

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0445 - 05

SCR 技术制备 Al-5Ti-0.25C 合金的组织演化^①

李英龙, 陈彦博, 曹富荣, 占国灿, 温景林

(东北大学 冶金与材料学院, 沈阳 110004)

摘要: 利用 SCR 成形技术, 使液固反应法获得的 Al-5Ti-0.25C 合金在强剪切应力场中凝固成形, 制备了高细化活性的 Al-Ti-C 晶粒细化剂, 对纯 Al 细化时其晶粒尺寸小于 80 μm 。研究了 SCR 成形合金的微观结构及其形成机制。结果表明: SCR 成形过程中合金熔体受到强烈剪切与热扰动作用, 影响了自由晶 TiC 的迁移行为及 TiAl₃ 的溶解析出, 从而改变了 Al-5Ti-0.25C 合金的组织形态; TiC 粒子呈弥散分布以及与 TiAl₃ 形成二重粒子均能显著提高 TiC 粒子的形核能力。

关键词: SCR 成形; Al-5Ti-0.25C 合金; 弥散分布; 二重粒子; 形核能力

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Microstructure evolution of Al-5Ti-0.25C alloy formed by SCR technique

LI Ying-long, CHEN Yan-bo, CAO Fu-rong, ZHAN Guo-chan, WEN Jing-lin

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The SCR (shear-cooling roll) technique was used to solidify dynamically and form directly from the melt of Al-5Ti-0.25C alloy to prepare Al-Ti-C grain refiners with high activity of refinement, with average grain size 80 μm in refining pure aluminum. The microstructure of SCR formed alloy and its formation mechanism were studied experimentally. It is shown that the strong shearing and heat disturbance action of SCR forming process on alloy melt affect the behavior of migration of free crystal TiC and the dissolution and precipitation of TiAl₃ and thus change the microstructural morphology of Al-5Ti-0.25C alloy. The dispersive distribution of TiC particles inside $\alpha(\text{Al})$ and the formation of duplex particles of TiC particles with TiAl₃ can improve significantly the capability of nucleation of TiC particles.

Key words: SCR forming; Al-5Ti-0.25C alloy; dispersive distribution; duplex particles; capability of nucleation

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, 并对锆、铬、锰、钒等元素“中毒免疫”, 是一种具有应用前景并被重点研究的晶粒细化剂材料^[1-6]。

文献[7-11]研究了其制备方法、制备过程的热力学与动力学条件对细化剂合金的组织形态与细化活性的影响。本文作者以液固反应法制备的 Al-5Ti-0.25C 合金为研究对象, 利用 SCR 技术, 使合金熔体在强剪切应力场中动态凝固与成形, 通过改

变形核相粒子的结构形态, 显著提高了 TiC 粒子的形核能力。研究了 SCR 成形合金的组织特征及其形成机制, 对开发新型高效的 Al-Ti-C 晶粒细化剂具有一定的理论意义与应用价值。

1 实验

液固反应法制备 Al-5Ti-0.25C (质量分数, %) 合金^[12]: 在中频感应炉中熔化 10 kg 工业纯铝, 过

① 基金项目: 国家自然科学基金与宝钢基金联合资助项目(50274020)

收稿日期: 2003-06-16; 修订日期: 2003-08-05 作者简介: 李英龙(1961-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 李英龙, 博士; 电话: 024-83686459; E-mail: LYL-edu@Tom.com

热至 780~950 °C, 定量分批加入经活化与助熔处理的钛、碳原料, 反应完成后, 将熔体转入中间包保温。

熔体凝固与成形: 熔体分别于 1 000 °C 由金属型铸锭及通过 SCR 成形装置凝固成形, 获得常规铸造的细化剂合金(简称 CM) 和 SCR 成形的细化剂合金(简称 SM)。

SCR 成形主机的结构原理如图 1 所示。熔体浇注于强扭矩动力冷却轮与静止的冷却靴间的型腔内, 熔体在强剪切应力场中动态凝固成形。主机采用 Maddock 强制循环水冷装置, 平衡熔体凝固潜热、金属变形热和摩擦热, 通过调节型腔宽度、冷却水流量和浇注温度, 以控制 SCR 过程凝固与成形的应力场强度和温度条件。

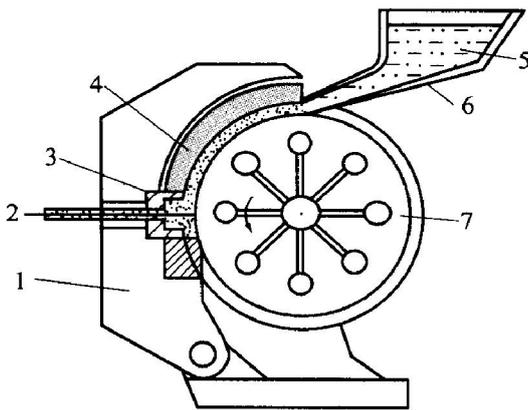


图 1 SCR 主机结构原理图

Fig. 1 Schematic of SCR set

- 1—Machine body; 2—Refiner wire;
- 3—Die; 4—Cooling shoe;
- 5—AlTi₅C_{0.25} melt; 6—Container;
- 7—Cooling roll

利用 Cambridge S-360 扫描电镜能谱议和 D/max-RA X 射线衍射仪对 CM 与 SM 合金进行组织观察 (SEM) 和物相分析 (XRD)。热转变分析在 TGA/SDTA851e 差热分析仪上进行, 在氩气保护下, 以 5 °C/min 升温至 1 200 °C。合金细化性能检验采用 TP-1 法, 细化温度为 (730 ± 5) °C。

2 结果与讨论

2.1 Al-5Ti-0.25C 合金的微观组织

图 2 所示为液固反应法制备的 Al-5Ti-0.25C 合金的 X 射线衍射谱。

由图 2 可知, 合金由基体 α(Al)、TiAl₃ 和 TiC 组成, 表明在溶剂润湿下, 利用活化的碳与铝熔

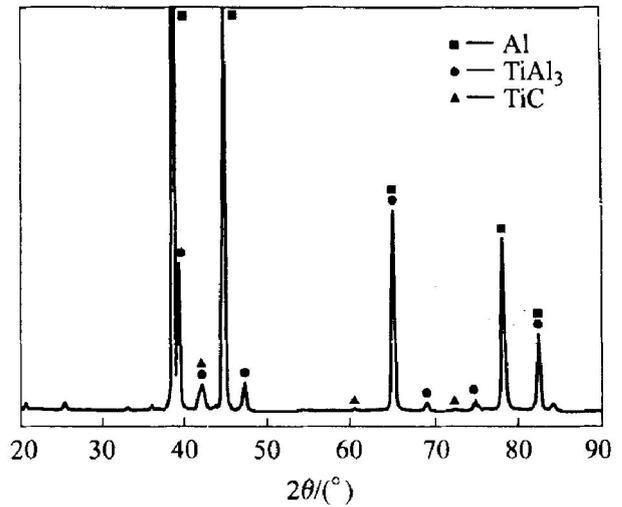


图 2 CM 合金的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD pattern of CM alloy

体间的液固反应, 可以制备 Al-Ti-C 细化剂合金。表 1 所列为该合金的化学成分及化合物的体积分数。

表 1 Al-5Ti-0.25C 合金化学成分及化合物体积分数

Table 1 Chemical composition and volume fraction of Al-5Ti-0.25C (%)

$x(\text{Ti})$	$x(\text{C})$	$\varphi(\text{TiAl}_3)$	$\varphi(\text{TiC})$
4.45	0.22	7.6	0.6

图 3 所示为 Al-5Ti-0.25C 合金常规铸造组织及 SCR 成形组织。常规铸造合金 (CM) 组织中 TiAl₃ 相呈粗大的针片状, 见图 3(a), 其平均长度为 180 μm, 平均宽度为 10 μm, TiC 粒子在 α(Al) 晶界呈团簇分布(图 3(c)), TiC 粒子尺寸为 1 μm 左右。由图 3(a)、图 3(c) 可见, CM 合金具有典型的高温组织特征^[13]。与 CM 合金组织相比, SCR 成形合金(SM) 组织中 TiAl₃ 相细化明显, 见图 3(b), 其平均尺寸为 8 μm, TiC 粒子在铝基体中呈弥散分布(图 3(d))。

为进一步研究凝固成形区的剪切应力场强度对 SM 合金组织形态的影响, 通过减小 SCR 成形主机的型腔宽度, 使凝固成形区的剪切应力强度提高到 29 MPa, 等效应变提高到 3.3, 该条件下获得的 Al-5Ti-0.25C 合金(简称 SM⁺) 的金相组织及 X 射线衍射谱如图 4 所示。

由图 4(a) 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 SM 合金组织中 TiAl₃ 相(图 3(b)) 相比, SM⁺ 合金组织中的块状 TiAl₃ 相明显细化, 并且其外形近乎球

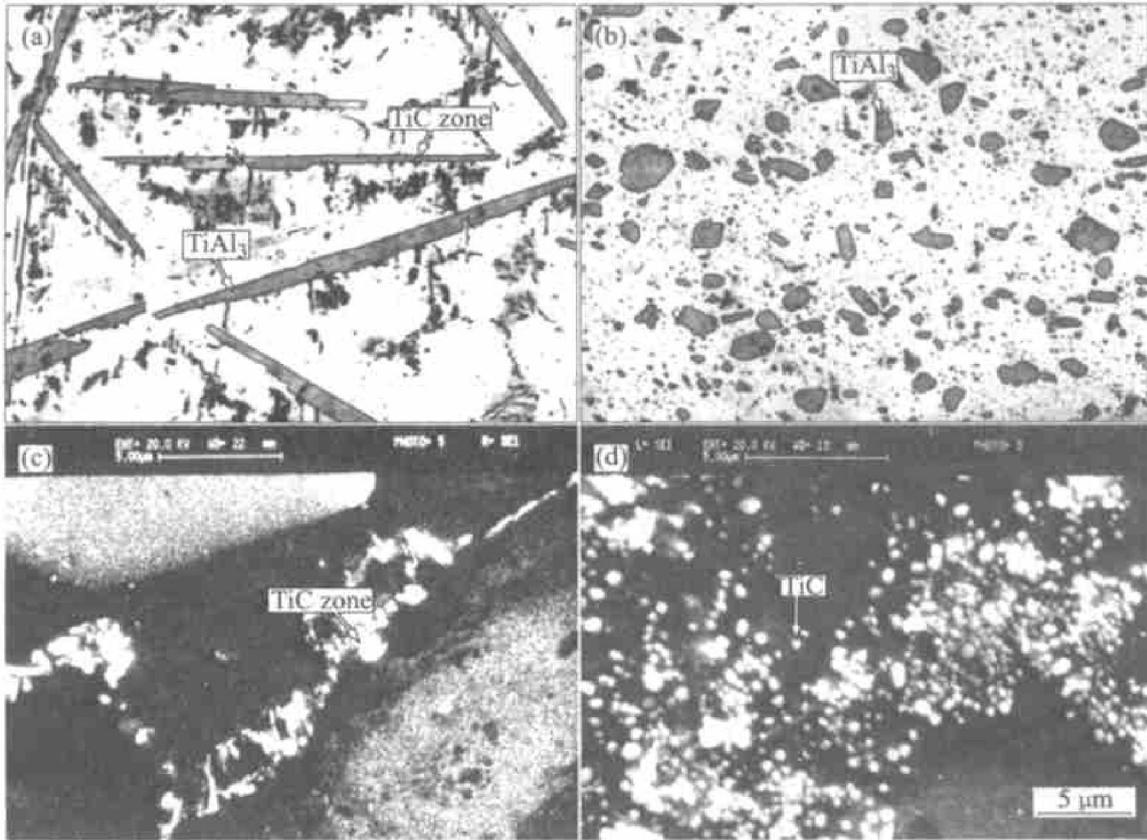


图 3 CM 与 SM 合金组织

Fig. 3 Microstructures of CM and SM alloys
(a) —CM; (b) —SM; (c) —TiC SEI in Fig. 3(a); (d) —TiC SEI in Fig. 3(b)

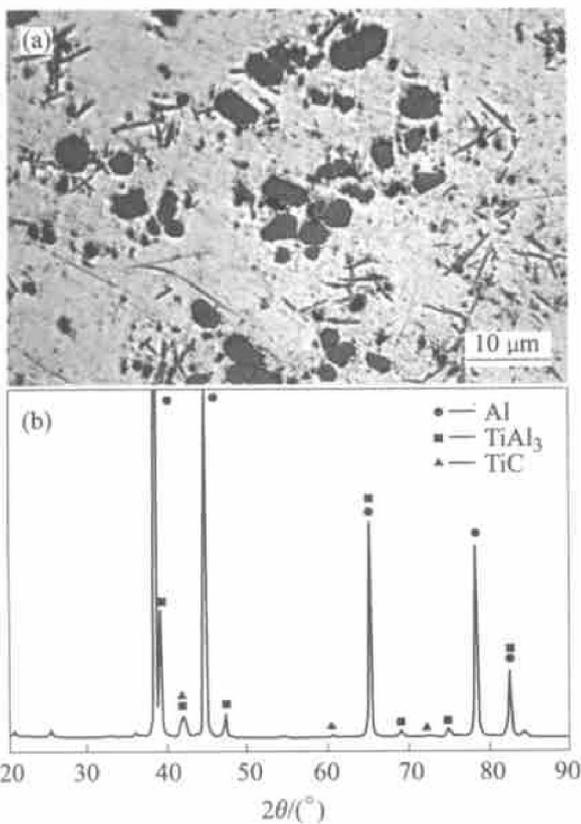


图 4 SM⁺ 合金组织(a)和 XRD 谱(b)

Fig. 4 OM morphology(a) and XRD pattern(b) of SM⁺ alloy

形; 针状 TiAl₃ 相的长度小于 8 μm, 宽度仅为 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^[14]; 同时 SM⁺ 合金光学金相组织中可观察到的 TiC 粒子数量降低。图 4(b) 所示为 SM⁺ 合金 X 射线衍射谱, 结果表明, 液固反应法获得的 Al-5Ti+0.25C 合金经 SCR 凝固成形加工, 其组织构成并未改变, 合金仍由 α(Al)、TiAl₃ 和 TiC₃ 相组成。图 5 所示为块状 TiAl₃ 相附近区域 SEI 像。

EDS 分析表明, 大块状粒子(尺寸 4~8 μm)为 TiAl₃, 细小颗粒状粒子(尺寸约 1 μm)为 TiC, 其组织特征为块状 TiAl₃ 粒子边界附集大量 TiC 粒子, 即 TiC 粒子依附于 TiAl₃ 粒子形成二重粒子。

图 6 所示为 SM 合金的 DTA 分析曲线。650 °C 出现的吸热峰对应于铝的熔点, 为铝的熔化吸热峰; 820~920 °C 出现的吸热峰对应于 TiAl₃ 的热转变温度。可见 Al-5Ti+0.25C 合金经 SCR 成形后, TiAl₃ 相重熔的开始温度为 820 °C, 完全溶解的上限温度为 920 °C。

2.2 SCR 成形组织的形成机制

图 3~5 所示为合金组织形态, 可见 SCR 成形组织特征与凝固成形过程中的应力场强度及所能达

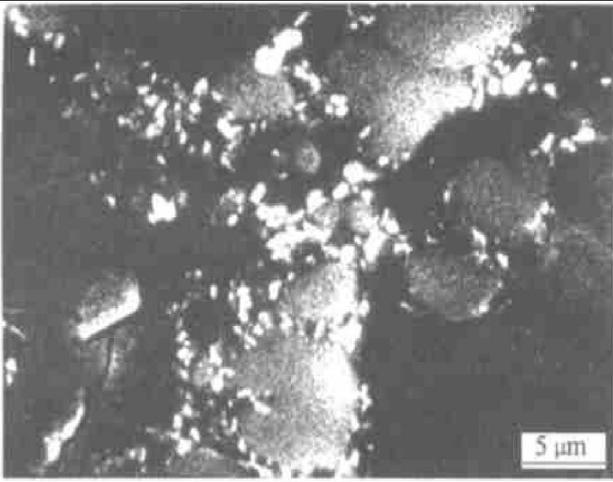


图5 SM⁺合金SEI电子像

Fig. 5 SEI image of SM⁺ alloy

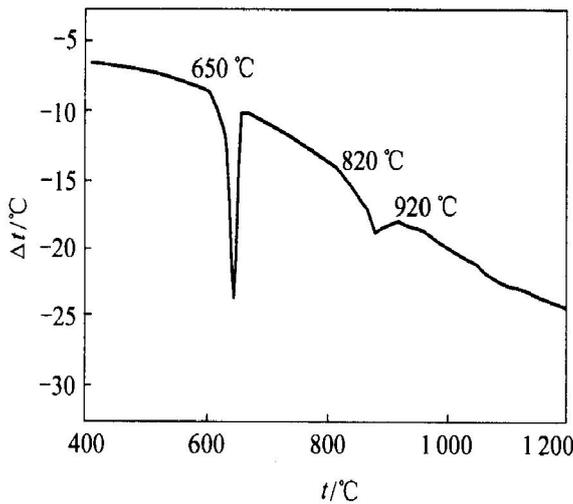


图6 SM合金DTA分析结果

Fig. 6 DTA analysis of SM alloy

到的温度条件有关。就TiAl₃相从铸态(CM)针片状组织、SM成形块状组织、SM⁺成形细小近球状及细小针片状组织的演化过程可见:TiAl₃作为自由晶在剪切应力下剪切破碎,并因变形储存能而处于高能态,在强剪切应力场凝固成形时,由于流动变形、传热与摩擦条件的波动,引起热流扰动,使TiAl₃相熔断而进一步细化和球化,甚至使部分TiAl₃相重新溶解于铝熔体中,因过冷再次析出时呈现细小针状组织,所以块状TiAl₃相的形成符合剪切破碎与熔断机制,而细小针状TiAl₃相的生长符合溶解-析出机制。对于TiC粒子而言,由于其颗粒较小(尺寸小于1 μm),具有较高的表面能,铸造组织呈团状分布是为了降低表面能处于能量最低状态。SCR成形时,TiC粒子簇承受强烈的剪切变形,获得一定的外来能量,具有从团簇中分散的趋势,同时增加TiC粒子的表面能,利于TiC粒子与铝熔体的润湿,为TiC在铝基体中弥散分布创造了

适宜的界面条件;作为自由晶的TiC粒子,随金属熔体紊流运动时,提高了与TiAl₃粒子聚并的几率,易富集在经强切变形而具有较高表面能的TiAl₃/Al的界面,即依附于TiAl₃相形核形成二重粒子。

2.3 Al-5Ti-0.25C合金TiC的形核活性

图7所示为SM⁺、SM与CM合金对纯Al的细化能力(*d*)随时间(*t*)的衰减曲线。

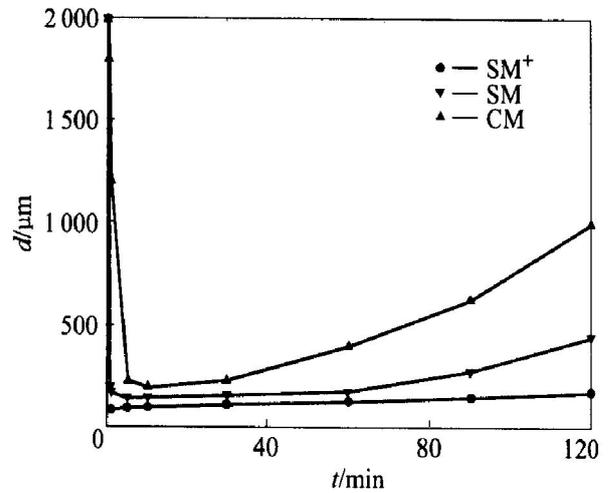


图7 SM⁺、SM与CM合金的细化衰减曲线

Fig. 7 Fading behaviors of SM⁺, SM and CM alloys

与CM合金相比,SM⁺和SM合金表现出优异的晶粒细化能力,SM⁺与SM的细化接触时间(达到最佳细化效果的时间)仅为20 s和60 s,细化后铝晶粒尺寸分别小于80 μm和100 μm,在120 min内细化活性无明显衰减;而CM合金细化接触时间为350 s,铝晶粒尺寸为190 μm,60 min后即出现明显的细化活性衰减现象。

SCR凝固成形获得的细化剂合金,其组织特征有利于提高TiC粒子的形核几率,有效发挥TiC的形核作用,这一结果与Mohanty^[15]提出的细化机制相符合。TiC不能单独成为晶核,如果在TiC表面形成一富钛层时,才能成为α(Al)的有效的形核基底。热力学稳定性分析表明^[16],中间合金细化铝时,铝熔体中TiC比TiAl₃稳定,块状TiAl₃相及细小片状TiAl₃相较粗大片状TiAl₃相能迅速溶解成为铝熔体中溶解态的钛。溶解态的钛易富集在经强烈剪切变形而具有较高表面能的TiC/Al界面,瞬间使TiC粒子具有形核活性,缩短细化接触时间,提高了中间合金细化能力,特别是当TiC与TiAl₃形成二重粒子时,为钛在TiC粒子上富集提供了适宜的界面条件,进一步提高了TiC粒子的细化活性。同时,大量分散的TiC粒子在铝熔体中沉淀倾

向较小, 从而明显提高了 Al-5Ti-0.25C 合金细化剂合金的抗衰减能力。

3 结论

1) SCR 成形的强剪切应力场和热扰动作用可显著细化 TiAl₃ 相, 并使自由晶 TiC 粒子在动态凝固成形过程中有效分散。

2) 进一步提高强剪切应力场强度, 使 TiC 依附于 TiAl₃ 形成二重粒子及 TiC 呈弥散分布, 能使合金的细化能力增强。

3) SCR 成形合金对铝的细化作用明显优于高温铸造合金, 其细化接触时间缩短, 同时具有显著的抗细化衰减能力。

REFERENCES

- [1] Van P, Wiggen S, Belgraver J, et al. From Al-Ti-B to Al-Ti-C developments in aluminum grain refiners[J]. *Aluminum*, 1999, 75(11): 989 - 994.
- [2] Chneider M, Kearns M, Garry A. Comparison of the behavior of Al-Ti-B and Al-Ti-C grain refiners[A]. The 127th TMS Annual Meeting[C]. San Antonio Texas USA: Light Metals, 1998, 15 - 19, 953 - 961.
- [3] Whitehead A, Danilak S. The development of a commercial Al-3% Ti-0.15% C grain refining alloy[J]. *Light Metals*, 1997: 972 - 785.
- [4] Hadia G A, Niazi A. Development and evaluation of Al-Ti-C master alloys as grain refinement for aluminum[J]. *Light Metals*, 1996: 729 - 731.
- [5] Vandyoussefi J, Worth A L, Greer A. Effect of instability of TiC particles on grain refinement of Al and Al-Mg alloys by addition of Al-Ti-C inoculants[J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16(10): 1121 - 1128.
- [6] Banerji A, Reif W, Feng Q. Metallographic investigation of nucleants in the newly developed Al-Ti-C grain refiner[J]. *Metall Mater Trans A*, 1994, 17A: 1958 - 1964.
- [7] ZHANG Zhong-hua, BIAN Xiu-fang, WANG Yan, et al. TEM observation of a rapidly solidified Al-Ti-C alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 349: 121 - 128.
- [8] 冯庆玲, 王昶明. Al-Ti-C 中间合金 TiC 粒子的失效问题[J]. *清华大学学报*, 1994, 34: 106 - 110.
FENG Qing-ling, WANG Chang-ming. The fidence of TiC for Al-Ti-C[J]. *Journal of Tsinghua University*, 1994, 34: 106 - 110.
- [9] Brinkman H J, Zupanic F, Duszczek J. Production of Al-Ti-C grain refiner alloys by reactive synthesis of elemental powders(Part II) — grain refining performance of alloys and secondary processing[J]. *J Mater Res*, 2000, 15(12): 2628 - 2635.
- [10] Tronche M, Vandyoussefi A. Instability of TiC particles in aluminum melts inoculated with an Al-Ti-C grain refiner[J]. *Materials Science and Technology*, 2002, 1(18): 1072 - 1078.
- [11] 张作贵, 刘相法, 边秀房. Al-Ti-C 系中 TiC 形成的热力学与动力学研究[J]. *金属学报*, 2000, 36(10): 1025 - 1029.
ZHANG Zhuo-gui, LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang. Thermodynamics and kinetic of forming TiC in Al-Ti-C system[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(10): 1025 - 1029.
- [12] 温景林, 李英龙. 液固反应法制备铝钛碳细化剂及连续铸挤线材成形[P]. 中国专利 01138821, 2003.
WEN Jing-lin, LI Ying-long. A Method to Prepare Al-Ti-C Refiner Wire by Melts-solid Reaction and Castex Technology[P]. CN 01138821, 2003.
- [13] Banerji A, Reif W. Development of Al-Ti-C grain refiners containing TiC[J]. *Metall Mater Trans A*, 1986, 17A: 2127 - 2133.
- [14] 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.
- [15] Mohant P S, Gruzleski J Z. Mechanism of grain refinement in aluminum[J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43(5): 2001 - 2005.
- [16] Frage N, Frunim N, Levin L. High-temperature phase equilibria in Al-rich corner of the Al-Ti-C refinement[J]. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29A: 1341 - 1345.

(编辑 黄劲松)