

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0635-05

半固态处理中球晶形成与演化的直接观察^①

李 涛, 黄卫东, 林 鑫

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

[摘 要] 采用丁二腈-水透明模型合金, 通过实时观察技术对半固态处理过程中的组织形成及演化机理进行了研究。结果表明, 球晶是由液相形核长大产生的, 而非由传统形成机制——断裂枝晶钝化控制; 并且半固态处理过程中剪切速率显著影响球晶的形成和分布。随着搅动速率提高, 球化率逐步降低, 当搅动速率足够高时, 无球化发生; 同时, 球化率对搅动速率的突变非常敏感, 搅动速率的突变容易造成球晶的大量形核生长。

[关键词] 半固态处理; 凝固组织; 丁二腈-水; 球晶

[中图分类号] TG244

[文献标识码] A

半固态金属(SSM)成形是 20 世纪 70 年代发展起来的新型金属成形技术^[1]。经过 20 多年的研究和发展, SSM 成形技术在汽车、通讯、航空、航天、国防等领域得到越来越广泛的应用, 被称为 21 世纪新兴的金属制造关键技术。与传统全液态成形技术相比, SSM 成形技术具有成形温度低(以 Al 合金为例, 成形温度至少可降低 120 ℃左右), 延长模具寿命, 节省能源, 改善生产环境, 铸件质量提高(减少了气孔和凝固收缩), 减少加工余量, 扩大压铸合金范围等优点^[2~5]。

然而由于 SSM 成形技术难度大, 目前在材料制造技术中所占份额与传统技术相比还很小。半固态金属的特殊工艺基于其微观组织呈均匀细小的球状晶。准确认识球晶的形成机理及工艺特性, 有助于完善半固态成形工艺, 促进其应用。目前, 人们对 SSM 成形机理的认识大都还是基于 Flemings 等的枝晶断裂破碎机制^[4, 5], 认为型腔中的初始树枝晶生成后, 在搅拌剪切力作用下, 枝晶与熔体、型腔壁以及枝晶之间发生碰撞、摩擦、剪切等作用, 初次枝晶臂发生折断、破碎和球化而变成微细粒状球晶。实际上, 由于金属的不透明性, 限制了人们对 SSM 成形过程中微观组织的动态演化过程进行直接研究, 通常只能通过快淬技术, 考察 SSM 在演化过程中某几个时刻的组织形态, 进而反推其组织演化过程^[6, 8], 因此难以克服认识上的片面性。

作者采用丁二腈-水透明模型合金^[9, 10], 利用其凝固特性与金属的相似性, 对其在半固态下微观

组织的动态演化过程进行直接观察, 探讨半固态成形过程中的组织演化机理。

1 实验方法

实验采用丁二腈-5% 水(摩尔分数)合金。根据二腈-水相图(图 1), 合金液相线温度为 49.9 ℃, 偏晶点温度为 18.8 ℃, 结晶温度间隔 31.1 ℃, 为了保证一定的固相分数, 同时又不影响对合金整体的观察, 所以控制实验的温度区域为 44.5~49.8 ℃。实验在自制的透明合金半固态实验装置上进行, 如图 2 所示, 采用智能控制仪控温, 并通过测速机组传动来达到半固态处理, 采用 Nikon microphot-

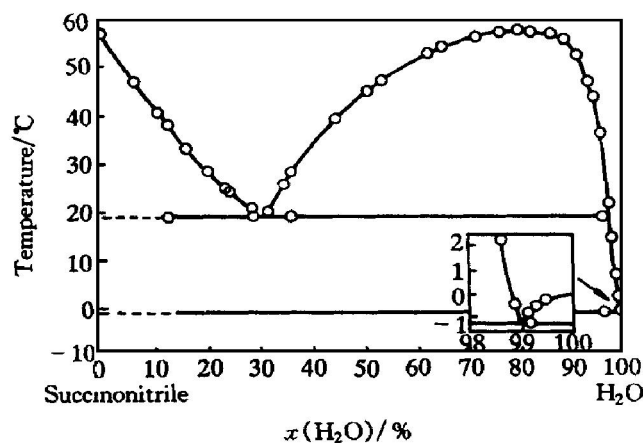


图 1 丁二腈-水相图

Fig. 1 Phase diagram of succinonitrile-water transparent model alloy

① [基金项目] 国家杰出青年科学基金资助项目(59825108)

[收稿日期] 1999-12-03; [修订日期] 2000-04-10

[作者简介] 李 涛(1976-), 男, 博士研究生。

FXA 显微镜对试样进行实时动态观察,同时利用 JVC 摄像头将图像直接采集入计算机,进行实时分析处理。

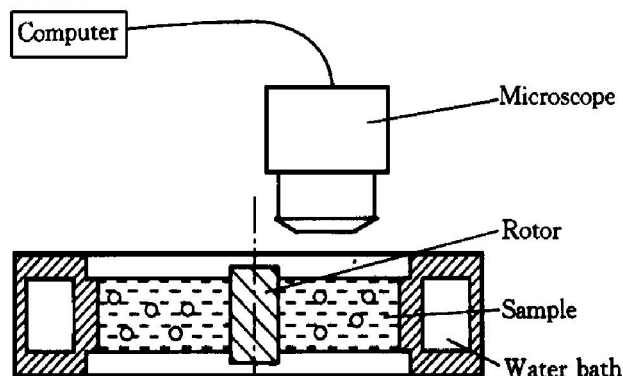


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

为了较为细致地研究合金在半固态下球状组织的形成及演化机理,采用 2 种实验方案对球晶的形成及发展进行观察:

1) 先将合金加热至液相线温度以上(55 °C),施加强制搅拌,中心转子的搅动速率控制在 500 r/min,然后缓慢降温至实验区的适当温度保温,观察球晶(定义为初生球晶)的形成。

2) 通过激冷等手段在试样盒内生成等轴枝晶或柱状枝晶,然后升温至合金实验区的适当温度保温,使得部分固相熔化,直到形成稳定的固相分数,之后再施加强制搅拌,直到球晶(定义为二次球晶)形成。

2 实验结果

2.1 过冷度对初生球晶形成的影响

采用方案 1),将系统温度降至 48.2 °C 保持恒定,此时液相合金的过冷度为 1.7 °C。实验结果显示,当保温约 3 min 时,液相中开始有球晶形成,如图 3(a) 所示,并且随着保温时间延长,球晶数量迅速增加,如图 3(b) 所示,合金的固相分数逐渐增大,随着保温时间的继续延长,球晶开始呈团聚分布,如图 3(c) 所示,合金中的固相分数最终保持稳定。为了分析过冷度对球晶形成的影响,在相同的初始温度和中心转子转速的情况下,分别采用不同的最终过冷度 2.7、3.4、4.4 和 5.4 °C,对球晶的形成进行了分析,发现随着过冷度的增大,球晶的形成时间逐渐缩短,但球晶的最终尺寸变化不大,平均晶粒度为 40 μm。但不同过冷度对合金完全凝固后的最终球晶组织有一定影响,过冷度越大,随后

的降温凝固过程中球晶失稳的枝晶化趋势越强,而在较小的过冷度下,可以获得较好的完全球化组织,如图 4 所示。

2.2 初始晶态对二次球晶演化的影响

与金属的情况相同,在通常凝固条件下丁二腈-5% 水模型合金固相存在两种形态:等轴枝晶和柱状枝晶。

对于初始晶形为等轴枝晶,实验发现当强制搅拌启动后,等轴枝晶在流场剪切应力的作用下,一次或高次发达枝晶臂大量断裂、破碎,在液相作剧

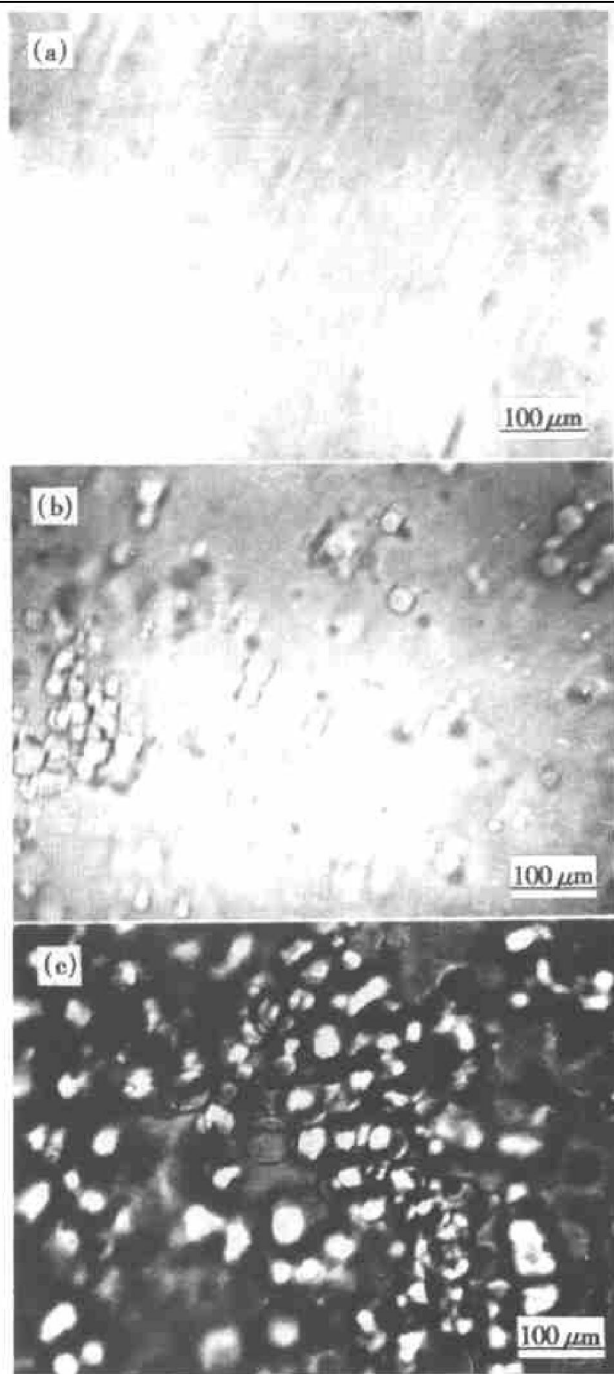


图 3 初生球晶的形成(搅动速率 500 r/min)

Fig. 3 Formation of primary globular crystals (stirring rate: 500 r/min)

(a) —Nucleation; (b) —Increment; (c) —Agglomeration

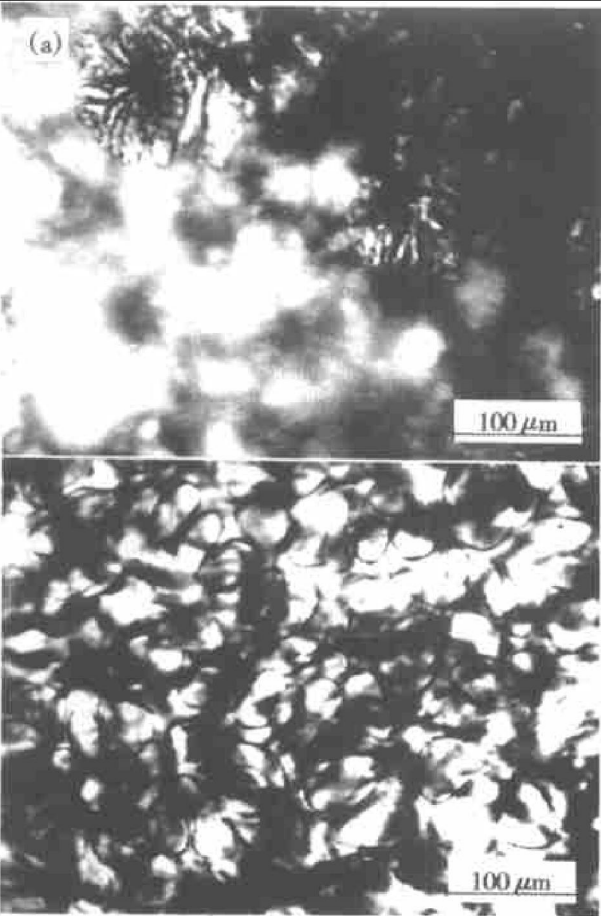


图 4 半固态的最终凝固组织对比
(搅动速率 500 r/min)

Fig. 4 Comparison of final solidification morphologies for different undercooling (stirring rate: 500 r/min)

- (a) —Dendritic morphology for high undercooling;
(b) —Globular morphology for medium undercooling

烈的迁移,同时随着搅动时间的延长,断裂和破碎后的枝晶逐渐钝化、溶解直至消失形成完全液相。随着搅动时间的进一步增加,二次球晶在搅动的液相中迅速大量形核长大,如图 5 所示。

对于初始晶形为柱状枝晶,二次球晶形成演化过程如图 6 所示。由于柱状枝晶排列较为紧密,二次壁不发达,一次臂具有较高的强度,不易破碎,因此,强制搅拌启动初始,柱状晶晶臂只是逐步熔化减少,如图 6(a) 所示,在后期才有少量的断裂枝晶在液相中迁移。与初始晶形为等轴枝晶的情况不同,柱状晶在绝大部分晶臂熔化后,球晶就已经开始形成,如图 6(b) 所示,产生了球晶和枝晶共存的现象。

实验同时发现,对比两种初始晶态,等轴枝晶相对更容易形成二次球晶,而柱状晶形成二次球晶需要的时间相对长一些。这主要是由于柱状晶的生长形态和分布决定了其整体结构具有较高的强度,

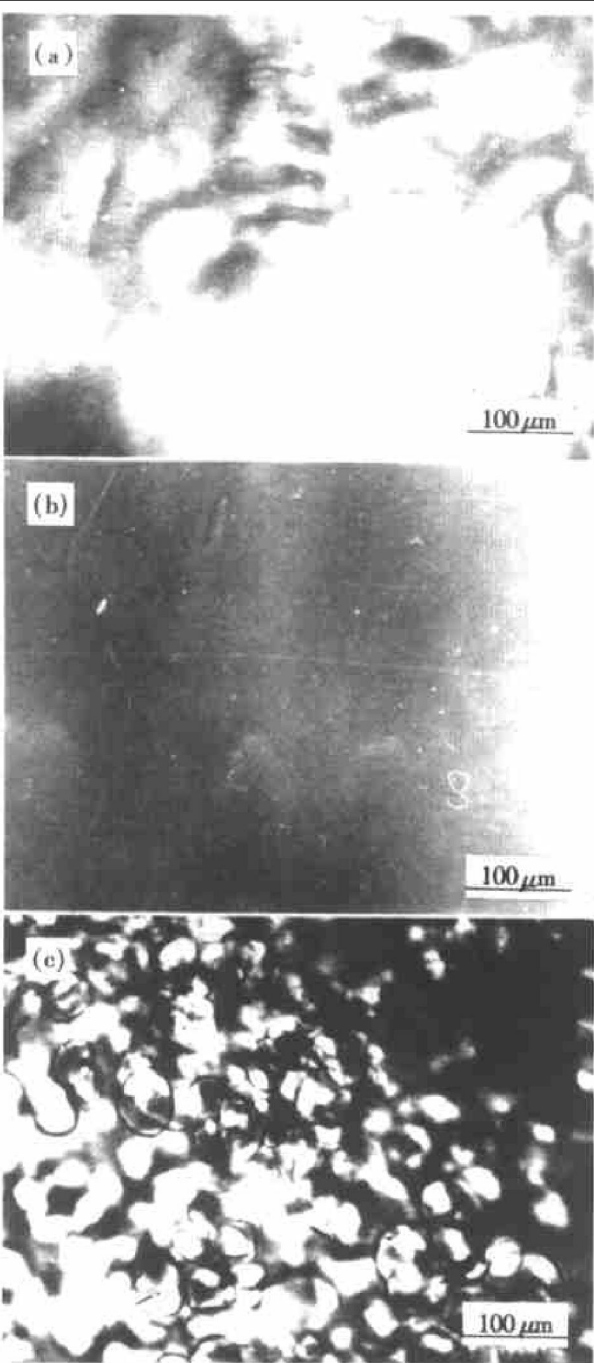


图 5 初始等轴晶的半固态演化(搅动速率 500 r/min)

Fig. 5 Globular evolution of primary equiaxed crystal(stirring rate: 500 r/min)

- (a) —Dissolution and rupture of primary equiaxed crystal;
(b) —Formation of whole liquid phase;
(c) —Growth of secondary globular crystal

在剪切应力作用下比等轴枝晶更稳定,即使在强制搅动的作用下,柱状晶也不易破碎形成二次球晶。

2.3 搅动速率对球晶演化的影响

当其它条件不变,搅动速率分别恒定为 200, 500, 1 200, 2 200 和 3 500 r/min 时,研究搅动速率对球晶演化的影响。实验发现当搅动速率设定为 500r/min 时,球晶数量最多,而当搅动速率达到 2 200 r/min 时,球晶明显减少,固相分数也显著降

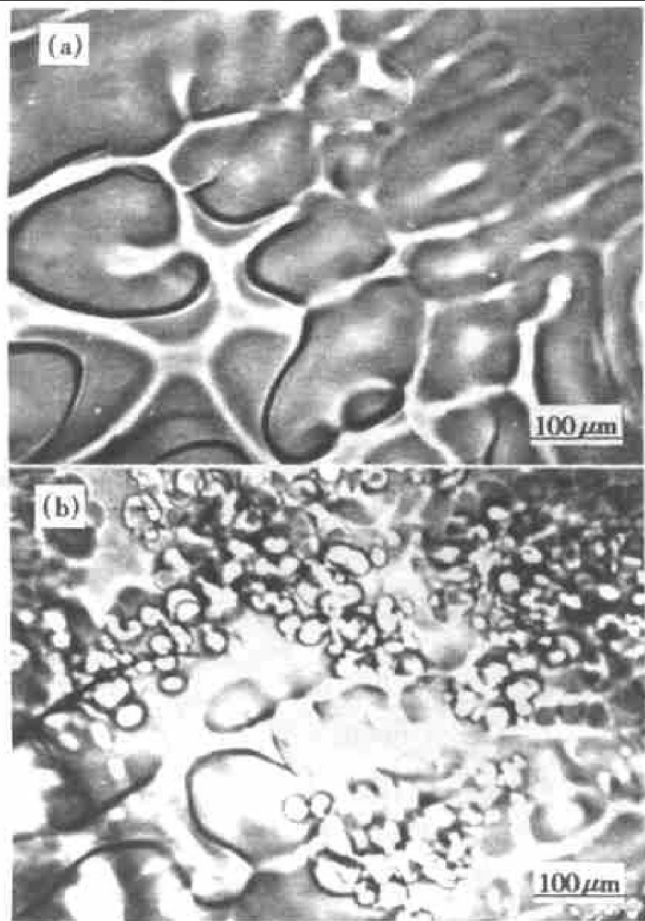


图 6 初始柱状晶的半固态演化(搅动速率 500 r/min)

Fig. 6 Globular evolution of primary columnar crystal(stirring rate: 500 r/min)

- (a) —Dissolution of primary columnar crystal;
(b) —Growth of secondary globular crystals

低,当搅动速率达到3 500 r/min,无球晶产生。由此可见,球晶形成存在一个搅动速率阈值,只有在低于此速率时,才能产生球晶。

实验还发现搅动速率的变化对球晶的产生有很大的促进作用。在搅动速率为 500 r/min 生成大量球晶后,将搅动速率提高到 3 500 r/min,此时球晶逐渐消失,但当把搅动速率再降低到 500 r/min 时,可以观察到大量球晶的再次形成。若首先在 2 200 r/min 的搅动速率下将枝晶搅碎、熔化,此时无球晶形成,然后突然停止搅动,再瞬时将搅动速率突然提升到 2 200 r/min,有大量球晶的产生,但是大约 1 min 后,这些球晶又再次溶解消失。考察搅动速率从 3 500 r/min 变到 2 200 r/min 再阶跃变化至 3 500 r/min 时球晶的形成情况,结果发现当把搅动速率降低至 2 000 r/min 时,与前述恒定搅动速率的情况不同的是,此时也会产生大量球晶,但随着搅动时间的增加,这些球晶又会逐渐消失;若再把搅动速率从 2 200 r/min 突然提高到 3 500 r/min,同样会形成大量球晶。由此可见,搅动速率的突变对球

晶的形成具有促进作用。

在上述的恒定搅动速率和搅动速率突变的实验中,发现在不同的搅动速率下所获得的球晶尺寸相差不大,但在低速搅动时所形成的球晶存在大量团聚现象,高速时团聚现象明显减少,如图 7 所示。这主要是由于搅动速率的变化影响了液相中的剪切速率,从而影响到液相黏度^[5]。搅动速率越小,剪切速率越小,黏度越高,从而造成了球晶的大量团聚。实验同时发现,在一定的搅动速率下获得的球晶,当合金的固相分数基本稳定之后,若停止搅动,长时间恒温静置,球晶形态及尺寸将基本保持稳定。以在 500 r/min 搅动速度下所获得的球晶为例,在恒温静置了 6 h 后,球晶形态和尺寸基本不变,其中球晶平均晶粒度为 60~75 μm。

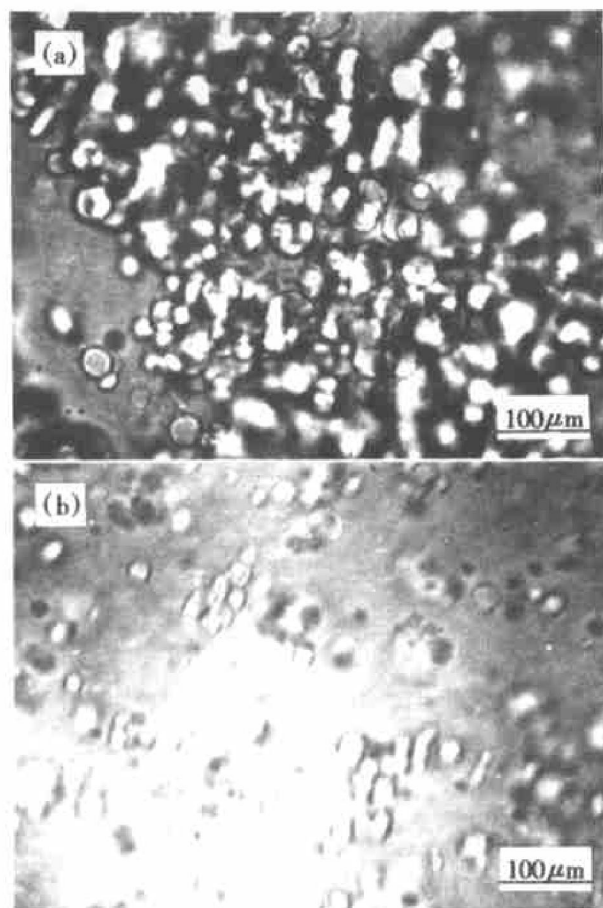


图 7 不同搅动速率下的球晶分布情况

Fig. 7 Distribution of globular crystals for different stirring rates

- (a) —Agglomeration under low stirring rate, 500 r/min;
(b) —Uniform distribution under high stirring rate, 2 200 r/min

3 分析及讨论

由实验结果可以看出,在丁二腈-5% 水模型合

金半固态球化过程中, 球晶是由搅动的均匀液相形核长大产生。

在强烈的搅拌作用下, 熔体各处温度及溶质分布基本上是均匀的, 因此当温度降低到足以形核的过冷度时, 就可在整个熔体内同时非均质形核。形核后的生长过程受到流体流动的强烈影响, 主要是在搅拌的均匀混合作用下, 晶核在各个方向温度均匀化, 固液界面的溶质浓度梯度减小, 降低了成分过冷, 而成分过冷是生成枝晶的必要条件, 因此球状结构是这种条件下唯一的生长形态。

对于先形成枝晶再施加搅拌的情况, 剪切力的作用首先是破坏枝晶结构。但枝晶在破碎过程中始终保持枝晶形态, 只有程度不同的熟化, 在完全熔化之前难以达到充分球化。从等轴晶和柱状晶对比实验可以看出不论剪切力是促使枝晶断裂破碎还是促使枝晶熔化, 归根结底是促使枝晶结构形态随时间的发展而趋于消失。而在球化现象发生之后, 剪切力则既具有促进球晶形成的作用又具有抑制球晶形成的作用, 即在一定的剪切速率范围之内, 是促进球晶的形成, 而高于此范围后, 作用恰恰相反, 是促使球晶消失。注意到大多数金属半固态锭料和许多实验结果的微观组织并不是真正的球晶, 而是玫瑰形^[11]。它既可能是由于搅拌强度和时间不够而未熔化的枝晶碎块, 也可能是球晶在后续冷却过程中由于固相分数增大使搅拌效应减弱而发生常规凝固形成的尚未充分发展的枝晶。

[REFERENCES]

- [1] Spencer D B, Mehrabian R and Flemings M C. Preheating behavior of Sn-15pct Pb in the crystallization range [J]. Metall Trans, 1972, 3: 1925- 1932.
- [2] Kaye A and Street A. Die casting metallurgy [M]. Butterworth Scientific Press, 1982.
- [3] Brown S B and Flemings M C. Net-shape forming via semi-solid processing [J]. Advanced Materials & Process, 1993, 1: 36- 40.
- [4] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state [J]. Metall Trans, 1991, 22B(6): 269- 293.
- [5] Flemings M C. Solidification Processing [M]. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [6] Gabathuler J P. Evaluation of various processing for the production of billets with thixotropic properties [A]. 2nd ICSSPAC transaction [C], 1992. 23- 46.
- [7] HUANG Weidong, GENG Xingguo and ZHOU Yaohu. Primary spacing selection of constrained dendritic growth [J]. Journal of Crystal Growth, 134(1- 2): 105.
- [8] HUANG Weidong(黄卫东), DING Guolu(丁国陆) and ZHOU Yaohu(周尧和). 非稳态过程与凝固界面形态选择 [J]. J Mater Research(材料研究学报), 1995, 8: 193- 207.
- [9] ZHU Mingyuan(朱明原), SHI Wei(史文), YANG Senlong(杨森龙), et al. 电磁搅拌作用对铝合金显微组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 29- 34.
- [10] HUANG Weidong, LI Tao and LIN Xin. Direct observation of microstructure formation during semi-solid processing of a transparent model alloy [A]. MPI 1999' Fall Meeting [C]. Worcester, USA, 1999.

Formation of globular structure during semi-solid material processing

LI Tao, HUANG Weidong, LIN Xin

(State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China)

[Abstract] The microstructure formation during semi-solid material processing was experimentally studied through direct observation in a transparent model alloy, succinonitrile-5% water(mole fraction), whose solidification is very similar to that of metals. The results show that the globular crystals form in the direct nucleation from the liquid phase, instead of from fragments of broken dendrites, and the shearing rate during stirring has an important influence on the globular formation. With increasing stirring rate, the ratio of globular formation decreases. When the stirring rate increases to a certain value, globular formation will not happen. The ratio of globular formation is highly sensitive to the sudden change of the stirring rate which causes the numerous nucleation and growth of globular crystals.

[Key words] semi-solid material processing; solidification structure; succinonitrile-water; globular crystals

(编辑 杨 兵)