

铝合金的精炼工艺及其参数

南昌航空大学材料科学与工程学院 (江西 330034) 聂小武

【摘要】 铸造铝合金由于其优良的性能, 广泛应用于机械、航空航天、汽车、建筑及电子等行业。在熔炼过程中, 铝合金熔液容易产生氢及氧化铝等夹杂物, 降低铸件的综合性能。因此要提高铸件质量, 需要认真做好熔炼工艺, 而精炼操作是至关重要的。结合工厂生产实际介绍各种精炼工艺方法, 并进行了比较分析, 归纳了精炼机理, 有利于更好地提高铝合金的熔炼质量。

一、概述

铸造铝合金以其密度小、比强度高、塑性好、导电导热性好、耐蚀性好, 以及资源丰富和容易加工等优点, 而广泛应用于航空航天、汽车、机械和电子等各个领域。但是, 铸造铝合金在熔炼过程中可能会导致铸件产生一系列的缺陷, 如针孔、气孔、夹渣等。因此, 如何提高熔炼质量一直都是铸件实际生产中需要思考的问题。铸造铝合金在熔炼中的夹杂物主要为氢和三氧化二铝, 经过合适的精炼工艺是可以将其去除的, 因此铸造铝合金在熔炼过程中的精炼工艺便是关键的环节, 如果精炼工艺不当, 铝铸件的连续性和致密性受到破坏, 必然降低铸件的性能。以 ZL104 铝合金为例, 当针孔度为一级时, 其 $R_m = 266 \text{ MPa}$; 当针孔度为五级时, 其 $R_m = 150 \text{ MPa}$ 。其他类型的铸造铝合金也有相似的结论。

氢和三氧化二铝在铝熔液中具有正比例的关系, 一旦熔液中三氧化二铝的含量高, 则氢的含量也会较高; 反之亦然。这是因为三氧化二铝能够通过化学吸附与氢吸附在一起, 铝合金凝固后这些附有气泡形核的部位便出现针孔缺陷。

值得一提的是, 笔者在查阅铸造铝合金的文献时发现, 综合大专院校铸造工作者写的论文中, 将“精炼”这个词翻译成了至少三个不同的词: purify; degassing; refining; 而把细化剂也翻译成“refining”。笔者认为翻译成第一个词是比较准确的, 因为精炼本质上是净化熔液, 翻译成第二个词则意思不完全, 第三个词则完全不对。虽然有一部分精炼剂也具有变质剂的作用, 但使用很少, refining 对于铝合金来讲应该是变质的意思。而细化剂这个词在铝合金铸造生产中是很少使用的, 因为有

变质剂这个词代替。

铝合金精炼的方法较多, 总的可分为两大类: 一类为吸附法; 另一类为非吸附法。非吸附法在实际铸造生产中应用较少, 侧重在实验室中研究。而吸附法又包括使用介质过滤法及浮游法两大类, 尤其是浮游法应用最为广泛, 因为浮游法操作简单, 且不会产生熔剂夹渣的危害。本文结合笔者在铸造生产中的经验, 并借鉴其他实际生产的文献, 主要介绍浮游法在实际铸造生产中的应用。

二、浮游法的原理及种类

有关铝合金精炼的理论和原理比较多, 而浮游法精炼作用的基本原理是在铝熔液中造成大量的外来无氢气泡, 也就是气泡中氢的初始分压 $P_{H_2} = 0$, 溶于铝熔液中的氢在动力学上具有不断进入气泡的驱动力, 从而在气泡中建立氢的分压, 并不断增加, 直到气泡中氢分压 P_{H_2} 与铝液中氢的浓度符合 $[H] = kP_{H_2}$ (k 为常数) 时才达到平衡。而气泡在铝熔液中上浮逸出液面, 起到除氢作用。气泡在上升的过程中还会吸附氧化夹杂物, 也去除了吸附在夹杂物上的那部分氢。

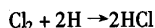
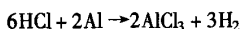
按照浮游法使用的精炼剂不同, 可将浮游法分为气体精炼剂、液体精炼剂和固体精炼剂三种。

三、浮游法精炼工艺

1. 气体精炼剂浮游法

气体精炼剂可分为活性气体、惰性气体和混合气体三种。

(1) 活性气体主要是使用氯气。氯气在铝合金熔液中发生如下反应:



AlCl_3 的沸点为 185°C ，在 700°C 的温度下，其蒸汽压约为 $2.2 \times 10^6 \text{ MPa}$ ，因此会形成气泡状上浮，氢扩散进入其中去除；另外，由于反应会放出大量的热量，氧化铝夹杂会与铝液分离，与气泡一起上浮。为了减少铝合金熔液中镁的烧损，精炼温度不宜过高，不能超过 710°C ；熔炼的时间一般在 $8 \sim 18 \text{ min}$ ，熔液较多时取上限；通氯气的压力一般调整在 $(1.5 \sim 2.5) \times 10^4 \text{ MPa}$ ，保证金属液面不产生飞溅现象，但又要不断均匀地出现气泡。通入的氯气需要经过预先干燥处理，保证在合金熔液中不会产生水蒸汽。实践证明，通氯气的精炼效果虽好，但氯气有毒，腐蚀设备并污染环境，危害健康，故目前在工厂中一般不使用。

(2) 惰性气体一般采用氮气和氩气，无毒、无腐蚀性，价格也相对便宜。通入氮气或氩气到熔液中，由于气泡与铝熔液接触的界面上存在氢的分压差，氢便进入气泡中上升排出熔液，且气泡在上升的过程中会吸附氧化铝等杂质达到净化的效果。一般精炼的时间为 $7 \sim 12 \text{ min}$ ，精炼温度为 $710 \sim 720^\circ\text{C}$ 。通气体的吹气管一般要使用多孔的石墨或耐火材料通气塞，从而使放出的气体产生的气泡细小，精炼效果更好。

(3) 混合气体可以使用 N_2 和 Cl_2 混合，或 N_2 、 Cl_2 和 CO 三气体混合。 CO 会在铝合金熔液中发生反应： $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2$ ，达到净化效果。混合气体能在一定程度上吸取单种气体的优点，其作用及效果相对来说会好一些，只是工艺比较复杂，精炼的温度也要控制好，保证在 $700 \sim 720^\circ\text{C}$ 。

2. 液体精炼剂浮游法

液体精炼剂有 CCl_4 和 TiCl_4 。 CCl_4 为无色有特臭的透明液体，极易挥发，分子量是 153.84，蒸汽压为 13.33 kPa (23°C)，熔点 -22.6°C ，沸点 76.5°C 。对眼睛、皮肤、粘膜和呼吸道有强烈的刺激作用，吸入可能由于喉、支气管的痉挛、水肿、炎症，化学性肺炎、肺水肿而致死。中毒表现有烧灼感、咳嗽、喘息、喉炎、气短、头痛、恶性循环心和呕吐。 CCl_4 加入到铝合金熔液中会分解为 C_2Cl_6 和 Cl_2 ，前者的沸点为 121°C ，在铝合金熔液中形成气泡上浮，并与 Cl_2 共同起到精炼的作

用。 CCl_4 加入的温度为 $690 \sim 710^\circ\text{C}$ ，加入量为合金总质量的 $0.3\% \sim 0.4\%$ 。 CCl_4 还会与 Al 反应生成 Al_4C_3 ，在凝固的过程中细化晶粒，起到变质的作用，因此精炼效果较好。

TiCl_4 是 Ti 的最常见的氯化物之一，常温下 TiCl_4 是无色透明液体，在空气中冒白烟，具有强烈的刺激性气体。 TiCl_4 的熔点为 -23.2°C ，沸点为 135.9°C 。精炼工艺与 CCl_4 相似。 TiCl_4 在铝合金熔液中发生反应： $3\text{TiCl}_4 + 4\text{Al} \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 3\text{Ti}$ ，从而达到精炼的效果，生成的 Ti 也具有变质的作用。

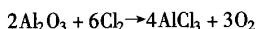
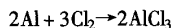
3. 固体精炼剂浮游法

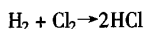
固体精炼剂主要有氯盐和无毒精炼剂两种，操作起来比较简单，工厂里应用的较普遍。使用的氯盐包括 ZnCl_2 、 C_2Cl_6 和 MnCl_2 等。

ZnCl_2 的熔点为 283°C ，沸点为 732°C ，是白色六方晶系粒状结晶或粉末，易溶于水，且溶于甲醇、乙醇、甘油、丙酮和乙醚，潮解性强，能从空气中吸收水分而潮解，并具有溶解金属氧化物和纤维素的特性，灼热时有浓厚的白烟生成，有腐蚀性。氯化锌毒性很强，能剧烈刺激及烧灼皮肤和粘膜，生产人员工作时要戴防护眼镜、防毒口罩及乳胶手套，以保护皮肤、眼睛和呼吸器官，车间通风要良好。 ZnCl_2 在铝合金熔液中发生反应： $2\text{Al} + 3\text{ZnCl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Zn}$ ，工艺处理温度为 $690 \sim 720^\circ\text{C}$ ，加入量为合金质量的 $0.1\% \sim 0.3\%$ ，生产时用钟罩将其压入到合金熔液中，并作均匀的水平螺旋移动，使用前需烘烤以去除水分。由于 ZnCl_2 不好保存且有有毒性，目前工厂已不见使用。

MnCl_2 为粉红色晶体，熔点为 60°C ，沸点为 650°C ，吸潮性小，保存比较方便。工艺温度为 $700 \sim 720^\circ\text{C}$ ，加入量 $0.3\% \sim 0.7\%$ ，使用前需烘烤，使用方式和 ZnCl_2 相似。因 MnCl_2 价格较高，故目前工厂也不见使用。

C_2Cl_6 为无色结晶体，有樟脑样气味，蒸汽压为 0.13 kPa (32.7°C)，升华温度为 $186^\circ\text{C}/103.6 \text{ kPa}$ 。在合金中发生反应： $3\text{C}_2\text{Cl}_6 + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{C}_2\text{Cl}_4 + 2\text{AlCl}_3$ ，生成的 C_2Cl_4 沸点为 121°C 且不溶于铝熔液，与 AlCl_3 一起进行精炼效果很好。在熔液中发生的分解反应如下：





C_2Cl_6 属低毒类物品，且吸潮性小，使用保存较方便，受到广泛应用。为降低精炼过程中的反应速度，在使用前将 C_2Cl_6 压成圆柱块，用铝箔包好，每块质量为 40~80g，加入量为 0.5%~0.8%，加入的温度为 700~740℃，也是用钟罩将其压入到合金熔液中，并作均匀的水平螺旋移动。由于在精炼的过程中会产生刺激性的浓烈烟雾，其中包含 Cl_2 ，具有腐蚀性，危害健康，污染环境，因此使用过程中需有良好的通风设备。还有在 C_2Cl_6 中加入缓冲剂如 NaCl、KCl 等，制成自沉淀式精炼剂，但效果一般，目前没有大规模应用。

无毒精炼剂精炼的原理通常是： $4\text{NaNO}_3 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{N}_2 + 3\text{CO}_2$ ，反应生成物都不溶于铝合金熔液，形成气泡并在浮出金属液面的过程中起到净化的作用。使用的工艺方法是将硝酸钠、石墨粉、氯化钠及耐火砖屑等混合物在 200~300℃ 下，烘烤数小时后压制成圆柱块，再用钟罩压入，铝合金熔液温度为 710~750℃。耐火砖屑在铝合金熔液中会结块，浮在液面上，氯化钠起缓冲作用，防止反应进行过快，总体效果也较好。但有研究者认为精炼效果不如六氯乙烷。

四、兼有变质作用的浮游法精炼工艺

为了同时进行精炼和变质处理，减少合金元素的熔

炼损耗，简化铝合金熔化工序，发展了多种兼有变质作用的精炼剂，如试验采用 70% 六氯乙烷和 30% 二氧化钛精炼剂精炼 ZL205A 铝合金熔体，获得了较好的铸锭组织，其净化效果优于氩气精炼。而采用 25% Na_2SiF_6 + 75% C_2Cl_6 具有较好的精炼效果，且加入量为 0.6% 时效果最佳。还有采用多种精炼剂的组合精炼方法，在工厂中也有一定的应用。

五、结语

近年来，铝合金熔液的精炼工艺有了较大的发展，除了氢净化方法以外还有很多，如真空处理法、超声波处理法、直流电法、压力结晶法及化合脱气法等，除采用复合精炼法外，还产生了一些新工艺，但是这些工艺多半停留在实验室阶段，要大规模应用到实际生产中尚有一定的距离。而浮游法精炼铝合金依然有很大的潜力，提高铝熔液精炼效果的关键因素是精炼工艺和设备的选择，确定合理的工艺参数，选择适用于特定铝合金熔体的精炼设备，是获得低成本、高效率精炼的有效措施。

为此需要广大铸造工作者根据企业的实际情况去挖掘，即时采用铝合金熔炼新工艺、新材料，以提高合金的冶金质量，减少环境污染程度，提高综合经济效益和社会效益。

(20070520)

(上接第 65 页)

表 4 型砂工艺及性能对比

工艺配比 (%)					性能指标	
项目	新砂	膨润土	煤粉	水分	湿压强度 /kPa	透气性
A 组检测均值	5	0.7	0.35	3.3	93	103
B 组检测均值	2	0.6	0.35	3.1	97	110

注：紧实率控制范围 (45±1)%。

表 5 铸件废品率统计对比

项目	粘砂	气孔	夹砂	冲砂	呛火	胀砂	合计
A 组检测均值 (%)	0.74	1.27	0.27	0.64	0.78	0.15	3.85
B 组检测均值 (%)	0.57	0.92	0.22	0.32	0.62	0.22	2.8

注：该废品率统计包括一检、二检。

试验表明，CRG 粘土砂再生系统与造型线配套的砂

处理系统联机应用后，不但型砂的新砂补加量及煤粉和膨润土的加入量降低，而且型砂运行成本下降；整个砂处理系统中型砂的灰分含量下降。另外，由于型砂性能造成的铸件废品率降低 0.98%，经济效益显著，因而达到了引进粘土砂再生系统的目的。

4. 结语

(1) 粘土旧砂再生后可以代替新砂，降低新砂补加量，减少铸造废弃旧砂的排放量，实现循环经济，大幅改善对环境的污染。

(2) CRG 粘土砂旧砂再生系统与机械化造型线砂处理系统联机应用，可以改善型砂性能，降低膨润土、煤粉和水分的加入量，降低铸件废品率及铸造生产成本。

(3) 粘土旧砂的循环利用，可以创造良好的经济效益和社会效益，有利于对资源和环境的保护。

(20070807)