第 27 卷第 11 期 Volume 27 Number 11

还原。

2017年11月 November 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.11.07

Al-Ti5-B1-Er 复合粉末对再生 3104 铝合金细化效果



上官晶晶,段瑞斌,张文达,白培康,刘 云 (中北大学 材料科学与工程学院,太原 030051)

摘 要:采用高能行星球磨机制备不同 Er 含量的 Al-Ti-B 复合粉末细化剂,并利用 XRD、SEM 和定量金相技术 对 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化再生 3104 铝合金组织的效果进行研究。结果表明:Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂预 制块在 700 ℃下保温 30 min 后,组织为 Al₃Ti、Al₃Er、TiB₂和 Ti₂Al₂₀Er。随着 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂中 Er 含量的增加,再生 3104 铝合金晶粒显著细化,晶粒由粗大枝晶逐渐等轴化。同商业 Al-Ti5-B1 中间合金细化 剂相比,经 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂细化的再生 3104 铝合金细化响应快于 Al-Ti5-B1 中间合金的;且 Al-Ti-B-Er 复合粉末预制块细化剂在细化 30 min 时达到最佳效果,晶粒尺寸(159±59) μm,比 Al-Ti-B 中间合金 细化最优值提高 45%。

关键词:再生 3104 铝合金;稀土 Er; AlTi5B1; 细化剂

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2236-06 中图分类号: TG146.2

随着世界各国经济发展,能源与资源日益紧张, 而环保要求越来越严,再生资源与技术逐渐受到人们 高度重视^[1]。尤其是近年来,我国工业化和城市化进 程加快,铝资源消费需求快速增长,开发再生铝合金 及其技术具有重要意义。与电解铝生产相比,再生铝 生产过程能耗仅为前者的 5%,温室气体排放量也仅 为电解铝的 5%,如何使废铝易拉罐 3104 等优质铝合 金获得高值化再利用则成为各国科研人员研究热 点^[2-3]。为了提高再生铝合金综合性能,许多研究人员 采用高效熔体处理技术^[4],优化热轧、冷轧变形工艺 以及发展新的热处理规范^[5]从而实现优质铝合金保级

先进的熔体处理技术,如净化、变质及晶粒细化 等,是提高铝熔铸技术水平和铝材质量的关键。目前, 铝工业生产中广泛应用 Al-Ti-B 中间合金细化剂^[6],因 其内部 TiB₂粒子聚集、沉淀以及 Cr、Zr 等元素引起 细化剂中毒,且细化效果会随着时间的延长而衰退甚 至消失^[6-8],无法满足罐用材料对铝及其合金的性能要 求。国内许多研究人员开始展开对铝钛硼稀土中间合 金细化剂研究工作^[9-12]。WANG 等^[9]采用纯 Ti 混合熔 体法制备了绿色 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂,高效且 无污染,显著细化晶粒,提高力学性能。陈亚军等^[12] 采用氟盐法制备 Al-Ti5-B1-RE 中间合金。

稀土元素中, Sc 是目前所发现的对铝及其合金最 有效的细化元素^[13], 但其价格高; 也有研究^[14-15]表明, 稀土 Er 可有效细化高纯铝及铝合金晶粒, 抑制再结 晶, 提高时效强化效果, 改善合金的热稳定性, 而其 价格仅为 Sc 的 1/40。且同 Al-Sc 合金相比, 相同摩尔 比的 Al-Er 合金具有更加显著的时效强化效果, 达到 时效峰值的时间更短。MA 等^[10]采用接触反应法, 应 用 Al-Er 中间合金和 Ti 粉、B 粉在纯铝熔体中反应生 成 Al-Ti5-B1-Er0.1 中间合金, 研究表明 Er 可以有效 抑制 Al₃Ti 和 TiB₂ 的聚集和沉淀。

文献标志码: A

本文作者通过制备含 Er 的 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合 粉末细化剂预制块,研究了其在铝熔体条件下的相组 成,并探讨了添加不同含量稀土 Er 的 Al-Ti5-B1-xEr 复合粉末细化剂预制块对再生 3104 铝合金细化效果 的影响。

1 实验

采用行星高能球磨机(QM-3SP4)分别制备了3组不同 Er 含量(0.2%、0.4%、0.6%(质量分数)) Al-Ti5-B1-Er

基金项目: 国家"十二五"科技支撑计划资助项目(2011BAC10B02) 收稿日期: 2016-09-12;修订日期: 2017-04-24 通信作者: 张文达,副教授;电话: 0351-3921264; E-mail: zwdno@139.com

复合粉末细化剂预制块。为了模拟预制块加入铝熔体 中经热爆反应的产物组成,将复合粉末细化剂预制块 (含 Er0.4%)放置在温度(700±5)℃的硅碳棒炉中保温 30 min,随后空冷至室温,采用 Rigaku D/Max-RB型 X 射线衍射仪(XRD)和配 Bruker Quantax200 系统的蔡 司 EVO MA15 扫描电子显微镜检测其相组成。

为了评价含 Er 复合粉末细化剂预制块细化再生 3104 铝合金效果,首先用石墨棒将 3 组不同 Er 含量 复合粉末细化剂预制块分别压入到750 ℃的再生3104 母合金熔体中并搅拌均匀,静置 10 min 后在 (700±5) ℃浇注。其次采用 Al-Ti5-B1-Er0.4 预制块细 化再生 3104 铝合金熔体,并以商业 Al-Ti5-B1 中间合 金细化实验参照,分别在保温 5 min、10 min、20 min、 30 min、60 min、90 min 和 120 min 后用预热至 400 ℃ 不锈钢勺取 100 g铝液浇入 d40 mm×50 mm 的金属试 样模中。金相试样从距试样底部 10 mm 处取样,经过 常规磨制、电解抛光制备成金相试样,并按 GB/T3246.2—2000(变形铝及铝合金制品低倍组织检 验方法)对细化不同时间的再生 3104 铝合金晶粒度及 细化剂的抗衰退性能进行评价。

2 结果与讨论

2.1 AITi5B1Er 细化剂相组成分析

Al-Ti5-B1 中间合金中的第二相粒子主要为 Al₃Ti 粒子和 TiB₂粒子^[16]。对复合粉末烧结前后进行物相分 析 可 确 定 第 二 相 粒 子 的 种 类 , 对 自 制 的 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末烧结前后的预制块进行了 XRD 物相分析(见图 1)。由图 1 可以看出,稀土元素 Er 加入到 Al-Ti5-B1 复合粉中,经 700 ℃烧结后中间 合金中主要的第二相粒子是 Al₃Ti、TiB₂、Al₃Er 和 Ti₂Al₂₀Er 相,同 Al-Ti5-B1 中间合金相比,生成了新 的第二相粒子 Al₃Er、Ti₂Al₂₀Er 相。在图 1 烧结试样 XRD 谱中没有发现 Er 的衍射峰,所以 Er 元素不以单 质的形式存在于中间合金中,而是以 Ti₂Al₂₀Er 和其他 未标注的稀土化合物相的形式存在。由此可以推断 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末细化剂预制块的细化性能优 于 Al-Ti5-B1 中间合金细化剂与 Al₃Er 和 Ti₂Al₂₀Er 相 有关。

图 2 所示为 Al 粉、Ti 粉、B 粉和 Er 粉复合粉末 经 5 h 球磨后经 80 MPa 压制成预制块后在 700 ℃下烧 结 1.5 h 而成的试样 SEM 像。图 2(a)中浅灰色颗粒状 物相 *A* 为 AlTiEr 相,深灰色团簇状相 *B* 为 AlTi 相, 黑色细小颗粒状亦是 AlTiEr 相。未能检测到含硼相,



图 1 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末烧结前后 XRD 谱 Fig. 1 XRD patterns of Al-Ti5-B1-Er0.4 composite powered before and after sintering

结合 XRD 和能谱分析可推断物相 B 为 Al₃Ti 相。

2.2 不同含量 Er 对细化剂细化能力的影响

细化剂细化能力好坏的重要指标是细化效果。图 3 所示为不同 Er 含量的复合粉末预制块对再生 3104 铝合金晶粒细化影响。由图 3 可以看出,随着 Er 含量 的增加,相同视场内晶粒数目增多,晶粒尺寸减小, 由粗大枝晶逐渐转变为等轴状。Al-Ti5-B1-Erx 复合粉 末细化剂预制块加入到再生 3104 铝合金中,在 750 ℃ 下发生热爆反应,生成 Al₃Ti、TiB₂、Al₃Er 和 Ti₂Al₂₀Er 等。Al₃Er 与 Al₃Zr、Al₃Sc 结构相同,均为 L12 型结 构,同属于 *Pm3m* 空间群(简立方),其晶格常数 *a*=0.4215 nm,接近于 Al 的,可形成与 Al 基体共格的 粒子,可作为异质形核核心,细化晶粒^[17]。

2.3 稀土 Er 对 Al-Ti-B 细化剂抗衰退能力的影响

细化剂的抗衰退能力对其工业应用具有重要意 义。图 4 所示为分别采用商业 Al-Ti5-B1 中间合金和 含 Er0.4%的 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂预制块细化 不同时间(5、30、60、120 min)的再生 3104 铝合金铸 态显微组织。由图 4 可以看出随着细化时间的延长, 晶粒均先细化后再粗化。Al-Ti5-B1 中间合金(见图 4(a)) 和 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末细化剂预制块(见图 4(e)) 细化的再生 3104 铝合金经处理 5 min 后,铸态晶粒仍 比较粗大,且晶粒内枝晶发达。

图 5 所示为采用定量金相技术获得的数据,反映 了稀土 Er 对 Al-Ti-B 细化剂抗衰退能力的影响。经 Al-Ti5-B1 中间合金细化的再生 3104 铝合金在 20 min 达到最低值,约(290±80)μm,且细化效果保持到 60 min 时晶粒尺寸不变,随着保温时间的延长,晶粒开 始粗化, 细化处理 90 min 后晶粒尺寸变化不大, 晶粒 尺寸最终保持在 340 μm 左右。而 Al-Ti5-B1-Er0.4 预 制块细化的再生 3104 铝合金在保温 20 min 时, 晶粒 尺寸达(249±62) μm, 比 Al-Ti-B 保温同时间细化效果 提高了 17%; 且 Al-Ti-B-Er 复合粉末预制块细化剂在 细化 30 min 时达到最佳效果,晶粒尺寸(159±59) μm, 比 Al-Ti-B 中间合金细化最优值提高了 45%。由此可 见,经 Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末预制块细化的再生 3104 铝合金细化响应快于 Al-Ti5-B1 中间合金的,且 细化效果优于 Al-Ti-B 中间合金的,这主要是由于



图 2 700 ℃下烧结的 Al-Ti5-B1-Er0.4 组织及 EDS 谱

Fig. 2 SEM image and EDS analysis of different phases of Al-Ti5-B1-Er0.4 sintered at 700 °C: (a) SEM image; (b) Phase *A*; (c) Phase *B*; (d) Phase *C*





图 4 经 Al-Ti5-B1 合金和 Al-Ti5-B1-Er0.4 预制块处理不同时间(5、30、60、120 min)的再生 3104 铝合金铸态组织 Fig. 4 As cast microstructures of recycled 3104 Al alloy refined by Al-Ti5-B1 master alloy ((a)-(d)) and Al-Ti5-B1-Er0.4 composite powder respectively with different holding time (5, 30, 60, 120 min) ((e)-(f))

Al-Ti5-B1-Er0.4 复合粉末预制块细化剂不仅有 Al₃Ti、 TiB₂等颗粒,还含有 Al₃Er 颗粒。当含 Er 复合粉末预 制块细化时间达 60 min 后,细化效果减弱,晶粒出现 长大现象。且在保温 60~120 min 后,晶粒尺寸基本保 持不变,约 234~267 μm。

对比中间合金的细化能力,主要是对比其中第二 相形核能力^[12]。细化晶粒的基本途径是形成足够多的 晶核,使它们在尚未显著长大时便相互接触,完成结 晶过程。在浇注前向液态金属中加入某些难熔的固体 颗粒,会显著地增加晶核数量,使晶粒细化。如:Cr、 Ti、Nb、V等元素在钢中形成强碳化物或氮化物,形 成弥散的分布颗粒来阻止晶粒的长大。溶解在铝熔体 中的Ti由于分布于铝熔体中的TiB₂粒子与Al₃Ti具有 较小的润湿角,将会向TiB₂发生偏聚,并与Al在TiB₂ 颗粒上形成Al₃Ti包裹层,在凝固过程中,大量的被 Al₃Ti薄层包裹的TiB₂粒子将作为α(Al)有效的形核基 底,促进形核。同时,在铝熔体中尺寸较大未彻底溶 解的Al₃Ti 相发生包晶反应,从而也直接起到了形核



图 5 稀土 Er 对 Al-Ti-B 细化剂抗衰退能力的影响

Fig. 5 Effect of Er on Al-Ti-B refiner recession-proof capabilities

作用。

随着熔体保温时间的延长,部分 Al₃Ti 将长成针 片状^[6]。针片状的 Al₃Ti 分布在晶粒内及晶界上,对基 体起到割裂作用,将严重恶化铝合金力学性能,尤其 是拉伸性能。且大量的 TiB₂颗粒发生偏聚,造成 *a*(Al) 结晶时以被 Al₃Ti 薄层包裹的 TiB₂粒子和 TiB₂颗粒团 作为异质形核核心明显减少,进而由 TiB₂起到细化作 用有所减弱。

由 XRD 分析结果可知,在 700 ℃下烧结后组织 中不仅有 Al₃Ti、TiB₂,还有 Al₃Er、Ti₂Al₂₀Er 金属间 化合物。且自制的 AlTi5B1Er 细化剂预制块中 Al₃Ti 只以或主要以块状的形式存在。由此可推断, AlTi5B1Er 细化剂预制块在 700 ℃加入铝熔体中保温, 在一定时间内也是主要生成块状的 Al₃Ti。同商业 AlTi5B1 中间合金中 Al₃Ti 主要以针片状形式存在相 比,块状的 Al₃Ti 在细化铝合金效率上要快的多。且 同基体共格的 Al₃Er 较稳定,需足够的高温才能使其 聚集长大^[14],因此,Al₃Er 对位错和亚晶界有较强的 钉扎作用。

且由于 AlTi5B1Er 细化剂中稀土 Er 的存在, Al₃Ti 相能被转变成较好的形貌,尺寸亦较小。作为一种活 性剂,稀土倾向于偏聚在 Al₃Ti 相界上,基于 XRD 结 果(见图 1),Al₃Ti 和稀土 Er 之间发生了 Er(l)+ Al₃Ti(s)→Ti₂Al₂₀Er(s),这种新形成的 Ti₂Al₂₀Er 相可以 作为一层保护膜包裹着 Al₃Ti 相^[11],阻止液态的原子 继续移到晶粒表面。固液界面不能进一步移动,因而 阻止晶粒长大,从而导致块状 Al₃Ti 相的细化。而且, 由于一些晶面长大受限制,块状的 Al₃Ti 相更易于形 成,从而避免了针状 Al₃Ti 的形成。

3 结论

1) Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂预制块在 700 ℃ 下保温 30 min 后,组织为 Al₃Ti、Al₃Er、TiB₂ 和 Ti₂Al₂₀Er。随着 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂中 Er 含 量的增加,再生 3104 铝合金晶粒显著细化,晶粒由粗 大枝晶逐渐等轴化。

2) 同商业 Al-Ti5-B1 中间合金细化剂相比,经 Al-Ti5-B1-Er 复合粉末细化剂细化的再生 3104 铝合金 细化响应快于 Al-Ti5-B1 中间合金; Al-Ti-B-Er 复合 粉末预制块细化剂在细化 30 min 时达到最佳效果,晶 粒尺寸(159±59) μm,比 Al-Ti-B 中间合金细化最优值 提高了 45%,且具有良好的抗细化衰退能力。

REFERENCES

- PUGA H, BARBOSA J, SOARES D, SILVA F, RIBEIRO S. Recycling of aluminium swarf by direct incorporation in aluminium melts[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(11): 5195–5203.
- [2] VERRAN G O, KURZAWA U. An experimental study of aluminum can recycling using fusion in induction furnace[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(5): 731–736.
- [3] WANG M, WOO K, KIM D, MA L. Study on de-coating used beverage cans with thick sulfuric acid for recycle[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(3): 819–825.
- [4] 陈永禄. 经高效熔体处理的易拉罐用铝材微观组织与力学性 能研究[D]. 福州: 福州大学, 2002.
 CHEN Yong-lu. Study of microstructure and mechanical properties of aluminum sheet used for easy-open-can prepared by high-efficient melt-treatment technology[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2002.
- [5] 张文达,白培康,杨 晶,段瑞斌,党惊知.复合热处理对再 生 3104 铝合金组织的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(6): 66-70.

ZHANG Wen-da, BAI Pei-kang, YANG Jing, DUAN Rui-bin, DANG Jing-zhi. Effect of homogenization and cryogenic treatment on microstructure of recycled 3104 aluminum alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(6): 66–70.

- [6] ZHANG M, KELLY P, EASTON M, TAYLOR J. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model[J]. Acta Materialia, 2005, 53(5): 1427–1438.
- [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] HUANG Y, XIAO Z, LIU Y. Crystallography of Zr poisoning of Al-Ti-B grain refinement using edge-to-edge matching model[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(10): 2635–2642.
- [9] WANG Zheng-jun, SI Nai-chao. Synthesis and refinement performance of the novel Al-Ti-B-RE master alloy grain refiner[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(12): 2970–2975.
- [10] MA Teng-fei, CHEN Zi-yong, NIE Zuo-ren, HUANG Hui. Microstructure of Al-Ti-B-Er refiner and its grain refining performance[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(6): 622–627.
- [11] WANG Kui, CUI Chun-xiang, WANG Qian, LIU Shuang-jin, GU Cun-shuai. The microstructure and formation mechanism of core–shell-like TiAl3/Ti2Al20Ce in melt-spun Al-Ti-B-Re grain refiner[J]. Materials Letters, 2012, 85(10): 153–156.
- [12] 陈亚军,许庆彦,黄天佑.稀土铝钛硼中间合金的细化能力 与长效性[J].中国有色金属学报,2007,17(8):1232-1239.
 CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Refining performance and long time efficiency of Al-Ti-B-RE master alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 27(12):935-938.
- [13] DAVYDOV V G, ROSTOVA T D, ZAKHAROV V V, FILATOV YU A, YELAGIN V I. Scientific principles of making an

alloying addition of scandium to aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280(1): 30–36.

[14] 杨军军,聂祚仁,金头男,徐国富,付静波,左铁镛. 微量稀
 土元素 Er 对高纯铝再结晶行为的影响[J]. 稀有金属材料与工
 程,2003,32(1): 37-40.
 YANG Jun-jun, NIE Zuo-ren, JIN Tou-nan, XU Guo-fu, FU

Jing-bo, ZUO Tie-yong. Effect of trace rare-earth element Er on recrystallization behavior of high pure-aluminum[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(1): 37–40.

[15] 孙顺平,易丹青,陈振湘,周明哲,王 斌. Er 在 Al-Mg-Si 合 金中的存在形式及其热力学分析[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(1): 138-143.

SUN Shun-ping, YI Dan-qing, CHEN Zhen-xiang, ZHOU Ming-zhe, WANG Bin. Form and thermodynamic analysis of element Er in Al-Mg-Si alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(1): 138–143.

- [16] 王顺成,徐 静,王海艳,郑开宏,戚文军. 铝晶粒细化剂
 Al-5Ti-1B 合金的晶粒细化机理[J]. 材料导报, 2014, 28(1):
 123-126.
 WANG Shun-cheng, XU Jing, WANG Hai-yan, ZHENG
 Kai-hong, QI Wen-jun. Grain refinement mechanism of Al-5Ti-B
 master alloy on aluminum alloy[J]. Mater Rev, 2014, 28(1):
- [17] PENG J, WANG Y, ZHONG L, PENG L, PAN F. Hot deformation behavior of homogenized Al-3.2Mg-0.4Er aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 945–955.

Refinement of Al-Ti5-B1-Er composite powders on recycled 3104 alloy

123-126.

SHANGGUAN Jing-jing, DUAN Rui-bin, ZHANG Wen-da, BAI Pei-kang, LIU Yun

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Al-Ti-B composite powders with different Er contents were prepared by high energy planetary mill, the effect of refining of Al-Ti5-B1-Er composite powders on recycled 3104 alloy was studied. The results show that the microstructures of the sintered Al-Ti5-B1-Er composite powder preform are mainly composed of Al₃Ti, Al₃Er, TiB₂ and Ti₂Al₂₀Er phases. With the increase of Er in the Al-Ti5-B1-Er composite powder, the grain size of the 3104 aluminum alloy is significantly refined, and the grain is gradually changed from the coarse dendrite to the equiax. Compared with the commercial Al-Ti5-B1 master alloy, Al-Ti5-B1-Er composite powders refiner has much faster refining effect on recycled 3104 alloy, which gains the minimum grain size (159 ± 59) µm after melt treatment 30 min. **Key words:** recycled 3104 alloy; rare earth Er; AlTi5B1; refiner

Foundation item: Project(2011BAC10B02) supported by the National Key Technology R&D Program of China during the Twelfth Five-year Plan Period

Received date: 2016-09-12; Accepted date: 2017-04-24

Corresponding author: ZHANG Wen-da; Tel: +86-351-3921264; E-mail: zwdno@139.com