

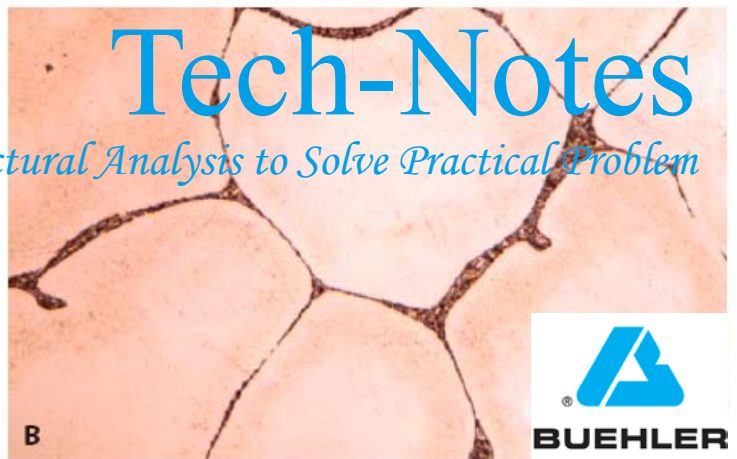


## Al-Si相图

Written by:

Juan Asension-Lonzun (University of Oviedo)

George Vander Voort (Buehler Ltd)



**摘要：**本篇Tech-Note主要研究Al-Si相图，这样的研究具有很重要的实际意义。二元相图是研究复杂合金的基础。在Al合金中的Si和Fe被认为是杂质元素存在，但是在铸造和锻造Al合金中Si又是一种添加元素。各种铸造Al合金中Si的含量从5~22%（重量比）不等。

Al具有重量轻、优良的机械性能、独特的防腐性、生产成本适中和易于成型等特性，所以具有广泛的商业应用价值。Al的密度大约是2.7 g/cm<sup>3</sup>，比它轻的金属有Mg（密度约1.74g/cm<sup>3</sup>）和Be（密度约1.85 g/cm<sup>3</sup>）。但是Al及其合金由于其成本低于Mg或Be合金，故应用更为广泛。Al和Mg合金的熔点范围非常接近，它们的熔点范围分别为：铸造Al合金约为565—640 °C（约1050—1185 °F）；铸造Mg合金约为593—648 °C（1100—1198 °F）。

冶金专家和金相专家对于二元相图进行了大量的研究并绘制出化学成分与相转变温度的关系曲线，但是这些研究都是在“平衡态”下进行的。所谓平衡态是指：金属的生产过程中加热和冷却速度都非常缓慢，但是在实际生产中加热和冷却速度都非常快这就是所谓“非平衡状态”。尽管如此，相图还是我们研究合金转变的基本工具。例如：利用相图我们知道金属的熔点和凝固点、凝固过程、平衡相的形成、合金元素或杂质元素的极限溶解度和第二相的分解温度。

本篇Tech-Note主要研究Al-Si相图，这样的研究具有很重要的实际意义。二元相图是研究复杂合金的基础。在Al合金中的Si和Fe被认为是杂质元素存在，但是在铸造和锻造Al合金中Si又是一种添加元素。各种铸造Al合金中Si的含量从5~22%（重量比）不等。在这个范围内，Si元素可以提高Al合金的流动性铸造性能，3xx.x（Al-Si-Cu）系和4xx.x（Al-Mg-Si）系铸造Al合金（US Al协会编号）具有广泛的商业应用。过共晶合金（合金中Si含量大于12.6%，共晶成分）中包含具有提高耐磨性的初晶Si颗粒。这样的合金被用于工程构件。在3xx.x系列铸造Al合金中，少量的Mg作为添加元素可以起到时效强化的效果，从而提高合金的强度。6xxx系可锻Al合金也属于Al-Si-Mg系，这类合金可以进行时效强化处理。但是，有些4xxx系可锻Al合金却不能进行时效强化。其他种类的Al合金都可以（Mg含量0.05~2.0重量百分比）。4xxx系可锻Al合金中，含Si量大约在3.5~13.5%之间。6xxx系列可锻Al合金中，含Si量要更少些大约在0.2~1.8%之间。

### 铸造技术：

Al-Si合金可以使用各种铸造方法；最常见的铸造方法是砂型铸造、压力铸造和热压铸。每种方法都有其各自的优点和缺点。砂型铸造是最常见的一种铸造技术，采用这种方法可以生产大型和重型的铸件（重量10,000kg）。实际上砂型铸造是低成本生产大型零件最好的方法。使用这种方法生产的零件的表面粗糙度最差，尺寸公差最大。压铸是这三种铸造生产效率最高的方法之一，压铸是把熔化的金属倒入模具型腔里，然后加压到约140 MPa（~20 ksi）压力下，模具型腔

是由热处理后的模具钢制成。铸造时压力通常小于5kg（~10 lbs），但是对于较大的铸件压力可能高达~50kg（~100 lb.），这取决于生产的机器，压力铸造的零件表面光滑，如果还需要后续的机械加工的话，其加工余量很少。压铸与其他铸造方法比较更适用于薄壁零件的生产。硬模铸造方法更好，利用液体的自重或加压的方式把熔化的金属注入到金属模具之中。铸件的尺寸稍微大于压铸的。铸件表面粗糙度相当好。在压力铸造和硬模铸造生产中，铸件的凝固速度很快，这样可以获得很细的显微组织和良好的机械性能。

### Si和Fe产生的金属间相

如果不存在其他元素的话，Si元素添加到Al生产中变成合金，形成富Al的Si颗粒固溶体。Si在Al中的溶解度非常低。普通的商业合金在精炼和熔炼过程中，通常有少量的Fe元素作为杂质存在。当杂质Fe的含量很低时，在共晶反应发生前，大多数的Fe存在于固溶体中。固溶于α-Al和具有单斜晶体结构的Al<sub>3</sub>Fe中间相（也叫金属间化合物）颗粒中。如果Mn元素也存在，根据凝固速度的不同可能Al<sub>6</sub>Fe被沉淀物取代。Fe在纯Al中的溶解度最大为0.05%重量比，在合金中的溶解度要更低一些，Al-Si合金中，杂质Fe可能在共晶反应中以两种金属中间相存在（共晶反应是在特定的温度下，液体冷却时转变成两种不同具有特定成分的固相，加热时则相反）。

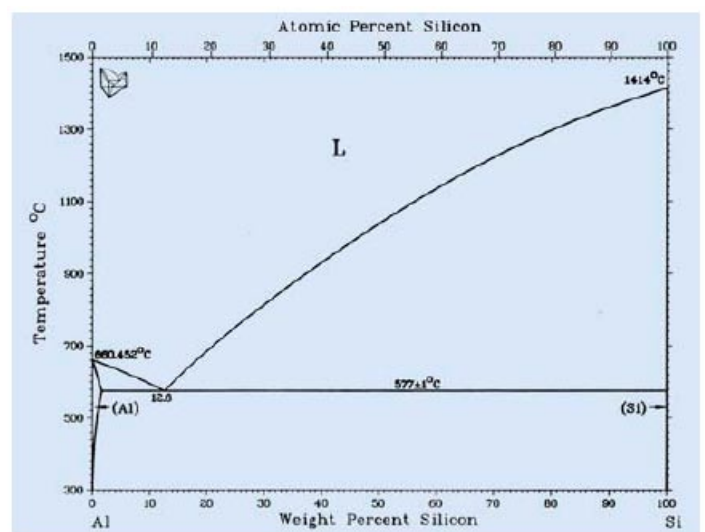


图1. Al-Si 二元相图

**Table 1. Preparation Method for Al and Alloys**

Surface	Abrasive	Time, min.
CarbiMet® PSA Grinding Paper	240-grit SiC, water cooled, contra rotation, 5 lbs (22N) per specimen	Until planar
UltraPol™ Silk Cloth	9μm diamond, contra, 5 lb/specimen, with MetaDi® Fluid lubricant	5
TriDent™ Polyester Cloth	3μm diamond, contra, 5 lb/specimen, with MetaDi® Fluid lubricant	5
TriDent™ Polyester Cloth (optional step - difficult specimens)	1μm diamond, contra, 5 lb/specimen, with MetaDi® Fluid lubricant	3
MicroCloth® Synthetic Suede Cloth	0.05μm MasterMet® Colloidal Silica, comp., 5 lbs/specimen	2-3
MicroCloth® Synthetic Suede Cloth (optional step - difficult specimens or for EBSD work)	0.05μm MasterMet® Colloidal Silica on the VibroMet® 2 Vibratory Polisher	0.5 to 3 h

**Table 2. Etchants for Aluminum Used in this Tech Note**

Name	Composition	Use
Aqueous 0.5% HF	99.5 mL water (Note 1) 0.5 mL HF	Swab or immerse until structure is revealed
Keller's Reagent	95 mL water 2.5 mL HNO <sub>3</sub> 1.5 mL HCl 1 mL HF	Immerse specimen until structure is revealed. Brings up grain boundaries in 2xxx and 7xxx wrought alloys.
Si Blue Etch	90 mL water 4 mL HF 4 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 g CrO <sub>3</sub>	Immerse specimen about 10 s until structure is revealed.
Barker's Reagent	200 mL water 4 to 10 mL HBF <sub>4</sub>	Use electrolytically at 20-40 V dc at 20 °C (Note 2) with an Al, Pb or stainless steel cathode
Weck's Reagent	100 mL water 4 g KMnO <sub>4</sub> 1 g NaOH	Use only by immersion, generally 10-20 s, until the surface is colored (brown).

Note 1. Always use distilled water and reagent grade chemicals for etchants.

Note 2. After using Barker's reagent, the structure must be examined with polarized light; adding a sensitive tint filter (1st order red filter) produces color contrast. HBF<sub>4</sub> has historically been called fluoboric acid but is now called fluoroboric acid.

当合金中Si含量较低时, Fe 以 Al<sub>3</sub>Fe形式存在。当合金中Si含量较高时, Fe首先以 α-Al<sub>12</sub>Fe<sub>3</sub>Si (立方系晶体结构)形式存在, 当 Si更高时以 β-Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si (单斜晶系晶体结构)形式存在。

### Al-Si相图

最早的Al-Si二元相图是德国人Fraenkel 在1908年研究绘制。二元相图相对简单, 在室温下Si在Al中和Al在Si中的溶解度都不大。因此在平衡态下, 最终凝固状态接近纯Al或纯Si。现在公认的相图是图1由Murray 和 McAlisterl 在1984年研究绘制的。Al和Si的熔点分别是660.45 和1414 °C, 共晶反应成分: 12.6 % Si重量比, 共晶反应温度: 577 ± 1 °C。Si在Al中的最大溶解度是在共晶温度下1.65 %重量比。直到二十世纪50年代前, 大家都认为: 共晶溶解度是11.6 wt.% Si。1920年代, 发现加入少量的Na可以改变共晶点。Na加入使得共晶点处Si的含量提高到约14 wt.%, 当熔炼时Na阻碍了先共晶Si的凝固, 从而提高了强度和塑性。当然, 提高凝固速度也有类似的功效,

因此压铸和硬模铸造开始普及流行。晶粒细化和共晶体弥散分布都可以提高机械性能。过共晶的Al-Si合金, P元素更有效的改变共晶Si相并细化晶粒。

表1 所列为Al合金样品制备方法有些是可修改项。其变化取决于样品制备的困难程度、样品切割后的情况和所需要除去残余损伤层的情况不同而不同, 例如: 对于EBSD 或者纳米压痕测量的样品, 可能会使用其他抛光布来取代通常目的样品制备所使用的抛光布。表2 Tech Note中所使用的各种化学侵蚀剂的配方。

首先对高纯Al样品进行检查。如图2 所示再结晶的晶粒结构“超纯” Al样品, 使用Barker侵蚀剂+电解侵蚀, 观察偏振光+灵敏色片。实际上, 这个样品上还是有少量的杂质和可见的第二相颗粒(在显微镜下, 那些点状物就是这些沉淀相颗粒)。

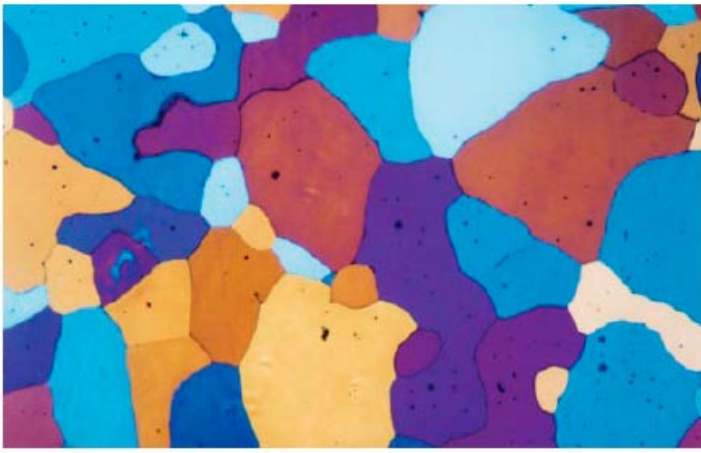


图 2所示，再结晶的“超纯”Al，等轴晶粒结构样品。Barker侵蚀剂+电解侵蚀，偏振光+灵敏色片。在样品上有一些杂质颗粒存在，但是使用这样的侵蚀剂，在这样的放大倍数下，不能看见 (50x)。

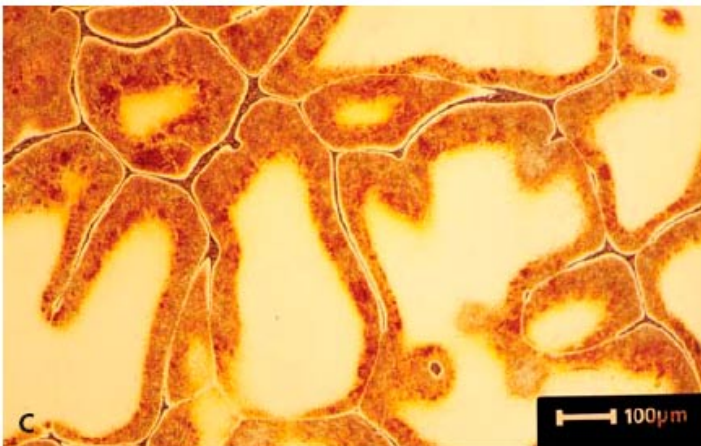
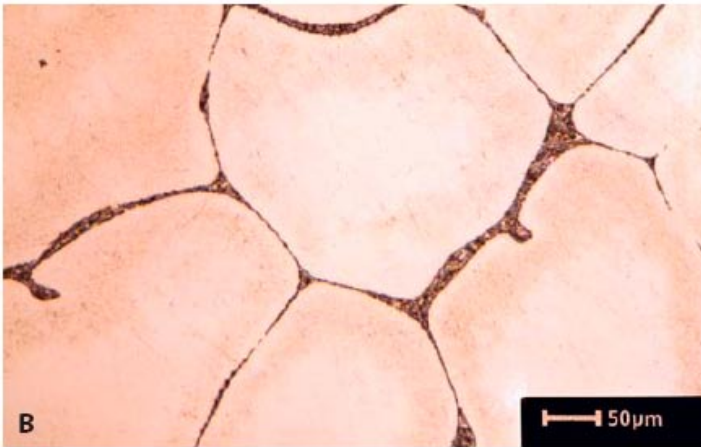
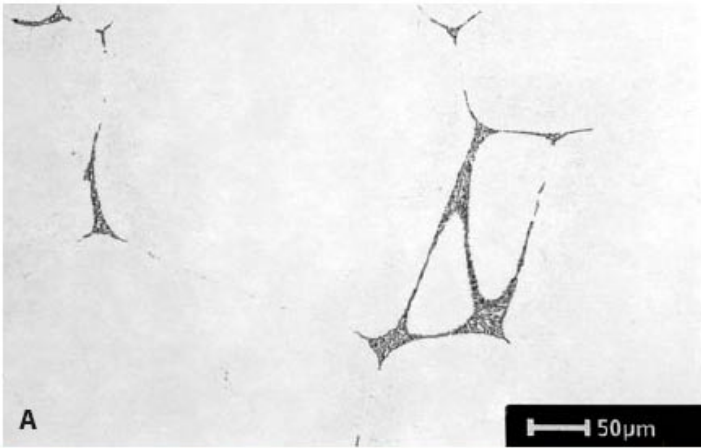


图 3. Al - 1% Si - 0.45% Mg显微组织显示: (a) 0.5% HF水溶液, (b)蓝色 Si侵蚀剂; 和 (c) Weck's 彩色侵蚀剂 Al, 显示在晶界处Si薄膜成分偏析和共晶组织(明场)。

图 3 所示三个图片是Al - 1% Si- 0.45% Mg 可锻Al样品，晶界处有Si薄膜和块状的共晶的  $\alpha$ -Al - Si, 通常在晶粒的边界处有三角型存在。侵蚀剂是0.5% HF水溶液显示第二相Si颗粒的边界。“蓝色-Si侵蚀”是由于Si择优取向造成色彩。Weck's彩色侵蚀剂用于显示 Al周围被腐蚀的Si相，但是其细节不能用“黑或白”显示。

图 4 显示的是Al - 7.12% Si铸造Al合金的显微组织Si-蓝色侵蚀剂和 Weck's 彩色侵蚀剂用于侵蚀Al。图4a 显示形状不规则的Si 小颗粒，侵蚀剂: Weck's。图 4b, 显示  $\alpha$ -Al 枝晶。在视野的中心，我们可以见到较大的初生枝晶和许多小的二次枝晶臂，枝晶臂垂直于初生枝晶轴向。注意侵蚀显示了枝晶内部的成分偏析，在高放大倍数下更容易分辨。

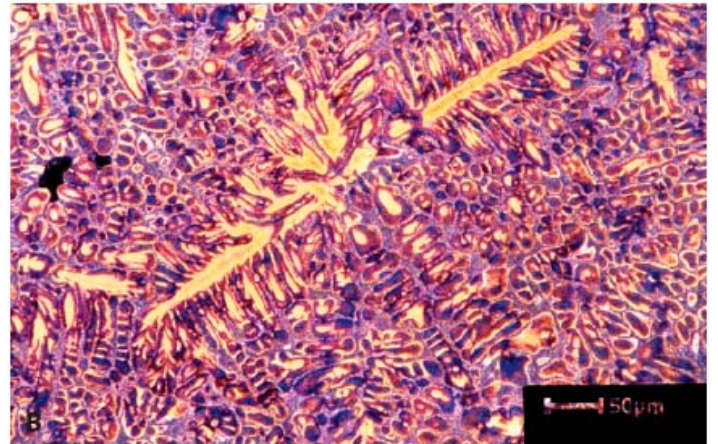
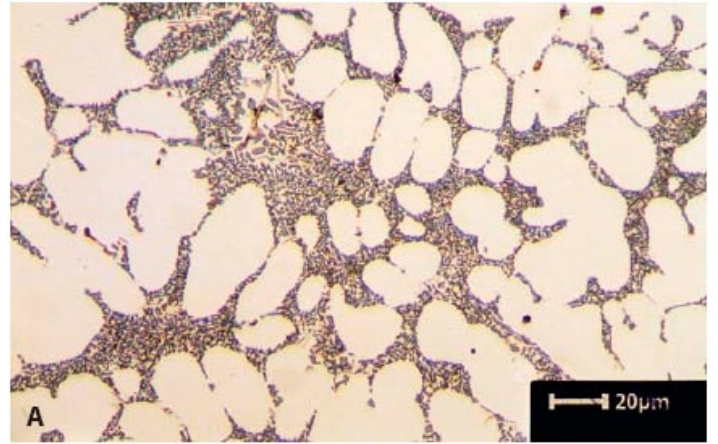


图 4. Al 7.12% Si 铸造Al合金组织显示(a)共晶 Si颗粒，高放大倍数，侵蚀剂: Si-蓝色。(b)Al枝晶 (在此放大倍数下共晶体太细) 侵蚀剂: Weck's (偏振光+灵敏色片)。

图 5 显示的组织其Si 含量接近, 但是添加了少量的0.45% Mg。注意在这种合金中共晶颗粒的形状变得更加细长。在使用Weck's 侵蚀剂用于显示  $\alpha$ -Al 枝晶的形状。为了显示这样的不同。所以我们必须确定在每次抛光平面都是相同的, (抛光面最好是平行于枝晶生长的方向, 以便于能够正确的观察到枝晶臂并正确测量枝晶间距)。

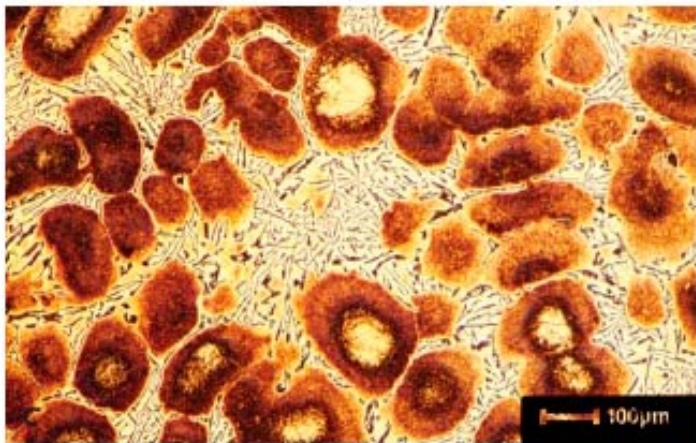
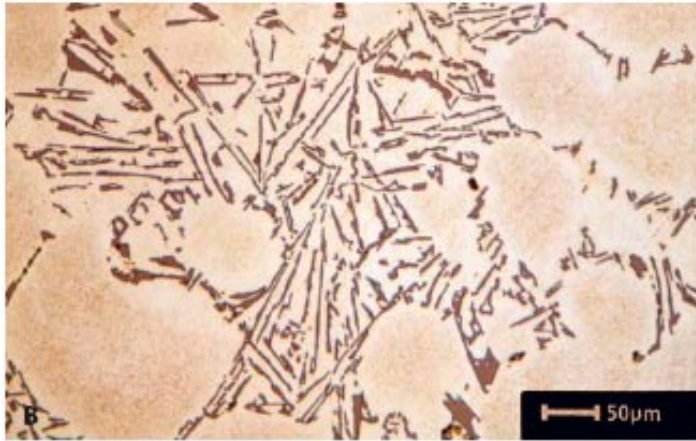
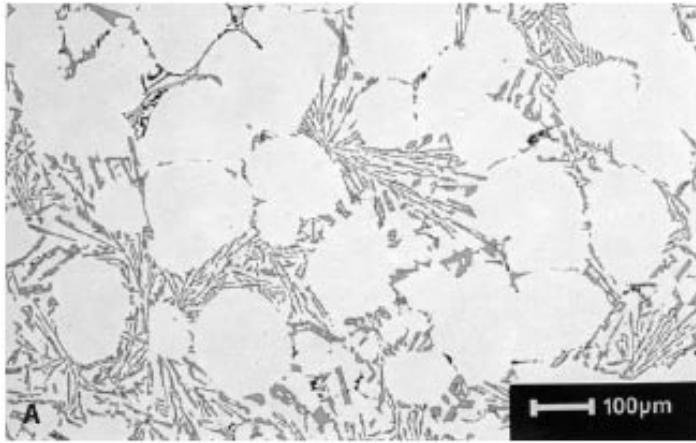


图 5. 铸态Al - 7% Si - 0.45% Mg显微组织, 侵蚀剂: (a) 0.5% HF水溶液, (b) 蓝色Si侵蚀剂和(c) Weck's 侵蚀剂 (明场下观察) 显示Al枝晶内部的成分偏析。

图 6 显示接近共晶成分Al - 11.7% Si铸造Al合金的两幅显微组织照片。在低放大倍数下可以观察到枝晶自然凝固状态的细微结构。在高的放大倍数下, 我们可以观察到细致共晶组织,  $\alpha$ -Al 晶粒的随机取向。图 7 显示Al - 12% Si 铸造Al合金, 在共晶组织中Si的长纤维。比较图 7 和图 8 在Al - 12% Si铸造Al合金中添加了少量的Na元素, 其效果是显著的细化了共晶Si和初晶的  $\alpha$ -Al。

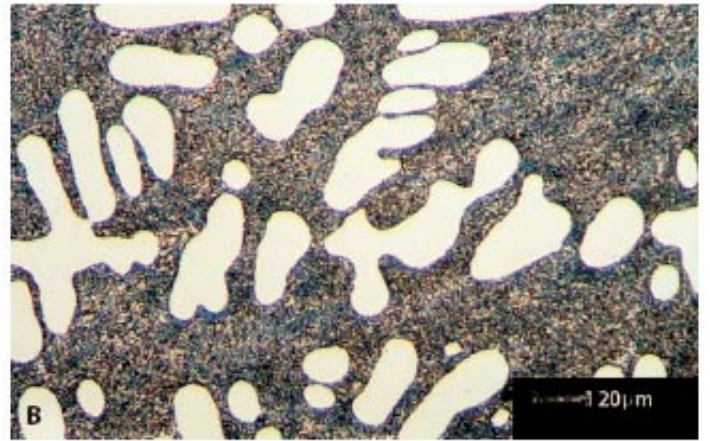
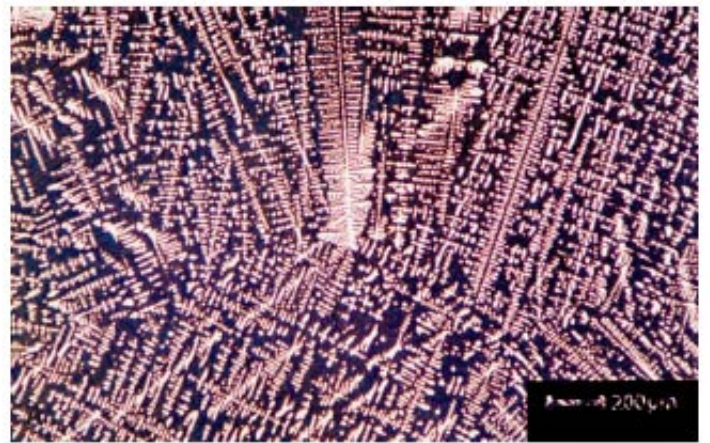


图 6. 显示Al 11.7% S合金的两幅铸态枝晶组织, (Weck's 侵蚀剂) (a) 仅仅在低放大倍数下显示枝晶分布 50x; 在高放大倍数下 (b, 500x), 显示共晶体的结构 (蓝色 Si 侵蚀剂)。

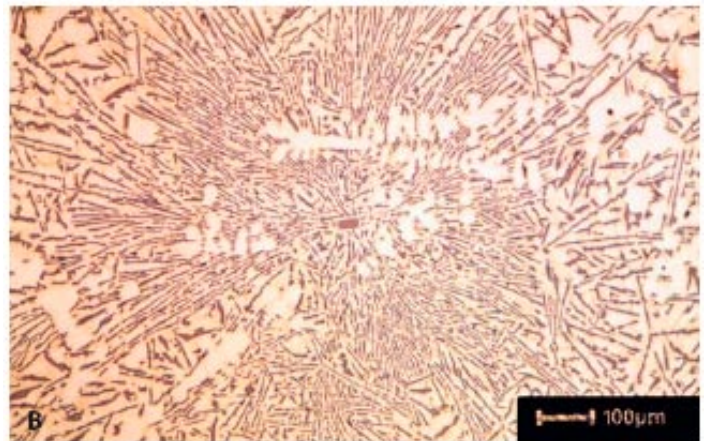
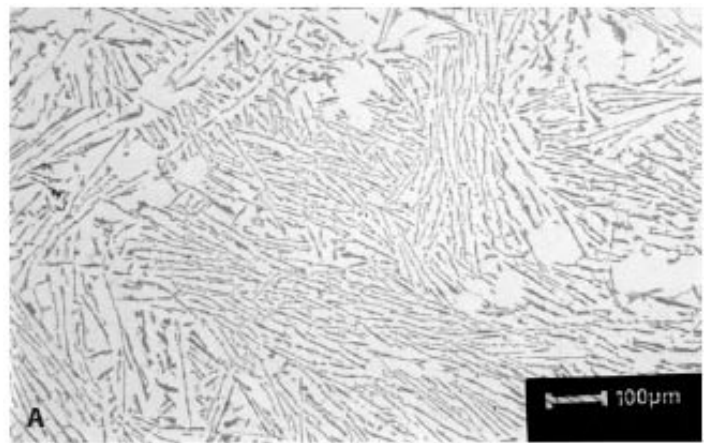


图 7, 接近共晶成分的铸态 Al- 12% Si合金的组织, 侵蚀剂: (a) 0.5% HF 和(b)蓝色 Si blue侵蚀剂。

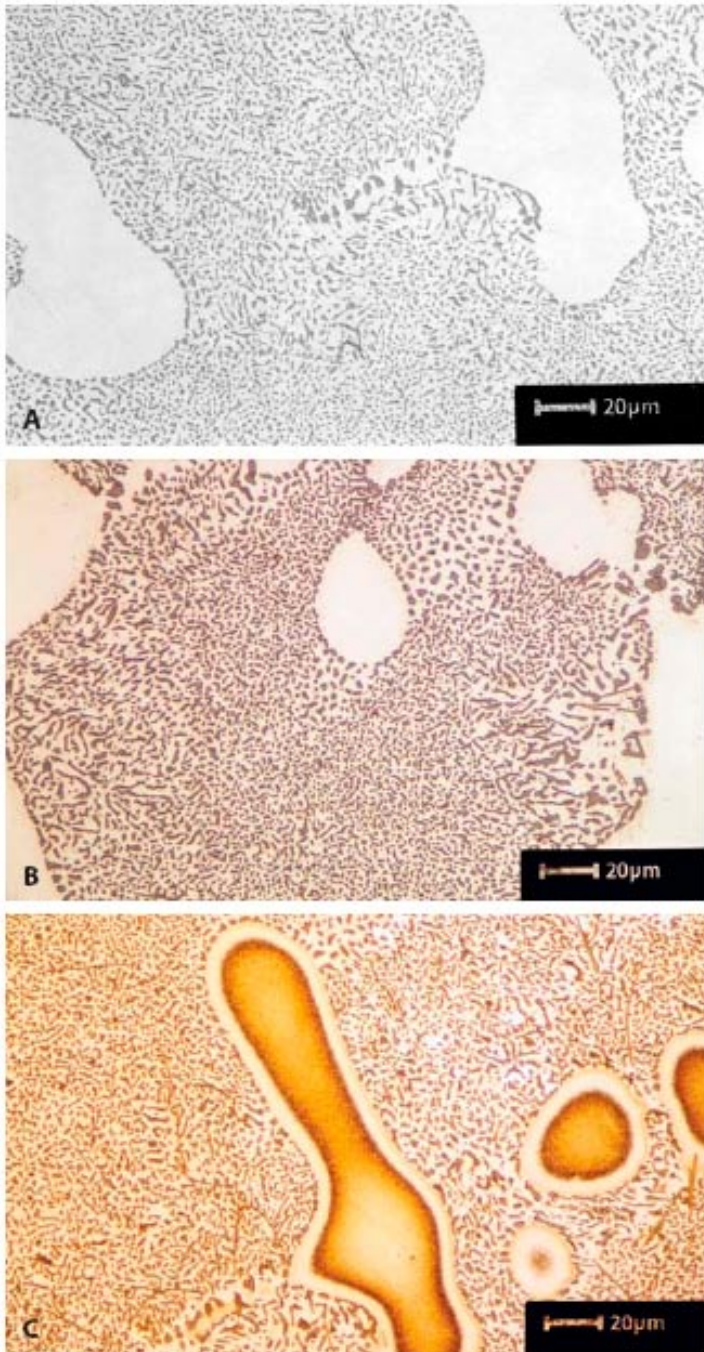


图 8. 显示 Na变质处理后，铸造Al - 12% Si合金，侵蚀剂：(a) 0.5% HF, (b) 蓝色 Si blue侵蚀剂和 (c) Weck's 侵蚀剂

图 9 显示：铸态Al - 13% Si - 0.45%Mg显微组织纤维状的共晶Si。图 10 显示：铸态的Al - 19.85% Si 显微组织大块状的初晶Si。注意：侵蚀剂显示共晶体周围的初晶Si颗粒。图11 显示：铸态Al - 25% Si - 1.4% Fe显微组织。图 11a, 可以观察到长针状的  $\beta$ -AlFeSi相。图 12 铸态Al - 50% Si显微组织。注意大块状易碎的初晶Si颗粒，大多数上都有裂纹存在。

图 13 至 16显示铸态Al - 12.9% Si 压铸件样品，图 13 中的样品未处理，包含大的块状初晶Si颗粒。与图 14所显示显微组织比较，加入0.03% Ti进行晶粒细化；图 15, 加入 0.045% Sr元素与图 16, 加入 0.05% Sr 和 0.05% Ti进行细化处理。注意添加Ti 元素处理后，针状组织变长。添加 0.03% Ti (图 14) 包含少量的初晶Si颗粒，而添加Sr 元素的未见到初晶Si颗粒。接近共晶成分的Al - Si 合金中添加 0.5~ 1.2% Fe (防止铸件与模具粘结)显示初生的纤维状的

$\beta$ -AlFeSi (Al<sub>5</sub>FeSi)组织。这些颗粒严重影响铸件的抗冲击韧性和塑性，并导致缩孔产生。Fe含量的降低有利于减小其尺寸并增加凝固速度。

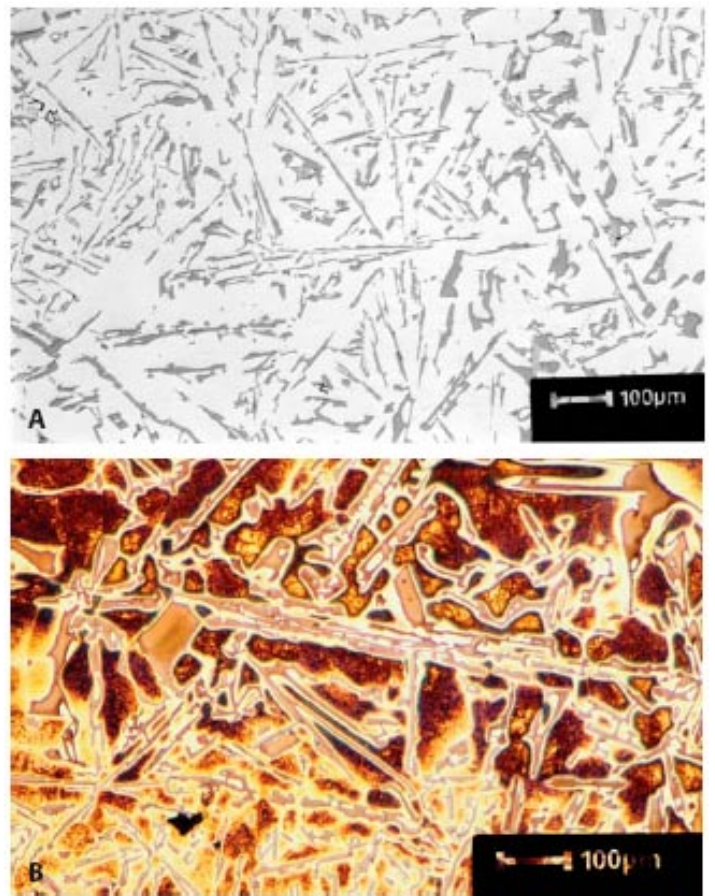


图 9. 铸态 Al - 13% Si - 0.45% Mg 合金组织，侵蚀剂：(a) 0.5% HF 和 (b) Weck's侵蚀剂。

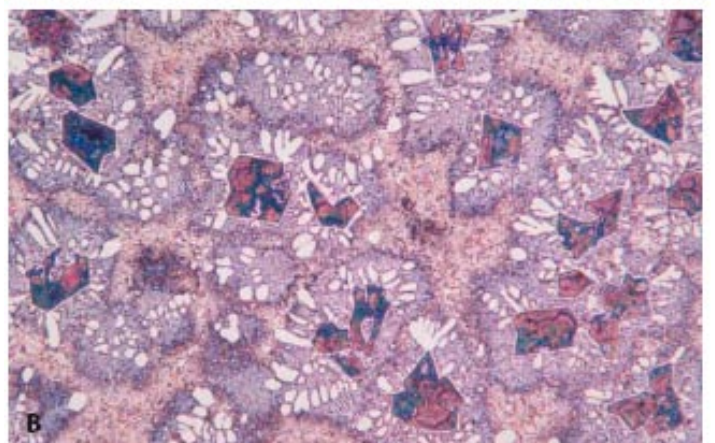
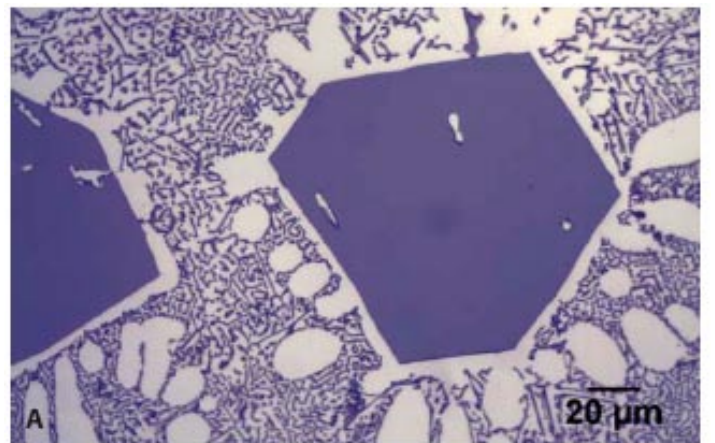


图 10. 铸态Al - 19.85% Si 合金显微组织, 侵蚀剂: (a) 蓝色Si 侵蚀剂显示在Al-Si共晶体周围的初晶Si颗粒 (500x); 和 (b) Weck's 侵蚀剂显示共晶体结构 200x)。

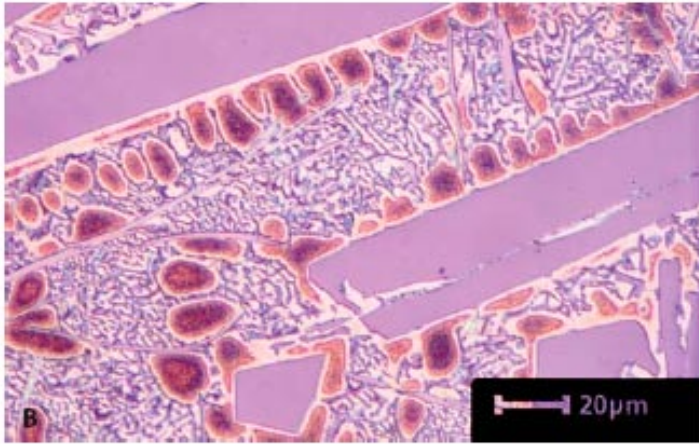
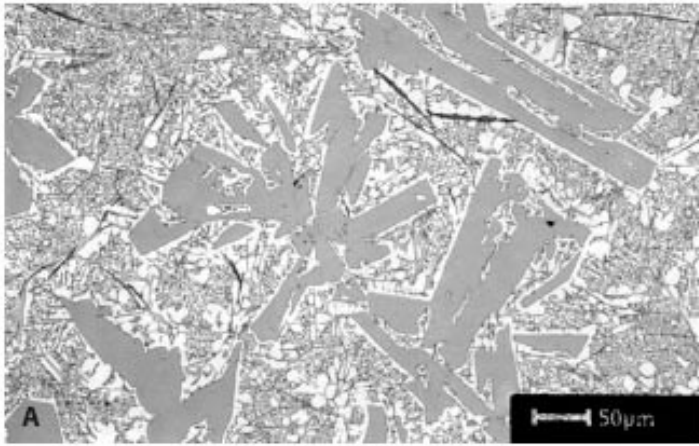


图 11. 铸态的 Al 25% Si - 1.4% Fe 合金显微组织, 侵蚀剂: (a) 0.5% HF水溶液;和 (b) Weck's 侵蚀剂, 组织显示在 Al - Si 共晶组织周围的大块状的初晶Si颗粒。

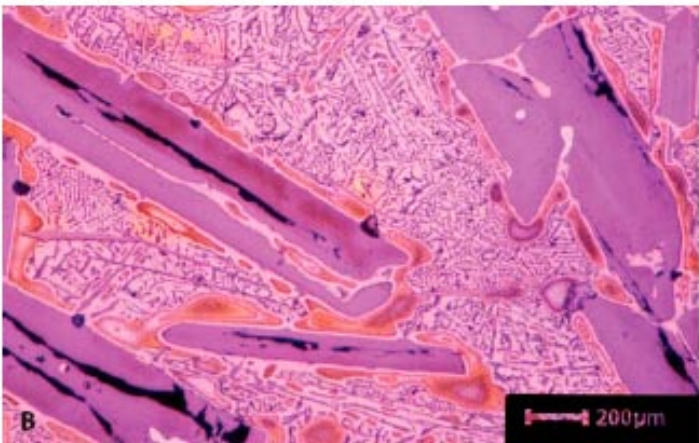
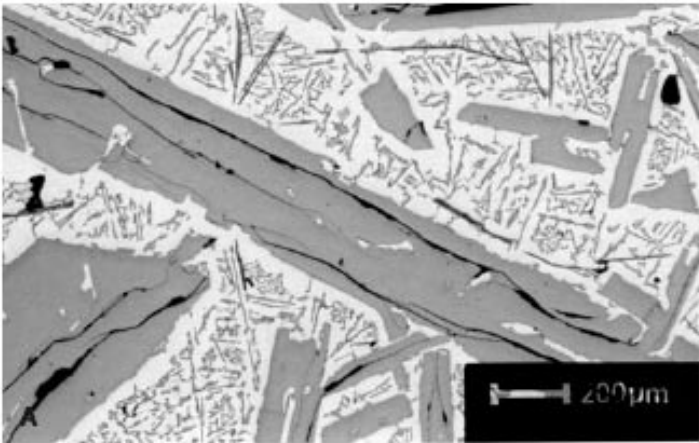


图 12. 铸态 Al - 50% Si合金显微组织, 侵蚀剂: (a) 05% HF;水溶液和 (b) Weck's 侵蚀剂, 组织显示在Al - Si 共晶组织周围的显示非常大的块状的初晶Si颗粒。

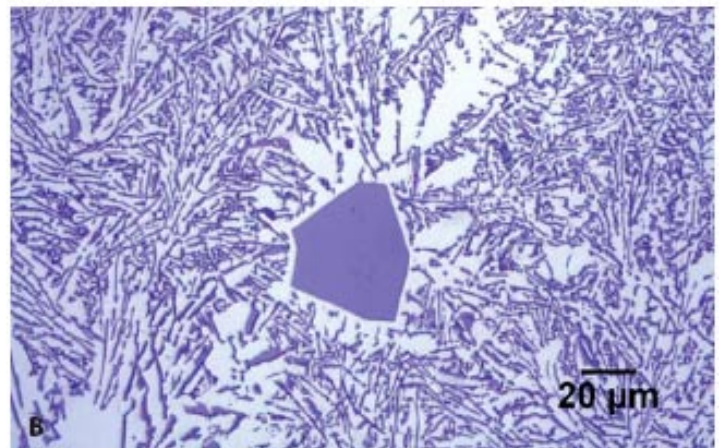
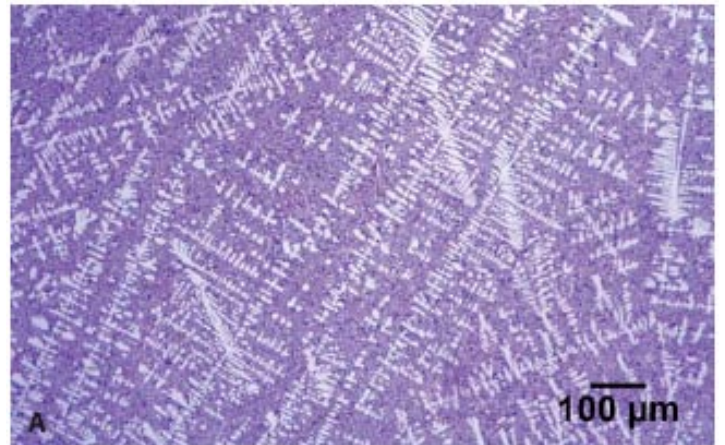


图 13. 重力压铸 Al - 12.9% Si (未变质处理) 侵蚀剂: 蓝色 Si 侵蚀剂, 注意在初晶Si和纤维状的共晶Si。

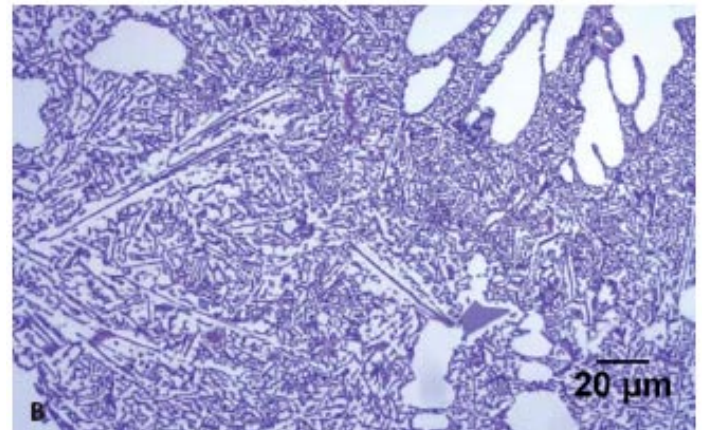
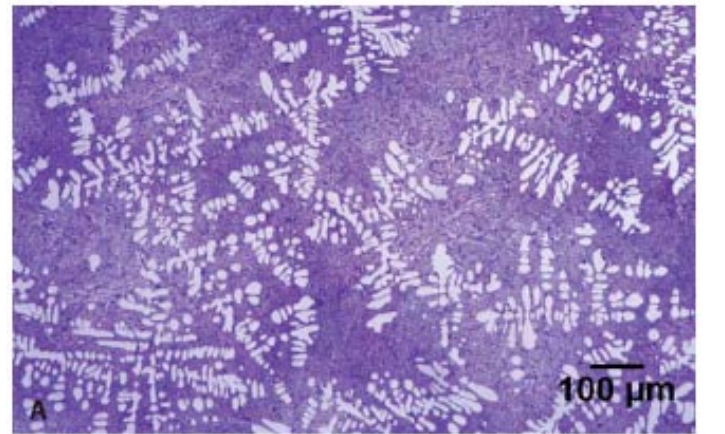


图 14. 重力压铸 Al - 12.9% Si 添加 0.03% Ti 共晶Si细化 (蓝色Si Blue侵蚀剂)。

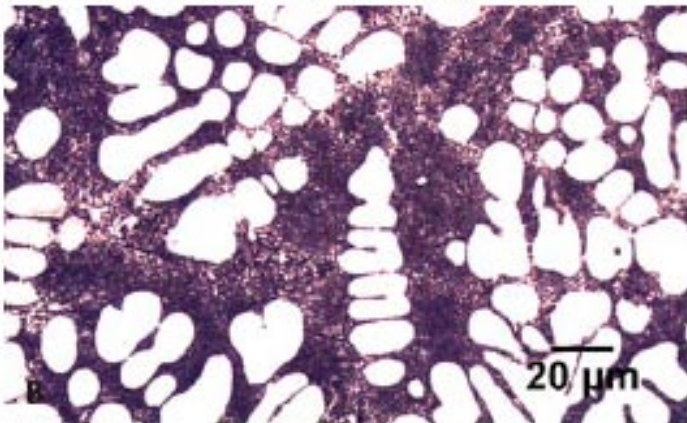
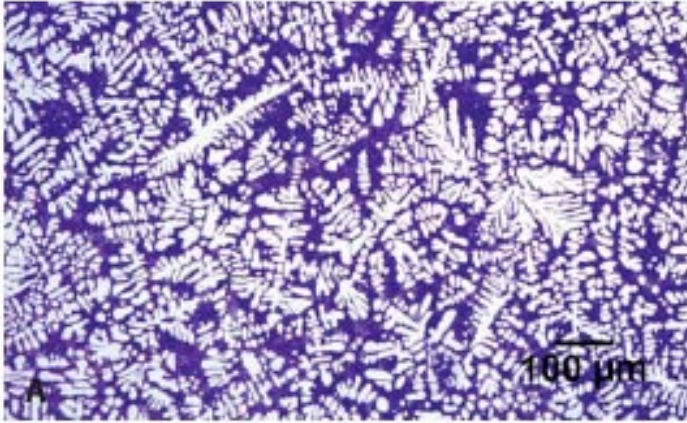


图 15. 重力压铸 Al - 12.9% Si 添加 0.045% Sr 变质后共晶组织 (蓝色Si侵蚀剂)。没有观察到初晶Si颗粒。

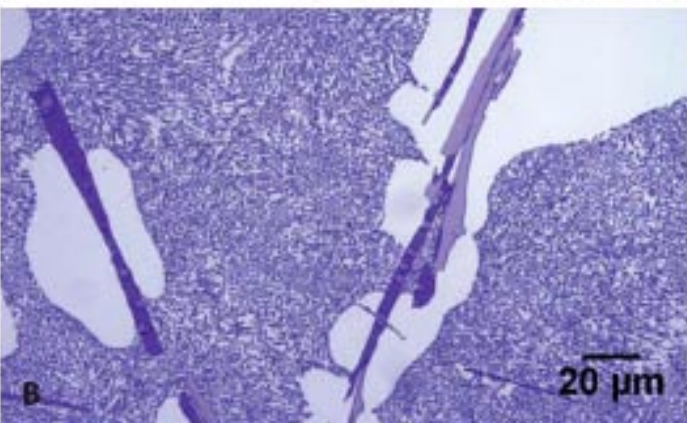
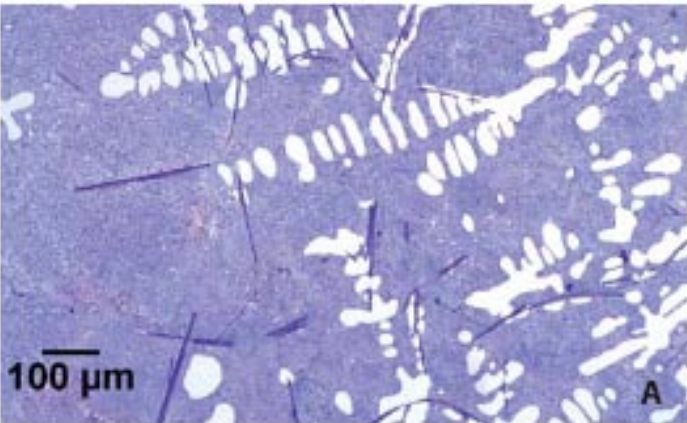


图 16. 重力压铸 Al - 12.9% Si 添加 0.05 % Sr和 0.05% Ti。注意细致的共晶组织，长针状的颗粒是AlFeSi，这种组织的出现是为了防止铸件与模具的“粘结”，在铸造时添加了 Fe元素。

### 结论

Al-Si 合金在铸造合金中具有广泛的商业应用价值，亚共晶的Al ~7% Si 合金广泛的应用于汽车制造业，接近共晶成分的合金也被广泛使用，特别是在压铸行业。过共晶的合金中包含较大的块状Si的颗粒，其具有较高的耐磨性。Al-Si二元相图是了解这些合金的基础。

### 参考文献:

1. J.L. Murray and A.J. McAlister, Bull. Alloy Phase Diagrams, Vol. 5, No. 1, Feb. 1984.
2. T.B. Massalski (ed.), Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, ASM, Metals Park, OH, 1986, p. 165.
3. US Patent No. 1,387,900, issued to A. Pacz, August 16, 1921.
4. US Patent No. 1,518,872, issued to A. Pacz, December 9, 1924.
5. US Patent No. 1,410,461, issued to J.D. Edwards, F.C. Frary and H.V. Churchill, March 21, 1922.
6. J. Asensio-Lozano and B. Suárez-Peña, "Effect of the Addition of Refiners and/or modifiers on the Microstructure of Die Cast Al-Si Alloys," Scripta Materialia, Vol. 54, 2006, pp. 943-947.
7. B. Suárez-Peña and J. Asensio-Lozano, "Influence of Sr Modification and Ti Grain Refinement on the Morphology of Fe-rich Precipitates in Eutectic Al-Si Die Cast Alloys," Scripta Materialia, Vol. 54, 2006, pp. 1543-1548.

如果你有问题希望得到解决，或者你有解决某一问题的办法并认为对我们的读者有帮助，请写信、打电话、或发传真到：

BUEHLER Ltd.

41 Waukegan Road, Lake Bluff, Illinois 60044

Web Site: <http://www.buehler.com>

BUEHLER ASIA

Benny Leung

[benny.leung@buehler.com.hk](mailto:benny.leung@buehler.com.hk)

Room 3, 5/F Vogue Centre, 696 Castle Peak Road, Lai Chi Kok, Kowloon, HK

Web Site: <http://www.buehler-asia.com>

Thomas Li

[Thomas.li@buehler.com](mailto:Thomas.li@buehler.com)

Room C0205, Building C, College of materials science and engineering, Tianjing University, China

Web Site: <http://www.buehler-asia.com>

