

工业纯铝熔体稀土合金化对 Fe 杂质的影响与机制分析

窦志昂¹, 楼岳², 吴剑², 胡传彬², 李永春², 杜军¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640;

2. 广西广投高纯铝科技有限公司, 广西贺州 542899)

摘要: 铝提纯过程中高效去除Fe杂质存在困难, 影响高纯度铝的进一步提纯。本试验研究了稀土元素La、Ce、Y和Yb添加对工业纯铝熔体中Fe杂质的影响, 并综合分析其影响因素和机制。结果表明, 稀土合金化可促进纯铝中杂质Fe的沉降以降低其含量, 其中, Y和Yb效果更优, 使Fe杂质最高降低接近40%。稀土可与Fe反应生成Al-Fe-RE化合物, 结合RE/Fe原子比结果, 利用第一性原理构建Al-Fe-RE化合物的稳定结构, 分别为 $Al_{16}Fe_2La_2$ 、 $Al_{17}FeCe_2$ 、 $Al_{17}FeY_2$ 和 $Al_{16}Fe_2Yb_2$, 其密度大于铝熔体会沉淀在熔体的底部, 有利于Fe杂质的去除。 $Al_{17}FeY_2$ 和 $Al_{16}Fe_2Yb_2$ 化合物的形成能更负, 更易稳定生成, 对Fe杂质的去除效果更佳。

关键词: Fe杂质; 稀土元素; 纯铝熔体; Al-Fe-RE化合物; 第一性原理

高纯铝 (Al%>99.99%) 具有优异的导电性和弱磁性, 是半导体等先进制造领域重要的原材料^[1-2]。偏析法是制备高纯铝的主要方法, 基本原理是在凝固过程中将偏析系数 $k<1$ 的元素逐渐排除以实现提纯, k 值越小, 越易去除, 基于偏析的分步结晶法是生产高纯铝的重要手段^[3]。其中Fe是制约高纯铝提纯的主要杂质^[4]。

稀土类元素在铝中的偏析系数极低, 一般小于0.003, 是极易通过偏析法去除的元素。研究发现, 将稀土对富Fe的铝熔体进行稀土合金化处理, 利用稀土与Fe反应生成金属间化合物与铝熔体之间的密度差异, 可降低Fe杂质含量^[5-7]。稀土La和Ce的加入可以与铝合金中含Fe相反应生成稀土相起到去除Fe杂质的作用^[8-10]。Y元素的添加可以使铝合金中的 β -Fe转变成 α -Fe, 形成Al-FeY合金相, 促进Fe杂质的去除^[11-12]。Zou等发现ADC12铝中Yb元素的加入会导致 α -Al和富铁相的细化, 并可与Fe相反应形成Al-Fe-Yb相来去除Fe杂质^[13]。

A00电解原铝是应用最广的纯铝原料, 其Fe杂质含量一般在0.1%左右。本文以A00纯铝为原料, 选择La、Ce、Y和Yb四种稀土对其进行处理, 对比分析Fe杂质去除效果, 并分析其机制, 以期对稀土合金化与偏析协同制备5N高纯铝提供借鉴和参考。

1 试样制备与方法

试验原料是纯度为99.8% (质量分数, 下同) 的工业纯铝, 其中Fe杂质含量为0.1%; 稀土以Al-10RE中间合金的方式添加, 添加量分别为0.2%和0.5%。在井式电阻炉中熔炼, 将纯铝放入高纯石墨坩埚中加热, 温度设定为760 °C, 待铝熔体完全熔化后加入Al-RE合金, 随后利用梯度降低和保温处理, 分别在720 °C和680 °C下保温30 min, 然后浇注得到圆柱状铸锭 ($\Phi 30$ mm \times 90 mm)。

利用线切割对样品不同高度处取样, 以样品底部记为高度0.1 cm (检测前底端车掉0.1 cm), 距离底部1 cm、3 cm和5 cm处分别记为高度1 cm、高度3 cm和高度5 cm, 使用直读光谱仪分析化学成分。制备金相试样, 并用Keller试剂进行酸蚀, 使用Merlin型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征试验试样的微观结构特征及元素组成

作者简介:

窦志昂 (1999-), 男, 硕士, 主要研究方向为轻合金设计与强韧化。E-mail: 2326554641@qq.com

通信作者:

杜军, 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 13005146669, E-mail: tandujun@sina.com

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2025)

11-1518-06

基金项目:

广西重大科技专项 (AA23023025)。

收稿日期:

2025-05-29 收到初稿,

2025-06-18 收到修订稿。

分析。

2 试验结果与分析

2.1 Fe 杂质含量变化

图1为工业纯铝熔体经稀土合金化后不同高度处Fe杂质的成分。对工业纯铝熔体经稀土合金化后，不同高度处Fe杂质的含量有较为明显的变化，Fe含量从低

到高呈梯度分布。与原料和未处理工业纯铝中的Fe杂质成分相比，稀土元素的添加促进了Fe杂质沉积在底部，在高度1~5 cm处Fe杂质含量较低，加入量越大，降低效果越显著，其中Y和Yb促进Fe杂质沉降的效果相对更好。0.5% Y和0.5% Yb在高度5 cm处使得Fe杂质含量降低最多，0.5% Y添加后高度5 cm处Fe含量为 606×10^{-6} ，0.5% Yb添加后高度5 cm处Fe含量为 615×10^{-6} 。

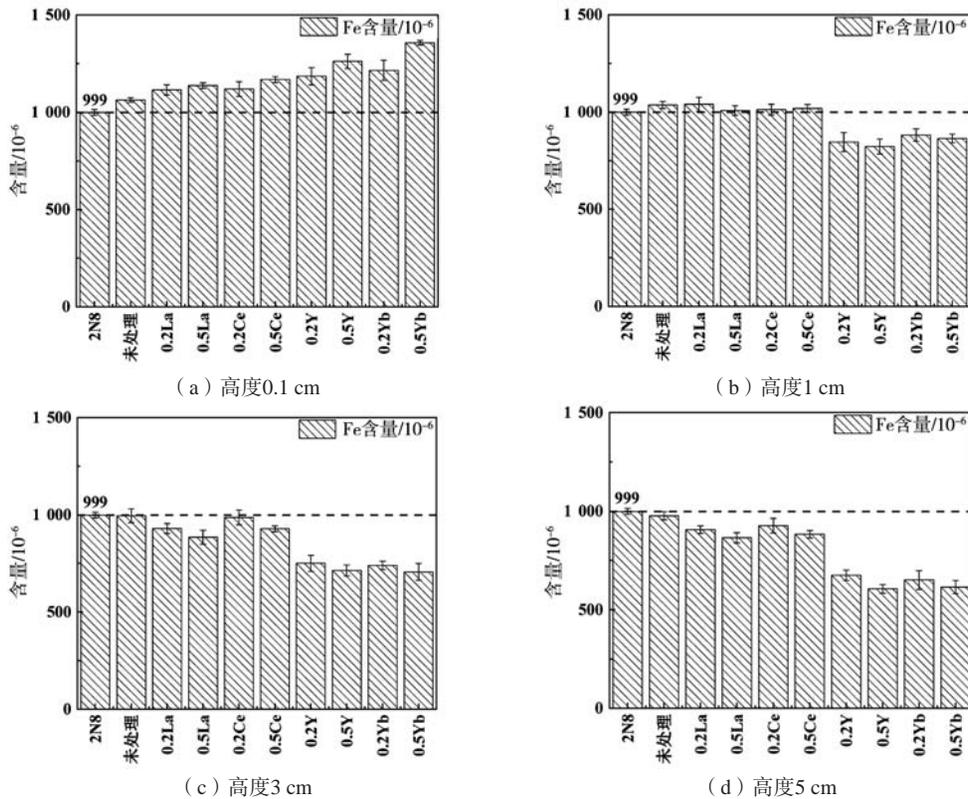


图1 工业纯铝熔体经稀土合金化后不同高度处Fe杂质的成分

Fig. 1 The composition of Fe impurities at different heights in industrial pure aluminum melt after rare earth pretreatment

本文以工业纯铝稀土合金化处理后Fe杂质含量之差与工业纯铝中Fe杂质含量之比定义为Fe杂质的去除率。图2为工业纯铝熔体经稀土合金化后不同高度处Fe杂质的去除率。可以看出，La、Ce、Y和Yb的添加在高度0.1 cm处Fe杂质元素的含量均会增加。其中0.5% Yb的添加使得高度0.1 cm处Fe杂质增加最多，Fe杂质增加36%；其次是0.5% Y的添加使得高度0.1 cm处Fe杂质增加26%。四种稀土元素的添加在高度5 cm处Fe杂质元素的含量均会降低，Y和Yb的效果明显优于La和Ce，其中0.5% Y的添加使得高度5 cm处Fe元素降低39%，0.5% Yb的添加使得高度5 cm处Fe元素降低38%。

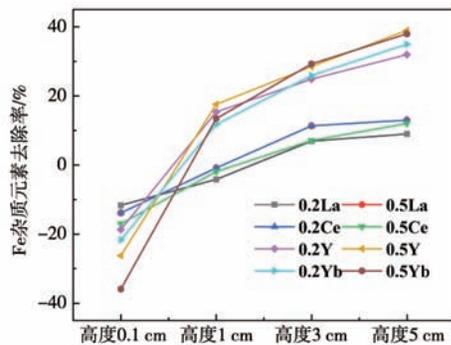


图2 工业纯铝熔体经稀土合金化后不同高度处Fe杂质的去除率
Fig. 2 The removal ratio of Fe impurities at different heights in industrial pure aluminum melt after rare earth pretreatment

2.2 Fe 杂质相的 SEM 观测与分析

对稀土合金化前后的工业纯铝进行SEM组织观测

与合金相能谱分析。图3是未处理工业纯铝的SEM组织和合金相的能谱分析结果，未处理工业纯铝中晶界分

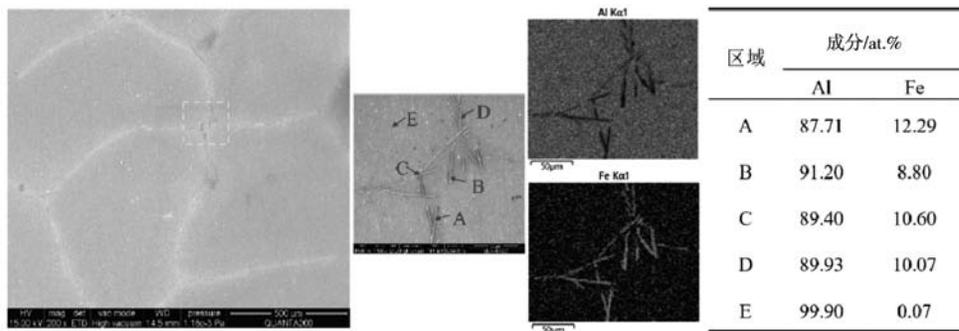


图3 未处理工业纯铝的SEM组织和合金相的能谱分析结果

Fig. 3 SEM microstructure and EDS analysis results of alloy phases in untreated industrial pure aluminum

布较多的合金相，主要呈现为针状。基于SEM能谱面扫成分分布，Fe主要在晶界处富集，其他区域分布基本均匀。经稀土合金化后，四种稀土均可生成富Fe和稀土的合金相，本文仅给出经La和Y合金化后工业纯铝的组织 and 合金相能谱，分别如图4和图5所示。

图4是0.5% La处理工业纯铝底部的SEM组织和合金相的能谱分析结果，存在较多弥散分布的析出相，主要呈现出鱼骨状。基于SEM能谱面扫成分分布，Fe和La主要在晶界处富集，并且在晶界处Fe和La元素分

布的区域重合。通过A、B、C和D区域的EDS结果同样表明晶界处的鱼骨状析出相由Al-La和Al-Fe-La相组成。其中，Al-Fe-La相中La/Fe原子比约为1：1。同样地，经Y处理后工业纯铝底部晶界附近有较多弥散分布的析出相，主要呈现出针状，如图5所示。基于SEM能谱面扫成分分布，Fe和Y在晶界处分布较多，并且在晶界处Fe和Y元素分布的区域重合。通过A、B、C和D区域的EDS结果同样表明晶界处的针状析出相由Al-Fe-Y相组成。其中，Al-Fe-Y相中Y/Fe原子比约为2：1。

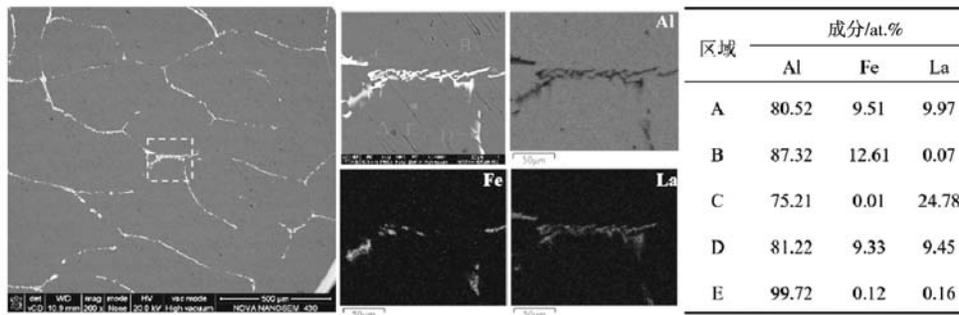


图4 0.5% La处理工业纯铝的SEM组织和合金相的能谱分析结果

Fig. 4 SEM microstructure and EDS analysis results of alloy phases in 0.5% La-treated industrial pure aluminum

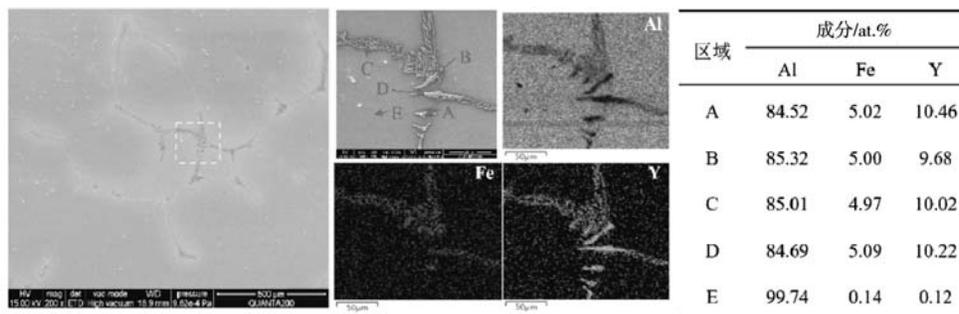


图5 0.5% Y处理工业纯铝的SEM组织和合金相的能谱分析结果

Fig. 5 SEM microstructure and EDS analysis results of alloy phases in 0.5% Y-treated industrial pure aluminum

3 分析与讨论

从稀土合金化后的工业纯铝Fe杂质含量变化可知,稀土元素La、Ce、Y和Yb加入纯铝熔体后均促进Fe杂质沉积在熔体底部。同时,稀土加入Al-Fe相后变为含稀土的三元合金相在样品底部富集,其中Y和Yb促进Fe杂质的去除效果更优。对每种合金SEM组织中的Al-Fe-RE相进行EDS分析,检测数量不少于50组,并对RE/Fe原子比进行统计分析。图6为RE/Fe原子比统计分析结果。

由图6所示的RE/Fe原子比统计结果,发现Al-Fe-La和Al-Fe-Yb相中的La/Fe和Yb/Fe原子比均约为1:1,而Al-Fe-Ce和Al-Fe-Y相中Ce/Fe和Y/Fe原子比约为2:1,

且四种Al-Fe-RE相中RE原子百分比含量均约为10%。但是,当前关于Al-Fe-RE三元体系的相结构及其基本性质的研究仍缺乏系统性,PDF卡片缺失。本文通过第一性原理计算方法,基于形成能越低,晶体结构越稳定的原则确定Al-Fe-RE三元相的晶体结构。计算采用VASP软件包进行,平面波截断能为400 eV,K点网格采用 $5 \times 5 \times 4$ 。当能量收敛到 1×10^{-6} eV以及每个原子受到的力小于0.01 eV时结构完全弛豫。基于Structures of Alloy Generation And Recognition (SAGAR)对纯Al进行扩胞^[14-15],参照Fe/RE原子比分析结果,并使用原子替换方式构建Al-Fe-RE的稳定晶体结构。

计算获得含La、Ce、Y和Yb的Al-Fe-RE合金相分

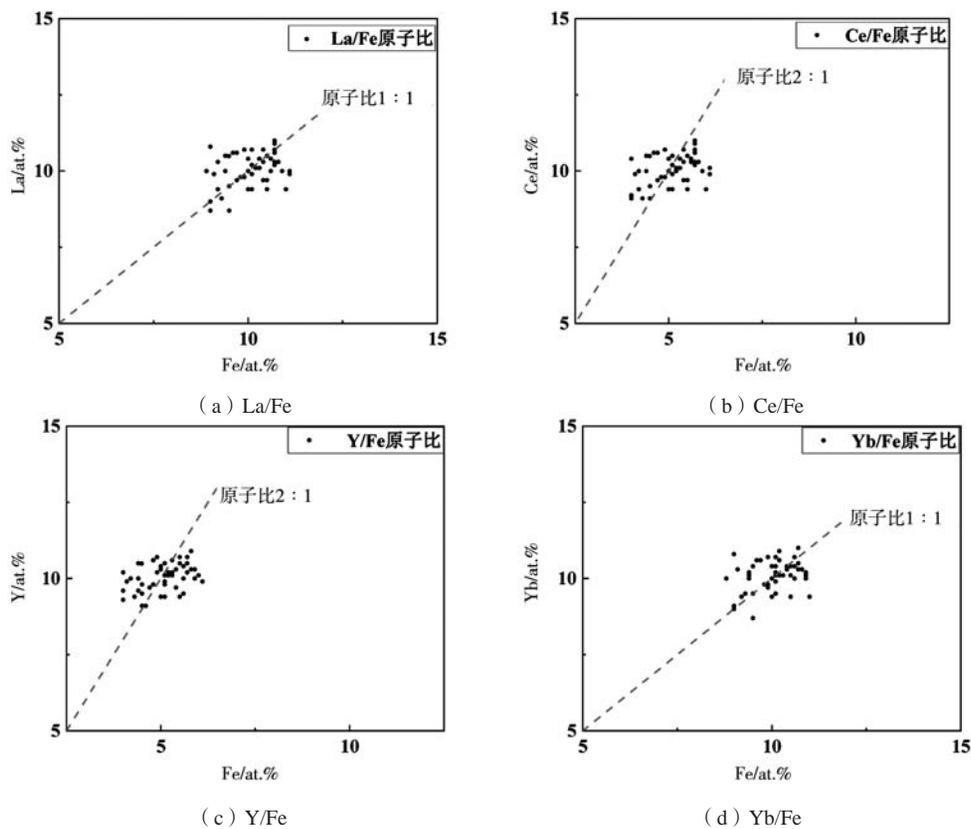
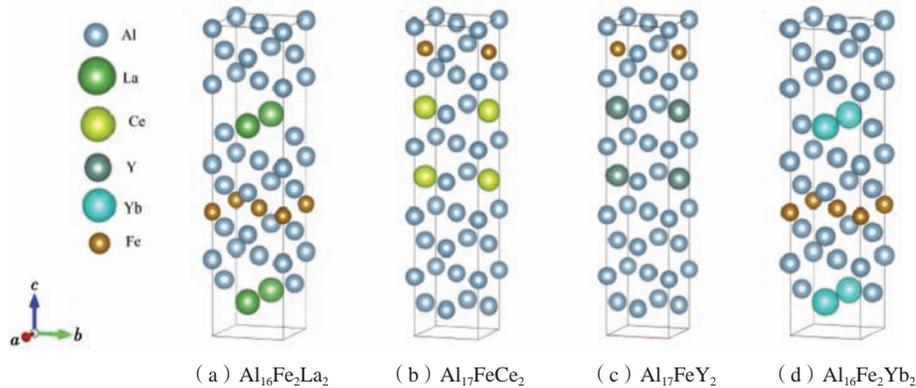


图6 RE/Fe原子比统计分析结果

Fig. 6 Statistical analysis results of RE/Fe atomic ratio

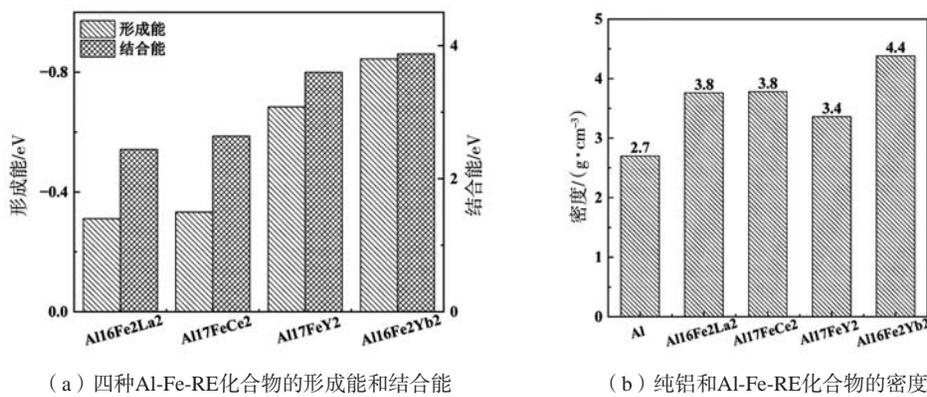
别为 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ 、 $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ 、 $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ 三元相,其晶体结构如图7所示,每个晶胞中共有20个原子,含有2个RE原子,其余是Al和Fe原子。进一步计算了四种Al-Fe-RE相的形成能、结合能和密度,结果如图8所示。四种Al-Fe-RE相的形成能均为负值,均可稳定生成。与 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ 和 $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ 相相比, $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ 相具有更好的结构稳定性。 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ 、

$\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ 、 $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ 三元相的密度分别为 3.76 g/cm^3 、 3.78 g/cm^3 、 3.36 g/cm^3 和 4.38 g/cm^3 ,而铝熔体的密度为 2.7 g/cm^3 ,Al-Fe-RE相的密度大于铝熔体,因此稀土元素的加入可与铝熔体中的Fe杂质生成Al-Fe-RE三元相沉淀在熔体的底部,从而有利于Fe杂质的去除。



(a) $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ (b) $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ (c) $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ (d) $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$

图7 Al-Fe-RE相的晶体结构模型
Fig. 7 Crystal structure modeling of Al-Fe-RE phase



(a) 四种Al-Fe-RE化合物的形成能和结合能

(b) 纯铝和Al-Fe-RE化合物的密度

图8 Al-Fe-RE化合物的形成能、结合能和密度

Fig. 8 The formation energy, cohesive energy, and density of Al-Fe-RE compounds

4 结论

(1) La、Ce、Y和Yb稀土合金化可促进工业纯铝中杂质Fe的沉降以降低其含量，加入量越大，降低效果越显著，其中Y和Yb促进Fe杂质沉降的效果相对更好，Fe杂质最高降低接近40%。

(2) 稀土La、Ce、Y和Yb可与Fe反应生成Al-Fe-RE化合物，其中La/Fe和Yb/Fe原子比约为1:1，而Ce/

Fe和Y/Fe原子比为2:1，Al-Fe-RE化合物密度大于铝熔体。

(3) 利用第一性原理构建Al-Fe-RE化合物的稳定结构，分别为 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ 、 $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ 、 $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ 。与 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$ 和 $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$ 相比， $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ 和 $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ 化合物的形成能更负，更易稳定生成。

参考文献:

- [1] CURTOLO D C, XIONG N, FRIEDRICH S, et al. High and ultra-high-purity aluminum, a review on technical production methodologies [J]. Metals, 2021, 11 (9): 1407–1407.
- [2] HASHIMOTO E, UEDA Y, KINO T. Purification of ultra-high purity aluminum [J]. Le Journal De Physique IV, 1995, 5 (C7): 153–157.
- [3] CURTOLO D C, RODRIGUEZ-ROJAS M J, FRIEDRICH S, et al. Alternative fractional crystallization-based methods to produce high-purity aluminum [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12 (1): 796–806.
- [4] DRAPALA J, KUCHAR L, KURSA M. Preparation of high purity metals by crystallization methods [J]. Le Journal De Physique IV, 1995, 05 (C7): 143–148.
- [5] 王家伟. 含硼复合除铁剂对再生A356合金中富Fe相的影响 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2023.
- [6] 高建卫. 硼化物对铝熔体中杂质铁的净化作用及机理 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.

- [7] 苗赛男, 郑长清, 周亚伟, 等. 再生铝合金中富Fe相形貌的改善 [J]. 铸造, 2024, 73 (12) : 1699–1703.
- [8] ZHU J, DING D, ZHANG W, et al. Effect of La addition on the microstructure and properties of Al-Fe-Mn alloys for lithium battery current collectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50 (3) : 1032–1043.
- [9] 杨怀德. 再生铝硅合金中富铁相变质降除方法研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [10] 叶珍, 苗赛男, 郑长清, 等. 稀土复合微合金化对A356.2铝合金组织与性能的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (3) : 356–360.
- [11] DING W, ZHAO X, CHEN T, et al. Effect of rare earth Y and Al-Ti-B master alloy on the microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154685.
- [12] 娄鑫宇, 孟令刚, 史淑艳, 等. Y对C611铝合金凝固组织及性能的影响 [J]. 铸造, 2024, 73 (9) : 1225–1232.
- [13] ZOU Y, YAN H, YU B, et al. Effect of rare earth Yb on microstructure and corrosion resistance of ADC12 aluminum alloy [J]. *Intermetallics*, 2019, 110: 106487.
- [14] HE C C, LIAO J H, QIU S B, et al. Biased screening for multi-component materials with structures of alloy generation and recognition (SAGAR) [J]. *Computational Materials Science*, 2021, 193: 110386.
- [15] HE C C, QIU S B, Yu J S, et al. Atom classification model for total energy evaluation of two-dimensional multicomponent materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124 (22) : 4506–4511.

The Influence and Mechanism Analysis of Rare Earth Pretreatment on Fe Impurities in Pure Aluminum Melt

DOU Zhi-ang¹, LOU Yue², WU Jian², HU Chuan-bin², LI Yong-chun², DU Jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. Guangxi Guangtong High-Purity Aluminum Technology Co., Ltd., Hezhou 542899, Guangxi, China)

Abstract:

The effective removal of Fe impurities during aluminum purification remains significant challenges, as it adversely affecting the further refinement of high-purity aluminum. This study systematically investigated the effects of rare earth elements (La, Ce, Y, and Yb) addition on Fe impurities in industrial pure aluminum melt, while comprehensively analyzing the influencing factors and underlying mechanisms. The results demonstrated that rare earth alloying promotes the sedimentation of Fe impurities in pure aluminum, thereby reducing their content. Notably, Y and Yb exhibited superior performance, achieving a maximum reduction in Fe impurities of nearly 40%. The rare earth elements reacted with Fe to form Al-Fe-RE intermetallic compounds. Based on the RE/Fe atomic ratio results, first-principles calculations were employed to determine the stable structures of these compounds, identified as $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{La}_2$, $\text{Al}_{17}\text{FeCe}_2$, $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$, and $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$. Owing to their higher density than the aluminum melt, these compounds precipitate at the bottom of the melt, effectively facilitating the removal of Fe impurities. Among these compounds, $\text{Al}_{17}\text{FeY}_2$ and $\text{Al}_{16}\text{Fe}_2\text{Yb}_2$ exhibited more negative formation energies, indicating greater thermodynamic stability and easier formation, which contributed to their enhanced efficiency in Fe impurity removal.

Key words:

Fe impurities; rare earth elements; pure aluminum melt; Al-Fe-RE intermetallic compounds; first-principles