

冷却速率和锶加入量与共晶硅变质等级相关性

周鹏飞^{1, 2}, 孙 瑜², 陆从相¹

(1. 盐城工业职业技术学院, 江苏盐城 224005; 2. 盐城工学院 材料科学与工程学院, 江苏盐城 224051)

摘要: 通过光学显微镜和扫描电镜考察了冷却速率及Sr加入量对亚共晶Al-Si合金中共晶Si形貌变化的影响。Boltzman方程对共晶Si变质等级关系曲线拟合结果表明: 随着冷却速率提高, 共晶Si完全变质所需要的临界Sr量减少, 共晶Si的变质等级与Sr的加入量高度相关, 相关系数 R^2 大于0.99。可以推断, 在正常铸造条件下, 存在变质阈值。此外, 在低冷却速率和高Sr量的合金中, 出现局部变质不良, 其原因与 Al_2Si_2Sr 形成有关。

关键词: 共晶Si; 冷却速率; 变质等级; 变质阈值

亚共晶铸造Al-Si合金密度小、比强度高, 兼有良好的铸造性能、耐蚀性、可焊性等, 广泛应用于航空、汽车、仪表及机械等工业, 占铝铸件产量的85%~90%^[1-4]。在合金熔体中加入Na、Sr等元素进行变质处理, 可实现共晶Si形貌从“粗大板片状”到“细小纤维状”的转变, 提高Al-Si合金的力学性能, 尤其是塑性。关于共晶Si变质机制存在“抑制形核说”与“改变生长说”, 尚未完全统一, 但一些有意义的相关现象和规律已逐步趋于一致, 特别是近年来取得了一些有意义的重要进展^[2]。Sr变质因其独特的优点, 被广泛应用于工业生产中, 已成为铸造Al-Si合金生产过程中的一个基本工序。由于铸造方法及铸件冷却速度的影响, 实际生产的铸件出现局部变质不良及铸造缺陷(缩松、气孔)等^[5-6]。为此, 本研究基于美国铸造学会(AFS)制定的共晶Si变质等级金相图谱和定量金相分析, 考察冷却速率和Sr加入量对铸造Al-10%Si合金中共晶Si三维及二维形貌的变化过程, 并对其深入分析, 对于生产实践提供一些借鉴。

1 试验材料与方法

试验合金在5 kW坩埚电阻炉中熔制, 主要原料: Al-20wt.%Si与工业纯铝(纯度大于99.5wt.%), 配置Al-10wt.%Si。将配置好的原料放进粘土石墨坩埚, 每炉熔体中约3.0 kg。升温至780 ℃, 合金全部熔化后搅拌并静置1 h, 于740 ℃加入熔体重量0.3wt.% TR-L-CJ型无毒精炼剂, 搅拌、扒渣后, 于730 ℃加入Al-10wt.%Sr中间合金(Sr的加入量分别为 80×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 150×10^{-6} 、 250×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 600×10^{-6}), 轻轻搅拌后, 静置20 min后; 再加入0.2wt.% TR-L-CJ型无毒精炼剂, 搅拌、静置、扒渣, 于720 ℃将合金液浇入底部带有冷铁的倒梯形干砂型试样模中, 如图1所示。距冷铁的距离为75 mm处中心B位置取成分测试试样。对于后三个加入量的样品经ICP成分分析, 合金中Sr含量分别为 178×10^{-6} 、 280×10^{-6} 、 396×10^{-6} 。Sr的吸收率大约在66%~71%。

根据文献[6]中二次枝晶臂间距和Si量分析回归了Al-Si系合金的比例系数和指数, 计算出相应的冷却速率, 如公式1。分析试样取自于图1中A、B、C、D处(距离冷铁的距离分别为: 110 mm、75 mm、40 mm、15 mm), 随机取20个视场, 测量其二次枝晶臂大小, 求其平均值。

$$\lambda_2 = B \cdot V^n \quad (1)$$

作者简介:

周鹏飞(1988-), 男, 博士生, 讲师, 研究方向为高强高韧铸造铝合金。电话: 18861991861, E-mail: zpfjsyc@126.com

通讯作者:

孙瑜, 男, 博士, 教授。电话: 13770088548, E-mail: 947992706@qq.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)04-0426-06

基金项目:

2019 校级创新团队项目(YGYKT-04); 2019 校级自然科学重点项目(ygy1904); 2019 江苏高校“青蓝工程”培养项目。

收稿日期:

2021-09-14 收到初稿,

2021-11-23 收到修订稿。

式中： λ_2 为二次枝晶臂间距； B 为比例系数； n 为指数； V 为冷却速率。对于Al-10wt.%Si合金， $B=47$ ， $n=0.33$ 。经计算得：A、B、C、D处的冷却速率分别为：0.21 °C/s、0.49 °C/s、4.7 °C/s、19.6 °C/s。

金相分析试样用体积分数为0.5%的HF水溶液腐蚀2~3 s。采用OLYMPUS (BX-60M) 金相显微镜和MVC-2000定量金相系统上随机观察并采集20个视场图像，分析共晶Si的特征参数（长度、宽度、周长、面积等）。

共晶Si三维（3-D）形貌，在Sirion场发射扫描电镜观察记录。腐蚀方法：用体积分数为15%~20%的HCl多次侵蚀，经流水轻冲、丙酮溶液及无水乙醇做适当清洗，并吹干。

2 结果与分析

2.1 Sr 加入量对共晶 Si 形貌的影响

图2为不同的Sr加入量下共晶Si的形貌，样品取自梯形试块，距冷铁的距离为75 mm，相应的二次枝晶臂间距 $\lambda_2=(59.6 \pm 5) \mu\text{m}$ （冷却速率为0.49 °C/s）。可以看出，共晶Si形貌的变化分两个阶段，Sr的加入量小于 150×10^{-6} 时，共晶Si处于不完全变质状态，仍旧以板片状特征为主。但随着Sr加入量增加，共晶Si的长度、片间距减小，局部出现弯曲或分叉的特征。当Sr加入量达到 250×10^{-6} （合金中的Sr的实际量为 178×10^{-6} ），共晶Si表现为完全变质的形貌特征，呈细小的颗粒状，对于腐蚀较深的部分，可以观察到纤维状特征（图2d）。从共晶Si形貌的变化过程来看，在一定的冷却速率下，

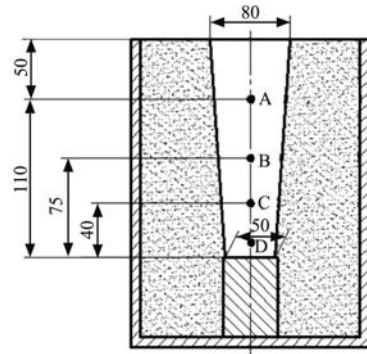


图1 试样模及其尺寸
Fig. 1 Size of mold

熔体中Sr的加入量将影响共晶Si变质等级。加入量较低时（小于 150×10^{-6} ），共晶形貌处于渐变过程，当达到一定量时（ 250×10^{-6} ），进一步增加Sr量，其形貌没有明显改变（如图2d-f）。

2.2 冷却速率对共晶 Si (3-D) 形貌影响

以上结果表明，当Si的加入量达到 250×10^{-6} 时，共晶Si处于完全变质的状态。为此，在不同冷却速率下，观察完全变质的共晶Si三维（3-D）形貌特征，如图3所示。与未变质合金相比，共晶Si形貌发生了显著变化，表面较为光滑，没有明显的棱面特征，均显示出高度发达的纤维状Si枝晶。同时可以看出，在完全变质的状态下，冷却速率对Si枝晶的形貌有一定的影响：在较低的冷却速率下，Si枝晶很难分辨出明显的生长主轴，分枝较为灵活，空间位向变化较大。对于这种无

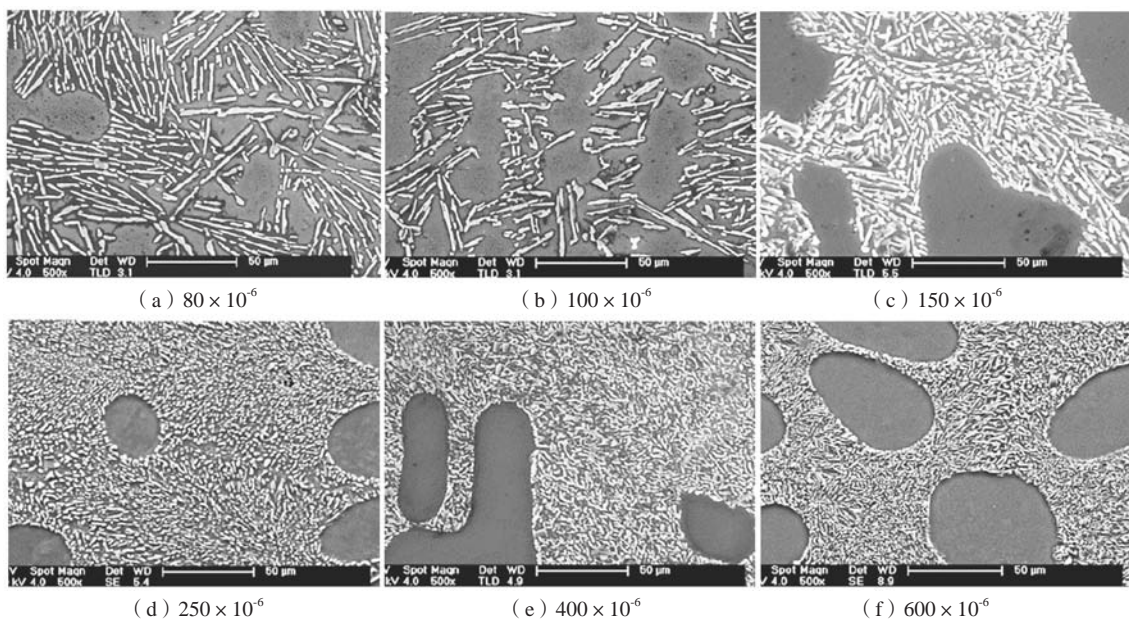


图2 Sr加入量对共晶Si形貌的影响

Fig. 2 Effect of Sr content on morphology of eutectic Si

规则的分枝,很难确定其沿某一合理的或恒定的生长轴生长,如图3a、b所示。随着冷却速率的增加,Si枝晶更加发达、密实,其断面尺寸大大减小;在距冷铁15 mm(冷却速率19.6 °C/s)试样,可以观察到较为挺直的一次Si枝晶主干及较为对称二次分枝,类似非小面晶体的生长方式,如图3d所示。尽管这样特征与热流的导出方向有关,但不能忽视凝固驱动力对共晶Si变质行为的作用。以上观察表明,无论是Sr加入量,还是冷却速率对共晶Si变质等级有着明显的影响。

2.3 Sr 含量和共晶 Si 变质等级相关性分析

Al-Si合金的变质等级的评价一般采用美国铸造学会(AFS)提供的金相图谱(2-D),共分为六个等级^[6]。其中:1级为未变质,共晶Si为粗大的板片状;2~4级为部分变质,共晶Si仍旧为针片状,仅仅尺度上有所减小;5~6级为完全变质,其二维(2-D)形貌接近于近球形,深侵蚀后,可见纤维状特征。郑秋菊等^[7]基于AFS提供的金相图谱,通过图像分析软件测量了共晶Si几何参数与形状因子(Si的长度、宽度、周长、面积、当量直径、长宽比等)。其中,共晶Si的长度与周长能较好地表征共晶Si的变质等级。文献[8-9]进一步分析共晶Si的特征参数与共晶Si变质等级的相关性。结果表明,平均周长与平均面积随变质等级的提高而

下降,符合变质等级的变化趋势,但离散度较高。据此,综合考虑共晶Si的形状及其面积的大小,提出“面积加权的形状因子”与变质等级之间有很好的对应关系,其相关系数 $R^2=0.9999$,且测量计算中抗干扰性好、重复度高。

采用Boltzman方程模型对四种不同冷却速率下,Sr加入量与Al-10%Si合金的共晶Si变质等级关系曲线用origin软件进行拟合。拟合后的表达式如式2,其中各数值如表2所示(注:由于是用origin进行拟合后,其表达式是没有物理意义,因此其参数也就没有实际意义,其中 A_1 、 A_2 是在起始值和终止值附近的数值, X_0 是指数上的参数)。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - X_0)/dx}} + A_2 \quad (2)$$

图4为四种不同冷却速率下,Sr加入量与Al-10%Si

表2 公式2中各数值表
Table 2 Values in formula 2

冷却速率/(°C·s ⁻¹)	A_1	A_2	X_0	dx	R^2
0.21	0.108 6	5.395 3	126.11	37.877	0.993 35
0.49	1.192 0	5.731 8	118.68	26.071	0.993 71
4.70	1.808 8	5.989 5	113.26	22.999	0.995 40
19.6	2.599 7	5.950 2	91.666	22.999	0.997 71

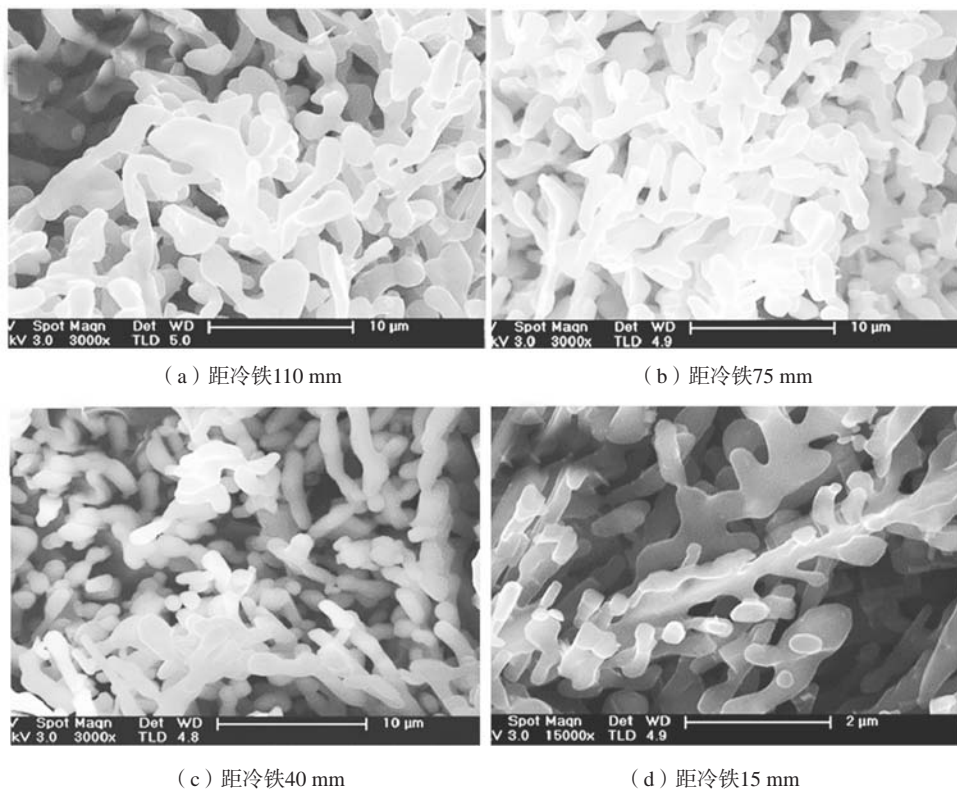


图3 冷却速率对共晶Si形貌的影响(250×10⁶ Sr)

Fig. 3 Effect of cooling rate on morphology of eutectic Si by adding 250×10⁶ Sr

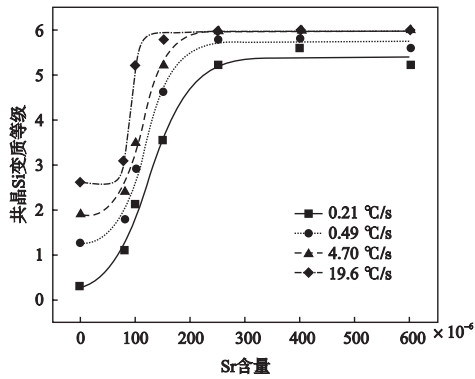


图4 Sr的加入量与共晶Si变质等级关系

Fig. 4 Relationship between the Sr addition and metamorphic grade of eutectic Si

合金的共晶Si变质等级关系，且对其经量化计算数据，进行Boltzman方程拟合，其相应的参数见表2。可以看出：随着冷却速度的增加，共晶Si达到完全变质（5~6级），Sr的加入量显著减小；当Sr加入量达到 250×10^{-6} 时，在目前四种冷却速率下，共晶Si均完全变质。从Boltzman方程拟合的参数来看，在一定的冷却速率下，共晶Si的变质等级与Sr的加入量高度相关，相关系数 R^2 大于0.99。随着冷却速度的提高，共晶Si完全变质需要的Sr加入量显著减小。同时，从方程拟合结果分析，对于共晶Si的变质，存在变质阈值，当达到变质阈值 X_0 后，共晶Si会突然变质，这从图4中共晶Si变质等级突然上升可以得知。

2.4 共晶Si局部变质不良分析

图5为Al-10%Si合金中加入 600×10^{-6} Sr，在较低的冷却速率的样品中所观察到的微观组织特征，图5a、b的样品分别取自距冷铁为75 mm、110 mm处。从图5a可以看出，绝大部分共晶Si比较细密，统计结果达到完全变质组织；但局部区域共晶Si为细片状，长度接近20~30 μm ，显示出局部不完全变质的特征。图5b表现出同样的组织特征，不完全变质的区域更大，片状的共晶Si长度可以达到40 μm 左右（颜色稍浅长针片为富Fe相，见图中箭头所示）。通过对样品不同视场观察，这种不完全变质的组织一般都出现最后凝固的共晶（团）晶粒边界或初生枝晶 α -Al附近。关于Sr、Na等变质元素改变共晶Si生长方式的机制，目前广为接受的是“杂质诱导孪晶机制”，该机制认为，变质元素吸附并聚集在Si的生长界面前沿，在共晶生长中不断封锁共晶Si的原有孪晶台阶，而又不间断促进大量新的凹角孪晶，使共晶Si分枝比未变时要频繁得多。说明在共晶凝固的后期，熔体中的有效Sr量显著减少，导致部分共晶Si变质不良。尽管变质等级统计结果为完全变质

组织，其变质等级在5级以上。显然这种局部变质不良的组织，必定会削弱合金铸态力学性能，尤其是塑性。

针对以上局部变质不良的样品，SEM观察表明，组织中出现一种块状相，相应的二次电子像、背散射电子像及EDAX分析，如图6所示。该块状相位于共晶（团）晶粒边界处，表面凸凹不平，线扫描及EDAX的分析结果表明，该块状相中Sr的含量较高。同样在Sr加入量为0.04%合金中也出现富Sr的块状相，在光学显微镜下观察较为困难，与共晶Si没有太明显的衬度差异，但在0.5%HF水溶液侵蚀后，表面变黑并发生溶解，有时可观察到明显的凹坑。张文达^[10]等研究表明，当熔体中Sr量超过0.025%就会形成粗大的 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ ，并随着Sr量的增加，颗粒的数量显著增加。目前所观察到的局部组织变质不良，可能与该相的形成有关。

Fracchia Elisa^[11]研究了Al-Sr中间合金在Al-Si合金熔体的溶解过程：首先，中间合金中的 Al_4Sr 化合物发生溶解（ $\text{Al}_4\text{Sr} \rightarrow [\text{Al}] + [\text{Sr}]$ ），Sr原子溶解进入合金熔体；与此同时，还发生 $\text{Al}_4\text{Sr} + [\text{Si}] \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 反应，即 Al_4Sr 在溶解过程中，与熔体中Si原子结合，形成 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 金属间化合物。 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 也发生溶解，但其溶解速率较慢，与熔体温度（665~750 $^{\circ}\text{C}$ 可溶解）及Sr量有关。即：存在以下溶解平衡， $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr} \rightleftharpoons [\text{Al}] + [\text{Si}] + [\text{Sr}]$ 。当液相中Sr的浓度超过某个值后，反应将向左进行，形成 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 。图6的结果表明，当熔体中Sr含量较高时，Al-Sr中间合金溶解过程中形成的 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 化合物并不能完全溶解于Al液中而有部分保留下来，而此时熔体中Sr浓度可能已达到溶解度极限。在随后的凝固过程中，一方面 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 已难以继续溶解，同时Sr的溶解度下降，使得 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr} \rightleftharpoons [\text{Si}] + [\text{Sr}] + \text{Al}$ 更容易向左边进行，形成粗大的 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 。对于 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 相的形成与鉴别，正如张文达^[10]所指出，实际富Sr颗粒相中的Sr量可能于 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ 化学计量式，最近，Wang^[12]基于相图热力学计算结果表明，对于Al-Si-Sr三元系在576 $^{\circ}\text{C}$ 左右存在一个不变的 $\text{L} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr} + \text{Si} + \text{Al}$ 三元共晶转变，其转变的温度稍高于Sr变质时共晶生长温度，在铝硅二元共晶转变前已经形成了 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$ ，导致了熔体中的有效Sr量减少，弱化了Sr的变质效果。

从以上的组织观察及分析来看，针对目前研究的合金及凝固条件，合金中的Sr量大约在 $150 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$ 之间为宜，相应的加入量为 $250 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$ 。在共晶Si完全变质的前提下，应控制Sr的加入量。这可能会影响铸件不同部位（或区域）共晶Si的变质效果，同时还会形成其他铸造缺陷。

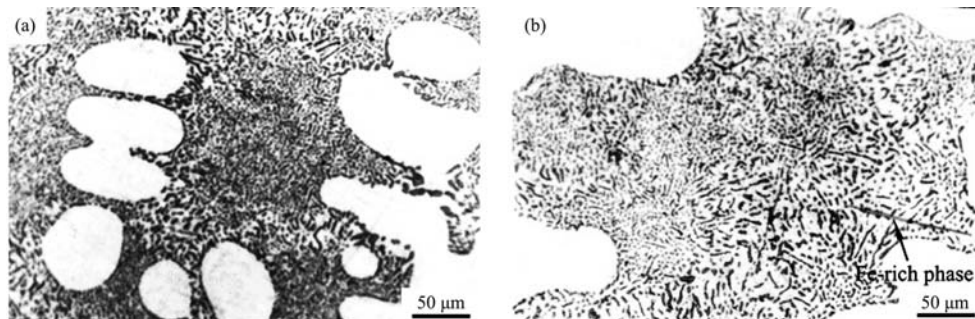
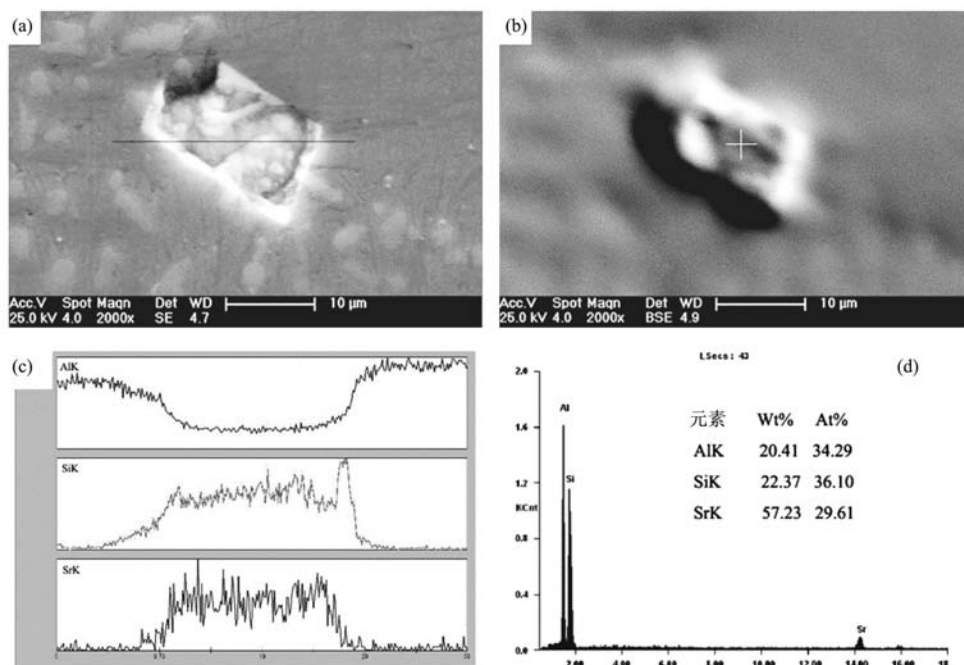


图5 Al-10%Si合金中局部不完全变质共晶Si光学金相 (600×10^{-6} Sr)

Fig. 5 Optical micrographs of partially modified eutectic Si of Al-10%Si alloy by adding 600×10^{-6} Sr



(a) 二次电子相; (b) 背散射电子相; (c) 线扫描; (d) 点扫描

图6 富Sr相的形貌及组成

Fig. 6 Morphology and composition of Sr-rich phase

3 结论

(1) 微量的Sr加入到Al-10%Si合金中,使共晶Si由粗大的板片状转化为细小的纤维。Sr加入量和冷却速率对共晶变质效果均有较明显的影响,冷却速率提高,变质所需要的临界Sr量减少。

(2) 在正常的冷却速率下, Sr的加入量在

$250 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$ 为宜,可获得完全变质的组织,其变质度超过5级(AFS标准)。

(3) 在较低的冷速下, Sr量过高会导致局部共晶Si变质不良,其原因与 Al_2Si_2Sr 相在铝硅二元共晶转变前形成有关。

参考文献:

- [1] 姜坤, 赵凯, 林翰. 高强韧Al-Si-Mg合金材料设计与制备 [J]. 铸造, 2021, 70(6): 681-686.
- [2] 孙刚, 吴桢. 亚共晶Al-Si合金共晶硅变质的研究方法进展 [J]. 热加工工艺, 2021, 50(11): 1-4.
- [3] 沈乔盛, 邹国童, 张恒华. 锰和铁元素对亚共晶铝硅合金组织和力学性能的影响 [J]. 上海金属, 2021, 43(4): 44-50.
- [4] 薛利文, 周文强. 挤压铸造及热处理对Al-Si系合金组织及性能的影响进展 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(7): 842-848.
- [5] 朱翔鹰, 李宏宝. Al-3P和Al-5Ti复合变质共晶铝硅合金的组织与性能 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(6): 52-58.

- [6] SALE G F, NOGUEZ M E, RAMIREZ J G, et al. Application of secondary dendrite arm spacin-cooling rate equation for casting alloys [J]. AFS Trans, 2000, 108: 593-597
- [7] 郑秋菊, 叶中飞. 微合金化元素La对亚共晶Al-Si合金凝固组织与力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2021, 57 (1): 103-110.
- [8] 韩盼文, 袁灵洋. Zn对压铸Al-Si合金共晶Si的粗化及粗化后变质处理 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41 (4): 483-489.
- [9] 刘永勤, 宋文韬. 冷却速率对Al-Si-Mg合金次生相形成的影响 [J]. 热加工工艺, 2021, 50 (11): 25-29.
- [10] 张文达, BAI P K. A356合金中多余的Sr和共晶Si形貌的相互关系 [J]. Materials (Basel), 2019, 12 (19): 3222.
- [11] FRACCHIA E, GOBBER F S, ROSSO M. Effect of alloying elements on the Sr modification of Al-Si cast alloys [J]. Metals, 2021 (11): 342.
- [12] WANG Y, GUO J B, TANG Y. Thermodynamic descriptions of ternary Al-Si-Sr system supported by key experiments [J]. Galphed: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2020, 68: 1-11.

Correlation Between Cooling Rate and Sr Addition to Modification Grade of Eutectic Si

ZHOU Peng-fei^{1,2}, SUN Yu², LU Cong-xiang¹

(1. Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. School of Material Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China)

Abstract:

The effects of cooling rate and Sr addition on the morphology of eutectic Si in hypoeutectic Al-Si alloy were investigated by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The results of Boltzman equation fitting the relationship curve of eutectic Si modification grade showed that as the cooling rate increased, the critical amount of the Sr required for complete metamorphism of eutectic Si decreased, and the modification grade of the eutectic Si was highly correlated with the amount of the Sr addition. The correlation coefficient R^2 was more than 0.99. It can be inferred that there is a modification threshold under normal casting conditions. In addition, in the low-cooling rate and high-Sr content, local modification occurred, and the cause is related to the formation of Al_2Si_2Sr .

Key words:

eutectic Si; cooling rate; modification grade; modification threshold