

# 减少铸造 Al-Si 合金 Sr 变质 潜伏时间工艺研究

王 琳, 杨欢庆  
(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** Sr 变质潜伏时间延长除了给生产带来很多不便外, 还会造成 Sr 烧损增加, 变质效果衰退以及铝合金表面氧化-吸氢加剧, 对合金造成污染, 其中液态金属温度, 液态金属的对流强度, Al-Sr 合金的几何尺寸及表面状态是影响 Sr 变质潜伏时间的重要因素。通过建立物理模型, 对 Sr 扩散过程进行流场模拟计算, 并进行了试验验证。通过工艺改进, Sr 变质潜伏时间由 60 分钟, 缩短至 20 分钟, 变质后合金性能优良, Al-Sr 合金取得了良好的变质效果。

**关键词:** Sr 变质; 变质潜伏时间; Al-Si 合金

**中图分类号:** V434-34    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1672-9374 (2013) 01-0058-07

## Process study to reduce Sr modification latent time of Al-Si alloy

WANG Lin, YANG Huan-qing  
(Xi'an Aerospace Engine Factory, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Besides inconvenience in production, the extension of Sr modification latent time will cause the increase of Sr melting loss, recession of modification effect, increase of oxidation-hydrogen absorption on Al alloy surface, and eventually the pollution of the alloy. The temperature and convection strength of the liquid metal and the geometric dimension and surface state of Al-Sr alloy are important factors that influence Sr modification latent time. Flow field simulation and calculation of Sr diffusion were conducted by establishing physical model and verified by tests. After process optimization Sr modification latent time was reduced from 60 min to 20 min with excellent modification effect of Al-Sr alloy. Al-Si alloy possessed good properties after modification.

**Keywords:** Sr modification; modification latent time; Al-Si alloy

收稿日期: 2012-06-01; 修回日期: 2012-12-18

作者简介: 王琳 (1982—), 男, 工程师, 研究领域为材料加工。

## 0 引言

对于铸造 Al-Si 合金来说,铸件的力学性能明显受到共晶硅的形态、大小和分布的影响。变质是改变共晶硅形貌、尺寸的过程,将共晶硅由粗大的针片状变成细小纤维状或层片状。

金属 Na 或 Na 盐变质作用强,但 Na 变质不仅易衰退、吸收率低、有效时间短到一般不超过 1 h,而且易腐蚀工具和设备;Na 沸点低,性质活泼,处理时将引起铝液的沸腾和飞溅,且 Na 密度小,富集在铝液表面,使上部铝液变质过度,而底部铝液变质不足,因此变质效果不稳定。

Sr 是继 Na 之后被发现的又一种变质效果优良的铝硅合金变质剂,美国和日本等国学者研究认为 Sr 是铝合金最理想的变质剂料。Sr 以中间合金形式加入,不但有 Na 同样的变质效果,而且长效,不腐蚀炉衬,不污染环境,变质效果稳定,没有过变质现象,操作方便,因此很快在这些国家陆续使用和推广。近十几年来,我国学者在 Sr 变质应用方面也做了大量的研究工作,在生产中已得到一定的应用。但 Sr 加入后,Al 吸收 Sr, Sr 在铝熔体中分布不均匀,必须有个扩散过程,使 Sr 元素均匀化,以获得良好的变质效果, Sr 作用的潜伏期随操作、工艺而变,大部分认为 Sr 的潜伏时间在 1 个小时左右,过长的潜伏时间造成变质效果衰退以及合金表面吸氢加剧,这样就给生产带来很多不便之处,限制了 Sr 变质的应用,因而我国工厂目前普遍仍延用 Na 盐变质剂的传统方法对铸铝合金进行变质处理。

在保证获得良好变质效果的前提下,本文就减少 Sr 变质潜伏时间的工艺进行了分析,建立了物理模型,对 Sr 扩散过程进行了流场模拟计算,对计算结果进行了试验验证。

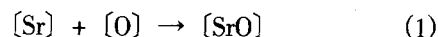
## 1 Sr 变质潜伏时间对铸造 Al-Si 合金的影响

Sr 变质潜伏时间延长除了给生产带来很多不便外,还会造成 Sr 烧损增加,变质效果衰退以

及铝合金表面氧化-吸氢加剧,对合金造成污染。

### 1.1 Sr 的烧损

潜伏时间延长, Sr 烧损增加,变质效果衰退。在变质处理后,合金中 Sr 的含量都有不同程度的烧损。Sr 的烧损实质上是 Sr 的氧化和蒸发, 730 ℃时 Sr 的蒸气压只有  $10^{-4}$  Pa, 蒸发速度极低,因此 Sr 含量的减少主要为氧化反应所致,其氧化反应可用下式表达:



Sr 的氧化速度可写为:

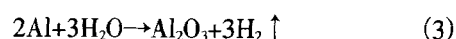
$$\frac{dC_{\text{Sr}}}{dt} = KC[\text{Sr}]C[\text{O}] \quad (2)$$

式中:  $K$  为反应速度常数;  $C[\text{Sr}]$  为某一时刻熔体中锶的浓度, mol;  $C[\text{O}]$  为某一时刻熔体中氧的浓度, mol。

熔体氧化程度与熔化工艺有密切关系。低的熔化速度、过高的熔化温度或大的炉气气氛氧化性均会使合金熔体氧化速度加快,加剧变质元素 Sr 的烧损。

### 1.2 铝液表面氧化-吸氢

随着潜伏时间的延长,液态金属不断吸收大气中的水蒸气并与之反应,造成铝液表面氧化-吸氢对合金造成污染,反应方程如下:



铝熔体中存在的气体 and 杂质会导致铸件产生一系列的缺陷,如针孔、气孔和夹渣等,破坏了铸件的连续性和致密性,对铸件的铸造性能及制品的强度、塑性、抗蚀性、阳极氧化性、气密性和外观品质均有显著影响。

## 2 影响 Sr 变质潜伏时间的因素

### 2.1 Sr 变质潜伏时间存在的原因

Al-10Sr 中间合金中变质元素 Sr 向熔体释放需要以下几个过程:

1) Al-10Sr 中间合金在熔体中释放,释放  $\text{Sr}_4\text{Al}$  金属化合物相;

2)  $\text{Sr}_4\text{Al}$  相在熔体中扩散,并与熔体中的 Si 原子作用并形成新相  $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{Al}$ ;



3)  $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{Al}$  相分解, 向熔体中释放 Sr 原子;



4) Sr 原子扩散并与 Si 晶胚相互吸附并形成 ( $\text{Sr}_m + \text{Si}$  晶胚) 络合物。

以上四个过程使得 Sr 变质存在较长的潜伏时间。

## 2.2 液态金属温度对 Sr 变质潜伏时间的影响

温度影响 Al-Sr 合金在铝熔体中的溶解度, 影响溶质的扩散系数。一般情况下, 随着温度的升高, 溶解度增高, 扩散系数增大。但随着温度的升高合金吸气倾向明显增加, 因此可以在变质阶段进行短时高温处理, 加快溶解扩散速度。

## 2.3 液态金属流动对 Sr 变质潜伏时间的影响

Sr 的溶解机制为熔化以及界面原子的扩散, 传热、传质是过程的限制环节, 液态金属的对流对熔化和扩散速度的影响很大。加入 Al-Sr 合金后, 采用石墨杆进行搅拌, 使熔体受到轻微搅动, 增大液态金属的对流, 将使溶解速度加快。

## 2.4 Al-Sr 合金的几何尺寸及表面状态对 Sr 变质潜伏时间的影响

减小 Al-Sr 合金几何尺寸, 增加变质时固液接触表面积, 可以提高溶解速度。Al-Sr 合金表面氧化膜的存在, 将阻碍 Al-Sr 合金与液态金属间的传热和传质, 对 Al-Sr 合金溶解的开始时间有很大的影响, 因此, Al-Sr 合金表面应清洁, 无氧化。

# 3 物理模型建立及模拟结果分析

## 3.1 物理模型建立

基液设定为 ZL104 合金, 模拟过程中合金在坩埚内呈熔化状态, 坩埚高  $H=75\text{ cm}$ , 半径  $R=26\text{ cm}$ , 假定合金熔体为连续、不可压缩牛顿流体。熔体温度设定为  $730\text{ }^\circ\text{C}$ , 熔体由石墨杆搅拌增加对流, 模拟搅拌速度分别取  $\omega=100\text{ rpm}$ ,  $150\text{ rpm}$ ,  $200\text{ rpm}$ ; 变质剂为 Al-10Sr 中间合金, Sr 的加入比例为  $0.05\%$ , 以立方体颗粒投入合金熔体中, 颗粒边长分别取  $L=5\text{ mm}$ ,  $10\text{ mm}$ ,  $15\text{ mm}$ 。

模拟时不同相间的耦合使用 Eulerian 模型, 流场计算采用标准  $k-\varepsilon$  模型; 采用 MRF 方法进

行数值计算, 将动区域 (Fluid-move) 内的流体设定以搅拌桨相同转速进行旋转, 而静止区域 (Fluid-static) 内的流体则是静止的; 容器壁面满足固定无滑移壁面边界条件, 搅拌桨及搅拌轴为滑移壁面。参照坩埚实际尺寸, 建立基本模型, 网格划分如图 1 所示。



图 1 模型及网格划分

Fig. 1 Model and its meshing

## 3.2 模拟结果及分析

模拟采用非稳态求解器。图 2 为变质剂投入坩埚后, 模拟搅拌时间  $t=250\text{ s}$  时, 中纵截面上不同搅拌速度及颗粒大小条件下 Sr 元素在坩埚内的浓度 (体积分数)。

由图 2 可以看出, Sr 在进入合金熔体后, 受浮力及熔体流场的影响, 首先集聚在基液上部, 同时受搅拌产生的涡旋作用, Sr 元素在搅拌轴附近分布较为密集, 并随着熔体流动向容器其他部分扩散。在搅拌过程中, 流场的对流对 Sr 扩散起主要作用, Sr 的浓度分布与流场相一致, 搅拌轴及容器壁面附近为流动活跃区, Sr 浓度较大, 在这两个区域之间的流动死区, Sr 浓度相对较小。

为进一步比较不同工艺条件对 Sr 扩散的影响,  $t=250\text{ s}$  时, 选取容器几何中部截取横截面 (即  $h=37.5\text{ cm}$  处), 考虑到浓度分布的对称性, 沿截面半径向采集 30 组数据得图 3 和图 4。从图 3 中可以看出, 当搅拌速度相同 ( $\omega=200\text{ rpm}$  为例) 时, 中间合金的颗粒越小, Sr 的分布越均匀。图 4 可以看出, 当投入颗粒大小相同时 (以  $L=5\text{ mm}$  为例), 搅拌速度越大, Sr 分布越均匀。

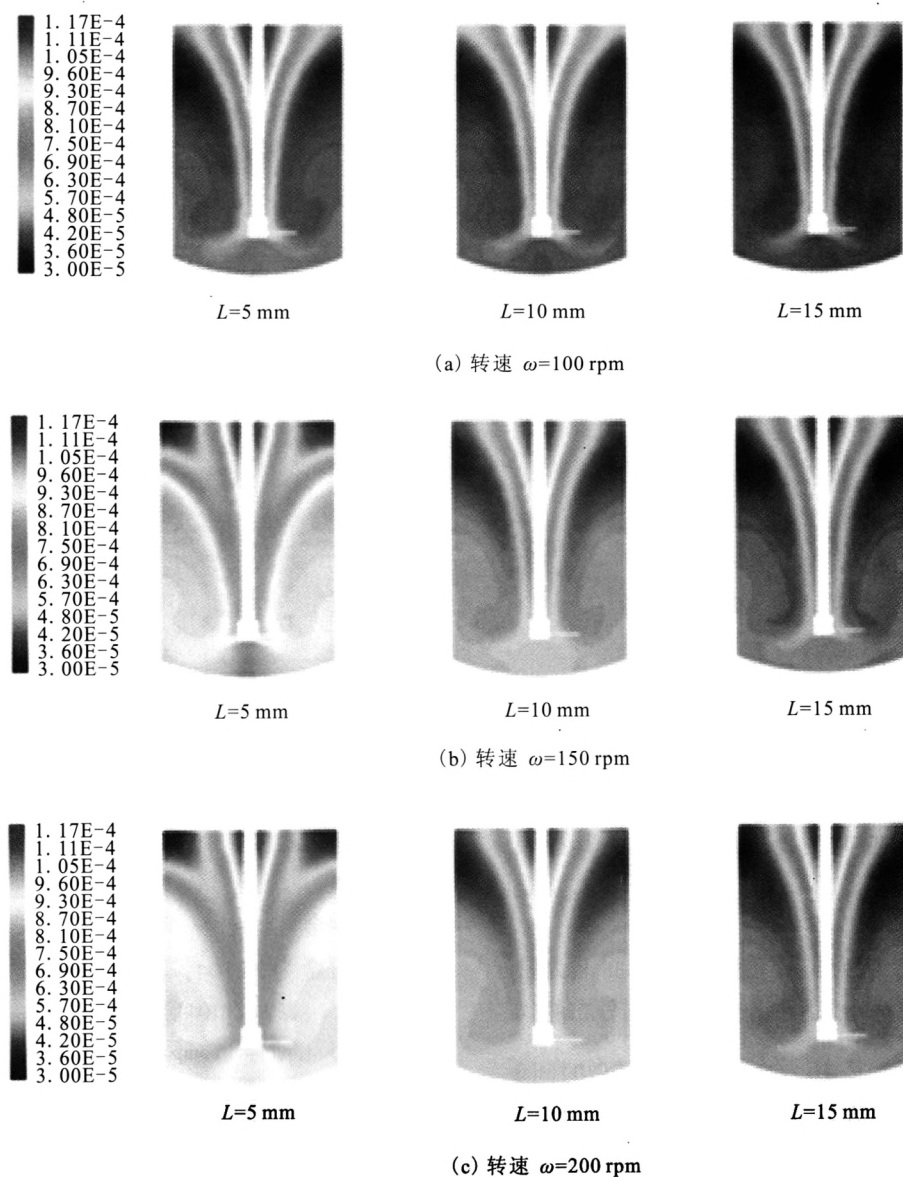
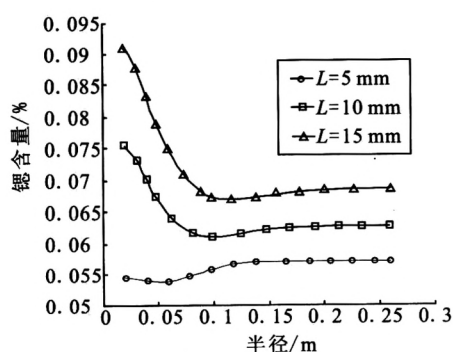
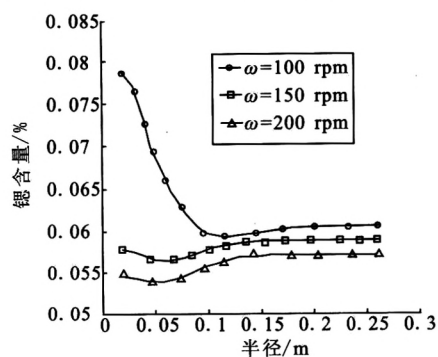


图 2 不同转速及颗粒大小条件下 Sr 在中纵截面上的浓度云图

Fig. 2 Sr concentration nephograms of middle longitudinal section under conditions of different rotating speeds and particle size

图 3  $\omega=200$  rpm 不同颗粒大小条件 Sr 浓度分布Fig. 3 Sr concentration distribution as  $\omega=200$  rpm under different particle size图 4  $L=5$  mm 时不同搅拌速度下 Sr 浓度分布Fig. 4 Sr concentration distribution as  $L=5$  mm at different rotating speeds

### 3.3 基于菲克定律的对比讨论

图 5 为搅拌速度  $\omega = 200$  rpm, 颗粒大小  $L = 5$  mm 条件下, 随时间增加 Sr 在中横截面 ( $h = 37.5$  cm) 的浓度云图。由图 5 可以看出, 浓度分布在中横截面具有高度的对称性, 且随着搅拌时间的增加, 截面浓度分布逐渐均匀, 径向的浓度梯度逐渐减小。

中横截面采集径向数据得到图 6, 可看出, 在 Sr 扩散过程刚开始的时刻, 所有 Sr 元素聚集

在  $x = -0.1 \sim 0.1$  m 的区域里, 时间为  $t = 400 \sim 500$  s 时, 在坩埚整个截面内, Sr 元素得到了近乎完全均匀的分布。对于这种情况下的扩散进程, 高斯解就可以当成一种近似解来应用, 其表达式为:

$$C(x, t) = \frac{s}{\sqrt{\pi 4Dt}} \exp \frac{-x^2}{4Dt} \quad (6)$$

式中:  $C$  为 Sr 的浓度, %;  $s$  为扩散组元的总量;  $D$  为扩散系数。

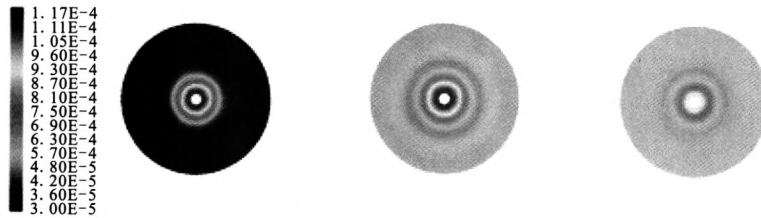


图 5 200 rpm,  $L = 5$  mm 条件下 Sr 的浓度分布

Fig. 5 Sr concentration distribution in middle longitudinal section as  $\omega = 200$  rpm and  $L = 5$  mm

初始时刻扩散物质均集中于宽度  $d = \sqrt{4Dt}$  的区域内, 并随着时间的延长逐渐增加, 其振幅  $\frac{s}{\sqrt{\pi 4Dt}}$  随时间而衰减。由于是以稳态流场作为模拟基础, 可以认为扩散系数在该截面上为常数; 借用偏析的概率采用指数  $\delta$  表征 Sr 分布的均匀程度:  $\delta = \frac{C_{\max}}{C_{\min}}$ , 其中,  $C_{\max}$  和  $C_{\min}$  为扩散时间  $t$  时溶质的最大浓度和最小浓度, 随着时间  $t$  的延长,  $\delta$  的值接近 1, 且  $C_{\max} = C_{\min}$  时,  $\delta = 1$ , 此时认为溶质元素得到了完全均匀的分布。

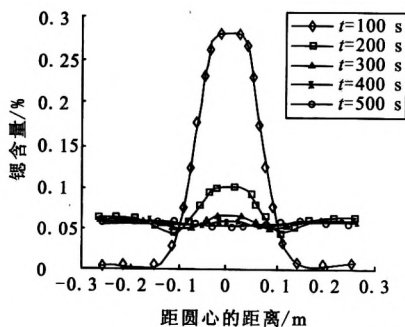


图 6  $\omega = 200$  rpm,  $L = 5$  mm 条件下 Sr 在中横截面的径向浓度分布

Fig. 6 Sr radial concentration distribution in middle longitudinal section as  $\omega = 200$  rpm and  $L = 5$  mm

## 4 试验验证

### 4.1 试验合金

试验合金为 ZL104, 其化学成分见表 1。

表 1 ZL104 合金化学成分

Tab. 1 Chemical compositions of ZL104 alloy (%)

Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
9.3	0.26	0.4	S ≤ 0.5	0.2	0.2	其余

### 4.2 Al-Sr 合金变质试验

Al-Sr 合金加入量按折合纯 Sr 含量 0.05% 计算, Al-Sr 合金块切割为大小 5 mm × 5 mm, 用铝箔包好后 150 °C 烘烤 3 h, 熔炼工艺如下:

- 1) ZL104 合金升温至 710 °C;
- 2) 氩气旋转喷吹除气精炼;
- 3) ZL104 合金升温至 730 °C;

4) 加入 Al-10Sr 中间合金进行变质处理, 将 Al-Sr 合金块用铝箔包好用钟罩压入合金液底部, 待 Al-10Sr 中间合金完全熔化后, 再采用石墨杆对合金液进行搅拌, 转速 200 r/min, 搅拌 10 min;

5) 合金液静置 10 min 后, 浇注辅助试样 3 组, 按 T6 ( $535\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}\times 3\text{ h}$  固溶,  $175\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$  时效处理) 进行热处理, 并进行力学性能检测, 结果取平均值;

6) 分别距坩埚底部 30 cm, 50 cm, 70 cm 取样, 浇注试块, 测定其残留 Sr 含量, 以判定 Sr 元素在坩埚高度方向分布的均匀情况。

4.3 Na 盐变质对比试验

按炉料总重 0.35% 加入三元 Na 盐变质剂进行变质, 熔炼工艺如下:

- 1) ZL104 合金升温至  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 2) 采用无毒精炼剂除气精炼;
- 3) ZL104 合金升温至  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- 4) 加入 Na 盐变质剂进行变质, 搅拌 10 min;
- 5) 合金液静置 10 min 后, 浇注辅助试样 3 组, 按 T6 ( $535\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}\times 3\text{ h}$  固溶,  $175\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}\times 10\text{ h}$  时效处理) 进行热处理, 并进行力学性能检测, 结果取平均值。

4.4 结果分析

4.4.1 Sr 变质效果分析

表 2 为 Sr 变质与 Na 盐变质合金的抗拉强度和延伸率对比, 从表 2 可以看出, Sr 变质后合金力学性能与 Na 盐变质相比, 抗拉强度两者相当; Sr 变质比 Na 变质延伸率提升明显, 由 4% 提升至 8.35%, Al-Sr 合金取得了良好的变质效果。

表 2 Na 盐变质与 Sr 变质合金的抗拉强度和延伸率对比

Tab. 2 Tensile strength and elongation comparison between Na- and Sr-modified alloys

力学性能	Sr 变质	Na 盐变质
抗拉强度/MPa	265	258
延伸率/%	8.35	4

4.4.2 Sr 元素分布均匀性分析

ZL104 合金经 Sr 变质处理 20 min 后, 对合金液不同深度进行取样, 测量其残留 Sr 含量, 见表 3。

合金液不同深度 Sr 元素分布均匀, 平均残

留 Sr 含量为 0.031%, 按初始 0.05% 的 Sr 加入量计算, 吸收率为 62.5%, 达到了良好的变质效果, 通过工艺改进, Sr 变质潜伏时间由 60 min, 缩短至 20 min。

表 3 残留 Sr 含量

Tab. 3 Sr residue content

取样位置	残留 Sr 含量/%
距坩埚底部 30 cm	0.031
距坩埚底部 50 cm	0.031
距坩埚底部 70 cm	0.032

4.5 工程应用情况

现行工艺 ZL104 合金熔炼采用 Na 盐变质剂进行变质处理, Al-Sr 合金变质熔炼工艺在超过 Na 盐变质效果的同时, 不需要在合金液中加入非金属熔剂, 可以从根本上消除熔剂夹渣的来源, 实现铸件质量的提高, 满足火箭发动机的高密度发射要求和可靠性的保证。目前已有部分铸件改为 Al-Sr 合金变质熔炼工艺, 并将逐渐推广至所有 ZL104 合金铸件。

5 结论

1) Sr 变质潜伏时间延长除了给生产带来很多不便外, 还会造成 Sr 烧损增加、变质效果衰退以及铝合金表面氧化-吸氢加剧, 对合金造成污染。

2) 对 Sr 扩散过程的流场模拟计算结果表明搅拌速度越大, 中间合金的颗粒越小, Sr 的分布越均匀。熔体温度  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、石墨杆 200 rpm 搅拌、Al-Sr 合金块大小  $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$  条件下, 变质 6~8 min 后, Sr 元素可以得到近乎完全均匀的分布。

3) Sr 变质后合金力学性能与 Na 盐变质相比, 抗拉强度两者相当, 延伸率提升明显, 由 4% 提升至 8.35%, 并且 Sr 变质潜伏时间由 60 min, 缩短至 20 min。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 中国机械工程学会铸造专业分会. 铸造手册-铸造非铁合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- [3] 罗启全. 铝合金熔炼与铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2002.
- [4] 董光明, 孙国雄, 廖恒成. 锶在铸造铝硅合金中的变质行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(3): 146-149.
- [5] 王顺成, 陈彦博, 温景林. 变质剂 Al-Sr 中间合金的制备及其变质效果[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(1): 4-6.
- [6] 曾大新, 苏俊义, 陈勉己. 固体金属在液态金属中的熔化和溶解[J]. 铸造技术, 2000 (1): 33-36.
- [7] 米国发, 朱兆军, 王宏伟, 等. Sr 变质对 Al-Si 合金组织的影响[J]. 铸造技术, 2006, 27(11): 1217-1222.
- [8] 刘建方, 范晓明, 胡寿玉, 等. Sr 变质对 Al-Si 合金组织中铁相形貌影响的研究[J]. 铸造, 2008, 57(9): 956-959.
- [9] 张良明, 廖恒成, 孙国雄. 锶对铸造 Al-Si 合金中铁相的影响[J]. 铸造, 2001, 50(11): 654-657.
- [10] 黄良余. 铝硅合金变质机理的新发展和新观点(下)[J]. 特种铸造及有色合金, 1995 (5): 19-22.
- [11] 郑朝贵, 姚连克, 张启运. 冷却速度和变质剂添加速度对 Al-Si 共晶合金变质作用的影响 [J]. 金属学报, 1982, 18(6): 661-670.
- [12] 鲁薇华, 王汝耀. 锶变质铝硅合金的组织、性能及其变质工艺[J]. 铸造, 1997 (9): 44-49.

(编辑: 张永秀)

(上接第 51 页)

## 参考文献:

- [1] 王美询. 胶粘剂在金属和橡胶复合制品中的应用[J]. 粘接, 2002, 23(1): 48-49.
- [2] 刘锦春, 姜尚奇, 陈忠海, 等. 橡胶与金属粘接性能的影响因素[J]. 粘接, 2003, 24(5): 10-12.
- [3] 熊焕, 唐国金. 航天运载器及低温贮箱的热防护系统[J]. 导弹与航天运载技术, 2005 (1): 20-25.
- [4] 李想, 徐明会, 魏军光. 丁腈橡胶与钛合金粘接工艺研究[J]. 材料开发与应用. 2006, 21(1): 31-33.
- [5] 彭程纪, 鲍跃进, 陈林. 开姆洛克系列胶粘剂的性质及选用[J]. 特种橡胶品, 1989 (2): 23-31.
- [6] 周莎, 刘勇, 丁玉梅, 等. 橡胶和金属的粘合进展 [J]. 粘接, 2010 (11): 68-71.
- [7] 模具实用技术丛书编委会. 橡胶模具设计应用实例[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [8] 祝铁军, 张绪刚, 张斌, 等. 用改性环氧胶粘剂粘接硫化丁腈橡胶[J]. 化学与黏合, 2006, 28(2): 131-133.

(编辑: 马 杰)