

Al-3B 中间合金添加量对再生铸造铝合金中杂质铁含量的影响

谭喜平^{1,2}, 郑开宏¹, 宋东福¹, 张新明²

(1. 广州有色金属研究院 金属加工与成型技术研究所, 广州 510650;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和直读光谱仪等分析测试方法研究 Al-3B 中间合金添加量对再生铝合金 A356 中杂质铁含量的影响。结果表明: 经过净化后再生铝合金中铁含量随着 Al-3B 合金添加量的增加而降低, 同时晶粒也得到了细化。当 Al-3B 中间合金添加量为 3%(质量分数)时, 铁含量从 0.96% 降低到 0.68%, 除铁率为 29.1%, 再生铝合金 A356 的抗拉强度和伸长率分别提高了 20.5% 和 38.6%。再生铸造铝合金中铁含量降低的主要原因是 Al-3B 合金的 B 元素和再生铝合金 A356 中的 Fe 反应生成 Fe₂B 沉于炉底。

关键词: Al-3B 中间合金; 再生铸造铝合金; 杂质铁; 力学性能

中图分类号: TG146

文献标志码: A

Effects of Al-3B master alloy addition on impurity iron content of recycled casting aluminum alloy

TAN Xi-ping^{1,2}, ZHENG Kai-hong¹, SONG Dong-fu¹, ZHANG Xin-ming²

(1. Institute of Material Processing, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Al-3B master alloy additions on the impurity iron content of the recycled casting aluminum alloy A356 were investigated by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and direct reading spectrometry. The results show that the iron content of the recycled aluminum alloy A356 decreases with increasing Al-3B master alloy addition, and the microstructure is fined. The iron content is reduced from 0.96% to 0.68% (mass fraction) when Al-3B master alloy addition is 3% (mass fraction), and its removal rate is 29.1%. The tensile strength and elongation of the recycled casting aluminum alloy increase by 20.5% and 38.6%, respectively. The chemical reaction between boron and iron in the recycled aluminum alloy A356 to form Fe₂B is the main reason for the decrease of the iron content.

Key words: Al-3B master alloy; recycled casting aluminum alloy; impurity iron; mechanical property

A356 铝合金由于具有优良的力学性能、铸造性能和加工性能, 已广泛应用于航空航天和汽车工业等领域, 是目前应用最广泛的 Al-Si 系列铸造铝合金之一^[1]。如在汽车领域中用铝合金代替钢铁能减轻其质量, 提高功率质量比, 从而达到节能、高速、高效的目的。同时它还具有可回收与再生利用的特点, 且生产再生铝的综合能耗仅为电解铝的 5%, CO₂ 排放量可

减少 90% 以上, 节能减排和环境效益十分明显。因此, 再生铝的利用是一项节省资源和能源、有利于铝工业持续发展的系统工程^[2]。然而, 废弃铝的杂质种类繁多, 且极易熔入高含量的铁, 当铁含量超标后, 铝合金中的铁对铸造性能尤其是力学性能产生严重的影响, 使合金的力学性能急速下降。但铝合金中杂质铁一般极难被净化去除, 且杂质铁会在废铝的循环再利

用过程中不断积累而造成铝中的铁含量达到很高,对后续生产造成困难。因此,开发一种高效、优质、无污染铝合金净化变质处理技术对废铝的循环利用意义重大^[3]。目前,大多采用硼化物熔剂去除铝熔体中的杂质铁^[4-8],但熔剂的高黏性和团聚性大大降低了熔剂和熔体中杂质铁接触反应的可能性,而且硼化物熔剂对铝熔体有一定的腐蚀作用。为此,本文作者拟采用 Al-3B 中间合金研究其添加量对再生铸造铝中杂质铁的影响。

1 实验

实验用 Al-3B 中间合金的化学成分如表 1 所列。实验用再生 A356 铸造铝锭来自于某废品厂。熔炼采用配以 KSW-12-12A 型调节式测温控制仪的石墨坩埚电阻炉,每次熔炼 3 kg 再生铸造铝锭(见表 2),为了避免增铁现象,熔炼过程均采用非铁质工具,熔炼温度为 730 °C,待铝完全熔化后,加入 Al-3B 中间合金和复合盐的除铁剂,精炼温度为 720 °C,经过搅拌、扒渣、静置 90 min 后浇注,浇铸温度为 710~720 °C,浇注模具均采用 180 mm×20 mm×80 mm 规格的金属型,浇注完成后收集炉渣。从铸锭中截取试样在 SPECTRO-MAX 直读光谱仪上测定其化学成分,金相试样经粗磨、细磨、抛光,用 0.5% HF(质量分数)水溶液腐蚀 15 s 后,在 Leica DM IRM 光学显微镜(OM)下观察与分析其显微组织;在 Crims DNS200 型电子万能材料试验机上进行力学性能测试;在 JEOL JXA-8100 型扫描电子显微镜(SEM)上进行金相及断口形貌观察,并利用其上配备的 OXFORD-7412 能谱仪(EDS)进行成分分析;炉渣经研磨后,在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析,分析炉渣中物相的组成。

表 1 Al-3B 中间合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Al-3B master alloy (mass fraction, %)

B	Si	Fe	Al
3.25	0.085	0.186	Bal.

表 2 再生 A356 铸造铝锭的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of recycled A356 ingot (mass fraction, %)

Si	Fe	Mg	Mn	Ti	Al
6.70	0.96	0.30	0.016	0.09	91.8

2 实验结果

2.1 Al-3B 添加量对除铁效果的影响

表 3 所列为不同 Al-3B 添加量对含 0.96% Fe 的再生 A356 铝合金经净化处理后的除铁效果。从表 3 可以看出,含 0.96% Fe 的 A356 铝合金添加不同量的 Al-3B 后,再生铝中铁含量均有一定程度的降低,其除铁率随 Al-3B 添加量的增加先增加后降低。当仅添加复合盐而不加入 Al-3B 中间合金时,再生铸造铝合金中铁含量变化不大,其除铁率仅为 3.12%,这可能是由于再生铝合金中的杂质铁在精炼过程中被复合盐吸附而上浮到熔体表面,最后以扒渣的形式脱离铝熔体或是由于重力场的作用在静置保温过程中沉淀到铝液下部。当 Al-3B 添加量为 3% 时,除铁效果达到最佳,除铁率为 29.1%。当 Al-3B 添加量超过 3% 后,再生 A356 铝的除铁效果反而下降,但下降的幅度较小,可能是因为 B 为表面活性元素,B 元素将会吸附在 Fe、Si 等其他元素固液界面前沿区域,并阻碍 Fe、Si 等原子的迁移,使过冷区扩大,固液界面前沿的 Fe 浓度增加,可能使 B 更易与 Al、Fe 结合形成新的含 B 金属化合物。由于 B 含量低,该化合物在金相显微镜难以区分。

表 3 Al-3B 中间合金添加量对再生 A356 铝合金的除铁率的影响

Table 3 Effect of addition of Al-3B master alloy on iron removal rate of recycled A356 alloy

Mass fraction of Al-3B/%	Mass fraction of iron/%		Iron removal rate/%
	Before treatment	After treatment	
0	0.96	0.93	3.12
1	0.96	0.84	12.5
2	0.96	0.78	18.7
3	0.96	0.68	29.1
4	0.96	0.71	26.0
5	0.96	0.72	23.9

2.1 Al-3B 添加量对合金显微组织的影响

图 1 所示为不同 Al-3B 添加量对再生 A356 铝合金经净化处理后金相组织影响。由图 1(a)中可以看出,共晶硅组织多数呈细小针状,位于初生 α 相枝晶间;而长针状的富铁相混杂在其中,分布杂乱无章、均匀

性较差, 细长针状富铁相将基体割裂, 破坏基体的连续性, 严重地影响合金的性能, 使合金的强度和伸长率均降低。从图 1 中可以看出, 随着 Al-3B 含量的增加, $\alpha(\text{Al})$ 基体明显细化, 共晶硅尺寸减小, 且分布较均匀, 晶粒轮廓也变清晰, 但其组织晶界处仍存在呈放射状分布的富铁相。当 Al-3B 添加量增加到 3% 时, 晶粒呈团絮状生长, 晶粒细化效果明显, 共晶硅尺寸显著减小, 合金中粗大的长针状或片状富铁相数量明显减少, 且部分转变为细小的短棒状, 但仍存在少量针片状的富铁相, 只是其长度变短、厚度变薄、尖角发生钝化, 减少了对合金性能的危害。当 Al-3B 添加量继续增加时, 晶粒并未明显细化, 同时合金中的针状富铁相数量变化也不明显, 但短棒状富铁相的形态

开始变化, 短棒的富铁相变粗(见图 1(f))。为了清楚地观察富铁相的分布情况和形貌, 对未添加 Al-3B 和 Al-3B 添加量为 3% 合金的金相试样进行扫描电镜观察及能谱分析, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 和 (b) 可以看出, 含 0.96% Fe 的再生铝合金经 3% Al-3B 合金处理后, 针状的富铁相转变为短棒状, 呈放射状分布。

2.2 Al-3B 添加量对合金力学性能的影响

图 3 所示为经过不同添加量 Al-3B 合金净化后 A356 再生铝合金的力学性能。由图 3 可知, 净化前再生铝力学性能较差, 屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为 128 MPa、126 MPa 和 3.05%, 结合上述金相分析, 净化前的 $\alpha(\text{Al})$ 基体晶粒十分粗大, 二次枝晶较发

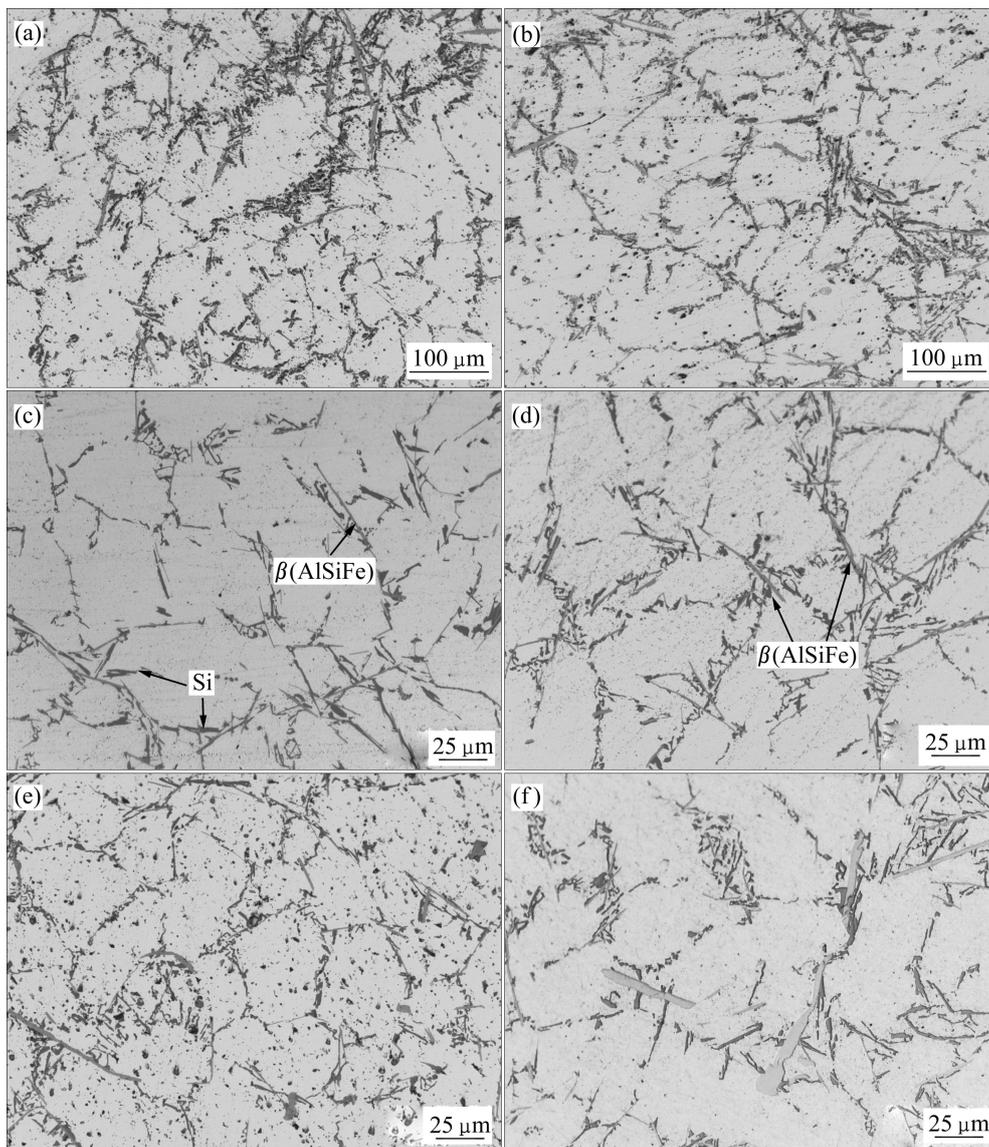


图 1 不同 Al-3B 合金添加量对再生 A356 合金显微金相组织的影响

Fig. 1 Influence of different Al-3B additions on metallographs of recycled aluminum alloy A356: (a) 0%; (b) 1.0%; (c) 2.0%; (d) 3.0%; (e) 4.0%; (f) 5.0%

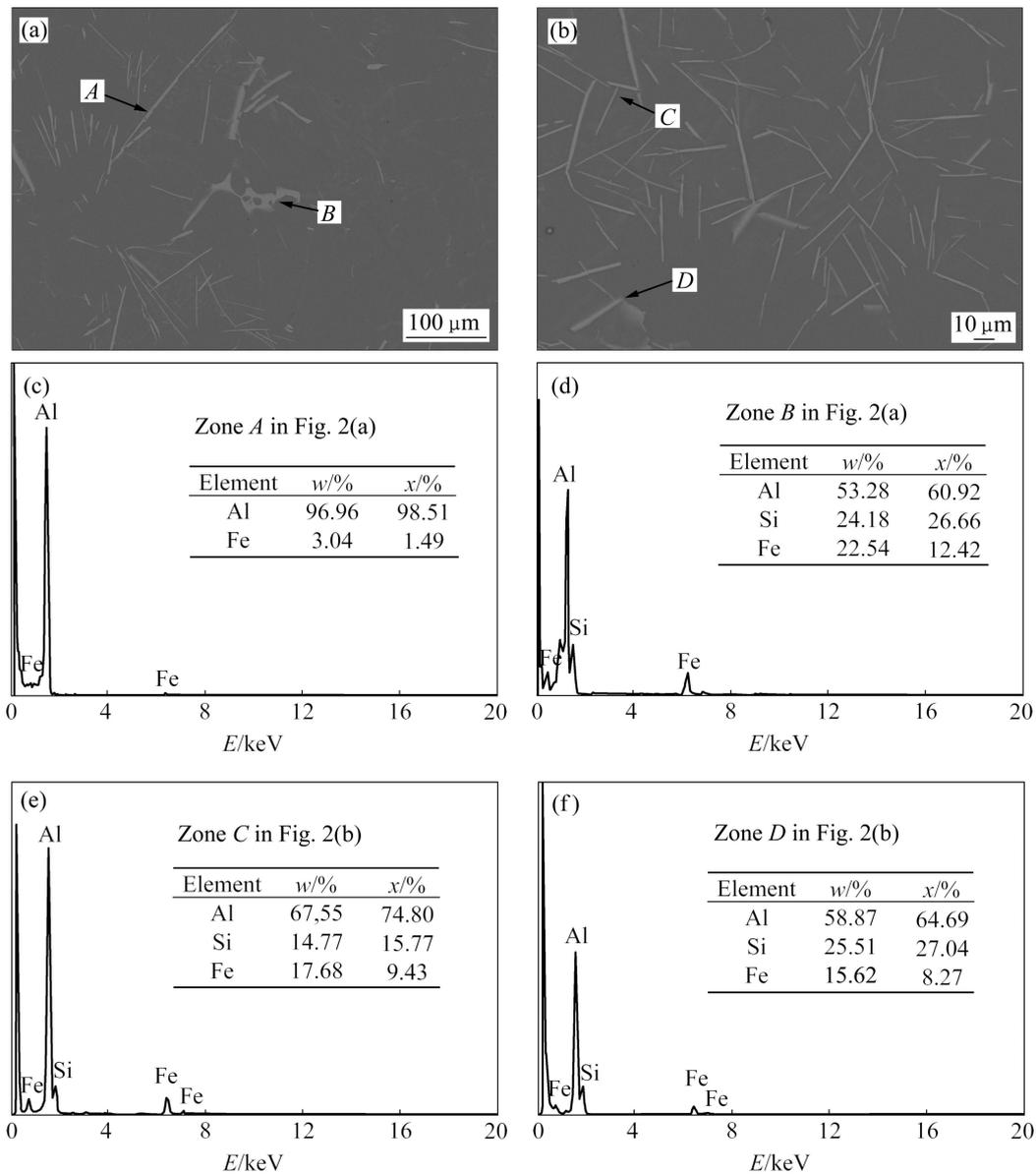


图2 Al-3B合金添加量为0%和3%时再生A356铝合金的微结构背散射电子像及EDS能谱

Fig. 2 Backscattered electron images of microstructures ((a), (b)) and EDS spectra ((c)–(f)) of recycled aluminum alloy A356 with 0% (a) and 3% (b) Al-3B master alloy

达, 组织中含有大量尖锐的长针状富铁相, 且排列杂乱无章, 严重地割裂了基体, 成为应力集中源, 大大降低了铝合金的力学性能, 尤其是伸长率。随着 Al-3B 添加量的增加, A356 再生铝合金抗拉强度和伸率先升高再降低, 经过 3% Al-3B 净化处理后, 其抗拉强度和伸长率达到最佳, 分别提高了 20.5% 和 38.6%, 由于组织中的短棒状富铁相呈放射状分布, 且不均匀地分布在合金中, 从而导致合金的力学性能未得到大幅度改善。当 Al-3B 添加量超过 3% 后, 其抗拉强度和伸长率有所下降, 但下降幅度不大, 这可能与晶粒细化改善、杂质铁含量降低以及富铁相大小、形态及分

布有关, 同时 B 对富铁相也有一定的变质作用, 使富铁相的大小、形态及分布都发生变化, 原来长条针状的富铁相呈细小片状或多边形状, 使针状富铁相的尖角发生钝化, 减少对 Al 基体的危害。但当 Al-3B 添加量为 5% 时, 尽管晶粒尺寸继续减小, 但片状富铁相在一定程度上发生了粗化, 使该合金力学性能下降。

2.3 拉伸断口分析

图4所示为添加3% Al-3B中间合金对含0.96% Fe的再生A356合金拉伸断口形貌的影响。从拉伸断口的扫描电镜照片发现, 断口表面存在很多较为平坦的

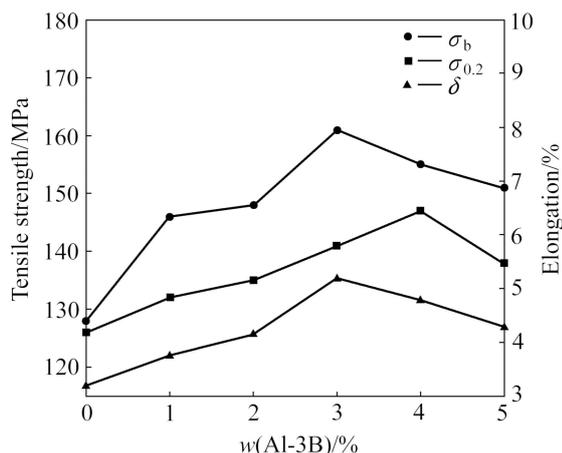


图 3 Al-3B 中间合金对再生 A356 铝合金拉伸性能的影响
 Fig. 3 Effects of addition of Al-3B master alloy on tensile properties of recycled aluminum alloy A356

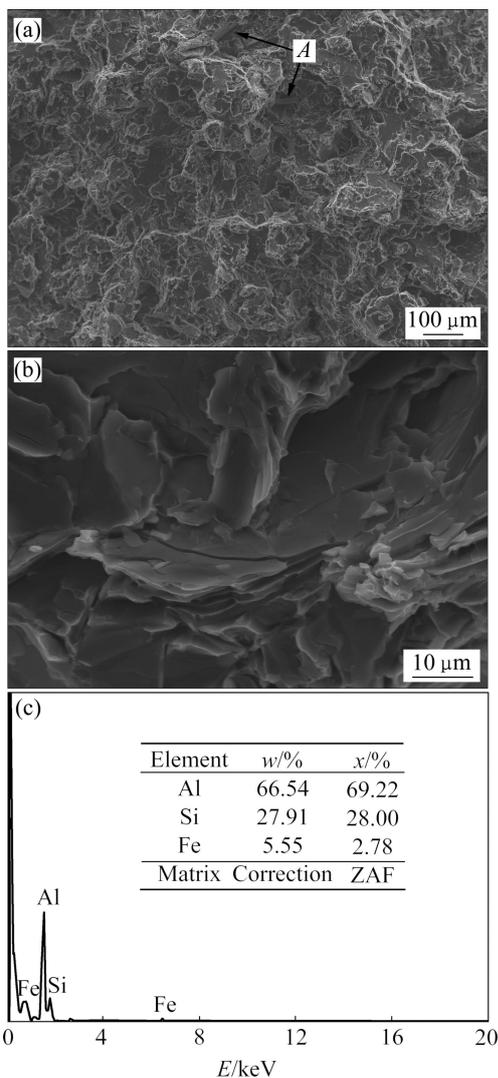


图 4 添加 3% Al-3B 合金后再生 A356 铝合金的拉伸断口形貌及其 EDS 能谱
 Fig. 4 Morphologies of tensile fracture surface ((a), (b)) and EDS spectrum (c) for recycled aluminum alloy A356 after addition of 3%Al-3B alloy

解理平面, 且周围有较多的撕裂棱, 这些解理刻面在断口表面大量分布, 由图 4(b)可以清楚地看到解理刻面, 在解理面边缘发现大量细小的裂痕, 且裂痕起源晶体内部的第二相粒子, 随着应力的增加, 小裂纹在解理面内以台阶的方式向四周扩展形成河流花样(见图 4(b)), 河流向一个方向流动并有汇合的趋势。小平面对之间以撕裂方式相接, 可以看到明显的撕裂棱。从图 4(b)还可发现初始裂纹垂直于二次裂纹, 这是因为当裂纹扩展到一定程度时, 因裂纹尖端的应力集中造成较大应力, 故在裂纹尖端处产生二次裂纹, 二次裂纹的形成与扩展加速了材料的断裂, 增大了脆断的倾向, 断口表面含有大量与基体组织不同的片状粒子, 且杂乱无章地分布于基体上(见图 4(a)中的 A 点), 对这些粒子进行点扫描分析, 结果表明其含有 Al、Si 和 Fe 元素(见图 4(c)), 该颗粒应该为片状的 β (AlSiFe) 富铁相。图 5(a)和(b)所示分别为 Al-3B 合金添加量为 0%和 3%时再生 A356 铝合金的拉伸断口纵剖面光学显微镜形貌。从图 5 中可以看到在断口边缘处聚集大量共晶硅和富铁相, 而这些富铁相又是非常活跃的气孔形核基底, 裂纹一般在富铁相聚集区域萌生, 并沿

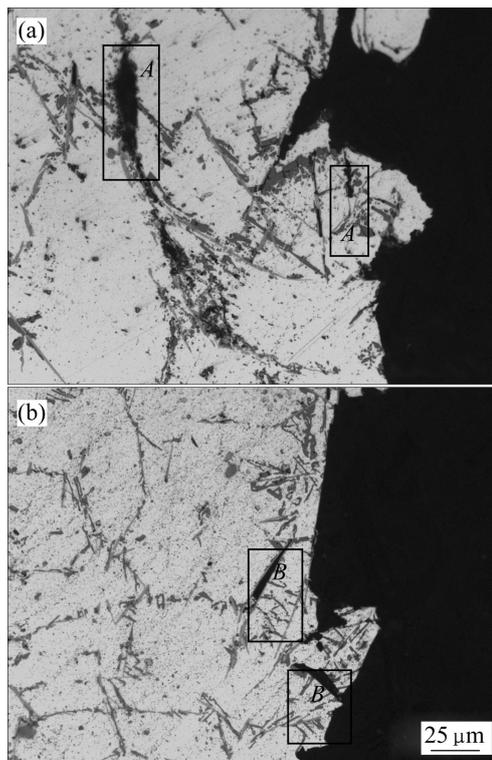


图 5 经 0%和 3% Al-3B 合金处理后再生 A356 铝合金的拉伸断口纵剖面光学显微镜形貌
 Fig. 5 Optical micrographs of longitudinal surface sectioned along tensile axis of tensile fracture for recycled aluminum alloy A356 after 0% (a) and 3% (b) Al-3B alloy treatment

着富铁相与基体结合面进行扩展,如图5(a)中A点和图5(b)中的B点所示。由于片状的富铁相杂乱无章地分布在铝基体上,为裂纹扩展提供了通道,加速了裂纹扩展,因此当裂纹扩展遇到与裂纹前进方向相异的第二相时,将会截断第二相,最后导致试样发生断裂。

2.4 XRD 谱分析

图6所示为经3% Al-3B合金净化处理后再生A356铝合金底部提取的炉渣的XRD谱分析结果,其底部的颗粒物相含有 Fe_2B 、Al、 SiO_2 、 $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}$ 、 Fe_2AlB_2 和Si等。炉渣XRD谱显示含有 Fe_2B ,但是其含量不高,可能是铝液黏度大的原因,实际生成的 Fe_2B 还未完全沉淀下来,但 Fe_2B 的存在证实了再生A356铝合金中的铁含量下降的原因,铁与加入的硼发生化学反应,生成了高熔点的 Fe_2B ,并且被熔剂捕获了铝液,形成了铝渣。

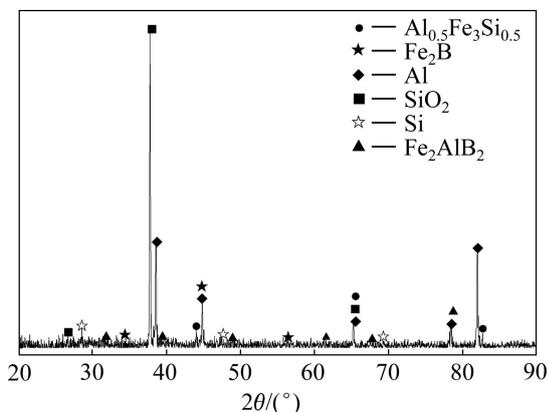


图6 经3% Al-3B合金净化后炉渣的XRD谱

Fig. 6 XRD pattern of collected slag after purification with 3% Al-3B

3 分析与讨论

铸造铝合金的杂质铁主要来源于熔炼和铸造过程中使用的坩埚、熔炼工具和铸型模具等,另外,回炉料每重熔一次,都会使铝合金中的铁含量有所增加,经过多次回收利用,铝合金中铁含量会逐渐升高^[9],因此,铁被视为铝中最难去除的杂质元素之一。由于铁在铝中的固溶度很低(0.05%,质量分数)^[10],一旦超过固溶度极限,杂质铁元素在铝硅合金中主要以针状 $\beta(\text{AlSiFe})$ 富铁相存在, $\beta(\text{AlSiFe})$ 富铁相为硬脆相,立体呈粗大片状,易沿晶界聚集分布,且与 $\alpha(\text{Al})$ 的弹性模量和膨胀系数不同,在其尖角处易出现应力集中,严重割裂基体,对铝合金的力学性能产生许多不利影

响,而且针片状的富铁相又是非常活跃的气孔形核基底,其屈服强度和伸长率都随疏松等缺陷的增加而降低^[11]。经过不同含量Al-3B中间合金净化处理后,A356铝合金的力学性能得到了不同程度的改善,添加3% Al-3B合金后A356铝合金的抗拉强度和伸长率比未净化的分别提高了20.5%和38.6%,而Al-3B的添加量超过3%后,A356铝合金的抗拉强度和伸长率有所下降,这主要与杂质铁含量的降低、基体晶粒细化及富铁相大小、形态及分布有关。

Al-3B中间合金加入再生A356合金熔体后,中间合金通过熔化解解释放出硼原子,与铝原子通过共晶反应机制形成 AlB_2 小颗粒,硅原子容易在 AlB_2 周围发生偏聚, AlB_2 虽不能作为 $\alpha(\text{Al})$ 的核心,但它为硅的析出提供了形核衬底^[12-13],提高了 AlB_2 的晶粒细化能力。在晶粒细化的同时伴随着富铁相形貌的改变,这可能由于随着硼加入量的增加,其吸附在富铁相区周围,阻碍液相中铁原子扩散,同时又由于铝熔体中铁与硼元素反应生成 Fe_2B 的吉布斯自由能较低,反应能自发进行^[7],导致富铁相周围得不到铁原子的补充,在固-液界面前沿液相中形成铁的浓度梯度,导致成分过冷,使初生富铁相无法分枝,形貌趋于圆整。又由于硼为表面活性元素,它使富铁相的择优生长方向受到阻碍,抑制了富铁相在原有形核基底上的生长趋势,从而消除了针片状富铁相的遗传性,使富铁相长成小块状或粒状。在Al-3B含量进一步增加的合金中,成分过冷区进一步扩大,初生富铁相来不及生长二次晶轴便被后来由于过冷在其周围形核生长的富铁相包围,容易生成块状,使富铁相尺寸进一步增大。

铝熔体中多数铁以游离原子形式存在,活性高,含硼化合物具有较高捕获铁的潜能,硼与铝中铁的作用一方面可能是由于硼与固溶态铁作用生成析出态硼化铁,另一方面可能是由于硼与 FeAl_3 中的铁作用生成铁的硼化物,此时铁是从一种析出态转变为另一种析出态^[14],由于这些生成含铁硼化物属于高熔点化合物,其熔点为 $1389\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15],且密度远高于铝液的密度,因而这些铝液被处理后慢慢沉于炉底,进而杂质铁元素被清除出铝熔体。

4 结论

- 1) 随着Al-3B中间合金添加量的增加,其除铁率先增加后降低,当Al-3B中间合金添加量为3%时,除铁效果达到最优,除铁率为29.1%。
- 2) 经Al-3B合金净化处理后,再生A356铝合金

晶粒得到了细化, 富铁相的形貌、大小及分布也相应地发生了变化。当 Al-3B 合金添加量为 3% 时, 再生合金的抗拉强度和伸长率达到最佳, 比未添加 Al-3B 合金的抗拉强度和伸长率分别提高了 20.5% 和 38.6%。

3) 拉伸断口扫描电镜观察表明, 再生 A356 铝合金的断裂方式以准解离断裂为主, 裂纹一般在富铁相聚集区域萌生, 并沿着富铁相与基体结合面进行扩展。

4) 再生 A356 铝合金的中铁含量降低的根本原因是 Al-3B 中间合金中的硼原子和铝熔体中的铁原子发生反应生成高密度的 Fe_2B 化合物而沉于炉底。

REFERENCES

- [1] HAGSHENAS M, ZAREHANZAKI M. The room temperature mechanical properties of a thermo-mechanically processed thixocast A356 aluminum alloy[J]. *Alloys Compd*, 2009, 477(1/2): 250–255.
- [2] 葛维燕, 疏达, 高建卫, 曹新乐, 刘俊东, 崔华清, 孙敏, 王俊, 孙宝德. 再生铝合金除铁述评[J]. *铸造*, 2008, 57(3): 207–210.
GE Wei-yan, SHU Da, GAO Jian-wei, CAO Xin-le, LIU Jun-dong, CUI Hua-qing, SUN Min, WANG Jun, SUN Bao-de. Review on iron removal from secondary aluminum alloy[J]. *Foundry*, 2008, 57(3): 207–210.
- [3] 高建卫. 硼化合物对铝熔体中杂质铁的净化作用及机理[D]. 上海: 上海交通大学, 2010: 1–2.
GAO Jian-wen. Effect and mechanism of iron removal from aluminum melt by boron compounds[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010: 1–2.
- [4] 孙迪. 铝熔体除铁研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010: 21–30.
SUN Di. Research on iron removal of aluminum melt[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010: 21–30.
- [5] 何健亭. 铸造铝合金中铁杂质的去除技术研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 18–36.
HE Jian-ting. Study on the elimination of iron impurity in the molten aluminum[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012: 18–36.
- [6] GAO J W, SHU D, WANG J, SUN B D. Effects of $Na_2B_4O_7$ on the elimination of iron from aluminum melt[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57: 197–200.
- [7] 葛维燕. 再生铝合金除铁研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 33–36.
GE Wei-yan. Iron removal of secondary aluminum[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008: 33–36.
- [8] CHEN Chong, WANG Jun, SHU Da, XUE Jing, SUN Bao-de, XUE Yong-sheng, YAN Qing-min. Iron reduction in aluminum by electroslag refining[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(4): 964–969.
- [9] 陈东风. 电磁分离法去除铝熔体中富铁相的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006: 5–6.
CHEN Dong-feng. Study on electromagnetic purification of iron-rich phase from aluminum melt[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006: 5–6.
- [10] MOUSTAFA M A. Effect of iron content on the formation of $\beta-Al_5FeSi$ and porosity in Al-Si eutectic alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(1): 605–610.
- [11] KHALIFA W, SAMUEL F H, GRUZLESKI J E. Iron intermetallic phases in the Al corner of the Al-Si-Fe system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(3): 807–825.
- [12] 王丽, 边秀房, 孙益民. 硼对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(4): 714–718.
WANG Li, BIAN Xiu-fang, SUN Yi-min. Refining effect of boron on hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(4): 714–718.
- [13] 王芳, 王明星, 李云良, 刘志勇, 刘忠侠, 宋天福. Al-3B 中间合金对铝合金晶粒的细化机理[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(6): 974–979.
WANG Fang, WANG Ming-xing, LI Yun-liang, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu. Grain refining mechanism of Al-3B master alloy on Al alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(6): 974–979.
- [14] 王桂芹, 李丰庆, 李长茂, 刘顺华. 硼对含硅铝和含铁铝导电性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2003(3): 15–17.
WANG Gui-qin, LI Feng-qing, LI Chang-mao, LIU Shun-hua. Effects of B on the electric conductivity of Fe or Si containing aluminum[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2003(3): 15–17.
- [15] YANG C L, LIU F, YANG G C, ZHOU Y Z. Structure evolution upon non-equilibrium solidification of bulk undercooled Fe-B system[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(2): 404–412.

(编辑 陈卫萍)