

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910061081.5

[51] Int. Cl.

C22C 21/02 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月12日

[11] 公开号 CN 101503773A

[22] 申请日 2009.3.11

[21] 申请号 200910061081.5

[71] 申请人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

[72] 发明人 吴树森 万里 毛有武 姜华文
钟 鼓

[74] 专利代理机构 华中科技大学专利中心
代理人 曹葆青

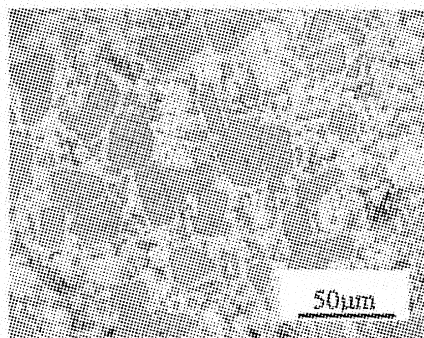
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

一种耐热低膨胀高硅铝合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于有色金属材料及其制备成形领域，涉及一种耐热低膨胀高硅铸造铝合金。该合金的组成及质量百分比为：Si18~25，Cu1.0~2.5，Mg0.2~0.8，Ni0.5~2.5，Mn0.3~0.6，混合稀土RE（其中Ce>40%）0.3~1.0，P0.006~0.04，余量为Al。生产方法为将铜、镍、硅、铝原料熔化为铝硅合金熔体；再过热到850~870℃，再加入锰原料，熔解均匀后得到混合熔体；之后，再将混合熔体的温度调到780~800℃加入镁；在上述混合熔体中加入稀土原料，保温10~15分钟后升温至820~840℃；精炼；最后将精炼过的混合熔体升温至830~850℃，并加入磷原料进行变质处理，变质处理后保温15~20分钟，再进行浇注，浇注温度为790~830℃。铸件经T6热处理后，能够较好地满足汽车用发动机周边材料的性能要求。



1、一种耐热低膨胀高硅铝合金，其合金元素组成及质量百分比为：

Si 18~25, Cu 1.0~2.5, Ni 0.5~2.5, Mn 0.3~0.6, Mg 0.2~0.8, RE 0.3~1.0, 其中, RE 中 Ce 的质量百分比大于 40%, P 0.006~0.04, 余量为 Al。

2、一种权利要求 1 所述的耐热低膨胀高硅铝合金的制备方法，首先将原料按比例配好，其中，增加 P 的用量，使其为原料总重量的 0.04~0.1%，然后进行下述过程：

第 1 步 将铜、镍、硅、铝原料熔化为铝硅合金熔体；

第 2 步 将铝硅合金熔体过热到 850~870℃，再加入锰原料，熔解均匀后得到混合熔体；之后，再将混合熔体的温度调到 780~800℃加入镁；

第 3 步 在上述混合熔体中加入稀土原料，保温 10~15 分钟之后升温至 820~840℃，

第 4 步 精炼；

第 5 步 将精炼过的混合熔体升温至 830~850℃，并加入磷原料进行变质处理，变质处理后保温 15~20 分钟，再进行浇注，浇注温度为 790~830℃，得到耐热低膨胀高硅铝合金铸件。

一种耐热低膨胀高硅铝合金及其制备方法

技术领域

本发明属于有色金属材料及其制备成形领域，涉及一种高温使用的铸造铝硅合金材料，即耐热低膨胀高硅铸造铝合金及其制备方法。

背景技术

目前汽车发动机的设计向着高速度、低能耗方向发展，发动机转速及温度升高，从而对发动机活塞材料、缸体材料等的要求相应提高，主要集中在要求耐热性、耐磨性、耐腐蚀性好，热膨胀小、质量轻等，因此选用合适的材料就显得尤为重要。很多汽车都在发动机的活塞、散热器、油底壳、缸体和缸盖、曲轴箱、滤清器等部件上采用铝合金材料。在汽车工业中迄今使用过的铝活塞材料大致有四类：Al-Cu-(Ni)-Mg系，Al-Cu-Si系，共晶型Al-Si-Cu系以及过共晶型Al-Si-Cu-Mg系，前两类由于线膨胀系数大、密度大、体积不稳定的缺点早已被淘汰。其余两个系列的铝合金在当前国内外中小功率发动机缸体或活塞等零部件的生产中仍然大量使用，如我国铝合金牌号ZL109(Si≤13%)、ZL108(Si≤13%)或日本ADC12(Si≤13%)、美国A390(Si≤18%)等。

对于汽车发动机及其周边零件而言，采用铝合金的突出优点是密度小，可以大大减少活塞的质量及往复运动的惯性，对高速发动机的减振和降低发动机的比质量有着重要的意义。而当前使用的ZL109、A390等牌号的铝合金，已越来越难以满足不断提高的发动机使用性能要求，急需开发新型铝合金材料及配套生产工艺。高硅含量(18~26%)的过共晶铝硅合金较之传统活塞用铝合金材料有着线膨胀系数更低、抗磨性和体积稳定性更好的优点，是高性能耐热低膨胀活塞材料或其它耐磨耐热零件较为理想的选

择。

国外对过共晶型 Al-Si 合金的研究应用较早，除已广泛应用的 A390 合金外，尚有诸多研究工作者在不断开发各种新型过共晶铝合金材料，美国专利（US5851320）公开了一种耐磨铝合金用作铝活塞，其成分为 13~15.5%，0.8~1.8%Cu，0.8~1.3%Mg 等，采用 P 变质。跟 A390 一样，这类铝硅合金中含硅含量仍偏低，高温性能及热膨胀系数不能满足更高的要求。因此，在近期开展了许多更高含硅量的铝硅合金方面的研究，使用方面已从摩托车活塞或缸体扩大到汽车的耐磨耐热零部件上。例如，2005 年国外某公司试验开发出 Al-20%Si 合金的全铝发动机缸体，通过压铸成形，取消了铸铁缸套，缸体内表温度降低 30°C，油耗降低 2 倍。

影响高硅铝合金的强度的关键在于合金显微组织存在大量粗大的板片状初生硅和长针状共晶硅割裂基体，并使合金硬度和脆性大大提高，难以切削加工。因此，国内外就细化初生硅和变质共晶硅作了大量的研究工作。目前，已经表明：Na、Sr、Sb、Te、Ba、Bi、RE 和 S 等对共晶硅有细化变质作用，而 P、S、As 对初生硅具有细化变质作用，但对于高硅含量的铝合金而言，所添加的变质剂要求具有对初晶硅和共晶硅的双重变质效果。华中科技大学吴树森等发明的“铸造高硅铝硅合金的双重变质剂”（ZL00131196.4），通过添加含有 P、Sr 的复合变质剂达到同时细化初晶 Si 及共晶 Si，从而有效改善合金综合力学性能和机械加工性能的目的。日本专利（08-170136）发明一种过共晶 Al-Si 合金，主要成分为 12.0-25.0%Si，0.5-5.0% Cu，0.1-2.0% Mg，通过添加 P 和 Be 进行变质细化初晶 Si。而薛元良发明的“一种高硅铝合金材料及其生产方法”（ZL200310105905.7），其含硅量为 10~12%，则采用了 Zr 作为合金变质处理元素。

对于超高强度过共晶 Al-Si 合金的生产，目前已成功的方法是急冷凝固粉末冶金法或喷射沉积法，其原理都是使 Al-Si 合金液滴在 $10^3 \sim 10^6$ °C/s 的高速冷却下凝固，使组织细化，初晶 Si 可细化到 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ，材料的强度

可高达 400MPa。北京科技大学张济山等人发明的“一种喷射沉积高硅铝合金的方法”（ZL00124660.7），采用喷射沉积技术制备 Al-(16~45%)Si 合金时，加入 Fe、Mn 元素，快速冷却凝固的优点避免了针状富 Fe 金属间化合物的出现，提高了合金的热稳定性。但这种方法需要急冷凝固设备、粉末冶金或冷挤压成形，零件的形状及大小受到限制，且工艺复杂、成本高。美国专利（US6669792）发明一种工艺生产过共晶 Al-Si 合金，即控制 Si:Mg 比值（15-35）和 Cu:Mg 比值（4-15）来提高性能。此外利用喷雾制粉或挤压铸造方法制备的 Al-Si 合金材料含硅量可达到 50%~70%。哈尔滨工业大学武高辉等人发明的“一种低膨胀超高硅铝合金的制备方法”（ZL200410043855.9），采用复合材料的挤压铸造制备方法，将 60%~70% 硅粉制成预制件，将铝液挤压渗入预制件而成，这类材料主要应用于电子封装领域，应归属复合材料或功能材料。而采用液态成形或半固态成形方法制造的作为结构材料的零部件的含硅量一般应该低于 26%。

作为新金属材料研究领域的一个热点，国内外均有许多关于高硅铝合金的研究成果公诸于世。美、德、俄、日、法等西方发达国家已有部分具有标准牌号的过共晶铝硅合金应用于工业生产。而在国内，尚处于研究成果较多，实际应用较少的状况。目前国内广泛使用的 A390、ZL108、ZL109 等牌号的铝合金越来越难以适应现代交通运输行业发展的需求，迫切需要开发新的铝合金材料及相应的生产工艺。本发明的主要目的就是开发耐热低膨胀的铝合金及制备技术，主要应用对象为汽车、摩托车及其它运输工具，以及航空航天产业，开发的新材料对提高整机性能、降低油耗和排放等具有十分重要的作用。

发明内容

本发明的目的在于提供一种耐热低膨胀高硅铝合金，该铝合金既具有良好的耐磨性，又保持了较好的力学性能，具有良好的综合性能；本发明

还提供了该铝合金的制备方法。

本发明提供的耐热低膨胀高硅铝合金，其合金元素组成及质量百分比为：

Si 18~25, Cu 1.0~2.5, Ni 0.5~2.5, Mn 0.3~0.6, Mg 0.2~0.8, RE 0.3~1.0, 其中, RE 中 Ce 的质量百分比大于 40%, P 0.006~0.04, 余量为 Al。

上述耐热低膨胀高硅铝合金的制备方法，首先将原料按比例配好，其中，增加 P 的用量，使其为原料总重量的 0.04~0.1%，然后进行下述过程：

第 1 步 将铜、镍、硅、铝原料熔化为铝硅合金熔体；

第 2 步 将铝硅合金熔体过热到 850~870℃，再加入锰原料，熔解均匀后得到混合熔体；之后，再将混合熔体的温度调到 780~800℃加入镁；

第 3 步 在上述混合熔体中加入稀土原料，保温 10~15 分钟之后升温至 820~840℃，

第 4 步 精炼；

第 5 步 将精炼过的混合熔体升温至 830~850℃，并加入磷进行变质处理，变质处理后保温 15~20 分钟，再进行浇注，浇注温度为 790~830℃，得到耐热低膨胀高硅铝合金铸件。

本发明将成分设计和传统铸造方法相结合，通过原材料选择、熔炼工艺、熔体的变质处理工艺、浇注工艺、热处理工艺等的合理选择，有效地提高了高硅铝合金材料的综合性能。该材料可用于制造发动机周边零件，如活塞，或其它耐磨耐热零件。具有而言，本发明具有以下特点：

(1) 本发明的耐热低膨胀高硅铝合金，含 Si 量为 18%~25%，既保证了材料良好的耐磨性，又不至于因硅含量过高而导致合金的力学性能大幅度下降。

(2) 熔炼过程中所加入的 Cu、Mg、Ni 等元素的合金化作用，保证

了合金材料的室温和高温力学性能。又由于在铸造方法上采用了 RE+P 的复合变质处理，实现了过共晶铝合金初晶硅和共晶硅的同时细化，且变质效果较好，如图 1 所示，从而合金的力学性能高。变质后合金中的初晶硅平均尺寸在 20~30 μm ，共晶硅由长针状变为粒状或短杆状，形态得到了很大改善。经 T6 热处理后共晶硅粒状化且均匀分布于 $\alpha\text{-Al}$ 基体中，这有助于进一步提高合金力学性能。该材料可用于制造发动机周边零件，如活塞，或其它耐磨耐热零件。

(3) 本发明的高硅铝合金铸件经 T6 热处理后，室温抗拉强度可达 260~290MPa，300 $^{\circ}\text{C}$ 抗拉强度为 160~180MPa，25~300 $^{\circ}\text{C}$ 热膨胀系数 $17.0\times 10^{-6}\sim 18.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，能够较好地满足汽车用发动机周边材料的性能要求。表 1 所示为合金成分为 Al-20Si-2Cu-1Ni-0.4Mg-0.5Mn 的高硅铝合金，经 RE+P 复合变质，浇注 $\phi 12\text{mm}$ 的标准拉伸试样，经过 T6 热处理后的室温及高温抗拉强度，以及 25~300 $^{\circ}\text{C}$ 热膨胀系数。

表 1 高硅铝合金材料的性能

序号	室温强度(MPa)	300 $^{\circ}\text{C}$ 高温强度(MPa)	25~300 $^{\circ}\text{C}$ 热膨胀系数 ($1/^{\circ}\text{C}$)
1	270	165	17.4×10^{-6}
2	275	164	17.2×10^{-6}
3	290	180	17.8×10^{-6}

附图说明

图 1 为本发明的高硅铝合金铸态的金相组织图；

图 2 为本发明的高硅铝合金 T6 热处理金相组织图。

具体实施方式

本发明主要研究、设计一种耐热低膨胀高硅铝合金，目标是具有良好的室温和高温力学性能以及较低的热膨胀系数。在此基础上，研究制备这

种耐热低膨胀高硅铝合金的方法，包括原材料选择、熔炼工艺、熔体的变质处理工艺、浇注工艺、热处理工艺等。

耐热低膨胀高硅铝合金的合金元素组成及质量百分比为：

Si 18~25, Cu 1.0~2.5, Ni 0.5~2.5, Mn 0.3~0.6, Mg 0.2~0.8, RE 0.3~1.0, 其中, RE 中 Ce 的质量百分比大于 40%, P 0.006~0.04, 余量为 Al。

上述耐热低膨胀高硅铝合金的制备包括熔炼和变质处理二个过程。Si、Mn、RE、磷元素的材料通常采用其中间合金。Si 通常采用铝硅中间合金，或工业纯铝锭加结晶硅，Mn 采用铝锰中间合金，RE 采用铝稀土中间合金，磷元素采用磷铜中间合金。在开始制备前，先将原料按上述质量百分比配好备用。由于制备过程中需要进行变质处理，变质处理过程中 P 会被大量烧损，故要超量加入 P，即磷加入量为原料总重量的 0.04~0.1%，这样才能使制备得到的高硅铝合金中 P 的实际含量为 0.006~0.04%。

上述制备过程中，RE、P 作为变质剂加入，进行双重复合变质，分别起变质共晶 Si 及初晶 Si 的目的。

浇注出的铸件通常需要进行热处理，合适的 T6 热处理工艺为：510℃ 固溶处理 6~10 小时后淬火，再经 190℃ 时效处理 8~14 小时，中间淬火介质为 70~80℃ 水。

下面通过借助实施例更加详细地说明本发明，但以下实施例仅是说明性的，本发明的保护范围并不受这些实施例的限制。

实施例 1

将 A00 号纯 Al、99.9%（质量分数，下同）的纯 Ni、99.99% 的纯 Cu、Al-25.8%Si 中间合金投入熔炼炉内，使其熔化为铝硅合金熔体。再将合金熔体过热到 850℃，加入 Al-10%Mn 中间合金。然后加热溶解后搅拌均匀得到混合熔体；之后，将熔体温度调到 780℃ 加入 99.9% 的纯 Mg，所得到的合金成分为 Al-20Si-2Cu-1Ni-0.4Mg-0.5Mn-1.0RE-0.01P，其余为 Al。熔化完毕后加入 Al-15%RE 中间合金，RE 中 Ce 的含量为 50%，使铝合金最

终的 RE 含量为 1.0%，主要起共晶 Si 变质作用。820℃时用纯 Ar 气对熔体进行精炼，扒渣，静置 10min。加入磷铜中间合金进行初晶 Si 的变质，P 加入量为原料总重 0.06%，使 P 的最终含量为 0.01%左右。变质处理后保温 18 分钟。变质后的合金熔体直接浇入经预热的金属型拉伸试样模；浇注温度 820℃。浇注出来的铸件进行 T6 热处理。热处理工艺为 T6：510℃固溶 7 小时，经 70℃水淬后 190℃时效处理 10 小时。该材料的力学性能可达到室温强度 280MPa，300℃高温强度 170MPa；25~300℃热膨胀系数达到 $17.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 2

将 A00 号纯 Al、1 号结晶硅、99.9%（质量分数，下同）的纯 Ni、99.99% 的纯 Cu 投入熔炼炉内，使其熔化为铝硅合金熔体。再将合金熔体过热到 870℃，加入 Al-10%Mn 中间合金。然后加热溶解后搅拌均匀得到混合熔体；之后，将熔体温度调到 800℃加入 99.9%的纯 Mg，在坩埚电阻炉中进行熔炼，配制合金成分为 Al-25Si-2.5Cu-0.5Ni-0.8Mg-0.6Mn-0.8RE-0.04P，其余为 Al。熔化完毕后加入 Al-10%RE，RE 中 Ce 的含量为 65%，使铝合金最终的 RE 含量为 0.8%，主要起共晶 Si 变质作用。820℃时用纯 Ar 气对熔体进行精炼，扒渣，静置 10min。加入磷铜中间合金进行初晶 Si 的变质，P 加入量为原料总重 0.10%，使 P 的最终含量为 0.04%左右。变质处理后保温 15 分钟，变质后的合金熔体直接浇入经预热的金属型拉伸试样模；浇注温度 830℃。浇注出来的铸件进行 T6 热处理。热处理工艺为 T6：510℃固溶 9 小时，经 70℃水淬后 190℃时效处理 14 小时。该材料的力学性能可达到室温强度 265MPa，300℃高温强度 180MPa；25~300℃热膨胀系数达到 $17.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 3

将 A00 号纯 Al、1 号结晶硅、99.9% (质量分数, 下同) 的纯 Ni、99.99% 的纯 Cu 投入熔炼炉内, 使其熔化为铝硅合金熔体。再将合金熔体过热到 870℃, 加入 Al-10%Mn 中间合金。然后加热溶解后搅拌均匀得到混合熔体; 之后, 将熔体温度调到 800℃ 加入 99.9% 的纯 Mg, 在坩埚电阻炉中进行熔炼, 配制合金成分为 Al-18Si-1.0Cu-2.5Ni-0.2Mg-0.3Mn-0.3RE-0.006P, 其余为 Al。熔化完毕后加入 Al-10%RE, RE 中 Ce 的含量为 45%, 使铝合金最终的 RE 含量为 0.3%, 主要起共晶 Si 变质作用。820℃ 时用纯 Ar 气对熔体进行精炼, 扒渣, 静置 10min。加入磷铜中间合金进行初晶 Si 的变质, P 加入量为原料总重 0.04%, 使 P 的最终含量为 0.006% 左右。变质处理后保温 20 分钟, 变质后的合金熔体直接浇入经预热的金属型拉伸试样模; 浇注温度 790℃。浇注出来的铸件进行 T6 热处理。热处理工艺为 T6: 510℃ 固溶 8 小时, 经 70℃ 水淬后 190℃ 时效处理 12 小时。该材料的力学性能可达到室温强度 300MPa, 300℃ 高温强度 155MPa; 25~300℃ 热膨胀系数达到 $18.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

以上所述为本发明的较佳实施例而已, 但本发明不应该局限于上述实施例公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改, 都落入本发明保护的范围。

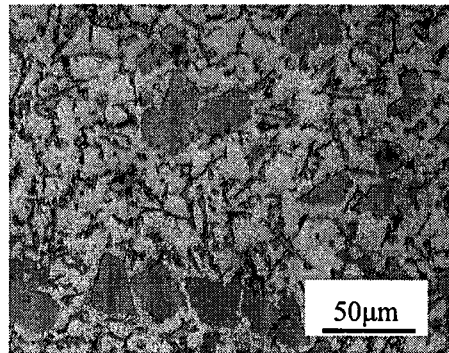


图 1

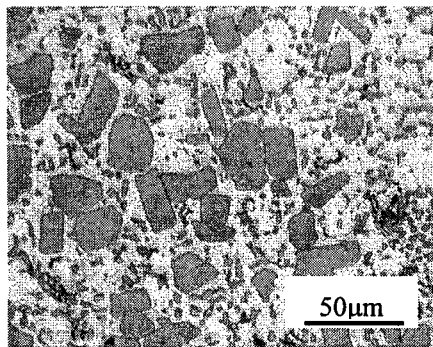


图 2