

Al-Si-P 中间合金对 Al-25%Si 合金变质细化机理研究

李艳霞¹, 李忠磊¹, 王 倩¹, 刘俊友²

(1. 北华航天工业学院材料工程学院, 河北廊坊 065000; 2. 北京科技大学科技产业集团, 北京 100083)

摘要: 采用Al-Si-P中间合金对Al-25%Si合金熔体进行变质处理, 研究了P含量和变质温度对初生硅尺寸和形态的影响规律。利用金相显微镜、扫描电子显微镜观察了硅相和AlP化合物的形态, X射线衍射仪测定了变质细化合金的衍射图谱和择优取向。利用最小二乘法计算了硅相的点阵常数。结果表明, 当加热温度为880 ℃、保温时间为30 min时, 在Al-25%Si合金熔体中加入0.07%P可以将初生硅相细化至50 μm以下。其相关细化机理为, 一方面Al-Si-P中间合金内生的AlP化合物在熔体中溶解后重新析出, 增加了异质形核的核心, 使晶粒细化。另一方面, P变质使初生硅相晶面间距和点阵常数增大, 生长过程中的择优分布消失, 抑制了晶粒长大, 使晶粒尺寸减小。但随着P添加量增加以及变质温度的升高, 熔体中的AlP化合物溶解度增大, 不利于晶粒细化。

关键词: 铝硅合金; 初生硅; P变质; 点阵常数

作者简介:

李艳霞(1978-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为铝基复合材料。电话: 13831616693, E-mail: liyanxia78@163.com

中图分类号: TG244

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)01-0035-05

基金项目:

河北省高等学校科学技术研究项目(QN2016206); 河北省科技计划项目(16211031)。

收稿日期:

2019-07-12 收到初稿,
2019-10-08 收到修订稿。

自1933年, Sterner-Rainer采用磷作为变质剂细化初生Si并申请相关专利后, 磷被认为是通过对共晶铝硅合金中初生Si相变质细化最有效元素, 也是工业上采用最广泛的变质剂。目前普遍认为, 磷原子细化初生硅相的内在机理为增加异质形核^[1-3]。在实际生产中, 通常将P元素以Al-Si-P等中间合金的形式加入到熔体, 通过研究发现内生的AlP化合物能够起到直接形核的作用^[4-7]。但也有研究者认为, AlP化合物在熔体中存在溶解和重新析出的过程^[8-9], AlP化合物在熔体中的溶解、析出含量对硅相变质的细化作用产生较大的影响。本试验采用Al-Si-P中间合金对Al-25%Si熔体进行变质处理, 研究了P变质对初生硅相形态和尺寸的影响及AlP化合物在硅相中形态的变化规律, 深入分析了细化机理, 同时研究了P变质对初生硅相生长的影响, 相关结果可为优化P变质工艺提供理论指导。

1 试验方法

以Al-23%Si中间合金和工业纯铝、工业纯硅为原料配制Al-25%Si合金3 kg。在井式电阻炉中加热至820 ℃和850 ℃熔化, 加入0.6%的DTF-T型清渣脱气剂进行造渣、除气, 扒渣后静置10 min, 调整熔体温度820~920 ℃, 分别加入1.1%、1.5%、2.1%的Al-11.7Si-4.6P中间合金, 保温30 min变质处理。加入的中间合金中P元素含量分别为0.05%、0.07%和0.1%。将处理好的熔体浇注到45#钢制成的金属模中凝固成圆棒试样, 模具壁厚20 mm, 内径25 mm, 高300 mm, 每炉浇注试棒6支。

在距试棒底端20 mm, 沿垂直于轴向取金相试样, 直径为11 mm, 高10 mm。试样采用金相砂纸粗磨、抛光后, 采用4% HNO₃酒精溶液进行腐蚀。然后在OLYMPUS-DSX500i金相显微镜下观察组织, LEO-1450扫描电镜下观察相的分布及形态, 采用KEVEX能谱仪测定相成分。在D/MAX-RB 12 kW旋转阳极衍射仪上进行物相分析, 采用Cu靶, 工作电压为40 kV, 工作电流为150 mA。在Siemens D5000型X射线衍射仪上进行择优取向分析, 采用Cu靶, 工作电压为35 kV, 工作电流为28 mA。

2 试验结果

图1为Al-Si-P中间合金的微观组织照片。可以看到长板条状或颗粒状的AIP化合物不均匀地分布在铝基体上。

图2为熔体中分别加入含0.05%、0.07%和0.1%P的中间合金，在850℃保温后的凝固组织。可见P添加量为0.05%时，初生Si主要以粗大的板条状存在，平均直径为79 μm，变质效果不明显。添加0.07%P时，初生Si主要呈规则块状分布，平均直径为52 μm，尺寸明显减小。当P添加量继续增加到0.1%，粗大板条状初生Si再次出现，平均直径增加至63 μm。

图3为添加0.07%P，在不同温度保温30 min后凝固组织，可见保温在820℃时，部分硅相已出现细化，但仍有少量硅相呈粗大板条状。温度增加至880℃，变质细化效果最明显，硅相平均直径减小至45 μm。随着温度继续升高至920℃，再次出现大板条状硅相。

采用扫描电镜对添加0.07%P，分别在850℃和920℃保温30 min进行变质处理的合金中AIP化合物的形貌及其能谱进行分析，结果如图4。结果显示变质温度为850℃时，AIP化合物以细小颗粒状分布在初生Si相内部（图4a），当变质温度增加至920℃时，AIP以花瓣状或板条状分布在Si相内部或边缘（图4b），尺寸均小于图1中间合金内生的AIP化合物。

从图4a可以看到，在黑色粒状AIP化合物周围有白色异物出现。采用高倍电子显微镜对AIP化合物边界

进一步观察（图4c），可以看到AIP以凹陷孔洞出现，而相邻的硅相出现凸起的鼓泡。对凹陷孔洞周围进行能谱分析（图4d），可见组成元素除Al、P、Si外还出现了一定量的O元素，对元素含量分析结果显示，孔洞内O的含量达到了28.71%。

对P变质处理后的合金进行X-ray衍射分析，如图5。可见随P含量增加，Si相衍射峰强度逐渐减小，当P含量增至0.07%时，强度减小至最低值；随着P含量继续增加，Si相衍射峰强度增大。

对硅相衍射峰对应的晶面间距进行测定并与理论值比较，如表1所示。可见合金经P变质处理后，衍射晶面间距增大。通常晶面间距的变化是由晶体的点阵

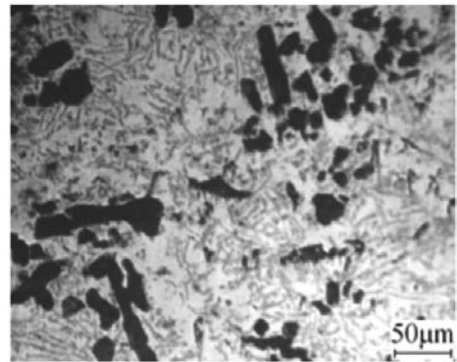


图1 Al-11.7Si-4.6P中间合金中AIP化合物的形貌
Fig. 1 Morphology of AIP compound in Al-11.7Si-4.6P master alloy

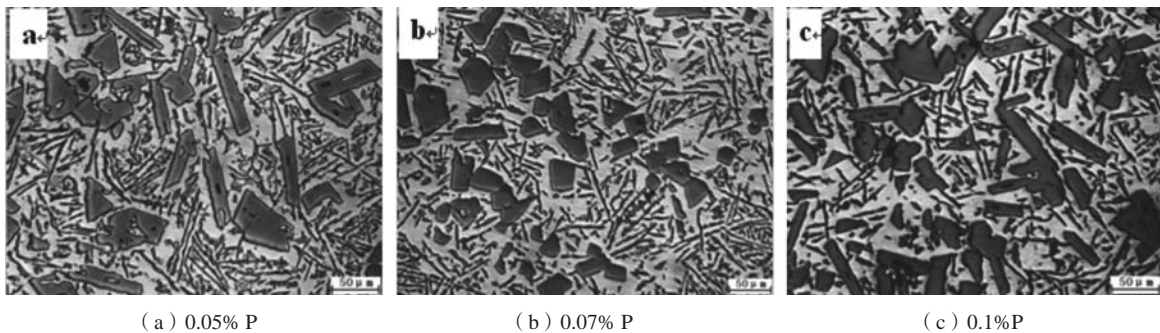


图2 Al-25%Si熔体中加入不同含量P在850℃保温30 min凝固组织
Fig. 2 Microstructures of Al-25%Si alloy modified by Al-Si-P master alloy containing 0.05% P, 0.07% P and 0.10% P, respectively, at 850℃ for 30 min

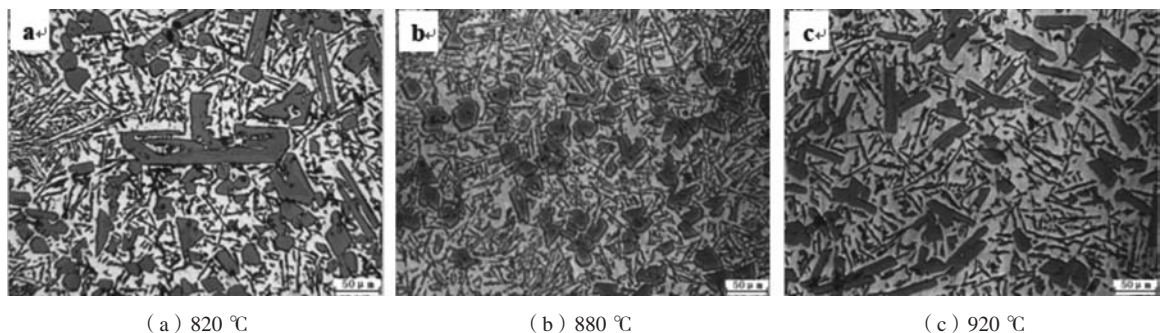


图3 Al-25%Si熔体添加0.07%P在不同温度下保温30 min凝固组织
Fig. 3 Microstructures of Al-25%Si alloy modified by Al-Si-P master alloy containing 0.07% P at different melt temperatures

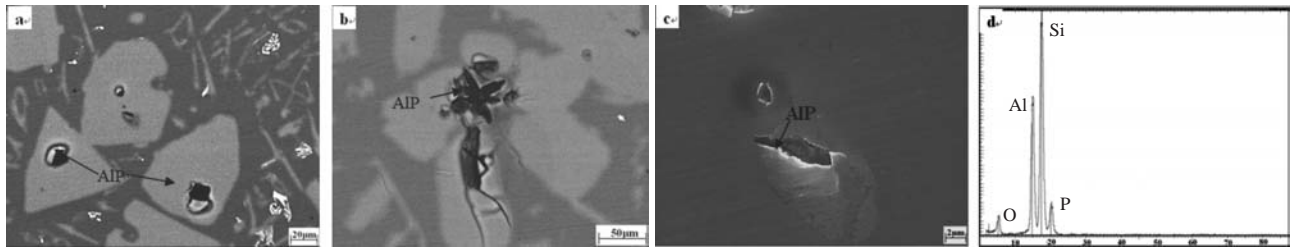
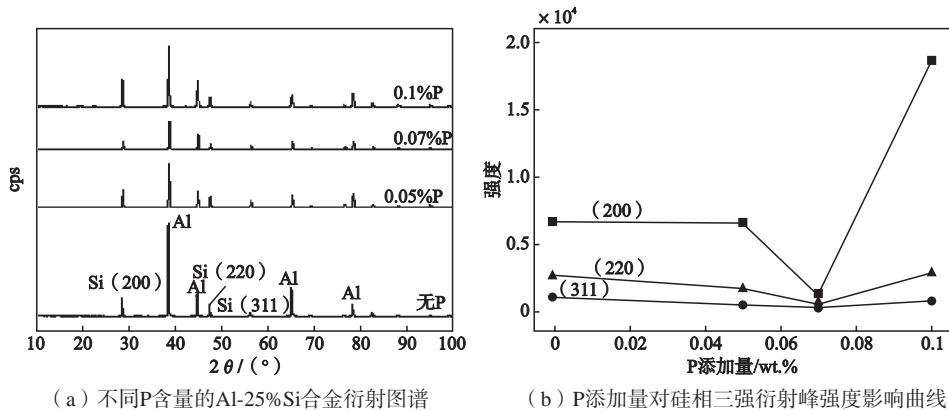


图4 Al-25%Si合金熔体分别在 (a) (c) 850 °C保温; (b) 920 °C保温30 min变质细化形成硅相中AIP扫描电镜背散射像与 (d) 能谱图
Fig. 4 Scanning electron back scattered images of AIP within primary Si formed in Al-25%Si melt modified at (a) (c) 850 °C, (b) 920 °C for 30 min and (d) energy spectrum diagram



(a) 不同P含量的Al-25%Si合金衍射图谱

(b) P添加量对硅相三强衍射峰强度影响曲线

图5 P变质处理后合金X-ray衍射分析

Fig. 5 X-ray diffraction analysis of modified Al-25%Si alloy by Al-Si-P master alloy

常数变化引起, 而点阵常数又是晶体结构敏感参数, 晶体内部键合能、密度、相变、应力变化及缺陷的形成都将引起其大小变化, 范围在 10^{-3} nm。采用最小二乘法^[10]计算变质前后Si相的点阵常数, 如表2所示^[2]。与理论值、未变质处理的点阵常数实测值相比, 变质后的硅相点阵常数增大。

图6为未变质处理和添加0.07%P变质合金的X射线衍射取向分析函数 $\phi_2=45^\circ$ 截面图, 可见未变质的过共晶铝硅合金中存在两个明显的择优分布, 而经变质处理后, 择优分布消失。从图6c、6d的 α 和 β 取向线分布图可见, 未变质的过共晶铝硅合金在 β 取向线上存在 $\{111\}\langle 112\rangle$ 和 $\{112\}\langle 111\rangle$ 择优分布, 而添加0.07%P变质处理后, 择优分布消失, 合金具有均匀的取向分布。

3 分析与讨论

3.1 AIP 化合物变质机理

对AIP化合物在Al-Si熔体中演变过程的研究^[8-9]表明, 由于Al、P原子化学势高, Al-Si-P中间合金内生的AIP化合物在液态金属内并不会稳定存在, 在热运动作用下会发生分解反应 $AIP \rightarrow Al + P$, 以降低势能, 其溶解度与温度 T 间存在一定关系, 见式(1)。

$$\log(x_p) = 0.684 - \frac{4986}{T} \quad (1)$$

式中, x_p 为P的摩尔百分数。溶解产生的P原子将向周围熔体中扩散直至达到溶解度极限, 此时为了保持热力学平衡, 一方面化合物以恒定速度溶解, 另一方面将重新析出AIP化合物。在随后的降温过程中, 已经溶解在金属液中的P原子由于溶解度降低, 将再次析出AIP。由于AIP具有比Si相更低的相结构形成能, 在降温过程中将优于硅相形核。当温度降至Al-25%Si合金的液相线温度时, 初生硅晶核将附着在已析出的AIP

表1 硅相衍射峰晶面间距值
Table 1 Lattice spacing value of Si phase

[hkl]	理论值	实测值			
		0.05%P	0.07%P	0.1%P	未变质
111	3.135 5	3.137 9	3.118 7	3.140 4	3.148 9
220	1.920 1	1.919 5	1.915 9	1.920 2	1.925 6
311	1.637 5	1.637 0	1.635 4	1.639 1	1.641 3
400	1.357 7	1.357 6	1.358 8	1.357 8	1.357 5
331	1.245 9	1.245 5	1.245 3	1.246 7	1.248 0
422	1.108 6	1.108 6	1.108 0	1.109 5	1.108 6
511	1.045 2	1.045 9	1.044 9	1.045 9	1.043 5

表2 硅相点阵常数值
Table 2 Lattice constants of Si phase

理论值	实测值			
	未变质	0.05%P	0.07%P	0.1%P
5.428 5	5.428 9	5.447 5	5.437 3	5.438 4

相表面异质形核。与未溶的AIP颗粒相比,重新析出的AIP具有更小的尺寸和干净的表面,且分布更均匀,容易成为Si相形核的核心。因此,重新析出的AIP对变质细化效果起着重要的作用。

当熔体中加入的P含量较低时,其溶解产生的P原子重新析出时能形成的AIP数量相应较低,能够提供的形核核心数量有限,无法满足大量游离的硅原子集团形核需要,导致异质形核不能充分进行,因此部分硅原子团依靠自发形核长成粗大板条状。但当P加入量达到0.1%时,大量析出的AIP将导致熔体内单位体积内Si原子晶核密度增加,通过彼此间相互碰撞结合形成大尺寸的晶核,使有效晶核数量减少,变质进入“过”状态,不利于组织的细化。随温度升高,P原子溶解度增加,降温过程中析出的AIP数量增大,能够提供更多的异质形核核心,因此硅相尺寸随加热温度升高而减小。但当加热温度升高至一定值或保温时间过长时,大量析出的AIP会发生聚集长大^[10],当初生硅以这些粗大AIP颗粒作为异质核心时,将会形成粗大的组织形态。

采用磷变质的铝硅合金在放置、研磨与抛光中,与水接触时会发生反应: $2\text{AlP}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{P}+3\text{H}_2\uparrow$ 。氢气的析出产生体积膨胀使Si颗粒表面撕裂,形成凸起的气泡和凹坑,将会对材料气密性产生一定影响,对于用以制作高气密性构件的铝硅合金,应引起重视。

3.2 P变质对硅相生长的影响

如表1和表2所示,P变质后引起晶面间距和点阵常数的增大,意味着P的加入对Si原子的晶体结构产生影响或使硅相在生长过程中形成缺陷。现有的研究结果显示,当Al-Si熔体中引入P元素后,其Si-Si结合键之间的结合强度将会增强,促进硅晶核的形成^[11],引起点阵常数增大。而当P以中间合金的形式加入到Al-Si熔体中时,除了形成异质核心外,还可能抑制硅晶体的择优生长并诱发高密度孪晶,从而使晶格常数增大^[12]。

对铝硅合金中初生Si相生长的研究^[13-14]揭示,过冷的铝硅熔体初生Si晶核存在两种择优生长方式,一种为五重孪晶择优生长,最终长成稳定的五瓣星状硅晶体。另一种界面台阶择优生长,最终形成粗大的板片状初生硅^[15]。当Al-Si熔体中加入Al-Si-P中间合金后,熔化产生的AIP化合物将发生分解产生P原子,此时将有部分P固溶在Al-Si熔体中,在降温过程中,部分P原子会重新析出形成AIP化合物,成为初生硅晶核形成的核心。但仍有部分P原子以单质的形式存在。由于表面活性较强,这些单质P原子通常会在初生硅晶体生长前沿富集,吸附在其生长表面,阻碍溶液中的硅原子向生长界面扩散,从而抑制了硅相的择优生长。但择优生长受到抑制后,初生硅晶核将以八面体晶核的方式均匀长大,最终形成细小、规则颗粒。

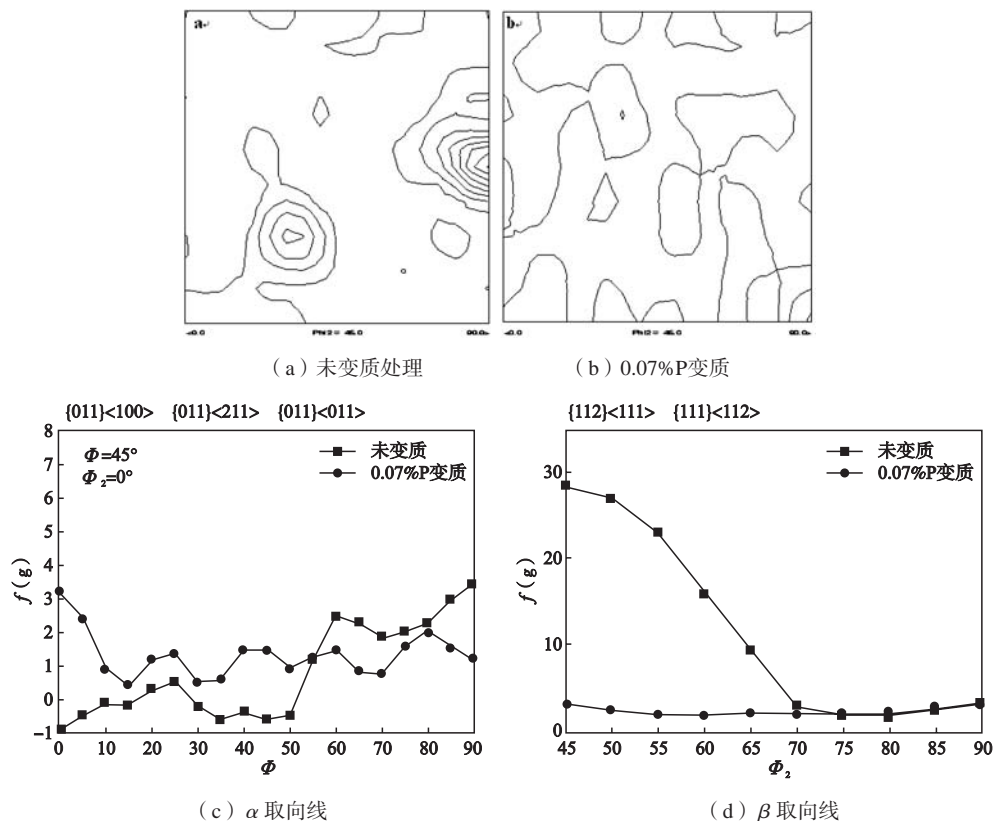


图6 Al-25%Si合金的取向分布函数 $\Phi_2=45^\circ$ 截面图

Fig. 6 Section diagram of orientation distribution function at $\Phi_2=45^\circ$ in Al-25%Si alloy with and without P modification

4 结论

(1) Al-25%Si合金采用含P中间合金进行变质处理时,当变质温度为880℃、保温时间为30 min时,加入0.07%P,可以将初生硅相尺寸细化至50 μm以下,且形状呈规则块状。

(2) 中间合金内生的AlP化合物在熔体中存在溶解后重新析出,称为异质形核的核心,细化晶粒。随着P添加量增大、温度升高增加P原子溶解度,不利于晶粒细化。

(3) P变质使初生硅相晶面间距和点阵常数增大,生长过程中的择优分布消失,抑制长大,细化晶粒。

参考文献:

- [1] YU L N, LIU X F, DING H M, et al. A new nucleation mechanism of primary Si by peritectic-like coupling of AlP and TiB₂ in near eutectic Al-Si alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429 (1-2): 156-162.
- [2] 蒙多尔福 L F. 铝合金的组织与性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 315.
- [3] 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.
- [4] 张佳虹, 刑书明. Al-Si合金变质元素及其交互作用 [J]. 材料导报, 2018, 32 (6): 1870-1877.
- [5] 杨威, 陆晓旺, 刘亚. Al-3P变质Al-18%Si合金的显微组织与力学性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23 (3): 274-280.
- [6] 李正生, 付浩, 周全. Sr、RE、P三元复合变质处理Al-20Si合金的工艺优化 [J]. 热加工工艺, 2019 (7): 121-124.
- [7] 李艳霞, 刘俊友, 赵红建. 熔铸法制备高硅铝合金组织细化及性能研究 [J]. 中国体视学与图像分析, 2012, 17 (4): 375-381.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 陈淑英, 马胜男, 岳旭东, 等. Cu-P合金变质过共晶铝硅合金时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.
- [11] 周玉. 材料分析方法 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 156.
- [12] 桂满昌, 宋广生, 贾均, 等. Al-18%Si过共晶合金熔体结构特征及磷的影响 [J]. 金属学报, 1995, 31 (4): A178-A182.
- [13] 曾斌, 李玲芳, 罗佑新. 磷元素对过共晶铝硅合金的影响 [J]. 轻金属, 2010 (6): 52-54.
- [14] XU C L, WANG H Y, LIU C, et al. Growth of octahedral primary silicon in cast hypereutectic Al-Si alloys [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 291 (2): 540-547.
- [15] 陈熙琛, 王祖仑, 易孙圣. 铝硅合金加铈变质机理的探讨 [J]. 机械工程学报, 1981, 17 (3): 68-76.

A Study on Modification and Refinement Mechanism of Al-25%Si Alloy by Al-Si-P Master Alloy

LI Yan-xia¹, LI Zhong-lei¹, WANG Qian¹, LIU Jun-you²

(1. School of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, Hebei, China; 2. Science and Technology Industry Group, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract:

Al-25%Si alloy melt was modified by Al-Si-P master alloy. The effects of P content and melt temperature on the size and shape of primary Si phase in Al-25%Si alloy were studied. The morphologies of Si phase and AlP compound were observed on OLYMPUS-DSX500i metalloscope and LEO-1450 scanning electron microscope. Diffraction patterns and preferred orientation were measured by Siemens D5000 X-ray diffractometer. Lattice constant of Si phase was calculated with the least square method. The results show that Si phase with regular block shape in Al-25%Si alloy can be refined to below 50 μm by adding Al-Si-P master alloy with 0.07%P into melt at 880℃ and holding 30 min. This can be attributed to two aspects. On the one hand, endogeneous AlP compound in the Al-Si-P master alloy dissolves and re-precipitates in melt, which act as heterogeneous nucleus of the primary Si; on the other hand, the modification causes crystal plane spacing and lattice constant of primary Si phase to enlarge and preferred distribution to disappear, which restrains the Si phase growth. However, with P content increasing and melt temperature rising, the dissolubility of AlP compounds in melt will increase, which is not conducive to grain refinement.

Key words:

Al-Si alloy; primary Si; P modification; lattice constant