

文章编号: 1004-0609(2003)02-0353-07

铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 的交互作用^①

廖恒成, 孙国雄

(东南大学 机械工程系, 南京 210018)

摘 要: 采用 X 射线能谱仪和 X-ray Mapping 对反应产物进行分析, 由 Al-Si 合金中不同 Sr, B 含量时枝晶 α 和共晶 Si 形态与大小的变化, 考察了 Sr 与 B 的交互作用。研究发现: Al-1B 中间合金在经 Sr 变质处理的近共晶 Al-Si 合金中具有强的枝晶细化能力, 而 Sr 的存在对 B 的枝晶细化效果起一定的促进作用; 但当合金中 Sr 和 B 含量较高时存在互毒化现象, 这是由于 Sr 与 B 摩尔比接近 3:4 的未知化合物形成时消耗了熔体中大量的 Sr 和 B。Sr-B 化合物的发现为 Sr, B 间互毒化机理提供了直接依据。

关键词: 铝硅合金; 锶; 硼; 互毒化; 交互作用

中图分类号: TG 113.12

文献标识码: A

铸造 Al-Si 合金由于具有优良的成形性(铸造性能)和较好的力学性能而获得了广泛的工业应用。在铸造 Al-Si 合金加入 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^[1~6]。生产实践中, 通常认为近共晶成分的 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, Sr 变质也使枝晶 α 的形态、大小与数量发生显著变化^[7]。在近共晶 Al-Si 合金中加入 Sr, 可促进枝晶柱状化生长, 枝晶呈现为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^[7~11]。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。对于铸造 Al-Si 合金中, 实验研究结果^[12~15]表明: 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。作者的早期研究结果^[16]证实近共晶 Al-Si 合金中 Al-5Ti-1B 中间合金并未显示出晶粒细化作用, 而且发现还对 Sr 的变质效果产生严重的“毒化”作用。在本研究中选用 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 的交互作用是必要的。

1 实验

实验合金的熔制是在 3 kW 石墨坩埚电阻炉中进行的。实验合金的成分为 Al-11.6% 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 含量和 B 含量是根据经电感耦合等离子直读光谱仪多次测定的平均收得率乘以实际加入量计算得到, 结果见表 1。合金液于 720 °C 左右浇入直径为 12 mm, 高为 30 mm 的柱状试棒模中(铸铁型, 预热温度为 250 °C)。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) 进行组织观察。用 SEM 所配置的能谱仪对组织进行成分分析和元素面扫描分析。

表 1 实验合金中 Sr 和 B 的含量

Table 1 Contents of Sr and B in experimental alloys

Heat number	$w(\text{Sr})/\%$	$w(\text{B})/\%$
1	0.030	0.012
2	0.030	0.020
3	0.030	0.028
4	0.030	0.028
5	0.030	0.036
6	0.030	0.048
7	-	0.028
8	0.015	0.028
9	0.020	0.028
10	0.025	0.028
11	0.030	0.028
12	0.040	0.028
13	0.040	0.040

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971007)

收稿日期: 2002-04-16 修订日期: 2002-08-06

作者简介: 廖恒成(1974-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 廖恒成, 副教授, 博士, 南京市回牌楼 2 号, 210008; 电话: +86-025-3792451; 传真: 025-3791414;

E-mail: hengchengliao@seu.edu.cn

2 结果与分析

从枝晶 α 和共晶 Si 的形态与大小两方面考察了 Al-11.6%Si 合金中 B 与 Sr 的交互作用。

2.1 固定合金中的 Sr 含量

图 1 显示了固定合金中 Sr 含量时 B 含量对枝晶 α 形态与大小的影响。当合金中 B 含量为 0.012% 时, 同未加 Al-B 中间合金相比, 枝晶 α 形态与大小发生显著变化, 细长的、分枝高度发达的柱状枝晶群消失, 转变为生长位向任意的等轴晶和

少量尺寸已大大细化的柱状晶(见图 1(a), 1(b))。尽管此时的等轴晶的分枝仍较发达, 但等轴化倾向相当明显, 而且枝晶尺寸大幅度减小。随着合金中 B 含量增多, 枝晶进一步等轴化, 形态更加密实, 同时枝晶尺寸更加细小。这充分显示出 Al-B 中间合金强的枝晶细化效应。当合金中 B 含量为 0.028% 和 0.036% 时, 枝晶组织较理想, 形态密实、尺寸细小而均匀(见图 1(d), 1(e))。进一步增加合金中 B 含量时(达 0.048%), 反而导致枝晶形态的恶化(图 1(f)), 表现为枝晶分枝增多、形态不密实而且枝晶尺寸显著增大。从图 1 还可看出, 随着合金中 B 含量增加, 枝晶 α 相的数量降低。B 的加入对 Sr 变质

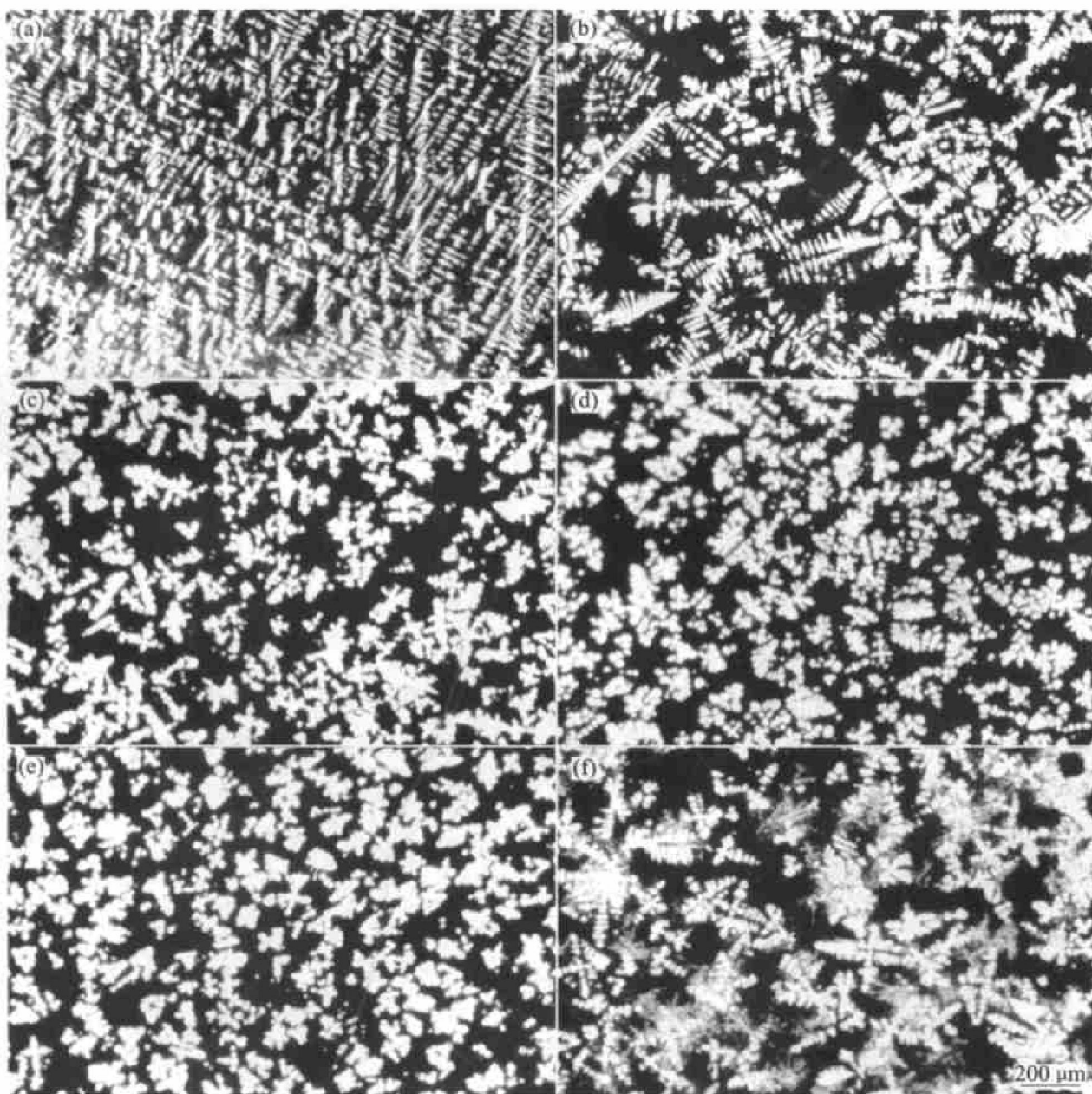


图 1 合金中 B 含量对枝晶 α 的影响

Fig. 1 Effects of B content on dendrite α in Al-11.6%Si-0.030%Sr alloy

(a) —0; (b) —0.012% B; (c) —0.020% B; (d) —0.028% B; (e) —0.036% B; (f) —0.048% B

的 Al-11.6%Si-0.4%Mg 合金中枝晶 α 数量的影响详见文献[17]。图2表明当合金中 B 含量增加到 0.048% 时, 共晶 Si 纤维的尺寸增大, 而且大范围出现较粗大的片状共晶 Si。上述组织的这种变化说明: 在 Sr 变质处理的近共晶 Al-Si 合金中, Al-B 中间合金具有强的枝晶细化能力; 当合金中 B 含量增加到一定量时, Al-B 中间合金的枝晶细化效果反而被削弱, 同时 Sr 的变质效果也受到了削弱, 即 Sr 与 B 间发生互毒化行为。

2.2 固定合金中 B 含量

图3显示了固定合金中 B 含量时枝晶 α 随合金中 Sr 含量的变化。可以看出, 合金中 Sr 含量的多少对枝晶 α 的形态与大小有显著的影响, B 与 Sr 间交互作用会导致互毒化。当合金中不加 Sr 或只含有少量 Sr (0.015%) 时, 枝晶 α 都是等轴晶, 尺寸细小 (见图 3(a), 3(b))。当合金中 Sr 量为 0.025% (图 3(c)) 和 0.030% (图 1(d)) 时, 组织处于较理想状态, 共晶 Si 处于完全变质状态, 纤维细小而均匀; 同时枝晶形态密实、尺寸细小而均匀。这种组织所决定的力学性能预计能达到高的性能指标。对 Al-11.6%Si-0.4%Mg 合金进行枝晶细化和共晶 Si 变质联合熔体处理 (0.030% Sr + 0.036% B), 测定的力学性能结果证实了这一点, 铸态下抗拉强度和伸延率可分别达到 280.1 MPa 和 10.96%, 经 T6 热处理后分别达到 345.3 MPa 和 14.79%。当进一步增加合金中 Sr 量 (0.040%), 枝晶 α 的形态与大小则发生变化, 表现为枝晶分枝增多, 形态密实度降低, 枝晶尺寸增大。这说明 Al-B 中间合金的枝晶细化作用

受到了 Sr 的毒化。在 0.040% Sr 变质基础上, 增加合金中的 B 含量到 0.040%, 所得的结果与期望相反, 不仅枝晶 α 的形态没有得到改善, 反而 Sr 的变质效应受到了严重毒化, 共晶 Si 转变成片状 (如图 4 所示)。

2.3 “互毒化”机理分析

从前述的组织观察结果来看, 当合金中 Sr、B 含量较高时, Sr 对共晶 Si 的变质作用和 B 对枝晶 α 的细化作用同时受到了毒化。为了探究产生互毒化的原因, 对组织中出现的颗粒相进行了 X 射线能谱和 X-ray mapping 分析。

当合金中 Sr、B 含量高时, Sr 与 B 发生反应, 在组织中观察到颗粒相存在。图 5(a) 所示为 Al-11.6%Si-0.040%Sr-0.028%B 合金的显微组织。在共晶区和枝晶内存在尺寸较大的颗粒相, 有的数个颗粒团聚在一起。对其中一个尺寸较大的颗粒进行能谱化学成分分析, 结果见表 2。图 6 所示为 Al-11.6%Si-0.040%Sr-0.040%B 合金中的 3 个近似球形颗粒的 X-ray mapping 分析。结果显示颗粒内富 B, Sr 和 Si, 贫 Al 和 Mg。比较能谱化学成分分析与 X-ray mapping 分析结果, 发现二者存在一些差异, 主要表现在 Si 元素上。一般而言, 由于能谱仪电子束聚焦能力的局限性, 能谱成分分析所得到的 Al 含量高于颗粒中实际 Al 含量。对于 Si 元素, X-ray mapping 分析显示颗粒内富含大量 Si, 但能谱化学成分分析显示只含有少量的 Si。这可从能谱图得到解释。Sr 和 Si 的谱峰位置非常靠近, Sr 的 L_{α} 线范围为 1.67~1.95 keV, 而 Si 的 K_{α} 线范围

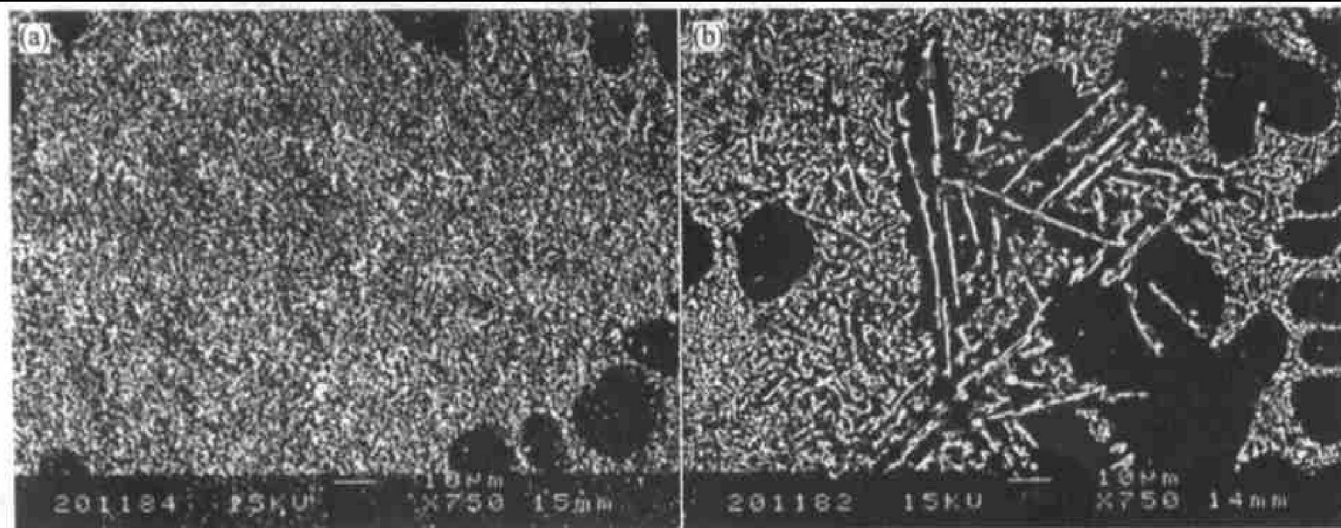


图2 合金中 B 含量对共晶 Si 的影响

Fig. 2 Effects of B content on morphology and size of eutectic silicon in Al-11.6%Si-0.030%Sr alloy

(a) —0.028% B; (b) —0.048% B

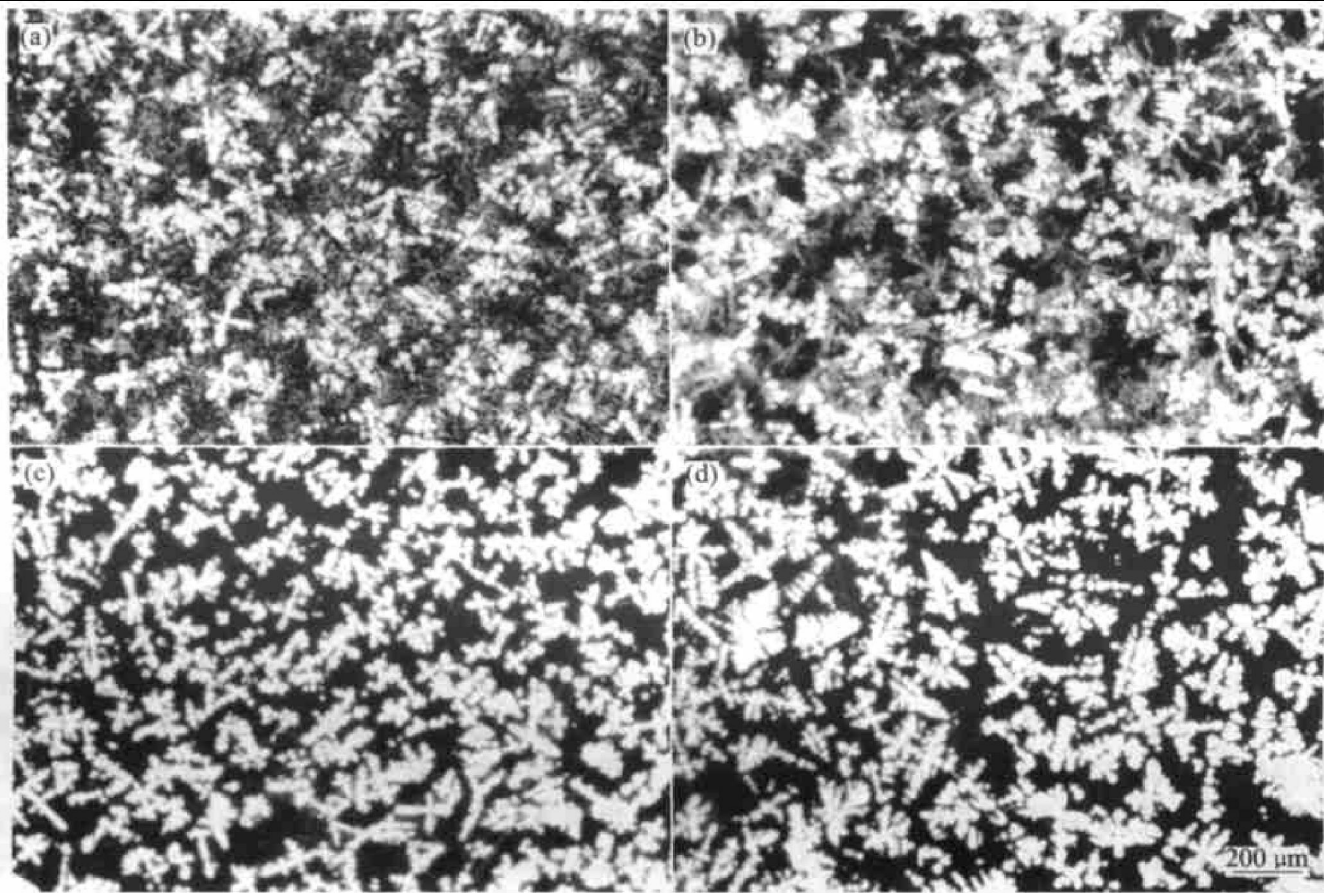


图 3 合金中 Sr 含量对枝晶 α 的影响

Fig. 3 Effects of Sr content on dendrite α in Al-11.6% Si-0.028% B alloy

(a) —0; (b) —0.015% Sr; (c) —0.025% Sr; (d) —0.040% Sr

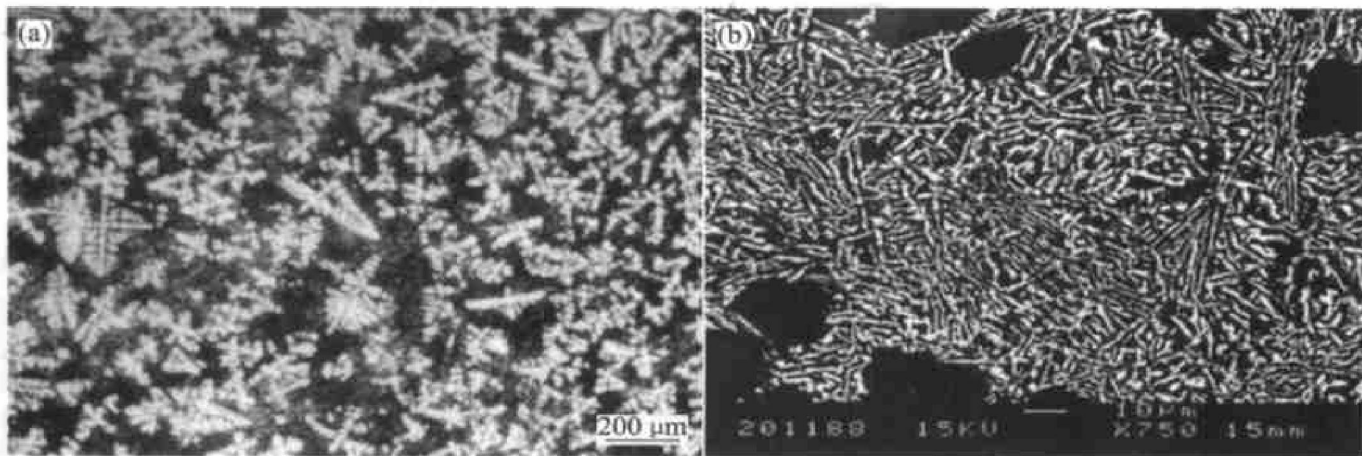


图 4 合金中 Sr 和 B 含量都为 0.040% 时的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Al-11.6% Si-0.040% Sr-0.040% B alloy

(a) —Dendritic α ; (b) —Eutectic silicon

为 1.60~1.88 keV, 二者之间存在大范围的重叠^[7]。在 X-ray mapping 采集信号时可能将 Sr 的信号归于 Si 的信号中。而从能谱峰的形状来看, 这是一个典型的高斯峰, Sr L_{α_1} 线位于峰的正中心, 而 Si K_{α_1} 和 Sr L_{β_1} 线分别位于该峰的 2 个侧坡上。因而能谱化学成分分析中对 Sr 和 Si 的分析结果是可信的。

通过 X 射线能谱和 X-ray mapping 分析, 可以认为图 5 和图 6 中的颗粒相是 B 与 Sr 形成的化合物, 其中溶解有少量的 Al 和 Si, Sr 与 B 摩尔比接近 3:4。在 B-Sr 二元相图中存在一个化学式为 SrB_6 的金属间化合物。因而在 Al-Si 合金熔体中 Sr 与 B 相互富集形成化合物是可能的。然而在熔体中 Sr 与 B

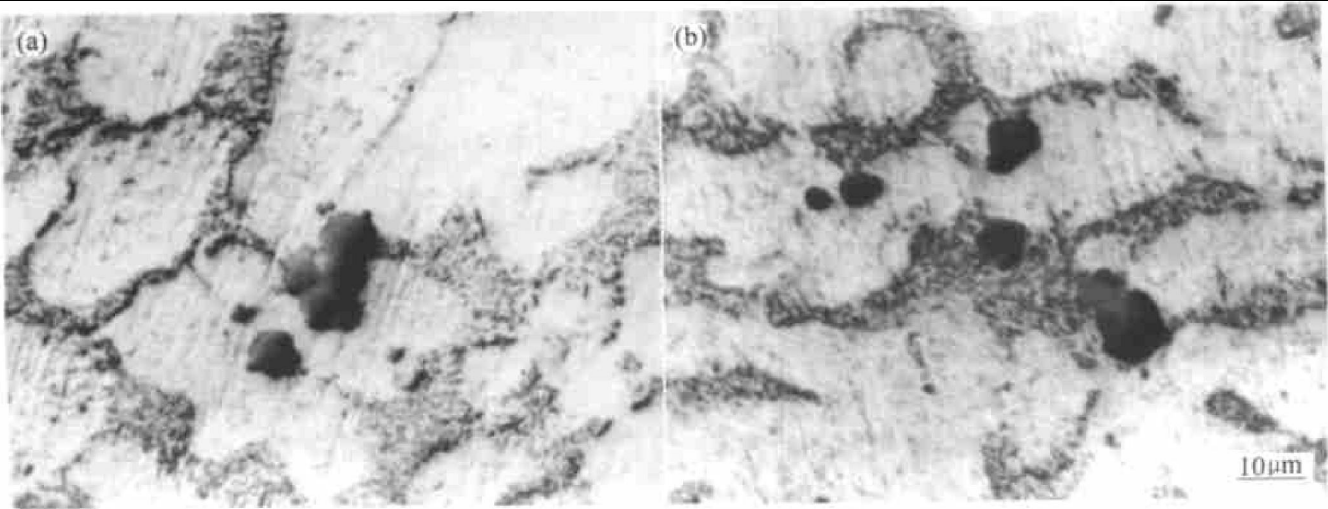


图 5 Al-11.6% Si 合金组织中的颗粒相

Fig. 5 Particles in Al-11.6% Si alloys

(a) -0.040% Sr+ 0.028% B; (b) -0.040% Sr+ 0.040% B

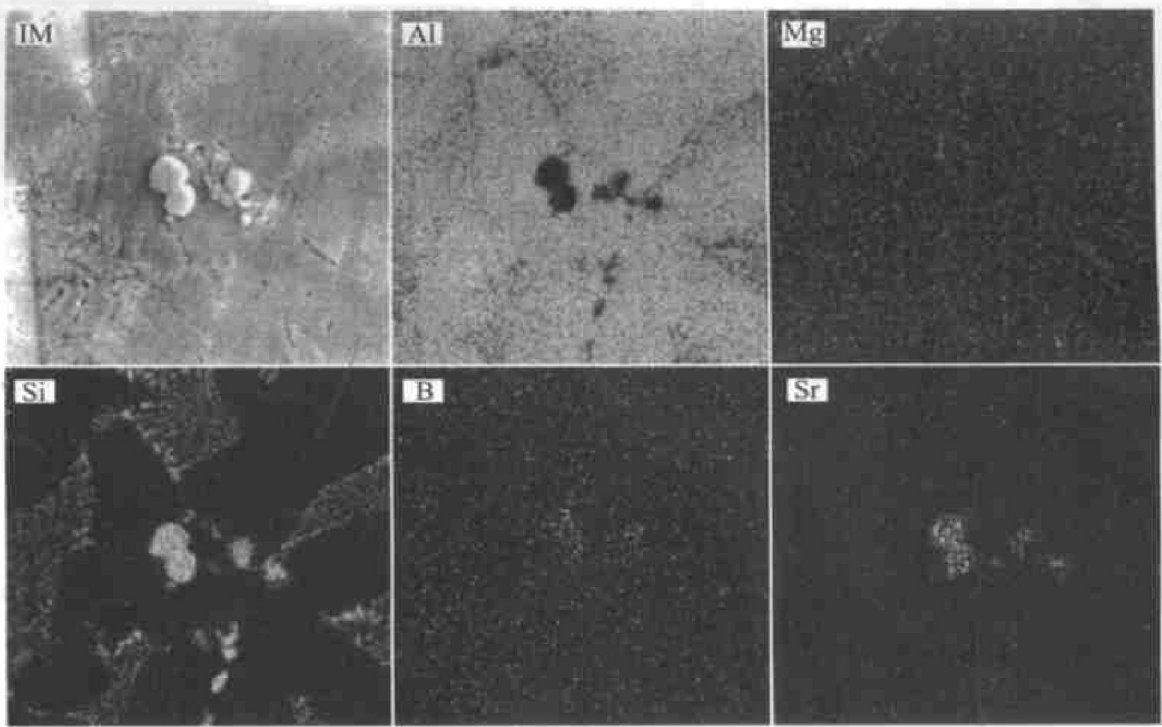


图 6 枝晶内颗粒相的 X-ray mapping 分析

Fig. 6 X-ray mapping of particles in Al-11.6% Si-0.040% Sr-0.040% B alloy

表 2 图 5 所示颗粒的能谱成分分析结果

Table 2 Energy-dispersive X-ray tracing and analysis result of particle phase showed in Fig. 5

Content	B	Al	Si	Sr
w / %	12.17	16.43	2.88	68.52
x / %	42.98	23.25	3.91	29.85

发生反应受到溶质浓度的限制。当熔体中 Sr 和 B 的溶质浓度低于某个量值时, 反应不能进行或难以进行, 因而显示不出二者间的互毒化效应。当 Sr 和 B 的溶质浓度达到某个值后, 反应得以进行, 形成

Sr 与 B 摩尔比接近 3: 4 的化合物颗粒相。这种化合物形成时消耗了大量的 Sr 和 B, 使熔体中 Sr 和 B 的有效含量大大降低, 导致 Sr, B 间互毒化。对组织中发现的颗粒相进行的 X 射线能谱和 X-ray mapping 分析为互毒化机理提供了直接依据。

3 结论

1) 固定合金中 Sr 含量, 加入 Al-1B 中间合金会使 Al-11.6% Si 合金中枝晶从细长的柱状晶转变为等轴晶。随着合金中 B 含量增加, 枝晶 α 尺寸减

小、形态更密实。Al-1B 中间合金在经 Sr 变质处理的近共晶 Al-Si 合金中具有强的枝晶细化能力。但当合金中 B 含量超过一定范围后, 枝晶 α 形态发生恶化并使共晶 Si 从纤维状转变成片状。

2) 固定合金中 B 含量, Sr 的加入对枝晶 α 的细化起一定的促进作用, 表现为尺寸更细小、形态更密实。但当合金中 Sr 含量超过一定值后, 同样导致枝晶形态恶化及共晶 Si 从纤维状转变成粗片状。

3) 当合金中 Sr, B 含量高时, 将形成 Sr 与 B 摩尔比接近 3:4 的未知化合物颗粒相。这种颗粒尺寸较大, 大多存在于共晶区。这种颗粒相的形成消耗了大量的 Sr 和 B, 使熔体中 Sr, B 的有效含量大大降低, 导致 Sr 和 B 间互毒化。

REFERENCES

- [1] Kulunk B, Zulian D J. Applications for the strontium treatment of wrought and die-cast Al[J]. JOM, 1996, 48(10): 60-63.
- [2] Mahmoud H F, Toshiro K. Mechanical properties of modified and nonmodified eutectic Al-Si alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1994, 44(1): 28-34.
- [3] Yilmaz F, Atasoy O A, Elliott R. Growth structures in aluminum-silicon alloys(II): the influence of strontium[J]. Journal of Crystal Growth, 1992, 118(3-4): 377-384.
- [4] Djurdjevic M, Jiang H, Sokolowski J. On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis[J]. Materials Characterization, 2001, 46(1): 31-38.
- [5] YIE Shan-noon, LEE Sheng-long, LIN Yu-huan, et al. Mechanical properties of Al-11% Si casting alloys containing trace Be and Sr[J]. Mater Trans, JIM, 1999, 40(4): 294-300.
- [6] Dong J X, Karnezis P A, Durrant G, et al. Effect of Sr and Fe additions on the microstructure and mechanical properties of a direct squeeze cast Al-7Si-0.3Mg alloy[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30(A): 1341-1356.
- [7] 廖恒成. 近共晶 Al-Si 合金组织细化与力学性能的研究[D]. 南京: 东南大学, 2000.
LIAO Heng-cheng. Investigations on microstructure refinement and mechanical properties of near eutectic Al-Si alloys[D]. Nanjing: Southeast University, 2000.
- [8] 廖恒成, 丁毅, 孙国雄. Sr 对近共晶 Al-Si 合金中 α 枝晶生长行为的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(3): 245-249.
LIAO Heng-cheng, DING Yi, SUN Guo-xiong. Effect of strontium on growth of a dendrite in near-eutectic Al-Si alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(3): 245-249.
- [9] LIAO Heng-cheng, DING Yi, SUN Guo-xiong. Correlation between mechanical properties and amount of dendritic α (Al) phase in as-cast near-eutectic Al-11.6% Si alloys modified with strontium[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A335: 62-66.
- [10] 廖恒成, 丁毅, 孙国雄. Sr 变质近共晶 Al-Si 合金力学性能与枝晶 α 数量之间的相关性[J]. 铸造, 2002, 51(3): 148-152.
LIAO Heng-cheng, DING Yi, SUN Guo-xiong. Correlation between mechanical property and amount of dendrite α phase in near-eutectic Al-Si alloys modified with strontium[J]. Foundry, 2002, 51(3): 148-152.
- [11] LIAO Heng-cheng, DING Yi, SUN Guo-xiong. Effect of strontium on the crystallization of Mg₂Si phase in Al-Si-Mg casting alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 409-413.
- [12] Lu H T, Wang L C, Kung S K. Grain refining in A356 Al-alloys[J]. J Chinese Foundryman's Association, 1981, 29(1): 10-18.
- [13] Sigworth G K, Guzowski M M. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. AFS Trans, 1985, 93: 907-912.
- [14] Apelian D, Cheng J A. Al-Si processing variables: effect on grain refinement and modification[J]. AFS Trans, 1986, 94: 797-808.
- [15] Sritharan T, Li H. Influence of Ti to B ratio on the ability to grain refine Al-Si alloy[J]. J Mater Sci Tech, 1997, 63(1-3): 585-580.
- [16] 廖恒成, 孙瑜, 孙国雄, 等. Al-5Ti-1B 对 Sr 变质 Al-13.0% Si 合金组织影响的研究[J]. 铸造, 2000, 49(5): 251-256.
LIAO Heng-cheng, SUN Yu, SUN Guo-xiong, et al. Investigation on the effect of Al-5Ti-1B master alloy on the microstructure of Al-13.0% Si alloy modified with strontium[J]. Foundry, 2000, 49(5): 251-256.

Interaction between Sr and B in Al-Si casting alloys

LIAO Heng-cheng, SUN Guo-xiong

(Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210018, China)

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 using energy-dispersive X-ray tracing and X-ray mapping. It is found that Al-1B master alloy has a strong power of dendrite refinement in near-eutectic Al-Si casting alloys modified with strontium and strontium enhances the dendrite refinement of boron. But, there is a mutual poisoning phenomenon between Sr and B when the Sr and B contents in alloys are excessive. It could be interpreted by the discovery of a compound in which the mole ratio of Sr to B is close to 3:4. The formation of this compound consumes a great deal of Sr and B in melts. The observation of the Sr-B compounds affords a direct evidence for the mechanism of the mutual poisoning between Sr and B.

Key words: Al-Si alloy; strontium; boron; mutual poisoning; interaction

(编辑 陈爱华)