



# 过共晶 Al-Si 合金 P 吸收率的影响因素

胡恺琪<sup>1</sup>, 蒋伟<sup>1</sup>, 朱向镇<sup>1</sup>, 张茜<sup>1</sup>, 孙谦谦<sup>2</sup>, 刘相法<sup>1</sup>

(1. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 山东大学 山东吕美熔体技术有限公司, 济南 250061)

**摘要:** 采用含 P 中间合金细化过共晶铝硅合金时, P 吸收率是影响合金最终 P 残留量和 Si 细化效果的关键因素。研究 P 吸收率与中间合金种类、熔炼工艺参数以及耦合添加外来微米粒子的相关性, 并分析其与 AIP 相在熔体中演变行为的内在联系。结果表明: 熔炼工艺相同时, 5 种中间合金的吸收率有一定差异, 杆状 Al-3P 的 P 吸收率最高, 可达 80%; 而 Cu-14P 的最低, 仅为 13%。随着熔体温度升高, P 吸收率显著提高; 随着保温时间延长, P 吸收率呈现先增加后减小的趋势; 保温 90 min 时, P 吸收率达到极大值; 随着加入量增加, P 吸收率呈现不断下降趋势。此外, 在铝合金熔体中引入与 AIP 有结构匹配关系的 TiB<sub>2</sub>、TiC 等微米粒子, 可与未溶解之 AIP 耦合在一起, 起到固定 AIP 粒子的作用, 显著提高 P 吸收率。

**关键词:** Al-Si 合金; 初晶 Si; P 吸收率; 工艺参数; 晶粒细化

**文章编号:** 1004-0609(2017)-11-2242-09

**中图分类号:** TG244.1

**文献标志码:** A

过共晶 Al-Si 系多元合金因具有铸造性能好、密度低、热膨胀系数小、体积稳定性和耐磨性好等优点<sup>[1-4]</sup>, 近年来已大规模用于汽缸、活塞等发动机配件的制造。但普通凝固条件下, 初晶 Si 相往往长成粗大的板条、五瓣星<sup>[5-6]</sup>等形貌, 具有锐利的棱角, 容易割裂基体, 导致合金力学性能下降<sup>[7]</sup>, 从而限制了其应用范围。因此, 必须对初晶 Si 相进行细化处理。目前, 含 P 中间合金以其便捷、高效和环保的优势被广泛使用<sup>[8-9]</sup>。工厂实践<sup>[10]</sup>发现, Al-Si 合金熔体处理前后的 P 吸收率与细化效果之间存在正相关性, 即在 P 加入量相同的条件下, 合金中最终的 P 残留量越多, 表明熔体对其吸收越充分, 可发挥形核衬底作用的 AIP 数目越多, 细化效果越好。然而实际生产中, 由于受到复杂熔体环境及具体操作的影响, 如保温过程中温度的大幅度波动, 使得各炉次之间 P 吸收率起伏较大, 不利于工艺参数和细化效果的稳定化调控。因此, 研究过共晶 Al-Si 系合金中 P 吸收率的影响因素及其规律对指导工业生产具有重要意义。

合金中最终的 P 残留量主要包括熔体中溶解的 P 以及发挥形核作用的 AIP 相中的 P 元素。若中间合金本身溶解较慢, 或处理工艺不当影响其溶解过程而使熔体中存在较大尺寸的 AIP 颗粒时, AIP 颗粒倾向于

吸附在氧化铝薄膜<sup>[11]</sup>或固态夹渣上, 精炼过程中容易被带出熔体, 使得 P 吸收率降低。目前, 过共晶 Al-Si 合金细化处理工艺方面的研究<sup>[12-14]</sup>主要集中于对初晶 Si 的影响, 还未建立诸因素与 P 吸收率之间的相关性, 因此炉前处理工艺缺乏理论和技术的支持, 还不很完善。常用的含 P 中间合金包括 Al-P 系和 Cu-P 系合金, 彼此之间 P 吸收率差异的研究也鲜有报道。此外, 根据 YU 等<sup>[15]</sup>的研究, TiB<sub>2</sub>、TiC 等与 AIP 晶体的晶格错配度较小, 当与 Al-P 中间合金共同加入熔体时, 会在凝固过程中与 AIP 相耦合析出, 促进其发挥细化作用。本文作者研究含 P 中间合金种类和工艺参数对 P 吸收率的影响规律, 在此基础上提出通过外加微米粒子改善 P 吸收率的新工艺。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

用纯度为 99.85%(质量分数)的工业纯铝、99.99%的结晶硅配制 Al-18Si(质量分数, %)合金, 试验所需杆状 Al-3P, 锭状 Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P、Al-1.5Fe-5P(质量分数, %), 块状 Cu-14P 中间合金均

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51571133)

收稿日期: 2016-09-02; 修订日期: 2017-06-27

通信作者: 刘相法, 教授, 博士; 电话: 0531-88392006; E-mail: xfliu@sdu.edu.cn

由山东吕美熔体技术有限公司提供, 其化学成分如表 1 所示。

表 1 不同中间合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of different master alloys

Master alloy	Mass fraction/%				
	P	Si	Cu	Fe	Al
Al-3P	2.80	0.18	0.05	0.26	Bal.
Al-12.5Si-5P	4.58	12.16	0.04	0.78	Bal.
Al-9Cu-5P	4.52	0.28	8.22	0.24	Bal.
Al-1.5Fe-5P	4.32	0.82	0.01	1.93	Bal.
Cu-14P	14.70	—	Bal.	—	—

## 1.2 实验过程及方法

1) 研究中间合金种类对 P 吸收率的影响: 在中频炉中熔化 Al-18Si 合金, 780 °C 时以不同种类含 P 中间合金的形式加入  $1.5 \times 10^{-4}$  P(质量分数), 搅拌均匀, 并调整功率使其在 780 °C(温度波动为  $\pm 5$  °C)下保温 20 min, 之后分别浇注到 KBI 环模中。

2) 选取 P 吸收率最高的一种中间合金, 研究细化工艺参数对 P 吸收率的影响: 在中频炉中熔化 Al-18Si 合金, 待其过热至 800 °C 后转移至电阻炉中进行细化处理, 分别改变熔体温度、P 加入量和保温时间等工艺参数(具体工艺参数见表 2), 最后分别浇注到 KBI 环模中。

3) 研究添加微米粒子对 P 吸收率的影响: 在中频炉中熔化 Al-18Si 合金, 待其过热至 800 °C 后转移至电阻炉中在 780 °C 进行保温, 当温度稳定后, 加入 0.5% 的杆状 Al-3P 中间合金进行细化处理, 保温 25 min 后分别加入 0.4% Al-5Ti-1B、0.5%Al-5Ti-0.8B-0.2C 和 0.2%Al-5Ti-0.3C-0.2B 中间合金, 继续保温至 30 min 和 60 min, 最后分别浇注到 KBI 环模中。

对以上所有浇注在 KBI 环模中的试样进行车削处理, 使其表面平整、光洁, 利用 SPECTROMAXx 光电直读光谱仪测定细化前后试样中的 P 元素含量, 根据式(1)计算 P 吸收率:

$$A_p = \frac{w_{PF} - w_{PI}}{w_{PA}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $A_p$  表示熔体处理前后 P 元素的吸收率;  $w_{PF}$  表示最终合金锭中 P 元素的质量分数;  $w_{PI}$  表示初始熔体中 P 元素的质量分数;  $w_{PA}$  表示添加的 P 元素的质量分数。

表 2 细化处理工艺参数

Table 2 Refinement process parameters

Group No.	Melting temperature/°C	P addition/ $10^{-4}$	Holding time/min
1	730	2.5	30
	800		
	840		
	880		
	920		
	960		
2	780	0.3	10
			30
			60
			90
3	780	0.35	120
			0.7
			1.75
			2.8

## 2 结果与分析

### 2.1 中间合金种类的影响

图 1(a)~(e)所示依次为 Al-3P、Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P、Al-1.5Fe-5P 及 Cu-14P 中间合金的金相组织。从图 1(a)~(d)可以看出, Al-P 系中间合金的组织特征为铝基体上分布着不同形貌和尺寸 AlP 相, 其中, Al-3P 中 AlP 相呈现颗粒状, 平均尺寸最小, 约 10  $\mu\text{m}$ , 而且分布较为弥散; Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P 和 Al-1.5Fe-5P 合金组织中包括  $\alpha(\text{Al})$  基体、共晶组织和 AlP 相, 其中 AlP 相皆呈现为短棒状和块状, 平均尺寸为 40~50  $\mu\text{m}$ , 有轻微的聚集现象, 分别如图 1(b)~(d)所示; 而 Cu-14P 合金组织则由单一的  $\text{Cu}_3\text{P}$  相组成, 如图 1(e)所示。图 1(f)所示为采用不同中间合金细化 Al-18Si 合金时 P 的吸收量和吸收率, P 的加入量均为  $1.5 \times 10^{-4}$ 。对比各组数值可以看出, P 的添加量一定时, Al-3P 中间合金的 P 元素被熔体吸收的含量最大, 故吸收率也最高, 达 80%, Al-12.5Si-5P 的次之, 为 72%, 其次是 Al-9Cu-5P 和 Al-1.5Fe-5P, 而 Cu-14P 的 P 吸收率最低, 仅 13%。

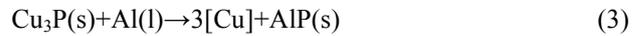
Al-P 系中间合金加入 Al-Si 熔体中后, 其中的 AlP 相直接发生破碎、溶解, 其反应式如下:



在熔体中,以 AIP 颗粒(特别是颗粒团)形式存在时,随时可能被型壁或夹杂物等外来界面吸附而脱离 Al-Si 熔体;溶解态的 P 则可认为是被熔体完全“吸收”,并在随后的凝固过程中以 AIP 晶体的形式析出并发挥其对初晶 Si 的形核与细化作用<sup>[16]</sup>。

中间合金组织中 AIP 相的形貌、尺寸和分布对其在铝熔体中的溶解行为起着至关重要的作用,故对吸收率影响较大。结合图 1(a)~(e)中的金相组织分析可知,Al-3P 合金中 AIP 相细小而弥散,在熔体中容易分散得较均匀,溶解速度快,偏聚成大颗粒被氧化夹杂带出去的可能性小,故吸收率数值最高。Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P 和 Al-1.5Fe-5P 合金中 AIP 相尺寸均较粗大,且有轻微聚集,在熔体中溶解反应

不完全,因而吸收率低于 Al-3P 合金的。其中,由于 Al-12.5Si-5P 中间合金与 Al-Si 熔体局部的润湿状况优于 Al-9Cu-5P 和 Al-1.5Fe-5P 合金的,故吸收率稍高于后两者的。而 Cu-14P 组织中是 Cu<sub>3</sub>P 单相,其加入熔体及在随后的凝固过程中,先发生如下反应:



生成的 AIP 相在凝固时作为初晶 Si 的异质形核衬底发挥细化作用。而该反应的发生需要满足一定的热力学和动力学条件,即需要较高的温度和较长的保温时间方能进行到底<sup>[17-19]</sup>。此外,由于 Cu-14P 合金本身密度大,加入后容易偏析在熔体底部,再加上 P 的部分烧损,使其吸收率较低。

图 2(a)~(f)所示依次为未细化和分别以 Al-3P、

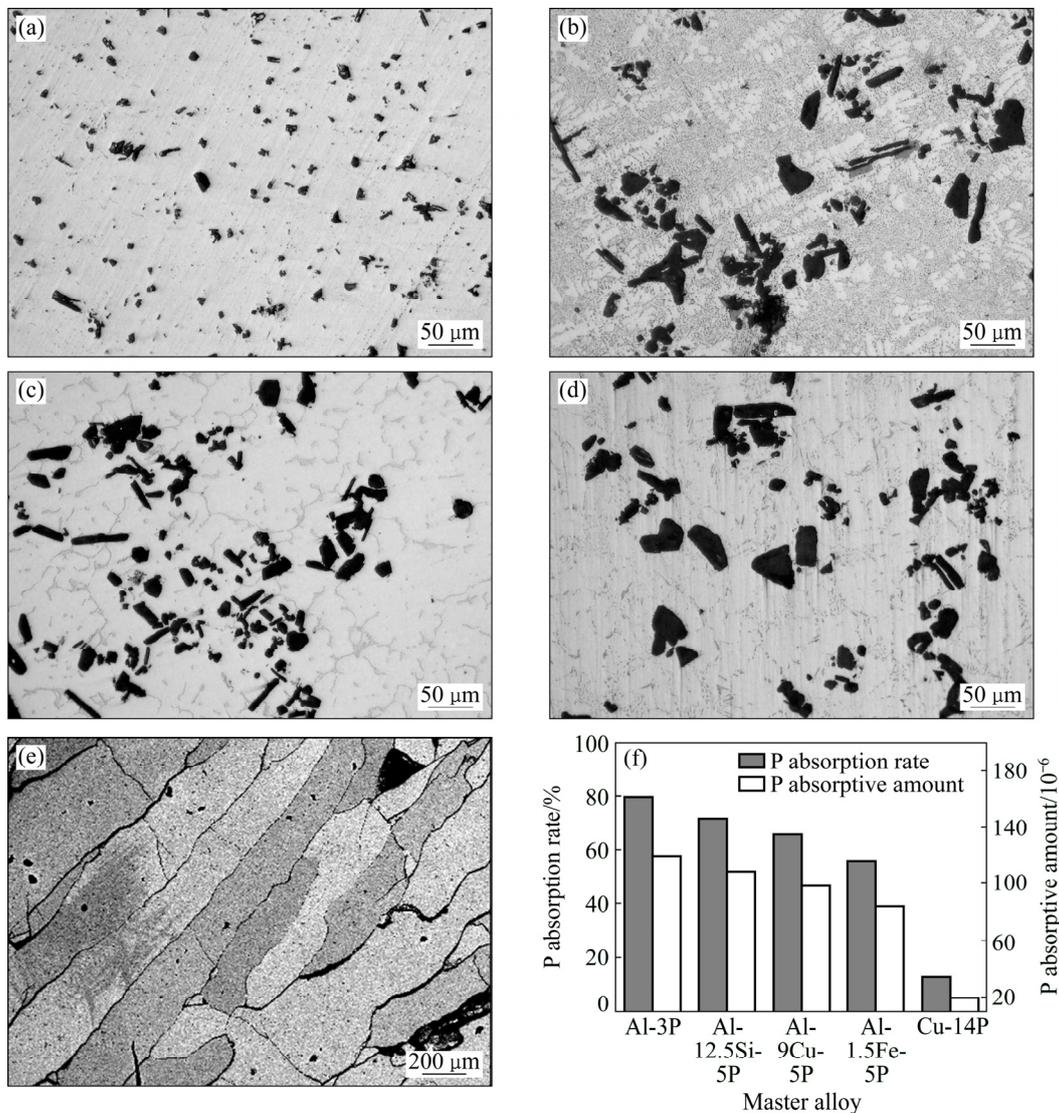


图 1 含 P 中间合金的金相组织及相应的 P 吸收量和吸收率

Fig. 1 Microstructures of master alloys ((a)~(e)) and P absorptive amount and absorption rate of master alloys (f): (a) Al-3P; (b) Al-12.5Si-5P; (c) Al-9Cu-5P; (d) Al-1.5Fe-5P; (e) Cu-14P; (f) P absorptive amount and absorption rate of master alloys (Al-18Si held for 20 min at 780 °C,  $1.5 \times 10^{-4}$  P)

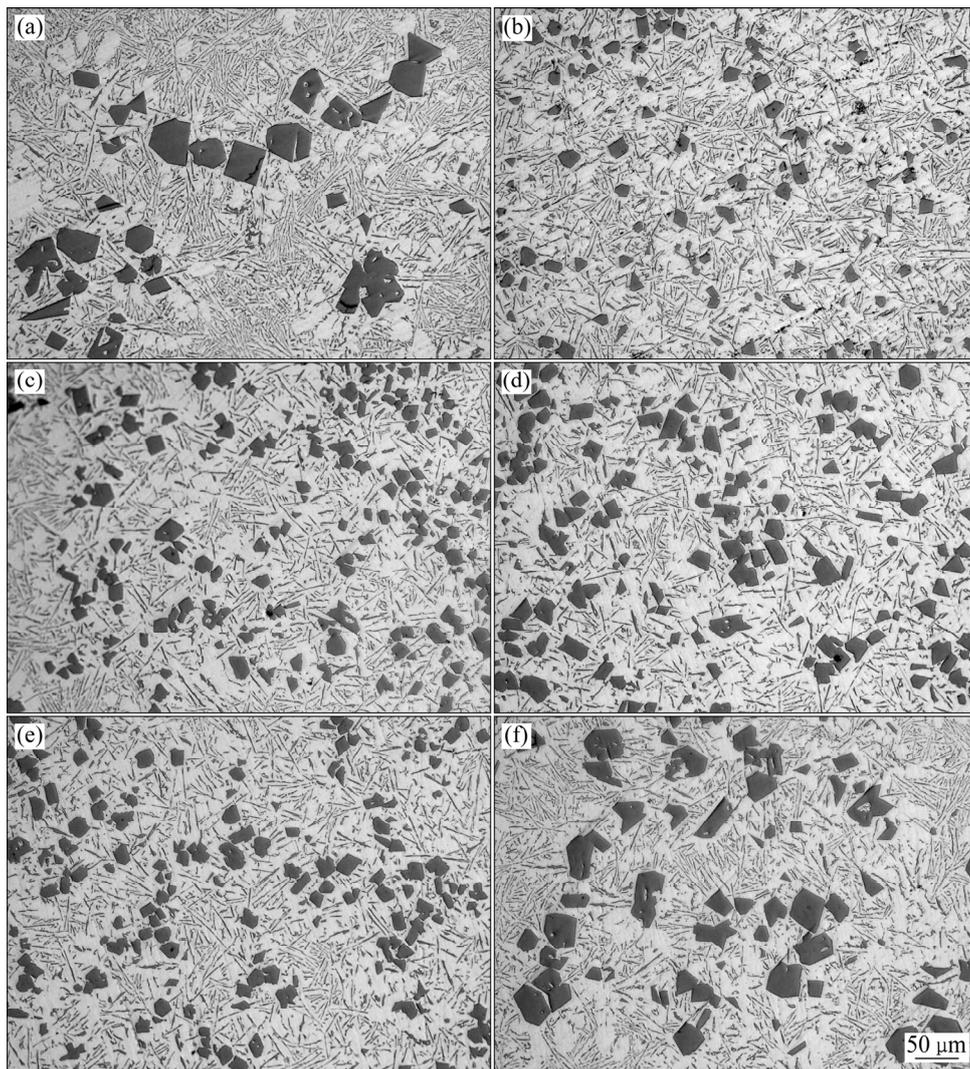


图 2 含 P 中间合金细化后 Al-18Si 合金的金相组织

**Fig. 2** Microstructures of Al-18Si alloys after modified by master alloys containing P: (a) Unmodified; (b) Modified by Al-3P; (c) Modified by Al-12.5Si-5P; (d) Modified by Al-9Cu-5P; (e) Modified by Al-1.5Fe-5P; (f) Modified by Cu-14P (Al-18Si held at 780 °C for 20 min,  $1.5 \times 10^{-4}$  P)

Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P、Al-1.5Fe-5P 及 Cu-14P 中间合金的形式加入  $1.5 \times 10^{-4}$  P 细化处理后的 Al-18Si 合金的金相组织。对比图 2(a)中未细化组织可以明显看出,采用含 P 中间合金细化后,各组的初晶 Si 平均尺寸均有所下降,通过 Image Pro Plus 软件统计发现,其数值从 83.9  $\mu\text{m}$  分别降低至 33.8、37.3、39.5、43.0 和 49.1  $\mu\text{m}$ 。显然 Al-3P 的细化效果最好,基体上初晶 Si 相细小而弥散分布,如图 1(b)所示,Al-12.5Si-5P、Al-9Cu-5P 和 Al-1.5Fe-5P 中间合金的细化效果次之,初晶 Si 相尺寸显著减小,但出现轻微偏聚现象,如图 1(c)~(e)所示;而 Cu-14P 的细化效果较差,不仅 Si 相平均尺寸较大,形貌仍不规则,而且偏聚明显,如图 1(f)所示,杨子润等<sup>[20]</sup>也发现同样的现象,这与 Cu-14P

合金加入 Al-18Si 合金熔体后原位反应生成的 AlP 相无法快速弥散均匀有紧密的联系。这一规律与上述不同种类中间合金 P 吸收率数值的变化趋势一致,充分证明了细化效果与 P 吸收率之间存在正相关关系。

## 2.2 工艺参数的影响

本文作者选取上述 5 种中间合金中 P 吸收率最高的杆状 Al-3P 中间合金进行试验,每次只改变单个工艺因素,保持其余处理条件均相同,观察 P 吸收率的变化规律。

### 1) 熔体温度

图 3 中 3 条折线分别显示了加入  $2.5 \times 10^{-4}$  P,保温 30 min 时, P 吸收量、吸收率及 P 在 Al-18Si 熔体

中的平衡溶解度随熔体温度的变化曲线。从图3中可以看出,随着温度的升高,P吸收量和吸收率呈明显上升趋势。

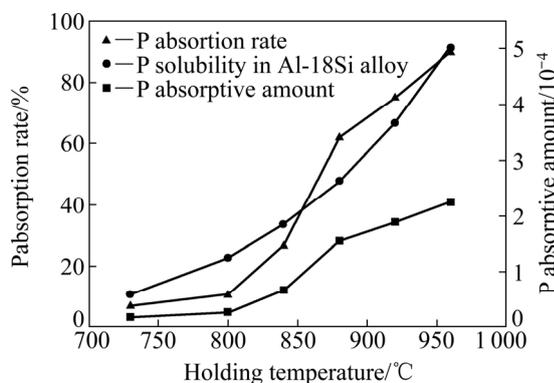


图3 P吸收量、吸收率及P在Al-18Si熔体中的平衡溶解度随熔体温度的变化曲线

Fig. 3 Change curves of P absorptive amount, P absorption rate and P equilibrium solubility in Al-18Si melt under different holding temperatures

根据LESCUYER等<sup>[21]</sup>利用控温过滤仪器研究的Al-Si熔体中P的溶解度随温度变化的曲线,可以看出,P在Al-Si熔体中的溶解度十分有限,为 $10^{-5}$ 数量级。其溶解度的数学表达式如下:

$$\lg x_p = 0.684 - \frac{4986}{T} \quad (4)$$

式中: $x_p$ 为溶解P的摩尔分数; $T$ 为Al-Si熔体的温度(K)。由上式计算可得对应试验温度下P的平衡溶解度,如图3中红色线条所示。可以看出,P的平衡溶解度随着温度升高而逐渐升高,与P吸收率随熔体温度的变化表现出一致的规律。

当Al-P系中间合金加入Al-Si熔体后,组织中的AIP相在化学势的驱动下,会持续进行破碎、溶解反应,形成Al-P团簇<sup>[11]</sup>,当P在Al-Si熔体中的溶解度到达该熔体温度下的极限值时,又会以AIP的形式原位析出,从而保持溶解析出动力学平衡。当温度上升时,P溶解度迅速增大;同时温度升高,使得AIP粒子的溶解反应加快,更多的P原子被熔体“吸收”。因此,升高温度能够大幅度提高P吸收率。如图3中紫色线条所示,730 °C时的P吸收率仅为7%,960 °C时P吸收率可高达90%。

## 2) 保温时间

图4所示为熔体温度为780 °C、P的加入量为 $0.3 \times 10^{-4}$ 时,P吸收率随保温时间的变化曲线。由图4可以看出,随着保温时间的延长,P吸收率呈现先

增加后减小的趋势,保温90 min时达到极大值。这是由于AIP相的溶解反应在一定保温时间内不断进行,使得P溶解量逐渐增加,而超过临界保温时间90 min后,P的烧损增加,使得熔体中的P元素减少,吸收率下降,ZHU<sup>[9]</sup>和龚啟良<sup>[12]</sup>在保温过程中实时测定的P含量的变化规律也充分论证了这一观点。

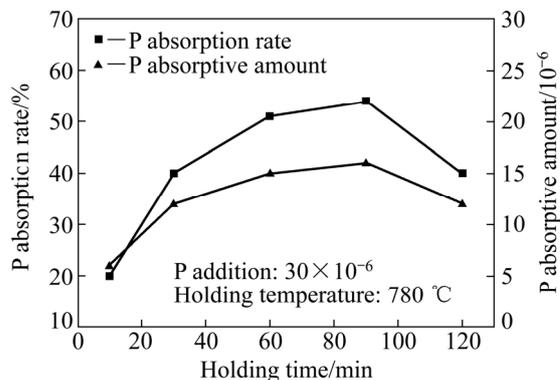


图4 P吸收量和吸收率随保温时间的变化曲线

Fig. 4 Change curves of P absorptive amount and absorption rate under different holding time

## 3) 加入量

图5所示为在780 °C下保温90 min时P吸收量和吸收率随P加入量的变化曲线。由图5可以看出,随着加入量的增加,熔体对P的吸收量逐渐增加,P吸收率则呈不断下降趋势。这是由于熔体温度和保温时间一定时,熔体中可溶解的P量是一定的,加入量越大,未溶解的固态AIP颗粒越多。凝固过程中重新析出的AIP倾向于以此类颗粒为衬底,形成较大尺寸的AIP相,而AIP粒子本身具有强的吸附性<sup>[11]</sup>,容易吸附在氧化膜上,精炼时被带出熔体,使得熔体损失的P含量增加,故当P加入量超出其在Al-Si熔体中的溶解度极限时,加入量越大,P吸收率越低。

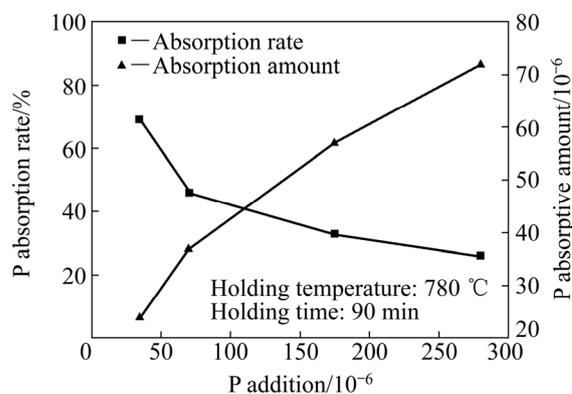


图5 P吸收量和吸收率随P添加量的变化曲线

Fig. 5 Change curves of P absorptive amount and absorption rate at different P additions

### 2.3 外来微米粒子的影响

实际生产中由于成本和效率的制约, 只能通过工艺条件的优化来最大限度地提高 P 在合金熔体中的残留量。课题组前期的研究<sup>[15, 22]</sup>发现,  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiC}$  等与 AIP 相的晶体结构有良好的匹配性, 当与 Al-P 中间合金共同加入熔体时, 能够在最终凝固组织中观察到 AIP 包裹着  $\text{TiB}_2$  或  $\text{TiC}$ , 作为该微米粒子的过渡相, 分布于初晶 Si 核心的现象。本研究即通过  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  等微米粒子与 AIP 相的耦合作用起到固定 AIP 颗粒的作用, 从而促进熔体对 P 的吸收。

图 6(a)和(b)所示分别为 Al-5Ti-1B 中间合金的 SEM 像。从低倍组织中可以发现, 块状的  $\text{TiAl}_3$  相及大量的颗粒状  $\text{TiB}_2$  相分布在  $\alpha(\text{Al})$  基体上, 高倍组织观察可以发现  $\text{TiB}_2$  粒子平均尺寸在  $1 \mu\text{m}$  左右。图 6(c)、(d)、(e)和(f)所示分别为 Al-5Ti-0.8B-0.2C 和 Al-5Ti-0.3C-0.2B 中间合金的 SEM 像, 其中, 从低倍

组织中可以看到板条状  $\text{TiAl}_3$  相和尺寸不一的掺杂型  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$  粒子, 并且 Al-5Ti-0.8B-0.2C 合金中粒子数目多于 Al-5Ti-0.3C-0.2B 合金。高倍组织中呈较规则板片状的是  $\text{TiB}_2$  相, 尺寸在  $1\sim 3 \mu\text{m}$  之间, 形貌较为圆整的为  $\text{TiC}$  相, 尺寸在  $0.1\sim 1 \mu\text{m}$  之间。

图 7 所示为单独加入 0.5%Al-3P 中间合金和复合加入 0.5%Al-3P 与不同种中间合金后的吸收率。对比各组数据可以看出, 复合加入两种中间合金使得 P 吸收率显著提升, 其中, 单独加入  $\text{TiB}_2$  粒子时, 提升幅度较小, 约 5%; 而同时加入  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  两种粒子时, P 吸收率提升幅度较大, 达 45%以上。可见这两种外来粒子的协同耦合作用能够极大地促进 P 被 Al-Si 熔体吸收。但由于在此种情况下, 耦合粒子的数目均为过量的, 故 Al-5Ti-0.8B-0.2C 和 Al-5Ti-0.3C-0.2B 这两种中间合金的复合加入对 P 吸收率的影响差异较小。

分析是由于 Al-5Ti-1B 中  $\text{TiB}_2$  的(112)晶面与 AIP

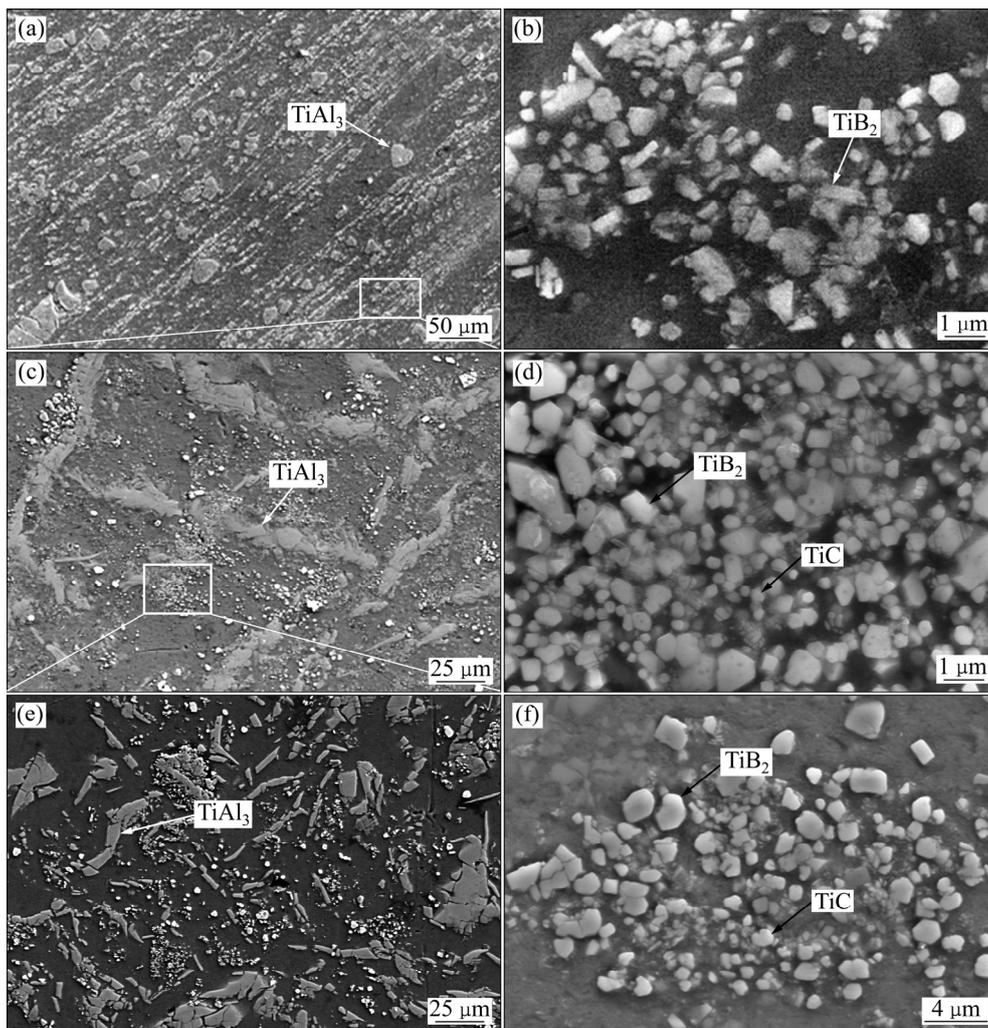


图 6 含不同粒子的中间合金的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of master alloys containing different particles: (a), (b) Al-5Ti-1B; (c), (d) Al-5Ti-0.8B-0.2C; (e), (f) Al-5Ti-0.3C-0.2B

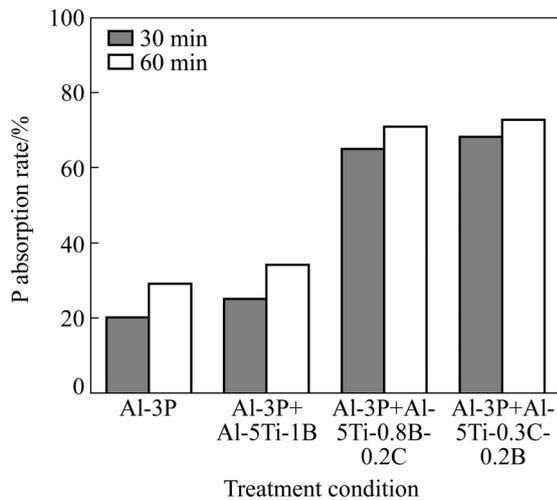


图7 复合加入0.5%杆状Al-3P和不同种外来粒子分别保温30 min和60 min时的P吸收率

Fig. 7 P absorption rate (Al-18Si, 780 °C) of Al-18Si melt by combining adding 0.5%Al-3P ingot and external particles held for 30 and 60 min, respectively

的(442)晶面的错配度较小,  $TiB_2$  粒子能够作为 AIP 形核的良好衬底<sup>[15]</sup>。当熔体温度降低时, 溶解的 AIP 容易向  $TiB_2$  粒子偏聚, 并发生类包晶耦合反应, 形成耦合粒子  $TiB_2 \cdot AIP$ , 即  $TiB_2$  粒子周围形成一层富 AIP 薄层, 该耦合粒子再对初晶 Si 起到形核衬底的作用。随着耦合粒子的不断形成, 铝熔体中溶解的 P 原子减少, 促使之前未溶解的 AIP 相继续溶解。同时,  $TiB_2$  粒子尺寸小, 数量多, 起到固定 AIP 粒子的作用, 阻止部分 AIP 从熔体中游离出去, 而使其更多地保留在熔体中, 从而提高了 P 吸收率, 改善了细化效果。ZHOU 等<sup>[22]</sup>在采用该耦合粒子细化 Al-45Si 时也取得了明显的提升效果。 $TiC$  粒子有相似的作用, 可与 AIP 相形成耦合粒子<sup>[23]</sup>, 促进其在熔体中的分散, 从而在提升 P 吸收率的同时, 显著地提高形核效率。

### 3 讨论

上述试验结果表明, P 吸收率与 AIP 相在熔体中的演变行为密切相关。当含 P 中间合金加入到 Al-Si 熔体中后, 从热力学方面考虑, 由于其与熔体之间存在 P 元素的浓度梯度, 故首先由表及里发生 AIP 相破碎和溶解的反应<sup>[24]</sup>, 形成 Al-P 团簇, 根据 LESCUYER 等<sup>[21]</sup>的测量结果, 对应不同的熔体温度, P 元素有不同的极限溶解度; 此外, 从动力学方面考虑, 物相的溶解过程不是瞬间完成的, 其内在机制是由扩散因素

和界面反应共同作用的结果, 需要足够的弛豫时间才能使熔体温度和结构达到均匀<sup>[25]</sup>, 最终达到溶解平衡。在凝固过程中, 随着温度的降低, P 在铝熔体中的溶解度迅速降低<sup>[21, 26]</sup>, 使得溶解态的 P 重新以 AIP 晶体形式析出, 而 AIP 与 Si 具有良好的界面匹配关系, 故 AIP 相可作为初晶 Si 的有效形核衬底。P 能否被 Al-Si 熔体“吸收”取决于溶解反应进行的程度和 AIP 相的尺寸及其在熔体中的界面行为, 这两者分别为影响 P 吸收率的热力学和动力学因素。

选用含有更细小弥散分布的 AIP 相的中间合金、提高熔体温度、适当延长保温时间以及控制加入量在熔体温度对应的溶解度极限内均能在热力学上促进 P 元素最大限度地被熔体溶解, 从而提高 P 吸收率, 如图 1 及图 3~5 中结果所示。反之, 熔体处理过程中, 如果熔体温度较低或加入量过多, 未溶解的 AIP 颗粒较多, 亦或是温度波动范围较大, 极易使已经进入熔体的 P 原子以 AIP 粒子形式析出, 使之易于游离出铝熔体而造成 P 的损失, 造成 P 吸收率和初晶 Si 细化效果下降。

为了促进以颗粒形式存在的 AIP 相被熔体吸收, 需添加  $TiB_2$ 、 $TiC$  等与 AIP 相晶体结构有良好匹配性的微米粒子。一方面, 这些外来微米相可吸附 AIP 颗粒, 形成尺寸较小的耦合粒子在熔体中弥散分布, 防止 AIP 相在保温和精炼过程中聚集成颗粒团游离出熔体, 起到固定的作用, 从而使 P 吸收率明显提升; 另一方面, 在凝固过程中, 该类耦合粒子的存在降低了体系自由能, 优化 AIP 衬底的界面结构<sup>[22]</sup>, 使其作为初晶 Si 更加有效的形核衬底, 显著提高 P 吸收率, 改善细化效果。

### 4 结论

1) 采用不同含 P 中间合金细化处理 Al-18Si 合金, 工艺条件相同时(中频炉中 780 °C 保温 20 min, 加入  $1.5 \times 10^{-4}$  P), 杆状 Al-3P 合金的 P 吸收率最高, 达 80%; Cu-14P 吸收率最低, 仅有 13%。

2) P 吸收率与 AIP 相在铝熔体中的演变行为密切相关。细化工艺参数影响 AIP 相的溶解过程, 进而影响 P 吸收率。随着熔体温度升高, P 吸收率显著提高; 随着保温时间延长, P 吸收率呈现先增加后减小的趋势, 保温 90 min 时达到极大值; 随着加入量增加, P 吸收率呈现不断下降趋势。

3) 复合加入 Al-3P 中间合金及  $TiB_2$  与  $TiC$  微米粒子可有效提高 P 吸收率, 提升幅度达 45%~50%。

## REFERENCES

- [1] KASPRZAK W, KURITA H, BIRSAN G, AMIRKHIZ B S. Hardness control of Al-Si HPDC casting alloy via microstructure refinement and tempering parameters[J]. *Materials & Design*, 2016, 103: 365–376.
- [2] JAVIDANI M, LAROUCHE D. Application of cast Al-Si alloys in internal combustion engine components[J]. *International Materials Reviews*, 2014, 59(3): 132–158.
- [3] XIE Huan-jun, CHENG Ying-liang, LI Shao-xian, CAO Jin-hui, CAO Li. Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 336–351.
- [4] YU Wen-zhou, MA Wen-hui, ZHENG Zhong, JIANG Wei-yan, LI Jie, TIAN Mao-hong. Effects of melt viscosity on enrichment and separation of primary silicon from Al-Si melt[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 467–474.
- [5] 何克准, 于福晓, 赵大志, 左良. 磷变质对 Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni 变形合金初晶硅形貌与室温拉伸性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(11): 2081–2087.
- HE Ke-zhun, YU Fu-xiao, ZHAO Da-zhi, ZUO Liang. Effects of phosphorus modification on morphology of primary silicon particles and mechanical properties of wrought Al-17.5Si-4.5Cu-1Zn-0.7Mg-0.5Ni alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(11): 2081–2087.
- [6] 胡慧芳. Al-25% Si 合金 Si 相形态, 变质及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 1–2.
- HU Hui-fang. Study on the Si phase, modification and properties of Al-25%Si alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 1–2.
- [7] 蒋伟, 胡恺琪, 朱向镇, 武玉英, 刘相法. Al-Si 合金力学行为对 Si 相形貌敏感性的差异[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(1): 15–23.
- JIANG Wei, HU Kai-qi, ZHU Xiang-zhen, WU Yu-ying, LIU Xiang-fa. Difference in sensitivity of mechanical behaviors for Al-Si alloys to Si phase morphologies[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(1): 15–23.
- [8] FARAHANY S, OURDJINI A, BAKSHSHESI-RAD H R. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al-Si-Cu-Zn-X (X=Bi, Sb, Sr) die cast alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 28–38.
- [9] 牟俊东, 高晓波, 冯增建, 王建强, 李占军, 韩永贞. 温度对近共晶 Al-Si 多元合金中 P 含量的影响[J]. *铸造技术*, 2012, 4: 21.
- MOU Jun-dong, GAO Xiao-bo, FENG Zeng-jian, WANG Jian-qiang, LI Zhan-jun, HAN Yong-zhen. Effect of temperature on P content in near-eutectic Al-Si alloy[J]. *Foundry Technology*, 2012, 4: 21.
- [10] LI J H, HAGE F S, LIU X F, RAMASSE Q, SCHUMACHER P. Revealing heterogeneous nucleation of primary Si and eutectic Si by AIP in hypereutectic Al-Si alloys[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6.
- [11] ZHU X Z, WU Y Y, LI C, LI P T QIAO H, LIU X F. The dispersive orientated-precipitation of AIP on alumina film and its effect on the primary Si gathering behavior in the Al-Si alloy surface layer[J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(25): 5583–5590.
- [12] 龚敬良. A390 铝合金之初晶硅细化[M]. 台湾: 大同大学, 2010.
- GONG Qi-liang. Refinement of Primary Silicon in an A390 Al alloy[M]. Taiwan: Datong university, 2010.
- [13] GAO T, ZHU X Z, QIAO H, LIU X F. A new Al-Fe-P master alloy designed for application in low pressure casting and its refinement performance on primary Si in A390 alloy at low temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 607: 11–15.
- [14] 龚敬良, 杨智富, 陈亮宇. 不同之含磷细化剂对过共晶铝硅合金之初晶硅细化效果比较[J]. *铸造工程学刊*, 2011, 37(2): 1–10.
- GONG Qi-liang, YANG Zhi-fu, CHEN Liang-yu. Comparison on the refinement of primary silicon in a hypereutectic Al-Si alloy by different types of P-bearing refiners[J]. *Journal of Taiwan Foundry Society*, 2011, 37(2): 1–10.
- [15] YU L N, LIU X F, DING H M, BIAN X F. A new nucleation mechanism of primary Si by peritectic-like coupling of AIP and TiB<sub>2</sub> in near eutectic Al-Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432(1): 156–162.
- [16] HO C R, CANTOR B. Heterogeneous nucleation of solidification of Si in Al-Si and Al-Si-P alloys[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(8): 3231–3246.
- [17] ZHANG H H, DUAN H L, SHAO G J, XU L P. Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Si alloy modified with Cu-P[J]. *Rare Metals*, 2008, 27(1): 59–63.
- [18] DONG T S, CUI C X, LIU S J, YANG L J, SUN J B. Influence of rapid solidification of Cu-P intermediate alloy on wear resistance of Al-Si alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(4): 686–689.
- [19] 王季明, 张庆昕, 扬帆, 崔春翔, 孙继兵, 董天顺. 快速凝固 Al-Ti-B 和 Cu-P 对 Al-13.5Si-xCu-yNi 合金组织和性能的影响[J]. *天津冶金*, 2009, 5: 30–33.
- WANG Ji-ming, ZHANG Qing-xin, YANG Fan, CUI Chun-xiang, SUN Ji-bing, DONG Tian-shun. Effect of rapid solidified Al-Ti-B and Cu-P on Al-13.5Si-xCu-yNi alloy structure and properties[J]. *Tianjin Metallurgy*, 2009, 5: 30–33.
- [20] 杨子润, 庞绍平, 孙瑜, 宋娟. 变质及合金化对过共晶 Al-20% Si 合金组织及磨损性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1217–1225.

- YANG Zi-run, PANG Shao-ping, SUN Yu, SONG Juan. Effect of modification and alloying on microstructure and wear properties of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1217–1225.
- [21] LESCUYER H, ALLIBERT M, LASLAZ G. Solubility and precipitation of AlP in Al-Si melts studied with a temperature controlled filtration technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 279(2): 237–244.
- [22] ZHOU X L, WU Y Y, LI Y F, WU L, Gao T, LI H, LIU X F. Absorbing formation mechanism of AlP on TiB<sub>2</sub> substrate and their application as high-efficiency nucleating agent in Al-45Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 853–858.
- [23] 戴洪尚. 超高硅铝合金中硅相的细化与界面性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2009: 1–2.  
DAI Hong-shang. Study on the grain refinement of Si phase and the interfacial characteristics in Si-high Al alloys[D]. Jinan: Shandong University, 2009: 1–2.
- [24] ZHANG Q, LIU X F, DAI H S. Re-formation of AlP compound in Al-Si melt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 376–381.
- [25] 张蓉, 赵志龙, 刘汉武, 刘林. 初生硅在熔体中的溶解动力学[J]. *金属学报*, 2002, 38(4): 397–399.  
ZHANG Rong, ZHAO Zhi-long, LIU Han-wu, LIU Lin. Dissolution kinetics of primary silicon in the melt[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(4): 397–399.
- [26] LIANG S M, SCHMID-FETZER R. Phosphorus in Al-Si cast alloys: Thermodynamic prediction of the AlP and eutectic (Si) solidification sequence validated by microstructure and nucleation undercooling data[J]. *Acta Materialia*, 2014, 72: 41–56.

## Affecting factors of P absorption rate of hypereutectic Al-Si alloys

HU Kai-qi<sup>1</sup>, JIANG Wei<sup>1</sup>, ZHU Xiang-zhen<sup>1</sup>, ZHANG Qian<sup>1</sup>, SUN Qian-qian<sup>2</sup>, LIU Xiang-fa<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong Al and Mg Melt Technology Company Limited, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** The phosphorous absorption rate is an important parameter for the refining process of hypereutectic Al-Si alloys, which not only influences final P content, but also reflects the evolution of AlP phase in the melt. The changing rules of P absorption rate were studied as kinds of master alloys, the processing parameters, coupling relationship of added solid particles varied. The experimental results show that Al-3P rod alloy appears the highest absorption rate (80%), while Cu-14P appears the lowest absorption rate (13%) under the same melting condition. The higher holding temperature contributes to superior P absorption rate while the more addition results in the lower. As holding time extends, P absorption rate first increases then decreases when achieving the maximum level at 90 min. Moreover, adding proper solid particles, such as TiB<sub>2</sub> and TiC, which have a good structural matching relationship with AlP crystal, can dramatically increase P absorption rate.

**Key words:** Al-Si alloys; primary silicon; P absorption rate; processing parameters; grain refinement

**Foundation item:** Project(51571133) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2016-09-02; **Accepted date:** 2017-06-27

**Corresponding author:** LIU Xiang-fa; Tel: +86-531-88392006; E-mail: xfliu@sdu.edu.cn

(编辑 李艳红)