

# 亚共晶铝硅合金细化剂 Al-V-B 的电弧快速制备及应用研究

冷强 赵朝邓 鲜勇\*

成都大学机械工程学院 四川成都 610106

**摘要:** 采用氟盐法制备铝合金晶粒细化剂的传统工艺通常耗时较长,且会产生有害的环境排放物和残留物。为了探索新的细化剂制备方法,本文采用无氟原料通过电弧熔炼快速制备了 Al-V-B 细化剂,并验证了其在 Al-10Si 合金中的细化效果。在该中间合金中原位生成了  $VB_2$ 、 $AlB_2$  和  $AlB_{12}$  三种不同的颗粒相。此细化剂对 Al-10Si 合金表现出显著的晶粒细化能力,将初生  $\alpha$ -Al 晶粒尺寸从  $2583 \pm 386 \mu m$  大幅减小到  $615 \pm 169 \mu m$ 。

**关键词:** 铝合金; 硼化物; 铸造; 微观组织; 形核

## 引言

亚共晶铝硅合金因其优异的铸造性能、高比强度和低成本,在汽车零部件及航空航天结构部件中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。通常,亚共晶铝硅合金的铸态组织较为粗大,需要通过晶粒细化剂进行改性<sup>[2,3]</sup>。然而,作为铝合金中最常见的细化剂,Al-5Ti-1B 在硅含量较高(高于 3.5wt.%)的铝硅合金中,其晶粒细化效果会显著恶化<sup>[4]</sup>。二硼化物(如  $AlB_2$ 、 $NbB_2$  和  $VB_2$ )已被证明是亚共晶铝硅合金的有效细化剂,能够成功抵抗所谓的“硅中毒”现象<sup>[5-9]</sup>。但是,由于硼在铝熔体中的溶解度较低(659.7℃时为 0.055at.%)<sup>[10]</sup>,直接在略高于铝熔点的温度下通过熔体反应使用纯硼颗粒来生产硼化物效率不高。即使以氟化盐  $KBF_4$  的形式添加硼,也通常需要在 800-850℃的温度下反应数小时才能获得理想的硼化物颗粒<sup>[9,11]</sup>。毫无疑问,氟盐工艺在工业生产中具有不可替代的优势。然而,该方法在制备过程中不仅会不可避免地产生有毒有害气体和废渣,而且耗时较长。因此,为了探索快速的熔炼制备细化剂方法,本研究采用无氟原料通过电弧熔炼快速制备了 Al-V-B 细化剂,并验证了其应用于亚共晶 Al-10Si 合金的细化效果。

## 1 试验材料及方法

首先,将约  $10 \mu m$  的 AlV 粉末(含 40% 的 V,纯度 99.9%)和约  $20 \mu m$  的 B 粉末(纯度 99.99%)在球磨机中混合 10 小时,然后压制成片。随后,将该片材和 Al 块(纯度 99.99%)均置于电弧炉的水冷铜坩埚中,在氩气(纯度 99.999%)保护下,以 200A 的电流和 25V 的电压进行 2 分钟的电弧熔炼。之后,将合金翻转,并再次执行相同的熔炼

操作。根据设计的中间合金成分(Al-5%V-5%B),将所获得的细化剂称为 Al-5V-5B。在石墨坩埚中于 730℃下重新熔化 Al-10Si 合金块后,将 Al-5V-5B 细化剂加入熔体中,并使用石墨棒手动搅拌 3 分钟。最后,在去除浮渣和除气后,将 700℃的熔体浇铸到预热至 250℃的  $\Phi 10$  毫米石墨模具中,该模具提供的冷却速率约为 5℃/s,然后获得了含 600ppm B 和 600ppm V 以及不含这些元素的 Al-10Si 锭。使用光学显微镜(OM, Zeiss Axio Imager A2m)和带有能谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss sigma 500)对样品的形貌、成分和微观结构进行分析。使用线性截距法测量晶粒尺寸,并使用 ImageJ 软件完成颗粒尺寸的统计。通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)进行相鉴定。通过差示扫描量热仪(DSC, Netzsch STA 449F3)在氩气保护下以 10℃/min 的加热和冷却速率测定添加细化剂前后 Al-10Si 凝固的过冷度。采用 HBE-3000M 布氏硬度计测量试样的硬度,压球直径 10mm,加载载荷 1000kg,保载时间 15s。使用 GF-1 型往复摩擦磨损试验机在环境温度下进行摩擦磨损测试。对磨副为直径 5mm 的 GCr15 陶瓷球,载荷 10N,往复频率 3Hz,磨损轨迹长度为 5 mm,摩擦时间 30 min。使用 VHX-7000 三维数字显微镜测量磨损体积,然后计算体积磨损率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相及微观组织分析

图 1 所示,为通过快速电弧熔炼制备的中间合金 Al-5V-5B 的 XRD 图谱,从中可以分别观察到  $\alpha$ -Al、 $VB_2$ 、 $AlB_2$  和  $AlB_{12}$  的特征衍射峰。根据 XRD 物相分析结果并

和图2中的EDS成分分析结果相结合,可以确定嵌入在Al基体中的三种不同颗粒相,即具有不规则多边形形态的粗大的深灰色相、浅灰色针状析出物和小白色颗粒,分别为 $\text{AlB}_{12}$ 、 $\text{AlB}_2$ 和 $\text{VB}_2$ 。此外,其平均颗粒尺寸按 $\text{AlB}_{12} > \text{AlB}_2 > \text{VB}_2$ 的顺序逐步减小,分别为 $16.7 \pm 8.6 \mu\text{m}$ 、 $9.2 \pm 7.4 \mu\text{m}$ 和 $1.0 \pm 0.7 \mu\text{m}$ (图3)。其中, $\text{VB}_2$ 和 $\text{AlB}_2$ 的尺寸与通过传统氟盐法制备的相应产物相似<sup>[8]</sup>。此外,可以清楚地看到,颗粒数量按 $\text{VB}_2$ 、 $\text{AlB}_{12}$ 和 $\text{AlB}_2$ 的顺序减少,且 $\text{VB}_2$ 颗粒的数量远多于其它两种物相。

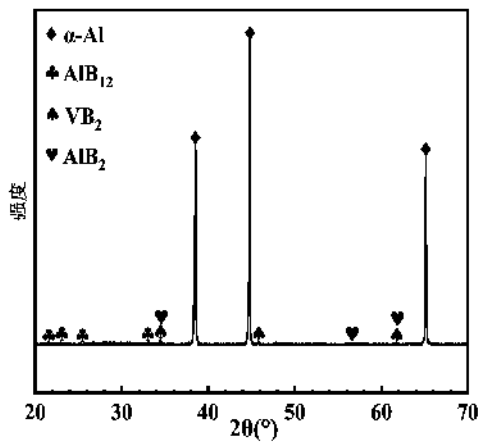


图1 Al-5V-5B的XRD图谱

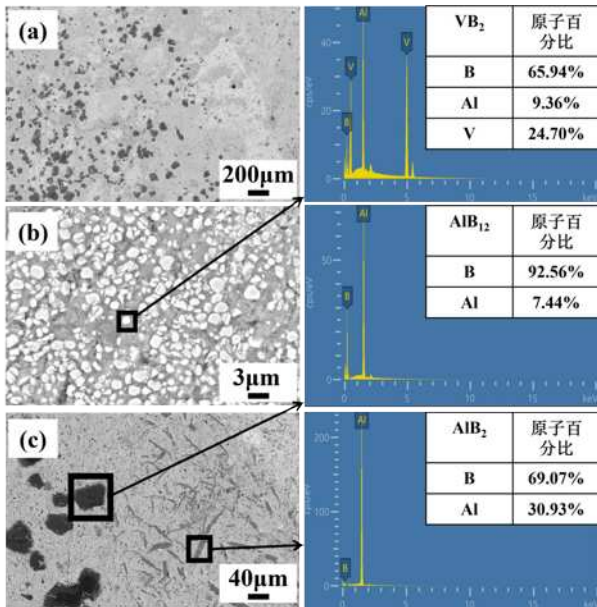


图2 Al-5V-5B中间合金的扫描电镜照片及EDS结果: (a) 低倍, (b) 和 (c) 高倍

尽管很难准确测量电弧熔炼过程中熔体的温度,但仍然可以大致从Al-B和V-B二元相图<sup>[10,12]</sup>中推断出熔体的凝固路径。在冷却过程中, $\text{VB}_2$ 首先在2068℃时形成。其次, $\text{AlB}_{12}$ 在2050℃时形成,最后在1030℃时, $\text{AlB}_{12}$ 开始转变为 $\text{AlB}_2$ 。这也是为什么 $\text{AlB}_2$ 在所有析出相中数量最少的原因,因为本研究中使用的水冷铜坩埚的快速冷却冻结了 $\text{AlB}_{12}$ 到 $\text{AlB}_2$ 的转变。此外,这一凝固路径表明,熔体局部所经历的温度至少不低于2068℃。与在800℃下通过V+KBF<sub>4</sub>工艺制备Al-V-B晶粒细化剂<sup>[8]</sup>相比,除了 $\text{AlB}_2$ 和 $\text{VB}_2$ 外,本研究还显示出 $\text{AlB}_{12}$ 相的存在,未观察到 $\text{Al}_3\text{V}$ 等钒铝金属间化合物析出。 $\text{Al}_3\text{V}$ 等相的缺失可以归因于熔炼温度远高于800℃,这加速了熔体中V溶质的扩散,并促进了其与B溶质的充分反应以形成 $\text{VB}_2$ 。在本研究中,当B与V的质量比为1:1(摩尔比约为5:1)时,熔体中剩余的V溶质在合成 $\text{VB}_2$ 后不足以析出为 $\text{Al}_3\text{V}$ 等钒铝中间相。

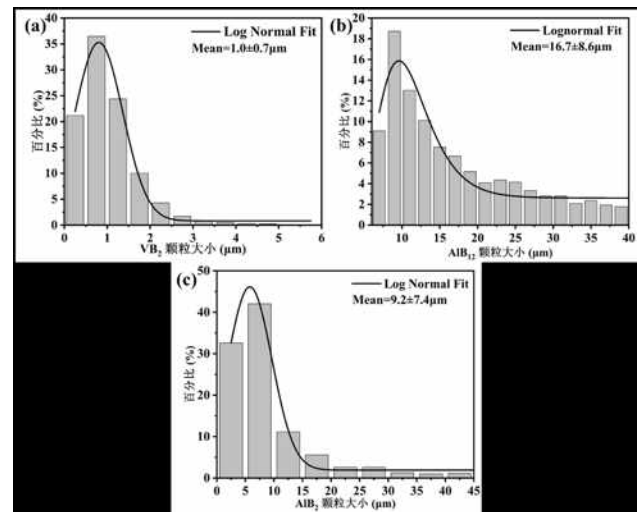


图3 Al-5V-5B中间合金的颗粒尺寸分布曲线: (a)  $\text{VB}_2$ , (b)  $\text{AlB}_{12}$ , (c)

$\text{AlB}_2$

## 2.2 细化效果

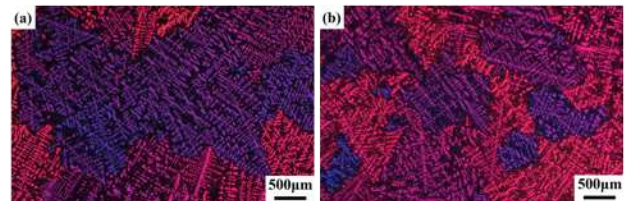


图4 Al-10Si合金的光学显微组织: (a) 细化前, (b) 细化后

图4展示了添加细化剂前后Al-10Si合金的金相组织对比。显然,添加Al-5V-5B中间合金显著地将 $\alpha$ -Al的晶粒

尺寸从  $2583 \pm 386 \mu\text{m}$  减小到  $615 \pm 169 \mu\text{m}$ ，表现出了明显的细化效果。根据 Greer 等人<sup>[13]</sup>提出的公式，可以计算出单位体积内的晶粒数量从  $2.9 \times 10^9/\text{m}^3$  变为  $2.9 \times 10^{10}/\text{m}^3$ ，几乎增加了两个数量级。在相同的冷却条件下，晶粒数量的急剧增加意味着与参照样相比，通过添加 Al-5V-5B 进行细化的合金中引入了更多的异质形核点。

### 2.3 差热分析

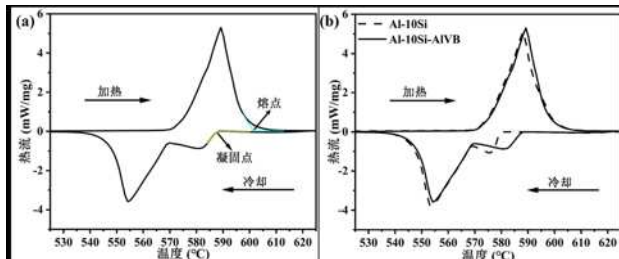


图 5(a) 正切法确定熔点及凝固点的示意图, (b) Al-10Si 合金添加 Al-5V-5B 细化剂前后的 DSC 曲线

表 1 图 5 中 DSC 曲线中的熔点、凝固点以及过冷度

	Al-10Si	Al-10Si-A1VB
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	599.4	601.9
凝固点 / $^{\circ}\text{C}$	579.8	588.1
过冷度 / $^{\circ}\text{C}$	19.6	13.8

热分析已被证明是评估晶粒细化剂细化效率的有力手段<sup>[6,7,9]</sup>。在本研究中，通过采用切线法（如图 5 所示）测量 DSC 曲线，确定了加热过程中的熔化温度和冷却过程中的凝固温度，从而可以通过两者之差计算出过冷度。理论上，异质形核的存在将大大降低形核能垒，导致  $\alpha\text{-Al}$  形核所需的过冷度显著降低。因此，过冷度的降低可以作为添加的中间合金诱导  $\alpha\text{-Al}$  异质形核的确凿证据。值得一提的是，在加热过程中仅出现一个吸热峰，而在冷却过程中出现两个放热峰（即  $\alpha\text{-Al}$  析出和共晶组织凝固）。这与文献<sup>[14]</sup>中的 DSC 曲线一致，表明在近共晶成分点附近，加热过程中的两个吸热峰会相互重叠。从表 1 中可以看出，添加中间合金的 Al-10Si 样品的过冷度为  $13.8^{\circ}\text{C}$ ，远低于未添加 Al-V-B 的参照样的  $19.6^{\circ}\text{C}$ 。这与 Greer 等人<sup>[13]</sup>提出的自由生长模型一致，并完全证实了 Al-5V-5B 细化剂为  $\alpha\text{-Al}$  提供了异质形核位点，从而细化了晶粒。众所周知，有效的异质形核剂不仅需要良好的热稳定性，还需要与 Al 的晶格失配度小。由于 AB<sub>12</sub> 与  $\alpha\text{-Al}$  的晶格失配度高达 151%，因此 AB<sub>12</sub> 可以被排除在有效的异质形核基底之外<sup>[15]</sup>。相比之下，

如 Zhao 的工作<sup>[8]</sup>中所述，AlB<sub>2</sub> 和 VB<sub>2</sub> 都与  $\alpha\text{-Al}$  表现出良好的晶格匹配（即原子错配度  $f_r < 10\%$ ）。因此，这两种颗粒可以作为  $\alpha\text{-Al}$  的潜在形核位点，这也被其它实验和研究<sup>[9,15,16]</sup>反复证实。与 Zhao 的研究<sup>[8]</sup>相比，细化剂同样添加 600 ppm V 和 600 ppm B 到 Al-Si 合金中，将  $\alpha\text{-Al}$  晶粒从  $1736 \mu\text{m}$  细化到  $184 \mu\text{m}$ ，展现出比本研究结果更小的细化尺寸。然而，值得一提的是，他们的冷却速率约为  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，远高于本研究中的冷却速率（约  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ），这本身有利于增强晶粒细化效果。这可以通过比较未添加 Al-V-B 的参照样的原始晶粒尺寸来确认，即  $1736 \mu\text{m}$  也远低于本研究中的对应值（ $2583 \mu\text{m}$ ）。此外，这也可以很好地用 Greer 等人<sup>[13]</sup>提出的自由生长模型来解释，即基底尺寸和过冷度在新晶粒的形成中都起着重要作用。具体来说，较低的过冷度有利于较大的颗粒成为活性形核剂，反之亦然。因此，由较高的冷却速率（约  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ）引起的更大过冷度有利于更多的小颗粒作为活性形核剂，尤其是 VB<sub>2</sub>，其数量在 Al-5V-5B 中间合金中占小颗粒的绝大多数，因此可以预期  $\alpha\text{-Al}$  晶粒尺寸会有更大幅度的减小。实验结果表明，在不使用 KBF<sub>4</sub> 的情况下，通过快速电弧熔炼制备晶粒细化剂是可行的，并且未来仍有许多内容需要进一步研究，如优化熔炼参数、冷却速率、V:B 比例等，以实现亚共晶 Al-Si 合金更好的细化效果。

### 3 结论

本研究提出了采用快速电弧熔炼法制备用于 Al-10Si 亚共晶合金的晶粒细化剂 A-V-B。与氟盐法生产的相应产品相比，本研究中的 A-V-B 中间合金观察到了 AB<sub>2</sub>、VB<sub>2</sub> 和 AB<sub>12</sub> 相的存在，没有钒铝中间化合物的形成。实验结果表明，Al-V-B 中间合金对  $\alpha\text{-Al}$  枝晶具有显著的细化效果，将晶粒尺寸从  $2583 \pm 386 \mu\text{m}$  减小到  $615 \pm 169 \mu\text{m}$ 。AB<sub>2</sub> 和 VB<sub>2</sub> 相作为有效的异质形核位点，显著促进了  $\alpha\text{-Al}$  的形核和细化。

### 参考文献:

- [1]Hearn W, Bogno A A, Spinelli J, et al. Microstructure Solidification Maps for Al-10 Wt Pct Si Alloys[J].Metallurgical and Materials Transactions A, 2019(50):1333-1345.
- [2]Jiang B, Jiang B, Yang W, et al. Efficient modification eutectic Si of Al-10Si alloy with Mg-Gd master alloy addition[J]. Materials Letters,2024( 361): 136071.
- [3]Kori S A, Murty B S, Chakraborty M. Development of an

efficient grain refiner for Al-7Si alloy and its modification with strontium[J].Materials Science and Engineering: A,2000(283): 94-104.

[4]Li Y, Hu B, Liu B, et al. Insight into Si poisoning on grain refinement of Al-Si/Al-5Ti-B system [J].Acta Materialia,2020(187): 51-65.

[5]Z Chen, H Kang, G Fan, et al. Grain refinement of hypoeutectic Al-Si alloys with B[J].Acta Materialia, 2016 (120) : 168-178.

[6]Nowak M, L Bolzoni, N Hari Babu. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part I: Concept development and effect on binary alloys[J].Materials & Design, 2015 (66): 366-375.

[7]Bolzoni L, M Nowak, N Hari Babu. Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part II: application to commercial alloys[J].Materials & Design, 2015(66): 376-383.

[8]Zhao C, Li Y, Xu J, et al. Enhanced grain refinement of Al-Si alloys by novel Al-VB refiners[J].Journal of Materials Science & Technology,2021 (94): 104-112.

[9]Zhang Y H, Ye C Y, Shen Y P, et al. Grain refinement of hypoeutectic Al-7wt.% Si alloy induced by an Al-V-B master alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020(812): 152022.

[10]Duschanek H, Rogl P. The Al-B (aluminum-boron) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1994 (15): 543-52.

[11]Bolzoni L, Nowak M, Babu N H. Grain refining potency of Nb-B inoculation on Al-12Si-0.6 Fe-0.5 Mn alloy[J].Journal of Alloys and Compounds, 2015(623): 79-82.

[12]Spear K E, Liao P K, Smith J F. The B-V (Boron-Vanadium) system[J].Journal of Phase Equilibria,1987(8): 447-454.

[13]Greer A L, Bunn A M, Tronche A, et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B[J].Acta Materialia, 2000 (48): 2823-2835.

[14]孙玉成, 郑洪亮, 吴淑霞, 等. 铝硅合金潜热变化规律的 DSC 分析 [J]. 山东大学学报 (工学版),2011(41): 132-137.

[15]Nafisi S, Ghomashchi R. Boron-based refiners: implications in conventional casting of Al-Si alloys[J].Materials Science and Engineering: A,2007(452-453): 445-453.

[16]Biol, Y. AlB<sub>3</sub> master alloy to grain refine AlSi10Mg and AlSi12Cu aluminium foundry alloys[J].Journal of Alloys and Compounds, 2012(513): 150-153.

#### 作者简介:

冷强 (1999—), 男, 汉, 四川省资阳市, 硕士研究生, 成都大学, 研究方向: 主要从事铝合金方向的研究。

通讯作者: 鲜勇 (1983—), 男, 教授, 主要从事机械工程材料研究。