

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0714- 05

# 硼对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用<sup>①</sup>

王 丽 边秀房 孙益民

(山东工业大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

**摘 要:** 利用 DSC, SEM 和 X 射线衍射等手段, 分析了硼对纯铝及亚共晶 Al-Si 合金的细化作用。发现在纯铝中,  $AlB_2$  分布在铝的晶界上, 无细化作用; 而在 Al-Si 合金中,  $AlB_2$  具有细化  $\alpha(Al)$  晶粒的性能。分析认为, 在 Al-Si 加硼的熔体中,  $AlB_2$  虽不能作  $\alpha(Al)$  的核心, 但它为 Si 的析出提供形核衬底, 随温度的下降,  $\alpha(Al)$  在 Si 相上形核, 达到细化的目的。

**关键词:** 亚共晶 Al-Si 合金; 细化作用; 形核; 衬底

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

亚共晶 Al-Si 合金由于具有良好的铸造性能, 力学性能, 物理性能而广泛应用于航空航天等部门<sup>[1,2]</sup>。从 Cibula<sup>[3,4]</sup> 最早发现硼对铝及其合金的细化作用以来, 文献分别报道了 Al-Ti-B 系<sup>[5]</sup>, Al-Ti-C 系<sup>[6,7]</sup>, Al-Ti-C-B<sup>[8]</sup> 系等中间合金细化剂具有细化作用。对亚共晶 Al-Si 合金的细化处理, 一般都采用 Al-Ti-B 和 Al-B 等中间合金<sup>[9]</sup>。Sigworth<sup>[10]</sup> 采用 Al-4B 中间合金来细化 Al-7Si 合金, 并将其效果与 Al-5Ti-1B 细化效果进行了比较, 发现 Al-4B 细化剂由于引发包晶反应而有比 Al-5Ti-1B 中间合金更好的细化效果。众所周知, 在 Al-B 体系中, 当 B 含量为 0.022%, 在 659.7 °C 时发生共晶反应<sup>[11]</sup> 而非包晶反应。Mohanty 等<sup>[12]</sup> 认为将 Al-B 中间合金加入到亚共晶 Al-Si 熔体中将发生共晶反应而使组织细化, 但作者并没有给出具体的实验依据, 且在硼含量为 0.022% 时发生共晶反应, 不能解释当熔体中硼含量为 0.08% 时, 晶粒尺寸达到最小值<sup>[10]</sup>。

文献[10] 与[12] 只是通过理论推测  $AlB_2$  可能是  $\alpha(Al)$  的核心, 并没有具体的实验数据。由此关于硼对亚共晶 Al-Si 合金的细化机

理需要进一步探讨, 为获得高效的细化剂提供理论依据。

## 1 实验方法

本文旨在探讨硼对  $\alpha(Al)$  的细化作用, 未制成 Al-B 中间合金, 硼以  $KBF_4$  的形式加入到铝熔体中。以工业纯铝, 工业硅(其纯度都为 99.9%) 为原料, 采用  $Al_2O_3$  坩埚和电阻炉加热, 在 760 °C 配制 Al-7Si 合金, 在 850 °C 下向纯铝和 Al-7Si 合金中加入同比例的  $KBF_4$ , 采用空冷和随炉缓冷两种冷却方式。用差示扫描量热计(DSC) 记录缓冷试样在降温过程中的相变温度, 用光学显微镜和扫描电镜对试样的微观结构及相结构进行观察和分析, 用 X 射线衍射仪来分析试样的相组成。

## 2 实验结果

图 1 所示为 Al-7Si 合金加硼前后两试样降温过程的 DSC 曲线。从 DSC 曲线结果可知, Al-7Si 合金加硼后其起始结晶温度比未加硼的

① 国家自然科学基金(5964706) 和山东省自然科学(Y96F05087) 资助项目

收稿日期: 1998- 12- 10; 修回日期: 1999- 03- 08

王 丽(1973- ), 女, 博士研究生

高 3 °C。这与 Sigworth<sup>[10]</sup> 的观察结果相一致, 但并未发现 Mohanty<sup>[12]</sup> 所提出的液相线上方的共晶反应。

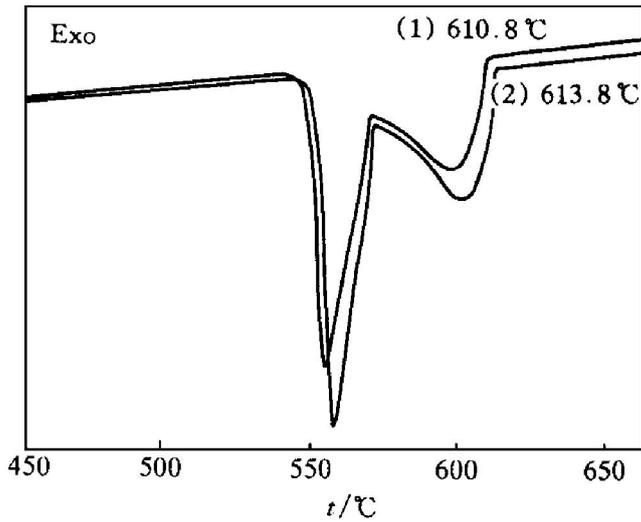


图 1 缓冷试样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of slow cooling sample

(a) —Al7Si alloys; (b) —Al7Si added boron alloys

Al7Si 合金加硼前后试样的显微组织如图 2 所示, 可见, 未细化的  $\alpha(\text{Al})$  呈粗大的树枝晶; 加入硼以后, 树枝晶转变为等轴晶, 这表明硼能细化 Al7Si 合金。

对 Al7Si 加硼后的缓冷试样作了结晶核心的观察, 如图 3 所示。作为  $\alpha(\text{Al})$  结晶核心的是十四面体化合物且被一层花瓣状物质覆盖着。图 4 为对该花瓣状物质进行硅元素的线扫描结果, 确定其为硅元素。

Al7Si 加硼试样的 X 射线衍射分析表明, 该十四面体化合物为  $\text{AlB}_2$  (图 5)。由此可见  $\text{AlB}_2$  和 Si 组成的复合相在  $\alpha(\text{Al})$  的结晶过程中起到了异质核心的作用。图 6 为纯铝加硼后的缓冷试样。十四面体化合物  $\text{AlB}_2$  均匀地分布在  $\alpha(\text{Al})$  的晶界上, 说明  $\text{AlB}_2$  不能作为纯铝的形核核心。

### 3 讨论

$\text{KBF}_4$  加入到 AlSi 熔体中后, 将发生如下化学反应:  $2\text{KBF}_4 + 3\text{Al} = \text{AlB}_2 + 2\text{KAlF}_4$ , 反应

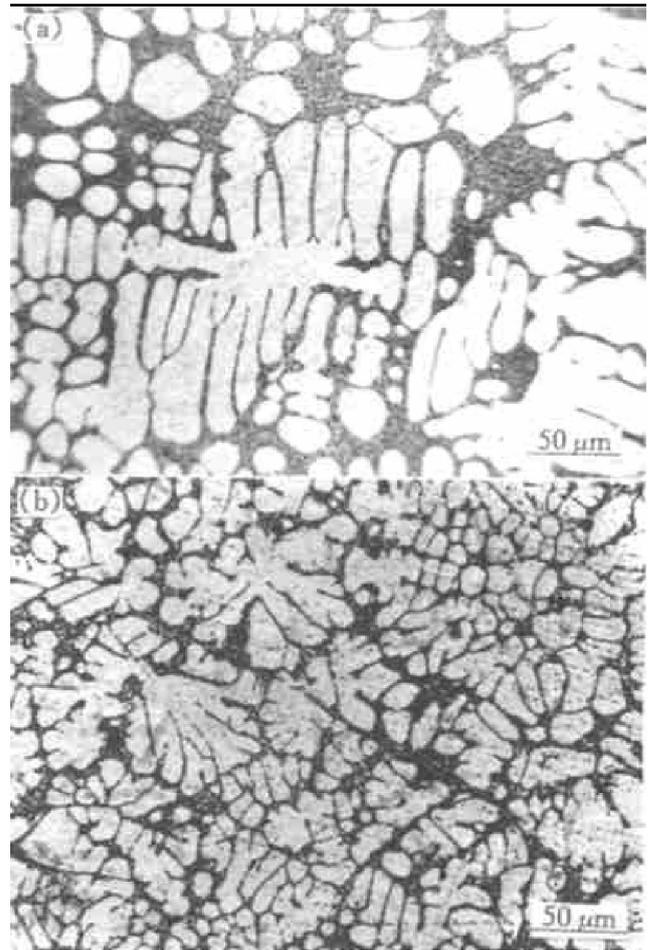


图 2 Al7Si 加硼前后试样的显微组织

Fig. 2 Comparison of samples microstructure

(a) —Al7Si; (b) —Al7Si added boron

形成的  $\text{AlB}_2$  相有细化晶粒的作用; AlB 中间合金中起细化作用的主要是  $\text{AlB}_2$  相。加入 AlB 中间合金与直接加入  $\text{KBF}_4$ , 对 AlSi 合金的细化效果是一致的。 $\text{AlB}_2$  不能作为纯铝结晶时的核心,  $\text{AlB}_2$  被推到铝的晶界表明  $\text{AlB}_2$  与  $\alpha(\text{Al})$  界面存在高的界面能, 但在 Al7Si 合金中  $\text{AlB}_2$  却能细化  $\alpha(\text{Al})$ , 此现象与采用 Al5Ti1B 中间合金细化 Al7Si 合金相似。Al5Ti1B 中间合金加入到 Al7Si 熔体中后, 合金中的  $\text{TiB}_2$  不能作为  $\alpha(\text{Al})$  的核心, 但在  $\text{TiB}_2$  周围易形成一富硼薄层, 随温度下降, 该富硼层通过发生包晶反应来细化  $\alpha(\text{Al})$ 。这相当于二传形核, 即 A, B 及 C 三相, A 不能作为 C 的形核核心, 但却能作 B 的核心, B 吸附在 A 上生长, 而 B 与 C 有相似的结构或能发生某种反应使得 A 与 B 复合成为 C 的形核核心。这种现

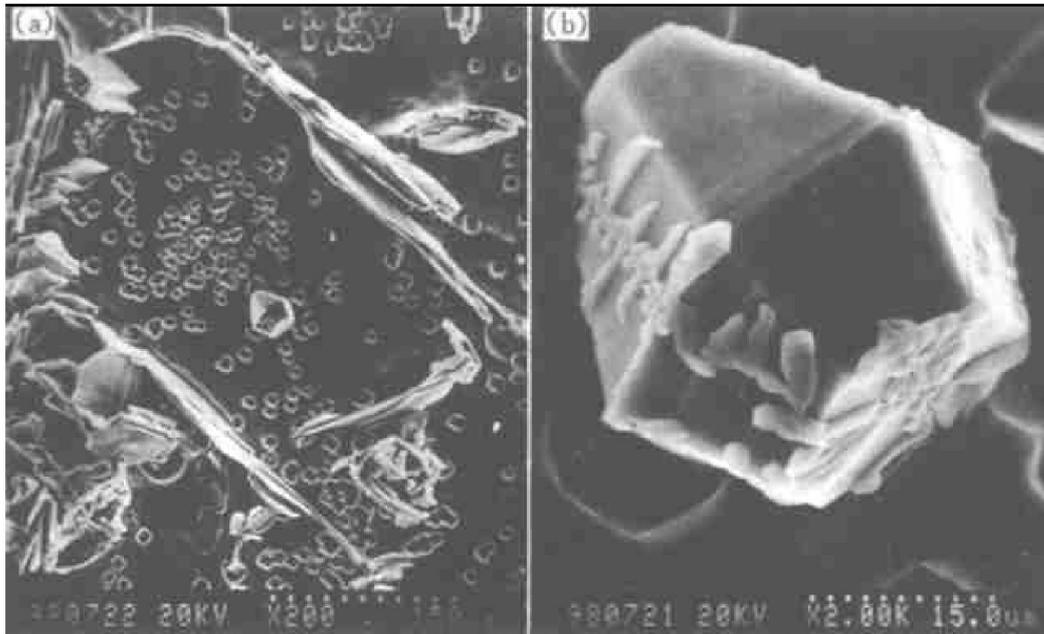


图3 α(Al)的结晶核心

Fig. 3 Nucleus of α(Al)

(a) —Position of nucleus; (b) —Magnified nucleus

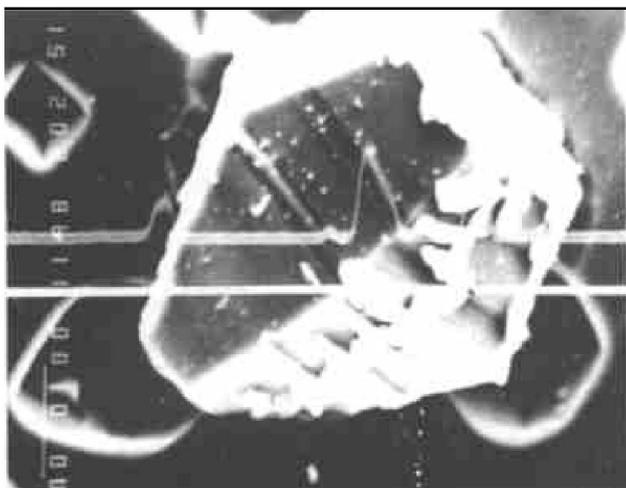


图4 结晶核心中Si元素的K<sub>α</sub>线扫描

Fig. 4 Linear scan of silicon on nucleus

象在其他文献中也有过论述<sup>[13]</sup>。TiB<sub>2</sub>与AlB<sub>2</sub>有着相似的晶格类型,且晶格常数相近,可以认为AlB<sub>2</sub>也不能作为α(Al)的核心。

硼加入到Al-Si熔体中后,首先形成AlB<sub>2</sub>小颗粒。在高于纯铝熔点(660℃)的高温时, Si原子很容易在AlB<sub>2</sub>周围发生偏聚。AlB<sub>2</sub>周围易被部分Si原子包围,形成富硅的原子集团。AlB<sub>2</sub>的密排面(0001)面与Si原子的(111)面存在如下晶体学位相关系:

$$(0001)_{AlB_2} \parallel (111)_{Si};$$

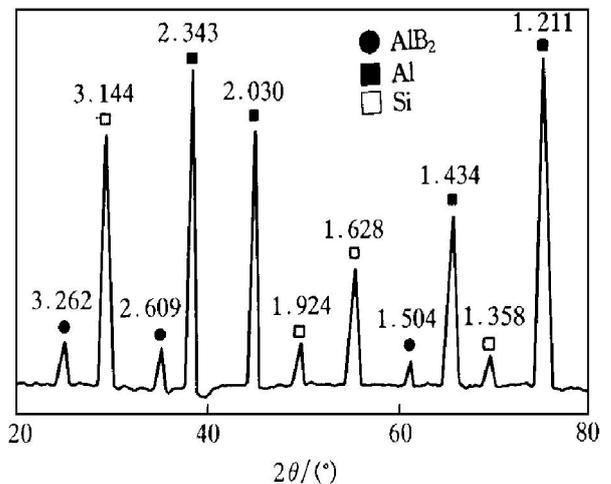


图5 Al-7Si加硼缓冷试样的XRD

Fig. 5 XRD pattern of slow cooling sample

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle \parallel \langle 1\bar{1}2 \rangle \text{ 或 } \langle \bar{1}10 \rangle$$

且AlB<sub>2</sub>(0001)面的面间距与Si原子(111)面的面间距分别为0.3262nm和0.3144nm(见图7),两者非常接近,这就为Si原子在AlB<sub>2</sub>上形核创造了一定的条件。因此尽管两者不存在完全共格关系,但Si原子发生晶格畸变,完全能够在AlB<sub>2</sub>表面上形核,如图8所示。AlB<sub>2</sub>虽不能作为α(Al)的核心,但它为Si的析出提供了形核衬底,液相中存在着析出的Si相,随温度的下降,α(Al)有可能在结晶Si上形核,



图6 纯铝加硼的缓冷试样

Fig. 6 Slow cooling sample of pure aluminum adding boron

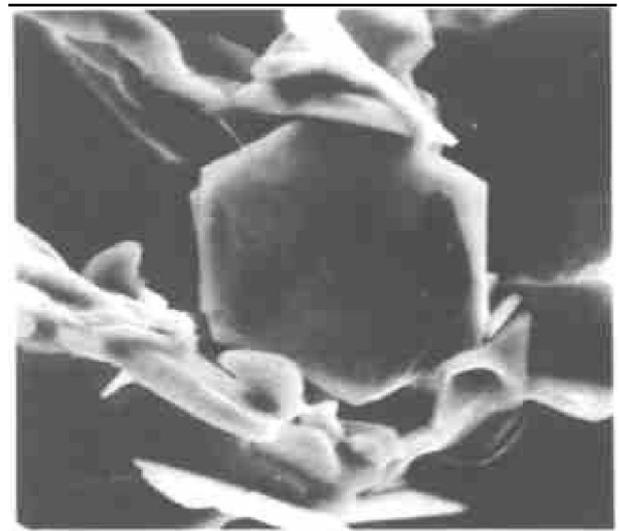


图8 共晶 Si 的形核核心

Fig. 8 Nucleus of eutectic silicon

使  $\alpha(\text{Al})$  得以细化。

(2)  $\text{AlB}_2$  细化  $\alpha(\text{Al})$  的原因在于 Si 原子能够以  $\text{AlB}_2$  为形核核心, 首先从液相中析出。随温度的下降,  $\alpha(\text{Al})$  在 Si 相上形核, 使之得以细化。

### REFERENCES

- 1 ASM Handbook Committee. Melts Handbook, 1973, 2: 90.
- 2 Li Peiyong(李沛勇) and Jia Jun(贾均). Special Casting and Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1997, 2: 36.
- 3 Cibul A. J Inst Metals, 1950- 51, 80: 1.
- 4 McCartney D G. International Materials Reviews, 1989, 34(5): 247.
- 5 Mayes C D, McCartney D G and Tatlock G J. Material Science and Technology, 1993, 9: 97.
- 6 Wang Changming(王昶明) and Feng Qingling(冯庆玲). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(1): 130.
- 7 Jiang Wenhui(姜文辉) and Han Xinglin(韩行霖). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 268.
- 8 Tsugio Hanshimoto and Nobuhiro Miki. Light Metals, (in Japanese), 1993, 43(1): 3.
- 9 Mohanty P S, Samuel F H and Kosto T J. Light

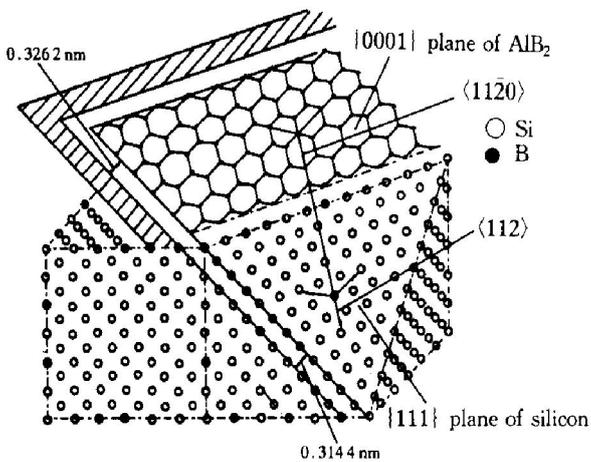


图7  $\text{AlB}_2$  作为 Si 的形核衬底剖面图 (沿 Si 原子的(111)面截开)

Fig. 7 Sectional schematic of  $\text{AlB}_2$  as substrates of silicon

(dissecting along (111) plane of silicon)

达到细化的目的。

## 4 结论

(1) 硼不能细化纯铝,  $\text{AlB}_2$  不能作为纯铝的形核核心; 但硼加入到 Al-7Si 合金中, 能

- Metals, (in Japanese), 1994, 103.
- 10 Sigworth G K and Guzowski M M. AFS Transactions, 1985, 85: 172.
- 11 Sigworth G K. Metall Trans, 1984, A(15A): 223.
- 12 Mohanty P S and Gruzleski J E. Acta Mater, 1996, 44(9): 3749.
- 13 Hulme K F and Mullin J B. Phil Mag, 1959, 4: 1286.

## Refining effect of boron on hypoeutectic Al-Si alloys

Wang Li, Bian Xiufang, Sun Yimin

*College of Materials Science and Engineering,*

*Shandong University of Technology, Ji'nan 250061, P. R. China*

**Abstract:** Refining effect of boron on the hypoeutectic Al-Si alloys and pure aluminum has been studied with SEM and XRD. The results indicate that in pure aluminum  $AlB_2$  segregates on the grain boundary without refining effect; and in Al-7Si alloys  $AlB_2$  compound can refine  $\alpha(Al)$  grains. In Al-Si melt added boron melt, although  $AlB_2$  does not take part directly in the nucleation process, it provides a substrate for nucleation of silicon on which subsequently nucleates  $\alpha(Al)$  with the decrease of temperature.

**Key words:** hypoeutectic Al-Si alloys; refining effect; substrates; nucleation

(编辑 黄劲松)