

Al-7%Si 合金显微气孔形成的模拟研究 *

李正扬 朱鸣芳 戴 挺

(东南大学江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室, 南京 211189)

摘 要 利用元胞自动机 (cellular automaton, CA) 方法, 建立了模拟枝晶和显微气孔的二维数值模型. 该模型基于凝固过程中显微气孔的形成机理, 考虑了枝晶和气孔的形核与生长、溶质和 H 的再分配与扩散、界面曲率效应等因素. 模拟结果可描述气孔与枝晶组织的耦合竞争生长、以及溶质和 H 的微观偏析. 应用该模型对 Al-7%Si(质量分数) 合金在凝固过程中显微气孔的形成进行了模拟研究, 分析了初始 H 含量和冷却速率对显微气孔形成的影响, 将模拟结果与实验结果进行了比较. 结果表明: 随初始 H 含量增加, 气孔体积分数增大, 气孔形核和开始生长所需要的时间缩短. 随冷却速率降低, 气孔体积分数和最大半径均增大, 气孔在较高的温度下开始形核和生长. 气孔之间以及气孔和枝晶之间存在竞争生长.

关键词 铝合金, 数值模拟, 凝固, 显微气孔, 元胞自动机

中图分类号 TG161

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)09-1032-09

MODELING OF MICROPOROSITY FORMATION IN AN Al-7%Si ALLOY

LI Zhengyang, ZHU Mingfang, DAI Ting

Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189

Correspondent: ZHU Mingfang, professor, Tel: (025)83793355, E-mail: zhmf@seu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50971042)

Manuscript received 2013-03-20, in revised form 2013-06-30

ABSTRACT The performance of castings is primarily dependent on the solidification microstructures and defects. Gas porosity is one of the major casting defects existing in the castings of aluminium and magnesium alloys. In this work, a two-dimensional (2D) cellular automaton (CA) model is proposed to simulate dendrite and microporosity formation during solidification of alloys. The model involves three phases of liquid, gas and solid. The effect of liquid-solid phase transformation on the nucleation and growth of porosity, the redistribution and diffusion of solute and hydrogen, and the effects of surface tension and environmental pressure are taken into account. The growth of both dendrite and porosity is simulated using a CA approach. The diffusion of solute and hydrogen is calculated using the finite difference method (FDM). The simulations can reveal the coupling and competitive growth of dendrites and microporosities, as well as the microsegregation of solute and hydrogen. The model is applied to simulate the microporosity formation during solidification of an Al-7%Si (mass fraction) alloy. The effects of initial hydrogen concentration and cooling rate on microporosity formation are investigated. The results show that the simulated pressure difference between the inside and outside of a porosity as a function of the reciprocal of porosity radius obeys the Laplace law. With the increase of initial hydrogen concentration, porosity volume fraction increases, and the incubation time of microporosity nucleation and growth decreases, while the porosity density does not increase obviously. With cooling rate decreasing, porosity volume fraction and maximum porosity radius increase, as well as porosity nucleates and starts to grow at higher temperatures. However, the porosity density shows a decreasing trend with the decrease of cooling rate. The competitive growth between different microporosity and dendrites is observed. The porosity nuclei with larger size are able to grow prefer-

* 国家自然科学基金资助项目 50971042

收到初稿日期: 2013-03-20, 收到修改稿日期: 2013-06-30

作者简介: 李正扬, 男, 1989 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00128

entially, while the growth of the small porosity nuclei is inhibited. Because of the effect of gas-liquid surface tension, porosity grows spherically when it is enveloped by liquid. After touching with dendrites, the growth space of porosity is restricted by the complex dendrite network, and thus becomes irregular shape. On the other hand, the growth of dendrite might also be influenced by the nearby porosity. With cooling rate decreasing, the competitive growth between porosities and dendrites becomes more evident, leading to non-uniform porosity size, and more irregular morphology of the porosities with larger size. The simulation results are compared reasonably well with the experimental data.

KEY WORDS aluminum alloy, numerical modeling, solidification, microporosity, cellular automaton

铝合金因其具有密度小、可时效强化、易加工、耐腐蚀等优点被广泛应用于航空飞行器、汽车、民用装饰材料及包装材料等各行各业中,其中以汽车领域用量最大^[1].近几十年来汽车行业一直追求低能耗和绿色环保,铝合金在这一过程中发挥了重要的作用.如今铝合金已逐步取代许多作为传统结构材料的钢铁件,实现了汽车的轻量化和节能目标.然而,铸造铝合金在工业应用中存在的主要障碍是易产生微孔缺陷而引起质量和可靠性下降.微孔的存在显著地影响到铸件的力学性能、气密性、物理性能以及化学性能,尤其是对冲击韧性、延伸率和疲劳性能影响很大,严重限制了铝合金铸件在许多关键苛刻条件下的应用^[2-4].因此,对铝合金中微孔的研究一直是近年来的热点.一般将微孔按形成原因分为 2 种:缩孔和气孔^[1].缩孔的形成是由于金属在液态和固态下的密度差导致的.在凝固后期,枝晶生长相遇后形成的枝晶网络会阻碍液体的补缩,当枝晶间的空隙不能得到及时填充,就会形成缩孔.气孔的形成是由于气体在固相和液相中的溶解度存在很大差异导致的.铝合金具有较强的吸气性,溶解在 Al 液中的气体主要是 H₂. H 在液相中的溶解度大约是在固相中溶解度的 15—20 倍.在凝固过程中,随着固相的形成,溶解于金属液中的气体不断地析出到液/固界面前沿而进入液相,使得液相中的气体浓度不断增加,到达过饱和状态后气体在适当的条件下会形成气孔.

近几十年来,人们对凝固过程中微孔缺陷的预测进行了大量的研究^[1-18].文献[2,6]将应用于铝合金中微孔缺陷的预测模型分为 3 类:晶间流动模型、H 扩散控制气孔生长模型和显微组织耦合气孔生长模型.Kubo 和 Pehlke^[8]提出了晶间流动的二维模型,为随后一系列的研究打下了基础.赵海东等^[9]基于晶间流动模型,考虑了凝固过程中 H 的扩散,建立了微观孔洞形成的数学模型.晶间流动模型可以对微孔体积分数进行预测,但不能显示出气孔形成的演化过程以及与固相生长之间的相互作用.Atwood 等^[10]提出了 H 扩散控制气孔生长模型并将模型应用到 Al-7%Si(质量分数)合金中.随后 Lee 等^[11]和 Dong 等^[12]结合显微组织模拟,采用元胞自动机(cellular automaton, CA)方法建立了显微组织耦合气孔生长模型,模拟介观尺度的晶粒组织与气孔生长过程中的相互作用.近几年,研究者们尝试用不同的方法模拟气孔的生长,Sasikumar 等^[14]以 Al-Si 共晶合金液中预先存在的

小气泡为气孔的形核基底,假设固相为均匀排列的圆形晶粒,采用 CA 方法模拟研究了不同尺度小气孔在不同 H 过饱和度条件下的生长.Karagadde 等^[15]提出了新的水平集模型,模拟了在不考虑固相的情况下,气泡在铝合金液中的运动和自由生长形貌演化.Meidani 等^[16,17]运用相场法模拟了在二维和三维情况下,在预先设定枝晶间的气泡的非球状稳态形貌,重点研究枝晶臂间距(DAS)和固相分数对气孔形貌的影响.但上述模型尚不能描述枝晶组织和气孔的耦合生长.吴伟等^[18]建立了格子 Boltzmann 方法(LBM)和 CA 的耦合模型,模拟研究了合金凝固过程中枝晶生长与气泡的析出、生长、合并、运动等演化规律.但由于 LBM 模型采用无量纲参数计算,尚未针对初始 H 含量和冷却速率等因素对气孔形成的影响规律进行定量的模拟研究.

应用 CA 方法模拟枝晶生长也是近年来凝固组织模拟领域的研究热点,吴孟武和熊守美^[19]针对压铸工艺条件下的镁合金凝固组织,采用改进 CA 方法,建立了适用于镁合金 hcp 结构的枝晶生长模型,模拟了压铸条件下镁合金的凝固组织,与实验结果吻合较好.石玉峰等^[20]建立了改进的 CA 模型,模拟了不同定向凝固条件下 NH₄Cl-H₂O 柱状晶的生长,与实验结果进行了比较.单博炜等^[21]建立了一个元胞自动机模型,对定向凝固中枝晶一次间距的选择进行了模拟研究.江鸿翔和赵九洲^[22]建立了模拟三维枝晶生长的 CA 模型,模拟了不同条件下三维枝晶的动态生长过程.

本工作基于 CA 方法建立模拟枝晶和显微气孔耦合生长的数值模型,对 Al-7%Si 合金凝固过程中的显微气孔的形成演变进行模拟研究,模拟分析初始 H 含量和冷却速率对气孔形成的影响规律.

1 模型与算法

本工作主要在微观尺度对铝合金凝固过程中由于 H 的过饱和析出而形成的显微气孔进行模拟研究.在模型中不考虑凝固收缩和流动对溶质传输的影响,并假设区域内温度均匀并以一定的冷却速率凝固.此外,不考虑共晶凝固,当凝固温度降至共晶温度时终止计算.

1.1 显微气孔的随机形核

采用随机模型描述显微气孔的形核,将液相中 H 的局部饱和度 S_1 作为显微气孔随机形核的临界判据,假设

气孔的随机形核数可由分布函数 dn/dS 来描述. 在液相中达到某一饱和度 S_1 时所形成的气泡核心密度 $n(S_1)$ 由对该分布曲线求积分可得:

$$n(S_1) = \int_{S_{\min}}^{S_1} \frac{dn}{dS} dS \quad (1)$$

dn/dS 采用以下分布函数:

$$\frac{dn}{dS} = \begin{cases} \frac{N_{\max}}{(S_{\max}-S_{\min})} & (C_1(H)/S_1(H) > S_n) \\ 0 & (C_1(H)/S_1(H) \leq S_n) \end{cases} \quad (2)$$

式中, N_{\max} 表示气孔最大形核密度; S_{\max} 和 S_{\min} 分别为气孔形核最大和最小过饱和度, 可通过实验间接测得^[10,11]; $C_1(H)$ 为区域内液相单元中 H 的平均浓度 (mol/m^3); $S_1(H)$ 为液相单元中 H 的饱和溶解度 (mol/m^3); S_n 为临界形核的过饱和度判据. 当 H 过饱和度满足形核条件后, 气孔以一定半径瞬时形核^[10].

根据 Sievert 定律, 液态 Al-7%Si 合金中 $S_1(H)$ 计算公式为^[10]:

$$S_1(H) = \sqrt{\frac{P_g}{P_{\text{ref}}}} 10^{(-\frac{2760}{T} + 2.96 - 0.0119w_{\text{Si}})} \quad (3)$$

式中, P_g 为气孔内的压力; P_{ref} 为参考压力, 本工作取 P_{ref} 为标准大气压; w_{Si} 为溶质 Si 的质量分数; T 为区域内温度.

P_g 只考虑环境参考压力和界面张力的影响, 而不考虑金属静压力和凝固收缩压力的影响, 对于二维情况, P_g 由下式计算:

$$P_g = P_{\text{ref}} + \frac{\lambda_{\text{LG}}}{r_p} \quad (4)$$

式中, λ_{LG} 为液/气界面张力; r_p 为气孔的半径. 不同的 H 饱和度条件下所形成的气孔形核半径也由式 (3) 和 (4) 计算.

1.2 显微气孔和枝晶的生长

本工作采用 CA 方法模拟气孔和枝晶的生长. 将二维的计算区域剖分成均匀的正方形网格, 每个网格均被赋予 H 浓度、溶质浓度、温度、相分数 (气相、固相和液相) 和状态 (气、液、固和界面) 等变量. 所有属于同一个气孔的元胞共享这个气孔的属性, 如气孔内 H_2 总的物质的量、气孔内压力和气孔的体积等. 在模拟中假设气孔只受到环境压力和界面张力作用, 因此, 在与凝固的晶体相遇之前, 气孔以球状方式生长. 气孔与枝晶生长相遇后, 会生长成非规则形状. r_p 由下式计算:

$$r_p = \sqrt{\frac{\sum f_g^{(i,j)} \cdot V_c}{\pi}} \quad (5)$$

式中, $f_g^{(i,j)}$ 为单个元胞 (i, j) 的气相分数; V_c 为单个元胞的体积.

假设气孔内的气体为理想气体, 则 Δt 时间内在气/液界面元胞 (i, j) 的气相体积增量 $\Delta V^{(i,j)}$ 为:

$$\Delta V^{(i,j)} = R_H \cdot \frac{G_g^{(i,j)}}{\sum G_g^{(i,j)}} \cdot \frac{RT}{P_g} \quad (6)$$

式中, R_H 为液/气界面元胞吸附 H 的量, R 为气体常数, $G_g^{(i,j)}$ 为液/气界面元胞 (i, j) 的几何因子, $\sum G_g^{(i,j)}$ 为元胞 (i, j) 所在气孔的所有液/气界面元胞的几何因子之和. 几何因子 G_g 与邻位网格状态相关, 由下式所确定:

$$G_g = \min \left[1, \frac{1}{2} \left(\sum_{m=1}^4 S_m^{\text{I}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^4 S_m^{\text{II}} \right) \right],$$

$$S^{\text{I}}, S^{\text{II}} = \begin{cases} 0 & (f_g < 1) \\ 1 & (f_g = 1) \end{cases} \quad (7)$$

式中, S^{I} 和 S^{II} 分别为最近邻和次近邻 4 个网格的状态参数, f_g 为邻位元胞的气相分数. 由式 (7) 计算的 G_g 考虑了邻位的网格状态对气孔生长速率的影响, 同时还考虑了邻位网格的影响程度与网格间距有关, 即最近邻网格比次近邻的网格的影响更大.

Δt 时间内界面元胞的气相分数增量 $\Delta f_g^{(i,j)}$ 为:

$$\Delta f_g^{(i,j)} = \frac{\Delta V^{(i,j)}}{V_c} \quad (8)$$

本工作同样采用 CA 方法模拟枝晶生长, 其控制方程和算法见文献 [23], 但采用与式 (7) 相同的形式计算枝晶生长的邻位因子 G_s :

$$G_s = \min \left[1, \frac{1}{2} \left(\sum_{m=1}^4 S_m^{\text{I}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^4 S_m^{\text{II}} \right) \right],$$

$$S^{\text{I}}, S^{\text{II}} = \begin{cases} 0 & (f_s < 1) \\ 1 & (f_s = 1) \end{cases} \quad (9)$$

式中, f_s 为邻位元胞的固相分数.

1.3 溶质和 H 的浓度场扩散

随着枝晶生长, 溶质和 H 在固/液界面产生再分配. 另一方面, 气孔形核后, 通过 H 扩散不断吸附周围液相中过饱和 H 而长大. 利用 Fick 第二定律来计算溶质和 H 的浓度场扩散:

$$\frac{\partial C_i(X)}{\partial t} = D_i(X) \cdot \nabla^2 C_i(X) + R(X) \quad (10)$$

式中, $C_i(X)$ 为溶质或 H 的浓度; $D_i(X)$ 为溶质或 H 的扩散系数; 下标 i 代表固相或液相; $D_i(X) \cdot \nabla^2 C_i(X)$ 项表示扩散对浓度场的影响; $R(X)$ 为溶质或 H 在界面的再分配对浓度场的影响, 对溶质 Si 来说, $R(\text{Si})$ 为在固/液界面的溶质再分配, 对 H 来说, $R(\text{H})$ 包括了在固/液界面

和气/液界面的 H 再分配. 当固相生长时, 固/液界面的溶质和 H 再分配为:

$$C_s^*(X) = k_X C_l^*(X) \quad (11)$$

式中, k_X 为溶质或 H 的平衡分配系数; $C_s^*(X)$ 和 $C_l^*(X)$ 分别为在界面上溶质或 H 的固相和液相浓度.

在液/气界面, 液相中的平衡 H 浓度为 $S_1(H)$, 若局部 H 浓度 $C_1(H)$ 高于 $S_1(H)$, 则多余的 H 被气孔所吸收. 因此, 在一个时间步长内, 某一气孔通过液/气界面元胞吸附 H 的量 R_H 可用下式计算:

$$R_H = \sum_J (1 - f_g^{(i,j)} - f_s^{(i,j)})(C_1(H) - S_1(H))V_c \quad (12)$$

式中, J 表示同一气孔的液/气界面元胞; $f_s^{(i,j)}$ 和 $f_g^{(i,j)}$ 分别表示液/气界面元胞 (i, j) 中的固相分数与气相分数.

1.4 显微气孔与枝晶的耦合生长

计算区域中的元胞分为以下不同状态: 液态元胞 ($f_g + f_s=0$)、液/气界面元胞 ($0 < f_g < 1$, 且 $f_s=0$)、液/固界面元胞 ($0 < f_s < 1$, 且 $f_g=0$)、液/气/固三相元胞 ($0 < f_g + f_s < 1$)、气态元胞 ($f_g=1$)、固态元胞 ($f_s=1$)、气固元胞 ($f_g + f_s=1$). 本工作采用下述方法将显微气孔和枝晶生长相耦合: 在一个时间步长中, 首先判断计算区域中是否有枝晶形核. 如果有枝晶形核, 根据文献 [23] 中的 CA 方法模拟枝晶的生长. 根据式 (11), 在一个时间步长内固相分数的增量 Δf_s 将释放出溶质或 H 的量为 $\Delta C(X) = \Delta f_s (C_l^*(X) - C_s^*(X))$. 将该 $\Delta C(X)$ 溶质和 H 的量加到同一个网格以及与其相邻网格的剩余液相中, 以保持整个区域的溶质和 H 守恒. 再根据式 (10) 计算溶质和 H 的浓度场扩散. 随着枝晶的生长, 液相中的 H

浓度增高, 用式 (1)—(4) 判断是否有气孔形核. 如果有气孔形核, 根据式 (3)—(8) 和 (12) 计算气孔界面元胞气相分数增长, 然后根据式 (5) 更新气孔的半径. 从而, 本模型就包括了枝晶和气孔的随机形核、溶质和 H 在界面的再分配和扩散、气孔和枝晶在生长过程中的相互作用等物理机制.

采用显示有限差分法和无扩散边界条件求解式 (10), 时间步长 Δt 由下式计算:

$$\Delta t = \min \left\{ \frac{\Delta x^2}{4.5 D_1(\text{Si})}, \frac{1}{4.5 \times \Delta f_{s,\max}} \right\} \quad (13)$$

式中, Δx 为单位网格尺寸, $D_1(\text{Si})$ 为溶质 Si 在液相中的扩散系数, $\Delta f_{s,\max}$ 为一个时间步长内固相分数的最大增长量. 由于 H 在液相中的扩散系数比 Si 约大 2 个数量级, 因此, 根据浓度场扩散稳定时间步长计算的结果也相差 2 个数量级. 为了提高计算效率, 用不同时间步长计算 H 和 Si 的扩散, 两者的时间步长比约为 100, 即计算 Si 扩散一次, 计算 H 扩散约 100 次. 本工作计算所采用的 Al-7%Si 合金的物性参数如表 1 所示 [24].

2 模拟结果与讨论

2.1 显微气孔和枝晶耦合生长的形貌

图 1 为 Al-7%Si 合金中气孔与枝晶耦合生长形貌的演变. 计算区域由 300×300 个网格组成, 网格尺寸为 $3 \mu\text{m}$. H 的初始浓度为 0.9 mol/m^3 , 冷却速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$. 在模拟开始时, 将若干晶核随机分布在计算区域内, 显微气孔的初始形核半径设置为 $10 \mu\text{m}$, 为了与实验结果进行比较, 显微气孔的形核位置预先设置, 但只有满足生长条件时气孔才能生长. 模型中不考虑外力对气孔的作用, 因此, 气孔的位置是相对静止的. 从图 1 可以看出, 随着温度

表 1 本工作计算所采用的物性参数 [24]

Table 1 Physical parameters of an Al-7%Si (mass fraction) used in the simulation [24]

Parameter	Unit	Value
Liquidus temperature T_l	K	896.1
Eutectic temperature T_{eu}	K	850.2
Slope of liquidus m_l	K/% (mass fraction)	-6.0
Diffusion coefficient of Si in liquid $D_l(\text{Si})$	m^2/s	$1.1 \times 10^{-5} \exp(-5696/T)$
Diffusion coefficient of Si in solid $D_s(\text{Si})$	m^2/s	$2.02 \times 10^{-4} \exp(-16069/T)$
Diffusion coefficient of H in liquid $D_l(\text{H})$	m^2/s	$3.8 \times 10^{-6} \exp(-2315/T)$
Diffusion coefficient of H in solid $D_s(\text{H})$	m^2/s	$1.1 \times 10^{-5} \exp(-4922/T)$
Partition coefficient of Si k_{Si}		0.117
Partition coefficient of H k_{H}		0.069
Surface tension λ_{LG}	N/m	0.889
Average interface kinetic coefficient $\bar{\mu}_k$	$\text{m}/(\text{s}\cdot\text{K})$	1.0×10^{-4}
Degree of the surface energy anisotropy δ_t		0.3
Degree of the kinetic anisotropy δ_k		0.3
Average Gibbs-Thomson coefficient $\bar{\Gamma}$	m·K	1.7×10^{-7}

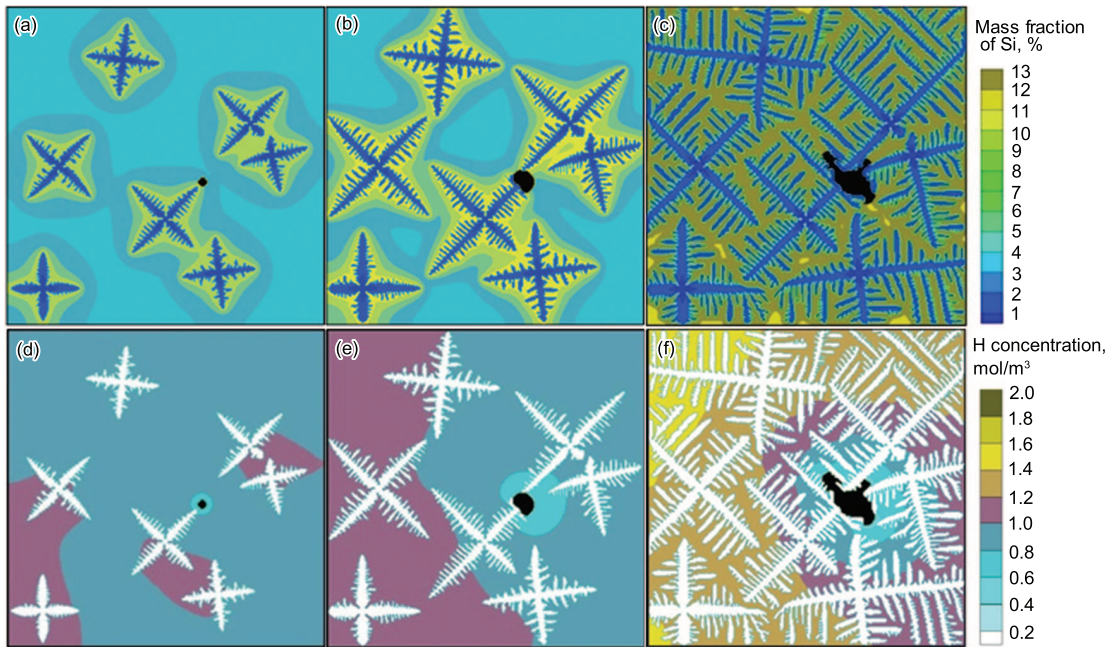


图 1 模拟的 Al-7%Si 合金气孔和枝晶生长演变
Fig.1 Simulated evolutions of microporosity and dendrite growth of an Al-7%Si (mass fraction) alloy at temperatures $T=602\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a, d), $T=599\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b, e) and $T=577\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c, f)
 (a—c) Si concentration field (d—f) H concentration field

的下降, 枝晶不断生长, 沿着其不同的择优取向生长出一次枝干并分枝出二次枝晶臂. 伴随着固相分数的增加, 溶质和 H 在固/液界面产生再分配, 使得枝晶周围浓度场发生变化. 随着枝晶的生长, 液相中 H 浓度逐渐增加. 当气孔核周围的 H 浓度高于饱和浓度时, 气孔开始长大. 与枝晶相遇前气孔呈球状生长. 与枝晶相遇后, 气孔与枝晶竞争生长, 彼此都受到对方生长的制约, 气孔的形状根据周围枝晶的形貌而变得不规则. 由于 H 在液相中的扩散系数比溶质 Si 的大约 2 个数量级, 从图 1d—f 可以看出, 在凝固过程中, 溶质易富集在枝晶周围的固/液界面处, 而 H 在固/液界面处的富集不明显. 在气孔周围 H 的浓度最低, 远离气孔的区域浓度较高. 图 1c 和 f 为模拟的达到共晶温度时显微气孔的形貌, 与 Yao 等^[25] 针对 A356 合金显微气孔的实验观察结果比较可知, 本工作建立的模型可以模拟出与实验结果相似的显微气孔和枝晶组织形貌, 以及实验难以直接观察的溶质和 H 的微观偏析.

式 (4) 给出了在只考虑环境压力和界面张力作用时气孔内压力与气孔半径之间的关系. 以图 1 中的气孔为例, 计算气孔内压力与环境压力之差 ΔP 和气孔半径 r_p 之间的关系, 结果如图 2 所示. 可以看出, ΔP 与 $1/r_p$ 满足线性关系, 且直线基本通过原点. 通过拟合得到的直线斜率为 0.90081, 与 λ_{LG} 很接近. 因此, 图 2 的结果与 Laplace 定律相符合.

2.2 初始 H 含量对显微气孔的影响

图 3 为模拟的 Al-7%Si 合金在不同初始 H 含量条件下 577 °C 时的显微气孔形貌, 以 H 浓度显示气孔与

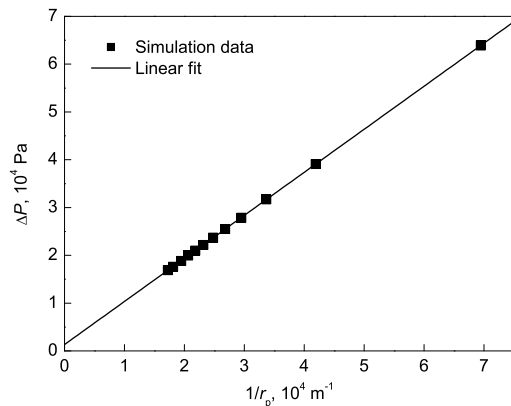


图 2 气孔内外压力差 ΔP 与气孔半径 $1/r_p$ 的关系

Fig.2 Pressure difference between the inside and outside of the porosity ΔP as a function of the reciprocal of porosity radius r_p

枝晶形貌及 H 浓度场. 冷却速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, N_{\max} 为 $1 \times 10^{11}\text{ m}^{-3}$, 气孔形核的过饱和度区间 S_{\min} — S_{\max} 为 1.6—2.3, 临界形核的过饱和度判据 S_n 为 1.2. 其它模拟条件与图 1 的相同. 从图 3 可以看出, 在相同冷却速率下, 随着初始 H 含量由 0.6 mol/m^3 增加到 0.9 mol/m^3 , 显微气孔的尺寸变大, 但显微气孔的数量没有显著增加. Mitrasinovic 等^[26] 和 James^[27] 分别针对 W319 铝合金和 Al-7%Si 合金在不同初始 H 含量条件下显微气孔的形成进行实验研究, 也发现随初始 H 含量增加, 气孔的尺寸显著增加, 但气孔的密度并没有明显的增加. 根据显微气孔的非均质形核理论^[2,4], 显微气孔形核的数量主要不是由

H 的初始含量决定,而是由合金液中潜在的气孔形核基底数量决定的.观察图 3a 和 b 可发现,还有几个气孔核心几乎未生长.图 4 为图 3a (冷却速率为 5 °C/s,初始 H 含量为 0.6 mol/m³) 条件下气孔与枝晶生长形貌的演变过程.图中的数字标出了液相中的局部 H 浓度.从图 4 可以看出,凝固初始时刻,随着枝晶的生长,液相中的 H 浓度逐渐升高,如图 4a 中液相中的 H 浓度由初始的 0.6 mol/m³ 升高到 0.65 mol/m³ 左右,但此时的 H 浓度仍不能满足气孔的形核条件.随温度进一步降低,枝晶继续生长,液相中的 H 浓度不断升高.与此同时,根据式 (3),H 在液相中的溶解度也随着温度的降低而降低.当满足气孔形核条件时,气孔开始形核,7 个不同尺寸的气孔核心随机分布在模拟区域中(图 4b).从图 4b—d 可以看出,在整个凝固过程中,3 个初始形核半径较小的气孔基本未得到生长,而其余较大初始形核半径的气孔有了明显长大.从图 4 中标出的 H 浓度数据可以看出,其实未长大气孔核周围的 H 浓度反而略高于较大尺寸气孔周围的 H 浓度.如图 4c 中,小气孔核周围的 H 浓度约为 0.78 mol/m³,而较大尺寸气孔周围的 H 浓度约为 0.68 mol/m³.根据式 (4),气孔半径越小, P_g 越大.再根据式 (3),气孔内压力越大,会导致气/液界面的液相中的 $S_1(H)$ 增加,使得小气孔核

心不能满足生长条件.因此,初始形核半径较小的气孔的生长受到了抑制.反之,初始形核半径大的气孔可以生长,形成更大的气孔半径,不仅增加了气/液界面的面积,而且能进一步减小饱和溶解度.根据式 (12),气/液界面面积的增加和饱和溶解度的降低均有利于气孔的进一步长大.这样在气孔的竞争生长中,形核半径较大的气孔可以优先生长,不断消耗周围液相中的过饱和 H,使周围液相中的 H 浓度不断降低,导致形核半径较小的气孔的生长条件不能得到满足.从图 3b 还可发现,当左上角的一个枝晶和气孔相遇时,使枝晶朝左上方的主干的生长发生了偏转.因此,本工作模型能够合理描述凝固过程中 H 和溶质的浓度场变化、不同尺寸气孔之间的竞争生长、以及气孔和枝晶生长之间的相互作用.

图 5 为 1 °C/s 冷速条件下,不同初始 H 含量下气孔体积分数随凝固时间的变化.图 5 的模拟条件除了冷速为 1 °C/s 之外,其余条件都与图 3 的相同.由于模型是二维的,用区域内气孔的面积分数作为气孔体积分数.从图 5 可以看出,在初始凝固阶段,气孔体积分数为零,即气孔形核和生长有一个孕育期.初始 H 含量越高,气孔开始形核的孕育期越短.这是因为初始 H 含量越高,液相中 H 的局部浓度 $C_1(H)$ 就越高,根据式 (2),气孔形核所需要的

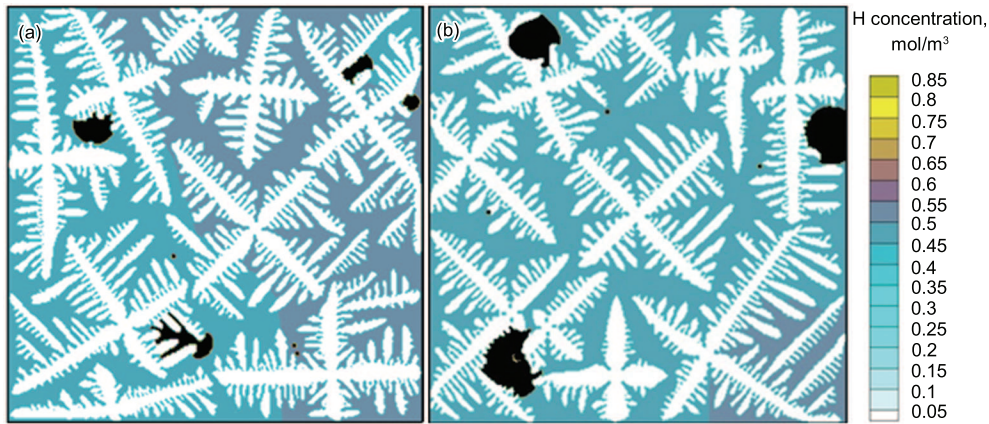


图 3 模拟的冷速为 5 °C/s 和不同初始 H 含量条件下在 577 °C 时的枝晶和显微气孔形貌

Fig.3 Simulated morphologies of dendrite and microporosity with a cooling rate of 5 °C/s at 577 °C under initial hydrogen concentrations 0.6 mol/m³ (a) and 0.9 mol/m³ (b)

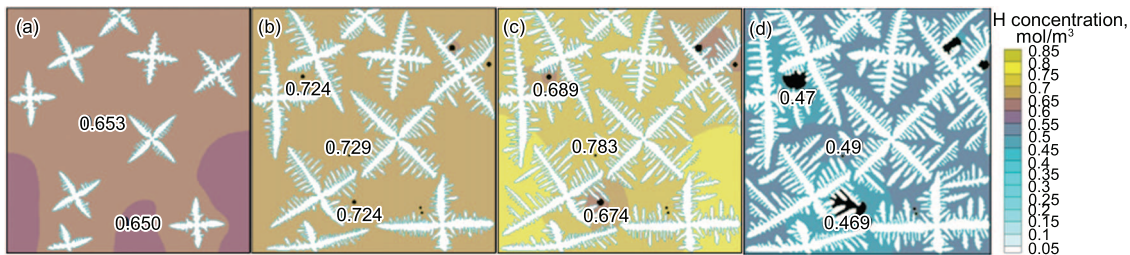


图 4 模拟的冷速为 5 °C/s 和初始 H 含量为 0.6 mol/m³ 条件下气孔和枝晶形貌随温度的演变

Fig.4 Simulated evolutions of microporosity and dendrite growth with a cooling rate of 5 °C/s and initial hydrogen concentration of 0.6 mol/m³ at $T=606$ °C (a), $T=601$ °C (b), $T=598$ °C (c) and $T=577$ °C (d) (Numbers in Fig.4 show the local hydrogen concentration in liquid phase)

H 的过饱和条件越容易得到满足. 此外, 初始 H 含量越高, 形成的显微气孔体积分数越大. 以初始 H 含量 0.6 mol/m^3 为例来分析气孔体积分数随时间的变化趋势. 在凝固进行约 8 s, 液相中的 H 浓度达到了气孔形核所需的浓度, 气孔的体积分数开始增加. 但在气孔形核初期, 由于气孔核心半径小, 根据式 (4), 气孔的内压力比较大, 使得与之相平衡的 H 在液相中的饱和溶解度比较大 (式 (3)). 此外, 气孔半径小则气/液界面面积小. 再根据式 (6) 和 (12), 气孔内压力和 H 在液相中的饱和溶解度大, 以及气/液界面的面积小这几个因素均不利于气孔的生长. 因此, 在初始阶段, 主要是气孔的形核, 其体积分数增长很小. 随着固相分数的增大, 液相中的 H 浓度增加, 当高于饱和溶解度, 气孔可以生长. 随气孔半径逐渐增大, 气孔内压力变小, 液相中饱和溶解度降低, 使气孔生长速度加快, 相应的气孔体积分数的增长也加快. 当固相分数进一步增加, 枝晶组织将形成枝晶网络. 由于 H 在固相中的扩

散系数比在液相中的小 6 倍左右, 阻碍了 H 在液相中的传输, 气孔周围液相中被消耗的过饱和 H 得不到补充, 气孔生长速度随之变慢, 气孔体积分数增长趋势变慢. 所以, 气孔体积分数随时间的变化呈现出慢 - 快 - 慢的趋势.

2.3 冷却速率对显微气孔形成的影响

图 6 为模拟的不同冷却速率条件下 Al-7%Si 合金中显微气孔的形貌. H 初始浓度为 0.5 mol/m^3 , 其它模拟条件与图 3 的相同. 从图 6 可以看出, 冷却速率较快时的气孔尺寸较小. 这是因为当冷却速率较快时, 枝晶分枝较多, 枝晶臂细长. 在达到相同固相分数时, 冷却速率快, 则枝晶组织会较早形成枝晶网络, 阻碍液相中 H 的扩散, 从而限制了气孔尺寸. 另一方面冷却速率不同, 会影响液相中 H 向气孔前沿扩散和气孔生长的时间. 冷却速率越低, H 有较充分的时间进行扩散, 向气孔前沿扩散的 H 越多, 气孔生长时间也越长, 使气孔的半径增大. Lashkari 等^[3] 针对 A356 合金在不同冷却速率下气孔形成进行了实验研究, 发现冷却速率越大, 气孔数量越多, 但气孔尺寸较小. 从图 6 还可以看出, 冷却速率较快的情况下, 气孔数目有所增加. 这一模拟结果与 Lashkari 等^[3] 和赵磊^[1] 的实验观察结果是吻合的. 赵磊^[1] 的实验结果表明: 冷却速率小时微孔数量少而气孔尺寸大. 此外, 比较图 6a 和 b 还可发现, 冷速较高时气孔的尺寸较均匀, 且形状较规则, 这一现象将在后面进行分析讨论.

图 7 为初始 H 含量为 0.55 mol/m^3 和不同冷却速率条件下气孔体积分数随温度的变化. 初始 H 含量为 0.55 mol/m^3 , 其它模拟条件与图 6 的相同. 对比 3 种冷却速率下气孔体积分数的变化可以看出, 冷却速率越大, 气孔形核和开始长大所对应的温度越低, 在相同温度下的气孔体积分数以及最终的气孔体积分数都越小. 与图 5 不同的是, 图 7 中的曲线在达到共晶温度时似乎没有呈现出趋于平缓的趋势, 尤其是冷速较快的

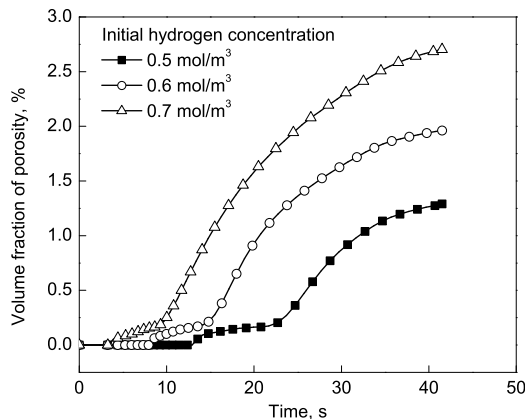


图 5 冷速为 $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 和不同初始 H 含量条件下气孔体积分数随凝固时间的变化

Fig.5 Volume fraction of porosity as a function of solidification time with a cooling rate of $1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ and different initial hydrogen concentrations

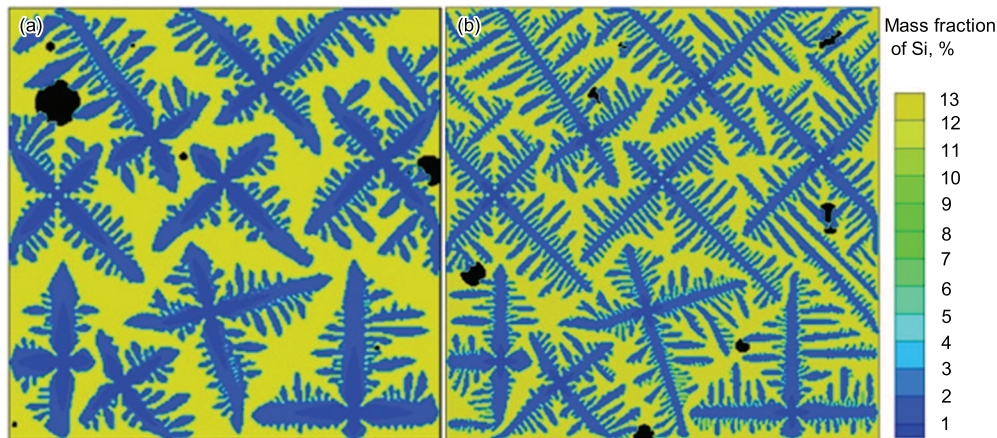


图 6 模拟的初始 H 含量为 0.5 mol/m^3 和不同冷却速率条件下枝晶和显微气孔形貌

Fig.6 Simulated morphologies of dendrite and microporosity with an initial hydrogen concentration of 0.5 mol/m^3 and cooling rates $2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (a) and $12 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (b)

情况下, 仍有继续上升的趋势. 这是由于冷却速率越大则气孔形核和开始生长的温度越低, 气孔生长的时间越短. 又由于气孔生长受 H 扩散控制, 导致在冷却速率大的条件下, 达到共晶温度时气孔生长所消耗的过饱和 H 较少. 此时液相中的 H 浓度仍能满足气孔的继续生长, 所以在凝固后期气孔体积分数仍呈现出上升的趋势. 与 Lee 和 Hunt^[28] 的实验结果比较可知, 模拟结果与实验结果表现出相同的规律.

研究^[1,4,24]表明, 尺寸大的气孔更容易成为裂纹萌生源. 因此, 显微气孔的最大尺寸对铸件的疲劳强度及断裂强度有重要影响. 图 8 为不同初始 H 含量条件下气孔最大半径随冷却速率的变化. 除初始 H 含量与冷却速率不同外, 其它模拟条件与图 7 相同. 可以看出, 在相同的初始 H 含量条件下, 随冷却速率增大, 最终形成的气孔的最大半径减小, 其机理前面已进行了分析讨论. 模拟时还发现冷却速率较大时, 气孔半径大小分布比较均匀, 且形

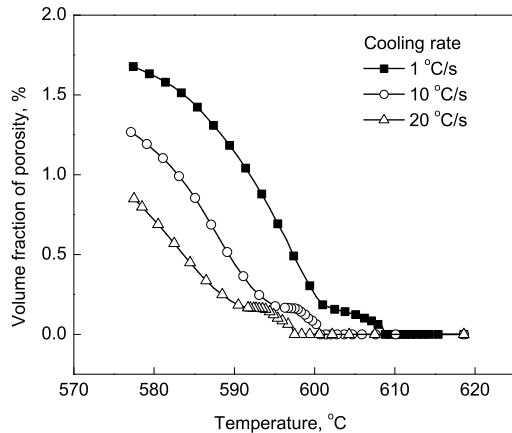


图 7 初始 H 含量为 0.55 mol/m^3 和不同冷却速率条件下气孔体积分数随温度的变化

Fig.7 Volume fraction of porosity as a function of temperature with an initial hydrogen concentration of 0.55 mol/m^3 and different cooling rates

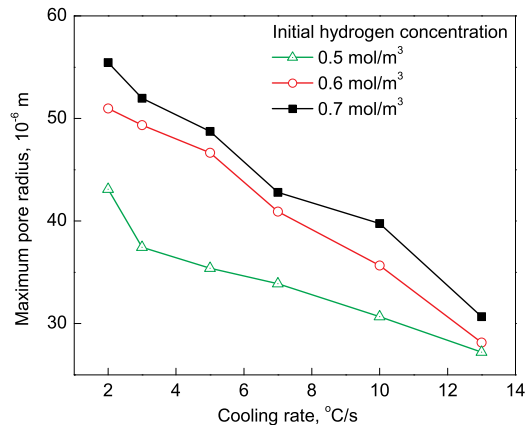


图 8 不同初始 H 含量条件下显微气孔最大半径随冷却速率的变化

Fig.8 Maximum porosity radius as a function of cooling rate with different initial hydrogen concentrations

状较规则. 而冷却速率较小时, 气孔半径大小分布不均匀, 往往出现形核半径较大的气孔最终长成大尺寸气孔, 而形核半径较小的气孔往往难以长大, 如图 6 所示. 出现这种现象的原因可能是由于冷却速率小时, 气孔有较长的生长时间, 而区域内的总的 H 含量是一定的, 初始形核半径大的气孔优先生长, 导致最终的尺寸较大. 而形核尺寸小的气孔的生长条件一直未能得到满足而不能长大. 这也是气孔之间竞争生长的结果. 此外, 气孔和枝晶之间也存在竞争生长, 使气孔生长成不规则形状. 冷速越低, 气孔之间以及气孔和枝晶之间的竞争生长作用会更为显著, 导致形成气孔尺寸分布不均匀、且形貌较不规则的大尺寸气孔.

3 结论

(1) 本工作所建立的枝晶和显微气孔耦合生长的 CA 模型综合考虑了枝晶和气孔在液相中的形核与生长、溶质和 H 的再分配与扩散、界面曲率效应等因素, 可以模拟出与实验观察吻合较好的枝晶和气孔耦合生长的显微组织形貌、以及实验中较难直接观察的溶质和 H 的微观偏析.

(2) 本模型考虑环境压力和界面张力对显微气孔生长的作用, 模拟出的气孔内、外压力差与气孔半径的倒数之间满足线性关系, 其斜率和界面张力很接近, 符合 Laplace 定律.

(3) 模拟分析了初始 H 含量对显微气孔形成的影响. 发现在相同冷却速率条件下, 随初始 H 含量增加, 气孔体积分数增大, 气孔形核和开始生长所需要的时间缩短, 但气孔密度没有明显增加. 在凝固速率较慢的条件下, 气孔体积分数以慢-快-慢的趋势增长.

(4) 模拟分析了冷却速率对显微气孔形成的影响. 结果表明, 相同初始 H 含量时, 随冷却速率降低, 气孔体积分数和最大半径均增大, 但气孔密度呈现下降的趋势.

(5) 气孔之间以及气孔和枝晶之间存在竞争生长. 形核半径较大的气孔可以优先生长, 而形核半径较小的气孔的生长会受到抑制, 有的甚至在整个凝固过程中都几乎不能生长. 在气孔与枝晶相遇以前, 在界面张力的作用下以球状生长. 气孔与枝晶相遇后, 其生长空间受到周围枝晶形貌的限制而生长成不规则的形状. 另一方面, 枝晶和气孔相遇时, 其生长会受到气孔的影响, 有可能使枝晶臂的生长发生偏转. 冷却速率越低, 气孔之间以及气孔和枝晶之间的竞争生长会更显著. 因此, 在冷速较低时, 气孔的尺寸较为不均匀, 且大尺寸气孔的形貌较不规则.

参考文献

[1] Zhao L. *PhD Dissertation*, Southeast University, Nanjing, 2012
(赵磊. 东南大学博士学位论文, 南京, 2012)
[2] Lee P D, Chirazi A, See D. *J Light Met*, 2001; 1: 15
[3] Lashkari O, Yao L, Cockcroft S, Maijer D. *Metall Mater*

- Trans*, 2009; 47A: 991
- [4] Stefanescu D M, Catalina A V. *Int J Cast Met Res*, 2011; 24: 144
- [5] Gui Z L, Dai T, Zhu M F. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2007; 27: 766
(桂仲林, 戴挺, 朱鸣芳. 特种铸造及有色合金, 2007; 27: 766)
- [6] Stefanescu D M. *Int J Cast Met Res*, 2005; 18: 129
- [7] Ferreira I L, Lins J F C, Moutinho D J, Gomes L G, Garcia A. *J Alloys Compd*, 2010; 503: 31
- [8] Kubo K, Pehlke R D. *Metall Trans*, 1985; 16B: 359
- [9] Zhao H D, Wu C Z, Li Y Y, OHNAKA I. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1340
(赵海东, 吴朝忠, 李元元, 大中逸熊. 金属学报, 2008; 44: 1340)
- [10] Atwood R C, Sridhar S, Zhang W, Lee P D. *Acta Mater*, 2000; 48: 405
- [11] Lee P D, Chirazi A, Atwood R C, Wang W. *Mater Sci Eng*, 2004; A365: 57
- [12] Dong S Y, Xiong S M, Liu B C. *J Mater Sci Technol*, 2004; 20: 23
- [13] Han Z Q, Li J X, Yang W, Zhao H D, Liu B C. *Acta Metall Sin*, 2011; 44: 7
(韩志强, 李金玺, 杨文, 赵海东, 柳百成. 金属学报, 2011; 44: 7)
- [14] Sasikumar R, Walker M J, Savithri S, Sundarraaj S. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2008; 16: 035009
- [15] Karagadde S, Sundarraaj S, Dutta P. *Scr Mater*, 2009; 61: 216
- [16] Meidani H, Jacot A. *Acta Mater*, 2011; 59: 3032
- [17] Meidani H, Desbiolles J L, Jacot A, Rappaz M. *Acta Mater*, 2012; 60: 2518
- [18] Wu W, Sun D K, Dai T, Zhu M F. *Acta Phys Sin*, 2012; 61: 150501
(吴伟, 孙东科, 戴挺, 朱鸣芳. 物理学报, 2012; 61: 150501)
- [19] Wu M W, Xiong S M. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 1534
(吴孟武, 熊守美. 金属学报, 2010; 46: 1534)
- [20] Shi Y F, Xu Q Y, Gong M, Liu B C. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 620
(石玉峰, 许庆彦, 龚铭, 柳百成. 金属学报, 2011; 47: 620)
- [21] Shan B W, Huang W D, Lin X, Wei L. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1042
(单博炜, 黄卫东, 林鑫, 魏雷. 金属学报, 2008; 44: 1042)
- [22] Jiang H X, Zhao J Z. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1099
(江鸿翔, 赵九洲. 金属学报, 2011; 47: 1099)
- [23] Zhu M F, Chen J, Sun G X, Hong C P. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 583
(朱鸣芳, 陈晋, 孙国雄, 洪俊杓. 金属学报, 2005; 41: 583)
- [24] Gui Z L. *Master Thesis*, Southeast University, Nanjing, 2008
(桂仲林. 东南大学硕士学位论文, 南京, 2008)
- [25] Yao L, Cockcroft S, Reilly C, Zhu J D. *Metall Mater Trans*, 2012; 43A: 1004
- [26] Mitrasinovic A, Hernandez F C R, Djurdjevic M, Sokolowski J H. *Mater Sci Eng*, 2006; A428: 41
- [27] James P A. *PhD Dissertation*, McGill University, Montreal, Canada, 2000
- [28] Lee P D, Hunt J D. *Acta Mater*, 1997; 45: 4155

(责任编辑: 肖素红)