



# 纳米 TiC/Ti 细化剂加入量对铸态 Al-Zn-Cu-Mg 合金组织和性能的影响

赵炳怡, 蔡启舟, 李欣蔚, 李冰, 程婧璠

(华中科技大学 材料成形及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

**摘要:** 采用高能球磨法制备金属 Ti 粉负载纳米 TiC 颗粒复合细化剂(TiC/Ti 细化剂), 研究细化剂加入量对铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和性能的影响。结果表明: 随着 TiC/Ti 细化剂加入量的增加, Al-Zn-Mg-Cu 合金的晶粒尺寸逐渐减小; 当加入量为 0.5%(质量分数)时, 晶粒形态由未添加细化剂时的 525  $\mu\text{m}$  树枝晶转变为 119.7  $\mu\text{m}$  的细等轴晶; 随着细化剂加入量的增加, 合金的晶粒尺寸逐渐粗化。铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金的第二相由  $\tau(\text{AlZnMgCu})$  相和  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相组成, 晶粒细化使第二相细化、分散, 但细化剂的添加并不改变第二相的组成。随着细化剂加入量的增加, 合金的抗拉强度和维氏硬度升高; 当细化剂加入量为 0.5%时, 合金的抗拉强度和硬度分别为 249.5 MPa 和 137.3 HV, 较未添加时的分别提高 32.9%和 16.4%。

**关键词:** Al-Zn-Mg-Cu 合金; 纳米 TiC/Ti 细化剂; 加入量; 晶粒尺寸; 抗拉强度; 维氏硬度

**文章编号:** 1004-0609(2017)-04-0692-09

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

Al-Zn-Mg-Cu 合金具有高的比强度和易加工成型等优异的特性, 广泛应用于航空航天、武器装备、船舶工业和汽车工业等领域<sup>[1-2]</sup>。该系合金通常采用铸造制坯, 经塑性成形后采用固溶时效方式对合金进行强化处理。由于这类铝合金的合金化程度高, 易产生枝晶偏析、晶界共晶组织粗大的问题, 导致熔铸困难, 热轧开坯易开裂<sup>[3]</sup>。细化晶粒是改善铝合金质量、提高其加工性能和力学性能的重要手段<sup>[4-5]</sup>。目前, 工业上常用的晶粒细化方法主要有两类, 一类是采用磁场、超声波及机械振动等物理方法进行晶粒细化, 另一类是通过添加合金元素或中间合金的化学细化法<sup>[6]</sup>。其中, 物理方法操作方便、污染小, 但对设备的要求比较高。化学方法中最常用的方法是添加 Al-Ti-B 中间合金, 提供  $\alpha(\text{Al})$  结晶核心, 细化晶粒。但  $\text{TiB}_2$  粒子易聚集长大沉淀, 且易被 Zr、Cr、Mn 等原子“毒化”<sup>[7-9]</sup>而失去晶粒细化效果。

在铝液中添加超细陶瓷颗粒可提供大量的弥散质点促进晶粒的异质形核, 细化铝合金的铸态组织。MYKHALENKOV 等<sup>[10]</sup>采用氟盐作载体向铝液中添加 TiN, 有效细化工业纯铝的晶粒。BORODIANSKIY 等<sup>[11]</sup>将 Al 粉与纳米 TiC 粉末混合后进行热挤压, 并

对 A356 合金进行处理, 发现 A356 合金晶粒由 259  $\mu\text{m}$  减小至 144  $\mu\text{m}$ 。由于陶瓷颗粒与铝液的润湿性差, 添加时需要采取一定措施改善其润湿性。本课题组在前期实验中开发了金属 Ti 粉负载纳米 TiC 或 TiN 颗粒复合细化剂, 这类细化剂对工业纯铝<sup>[12]</sup>、Al-4Cu 合金<sup>[13]</sup>和 Al-Zn-Mg-Cu 合金<sup>[14]</sup>等具有良好的细化作用。

此外, 利用外加晶粒细化剂的方法细化晶粒, 需要采用合适的添加量才能达到理想的效果。WANG 等<sup>[15]</sup>采用 Al-Ti-B-RE 细化剂对 Al-7.0Si-0.55Mg 合金进行细化处理, 结果表明细化剂添加量为 0.2%(质量分数)时, 材料的组织细化, 抗拉强度达到峰值。而 JIANG 等<sup>[16]</sup>研究了 Ca 元素对 Mg-3Al-1Zn 合金细化效果的影响, 结果表明, 当 Ca 的添加量为 0.08%时, 合金组织细化效果最佳。虽然金属 Ti 粉负载纳米陶瓷颗粒复合细化剂对 Al-Zn-Mg-Cu 合金的细化效果良好, 但细化剂的加入量对铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金的组织 and 性能的影响尚不明确。

为此, 本文作者以金属 Ti 粉为载体, 采用高能球磨法制备了金属 Ti 粉负载纳米 TiC 颗粒的纳米 TiC/Ti 复合晶粒细化剂(称为 TiC/Ti 细化剂), 研究其加入量对 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态组织和性能的影响。

# 1 实验

## 1.1 细化剂制备

将纳米 TiC 粉(30~50 nm)及微米级 Ti 粉(10~20 μm)按比例称重混合, 采用 QM-SP4 型高能球磨机球磨, 制备 TiC/Ti 细化剂。细化剂形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, Ti 粉形状不规则, 表面附着有大量纳米 TiC 颗粒; 图 1(b)所示为 Ti 粉局部放大图, 从图中可以看出 Ti 粉表面镶嵌大量 TiC 颗粒, 因为在高能球磨过程中, Ti 粉本身表面凹凸不平的形貌能够为纳米 TiC 的负载创造有利的条件, 使纳米 TiC 分散在 Ti 粉的表面、硬质的陶瓷颗粒与金属粉末形成镶嵌结构, 从而有利于纳米 TiC 颗粒在 Al 液中分散。

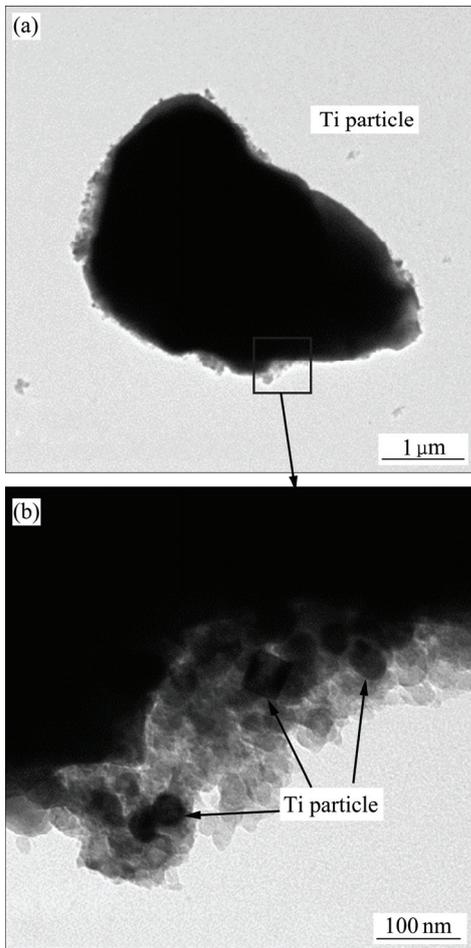


图 1 纳米 TiC/Ti 细化剂形貌  
Fig. 1 Morphologies of nano-TiC/Ti refiner: (a) Single particle of Ti; (b) Surface amplification of Ti particle

## 1.2 合金试样制备

试验用 Al-7.0Zn-2.5Mg-2.5Cu 合金采用 SG-5-12

型石墨坩埚电阻炉进行熔炼, 先将纯 Al 熔化并升温至 720 °C, 加入纯 Cu, Cu 块完全熔化后降温至 680 °C, 加入 Zn 块, 待 Zn 熔化后用钟罩将 Mg 块压入 Al 液, 继续升温至 730 °C。采用 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 除气。将 0.1%、0.3%、0.5%和 0.7%(质量分数)的 TiC/Ti 细化剂分别用铝箔包好并预热, 待铝液升温至 730 °C, 用钟罩将细化剂压入铝液并搅拌, 之后静置 5~10 min, 升温至 730 °C 并采用 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 进行二次除气, 静置 5 min 后扒渣, 浇注如图 2 所示的铸锭和图 3 所示的拉伸试棒, 浇注前金属型预热至 230 °C。

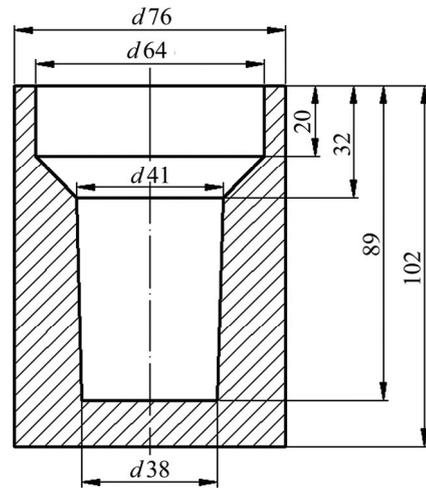


图 2 铸锭金属型  
Fig. 2 Permanent mold of cast ingot (Unit: mm)

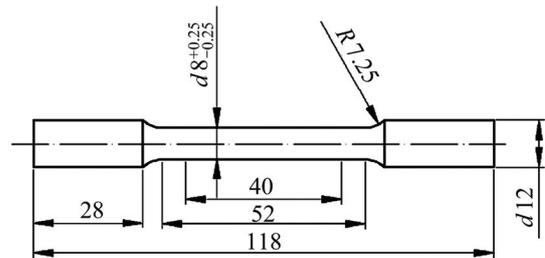


图 3 拉伸试样示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of tensile samples (Unit: mm)

## 1.3 组织表征

铸锭从距底部 40 mm 处切开, 经预磨、抛光后采用高浓度 Keller 试剂(20 mL H<sub>2</sub>O+20 mL HCl+20 mL HNO<sub>3</sub>+5 mL HF)对试样进行腐蚀, 以观察试样的宏观组织; 采用低浓度 Keller 试剂(190 mL H<sub>2</sub>O+5 mL HCl+3 mL HNO<sub>3</sub>+2 mL HF)腐蚀以观察试样显微组织。采用光学显微镜观察金相组织, 并利用软件 Image-Pro Plus 计算得出试样的平均晶粒尺寸。

采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪对试样进行 XRD

分析, Cu 靶, 扫描范围为  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ , 扫描速度为  $2 (^{\circ})/\text{min}$ 。并采用 X'Pert Highscore 软件对 XRD 谱进行分析。

采用场发射扫描电子显微镜 FSEM(FEI 公司 Sirion200)观察试样显微组织, 并利用能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对组织中第二相元素及含量进行分析。

#### 1.4 DSC 测试

采用 Diamond TG/DTA 型热重/差热/综合 TG-DTA 分析仪对合金铸态试样进行 DSC 测试, Ar 保护, 升温速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

#### 1.5 力学性能测试

采用 SHIMADZU AG-IC 型万能试验机对铸态试样进行抗拉强度测试, 拉伸速率为  $1 \text{ mm}/\text{min}$ 。

采用 HV-1000 型显微维氏硬度仪对试样进行硬度测试, 载荷  $4.942 \text{ N}$ , 加载时间  $15 \text{ s}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 加入量对 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织的影响

#### 2.1.1 宏观组织

图 4 所示为不同细化剂加入量下试样的宏观组织。从图 4 可以看出, 纳米 TiC/Ti 细化剂的加入对晶

粒的细化效果十分明显, 未加细化剂试样的 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织由粗等轴晶及少量柱状晶组成, 晶粒尺寸较大; 细化剂加入量为  $0.1\%$  时, 铸态组织已全部转变为细小均匀的等轴晶; 随细化剂加入量的增加, 铸锭宏观组织差异不明显。

#### 2.1.2 显微组织

图 5 所示为不同细化剂加入量下试样的显微组织。从图 5(a)可以看出, 未添加细化剂时, 试样组织为粗大的树枝晶; 而随着细化剂加入量的增加(见图 5(b)和图 5(c)所示), 树枝晶数量显著减少、晶粒明显变小; 第二相变得细小、分散更加均匀。细化剂加入量为  $0.5\%$  时(见图 5(d)), 组织为细小等轴晶, 晶粒尺寸大小均匀; 加入量继续增加至  $0.7\%$  时(见图 5(e)), 晶粒呈增大趋势。

#### 2.1.3 晶粒尺寸

对试样显微组织中的晶粒尺寸进行统计分析, 结果如图 6 所示。未添加细化剂及分别添加  $0.1\%$ 、 $0.3\%$ 、 $0.5\%$  和  $0.7\%$  的细化剂后铸锭平均晶粒尺寸分别为  $525$ 、 $313.6$ 、 $232.8$ 、 $119.7$  和  $221.7 \mu\text{m}$ 。从平均晶粒尺寸可以直观地看出细化剂添加量为  $0.5\%$  时, 细化效果最佳。

细化剂加入到熔体之后, 纳米 TiC 在 Ti 的负载下在铝液中均匀分散, TiC 与 Al 之间的晶格错配度为  $\delta_{\text{TiC-Al}} = 6.87\%$ , 两者具有良好的共格关系, 因此, TiC 颗粒是有效的形核质点, 同时, 载体 Ti 粉与 Al

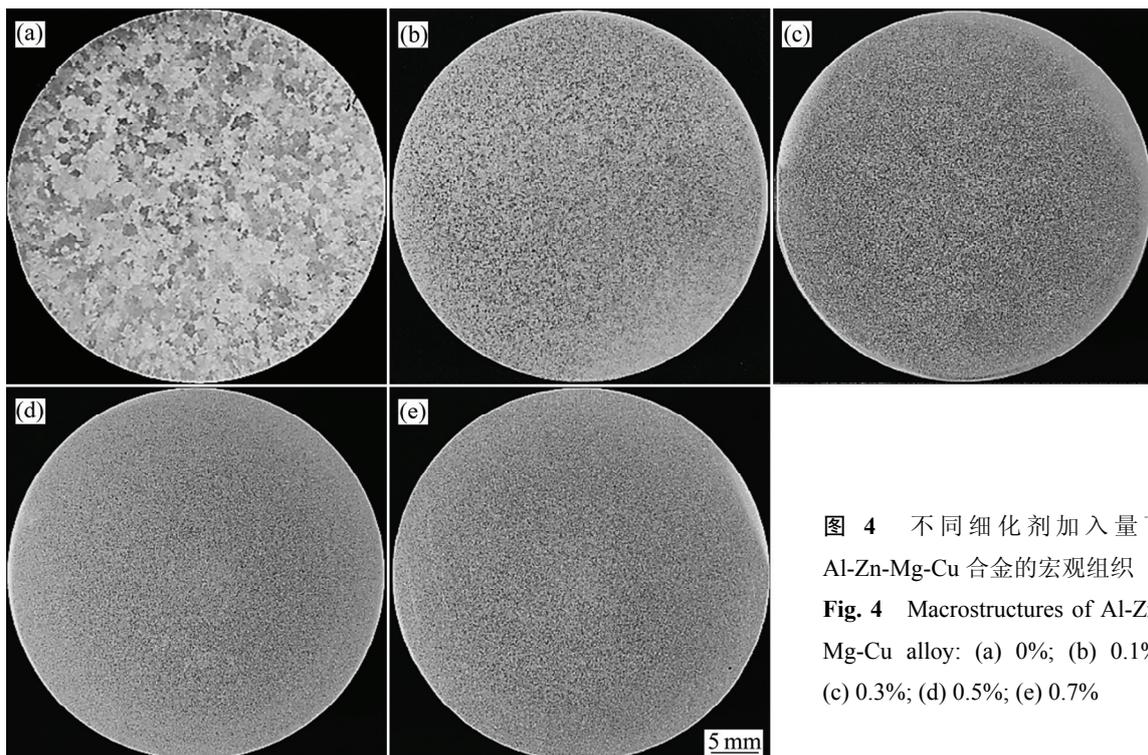


图 4 不同细化剂加入量下 Al-Zn-Mg-Cu 合金的宏观组织  
Fig. 4 Macrostructures of Al-Zn-Mg-Cu alloy: (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3%; (d) 0.5%; (e) 0.7%

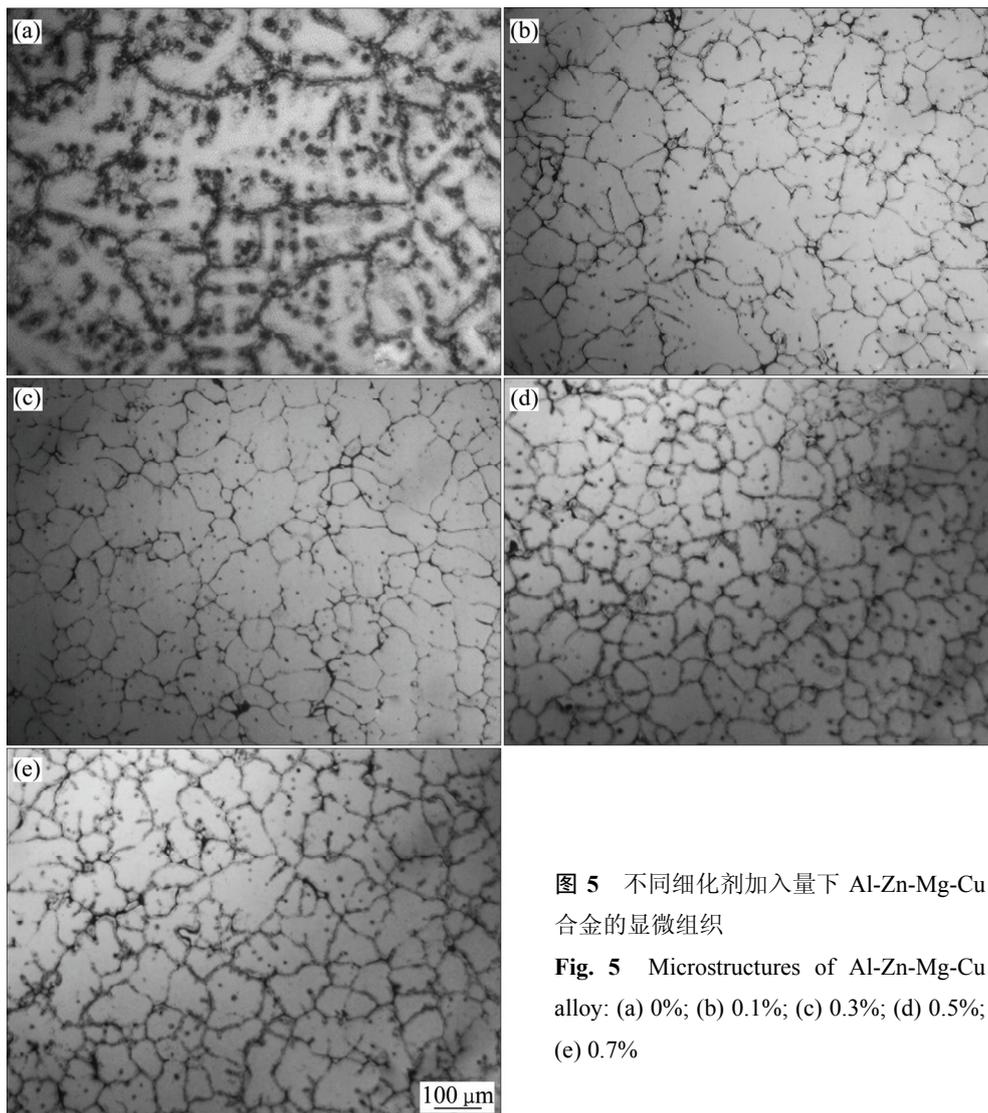


图 5 不同细化剂加入量下 Al-Zn-Mg-Cu 合金的显微组织

Fig. 5 Microstructures of Al-Zn-Mg-Cu alloy: (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3%; (d) 0.5%; (e) 0.7%

反应放出大量热量, 在纳米 TiC 颗粒周围形成一个高温区, 降低铝液表面张力, 减小润湿角并促进形核<sup>[14]</sup>。

当细化剂加入量较少时, 熔体中的纳米 TiC 颗粒数量较少, 难以起到有效的形核作用, 因此细化效果较差; 而随着细化剂加入量的增加, 熔体中作为异质核心的纳米 TiC 颗粒数量增加, 细化效果变好, 当加入量为 0.5% 时达到最佳效果; 当加入量超过 0.5% 之后, 纳米 TiC 颗粒因比表面积大容易发生团聚, 而 TiC 密度显著大于铝液密度 ( $\rho_{TiC} = 4.93 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Al} = 2.815 \text{ g/cm}^3$ ), 聚集态的 TiC 发生沉淀, 使得有效的形核质点减少, 从而导致细化效果不足<sup>[17]</sup>。因此, 在一定范围内, 细化剂加入量的增加使得有效形核质点大量增加, 晶粒细化; 而超过此范围后, 细化效果减弱。

2.1.4 第二相成分及形态

图 7 所示为不同 TiC/Ti 细化剂加入量下 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 XRD 谱。从图 7 可以看出, Al-Zn-Mg-Cu

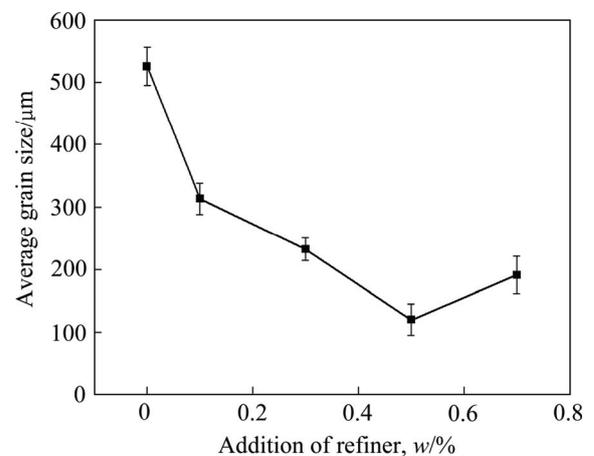


图 6 不同细化剂加入量下 Al-Zn-Mg-Cu 合金的平均晶粒尺寸

Fig. 6 Average grain size of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy with various additions of refiner

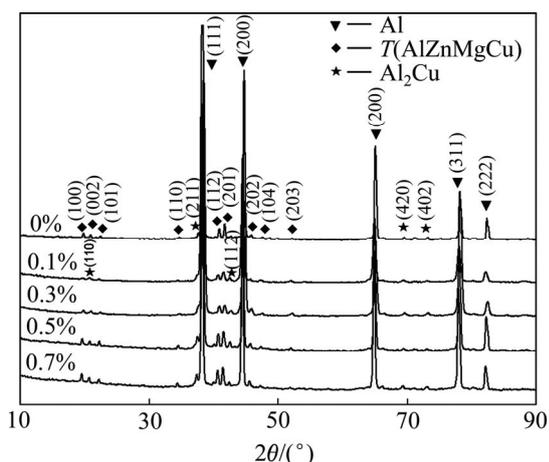


图7 不同细化剂加入量下 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 XRD 谱  
Fig. 7 XRD spectrum of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy with various additions of refiner

合金铸态组织中主要的第二相为  $T(\text{AlZnMgCu})$  相和  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相; 随着细化剂加入量的增加, 其第二相成分均未发生改变。结合图 5 的分析可知, 纳米 TiC/Ti 细化剂的加入只改善晶间第二相的分布而不会改变其组成。

图 8 所示为添加 0.5%TiC/Ti 细化剂的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 SEM 像。图 8(a)所示为低倍下的组织形貌, Al 基体中有大量亮白色呈连续分布的晶间第二相; 图 8(b)和图 8(c)所示分别为高倍下观察的第二相组织形貌, 从图 8 可以看出,  $\alpha(\text{Al})$  晶界处为层片状的非平衡共晶组织。

分别对图 8(b)和图 8(c)的第二相进行 EDX 谱, 分析结果示于图 9 和表 1 中。基于图 9 和表 1 的结果可知, 图 8(b)和图 8(c)所示的第二相分别为  $T(\text{AlZnMgCu})$  相和  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相, 这与 XRD 扫描的结果相一致。

图 10 所示为 Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态试样升温过程的 DSC 曲线。从图 10 可以看出, 合金在升温过程中于 477.7 和 483.6 °C 处出现两个小的吸热峰, 结合 XRD 和 EDX 的分析结果, 两峰分别对应  $T(\text{AlZnMgCu})$  相和  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相的熔化吸热过程。

基于上述结果, 可以推断 Al-Zn-Mg-Cu 合金凝固过程如下, 熔体温度降低,  $\alpha(\text{Al})$  首先开始形核并长大, 晶间残余液相中合金元素浓度升高, 但由于元素偏析, 晶间液池中残余液相元素含量各异。温度继续降低至共晶点后发生式(1)和式(2)所示的共晶反应:



式中,  $T(\text{AlZnMgCu})$  相是由两种同晶型相  $T(\text{Al}_6\text{CuMg}_4)$

和  $T(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$  连续互溶而形成<sup>[18]</sup>。由于上述两个共晶反应, 在铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金中形成了  $(\alpha(\text{Al}) + T(\text{AlZnMgCu}))$  和  $(\alpha(\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu}))$  两种共晶组织。

## 2.2 力学性能

### 2.2.1 抗拉强度

图 11 所示为不同纳米 TiC/Ti 细化剂加入量下试棒的抗拉强度。从图 11 可以看出, 未添加细化剂的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的抗拉强度为 187.7 MPa; 而随细化剂加入量的增加, 试棒的抗拉强度先增加后减小。当细化剂加入量为 0.5% 时, 试棒的抗拉强度最高, 达到 249.5 MPa, 相较于未添加细化剂的试样, 强度提

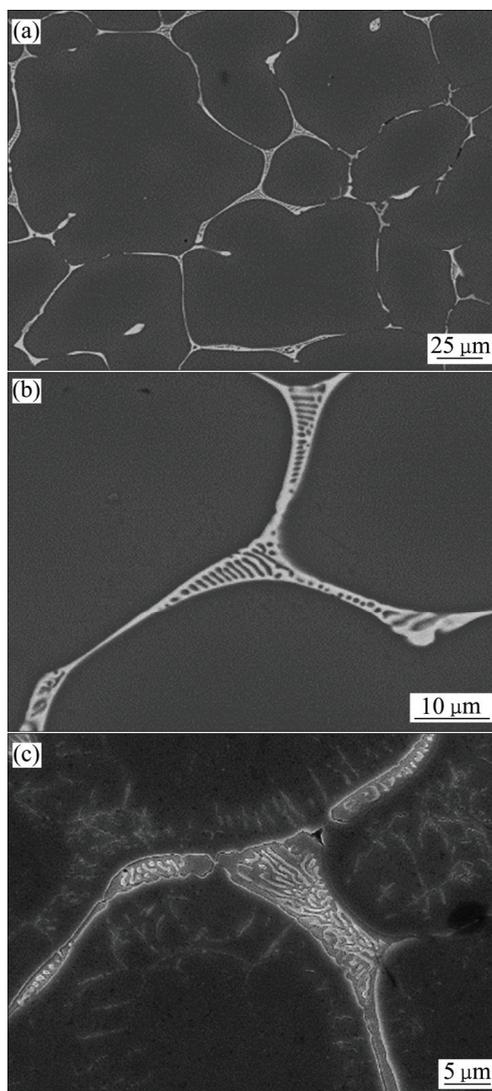


图8 添加 0.5%细化剂的 Al-Zn-Mg-Cu 合金试样的 SEM 像  
Fig. 8 SEM images of Al-Zn-Mg-Cu alloy with 0.5% refiner added: (a) Morphology at low magnification; (b) Morphology of secondary phase; (c) Morphology of secondary phase

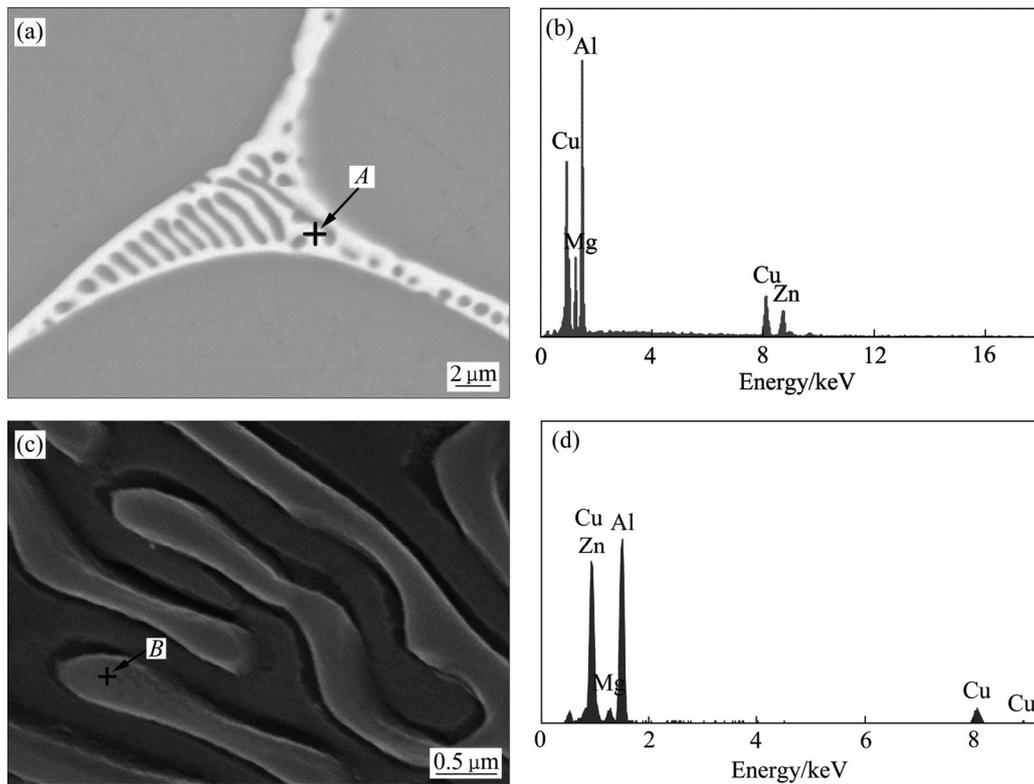


图 9 晶间第二相 EDX 分析

Fig. 9 EDX analysis of intergranular phases: (a), (b) Point A; (c), (d) Point B

表 1 图 9 中谱点处的元素含量

Table 1 Element content of points shown in Fig. 9

Point	Mole fraction/%			
	Al	Zn	Cu	Mg
A	52.65	13.44	16.26	17.64
B	61.51	4.75	28.58	5.16

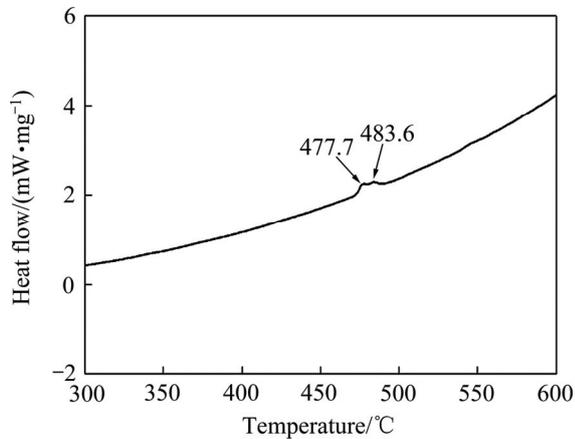


图 10 合金升温过程的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curve of alloy during heating process

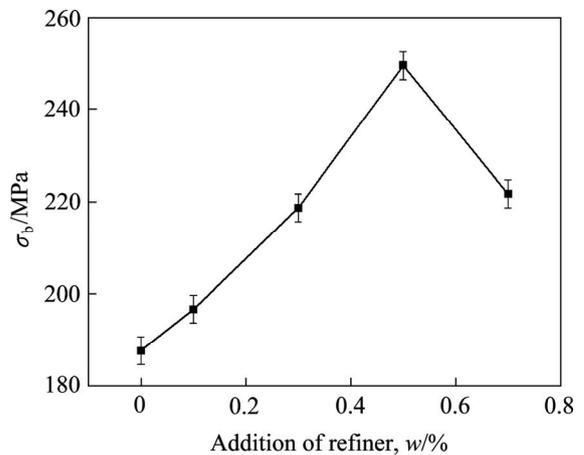


图 11 不同纳米 TiC/Ti 细化剂加入量下试棒抗拉强度

Fig. 11 Tensile strength of test sample at different additions of refiner

高 32.9%; 当细化剂加入量提高到 0.7% 时, 抗拉强度开始下降。

根据 Hall-Petch<sup>[19]</sup>公式, 材料的抗拉强度和晶粒尺寸之间具有一定对应关系:

$$\sigma_b = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (3)$$

式中： $\sigma_b$ 为抗拉强度； $d$ 为晶粒的平均直径； $k$ 为材料的常数； $\sigma_0$ 为材料内部摩擦应力，即位错移动时的晶格阻力。对不同细化剂加入量下的 $d^{-1/2}$ 及 $\sigma_b$ 进行线性拟合，结果如图12所示。可以看出，铸态Al-Zn-Mg-Cu合金的抗拉强度( $\sigma_b$ )与平均晶粒尺寸( $d^{-1/2}$ )线性关系良好，符合Hall-Petch关系。

随着细化剂加入量的增加，平均晶粒尺寸逐渐减小，晶粒细化可以有效地提高材料的屈服强度。所以当加入量为0.5%时，晶粒最细小，材料的抗拉强度最高；而当加入量为0.7%时，晶粒重新变大，细晶强化作用减弱，试样强度开始下降。

此外，Al-Zn-Mg-Cu合金晶间存在 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 和 $T(\text{AlZnMgCu})$ 等脆性硬质相，粗大的第二相和 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒结合处强度较弱，易产生裂纹并沿晶间扩展导致材料断裂<sup>[20]</sup>。TiC/Ti细化剂的加入对晶间第二相有明显的细化效果，打破了晶间第二相的连续性，降低了晶间第二相对力学性能的不利影响。但细化剂加入量过大时，聚集态的TiC颗粒容易形成夹杂物等缺陷，使试样的强度下降。

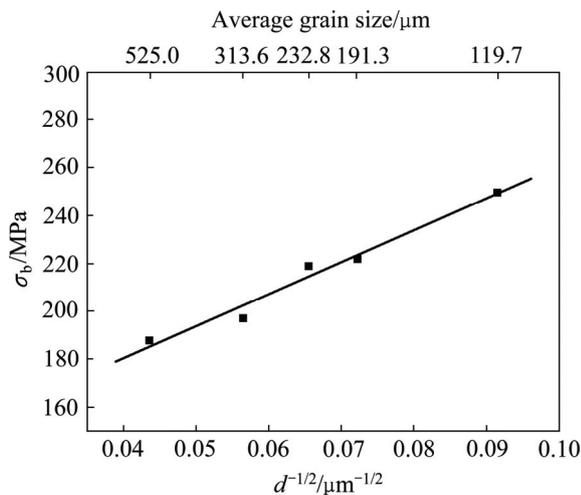


图12 抗拉强度与晶粒尺寸的对对应关系

Fig. 12 Relationship between diameter ( $d^{-1/2}$ ) and tensile strength ( $\sigma_b$ )

### 2.2.2 显微硬度

图13所示为维氏硬度随纳米TiC/Ti细化剂加入量的变化曲线。从图13可以看出，随加入量的增加，试样硬度逐渐增大；当加入量为0.5%时，硬度值最高，达到137.3 HV，较未添加时提高16.4%；加入量增加到0.7%时，硬度值下降。

图14所示为Al-Zn-Mg-Cu合金的维氏硬度与晶粒尺寸( $d^{-1/2}$ )的对应关系，经过线性拟合，两者同样符合Hall-Petch公式。与晶粒细化对强度的影响相似，

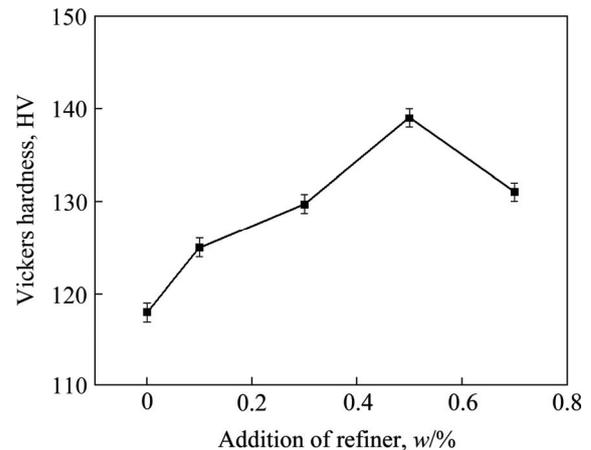


图13 维氏硬度随纳米TiC/Ti加入量的变化曲线

Fig. 13 Changing curve of Vickers hardness with addition of nano TiC/Ti

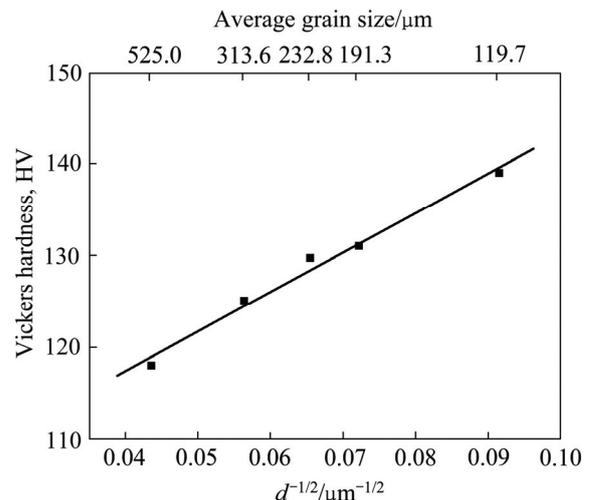


图14 维氏硬度与晶粒尺寸的对对应关系

Fig. 14 Relationship between diameter ( $d^{-1/2}$ ) and Vickers hardness

细晶强化和晶粒细化导致的硬质第二相的均匀分布对材料的硬度也有显著的提升。因此，当细化剂加入量为0.5%时，Al-Zn-Mg-Cu合金的细化效果最好，材料的维氏硬度最高。同理，当细化剂添加量达到0.7%时，晶粒变大，晶间第二相粗化且易出现颗粒团聚形成夹杂，材料的硬度开始下降。

## 3 结论

1) 随TiC/Ti细化剂加入量的增加，铸态Al-Zn-Mg-Cu合金的晶粒尺寸逐渐减小，当加入量为0.5%时，平均晶粒尺寸由未添加细化剂的525  $\mu\text{m}$ 的

树枝晶转变为 119.7  $\mu\text{m}$  的细等轴晶; 继续增加细化剂的添加量, 合金的晶粒尺寸开始粗化。

2) 铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金晶界第二相为  $T(\text{AlZnMgCu})$  和  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$  相, 细化剂的添加使第二相变得细小分散, 但不改变第二相的组成。

3) 铸态 Al-Zn-Mg-Cu 合金的抗拉强度随细化剂的加入量增加呈现先提高后降低的趋势; 当加入量为 0.5% 时, 同时抗拉强度达到最高值 249.5 MPa, 较未添加细化剂的试样强度提高 32.9%, 抗拉强度( $\sigma_b$ )与晶粒尺寸( $d^{-1/2}$ )的关系符合 Hall-Petch 公式。

4) Al-Zn-Mg-Cu 合金铸态组织的硬度随细化剂的加入量增加呈现先增加后减小的趋势; 当加入量为 0.5% 时, 试样维氏硬度最大, 达到 137.3 HV, 较未添加细化剂的试样强度提高 16.4%, 合金硬度与晶粒尺寸( $d^{-1/2}$ )的关系符合 Hall-Petch 公式。

## REFERENCES

- [1] 黄进峰, 杨 滨, 张济山. Al-Zn-Mg-Cu 系超高强度铝合金的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2003, 17(9): 1-4.  
HUANG Jin-feng, YANG Bin, ZHANG Ji-shan. Current status and future directions of ultrahigh strength Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloys[J]. Materials Review, 2003, 17(9): 1-4.
- [2] 张纪帅, 陈志国, 任杰克. 新型热机械处理对 Al-Zn-Mg-Cu 合金显微组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(4): 910-917.  
ZHANG Ji-shuai, CHEN Zhi-guo, REN Jie-ke. Effect of new thermomechanical treatment on microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(4): 910-917.
- [3] 刘吉东, 曹志强, 张红亮. 熔体超声处理对 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金铸态组织及成分偏析的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(9): 57-60.  
LIU Ji-dong, CAO Zhi-qiang, ZHANG Hong-liang. Effect of melt ultrasonic treatment on as-cast microstructure and component segregation of 7050 aluminum alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(9): 57-60.
- [4] LIU Guang-lei, SI Nai-chao, SUN Shao-chun. Effects of grain refining and modification on mechanical properties and microstructures of Al-7.5Si-4Cu cast alloy[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 946-953.
- [5] EASTON M, STJOHN D. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms-a review of the literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1613-1623.
- [6] 朱正锋, 兰晔峰. 铝及合金晶粒细化研究现状及发展趋势[J]. 铸造设备研究, 2004, 26(2): 51-54.  
ZHU Zheng-feng, LAN Ye-feng. The research about actuality and tendency on grain refinement of aluminum and alloys[J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2004, 26(2): 51-54.
- [7] 肖政兵, 邓运来, 唐建国, 陈 祺, 张新明. 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 Zheng-bing, DENG Yun-lai, TANG Jian-guo, CHEN Qi, ZHANG Xin-ming. Poisoning mechanism of Zr on grain refiner of Al-Ti-C and Al-Ti-B[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 371-378.
- [8] QIU Ke, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Effects of Mn and Sn on microstructure of Al-7Si-Mg alloy modified by Sr and Al-5Ti-B[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3546-3552.
- [9] GREER A L, BUNN A M, TRONCHE A. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminum by Al-Ti-B[J]. Acta Materialia, 2000, 48(11): 2823-2835.
- [10] MYKHALENKOV K, LYSENKO S, REIF W. Application of TiN particles for grain refinement of aluminum[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1999, 90(9): 664-668.
- [11] BORODIANSKIY K, ZINIGRAD M, GEDANKEN A. Aluminum A356 reinforcement by carbide nanoparticles[J]. Journal of Nano Research, 2011, 13(2): 41-46.
- [12] 谌 援, 李欣蔚, 罗 强. TiN/Ti 复合细化剂对工业纯铝细化效果的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(8): 771-775.  
CHEN Yuan, LI Xin-wei, LUO Qiang. Influence of new-type TiN/Ti grain refiner on the grain refining effects in commercial pure aluminum[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2011, 31(8): 771-775.
- [13] 李玉洁, 李欣蔚, 干 路. 纳米 TiN/Ti 细化剂对 Al-4Cu 合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(6): 570-573.  
LI Yu-jie, LI Xin-wei, GAN Lu. Influence of nano TiN/Ti composite grain refiner on the microstructures and properties of Al-4Cu alloy[J]. 2013, 33(6): 570-573.
- [14] LI Xin-wei, CAI Qi-zhou, ZHAO Bing-yi. Effect of nano TiN/Ti refiner addition content on the microstructure and properties of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 675(5): 201-210.
- [15] WANG Xue-Jiao, XU Cong, ARFAN M. Effects of Al-Ti-B-RE grain refiner on microstructure and mechanical properties of Al-7.0 Si-0.55 Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2244-2250.
- [16] JIANG B, LIU W, QIU D. Grain refinement of Ca addition in a twin-roll-cast Mg-3Al-1Zn alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(2): 611-616.
- [17] 姜文辉, 韩行霖. Al-Ti-C 中间合金晶粒细化剂的合成及其细化晶粒作用[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 268-271.  
JIANG Wen-hui, HAN Xing-lin. Preparation of Al-Ti-C master alloys and their grain refining properties[J]. The Chinese Journal

- of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 268–271.
- [18] YU Jing-jing, LI Xiao-mei, YU Xin-quan. Thermodynamic analyse on equilibrium precipitation phases and composition design of Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Science), 2012, 17(3): 286–290.
- [19] FURUKAWA M, HORITA Z, NEMOTO M. Microhardness measurements and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg alloy with submicrometer grain size[J]. Acta Materialia, 1996, 44(11): 4619–4629.
- [20] ACCHAR W, CAIRO C A, SEGADÃES A M. Effect of tungsten carbide additions on the microstructure and properties of hot-pressed alumina[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 406(1): 74–77.

## Effect of nano TiC/Ti refiner addition on microstructure and properties of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy

ZHAO Bing-yi, CAI Qi-zhou, LI Xin-wei, LI Bing, CHENG Jing-fan

(State Key Laboratory of Material Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A novel kind of Ti supporting nano-sized TiC particles grain refiner (TiC/Ti refiner) was prepared by high-energy ball milling. The effect of refiner addition amount on the microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy was investigated. The results show that with the increase addition of TiC/Ti refiner, the average grain size of alloy decreases gradually. When the addition amount is 0.5% (mass fraction), the  $\alpha(\text{Al})$  grains transform from dendrites with average size of 525  $\mu\text{m}$  to equiaxed grains with average size of 119.7  $\mu\text{m}$ . The secondary phases of as-cast Al-Zn-Mg-Cu alloy consisted of  $T(\text{AlZnMgCu})$  and  $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ . The refining of  $\alpha(\text{Al})$  grain results in fine and uniformly distributed secondary phases, while the composition has not been changed. The tensile strength and hardness increase with the TiC/Ti refiner content; when the addition amount reaches to 0.5%, the optimized mechanical properties of the refined alloy is obtained with a tensile strength of 249.5 MPa and hardness of 137.3 HV. Compared to the unrefined alloy, the tensile strength and hardness are improved by 32.9% and 16.4%, respectively.

**Key Words:** Al-Zn-Mg-Cu alloy; nano TiC/Ti refiner; addition amount; grain size; tensile strength; hardness

**Received date:** 2016-03-28; **Accepted date:** 2016-07-07

**Corresponding author:** CAI Qi-zhou; Tel: +86-27-87558190; E-mail: caiqizhou@hust.edu.cn

(编辑 龙怀中)