

熔融 AlTiB 细化纯 Al 新工艺及形核机理^①

刘相法 边秀房 周生存 黄保旭 马家骥
(山东工业大学材料学院, 济南 250061)

摘 要 首次提出了熔融 AlTiB 细化纯 Al 新工艺, 并与固态加入工艺进行了对比试验, 结果表明: 熔融态加入工艺具有接触时间短、细化效果更好的优点, 当 AlTiB 中间合金以固态形式加入时, TiB₂ 粒子易聚集成团, 其形核率很低; 以稀释的熔融态形式加入时, TiB₂ 呈弥散分布, 并显著提高了 TiB₂ 粒子的形核率。

关键词 细化工艺 形核机理 TiB₂ 粒子

Al 及其合金结晶组织的微细化是当代铝加工工业广泛研究的一个课题。晶粒细化可显著地提高铝材的力学性能和加工工艺性能, 是改善铝材质量的重要途径。AlTiB 中间合金是一种高效的 Al 及其合金结晶组织细化剂, 它的出现是 Al 晶粒细化技术的一项重大突破。AlTiB 中间合金以锭块或线材形式加入, 锭块用于炉内, 线材用于炉外。

目前国内外常用的细化技术是将挤压的 AlTiB 中间合金线材连续加入到流槽中, 这种方法可以大大提高细化效果, 降低 AlTiB 中间合金的加入量。因而, 线材所占比例越来越大。然而, 线材在使用过程中也暴露出一些问题, 主要表现在以下几个方面: (1) TiAl₃ 化合物形态及尺寸受制备工艺参数的影响较大, 从而使中间合金具有不同的细化行为^[1-3]。(2) TiB₂ 化合物易集聚成团, 由于它的熔点高 (2980 ℃)、硬度大, 在轧制铝材过程中, 易在轧辊上产生划痕, 降低轧辊的使用寿命; 在轧制铝箔时, 易在铝箔表面产生线缺陷和穿孔, 废品率较高。(3) 细化行为随保温时间而变化, 其细化曲线一般呈“V”状, 既需要一定的接触时间, 抗衰减性能又较差。(4) 线材加工成本较高。

针对这些问题, 本文提出了液态 AlTiB 中间合金细化纯 Al 的新工艺, 并对形核机理进行了研究。

1 实验方法

用 K₂TiB₆、KBF₄ 和工业纯 Al 制取 AlTiB 中间合金。其化学成分如表 1 所示。

表 1 工业纯 Al 和中间合金的化学成分 (%)

	Ti	B	Fe	Si	Cu
纯铝	0.003	0.000 5	0.154	0.109	0.002
AlTiB	4.49	1.10	0.140	0.107	0.002

	V	C	Mn	Al
纯铝	0.102	0.001	0.011	余量
AlTiB	0.100	0	0.009	余量

将制备好的该中间合金在 1 000 ℃($V_{\text{凝}}=0.5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 左右) 和 800 ℃浇铸($V_{\text{凝}}=10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 左右), 可以得到两种不同组织形态的中间合金。在 1 000 ℃下浇铸的中间合金中(以下称 AlTiB-I) TiAl₃ 呈长针状(立体形貌为薄片状); 在 800 ℃下浇铸的中间合金中(以下称 AlTiB-II) TiAl₃ 呈块状。

将 99.7% 的工业纯 Al 在 730 ℃熔化并保

① 山东省自然科学基金资助项目 (Y96F05087) 收稿日期: 1996- 06- 17; 修回日期: 1996- 09- 12
刘相法, 男, 35 岁, 讲师, 硕士

温 20 min, 然后加入 0.2% (个别情况予以标注) 的中间合金, 保温一定时间后浇注宏观试样。液态中间合金细化试验是指将中间合金用 730 °C 的工业纯 Al 稀释至含 1.25% Ti 并保温 30 min, 充分搅拌后以熔融状态加入到 730 °C 的 Al 熔体中(其加入的 Ti 量与固态加入法的相当), 其它工艺参数不变。

用 99.995% 的高纯 Al 制备 SEM 试样, 以避免杂质元素的污染和对 Ti、B 在 Al 中溶解度的影响。为增加发现 Al 晶核的机率, 适当提高中间合金的加入量(0.07% Ti)。将高纯 Al 在刚玉坩埚中熔化(730 °C), 然后加入一定量的 Al-4.49Ti-1.10B 中间合金(包括固态和液态加入法), 保温一定时间后分别搅拌均匀并浇铸金属型试样($d\ 15\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)。将精抛后的上述试样用 10% 的 HF 深腐蚀即制备好 SEM 试样。SEM 分析仪器型号为 JCSA-733。

2 实验结果

2.1 AlTiB 中间合金显微组织形态及 X 射线衍射分析结果

两种铸造条件下 AlTiB 中间合金的微观组

织如图 1 所示。

由图 1 可以看出: 当高温慢速冷却时, TiAl_3 化合物形态为针片状; 当低温中速冷却时, TiAl_3 化合物形态为细小的块状。另外, 两种情况下 TiB_2 化合物均聚集成较大的团块。

AlTiB-II 中间合金的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。从分析结果可以看出: 该中间合金主要由 Al、 TiAl_3 和 TiB_2 三相组成。

2.2 AlTiB 中间合金细化行为比较

用工业纯 Al 所做的细化试验结果表明: 当中间合金以固态形式加入时, AlTiB-II 的细化效果明显比 AlTiB-I 好, 并且两者的细化曲线都呈“V”形; 当中间合金以液态形式加入时, 在短时间内即可达到最佳的细化效果, 且较稳定。其晶粒细化曲线如图 3 所示。

宏观晶粒组织对比照片如图 4 所示。

2.3 $\alpha\text{-Al}$ 晶核的 SEM 分析

对细化后的高纯 Al 试样进行 SEM 分析, 着重对晶粒中心的形核相进行 Ti、B 线扫描, 即可断定是 TiAl_3 晶核还是 TiB_2 晶核。分析结果如图 5 所示。当中间合金以固态形式加入时, 既可找到 TiAl_3 晶核, 也可找到 TiB_2 晶核。但在接触时间较短时, 形核相以 TiAl_3 为

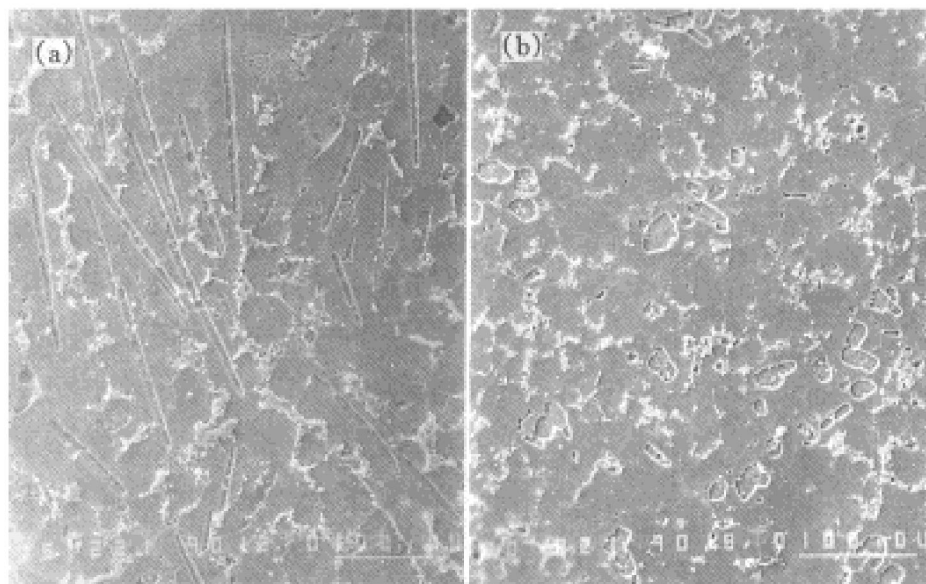


图 1 AlTiB 中间合金在两种铸造条件下的 SEM 照片

(a) —AlTiB-I; (b) —AlTiB-II

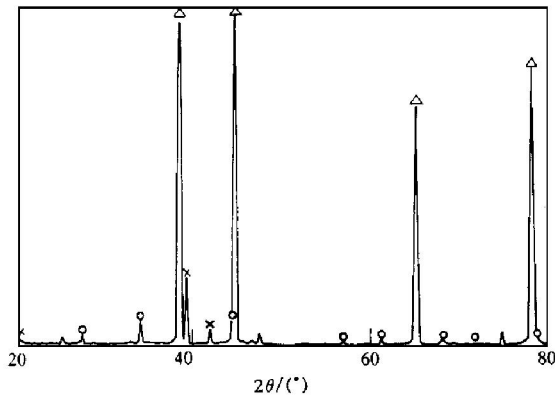


图2 AlTiB-II中间合金X射线衍射分析结果

△—Al; ○—TiB₂; ×—TiAl₃

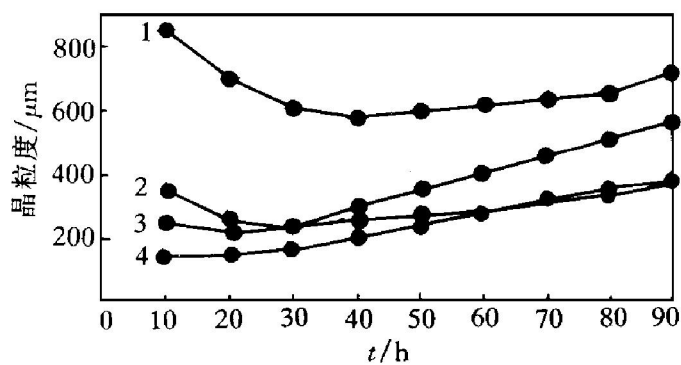


图3 往工业纯Al加入不同形态AlTiB中间合金
(约0.01% Ti)后的晶粒细化曲线

1—加固态AlTiB-I; 2—加固态AlTiB-II;
3—加液态AlTiB-I; 4—加液态AlTiB-II

主, TiB₂相呈大的集聚团块, 且一般分布在晶界部位。随着接触时间延长, TiB₂团块逐渐解体, 使TiB₂晶核逐渐增多, 而TiAl₃晶核数量逐渐减少。当将中间合金以液态形式加入时, 极易找到TiB₂晶核, 而且TiB₂相团块很小, 并在其周围有一富Ti的晕环。

3 讨论

根据AlTiB中间合金的化学成分及X射线衍射分析结果可将该中间合金的相组成及相含量进行计算, 如表2所示。由表2中可以看出: AlTiB中间合金中TiB₂相的数目占绝对优势(TiB₂相的数目接近TiAl₃相的10⁴倍)。因此, TiB₂相的形核率就成为影响α-Al有效晶核数的决定因素。

Johnson^[4, 5]和Bäckerud^[6]认为TiB₂是α-Al最有效的晶核。许多学者^[7, 8]认为TiB₂不能单独成为α-Al的晶核。如果在表面形成一富Ti层时, 它便会成为有效的形核基底。Mohanty^[9]通过实验证实了这一点。

AlTiB中间合金的TiB₂在固态下呈较大的聚集团(如图1所示)。以固态形式加入到纯Al熔体中后, TiB₂聚集团仍保持较长的时间, 并保留至凝固后的组织中(如图5(b)所示), 这极大地降低了TiB₂的形核率。随接触时间延长, 有些硼化物团块趋于沉淀; 而另一些逐渐解体, 但扩散开来的TiB₂相因熔体中的Ti含量太低(< 0.05%)而不易在其周围形成富Ti层, 使之难以成为α-Al的有效晶核。从而使得TiB₂的形核率仍很低。虽然可以发挥TiAl₃相的形核作用, 但其数量与TiB₂相相比少得多, 难以弥补TiB₂形核率降低所带来的影响。因此, 细化效果较差。

在经纯铝稀释的熔融AlTiB中间合金中, TiB₂呈高度弥散分布(基本消除了聚集团), 且由于含Ti量较高(1.25% Ti), 使TiB₂表面形成了富Ti层, 使TiB₂变为有效的α-Al的形核基底, 这样就大大提高了TiB₂的形核率, 充分发挥了TiB₂相的作用; 虽然TiAl₃颗粒溶解的较多, 但与TiB₂相形核率的提高相比可忽略不计。当把这种熔融的中间合金加入到铝熔体后, 使最大量的TiB₂和部分细小的TiAl₃粒子在短时间内释放出来, 并迅速发挥有效晶核的作用。因而, 具有极快和极佳的细化效果。

借助熔体的流动性, 这种工艺有望代替目前的丝状中间合金炉外连续加入工艺, 以达到克服丝状中间合金存在的弊端, 提高铝制品的质量和降低成本的目的。

4 结论

(1) AlTiB中间合金中TiB₂相的数目占绝对优势(接近TiAl₃相的10⁴倍)。因此, TiB₂相的形核率就成为影响α-Al晶粒细化的决定

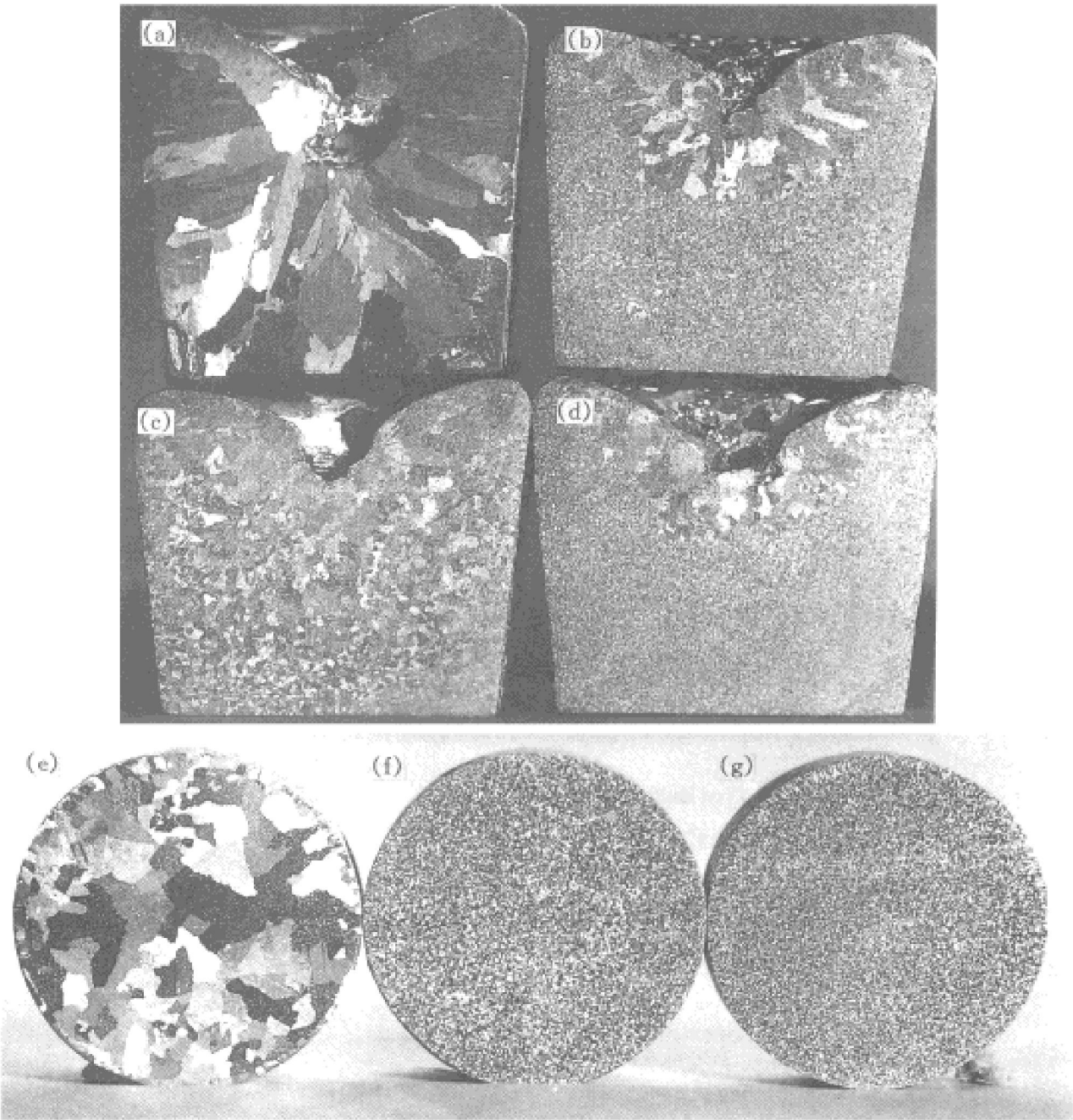


图 4 工业纯 Al 加入固液态 AlTiB 细化后的晶粒组织

(a)~(d) Al₂O₃ 模(保温 5 min): (a) 一未精炼; (b) 一用 0.2% 固态 AlTiB-I 精炼;
(c) 一用 0.2% 液态 AlTiB-I 精炼; (d) 一用 1% 液态 AlTiB-I 精炼;
(e)~(g) KBI 模(保温 10 min): (e) 一未精炼; (f) 一用固态 AlTiB-II 精炼; (g) 一用液态 AlTiB-II 精炼

表 2 AlTiB 中间合金中的相组成及数目

合金	组成相	相组元含量/%			相含量 /%	相密度 /g·cm ⁻³	相形状尺寸 /μm	相数目 /N·cm ⁻³
		Al	Ti	B				
Al-4.49Ti-1.10B	TiB ₂	-	2.4	1.1	3.5	4.40	球形, d= 1	5.1E9
	TiAl ₃	3.3	1.9	-	5.2	3.31	块状, a= 40	6.8E5
	Al	91.01	0.19	-	91.2	2.70	-	-

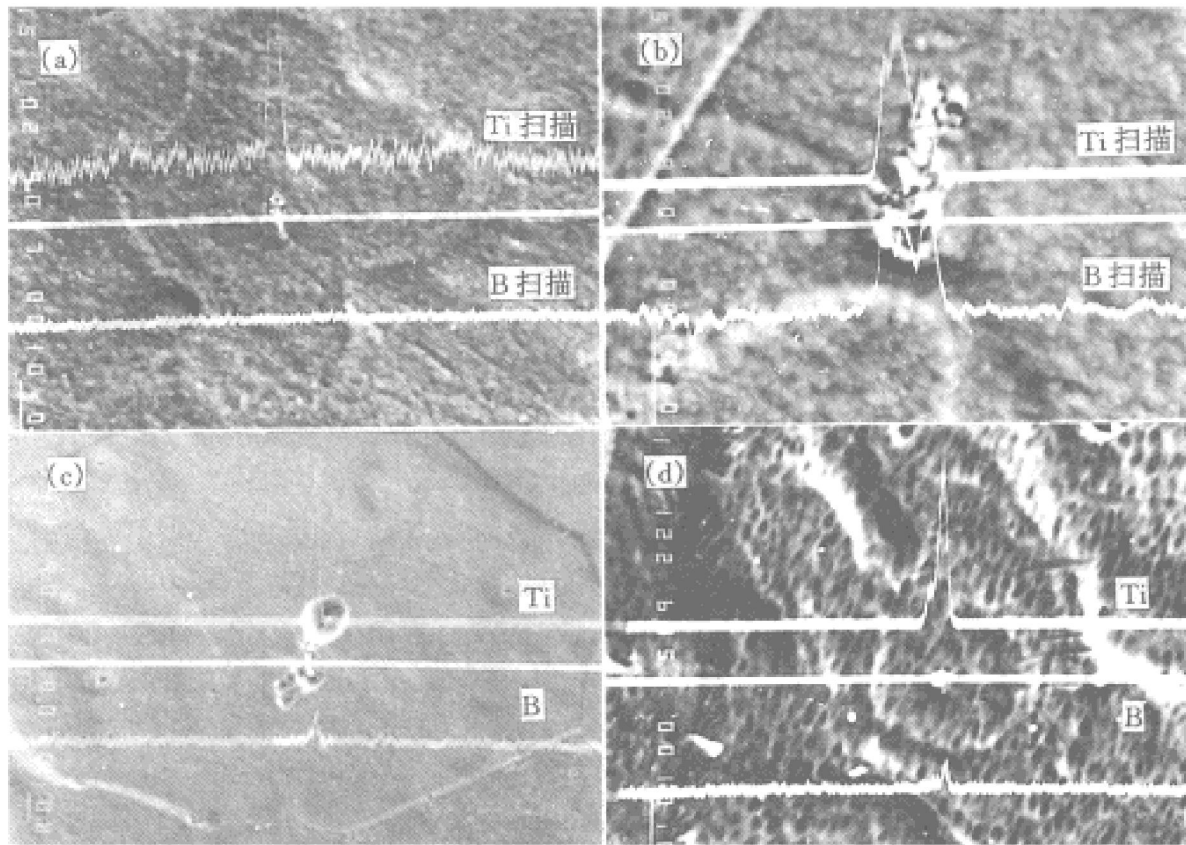


图5 99.995%高纯Al细化试样晶核SEM分析

(a) -TiAl_3 形核剂固态 AlTiB-II 精炼, 保温 5 min;

(b) 一大块 TiB_2 形核剂, 固态 AlTiB-II 精炼, 保温 5 min;

(c) -TiB_2 形核剂, 液态 AlTiB-II 精炼, 保温 20 min; (d) -TiB_2 形核剂, 液态 AlTiB-II 精炼, 保温 20 min

因素。

(2) 固态 AlTiB 中间合金细化纯铝时, 较大的 TiB_2 聚集团在较长的保温时间内仍可保持, 并且扩散开的 TiB_2 难以在其表面形成富 Ti 层, 显著降低了 TiB_2 的形核率。因而, 接触时间长, 且细化效果较差。

(3) 液态 AlTiB 细化纯铝新工艺可最大限度地提高 TiB_2 的形核率, 并且使有效晶核迅速释放出来, 因而具有极快和极佳的细化效果。

参考文献

- 1 Blake N W, Smith R W. In: Proceedings of International Conference Organized by Applied Metallurgy and Metals Technology Group of the Metals Society, Sept 1980. London: Mid County Press, 1980.
- 2 Mayes C D, McCartney D G, Tatlock G J. Materials Science and Technology, 1993, 9: 97- 103.
- 3 刘相法, 边秀房. 金属学报, 1996, 32(2): 149- 153.
- 4 Johnson M, Bäckerud L, Sigworth G K. Metall Trans A. 1993, 24A: 481- 491.
- 5 Johnson M, Bäckerud L. Z Metallkd, 1992, 83(11): 774- 780.
- 6 Bäckerud L, Shao Y D. ALUMINIUM, 1991, 67(7/8): 780- 785.
- 7 Kiussalaas R. Stockholm, Univ of Stockholm, Chem Commun, 1986, (1).
- 8 Pearson J, In: Proceedings of International Conference Organized by Applied Metallurgy and Metals Technology Group of the Metals Society, Sep. 1980. London: Mid County Press. 1980.
- 9 Mohanty P S, Gruzleski J E. Acta Metall Mater. 1995, 43 (5): 2001- 2012.

A NEW REFINING TECHNIQUE FOR PURE Al BY ADDING MOLTEN AlTiB AND ITS NUCLEATING MECHANISM

Liu Xiangfa, Bian Xiufang, Zhou Shengcun, Huang Baoxu, Ma Jiaji

College of Materials Science and Engineering

Shandong University of Technology, Jinan 250061

ABSTRACT A new grain refining technique has been firstly put forward for commercial pure Al by adding molten Al-TiB master alloys. Compared with traditional technique, this method has the advantages of shorter contact time and better refining effect, and the heredity effect of refining efficiency for Al-TiB master alloys is greatly reduced. Nucleating sites for α -Al grains have been analysed after addition of Al-TiB master alloy to pure aluminium. When Al-TiB master alloy is added in the state of solid, both TiAl_3 particles and TiB_2 particles can act as nuclei of α -Al. But most of TiB_2 particles appear in form of large boride agglomerate, and the nucleating rate of TiB_2 particles is greatly reduced. On the other hand, when Al-TiB master alloy is added to pure Al in molten state and diluted, the array of TiB_2 particles is separated, and the nucleating rate of TiB_2 particles is greatly increased.

Key words refining technique nucleating mechanism TiB_2 particle

(编辑 黄劲松)