

Al-Ti-C-Sr 细化剂制备的正交优化及挤压研究

赵红亮, 高雅, 孙启宴, 翁康荣, 张景超

(郑州大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450001)

摘 要: 以工业纯铝、氟钛酸钾、石墨粉、纯锆为原料,采用原位反应法制备 Al-Ti-C-Sr 细化剂,通过正交实验优化 Al-Ti-C-Sr 细化剂的制备方案.对最优方案制备的细化剂进行挤压处理,研究了挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织及其细化性能.结果表明,优化出的 Al-Ti-C-Sr 细化剂的方案为:成分 Al-3Ti-0.2C-5Sr,氟钛酸钾和石墨粉的保温时间为 60 min,纯锆的保温时间为 15 min;挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂中的 TiAl₃ 相、Al₄Sr 相、Al-Ti-Sr 三元相的尺寸较小,TiC 粒子分布弥散.添加挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂之后,A356 铝合金的平均晶粒尺寸由 1 195 μm 减小到约 350 μm,二次枝晶臂间距由 23.2 μm 减小到约 21.5 μm.

关键词: Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂;正交实验;挤压;细化性能

中图分类号: TG223 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.007

0 引言

铝硅合金以其优异的铸造性能广泛应用于汽车制造、航空航天工业等领域.但未经细化和变质的铝硅合金,其 α-Al 晶粒粗大,共晶硅呈粗大针片状,力学性能较低^[1].目前提高铝硅合金性能的最简单有效的方式是向熔体中添加晶粒细化剂和变质剂^[2].在通常的处理工艺中,铝硅合金的细化和变质是分别进行的,这不仅导致熔炼工艺复杂,而且由于处理时间长的问题,会造成细化或变质效果的衰退^[3].郑州大学自主开发的新型 Al-Ti-C-Sr 细化变质剂,将细化和变质合为一体,大大提高了铝硅合金的性能^[4],但对其成分及制备参数的研究还不够系统.笔者采用正交试验优化 Al-Ti-C-Sr 的制备工艺,并对最优方案制备的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细

化剂进行挤压,研究了挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化变质剂的显微组织及细化性能.

1 实验过程

1.1 实验原料

制备 Al-Ti-C-Sr 细化剂的试验原材料为:工业纯铝(其化学成分见表 1)、工业氟钛酸钾(纯度 ≥99.8%)、石墨粉(平均粒度为 74 μm)、工业纯锆(纯度为 99.9%).细化试验的原料为 A356 铝硅合金(其化学成分见表 2).

1.2 正交实验设计

Al-Ti-C-Sr 细化剂制备的参数主要包括:Ti 含量(质量分数);Ti、C 质量比;Ti、Sr 质量比;K₂TiF₆ 和石墨粉的反应温度;K₂TiF₆ 和石墨粉的保温时间;纯锆的反应温度;纯锆的保温时间.

表 1 工业纯铝中各元素质量分数

Tab.1 The mass fraction of each element of commercial-purity aluminum

成份	Al	Fe	Si	Fe + Si	Cu	其他
质量分数	≥99.6%	≤0.25%	≤0.20%	≤0.36%	≤0.01%	单个≤0.03%

表 2 A356 铝合金中各元素质量分数

Tab.2 The mass fraction of each element of A356 aluminum alloy

成份	Si	MgO	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	其他
质量分数	6.5%~7.5%	0.2%~0.4%	<0.2%	<0.2%	<0.1%	<0.1%	<0.2%	<0.15%

收稿日期:2013-10-17;修订日期:2013-12-10
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.

目前 Al-Ti-C 细化剂 Ti 含量(质量分数)一般为 5% 和 3%. 前期试验表明,当 Ti 含量为 5% 时坩埚中熔体较黏稠,难以浇铸成形,因此选定 Al-Ti-C-Sr 细化剂的 Ti 含量为 3%.

Yucel Birol 等人研究表明^[5-6],当 Ti、C 质量比值大于 10:1 时,Al-Ti-C 中间合金具有良好的细化效果,因此,设计正交试验的比值为 10:1, 15:1, 20:1.

Jiang 等人研究表明^[7],当反应温度为 950 ℃ 时,石墨粉基本完全转化成 TiC 粒子,因此,氟钛酸钾和石墨粉的反应温度选为 950 ℃. 为使反应充分进行,设计保温时间为 40, 60, 80 min.

目前铝硅合金常用的 Sr 变质剂为 Al-10Sr 合金. 文献[8]表明,锆元素的加入量约为 0.05% 时对 A356 合金具有较好的变质效果,而 Ti 含量已选择为 3%,综合考虑 Al-Ti-C 和 Sr 元素在细化过程中的加入量,选择 Ti、Sr 质量比为 3:2, 3:5, 3:8. 锆的保温时间过长会导致烧损率增大,因此锆的保温时间设定为 5, 10, 15 min.

综上所述,Al-Ti-C-Sr 的制备考虑 4 个因素: Ti、C 质量比(A 因素); Ti、Sr 质量比(B 因素); K_2TiF_6 和石墨粉的保温时间(C 因素); 纯锆的保温时间(D 因素). 每个因素取 3 个水平,按正交表 L9(3^4)安排 9 组试验,其因子组合见表 3.

表 3 正交试验因素水平

Tab.3 Factors and levels of orthogonal experiment			
因素	水平 1	水平 2	水平 3
A	20:1	15:1	10:1
B	3:2	3:5	3:8
C	40	60	80
D	5	10	15

1.3 实验方法

在坩埚电阻炉中 750 ℃ 熔化工业纯铝,升温至 950 ℃,加入预热过的氟钛酸钾和石墨粉并保温一

段时间,降温至 850 ℃,加入纯锆并保温一段时间,扒渣后浇铸成 $\phi 25\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的铸锭. 将最优方案制备出的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂浇铸成 $\phi 60\text{ mm}$ 的铸锭,后加工成 $\phi 56\text{ mm}$ 的圆柱,置于电阻炉中 420 ℃ 预热 2 h 后,用立式挤压机挤压成 $\phi 10\text{ mm}$ 的杆. 在坩埚电阻炉中 740 ℃ 熔化 A356 铝合金,完全熔化后加入挤压态的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂,保温 15 min,氩气精炼后扒渣、浇铸.

1.4 组织分析

金相试样经人工研磨、抛光后采用体积分数 0.5% HF 水溶液腐蚀 5 ~ 10 s,在光学显微镜下进行观察. 宏观试样砂纸研磨后用三强酸腐蚀 20 ~ 30 s,烘干后,用数码相机采集合金的宏观组织照片. 自建评估标准对显微组织照片中相形态、分布密度、分布均匀度进行评分,每个因素总分为 5 分. 评分标准: $TiAl_3$ 相的尺寸越小,分布越均匀; TiC 颗粒数量越多,分布越弥散; Al_4Sr 和 Al-Ti-Sr 三元相的量越多,则得分越高,反之则得分低.

2 实验结果与分析

2.1 正交试验结果分析

用 A1 到 A9 表示正交试验制备出的 9 种 Al-Ti-C-Sr 细化剂,图 1 为其显微组织,其相形态、分布密度、分布均匀度的评分结果见表 4,正交试验极差分析结果见表 5.

可以看出,4 个因素对 $TiAl_3$ 相的影响由大到小的顺序为: $B > C > D > A$; 对显微组织的影响由大到小的顺序为: $B > A > C > D$,其中 B 因素的 k_2 和 k_3 值很接近,表明细化剂中 Sr 含量为 5% 或 8% 时对其显微组织的影响相近.

综合考虑后确定 Al-Ti-C-Sr 细化剂的最优方案,即细化剂的成分为 Al-3Ti-0.2C-5Sr,氟钛酸钾和石墨粉的保温时间为 60 min,纯锆的保温时间为 15 min.

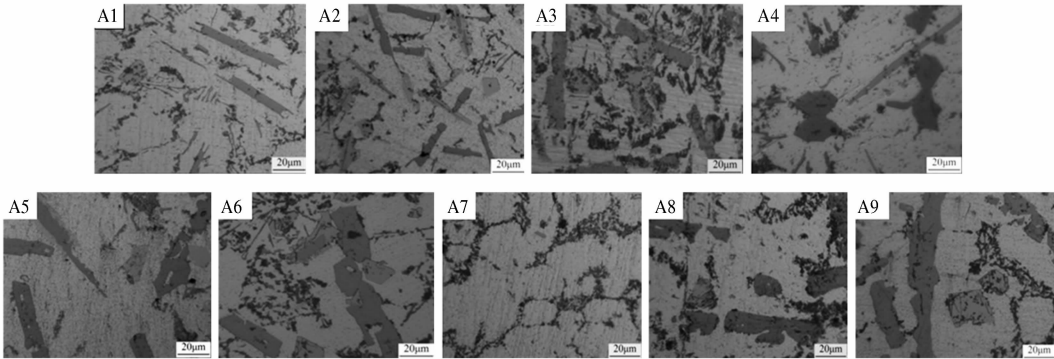


图 1 正交试验制备 Al-Ti-C-Sr 细化剂的显微组织

Fig.1 Microstructure of Al-Ti-C-Sr refiner with orthogonal experiment

表 4 正交试验评分结果
Tab.4 Scores of orthogonal experiment

试验号	TiAl ₃ 得分	综合得分	试验号	TiAl ₃ 得分	综合得分
A1	5	8	A6	7	16
A2	9	16	A7	0	4
A3	8	15	A8	8	13
A4	7	12	A9	8	13
A5	7	15			

表 5 TiAl₃ 相和细化剂微观组织评分的极差分析
Tab.5 Range analysis of TiAl₃ phase scores and microstructure comprehensive scores

参数	TiAl ₃ 相因素				Al-Ti-C-Sr 微观组织因素			
	A	B	C	D	A	B	C	D
k1	7.33	4.00	6.67	6.67	13.00	8.00	12.33	12.00
k2	7.00	8.00	8.00	5.33	14.33	14.67	13.67	12.00
k3	5.33	7.67	5.00	7.67	10.00	14.66	11.33	13.33
极差	2.00	4.00	3.00	2.33	4.33	6.67	2.34	1.33
最优	A1	B2	C2	D3	A2	B2/B3	C2	D3

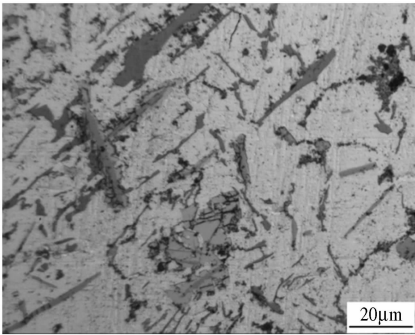


图 2 最优方案制备 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的显微组织

Fig.2 Microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr refiner with the optimal scheme

2.2 挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的显微组织

图 3 为挤压前后 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的显微组织照片. 由图 3(a)可知,未挤压的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂中 TiAl₃ 相呈粗大的板片状,TiC 主要分布在晶界处,Al₄Sr 相呈纤维状,Al-Ti-Sr 三元相包裹在 TiAl₃ 相周围或呈较大的块状. 图 3(b)中 Al-3Ti-0.2C-5Sr 中间合金经挤压后,TiAl₃ 相由粗大板片状变为较小条状或块状,Al-Ti-Sr 由大的块状和包覆状变为小块状,且包覆状相的数量增多,TiC 相在基体中的分布更加均匀弥散.

2.3 挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 的细化变质效果

图 4(a)、(b)、(c)为分别为未细化、添加未挤压 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂细化和添加挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂细化的 A356 合金宏观组织照片. 图 5、图 6 分别为对应的偏光晶粒照片和

对细化剂制备的最优方案进行验证试验,并对显微组织进行分析. 图 2 为根据最优方案制备的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的显微组织. 由图 2 可知,TiAl₃ 相大部分呈尺寸较小的针片状且分布较均匀;TiC 颗粒数量较多且分布弥散;Al₄Sr 相呈尺寸较小的纤维状或针状且分布均匀;Al-Ti-Sr 相数量较多,呈大的块状和包裹在 TiAl₃ 相周围的包裹状. 验证试验表明,最优方案制备出的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂具有良好的显微组织形貌.

显微组织照片. 可以看出,未经细化的 A356 合金试样的边缘为粗大的柱状晶,中心为粗大的等轴晶,其平均晶粒尺寸为 1 195 μm,二次枝晶臂间距为 23.2 μm,共晶硅呈长针状. 添加未挤压的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂细化后,A356 合金晶粒转变为较小的等轴晶,晶粒尺寸减小到约 473 μm,经挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化后的铝硅合金晶粒尺寸减小到约 350 μm. 添加挤压态和未挤压 Al-3Ti-0.2C-5Sr 后,A356 共晶硅形貌均由长针状变为短棒状或点状,二次枝晶间距均由变质前 23.2 μm 减小到 21.5 μm. 文献[9]表明,细化剂中 TiAl₃ 尺寸越小,分布越均匀,TiC 颗粒分布越弥散,其细化效果越好. 因此 Al-3Ti-0.2C-5Sr 经挤压后对 A356 有更好的细化作用. 变质后 A356 合金中共晶硅形貌及二次枝晶间距主要受合金中 Sr 含量及浇铸方式的影响^[10],挤压并不改变 Al-3Ti-0.2C-5Sr 中 Sr 元素的含量,因此 Al-3Ti-0.2C-5Sr 经挤压后对共晶硅变质无影响.

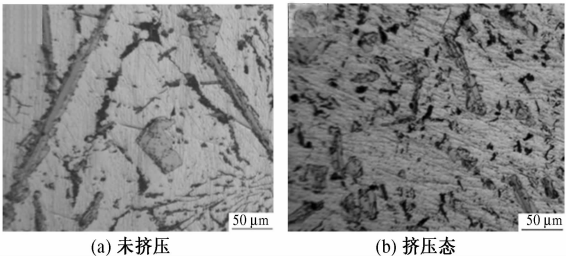
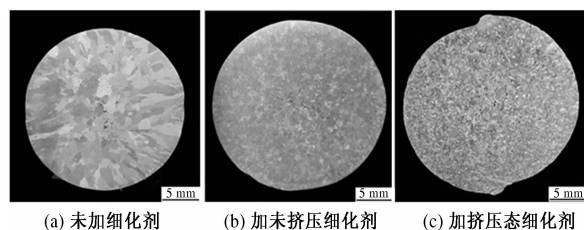


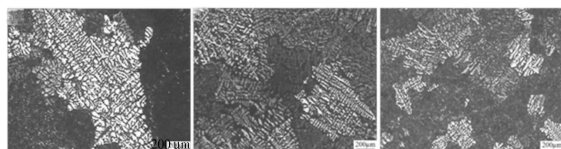
图 3 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的显微组织形貌
Fig.3 Microstructure of Al-3Ti-0.2C-5Sr refiner



(a) 未加细化剂 (b) 加未挤压细化剂 (c) 加挤压态细化剂

图 4 细化后 A356 合金的宏观组织

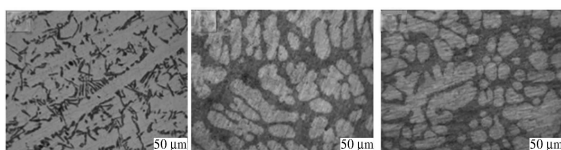
Fig. 4 Macrostructure of A356 alloy after refined



(a) 未加细化剂 (b) 加未挤压细化剂 (c) 加挤压态细化剂

图 5 细化后 A356 合金的偏光晶粒组织

Fig. 5 Polarizing micrograph of A356 alloy after refined



(a) 未加细化剂 (b) 加未挤压细化剂 (c) 加挤压态细化剂

图 6 A356 合金细化后的显微组织

Fig. 6 Microstructure of A356 alloy after refined

3 结论

(1) 正交试验表明,原位反应法制备 Al-Ti-C-Sr 细化剂的最优方案为:细化剂成分为 Al-3Ti-0.2C-5Sr,氟钛酸钾和石墨粉的保温时间为 60 min,纯锶的保温时间为 15 min. 经实验验证,最优方案制得的 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂具有良好的组织形貌及细化变质效果。

(2) 挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂中 TiAl_3 、 Al_4Sr 、Al-Ti-Sr 相的尺寸较小,TiC 颗粒在基体中的分布弥散。

(3) 挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂的细化效果优于未挤压态. 经挤压态 Al-3Ti-0.2C-5Sr 细化剂细化后,A356 合金的晶粒平均尺寸减小到 350 μm 左右. 挤压对共晶硅变质无影响。

参考文献:

- [1] 丁汝田,王祝堂. 推广晶粒细化剂提高铝材质量与经济效益[J]. 轻合金加工技术,1991,19(6):1-4.
- [2] 舒华记,司乃潮,孙少纯,等. AlTi5B1 对亚共晶硅合金的组织性能的影响[J]. 铸造,2011,60(15):1122-1125.
- [3] JONES G P, PEARSON J. Factors affecting the grain refinement of aluminum using titanium and boron additives[J]. Metal Transaction, 1976,7B(2):223-234.
- [4] 白慧龙,王军,赵红亮. Al-Ti-C-Sr 对 A356 合金的组织性能的影响[J]. 轻合金加工技术,2008,36(3):15-17.
- [5] KUMAR GS, MURTY BS, CHAKRABORTY 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(36):143-150.
- [6] YUCEL B. Grain refining efficiency of Al-Ti-C alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006,422(5):128-131.
- [7] JINAG Wen-hong, SONG Jing, HAN Xi-liang. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminium[J]. Materials Letters, 1997,32(3):63-65.
- [8] 米国发,朱兆军,王宏伟. Sr 变质对 Al-Si 合金组织的影响[J]. 铸造技术,2006,27(11):1217-1222.
- [9] METAN V, EIGENFELD K, RABIGER D, et al. Grain size control in Al-Si alloys by grain refinement and electromagnetic stirring[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009,487(1/2):163-172.
- [10] 石亚茹,范学义,李娅珍,等. Al-10Sr 对 A356 合金的变质研究[C]//2009 年中国铸造活动周论文集,北京:冶金工业出版社,2009:1-6.

Preparation of Al-Ti-C-Sr Refiner by Orthogonal Experiment and Extrusion

ZHAO Hong-liang, GAO Ya, SUN Qi-yan, WENG Kang-rong, ZHANG Jing-chao

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This paper prepared Al-Ti-C-Sr grain refiner by in-situ reaction with pure aluminum and K_2TiF_6 , graphite powder, pure strontium. Orthogonal experiment was applied to optimize the composition and preparation process of the Al-Ti-C-Sr refiner. The prepared Al-Ti-C-Sr refiner by optimal scheme was extruded and the microstructure and refining performance were studied. The results show the optimal scheme: composition was Al-3Ti-0.2C-5Sr, K_2TiF_6 and graphite powder were held 60 min, pure strontium was held 15 min. when Al-3Ti-0.2C-5Sr was extruded, the size of TiAl_3 , Al_4Sr and Al-Ti-Sr phases decreases, and TiC phases distributed uniformly in the matrix. After adding extruded Al-3Ti-0.2C-5Sr in A356, the average grain size decreases from 1195 μm to 350 μm , the secondary dendrite arm spacing decreases from 23.2 μm to 21.5 μm .

Key words: Al-3Ti-0.2C-5Sr grain refiner; orthogonal experiment; extrusion; refining performance