

文章编号: 1671-6833(2015)06-0014-04

# Al-3Ti-0.2C-5Sr 铝合金细化剂制备工艺及凝固过程

赵红亮<sup>1</sup>, 赵开新<sup>2</sup>, 孙启宴<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南机电高等专科学校 汽车工程系, 河南 新乡 453002)

**摘 要:** 研究了浇铸温度、冷却速度和保温时间对 Al-3Ti-0.2C-5Sr 铝合金细化剂显微组织的影响, 并通过 DSC 分析及液淬实验研究了其凝固过程. 结果表明: Al-3Ti-0.2C-5Sr 铝合金细化剂主要由 TiAl<sub>3</sub> 相、Al-Ti-Sr 相、TiC 颗粒及少量 Al<sub>4</sub>Sr 相组成; 随着浇铸温度的降低, 合金中 TiAl<sub>3</sub> 相由长条状逐渐转变为块状, Al-Ti-Sr 相由包覆状转变为包覆状和块状共同存在; 随着冷却速度的降低, TiAl<sub>3</sub> 相尺寸减小, 包覆状 Al-Ti-Sr 相增厚; 随着保温时间的延长, TiAl<sub>3</sub> 相逐渐消失, 包覆状 Al-Ti-Sr 相转变为大块状; Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的液固区间为 800~640 ℃, 各相析出顺序为: TiAl<sub>3</sub> 相、Al-Ti-Sr 相、Al<sub>4</sub>Sr 相、α-Al 相.

**关键词:** 细化剂; 制备; 凝固相变; Al-Ti-Sr 相

**中图分类号:** TG292 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-6833.2015.06.004

## 0 引言

铝硅系合金以其优异的铸造性能被广泛应用于航空航天、汽车制造等领域<sup>[1-2]</sup>, 但未经细化和变质的铝硅合金组织中 α-Al 晶粒粗大, 共晶硅呈针片状, 对其性能影响严重<sup>[3-4]</sup>. 目前, 提高铝硅合金性能最直接有效的方式是向熔体中添加晶粒细化剂和共晶硅变质剂<sup>[5]</sup>. 郑州大学自主开发的 Al-Ti-C-Sr 细化剂具有细化和变质双重效果, 可有效提高铝硅合金的性能<sup>[6-8]</sup>. 高雅等<sup>[9]</sup>通过正交实验优化出了 Al-Ti-C-Sr 细化剂的最优成分为 Al-3Ti-0.2C-5Sr, 但其制备出的细化剂中各相形貌不能有效控制.

笔者研究 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂制备过程中浇铸温度、冷却速度和保温时间对显微组织的影响, 并对其凝固过程进行分析, 为有效控制细化剂中各相的形貌、尺寸提供理论依据.

## 1 实验材料与方法

制备 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的实验原料为: 工业纯铝、工业氟钛酸钾、石墨粉、工业纯锶. 工业纯铝的各元素百分含量如表 1 所示(质量分数, 下同), 工业氟钛酸钾的纯度大于 99%, 石墨粉的

平均粒度约为 74 μm, 工业纯锶的纯度大于 99.9%.

表 1 工业纯铝的化学成分的质量分数  
Tab. 1 Composition of commercial-purity aluminum of mass fraction %

Al	Fe	Si	Fe + Si	Cu	其他
≥99.60	≤0.25	≤0.20	≤0.36	≤0.01	≤0.03

将工业纯铝放入坩埚电阻炉中, 720 ℃保温至纯铝完全熔化, 升温至 950 ℃, 加入预热好的氟钛酸钾和石墨粉并保温 60 min, 期间每隔 15 min 搅拌一次, 降温到 850 ℃加入纯锶, 保温一段时间后浇铸. 浇铸温度分别为 850, 800, 750 ℃. 冷却方式分为 3 种: 第 1 种将熔体液淬到冰盐水中, 冷却速度约为 500 ℃/s; 第 2 种将熔体浇铸到直径 8 mm 的铸铁模具中, 冷却速度约为 100 ℃/s; 第 3 种将熔体浇铸到直径 60 mm 的铸铁模具中, 冷却速度约为 20 ℃/s. 以纯锶加入后为起始时间, 分别保温 15, 30, 45 min, 将制备出的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 进行 DSC 分析及液淬实验. DSC 实验参数如下: 温度为 950~600 ℃; 降温速度为 20 ℃/min; 液淬温度分别为 780, 750, 720 ℃. 试样经人工研磨、抛光后用 0.5% HF 腐蚀 10 s, 在 OLYMPUS 金

收稿日期: 2015-06-28; 修订日期: 2015-08-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174177)

作者简介: 赵红亮(1972—), 男, 河南项城人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事新型铝、镁合金的研究, E-mail: zhlwkr@zzu.edu.cn.

相显微镜上观察合金组织。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备工艺对 Al-3Ti-0.2C-5Sr 显微组织的影响

本课题组前期研究表明<sup>[9]</sup>: Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织中包含  $\text{TiAl}_3$  相、Al-Ti-Sr 相、TiC 颗粒及少量  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相,  $\text{TiAl}_3$  相全部被包覆在 Al-Ti-Sr 相内部, Al-Ti-Sr 相呈包覆状或块状。图 1 为不同浇铸温度下 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织。由图 1 可知,当浇铸温度为 850 °C 时(图 1(a)所示),  $\text{TiAl}_3$  呈细的长条状,尺寸约为  $20\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ , Al-Ti-Sr 相全部包覆在  $\text{TiAl}_3$  相周围,无块状 Al-Ti-Sr 相;当浇铸温度为 800 °C 时(图 1(b)所示),  $\text{TiAl}_3$  相为较大的板条状,尺寸约为  $30\text{ }\mu\text{m} \times 70\text{ }\mu\text{m}$ ,绝大多数 Al-Ti-Sr 相包覆在  $\text{TiAl}_3$  相外围,存在少部分块状 Al-Ti-Sr 相;当浇铸温度降低到 750 °C 时(图 1(c)所示),  $\text{TiAl}_3$  相全部转变为大块状,尺寸约为  $45\text{ }\mu\text{m} \times 45\text{ }\mu\text{m}$ , Al-Ti-Sr 相以包覆状和块状共同存在,且块状 Al-Ti-Sr 相小于包覆状 Al-Ti-Sr 相。由此可见,随浇铸温度降低,  $\text{TiAl}_3$  相先

由大的长条状转变为较短的板条状,最后转变为块状, Al-Ti-Sr 相由全部为包覆状转变为包覆状和块状共同存在。

#### 2.1.1 冷却速度的影响

图 2 为不同冷却方式下的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 显微组织形貌。由图 2 可知,当冷却速度约为 500 °C/s 时(图 2(a)所示), Al-3Ti-0.2C-5Sr 显微组织中  $\text{TiAl}_3$  相呈长条状或针片状,长度约为  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,且  $\text{TiAl}_3$  相周围基本没有包覆状 Al-Ti-Sr 相存在,仅存在少量块状 Al-Ti-Sr 相;当冷却速度降低到 100 °C/s(图 2(b)所示),  $\text{TiAl}_3$  相呈板条状且周围出现少量包覆状 Al-Ti-Sr 相;当冷却速度进一步降低到 20 °C/s 时(图 2(c)所示),包覆状 Al-Ti-Sr 相不断增厚。可见,当冷却速度降低时, Al-Ti-Sr 相由块状转变为块状和包覆状共同存在,且包覆层不断增厚。这是由于,冷却速度越大时,熔体的过冷度越大, Al-Ti-Sr 相直接从熔体中析出呈块状;冷却速度降低后,过冷度减小,块状 Al-Ti-Sr 相也随之减少,且  $\text{TiAl}_3$  相有充分时间与熔体反应生成包覆状 Al-Ti-Sr 相,因此包覆状 Al-Ti-Sr 相不断增厚。

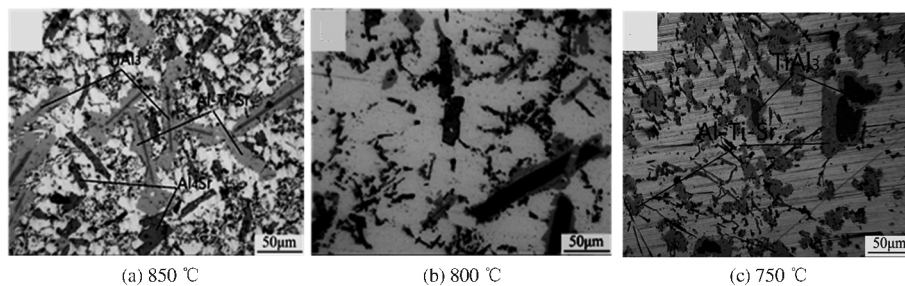


图 1 不同浇铸温度下 Al-3Ti-0.2C-5Sr 显微组织

Fig. 1 Microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr refiner in different casting temperatures

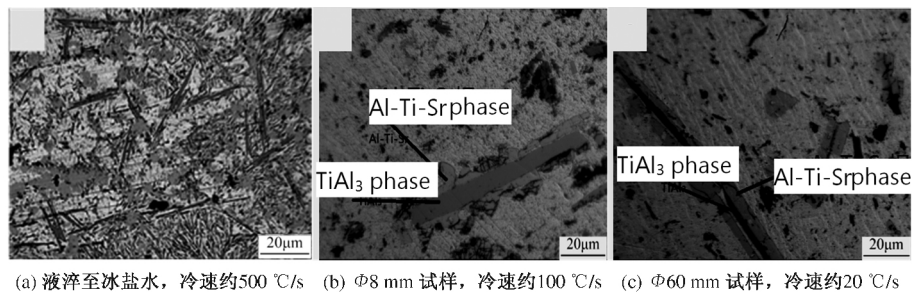


图 2 不同冷却方式下的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 显微组织

Fig. 2 Microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr refiner in different cooling rate

#### 2.1.2 熔体保温时间的影响

图 3 为不同保温时间下 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织。由图 3 可知,当保温时间为 15 min 时(图 3(a)), Al-Ti-Sr 相绝大多数包覆在  $\text{TiAl}_3$  相

周围,尺寸约为  $20\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ ,块状 Al-Ti-Sr 相较少;当保温时间延长到 15 min 时(图 3(b)),包覆状 Al-Ti-Sr 相增厚,部分  $\text{TiAl}_3$  相消失;当保温时间进一步增加到 45 min 后(图 3(c)),  $\text{TiAl}_3$  相

完全消失, Al-Ti-Sr 相均呈大的块状, 尺寸约为  $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ , 这是由于保温时间的延长增加了各相反应时间和长大时间. 前期研究表明, 包覆状 Al-Ti-Sr 相是由  $\text{TiAl}_3$  相发生包晶反应形成的<sup>[9]</sup>,

因此, 保温时间越长, 包晶反应进行越完全, 导致  $\text{TiAl}_3$  相逐渐消失, 小块状 Al-Ti-Sr 相长成大块状.

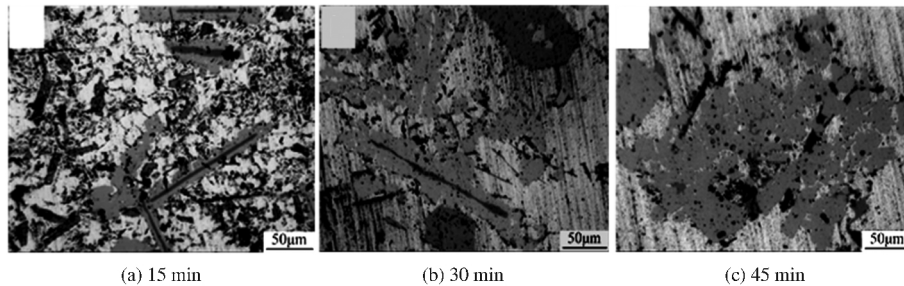


图3 不同保温时间下的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织

Fig. 3 Microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr under different holding time

## 2.2 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的凝固过程

图4为铸态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的差示扫描量热(DSC)分析曲线. 图5为不同温度点的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的液淬组织. 由图4可知, 在  $900 \sim 600\ ^\circ\text{C}$  凝固范围内, Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的 DSC 曲线出现3个明显的放热峰: A、B、C, 而  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $C_1$  分别对应着各相析出的开始温度, D点为凝固结束温度. 结合 Al-Ti、Al-Sr 二元相图及相关文献[10-12]分析可知, A点对应着  $\text{TiAl}_3$  相吸热峰, 开始析出温度约为  $800\ ^\circ\text{C}$ ; B点对应着  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相吸热峰, 开始析出温度约为  $740\ ^\circ\text{C}$ ; C点对应着  $\alpha\text{-Al}$  吸热峰; D点为凝固结束温度, 约为  $640\ ^\circ\text{C}$ .

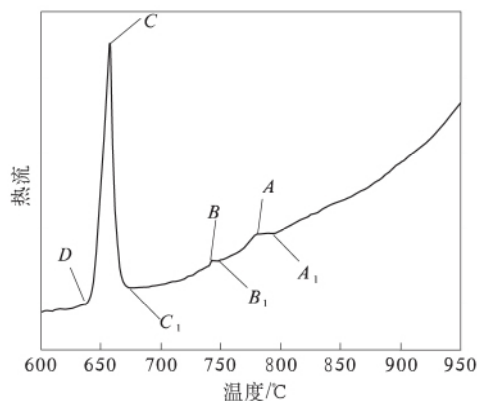


图4 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化变质剂的 DSC 凝固曲线

Fig. 4 DSC curve of the solidification for Al-3Ti-0.2C-5Sr

由图5可知,  $780\ ^\circ\text{C}$  下的液淬组织中存在细长条状  $\text{TiAl}_3$  相和块状 Al-Ti-Sr 相, 且部分块状 Al-Ti-Sr 相内部存在小部分  $\text{TiAl}_3$  相(如图5(d)), 说明小块状 Al-Ti-Sr 相也是由  $\text{TiAl}_3$  相与

Sr 元素发生包晶反应形成.  $750\ ^\circ\text{C}$  和  $720\ ^\circ\text{C}$  的液淬组织均存在块状和包覆状 Al-Ti-Sr 相, 且尺寸相差不大, 在  $720\ ^\circ\text{C}$  液淬组织中出现针状  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相. 因此, Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化变质剂的液固区间为  $800 \sim 640\ ^\circ\text{C}$ , 各相析出顺序为:  $\text{TiAl}_3$  相、Al-Ti-Sr 相、 $\text{Al}_4\text{Sr}$  相、 $\alpha\text{-Al}$  相.

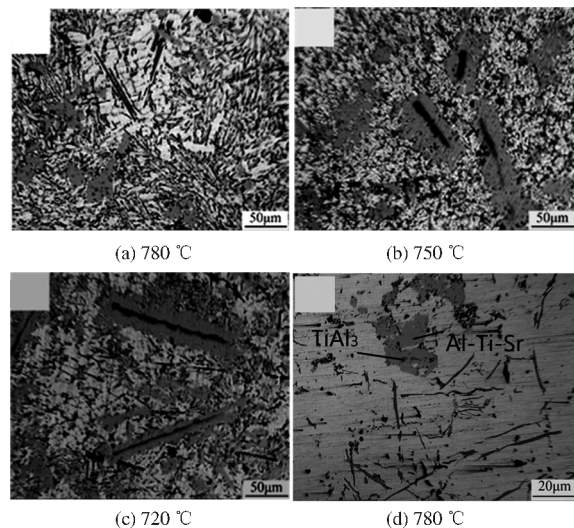


图5 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化变质剂的液淬组织

Fig. 5 Liquid quenching microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr

分析 DSC 曲线及液淬组织可知, 当熔体温度约为  $800\ ^\circ\text{C}$  时,  $\text{TiAl}_3$  相直接从熔体中析出,  $\text{TiAl}_3$  相在析出过程中迅速与液相发生包晶反应, 形成小块状 Al-Ti-Sr 相. 但是, 由于熔体中 Sr 元素分布不均匀, 部分  $\text{TiAl}_3$  相周围 Sr 元素浓度较低, 包晶反应不能完全进行, 形成包覆状 Al-Ti-Sr; 并且, 随着凝固过程的进行, 原子不断扩散, 使得包覆状 Al-Ti-Sr 相不断长大, 随着液淬温度的进一步降低, 熔体中开始析出  $\text{Al}_4\text{Sr}$  相.

### 3 结论

(1) 随着浇铸温度的降低, Al-3Ti-0.2C-5Sr 合金中  $\text{TiAl}_3$  相先由大的长条状转变为较短的板条状, 最后转变为块状, Al-Ti-Sr 相由全部为包覆状转变为包覆状和块状共同存在。

(2) 随着冷却速度的降低,  $\text{TiAl}_3$  相尺寸减小, 包覆状 Al-Ti-Sr 相增厚。

(3) 随着保温时间的延长,  $\text{TiAl}_3$  相逐渐消失, 小块状和包覆状 Al-Ti-Sr 相转变为大块状 Al-Ti-Sr 相。

(4) Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化变质剂的液固区间为 800 ~ 640 °C, 各相析出顺序为:  $\text{TiAl}_3$  相、Al-Ti-Sr 相、 $\text{Al}_4\text{Sr}$  相和  $\alpha\text{-Al}$  相。块状 Al-Ti-Sr 相和包覆状 Al-Ti-Sr 相均由  $\text{TiAl}_3$  相通过包晶反应形成。

### 参考文献:

- [1] 王一诚, 任树勇, 高飞, 等. 金属型真空重力精密铸造技术的研究及在铝硅系合金铸造上的应用[J]. 金属加工(热加工), 2008(17): 63-64.
- [2] EJIOFOR J U, REDDY R G. Development in the processing and properties of particulate Al-Si composites[J]. JOM, 1997, 49(11): 31-37.
- [3] 舒华记, 司乃潮, 孙少纯, 等.  $\text{AlTi}_5\text{B}_1$  对亚共晶铝硅合金的组织 and 性能的影响[J]. 铸造, 2011, 60(11): 1122-1125.
- [4] WU Yaping, WANG Shujun, LI Hui. A new technique to modify hypereutectic Al ~ 24% Si alloys by a Si-P master alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1): 139-144.
- [5] WU Shusheng, TU Xiaolin, FUKUDA Y. Modification mechanism of hypereutectic Al-Si alloy with P-Na addition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 6(13): 1285-1289.
- [6] 白慧龙. Al-Ti-C-Sr 中间合金的制备及其细化性能研究[D]. 郑州: 郑州大学材料科学与工程学院, 2008.
- [7] 王军. Al-Ti-C-Sr 的合成机制及其细化行为研究[D]. 郑州: 郑州大学材料科学与工程学院, 2009.
- [8] 白慧龙, 王军, 赵红亮, 等. Al-Ti-C-Sr 对 A356 合金的组织 and 性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(3): 15-17.
- [9] 赵红亮, 高雅, 孙启宴, 等. Al-Ti-C-Sr 细化剂制备的正交优化及挤压研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014, 35(3): 27-30.
- [10] YAN Youwei, FU Zhengyi. Grain refining performance of SHS  $\text{Al}_3\text{TiC}$  master alloys for commercially pure aluminum[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 17(3): 5-8.
- [11] 米国发, 文涛, 龚海军, 等. Al-Si 合金 Sr 变质研究现状[J]. 航天制造技术, 2006(4): 49-52.
- [12] KUMAR G S, MURTY B S, CHAKROABTRY M. Development of Al-Ti-C grain refiners and study of their grain refining efficiency on Al and Al-7Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 396(1/2): 143-150.

## Preparation and Solidification Process of Al-3Ti-0.2C-5Sr Grain Refiner

ZHAO Hongliang<sup>1</sup>, ZHAO Kaixin<sup>2</sup>, SUN Qian<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Department of Automotive Engineering & Technology, Henan Mechanical and Electrical Engineering College, Xinxing 453002, China)

**Abstract:** The influence of casting temperature, holding time and cooling rate on Al-3Ti-0.2C-5Sr alloy microstructure, and the solidification processes were studied by DSC analysis and liquid quenching experiments. The results show that, Al-3Ti-0.2C-5Sr grain refiner is composed of  $\text{TiAl}_3$  phase, Al-Ti-Sr phase, TiC phase and small amounts of  $\text{Al}_4\text{Sr}$  phase. With the increase of casting temperature, strip  $\text{TiAl}_3$  phases in the alloy gradually transforms into massive, and the coated Al-Ti-Sr phases can change into block Al-Ti-Sr phases. With the decreasing cooling rate, size of  $\text{TiAl}_3$  decreases the coated Al-Ti-Sr phases thickens. With the increase of the holding time,  $\text{TiAl}_3$  phase gradually disappears, and the coated Al-Ti-Sr phases become big block phases. Liquid-solid temperature range of Al-3Ti-0.2C-5Sr grain refiner is 800 ~ 640 °C, precipitation sequence of phases is  $\text{TiAl}_3$  phases, Al-Ti-Sr phases,  $\text{Al}_4\text{Sr}$  phases and  $\alpha\text{-Al}$ .

**Key words:** grain refiner; preparation; solidification process; Al-Ti-Sr phase