DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3015

Al–TCB 晶种合金对 ZL302 铝合金微观组织及力学性能的影响

李春晓[1],高　通[1],吴桐思柳[1],栗梦玉[1],刘桂亮[2],刘相法[1]

(1. 山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室,山东 济南 250061;2. 山东迈奥晶新材料有限公司,山东 临沂 276000)

摘　要:铝镁合金具有较高的比强度、良好的耐蚀性和焊接性,是未来空天、高速列车、海洋等领域极具竞争力的材料,对该合金强塑性能的设计是行业关注的焦点之一。本文采用 Al-TCB 晶种合金对 ZL302 铝合金进行了微观组织与力学性能调控,利用光学显微镜、场发射扫描电镜、万能试验机等对 ZL302 合金的晶粒形貌与尺寸及拉伸性能进行了测试与分析。实验结果表明,相比于 Al-5Ti-1B 中间合金,Al-TCB 晶种合金对 ZL302 合金的晶粒细化效果更显著,可由毫米级细化至 67.5 μm,组织中的树枝晶转变为等轴晶形态;对合金进行拉伸性能测试,添加 1%(质量分数)的 Al-TCB 晶种合金后,ZL302 合金的抗拉强度和延伸率由 208.0 MPa 和 5.8%提升至 218.8 MPa 和 9.7%。因此,Al-TCB 晶种合金能够减小 ZL302 的晶粒尺寸,从而提升其力学性能。

关键词:Al-TCB 晶种合金;ZL302;晶粒细化;力学性能

中图分类号:TG146.21　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)04-0345-06

Influence of Al–TCB Seed Alloy on the Microstructure and Mechanical Properties of ZL302 Alloy

LI Chunxiao[1], GAO Tong[1], WU Tongsiliu[1], LI Mengyu[1], LIU Guiliang[2], LIU Xiangfa[1]

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Shandong Mai Ao Jing Advanced Materials Co., Ltd., Linyi 276000, China)

Abstract: Al-Mg alloys have high specific strength, good corrosion resistance and weldability and are very competitive materials in theaerospace, high-speed train, marine and other fields in the future.The design of the strength and plasticity of the alloy is one of the focuses in the industry. In this paper, the microstructure and mechanical properties of ZL302 aluminum alloy were regulated by adding Al-TCB seed alloy. The grain morphology, grain size, microstructure and mechanical properties of ZL302 were analysed by OM, TEM and universal testing machine. The results show that the Al-TCB seed alloy exhibits a better grain refinement effect on the ZL302 alloy compared with the Al-5Ti-1B master alloy. The average grain size of ZL302 can be refined from millimeters to 67.5 μm by adding Al-TCB seed alloy, and dendrites transform into equiaxed grains in the microstructure. After the addition of 1%(mass fraction) Al-TCB seed alloy, the tensile strength and elongation of the ZL302 alloy increase from 208.0 MPa and 5.8% to 218.8 MPa and 9.7%, respectively. Therefore, Al-TCB seed alloys can improve mechanical properties by reducing the grain size of ZL302.

Key words: Al-TCB seed alloy; ZL302; grain refinement; mechanical properties

开发低密度高强度的新材料已成为高新技术发展的重要研究方向之一[1-3]。铝镁合金是一种应用广泛的铝合金,具有低密度、优良的抗海水腐蚀性、较好的散热性和焊接性等特点,广泛应用于航空航天、舰艇船舶和军用车辆等领域[4-5]。但是目前,我国在海洋等领域应用的铝镁合金板材、型材主要依靠

收稿日期:2023-01-17

基金项目:山东省重点研发计划(2021SFGC001);山东省自然科学基金面上项目(ZR2022ME005)

作者简介:李春晓,1997 年生,硕士研究生.研究方向:铝基复合材料的强化.电话:15966682716, Email: lcx15966682716@163.com

通讯作者:高　通,1988 年生,博士,副教授.研究方向:高强耐热铝/镁合金开发、高性能铝合金与复合材料、增材制造铝合金新材料开发.电话:13583183371, Email: tgao@sdu.edu.cn

引用格式:李春晓,高通,吴桐思柳,等. Al-TCB 晶种合金对 ZL302 铝合金微观组织及力学性能的影响[J]. 铸造技术,2023,44(4):345-350.

LI C X, GAO T, WU T S L, et al. Influence of Al-TCB seed alloy on the microstructure and mechanical properties of ZL302 alloy[J]. Foundry Technology, 2023, 44(4): 345-350.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

进口，舰艇等其他领域主要依赖于美国和俄罗斯。我国船舶用铝合金的开发种类偏少，合金综合性能、质量稳定性低于国外同牌号板材，因此，研究和开发铝镁合金具有重要意义。铝镁合金种类繁多，常见的铝镁合金牌号包括 5A05、5005 和 ZL302 等。其中，5A05 铝合金通常应用于要求塑性、耐蚀性能好的焊接管道、焊制油箱和其他液体容器[6]；5005 铝合金主要应用于建筑内装和车辆内装等领域[7]；ZL302 铝合金则主要应用于海洋船舰的各种构件、汽车轮毂和发动机机匣等。近年来，李姗珊等[8]通过向铝镁合金中添加 Zn 和 Ag 元素不仅使铝合金的力学性能得到提升，还同时提高了铝合金的抗晶间腐蚀能力；谢屹等[9]通过添加 Be 等元素并配合合适的退火工艺，制备了具有良好力学性能和导电性的铝镁合金。刘政军等[10]通过向铝镁合金中添加 Ce 元素不仅细化了铝镁合金的晶粒，还同时改变了合金中析出相的类型，提高了室温抗拉强度和屈服强度。

铝合金常用的强化方式主要包括固溶强化、形变强化、第二相强化和细晶强化[11]，其中细晶强化在提高材料强度的同时还能提升塑韧性[12]。铸态铝合金通常是在熔体中添加晶粒细化剂来实现晶粒细化，工业常用的晶粒细化剂为 Al-5Ti-1B 中间合金[13]。然而，Al-5Ti-1B 中间合金中的 TiB_2 粒子容易在铝熔体中聚集[14]，使得其晶粒细化效果受到限制，且其在部分铝合金中会出现“细化中毒”现象，如 7050 铝合金[15-16]。针对此行业难题，本课题组前期开展了大量研究，研制了一种 Al-TCB 晶种合金，在 Al-Si合金的晶粒细化、微观组织和力学性能调控领域取得了良好效果[17]。

基于以上背景，本文以铸造铝合金 ZL302 为研究对象，分析了 Al-TCB 晶种合金对其微观组织和力学性能的影响。

1 材料与方法

本文试验用原材料包括工业纯铝(99.7%)、工业纯硅(99.9%)、工业纯锰(99.9%)、Al-50Mg 中间合金和 Al-TCB 晶种合金，以上原料均由山东迈奥晶新材料有限公司提供。

首先，将工业纯铝放置于井式电阻炉中，待其熔化后依次加入工业纯硅、工业纯锰和 Al-50Mg(质量分数，%)中间合金，控制熔体温度为 760 ℃并保证原料熔化，获得的 ZL320 熔体名义成分为Al-5Mg-1Si-0.2Mn(质量分数，%)。随后，向熔体中加入占炉料总质量 0.6%的 C_2Cl_6 进行除气精炼。清理浮渣后，分别加入质量分数为 0.2%、0.5%、1%、2%、3%、5%的 Al-TCB 晶种合金，保温不同时间后浇注到 KBI 环形模具(图 1(a))，KBI 模具的预热温度为 300 ℃。作为对照，以相同工艺制备了经系列添加量Al-5Ti-1B(下文简称 AlTiB)中间合金细化的 ZL302 合金。为观察晶粒大小，试样经镶嵌抛光后利用王水进行表面腐蚀，使用型号为 Leica DM2700M 的光学显微镜进行微观组织观察，并采用截线法测量晶粒尺寸。为分析试验合金的微观组织，采用了场发射扫描电镜(SEM, hitachi SU-70)和透射电镜(TEM, titan themis G2 60-300)进行表征分析。

为测试典型试棒的力学性能，将熔体浇铸到特定铸铁模具中[18]，并根据 GB/T 228—2010 要求将铸态毛坯件加工成如图 1(b)所示的狗骨状抗拉试棒。对上述试棒在 CMT700 型万能试验机上进行室温拉伸性能测试，拉伸速率为 2 mm/min，每个试样至少测试 3 组，取平均值作为样品的试验数值。

2 实验结果与分析

2.1 Al–TCB 晶种合金微观组织

Al-TCB 晶种合金的微观组织如图 2 所示，可以看出，晶种合金中的粒子弥散分布在铝基体上(图 2(a))。对粒子进行面扫描分析，其主要由 Ti、C 和 B 3 种元素组成。参考本课题组前期相关研究工作[19-20]可知，Al-TCB 晶种合金中主要以 B 掺杂的 TiC_x 粒子为主，同时包含少量 TiB_2 粒子，这种掺杂型的TiC_x 粒子在铝熔体中具有更高的结构稳定性。由于此两类粒子难以分辨开，其统一命名为 TCB 粒子。

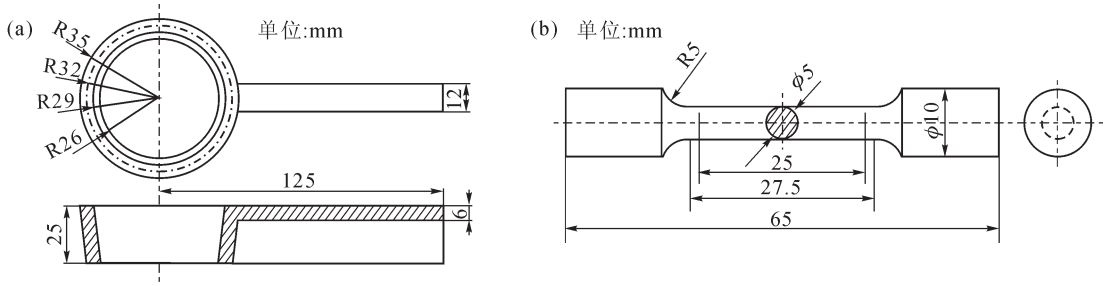

图 1 KBI 环模及室温拉伸试棒示意图：(a) KBI 环模，(b) 标准室温拉伸试棒

Fig.1 Schematic diagram of the KBI mold and room temperature tensile test bar: (a) KBI mold, (b) standard tensile test bar for room temperature testing

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

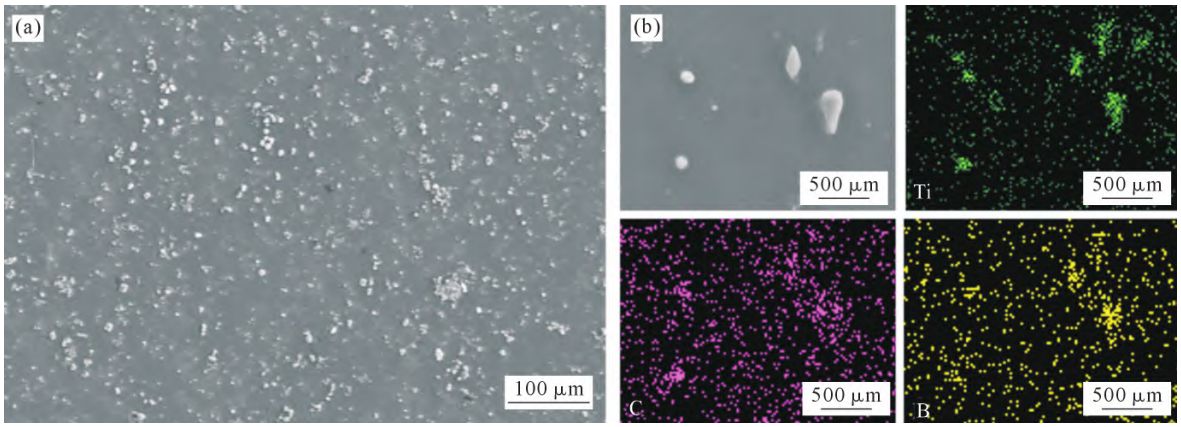

图 2　Al-TCB 晶种合金：(a) SEM 微观组织，(b) 面扫描分析

Fig.2　Al-TCB seed alloy: (a) SEM image, (b) map scanning analysis

2.2　Al–TCB 晶种合金对 ZL302 铝合金微观组织的影响

图 3 为 ZL302 合金及分别添加 AlTiB 中间合金和 Al-TCB 晶种合金后保温 60 min 的宏观晶粒图片。如图 3(a)所示，未添加细化剂时，合金晶粒尺寸为毫米级，经 0.2% AlTiB 中间合金与 0.2% Al-TCB 晶种合金细化后，晶粒尺寸明显下降，如图 3(b~c)所示。同时，与 AlTiB 中间合金相比，经 Al-TCB 晶种合金细化后的 ZL302 合金，其晶粒尺寸更小。

基于上述晶粒观察与统计方法，得到不同添加量 AlTiB 中间合金与 Al-TCB 晶种合金对 ZL302 合金细化保温 5、15、30 和 60 min 后的平均晶粒尺寸，如图 4 所示。从图中可以看出，在 60 min 内，Al-TCB 晶种合金与 AlTiB 中间合金对 ZL302 的细化效果均未表现有显著的衰退现象，这表明了 Al-TCB 晶种合金良好的细化稳定性。此外，随着 AlTiB 中间合金和 Al-TCB 晶种合金添加量增加，ZL302 晶粒尺寸逐渐变小，当 AlTiB 中间合金与 Al-TCB 晶种合金添加量均为 2%时，ZL302 合金达到最佳细化效果，晶粒尺寸分别为 78.0 μm 和 67.5 μm。继续增加添加量到 5%，ZL302 合金的晶粒尺寸则表现出一定的粗化现象。图 5 所示为系列细化后 ZL302 合金保温 60 min 的典型金相图片，其清晰表明了晶粒特征，即大多呈现等轴晶形态。与 AlTiB 中间合金相比，在 ZL302 中添加较少 Al-TCB 晶种合金时，Al-TCB 晶种合金细化效果明显。随着添加量的增多，两者的细化差距逐渐变小。因此，晶种合金添加量较少时，Al-TCB 晶种合金具有较好的

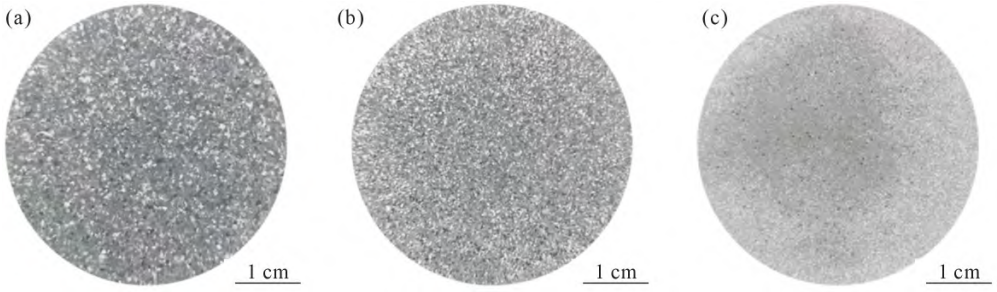

图 3　宏观铸锭晶粒形貌：(a) ZL302，(b) ZL302+0.2%AlTiB(质量分数)，(c) ZL302+0.2%Al-TCB(质量分数)

Fig.3　Optical images of etched alloys: (a) ZL302, (b) ZL302+0.2%AlTiB(mass fraction), (c) ZL302 + 0.2%Al-TCB(mass fraction)

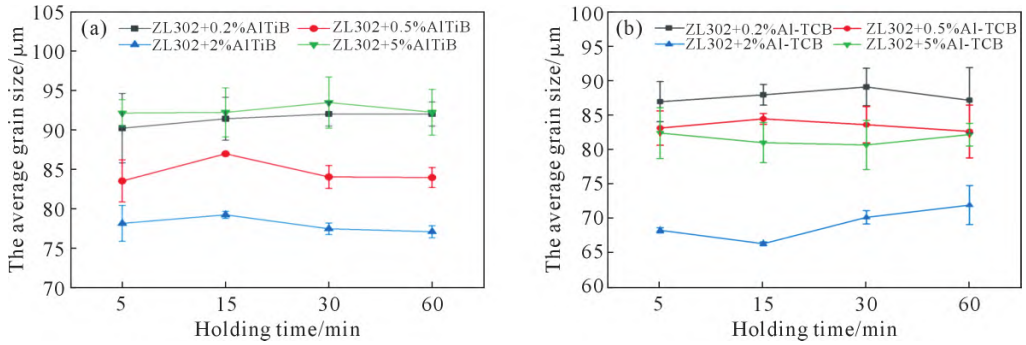

图 4　ZL302 经不同添加量的合金细化后晶粒尺寸随保温时间变化曲线：(a) 添加 AlTiB 中间合金，(b) 添加 Al-TCB 晶种合金

Fig.4　The grain size of ZL302 refined with different addition amounts of alloy changed with holding time: (a) adding AlTiB intermediate alloy, (b) adding Al-TCB seed alloy

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

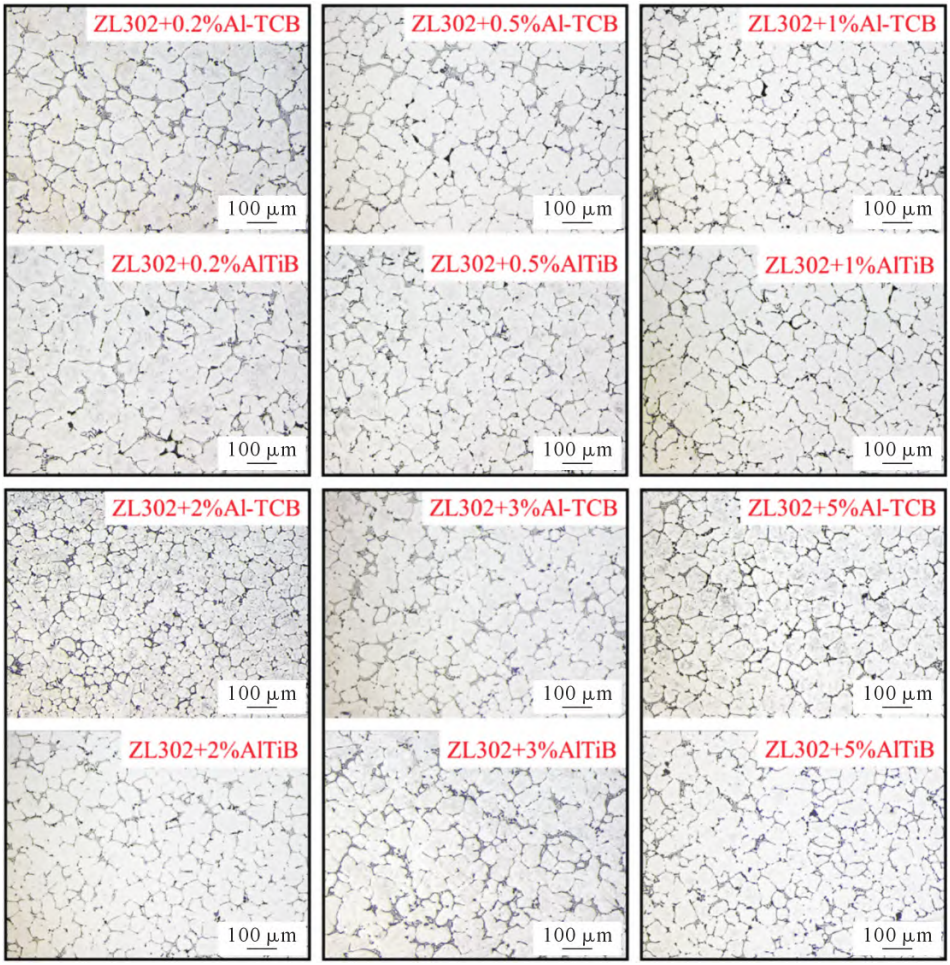

图 5 细化后 ZL302 铝合金保温 60 min 的平均晶粒尺寸图

Fig.5 Average grain size of the ZL302 alloy after grain refinement with a holding time of 60 min

细化效果。

图 6 所示为 ZL302 合金添加 1%Al-TCB 晶种合金后保温 60 min 的 SEM 及 TEM 分析结果。根据图 6(a~b)可知，TCB 粒子除对 α-Al 发挥异质形核作用外，部分粒子分布在晶界处，并与晶界处的金属间化合物耦合在一起(图 6(c~d))。根据图 6(e)所示的面扫描分析结果可知，该合金中形成的金属间化合物主要为 Mg_2Si 相。

2.3 Al–TCB 晶种合金对 ZL302 力学性能的影响

图 7(a)所示为铸态 ZL302 合金及添加 1%Al-TCB 晶种合金后铸态 ZL302 合金典型的拉伸曲线，图 7(b)则为相应统计数据的柱状图。从图可以看出，铸态 ZL302 合金的平均抗拉强度(UTS)、屈服强度(YS)和伸长率(EL)分别为 208.8 MPa、123 MPa 和 5.8%；经 1%Al-TCB 晶种合金处理后，合金的 UTS、YS 和 EL 分别提升至 218.8 MPa、126.0 MPa 和 9.7%。其中，伸长率大幅改善，提升了 67.2%。因此，在 ZL302 添加 1%Al-TCB 晶种合金后不仅能够保证强度基本不变，还能显著提高样品塑韧性。

图 8 所示为上述两种合金的室温拉伸断口组织，可以看出，铸态 ZL302 合金未添加 Al-TCB 晶种合金的试样断口处主要以解理面为主，树枝晶之间存在明显空隙，合金组织不致密存在缺陷，承受载荷容易断裂，而经加入 1%Al-TCB 晶种合金处理后，断口处出现大量韧窝，表明了塑性断裂机制的存在。因此，Al-TCB 晶种合金在改善 ZL302 合金组织性能方面表现出一定的优势。

3 结论

(1)相比 Al-5Ti-1B 中间合金，Al-TCB 晶种合金对 ZL302 具有更好的晶粒细化效果。当 Al-TCB 晶种合金添加量为 2%时，铸态 ZL302 合金的平均晶粒尺寸可细化至 67.6 μm。

(2)Al-TCB 晶种合金对 ZL302 晶粒细化效果具有良好的稳定性，随着保温时间的增加，60 min 内无明显细化衰退现象。

(3)添加 1%Al-TCB 晶种合金后，ZL302 的抗拉强度由 208.8 MPa 增加至 218.8 MPa，伸长率由 5.8%增加至 9.7%。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

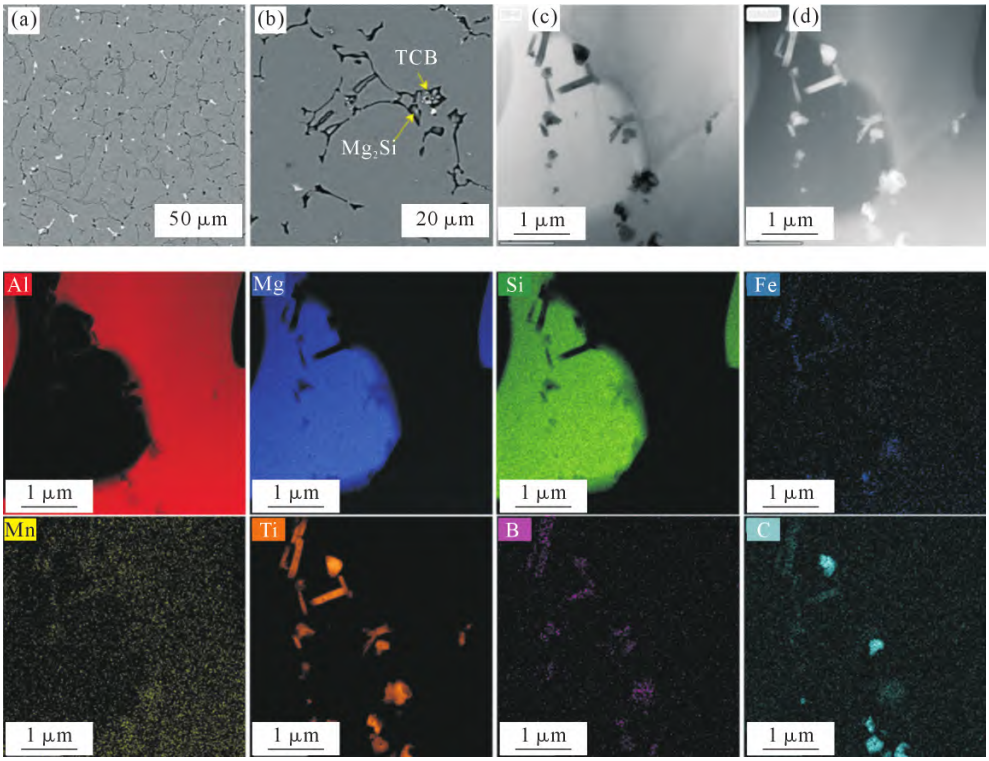

图 6　添加了 1%Al-TCB(质量分数)晶种合金的 ZL302 合金:(a~b) SEM 微观组织,(c) 明场像,(d) 高角环形暗场像,(e) EDS 能谱图

Fig.6　ZL302 alloy with the addition of 1%Al-TCB(mass fraction) seed alloy: (a~b) SEM images, (c) brigh tfield image, (d) HAADF image, (e) EDS analysis

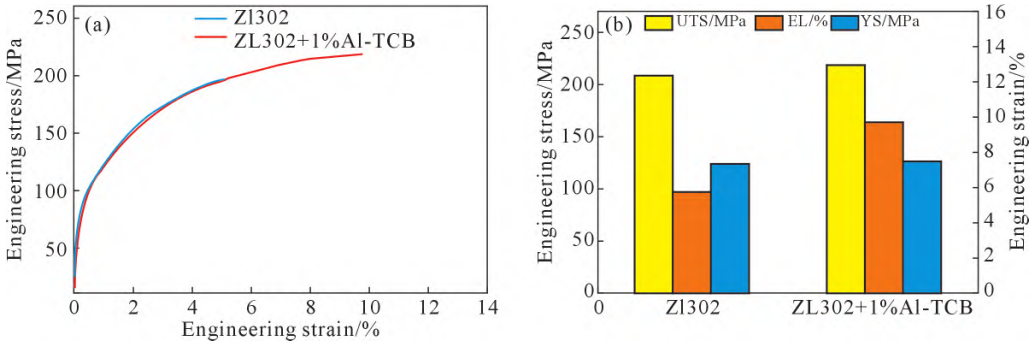

图 7　ZL302 合金与 ZL302+1%Al-TCB(质量分数)合金:(a) 拉伸曲线,(b) 平均力学性能柱状图

Fig.7　ZL302 and ZL302+1%Al-TCB(mass fraction) alloys: (a) tensile curves, (b) average tensile properties

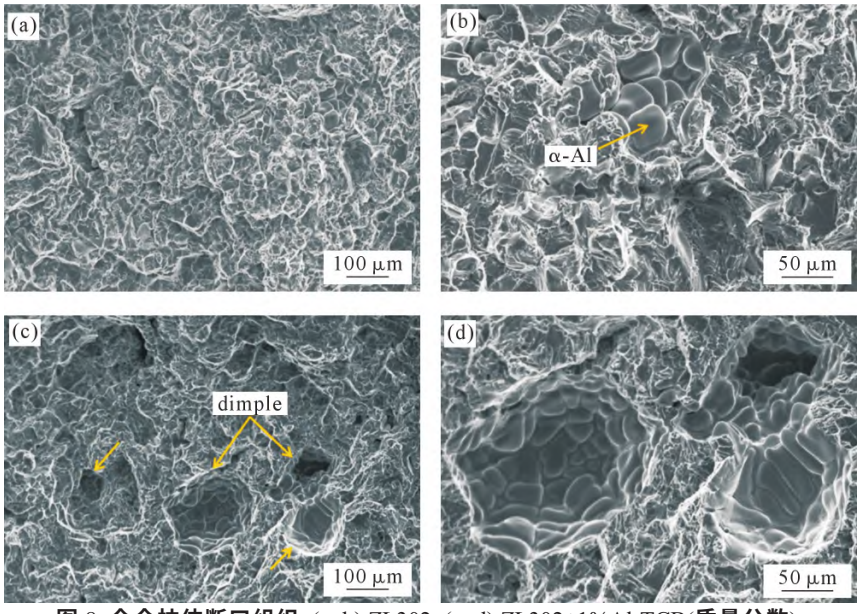

图 8　合金拉伸断口组织:(a~b) ZL302, (c~d) ZL302+1%Al-TCB(质量分数)

Fig.8　Tensile fracture structure of alloy: (a~b) ZL302, (c~d) ZL302+1%Al-TCB(mass fraction)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献：

[1] 郑晖，赵曦雅. 汽车轻量化及铝合金在现代汽车生产中的应用[J]. 锻压技术，2016, 41(2): 1-6.
ZHENG H, ZHAO X Y. Lightweight automobile and application of aluminum alloys in modern automobile production[J]. Forging & Stamping Technology, 2016, 41(2): 1-6.

[2] 陈文博，牛润泽，潘星，等. 铝合金在汽车轻量化中的应用及重卡轻量化实例[J]. 汽车实用技术，2020, 45(16): 49-51.
CHEN W B, NIU R Z, P X, et al. Application of aluminum alloy in automobile lightweight and examples of heavy truck lightweight [J]. Automobile Applied Technology, 2020, 45(16): 49-51.

[3] 史爱强. 铝镁合金力学性能及微观变形行为研究[D].无锡：江南大学，2022.
SHI A Q. Study on mechanical properties and microscopic deformation behavior of Al-Mg alloys[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.

[4] 蒋靖宇，赖松柏，路丽英，等. 5XXX 系铝镁合金的研究进展[J]. 载人航天，2019, 25(3): 411-418.
JIANG J Y, LAI S B, LU L Y, et al. Research progress of 5XXX series Al-Mg alloy[J]. Manned Spaceflight, 2019, 25(3): 411-418.

[5] NEWBERY A P, AHN B, TOPPING T D, et al. Large UFG Al alloy plates from cryomilling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 203(1-3): 37-45.

[6] ZHANG C W, LI X W, SHI T, et al. Fabrication of superhydrophobic structure on 5A05 aluminum alloy surface and its corrosion resistance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(10): 2980-2985.

[7] 吴俊子，胡文鑫，贾锦玉，等. 铈对 5005 铝合金组织和性能的影响[J]. 稀土，2017, 38(4): 81-87.
WU J Z, HU W X, JIA J Y, et al. Effect of cerium on microstructure and properties of 5005 aluminum alloy[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(4): 81-87.

[8] 李姗珊，朱凯，张海涛，等. Zn、Ag 对 Al-Mg 合金力学性能和腐蚀性能的影响[J]. 轻合金加工技术，2022, 50(3): 19-24.
LI S S, ZHU K, ZHANG H T, et al. Influence of Zn and Ag on mechanical and corrosion properties of Al-Mg alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2022, 50(3): 19-24.

[9] 谢屹，尹登峰，余鑫祥，等. 退火工艺对 5154 铝合金导线性能的影响[J]. 轻合金加工技术，2013, 41(5): 45-48.
XIE Y, YIN D F, YU X X, et al. Effect of annealing process on properties of 5154 aluminum alloy wire [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2013, 41(5): 45-48.

[10] 刘政军，赵东宁，郝雪枫，等. 稀土元素 Ce 对热挤压变形 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 铸造，2008(7): 693-696.
LIU Z J, ZHAO D N, HAO X F, et al. Effect of Ce on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Al-Mg alloys[J]. Foundry, 2008(7): 693-696

[11] 陈剑锋，武高辉，孙东立，等. 金属基复合材料的强化机制[J]. 航空材料学报，2002(2): 49-53.
CHEN J F, WU G H, SUN L D, et al. Strengthening mechanism of metal matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002(2): 49-53.

[12] CHANDRASHEKAR T, MURALIDHARA M K, KASHYAP K T, et al. Effect of growth restricting factor on grain refinement of aluminum alloys[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 40: 234-241.

[13] 尹奎波，边秀房，赵岩，等. Al-5Ti-1B 中间合金对铸造 Al-10Mg 合金的细化行为[J]. 铸造，2005, 54(2): 138-140.
YIN K B, BIAN X F, ZHAO Y, et al. Grain refining performances of Al-5Ti-1B master alloy for cast Al-10Mg alloy[J]. Foundry, 2005, 54(2): 138-140.

[14] 聂金凤，刘相法，丁海民，等. Al-Ti-C-B 中间合金晶粒细化行为的研究[J]. 特种铸造及有色合金，2008, 28(S1): 175-177.
NIE J F, LIU X F, DING H M, et al. The Grain refining performance research of Al-Ti-C-B master alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2008, 28(S1): 175-177.

[15] 肖政兵，邓运来，唐建国，等. Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 晶粒细化剂的 Zr 中毒机理[J]. 中国有色金属学报，2012, 22(2): 371-378.
XIAO Z B, DENG Y L, TANG J G, et al. Poisoning mechanism of Zr on grain refiner of Al-Ti-C and Al-Ti-B[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 371-378.

[16] 贾义旺，疏达，王舒滨，等. Al-Ti-B 细化含 Zr 铝合金中毒现象的研究进展[J]. 轻合金加工技术，2017, 45(8): 20-25, 69.
JIA Y W, SHU D, WANG S B, et al. Research progress on the poisoning phenomenon of Zr-containing aluminum alloy refined by Al-Ti-B[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2017, 45(8): 20-25, 69.

[17] 张冬青，赵凯，李道秀，等. TCB_p 及 AlN_p 对 Al-9Si-3Cu 合金导热及力学性能的影响[J]. 铸造，2022, 71(1): 22-27.
ZHANG D Q, ZHAO K, LI D X, et al. Effect of TCB_p and AlN_p on thermal conductivity and mechanical properties of Al-9Si-3Cu alloy[J]. Foundry, 2022, 71(1): 22-27.

[18] GAO T, ZHU X Z, SUN Q Q, et al. Morphological evolution of ZrAlSi phase and its impact on the elevated-temperature properties of Al-Si piston alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 567: 82-88.

[19] 李道秀，韩梦霞，张将，等. 细晶 Al-Si-Mg 合金的组织遗传性与高屈服强度设计[J]. 材料导报，2021, 35(9): 9003-9008.
LI D X, HAN M X, ZHANG J, et al. Microstructure heredity and high yield strength design of fine grained Al-Si-Mg alloys [J]. Materials Reports, 2021, 35(9): 9003-9008.

[20] 田帅，刘桂亮，韩梦霞，等. 改善 Al-Mg 合金流动性及力学性能的新方法[J]. 精密成形工程，2019, 11(1): 41-46.
TIAN S, LIU G L, HAN M X, et al. A novel method for improving the fluidity and mechanical properties of Al-Mg alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2019, 11(1): 41-46.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net