

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0433-05

高效排杂熔剂过滤净化工业纯铝^①

傅高升¹, 康积行¹, 陈文哲², 钱匡武²

(1. 福州大学 机械工程系, 福州 350002; 2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

[摘 要] 探讨了熔剂过滤净化工业纯铝的效果及其净化机理。结果表明: 合适的熔剂组成及处理工艺是保证其具有高效排杂作用的关键; 采用特定的熔剂(CJ-5)和过滤工艺, 在适当的加入量(3%)和熔炼温度(720℃)条件下, 对不同品位纯铝的除杂率和针孔率降低幅度分别可达 70%~82% 和 60%~88%, 显著提高了材料的强度和塑性, 尤其是塑性可提高约 70%; 其高效排杂作用的关键在于该方法具有将铝的熔化—熔剂过滤—熔剂吸杂溶杂三个过程实现于熔炼全过程中的独特性, 符合以排杂为主的净化原则, 充分发挥了熔剂排杂净化效率。

[关键词] 工业纯铝; 净化; 熔剂; 过滤; 夹杂物

[中图分类号] TG 290; TG 146.2; TF 803.25

[文献标识码] A

铝材中的夹杂物(Al_2O_3 等)、氢气、杂质元素等是其主要的冶金缺陷, 直接影响其力学性能及加工成型性^[1~3]。铝熔体处理是提高铝材冶金质量的主要途径, 其中净化处理是关键技术^[4,5], 其目的主要是排杂(Al_2O_3)除气, 以便获得纯净度高的铝液, 保证铝材的后续加工成型质量和性能。目前, 在净化处理研究中, 仍侧重进行除气净化处理, 也获得了一些较先进的净化装置^[6], 但却忽视了铝熔体中夹杂物与氢相互作用关系及对提高铝液净化效果的关键性影响, 制约了各种先进除气技术作用的充分发挥。近年来作者进行了一些较系统的研究, 并提出“排杂为主、除气为辅”的净化原则^[7,8]。作者前期的研究表明, 熔剂过滤净化是一种以排杂为主的有效净化方法^[9,10]。但如何进一步提高其净化效果, 尤其是对工业纯铝的净化效果, 仍有许多工作可做。本研究针对压力罐用铝材对纯净度的高要求以及该材料目前存在的问题^[4,11], 研究了适用于工业纯铝的高效净化熔剂及其净化机理, 以期达到改善铝液纯净度, 提高低品位原铝的成型性, 为采用较低品位纯铝生产高质量要求的产品(如罐用铝材)提供必要的基础。

1 试验

实验用原材料为较低品位的工业纯铝锭(Al 99.5%), 熔炼设备为 3 kW 的电阻石墨坩埚炉(容

量 5 kg)。根据熔剂排杂净化的热力学与动力学特点及组成的设计原则^[12], 以 NaCl 和 KCl 为基, 添加少量的氟化物、碳酸盐、硫酸盐及某些助熔剂等附加物(不含 Na_2SiF_6 等有毒组元), 设计了 5 种熔剂(主要区别在于附加物的组成及配比不同)进行比较试验, 同时采用 Pyris-1 型热分析系统对熔剂进行 DTA 分析。熔剂处理工艺采用过滤方法^[9,10], 其工作原理主要在于刚熔化的铝液流经熔融状态的熔剂过滤层时, 熔剂过滤层起到机械挡杂(即过滤)及活性吸杂与溶杂作用而达到排杂净化目的。铝中含杂量测定(熔剂冲洗法)、针孔率试样制备及测定均按文献[9]中的方法进行; 拉伸试样($d 12 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$, 砂铸)在 INSTRON-1185 型电子拉伸机上测试; 采用 MM6 型金相显微镜观察金相试样中的夹杂物形态等, 采用 JSM-35CF 型的扫描电镜观察拉伸试样的断口形貌。

2 结果与分析

2.1 不同熔剂组成对纯铝的净化效果

为了确定出较好的熔剂组成, 对设计的 5 种熔剂进行了同一工艺条件(过滤工艺, 熔炼温度 720℃, 加入量 5%)下的比较试验。试验结果见表 1。

结果表明, 经熔剂过滤处理, 含杂量和针孔率均有不同程度的降低。其中, CJ-5, CJ-2, CJ-1 的净化效果较为显著, 尤其是 CJ-5 的作用更好, 试样的

① [基金项目] 福建省自然科学基金资助项目(E9810003); 福州大学科技发展基金项目(XKJ(QD)00-04)

[收稿日期] 2000-08-29; [修订日期] 2000-12-08

[作者简介] 傅高升(1965-), 男, 副教授, 博士。

表 1 不同熔剂组成对纯铝净化的试验结果

Table 1 Experimental results of purification of aluminum with different fluxes

Flux remarks	Inclusions content / %	Rate of removing inclusions/ %	Needle porosity / %	Extent of lowering porosity/ %	σ_b / MPa	δ / %
No filtration	0.435 6		0.053 7		52.6	18.2
CJ-1	0.280 4	35.6	0.025 9	51.8	60.4	23.0
CJ-2	0.232 5	46.6	0.013 1	75.6	61.7	27.5
CJ-3	0.314 5	27.8	0.018 2	66.1	57.2	21.1
CJ-4	0.403 2	7.4	0.023 1	55.9	59.7	26.6
CJ-5	0.133 8	69.3	0.014 5	73.0	63.5	28.6

力学性能得到了明显提高, 如与未过滤的相比, σ_b 和 δ 分别提高了 20.7% 和 57.1%。

2.2 活性熔剂组成及处理工艺参数的优化

选择熔剂组成 A (CJ-1, CJ-2, CJ-5)、加入量 B (3%, 5%, 7%) 及熔炼温度 C (720 ℃, 740 ℃, 760 ℃) 按 L₉(3⁴) 正交表安排了 9 组试验, 以含杂量作为考察指标。

通过对试验数据的极差和方差分析, 结果表明, 3 个因素对净化效果均有一定影响, 且熔剂组成(A)对净化效果的影响较其它两个因素(B, C)显著, 最佳组合为熔剂 CJ-5、加入量 3%、720 ℃ (A₃B₁C₁)。

由最佳组合算出最优工程平均(预测)值为 0.128 5%。经验证试验(见表 2), 表明最佳组合是可靠的, 在此基础上辅以除气, 净化效果更为显著, 力学性能也得到进一步提高, 如与未过滤的相比, σ_b 和 δ 分别提高了 60.3% 和 83.5%, 而未过滤时除气, 其效果则不明显。这充分说明了排杂净化的重要性。

2.3 熔剂过滤净化对不同品位纯铝的处理效果

为了比较不同品位纯铝经熔剂排杂净化的效果, 进一步说明熔剂过滤方法的作用, 采用最佳处

表 2 不同净化方法对纯铝的处理结果

Table 2 Results of processing methods on aluminum purification

Processing method	Inclusions content / %	Rate of removing inclusions/ %	Needle porosity / %	Extent of lowering porosity/ %	σ_b / MPa	δ / %
A ₃ B ₁ C ₁	0.130 7	70.0	0.007 0	88.1	78.9	27.8
A ₃ B ₁ C ₁ + degasifying agent (C ₂ Cl ₆)	0.106 3	75.6	0.004 3	92.0	84.3	33.4
Degasifying agent(C ₂ Cl ₆)	0.397 4	8.8	0.034 8	35.2	59.4	21.3

理方案对 4 种不同杂质元素含量的工业纯铝进行了过滤净化处理, 试验结果见表 3。结果表明:

1) 纯铝未处理时含杂量、针孔率均较高, σ_b 和 δ 较低。经熔剂过滤后, 含杂量、针孔率明显降低, 降低幅度分别达 63.6%~82.0% 和 59.8%~82.7%, σ_b 和 δ 得到显著提高。

2) 对品位较高(Fe, Si 含量较低)的纯铝(1[#], 2[#]), 未经熔剂过滤时力学性能(尤其是 δ)并不高; 经熔剂过滤后, σ_b 和 δ 则显著提高(分别提高了 37.6%~59.9% 和 30.8%~70.2%)。说明使用较高品位纯铝时也不可忽视排杂净化, 否则难以发挥高品位铝应有的作用。

3) 对品位较低(Fe, Si 含量较高)的纯铝(3[#], 4[#]), 未经熔剂过滤时, 力学性能(尤其是 δ)较低; 经熔剂净化后, 可使 σ_b 和 δ 得到明显改善(分别提高了 10.0%~23.7% 和 54.5%~62.0%), 且 δ 可达到或超过较高品位纯铝未处理时的水平。可见, 使用较低品位纯铝时, 只要加强排杂净化, 可部分抵消高 Fe, Si 带来的危害(尤其是 Fe/Si<1 时的危害); 活性熔剂过滤净化有助于提高低品位纯铝的塑性, 有利于其后续的加工成形。

2.4 熔剂过滤净化对纯铝组织和断口特征的影响

以上结果表明, 工业纯铝经熔剂过滤的最佳方案处理后, 显著降低了含杂量和针孔率, 改善了材

表 3 不同品位工业纯铝经熔剂过滤处理的试验结果

Table 3 Experimental results of filtrating different grade commercial aluminum with different fluxes

Remarks	Impurity content/ %	Processing technology	Inclusions content/ %	Rate of removing inclusions/ %	Needle porosity/ %	Extent of lowering porosity/ %	σ_b / MPa	δ / %
1 [#]	Fe 0.083, Si 0.074	No filtration	1.146 8		0.046 9		53.9	24.8
		Filtration	0.206 1	82.0	0.008 1	82.7	86.2	42.2
2 [#]	Fe 0.102, Si 0.072	No filtration	0.944 7		0.039 8		58.5	27.6
		Filtration	0.170 8	81.9	0.016 0	59.8	80.5	36.1
3 [#]	Fe 0.092, Si 0.115	No filtration	0.607 9		0.098 7		56.1	17.8
		Filtration	0.221 0	63.6	0.023 2	76.5	61.7	27.5
4 [#]	Fe 0.209, Si 0.281	No filtration	0.613 2		0.031 2		66.6	18.4
		Filtration	0.184 3	69.9	0.011 6	62.8	82.4	29.8

料的力学性能。金相试样和拉伸断口 SEM 形貌观察表明, 熔剂过滤后, 夹杂数量明显减少, 且呈细小弥散分布(见图 1, Al_2O_3 夹杂在暗场下呈透明亮黄色), 断口中未见气孔等缺陷存在(图 2)。

此外, 由于高效活性熔剂过滤净化可显著改善纯铝中夹杂的形态, 降低含杂量, 基本消除了气孔等缺陷形成的主要根源, 从而影响到材料的微观断裂过程(图 2)。未过滤时表现为显微缩气孔与穿晶微孔(韧窝)聚集的混合型断裂; 熔剂过滤后, 显著减少了导致材料断裂的裂纹源数量, 且由于夹杂质点数量少, 夹杂间的平均间距增大, 使得裂纹扩展阻力增大^[13], 材料不易开裂, 主要表现为穿晶微孔聚集型断裂, 使材料的性能得到提高。同时也表明了铝液净化时以排杂为主原则的合理性。

3 高效净化的影响因素及净化机理

3.1 熔剂处理工艺的影响

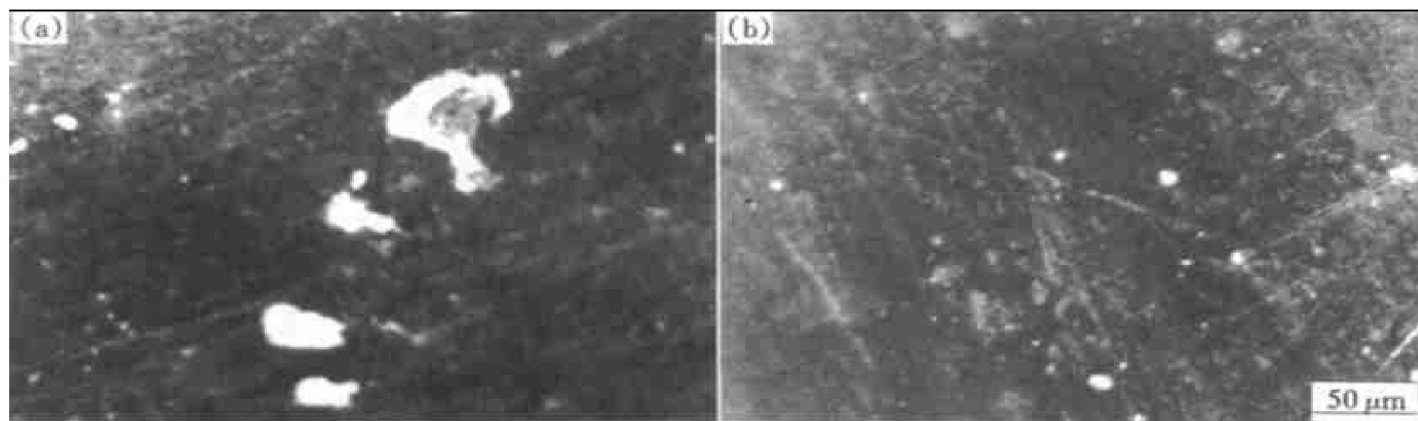


图 1 熔剂过滤前后的夹杂物形态

Fig. 1 OM morphologies of inclusions in aluminum before (a) and after (b) filtrating with high-efficient flux (as polished, dark field)

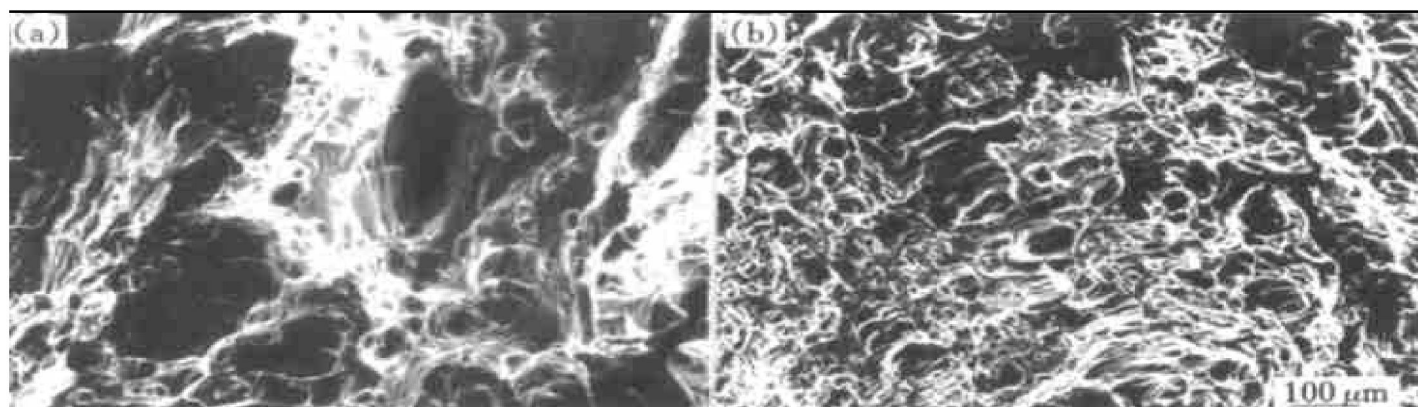


图 2 熔剂过滤前后拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of fracture of tensile samples before (a) and after (b) filtrating with high-efficient flux

熔剂与铝液的接触状况对熔剂排杂的动力学过程起着重要作用^[9, 14]。采用熔剂过滤工艺时, 刚熔化的铝液(滴)比表面积最大, 靠重力下落经过滤层时, 过滤层既起机械挡杂作用, 又有强的吸杂作用。经过滤的铝液脱离过滤层在底部聚集成熔池, 受到过滤层的保护而免受二次污染。更重要的是, 该工艺可极大地改善接触条件(增大接触面积和延长作用时间), 使熔剂的作用得到充分发挥。同时, 处于高温的液态熔剂层可视为胶体状态, 铝液下落经过此层时夹杂将被胶体的微观通道活性吸附, 沉积在通道中将其堵塞, 但由于胶体同性电荷相斥, 随即又开辟新的微观通道, 夹杂将被通道不断吸附, 强化了净化效果。而传统的处理工艺不利于改善接触条件, 易造成“死角”, 熔剂的应有作用得不到发挥; 此外, 由于熔剂不可避免带有少量水分, 传统处理是将其压入铝液中, 这就可能造成铝液重新吸气。可见, 采用熔剂过滤工艺具有将铝的熔化—熔剂过滤—熔剂吸杂溶杂三个过程实现于熔化全

过程中的特点,符合以排杂为主的净化原则,工艺简便,易于控制。

3.2 活性熔剂组成的影响

熔剂组成直接影响熔剂的表面性能,从而对其排杂热力学与动力学过程及最终净化效果起决定性作用^[12]。本试验设计的熔剂中,CJ-2和CJ-5中加入的氟化物及氯化物的比例合适,有利于净化热、动力学条件的综合改善。同时,还加入了合适的 CaCl_2 和碳酸盐等,有利于熔剂熔点的降低,这可从不同熔剂的热分析(DTA)结果看出(图3):CJ-5的熔点明显低于CJ-3的熔点,也低于CJ-2的熔点,从而使得在相同处理温度时,CJ-5的流动性提高,改善夹杂向熔剂中扩散迁移的动力学条件;并且 CaCl_2 还兼有辅助除杂气作用,净化效果较好,优于其它熔剂。CJ-5效果好的原因还在于它加入少量使熔剂产生较强发热作用的硫酸盐,使熔剂起作用时的温度更高,进一步改善了夹杂向熔剂扩散迁移

的条件,提高了净化效果。经熔剂处理后的渣呈干性松散状,易于扒除,且渣铝分离性好。

3.3 熔剂加入量和熔炼温度的影响

采用熔剂过滤工艺时应保证其加入量有利于形成过滤层^[10]。随着加入量增多、层增厚,相应延长了其作用时间,含杂量明显降低。随后含杂量趋于某一水平。从生产实际出发,加入量又不宜过多。再者,因CJ-5熔剂加入少量强的发热剂,若加入量过多,则发热量过多也易造成铝液的氧化熔损,污染铝液,且渣铝较易粘结在一起,浇注时易造成熔剂夹杂等^[15],减弱其效果。试验表明,在保证形成过滤层的前提下,加入量为3%较合适。

熔炼温度高时,铝液和熔剂的粘度较小,夹杂较易向熔剂扩散迁移;但也不宜过高,否则铝液易氧化吸气,且会促进熔剂中的发热剂反应^[15],造成铝液局部过热,加剧氧化吸气,污染被净化的铝液。但也不宜太低,否则不利于熔剂作用的发挥。试验表明,720℃较合理。

以上的试验结果及分析充分说明了活性熔剂配合过滤工艺具有很好的排杂净化作用。若再辅以除气,则净化效果更为显著。只要采用合适的净化方法及工艺规范,便可实现高效净化铝液的目的,显著减少铝中夹杂、气孔等裂纹源数量,提高铝材的强度和塑性,满足采用较低品位纯铝生产高质量产品的要求。

4 结论

1) 合适的熔剂组成及相应的处理工艺是保证熔剂具有高效排杂净化作用的主要影响因素。

2) 采用特定的高效净化熔剂(CJ-5)及相应的过滤工艺,在适当的加入量(3%)和熔炼温度(720℃)条件下进行铝熔体的净化处理,对不同品位纯铝的含杂量和针孔率降低幅度分别可达70%~82%和60%~88%,显著提高了铝液的纯净度。在此基础上辅以除气,则净化效果更为显著,力学性能也得到了进一步提高,与未过滤相比, σ_b 和 δ 分别提高了60.3%和83.5%;而未过滤时除气,其效果不明显。

3) 熔剂过滤净化的高效排杂作用的关键在于该方法具有将铝的熔化—熔剂过滤—熔剂高效排杂(吸杂、溶杂)三个过程实现于熔炼全过程中的独特性,符合以排杂为主的净化原则,显著减少了铝中的夹杂物等缺陷,为保证铝材获得优异的冶金质量

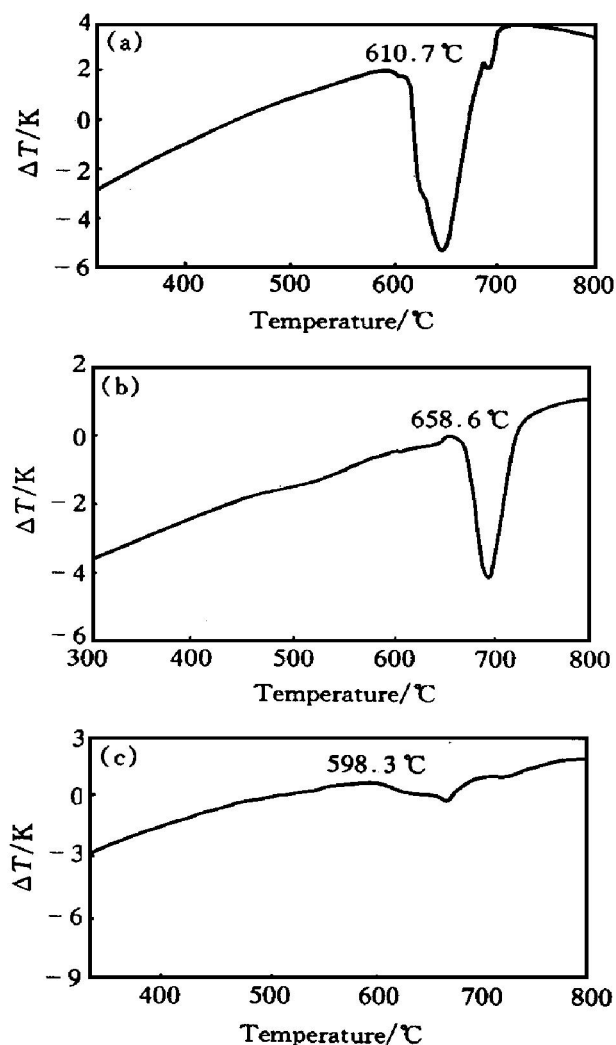


图3 熔剂的热分析结果(DTA)

Fig. 3 Thermal analyses (DTA) of different fluxes

(a) —CJ-2 flux; (b) —CJ-3 flux; (c) —CJ-5 flux

创造了条件, 明显提高了材料的力学性能, 有助于实现采用较低品位纯铝生产高质量的产品。

[REFERENCES]

- [1] Drich M E. 冶金因素对工业铝合金破断特点的影响 [J]. *Light Metal* (轻金属), 1983(1): 55– 60.
- [2] Oscarsson A, Hatchinson W B, Ekstrom H E. Influence of initial microstructure on texture and earing in aluminum sheet after cold rolling and annealing [J]. *Mater Sci Tech*, 1991, 7(6): 554– 564.
- [3] SHU Da(疏 达), SUN Bao-de(孙宝德). 铸造铝合金洁净度-性能关系[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金), 1999(2): 52– 56.
- [4] FU Gao-sheng(傅高升), QIAN Kuang-wu(钱匡武), KANG Ji-xing(康积行), et al. 提高罐用铝材冶金质量的重要性及其途径[J]. *Materials Review* (材料导报), 2000, 14(1): 25– 27.
- [5] Harris R J. Aluminum treatment technology into the 1990s [J]. *Foundry Trade Journal*, 1989, 163(3386): 145– 147.
- [6] WEI Zhi-hong(韦志宏), ZHANG Quan-cai(张权才), HUANG Ping(黄 平). 铝合金熔铸技术新进展[J]. *Aluminum Fabrication*(铝加工), 1996, 19(1): 4– 9.
- [7] KANG Ji-xing(康积行), FU Gao-sheng(傅高升). 铝熔体中夹杂物和气体的行为[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金), 1995(5): 5– 8.
- [8] FU Gao-sheng(傅高升), KANG Ji-xing(康积行). 铝熔体中夹杂物与气体相互作用的关系[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 51– 56.
- [9] FU Gao-sheng(傅高升), KANG Ji-xing(康积行). 采用活性熔剂过滤净化废铝的研究[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金), 1996(1): 12– 15.
- [10] FU Gao-sheng(傅高升), KANG Ji-xing(康积行). 活性熔剂过滤再生废铝的净化效果研究[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金), 1996(5): 19– 22.
- [11] FU Gao-sheng(傅高升). 罐用铝材的冶金质量与变形行为研究[D]. Changsha: Central South University of Technology, 2000.
- [12] FU Gao-sheng(傅高升), KANG Ji-xing(康积行). 铝熔体中熔剂的净化作用特性分析[J]. *Foundry Technology* (铸造技术), 1995(6): 23– 26.
- [13] JIANG Xiang-quan(蒋香泉), ZHANG Zuo-guang(张作光), JIA Jun(贾 均). 过滤净化对 LD10 合金热轧板疲劳性能的影响[J]. *Light Metal*(轻金属), 1986(2): 45– 50.
- [14] CAI Yan-xiu(蔡艳秀), SA Zhi-lin(萨支琳), LI Zuoguang(李作光). 铝合金熔体的熔剂精炼[J]. *Light Metal*(轻金属), 1991(11): 57– 60.
- [15] Cochran B P, Fenyes M L, Jeanneret J L, et al. Flux practice in aluminum melting [J]. *AFS Trans*, 1992, 100: 737– 742.

Purification of commercial aluminum by filtrating with high-efficient flux for removing inclusions

FU Gao-sheng¹, KANG Ji-xing¹, CHEN Wen-zhe², QIAN Kuang-wu²

(1. Department of Mechanical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China;

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

[Abstract] The purification of commercial aluminum by filtrating with high-efficient flux for removing inclusions and its mechanism were studied. It is found that combining reasonable flux components with purification technology is the key to ensuring its effect of removing inclusions high-efficiently from molten aluminum. With special flux (CJ-5) and filtration technology, and proper addition amount (3%) and melting temperature (720 ℃), the rate of removing inclusions and the extent of lowering porosity for different grades commercial aluminum could amount to about 70% ~ 82% and 60% ~ 88% respectively, and the mechanical properties of this material were improved remarkably, especially the relative increase of elongation (δ) was about 70% in comparison to that of no filtration. The main reason of removing inclusions high-efficiently for this method is that it can make three processes —melting, flux filtration and adsorbing inclusions with activated flux be fulfilled simultaneously in the whole course of melting of aluminum, which accords with the purification principle that more attention should be firstly paid on removing inclusions, thus giving full play to the purification efficiency of the flux.

[Key words] commercial aluminum; purification; flux; filtration; inclusions

(编辑 袁赛前)