

文章编号:1673-9981(2007)03-0207-03

Al-Si 共晶合金微粉熔化的研究

刘福平, 杨凯珍, 蔡沛沛, 黄云帅

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘 要: Al-Si 共晶合金微粉宜采用坩埚式中频感应加热炉熔化。Al-Si 共晶合金熔化时的熔化焓为 $16.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, 其体积变化与组元间合金元素 Al-Si 的体积变化不具有加和性。微粉压成块、炉内留有起熔体以及快速升温均有助于提高微粉熔化后的合金回收率。Al-Si 共晶合金微粉在大气气氛下经熔化后凝固的合金, 其氧含量升高, Si 含量降低。

关键词: Al-Si 共晶合金; 微粉; 熔化; 熔化焓

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Al-Si 共晶合金具有极佳的钎焊性、与母材色泽一致性、镀覆性、抗腐蚀性和高的强度, 是少有的优良钎焊材料^[1]。采用空气流雾化制备的 Al-Si 共晶合金粉末钎料被广泛用于铝-铝合金或铝-不锈钢的大面积钎焊。但用空气流雾化制备的 Al-Si 共晶合金微粉呈不规则形状, 比表面积大, 易吸附空气而被氧化, 氧化后的 Al-Si 共晶合金微粉难以还原利用, 一般作为废料丢弃。为更好地回收这些微粉, 对 Al-

Si 共晶合金微粉的熔化进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验用微粉

实验用 Al-Si 共晶合金微粉的化学成分及粒度组成列于表 1。

表 1 Al-Si 共晶合金微粉的化学成分及粒度组成

Table 1 Chemical compositions and sieve analyzed mass fraction of Al-Si eutectic alloy

含量 w/%	元素					Al	粒度/ μm		
	Si	O	Fe	Cu	其他杂质总和		≤ 43	43~63	63~74
	12.06	0.082	0.20	<0.004	<0.05	余量	19.8	39.6	40.6

1.2 熔化设备

Al 的黑度小 ($\epsilon = 0.12 \sim 0.18$), 用火焰熔炼炉或电阻炉熔化铝及铝合金, 热效率不高。感应加热炉不需经过外部传热, 加热速度快, 热效率高, 适用于熔炼铝及铝合金。其中中频炉的电磁搅拌比中、高频炉的激烈, 易使 Al-Si 共晶合金微粉在熔化时氧化烧损。而高频炉的单位电耗大, 约为中频炉的 2~3

倍, 且电源设备费用较高。因此, 选用 50 kg 级坩埚式中频感应加热炉熔炼 Al-Si 共晶合金微粉。

1.3 加料方式

在大气气氛下, 按以下三种加料方式熔合金微粉: (1) 将 Al-Si 共晶合金微粉压成块状 (2kg/块) 放入炉内快速加热熔化; (2) Al-Si 共晶合金微粉直接放入炉内快速加热熔化; (3) Al-Si 共晶合金微粉

收稿日期: 2007-04-29

作者简介: 刘福平 (1963-), 男, 广东五华人, 高级工程师, 学士。

直接放入温度为 973 K 的 Al 液中快速加热熔化, 以上合金熔体均采用随炉空冷的方式冷至室温后称重, 计算微粉熔化后的合金回收率。

2 结果与讨论

2.1 熔化过程分析

如果微粉由 $T_1 = 293\text{K}$ 开始升温, 在熔化温度 T_M 开始熔化, 到 $T_2 = 873\text{K}$ 时升温结束, 那么单一致密微粉熔化过程中总吸热量 Q 的理论值由三部分组成, 即微粉从 T_1 到 T_M 所吸收的热量、微粉熔化过程中吸收的热量及熔体从 T_M 到 T_2 所吸收的热量, Q 可表示为

$$Q = m \left[\int_{T_1}^{T_M} (C_p)_s dT + L_M + \int_{T_M}^{T_2} (C_p)_l dT \right]. \quad (1)$$

式(1)中: m 为 Al-Si 共晶合金微粉的质量, $(C_p)_s$ 为 Al-Si 共晶合金固态的比热容, $(C_p)_l$ 为 Al-Si 共晶合金液态的比热容, L_M 为 Al-Si 共晶合金的熔化潜热。

从式(1)可看出, 在相同的加热条件下, Al-Si 共晶合金微粉的大颗粒粉与小颗粒粉所吸收的热量相等, 这样小颗粒粉要比大颗粒粉的温升 ΔT 高, 这意味着小颗粒粉达到熔化温度所需的时间比大颗粒粉短, 也就是说小颗粒粉比大颗粒粉先熔化。先熔化的微粉失去了氧化膜保护, 易被氧化。所以式(1)间接表明, 快速升温有助于合金粉快速熔化, 减少微粉在熔化过程中被氧化。

在 T_M 下合金固、液两相的自由能相等, 这样可推导出熔化熵^[2]为

$$\Delta S_M = L_M / T_M. \quad (2)$$

将 Al-Si 共晶合金的 $T_M = 850\text{K}$ 及 $L_M = 503.46\text{J/g}$ ^[3] 代入式(2), 可求得其熔化熵 $\Delta S_M = 16.05\text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。Al-Si 共晶合金的 ΔS_M 比纯铝的 $\Delta S_M = 11.51\text{J/mol} \cdot \text{K}$ ^[4] 大, 表明 Al-Si 共晶合金由固态熔为液态的有序程度变化比纯铝大。Al-Si 共晶合金熔体中 Al 和 Si 形成固溶体时的混合能是大的负值(约 -33.472kJ/mol)^[5], 表明 Al 与 Si 原子相互吸引, 形成近程有序分布组合, 并成为共晶结晶的晶胚。

2.2 Al-Si 共晶合金熔化的体积变化

将微粉熔化后的合金熔体(约 950 K)倒入一定容积的石墨模中随模空冷, 其凝固物放入水中, 用排水法测出其体积, 可计算出熔体凝固后的体积收缩

率为 3.1%。根据铝熔化的体积变化为 6%^[3], Si 为 -1.1% ^[6], Al 和 Si 的固态密度^[7] 分别为 2.6984g/cm^3 和 2.52g/cm^3 , 按加和法计算出 Al-Si 共晶合金熔体凝固后的体积收缩率为 5.5%。测量值与计算值相差大, 说明 Al-Si 共晶合金熔化时的体积变化与其组元间合金元素 Al 和 Si 的体积变化不具有加和性。

2.3 加料方式对合金回收率的影响

加料方式对 Al-Si 共晶合金微粉熔化后的合金回收率影响的实验结果列于表 2。

表 2 加料方式对微粉熔化后合金回收率的影响结果
Table 2 Results of recovery at different melting conditions for alloy fine powders

序号	加料方式	合金回收率 $w/\%$
1	微粉压成块+快速加热熔化	88.9
2	微粉+快速加热熔化	81
3	微粉+熔体+快速加热熔化	86.3

由表 2 可知, 将 Al-Si 共晶合金微粉压成块后熔化, 合金回收率最高。微粉压成块料, 在大气气氛中熔化时, 与空气的接触面积大大降低, 这有助于降低 Al 和 Si 这些活性元素的氧化。但 Al-Si 共晶合金微粉表面有一层致密的氧化膜, 导致其硬度大, 压成块较困难。若将 Al-Si 共晶合金微粉加入有起熔体的坩埚内让微粉充分裹入熔体中, 尽可能减少微粉与炉气的接触, 也能减少微粉熔化时的氧化, 且熔化后的合金回收率也较高。此法适宜于大批量 Al-Si 共晶合金微粉的熔化。将微粉直接加热熔化, 合金回收率最低。这是因为在大气气氛中熔化时, 微粉与炉气的接触面积大大增加, 使 Al 和 Si 这些活性元素在熔化过程中的氧化及夹杂物明显增加, 从而降低了微粉熔化后的合金回收率。

2.4 微粉熔化对合金氧和 Si 含量的影响

Al-Si 共晶合金微粉经熔化后凝固形成的合金, 其成分列于表 3。

表 3 Al-Si 共晶合金微粉经熔化和凝固后的合金成分
Table 3 Chemical compositions of the alloy prepared by Al-Si eutectic alloy fine powders melting

元素	Si	O	Fe	Cu	其它杂质 元素总和	Al
含量 $w/\%$	10.78	0.19	0.23	<0.004	<0.05	余量

2.4.1 微粉熔化对合金氧含量的影响

由表3可知, Al-Si共晶合金微粉熔化后形成的合金,其氧含量明显比微粉(表1)高。Al-Si共晶合金微粉表面有一层致密的氧化膜,这层氧化膜对微粉有保护作用。当微粉被加热至熔化时,合金的体积膨胀,表面束缚力逐渐消失,使微粉表面的氧化膜开裂,炉气便与Al反应生成 Al_2O_3 ,并且在500℃时氧化速率明显增加,600℃时氧化速率最大,630℃时氧化速率又减缓^[1]。微粉熔化后形成的 Al_2O_3 熔点为2050℃,化学稳定性高,在熔化的铝合金熔液中不易分解,留在合金液中形成氧化夹杂物^[7],使合金氧含量增加。

2.4.2 微粉熔化对合金元素Si含量的影响

由表3可知,微粉熔化后合金中的Si含量减少。当温度为400~500℃时,5052铝合金氧化膜中的Si迅速富集,并在580℃时成倍地富集^[1]。在纯铝中加入Si,当Si含量小于11%时,铝中的 Al_2O_3 含量随Si含量的增加而增加^[7]。在铝合金液中加入稀土元素后,对所形成的夹杂物进行分析,结果表明,夹杂物的主要成分为Al和Si,并无稀土元素^[7],这说明铝液中的Si能形成夹杂物。当Al-Si共晶合金微粉熔化后, Al_2O_3 在熔体中成为氧化夹杂,而Si形成夹杂物,并作为熔渣被清理,从而造成硅含量降低。

2.5 其它工艺因素对熔化的影响

在Al-Si共晶合金微粉熔化的过程中,其它工艺因素对熔化也有一定的影响,如搅拌有助于将微粉混入熔体,减少微粉的氧化损失,但同时搅拌也易

使氧化膜从铝合金熔液表面卷入熔池造成夹杂,并使铝合金熔液表面形成新的氧化膜。因此,在合金微粉熔化的过程中,尽量减少搅拌或在不破坏铝合金熔液表面膜的情况下进行搅拌。

3 结 论

Al-Si共晶合金熔化时,熔化焓为16.05 J/mol·K,其体积变化与组元间合金元素Al和Si的体积变化不具有加和性。将微粉压成块料或微粉加入有起熔体的炉内熔化均有助于提高合金回收率,而将微粉直接加入炉内熔化,合金回收率最低。微粉经熔化后凝固的合金,其氧含量升高、Si含量降低。

参考文献:

- [1] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1998:32-49.
- [2] 肖纪美. 合金能量学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1985:569.
- [3] 黄良余. 铝硅合金变质机理的新发展和新观点(上)[J]. 特种铸造及有色合金, 1995(4):30.
- [4] 胡庚祥,钱苗根. 金属学[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1980:124-125.
- [5] 王兆昌. 铝硅合金的结晶与钠变质机制[J]. 特种铸造及有色合金, 1990(4):30.
- [6] 孙伟成,张淑荣,侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为[M]. 北京:兵器工业出版社, 1998:145-161.
- [7] 胡汉起. 金属凝固[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985:31.

Research into fine powders of Al-Si eutectic alloy melting

LIU Fu-ping, YANG Kai-zhen, CAI Pei-pei, HUANG Yun-shuai

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Study on melting process of fine powders of Al-Si eutectic alloy has done. The results show that, for melting of fine powders of Al-Si eutectic alloy, it fits for using a crucible medium frequency induction furnace. The entropy of fusion for Al-Si eutectic alloy is 16.05 J/mol·K. The body change of melting Al-Si eutectic alloy is not plus with the element body changes of alloy components. Pressing fine powders into cakes and leaving a certain amount of melting Al-Si eutectic alloy in the heating furnace before adding fine powders, and quickly heating for melting fine powders can improve effectively the recovery rate of Al-Si eutectic alloy. It is evident that Al-Si eutectic alloy prepared by melting fine powders of Al-Si eutectic alloy contains lower content of Si and higher content of oxygen.

Key words: Al-Si eutectic alloy; fine powders; melting; entropy of fusion