

金属熔体中气泡形核的理论分析*

张华伟 李言祥†

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

(2006 年 9 月 18 日收到, 2007 年 2 月 12 日收到修改稿)

引入界面接触角, 考虑表面张力对气泡形貌的影响, 以熔体中均质形核、夹杂物的平表面上异质形核和圆锥形凹坑内异质形核三种典型模型对气泡形核机理进行理论研究. 研究发现, 三种形核模型下具有相等的微米量级的气泡临界形核半径, 并随气压的增大而减小. 结果表明, 用以制备藕状规则多孔金属的 Gasar 工艺中能够形成的最小气孔的直径为微米量级 (0.1—1.0 MPa 气压). 在圆锥形凹坑内异质形核时存在最佳圆锥顶角 (对应最小气泡体积), 其值与气压无关, 只随接触角的增大而增大. 在接触角处于 90° — 180° 范围内, 最佳圆锥顶角下圆锥形凹坑内气泡异质形核最容易.

关键词: 气泡, 形核, 多孔金属, Gasar

PACC: 6460Q, 6810, 6140G, 8100

1. 引 言

由乌克兰 DMI 冶金研究院开发并命名的 Gasar 工艺^[1], 能够利用气/固共晶定向凝固, 产生气孔沿凝固方向被单向拉长的藕状规则多孔结构. 通过改变气压、温度、凝固速率和方向等工艺参数, 可以较容易地控制气孔形貌、尺寸和方向, 获得优异的综合性能. Gasar 工艺控制一方面追求多孔结构的规则性和均匀性, 即气孔形貌和尺寸一致且位置分布均匀, 另一方面追求较宽范围的气孔尺寸, 尤其是较小直径的气孔. 而在实际制得的大量 Gasar 试样中, 其气孔直径范围为 $10\ \mu\text{m}$ — $10\ \text{mm}$ ^[2], 且平均直径范围多为 $100\ \mu\text{m}$ — $1\ \text{mm}$ ^[3]. 那么能否得到更小尺寸的气孔? 能否得到与电化学方法获得的用于形成光子晶体的多孔氧化铝^[4]、铜^[5,6]和硅^[7]等材料中气孔同一量级尺寸的纳米孔? 气孔最小可以到多少? 要回答这些问题, 必须对 Gasar 凝固过程进行分析.

藕状多孔结构的获得依赖于气泡的形核和长大. 而气泡形核作为饱和溶解有气体的金属熔体定向凝固的初始阶段, 决定了气/固共晶结构的形成以及气孔的分布和初始大小, 尤其是决定了最小气孔的尺寸. 因此, 清楚地理解气泡形核过程有助于获得上述问题的答案, 从而找到控制气孔的关键因素, 实

现对试样气孔结构的有效控制, 以满足性能和应用的需 要. 此外, 经典形核理论中晶胚尺寸较小, 一般在纳米量级, 不利于实验验证; 而胚胎气泡尺寸较大, 一般在微米量级, 为实验验证提供了可能. 基于此, 本文以 Gasar 工艺常用金属 Mg, Al, Cu, Ni 和 Fe 为例, 试图从热力学角度分析气泡形核所需的能量条件, 建立起广泛适用的金属熔体中气泡的形核模型.

2. 临界形核状态

对于均质形核的情形, 当熔体中出现一个半径为 R 的球形胚胎气泡 (类似于晶胚、晶核) 时, 整个体系 Gibbs 自由能的变化由两部分构成: 一是体积自由能的降低 $-4\pi R^3 \Delta G_V / 3$, 二是界面自由能的升高 $4\pi R^2 \sigma_{LG}$. 这里 σ_{LG} 为液/气相界面能; ΔG_V 在经典凝固形核理论中被视为液、固相单位体积自由能的差, 而对于气泡形核, 则应理解为体积功, 即气泡反抗气泡外阻力、排开单位体积液相所作的功. 体系总的自由能变化如图 1 所示, 其中 ΔG_{homo} 为均质形核自由能改变, ΔG_{hetero} 为异质形核自由能改变. 经典凝固形核理论认为: ΔG 取最大值的状态对应着临界晶胚的出现. 本文中仍然沿用此观点, 即选择 ΔG 取

* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2004CCA05100) 和国家自然科学基金 (批准号: 50674061) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yanxiang@tsinghua.edu.cn

最大值的状态为临界尺寸的胚胎气泡出现的形核状态,研究 Gasar 凝固中的气泡形核机制及最小气孔直径问题。

首先定义如下变量:气泡临界形核半径 R_c ; 固/液、固/气和液/气界面能分别为 σ_{SL} 、 σ_{SG} 和 σ_{LG} ; 界面接触角 θ ; 气泡内部气体压力 p_b ; 熔体上方气体压力 p_{at} ; 气泡处熔体静压力 $p_s = \rho_L gh$, 其中 ρ_L 为熔体密度, $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 为重力加速度, h 为气泡在熔体中的深度, 根据 Gasar 装置中铸型高度可取 $h = 150 \text{ mm}$; 表面张力引起的毛细压力 $p_c = 2\sigma_{LG}/R$; 金属熔点 T_m 理想气体常数 R_g 。

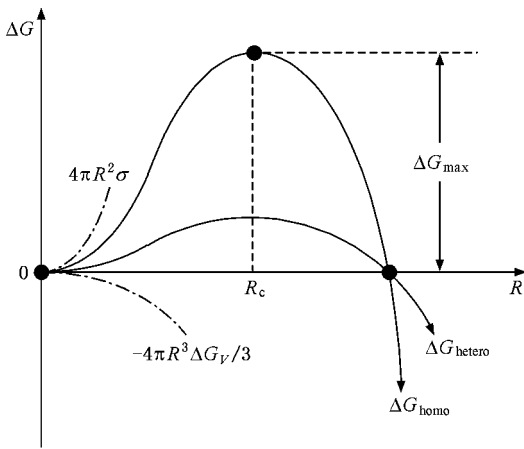


图 1 胚胎气泡半径与体系 Gibbs 自由能的变化

3. 均质形核

半径为 R 的球形气泡在熔体中均质形核,如图 2 所示。

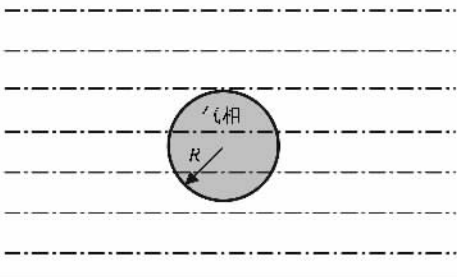


图 2 气泡在熔体中均质形核

体系自由能变化为

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma_{LG} - \frac{4}{3} \pi R^3 p_b \quad (1)$$

气泡内压力可根据力的平衡得到,即

$$p_b = p_{at} + p_s + p_c = p_{at} + \rho_L gh + \frac{2\sigma_{LG}}{R} \quad (2)$$

将(2)式中的 p_b 代入(1)式,由 $d\Delta G/dR = 0$ 计算得到气泡均质形核临界半径 R_{cl} ,即

$$R_{cl} = \frac{2\sigma_{LG}/3}{p_{at} + \rho_L gh} \quad (3)$$

相应由表面张力引起的毛细压力为

$$p_c = 3(p_{at} + \rho_L gh) = \frac{3}{4} p_b \quad (4)$$

利用表 1 中的参数^[8-12],进行气泡均质形核的计算,结果汇总示于表 2 中.从表 2 可以看出,随着 $Mg \rightarrow Al \rightarrow Cu \rightarrow Ni \rightarrow Fe$ 的顺序,相同气压条件下气泡均质形核临界半径 R_{cl} 逐渐增大,气泡均质形核可能性降低.从图 3 所示的气泡临界形核半径与气压关系曲线可以看出,随着熔体上方气压的增大,气泡临界形核半径减小,由理想气体定律得出形核所需溶质量 n 减少.当忽略 $\rho_L gh$ 项时 n 与气压 p_{at} 的二次方呈反比,

$$n = 128\pi\sigma_{LG}^3 [81R_g T_m (p_{at} + \rho_L gh)^2]$$

因而气泡形核变得容易,这与 Gasar 试样在低压下气孔大而少、高压下气孔细而多的事实^[10-12]相符.从图 3 中还可以看出,在常用的 Gasar 工艺的气压条件(0.1—1.0 MPa)下,气泡均质形核临界半径在微米量级,说明最小气孔的直径在微米量级(约为 0.7—23 μm).这对于下面将要提到的平界面上异质形核以及圆锥形凹坑内异质形核也成立.此外,表 2 中临界胚胎气泡尺寸时由表面张力引起的附加压力已超过熔体上方气体压力的 3 倍,在相关分析中不能被忽略。

表 1 气泡形核计算用到的参数

金 属	Mg	Al	Cu	Ni	Fe
$\rho_L/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[8]	1.59	2.38	8.00	7.90	7.01
$\rho_{LG}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[9]	0.57	0.87	1.31	1.75	1.83
$\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)(^\circ)$	98 ^[10]	109 ^[11]	134 ^[12]	128 ^[12]	110 ^[12]

表 2 熔体中气泡均质形核计算结果

金 属	Mg	Al	Cu	Ni	Fe	
$p_{at} = 0.1 \text{ MPa}$	p_c/MPa	0.002	0.003	0.012	0.012	0.010
	$R_{cl}/\mu\text{m}$	3.7	5.6	7.8	10.5	11.1
	p_c/MPa	0.307	0.311	0.335	0.335	0.331
	p_b/MPa	0.409	0.414	0.447	0.447	0.441
$p_{at} = 1.0 \text{ MPa}$	p_c/MPa	0.002	0.003	0.012	0.012	0.010
	$R_{cl}/\mu\text{m}$	0.38	0.58	0.86	1.15	1.21
	p_c/MPa	3.007	3.011	3.035	3.035	3.031
	p_b/MPa	4.009	4.014	4.047	4.047	4.041

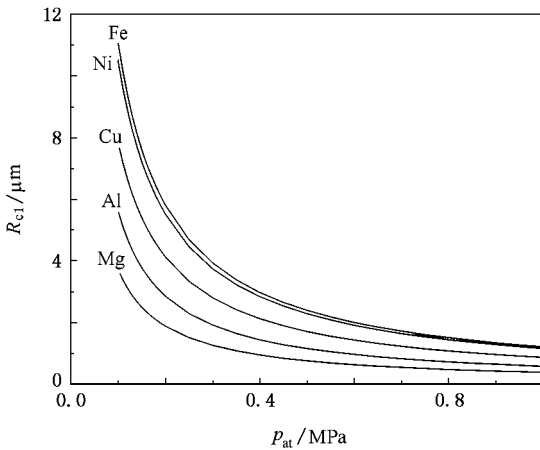


图3 均质形核气泡临界半径 R_{cl} 与气压 p_{at} 的关系

4. 异质形核

许多研究结果^[16-21]表明,气泡形核是以合金熔体中的高熔点夹杂物为核心形成的.例如, Fredriksson 等^[16]发现,在不锈钢铸件中加入大量的氧化铝粉末后就看不到长条形气孔的出现,而在每个气孔的根部都会有一个或多个氧化物颗粒存在. Kato^[14]在溶氢的纯铜液定向凝固所得试样中也观察到在气孔的底部存在 Al 和 Si 的氧化物. Tiwari 等^[18]利用第一气泡测氢法和立体扫描法证实,铝合金中的气孔总是与氧化铝夹杂物伴生存在,而这些氧化铝颗粒的表面总有一些半径 5—40 μm 的孔洞或裂缝.文献^[19-21]的研究也表明气孔率与氧化物夹杂数量有一定的对应关系,熔体经过过滤处理后制得样品的气孔率显著降低.在常用的 Al, Mg, Cu, Ni 和 Fe 等金属熔体中, Al_2O_3 , SiO_2 以及 MgO 等高熔点氧化物的存在总是不可避免的,而这些氧化物一般都是不润湿或部分润湿,气泡在其表面形核阻力会降低,因此有必要考虑气泡在氧化物夹杂表面及其缝隙中的异质形核.为此,以 Al_2O_3 夹杂物为例,分为平界面上异质形核和圆锥形凹坑内异质形核两种典型情况进行分析,并引入界面接触角 θ , 考虑表面张力对气泡形貌的影响.

4.1. 平界面上异质形核

半径为 R 的球冠形气泡在固体夹杂物的平表面上异质形核,如图 4 所示.利用界面能之间的平衡关系

$$\sigma_{\text{SL}} = \sigma_{\text{SG}} + \sigma_{\text{LG}} \cos \theta, \quad (5)$$

可以求得体系自由能变化为

$$\Delta G = \left(4\pi R^2 \sigma_{\text{LG}} - \frac{4}{3} \pi R^3 p_b \right) f(\theta), \quad (6)$$

式中 $f(\theta)$ 为形状系数项,

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}. \quad (7)$$

将(2)式中的 p_b 代入(6)式,由 $d\Delta G/dR = 0$ 计算得到平界面上气泡异质形核临界半径 R_{c2} ,

$$R_{c2} = \frac{2\sigma_{\text{LG}}/3}{p_{\text{at}} + \rho_{\text{L}}gh}. \quad (8)$$

注意到 $R_{c2} = R_{cl}$.

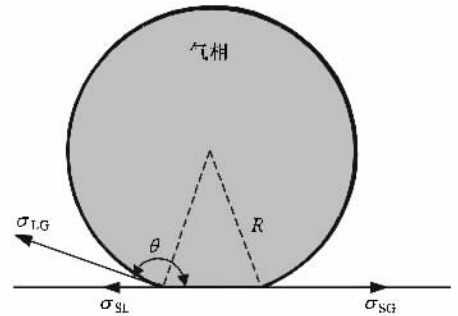


图4 气泡在夹杂物平表面上异质形核

利用表 1 中给出的接触角 θ 数据,计算得到体系自由能改变 ΔG 与气泡半径 R 的变化关系如图 5 所示.从图 5 可以看出,按照 $\text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Fe}$ 的顺序,相同气压条件下 $\Delta G-R$ 曲线的最高点对应的横坐标位置向右移动,即气泡平界面异质形核临界半径 R_{c2} 逐渐增大,平界面上气泡异质形核可能性降低.此规律与熔体中气泡均质形核时一致.

平界面上异质形核气泡体积为

$$V_{c2} = \frac{4}{3} \pi R_{c2}^3 f(\theta). \quad (9)$$

熔体中均质形核气泡体积为

$$V_{cl} = \frac{4}{3} \pi R_{cl}^3. \quad (10)$$

对比(9)(10)两式可知,虽然 $R_{c2} = R_{cl}$,但 $V_{c2} = V_{cl} f(\theta)$,对于 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 有 $0.5 < f(\theta) < 1$,即 V_{cl} 是 V_{c2} 的 1—2 倍.因此,气泡在平界面上异质形核比在熔体中均质形核有效.而 $f(\theta)$ 可作为平界面上异质形核偏离均质形核的量度, θ 越大(趋向于 180°), $f(\theta)$ 越大(趋向于 1),平界面上异质形核与均质形核的偏离程度越小.

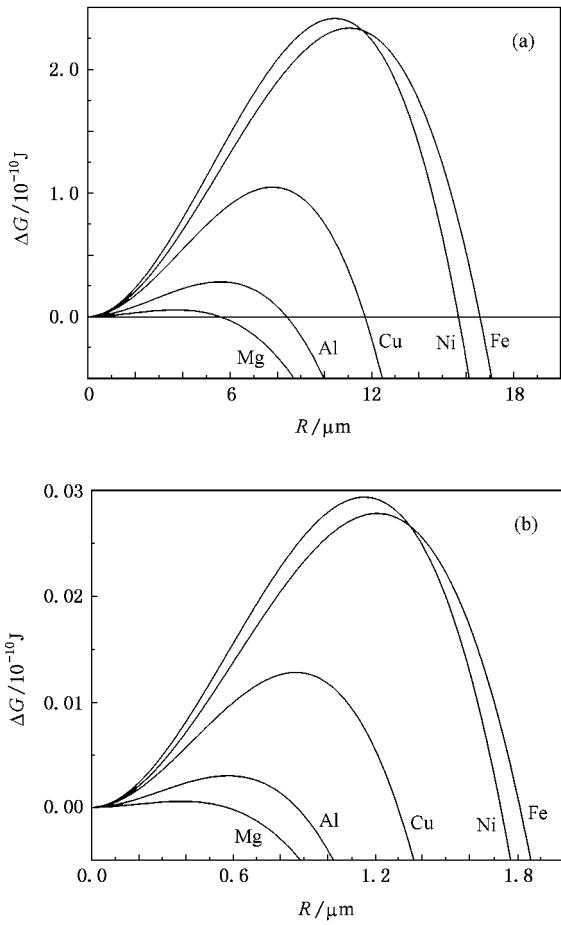


图 5 平界面上异质形核体系自由能改变 ΔG 与气泡半径 R 的关系 (a) $p_{at} = 0.1 \text{ MPa}$ (b) $p_{at} = 1.0 \text{ MPa}$

4.2. 圆锥形凹坑内异质形核

下面讨论气泡在顶角为 α 的圆锥形凹坑内异

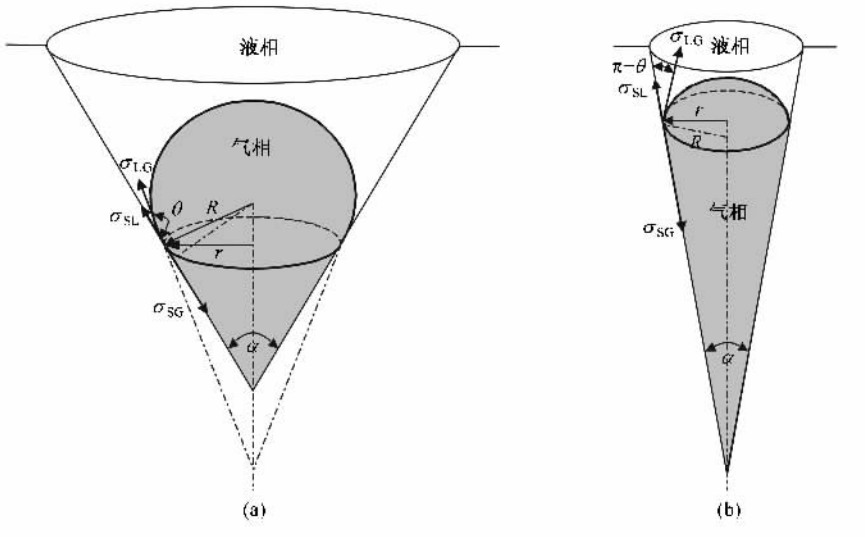


图 6 气泡在夹杂物表面的圆锥形凹坑内异质形核 (a) $\alpha/2 > \pi - \theta$ (b) $\alpha/2 < \pi - \theta$

质形核. 考虑界面接触角 θ 的影响, 气泡形貌应为一倒立的圆锥顶上球体的一部分, 设球体半径为 R , 圆锥底面圆半径为 r , 如图 6 所示. 根据锥顶角 α 与接触角 θ 的相对大小关系, 可以分为两种情况: 一是当 $\alpha/2 > \pi - \theta$ 时, 球体部分大于半球, 即球心位于圆锥底面之上, 如图 6(a) 所示; 二是当 $\alpha/2 < \pi - \theta$ 时, 球体部分小于半球, 即球心位于圆锥底面之下, 如图 6(b) 所示.

4.2.1. $\alpha/2 > \pi - \theta$

当 $\alpha/2 > \pi - \theta$ 时, 如图 6(a) 所示. 根据几何关系有

$$r = R \sin\left[\left(\pi - \theta\right) + \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)\right] = -R \cos\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right). \quad (11)$$

求出气泡的体积及其各部分的表面积, 利用(11)式, 计算得到体系自由能的变化为

$$\Delta G = \left(4\pi R^2 \sigma_{LG} - \frac{4}{3}\pi R^3 p_b\right) f(\theta, \alpha), \quad (12)$$

式中 $f(\theta, \alpha)$ 为形状系数项,

$$f(\theta, \alpha) = \frac{\left[1 - \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right)\right]}{4 \sin \frac{\alpha}{2}} \times \left\{2 \sin \frac{\alpha}{2} - \cos \theta \left[1 + \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right)\right]\right\}. \quad (13)$$

将(2)式中的 p_b 代入(12)式, 由 $d\Delta G/dR = 0$ 计算得到圆锥形凹坑内气泡异质形核临界半径 R_{c3} ,

$$R_{c3} = \frac{2\sigma_{LG}/3}{p_{at} + \rho_L gh}. \quad (14)$$

注意到 $R_{c3} = R_{c2} = R_{c1}$. 由 (14) 式可以看出, R_{c3} 的值与圆锥顶角 α 无关.

气泡的总体积为

$$V_{c3} = \frac{4}{3}\pi R_{c2}^3 f(\theta, \alpha). \quad (15)$$

类似地, 对比 (15) (10) 式可知, 虽然 $R_{c3} = R_{c1}$, 但 $V_{c3} = V_{c1} f(\theta, \alpha)$, 故 $f(\theta, \alpha)$ 可作为圆锥形凹坑内异质形核偏离均质形核的量度.

与气泡同体积的等效球半径为

$$R_e = R_{c3} \sqrt[3]{f(\theta, \alpha)}. \quad (16)$$

气泡在圆锥形凹坑内的总深度为

$$h_e = R_{c3} \left(1 - \frac{\cos\theta}{\sin\frac{\alpha}{2}} \right). \quad (17)$$

由 (17) 式可以看出: 由于 $\cos\theta < 0$, 圆锥顶角 α 越小, 则所需最大深度 h_e 越大, 以便能够维持 R_{c3} 恒定不变.

4.2.2. $\alpha/2 < \pi - \theta$

当 $\alpha/2 < \pi - \theta$ 时, 如图 (b) 所示. 同样, 需要通过求出气泡的体积及其各部分的表面积, 计算体系自由能的变化. 具体求解时会发现, $\alpha/2 < \pi - \theta$ 时气泡的体积和各部分的表面积与 $\alpha/2 > \pi - \theta$ 时对应的表达式均完全相同. 因此, 可以预见 $\alpha/2 < \pi - \theta$ 时的 ΔG , R_{c3} , V_{c3} , R_e 和 h_e 应与 $\alpha/2 > \pi - \theta$ 时对应的 (12)–(17) 式完全相同, 故此处不再赘述.

综合上述关于均质形核、平表面上异质形核、圆锥形凹坑内异质形核三种情况, 可以发现: R_e 的表达式在三种情况下完全相同, 只是气泡体积不同. 三种模型具有统一性. 出现此种现象的原因是因为三种模型下气泡与液相接触的部位均为球体的一部分.

从图 7 所示的临界气泡体积与圆锥顶角之间的关系曲线可以看出: 气泡体积存在最小值 V_{c3min} , 记此时对应的圆锥顶角为 $\alpha = \alpha_c$. 则当 $\alpha > \alpha_c$ 时, 随着圆锥顶角 α 变小, V_{c3} 变小, 表明气泡形核变得容易. 但圆锥顶角 α 并不是越小越好, 当 $\alpha < \alpha_c$ 时, 随着圆锥顶角 α 变小, V_{c3} 变大, 表明气泡形核反而变得困难. 作为异质形核的有效位置, 圆锥形凹坑的顶角 α 需取值在最佳值 α_c 附近, 偏离太多其异质形核的有效性会大大降低, 这与界面张力间的平衡有关. 当圆锥形凹坑非常狭小时会产生较大的附加压力, 气泡就很难在凹坑中形核, 因而不能成为有效的异质形核位置. 当圆锥形凹坑非常平坦时, 气泡与基底的附

着面很小, 也不能成为有效的异质形核位置.

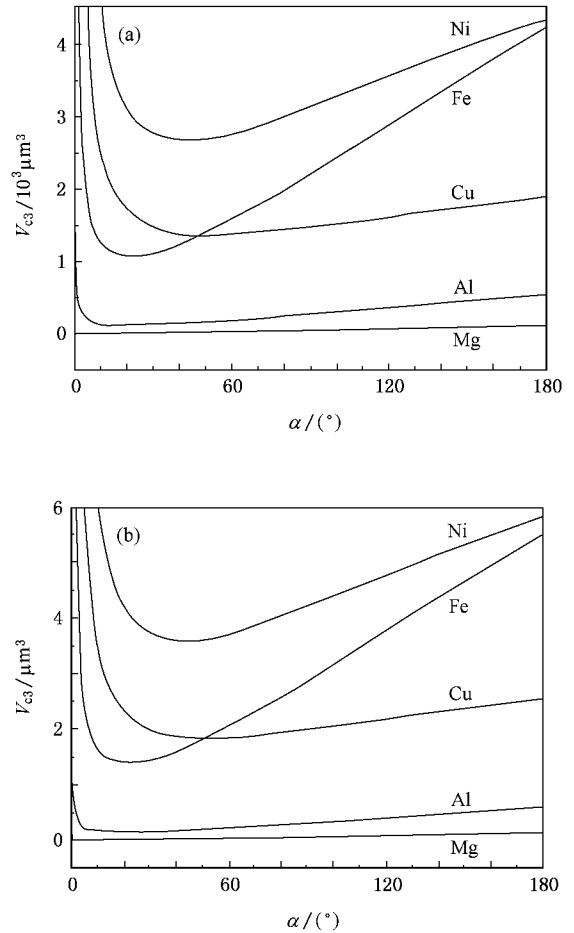


图 7 临界气泡体积与圆锥顶角的关系 (a) $p_{at} = 0.1 \text{ MPa}$, (b) $p_{at} = 1.0 \text{ MPa}$

最佳圆锥顶角 α_c 的值可以通过求解 V_{c3min} 即求解 $f(\theta, \alpha)_{min}$ 得到. 令

$$\frac{\partial f(\theta, \alpha)}{\partial \alpha} = 0,$$

就有

$$\frac{1}{8\sin^2\frac{\alpha}{2}} \cos\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) \left[-2\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos\theta \sin\frac{\alpha}{2} \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) + \cos^2\theta \right] = 0. \quad (18)$$

因为 $\pi > \theta > \frac{\pi}{2}$ 且 $\pi > \alpha > 0$, 所以 $\cos\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) \neq 0$. 因此 (18) 式可化为

$$-2\sin^2\frac{\alpha}{2} + \cos\theta \sin\frac{\alpha}{2} \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) + \cos^2\theta = 0. \quad (19)$$

采用迭代法由 (19) 式求得的 α 即为最佳圆锥顶角 α_c .

由 (19) 式可知, α_c 的值与 p_{at} 无关, 只与接触角 θ 有关. 图 8 示出了 $\alpha_c-\theta$ 关系曲线. 从图 8 可以看出, 随着接触角 θ 增大, 最佳圆锥顶角 α_c 增大. 当 $\theta = 153.4^\circ$ 时, $\alpha_c \approx 90^\circ$. 需要注意的是, 只有当 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 时, 才存在 α_c 值; 而当 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时 (19) 式的解为 $\theta + \alpha/2 = 90^\circ$, 由 (11) 式得 $r = 0$, 说明此时圆锥顶角 α 越小越有利于异质形核.

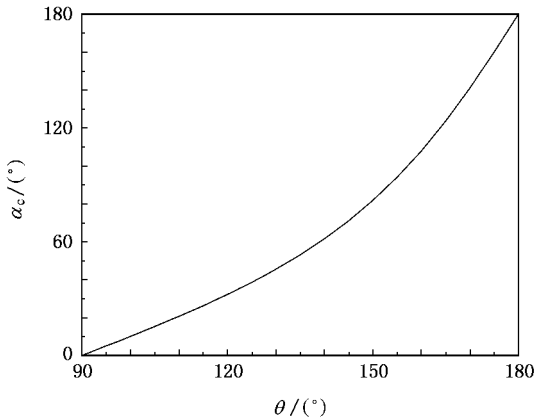


图 8 最小气泡体积时的最佳圆锥顶角与接触角的关系

关于圆锥形凹坑内气泡异质形核的计算结果汇总列于表 3 中. 从表 3 可知, 对于 Mg, Al, Fe, Ni 和 Cu 熔体中的 Al_2O_3 氧化物夹杂, 气泡在其表面凹坑内形核的最佳圆锥顶角依次增加, 分别为 $8.0^\circ, 19.5^\circ, 20.6^\circ, 42.7^\circ$ 和 51.5° , 相应的圆锥形凹坑坑口的直径 ($2r_c$) 范围至少应为 $0.1-20 \mu m$ (对于 $p_{at} = 0.1-1.0 MPa$).

表 3 圆锥形凹坑内气泡异质形核计算结果

金 属	Mg	Al	Cu	Ni	Fe
$p_{at} = 0.1 MPa$					
$\alpha_c / (^\circ)$	8.0	19.5	51.5	42.7	20.6
$R_{c3} / \mu m$	3.7	5.6	7.8	10.5	11.1
$r_c / \mu m$	0.8	2.7	7.3	9.0	5.6
$V_{c3min} / \mu m^3$	7.0	127.4	1356.8	2669.4	1077.0
$p_{at} = 1.0 MPa$					
$\alpha_c / (^\circ)$	8.0	19.5	51.5	42.7	20.6
$R_{c3} / \mu m$	0.38	0.58	0.86	1.15	1.21
$r_c / \mu m$	0.08	0.28	0.81	0.99	0.61
$V_{c3min} / \mu m^3$	0.01	0.14	1.83	3.59	1.40

图 9 示出了三种形核情况下临界气泡体积与接触角的关系曲线. 从图 9(a) 可以看出, 在 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 的范围内, 总是有 $V_{c1} > V_{c2} > V_{c3min}$, 即均质形核时气泡体积最大, 最佳圆锥顶角时圆锥形凹坑内异质形核的气泡体积最小, 平界面上异质形核气泡体积则介于上述两者之间. 这表明, 最佳圆锥顶角时圆锥形凹坑内异质形核最容易, 其次是平界面上异质

形核, 而均质形核最难. 需要注意的是, 只有在圆锥顶角 α 为最佳顶角 α_c 时, V_{c3} 才总是最小的. 若 $\alpha \neq \alpha_c$, 那么 θ 只有在小于某一临界值 θ_c 以下 V_{c3} 才最小, 而当 θ 大于另一临界值 θ'_c 时 V_{c3} 反而成为最大, 其中 $90^\circ < \theta_c < \theta'_c < 180^\circ$, 如图 9(b) 中 α 分别为 $2^\circ, 5^\circ$ 和 60° 时的 V_{c3} 曲线所示. 另外, 当 $\alpha = 180^\circ$ 时, 由 (13) 式得 $f(\theta, \alpha) = f(\theta)$, 即与 (7) 式相等, 因此有 $V_{c3} = V_{c2}$, 即两曲线重合, 如图 9(b) 所示. 这说明平界面上异质形核是圆锥形凹坑内异质形核的一个特例.

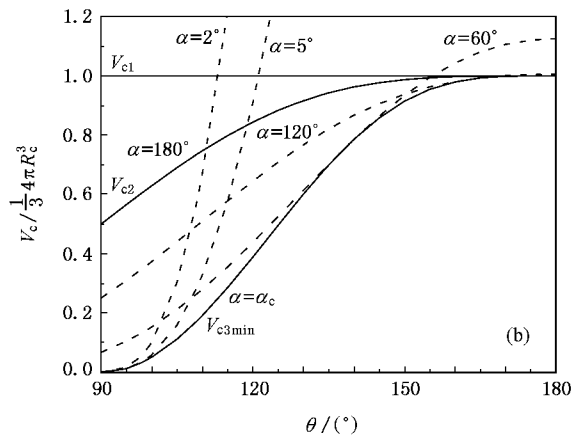
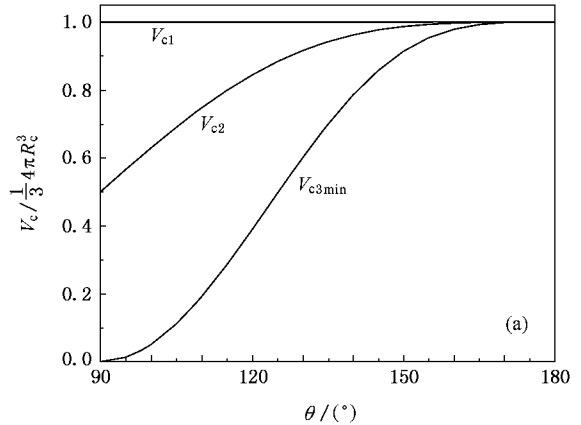


图 9 临界气泡体积与接触角的关系 (a) 最佳圆锥顶角, (b) 不同圆锥顶角

从图 10 所示的三种形核情况下气泡体积与气压的关系曲线可以看出: 对于均质形核和平界面上异质形核, 按照 $Mg \rightarrow Al \rightarrow Cu \rightarrow Ni \rightarrow Fe$ 的次序, 相同气压条件下气泡临界形核体积增大, 气泡形核可能性降低, 这与之前通过气泡临界形核半径的分析所得结论一致. 对于圆锥形凹坑内的异质形核, 在最佳圆锥顶角时, 按照 $Mg \rightarrow Al \rightarrow Fe \rightarrow Cu \rightarrow Ni$ 的次序, 相同气压条件下气泡临界形核体积增大, 气泡形核可

能性降低.

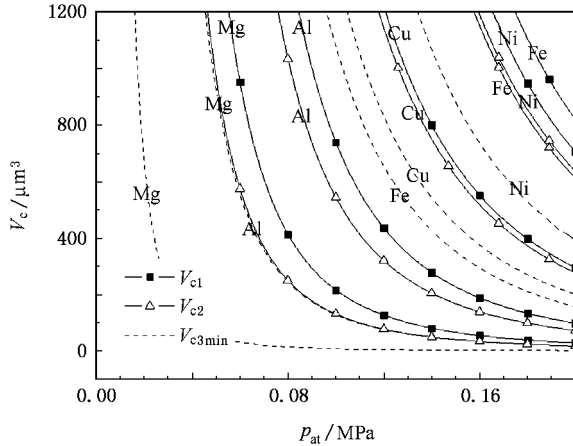


图 10 临界气泡体积与气压的关系

5. 结 论

1) 引入界面接触角, 考虑表面张力对气泡形貌的影响, 借鉴经典凝固形核理论研究了熔体中均质形核、平界面上异质形核和圆锥形凹坑内异质形核三种典型模型. 研究发现, 三种形核模型下气泡临界形核半径相同, 但气泡体积不同.

2) 气泡临界形核半径只与液/气表面张力、熔体上方气压、熔体密度和气泡在熔体中所处的深度有关. 随着熔体上方气压的增大, 气泡临界形核半径减

小, 气泡形核变得容易. 在通常的 Gasar 工艺的气压条件(0.1—1.0 MPa)下, 气泡临界形核半径在微米量级, 也就是最小气孔直径在微米量级(约为 0.7—23 μm).

3) 圆锥形凹坑内异质形核模型下, 为维持气泡顶端半径不变, 圆锥顶角越小所要求的圆锥凹坑越深. 当使得气泡体积最小时的圆锥顶角取值为最佳圆锥顶角, 此时最有利于异质形核. 偏离最佳圆锥顶角(无论是增大还是减小)太多, 异质形核的有效性均会大大降低.

4) 最佳圆锥顶角的大小与气压无关, 只与界面接触角有关, 随着接触角的增大而增大. 对于 Mg, Al, Fe, Ni 和 Cu 熔体中的 Al_2O_3 氧化物夹杂, 气泡在其表面圆锥形凹坑内异质形核的最佳圆锥顶角角度依次增加, 分别为 8.0° , 19.5° , 20.6° , 42.7° 和 51.5° . 相应的圆锥形凹坑坑口的直径范围至少应为 0.1—20 μm (气压 0.1—1.0 MPa).

5) 在界面接触角 θ 满足 $90^\circ < \theta < 180^\circ$, 最佳圆锥顶角时的圆锥形凹坑内气泡异质形核最容易, 其次是平界面上异质形核, 而气泡均质形核最难.

6) 对于均质形核和平界面上异质形核, 按照 Mg \rightarrow Al \rightarrow Cu \rightarrow Ni \rightarrow Fe 的次序, 相同气压条件下气泡临界形核半径和体积均增大, 气泡形核可能性降低. 对于圆锥形凹坑内的异质形核, 在最佳圆锥顶角时, 按照 Mg \rightarrow Al \rightarrow Fe \rightarrow Cu \rightarrow Ni 的次序, 相同气压条件下气泡临界形核体积增大, 气泡形核可能性降低.

[1] Shapovalov V I 1998 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **521** 281
 [2] Shapovalov V I 1994 *MRS Bull.* **19** 24
 [3] Liu Y, Li Y X, Zhang H W, Wan J 2005 *Acta Metall. Sin.* **41** 886 (in Chinese) [刘源、李言祥、张华伟、万疆 2005 金属学报 **41** 886]
 [4] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
 [5] Zhao X F, Fang Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3785 (in Chinese) [赵信峰、方炎 2006 物理学报 **55** 3785]
 [6] Lan D, Wang Y R, Yu Y, Ma W J, Li C 2007 *Chin. Phys.* **16** 468
 [7] Liu X B, Shi X H, Liao T C, Ren P, Liu Y, Liu Y, Xiong Z H, Ding X M, Hou X Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 416 (in Chinese) [刘小兵、史向华、廖太长、任鹏、柳毅、熊祖洪、丁训民、侯晓远 2005 物理学报 **54** 416]
 [8] Smithells C J 1992 *Smithells Metals Reference Book* (7th ed) (Boston: Butterworth-Heinemann) Chap 14

[9] Miedema A R, Boom R 1978 *Z. Metallkd.* **69** 183
 [10] Bader E 2001 *Mater. World: J. Hungarian Mater. Sci. Soc.* **2** 1
 [11] Miyahara H, Muraoka R, Mori N, Ogi K 1995 *J. Jpn. Ins. Met.* **59** 660
 [12] Chidambaram P R, Edwards G R, Olson D I 1992 *Metall. Trans. B* **23** 215
 [13] Liu Y, Li Y X, Wan J, Zhang H W 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **402** 47
 [14] Liu Y, Li Y X, Zhang H W, Wan J 2005 *Spec. Cast. Nonfer. Alloys* **25** 1 (in Chinese) [刘源、李言祥、张华伟、万疆 2005 特种铸造及有色合金 **25** 1]
 [15] Liu Y, Li Y X, Zhang H W, Wan J 2006 *J. Mater. Sci. Technol.* **22** 306
 [16] Fredriksson H, Svensson I 1976 *Metall. Trans. B* **7** 599
 [17] Kato E 1999 *Metall. Mater. Trans. A* **30** 2449
 [18] Tiwari S N, Beech J 1978 *Met. Sci.* **12** 356
 [19] Brondyke K J, Hess P D 1964 *Trans. AIME* **230** 1542

- [20] Iwahori H , Yonekura K , Yamamoto Y , Nakamura M 1990 *Trans. AFS* **98** 167
- [21] Laslaz G , Laly P 1991 *Trans. AFS* **99** 83

Study on bubble nucleation in liquid metal^{*}

Zhang Hua-Wei Li Yan-Xiang[†]

(*Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology of Ministry of Education ,
Department of Mechanical Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(Received 18 September 2006 ; revised manuscript received 12 February 2007)

Abstract

The nucleation mechanism of gas bubbles in melts was studied theoretically by three representative models , namely the homogeneous nucleation in liquid metal , heterogeneous nucleation on the flat surface or in conic pits of refractory inclusions , under the assumption that the state of the system 's Gibbs free energy change being maximal is the critical state of bubble nucleation. Introducing the contact angle and considering the effect of interfacial tension on bubble morphology , the following conclusions can be drawn : the critical nucleation radius of bubbles in the three models is the same , which will be reduced with increasing gas pressure above the liquid metal. The diameter of embryo bubbles , which is also the minimum pore size in lotus-type porous metal ingots , has a magnitude of micrometers under the common pressure of 0.1—1.0 MPa for the Gasar process. For heterogeneous bubble nucleation in conic pits of inclusions , there exists an optimal cone apex angle corresponding to the smallest volume of the embryo bubble , which is independent of gas pressure above liquid metals and increases with the increase of the contact angle. For alumina inclusion in Mg , Al , Fe , Ni and Cu melts , the optimal apex angles are 8.0° , 19.5° , 20.6° , 42.7° and 51.5° , respectively. Among these three bubble nucleation models , homogeneous nucleation is the most difficult , heterogeneous nucleation in conic pits of inclusions is the easiest , and heterogeneous nucleation on the flat surface of inclusions is intermediate.

Keywords : bubbling , nucleation , porous metal , Gasar

PACC : 6460Q , 6810 , 6140G , 8100

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CCA05100) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50674061).

[†] Corresponding author. E-mail : yanxiang@tsinghua.edu.cn