

文章编号: 1004 - 0609(2004) 07 - 1117 - 06

稀土熔剂对 Al-10%Pb 合金组织和性能的影响^①

倪红军^{1, 2}, 黄明宇¹, 朱 昱¹

(1. 南通工学院 机械工程系, 南通 226007; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 采用一种含有玻璃成分的稀土熔剂, 在 1 080 °C 高温条件下, 对 Al-10% Pb 合金熔体进行覆盖、保护和净化。结果表明: 同无熔剂相比, 加入量为 1.0% 和 0.5% 时, 合金的抗拉强度分别提高 12.8% 和 12.0%, 延伸率分别提高 42.8% 和 6.5%; 当流道厚度为 1.0 mm 时, 合金的流动性分别提高 27.3% 和 1.4%。同 1.5% 的熔剂加入量相比, 采用 1.0% 的稀土熔剂处理后的 Al-Pb 合金组织中铅粒圆整, 平均直径仅为 20 μm 左右, 分布比较均匀。分析了该种熔剂的作用机理。

关键词: 稀土熔剂; Al-10% Pb 合金; 变质; 化学净化

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effects of rare earth flux on microstructure and properties of Al-10%Pb alloy melt

NI Hong-jun^{1, 2}, HUANG Ming-yu¹, ZHU Yu¹

(1. Department of Mechanical Engineering,
Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China;
2. College of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Al-10% Pb alloy melt was covered, protected and purified with rare earth flux contained a glass composition at 1 080 °C. The experimental results indicate that the tensile strength of the alloy covered with 1.0% and 0.5% rare earth flux increases by 42.8% and 6.5% respectively, while the fluidity increases by 27.3% and 1.4% respectively when the thickness of runner way is 1.0 mm comparing with that covered with no flux. The Pb phases in the microstructure of Al-10% Pb alloy are dispersion and roundness with 1.0% rare earth flux. Then the average size is about 20 μm. The mechanism of rare earth flux improving the properties and microstructure was also discussed.

Key words: rare earth flux; Al-10% Pb alloy; modification; chemical purifying

汽车、拖拉机等内燃机的轴瓦, 目前国内外广泛采用的是 Al-Sn 合金。但 Al-Sn 合金抗咬粘性能不佳、疲劳强度低、耐磨性能差; 另外锡是矿藏资源较稀少而用途多、消耗量大的金属。由于铅是比锡更软的金属, 并且具有自润滑作用, 因而铅作为滑动轴承减磨合金的一种成分, 可以显著改善滑动轴承的耐磨性、顺应性和嵌入性, 故 Al-Pb 合金可

以替代 Al-Sn 合金^[1]。研究表明, 铝基铅合金具有抗疲劳强度高、耐蚀性能好、抗咬粘能力强及强度适中等优点^[2~13]。故 Al-Pb 合金能够满足现代发动机高速、大功率和高增压的要求。另外, 铅的产量高, 价格也仅为锡的 1/8~1/10^[1, 14]。

目前, 国内外 Al-Pb 系轴瓦合金生产和研究均采用 RS/PM 或机械合金化(MA)^[3, 8, 15~17]等技术,

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064900); 江苏省教委自然科学基金资助项目(D2KJD430002); 南通工学院自然科学基金资助项目(200210) 收稿日期: 2003-09-30; 修订日期: 2004-02-26

作者简介: 倪红军(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 倪红军, 电话: 0513-5876835; E-mail: hjni910@263.net

其工艺复杂, 流程长, 产品质量不易控制, 成本高, 产量低, 从而降低了企业的竞争力; 其次, 运用该工艺, 铅的含量受到限制, 一般不超过 10%; 另外采用轧制法复合合金层与钢背, 造成晶粒变形, 也会大幅降低轴瓦材料的性能。

采用水平连铸复合法^[18, 19]获得 Al-10% Pb-钢背轴瓦材料, 可以克服上述方法的缺点。但在熔炼和复合过程中必须通过提高冷却速度来解决 Pb 相偏析的缺点, 另外, 由于熔炼温度常常在 1 000 ℃以上, 还存在着以下问题: 1) 熔炼氧化烧损严重; 2) 熔体波动导致熔体中卷入大量的氧化夹杂; 3) 铅挥发严重, 不仅导致合金中的铅含量减少, 而且严重地污染环境, 损害操作人员的健康; 4) 熔体一般采用六氯乙烷作为熔剂进行净化处理, 不仅不能完全去除熔体中的氢和氧化夹杂, 而且, 对环境污染严重等。

针对上述问题, 本文作者通过加入一种用于 Al-10% Pb 熔体的新型熔剂^[20, 21], 以防止其氧化、挥发、吸气和铅偏析。

1 实验

实验用 99.99% 的工业纯铝和铅粒, 铝铅质量比为 9: 1, 总量为 3 kg。实验用 1 号熔剂配方见表 1, 使用前在 120~ 150 ℃烘干保温 2 h, 熔剂加入量为熔体总量的 1.0%。熔炼采用 SG2 非标准坩埚电阻炉(12 kW)配 KSW 型温度控制器。熔炼时, 先将所用熔剂量的 1/3 放入坩埚底部, 再将纯铝放入坩埚内, 然后升温到 660 ℃, 待纯铝完全熔化后, 加入铅粒, 并覆盖另外 2/3 的熔剂, 随后升温至浇铸温度(1 080 ℃), 保温 15 min 后, 浇模。拉伸试样在 WE-60 液压万能材料试验机上测试。流动性试样用模具结构如图 1 所示。采用 OLYMPUS PME3 型图像分析仪和 Leco 分析软件观测、分析金相组织。

表 1 1 号熔剂组成成分

Table 1 Composition of No. 1 flux
(mass fraction, %)

NaCl	KCl	RE ₂ (CO ₃) ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Bal.
20	20	15	15	30

2 结果与分析

2.1 1 号熔剂对 Al-10%Pb 合金抗拉强度和延伸率的影响

熔剂添加量对 Al-10% Pb 合金抗拉强度和延伸

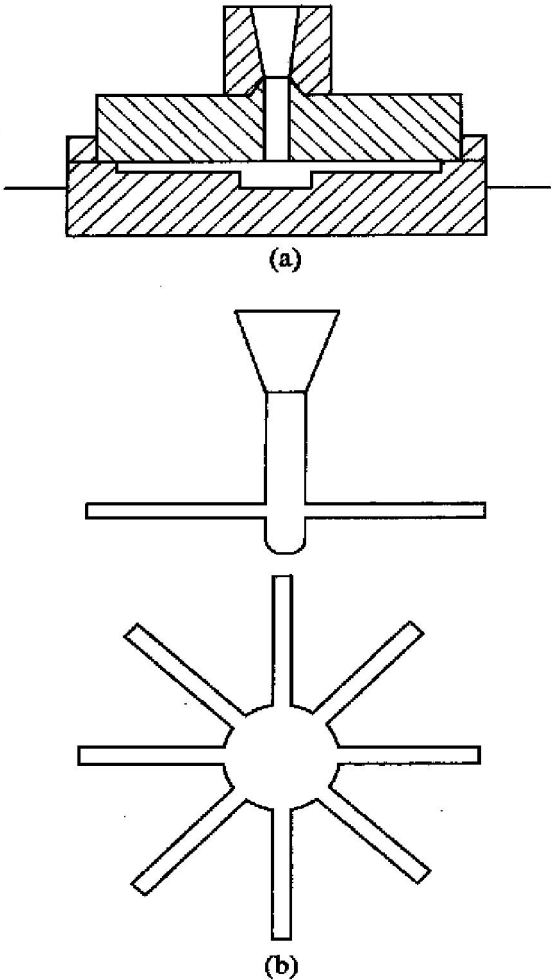


图 1 流动性测试模具示意图
Fig. 1 Schematic diagram of fluidity mould

率的影响结果见表 2。由表 2 可知, 采用 1 号熔剂后, Al-10% Pb 合金的抗拉强度和延伸率都有明显的提高。同无熔剂相比, 加入量为 1.0% 和 0.5% 时, 合金的抗拉强度分别提高 12.8% 和 12.0%, 延伸率分别提高 42.8% 和 6.5%。

表 2 不同熔剂添加量条件下 Al-10% Pb 合金的抗拉强度与延伸率

Table 2 Mechanical properties of Al-10% Pb alloy with different quantity of No. 1 flux

Mass fraction of No. 1 flux	Tensile strength/ MPa	Elongation/ %
1.0%	61.80	22.67
0.5%	61.36	16.90
0	54.78	15.87

2.2 1 号熔剂对 Al-10%Pb 合金流动性的影响

熔剂对 Al-10% Pb 合金流动性影响结果见表 3。由表 3 可知, 采用 1 号熔剂后, 对 Al-10% Pb 合

金的流动性有显著影响, 流道厚度越薄, 效果越明显。当流道厚度为 1.0 mm 时, 同无熔剂相比, 加入量为 1.0% 和 0.5% 时, 合金的流动性分别提高 27.3% 和 1.4%。

表 3 不同熔剂添加量条件下 Al-10% Pb 合金的流动性

Thickness of runner/ mm	Mass fraction of No. 1 flux		
	1. 0%	0. 5%	0
1. 0	118. 40	94. 28	92. 96
2. 0	121. 22	120. 68	119. 32
3. 0	121. 48	121. 42	121. 40
4. 5	126. 00	126. 00	126. 00

2.3 1 号熔剂对 Al-10% Pb 合金组织的影响

图 2 所示为未采用 1 号熔剂的 Al-Pb 合金组织。由图 2 可看出, 铅相偏聚成团, 铅粒成扁平状出现, 且被拉得很长; 比较试样的上部、中部和下部, 可以看出铅相出现严重的偏析。

图 3 所示为采用 1.0% 的 1 号熔剂处理后的 Al-Pb 合金组织。由图 3 可以看出, 铅粒圆整, 分布

比较均匀。铅粒最大直径不超过 40 μm, 平均直径仅为 20 μm 左右。比较不同部位, 铅偏析情况得到很好的改善。

图 4 所示为采用 1.5% 的 1 号熔剂处理后的 Al-Pb 合金组织。可见, 铅粒分布均匀, 没有出现偏析现象, 与图 2 相比较, 铅粒变得更小了; 但同图 3 相比, Pb 相圆整度降低。

3 分析与讨论

3.1 1 号熔剂的特点

3.1.1 覆盖保护作用

由于 Al-10% Pb 合金的熔炼温度达到 1 080 ℃, 加上 Pb 挥发严重, 故普通覆盖盐熔剂不能对该种合金熔体的进行有效的覆盖保护^[22], 而 1 号熔剂中含有玻璃成分—Na₂B₄O₇, 在熔体熔炼时, 这种熔剂不会像普通盐熔剂一样在高温和铝熔体内部的液体扰动作用下出现裂纹, 而是在熔体表面形成很好的熔剂膜, 从而可有效防止空气中的氧气和水气与合金液反应和合金液中铅的挥发。玻璃熔体对铝熔体中的 Al₂O₃ 有着较强的吸附作用。通过吸附

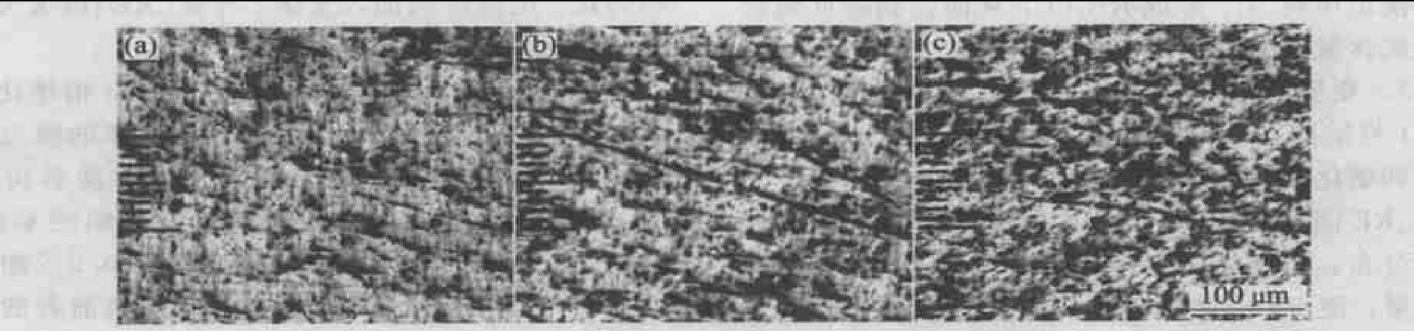


图 2 无熔剂覆盖保护条件下 Al-10% Pb 合金的显微组织
Fig. 2 Microstructures of Al-10% Pb alloy without flux
(a) —Top; (b) —Middle; (c) —Bottom

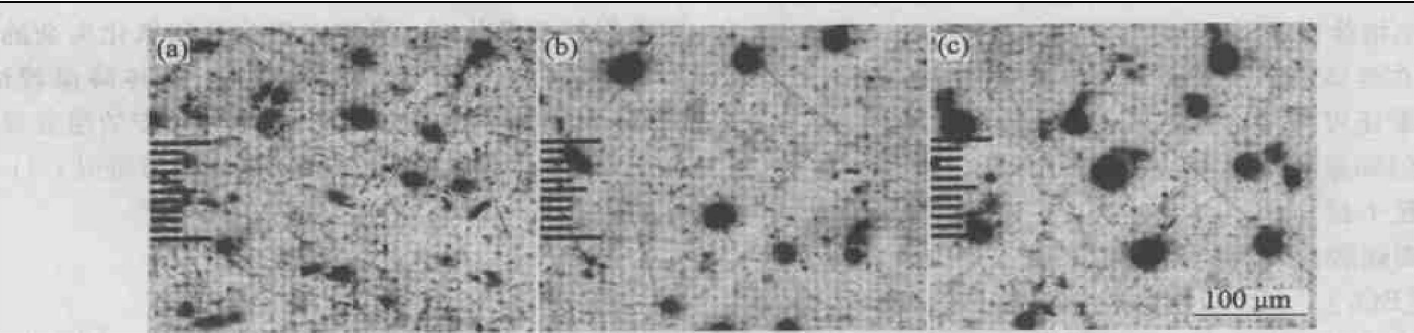


图 3 1 号熔剂覆盖保护条件下 Al-10% Pb 合金的显微组织
Fig. 3 Microstructures of Al-10% Pb alloy with 1.0% No. 1 flux
(a) —Top; (b) —Middle; (c) —Bottom

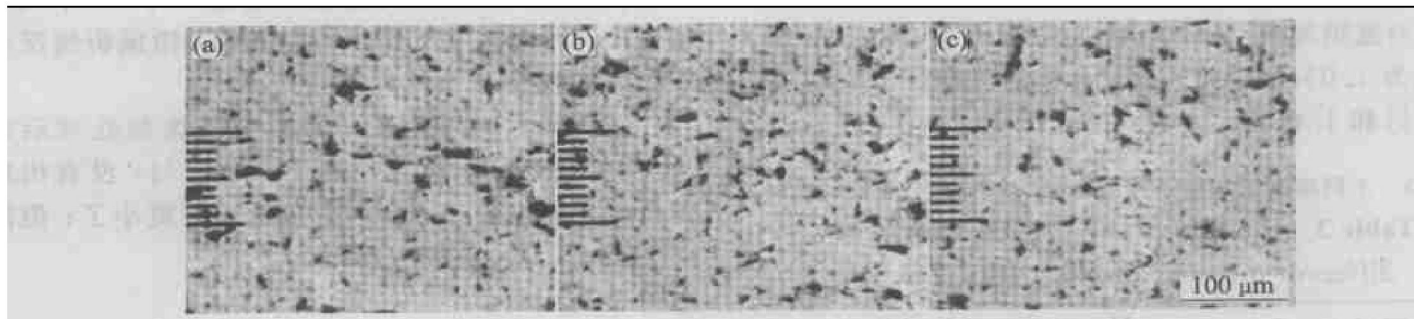


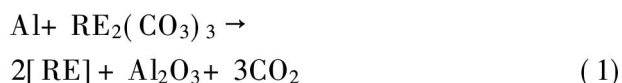
图 4 1 号熔剂覆盖保护条件下 Al-10% Pb 合金的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Al-10% Pb alloy with 1.5% No. 1 flux
(a) —Top; (b) —Middle; (c) —Bottom

Al_2O_3 还可使玻璃液膜的致密性得到提高。玻璃表面为“亚表面”，对铝熔体中的氢具有很强的吸附作用，使熔体的氢含量降低。

3.1.2 化学净化作用

1 号熔剂选用稀土化合物在 Al 熔体中会产生以下化学反应^[23, 24]：



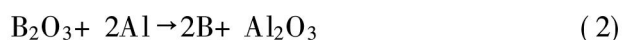
该反应可析出稀土单质，[RE] 与氢结合形成 REH_2 和 REH_3 ，并阻止氢气泡形核；与 Al_2O_3 反应置换出单质 Al，形成 RE_2O_3 ，从而起到降低氢含量和氧含量的作用。

3.1.3 变质球化作用

1 号熔剂在 Al-10% Pb 合金熔体中产生 [RE]，会起到细化变质和球化作用^[25-28]。

[RE] 是活性元素，可以改变铝熔体中杂质元素的分布，可以降低合金熔体中 O、S 等有害元素的含量，使 Pb 成球状生长；稀土能够改善铝及铝合金中的针状化合物组织，形成球状化合物组织。稀土元素具有特殊的电子层结构，是较强的内吸附元素，稀土加入后，能优先吸附在晶体生长的活性点上，有效地抑制了晶体的生长。由于稀土的作用，铝熔体对 Pb 相颗粒的铺层系数增大，使 Pb 相颗粒在熔体中不易偏聚和沉积，从而降低偏析。稀土元素还可以使熔体粘度变小，流动性增加。

但如果稀土元素过多，自由 [RE] 原子代替 O、S 等起干扰作用，也会破坏 Pb 相的球状生长。另外，四硼酸盐玻璃的结构具有微不均匀性，即分相成含 $[\text{BO}_4]^- \cdot \text{R}^+$ (R 为碱金属) 较多的硼酸盐区和含 $[\text{BO}_3]$ 较多的氧化硼区，其中氧化硼区在 Al-Pb 合金熔体中会发生以下还原反应：



并且，形成的单质硼部分会形成 AlB_2 ：



另外，玻璃熔剂中采用的是四硼酸钠，在对铝熔体的净化过程中置换出钠^[29, 30]。正是 B、 AlB_2 和 Na 的共同作用，也会使合金组织中产生 Pb 相球化的变质效果。

3.2 1 号熔剂对组织和性能的影响分析

根据上述分析，1 号熔剂在对 Al-Pb 熔体的作用过程中，会产生 [RE]、B、 AlB_2 和 Na 等成分，从而可以使 Al-Pb 合金组织中 Pb 相球化、细化和均匀化。但是熔剂加入太多，导致 [RE] 量太大，反而造成组织中 Pb 相的球化衰退。

正是由于 Al-Pb 合金组织中的 Pb 相球化、细化和均匀化，加上 1 号熔剂对合金熔体的覆盖保护和化学净化效果，合金的力学性能才能够得到提高。适当的熔剂加入量是获得合适组织的基础，1 号熔剂 1.0% 的加入量比较合理，而 0.5% 加入量不能满足球化、细化和净化的要求，故前者的力学性能优于后者。

采用 1 号熔剂能改善熔体流动性的原因在于：1) 玻璃熔剂是非良性导体，保温效果极佳。这种特性有利于 Al-Pb 合金熔体保持其热量；2) 无熔剂覆盖保护和净化时，熔体中氢含量和氧化夹杂的含量很高，合金熔体的粘滞性较大，熔体降温较快，因而，熔体的流动性差；3) 由于熔剂中的组分发生反应过程有热量析出，对流动性增加有好处；4) 活性稀土元素可以有效降低熔体的粘度。

4 结论

1) 采用 1 号稀土熔剂，对 Al-10% Pb 合金熔体的作用，同无熔剂相比，加入量为 1.0% 和 0.5% 时，合金的抗拉强度分别提高 12.8% 和 12.0%，延伸率分别提高 42.8% 和 6.5%；当流道厚度为 1.0 mm 时，合金的流动性分别提高 27.3% 和 1.4%。

2) 采用 1.0% 和 1.5% 的 1 号熔剂处理后的 Al-Pb 合金组织, 铅粒圆整细小, 分布比较均匀。但后者的圆整度下降。

3) 稀土熔剂在 Al-10% Pb 合金熔体中反应产生的 [RE], B, AlB₂ 和 Na 共同发生作用, 从而使合金的力学性能和流动性提高、Pb 相变质球化和弥散分布。

REFERENCES

- [1] 倪红军. Al-Pb 合金轴瓦材料的发展综述[J]. 特种铸造及有色合金, 1994(5): 29-32.
NI Hong-jun. Summarization of the development of Al-Pb alloy bearing materials[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1994(5): 29-32.
- [2] Johnson E, Johansen A, Dahmen U. Shapes and sizes of nanoscale Pb inclusions in Al[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 304-306: 187-193.
- [3] ZHU M, GAO Y, CHUNG C Y. Improvement of the wear behavior of Al-Pb alloys by mechanical alloying[J]. Wear, 2000, 242: 47-53.
- [4] Wynblatt P, Saul A, Chatain D. The effects of prewetting and wetting transitions on the surface energy of liquid binary alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46: 2337-2347.
- [5] Kim H M, Kim T S, Chun B S. Microstructure and wear characteristics of rapidly solidified Al-Pb-Cu alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 287: 59-65.
- [6] Landa A, Wynblatt P, Siegel D J. Development of glue-type potentials for the Al-Pb system: phase diagram calculation[J]. Acta Mater, 2000, 48: 1753-1761.
- [7] Zhao J Z, Ratke L. Modelling of rapid unidirectional solidification of hypermonotectic alloys[J]. Materials Letters, 1999, 38: 235-238.
- [8] AN J, LIU Y B, ZHANG M Z, et al. Effect of Si on the interfacial bonding strength of Al-Pb alloy strips and hot-dip aluminized steel sheets by hot rolling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 120: 30-36.
- [9] 李英龙, 李宝绵, 刘永涛. 利用叶轮搅拌与超声振动制备 Al-Pb 合金轴瓦[J]. 铸造, 1999, 48(11): 4-7.
LI Ying-long, LI Bao-mian, LIU Yong-tao. Production of Al-Pb alloy bearing using impeller stirring and ultrasonic vibration[J]. Foundry, 1999, 48(11): 4-7.
- [10] 李晓学, 刘勇, 孙继跃. 冷却速度和铅含量对新型 Al-Pb 铸造轴承合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(S1): 106-109.
LI Xiao-xue, LIU Yong, SUN Ji-yue. Effects of cooling velocity and Pb content on microstructure of cast Al-Pb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 106-109.
- [11] 贺会军, 李永伟, 朱学新. 双辊连续铸轧 Al-Pb 系轴瓦合金带材的技术研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(4): 244-246.
HE Hui-jun, LI Yong-wei, ZHU Xue-xin. Investigation twin roll casting technology of Al-Pb system bearing alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2000, 24(4): 244-246.
- [12] 熊柏青, 张永安, 韦强, 等. Al-Pb 系轴瓦合金的雾化沉积制备技术研究[J]. 稀有金属, 1999, 23(3): 233-235.
XIONG Bai-qing, ZHANG Yong-an, WEI Qiang, et al. Investigation on spray deposition technology of Al-Pb system bearing alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999, 23(3): 233-235.
- [13] 孙大仁, 安建, 刘勇兵, 等. 铸造铝铅合金滑动轴承合金的制备及其显微组织[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(5): 24-26.
SUN Da-ren, AN Jian, LIU Yong-bing, et al. Fabrication and microstructure of casting Al-Pb sliding bearing alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1998(5): 24-26.
- [14] 国内企业锡镍及小金属报价[J]. 四川有色金属, 2002(2): 46.
The price of tin, nickel and small quantity metals[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2002(2): 46.
- [15] SHEN R F, WANG F Y, XIONG Z X. Al-Pb, Mg-Pb, Mn-Pb binary cations doping in Bi-system high T_c superconductor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 343: 238-242.
- [16] AN J, LIU Y B, LU Y, et al. Hot roll bonding of Al-Pb-bearing alloy strips and steel sheets using an aluminized interlayer[J]. Materials Characterization, 2001, 47: 291-297.
- [17] ZHU M, ZENG M Q, GAO Y, et al. Microstructure and wear properties of Al-Pb-Cu alloys prepared by mechanical alloying[J]. Wear, 2002, 253: 832-838.
- [18] 朱昱, 倪红军, 黄明宇, 等. Al-Pb 合金-钢背轴瓦材料的水平连铸复合装置[P]. 中国专利 1396022A. 2003-02-12.
ZHU Yu, NI Hong-jun, HUANG Ming-yu, et al. Equipment of Horizontal Continuous Casting for Al-10% Pb-steel Backing Bearing Material[P]. CN 1396022A. 2003-02-12.
- [19] 廖萍, 黄明宇, 倪红军, 等. Al-Pb 合金-钢背轴瓦材料的水平连铸复合方法[P]. 中国专利 1396021A. 2003-02-12.
LIAO Ping, HUANG Ming-yu, NI Hong-jun, et al.

- Technology of Horizontal Continuous Casting for Al-10% Pb-steel Backing Bearing Material [P]. CN 1396021A. 2003-02-13.
- [20] 倪红军, 黄明宇, 廖 萍, 等. 铝-铅系合金保护和净化用熔剂[P]. 中国专利 1370846A. 2002-09-25.
NI Hong-jun, HUANG Ming-yu, LIAO Ping, et al. The Protecting and Purifying Flux Using for Al-10% Pb Alloy Melt[P]. CN 1370846A. 2002-09-25.
- [21] 黄明宇, 倪红军, 朱 昱, 等. 铝-铅系合金熔体保护和净化方法[P]. 中国专利 1370847A. 2002-09-25.
HUANG Ming-yu, NI Hong-jun, ZHU Yu, et al. The Protecting and Purifying Technology Using for Al-10% Pb Alloy Melt[P]. CN 1370847A. 2002-09-25.
- [22] NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, et al. Purification effects of a glass flux on A356 melt[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(2): 204-209.
- [23] 陆文华, 李隆盛, 黄良余. 铸造合金及其熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996. 232-235.
LU Wen-hua, LI Long-sheng, HUANG Liang-yu. Casting Alloys and Melting[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1996. 232-235.
- [24] 李金富, 叶孔容, 吉党生, 等. 碳酸稀土对铝硅合金变质作用的研究[J]. 铸造, 1993, 42(5): 5-9.
LI Jin-fu, YE Kong-rong, JI Dang-sheng, et al. Study on effects-modification of RE carbonate for Al-Si alloy[J]. Foundry, 1993, 42(5): 5-9.
- [25] 刘顺华, 王桂芹, 吴爱民. 稀土元素对工业纯铝导电性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 334-339.
LIU Shun-hua, WANG Gui-qin, WU Ai-min. Effects of rare earth elements on electrical conductivity of industrial aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 334-339.
- [26] 汪继红, 费锡明, 龙光斗. 稀土在镀 Ni-P 合金中的应用[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 31-33.
WANG Ji-hong, FEI Xi-ming, LONG Guang-dou. Application of rare earth in Ni-P alloy plating[J]. Materials Protection, 2003, 36(1): 31-33.
- [27] 董超群, 汪治军, 阎 永, 等. 稀土在镀铜合金中的应用[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 139-143.
DONG Chao-qun, WAN Zhi-jun, YAN Yong, et al. Application of rare earth in beryllium copper alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 139-143.
- [28] 林光磊. 探讨稀土在 Al-Ti-B-RE 中间合金中的作用[J]. 铝加工, 2002, 25(2): 24-27, 32.
LIN Guang-lei. The effect of rare earth on Al-Ti-B-RE intermediate alloy[J]. Aluminum Fabrication, 2002, 25(2): 24-27, 32.
- [29] 蔡惠民, 梁 济. 铅、硼砂对铝硅合金变质的探讨[J]. 特种铸造及有色合金, 1994(4): 11-13.
CAI Hu-i-min, LIANG Ji. Effects of lead and borax on Al-Si alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1994(4): 11-13.
- [30] 赵志龙, 刘 兵, 张海南, 等. ZL102 合金的电脉冲变质及其与硼砂细化处理的复合作用[J]. 铸造, 2002, 51(5): 283-285.
ZHAO Zhi-long, LIU Bing, ZHANG Hai-nan, et al. Electro pulse modification of ZL102A alloy and its compound effect with borax refining[J]. Foundry, 2002, 51(5): 283-285.

(编辑 陈爱华)