

Al-Si 合金凝固收缩率的研究进展

田梅娟^{1,2}, 坚增运¹, 海 瑞²

(1. 西安工业大学材料与化工学院, 陕西西安 710021; 2. 宝鸡文理学院化学化工学院, 陕西宝鸡 721013)

摘要: 文中归纳了Al-Si合金的研究进展, 对凝固收缩阶段收缩率的研究方法进行了介绍, 重点介绍了利用阿基米德浮力法原理计算熔盐的密度和凝固收缩率的方法。分析了材料成分和熔体热历史对合金凝固收缩率的影响规律, 以此来选择合适的工艺条件制备凝固时不发生收缩的零凝固收缩率Al-Si合金或凝固时发生稍许膨胀的负凝固收缩率Al-Si合金。

关键词: Al-Si合金; 凝固收缩率; 熔盐密度; 阿基米德原理

Al-Si合金是以铝作为主要基体并与增强体硅复合而成的一种非均质混合物, 与传统的金属材料相比, Al-Si合金不仅具有优异的电热传导能力和耐高温特性, 抗疲劳性、线膨胀性和良好的稳定性等, 而且铝元素作为地壳中含量第一位的金属元素, 资源相当丰富, 获取途径多样。与此同时, 铝本身具有很好的加工性, 技术成熟, 加工工艺简单, 价格便宜, 所以Al-Si合金在太空、电子、机械、汽车等诸多领域作为耐高温的高强度结构材料已经展现出了极广阔的运用前景^[1-8]。

然而, 由于液态金属摩尔体积一般大于固态, 大部分金属在凝固时, 随着热量的散失, 原子间距变短, 相应的体积也会减小, 这种现象为收缩, 表1为不同金属凝固时体积的变化^[9-10]。合金凝固时的体积收缩是形成缩孔、缩松、表面缩陷和热裂等铸造缺陷的主要原因^[11-12], 体积收缩对合金质量有很大影响, 为了避免由此收缩所引起的缩孔和缩松等铸造缺陷的产生, 一般铝合金铸造时都需要采用冒口进行补缩, 补缩系统冒口的体积通常为铸件体积的0.6~3倍, 这就造成了原材料和能源的巨大浪费。怎样才能使铸件在凝固时既不发生体积收缩, 又具有良好的力学性能、气密性和耐磨蚀性, 这是国内外科技工作者一直致力研究的一个问题, 因此研究合金材料的凝固收缩率具有十分重要的意义。

1 合金凝固过程中的收缩

1.1 收缩的基本概念

铸件由高温液态开始冷却到室温, 理想情况下的收缩(只考虑金属本身的成分、温度和相变等自身因素的影响)可分为三个相互关联的收缩阶段:

(1) 液态收缩阶段: 此阶段铸件完全处于液态, 温度范围是从浇注温度到液相线之间; 由于收缩时体积减小, 且此时全是液态金属, 故金属液面会有所降低;

(2) 凝固收缩阶段: 凝固收缩指的是液相线温度冷却到固相线温度产生的体收缩; 缩孔、缩松、缺陷的产生就发生在液态收缩和凝固收缩阶段;

(3) 固态收缩阶段: 铸件完全处于固态时的收缩, 此时铸件各个方向的尺寸都缩小; 此阶段容易产生尺寸变化和变形等缺陷。

实际上, 铸件在收缩时还会受到外界阻力的影响。比如金属表面和铸型接触产生摩擦力的自由收缩, 摩擦阻力、热阻力和机械阻力的受阻收缩等。

1.2 凝固收缩率的研究方法

金属凝固是温度从 t_0 降低至 t_1 的过程, 其中有体收缩率和线收缩率^[13], 一般我们

作者简介:

田梅娟(1985-), 女, 博士生, 主要研究方向为铝合金材料。E-mail: tianmeijuan549@126.com

通讯作者:

坚增运, 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 029-86173323, E-mail: 328123460@qq.com

中图分类号: TG27

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)10-1060-05

基金项目:

国家自然科学基金(51971166)。

收稿日期:

2019-12-09 收到初稿,
2020-05-19 收到修订稿。

表1 金属凝固时的体积变化
Table 1 Volume change of metal solidification

项目	Al	Mg	Cd	Zn	Cu	Ag	Hg	Pb	Fe	Ca	Bi
体积收缩率 $v/\%$	-6.0	-5.1	-4.7	-4.2	-4.1	-3.8	-3.7	-3.5	-2.2	+3.2	+3.3

研究的收缩率是指体积收缩率，金属合金的凝固体收缩率 Φ 可以用式(1)表示：

$$\Phi = \frac{V_1 - V_s}{V_1} = \frac{\frac{m}{\rho_1} - \frac{m}{\rho_s}}{\frac{m}{\rho_1}} = \frac{\rho_s - \rho_1}{\rho_s} \quad (1)$$

式中： V_1 和 ρ_1 分别表示合金凝固开始时的液相体积和液相密度， V_s 和 ρ_s 表示凝固结束后的固相体积和固相密度， m 表示合金的质量。

如果能精确计算出凝固收缩率，就可以在不用补缩系统的前提下选择合适的铸造工艺来最大限度减少铸件的缺陷。因此，如果要计算合金的凝固收缩率，就必须知道合金凝固前液相的体积和凝固后固相的体积或者凝固前液相的密度和凝固结束后固相的密度。合金凝固前后密度或体积测定主要有三种方法：铸型铸造法、线收缩仪测量法和熔盐内凝固法。

1.2.1 铸型铸造法

通过分别测量在铸型中合金液态体积和铸造后形成的固态铸件体积来实现的^[14]，可以得到合金凝固过程的整体收缩率。由于在测量铸型内的液相体积时，铸件内部温度梯度难以控制，并且不能对合金凝固过程体积进行连续测量，也不能避免铸件内部缩孔、疏松缺陷，测量误差较大。

1.2.2 线收缩仪测量法

依据原理是用位移传感器来测量合金凝固时二维表面的迁移来确定合金的线收缩率，该方法能实现凝固过程的连续测量^[15-18]，但无法避免摩擦力，铸型膨胀和电信号噪声的影响，也容易产生较大的误差。

1.2.3 熔盐内凝固法

依据阿基米德浮力原理，通过测量合金在低熔点熔盐中凝固时所受浮力，计算得到合金体积来确定合金的凝固收缩率。该方法测量时可通过控制熔盐温度来保证合金温度均一、缓慢变化，具有误差小、测量温度范围宽的优点。固体的密度可以用线膨胀法或X射线衍射法精确的测量。由于熔融态的液体处于高温条件下，很难测量其密度，一般我们根据阿基米德浮力原理来测量液体的密度。

阿基米德浮力法有直接阿基米德法和间接阿基米德法。直接阿基米德法可以通过将已知体积的金属球

体浸入液体来测量液体的密度，如图1a，液体密度的计算公式如下^[19-23]：

$$\rho = \frac{m_1 - m_2 + \gamma}{V_b + V_1} \quad (2)$$

式中： m_1 和 m_2 分别表示悬吊的金属块合金、坩埚和金属丝浸入熔盐前、后的质量之和， V_b 和 V_1 分别为浸入熔盐的金属球和悬吊金属丝的体积， γ 表示熔盐与金属丝间的表面张力。

间接阿基米德法测量液体或固体的密度时，将需要待测的合金装入高纯的石墨坩埚中，浸入已知密度的熔盐液体中，如图1b所示，待测试样的密度如下所示：

$$\rho = \frac{m_0}{\frac{m_1 - m_2 + \gamma}{\rho_{liq}} - V_c - V_w} \quad (3)$$

式中： m_0 为试样的质量， m_1 和 m_2 分别表示试样、石墨坩埚和金属丝浸入部分浸入熔盐前、后的质量之和， ρ_{liq} 为熔盐的密度， V_c 和 V_w 分别为石墨坩埚和金属悬丝浸入部分的体积。

测量熔盐密度时，表面张力 γ 被认为是个常数或者忽略不计，但实际上表面张力会随着熔盐温度的上升而降低^[24-26]。为了消除表面张力对计算结果的影响，科学家们提出了“变径法”和“双球法”^[27-28]，图2为其示意图。这两种方法的相似之处在于悬吊金属球合金可以分为两个部分，分别浸入熔盐的不同深度进行两次测量，两种方法中金属球的体积可以表示如下：

$$V_b(T) = V_b(T_1)[1 + 3\alpha(T - T_1)] \quad (4)$$

式中： $V_b(T)$ 和 $V_b(T_1)$ 分别为金属球在 T 和 T_1 时的体积($T > T_1$)， α 为温度为 $T \sim T_1$ 范围内金属球线膨胀系数的平均值。

由于线膨胀系数和熔盐的温度线性无关，在高温下很难精确测量金属球的体积。所以，在测量温度范围内，我们认为标准测量块的体积是一个常数，为了消除熔盐与金属丝间表面张力对计算结果的影响，一般选择体积不同的两个测量块分别浸入熔盐进行测量，如式(5)和(6)所示：

$$\rho(T) = \frac{\Delta M_1 + \gamma(T)}{V_1} = \frac{\Delta M_2 + \lambda}{V_2} \quad (5)$$

式中： $\rho(T)$ 和 $\gamma(T)$ 分别为 T 温度时熔盐的密度和熔盐与金属丝间的表面张力， V_1 和 V_2 分别为两个体积不同的致密陶瓷标准块和金属丝浸入熔盐的体积， ΔM_1 和 ΔM_2 分别为标准陶瓷块浸入熔盐前后的质量差。

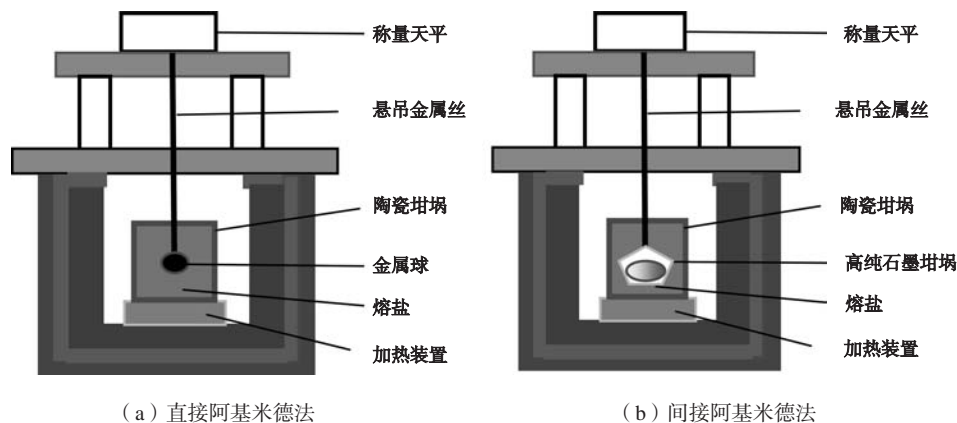


图1 熔盐密度测量装置示意图

Fig. 1 The apparatus for molten salt density measurement

$$\gamma(T) = \frac{\frac{\Delta M_1}{V_1} - \frac{\Delta M_2}{V_2}}{\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}} \quad (6)$$

上述测量结束后,用纯水将陶瓷标准块的表面及金属悬吊丝浸入部分清洗干净,将陶瓷测量块用金属丝悬吊浸入一定深度的纯水中,该深度与金属丝悬吊陶瓷块浸入熔盐的深度相同,测得此时金属悬吊丝上的拉力,陶瓷标准块与金属悬吊丝的体积 V 如式(7):

$$V = \frac{F_1 - F_0 + \gamma'}{\rho_w} \quad (7)$$

式中: F_1 和 F_0 分别为陶瓷标准块浸入纯水前后金属悬吊丝上的拉力, ρ_w 为室温下纯水的密度, γ' 为室温下水与金属悬吊丝之间的表面张力($\gamma' = 7.275 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)^[29]。

将式(7)带入式(6)可计算出熔盐与金属悬吊丝之间的表面张力 γ ,利用式(2)计算熔盐液体的密度,在利用式(3)计算试样的密度。

2 Al-Si合金凝固收缩率的影响因素

2.1 材料成分对收缩率的影响

通过研究硅含量和其他元素的加入对铝合金凝固收缩率的影响,可获得材料成分对凝固收缩率的变化规律,制备组织结构无缺陷的合金材料。党博^[30]等研究发现Al-Si合金凝固收缩率随着硅含量的增加而减小;当硅含量接近25%时,Al-Si合金的凝固收缩率为0;硅含量大于25%后,Al-Si合金凝固时会发生体积膨胀(凝固收缩率为负)。利用Al-Si合金的这一特性,可以设计出凝固时不发生收缩的零凝固收缩率铝合金或凝固时发生稍许膨胀的负凝固收缩率铝合金。同时在Al-25%Si合金中加入微量元素,结果表明合金的收缩率随着Cu、Ni和Mn含量的增加逐渐减小,但随着Mg含量的增加逐渐增大。

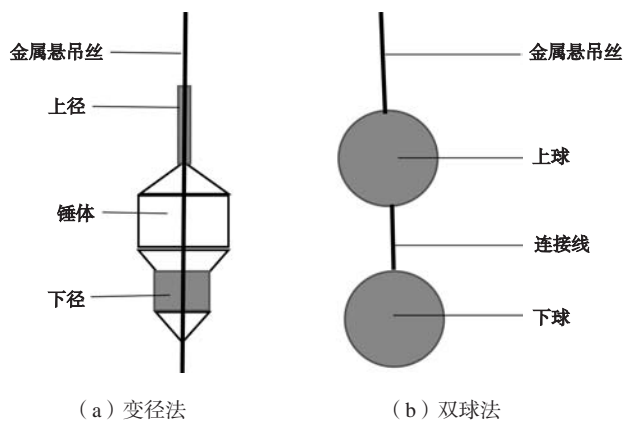


图2 金属块的两两种测量方法

Fig. 2 The reference body used in two methods

2.2 熔体热历史对收缩率的影响

通过研究熔化速度、熔体保温温度和时间、熔体冷却速度对铝合金凝固收缩率的影响,可获得铝合金材料凝固收缩率随熔体热历史的变化规律^[31],制备零凝固收缩率的铝合金材料。坚增运^[32]等测定了不同过热温度及不同保温时间下Al-25%Si合金的降温时间-熔盐温度、降温时间-质量和熔盐温度-合金体积曲线,发现随着合金熔体过热温度的升高,Al-25%Si合金的凝固收缩率逐渐减小;当过热温度超过960℃,随着过热温度的升高收缩率开始增大;随着合金保温时间的延长,Al-25%Si合金的凝固收缩率逐渐减小;当过热温度超过960℃,随着保温时间的延长收缩率开始增大。

3 结束语

铝合金的收缩问题一直是铸造工业中较关注的问题,也是一直想解决的问题。在合金凝固过程中,凝固收缩是造成铸件缺陷的主要原因,铸造收缩率和很多因素相关,因此,要精确地测量铸造收缩率是非常

困难的。当铸件对尺寸精度有高要求时, 往往需要通过试生产来获取铸件实际收缩的数据, 再计算得出铸件各部位实际的线收缩率, 据此修改模样或芯盒的尺寸, 从而获得尺寸精度满足要求的铸件。若合金凝固时不发生收缩, 不仅消除了因收缩而引起的缩松、缩孔等铸造缺陷产生的根源, 而且也省去传统铝合金铸造时所需要的体积为铸件体积0.6~3倍的冒口补缩系统, 大大节省了材料、能源及人力, 使铸件生产成本大幅度降低。下一步我们的工作重点将会从铝合金的其他衍生物, 比如SiC_p增强铝基复合材料出发, 研究SiC_p含量、其他金属元素含量及熔体热历史等对复合材料凝固收缩率的影响规律, 研制具有低膨胀系数、高热导率、高强度、低密度和高耐磨性等优势的不产生凝固收缩的零凝固收缩率中/高体积分数SiC_p增强铝基复合材料。

参考文献:

- [1] ASHIM H J, LOONEY L, HASH I J. Metal matrix composites: production by the stir casting method [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92 (93) : 1-7.
- [2] HUNG N P, BOEY F Y C, KHOR K A, et al. Machinability of aluminium alloys reinforced with silicon carbide particulates [J]. J.Mater. Process.Techno, 1996, 56: 966-77.
- [3] AGARWAL G, AMIRTHALINGAM M, MOON S C, et al. Experimental evidence of liquid feeding during solidification of a steel [J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 105-109.
- [4] SURYAWANSHI J, PRASHANTH K G, SCUDINO S, et al. Simultaneous enhancements of strength and toughness in an Al-12Si alloy synthesized using selective laser melting [J]. Acta Materialia, 2016, 115: 285-294.
- [5] MH Rahmana Md, HMM Al Rashed. Characterization of silicon carbide reinforced aluminum matrix composites [J]. Procedia Engineering, 2014, 90: 103-109.
- [6] ZHOU L, WANG Y. Finite element and experimental studies of the formation mechanism of edge defects during machining of SiC_p/Al [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2014, 84 (9) : 9-16.
- [7] GILLET A, MANTAUX O, CAZAURANG G. Characterization of composite materials made from discontinuous carbon fibres within the framework of composite recycling [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 75: 89-95.
- [8] IZEILER M, MURATOGLU M. Behavior of SiC reinforced 2124Al alloy composite in RWAT system [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 132 (1-3) : 67-72.
- [9] KOVALAINEN soff. Industrial aluminum alloy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [10] 黄惠兰. 熔体处理对铝合金收缩特性的影响 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [11] 李少博, 坚增运, 许军锋, 等. Al-Si合金的成分和其凝固收缩率与摩尔体积的关系 [J]. 铸造, 2015, 164 (7) : 609-614.
- [12] 张羿. 扩散体铸件的凝固收缩分析及铸造工艺优化 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [13] 李弘英, 赵成志. 铸造工艺设计 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [14] 常芳娥, 坚增运. 无凝固收缩铝-硅合金的研制 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (4) : 300-302.
- [15] 孙谦, 李大勇, 石德全, 等. 新型铸造合金线收缩-应力-热裂特性综合测试系统的研制 [J]. 铸造, 2006, 55 (6) : 608-610.
- [16] GIRISH S.W, SRINIVAS C, BRYAN N, et al. Solidification shrinkage defects in electronic solders [J]. JOM, 2005, 57 (6) : 38-42.
- [17] MAGNUSSON T, ARNBERG L. Density and solidification shrinkage of hypoeutectic aluminum-silicon alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32 (10) : 2605-2613.
- [18] 李少博. 过共晶铝硅合金凝固收缩率的研究 [D]. 西安: 西安工业大学, 2015.
- [19] HU Xianwei, WANG Zhaowen, GAO Bingliang, et al. Density and ionic structure of NdF3-LiF melts [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28 (4) : 587-590.
- [20] POOLE W J, WELLS M A, LLOYD D J. Thermal contraction during solidification of aluminium alloys [J]. Materials Science Forum, 2006, 519-521: 1681-1686.
- [21] DAVID R P. Density, viscosity, and diffusion coefficients in hypoeutectic Al-Si liquid alloys: an assessment of available data [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45 (4) : 1345-1354.
- [22] WANG Hongda, MOHAMED S H. Effect of shrinkage on primary dendrite arm spacing during binary Al-Si alloy solidification [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42 (8) : 2331-2345.
- [23] HU Xianwei, WANG Zhaowen, GAO Bingliang, et al. Density and ionic structure of NdF3-LiF melts [J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28 (4) : 587-590.
- [24] FARUP I, DREZET J M, RAPPAZ M. In situ observation of hot tearing formation in succinonitrile-acetone [J]. Acta Materialia, 2001, 49 (7) : 1261-1269.
- [25] YIZHAK M. Surface tension and cohesive energy density of molten salts [J]. Thermochimca Acta, 2013, 571: 77-81.
- [26] AQRA F. Surface tension of molten metal halide salts [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 200: 120-121.
- [27] WANG Weimin, BIAN Xiufang, QIN Jingyu, et al. The atomic-structure changes in Al-16 pot Si alloy above the liquids [J]. Metallurgical

- and Material A, 2000, 31 (9) : 2163–2168.
- [28] JIE Wangqi, CHEN Zhongwei, REIF W, et al. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg melt and its influences on the solidification structures and the mechanical properties [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34 (3) : 799–806.
- [29] CHEN Zhongwei, JIE Wangqi, ZHANG Ruijie. Superheat treatment of Al-7Si-0.55Mg alloy melt [J]. Materials Letters, 2005, 59 (17) : 2183–2185.
- [30] DANG Bo, JIAN Zengyun, XU Junfeng, et al. Density and solidification shrinkage of hypereutectic Al-Si alloys [J]. Int.J.Mater.Res. (formerly Z.Metallkd.) 108 (2017) 10 : 815–819.
- [31] Panfilov A V. Influence of technological factors on the porosity and shrinkage of composite materials [J]. Litefnoe Proizvodstvo, 1996, 9: 6–7.
- [32] 坚增运, 党博, 常芳娥, 等. 熔体温度处理和合金成分对铝硅合金凝固收缩率的影响 [J]. 西安工业大学学报, 2014, 34 (2) : 124–130.

Research Progress of Solidification Shrinkage of Al-Si Alloy

TIAN Mei-juan^{1,2}, JIAN Zeng-yun¹, HAI Rui²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an, 710021, Shannxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, Shannxi China)

Abstract:

This review offers the research progress of Al-Si alloy, and introduces the research methods of the shrinkage rate in the solidification shrinkage stage. The focus is on the method of calculating the density and solidification shrinkage of molten salt by Archimedean principle of buoyancy. The influence of material composition and melt thermal history on the solidification shrinkage of the alloy is analyzed. The purpose is to select appropriate process conditions to prepare zero solidification shrinkage Al-Si alloy or negative solidification shrinkage of Al-Si alloy with slightly expansion during the solidification process.

Key words:

Al-Si alloy; solidification shrinkage; molten salt density; Archimedes principle