

高纯铝定向凝固过程温度场与成分分布研究

贾志宏¹ 唐 巍¹ 高 鹏¹ 符 浩¹ 李文昊¹ 景文祥¹ 鲁远勇² 纪嘉明²
(1.江苏大学材料科学与工程学院; 2.镇江汇通金属成型有限公司)

摘 要 基于 ProCAST 软件对高纯铝的定向凝固过程进行数值模拟研究,通过自建的模型成功模拟了高纯铝的定向凝固过程。结果发现,在凝固过程中特殊的流场和温度场会导致铸锭中段形成反常的溶质富集区,实际生产中应当在凝固中期适当加强搅拌消除。

关键词 高纯铝;定向凝固;数值模拟

中图分类号 TG311;TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.06.018 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Temperature Field and Composition Distribution of High Purity Aluminum during Directional Solidification

Jia Zhihong¹, Tang Wei¹, Gao Peng¹, Fu Hao¹, Li Wenhao¹, Jing Wenxiang¹, Lu Yuanyong², Ji Jiaming²
(1.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University;
2.Zhenjiang Huitong Metal Forming Co., Ltd.)

Abstract: A numerical simulation on the directional solidification process of high purity aluminum was conducted by finite element simulation software ProCAST. The directional solidification was successfully simulated by self-built model. The result reveal that during the solidification process, the special flow field and temperature field lead to the formation of the abnormal solute enrichment zone in the ingot, which should be eliminated through appropriate stirring in the middle of solidification during the actual production.

Key Words: High Purity Aluminum, Directional Solidification, Numerical Simulation

高纯 Al 是指纯度高于 99.996%(质量分数)的 Al,高纯 Al 相比原 Al 在很多方面具有显著优势,其在现代工业中应用广泛^[1]。目前高纯 Al 生产多采用三层电解法、偏析提纯法。其中,偏析法具有污染小、纯度高、效率高等特点^[2]。定向凝固法是目前应用较为广泛的一种偏析提纯方法^[3]。LEE D Y 等^[4]研究了提拉速

度对高纯 Al 的组织 and 偏析的影响,发现随着速度提升,Si 的偏析倾向减小。WAN H L 等^[5]研究了有效分配系数对提纯结果的影响,发现通过调整熔炼参数,使有效分配系数接近平衡分配系数时,杂质的分离效率显著提高。杨建^[6]对高纯 Al 定向凝固过程中 Al 熔体内 Al 原子与杂质原子之间的相互作用,以及杂质原子之

收稿日期:2020-11-23;修改稿收到日期:2021-01-06

第一作者简介:贾志宏,男,1976 年出生,副教授,江苏镇江(212013),E-mail:13775552323@163.com

引用格式:贾志宏,唐巍,高鹏,等. 高纯铝定向凝固过程温度场与成分分布研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(6): 747-750.

JIA Z H, TANG W, GAO P, et al. Temperature field and composition distribution of high purity aluminum during directional solidification [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(6): 747-750.

参 考 文 献

[1] 李勇,张玉新,钟毅,等. 辊模拉拔技术的分析与应用[J].金属材料研究, 2003, 29(4): 15-20.

[2] 郭丰伟,雷君相,高文静. 豆形截面钢丝辊模拉拔工艺数值模拟研究[J].有色金属材料与工程, 2017, 38(4): 229-233.

[3] 张小龙,李锋,邹平,等. 一种新型结构的辊拉模:中国专利, ZL201820731240.2[P]. 2018-12-28.

[4] GB/T 3955-2009. 电工圆铝线[R].

[5] GB/T 10858-2008. 铝及铝合金焊丝[R].

[6] GB/T 12608-2003. 热喷涂火焰和电弧喷涂用线材、棒材和芯材分类和供货技术条件[R].

[7] 黄伟东. 电容器用金属化聚丙烯薄膜制造工艺改进研究[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(7): 52-61.

[8] 卢建. 铝加工不属于高能耗行业[J]. 轻合金加工技术, 2020, 48(11): 6-9.

[9] 周和敏,周积智. 三辊辊模拉拔的变形力学研究[J]. 钢铁研究学报, 1990, 2(S1): 113-120.

[10] 陈彦博,赵红亮,翁康荣. 有色金属轧制技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.

[11] 郑宝龙,朱为昌,李自强. 辊模拔丝力能参数的计算[J]. 钢铁, 1996, 31(7): 36-39.

[12] 刘红卫,陈康华,吕海波. 稀土对硬质合金线胀系数及粘结相形态的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 1999, 38(9): 30-33.

[13] 张志明,沈荷生,孙方宏,等. CVD 金刚石涂层拉拔模的研制与应用[J]. 工具技术, 2000, 34(4): 13-15.

(编辑:栗万仲)

间的相互作用进行研究,发现 Cr、V 等元素易于自身成键,同质原子偏聚在一起形成熔体的微观不均匀性,而 Fe、Co 和 Ni 则倾向于与 Al 原子成键而分散在熔体中,并提出了一些调控有效分配系数的手段。

目前多采用试验方法研究凝固条件对高纯 Al 提纯结果的影响,对凝固过程的动态研究和温度场、流场、溶质分布的整体研究报道较少。因此,本课题采用基于有限元的数值模拟方法对高纯 Al 定向凝固过程进行模拟,对凝固过程中的温度场分布及溶质富集的规律进行探索,旨在为高纯 Al 的生产提供参考。

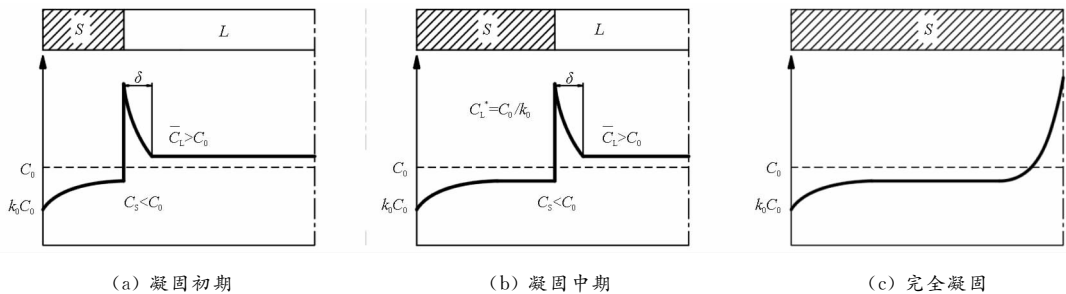


图 1 固相无扩散,液相部分均匀的凝固过程

Fig.1 Solidification process of non-diffusion solid phase and homogeneous liquid phase

界层外受对流影响完全混合,因此固相浓度始终低于熔体平均浓度,直至凝固末期溶质富集。因此,可以得到溶质浓度低于初始浓度的金属段,从而达到提纯金属的目的。

将稳定生长阶段的固相成分 C_S^* 与初始液态金属浓度 C_0 的比值定义为有效分配系数 k_e ,则有:

$$k_e = \frac{C_S^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{R}{D_L}\delta}} \quad (1)$$

式中, R 为晶体生长速度; D_L 为溶质原子在液相中的扩散系数; δ 为边界层厚度^[9]; k_0 为溶质平衡分配系数。

根据式(1),可见增大液相扩散系数,减小晶体生长速度,降低边界层厚度可以使 k_e 增大,从而提高提纯效率。但在实际生产中,晶体的生长速度很难控制,因此,施加搅拌可以有效地增大液相扩散系数和降低边界层厚度,达到提高提纯效率的目的。

2 物理模型及边界条件

高纯 Al 的定向凝固是一个多场耦合的复杂运动系统,主要包括流场、温度场、浓度场 3 个方面。熔体凝固过程模拟主要由质量守恒定律、能量守恒定律、动量守恒定律和扩散微分方程共同控制。

为简化计算,对模型作如下假设:此模型包含固、液两相,固相为第二相。固液两相的体积分数分别为 f_s 、 f_l ,且 $f_s + f_l = 1$ 。液相自由移动;固相从坩埚壁开始结晶,近似假设为层状生长的圆柱体,固相不移动;固相

1 偏析法提纯原理

在凝固过程中,随着温度下降,固、液相平衡成分会发生改变,溶质在界面前沿发生富集或贫乏,整个凝固过程都伴随着溶质元素的再分配,导致最终凝固后在宏观上发生溶质分布不均匀的现象^[7,8]。图 1 为固相无扩散、液相部分均匀的凝固过程示意图。可以看出,凝固初期,边界层在固、液界面处形成,固相溶质浓度开始提高,随着凝固过程推进,边界层厚度趋于稳定。由于边

的生长由扩散决定,忽略固相中的反扩散;坩埚在炉内保温的部分视为坩埚壁绝热。

采用上引式定向凝固提纯法对纯度为 99.994% 的原铝进行提纯,为简化计算,选择原料内 8 种杂质元素进行偏析计算,质量分数及平衡分配系数见表 1^[5]。计算域为一圆柱形铸坯,见图 2。模型各部分尺寸及边界条件见表 2 和表 3。坩埚提拉速度为 0.5 mm/s,熔体及坩埚初始温度为 700 °C,熔体搅拌速度为 6 rad/s。

表 1 原料杂质成分及平衡分配系数

Tab.1 Raw material composition and equilibrium

元素	distribution coefficient							
	Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Mn	Cr	Ti
$w_B/(\times 10^{-4} \%)$	10.5	14.4	10.9	7.3	5.4	2.38	0.156	0.102
平衡分配系数	0.15	0.5	0.093	0.03	0.43	0.89	2.0	8.0

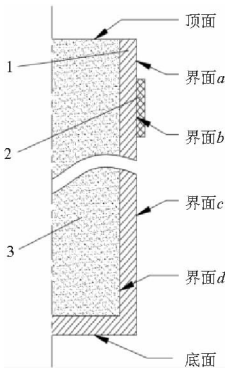


图 2 上引法提纯铝合金过程物理模型

Fig.2 Physical model of aluminum alloy purification process by up-drawing method

1.坩埚 2.结晶器 3.熔体

表 2 模型各部分尺寸

Tab.2 Dimension of each part of the model			mm
结晶器宽度	石墨坩埚壁厚	熔体	
60	20	$\phi 160 \times 480$	

表 3 边界条件

Tab.3 Boundary conditions		
界面	界面情况	边界条件
顶面	坩埚及金属液顶部	传热系数为 $10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 介质温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$
界面 a	熔体与坩埚接触面	传热系数为 $1\,000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
界面 b	结晶器经过部分(出炉)	传热系数为 $10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 介质温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$
界面 c	结晶器与坩埚接触面	传热系数为 $1\,000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 介质温度为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$
界面 d	结晶器未经过部分(炉内)	绝热
底面	坩埚底部	绝热

3 试验结果与分析

3.1 温度场与固液界面形态

图 3 为凝固过程温度场模拟。可以看出,凝固初期,由于只有结晶器单独作用,表面散热大于心部,固液界面呈上凸形,且熔体中存在搅拌作用,熔体中心出现空腔;凝固中期,由于固态部分起到了一定的散热作用,且由于中心空腔使散热面积增大,心部散热也起到了一定作用,固液界面开始变得平坦;直至凝固末期,由于剩余熔体呈糊状,搅拌受阻,且已凝固部分的散热作用超出了结晶器的作用,中心空洞消失,固、液界面成为平界面。

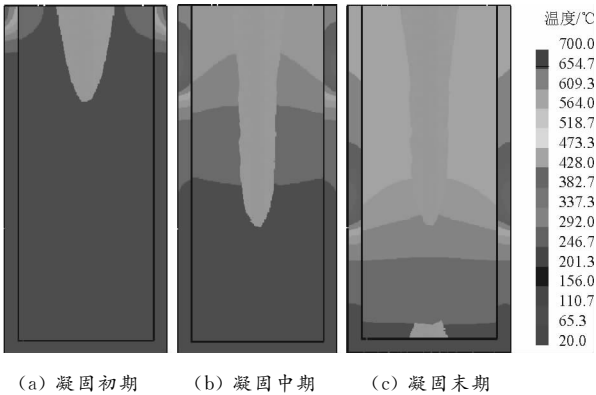


图 3 凝固过程温度场

Fig.3 Temperature field during solidification

3.2 溶质分布与提纯效果

原料中的杂质元素按平衡分配系数 k_0 可分为两类,即 $k_0 < 1$ 和 $k_0 > 1$,图 4 分别为两类元素浓度的轴向分布曲线。可以看出, $k_0 < 1$ 的溶质浓度变化符合固相无扩散,液相部分混合的凝固过程浓度变化,在距顶面 35 cm 处溶质开始富集; $k_0 > 1$ 的元素浓度变化趋势相反,在起始阶段浓度较高,在距顶面 15 cm 处,元素基

本富集完毕,浓度保持较低水平。

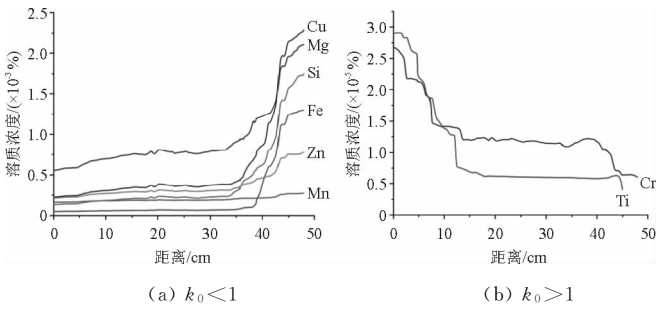


图 4 两种情况下溶质元素浓度分布图

Fig.4 Distribution of solute elemental concentration in both cases

在 $k_0 < 1$ 的元素中,Fe 的平衡分配系数最小,因此,Fe 的浓度分布曲线在溶质富集之前最平,溶质开始富集后浓度上升最快。而 Mn 的平衡分配系数最接近 1,因此 Mn 的溶质分配效果较差,偏析法几乎无法起到提纯的作用,末端的溶质富集也不明显,需要其他方法进一步提纯。

同时,在 Cu 的浓度云图中发现固相的中心位置出现一个反常的溶质富集区域,该区域呈蝶形分布在固相的中心位置,见图 5。进一步研究发现,正常位置 1 和反常位置 2 的径向流场(见图 6)和温度分布(见图 7)有很大差异。

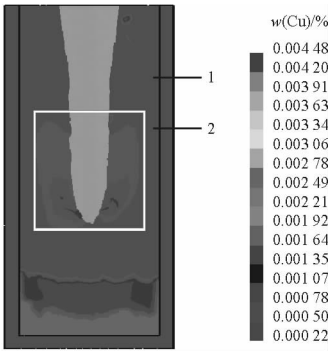
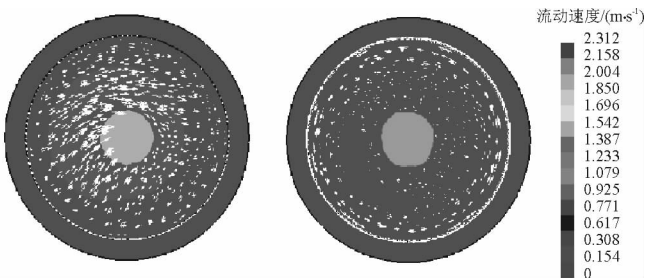


图 5 Cu 浓度分布云图(1.正常区域,2.反常区域)

Fig.5 Nephogram of Cu concentration distribution



(a) 正常区域 (b) 反常区域

图 6 正常区域与反常区域凝固时界面前沿的径向截面流场云图

Fig.6 The radial cross-section flow field nephogram in front of the interface during solidification in the normal area and abnormal area

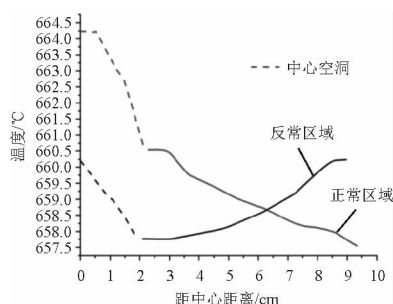


图 7 正常区域与反常区域凝固时的界面前沿径向温度分布
Fig.7 Radial temperature distribution in front of the interface during solidification in the normal area and the abnormal area

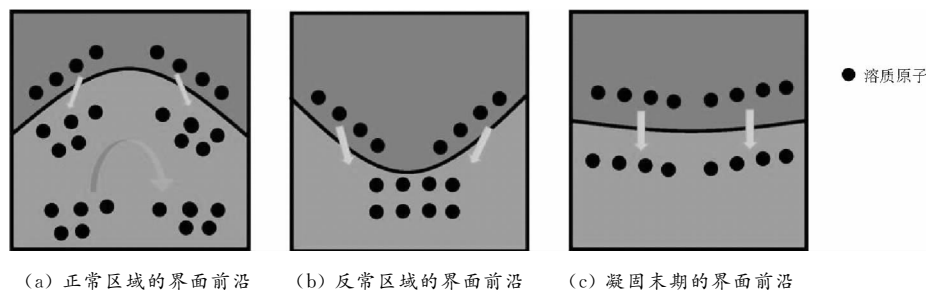


图 8 反常区形成示意图

Fig.8 Schematic diagram of abnormal zone formation

溶质输送到熔体远端,因此,溶质不易在中心区域聚集。

正常区域的界面前沿溶质传输过程见图 8b。可以看出,界面前沿糊化现象增强,对流减弱,呈现中心流速低,边缘流速高的特点,同时由于中心空洞部分的散热增强以及固液界面距离结晶器位置增大,导致温度分布呈现边缘高中心低的特点,因此溶质反向集中至熔体中心,且因为对流减弱,使中心边界层厚度 δ 较边缘大,且无法及时将排出的溶质输送至熔体远端,因此形成了反常的溶质富集区域。溶质反常的富集区域末端的溶质传输过程见图 8c,由于糊化作用进一步增强,中心空洞减小弥合,此时搅拌作用已非常微弱,使边界层厚度均匀,凝固部分的散热作用已超过结晶器的散热作用,使得温度场分布平缓,因此固液界面呈水平界面推进,反常富集区消失,固相浓度逐渐上升。

4 结 论

(1)采用 ProCAST 软件成功预测了 Al 提纯凝固过程中的温度场、流场与宏观偏析的分布。

(2)在凝固中期特殊的温度场和流场分布会导致熔体中心出现反常溶质集中区域,在实际生产中可采用在凝固中期加强搅拌,降低炉体温度等措施进行改善。

(3)上引式偏析提纯法对铝合金的提纯效果整体较好,但对于 Mn 等平衡分配系数接近 1 的元素提纯效果较差,需采用其他方法进一步提纯。

反常区域形成示意图见图 8。其中,正常区域的界面前沿溶质传输过程见图 8a。可以看出,界面前沿糊化现象不明显,流场分布呈现中心流速高,边缘流速低的特点。同时,结晶器的散热作用远大于已凝固部分和中心空洞的散热作用,温度分布呈现边缘低中心高的特点。根据式(1), C_0 为熔体平均浓度保持不变,当 R 增大, D 减小, δ 增大时, C_s^* 固相溶质浓度增大,正常区域界面前沿的流场与温度分布特点使中心部位的溶质能够向温度降低的方向排出,同时,中心部分强烈的对流即使中心边界层厚度 δ 较边缘小,又可以及时将排出的

参 考 文 献

- [1] ZHANG X, FRIEDRICH S, FRIEDRICH B. Production of high purity metals: A review on zone refining process[J]. Journal of Crystallization Process and Technology, 2018, 8(1):33-55.
- [2] 张小东, 赵飞燕, 郭昭华, 等. 高纯铝的精炼工艺研究及生产现状[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4): 11-14.
- [3] SHABESTARI S G, GRUZLESKI J E. Gravity segregation of complex intermetallic compounds in liquid aluminum-silicon alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1995, A26 (4): 999-1 006.
- [4] LEE D Y, KANG S W, CHO D H, et al. Effects of casting speed on microstructure and segregation of electromagnetically stirred aluminum alloy in continuous casting process[J]. Rare Metal, 2006, 25 (z2): 118-123.
- [5] WAN H L, ZHAO J Y, YANG B, et al. Study on the effective distribution coefficient of impurity separation in the preparation of high purity aluminum[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5):10 366-10 376.
- [6] 杨健. 铝合金熔体杂质元素相互作用及偏析机理的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- [7] 傅恒志. 航空航天材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [8] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [9] AVAZKONANDEH -GHARAVOL M H, HADDAD-SABZEVAR M, FREDRIKSSON H. Effect of partition coefficient on microsegregation during solidification of aluminium alloys[J]. Int. J. Miner. Metall. Mater., 2014, 21: 980-989.

(编辑:刘晨辉)