

CREM 法半连铸 Al 合金过程中电磁场对溶质元素固溶的影响机理^{*}

张 勤 班春燕 崔建忠 巴启先 路贵民 张北江

(材料电磁过程教育部重点实验室,东北大学,沈阳 110006)

(2002 年 11 月 27 日收到 2003 年 3 月 4 日收到修改稿)

实验研究了低频交变电磁场作用下,7075 合金半连铸坯微观组织形貌及各溶质元素的固溶情况,并就电磁场对液固相线位置和结晶间隔的改变进行了测定。此外还数值模拟了电磁场对半连铸过程中液穴内部温度场和流动场的影响。从电磁场对 7075 合金凝固过程中的溶质分配系数、结晶间隔、液穴内部温度场、流动场以及微观组织形貌的影响出发,尝试性地对电磁场的强制固溶机理进行探讨性的解释和说明。

关键词:电磁场,半连铸,铝合金,固溶

PACC:8130F,4765

1. 引言

7075 作为超高强度 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的代表,具有较高的综合性能,得到了广泛的推广和应用。由于其微观组织具有强烈的“遗传性”,是决定材料最终力学性能和物理性能的重要因素,因此通过 CREM 法^[1](casting, refining, electromagnetic)强化溶质元素固溶,生产等轴细晶组织的 7075 合金铸锭一直是材料界所关注的课题。本课题组对此进行了大量的研究工作^[2-9],本文通过考察电磁场对合金微观组织形貌、晶内溶质元素含量、液固相线位置、结晶间隔以及液穴内温度场和流动场的影响规律,尝试性地对 CREM 法强制固溶机理进行初步的解释和说明。

2. 实验

2.1. 实验方法及原理

CREM 法铸造工艺,是根据电磁感应理论,在结晶器外安装感应线圈,感应线圈通以低频交流电,在周期性电流的作用下,产生一交变磁场 B ,并在熔

体内部诱发形成感应电流 J ,感应电流与交变磁场相互作用,形成一电磁体力 F 。若磁导率为 μ ,则根据电磁学理论可知^[6]

$$F = J \times B = -\nabla(\frac{1}{2\mu}B^2) + \frac{1}{\mu}(B \cdot \nabla)B,$$

其中,方程的第一项为体积力 F 的径向不回旋分力,它垂直熔体侧表面指向液芯,降低了熔体与结晶器的接触压力和接触面积,实现了所谓的“软接触”。方程的第二项为由体系边缘效应(fringe effect)^[1]所引发的回旋力,在熔体中产生沿凝固前沿垂直向下的涡流,起到搅拌熔体,进而均匀温度场和合金元素的作用,其工作原理如图 1 所示。

实验所用材料为 7075 铝合金,化学成分(质量分数,%)为 89.31 Al,1.67 Cu,2.22 Mg,5.95 Zn,0.30 Mn,0.35 Fe,0.20 Si。感应线圈由直径为 6 mm,内通冷却水,彼此绝缘的 160 匝钢管,在结晶器外顺序缠绕而成。首先固定感应线圈电流频率为 25 Hz;浇注温度为 720°C;铸造速度为 40 mm/min;在相同冷却速度的前提下,改变电流强度为 50 A,100 A,150 A,200 A(见图 2),然后固定电流强度为 200 A,改变电流频率为 10 Hz,20 Hz,30 Hz,40 Hz,50 Hz(见图 3),在半连续铸造机上铸造直径 200 mm 的 7075 铝合金圆锭,从横截面距外表面 25 mm 处截取试样,在 200 倍光学显微镜下观察其组织形貌,并采用

* 国家重大基础发展规划项目(“973”)(批准号:G199906490501)资助的课题。

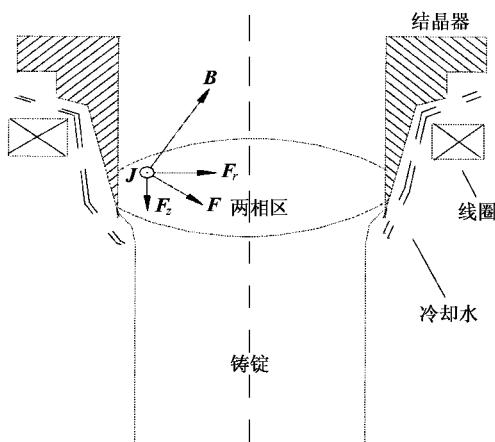


图 1 CREM 法工作原理图

CAMEBAX-MICRO 型电子探针对其晶内溶质元素的含量进行测定,结果如图 4 所示。

3. 实验结果及分析

3.1. 实验结果

从图 2—图 4 可看出,在电磁场作用下 7075 合金铸锭由细小均匀的近球形和蔷薇形微观组织构成,且随磁场强度增加及磁场频率的减小,组织变得更加细小和均匀。与此同时,溶质元素在晶界的含量减少,晶内含量显著增加,固溶程度得到提高。

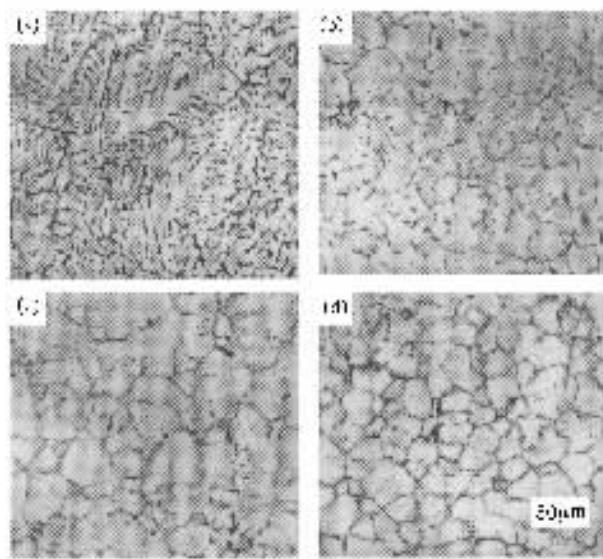


图 2 不同强度电磁场条件下 7075 合金铸锭的微观组织结构
(a) $I = 50\text{A}$ (b) $I = 100\text{A}$ (c) $I = 150\text{A}$ (d) $I = 200\text{A}$

3.2. 分析及讨论

众所周知,在常规凝固过程中,影响基体中溶质元素固溶的因素主要有:1)原子尺寸,2)化学亲合力,3)原子价,4)晶体结构,5)冷却条件。因此不做赘述。在此仅就电磁场对提高溶质元素在基体中固溶的原因,即“磁致固溶”因素做以下尝试性解释和分析。

3.2.1. 电磁场对溶质平衡分配系数的影响

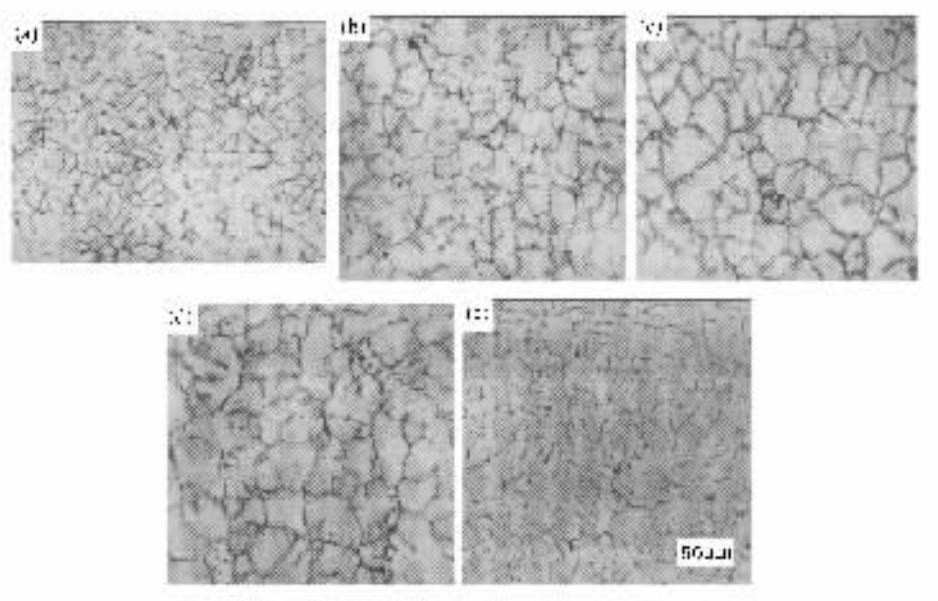


图 3 不同电磁场频率下 7075 合金铸锭的微观组织结构 (a) $f = 10\text{Hz}$ (b) $f = 20\text{Hz}$ (c) $f = 30\text{Hz}$ (d) $f = 40\text{Hz}$ (e) $f = 50\text{Hz}$

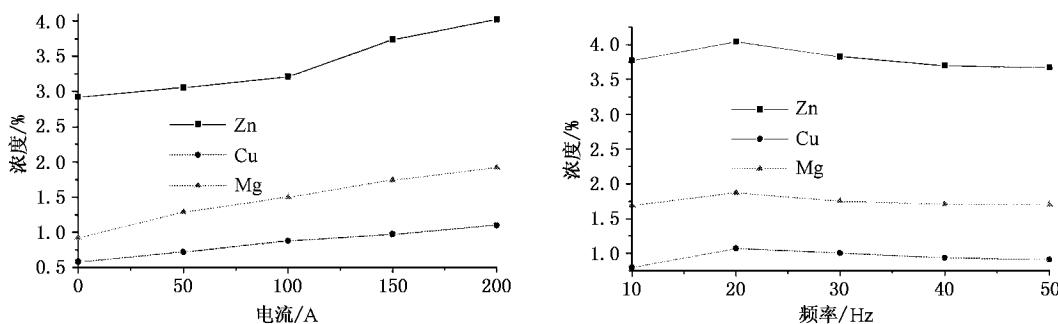


图4 CREM法晶内平均溶质含量随电磁场的变化规律

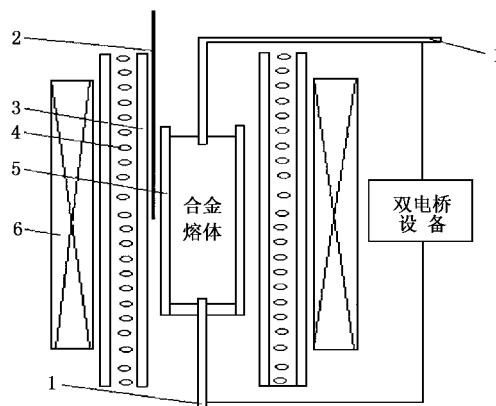
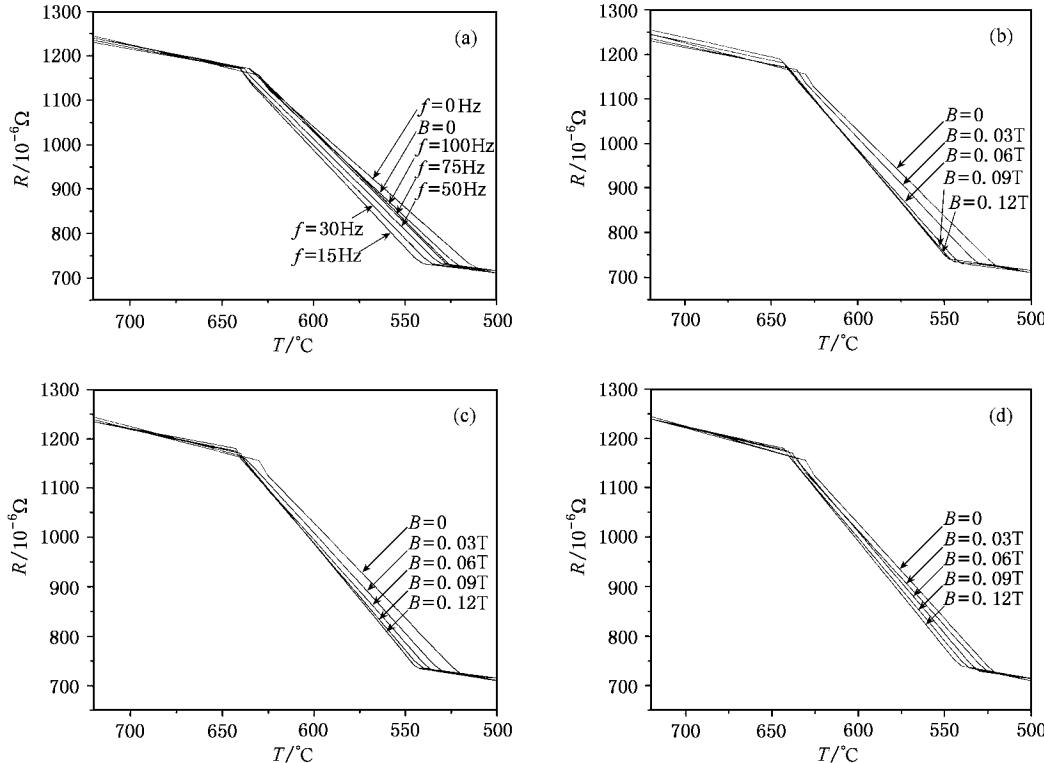


图5 实验装置简图 1. 铜电极 2. 温差电偶 3. 陶瓷管 4. 加热电阻 5. 刚玉坩埚 6. 工作线圈

溶质平衡分配系数 k_0 , 表征了平衡凝固过程中固相与液相成分差别的程度, 它主要取决于合金的本性。在温度 T 时, k_0 为固相中溶质浓度 / 液相中溶质浓度 = C_s / C_l 。为了研究电磁场的影响规律, 通过改进的双电桥电阻测量相变方法, 测得在电磁场作用下 7075 铝合金凝固过程中电阻的变化, 绘制 $R-T$ 曲线。根据熔点处电阻值急剧变化的特点, 来判断合金凝固起始点和终了点的位置, 并据此来研究电磁场对 7075 合金凝固过程中液相线和固相线的影响。实验设备及实验结果分别如图 5、图 6 所示。

从图 6 中可以看出, 在交变电磁场作用下, 7075 合金的液相线温度和固相线温度均升高, 且固相线温度升高幅度大, 结晶温度间隔变小。随着磁场强

图6 磁场强度和磁场频率对 7075 合金液、固相转变温度的影响 (a) $B=0.06\text{T}$, (b) $f=15\text{ Hz}$, (c) $f=30\text{ Hz}$, (d) $f=50\text{ Hz}$

度增大和磁场频率减小,变化趋势更为明显。

液固相线提升幅度的不一致,导致合金中各溶质元素平衡分配系数的改变,为简化起见,假设在相图中,液固相线均为直线,则在某一固定温度 T ,变化前后液固相线的位置如图7所示。

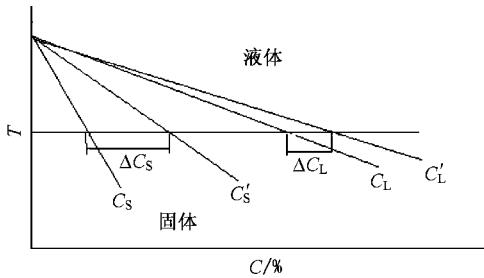


图7 电磁场作用下,液固相线位置变化对溶质分配系数的影响

k_0 的初始值

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} \quad (0 < C_s < C_L),$$

变化后

$$k'_0 = \frac{C_s + \Delta C_s}{C_L + \Delta C_L} \quad (\Delta C_s > \Delta C_L > 0),$$

$$\begin{aligned} k'_0 - k_0 &= \frac{C_s + \Delta C_s}{C_L + \Delta C_L} - \frac{C_s}{C_L} \\ &= \frac{\Delta C_s C_L - \Delta C_L C_s}{(C_L + \Delta C_L) C_L} > \frac{\Delta C_s (C_L - \Delta C_s)}{(C_L + \Delta C_L) C_L} \\ &> 0, \end{aligned}$$

即 $k'_0 > k_0$,假设合金中某种溶质元素的初始浓度为 C_0 ,则由 $k'_0 C_0 > k_0 C_0$,可知电磁场提高了凝固相中溶质元素的含量。此外由于 $k_0 < 1$,所以随着 k'_0 的增大,液固两相中溶质元素浓度上的差异减小,微观偏析程度降低。

随着电磁场强度增大和频率的减小,溶质元素平衡分配系数 k_0 增加幅度提高,抑制微观偏析,电磁场强制固溶效应增强。

3.2.2. 电磁场对结晶区间的影响

实验测得不同电磁场条件下,7075合金的结晶间隔如图8所示。从图中可以看出,随着磁场强度和频率的减小,结晶区间变小,从而缩短了合金元素在液固两相区的停留时间,减少了溶质元素与杂质形成粗大的金属间化合物和晶界非平衡化合物的数量,起到了提高合金元素晶内含量的作用。

3.2.3. 磁场作用下,温度场和流动场改变对促进溶质元素固溶的影响

通过数值模拟,我们得到了电磁场作用前后的

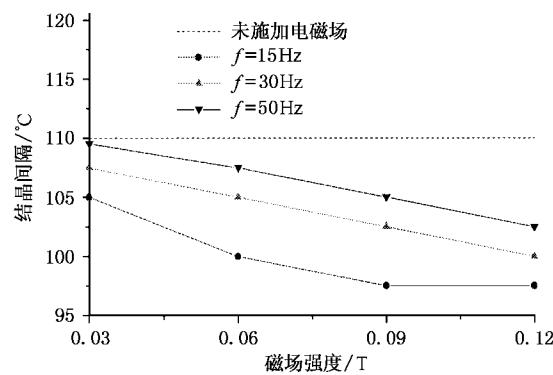


图8 磁场对7075铝合金结晶间隔的影响

温度场和流动场如图9所示。图9(a)(c)为未施加电磁场时流动场与温度场的分布情况,图9(b)(d)给出了感应线圈中通有强度为200 A、频率为25 Hz的交变电流时熔体内部的流动场与温度场。

CREM法中洛伦兹力 F 垂直熔体侧表面指向液芯的径向分力对熔体表现为一提升作用的压力,降低了熔体与结晶器的接触高度和接触压力,使得一次冷却强度减小,减少了熔体在结晶器壁上的形核数,使得稳定凝固壳难以形成。此外,由于磁感应矢量向铸锭对称轴方向倾斜而形成的径向旋转分力,引发熔体强制对流,在晶体根部产生剪切力,促使晶粒从器壁游离数量增多,液穴中形核核心增加^[7-9]。与此同时,熔体的强制对流极大地均匀了液穴内部的温度场和浓度场,消除了结晶前沿的温度梯度和浓度梯度,使得凝固过程表现为液穴内大量晶核在相似环境条件下所进行的各向同性长大,抑制了枝晶的形成,等轴晶组织铸锭各晶粒间成分相近,并且相对而言具有较为均匀的微区成分和较少的粗大第二相以及晶间化合物。弥散了溶质元素在晶粒内部的分布,抑制了在整个截面尺度范围内的微观和宏观偏析,促进了溶质元素的固溶。此外,温度场和流动场的改变使得初始凝固壳高度降低,消除了富含溶质元素的表面偏析瘤,降低了溶质元素的反偏析程度,客观上起到提高液穴内部液相中溶质元素浓度的作用,强化了固溶。

电磁场强度增大和频率适当减小使得电磁力渗透深度增加,液穴中结晶核心增多,电磁力的搅拌作用增强,结晶前沿的温度和浓度过冷进一步减小,固溶程度提高。

3.2.4. 电磁场作用下,晶粒微观组织形貌改变对溶质元素固溶的影响

常规铸造过程中,液穴中结晶核心少,晶核主要

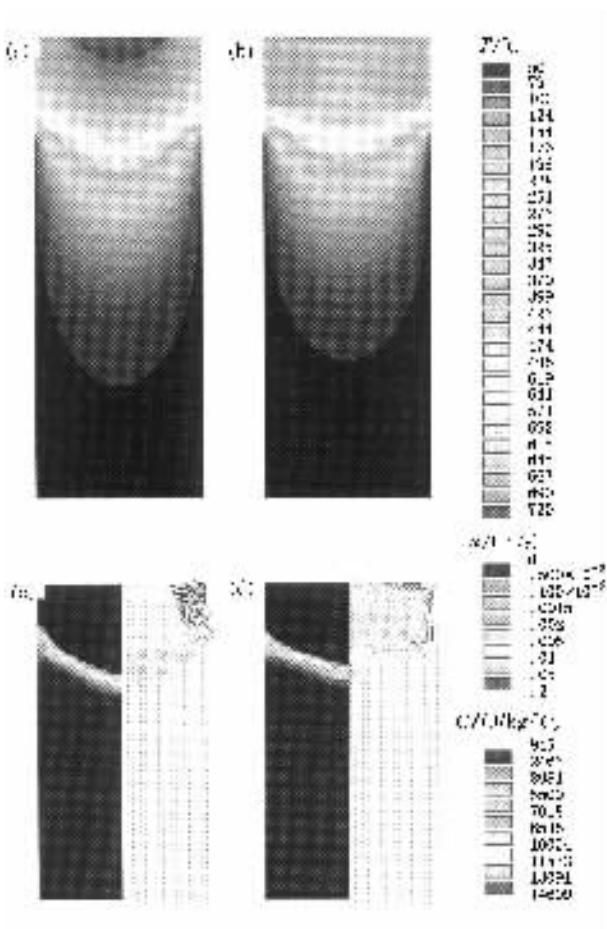


图9 施加电磁场前后铸造过程中的流动场与温度场

以枝晶方式生长,当枝晶臂彼此接触“搭桥”时,在晶间及二次枝晶臂根部充盈了富集大量溶质元素的熔体,这部分熔体与枝晶外部熔体相互独立。在其后的凝固过程中,由于溶质元素浓度高,易形成金属间化合物以粗大第二相形式析出,或以晶间非平衡化合物的方式存在,不利于溶质元素的固溶。此外,在凝固过程结束后的降温过程中,由于溶质元素在粗大枝晶各个部位的扩散路径长短不同,从而也影响了溶质元素在凝固组织中的最终分布情况^[10,11]。

电磁场作用下,从结晶器壁上游离的晶粒大致有三种形态^[12-14] 球冠状、条状和有着短粗枝晶臂的变形枝晶。虽然变形枝晶和条状晶的游离倾向强,但它们都是由球冠形晶粒发展而来的,所以 随着电磁场强度加大和频率减小,晶粒游离趋势增强,球冠形晶粒在发展成条状晶和变形枝晶前游离数量增多,在游离晶粒中所占比例增大。尺寸小的游离晶粒将发生重熔,而尺寸大于临界形核半径的游离晶粒,得以保存下来并长大。

我们认为^[7] 游离晶粒之所以长成近球形或薔

薇形 α 非枝晶相的原因,主要有以下几点:1)强制对流,降低了熔体温度梯度和晶核界面处的成分过冷现象,晶粒处于一个相对均匀的生长环境中,消弱了枝晶的生长条件。2)晶粒在游离过程中,受到温度和成分扰动的作用,其表面处于反复局部熔化和生长的状态中,晶粒的突出部位由于具有较高的能量,更易熔化,使得枝晶臂重熔。3)晶粒自旋运动,使得晶粒的生长表现出各向同性。4)游离晶粒间相互碰撞粘合或碰撞磨圆。

其中,球冠状和条状游离晶在运动过程中以近球形方式生长^[12],变形枝晶的生长比较复杂,在其运动生长过程中,或发生枝晶臂重熔,或因短枝晶臂的生长没有明显方向性,使得二次分枝间距缩小,直至完全融合,而导致枝晶臂合并生长;或发生枝晶臂根部熔断脱落,形成新的结晶核心而单独生长;或游离晶粒间发生碰撞粘和以及彼此磨圆等,使得变形枝晶向着近球形的形态演化。磁场强度小,变形枝晶向近球形形态转变得不完全,因而出现薔薇形和近球形及条形初生相组织共存的情形,如图2所示。

非枝晶组织的形成消除了上述以枝晶方式生长过程中对溶质元素固溶的不利影响,因此有利于溶质元素的固溶。

综上所述,几种因素的综合作用,使得CREM法强化了溶质元素的固溶。随着磁场强度增大和频率的适当减小,对熔体的约束和搅拌作用增强,溶质分配系数增大,结晶间隔变小,温度场和浓度场更趋均匀,初始凝固壳高度降低,液穴变浅,液穴中形核核心增加,微观组织的非枝晶化程度提高,抑制了宏观和微观偏析,对溶质元素的强制固溶作用加强,但是需要强调的一点是,当交变电磁场频率降低到一定程度以后,熔体内部的磁感应强度矢量将趋于均匀,强迫对流作用减弱,反而不利于消除溶质元素的宏观和微观偏析,因此存在一个最佳频率范围,即在10—30 Hz之间,此时,由于电磁力的振荡分量更接近于熔体惯性响应频率,对克服自然对流,减小晶粒凝固前沿的温度和浓度梯度作用更加明显,因而对抑制枝晶的过分长大,改善溶质元素分布,消除宏观和微观偏析^[15,16],强制溶质元素固溶,具有更为显著的效果。

3. 结 论

1. 随着磁场强度增加及频率的减少,溶质元素

的晶内含量显著增加 ,固溶程度得到加强 ,电磁场频率存在一个最佳范围 :10—30 Hz.

2. 电磁场作用下 ,7075 合金液固相线提升幅度的不一致 ,导致了溶质元素平衡分配系数增大 ,降低了微观偏析程度 ,增加了溶质元素在 α -Al 基体中的溶解度 .

3. 电磁场减小了 7075 合金的结晶间隔 ,溶质元素在液固两相区的停留时间缩短 ,形成粗大第二相和晶间非平衡化合物的数量减少 ,有利于溶质

元素的强制固溶 .

4. 电磁场增加了熔体中的形核核心并均匀了液穴内部的温度场和浓度场 ,晶核以等轴晶方式生长 ,弥散了溶质元素的分布 ,降低了微观偏析程度 ,促进了溶质元素的固溶 .

5. 非枝晶组织的形成 ,避免了因枝晶“搭桥”所造成的溶质元素分布不均匀 ,促进了溶质元素的固溶 .

- [1] Vives C 1989 *Metall. Trans.* **20B** 623
- [2] Zhang B J , Cui J Z , Lu G M , Zhang Q , Ban C Y 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 215 (in Chinese) 张北江、崔建忠、路贵民、张勤、班春燕 2002 金属学报 **38** 215]
- [3] Zhang B J , Cui J Z , Lu G M , Zhang Q , Ban C Y 2002 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **12** 545
- [4] Ban C Y , Cui J Z , Ba Q X , Lu G M , Zhang B J 2002 *Acta Metall. Sin.* **15** 380
- [5] Ban C Y , Ba Q X , Cui J Z , Lu G M , Zi B T 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2028 (in Chinese) 班春燕、巴启先、崔建忠、路贵民、訾炳涛 2001 物理学报 **50** 2028]
- [6] Zi B T , Ba Q X , Cui J Z et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1010 (in Chinese) 訾炳涛、巴启先、崔建忠等 2000 物理学报 **49** 1010]
- [6] Zhang Q , Lu G M , Cui J Z , Zhang B J 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 873 (in Chinese) 张 勤、路贵民、崔建忠、张北江 2001 金属学报 **37** 873]
- [7] Zhang Q , Cui J Z , Lu G M , Zhang B J 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 956 (in Chinese) 张 勤、崔建忠、路贵民、张北江 2002 金属学报 **38** 956]
- [8] Zhang Q , Cui J Z , Lu G M , Zhang B J 2002 *The Chinese J. Nonferrous Metals* **12** 48 (in Chinese) 张 勤、崔建忠、路贵民、张北江 2002 有色金属学报 **12** 48]
- [9] Kim K H , Hyun J M , Kwak H S 2001 *International J. Heat and Mass Transfer.* **44** 857
- [10] Kwak H S , Kuwahara K , Jyun J M 1998 *International J. Heat and Mass Transfer.* **41** 2837
- [11] Smeulders R J , Mischgosky F H , Frankena H J 1986 *J. Crystal Growth.* **76** 151
- [12] Huang S C , Ghkesmann M E 1981 *Acta Metall.* **29** 717
- [13] Xing S M , Ma J , Chen W S , Li Y M 1999 *The Chinese J. Nonferrous Metals* **9** 270 (in Chinese) 邢书明、马 静、陈维视、李亚敏 1999 有色金属学报 **9** 270]
- [14] Boettinger W J , Coriell S R , Greer A , Karma A , Kurz W 2000 *Acta Mater.* **48** 43
- [15] Walker J S 1998 *J. Crystal Growth.* **192** 318
- [16] Tewari S N , Shah R 1996 *Metall. Trans.* **27 A** 1353

The forced solution mechanism of alloying agents of 7075 alloy as-cast ingot under the effects of electromagnetic field *

Zhang Qin Ban Chun-Yan Cui Jian-Zhong Ba Qi-Xian Lu Gui-Min Zhang Bei-Jiang

(Key Laboratory of National Education Ministry for Electromagnetic Processing of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 27 November 2002; revised manuscript received 4 March 2003)

Abstract

The influence of electromagnetic field with a low frequency on the microstructure and solute solubility of 7075 alloy produced by CREM process have been investigated. Evolution of the liquidus and solidus as well as the solidification interval are also measured. Meanwhile, the flow pattern and temperature field before and after the application of electromagnetic field is also given by numerical simulation. The forced solution mechanism of alloying agents of 7075 alloy under the effects of electromagnetic field is explained from such factors as solute equilibrium coefficient of distribution, solidification interval, flow pattern and temperature field in sump and microstructure.

Keywords : electromagnetic field, semi-continuous casting, aluminum alloy, solubility

PACC : 8130F, 4765

* Project supported by the Major State Fundamental Research Projected of "973" (Grant No. G199906490501).