

电脉冲作用下铜铝合金的凝固行为模型

齐锦刚¹, 戴山¹, 赵作福², 张东军¹, 王建中^{1,2}, 苍大强²

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 锦州 121001; 2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 利用电磁学理论并结合电脉冲处理细化机制推算出凝固过程中结晶雨产生及激冷层形成时的脉冲电压临界值。对结晶雨出现时等效电流及其影响因素进行模型研究, 分析电脉冲作用下合金凝固行为的特点, 指出电脉冲处理组织细化时域应处于结晶雨产生与激冷层形成之间。此外, 以该条件下 Al-5%Cu 合金的凝固组织特点对模型进行了验证。

关键词: Cu-Al 合金; 电脉冲处理; 凝固组织; 结晶雨; 激冷层

中图分类号: TG111.5

文献标志码: A

Model of solidification characteristics of Cu-Al alloy modified by electric pulse

QI Jin-gang¹, DAI Shan¹, ZHAO Zuo-fu², ZHANG Dong-jun¹, WANG Jian-zhong^{1,2}, CANG Da-qiang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;

2. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: By using electromagnetism theory combined with the electric pulse modification mechanism, the two critical values of pulse voltage were calculated when the crystal rain and the chill layer were formed during solidification. The equivalent current and its influencing factors were model-based investigated and the solidification behavior was analyzed correspondingly. The model exhibits that the time domain of EPM-induced grain refinement is between the occurrence of crystal rain and the formation of chill layer. Furthermore, the proposed model is validated by the solidification structure changes of Al-5%Cu alloy under this circumstance.

Key words: Cu-Al alloy; electric pulse modification; solidification structure; crystal rain; chill layer

在合金凝固过程中进行电脉冲处理可显著改善其铸态组织, 尤其是晶粒细化。MISRA^[1]最早在三元合金 Pb-Sb-Sn 凝固过程中施加直流电, 结果发现凝固后的组织得到了细化; 随后, NAKADA 等^[2]将电脉冲用于 Sn-15%Pb(质量分数)低熔点合金的研究, 发现凝固组织不再出现柱状晶, 而变成球状等轴晶; 20 世纪 90 年代, LAI 等^[3-4]在对非晶 Fe-B-Si 进行脉冲电流处

理时发现, 高密度脉冲电流可使这种合金形成纳米晶, 并可通过调整脉冲电流参数控制晶体的形核与长大。长期以来, 尽管这一领域的研究积累了大量实验数据, 也进行了初步理论探讨^[5-11], 但对电脉冲处理条件下凝固组织细化的机理尚无统一认识和模型描述。2007 年, LIAO 等^[12]提出电脉冲处理并不能使生长的晶粒熔化、打碎或断裂; 电脉冲晶粒细化现象主

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074087); 辽宁省自然科学基金资助项目(201102088); 辽宁省百千万人才工程资助项目(2010921096); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2011065)

收稿日期: 2011-02-19; **修订日期:** 2011-10-20

通信作者: 齐锦刚, 教授, 博士; 电话: 0416-4199125; E-mail: qijingang1974@sina.com

要是由于电脉冲使晶核从器壁上脱落, 流入液态金属中致使晶核增殖, 形成结晶雨。LI 等^[13-14]阐述了形成结晶雨对电脉冲处理晶粒细化的要求, 并设计实验进行了验证, 但进一步工作并没有继续展开。若 LI 等^[13-14]所述机制在电脉冲处理导致组织转变的过程中占主导地位, 那么合金结晶雨形成的临界条件及其与脉冲电压间的关系将为全面揭示电脉冲处理条件下合金的凝固特点, 为该技术的工业化应用奠定理论基础。显然, 这也是在文献[12]基础上需要进一步讨论的问题。另一方面, 大野笃美^[15]认为凝固激冷层是沿器壁自下向上逐渐形成的, 当激冷层形成后, 很难再使晶核从器壁上脱落; 结合 LI 等^[13-14]的观点, 从结晶雨开始到激冷层形成应是电脉冲处理细化组织的作用时段。

本文作者利用电磁学理论对电脉冲处理条件下结晶雨产生与激冷层形成的临界状态进行模型计算。

1 电脉冲处理过程

以纯铝(99.97%, 质量分数)和电解铜(99.93%, 质量分数)为原材料, 配制成 Al-5%Cu 合金母材。取适量母材, 置于硅碳棒熔炼炉中加热至 740 °C 熔化, 保温 10 min 后用 C₂Cl₆ 除气精炼, 随后将金属液浇注到插有石墨电极的砂型模具中, 并同时电脉冲处理, 处理参数按脉冲电压单因素变化, 分别为 100、300、500 和 700 V, 处理时间持续 120 s, 电脉冲频率为 3 Hz。实验装置如图 1 所示。待凝固后沿试样中心线剖开, 打磨、抛光和腐蚀。采用单位面积上的晶粒个数表征晶粒尺寸, 即从剖面试样中心点处取面积为 100 mm² 的正方形区域, 计算该区域内晶粒数目与 100 的比值。每组 6 个剖面试样, 并取平均值。

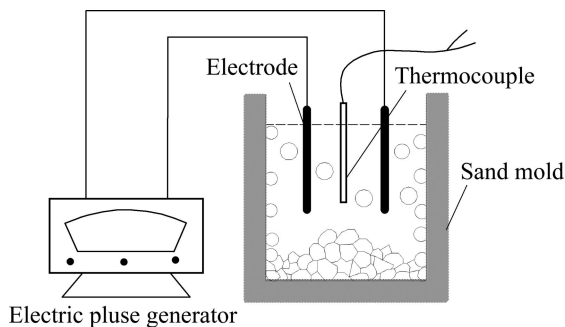


图 1 电脉冲处理的实验装置示意图

Fig. 1 Sketch map of electric pulse modification experimental apparatus

2 模型建立

2.1 激冷层形成前电脉冲作用下器壁上晶核的受力分析

当金属液浇入铸型器后, 首先在铸型器壁上非均质形核, 形核后晶核开始长大。由于溶质偏析和过冷度等, 晶核形状一般趋近球形, 如图 2 所示。此时晶核的受力包括两电极电磁力 F_1 和 F_2 、熔体对它的压力 F_P 、界面作用力 F_J 、浮力和晶核的重力。

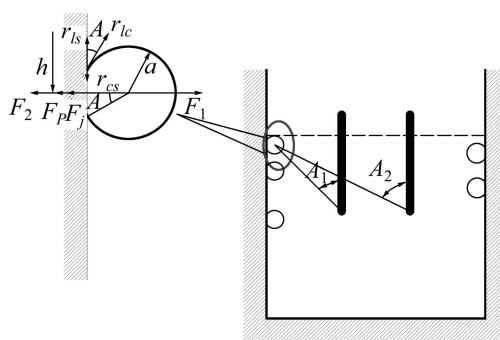


图 2 结晶雨产生示意图

Fig. 2 Sketch map of crystal rain occurrence

当晶核水平受力处于平衡时(临界态), 有

$$F_1 + F_2 + F_P + F_J = 0 \quad (1)$$

式中: F_1 和 F_2 为两通电直导线对器壁处晶核的洛伦兹力。由于通电电极电流方向的差异, F_1 和 F_2 的作用方向如图 2 所示, 其大小可分别表示为

$$F_1 = \frac{\mu_0 I^2 d \cos A_1}{2\pi(l-r_1)} = \frac{\mu_0 I^2 d^2}{2\pi(l-r_1) \sqrt{\left(\frac{l-r_1}{2}\right)^2 + d^2}} \quad (2)$$

$$F_2 = \frac{\mu_0 I^2 d \cos A_2}{2\pi(l+r_1)} = \frac{\mu_0 I^2 d^2}{2\pi(l+r_1) \sqrt{\left(\frac{l+r_1}{2}\right)^2 + d^2}} \quad (3)$$

式中: μ_0 为金属液磁导率; I 为等效电流; d 为电极插入金属液的深度; A_1 和 A_2 均为润湿角; l 为砂型直径; r_1 为两电极的间距, 且有

$$\begin{cases} \cos A_1 = \frac{d}{\sqrt{\left(\frac{l-r_1}{2}\right)^2 + d^2}} \\ \cos A_2 = \frac{d}{\sqrt{\left(\frac{l+r_1}{2}\right)^2 + d^2}} \end{cases} \quad (4)$$

另一方面, 式(1)中晶核所受金属熔体的压力 F_P

随熔池深度 h 的增加而增大, 其表达式为

$$F_p = \pi \rho_1 g h a^2 \sin^2 A \quad (5)$$

可以看出, 当 $h=a$ 时, 最上端的晶核所受的熔体压力最小, 因此, 晶核也最易脱落, 其受力大小为

$$F_p = \pi \rho_1 g a^3 \sin^2 A \quad (6)$$

此外, 式(1)中晶核所受到的界面作用力 F_j 可以表示为^[16]

$$F_j = 4\pi a r_{lc} (1 + \cos A) \quad (7)$$

式中: 晶核和熔体的界面张力为 r_{lc} ; 晶核与基底平面的接触角为 A (又称为润湿角)。

2.2 凝固结晶雨产生的临界脉冲电流

由 2.1 节的分析可知, 在不考虑液体强烈对流情况下, 只有当下式成立时, 器壁上的晶核才能在文献[12]所描述的电磁力作用下脱落, 进入熔体并产生结晶雨。

$$F_1 \geq F_2 + F_p + F_j \quad (8)$$

将式(2)、(3)、(6)和(7)代入式(8)并整理得

$$I_1^2 \geq \frac{2\pi [4\pi a r_{lc} (1 + \cos A) + \pi \rho_1 g a^3 (1 - \cos^2 A)]}{\mu_0 d^2 \left[\frac{1}{\sqrt{(\frac{l-r_1}{2})^2 + d^2} (l-r_1)} - \frac{1}{\sqrt{(\frac{l+r_1}{2})^2 + d^2} (l+r_1)} \right]} \quad (9)$$

可见, 形成结晶雨时的临界电流 $I_{\min}$ 与润湿角 A 、电极插入深度 d 、铸型尺寸 l 及电极间距 r_1 等参数有关。由于式(9)分子部分为一开口向下关于 $\cos A$ 的抛物线方程, 故存在极大值, 同时考虑到润湿角主要由器壁和金属熔体本性决定, 因此, 可以认为, 当 $\cos A = 4r_{lc}/(2a^2\rho_1 g)$ 时, $I_{\min}$ 最大, 此时, 结晶雨最难形成; 另一方面, 当熔池尺寸 l 和电极间距 r_1 一定时, 式(9)可简化为

$$I_1^2 \geq \frac{f(\cos A)}{\mu_0 d^2 \left[\frac{B}{d} + o(d) \right]} = \frac{f(\cos A)}{Kd + o(d)} \quad (10)$$

式中: B 、 μ_0 和 K 均为常数; $o(d)$ 为无穷小量。可以看出, $I_{\min}$ 与电极插入深度 d 成反比, 即电极插入越深, 结晶雨形成所需临界电流越小, 这与文献[17]的结果一致。此外, 当 $l \gg r_1$ 时, $I_{\min} \rightarrow \infty$ 即在较大铸型中进

行处理需要更高的电脉冲能量; 而当 $l \rightarrow r_1$ 时, $I_{\min} \rightarrow 0$, 即此时结晶雨最易产生。

2.3 激冷层形成时电脉冲作用下器壁上晶核的受力分析

按照 ATSUMI^[15] 的观点, 激冷层形成后, 器壁上的晶核很难再脱落。因此, 此时即使施加更大电脉冲也对金属凝固组织的细化效果有限。由于器壁最上端的晶核最难依附器壁生长, 当激冷层形成时, 最上端晶核受力包括两电极的洛伦兹力 F_1 和 F_2 、熔体对它的压力 F_p 、界面作用力 F_j 、晶核与晶核间的粘结力 F_i 、浮力以及晶核重力, 如图 3 所示。此时, 存在晶核受力平衡方程:

$$F_1 + F_2 + F_p + F_i + F_j = 0 \quad (11)$$

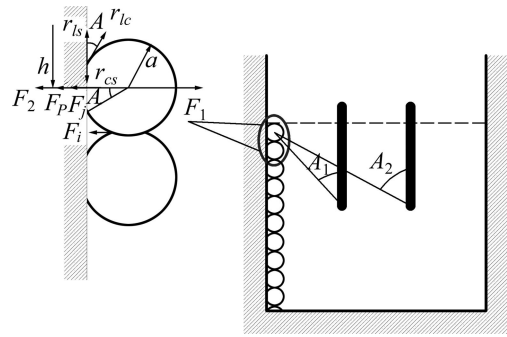


图 3 激冷层形成示意图

Fig. 3 Sketch map of chill layer formation

式(11)中晶核间的粘结力 F_i 可表示为

$$F_i = \mu g \rho_i a^3 \pi \left(\frac{2 + 3 \cos A - \cos^3 A}{3} \right) \quad (12)$$

式中: μ 为晶核与晶核间的摩擦因数; ρ_i 为晶核密度; a 为晶核半径。此外, 激冷层最上端晶核所受力 F_1 、 F_2 、 F_p 与 F_j 的计算可参见 2.1 节。

2.4 激冷层形成时的临界脉冲电流

通过 2.3 节的分析可知, 激冷层沿器壁自下向上逐渐形成, 当最上端的晶核依附器壁和与它相邻的晶核长大时, 可视为激冷层形成, 且其形成后晶核很难脱落, 结晶雨停止, 此时为电脉冲组织细化的又一临界电流。将式(2)、(3)、(6)、(7)和(12)代入式(11)整理得

$$I_2^2 = 2\pi [4\pi a r_{lc} (1 + \cos A) + \pi \rho_1 g a^3 (1 - \cos^2 A) +$$

$$\pi\mu\rho_lga^3\left(\frac{2-3\cos A-\cos^3 A}{3}\right)]/$$

$$\mu_0d^2\left[\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{l-r_1}{2}\right)^2+d^2(l-r_1)}} - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{l+r_1}{2}\right)^2+d^2(l+r_1)}}\right] \quad (13)$$

式(13)亦可简化为

$$I_2^2 = I_1^2 + \frac{g(\cos A)}{Kd + o(d)} \quad (14)$$

式中: $g(\cos A)$ 是关于 $\cos A$ 的函数。 K 和式(14)揭示了临界脉冲电流 I_1 与 I_2 的关系。

2.5 临界电流与脉冲电压的关系

2.2 和 2.4 节描述的临界电流为等效值, 而电脉冲处理通常的控制参数为脉冲电压, 二者关系可以由欧姆定律获得。因此, 需分析电脉冲处理时回路中的电阻变化。金属液浇注后, 铸型内熔体与空气接触处通常形成一凝固层, 设其厚度为 δ 。该凝固层电阻 R_1 可表示为

$$R_1 = \rho_1 \frac{r_1}{2r_3\delta} \quad (15)$$

式中: ρ_1 为室温下 Al-5%Cu 的电阻率; r_1 为两电极间的距离; r_3 为电极半径。另一方面, 两电极间合金熔体电阻 R_2 可表示为

$$R_2 = \rho_2 \frac{r_1}{2r_3(d-\delta)} \quad (16)$$

式中: ρ_2 为合金液的电阻率, 且 $\rho_2 = \rho_1 + \alpha(T_1 + T_2)^{[18]}$, α 为电阻温度系数; T_1 为浇铸时合金液的温度; T_2 为室温。由于两电极间电阻 R 可视为 R_1 与 R_2 的并联, 故有

$$R = \frac{\rho_1\rho_2r_1}{2r_3[\rho_1(d-\delta) + \rho_2\delta]} \quad (17)$$

在获得电阻 R 与临界电流 I 的基础上, 可利用公式 $U=IR$ 计算电脉冲处理所需电压。

2.6 细化效果与脉冲电压的关系

由上述模型推导, 计算出 I_1 和 I_2 即可建立脉冲电压与晶粒细化程度之间的关系, 如图 4 所示。由图 4 可以看出: OA 之间, 应为结晶雨形成孕育期, 此时铸型器壁尚无稳定晶核形成或脉冲电磁力不能达到式(8)的要求。前者与铸型材料、合金熔体特性、浇铸温

度等因素有关; 后者则是脉冲电压的单变量函数。当脉冲电压达到某临界值($U_a=I_1R$)时, 即图 4 中 A 点时, 晶核可在 LIAO 等^[12]描述的电磁力作用下从器壁脱落到熔体中并形成结晶雨, 凝固组织开始细化。按照 2.2 节的计算, A 点的影响因素主要包括器壁润湿角、电极插入深度、铸型尺寸及电极间距, 例如, 电极插入越深, I_1 变小, A 点左移, 结晶雨形成孕育期将缩短; 当 $U>U_a$ 时, 继续提高脉冲电压, 电磁力增大, 器壁晶核脱落趋势亦增强, 结晶雨形成范围加大, 导致凝固组织进一步细化。此时, 晶粒细化程度应与脉冲电压大小、脉冲频率和处理时间等工艺因素相关。另外, 由于式(9)和(10)表示等效电流, 故脉冲频率将直接影响图 4 中 AB 的斜率。当脉冲电压达到形成激冷层的临界值($U_b=I_2R$)时, 即图 4 中的 B 点, 由于电脉冲很难破坏激冷层, 造成晶核脱落, 因此, 进一步提高电压对组织细化作用不明显。因此, 可以认为, 图 4 中 U_aU_bBA 所围区域(即图 4 中阴影部分)为电脉冲组织细化的有效作用区域, $U_E \in (U_a, U_b)$ 为实际生产中应采取的脉冲电压范围, 且 U_a 和 U_b 的值分别由式(9)和(13)确定。本模型可用来验证文献[12]的结论, 亦可用于采用电脉冲处理技术, 确定实际生产的工艺参数。

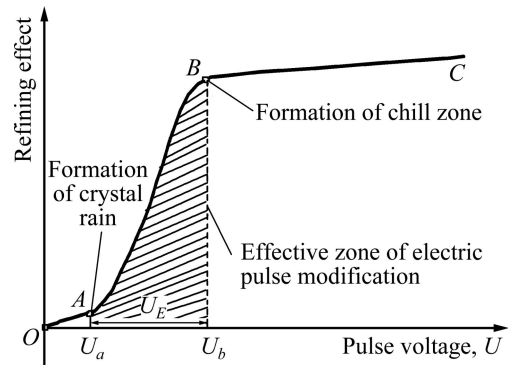


图 4 细化效果与脉冲电压模型

Fig. 4 Model-based relationship of refining effect of solidification structure and pulse voltage

3 模型验证

Al-5%Cu 合金经电脉冲处理后的铸态宏观组织如图 5 所示。

由图 5 的凝固组织照片可以看出, 未处理的铸锭呈现比较典型的铸锭三晶区结构, 柱状晶发达, 中心区域为较粗大的等轴晶区, 用单位面积上的晶粒个数来表示试样的细化程度。此时晶粒平均尺寸为 8 个/mm²; 施加 100 V 电脉冲, 凝固组织呈现一定程度细化, 特

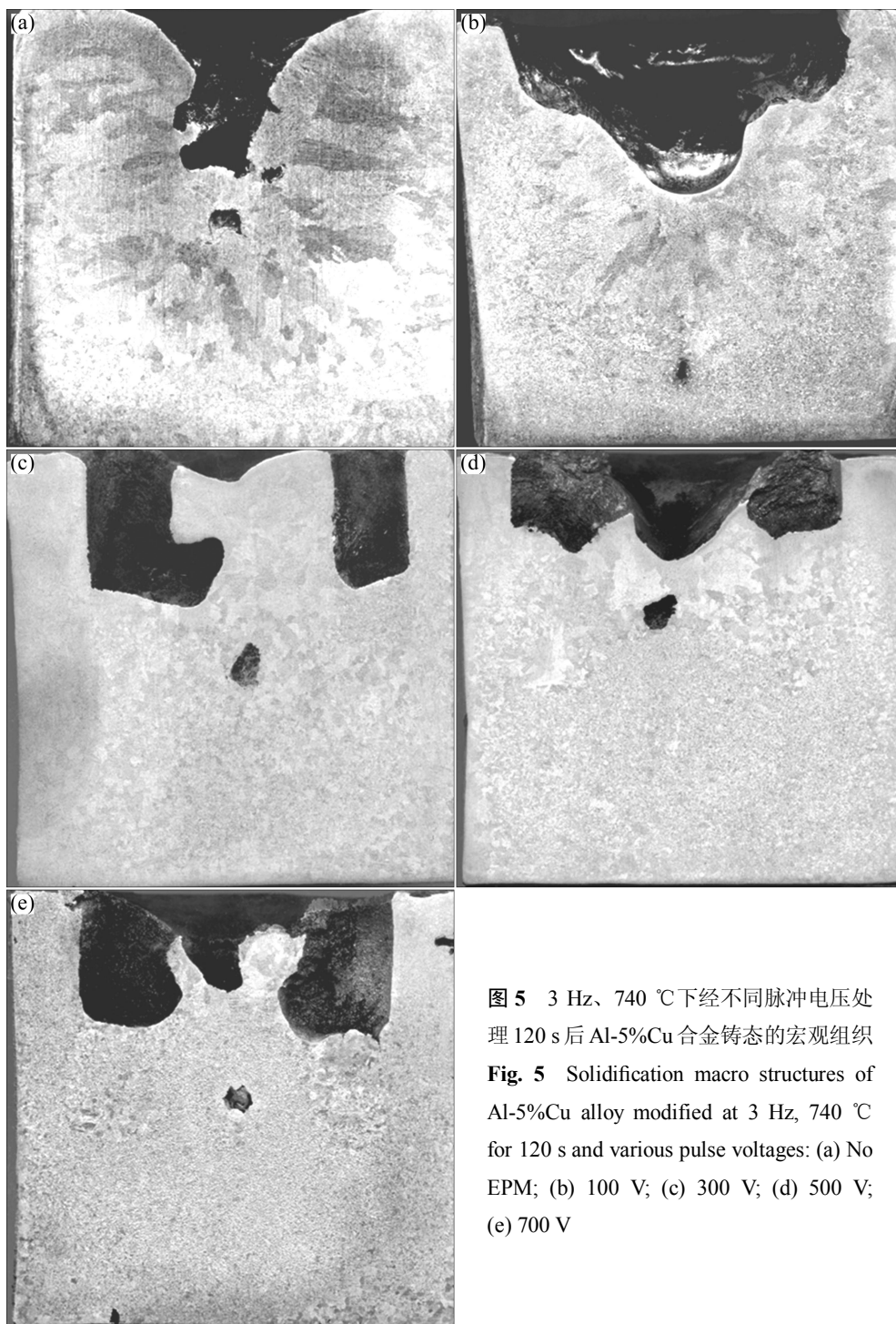


图 5 3 Hz、740 °C 下经不同脉冲电压处理 120 s 后 Al-5%Cu 合金铸态的宏观组织
Fig. 5 Solidification macro structures of Al-5%Cu alloy modified at 3 Hz, 740 °C for 120 s and various pulse voltages: (a) No EPM; (b) 100 V; (c) 300 V; (d) 500 V; (e) 700 V

别是铸型两侧与底部处晶粒平均尺寸为 15 个/mm²。但其宏观组织形态依然与未处理的图 5(a)相似,表明此时电压值应在图 4 中的 A 点附近;当脉冲电压提高到 300 V 时,典型的柱状晶形态几乎消失,凝固组织的细化明显,此时单位面积上平均晶粒数目为 27 个,为未处理时的 3.4 倍。根据图 4 的模型可知,脉冲电压应处于 AB 段;当脉冲电压升至 500 V 时,凝固组

织细化效果非常显著,晶粒尺寸为 90 个/mm²,为未处理时的十几倍,此时电压应处于 B 点附近;而当脉冲电压为 700 V 时,凝固组织的细化效果与 500 V 时的相近,单位面积上晶粒数目为 93 个,可以推断,此时的脉冲电压显然已超过图 4 所示的 U_b 值,处于 BC 段。该实验结果验证了 Al-5%Cu 合金在电脉冲处理条件下凝固模型及其推论的正确性。

4 结论

1) 基于电脉冲致结晶雨概念,结合凝固激冷层特性描述,建立了以脉冲电压为主控工艺参数的电脉冲细化凝固组织模型,推导了该模型中两个重要边界值的计算方程。

2) 边界值大小与润湿角 A 、电极插入深度 d 、铸型尺寸 l 及电极间距 r_1 等参数有关。

3) Al-5%Cu 合金的电脉冲处理试验表明,该模型可为电脉冲处理技术工艺优化及参数预测提供理论指导。

REFERENCES

- [1] MISRA A K. A novel solidification technique of metals and alloys: Under the influence of applied potential[J]. Metall Trans A, 1985, 16: 1354–1355.
- [2] NAKADA M, SHIOHARA Y, FLEMINGS M C. Modification of solidification structures by pulse electric discharging[J]. ISIJ International, 1990, 30(1): 27–30.
- [3] LAI Zu-han, CONRAD H, TENG Gong-qing, CHAO Yue-sheng. Nanocrystallization of amorphous Fe-51-B alloys using high current density electropulsing[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 287: 238–247.
- [4] 滕功清, 晃月盛, 赖祖涵. $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 纳米晶合金的晶体结构[J]. 东北大学学报, 1998, 19(3): 247–250.
TENG Gong-qing, CHAO Yue-sheng, LAI Zu-han. Investigation into crystal structure of nanocrystalline $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ [J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 1998, 19(3): 247–250.
- [5] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 2001–2012.
- [6] HE Shu-xian, WANG Jun, SUN Bao-de, ZHOU Yao-he. Effect of high density pulse electric current on the solidification structure of low temperature melt of A356 alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 1–5.
- [7] FAN Jin-hui, CHEN Yu, LI Ren-xing, ZHAI Qi-jie. Effect of pulse electric current on solidification structure of austenitic stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2004, 11(6): 37–39.
- [8] BRUSH L N, MURRAY B T. Crystal growth with applied current[J]. J Cryst Growth, 2003, 250: 170–173.
- [9] SPITTLE J A. Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys[J]. Int Mater Rev, 2006, 51(4): 247–253.
- [10] YASUDA H, TOH T, IWAI K, MORITA K. Recent progress of EPM in steelmaking, casting, and solidification processing[J]. ISIJ International, 2007, 47(4): 619–626.
- [11] ZHANG Fu-cheng, ZHANG Ming, REN Xiang-fei, LI Jian-hui. Effect of high-energy-density pulse current on solidification microstructure of FeCrNi alloy[J]. Materials Science, 2007, 13(2): 120–122.
- [12] LIAO Xi-liang, ZHAI Qi-jie, CHEN Wen-jie, GONG Yong-yong. Refining mechanism of the electric current pulse on the solidification structure of pure aluminum[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 3103–3109.
- [13] LI Jie, MA Jian-hong, SONG Chang-jiang, LI Zhi-jun, GAO Yu-lai, ZHAI Qi-jie. Columnar to equiaxed transition during solidification of small ingot by using electric current pulse[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2009, 16(6): 7–12.
- [14] LI Jie, MA Jian-hong, GAO Yu-lai, ZHAI Qi-jie. Research on solidification structure refinement of pure aluminum by electric current pulse with parallel electrodes[J]. Mater Sci and Eng A, 2008, 490: 452–456.
- [15] ATSUMI O. 金属凝固学[M]. 唐彦斌, 张正德, 译. 北京: 机械工业出版社, 1983: 113–115.
ATSUMI O. Metal solidification[M]. TANG Yan-bin, ZHANG Zhen-de, transl. Beijing: Mechanical Industry Press, 1983: 113–115.
- [16] 廖希亮. 脉冲电流对金属凝固组织的影响[D]. 上海: 上海大学, 2007: 62–63.
LIAO Xi-liang. Effect of electric current pulse on solidification structure of metal[D]. Shanghai: Shanghai University, 2007: 62–63.
- [17] MA Jian-hong, LI Jie, GAO Yu-lai, ZHAI Qi-jie. Grain refinement of pure Al with different electric current pulse modes[J]. Materials Letters, 2009, 63: 142–144.
- [18] CONRAD H. Influence of an electric or magnetic field on the liquid-solid transformation in materials and on the microstructure of the solid[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 287: 205–212.

(编辑 陈卫萍)