

高频声场作用下 Pb-Sb 过共晶合金凝固过程研究

翟薇 洪振宇 解文军 魏炳波

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072. E-mail: lmss@nwpu.edu.cn)

摘要 研究了 15 kHz 高频声场作用下 Pb-16%Sb 过共晶合金的凝固过程, 发现高频声场促进晶体形核从而减小了合金熔体的过冷度. 理论分析表明, 超声空化效应和熔体受迫振动是降低合金过冷能力的主要因素. 对比不同声强下的凝固组织发现, 随着声强的升高, 初生(Sb)相的宏观偏析逐渐被抑制, 并且其生长方式从小平面相生长转变为类似粗糙界面的分枝生长, 同时 Pb-Sb 二元共晶组织明显粗化, 当声强超过 1.6 W/cm^2 时, 共晶生长形态由层片共晶转变为不规则共晶. 高频声场还改变了凝固界面前沿的溶质分布规律, 使得初生(Sb)相中的 Pb 含量随声强的升高而逐渐减小.

关键词 空化效应 声流效应 受迫振动 共晶生长

在金属的凝固过程中施加振动可以追溯到 1878 年, 俄国人首次用摇晃铸模的方法细化了钢锭的晶粒 [1,2]. 早期的振动方式是频率较低的机械振动, 如电磁激振和气动振动. 据文献报道, 1935 年, Sokolov 首次用高频装置对纯金属进行了振动凝固研究 [3]. 由于高频声场具有高能量、声空化和声流等一系列非线性效应 [4-6], 极大地提高了振动对凝固过程的作用效果, 逐步成为振动凝固的主要研究方法. 近几十年来, 这方面的实验与理论研究取得了较大进展, 已经知道的高频声场对凝固的显著影响有晶粒细化 [1,2,4-7]、熔体除气和抑制缩孔等 [2,7-9].

目前, 对于高频声场作用下的凝固研究多集中于以枝晶方式凝固的合金 [10-12], 而对于以小面相方式生长的单相固溶体或是共晶合金在高频声场作用下的凝固研究相对匮乏. 同时, 由于高频声场作用下的合金凝固过程十分复杂, 声空化和声流对于熔体的形核与生长、晶粒的细化与粗化、溶质的扩散及熔体的流动等方面的具体影响机制尚不清楚 [3]. 因此, 以不同凝固方式的合金作为研究对象, 深入细致地研究高频声场作用下的合金凝固规律, 具有重要的科学意义.

Pb-Sb 合金是具有重要应用背景的低熔点二元共晶体系. Pb-Sb 过共晶合金在常规条件下的凝固规律已为研究者所熟知, 其液固相变过程涉及初生(Sb)相的小面相生长和 Pb-Sb 二元共晶生长. 然而, 在高频声场作用下, 小平面相和二元共晶的生长方式、组织形态和溶质分布规律可能呈现出新的特征. 本文将高频声场引入 Pb-16%Sb 过共晶合金的凝固过程中, 通过分析对比常规条件和高频声场作用下的凝固组

织特征, 逐步揭示高频声场对小平面相和二元共晶生长的影响规律.

1 实验方法

Pb-16%Sb 过共晶合金由高纯 Pb(99.99%)和高纯 Sb(99.99%)熔配而成. 试样尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 置于内外径分别为 10 和 14 mm, 高为 40 mm 的石墨坩锅内, 在硅油保护下用电阻炉加热熔化, 采用自然冷却方式冷却凝固, 温度由 NiCr-NiSi 热电偶插入熔体内部测量. 声源是频率为 15 kHz 的 KNbO_3 压电式换能器, 利用实验装置中超声换能器的发射端从坩锅顶部将声场导入合金熔体, 熔体温度降为 600 K 时开始对熔体施加纵波直至凝固结束. 换能器采用 50, 100 和 150 V 三种不同的输入电压值进行多次对比实验, 电功率转换为声功率的效率约为 60%, 由此估算出不同输入电压下的声场参数如表 1.

表 1 合金熔体中声场参数

物理量	参数值		
激励电压 U/V	50	100	150
声强 $I/\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.5	1.6	3.0
声压 P/Pa	3.6×10^5	6.4×10^5	8.8×10^5

实验结束后, 将凝固试样纵剖后镶嵌抛光, 利用 Zeiss Axiovert 200 MAT 光学显微镜和 Oxford INCA Energy 300 能谱分析仪对凝固组织进行分析测试.

2 实验结果与分析

2.1 高频声场中合金熔体的过冷能力

对 Pb-16%Sb 过共晶合金进行了常规条件和高频声场作用下的多次对比实验, 得到的过冷度范围如

图 1. 常规条件下, 合金熔体平均过冷度为 19 K, 而高频声场作用下熔体平均过冷度为 13 K. 从整个过冷度的分布来看, 常规条件下熔体获得的过冷度集中分布在 16~21 K, 而声场作用下则主要分布在 10~15 K, 且不同声强下合金熔体过冷度分布无明显变化, 这说明高频声场促进合金熔体中晶体形核, 从而抑制合金过冷度的增大.

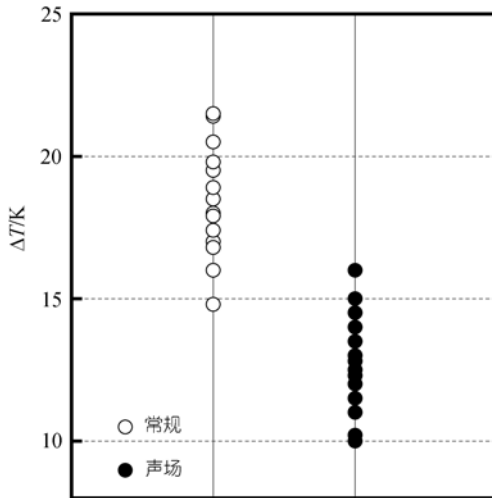


图 1 常规条件和声场作用下的合金熔体过冷度分布

空化效应是影响合金熔体过冷能力的主要因素 [13]. 声波在熔体中传播时, 熔体受到周期性交变声场的拉伸与压缩作用力. 在拉力下, 熔体被拉开形成孔穴和气泡; 在压力作用下, 孔穴和气泡做振荡运动, 并且不断地吸收周围熔体中的气体而长成大气泡. 当声压幅值超过某一临界值时, 气泡就会以极高的速度闭合或崩塌, 从而产生强烈的空化效应. 对 Pb-16%Sb 过共晶合金熔体内气泡空化阈值的计算结果表明, 空化阈值与熔体内部预先存在的气泡大小有关, 气泡半径越小, 其对应的空化阈值越大. 假设熔体内部存在很小的气泡, 其半径 $R = 5 \mu\text{m}$, 则空化阈值 $P_B = 1.55 \times 10^5 \text{ Pa}$. 由表 1 可知, 本文实验过程中各声压幅值均大于该阈值, 所以均有可能发生空化效应.

空化效应能够提高熔体局域过冷度, 从而引发过冷熔体提前形核 [6,14]. 空化效应发生时, 气泡内介质的振动全部集中在气泡中心一点处, 造成极短时间内的气体压缩甚至爆裂. 在此过程中, 气泡壁处的熔体承受瞬时高压. 研究表明这种压强可高达 5 GPa [15,16], 这对合金熔体的形核过程将产生重要影响.

高压将导致合金熔点升高. 熔点 T_m 随压强 P 的变化关系由 Clausius-Clapeyron 方程给出:

$$T_m = T_n + \frac{T_n \Delta V}{\Delta H_m} (P - P_0), \quad (1)$$

其中 T_n 是合金在一个大气压 P_0 下的熔点, ΔV 和 ΔH_m 分别是液固转变所引起的摩尔体积变化和摩尔焓变化. 对于 Pb-16%Sb 过共晶合金, $T_n = 563 \text{ K}$, $\Delta V = 1.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\Delta H_m = 26140 \text{ J/mol}$. 以空化效应产生 1 GPa 高压为例, Pb-16%Sb 局域熔点 T_m 将被提高 24 K, 这使得空化点附近熔体过冷度远大于熔体总过冷度, 从而促使局域形核的发生. 随着压强的升高, 局域过冷度增大. 局域形核导致整个熔体中晶体形核提前发生, 从而降低了合金熔体的整体过冷度.

另一方面, 高频声场引起的熔体受迫振动也会影响合金熔体中的形核过程. 根据文献 [1] 的分析, 当试样振动方向的厚度 H 和声波在合金熔体中传播的波长 λ_0 满足关系式 $H < \lambda_0/4$ 时, 合金熔体将在声压驱动力的作用下, 做整体周期性受迫振动. 熔体受迫振动的同时也伴随着声场能量的引入 [13,17], 这就为处于过冷态的熔体输入了原本只是由熔体自身能量起伏提供的用于克服形核势垒的形核功的附加能量, 使得熔体提前进入形核阶段, 从而抑制了过冷度的增大.

2.2 高频声场作用下的凝固组织特征

在 Pb-16%Sb 过共晶合金凝固过程中, 初生(Sb)相首先从合金熔体内结晶析出. 随后, 剩余的液相发生二元共晶转变 $L \rightarrow (\text{Sb}) + (\text{Pb})$, 生成两相共晶组织. 常规条件下, 实验所获得的 16~21 K 过冷度范围内, 不同试样的凝固组织无明显变化. 同一声强条件下, 在实验所获得的过冷度范围内, 不同过冷度的凝固组织也无显著差异, 而且常规条件和声场作用下合金熔体的平均过冷度仅相差 6 K, 所以这里过冷度对于凝固组织的影响比较小. 下面着重分析高频声场对合金凝固组织的影响规律:

() 宏观偏析的抑制

图 2(a)~(c) 是不同声强下的 Pb-16%Sb 宏观组织形貌, 其中白色相为初生(Sb)相, 黑色部分为 Pb-Sb 两相共晶组织. 可以看出常规条件下, 初生(Sb)相集中分布在试样上部约 1/3 的区域内, 存在严重的宏观偏析, 如图 2(a). 这是由于初生(Sb)相与熔体密度存在相当大的差异, 重力场中浮力驱动的对流使初生(Sb)相上浮至试样的顶部. 声强为 0.5 W/cm^2 时, 初生

(Sb)相分布在试样上部约 4/5 的区域内,分布区域变大,宏观偏析减弱,如图 2(b).当声强升高至 1.6 W/cm² 时,初生(Sb)相均匀地分布于整个试样中,宏观偏析已完全消除,如图 2(c).声强继续升高至 3.0 W/cm² 时,初生(Sb)相同样均匀分布于整个试样中.定义宏观偏析度为

$$\eta = \frac{H-h}{H} \times 100\% , \quad (2)$$

其中 H 为试样的总厚度, h 为初生(Sb)相分布层厚度.宏观偏析度随声强的变化如图 2.显然,宏观偏析度随声强的增大而逐渐减小.当声强大于 1.6 W/cm² 时,试样的宏观偏析度为 0,高频声场消除了初生(Sb)相的宏观偏析.

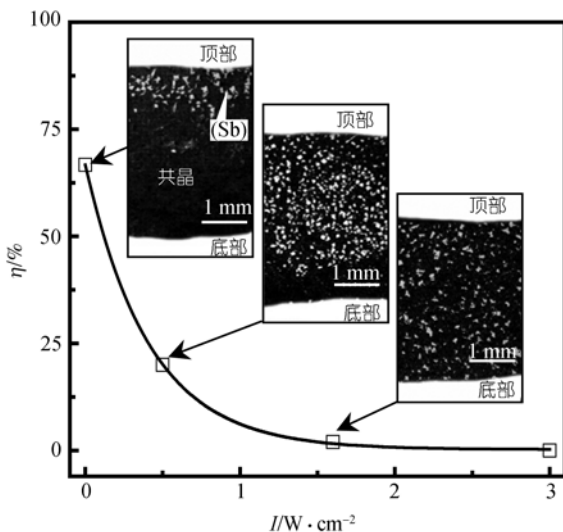


图2 不同声强下初生(Sb)相分布及宏观偏析度

声流效应是抑制初生(Sb)相宏观偏析的主要原因.声波在合金熔体中传播时产生有限振幅衰减,使熔体内从声源处开始形成声压梯度,导致整个熔体内部形成环流,这就是声流^[4].声强越高,熔体流速越大.随着声强的升高,声流效应逐渐抵消了重力场中浮力驱动的对流,使初生(Sb)相晶核在整个熔体内部趋于均匀弥散分布,从而能够有效地抑制初生(Sb)相的宏观偏析.

() 初生(Sb)相的生长形态转变

图3是常规条件和高频声场作用下 Pb-16%Sb 合金的凝固组织特征.常规条件下,初生(Sb)相呈棱角分明、棱边平直光滑的多角形块状,它的生长形态体现出小面相晶体结构特点,如图 3(a).高频声场作用

下,初生(Sb)相的生长形貌出现了新的特点.声强为 0.5 和 1.6 W/cm² 时,大块的初生(Sb)相碎断成小块,且棱角圆钝,棱边粗糙,小面相晶体学平面的完整性受到损坏.当声强进一步升高至 3.0 W/cm² 时,初生(Sb)相几乎完全失去了小平面相的生长特征,其生长方式转变为类似粗糙界面的分枝生长,如图 3(b).

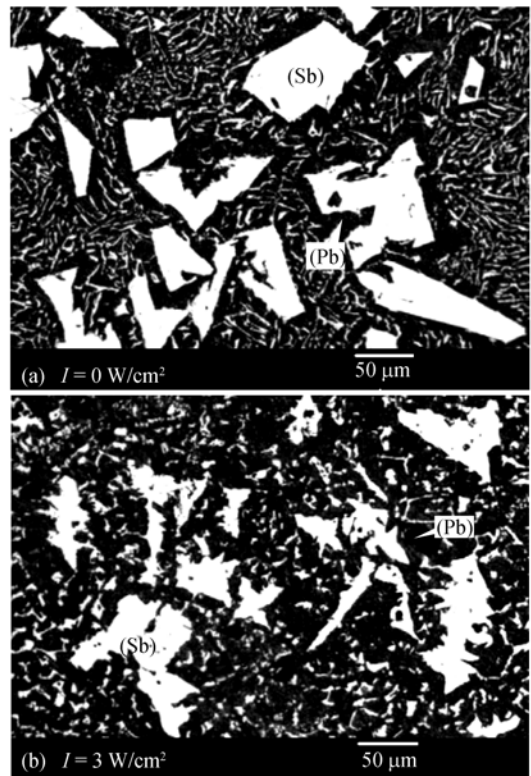


图3 不同声强下初生(Sb)相和 Pb-Sb 二元共晶的生长形态 (a) 声强为 0 W/cm²; (b) 声强为 3 W/cm²

常规条件下,初生(Sb)相的固液界面在原子尺度内是平滑的,界面的原子层数较少,原子沉积动力学受生长晶面的影响,生长方式按原子簇中每层台阶的侧面扩展方式进行^[18],最终形成微观尺度内的小平面晶体.高频声场通过改变固液界面结构及原子的沉积动力学来改变晶体生长方式.高频声场作用下,合金熔体的受迫振动能够加速液相内原子的迁移运动,使固液界面附近的原子排列紊乱,液相中的原子碰撞界面的频率增大,固液界面原子层变厚,界面粗糙程度随之增加.粗糙界面显露着大量合适的生长位置,以供不断来自液相的原子沉积^[19],而且原子沉积的位置基本与晶体取向无关,生长更趋于各向同性.此时,初生(Sb)相的生长按类似粗糙界面

的连续长大方式进行, 最终形成了分枝生长的微观组织形态.

() 二元共晶的组织特征

常规条件和高频声场作用下的 Pb-Sb 二元共晶凝固组织如图 3. 常规条件下, Pb-Sb 二元共晶组织如图 3(a), (Pb)相和(Sb)相以层片形式协同生长. 声强为 0.5 W/cm^2 时, 共晶层片发生明显碎断. 当声强超过 1.6 W/cm^2 时, 两相协同生长方式被破坏, 共晶组织形态由层片共晶转变为不规则共晶, 如图 3(b). 观察发现, 高频声场对于 Pb-Sb 二元共晶组织具有粗化作用. Pb-Sb 二元共晶的平均相间距随声强的变化关系如图 4. 显然, 声强越大, 共晶相间距也越大.

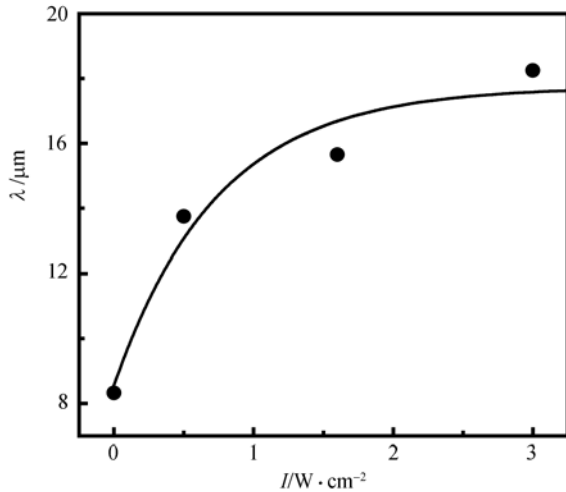


图 4 Pb-Sb 二元共晶平均相间距随声强的变化关系

高频声场对于共晶组织的作用机制可以归结为振动效应对共晶生长过程的影响. 熔体的受迫振动能够加速共晶两相凝固前沿的原子互扩散, 增加溶质扩散距离, 从而使共晶相间距增大. 研究证实, 振动可以使 Sn-Cd 共晶合金的互扩散系数提高 6.3 倍 [1]. 同时, 振动效应能够促进凝固界面前沿液相流动, 降低固液界面处的溶质富集, 从而减小凝固前沿的过冷度 ΔT . 根据 Jackson-Hunt 共晶生长模型 [20], 凝固前沿过冷度 ΔT 与层片间距 λ 满足关系式:

$$\lambda \Delta T = c, \quad (3)$$

其中 c 为常数. 因此, 凝固前沿过冷度的降低也必然会引起共晶相间距的增大. 随着声强的升高, 声场对合金熔体产生强烈的机械效应, 破坏了以协同方式生长的 Pb-Sb 二元共晶层片, 使层片组织发生碎断, 甚至转变为不规则共晶.

2.3 高频声场作用下的溶质分布特点

采用能谱分析方法对不同声强下的凝固组织中初生(Sb)相内 Pb 的质量百分含量进行了测定, 结果如图 5. 常规条件下, 初生(Sb)相内 Pb 含量为 6.6%, 大于平衡相图给出的最大固溶 Pb 量 3.2%. 高频声场作用下, 当声强为 0.5 W/cm^2 时, 凝固组织中初生(Sb)相内 Pb 的固溶度为 5.5%. 声强增大到 1.6 W/cm^2 时, Pb 含量为 4.3%, 显然, 初生(Sb)相内 Pb 含量随声强的增大而减小. 当声强增大到 3.0 W/cm^2 时, 初生(Sb)相内 Pb 的固溶度与平衡相图上所指示的一致. 高频声场作用使初生相(Sb)中 Pb 固溶度降低, 这是因为高频声场的振动效应能够促进液相中溶质原子的扩散, 减小扩散边界层厚度, 降低凝固界面前沿的溶质原子的富集.

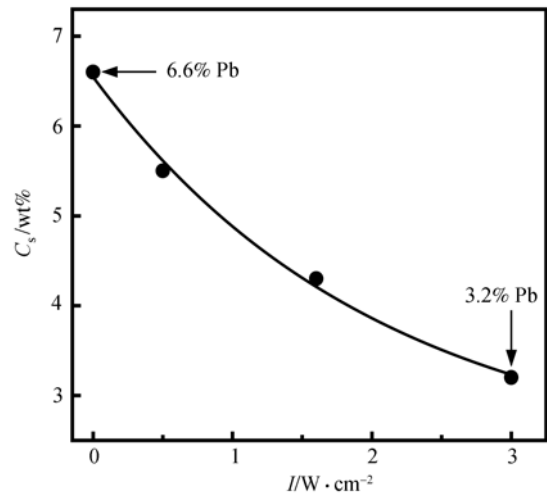


图 5 初生(Sb)相中 Pb 含量与声强的关系

3 结论

本文研究了高频声场作用下 Pb-16%Sb 过共晶合金的凝固规律, 主要得到以下结论:

() 高频声场能够促进晶体形核从而降低合金熔体过冷能力, 这主要是由两个因素引起的: 一是超声空化效应提高局域过冷度, 促进局域形核, 从而抑制了合金整体过冷度的增大. 二是熔体受迫振动引入的外界声场能量为合金提供了形核功, 诱发晶体形核.

() 高频声场作用下, 初生(Sb)相的宏观偏析得到抑制, 这是声流效应抵消了重力场中浮力驱动的对流所引起的.

() 高频声场作用下, 合金熔体的受迫振动能够改变初生(Sb)相生长过程中固液界面结构及原子沉积动力学, 使初生(Sb)相生长方式从小平面相生长转变为类似粗糙界面的分枝生长。

() 高频声场对共晶层片具有明显的粗化作用。当声强超过 1.6 W/cm^2 时, 共晶组织生长形态发生了从层片共晶向不规则共晶的转变。

() 随着声强的升高, 初生(Sb)相中的 Pb 含量逐渐减小, 这是因为振动效应减少了凝固界面前沿的扩散边界层厚度, 加速了界面前沿溶质原子的传输, 从而降低了溶质原子的富集。

致谢 实验及分析过程中得到了姚文静、王海鹏和代富平等同事的帮助, 在此深表感谢。本工作受国家自然科学基金(批准号: 50121101, 50395105 和 50301012)和西北工业大学研究生创业种子基金(批准号: Z200576)资助。

参 考 文 献

- Campbell J. Effect of vibration during solidification. *Int Metall Rev*, 1981, 26(2): 71—103
- Wei B B. Unidirectional dendritic solidification under longitudinal resonant vibration. *Acta Metall Mater*, 1992, 40(1): 2739—2751[DOI]
- 马立群, 舒光翼, 陈锋. 金属熔体在超声场中凝固的研究. *材料科学与工程*, 1995, 13(4): 2—7
- Abramov O V. Action of high intensity ultrasound on solidifying metal. *Ultrasonics*, 1987, 25: 73—82[DOI]
- Swallowe G M, Field J E, Rees C S, et al. A photographic study of the effect of ultrasound on solidification. *Acta Metall*, 1989, 37(3): 961—967[DOI]
- Ohsaka K, Trinh E H, Glicksman M E. Undercooling of acoustic levitated molten drops. *J Cryst Growth*, 1990, 106: 191—196[DOI]
- Shen X F, Anilkumar A V, Grugel R N, et al. Utilizing vibration to promote microstructural homogeneity during floating-zone crystal growth processing. *J Cryst Growth*, 1996, 165: 438—446[DOI]
- Anilkumar A V, Grugel R N, Shen X F, et al. Thermocapillary convection in a liquid bridge by vibration. *J Appl Phys*, 1993, 73(9): 4165—4170[DOI]
- Lyubimov D V, Lyubimova T P, Meraji S, et al. Vibration control of crystal growth from liquid phase. *J Crystal Growth*, 1997, 180: 648—659[DOI]
- Li J W, MoMoNo T. Effect of ultrasonic output power on Refining the crystal structures of ingots and its experimental simulation. *J Mater Sci Technol*, 2005, 21(1): 47—52
- Chow R, Blindt R, Chivers R, et al. The sonocrystallisation of ice in source solutions: Primary and secondary nucleation. *Ultrasonics*, 2003, 41: 595—604[DOI]
- Jian X, Xu H, Meek T T, et al. Effect of power ultrasound on solidification of aluminum A356 alloy. *Mater Lett*, 2005, 59: 190—193[DOI]
- 吕勇军, 曹崇德, 魏炳波. 声悬浮条件下大体积水的深过冷. *中国科学, A 辑*, 2002, 32(12): 1066—1072
- Xie W J, Cao C D, Lü Y J, et al. Eutectic growth under acoustic levitation conditions. *Phys Rev E*, 2002, 66: 061601[DOI]
- Baber B P, Putterman S J. Observation of synchronous picosecond sonoluminescence. *Nature*, 1991, 352: 318—320[DOI]
- Hickling R. Transient, high-pressure solidification associated with cavitation in water. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 2853—2855[DOI]
- Lü Y J, Xie W J, Wei B B. Heterogeneous nucleation induced by capillary wave during acoustic levitation. *Chin Phys Lett*, 2003, 20(8): 1383—1386[DOI]
- 胡汉起. 金属凝固原理. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 2000. 17—18
- Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1989. 37—38
- Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans AIME*, 1966, 236: 1129—1134

(2006-06-26 收稿, 2006-09-06 接受)