌沿宽度方向变细, 共晶Si相由粗大的板片状转变为细小的纤维状, 在改善硅相形貌的同时, 细化了硅相颗粒, 起到强化效果^[11-14]。但Sb变质效果受凝固冷却速率影响较为明显, 较大壁厚下铸件内部仍可观察到大量的粗大块状Si相颗粒。已有研究成果多偏重于研究Al-Si系合金添加Sb元

作者简介:

樊振中(1985-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为新型轻质合金材料与大型复杂构件精确成形制造控制。电话: 010-62497153, E-mail: fanzhenzhong2010@163.com

中图分类号: TG146.21
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2019)04-0336-08

收稿日期:

2018-11-05 收到初稿,
2018-12-16 收到修订稿。

素的变质作用机理与变质效果评价,对Sb元素变质厚大凝固组织的微观组织与力学性能研究较少。本文以阶梯试样为研究对象,主要研究了二次固溶热处理对Sb变质ZL114A合金厚大截面微观组织与力学性能的影响,可为Al-Si合金添加Sb元素变质工业化应用提供数据参考与工艺指导。

1 材料制备与表征

表1所示为ZL114A合金材料的化学成分。合金熔炼工艺:将高纯铝锭(99.99%,质量分数)升温直至完全熔化,继续升温至740~750℃加入Al-12%Si中间合金、Al-4%Ti中间合金、Al-4%Sb中间合金,降温至680℃加入纯Mg锭与Al-5Ti-B中间合金,升温至740℃进行过热处理12 min,随后降温至720℃通入纯Ar气并加入C₂Cl₆精炼除气20 min,静置处理20 min后降温至715℃浇注树脂砂型阶梯试块(见图1)。ZL114A铝合金固溶热处理在北京精达HSN-800井式固溶炉内完成(炉温精度控制为±3℃,最高温限为700℃),时效热处理在SLH101型数显电热鼓风干燥箱时效炉内完成(炉温精度控制为±3℃,最高温限为400℃)。T6热处理制度选用HB963-2005中的工艺参数,见表2。表3所示为ZL114A合金添加Sb元素后二次固溶热处理工艺参数。

试验截取阶梯试样并加工成标准力学性能拉伸试样(图2),试样截取位置为每块阶梯试块的心部区域。并依次采用400#、800#、1500#砂纸对试样表面进行打磨抛光,以消除试样表面机加磨痕对力学性能测试结果的影响,并以3根力学试样作为一个试验测试组(1、2、3为10 mm厚试样,4、5、6为20 mm厚试样,7、8、9为30 mm厚试样,10、11、12为40 mm厚试样),取其平均值作为力学性能测试结果。力学性能实验在WDW-100KN试验机上完成,夹头移动速度为2 mm/min。合金微观组织观察在AX10ZIESS光学显微镜上进行,金相腐蚀剂选用低浓度混合酸,体积比为HF:HCl:HNO₃:H₂O=2:3:5:195,晶间腐蚀剂为1 L H₂O、57 g NaCl、10 mL H₂O₂,拉伸试样的断口形貌利用FEI-Quanta 600扫描电子显微镜分析。

2 铸态微观组织与力学性能

图3所示为不同厚度阶梯试块铸态金相组织。由图3a可知,ZL114A合金添加0.12%Sb元素变质处理后,沿晶界分布的共晶硅相形貌呈现为细小弥散的球状相,初生α-Al基体平均晶粒尺寸约为164 μm,共晶硅相与初生α-Al基体均匀分布。当阶梯试块厚度增至20 mm时,Sb元素仍可起到良好的变质效果,共晶硅相形貌仍为细小弥散的球状相,初生α-Al基体与共晶

表1 ZL114A铸造铝合金化学成分
Table 1 Chemical composition of ZL114A aluminum alloy

Si	Mg	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sb	Al
6.94	0.58	0.18	0.10	0.08	0.08	0.05	0.12	余量

表2 ZL114A-T6热处理工艺参数
Table 2 T6 heat treatment parameters of ZL114A alloy

热处理	入炉温度/℃	保温温度/℃	保温时间/h	淬火介质	淬火温度/℃	淬火转移时间/s
固溶	< 300	540	14	水	40~50	≤20
时效	< 100	160	8			

表3 二次固溶热处理工艺参数
Table 3 Parameters of secondary solution treatment

入炉温度	固溶温度	固溶时间	冷却介质	二次固溶温度	二次固溶时间	淬火温度	时效温度	时效时间
< 300℃	538℃	12 h	空气	542℃	2 h	45℃/水	160℃	6 h

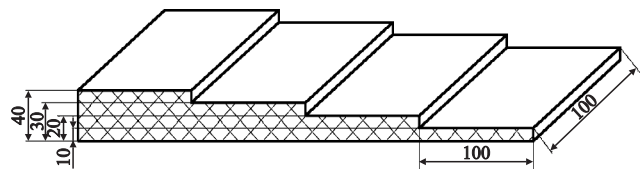


图1 阶梯试块尺寸

Fig. 1 Size of step test block

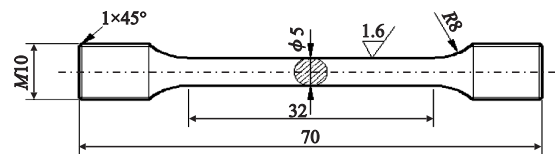


图2 力学性能拉伸试样尺寸

Fig. 2 Size of tensile specimen

硅相在凝固过程相互富集,在凝固末期的共晶硅相内部析出了一些细小的初生α-Al基体,见图3b中的箭头位置所示。当阶梯试块厚度增至30 mm时,由于试块厚度的增加,导致凝固冷却速度随之下降,Sb元素硅相变质效果受凝固冷却速度影响较为显著。如图3c中箭头位置所示,沿晶界处分布的共晶硅相形貌呈现为长棒状或针状,未得到良好的变质效果。当阶梯试块厚度增至40 mm时,阶梯试块内部凝固冷却速度进一步下降,Sb元素变质效果变差,共晶硅相多数呈现为短棒状,少数硅相形貌呈现为多边形,未起到良好的变质效果,见图3d中箭头位置所示。

图4所示为不同厚度阶梯试块铸态力学性能测试结果。由图4可知,10 mm厚度试块平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为231.3 MPa、

202.3 MPa、6.9%与68.3 GPa；当阶梯试样厚度增至20 mm时，平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为219.6 MPa、194.3 MPa、5.6%与66.6 GPa，与10 mm厚度阶梯试块相比，力学性能相差不大。当阶梯试块厚度增至30 mm时，沿晶界分布的共晶硅相形貌呈现为棒状或针状，在受试验加载应力时，针状硅相尖端受应力集中程度较高，易沿应力载荷集中处发生脆性断裂破坏，力学性能随之受到一定程度的损伤，平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为201.6 MPa、181.3 MPa、5.1%与66.6 GPa。与10 mm阶梯试块相比，平均抗拉强度与屈服强度分别下降了29.7 MPa与21 MPa。当阶梯试块厚度增至40 mm时，凝固冷却速度进一步下降，Sb元素变质效果显著下降，平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为186.3 MPa、171.3 MPa、4.2%与64.3 GPa，与10 mm厚度阶梯试块相比，平均抗拉强度、屈服强度与伸长率分别下降了45 MPa、31 MPa与2.7%。

3 T6态微观组织与力学性能

固溶加热过程沿晶界分布的Si、Mg等元素在高温作用下重新溶入初生 α -Al基体内部，淬火瞬间由于冷却速度过高，大量Si、Mg元素来不及析出，以过饱和状态滞留在初生 α -Al基体内部。时效加热过程受晶粒

内外元素浓度差异影响，Si、Mg元素逐步由初生 α -Al基体内部扩散至晶界，形成大量细小弥散的 Mg_2Si 强化相与细小的Si相，提高了合金材料的强度与塑韧性。图5所示为不同厚度阶梯试块T6热处理态金相组织。从图5a可见，沿晶界分布的共晶Si相颗粒形貌仍呈现为球状，硅相颗粒细小弥散，可起到良好的强化效果。当阶梯试块厚度为20 mm时，经T6热处理后，受铸态组织影响，共晶硅相颗粒呈团簇富集分布，见图5b箭头位置所示；与图5a相比，硅相颗粒尺寸有所增加。当阶梯试块厚度增至30 mm时，Sb元素在铸态组织中未起到良好的变质效果，铸态组织中共晶硅相形貌呈现为棒状与针状，经T6热处理后晶界处的部分共晶硅相形貌呈现为长棒状，且共晶硅相的取向、分布较为混乱。当阶梯试块厚度增至40 mm时，经T6热处理后，沿晶界处分布的硅相形貌呈现为不规则形状的长棒状，且部分晶界存在一定数量的疏松缺陷，见图5d箭头位置所示。

图6所示为不同厚度阶梯试块经T6热处理后的力学性能测试结果。由图6a可知，经T6热处理后10 mm厚度阶梯试块平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为342.6 MPa、297.6 MPa、8.7%与68.6 GPa。当阶梯试块厚度增至20 mm时，试样平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为325.0 MPa、286.6 MPa、8.3%与68.6 GPa，两者相差不大。当阶梯

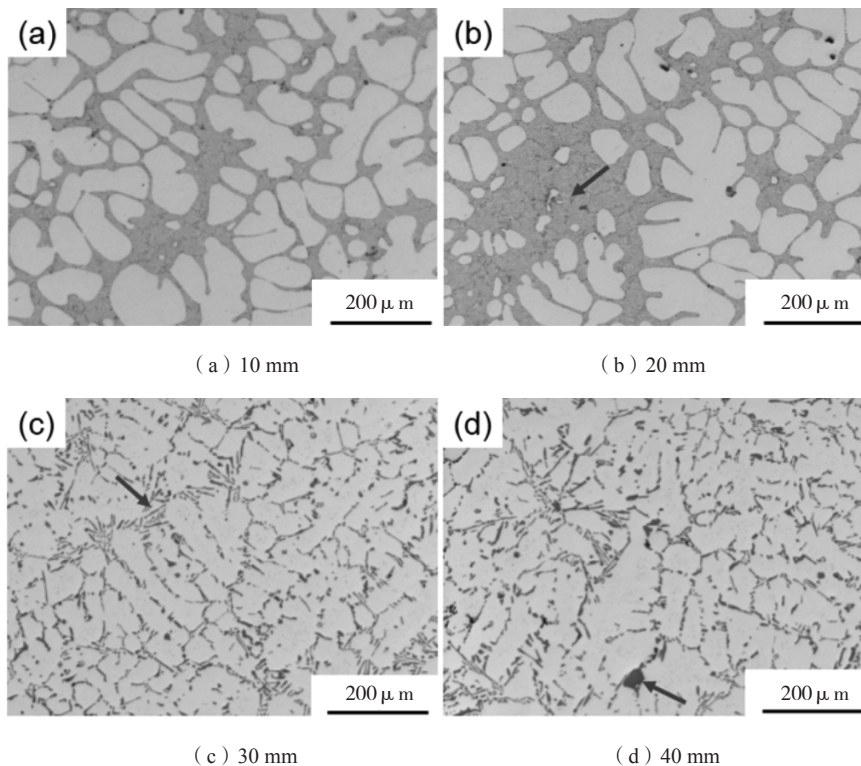


图3 不同厚度阶梯试块铸态金相组织

Fig. 3 As-cast microstructures with different thicknesses

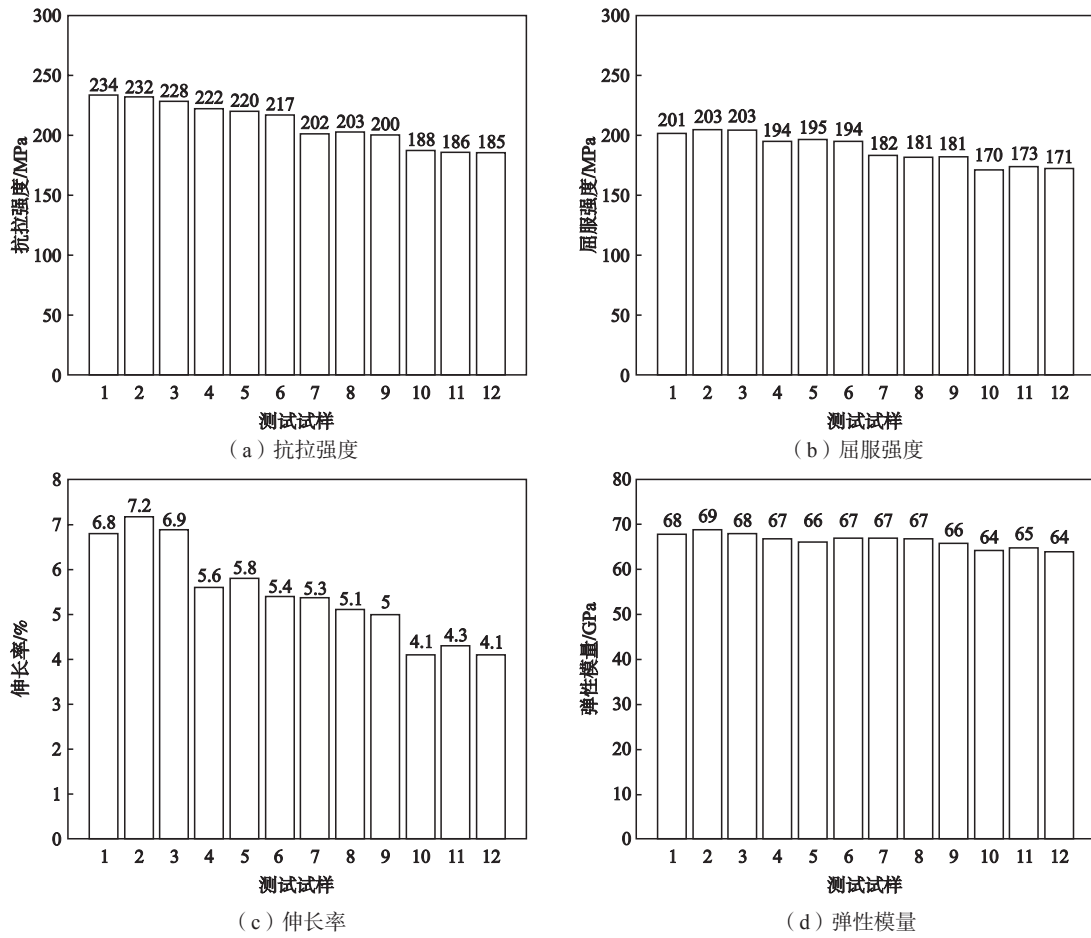


图4 不同厚度阶梯试块铸态力学性能测试结果
Fig. 4 Mechanical properties of as-cast step block samples

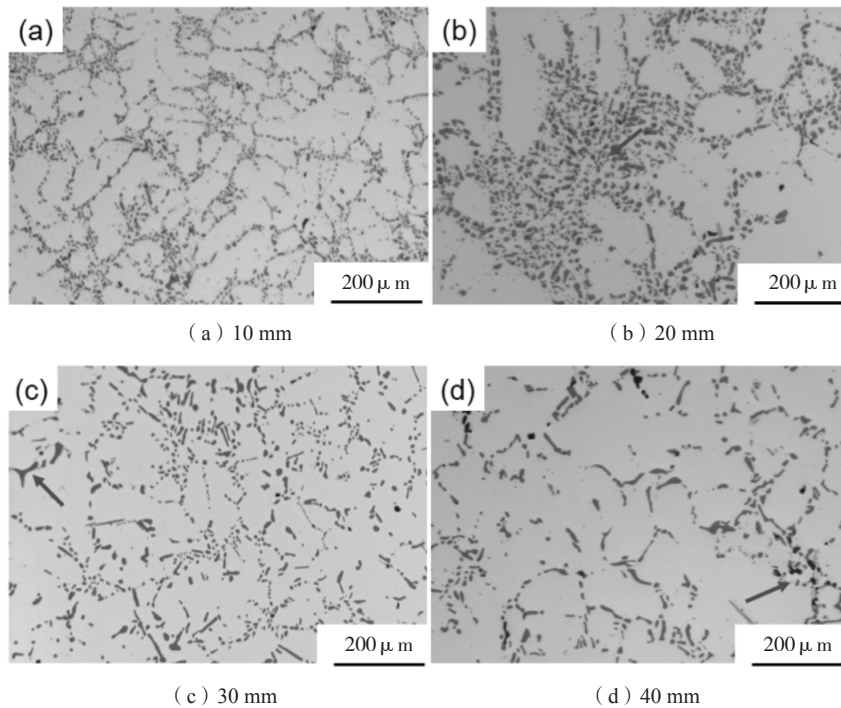


图5 不同厚度阶梯试块T6态金相组织
Fig. 5 Microstructures of T6-treated step block samples with different thicknesses

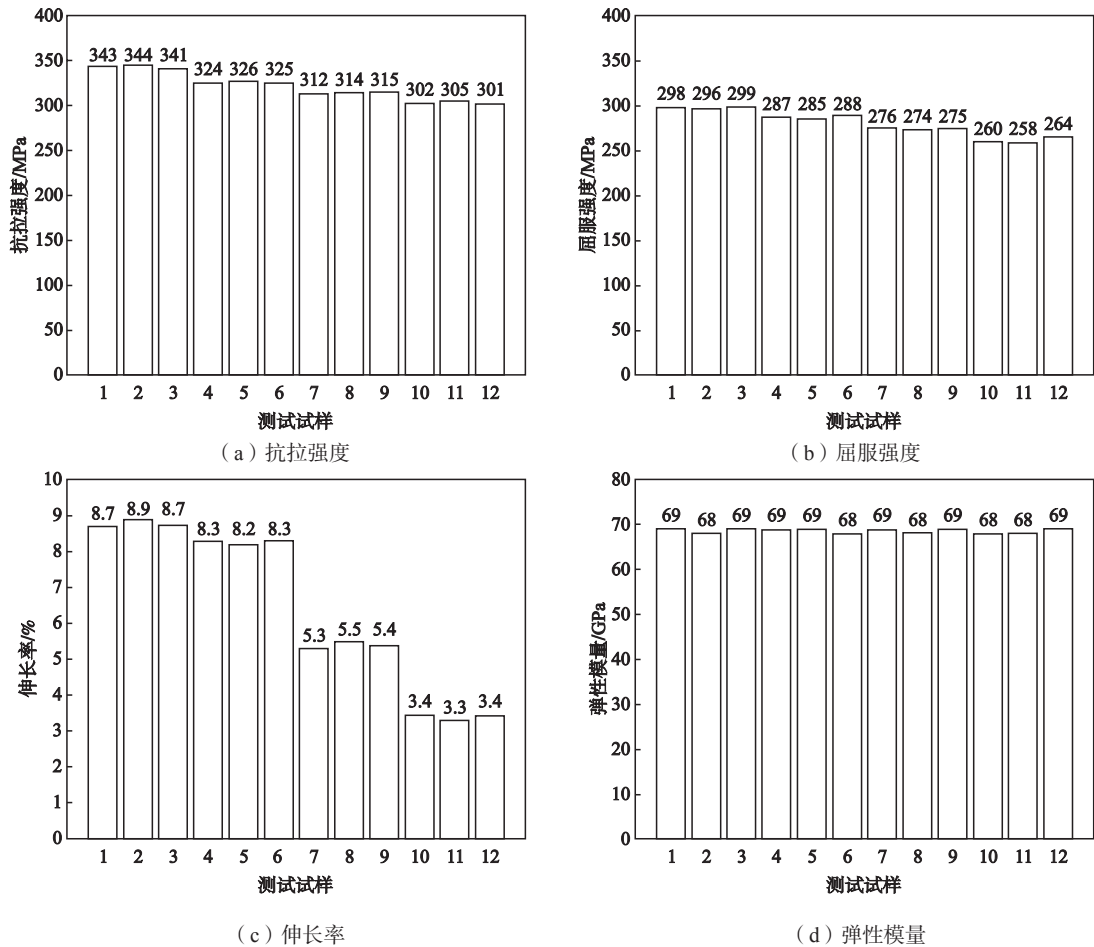


图6 不同厚度阶梯试块T6态力学性能测试结果

Fig. 6 Mechanical properties of step block samples in T6 state

试块厚度增至30 mm时, 平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为313.6 MPa、275.0 MPa、5.4%与68.6 GPa, 与10 mm厚度阶梯试块相比, 平均抗拉强度与屈服强度分别下降了29 MPa与22.6 MPa。当阶梯试块厚度增至40 mm时, 平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为302.6 MPa、260.6 MPa、3.3%与68.3 GPa, 与10 mm阶梯试块相比, 力学性能下降明显。

4 二次固溶态微观组织与力学性能

由图5d可知, 40 mm厚度试块经T6处理后, 晶界处分布的共晶硅相形貌仍呈现为不规则形状的长棒状, 共晶硅相的取向、分布差异较大, 且在晶界处可观察到一定数量的疏松冶金缺陷。如图3d所示, 40 mm厚度试块添加0.12% Sb元素后铸态组织未起到良好的硅相变质效果, 硅相颗粒仍呈短棒状与多边形, 合金材料力学性能受到一定程度的损伤。为了有效细化较大厚度 (> 20 mm) 阶梯试块组织中的粗大共晶硅相, 试验对不同厚度阶梯试块进行了二次固溶热处理, 热处理制度见表3。

由图7可知, 10 mm厚度试块经二次固溶处理后, 沿晶界分布的共晶硅相颗粒得到了进一步的细化, 硅相沿晶界分布更加均匀。经二次固溶热处理后, 20 mm厚度试块内部沿晶界分布的共晶硅相也逐渐趋于均匀化分布, 见图7b。在二次固溶热处理过程中, 沿晶界分布的Si、Mg等元素再次固溶进入初生 α -Al基体内部, 在空冷过程中随着冷却过程的持续进行, 过饱和程度持续下降, Si、Mg等元素不断析出至晶界内部; 在随后的542 °C保温2 h过程中, 晶界处的Si、Mg元素再一次被固溶进入初生 α -Al基体内部, 随后在时效保温过程沿晶界大量析出。Si、Mg元素在二次固溶热处理过程不断在初生 α -Al基体内部溶入、析出, Si相颗粒尺寸得到了明显的减小, 形貌也随之不断得到球化。由于40 mm厚度试块铸态组织中的共晶硅相颗粒过于粗大, 经二次固溶热处理后, 仍可观察到一定数量的长棒状硅相颗粒, 见图7d中的箭头位置所示。

图8所示为不同厚度阶梯试块经二次固溶热处理后的力学性能测试结果。由图8可知, 10 mm厚度试块经二次固溶热处理后, 平均抗拉强度、屈服强度、伸长

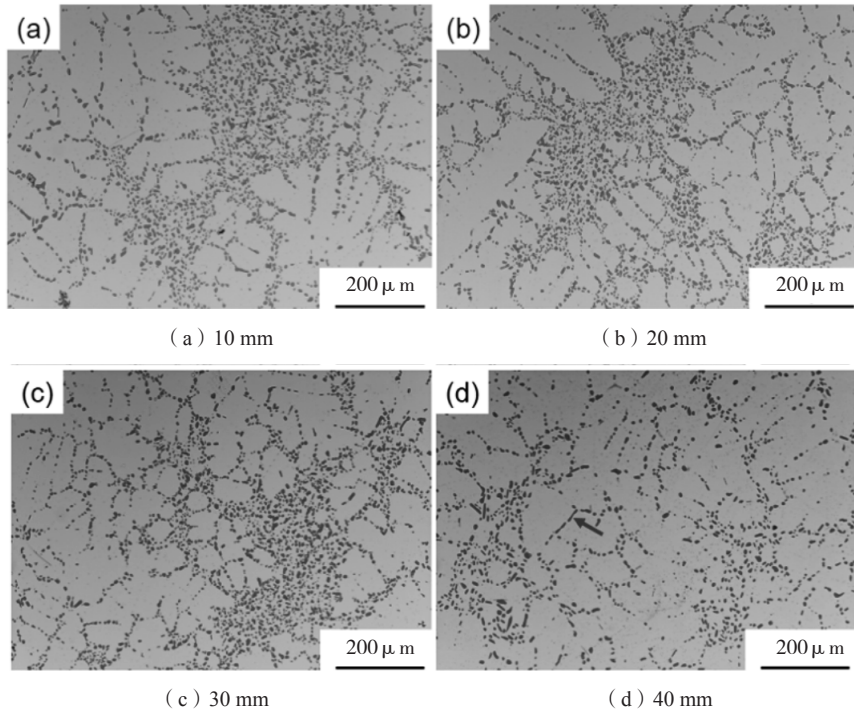


图7 不同厚度阶梯试块二次固溶态金相组织

Fig. 7 Microstructures of secondary solution treated step block samples with different thicknesses

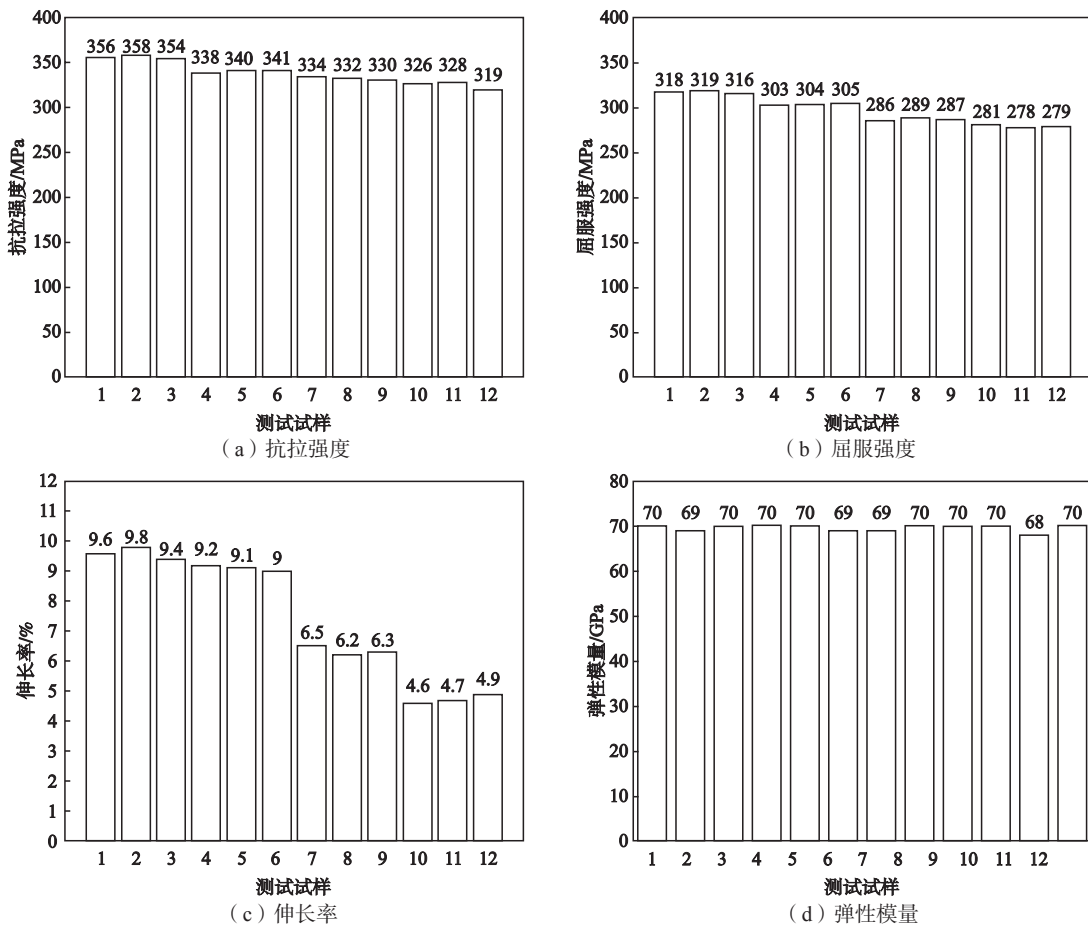


图8 不同厚度阶梯试块二次固溶态力学性能测试结果

Fig. 8 Mechanical properties of step block samples in secondary solution treatment state

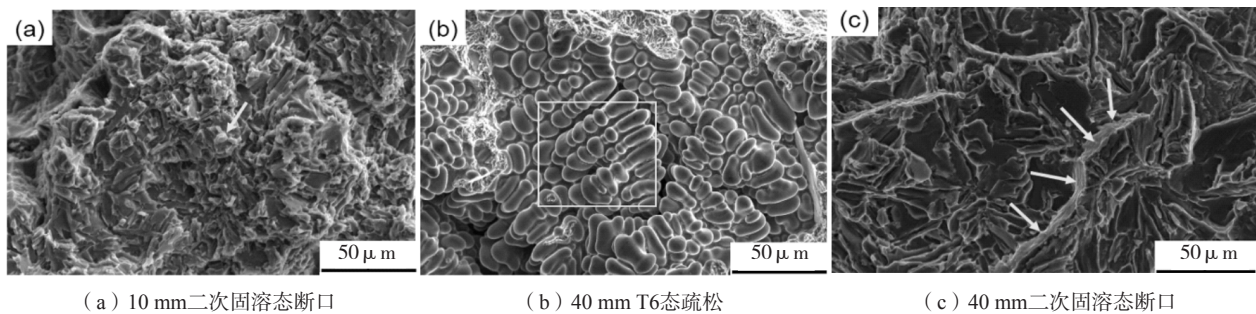
率与弹性模量分别为356.0 MPa、317.6 MPa、9.6%与69.6 GPa；20 mm厚度试块平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为339.6 MPa、304.0 MPa、9.1%与69.6 GPa。与T6热处理态相比，10 mm厚度试块平均抗拉强度与屈服强度分别提高了13.4 MPa、14.6 MPa，20 mm厚度试样分别提高了20 MPa、17.4 MPa。当阶梯试块厚度增至30 mm时，平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为332.0 MPa、287.3 MPa、6.3%与69.6 GPa，与T6热处理态相比，分别提高了18.4 MPa、12.3 MPa与0.9%。40 mm厚度试块平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为324.3 MPa、279.3 MPa、4.7%与69.3 GPa，与T6热处理态相比，分别提高了21.7 MPa、18.7 MPa与1.4%。由图8测试结果可知，ZL114A合金Sb元素变质经二次固溶处理后，共晶硅相颗粒尺寸进一步减小，硅相分布更加均匀；受厚大凝固组织（> 20 mm）冷却速度影响，Sb元素未起到良好的硅相变质效果。经二次固溶处理后，Si、Mg等元素在初生 α -Al基体内部重复固溶、析出，起到了细化硅相颗粒的作用，合金材料的力学性能得到了进一步的提升。

图9所示为不同状态试样的断口SEM图像。图9a

所示为10 mm厚度试块经二次固溶热处理后的断口SEM图像，断裂方式为塑性较高的韧窝断裂，在断口表面可观察到一定数量的破碎颗粒。对破碎颗粒进行EDS分析（见图10）可知，断口表面的破碎颗粒为硬脆的细小共晶硅相，在断裂过程中沿晶界不断撕裂破碎，残留在断口表面。40 mm厚度试块T6热处理态断口表面疏松SEM图像见图9b。大厚度阶梯试块凝固末期在内部形成了一定数量的疏松缺陷（图5d），在T6热处理后仍保留在了合金组织的内部，损伤了材料的力学性能，见图9b矩形线框位置所示。当40 mm厚度试块经二次固溶热处理后，沿晶界分布的共晶硅相形貌得到了明显的改善，尺寸进一步减小，断裂方式为大尺寸韧窝断裂与沿晶断裂，在断口表面可观察到明显的沿晶断裂带，见图9c箭头位置所示。

5 结论

(1) ZL114A添加0.12% Sb元素后，初生 α -Al基体平均晶粒尺寸约为164 μm ，共晶硅相与初生 α -Al基体均匀分布，共晶硅形貌呈现为细小弥散的球状相。随着阶梯试块厚度的增加，共晶硅形貌逐渐转变为长棒状、针状与多边形状，硅相分布趋于富集化。



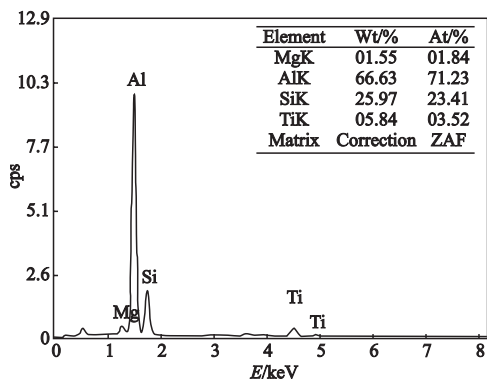
(a) 10 mm二次固溶态断口

(b) 40 mm T6态疏松

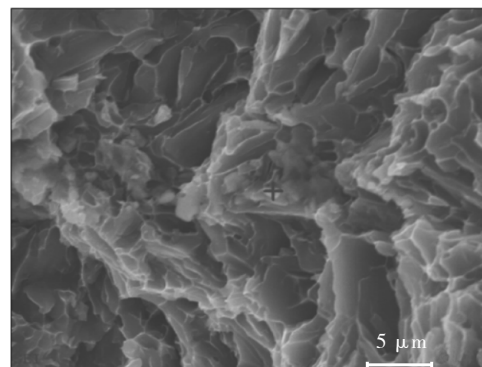
(c) 40 mm二次固溶态断口

图9 断口SEM测试结果

Fig. 9 SEM images of fractures



(a) EDS分析



(b) 断口表面

图10 断口EDS测试结果

Fig. 10 EDS results of fracture

(2) 添加0.12%Sb的ZL114A合金10 mm厚度试样铸态平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为231.3 MPa、202.3 MPa、6.9%与68.3 GPa, T6态平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别为342.6 MPa、297.6 MPa、8.7%与68.6 GPa。随着阶梯试块厚度的增加, 凝固冷却速度随之下降, Sb元素变质效果不断衰弱, 合金材料力学性能连续降低。

(3) 在二次固溶保温过程中, 沿晶界分布的Si、Mg元素在初生 α -Al基体内部重复溶入、析出, 进一步细化了共晶硅相的颗粒, 改善了硅相形貌与分布, 改善了低凝固冷却下Sb元素的硅相变质效果; 断口形貌由脆性沿晶断裂转变为塑性韧窝断裂, 二次固溶态10 mm厚度试样平均抗拉强度、屈服强度、伸长率与弹性模量分别提升为356.0 MPa、317.6 MPa、9.6%与69.6 GPa。

参考文献:

- [1] 熊艳才, 刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展 [J]. 特种铸造及有色合金, 1998 (4): 1-5.
- [2] 隋育栋, 王渠东. 铸造耐热铝合金在发动机上的应用研究与发展 [J]. 材料导报, 2015, 29 (2): 14-19.
- [3] 吴孟武, 华林, 周建新, 等. 导热铝合金及铝基复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2018, 32 (5): 1486-1495.
- [4] 陈康生, 霍树峰. 用于汽车制造工业的铸造铝合金评述 [J]. 建筑工程技术与设计, 2017 (8): 4922.
- [5] 李龙, 薛喜丽, 周德敬. Na变质处理对Al-10.5Si合金共晶硅尺寸及性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (8): 854-858.
- [6] 张力恒, 郝启堂, 杨光昱. Al-4.5Ti-B细化剂和Na盐变质剂对A357合金组织和性能的影响 [J]. 铸造技术, 2007, 28 (2): 218-222.
- [7] 宋丽英, 刘昊昕, 聂赛男, 等. Sr变质对ZL101合金显微组织和低温拉伸性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (2): 146-151.
- [8] 赵宇光, 杨雪慧, 徐晓峰, 等. Al-10Sr变质剂状态、变质温度及变质时间对ZL114A合金组织的影响 [J]. 吉林大学学报, 2018, 48 (1): 212-220.
- [9] FACCOLI M, DIONI D, CECHEL S, et al. Optimization of heat treatment of gravity cast Sr-modified B356 aluminum alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017 (27): 1698-1706.
- [10] 毛文龙, 周海涛, 王顺成, 等. Sr变质对Al-Si-Mg合金的流动性、力学性能和导热系数的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (2): 122-126.
- [11] 胡中潮, 于慧, 崔元胜, 等. Sb、Te变质对ZL101合金组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (6): 502-506.
- [12] 申玉彬, 王明星, 刘志勇, 等. Sb变质A356合金的组织与力学性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (12): 1098-1102.
- [13] OLE Runar Myhr, GUSTING Grong, CARMEN Schfer. An extended age-hardening model for al-mg-si alloys incorporating the room-temperature storage and cold deformation process stages [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017 (8): 1698-1706.
- [14] 刘金永, 李磊. Sb变质对A356铝合金组织及性能的影响 [J]. 金属加工, 2013 (5): 46-47.

Effect of Secondary Solution Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of ZL114A Alloy Modified by Sb Element

FAN Zhen-zhong^{1,2}, CHEN Jun-zhou^{1,2}, CHEN Xin-lei^{1,2}, LI Da-kui^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Beijing Advanced Engineering Technology and Application Research Center of Aluminum Materials, Beijing 100095, China)

Abstract:

The modification effect of Sb element is greatly affected by the solidification cooling rate. In the present research, the effect of secondary solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of ZL 114A alloy step test block with Sb addition was studied. The results showed that when Sb element was added 0.12wt.%, the average grain size of the primary α -Al matrix was about 164 μm and the eutectic silicon phase was refined with a dispersed spherical morphology; however, with the decrease of cooling rate, the shape of eutectic silicon was transformed from spherical to long rod, needle and polygonal morphology, and the distribution tended to be concentrated. The secondary solution treatment improved the modification effect of Sb element in the low cooling rate state. Because Si and Mg elements that distributed along the grain boundary were repeatedly dissolved and precipitated in the α -Al matrix, the size of silicon particles was reduced, and the morphology and distribution were improved. The fracture morphology transformed from intergranular to dimple, and the average tensile strength, yield strength, elongation and Elastic Modulus were 356.0 MPa, 317.6 MPa, 9.6% and 69.6GPa, respectively.

Key words:

ZL114A alloy; silicon modification; microstructure; mechanical properties; quenching treatment