

脉冲电流影响合金熔体特征及其凝固组织的研究进展

丁宏升, 张 永, 姜三勇, 陈瑞润, 郭景杰, 徐达鸣, 傅恒志

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 综述了国内外在脉冲电流液态金属处理方面的应用, 对比总结了脉冲电流作用对不同合金的熔体处理及其凝固过程的影响, 评述了脉冲电流的作用机理。针对当前研究中的问题及发展趋势, 指出脉冲电流作为一种重要的外场辅助手段, 在航空航天等轻型耐热材料的凝固制备和铸造上具有广阔的应用前景。

关键词: 脉冲电流; 合金熔体; 凝固组织; Al-Si 合金

中图分类号: TG 249

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0180-05

随着社会经济的进步, 人们在考虑传统的金属凝固研究时, 更多地应把能源、环境和可持续发展纳入其中, 以使传统的凝固技术不断适应时代发展的要求。随着科学技术的进步和学科的交叉融合, 凝固过程及其控制技术的研究不断地产生新的亮点^[1]。其中脉冲电流(电脉冲)凝固技术因其无污染、操作简便, 近年来得到了国内外学者的广泛关注和研究^[2-8]。

近期已有大量研究选取从低熔点的 Sn-Pb 合金、Al 合金、Zn 合金^[9,10]到高熔点的铸铁、不锈钢等材料^[11-14], 在合金熔体处理、晶粒细化及改善凝固组织等方面作出了研究, 并取得了较为丰硕的成果。

1 脉冲电流对金属凝固组织的影响

自日本原子能研究所(Japan Atomic Energy Research Institute)的 Nakada^[18]等人首次研究了高密度脉冲电流作用于过共晶 Sn-Pb 合金的凝固过程以来, 许多国内外学者就不同处理温度下、不同参数的脉冲电流和对多种材料的作用展开了研究, 均从细化材料凝固组织、改善相组成等方面着眼, 并分别得出了脉冲电流对其所处理合金的凝固组织的影响规律。

1.1 液相线温度以上电脉冲处理

王建中等^[15]将脉冲电流作用于液相线温度以上的 Al-5.0%Cu 合金中发现, 铸锭凝固后, 柱状晶区缩小、等轴晶区扩大, 晶粒得到很大程度的细化。并认为: 处理后的合金液, 具有良好的抗孕育衰退能力。唐勇等^[16]对熔点以上的 9Cr2MoV 钢液施加脉冲电流时, 却发现电脉冲改善钢液凝固组织的效果存在衰退

现象。

曹丽云等^[17]在 760 °C 下对 ZL101 合金进行电脉冲处理试验, 对比所得凝固组织与变质过的凝固组织时, 发现当脉冲处理电压为 300 V, 处理时间为 120 s, 脉冲频率为 15 Hz 时, 其所得的 ZL101 合金的凝固组织局部呈现类似 Na 和 Sr 变质的特征, 认为电脉冲对合金液有一定的变质效果。

1.2 液固两相区内电脉冲处理

1.2.1 脉冲电流作用于 Sn-Pb 合金

在细化晶粒方面: Nakada 等^[18]对过共晶 Sn-10%Pb 合金的凝固过程施加高密度脉冲电流, 所用电容器充电电压为 3 kV, 脉冲间隔时间为 20 s, 在合金开始凝固时放电, 发现凝固组织由树枝晶转变为等轴晶, 且等轴晶的数量随电容器的充电电压的升高而增多, 达到了明显的细化效果。国内学者鄢红春等^[19]针对 Sn-10%Pb 亚共晶合金的凝固过程, 施加 1500 V 的充电电压并放电 30 次, 发现粗大的富 Sn 树枝状初晶细化成等轴晶。

在减小共晶团尺寸方面: Li J M 等^[10]对近共晶 Sn-40%Pb 合金的凝固过程进行研究, 采用了 2 种参数的脉冲电流: (1)充电电压 2.6 kV, 脉冲间隔时间 60 s; (2)充电电压 30 kV, 脉冲间隔时间 2.7 ms。不仅肯定了脉冲电流在凝固过程中具有细化凝固组织的作用, 而且还发现, 当采用高充电电压时, 富 Pb 初生树枝晶转变成细小的等轴晶, 共晶团的形貌也发生了改变; 当采用低充电电压时, 初生树枝晶不发生改变, 但共晶团层片间距减小, 并且共晶团沿电极方向拉长。

收到初稿日期: 2008-03-31; 收到修改稿日期: 2008-09-01

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(E200504); 哈尔滨工业大学交叉学科基金资助项目(HIT.MD2002.14)

作者简介: 丁宏升, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 哈尔滨工业大学, 电话: 0451-86412394, E-mail: dinghsh@hit.edu.cn

Barnak 等^[11]通过试验同样得出：(1)脉冲电流的作用使凝固过程的过冷度增加；(2)共晶团尺寸显著减小。

1.2.2 脉冲电流作用于 Al、Al 合金、Zn 合金

在细化晶粒方面，范金辉等^[20]研究了不同电压下脉冲电流对纯铝凝固组织的影响。结果表明，电流密度和脉冲频率对脉冲电流处理效果的影响都很显著，在一定范围内，脉冲电流密度越大、脉冲频率越高越有利于金属凝固组织的细化。

万刚等^[21]在 Zn-42% Al 二元合金的定向凝固过程中施加脉冲电流，系统地研究脉冲电流的大小、频率对 Zn-42% Al 合金定向凝固组织的影响规律。结果表明，脉冲电流作用下的 Zn-42% Al 合金凝固组织随着脉冲电流强度的增加，组织的细化效果越明显；而且脉冲电流对 Zn-42% Al 合金凝固组织的细化效果对应一个电磁振荡频率的临界值，频率过高反而不利于细化。

在改善组织方面，何树先等^[22]在对过共晶 Al-19%Si 合金施加充电电压为 1500 V，频率为 1 Hz 的脉冲电流时，未经任何处理的试样凝固组织中含有大量的长杆状初生 Si，其长宽比较大；且共晶 Si 尺寸较大，而经过脉冲电流处理后的凝固组织中初生 Si 转变为块状，长宽比显著减小，共晶 Si 呈短杆状，尺寸较小。

在对铸铁、不锈钢作用时，范金辉等^[13]与华勤等^[14]同样得出脉冲电流有对凝固组织的细化效果，并能改善凝固组织中的相组成与分布。

1.2.3 脉冲电流作用于 Al-Si 活塞合金凝固组织

将脉冲电流在 650 °C 下，作用于含 Si 量为 19% 的 Al-Si 活塞合金(A390)，得到凝固组织如图 1 所示。可以看出，发达的 α -Al 树枝晶经电脉冲处理后大部分向等轴晶转变，同时初生 Si(箭头所指)尺寸有所降低，减轻了其棱角割裂基体的程度。电脉冲处理使得合金凝固组织趋于均匀化、合理化。

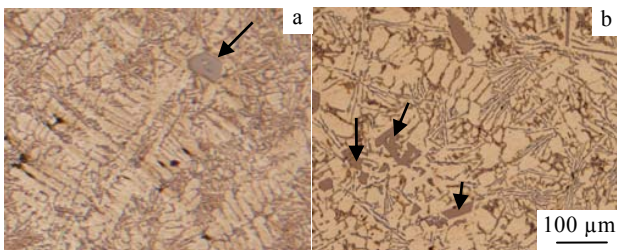


图 1 A390 合金凝固组织

Fig.1 The solidification microstructures of A390: (a) without PECT and (b) with PECT

1.2.4 脉冲电流作用于定向凝固过程

廖希亮等^[23]在此方面作出研究，将脉冲电流作用于 Al-4.5%Cu 合金试样的上下两端，分析脉冲电流对合金定向凝固组织的影响。结果发现，抽拉速度在 3 $\mu\text{m/s}$ 时，随着脉冲电流密度的增大，合金固液界面形貌由胞状向平界面生长；抽拉速度在 14 $\mu\text{m/s}$ 时，随着脉冲电流密度的增大，胞状晶间距显著减小；而抽拉速度在 96 $\mu\text{m/s}$ 时，随着脉冲电流密度的增大，合金凝固糊状区显著缩短。

美国 Clarkson 大学的 F.Li^[24]等也在定向凝固条件下，对 MnBi 共晶成分(0.72%Mn) 永磁合金进行电脉冲处理。试验是在合金试样的上下两端施加 3 种不同电流密度的脉冲电流(脉宽 $t=3$ s, 周期 $T=6$ s): (1) 8; (2) 40; (3) 72 A/cm^2 。结果发现，MnBi 柱状组织横截面形貌随脉冲电流密度的增加由尺寸较大的三角形、V 字形变为细小的圆形，而且分布更加均匀。可见，脉冲电场在金属材料定向凝固条件下同样能细化组织。

2 脉冲电流影响金属凝固组织的作用机理

从现有的理论来看，电流对液态金属的作用主要有电传输效应、焦耳效应、珀尔贴(Peltier)效应、起伏效应、趋肤效应、电磁力效应、磁致收缩效应、孕育变质效应等^[25,26]。据此，已有相当一部分工作进行了关于脉冲电流细化最终凝固组织的影响机制分析^[27-29]。

2.1 液相线以上电脉冲处理机理探讨

众所周知，在液相线温度以上时，在液态金属中存在着相对稳定的近程有序原子集团或分子集团(团簇)^[30]，而处于一定尺寸范围内的原子或分子团簇在液态金属的结晶过程中可以成为晶体形核的晶胚。

基于此，王建中^[15]提出了电脉冲孕育的观点，认为脉冲电场作为一种外来的能量，可使晶胚的外电层发生畸变，降低阻碍原子与晶胚相结合的“位垒”，促进周围原子与晶胚的结合。在对液态合金施加脉冲电场的过程中，通过外电场的反复施加和撤消，使晶胚不断地重组和长大；当脉冲电场完全撤消时，大尺度的晶胚就可以成长为晶核，从而起到孕育效果。

2.2 液固两相区内电脉冲处理机理探讨

在凝固过程中，脉冲电流细化凝固组织机理研究主要有两种观点，即脉冲电流碎断枝晶说和脉冲电流提高形核率说。

2.2.1 脉冲电流碎断枝晶说

20 世纪 90 年代初期，M.Nakada 和 M.C.Flemings^[18]认为脉冲电流在金属熔体中充放电造成的收缩力各处不同，导致熔体内部流速各异，而形成剪切应力，如

果其足够大将破碎所形成的树枝晶，为等轴晶的形成提供形核质点，提出脉冲电流破碎枝晶说。何树先等^[22]将其完善，当熔体中有脉冲电流通过时，由于电流随时间而变化，根据 Maxwell 方程可知，变化的电场可以产生变化的磁场，电磁场相互作用在熔体中产生快速变化的电磁力，其大小可以由式(1)表示：

$$\nabla f = \nabla [B(t) \cdot I(t)] \cdot dl \quad (1)$$

式中： B 为垂直于电流方向的磁感应强度； f 为电磁力； I 为电流强度； l 为电流作用距离。

瞬间变化的电流，在熔体中存在着一一定的趋肤效应，电流将聚集于导电熔体的表面，导致电流和感生磁场在熔体中分布不均匀，形成磁感应强度梯度，靠近熔体表面的电流较大，感生磁场较强；而靠近熔体中心电流较小，感生磁场较弱，造成电磁力也呈梯度分布，不同的电磁力(大小和方向不同)将导致导电熔体的不同部位产生不同的运动加速度，从而熔体内各部分间存在一定的剪切力作用：

$$\tau_x = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y}, \tau_y = -\eta \frac{\partial v_y}{\partial x}, \tau_z = -\eta \frac{\partial v_z}{\partial xy} \quad (2)$$

式中： v_x 、 v_y 、 v_z 分别为金属熔体在 x 、 y 、 z 方向上的运动速度； η 为动力粘度； τ_x 、 τ_y 、 τ_z 分别为 x 、 y 、 z 方向上的剪切应力。当剪切应力足够大时，枝晶组织就有可能被粉碎成球状或近球状组织，形成更多的形核质心，因此促进枝晶向块状晶生长。

2.2.2 脉冲电流提高形核率说

Barnak 等^[11]通过对近共晶 Sn60Pb40 和 Sn63Pb37 合金施加脉冲电流试验发现，高密度($\sim 10^3 \text{ A/cm}^2$)的电脉冲使 Sn-Pb 合金的共晶团大大减小，并使得在合金凝固时产生显著的过冷。

值得一提的是，文献强调在所进行的试验中并没发现凝固组织中枝晶的形状、尺寸在有无脉冲电流作用下而有所不同，并指出如此高密度的脉冲电流没能破碎枝晶。认为脉冲电流主要是对共晶团的形核而非生长起作用。推测脉冲电流对凝固过程的影响主要是由于液相和固相自由能的降低，或是固液界面能 γ_{LS} 的增加，改变了形核速率所致。

国内学者^[28]通过研究，认为脉冲电流对形核率的影响主要是通过其改变过冷度而实现。文献运用经典形核理论列出形核率表达式：

$$I = \frac{nKT}{h} \exp\left(\frac{16\pi \sigma_{sl} T_m^2}{3L_m^2 \Delta T^2 K T}\right) \exp\left(\frac{\Delta G_A}{KT}\right) \quad (3)$$

式中： I 为形核率， h 为普朗克常数， n 为单位体积原子数， K 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度， σ_{sl} 为单位表面自由能， T_m 为熔点， $\Delta T = T_m - T$ 为熔体的过冷度，

L_m 为熔化潜热， ΔG_A 为液态原子扩散激活能。

假设有一轴对称电流 $\vec{j} = j(r)\vec{e}_z$ 通过圆柱形导电熔体，产生磁场 $\vec{B} = B(r)\vec{e}_\theta$ 。认为脉冲电流通过所产生的电磁力和焦耳热两方面来影响过冷度。给出脉冲电流作用下过冷度关系式为：

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_0 + \Delta T_p - \Delta T_j \\ &= \Delta T_0 + \alpha \left[\frac{\mu_0 I^2}{4\pi^2 a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right] - K \cdot I^2 t \\ &= \Delta T_0 + \left[\frac{\mu_0 \alpha (a^2 - r^2)}{4\pi^2 a^4} - Kt \right] I^2 \end{aligned} \quad (4)$$

式中： ΔT_0 是没有通脉冲电流时的过冷度； $\Delta T_p = \alpha p$ 是在脉冲电流作用下电磁力导致的过冷度的增加

$$\alpha = \frac{T_m (V_L - V_S)}{\Delta H_m}; \quad p = \frac{\mu_0 I^2}{4\pi^2 a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right),$$

α 为圆柱形熔体的半径， r 是熔体内任意一点到中心轴线的距离；

$$\Delta T_j = \frac{Q}{mC} = \frac{I^2 R t}{mC}$$

焦耳热产生的过冷度 (R 为导体电阻， t 为脉冲电流作用时间， m 为工件质量， C 为比热)；

$$\text{令 } K = \frac{R}{mC}。$$

将式(4)带入式(3)中便建立了脉冲电流作用时间及其强度与形核率间的关系式。

3 展 望

脉冲电流凝固技术研究所选材料已从低熔点的铅锡、铝合金逐步扩展至常用的铜合金、铸铁、合金钢等高熔点材料。脉冲电流密度已由原来的 1 A/mm^2 增至 10^2 A/mm^2 数量级，脉冲宽度已减至微秒数量级，电脉冲参数正向输出峰值高、高电压、高密度方向发展。但关于该技术在具有良好的航空、航天应用前景的钛及钛铝基合金材料上的应用迄今还没有文献报道。

凝固前的钛合金随着合金从单相区到多相区的过渡，其粘度将增加几百倍。有实测数据显示，当钛熔体温度从 2110 降至 $1690 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，其粘度值约增大为原来的 10 倍^[31]。说明其粘度变化对温度变化很敏感。鉴于脉冲电流对熔体的作用特点^[15]，结合钛合金熔体粘度变化所反映出的熔体内部结构变化，如果将脉冲电流施加于其熔体阶段，将具有丰富的研究内容。

由于钛的化学性质较活泼，难熔化合物或者高熔点金属被钛液吸收后，很难起到外来结晶核心的作用，因此钛合金更趋向于自发形核；且在结晶速度相同的条件下，钛的生核速度是铁的 1% ，是铝的 $1/10$ 。这样低的生核速度，最终决定钛具有粗大的晶粒组织。

而且钛的导热性差, 凝固时散热比较缓慢, 当合金元素加入后, 结晶潜热变大, 其凝固过程会更加缓慢, 特别是在合金中添加铝元素后, 钛合金的凝固时间延长, 而且随着铝含量的增加, 凝固速度明显放慢^[31]。这给对其凝固阶段施加脉冲电场提供了充分机会, 如能对其进行定向凝固, 研究脉冲电场作用下钛合金的凝固行为及凝固界面的变化规律, 将有望解决由于其晶粒组织粗大、相组成不匹配、存在夹杂等缺陷, 而导致的其塑性差、加工性能低等问题。

有文献[32]显示, 利用快速加热-冷却循环热处理方法将 TiAl 基合金的粗大晶粒从 537 细化到 10 μm , 就可使得屈服强度从 330 提高到 660 MPa, 断裂强度从 415 提高到 825 MPa, 塑性从 0.7% 提高到 3.3%。所以, 将脉冲电流处理技术应用于钛及钛铝基合金材料中, 可细化其凝固组织、改善其相匹配, 从而提高其性能, 这将具有重要的科学和工程意义。

参考文献 References

- [1] Fu Hengzhi(傅恒志), Liu Baicheng(柳百成), Wei Bingbo(魏炳波). *Science and Technology of Solidification and Development of Materials*(凝固科学技术与材料发展)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005: 179
- [2] Hans Conrad. *Materials Science and Engineering* [J], 2000, 205
- [3] Chen Qingfu(陈庆福), Wang Jianzhong(王建中), Cai Wei(蔡伟) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺) [J], 2001, 9(3): 240
- [4] He Shuxian(何树先), Wang Jun(王俊), Zhou Yaohe(周尧和). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 2002, 38(5): 479
- [5] Masayuki Nakada, Yuh Shiohara, Merton Flemin GS C. *ISIJ International*[J], 1990, 30(1): 27
- [6] He Shuxian(何树先), Wang Jun(王俊), Sun Baode(孙宝德) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2002, 12(3): 426
- [7] Chen Yu(陈宇), Gong Yongyong(龚永勇), Fan Jinhui(范金辉) et al. *Foundry*(铸造) [J], 2004, 53(8): 611
- [8] Fan Jinhui(范金辉), Zhai Qijie(翟启杰). *Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2004, 40(4): 10
- [9] Garnier Marcel. *ISIJ International*[J], 1990, 30(1): 1
- [10] Li J M, Li S L, Li J et al. *Scripta Metall*[J], 1994, 31: 1691
- [11] Barnak J P, Sprecher A F, Conrad H. *Scripta Metall*[J], 1995, 32(6): 879
- [12] Gao M, He G H, Yang F et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, 337(1~2): 110
- [13] Fan Jinhui(范金辉), Li Renxing(李仁兴), Hua Qin(华勤) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2004, 16(5): 59
- [14] Fan Jinhui(范金辉), Hua Qin(华勤), Hou Xu(侯旭) et al. *Iron & Steel*(钢铁)[J], 2003, 38(5): 44
- [15] Wang Jianzhong(王建中). *The Research of Treating Technology with Electro-Pulse Modification and the Hypothesis of Liquid Metal Cluster Structure*(电脉冲孕育处理技术研究及液态金属团簇结构假说)[D]. Beijing: University of Science and Technology, 1998:36
- [16] Tang Yong(唐勇), Wang Jianzhong(王建中), Cang Daqiang(苍大强). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报) [J], 1999, 11(4): 44
- [17] Cao Liyun(曹丽云), Wang Jianzhong(王建中), Cao Lisheng(曹丽生) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2001, 50(10): 590
- [18] Nakada M, Shiohara Y, Flemings M C. *ISIJ International*[J], 1990, 30(1): 27
- [19] Yan Hongchun(鄢红春), He Guanhu(何冠虎), Zhou Benlian(周本濂) et al. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报) [J], 1997, 33(4): 352
- [20] Fan Jinhui(范金辉), Chen Yu(陈宇), Li Renxing(李仁兴) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金) [J], 2004, 6: 27
- [21] Wang Gang(万刚), Wu Baolin(武保林), Zhao Yuhua(赵玉华) et al. *Foundry Technology*(铸造技术) [J], 2005, 26(12): 1124
- [22] He Shuxian(何树先), Wang Jun(王俊), Sun Baode(孙宝德) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2002, 12(2): 275
- [23] Xiliang Liao, Qijie Zhai, Changjiang Song et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 466(1~2): 56
- [24] Li F, Regel L L et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2000, 223: 251
- [25] Gu Genda(顾根大). *Directional Solidification Behavior of Metals under an Electrical Field*(电场作用下金属定向凝固行为的研究) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1989: 23
- [26] Zi Bingtao(贻炳涛), Ba Qixian(巴启先), Cui Jianzhong(崔建中). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金) [J], 2000, 4: 4
- [27] Fan Jinhui(范金辉), Zhai Qijie(翟启杰). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(S1): 11
- [28] Wang Qingjie(汪青杰), Yu Zhiqing(于智清), Ma Zhenyu(马振宇). *Journal of Liaoning Institute of Technology*(辽宁理工学院学报)[J], 2006, 26(4): 227

- [29] Zhang W, Wu B, Zhao S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438: 320
- [30] Bian Xiufang(边秀房), Wang Weimin(王伟民), Li Hui(李辉) *et al. The Melt Structure of Metals* (金属熔体结构) [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2003: 3
- [31] Geng Haoran(耿浩然), Ding Hongsheng(丁宏升), Zhang Jingde(张景德) *et al. Cast Titanium & Bearing Alloys* (铸造钛、轴承合金) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 44
- [32] Wang J N, Xie K. *Scripta Mater*[J], 2000, 43: 441

Study Progresses on the Effects of Pulsed Current on Alloy Melts and the Solidification Microstructures of Alloys

Ding Hongsheng, Zhang Yong, Jiang Sanyong, Chen Ruirun, Guo Jingjie, Xu Daming, Fu Hengzhi
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: So far there are a lot of works domestic and abroad about how the pulsed current affects the melts and solidification of alloys, although the results appear uncertain and not systematic due to their different experimental ways, process parameters and conditions. Hereby this paper reviews the world-wide application of the pulsed current on liquid metals, summarizes the effects of pulsed current on the alloys melts and the course of solidification, and analyses their mechanisms. According to our own experimental results, we dig out the existing problems, and point out that the pulsed current is an important external field controlling method with a great potential for manufacturing and casting light-weight and temperature resistant materials used in air and aerospace field.

Key words: pulsed current; alloys melt; solidification microstructure; Al-Si alloys

Biography: Ding Hongsheng, Ph. D., Professor, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86412394,
E-mail: dinghs@hit.edu.cn