

## 掺杂元素对铝-硅共晶合金凝固过程的影响

王子忱\* 王晓慧 张丽华 赵慕愚

(吉林大学化学系, 长春 130023)

**关键词:** Al-Si 共晶合金 凝固过程 杂质影响

国内外学者对掺杂元素对 Al-Si 共晶合金的影响进行了大量的研究<sup>[1]</sup>, 这些研究大都侧重于研究变质后的结果, 如变质后的晶体结构形态以及掺杂元素对结构形态的影响, 再根据变质结果反过来推测可能的变质机理, 但对掺杂元素对 Al-Si 合金凝固过程本身的影响的研究却很少<sup>[2]</sup>. 本文拟采用差热分析法(DTA)和步冷曲线热分析法研究 Na、Sr 元素对 Al-Si 共晶合金凝固过程的影响, 以探讨 Al-Si 共晶合金的成核机理。

### 1 实验方法

为了系统考察掺杂元素对 Al-Si 合金凝固过程的影响, 分别对掺杂 Na、Sr 的和不掺杂的 Al-Si、Zn-Ge、Sb-Ge 共晶合金进行冷却和凝固过程的热分析。实验装置是美国 PE 公司 DTA-1700 型差热分析仪, 并结合金相观察来分析所得差热分析的结果。原料 Al、Zn、Sb、Si、Ge 的纯度均为 0.99999(质量分数), Na、Sr 的纯度分别为 0.998、0.996。金属 Na 用铝箔包裹直接加入, Sr 用 Al-Sr 中间合金加入。

#### 1.1 试样制备

按所需要的比例在感量为 0.01 毫克的天平上称取样品, 装入到  $Al_2O_3$  坩锅里, 放在高频炉内, 抽真空, 并用高纯氩气反复冲洗, 以保证样品不被氧化。将样品反复重熔两次, 使样品在高频振荡中分布均匀。重熔后的试样的重量损失不超过 0.5%。还对少量样品作了化学分析, 其分析结果与配料成分基本相符, 故直接采用配料成分作为样品的成分。

#### 1.2 实验条件

采用  $Al_2O_3$  坩锅, 参比物为高纯  $\alpha-Al_2O_3$  粉末, 试样量约 20mg, 在测量过程中始终通高纯度氩气, 流速为  $50ml \cdot min^{-1}$ 。

#### 1.3 实验步骤

将待测合金块状试样放入热分析仪, 通入保护气体, 然后以  $10^\circ C \cdot min^{-1}$  速度升温。当温

度达到预定温度后,即以指定的冷却速度降温,整个过程由仪器控制。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 掺杂元素 Na, Sr 对 Al-12.5%Si 共晶合金凝固过程的影响

用含不同质量分数的 Na, Sr 的 Al-Si 共晶合金作 DTA 实验,在冷却速度为  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下定量测定了不同 Na, Sr 的浓度对凝固温度的影响(表 1—2)。表中  $T_{en}$  为共晶开始析出温度;  $\Delta T_{en}$  为掺杂的与不掺杂的 Al-Si 共晶开始析出温度之差;含量均为质量分数( $w$ )

表 1 Na 含量对 Al-Si 共晶凝固过程的影响

Table 1 Effect of Na mass fraction on the temperature of Al-Si eutectic alloys solidification

100 $w_{Sr}$	0	0.046	0.105	0.141	0.178
$T_{en}/^{\circ}\text{C}$	559	565	570	569	567
$\Delta T_{en}/^{\circ}\text{C}$	0	6	11	10	8

从表 1-2 可以看出: Na, Sr 对 Al-Si 共晶合金显微结构和凝固过程的影响非常相似。掺杂元素的浓度对 Al-Si 共晶析出温度的影响有明显的规律。结合金相观察,不难看出,Al-Si 共晶析出

温度的变化与体系变质的程度有关。掺杂元素含量低时,体系中没有或只有局部产生变质结构,且不明显,因而共晶析出温度的变化也不明显。随着含量的增加,变质区间也增加,共

表 2 不同的 Sr 含量对 Al-Si 共晶凝固温度的影响

Table 2 Effect of Sr mass fraction on the temperature of Al-Si eutectic alloys solidification

100 $w_{Sr}$	0	0.04	0.07	0.14	0.17	0.02	0.23
$T_{en}/^{\circ}\text{C}$	563	565	568	568	568	567	565
$\Delta T_{en}/^{\circ}\text{C}$	0	2	5	5	5	4	2

晶析出温度升高。达到一定浓度后,体系完全变质,此时,共晶析出温度提高的最多,最明显。当浓度再增加时,金相图片上产生过变质结构,同时,共晶析出温度开始下降。这充分说明,掺 Na, Sr 后,共晶合金的成核温度明显高于未加 Na, Sr 的共晶成核温度,而且变质效果越好的试样,其共晶形核温度越高。为了与文献比较,采用步冷曲线

表 3 Na, Sr 对 Al-Si 共晶凝固温度的影响

Table 3 Effect of Na, Sr on the temperature of Al-Si eutectic alloys solidification

Systems	Al-Si	Al-Si + Na	Al-Si + Sr
$T/^{\circ}\text{C}$	548	562	559

热分析法测试 Al-Si 共晶合金的凝固温度的变化,实验是在自装的一套计算机程序控温、采集数据和数据处理测温装置上进行的。实验结果见表 3。从实验结果不难看出,我们用较精密的仪器所得的热分析结果与 DTA 的结果是一致的。

表 4 Na 的含量对 Sb-Ge 共晶析出温度的影响

Table 4 Effect of Na mass fraction on the temperature of Sb-Ge eutectic alloys solidification

100 $w_{Na}$	0	0.053	0.158	0.158	0.19	0.45	0.6
$T_{en}/^{\circ}\text{C}$	532	533	548	548	542	535	532

### 2.2 掺杂元素 Na 对 Zn-Ge, Sb-Ge 体系共晶合金析出温度的影响

文献[3,4]报道了 Sb-Ge 和 Zn-Ge 体系有类似 Al-Si 体系的变质行为,而掺杂元素对 Sb-

Ge 和 Zn-Ge 共晶凝固过程的研究还未见报道。为了比较变质体系所共有的结晶特征, 本文研究了掺杂元素 Na 对 Sb-Ge 和 Zn-Ge 共晶合金凝固过程的影响。从表

表 5 Na 的含量对 Zn-Ge 共晶析出温度的影响

Table 5 Effect of Na mass fraction on the temperature of Zn-Ge eutectic alloys solidification

$100w_{Na}$	0	0.05	0.15	0.17
$T_{en}/^{\circ}C$	369	369.5	371	372

4 和表 5 可以看出, Sb-Ge 和 Zn-Ge 体系与 Al-Si 体系一样, 掺入 Na 均能使共晶析出温度提高, 并且随着 Na 含量的增加呈现与 Al-Si 体系一样的规律性变化。

实验结果表明, 本文采用差热分析法(DTA)研究 Na、Sr 对 Al-Si 合金凝固过程的影响, 得到了与文献[2]完全相反的结论。模拟铸态情况, 采用步冷曲线热分析法研究微量元素对 Al-Si 共晶合金凝固过程的影响也得到了相同的结论。认真分析三十年代以前的热分析结果与我们的热分析和 DTA 结果不同的原因, 不难看出样品的纯度和仪器的灵敏度不够是一个可能的原因。但更重要的一个原因是: 前人是把掺杂后的 Al-Si 共晶析出温度和冷却速度较小的液态合金的平衡析出温度相比较的, 这样比较是有问题的。前者是在冷却速度较大的不平衡情况下结晶析出的, 后者是在接近平衡条件下结晶析出的。正确的比较方式应该是在相同的冷却速度条件下, 即都是在相同不平衡的条件下, 比较掺杂的和不掺杂的 Al-Si 液态共晶合金的共晶析出温度的变化。这样的比较, 才能得到真正有用的信息。

综上所述, Al-Si 共晶合金变质是掺杂元素对成核和凝固过程影响的结果; Na、Sr 变质剂对 Al-Si 共晶合金的作用不是抑制其成核而是促使其成核, 这与文献[2]的热分析结果不同, 这用传统的抑制成核机理是无法解释的, 说明传统的变质理论可能有不足之处。

#### 参 考 文 献

- 1 郑朝贵, 叶子浦. 现代铸造, 1982, 4: 13
- 2 Archer R S, Kempt L W. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1926, 73: 581
- 3 Sahoo M, Smith R W. *J. Material Sci.*, 1976, 11: 1125
- 4 Sahoo M, Bargar D, Smith R W. *J. Material Sci.* 1978, 13: 1565

## EFFECT OF ADDED ELEMENTS ON SOLIDIFICATION PROCESS OF Al-Si ALLOYS

Wang Zichen\* Wang Xiaohui Zhang Lihua Zhao Muyu  
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

#### ABSTRACT

The influence of added elements on the solidification process of Al-Si alloys was systematically investigated by DTA and thermal analysis. It was obtained that Na, Sr in the melt can raise the temperature of eutectic solidification. Our work indicates that the traditional retard nucleation theory of modification may have some shortcomings.

**Keywords:** Al-Si eutectic alloys, Solidification process, Effect of impurities