

文章编号: 1004-0609(2004)02-0179-05

SHS 技术制备的 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂^①

李英龙, 温景林, 陈彦博, 曹富荣, 占国灿
(东北大学 材料冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 利用自蔓延高温合成(SHS)技术, 制备了 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂合金, 并通过 DTA、XRD、SEM 和 EDX 等手段分析了合金的组织形态及其形成机制。结果表明 SHS 合成 Al-3Ti-0.15C 的过程为: 830 ℃时 Ti(s) 与 Al(l) 发生强烈的放热反应, 在 Al 熔体中首先形成块状 TiAl₃ 相; SHS 反应瞬间释放的热量, 使反应区迅速升温, 快速通过 Al(l) + TiAl₃(s) + C(s) 三相共存的亚稳态; 然后以 Al 熔体为触媒, 1 020 ℃时活性 Ti 与 C 反应形成 TiC 粒子; TiAl₃ 相在过饱和 Al-Ti 熔体中析出, 最终呈现针片状。

关键词: SHS 技术; Al-3Ti-0.15C 合金; 组织形态; 形成机制

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Al-3Ti-0.15C grain refiner prepared by SHS

LI Ying-long, WEN Jing-lin, CHEN Yan-bo, CAO Fu-rong, ZHAN Guo-chan
(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Al-3Ti-0.15C grain refiner alloy was prepared by self-propagating high-temperature synthesis technique. The morphology of the alloy and its formation mechanism were studied by means of DTA, XRD, SEM and EDX. The results show that during the process of synthesizing Al-3Ti-0.15C by SHS, block-typed TiAl₃ phase is formed firstly in Al melt; then the melt temperature is raised immediately by the heat released from SHS reaction and passes metastable states of Al(l) + TiAl₃(s) + C(s), taking Al melt as catalyst to form TiC particles through active Ti and C reaction at 1020 ℃. TiAl₃ phase precipitates from over-saturated Al-Ti melt and takes on flaky shape.

Key words: SHS technique; Al-3Ti-0.15C alloy; structural morphology; formation mechanism

自蔓延高温合成(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)技术广泛用于陶瓷、陶瓷基复合材料以及金属间化合物等高温难熔材料的合成, 因而引起人们的广泛关注^[1-9]。通过 Al、Ti 和 C 粉末间的自蔓延高温反应和普通的熔铸工艺, 充分利用自蔓延高温反应的能量, 使反应系快速通过亚稳区, 抑制了 Al₄C₃ 化合物的形成, 本文作者制备了具有良好细化活性的 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂合金, 研究了 SHS 合成的 Al-3Ti-0.15C 合金的组织特征、形成机制及其细化能力。该制备方法能耗低、污染小, 适于工业化生产 Al-Ti-C 晶粒细化剂。

1 实验

目标合金的成分为 Al-3Ti-0.15C(质量分数, %), 实验材料为 Al、Ti、C(石墨)粉末和工业纯铝, Al、Ti、C 粉末的粒度分别小于 70, 50 和 20 μm, 纯度不小于 99%(质量分数)。

图 1 所示为实验流程图。粉末原料经活化及助溶处理后, 均匀混合并压制成预制块, 达到理论密度的 60%。在氩气保护下, 将预制块加入过热至一定温度的 Al 熔体中进行 SHS 反应, 并在金属型中将目标合金浇注成铸锭(target alloy, 简称 TA 试

① 收稿日期: 2003-06-15; 修订日期: 2003-08-10

作者简介: 李英龙(1961-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 李英龙, 副教授; 电话: 024-83686459; E-mail: ylong-edu@tom.cn

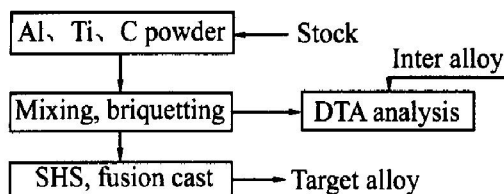


图 1 实验流程简图

Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

样); 预制块热转变实验在 TGA/SDTA851e 差热分析仪上进行, 在氩气保护下, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 出现明显放热峰时, 保温 10 min , 制取中间合金试样 (Inter alloy, 简称 IA 试样); TA 试样与 IA 试样在 Cambridge S-360 扫描电镜能谱仪和 D/max-RA X 射线衍射仪上进行微观组织观察 (SEM) 和物相分析 (XRD); TA 合金的细化能力检验采用 TP-1 法, 温度为 $(725 \pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入量为 0.2% Al (质量分数)。

2 结果与讨论

2.1 预制块 DTA 分析与合金组织

图 2 所示为 Al、Ti、C 粉末预制块的 DTA 分析曲线。由图 2 可知: $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现吸热峰, $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别出现强放热峰和弱放热峰, 表明有两个放热反应发生。在 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的吸热峰, 对应于 Al 的熔点, 由热力学计算可知, 该峰为 Al 的熔化吸热峰; 在 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的强放热峰, 为强烈的放热反应, 该阶段获得的 IA-1 试样, 其 X 射线衍射分析结果如图 3(a) 所示, IA-1 中间合金组织由基体 $\alpha(\text{Al})$ 、 TiAl_3 和 C 3 相组成, 说明在 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通过自蔓延反应已形成 TiAl_3 化合物, 而 C 仍以单质状态

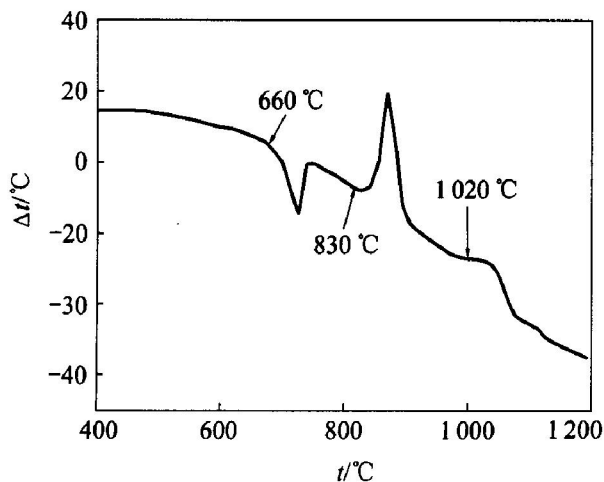


图 2 预制块的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA pattern of briquette

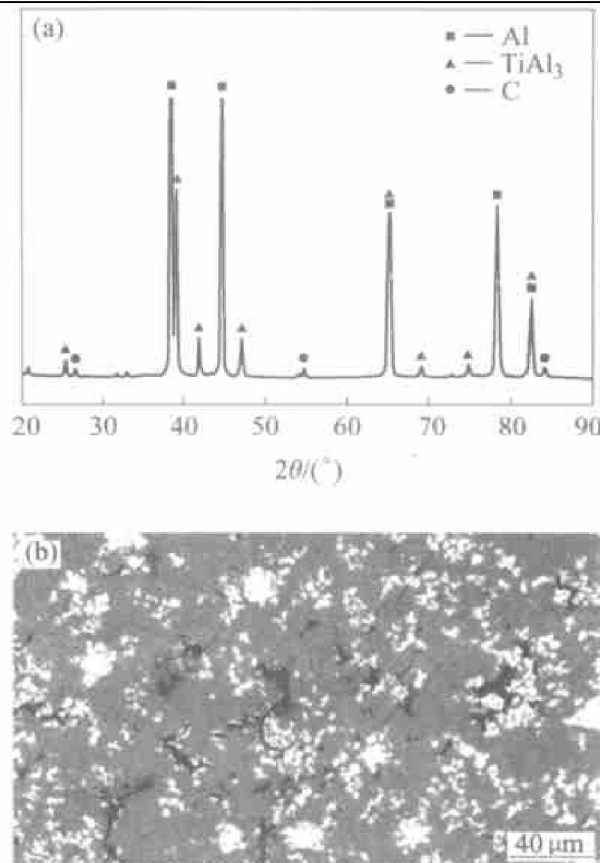


图 3 IA-1 合金的 X 射线衍射谱(a) 和微观组织(b)

Fig. 3 XRD pattern(a) and microstructure(b) of IA-1 alloy

存在; 图 3(b) 所示为 IA-1 中间合金的 SEM 像, 能谱分析表明, 灰色块状粒子为 TiAl_3 相, 其平均尺寸小于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 且 TiAl_3 粒子在 Al 基体中呈团状分布, 其形态表明 TiAl_3 相是通过化学反应形成的^[3], 即 $\text{Ti(s)} + 3\text{Al(l)} = \text{TiAl}_3\text{(s)}$, 由图 3(b) 可见, 单质 C 呈带状 (黑色区) 分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体中, 且每一带状区域的体积与原始 C 粉末体积相当, 显然是由于在粉末混合、压制与热反应过程, 使其在 Al 粉末边界被分散的结果。

在 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的放热峰, 为较弱的放热反应, 该阶段获得的 IA-2 试样, 其 X 射线衍射分析结果见图 4(a)。由图可知: IA-2 合金组织由基体 $\alpha(\text{Al})$ 、 TiAl_3 和 TiC 3 相组成, 不存在游离的 C, 表明 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现的放热峰来自 TiC 形成反应, 图 4(b) 所示为 IA-2 中间合金的 SEM 像, EDX 分析表明粗大条状相为 TiAl_3 粒子, 其平均长度为 $80\text{ }\mu\text{m}$, 平均宽度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。与图 3(b) 组织相比, TiAl_3 粒子明显粗化, 团状分布的特征消失, 说明 TiAl_3 相在 $830\sim 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间经一定时间停留后, TiAl_3 粒子团中尺度较小的粒子溶解于 Al 熔体中, 而尺度较大的粒子未完全溶解, 在熔体凝固过程中 Ti 原子

依附于未溶解的 TiAl_3 粒子析出, 使 TiAl_3 粒子长大而粗化, 最终呈现粗大条块状。图 4(b) 中的 TiC 粒子在 Al 基体中以区域形式分布, TiC 粒子的尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

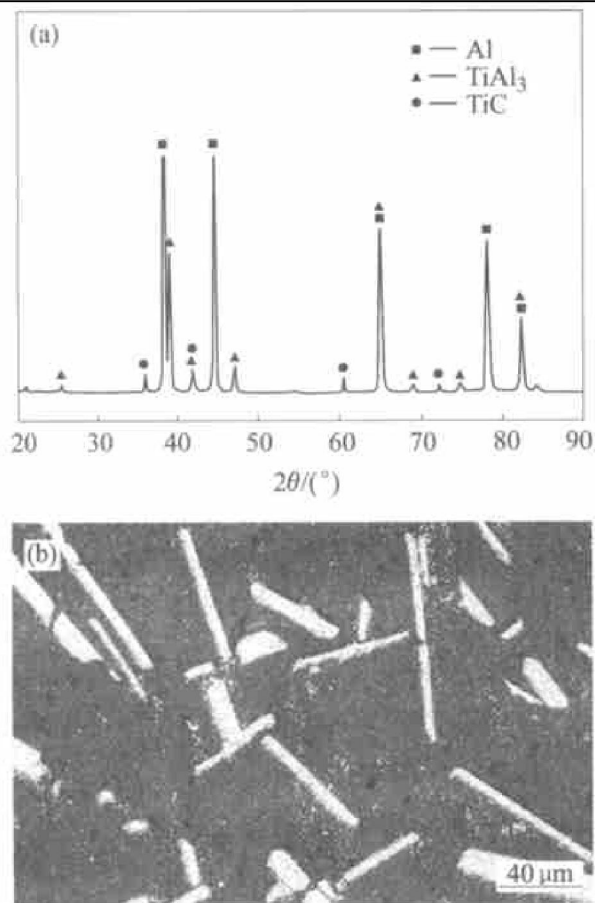


图 4 IA-2 合金的 X 射线衍射谱(a) 和
微观组织形貌(b)

Fig. 4 XRD pattern(a) and microstructure(b)
of IA-2 alloy

将 Al 、 Ti 、 C 粉末预制块加入过热至一定温度的 Al 熔体中, 在熔体静止条件下进行 SHS 反应, 在 $1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 时熔体经搅拌后进行金属型铸造, 制备的目标合金的微观组织见图 5。与 IA-2 合金组织相比, TiAl_3 相形貌与 TiC 分布特征明显改变, 其中 TiAl_3 粒子由粗大条块状变为细小针片状, 其平均长度为 $40\text{ }\mu\text{m}$, 而平均宽度小于 $4\text{ }\mu\text{m}$, 为典型的析出组织特征^[10], 即在过饱和 Al-Ti 熔体中析出形成的。 TiAl_3 晶体 $[001]$ 方向的生长速率低, 其生长主要靠 Ti 在熔体中扩散到晶体边缘进行, 是择优生长趋势明显增加的结果, 同时由图 5 可见 TiC 粒子由区域分布转变为团簇分布, 这是由于 TiC 粒子较小(尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$), 具有较高的表面能, 铸造组织呈团聚状态是为了降低表面能, 而高温熔体对流为 TiC 粒子的聚集提供了条件。

2.2 TA 合金的形成机制



图 5 TA 样品的微观组织形貌
Fig. 5 Microstructure of TA sample

图 6 所示分别为 IA-1 与 IA-2 合金组织中, Ti 、 C 粉末未完全反应区域的 SEM 像: EDX 分析表明: 图 6(a) 中的灰色小颗粒团为 TiAl_3 相, 颗粒团中心的白色颗粒为未反应完全的 Ti 粉粒子。这一组织形态进一步表明在 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的强放热峰, 源于 $\text{Ti(s)} + 3\text{Al(l)} = \text{TiAl}_3\text{(s)}$ 的强烈放热反应, 其过程可以描述为: $660\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Al 粉熔化, 并在 Ti 颗粒表面铺展, $830\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Ti(s) 与 Al(l) 直接反应生成 $\text{TiAl}_3\text{(s)}$, 由于 Ti(s) 与 TiAl_3 比容及晶体结构的差异(Ti 和 TiAl_3 比容分别为 $0.222\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $0.298\text{ cm}^3/\text{g}$; Ti(s) 的晶格结构为四方晶格, $a = 2.950 \times 10^{-8}\text{ m}$, $c = 4.682 \times 10^{-8}\text{ m}$; TiAl_3 为四方晶格, $a = 3.849 \times 10^{-8}\text{ m}$, $c = 8.610 \times 10^{-8}\text{ m}$), 以及 Al 熔体对 TiAl_3 粒子的润湿作用, 使反应形成的 TiAl_3 相与 Ti 粒子基体脱离, 以细块状进入 Al 熔体, 围绕 Ti 颗粒呈团状分布, 具有如图 3(b) 所示的组织特征。

$830\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的强放热反应, 使反应系迅速升温, 部分 TiAl_3 粒子逐渐溶解于 Al 熔体中成为游离的活性 Ti 。图 6(b) 所示为 TiAl_3 粒子界面被 Al 熔体溶蚀的 SEM 像, 被溶蚀的小块状 TiAl_3 粒子, 漂移到 Al 熔体中, 并逐渐溶解成为活性 Ti 。

随温度的继续升高及保温时间的延长, Ti 在 Al 熔体中扩散到 C 粉末的界面, $1\text{ }020\text{ }^\circ\text{C}$ 时直接与 C 反应(而不是由 TiAl_3 与 C 反应^[11]) 形成 TiC , 图 6(c) 所示为 C 粉末与活性 Ti 反应形成 TiC 粒子的 SEM 像, 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 C 粉末的周围形成大量的 TiC 粒子。

通过 Ti 、 Al 和 C 粉末间的自蔓延高温反应和普通的熔铸工艺, 制备 Al-3Ti-0.15C 合金的反应

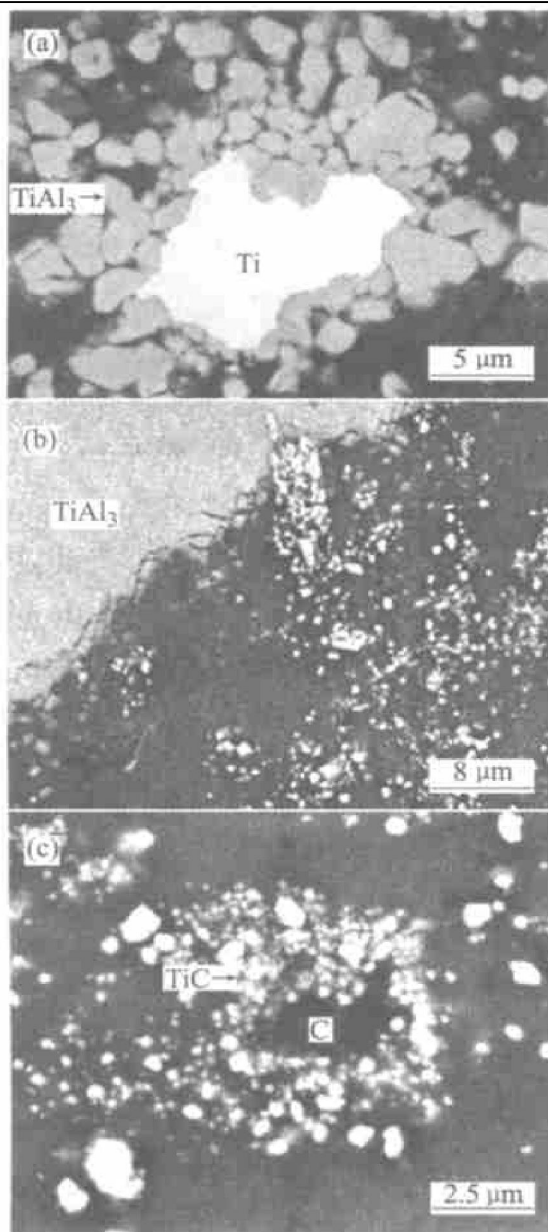


图 6 中间合金中 TiAl₃ 和 TiC 的微观组织

Fig. 6 Microstructures of TiAl₃ and TiC in inter alloys

- (a) TiAl_3 formed in $\text{Ti(s)} + 3\text{Al(l)} = \text{TiAl}_3\text{(s)}$;
 (b) TiAl_3 corroded by Al matrix;
 (c) TiC formed in $\text{Ti} + \text{C(s)} = \text{TiC(s)}$

过程可描述为: 830 °C 时 Ti(s) 与 Al(l) 发生强烈 SHS 反应, 在 Al 熔体中首先形成 TiAl₃(s) 相, SHS 反应瞬间释放的能量, 使反应区迅速升温, 快速通过 830~1 020 °C 之间 Al(l) + TiAl₃(s) + C(s) 三相共存的亚稳态, 温度高于 1 000 °C 以后, 部分 TiAl₃(s) 溶解在 Al 熔体中, 然后活性 Ti 原子在 1 020 °C 时与经 SHS 分散活化的 C 颗粒反应形成 TiC(s) 相, 并使反应区进一步升温; TiAl₃(s) 相逐渐溶解于 Al 熔体, 反应完成后温度降低, Ti 在 Al 熔体中析出, 形成针片状 TiAl₃ 相, 最终呈现图 5 所示的析出组

织形貌。

Ti、C 粉末间的 SHS 反应合成 TiC 化合物时, 需要较高的温度条件, 目标合金所采用的制备方法, 由于改变了反应途径, Al 起触媒作用, 降低了反应激活能, 从而促进了 TiC 的形成。

2.3 TA 样品的细化能力

图 7 所示为 TA-2 样品对纯 Al 的细化能力(d) 随时间(t) 的衰减曲线。

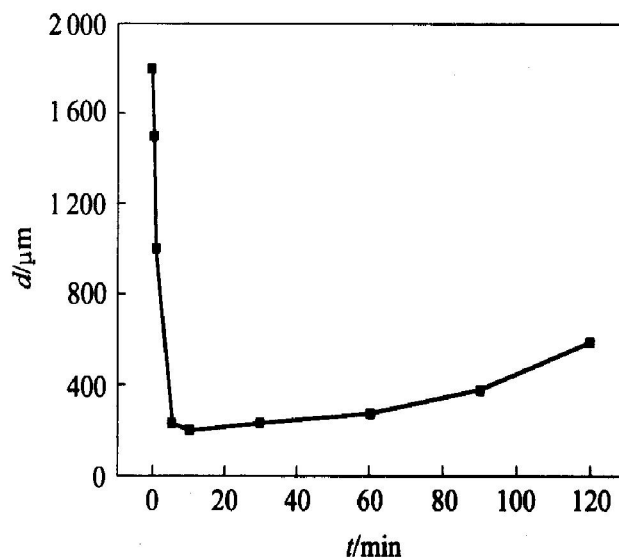


图 7 AlTi₃C_{0.15} 合金对纯 Al 的细化衰减曲线

Fig. 7 Fading behaviors of Al-Ti-0.15C alloy on pure Al

由图 7 可知: 细化接触时间为 7 min, Al 晶粒尺寸不大于 200 μm, 1.5 h 内细化活性无明显衰减, 其细化性能与 Al-Ti 熔体润湿活性 C 法制备的 Al-3Ti-0.15C 细化剂相当^[12], 表明 SHS 反应合成 TiC 粒子, 由于反应系快速通过 Al(l) + C(s) 共存的亚稳态, 有效抑制了 Al₄C₃ 化合物的形成, 同时利用自蔓延高温反应的能量, 使熔体升至高温区进一步激活了 TiC 粒子^[13], 提高了形核能力。

3 结论

- 1) 预制块在 830 °C 通过强烈的放热反应首先形成 TiAl₃, 在 1 020 °C 于 Al 熔体中形成 TiC。
- 2) 目标合金 SHS 制备过程中, 反应系快速跨越 Al(l) + TiAl₃(s) + C(s) 三相共存的亚稳态, 抑制了 Al₄C₃ 化合物的形成。
- 3) 目标合金对铝具有良好的细化作用, 细化接触时间为 7 min, 1.5 h 内细化能力无明显衰减。

REFERENCES

- [1] Merzhanov A. Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials [M]. New York: VCH Press, 1990. 256.
- [2] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YAN Bo, et al. Study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC(II) — theoretical analyses and numerical calculation[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A: 1153 - 1199.
- [3] Kennedy A, Weston D, Jones M, et al. Reaction in Al-Ti-C powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures[J]. Scripta Mater, 2000, 42(12): 1187 - 1192.
- [4] Kandalova E G, Nikitin V I, Wang Q-jie, et al. Effect of Al powder content on SHS Al-Ti grain refiner[J]. Materials Letters, 2002, 54(2): 131 - 134.
- [5] Nikitin V I, Wang Q J, Kandalova E G, et al. Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology [J]. Scripta Mater, 2000, 42(12): 561 - 566.
- [6] YAN Your-wei, FU Zheng-yi, YUAN Rui-zhang. The combustion synthesis process of Al-Ti-C system in an elevated-temperature Al-melt[J]. Journal of Materials Science, 2002, 1(17): 120 - 126.
- [7] Brinkman H J, Duszczek J, Katgerman L, et al. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders (I) — reactive synthesis and characterization of alloys [J]. Journal of Materials Research, 2000, 1(12): 2620 - 2627.
- [8] Brinkman H J, Zupanic F, Duszczek J. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders(II) — grain refining performance of alloys and secondary processing [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2628 - 2635.
- [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.
- YAN Your-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]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(5): 977 - 981.
- [10] 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(1): 283 - 290.
- [11] Nukami T, Felmings M C. In situ synthesis of TiC particulate reinforced aluminum matrix composites [J]. Metall Mater Trans A, 1995, 26A: 1877 - 1884.
- [12] Van P C, Wiggen O S S, Belgraver J K, et al. From Al-Ti-B to Al-Ti-C developments in aluminium grain refiners [J]. Aluminum, 1999, 75(11): 989 - 994.
- [13] Banerji A, Reif W, Feng Q L. Metallographic investigation of nucleants in the newly developed Al-Ti-C grain refiner [J]. J Mater Trans A, 1994, 17A(12): 1958 - 1964.

(编辑 龙怀中)