

TiAl₃ 对 TiC 粒子在铝熔体中沉淀特性的影响机理

Effect Mechanism of TiAl₃ on the Precipitation of TiC Particles in Aluminum Melt

丁万武^{1,2}, 夏天东^{1,2}, 赵文军^{1,2}

(1 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

DING Wan-wu^{1,2}, XIA Tian-dong^{1,2}, ZHAO Wen-jun^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2 Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys (Ministry of Education),

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

摘要: 采用金相显微镜(MEF3)、电子探针(EPMA)等研究 TiC 和 TiAl₃ 细化工业纯铝时 TiAl₃ 的存在对 TiC 在铝熔体中沉淀特性的影响规律, 分析其影响机制。结果表明: TiC 在铝熔体中单独存在时沉淀速率快, 在较短时间保温后, 大量 TiC 发生沉淀, 从而限制其异质形核作用; 当 TiC 和 TiAl₃ 在铝熔体中共同存在时, TiC 沉淀速率变缓, 在较长时间保温后, 只有少量 TiC 发生沉淀, 表现出较强形核能力和抗晶粒细化衰退能力。其影响机理是: TiAl₃ 在铝熔体中增大了 TiC 粒子的沉降阻力, 使得 TiC 粒子沉降速率变缓而在凝固时成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核质点。Al-Ti-C 合金细化作用衰减是由 TiC 发生沉淀引起。

关键词: TiAl₃; TiC; 沉淀; 影响机理

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.03.003

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)03-0010-06

Abstract: The effect of TiAl₃ on the precipitation of TiC particles in aluminum melt was studied when TiC and TiAl₃ refining industry aluminum, and the mechanism was discussed using MEF3 and EPMA. The results show that TiC particles deposit quickly and have poor nucleation capability when TiC is used as the $\alpha(\text{Al})$ nucleation phase only, but when TiC and TiAl₃ common as the $\alpha(\text{Al})$ nucleation phase, TiC particles deposit more and more slow. Even after long time, there was only a small amount of precipitation. It demonstrated better nucleation and higher resistance to grain refining fading. The reason is that TiAl₃ increase the settlement resistance of TiC particles. The refinement effect fading of Al-Ti-C master alloy is caused by TiC precipitation.

Key words: TiAl₃; TiC; precipitation; grain refinement

铝合金晶粒细化剂以其良好的晶粒细化效果在铝及其合金熔铸过程中得到了广泛应用^[1], 目前使用得最多的是 Al-Ti-B 系列晶粒细化剂^[2]。然而在其使用中发现, TiB₂ 粒子在熔铸过程中易团聚、沉淀, 甚至会出现所谓的晶粒细化剂中毒现象, 严重削减晶粒细化剂的晶粒细化作用, 造成晶粒粗大, 影响铸锭(件)的后续相关性能^[3-5]。近年来, Al-Ti-C 晶粒细化剂的研究逐渐得到了人们的重视。有研究表明^[6], 在某些情况下, Al-Ti-C 比 Al-Ti-B 具有更好的细化效果, Al-Ti-C 细化剂中所含 TiC 粒子尺寸小于 TiB₂ 粒子尺寸, 不

易发生聚集、沉淀, 且 C 的来源广泛, 可实现生产的绿色化^[7]。Al-Ti-C 中间合金被认为是一种有良好应用前景并被重点研究的晶粒细化剂^[8-10]。随着人们对晶粒细化现象的认识不断深入, 针对晶粒细化机理提出了不少观点和理论^[11], 但迄今为止仍没有统一看法。铝及铝合金晶粒细化机理是非常复杂的, 要全面解析其细化过程和细化机理还非常困难。国内外已对 Al-Ti-C 中间合金的制备工艺、显微组织与细化效果的关系及细化、中毒机理进行了研究^[12-14], 但有关第二相粒子 TiC 和 TiAl₃ 在铝熔体中的沉淀特性及其相

互作用机制方面鲜有报道。作者前期研究发现^[15] TiAl₃ 在铝熔体中分解释放出 Ti 原子并向 TiC 粒子周围偏聚,形成的“TiC/铝熔体界面富 Ti 过渡区”可促进 TiC 粒子在铝熔体中的分布,提高其形核能力。本工作将在此基础上通过分析 TiC 和 TiAl₃ 在细化纯铝过程中的沉淀规律及其相互作用,进一步研究“TiC/铝熔体界面富 Ti 过渡区”在促进铝晶粒形核和抗细化衰退方面的作用机理。

1 实验

采用铝粉、钛粉、石墨粉经球磨混合冷压成预制块,预制块在设定的温度下进行铝熔体热爆反应,经搅拌,静置后浇铸到锥形钢模中,待完全冷却后制备出 Al-TiC(只含 TiC 粒子)和 Al-TiAl₃(只含 TiAl₃ 粒子)两种中间合金^[16]。在井式电阻炉内,将 4 组(每组 2 份)装有相同量工业纯铝的 Al₂O₃ 坩埚升温,待铝液温度为 720℃时,分别取一定量的这两种中间合金加入到铝熔体中,4 组试样所加入的中间合金组成如表 1 所示。中间合金加入铝熔体后进行充分搅拌使其熔解并混合均匀,然后将每组的 2 份试样分别保温 30min 和 60min 后在坩埚内自然冷却。为考察熔体搅拌作用对沉淀的影响,对采用上述相同方法制得并保温 120min 的试样在自然冷却前进行了充分的搅拌。

将冷却凝固的试样从坩埚中取出,从铸锭中部锯开,制成金相试样。用广视场万能金相显微镜(MEF3)观察试样底部沉淀物和微观组织,用电子探针(EPMA1600)分析沉淀物的形貌和成分。

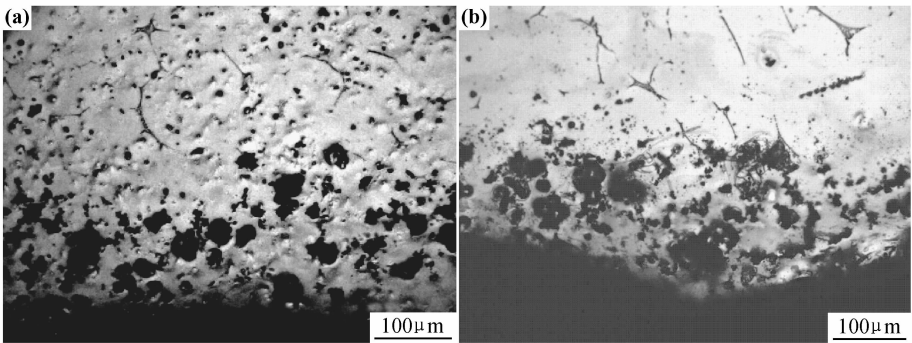


图 1 1# 试样不同保温时间的底部沉淀物 (a)30min;(b)60min

Fig. 1 Deposition at the bottom of 1# sample at different time of heat preservation (a)30min;(b)60min

2.2 沉淀试样宏观组织分析

图 3 是保温 60min 后获得的沉淀试样宏观组织照片。由图 3 可以看出,当铝熔体中单独存在 TiC 时,保温 60min 后试样顶部和底部的晶粒度存在明显差异,试样顶部的晶粒大,底部的晶粒小,而且越往底部,

表 1 四组细化试样的组成

Table 1 Constituents of four different refined samples				
Sample	Containing the kinds of grain refiner	Mass fraction of Ti/%	Mass fraction of Ti _{ex} */%	Molar ratio of Ti/C
1#	Al-TiC	0.09	0	1:1
2#	Al-TiC+Al-TiAl ₃	0.18	0.09	1.5:1
3#	Al-TiC+Al-TiAl ₃	0.26	0.17	1.8:1
4#	Al-TiAl ₃	0.09	0.09	—

* Ti_{ex} is relative content provided by TiAl₃

2 结果与分析

2.1 TiAl₃ 对 TiC 在铝熔体中沉淀特性的影响

图 1 所示为铝熔体中单独添加 Al-TiC 合金时,试样在不同保温时间的沉淀情况。由图 1 可看出,在保温 30min 后,试样底部已有较多沉淀物(如图 1(a));当保温 60min 时,试样底部出现大量的沉淀物(如图 1(b))。图 2 所示为铝熔体中同时添加 Al-TiC 和 Al-TiAl₃ 两种合金时,试样在不同保温时间的沉淀物情况。由图 2 可看出,当铝熔体中同时存在 TiC 和 TiAl₃ 时,试样底部沉淀物量出现明显变化。在保温 30min 后,试样底部只有少量沉淀物,且其沉淀量比相同保温时间下单独添加 Al-TiC 合金的试样少许多。继续增加保温时间,试样底部沉淀物量增加的也较缓慢。在相同的保温时间里,Ti_{ex} 质量分数为 0.17% 的试样要比 Ti_{ex} 质量分数为 0.09% 的试样的沉淀物量少。

晶粒越细小(如图 3(a))。当铝熔体中同时存在 TiC 和 TiAl₃ 时,保温 60min 后试样顶部和底部的晶粒度差异减小(如图 3(b)和图 3(c)),而且在相同保温时间里,图 3(c)试样的宏观晶粒度要小于图 3(b)试样。当铝熔体中单独存在 TiAl₃ 时,试样顶部和底部的晶粒

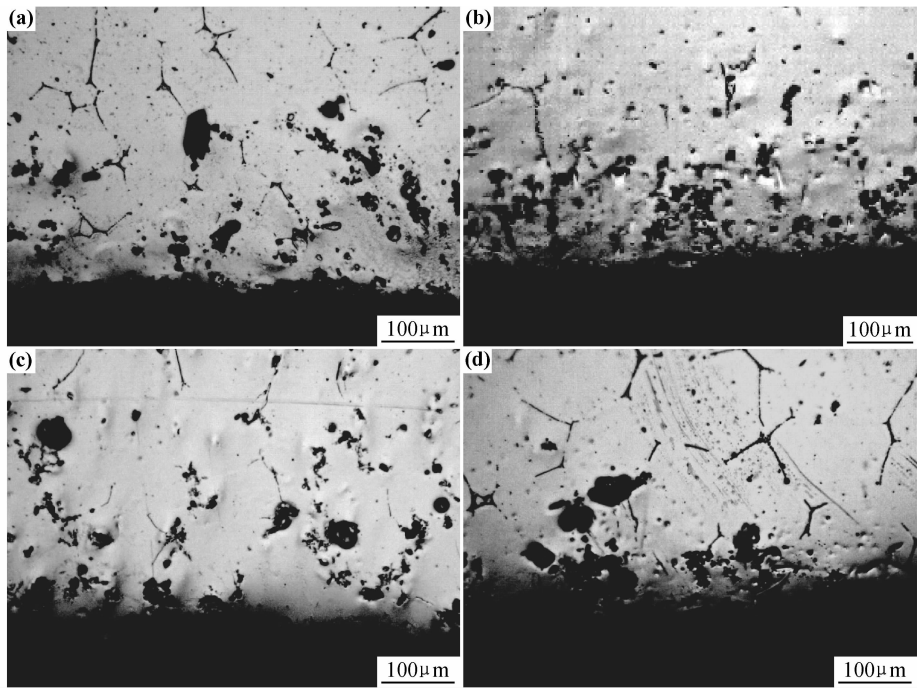


图 2 2[#] 和 3[#] 试样不同保温时间的底部沉淀物 (a)2[#], 30min; (b)2[#], 60min; (c)3[#], 30min; (d)3[#], 60min
Fig. 2 Deposition at the bottom of 2[#] and 3[#] sample at different time of heat preservation
(a)2[#], 30min; (b)2[#], 60min; (c)3[#], 30min; (d)3[#], 60min

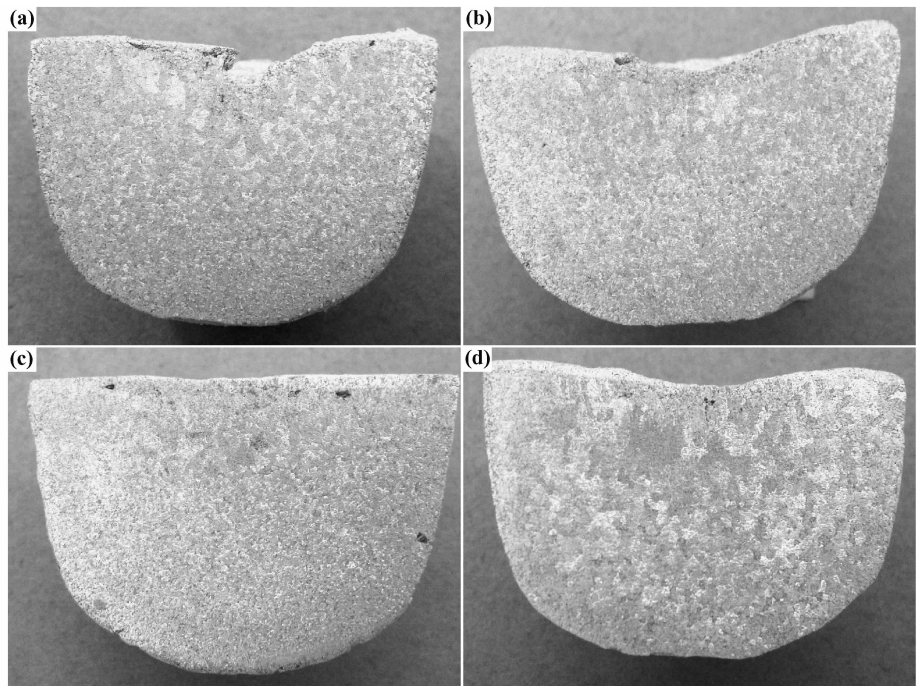


图 3 保温 60min 后的细化试样宏观组织 (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]
Fig. 3 Macrographs of refined samples at 60min of heated preservation (a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]

均明显粗大(如图 3(d))。

2.3 TiAl₃ 对 TiC 粒子在铝熔体中沉淀特性的影响机理讨论

文献[17]表明, TiC 在正常的细化温度下在铝熔体中能够稳定存在, 结合本实验中单独加入 Al-TiC 合

金保温 30min 试样底部 EPMA 面扫描分析结果(如图 4 所示)得知, 图 1 试样底部的沉淀物就是所加的 Al-TiC 中间合金中的 TiC 颗粒, 即 TiC 发生了沉淀。图 2 所示的试样底部也有少量沉淀物, 为了排除这些沉淀物中含有 TiAl₃, 对单独添加 Al-TiAl₃ 合金试样进

行了类似的沉淀实验。由图 5 可以看出,单独添加 Al-TiAl₃ 合金试样保温 60min 后试样底部并没有明显的 TiAl₃ 沉淀物,说明加入铝熔体中的 TiAl₃ 在较短的时间里已经发生了溶解^[18],成为铝熔体中的溶质 Ti^[15]。由此可以推断图 2 中同时添加 Al-TiC 和 Al-

TiAl₃ 合金的试样底部沉淀物就是 TiC 颗粒。从以上实验结果可以看出,TiC 在铝熔体中单独存在时沉淀速率较快,且细化效果较差,而当 TiC 和 TiAl₃ 在铝熔体中共同存在时,TiC 的沉淀速率会减慢一些,细化效果较好。

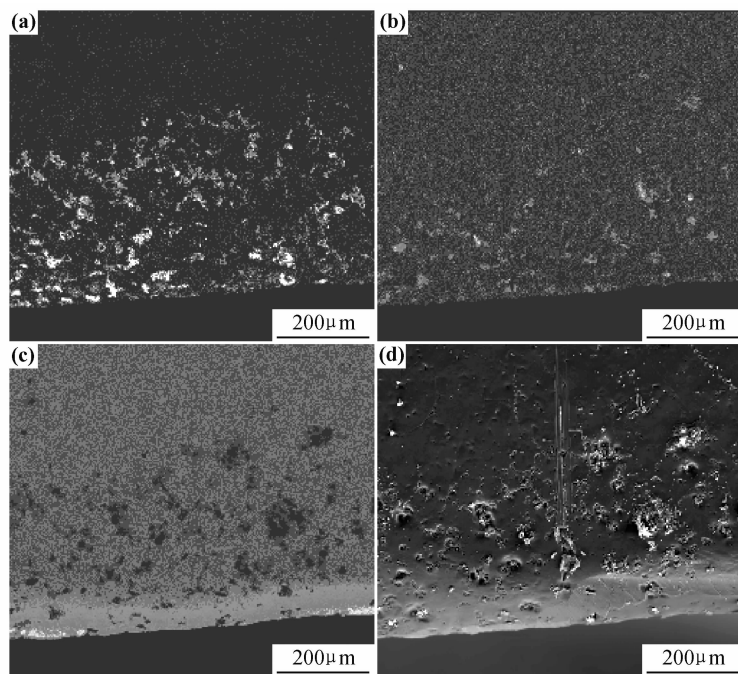


图 4 1# 试样保温 30min 底部 EPMA 面扫描 (a)Ti 元素;(b)C 元素;(c)Al 元素;(d)试样显微照片

Fig. 4 Mapping analysis at the bottom of 1# sample at 30min of heat preservation

(a)Ti element;(b)C element;(c)Al element;(d)micrograph of refined sample

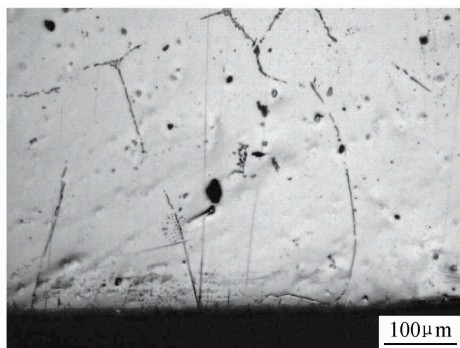


图 5 4# 试样保温 60min 后底部显微照片

Fig. 5 Micrograph of the bottom of 4# sample at 60min of heat preservation

现有的研究表明,加有 Al-Ti-C 中间合金的液态金属在长时间静置时晶粒细化效果会衰减。根据本工作实验结果,可以认为加入 Al-Ti-C 中间合金后,晶粒细化效果的衰减主要是由 TiC 粒子的沉淀引起。根据斯托克斯公式^[19],半径小于 0.1cm 的颗粒在熔体中的下沉速率如下式: $v = 2r^2(\rho_1 - \rho_2)/9\mu$,其中, v 为颗粒下降速率, r 为颗粒半径, ρ_1 为颗粒密度, ρ_2 为铝

液密度, μ 为铝液黏度。可见,颗粒下沉速率主要取决于颗粒体积、颗粒与铝液的密度差和铝液黏度。TiC 粒子在铝熔体中单独存在时,由于其与熔体铝之间存在密度差为 2.53g/cm³ (TiC 密度约为 4.93g/cm³,液体铝密度约为 2.4g/cm³),在重力作用下,TiC 粒子会发生下沉。又由于 TiC 粒子与铝熔体之间的湿润性差,TiC 粒子和液态铝界面上存在很高的界面能,TiC 粒子受液态铝排挤而发生聚集,TiC 粒子聚集成较大的粒子团,这将进一步加速 TiC 的沉淀。因此随着保温时间的延长,大量的 TiC 沉淀在了试样底部,造成熔体凝固时,试样中部和上部只剩余有少量的 TiC 能够成为形核质点。

当熔体中加入 TiAl₃ 后,TiAl₃ 的存在对 TiC 的沉淀特性和形核产生重要影响。加入的大部分 TiAl₃ 会溶解到铝熔体中并释放出 Ti 原子,由于 Ti 在 TiC 和铝熔体中的活性差^[20],这些 Ti 原子偏聚在 TiC 粒子周围,形成“TiC/铝熔体界面富 Ti 过渡区”^[15,20],富 Ti 过渡区的形成,使“TiC-富 Ti 区”粒子团的密度下降(TiC 密度为 4.93g/cm³,Ti 密度为 4.51g/cm³),则

“TiC-富 Ti 区”粒子团与熔体铝之间的密度差减小^[15],使 TiC 沉降速率变缓,沉降时间延长。另外 Ti 元素改善了 TiC 粒子与铝熔体之间的湿润性,降低了 TiC 粒子的表面张力,使得大量的 TiC 粒子能够均匀分布于铝熔体中^[15],这些 TiC 粒子尺寸细小,这使得粒子沉降阻力增大(即相似于增大黏度),延长了沉降时间,而且他们是通过原位合成的,具有很高的热力学稳定性^[17],在铝熔体凝固时发生成核现象。随着保温时间的增加,只有少量的 TiC 粒子因在表面还没来得及形成富 Ti 过渡区,而发生沉淀。铝熔体中所含 Ti 越多,就会有更多的 Ti 聚集在 TiC 粒子周围,使得大量的 TiC 粒子都均匀分布于铝熔体中,在熔体凝固时成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心。因此,当铝熔体中同时含有 TiAl_3 和 TiC 时,尽管铝液保温了 60min,但试样

顶部和底部的晶粒度没有太大差异,试样底部也只有少量的 TiC 粒子发生了沉淀。而当铝熔体中只加入 TiAl_3 后,大量 TiAl_3 在较短时间就溶解到铝液中,不能成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心,时间愈长,铝熔体中剩余的 TiAl_3 粒子愈少, $\alpha(\text{Al})$ 结晶时异质形核核心愈少,最终造成其细化效果明显衰退。

为了研究熔体搅拌在晶粒细化过程中的作用及对 TiC 沉淀的影响,对保温 120min 后的细化试样在自然冷却前进行了充分的搅拌。由图 6 可以看出,保温 120min 细化试样在进行充分搅拌后,试样底部几乎没有沉淀物。从图 7 所得试样的宏观组织也可以看出,试样顶部和底部的晶粒度差异明显减小,晶粒大小基本均匀,且细化效果与保温 60min 的试样接近。说明搅拌作用可以使部分 TiC 粒子重新弥散分布,恢复其细化效果。

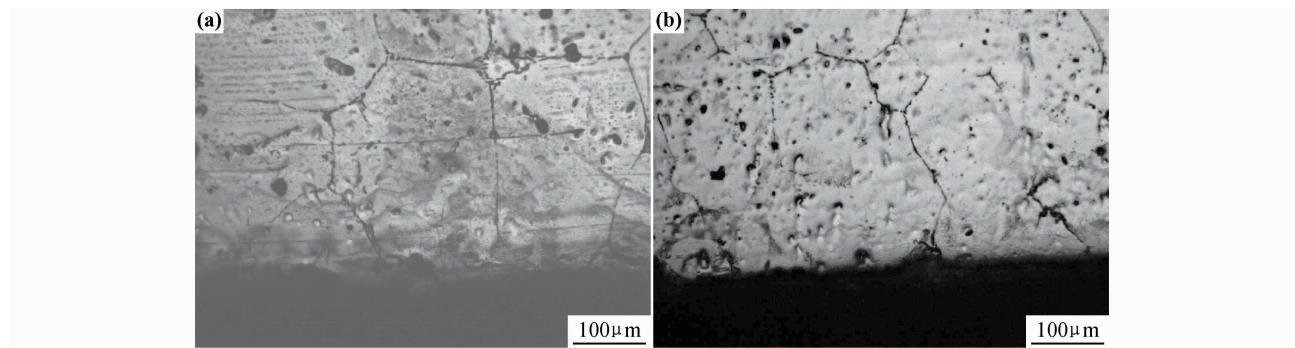


图 6 保温 120min 搅拌后细化试样底部显微照片 (a)1#;(b)2#
Fig. 6 Micrographs at the bottom of the samples at 120min of heat preservation after stirring (a)1#;(b)2#

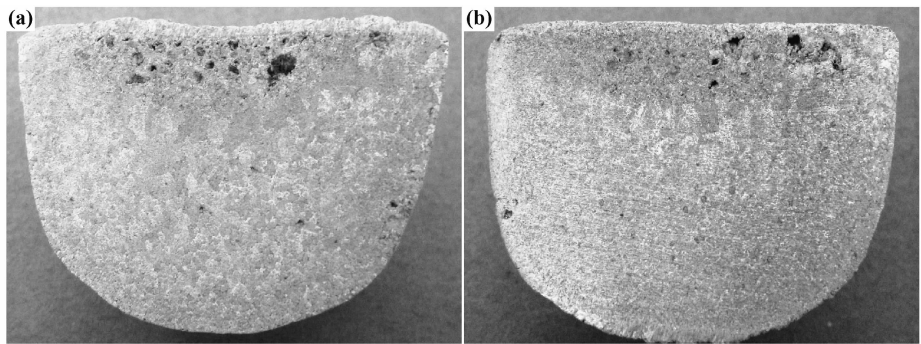


图 7 保温 120min 搅拌后细化试样宏观组织 (a)1#;(b)2#
Fig. 7 Macrographs of the samples at 120min of heat preservation after stirring (a)1#;(b)2#

3 结论

(1) TiAl_3 对 TiC 粒子在铝熔体中的沉淀特性有重要影响。TiC 在铝熔体中单独存在时, TiC 沉淀速率较快,在较短时间保温后,大量的 TiC 发生沉淀,限制其异质形核作用。当 TiC 和 TiAl_3 共同存在时,

TiC 的沉淀特性发生明显改变, TiC 沉淀变缓,在较长时间保温后,只有少量 TiC 发生沉淀,表现出较强形核能力和抗晶粒细化衰退能力。

(2) Al-Ti-C 中间合金细化作用的衰减是由 TiC 沉淀引起,对熔体搅拌可以使 TiC 颗粒重新弥散分布,恢复其细化效果。

参考文献

- [1] McCARTNEY D G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants[J]. International Materials Reviews, 1989, 34(5):247—260.
- [2] MURTY B S, KORI S A, CHAKRABORTY M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1):3—29.
- [3] JONES G, PEARSON J. Factors affecting the grain-refinement of aluminum using titanium and boron additives[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1976, 7(2):223—234.
- [4] BUNN A M, SCHUMACHER P, KEARNS M A, et al. Grain refinement by Al-Ti-B alloys in aluminium melts a study of the mechanisms of poisoning by zirconium[J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(10):1115—1123.
- [5] LI H, SRITHARAN T, SEOW H P. Grain refinement of DIN226 alloy at high titanium and boron inoculation levels[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(7):869—872.
- [6] 高泽生. Al-Ti-C 晶粒细化用中间合金的最新进展[J]. 轻合金加工技术, 1998, 26(10):5—11.
GAO Ze-sheng. Recent development of Al-Ti-C grain refining master alloys[J]. Light Alloys Pressing Technology, 1998, 26(10):5—11.
- [7] LI Jian-guo, HUANG Min, MA Mo, et al. Performance comparison of AlTiC and AlTiB master alloys in grain refinement of commercial and high purity aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2):243—253.
- [8] LIU Xiang-fa, WANG Zhen-qing. The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A332: 70—74.
- [9] WANG Zhen-qing, LIU Xiang-fa, LIU Yan-hui, et al. Structural heredity of TiC and its influences on refinement behaviors of Al-TiC master alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(4): 790—793.
- [10] 李英龙, 温景林, 陈彦博, 等. SHS 技术制备 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2):179—183.
LI Ying-long, WEN Jing ling, CHEN Yan-bo, et al. Al-3Ti-0.15C grain refiner prepared by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2):179—183.
- [11] 赵文军, 丁万武, 夏天东, 等. Al-Ti-C 中间合金制备方法及细化机理研究现状[J]. 铸造技术, 2008, 29(11):1559—1562.
ZHAO Wen-jun, DING Wan-wu, XIA Tian-dong, et al. Research status and development trend of preparation of Al-Ti-C master alloy[J]. Foundry Technology, 2008, 29(11): 1559—1562.
- [12] IQBAL N, Van DIJK N H, OFFERMAN S E, et al. In situ investigation of the crystallization kinetics and the mechanism of grain refinement in aluminum alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2006, A416: 18—32.
- [13] 肖政兵, 邓运来, 唐建国, 等. Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 晶粒细化剂 Zr 中毒机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6):371—378.
- XIAO Zheng-bing, DENG Yun-lai, TANG Jian-guo, et al. Poisoning mechanism of Zr on grain refiner of Al-Ti-C and Al-Ti-B[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 371—378.
- [14] 王淑俊. 含 Zr 铝合金的细化“中毒”现象及其细化新工艺研究[D]. 济南: 山东大学, 2009. 1—69.
- [15] 夏天东, 丁万武, 赵文军, 等. TiAl₃ 对 TiC 粒子在铝基体中分布及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒形核的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(11):1948—1955.
XIA Tian-dong, DING Wan-wu, ZHAO Wen-jun, et al. Effect of distribution of TiC in aluminum matrix in the presence of solute TiAl₃ and nucleation mechanism of Al-Ti-C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 1948—1955.
- [16] 丁万武, 夏天东, 赵文军, 等. 中间合金中第二相粒子 TiC 和 TiAl₃ 对纯铝的细化作用[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1025—1031.
DING Wan-wu, XIA Tian-dong, ZHAO Wen-jun, et al. Research on refining performances of TiC and TiAl₃ phases in master alloys for commercially aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1025—1031.
- [17] 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.
YAN You-wei, LIU Sheng-fa, FAN Xiao-ming, et al. SHS of Al-TiC grain refiners and their grain refining performances for commercially pure aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 977—981.
- [18] 刘相法, 边秀房, 薛佩军, 等. TiAl₃ 在铝熔体中结构遗传的动力学研究[J]. 机械工程学报, 1999, 35(3):67—71.
LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang, XUE Pei-jun, et al. Structure hereditary dynamics of TiAl₃ in Al melt[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1999, 35(3):67—71.
- [19] 吴德海, 任家列, 陈森灿. 近代材料加工原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997. 178—179.
- [20] YU Li-na, LIU Xiang-fa. Ti transition zone on the interface between TiC and aluminum melt and its influence on melt viscosity[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182:519—524.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA33X050); 兰州理工大学红柳青年教师培养计划资助项目

收稿日期: 2012-03-26; 修订日期: 2012-11-21

作者简介: 丁万武(1979—), 男, 助理研究员, 博士生, 主要从事有色金属材料及其制备技术研究, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪287号兰州理工大学材料学院(730050), E-mail: dingww@lut.cn

通讯作者: 夏天东(1965—), 男, 教授, 博士, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪287号兰州理工大学材料学院(730050), E-mail: xiatid@lut.cn