

XIJING LUDING

细晶铝锭

的研究及其应用

左秀荣 著

DE YANJIU JIQI YINGYONG



郑州大学出版社

XIJING LUDING

细晶铝锭

的研究及其应用

左秀荣 著

DE YANJIU JIQI YINGYONG



郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

细晶铝锭的研究及其应用/左秀荣著. —郑州:郑州大学出版社,2006.8

ISBN 7-81106-445-6

I. 细… II. 左… III. 细晶强化-铝合金-铸锭
IV. TF821

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 103919 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:邓世平

全国新华书店经销

河南第二新华印刷厂印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:13.75

字数:334 千字

版次:2006 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371-66966070

1/16

印数:1~3 000

印次:2006 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-81106-445-6/T·42

定价:39.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

内 容 提 要

细晶铝锭是采用纯铝的电解设备,通过向铝电解槽中添加 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合物,直接电解生产的钛的质量分数不高于 0.20%,经细晶铝锭晶粒细化能力试验,晶粒平均直径不大于 $350\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒细化的铝锭。全书共分为 6 章,分别介绍了细晶铝锭的研究及其应用状况、细晶铝锭电解过程的电化学行为及电解质性质、细晶铝锭的晶粒细化能力及其组织性能、细晶铝锭熔炼 6063 铝合金工艺及性能、细晶铝锭熔炼 A356 铝合金工艺及性能、细晶铝锭熔炼 3003 铝合金工艺及性能等方面的研究。

本书内容丰富,密切结合细晶铝锭的生产及应用过程进行科学研究,可供大专院校教师、研究生了解细晶铝锭产品的研究和应用状况及进行相关的科学研究,以及指导铝电解厂、铝加工厂进行细晶铝锭的生产及应用。

前 言

利用纯铝的电解设备、电解质体系及电解工艺,采用氧化铝-化合物-冰晶石熔盐电解共析法生产铝合金,在我国 20 世纪 70 年代已开始进行研究,目前为止在实验室或工业电解槽中进行了大量的电解质成分优化、电解工艺优化及离子阴极还原反应等方面的研究。电解法生产铝合金在获得高质量铝合金的同时又可以降低铝合金的合金元素添加成本和降低能耗,是一种有前途的铝合金生产方法。但是由于采用电解法生产铝合金时,造成电流效率等电解指标的下降或合金元素成分难以准确控制等问题,影响到铝合金采用该方法进行大规模的工业生产及其应用。郑州大学材料物理教育部重点实验室综合分析了电解法制备铝合金的工艺过程和诸多因素,在肯定了利用电解法加钛优越性的同时,提出了直接电解生产可满足实际铝工业细化要求的含钛细晶铝锭的新思路,即利用现有的纯铝生产设备,直接电解生产含钛的细晶铝锭,取代工业纯铝,作为铝合金进一步深加工的母体材料。这种方法与采用中间合金加钛方法截然不同:中间合金加钛是通过一定的方法将中间合金加入到铝及铝合金的熔体中;而电解生产含钛的细晶铝锭是在不改变现有电解铝生产设备和工艺的条件下,向电解槽中加入少量 TiO_2 生产出含 0.01%~0.20% 钛的晶粒细化的铝锭。理论和实验表明:采用电解加钛方式具有对电解槽的工作状态影响小、生产工艺简单、成本低廉、钛的回收率高、晶粒细化能力强、耐高温性强、长效性好、遗传性好等优点。可在细晶铝锭中添加其他合金元素直接生产铸造铝合金和变形铝合金中,省去了传统铝合金生产工艺中细化处理所需添加的中间合金和工艺过程,不仅降低了生产成本,而且能获得组织均匀、晶粒细小、综合性能良好的铝合金产品。细晶铝锭熔炼 A356、ZLD108、6063、3003 等铝合金的生产工艺简单,生产成本低廉,具有良好的综合性能。因此,在将来的铝工业中细晶铝锭会得到越来越广泛的应用。

本书共分为 6 章。

第 1 章(绪论)介绍了细晶铝锭的电解生产、细晶铝锭的细化能力、细晶铝锭的细化机理、细晶铝锭的工业应用等方面的研究现状。

第 2 章(细晶铝锭电解过程的电化学反应及电解质性质)介绍了溶盐电解法制取铝合金的国内外研究现状,研究细晶铝锭电解过程的电化学反应、细晶铝锭电解过程的电解质性质。

第 3 章(细晶铝锭的电解、铸造工艺及其组织性能)介绍了铝合金晶粒细化的国内外发展现状,研究了细晶铝锭的电解工艺、细晶铝锭晶粒细化能力,铸造工艺参数对细晶铝锭晶粒细化能力的影响,硼、稀土对细晶铝锭微观组织的影响,钎、锆对细晶铝锭微观组织的影响。既解决了细晶铝锭电解及熔铸过程中的基本问题,又扩展了细晶铝锭的应用范围。

第4章(细晶铝锭熔炼 6063 铝合金工艺及性能)介绍了 Al-Mg-Si 系合金的国内外发展现状,研究了细晶铝锭熔炼 6063 铝合金的工艺,并对力学性能、表面性能、挤压性能及时效特性进行研究,为细晶铝锭在 6063 铝合金上的应用提供理论依据。

第5章(细晶铝锭熔炼 A356 铝合金工艺及性能)介绍了 Al-Si 系合金的国内外发展现状,研究了细晶铝锭熔炼 A356 铝合金的工艺,研究了不同钛硼含量对细晶铝锭熔炼的 A356 合金组织及力学性能的影响,不同稀土含量对细晶铝锭熔炼的 A356 合金组织及力学性能的影响。

第6章(细晶铝锭熔炼 3003 铝合金工艺及性能)介绍了 Al-Mn 系合金的国内外发展现状,研究了细晶铝锭熔炼 3003 铝合金的工艺、细晶铝锭熔炼的 3003 铝合金铸态组织性能。

本书的附录为中华人民共和国有色金属行业标准 YS/T 489—2005《细晶铝锭》。2002 年,在霍裕平院士“科研为国民经济建设服务”思想指导下,本人负责起草中华人民共和国有色金属行业标准《细晶铝锭》。后来通过多方努力,郑州大学成为国内第一所全国有色金属标准化技术委员会会员单位的大学。由于我校首次开创国内大学起草标准的先例,积极把大学的科技成果转化为生产力,得到了全国有色金属标准化技术委员会的高度重视。此项标准 2006 年 2 月 1 日实施。

本书的研究成果为本人在郑州大学工作期间所做科研工作的总结,由于水平有限,错误之处在所难免,望广大读者批评指正。这不仅有益于本人科研水平的提高,而且有益于今后有关细晶铝锭的科研工作的深入和细晶铝锭的推广和应用。

本书的完成和出版过程中得到来自各方面的鼓励和帮助。郑州大学出版社王锋教授对本书的内容提出很好的修改建议,本人的研究生仲志国、孙海斌、李广钦、崔海超、樊彬彬提供了相关的试验数据和资料,在此表示衷心的感谢。

左秀荣

2006 年 3 月 28 日

目 录

第1章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 细晶铝锭的电解生产	1
1.3 细晶铝锭的细化能力	2
1.4 细晶铝锭的细化机理	3
1.5 细晶铝锭的工业应用	4
1.6 结论	5
第2章 细晶铝锭电解过程的电化学行为及电解质性质	8
2.1 熔盐电解法制取铝合金的国内外研究	8
2.2 细晶铝锭电解过程的电化学行为	11
2.3 细晶铝锭电解过程的电解质性质	22
第3章 细晶铝锭的电解、铸造工艺及其组织性能	28
3.1 铝合金晶粒细化的国内外发展现状	28
3.2 细晶铝锭的电解工艺	36
3.3 铸造工艺参数对细晶铝锭晶粒细化能力的影响	42
3.4 细晶铝锭晶粒细化能力	47
3.5 硼、稀土对细晶铝锭微观组织的影响	51
3.6 铈、锆对细晶铝锭微观组织的影响	64
第4章 细晶铝锭熔炼 6063 铝合金工艺及性能	80
4.1 Al - Mg - Si 系合金的国内外发展现状	80
4.2 细晶铝锭熔炼 6063 铝合金的工艺	93
4.3 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金铸态组织	95
4.4 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金力学性能与表面性能	102
4.5 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金均匀化工艺及变形性能	109
4.6 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金时效工艺	114
第5章 细晶铝锭熔炼 A356 铝合金工艺及性能	132
5.1 Al - Si 系合金的国内外发展现状	132
5.2 细晶铝锭熔炼 A356 铝合金的工艺研究	143

5.3	A356 铝合金变质及细化方法优化·····	150
5.4	联合细化及变质对 A356 铝合金微观组织的影响 ·····	159
5.5	联合细化及变质对 A356 铝合金力学性能的影响 ·····	164
第 6 章	细晶铝锭熔炼 3003 铝合金工艺及性能 ·····	176
6.1	Al - Mn 系合金的国内外发展现状 ·····	176
6.2	细晶铝锭熔炼 3003 铝合金的工艺 ·····	185
6.3	细晶铝锭熔炼的 3003 铝合金铸态组织性能 ·····	187
附录	·····	197
	中华人民共和国有色金属行业标准 YS/T 489—2005《细晶铝锭》 ·····	197

第 1 章 绪 论

1.1 前 言

细晶铝锭是采用纯铝的电解设备,通过向铝电解槽中添加 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合物,直接电解生产的钛的质量分数不高于 0.20%,经细晶铝锭晶粒细化能力试验,晶粒平均直径不大于 350 μm 的晶粒细化的铝锭。以此细晶铝锭为母材,通过添加其他合金元素可以生产标准牌号的变形铝合金和铸造铝合金。电解法生产细晶铝锭的工艺,已进行长期的工业化试验,本工艺已申请国家发明专利(ZL99124911.9《一种含钛铝合金的制造方法》)。并且 YS/T 489—2005《细晶铝锭》已制定为中华人民共和国有色金属行业标准。

1.2 细晶铝锭的电解生产

郑州大学材料物理教育部重点实验室于 2000 年底,在三门峡天元铝业公司 42 kA 自焙电解槽进行了初步的电解法生产细晶铝锭的工业试验。本次工业试验共进行了 5 个完整的出铝周期,每个出铝周期为 3 天,直接电解生产了钛含量在 0.178% ~ 0.526% 之间的铝锭。这次电解试验,成功生产出系列含钛铝锭,并得出了初步结论:采用纯铝的电解设备,在基本不改变纯铝电解工艺的条件下,可电解法生产含钛铝锭;当铝液中的平均钛含量在 0.3% 以下时,对电解槽工艺参数几乎没有影响,对电解槽电流效率等指标影响很小^[1]。

本实验室于 2002 年在河南省登封铝业有限公司 80 kA 预焙电解槽进行了为期 6 个月的细晶铝锭工业试验。试验结果表明:在电解槽中加入氧化钛,对电解槽工艺参数几乎没有影响,对电解槽电流效率、物料和能源消耗等指标影响很小,电解槽各项技术指标和工艺参数与纯铝电解十分相近;在整个电解过程中,钛的回收率平均在 95% 以上,当铝液中钛的质量分数达到稳定含量后,钛回收率几乎达到 100%。因此,在现有纯铝电解设备上,可进行细晶铝锭的较大规模工业生产^[2,3]。

此后,在登封电厂集团铝合金有限公司 160 kA 预焙电解槽上,实现了细晶铝锭的电

解生产及细晶铝锭熔体直接熔铸 A356 铝合金、6063 铝合金的工业化生产。

郑州大学起草的中华人民共和国有色金属行业标准《细晶铝锭》已于 2006 年 2 月 1 日实施。本标准规定,细晶铝锭按化学成分分为 4 个牌号:XAl 99.70A-1、XAl 99.70A-2、XAl 99.70A-3、XAl 99.70A-4。细晶铝锭的化学成分符合表 1-1 的规定。

表 1-1 细晶铝锭的化学成分

牌号	化学成分(质量分数)/%									Al
	Ti	杂质,不大于								
		Fe	Si	Cu	Ga	Mg	Zn	其他每种	总和	
XAl 99.70A-1	0.01~0.05	0.20	0.10	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.30	余量
XAl 99.70A-2	>0.05~0.10	0.20	0.10	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.30	余量
XAl 99.70A-3	>0.10~0.15	0.20	0.10	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.30	余量
XAl 99.70A-4	>0.15~0.20	0.20	0.10	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.30	余量

1.3 细晶铝锭的细化能力

取各种细化方法熔炼的钛的质量分数为 0.01% 的铝熔体,于 715~720℃ 时,浇入外径 75 mm、高 25 mm、壁厚 5 mm 的放于二氧化硅泡沫砖上的不锈钢环中,然后检查试样表面晶粒直径,依此观测不同细化方法的细化能力。通过研究发现,电解法生产的细晶铝锭,具有以下优点:

(1)晶粒细化能力强 0.01% Ti 细晶铝锭晶粒细化能力比 Al-5Ti 中间合金高,低倍组织晶粒度级别为 2.5 级;细晶铝锭+0.3% RE 联合细化与 Al-5Ti-1B 中间合金的晶粒细化能力相近,低倍组织晶粒度级别为 1.5 级;细晶铝锭+0.3% RE+0.002% B 联合细化,低倍组织晶粒度级别为 1 级。

(2)耐高温性强 在实际生产中,在高温生产条件下熔炼化学成分符合 GB/T 3190 和 GB/T 8733 规定的合金,晶粒并未明显粗化。

(3)长效性好 细晶铝锭熔体 740℃ 保温 0~720 min,晶粒并未明显粗化。

(4)遗传性好 4 次重熔细晶铝锭,晶粒平均直径变化不大。

(5)钛的回收率高 细晶铝锭熔体熔炼合金过程中,钛的回收率为 80.0%~90.0%。

从工业铝电解槽中直接取不同钛的质量分数的细晶铝锭熔体,浇入外径 40 mm、高 35 mm、壁厚 3 mm 的铸铁模具中,制取试样,研究钛含量对晶粒平均直径的影响。结果表明:随着细晶铝锭含钛量的增加,合金的晶粒平均尺寸下降,但下降的速度逐渐趋缓,当细晶铝锭含钛量为 0.2% 时,晶粒平均直径为 122 μm。

硼可改善细晶铝锭中钛的晶粒细化作用。按 B/Ti 比为 1:5 加入 B,细晶铝锭中钛含量低于 0.03% 时,硼的细化作用不明显;钛含量为 0.05%~0.15% 时,硼的细化作用明显;在 0.05%~0.20% Ti 范围内,随着钛、硼含量的增加,硼的细化作用逐渐减弱,最终与

不含硼的细晶铝锭的细化效果相当^[4]。向钛含量低于 0.20% 的细晶铝锭熔体中加入 AlB 中间合金,当硼钛质量比为 1:2.22 时,熔体中原有的钛与硼将全部反应生成 TiB_2 粒子,使合金原有的钛的细化能力完全丧失,晶粒为粗大的柱状晶;当硼钛质量比小于 1:2.22 时,细晶铝锭有良好的晶粒细化作用,尤其当硼钛质量比为 1:10 时,晶粒细化效果最佳;当硼钛质量比大于 1:2.22 时,晶粒细化作用大大降低。当钛含量为 0.20%、硼钛质量比小于 1:2.22 时,细化效果良好;当硼钛质量比为 1:2.22 时,仍有良好的细化晶粒的作用,晶粒呈现细小的等轴晶;当硼钛质量比大于 1:2.22 时,细化能力明显降低^[5]。

细晶铝锭熔体随着保温时间的延长,细化作用出现衰退,但其抗衰退能力优于经 Al-5Ti 中间合金细化的铝液。Al-5Ti-1B 中间合金晶粒细化效果和抗衰退能力明显高于不含硼的细晶铝锭和 Al-5Ti 中间合金细化的铝液,保温 360 min,其晶粒细化效果没有明显的衰退。硼对细晶铝锭的晶粒细化效果和抗衰退能力有非常显著的影响,按钛和硼质量比为 5(钛为 0.10%、0.15%)向细晶铝锭中再熔配加入 AlB 中间合金后,使细晶铝锭的晶粒细化作用和抗衰退能力大幅度提高,其效果明显优于添加相同钛含量的 Al-5Ti-1B 中间合金^[6]。

在细晶铝锭中加入稀土,可增加细晶铝锭的晶粒细化能力,稀土含量为 0.30% 时可获得最佳的细化效果。这主要是由于, Ce、La 的原子半径分别为 $1.82 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $1.87 \times 10^{-10} \text{ m}$, 大于铝的原子半径 ($1.42 \times 10^{-10} \text{ m}$), 在铝中的溶解度小于 0.05%, 只能在枝晶网络和晶界分布,增加了成分过冷,提高了形核率,从而细化晶粒。随着稀土含量的增加,稀土与铝中杂质形成 AlFeSiRE 或 AlFeRE,钉扎在晶界,阻碍晶粒长大,当稀土含量为 0.3% 时,晶粒直径最小。此后,随着稀土的增加,晶粒变粗,因为 AlFeSiRE 相中含有钛,使铝中有效钛含量降低,降低了钛的晶粒细化作用;且随着稀土含量的增加,球团状的含稀土相增加,分布于晶内,稀土化合物钉扎晶界的有效作用降低,晶粒变粗。

1.4 细晶铝锭的细化机理

刘志勇^[7~9]等分析了细晶铝锭熔体的凝固过程,提出了细晶铝锭在 $\alpha(\text{Al})$ 结晶前的熔体体系为多种具有强形核能力的第二相,细小弥散分布在钛溶质均匀的铝熔体中,提出并完善了形核行为和溶质元素偏聚及提供的过冷度相互促进和循环作用的细化模型。细晶铝锭熔体中存在大量细小弥散相的形核和生长伴随着界面前沿溶质钛的偏聚,溶质钛的偏聚为前面新的潜在的强形核相的形核提供了足够的成分过冷度,激发了新的形核行为。分析指出溶质钛元素的聚集,不仅为形核相的大量形核提供了必要和足够的成分过冷,而且为等轴晶的生长提供了合适的热流环境。溶质元素提供必要和足够的成分过冷度和潜在的大量强形核能力形核相的存在对合金取得良好细化效果是必不可少的。

王明星、詹成伟^[10,11]认为, Ti 是细晶铝锭细化的主要原因。由于 Ti 在固液相中的溶解度差异较大,引起成分过冷。通过对电解过程的分析,认为氧化钛在碳电极上直接电解出 Ti 时,活性较高,易于和碳电极上的碳元素发生反应生成 TiC, TiC 是铝的良好细化剂。不同钛铝原子比的相,特别是高于 1:3 的相,可能是反应过程中的亚稳定相,它们的存在能保证 $TiAl_3$ 稳定存在。而在电解过程中由于铝溶液的不停搅拌和钛的分解方式可

能导致钛在铝液中的分布较中间合金均匀,更能充分发挥钛的细化作用。

李继文^[12]针对 Ti < 0.15% 的 Al-Ti 二元合金,建立了 Al-Ti 二元合金凝固模型,推导出了成分过冷的计算公式和相对晶粒度的计算公式。应用于细晶铝锭和熔配铝钛合金,首次发现在实验室条件下,细晶铝锭形核过冷度 $\Delta T_n = 0.5 \sim 1$ K,小于传统熔配加钛的 Al-Ti 二元合金($\Delta T_n = 0.8 \sim 1.5$ K),从理论上解释了细晶铝锭的晶粒细化机理及其良好的晶粒细化作用。

1.5 细晶铝锭的工业应用

郑州大学采用细晶铝锭生产的汽车轮毂与德国奔驰轿车轮毂和宝马轿车轮毂,以及国内奥迪轿车轮毂和别克轿车轮毂进行对比研究。结果表明:以细晶铝锭为原材料可生产高品质的汽车铝轮毂,其性能同奔驰轮毂相当,综合力学性能高于奥迪、别克和宝马轮毂^[13]。与铝钛中间合金细化的铝轮毂相比,细晶铝锭熔炼的铝轮毂晶粒细化能力强,热处理后硅颗粒细小、圆整、孤立化程度高,因此力学性能较高,是铸造铝轮毂的优良材料^[14]。另外,细晶铝锭应用于铸造铝轮毂的生产,可缩短生产工艺流程,加快生产效率,降低生产成本。

随着钛含量的升高,细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金的枝晶臂间距减小、硅相尺寸减小、圆形度增加。相同钛含量时,细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金微观组织较铝钛中间合金细化的 A356 铝合金细小,这与细晶铝锭中自身存在的细小、弥散分布的 $TiAl_3$ 质点有关^[15]。0.10% Ti 的 A356 铝合金具有最佳的塑性;0.01% Sr 是细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金变质的最小临界值,随着 Sr 含量的增加,硅相形态由棒状逐渐变为珊瑚状,同时二次枝晶逐渐变细,合金力学性能提高,Sr 含量为 0.02% ~ 0.03% 时,合金具有最佳的变质及细化效果。细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金力学性能优于铝钛中间合金细化 A356 铝合金,通常,对强度的影响较小,对塑性的影响较大^[12]。细晶铝锭 + B + RE 的联合细化,使 A356 铝合金晶粒细小且趋于等轴化,RE 的添加使合金针孔率明显降低。(Sr + 细晶铝锭 + RE)、(Sr + 细晶铝锭 + B + RE)联合变质及细化,使合金具有优良的力学性能,经 T6 处理后,抗拉强度分别为 302、308 MPa,屈服强度分别为 238、229 MPa,延伸率分别为 9.6%、8.0%^[16,17]。细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金,熔体保温时间超过 130 min 后,合金晶粒细化能力衰退,硅颗粒变质效果也衰退。

采用细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金经锆变质处理后,可以显著增加硅颗粒的球化速率,只需 2 ~ 4 h 的固溶处理就可使其中的短棒状(或纤维状)的共晶硅颗粒细化和球化,但在 6 h 保温时间内,合金仍具有较高的强塑性配合。在 165 °C × 1 h 时效条件下,析出相为 GP 区,为欠时效阶段;165 °C × (1 ~ 6) h 时效,析出相为 $\beta'' + \beta'$ 的混合物,时效曲线上出现平台;时效时间超过 6 h, $\beta'' + \beta'$ 减少,平衡相 β 增加,合金强度降低,出现过时效,最佳时效工艺为 165 °C × 2 h。合金经 535 °C × 3 h 固溶、165 °C × 2 h 时效处理后,抗拉强度 $\sigma_b \geq 300$ MPa,延伸率 $\delta \geq 10\%$ ^[12,18]。采用细晶铝锭熔炼的 A356 铝合金 535 °C 下固溶处理 4 h 左右具有较好的疲劳裂纹萌生寿命;在近门槛区,经 3 h 固溶处理的试样具有较好的抵抗疲劳裂纹扩展的能力,这与此时硅颗粒的圆形度和集中度较好有关。微观

组织研究发现:疲劳裂纹扩展时并不优先进入初生 α 相,而更易于沿着共晶区扩展,裂纹的扩展路径多数情况下是沿着共晶硅相的旁边绕过,使硅相与基体分离,少数为切过机制。合金经固溶处理4~6 h,可获得较好的断裂力学性能^[19]。

采用细晶铝锭熔炼 ZLD108 铝合金,合金组织细化,二次枝晶臂间距变小,合金的抗拉强度、屈服强度、平面应变断裂韧度 K_{Ic} 高于不加钛的 ZLD108 铝合金。当含钛量为 0.105% 和 0.130% 时, ZLD108 铝合金具有较高的抗拉强度和屈服强度,超过 0.20% 时,组织中会出现较大的针状 $W(AlCuMgSi)$ 复合相,使合金的强度和塑性降低。细晶铝锭熔炼的 ZLD108 铝合金中均匀分布在 $\alpha(Al)$ 枝晶间的细小共晶体、以骨骼状或汉字状分布在晶界或枝晶间的含 Fe 或 Mn 的复合相,对合金的高温和耐磨性能有益^[20~22]。在室温干磨损条件下细晶铝锭熔炼的 ZLD108 铝合金表面磨损较均匀,磨损量略大于不加钛的 ZLD108 铝合金。电解加钛也提高了 ZLD108 铝合金在室温润滑条件下的抗磨损能力。这主要是因为,电解加钛显著提高了 ZLD108 铝合金的硬度,弥散均匀分布的第二相分散了合金基体承受的剪切应力,因而电解加钛后合金的抗磨损能力增强^[23]。

细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金,由于其独特的加钛方式,生产成本低廉。铸态组织晶粒细小均匀,低倍组织晶粒度级别小于 2 级,低倍组织满足 YS/T 67 的要求。表面性能及力学性能与添加 Al-5Ti-1B 中间合金、Al-5Ti 中间合金细化的 6063 铝合金接近,完全满足 GB/T 5237 的要求。细晶铝锭、Al-10RE 中间合金联合细化,细晶铝锭、Al-10RE 及 Al-5B 中间合金联合细化熔炼的 6063 铝合金抗拉强度与添加 Al-5Ti-1B 熔炼的 6063 铝合金相当,而延伸率提高 20%,并可获得更优异的表面性能。细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金,可根据其力学性能、表面性能、挤压性能、时效特性,及用户的产品使用要求,选择不同的细化方法。不管单独由细晶铝锭熔炼 6063 铝合金,还是由细晶铝锭 + Al-RE、细晶铝锭 + Al-RE + Al-B 联合细化熔炼 6063 铝合金,均具有良好的时效特性,既能短时间达到较高硬度,又可在较长时间维持峰值硬度,不发生过时效^[24,25]。

通过研究发现:采用细晶铝锭、Al-5Ti-1B 丝中间合金、Al-5Ti 中间合金细化 3003 铝合金,均随钛含量增加,晶粒逐渐变小。钛含量为 0.015% 时, Al-5Ti 中间合金细化能力最弱, Al-5Ti-1B 丝中间合金细化能力最强;细晶铝锭 + Al-10RE、细晶铝锭 + Al-10RE + Al-5B 细化能力略强于细晶铝锭。

1.6 结 论

(1) 电解法生产的细晶铝锭,由于其独特的加钛方式,具有晶粒细化能力强、耐高温性强、长效性好、熔炼合金时钛的回收率高等优点。细晶铝锭与铝钛中间合金相比,具有更好的晶粒细化作用。随着细晶铝锭含钛量的增加,合金的晶粒尺寸下降,但下降的速度逐渐趋缓,当细晶铝锭含钛量为 0.2% 时,晶粒平均直径为 122 μm 。细晶铝锭与 B、RE 元素联合细化,可获得更好的晶粒细化效果和抗衰退能力。

(2) 在电解法生产细晶铝锭的过程中,钛以原子的形式存在于阴极铝液中,由于钛含量低,而且铝液受电解电流产生的磁场和阳极气体沸腾的作用处在不停的运动之中,钛元素分布均匀。在电解槽 920~970 $^{\circ}C$ 的工作温度下,电解槽里电解质和阴极铝液中存

在的少量的碳原子,有可能与电解过程产生的部分钛原子形成 TiC,使阴极铝液中含有一定数量的 TiC 粒子,凝固后形成的细晶铝锭中 TiAl₃、TiC 相细小、均匀,晶粒细化能力强。

(3)细晶铝锭熔炼 A356、ZLD108、6063、3003 等铝合金的生产工艺简单,生产成本低廉,具有良好的综合性能。

参 考 文 献

- 1 王明星,刘智勇,宋天福,等. 电解生产低钛铝合金工业试验及产品钛分布的均匀性分析. 轻金属,2003,(4):41~44
- 2 陈娜,刘忠侠,宋天福,等. 低钛铝基合金锭的电解法生产. 铝加工,2003,(2):7~9
- 3 宋天福,刘忠侠,王明星,等. 电解法生产低钛铝合金的可行性研究. 郑州大学学报(理学版),2004,36(1):37~40
- 4 王明星,宋天福,刘智勇,等. 硼对电解低钛铝基合金微观组织的影响. 铸造,2004,53(6):423~427
- 5 王三军. 硼对电解加钛晶粒细化的影响及在铝硅合金制备中的应用. 郑州大学硕士论文,2005:15~41
- 6 范广新,王明星,刘志勇,等. 加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其衰退行为的影响. 中国有色金属学报,2004,14(9):1 557~1 563
- 7 Liu Zhiyong, Wang Mingxing, Weng Yonggang, *et al.* Grain refinement effects of Al-based alloys with low titanium content produced by electrolysis. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2002, 12(6): 1 121~1 126
- 8 Liu Zhiyong, Wang Mingxing, Weng Yonggang, *et al.* Crystal nucleation and growth of Al-based alloys produced by electrolysis. Journal of Materials Science and Technology, 2003, 19(5): 427~430
- 9 Liu Zhiyong, Wang Mingxing, Weng Yonggang, *et al.* Effect of silicon on grain refinement of aluminum produced by electrolysis. Materials Transactions, 2003, 44(10): 2 157~2 162
- 10 王明星,刘智勇,刘忠侠,等. 电解掺钛对纯铝晶粒细化作用效果的分析. 轻金属,2003,(12):43~47
- 11 詹成伟,谢敬佩,王文焱,等. 电解低钛铝合金的相组成和细化机理的研究. 热加工工艺,2003,(6):14~16
- 12 李继文. 电解低钛 A356 合金工艺优化及应用研究. 郑州大学博士论文, 2005:24~63
- 13 李继文,谢敬佩,刘忠侠,等. 国内外著名汽车轮毂内在质量分析研究. 汽车工艺与材料,2004,(7):76~80
- 14 李继文,谢敬佩,刘忠侠,等. 电解低钛 A356 合金在铸造铝轮毂上的应用. 中国铸造装备与技术,2004,(5):34~37

- 15 刘忠侠,宋天福,陈娜,等. 原位钛合金化 A356 合金的组织与性能研究. 铸造, 2004,53(10):779~783
- 16 郑州大学. 一种用细晶铝锭制造的轮毂用铝合金及其制造方法. 中国: 200510017581.0,2005
- 17 仲志国,左秀荣,孙海斌,等. 细化及变质方法对 A356 铝合金微观组织的影响. 铸造技术,2006,27(1):49~51
- 18 戴洪尚,刘志勇,王明星,等. 固溶处理对电解制备的 A356 合金硅颗粒的影响. 中国有色金属学报,2004,14(7):1 201~1 205
- 19 戴洪尚. 硅相形貌对电解低钛铝合金制备 A356 合金力学性能的影响. 郑州大学硕士论文,2005:32~57
- 20 王杰芳,谢敬佩,翁永刚,等. 电解低钛 ZL108 合金的组织及性能研究. 热加工工艺,2004,(8):24~25
- 21 王杰芳,谢敬佩,翁永刚,等. 电解低钛 ZL108 合金中钛含量对铁相形态及性能的影响. 铸造技术,2004,25(9):681~685
- 22 闫淑卿,翁永刚,王杰芳,等. 活塞合金 ZL108 平面应变断裂韧度的研究. 汽车工艺与材料,2004,(7):33~36
- 23 闫淑卿. 电解加钛 ZL108 合金力学性能研究. 郑州大学硕士论文,2005:45~52
- 24 左秀荣,仲志国,李立祥,等. 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金组织与性能研究. 特种铸造及有色合金,2005,25(10):587~589
- 25 左秀荣,郭金清,仲志国,等. 细晶铝锭熔炼的 6063 铝合金铸态组织与性能研究. 铸造,2006,55(2):173~178

第2章 细晶铝锭电解过程的电化学行为及电解质性质

2.1 熔盐电解法制取铝合金的国内外研究

2.1.1 电解法生产铝合金的国内外研究现状

目前铝合金中多采用添加中间合金的方式进行合金元素的添加。中间合金多采用对掺法制备,即首先制得纯铝和纯金属,然后在高温下混合。这种方法制备的中间合金工艺复杂,成本高,合金元素回收率低,合金元素容易产生偏析。

按照工业铝电解生产的方式,采用 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系作为支持电解质,加入 SiO_2 , 可电解得到 Al-30% Si 合金。熔盐电解法制备铝硅母合金的机理为:Al 还原了 SiO_2 中的 Si, Si 与 Al 同时在阴极析出形成铝硅合金^[1]。以钨丝为工作电极,在冰晶石基电解质熔盐中添加 SiO_2 , Si 在阴极的沉积机理为包含前置均相化学反应的四电子可逆传递过程^[2]。

传统的铝锂合金的熔炼采用高纯锂与铝液及其他合金熔配而成,此种方法锂的回收率低,工艺复杂。粉末冶金法制备铝锂合金是将合金熔体通过高速气流雾化,然后快速冷却,除气,热压成坯料,供轧制、挤压和锻造用。由于冷却速度较快,细化了晶粒和第二相质点,减少了偏析,改善了合金性能。缺点为成本高,铸锭较小,且粉末有爆炸危险。采用电解法制备铝锂母合金,然后配置所需成分铝锂合金,这是一种正在开发的冶炼工艺,是在 $\text{LiCl} + \text{KCl}$ 电解液中电解制取铝锂合金,该法的优点为:工艺流程简单,锂回收率高,锂在合金中的分配均匀^[3]。邱竹贤^[4]采用熔盐电解法制取铝锂母合金,以 $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 为电解质,铝为阴极,在 450 °C 下采用熔盐电解法直接制取铝锂母合金,获得含锂量为 20.66% 的 Al-Li 合金。但熔盐电解法制取铝锂合金中,钾含量仍然比较高,需要进一步深入研究从而降低产品中的钾含量。

铬加入到铝合金中,可中和合金中杂质铁的有害作用,增加铝合金的抗腐蚀性、蠕变

强度和再结晶温度。在铝合金中铬的含量一般在 0.2% 左右,最高可达 0.5%。在 $2.7\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgF}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 熔盐中,熔盐电解法制取铝铬合金是可行的。在 970 °C 下,合金中铬含量随熔体中氧化铬含量和电解时间的增加而增加。熔体中加氧化铬 0.5% ~ 1.0% 时,合金中铬含量可达 1.2% ~ 2.6%^[5]。

张明杰^[6]研究了熔盐电解法生产铝钪合金的工艺条件,结果发现:随着电流密度的增加,合金中钪的质量分数逐渐增加,最高可达 1.5%;随着分子比增高,Sc 的质量分数却有所下降;当通过的电流一定时,随着电解过程的延长,槽电压和反电动势逐渐升高。

在铝电解槽中添加 TiO_2 、 B_2O_3 、稀土化合物生产 2.2% ~ 2.7% Ti、0.23% ~ 0.45% B、0.95% ~ 1.1% RE 的中间合金,在理论和实际上都是可行的,而且由于稀土的加入,可以降低槽电压,对电解节能有利^[7]。

铝铈合金的生产方法有对掺法。由于铈的活性高,对掺法生产过程中铈的烧损较为严重。熔盐电解法生产铝铈合金技术成熟、工艺简单、成本低,抚顺、太原等地厂家曾先后进行过工业性试验及生产,是一种可行的生产方法^[8]。

Dy、Al、Ga 等金属可以用来提高第三代稀土永磁 NdFeB 的矫顽力。以 Al 为液体阴极电解 $\text{DyCl}_3 - \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ 熔盐可制备铝镝合金,合金可用做 NdFeB 磁体的复合添加剂。最佳工艺条件为:电解质组成: $\text{DyCl}_3 : (\text{NaCl} : \text{KCl} = 1 : 1) = 30 : 70$,电解温度为 750 °C,阴极电流密度为 1.0 A/cm^2 ,合金含 Dy 量为 15% ~ 20%,最高可达 40%^[9]。

在改进型的氟盐体系熔体中,采用液态阴极法电解钇族稀土氧化物制备铝钇合金,电解质由 YF_3 、LiF、 BaF_2 和某添加剂组成。在改进电解质组成的同时,严格控制工艺操作条件,电流 600 A,电解温度 $960 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$,电流密度 $6 \sim 7 \text{ A/cm}^2$ 。获得了稀土收率大于 95%,电流效率大于 75% 的结果^[10]。

铝钼合金是一种可替代铝钪中间合金的优良细化剂。在铝合金中添加极微量的钼(大约千分之几),就可以起到明显细化晶粒的效果。铝钼合金的成本远远低于铝钪合金,用铝钼合金替代铝钪合金直接用到工业中,可大幅度降低合金成本。目前采用对掺法制备铝钼合金用于实验研究,付静^[11]等采用熔盐电解法制备铝钼合金,实验所用的是铝电解工艺要求的电解质,成分为 $2.4\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$, Er_2O_3 加入量限制在 10% 以下。电解生产铝钼合金的最佳阴极电流密度应为铝电解生产中的最大阴极电流密度($0.7 \sim 0.8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。在铝电解工艺条件下制取的 Al - Er 合金具有较好的均匀性。在研究电解时间范围内(1 ~ 3 h),最佳电解时间为 1 h。

2.1.2 电解法生产细晶铝锭问题的提出

工业纯铝的电解生产一般是在 940 ~ 960 °C 下,采用冰晶石(Na_3AlF_6)为溶剂和多种添加剂(AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等)的电解质体系,通过熔解并电解 Al_2O_3 粉实现的。其中冰晶石作为主要的电解质成分,而 AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等添加剂主要用于改善电解质的物理化学性质,如:降低电解质温度,减小电解质黏度、表面张力和加强碳渣分离。如果能够利用纯铝的电解设备,在基本上不增加设备投入的前提下,采用纯铝的电解工艺和参数,通过向铝电解槽中添加 TiO_2 粉或含钛的铝矿粉,维持电解过程的正常进行,且在不影响主要