

特约专栏

喷射成形过共晶 Al-Si 合金组织、性能的研究进展

侯陇刚, 蔡元华, 张济山

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 过共晶 Al-Si 合金作为最具代表性的喷射成形材料在轻质、耐热、耐磨结构件, 尤其是发动机缸套的工业化生产方面, 已获得大量的应用。目前商用化的过共晶 Al-Si 合金在热稳定性和高温性能方面的不足已成为开发高性能发动机的限制因素, 因而也成为近年来各研究机构的主要研究方向。用 Fe, Mn, Cr 为主的合金化代替传统的以 Cu, Mg 为主的合金化, 使 Al_2Cu , Al_2CuMg 等强化相被稳定性更高的 $\alpha\text{-Al(Fe, TM)Si}$ 相所代替, 达到了组织和室温、高温性能的双重优化, 制备出继 PEAK 和 OSPREY 公司之后开发的可应用于更高性能发动机缸套部件的新型过共晶 Al-Si 合金。

关键词: 喷射成形; 过共晶 Al-Si 合金; 合金化; 组织; 性能

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)11-0031-08

Development on Optimizing the Microstructures and Properties of Spray-Formed Hypereutectic Al-Si Alloys

HOU Longgang, CAI Yuanhua, ZHANG Jishan

(State Key Lab for Advanced Metals & Materials, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Hypereutectic Al-Si alloys, as the most representative spray-formed materials, are widely used in low density, heat- and wear-resistant structural parts, especially the industrial production and application in engine cylinder liners. The thermal stability and high-temperature properties of present commercial hypereutectic Al-Si alloys, however, become a limiting factor for developing high-performance engines and it is the main research interests of many institutions. Based on this interest, the idea that using Fe, Mn and Cr as the main alloying elements to substitute traditional alloying elements Cu and Mg promotes the replacement of strengthening phase such as Al_2Cu , Al_2CuMg , etc., by $\alpha\text{-Al(Fe, TM)Si}$ phase with high thermal stability to realize the double optimization of microstructures and room-/high-temperature properties. The present AS-series hypereutectic Al-Si alloys can be used for the cylinder liners of high-performance engines after the similar alloys developed by PEAK and OSPREY companies.

Key words: spray forming; hypereutectic Al-Si alloys; alloying; microstructure; properties

1 前言

对于 Al-Si 合金来说, 随合金元素含量的增加, 其熔体的流动性、铸造性、力学性能、耐磨性等都可获得较大改善^[1-2]。由于对 Si 相自身高硬度、高模量、低密度和低热膨胀系数等特点的开发利用, 使过共晶 Al-Si 合金成为潜在的轻质、耐磨材料。但当 Si 含量达到 14%~15% (质量分数, 下同) 以上时, 初晶 Si 相的析出及其形貌的变化^[3]很大程度上决定了 Al-Si 合金的性能, 如强度、塑性、耐磨性等。变质处理成为优化初晶 Si 相形貌尺寸的一种常用技术, 其中尤以 P, RE 变质剂的作用效果最好^[4-6]。熔体过热处理、热机械变

形等工艺也可减小初晶 Si 相的尺寸, 但不可避免带来诸如基体长大、变形微裂纹等缺陷而影响合金的性能^[7-9]。随着对发动机及其他产品性能要求的不断提高, 作为潜在耐磨材料的过共晶 Al-Si 合金也必然要具有更加稳定的组织和更好的室温、高温性能。大量研究工作和实际工业化开发应用表明, 通过合金化技术和快速凝固工艺^[10]可大大优化过共晶 Al-Si 合金的微观组织、力学性能及耐热耐磨性, 使高 Si 含量的 Al 合金在耐热耐磨件方面, 如发动机缸体、缸盖、连杆、活塞、缸套、汽车空调压缩机转子和叶片等, 获得广泛应用^[11-14]。本文主要报告以发动机缸套为应用目的的过共晶 Al-Si 合金在组织、性能优化及其机制方面的近期研究进展。

2 制备工艺及合金设计

传统的铸造过共晶 Al-Si 合金的主要缺点是初晶 Si

相尺寸粗大(片状或块状)^[2], 而变质处理和快速凝固技术可大大增加初晶 Si 相的形核核心, 从而抑制其进一步长大。例如采用粉末冶金、快淬、喷射成形等工艺, 可使初晶 Si 相的尺寸减小至 5 ~ 10 μm , 并呈球状或颗粒状, 从而使合金的力学性能获得较大改善^[12, 15-18]。

然而, 二元过共晶 Al-Si 合金的室高温性能毕竟有限, 无法满足发动机缸套实际工况的需求, 因而就必须选择其他方法来提高性能和组织稳定性。首先, 从析出强化角度出发, 加入 Cu, Mg 元素可形成 Al_2Cu , Al_2CuMg , Mg_2Si 等强化相, 使室温性能获得较大改善, 但 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上析出相的长大粗化易弱化合金高温性能而使其不能满足实际要求。其次, 借鉴耐热铝合金的设计思路, 引入 Fe 元素形成具有较高熔点的富 Fe 相, 如 Al_xFe , $\alpha\text{-AlFeSi}$, $\beta\text{-AlFeSi}$ 等^[19-20], 伴随其形貌尺寸的优化, 从而达到室温、高温性能和组织稳定性同时改善的目的。然而由于缺陷的形成使合金的性能降低也是不可避免的^[21-22], 如快速凝固工艺引起大量亚稳富 Fe 相在随后的加工处理及高温长时间的实际工况中发生相变反应而使合金组织热稳定性不足。其他合金元素如 Ni, Zr, Ti 等可与 Al 形成熔点较高的金属间化合物 AlNi_3 , Al_3Zr , AlTi_3 等^[23-25], 在细化基体晶粒的同时也可改善合金的组织稳定性。显然低成本的 Fe 元素应当作为改善合金耐热性的首选元素, 因此就必须针对富 Fe 相进行形貌、尺寸等方面的优化或改善, 从而使以 Fe 为主要合金化元素的成分设计有助于开发热稳定性更好的过共晶 Al-Si 合金。大量关于铸造共晶、亚共晶 Al-Si 合金中针状富 Fe 相($\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相)的处理技术表明, 同为过渡族的 Mn, Cr, Co 等元素可使针状 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相被汉字状或骨骼状的 $\alpha\text{-Al(Fe, Mn/Cr/Co)}$

Si 相代替^[26-28], 可大大减弱针状 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相对 Al-Si 合金性能的有害性, 这种处理工艺一般称其为“中和剂”处理技术。然而, 共晶、亚共晶 Al-Si 合金中的 Fe 含量较低($< 1\%$), 那么在高 Fe 含量的过共晶 Al-Si 合金中, “中和剂”处理技术是否依然奏效并有较大的实际应用价值呢? 鉴于高合金化的成分设计思路, 对“中和剂”元素 Mn, Cr 在喷射成形过共晶 Al-Si 合金中对富 Fe 相的作用及其机制进行了深入的研究分析。

实验主要在 Al-(20 ~ 25)Si-(2 ~ 5)Fe(质量分数, %)合金成分基础上引入 Cu, Mg, Mn, Cr 等合金元素, 采用铸造和喷射成形工艺(N_2 雾化, 雾化压力为 0.6 ~ 0.8 MPa, 沉积距离为 380 ~ 420 mm), 对比考察 (Mn + Cr)/Fe 比值对合金组织、性能的影响, 同时对组织优化机制、力学性能进行了分析讨论。

3 微观组织演变及热稳定评价

3.1 合金微观组织随 Mn, Cr 添加量的变化

由于 Al, Fe, Si 元素间存在强烈的相互作用^[29], 所形成的化合物相在低冷速的铸造过程中必然充分长大, 呈典型的长针片状形貌。图 1a 为铸态 Al-25Si-5Fe-3Cu 合金的微观组织, 其中长针片状相为 $\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$ 相(100 ~ 600 μm), 粗大灰色相为初晶 Si 相(100 ~ 300 μm)。可是, 在沉积态组织中主要为短棒状的富 Fe 相($< 10\mu\text{m}$), 初晶 Si 相也被细化至 10 μm 以下(如图 1b 所示)。富 Fe 相与初晶 Si 相尺寸的细化主要归功于喷射成形工艺的熔体快速雾化和与沉积基板或糊状层的强烈碰撞破碎作用^[30]。但长时间等温处理结果显示该成分沉积态合金在 650 K 以上温度处理过程中会发生富 Fe 相的长大和 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相的析出, 表明沉积态中的三元 AlFeSi 相不具有较好的耐高温性能^[31]。图 1c 为沉积态合金等温热处理发生长大粗化的微观组织。

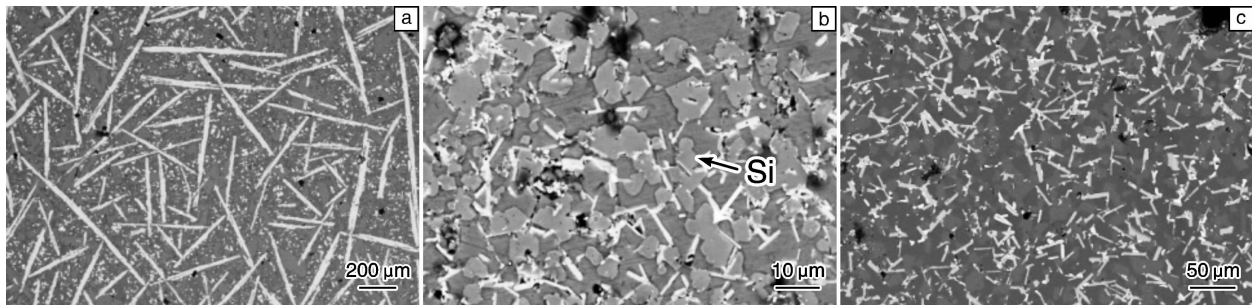


图 1 Al-25Si-5Fe-3Cu 合金微观组织: (a) 铸态, (b) 沉积态, (c) 700 K 等温处理 5 h

Fig. 1 Microstructures of Al-25Si-5Fe-3Cu alloy: (a) as-cast, (b) as-deposited, and (c) isothermal-treated at 700 K for 5h

当单独加入 Mn 元素后, 图 1a 中长针片状 $\delta\text{-Al}_4\text{FeSi}_2$ 相逐渐被枝晶状含 Fe 相所替代。图 2a 为铸态 Al-25Si-3Fe-2.5Mn (Mn/Fe = 0.83) 合金的微观组织^[32], 显示富 Fe 相主要以枝状形貌为主。在含 Mn 的

沉积态合金中(如图 2b), 代替短棒状富 Fe 相的是尺寸小于 3 ~ 5 μm 的大量颗粒状含 $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2$ 相(下面均以 $\alpha\text{-Al(Fe, Mn)Si}$ 来标示, 选区电子衍射表明其为 BCC 结构^[33])(如图 2c), 同时有部分 20 μm 左

右的片状 $\beta - \text{Al}_5(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ 相存在。通过增加 Mn/Fe 比值,发现沉积态合金中颗粒状含 Fe 相增加,且当 $\text{Mn/Fe} \geq 0.6$ 时,短棒状富 Fe 相完全被颗粒状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ 相所代替^[32,34],从而避免了短棒状富 Fe 相的脆断性对合金的强度、断裂韧性和后续加工性能的不利影响。单独加入 Cr 元素后,随 Cr/Fe 比值由 0 增加至 0.5,长针片状的 $\delta - \text{Al}_4\text{FeSi}_2$ 相也逐渐被骨骼状或枝晶

状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Si}$ 相所取代^[35],尤其是 $\text{Cr/Fe} = 0.4$ 时,铸态组织几乎呈现单一的骨骼状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Si}$ 相,如图 2d 所示。而其沉积态合金中则存在大量的均匀分布的细小颗粒状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Si}$ 相以及少量的块状 $\beta - \text{Al}_5(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Si}$ 相(如图 2e)。图 2f 显示含 Cr 的颗粒状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Si}$ 相具有更小的尺寸和均匀

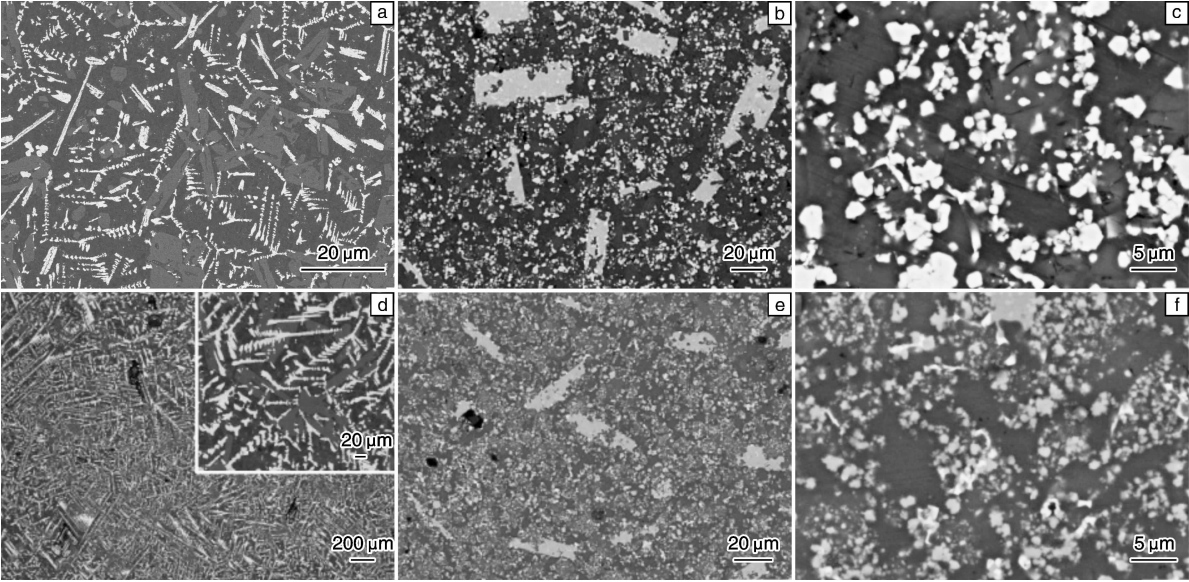


图 2 Mn、Cr 单独添加时铸态(a、d)、沉积态(b、c、e、f)合金的微观组织

Fig. 2 Microstructures of the cast (a, d) and spray-formed (b, c, e, f) alloys with single Mn or Cr addition: (a) Al-25Si-3Fe-2.5Mn, (b, c) Al-25Si-5Fe-2Mn-3Cu, and (d-f) Al-25Si-5Fe-2Cr

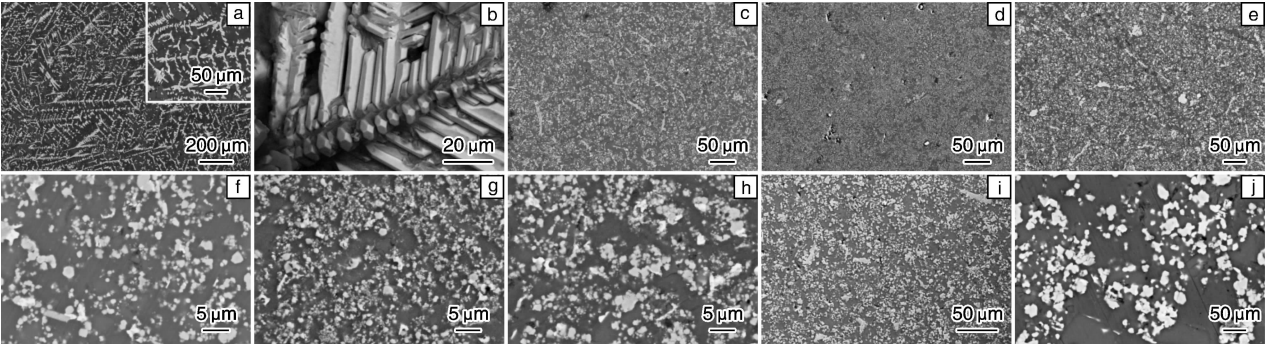


图 3 (a) (2Mn+1Cr) 混合添加时典型的铸态合金组织, (b) 骨骼状或枝晶状含 Fe 相的形貌, (c~j) 分别为添加 (1Mn+1Cr) (c, d), (1Mn+1.5Cr) (e, f), (1Mn+2Cr) (g, h) 和 (2Mn+1Cr) (i, j) 合金的沉积态显微组织(均为质量分数,%)

Fig. 3 (a) Microstructure of cast alloy with (2Mn+1Cr) addition, (b) Morphology of skeletal or dendritic Fe containing phase, (c-j) Microstructures of the as-deposited alloys with (1Mn+1Cr) (c, d), (1Mn+1.5Cr) (e, f), (1Mn+2Cr) (g, h) and (2Mn+1Cr) (i, j) addition

在 Mn、Cr 单一添加的情况下,通过提高 Mn/Cr 的添加量或增大 Mn/Fe 或 Cr/Fe 比值至某一临界值以上,可使铸态和沉积态合金中的富 Fe 相变为枝晶状或颗粒状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Mn/Cr})\text{Si}$ 相,而且 Cr 的优化效果明显优于 Mn。尤其是颗粒状 $\alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{Mn/Cr})\text{Si}$ 相的出现,

大大减弱或消除短棒状富 Fe 相发生脆断的可能性。在亚共晶 Al-Si 合金及 Al-Mg-Si 系合金中,复合添加 Mn、Cr 较单一添加 Mn 能更有效地改变针状富 Fe 相的形貌和凝固析出并能使合金强度和塑性获得改善^[36-37]。图 3a 为典型 Mn、Cr 复合添加后的铸态组织,

从图中我们可以看出(2Mn + 1Cr)的加入可使图 1a 中长针片状的 δ -Al₄FeSi₂ 相被骨骼状或枝晶状含 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相代替(与 α -Al(Fe, Mn/Cr)Si 相具有相近的成分, 选区电子衍射表明其也为 BCC 结构)^[38](图 3b)。从单一 Mn/Cr 加入后的组织特征可知, 大量骨骼状或枝晶状含 Fe 相在喷射成形过程中可完全破碎细化为微米级的颗粒相, Mn, Cr 复合添加后沉积态合金的实验结果也进一步验证了这一观点。图 3(c~j) 为 Mn, Cr 以不同含量添加后所获得的沉积态合金的显微组织, 显示保持 (Mn + Cr)/Fe 比值为 0.4 ~ 0.6 的情况下, 复合添加后沉积态合金组织中没有单独添加时出现的片状 β -Al₅(Fe, Mn/Cr)Si 相, 几乎呈现单一细小颗粒状 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相(尺寸 $\leq 5 \mu\text{m}$)。尤其是添加 (1Mn + 1.5Cr) 和 (2Mn + 1Cr) 的沉积态合金完全为颗粒状的 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相。因此, 与图 2 相比, Mn, Cr 复合添加能够更有效地改变富 Fe 相的形貌, 特别是用喷射成形工艺时, 可获得单一、均匀分布的、细小颗粒状 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相。这种组织的细化可在很大程度地减弱针片状富 Fe 相的应力集中效应和其自身的脆断性所引起的灾难性失效, 使合金的变形更均匀。

3.2 沉积态合金显微组织的热稳定性

沉积态 Al-25Si-5Fe-3Cu 合金在 650 K 以上就不具有较好的组织热稳定性(图 1c), 而 Mn, Cr 在大大优化合金组织的同时能否改善合金的耐热性呢? 单一或复合添加 Mn, Cr 的沉积态合金经低温长时和高温短时处理后的组织(图 4)显示, 在不同添加方式下, 颗粒状 α 富 Fe 相在低温下(830 K 或 813 K)经 10 ~ 120 h 的长时等温处理后依然具有小于 $5 \mu\text{m}$ 的尺寸(图 4a~c), 而在高温下(888 K 或 890 K)等温处理 2 h 后, 颗粒状 α -Al(Fe, Mn)Si 相较其沉积态合金中的小于 $5 \mu\text{m}$ 的尺寸发生了粗化长大($\sim 10 \mu\text{m}$)(图 4d), 而颗粒状 α -Al(Fe, Cr)Si 相和 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相尺寸与其沉积态的尺寸接近($< 5 \mu\text{m}$)。因此, Mn, Cr 的引入可明显改善沉积态 Al-25Si-5Fe-3Cu 合金中短棒状富 Fe 相的热稳定性, 从而使合金的耐热性获得较大提高, 尤其是在添加 Cr 或 (Mn + Cr) 复合添加时, 颗粒状 α -Al(Fe, Cr)Si 相和 α -Al(Fe, Mn, Cr)Si 相在约 890 K 的温度下可保持在沉积态中小于 $5 \mu\text{m}$ 的尺寸, 这是由于 Mn, Cr 加入后, 使以 Fe 扩散控制的富 Fe 相的长大机制转变为以 Fe, Mn, Cr 多元扩散控制的长大机制, 进一步增加了颗粒状 α 富 Fe 相的粗化、长大的阻力。

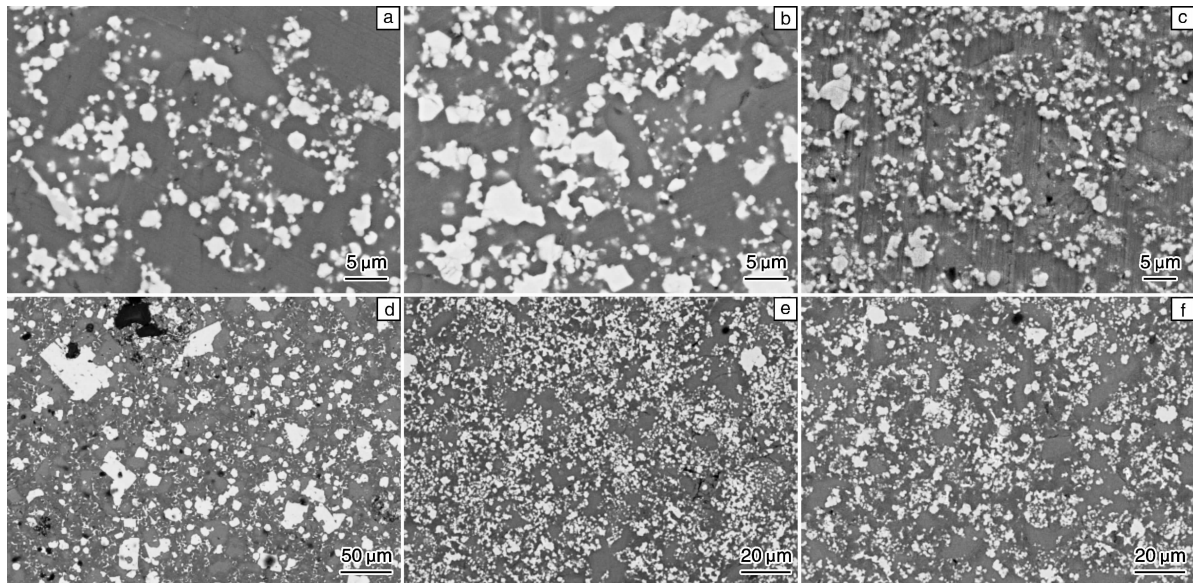


图 4 沉积态合金经不同时间得等温热处理后的显微组织: (a) 添加 2Cr, 803 K, 50 h 处理, (b) 添加 (1Mn + 2Cr), 803 K, 120 h 处理, (c) 添加 (2Mn + 1Cr), 813 K, 10 h 处理, (d) 添加 2Mn, 888 K, 2 h 处理, (e) 添加 2Cr, 888 K, 2 h 处理, (f) 添加 (1Mn + 2Cr), 890 K, 2 h 处理

Fig. 5 Microstructures of the spray-formed alloys after different isothermal treatments, (a) adding 2Cr, treated at 803 K for 50 h, (b) adding (1Mn + 2Cr), treated at 803 K for 120 h, (c) adding (2Mn + 1Cr), treated at 813 K for 10 h, (d) adding 2Mn, treated at 888 K for 2 h, (e) adding 2Cr, treated at 888 K for 2 h, and (f) adding (1Mn + 2Cr), treated at 890 K for 2 h

4 组织优化机制探讨

从上面的研究结果可以看出, 不管是单一还是复合

添加 Mn, Cr, 只要选择合适的 TM/Fe (TM = Mn/Cr/ (Mn + Cr)) 比值就可以获得单一骨骼状或枝晶状的 α -Al(Fe, TM)Si 相(铸态合金)或颗粒状 α -Al(Fe, TM)

Si 相(沉积态合金)。单一添加 Mn 或 Cr 时,最佳的 Mn/Fe 和 Cr/Fe 比值为 0.6~0.8 和 0.4~0.5,复合添加(Mn+Cr)时,最佳的(Mn+Cr)/Fe 比值为 0.4~0.6。同时复合添加能够更有效地改善富 Fe 相的形貌尺寸和耐热性。之所以能够获得细小、均匀分布的沉积态组织,主要归因于以下 2 个方面:

首先,主要因素在于喷射成形过程中两个阶段对组织细化的贡献:雾化和沉积^[30,39]。雾化过程将大量合金熔体通过高速氮气的剪切破碎作用变为大量的雾化熔滴或颗粒,且雾化气体的高冷速增加了熔滴颗粒的凝固速率^[40-42],从而加速了熔滴内第二相的形核和凝固,导致合金组成相(如基体 Al,初晶 Si 相,富 Fe 相等)的初始细化,以及合金元素过饱和度的增大和大量亚稳相的出现(如亚稳富 Fe 相)。在沉积过程中,高速飞行的熔滴颗粒与沉积体表面糊状层之间连续不断的冲撞和侵入引起糊状层内预形成的凝固组织或化合物团簇紊乱和分散,破坏了形成铸造组织的雏形,并使熔滴颗粒内部存在的针片状、枝晶状组织发生断裂破碎^[43]。

其次,Mn,Cr 合金化技术使原本易产生较大应力集中效应的长针片状富 Fe 相变为枝晶状或颗粒状的 α 富 Fe 相,使终态合金的相组成发生了变化,也即 Mn,Cr 的引入导致合金凝固过程发生了变化。近期在此方面的研究进展说明,Mn,Cr 加入后使过共晶 Al-25Si-5Fe-3Cu 合金出现不同的凝固机制^[44]。对于有 Mn 存在的情况下(单一 Mn 或(Mn+Cr)复合添加), α -Al(Fe,TM)Si 相可由亚稳的 δ -Al(Fe,TM)Si 相经包晶反应转变而来: $L + \delta - \text{Al}(\text{Fe}, \text{TM})\text{Si} \rightarrow \alpha - \text{Al}(\text{Fe}, \text{TM})\text{Si}$ ^[32]。在合适的 TM/Fe 比值下,铸态合金中就会存在大量骨骼状的 α -Al(Fe,TM)Si 相,如图 2a 和图 3a。由 Al-Fe-Si 和 Al-Mn-Si 三元相图可知高温亚稳 δ -AlFeSi 相(τ_4 相)和 δ -AlMnSi 相(τ_4 相)可在 1 149 K 和 1 046 K 析出(δ -AlFeSi 相得析出温度高于 δ -AlMnSi 相的析出温度), δ -AlFeSi 相随后于 864 K 转变为稳定的 β -AlFeSi 相(τ_6 相)($L + \tau_4 \rightarrow \tau_6 + \text{Si}$)或保留于终态合金中^[20,45](如图 1a 所示),而 δ -AlMnSi 相在 940 K 转变为稳定的 α -AlMnSi 相(τ_9 相)($L + \tau_4 \rightarrow \tau_9 + \text{Si}$)^[46]。图 5 中 3C 合金的冷却曲线显示 δ -AlFeSi 相的实际析出温度为 998 K(T_s),M2 合金中 T_s (1010 K)低于亚稳 δ -AlFeSi 相(1 149 K)或 δ -AlMnSi 相(1 046 K)的平衡析出温度,但高于 3C 合金的 T_s (998 K)。由于 Al-Fe,Al-Mn,Fe-Si,Mn-Si 间强烈的相互作用^[29]及 Fe 与 Mn 的同形替代作用^[2,47]必然使得 Fe,Mn 同时存在于亚稳 δ 含 Fe 相或原子团簇中,即形成 δ -Al(Fe,Mn)Si 相或原子团簇,随后通过包晶反应转变为稳定的 α -Al(Fe,Mn)Si 相(T_a)。然而在 Al-Cr-Si 三元系中并无三元亚稳 δ -AlCrSi 相存在,稳定的 α -

AlCrSi 相(τ_1 相)通过 $L + \text{CrSi}_2 + \text{Al}_4\text{Cr} \rightarrow \tau_1$ 转变而来^[48],故可认为 α -AlCrSi 相可直接由液相析出。由于元素间强的相互作用及 Fe/Cr 的互替性^[2]可促使 α -Al(Fe,Cr)Si 相或原子团簇的形成,随后凝固为 α -Al(Fe,Cr)Si 相,且图 5 显示 C20 合金在初晶 Si 相放热峰和三元共晶放热峰之间只存在一个放热峰,而不像含 Mn 合金存在两个放热峰,因此这也说明含 Cr 合金中 α -Al(Fe,Cr)Si 相的析出紧随于初晶 Si 相的析出。

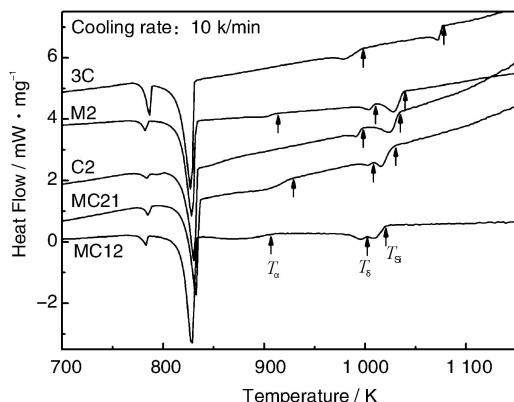


图 5 不同成分合金的 DSC 冷却曲线

Fig. 6 DSC cooling curves of different spray-formed alloys

(3C: Al-25Si-5Fe-3Cu; M2: Al-25Si-5Fe-3Cu-2Mn; C2: Al-25Si-5Fe-3Cu-2Cr; MC21: Al-25Si-5Fe-3Cu-2Mn-1Cr; MC12: Al-25Si-5Fe-3Cu-1Mn-2Cr)

另外,由 Al-X(X=Fe/Mn/Cr/Si)二元合金相图可知当熔体温度低于二元 Al-2%Cr (~1 020 K),Al-2%Mn (~950 K),Al-5%Fe (~1 000 K)和 Al-25%Si (~1 030 K)合金的液相线温度时(括号内为二元合金的液相线温度),Cr,Mn,Fe,Si 原子就会发生偏析或有金属间化合物或初晶 Si 相析出^[49]。Fe 原子的偏析温度高于 Mn 原子而低于 Cr 原子,因此在添加 2%Cr 的合金中,Cr 原子的偏析就会紧随初晶 Si 相的析出。同时 Al-Cr,Cr-Si 的强交互作用有助于(AlCrSi)原子团簇或金属间化合物的形成。而 Fe 原子的偏析温度高于 Mn 原子,因此加 2%Mn 的合金中,(AlFeSi)原子团簇或金属间化合物相就会随后于初晶 Si 相形成。在(Mn+Cr)同时存在的情况下, α -Al(Cr,(Fe,Mn))Si 或 δ -AlMn(FeCr)Si 相或原子团簇均有可能同时存在,因而其终态合金中的 α -Al(Fe,Mn,Cr)Si 相的形成就有可能存在 α -Al(Cr,(Fe,Mn))Si 的直接析出和包晶转变形成 α -Al(Cr,(Fe,Mn))Si 相两种机制。熔体快淬和熔体甩带实验均证明在添加(2Mn+1Cr)合金中,高温形成的针片状 δ -Al(Fe,Mn,Cr)Si 会转变为稳定的 α -Al(Fe,Mn,Cr)Si 相^[44]。

形核理论表明临界晶核半径随过冷度的增加而减

小^[50]，即提高过冷度可使更多的尺寸小于临界晶核半径的原子团簇成为稳定的形核核心。因此在较高冷速下，这些原子团簇就会成为合金中的亚稳结构，而原子团簇的破碎也会使形核核心增殖。雾化过程的高冷速也必然促使 Si 原子团簇、富 Fe/Mn/Cr 的原子团簇变为初晶 Si 相、 δ -Al(Fe, TM)Si 或 α -Al(Fe, TM)Si 相的有利形核点，使相的尺寸大大减小。沉积过程中的冲撞破碎作用，进一步增加了沉积态合金形成细小组织的几率。

5 合金的室温、高温力学性能

通过喷射成形工艺使铸态长针片状的 δ -AlFeSi 相细化为短棒状富 Fe 相，结合合金化技术又使短棒状富 Fe 相细化为尺寸小于 3~5 μm 的颗粒状 α -Al(Fe, TM)Si 相。选择传统的热挤压工艺对沉积坯进行致密化加工和相应的热处理，并对挤压态或热处理态合金的室高温性能进行测试，结果如表 1 所示。由表 1 可知，Fe 元素的引入可使合金(AS-F5)的强度(抗拉强度(UTS)和屈服强度(YS))获得较大提高，如室温和 573 K 的 UTS 分别提高 17 % 和 88 % (与 AS-0 合金比较)进一步加入 3% Mn 元素后(AS-M30)，在保证室温强度的同时使其 573 K 的 UTS 提高 18 %，达 324 MPa^[38]。加入 1% Cr(AS-

C10)和 2% Cr(AS-C20)后使合金的 UTS 较 AS-1 合金分别提高了 41 % 和 60 %，而且 AS-C20 合金的 YS 较 AS-1 合金分别提高了近一倍^[35]。与德国 PEAK 公司开发的 S260 和 S263 合金^[51]及 Osprey Metals 开发的 4019 Al-Si 合金^[52]相比较，本研究所开发的 AS 系列过共晶 Al-Si 合金在室温强度方面均可与其媲美，尤其是 AS-F5，AS-M30 和 AS-C20 合金的室温强度远优于 S263 合金。在高温性能方面，AS-F5，AS-M30，AS-C20 和 AS-MC115 合金在 573 K 的强度均优于 S260 合金在 473 K 和 4019 在 523 K 的强度。特别是 AS-F5 和 AS-M30 合金在 573 K 的强度优于 PEAK 公司开发的 S263 和 Osprey Metals 开发的 4019 合金。通过 Mn, Cr 优化后的合金室温强度也都高于 T-I(台湾)^[53]和 T-II 合金(印度)^[54]。

以上力学性能的测试、比较表明，Fe, Mn, Cr 的合金化工艺可使过共晶 Al-Si 合金室高温性能获得较大提高，主要归功于初晶 Si 相和富 Fe 相形貌尺寸的优化，而 Si 相和 α -Al(Fe, TM)Si 相本身都具有较高的硬度和弹性模量，从而能够达到弥散强化的目的。可见，开发的 AS 系列过共晶 Al-Si 合金能够很好地满足发动机缸套实际工况下的性能要求。

表 1 喷射成形+热挤压工艺制备的过共晶 Al-Si 合金的室温高温力学性能

Alloys	Processes	Room temperature(300 K)			High temperature		
		YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
AS-0	SF+HE+T6	308	382	1.05	120	146	4.7(573 K)
AS-F5	SF+HE+T6	363	446	0.69	226	274	1.9(573 K)
AS-M30	SF+HE+T6	374	456	0.84	289	324	2.8(573 K)
AS-1	SF+HE	168.1	229.3	1.0	-	-	-
AS-C10	SF+HE	228.7	323.6	~1.0	-	-	-
AS-C20	SF+HE	335.8	367.2	0.8	-	192.4	2.1(573 K)
AS-MC115	SF+HE		294.0	0.48	-	231.7	2.3(573 K)
S260	SF+HE	170	255	2.7	133	188	6.1(473 K)
S263	SF+HE	251	367	1.2	198	277	2.4(473 K)
4019	SF+HE	240	360	2.0	155	220	6.5(523 K)
T-I	SF+HE	235.3	366.0	-			
T-II	SF+HE	221.0	262.0	-			

Note: AS-0: Al-20Si-3Cu-1Mg; AS-1: Al-25Si-5Fe-3Cu; AS-F5: Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg
AS-C10: Al-25Si-5Fe-3Cu-1Cr; AS-M30: Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg-3Mn; AS-C20: Al-25Si-5Fe-3Cu-2Cr
AS-MC115: Al-25Si-5Fe-3Cu-1Mn-1.5Cr; S260: Al-25Si-4Cu-1Mg; S263: Al-25Si-(Cu, Mg)-(Ni, Fe, Co)-(Ti, Zr)
4019: Al-(18.5-21.5)Si-(4.6-5.4)Fe-(1.8-2.2)Ni; T-I: Al-25Si-0.89Cu-1.0Ni-0.84Mg; T-II: Al-18Si-5Fe-1.5Cu

6 结 语

通过喷射成形和合金化技术相结合的方式使 Fe 合金化的过共晶 Al-Si 合金在显微组织和室温、高温性能方面获得了显著的优化和提高。特别是铸态合金中呈粗大

片状的初晶 Si 相和长针片状的富 Fe 相的尺寸通过喷射成形工艺过程被细化至 10 μm 以下并呈近球状和短棒状形貌，随后 Mn, Cr 的引入及 (Mn+Cr)/Fe 比值的调节使得短棒状富 Fe 相又进一步细化为小于 3~5 μm 颗粒状 α -Al(Fe, TM)Si 相，且均匀分布于基体中。分析表明，

组织的优化主要归因于喷射成形工艺本身具有的技术优势以及 Mn, Cr 引起合金凝固过程的变化, 即 Mn, Cr 的引入有助于更稳定的含 Fe 相的形成, 如 α -Al(Fe, TM)Si 相, 而雾化和沉积过程又促使含 Fe 相的快冷形核和破碎细化。Mn/Fe, Cr/Fe 和 (Mn + Cr)/Fe 比值也是影响铸态和沉积态合金中形成枝晶状或颗粒状 α -Al(Fe, TM)Si 相的一个关键因素。 α -Al(Fe, TM)Si 相本身较高的热稳定性大大提高了组织的热稳定性, 这一点正好弥补了 Cu, Mg 合金化后耐热性的不足, 从而使新开发的过共晶 Al-Si 合金能够承受发动机缸套高温环境的长时间作用。同时, 室温、高温力学性能的结果表明, Fe, Mn, Cr 合金化的 AS 系列合金在室高温性能方面达到并超过了 PEAK 和 OSPREY 公司等开发的应用于缸套的过共晶 Al-Si 合金。喷射成形技术和以 Fe, Mn, Cr 为主的合金化工艺达到了优化合金组织、提高组织耐热性和室温、高温性能的多重目的, 显示出开发的 AS 系列过共晶 Al-Si 合金在更高性能发动机中应用的可能性。进一步优化成分和制备工艺参数有助于 AS 系列过共晶 Al-Si 合金获得更高的性能从而促进在其他方面的开发应用。

参考文献 References

- [1] Dash M, Makhlof M. Effect of Key Alloying Elements on the Feeding Characteristics of Aluminum - Silicon Casting Alloys [J]. *J Light Metals*, 2001(1): 251 - 265.
- [2] Mondolfo L F, *Aluminum alloys: Structure and properties* [M]. London & Tonbridge: The Whitefriars Press Ltd, 1976.
- [3] Wang R Y, Lu W H, Hogan L M. Growth Morphology of Primary Silicon in Cast Al - Si Alloys and the Mechanism of Concentric Growth [J]. *J Cryst Growth*, 1999, 207: 43 - 54.
- [4] Muller K. Improved Hypereutectic Al - Si Cast Alloys: Microstructure and Properties. In *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Advanced Light Alloys and Composites* [C], Zakopane Poland; edited by R. Ciach, 1997: 233 - 241.
- [5] Kyffin W J, Rainforth W M, Jones H. Effects of Treatment Variables on Size Refinement by Phosphide Inoculants of Primary Silicon in Hypereutectic Al - Si Alloys [J]. *Mater Sci Tech*, 2001, 17: 901 - 905.
- [6] Chang J Y, Kim G H, Moon I G, *et al.* Rare Earth Concentration in the Primary Si Crystal in Rear Earth Added Al - 21wt. % Si Alloy [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39: 307 - 314.
- [7] Sokolowski J H, Djurdjevic M B, Kierkus C A, *et al.* Improvement of 319 Aluminum Alloy Casting Durability by High Temperature Solution Treatment [J]. *J Mater Proc Techno*, 2001, 109: 174 - 180.
- [8] Yeh J W, Yuan S Y, Peng C H. A Reciprocating Extrusion Process for Producing Hypereutectic Al - 20wt. % Si wrought alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 1998, A 252: 212 - 221.
- [9] Umezawa O, Nakamoto M, Osawa Y, *et al.* Microstructural Refinement of Hypereutectic Al - Si - Fe - Mn Cast Alloys to Produce a Recyclable Wrought material [J]. *Mater Trans*, 2005, 46: 2 609 - 2615.
- [10] Dasgupta R. Property Improvement in Al - Si Alloys Through Rapid Solidification Processing [J]. *J Mater Proc Techno*, 1997, 72: 380 - 384.
- [11] Foss F E, Krug F, Kennedy M. *New Aluminum Alloys for Cylinder Liner Applications* [C]. Detroit, USA: SAE 2006 World Congress & Exhibition, April 2006.
- [12] Meara T. New Honing Options for Hypereutectic Aluminum Cylinder Bores [J]. *Eng Professional*, 2008(4): 20 - 26.
- [13] Hayashi T, Takeda Y, Akechi K, *et al.* Rotary Car Air Conditioner Made with PM Al - Si alloys [J]. *MPR*, 1991, (2): 23 - 29.
- [14] Yamagata H. High - Pressure Die - Cast Block Using Hypereutectic Al - 20 Mass% Si Alloy [J]. *J Jpn Inst Light Metals*, 2004, 54: 298 - 301.
- [15] Shih J H, Wu J Y, Lavernia E J. Coarsening Behavior of Primary Si in Melt - Spun Al - 22 wt. % Si [J]. *Scripta Metall Mater*, 1993, 29: 31 - 36.
- [16] Wang F (王峰), Gu L Y (顾英利), Duan X J (段先进), *et al.* 喷射成形过共晶 Al - Si 合金的研究 [J]. *Acta Metall Sinica* (金属学报), 1999, 35: 121 - 123.
- [17] Raju K, Ojha S N, Harsha A P. Spray Forming of Aluminum Alloys and Its Composites: an Overview [J]. *J Mater Sci*, 2008, 43: 2509 - 2521.
- [18] Cui C, Shulz A, Shulz E M, *et al.* Characterization of Silicon Phases in Spray - Formed and Extruded Hypereutectic Al - Si Alloys by Image Analysis [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44: 4 814 - 4 826.
- [19] Fang X, Shao G, Liu Y Q, *et al.* Effects of Intensive Forced Melt Convection on the Mechanical Properties of Fe Containing Al - Si Based Alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 2007, A 445 - 446: 65 - 72.
- [20] Rivlin V G, Raynor G V. Critical Evaluation of Constitution of Aluminium - Iron - Silicon System [J]. *Int Metals Rev*, 1981(3): 133 - 152.
- [21] Taghaddos E, Hejazi M M, Taghiabadi R, *et al.* Effect of Iron - InterMetallics on the Fluidity of 413 Aluminum Alloy [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 468: 539 - 545.
- [22] Crepeau P N. Effect of Oron in Al - Si Casting Alloys: a Critical Review [J]. *AFS Trans*, 1995, 103: 361 - 366.
- [23] Sepehrband P, Mahmudi R, Khomamizadeh F. Effect of Zr Addition on the Aging Behavior of A319 Aluminum Cast Alloy [J]. *Scripta Mater*, 2005, 52: 253 - 257.
- [24] Saheb N, Laoui T, Daud A R, *et al.* Microstructure and Hardness Behaviours of Ti - Containing Al - Si Alloys [J]. *Phil Mag*, 2002, A 82: 803 - 814.
- [25] Asghar Z, Requena G, Kubel F. The Role of Ni and Fe Aluminides on the Elevated Temperature Strength of an AlSi12 Alloy [J]. *Mater*

- Sci Eng A*, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.05.033.
- [26] Ceschini L, Boromei I, Morri A, *et al.* Microstructure, Tensile and Fatigue Properties of the Al - 10% Si - 2% Cu Alloy with Different Fe and Mn Content Cast under Controlled Conditions [J]. *J Mater Proc Techno*, 2009, 209: 5 669 - 5 679.
- [27] Shabestari S G. The Effect of Iron and Manganese on the Formation of Intermetallic Compounds in Aluminum - Silicon Alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 2004, A 383: 289 - 298.
- [28] Mahta M, Emamy M, Daman A, *et al.* Precipitation of Fe Rich Intermetallics in Cr - and Co - Modified A413 Alloy [J]. *Int J Cast Metals Res*, 2005, 18: 73 - 79.
- [29] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, *et al.* *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* [C]. North - Holland: The Netherlands, 1988.
- [30] Zhang J S (张济山), Xiong B Q (熊柏青), Cui H (崔 华). *Spray Forming Rapid Solidification Technology: Principles and Applications (喷射成形快速凝固技术——原理与应用)* [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [31] Hou L G, Cai Y H, Cui H, *et al.* Microstructure Evolution and Phase Transformation of Traditional Cast and Spray - Formed Hypereutectic Aluminium - Silicon Alloys Induced by Heat Treatment [J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2010, 17: 297 - 306.
- [32] Huang H J, Cai Y H, Cui H, *et al.* Influence of Mn Addition on Microstructure and Phase Formation of Spray - Deposited Al - 25Si - x Fe - y Mn Alloy [J]. *Mater Sci Eng*, 2009, A 502: 118 - 125.
- [33] Wang F, Zhang J S, Xiong B Q, *et al.* Microstructure, Mechanical Properties, and Age - Hardening Behavior of an Al - Si - Fe - Mn - Cu - Mg Alloy Produced by Spray Deposition [J]. *J Mater Eng Perform*, 2010, DOI: 10.1007/s11665-010-9654-9.
- [34] Yang B, Wang F, Zhang J S, *et al.* The Effect of Mn on the Microstructure of Spray - Deposited Al - 20Si - 5Fe - 3Cu - 1Mg Alloy [J]. *Scripta Mater*, 2001, 45: 509 - 515.
- [35] Cui H, Hou L G, Cai Y H, *et al.* Improving the Microstructures and Mechanical Properties of Hypereutectic Al - Si Alloys by Spray Forming Technique [J]. *Mater Sci Forum*, 2010, 654 - 656: 1 416 - 1 419.
- [36] Kim H Y, Han S W, Lee H M. The Influence of Mn and Cr on the Tensile Properties of A356 - 0.20Fe Alloy [J]. *Mater Lett*, 2006, 60: 1 880 - 1 883.
- [37] Eidhed W, Tezuka H, Sato T. Effects of Cr and Cr/Mn Combined Additions on Semi - Solid Microstructures of Al - Mg - Si Alloys Produced by D - SSF Process [J]. *J Mater Sci Techno*, 2008, 24: 21 - 24.
- [38] Hou L G, Cui H, Cai Y H, *et al.* Effect of (Mn + Cr) Addition on the Microstructure and Thermal Stability of Spray - Formed Hypereutectic Al - Si Alloys [J]. *Mater Sci Eng*, 2009, A 527: 85 - 92.
- [39] Cator B, Baik K H, Grant P S. Development of Microstructure in Spray Formed Alloys [J]. *Prog Mater Sci*, 1997, 42: 373 - 392.
- [40] Perepezko J H, Sebright J L, Hockel P G, *et al.* Undercooling and Solidification of Atomized Liquid Droplets [J]. *Mater Sci Eng*, 2002, A 326: 144 - 153.
- [41] Fard M. P, Chandra S, Mostaghimi J. A Three - Dimensional Model of Droplet Impact and Solidification [J]. *Int J Heat Mass Trans*, 2002, 45: 2 229 - 2 242.
- [42] Zeoli N, Gu S. Computational Simulation of Metal Droplet Break - up, Cooling and Solidification during Gas Atomization [J]. *Comput Mater Sci*, 2008, 43: 268 - 278.
- [43] Liang X, Lavernia E J. Evolution of Interaction Domain Microstructure during Spray Deposition [J]. *Metall Mater Trans*, 1994, A 25: 2 341 - 2 355.
- [44] Hou L G, Cui C, Zhang J S. Optimizing Microstructures of Hypereutectic Al - Si Alloys with High Fe Content via Spray Forming Technique [J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.06.066.
- [45] Du Y, Schuster J C, Liu Z K, *et al.* A Thermodynamic Description of the Al - Fe - Si System over the Whole Composition and Temperature Ranges via a Hybrid Approach of CALPHAD and Key Experiments [J]. *Intermetallics*, 2008, 16: 554 - 570.
- [46] Du Y, Schuster J C, Weitzer F, *et al.* A Thermodynamic Description of the Al - Mn - Si System over the Entire Composition and Temperature Ranges [J]. *Metall Mater Trans*, 2004, A 35: 1 613 - 1 628.
- [47] Simonet V, Hippert F, Audier M, *et al.* Mn/Cr Isomorphic Substitution in $\mu\text{Al}_4\text{MnxCr}_{1-x}$ Phase Compounds ($0 \leq x \leq 1$) [J]. *Phys B*, 2002, 315: 187 - 200.
- [48] Liang Y, Guo C P, Li C P, *et al.* A Thermodynamic Description of the Al - Cr - Si System [J]. *J Phase Equil Diff*, 2009, 30: 462 - 479.
- [49] Baker H. *ASM Handbook, Vol. 3 Alloy Phase Diagrams* [M]. Ohio: ASM International Materials Park, 1992.
- [50] Yu Y N (余永宁). *The Principles of Metals Science (金属学原理)* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [51] Krug P. Latest Generation of Aluminium Cylinder Liners for Downsizing Engines. In: *EngineExpo 2009* [C]. Stuttgart: Germany, 2009.
- [52] Sandvik Osprey Ltd. *High Strength, High Wear Resistance and/or High Specific Modulus Al Alloys (Al - Zn, Al - Si, Al - Li)* [EB/OL]. http://www.smt.sandvik.com/osprey.
- [53] Chiang C H, Chi Y, Tsao A. Microstructures and Mechanical Properties of Spray - Formed and Squeeze - Cast Al - 25Si - 0.89Cu - 1.0Ni - 0.84Mg Alloys in Solutionized and Aged Conditions [J]. *Mater Sci Eng*, 2006, A 417: 90 - 98.
- [54] Srivastava V C, Mandal R K, Ojha S N, *et al.* Microstructural Modifications Induced during Spray Deposition of Al - Si - Fe Alloys and Their Mechanical Properties [J]. *Mater Sci Eng*, 2007, A 471: 38 - 49.