

# 固态 Cu-9P 合金在液态铝中溶解过程的研究

贾晓亮, 陈淑英, 李青春, 常国威

(辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:** 以固态 Cu-9P 合金(质量分数, %)为对象, 研究了 973 K 时固态 Cu-9P 在铝液内的溶解过程。通过静态溶解和水淬实验得到了保留溶解过程信息的凝固组织。采用 ZEISS Axio Vert.A1 光学金相显微镜、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对凝固组织进行了分析。研究发现, 固态 Cu-9P 合金在铝液内溶解时, 随着溶解时间的延长, 固液界面上 Cu-9P 合金一侧易形成单相 Cu<sub>3</sub>P, 固液界面前沿富集有颗粒和层状的 AIP。总结了固态 Cu-9P 合金在铝熔体的溶解过程, 揭示了溶解速度慢的根本原因。

**关键词:** 固态 Cu-9P 合金; 液态铝; 溶解过程; AIP

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)07-2421-07

过共晶 Al-Si 合金中初晶硅的细化研究结果表明, AIP 是初生硅最好的形核剂, 而 Cu-P 合金是最容易制备的变质用中间合金<sup>[1-14]</sup>。但是过共晶 Al-Si 合金经 Cu-P 合金变质后, 初晶硅的尺寸普遍在 20~25 μm 以上, 分析认为: 没有获得更细小的初生硅是由于变质后熔体内 AIP 的尺寸普遍大于 2 μm<sup>[15-23]</sup>的缘故。

总结前人的工作可以发现, 为了细化初晶硅, 人们将注意力都集中在变质剂的制备、细化效果以及影响细化效果的因素等方面, 对于如何控制作为初晶硅形核基底的 AIP 颗粒尺寸没有给予足够的重视, 也没有找到合适的方法。陈淑英等人<sup>[24]</sup>采用 Cu-9P 合金变质 Al-20Si 合金时对熔体采取强烈搅拌的方法来控制 AIP 的尺寸, 将 Φ40 mm×100 mm 的金属型铸锭中的初生硅细化到了 10 μm。这个工作充分体现了控制 AIP 尺寸的重要性。

用 Cu-P 合金对过共晶 Al-Si 合金进行变质处理过程中, Cu-P 合金向 Al-Si 合金熔体溶解时释放出 P 原子, P 原子与 Al 原子反应形成 AIP。由于 Cu-P 合金向 Al-Si 合金熔体溶解过程直接影响 AIP 的形成, 所以要想控制 AIP 尺寸, 必须弄清 Cu-P 合金在 Al-Si 合金熔体内的溶解过程, 但是此方面的研究鲜见报道, 为此, 本文研究固态 Cu-9P 合金向液态铝中的溶解过程, 为 Cu-P 中间合金变质处理过共晶 Al-Si 合金时控制 AIP 颗粒尺寸提供理论支撑。关于液态 Cu-9P 合金向液态铝中的溶解过程, 将在另文报道。

## 1 实验

收稿日期: 2020-8-23

基金项目: 国家自然科学基金(51674138)

作者简介: 贾晓亮, 男, 1993 年生, 硕士, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, E-mail: 2568951089@qq.com

将尺寸为 Φ10 mm×30 mm 的 Cu-9P 合金棒放入石墨坩埚, 预热到 700 °C, 浇入 700 °C 的铝液, 保温。每隔 5 min 取出 1 个试样, 放入水中激冷, 得到保留了 Cu-9P 合金溶解过程信息的铸锭。取铸锭中心纵截面并制成金相试样, 测量未溶解固态 Cu-9P 合金直径, 用  $\Delta m/t$  计算固态 Cu-9P 合金的溶解速度  $v_w$  ( $g \cdot min^{-1}$ ), 其中  $\Delta m$  为 Cu-P 合金质量变化值,  $\Delta m = \pi \rho h(r_0^2 - r^2)$ ,  $r_0$ 、 $r$ 、 $\rho$ 、 $h$  分别为固态 Cu-9P 合金初始半径、溶解后半径、密度和高度。金相试样用氯化高铁乙醇溶液进行腐蚀, 用 Axio Vert.A1 型金相显微镜观察其组织形貌, 用扫描电镜(SEM)和附带的能谱仪(EDS)测试试样局部元素含量与分布。

## 2 实验结果

### 2.1 溶解速度

固态 Cu-9P 合金在 700 °C 铝熔体中溶解速度的计算结果如图 1 所示。由图 1 可知, Cu-9P 合金在 700 °C 铝熔体中溶解时, 溶解速度存在 2 个峰值, 分别出现在溶解时间为 5 和 25 min, 对应的溶解速度分别为 0.52 和 0.84  $g \cdot min^{-1}$ 。当溶解时间超过 30 min 后, 固态 Cu-P 合金在铝熔体中的溶解速度十分缓慢, 甚至可能存在停溶现象。

### 2.2 铸态 Cu-P 合金组织分析

图 2 所示为铸态 Cu-P 合金的 X 射线衍射分析结果及原始组织金相照片。

由图 2a 的 X 射线衍射(XRD)分析结果可知, 铸

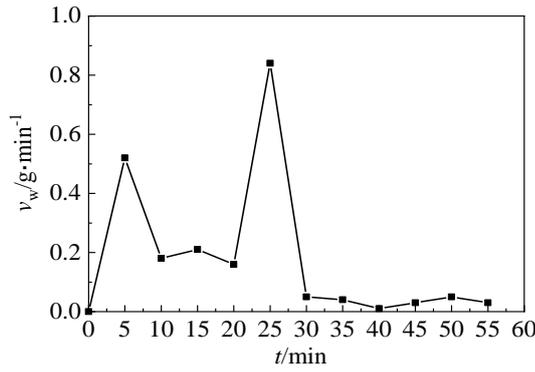


图 1 溶解速度随时间的变化曲线

Fig.1 Change curve of dissolution velocity ( $v_w$ ) with time ( $t$ )

态 Cu-P 合金中主要存在  $Cu_3P$  相和  $\alpha Cu$  相。 $Cu_3P$  相和  $\alpha Cu$  相形态及分布如图 2b 金相照片所示，球形的组织为初晶  $Cu_3P$ ，片层相间的组织为 ( $\alpha Cu + Cu_3P$ ) 共晶。

综上，实验所用的铸态 Cu-P 合金主要是由球形的初晶  $Cu_3P$  和片层相间的 ( $\alpha Cu + Cu_3P$ ) 共晶组织组成。

### 2.3 凝固组织

Cu-9P 合金向 700 °C 铝熔体溶解过程中水淬 (WQ) 后的凝固组织如图 3~图 6 所示。

#### 2.3.1 共晶 $Cu_3P$ 之间出现含 Al 相

溶解时间为 5 min, ( $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$ ) 附近 WQ 组织

的 SEM 照片和 EDS 元素面分布如图 3 所示。

图 3a 中椭圆形组织为初晶  $Cu_3P$  相，长条状组织为

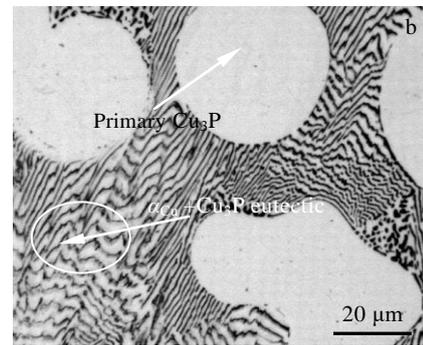
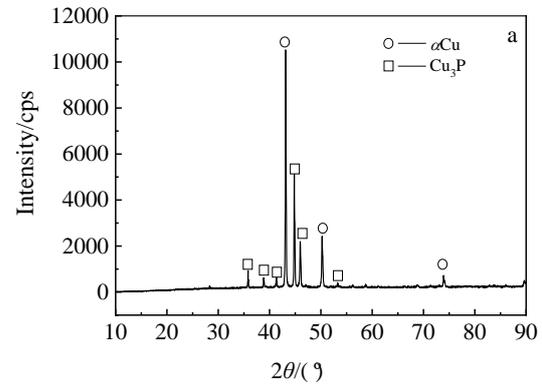


图 2 铸态 Cu-P 合金的 XRD 图谱及金相照片

Fig.2 XRD pattern (a) and OM image (b) of as-cast Cu-P alloy

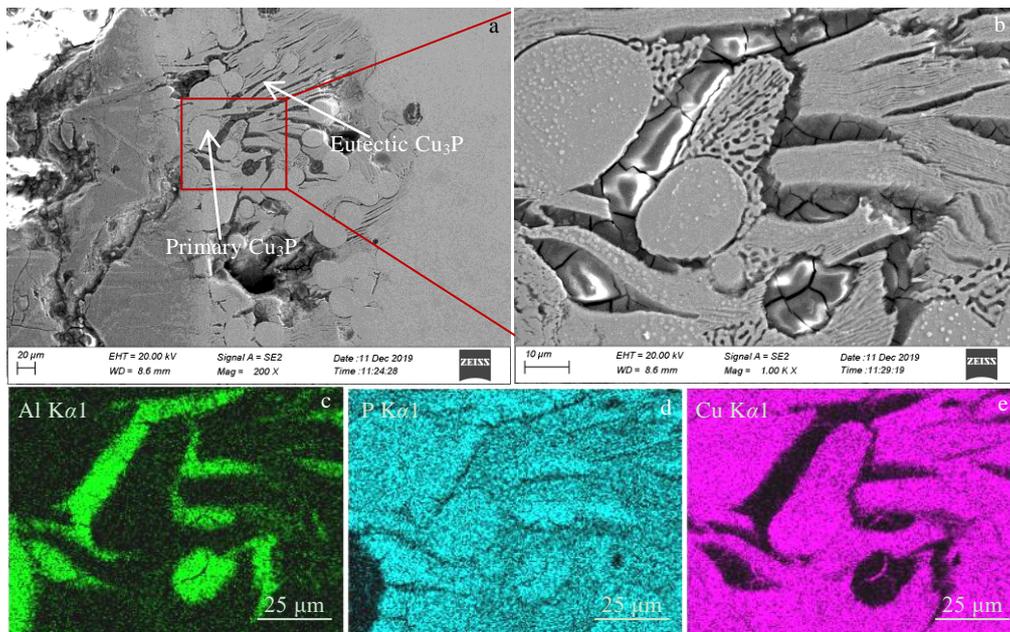


图 3 溶解 5 min 时的固液界面( $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$ )附近的水淬(WQ)凝固组织 SEM 照片和 EDS 元素面分布

Fig.3 SEM images (a, b) and EDS mapping of corresponding elements of Al (c), P (d) and Cu (e) in Fig.3b for near  $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$  solid-liquid interface (WQ) after dissolution for 5 min

共晶  $\text{Cu}_3\text{P}$  相。由图 3c~3e EDS 元素面扫描结果可知，图 3a 中共晶  $\text{Cu}_3\text{P}$  相之间的黑色组织为含 Al 和 P 相，初步认为是 AIP 相。此结果表明，此时 Al 沿着共晶  $\alpha\text{Cu}$  相进入 Cu-9P 合金，同时可以确定 Cu-9P 合金中的  $\alpha\text{Cu}$  相首先向铝液内溶解。

2.3.2 固液界面( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ )前沿存有未溶解的  $\text{Cu}_3\text{P}$  相

溶解时间为 25 min, ( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 前沿(( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 前沿是指靠近固态 Cu-9P 合金的区域)液相区水淬凝固组织的 SEM 照片和 EDS 定量分析结果如图 4 所示。

从图 4a 中发现，在 ( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 前沿存在白色组织。对该组织(插图中“+”)进行 EDS 定量成分分析可知，该白色组织中只含 Cu 元素和 P 元素，并且原子比约为 3:1，如图 4b 所示，因此可确定该相为  $\text{Cu}_3\text{P}$  相，结合其形态，可进一步确定该相为初生的  $\text{Cu}_3\text{P}$  相。

又因为固态 Cu-9P 溶解过程中，( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 前沿的液相内 Al 元素含量较高，Cu 元素与 P 元素含量较低，凝固时不易形成初晶  $\text{Cu}_3\text{P}$ 。因此，判断该区域的  $\text{Cu}_3\text{P}$  并不是凝固时形成的，而是从固态 Cu-9P 合金基体脱落

进入铝熔体内未来得及溶解而残留下来的初晶  $\text{Cu}_3\text{P}$ 。此结果表明，当溶解进行到 25 min 时，Cu-9P 合金中的初晶  $\text{Cu}_3\text{P}$  呈块状向铝液内溶解。

2.3.3 固液界面处 Cu-9P 合金形成单相  $\text{Cu}_3\text{P}$

溶解时间为 35 min, ( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 附近水淬固相区的显微组织和 EDS 定量分析结果如图 5 所示。由图 5a 可以明显看出，固态 Cu-9P 合金有一层白色组织。从图 5b 和 5c 所示的 EDS 定量分析结果可知，白色组织内只存在 Cu 元素和 P 元素，Cu、P 原子比约为 3:1，因此可确定该单相区为  $\text{Cu}_3\text{P}$ 。

2.3.4 固液界面前沿有 AIP 富集

溶解时间为 45 min, ( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) 前沿液相区水淬凝固组织的 SEM 照片、元素面分布和 EDS 定量分析结果如图 6 所示。从图 6a 中可以看到有大量黑色组织。由图 6b~6e EDS 元素面扫描与定量分析结果可以确定，这些黑色组织为 AIP，以颗粒和层状分布在  $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$  界面前沿。由 Al-P 相图<sup>[25]</sup>可知，温度为 700 °C 时，AIP 为固态。故固态 Cu-9P 合金向铝液溶解时形成的 AIP，

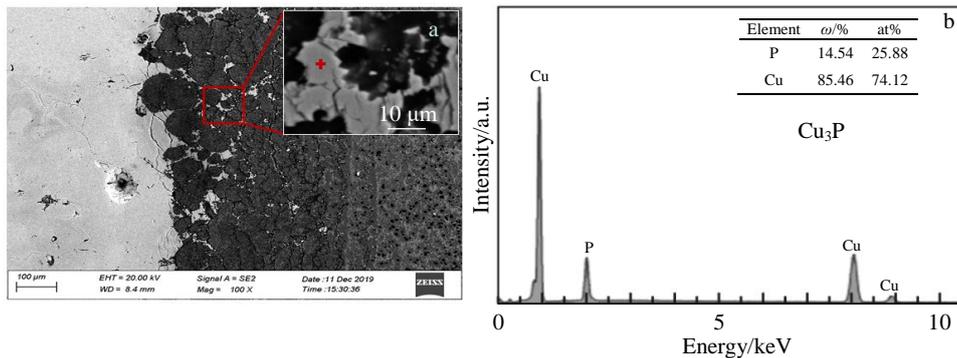


图 4 溶解 25 min 时的固液界面( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ )附近水淬(WQ)凝固组织 SEM 照片和 EDS 分析结果

Fig.4 SEM image (a) and EDS analysis result of position marked by “+” in Fig4a inset (b) for ( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ ) solid-liquid interface (WQ) after dissolution for 25 min

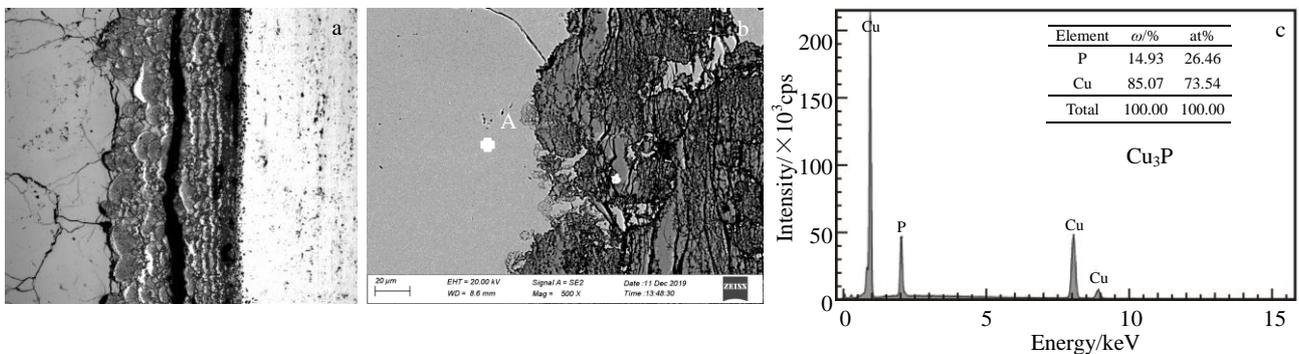


图 5 溶解 35 min 时的固液界面( $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$ )附近水淬(WQ)凝固组织和 EDS 定量分析结果

Fig.5 Solidified microstructures (a, b) and the EDS quantitative analysis result of position marked by “A” in Fig.5b (c) for near  $S_{(\text{Cu-P})/L_{(\text{Al})}$  solid-liquid interface (WQ) after a dissolution for 35 min

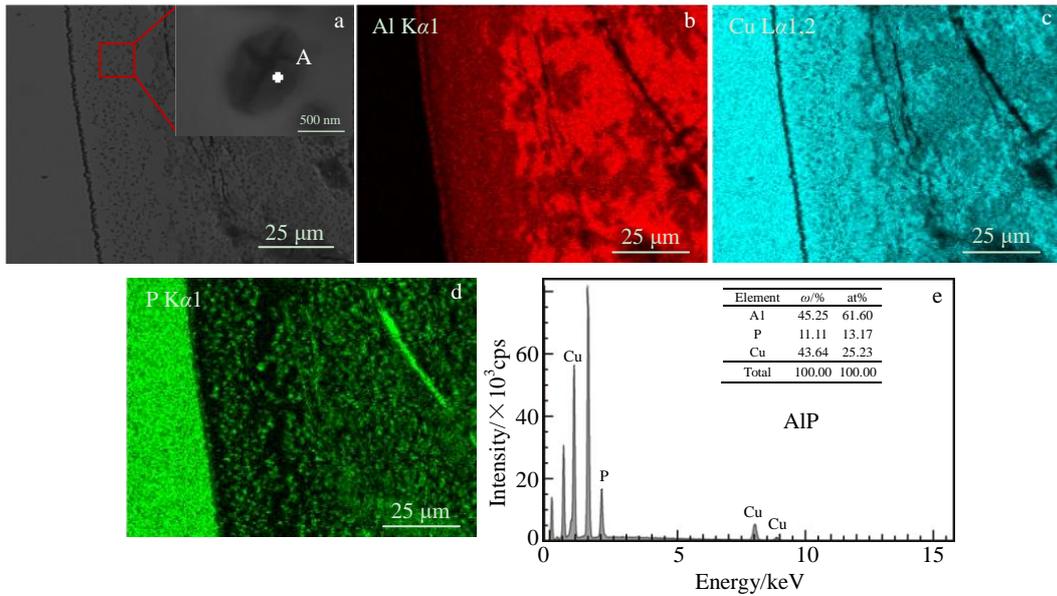


图 6 溶解 45 min 时的固液界面( $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$ )附近水淬(WQ)凝固组织及 EDS 分析结果

Fig.6 Coagulation microstructure (a), EDS mapping of corresponding elements of Al (b), Cu (c) and P (d) in Fig.6a; EDS analysis result of position marked by "A" in Fig.6a (e) for  $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$  solid-liquid interface (WQ) after dissolution for 45 min

富集在  $S_{(Cu-P)/L_{(Al)}}$  界面前沿。这些颗粒和层状的 AIP 将堵塞 Al、Cu、P 原子的扩散通道，导致溶解速度变慢。

### 3 讨论

#### 3.1 固态 Cu-9P 合金在铝液内的溶解过程

(1) 表面的  $(\alpha Cu)_E$  溶解与  $(Cu_3P)_E$  脱落

固体 Cu-9P 合金表面暴露有一部分共晶  $(\alpha Cu)_E$  与  $(Cu_3P)_E$ 、初晶  $Cu_3P$  相，如图 7a 所示。由于固态铜可以快速溶解到液态铝，故当铝液与固态 Cu-9P 合金接触时，表面的  $(\alpha Cu)_E$  先溶解，并导致部分  $(Cu_3P)_E$  失去  $(\alpha Cu)_E$  的支撑，从基体脱落进入铝熔体，如图 7b 所示。此时表面的初晶  $Cu_3P$  相也会向铝液内溶解。

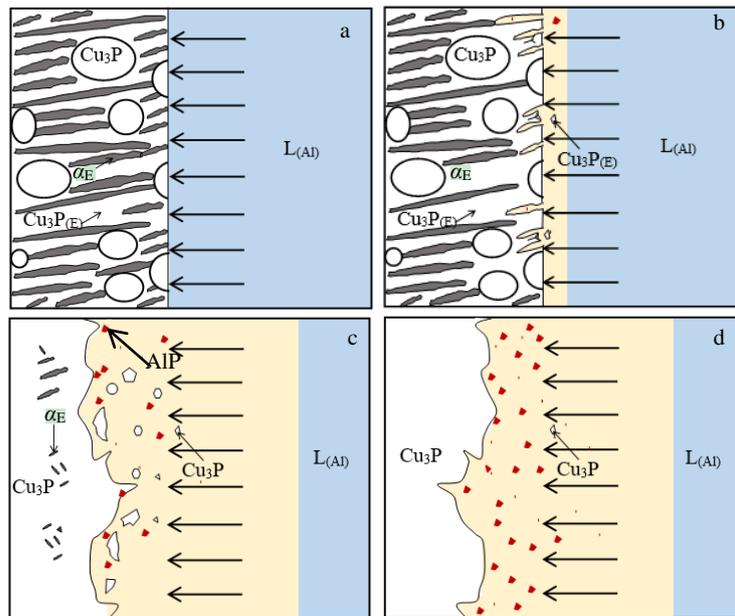


图 7 固态 Cu-P 合金在铝熔体内的溶解过程示意图

Fig.7 Schematic of the dissolution process of solid Cu-P alloy in Al melt: (a) solid Cu-9P alloy contacting with molten aluminum, (b) surface  $(\alpha Cu)_E$  dissolution and  $(Cu_3P)_E$  falling off, (c) primary  $Cu_3P$  falling off, and (d) single-phase  $Cu_3P$  dissolving

(2) 初生 Cu<sub>3</sub>P 脱落

( $\alpha\text{Cu}$ )<sub>E</sub> 溶解与(Cu<sub>3</sub>P)<sub>E</sub> 脱落导致表面初晶 Cu<sub>3</sub>P 失去支撑, 脱落后进入铝熔体, 如图 7c 所示。

(3) 单相 Cu<sub>3</sub>P 溶解

固态 Cu-9P 合金在铝熔体的溶解过程中, 在 S<sub>(Cu-P)/L(Al)</sub>界面的固相一侧形成一层单相 Cu<sub>3</sub>P, 如图 5 所示。此后铝熔体只与 Cu<sub>3</sub>P 接触, 进入单相 Cu<sub>3</sub>P 溶解状态, 如图 7d 所示。

3.2 固态 Cu-9P 合金在铝液内溶解速度与溶解方式的相关性

在初始溶解阶段, 溶解方式为表面( $\alpha\text{Cu}$ )<sub>E</sub> 溶解与(Cu<sub>3</sub>P)<sub>E</sub> 脱落, 溶解速度相对较快, 溶解速度达到图 1 所示的第 1 个峰值。Al 沿着共晶  $\alpha\text{Cu}$  相进入 Cu-9P 合金, 在(Cu<sub>3</sub>P)<sub>E</sub> 形成的 AlP 将阻止 Al 的持续进入, 使该方式的溶解速度下降, 如图 1 中 10~20 min 间曲线所示。

当溶解方式进入到初生 Cu<sub>3</sub>P 脱落阶段, 溶解速度将明显加快, 溶解速度达到图 1 所示的第 2 个峰值。当溶解方式进入到单相 Cu<sub>3</sub>P 溶解时, 由于 Cu<sub>3</sub>P 中 Cu 与 P 的结合力较强, 溶解比较困难, 溶解速度明显变慢。同时, 在 S<sub>(Cu-P)/L(Al)</sub>固液界面前沿聚集 AlP, 将阻塞 Al、Cu 原子的扩散通道, 也将导致溶解速度变慢, 为此出现了图 1 中 30 min 以后溶解速度很慢的现象。

3.3 铝液中固态 Cu-9P 合金单相 Cu<sub>3</sub>P 组织的形成过程

由上述实验结果可知, 固态 Cu-9P 合金在铝熔体的溶解过程中, S<sub>(Cu-P)/L(Al)</sub>界面处固态 Cu-9P 合金一侧由过

共晶组织变成了 Cu<sub>3</sub>P 单相组织, 如图 5 所示。图 8 为固液界面附近 EDS 元素线扫描结果。发现在 Cu-9P 合金一侧存在一个 Cu 含量降低, P 基本不变的区域, 如图 8b 中箭头所示。一方面这是由于( $\alpha\text{Cu}$ )<sub>E</sub> 相内的 Cu 原子快速扩散进入 Al 液, 导致(Cu<sub>3</sub>P)<sub>E</sub> 之间 Cu 含量降低, P 含量相对升高, 促使(Cu<sub>3</sub>P)<sub>E</sub> 侧向生长, ( $\alpha\text{Cu}+\text{Cu}_3\text{P}$ )<sub>E</sub> 逐渐消失, 变成单相的 Cu<sub>3</sub>P 相, 如图 9 所示; 另一方面是由于 Cu<sub>3</sub>P 主要以反应扩散的形式向铝熔体溶解。化学反应的过程需要旧键的断裂和新键的形成, 则 Cu<sub>3</sub>P 向铝熔体内溶解时, 首先需要破坏 Cu<sub>3</sub>P 晶格内的结合键, 然后 Cu 原子、P 原子与 Al 原子分别形成新的结合键。

Cu<sub>3</sub>P 向铝熔体内溶解时, 编号为 1 和 4 的 Al 原子先分别向 Cu<sub>3</sub>P 方向靠近, 趋近于编号为 2 的 Cu 原子和编号为 3 的 P 原子, 如图 9a 所示。随着 Al-Cu、Al-P 间的距离逐渐缩短, Cu-P 间键逐渐松弛而减弱, Al-P、Al-Cu 间新键逐步形成并加强。到一定程度时, 出现一个过渡状态的活化络合物[Al-Cu-P-Al]。此时 Cu-P 键将断而未断, 新的 Al-Cu、Al-P 键还没有完全形成, 活化络合物中的 Cu 原子、P 原子即属于 Cu<sub>3</sub>P 又属于 Al<sub>2</sub>Cu 和 AlP。由于过渡状态的活化络合物[Al-Cu-P-Al]很不稳定, Al-Cu、Al-P 反应比较强, 使大量的 Cu-P 键断裂, P、Cu 处于游离状态, 而 P 和 Cu 容易和 Al 结合, 因此此时的 Cu、P 分别和 Al 结合生成 Al<sub>2</sub>Cu 和 AlP。温度为 973 K 时, AlP 仍为固态, Al<sub>2</sub>Cu 熔化变成液态, 如图 9b 所示。

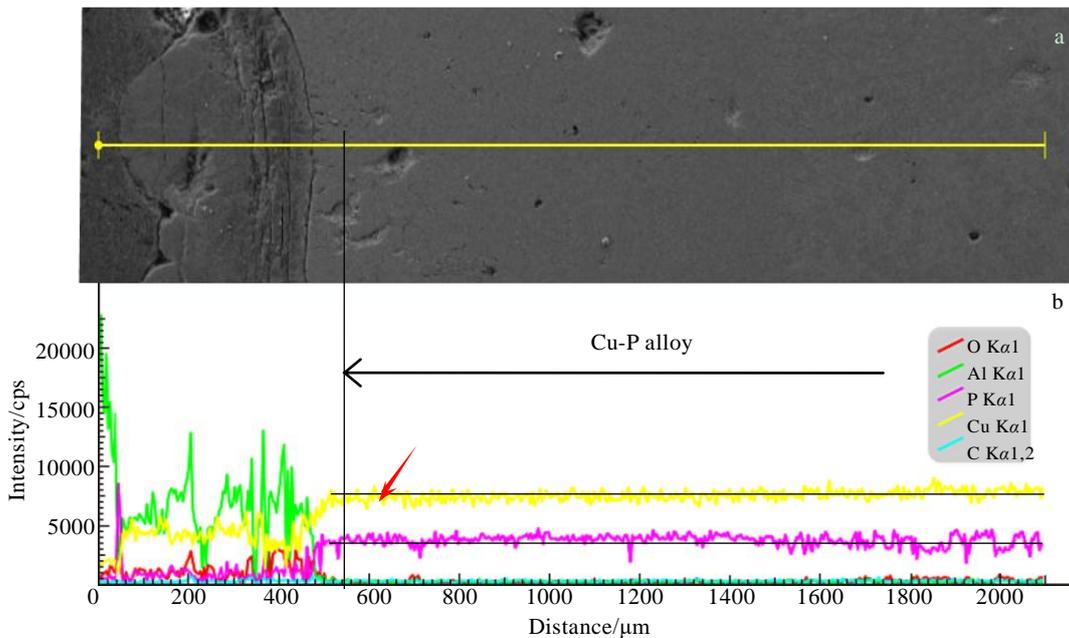


图 8 固液界面 S<sub>(Cu-P)/L(Al)</sub>及沿标记线的 EDS 元素线扫描

Fig.8 S<sub>(Cu-P)/L(Al)</sub> solid-liquid interface (a) and EDS element line scanning along marked line (b)

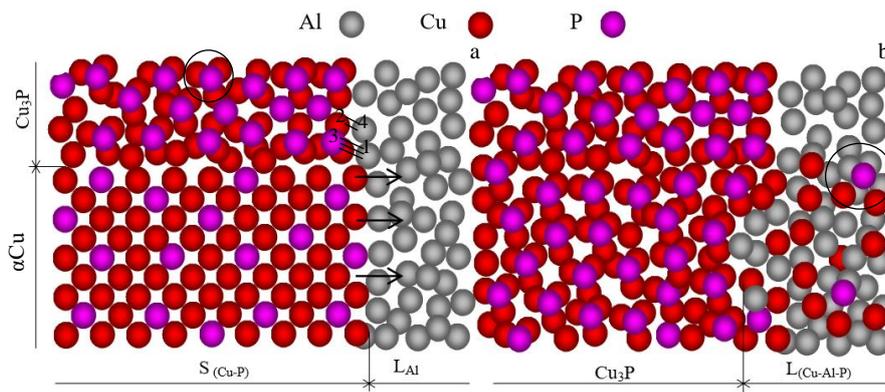


图 9 Cu<sub>3</sub>P 单相组织形成过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of Cu<sub>3</sub>P single-phase structure formation process: (a) initial state and (b) single-phase Cu<sub>3</sub>P formation process

### 4 结 论

1) 固态 Cu-9P 合金在铝液内溶解时, 随着溶解时间的延长, 固液界面上 Cu-9P 合金一侧易形成单相 Cu<sub>3</sub>P, 固液界面前沿富集有颗粒和层状的 AIP。

2) 固态 Cu-9P 合金与铝熔体接触后, 首先是表面上共晶组织中的 αCu 溶解、Cu<sub>3</sub>P 脱落; 当表面初晶 Cu<sub>3</sub>P 失去支撑后, 初晶 Cu<sub>3</sub>P 脱落后进入铝熔体; 当固液界面固相一侧形成一层单相 Cu<sub>3</sub>P 后, 铝熔体只与 Cu<sub>3</sub>P 接触, 进入单相 Cu<sub>3</sub>P 溶解状态。

3) 固态 Cu-9P 合金在铝液内溶解过程中, 靠近固液界面处形成的单相 Cu<sub>3</sub>P 与固液界面前沿富集有颗粒和层状的 AIP 是导致溶解速度慢的根本原因。

#### 参考文献 References

[1] Zuo M, Zhao D, Wang Z *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2015, 21(4): 646  
 [2] Ludwig T H, Dählen E S, Schaffer P L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 586(6): 180  
 [3] Tahiri H, Mohamed S S, Doty H W *et al.* *International Journal of Metalcasting*[J], 2017(5): 343  
 [4] Zeng J, Chen W, Yang Y *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2017, 48: 3083  
 [5] Chen X, Zhong Y, Zheng T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 714: 39  
 [6] Dang B, Jian Z Y, Xu J F *et al.* *China Foundry*[J], 2017, 14(1): 10  
 [7] Li J, Hage F S, Liu X *et al.* *Sci Rep*[J], 2016, 6(1): 25 244  
 [8] Qi G H. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 750-752: 655  
 [9] Wu Y, Wang S, Li H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(1): 139  
 [10] Guo J, Liu Y, Fan P *et al.* *Journal of Alloys and*

*Compounds*[J], 2010, 495(1): 45  
 [11] Wang S, Fu M, Li X Z *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2018, 255: 105  
 [12] Ludwig T H, Schaffer P L, Arnberg L. *Metallurgical and Materials Transactions A Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2013, 44(13): 5796  
 [13] Zhang H, Duan H, Shao G *et al.* *Rare Metals*[J], 2008, 27(1): 59  
 [14] Zhong G, Wu Z B, Qiu C *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2014, 794(796): 112  
 [15] Zuo M, Liu X. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*[J], 2010, 503(2): 64  
 [16] Zuo M, Zhao D G, Teng X Y *et al.* *Materials and Design*[J], 2013, 47: 857  
 [17] Li D K, Zuo M, Zhang Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 502: 304  
 [18] Ludwig T H, Schaffer P L, Arnberg L. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44: 5796  
 [19] Pozdniakov A V, Glavatskikh M V, Makhov S V *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 128: 325  
 [20] Qiao H, Zhu X Z, Gao T *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2015, 31: 391  
 [21] Qiao H, Gao T, Zhu X Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 662  
 [22] Bao G, Li D, Nie J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 528: 45  
 [23] Nogita K, Mcdonald S D, Tsujimoto K *et al.* *Journal of Electron Microscopy*[J], 2004, 53(4): 361  
 [24] Chen Shuying(陈淑英), Ma Shengnan(马胜男), Yue Xudong(岳旭东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 312  
 [25] Okamoto H. *JPEDAV*[J], 2015, 36: 518

## Study on Dissolution Process of Solid Cu-9P Alloy in Liquid Aluminum

Jia Xiaoliang, Chen Shuying, Li Qingchun, Chang Guowei

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** The solid Cu-9P alloy was as the research object, and the dissolution process of solid Cu-9P in molten aluminum at 973 K was studied. Through static dissolution and water quenching experiments, the solidification structure that retains the dissolution process information was obtained. ZEISS Axio Vert.A1 optical metallographic microscope and scanning electron microscope (SEM) were used to analyze the solidified structure. The results show that when the solid Cu-9P alloy is dissolved in molten aluminum, with the extension of the dissolution time, single-phase  $\text{Cu}_3\text{P}$  is easily formed on the side of the Cu-9P alloy on the solid-liquid interface, and the front of the solid-liquid interface is enriched with particles and layered AlP. The dissolution process of solid Cu-9P alloy in aluminum melt was summarized, and the root cause of the slow dissolution rate was revealed.

**Key words:** solid Cu-9P alloy; liquid aluminum; dissolution process; AlP

---

Corresponding author: Chang Guowei, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, E-mail: cgw@lnut.edu.cn