

提高铸铝合金洁净度的理论及工艺研究

王 琳, 杨欢庆

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 从机理上对浮游精炼法进行了理论分析, 认为增加熔剂量可以提高除气效果, 但过量的熔剂又可能会给铝液带来二次反应夹杂; $[H]$ 含量达到平衡浓度前, 增加除气时间可以提高除气效果; 随着静置时间的延长, $[H]$ 含量有一个先减少后增大的趋势。采用旋转吹气-熔剂法净化铝液, 以净化后铝液的 $[H]$ 含量为考察目标, 按照均匀理论设计了净化参数的多因子实验。对实验结果进行逐步回归和线性回归分析, 确定了旋转吹气-熔剂法工艺规范: 精炼剂加入量 0.2%; 除气时间 10 min; 静置时间 15 min。

关键词: 机理分析; 旋转吹气-熔剂法; ZL104 合金; 净化参数

中图分类号: TG292-33

文献标识码: B

文章编号: (2010) 05-0044-06

Theoretical and technological research on improving cleanliness of casting Al alloy

WANG Lin, YANG Huan-qing

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: Based on the mechanism analysis of floating refinement, it's concluded that the increase of flux quantity can improve degassing effect; however, the excess flux probably results in secondary reaction inclusion in liquid aluminum; the increase of degassing time can improve degassing effect before the equilibrium concentration of H is reached; and H content decreases first and then increases with the prolongation of stewing time. In order to determine the H content in liquid aluminum after purification by rotary blowing-flux method, a multi-factor experiment for purification parameters was designed according to uniform design theory. The rotary blowing-flux process specifications were determined based on the stepwise regression and linear regression analyses of the experimental results: the addition of the refining flux is 0.2%, the degassing time 10 min and stewing time 15 min.

Keywords: mechanism analysis; rotary blowing-flux method; ZL104 alloy; purification parameter

收稿日期: 2010-07-14; 修回日期: 2010-08-12

作者简介: 王琳 (1982—), 男, 工程师, 研究领域为材料加工工艺

0 引言

材料是发展航天技术的基础, 材料工艺研究的好坏、成熟程度, 决定着火箭的质量。铝合金以其密度小、比强度高、塑性好、耐蚀性好, 以及资源丰富和容易加工等优点成为火箭弹体选材的重要基础材料。随着载人航天、探月等项目的开展, 航天器可靠性要求也随之增长。

但是铝及其合金在熔炼过程中有一定的吸气性, 铝熔体中存在的气体和杂质会导致铸件产生一系列缺陷, 如针孔、气孔、夹渣等, 破坏了铸件的连续性和致密性, 对铸件的铸造性能及制品的强度、塑性、抗蚀性、阳极氧化性、气密性和外观品质均有显著影响。

本文就提高铸铝合金洁净度的理论进行了分析, 并进行了工艺试验。

1 铸造铝合金洁净度与性能的关系

1.1 铸造铝合金的洁净度

铝合金的洁净度主要由溶解的氢和非金属夹杂决定。氢是铝合金熔体中最易溶解的气体, 其气体的溶解能力顺序为 H_2 、 $CmHn$ 、 CO_2 、 O_2 、 CO 、 N_2 。在溶解的气体中, 氢占 90% 左右。氢的原子半径很小, 极易溶于面心立方晶格的铝熔体中。铝熔体中的氢主要来源于水蒸气与铝熔体的反应, 反应所生成的氢通过吸附和扩散溶入铝熔体。氢在铝中的溶解度随温度的升高而增加 (见表 1)。

表 1 氢在铝中的溶解度与温度的关系

Tab. 1 Hydrogen solubility in aluminum vs temperature

温度/℃	660	750	850	950	1000
溶解度/ $mL \cdot (100gAl)^{-1}$	0.67	1.23	2.15	2.9	3.9

夹杂一般是指存在于液相线温度以上的任何固相或液相的外生杂质。铝合金中常见的非金属夹杂物有氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等, 大都以颗粒状或膜状存在, 典型的颗粒尺寸在 1~

30 μm 范围内。

1.2 铸造铝合金洁净度与疏松的关系

铝合金铸件中的疏松可以分为两种: 宏观疏松和显微疏松。合适的冒口设计可以避免宏观疏松, 但对于发生在枝晶间区域内的显微疏松却不是很有有效的。显微疏松的形成是凝固收缩和氢的析出共同作用的结果。

1.3 铸造铝合金洁净度与针孔的关系

由于铝合金熔体中气体 (主要为氢气) 含量较大, 在金属凝固过程中析出的气泡来不及排出, 在铸锭内形成圆形或椭圆形的球形小洞, 把这种孔洞称为气孔; 针孔是表现为针眼状的气孔, 是指均匀分布在铸锭或铸件整个断面上的析出性小气孔 (直径小于 1 mm)。一般在凝固快的部位孔小且数量较少, 凝固慢的部位孔大且数量较多。

按照针孔的形状、大小和分布情况, 一般可分为点状针孔、网状针孔、混合型针孔三类。针孔使合金的力学性能和耐蚀性能大大下降, 阳极氧化性能和气密性也受到影响。

1.4 铸造铝合金洁净度与性能的关系

熔体中的氢和夹杂与疏松、气孔之间存在极强的交互作用, 并对铸件的力学性能和可靠性产生损害。非金属夹杂不仅促进疏松的形成, 同时起应力集中的作用, 引起零件早期失效, 而且其本身也会造成铸件塑性和韧性的下降。

2 提高铸铝合金洁净度的理论分析

精炼是铸造铝合金的熔炼过程中提高铝液质量最重要的工艺方法, 精炼的主要目的是去除铝液中的气体和杂质, 净化铝液, 防止在铸件中形成气孔和夹渣, 以保证获得高质量的铝液。

近年来, 国内外相继推出了多种精炼方法, 如两气或三气法、多孔吹气法、高效熔剂法、熔剂喷吹法、过滤法、旋转喷吹法以及无毒精炼剂法等。但仅用单一的精炼方法很难同时将铝液中的气体和非金属夹杂物降低到很低水平, 故联合精炼工艺吹气-熔剂法得到了大力发展。浮游精炼法虽然种类繁多, 但其作用机理都为冶金动力

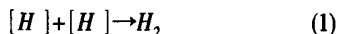
学、冶金热力学和污染-净化动态平衡。

2.1 冶金动力学机理分析

从动力学角度讲, 铝液中气体、夹杂物上浮排出动力是所加入熔剂和惰性气体(如氩气、氮气等)的吸附作用。惰性气体和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; 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, 氧化物也不会从熔剂表面脱落。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, 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。故而增加熔剂量可以提高除气效果, 但过量的熔剂又可能会给铝液带来二次反应夹杂。

2.2 冶金热力学机理分析

从热力学角度上讲, 铝液中的氢是不稳定的。氢在铝液中不断地运动, 当铝液中存在 1 个自由表面时, 如惰性气体气泡, 某些外来不润湿物、非金属夹杂物等, 氢便向这些表面扩散、富集、并结合成氢分子:



在界面上, 式 (1) 的反应速度为

$$\gamma_{H_2} = \frac{1}{A} \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (2)$$

式中: γ_{H_2} 为单位面积上的反应速度, $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$;

A 为界面表面积, m^2 ; $\frac{dn_{H_2}}{dt}$ 为单位时间内生成 H_2 的摩尔数, mol/s ;

铝液中氢原子向自由表面扩散的传质系数

$$N_{H_2} = k(C_H - C_{H_s}) \quad (3)$$

式中: N_{H_2} 为氢的传质数, $\text{mL} \cdot \text{m}/\text{s}$; k 为氢的传质系数, m/s ; C_H 为每 100g 铝液中的氢含量, mL ; C_{H_s} 为每 100 g 铝液任一时刻自由表面上氢的含量, mL 。

若界面上的氢反应完全, 即 $N_{H_2} = \gamma_{H_2}$, 那么

$$\frac{1}{A} \frac{dn_{H_2}}{dt} = k(C_H - C_{H_s}) \quad (4)$$

即

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = A k(C_H - C_{H_s}) \quad (5)$$

由式 (5) 可知, 氢在自由表面析出的速度依赖于氢在铝液中的扩散能力及自由界面的面积。反应的动力来源于氢在铝液界面上的浓度梯度。故氢在界面上的反应速度是不断变化的, 由于氢和铝液组成理想稀溶液, 那么:

$$C_{H_s} = K \sqrt{P_{H_2}} \quad (6)$$

式中: K 为 Sievert 常数; P_{H_2} 为界面上氢的分压, Pa 。

在开始时, 界面上氢的浓度为零, 此时反应动力最大, 随着时间的延长, 界面上氢分压增大, 氢的浓度增加, 反应动力变小, 所以反应速度也减慢, 最后达到平氢的分压也不再变化, 即

$$C_{H_s} = C_H \quad (7)$$

通过以上公式可以看出, 铝液析出氢的速度均由快到慢, 最后达到平衡; 达到反应平衡的时间是不同的。铝液氢浓度越高, 达到平衡的时间越长。故而 $[H]$ 含量达到平衡浓度前, 增加除气时间可以提高除气效果。

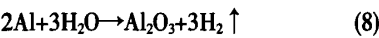
2.3 污染-净化动态平衡机理分析

静置的目的在于给予熔体内气体充分上浮时间, 使气体更好地从熔体中排出。气体在熔体中充分排出需要在一定时间才可以完成, 通过静置操作可以使气体从熔体中有效充分排出, 同时可以沉淀杂质。

但静置时间不宜过长, 因为静置时气体与熔体反应是一个动态过程。熔体中气体随惰性气体析出, 同时液态金属吸收大气中的水蒸气并与之

反应,继续形成氢,去氢净化过程实际上由铝液内部去氢净化过程和铝液表面氧化-吸氢过程即污染过程所组成,净化效果由这两个方向相反的过程的动态平衡所决定。

反应方程如下:



开始静置时,析出的气体量大,随着静置时间的延长,析出气体渐少,氢的二次溶解增加。这就造成了随着静置时间的延长,[H]含量有一个先减少后增大的趋势。

3 实验验证

通过理论分析得出以下结论:

- 1) 增加熔剂量可以提高除气效果,但过量的熔剂又可能会给铝液带来二次反应夹杂;
- 2) [H] 含量达到平衡浓度前,增加除气时间可以提高除气效果;
- 3) 随着静置时间的延长,[H] 含量有一个先减少后增大的趋势。

实验采用旋转吹气-熔剂法净化铝液,以净化后铝液的 [H] 含量为考察目标,按照均匀理论设计净化参数的多因子实验。对实验结果进行逐步回归和线性回归分析,确定旋转吹气-熔剂法的最优工艺规范,与工厂普遍采用的无毒精炼剂法除气进行对比分析,并以实验结果验证理论分析得出的结论。

3.1 实验材料及设备

3.1.1 实验合金

试验合金为 ZL104,其化学成分见表 2。

表 2 ZL104 合金化学成分

Tab.2 Chemical composition of ZL104 alloy

(%)

Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
9.3	0.26	0.4	S≤0.5 J≤0.7	0.2	0.2	其余

注: S-砂型铸造; J-金属型铸造

3.1.2 惰性气体

惰性气体为氩气 (Ar≥99.99%) 满足 GB/T

4842 技术标准。

3.1.3 旋转吹气-熔剂法用精炼剂

精炼剂使用派洛特克 (PYROTEK) 高温材料有限公司生产的牌号为 6AB 的精炼剂。

3.1.4 无毒精炼剂

将硝酸钠、石墨粉、氯化钠、耐火砖屑等混合物在 200~300℃烘烤数小时后压制成圆柱块。

3.1.5 旋转吹气净化处理设备

旋转喷吹净化处理设备由派洛特克 (PYROTEK) 公司生产,型号为 CALCAS1500。它由支脚、圆盘底托、吹头及其传动部分、电气控制系统、气路供应系统和干燥器等组成,其中吹头及其导杆部分是该装置的核心。它们由专用石墨制造,其中导杆起连接吹头和通气的作用。

3.2 熔体含气量的检测

熔体含气量的检测,目前主要有两种方法:一种是定量测量含气量,如用化学光谱法;另一种是定性测量含气量,如用真空减压法。本实验采用化学光谱法定量测量。

3.3 DOE 实验设计及结果分析

旋转吹气-熔剂法工艺主要参数有 7 个,包括:氩气流量、喷嘴转速、喷射速度、处理温度、精炼剂加入量、除气时间、静置时间。其中,精炼剂加入量、除气时间、静置时间是决定净化效果的核心参数。以 Y 表示响应,即 [H] 含量;Xa, Xb, Xc 分别表示三个核心参数因子,即 Xa 表示精炼剂加入量、Xb 表示除气时间、Xc 表示静置时间。根据均匀设计理论,将 4 个非核心参数设为定值,针对 3 个核心因子 Xa、Xb、Xc 设计 13 种试验方案,其中,因子 Xa 有 3 个水平、Xb 有 3 个水平、Xc 有 4 个水平。净化工艺参数及结果见表 3。

以 Xa、Xb、Xc 及它们之间的交互作用为因子,用逐步回归分析法寻找影响 [H] 含量的显著项,得出 Xa (精炼剂加入量)、Xa*Xc (精炼剂加入量与静置时间的交互作用) 以及 Xb*Xc (除气时间与静置时间的交互作用) 是影响精炼效果的显著项。

以 Xa、Xa*Xc、Xb*Xc 为因子,用线性回归分析求得 [H] 含量的线性回归方程:

表 3 旋转吹气-熔剂法工艺参数
Tab.3 Process parameters of rotary blowing-flux method

实验方案	氩气流量/ m ³ ·h ⁻¹	喷嘴转速/ r·min ⁻¹	喷射速度/ kg·min ⁻¹	处理温度/ ℃	精炼剂加	除气时	静置时	[H]含量 /PPM
					入量/%	间/min	间/min	
					Xa	Xb	Xc	
方案 1					0.1	8	1	23
方案 2					0.1	10	1	21
方案 3					0.1	13	1	21
方案 4					0.15	8	1	16
方案 5					0.15	10	1	19
方案 6					0.15	13	1	14
方案 7	1.25	200	0.25	700~720	0.2	8	1	8.6
方案 8					0.2	10	1	3.5
方案 9					0.2	13	1	6.1
方案 10					0.15	10	1	6.8
方案 11					0.15	10	8	4.3
方案 12					0.15	10	15	3.7
方案 13					0.15	10	40	7.9

$Y=39.2-173\cdot Xa-0.279\cdot Xb\cdot Xc+17.2\cdot Xa\cdot Xc$ (9)

由式 (9) 可以看出随着精炼剂加入量的增大, 除气时间增长, [H] 含量随之减少, 而静置时间存在一个拐点, 随着静置时间的延长, [H] 含量有一个先减少后增大的趋势, 和理论分析得出的结论相符。依据回归分析得出的结论, 确定如下的参数方案及结果, 见表 4。

表 4 旋转吹气-熔剂法最优参数

Tab. 4 Optimal parameters of rotary blowing-flux method

精炼剂加	除气时间/	静置时间/	[H]含量/
入量/%	min	min	PPM
0.2	10	15	1.12

3.4 无毒精炼剂净化实验及结果

铝合金熔液温度为 690~710℃时首先对未经过任何净化处理的铝熔体取样测量原始 [H] 含量, 之后按炉料总重的 0.7%加入无毒精炼剂精炼, 并取样测量精炼后 [H] 含量。

无毒精炼剂净化效果及未经任何处理的铝熔体原始 [H] 含量见表 5。

表 5 无毒精炼剂实验方案结果

Tab. 5 Nontoxic refining flux test results

实验方案	[H]含量/PPM
无毒精炼剂	17
未净化处理的铝溶液	34

3.5 旋转吹气-熔剂法净化与无毒精炼剂净化效果对比

旋转吹气-熔剂法净化与无毒精炼剂净化后的 [H] 含量见图 1。旋转吹气-熔剂法净化后 [H] 含量为 1.12 PPM, 除气率达到 96.7%, 而无毒精炼剂净化后 [H] 含量为 17 PPM, 除气率为 50%。旋转吹气-熔剂法净化与无毒精炼剂净化相比主要优势在于:

1) 旋转吹气-熔剂法精炼过程中, 石墨喷头在铝液深处旋转喷吹, 一方面促进了熔池内细小夹杂的聚集; 另一方面, 铝液表面始终保持平稳, 没有剧烈翻腾现象, 避免了氧气的混入和水气的吸收, 也就减少了氧化物夹杂的产生和氢气的二次溶解。而无毒精炼剂净化的反应较剧烈, 反应

生成物不溶于铝合金熔液,形成大气泡浮出金属液面,熔体液面存在翻腾现象,氢气的二次熔解难以避免。

2) 旋转吹气-熔剂法用的 Ar 是惰性气体,无毒、无味、无须废气处理设备。Ar 除氢主要是对铝熔体起物理除氢的作用,其使用不会产生熔剂夹杂的危险。旋转吹气-熔剂法用精炼剂加入量只有 0.2%,与无毒精炼剂相比成渣量少。

3) 旋转吹气-熔剂法在喷吹过程中,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。

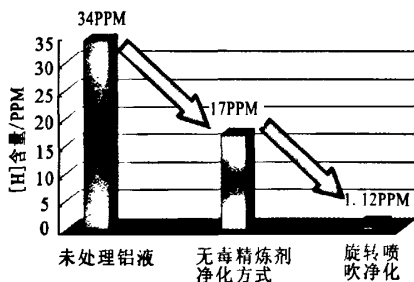


图1 旋转吹气-熔剂法与无毒精炼剂净化效果对比

Fig. 1 Purification effect comparison between rotary blowing-flux method and nontoxic refining flux

4 结论

从机理上对浮游精炼法进行了理论分析,得出以下结论:

1) 增加熔剂量可以提高除气效果,但过量的熔剂又可能会给铝液带来二次反应夹杂; [H] 含

量达到平衡浓度前,增加除气时间可以提高除气效果;随着静置时间的延长, [H] 含量有一个先减少后增大的趋势。

2) 通过实验方法确定了旋转吹气-熔剂法工艺规范:精炼剂加入量 0.2%;除气时间 10 min;静置时间 15 min。

3) ZL104 铝熔体经旋转吹气-熔剂法处理后,除氢效果明显优于熔剂处理。旋转吹气-熔剂法净化后 [H] 含量为 1.12 PPM,除气率达到 96.7%,而无毒精炼剂净化后 [H] 含量为 17 PPM,除气率为 50%。

参考文献:

- [1] 铸造有色合金及其熔炼联合编写组. 铸造有色合金及其熔炼[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980.
- [2] 董志敏. 铝合金溶液净化技术 [J]. 铸造技术, 2000 (6): 13-16.
- [3] 罗启全编著. 铝合金熔炼与铸造[M]. 广州: 广东科技出版社, 2002.
- [4] 中国机械工程学会铸造专业分会. 铸造手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [5] 陈谓臣, 黄兴波. 铝合金熔体处理的研究近况[J]. 铸造, 2000 (6): 384-386.
- [6] 巫瑞智, 倪红军. 铝熔体吹气除氢净化技术[J]. 铸造技术 2003 (3): 166-167.
- [7] 杨长贺. 旋转喷头发法铝液除氢效率的剖析与研讨[J]. 轻合金加工技术, 1995 (2): 5-10.
- [8] 熊艳才, 洪润州. 铝液氢的界面反应过程动力学研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1998 (6): 1-3.
- [9] 顾明浩, 于森. 航天用低温弹性元件刚度研究[J]. 低温工程, 2006 (6): 52-56.
- [10] 韩冬, 杨合, 张立武, 等. 旋 3A21 铝合金热处理及旋压温度其组织性能的影响 [J]. 固体火箭技术, 2010, 33 (2): 225-228.

(编辑:王建喜)