

水冷卻銅坩堝真空感應電爐鋁及鋁合金靶材之精煉研究

The Melting of Al-Ti target Alloys in Vacuum Induction Furnace with Cold Crucible

計畫編號：NSC90-2216-E-002-035

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：連雙喜 台灣大學材料科學與工程研究所

參與人員：朱夏青 台灣大學材料科學與工程研究所

摘要

水冷卻銅坩堝真空感應熔煉電爐 (VIFCC) 由於具有電磁攪拌力作用、不受坩堝耐火材料的污染影響等優點，為各國目前致力發展熔煉高活性金屬的設備，但其主要缺點在熔煉功率偏低（約只有輸出功率三成）。因此如何在有限功率下達到最大的熔煉功效，及熔煉時良好的溫度分佈為其合金熔煉成效的關鍵。本篇論文之目的主要在於模擬 VIFCC 製程溫度場的分佈及對實際熔煉的溫度場量測作比對，並對鑄錠本身的品質，諸如巨觀、微觀金相與成分等作分析。熔煉的合金包含鋁、鋁-0.05 鋅、鋁-0.05 錫、鋁-0.002 鈦。根據目前的研究結果顯示，熔體一開始在接近線圈的中心位置處溫度上升最快，但由於銅坩堝強烈水冷邊界的原因使凝殼形成。隨著時間的增加，整個 VIFCC 系統逐漸趨向熱平衡狀態，由於坩堝底部水冷極強，溫度最低，鑄錠巨觀組織幾乎為成定向凝固。鋁-鋅，鋁-錫合金成分濃度中央稍低、底部最先凝固有一激冷區存在，為高鋁區。

關鍵字：水冷卻銅坩堝真空感應熔煉電爐 (VIFCC)、電磁攪拌力、定向凝固

1. 前言

隨著科技快速發展，工業界對於金屬材料之要求日趨嚴格，除合金的化學成分組成外，材料之清淨度及微結構組織等，更為製程研究之關鍵所在。一般而言，合金內部之缺陷包括：(1) 介在物，(2) 巨觀缺陷，(3) 氧、氮、氫等氣體含量，(4) 微量元素，(5) 組成偏析，以及(6) 微結構異常分佈等。因此利用合金設計與製程控制，將上述缺陷加以消除或抑制，已成當前極為重要之課題。

水冷卻的銅坩堝真空感應電爐又稱為 Vacuum induction furnace with cold crucible (VIFCC)，為目前先進工業國家正在發展之熔煉活性金屬與高潔淨鋼的製程技術，其具有電磁攪拌，無污染及熔煉速度快之優點。此一熔煉製程乃為基於 Oliver Heaviside(1884)和 J. J. Thomson(1892) [1] 所建立之 eddy-current 現象理論基礎，再結合水冷卻坩堝之真空熔煉技術所發展而成。其不僅具有感應電爐之優點，且由於整個熔煉製程皆在真空環境中所進行，因此鑄錠所含氣體量極低、加熱時間短、熱分佈均勻。由於水冷卻坩堝與金屬熔體之間存在一層水冷卻邊界，使得水冷卻坩堝邊緣之金屬熔體得以重新凝固，而產生固體凝殼，可避免坩堝對金屬熔體之污染，而獲得具有優越之機械、化學以及物理性質可靠性之材料，故為目前極具發展潛力之熔煉製程

[2,3,4]。

2. 實驗方法

本研究將分為幾個部份作探討，第一部份以軟體模擬分析為主，第二部份係利用裝置水冷卻銅坩堝之真空感應電爐，熔煉純鋁以及鋁-鈦、鋁-鋅以及鋁-錫合金，實驗所用之材料經分光儀分析其化學組成。將經前處理後之合金原料加入水冷卻銅坩堝中，額外添加的鈦、鋅、錫原料，以鋁箔紙包覆，置放於鋁料中央。熔煉環境經抽真空抽到 10^{-1} torr，再充填惰性氣體 Ar 至 1 torr，反覆操作數次，以使稀釋真空爐中之氧、氮等氣體，並可增加爐中氣體分壓，減少熔煉時鋁之揮發率。開始熔煉時，先以小功率加熱數分鐘，將坩堝或原料中殘餘的水蒸氣排出，之後再緩慢加大功率，經過一定時間後，待材料完全溶解，以完成熔煉過程。熔煉過程係利用光譜儀測量熔煉溫度，並藉由調整感應電爐之磁場大小，控制熔煉功率以及凝固速率。

熔煉後之材料分別經由金相實驗、X-ray 螢光分析儀、氧氮分析儀與電子探針微分析儀 (EPMA)，藉由材料之顯微組織及化學成分，以探討熔煉參數與凝固過程控制與最終鑄錠品質關係。

3. 結果與討論

3.1 VIFCC 熔煉鋁製程

以 VIFCC 製程熔煉鋁錠之過程中，首先熔化的鋁由於受重力之作用而傳遞至坩堝底部，並接觸到坩堝的側壁，因水冷卻之作用致使生成凝殼。一般而言，熔煉過程中，熔體會受到電磁力向上之排斥力，使熔體離開坩堝一段距離，減少因冷卻水所帶走的熱量，但礙於水冷卻坩堝的加工困難，不易增加其切縫數，使更多的磁力線通過，且由於 skin effect 作用，使得感應電流大多集中在金屬表面處，因此在實際的熔煉過程中，可觀察到爐料的邊緣於熔煉初期，呈現發紅的現象；緊貼坩堝底部的金屬，由於強烈的水冷邊界及與半徑呈遞減關係的渦電流分佈，致使熔融鋁料發生熔體底部熔煉不完全的情形。

3.2 模擬結果

在 VIFCC 熔煉製程的溫度場數值模擬研究中，鑄錠的最後溫度分佈狀態將是影響鑄錠品質的主要關鍵，因此本研究針對鑄錠的溫度分佈狀態，先透過有限元素軟體 (ANSYS) 進行分析。由軟體模擬結果獲得溫度場分佈圖 (圖 1 及圖 2)，圖 2 因為少了部分坩堝壁，減少了熱損，且感應線圈的電流直接穿透到熔體中，整個熔融金屬的溫度提高了，

均勻度也增加。同時也解釋了在圖 1 中熔體右上方所發生的不均勻溫度的情形，我們可以大略估計溫度場會落於此二者的溫度範圍中間。

取模擬溫度場表面溫度熔料中央 (temcl)、1/4 處 (temmid)、邊緣 (temsurf) 位置三點，與時間關係，則可明顯看出，邊緣位置的溫度最低，低於鋁的融化點，因此位於凝殼內。一開始，隨著時間的增加，溫度變化十分快速，但當熔體溫度上升到一定程度後就上升的很慢，甚至不再升高。這主要是因為，一方面隨著熔體溫度的升高，整個 VIFCC 系統逐漸趨向熱平衡狀態，及感應生成熱和表面輻射熱以及坩鍋周圍的循環水帶走的熱量逐漸達到平衡狀態；另一方面由於溫度的升高也使合金的熱容增大，尤其在合金的熔點處，而使整體溫度上升變的緩慢。

以溫度的熱流場來看，則可看出整體的熱流場分佈，大部分熱流皆通過銅坩鍋內部的循環水而被帶走；以溫度梯度的變化場而言，X、Y 方向坩鍋側壁溫度梯度極大。因此坩鍋承受了很大的熱應力，長久使用易損壞。

3.3 溫度量測結果

VIFCC 熔煉過程中，以光譜儀測量之熔煉溫度值如表 1 所示。根據量測所得溫度值，鋁的模擬與實測值誤差平均為 1.04%。熔煉鋁-0.5 鋅合金試片，所量得之溫度比純鋁約低 14°C；熔煉鋁-0.5 錫合金試片，所量得之溫度比純鋁低約 27°C；鋁-0.002 鈦合金量得溫度值比鋁高約 138°C。其原因經判斷，雖電阻率鋅、錫皆比較高，但鋅的熱傳導率比鋁差約 1/2 倍，錫的熱傳導率為鋁的 1/4 倍，且鋅(419.58°C)、錫(231.968°C)的熔點皆比鋁低。可知熱傳導率對熔煉過程的影響較大。除此之外，鈦的電阻為鋁的兩倍以上，且熔點為 1672°C，使整體的溫度高於鋁。但由於本電源機功率不足，無法提高至使鈦完全熔化的溫度，因此鈦的回收率偏低，甚至有未熔之鈦粒卡在鋁錠之中。

3.4 成分分析

本實驗使用分光儀對經 VIFCC 熔煉後之大面積鑄錠作成分分析，實驗結果如表 2 所示。經 VIFCC 製程熔煉後，提昇了鋁鑄錠的純度，鋁-鋅鑄錠回收量達 96%。但鈦的回收率僅有 20%。

針對鑄錠的不同位置，以 EPMA 作材料之成分分析。分析結果顯示，鋅(7.133 g/cm³)、錫(7.168 g/cm³)的密度比鋁(2.7 g/cm³)大，鋅、錫在鑄錠下半部的濃度較高。以二元合金成分過冷理論而言，當一種合金冷卻下來，由於溶質在固相和液相中的分配因數不同，溶質原子隨著凝固的進行，被排擠到液相中間去，在固液界面液相一側堆積著溶質原子，隨著離開固液界面距離的增大，溶質質量分數逐漸降低，因此最後凝固處溶質濃度會稍高。而試片底部因緊貼坩鍋，故未完全熔化，當鑄錠剛開始熔化時，鋁液沿縫隙流下，遇坩鍋冷壁凝固，因此幾乎只有鋁存在。

氣體殘餘量分析結果顯示(表 3)，氧氣及氮氣在 VIFCC 製程中，皆有不錯的去除效果。

3.5 巨觀金相分析

鑄錠之凝固組織受到合金成分、冷卻條件以及熔煉之溫度場所影響。以純鋁而言，其在鑄錠底部中心區內有細小等軸晶粒存在，由於坩鍋底部之冷卻水流量較大，合金的過冷度高，因此在鑄錠底部有一明顯的激冷區出現。激冷區由於快速凝固，形核速率增大，但其傳熱方向固定，所以呈細小柱狀結構，大的柱狀晶亦由此往外生長，如圖 3 所示。

鋁-鋅以及鋁-錫合金鑄錠之凝固組織，大致上與純鋁鑄錠相同，但其激冷區形狀卻不相同，從其成分分析及相圖分析上可知，此部份為高鋁區。因此處溫度低，冷卻速度快，且位於中央軸，所以溶質濃度低，鋁先析出，鋁量高。

純鋁與鋁-鋅鑄錠在未全熔狀態下的凝固組織，除未熔區外，與上所述相同，如圖 4 所示。但鋁-錫鑄錠，上方表面區的碎晶粒範圍變大，且定向凝固組織並不明顯，原因為合金的量較少，且凝固速度更快，增加基本的形核速率，如圖 5 所示。

由於鈦放置於溶體之中央位置，為高溫溶質，雖未全熔，但可知熔體靠近中央處溫度最高。因此柱狀晶匯集於中央，中央區亦存在少許等軸晶粒，如圖 6 所示。

一般而言，合金的化學成分與凝固過程的傳熱、傳質及液體流動是決定凝固組織、成分分佈及相結構的形成傾向的重要因素。定向凝固過程，控制凝固的關鍵參數是溫度梯度和凝固速率。以本研究而言，由於熔體受電磁排斥力的影響，熔體並未完全與坩鍋側壁接觸，且水冷效果以底部最好。因此當無電源加熱後，大部分的熱流方向皆通過坩鍋底部，柱狀晶朝上生長，少部分朝向側壁生長。

表面的凝固取決於凝固溫度與環境溫度之差。當溫差較大時，表面獲得形核所需要的過冷度而發生成核生長，但又因液相流動和擾動使表面形成“晶雨”，表面亦可看出一些小碎晶粒出現。

3.6 微結構觀察

圖 7 為純鋁經 VIFCC 製程之金相組織，為典型的鑄造晶粒。以影像處理其金相照片，共計 10 個有效晶粒，平均面積為 13.2μm²，半徑為 2.05μm，標準偏差 12.6μm²，標準偏差半徑為 2μm。在加入其它成分後，鋁-0.05 鋅、鋁-0.05 錫有樹枝狀結晶出現，晶粒半徑變大。鋁-0.002 鈦合金晶粒最小，標準偏差最小，晶粒差異度最小。以鋁錫合金的標準偏差最大。

4. 結論

由上述結果可知，以 VIFCC 製程熔煉時，鑄錠內確實會存在一不均勻的溫度場。由於此溫度梯度的形成，使鑄錠容易出現偏析或合金成份不均。模擬結果發現：

- (1) 熔體溫度上升起始點在靠近坩鍋處，但由於水冷邊界作用，使凝殼形成。若加上無坩鍋處模擬溫度場修正，可更加切合實際熔煉狀況。
- (2) 隨著時間上升，以固定熔煉功率施加，當熔池形成，系統達到熱平衡狀態。即使熔煉時間再增加，溫度上升非常緩慢。

(3) 整個系統熱流最大處為坩鍋內壁及底部，溫度梯度在坩鍋處也最大。因此坩鍋在長期使用下，容易受到熱應力而損壞。

受限於電源機的有限功率，在熔煉高熔點金屬，如鋁鈦合金時，因整體溫度無法上升，所以鈦的回收率偏低。但鋁-錫、鋁-鋅合金的回收率均超過 95% 以上。

在巨觀金相的觀察上，鑄錠出現近似方向性凝固的組織，此類定向結晶，受坩鍋底部強烈水冷邊界影響，強制散熱，使凝固沿溫度梯度方向定向進行，可消除橫向晶界，對提高性能有好處，可進一步對此機制作更深入的探討。

在成分分析上，由於錫與鋅皆比鋁重，因此重成分幾乎都在下半部，且中央溶質稍低。但底部中央部分，由於快速凝固，鋁先析出，為高鋁區。未來熔煉新成分之合金，若能在熔煉前先以模型加以分析計算，修正實驗參數，預測實驗結果，可節省大量實驗時間與經費，成為一有效之輔助工具。

5. 參考文獻

1. Theory and calculation of the induction heating equipment, Nemkov, V. S. and Demidovich, 1988
2. D. J. Chronister, S. W. Scott, D. R. Stickle, D. Eylon and F. H. Froes. Journal of metals. 1986 Sep.
3. Koichi SAKAMOTO, Katsuyuki YOSHIKAWA, Tatsuhiko KUSAMICHI and Toshio ONOYE. ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 5, pp.616-624
4. Tadahito Nakajima, Yukitoshi Morimoto, Seiichi Takaki and Kenji Abiko. Materials transaction, JIM, Vol. 41, No. 1 (2000) pp.22-27
5. Kenji Abiko, Seiichi Takaki. Vacuum, Vol. 53 (1999) pp.93-96
6. Seiichi Takaki, Kenji Abiko Vacuum, Vol. 53 (1999) pp.97-100
7. Jingjie Guo, Yuan Liu, Yanqing Su, Hongsheng Ding, Guizhong Liu, and Jun Jia. Metallurgical and materials transactions B. Vol. 31B, (2000) pp. 837-844

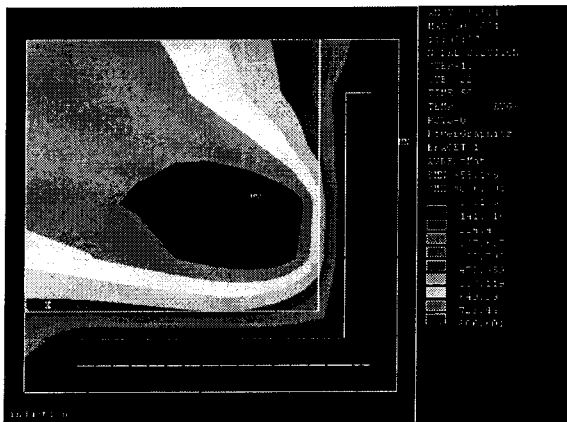


圖 1 為有坩鍋側壁時，五十分鐘的熔煉溫度分佈場

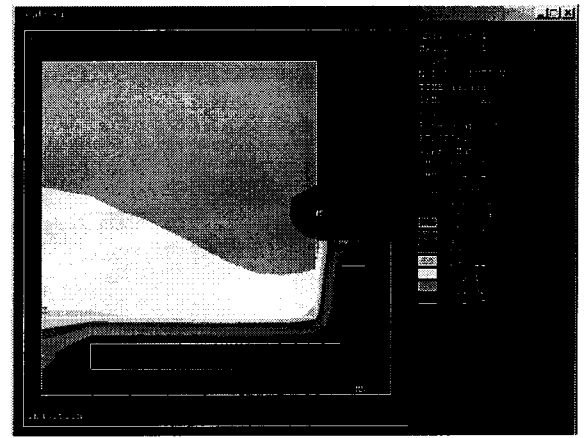


圖 2 為無坩鍋側壁時，五十分鐘的熔煉溫度分佈場

表 1 熔煉過程量測之溫度值 (單位: °C)

熔煉材料	第一次測量數值		第二次測量數值	
	30 分鐘	60 分鐘	30 分鐘	60 分鐘
純鋁	673 (670.527)	700 (685.154)	635 (633.187)	670 (659.545)
溫度誤差值	0.37%	2.12%	0.29%	1.56%
鋁-鋅	665	675	620	660
鋁-錫	660	671	600	630
鋁-鈦	810	920	700	800

表 2 分光儀成分分析結果 (wt%)

	熔煉前 (Al 錠)	鋁 (熔煉後)	鋁-鋅 (Al-0.05Zn)	鋁-鈦 (Al-0.01Ti)
Al	99.63972	99.79813	94.73687	99.58122
Si	0.0667	0.04982	0.07260	0.04429
Fe	0.1879	0.12592	0.25517	0.16522
Cu	0.0116	0.00362	0.0053	0.00024
Mn	0.0138	0.00287	-	0.00077
Mg	0.0116	0.00232	0.02216	0.00004
Cr	0.0105	0.00096	0.00167	-
Zn	0.01188	0.00307	4.7954	-
Ti	0.0155	0.00637	0.00604	0.20463
Ni	0.0154	0.00672	0.1020	0.00209
Pb	0.0154	0.0002	0.00279	0.0015
回收率	-	-	96%	20%

表 3 氧氣及單氣體含量分析值

	氧 (wt %)	氮 (wt %)
鋁 (原材料)	0.025500	0.02559
鋁 (熔煉後)	0.001991	0.01359
鋁-鋅 (Al-0.5Zn)	0.001926	0.01502
鋁-錫 (Al-0.5Sn)	0.001971	0.01084
鋁-鈦 (Al-0.01Ti)	0.001932	0.01123

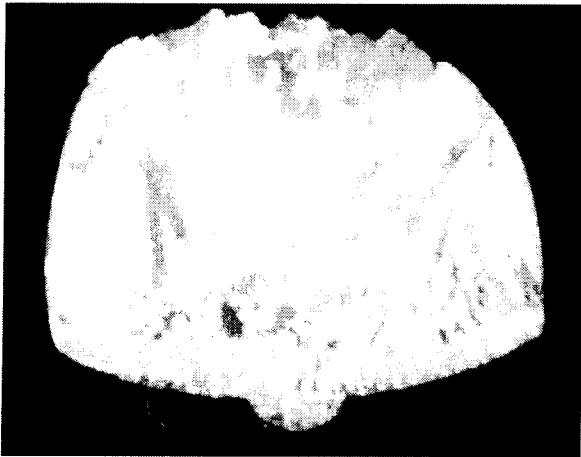


圖 3 鋁鑄錠巨觀金相圖



圖 4 鋁-鋅未完全熔融鑄錠之巨觀金相圖

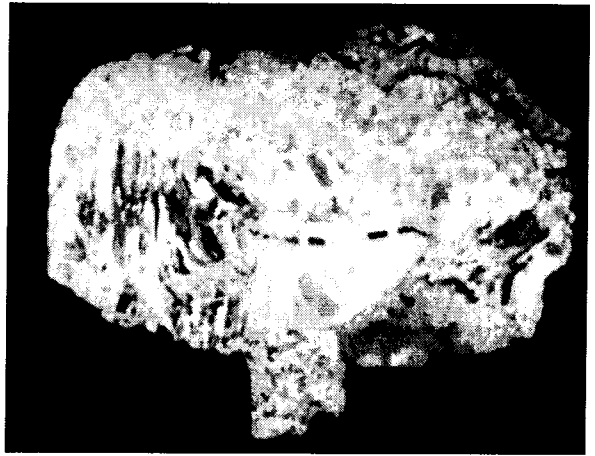


圖 5 鋁-鋅未完全熔融鑄錠之巨觀金相圖

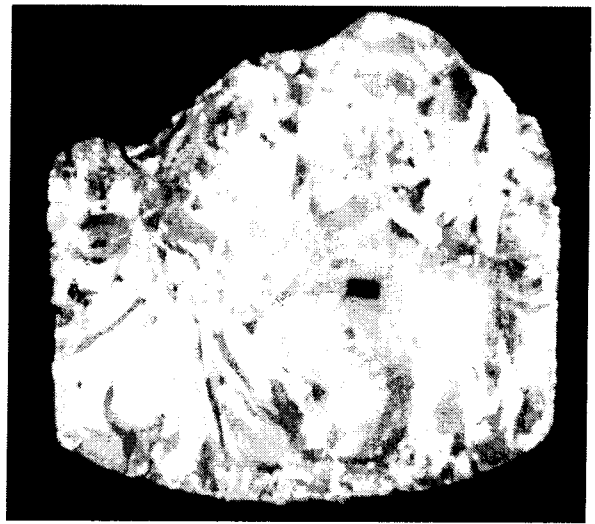


圖 6 鋁-鈦未完全熔融鑄錠之巨觀金相圖

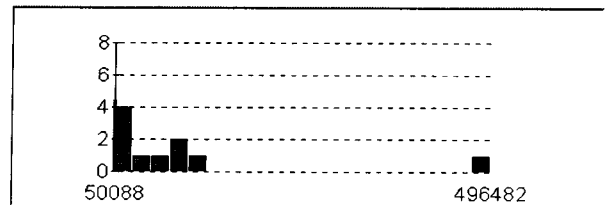
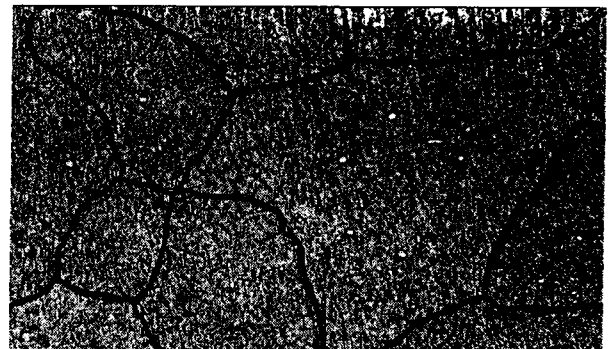


圖 7 鋁鑄錠微組織金相與影像處理計算有效晶粒及個數與大小關係圖 (a) 鋁鑄錠微組織金相及有效晶粒 (b) 個數與大小