



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102560206 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210051950. 8

审查员 张艳艳

(22) 申请日 2012. 02. 27

(73) 专利权人 安徽省恒泰动力科技有限公司

地址 231500 安徽省庐江县城西新区城西大道169号

(72) 发明人 苏勇 胡平 金梅 章高伟

陈翌庆 周革 郑先华 王爱珍

(51) Int. Cl.

G22C 21/04 (2006. 01)

G22C 1/03 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1693507 A, 2005. 11. 09, 权利要求 2.

CN 101775530 A, 2010. 07. 14, 说明书第 17 段.

EP 1978120 A1, 2008. 10. 08, 实施例 1-2.

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种稀土铝合金活塞材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明为一种稀土铝合金活塞材料及其制备方法,合金化学成分(wt%):Si:11~13;Cu:0.9~1.5;Mg:0.6~1.1;Cr:0.1~0.4;Mn:0.2~0.6;Ce:0.6~1.2;Ni:0.3~0.5;Fe:0.8~1.5;Ti:0.06~0.1;余量为Al。制备方法:按质量百分比称取原料;熔炼纯铝和各种元素的中间合金;然后铁相球化处理、复合磷盐变质、细化处理、精炼处理、采用金属型重力铸造浇注活塞毛坯;最后对铸件进行T6热处理。通过采用稀土铈处理、铁相球化处理、复合磷盐变质处理,提高了的活塞高温性能。该发明生产简便,减少了镍的含量,降低了成本。

1. 一种稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:优化了常用共晶铝硅活塞合金的各元素成分,使用稀土铈处理、铁相球化剂球化处理、复合磷盐变质处理后得到的一种材料,其中合金中各化学成分的质量百分比为:Si:11~13;Cu:0.9~1.5;Mg:0.6~1.1;Cr:0.1~0.4;Mn:0.2~0.6;Ce:0.6~1.2;Ni:0.3~0.5;Fe:0.8~1.5;Ti:0.06~0.1;余量为Al;包括下述步骤:

(1) 将铝、硅、铜、铁、铬、锰、镍剂加热熔化;所述硅、铜、铁、铬、锰、镍剂分别以铝-硅、铝-铜、铝-铁、铝-铬、铝-锰、铝-镍的中间合金形式加入熔炉中;

(2) 降温至700℃~760℃,加入铁相球化剂,搅拌均匀;所述铁相球化剂由60%~75% wt 镁粉、25~40%的氟钛酸钾构成;

(3) 把复合磷盐变质剂加入合金熔液中,搅拌均匀;

(4) 升温至800℃~850℃,加入铝-铈中间合金,搅拌均匀,静置;

(5) 降温至750℃~760℃,用六氯乙烷除气,搅拌均匀,静置;

(6) 继续降温至720℃~730℃,浇注活塞毛坯;

(7) 浇注完毕后,对该材料的活塞毛坯进行热处理。

2. 如权利要求1所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述铝-硅中间合金中硅为20-25wt%、铝-铜中间合金中铜为46-52wt%、铝-铁中间合金中铁为16-22wt%、铝-铬中间合金中铬为8-12wt%、铝-锰中间合金中锰为8-12wt%、铝-镍中间合金中镍为8-12wt%。

3. 如权利要求2所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中,将铝以及铝-硅、铝-铜、铝-铁、铝-铬、铝-锰、铝-镍的中间合金加入熔炉时,上下部分别放置铝,中间部放置铝-硅、铝-锰、铝-铁、铝-镍、铝-铜及铝-铬的中间合金。

4. 如权利要求2或3所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述复合磷盐变质剂由65~75wt%磷酸二氢钙、10~20wt%氯化钾和5~15wt%氯化钠和5~10wt%氟化钙构成。

5. 如权利要求4所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中,所述铝-铈中间合金中铈为16-22wt%。

6. 如权利要求5所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中,搅拌均匀后扒渣撒一层覆盖剂。

7. 如权利要求5所述的稀土铝合金活塞材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)和/或步骤(5)中,静置后扒渣撒一层覆盖剂。

## 一种稀土铝合金活塞材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明是一种稀土铝合金活塞材料及其制备方法,属金属材料领域。

### 背景技术

[0002] 目前,国内汽油发动机与柴油发动机使用的铝合金活塞中,以共晶型 ZL108、ZL109 最为广泛应用。随着发动机功率和排放标准的提高,这些材料承受高温负荷的能力越来越不能满足要求。

[0003] 由于活塞是用于高温使用,而主要提高合金常温强度的  $Mg_2Si$ 、 $CuAl_2$  等时效析出相在高温下粗化,难以再对晶界起有效的钉扎作用,同时热处理对 ZL108、ZL109 的高温性能影响也较小。

[0004] 虽然依靠增加很多贵金属元素及复杂工艺可使活塞性能得到一定程度提高,但是生产成本和条件要求较高,使得这些材料在实际生产中难以得到大规模推广。

[0005] Al-Si 系合金具备从室温至 300℃ 之间高的拉伸强度及抗蠕变性能,好的热导率,高的韧性及伸长率,低的孔隙率,良好的铸造性能,低的热裂倾向,因此是替代铸铁制造活塞更好的材料。

[0006] 稀土的化学活性介于碱金属和碱土金属之间,比其它金属活泼。稀土在铝合金铸造过程中的有细化初晶硅和共晶硅、微合金化、净化熔体等作用。稀土与铝合金中的多种元素形成许多含有稀土的相,这些呈弥散分布的高熔点化合物具有很好的耐热性与热稳定性,这种作用强化了铝合金。

[0007] Ce 是稀土中化学性质较活泼的元素,能与 Mn、Fe、Cr 等元素形成的相具有较好的高温性能,含稀土 Ce、Fe、Mn、Cr 的相在 350℃ 下能在晶界处稳定存在,对错位移动起到很好的钉扎作用。

[0008] 异相强化是活塞合金有效的高温强化机制,异质相的热稳定性越好(熔点越高、高温下显微硬度越大、随温度变化其在  $\alpha$  (Al) 固溶体中的溶解度变化越小),异相强化的热强化作用越好。

[0009] 铁相若以针状形态出现会割裂材料基体,因此目前在铝合金活塞铸造中铁是被当做杂质元素来处理。如果铁相能被有效球化,铁相可作为异相强化的异质相,具有优异的高温性能,可大幅度提高铝活塞的高温性能。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种高温性能优良、工艺稳定性好且经济成本低的共晶铝硅稀土活塞合金材料及其制备方法。

[0011] 本发明的稀土铝合金活塞材料,其合金中各化学成分的质量百分比为:Si :11 ~ 13 ;Cu :0.9 ~ 1.5 ;Mg :0.6 ~ 1.1 ;Cr :0.1 ~ 0.4 ;Mn :0.2 ~ 0.6 ;Ce :0.6 ~ 1.2 ;Ni :0.3 ~ 0.5 ;Fe :0.8 ~ 1.5 ;Ti :0.06 ~ 0.1 ;余量为 Al。

[0012] 本发明提供的稀土铝合金活塞材料的制备方法,包括下述步骤:

[0013] (1) 将铝、硅、铜、铁、铬、锰、镍剂加热熔化；所述硅、铜、铁、铬、锰、镍剂分别以铝-硅、铝-铜、铝-铁、铝-铬、铝-锰、铝-镍的中间合金形式加入熔炉中；

[0014] (2) 降温至 700℃~760℃，加入铁相球化剂，搅拌均匀；所述铁相球化剂由 60%~75% wt 镁粉和 25~40% 的氟钛酸钾构成；

[0015] (3) 把复合磷盐变质剂加入合金熔液中，均匀搅拌；

[0016] (4) 升温至 800℃~850℃，加入铝-铈中间合金，搅拌均匀，静置；

[0017] (5) 降温至 750℃~760℃，用六氯乙烷除气，搅拌均匀，静置；

[0018] (6) 继续降温至 720℃~730℃，浇注活塞毛坯；

[0019] (7) 浇注完毕后，对该材料的活塞毛坯进行热处理。

[0020] 步骤 (1) 中，所述铝-硅中间合金中硅为 20-25wt%、铝-铜中间合金中铜为 46-52wt%、铝-铁中间合金中铁为 16-22wt%、铝-铬中间合金中铬为 8-12wt%、铝-锰中间合金中锰为 8-12wt%、铝-镍中间合金中镍为 8-12wt%。

[0021] 将铝以及铝-硅、铝-铜、铝-铁、铝-铬、铝-锰、铝-镍的中间合金加入熔炉时，上下部分别放置铝，中间部放置铝-硅、铝-锰、铝-铁、铝-镍、铝-铜及铝-铬的中间合金。

[0022] 步骤 (3) 中，所述复合磷盐变质剂由 65~75wt% 磷酸二氢钙、10~20wt% 氯化钾和 5~15wt% 氯化钠和 5~10wt% 氟化钙构成。

[0023] 步骤 (4) 中，所述铝-铈中间合金中铈为 16-22wt%。

[0024] 步骤 (3) 中，可在均匀搅拌后扒渣撒一层覆盖剂；同样，在步骤 (4) 和 / 或步骤 (5) 中，也可在静置后扒渣撒一层覆盖剂；所述覆盖剂为 KCl，粒度 < 125 μm，加入量为合金熔液质量的 2~4%；

[0025] 本发明中的铁相球化剂采用压块形式加入，铁相球化剂压块起到球化合金熔液中铁相的作用，由于高温下有反应： $K_2TiF_6+Al \rightarrow AlF_3+K+Ti$ ， $Ti+Al \rightarrow TiAl_3$ ，生成的  $TiAl_3$  成为铁相形核的质点，游离的钾吸附在铁相表面，阻碍铁相的自由生长，有效的改善铁相形貌，球化铁相。加入镁粉的作用是利用其反应剧烈放热，提高了熔液的温度，可促进反应进行。

[0026] 本发明材料主要利用稀土的合金化作用，由于 Ce 是稀土中化学性质较活泼的元素，其与锰、铁、铬、镍形成形貌良好的  $Al_9FeCe$ 、 $Al_3CuCe$ 、 $Al_{24}Cu_8CeMn$ 、 $AlSi(Fe, Cr, Mn)_3$  等高温耐热相，在 350℃ 时能稳定存在。形成的耐热相在活塞合金的晶界处起到很好的钉扎作用，阻碍了变形时位错的移动，增强了活塞合金高温性能，使活塞能承受更高的热负荷。

[0027] 本发明中所采用复合磷盐变质剂可为压块形式，其中，复合磷盐压块中的磷酸二氢钙起到变质初生硅的作用，氯化钾和氯化钠对固态  $Al_2O_3$  有很好的润湿能力，起到除渣的作用。氟化钙不但能变质共晶硅还能吸附溶解  $Al_2O_3$ ，能显著提高氯化钾和氯化钠的精炼能力，同时也能提高熔剂与铝液的表面张力，使清渣更彻底。复合磷盐压块的使用显著提高铝活塞合金熔液的净化和变质效果，均匀混合压实成块也方便了生产和保存。

[0028] 本发明与现有的活塞材料相比具有以下优点：

[0029] 1) 与铝硅共晶活塞合金 ZL109 相比，减少了镍的使用，降低了成本；

[0030] 2) 使用稀土铈处理，并优化了 Fe、Mn、Cr 的成分，稀土与这些元素形成的稀土化合物，大大的提高了活塞合金的耐高温能力、降低了活塞材料的热膨胀系数，使用稀土处理，细化了共晶硅，延伸率也得到提高；

[0031] 3) 稀土铈又起到净化溶液、除气除渣作用,减少了缺陷,进一步提高铝活塞的性能。

[0032] 4) 工艺上不需要复杂的操作和设备,铸件具有优良的铸造性能,操作性强,便于推广生产。

#### 附图说明

[0033] 图 1 为本发明稀土铝合金活塞材料的 100 倍金相图片。

[0034] 图 2 该发明稀土铝合金活塞材料的 400 倍金相图片。

[0035] 图 3 该发明稀土铝合金活塞材料的 400 倍金相图片。

[0036] 图 4 该发明稀土铝合金活塞材料的扫描电镜照片。

[0037] 图 1 中合金晶粒细小、均匀,稀土铈的细化晶粒效果明显。

[0038] 图 2 中合金初晶硅光滑无棱角,尺度小;共晶硅呈细小短棒状,复合磷盐压块和稀土铈的变质效果显著。

[0039] 图 3 中 A 处为富铈和富铁相,铁相球化剂的球化作用下铁相形貌呈细杆状和网状,形状得到很好改善。

[0040] 图 4 中 B 处为扫描电镜下的铁相,更清楚的看到,稀土铈和铁相球化剂已把针状铁相转变成细杆状,甚至球状和颗粒状。

#### 具体实施方式

[0041] 实施例 1

[0042] 本实施例的稀土铝合金活塞材料,其合金中各化学成分的质量百分比为:

[0043] Si :12.6wt%;Cu :1wt%;Mg :0.9wt%;Cr :0.3wt%;Mn :0.4wt%;Ce :0.8wt%;Ni :0.44wt%;Fe :1.1%;Ti :0.09wt%;余量为 Al。

[0044] 上述质量配比的稀土铝合金活塞材料的制备方法如下:

[0045] 1) 将配比量的工业纯铝、含 24wt% 硅的铝硅中间合金、含 50wt% 铜的铝铜中间合金、含 20wt% 铁的铝铁中间合金、含 10wt% 铬的铝铬中间合金、含 10wt% 锰的铝锰中间合金以及含 10wt% 镍的铝镍中间合金放入炉中,上下部分别放置纯铝,中间依次放入铝硅、铝锰、铝铁、铝镍、铝铜、铝铬中间合金,加热到 850℃,保温至炉料全部熔化。

[0046] 2) 将温度降至 730℃~750℃,将压实后的铁相球化剂压块,用钟罩压入合金熔液中,铁相球化剂压块由 75% wt 镁粉、25% 的氟钛酸钾构成,均匀混合后压实成块。

[0047] 3) 然后用钟罩把复合磷盐变质剂压块加入合金熔液中,均匀搅拌,复合磷盐压块由 75wt% 磷酸二氢钙、13wt% 氯化钾、6wt% 氯化钠和 6wt% 氟化钙构成。

[0048] 4) 升温至 800℃,把含 20wt% 铈的铝铈中间合金加入合金熔液,每隔 5 分钟搅拌一次,待其全部熔化后,保温静置 30 分钟,扒渣并撒一层覆盖剂。

[0049] 5) 降温至 750℃~760℃,然后用六氯乙烷除气,搅拌静置 20 分钟。

[0050] 6) 继续降温至 720℃~730℃,快速平稳地把铝合金熔液浇入已预热 170℃~230℃ 的金属模具中;

[0051] 7) 浇注完毕后,将活塞毛坯进行 T6 热处理,工艺参数如下:

[0052] 固溶处理 :500±5℃ ×4~6h+60℃ 水淬;

[0053] 时效处理 :179℃ -189℃ ×1 ~ 12h+ 空冷。

[0054] 热处理后的的力学性能为 :常温抗拉强度为 310MP,300℃ 高温强度为 165MP,延伸率为 1.5%,数据如表 1。

[0055] 表 1

[0056]

合金编号	本例	ZL109	KS1275	G-AlSi <sub>12</sub> Cu
常温抗拉强度 (MP)	310	250	300	231
300℃ 高温抗拉强度 (MP)	165	90-120	120	95-120
热膨胀系数 (20-300, 10 <sup>-6</sup> / ℃)	19.0	20.9	19.0	18.0-19.0
延伸率 (%)	1.5	0.5	1.0	1.0

[0057] 表中, ZL109 为国内共晶型铝合金活塞材料, KS1275、G-AlSi<sub>12</sub>Cu 均为国际著名共晶型铝合金活塞材料。

[0058] 实施例 2

[0059] 本实施例的稀土铝合金活塞材料,其合金中各化学成分的质量百分比为 :

[0060] Si :11wt% ;Cu :1.2wt% ;Mg :0.7wt% ;Cr :0.4wt% ;Mn :0.2wt% ;Ce :1.1wt% ;Ni :0.3wt% ;Fe :1.4% ;Ti :0.09wt% ;余量为 Al。

[0061] 上述质量配比的稀土铝合金活塞材料的制备方法同实施例 1。

[0062] 热处理后的的力学性能为 :常温抗拉强度为 308MP,300℃ 高温强度为 162MP,延伸率为 1.0%。数据如表 2。

[0063] 表 2

[0064]

合金编号	本例	ZL109	KS1275	G-AlSi <sub>12</sub> Cu
常温抗拉强度 (MP)	308	250	300	231
300℃ 高温抗拉强度 (MP)	162	90	120	95-120
热膨胀系数 (20-300, 10 <sup>-6</sup> / ℃)	19.2	20.9	19.0	18.0-19.0
延伸率 (%)	1.0	0.5	1.0	1.0

[0065] 表中, ZL109 为国内共晶型铝合金活塞材料, KS1275、G-AlSi<sub>12</sub>Cu 均为国际著名共晶型铝合金活塞材料。

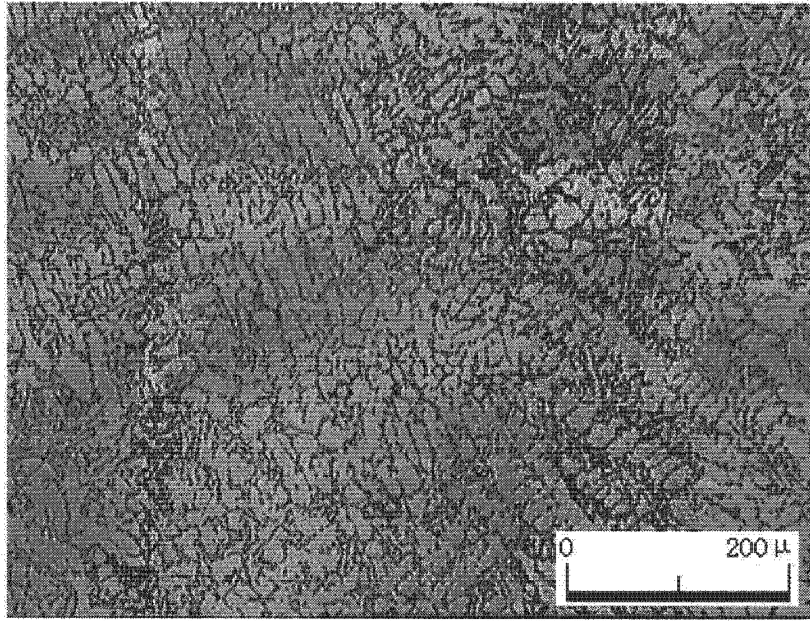


图 1

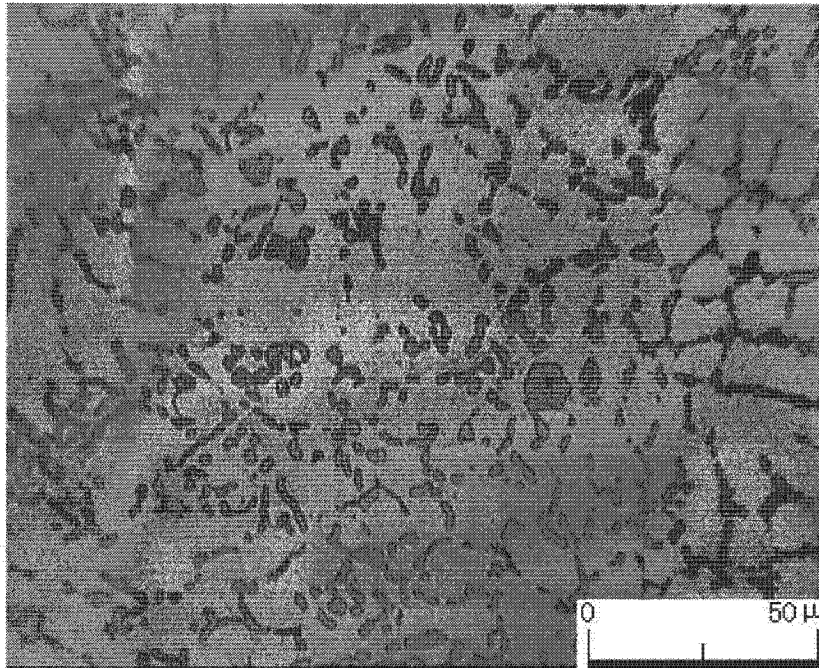


图 2

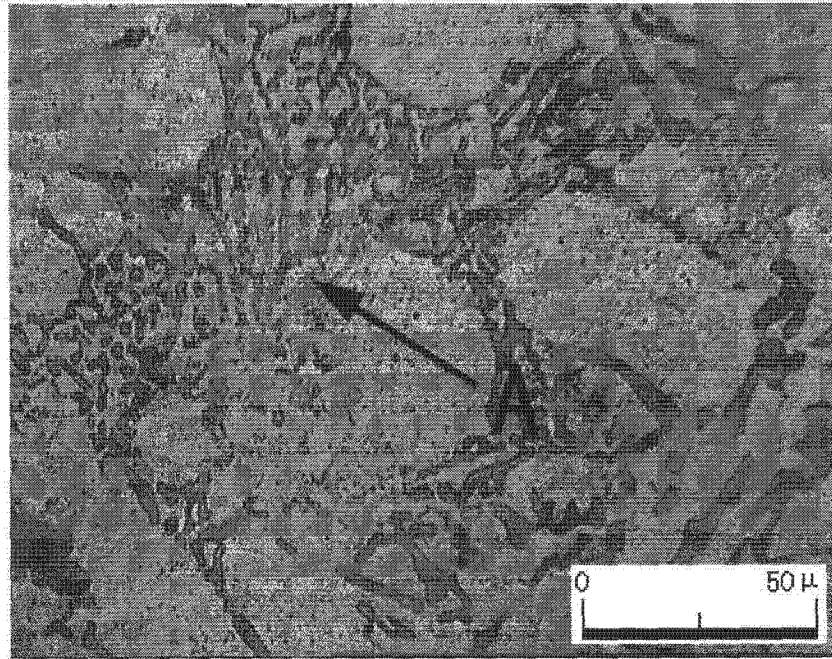


图 3

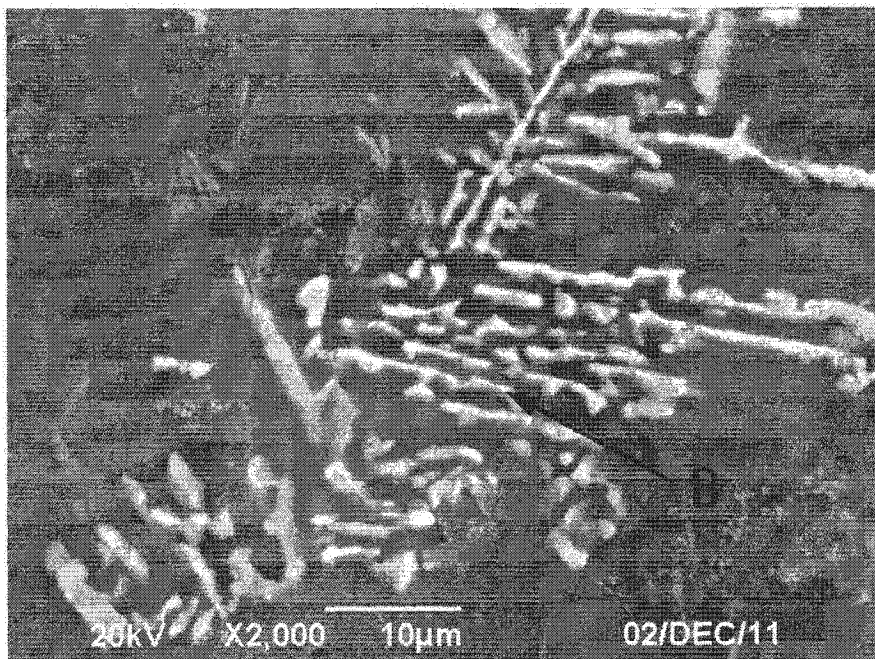


图 4