

TiAl₃ 对 TiC 粒子在铝基体中分布及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒形核的影响

夏天东^{1,2}, 丁万武^{1,2}, 赵文军^{1,2}, 王晓军^{1,2}, 徐仰涛^{1,2}

- (1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 研究 TiC 和 TiAl₃ 细化工业纯铝时 TiAl₃ 的存在对 TiC 在铝基体中分布及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒形核的影响, 分析 Al-Ti-C 晶粒细化机制。结果表明: TiC 单独作为工业纯铝的晶粒细化剂时, 大量 TiC 被 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒推向树枝晶的晶界处, 从而限制了 TiC 的异质形核作用; 当 TiC 和 TiAl₃ 共同作为晶粒细化剂时, 在 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒内部出现了大量 TiC 粒子, 大量的 TiC 粒子成为了 $\alpha(\text{Al})$ 的结晶核心, 并且在 TiC 颗粒和铝基体的界面处存在“富 Ti 过渡区”; TiAl₃ 在铝熔体中分解释放出 Ti 原子并向 TiC 粒子周围偏聚, 形成的“TiC/铝熔体界面富 Ti 过渡区”改善了 TiC 与 $\alpha(\text{Al})$ 的结构适应性, 降低了 TiC 粒子的表面张力, 促进了 TiC 粒子在铝熔体中的均匀分布, 提高了其形核能力。

关键词: Al-TiC 中间合金; Al-TiAl₃ 中间合金; 富 Ti 过渡区; $\alpha(\text{Al})$; 形核机理

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A

Effect of TiAl₃ on distribution of TiC particles in aluminum matrix and nucleation of $\alpha(\text{Al})$ grain

XIA Tian-dong^{1,2}, DING Wan-wu^{1,2}, ZHAO Wen-jun^{1,2}, WANG Xiao-jun^{1,2}, XU Yang-tao^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The effect of TiAl₃ on the distribution of TiC particles in aluminum matrix and nucleation of $\alpha(\text{Al})$ grain was studied when the TiC and TiAl₃ refining industry aluminum, and the nucleation mechanism of Al-Ti-C grain refiner were discussed. The results show that when TiC alone is used as the nucleation phase, most of the TiC is pushed into the grain boundaries by the $\alpha(\text{Al})$ dendrites and the nucleation of TiC is restricted. On the other hand, when TiC and TiAl₃ refine the industry aluminum together, most of the TiC particles are found within the $\alpha(\text{Al})$ grains and nucleation occurs on TiC particles, and there is a Ti transition zone between TiC and aluminum interface. TiAl₃ releases Ti atoms in aluminum melt, Ti atoms congregate to the TiC surface, and ultimately forming TiC/aluminum interface Ti transition zone, which not only improves the structure of adaptability and wettability between TiC and Al, but also reduces the surface tension of TiC particles, which making a lot of TiC particles can be uniformly distributed in the aluminum melt, which advance $\alpha(\text{Al})$ core and heterogeneous nucleation in the aluminum melt solidification.

Key words: Al-TiC mast alloy; Al-TiAl₃ mast alloy; Ti transition zone; $\alpha(\text{Al})$; nucleation mechanism

Al-Ti-C 晶粒细化剂被认为是一种有良好应用前景并被重点研究的晶粒细化剂^[1-3]。目前, 国内外学者针对 Al-Ti-C 晶粒细化机理进行了广泛的研究, 提出不少观点和理论^[4-5], 但迄今仍众说纷纭, 没有统一的看法。目前, 较有代表性的是包晶反应理论和碳化物-碳化物理论。CIBULA^[6]提出的碳化物理论指出, TiC 可促进 $\alpha(\text{Al})$ 形核并使之细化, 原因是 TiC 和 $\alpha(\text{Al})$ 晶格类型相似, 晶格常数相近, 从晶体学角度来看, TiC 的密排面(001)是 $\alpha(\text{Al})$ 结晶形核的基底。因此, 有研究认为 TiC 颗粒是 $\alpha(\text{Al})$ 的良好形核基底, 发现了 TiC 颗粒作为形核核心的证据^[7]。然而, 试验发现^[2, 8-9], 单独存在的 TiC 并不是有效的 $\alpha(\text{Al})$ 形核基底, 它只有一定细化效果, 而当熔体中存在多余溶质 Ti 的时候, 却表现出较强的细化效果, 但目前有关其机理的相关报道并不多。本文作者在研究中间合金中第二相粒子 TiC 和 TiAl_3 对工业纯铝的细化过程中发现 TiAl_3 对 TiC 在铝基体中的分布及细化效果有影响, 并就其影响机制进行探讨, 提出了 Al-Ti-C 晶粒细化剂的形核机制。

1 实验

采用铝粉、钛粉、石墨粉经球磨混合冷压成预制块, 预制块在设定的温度下进行铝熔体热爆反应^[10], 经搅拌、静置后浇铸到锥形钢模中, 待完全冷却后制备出 Al-TiC 和 Al-TiAl₃ 两种中间合金^[11]。由于两种中间合金中所含 TiC 粒子和 TiAl_3 粒子的形态和分布是相同的, 故实验中主要考察 TiAl_3 存在对 TiC 在铝基体中的分布及细化效果的影响。

细化实验均在同一条件下进行: 在坩埚内熔化 5 份质量相同的工业纯铝, 待铝液温度在 720 时, 先

在 5 份铝液中均加入相同量的 Al-TiC 中间合金 (Al-TiC 加入量按加入后 Ti 为 0.2%(质量分数)计算), 再将准备好的 Al-TiAl₃ 中间合金加入到其中 4 份试样中。Al-TiAl₃ 中间合金的加入量按加入后 Ti_{ex} (Ti_{ex} 表示由 TiAl_3 提供的 Ti , 质量分数)分别为 0.02%、0.05%、0.1%和 0.15%计算, 待充分搅拌, 保温 15 min 后, 浇铸到锥形模中, 从而获得编号依次为 1~5 的细化试样, 其组成如表 1 所列。从试样中部锯开, 制成金相试样。用广视场万能金相显微镜(MEF3)、电子探针(EPMA 1600)分析细化试样结晶核心的微观组织形貌和成分, 其中电子探针的分光晶体分别为 RAP、PbST、PET 和 LiF。

2 结果与分析

2.1 TiAl_3 对 TiC 粒子在铝基体中分布及细化效果的影响

图 1 所示为单独加入 Al-TiC 中间合金 Ti 为 0.2% 的细化试样内部微观组织。由图 1 可以看出, 在 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒内部只有很少颗粒存在, 而在晶界处有较多黑色团聚状颗粒。由于该试样中只加有第二相粒子 TiC , 而 TiC 在正常的细化温度下在铝熔体中能够稳定存在^[8], 因此, 黑色颗粒就是所加的 Al-TiC 中间合金中的 TiC 粒子团。由图 1 可明显看出, 大多数 TiC 粒子在 $\alpha(\text{Al})$ 结晶过程中被移向枝晶的晶界, 并没有成为 $\alpha(\text{Al})$ 的形核核心, 而只有少量的 TiC 粒子发生了成核。

为了模拟晶粒细化的实际情况, 在已经加入了 Al-TiC 中间合金的铝熔体中加入 Al-TiAl₃ 中间合金, 以提供一定数量的 TiAl_3 。试验发现, 当铝熔体中加入

表 1 细化试样的组成

Table 1 Constituents of five different refined samples

Sample No.	Mass of industry aluminum/g	Grain refiner	$w(\text{Ti}_{\text{total}})/\%$	$m(\text{Al-TiC})/\text{g}$	$m(\text{Al-TiAl}_3)/\text{g}$	$w(\text{Ti}_{\text{ex}})/\%$
1	100	Al-TiC	0.20	6.667	0	0
2	100	Al-TiC + Al-TiAl ₃	0.22	6.667	0.716	0.02
3	100	Al-TiC + Al-TiAl ₃	0.25	6.667	1.808	0.05
4	100	Al-TiC + Al-TiAl ₃	0.30	6.667	3.678	0.10
5	100	Al-TiC + Al-TiAl ₃	0.35	6.667	5.614	0.15

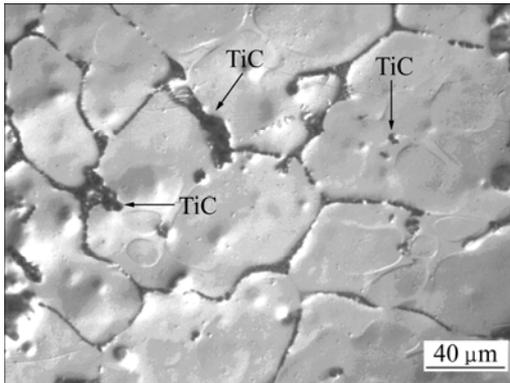


图1 只含有TiC粒子的细化试样的微观组织

Fig.1 Microstructure of refined pure aluminium matrix only with TiC particles

TiAl₃后,较多的 α (Al)晶粒内部出现黑色小颗粒,而且随着熔体中TiAl₃的增加,更多的 α (Al)晶粒内部出现黑色小颗粒,而在晶界处团聚物越来越少,如图2所示。

BARERJI 和 REIF^[7]表明, TiAl₃在热力学上是不稳定的,会以40 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的速度溶解到铝液中,而TiC相对稳定,是潜在的形核剂,并在铝晶粒的中心确实找到了TiC粒子。BACKERUD等^[13]指出,直径20 μm 的球形TiAl₃粒子在3~4 s内完全溶解。根据刘相法等^[14]建立的TiAl₃溶解时间公式和溶解曲线,本实验中,由于TiAl₃粒子呈块状,尺寸在5~10 μm 之间,因此,在熔体保温15 min后,加入的TiAl₃已经全部溶解到了铝熔体中,给熔体提供了一定数量的溶质Ti_{ex}。因此,分析认为,铝晶粒内部出现的黑色小颗粒是TiC粒子团,这表明熔体中加了TiAl₃后,TiC粒子发生了成核。可以说,TiAl₃的存在有利于TiC粒子在熔体中的均匀分布和TiC粒子发生成核。

从细化试样1~5的宏观组织(见图3)和平均晶粒尺寸(见图4)也可以看出,在相同TiC添加量下,随着试样中溶质Ti_{ex}含量的增加(见表1),纯铝晶粒的尺寸有逐渐递减趋势。这也证明了铝熔体中存在溶质Ti_{ex}可以促进TiC粒子的形核,提高其晶粒细化能力。

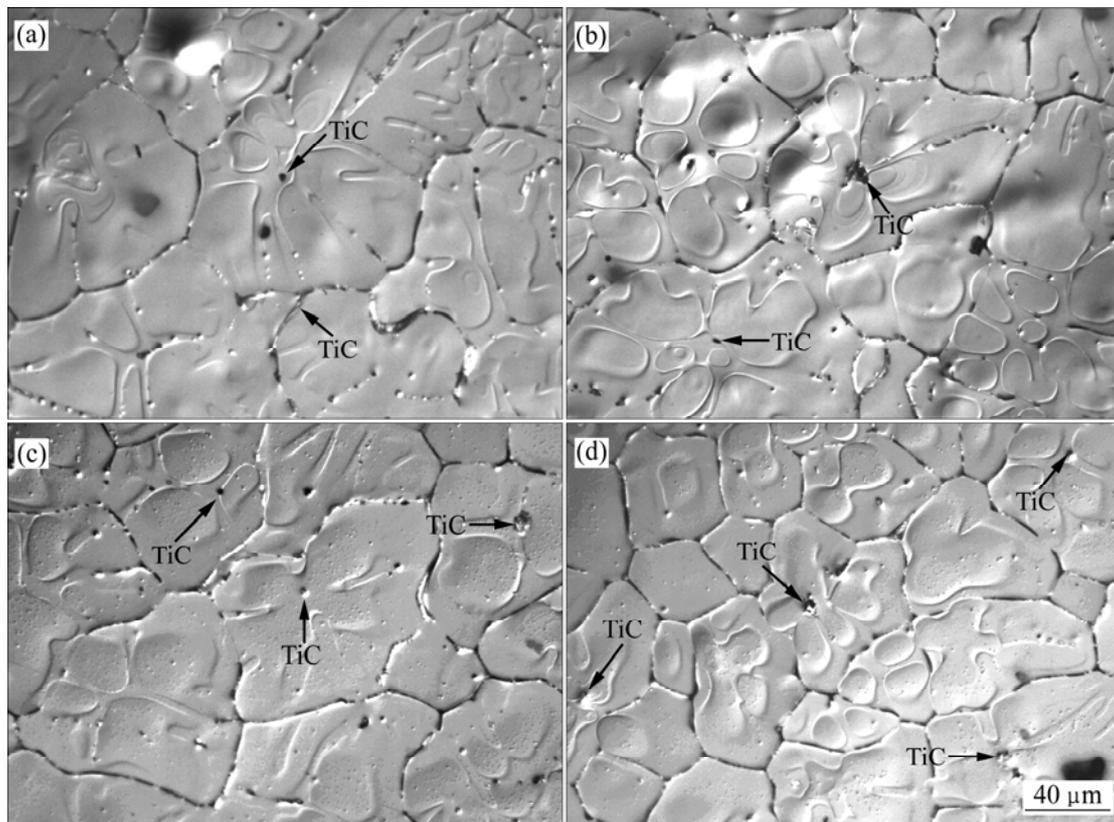


图2 加入TiAl₃后TiC粒子在铝基中分布的微观组织

Fig.2 Optical microstructures of distribution of TiC in pure aluminium matrix in present of TiAl₃: (a) $w(\text{Ti}_{\text{ex}})=0.02\%$; (b) $w(\text{Ti}_{\text{ex}})=0.05\%$; (c) $w(\text{Ti}_{\text{ex}})=0.10\%$; (d) $w(\text{Ti}_{\text{ex}})=0.15\%$

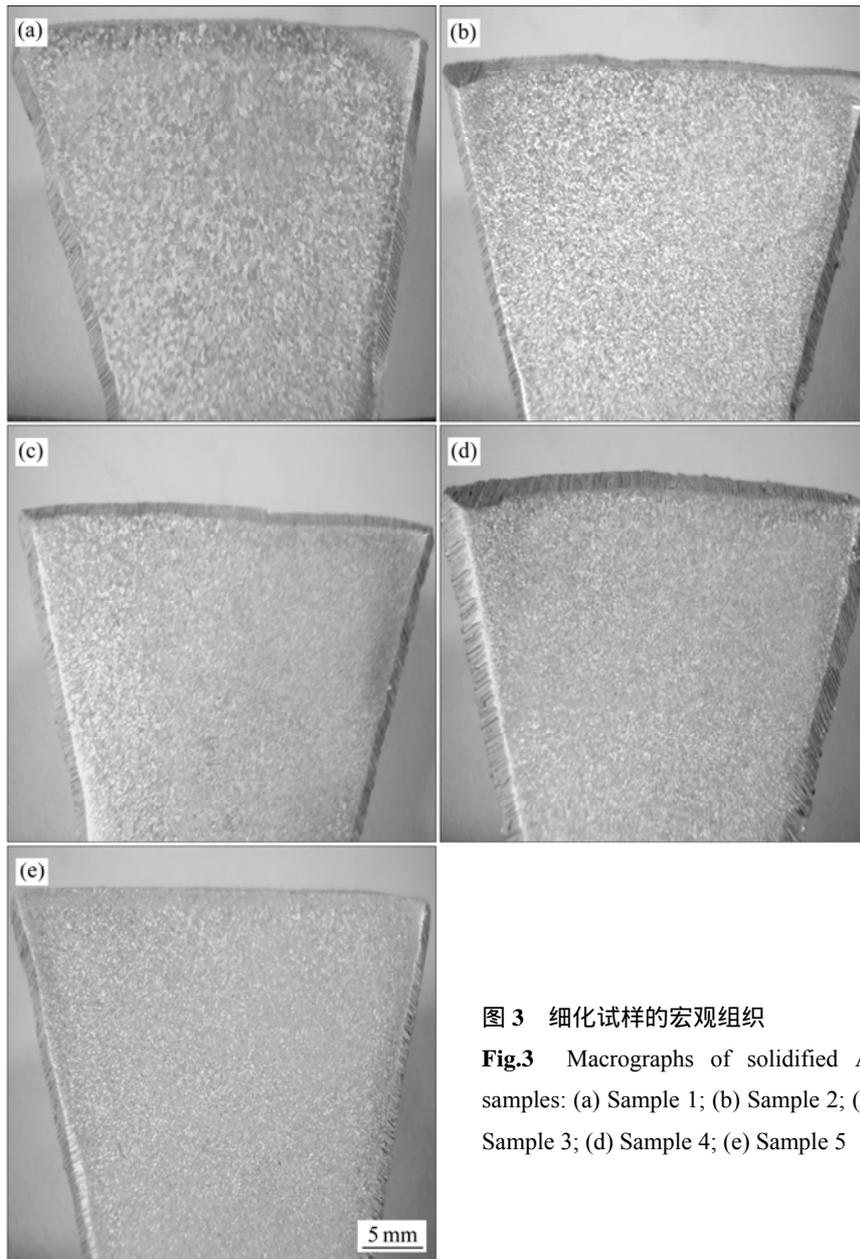


图 3 细化试样的宏观组织

Fig.3 Macrographs of solidified Al samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

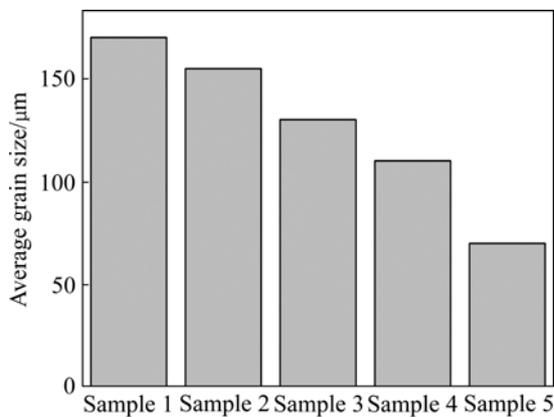


图 4 细化试样的晶粒平均尺寸

Fig.4 Average grain size of solidified Al samples

2.2 $\alpha(\text{Al})$ 的结晶核心观察

进一步对 Ti_{ex} 为 0.10% 的细化试样 4 的晶粒内部进行电子探针分析。图 5 所示为试样内部电子探针面扫描图分析。从图 5 可以看出, 晶粒内部的细小颗粒富含 Ti 元素和 C 元素, 结合对该颗粒的电子探针点分析结果(见图 6)可知, 这些细小颗粒是来自中间合金的 TiC 粒子, 这也验证了前面的判断。晶粒内部沿不同方向 Ti 元素的线扫描结果(见图 7)显示, 在 TiC 颗粒附近 Ti 元素含量非常高, 而沿方向 $A-O-B$ 或 $O-C$, Ti 元素的含量逐渐递减, 可以说, Ti 元素含量的分布存在一个明显的梯度变化, 在 TiC 颗粒和铝基体的界面处有一个“富 Ti 过渡区”。

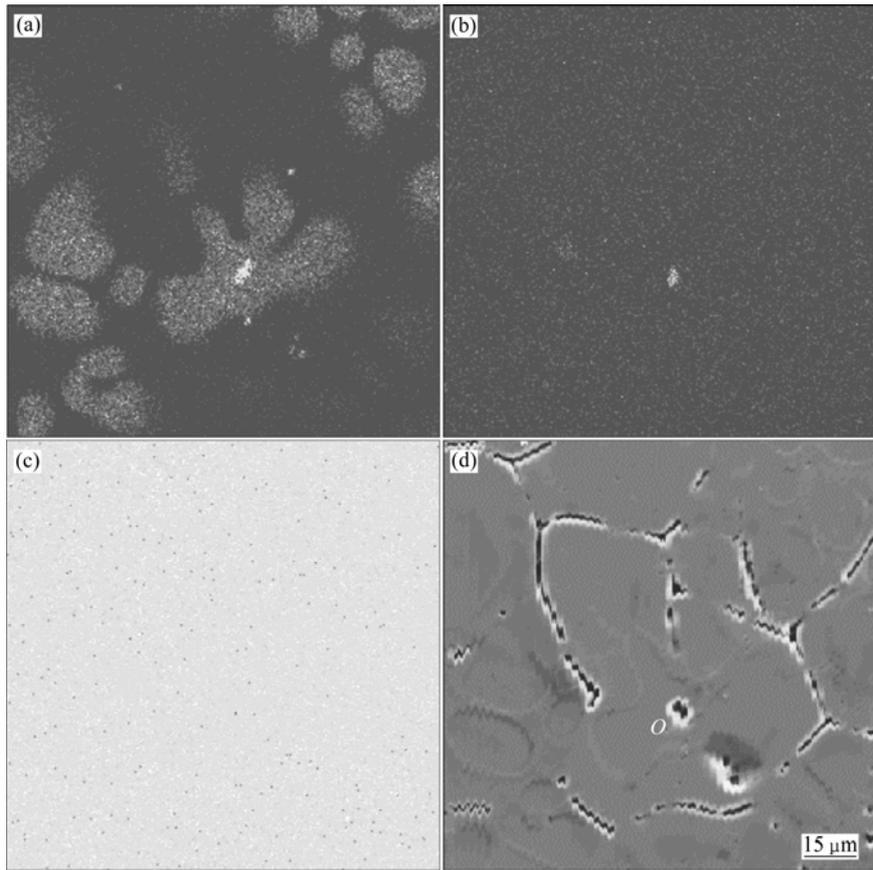


图5 细化试样4晶粒内部电子探针面扫描分析

Fig.5 Mapping analysis of $\alpha(\text{Al})$ grain center of sample 4 with EPMA: (a) Ti; (b) C; (c) Al; (d) $\alpha(\text{Al})$ grain

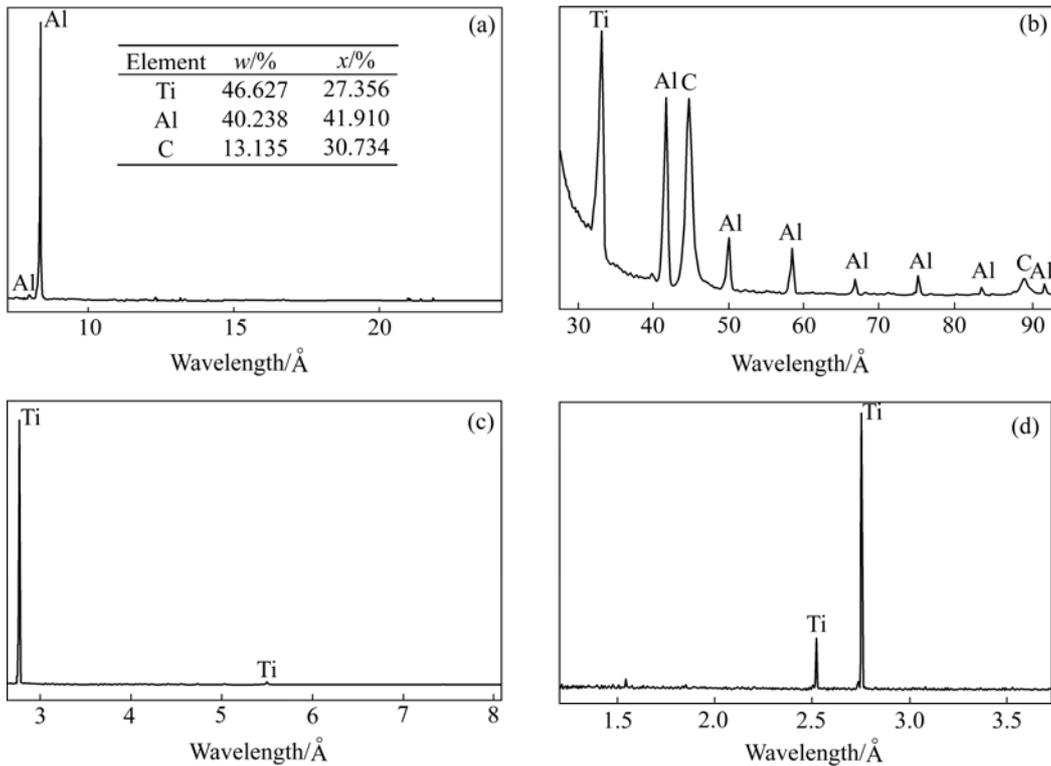


图6 图5中O点的WDS谱

Fig.6 WDS patterns of point O in Fig.5 with different crystals by EPMA: (a) RAP; (b) PBST; (c) PET; (d) LIF

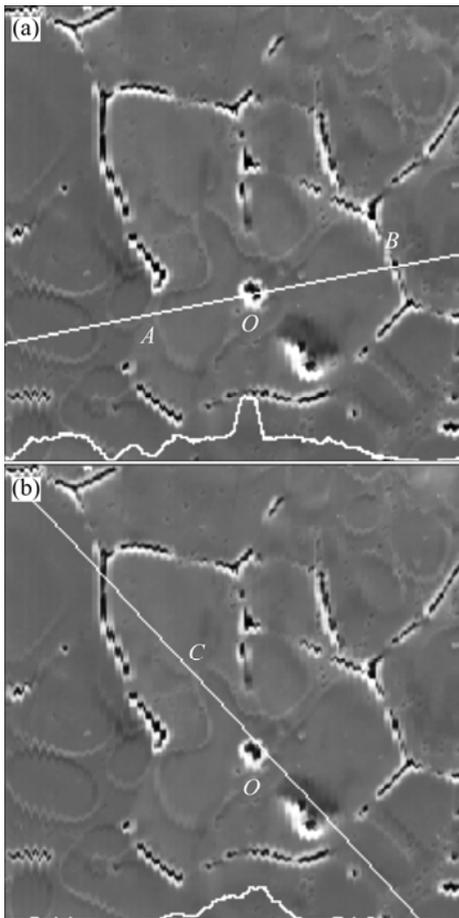


图 7 晶粒内部不同方向 Ti 元素的含量分布

Fig.7 Line analysis of Ti content along line A—O—B(a) and O—C(b)

3 TiAl_3 对 TiC 粒子在铝基体中分布的影响机理讨论及 Al-Ti-C 形核机制

3.1 TiAl_3 对 TiC 粒子在铝基体中分布的影响机理

CIBULA^[6]提出的“碳化物”理论,认为 TiC 具有与 Al 相同的面心立方晶体结构和非常接近的晶体常数,从结晶学角度出发,有利于 $\alpha(\text{Al})$ 成核。但在本试验中,当铝熔体中单独存在 TiC 粒子时,凝固组织中大多数 TiC 粒子被 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒推移向枝晶状晶界,并没有成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心,而只有少量的 TiC 粒子发生了成核,因此,细化试样晶粒尺寸也较大(见图 4)。这可能是由于 TiC 粒子与铝熔体之间的润湿性差, TiC 粒子和液态铝界面上存在很高的界面能, TiC 粒子受液态铝排挤而发生聚集, TiC 粒子聚集成较大的粒子团,在金属凝固时, TiC 粒子团被固液界面不断阻隔而移向枝晶的晶界,这使得只有少量的 TiC 粒子

能起到异质形核的作用,而大多数的 TiC 粒子没能成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心。

当在已含有 TiC 粒子的纯铝熔体中加入 TiAl_3 后,随着保温时间的延长,铝液中大部分 TiAl_3 溶解到铝熔体中并释放出 Ti_{ex} 原子,由于 Ti_{ex} 在 TiC 和铝熔体中的活性差^[15-16],这些 Ti_{ex} 原子很容易向 TiC 粒子周围偏聚,使 TiC 和铝熔体界面处 Ti_{ex} 浓度升高,且越靠近 TiC 粒子周围, Ti_{ex} 含量越高,最终形成一个“富 Ti 过渡区”。“富 Ti 过渡区”的形成对后来的凝固过程产生了重要的影响,它改善了 TiC 粒子与 $\alpha(\text{Al})$ 的结构适应性,增强了它们之间的润湿性,降低了 TiC 粒子的表面张力,使得大量的 TiC 粒子能够均匀分布于铝熔体中,而且他们是通过原位合成的,具有很高的热力学稳定性^[8],在铝熔体凝固时更多的 TiC 粒子能够有机会成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心,从而促进 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒的形核。因此,获得的细化试样其晶粒尺寸要比单独只加 TiC 的要小。 Ti_{ex} 可以看作是一种降低 TiC 粒子表面张力的一种“表面活性物质”。由此可知,晶粒细化中同时存在第二相粒子 TiC 和 TiAl_3 是其良好的晶粒细化效果的一个重要条件, TiC 粒子是重要的形核剂,而 TiAl_3 起辅助形核的作用。

3.2 Al-Ti-C 晶粒细化剂的形核机制

综上所述, TiAl_3 在铝熔体中发生溶解提供游离的溶质 Ti 和“ $\text{TiC}/$ 铝熔体界面富 Ti 过渡区”^[17]的形成是 TiC 成为 $\alpha(\text{Al})$ 结晶核心的重要条件。图 8 所示为 Al-Ti-C 晶粒细化剂的形核机制示意图。当纯铝熔体中加入 Al-Ti-C 晶粒细化剂后,在较短时间里, TiAl_3 可以稳定存在,而 TiC 粒子受液态铝排挤而发生聚集, TiC 粒子聚集成较大的粒子团,如图 8(a)所示。随着保温时间的增加, TiAl_3 便发生溶解,如图 8(b)所示。溶解的 Ti 向 TiC 粒子周围偏聚,形成“富 Ti 过渡区”,且由于“富 Ti 过渡区”改善了 TiC 粒子与 $\alpha(\text{Al})$ 的结构适应性,增强了它们之间的润湿性,降低了 TiC 粒子的表面张力,使得 TiC 粒子团能够逐渐分散开,大量的 TiC 粒子均匀分布于铝熔体中,如图 8(c)所示。随着细化接触时间的增加, TiC 粒子周围 Ti 原子不断偏聚,“富 Ti 过渡区”逐渐增大,最终形成“ $\text{TiC}/$ 铝熔体界面富 Ti 过渡区”,如图 8(d)所示。在随后的凝固过程中, $\alpha(\text{Al})$ 晶粒以 TiC 粒子为形核核心形成大量的 $\alpha(\text{Al})$ 晶胚,在继续冷却的过程中长大为一个晶粒。因此,凝固结束后的 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒中心存在 TiC 颗粒,其周围 Ti 浓度呈梯度分布,如图 8(e)所示。由于形核率的增加,故最终得到的铝晶粒细小而均匀。

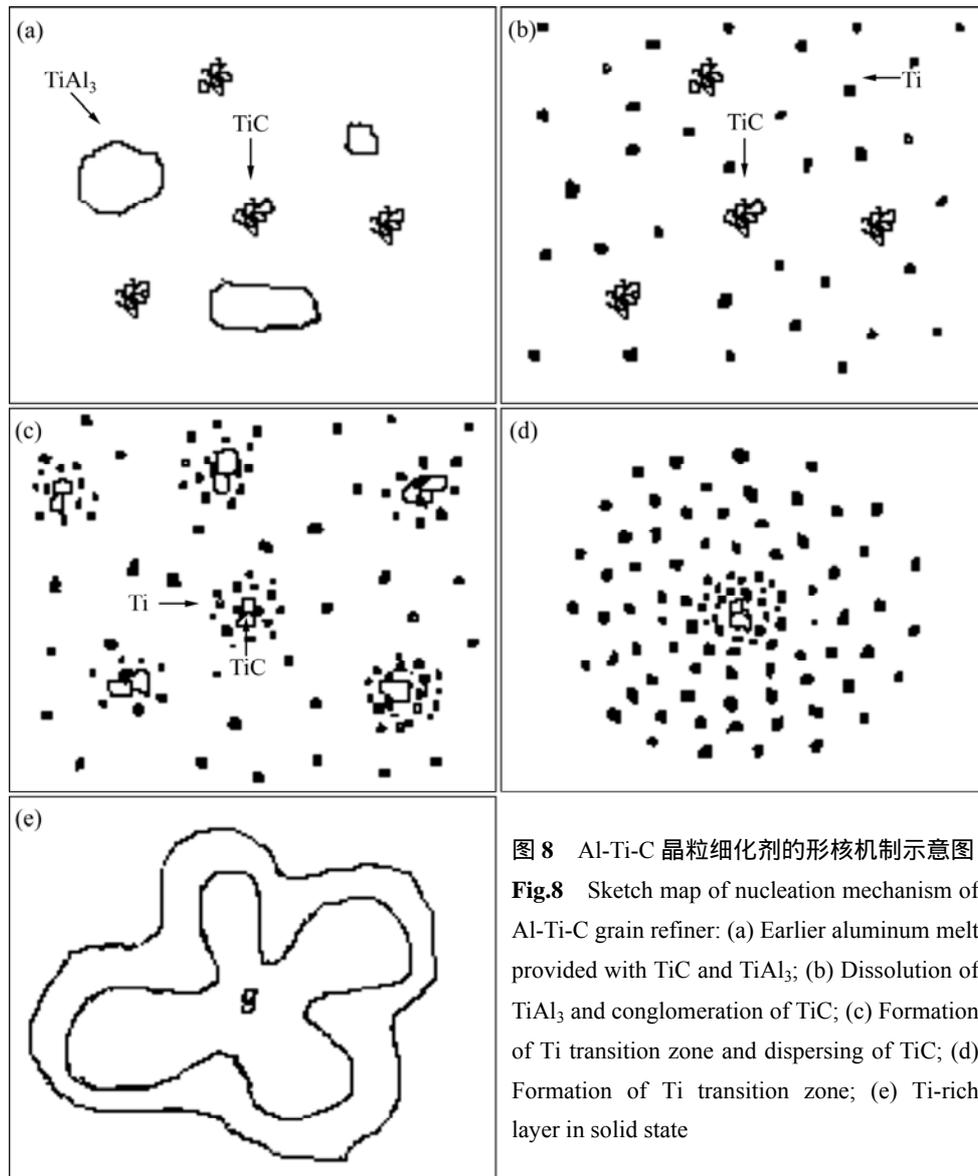


图8 Al-Ti-C晶粒细化剂的形核机制示意图
Fig.8 Sketch map of nucleation mechanism of Al-Ti-C grain refiner: (a) Earlier aluminum melt provided with TiC and TiAl₃; (b) Dissolution of TiAl₃ and conglomeration of TiC; (c) Formation of Ti transition zone and dispersing of TiC; (d) Formation of Ti transition zone; (e) Ti-rich layer in solid state

4 结论

1) 铝熔体中单独存在 TiC 时,铝晶粒凝固组织中大量 TiC 被 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒推向树枝晶的晶界处,没有起到异质形核的作用。当在铝熔体中加入 TiC 后再加入 TiAl₃ 时, $\alpha(\text{Al})$ 晶粒内部出现大量的 TiC 粒子,大量的 TiC 粒子成为 $\alpha(\text{Al})$ 的结晶核心,并且在 TiC 颗粒和铝基体的界面处有一个“富 Ti 过渡区”。

2) Al-Ti-C 晶粒细化剂的形核机理为: TiAl₃ 在铝熔体中发生分解释放出 Ti 原子, Ti 原子向 TiC 粒子周围偏聚,最终形成“TiC/铝熔体界面富 Ti 过渡区”;“富 Ti 过渡区”的形成改善了 TiC 粒子与 $\alpha(\text{Al})$ 的结构适

应性,增强了它们之间的润湿性,降低了 TiC 粒子的表面张力,使得大量的 TiC 粒子能够均匀分布于铝熔体中,在铝熔体凝固时成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质形核核心而发生成核。

3) 晶粒细化剂中同时存在 TiC 和 TiAl₃ 是获得良好晶粒细化效果的一个重要条件, TiC 粒子是重要的形核剂,而 TiAl₃ 起辅助形核的作用。

REFERENCES

- [1] LI Jian-guo, HUANG Min, MA Mo. Performance comparison of AlTiC and AlTiB master alloys in grain refinement of commercial and high purity aluminum[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(2): 242-253.

- [2] LIU Xiang-fa, WANG Zhen-qing. The relationship between microstructures and refining performances of Al-Ti-C master alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 332: 70-74.
- [3] 李英龙, 温景林, 陈彦博, 曹富荣, 占国灿. SHS 技术制备 Al-3Ti-0.15C 晶粒细化剂[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 179-183.
LI Ying-long, WEN Jing-lin, CHEN Yan-bo, CAO Fu-rong, ZHAN Guo-chan. Al-3Ti-0.15C grain refiner prepared by SHS[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 179-183.
- [4] 冯鹏发, 唐靖林, 李双寿, 曾大本. 铝晶粒细化机制的研究进展[J]. 铸造技术, 2005, 26(3): 220-223.
FENG Peng-fa, TANG Jing-lin, LI Shuang-shou, ZENG Da-ben. Development of mechanism of grain refinement in aluminum[J]. Foundry Technology, 2005, 26(3): 220-223.
- [5] GREER A L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 2003, 361(1804): 479-495.
- [6] CIBULA A. The mechanism of grain refinement of sand casting in aluminum alloys[J]. J Inst Metals, 1949/1950, 76: 321-360.
- [7] BANERJI A, REIF W. Development of Al-Ti-C grain refiners containing TiC[J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17: 2127-2137.
- [8] 严有为, 刘生发, 范晓明, 傅正义, 魏伯康. 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 977-981.
YAN You-wei, LIU Sheng-fa, FAN Xiao-ming, FU Zheng-yi, WEI Bo-kang. SHS of Al-TiC grain refiners and their grain refining performances for commercially pure aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 977-981.
- [9] SEETHARAMAN S, SICHEN D. Estimation of the viscosities of binary metallic melts using gibbs energies of mixing[J]. Metall Mater Trans, 1994, 25: 588-591.
- [10] 赵文军, 刘贤斌, 候运丰, 夏天东. 成分对热爆法合成 Al-Ti-C 的组织及细化效果的影响[J]. 铸造技术, 2007, 28(3): 354-358.
ZHAO Wen-jun, LIU Xian-bin, HOU Yun-feng, XIA Tian-dong. Effect of component on the grain refining performances and micro-structure of Al-Ti-C prepared by thermal explosion method[J]. Foundry Technology, 2007, 28(3): 354-358.
- [11] 丁万武, 赵文军, 夏天东. 热爆法合成 Al-Ti 和 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果[J]. 铸造技术, 2008, 29(11): 1554-1558.
DING Wan-wu, ZHAO Wen-jun, XIA Tian-dong. Preparation of Al-Ti and Al-TiC grain refiners by thermal explosion method and grain refining performances[J]. Foundry Technology, 2008, 29(11): 1554-1558.
- [12] GB 3246.1-3246.2—2000. 变形铝及铝合金制品组织检验方法[S].
GB 3246.1~3246.2—2000. Method of testing on aluminium and aluminium alloys[S].
- [13] BACKERUD L, SHAO Y D. Grain refining mechanism as a result of addition of titanium and boron[J]. 1991, 67(7): 780-785.
- [14] 刘相法, 边秀房, 薛佩军, 李久平, 马家骥. TiAl₃ 在铝熔体中结构遗传的动力学研究[J]. 机械工程学报, 1999, 35(3): 67-71.
LIU Xiang-fa, BIAN Xiu-fang, XUE Pei-jun, LI Jiu-ping, MA Jia-ji. Structure hereditary dynamics of TiAl₃ in Al melt[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1999, 35(3): 67-71.
- [15] MOHANT P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 2001-2012.
- [16] JONES G P. The mechanism of nucleation of liquid aluminium by Al-Ti-B master alloys[C]//International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-Alloys. Trondheim, Norway, 1985: 212-217.
- [17] YU Li-na, LIU Xiang-fa. Ti transition zone on the interface between TiC and aluminum melt and its influence on melt viscosity[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 519-524.

(编辑 李向群)