

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0977-05

# 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果<sup>①</sup>

严有为<sup>1</sup>, 刘生发<sup>2</sup>, 范晓明<sup>2</sup>, 傅正义<sup>2</sup>, 魏伯康<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**[摘 要]** 采用自蔓延高温合成(SHS)技术直接合成了 Al-80% TiC 和 Al-50% TiC 晶粒细化剂。研究了这两种细化剂的相组成、结构及对工业纯铝的晶粒细化效果, 并与商用 Al-5Ti-1B 细化剂进行了对比。结果表明: 合成的细化剂由 TiC 和  $\alpha$ (Al) 两相组成, TiC 粒子的尺寸和分布对细化剂的晶粒细化效果有显著影响。Al-80% TiC 细化剂中 TiC 粒子尺寸较大(2~5  $\mu\text{m}$ )且呈聚集成团分布, 其晶粒细化效果较差。合成的 Al-50% TiC 细化剂的晶粒细化效果略优于 Al-5Ti-1B 细化剂。加入 0.1% 的该细化剂就能使凝固试样的结构由粗大的柱状晶转变成细小的等轴晶(平均晶粒尺寸 120  $\mu\text{m}$ ), 且这种晶粒细化效果可保持 90 min。SEM 和 TEM 分析显示, Al-50% TiC 细化剂中原位合成的 TiC 粒子具有亚微米尺寸(0.4~0.9  $\mu\text{m}$ ), 且在高温铝液中具有较强的稳定性, 从而赋予该细化剂良好的晶粒细化效果和强的抗晶粒细化衰退能力。

**[关键词]** 自蔓延高温合成; Al-TiC 晶粒细化剂; 工业纯铝; 晶粒细化

**[中图分类号]** TG 146.21

**[文献标识码]** A

Al-Ti-B 中间合金是铝及铝合金中最常用的晶粒细化剂, 在一些铝及铝合金中具有良好的晶粒细化效果。但该细化剂仍存在诸如 TiB<sub>2</sub> 粒子尺寸较大(~3  $\mu\text{m}$ ), 且易被铝液中微量的 Zr, Cr, Mn 等元素“毒化”等问题<sup>[1]</sup>。这些问题不仅导致铝锭变形加工产品的质量下降, 而且使中间合金出现晶粒细化效果衰退现象。自从 1949 年 Cibula<sup>[2]</sup> 提出 TiC 在 Al 晶粒细化中的重要作用以来, 人们发现含 TiC 粒子的 Al-Ti-C 中间合金较少存在上述 Al-Ti-B 的缺陷, 并认为含 TiC 粒子的 Al-Ti-C 中间合金是最有发展前途的铝用晶粒细化剂<sup>[3, 4]</sup>。半个世纪以来, 国内外许多研究者对 Al-Ti-C 中间合金细化剂的制备方法进行了探索, 但由于碳与液态铝不润湿, 传统的冶炼方法均未成功。直至 20 世纪 80 年代中期, 德国的 Banerji 和 Reif<sup>[5, 6]</sup> 采用机械搅拌或感应熔炼的方法将约 2% 的预热石墨或无定形碳粉加至 Al-5%~10% Ti 合金液中, 成功地制备了含有 TiC 粒子和针状 Al<sub>3</sub>Ti 相的 Al-Ti-C 中间合金。随后, 张柏清<sup>[7, 8]</sup> 等将氟钛酸盐(K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 或 Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>)、石墨粉和铝粉包于铝箔中, 然后加入到铝液中, 并在机械搅拌的作用下, 也制备了含 TiC 粒子和块状 Al<sub>3</sub>Ti 相的 Al-Ti-C 中间合金。用上述两种方法制备的 Al-Ti-C 中间合金均具有优良的晶粒细化效果, 甚至在某些情况下, 其晶粒细化效果

优于传统的 Al-Ti-B 商用中间合金<sup>[5~8]</sup>。最近, 美国 MIT 的 Flemings 等<sup>[9, 10]</sup> 将 Al-Ti-C 预制件浸入高温纯铝液中, 然后, 再将浸渗后的预制件在气氛保护下快速升温, 合成了含有单一亚微米尺寸 TiC 粒子的 Al-30% TiC 晶粒细化剂。实验结果表明<sup>[10]</sup>, 该细化剂对 Al-Cu 合金具有优异的晶粒细化效果和较强的抗晶粒细化衰退能力。但迄今为止, 有关用自蔓延高温合成(SHS)技术<sup>[11]</sup> 直接合成 Al-TiC 晶粒细化剂并评价其晶粒细化效果的研究尚无文献报道。为此, 本文作者在此方面作一些有益的探索。

## 1 实验

选用 Al 粉(纯度 99.8%, 粒径 8  $\mu\text{m}$ )、Ti 粉(纯度 90.0%, 粒径 10  $\mu\text{m}$ )和无定型碳黑(粒径 1  $\mu\text{m}$ )为原料。将原料粉末分别按 Al-80% TiC 和 Al-50% TiC 进行配比后(其中 Ti 和 C 粉满足 TiC 的标准化学计量), 在混料机上干混 12 h。然后, 将混合料在钢模中冷压成相对密度为 50% 的预制棒(尺寸  $d$  25 mm  $\times$  30 mm)。在 1 MPa 氩气保护的 SHS 反应室内, 利用高温钨丝引燃预制块的 SHS 反应。SHS 过程完成后, 分别采用 Rigaku D/Max-RB 型 X 射线衍射(XRD)仪和 JSM-35CF 型扫描电镜(SEM)对合成的 Al-TiC 晶粒细化剂的相组成及结

① [基金项目] 武汉市优秀青年“晨光计划”基金资助项目(20015005028)

[收稿日期] 2002-01-29; [修订日期] 2002-04-08

[作者简介] 严有为(1965-), 男, 副教授, 博士后。

构进行分析。在电阻石墨坩埚炉中, 熔化工业纯铝 (99.8%)。当铝液温度升至 1 003 K 时, 分别加入不同数量 (0.02% ~ 0.25%) 的 SHS 晶粒细化剂和英国 LSM 公司生产的 Al-5Ti-1B 细化剂, 并对铝液进行不同时间 (3 ~ 120 min) 的保温处理。然后, 将铝液浇铸到钢模中, 获得尺寸为  $d$  35 mm  $\times$  60 mm 的试样。从试样中部截断, 制备断面金相试样。采用 MeF-3 型金相显微镜和 JEM-2 000FX 型透射电镜 (TEM) 分别观察试样的凝固组织及加入的粒子与铝基体的界面结构, 并用 IBAS-2 000 型图像分析仪对凝固试样的晶粒尺寸进行定量测量 (20 个视场的平均值)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SHS Al-TiC 晶粒细化剂的结构

当 Al-TiC 预制块中的铝含量分别为 20% 和 50% 时, 其燃烧合成样品的 XRD 物相分析结果及其显微结构分别如图 1 和图 2 所示。可见, 合成的样品均由 TiC 和 Al 两相组成, 未发现  $Al_3Ti$  等任何其它化合物 (图 1)。因此, 可将上述合成样品分别简称为 Al-80TiC 和 Al-50TiC。在 Al-80TiC 组织中 (图 2(a)), 合成的 TiC 粒子尺寸较大 (2 ~ 5  $\mu$ m), 且呈聚集成团分布; 而在 Al-50TiC 组织中 (图 2(b)), TiC 以亚微米级 (0.4 ~ 0.9  $\mu$ m) 的粒子孤立分布在铝基体中, 未发现明显的 TiC 粒子聚集现象。如果将这些合成的 Al-TiC 加入到高温的铝及铝合金液中, 其中的 Al 基体会被铝液快速熔化, 而 TiC 粒子则会均匀分布于铝液中。这样, 在铝液随后的凝固过程中, TiC 粒子可作为初生  $\alpha$  (Al) 相的异质晶核而细化铝及铝合金铸件的晶粒。因此, 上

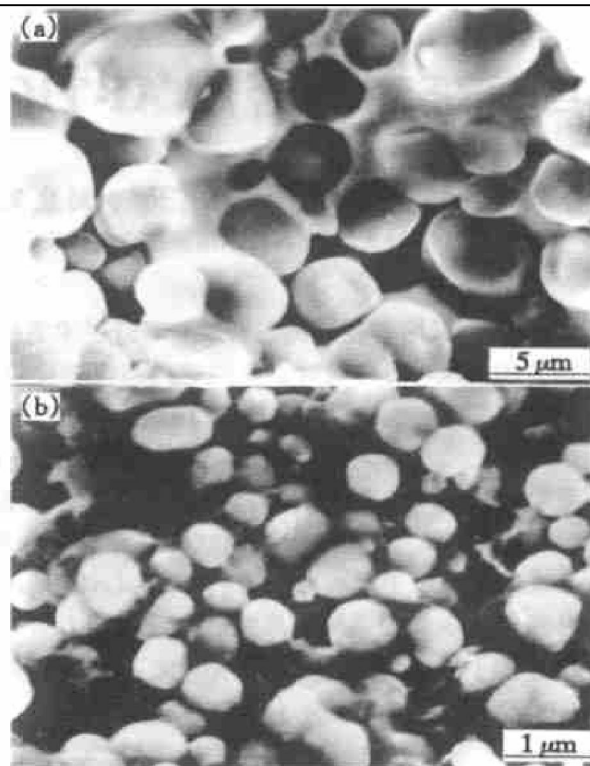


图 2 SHS Al-TiC 晶粒细化剂的微观组织

Fig. 2 Typical microstructures of SHS grain refiners with different TiC contents

(a) —Al-80% TiC; (b) —Al-50% TiC

述用 SHS 技术合成的 Al-TiC 产品可望作为铝及铝合金铸件的晶粒细化剂 (以下简称 SHS Al-TiC 晶粒细化剂)。

### 2.2 SHS Al-TiC 晶粒细化剂对工业纯铝的晶粒细化效果

图 3 所示为未加晶粒细化剂的工业纯铝的宏观组织。图 4 所示为合成的 Al-50TiC 和商用 Al-5Ti-1B 细化剂的加入量对工业纯铝宏观结构的影响。可见, 当未加细化剂时, 工业纯铝的凝固组织为粗大的柱状晶。随着细化剂加入量的增加, 组织中的柱状晶逐渐消失, 而等轴晶逐渐增加并细化。当仅仅加入 0.02% 的 SHS Al-50TiC 细化剂时, 凝固试样的组织基本转变成等轴晶, 而此时经 Al-5Ti-1B 细化的试样组织中仍含有部分柱状晶区域。只有当 Al-5Ti-1B 细化剂的加入量增至 0.05% 以后, 组织中的柱状晶才完全消失。图 5 所示为合成的 Al-80TiC, Al-50TiC 和商用 Al-5Ti-1B3 种细化剂的加入量对试样平均晶粒尺寸的影响。可见, 合成的 Al-80TiC 对工业纯铝的晶粒细化效果不明显。由于这种细化剂中 TiC 粒子的尺寸较大且相互之间聚集成团, 当它加入到 Al 液中后, TiC 粒子不易均匀分散反而会下沉至坩埚的底部, 从而使铝液中作为

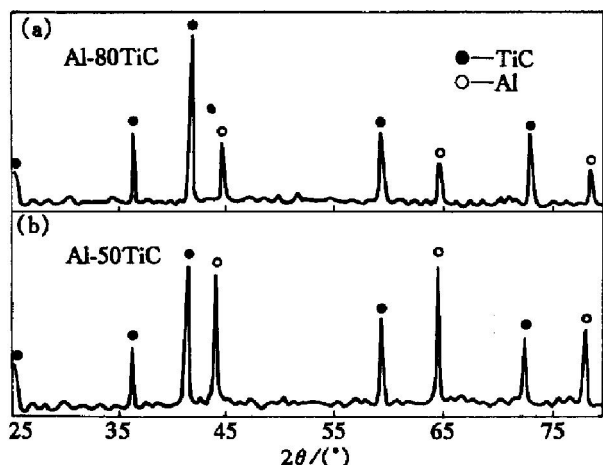


图 1 SHS Al-TiC 晶粒细化剂的 XRD 物相分析

Fig. 1 XRD patterns of SHS grain refiners

异质晶核的 TiC 粒子的数量大大减少。实验发现, 当这种细化剂的加入量增至 0. 25% 时, 试样的宏观组织仍有部分柱状晶区域, 而其等轴晶区的平均晶粒尺寸仍高达 400  $\mu\text{m}$ 。相比较而言, 合成的 Al-50TiC 细化剂对工业纯铝有着显著的晶粒细化作用。随着 Al-50TiC 细化剂加入量的增加, 试样的晶粒尺寸快速下降。当加入量为 0. 1% 时, 试样的平均晶粒尺寸便下降至 120  $\mu\text{m}$  左右。随后, 如再进一步增加细化剂的加入量, 则试样的晶粒尺寸得不到进一步的细化。这说明在本实验条件下, 加入 0. 1% 的 Al-50TiC 细化剂就使得工业纯铝的晶粒细化效果达到饱和状态。对于商用 Al-5Ti-1B 细化剂, 当其加入量为 0. 2% 时, 试样的晶粒细化效果才达到饱和状态, 但此时试样的晶粒尺寸为 150  $\mu\text{m}$ , 略大于经 Al-50TiC 细化剂处理后的试样的晶粒尺寸, 如图 5 所示。因此, 在用 SHS 法合成 Al-TiC 晶粒细化剂的过程中, 获得分散且尺寸细小的 TiC 粒子是保证该细化剂具有良好的晶粒细化效果的关键。

2. 3 SHS Al-TiC 细化剂的抗晶粒细化衰退能力

当 Al-80TiC, Al-50TiC 和 Al-5Ti-1B 细化剂的

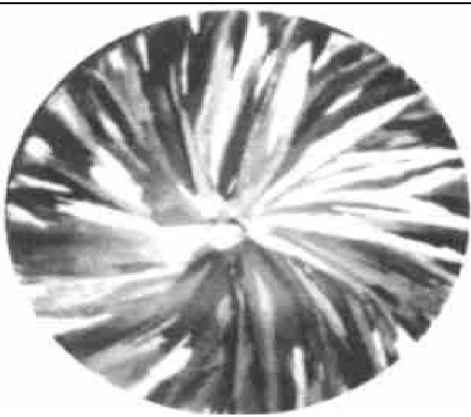


图 3 未加晶粒细化剂的工业纯铝的宏观组织

Fig. 3 Macrograph of solidified Al sample without grain refiner

加入量分别为 0. 25%, 0. 1% 和 0. 2% 时, 铝液在 1 003 K 时的保温时间与凝固试样晶粒尺寸的关系曲线如图 6 所示。可见, 当 Al-80TiC 细化剂加入到铝液中后, 随着铝液保温时间的延长, 凝固试样的晶粒尺寸逐渐增加。当铝液保温 120 min 后, 其平均晶粒尺寸由原来的 400  $\mu\text{m}$  增至 600  $\mu\text{m}$ , 并发现在试样的截面上有将近一半的柱状晶区域。由此进一步说明 Al-80TiC 细化剂中聚集成团的 TiC 粒

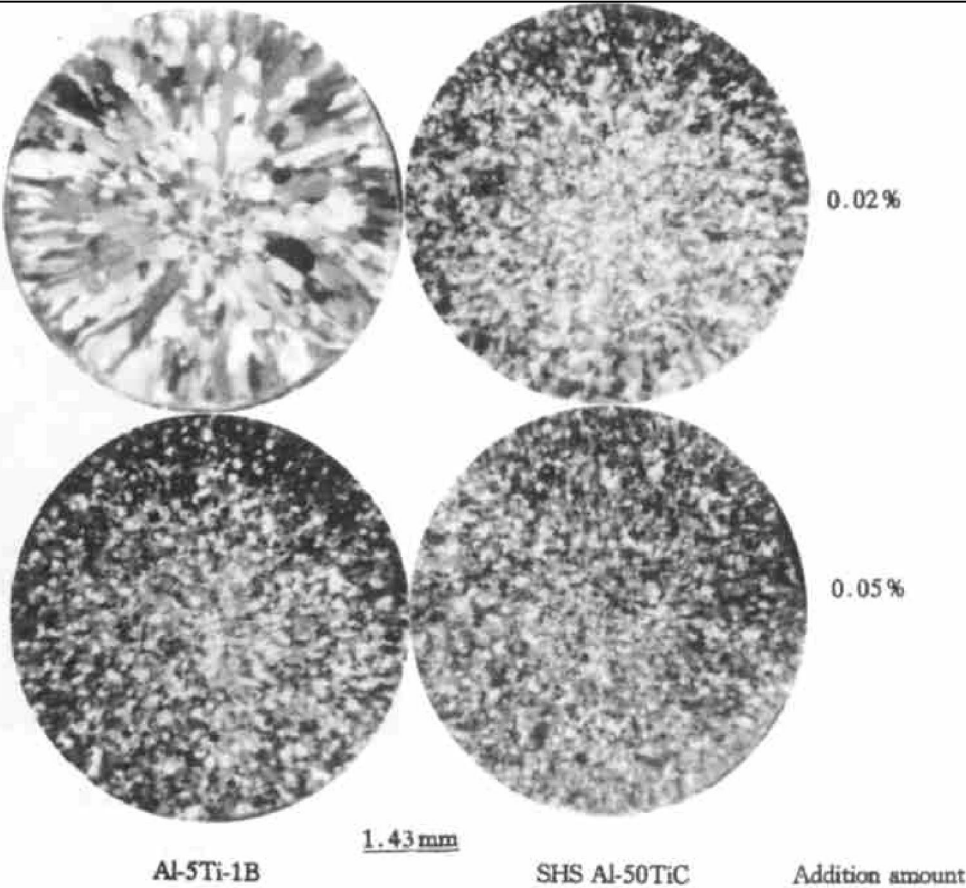


图 4 不同晶粒细化剂细化的工业纯铝试样的宏观组织

Fig. 4 Macrographs of solidified Al samples refined with different grain refiners (refining temperature 1 003 K, holding time 3 min)

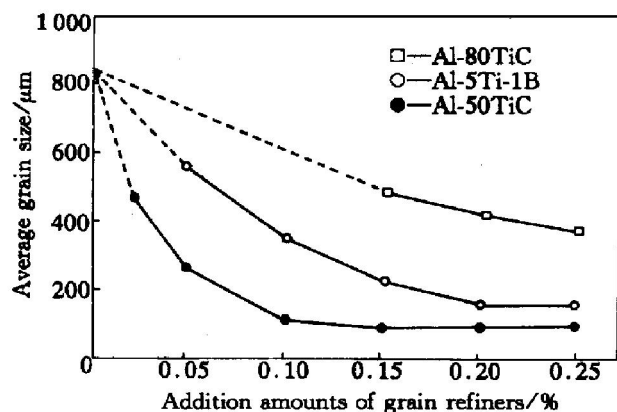


图 5 细化剂的加入量对试样晶粒尺寸的影响

Fig. 5 Effects of additions of grain refiners on average grain sizes of solidified samples (refining temperature 1 003 K, holding time 3 min)

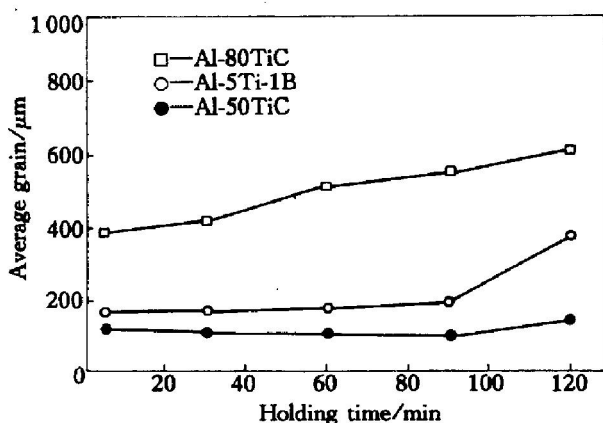


图 6 铝液的保温时间对试样的晶粒尺寸的影响

Fig. 6 Effects of holding time of liquid aluminum on average grain size of solidified samples refined with different grain refiners (refining temperature 1 003 K)

子, 由于在铝液中容易下沉, 不仅使其晶粒细化效果较差, 而且也导致其晶粒细化稳定性降低。相对来说, Al-50TiC 和 Al-5Ti-1B 的抗晶粒细化衰退能力较强。但在本实验条件下, Al-50TiC 细化剂的晶粒细化稳定性略高于 Al-5Ti-1B。如 Al-50TiC 细化剂对工业纯铝的晶粒细化效果在铝液保温 90 min 内基本保持不变, 而 Al-5Ti-1B 细化剂在铝液保温 60 min 以后则出现了晶粒细化效果衰退的现象。一般认为, Al-5Ti-1B 细化剂的晶粒细化效果是通过其中含有的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{TiB}_2$  的共同作用来实现的。但  $\text{Al}_3\text{Ti}$  在铝液中是一种不稳定的化合物<sup>[12]</sup>, 而  $\text{TiB}_2$  容易被铝液中痕量的杂质元素“毒化”<sup>[13]</sup>。因此, 当 Al-5Ti-1B 细化剂加入到铝液中后, 随着铝液保温

时间延长, 铝液中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  数量会逐渐减少, 而  $\text{TiB}_2$  的“中毒”会不断加重, 从而使该细化剂的抗晶粒细化衰退能力逐渐下降。图 7(a) 所示是铝液保温 90 min 以后, 凝固试样中  $\text{TiB}_2$  粒子与 Al 基体界面结构的 TEM 照片。可见, 由于  $\text{TiB}_2$  粒子的“中毒”,  $\text{TiB}_2$  与凝固的 Al 基体之间存在一个明显的界面相 (具体的界面微结构将另文介绍)。这一界面相的存在改变了  $\text{TiB}_2$  与初生  $\alpha(\text{Al})$  相的晶格匹配关系, 使“中毒”后的  $\text{TiB}_2$  粒子失去了其应有的晶粒细化作用, 最终导致该细化剂的晶粒细化效果大大降低。但 Al-50TiC 细化剂中仅含有 TiC 粒子。这些 TiC 粒子不仅尺寸细小, 在铝液中的下沉速度较慢, 而且它们是通过 SHS 过程原位合成的, 具有很高的热力学稳定性。因此, 当它们通过 Al-50TiC 细化剂加入到铝液中后, 尽管铝液在 1 003 K 保温了 90 min, 但凝固试样中 TiC 与 Al 基体的界面干净, 未发现界面反应产物, 如图 7(b) 所示。由此可以说明, SHS Al-50TiC 细化剂中原位合成的 TiC 粒子在铝液中具有良好的稳定性, 从而赋予该细化剂较强的抗晶粒细化衰退能力。

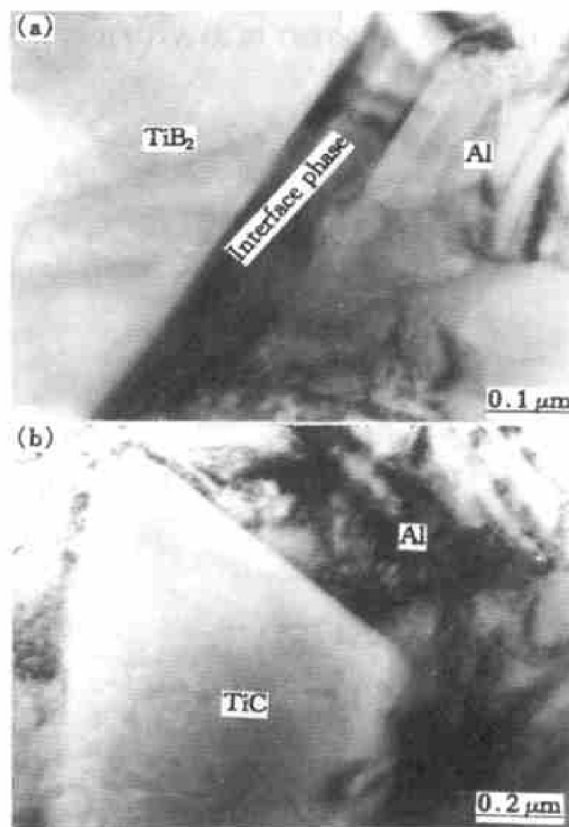


图 7 经两种细化剂细化后的工业纯铝试样的 TEM 照片

Fig. 7 TEM micrographs of solidified Al samples refined with different grain refiners (refining temperature 1 003 K, holding time 90 min)  
(a) —Al-5Ti-1B; (b) —SHS Al-50TiC

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] McCartney D G. Grain refining of aluminum and its alloys using inoculants [ J ]. *Inter Mater Rev*, 1989, 34 ( 5 ): 247– 260.
- [ 2 ] Cibula A. The mechanism of grain refinement of sand casting in aluminum alloys [ J ]. *J Inst Metals*, 1949/ 1950, 76: 321– 360.
- [ 3 ] 姜文辉, 韩行霖. Al-TiC 中间合金晶粒细化剂的合成及其细化晶粒作用 [ J ]. *中国有色金属学报*, 1998, 8 ( 2 ): 268– 271.  
JIANG Wen-hui, HAN Xing-lin. Preparation of Al-TiC master alloys and their grain refining properties [ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8( 2 ): 268 – 271.
- [ 4 ] 高泽生. 新一代 Al-TiC 晶粒细化剂的研究与开发 [ J ]. *轻合金加工技术*, 1999, 27( 3 ): 8– 11.  
GAO Ze-sheng. The investigation and development of new generation Al-TiC grain refiners [ J ]. *Light Alloys Processing Technology*, 1999, 27( 3 ): 8– 11.
- [ 5 ] Banerji A , Reif W. Development of Al-TiC grain refiners containing TiC [ J ]. *Metall Trans A*, 1986, 17A: 2127– 2137.
- [ 6 ] Banerji A, Reif W, Feng Q. Metallographic investigation of TiC nucleants in the newly developed Al-TiC grain refiner [ J ]. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1958– 1965.
- [ 7 ] ZHANG Bai-qing, FANG Hong-sheng, MA Hongtao, et al. Aluminothermal reaction to prepare Al-TiC master alloy [ J ]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10 ( 1 ): 1– 5.
- [ 8 ] 张柏清, 马洪涛, 李建国, 等. Al-TiC 晶粒细化中间合金的组织及其晶粒细化性能 [ J ]. *金属学报*, 2000, 36( 4 ): 341– 346.  
ZHANG Bai-qing, MA Hong-tao, LI Jian-guo, et al. Study on the microstructures and grain refining performances of Al-TiC grain refining master alloys [ J ]. *Acta Metall Sinica*, 2000, 36( 4 ): 341– 346.
- [ 9 ] Nukami T, Flemings M C. In-situ synthesis of TiC particulate reinforced aluminum matrix composites [ J ]. *Metall Mater Trans A*, 1995, 26A: 1877– 1884.
- [ 10 ] Sato K , Flemings M C. Grain refining of Al-4.5Cu alloy by adding an Al-30TiC master alloy [ J ]. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29A: 1707– 1710.
- [ 11 ] Subrahmanyam J , Vijayakumar M. Review: self-propagating high-temperature synthesis [ J ]. *J Mater Sci*, 1992, 27( 4 ): 6249– 6273.
- [ 12 ] Mayes C D, McCartney D G, Tatlock G J. Influence of microstructure on grain refining performance of Al-Ti-B master alloy [ J ]. *Mater Sci Technol*, 1993, 9( 2 ): 97 – 102.
- [ 13 ] Jones G P, Pearson J. Factors affecting the grain refinement of aluminum using titanium and boron additives [ J ]. *Metall Trans B*, 1976, 7B: 223– 234.

## SHS of Al-TiC grain refiners and their grain refining performances for commercially pure aluminum

YAN You-wei<sup>1</sup>, LIU Sheng-fa<sup>2</sup>, FAN Xiao-ming<sup>2</sup>, FU Zheng-yi<sup>2</sup>, WEI Bo-kang<sup>1</sup>

( 1. State Key Lab of Die Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China )

**[ Abstract ]** Al-80% TiC and Al-50% TiC grain refiners were directly synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technology. The phase components and microstructures of the synthesized grain refiners were examined by XRD and SEM, and their grain refining performances for commercially pure aluminum were also evaluated and compared with commonly used Al-5Ti-1B grain refiner. The results show that the SHS grain refiners consist of TiC and  $\alpha(\text{Al})$ , and that the size and distribution of TiC particles have significant influence on the grain refining properties of the SHS grain refiners. Al-80% TiC has poor grain refining effect because of coarser size ( 2~ 5  $\mu\text{m}$  ) and agglomeration of the synthesized TiC particles, whereas Al-50% TiC exhibits higher grain refining performance than Al-5Ti-1B. The addition of SHS Al-50% TiC grain refiner to the molten aluminum in the amount of 0.1% might transform the structure of the solidified samples from coarse columnar grains to fine equiaxed grains ( average grain size 120  $\mu\text{m}$  ), and this grain refining effect could be maintained for 90 min at 1 003 K. SEM and TEM examinations show that submicron ( 0.4~ 0.9  $\mu\text{m}$  ) TiC particles in SHS Al-50% TiC grain refiner exhibit high thermodynamic stability in liquid aluminum, thereby affording the grain refiner excellent grain refining performance and high resistance to grain refining fading.

**[ Key words ]** SHS; Al-TiC grain refiner; commercially pure aluminum; grain refinement

( 编辑 彭超群 )