

Sr, B 添加对 Al-15.5%Si 合金中共晶团尺寸的影响 *

廖恒成 吴振平 董光明 陈洁 孙国雄

(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

摘要 考察了 Sr, B 及 Sr+B 联合作用对 Al-15.5%Si(质量分数)合金中共晶团尺寸大小的影响. 实验结果表明, 随合金中 Sr 量增加, 共晶团尺寸呈减少的趋势, 冷却速度对共晶团的影响也很显著; 在 Sr 变质的合金中加入 B, 共晶团尺寸先显著下降, 随 B 量增加降低幅度趋于平缓; 在未变质的 Al-15.5%Si 合金中单独加 B, 共晶硅由粗大的片状变为细长的层片状, 层片间距明显降低. 分析认为, 合金中加入 Sr, 导致共晶过冷度增大, 因而共晶团形核驱动力增大促使共晶团细化; 合金中加入 B, 增加了共晶团有效形核基底的数目促使共晶团显著细化.

关键词 Al-Si 合金, 共晶团, Sr, B, 显微组织

中图分类号 TG146, TG111 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)10-1047-06

EFFECTS OF ADDITION OF Sr AND B ON THE SIZE OF EUTECTIC CELLS IN Al-15.5%Si ALLOY

LIAO Hengcheng, WU Zhenping, DONG Guangming, CHEN Jie, SUN Guozhong

Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

Correspondent: LIAO Hengcheng, associate professor, Tel: (025)85178936,

E-mail: hengchengliao@seu.edu.cn

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK2004069)

Manuscript received 2004-12-21, in revised form 2005-06-17

ABSTRACT Additions of Sr, B and combination of Sr and B in Al-15.5%Si (mass fraction) alloy have obvious effects on the size of eutectic cells in the alloy. The size of eutectic cells decreases with increasing Sr content, and the cooling rate during solidification also has a considerable influence on it in the Sr-modified alloys. With increase in B amount in Sr-modified Al-15.5%Si alloy, the size of eutectic cells decreases sharply at first and tardily later. The addition of B in unmodified Al-15.5%Si alloy could result in a transition of the flake-like eutectic silicon from coarse to fine and the spacing between the silicon flakes also apparently decreased. The addition of Sr led to a depression of the eutectic temperature in Al-Si alloy, and hence, the nucleating driving force of the eutectic cells was increased, which resulted in the refinement of the eutectic cells. It was thought that the addition of B caused a considerable increase in the amount of the heterogeneously nucleated substrates of the eutectic cells in the melt.

KEY WORDS Al-Si alloy, eutectic cell, strontium, boron, microstructure

近共晶成分的 Al-Si 合金由于具有优异的铸造性能(成形性)、耐蚀性和可焊性及低的热膨胀系数, 在机械工业、汽车工业、航空与军事工业中有广阔的应用前景^[1]. 该类合金虽具优异的成形性但力学性能较差, 特别是塑韧性差, 因而限制了它的广泛应用, 特别是在重要的铸件上. 晶粒尺寸对合金的力学性能有着重要的影响, 组织细化对提高合金的综合力学性能起着重要的作用.

在铸造 Al-Si 合金凝固过程中, α -Al+Si 耦合共生生长形成共晶团. 在非平衡凝固条件下, 近共晶成分的铸造 Al-Si 合金组织中除存在少量的枝晶 α -Al 相和初晶硅外, 绝大部分为共晶体. 因此近共晶 Al-Si 合金的组织细化, 除了共晶硅变质和枝晶 α 细化外, 更重要的是共晶团细化. 由于 Al-Si 合金不像 Fe-C 合金那样通过固态相变(奥氏体-珠光体相变)进行热处理强化, 因此可以预见添加合金元素细化共晶团对改善该类合金强韧性将产生重要的作用.

Sr 和 B 是 Al-Si 合金中常用的两种元素, 前者可以使共晶硅由粗大的片状转变为细小的纤维状, 后者使枝晶 α -Al 相由粗大的树枝状转变为细小的等轴状^[2]. 对

* 江苏省自然科学基金资助项目 BK2004069

收到初稿日期: 2004-12-21, 收到修改稿日期: 2005-06-17

作者简介: 廖恒成, 男, 1966 年生, 副教授, 博士

于 Sr 变质效果及变质机理^[3-6]和 B 的细化效果及其细化机理已有过相当多的研究^[7-9],但这些机理都是基于考察 Sr 对 α -Al+Si 共晶体中 Si 相的作用或 B 对枝晶 α 相的作用,而很少从共晶团的形核、生长的角度进行探究.文献[10—13]通过 EBSD (electron backscattering diffraction) 观察到在未变质亚共晶 Al-Si 合金中,共晶体在初生的 α 枝晶上形核,而在变质的合金中共晶体在枝晶间液相内独立形核,与枝晶 α 无关.然而,通过液淬实验对比了工业纯以及高纯 Al-10%Si 合金的宏观组织^[14],发现在未变质的工业纯合金中共晶体的形核是充分的,共晶晶粒的数目非常多.而 Sr 的加入导致共晶晶粒的数目显著降低,认为在未变质的合金中共晶体可能是以 AlP 颗粒为形核基底,因而他们否定了由 EBSD 研究所得出的共晶 Si 在初生 α 枝晶上形核生长;而 Sr 的加入毒化了共晶体的形核基底. Shankar 等^[15]通过热分析 (TA),电子显微术 (TEM) 对未变质的亚共晶 Al-Si 合金的凝固过程进行了研究,认为 β -(Al, Si, Fe) 相先于 α -Al+Si 共晶体在枝晶 α 生长前沿的溶质场中形核 (即使合金中只含有微量的 Fe),共晶 Si 以这些 β -(Al, Si, Fe) 颗粒为结晶核心,而共晶 Al 在共晶 Si 上形核.这表明目前人们对 Al-Si 合金中共晶团的形核与生长的认识还不充分,因此开展对近共晶 Al-Si 合金共晶团晶粒的形核、生长及控制的研究具有重要的理论和现实意义.本文考察 Sr, B 及 Sr+B 联合作用对共晶团大小的影响.

1 实验方法

1.1 实验合金的制备

实验合金在 3 kW 电阻炉内用石墨坩埚进行熔制.用 ZAlSiD-0 中间合金 (化学成分 (质量分数, %) 为: Si 12.21, Fe 0.11, Cu<0.01, Mn<0.01, Mg 0.011, Zn 0.019, Ti<0.01, Ca<0.01) 和纯度为 99.5% 的结晶硅以一定的比例混合配制 Al-15.5%Si 合金. Sr 以 Al-10%Sr 中间合金形式加入,熔体中 Sr 和 Si 含量用直读光谱仪 (ARL-3460) 测定. B 以 Al-3%B 中间合金的形式加入.合金中 Sr 含量和 B 含量如表 1 所示.熔体

表 1 Al-15%Si 合金中 Sr 和 B 含量
Table 1 Contents of Sr and B in Al-15%Si alloy
(mass fraction, %)

Heat No.	Si ¹⁾	Sr ¹⁾	B ²⁾
1	15.59	0.012	0
2	15.42	0.021	0
3	15.39	0.042	0
4	15.45	0.065	0
5	15.52	0.040	0.02
6	15.49	0.043	0.03
7	15.53	0.042	0.04
8	15.50	0.041	0.06

1) Measured by spectrometer ARL-3460; 2) Added

在 760 °C 保温约 30 min, 降温至 740 °C 进行除气精炼处理, 加入 Al-10%Sr 中间合金, 保温 30 min 后在 720 °C 左右加入 Al-3%B 中间合金, 最后在 710—720 °C 进行浇注. 铸型型腔直径为 20 mm, 深 50 mm. 铸型材料有两种, 一种为轻质耐火砖型 (下称砂型, 预热 200 °C), 另一种为金属型 (铸铁, 预热温度为 200 °C).

1.2 组织观察和共晶团尺寸定量统计

金相试样取自铸件的中部, 试样经磨平、抛光后用特殊的溶液浸蚀约 50 s, 金相组织用 OLYMPUS (BX 60M) 金相显微镜进行观察与记录. 采用定量金相分析系统采集组织图像, 并对共晶团的当量直径 (与共晶团边界所包围的面积相等的圆的直径) 进行统计, 每个试样任意选择 10 个视场, 最后取平均值.

2 实验结果与讨论

Al-Si 系合金凝固时 α -Al+Si 相耦合生长导致共晶团的形成. 在未变质情况下, 共晶体的固液生长前沿是非平面的^[5,16], Si 相领先于 α -Al 相伸入到液相中, 在最后凝固时 Si 片相互交错, 因而很难清楚地观察到共晶团. 但在 Sr 或 Na 变质的合金中, Si 相不再是领先相, 耦合生长的前沿几乎是等温的平界面, 第三组元或杂质在最后凝固的液相中富集, 形成共晶团的边界. 用特殊试剂浸蚀 50 s 左右, 共晶团边界显示较为清楚, 呈亮白色网络状, 块状白亮相为初晶硅, 树枝状白亮相为枝晶 α -Al 相, 暗黑色区为一个共晶团.

2.1 Sr 对共晶团的影响

图 1 是在金属型冷却凝固条件下, 不同 Sr 量对共晶团尺寸大小影响的金相照片. 图 2 显示了不同 Sr 量共晶团尺寸大小定量统计结果. 结果表明: 随合金中 Sr 量的增加, 共晶团尺寸呈明显减少的趋势. 可见 Sr 不仅可以使共晶硅变质, 而且还具有细化共晶团的能力. 这与 McDonald 等^[14]的结果不一致. 在他们的实验研究中, 未变质处理的 Al-10%Si 合金中共晶晶粒尺寸小到显微镜都无法分辨的程度 (试样的冷却速度约为 1.65 K/s), 而含 Sr 的合金中共晶晶粒的尺寸约在 3000—5000 μm 范围内. 在未变质的 Al-Si 合金中, 共晶体中的 Si 相领先 α -Al 相生长伸入到液相中^[3,5,16,17], 最后凝固时 Si 片相互交错, 真正的共晶晶粒是很难观察到的. 他们观察到的可能不是共晶晶粒, 而是共晶体中 α -Al 相的亚晶粒. 在 1.65 K/s 冷却速度下凝固, 未完全凝固试样 (液淬) 中晶粒尺寸大于 3000—5000 μm 是令人难以置信的.

根据经典的凝固理论, 晶粒的大小, 一方面取决于熔体中潜在的有效晶核数量, 另一方面还取决于形核速率. 一般而言, 有效晶核数目越多, 那么晶核长大的空间受限制, 晶粒的尺寸就越小. 孕育处理就是通过外加晶核, 使熔体中有效晶核量增加, 从而达到细化晶粒的目的. 非自发形核的形核速率与过冷度存在密切关系. 过冷度较小时, 需要的形核功高, 形核速率小; 当过冷度增加时, 形核速

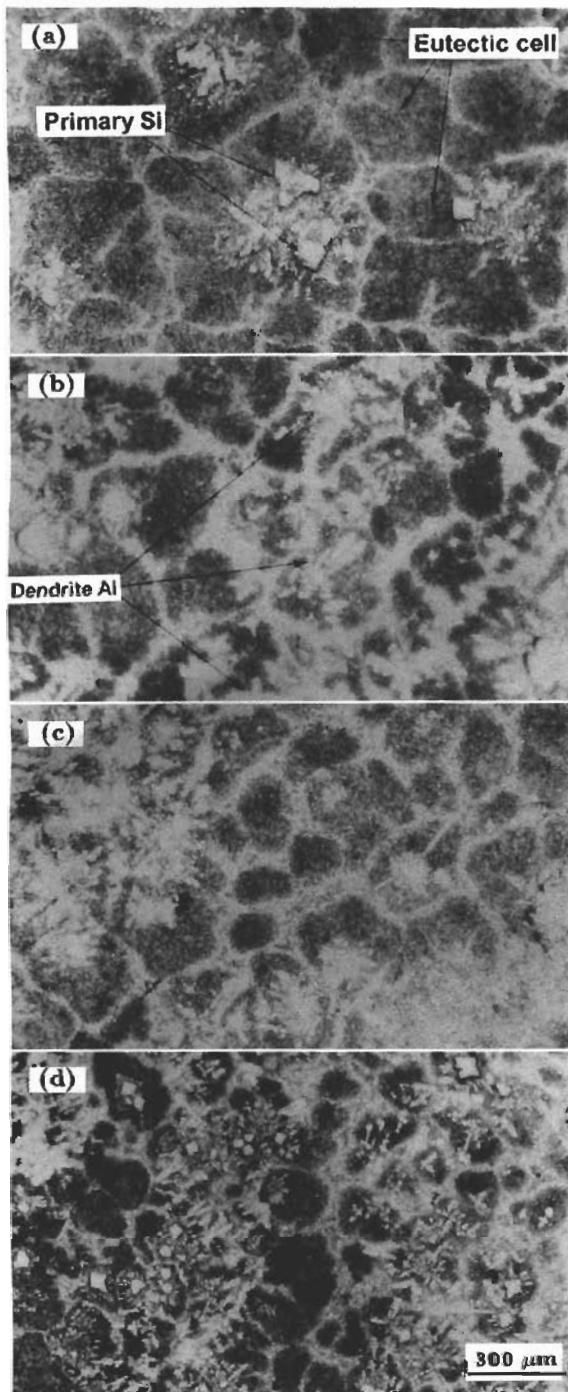


图 1 Al-15.5%Si 合金中加入不同 Sr 量时共晶团的形貌 (金属型铸造)

Fig.1 Morphologies of the eutectic cells in Al-15.5%Si alloys with Sr contents of 0.012% (a), 0.021% (b), 0.042% (c) and 0.065% (d) (metal mold casting)

率随之增大, 单位体积熔体中单位时间内形成的晶核数目增加。

大量的研究表明, Sr 对 Al-Si 合金共晶过冷度 ΔT_E 产生较大的影响, 如图 3 所示。Al-Si 合金中加入 Sr, 共晶反应温度降低, 在冷却曲线上表现为共晶平台下降。随

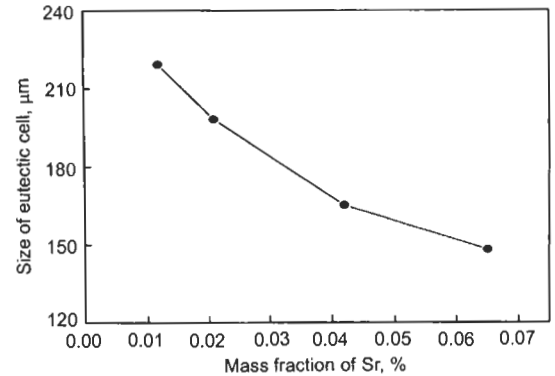


图 2 Al-15.5%Si 合金中 Sr 量对共晶团尺寸影响的统计结果 (金属型铸造)

Fig.2 Effect of Sr content on the size of eutectic cells in Al-15.5%Si alloy (metal mold casting)

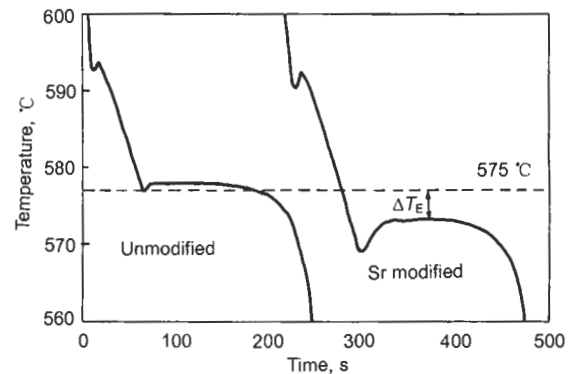


图 3 未变质和 Sr 变质 Al-10%Si 合金的冷却曲线^[14]

Fig.3 Cooling curves of Al-10%Si alloy under modified and unmodified conditions^[14]

合金中 Sr 量的增加, 共晶过冷度 ΔT_E 增大^[3,18,19], 更重要的是 Sr 的加入导致共晶体的形核温度降低^[14], 也就是说形核过冷度增大。因而随合金中 Sr 量增加, 共晶体形核的驱动力增大, 共晶体形核速率提高, 则单位体积熔体在单位时间内形成的共晶体晶核数量增加, 共晶体长大受抑制, 因而共晶团尺寸减小。

图 4a 为 0.012%Sr 变质的合金砂型冷却条件下的共晶团的金相照片, 图 4b 为砂型冷却条件下共晶团大小随合金中 Sr 量的变化情况。对比图 1a 与图 4a 及图 2 与图 4b 可见, 金属型冷却下的共晶团尺寸要比砂型冷却下的共晶团尺寸小得多。因而可以得出, 冷却速度对共晶团尺寸的影响非常显著。冷却速度也是通过改变熔体的过冷度对共晶体形核速率产生影响。金属型凝固的冷却速度大于砂型凝固冷却速度, 因而过冷度大^[20], 所以共晶团尺寸减小。

2.2 B 及 Sr, B 联合作用对共晶团尺寸的影响

图 5 显示了在 Sr 变质的合金中加入不同 B 对共晶团尺寸大小的影响, 图 6 是其定量统计结果。随合金中 B 加入量的增加, 共晶团的尺寸先显著下降, 后下降趋势平

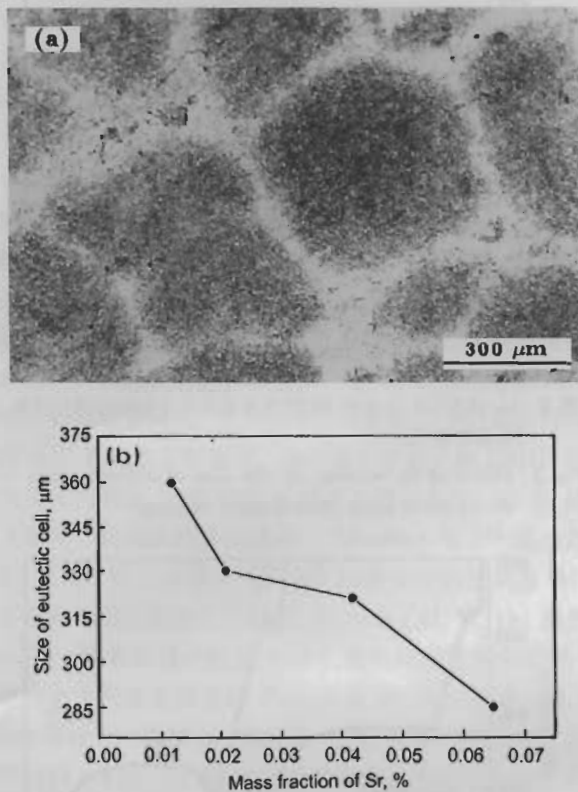


图4 砂型冷却条件下 Sr 变质 Al-15.5%Si 合金中的共晶团

Fig.4 Eutectic cells in Al-15.5%Si alloy modified with Sr and cast by sand mold

- (a) metallograph of the eutectic cells in the alloy with 0.012%Sr
 (b) size of eutectic cells vs Sr content in the alloy

缓. 但当合金中的 B 量增加至 0.06% 时, 由于 B 对 Sr 的毒化作用^[21], 共晶硅呈未变质的状态, 共晶硅交错地长在一起 (如图 5d 所示), 共晶团边界目前难以显示.

在 Sr 变质的 Al-15.5%Si 合金中, 随 B 加入量的增加, 共晶团的尺寸显著下降, 说明 B 对共晶团的形核、生长产生重要的影响. Nogita 等^[22] 通过热分析研究了 B 的加入对亚共晶 Al-Si 合金熔体冷却过程中凝固特征温度的影响, 结果表明 B 对共晶反应温度并没有产生明显的影响. 因此 B 对共晶团形核和生长的影响还需从促进形核的角度进行分析. 在 Sr 变质的合金中加入少量的 B(0.02%) 即可导致共晶团的尺寸显著下降, 且随 B 量的继续增加共晶团的尺寸减少趋于平缓, 说明此时熔体中有效形核基底数量趋于饱和, 继续增加 B 对共晶团的尺寸没有明显的影响. 充分表明 Al-B 中间合金的加入能显著提高熔体中有效形核基底的数目, 即共晶团形核基底的数目. 在 Sr 变质的近共晶 Al-Si 合金中, Al-B 中间合金的加入能有效地细化枝晶团尺寸 (枝晶 α -Al 相)^[23], 而枝晶 α -Al 相和共晶 α -Al 相的晶格参数极为接近, 因此有理由认为 Al-B 中间合金的加入也能有效地增加熔体

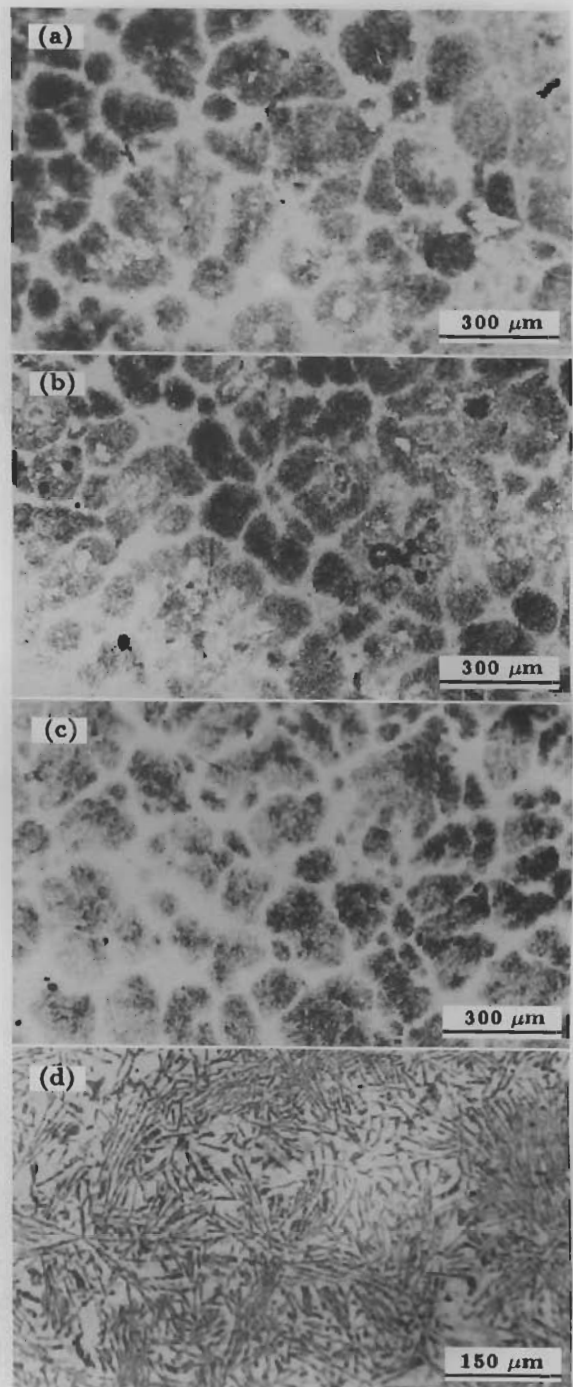


图5 0.042%Sr 变质的 Al-15.5%Si 合金中加入不同 B 量时共晶团 (金属型)

Fig.5 Eutectic cells in Al-15.5%Si-0.042%Sr alloy with B additions of 0.02% (a), 0.03% (b), 0.04% (c) and 0.06% (d) (metal mold casting)

中共晶体中 α -Al 相的形核基底数目, 从而促进共晶团的形核.

Al-Si 共晶体是典型的小面-非小面共晶, 在形核后的长大过程中, 共晶中的两相通过耦合生长模型进行长大, 长大过程中非金属相为领先相^[20], 但在形核过程中

谁是领先形核相到目前为止还没有定论, 因此只要影响共晶两相的形核、生长的因素都有可能对共晶团细化产生影响. 在 Al-Si 合金中, 由于 Si 相是非金属相又是高熔点相, 因此在共晶体形核时首先析出, 因此能够促进共晶硅形核的因素将很有可能对共晶体形核产生影响. 尽管在 AlB_2 颗粒表面发现有 Si 相的存在^[24], 但 AlB_2 相是否可以作为共晶硅形核的基底目前还存在争议^[22]. 为了便于分析 B 的作用, 本研究中在合金未加 Sr 变质情况下单独加 B, 其组织对比见图 7. 在砂型冷却条件下 (200 °C

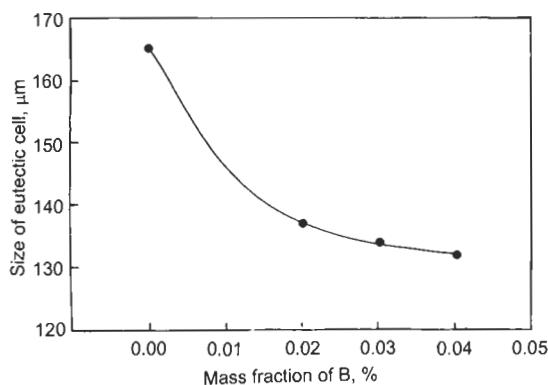


图 6 B 加入量对 0.042%Sr 变质 Al-15.5%Si 共晶团的影响的统计结果 (金属型铸造)

Fig.6 Effect of addition of B on the size of eutectic cells in Al-15.5%Si-0.042%Sr alloy cast by metal mold

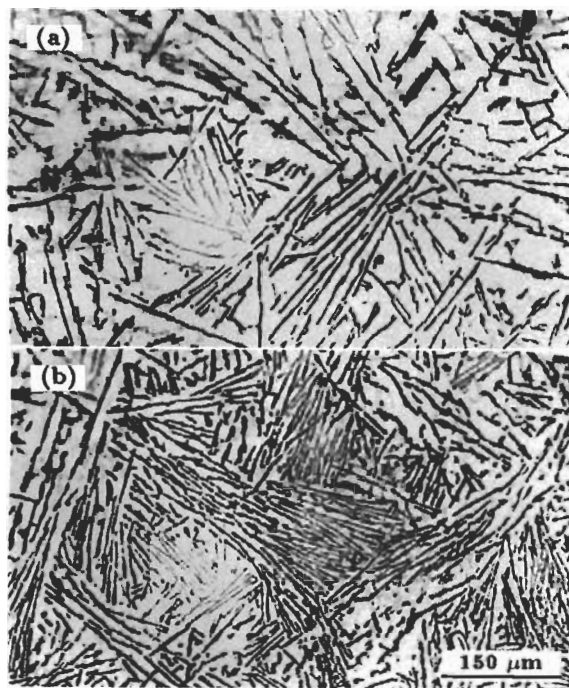


图 7 未变质 Al-15.5%Si 合金中 B 的加入对共晶硅的影响 (砂型铸造)

Fig.7 Eutectic silicon morphologies in unmodified Al-15.5%Si alloy without (a) and with 0.030%B (b) cast by sand mold

预热), 不加 B 的合金中共晶硅呈现粗大的片状, 如图 7a 所示. 但当合金中 B 加入量为 0.03% 时, 共晶硅呈现如图 7b 所示的细长的层片状, 层片间距明显地降低, 表明 B 的存在对共晶硅的形貌产生显著的影响, 这与王丽等^[24]的结果相同. B 对共晶硅形貌的影响与 Sb 变质的结果非常相似, 而 Sb 变质机理则普遍认为是增加共晶硅形核基底的结果^[25]. 但据此认定 AlB_2 相能作为共晶硅形核的基底还缺乏充分的证据. 最可能的解释是 B 的加入促进了共晶体的形核, 从而改变了共晶 Si 相的生长方式, 使得共晶 Si 片变得细长、层片间距降低. 然而单独加 B 时, 由于共晶硅相互交错, 目前还难以清楚地显示此状态下的共晶团边界. 共晶团形核、生长是一个比较复杂的问题, 关于 Sr 和 B 促进共晶团细化机理还有待于继续深入的研究和探讨.

3 结论

(1) Sr 变质的 Al-15.5%Si 合金中, 随 Sr 量的增加, 共晶团的尺寸呈下降的趋势, 冷却速度对共晶团的影响也很显著. 分析认为, 随合金中 Sr 量的增加, 由于共晶过冷度 ΔT_E 增大, 共晶团形核的驱动力增大而促使共晶团细化, 冷却速度主要也是通过影响过冷度对共晶团形核、生长产生影响.

(2) 在 0.042%Sr 变质的 Al-15.5%Si 合金中, 随 B 量的增加, 共晶团的尺寸先显著下降, 后趋于平缓, B 具有显著细化共晶团的能力. 细化机理是随合金中 B 的加入, 共晶团有效形核基底数量增加而促使共晶团细化.

(3) B 对共晶硅产生一定作用, 在未变质的 Al-15.5%合金中单独加 B, 共晶硅由粗大的片状变为细长的层片状, 层片间距明显地降低.

参考文献

- [1] Liao H C, Sun Y, Sun G X. *Foundry*, 2000; 49: 251 (廖恒成, 孙瑜, 孙国雄. 铸造, 2000; 49: 251)
- [2] Liao H C, Sun G X. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 155 (廖恒成, 孙国雄. 金属学报, 2003; 39: 156)
- [3] Lu S Z, Hellawell A. *JOM*, 1995; 47(2): 38
- [4] Lu S Z, Hellawell A. *Metall Trans*, 1987; 18A: 1721
- [5] Huang L Y. *Spec Cast Nonferr Alloy*, 1995; (4): 30 (黄良余. 特种铸造及有色合金, 1995; (4): 30)
- [6] Ho C R, Cantor B. *Mater Sci*, 1995; 30: 1912
- [7] Kori S A, Murty B S, Chakraborty M. *Mater Sci Eng*, 2000; A283: 94
- [8] Kori S A, Murty B S, Chakraborty M. *Mater Sci Eng*, 2000; A280: 58
- [9] Mohanty P S, Gruzleski J E. *Acta Mater*, 1996; 44: 3749
- [10] Dahle A K, Nogita K, Zindel J W, McDonald S D, Hogan L M. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 949
- [11] Nogita K, McDonald S D, Zindel J W, Dahle A K. *Mater Trans*, 2001; 42: 1981
- [12] Nogita K, McDonald S D, Dahle A K. *Philos Mag*, 2004; 84: 1683

- [13] Nogita K, Dahle A K. *Mater Charact*, 2001; 46: 305
- [14] McDonald S D, Nogita K, Dahle A K. *Acta Mater*, 2004; 52: 4273
- [15] Shankar S, Riddle Y W, Makhlof M M. *Acta Mater*, 2004; 52: 4447
- [16] Nogita K, Dahle A K. *Mater Trans*, 2001; 42: 207
- [17] Sun W C, Zhang S R, Hou A Q. *The Behavior of Rare Earth in Aluminum Alloy*. Beijing: Weapon Industry Press, 1993: 59
(孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为. 北京: 兵器工业出版社, 1993: 59)
- [18] Apelian D, Chen J A. *AFS Trans*, 1986; 147: 797
- [19] Heusler L, Schneider W. *J Light Met*, 2002; 2: 17
- [20] Hu H Q. *Principle of Solidification*. Beijing: China Machine Press, 1991: 124
(胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1991: 124)
- [21] Liao H C, Sun G. *Scr Mater*, 2003; 48: 1035
- [22] Nogita K, Dahle A K. *Scr Mater*, 2003; 48: 307
- [23] Liao H C, Sun G X. *Mater Sci Technol*, 2004; 20: 521
- [24] Wang L, Bian X F, Sun Y M. *Chin J Nonferr Met*, 1999; 9: 714
(王丽, 边秀房, 孙益民. 中国有色金属学报, 1999; 9: 714)
- [25] Qi X G, Chen J H, Jiang X B. *Spec Cast Nonferr Alloy*, 2000; (1): 13
(齐效刚, 陈俊华, 江旭彪. 特种铸造及有色合金, 2000; (1): 13)