DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.012

# 超声处理对镁合金熔体氢含量及力学性能的影响

李展志<sup>1</sup>, 贾 征<sup>1,2,3</sup>, 涂季冰<sup>1</sup>, 乐启炽<sup>3</sup>, 俞玉祥<sup>1</sup>, 汪 威<sup>1</sup>, 高爱林<sup>1</sup>, 崔建忠<sup>3</sup>

(1. 捷安特轻合金科技(昆山)股份有限公司,江苏昆山215300;2. 沈阳大学机械工程学院焊接工程系,辽宁沈阳110044;3. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室,辽宁沈阳110819)

摘 要:研究了超声处理对 Mg-3.03Ca、Mg-6.04Zn-1.17Ca 和 AZ91 镁合金 3 种不同熔体除氢的影响,分别采用密度法和固态测氢法表征除氢效果。结果表明,应用超声处理可显著地去除熔体中的氢,并细化显微组织。对于 Mg-3.03Ca、Mg-6.04Zn-1.17Ca 和 AZ91 镁合金,除氢率分别可达 53.8%、67.5% 和 50.5%。AZ91 镁合金除氢后,最低氢 含量可达 9.6 cm<sup>3</sup>/100 g,室温抗拉强度、屈服强度和伸长率可分别达 *R*<sub>m</sub>=194 MPa、*R*<sub>02</sub>=133 MPa 和 *A*=4.8%,抗拉强度和伸长率比未处理时分别提高了 27.6 和 4.4%,而屈服强度变化不显著。

关键词:超声场;镁合金;铸锭密度;氢含量

中图分类号: TG146.2; TG113

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2019)06-0563-06

# Effect of Ultrasonic Treatment on Hydrogen Content of Magnesium Alloy Melt and Mechanical Properties

LI Zhanzhi<sup>1</sup>, JIA Zheng<sup>1,2,3</sup>, TU Jibing<sup>1</sup>, LE Qichi<sup>3</sup>, YU Yuxiang<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, GAO Ailin<sup>1</sup>, CUI Jianzhong<sup>3</sup>

(1. Giant Light Metal Technology (Kunshan) Co., Ltd., Kunshan 215300, China; 2. Department of Welding Engineering of School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 3. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The effects of ultrasonic on removing hydrogen in three kinds of magnesium alloys including Mg-3.03Ca, Mg-6.04Zn-1.17Ca and AZ91 were investigated. The results show that the hydrogen in the melt can be removed and the microstructure can be refined by ultrasonic treatment. For Mg-3.03Ca, Mg-6.04Zn-1.17Ca and AZ91 magnesium alloys, the hydrogen removal rates are 53.8%, 67.5% and 50.5%, respectively. After hydrogen removal, the minimum hydrogen content of AZ91 magnesium alloy can reach 9.6 cm<sup>3</sup>/100 g. At room temperature, the tensile strength, yield strength and elongation can reach  $R_m$ =194 MPa,  $R_{02}$ =133 MPa and A=4.8%, respectively. The tensile strength and elongation increase by 27.6 and 4.4%, respectively, while the yield strength does not change significantly.

Key words: ultrasonic field; magnesium alloys; density of ingot; hydrogen content

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高、优良的 导热性、电磁屏蔽性能、阻尼性能、尺寸稳定和成本 低等一系列优点,在汽车工业、通讯电子工业和航 空航天等领域正发挥着日益广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

目前,铸造是镁合金成形的主要方法。然而,镁 合金会在熔铸过程中大量的吸氢。因为 730 ℃时, 氢的溶解度为 30 mL/100 g, 当氢超过固溶极限,所 出现的第二相为气泡,将加剧疏松的出现,从而严 重影响到镁合金的力学性能和腐蚀性能<sup>(4)</sup>。因此如 何降低镁合金熔体中的氢含量具有重大的意义,但 是目前这类问题研究的非常少。

收稿日期: 2018-12-18

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助(201601219)

作者简介:李展志(1968-),江苏昆山人,硕士,高级工程师.主要 从事铝合金与镁合金成形工艺方面的工作. 电话:024-62268134,E-mail:jz140@163.com

高能超声波具有独特的声学效果,在金属凝固 过程中,如果施加适当时间的超声波振动,铸锭的凝 固组织就会从粗大的柱状晶变成均匀细小的等轴 晶,同时铸锭的宏观及微观偏析也得到了改善;且超 声波能够有效地去除熔体中的氢,从而提高铸锭的 致密度。而目前除氢问题主要关注在铝合金方面,而 忽略了镁合金的除氢。实际上,镁合金的除氢也是非 常关键的。传统的镁合金除氢方法有真空处理法、吹 入惰性气体法、氯气添加法和稀土固氢法等。而对于 熔体超声波除氢的内容有一些文献报道,均以铝合 金为主。例如:前苏联曾经报道过有关铝合金超声波 除氢的内容[5];加拿大、葡萄牙及美国也就大气湿 度、金属熔体温度和熔体体积对铝合金超声波除氢 的影响曾经进行了相关研究[69]。到目前为止,超声波 对镁合金熔体除氢研究的很少。因此,本文以几种 常见的镁合金为对象,研究了超声处理对熔体除氢

的影响,测试了其力学性能,最后分析了其除氢 机理。

## 1 试验材料与方法

图 1 为超声波装置示意图,实验中使用的超声 系统主要包括频率为 20±2 kHz 超声发生器、压电陶 瓷换能器、声发射器、风冷系统和温控系统。超声发 生器功率从 0~150 W 连续可调。镁合金熔体在熔炼 和超声处理过程中,熔体的温度、超声发射器的预 热温度由温控系统所精确控制。





图 1 超声波处理试验装置 Fig.1 Experiment apparatus of ultrasonic treatment

将工业纯镁、工业纯铝、纯锌和纯钙作为原材 料,在铁坩埚中熔配为成分分别为 Mg-3.03Ca、 Mg-6.04Zn-1.17Ca 镁合金和 AZ91 工业镁合金等。 首先,将合金放入自制的铁坩埚中,采用井式电阻 炉进行熔炼。熔炼过程中使用 CO2+0.5%SF6 混合气 体保护以防止镁合金的氧化和燃烧。合金加热到 730 ℃使其完全熔化,降至 700 ℃后保温 10 min,准 备进行超声处理;同时,将超声发射器(预热温度也 为 700 ℃)从坩埚的顶部快速导入,发射器由上部 浸入合金液面下深度为10mm,实验中选定的超声 功率150W,进行一定时间的超声处理后静置时间 为10min,最后将处理后的金属熔体(Mg-3.03Ca和 Mg-6.04Zn-1.17Ca 合金) 浇注到紫铜坩埚中,将 AZ91 镁合金浇注到水冷铜模中,冷却后得到铸锭。 将得到的铸锭(Mg-3.03Ca 和 Mg-6.04Zn-1.17Ca 镁 合金)利用阿基米德法测定其密度值,并将铸锭沿 着纵向一分为二,研磨并抛光。将 AZ91 镁合金取样 进行测氢、微观组织观察和力学性能测试,测氢取 样部位如图2所示:并将其沿着纵向切开,机械加 工成拉伸试样,采用匀速单向位移拉伸,拉伸速率 为1mm/min。3种合金的金相组织观察均在铸锭的 中心部位取样,利用金相显微镜(Leica DMR)进行微



图 2 固态测氢取样位置 Fig.2 Sampling positions for solid-state hydrogen test

观组织分析与气孔观察,并利用 ImageJ 软件来统计 气孔面积分数。

# 2 试验结果及讨论

#### 2.1 超声处理对 Mg-3.03Ca 镁合金除氢率的影响

为考察除氢效果的影响,这里对除氢率 η<sub>deg</sub> 分 别作了如下定义<sup>[10]</sup>:

$$\eta_{\rm deg} = \frac{\rho_{\rm a} - \rho_0}{\rho_{\rm t} - \rho_0} \tag{1}$$

式中, $\rho_0$ 未进行处理的铸锭密度,g·cm<sup>3</sup>; $\rho_a$ 经过处理 的铸锭密度,g·cm<sup>3</sup>; $\rho_t$ 合金的理论密度(Mg-3.03Ca 和 Mg-6.04Zn-1.17Ca 分别取 1.731 7 g·cm<sup>-3</sup> 和 1.818 3 g·cm<sup>-3</sup>)。

图 3 为 700 ℃时,超声功率为 150 W 经过不同 处理时间的 Mg-3.03Ca 合金除氢率变化情况。从图 中可以看到,随着超声处理时间的增加,合金的除氢 率不断升高,120 s 时达到最大,其次,随着超声处理 时间增加到 180 s 时,铸锭除氢率有下降趋势。





图 4 是 700 ℃,超声功率为 150 W 经过不同处 理时间的铸锭显微组织。可以看到,当未进行超声处 理时,合金的凝固组织为粗大不均匀的树枝晶,且树 枝晶间有较多的粒间气孔存在,这种气孔在未处理 的铸锭中发现很多,如图 4(a);当进行 60 s 的超声处 理后,晶粒比较圆整和细化,但仍然可见较多气孔存





(c)120 s (d)180 s 图 4 不同超声处理时间的 Mg-3.03Ca 合金显微组织 Fig.4 Microstructures of Mg-3.03Ca alloy treated with different ultrasonic treating time

在,如图 4(b);当处理时间为 120 s 时,铸锭的晶粒 略有粗化,但是铸锭的密度达到最大,铸锭中心部 位组织比较致密;当处理时间进一步增加到 180 s 时,铸锭的气孔有逐渐增多的趋势,见图 4(d)。

# 2.2 超声处理对 Mg-6.04Zn-1.17Ca 镁合金除氢 率的影响

图 5 为 700 ℃时,超声功率为 150 W 经过不同 处理时间的 Mg-6.04Zn-1.17Ca 合金除氢率变化情 况。从图中可以看到,随着超声处理时间的增加,合 金的除氢率不断升高,120 s 时达到最大,其次,随着 超声处理时间增加到 150 s 时,铸锭除氢率有下降 趋势。





图 6 为 700 ℃, 功率为 150 W 经过不同超声处 理时间铸锭的显微组织。可以看到, 当未进行超声 处理时, 合金的组织为不均匀粗大晶粒, 且晶粒间 有孔隙存在, 这种疏松和气孔在未处理的铸锭中随 处可见; 而进行 90 s 的超声处理后, 晶粒有所圆整 和细化,但还有少量疏松和气孔存在,见图 6(b);当 处理时间为 120 s 时,铸锭的晶粒没有进一步细化, 但铸锭除氢率达到最大,铸锭中心部位很少能观察到 疏松和气孔,见图 6(c);而当处理时间进一步延长时, 铸锭的晶粒没有得到细化,但疏松和夹杂有所增多。

# 2.3 超声处理对 AZ91 镁合金氢含量及力学性能 的影响

为通过含氢量来表征除氢效果,这里将除氢率 定义如下:

$$\eta_{\rm deg} = \frac{C_0 - C}{C_0} \tag{2}$$

式中,C<sub>0</sub>为初始氢含量;C为除氢后的氢含量。

图 7 为超声处理时间对 AZ91 合金氢含量和除 氢率的影响。从图中可以看出,随着超声处理时间的 延长,熔体中的氢含量不断降低,当处理时间为 90 s 时,熔体中的氢含量可从处理前的 19.4 cm<sup>3</sup>/100 g 降 低至 9.6 cm<sup>3</sup>/100 g,除氢率可达 50.5%,当超声处理 时间继续延长至 150 s 时除氢率下降至 26.3%。

图 8 为 AZ91 合金不同超声处理时间的显微组 织照片。从图中可以看出,未进行超声处理时,凝固 组织为粗大的树枝晶且枝晶间疏松和气孔非常多, 大气孔尺寸可达 100 μm 左右,见图 8(a)。而进行一 定时间的超声处理后,凝固组织及气孔均有不同程 度的改变。当超声处理时间为 30 s 时,部分枝晶转 变为等轴晶,但其它仍为枝晶,且组织中有较多小气 孔,如图 8(b)所示。当超声处理时间为 90 s 时,组织 为细小均匀分布的等轴细晶,而且组织中气孔很少, 其尺寸仅为 2~8 μm 左右,如图 8(c)所示。当超声波





处理时间增至150 s 时,组织细化不明显,但有较多的疏松和气孔出现,如图 8(d)所示。

图 9 为不同超声处理时间的 AZ91 合金气孔形 貌。从图中可以看出,处理前气孔存在很多,主要以 大量的显微疏松及大气孔存在,不同时间的超声处 理后,铸锭内的气孔分布均有较大的改变,当处理 时间为 90 s 时,铸锭内气孔非常少,且主要以小针 孔为主。

图 10 是超声处理时间对气孔面积分数与氢含量的影响。可以看出,氢含量越低,对应的气孔面积分数越小。当含氢量从 19.4 cm<sup>3</sup>/100 g 降低至 9.6 cm<sup>3</sup>/100 g 时,对应的气孔面积分数可从 3.09%降低至 0.47%,降低了 84.8%。从图也可以看出,超声处理时间对气孔面积分数与氢含量的影响规律一致,尽管超声波也有显著细化效果,但对致密度的影响程度也有限。

图 11 为力学性能随超声处理时间的变化趋

势。从图中可以看出,处理时间 90 s 时,铸锭的抗拉 强度可从处理前的 152 MPa 提高至 194 MPa,提高 幅度为 27.6%;伸长率可由 2.8%提高至 4.8%;但超 声处理对铸锭的屈服强度影响不大,可从 125 MPa 提高至 133 MPa,仅提高 6.4%,继续延长处理时间 会降低铸锭的力学性能。

由实验结果可知,对于3种镁合金来说,超声处 理均有良好的除氢效果,从而提高铸锭的力学性能, 这主要与金属熔体中空化气泡的脉动扩散有关。所 谓脉动扩散是指在空化泡膨胀和压缩的交替过程 中,由于在空化泡壁面上不均匀的质量传输产生的 空化泡长大过程<sup>[11]</sup>。

根据 Naji Meidani A R 和 Hasan M<sup>[6]</sup>的计算可 知,在超声处理过程中,空化泡一直处于持续的膨胀 与收缩的脉动扩散运动,脉动扩散如图 12 所示<sup>[12]</sup>。在 膨胀阶段,空化泡的膨胀相对比较缓慢,导致气泡表 面积变大,相应地熔体中的气体通过气泡壁扩散到











空化气泡中的气体量就增多;在压缩阶段,空化泡 的膨胀运动相对比较急促,气泡表面积有所变小, 相应地空化泡中的气体通过气泡壁扩散到熔体中 的气体量就小于膨胀阶段进入空化气泡的气体,这 就是"表面效应"。另外,空化泡的壁周围存在一定 厚度的液体扩散层,气体的扩散运动受扩散层厚度 的影响。当空化泡收缩时,扩散层厚度变大,扩散层 中的气体浓度变小,空化泡内与金属熔体之间的气 体浓度梯度减小,而浓度梯度则是气体质量传递的 动力,所以气体的流动速率相对较小;当空化泡膨 胀时,扩散层厚度变小,扩散层中的气体浓度变大, 当扩散层厚度达到最小值时,急剧变化的浓度梯度 大大促进了气体从熔体中进入空化泡的气体流动速 率。这就是"层效应"。因此,当进行超声处理时,空化 泡不断膨胀与收缩的脉动扩散运动非常活跃,因此 恰当的超声处理时间会使超声除氢效果更好。此外 在超声的声流搅拌作用下,这些除氢的微小气泡随 机运动,合并的机会很多,最终可以克服液流的限制 而上浮到液面,从而达到除氢效果,因为气泡运动需 要时间,因此熔体被静置了 10 min,尽管如此,超声



图 10 超声处理时间对 AZ91 合金气孔面积分数与氢含量的 影响

Fig.10 Effect of ultrasonic treatment time on porosity fraction and hydrogen content of AZ91 alloy



图 11 超声处理时间对 AZ91 合金力学性能的影响 Fig.11 Effect of ultrasonic treating time on mechanical properties of AZ91 alloy



图 12 空化气泡脉动示意图 Fig.12 Schematic diagram of cavitation bubble pulsation

还是有一定的细化效果。这个细化作用主要来自于 空化气泡发生的膨胀与收缩期间形成的高温、高压 的反应场,它可刺激熔体内的动态形核。因此,在细 化和除氢的共同作用下,力学性能得到了大幅度提 高。此外,由于熔体界面处同时存在着吸氢和除氢两 种相反的过程,当熔体氢含量已经很低的情况下,超 声波作为一种扰动,在一定程度上有增加外界气体 进入熔体中的一种趋势,因而作用时间较长时,会造 成氢含量有所升高,因此铸锭密度也有所降低。

### 3 结论

(1) 在超声的"表面效应"和"层效应"的作用下, 超声处理对 Mg-3.03Ca、Mg-6.04Zn-1.17Ca 和 AZ91 等 3 种镁合金均有良好的除氢效果, 对应的最大除 氢率分别可达 53.8%、67.5% 和 50.5%。

(2)AZ91 镁合金除氢后的最低氢含量可达 9.6 cm<sup>3</sup>/100 g,此时对应的室温抗拉强度、屈服强度 和伸长率可分别达 *R*<sub>m</sub>=194 MPa、*R*<sub>02</sub>=133 MPa 和 *A*=4.8%,抗拉强度和伸长率比未处理时分别提高了 27.6 MPa 和 4.4%,对铸锭的屈服强度提高不大。

#### 参考文献:

- 张志强,乐启炽,崔建忠.高强超声对 Mg-Ca 合金凝固组织的影 响[J].稀有金属材料与工程,2008,37(3):436-439.
- [2] 冯海东,贾征.六氯乙烷对 AZ91 镁合金熔体除氢及晶粒细化的 影响[J].铸造技术,2016,37(10):2257-2260.
- [3] Chen J H, Chen Z H, Yan H G, et al. Effects of Sn addition on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Al alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds [J], 2008, 461(1-2): 209-215.
- [4] Hu Z C,Zhang E L,Zeng S Y. Theoretical analysis and experimental research of degassing of AZ91 magnesium alloy by spinning spraying degassing [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(9): 1622-1627.
- [5] Eskin G I. Cavitation mechanism of ultrasonic melt degassing[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 1995, 2(2): 137-141.
- [6] Meidani A R, Hasan M. A study of hydrogen bubble growth during ultrasonic degassing of Al-Cu alloy melts [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004(147): 311-320.
- [7] Puga H, Teixeira J C, barbosa J, et al. The combined effect of melt stirring and ultrasonic agitation on the degassing efficiency of Al-Si9Cu3 alloy [J]. Materials Letters, 2009(63): 2089-2092.
- [8] Xu H, Meek T T, Han Q. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy [J]. Materials Letters, 2007 (61): 1246-1250.
- [9] Xu H, Jian X, Meek T T, et al. Degassing of molten aluminum A356 alloy using ultrasonic variation [J]. Materials Letters, 2004 (58): 3669-3673.
- [10] LI J W, Momono T, Yoshinori T, et al. Application of ultrasonic treating to degassing of metal ingots [J]. Materials letters, 2008 (62): 4152-4154.
- [11] 冯若. 超声手册[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999.
- [12] 李军文,由向群,付莹,等.超声波共振度对铸锭内气孔生成的 影响[J].铸造技术,2008,29(6):790-792.

