

铝液温度对热爆合成 Al-Ti-C 中间合金组织的影响

Effect of Molten Aluminum Temperature on Microstructures of Al-Ti-C Master Alloys Prepared by Thermal Explosion Synthesis

侯运丰, 夏天东, 赵文军

(兰州理工大学, 兰州 730050)

HOU Yun-feng, XIA Tian-dong, ZHAO Wen-jun

(Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

摘要: 利用 Al, Ti 和 C 粉末原料, 采用铝液中的热爆合成法制备出用于铝及铝合金晶粒细化的 Al-Ti-C 中间合金。采用扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)研究了热爆合成产物的成分, 组织与形貌。结果表明: Al-Ti-C 中间合金由 Al, Al₃Ti 和 TiC 三相组成, 铝液温度对反应体系温度有重要影响, 改变了中间合金中 Al₃Ti, TiC 的形态和分布, 并影响其晶粒细化能力。

关键词: 温度; 热爆合成; Al-Ti-C 中间合金; 晶粒细化剂

中图分类号: TG 146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0044-04

Abstract: Al-Ti-C master alloys were prepared by thermal explosion synthesis of Al-Ti-C preforms in molten aluminum, the influence of molten aluminum temperature on the microstructures of Al-Ti-C master alloy and grain refining performance were also investigated using XRD, SEM and grain refining tests. The results indicate that synthesized master alloy consist of Al, Al₃Ti and TiC. Temperature of molten aluminum temperature have remarkable influence on size and distribution of second phase particles (Al₃Ti, TiC) in synthesized products, the size of second phase particles was small and uniform distribution at low temperature of molten aluminum, however, some of aggregations of Al₃Ti and TiC was observed at relatively high temperature of molten aluminum. Grain refining test show that the morphology of second phase particles has a great effect on grain refining performance.

Key words: temperature; thermal explosion synthesis; Al-Ti-C master alloy; grain refiner

Al-Ti-C 中间合金作为新型的铝及铝合金细化剂, 具有 TiC 粒子尺寸小、铝液中聚集倾向低、不易被 Zr, Cr 原子毒化等优点, 在铝加工业尤其是铝板带箔加工业中具有良好的应用前景。但制备 Al-Ti-C 中间合金的困难在于 Al 液对碳的浸润性差, 难以将足够数量碳引入中间合金中。Cibula 等对 Al-Ti-C 的制备方法作了大量探索研究, 但未获得成功, 直到 Banerji 等用强力搅拌+熔炼的方法获得了 C 含量大于 1% (质量分数, 下同) 的 Al-Ti-C 中间合金^[1-3]。熔炼法是目前制备 Al-Ti-C 中间合金的主要方法之一^[4-6], 在真空条件下向高温 Al, Al-Ti 合金熔体添加化学活性石墨, 通过电磁搅拌提高碳的润湿性, 但存在合成工艺复杂、成本高、Al₃Ti 形态不良等问题。

自蔓延高温合成法通过自身反应放热维持反应过

程, 大大降低能耗, 具有合成产物增强相尺寸细小、表面洁净、与基体结合良好等优点, 广泛应用于金属基复合材料的制备。但已有研究集中在提高金属基复合材料的致密度和组织均匀性、实现 Al₃Ti 向 TiC 的完全转化等方面。研究表明 Al-Ti-C 中间合金中 Al₃Ti 和 TiC 对细化性能均有重要作用, 通过控制原料成分、合成温度、冷却速度等可有效控制合成产物的相组成和形态, 获得晶粒细化效果良好的 Al-Ti-C 中间合金细化剂^[8-11]。目前利用铝液中的热爆反应制备 Al-Ti-C 中间合金的报道较少, 对反应过程中铝液温度对合成产物组织影响规律不甚清楚。本工作利用热爆反应法在不同温度铝液中合成了 Al-Ti-C 中间合金, 着重研究了铝液温度对 Al-Ti-C 合成产物的组织形貌及细化性能的影响。

1 实验方法

选用 Al 粉(平均粒度 75 μm, 纯度 99.7%), Ti 粉(平均粒度 55 μm, 纯度 99.6%) 及 C 粉(平均粒度 55 μm, 纯度 99.9%) 为原料。将原料粉末按一定比例配合后, 在球磨机上干混 2h。然后, 将混合料在钢模内冷压成理论密度 50% 尺寸为 30mm×30mm 的预制块。将预制块加入过热至 750, 800, 900, 1050 ℃ 的 Al 熔体中进行热爆合成反应, Al+Ti+C 中间合金的宏观合成过程分为两步: (1) 预制块被铝液快速加热, 温度迅速升高, 表面颜色逐渐由暗红色向浅黄、亮白转变; (2) 停留一定时间后, 发生整体热爆反应, 随后体积逐渐增大并向铝液扩散, 充分搅拌, 保温 5min 后在金属型中浇注中间合金试样。

分别采用 Rigaku D/max- A 型 X 射线衍射仪(XRD)、Hitachi S-520 扫描电镜(SEM) 和 Shimadzu EPMA-1600 电子探针(EPMA) 对合成的中间合金进行相组成与组织结构分析。

在电阻炉中熔化工业纯铝(99.8%), 在铝液温度 730 ℃ 时加入 0.02% 的中间合金作为晶粒细化剂, 搅拌、保温 15min 后, 将铝液浇注到浇入到锥形钢模中, 获得试样后沿其中轴面一分为二, 制成金相试样, 进行细化组织对比观察。

2 结果与讨论

2.1 铝液温度对 Al+Ti+C 体系合成产物的影响

图 1 是 Al+Ti+C 体系 Ti/C=2/1, Al 含量 45% 时, 不同温度铝液中 Al+Ti+C 所得热爆合成产物的 XRD 图谱。可见在 750 ℃ 条件下, 物相由 Al, Al₃Ti, TiC 和剩余 Ti 组成。而在 800, 900 和 1050 ℃ 条件下, Al+Ti+C 热爆合成反应已趋于完全, 合成产物物相

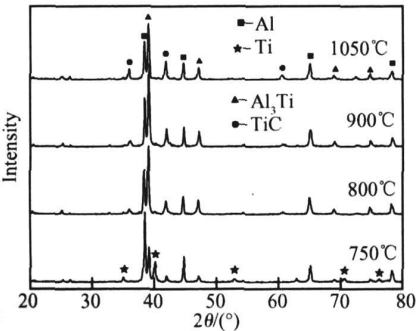


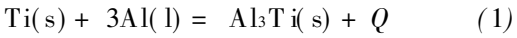
图 1 不同温度铝液中 Al+Ti+C 热爆合成产物的 XRD 图谱
Fig 1 XRD pattern of thermal explosion synthesized Al+Ti+C products in Al melts of 750, 800, 900 and 1050

均由 Al, Al₃Ti, TiC 组成, 无剩余 Ti, C 及 TiAl 杂相产生。同时, 随铝液温度升高, 反应体系合成温度增加, 合成产物中 TiC 衍射峰持续增强; 而 Al₃Ti 衍射峰则在 Al 液温度 900 ℃ 时达到极值, 随后逐渐下降。

2.2 铝液温度对 Al+Ti+C 中间合金组织形貌的影响

研究表明, 铝液温度低于 730 ℃ 时, Al, Ti, C 混合粉末预制块浸入铝液后, 由于加热速率低, 不能引燃热爆反应, 搅拌后发现一定量石墨粉上浮, 同时在坩埚底部发现 Ti 粉。

而当 Al+Ti+C 预制块浸入 750 ℃ 铝液一定时间后, 出现明显的热爆反应。图 2 是 750 ℃ 铝液中 Al+Ti+C 热爆合成产物的微观组织形貌, 由图 2a 可见凝固后的合金组织中存在一定量剩余 Ti, 而大量细小 Al₃Ti 颗粒从原料 Ti 颗粒周围析出, 并围绕剩余 Ti 分布, 生成的 Al₃Ti 粒子呈块状, 平均尺寸 2~5 μm。这是由于预制块浸入高温铝液后持续加热, 达到 Al 熔点以后, 铝粉首先熔化并铺展于 Ti, C 颗粒表面, 在 Ti 接触界面发生固液反应见式(1):



生成 Al₃Ti, 同时释放出大量热, 促进反应持续进行。当 Ti 浓度大于 0.15% 时, Al₃Ti 从铝熔体中析出, 从图 2b 所示高倍组织中可看到 Al₃Ti 圆整、光滑, 具有典型的析出相特征。

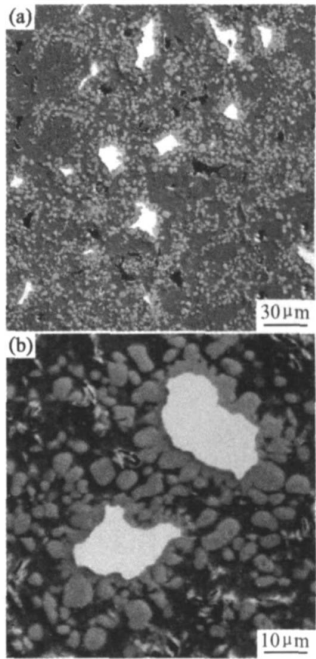


图 2 750 ℃ 铝液中 Al+Ti+C 热爆合成产物的 SEM 形貌
Fig 2 SEM microstructures of the synthesized Al+Ti+C products in molten aluminum of 750

图 3 是不同温度铝液中 $Al-Ti-C$ 热爆合成产物的 SEM 形貌, 可见铝液温度升高使加热速率增加, 反应体系积累温度随之升高, Al 向 Ti 颗粒中的扩散速度加快, 促进了 Ti 颗粒的侵蚀、分解。由图 3a 可以看出: 铝液温度 800 时, 原料 Ti 颗粒已消耗完, Al_3Ti 趋于分散分布, 形状尺寸均无明显改变; 同时产生大量 0.3~0.8 μm 的球状 TiC , 远小于原料粒子尺寸, 具有

典型的溶解-析出特征。图 3b 所示铝液温度 900 时, 凝固的合金组织中 TiC 粒子数量明显增加, 以 0.3~0.8 μm 的小球状形式存在, 部分 TiC 粒子沿晶界聚集。可见, 铝液温度升高导致 $Al-Ti-C$ 反应体系合成温度升高, 促进铝熔体中 C 、 Ti 含量的提高, 合成的 TiC 粒子数量与表面能均显著提高, TiC 粒子聚集倾向增加, 在中间合金的冷却过程中被推向晶界聚集。

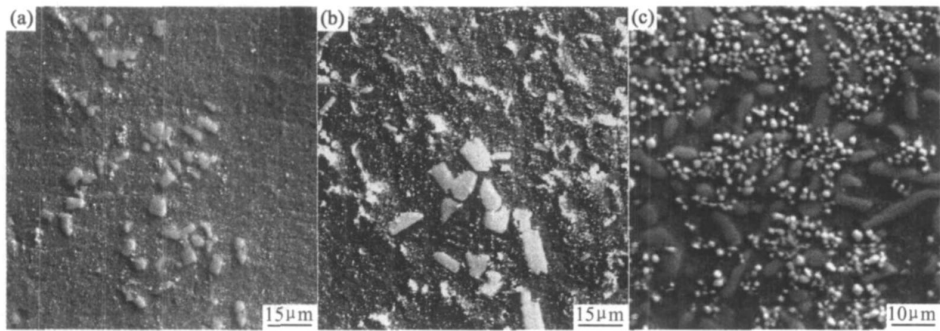


图 3 不同温度铝液中 $Al-Ti-C$ 热爆合成产物的微观形貌 (a) 800 ;(b) 900 ;(c) 1050

Fig 3 SEM microstructures of synthesized $Al-Ti-C$ in molten aluminum of 800 (a), 900 (b) and 1050 (c)

由图 3c 可以看出, 凝固的合金组织中 Al_3Ti 的形态发生明显改变, 边缘钝圆化, 具有一定熔化形态, 大部分 Al_3Ti 沿轴向生长, 向针状转变; 另外, Al_3Ti 间隙中生长出大量细小球状 TiC , 尺寸增大至 1.2~2 μm 。这是由于 $Al-Ti-C$ 热爆反应体系温度升高至

1340 后, Al_3Ti 熔化分解后与固态 C 反应生产 TiC 形成 TiC 层, 当达到一定 C 浓度时析出 TiC 粒子, 由于反应体系温度高, 冷却速度慢, 导致 TiC 不断长大。

2.3 铝液温度对 $Al-Ti-C$ 中间合金细化性能的影响

图 4 是不同温度铝液中热爆合成的 $Al-Ti-C$ 中间

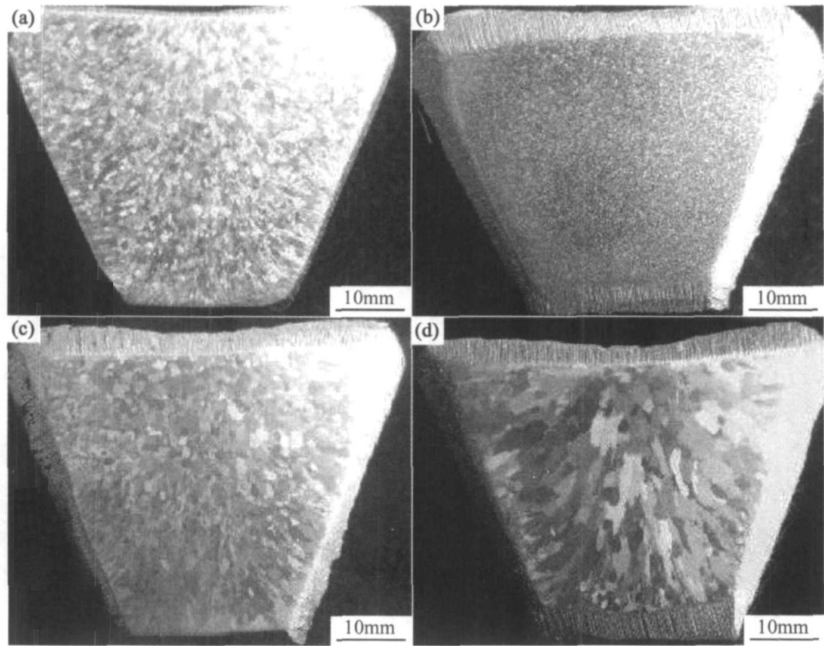


图 4 铝液中热爆合成的 $Al-Ti-C$ 中间合金对工业纯铝细化效果 (a) MA750; (b) MA800; (c) MA900; (d) MA1050

Fig 4 Micrographs of commercial pure Al refined by MA750 master alloys (a), MA800 master alloys (b), MA900 master alloys (c) and MA1050 master alloys (d)

合金对工业纯铝的细化效果对比。可以看出, 铝液温度 800 °C 条件下获得的 MA 800 中间合金对工业纯铝的晶粒细化效果最佳, 其细化后的工业纯铝晶粒尺寸细小均匀, 平均晶粒尺寸 225 μm 。而 750 °C 条件下获得的 MA 750 中间合金具有一定细化作用, 晶粒尺寸均匀, 边缘无明显柱状晶出现, 但平均晶粒尺寸达到 455 μm , 这主要是由于反应不充分导致原料 Ti 存在剩余, 导致可作为 -Al 有效形核质点的第二相粒子 Al_3Ti 、TiC 不足。900 °C 条件下获得的 MA 900 中间合金细化效果较差, 试样边缘出现柱状晶, 此时中间合金中第二相粒子 Al_3Ti 和 TiC 的数量充足, 但 TiC 分布形态不佳, 一定量 TiC 存在聚集, 在细化过程中添加工业纯铝熔体后易于发生沉淀, 弱化其细化性能。MA 1050 中间合金细化效果最差, 不仅晶粒尺寸较大而且边缘出现严重的柱状晶。这是由于此时中间合金组织中第二相粒子 Al_3Ti 、TiC 在高温铝液中逐渐析出长大, 向粗大化发展, 导致形核粒子相对数量减少, 同时不能提供足够的溶解 Ti 来保证足够成分过冷。

可以看出, Al-Ti-C 中间合金的第二相粒子 Al_3Ti 、TiC 的形态、分布对其细化性能有重要影响, 只有同时满足具有足够形核质点数量和成分过冷两个基本条件时, 才能获得良好晶粒细化效果。800 °C 条件下获得的 MA 800 中间合金中存在的大量分散分布的亚微米尺寸 TiC 粒子, 与 -Al 具有良好晶面匹配关系, 细化过程中不易聚集沉淀, 可以作为良好的形核质点; 同时细小块状 Al_3Ti 在中间合金加入初期也可作为形核质点, 在随后的保温过程中部分 Al_3Ti 将迅速分解, 在 Al 液中形成溶解 Ti, 提供成分过冷。当铝熔体冷却时, 由于在 TiC 粒子团的凹面处存在 Ti 聚集, 首先形核, 从而抑制晶粒长大。

3 结论

(1) 铝液中热爆合成的 Al-Ti-C 中间合金由 Al, Al_3Ti 和 TiC 组成。

(2) 铝液温度对热爆合成产物的组织形貌有重要影响, 750 °C 时合成产物中存在大量平均尺寸 2~5 μm 的块状 Al_3Ti 及少量 TiC 粒子, 但反应不充分有剩余 Ti 存在; 800 °C 时热爆反应趋于充分, 合成产物中 Al_3Ti 细小分散, 大量 0.4~1 μm 球状 TiC 均匀分布于铝基体中; 900 °C 至 1050 °C 时合成产物中 Al_3Ti 逐渐向针状转变, TiC 粒子聚集长大。

(3) 800 °C 铝液中热爆反应合成的 Al-Ti-C 中间合金对工业纯铝有良好晶粒细化效果, 而 900 °C 至 1050 °C 时晶粒细化效果趋于恶化, Al-Ti-C 中间合金

中第二相粒子 Al_3Ti 、TiC 的形态、分布对其晶粒细化性能具有重要影响。

参考文献

- [1] CIBULA A. The mechanism of grain refinement of sand casting in aluminum alloys [J]. Journal of Institute of Metals, 1949-1950, 76: 321-360.
- [2] BANERJI A, REIF W. Development of Al-Ti-C grain refiners containing TiC [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17A: 2127-2136.
- [3] BANERJI A, REIF W, FENG Q. Metallographic investigation of TiC nucleants in the newly developed Al-Ti-C grain refiner [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1958-1964.
- [4] JIANG W H, SONG G H, HAN X L. Synthesis of TiC-Al composites in liquid aluminum [J]. Materials Letters, 1997, 32: 63-67.
- [5] 张柏清, 马洪涛, 李建国, 等. Al-Ti-C 中间合金细化剂的组织及其细化性能 [J]. 金属学报, 2000, 36(4): 341-345.
- [6] LIU X F, WANG Z Q, ZHANG Z G. The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys [J]. Material Science Engineering A, 2002, 332(1-2): 70-76.
- [7] BRINKMAN H J, ZUPANIC F, DUSZCZYK J. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders: Part II. Grain refining performance of alloys and secondary processing [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2628-2635.
- [8] BRINKMAN H J, ZUPANIC F, DUSZCZYK J. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders: Part I. Reactive synthesis and characterization of alloys [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2620-2627.
- [9] 严有为, 刘生发, 范晓明, 等. 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 977-981.
- [10] ZHANG E L, ZENG S Y, ZENG X C. Phase constitution and micrograph of reaction synthesis of Al-TiC system [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Edition), Series A: Physical Metallurgy & Materials Science, 1995, 8: 130-135.
- [11] ZHANG E L, YANG B, ZENG S Y. Experimental study on reaction synthesis of TiC in Al-Ti-C system [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 1998, 11: 255-260.
- [12] WANG H Y, JIANG Q C, LI X L. Effect of Al content on the self-propagating high-temperature synthesis reaction of Al-Ti-C system in molten magnesium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366(1-2): 9-15.

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2003AA33X050); 甘肃省自然科学基金项目 (3ZS042-B25-011)

收稿日期: 2006-11-27; 修订日期: 2007-06-10

作者简介: 侯运丰 (1971-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事材料非平衡制备及超细粉体的研究, 联系地址: 甘肃省兰州市兰工坪路 287 号, 兰州理工大学机电工程学院 (730050)。