

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.11.011

铝液凝固过程中显微组织对溶质元素偏析的影响

秦颐鸣^{1,2}, 吴镇宇¹, 黄科林^{1,2}, 冯恩浪³, 陆泰榕¹, 李永弟⁴

(1. 广西产研院新型功能材料研究所有限公司, 南宁 530000;

2. 广西生态铝绿色制造重点实验室, 广西 百色 533000;

3. 吉利百矿集团有限公司, 广西 百色 533000;

4. 广西新雅复合材料有限公司, 南宁 530000)

摘要:以溶质元素分配系数小于 1 的元素 Fe、Si、Ga、Zn 为研究对象,通过分析工业试验条件下铝液凝固过程中杂质元素含量变化,以及对应的显微组织(包括晶粒形貌、尺寸和金属间化合物),并与热力学计算软件 Factsage 计算的 Scheil-Gulliver 冷却条件下杂质元素含量和析出相进行了比较。研究发现,铝液凝固初期固相中杂质元素含量最低,且均大于理论计算值,随着凝固的进行,杂质元素含量逐渐增高且与理论值偏差越来越大,出现以上现象的原因包括:1)铝液实际凝固过程中存在边界层效应,即从固相中排出的杂质元素没有完全扩散到液相中;2)铝液实际凝固过程中存在微观偏析现象,即沿着晶界处有 Al-Fe-Si 中间相析出。另外,发现本研究试验条件下铝液凝固组织有粗大柱状晶、细小柱状晶、等轴晶,粗大的柱状晶更有利于提高部分杂质元素的偏析提纯效率,通过控制提高强制冷却可以促进粗大柱状晶的形成。

关键词:偏析;高纯铝;显微组织;杂质元素;凝固

中图分类号:TG146.21

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)11-0079-07

Effect of Microstructure on Solute Element Segregation during Solidification of Liquid Aluminum

QIN Yiming^{1,2}, WU Zhenyu¹, HUANG Kelin^{1,2}, FENG Enlang³, LU Tairong¹, LI Yongdi⁴

(1. Institute of Functional Material Co., Ltd., Guangxi Institute of Industrial Technology, Nanning 530000, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Green Manufacturing for Ecological Aluminum Industry, Baise 533000, Guangxi, China;

3. Geely Baikuang Group Co., Ltd., Baise 533000, Guangxi, China; 4. Guangxi Xinya Material Co., Ltd., Nanning 530000, China)

Abstract: Taking Fe, Si, Ga and Zn, whose solute element partition coefficient is less than 1, as the research object, the change of impurity element content during solidification of liquid aluminum under industrial test conditions and the corresponding microstructure (including grain morphology, size and intermetallic compounds) were analyzed. The contents of impurity elements and precipitated phase under Scheil-Gulliver cooling condition calculated by thermodynamic software Factsage were compared. It is found that the content of impurity elements in the solid phase of liquid aluminum is the lowest at the initial solidification stage, and all of them are greater than the theoretical calculated value. With the progress of solidification, the content of impurity elements gradually increases and the deviation from the theoretical value becomes larger and larger. The reasons for the above phenomena include: 1) the boundary layer

收稿日期:2023-06-10

基金项目:广西壮族自治区产业技术研究院资助项目(20221021);广西重点研发计划项目(桂科 AB21220028)

作者简介:秦颐鸣(1987-),男,高级工程师,博士研究生

effect exists in the actual solidification process of liquid aluminum, that is, the impurity elements discharged from the solid phase are not fully diffused into the liquid phase; 2) there is microscopic segregation in the actual solidification process of liquid aluminum, that is, Al-Fe-Si intermediate phase precipitates along the grain boundary. In addition, under the experimental conditions of this study, it is found that the solidification structure includes coarse columnar crystals, fine columnar crystals and equiaxed crystals. The coarse columnar crystals are more beneficial to promote the segregation and purification efficiency of some impurity elements, and the formation of coarse columnar crystals can be promoted by controlling and increasing the cooling intensity.

Key words: segregation; high purity aluminum; microstructure; impurity element; solidification

高纯度铝(包括精铝、高纯铝)具有优异的高导电性、高导热性、低磁导率、低温力学性能等^[1-4],可应用于制造电解电容器、半导体器件、超导体、金属溅射靶材等高科技产品^[5-6]。随着高端制造业的发展,高纯度铝的需求不断增长,同时在日渐严苛的环保政策下高纯度铝的提纯效率、能耗指标的要求也越来越高^[1]。目前,工业化大规模生产高纯度铝的方法主要有偏析法、三层液法^[7-9]。与三层液法相比,偏析法具有能耗成本低、产品极限纯度高的优点,是生产高纯度铝的最主要技术之一,目前主要用于原铝提纯制备高纯度铝^[10-11]。

偏析法分为分步结晶法^[12]、区域熔炼法^[13]、定向凝固法^[14-15],CURTOLO等^[1]对各类偏析法的技术特点、提纯效率进行了分析归纳。偏析法是利用金属凝固过程中溶质元素在固相与液相中的溶解度差异实现提纯,而影响元素偏析提纯效率的主要因素有溶质元素分配系数、凝固前沿传质条件、凝固显微组织等。溶质元素分配系数定义了金属凝固过程中理论上可以达到的提纯极限,反映的是特定温度下金属凝固过程中固液两相达到完全平衡的状态。CURTOLO等^[14]、WIDIATMO等^[16]利用热力学软件计算了二元系纯铝中主要杂质元素的分配系数,并发现在纯铝凝固组织的晶界处存在影响偏析的金属间化合物。戴飞^[17]发现纯铝在定向凝固过程中先后生成等轴晶、粗大柱状晶、细小柱状晶,并认为晶粒形貌对杂质元素的偏析程度有重要影响。理论研究仅限于晶内偏析控制,没有研究晶界偏析控制。

如上所述,基于偏析法的设备技术已广泛应用于高纯铝生产,但是铝液凝固过程中杂质元素偏析提纯的控制机理却研究较少,关于铝液凝固前沿晶粒形貌对元素偏析的影响也缺乏认识。本研究通过检测分析铝液凝固组织中晶粒形貌、尺寸和对应的杂质元素含量,主要研究不同晶粒组织对元素偏析的影响规律。

1 试验研究方法

1.1 试验取样

试验采用工业生产用 1.5 t 偏析提纯炉,炉体结构如图 1 所示,主要结构包括石墨转子(Stirrer)、铸铁坩埚(Crucible)、冷却水管路(Waterpipe)、保温炉盖(Insulation cover),其中冷却水管路分为可独立控制水流量的三段:A、B、C。偏析提纯工艺流程为:试验时先将石墨转子、铸铁坩埚烘烤预热至 400 ℃,随后将来料 800 ℃ 铝液导入坩埚中,开盖待铝液降温至 735 ℃ 开始通入常温水冷却坩埚壁,控制冷却水管流量: $A < B < C$,同时开启石墨转子搅拌铝液,此时铝液偏析提纯过程开始,直至目测结晶厚度达到 15 cm 左右停止提纯,倒出残余铝液称重可计算提纯结束时固相率,提纯结束后结晶铝锭形状如图 1 中阴影部分所示,结晶铝锭厚度为 8~15 cm。试验用铝液成分(均为质量分数,下同,%):Si 0.030 1、Fe 0.100 2、Ga 0.020 1、Zn 0.019 9、V 0.006 8、B 0.005 1、Al 99.82。其他元素 Cu、Mg、Mn、Ti、Cr、Zr 的含量一般不超过 0.001%,合计含量约 0.0028%~0.0032%,因此在本试验中不考虑这些元素的影响,选取 2 个炉次对提纯铝锭取样,分别在图 1 所示提纯铝锭位置钻取直径 45 mm 的圆棒试样 3 个:1#、2#、3#。应该指出,该 2 个炉次提纯结束时固相率(Solid fraction,简称 SF)分别为 55.2%、54.8%,可以近似认为这 2 个炉次的固相率均为 55%。

1.2 分析方法

铝锭试样截取平行于坩埚中心轴线的试样,如图 2 所示,X-Y 平面中 Y 轴线平行于坩埚中心轴线,试样分段切成小块,机械磨样抛光后采用电解抛光腐蚀仪覆膜,然后在倒置金相显微镜偏光模式下观察晶粒形貌,通过 SEM-EDS 检测金属间化合物成分。铝中 Si、Fe、Ga、Zn、V、B 元素含量采用 ICP-MS

进行分析,分别在试样的 3 个位置处取样分析,如图 2 所示阴影处,取样 2 个炉次提纯结束时固相率 SF 均为 55% 左右,检测成分的试样 3 个位置处分别对应的固相率为 5%、25%、50%。本研究采用包含铝合金数据库的 Factsage 7.3 热力学计算软件进行模拟计算,数据库选择 FTLite、FactPS,相关文献对该软件的计算原理和数据库进行了报道^[18-19]。

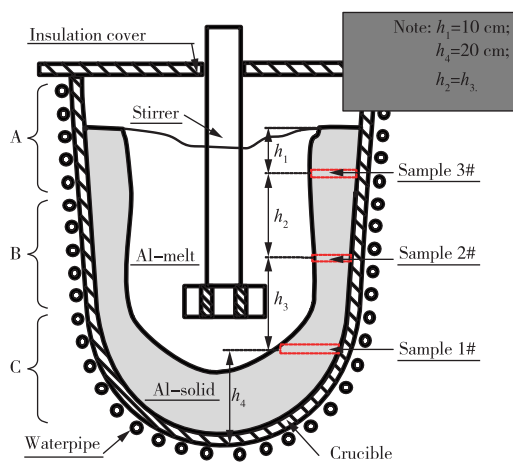
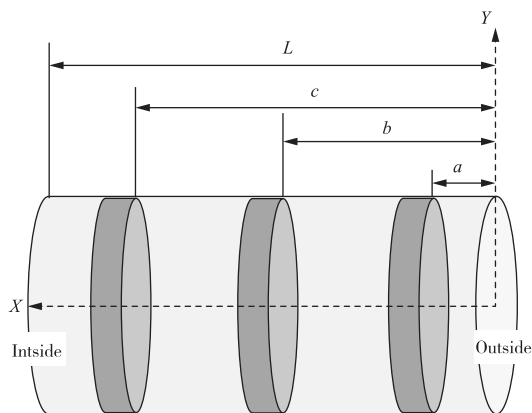


图 1 提纯炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of purification furnace



注: $a/L \times SF = 5\%$, $b/L \times SF = 25\%$, $c/L \times SF = 50\%$, $SF = 55\%$ 。

图 2 取样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sampling

2 结果与讨论

2.1 杂质元素含量

相对于液相,溶质在固相中的扩散系数很小,甚至可以忽略不计,因此实际凝固过程通常更接近于 Scheil-Gulliver 的冷却条件,即固相一旦析出后就不再参与后续的固液平衡反应或固相彼此之间的反应,也就是固相中无扩散,液相混合均匀,固-液界面处于局部平衡状态。图 3 为试验 2 个炉次铝液凝固过程中不同固相率对应的主要杂质元素含量,图中曲线为 Factsage 7.3 计算的 Scheil-Gulliver 冷却条件下非平衡凝固的理论值。由于杂质元素 Fe、Si、Ga、Zn 的分配系数 $k < 1$,在铝液凝固过程中杂质元素在固相中的含量低于液相中的。从图 3 可以发现以下规律:

1) 在凝固初期,杂质元素含量最低,此时实际元素含量均大于理论值,随着凝固的进行,杂质元素含量逐渐增高,与理论值偏差越来越大;

2) 在铝液凝固过程中,相同固相率下同一个炉次不同位置的杂质元素含量为 1# 试样 $<$ 2# 试样 $<$ 3# 试样。

如上所述,Factsage 计算是基于固相中排出的杂质元素在液相中完全扩散的假设,此时凝固前沿固相中杂质元素含量 $C_s = k_0 C_0$,其中 k_0 、 C_0 分别是溶质元素分配系数、液相中杂质元素含量,但是铝液实际凝固过程中还应考虑边界层效应。如图 4 所示,固相中被排出的杂质元素会在凝固前沿的熔体中富集,从而使该区域含有较多的溶质,此时凝固前沿固相中杂质元素含量 $C_s = k_0 C_{L(x)}$,式中 $C_{L(x)}$ 是凝固前沿扩散边界层处靠近固相一侧的杂质元素含量,由于实际凝固过程的 $C_{L(x)} > C_0$,因此致使凝固过程中杂质元素含量高于平衡状态下的理论值。

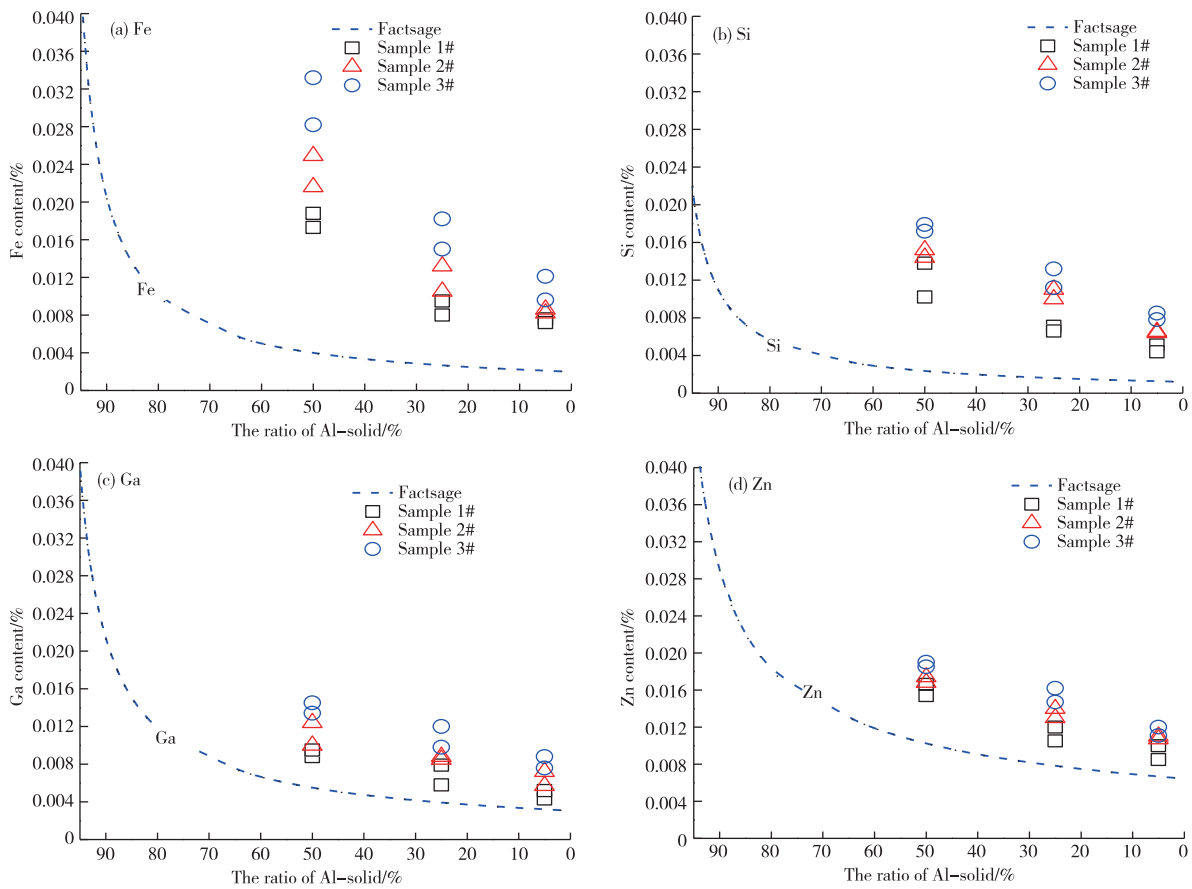
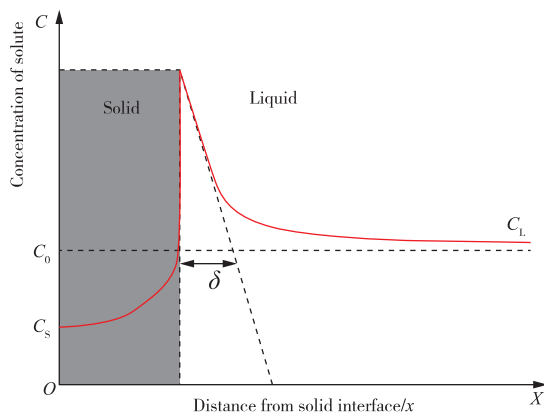


图3 不同固相率下凝固前沿固相中元素含量

Fig. 3 Element contents in solid phase at the solidification front under different solid-phase rates

图4 凝固前沿溶质元素含量的变化^[14]Fig. 4 Change in solute concentration ahead the solidification front^[14]

BURTON 等提出了有效分配系数的概念,如式(1)所示,扩散边界层厚度、结晶固相生长速率是最重要的影响因素^[14]。

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \times \exp(-V\delta/D)} \quad (1)$$

式中, δ 是扩散边界层厚度; k_0 是溶质元素分配

系数,即 C_s/C_0 ; D 是杂质元素在铝液中的扩散系数; V 是固相生长速率。

从式(1)可以看到,在实际生产过程中,可以通过增强铝液搅拌来降低扩散边界层厚度、降低温度梯度,同时通过控制缓慢冷却条件降低结晶固相生长速率,实现降低溶质元素有效分配系数来提高提纯效率的目的。

2.2 凝固组织分析

为了解释提纯铝锭中杂质元素分布规律,本研究对提纯铝锭不同位置的晶粒形貌和微观组织进行了分析。由于附着在坩埚壁上的三段冷却水流量不同,导致坩埚内各处铝液的冷却强度也不一样,进而导致提纯铝锭不同位置的晶粒形貌有区别。图5为不同冷却条件下提纯铝锭3个位置的典型晶粒形貌,从提纯铝锭外表面到内表面晶粒形貌变化如下:

1)对于1#试样,外表面为粗大的柱状晶,随着凝固结晶的进行柱状晶尺寸有变小的趋势,明显可以看出铝锭1/2位置处柱状晶尺寸明显小于外表面的,而铸锭内表面处为没有明显取向的等轴晶,如图5(a)所示;

2)对于 2# 试样,外表面为细小的、有明显取向的柱状晶,而铝锭中心处柱状晶尺寸与靠近外表面处的无明显区别,铸锭内表面处也为没有明显取向的等轴晶,如图 5(b)所示;

3)对于 3# 试样,外表面为粗大的、无明显取向的等轴晶,铝锭中心处等轴晶尺寸与靠近内表面处的无明显区别,而铸锭内表面处也为没有明显取向的、细小的等轴晶,如图 5(c)所示。

由于 1# 试样对应区域的坩埚冷却强度较大,有利于铝液凝固生成取向明显的粗大柱状晶,2# 试样对应区域的坩埚冷却强度相对较小,则生成细小的柱状晶,而 3# 试样对应区域的坩埚冷却强度相对最小,则生成无明显取向的等轴晶。另外,随着铝液凝固进行及结晶铝锭壁厚增加,在铝液凝固结晶末期,铝液冷却强度降低,导致 3 个试样靠近熔体一侧生成细小等轴晶。

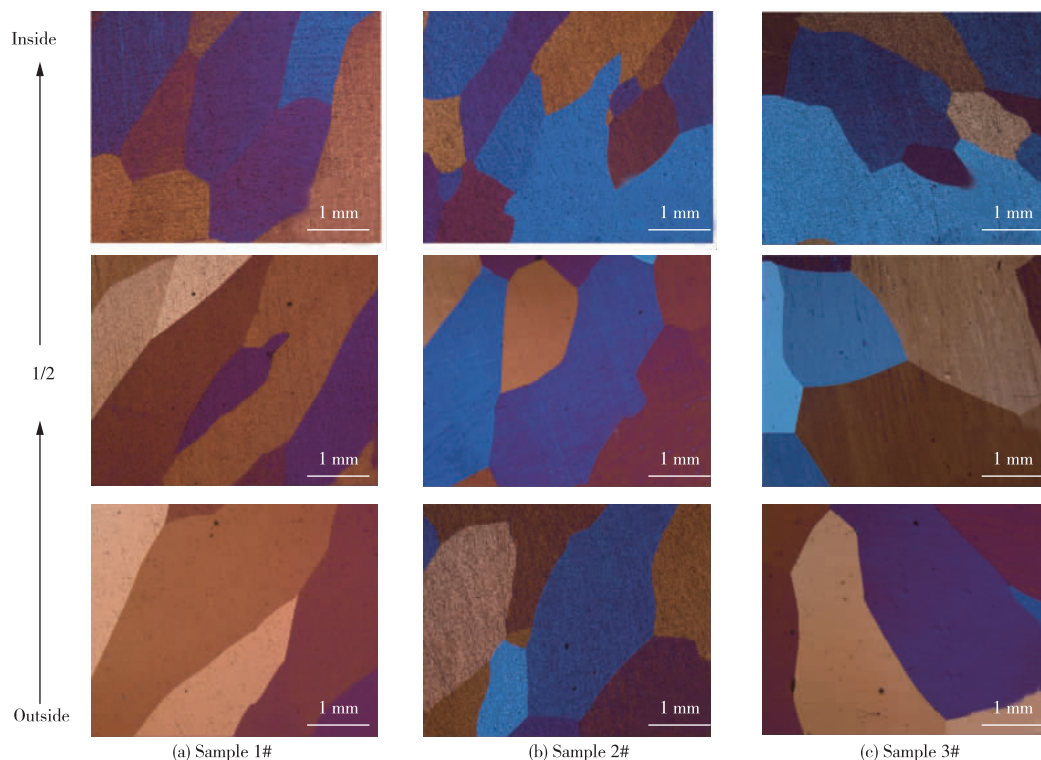


图 5 不同冷却条件下典型的晶粒形貌

Fig. 5 Grain morphologies under different cooling conditions

与等轴晶相比,粗大的柱状晶的晶界面积最少,而且更有利于晶界处富集的杂质元素排出到液相中,减少晶界 Al-Fe-Si 中间相生成,所以粗大柱状晶更有利于杂质元素偏析提纯。通过对比图 3 和图 5 可以发现,生成粗大柱状晶对应的 1# 试样位置处的杂质元素偏析程度最大、元素含量最低;生成有取向的、较小的柱状晶对应的 2# 试样位置处的杂质元素偏析程度较低、元素含量较低;而生成无明显取向的、等轴晶对应的 3# 试样位置处的杂质元素偏析程度最低、元素含量最高。因此,铝液凝固过程中晶粒形貌尺寸与杂质元素偏析程度存在较好的对应关系,说明控制晶粒形貌的重要性。

另外,通过金相显微镜观察,疑似金属间化合物在晶界处被发现,如图 6 所示,通过 SEM-EDS 检测

发现,该金属间化合物主要成分为 Al、Fe、Si、O。由于试样是在氧化覆膜后检测 EDS,其中检测到 O 元素是因为铝在覆膜后生成的氧化物,因此可以忽略;该疑似金属间化合物是沿着晶界连续分布,区别于颗粒状的氧化物,因此可以判断该金属间化合物是富铁富硅的 Al-Fe-Si 相。

为了分析晶界处生成 Al-Fe-Si 相的原因,利用热力学计算软件 Factsage7.3 计算了铝液凝固过程中析出相,如图 7 所示。可以看到,在铝液凝固过程中,在 698.4~659.7 °C,首先析出富 B、富 V 的 B-V-Al 相;当温度从 659.7 °C 下降至 649.7 °C 时,持续析出纯度较高的面心立方固态铝(Al-SS)和 B-V-Al 相,当温度下降至 658.7、658 °C 时固相率已分别达到了 61.9%、74%,当温度下降至 649.7 °C 时,B-V-Al 相

析出了 0.005%, 而固相率达到了 94% 以上; 当温度下降至 649.7 °C 以下, 开始析出富 Fe、富 Si 的中间相 Al-Fe-Si-Zn-V、Al-Fe-Si 相。理论计算表明, 在铝液凝固初期只析出纯度较高的面心立方固态铝(Al-SS)和 B-V-Al 相, 当固相率达到 94% 以上才有富 Fe、富 Si 的金属间化合物 Al-Fe-Si 中间相析出。

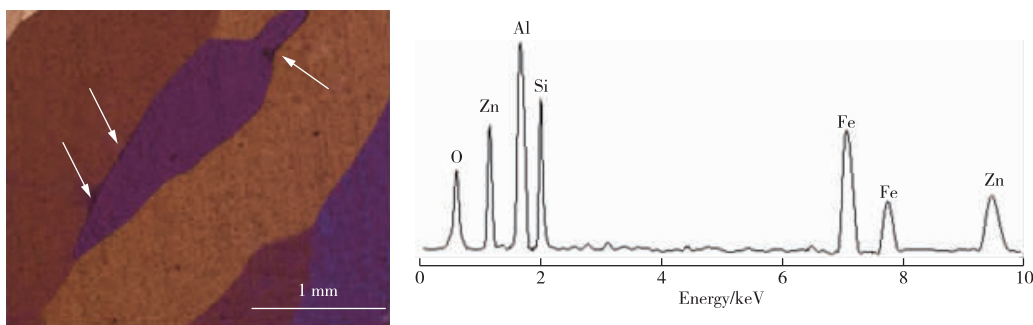


图 6 铝液凝固过程析出的金属间化合物

Fig. 6 Intermetallic compound precipitation during the solidification process of aluminum liquid

微观偏析是指微小范围内的化学成分不均匀现象, 一般在一个晶粒尺寸范围, 包括晶内偏析(枝晶偏析)和晶界偏析, 如图 7 所示, 本研究中发现的沿着晶界析出的 Al-Fe-Si 中间相, 是因为存在晶界偏析导致的, 在铝液凝固过程中溶质元素 Fe、Si、Zn 等杂质元素富集在晶界, 由于晶界处铝液流动较弱或者被晶粒包裹, 导致富集在晶界处的杂质元素难以排出, 因此在晶界处生成富 Fe、富 Si 的 Al-Fe-Si 中间相。

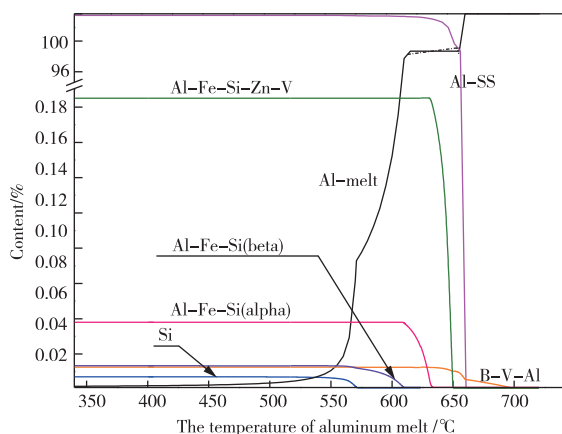


图 7 铝液凝固过程中相析出

Fig. 7 Phase precipitation during the solidification process of aluminum liquid

综上所述, 在铝液凝固过程中, 可以控制外部强制冷却条件促进凝固组织生成粗大的柱状晶, 而粗

本研究观察到, 铝液凝固过程中固相率低于 55% 时也有 Al-Fe-Si 中间相沿着晶界析出, 而 Factsage 计算结果是基于“固相中排出的杂质元素在液相中完全扩散”的假设, 说明铝液实际凝固过程中杂质元素并未完全扩散, 结合在晶界处发现富铁富硅的 Al-Fe-Si 相, 可以判断铝液凝固过程中有微观偏析现象。

大的柱状晶有利于促进凝固前沿固相中排出的杂质元素扩散到液相中并减少晶界偏析的形成, 从而减少晶界处生成 Al-Fe-Si 中间相, 进而促进元素偏析、提高偏析提纯效率。本研究考虑到了显微凝固组织对元素偏析程度的影响规律, 但并未解释如何控制显微凝固组织, 为了系统解释偏析提纯的控制原理, 关于铝液过热度、搅拌强度、强制冷却强度等影响凝固组织的关键工艺因素应该被深入研究, 并从传热传质机理上解释这些工艺因素的影响规律。目前偏析提纯方法主要应用于提纯电解原铝来制造高纯铝, 但是其方法原理也可能应用在再生铝保级循环技术领域, 通过偏析提纯实现部分再生铝的低成本保级利用, 随着国内再生铝产业的发展, 偏析提纯技术的应用场景将进一步扩展。

3 结论

1) 在本研究试验条件下, 电解铝液定向凝固初期固相中杂质元素含量最低, 杂质元素含量均大于理论值, 随着凝固的进行, 杂质元素含量逐渐增高, 固相中杂质元素与理论值偏差越来越大。

2) 理论计算表明, 在固相率达到 94% 以上才有富 Fe、富 Si 的金属间化合物 Al-Fe-Si 中间相析出, 但在本研究中固相率低于 55% 时也发现有 Al-Fe-Si 中间相沿着晶界析出, 说明铝液实际凝固过程中从固相中排出的杂质元素并未完全扩散, 存在微观偏析现象。

3)在铝液凝固过程中,粗大的柱状晶可以减少晶界偏析,进而提高杂质元素的偏析程度和提纯效率。在本研究试验条件下,强冷有利于柱状晶的生成,缓冷有利于等轴晶的生成,提高强制冷却强度可以促进粗大柱状晶的生成。

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):1407-1428.
- [2] SARKAR J, SAIMOTO S, MATHEW B, et al. Microstructure, texture and tensile properties of aluminum-2 at. % neodymium alloy as used in flat panel displays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479(1):719-725.
- [3] ONISHI T, IWAMURA E, TAKAGI K, et al. Influence of adding transition metal elements to an aluminum target on electrical resistivity and hillock resistance in sputter-deposited aluminum alloy thin films[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1996, 14:2728-2735.
- [4] WANG Z. Talk about the purity aluminum(Ⅱ)[J]. *Metal World*, 2004, 4:36-37.
- [5] SANKARAN V A, REES F L, AVANT C S. Electrolytic capacitor life testing and prediction[C]// *Proceedings of the 1997 IEEE Industry Applications Conference Thirty-Second IAS Annual Meeting*, New Orleans, LA, USA, 1997:1058-1065.
- [6] YAMAGIWA M, YU Q, FUJITA M, et al. Reliability study of high-temperature-resistant mounting structure using high-purity aluminum for power devices[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2009, 12:238-247.
- [7] CAO P. Comparison and analysis of the preparation methods of high purity aluminum[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018, 11:10-11.
- [8] 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.
- [9] GAUSTAD G, OLIVETTI E, KIRCHAIN R. Improving aluminum recycling: a survey of sorting and impurity removal technologies[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 58:79-87.
- [10] WANG Z. Talk about the purity aluminium(Ⅲ)[J]. *Metal World*, 2004, 5:33-37.
- [11] KONDO M, MAEDA H, MIZUGUCHI M. The production of high-purity aluminum in Japan[J]. *JOM*, 1990, 42:36-37.
- [12] DRINI B, KATGERMAN L, BOOM R. Metal refining with fractional crystallization: state-of-the-art and future prospects [C]//AUNE R, KEKKONEN M. *Proceedings of the ECI Conference on Metal Separation Technologies Ⅲ*. Espoo, Finland: Helsinki University of Technology, Laboratory of Metallurgy, 2004:34-41.
- [13] 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.
- [14] CURTOLO D, FRIEDRICH S, BELLIN D, et al. Definition of a first process window for purification of aluminum via “Cooled Finger” crystallization technique[J]. *Metals*, 2017, 7(9):341-352.
- [15] MIKUBO S. The latest refining technologies of segregation process to produce high-purity aluminum[C]// *Proceedings of the 12th International Conference on Aluminium Alloys*, Yokohama, Japan, 2010:224-228.
- [16] WIDIATMO J V, HARADA K, YAMAZAWA K, et al. Estimation of impurity effect in aluminium fixed-point cells based on thermal analysis[J]. *Metrologia*, 2006, 43(6):561-572.
- [17] 戴飞. 高纯铝定向凝固过程中固液界面特性研究[J]. *铝加工*, 2018(3):5-8.
- DAI F. Research on solid-liquid interface characteristics during directional solidification of high purity aluminum[J]. *Aluminium Fabrication*, 2018(3):5-8.
- [18] 曹战民, 宋晓艳, 乔芝郁. 热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J]. *稀有金属*, 2008, 32(2):216-219.
- CAO Z M, SONG X Y, QIAO Z Y. Thermodynamic modeling software FactSage and its application [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(2):216-219.
- [19] BALE C W, BÉLISLE E, CHARTRAND P, et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016[J]. *Calphad*, 2016, 55(1):1-19.