# 稀土磷复合变质剂对 AI-20%Si 合金的 细化处理研究

林益雄<sup>1</sup>,王连登<sup>1,2</sup>,杜安栋<sup>2</sup>,王沁峰<sup>3</sup>,王火生<sup>4</sup>,张 拓<sup>2</sup>,黄街华<sup>2</sup>

(1. 福州大学机械工程及自动化学院, 福建福州 350108; 2. 机械科学研究总院(将乐)半固态技术研究所,

福建将乐 353300; 3.集美大学机械与能源工程学院,福建厦门 361021;

4. 福建工程学院机电及自动化工程系, 福建福州 350108)

**摘要:**采用EPMA、XRD与DSC等分析手段,对制得的AlTiCREP(含2%P)进行物相分析,研究不同P(以AlTiCREP形式加入)添加量、熔体处理温度及保温时间对Al-20%Si初生硅的变质效果的影响,并探讨其细化机理。结果表明:制得的AlTiCREP中间合金含有TiAl<sub>3</sub>、TiC、AlP及稀土复合相;经AlTiCREP中间合金变质的初生硅颗粒明显细化且较圆整。添加0.03%AlTiCREP的变质效果最佳,初生Si尺寸细化至26.40 μm,相对AlTiCRE细化的晶粒尺寸减小了10.8%,这归因于变质剂中的TiC在硅的作用下易于反应形成的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>。该相可作为AlP的基底,在细化过程形成的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·AlP为初晶硅提供更多的形核质点,提高了AlP变质效果。最佳熔体处理温度为800℃,细化时效长达120 min。

关键词: Al-Ti-C-RE-P; 热力学分析; Al-20%Si合金; 变质处理; 初晶硅

过共晶铝硅合金具有优异的综合性能,因较小的热膨胀系数、密度及良好的耐磨性被广泛地应用于发动机壳体、活塞等领域。过共晶铝硅合金的性能提高对发动机更新换代有着重要的作用。但是过共晶铝硅合金在铸造成形过程中,由于其结晶温度过宽,硅相的结晶潜热大,因此初生硅相在生长过程中易成为粗大而不规则的板块状或长条状,严重割裂基体,降低其力学性能。目前针对如何改善初生硅相尺寸、形貌及在基体中的分布,国内外学者作了大量的研究<sup>[1-4]</sup>。

对初生硅相的细化方法目前主要分为化学变质法和动力学处理方法两大类。化学 变质法主要是通过添加P和稀土元素<sup>[5-9]</sup>等进行变质处理来达到细化硅相的目的;动力 学处理方法主要有快速凝固、熔体温度处理<sup>[10-12]</sup>、半固态铸造等。其中既简单又方便 的操作方法是化学变质法。过共晶铝硅合金常采用的化学变质剂是含磷变质剂<sup>[13-14]</sup>, 通过赤磷、磷盐或磷的中间合金等形式加入来实现变质处理。但这些方法存在环境 污染<sup>[15]</sup>、易产生偏析、效果不稳定等缺陷。本课题所研究的高效复合变质剂由于含 有TiC、TiAl<sub>3</sub>、稀土复合相及AIP,在较少的加入量的情况下即可获得理想的变质效 果。不仅可解决铝合金铸造过程中的环境污染问题,而且也为过共晶Al-Si合金的工 业化生产应用开辟了广阔前景。

#### 1 试验方法

#### 1.1 AI5TiCRE2P 细化剂的制备工艺

采用课题组已有AITiCRE制备工艺,添加磷盐,制备AI5TiCRE2P中间合金。具体步骤为:将铝锭加热熔化并过热到850 ℃。然后压入经预处理的石墨粉(500 ℃下预热2 h)、二氧化铈和氟钛酸钾(300 ℃下预热2 h)混合均匀的铝箔包,分两至三次加入,待反应完全后在850 ℃保温30 min。为了使熔体中的TiAl<sub>3</sub>、TiC、稀土相等呈细小块状并均匀分布,将熔体升温至900 ℃保温10 min。之后将制备的AI5TiCRE中

作者简介: 林益雄(1997-),男,硕 士生,研究方向为料成形与 工艺。E-mail:2907769971@ qq.com 通讯作者: 王连登,男,副教授,博士。 E-mail: 13262170@qq.com

中图分类号:TG146.2<sup>+</sup>1 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2020) 10-1065-07

基金项目:

3500 吨高效智能挤压成 形装备及工艺示范应用 (2019ZX04029001); 福 建省对外合作产业化项目 (201911003)。 收稿日期: 2020-05-06 收到初稿, 2020-06-24 收到修订稿。 间合金的熔体温度降至750 ℃,此时添加预处理后的六 偏磷酸钠(在300 ℃下预热1 h),并用铝箔纸包裹, 用石墨棒将其压入熔体液面以下,待其反应3~5 min 后,在750 ℃下分别保温30 min。最后扒渣将熔体浇注 到石墨铸型中取样。

#### 1.2 合金熔炼及其变质工艺

本试验以过共晶Al-20%Si(质量分数)为研究对 象,所用高效复合变质剂Al5TiCRE2P中间合金的含 磷量约为2%(质量比)。采用粘土坩埚在SG2-7.5-12 电阻炉内进行变质试验。首先将Al-20%Si合金加热到 800℃,保温至完全熔化,再将磷含量分别为0.01%、 0.03%、0.05%和0.07%(加入磷的质量占被处理熔体质 量的百分比,下同)以Al5TiCRE2P中间合金的形式分批 加入合金熔体中。保温20 min后各浇入预热(300℃) 石墨铸型中,如图1所示。

最佳熔体处理温度的确定,以Al5TiCRE2P(以磷的质量分数为0.03%的量加入)为研究对象,采用相同 工艺分别在800℃、900℃、1000℃浇注取样。

研究变质处理效果的时效性,在最佳的熔体温度处 理工艺下,进行长时变质处理,每半小时浇注一试样。

#### 1.3 组织分析

采用Philips PW1700型X衍射仪进行物相分析;采

用JXA-8230型的电子探针微量分析仪进行物相分析; 采用STA449C型差热分析仪进行热力学探讨。

取不同试验条件下的过共晶Al-20%Si合金的同一 铸锭位置的试样,经磨平抛光后用0.5%HF水溶液腐 蚀,用XJZ-6A金相显微镜和SEM扫描电镜进行显微组 织的观察与分析,并用Image pro软件对典型的初晶硅 进行尺寸测量,采取5个典型视场,并求平均值,用此 平均值来衡量初晶硅的大小。

#### 2 试验结果与分析

#### **2.1 AI5TiCRE2P 中间合金的显微组织** 图2为 AI5TiCRE2P中间合金的XRD分析结果及显







(a) XRD物相分析结果; (b) 金相显微组织; (c) SEM显微组织; (d) TiC粒子放大后的形貌(白色方框内灰白色颗粒)
图2 Al5TiCRE2P中间合金的XRD分析结果及显微组织
Fig. 2 XRD result and microstructure of Al5TiCRE2P

微组织。图2a为在稀土氧化物促进剂的作用下采用氟 盐法制备的Al5TiCRE2P中间合金的XRD物相分析结 果;从图2a可以看出,组织中含有Al、AlP、TiAl<sub>3</sub>、 TiC和稀土复合相Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce。从图2b中观测到的大量细 小黑色的颗粒是AlP粒子团聚区,主要分布在铝基体。

图2c为Al5TiCRE2P中间合金的SEM形貌。经 EPMA分析,其中灰色相是TiAl<sub>3</sub>,呈细小的板片状、 长针状及板块状,白色相为稀土相,其中的TiC颗粒分 布在晶界处或 $\alpha$ -Al基体内,因其尺寸在1 $\mu$ m左右,在 图2c倍数下几乎看不见。经SEM放大后,如图2d白色 方框所示,聚集的灰白色的小颗粒即TiC。

#### 2.2 TiAl<sub>3</sub>、TiC 及稀土复合相形成的热力学

图3是Al、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>、C以及CeO<sub>2</sub>混合粉末的DSC和 XRD测试结果。图3a为Al、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>、C以及CeO<sub>2</sub>混合 粉末高温差热分析的DSC曲线。从图中可以看出,在 380 ℃左右时所对应的吸热峰有所变小,这是由于粉末 在进行高温热分析之前,对K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>和C的预热处理;此 外在658.9~665.8 ℃有一个吸热峰和一个放热峰。吸热 峰是铝粉熔化过程中产生吸热造成的,而放热峰是由 于K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>与铝粉发生铝热还原放热反应,即

 $3K_2TiF_6 + 13Al = 3TiAl_3 + 3KAlF_4 + K_3AlF_6 + Q \quad (1)$ 

随着温度的上升,在1 128.8~1 150.8 ℃存在一个 吸热峰和放热峰。为了调查产生两种峰的原因,对以 上DSC试验后的残留物进行了X射线衍射分析(如图 3b)。由图可见,添加稀土氧化物的混合粉末反应产 物除了α-Al、TiAl<sub>3</sub>、TiC、K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、KAlF<sub>4</sub>等相以外, 还出现了Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce相。该结果表明,在1 128.2 ℃时会 有放热峰是由于稀土氧化物与碳粉发生了碳热反应, 即发生

$$2\text{CeO}_2(s) + 4\text{C}(s) = \text{CeC}_2(s) + 2\text{CO} \uparrow (2)$$

$$2\text{CeO}_2(s) + C(s) = Ce_2O_3 + CO \uparrow (3)$$

 $2Ce_{2}O_{3}(s) + O_{2}(g) + 16C(s) = 4CeC_{2}(s) + 8CO^{(4)}$ 

据课题组前期研究结果表明<sup>[17]</sup>,反应(4)发生 后,紧接着发生TiC形成反应,即

 $\operatorname{CeC}_{2}(s) + 2\operatorname{Ti}(s) = 2\operatorname{TiC}_{2}(c)$  (5)

而反应大量释放的[Ce]原子进一步与TiAl<sub>3</sub>发生反应生成新的稀土复合相Al<sub>2</sub>Ti<sub>20</sub>Ce,并产生吸热作用。

#### 2.3 AIP 生成的热力学

图4是AI粉与(NaPO<sub>3</sub>)。的DSC和XRD结果。图 4a为AI粉与(NaPO<sub>3</sub>)。混合粉末的高温差热分析DSC 曲线,从图中可看出,在550 ℃与670 ℃出现两个吸热 峰。前者发生铝的氧化反应,即

$$4Al+3O_2=2Al_2O_3 \tag{6}$$

而610℃附近的放热峰可能是由反应(7)引起的。

2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>=4AlPO<sub>4</sub>+2Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (7) 在670 ℃位置,存在吸热峰,这可能与铝的熔化 潜热比较大有关,所以熔化前吸收大量的热。由于 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的分解温度较低,仅有76.7 ℃,此时发生如下 反应:

$$2Na_{3}PO_{4}=3Na_{2}O+P_{2}O_{5}$$
 (8)

800 ℃出现的放热峰属于磷酸钠分解产物与铝基的 反应(9)引起的。

$$3P_2O_5 + 16Al = 6AlP + 5Al_2O_3$$
 (9)

图4b为AI粉与(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>的DSC产物的X射线衍射 图谱。

从图中看出,产物中含有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlPO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与AlP。结合热分析结果,初步判断AlP是由于发生上 述反应得到。值得一提的是,产物中并没有生成其他 含P的化合物,说明加入的六偏磷酸钠与铝熔体中的 TiAl<sub>3</sub>、TiC和稀土复合相Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce不发生反应。







# 1068 **括告** FOUNDRY 有色合金

## 3 AI5TiCRE2P对AI-20%Si合金 的组织细化

#### 3.1 不同 P 加入量对初晶硅的影响

图5为Al-20%Si变质前后的显微组织。

从图5a可看出,未细化的Al-20%Si合金组织中的 初晶硅形状极其不规则,大部分为粗大的多角形板片 状和粗大的长条状,且棱角分明,分布不均匀,平均 尺寸约为97.45 μm。图5b为前期课题组在相同工艺下 添加Al5TiCRE中间合金细化Al-20%Si初晶硅的组织, 平均尺寸为36.96 um,相对未变质的减小了62.1%。 Al-20%Si合金经Al5TiCRE2P中间合金细化处理后, 其显微组织如图5c-f所示,可看出初晶硅颗粒明显细 化且数量增多。从图5c可看出,当Al-20%Si合金中添 加0.01%P(指添加Al5TiCRE2P中P含量占熔体质量的 百分比,下同)时,大部分初晶硅呈现多边形,出现 了偏聚,平均尺寸约为78.68 μm,相对未变质的减小 了19.2%。从图5d可看出,添加0.03%P时,初晶硅细 化显著,平均尺寸约为26.40 μm,相对未变质的减 小了72.9%。且初晶硅的棱角钝化现象明显,分布较 均匀。随着P加入量的增加,当添加0.05%P与0.07%P 时,从图5e与5f可看出,初晶硅尺寸变化不大,但略 有增大的趋势。当添加0.05%P时,初晶硅平均尺寸约 为28.12 μm,当添加0.07%P时,初晶硅平均尺寸约 为28.12 μm。通过对比发现在Al5TiCRE添加磷盐制备 的Al5TiCRE2P对Al-20%Si中的初晶硅变质效果明显, 比单独添加Al5TiCRE变质有进一步提高且制备工艺简 单,相对Al5TiCRE细化的晶粒尺寸减小了10.8%。



图4 AI粉与(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>的高温差热分析及产物XRD结果 Fig. 4 DSC and XRD result of Al and (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> mixture powder



Fig. 5 Microstructure of Al-20%Si before and after modification

#### 3.2 熔体处理温度对初晶硅的影响

图6为P添加量为0.03%的Al-20%Si经不同熔体处 理温度后的显微组织。从图6可看出,Al-20%Si合金的 初晶硅形貌与分布基本无显著的差异。表1为P添加量 为0.03%的Al-20%Si合金熔体经不同温度处理后的初晶 硅尺寸。从表1中可看出,随着熔体处理温度的升高, 初晶硅的细化效果无明显区别,平均尺寸约27 μm左 右。在800 ℃下已达到较理想的细化效果,继续升高熔 体温度,会增加合金熔体吸气的可能和产生氧化夹杂 的倾向。对铸件质量产生不良的影响。因此,P添加量 为0.03%的Al-20%Si合金在800 ℃的熔体温度达到最佳 的细化效果。

#### 3.3 保温时间对初晶硅的影响

图7为Al-20%Si合金熔体在800 ℃下经0.03%P细化后的显微组织。从图7a与图7b可发现,保温到120 min前,与图4d相比,初晶硅尺寸无明显变化,仍为26.4 μm左

右。图7c是保温到150 min的显微组织,与图7a相比, 初晶硅出现长大的倾向,平均晶粒尺寸约为35 μm, 出现细化衰退趋势,同时伴随初晶硅相偏聚现象。上 述分析说明本课题组制备的Al5TiCRE2P细化剂的细化 长效性达120 min。

#### 3.4 AI5TiCRE2P 对初生硅的细化机理

自制的Al5TiCRE2P中间合金中含有TiAl<sub>3</sub>、TiC、 AlP与Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce,由于Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce的溶解在过共晶Al-Si 合金中首先释放Ce原子,而Ce活性高易吸附在初晶硅 上,并使硅相产生"诱发"孪晶<sup>[18]</sup>,从而起到了变质 作用;TiAl<sub>3</sub>在TiC和 Si的存在下,会溶解生成Ti元素, Ti富集在初晶硅表面,阻止熔体中的Si原子向初晶硅 表面扩散,从而抑制初晶硅生长,间接起到了细化作 用。由于中间合金含AlP与硅晶体的晶格相似,晶格参 数相近,AlP可作为初晶硅的非自发形核核心,进而细 化了初晶硅。除此之外,由于Al5TiCRE2P中间合金中



(a) 800 °C

(b) 900 °C

(c) 1000  $^{\circ}\mathrm{C}$ 

图6 添加0.03%P后的Al-20%Si合金在不同处理温度下的显微组织 Fig. 6 Microstructure of Al-20%Si under different processing temperatures by adding 0.3% P

| 表1         | 添加0.03%P后的Al-20%Si合金在不同处理温度下的初晶硅尺寸 |
|------------|------------------------------------|
| . <b>f</b> |                                    |

| $Table \ 1 \ The \ size \ of \ primary \ silicon \ in \ Al-20\% Si \ alloy \ under \ different \ processing \ temperatures \ by \ adding \ 0.3\%$ |
|---|
|---|

| 熔体处理/℃ | 初晶硅尺寸/µm |  |
|--------|----------|--|
| 800    | 26.40    |  |
| 900    | 27.25    |  |
| 1 000  | 27.74    |  |



(a)熔体保温20 min
(b)熔体保温120 min
(c)熔体保温150 min
图7 采用AI5TiCRE2P中间合金对AI-20%Si合金进行长效性试验的显微组织图
Fig. 7 Microstructure of AI-20%Si refined by AI5TiCRE2P under the long residual action experiment

TiC和AIP的存在,TiC还会促进AIP的变质效果。据相 关资料<sup>[19]</sup>,由于Si的存在,TiC粒子易分解形成Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, 而分解形成的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>吸附AIP,环绕着Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>连接在一起 形成富含AIP的表面层,能够作为初晶硅的异质形核 质点。随着熔体中的AIP不断沉积在Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>上,使得更 多的AIP分布在铝熔体中,在Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>周边产生更多的初 晶硅形核位置,使得初晶硅形核数量增加,减少了初 晶硅尺寸,产生了显著的变质效果,但具体的细化机 制还需进一步分析。而变质衰退的现象,可能是由于 AI5TiCRE2P的加入量大,影响了TiC的分解速率,进而 减弱了AIP的变质作用。

从几何意义上分析Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>吸附AlP形成富集层是产 生更多初晶硅形核位置的原因。对于非均匀形核,新 相优先在母相中的异质处形核,即依附于液相中的外 来基底形核。而形核数量的多少取决于晶核与基底之 间润湿角的大小。当润湿角为0°时,即完全润湿,非 均匀形核不需要做功就能形核;当润湿角较小时,形 核所需的形核功也很小,使得液相更加容易形核,因 此能够形成大量晶核。而低错配度平面之间的润湿角 较小,当两相之间的错配度很小时,一个相就能作为 另外一个相的异质形核质点。Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和AlP的之间存在 几个匹配的晶面,如表2所示,错配度都低于5%<sup>[20]</sup>。因 此,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>中至少有一个面可作为AlP的形核基底。可用 如下方程表示:

 $Al_4C_3+AlP \rightarrow Al_4C_3 \cdot AlP$  (10) 由于变质剂中的TiC分解形成亚微级的 $Al_4C_3$ 颗粒数

量多且在熔体中分布均匀,使Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>・AlP作为初晶硅的

表2 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>和AlP晶面间的匹配度 Table 2 Possible coherent interface of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and AlP crystals

| 序列 | $Al_4C_3$ |                | AlP     |       | \$ /0/   |
|----|-----------|----------------|---------|-------|----------|
|    | d         | ( <i>hkl</i> ) | d       | (hkl) | 0 / 70   |
| 1  | 1.888 8   | 1010           | 1.916 2 | 220   | 1.43 < 5 |
| 2  | 1.667 5   | 110            | 1.634 1 | 311   | 2.04 < 5 |
| 3  | 1.664 4   | 0015           | 1.634 1 | 311   | 1.85 < 5 |
| 4  | 1.387 2   | 0018           | 1.355 0 | 400   | 2.38 < 5 |
| 5  | 1.338 5   | 027            | 1.355 0 | 400   | 1.22 < 5 |
| 6  | 1.301 1   | 1112           | 1.355 0 | 400   | 3.98 < 5 |
| 7  | 1.201 1   | 1112           | 1.243 4 | 331   | 4.64 < 5 |

异质形核质点数量不断增加。相应地晶核质点的数量 急剧增加,因此初晶硅的尺寸减小。这就是Al-20%Si 合金初晶硅的细化机制。

#### 4 结论

(1)采用自制A15TiCRE2P中间合金可将A1 20%Si合金的初晶硅细化到26.40 μm, P含量为0.03%
的变质效果最好;最佳的细化温度为800 ℃,并且细化
时效达120 min。

(2)AI5TiCRE2P中间合金对AI-20%Si的变质效 果优于AI5TiCRE中间合金,是由于AI5TiCRE2P中的 TiC在铝熔体中的分解形成了Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>可作为AIP的基底, 形成的Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>·AIP形核质点数量多且均匀分布在熔体 中,为初晶硅提供更多的形核位置,提高了AIP初晶硅 的细化效果。

#### 参考文献:

- [1] 张嘉艺,刘政,沈俊波.不同温度场下半固态铝-稀土合金初生相形貌 [J]. 中国有色金属学报,2016(2):272-279.
- [2] DANG B, LIU C C, LIU F, et al. Effect of as-solidified microstructure on subsequent solution-treatment process for A356 Al alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26 (3): 634–642.
- [3] 张心龙,李元东,马颖,等. CDS及导流器对Al-20%Si合金初生硅相的影响 [J]. 中国有色金属学报,2014,24(7):1752-1760.
- [4] 李艳霞,刘俊友,张巨成,等.高硅含量过共晶铝硅合金半固态重熔组织演变[J].中国有色金属学报,2014(9):2287–2294
- [5] WANG X J, CONG X U, MUHAMMAD A, et al. Effects of Al-Ti-B-RE grain refiner on microstructure and mechanical properties of Al-7.0Si-0.55Mg alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 (7): 2244–2250.
- [6] 胡志,阮先明,闫洪.稀土元素Nd对近共晶Al-12Si合金显微组织与力学性能的影响 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 3877–3885.
- [7] LI Q, XIA T, LAN Y, et al. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 562 (1): 25–32.
- [8] 杨子润,庞绍平,孙瑜,等.变质及合金化对过共晶Al20%Si合金组织及磨损性能的影响[J].中国有色金属学报,2013(5):1217–1225.
- [9] ZUO M, ZHAO D, TENG X, et al. Effect of P and Sr complex modification on Si phase in hypereutectic Al-30Si alloys [J]. Materials & Design, 2013, 47 (9) : 857–864.

[10] SAMUEL A M, GARZA-ELIZONDO G H, DOTY H W, et al. Role of modification and melt thermal treatment processes on the microstructure and tensile properties of Al-Si alloys [J]. Materials & Design, 2015, 80: 99–108.

有色合金 FOUNDRY **信告** 1071

- [11] DANG B, JIAN Z Y, CHANG F E, et al. Effect of melt thermal treatment on the solidification behavior and structure of Al-25%Si alloy [J]. Sleep Medicine, 2015, 14: e232–e233.
- [12] 王连登,朱定一,陈永禄,等. 熔体温度处理及变质对Al-20%Si合金凝固组织的影响 [J]. 中国有色金属学报,2011,21(9): 2075–2083.
- [13] ZHANG Qian, LIU Xiangfa, DAI Hongshang. Re-formation of AIP compound in Al-Si melt [J]. Alloys and Compounds, 2009: 376-381.
- [14] 郭育阳,冯义成,解东栋,等. Al-Ti-B-Cu-P中间合金的制备及其变质效果研究 [J]. 轻金属, 2016 (4): 54-56.
- [15] 曹国剑, 左锋, 李艳春, 等. 铝硅合金变质的研究进展 [J]. 材料导报, 2012, 26(17): 112-115.
- [16] WU Y, WANG S, LI H, et al. A new technique to modify hypereutectic Al-24%Si alloys by a Si-P master alloy [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 477 (1): 139–144.
- [17] 王连登,魏喆良,杨小宝,等.稀土氧化物Ce<sub>2</sub>O,制备Al-Ti-C-RE的热力学分析 [J].中国有色金属学报,2013(10):2928-2935.
- [18] 董光明,孙国雄,廖恒成,等. 铝硅合金中共晶硅的变质机理:杂质诱发共生成对孪晶 [J]. 材料科学与工艺,2008,16(1):34-37.
- [19] 于丽娜. 铝合金中TiB<sub>2</sub>、TiC界面过渡区(相)的研究 [D]. 山东:山东大学, 2007.
- [20] YU L, LIU X, DING H, et al. A new nucleation mechanism of primary Si by peritectic-like coupling of AlP and Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, in near eutectic Al-Si alloy [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2007, 429: 119–125.

### Refinement of Al-20% Si Alloy by AlTiCREP Compound Modifier

# LIN Yi-xiong<sup>1</sup>, WANG Lian-deng<sup>1,2</sup>, DU An-dong<sup>2</sup>, WANG Qin-feng<sup>3</sup>, WANG Huo-sheng<sup>4</sup>, ZHANG Tuo<sup>2</sup>, HUANG Jie-hua<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China; 2.China Academy of Machinery Sciences and Technology (Jiangle) Institute of Semi–Solid Metal Technology, Jiangle 353300, Fujian, China; 3 School of Mechanical and Energy Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China; 4 School of Material Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 35000, Fujian, China)

#### Abstract:

The microstructure of AlTiCREP (2%P) master alloys were detected by EPMA, XRD and DSC. The modification effect of the master alloy on the primary Si of the Al-20% Si alloy and the related mechanism were discussed. The results show that AlTiCREP master alloy contains TiC, AlP, TiAl3 and rare earth compound phase; after modification by AlTiCREP master alloy, the primary Si phase particles were significantly refined and rounded. Adding 0.03 wt.% AlTiCREP has the best modification effect. The primary Si size is refined to 26.40  $\mu$  m, and the grain size is reduced by 10.8% compared with that refined by ALTICRE. The modification and refinement mechanism of AlTiCREP master alloy lied in that the TiC particles could be dissolved into the melt and generated the Al4C3. Al4C3 as a nucleation site of AlP, increases the refining effect of AlP on the primary silicon. The optimum melt treatment temperature is 800 °C , and effective time reaches 120 minutes.

#### Key words:

Al-Ti-C-RE-P; thermodynamic analysis; Al- 20%Si alloy; modification; primary