

变质剂与电脉冲复合处理对 Al₇SiMg 合金组织与性能的影响

肖世林, 王 傲, 王晓彤, 李大勇

(哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江哈尔滨 150080)

摘要: 通过调整变质剂含量和电脉冲峰值电压和脉冲频率, 研究了变质剂与电脉冲复合处理对 Al₇SiMg 共晶相生长分布的影响。试验结果表明: 适当参数的电脉冲处理 Al₇SiMg 合金熔体时, α 相的晶体形貌尺寸减小, 共晶硅 β 相长针状形貌得到抑制, 晶体形貌不再尖锐; 并且脉冲电压的作用大于脉冲频率; 0.01% Sr 与电脉冲复合处理时, 能改善树枝晶分支之间产生的硅溶质偏析, 细化硅晶体形貌; 复合处理后的拉伸断口合金韧窝数量进一步增多, 解理面减少, 抗拉强度提高。

关键词: Al₇SiMg; 电脉冲处理; Sr 变质; 复合处理; 显微组织

铸造 Al₇SiMg 牌号 ZL101 亚共晶铝硅合金具有强度高、塑性好、气密性好、耐腐蚀性高、焊接性能好等优点, 广泛应用于船舶、车辆、建筑等行业。

常规的铸造方法下, 亚共晶铝硅合金铸件的组织中存在着长针状的共晶硅, 且分布不均匀, 严重割裂铝基体, 降低合金的铸造性能和力学性能, 通常铝硅合金的铸件需要进行变质处理, 从而改善合金中共晶硅相的大小、分布和形貌, 获得优良力学性能的铸件^[1]。研究发现, 钠盐、锶盐稀土等能对铝硅合金起到变质作用, 这些元素通过抑制硅晶体生长并构成硅晶体的生长源, 从而产生变质效果^[2-3]。近年来通过对熔体施加物理外场从而改变铸件的力学性能的研究也在不断地探索中, 如超声波、磁场、电脉冲等, 其中电脉冲能够通过改善熔体结构来获得良好的铸态组织^[4-6], 1984 年 Misra 等首次利用电脉冲成功细化 Pb₁₅Sb₇Sn 凝固组织^[7], 吸引了大量学者开始关注电脉冲细化组织技术, 翟启杰等人对高熔点的奥氏体不锈钢展开研究, 结果表明, 脉冲电流能细化奥氏体不锈钢的凝固组织, 使奥氏体一次枝晶长度明显缩短^[8]。訾炳涛等人研究了脉冲电流对低熔点的 LY12 铝合金凝固组织的影响, 与未经电流处理的样品相比, 其组织明显细化和等轴化^[9]。

该技术除了方便灵活, 还具有对金属熔体和环境无污染的明显优势。而将两者结合的复合研究在国内少有研究, 因此有必要对电脉冲和变质剂复合条件下对亚共晶铝硅合金变质细化展开研究。本文研究了电脉冲与锶变质剂复合处理对铸造 Al₇SiMg 合金组织中初晶 α -Al 及共晶硅形态组织的影响, 考察了不同参数的复合处理对该合金力学性能的影响规律。

1 试验方法

试验选择的材料为 Al₇SiMg, 将铝硅合金块在电阻炉内加热熔化, 金属液温度达到 780 °C 后保温 5 min, 除气除渣后变质处理, 在 750 °C 时浇注于内腔尺寸为 $\Phi 86$ mm \times 150 mm 的金属型中, 同时启动脉冲设备对金属熔体施加脉冲电流。试验整套装置如图 1a 所示。脉冲电极采用高精石墨电极, 尺寸为 $\Phi 5$ mm \times 100 mm, 石墨电极插入深度为 30 mm。共晶阶段结束后, 关闭脉冲设备停止施加脉冲电流, 等铸

作者简介:

肖世林 (1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铝合金熔体化学与物理复合处理方法研究。E-mail: cool.dadaday@qq.com

通讯作者:

李大勇, 男, 教授, 博士研究生导师。电话: 13339315500, E-mail: dyli@hrbust.edu.cn

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023)

02-0147-06

收稿日期:

2022-05-07 收到初稿,

2022-06-17 收到修订稿。

锭自然冷却后取出铸锭，将不同处理参数下得到的试样在相同的位置横向切片（距离底部35 mm），打磨抛光后观察其显微组织，脉冲变量为电压、频率；变质剂选用Sr，改变其加入量。图1b为拉伸试件取件位置及尺寸以横截面中心为基准点切制3个2 mm厚的拉伸试

件，测抗拉强度。为了对试验结果进行对比分析，试验中浇注无处理的试样、单变质处理试样、单电脉冲处理试样，变质剂含量和电脉冲参数与复合处理保持一致。

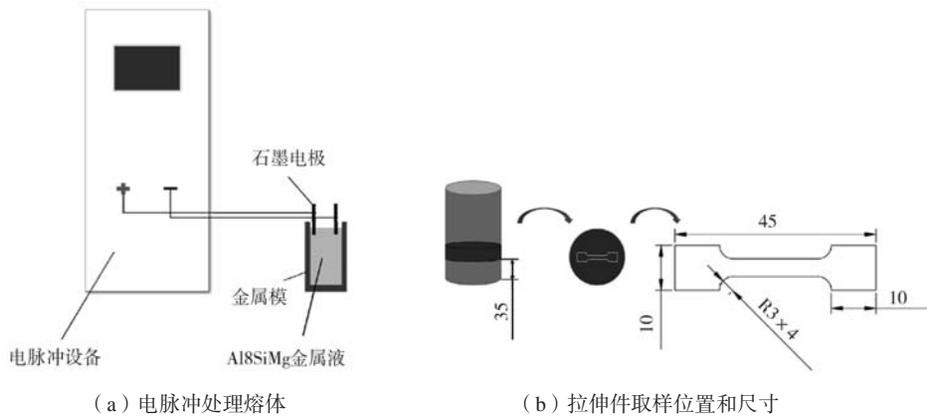


图1 电脉冲处理熔体及拉伸件取样位置和尺寸示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electric pulse treatment melt and the sampling position and size of the drawn part

2 结果与讨论

2.1 电脉冲与变质剂单独处理熔体对 Al7SiMg 合金组织的影响

图2是Al7SiMg合金在750 ℃、不同处理方法得到的显微组织照片。由图2a可见，未处理合金的组织主要由初晶 α 相和共晶硅相组成。由共晶凝固理论可知，铝硅合金属于金属-非金属型共晶，当其凝固生长时，其生长方式是由两相的质量分数差异和成分过冷度所决定的，当共晶凝固时 α 相的液-固界面宽， β 相的液-固界面窄。当 α 相长大时，其界面排出的Si原子向 β 相的界面前沿扩散时，因为 β 相的界面窄，其界面处的Si浓度迅速增加，成分过冷倾向大，自然就加速了 β 相的生长，加之 β 相生长时的各向异性形成了取向不同的针状。在熔体凝固过程中施加电脉冲，合金凝固组织中的 α 相晶体形貌尺寸减小，并且共晶硅 β 相长针状形貌得到改善^[10]，晶体形貌不再尖锐（图2b）。而通过Sr变质处理熔体的显微组织其共晶硅相得

到很大改善（图2c），相较于无处理试样晶体形貌长度尺寸下降了92.6%，晶体形貌更多呈现为蠕虫状或圆点状，Al7SiMg熔体中加入0.01% Sr就能使共晶硅相完全变质。表1为合金在不同处理条件下 α 相、 β 相形貌尺寸及 β 相的晶体形貌。

2.2 不同参数电脉冲对 Al7SiMg 显微组织的影响

电脉冲处理熔体过程中，保持占空比、处理时间参数一致，改变峰值电压、脉冲频率参数。

如图3所示为熔体经过不同参数电脉冲处理后的显微组织，当脉冲频率改变时，显微组织无明显变化，通过对不同参数的试件做力学性能实验，当脉冲频率和脉冲电压分别为20 Hz、20 V时，试件力学性能最好，如图4所示，抗拉强度相较于未处理试件提升9.4%。而当频率保持不变改变峰值电压时，16 V与24 V相较于20 V铸件的初生相 α 晶体相尺寸明显变大，同时对应的试件抗拉性能分别下降3.0%和4.6%，

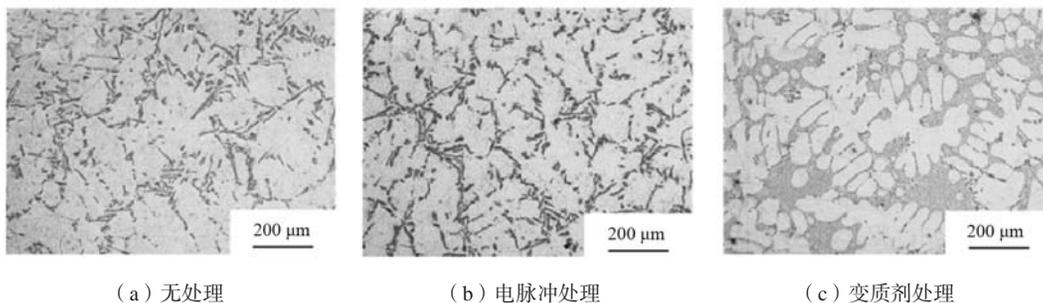


图2 Al7SiMg合金在不同作用场处理下的显微组织

Fig. 2 Microstructures of the Al7SiMg alloy treated with different action fields

表1 Al7SiMg合金在不同处理条件下的 α 相、 β 相形貌长度尺寸及 β 相晶体形貌
Table 1 The α -phase, β -phase morphology length size and β -phase crystal morphology of the Al7SiMg alloy under different treatment conditions

处理方法	α 相晶体形貌长度尺寸/ μm	β 相晶体形貌长度尺寸/ μm	共晶硅相晶体形貌
无处理	122.7	57.2	长针状
电脉冲	106.2	36.5	短棒状、长针状
变质剂	119.5	4.5	圆点状、蠕虫状

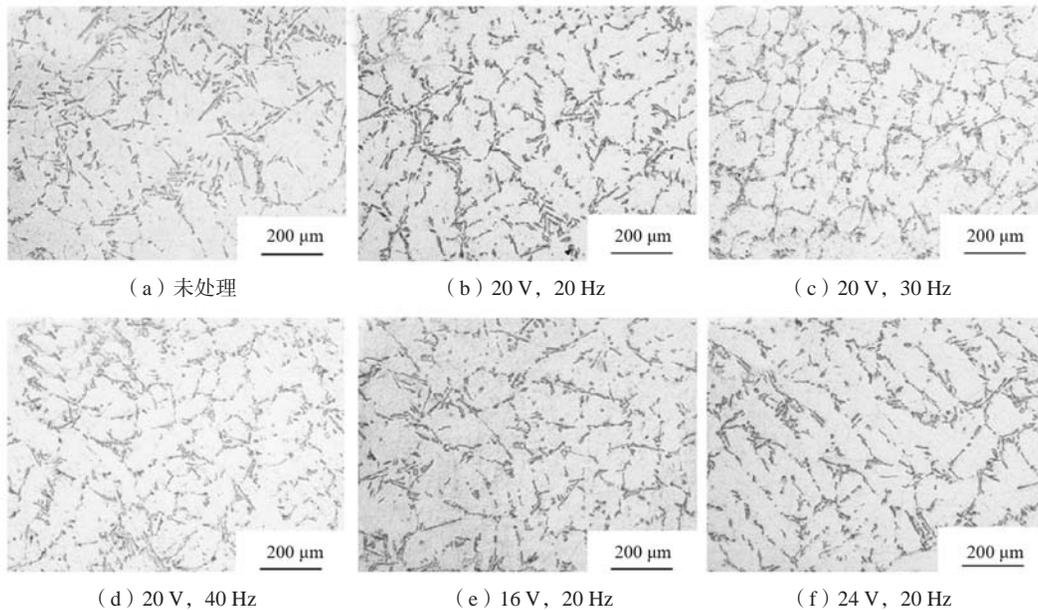


图3 Al7SiMg合金经过不同脉冲电压和脉冲频率处理后的显微组织图

Fig. 3 Microstructures of the Al7SiMg alloy treated with different pulse voltages and pulse frequencies

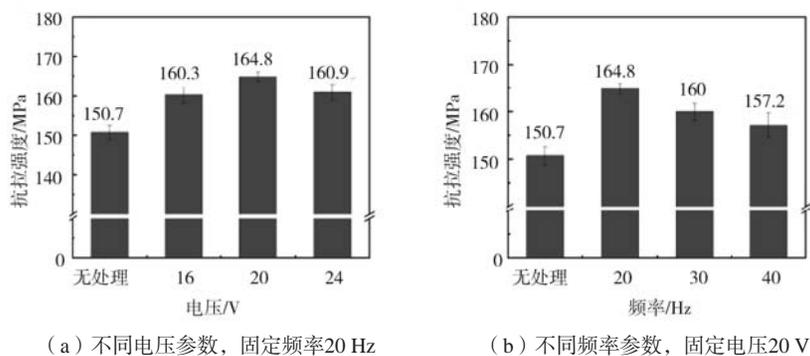


图4 电脉冲控制不同参数下Al7SiMg合金的抗拉强度

Fig. 4 Tensile strengths of the Al7SiMg alloy controlled by electric pulse with different parameters

并且可以看出，峰值电压影响性能的优先级明显大于脉冲频率。当峰值电压降低后，脉冲设备输出的能量也有所降低，对初生相 α 的影响减弱；而增大峰值电压到24 V后，脉冲设备输出的能量提高，电脉冲提供的能量过多时，这部分能量会补偿给晶体生长的动力学过冷度即式(4)中的 ΔT_k 。

由晶体的长大速度公式(1)可知，当 ΔT_k 增大时，晶体长大速度 R 也随之增大。

$$R = aV_{LS} \frac{L_0 \Delta T_k}{KT_m^2} \quad (1)$$

式中： a 为当界面上增加一个原子时，界面向前推进的距离； ΔT_k 为晶体长大时的动力学过冷度； k 为玻尔兹曼常数， $1.380\ 649 \times 10^{-23}$ J/K； T_m 为金属熔点，其中 V_{LS} 为：

$$V_{LS} = \frac{D_L}{a^2} \quad (2)$$

式中： D_L 为液相中原子的扩散系数；由式（1）、式（2）最终得：

$$R = a \frac{D_L}{a^2} \frac{L_0 \Delta T_K}{k T_m^2} = \frac{D_L L_m \Delta T_K}{6.023 \times 10^{23} a k T_m^2} \quad (3)$$

式中： L_m 为1 mol金属结晶潜热； 6.023×10^{23} 为阿伏伽德罗常数； L_0 为单个原子的结晶潜热；所以式变为

$$R = \mu_1 \Delta T_K \quad (4)$$

式中： μ_1 为常数， $\text{cm}/(\text{s} \cdot ^\circ\text{C})$ 。此时晶体长大速度与过冷度呈直线关系。当晶体生长的动力学过冷度增加时，初生相 α 的长大速度变快， R 值增大，初生 α 相晶体形貌长度尺寸逐渐大于20 V试件。

2.3 复合处理熔体 Al7SiMg 相生长分布特征分析

图5为相同Sr含量施加电脉冲复合处理与不施加电脉冲处理熔体显微组织形貌图。未变质时，共晶硅主要为粗大的长针状，其棱角尖锐并且分布不均，见图3a。当加入0.01%、0.02%、0.04% Sr变质处理时，共晶硅形貌由粗大的长针状变为蠕虫状、圆点状（如图5a、b、c），共晶硅平均晶粒尺寸大幅度下降，而且数量显著增多，共晶硅组织基本都在铝基体之间均匀分布，部分共晶硅组织边缘存在片状硅晶体，随着变质剂Sr含量的增加，片状硅晶体依然存在，如图6a、b、c；而初晶 α 晶体呈现为明显自由树枝晶，并且二次分

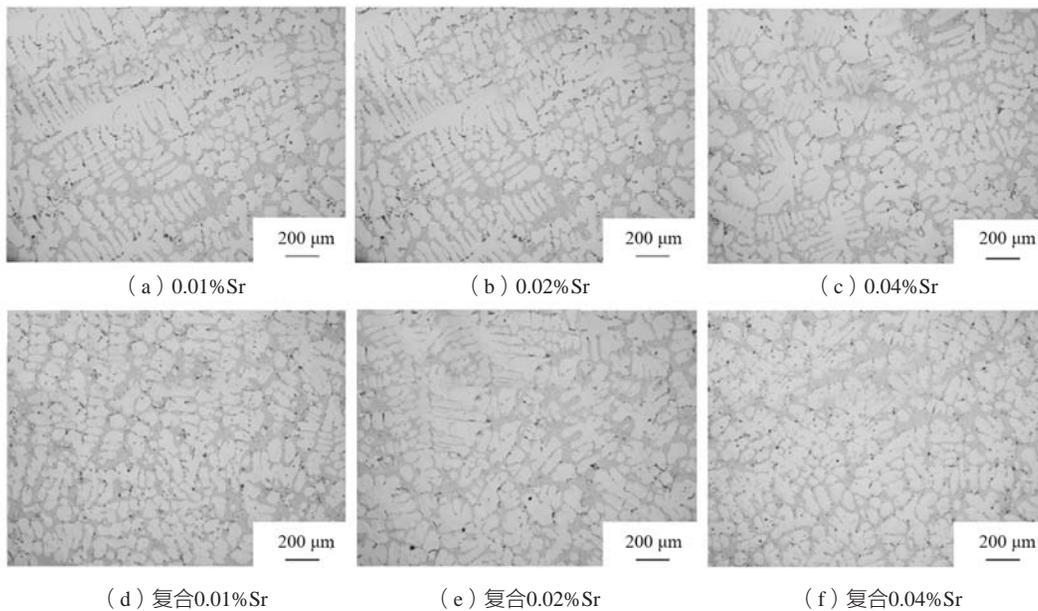


图5 合金熔体经不同处理方式显微组织图

Fig. 5 Microstructure images of the alloy melt with different treatments

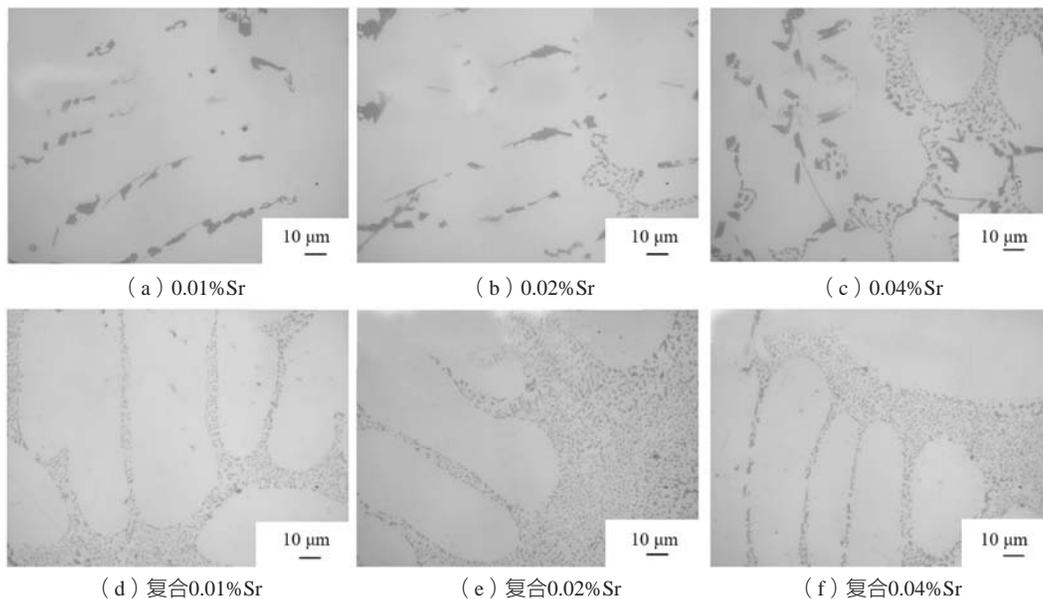


图6 合金熔体不同处理方式显微组织图

Fig. 6 Microstructures of the alloy melt with different treatments

支间距较小, 分支间充斥着溶质含量较高的硅原子, 产生溶质偏析导致这部分的硅晶体在生长时无法被Sr附着, 二次枝晶间硅晶体生长形貌呈现为片状。

图5d、e、f为添加0.01%、0.02%、0.04% Sr变质剂与电脉冲复合处理熔体显微组织图, 从图中可以看出, 自由树枝晶数量明显增多, 二次枝晶长度有所减小, 同时树枝晶分支之间溶质偏析减弱, 溶质硅晶体片状的生长形貌得到改善, 呈现为点状或棒状(图6d、e、f)。

有学者对铝硅合金进行研究后认为, 存在着 Si_n 型原子集团, 铝硅合金熔体中分布着大量的硅原子以及硅原子团簇^[11]。当熔体处于过冷状态时, 一定尺寸的硅团簇的尺寸逐渐稳定具有类固相的结构, 成为共晶相中硅晶析出核心的来源。当电脉冲作用于熔体后, 原子活动能力增加, 熔体中较大尺寸的硅团簇在电脉冲反复激励振荡的作用下重构、裂解为更多的较小尺度的团簇, 而在过冷状态下的熔体中这些晶胚能稳定存在成为凝固核心的来源, 从而使树枝晶分支间的硅晶体向大尺度演化过程受到抑制, 硅晶体形貌得到改善。根据均匀形核理论, 当过冷液体中出现一个晶胚时, 自由能变化

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (5)$$

式中: ΔG_v 为体积自由能, σ 为表面自由能。电脉冲作用后的熔体临界形核功 ΔG^* 减小, 临界形核半径 r^* 减

小。总自由能变化为:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*3} \Delta G_v + 4 \pi r^{*2} \sigma - \Delta G_{EPM} \quad (6)$$

式中: ΔG_{EPM} 为电脉冲引起的能量变化, 根据形核数与形核功的关系:

$$N^* = N_L \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (7)$$

式中: N^* 为形核质点数; N_L 为单位体积液相中的原子数, k_B 为Boltzmann常数; T 为绝对温度, ΔG^* 为临界核的自由能。 ΔG^* 与 N^* 成反比, ΔG^* 减小 N^* 增大。

由以上分析可知, 变质剂Sr与电脉冲复合处理熔体时能保持变质剂改善硅晶体生长形貌和电脉冲使初晶 α 结晶核心增多从而细化组织的特性外, 还能改善树枝晶分枝之间产生的硅溶质偏析, 细化硅晶体形貌。

2.4 复合处理熔体 Al7SiMg 的拉伸断口及抗拉强度变化

图7为拉伸断口组织扫描电镜形貌图, 图8为金属熔体经过不同处理方式的抗拉强度。电脉冲处理的断口形貌呈现韧性断口和脆性断口的特征, 存在一定数量的韧窝, 韧窝尺寸较大(图7a), 硅晶体表现为脆性断裂的特征, 以阶梯解理面和光滑解理面为主, 抗拉强度相较于无处理试样提升9.3%; 0.01% Sr变质剂处理后的Al7SiMg合金的断口形貌中韧窝数量明显增多, 韧窝尺寸减小, 依然存在一定数量尺寸较大河流花样

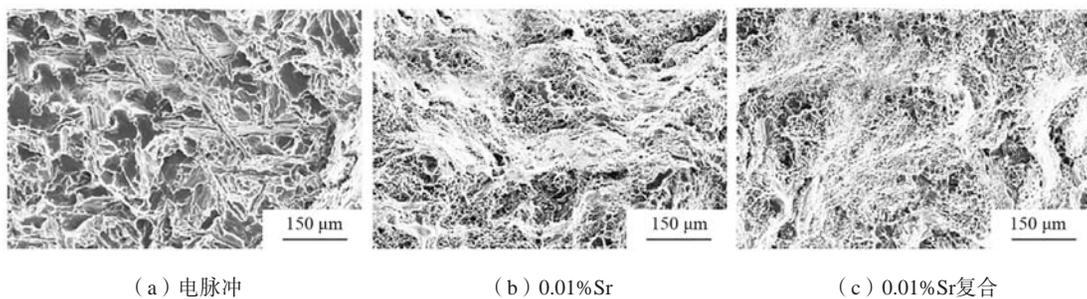


图7 不同处理方式Al7SiMg合金的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of the Al7SiMg alloy with different treatments

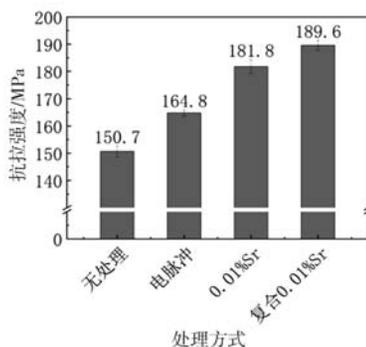


图8 熔体经过不同处理方式的抗拉强度

Fig. 8 Tensile strengths of the melts with different treatments

的解理面和尺寸较小的光滑解理面。0.01% Sr处理后的断口形貌中的韧窝与电脉冲处理的断口组织相比, 其韧窝数量明显增多尺寸减小, 解理面数量明显下降, 变质剂Sr在共晶硅形核生长阶段能直接吸附在硅晶体表面改变其生长方向或生长方式, 从而优化组织, 抗拉强度比无处理试样提升20.6%。当电脉冲与0.01% Sr变质剂复合处理时(图7c), 因为树枝晶分支间硅晶体形貌得到改善, 河流花样的解理面减少。铸件的抗拉强度得到最大提升, 相较于未添加处理的试样提升25.8%; 相较于0.01% Sr变质剂单一处理提升4.2%。

3 结论

(1) 电脉冲处理Al7SiMg合金熔体时, α 晶体形貌尺寸减小, 共晶硅 β 相长针状形貌得到抑制, 晶体不再尖锐; 并且脉冲电压的优先级大于脉冲频率。

(2) 电脉冲与0.01% Sr变质剂复合处理后, 试件

抗拉强度相较于无处理试件与0.01% Sr变质处理试件分别提升25.8%、4.2%。

(3) 变质剂与电脉冲复合处理时, 能保留电脉冲细化晶粒与Sr对硅晶体变质的优点, 同时能改善树枝晶分枝之间产生的硅溶质偏析, 细化硅晶体形貌。

参考文献:

- [1] 米国发, 朱兆军, 王宏伟, 等. Sr变质对Al-Si合金组织的影响 [J]. 铸造技术, 2006 (11): 1217-1222.
- [2] 柳秉毅. 铝硅合金加锶变质的研究与实践 [J]. 南京机械高等专科学校学报, 2000 (2): 47-51.
- [3] 王建中, 齐锦刚, 杜慧玲, 等. 电脉冲孕育处理对纯铝凝固组织的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2008 (5): 646-649.
- [4] ZHAO Z. Effects of electric pulse modification on liquid structure of Al-5%Cu alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013 (9): 2792-2796.
- [5] LI X B, LU F G, CUI H C, et al. Effect of electric current pulse on flow behaviour of Al melt in parallel electrode process [J]. Materials Science and Technology, 2013 (2): 226-233.
- [6] HE L J, WANG J Z, QI J G, et al. Effects of electric pulse on solidification structure of KS282 alloy [J]. Advanced Materials Research, 2007, 26-28: 555-558.
- [7] MISRA A K. Misra technique applied to solidification of cast iron [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1986, 17 (2): 358-359.
- [8] 翟启杰, 范金辉, 华勤, 等. 脉冲电流对奥氏体不锈钢凝固组织的影响 [J]. 钢铁, 2003 (5): 44-46.
- [9] 訾炳涛, 崔建忠, 巴启先, 等. 高密度脉冲电流作用下LY12铝合金的凝固组织 [J]. 特种铸造及有色合金, 2000 (4): 4-6, 3.
- [10] MA J, JIE L, GAO Y, et al. Grain refinement of pure Al with different electric current pulse modes [J]. Materials Letters, 2009, 63 (1): 142-144.
- [11] 何力佳, 王建中, 齐锦刚, 等. 电脉冲作用下Al-22%Si合金凝固组织的变化机制 [J]. 材料热处理学报, 2007 (4): 102-105.

Effects of Modifier and Electric Pulse Compound Treatment on Microstructure and Properties of Al7SiMg Alloy

XIAO Shi-lin, WANG Ao, WANG Xiao-tong, LI Da-yong

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, Heilongjiang, China)

Abstract:

By adjusting the content of chemical field modifier and the peak voltage and pulse frequency of electrical pulse in the physical field, the effects of the combined treatment of modifier and electric pulse on the growth distribution of Al7SiMg eutectic phase were studied. The experimental results showed that when the Al7SiMg alloy melt was treated by electric pulses with appropriate parameters, the size of the crystal morphology of α was reduced, the β -phase needle-like morphology of eutectic silicon was suppressed, the crystal morphology was no longer sharp; and the priority of pulse voltage more than the pulse frequency. When 0.01% Sr was combined with the electric pulses, it can improve the segregation of silicon solutes between the branches of dendrites and refine the morphology of the silicon crystals. The number of dimples of the alloy in the tensile fracture after compound treatment was further increased, and the cleavage surface was reduced and the tensile strength was increased.

Key words:

Al7SiMg; electrical pulse treatment; Sr modification; compound treatment; microstructure