

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0218- 04

氮气和熔剂联合净化铝熔体^①

段佑锋, 胡丽娜, 边秀房, 孙民华

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

[摘 要] 研究了 SDJ-1 型熔剂与氮气联合净化铝合金熔体的效果, 并对熔剂净化机理以及 FI 法(Flux injection)净化优势进行了探讨, 揭示了除气过程中气体与熔剂的相互作用。结果表明: 采用 FI 联合精炼工艺, 在适当的温度(720 ℃)和熔剂加入量(0.15% SDJ-1)条件下, 联合精炼工艺的除气效果远远优于生产中常用的氮气吹气法和熔剂法, 联合净化法的优势在于提高了吸附能力以及加入具有固氢作用的降渣剂。FI 工艺原理为: 气体与熔剂在熔体中均匀分布、密切接触, 气体使熔剂快速上浮, 熔剂的存在提供多而窄的通道, 使氢容易聚集在通道附近, 即使氢含量较低时, 氮气仍能发挥作用, 通道的存在有利于分散和离解气泡。

[关键词] 熔剂 SDJ-1; 氮气; 喷射熔剂工艺; 联合净化

[中图分类号] TF 803.25

[文献标识码] A

铝熔体的净化处理是提高铝材冶金质量的关键^[1, 2]。国内外众多学者在铝熔体的净化技术和工艺上都做了大量的研究, 并取得了一定的进展^[3]。人们在生产中注意改进熔剂的同时, 也越来越注意到熔剂与精炼工艺相结合的重要性。根据“除杂即除氢”这一理论, 净化处理技术已经经历了一个由最初的 C₂Cl₆ 和无公害熔剂压入法向惰性气体和熔剂的联合喷射法的转变, 并且已有了较为完善的工艺设备, 如 SINF, MINT 除氢装置等。其中, 问世于 20 世纪 70 年代的旋转喷吹法除气效果较好, 但除渣效果不是很理想, 而 FI 法(即联合精炼法)综合效果经实验证明较为显著^[4~7]。

当前我国铸铝业急需进行技术改造, 从总体来看, 我国现有的熔剂种类尽管多, 但往往不是功能单一、效果不显著、价格偏高, 就是污染熔体或对环境有害。目前引进国外的净化设备虽较成熟, 但存在结构复杂、维修困难、造价高的缺点。联合精炼作为一种有效的净化手段, 实现以渣带气, 除气和除渣二者兼顾, 安装维修费用不高。因此, 研制一种铝合金除氢除杂的高效环保熔剂以及改进 FI 联合精炼装置就具有极为重要的意义。

1 实验

实验使用的原材料有 ZL101 铝合金、铝屑和浇冒口回炉料。所用的 SDJ-1 型熔剂不含污染元素,

并满足熔点低、密度小、流动性好、粘度和表面张力适中的基本要求。炉料采用电阻炉熔化, 坩埚为石墨坩埚。所用的除气装置为自制的喷气熔剂联合精炼装置, 它在原理上采用 FI 法, 设备结构与国际上的大体相同^[5, 6]。

熔体中氢含量的测定采用英国 SEVERN SCIENCE 公司制造的 HYSCAN(Hydrogen in Aluminium Analyser)测氢仪, 该仪器采用 RPT(Reduced Pressure Test)法测氢, 测量精度为 1 mL/kg。

实验步骤 1: 将温度控制在 720 ℃左右, 对不同炉料进行相同的工艺处理, 精炼 10 min, 每精炼 2 min 后保温 0.5 h, 测量一次氢含量。

实验步骤 2: 将铝屑熔融升温至 800 ℃, 并采用不同工艺精炼 8 min, 气体流量为 10 mL/min, 给料速度为 150 g/min, 每精炼 2 min, 保温 0.5 h 测一次氢含量。对于只加熔剂的工艺, 按总量的 0.15% 分 4 次加入熔剂。在整个过程中, 温度逐渐降低, 最低温度控制在 720 ℃。

实验步骤 3: 以铝屑为原材料, 气体流量为 10 mL/min, 给料速度为 150 g/min, 在不同温度下共精炼 8 min, 每精炼 4 min 保温 0.5 h, 并分别在未精炼, 精炼 4 min 和精炼 8 min 时取样测氢。

2 结果与讨论

2.1 联合精炼对不同炉料的净化效果

① [基金项目] 机械部教育司科技基金资助项目(50071028)

[收稿日期] 2001- 12- 10; [修订日期] 2002- 02- 04

[作者简介] 段佑锋(1981-), 男。

图1所示的是实验步骤1的结果。由图1可知,所采用的 N_2 和SDJ-1熔剂联合精炼工艺,不仅对作为一般用材的铸铝有很好的精炼作用,可将氢含量降至 1.0 mL/kg ,而且对富含 Al_2O_3 的废料、杂料也有非常好的除氢效果,氢的最低含量可达 0.9 mL/kg 。 8 min 为最佳精炼时间,此时熔剂的加入量为 0.15% 。并且在实验中发现铝液容易打渣,渣与铝液的分离性好,熔剂能够充分反应。

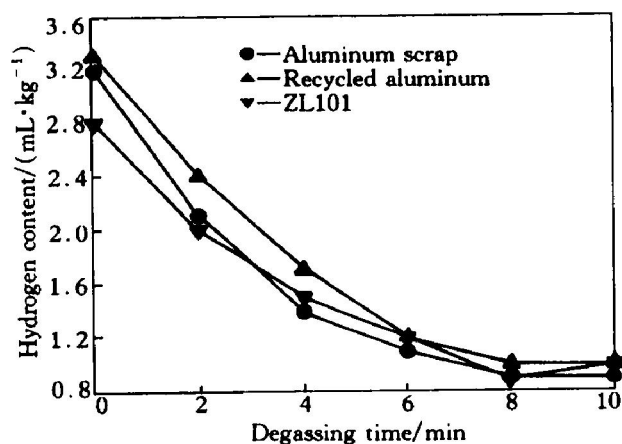


图1 不同铝合金的氢含量与精炼时间的关系

Fig. 1 Hydrogen content vs degassing time

2.2 不同工艺的净化效果

图2所示是采用不同工艺(即实验步骤2)的含氢量的变化趋势图。由图可知, N_2 在精炼前期除氢效果显著,氢的降幅较大,在后期除氢效果减弱,当氢含量达到 2.0 mL/kg 左右时,继续除氢,则氢的含量有明显回升趋势;熔剂除氢在开始阶段作用缓慢,在 $2\sim 6\text{ min}$ 效率最高,氢含量最终可达 1.8 mL/kg ,且回升现象不明显,结果较稳定;联合精炼法在整个除氢过程中除氢速度平稳,氢的最低含量是 0.9 mL/kg 。

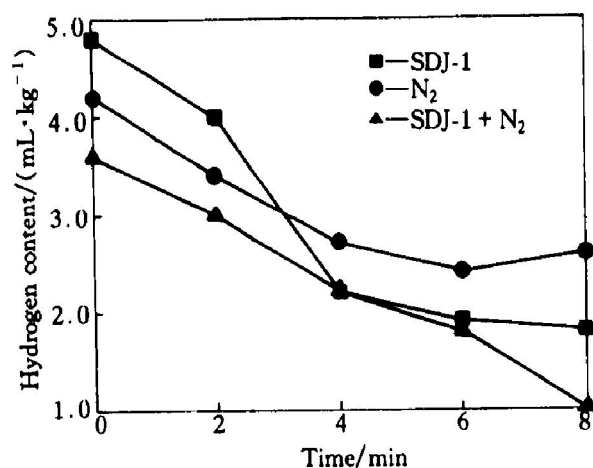


图2 不同工艺的净化效果

Fig. 2 Refining effects of different techniques

图3所示是经不同工艺处理后,经湿砂型浇注的试样断口形貌。比较发现:SDJ-1熔剂可使气孔尺寸减小、数量减少, N_2 净化后,仍有较多气孔存在,当气体含量低于 1.0 mL/kg 时,铸件上未发现气孔,故可被认为是铸件稳定的临界含气量。

2.3 温度和时间对联合精炼的影响

实验步骤3的精炼结果如图4所示,它体现了在不同温度和不同精炼时间下的除气效果。在 $750\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下熔体含气量较大,SDJ-1型熔剂的精炼效果非常显著,但在低的含氢量下继续除氢较困难。这是因为熔炼温度升高,铝液和熔剂的粘度变小,夹杂和气体较易向熔剂迁移,聚集在液面,有利于除氢;但温度过高,会导致铝液更易氧化吸气,加剧对铝液的污染。观察曲线得知, $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时除气效果最佳,最低氢含量为 0.9 mL/kg 。考虑到热能消耗以及较适宜的熔炼范围,可以确定 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为最佳的熔炼温度。

3 SDJ-1型熔剂和FI法净化机理

大量实验研究^[8~11]表明:氢与铝液中的氧化夹杂存在一定的相互作用,当夹杂含量很低($< 1.2\%$)时,氢的含量也较低($< 0.10\%$),氧化夹杂中吸附有大量的氢。熔剂因对氧化夹杂有吸附作用而一直成为人们研究的对象,现在使用的熔剂通常含有氟化物、氯化物、稀土化合物以及硫酸盐、碳化物成分。SDJ-1型熔剂从提高 $\sigma_{\text{金-杂}}$ 出发,根据热力学及动力学要求,添加了不同于以上几种物质的一种新型除渣剂——氧化物。这种氧化物熔点高,在精炼温度下较稳定,并且由于这种物质的原子大小、晶格排列及电子云分布与 Al_2O_3 的非常相似,使得这种氧化物与氧化夹杂有很好的润湿性,夹杂容易聚集在熔剂附近,夹杂和熔剂与氢原子形成类似 $m\text{ Al}_2O_3 \cdot n\text{ H}$ 复合物,起到固氢的作用。含氢的熔剂复合物向含氢的氧化夹杂表面迁移,在微片状夹杂的周围,将会出现非平衡状态的富氢微观富集区,其吉布斯函数及表面能大大减小,由较小的颗粒逐渐凝聚,形成非常明显的较大的氧化夹杂,聚集在铝液表面,容易除去。因此SDJ-1型熔剂克服了已往熔剂单纯除气或除渣的缺陷,及以往单纯依靠原有氧化夹杂吸气的局限性,利用所加熔剂的固氢作用以及与氧化夹杂强烈的凝聚作用,将除渣和除气充分结合起来。

FI法使用气体和熔剂进行联合精炼,效果比

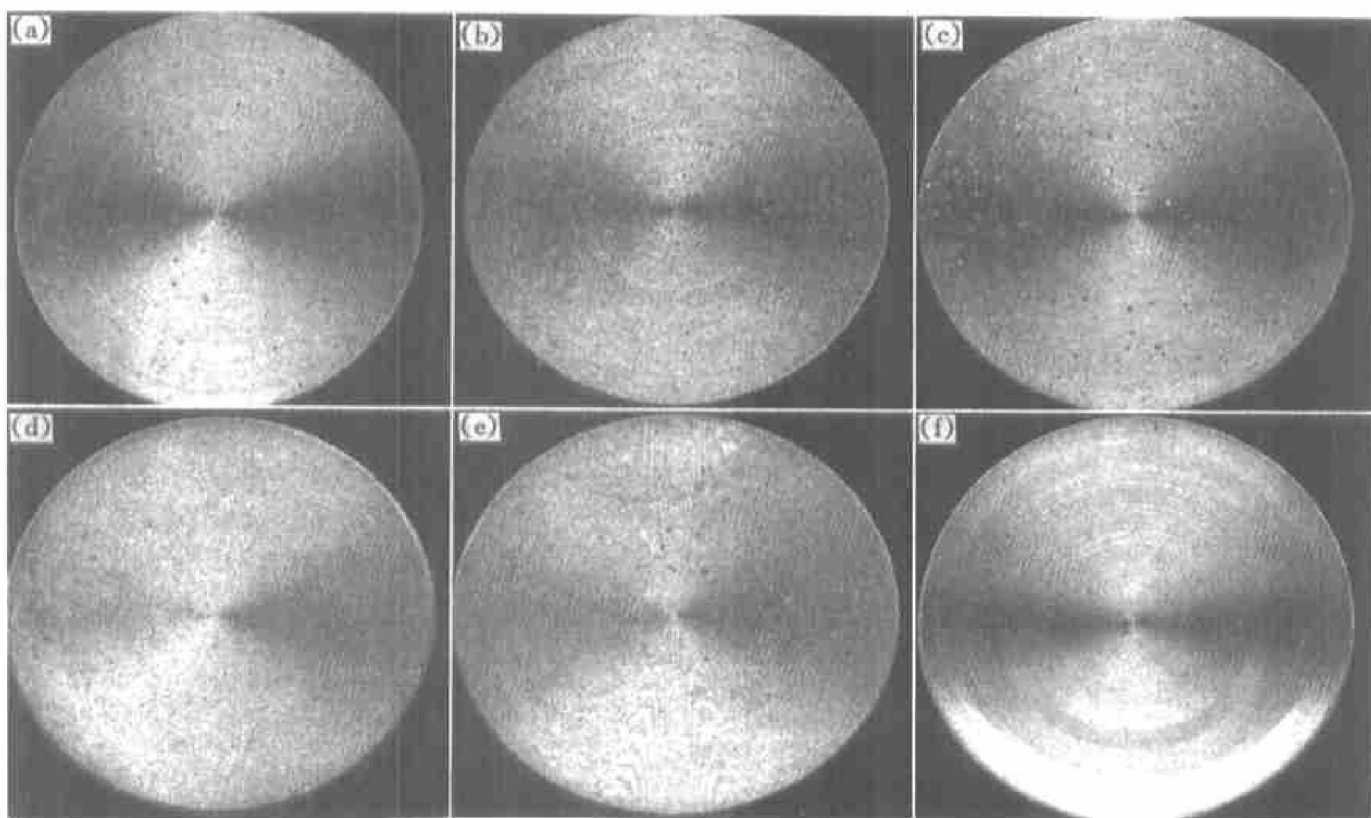


图 3 砂型试样断面形貌

Fig. 3 Microstructures of samples by different techniques

(a) ~ (c) —No refining; (d) ~ (f) —After refining; (a) and (d) —SDJ-1; (b) and (e) —N₂; (c) and (f) —N₂ and SDJ-1

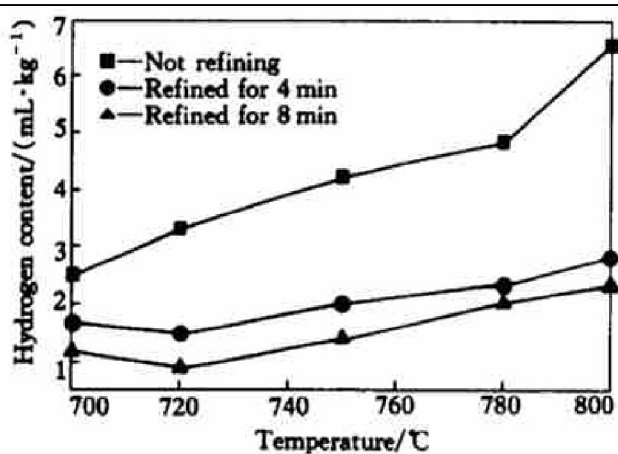


图 4 温度对含氢量的影响

Fig. 4 Hydrogen content vs temperature

单纯使用气体或熔剂效果要好,如图 2 所示。分析认为其特点表现在以下几个方面: 1) 气体的喷吹使熔剂均匀弥散地分布在液体中,使气体和熔剂颗粒与铝液能充分接触; 2) 熔剂的加入使得气泡上升时外面有一层熔剂薄膜,因此在有熔剂存在的情况下,不再是气泡而是熔剂吸附了氧化物。因为熔剂能润湿和部分溶解氧化物,所以吸附力大于合金液对氧化物的粘滞力(因为合金液不润湿),氧化物也不会从熔剂表面脱落。在喷吹过程中,气泡上升

时能够带动熔剂和夹杂反应团簇很快上浮聚集在表面;而在熔剂压入法中,熔剂聚集在一起,仅仅依靠反应自身产生上升动力,由于铝液粘度较大,熔剂不容易分散,往往造成熔剂反应不完全,局部净化效果不明显。另外,熔剂在高温下呈液体或部分胶体状态,同时熔剂的存在又为熔体提供了大量的自由电荷,带不同电荷的胶体微粒由于相互排斥作用而形成微观通道。这些微观通道富集在熔剂、夹杂和大块枝晶状颗粒中。微小气泡沿这些通道上升并不断从周围吸附氢。熔剂的存在使氢极易聚集在通道的附近,通道附近的氢增多,在气泡沿通道上升过程中,界面压差和氢与夹杂的接触频率增大,这相当于间接增大了气泡与氢的接触面积,并使气泡即使在氢含量较低的情况下也能够容易地吸附较多的氢,克服了单纯的气泡浮游法由于受到内外氢压差、接触面积及上升路线的限制而除氢效果不佳的局限性。当氧化夹杂或其它物质在上升过程中阻塞通道,其它微观通道又会重新产生。因此,作者认为:微观通道的存在使气泡与金属液的接触面积增大,气泡内外压差增大,并且微观通道的不断消失与产生增加了气泡在铝液中存在的时间,这对提高精炼效果都是十分有利的。

[REFERENCES]

- [1] 傅高升, 康积行, 陈文哲, 等. 高效排杂熔剂过滤净化工业纯铝 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 433– 437.
FU Gao-sheng, KANG Ji-xing, CHEN Wen-zhe, et al. Purification of commercial aluminum by filtrating with high-efficient flux for removing inclusions [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 433– 437.
- [2] Harris R J. Aluminium treatment technology into the 1990s [J]. Foundry Trade Journal, 1989, 163(3386): 145– 147.
- [3] 韦志宏, 张权才, 黄 平. 铝合金熔铸技术新进展 [J]. 铝加工, 1996, 19(1): 4– 9.
WEI Zhi-hong, ZHANG Quan-cai, HUANG Ping. New advances of melting and casting of aluminum alloys [J]. Aluminum Fabrication, 1996, 19(1): 4– 9.
- [4] Fuqua F I. Advanced injection treatment system for aluminum-silicon alloys [J]. AFS Trans, 1987, 95: 635– 642.
- [5] Ward C E, William R K. An evaluation of a SNIF unit as an inclusion removal and degassing device [A]. Light Metals ' 1991 [C]. Narrendale, PA AIME. 1171 – 1177.
- [6] Stephen King, John Reynolds. Flux injection/ rotary degassing process provides cleaner aluminium [J]. Morden Casting, 1995, 85(4): 37– 40.
- [7] Bob May. Beyond rotary degassing(A modification of the technique enables effective oxide removal from aluminium melts) [J]. Aluminium Treatment, 1995: 298– 300.
- [8] Fang Q T, Granger D A. Porosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings [J]. AFS Trans, 1989, 97: 989– 1000.
- [9] Laslaxz G, Laty P. Gas porosity and metal cleanliness in aluminium casting alloys [J]. AFS Trans, 1991, 99: 83 – 90.
- [10] 丛红日, 边秀房. 铝合金熔体中夹杂物与含氢量的关系 [J]. 特种铸造及有色冶金, 2000(3): 21– 22.
CONG Hong-ri, BIAN Xiu-fang. The relationship of the inclusions and hydrogen content in molten aluminum [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000(3): 21– 22.
- [11] 傅高升, 康积行. 铝熔体中夹杂物与气体相互作用的关系 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(Suppl. 1): 51 – 56.
FU Gao-sheng, KANG Ji-xing. Interactive mechanism between inclusions and hydrogen in molten aluminum [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(Suppl. 1): 51– 56.

Purification of aluminium melt by flux injection degassing technique with SDJ-1 and N₂

DUAN You-feng, HU Lin-na, BIAN Xiu-fang, SUN Min-hua

(The Key Laboratory of Ministry of Education for Liquid Structure and Heredity of Materials, Shandong University, Jinan 250061, China)

[Abstract] The purification effect of aluminium melt by flux injection technique with SDJ-1 high-efficient flux and N₂, and also the interaction between the flux and bubbles were studied. The results show that with special flux(SDJ-1) and technology(FI), proper addition amount(0.15%) of flux and melting temperature(720 ℃), the technique have an advantage over other techniques. This may be due to particular inclusion-removed mechanism, which can result in dispersion of flux and bubbles. Larger interfaces, narrow channels make the hydrogen easy to gather around them and increase the difference of the hydrogen partial pressure between the bubbles and the melt around. And the channels also contribute to the dispersion and division of bubbles.

[Key words] SDJ-1 flux; N₂; flux injection technique; synthetic purifying

(编辑 杨 兵)