

铝熔体中夹杂物与气体相互作用的关系^①

傅高升^{1, 2} 康积行¹ 陈文哲¹ 钱匡武^{1, 2}

1 (福州大学材料科学与工程学院, 福州 350002)

2 (中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 分析了夹杂物(Al_2O_3 等)的结构特性和气体(氢)在铝凝固过程中的行为, 阐述了铝熔体中夹杂与氢的相互依存关系, 提出夹杂与氢相互作用的“寄生机制”观点。指出了夹杂的存在是气体难以除净的关键限制因素, 排杂是除气的基础, 并通过实验得到证实, 对铝液净化实践具有实际指导作用, 是提高铝材冶金质量的关键。

关键词 铝液净化 夹杂物 熔剂过滤

中图法分类号 TG290

熔铸是铝加工材生产的头道工序, 若熔铸质量不高, 不及时排除夹杂物(Al_2O_3 等, 简称“杂”)和气体(氢)等冶金缺陷, 其后一系列加工工序(如轧制、挤压、热处理等)也难以消除杂、气等材料强度、疲劳抗力、塑韧性、加工成形性等的不利影响^[1-5]。因此提高铝熔铸技术水平, 尤其是净化技术水平至关重要^[6]。

实践表明, 铝很易被杂气所污染, 且铝中的杂气又很难除净。许多学者在铝熔体的杂气相互作用机制上, 提出了许多观点, 如机械作用、静电作用、化学作用、吸附作用、界面形核机制、复合物理理论、气窝机制等等^[7-9]。这些看法, 有的只是推理, 未被实验所证实, 有的还不能解释问题的全部, 只是从某一侧面进行论证, 但它们对指导铝液净化工艺设计还是有重要意义。本文进一步阐述和验证了“寄生机制”观点^[7], 以期对铝液净化理论有所丰富。

1 杂的结构特性及氢在铝液凝固过程中的行为分析

搞清铝熔体中杂、气的行为及其相互关系的实质, 对于铝液净化工艺的合理设计极为重

要, 是改善和提高铝液净化效果的理论基础。

探讨杂气关系, 应将铝-杂-气作为一个三元体系来分析, 并要首先考察和认识杂的结构特性, 因杂是行为的实际主体。

1.1 杂的结构特性

1.1.1 杂的分类

铝中一般含有 0.002% ~ 0.020% 的 Al_2O_3 , 在存在形态上, 根据近年的研究, 应分三类: 一是分布不均的大块杂($> 20 \mu\text{m}$ ^[10]), 此类杂虽危害大, 但易除; 二是分布均匀的、采用净化处理可除的细片状杂(10~ 20 μm); 三是分布均匀的、采用净化处理也难以除去的弥散于铝中的微片状杂($< 10 \mu\text{m}$), 这类杂不仅是恶化合金性能的主要因素, 而且有遗传性, 直接影响到后序合金的质量, 这一点又常被忽视。

1.1.2 杂的结构

固态铝在室温下表面形成的氧化膜是非晶态的、致密的, 其厚度为 2~ 10 nm; 随着温度升高逐渐形成不均匀、不连续的氧化膜, 厚度增加, 当接近熔点时, 会增厚到 200 nm^[9]。

铝液表面上的氧化膜与固态铝的氧化膜相比, 不仅大大增厚了, 其结构也变了, 靠铝液

① 福建省自然科学基金资助项目 E9810003

收稿日期: 1999-01-02; 修回日期: 1999-04-10

傅高升, 男, 33岁, 副教授, 博士研究生

一侧是致密的,对铝液有保护作用,但它的外侧则是疏松的,内有 $d\ 5\sim 10\text{ nm}$ 的小孔,被 H_2 、水汽、空气所充满(据测定其内含 $1\%\sim 2\%$ 水汽^[9]),如被搅入将导致铝液被 H_2 、 O_2 双重污染。

弥散于铝液内部的 Al_2O_3 的空间结构如图 1^[11]。图 1(a) 表示了在铝晶格上铺出一个单元氧化物晶胞,形成六角形棱柱体,其内部棱边的铝原子,由于周围存在着很近的氧原子(是强烈的电子受体,具有剩余的负电荷),因此与基体中的铝原子相比将带有更多的正电荷;同时,在 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面上出现了附加的空心体积 $AA'A''$,呈三角棱形,分布在三个铝的面心立方之间(简称“窗”),因棱柱顶上的铝原子比 $A-A$ 多一个连结点,据化学键学说,将发生电子云的浮散而增大了正电性。

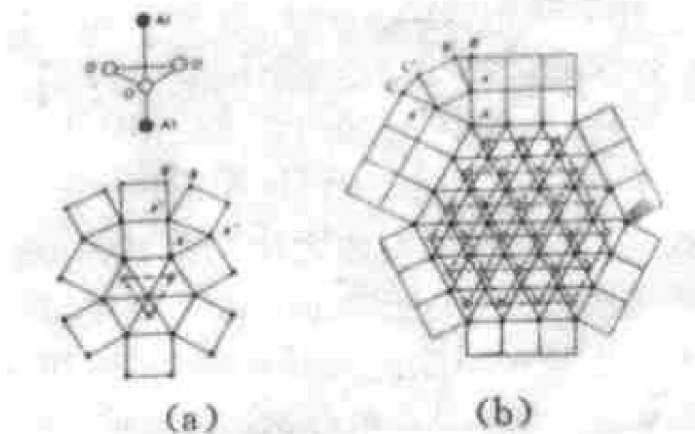


图 1 Al_2O_3 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagrams showing structure of Al_2O_3

(a) $-\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal lattice;

(b) $-\text{Additional diagram of } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ lattice}$

可见,铝晶格在 Al_2O_3 周围的重新组合和电子密度的重新分配,将在 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 界面上形成双电子层,使铝液中的 Al_2O_3 具有高的稳定性,阻碍了 Al_2O_3 上浮或下沉;同时,形成“窗”的铝原子带有正电荷,将是电子的受体,在其上面会出现氢电子密度的重新分配,成为吸附氢的活性中心,可称为“吸附窗”,将为氢气泡的形核提供基底。

当紧密结构的 Al_2O_3 尺寸增大时,棱柱体(Al_2O_3 晶胞)将长大,但此时的“吸附窗”数目并不增加,见图 1(b)。显然“窗”的数目与杂的大小无关。因此可以认为,含杂量相同时,尺寸细小弥散的杂的数目就较尺寸大的杂明显增多,因而“吸附窗”数目也就明显增多,吸氢倾向就越大。

1.2 氢在铝液凝固过程中的行为

铝液中的氢主要是以原子状态存在的。在凝固过程中,受溶质再分配规律的影响,一部分氢以固溶体形式存在于结晶的固相中,另一部分氢由于在固相和液相时溶解度差别很大(约 18 倍),而在凝固前沿发生氢的偏析,出现氢的富集区,即在固/液界面上形成氢的浓度梯度,在其形成的同时还可能有以下行为:①由于与周围铝液间产生溶质氢的浓度差,将发生氢原子的扩散过程,浓度差愈大,扩散过程愈激烈;②随凝固过程的进行,富集区内氢原子浓度增加,当达过饱和状态时,将析出氢分子,进而形成氢气泡。

但从热力学的角度看,氢气泡形成前还必须先形成气核,只有当气核大于其临界尺寸时它才可稳定存在;同时还要克服铝液表面张力引起的附加压力,若在纯净的铝液中要形成气核(半径 $r = 0.1\text{ mm}$),需克服的附加压力可达 18000 N/m^2 ^[7],故实际中气核自生是困难的,然而通过非自发生核则是可能的。这是因为铝液中不可避免地会存在着一定含量的 Al_2O_3 等氧化物。通过对铝液中 Al_2O_3 结构特性的分析,可以认为铝液中的氢除了以原子态存在外,还将与 Al_2O_3 结成一体,可能成为形核基底,促使气核形成。

2 杂气相互作用机制分析

在铝液降温 and 凝固过程中,气泡的形成同样要经过新相气核的产生和长大两个过程。因此笔者认为:在微片状杂的表面或周围,由于氢的浓度起伏不定,引发出非平衡状态的不稳定的微观富氢区,其中某些氢的富集小区会借

助于杂-氢之间形成的综合聚集力场(诸如接触电势场、静电力场、吸附力场、化学能和物理能等)的作用下,直接地或间接地(即经迁移后)在杂的表面,以“吸附窗”为基底,不断地富集到一定的几何尺寸,最后寄生于杂上形核。形核后:①使铝-杂-氢系统的自由能降低,整个过程自发进行;②造成外层空间出现氢的浓度梯度,由于氢的平衡扩散的结果,促使寄生于杂上的气核不断长大,当超过临界生核尺寸时便形成气泡。

微细又带气的杂,由于综合密度接近铝液,很难在合金凝固前逃出液面。因此,在凝固过程中,残留下来的杂将被推至凝固界面前沿,此时在界面前沿也同时形成了氢富集区,由于氢平衡扩散的结果,使得氢原子将不断扩散进入带杂的气泡中,促使氢气泡进一步长大,最后在铸件中形成了微气孔(针孔),或称杂气孔。

这种氢于杂上的形核长大过程称之为“寄生机制”,可以简述如下:在铝-杂-氢系统中的氢,由于浓度等的起伏变化,形成许多微观富氢区,某些小区会借助于杂-氢间的综合聚集力场的作用,直接或经迁移间接地借助杂表面的“吸附窗”为基底寄生形核;形核后造成外层空间氢的浓度梯度,因平衡扩散的结果,促使气核长成气泡。从而阐明了杂对气孔形成影响

的全过程。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

3.1.1 铝熔体的增气与除气实验

选择比表面积很大的废铝铜屑为研究对象,采用活性熔剂过滤净化方法^[12, 13],在容量为 5 kg 的电阻铸铁坩埚炉内进行熔炼,随后进行增气或除气实验,处理温度均为 720 ℃,除气剂采用 C₂Cl₆(加入量 0.5%),增气采用湿砖块。含杂量采用熔剂冲洗法测定^[12],针孔率测定方法见文献[12]。除杂率(针孔率降低幅度)=[(未净化时值-净化后值)/未净化时值]×100%。力学性能试样采用 d 6 mm×30 mm 的标准拉伸试样(铸态),在 Instron 1185 型电子拉伸机上测定,部分实验结果见表 1。结果表明:

(1) 采用熔剂排杂净化与未净化比较:处理后除杂率达 51%,针孔率下降幅度为 86%,使材质的力学性能明显提高。

(2) 对排杂净化后与未净化的铝液分别进行增气或除气处理比较:未净化的铝液含杂量高(1.0931%),增气后针孔率高达 4.329 9%,针孔增加率达 15 倍多,即使除气,效果也很差,针孔率降低幅度仅 6.8%。相反,排杂净

表 1 铝铜屑熔剂过滤前后增气或除气的实验结果
Table 1 Experimental results of adding or removing gas before or after filtrating Al-Cu scrap with flux

Processing technology	Inclusions content / %	Rate of removing inclusions/ %	Needle-porosity / %	Extent of lowering porosity/ %	Mechanical properties	
					σ_b / MPa	δ / %
No filtration	1. 093 1		0. 267 7		144. 6	4. 4
Flux filtration	0. 534 1	51. 1	0. 039 7	86. 1	166. 2	4. 8
Adding gas before filtration	1. 385 6	- 26. 8	4. 329 9	- 1517. 4	76. 4	1. 6
Adding gas after filtration	0. 626 1	42. 7	0. 072 4	73. 0	165. 4	4. 5
Removing gas before filtration	0. 895 0	18. 1	0. 204 1	6. 8	161. 8	4. 4
Removing gas after filtration	0. 401 9	63. 2	0. 015 5	94. 2	183. 1	5. 6

化后的铝液含杂量低(0.5341%),即使增气,针孔率也仅0.0724%,降低幅度仍达73%;同时,除气的效果非常显著,针孔率仅为0.0155%,降低幅度达94.2%,含杂量得到进一步降低,材料的性能显著提高。

(3) 通过对含杂量与针孔率的6组数据的回归分析,表明它们具有正的线性相关性,相关系数为 $r=0.9897$,回归方程经 F 检验是高度显著的。因此进一步说明,含杂量越高,产生的气孔越多,针孔率越高,杂多气多。

(4) 通过金相和断口形貌观察发现,净化后增气,杂仍呈细小弥散分布且数量少,气孔无明显增大;而未净化增气,杂呈团网状聚集分布且数量多,断口上的气孔数量更多,即使除气,杂的大小和形状并未明显改善,且断口上气孔状况也未改善(见图2(a)),同时可以见到在气孔内有杂的微粒存在(见图2(b)),此杂很可能是该气孔的寄生基底,尚待进一步证实。

3.1.2 真空除气处理实验

为了减少 C_2Cl_6 除气时易引起的二次污染,提高实验的可比性,选择工业纯铝(Al含量 $>99.5\%$)为研究对象,对熔剂过滤净化前后的铝液分别进行了真空除气处理。采用ZG-25A型真空中频感应炉熔炼(石墨坩埚),针孔率和力学性能测试同上,含杂量除了采用熔剂冲洗法外,还采用了定量金相法(在XQF-4A型自动图象分析仪上测定)。铝液未处理或过滤处理后,当温度达 $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表面覆盖一层熔剂,随后抽真空,真空度为 0.05 MPa ,保持 10 min 后浇注试样,实验结果见表2。结果表明:

(1) 过滤后的铝液含杂量低,除杂率为 55.3% (金相法),针孔率降低幅度为 59.8% ,力学性能明显提高。说明熔剂过滤可有效排杂,降低针孔率。

(2) 未过滤时进行真空除气,除杂率仅为 17.4% (金相法),针孔率降低幅度为 41.9% ,力学性能并未得到明显改善,但排杂净化后再真空除气时,除杂率可达 76.2% (金相法),针孔率降低幅度也明显提高(84.3%),与仅经过

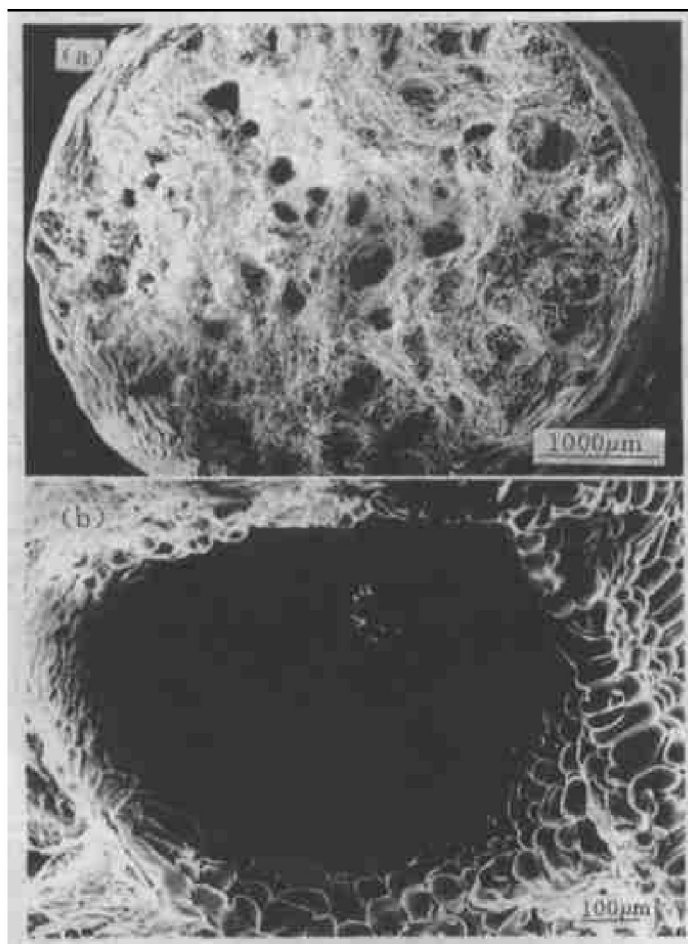


图2 拉伸断口中气孔的SEM形貌

Fig. 2 SEM morphologies of gas hole on fracture of tensile sample

(a) —No flux filtration before eliminating hydrogen from molten aluminum;

(b) —Gas hole which contains inclusions and hydrogen

滤处理的相比,力学性能得到了进一步改善。

3.1.3 验证实验

以上实验结果表明:过滤后人为地增气也不会使含杂量、针孔率和力学性能发生明显变化;而未过滤,即使除气,含杂量等并没有得到改善,同时还加大增氢倾向。这充分说明了铝液中夹杂与气体是相互依存和作用的。但由于铝液属于高温不透明熔体,给杂气关系的直接验证带来困难,图2中的夹杂可能是气寄生于其上形核的基底,但对此还仅是一种推断。

先将 $d\ 10\text{ mm}$ 的铝棒在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 4 h ,使其表面形成一层 Al_2O_3 氧化膜,再将冷却了的铝棒固定在支架上,并放入用硅酸铝纤维制作的铸型中,随后将过热的铝液浇入,使铝液缓慢冷却,并使铝棒发生熔化后凝固,凝固后

表 2 纯铝熔剂过滤前后真空除气的实验结果

Table 2 Experimental results of removing gas by vaccum before or after filtrating aluminium melt with flux

Processing technology	Inclusions content/ %		The rate of removing inclusions/ %		Needle porosity / %	The extent of lowering porosity/ %	Mechanical propeities	
	Flux washing analysis	Metallagraphic analysis	Flux washing analysis	Metallagraphic analysis			σ_b / MPa	δ / %
No filtration	0. 667 4	3. 259 7			0. 471 3		62. 4	20. 5
Vaccum treatment before filtration	0. 518 7	2. 691 1	22. 2	17. 4	0. 273 8	41. 9	62. 1	23. 9
Filtration	0. 298 1	1. 186 2	55. 3	63. 6	0. 189 6	59. 8	73. 9	31. 5
Vaccum treatment after filtration	0. 206 5	0. 775 0	69. 1	76. 2	0. 074 0	84. 3	78. 2	36. 1

逐段解剖。结果发现,气孔首先沿着原铝棒靠顶部四周的表面氧化膜处寄生形核,随着原铝棒自上而下的重新凝固,气孔也自上而下,从原铝棒的外表向中心区沿固-液界面前沿不断推进而长大。图 3 为靠近铝棒中间断面处的气孔形貌。

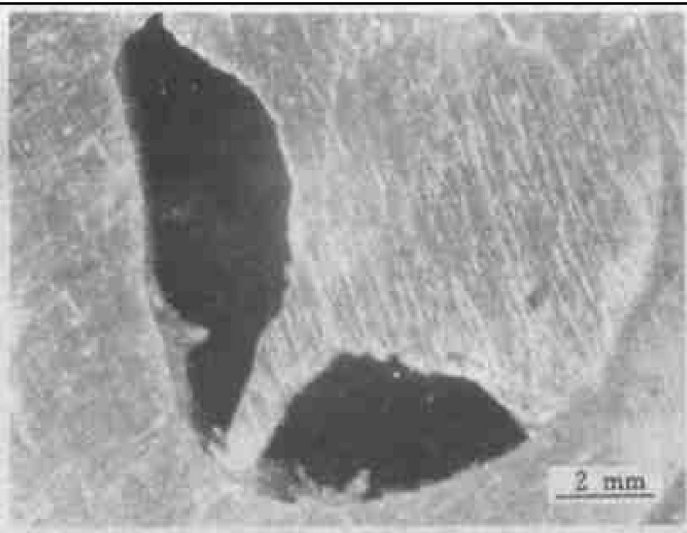


图 3 铝棒表面Al₂O₃ 氧化膜处产生的气孔形貌

Fig. 3 Morphology of gas-hole formed on Al₂O₃ film on surface of aluminum rod

3.2 分析与讨论

以上比较和验证实验充分表明了铝熔体中夹杂物(Al₂O₃)对气孔形成的影响非常显著,是气难以除净的关键限制因素,所提出的杂、气相互作用的“寄生机制”可解释杂对气孔形成影响的全过程。

同时可以认为,铝液中含杂量高且细小弥

散分布时,将明显增加吸附氢的活性“窗”,并增强其综合聚集力场,使氢易寄生于杂上,因而加大了铝液增氢倾向,使得杂多气多,并明显降低了氢在铝液中的扩散速度,恶化了除气动力学条件。

此时,若采取除气措施,其效果并不理想。这可以从以下的除氢速度数学表达式进一步获得解释^[12, 14]:

$$\ln \frac{C_m - C_{ms}}{C_{mo} - C_{ms}} = - \frac{A}{V} K t$$

式中 C_m —处理时间为 t 时铝液内部的氢浓度, C_{mo} —铝液内部的原始氢浓度, C_{ms} —气-液界面处氢浓度(可视为常数), A/V —铝液与净化气泡间的有效接触比表面积, K —传质系数($K = 2 \sqrt{D v_b / \pi d_b}$), v_b —净化气泡上升速度, d_b —净化气泡直径, D —氢在铝液中的扩散系数。

在实际生产中,除氢净化技术的研究与开发主要是围绕着增大 A/V 比值、 K 值及作用时间 t 三个方面展开的,并已获得了一些先进的除氢净化装置^[14],但却忽视了夹杂与氢相互依赖和作用关系,使得氢在铝液中的扩散速度因夹杂的存在而降低(因大量夹杂的存在,将使铝液的粘度增加,降低了扩散系数),从而降低除氢速度,即此时夹杂物成为除氢动力学的障碍,影响了除氢速度的进一步提高,使各种先进除气方法的效果未能充分发挥。

因此,只有首先着眼于提高对铝熔体中夹杂物的净化程度,才能从根本上消除除氢净化

动力学的主要障碍及铝液增氢倾向的主要根源。净化铝液时,排杂是主要的,是除气的基础,是提高铝材冶金质量的关键。采用活性熔剂过滤净化方法可有效地排杂。

REFERENCES

- 1 Crepeau P N. Modern Casting, 1997, (7): 39– 41.
- 2 Caceres C H and Selling B I. Mater Sci Eng, 1996, A220: 109– 116.
- 3 Lessiter M J. Modern Casting, 1993, (1): 29– 31.
- 4 Turnen A N and Bryant A J. Journal of the Institute of Metals, 1967, 95: 353– 359.
- 5 Green N R and Campbell J. AFS Transactions, 1994: 341– 347.
- 6 Li Zongyao(李宗耀). Light Alloy Fabrication Technology(轻合金加工技术), 1994, 22(11): 29– 30.
- 7 Kang Jixing(康积行) and Fu Gaosheng(傅高升). Special Casting & Non-ferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1995, (5): 5– 8.
- 8 Fu Gaosheng(傅高升) and Kang Jixing(康积行). Journal of Fuzhou University(福州大学学报), 1995, 23(2): 48– 52.
- 9 Huang Liangyu(黄良余) *et al.* Casting Non-ferrous Alloys and Their Melting(铸造有色合金及其熔炼). Beijing: National Defence Industry Press, 1980.
- 10 Bialik O M. Foundry Production, 1980, (2): 22– 23.
- 11 Chelnega Д Ф. Nonferrous Metals and Gas in Non-ferrous Alloys. Metallurgy Press, 1982.
- 12 Fu Gaosheng(傅高升). Master Thesis. Fuzhou: Fuzhou University, 1991
- 13 Fu Gaosheng(傅高升) and Kang Jixing(康积行). Special Casting & Non-ferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1996, (1): 12– 15.
- 14 Yang Changhe(杨长贺) and Gao Qing(高钦). The Purification of Non-ferrous Metals(有色金属净化). Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989: 48– 52.

INTERACTIVE MECHANISM BETWEEN INCLUSIONS AND HYDROGEN IN MOLTEN ALUMINUM

Fu Gaosheng^{1, 2}, Kang Jixing¹, Chen Wenzhe¹ and Qian Kuangwu^{1, 2}

¹ College of Materials Science and Engineering,

Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China

² Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Based on the analyses of the structures of inclusions(Al_2O_3 , etc) and the behavior of hydrogen during solidification of molten aluminum, the interdependent relation between inclusions and hydrogen in molten aluminum was expounded, and the interactive mechanism between inclusions and hydrogen (“the parasitic mechanism”) was put forward. It was pointed out that the presence of inclusions is the main restrictive factor of eliminating hydrogen effectively, and removing inclusions from molten aluminum is fundamental of eliminating hydrogen when purifying molten aluminum. At the same time, views above were testified tentatively by means of experiments, they will play guiding role in the practices of purification of molten aluminum. This result will be the key to improving metallurgical quality of aluminum sheet.

Key words purification of molten aluminum inclusions flux filtration

(编辑 黄劲松)