

文章编号: 1004-0609(2003)05-1257-05

低钛铝合金的电解生产与晶粒细化^①

刘忠侠¹, 宋天福¹, 谢敬佩², 王明星¹, 刘志勇¹, 翁永刚¹

(1. 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;

2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 在电解低钛铝合金的工业化生产试验中, 研究和对比了电解加钛和熔配加钛低钛铝合金的晶粒细化效果及其衰退行为。结果发现: 电解质中添加少量 TiO_2 对电解槽铝产量和电流效率影响较小, 二者分别维持在 1 200 kg 和 92% 左右, 钛的吸收率在 95% 以上所生产的合金钛含量稳定, 晶粒细化效果明显, 晶粒尺寸随钛含量的变化趋势与熔配加钛合金相同; 钛含量在 0.1% ~ 0.2% 范围内时, 电解加 Ti 合金晶粒细化效果的抗退化能力比熔配加 Ti 合金的强。

关键词: 电解; 低钛铝合金; 晶粒细化; 衰退

中图分类号: TG 113.1

文献标识码: A

铝及铝合金是除钢铁以外使用最为广泛的基础结构材料之一。低钛合金化处理是铝合金常用的晶粒细化手段^[1~9]。目前, Ti 主要是在铝合金熔配过程中以中间合金或盐类混合物方式加入合金中, 其中, 中间合金加入方式使用最广泛, 但这些加钛方式存在成本高、耗电量大、Ti 的吸收率低、熔体在高温下烧损严重及污染环境等缺点。邱等^[10~15]进行了电解生产 Al-Ti , Al-Ti-B 等中间合金试验, 表明利用电解法生产 Al-Ti , Al-Ti-B 中间合金是可能的, 但由于对电解槽参数的影响大, 一直未进行工业化应用。为克服熔配加钛方式存在的缺点, 本文作者研究了电解法加钛的方法, 这是一种在纯铝电解过程中利用铝钛共析原理自然加钛生产细晶低钛铝合金的方法。研究中首先进行了含钛量为 0.1% ~ 0.2% 低钛铝合金的电解生产工艺试验, 分析了电解质中添加不同比例 TiO_2 后合金的电流效率和钛的吸收率以及含钛量对电解低钛铝合金的晶粒尺寸的影响; 然后对合金熔体不同保温时间对电解低钛铝合金晶粒细化的衰退现象进行了研究。

1 实验

电解低钛铝合金的电解生产在 85 kA 预焙电解槽上进行, 其中 201 槽为电解试验槽, 试验原材料 (Al_2O_3 , 冰晶石, 氟化铝、阳极糊等) 与一般工业纯铝电解生产相同, 但在电解质中根据含 Ti 量要求

添加少量纯度为 98.28% 的 TiO_2 粉。102 槽为 201 槽的对比槽, 电解质中未添加 TiO_2 。用 Metalscan 2500 金属分析仪对合金的化学成分进行分析, 晶粒细化的衰退行为研究在 7 kW 电阻炉中进行, 浇注温度控制在 720 ~ 730 °C, 采用六氯乙烷除气。在配备有 Pixera 图像采集系统的 Nikon MBA-21000 型金相显微镜上对每个样品选择在不同部位拍 10 ~ 20 张照片, 然后使用武汉大学开发的 WD-5 电镜联机和光镜联机系统测量晶粒尺寸。为了保证分析结果的准确性, 每批材料的所有金相分析样品取自样品的相同部位。

2 结果与分析

2.1 低钛铝合金的电流效率及钛的吸收率

为了探索 TiO_2 加入量对电解槽产铝量和电流效率的影响, 将实验分为 0 ~ 0.1% Ti 升钛阶段、0.1% Ti 维持阶段、0.1% ~ 0.2% Ti 升钛阶段以及 0.2% Ti 维持阶段, 分别持续 10 d, 25 d, 10 d 以及 30 d, 对每个试验阶段的平均产铝量进行统计分析, 并计算相应的累计电流效率。电流效率定义为在一定时间内电解槽的实际产量与理论产量。虽然试验时间较短, 且为单槽试验, 所计算的累计电流效率误差较大, 但其结果基本可反映 TiO_2 对电流效率的影响。研究结果表明, 4 个阶段的平均铝产量分别为 1 207.0, 1 204.3, 1 204.7 和 1 199.0 kg, 相

① 收稿日期: 2003-02-26; 修订日期: 2003-05-06 作者简介: 刘忠侠(1963-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 刘忠侠, 副教授, 博士; 电话: 0371-7767776; E-mail: liuzhongxia@zzu.edu.cn

应的电流效率分别为 90.8%, 90.6%, 92.7% 和 92.0%。在试验的各个阶段, 电解槽基本可维持每个出铝周期 1 200 kg 的产铝量, 电流效率除在试验初期稍有下降外, 基本保持在 92% 左右, 电解质中添加少量的 TiO_2 对电解槽的产铝量和电流效率影响很小。

理论分析结果表明, 少量 TiO_2 溶解在电解质中, 可能与电解槽中的铝发生热还原反应而析出 Ti, 或发生电化学分解在阴极析出 Ti。计算表明, 在铝正常电解温度 940~960 °C 之间, 与铝发生热还原反应的 Gibbs 自由能约为 $-204\,470.7 \sim -203\,630.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化学平衡常数 $K_p = 6.45 \times 10^8 \sim 4.28 \times 10^8$, 具有较大的 Gibbs 自由能负值和很大的平衡常数。如果采用碳阳极, 当一次气体为 CO 时, Al_2O_3 和 TiO_2 的理论分解电压为 1.08 V 和 0.73 V; 当一次气体为 CO_2 时, Al_2O_3 和 TiO_2 的理论分解电压为 1.16 V 和 0.85 V, TiO_2 的理论分解电压均低于 Al_2O_3 理论分解电压, Ti 可优先在阴极析出。因此, 加入少量 TiO_2 不会对电解槽铝产量和电流效率产生显著影响。

图 1 所示为试验周期内合金中 Ti 含量实测值和 Ti 的吸收率变化情况。由图 1 可以看出: 在整个试验周期内, 合金 Ti 含量与要求 Ti 含量值非常接近, Ti 的吸收率在 95% 以上。升高 Ti 含量的过程中, Ti 的吸收率较低, 成分达到稳定后, Ti 的吸收率保持稳定, 合金 Ti 含量也非常稳定。Ti 的吸收率受加料时的 TiO_2 损耗率、Ti 在电解质中的挥发以及 TiO_2 在电解质中的溶解度等各种因素的影响。粉状材料更容易在下料时与 Al_2O_3 粉尘和电解废气一起被电解槽粉尘排放系统抽走, 因此其损耗率较高。试验结果表明, TiO_2 的总损耗率约 10%。此外, 在连续下料情况下, Ti 在电解质和铝液中的

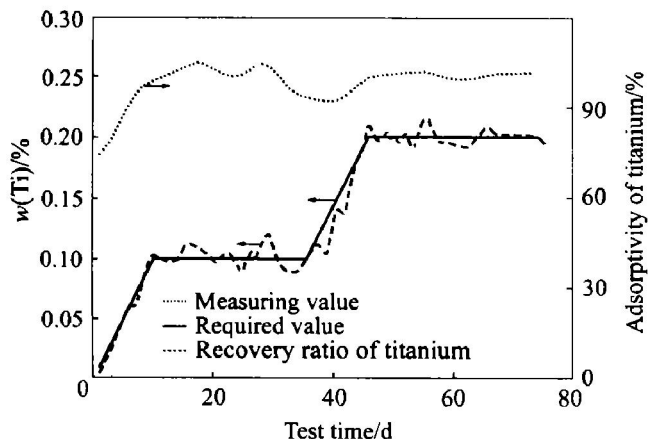


图 1 试验周期内 Ti 含量实测值和 Ti 的吸收率

Fig. 1 Measuring value of titanium content and absorptivity of titanium

平衡浓度比约为 0.033^[12], 因此, 在提升 Ti 含量的过程中, 由于需要一部分 Ti 进入电解质中并与铝液中的 Ti 浓度保持平衡, TiO_2 电解过程中产生的 Ti 没有完全进入铝液, 使得升钛过程中 Ti 的吸收率有所降低。但在达到要求的稳定 Ti 含量后, 由于电解质中的 Ti 与铝液中的 Ti 浓度基本达到平衡, TiO_2 电解所产生的 Ti 几乎全部进入铝液中, 从而使 Ti 的吸收率升高并且稳定, 合金的 Ti 含量也基本保持稳定。

2.2 电解低钛铝合金的晶粒细化及组织退化

图 2 所示为纯铝及 2 种不同 Ti 含量电解低钛铝合金样品的宏观金相照片; 图 3 所示为合金样品晶粒尺寸与 Ti 含量的关系。由图 2 可以看出, 随着 Ti 含量的增加, 铝合金样品晶粒显著细化。当 Ti 含量低于 0.2% 时, Ti 对合金晶粒的细化能力较

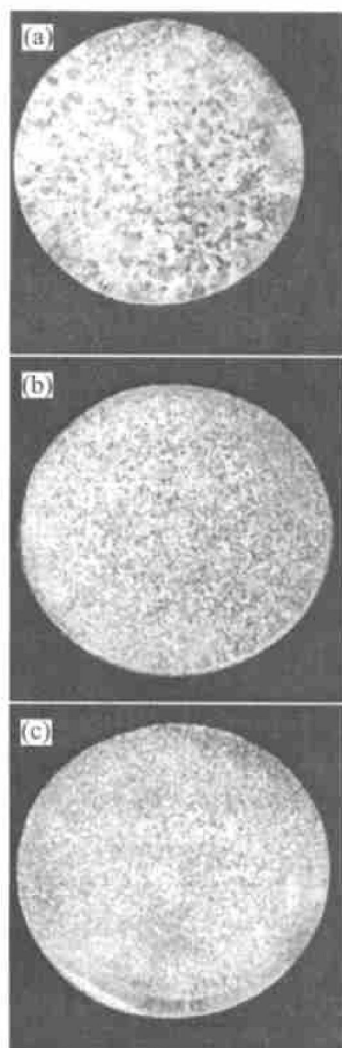


图 2 低钛铝合金的宏观金相组织

Fig. 2 Macrostructures of low-titanium aluminium alloy
(a) —Pure aluminium; (b) —0.1% Ti; (c) —0.2% Ti

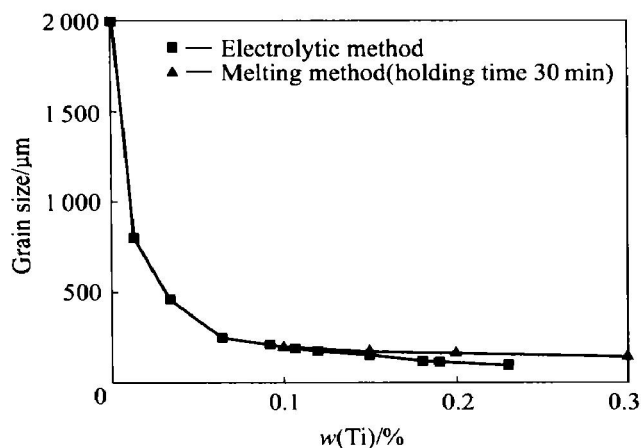


图3 合金样品晶粒尺寸随Ti含量的变化

Fig. 3 Changes of grain size with titanium content in alloys

强,但当Ti含量进一步增加时,Ti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Ti的这种晶粒细化作用与中间合金熔配加钛的晶粒细化作用类似^[1-9]。钛对铝合金的晶粒细化机理通常采用TiAl₃质点的异质形核作用和钛对α相生长的强烈抑制作用来解释。不管采用何种加钛方式,钛对α相生长的强烈抑制作用是类似的,由于钛具有很大的晶粒生长抑制因子,在结晶前沿产生很宽的成分过冷区,一方面可以有效地降低晶粒长大速度;另一方面,当成分过冷达到一定程度后,可激发潜在的非均质核心非均质形核,从而有效地细化晶粒^[1, 2, 4, 6, 16, 17]。在电解温度下,电解加钛铝合金中的钛几乎完全溶解在铝液中,在电解电流产生的强大磁场的搅拌作用下,Ti原子均匀地分布在铝液中,其对晶粒长大的抑制作用可能更强烈。然而,2种加钛方式的铝合金中TiAl₃质点的异质形核作用有一定差异。与中间合金加钛方式不同,电解加钛铝合金中合金元素钛为合金所固有,没有中间合金熔化时释放的TiAl₃质点,α相异质形核核心为铝液冷却时原位析出的铝液中存在微量的碳与钛形成的难熔TiC质点和TiAl₃质点而非外来质点,我们称之为“合金的原位晶粒细化”。这些原位析出的异质形核质点,尺寸小,弥散度高,且表面洁净,与铝液浸润性好,异质形核作用较外来质点更有效。含钛量较低时,TiAl₃质点难以析出或析出数量较少,α相异质形核可能以TiC质点的异质形核作用为主,随含钛量的不断增加,析出TiAl₃的量增加,钛对晶粒的细化能力增加,α相异质形核逐渐过渡到以TiAl₃质点的异质形核作用为主。当Ti含量增加到一定程度时,由于铝液中的TiAl₃

第二相粒子的弥散度过高,会导致TiAl₃相粒子的聚集和长大,形成尺寸较大的TiAl₃相,铝液中的TiAl₃粒子数量不会再大幅度增加,形核率没有大幅度增加,因此,Ti的细化能力减弱。

图4所示为重熔时保温时间对2种加钛方式合金晶粒尺寸的影响。由图4可知,重熔后合金的晶粒尺寸均不同程度发生了粗化,但电解加钛合金晶粒细化的衰退行为明显小于熔配加钛合金晶粒细化的衰退行为。对同一种合金,低Ti含量合金中较高Ti含量合金晶粒细化效果衰退更显著(如含Ti量为0.1%的合金)。与熔配加钛合金相比,钛量小于0.15%的电解加钛合金晶粒细化的衰退行为明显小于熔配加钛合金晶粒细化的衰退行为,而含钛量大于0.15%时,2种合金的晶粒细化的衰退行为相当,考虑到合金中含钛量一般控制在0.1%~0.2%,这对电解加钛合金的实际应用,特别是在铸造铝合金中的应用有利。

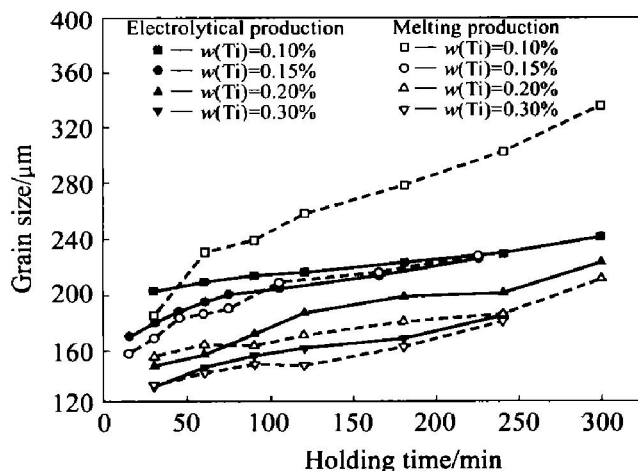


图4 保温时间对不同Ti含量合金晶粒尺寸的影响

Fig. 4 Influence of holding time on grain size of aluminium alloys

钛对铝合金细化效果随保温时间的延长出现的衰退行为与TiAl₃质点的溶解与再聚集有关,晶粒细化效果退化现象的差异取决于2种加钛合金晶粒细化机理的差别。电解加钛铝合金重熔后的晶粒细化剂来自于合金自身组织遗传因子——原材料毛坯组织中存在的TiAl₃质点或Al-Ti原子团簇,不依赖于中间合金提供的TiAl₃外来质点。一方面原材料毛坯细晶粒组织具有很好的组织遗传效果,使得重熔后的合金铸造组织仍具有细小的晶粒组织^[15];另一方面,合金中原位生成的TiAl₃和TiC质点均匀性好,不存在熔配加钛时存在的大TiAl₃质点的溶解、质点的均匀化、Ti的均匀化及TiAl₃质点的再聚集等过程,TiAl₃质点数量变化熔配加Ti材料

少, 因此其较熔配加 Ti 材料抗晶粒退化能力强。当合金具有较高含 Ti 量时, 延长保温时间可能造成未溶 TiAl_3 聚集、长大, 从而沉降到熔炉底部同样减少了 TiAl_3 的非均质形核作用, 出现晶粒细化效果的退化现象。由于含 Ti 量较高, 不管是电解加 Ti 合金, 还是熔配加 Ti 合金, 随着保温时间的延长, 合金熔液中仍有大量的 TiAl_3 质点存在, 二者晶粒细化的衰退现象变弱且接近。

3 结论

1) 通过在电解质中添加少量的 TiO_2 电解生产低钛铝合金, 对电解槽工艺参数和电流效率影响很小, 电流效率保持在 92% 左右; 合金中钛含量稳定且容易控制, 钛的吸收率在 95% 以上, 电解法生产含钛量为 0.1% ~ 0.2% 的低钛铝合金是可行的。

2) 随着 Ti 含量的增加, 电解加钛铝合金样品晶粒显著细化, 合金晶粒尺寸随 Ti 含量的变化趋势与熔配加 Ti 合金的相同。当电解加钛的 Ti 含量低于 0.2% 时, Ti 对合金晶粒尺寸的细化能力较强。随着 Ti 含量的继续增加, Ti 对晶粒尺寸的细化能力减弱, 晶粒尺寸的细化速度趋于平缓。钛对电解加钛铝合金晶粒尺寸的细化作用是铝液中原位析出的 TiC 和 TiAl_3 质点非均质形核联合作用的结果。

3) 电解加 Ti 合金晶粒细化效果的抗退化能力比熔配加 Ti 合金的强, 这种趋势对含 Ti 量为 0.1% ~ 0.2% 的合金特别明显, 有利于电解加钛合金的实际应用, 特别是在铸造铝合金中的应用。

REFERENCES

- [1] Mark Easton, David Stjohn. Grain refinement of aluminum alloys: part (I) —the nucleate and solute paradigms—a review of the literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1613 - 1623.
- [2] Mark Easton, David Stjohn. Grain refinement of aluminum alloys: part (II) —confirmation of, and a paradigms —A review of the literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1625 - 1633.
- [3] Vatne H E, Sunndol S. Efficient grain refinement of ingots of commercial wrought aluminum alloy: part I methods for grain refining[A]. Aluminum 75 [C]. Jahrgang, 1999. 84.
- [4] Mats J, Lennart B. The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanism and grain size in Al alloys[J]. Metallked Z. 1996, 87(3): 216 - 220.
- [5] Mohanty P S, Gruzieski J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Auminium, 1995, 81(5): 2001 - 2012.
- [6] Easton M A, Stjohn D H. A model of grain refinement incorporation alloy composition and potency of heterogeneous nuclear particles[J]. Acta mater, 2001, 49: 1867 - 1878.
- [7] 傅高升, 孙锋山, 王连登, 等. 中间合金对铝合金细化处理的现状分析与初探[J]. 特种铸造及有色合金, 2001, 2: 50 - 53.
FU Gao-sheng, SUN Feng-shan, WANG Lian-deng, et al. Analysis and preliminary discussion of present situation of master alloys refining to aluminium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2001, 2: 50 - 53.
- [8] 刘相法, 边秀房, 周生存, 等. AlTi 中间合金中 TiAl_3 形态对细化效果的影响[J]. 热加工工艺, 1997(1): 9 - 11.
LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang, ZHOU Sheng-cun, et al. The morphologies of TiAl_3 in AlTi master alloys and their effect on the refinement efficiency[J]. Heat Machine Process, 1997(1): 9 - 11.
- [9] 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 - 54.
HONG Liang-yu. A brief review of Al and Al alloy grain refinement[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1997(3): 41 - 54.
- [10] QIU Zhur-xian, ZHANG Ming-jie, YU Ya-xin, et al. Formation of aluminium-titanium alloys by electrolysis and by thermal reduction of titania in cryolite-alumina melts[J]. Aluminium, 1988, 64(6): 606 - 609.
- [11] QIU Zhur-xian, YU Ya-xin, ZHANG Ming-jie. Preparation of Al-Ti-B master alloys by thermal reduction and electrolysis reduction and electrolysis of B_2O_3 and TiO_2 in cryolite-alumina melts[J]. Aluminium, 1988, 64(12): 1254 - 1257.
- [12] 邱竹贤, 于亚鑫, 张明杰. 在铝电解槽中生产 AlTi 合金[J]. 轻金属, 1986(4): 32 - 37.
QIU Zhur-xian, YU Ya-xin, ZHANG Ming-jie. The production of Al-Ti alloy in electrolytic cell[J]. Light Metals, 1986(4): 32 - 37.
- [13] 张明杰, 邱竹贤, 狄鸿利. 在铝电解槽中生产铝基合金的几个基本问题 (上) [J]. 轻金属, 1987(1): 27 - 31.
ZHANG Ming-jie, QIU Zhur-xian, DI Hong-li. Some fundamental questions about production of Al alloys in electrolytic cell(I) [J]. Light Metals, 1987(1): 27 -

- 31.
- [14] 张明杰, 邱竹贤, 狄鸿利. 在铝电解槽中生产铝基合金的几个基本问题 (下)[J]. 轻金属, 1987(2): 29 - 34, 47.
- ZHANG Ming-jie, QIU Zhuxian, DI Hong-li, Some fundamental questions about production of Al alloys in electrolytic cell(II) [J]. Light Metals, 1987(2): 29 - 34, 47.
- [15] WANG Ruyao, LU Weihua. High-quality automotive wheels made from a direct electrolytic Al-Si alloy[J]. Light Metal Age, 2001, 6: 6 - 10.
- [16] Maxwell I, Hellawell A. A simple model for grain refinement during solidification[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23: 230 - 237.
- [17] Easton M A, Stjohn D H. Partitioning of titanium during solidification of aluminium alloys[J]. Materials science and technology, 2000, 16(9): 993 - 1000.

Production and grain refinement of direct electrolytic low-titanium aluminium alloys

LIU Zhong-xia¹, SONG Tian-fu¹, XIE Jing-pei²,
WANG Ming-xing¹, LIU Zhi-yong¹, WENG Yong-gang¹

(1. School of Physics Engineering, Henan Province Key Lab for Material Physics,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and
Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract The industrial producing test of direct electrolytic low-titanium aluminium alloy was carried out. The grain refinement effect and the fading behaviour of the alloys produced by direct electrolytic method were investigated and compared with these of alloys produced by melt method. The results show that: under adding a small quantity of TiO_2 into electrolyte the changes of the production and the current efficiency of cell are trifling, which is about 1 200 kg and 92%, respectively; the absorptivity of titanium is above 95%; the titanium content of the alloy is stable and the effect of grain refinement is obvious; and the change of grain size of alloys has the same trend as that of alloys produced by melt method, but the fading resistance of direct electrolytic alloys is superior to that of alloys produced by melt method.

Key words: electrolysis; low-titanium aluminium alloy; grain refinement; fading

(编辑 龙怀中)