

高温溶解法制备铝磷变质剂及变质效果研究

关博文¹, 李青春², 霍宝阳², 赵志伟²

(1. 辽宁工业大学工程训练中心, 辽宁锦州 121000; 2. 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁锦州 121000)

摘要: 采用高温溶解法制得Al-P合金, AIP的平均尺寸约为5 μm 。研究了冷却速度对Al-P合金凝固组织的影响规律, 发现降低冷却速度会导致AIP析出长大, 不利于获得细小的AIP; 提高冷却速度会导致AIP开裂, 这种裂纹的产生有利于获得更加细小的AIP, 有利于变质处理。Al-P合金对过共晶铝硅合金具有较好的变质效果, 能够将Al-15%Si合金初生硅尺寸细化到16.56 μm 。

关键词: Al-P合金; 铝硅合金; 变质处理; 凝固过程; 中间合金

人们常用超声处理^[1]、电磁搅拌^[2]、快速冷却^[3]、变质处理^[4-6]等方法细化过共晶铝硅合金凝固组织中的初生硅, 其中磷变质处理方法简单易行、初生硅细化效果好且更适合铸件生产^[7-8]。由于磷难以直接加入铝液, 因此, 常用Al-Fe-P合金^[9]、Al-Zr-P合金^[10]、Cu-P合金^[11]等含磷中间合金作为变质剂对过共晶铝硅合金进行变质处理。虽然中间合金能够方便地将磷加入到铝液中, 但同时也将Fe、Cu等元素带入铝液, 易使凝固组织中出现金属间化合物, 导致合金的伸长率下降, 削弱了磷变质使过共晶铝硅合金韧性提高的效果。为了避免上述现象的发生, 制备Al-P合金是十分必要的。

为此, 本文通过高温溶解法制得Al-P合金。研究熔炼过程AIP形成机理、Al-P合金凝固组织以及所制备Al-P合金的变质效果, 为该方法制备Al-P合金的深入研究与优化制备技术奠定基础。

1 试验材料与方法

1.1 Al-P合金的制备

采用高温溶解法制备铝磷变质剂, 考虑到Al-P合金制备过程中存在高温氧化的问题, 对铝磷变质剂的制备方法提出了以下两种制备方案。

方案 I: 将200 g纯铝放入石墨坩埚中, 利用中频感应炉对其加热, 方案 I 示意图如图1所示, 待纯铝完全熔化后, 用钨铼测温仪测量铝液温度。当铝液温度达到1 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 加入5 g市售磷化铝, 并用石英管稍加搅拌, 然后盖上石墨块, 在1 500 $^{\circ}\text{C}$ 加热保温3 min后浇注到预热温度为200 $^{\circ}\text{C}$ 的钢槽内, 钢槽尺寸为350 mm \times 350 mm \times 20 mm, 制得Al-P合金薄片。

重复上述操作方法, 当铝液温度为1 800 $^{\circ}\text{C}$, 调整市售磷化铝加入量为10 g, 保温时间调整为

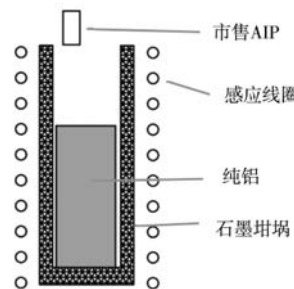


图1 方案 I 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the scheme I

作者简介:

关博文(1987-), 女, 硕士, 实验师, 主要从事金属材料成形研究工作。E-mail: yao1113wen@163.com

中图分类号: TG292;

TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

06-0788-06

收稿日期:

2023-09-07 收到初稿,

2023-12-10 收到修订稿。

5 min, 制得Al-P合金薄片, 具体工艺参数如表1所示。

表1 方案 I Al-P合金制备试验工艺参数
Table 1 Experimental process parameters of the scheme I for the preparation of Al-P alloy

序号	温度/℃	纯铝/g	市售磷化铝/g	保温时间/min	冷却方式
1	1 500	200	5	3	快冷
2	1 500	200	5	5	快冷
3	1 800	200	10	3	快冷
4	1 800	200	10	5	快冷

方案 II: 先在石墨坩埚中放入70 g纯铝, 然后将10 g市售磷化铝倒入石墨坩埚中, 最后放入130 g纯铝, 方案 II 示意图如图2所示。装配完成后, 将石墨坩埚放入中频感应炉中进行加热, 采用钨铼热电偶测量铝液的温度。当熔液温度达到1 800 ℃时, 开始计时加热保温12 min后, 浇注到预热温度为200 ℃的钢槽内和圆棒金属型内, 圆棒金属型尺寸为 $\Phi 55 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$, 从而制得Al-P合金薄片和Al-P合金圆棒。

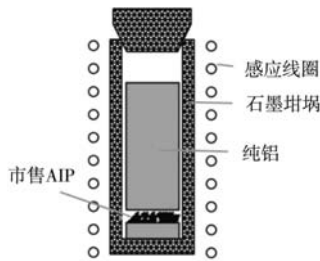


图2 方案 II 示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the scheme II

1.2 市售磷化铝在高温铝液中的溶解试验

为了充分说明市售磷化铝能在高温铝液中大量溶解, 且方案 I 和方案 II 制备的Al-P合金凝固组织中的AIP是在凝固过程中形成的, 并非市售磷化铝。为此特设计市售磷化铝在高温铝液中的溶解试验。

图3为磷化铝在高温铝液中溶解试验所用的真空高温炉, 图4为试验所用的石墨坩埚示意图。在图4石墨

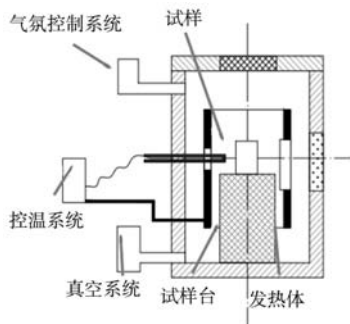


图3 高温真空炉
Fig. 3 High temperature vacuum furnace

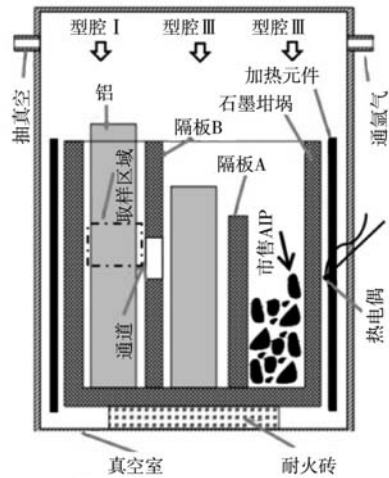


图4 石墨坩埚示意图
Fig. 4 Schematic diagram of the graphite crucible

坩埚中的型腔 I 和 II 位置处分别放入30 g和20 g铝条, 在型腔 III 中放入3 g市售磷化铝, 装配完成后放入真空高温炉内, 抽真空后充气至常压, 在氩气保护下加热至1 600 ℃, 分别保温30 min、90 min、150 min后随炉冷却至室温。在石墨坩埚型腔 I 中取样区取样, 并抛光成金相试样, 利用Sigma 500扫描电镜观察凝固组织形貌。

1.3 Al-Si 合金的变质

以纯铝与工业纯硅为原材料, 用中频感应炉预制成Al-30%Si合金。用预制的Al-30%Si合金与纯铝配置成Al-15%Si合金, 利用井式电阻炉加热至750 ℃, 保温10 min, 通入氩气精炼5 min后分别加入市售磷化铝与不同质量的Al-P合金, 稍加搅拌后立即浇注到预热温度为200 ℃的楔形金属型内, 具体参数如表2所示。将方案 I 和 II 变质得到的楔形铸件按图5所示切割, 在A和B位置制取金相试样, 经抛光后用0.5%氢氟酸腐蚀, 在真实色显微镜下观察凝固组织, 并用Nano-Measurer软件测量初生硅尺寸。

表2 变质工艺参数
Table 2 The metamorphic process parameters

Al-Si合金	变质温度/℃	变质剂来源	变质剂加入量/g
Al-15%Si合金	750	方案 I 所制	150
Al-15%Si合金	750	方案 II 所制	150

2 结果与分析

2.1 Al-P 合金熔炼方式及冷却速度对 AIP 形貌的影响

2.1.1 方案 I 制备的Al-P合金凝固组织

图6为方案 I 中铝液温度达到1 800 ℃时加入10 g市

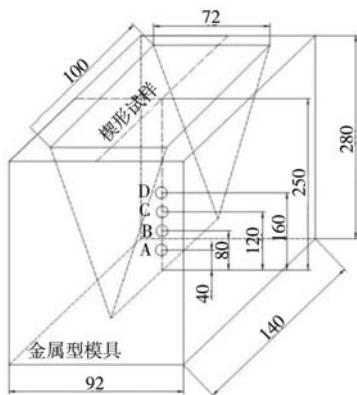


图5 楔形铸件取样示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the sampling for wedge-shaped castings

售磷化铝，保温3 min后快冷浇注获得的Al-P合金凝固组织。从图6a可以确定Al-P合金凝固组织主要由浅色基体和灰色块状物组成。通过图6a的P、Al元素面扫描分析结果看出，P元素主要集中在灰色物相中，如图6a₁所示；图6a₂ Al元素分析结果表明，浅色基体为 α -Al，灰色物相与基体铝的颜色有差异，说明灰色物相还含有一定的Al元素，由此可初步确定灰色物相为AIP，但仍需经如下分析之后才能完全确定。

AIP与硅有相同晶体结构，晶格常数接近($a_{\text{AIP}}=0.543 \text{ nm}$, $a_{\text{Si}}=0.542 \text{ nm}$)。因此，Al-P合金凝固组织中的AIP应与硅的形貌一致。由图6可见，黑色颗粒形貌与初生硅的确相似，可确定为AIP。

根据Al-P合金相图^[13]，在1 800 °C时Al-P合金为L

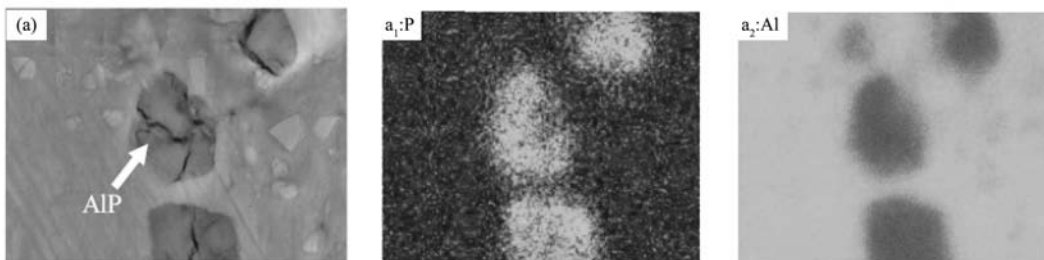
a₁、a₂为图(a)的P、Al元素面扫描分析结果

图6 方案I制备的Al-P合金组织

Fig. 6 The microstructure of the Al-P alloy prepared by scheme I

(Al+P)态，P的最大溶解度约为3%，而AIP相是Al-P合金中唯一的化合物。由图7 Al-P合金XRD分析结果显示，Al-P合金凝固组织由 α -Al、AIP及 Al_2O_3 相组成。经分析后得出， Al_2O_3 是制样过程中试样表面的AIP与空气中的水反应生成 PH_3 和 Al_2O_3 ， PH_3 进入空气，而 Al_2O_3 残留在试样表面，故分析显示有 Al_2O_3 。由此说明，灰色物相就是AIP。

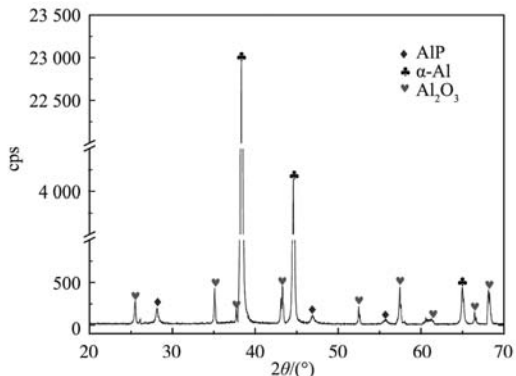


图7 Al-P合金XRD图谱

Fig. 7 XRD patterns of the Al-P alloy

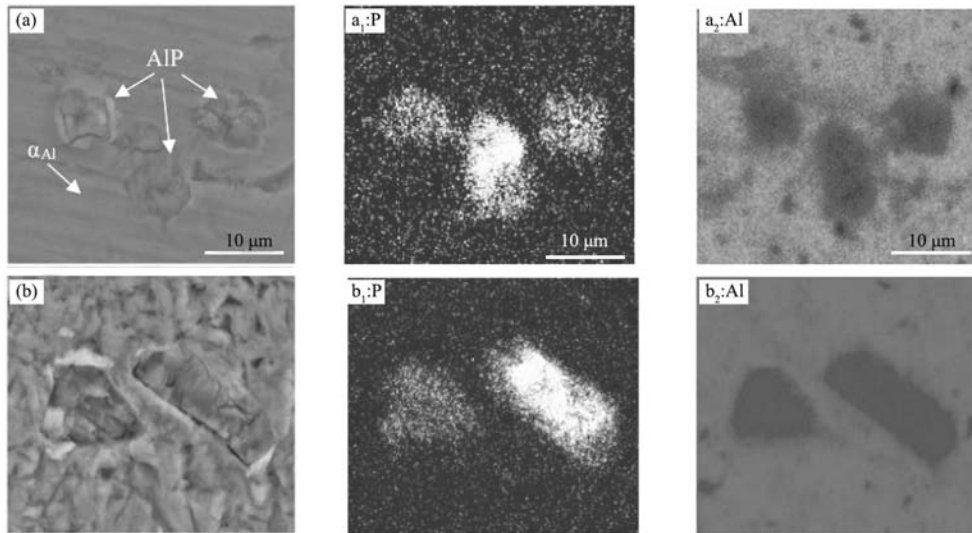
综上所述得出，Al-P合金凝固组织为 α -Al+AIP。其中AIP形貌呈方块状，尺寸约为5 μm ，有较深的裂

纹，如图6a中箭头所示。

2.1.2 方案II制备的Al-P合金凝固组织

图8为市售磷化铝与纯铝随炉升温至1 800 °C、保温12 min后，采用快冷和慢冷浇注制得的Al-P合金凝固组织。图8a为快冷获得的Al-P合金组织，其P、Al元素面扫描分析结果如图8a₁和a₂所示。通过方案II制备的Al-P凝固组织分析及面扫描分析结果可以确定，图8a中箭头所示为AIP，形貌呈方块状，尺寸约为5 μm ，有明显裂纹。图8b为慢冷获得的Al-P合金组织，同上分析可确定，图8b箭头所示为AIP，形貌呈长方形及不规则块状，尺寸约为10 μm ，无明显裂纹。

综上所述可以得出，无论采用方案I还是方案II均可制得Al-P合金。通过对比图6a和图8a可以发现，市售磷化铝加入方式对AIP的形貌及大小几乎没有影响。对比图8a和图8b发现，降低冷却速度导致Al-P合金中的AIP尺寸增大，且形貌由方块状转变为长条或不规则块状，碎裂型裂纹减少。分析认为在浇注过程中由于冷却速度较快，导致AIP开裂。这种裂纹的产生对变质非常有益，只需对熔体稍加搅拌就能得到更加细小的AIP。



a_1 和 a_2 为图(a)快冷面扫描分析结果; b_1 和 b_2 为图(b)慢冷面扫描分析结果

图8 Al-P合金组织

Fig. 8 Microstructures of the Al-P alloy

2.2 磷化物在高温铝液中的溶解过程

在升温过程中, 磷化物在不断溶解的同时所处位置也可能在改变, 但未溶解的磷化物无法进入型腔Ⅰ区。只能在型腔Ⅱ和Ⅲ区溶解, 当这两区域与型腔Ⅰ区存在浓度差时, P原子会通过通道由高浓度区向型腔

Ⅰ区扩散, 从而在型腔Ⅰ区获得Al-P合金溶液, 具体溶解过程如图9所示。当型腔Ⅰ区的P原子达到临界饱和时, 过多的P原子也会以AIP的形式析出, 此时熔液为 $L_{AlP}+S_{AlP}$ 态。待溶解试验完成后, 在型腔Ⅰ区的Al-P合金上制取试样分析。

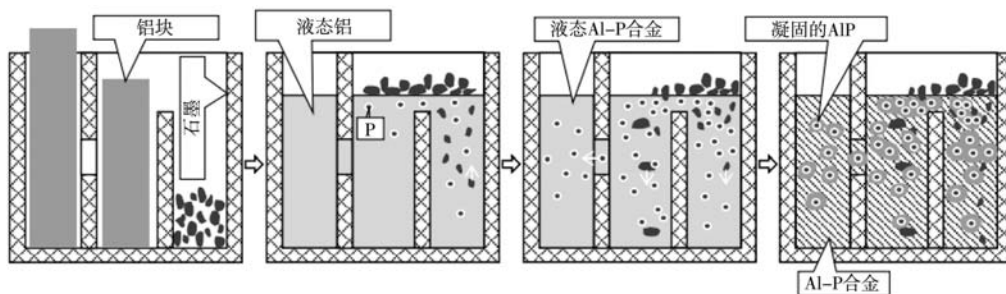


图9 磷化物溶解示意图

Fig. 9 Dissolution diagram of the phosphide

图10为溶解试验型腔Ⅰ区液态Al-P合金凝固后的SEM像。经P元素面扫描分析得出, 保温时间越长, 合金凝固组织中大颗粒AIP数量越多, 如图10 a_1 、 b_1 和 c_1 所示。观察图10 c_1 发现, 组织中除了大颗粒AIP之外, P有以极小颗粒聚集趋势, 如图10 c_1 中白色虚线圈所示。对图10 c_1 局部放大后可见, 基体中含有大量细小颗粒, 经分析后可确定为AIP, 其尺寸达到纳米级, 如图10 c 中插图所示。分析认为, 长时间保温使大量的磷化物溶解, 导致型腔Ⅰ区的P原子处于临界饱和状态, P原子不断的以AIP形式析出的同时又有新的P原子补充, 此时溶液为 $L(Al-P)+S_{AlP}$ 态。这些析出的AIP彼此之间会聚集长大, 在凝固时会进一步再长大。由于冷却速度较慢, 凝固过程中新形成的AIP也会聚集长

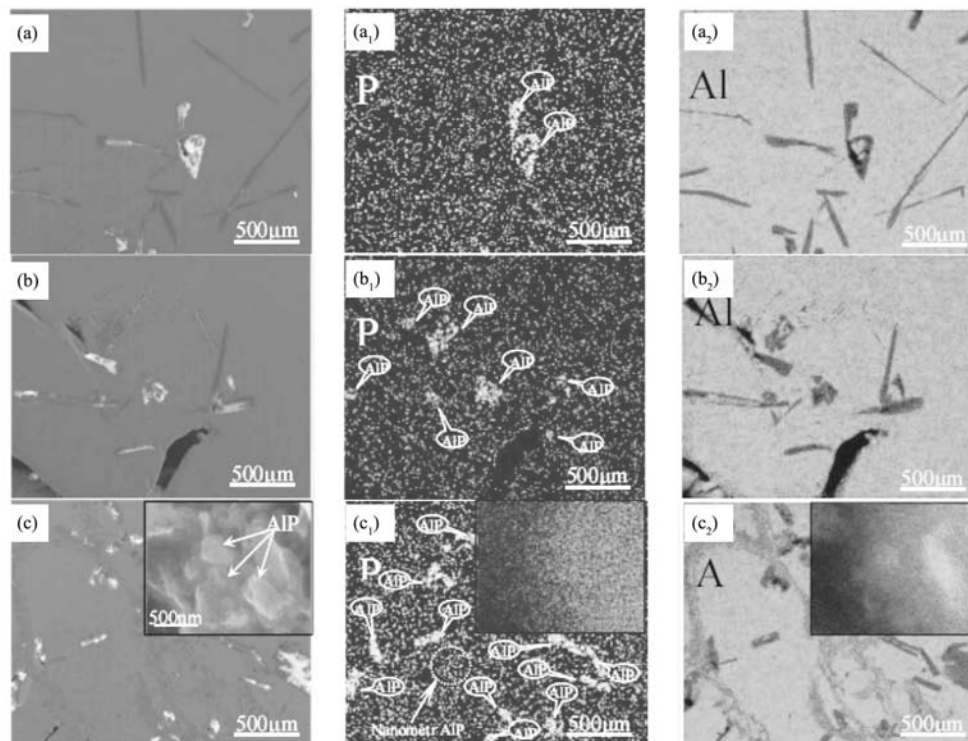
大, 但尺寸大多在纳米级与几十微米之间, 不会超过 $100\ \mu\text{m}$ 。

总结上述试验结果可以得出, 磷化物确实能在高温铝液中大量溶解, Al-P合金凝固组织中的AIP由凝固形成, 长时间保温会导致AIP析出长大, 不利于获得细小的AIP。

2.3 变质效果

2.3.1 方案Ⅰ变质效果

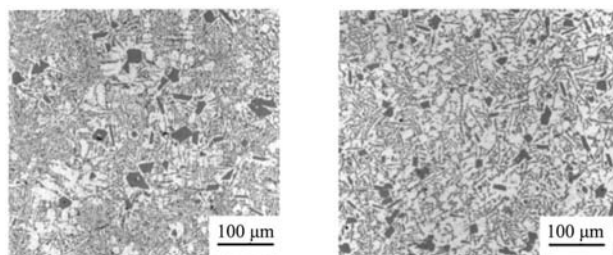
图11为方案Ⅰ制备的15%Al-P合金变质Al-15%Si合金在冷却速度为 $16.3\ \text{K/s}$ 时的金相组织图。由图可见, Al-P合金变质硅含量为15%的Al-Si合金后, 过共晶铝硅合金中的初生硅得到了一定程度的细化, 但效果不



(a)、(b)、(c) 分别为保温30 min、90 min、150 min

图10 型腔 I 区Al-P合金凝固组织的SEM像和元素分布结果

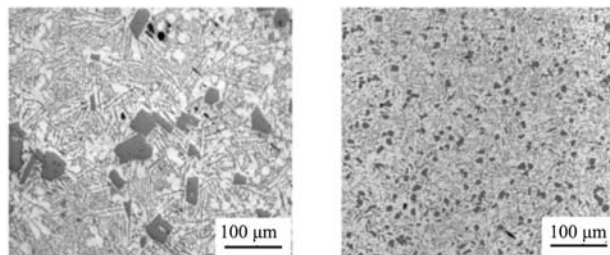
Fig. 10 The SEM images and element distribution results of the solidification microstructures of the Al-P alloy in the cavity I region



(a) 为Al-15%Si合金原样 (b) 为变质Al-15%Si合金

图11 Al-15%Si合金变质前后金相组织(方案 I)

Fig. 11 Microstructures of the Al-15 % Si alloy before and after modification (scheme I)



(a) 原样Al-15%Si合金 (b) 变质Al-15%Si合金

图12 Al-15%Si合金变质前后金相组织(方案 II)

Fig. 12 Microstructures of the Al-15 % Si alloy before and after modification (scheme II)

佳, 对共晶硅没有变质作用, 如图11a和12b所示。

2.3.2 方案 II 变质效果

图12为方案 II 制备的15%Al-P合金变质Al-15%Si合金在冷却速度为16.3 K/s时的金相组织图。由图12可见, 方案 II 制备的Al-P合金具有较好的变质效果, 初生硅细化明显, 分布均匀。经测量, 变质前后初生硅的平均尺寸为16.56 μm。由此说明, 改良制备方案后, Al-P合金变质过共晶铝硅合金的能力增强, 方案 II 更符合Al-P合金的制备。

3 结论

(1) 高温溶解法制备的Al-P合金凝固组织为 α -Al+AlP, 其中AlP的平均尺寸约为5 μm, 浇注时延长Al-P合金保温时间会导致合金中的AlP尺寸增大, 且AlP裂纹减少, 甚至消失。

(2) 磷化物在高温铝液中大量溶解, Al-P合金中的AlP为凝固形成。随保温时间的延长, Al-P合金凝固组织中析出的AlP尺寸不断增大, 不利于获得细小的AlP。

(3) 制备得到的Al-P合金变质Al-15%Si合金, 能使初生硅平均尺寸细化到16.56 μm。

参考文献:

- [1] 赵志伟, 关博文, 张栋. 超声功率对Al-14Mg-7Si合金组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (12): 1411-1414.
- [2] 李润霞, 陈玉金, 许传恒, 等. 过共晶Al-Si合金的电磁搅拌工艺研究 [J]. 铸造, 2010, 59 (6): 558-562.
- [3] 刘杰, 车畅, 潘晴川, 等. 变质处理和快速冷却对Al-27Si合金初晶硅细化的研究 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (11): 2622-2625.
- [4] 马莹, 杨刚, 刘云. 不同Sr加入量对Al-7Si合金变质效果的热分析研究 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (7): 95-98.
- [5] 李正生, 付浩, 周全. Sr、RE、P三元复合变质处理Al-20%合金的工艺优化 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (7): 121-124.
- [6] 陈淑英, 马胜男, 岳旭东. Cu-P合金变质过共晶铝硅合金是熔体搅拌工艺对变质效果的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48 (3): 1008-1014.
- [7] 张广安, 赵兴明, 张明昌, 等. Al-P变质剂制备及其变质效果研究 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (11): 2579-2581.
- [8] 李阳, 武玉英, 孟凡超, 等. 新型Al-P-N晶种合金及其对过共晶Al-Si系合金组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (6): 585-592.
- [9] QIAO H, GAO T, ZHU X, et al. Generation and evolution of nanoscale AlP and Al₃Fe₄ particles in Al-Fe-P system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 62 (4): 662-668.
- [10] ZOU M, JIANG K, LIU X F. Refinement of hypereutectic Al-Si alloy by a new Al-Zr-P master alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503 (2): L26-L30.
- [11] ZHANG H. Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloy modified with Cu-P [J]. Rare Metals, 2008, 27 (1): 59-63.
- [12] 唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 29.

Study on Preparation of Aluminum Phosphorus Modification Agent by High Temperature Dissolution Method and Its Modification Effect

GUAN Bo-wen¹, LI Qing-chun², HUO Bao-yang², ZHAO Zhi-wei²

(1. Engineering Training Center, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, Liaoning, China; 2. School of materials science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121000, Liaoning, China)

Abstract:

Al-P alloy was prepared by high temperature dissolution method, and the average size of AlP was about 5 μm. The effect of cooling rate on the solidification microstructure of the Al-P alloy was studied. It was found that reducing the cooling rate would lead to the precipitation and growth of the AlP, which was not conducive to obtaining fine AlP. Increasing the cooling rate will lead to cracking of the AlP, which is conducive to obtaining finer AlP and is conducive to modification. The Al-P alloy had a good modification effect on hypereutectic Al-Si alloy, and could refine the primary silicon of the Al-15% Si alloy to 16.56 μm.

Key words:

Al-P alloy; aluminum silicon alloy; metamorphic treatment; solidification process; master alloy