

铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 间反应产物的研究 *

廖恒成 孙国雄

(东南大学机械工程系, 南京 210018)

摘要 通过观察不同 Sr, B 含量时 Al-Si 合金中枝晶 α 和共晶 Si 形态与大小的变化, 考察了 Sr, B 间的交互作用, 采用 X 射线能谱仪对反应产物进行了分析. 研究表明反应产物呈现两种不同类型: 当 Sr 含量在 0.025—0.030, B 含量在 0.028—0.036 (质量分数, %) 范围内时, 二者间交互作用形成细小的 SrB_6 化合物颗粒相, 数量很少, 存在于枝晶 α 中心; 但当合金中 Sr 和 B 含量高于此范围时, 形成 Sr, B 原子比接近 3 : 4 的 Sr-B 化合物, 颗粒尺寸大、数量较多, 且大多出现在共晶区. Sr-B 化合物的形成消耗了大量的 Sr 和 B, 削弱了二元素的变质效果, 导致了 Sr, B 间的互毒化行为. 该化合物的形成为 Sr, B 间互毒化机理提供了直接证据.

关键词 Al-Si 合金, 锶, 硼, 互毒化

中图分类号 TG136 TG115.22, **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)02-0155-04

INVESTIGATIONS ON THE RESULTANT BETWEEN Sr AND B IN Al-Si CASTING ALLOYS

LIAO Hengcheng, SUN Guoxiong

Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210018

Correspondent: LIAO Hengcheng, associate professor, Tel: (025)3792456, Fax: (025)3792602,

E-mail: hengchengliao@seu.edu.cn

Manuscript received 2002-04-15, in revised form 2002-08-05

ABSTRACT The interaction between Sr and B in Al-Si casting alloys was investigated by observing the changes of the morphology and size of the dendritic α and eutectic silicon phases. By using energy-dispersive X-ray tracing, it is found that fine particles with the atomic ratio of Sr and B close to SrB_6 compound are present in the center of dendrite cells, when the contents (mass fraction, %) of Sr and B are in the range of 0.025-0.030 and 0.028-0.036 respectively. Some larger particles with Sr : B atomic ratio of near 3 : 4 are found usually at the eutectic zone when the contents of Sr and B exceed the above ranges. The formation of the 3 : 4 compound does consume a great deal of strontium and boron in melt and consequently the modification effect of strontium and the refinement effect of boron are severely weakened simultaneously, viz., poisoned mutually. The formation of the Sr-B compounds with 3 : 4 atomic ratio affords a direct evidence for the mechanism of the mutual poisoning of elements Sr and B.

KEY WORDS Al-Si alloy, strontium, boron, mutual poisoning

共晶类合金的铸造性能优于亚共晶类合金, 但共晶类 (近共晶成分) Al-Si 合金的应用远不如亚共晶类 (6%—7%Si) 合金的广泛. 究其原因, 主要是因为共晶类 Al-Si 合金的强韧性较差. 因此, 对共晶类 Al-Si 合金进行强化研究具有重要实践意义, 可望进一步拓展该类合金的应用. 在铸造 Al-Si 合金中加入 Na, Sr 等变质元素可使共晶 Si 由粗大的片状转变为细小的纤维状, 导致合金的力

学性能得到改善, 特别是塑韧性得到大幅度的提高 [1-6]. 目前, 人们往往存在这样的一种错误认识, 即对于近共晶成分的 Al-Si 合金只需进行变质处理而枝晶细化 (晶粒细化) 处理则没有必要. 然而事实上, 变质处理使共晶 Si 形态与大小发生变化的同时, 枝晶 α 的形态、大小与数量也发生了显著的变化 [7]. 在近共晶 Al-Si 合金中加入 Sr, 将促进枝晶柱状化生长, 枝晶呈现分枝发达的细长柱状晶, 而且还显著增加组织中枝晶 α 的数量 [7-10]. 由此可见, 在进行变质处理的同时, 对合金进行枝晶细化处理也是非常必要的. 目前在生产实践中广泛采用 Al-5Ti-1B 中间合金对铸造 Al-Si 合金进行细化处理. 但对于铸造 Al-Si

* 收到初稿日期: 2002-04-15, 收到修改稿日期: 2002-08-05

作者简介: 廖恒成, 男, 1966 年生, 副教授, 博士

合金, Lu 等^[11], Sigworth 等^[12], Apelian 等^[13] 和 Sritharam 等^[14] 的实验结果说明 Al-B 中间合金比 Al-5Ti-1B 中间合金具有更为优异的细化能力. 作者的结果^[15] 也表明在近共晶 Al-Si 合金中 Al-5Ti-1B 中间合金并未显示出晶粒细化作用, 而且发现它还对 Sr 的变质效果产生严重的“毒化”效应. 本研究选用 Al-1B 中间合金作为晶粒细化剂, 作为近共晶 Al-Si 合金强韧化研究的一部分, 考察 Sr 与 B 交互作用及其反应产物.

1 实验方法

实验合金的熔制是在 3 kW 石墨坩埚电阻炉中进行的. 实验合金的成分 (质量分数, % 下同) 为 Al 11.6, 余量为 Si. 合金锭熔清后于 730 °C 加入 Al-10Sr 中间合金或 / 和 Al-1B 中间合金进行变质处理或 / 和枝晶细化处理, 用 SR-WJ-1 型除气剂进行精炼. 合金中 Sr 量和 B 量是根据经电感耦合等离子直读光谱计多次测定的平均收得率乘以实际加入量计算得到, 详见表 1. 合金液于 720 °C 左右浇入直径 12 mm×30 mm 的柱状试棒模中 (铸铁型, 预热温度为 250 °C).

表 1 实验合金中 Sr, B 含量 (质量分数, %)

Table 1 Contents of Sr and B in experimental alloys

Alloy No.	(mass fraction, %)	
	Sr	B
1	0.030	0.012
2	0.030	0.020
3	0.030	0.028
4	0.030	0.036
5	0.030	0.048
6	0.015	0.028
7	0.020	0.028
8	0.025	0.028
9	0.030	0.028
10	0.040	0.028
11	0.040	0.040

金相试样取自柱状试棒的中部, 抛光后用 Keller 试剂进行浸蚀, 普通的组织观察与记录在 OLYMPUS(BX-60M) 金相显微镜上进行. 深腐蚀试样在扫描电子显微镜 (JEOL-JSM6300) 下进行组织观察. SEM 所配置的能谱仪对组织进行半定量鉴别.

2 实验结果与分析

2.1 反应产物的形貌

考察了两种情况下合金中 B 与 Sr 的交互作用, 一是固定合金中的 Sr 含量改变 B 含量; 另一是固定合金中的 B 含量调整 Sr 含量. 组织观察表明铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 的反应产物有两种类型. 图 1a, b 是 No.10 和 No.11 合金的显微组织, 在共晶区和枝晶内存在颗粒相. 这类颗粒的尺寸较大, 一般大于 5 μm. 而且数量较多. 在 No.5 合金中也观察到同样的结果. 图 2a, b 和 c, d 分别显示了 No.3 和 No.4 合金中另一类颗粒相在枝晶

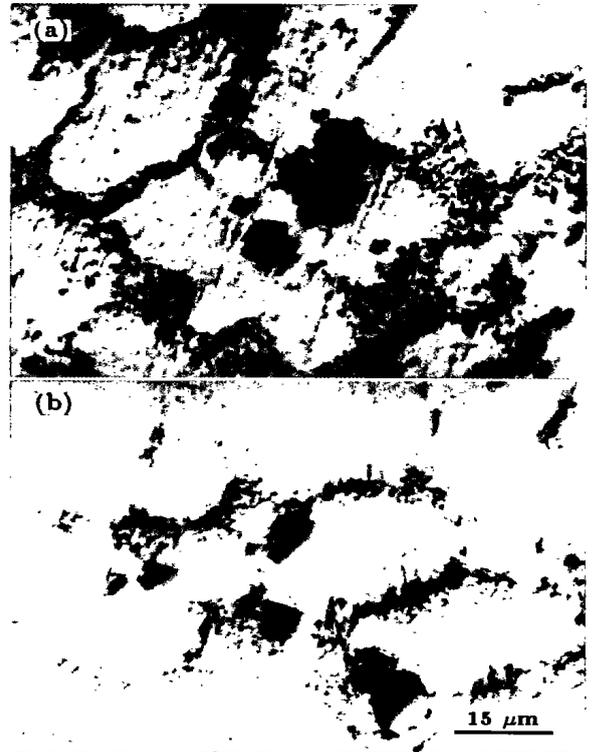


图 1 No.10 和 No.11 合金中的颗粒相

Fig.1 Particles in alloys No.10 (a) and No.11 (b)

α 中所处位置及低倍、高倍形貌. 位于枝晶 α 中心的这些颗粒的表面凹凸不平, 长着许多笋状或角状凸起, 颗粒尺寸在 1 μm 左右.

图 3 分别显示了图 1a 和图 2c 中颗粒相的 X 射线能谱图及相应的化学成分. 结果表明, 这两类颗粒相都是 Sr-B 化合物, 但其 Sr : B 原子比差别较大. 前一类颗粒相的 Sr : B 原子比接近 3 : 4, 而后一类颗粒相则为 1 : 6. 从半定量角度来看, 后一类颗粒基本上可以确定为 SrB₆ 化合物, 其中溶解有少量的 Al 和 Si. 以上表明, 合金中 Sr、B 含量不同, 所形成的 Sr-B 化合物的类型是不同的.

2.2 反应产物与互毒化行为

当合金中 Sr, B 含量少时 (Sr ≤ 0.020%, B ≤ 0.020%), 没有在组织中发现可见的颗粒相. 当合金中 Sr 和 B 含量分别在 0.025%—0.030% 和 0.028%—0.036% 范围内时, 在少量枝晶 α 中心处出现 SrB₆ 颗粒. 而此时合金中组织形态较理想, 枝晶团尺寸细小、形态密实, 共晶 Si 呈细小的纤维状, 见图 4a, b. 进一步增加合金中 Sr 和 B 含量, 组织发生了显著的变化, 表现为枝晶团尺寸增大、形态受到恶化, 而且共晶 Si 也由纤维状再次转变成片状 (见图 4c, d), 这表明 Sr, B 间发生了互毒化效应.

合金中 Sr, B 含量不同, Sr 与 B 间反应产物的类型与形貌不同, 组织中枝晶 α 与共晶 Si 相的形态与大小也不同. 这说明反应产物类型与互毒化行为有关. 当合金

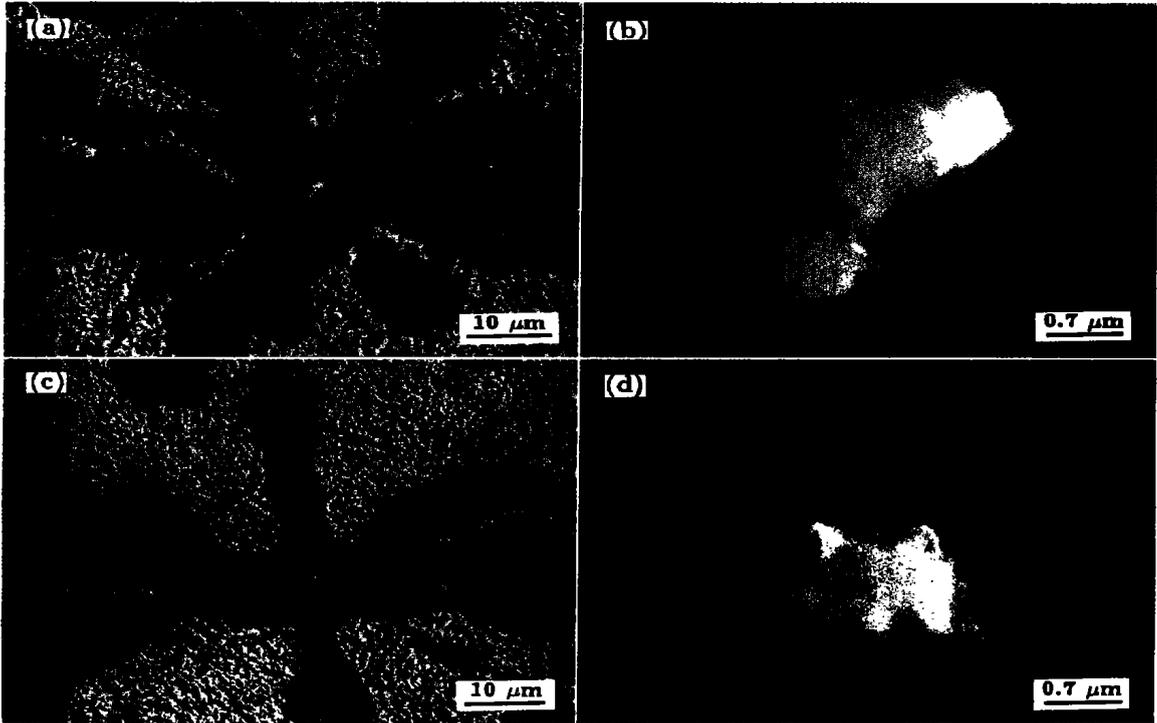


图 2 No.3 和 No.4 合金中枝晶 α 中心的低倍组织和颗粒相高倍形貌
 Fig.2 SEM images of particles at the center of dendrite α in alloys No.3 (a, b) and No.4 (c, d)
 (a, c) low magnification (b, d) high magnification

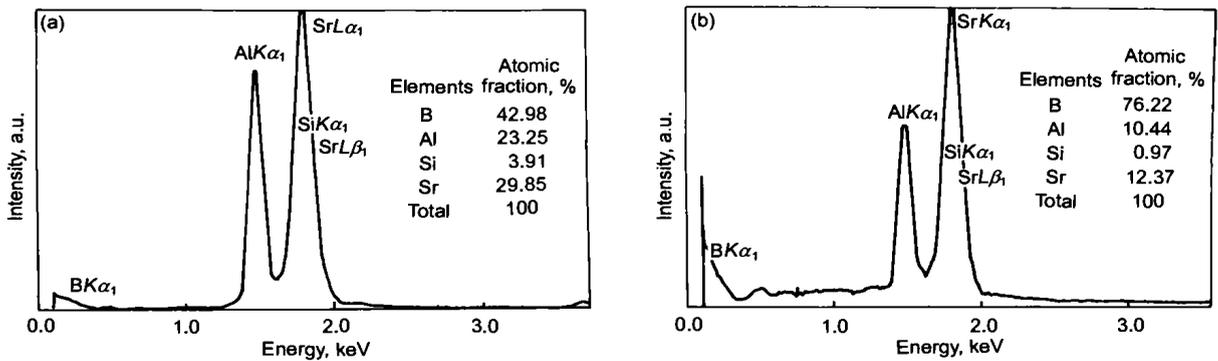


图 3 图 1a 和图 2c 中颗粒相的能谱成分分析结果
 Fig.3 Energy-dispersive spectra and analysis results of the particles in Fig.1a (a) and Fig.2c (b)

中 Sr, B 含量较低时, 由于受反应体系中反应物溶质浓度的约束, 二者之间的反应不能进行或难以进行, 因而组织中难以观察到反应产物. 当 Sr, B 含量分别在 0.025%—0.030% 和 0.028%—0.036% 范围内时, 二者发生反应生成尺寸细小的 SrB_6 颗粒相. 由于这类颗粒位于枝晶 α 的中心, 因此有理由推测这种颗粒相有能力作为枝晶 α 相形核基底. 异质形核时, 形核基底与晶核晶格的匹配性是影响基底形核能力的重要因素. α -Al 和 SrB_6 晶体间晶格错配度 $\delta=0.0351^{[7]}$, δ 相当小, 因而形核激活能小. 从晶格匹配角度来看, 熔体中存在的 SrB_6 固相质点有能

力作为 α -Al 的形核基底. 因此, 反应产物 SrB_6 颗粒相的形成能对枝晶细化起促进作用, 而且反应消耗的 Sr 量少, 所以组织中并未显现因生成 SrB_6 颗粒相而导致 Sr 的变质作用和 B 的细化作用受到削弱. 但当合金中 Sr, B 含量高于此范围时, 二者间的反应程度较大, 表现为反应产物 (颗粒相) 的数量增多、尺寸增大. 生成 Sr : B 原子比为 3 : 4 的化合物同时消耗了大量的 Sr 和 B, 导致熔体中有效的 Sr, B 量过低, 不足以显现出 Sr 的变质作用和 B 的细化作用, 因而产生了互毒化行为. 对组织中大的颗粒相的 X 射线能谱成分分析确定出存在 Sr-B 化

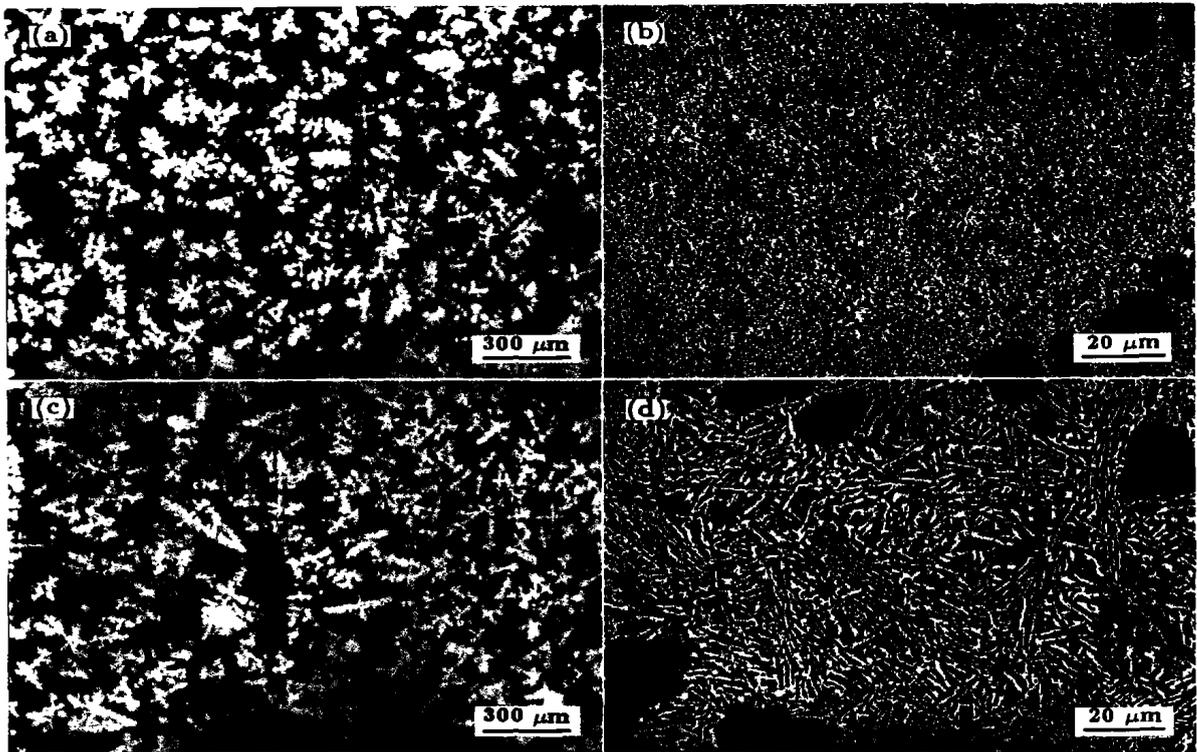


图4 No.3和No.11合金中枝晶 α 与共晶Si相

Fig.4 Dendritic α and eutectic silicon phases in alloys No.3 (a, b) and No.11 (c, d)

(a) dendritic α (b) fiber-like eutectic silicon phase (c) coarsened dendritic α (d) plate-like eutectic silicon phase

合物为Sr与B间交互毒化机理提供了直接证据。

3 结论

(1) 近共晶Al-Si合金中Sr与B同时存在时, Sr与B间反应产物存在两种类型。当合金中Sr, B含量分别在0.025%—0.030%和0.028%—0.036%范围内时, 形成 SrB_6 化合物。这类颗粒表面粗糙、尺寸细小, 存在于枝晶 α 的中心。当合金中Sr, B含量高于此范围时, 形成Sr:B原子比接近3:4的化合物。这类颗粒尺寸较大、数量较多, 大多存在于共晶区。

(2) SrB_6 颗粒相的形成对枝晶细化能起到促进作用, 因消耗的Sr量较少, Sr, B间不发生互毒化作用。形成Sr:B原子比接近3:4的化合物时大量消耗了熔体中的Sr和B, 导致互毒化行为。Sr-B化合物的形成为Sr, B间互毒化机理提供了直接证据。

参考文献

- [1] Kulunk B, Zulian D J. *JOM*, 1996; 48: 60
- [2] Lu S Z, Hellawell A. *J Cryst Growth*, 1985; 73: 316
- [3] Lu S Z, Hellawell A. *Metall Trans*, 1987; 18A: 1721
- [4] Pekguleryuz M O, Gruzleski J E. *AFS Trans*, 1988; 96: 55
- [5] Sigworth G K. *AFS Trans*, 1983; 91: 7
- [6] Chai G, Backrud L. *AFS Trans*, 1992; 100: 847
- [7] Liao H C. *PhD Thesis*, Nanjing, Southeast University, 2000: 40
(廖恒成. 东南大学博士学位论文, 南京, 2000: 40)
- [8] Liao H C, Ding Y, Sun G X. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 245
(廖恒成, 丁毅, 孙国雄. 金属学报, 2002; 38: 245)
- [9] Liao H C, Ding Y, Sun G X. *Foundry*, 2002; 51: 148
(廖恒成, 丁毅, 孙国雄. 铸造, 2002; 51: 48)
- [10] Liao H C, Ding Y, Sun G X. *Foundry*, 2002, 51:
(廖恒成, 丁毅, 孙国雄. 铸造, 2002; 51:)
- [11] Lu H T, Wang L C, Kong S K. *J Chin Foundryman's Association*, 1981; 29: 10
- [12] Sigworth G K, Guzowski M M. *AFS Trans*, 1985; 93: 907
- [13] Apelian D, Cheng J A. *AFS Trans*, 1986; 94: 797
- [14] Sritharan T, Li H. *J Mater Sci Technol*, 1997; 63: 585
- [15] Liao H C, Sun Y, Sun G X, Tang C X. *Foundry*, 2000; 49: 251
(廖恒成, 孙瑜, 孙国雄, 汤崇熙. 铸造, 2000; 49: 251)