DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3267

V 合金化对 Al–9Si 合金凝固组织与力学性能的影响

席卫国,陈　旭,陈　吉,程婧璠,蔡启舟
(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘　要:研究了 V 合金化对 Al-9Si 合金凝固过程、微观组织和力学性能的影响。结果表明,在 Al-9Si 合金中添加 V,析出化合物 Si_2V,而无 AlV 化合物析出,V 对初生 α-Al 的析出温度无明显影响。随着 V 量增加,Al-9Si 合金的初生 α-Al 的形核温度和形核过冷度同步增加,0.4%V(质量分数)使形核温度由未添加 V 的 607.5 ℃上升至 612.6 ℃,过冷度由 24 ℃增加至 27.1 ℃;继续增加 V 量,形核温度略有升高,但形核过冷度略有减小。V 添加使 Al-9Si 合金初生 α-Al 晶粒形态由枝晶向等轴晶转变,Al-9Si-0.4V 合金的 α-Al 晶粒尺寸由 Al-9Si 的 593 μm 细化至 302 μm。V 对共晶 Si 无变质作用,但 V 能使针状 β-Al_5FeSi 转变为鱼骨状的 $Al_{12}(Fe,V)_3Si$ 相。0.6%Sb(质量分数)变质 Al-9Si-0.4V 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率为 153.9 MPa、78.5 MPa 和 6.56%,较 Al-9Si 合金分别提高 23.8%、14.1%和 102.4%;硬度由 47.3 HV 提高至 59.1 HV。Al-9Si 合金的拉伸断口由撕裂棱和解理台阶组成,而 Al-9Si-0.4V-0.6Sb 合金断口中的解理台阶显著减少,撕裂棱变得更加致密,出现了以共晶 Si 为中心的韧窝,呈混合断裂特征。

关键词:Al-9Si 合金;V 合金化;凝固过程;微观组织;力学性能

中图分类号:TG146.2+1; TG113.25　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)03-0279-09

Effect of V Alloying on the Solidification Microstructure and Mechanical Properties of Al–9Si Alloy

XI Weiguo, CHEN Xu, CHEN Ji, CHENG Jingfan, CAI Qizhou
(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effect of V alloying on the solidification process, microstructure, and mechanical properties of an Al-9Si alloy was investigated. The results show that when V is added to the Al-9Si alloy, the Si_2V phase precipitates, but no AlV phase precipitates, and V has no obvious effect on the precipitation temperature of the primary α-Al. With increasing V content, the nucleation temperature and supercooling of the primary α-Al particles in the Al-9Si alloy increase simultaneously. By adding 0.4 wt. %V, the nucleation increases from 607.5 ℃ for Al-9Si to 612.6 ℃, and the supercooling increases from 24 ℃ to 27.1 ℃. With increasing V content, the nucleation temperature slightly increases, but the nucleation supercooling slightly decreases. A transition from columnar to equiaxed growth occurs when V is added to the Al-9Si alloy. The α-Al grain size of the Al-9Si-0.4V alloy is refined from 593 μm for Al-9Si to 302 μm. V has no modifying effect on the eutectic Si, but V could cause the transformation of needle-shaped β-Al_5FeSi to fishbone-shaped $Al_{12}(Fe,V)_3Si$. The tensile strength, yield strength and elongation of the 0.6 wt. % Sb-modified Al-9Si-0.4V alloy are 153.9 MPa, 78.5 MPa and 6.56%, respectively, which are 23.8%, 14.1% and 102.4% greater than those of the Al-9Si alloy. The hardness increases from 47.3 HV to 59.1 HV. The fracture morphology of the Al-9Si alloy is composed of tearing edges and cleavage steps, while the cleavage steps of the Al-9Si-0.4V-0.6Sb alloy are significantly reduced, the tearing edges become denser, and dimples with eutectic Si as the center appear, revealing mixed fracture features.

Key words: Al-9Si alloy; V alloying; solidification process; microstructure; mechanical properties

收稿日期:2023-11-10
基金项目:国家自然科学基金(52075198)
作者简介:席卫国,1999 年生,硕士研究生.研究方向为铝硅合金的强韧化.Email: m202170966@hust.edu.cn
通讯作者:蔡启舟,1964 年生,博士,教授.研究方向为铸造合金凝固及组织控制.Email: caiqizhou@hust.edu.cn
引用格式:席卫国,陈旭,陈吉,等.V 合金化对 Al-9Si 合金凝固组织与力学性能的影响[J].铸造技术,2024,45(3): 279-287.
XI W G, CHEN X, CHEN J, et al. Effect of V alloying on the solidification microstructure and mechanical properties of Al-9Si Alloy [J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 279-287.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

含 Si 量 9%~11%(质量分数)的亚共晶铝硅合金因具有高强度比、低热膨胀系数、高耐磨性和良好的铸造性能等优点,广泛应用于汽车发动机的耐热部件[1-4],如 Al-9Si-Cu[5]、Al-10Si-Cu[6]等合金应用于汽缸盖、发动机缸体等。但是,Al-Si 合金中粗大的 α-Al 枝晶和粗片状共晶 Si 严重损害合金的力学性能[7]。另一方面,当温度高于 200 ℃时,合金化元素扩散能力急剧增强,固溶效果大幅削弱;时效亚稳相转化为稳定相,失去了与基体的共格关系,力学性能大幅度降低[8-9]。因此,改善高 Si 亚共晶 Al-Si 合金的铸态组织,提高其高温性能,以满足高功率密度发动机的高爆压和高服役温度的需求。

在 Al-Si 合金中添加过渡族元素, 可细化初生 α-Al 相、变质共晶相;而且,过渡族元素在 Al 基体中的溶解度低,并且能够形成具有较高热稳定性的金属间化合物,降低合金的热膨胀系数,提升合金的高温性能[10-14]。Li 等[15]在 Al-7Si 合金添加 1.5%Ni (质量分数), 初生 α-Al 由粗枝晶转变为等轴枝晶, SDAS(secondary dendrite arm spacing)由未添加 Ni 的 16.2 μm 减小至 9.5 μm,针状共晶 Si 转变为细片状和短棒状,平均长度缩小了 63.6%。当 Ni 和 Y 联合添加时,共晶 Si 变质为细小纤维状。Li 等[16]研究表明,Cr 可以改善 Al-Si-Cu-Mn 合金中的富 Mn 相, 从而提升合金的高温强度。此外,Cr 还能使 Al-Si-Cu-Ni 合金中长针状的 β-Al_5FeSi 相转变为鱼骨状的 α-Al(Fe, Cr)Si[17]。

V 在铝中具有很低的溶解度和扩散率, 可形成高熔点的 Al_3V 或 $Al_{10}V$ 等化合物,有利于提高铝合金的高温性能[18-19]。Wang 等[20]研究发现,当钒含量为 0.4%(质量分数)时,纯 Al 的晶粒由柱状晶向等轴晶转变,晶粒尺寸细化至 154 μm。并基于 TEM 观察结果证明了 $Al_{10}V$ 颗粒与 α-Al 晶体具有相同的面心立方结构和良好的晶格对应关系,因而通过包晶反应为 α-Al 晶体提供异质形核。Rakhmonov 等[21]的研究结果显示,添加 0.25%V(质量分数)可以将 Al-7Si-3Cu-0.3Mg 合金晶粒尺寸从 1 200 μm 细化至 700 μm,V 的作用并非 $Al_{10}V$ 颗粒的异质形核,而是增加了成分过冷,激活某些颗粒从而促进 α-Al 形核。但是, Ludwig 等[22]发现,V 对铸态 A356 铝合金的 α-Al 晶粒尺寸无明显作用。上述研究结果说明,V 对 Al 合金晶粒细化作用和细化机理尚不明确,有待深入研究。

为此,本文研究了 V 添加对 Al-9Si 合金凝固组织的影响,探讨 V 细化初生 α-Al 的机理。为了减少粗片状共晶 Si 对性能的影响,采用 Sb 变质共晶 Si,研究 V 对 Al-9Si 合金力学性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 金属熔炼

为了排除其他元素对亚共晶铝硅合金的影响,以 Al-20Si、工业纯 Al 锭为原料配置 Al-9Si 二元合金, 将涂氧化锌涂料的石墨坩埚置于SG-5-12 型井式电阻炉中熔炼,熔炼温度为(740±5) ℃。熔化后通入高纯氩气除气,扒渣,加入 Al-5V 中间合金,保温 30 min。再除气、扒渣,静置 10 min 后,于 730 ℃浇注如图 1 所示的金属型。浇注前金属型预热至 230℃。V 加入量(质量分数,下同)分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%, 其对应的合金用 Al-9Si-xV(x=0、0.2、0.4、0.6、0.8)表示。合金的实际化学成分如表 1 所示(采用美国 PerkinElmer 公司 ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测得)。

基于作者前期的实验结果[7],选取 0.6%Sb 对合金的共晶 Si 变质。熔炼时,先加入 0.4%V,熔化后保温 30 min,再加入金属 Sb 颗粒,熔化后,保温 15 min,除气、扒渣,于 730 ℃浇注图 1 所示的金属型。

1.2 凝固曲线

将与测量系统相连接的由陶瓷管保护的高灵敏 K 型热电偶置于模具中心 (热电偶精度为 0.04%T,T

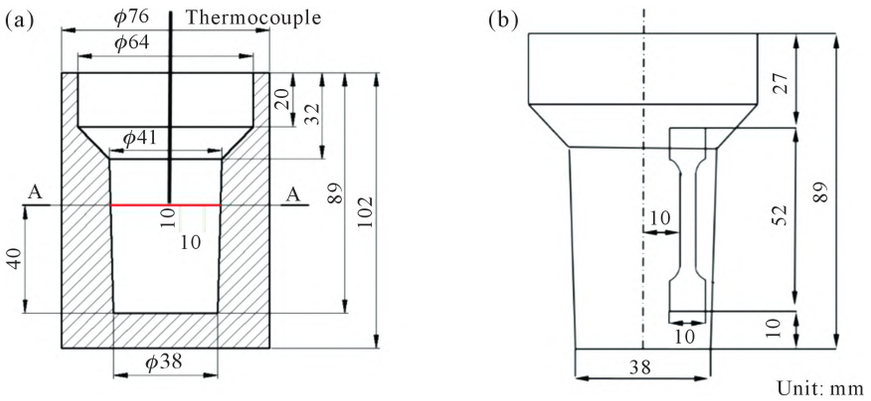

图 1 金属型模具及试样:(a) 金属型模具,(b) 试样
Fig.1 Metal mold and sample: (a) metal mold, (b) sample

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1 Al–9Si–xV合金实际成分
Tab.1 Composition of the Al–9Si–xV alloy
(mass fraction/%)

Alloy	Si	V	Fe	Al
Al-9Si	9.1	-	0.19	Bal.
Al-9Si-0.2V	9.0	0.19	0.16	Bal.
Al-9Si-0.4V	8.9	0.41	0.17	Bal.
Al-9Si-0.6V	9.1	0.58	0.18	Bal.
Al-9Si-0.8V	8.8	0.77	0.16	Bal.

为实际温度)，距底部 40 mm 处(图 1a)，从 730 ℃合金熔体浇入模具中开始数据采集，频率为 75 Hz，当温度降至 450 ℃以下停止采集。

1.3 组织表征

在距离金属锭底部 40 mm 处进行切割取样，试样经过预磨抛光、0.5%HF(体积分数)溶液腐蚀后，在 DMM-580C 光学显微镜下观察显微组织，采用截线法测量初生 α-Al 的晶粒尺寸，每个试样测量 10 个视场，取平均值。利用 Quanta 650 FEG 型场发射扫描电镜观察共晶硅和金属间化合物的形貌，并用能谱仪(EDS)进行化合物成分分析。采用 XRD-7000sX射线衍射仪进行物相分析，检测参数：工作电压40 kV，工作电流 100 mA，Cu 靶 Kα，衍射角 10°~90°，扫描速度 3 (°)/min。

1.4 力学性能

采用 Wilson 430 SVD 维氏硬度计测量合金的硬度，试验力为 4.9 N，加载时间为 15 s，每个试样测试 10 次，去除明显偏差数据后取平均值。

沿铸锭纵向截取拉伸试样(图 1b)，拉伸试样形状尺寸如图 2 所示，在 Zwick Z020 万能材料试验机上进行拉伸试验，拉伸速度为 1 mm/min。

2 实验结果及讨论

2.1 Al–Si–V 三元热力学分析

利用 Thermal-Calc 热力学计算软件分析了 Al-Si-V 三元系相图，分析结果如图 3 所示。图 3a 为

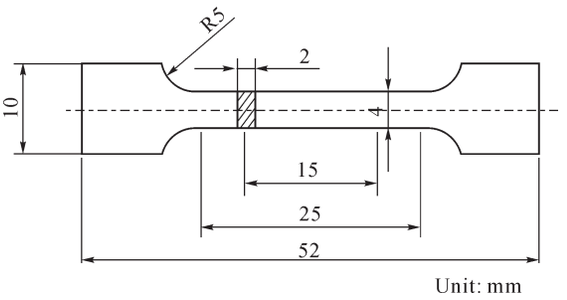

图 2 拉伸试样尺寸
Fig.2 Size diagram of the tensile specimen

Al-9Si-xV(x: 0~1，质量分数)相图富 Al 角垂直截面图。结果显示，对于 Al-9Si 合金，当 V 超过 0.04%时从液相中析出 Si_2V 相，其析出温度随着 V 量的增加逐渐升高。Si_2V 析出后，从液相中析出初生 α-Al 相，初生 α-Al 相结晶结束后发生 L→α-Al+Si 的共晶反应，与二元 Al-Si 相图相比[23]，V 的加入小幅度提高了 α-Al 的凝固温度，共晶凝固温度无明显变化。从图中可以看出，在 Al-9Si 合金中添加≤1%V 时，未出现 Al-V 二元相图中的多种 Al-V 化合物和包晶反应[24]。

图 3b 为 V 含量为 0.4%时，Al-xSi-0.4V 合金随 Si 含量变化的截面图。从图中可以看出，当 Si 含量较低(≤4.1%)时，液相中析出 Al_7V，并通过包晶反应 L+ Al_7V→$Al_{10}V$ 转变为 $Al_{10}V$；当 Si 含量高于 4.1%时，Al-Si-V 三元系合金中无 Al-V 化合物析出。

2.2 凝固过程

图 4a 为 Al-9Si 合金凝固曲线及一阶微分与二阶微分曲线，基于一阶微分和二阶微分曲线确定了合金凝固的特征温度，各特征温度的说明列于表 2。图 4b 为不同含 V 量合金的凝固曲线(选取 500~650 ℃温度区间，横坐标为凝固时间)，采用图 4a 中所示的方法确定了各凝固曲线的特征值，初生 α-Al 结晶阶段的特征温度如表 3 所示，表 4 为共晶凝固阶段的特征温度。

从表 3 可知，随着 V 添加量的增加，初生 α-Al

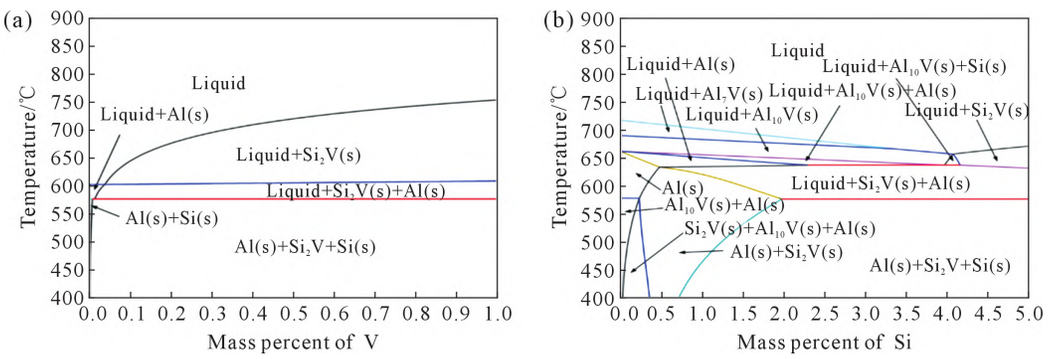

图 3 三元 Al-Si-V 相图富 Al 角垂直截面图：(a) Al-9Si-xV (x: 0~1), (b) Al-0.4V-xSi (x: 0~5)
Fig.3 Vertical section of the Al-rich angle in the ternary phase diagram of Al-Si-V: (a) Al-9Si-xV (x: 0~1), (b) Al-0.4V-xSi (x: 0~5)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

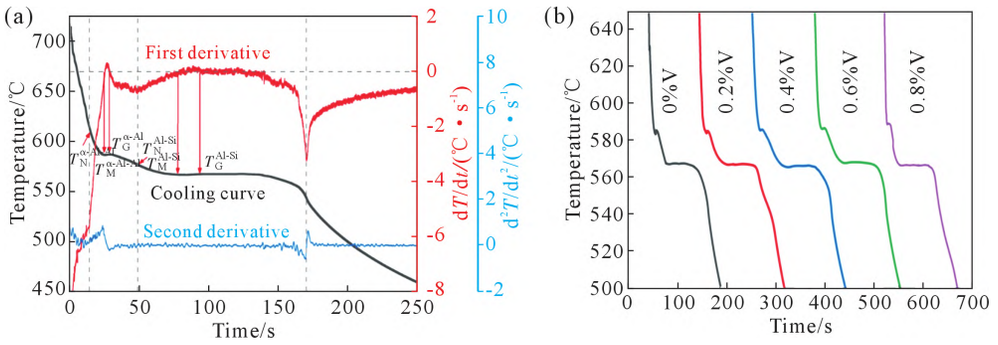

图 4 Al-9Si 合金凝固曲线:(a) Al-9Si 合金一阶导、二阶导曲线,(b) Al-9Si-xV 合金的冷却曲线

Fig.4 Solidification curves of the Al-9Si alloy: (a) first and second derivative curves of the Al-9Si alloy, (b) cooling curve of the Al-9Si-xV alloy

表2 Al–9Si合金中α–Al、Al–Si共晶的特征参数

Tab.2 Characteristic parameters of the α–Al and Al–Si eutectic in the Al–9Si alloy

Characteristic temperature	Temperature description
$T_N^{\alpha\text{-Al}}$	α-Al 的形核温度
$T_M^{\alpha\text{-Al}}$	α-Al 的最低形核温度
$\Delta T_N^{\alpha\text{-Al}}$	α-Al 的形核过冷度
$T_G^{\alpha\text{-Al}}$	α-Al 的生长温度
$\Delta T_R^{\alpha\text{-Al}}$	α-Al 的再辉温度($\Delta T_R^{\alpha\text{-Al}}=T_G^{\alpha\text{-Al}}-T_M^{\alpha\text{-Al}}$)
$T_N^{\text{Al-Si}}$	Al-Si 共晶的形核温度
$T_M^{\text{Al-Si}}$	Al-Si 共晶的最低形核温度
$T_C^{\text{Al-Si}}$	Al-Si 共晶的生长温度
$\Delta T_R^{\text{Al-Si}}$	Al-Si 共晶的再辉温度 $\Delta T_R^{\text{Al-Si}}=T_G^{\text{Al-Si}}-T_M^{\text{Al-Si}}$

表 3 不同 V 加入量下 α–Al 形核过程特征温度

Tab.3 Characteristic temperature of the α–Al nucleation process with different V additions

w(V)/%	$T_N^{\alpha\text{-Al}}$/℃	$T_M^{\alpha\text{-Al}}$/℃	$\Delta T_N^{\alpha\text{-Al}}$/℃	$T_G^{\alpha\text{-Al}}$/℃	$\Delta T_R^{\alpha\text{-Al}}$/℃
0	607.5	583.5	24	585.9	2.4
0.2	609.0	584.0	25	585.6	1.6
0.4	612.6	585.5	27.1	586.1	0.5
0.6	612.9	586.3	26.6	587.2	0.9
0.8	613.7	587.7	26	589.0	1.4

表 4 不同 V 加入量下 Al–Si 共晶阶段特征温度

Tab.4 Characteristic temperature of the Al–Si eutectic stage with different V additions

w(V)/%	$T_N^{\text{Al-Si}}$/℃	$T_M^{\text{Al-Si}}$/℃	$T_G^{\text{Al-Si}}$/℃	$\Delta T_R^{\text{Al-Si}}$/℃
0	576.1	565.2	565.4	0.2
0.2	576.0	565.1	565.2	0.1
0.4	576.3	565.8	566.3	0.4
0.6	576.2	566.0	566.5	0.5
0.8	575.8	565.4	565.5	0.1

的形核温度逐渐升高，形核过冷度逐渐增大，当 V 加入量为 0.4%时，合金的形核温度由未添加 V 的 607.5 ℃上升至 612.6 ℃，形核过冷由 24 ℃增加至 27.1 ℃,这表明初生 α-Al 的形核将会提前,形核率提高。继续增加 V 加入量至 0.8%,初生 α-Al 的形核温度略有升高,形核过冷度略有减小。另一方面,初生 α-Al 结晶的再辉温度随 V 加入量的增加逐渐减小,当 V 加入量为 0.4 %时最低,为 0.5 ℃,说明 V 抑制了 α-Al 晶体的生长速度。继续增加 V 加入量,再辉温度又开始升高,初生 α-Al 晶体生长速度增加。

共晶阶段特征温度值随 V 加入量变化如表 4 所示。表中的数据显示,V 对共晶凝固的各特征温度的影响很小,共晶形核温度、共晶生长温度以及共晶再辉温度均无明显变化。共晶生长温度通常被作为描述变质程度的参数之一,生长温度越低,变质效果越好[25],因此,热分析的结果表明,V 对 Al-9Si 合金的共晶凝固(即共晶 Si 的变质)无影响。

2.3 XRD 物相分析

图 5 为不同 V 加入量 Al-9Si 合金的 XRD 图谱。从图中可以看出,Al-9Si 合金由 α-Al 相、Si 相组成和少量的 β-Al_5SiFe(又称 β-Fe)组成,其中,β-Fe 相是由于杂质 Fe 形成的。当 V 含量为 0.4%时,开始出现了微弱的 Si_2V 衍射峰，表明 V 与合金中 Si 相反应生成了化合物 Si_2V。图 3a 显示,当 V 含量超过 0.04%析出 Si_2V 相,XRD 检测结果和计算相图不一致。一方面，本实验为金属型铸造冷却速度较快(7 K/s),为非平衡凝固;另一方面,当 V 含量较低时,形成的 Si_2V 相的量低于 XRD 检测范围。

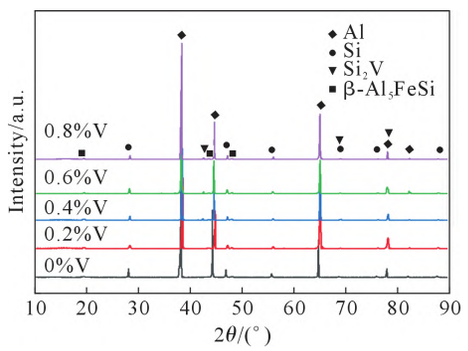

图 5 不同 V 加入量 Al-9Si 合金的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of Al-9Si alloys with different V additions

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.4 显微组织

2.4.1 初生 α-Al

图 6 为不同 V 加入量的 Al-9Si-xV 合金的初生 α-Al 的形态。由图可知，向 Al-9Si 合金中加入 V 后，合金中的长条状枝晶破碎，开始逐渐向等轴晶转变。V 添加量 0.4%时，晶粒细化效果最好。V 含量添加至 0.6%，α-Al 晶粒又开始粗化。

在 Al-9Si-0.4V 合金中添加 0.6%Sb，结果如图 6f 所示。共晶 Si 出现明显细化，但 α-Al 晶粒无明显变化。

对初生 α-Al 的晶粒尺寸进行统计分析，结果示于图 7。从图 7 中可以看出，当 V 加入量为 0.2%时，合金的晶粒明显的细化，从 Al-9Si 合金的 593 μm细化到了 401 μm。加入 0.4%V 时，α-Al 晶粒尺寸细化至最小 302 μm。随着 V 含量的增加，α-Al 的尺寸开始增大，当添加 0.8%V 时，晶粒尺寸增加至 431 μm。

2.4.2 初生 α-Al 的细化机理

图 6~7 表明，添加适量的 V 可使 Al-9Si 合金的初生 α-Al 由长条枝晶向等轴枝晶转变，尺寸显著降低。在纯铝或不含 Si 的铝合金中，V 细化机理是由于 $Al_{10}V$ 颗粒的异质形核 [20]。从计算相图 (图 3)和 XRD 检测结果(图 5)可知，在 Al-9Si 合金添加 V，凝固时无 $Al_{10}V$ 相析出，而析出 Si_2V。尽管 Si_2V 与 α-Al 的原子失配为 6.64%，满足良好的晶格匹配要求(f_r<10%)，但 Zhao 等[26]研究发现 Si_2V 无法作为初生 α-Al 的异质核心。

由图 4 的凝固曲线和表 2 的分析结果可知，V 含量低于 0.4%时提高 α-Al 的形核温度，增加其形核过冷度，并降低再辉温度。这说明适量的 V 在结晶前沿形成的成分过冷，激活某些固体颗粒成核 α-Al 相，使 α-Al 相的形核温度升高。而且 V 限制 α-Al 的生长，细化晶粒。限制生长因子 Q 被定义为

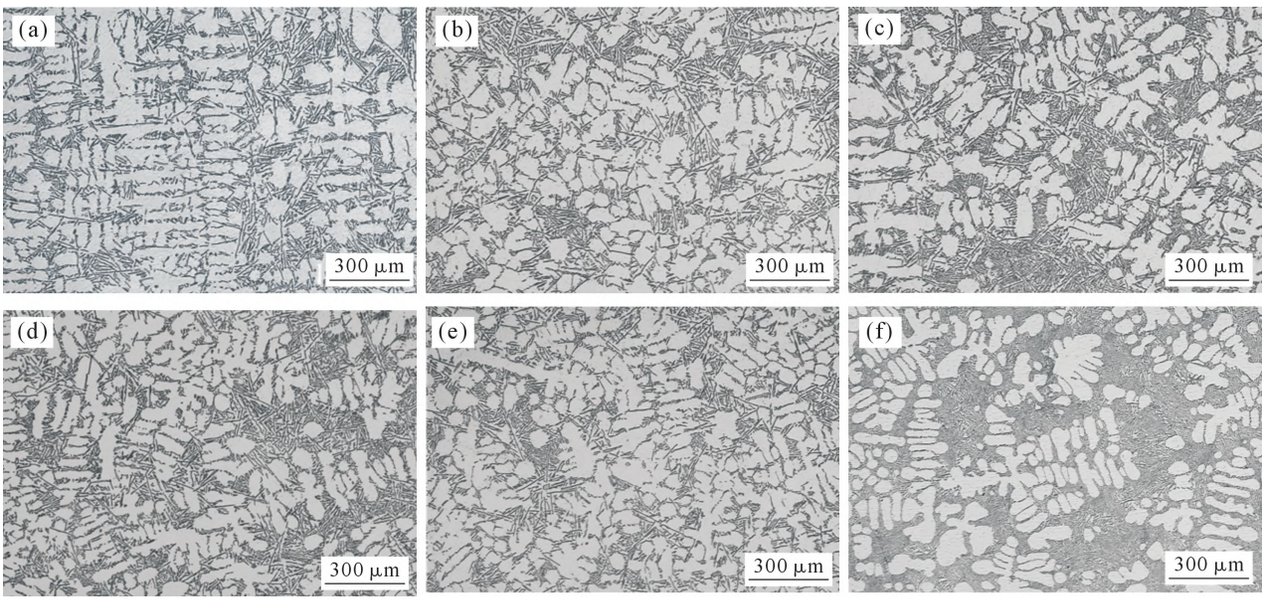

图 6 不同 V 加入量下添加 Sb 的 Al-9Si 合金初生 α-Al 枝晶：(a) 0%V, (b) 0.2%V, (c) 0.4%V, (d) 0.6%V, (e) 0.8%V, (f) 0.4%V +0.6%Sb

Fig.6 Primary α-Al dendrites of Al-9Si alloy with different V and Sb additions: (a) 0 wt. %V, (b) 0.2 wt. %V, (c) 0.4 wt. %V, (d) 0.6 wt. %V, (e) 0.8 wt. %V, (f) 0.4 wt. %V +0.6 wt. %Sb

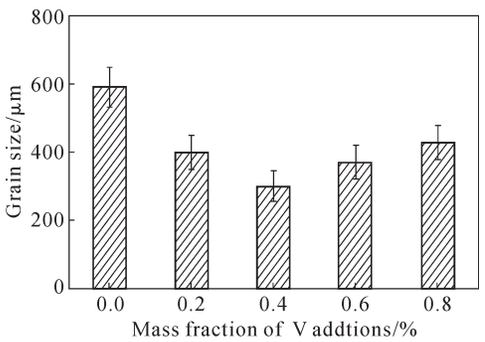

图 7 不同 V 加入量下 Al-9Si 合金晶粒尺寸

Fig.7 Grain size of Al-9Si alloy with different V additions

由元素含量产生过冷影响下的初生相的生长速率，是衡量溶质对晶粒细化影响的参数[27]，对于多组元合金，Q 应当为各种元素作用总和。并且，理论上晶粒尺寸与溶质含量呈现出半经验关系[28-29]。

$$Q=mc_0(k-1) \tag{1}$$

$$d=a+b/Q \tag{2}$$

式中，m 为液相线斜率；c_0 为合金成分；k 为凝固分配系数；d 为晶粒尺寸；a 为与形核质点数量密度相关的常数；b 为形核质点活性的常数。在溶质浓度相同的情况下，V 的 $m(k-1)$因子达到了 30，仅低于 Ti 的 220，远高于 Ni、Cr、Mn 等[27]，在凝固过程中对固

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

液界面前面的液相成分过冷能产生较大的影响，致使液相中异质形核颗粒活化，从而促进形核，提高了形核温度。当熔体中 V 高于 0.4%时，会形成大量 Si_2V，降低了凝固前沿的 V 含量，成分过冷和限制生长因子降低，初生 α-Al 晶粒出现粗化。

2.4.3 共晶 Si

图 8 为不同 V 加入量 Al-9Si 合金的共晶 Si 形貌。图 8a 显示，未变质 Al-9Si 合金的共晶 Si 为粗大片状，随着 V 添加量的增加，共晶 Si(图 8b~e)的形貌与尺寸无明显变化，仍为粗片状。图 9 为 Al-9Si 和 Al-9Si-0.4V 合金共晶 Si 深腐蚀后的形貌，可见共晶 Si 的立体形貌未发生改变，表明，在 Al-9Si 合金添加 V 对共晶硅无变质作用，这一观察结果和热分析曲线及特征温度分析是一致的。根据已有的变质理论，对于未变质的 Al-Si 共晶，Si 晶体形成具有特定{111}晶面的外晶面，且仅沿 <112> 晶向生长。这种特殊的各向异性决定了其生长方向很难改变，更容易在共晶凝固阶段形成保持片层间距的长共晶[30-31]。根据 Lu 和 Hellawell[32]提出的杂质诱导孪晶(impurity induced twinning, IIT)理论，计算出理想的原子半径比 r_i:r_{Si} 为 1.65，而 V 原子与 Si 的半径比为 1.23，这从理论上也解释了 V 对共晶 Si 无变质作用的原因。

如图 8f 所示，在 Al-9Si-0.4V 合金中添加 0.6% Sb，共晶 Si 由粗片状转变为细片状。与文献报道的结果一致，也说明了 V 对 Sb 的变质作用无影响[7]。

2.4.4 富 Fe 相

图 10 为 Al-9Si 和 Al-9Si-0.4V 合金中富铁相和 Si_2V 相，各相的 EDS 分析结果如表 5 所示。图 10a 中可以观察到原始合金中含有许多长针状的 β-Al_5SiFe 相，具体形貌如图 10b 所示，和普通 Al-Si 合金中的富铁相相同[33]。从图 10c 可以观察到鱼骨状 β-Fe 相，其组成为 $Al_{12}(Fe, V)_3Si$，这是由于一部分的 V 溶解在富铁相中，使富铁相由长针状转变为鱼骨状。富铁相形态的改变可降低长针状 β-Al_5FeSi对合金的拉伸性能存在不利影响。另一方面，$Al_{12}(Fe,V)_3Si$ 相是铝合金中的耐热强化相，在高温下具有良好的稳定性。Ashrafi 等[34]研究表明，$Al_{12}(Fe, V)_3Si$ 析出物

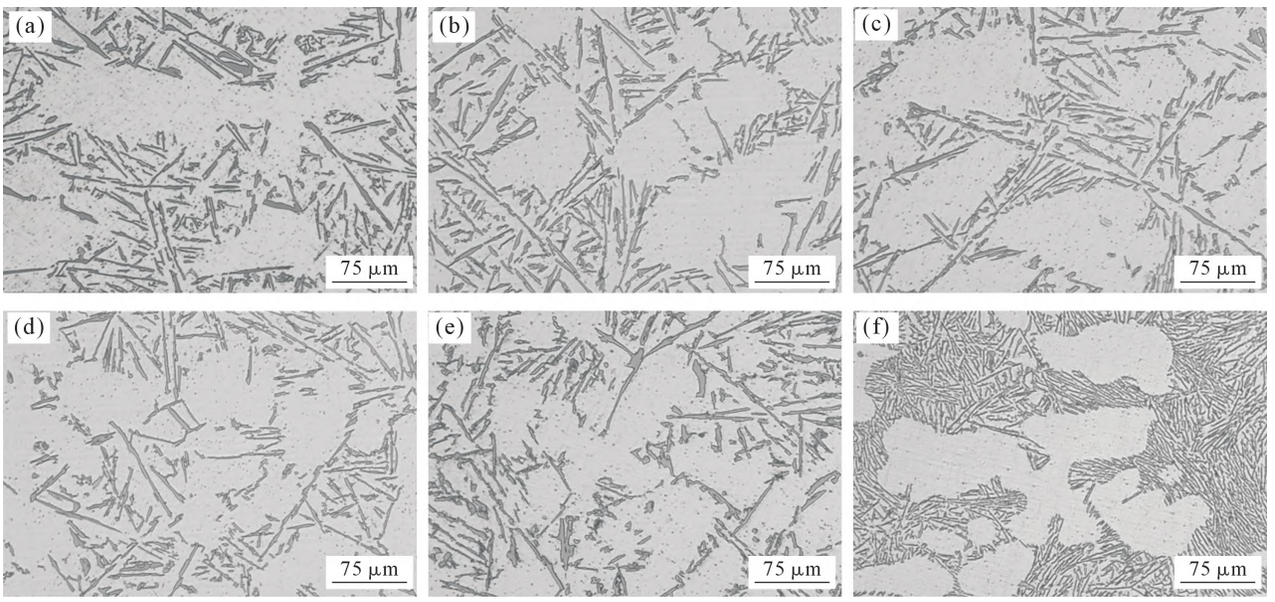

图 8 不同 V 加入量及 Sb 变质 Al-9Si 合金共晶组织形貌：(a) 0%V, (b) 0.2%V, (c) 0.4%V, (d) 0.6%V, (e) 0.8%V, (f) 0.4%V+0.6%Sb

Fig.8 Eutectic microstructure morphology of Al-9Si alloy with different V additions and Sb modifications: (a) 0 wt. %V, (b) 0.2 wt. %V, (c) 0.4 wt. %V, (d) 0.6 wt. %V, (e) 0.8 wt. %V, (f) 0.4 wt. %V+0.6 wt. %Sb

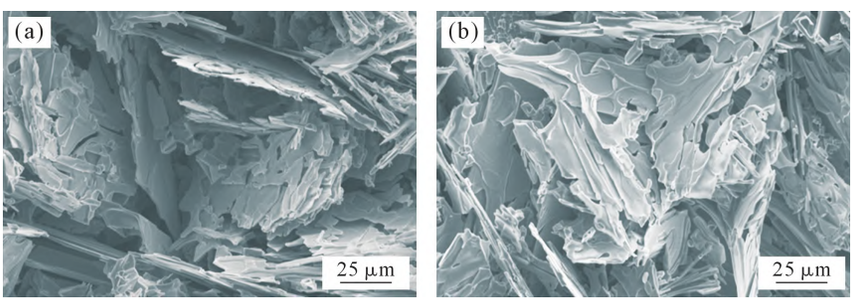

图 9 Al-9Si 合金深腐蚀共晶硅形貌：(a) Al-9Si, (b) Al-9Si-0.4V

Fig.9 Deep corrosion eutectic silicon morphology of the Al-9Si alloy: (a) Al-9Si, (b) Al-9Si-0.4V

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

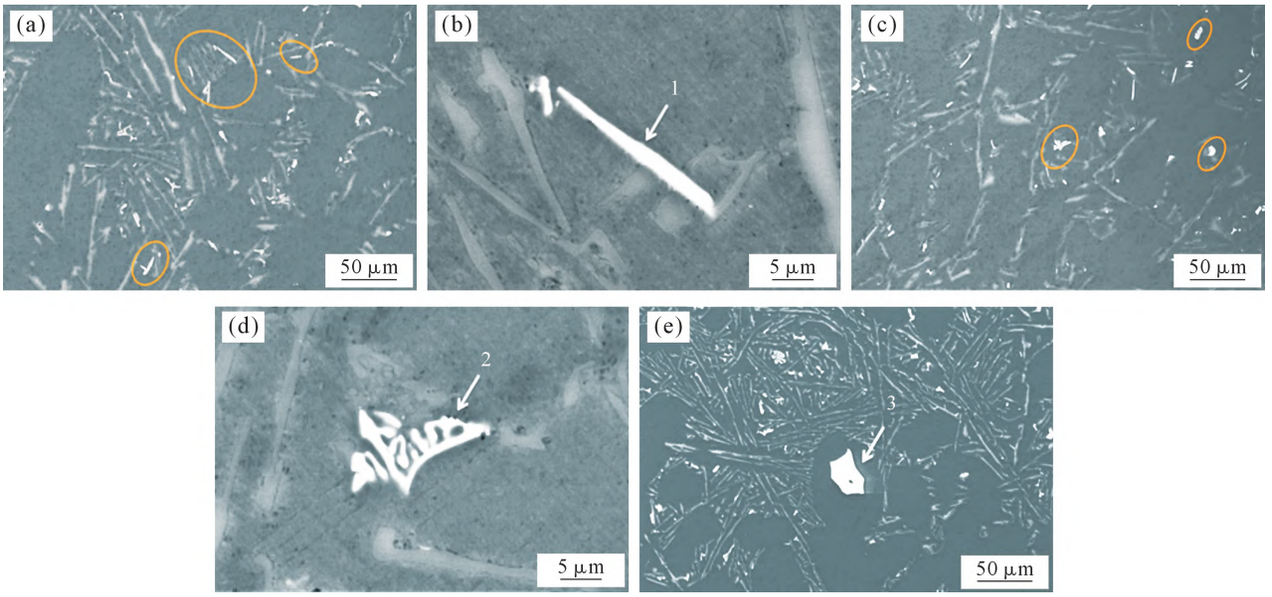

图 10 Al-9Si 和 Al-9Si-0.4V 合金 BSE 显微组织：(a~b) Al-9Si, (c~e) Al-9Si-0.4V
Fig.10 BSE images of the Al-9Si and Al-9Si-0.4V alloys: (a~b) Al-9Si, (c~e) Al-9Si-0.4V

表5 图10中相的EDS分析
Tab.5 EDS analysis of the phases in Fig.10
(atomic percent/%)

Point	Al	Si	Fe	V	Phase
1	75.48	12.67	11.84	0.00	β-Al_5FeSi
2	82.97	4.70	2.07	10.26	$Al_{12}(Fe, V)_3Si$
3	5.58	61.21	0.00	33.21	Si_2V

能够提高铝合金的耐磨性。图 10e 显示，Si_2V 多为块状相，尺寸约为 20~30 μm，分布于 α-Al 晶粒内。

2.5 力学性能

图 11 为 Al-9Si 和 Al-9Si-0.4V 合金的拉伸性能。由图可知，Al-9Si 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 124.3 MPa、68.8 MPa 和 3.24%，而 Al-9Si-0.4V 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率为 133.4 MPa、72.3 MPa 和 4.92%，较 Al-9Si 合金分别提高了 7.3%、6.5%和 30.2%。这是因为 V 的加入使 α-Al 长条树枝晶转变为等轴枝晶，晶粒尺寸显著降低，合金的性能得到改善；另一方面，添加 V 使脆性长针状的 β-Fe 转变成了鱼骨状 $Al_{12}(Fe, V)_3Si$，降低

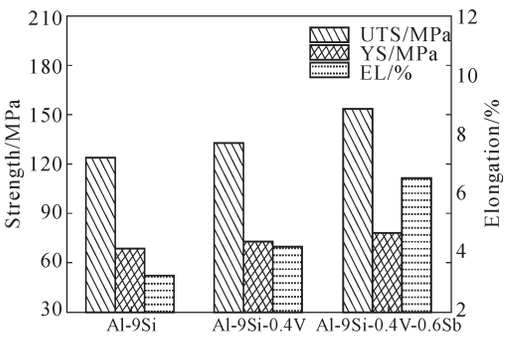

图 11 未变质及变质后 Al-9Si 合金的拉伸性能
Fig.11 Tensile properties of unmodified and modified Al-9Si alloys

了富铁相对性能的危害。

采用 Sb 对 Al-9Si-0.4V 合金的共晶 Si 进行变质处理，其抗拉强度、屈服强度和伸长率为 153.9 MPa、78.5 MPa 和 6.56%，较 Al-9Si-0.4V 合金分别提高了 15.3%、7.1%和 55.5%。由此可见，在添加 V 细化 Al-9Si 合金初生 α-Al 的同时，需要对共晶 Si 进行变质处理，以获得良好的综合性能，作者将进行深入研究。

图 12 为 Al-9Si、Al-9Si-0.4V、Al-9Si-0.4V-0.6Sb 合金的拉伸断口截面图。从图 12a 可以看出，未改性合金的拉伸断口有明显的撕裂棱，并且存在着大而光滑的平面以及解理台阶。拉伸时，由于粗大的板片状共晶 Si 沿晶界无规则分布，共晶 Si 的棱角处会产生裂纹，进而造成沿晶脆断。含 0.4%V 的合金断口(图 12b)同样由撕裂棱和解理台阶构成，也呈现出脆性断裂。在添加 0.4%V 和 0.6%Sb 的合金中，由于共晶 Si 的显著细化，断口中的解理台阶显著减少，撕裂棱变得更加致密，出现了以共晶 Si 为中心的韧窝，合金的塑性显著提升。

表 6 为 Al-9Si、Al-9Si-0.4V 和 Al-9Si-0.4V-0.6Sb 合金的显微硬度。由表可知，Al-9Si 合金显微硬度为 47.3 HV，Al-9Si-0.4V 合金的硬度为 52.6 HV，较Al-9Si 合金提高了 11.2%。而 Al-9Si-0.4V-0.6Sb 合金硬度为 58.1 HV，较 Al-9Si-0.4V 合金相较提高了 13.5%。

表6 未变质与变质Al–9Si合金显微硬度
Tab.6 Microhardness of unmodified and modified Al–9Si alloys

Alloy	Al-9Si	Al-9Si-0.4V	Al-9Si-0.4V-0.6Sb
Vickers hardness(HV)	47.3±2	52.6±2.3	59.1±2

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

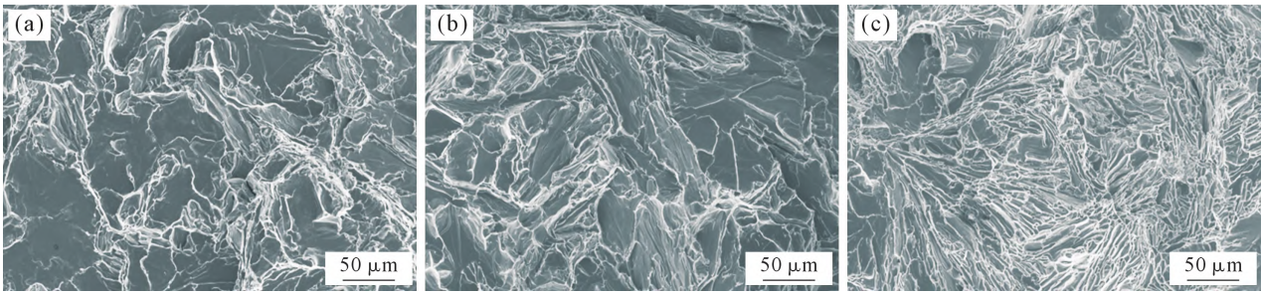

图 12 未变质及变质 Al-9Si 合金的断口形貌:(a) Al-9Si, (b) Al-9Si-0.4V, (c) Al-9Si-0.4V-0.6Sb

Fig.12 Fracture morphology of unmodified and modified Al-9Si alloys: (a) Al-9Si, (b) Al-9Si-0.4V, (c) Al-9Si-0.4V-0.6Sb

添加 V 提高 Al-9Si 合金显微硬度,一方面,因为 V 使 α-Al 树枝晶向等轴转变、晶粒尺寸减小;另一方面,V 在合金中形成 Si_2V 化合物,有利于合金硬度的提高。而 V 和 Sb 复合添加时,Sb 变质共晶 Si,可进一步提高其硬度。

3 结论

(1)热力学计算表明,在 Al-9Si 合金中添加 V,析出含 V 的化合物 Si_2V,而无 Al 与 V 化合物析出,V 添加对 Al-9Si 合金初生 α-Al 析出温度和共晶凝固温度无明显影响。

(2)随着 V 量增加,初生 α-Al 的形核温度和形核过冷度逐渐增加,0.4%V 使形核温度由未添加 V 的 607.5 ℃上升至 612.6 ℃,形核过冷由 24 ℃增加至 27.1 ℃;继续增加 V 加入量至 0.8%,形核温度略有升高,但形核过冷度略有减小。

(3)V 添加时 Al-9Si 合金初生 α-Al 晶粒由枝晶向等轴晶转变,Al-9Si-0.4V 的 α-Al 晶粒尺寸由 Al-9Si 的 593 μm 细化至 302 μm,V 量超过 0.4%后,晶粒尺寸开始增加。V 的加入对共晶 Si 无变质作用。V 溶解于 β-Al_5FeSi 相,使其转变为鱼骨状的 $Al_{12}(Fe, V)_3Si$。

(4)0.6%Sb 变质 Al-9Si-0.4V 合金的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 153.9 MPa、78.5 MPa 和 6.56%,较 Al-9Si 合金分别提高 23.8%、14.1%和 102.4%;硬度由 47.3 HV 提高至 59.1 HV。Al-9Si 合金的拉伸断口由撕裂棱和解理台阶组成,而 Al-9Si-0.4V-0.6Sb 合金断口中的解理台阶显著减少,撕裂棱变得更加致密,出现了以共晶 Si 为中心韧窝。

参考文献:

[1] HEKIMOĞLUH A P, BAYRAKTAR Ş. Experimental research on machinability characteristics of Al-9Si alloy: Effect of Sr and Mg additives[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2022, 236(13): 1807-1816.

[2] WANG G Y, CHE X, ZHANG Z P, et al. Microstructure and low-cycle fatigue behavior of Al-9Si-4Cu-0.4Mg-0.3Sc alloy with different casting states[J]. Materials, 2020, 13(3): 638.

[3] WANG P D, LEI H S, ZHU X L, et al. Influence of manufacturing geometric defects on the mechanical properties of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 789: 852-859.

[4] LU T, WU J L, PAN Y, et al. Optimizing the tensile properties of Al-11Si-0.3Mg alloys: Role of Cu addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 631: 276-282.

[5] FAN K L, HE G Q, LIU X S, et al. Tensile and fatigue properties of gravity casting aluminum alloys for engine cylinder heads[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 586: 78-85.

[6] LIU T, PEI Z R, BARTON D L, et al. Characterization of nanostructures in a high pressure die cast Al-Si-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 224: 117500.

[7] CAI Q Z, LIU B, CHEN X, et al. Effect of Sb modification and B refinement on the microstructure and properties of as-Cast Al-7Si-0.35Mg alloy [J]. International Journal of Metalcasting, 2023, 17: 1065-1076.

[8] FARKOOSH A R, CHEN X G, PEKGULERYUZ M. Dispersoid strengthening of a high temperature Al-Si-Cu-Mg alloy via Mo addition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 620: 181-189.

[9] JAVIDANI M, LAROUCHE D. Application of cast Al-Si alloys in internal combustion engine components[J]. International Materials Reviews, 2014, 59(3): 132-158.

[10] HERNANDEZ-SANDOVAL J, GARZA-ELIZONDO G H, SAMUEL A M, et al. The ambient and high temperature deformation behavior of Al-Si-Cu-Mg alloy with minor Ti, Zr, Ni additions[J]. Materials & Design, 2014, 58: 89-101.

[11] JIN L F, LIU K, GRANT CHEN X. Evolution of dispersoids and their effects on elevated-temperature strength and creep resistance in Al-Si-Cu 319 cast alloys with Mn and Mo additions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 770: 138554.

[12] LIU B Y, MA C C, LI L, et al. Morphologies and compositions of α-$Al_{15}Fe_3Si_2$-type intermetallics in Al-Si-Fe-Mn-Cr alloys[J]. International Journal of Metalcasting, 2023, 17: 1156-1164.

[13] LI D, LIU K, CHEN X. Influence of transition elements (V, Zr and Mo) and cooling rate on the precipitation of dispersoids in Al-7Si-0.6 Cu-0.35 Mg foundry alloy[J]. MATEC Web of Conferences, 2020, 326: 02003.

[14] SUN J B, ZENG G K, RAO D W, et al. Microstructure and tensile

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

properties of a cast eutectic Al-Si-Cu alloy modified by Zr and V [J]. Metals and Materials International, 2021, 27: 5436-5449.

[15] LI Q L, ZHANG Y, ZHANG X Y, et al. Influence of Ni and Y plus Ni complex additions on microstructure and mechanical properties of Al-7Si alloy [J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 16: 1796-1808.

[16] LI G J, LIAO H C, SUO X J, et al. Cr-induced morphology change of primary Mn-rich phase in Al-Si-Cu-Mn heat resistant aluminum alloys and its contribution to high temperature strength[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 709: 90-96.

[17] YANG Y Y, ZHONG S Y, CHEN Z, et al. Effect of Cr content and heat-treatment on the high temperature strength of eutectic Al-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 63-69.

[18] KNIPLING K E. Development of a nanoscale precipitation-strengthened creep-resistant aluminum alloy containing trialuminide precipitates[D]. Evanston: Northwestern University, 2006.

[19] MENG Y, CUI J Z, ZHAO Z H, et al. Study on microstructures of Al-4 wt pct V master alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45: 3741-3747.

[20] WANG F, CHIU Y L, ESKIN D, et al. A grain refinement mechanism of cast commercial purity aluminium by vanadium[J]. Materials Characterization, 2021, 181: 111468.

[21] RAKHMONOV J, TIMELLI G, BONOLLO F. Characterization of the solidification path and microstructure of secondary Al-7Si-3Cu-0.3Mg alloy with Zr, V and Ni additions[J]. Materials Characterization, 2017, 128: 100-108.

[22] SADLER B A. Light metals 2013[M]//LUDWIG T H, SCHAFFER P L, ARNBERG L. Influence of vanadium on the microstructure of A356 foundry alloy. Pittsburgh: The Minerals, Metals & Materials Society, 2016: 1023-1028.

[23] DÖRNER P, HENIG E T, KRIEG H, et al. Optimization and calculation of the binary system Al Si[J]. Calphad, 1980, 4(4): 241-254.

[24] OKMOTO H. Al-V (aluminum-vanadium)[J]. Jounral of Phase Equilibria and Diffusion, 2012, 33: 491.

[25] FARAHANY S, OURDJINI A, BAKAR T A A, et al. A new approach to assess the effects of Sr and Bi interaction in ADC12 Al-Si die casting alloy[J]. Thermochimica Acta, 2014, 575: 179-187.

[26] ZHAO C X, LI Y, XU J, et al. Enhanced grain refinement of Al-Si alloys by novel Al-VB refiners[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 94: 104-112.

[27] EASTON M, STJOHN D. An analysis of the relationship between grain size, solute content, and the potency and number density of nucleant particles[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36: 1911-1920.

[28] EASTON M, STJOHN D. Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Confirmation of, and a mechanism for, the solute paradigm [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 1625-1633.

[29] CHAI G, BÄACKERUD L, ARNBERG L. Relation between grain size and coherency parameters in aluminium alloys[J]. Materials Science and Technology, 1995, 11(11): 1099-1103.

[30] SHANKAR S, RIDDLE Y W, MAKHLOUF M M. Eutectic solidification of aluminum-silicon alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35: 3038-3043.

[31] HELLAWELL A. The growth and structure of eutectics with silicon and germanium[J]. Progress in Materials Science, 1970, 15(1): 3-78.

[32] LU S Z, HELLAWELL A. The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18: 1721-1733.

[33] ZOU J, ZHANG H T, YU C, et al. Investigating the influences of Fe, Mn and Mo additions on the evolution of microstructure and mechanical performances of Al-Si-Mg cast alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 319-332.

[34] ASHRAFI H, ENAYATI M H, EMADI R. Tribological properties of nanostructured Al/Al_{12}(Fe, V)$_3$Si alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2015, 28: 83-92.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net