

文章编号: 1004-0609(2004)02-0250-05

电解加钛与熔配加钛对工业纯铝晶粒细化的作用^①

范广新, 王明星, 刘志勇, 刘忠侠, 翁永刚, 宋天福
(郑州大学 物理工程学院 河南省材料物理重点实验室, 郑州 450052)

摘 要: 对比研究了电解加钛, 以 $Al-Ti$ 和 $Al-Ti-B$ 中间合金方式向工业纯铝熔配加钛以及向电解低钛铝合金中再熔配加 $Al-B$ 中间合金的细化效果。结果表明, 不同加钛方式对纯铝都有较强的细化作用; 在钛含量相同的条件下, 电解加钛的晶粒细化能力明显高于熔配加 $Al-Ti$ 中间合金的; 钛含量较低时, 熔配加 $Al-Ti-B$ 中间合金的细化效果略好于电解加钛的, 钛含量较高时, 二者的细化能力相当。向电解生产的低钛铝合金中再熔配加入 $Al-B$ 中间合金, 可明显改善晶粒细化效果, 尤其在较低的钛含量时表现得非常明显。

关键词: 电解低钛铝合金; 中间合金; 晶粒细化

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Grain refinement effects of titanium added to commercial pure aluminum by electrolysis and by master alloys

FAN Guang-xin, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong,
LIU Zhong-xia, WENG Yong-gang, SONG Tian-fu

(Department of Physics, Laboratory of Materials Physics of Henan Province,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The grain refinement effect of titanium added to commercial pure aluminum by electrolysis and by $Al-Ti-B$ and $Al-Ti$ master alloys was investigated. The grain refinement effects of electrolytic low-titanium aluminum with boron, which was added to the alloys through $Al-B$ master alloy, were also studied. The experimental results show that the grain refinement effects of titanium added to pure aluminum by different methods are all very obvious. The grain refinement effect of titanium added by electrolysis is better than that by $Al-Ti$ master alloy when the titanium content is the same. When the titanium content is low, the grain refinement effect of $Al-Ti-B$ master alloy is slightly superior to that of electrolytic low-titanium aluminum alloys, but when the titanium content is high, they have almost the same grain-refining ability. If $Al-B$ master alloy is added into electrolytic low-titanium aluminum alloys, the grain refinement effect can be further improved, especially for the alloys with very low titanium content.

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

向铝及其合金中加入少量的钛可使晶粒细化, 从而明显提高材料的强度、塑性和改善铝材质量。因此, 使用不同的加钛方式使晶粒细化是铝铸造及铝加工行业广泛重视的研究课题。目前, 工业生产上常用的加钛方法是在浇铸之前向铝熔体中加入含钛(硼)中间合金^[1-3]。 $Al-Ti-B$ 中间合金是工业上广泛使用的细化剂^[4], 它的细化效果好、抗衰退能力

强, 但是这种加钛方式对细化剂的生产质量、加入方式有较高的要求^[1, 5-7], 而且在使用过程中也存在缺点^[8-10], 如: TiB_2 粒子密度比铝熔体的大, 在铝液中易聚集成团下沉, 会导致细化效果的衰退; TiB_2 粒子尺寸较大, 在轧制铝材过程中会增大轧辊的摩擦力而降低轧辊的寿命; 轧制铝箔时, 易产生条带缺陷, 甚至出现连续排列的空洞; 在印刷基板

① 收稿日期: 2003-06-18; 修订日期: 2003-08-27

作者简介: 范广新(1970-), 男, 讲师。

通讯作者: 王明星, 副教授, 博士; 电话: 0371-7767776; E-mail: Wangmx@zzu.edu.cn

中易形成表面划痕并损伤压辊表面;同时,这种细化方式还存在能耗大、成本高、细化元素吸收率低、熔体在高温下烧损严重和污染环境等缺点。 Al-Ti 中间合金是早期使用的一种细化剂,虽然它的细化能力不及 Al-Ti-B 中间合金,但因它不含 TiB_2 超硬颗粒,避免了加 Al-Ti-B 中间合金存在的上述缺陷,故仍有一定的使用价值,关键是如何提高钛的细化能力。

利用现有的纯铝生产设备,直接电解生产低钛铝合金,是一种全新的加钛方式。理论和试验^[1]表明:在不改变现有电解铝生产工艺的条件下,向电解质中加入少量 TiO_2 ,生产含少量钛的铝合金是可行的。由于向电解质中加入的 TiO_2 较少,对电解槽的工作状态影响较小,并且具有生产工艺简单、成本低廉、钛的吸收率高、钛在产品中分布均匀、成分容易控制等优点。但是这种加钛方式对晶粒细化的效果如何,与传统的加钛方式相比它的细化能力怎样,自然成为人们关心的问题。为此,本文作者对比研究电解加钛与经 Al-Ti-B 、 Al-Ti 中间合金熔配加钛对纯铝的晶粒细化效果;为了探索进一步提高电解加钛晶粒细化作用的可能性,作者还研究了向电解低钛铝合金再熔配加入 Al-B 中间合金对晶粒细化效果的影响。

1 实验

实验所用材料为电解法生产的不同钛含量的低钛铝合金、工业纯铝、国产 Al-5Ti-1B 块状中间合金、 Al-4.75Ti 中间合金以及 Al-0.2B 中间合金。电解低钛铝合金的成分如表 1 所示。

样品的制备均在 7.5 kW 电阻炉中进行。将不同钛含量的电解低钛铝合金放入石墨坩锅,加热熔化后升温至 730 ℃,用六氯乙烷精炼除气,经充分搅拌后,于 720 ℃时浇入预热温度为 150 ℃的石墨模具中,模具外形尺寸为 $d\ 70\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ 、壁厚

20 mm、内深 65 mm。采用中间合金进行细化的试样制备过程是:先将纯铝或低钛铝合金熔化,再分别加入 Al-Ti-B 、 Al-Ti 和 Al-B 中间合金,将温度升至 730 ℃除气,浇铸条件、所用模具与上述的相同。加钛量与电解法生产的低钛铝合金的钛含量相当,向电解低钛铝合金中加入的 B 量是按 Ti 和 B 质量比 5:1 的比例计算得出的。用 ARUN MET-ALSCAN DESKTOP METALS ANALYSER 分析样品的成分。宏观和微观金相试样均取自距浇铸样品底部 40 mm 处,经粗磨、细磨后,用混合酸腐蚀制成宏观金相样品;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试样,用 Nikon MBA2100 型金相显微镜进行微观组织的定量分析。晶粒尺寸在 WD-5 电镜联机及光镜图文管理系统上用截线法进行测量。

2 实验结果

图 1 所示为纯铝的宏观金相照片。可以看出,晶粒形貌表现为发达的柱状晶结构。

图 2 所示为不同加钛方式、不同钛含量时纯铝

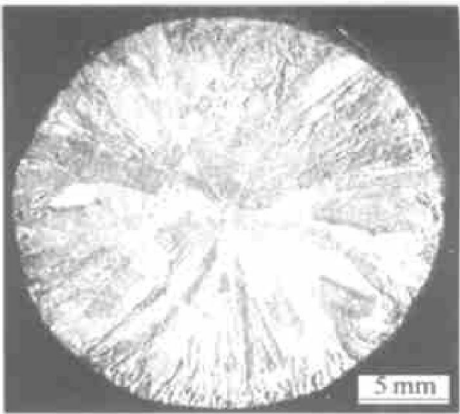


图 1 工业纯铝的宏观组织

Fig. 1 Macrostructure of commercial pure aluminum

表 1 实验用电解低钛铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of electrolytic low-titanium aluminum alloys(mass fraction, %)									
Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al-0.08Ti	< 0.100	0.106	< 0.010	< 0.030	< 0.100	< 0.030	0.011	0.082	Bal.
Al-0.15Ti	< 0.100	0.121	< 0.010	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010	0.159	Bal.
Al-0.20Ti	< 0.100	0.145	< 0.010	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010	0.207	Bal.
Al-0.25Ti	< 0.100	0.075	< 0.010	< 0.030	< 0.100	< 0.030	< 0.010	0.252	Bal.
Al-0.30Ti	< 0.100	0.084	< 0.014	< 0.030	< 0.100	< 0.030	0.021	0.305	Bal.

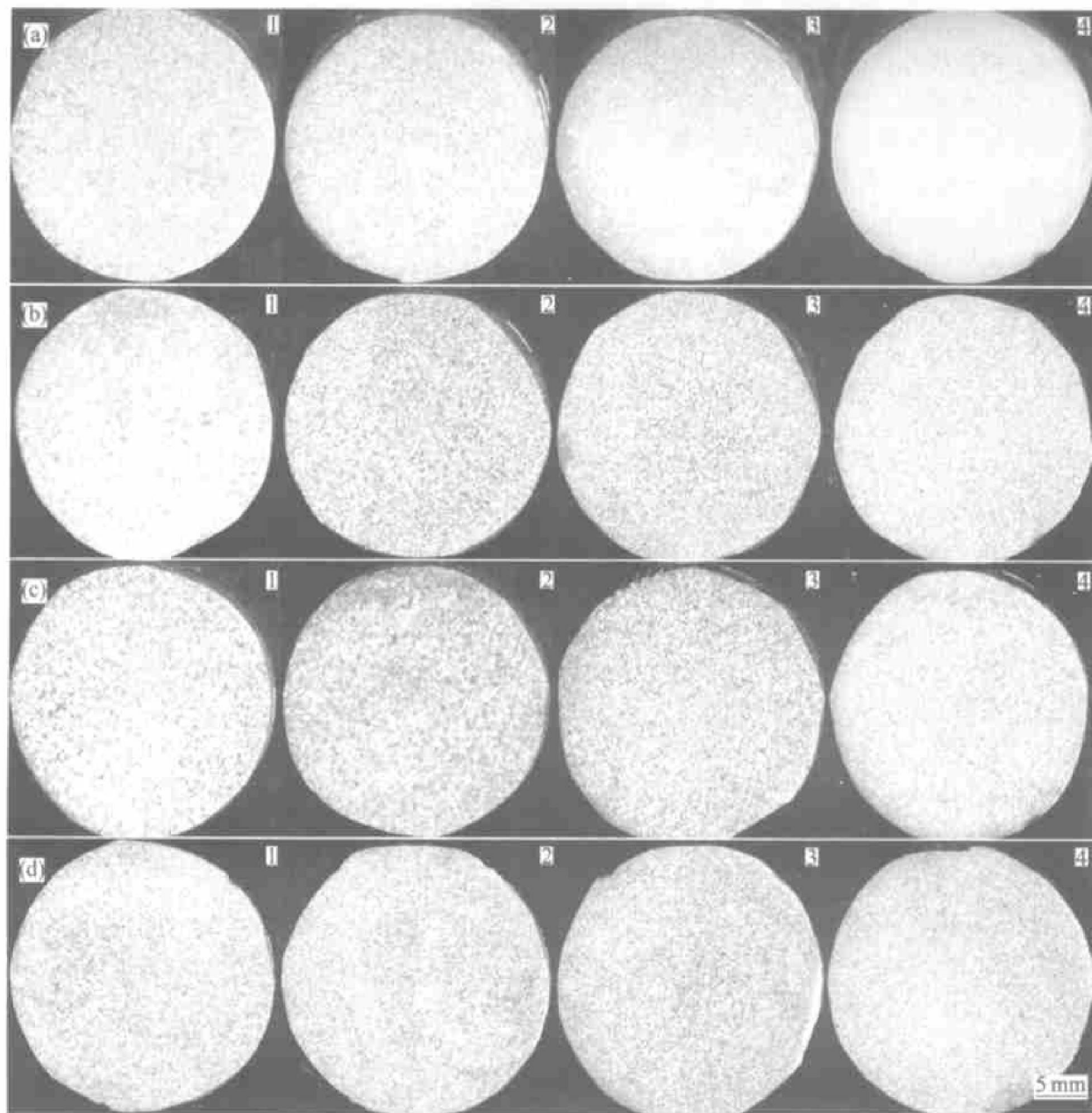


图 2 不同加钛方式及不同钛含量下纯铝的宏观组织

Fig. 2 Macrostructures of pure aluminum with different titanium contents and different addition methods

- (a) —Direct electrolytic method(1 —0.082% Ti; 2 —0.159% Ti; 3 —0.207% Ti; 4 —0.305% Ti);
 (b) —Al-Ti-B master alloy($w(\text{Ti}): w(\text{B}) = 5:1$; 1 —0.068% Ti; 2 —0.161% Ti; 3 —0.210% Ti; 4 —0.284% Ti);
 (c) Al-Ti master alloy(1 —0.083% Ti; 2 —0.134% Ti; 3 —0.198% Ti; 4 —0.280% Ti);
 (d) Adding Al-Ti-B master alloy into direct electrolytic low-titanium alloys($w(\text{Ti}): w(\text{B}) = 5:1$;
 1 —0.071% Ti; 2 —0.135% Ti; 3 —0.181% Ti; 4 —0.289% Ti)

的宏观组织。从图 2 可以看出, 不论是哪一种加钛方式, 在很低的加钛量时, 都对纯铝有明显的细化作用。晶粒形貌由不含钛时的柱状晶(图 1)转变为等轴晶(图 2), 而且随着钛含量的增加晶粒逐渐变小。图 3 给出的是不同加钛方式样品的微观晶粒尺寸随钛含量的变化。可以看出, 电解低钛铝合金中再熔配加入 Al-Ti-B 中间合金具有最强的细化晶粒作用, 而向纯铝中熔配加 Al-Ti 中间合金的细化作用

最弱。电解加钛和熔配加 Al-Ti-B 中间合金的细化作用处于二者之间。当钛含量较低时, 熔配加 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化能力略高于电解加钛方式的, 但随着含钛量的增加, 二者的细化效果基本相当; 各种加钛方式下, 当钛含量低于 0.2% 时, 钛对晶粒的细化能力较强, 晶粒尺寸下降较快, 但当钛含量进一步增加时, 钛对晶粒的细化能力减弱, 晶粒尺寸的下降速度趋于平缓; 电解加钛、熔

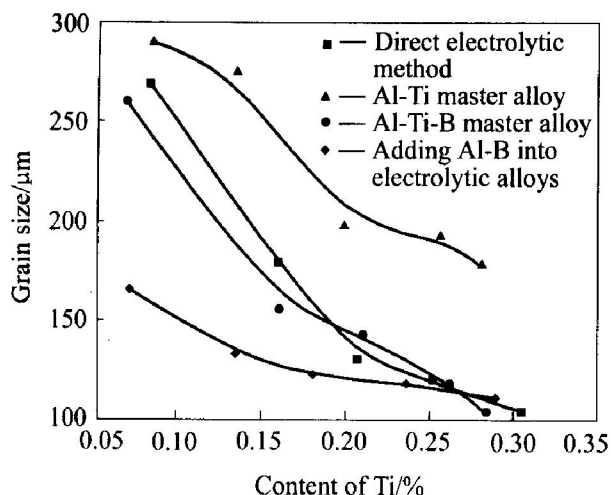


图3 不同加钛方式下晶粒尺寸与钛加入量的关系

Fig. 3 Curves of grain size versus titanium content with different Ti addition type

配加 Al-Ti-B 中间合金和电解低钛铝合金加 Al-B 中间合金似乎具有相同的极限晶粒尺寸, 并且比熔配加 Al-Ti 中间合金的小。

3 分析与讨论

铝合金的晶粒大小取决于形核的数量和晶粒生长速度。对纯铝而言, 由于其中异质核心非常少, 来自模壁的热过冷是其形核的主要驱动力, 因而晶粒主要表现为柱状晶或胞状晶结构(图1)。

从试验结果可以看出, 以电解的方式加钛的材料表现出了良好的晶粒细化作用, 与目前工业上常用 Al-Ti-B 中间合金的细化作用基本相同。在电解生产低钛铝合金的过程中, Ti^{4+} 获得电子后以原子的形式进入阴极铝液, 由于钛含量低, 而且受电解电流产生的磁场和阴极气体沸腾的作用, 铝液处在不停的运动搅拌之中, 钛元素进入铝液后, 能迅速溶入铝液, 并使铝液中的 Ti 成分分布均匀。对于铝液中 Ti 含量超过钛在铝中溶解度(0.15%)的低钛铝合金, 在浇铸过程中, 随着温度的下降, 作为第二相的 Al_3Ti 因其熔点较高而会提前析出, 由于电解加钛的特点, 钛在铝液中分布均匀, 因此, 析出的 Al_3Ti 相弥散分布在整個熔体中, 而 Al_3Ti 具有体心正方结构^[9, 17], 与具有面心立方结构的 $\alpha(Al)$ 具有良好的晶格匹配关系, 所以, 大量细小而均匀分布的 Al_3Ti 相可成为形核质点, 使合金的晶粒得到细化。另外, Al_3Ti 相和液态铝之间在液相线温度之上可能存在一个包晶反应过程 $L + Al_3Ti \rightarrow$

$\alpha(Al)$, 而液体中铝原子可在包晶反应生成的 $\alpha(Al)$ 的基础上外延生长, 这也可使晶粒细化。对于钛含量低于 0.15% 的低钛合金, 由于无法形成稳定的 Al_3Ti 第二相粒子, 不存在异质形核中心, 也不会发生包晶反应, 成分过冷引起的非自发形核以及钛元素对晶粒长大的抑制作用可能是钛合金具有细小晶粒的重要原因。均匀分布的钛在浇铸过程中, 对于抑制铝晶粒的生长、减小晶粒尺寸可能更有效。此外, 工业电解槽的阳极和阴极都是由石墨碳块构成, 生产过程中, 电解槽里的电解质和阴极铝液中存在少量的 C 原子, 通过铝热还原和电解过程产生的部分钛原子有可能在电解槽 960 °C 的工作温度下与这些 C 原子反应生产 TiC, 使阴极铝液中含有一定数量的 TiC 粒子, TiC 粒子可成为液体铝的形核相, 使铝晶粒细化, 达到几乎与 Al-Ti-B 相当的细化效果(图3)。

对于熔配加钛, 若加入的是 Al-Ti 中间合金, 因其钛含量较高, 形成的 Al_3Ti 相多以较大的针片状或块状形态存在^[9], 加入至铝熔体时, 存在一个 Al_3Ti 的溶解过程, 造成熔体中 Al_3Ti 相的弥散度不及电解加钛合金的, 因而形核质点相对较少, 同时也可能对溶质钛原子抑制晶粒长大作用产生不利影响, 从而限制了钛的细化能力; 添加 Al-Ti-B 细化剂时, 其中除了存在 Al_3Ti 粒子外, 还有大量的 TiB_2 相, TiB_2 相为六方晶体, 晶格常数与铝的相近, 两者有良好的共格关系, 而且 TiB_2 熔点高, 在铝熔体中能保持不溶解, 是铝结晶更有效的形核质点^[12-15], 这使 Al-Ti-B 比 Al-Ti 中间合金具有更好的细化能力。电解低钛铝合金中钛以溶质或含钛相的形式均匀分布, 在钛含量很低时则主要是以溶质原子的形式存在。如果向低钛铝合金熔体中再加入 Al-B 中间合金, 除了 Al-B 中间合金中存在大量的 AlB_2 相外, 经 Al-B 溶解出的 B 元素还会与低钛铝合金中的溶质钛反应生成细小而弥散分布的 TiB_2 相, 这样, 熔体中的异质结晶核心将大大增多^[16], 使晶粒细化能力明显增强, 从而表现出了比添加 Al-Ti-B 还好的细化效果。

无论哪一种加钛方式, 在钛含量较低时, 随着钛含量的增加, 熔体中的溶质钛和各种第二相粒子都随之增加, 铝的结晶核心增多, 溶质钛抑制晶粒长大的作用增强, 细化能力增加迅速, 并且异质核心的细化作用起主导作用。当钛含量增加到一定程度, 熔体中形成的第二相粒子的弥散度过高, 将导致第二相粒子的聚集长大、下沉, 这时, 即使再增

加钛含量,熔体中的第二相粒子的数量也不会有大的增加,所以,细化效果随钛含量的增加趋于平缓,从试验结果看(图3),钛含量不超过0.30%就可获得满意的细化效果。

REFERENCES

- [1] 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(4): 603 - 619.
- [2] Mohanty P S, Gruzieski J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Aluminium, 1995, 87(5): 2001 - 2012.
- [3] 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.
- [4] Granger D A. Practical aspects of grain refining aluminum alloy melts[A]. Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-Alloys, Proceedings of the International Seminar [C]. Trondheim: Norwegian Inst of Technology, 1985. 229 - 245.
- [5] Schneider W, 张正国. 细化铝晶粒 Al-Ti-B 中间合金的质量要求[J]. 轻合金加工技术, 1989(2): 26 - 32.
Schneider W, ZHANG Zheng-guo. Qualities of Al-Ti-B grain refiner[J]. Light Metal Forming Technology, 1989(2): 26 - 32.
- [6] 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, 1991, 89 - 90: 152 - 158.
- [7] 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.
- [8] 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(10): 5 - 11.
GAO Ze-sheng. Recent development of Al-Ti-C grain refining master alloys[J]. Light Metal Forming Technology, 1998(10): 5 - 11.
- [9] 刘相法, 边秀房, 周生存, 等. Al-Ti 中间合金中 TiAl₃ 形态及对细化效果的影响[J]. 热加工工艺, 1997(1): 9 - 11.
LIU Xiang-fa, BIAN Xiufang, ZHOU Sheng-cun, et al. The morphologies of TiAl₃ in Al-Ti alloys and their effect on refinement efficiency[J]. Hot Working Technology, 1997(1): 9 - 11.
- [10] 马宏声, 孝云祯. 铝-钛-硼晶粒细化机理(1)[J]. 轻金属, 1991(2): 52 - 55.
MA Hong-tao, XIAO Yun-zheng. Grain refining mechanism of Al-Ti-B(1)[J]. Light Metal, 1991(2): 52 - 55.
- [11] 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中间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. Industrial 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.
- [12] 马洪涛, 李建国, 张柏清, 等. Al-Ti-B 合金的组织分析[J]. 中国有色金属报, 2001, 11(5): 801 - 805.
MA Hong-tao, LI Jianguo, ZHANG Baqing, et al. Analysis of microstructures in Al-Ti-B alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 801 - 805.
- [13] 李喜珍, 边秀房, 李秀军. Al-Ti-B 合金中 TiB₂ 和 AlB₂ 的从头算研究[J]. 金属学报, 2001, 37(3): 235 - 238.
LI Xi-zhen, BIAN Xiufang, LI Xiujun. AB initio studies of TiB₂ and AlB₂ in the Al-Ti-B alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(3): 235 - 238.
- [14] Cheng-te Lee, Sinn-wen Chen. Quantities of grains of aluminum and those of TiB₂ and Al₃Ti particles added in the grain refining processes[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A325: 242 - 248.
- [15] Jonas Fjellstedt, Anders E W. Experimental analysis of the intermediary phases AlB₂, AlB₁₂ and TiB₂ in the Al-B and Al-Ti-B systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 283: 192 - 197.
- [16] 张作贵, 刘相法, 边秀房. TiB₂ 分布形态对 AlTi5B 合金细化特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(5): 12 - 13.
ZHAN Zuogui, LIU Xiang-fa, BIAN Xiufang. Influence of the TiB₂ distribution morphologies on the refining characteristics of AlTi5B master alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1999(5): 12 - 13.
- [17] 孝云祯, 马宏声, 路贵民. Al-Ti-B 晶粒细化合金中的有效形核相[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 137 - 139.
XIAO Yun-zhen, MA Hong-sheng, LU Guimin. Effective nucleation particles in grain refining of Al-Ti-B master alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 137 - 139.

(编辑 杨 兵)