

Al-Ti-C 中间合金晶粒细化剂的 合成及其细化晶粒作用^①

姜文辉 韩行霖

(沈阳工业大学金属材料工程系, 沈阳 110023)

摘 要 根据液体蒸气压与温度遵从克劳修斯-克莱贝龙方程的原理, 找到了制备 Al-Ti-C 中间合金的一种新工艺。合成的 Al-Ti-C 中间合金含有大量细小的 TiC 相及少量粗大的条状 Al₃Ti 相, 它具有优异的细化 α -Al 晶粒的性能。TiC 相质点团是 α -Al 有效的异质结晶核心, 这归因于质点团凹陷处的物理化学作用。

关键词 Al-Ti-C 中间合金 晶粒细化剂 异质形核 真空熔炼

中图法分类号 TG146.2

1950 年 Cibula^[1]提出的碳化物理论, 较好地解释了 Ti 含量低于 0.15% 时, 过渡族元素 Ti 细化铝及铝合金晶粒的机制, 即 Ti 与 Al 熔体中痕量杂质元素 C 发生反应, 形成 TiC 相, 它作为 α -Al 的异质结晶核心, 细化晶粒。人们进行了大量的实验研究工作, 试图在铝熔体中合成 TiC 相, 制备 Al-Ti-C 中间合金细化剂, 但均未成功^[1-3]。1986 年, Banerji 等人^[4]通过特殊的工艺, 成功地制备出 Al-Ti-C 中间合金细化剂。它具有优异的细化晶粒的性能, 再次引起人们研究 Al-Ti-C 中间合金细化剂的兴趣^[5-7]。本文根据液体的蒸气压与温度遵从克劳修斯-克莱贝龙方程的原理, 找到了制备 Al-Ti-C 中间合金细化剂的一种新工艺。

1 实验方法

以工业纯铝(99.7%)、钛屑(99.0%)及石墨颗粒(99.0%, ~1 mm)为原料, 在真空炉中熔制 Al(3%~12%)Ti(0.5%~2.5%)C 中间合金。首先, 按常规工艺熔炼 Al-Ti 二元合

金, 将合金液过热至 1000~1300 °C, 保温; 在抽真空条件下, 通过加料斗, 将石墨颗粒撒在合金液表面, 保持一定时间; 然后, 进一步抽真空, 直至合金液沸腾, 沸腾的熔体将其表面漂浮的石墨卷入熔体内, 使其发生反应。通过真空度的调整, 控制反应。向炉体内充氩气、降低真空度, 观察反应进行的程度。如熔体表面静止时, 无游离的石墨颗粒上浮, 表明反应已完成, 出炉浇注。细化晶粒实验是在非真空电阻炉中进行的。在 Al₂O₃ 坩埚中, 熔化工业纯铝 100 g, 过热至 720 °C, 保温; 然后加入中间合金细化剂, 保持 5 min, 浇注到铸铁模($d38\text{ mm} \times 55\text{ mm}$)中。从铸锭中央锯开, 制成金相试样, 观察宏观晶粒组织。将 Al-Ti-C 中间合金细化剂制成金相试样, 用光学金相显微镜和扫描电镜观察其微观组织、用电子探针分析其成分, 用 X 射线衍射仪分析其相组成。

2 实验结果

X 射线衍射分析表明, 本工艺合成的 Al-

① 收稿日期: 1996-12-09; 修回日期: 1997-03-07 姜文辉, 男, 35 岁, 副教授, 博士研究生

6% Ti-1% C 中间合金中含有 Al_3Ti 和 TiC 两种第二相, 见图 1。图 2 显示了 Al_3Ti 相呈长条状, 数量很少; 而 TiC 相尺寸小, 不可分辨。由图 3 可见, TiC 相呈球状, 尺寸小于 $2\text{ }\mu\text{m}$, 数量很多, 弥散分布于 Al 基体中。

用不同量的 Al-6% Ti-1% C 中间合金细化

晶。随着加入量的增加, 晶粒尺寸不断减小。这表明 Al-6% Ti-1% C 中间合金具有十分优异的细化 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒的能力。对用 Al-6% Ti-1% C

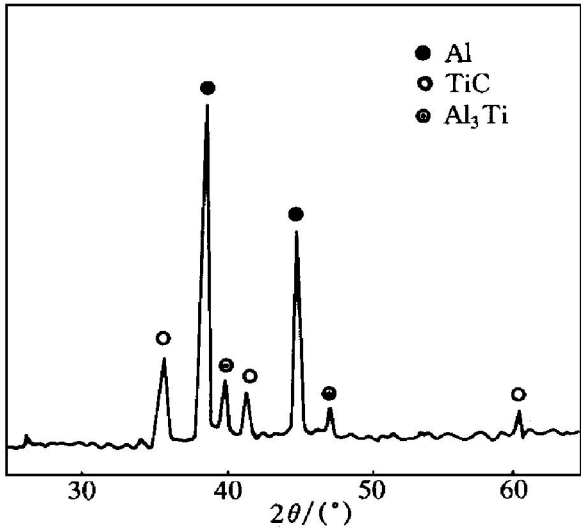


图 1 Al-6% Ti-1% C 中间合金 X 射线衍射谱(Cu- K_{α})

Fig. 1 X-ray spectrum of Al-6% Ti-1% C master alloy

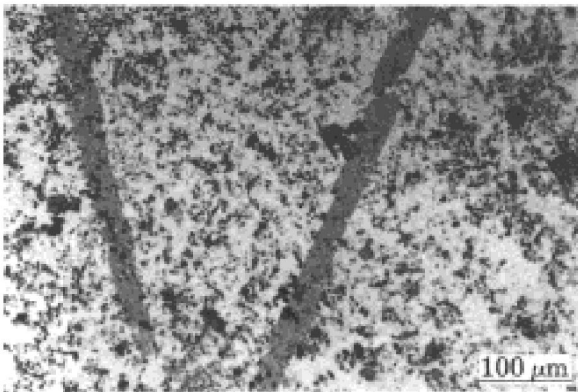


图 2 Al-6% Ti-1% C 中间合金低倍微观组织

Fig. 2 Optical microstructure of Al-6% Ti-1% C master alloy

的工业纯铝铸态晶粒组织如图 4 所示, 未细化的晶粒组织全部为粗大的柱状晶, 经中间合金细化剂细化后, 柱状晶消失, 全部转变为等轴

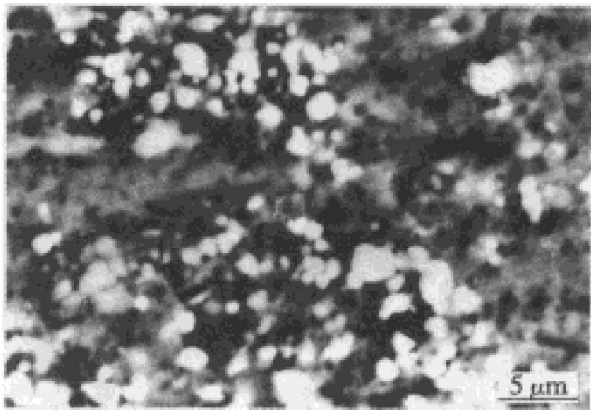


图 3 Al-6% Ti-1% C 中间合金扫描电镜形貌
Fig. 3 SEM morphology of Al-6% Ti-1% C master alloy

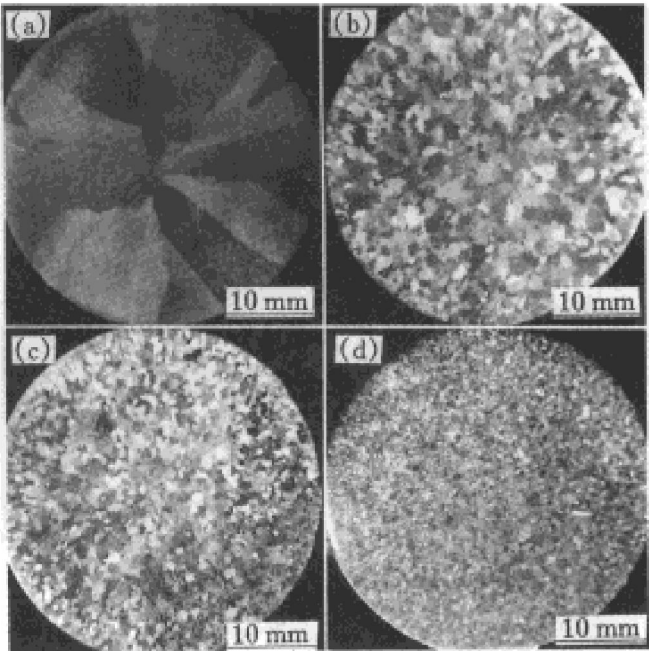


图 4 不同的 Al-6% Ti-1% C 细化剂加入量对工业纯铝铸态晶粒宏观组织的影响
Fig. 4 Macrostructure of cast aluminium after grain refinement with different additions of Al-6% Ti-1% C master alloy
(a) —0; (b) —0.1%; (c) —0.2%; (d) —0.5%

中间合金细化的工业纯铝作了结晶核心观察, 结果如图 5 所示。它是由多个第二相质点构成的质点团。电子探针波谱分析表明, 它含有 Ti

和 C。可见, TiC 相在 α -Al 结晶凝固过程中起着异质核心作用。

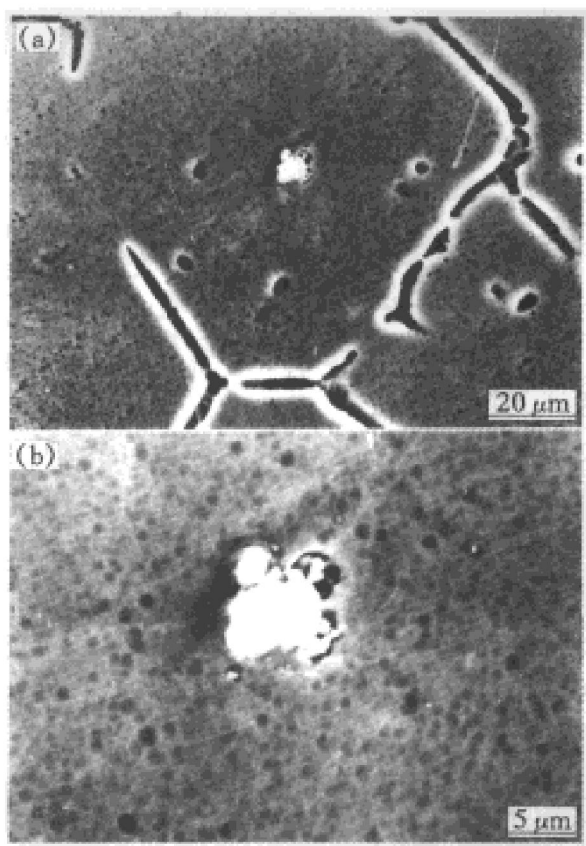


图 5 α -Al 的结晶核心

Fig. 5 Solidification nucleus of α -Al

(a) —Position of nucleus; (b) —Nucleus

3 讨论

虽然 Al 熔体中的 Ti 与 C(s) 反应, 形成 TiC 相的热力学趋势很大, 反应



的吉布斯自由能 $\Delta G_1 = -91\,951 + 34.377 T + 0.46 \times 10^{-3} T^2 + 3.096 \times 10^5 / T - 0.962 T \ln T^{[7]}$, 在选定合金熔制温度范围内, 为一大的负值, 但实际上反应(1)很难发生。这是由于 C 与 Al 熔体的浸润性极差, 并且几乎不溶解, 溶解反应



的吉布斯自由能 $\Delta G_2 = 71\,431 - 45.970 T^{[7]}$, 低于 1256 °C 时, 为正值, 反应(2)不能发生。因此, 在 Al 液中原位合成 TiC 相, 必须升高熔炼温度, 改善浸润性, 强制 C 与 Al 液中的 Ti

相接触, 发生反应。Banerji 等人^[4]正是依据此原理开发 Al-Ti-C 中间合金制备技术, 即在高温下通过强烈的机械和电磁搅拌, 在熔体中形成旋涡, 将 C 粉卷入熔体中, 使之与 Ti 相接触、反应形成 TiC 相。然而, 在高温下, 强烈搅拌铝合金熔体导致严重的氧化、吸气, 减少了合金的收得率, 降低了合金的冶金质量。

由物理化学知, 液体的蒸气压(p)与温度(T)遵从克劳修斯-克莱贝龙方程。当外压等于蒸气压时, 液体就处于沸点, 开始沸腾。本工作开发的 Al-Ti-C 中间合金合成技术就是依据此原理, 通过降低真空炉的压力, 使 Al 熔体沸腾, 将漂浮在熔体表面的 C 颗粒带入到熔体内部, 与 Ti 反应, 形成 TiC 相。Al 液的克氏方程为: $\lg p = -11\,430 / T + 10.525$ 。在 1000~1300 °C 熔炼温度, Al 液的蒸气压 $p = 35 \sim 1\,814$ Pa, 这就是熔炼合金时真空炉内的压力, 属于低真空度。由于合金的熔制是在真空中完成的, 因而合金具有较高的冶金质量。

TiC 与 α -Al 晶格类型相似, 晶格常数相近, 它适于作为 α -Al 的异质结晶核心。Cissé 等^[8]通过电子束熔炼方法强制液态 Al 在 TiC 相表面上凝固和生长, 研究它们的取向关系。结果表明, $(001)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\text{TiC}}$, $[001]_{\text{Al}} \parallel [001]_{\text{TiC}}$ 。这从晶体学上证实了 TiC 的密排面 (001) 是 α -Al 结晶形核的基底。在本实验中, 由 Al-Ti-C 中间合金细化剂带入到被细化的工业纯铝中的 Ti 量仅为 0.006%~0.030%, 远低于发生包晶反应的最低 Ti 量。可见, Al_3Ti 相在热力学上是不稳定的, 将溶解到 Al 液中而消失。此时, TiC 是 Al 液中唯一的 α -Al 潜在异质结晶核心, 起着细化 α -Al 晶粒作用。实验观察到的 α -Al 晶粒核心是 TiC 相质点团, 而不是单个的 TiC 相质点, 见图 5。液体在异质晶核上结晶时, 基底界面的曲率强烈地影响着形成晶胚的效能。凹曲面的形核效能最高, 平面居中, 凸曲面的效能最低。实验合成的 TiC 相质点表面为凸面且表面曲率很大, 这就降低了其形核能力。当它们组成质点团, 不仅整体的平均曲率小于单个质点的, 而且质点团

表面凹凸不平, 质点相接触处为凹面, 此处利于形核; 同时, 在质点团凹面处极易偏聚 Ti 原子, 形成富 Ti 区, 它具有更高的凝固温度; 并且, 凹面处的富 Ti 熔体与其良好结晶基底 TiC 相表面相接触。这样, 当熔体冷却时, TiC 质点团的凹面处熔体最先达到凝固温度, 依附于 TiC 相上, 形成最小临界尺寸的 α -Al 晶胚。可见, TiC 相质点团极强的形核能力是来自其凹陷处的物理化学作用。的确, 当熔体潜在的结晶核心构成质点团时, 具有优异的形核能力。Guzowski^[9] 等人在研制 Al-Ti-B 中间合金细化剂时, 也发现当 α -Al 的潜在结晶核心 Al_3Ti , TiB_2 相组成质点团时, 中间合金具有优异的细化晶粒性能。这一结果引起人们对潜在结晶核心组成的质点团的关注, 但还没有一个合理的解释^[10]。无疑, TiC 相质点团是 α -Al 有效的异质核心。

4 结论

在真空炉中制备的 Al-Ti-C 中间合金含有大量细小的 TiC 及条状 Al_3Ti 相, 具有优异的

细化 α -Al 晶粒性能; TiC 相质点团是 α -Al 有效的异质结晶核心, 这归因于质点团凹陷处的物理化学作用。

REFERENCES

- 1 Cibula A. J Inst Met, 1949- 1950, 76(1): 321.
- 2 Thury W. Z Metallkd, 1955, 46(7): 488.
- 3 Marcantonio J A and Mondolfo L F. Metall Trans, 1971, 2(2): 465.
- 4 Banerji A and Reif W. Metall Trans A, 1986, 17A(12): 2127.
- 5 Mohanty P S and Gruzleski J E. Scr Metall, 1994, 31(2): 179.
- 6 Mayer C D, McCartney D G and Tatlock G J. Mater Sci Eng, 1994, A188(1): 283.
- 7 Rapp R A and Zheng X. Metall Trans A, 1991, 22A(12): 3071.
- 8 Cisse J and Bolling G F. J Cryst Growth, 1972, 13/14(5): 777.
- 9 Gruzowski M M, Sigworth G K and Senter D A. Metall Trans A, 1987, 18A(4): 603.
- 10 McCartney D G. Int Mater Rev, 1989, 34(5): 247.

PREPARATION OF Al-Ti-C MASTER ALLOYS AND THEIR GRAIN REFINING PROPERTIES

Jiang Wenhui and Han Xinglin

Department of Metal Materials Engineering,

Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023, P. R. China

ABSTRACTS Based on Clausius-Clapeyron equation, a new technology to prepare Al-Ti-C master alloys was developed. Synthesized Al-Ti-C master alloys containing a number of fine TiC particles and a few Al_3Ti flakes possess excellent grain refining properties on aluminium. The clusters of TiC particles are effective nuclei of α -Al, which is attributed to physical and chemical roles of depressions on the clusters.

Key words Al-Ti-C master alloy grain refinement heterogeneous nucleation vacuum melting

(编辑 黄劲松)