DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.09.002

Ti、Zr 对纯铝组织和性能的复合影响

张　鑫,杨成刚,吴杰杰,张嘉祺,杨龙威,管仲达
(南昌航空大学 航空制造工程学院,江西 南昌 330063)

摘　要:通过向工业纯铝中复合添加微量 Ti、Zr 元素,研究了 Ti、Zr 合金化对纯铝微观组织、力学性能的影响。结果表明,Ti、Zr 元素复合作用下晶粒具有良好的细化效果,力学性能得到提高。当添加 0.5%Ti+0.3%Zr 时,组织细化效果最佳,材料的抗拉强度达到 78.87 MPa,伸长率达到 52.2%。

关键词:Ti、Zr;晶粒细化;复合作用;力学性能

中图分类号:TG146.2; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)09-0754-05

Combined Effects of Ti and Zr on Microstructure and Property of Pure Aluminum

ZHANG Xin, YANG Chenggang, WU Jiejie, ZHANG Jiaqi, YANG Longwei, GUAN Zhongda
(School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The effects of Ti and Zr alloying on microstructure and mechanical properties of industrial pure aluminum were studied by adding trace Ti and Zr elements to industrial pure aluminum. The results show that the combined action of Ti and Zr elements has good grain refinement effect, and the mechanical properties are improved. When 0.5%Ti+0.3%Zr is added, the microstructure refinement effect is the best, the tensile strength reaches 78.87MPa, and the elongation reaches 52.2%.

Key words: Ti, Zr; grain refinement; combined influence; mechanical properties

工业纯铝具有良好的可加工性能,广泛应用于航空和车辆工业[1]。但由于其强度较低,在长久使用过程中,很容易出现断裂情况,导致材料失效。因此,提高其综合性能是增强其使用寿命的关键。目前,有效的措施是通过添加孕育剂来细化晶粒,改善显微组织结构,从而提升力学性能。

细化剂中含有潜在的形核颗粒,添加进熔体中有抑制柱状晶生长的效果,有助于形成更多细小的等轴晶[2]。在晶粒细化剂中,Ti、Zr 是常用的细化剂[3]。Pourkia 等向铝合金铸件中添加微量 Ti 或 Zr 等稀有元素促进熔体中形成有效的形核质点,细化了合金组织[4];余爱武等研究表明,当往纯铝中复合添加 Ti、Zr 时,比起二者等量单独添加时具有更加良好的晶粒细化效果[5-6]。然而,目前关于加入的含量配比问题罕有报道。鉴此,本文作者向工业纯铝中加入不同成分配比的 Ti 和 Zr 元素进行了试验研究,探讨了其对纯铝显微组织和力学性能的影响。为后续研究 Ti、Zr 添加对工业纯铝的复合作用提供理论基础。

1　实验材料与方法

为避免材料中某些杂质的影响,采用的材料是纯度为 99.7%的工业纯铝、铝钛中间合金($Al_{10}Ti$)、铝锆中间合金($Al_{10}Zr$)。试验前将所有工具刷上涂料,涂料在实验前在实验室现配,其成分是是水、滑石粉、硅酸钠,质量比为 3:3:1,以形成涂层减少杂质的引入。工具和材料在试验前需在 200 ℃预热 10 min,试验时先将所需质量的纯铝置于预热后的粘土坩埚中,在 5 kW 的 S62-5-10 型坩埚电阻炉中熔化,熔炼温度为 780℃。待纯铝完全熔化后,将炉温降至 750℃,将所需质量的 Ti、Zr 细化剂以中间合金的形式加入熔体中并充分搅拌,待其熔化且充分反应后,将炉温降至 730 ℃,加入六氯乙烷至熔体中精炼,并不断搅拌后扒渣。保温 10 min 后,浇入已预热至 200 ℃且规格为 ϕ300 mm×200 mm 的石墨铸型中。浇注时使用热电偶测温,浇注温度控制在 710 ℃左右。实验所得 9 种不同 Ti、Zr 含量合金,其具体化

收稿日期:2021-06-04
基金项目:国家自然科学基金(51765046),江西省重点研发计划一般项目(20202BBE53001)
作者简介:张　鑫(1994—),陕西西安人,硕士生.研究方向:铝合金组织细化机理研究.电话:18829789334,Email:13381878217@163.com
通讯作者:杨成刚(1976—),湖北荆州人,硕士生导师,副教授.研究方向:铝合金组织细化机理研究.电话:0797-83863028,Email: chgyang1977@163.com

学成分见表 1。

表1 不同铝合金试样的成分 w(%)
Tab.1 Compositions of different Al alloy samples

合金编号	Al	Ti	Zr
#1	Bal.	0	0
#2	Bal.	0.1	0.1
#3	Bal.	0.3	0.1
#4	Bal.	0.5	0.1
#5	Bal.	0.1	0.3
#6	Bal.	0.1	0.5
#7	Bal.	0.3	0.3
#8	Bal.	0.5	0.3
#9	Bal.	0.3	0.5

实验所得铸锭均从中部相同位置处切下,采用电火花线切割机制备成金相试样和拉伸试样,金相试样尺寸为 ϕ24 mm×3 mm, 拉伸试样尺寸见图 1。采用 WDW-50 微机控制电子万能拉伸机上进行拉伸试验,拉伸速度为 5 mm/min。在 WT-401MVD 型数显维氏显微硬度计进行硬度测试。试样经打磨抛光后采用 4XB-TV 型金相显微镜下观察后有代表性的试样, 采用 NovaNano-450 场发射扫描电镜对形核粒子和第二相进行观察, 并采用 OXFORDINCA 型能谱仪测量元素种类和含量。

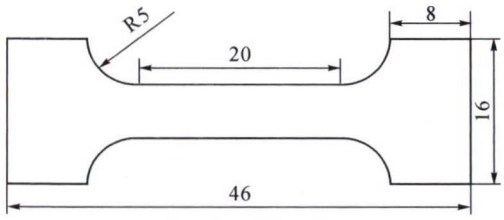


图 1 拉伸试样尺寸
Fig.1 Tensile specimen size

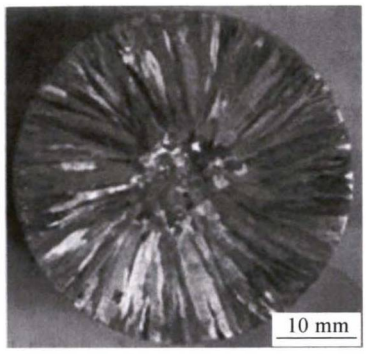


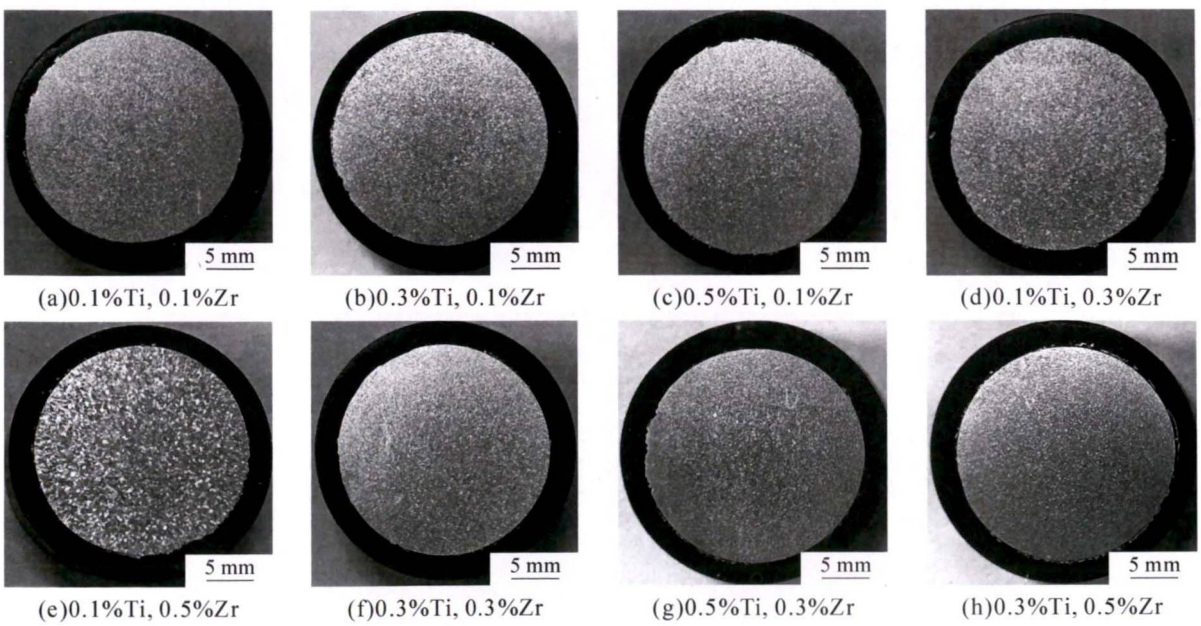
图 2 未添加细化剂的工业纯铝的宏观组织
Fig.2 Macrostructure of industrial pure Al without addition of grain refiner

2 实验结果与分析

2.1 Ti、Zr 含量对合金宏观组织的影响

图 2 为纯铝(0%Ti、0%Zr)的宏观组织,从图 2 中看出,未添加 Ti、Zr 的合金组织晶粒粗大,呈现出铸锭典型的三晶区,即表层细晶区,中部柱状晶区及心部等轴晶区。

图 3 为复合添加不同 Ti、Zr 含量下的宏观组织。由图可知合金 2 相较于合金 1 其组织已有明显细化, 其组织大部分为等轴晶, 无粗大的柱状晶区域,图 3(b)和 3(c)是合金 3 和合金 4 的宏观组织,由图可知,同含量 0.1%的 Zr 的情况下,随着 Ti 含量的增加, 其等轴晶逐渐细化, 合金组织细化效果较好。如图 3(d)和 3(e)所示,保持 Ti 为 0.1%不变,Zr 含量增加,合金 5 和合金 6 逐渐晶粒粗化,且边缘柱状晶区域变大。当 Ti 含量为 0.3%时,随着 Zr 含量增加, 晶粒尺寸无明显变化, 反之, 当 Zr 含量为



(a)0.1%Ti, 0.1%Zr　(b)0.3%Ti, 0.1%Zr　(c)0.5%Ti, 0.1%Zr　(d)0.1%Ti, 0.3%Zr
(e)0.1%Ti, 0.5%Zr　(f)0.3%Ti, 0.3%Zr　(g)0.5%Ti, 0.3%Zr　(h)0.3%Ti, 0.5%Zr

图 3 不同 Ti,Zr 含量铝合金的宏观组织
Fig.3 Macrostructure of Al alloys with different addition of Ti and Zr

0.3%,随着 Ti 含量增加,晶粒尺寸有所细化。

2.2 Ti、Zr 含量对合金微观组织的影响

图 4 给出了复合添加不同 Ti、Zr 含量的合金微观组织，表 2 为不同 Ti、Zr 含量合金的平均晶粒尺寸。由图 4(a)、(b)、(c)看出:当 Zr 含量为 0.1%时,晶粒大小随着 Ti 含量的增加而减小,其组织逐渐全部转变为等轴晶，这首先说明了 Ti、Zr 复合添加是相容的,并不存在 Zr 中毒的问题。由图 4(d)、(e)可知:当 Ti 含量为 0.1%,随着 Zr 含量的增加,组织中等轴晶减少,等轴枝晶逐渐增加,组织整体粗化。结合表 2 和图 4 可知,合金 7、合金 8、合金 9 的平均晶粒尺寸较小，其组织均为等轴晶；当 Zr 含量为 0.3%时,Ti 含量的增加使组织中的等轴枝晶转变为等轴晶,晶粒更为细小。

表2 不同Ti,Zr 含量铝合金的平均晶粒尺寸
Tab.2 Average grain sizes of Al alloys with different addition of Ti and Zr

合金编号	2	3	4	5	6	7	8	9
平均晶粒尺寸 /μm	94	89	78	91	108	85	77	81

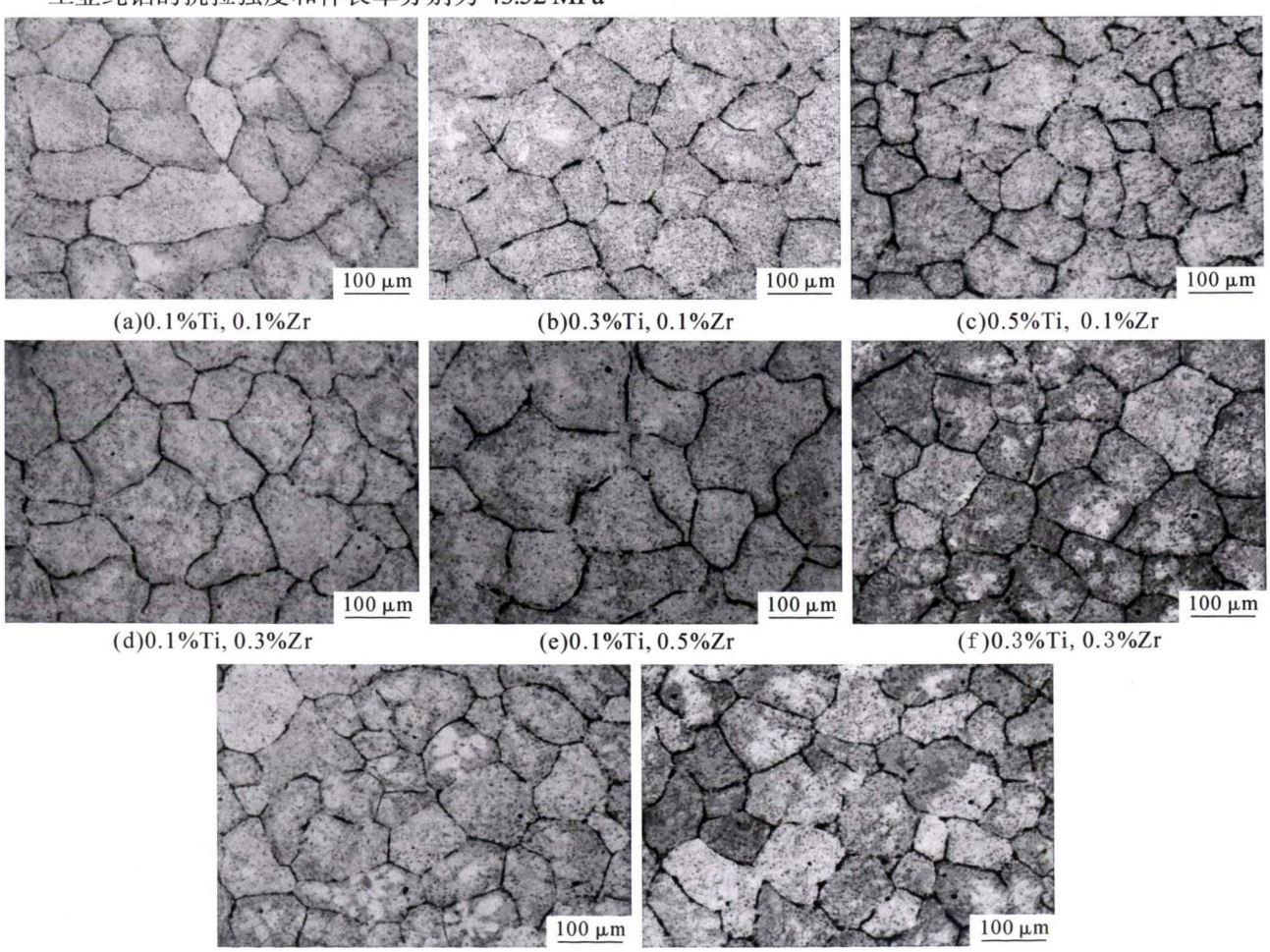
2.3 Ti、Zr 含量对合金力学性能的影响

工业纯铝的抗拉强度和伸长率分别为 43.52 MPa 和 44.3%。图 5 为工业纯铝中复合添加不同含量 Ti、Zr 时合金的力学性能。当合金中分别添加 0.1%Zr、0.3%Zr 和 0.5%Zr 并保持不变时,随着 Ti 含量的增加,合金抗拉强度及其伸长率均逐渐提升;而 Zr 含量为 0.1%和 0.3%的合金抗拉强度及伸长率均较 Zr 含量为 0.5%的合金好。从图中可知,合金 6(0.1%Ti、0.5%Zr)抗拉强度和伸长率最低,分别为 69.19 MPa 和 46.6%,即此时,合金 6 的强度和塑性效果最差。

2.4 分析与讨论

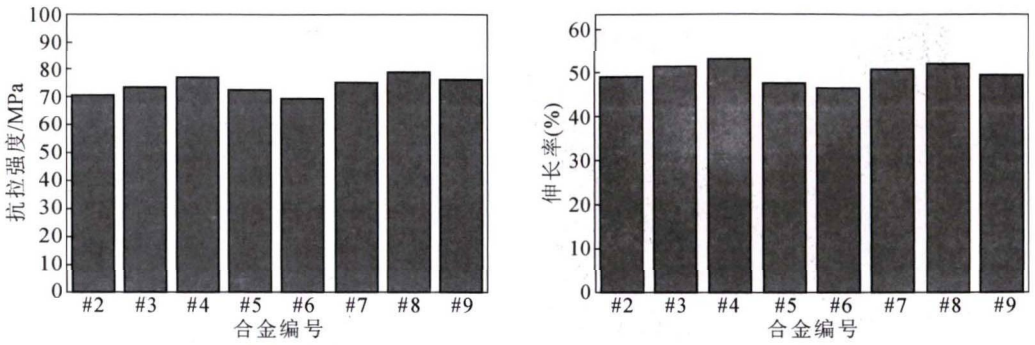
图 6 是在合金 4(Al-0.5Ti-0.1Zr)晶内中检测到大概有 2~3 μm 大小,呈块状的金属间化合物。经检测发现靠近边缘处 Ti 的原子百分比含量较低,而中部颜色较亮偏白处 Ti 的原子百分比含量较高。图中检测的较亮位置 Ti 的原子百分比约为 27.24%,接近 25%，而 Al 的原子百分比则为 72.76%，接近 75%,说明该金属间化合物就是 Al_3Ti。Al_3Ti 的晶格结构和晶格常数与铝基体相似,可以作为 α-Al 非均匀形核核心,促进形核。

图 7 是合金 6（Al-0.1Ti-0.5Zr）中检测到的 Al_3Zr 异质形核核心的团聚及其能谱。这些第二相大



(a)0.1%Ti, 0.1%Zr (b)0.3%Ti, 0.1%Zr (c)0.5%Ti, 0.1%Zr
(d)0.1%Ti, 0.3%Zr (e)0.1%Ti, 0.5%Zr (f)0.3%Ti, 0.3%Zr
(g)0.5%Ti, 0.3%Zr (h)0.3%Ti, 0.5%Zr

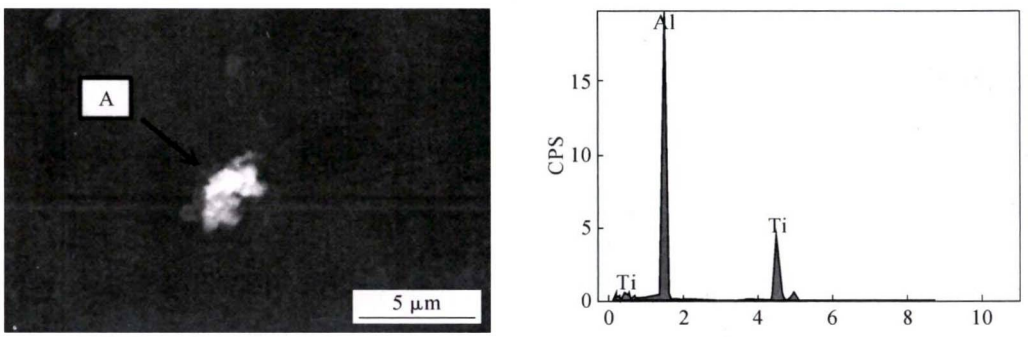
图 4 不同 Ti,Zr 含量铝合金的微观组织
Fig.4 Microstructure of Al alloys with different addition of Ti and Zr



(a)抗拉强度　　(b)伸长率

图 5 不同 Ti,Zr 含量铝合金的力学性能

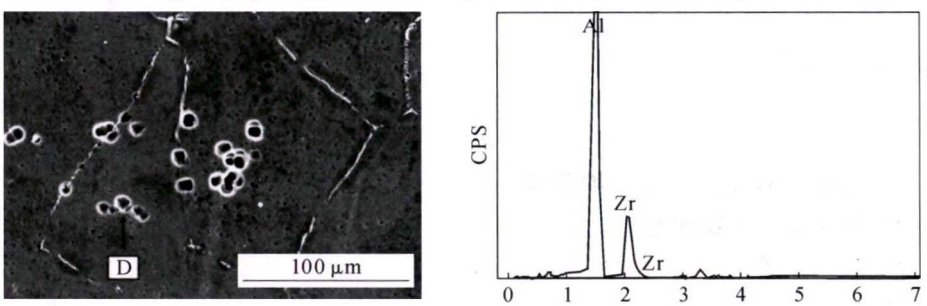
Fig.5 Mechanical properties of Al alloys with different addition of Ti and Zr



(a)形核质点A　　(b)A质点能谱

图 6 合金 4 的晶内 Al_3Ti 颗粒及其能谱分析结果

Fig.6 Morphology and EDS analysis of Al_3Ti particles in alloy 4



(a)形核质点D　　(b)D质点能谱

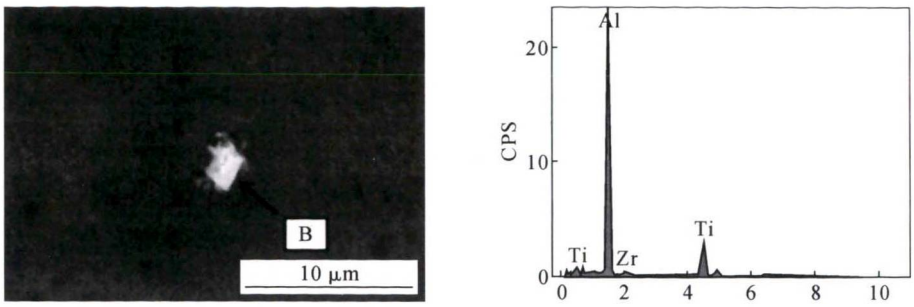
图 7 合金 6 的晶内 Al_3Ti 颗粒及其能谱分析结果

Fig.7 Morphology and EDS analysis of Al3Zr particles in alloy 6

部分位于晶内,少部分刚好位于晶界上。相对于添加 0.3Zr 的 Al_3Zr 粒子而言,这些粒子更大,有 8~15 μm 大小,呈立方体状。而它们的形貌呈现为部分是单独的粒子,部分是两个甚至更多个粒子聚集在一起。图中检测的位置 Zr 的原子百分比约为 12.64%,而 Al 的原子百分比则为 87.36%。能谱显示 Zr 的原子百分比较低,可能是由于侵蚀过程中 Al_3Zr 部分脱落导致的。由于这些形核粒子的团聚,多个形核粒子聚集在一起,与基体不共格,整体不能作为有效的异质形核核心,导致了晶粒细化效果的下降。由于这些形核质点的团聚后使得其他位置的 Al_3Zr 含量降低,使较小的 Al_3Zr 粒子数量减少,从而导致有效形核质点数目减少,也导致晶粒细化效果下降。

由上可知对比添加 0.1%Zr、0.5%Zr 时,较高含量的 Zr 导致 Al_3Zr 易团聚而使细化效果下降。团聚后的 Al_3Zr 不能作为形核核心,同时消耗掉很多 Zr,使小尺寸的 Al_3Zr 减少。同时,由于添加 Ti 的含量较低,很难产生 $Al_3(Ti,Zr)$相,这也是导致 Al_3Zr 团聚的原因之一,且 Al_3Ti 粒子也很难形成,导致有效形核粒子数目较少,因此合金 6 的细化效果衰退。

图 8 是在合金 8 (Al-0.5Ti-0.3Zr) 中检测到的 $Al_3(Ti, Zr)$异质形核核心及其能谱。该金属间化合物被发现于晶内,大概有 2~3 μm 大小,呈块状。有研究指出,$Al_3(Ti, Zr)$的晶格常数和晶体结构均与铝基体接近,因此是铝基体的有效形核核心[7-8]。由于只添加了 0.3%的 Zr,Ti 含量较高,同时检测到了 Al_3Ti 形核核心,说明在该含量下 Al_3Ti、Al_3Zr 和 $Al_3(Ti,$



(a)形核质点B　　(b)B质点能谱

图 8 $Al_3(Ti, Zr)$ 形核核心及其能谱

Fig.8 The morphology and EDS results of $Al_3(Ti, Zr)$ particles

Zr)均作为非均匀形核核心，共同促进组织的细化，因此细化效果较好。

综上所述，当添加较高含量的 Zr，容易析出尺寸很大的初生相，由于扩散较难只有部分发生包晶反应，少量多个粒子聚集的 Al_3Zr 和少量粗大的 Al3Zr 被保留。当温度降至铝的熔点以下时，熔体开始在核心上形核并凝固。组织中较多形核核心可以产生较多晶粒，即细晶强化。由于相邻晶粒位向不同，位错难滑移过晶界，细小的晶粒尺寸意味着有更多的晶界，因此增大了变形抗力，增大强度。同时变形能够均匀地分散在更多晶粒内部，位错也可以塞积在更多的晶粒内部，因此提高塑性。

3 结论

(1)复合添加 Ti、Zr 在有良好的晶粒细化效果，合金力学性能大幅度提高。当添加 0.5%Ti、0.3%Zr 时，合金细化效果最佳，合金其平均晶粒尺寸为 77 μm，抗拉强度升至 78.87 MPa，伸长率升至 52.2%。

(2)在纯铝中复合添加 Ti、Zr 时，会形成 Al_3Ti、Al_3Zr、$Al_3(Ti,Zr)$ 3 种异质形核核心，共同促进晶粒的细化，高含量 Zr 低含量 Ti 的合金内发生 Al_3Zr 团聚，细化效果衰退。

参考文献：

[1] 梁宏伟. 铸造铝合金技术的现状及未来发展 [J]. 企业技术开发, 2012, 31(32):143-144.

[2] MALLIKARJUNA C, SHASHIDHARA S M, MALLI U S, et al. Grain refinement and wear properties evaluation of aluminum alloy 2014 matrix-TiB 2 in-situ composites[J]. Materials in engineering. 2011, 32(6): 3554-3559.

[3] FENG J, YE B, ZUO L J, et al. Effects of Zr,Ti and Sc additions on the microstructure and mechanical properties of Al-0.4Cu-0.14Si-0.05Mg-0.2Fe alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology. 2018, 34(12): 2316-2324.

[4] POURKIA N, EMANY M, FARHANGI H. The effect of Ti and Zrelements and cooling rate on the microstructure and tensileproperties of a new developed super high-strength aluminum alloy[J]. Materials Science and Engineering. 2010, 527 (20): 5318-5325.

[5] 余爱武，杨成刚，刘奋成，等. Ti、Zr 对纯铝微观组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程. 2015, 44(8): 1964-1969.

[6] 余爱武，顾丹，杨成刚，等. Ti、Zr 微合金化对铝合金再结晶的影响[J]. 铸造技术. 2016, 37(3): 413-416.

[7] NAYAK S S, PABI S K, MURTY B S. High strength nanocrystalline L12-Al3 (Ti,Zr) intermetallic synthesized by mechanical alloying[J]. Intermetallics. 2007, 15(1): 26-33.

[8] 余爱武，杨成刚，刘奋成，等. Sc, Zr 和 Ti 对纯铝组织和力学性能的影响[J]. 铸造技术. 2014, 35(8): 1631-1633.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章：1 铸铁件均衡凝固与有限补缩；2 铸铁件冒口补缩设计及应用；3 压边浇冒口系统；4 浇注系统大孔出流理论与设计；5 铸件均衡凝固工艺；6 铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7 浇注系统当冒口补缩设计方法；8 铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页，特快专递邮购价 280 元。

邮购咨询：李巧凤 13991824906，技术咨询：13609155628