

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0547- 06

稀土熔剂对 A356 铝合金的作用^①

倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 丁文江
(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

[摘 要] 研究了一种含有稀土化合物的铝合金新型熔剂 JDN-I。结果表明, 该熔剂通过发生一系列的物理和化学反应, 不仅可使 A356 合金熔体 720 ℃时的含氢量由大于 0.30 mL/100 g(Al) 下降到 0.10 mL/100 g(Al) 以下, 除气效果显著, 并使 A356 合金的室温抗拉强度提高 7.27%, 延伸率提高 85.58%。该熔剂还具有细化晶粒和变质的作用, 分析了该熔剂发生作用的机理, 提出了有效稀土量和临界有效稀土量的概念。

[关键词] 铝合金; 稀土熔剂; 除氢除杂; 有效稀土量; 临界有效稀土量

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

在铝加工领域, 铝熔体净化尤其是氢含量的控制比较困难。通常铝合金液中含有 0.4~ 0.8 mL/100 g(Al) 的氢, 铝熔体除气处理后的氢含量一般都在 0.1~ 0.2 mL/100 g(Al) 左右, 而象飞机零件, 含氢量有时要求不超过 0.1 mL/100 g(Al), 此外, 高质量的铝箔、电子工业用的铝材的氢含量要求在 0.06 mL/100 g(Al) 以下^[1]。因而采用合理的措施除杂除氢, 才可以确保获得高性能的铝合金。

在铝合金铸造和熔炼过程中, 氢主要来源于湿气, 而熔体温度与水蒸气接触时间是决定铝液吸氢量的关键因素^[2]。因此, 用熔剂覆盖熔体液面, 隔绝铝液和空气的接触, 并通过一系列的物理化学反应, 对防止铝液吸气, 除氢除杂, 提高熔体的洁净度, 具有重要的意义。熔剂一般可分为覆盖剂(cover fluxes)、清理剂(cleaning fluxes)、精炼剂(refining fluxes)、除渣剂(drossing fluxes)和清壁剂(wall cleaning)^[3~ 5]5 类。现用熔剂尽管种类很多, 但效果往往不太显著。人们已经认识到稀土在铝合金中精炼、变质、细化和改善性能的作用^[6~ 8], 但几乎没有稀土在熔剂中作用及稀土熔剂对铝熔体除气除杂效果的研究的报道。作者就是在试验研究的基础上介绍一种含有稀土的新型多功能熔剂以及其在 A356 合金熔炼中的显著效果。

1 实验

实验用 A356 铝合金, 熔炼采用 SG₂ 非标准坩

埚电阻炉(12 kW)配 KSW 型温度控制器, 熔炉熔炼每次装载量为 10 kg。熔炼前将铝合金去水、去油污, 然后升温到共晶温度以上, 在液面上覆盖应加入熔剂总量的 90%, 再升温至浇铸温度, 保温 10 min。一部分铝液浇注至金属型模具(预热到 250 ℃)后, 补加剩余的 10% 的熔剂, 再将熔体升温至测氢所需温度, 保温 10 min, 开始测氢。采用 ELH-IIIIB 型铝熔体智能快速测氢仪测氢, 测量范围为 0~ 0.99 mL/100 g(Al), 分辨率为 0.01 mL/100 g(Al)。熔剂的熔点采用自行设计的多路数据采集系统测量。拉伸试样(d 12 mm~ 60 mm)在 WE-60 液压万能材料试验机上测试。采用 OLYMPUS PME3 型图像分析仪观测和拍摄金相组织。

2 实验结果

2.1 JDN-I 熔剂的熔点

通过测量可知, 该熔剂的熔点(636.59~ 641.61 ℃的共晶区域)低于 NaCl 与 KCl 形成共晶的温度 665 ℃^[3, 4], 也低于 A356 铝合金的熔炼温度。

2.2 JDN-I 熔剂在 A356 合金熔炼中的除氢效果

由图 1 可知, 不采用任何熔剂处理的 A356 铝合金熔体, 720 ℃时, 铝熔体的含氢量达 0.36 mL/100 g(Al)。700 ℃时含氢量也在 0.18 mL/100 g(Al) 以上。而采用 JDN-I 型熔剂处理 A356 合金熔

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064900)
[作者简介] 倪红军(1965-), 男, 副教授, 博士研究生。

[收稿日期] 2000- 10- 20; [修订日期] 2001- 01- 15

体, 727 °C 时可使铝熔体的含氢量降至 0.09 mL/100 g(Al); 700 °C 时, 可使铝熔体的含氢量降至 0.08 mL/100 g(Al)。由此可见, JDN-I 型熔剂除氢和保护效果很好。

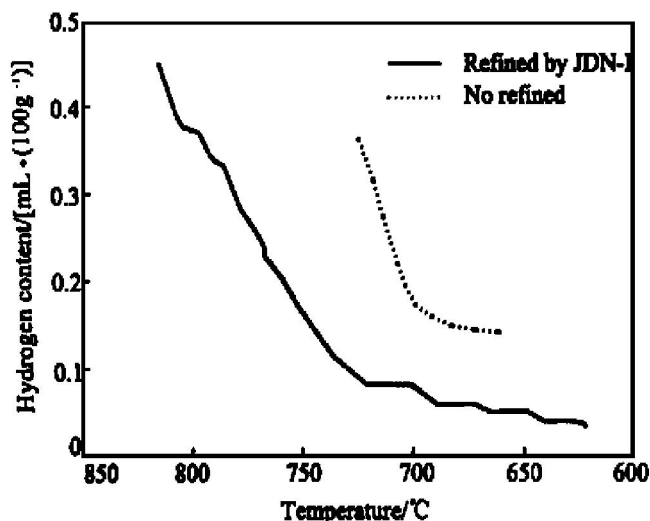


图1 不同熔剂条件下 A356 合金含氢量的变化

Fig. 1 Hydrogen content of A356 aluminum alloy melt under condition of different fluxes

2.3 JDN-I 熔剂对 A356 合金的抗拉强度和延伸率的影响

由表 1 可知, 对于 A356 合金, 采用通用熔剂和 JDN-I 熔剂时的抗拉强度和延伸率同无熔剂时的抗拉强度和延伸率相比, 分别提高了 2.84%, 7.27% 和 39.88%, 85.58%。

表 1 不同熔剂条件下 A356 合金的抗拉强度与延伸率

Table 1 Mechanical properties of A356 aluminum alloy under condition of different fluxes

Flux	σ_b /MPa	δ /%
JDN-I	189.2	6.05
General flux	181.4	4.56
Without flux	176.4	3.26

2.4 JDN-I 熔剂对 A356 合金组织的影响

由图 2(a) 可知, 在采用通用熔剂的条件下, 共晶 Si 为针片状, 共晶团很大; 由图 2(b) 可知, 采用 JDN-I 型熔剂后, 无明显的长针片状共晶 Si, 大的共晶团被分散变小, 共晶 Si 变粗变短, 并且接近粒状。因此, JDN-I 型熔剂既可以细化共晶团, 又可以使共晶 Si 变质。

对图 3 的试样采用图像分析仪和 Leco 软件进行分析的结果表明, 采用通用熔剂, A356 合金的平均晶粒度为 5.44(ASTM[#] 标准); 采用 JDN-I 熔剂, A356 合金晶粒明显变细, 晶粒度为 7.49(ASTM[#]

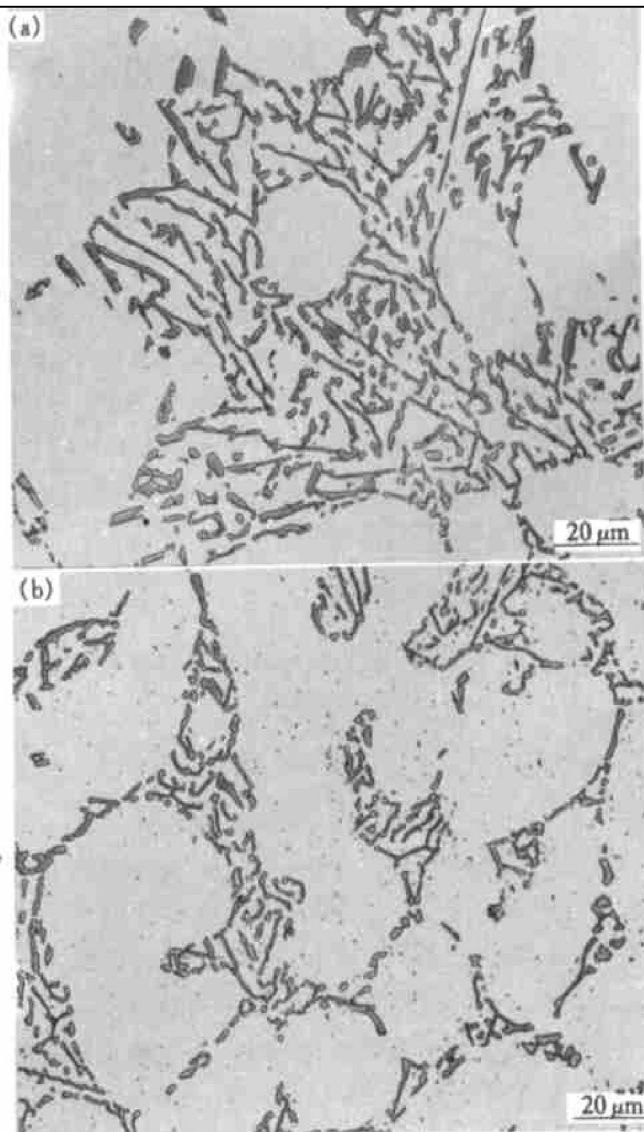


图2 相同冷却速度时 A356 合金显微组织

Fig. 2 Microstructures of silicon eutectic of A356 aluminum alloy

(a) —General flux; (b) —JDN-I flux

标准), 后者比前者减小 27.4%。由图 3(a) 可知, 采用通用熔剂, α 固溶体的二次枝晶臂间距平均为 25.94 μm ; 由图 3(b) 可知, 加入 JDN-I 熔剂后, 枝晶臂间距平均为 21.43 μm , 后者比前者减小 17.4%。故 JDN-I 型熔剂既可细化铸态晶粒, 又能细化 α 固溶体的二次枝晶臂间距。

3 分析与讨论

3.1 关于熔点的分析

除了常用的金属氟化物、氯化物外, JDN-I 熔剂中含有稀土(La 或 Ce)化合物、碳酸盐和辅助添加成分。熔剂所选择的配方是在满足铝合金熔剂的物理、化学性能和使用性能要求的基础上根据合金相图严格选取的, 因而 JDN-I 型熔剂具有密度低和

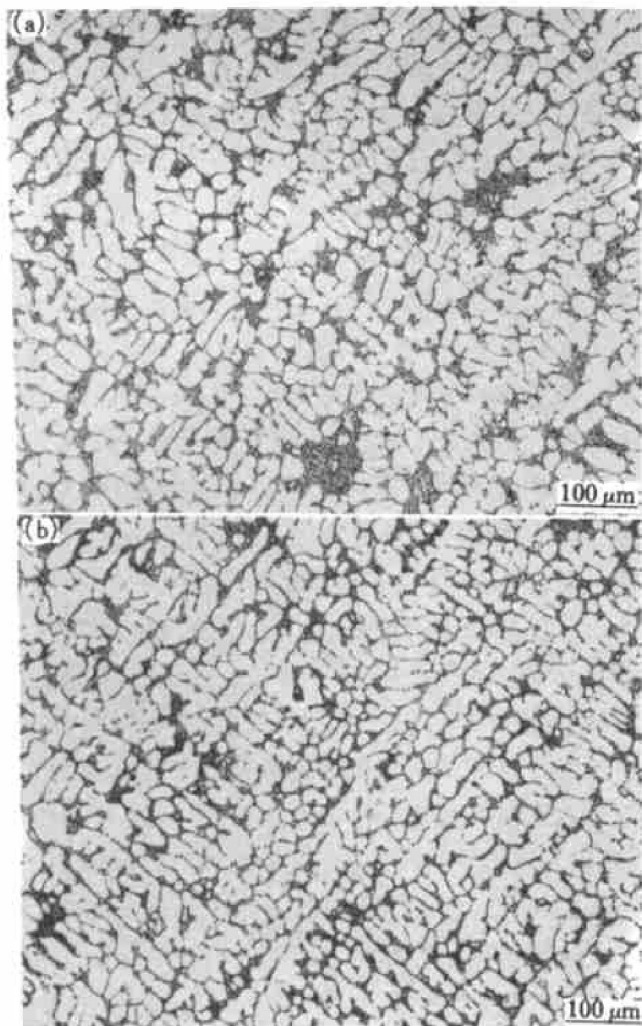


图 3 相同冷却速度时 A356 合金二次枝晶臂间距
Fig. 3 DAS of A356 alloy at same cooling rate
(a) —General flux; (b) —JDN-I flux

熔点低的特性。

3.2 JDN-I 型熔剂除氢机理的分析

稀土有固氢作用, 即稀土与氢有较强的亲和力, 可形成稀土氢化物。通常将稀土加入到铝合金中, 即使不加精炼剂, 也可使材料的针孔率达到标准要求。

JDN-I 型熔剂中含有的稀土化合物成分, 在 Al 熔体中会产生以下化学反应:



而析出稀土 $[\text{RE}]$, 在稀溶液中的活度远大于以稀土单质或稀土合金的形式加入到铝熔体中的 RE 的活度。

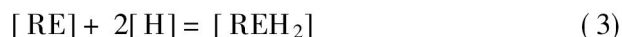
在铝合金熔炼温度范围内 (680~750 °C), 稀土元素 (La, Ce) 与氢化合生成氢化物, 氢与稀土元素的摩尔比为 2, 所以反应式可写成



从稀土元素与氢的电负性较大的差值和热力学角度

上讲, 稀土元素如 La, Ce 都可在熔炼温度下与氢形成稳定的氢化物。由于氢化反应是放热反应, 随着温度的下降, 这种氢化物越来越稳定, 从而达到固氢的作用^[6, 8~11]。

另外, 在铝合金熔炼条件下, 氢以原子态 $[\text{H}]$ 溶于铝液中, 由 JDN-I 熔剂所获得的稀土是由式 (1) 反应而得的, 也是以原子态 $[\text{RE}]$ 弥散分布于铝液中的, 二者的浓度都比较低, 因此在进行热力学计算时, 除了必须考虑 $[\text{H}]$ 与 $[\text{RE}]$ 的溶解自由焓, 还应特别注意两者高的活度的影响, 故式 (2) 可改写为:



上式中生成的稀土氢化物不仅稳定, 而且溶于铝液, 从而促进反应向右进行, 保证有效地去除铝液中的氢。

研究表明^[11~13], 铝熔体液面 Al_2O_3 膜是水汽和氢的良好载体, 并吸附铝液中原子态和分子态的氢, 加剧了铝液的吸氢; 而且由于氧化膜的存在, 阻碍了铝液脱氢; 进入铝液中的带汽的 Al_2O_3 还与 Al 在 Al/ Al_2O_3 界面上形成带有正电荷的“吸附窗”, 导致氢电子密度的重分配, 成为吸附氢的活性中心。因而, 在铝熔体凝固过程中, 可作为氢形核和长大“寄生核”的氧化夹杂的存在, 不仅增加了铝液的含氢量, 还为气泡成核提供了现成界面促使铸件中易形成针孔; JDN-I 熔剂除了可以阻止铝液表面氧化膜的形成, 并吸附已形成的氧化膜, 而且式 (1) 中稀土可有效地降低铝液中的夹杂物含量。首先, JDN-I 熔剂以覆盖形式加入并通过一定反应生成稀土, 处理过程中铝液平稳, 无翻腾飞溅, 因此铝液二次氧化减少, 故裹入铝液中的再生氧化膜 (Al_2O_3) 数量减少; 其次, 由于稀土对氧的亲和力大于铝与氧的亲和力, 式 (1) 反应产物稀土能从氧化夹杂中还原出铝, 从而使 Al_2O_3 夹杂减少:



如果铝合金的熔炼温度为 720 °C, 对于 La, Ce 来讲,



反应式 (4) 的标准自由焓变均小于零, 从热力学角度说明上述还原反应能自动进行。

稀土还原 Al_2O_3 的产物 Ce_2O_3 和 La_2O_3 的密度分别为 6.867 g/cm³ 和 6.51 g/cm³, 熔点达 2210 °C 和 2256 °C, 而铝液的密度约为 2.7 g/cm³, 相差悬殊, 故 Ce_2O_3 和 La_2O_3 在铝液中可能大部分下降沉淀并富集在坩埚底部, 使铝液中氧化夹杂含量减少, 从而有效地减小氧化夹杂导致的含氢量增

加^[9, 14, 15], 起到降低含氢量的作用。

JDN-I 熔剂中含有一定量的碳酸盐, 这种碳酸盐在铝熔体的熔炼温度就会分解形成金属氧化物 [MEO] 和 [CO₂], 这两种成分是分解产物, 活性很高。[CO₂] 可起到除气作用。[MEO] 则起到捕捉氧化夹杂的作用, 也对铝熔体的除氢起到一定的作用。

3.3 JDN-I 熔剂变质细化和强化机理的分析

Lu 等^[16] 从孪晶生长的几何角度提出变质剂原子半径大小是衡量变质能力的首要条件, 最合适的比例是 $r_i/r_{Si} \approx 1.65$, 式中, r_i 为变质原子半径, r_{Si} 为硅原子的半径。根据这一原理, 作为变质剂的稀土原子的半径 $\geq 0.181 \text{ nm}$ 。JDN-I 熔剂所选用的稀土原子的半径 $> 0.182 \text{ nm}$, 反应产生的稀土单质对共晶 Si 有显著的变质作用。

刘顺华等^[17] 认为, 稀土元素 La, Ce 能明显细化铝的晶粒, 改变晶界形态; 这种作用在稀土加入量 $< 0.5\%$ 时, 作用最明显。本研究的稀土的加入量 $< 0.5\%$ 。由实验结果可知, 稀土元素具有显著细化晶粒和二次枝晶的作用。

一般认为, 当稀土加入到铝熔体中, 形成 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{RE}$ 共晶, 共晶温度大于 A356 的液相线温度, 当铝熔体开始凝固时, 来自 $\alpha(\text{Al}) + \text{Al}_4\text{RE}$ 共晶中的 $\alpha(\text{Al})$ 成为结晶的晶核, 从而起到细化晶粒的作用; 另外, 根据廖恒成等^[18] 的观点, 式(4)形成的大量的稀土氧化物固体质点, 一部分将作为 α 晶体的形核基底, 能增加 α 枝晶的数量, 也会起到细化晶粒和二次枝晶的作用。

对于 A356 合金来讲, 含氢量的高低决定了合金的致密度的状况^[19]。由图 1 可知, 采用了 JDN-I 型熔剂, 使 A356 合金的含氢量、含杂量大大降低, 合金的致密度得到提高。根据文献[7, 9, 10, 20], 由于 JDN-I 型熔剂反应产生的稀土量很少, 不足以在晶界上形成引起强度和韧性下降的稀土复合化合物; 加上稀土单质对共晶 Si 有变质作用(见图 2(b)), 改变了共晶硅的形态, 另外, 晶粒和枝晶得到细化, 故对提高合金的抗拉强度 σ_b 和延伸率 δ 有益, 而延伸率 δ 的提高尤其显著。而通用覆盖熔剂虽然不能形成 JDN-I 型熔剂的反应产物, 但在熔体表面有覆盖作用, 对隔绝空气, 防止水蒸汽与铝反应, 防止铝的氧化有一定的效果, 故同不加任何熔剂覆盖的情况相比, 对合金性能的提高有一定效果。

3.4 JDN-I 熔剂中稀土量的分析

本研究中的稀土是以稀土化合物的形式在 JDN-I 熔剂中存在的, 并在将合金加热到共晶点时将熔剂以覆盖保护的形式均匀地覆盖到合金的表面, 并在相当长的时间内起作用。假设存在于熔剂内的稀土化合物中的稀土全部被置换出来, 通过式(1)的计算可得: JDN-I 熔剂通过置换反应产生的稀土量仅为 0.03% 。因此有必要对有关结论作适当的修正。

关于加入量对除氢效果影响的原有结论: 当稀土的加入量在 $0.2\% \sim 0.4\%$ (即最佳加入量) 时, 含氢量达到最低值, 低于此值, 含氢量去除效果很差, 高于此值, 含氢量变化不大, 一些合金的含氢量甚至有回升趋势。本研究获得的结论则不是如此, 虽然 JDN-I 熔剂通过置换反应提供的稀土量仅为 0.03% , 远低于 $0.2\% \sim 0.4\%$, 但除氢效果非常明显。

关于加入量对变质细化影响的原有结论: 稀土的加入既可细化铸态晶粒, 也可明显细化枝晶组织(减少二次枝晶臂间距), 但当稀土含量小于 $0.10\% \sim 0.15\%$ 时, 尽管稀土的加入可以显著减少晶粒尺寸, 但却粗化了枝晶组织。本研究的结论是, 虽然 JDN-I 熔剂通过置换反应提供的稀土量仅为 0.03% , 但具有同时细化晶粒和细化枝晶组织的效果。

由上述可知, 原有结论中的稀土加入量几乎是本研究结论的稀土加入量的 10 倍, 其原因是原有的结论没有充分考虑稀土在铝熔体中发挥最佳作用的条件, 即稀土不烧损、稀土不偏聚、变质时间长和稀土的活度大等。因此, 根据实验结果和分析, 作者提出有效稀土量和临界有效稀土量的概念, 并提出如下公式

$$y_i = aky_1 \quad (6)$$

式中 a —稀土单质的活度 (< 1), k —有效稀土因子 (< 1), 取决于稀土烧损、偏聚和变质时间等因素, y_1 —稀土的加入总量, y_i —是实际能起作用的有效稀土量。存在一个临界值 $y_{i\text{临}}$, 当 $y_i > y_{i\text{临}}$, 可同时细化晶粒和枝晶组织, 变质效果好, 除气除杂效果佳; 当 $y_i < y_{i\text{临}}$, 细化晶粒和粗化枝晶组织, 变质效果差, 无除气除杂效果; 当 $y_i = y_{i\text{临}}$, 细化晶粒, 但枝晶组织无变化, 有变质效果, 有除气除杂效果; $y_i \ll y_{i\text{临}}$, 无细化晶粒和无细化枝晶组织作用, 无变质效果, 无除气除杂效果。

本研究中, 对 A356 合金起作用的稀土为原子态的 [RE], 活度 a 很高, 有效稀土因子 k 也较高,

故 y_i 与 y_1 的值很接近。结果表明, 采用 $y_1 \approx 0.03\%$ 处 A356 合金熔体, 可同时细化晶粒和枝晶组织, 变质效果好, 除气除杂效果也佳。根据本研究可以断定, $y_{\text{临}} \ll 0.03\%$ 。

4 结论

1) JDN-I 熔剂在 A356 铝熔体中净化作用显著, 可使铝熔体 720 °C 时的含氢量从 0.30 mL/100 g(Al) 以上下降到 0.10 mL/100 g(Al) 以下。

2) JDN-I 熔剂能提高 A356 合金的抗拉强度, 同时能极大的提高 A356 合金的延伸率。

3) JDN-I 熔剂能改善 A356 合金的共晶硅的形态, 细化晶粒和二次枝晶臂间距。

4) 以反应产物[RE]形式进入 A356 铝熔体, 作用效果远大于以稀土单质或稀土合金的形式。

5) 稀土对 A356 合金的变质细化存在一个有效的临界稀土量, 临界有效稀土量 $y_{\text{临}} \ll 0.03\%$ 。

[REFERENCES]

- [1] WANG Jian-hua(王建华). 我国铝加工业现状及发展趋势 [A]. Proceedings of the Nonferrous Metal Fabrication Congress of China(全国有色金属加工学术会议论文集) [C]. 1999. 24– 32, 47.
- [2] SUN Ye-zan(孙业赞), LI Song-chun(厉松春), ZHANG Guo-qiang(张国强), et al. 液态 ZL101Al 合金吸氢特性的研究 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(9): 939– 941.
- [3] Utigard T A, Friesen K, Roy R R, et al. The properties and uses of fluxes in molten aluminium processing [J]. JOM, 1998(11): 38– 41.
- [4] Crepeau P N, Fenyas M L, Jeanneret J L. Solid fluxing practices for aluminum melting [J]. Modern Casting, 1992(7): 28– 30.
- [5] SUN Qing-fu(孙庆夫), ZHU Xian-zhi(朱献之). 熔化铝合金用的熔剂 [J]. Aluminum Fabrication(铝加工), 1996, (4): 1– 5.
- [6] TANG Duo-guang, LI Qing-chun. Rare earth alloy—a superior choice for refining and modifying cast aluminum alloys [A]. Proceedings of the second China international die casting congress [C]. NEUPRESS, 2000. 116– 121.
- [7] Ferro R, Saccone A, Borzone G. Rare earth metal in light alloys [J]. Journal of Rare Earths, 1997, 15(1): 45– 60.
- [8] TANG Duo-guang(唐多光). 铸造铝合金精练变质的好材料—稀土合金 [J]. Special Casting & Non-ferrous Alloy(特种铸造及有色合金), 1999(5): 42– 44.
- [9] SUN Wei-cheng(孙伟成), ZHANG Shu-rong(张淑荣), HOU Ai-qin(侯爱芹). Behaviors of RE elements in Aluminum Alloys(稀土在铝合金中的行为) [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1992. 21.
- [10] Kubschewski O, Alcock C B. Metallurgical thermochemistry [J]. Pergamon Press UK, 1979, 326– 407.
- [11] 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 & Non-ferrous Alloy(特种铸造及有色合金), 1995(5): 5– 12.
- [12] ZHANG Mi-lin(张密林), LU Hua-yi(鲁化一), TANG Ding-xiang(唐定骧). 稀土在铝及其合金中的应用进展 [J]. Chinese Rare Earths(稀土), 1988(5): 34.
- [13] FU Gao-sheng(傅高升), KANG Ji-xing(康积行), CHEN Wen-zhe(陈文哲), et al. 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.
- [14] SU Qiang(苏 锵). Chemistry of Rare Earths(稀土化学) [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993. 235.
- [15] LIU Guang-hua(刘光华). Solid Materialogy of Rare Earths(稀土固体材料学) [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1997. 20.
- [16] Lu S Z, Hellawell A. The mechanism of silicon modification in Al-Si alloys impurity induced twinning [J]. Metallurgical Transaction, 1987, 18A: 1721.
- [17] LIU Shun-hua(刘顺华), WANG Guo-qin(王桂芹), WU Ai-min(吴爱民), et al. 稀土元素对工业纯铝导电性的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 6(3): 334– 339.
- [18] LIAO Heng-cheng(廖恒成), SUN Yu(孙 瑜), SUN Guo-xiong(孙国雄), et al. 混合稀土对 Sr 变质近共晶 Al-Si 合金组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10 (5): 640– 644.
- [19] Kao S T, Chang E, Chan L C. Effect of hydrogen content on soundness of A356 alloy plate casting [J]. AFS Transaction, 95– 19: 531– 536.
- [20] LIU Jin-shui(刘金水), XIE Xian-qing(谢贤清), JIANG Bing(蒋 冰), et al. Ce 对 Zr-Al 合金组织性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl. 1): 6– 10.

Effect of new flux including rare earth on A356 alloy

NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, DING Wen-jiang

(College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] A new flux —JDN-I including rare earth compounds for aluminium and its alloys was introduced. With complex physical and chemical effect, function of degassing, drossing, covering, refining and modification was excellent. The hydrogen content could be decreased greatly with JDN-I in A356 aluminium melt from $> 0.30 \text{ mL}/100 \text{ g(Al)}$ to $< 0.10 \text{ mL}/100 \text{ g(Al)}$, σ_b be increased by 7.27% and δ be increased by 85.5%. At the meantime, with JDN-I the mechanical properties of A356 could be increased. The mechanism of JDN-I improving properties and microstructure was discussed. The concepts of effective rare earth quantity and critically effective rare earth quantity were proposed also.

[Key words] aluminum alloys; rare earth flux; degassing hydrogen and drossing; effective rare earth quantity; critically effective rare earth quantity

(编辑 黄劲松)