

超声场中金属半固态浆料组织的演化*

赵君文 吴树森 万里 陈启华 安萍

(华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 采用亚共晶 ZL101 铝合金, 研究了不同超声波导入条件下半固态浆料组织演化过程. 结果表明, 导入超声波时的温度对浆料初生晶粒的形貌影响明显. 从 640 °C 开始导入超声波, 初生晶粒保持以近球状形式生长; 熔体降温至 610 °C (固相率达 0.1 后) 再导入超声波, 初生晶粒逐渐由枝晶向非枝晶转化, 120 s 后初生晶粒粒状化; 冷却至 600 °C (固相率近 0.25 后) 再导入超声波, 最终组织为粒状晶和枝晶混合组织. 最后对超声场中半固态浆料组织演化机理进行了分析讨论.

关键词 超声, 铝合金, 半固态浆料, 非枝晶组织, 演化机理

中图分类号 TG249.9, O426.9 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)03-0314-06

EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE OF SEMISOLID METAL SLURRY IN ULTRASOUND FIELD

ZHAO Junwen, WU Shusen, WAN Li, CHEN Qihua, AN Ping

State Key Lab of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

Correspondent: WU Shusen, professor, Tel: (027)87556262, E-mail: ssw636@hotmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50775086) and National High

Technology Research and Development Program of China (No.2007AA03Z557)

Manuscript received 2008-06-25, in revised form 2008-11-16

ABSTRACT The microstructural evolution of semisolid ZL101 hypoeutectic Al-Si alloy solidified in ultrasound field was investigated. The results indicate that the morphology of primary particles is related closely to the temperature of the applied ultrasound field. The primary grains grow into globular shape when ultrasound is applied from 640 to 585 °C (nearly solidified temperature). When the ultrasound is applied from 610 (solid fraction 0.1) to 598 °C (applied 120 s), the originally formed dendrites are granulated. When the ultrasound is applied at 600 °C (solid fraction 0.25) and holding temperature for 120 s (about 595 °C), a mixture structure consisted of dendrite and granulated grains is formed. The evolution mechanism of semisolid microstructure under ultrasound field was discussed.

KEY WORDS ultrasound, aluminum alloy, semisolid slurry, nondendritic microstructure, evolution mechanism

金属半固态成形技术近年来得到广泛研究和应用探索, 其众多优点被认为是 21 世纪最具发展前途的成形技术之一^[1,2]. 直接将半固态浆料流变成形的工艺具有节约能源、生产成本低的特点, 近年来成为该领域的研究热点. 作为流变成形中最关键的一步——流变浆料的制备, 也备受关注并得到广泛研究. 由于流变浆料要求金属从液态冷却到半固态成形温度时为非枝晶组织, 而不是通过重熔使等轴枝晶组织非枝晶化, 因此需要开发更加高效制备非

枝晶半固态浆料的技术.

高能超声波被引入金属振动凝固领域的研究已有较长时间. 研究^[3-6]表明, 在金属凝固过程中引入超声波振动可以迅速高效地细化凝固组织. 对于其细化机理, 普遍认为主要与超声在熔体中产生的声空化现象有关. 有学者^[7,8]提出, 超声在熔体中形成的大量空化气泡崩溃时产生强烈激波, 将已长大的晶粒打碎, 从而细化晶粒. 但更多学者认为应该归因于声空化的形核, 特别是异质形核促进作用, 然而对声空化究竟如何促进形核, 却众说纷纭. Eskin^[9]在研究超声对各种轻合金凝固组织的细化作用时提出, 实际的金属熔体中含有大量难熔杂质微粒 (如 Al₂O₃), 声空化产生的脉冲和射流等作用可使金属液充填这些微粒上的缺陷部位, 使其转化成为形核基底, 从而增

* 国家自然科学基金项目 50775086 和国家高技术研究发展计划项目 2007AA03Z557 资助

收到初稿日期: 2008-06-25, 收到修改稿日期: 2008-11-16

作者简介: 赵君文, 男, 1982 年生, 博士生

加有效形核核心. Campbell^[10] 则认为空化泡的破裂产生的巨大微区压力使该区域熔体凝固温度上升而形核. 还有学者^[6,11] 认为, 空化泡的膨胀和其内部液体的蒸发导致空化泡表面温度降低, 从而使其附近熔体过冷而形核. Yasuda 等^[12] 通过实验提出, 凝固前即液相线温度以上, 对熔体施加超声会产生微泡核心, 这些微泡核心保留下来而成为异质形核核心. 在超声制备半固态流变浆料过程中, 为使初生晶核最终生长成圆整细小的晶粒并均匀地分布于剩余液相中, 不仅需要充足的核心, 控制晶核的生长过程亦非常必要. 但迄今为止, 针对超声振动对晶粒生长过程及形态影响的基础研究却很少, 对超声振动下非枝晶组织的形成机理及演化过程等问题亦有待进一步研究.

1 实验方法

图 1 为实验所采用的超声波振动制备半固态浆料的装置示意图. 其中, 超声波发生控制器的最大功率为 1200 W, 发振频率为 20 kHz. 这里将换能器和两级变幅杆构成的部分简称为超声波振动头.

实验合金为购置的商用 ZL101 铝合金锭, 其主要化学成分(质量分数, %)为: Si 7.2, Mg 0.43, Fe 0.29, Al 余量. 其固-液相线温度区间为 555—615 °C. 将一定质量的 ZL101 铝合金放入铸铁坩埚中, 用 5 kW 电阻炉加热至 720—750 °C, 熔化后用高纯 Ar 旋转除气 10 min, 除气完毕后再静置并调温至 640±10 °C, 同时预设好超声波发生控制器的参数, 并将超声波振动头放入预热样杯的保温炉中预热. 将约 400 g 的金属熔体舀入已预热到 530—550 °C 的样杯中, 立即放下振动头并浸入熔体 15—20 mm 进行超声作用, 并控制熔体以一定速率冷却.

为了探求超声场中半固态浆料组织演化过程和机理, 进行以下 3 组实验:

(1) 浇入后立即开启振动, 并以约 6 °C/min 的速率

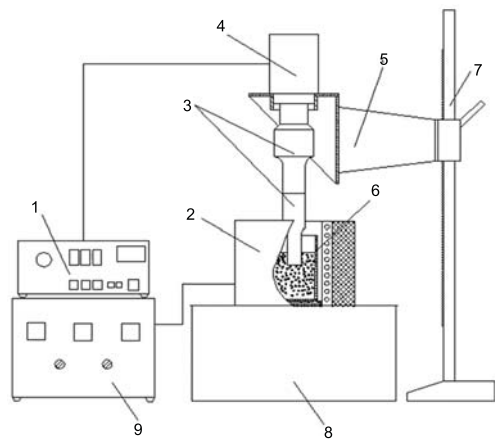


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of experimental set-up (1—ultrasonic generator, 2—heating furnace, 3—amplitude transformer, 4—transducer, 5—vibrator holder, 6—metal cup, 7—slide bar, 8—holding table, 9—PID temperature controller)

冷却, 直到振动仪因熔体黏度太大而不能正常工作为止, 浇入内径为 12 mm 的铁模.

(2) 使浇入熔体冷却至 610 °C 后开启振动, 并以约 6 °C/min 的速率冷却, 120 s 后停止振动.

(3) 使浇入熔体冷却至 600 °C 后开启振动, 并保持温度在 595—600 °C, 120 s 后停止振动.

以上各组实验中, 在一定时间或温度时, 用内径为 6 mm 的石英管抽取少量熔体水淬制备试样. 从各试样上分别切取长度为 10 mm 的棒料作为金相试样, 经嵌样后进行粗磨、细磨、精磨和抛光, 然后用体积分数为 0.5% 的 HF 溶液浸蚀后, 在光学显微镜下观察其显微组织. 用本课题组开发的半固态组织定量金相分析软件系统对不同条件下的半固态组织进行分析, 软件中对晶粒平均直径和平均形状系数的定义公式见文献 [13].

2 实验结果

2.1 640 °C 开始超声时半固态 ZL101 合金的组织

温度为 640 °C 的铝液熔体浇入样杯后, 由于金属熔体与样杯和振动头之间的热传递, 迅速降温至液相线温度附近, 随后继之以 6 °C/min 的速率冷却, 直到振动头因熔体黏度太大而不能正常工作为止. 停止振动时的温度为 585 °C, 对应温度的固相率为 0.4. 如图 2 所示, 图 2a 为振动至 610 °C 时的抽样水淬组织, 可以看到晶粒很少但细小圆整, 说明初生晶粒最初即以近球状形式生长; 图 2b 为 600 °C 时抽样水淬组织, 其晶粒数目有所增加, 但晶粒圆整性与图 2a 相比, 没有明显变化, 晶粒大小也变化不多; 图 2c 为停止振动后 (585 °C) 的铁模浇注试样组织, 其晶粒有所增大, 但较好地保持了圆整性, 并且未出现明显聚集. 通过软件分析, 水淬试样的平均晶粒大小为 70—80 μm, 平均形状系数为 0.7—0.8. 铁模的浇注试样晶粒大小约为 100 μm, 平均形状系数约为 0.6. 因此, 在超声作用下的冷却过程中, 晶粒保持圆整细小并不发生聚集.

2.2 冷却至 610 °C 施加超声的组织

未超声作用下熔体降温至 610 °C, 即固相率达 0.1 左右后再施加超声, 其组织演化如图 3 所示. 超声作用前熔体中长出的 α-Al 呈枝晶状 (图 3a); 超声作用 60 s 后, 温度降至 604 °C, 此时的组织中可见有部分粒状 α-Al 形成, 但大部分 α-Al 为玫瑰状枝晶 (图 3b); 超声作用 120 s 后, 此时熔体温度为 598 °C, 晶粒几乎都粒状化, 此时的平均晶粒大小约为 90 μm (图 3c). Jian 等^[6] 的实验中振动最长时间为 20 s, 振动后随炉冷却, 发现组织保持枝晶状. 而本文的研究结果与其不同, 这是由于振动时间和取样方式的差异造成的.

2.3 冷却至 600 °C 施加超声的组织

无超声振动下冷却至 600 °C 时, 固相率达 0.25 左右后再施加超声, 其组织演化如图 4 所示. 超声作用前析出的初生 α-Al 为粗大枝晶 (图 4a); 经过 60 s 的超声作用

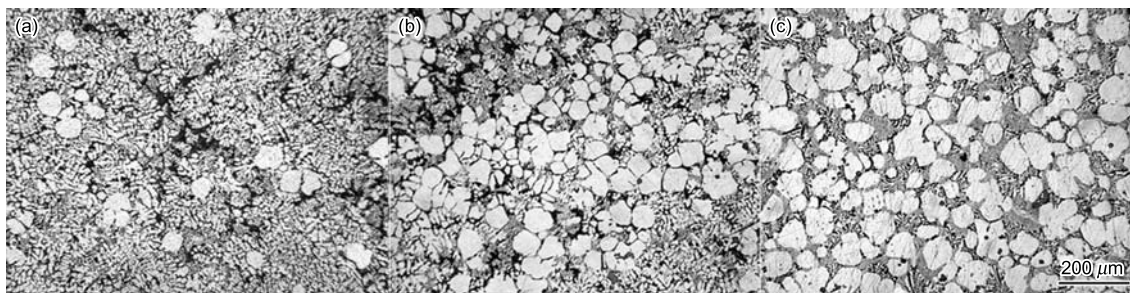


图 2 ZL101 铝合金熔体温度 640 °C 时施加超声场冷却至不同温度时的显微组织

Fig.2 Microstructures of the semisolid aluminum alloy ZL101 sample cooled to 610 °C (a), 600 °C (b) and 585 °C (c) from 640 °C by a rate of 6 °C/min under ultrasound field

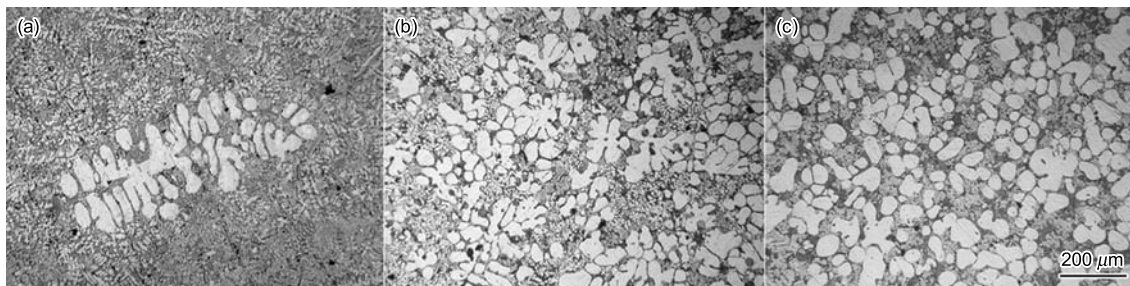


图 3 ZL101 合金熔体冷却至 610 °C 及开始施加超声场后的显微组织

Fig.3 Microstructures of the semisolid aluminum alloy ZL101 alloy cooled to 610 °C under no ultrasound (a), and then applied ultrasound for 60 s corresponding to 604 °C (b) and 120 s corresponding to 598 °C (c)

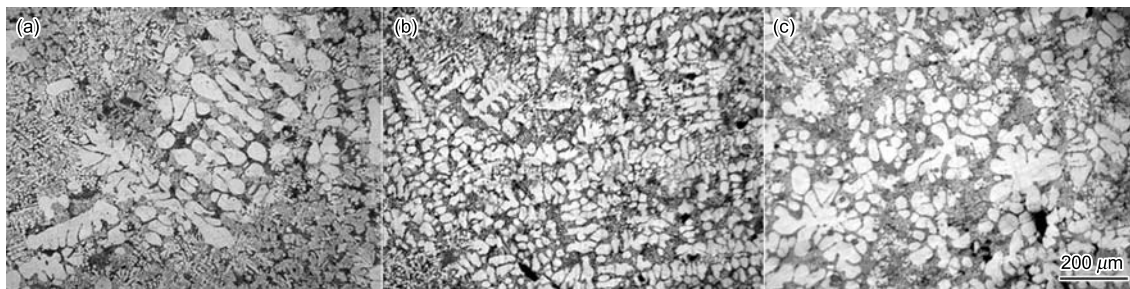


图 4 ZL101 合金熔体冷却至 600 °C 及开始施加超声场后的显微组织

Fig.4 Microstructures of the semisolid aluminum alloy ZL101 alloy cooled to 600 °C under no ultrasound (a), and then applied ultrasound for 60 s corresponding to 598 °C (b) and 120 s corresponding to 595 °C (c)

后, 温度降至 598 °C, 此时形成细小树枝晶, 并出现一些粒状晶粒, 但主要部分仍是树枝晶 (图 4b); 超声作用 120 s 后, 熔体温度为 595 °C, 此时除粒状化的晶粒外, 以玫瑰状枝晶为主 (图 4c).

值得一提的是, 该温度下导入超声的前 10 s 左右, 空化噪声较弱 (通过人耳听觉判断), 10 s 后空化噪声有所增强, 表明黏度有一定降低. 这可能是超声作用前长成的发达树枝晶被超声部分破碎的缘故. 但即使如此, 当温度降为 595 °C, 超声振动已非常微弱, 不能正常起振. 与从较高温度开始振动至 585 °C 的组织对比可知, 枝晶对超声有很强的阻碍和衰减作用.

3 讨论

超声波在金属熔体中产生声流和声空化效应, 声流的速度可以达到流体热对流速度的 $10-10^3$ 倍. 因此声流

对于均化熔体温度场和溶质场、加速传质和传热以及促进初生晶粒分散等有重要作用. 根据理论计算, 本实验中的超声装置可以使声流最大速度达到 1.37 m/s. 而声空化形成的空化泡在熔体中膨胀、收缩和破灭, 会形成微流 (微区紊流) 和高压冲击波以及伴随的液体射流, 空化泡破灭时可产生 10^8-10^9 Pa 的高压和 10^3-10^4 K 的瞬时高温 [14], 所以声空化对促进形核、破坏边界层和枝晶断裂具有关键作用.

凝固前即液相线温度以上对熔体引入超声作用时, 超声空化泡的破灭引起的局部微流和声流引起金属熔体宏观流动, 可促进杯壁和熔体的对流换热, 从而加速了熔体温度均化, 将非均质形核核心分散, 使其不至于聚集. 这样增加了形核率, 也为均匀形核提供了条件. 因此, 从液相线以上开始进行超声作用时, 初生晶粒由于溶质场和温

度场均匀, 以及有效异质核心的增多, 在整个熔体中大量均匀形核. 但最终的凝固组织形态还取决于形核核心的生长过程.

超声场对晶粒前沿溶质和温度分布的影响如图 5 所示. 由于超声形成的声流和微流对晶核核心前沿的搅拌, 其前沿溶质富集程度降低, 边界层厚度由 X_b 减薄到 X'_b , 成分过冷区亦由图中曲线 T_i-T_L 与直线 G_L 所围绕的区域减小为 $T'_i-T'_L$ 与直线 G'_L 围绕的小区域, 从而减小了成分过冷. 由凝固理论可知, 这将抑制枝晶生长, 使其在超声场下以近球形生长. 由于近球状晶粒易于移动, 熔体

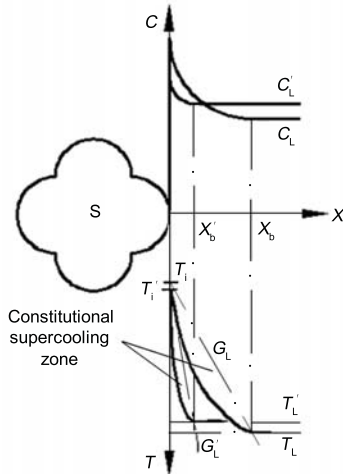


图 5 超声场对晶粒前沿溶质和温度分布的影响

Fig.5 Effect of ultrasound on solute and temperature distributions in front of a grain (X_b, C_L, T_i, T_L, G_L —thickness of boundary layer, solute concentration in remnant liquid, interface temperature, liquidus temperature and temperature gradient without ultrasound applied, respectively; $X'_b, C'_L, T'_i, T'_L, G'_L$ —thickness of boundary layer, solute concentration in remnant liquid, interface temperature, liquidus temperature and temperature gradient with ultrasound applied, respectively)

黏度随固相率变化也相对缓慢, 近球形固相相对超声衰减和空化阻碍也相对较小, 因此超声的空化和声流在熔体中作用范围和强度随固相率变化较慢, 从而使较大固相率时, 熔体的组织仍保持近球形生长.

由于黏度决定声压的衰减和声空化阈值的大小, 因此声空化作用的强弱和范围的大小受熔体黏度影响很大, 即受固相率和初生晶粒形态的影响很大. 固相率的增大, 初生晶粒枝晶越发达, 都使得声空化范围减小.

为了认识超声空化的强度, 将厚度约为 $20 \mu\text{m}$ 的铝箔放入水中, 并施加 600 W 的超声振动, 30 s 后拿出铝箔与未经超声振动的铝箔进行对比观察, 并利用显微镜对变形区进行观察, 如图 6 所示. 可见, 厚度为 $20 \mu\text{m}$ 左右的铝箔, 未受超声作用时表面平展 (图 6a); 在水中受超声振动 30 s 后铝箔上出现褶皱和若干凹坑, 有的地方甚至被击穿, 原先完整的边缘也产生一些较长的裂纹 (图 6b); 显微镜下可以看到表面变形处密集着“弹坑” (图 6c). 一般的搅拌剪切作用, 仅会使铝箔变形, 强烈时也只能产生褶皱, 而不会产生“弹坑”. 这验证了空化泡破裂时产生的巨大瞬时压力, 可使铝箔变形凹陷甚至产生微裂纹. 此外随着超声作用时间的增加, “弹坑”增加, 形成的裂纹进一步增大. 与此相似, 铝液中初生 $\alpha\text{-Al}$ 枝晶尺寸若在 $20 \mu\text{m}$ 左右, 则可将其击变形甚至因裂纹的产生和扩展而使其脱落.

一定冷却速率和无超声作用下, 生成的少量枝晶状初生固相, 由于黏度变化不大, 导入超声时声空化的衰减较小, 声流也能在整个熔体范围中进行, 声流强度足够大时, 将使初生枝晶弯曲, 并可能在弯曲枝晶臂根部形成晶界或微裂纹. 另一方面, 如同溶质在枝晶间形成富集区一样, 熔体中气体在晶粒形成过程中, 也会在这些地方形成一个气体富集区 (对于 Al-Si 合金, 气体主要是氢), 杂质也容易在该富集区偏析, 因而此处十分有利于空化泡的产生. 空化泡破裂产生的射流不仅可使枝晶臂弯曲, 还对根部形成的晶界或微裂纹进行毛细浸渗 (泡破裂时若强度足够大,

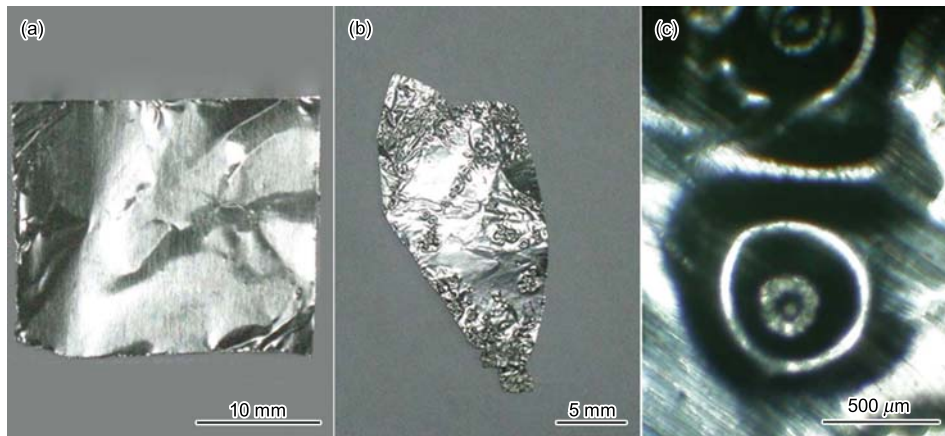


图 6 超声空化对铝箔的作用

Fig.6 Action of 600 W ultrasonic cavitation on $20 \mu\text{m}$ thick aluminum foil in water

(a) normal appearance (b) foil deformed and cracking after 30 s ultrasound applied (c) “crater” caused by cavitation

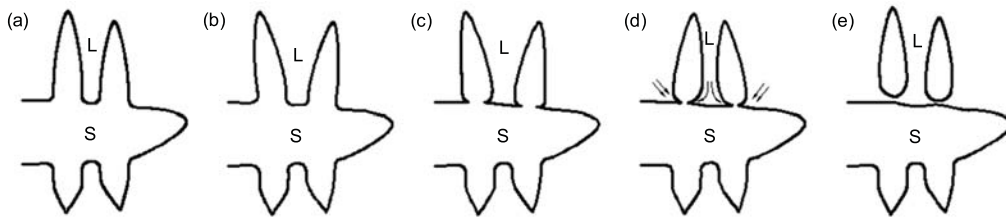


图 7 超声中枝晶断裂模型示意图

Fig.7 Fragmentation model of a dendrite under action of ultrasound field

(a) dendrite grown in melt (b) dendrite arm bended (c) crack or grain boundary created
(d) crack further growth, arrows indicating infiltration direction of liquid flow (e) dendrite fragmented

可以直接在根部产生裂纹), 从而形成液膜层, 最终使树枝晶断裂脱落成小晶粒. 由于接近液相线温度, 射流速度很大, 因而浸渗很快.

图 7 显示了超声场中枝晶断裂过程的可能模型. 未施加超声作用的冷却过程中, 熔体中长出枝晶 (图 7a); 由于声流和声空化作用枝晶臂反复弯曲 (图 7b); 根部重结晶形成晶界或微裂纹 (图 7c); 在弯曲和声空化冲击的毛细浸渗反复共同作用下, 裂纹增大并不断向里扩展 (图 7d); 枝晶最终被完全浸渗而断裂 (图 7e). 在实验抽取的水淬试样中, 观察到的浸渗现象如图 8 所示, A 处为部分浸渗形成的缩颈, B 处为完全浸渗断裂.

当生成的初生晶粒为细小等轴枝晶时, 空化泡在超声场下周期性形成和破裂, 在前沿边界层特别是溶质富集区产生强烈的微流, 从而对这些区域进行强烈搅拌, 使溶质强烈混合, 使溶质浓度减小 (如图 5 所示), 从而抑制枝晶生长, 使等轴枝晶向粒状晶转化. 超声的微区搅拌功能是其它外力作用方法不具备的.

此外, 在强烈声流对熔体的搅拌下, 声能散失的能量影响熔体中晶核生长的条件, 凝固前沿温度梯度增加, 进一步抑制了枝晶的生长, 凝固前沿大温度梯度也有利于晶粒细化. 因此, 在生成少量枝晶后, 通过超声场的作用, 亦能得到细小的非枝晶晶粒.

但当生成更多初生枝晶后, 即固相率较高时再导入超声作用时, 由于大量枝晶甚至枝晶骨架的形成, 熔体黏度迅速增加, 射流浸渗阻力增大, 仅在富集区形成微流而无法浸渗; 另一方面, 声压迅速衰减, 声空化仅在超声振动头辐射面下方的很小区域内存在, 声流也近于纯层流, 因而最终形成玫瑰状晶粒. 这种情况下也可引入 Wu 等^[15]提出的以下数学模型来解释超声声流和声空化形成的微流对初生晶粒形状的影响:

$$f = \exp\left(-\frac{2R}{v}\right) \quad (1)$$

其中, f 为晶粒形状系数, 圆形为 1; R 为凝固速率; v 为晶粒周围液体相对于晶粒的流动速度. 本实验中, 可将 R 视为不变, 当温度降低时, 黏度的增大使超声声流和微流减小, 即 v 减小. 因此, 高固相率时, 黏度大, 仅有声流的

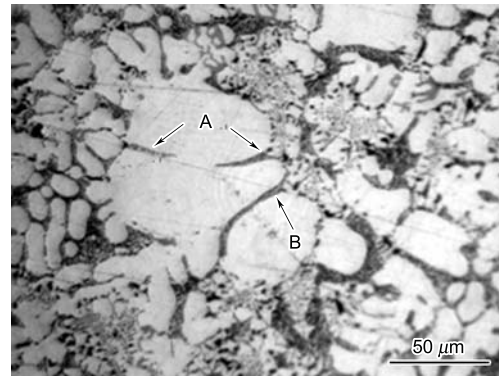


图 8 超声下 ZL101 铝合金的浸渗现象

Fig.8 Infiltration phenomena in the ZL101 aluminum alloy under ultrasound (positions A showing the part infiltration and position B the total infiltration)

层流作用, 生成玫瑰状晶粒; 更高的固相率阻碍声流和声空化的有效形成, 仅在很小范围内产生声空化, 声流速度也很低, 使枝晶几乎不改变, 最终形成粗大枝晶组织. 由此可见, 超声作用与一般机械搅拌不同, 其作用强度和范围对固相率很敏感.

4 结论

(1) 从液相线温度以上导入超声, 初生固相颗粒由于超声在形核阶段和生长阶段的影响, 保持晶粒的圆整性, 最终获得近球形组织.

(2) 生成 0.1 的固相率后导入超声, 通过声空化浸渗使枝晶脱落且阻碍枝晶生长, 120 s 的超声作用后, 也可得到非枝晶组织.

(3) 固相率更高后, 由于黏性阻力的增大, 声空化和声流作用都减弱, 最终组织为非枝晶和枝晶混合组织.

(4) 超声在金属熔体中产生的声空化和声流的强度及范围随导入超声波时熔体温度的变化而变化, 从而使最终获得的组织不同.

参考文献

- [1] Flemings M C. *Metall Trans*, 1991; 22A: 957
- [2] Kirkwood D K. *Int Mater Rev*, 1994: 173
- [3] Qie X W, Li J, Ma X D, Zhang Z T, Li T J. *Acta Metall*

- Sin*, 2008; 44: 414
(鄢喜望, 李 捷, 马晓东, 张忠涛, 李廷举. 金属学报, 2008; 44: 414)
- [4] Li Y L, Li B M, Liu Y T, Gao C R, Dai E T. *Chin J Nonferrous Met*, 1999; 9: 719
(李英龙, 李宝绵, 刘永涛, 高彩茹, 戴恩泰. 中国有色金属学报, 1999; 9: 719)
- [5] Abramov V, Abramov O, Bulgakov V, Sommer F. *Mater Lett*, 1998; 37: 27
- [6] Jian X, Xu H, Meek T T, Han Q. *Mater Lett*, 2005; 59: 190
- [7] Abdel-Rehim M, Reif W. *Metallurgie*, 1984; 38: 131
- [8] Abramov O V. *High-Intensity Ultrasonics: Theory and Industrial Applications*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998: 320
- [9] Eskin G I. *Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1998: 135
- [10] Campbell J. *Int Met Rev*, 1981; 26: 71
- [11] Kapustina O A. *The Physical Principles of Ultrasonic Manufacturing*. Moscow: Nauka, 1970: 45
- [12] Yasuda K, Saiki Y, Kubo T, Kuwabara M, Yang J. *Jpn J Appl Phys*, 2007; 46B: 4939
- [13] Zhao J W, Wu S S, Xie L Z. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2007, 27: 846
(赵君文, 吴树森, 谢礼志. 特种铸造及有色合金, 2007; 27: 846)
- [14] Suslick K S. *Science*, 1990; 247: 1439
- [15] Wu S S, Wu X P, Xiao Z H. *Acta Mater*, 2004; 52: 3519