铸造铝合金中典型夹杂物微观特征和成分研究

钱伟涛,宗福春,葛素静,王 吉,孙芳芳,韩广普

(河北新立中有色金属集团有限公司,河北省轻金属合金材料技术创新中心,河北省轻金属合金材料 产业技术研究院,河北保定071100)

> **摘要:** 铝合金中的夹杂物是影响铸件质量的关键因素之一。采用IA500 T4铝渣检测仪进行压 滤法实验,借助蔡司Axio Imager M2m金相显微镜和EVO18蔡司扫描电镜对铝合金中的氧化 物、碳化物、氯化物、硼化物、碳化物、钛化物等夹杂物的灰度、形貌和成分进行了分析, 并对其形成机制进行了讨论,对铝合金中夹杂物的准确定性定量有着重要的指导意义。 关键词: 铝合金;夹杂物;灰度;形貌;成分

铝合金熔体中的夹杂物通常以块状、针状、片状及丝状等形态存在,其会严重 破坏铝基体的连续性。由于大多数夹杂物与铝基体在弹性模量、膨胀系数上存在较 大差别,所以在变形过程中,夹杂物周围会产生严重的应力集中,并成为显微裂纹 的发源地,尤其是对于尺寸10 µm以上的夹杂物,其危害作用更为显著^[1-3]。另外, 铝合金熔体中的夹杂物还会导致氢含量的增加,进而在铸件中形成气孔、白点等缺 陷,产生氢脆现象^[4]。铝合金中的夹杂物主要有氧化物、氮化物、氯化物、氟化物、 硼化物、碳化物、钛化物等,少量夹杂物的存在就会对合金的力学性能产生显著影 响^[5]。因此,对于铝合金熔体中夹杂物的准确识别及其含量的检测评价成为众多铝合 金制造企业关注的重点。

目前关于铝合金熔体中夹杂物常见的检测手段主要有断口检查法、金相分析 法、溴-甲醇法、电敏感区法(LIMCA法)、超声波法、洛伦兹力检测法、压力过滤 法等[4-6,9-10]。断口检查法在实际生产中应用较为广泛,该方法通过将铝合金液浇注 到K型模具中,人为制造断口,观察断口处夹杂数量,测得几个截面夹杂物的总数并 除以截面数量得到K值,建立K值和熔体洁净度的对应关系,从而用K值直接评价熔 体质量。该方法操作简单,可实现在线检测,但结果较为分散,准确性不高。金相 分析法是利用金相显微镜直接观察试样中夹杂物的大小、数量及分布,但试样制备 需要时间长,不适合炉前快速检测。由于铝合金熔体中夹杂物分布不均,取样是否 具有代表性对熔体洁净度评价有很大影响。另外,该方法对技术人员的经验具有很 强的依赖性。溴-甲醇法是基于铝合金熔体中Si和氧化铝不溶解于甲醇的原理,将试 样溶于溴-甲醇溶液获取夹杂物,通过对残渣过滤、洗涤、烘干、去Si后,可得到氧 化夹杂的含量。该方法检测条件简单,但过程繁琐,同时配置的溴-甲醇溶液具有毒 性^[2,4]。加拿大Bomen公司开发出了一种直接用于测量铝合金熔体夹杂物含量的电敏 感区法(LIMC法)。其原理为在电敏感区两个浸于金属液中的电极间通恒定电流, 两个电极被绝缘试样管分开,管壁开有一个小孔,允许铝液出入,当悬浮的非金属 夹杂物通过电敏感区时小孔内的电阻发生变化,通过电信号处理和计算得出夹杂物 尺寸、密度和电导性能等参数,从而对熔体品质进行评价。LIMC法只能检测一定范 围尺寸的夹杂物,当小孔直径为300 μm时,能检测到的夹杂物最小尺寸约为20 μm。 该方法会造成20%~60%的夹杂物,因为孔径堵塞而无法被检测到^[4]。超声波检测法 是直接将探头放入待测铝合金熔体中检测夹杂物的一种方法。当熔体中有夹杂物存 在时,超声波遇到不同阻抗的介质,便有声能被反射,导致超声波能量衰减。通过

作者简介: 钱 伟 涛(1986-), 男, 工程师,硕士,主要研 究方向为铝及铝合金材 料设计及制备。E-mail: 18810471953@163.com 通讯作者: 王吉,男,助理工程师,硕 士。E-mail: 2280759045@ qq.com

中图分类号:TG146.21 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2023) 02-0153-07

收稿日期: 2022-06-10 收到初稿, 2022-08-03 收到修订稿。 对比释放和接收的超声波振幅损失量,便可判定夹杂 物的大小和数量^[4,11]。超声波检测是连续在线检测,不 破坏材料,取样速度快,样本容量大,但超声波发射 功率限制了小尺寸夹杂物检测的灵敏度。Makarov等人 通过两个电极在熔体中施加电流,产生作用于熔体的 洛伦兹力,使非金属夹杂物相对朝着洛伦兹力相反的 方向移动。通过适当布置电极,添加一个向下的洛伦 兹力,进而使夹杂物上浮,通过目视法评定夹杂物含 量。该方法检测速度快,但是表面张力会阻碍夹杂物 上浮,从而影响检测结果,且装置对小尺寸夹杂物不 敏感^[4, 6]。日本金属化学株式会社和加拿大铝业公司分 别开发出了用于检测铝液中夹杂物含量的IA500 T4铝渣 检测仪和ABB Prefil铝渣检测仪。其原理是在外加压力 下让待测铝合金液流过多孔陶瓷制成的过滤片,熔体 中的夹杂物会被过滤介质捕获富集,获得过滤时间-重 量曲线,根据曲线的斜率,通过与标准铝液夹杂水平 相对比确定夹杂物含量。曲线斜率越大,表明夹杂物 含量越少。由于铝合金中夹杂物在灰度和形貌等特征 上存在较大差异,因此该设备进一步结合金相分析获 得夹杂物面积,然后除以流过的熔体总量,便可实现 对夹杂物的定性定量,即为PoDFA法。

由于PoDFA法可同时实现铝合金液中夹杂物的定 性定量分析,因此目前关于铝合金液中夹杂物的检测 以该方法报道最为普遍。PoDFA法中过滤时间-重量曲 线的获取较为容易,其难点在于如何根据灰度和形貌 特征等来对夹杂物的物性进行准确识别。目前关于此 类的研究已有报道,但这些报道中对夹杂物种类识别 的分析相对比较单一。因此,本文在前人研究的基础 上,通过压滤试验,分析对比了铸造铝合金中11种夹 杂物的灰度和形貌特征,这对其准确识别和定性定量 分析有着重要指导意义。

1 试验方法

首先将(2.3±0.2)kg铸造铝合金样品和带有保 护套管的热电偶放入IA500 T4铝渣检测仪自配坩埚内 加热重熔,当达到(710±10)℃试验温度并确保合金 充分熔化后,取出测温热电偶,密封坩埚,通过程序 控制,在铝熔体上方采用氮气施加0.07~0.08 MPa的正 压,迫使铝液经孔径70 µm×Ф14 mm陶瓷过滤片流至 设备自带电子秤的上方过滤皿内,称取过滤重量。当 过滤时间达到180 s或设备坩埚中熔体残余重量降至200 g 后,设备自动停止过滤,设备计算机负载装置自动计 算过滤时间-重量曲线。取出过滤片并对其进行剖切, 将切好的过滤片样品经打磨抛光后置于Axio Imager M2m蔡司金相显微镜下观察过滤片附近的夹杂物形貌 特征和灰度,通过EVO18 蔡司扫描电镜分析对应夹杂 物的化学成分。



Fig. 1 Schematic diagram of the inclusion detection of the aluminum alloy

2 夹杂物类型

2.1 氧化铝

氧化铝为铝合金中最常见的夹杂物。在炉料补料 及熔炼、搅拌、浇注等过程中,表面形成的氧化膜被 破坏并溶入熔体形成氧化铝。氧化铝灰度值比铝基体 低,氧化铝主要有 η -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃。铝熔 体表面氧化膜的晶体结构与形成温度有关。室温下生 成的表面氧化膜由少量结晶形态的 γ -Al₂O₃和非晶态的 Al₂O₃混合物组成。当熔体温度低于670~680 °C,Al₂O₃ 主要为非晶态结构。随温度上升至680~690 °C,非晶态 的Al₂O₃逐渐转化成 η -Al₂O₃和 γ -Al₂O₃, 且随静置时间 的延长, η -Al₂O₃全部转化为 γ -Al₂O₃, 且随静置时间 的延长, η -Al₂O₃全部转化为 γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃致密目 具有较高的抗拉强度,因此对铝合金液具有较好的保 护作用。当铝液温度高于750 °C时, γ -Al₂O₃会转化为 α -Al₂O₃。由于 α -Al₂O₃对铝液的保护能力偏弱,所以 铝合金的熔炼温度通常控制在750 °C以下^[5, 8]。

由于铸造铝合金的浇注温度通常在680 ℃以上,因此铸造铝合金中的氧化铝主要为 γ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃。 图2为铸造铝合金中 γ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃的金相组织形态 和对应的能谱分析结果。可以看出,铸造铝合金中的 γ -Al₂O₃呈深灰色至黑色细颗粒状异质点, α -Al₂O₃呈 深灰色至黑色不规则形状且不透明。

2.2 氧化镁

氧化镁主要是在加入纯镁或熔炼、搅拌、浇注过 程中,因其与空气接触、氧化生成的。图3为铸造铝合 金中氧化镁夹杂物的金相组织形态和对应的能谱分析 结果。可以看出,MgO在金相显微镜下呈浅棕灰色颗 粒状团聚物,分布集中。其灰度值较铝基体低,常在 含镁铝合金中出现且量较少,通常大量颗粒聚集而形 成MgO斑块^[5,12]。

2.3 镁铝尖晶石

镁铝尖晶石夹杂物通常存在于含Mg的铝合金中,



(a) 夹杂金相

(b)能谱分析

图2 Al₂O₃夹杂金相及能谱分析结果

Fig. 2 Metallographic and energy spectrum analysis results of the Al₂O₃ inclusions





其形成与氧气或天然气中水蒸气与铝熔体反应有关。 Al或Mg元素与氧气或水蒸气发生氧化反应,可生成 Al₂O₃和MgO。当熔体温度高于700℃时,MgO和Al₂O₃ 转化为含Mg铝合金中的主要夹杂物MgAl₂O₄^[12]。

$$2Al+3O_2 \rightarrow Al_2O_3 \qquad (1)$$

$$2Al+3H_2O \rightarrow Al_2O_3+6[H] \qquad (2)$$

$$Mg+H_2O \rightarrow MgO+2[H]$$
(3)

 $MgO+Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 \qquad (4)$

图4和图5为铸造铝合金中镁铝尖晶石夹杂物的金 相组织形态和对应的能谱分析结果。可以看出,镁铝 尖晶石的成分主要为Mg、Al和O元素,由于试验合金 采用了Sr变质,因此在检测结果中出现了Sr元素谱峰的 存在,但其谱峰高度明显较低,说明其含量较少。另 外,金相分析结果表明,镁铝尖晶石在铸造铝合金中 呈黑色,其形貌特征为菱角分明的块状(图4)或膜状 (图5)。此外,由于镁铝尖晶石是由MgO和Al₂O₃共同 反应而成,因此,在金相组织中MgO附近的细小块状 黑色夹杂物主要为镁铝尖晶石夹杂。

2.4 类尖晶石

图6为铸造铝合金中类尖晶石夹杂物的金相组织形态和对应的能谱分析结果。可以看出,类尖晶石的成分与镁铝尖晶石的成分类似,其形状为平滑的圆形, 其内部具有较明显独特的裂纹。普遍认为,类尖晶石 不是熔炼过程形成的,而是由于耐火材料在高温下被 侵蚀脱落或生产工具不洁净导致进入合金熔体的夹渣





156 **请诰** FOUNDRY 有色合金



图5 膜状镁铝尖晶石夹杂金相及能谱分析结果

Fig. 5 Metallographic and energy spectrum analysis results of the film-like magnesia alumina spinel inclusions



图6 类尖晶石夹杂金相及能谱分析结果

Fig. 6 Metallographic and energy spectrum analysis results of the spinel-like inclusions

物。熔体中的Al、Mg元素与这些脱落的夹渣物中的 Si、Fe等发生置换反应,形成坚硬且成分复杂的新夹 杂。这类夹杂物一旦进入铸锭,可导致成品断裂、孔 洞等。

2.5 氧化膜

图7为铸造铝合金中氧化膜夹杂物的金相组织形态 和对应的能谱分析结果。可以看出,该类夹杂物种主 要由Al、Mg、O元素以及少量的Ca或C元素等组成,在 铝合金中表现为深灰色至黑色的不规则丝状物,轮廓 较清晰。在熔炼时形成的氧化膜呈深灰色,浇注过程 中形成的颜色为亮灰色,当铝合金含有镁时,氧化膜 颜色呈黑色。当Mg含量低于0.005%时,氧化膜的结构 与 γ -Al₂O₃相当,当含Mg量为0.01%~1.0%时,氧化膜 由MgAl₂O₄和MgO组成,当Mg含量超过1.5%时,氧化

2.6 盐类

膜几乎全部是MgO^[2]。

图8为铸造铝合金中盐类夹杂物的金相组织形态和 对应的能谱分析结果。可以看出,在光学显微镜下盐 类表现为球形空隙的夹杂物。相关研究表明,含F的盐 类夹杂物来自于变质过程中的变质剂,含CI的盐类夹 杂物主要来自于精炼过程中的精炼剂。如扒渣工艺不 当,精炼剂颗粒会存在于铝合金熔体中形成盐类夹杂 物。此类夹杂物在金相显微镜下呈难聚焦的黑色凹坑, 通常会在凹坑处存在未溶解的絮状白色盐类物质。氯化 物夹杂由于较软,在其周围容易形成孔洞缺陷^[2, 13]。

2.7 TiB₂

如果Al-Ti-B中间合金未充分溶解、搅拌不均匀、





有色合金 FOUNDRY 157 157



图8 盐类夹杂金相及能谱分析结果 Fig. 8 Metallographic and energy spectrum analysis results of the salt inclusions

加入量过多或使用TiB₂或TiAl₃粒子尺寸较大的细化 剂,使其未能作为细化晶粒的晶核,就会以夹杂形式 存在。由于Al₃Ti在铝熔体中溶解性好,因此在熔体中 发现Al₃Ti的可能性很小。含Ti夹杂物主要为TiB₂粒子。 图9为铸造铝合金中TiB₂夹杂物的金相组织形态和对应 的能谱分析结果。可以看出,TiB₂夹杂物呈小颗粒状、 片状分布,颜色偏棕黄色,但聚集形态与MgO有明显 差异,分布较氧化镁稀疏,尺寸较小,灰度值较低, 尤其是在采用Al-Ti-B中间合金细化的铸造铝合金中较 为常见。由于TiB₂尺寸较小,在压滤过程中极易堵塞 过滤片网孔,因此其常存在于过滤片上方或过滤网孔 内,对熔体过滤效果影响较大。 下,AlTiSi夹杂物呈浅灰色板条状或片状。其形成原因 主要是由于Ti在铝合金中的最大固溶度仅为0.1%,当 含Ti的Al-Si亚共晶熔体被长时间保持时,AlTiSi晶体可 能会从熔体中分离出来,从而在熔化炉底部形成"污 泥",对铝合金熔体流动性产生显著影响。研究表 明,当合金中Ti含量较高和冷却速度较低时,AlTiSi呈 长条块状存在,而较高的冷却速率和较低的Ti含量有利 于片状AlTiSi的形成^[14-15]。

2.9 $TiAI_3$

TiAl₃颗粒由于与α-Al晶格错配度较小,因此可 以有效起到异质形核的作用。当铝熔体中Ti含量在 0.12%~0.15%时,在665℃会发生以下反应:

2.8 AlTiSi

图10为铸造铝合金中AlTiSi夹杂物的金相组织形态和对应的能谱分析结果。可以看出,在光学显微镜



因此,人们经常通过向铝合金中添加Al-Ti10中间合金来细化铝合金的晶粒,并将其用于工业生产。



图9 TiB₂夹杂金相及能谱分析结果 Fig. 9 Metallographic and energy spectrum analysis results of the TiB₂ inclusions



图10 AITiSi夹杂金相及能谱分析结果 Fig. 10 Metallographic and energy spectrum analysis results of the AITiSi inclusions

当Al-Ti10中间合金加入量过多时,就有可能会在铝合 金中形成未溶解的TiAl₃夹杂物。图11为铸造铝合金中 TiAl₃夹杂物的金相组织形态和对应的能谱分析结果。 可以看出,铝合金中TiAl₃夹杂物与AlSiTi夹杂物颜色 类似,同为浅灰色,但其形貌与AlSiTi夹杂物有明显差 别,其形貌多呈不规则块状或花瓣状。

2.10 石墨

铸造铝合金生产现场精炼除气通常采用石墨材质 的除气耙,由于其较长时间浸泡在铝液中会导致表面 损坏、脱落;另外,石墨除气耙由于局部损坏在使用 前未仔细检查也会导致石墨颗粒进入铝液;此外,在 精炼旋转喷吹过程中为阻档铝液产生漩涡,喷吹装置 常加有石墨材质的阻流板,该阻流板在使用中也会因 剥蚀而导致石墨颗粒进入铝液,从而造成石墨夹杂物 的产生。图12为铸造铝合金中石墨的金相组织形态和 对应的能谱分析结果。可以看出,石墨在铝合金中的 形状主要为黑色块状或呈层状分布,灰度值较低。

2.11 Al₄C₃

碳化铝夹杂物主要来自铝锭和油漆、油以及其他 含碳化合物与铝的反应。与铝合金材料相比,纯铝较 易产生反应生成碳化铝。在铝熔炼过程中,特别是在 低质量再生锭的熔炼过程中可能生成碳化物。使用某 些由C₂Cl₆组成的块状固体脱气剂也能形成Al₄C₃。存在 于合金中尺寸小于3 μm的碳化铝粒子通常源自氧化铝 或任何其他碳污染源的还原反应,由于它们尺寸小, 因而通常是无害的。而存在于合金中尺寸大于3 μm 碳化铝粒子通常源于石墨劣化或任何其他碳污染源, 由此形成的碳化物颗粒硬度较大,并且由于其尺寸较 大,因此对合金的危害较大^[2]。图13为铸造铝合金中 Al₄C₃的金相组织形态和对应的能谱分析结果。可以看 出,铝合金中存在的Al₄C₃夹杂物在光学显微镜下显示 为近方形,棱角分明,呈灰色到黑色。



图11 TiAl₃夹杂金相及能谱分析结果

Fig. 11 Metallographic and energy spectrum analysis results of the TiAl_3 inclusions



图12 石墨夹杂金相及能谱分析结果

Fig. 12 Metallographic and energy spectrum analysis results of the graphite inclusions



图13 Al₄C₃夹杂金相及能谱分析结果 Fig. 13 Metallographic and energy spectrum analysis results of the Al₄C₃ inclusions

3 结论

(1)铸造铝合金中的夹杂物主要包括Al₂O₃、镁 铝尖晶石、类尖晶石、MgO、氧化膜、盐类、TiB₂、 AlTiSi、石墨和Al₄C₃等。

(2)铸造铝合金中γ-Al₂O₃在呈深灰色至黑色细 颗粒状异质点,α-Al₂O₃呈深灰色至黑色不规则形状且 不透明;镁铝尖晶石呈黑色规则块状或膜状形态;类 尖晶石的为平滑圆形,内部有明显裂纹;MgO为浅棕 灰色颗粒状团聚物;盐类夹杂物呈难聚焦黑色凹坑, 在凹坑处常存在未溶解的絮状白色盐类物质; TiB₂夹 杂物呈小颗粒状,片状分布,颜色偏棕黄色,分布 较MgO稀疏; AlTiSi夹杂物呈浅灰色板条状或片状; TiAl₃夹杂物呈浅灰色花瓣状;石墨呈黑色块状或层状 分布; Al₄C₃夹杂物近方形,棱角分明,呈灰色到黑 色。

(3)采用IA 500 T4铝渣检测仪并结合金相分析可 实现对铸造铝合金中夹杂物的定性定量,这对现场生 产中夹杂物的控制具有重要的指导意义。

参考文献:

- [1] 周策,崔建忠. 夹杂物对6063铝合金力学性能的影响 [J]. 材料与冶金学报,2013,12(1):72-76.
- [2] 李鹏飞,杨弋涛. A356铸造铝合金中夹杂物研究的进展 [J]. 铸造工程,2017(4):1-8.

[3] 韩朝伟,李大勇,陈浩.铝合金熔体夹杂物含量快速检测方法 [J].铸造,2019,68(5):483-487.

- [4] 李大勇,韩朝伟.铝合金夹杂物含量检测方法研究应用进展评述 [J].中国铸造装备与技术,2018,53 (6):5-10.
- [5] 罗筱雄,崔建忠,长海博文,等.铝合金熔体中夹杂物及其在线检测技术研究进展[J].铸造,2014,63(2):138-144.
- [6] 李良钰,刘民章. 铝液中夹杂物的检测方法综述 [J]. 有色冶金节能, 2019(5): 33-36.
- [7] 宗福春,葛素静,臧立国,等.液态模锻轮毂用Al-Si合金中夹杂物研究 [J].铸造,2014,63 (7):694-697.
- [8] 毕娟娟,廖恒成,潘冶,等.铸造铝合金中氧化夹杂物的研究进展[J].铸造,2009,58(12):1224-1228.
- [9] 廖艳飞,王晓东,那贤昭.金属液纯净度的原位、在线、定量监测方法——LiMCA技术回顾与展望 [J]. 中国测试,2016,42(2): 1-8.
- [10] 乔东,程书建,邱立宝.铝合金熔体含渣量检测技术综述 [J].铸造技术,2018,39(1):246-248.
- [11] HU H, LUO A. Inclusions in molten magnesium and potential assessment techniques [J]. JOM, 1996, 48 (10): 47-51.
- [12] 罗筱雄,陈丹丹,郭世杰,等.铸造过程中3104铝合金夹杂物演变规律研究[J].铝加工,2015,6(227):4-8.
- [13] MAJIDI O, SHABESTARI S G, ABOUTALEBI M R.Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182 (1): 450–455.
- [14] REZA Ghomashchi. The evolution of AlTiSi intermetallic phases in Ti-added A356 Al–Si alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 537: 255–260.
- [15] CHEN X G, FORTIER M. TiAlSi intermetallic formation and its impact on the casting processing in Al–Si alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210: 1780–1786.

Study on Microscopic Characteristics and Composition of Typical Inclusions in Cast Aluminum Alloys

QIAN Wei-tao, ZONG Fu-chun, GE Su-jing, WANG Ji, SUN Fang-fang, HAN Guang-pu (Hebei Xinlizhong Nonferrous Metals Group Co., Ltd., Hebei Light Metal Alloy Material Technology Innovation Center, Hebei Light Metal Alloy Material Industry Technology Research Institute, Baoding 071100, Hebei, China)

Abstract:

Inclusions in aluminum alloy are one of the key factors affecting the quality of castings. In this paper, IA500T4 aluminum slag detector was used for pressure filtration experiment. With the help of Zeiss Axio Imager M2m metallographic microscope and EVO18 Zeiss scanning electron microscope, the gray scale, morphology and component of oxides, carbides, chlorides, borides, carbides, titanium compounds and other inclusions in aluminum alloy were analyzed, and their formation mechanism was discussed, which had important guiding significance for the accurate qualitative and quantitative determination of the inclusions in the aluminum alloy.

Key words: aluminum alloy; inclusions; gray scale; morphology; component