# 脉冲电流对过偏晶 Cu-40wt.% Pb 合金熔体 活度的影响

## 孙晓思<sup>1</sup>,郝维新<sup>2</sup>,马 腾<sup>3</sup>

(1.山西工程职业学院冶金与环境工程系,山西太原 030009; 2.太原科技大学材料科学与工程学院, 山西太原 030024; 3.晋中学院数理学院,山西晋中 030619)

> **摘要:**对过偏晶Cu-40wt.%Pb合金在冷却过程中施加不同峰值密度的脉冲电流,通过观测施 加脉冲电流前后的合金微观组织结构变化,探讨脉冲电流对合金凝固组织的影响。结果表 明,脉冲电流显著降低了合金熔体内部团簇的活度,增强了溶质截留效应,从而抑制了合金 熔体内部液相的分离,最终实现了对合金凝固组织的控制。 关键词: Cu-40wt.%Pb;脉冲电流;微观组织;活度

在Cu-Pb偏晶合金中,质软的Pb颗粒分布在质硬的Cu基体上,因此具有良好的 润滑和耐磨性能<sup>[1]</sup>。作为固体自润滑减摩轴承材料,Cu-Pb偏晶合金具有抗冲击性 强、疲劳强度高、导热系数高、耐磨性好等显著优点,并已在许多领域得到了广泛 的应用<sup>[2]</sup>。由于在Cu-Pb偏晶合金的平衡相图中存在液态混溶间隙,所以在常规的凝 固条件下极易发生液相分离<sup>[3-4]</sup>,很难获得均匀致密的合金结构,从而严重影响了合金 的性能。因此,Cu-Pb偏晶合金在工业领域中的应用受到了很大的限制<sup>[5]</sup>。因此,研究 均质化Cu-Pb偏晶合金的制备方法势在必行。

电流处理技术作为一种全新的物理方法,因其环保和工艺可操作性等优势备受 关注<sup>16</sup>。电流处理技术适用于所有可以与电极连接的合金熔体,并且对要处理的合金 熔体没有体积上的限制。其中,电脉冲<sup>[7]</sup>是最具代表性的处理方法之一。其原理是 将高密度脉冲电流施加到合金熔体上,直至熔体完全固化,最终获得细密的晶粒结 构。本试验将不同峰值密度的脉冲电流施加于过偏晶Cu-40wt.%Pb合金的冷却过程 中,以研究脉冲电流对过偏晶Cu-40wt.%Pb合金熔体活度的影响。

## 1 试样制备与方法

根据预设比例称取高纯度电解Cu(99.98%,质量分数,以下同)和纯Pb (99.99%)颗粒,每份样品20g。为确保试验中所有样品的冷却条件一致,每份样品 的总质量偏差控制在±0.5g之内。将所有样品分成四组,并置于直径为7.5mm、长度 为30mm的定制圆柱形氮化硼坩埚中(图1a),然后将坩埚抽真空至10<sup>4</sup>~10<sup>3</sup>Pa。随后关 闭真空阀,并充入氩气至0.5 atm的压力。坩埚两侧经由氮化硼导电电极水平地连接至 脉冲电源的钼电极。利用高频感应加热装置将样品加热至100K的过热度。过热度保持 5 min后,切断加热电源。利用定制的EPM-C脉冲电源,在以下工作参数条件下对前三 组样品施加脉冲电流:脉冲电压20V,频率30Hz,脉冲宽度10μs,峰值100~2000A, 作用时间为30s。同时观察样品的冷却曲线。当样品进入缓慢冷却阶段时,切断脉冲功 率,将样品置于炉中自然冷却。在最后一组样品的冷却过程中,未施加脉冲电流,且 样品在炉中直接冷却。试验装置如图1所示。

将制备好的Cu-40%Pb样品沿横截面切割,并用不同粗糙度的金相砂纸对样品的横截面进行抛光。最后,用抛光机抛光样品以去除表面划痕。在观察样品的金相

作者简介: 孙晓思(1986-),女,讲师,博士,主要研究方向为新材料的凝固控制及制备。电话:18103432575, E-mail:sxs8696@163.com 通讯作者: 郝维新,男,副教授,硕士生导师。电话: 13503505572,E-mail: wxhao@vip.sina.com

中图分类号:TG146.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2020) 12-1293-05

基金项目:

2019 年 度 山 西 省 高 等 学 校 科 技 创 新 项 目 (2019L0996); 2019 年 院级重点科研课题(KYF-201901)。 收稿日期: 2020-06-09 收到初稿, 2020-09-26 收到修订稿。 结构之前先对其进行蚀刻。蚀刻溶液的成分为:10% FeCl+10% HCl+80% 无水酒精。

在ROLYVER.MET金相显微镜下观察样品的金相 结构。利用JSM-6510 SEM和OXFORD X-MaxN光谱仪 上分别对样品进行电子显微镜观察和能量色散光谱分 析(EDS)。

## 2 试验结果及分析

#### 2.1 合金的凝固组织 SEM 分析

分别将500 A、1 000 A和1 500 A的脉冲电流施 加到过偏晶Cu-40%Pb合金熔体的冷却过程中。根据 试样的横截面积,换算出峰值脉冲电流密度分别为 1.54 A/mm<sup>2</sup>、3.09 A/mm<sup>2</sup>和4.63 A/mm<sup>2</sup>。观察合金的宏 观和微观凝固组织。图2显示出了施加脉冲电流前后, Cu-40%Pb凝固试样的宏观形态:不施加脉冲电流的情 况下,合金凝固试样上发生了明显的分层现象;然而 经过脉冲电流处理后的合金凝固试样上,没有出现分 层现象,且试样表面光滑细腻。这说明脉冲电流可显 著提高Cu-40%Pb合金试样的均质化程度。

图3所示为施加不同密度脉冲电流后的过偏晶Cu-40%Pb合金凝固组织的SEM图像。由图可知,在合金 熔体的冷却过程中,如未施加脉冲电流,则在合金的 凝固组织中出现了含有球状颗粒的菊花状胞晶结构 (图3a)。施加脉冲电流后,凝固组织结构中出现了 絮状体Pb和  $\alpha$  (Cu)树枝状晶体(图3b-d),而非球 体。凝固组织中球状颗粒的出现代表了液相分离的发 生<sup>[8]</sup>,可以推断出脉冲电流的施加有效抑制了过偏晶 Cu-40%Pb合金熔体中的液相分离。当峰值脉冲电流密 度为1.54 A/mm<sup>2</sup>时,大块絮状Pb在基体中分布不均,同 时组织中依稀可见  $\alpha$  (Cu)树枝状晶体(图3b)。随着 脉冲电流密度的逐渐加大,合金中絮状Pb的尺寸逐渐减 小,分布逐渐均匀,树枝状  $\alpha$  (Cu)晶体的数量逐渐 增加(图3c),当峰值脉冲电流密度增加至4.63 A/mm<sup>2</sup> 时,树枝状  $\alpha$  (Cu)晶体均匀地弥散在合金中且几乎 观察不到絮凝Pb颗粒的存在(图3d)。

#### 2.2 合金的凝固组织能谱分析

为了进一步研究脉冲电流对过偏晶Cu-40%Pb合 金凝固组织的影响,对经过不同脉冲电流处理的合金 进行了能谱分析(图4)。如图4a所示,凝固组织中的  $\alpha$ (Cu)基体包含Cu 95.63%和Pb 4.37%,表明施加 1.54 A/mm<sup>2</sup>脉冲电流后,少量的溶质Pb固溶于  $\alpha$ (Cu)相。当施加的脉冲电流密度峰值增加到 3.09 A/mm<sup>2</sup>时,凝固组织中的 $\alpha$ (Cu)基体包含Cu



(a) 尺寸图



(b)示意图

图1 试验装置图 Fig. 1 Diagram of experimental device



Fig. 2 Macrostructure of Cu-40%Pb alloy sample before and after pulse current application

有色合金 FOUNDRY **持**告 1295

94.54%和Pb 5.46%,表明Pb在 $\alpha$ (Cu)相中的固溶度 缓慢增加,如图4b所示。当施加的脉冲电流密度峰值 增至4.63 A/mm<sup>2</sup>时,凝固组织中的 $\alpha$ (Cu)基体包含 Cu 87.88%和Pb 12.12%,表明溶质Pb在 $\alpha$ (Cu)相中 的固溶度显著提高(图4c)。上述结果表明,脉冲电流可以显著增强过偏晶Cu-40%Pb合金凝固组织中的溶质截留效应。随着脉冲电流密度峰值的逐渐增加,溶质截留效应变得更加显著。







(c) 经4.63 A/mm<sup>2</sup>电流处理后

图4 经不同脉冲电流处理后的合金组织结构和能谱分析图

Fig. 4 Energy spectra analysis of alloy structures treated with different densities of pulse current

## 1296 精造 FOUNDRY 有色合金

#### 2.3 脉冲电流对合金熔体活度的影响

合金熔体内部组分参与反应的能力通常通过活度 来表示。合金熔体内部组分的活度与混合焓之间的关 系可以表示为式(1)<sup>99</sup>。

$$\ln \gamma_i = \frac{\alpha_{ij}}{RT} \left[ \Delta H_{ij} + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta H_{ij}}{\partial x_i} \right]$$
(1)  
$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

式中: $\alpha_i$ 和 $\gamma_i$ 分别为组分*i*的活度和活度系数;*R*为气体常数; $\alpha_{ij}$ 为常数; $\Delta H_{ij}$ 为合金熔体的混合焓;*T*为合金系统温度;*x*;为摩尔分数。

式(1)表明合金熔体内部组分活性的关键因素是 合金熔体的混合焓。因此,根据施加脉冲电流后合金 熔体混合焓的变化趋势可以定性地判断合金熔体内部 组分活度的变化趋势。

在不同脉冲电流下对合金试样进行DSC曲线分析 (图5)。图5a为脉冲电流作用下合金的加热曲线。合 金的熔点温度约为1235 K,与Cu-40%Pb相图<sup>[4]</sup>中所示 的熔点温度一致。图5b显示了在脉冲电流作用下合金 的冷却曲线,图中每条曲线的三角形区域所示,随着 脉冲电流密度的增加,熔化潜热*L*<sub>m</sub>逐渐减小。相同压 力条件下,合金的混合焓等于熔化潜热<sup>[10]</sup>。因此,随 着脉冲电流的增加,合金熔体的混合焓及其内部组分 的活性逐渐降低。

Cu-40%Pb合金熔体内部包含五种组分:Cu原子、 Pb原子、Cu原子团簇、Pb原子团簇以及由Cu和Pb组合 而成的溶剂团簇(图6a)。当Cu-40%Pb合金熔体的冷 却过程未施加脉冲电流时,由于在Cu-Pb合金的相图中 存在液态混溶间隙,因此在合金熔体中以上五种组分 共存。其中溶剂团簇的稳定性最弱,并随着过冷度的 升高逐渐降低。引入脉冲电流后,五种原本呈中性的 组分呈现出不同的电性。此外,Cu原子和Pb原子由于 异极相吸的作用更倾向于结合在一起形成溶剂团簇。 由于同极相斥的作用, Cu闭簇和Pb闭簇的稳定性大大 降低。引入脉冲电流后,Pb原子的活性大大降低,从 而增强了溶剂团簇的稳定性(图6b)。另外,合金熔 体中小型原子团簇的数量逐渐增多,从而增加了熔体 中形核点的数量以及形核率。当合金熔体的体积一定 时,形核点的数量越多,意味着形核后每两个形核间 的碰撞机会越大。当形核点与周围其他生长着的形核 相接触时,形核停止生长并形成等轴区。由此,Cu-40%Pb合金的微观组织结构得以细化。Cu-40%Pb合金 凝固后,原本液态的溶剂团簇以溶质捕获的形式存在 下来(图3)。







图6 脉冲电流下合金熔体组织变化的示意图 Fig. 6 Schematic diagram of change of alloy melt microstructure under the action of a pulse current

## 3 结束语

研究过程中,分别从试验和理论两个方面论证了脉冲电流确实对Cu-40%Pb过偏晶合金凝固组织的均质化程度 有所改善。随着脉冲电流的不断提高,细化效果逐渐明显。分析并总结了脉冲电流对Cu-40%Pb过偏晶合金凝固组 织的影响机理:脉冲电流降低了合金熔体中团簇的活度并促进了溶质截留效应,从而使合金的组织结构得到细化。

#### 参考文献:

- ZHAO P, GUO Y, ZHANG F, et al. Element proportion effect on internal stress from interfaces and other microstructural components in Cu-Pb alloys [J]. Molecular Simulation, 2019, 45: 815–824.
- [2] TENG M A, GENG G, SUN X, et al. Effect of high density electric current pulse on solidification of Cu-37.4wt.%Pb monotectic alloy melt [J]. Materials Science, 2019, 26 (1): 34–40.
- [3] HAO X, LI Y, HU Y, et al. Effect of the third element Ni on the solidification microstructure of undercooled Cu-40wt.% Pb monotectic alloy melt [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2019 (10) : 1–7.
- [4] SUN X, HAO W, MA T, et al. Control of the solidification structure of hypermonotectic Cu-40wt.%Pb alloy melt by pulse currents [J]. Aip Advances, 2018, 8 (10) : 1–10.
- [5] SIWIEC G, BULI ń SKI P, PALACZ M, et al. Investigations on the process of lead removal from Cu-Pb alloys during their melting in vacuum induction furnace [J]. Nephron Clinical Practice, 2017, 62 (4): 2449–2453.
- [6] DAI M. Electric current of ferrofluid depending on temperature [J]. Key Engineering Materials, 2020, 833: 162-170.
- [7] TANI J I, ISHIKAWA H. Thermoelectric properties of La- and Sc-doped Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> synthesized via pulsed electric current sintering [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31 (10): 7724–7730.
- [8] MUNITZ, VENKERT A, LANDAU A, et al. Microstructure and phase selection in supercooled copper alloys exhibiting metastable liquid miscibility gaps [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (23): 7955–7970.
- [9] ZHOU J X, WANG J, WANG J, et al. Effects of RE and Sr additions on dendrite growth and phase precipitation in AZ91D magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: s331–s335.
- [10] WANG J Z, QI J G. Theory and application of electrical pulse processing of metal melt [M]. Science Press, 2011.

## Effect of Pulse Current on Activity of Cu-40wt.%Pb Alloy Melt

#### SUN Xiao-si<sup>1</sup>, HAO Wei-xin<sup>2</sup>, MA Teng<sup>3</sup>

(1. Department of Metallurgy and Environmental Engineering, Shanxi Engineering Vocational College, Taiyuan 030009, Shanxi, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 3. College of Mathematics, Jinzhong College, Jinzhong 030619, Shanxi, China )

#### Abstract:

Different peak densities of pulse current were applied to the cooling process of the hyperpolarized Cu-40wt.%Pb alloy melt. By observing the microstructure of the alloy before and after the pulsed current application, the effect of the pulse current on the solidification structure of the alloy was analyzed. It was found that the pulse current significantly reduces the activity of the clusters inside the alloy melt and enhances the solute trapping effect, thereby inhibiting the separation of the liquid phase inside the alloy melt, and finally achieving the control results of the alloy solidification structure.

#### Key words:

Cu-40wt.% Pb; pulse current; microstructure; activity