Al-5Ti-1B 细化剂对 7A04 铝合金凝固组织的影响

徐 $extbf{B}^1$,赵君文^{1,2},罗庆来¹,戴光泽¹,吴树森²

(1. 西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室,四川 成都 610031)(2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了 Al-5Ti-1B 细化剂的不同添加量对 7A04 铝合金半固态浆料组织及二次凝固组织的影响。结果表明:添 加 0.1%的 Al-5Ti-1B 细化剂可以明显细化和圆整化 7A04 铝合金半固态浆料的初生 *a*-Al 颗粒,在 630 ℃下,其平均颗粒 直径和圆整度分别为 71 µm 和 0.49;随着 Al-5Ti-1B 细化剂含量高于 0.1%,细化效果增加不明显;随温度升高,颗粒尺 寸减小但圆整度也变差;添加 Al-5Ti-1B 细化剂可以使 7A04 铝合金半固态凝固组织中的 *a*₂ 颗粒细化并圆整,但对 *a*₃ 颗粒的直径与圆整度无明显影响。

关键词: 7A04 铝合金;半固态;Al-5	Ti-1B; 颗粒细化	
中图法分类号: TG146.2 ⁺ 1; TG292	文献标识码: A	文章编号: 1002-185X(2016)06-1559-06

Al-Zn-Mg-Cu (7 系列)系变形铝合金由于具有高 强度、低密度、耐腐蚀、可热处理等优点,广泛应用 于航空领域^[1,2],但铸造时由于其流动性很差,固相率 对温度敏感性较高,且7系变形铝合金具有较宽的结 晶温度区间,导致热裂倾向高,不能广泛应用于工业 生产。半固态成形技术自问世以来,便得到了学者们 大量的研究,成为当今最活跃的研究领域之一。半固 态流变成形被认为是一种可以实现产品近净成形的独 特方法,与传统铸造相比,不仅减少了气孔、缩孔等 铸造缺陷^[3,4],还具有高效率、充型平稳、模具寿命长 等优点^[5,6],近年来学者们在国内外开始研究变形铝合 金成形,并取得了大量的进展^[7-9]。

制备出组织细小、形状圆整、分布均匀的半固态 浆料是流变成形中最重要的一个工序。细化颗粒和提 高圆整度的主要方法有电磁搅拌^[10]、超声振动^[11]、 细化剂添加^[12]。最近几十年,学者研究了铝锑中间 合金、铝锶中间合金、稀有金属和 Al-Ti-B^[13]等对铝 合金的细化作用,而 Al-Ti-B 中间合金以其较好的细 化效果及低廉的价格广泛应用于铝及铝合金。科研人 员研究了 Al-Ti-B 对铝合金组织性能的影响及细化铝 合金 晶 粒 的 机 理^[14,15],但关于 Al-Ti-B 对 Al-Zn-Mg-Cu 半固态浆料组织及其后续凝固的影响 研究较少。基于此,本实验主要探究中间合金 Al-5Ti-1B 的不同添加量对 7A04 铝合金半固态浆料 组织及二次凝固组织的影响。

1 实 验

本实验采用的电阻炉主要结构如图 1 所示,不锈 钢坩埚内径为 180 mm、高度约 300 mm,用 K 型热电 偶测量图 1 中坩埚的边缘(1.0*R*),1/2 半径(0.5*R*),坩 埚中心(0*R*)的金属液温度,本实验以坩埚 0.5*R* 处测定 的金属液温度为试验温度。本实验所采用的原料是 7A04 铝合金,用德国 OBLF 公司的 QSN-750 型电火花 直读光谱仪测得的成分如表 1 所示。实验所用细化剂为 Al-5Ti-1B,化学成分(质量分数)为:5.04% Ti,1.02% B,0.10% Fe,0.12% Si,余量为 Al。



图 1 加热电阻炉示意图 Fig.1 Sketch of heatable stirring furnace

收稿日期: 2015-08-13

基金项目: 材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题研究基金 (P2015-10); 中央高校基本科研业务费专项资金 (2682013CX003) 作者简介: 徐 超, 男, 1992 年生, 硕士生, 西南交通大学材料学院, 四川 成都 610031, 电话: 028-87600724, E-mail: swjtuzjw@swjtu.cn

表 1 7A04 铝合金成分表 Table 1 Chemical composition of 7A04 aluminum alloy (ω/%)

Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Si	Al
6.35	1.89	1.76	0.16	0.19	0.42	0.20	Bal.

将 7A04 铝合金置于电阻炉中于 720 ℃熔化,向熔体中通入 Ar 气精炼 10 min,扒渣。然后分别添加质量分数为 0.05%,0.1%,0.2%,0.3%的 Al-5Ti-1B 细化剂于熔体中(后文简称 7A04TiB 铝合金),搅拌并保温 30 min,静置待熔体的温度冷却至 639 ℃,在随后的静置过程中,分别在 639,635,632,630 ℃用取样勺在坩埚的 0.5*R* 处取样倒入特制的不锈钢铸型内(规格为 **Φ**30 mm×30 mm),立即将铸型放入水中冷却,研究半固态浆料的组织形貌。

沿试样轴线方向在中部截取 10 mm 厚的圆片作为 金相试样。经过磨制和抛光后,用混合酸(体积分数 分别为:1% HF,1.5% HCl,2.5% HNO₃,95% H₂O) 进行腐蚀。然后采用 VHX-1000 型激光共聚焦显微镜 对各试样进行金相观察和拍摄。使用 IMAGE PRO PLUS 金相分析软件测定各实验条件下初生 α-Al 颗粒 的平均颗粒直径 D 和圆整度 F,其公式见式(1)和式 (2)(为了保证统计的准确性,每个试样统计4 张图 片,至少统计 1000 个颗粒),其中 F 的值在 0~1,数 值越大表示颗粒形状越接近圆形。

1))
	1)

$F=4\pi A/P^2$	(2)

其中: *A* 为颗粒平均面积, μm²; *P* 为颗粒平均周长, μm。

2 结果与讨论

2.1 不同位置 7A04 铝合金半固态浆料组织

图 2 为 630 ℃下,7A04 铝合金半固态浆料在试样 不同位置的微观组织。从图 2 中可以看出,试样边缘 (图 2a)和中间位置(图 2b)的组织和形貌相差不大, 大多为初生的 *α*-Al 颗粒和由剩余液相急冷形成的非常 细小的颗粒。而试样中心位置(图 2c),除了初生的 *α*-Al 颗粒和非常细小的颗粒外,还有一种尺寸介于两者之间 的颗粒。这是因为浆料在特制的不锈钢铸型不同位置的 冷却速度不一样,因为铸型边缘与水直接接触,铸型边 缘的浆料具有很大的冷却速度,而在铸型中心位置,浆 料的冷却速度相比边缘较小,导致部分刚形核的颗粒略 微长大,使该颗粒的尺寸介于初生的 *α*-Al 颗粒和由剩 余液相形成的细小颗粒之间。对于添加 Al-5Ti-1B 细化 剂的试样也有相同的现象。由此可知,试样在径向上微 观组织是有差异的。因此,可采用铸型边部组织研究浆 料组织,而心部组织可用来研究浆料的二次凝固行为。

2.2 Al-5Ti-1B 对 7A04 铝合金半固态浆料组织的影响

图 3 为 Al-5Ti-1B 细化剂添加量不同的 7A04 铝合 金半固态浆料在不同取样温度下的微观组织。从图 3a~3d 可以明显看出未添加细化剂的 7A04 铝合金半固 态浆料的初生 α-Al 颗粒呈粗大的枝晶或蔷薇状颗粒。添 加 0.05% Al-5Ti-1B 细化剂后(图 3e~3h),其初生 α-Al 颗粒基本呈颗粒状,相对于未添加细化剂的 7A04 铝合 金半固态浆料,颗粒尺寸得到了明显细化,α-Al 颗粒的 形状也较为圆整。当 Al-5Ti-1B 细化剂的添加量超过 0.1%,在相同温度下,可以发现初生 α-Al 颗粒的尺寸和 形状无明显变化。7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态浆料 随温度升高初生 α-Al 颗粒尺寸逐渐减小。

图 4 为细化剂添加量不同的 7A04 铝合金半固态浆 料组织的定量金相分析结果。由图 4a 可知,添加 Al-5Ti-1B 细化剂的 7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的 尺寸明显小于未添加细化剂的半固态组织。在 639 ℃ 下,未加细化剂和添加 0.05%细化剂的 7A04 铝合金半 固态浆料的初生α-Al 颗粒平均直径分别为 58 和 51 μm。





Fig.2 Microstructure of 7A04 aluminum alloy semisolid slurry at 630 °C: (a) edge, (b) middle, and (c) center



图 3 7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态浆料的微观组织

Fig.3 Microstructures of 7A04 and 7A04TiB aluminum alloy semisolid slurry: (a)~(d), (e)~(h), (i)~(l), (m)~(p) and (q)~(t) for 0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% Al-5Ti-1B, respectively; (a, e, i, m, q) 630 °C, (b, f, j, n, r) 632 °C, (c, g, k, o, s) 635 °C, and (d, h, l, p, t) 639 °C





Fig.4 Statistical results of microstructure of 7A04 aluminum alloy slurry prepared with different grain refiner addition: (a) average particle diameter and (b) average shape factor

第6期

随着温度降低,半固态浆料组织有一定程度的长大。当 温度降至 630 ℃,未加细化剂和添加 0.05%细化剂的半 固态浆料的初生 α-Al 颗粒平均直径分别增至 117 和 83 µm。630 ℃下, 细化剂添加量由 0.05% 增至 0.1%, 7A04TiB 的初生 α-Al 颗粒平均直径为 71 μm, 颗粒平均 直径有明显的减小。在相同温度下随着细化剂添加量由 0.1% 增至 0.3%, 7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的尺 寸没有明显变化。在 630 ℃下, 添加 0.2%和 0.3%的 细化剂的 7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的初生 α-Al 颗粒平均直径分别为 68 和 61 µm, 与添加 0.1% 细化剂 的浆料组织相比,初生 α -Al颗粒平均直径减小的幅度很 少。由图 4b 可知,在 630 ℃下,未添加细化剂的 7A04 铝合金半固态浆料的初生 α-Al 颗粒圆整度为 0.32, 而 添加 0.05% 细化剂的 7A04 TiB 铝合金半固态浆料组织 的初生 α-Al 颗粒圆整度则增至 0.45, 细化剂添加量为 0.1%的7A04TiB铝合金半固态浆料的初生α-Al颗粒圆 整度为 0.49, 与细化剂添加量 0.05%相比, 圆整度有 小幅增加。在 630℃,当细化剂的添加量增至 0.2%和 0.3%, 7A04TiB 铝合金半固态浆料的初生 α-Al 颗粒圆 整度分别为 0.48 和 0.48, 圆整度没有明显变化。可见 添加 Al-5Ti-1B 细化剂可以使 7A04 铝合金半固态浆料 组织细小和圆整,添加量超过0.1%后,随着细化剂的 添加量增加,细化和圆整的效果基本不变。

AI-5Ti-1B 细化剂的添加对 7A04 铝合金二次凝 固组织的影响

图 5 为不同细化剂添加量的 7A04 铝合金半固态 浆料在 630 ℃下的二次凝固组织。从图 5a~5e 可以看 出,7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态组织中的 *a*-Al 从 尺寸上可分为两类,较大的 *a*-Al 是原始浆料中已形成 的初生 *a*-Al (标记为 *a*₁),细小的 *a*-Al (标记为 *a*₂) 是浆料在特制不锈钢坩埚中形成的。图 5a 中的 *a*₂与 图 5b~5e 中的相比,颗粒较为粗大,呈明显的树状晶, 7A04TiB 铝合金半固态组织的 *a*₂较为圆整细小。由图 5 可以看出,除了 *a*₁和 *a*₂颗粒外,还有大量细小的颗 粒,这些颗粒是剩余液相在坩埚中以极快的冷却速度 凝固形成的 (标记为 *a*₃),称为二次凝固^[16]。图 5f~5j 是 7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态浆料的二次凝固组 织在 1000 倍下的形貌,从图 5f~5j 可见 7A04 和 7A04TiB 的 *a*₃并没有明显的差异,多为细小的圆形和 扁平状的小颗粒。

图 6 为不同温度下不同细化剂添加量的 7A04 铝 合金半固态浆料的 a₂和 a₃统计结果。由图 6a 可以看 出,7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的 a₂的平均颗粒 尺寸要略低于 7A04 铝合金半固态浆料的,添加细化 剂的 7A04 铝合金半固态浆料组织的 a₂的圆整度要明



- 图 5 630 ℃下不同细化剂添加量 7A04 铝合金半固态浆料的二 次凝固组织
- Fig.5 Secondary solidification microstructure of 7A04 and 7A04TiB aluminum alloy slurry at 630 °C: (a, f) 0% Al-5Ti-1B; (b, g) 0.05% Al-5Ti-1B; (c, h) 0.1% Al-5Ti-1B; (d, i) 0.2% Al-5Ti-1B; (e, j) 0.3% Al-5Ti-1B

显好于未添加细化剂的,细化剂添加量超过 0.1%,随着细化剂添加量增加, a2 的平均颗粒尺寸略微减小,圆整度略微提高;从图 6b 可以看出,7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的 a3 平均颗粒尺寸无明显区别,7A04 和 7A04TiB 铝合金半固态浆料组织的 a3 的圆整度无明显区别,在一个范围内波动。细化剂添加量相同,随着温度升高,7A04 和 7A04TiB 铝合金半



图 6 不同温度下不同细化剂添加量的 7A04 铝合金半固态浆 料的 α₂ 和 α₃ 平均颗粒直径和圆整度

Fig.6 Average particle diameter and average shape factor of a_2 (a) and a_3 (b) of 7A04 and 7A04TiB aluminum alloy slurry

固态浆料组织的 α₂平均颗粒尺寸略微减小,圆整度有 所提高,温度对 α₃无明显影响。

2.4 分析与讨论

根据文献[17]可知,铝合金中有效的异质形核核 心是 TiAl₃,加入 Al-5Ti-1B 细化剂后,TiAl₃粒子在熔 体中逐渐溶解,释放出 Ti 原子,而 TiB2粒子由于熔 点非常高(熔点为 2980 ℃)保留在铝熔体中。7A04 铝合金随温度冷却开始结晶凝固,当铝熔体中局部 Ti 的含量高于0.15%, Ti 会向TiB₂粒子表面聚集偏析^[18], 形成 TiAl₃, 然后在 665 ℃发生包晶反应: L+TiAl₃→ α -Al。加入 Al-5Ti-1B 后, TiB₂粒子非常多, 使 7A04 铝合金在凝固结晶时有大量的 TiAl, 异质形核核心, 促使 α -Al 颗粒得到细化。TiB₂粒子为密排六方结构, 而 Al 为面心立方结构, 且二者的晶格失配度较大, 基 本没有共格对应关系, 戚文军等[14]向铝熔体中单独添 加TiB2并没有起到细化颗粒的效果,所以TiB2不是有 效的异质形核核心。 TiB_2 粒子具有较大的密度(TiB_2 的密度为 4.52 g/cm³),在熔体中易聚集沉淀。随着细 化剂的添加量逐渐增多,TiB2粒子的数量也在增多,

一部分 TiB₂粒子在重力作用下沉淀,形成 TiAl₃所需的 TiB₂粒子表面减少,导致 TiAl₃的数量减少,降低

细化剂的细化效果。

加入 Al-5Ti-1B 细化剂后,大量的异质形核核心 TiAl₃ 分布在半固态浆料中,在相同的体积中,初生 *a*-Al 颗粒的形核核心越多,初生 *a*-Al 颗粒长大相互限 制,形成的颗粒的尺寸就越小;颗粒周围分布大量的 TiAl₃,阻碍了初生 *a*-Al 颗粒的生长,在一定程度上减 小了颗粒的尺寸,同时也对初生 *a*-Al 颗粒的形貌有影 响,使之趋于圆整。成分过冷是生成枝晶的必要条件^[19], 在加入 Al-5Ti-1B 细化剂后,异质形核核心 TiAl₃的存 在对成分过冷下的初生 *a*-Al 颗粒前沿生长有明显的 抑制作用,形核核心 TiAl₃越多,对 *a*-Al 颗粒生长的 抑制作用越明显,可以强烈的抑制初生 *a*-Al 颗粒的枝 晶化,使形成的初生 *a*-Al 颗粒圆整。

在7A04TiB铝合金半固态浆料中存在着大量的弥 散分布的 TiAl₃ 形核核心,由于核心数量较多,α,的 数量也较多,同时颗粒长大的过程中相互制约,且该 过程时间较短, 使得 α₂较为细小, 圆整。而对于 7A04 铝合金半固态浆料其内部形核核心较少,所以其 a_2 颗 粒数量也较少,在浆料冷却中产生的颗粒趋于长为枝 晶,故 a₂颗粒最终的圆整度较差。在本实验中,固相 率不超过 30%,剩余都是液相,且 7A04 铝合金中合 金元素种类及含量较多,所以二次凝固决定了金属间 化合物和非平衡共晶体的形成。二次凝固主要发生于 浆料冷却过程中,由于坩埚在水中冷却,因此二次凝 固的冷却速度极高,可达到 10³ ℃/s^[20],在这样的条 件下,剩余液相会爆发式形核,且近 100%的形核都 会存活^[21],而颗粒的长大程度很小,二次凝固生成的 α₃颗粒非常细小。7A04TiB 铝合金半固态浆料的剩余 液相中含有大量的 TiAl, 形核核心, 加上急冷时爆发 形核的核心,颗粒长大相互制约故形成了细小等轴状 的二次凝固组织。根据前文分析,Al-5Ti-1B 细化剂添 加量增加,7A04TiB 铝合金半固态浆料中的形核核心 并没有明显增长,因此,不同细化剂添加量下的 7A04TiB 铝合金半固态浆料的 TiAl, 形核核心数量相 近,相应的半固态浆料中的 a2 和 a3 颗粒尺寸相近。

3 结 论

1) 在 630 ℃下,添加 0.1%的 Al-5Ti-1B 细化剂制 备的 7A04TiB 铝合金半固态浆料的初生 α-Al颗粒的平 均直径和圆整度分别为 71 μm 和 0.49。添加量超过 0.1% 后,随 Al-5Ti-1B 细化剂添加量的增加,细化效果增加 不明显。

2)添加 Al-5Ti-1B 细化剂可以减小并提高
7A04TiB 铝合金半固态凝固组织的α₂颗粒尺寸和圆整度,630℃下,细化剂添加量0.1%的7A04TiB 铝合金

的 α₂颗粒平均直径和圆整度分别为 29 μm 和 0.45。细 化剂的添加对 α₃的颗粒尺寸和圆整度无太大影响,其 平均直径和圆整度分别为 11 μm 和 0.40。

参考文献 References

- Zhao J W, Wu S S, Xie L Z et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2008, 18: 842
- [2] Zhang Xinming(张新明), Liu Shengdan(刘胜胆). Materials China(中国材料进展)[J], 2013, 32(1): 39
- [3] Liu D, Atkinson H V, Kapranos P. Materials Science and Engineering A[J], 2003, 361(1-2): 213
- [4] Hassas-Irani S B, Zarei-Hanzaki A, Bazaz B et al. Materials and Design[J], 2013, 46: 579
- [5] Bolour A, Shahmiri M, Cheshmeh E. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2010, 20: 1663
- [6] Shang S Z, Lu G M, Tang X L et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2010, 20: 1725
- [7] Gan Y X, Overfelt R A. Journal of Materials Science[J], 2006, 41(22): 7537
- [8] Curle U A, Govender G. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2010, 20: s832
- [9] Yang B, Mao W M, Song X J. China Foundry[J], 2013, 05: 277
- [10] Zhu Yanli(朱艳丽), Zhao Junwen(赵君文), Li Wei(李 微) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属 学报)[J], 2014, 24(11): 2735
- [11] Li Zhenghua(黎正华), Li Xiaoqian(李晓谦), Zhang Ming(张明) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(02): 318

- [12] Chang Haibowen(长海博文), Guo Shijie(郭世杰), Xue Guanxie(薛冠霞) et al. Light Alloy Fabrication Technology (轻合金加工技术)[J], 2012, 12: 27
- [13] Zhao Yankuo(赵延阔), Li Hongying(李红英), Wang Xiaofeng (王晓峰) et al. Journal of Central South University, Science and Technology (中南大学学报,自然科学版)[J], 2011(02): 361
- [14] Qi Wenjun(威文军), Wang Shuncheng(王顺成), Chen Xuemin (陈学敏) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有 金属)[J], 2013(02): 179
- [15] Mohammad A, Baharak G A, Hamid E R et al. Materials and Design[J], 2013, 46: 766
- [16] Hitchcock M, Wang Y, Fan Z. Acta Materialia[J], 2007, 55: 1589
- [17] Cui Zhongqi(崔忠圻). Metal Science and Heat Treatment(金属 学与热处理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 100
- [18] Niu Yanping(牛艳萍), Zhang Ming(张鸣), Li Qin(李沁) et al. Nonferrous Metals Processing(有色金属加工)[J], 2014(06):18
- [19] Li Tao(李 涛), Huang Weidong(黄卫东), Lin Xin(林 鑫). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学 报)[J], 2000, 20(5): 635
- [20] Fan Z. Materials Science and Engineering A[J], 2005 413-414: 72
- [21] Guo Hongming(郭洪民), Yang Xiangjie(杨湘杰). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学 报)[J], 2008, 18(3): 400

Effects of Al-5Ti-1B Grain Refiner on Solidification Microstructure of 7A04 Aluminum Alloy

Xu Chao¹, Zhao Junwen^{1, 2}, Luo Qinglai¹, Dai Guangze¹, Wu Shusen²

 Key Lab of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)
State Key Lab of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of different amounts of Al-5Ti-1B grain refiner on microstructure and secondary solidification of 7A04 aluminum alloy semisolid slurry were investigated. The results show that the primary α -Al particles of 7A04 aluminum alloy semisolid slurry become fine and globular by adding 0.1% Al-5Ti-1B grain refiner. The microstructure with average particle diameter 71 µm and shape factor 0.49 of primary α -Al particles at 630 °C could be obtained. When the amount of Al-5Ti-1B grain refiner is higher than 0.1%, the effect of refining is not obvious. As the temperature increases, the microstructure of semisolid slurry of 7A04 aluminum alloy gets fine but the shape factor deteriorates. The microstructure of semisolid solidification with fine and globular α_2 particles could be achieved by addition of Al-5Ti-1B grain refiner, but there is little change for average particle diameter and shape factor of α_3 particles. **Key words:** 7A04 aluminum alloy; semisolid; Al-5Ti-1B; particle refinement

Corresponding author: Zhao Junwen, Ph. D., Lecturer, School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87600724, E-mail: swjtuzjw@swjtu.cn