

文章编号: 1004 - 0609(2004) 09 - 1557 - 07

加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其 衰退行为的影响^①

范广新¹, 王明星¹, 刘志勇¹, 刘忠侠¹, 宋天福¹, 翁永刚¹, 左秀荣¹, 谢敬佩^{1, 2}

(1. 郑州大学 物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052;

2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 通过对比实验, 研究了电解加钛与经 AlTi、AlTiB 中间合金向工业纯铝熔配加钛的晶粒细化效果及其衰退行为, 以及 AlB 中间合金对电解低钛铝合金的晶粒细化效果及衰退行为的影响, 还分析了硼对电解低钛铝合金的晶粒细化和抗衰退行为的影响。结果表明, 在钛含量为 0.10% 和 0.15% 的条件下, 电解加钛晶粒细化作用的衰退速度比熔配加 AlTi 中间合金要慢; 熔配加 AlTiB 中间合金细化晶粒作用的抗衰退能力则明显高于电解加钛和熔配加 AlTi 中间合金; 加 AlB 中间合金可有效提高电解低钛铝合金的细化效果和抗衰退能力, 并使其明显高于电解加钛和熔配加 AlTi 或 AlTiB 中间合金。

关键词: 电解低钛铝合金; AlB 中间合金; 晶粒细化

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effects of ways for adding titanium and boron on grain refinement of aluminum alloy and its fading behaviors

FAN Guang-xin¹, WANG Ming-xing¹, LIU Zhi-yong¹, LIU Zhong-xia¹,
SONG Tian-fu¹, WENG Yong-gang¹, ZUO Xiu-rong¹, XIE Jing-pei^{1, 2}

(1. Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education of China,

Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. School of Materials Science and Engineering,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: The grain refinement effect and fading behaviors of titanium added to commercial pure aluminum by electrolysis and by AlTi and AlTiB master alloy, and added to electrolytic low-titanium aluminum alloys by AlB master alloy were investigated through comparing experiment. The experiment results show that when titanium content is 0.10% or 0.15%, the fading of grain refinement of titanium added by electrolysis is slower than that of titanium added by AlTi master alloy. After AlTiB master alloy added into pure aluminum, the resisting fading ability of grain refinement is superior to those of above two kinds of refining methods in the whole holding time. The AlB master alloy can improve greatly the grain refinement effect and the resisting fading ability of electrolytic low-titanium aluminum alloys and make it much better than that of the titanium added by electrolysis, AlTi or AlTiB master alloy.

Key words: electrolytic low-titanium aluminum alloy; AlB master alloy; grain refinement

通过加钛的方法对铝及其合金进行晶粒细化处理已有 50 余年历史^[1, 2]。目前, 常用的加钛法是在

① 基金项目: 河南省重大科技攻关资助项目(0322020600)

收稿日期: 2003-12-30; 修订日期: 2004-06-11

作者简介: 范广新(1970-), 男, 讲师, 硕士研究生。

通讯作者: 王明星, 博士; 电话: 0371-7767776; E-mail: wangmx@zhu.edu.cn

浇铸之前向铝熔体中加入含 Ti-B 中间合金或含钛的盐类混合物^[3-5]。Al-Ti 和 Al-Ti-B 中间合金是工业上使用最广泛的细化剂^[6], 与通过加钛盐的方法相比较, 具有放出气体少、钛回收率高和成分容易控制等优点。但是, 这种加钛方式的存在对细化剂的生产质量、加入方式有较高的要求, 细化效果不太稳定^[3, 7, 8], 生产中间合金时能耗大、成本高、细化元素回收率低, 熔体在高温下烧损严重和污染环境等缺点。

用中间合金对铝及其合金进行细化处理时, 如果熔体的保温时间过长, 铝及其合金就会出现不同程度的衰退。其中, Al-Ti 中间合金的细化作用和抗衰退能力都比较差, 但如果往 Al-Ti 中间合金中加入硼制成 Al-Ti-B 三元中间合金^[3], 就明显地改善中间合金对铝的晶粒细化效果。在钛添加量相同的情况下, 可获得的最小晶粒尺寸就更小, 细化效果衰退的时间也往往增加 10 倍或更长。硼的主要作用: 降低钛在铝中的溶解度, 凝固时硼以某种方式使 TiAl₃ 成核, 形成有效的形核相 TiB₂, 形成起着细化铝晶粒作用的亚稳定硼化物等。

利用现有纯铝生产设备, 直接电解生产低钛铝合金是一种新的加钛方式。理论和实验表明^[9, 10]: 在不改变现有电解铝生产设备和工艺的条件下, 向电解槽中加入少量 TiO₂ 生产低钛铝合金是可行的。由于在生产过程中仅需加入很少的 TiO₂, 因而, 此种加钛方式具有对电解槽的工作状态影响很小、生产工艺简单、成本低廉、钛的回收率高、钛在产品中分布均匀、成分容易控制等优点。初步研究表明, 这种加钛方式对铝晶粒有较好的细化作用。本文作者通过对比实验研究了电解加钛与经 Al-Ti、Al-Ti-B 中间合金熔配加钛对纯铝晶粒细化效果的衰退。由于硼对提高钛晶粒细化效果具有良好作用, 因此, 在电解生产低钛铝合金的过程中还初步进行了同时加硼实验。结果表明, Ti-B 中间合金的

回收率很低, 且电解加 Ti-B 中间合金的晶粒细化效果也不理想。因此, 通过后续加硼的方法来提高电解低钛铝合金的细化效果和抗衰退能力是一种可行的途径。本文作者为此还研究了向电解低钛铝合金中再熔配加入 Al-B 中间合金对铝晶粒细化效果及其衰退行为的影响。

1 实验

实验所用材料为电解法生产的低钛铝合金、工业纯铝、国产块状 Al-5Ti-1B(质量分数, %) 中间合金、Al-5Ti(质量分数, %) 和 Al-2B(质量分数, %) 中间合金。电解低钛铝合金和工业纯铝的成分如表 1 所示。

样品的制备均在 5 kW 的电阻炉中进行。将电解低钛铝合金放入石墨坩锅, 加热熔化后在 730740 °C 保温, 分别在 10、30、60、120、180、240 和 300 min 时浇铸试样, 每次浇铸前均通氩气搅拌除气 23 min, 于 720 °C 时浇入预热温度为 150 °C 的石墨模具中, 模具外形尺寸为 d 70 mm × 90 mm、壁厚为 20 mm、内深为 65 mm。使用中间合金细化实验样品的制备过程: 先将纯铝或低钛铝合金熔化, 按得到与电解低钛铝合金的钛含量相当的条件分别加入适量的 Al-Ti-B 和 Al-Ti 中间合金, 按钛和硼质量比为 5 的比例向电解低钛铝合金中加入 Al-B 中间合金, 然后进行保温、除气, 浇铸条件和所用模具均与上述条件相同。实验样品均取自距浇铸样品底部 40 mm 处, 用 ARUNMETALSCAN 2500 型金属分析仪分析样品的成分。样品经粗磨、细磨、抛光后, 用加水稀释的混合酸腐蚀制成微观金相样品。用配有图像采集系统的 Nikon MBA2100 型金相显微镜在相同区域内拍摄至少 25 张照片, 用于微观组织的定量分析, 通过 WD-5 图像分析软件用截线法进行晶粒尺寸的测量。

表 1 电解低钛铝合金和纯铝的化学成分

Table 1 Components of electrolytic low-titanium aluminum alloys and commercial pure aluminum(mass fraction, %)

Materials	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Alloy 1	< 0.100	0.080 7	< 0.010 0	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010 0	0.099	Bal.
Alloy 2	< 0.100	0.076 9	< 0.010 0	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010 0	0.159	Bal.
Pure aluminum	< 0.100	0.071 9	< 0.010 0	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010 0	0.003	Bal.

2 结果

图 1~4 所示为钛含量为 0.1%、在 730740 °C 时分别保温 10、60、180 和 300 min 后合金样品的显微组织。可以看出, 熔配加 AlTi 中间合金晶粒细化效果和抗衰退能力最差, 随着保温时间的延长, 晶粒明显粗化; 电解加钛具有良好的晶粒细化作用, 但随保温时间的延长, 也出现了一定程度的衰退, 但其晶粒细化的抗衰退能力优于熔配加 AlTi 中间合金; 熔体经 AlTi-B 中间合金细化处理时, 在保温 300 min 后晶粒没有大的变化, 其晶粒细化的抗衰退能力明显高于前两者; 向电解加钛的铝合金中按钛和硼质量比为 5 再熔配加入 Al-B 中间合金后, 晶粒细化效果和抗衰退能力都有显著提高, 在整个保温过程中, 晶粒尺寸几乎没有变化。图 5 所示为合金晶粒尺寸随保温时间变化的结果。从图中可以看出, 钛含量为 0.10% 的熔配加 AlTi 中间合金虽然在加入初期的细化效果优于电解加钛和熔配加 AlTi-B 中间合金, 但其衰退速度很快, 在大约 60 min 后, 晶粒尺寸均大于其它细化方式的晶粒尺寸。

钛含量为 0.15% 的合金晶粒尺寸随保温时间的变化规律与钛含量为 0.10% 的情况几乎一样, 但

不同的是熔配加 AlTi 中间合金细化的晶粒在整个保温时间内均为最大。在电解低钛铝合金中熔配加入 Al-B 中间合金, 表现出了较好的细化效果, 且在实验的保温时间内几乎没有衰退。

此外, 用 AlTi 中间合金对熔体进行细化处理时, 2 种钛含量的实验结果均为晶粒尺寸随保温时间的变大先增大, 达到最大值后又逐渐变小(见图 5), 只是出现最大值的时间不同, 这种现象有待进一步研究。

3 分析与讨论

从实验结果可以看出, 电解加钛比加 AlTi 中间合金具有更好的晶粒细化和抗衰退作用, 这可能与加钛的过程有关。在电解生产低钛合金的过程中, 钛离子在阴极获得电子后以原子的形式进入阴极铝液, 并迅速溶入铝液, 使铝液中的钛成分分布均匀。在电解低钛铝合金中, 由于钛含量很低, 在铸锭过程中随着温度的降低, 无法大量形成稳定的 Al_3Ti 第二相粒子, 钛主要以原子的形式存在。在这种情况下成分过冷引起的非自发形核以及钛元素抑制晶粒长大的作用可能导致钛具有细化晶粒作用。此外, 工业电解槽中的阳极和阴极都是由石墨碳块构成, 电解质和铝液中会溶入少量的碳原子,

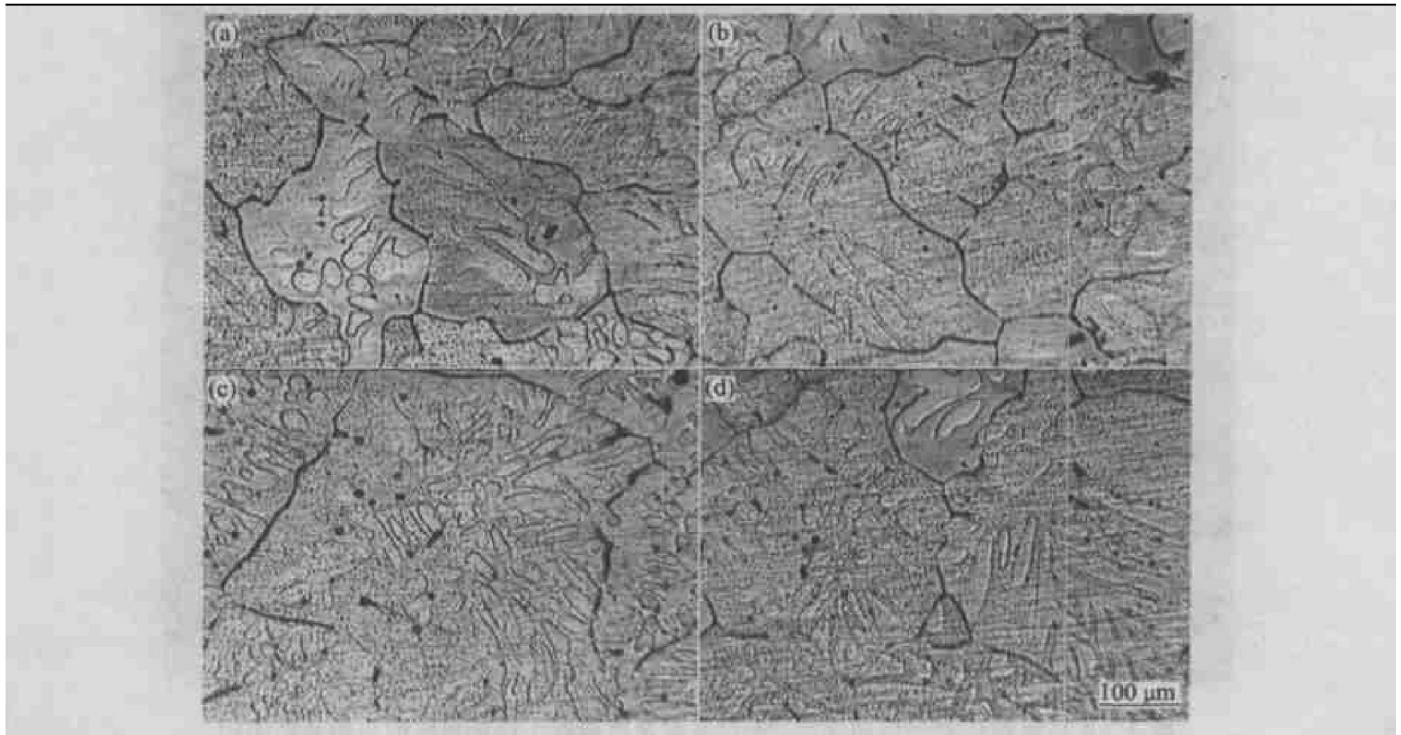


图 1 含钛量为 0.10% 时熔配加 AlTi 合金样品经不同保温时间后的显微组织

Fig. 1 Microstructures of samples with 0.10%Ti added by AlTi master alloy after different holding time

(a) —10 min; (b) —60 min; (c) —180 min; (d) —300 min

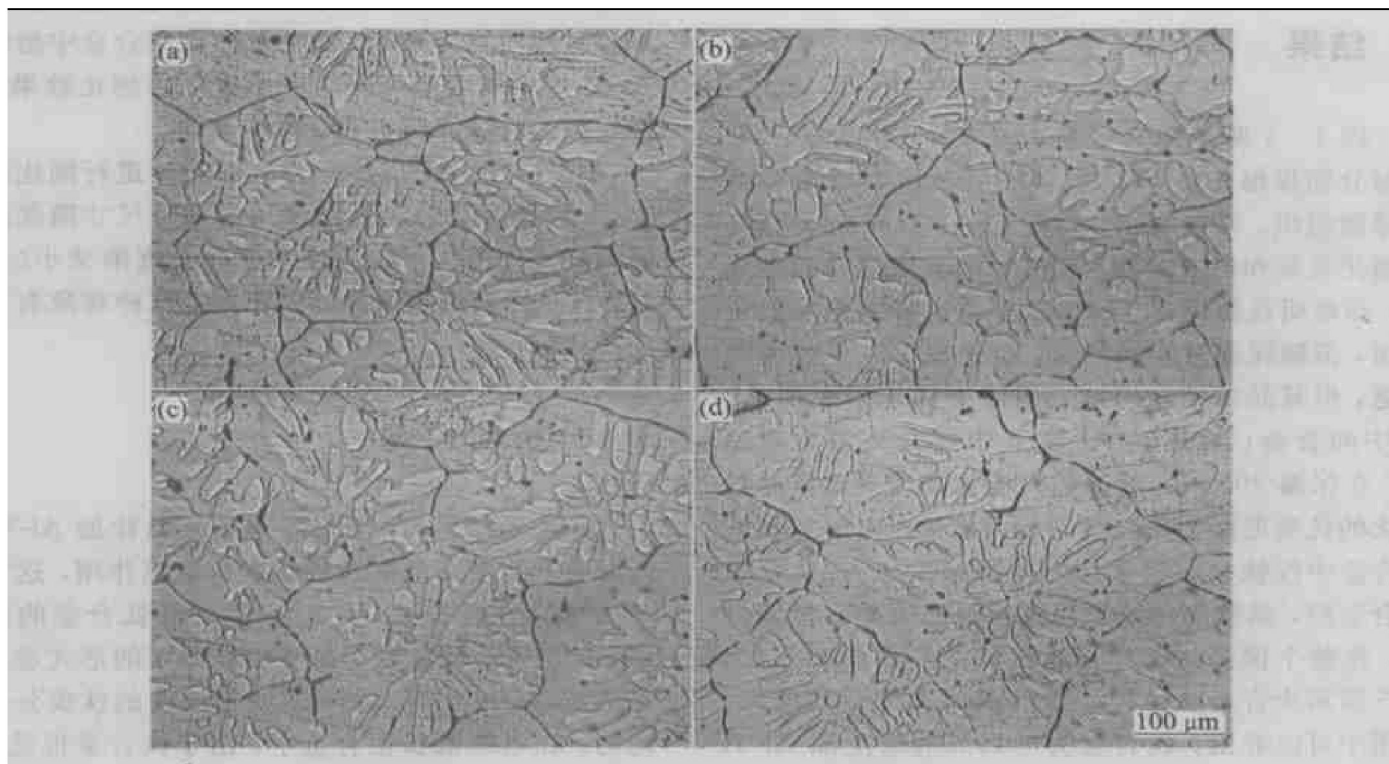


图 2 含钛量为 0.10% 时电解加钛合金样品经不同保温时间后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of samples with 0.10%Ti added by electrolysis
after different holding time

(a) —10 min; (b) —60 min; (c) —180 min; (d) —300 min

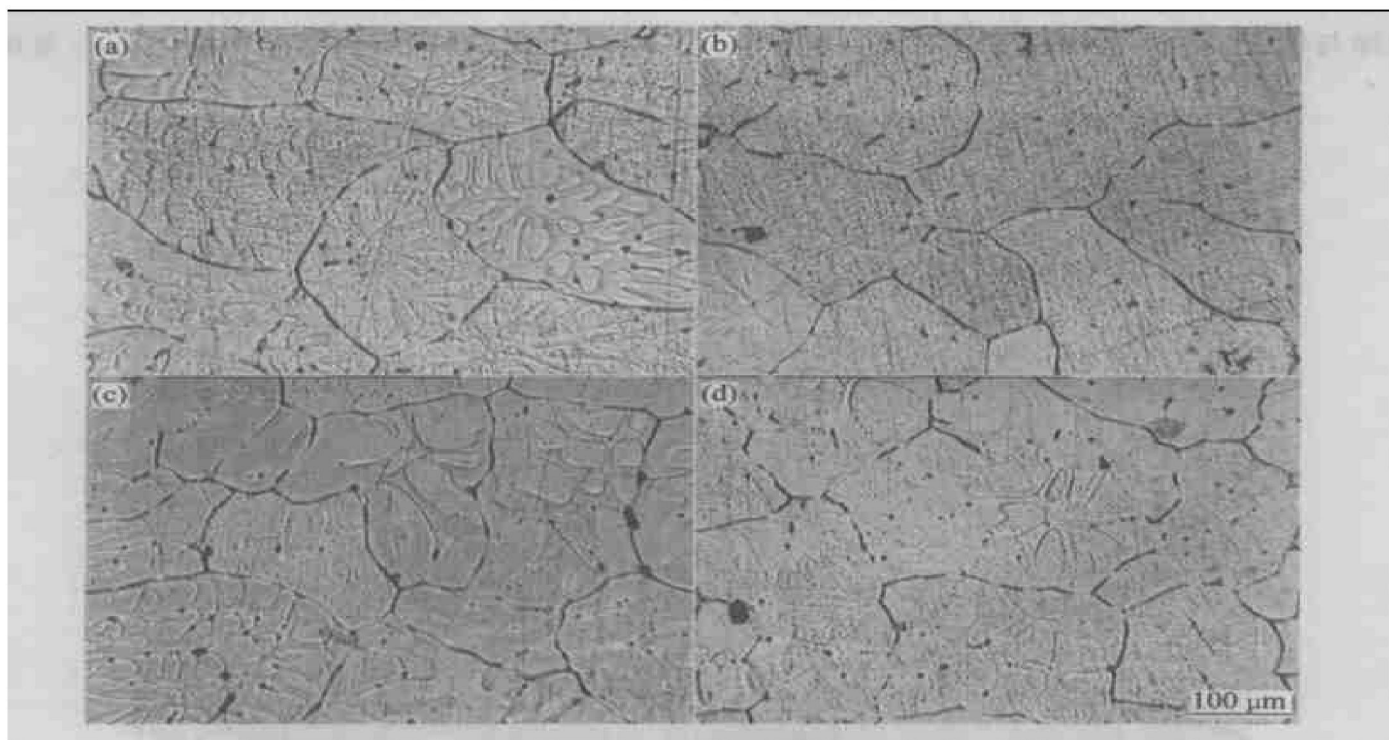


图 3 含钛量为 0.10% 时熔配加 Al-Ti-B 合金样品经不同保温时间后的显微组织

Fig. 3 Microstructures of samples with 0.10%Ti added by Al-Ti-B master alloy
after different holding time

(a) —10 min; (b) —60 min; (c) —180 min; (d) —300 min

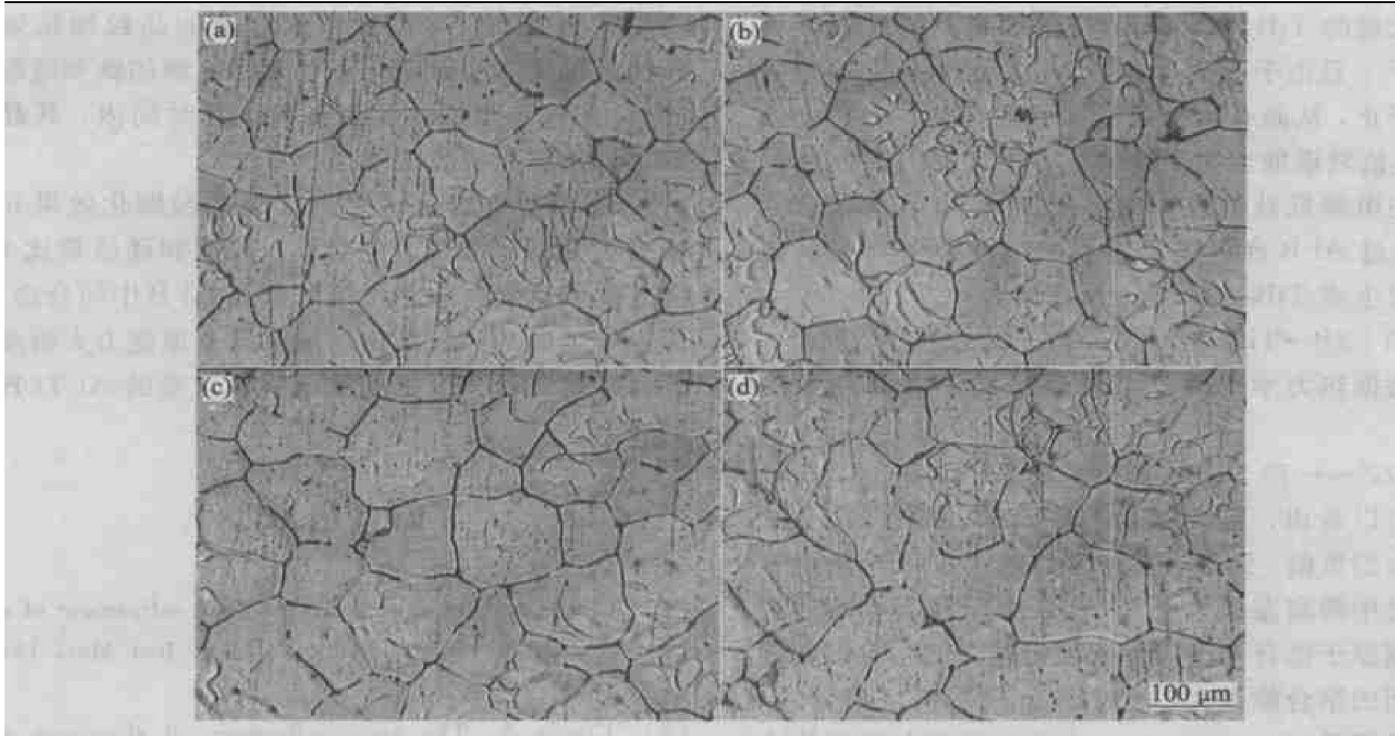


图 4 含钛量为 0.10% 时电解加钛和 Al-B 的合金样品经不同保温时间后的显微组织

Fig. 4 Microstructures of samples with 0.10%Ti added by electrolysis and Al-B master alloy after different holding time
(a) —10 min; (b) —60 min; (c) —180 min; (d) —300 min

电解产生的部分钛原子可能在 960 °C 的电解槽中与碳原子反应生成 TiC, 使铝液中含有一定数量的细小 TiC 粒子。TiC 粒子可成为液体铝的形核相, 使晶粒细化, 从而最终获得晶粒细小而均匀的铸锭组织。

通常认为, 结晶核心的熔解与聚集沉淀使异质结晶核心数量减少, 从而导致细化效果的衰退。电解加钛的抗衰退能力优于熔配加 Al-Ti 中间合金的, 可能与两种加钛方式的晶粒细化过程的差别有关。电解低钛铝合金的晶粒细化剂来源于原材料铸锭组织中存在的 Al_3Ti 、TiC 质点或 Al-Ti 原子簇, 不同于中间合金提供的 Al_3Ti 外来质点。一方面原材料铸锭中细小的晶粒组织具有一定的组织遗传性, 使得重熔后的合金铸造组织仍为细小的晶粒组织; 另一方面, 在电解和随后铸锭过程中生成的 TiC 和 Al_3Ti 质点均匀性好, Al_3Ti 质点较小, 不存在熔配加 Al-Ti 中间合金时存在的大 Al_3Ti 质点熔解、质点均匀化以及钛的均匀化和 Al_3Ti 质点再聚集等过程, Al_3Ti 质点数量变化较熔配加 Al-Ti 中间合金的小。因此, 电解加钛较熔配加 Al-Ti 中间合金的抗衰退能力强。由图 5 可看出, 熔配加 Al-Ti 中间合金的样品分别保温约 120 和 180 min 后, 晶粒又出现变小的趋势。这是否与聚集的结晶核心或偏聚的钛又熔解扩散有关, 还有待进一步的研究。

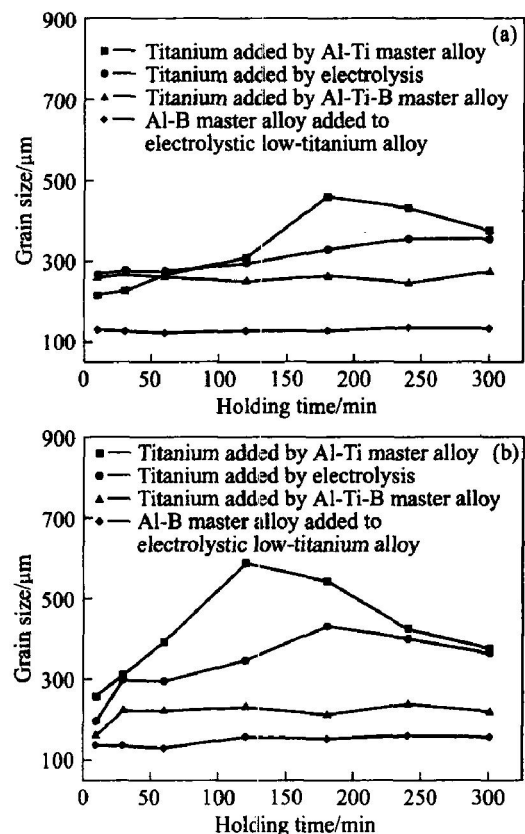
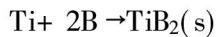


图 5 合金晶粒尺寸随保温时间的变化

Fig. 5 Grain sizes change of alloys with holding time
(a) —0.10%Ti; (b) —0.15%Ti

加入 Al-Ti-B 中间合金时,除了 Al₃Ti 粒子外,还有大量的 TiB₂ 相, TiB₂ 相是铝结晶的有效形核相^[11, 12],且由于硼的存在使 Al₃Ti 的溶解速度变慢甚至停止,从而有效地延长了晶粒粗化的时间,因此,其抗衰退能力高于以上 2 种不含硼的铝合金。

向电解低钛铝合金中熔配加入 Al-B 中间合金后,通过 Al-B 合金熔化释放出的硼原子有与钛原子反应生成 TiB₂ 的倾向,反应式为



根据热力学计算^[13],该反应式的吉布斯自由能为

$$\Delta G^0 = -73\,381 + 38.996\,T$$

可以看出,当熔体温度在 720 °C 左右时, ΔG^0 为很大的负值。因此,在正常熔炼温度下电解低钛铝合金中游离态钛原子和 Al-B 中间合金熔解后释放的硼原子能自发反应生成稳定的 TiB₂,且钛和硼原子间的结合能很大,反应迅速。此外, TiB₂ 体系的能量很低(为 -898.8 a. u.)^[14],能够在铝熔体中长时间稳定存在。从较精细的计算结果来看,一个 TiB₂ 的体积非常小,只有零点几个纳米,即使几十或几百个 TiB₂ 组成一个团簇,体积也非常小,且 TiB₂ 的表面活性高,吸附作用强,容易吸附熔体原子,并以吸附了钛原子的 TiB₂ 为核心外延生长,从而具有良好的细化晶粒的作用。对于电解低钛铝合金,由于其加钛过程的特点,钛原子能非常均匀地分布在铝液中,与熔配加入的硼反应生成大量细小且弥散分布的 TiB₂ 粒子,使得熔体中的有效形核质点大量增加,从而细化效果明显增强。由于尺寸小,生成的 TiB₂ 粒子能长时间悬浮于铝液中,不易聚集沉淀,因而,其具有更强的抗衰退能力。另外,在 Al-B 中间合金中存在大量的 AlB₂ 相^[15],加入电解低钛铝合金后,熔体中已存在的钛原子可能会部分地进入 AlB₂,形成 (Al, Ti) B₂ 三元化合物,并成为铝熔体的形核质点,使 AlB₂ 相也变成了电解低钛铝合金的有效形核相^[12]。由于所形成的三元化合物也能长时间悬浮于铝液中,因此,铝熔体中的异质结晶核心进一步增多,使加硼后的电解低钛铝合金比添加 Al-Ti-B 中间合金的铝合金具有更好的细化和抗衰退能力。

4 结论

1) 电解加钛具有显著的晶粒细化作用,随着保温时间的延长,这种细化作用将出现一定程度的

衰退,但其抗衰退能力优于经 Al-Ti 中间合金熔配加钛的。

2) 熔配加 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化效果和抗衰退能力明显高于不含硼的电解加钛和熔配加 Al-Ti 中间合金的,且在实验保温时间内,其晶粒细化效果没有明显的衰退。

3) 硼对电解低钛铝合金的晶粒细化效果和抗衰退能力有非常显著的影响。按钛和硼质量比为 5 向电解低钛铝合金中再熔配加入 Al-B 中间合金后,使电解加钛的晶粒细化作用和抗衰退能力大幅度提高,其效果明显优于添加相同钛含量的 Al-Ti-B 中间合金。

REFERENCES

- [1] Cibula A. The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminum alloys[J]. J Inst Met, 1949 - 1950, 76: 321 - 360.
- [2] Cibula A. The grain refinement of aluminum alloy castings by additions of titanium and boron[J]. J Inst Met, 1951 - 1952, 80: 1 - 16.
- [3] Guzowski M M, Sigworth G K, Sentner D A. The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium[J]. Metall Trans, 1987, 18A: 603 - 619.
- [4] Mohanty P S, Gruzieski J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Aluminium, 1995, 43(5): 2001 - 2012.
- [5] 黄良余. 铝及其合金的晶粒细化处理简述[J]. 特种铸造及有色合金, 1997(3): 41 - 45.
HUANG Liang-yu. A brief review of Al and Al alloy grain refinement[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1997(3): 41 - 54.
- [6] Granger D A. Practical aspects of grain refining aluminum alloy metals[A]. Proceedings of the International Seminar of Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro Alloys [C]. Trondheim: Norwegian Inst of Technology, 1985. 229 - 245.
- [7] Murty B S, Kori S A, Venkateswarlu K, et al. Manufacture of Al-Ti-B master alloys by the reaction of complex halide salts with molten aluminium[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 89 - 90: 52 - 158.
- [8] Venkateswarlu K, Murty B S, Chakraborty M. Effect of hot rolling and heat treatment of Al-5Ti-1B master alloy on the grain refining efficiency of aluminum[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A301: 180 - 186.
- [9] 王明星, 刘志勇, 宋天福, 等. 电解生产低钛铝合金工业试验及产品钛分布的均匀性分析[J]. 轻金属, 2003(4): 41 - 44.
WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, SONG Tian-fu, et al. In-

- dustrial test for electrolytic low content titanium aluminum alloy and the analysis of the uniformity of titanium distribution in the test product[J]. *Light Metal*, 2003(4): 41 - 44.
- [10] 刘忠侠, 宋天福, 谢敬佩, 等. 低钛铝合金的电解生产与晶粒细化[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1257 - 1261.
- LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu, XIE Jing-pei, et al. Production and grain refinement of direct electrolytic low-titanium aluminium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1257 - 1261.
- [11] Lee Cheng-Te, Chen Sinr Wen. Quantities of grains of aluminum and those of TiB_2 and Al_3Ti particles added in the grain refining processes[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, A325: 242 - 248.
- [12] Fjellstedt J, Jarfors A E W, Svendsen L. Experimental analysis of the intermediary phases AlB_2 , AlB_{12} and TiB_2 in the $Al-B$ and $Al-Ti-B$ systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283: 192 - 197.
- [13] 张作贵, 刘相法, 边秀房. TiB_2 分布形态对 $AlTi_5B$ 合金细化特性的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 1999(5): 12 - 13.
- ZHANG Zuogui, LIU Xiang-fa, BIAN Xiur-fang. Influence of the TiB_2 distribution morphologies on the refining characteristics of $AlTi_5B$ master alloys[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 1999(5): 12 - 13.
- [14] 李喜珍, 边秀房, 李秀军. $Al-Ti-B$ 合金中 TiB_2 和 AlB_2 的从头算研究[J]. *金属学报*, 2001, 37(3): 235 - 238.
- LI Xi-zhen, BIAN Xiur-fang, LI Xiur-jun. AB initio studies of TiB_2 and AlB_2 in the $Al-Ti-B$ alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(3): 235 - 238.
- [15] Schumacher P, Greer A L. New studied of nucleation mechanisms in aluminum alloys: implications for grain refinement practice[J]. *Material Science and Technology*, 1998, 14: 394 - 398.

(编辑 李艳红)