文章编号: 1004-0609(2007)04-0554-06

Al-Ti 熔体中 C 粉末的超声悬浮与 TiC 反应

李英龙1,曹富荣1,冯海阔2,陈彦博1

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;2. 吉林大学 材料科学与工程学院, 吉林 130025)

摘 要:设计了一种电致伸缩式单轴超声悬浮反应系统,在 Al-Ti 熔体中形成超声驻波,使 C 粉末悬浮在合金熔体中进行 TiC 合成反应,以制备 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂。通过组织观察和声压分析,研究了 C 粉末的悬浮情况、合金的组织形态及其形成机制。结果表明:只有在声辐射功率较小的时候,超声波在辐射块与反射板间的熔体中形成声压节点,在声压梯度作用下,使 C 和 TiAl₃能稳定地悬浮在声压节点处,而声功率较大时,驻波的二次谐波增加,声压节点消失,C 粉末的稳定性破坏;C 粉末的反应过程为:超声的空化效应使 TiAl₃溶解形成活性 Ti,并通过 Ti、C 发生合成反应形成 TiC 相,同时,对 TiC 粒子具有热激活作用。

关键词: Al-Ti-C 合金; 晶粒细化剂; 超声悬浮; 反应机制

中图分类号: TB 559 文献标识码: A

Ultrasonic levitation of C powder and TiC synthesis reaction in Al-Ti melt

LI Ying-long¹, CAO Fu-rong¹, FENG Hai-kuo², CHEN Yan-bo¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Jilin 130025, China)

Abstract: An electrostriction type uniaxial ultrasonic levitation reaction system was designed. Ultrasonic stationary wave is formed to suspend C powder in Al-Ti melt to perform TiC synthesis reaction and the Al-3Ti-0.15C grain refiner alloy was prepared. The suspension state of C powder, microstructural morphology and its formation mechanism of such alloy were investigated after microstructural observation and sound pressure analysis. The results show that only when the sound radiation power is small, the sound pressure node is formed between radiation block and reflection board by ultrasonic. Under the action of sound pressure gradient, C powder and TiAl₃ can suspend stably in the sound pressure node. When sound power is large, the second harmonic of stationary increases, the sound pressure node disappears and the levitation stability of C powder is destroyed. The reaction process of C powder is that ultrasonic cavitation effect makes TiAl₃ be dissolved to form active Ti, and TiC phase is formed through the synthesis reaction of Ti and C, meantime, such effect has thermal activation influence on TiC particles.

Key words: Al-Ti-C alloy; grain refiner; ultrasonic levitation; synthesis mechanism

晶粒细化剂 Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 相比,其异质形核 核心 TiC 比 TiB₂具有更小的聚集倾向,并对 Zr、Cr、 Mn、V 等元素"中毒免疫"^[1-3], Al-Ti-C 是一种有良好 应用前景并被重点研究的晶粒细化剂材料^[4-10]。然而, C与AI熔体的润湿性差,AI熔体中C的溶解度极小, 石墨粉末之间易产生氢键而聚集成团,AI熔体很难深

收稿日期: 2006-09-26; 修订日期: 2006-12-20

基金项目: 辽宁省科学技术基金资助项目(20042014)

通讯作者: 李英龙, 副教授; 电话: 024-83686459; E-mail: lyl-neu@tom.com

入石墨团内部进行反应,而 Al 熔体表面的氧化膜也阻碍了反应的进行。因此,石墨粉末与 Al-Ti 合金熔体间几乎不能发生 TiC 合成反应。

声悬浮是高能超声作用下的一种非线性效应,其基本原理是超声驻波与物体间的相互作用,物体运动主要受到指向波节(或波腹)的声辐射力、Stokes 拖力、重力以及浮力的影响,使物体稳定于超声波波节(或波腹)处,从而呈现一种悬浮状态^[11-12]。

本文作者研制了一种电致伸缩式单轴超声悬浮反 应系统,使石墨粉末悬浮于 Al-Ti 合金熔体中,其超 声的空化与微冲流作用以及超声改善金属熔体的润湿 性、降低 Al 熔体与 C 粉末的界面张力效应能消除 C 粉末因存在氢键的不良影响,进而增强了其反应活性, 促进了 TiC 合成反应,同时,利用超声的热扰动效应, 能激活 TiC 的形核活性。

1 实验

1.1 实验装置

实验采用的超声悬浮反应系统由超声波发生器、 超声悬浮铸造装置、气体保护装置、超声功率调节装 置组成。图1所示是该系统的结构原理图。



图1 超声悬浮反应系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic levitation reaction system

换能器发射的超声波由指数型速度变换器进行振幅放大后,通过钛合金振动辐射块,直接耦合到金属熔体中;通过调节辐射块与钛合金坩锅底面(反射板) 间的距离恰为 λ/2,从而使金属熔体处于谐振状态。同 时,超声波经钛合金坩锅底面反射后与一次声波叠加 形成驻波,此时,超声驻波节点位于熔体中部。

超声波发生器为频率自动跟踪式设计,以减少熔体温度变化引起系统谐振频率的波动。超声波发生器的频率为 20 kHz,调节范围为±500 kHz,最大电功率1000 W,系统的声/电效率约为 75%。

在超声悬浮铸造装置中,采用循环水对速度变换 器冷却,由电阻加热炉和测控温装置保持或控制金属 熔体温度。同时,钛合金坩锅底部制造成平面与锥面 组合型式,以提高C粉末悬浮的径向稳定性。

1.2 实验材料

实验材料为 Al-3Ti 合金和 C 粉末, C 粉末平均尺 寸为 22 μm, 纯度≥99%(质量分数,%)。

1.3 实验流程

首先在 800 ℃将 C 粉末进行热活化处理 1 h,之 后,在声强密度为 15 W/mm²的超声振动条件下,通 过喂料管将 C 粉末逐渐加入到温度为 800 ℃的 Al-3Ti 熔体中,其总加热量为 Al-3Ti 熔体质量的 0.3%。待 C 粉末完全加入后,吹氩气冷却熔体,熔体凝固后制成 中间合金铸锭,以研究 C 粉末的悬浮和反应情况。同 时,在 800 ℃保温与超声悬浮条件下,进行 TiC 合成 反应,并在反应的 30 min 后停止加热,制取目标合金 Al-3Ti-0.15C 铸锭。

在金属铸锭上距振动辐射块底面约 35 mm 的近 声场位置,截取金相试样,用数码相机观察 C 粉末的 悬浮情况,用光学显微镜和扫描电镜研究 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂合金的组织形态与反应过程。

采用 Al-3Ti-15C 晶粒细化剂的 A1075 的细化实验,在特制的细化实验模中进行。实验模由低密度耐火材料加工制成,以降低冷却速度和温度梯度对细化效果的影响。其模孔直径 *d* 30 mm,有效高度 35 mm,细化温度为(730±5)℃。

2 结果与讨论

2.1 C 粉末的悬浮情况

图 2(a)所示为声强密度为 15 W/mm²时, Al-Ti 熔体中 C 粉末悬浮照片。由图可见黑色区域为 C 粉末, 呈团状形态稳定地悬浮在熔体中部,并且在熔体上部 没有出现 C 粉末的上浮现象。

C 粉末的悬浮现象与超声的传播与干涉情况有关。在图1所示装置中,换能器端面*S*₁发射的一次波,



图 2 C 粉末的超声悬浮照片

Fig.2 Photograph of C powder levitation

于金属熔体中传播,并经坩锅底部的 Ti 板表面 S₂反射形成二次波,一次声波与二次声波叠加后形成驻波,如图 3 所示。





Fig.3 Propagation of ultrasonic and interface sound pressure of C powder

如果将 C 粉末简化成为厚度为 d 特征阻抗为 $R_1=\rho_1c_1$ 中间层介质,置于特征阻抗为 $R_2=\rho_2c_2$ 的 Al 熔体介质中,并设一次声波和反射声波以平面波形式 垂直入射到中间介质层上、一次声波的声压为方程为

$$p_i = p_{ia} \cos \omega (t - \frac{x}{c_1}) \tag{1}$$

式中 *p*_{ia}为入射声压振幅; *c*₁为中间介质层(C 粉末颗 粒)的声速; *x* 为距离原点的长度; *ω* 为角速度; *t* 为时 间。

则 p_i经界面 I 反射后的声压方程为

$$p_{\rm r} = (\frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}) p_{i\rm a} \cos \omega (t + \frac{x}{c_1})$$
(2)

根据平面声波的声压与声速关系,以及界面Ⅰ、 Ⅱ处的声压连续条件,可以计算出透射波声压*p*,在*x*=d 处的声压与入射波在 x=0 处的声压 pi 之比为[13]

$$\left|\frac{p_t}{p_i}\right| = 2 \left[4\cos^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_2}d\right) + (R_{12} + R_{21})^2\sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda_2}d\right)\right]^{-1/2}$$
(3)

式中 $R_{12}=R_2/R_1, R_{21}=R_1/R_2$ 。

由于 C 粉末的平均直径 $d=22 \ \mu m$,对于频率为 20 kHz 的发生波在铝熔体传播时的波长 $\lambda_2=210 \ \text{mm}$, $2\pi d/\lambda_2=6.5 \times 10^{-4} \ll 1$,所以, $p_i \approx p_i$ 。

因此,在一次声波作用下,C 粉末在界面 I 和界面 II 处的声压差 Δ*p*₁为:

$$\Delta p_1 = p_r = p_i \left(\frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}\right) \cos \omega (t + \frac{x}{c_1})$$
(4)

同样,当一次声波经坩锅底部反射形成二次声波, 也会在 C 粉末的界面 I 和界面 II 处存在声压差 Δ*p*₂。

因此, C 粉末在一次波和二次波场中, 所受到的 综合声压差为

$$\Delta p = \Delta p_1 - \Delta p_2 \approx p_i d\left(\frac{R_2 - R_1}{R_2 + R_1}\right) \sin \omega \left(t + \frac{x}{c_1}\right) \tag{5}$$

由于 $R_2 > R_1$,所以,只要 C 粉末不在声压波形的 节点处或波腹处,在声压差 Δp 的作用下,C 粉末受 到指向波节的作用力,使 C 粉末在声压波节处聚集。

然而,实验发现: 当声强密度为 25 W/mm²时, C 粉末不能在 Al-Ti 熔体中悬浮,表明 C 粉末的悬浮明 显受超声功率的影响。这是因为声悬浮是高能超声作 用下的一种非线性效应,其基本原理是超声驻波与物 体间的相互作用,物体受到指向波节(或波腹)的声辐 射力作用,使物体稳定于超声波波节(或波腹)处,从 而呈现一种声悬浮状态。因此,只有在 Al-Ti 熔体中 形成稳定的驻波时,C 粉末才能出现悬浮现象,然而, 当声强密度较大时,驻波的谐波分量降低,使C 的悬 浮稳定性降低,同时,强超声的声流效应,使 Al-Ti 熔体出现环流现象,同样会影响C 粉末超声悬浮的稳 定性。

2.2 C 粉末的反应情况

随超声作用时间的延长,C粉末团尺寸逐渐减小,在 30 min 后,C粉末完全消失,如图 4 所示。

这表明在 C 粉末的悬浮过程中, C 与 Al-Ti 熔体 界面间发生了充分的化学反应。根据文献[14]给出的 Ti、C 在 Al 熔体中的平衡浓度 $c_{\rm fi}$ 和 $c_{\rm C}$ 与温度 T 间的 关系式,可以计算出反应温度条件下, C 在 Al 熔体中 的平衡浓度 $c_{\rm C}$ 为 1.8×10^{-2} ,可见, C 在 Al 熔体中的 溶解度极小,此实验温度下 C 很难在铝熔体中溶解, 如果不发生化学反应,则主要以固体颗粒的形式存在。



图4 C 粉末悬浮过程的反应情况

Fig.4 Reaction process of C powder during levitation: (a) 20 min; (b) 30 min

因此, C 粉末悬浮区的减小过程就是 C 粉末的反应过程。

在反应的中间过程, C 粉末及 Al 附近区域出现了 C 粉末的分散区(见图 5), 其组织特点为:在 C 粉末区 域周围富集了大量的 TiAl₃ 粒子。同时,随超声作用 时间的延长 TiAl₃ 的聚集程度增强,表明在超声振动 过程中,超声的悬浮效应不仅使 C 出现集聚,而且使 Al 熔体中的 TiAl₃粒子也出现了集聚现象。这是由于 超声悬浮的实质是:在超声驻波场中的波节处为低压 区,即 Al-3Ti 熔体中存在声压梯度,TiAl₃粒子两侧存 在压力差。当 TiAl₃粒子与 Al 熔体的声对比因子系数 大于 0 时,TiAl₃粒子受到指向波节的声辐射力作用, 出现向 C 粉末区域集聚的现象。这种组织特征为 TiC 的形成提供了有利的反应界面条件。

图 6 所示为制备的目标合金 Al-3Ti-0.15C 的金相 组织。由图可见,组织中 TiAl₃ 相呈细小块状和细小 针状两种形态,块状相的尺寸仅为 5 μm,与中间合金 组织中的 TiAl₃ 相相比,目标合金组织中的块状 TiAl₃ 相明显细化,并且其外形近乎球形;针状 TiAl₃ 相的 长度尺寸小于 8 μm,宽度尺寸仅为 1 μm,其针状特 征表明针状 TiAl₃ 相是从过饱和 Al-Ti 熔体中析出形成 的^[15]。X 射线衍射分析结果表明,超声悬浮反应法获 得的 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂由 α(Al)、TiAl₃ 和 TiC



图 5 反应过程中 C 粉末反应区的金相组织 Fig.5 Metallographs of C powder dispersive zone during reaction: (a) 10 min; (b) 20 min

组成,符合常规 Al-Ti-C 晶粒细化剂组织特征。

块状 TiAl₃组织向针片状 TiAl₃组织演化可以解释 为,辐射块前端所产生的强声波激活熔体中的空化气 核,气泡崩溃时伴随有强烈的冲击波或射流,释放到 熔体中作用于 TiAl₃相并产生局部高温,击碎与高温 熔断 TiAl₃相,使部分 TiAl₃出现溶解现象。当合金熔 体凝固时,TiAl₃从过饱和熔体中析出,并在其析出过 程受超声波提高金属熔体润湿性的作用,使 TiAl₃择 优生长趋势明显增加,从而呈现细小的针片状形态。

超声空化作用使 TiAl₃溶解,并使 C 粉末周围出 现了 Ti 元素的富集现象。这种组织形态说明:在超声 场作用下 TiAl₃出现了溶解并扩散至 C 粉末的周围。 因此,TiC 是由 C 与溶解的态的 Ti 反应形成的,溶解 的 Ti 原子环绕在石墨颗粒周围,并在其界面上发生反 应生成 TiC,其反应式为

$$Ti+C(s)=TiC$$

式中 C(s)是固态的石墨颗粒, Ti 是溶解到 Al 熔体中的 Ti。

反应形成 TiC 的自由能 $\Delta G^{[16]}$ 为:

 $\Delta G = -163.382 \times 10^{3} + 80.374T + 0.460 \times 10^{-3}T^{2} +$

 $3.096 \times 10^{5}/T - 0.962 T \ln T$

(7)

(6)

根据式(2)的计算可知: 2 100 K 以下, ΔG<0, 即在 923~2 100 K 时, TiC 在 Al 熔体中是容易形 成的。在超声作用下, Al 熔体与 TiC 粒子的良好润湿 性阻止了 TiC 粒子的聚集长大,最终在反应区域形成 大量的 TiC 粒子,其平均尺寸约 1 μm,并呈现明显的 弥散分布形态。超声空化效应为 TiC 的分散提供了能 量条件,如图 6 所示。由此可见:通过超声悬浮和普 通的熔铸工艺,利用活化的 C 与 Al-Ti 熔体间的反应, 可以制备 Al-Ti-C 晶粒细化剂。



图 6 Al-3Ti-0.15C 的金相组织和 XRD 谱 Fig.6 Metallograph (a) and XRD pattern (b) of Al-3Ti-0.15C

2.3 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂的细化性能

图 7 所示为被 Al-3Ti-0.15C 细化前后的 A1075 合 金组织。

图 7(a)所示为 A1075 合金的原始铸态组织,呈粗 大的柱状晶,平均尺寸约 3 mm。图 7(b)所示为 A1075 合金添加 0.2%的 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂时的组织呈 细小的等轴晶,平均晶粒尺寸为 210 µm。通过绘制平 均晶粒尺寸—时间关系曲线,并进行回归处理,得出 Al-3Ti-0.15C 细化剂对 A1075 合金细化的最佳作用时 间(接触时间)为 10 min,保温过程中 Al 晶粒组织出现 明显粗化的时间(细化衰减时间)为 110 min。由此可 见,Al-3Ti-0.15C 细化剂具有较强的细化能力和良好 的抗细化衰减性能。这表明通过超声悬浮制备的 Al-3Ti-0.15C 细化剂,由于超声空化的热扰动作用, 有效抑制了 Al₄C₃ 化合物的形成,同时超声空化的能 量在 TiC 粒子表面形成局部高温区,进一步激活了 TiC 粒子,提高了其形核能力。



图 7 被 Al-3Ti-0.15C 细化前后的 A1075 合金组织 Fig.7 Microstructures of A1075 alloy refined by Al-3Ti-0.15C: (a) Primary microstructure; (b) Refiner addition

3 结论

1) 在超声波在振动辐射块和坩锅底部间的 Al-Ti 熔体中传播时,一次声波与二次声波干涉形成稳定驻 波时,从而形成稳定的声压梯度,可使 C 粉末向波节 处聚集,出现声悬浮现象,并使 TiAl₃ 粒子聚集在 C 粉末周围。

2) 超声空化效应使部分 TiAl₃ 溶解,为 TiC 的合成反应提供了良好的界面条件,其形成机制为溶解态的 Ti 与 C 反应形成 TiC。

第17卷第4期

3) 超声空化的热机制,对 TiC 粒子具有热激活作用,从而使 Al-3Ti-0.15C 细化剂合金具有良好的对 a(Al)的形核与细化能力。

REFERENCES

- 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: 242–253.
- [2] Van P, Wiggen S, Belgraver J. From Al-Ti-B to Al-Ti-C developments in aluminum grain refiners[J]. Aluminum, 1999, 75(11): 989–994.
- [3] Chneider M, Kearns M, Garry A. Comparison of the behavior of AlTiB and AlTiC grain refiners[A]. The 127th TMS Annual Meeting[C]. San Antio, Texas: Light Metals, 1998: 953–961.
- [4] 柳延辉, 刘相法, 李廷斌, 边秀房, 张均艳. Al-Ti-C 中间合金 对 Mg-Al 合金的晶粒细化作用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 623-625.

LIU Yan-hui, LIU Xiang-fa, LI Ting-bin, BIAN Xiu-fang, ZHANG Jun-yan. Grain refining effect of Al-Ti-C master alloy on Mg-Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 623–625.

- [5] WANG Zhen-qing, LIU Xiang-fa, LIU Yan-hui. Structural heredity of TiC and its influences on refinement behaviors of AITiC master alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(4): 790–793.
- [6] ZHAHG Zhong-hua, BIAN Xiu-fang, WANG Yan, et al. TEM observations of rapidly solidified AlTiC alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 34(9): 121–128.
- [7] 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.

- [8] WANG Zhen-qing, LIU Xiang-fa, LIU Yan-hui, et al. Structural heredity of TiC and its influences on refinement behaviors of AITiC master alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(4): 790–793.
- [9] 李英龙,温景林,陈彦博,曹富荣,占国灿. 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-lin, CHEN Yan-bo, CAO Fu-rong, ZHAN Guo-chan. Al-3Ti-0.15C grain refiner prepared by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 179–183.

- [10] Banerji A, Reif W. Grain refinement of Aluminium by TiC[J]. Metall Trans A, 1995, A16: 2065–2068.
- [11] 解文均,曹崇德,魏炳波.声悬浮的实验研究和数值模拟分析[J].物理学报,1999,48(2):250-256.
 XIE Wen-jun, CAO Chong-de, WEI Bing-bo. Experimental investigation and numerical analysis on acoustic levitation[J].
 Acta Physica Sinica, 1999, 48(2): 250-256.
- [12] Yosikoka K, Kawasima Y. Acoustic Radiation Pressure on a Compressible Sphere[J]. Acoustic, 1995, 5: 167–173.
- [13] 杜功涣,朱哲民,龚秀芬. 声学基础[M]. 南京:南京大学出版社,2000:1216.
 DU Gong-huan, ZU Ze-min, GONG Xiu-fen. Acoustics Foundation[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2000: 1216.
- [14] Dorward R C. Discussion of comments on the solubility of carbon in molten aluminum[J]. Metall Trans A, 1990, A21: 255–257.
- [15] Mayes C D, Cartney D G, Tatlock G J. Observations on the microstructure and performance of an Al-Ti-C grain-refining master alloy[J]. Mater Sci Eng A, 1994, A188: 283–290.
- [16] Rapp R A, Zheng X. Thermodynamic consideration of grain refinement of aluminum alloys by titanium and carbon [J]. Metall Trans A, 1991, A22: 3071–3075.

(编辑 何学锋)