

# 大体积液态铝合金的净化和深过冷

杨根仓 孟 岩

(西北工业大学 403 教研室, 西安, 710072)

## DENUCLEATION AND HIGH UNDERCOOLING OF BULK ALUMINUM ALLOYS

Yang Gen-cang, Meng Yan

(Faculty 403 of Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072)

**摘 要** 采用无机盐类净化剂, 在高频电磁悬浮熔炼装置上对大体积 Al83Y10Ni7 合金进行净化处理, 获得了 78.1℃ 的大过冷度; 使用 DSC 技术和常规金相方法分析了深过冷熔体中的晶体形核和凝固组织。实验结果表明, 在熔体的强制对流条件下, 适当配比的无机盐净化剂有较强的微观净化效果, 并使其微观组织明显细化。在自由凝固条件下, 深过冷液态金属的细化效果仅受控于形核过冷度, 与其体积的大小无关。

**关键词** 铝合金, 净化, 深过冷, 电磁悬浮熔炼

**Abstract** Al83Y10Ni7 alloy is denucleated within a special inorganic salt on the electromagnetic levitation melting set-up. Large undercoolings up to 78.1℃ are achieved. The crystal nucleation and solidification microstructures of the undercooled melt are examined by the differential scanning calorimetry and common micrography. The experimental results show that the suitable composition of inorganic salt has a good denucleating effect on Al-Y-Ni alloys under the condition of forced melt convection and makes the microstructures of the alloy get fine apparently. And the refinement effect of the undercooled melt only depends on the undercoolings before the crystal nucleations take place without limitation of melt volume.

**Key words** aluminum alloy, denucleation, high undercooling, electromagnetic levitation melting

快速凝固过程中, 液态金属形核前所能获得的过冷度是控制凝固组织和材料性能的重要参数, 然而在传统的急冷快速凝固过程中, 合金的形核温度和冷却速度很难直接测定, 通常是根据凝固组织与冷却速度的关系进行间接估计, 其精确程度是十分有限的。当前为使液态金属获得深过冷可通过两条途径: ①通过急冷快速凝固过程中的强制性热流而获得动力学过冷度; ②通过有效去除液态金属中的异质晶核而获得热力学过冷度<sup>[1, 2]</sup>。两者对液态金属凝固组织的影响无本质的区别<sup>[3]</sup>, 但后者的形核温度和冷却速度很容易直接测定。铝合金由于其固有属性很难得到大的过冷, Mueller 等<sup>[4]</sup>通过铝液乳化技术, 对微米级铝液滴进行水淬, 获得了 175℃ 的过冷度(过冷度定义为熔点温度与凝固放热峰尖温度之差)。本文采用液态铝合金净化技术, 研究了大体积液态铝合金的深过冷以及它们对凝固组织的影响。

1992年3月13日收到, 1992年10月28日收到修改稿

国家自然科学基金和航空基金资助课题

## 1 实验方法

Al83Y10Ni7(at%)合金采用纯度分别为 99.99%Al, 99.9%Y 和 99.99%Ni 在  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa 的真空度下高频感应熔化, 经差热扫描量热 (DSC) 分析, 测得母合金的平衡熔点为 637℃。实验用净化剂采用化学纯无机盐试剂, 在充分去除结晶水后在电阻炉熔配, 冷却后置于真空干燥室储存待用。

实验过程中, 先在直径  $16 \times 100$ mm 的石英坩埚底部装入一层固态净化剂小颗粒, 再装进 3~4g 的合金料, 然后再覆盖一层约 10mm 的净化剂, 试样在图 1 所示的高频电磁悬浮熔炼装置中净化。熔化前, 预抽真空室至  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa 的真空度, 然后再充入高纯氩气至  $1.013 \times 10^4$  Pa, 净化过程在纯度为 99.999% 的高纯氩气氛中完成。当加热时, 固态净化剂依靠金属的热量首先熔化, 连续包围在金属周围。金属熔化后, 液态金属依靠电磁悬浮力稳定悬浮在熔融的净化剂中, 并在电磁搅拌作用下, 金属液在强制对流过程中与熔融净化剂充分接触, 以使残留在液态金属中的杂质质点被净化剂吸收, 从而实现了液态金属的净化。熔炼过程中, 合金的温度采用 SCIT-2 型红外测温仪监控。

打磨净化后的合金样品表面, 以去除残留在表面上的净化剂, 然后进行 DSC 分析, 测定出液态金属形核前所获得的过冷度。DSC 分析中加热和冷却速率均控制为  $0.33^\circ\text{C} / \text{s}$ 。DSC 试样磨片后进行常规组织检查。

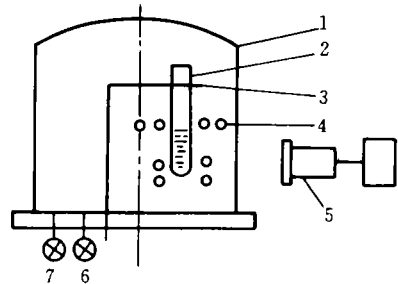


图 1 高频电磁悬浮熔炼装置示意图

- 1 真空室; 2 坩埚; 3 坩埚夹持器;
- 4 悬浮线圈; 5 红外测温仪; 6 真空系统
- 7 供 Ar 系统

## 2 实验结果与分析

过冷是液态金属发生形核的热力学条件。在绝大多数凝固条件下, 液态金属以异质形核为主。在过冷的金属熔体中, 异质晶核单位面积的形核率为<sup>[5]</sup>

$$I_{st} = I_s \exp(-\tau / t) \quad (1)$$

$$I_s = K_s \exp\left[-\frac{a\sigma_{LS}^3 f(\theta)}{KT(\Delta G_V)^2}\right] \quad (2)$$

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} - \int_{T_m}^T \left[ \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right] dT \quad (3)$$

这里,  $I_{st}$ —非稳态异质形核率;  $I_s$ —稳态异质形核率;  $\sigma_{LS}$ —液固界面张力;

$$K_s = \left(\frac{A}{9\pi}\right)^{1/2} \frac{n^* n_s KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{KT}\right); \left(\frac{A}{9\pi}\right)^{1/2} \text{—计算因子; } n^* \text{—临界晶核表面原}$$

子数； $n_1$ —异质晶核单位面积上与之接触的液相原子数； $\Delta G_a$ —原子跃迁穿过液相界面的激活能； $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^{-1/2}$ ； $\theta$ —晶核对异质晶核的润湿角； $K$ —Boltzmann 常数； $h$ —Planck 常数； $\tau$ —非稳态形核周期； $T$ —温度； $t$ —时间； $\Delta G_f$ —形核驱动力； $\Delta H_m$ —结晶潜热； $\Delta T$ —过冷度； $T_m$ —熔点； $\Delta C_p$ —固相与过冷液相比热差。

从式(1)到式(3)看出，对形核率起支配作用的因素是形核驱动力 $\Delta G_f$ ，而过冷度 $\Delta T$ 又是形核驱动力大小的重要标志。在液态金属中往往存在多种形核能力各不相同的异质晶核，它们形核所需要的驱动力也是各不相同的。液态金属的微观净化，消除了液态金属中的部分异质晶核，并获得较大的热力学过冷，从而使液态金属以较大的形核驱动力发生深过冷液态金属的快速凝固。

本研究选用表 1 净化剂对 Al83Y10Ni7 合金在不同过热度下进行净化，试样获得的过冷度见表 2(合金的过冷度定义为合金的平衡熔点与凝固放热峰起始端温度的差值)。图 2 为表 2 所列 4 个试样的 DSC 分析曲线。

表 1 净化剂的组成及配比

净化剂编号	组成与配比 wt%
1 号	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> 23%+KCl 147%+NaCl 30%
2 号	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> 66%+NaCl 44%

表 2 Al-Y-Ni 合金的净化工艺及形核过冷度

试样编号	净化工艺				形核过冷度 / °C
	净化剂	净化时间 / min	合金重量 / g	合金过热度 / °C	
01	2 号	4.5	4.0	50	78.1
02	2 号	5.0	3.2	120	74.5
03	1 号	5.0	3.5	70	9.8
04	1 号	5.0	3.5	50	10.1

从表 2 看出，2 号净化剂对 Al-Y-Ni 合金有较好的净化效果：合金液的高过热处理在一定程度上降低了它的过冷度。在上述两种净化剂中，起净化作用的主要成分是 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>，它能有效地吸附混杂在铝合金中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质点及其它杂质微粒，而又与合金液间保持一定的界面张力，不致混入铝液形成夹杂；而 NaCl、KCl 因其低的熔点和对铝液好的润湿能力对合金液面起覆盖保护作用。2 号净化剂的高净化能力显然得益于高的 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 含量。合金液高过热引起过冷度的减小，是由于在高的净化温度下，净化剂粘度变小，引起被吸附杂质向金属液的回熔所致。

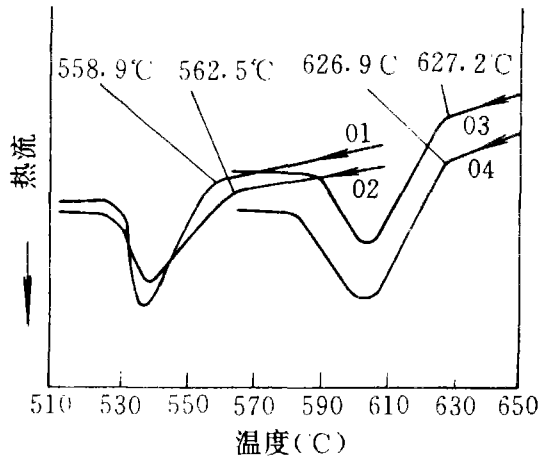


图 2 净化试样的 DSC 曲线

经不同净化工艺净化后试样的微观组织见图 3。图 3 表明，随着合金过冷度的增大，

合金的微观组织明显细化。显然, 液体金属的净化, 抑制了小过冷度下的异质形核, 大过冷度下的快速凝固导致了组织的细化。很显然, 由于这种过冷度是通过液态金属净化所获得的热力学过冷度, 因此在自由凝固条件下, 这种细化作用与合金熔体的体积无关, 而仅受控于液态金属形核前的过冷度。

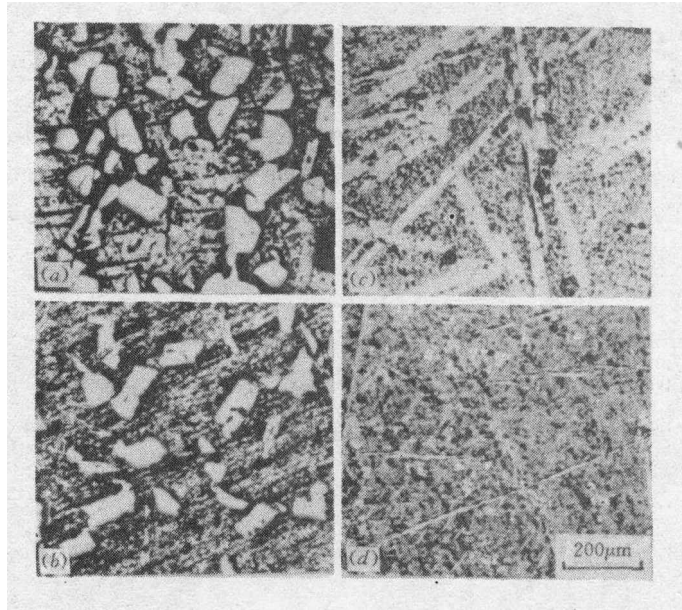


图 3 不同过冷度下的微观组织

- (a)  $\Delta T=9.8^{\circ}\text{C}$ ;            (b)  $\Delta T=10.1^{\circ}\text{C}$ ;  
 (c)  $\Delta T=74.5^{\circ}\text{C}$ ;            (d)  $\Delta T=78.1^{\circ}\text{C}$

### 3 结 论

(1)在强制对流条件下, 大体积 Al83Y10Ni7 液态合金可通过无机盐类净化剂有效净化, 其最大过冷度可达  $78.1^{\circ}\text{C}$ 。

(2)高过热条件在一定程度上降低了合金液的净化效果。

(3)在自由凝固条件下, 深过冷液态金属凝固后微观组织的细化效果仅受控于形核前的过冷度, 而不受金属熔体体积的限制。

### 参 考 文 献

- 1 Gencang Y, Bingbo W, Yaohe Z. Denucleation and High Undercooling of Ni-B-Si Alloys. *Cast Metals*, 1991, 4(1): 2~6
- 2 Bingbo W, Gencang Y, Yaohe Z. High Undercooling and Rapid Solidification of Ni-32.5%Sn Eutectic Alloy. *Acta Metall Mater*, 1991, 39(6): 1249~1258
- 3 李德林, 杨根仓, 周尧和. Ni-7.3%Si-2.2%B合金快淬组织与深过冷快凝机制. *航空学报*, 1991, 12(9): A506~A511
- 4 Mueller B A, Perepezko J H. The Undercooling of Aluminum. *Metall Trans A*, 1987, 18A: 1143~1150
- 5 Turnbull D. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Doplets. *J Chem Phys*, 1952, 20(3): 411~424