

TiC 及 Ti₂C 在铝结晶过程中的核心作用^①

王昶明

(北京轻工业学院机械系, 北京 100037)

冯庆玲

(清华大学材料系, 北京 100084)

摘 要 将工业纯铝(99.7%)用亚包晶成分的 Ti(<0.15%)实行变质处理, 采用电子衍射等方法研究其结晶核心, 证明 α -Al 核心除 TiC 粒子外, 还存在 Ti₂C。TiC 为立方晶格, $a = 0.4380\text{ nm}$; Ti₂C 为正交晶格, $a = 1.20\text{ nm}$, $b = 1.06\text{ nm}$, $c = 1.50\text{ nm}$ 。

关键词 碳化钛 晶核 亚包晶 铝

“包晶反应理论”最早由 Asato 等^[1]在研究铜、锑和银合金中提出, 后来又推广到 Al-Ti 合金中初生相 TiAl₃ 可作为铝核心的研究。在工业纯铝中加入亚包晶成分的 Ti, 仍能细化铝晶粒, 这已不能用“包晶反应理论”解释了。亚包晶成分的 Ti 能细化工业纯铝的真正原因应由“碳化物理论”解释。工业纯铝中均含有微量碳元素, 与加入的钛形成钛 碳化物, 从而成为铝结晶核心。以前的工作已证实了“碳化物理论”^[2]本文将进一步证实 α -Al 核心由 TiC 组成, 除此之外, 还将证实 α -Al 核心也可由 Ti₂C 组成。

1 实验

100 g 工业纯铝, 加热到 998 K, 将 $600 \times 10^{-4}\%$ Ti 加入铝溶液中, 进行变质处理。之后, 浇到一个水冷钢模中, 冷后由二分之一高处切开取横断面制成试样, 如图 1(a)所示。其平均晶粒直径约为 200 μm , 为等轴晶。箭头指处为一个晶粒的结晶核心, 晶内可见成分偏析。用能量分散谱仪(EDS)分析这个晶粒的结晶核心, 其结果如图 1(b)所示, 其中 Ti 和 Al 具有较高的峰值, 还有一些小的峰值如: S/Mo、Ca、Fe 和 Mn, 而 Cu 的峰值是由于样品

托所致。EDS 分析不能发现碳, 采用电子探针显微分析(EPMA)可证实在这样的结晶核心中存在 Ti 和少量碳。典型的结晶核心的 EPMA 分析由图 2(a~d)给出, 图 2(a)为一个晶粒的二次电子(SEI)图象。图 2(b)显示了核心粒子的 SEI 图象。图 2(c)为 Ti 的 X 射线分布图。图 2(d)为 C 的 X 射线分布图。

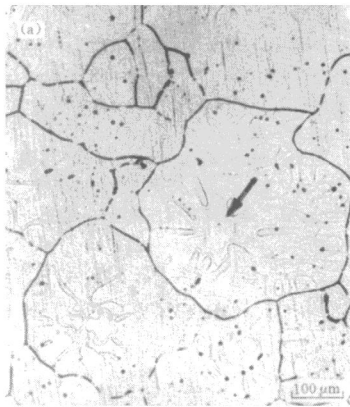


图 1(a) 用 $600 \times 10^{-4}\%$ Ti 对工业纯铝变质处理, 箭头指处为一个晶粒核心

① 收稿日期: 1995-02-22

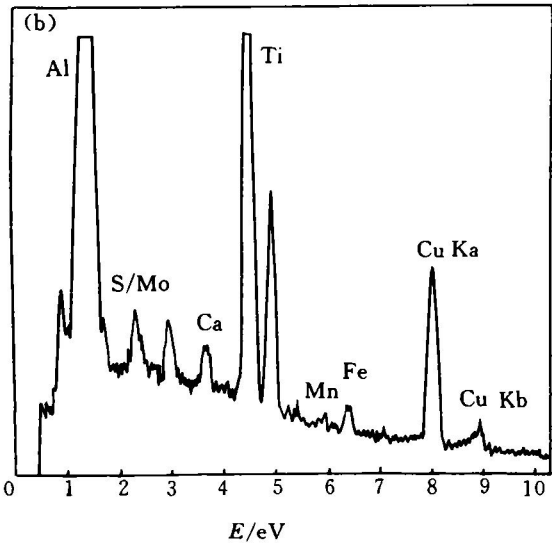


图 1(b) 图 1(a)中晶粒核心的 EDS 分析

为进一步分析结晶核心的结构形态,萃取变质处理后铝结晶核心,采用 TEM 进行研究。图 3(a)为多晶型核心粒子的 TEM 照片,

用碳膜萃取核心粒子后的选区电子衍射图(SAD)在图 3(b)中展示,其数据分析列于表 1 中。多晶型粒子尺寸大于 0.5 μm, 含高浓度 Ti 及微量的碳, 且含一定数量的硅和微量铝。硅来自于原材料, 大约 600×10⁻⁴%。

使用飞利浦 CM30, 30 kV 透射电镜对单个结晶核心进行研究。图 4 展示了一个典型的结晶核心粒子及相应的电子。它的 EDS 分析在图 5 中提供, 结果证实了除 Ti 外还有 C 存在。Cu 的峰值很强, 这是由于铜网所致。微小氧的峰值可能由铜网表面氧化引起。

2 衍射图分析

对多晶粒子的衍射图进行指数标定, 数据由表 2 提供。由 EPMA 的结果可推测核心粒子的主要成分是 TiC。有时也发现微量铝。将衍射图中获得的晶面间距 *d* 与标准的 TiC、

表 1 多晶核心粒子的衍射分析

测量平均值 <i>d</i> /nm	出现次数(图 3)					<i>d</i> /nm	TiC <i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> /nm +	Ti ₂ C <i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ ++
	<i>b</i>	§	§	§	§						
0.3063					1				0.3110	221	低
0.2525				1	1	0.2508	111	80	0.2500	002	高
0.2261	3	2	1	1		0.2179	200	100	0.2314	421	高
0.2058*	1										
0.1864					1				0.1819	042	低
0.1736	4			3	1				0.1806	422	中
0.1618**					1						
0.1578					1	0.1535	220	50	0.1522	460	中
0.1462	2		1	1					0.1411	043	中
0.1389	3		3	1					0.1405	423	中
0.1292				1		0.1311	113	30	0.1300	462	中
0.1263				1		0.1255	222	10	0.1263	841	中
0.1235			1	1	1				0.1250	004	中
0.1182		1							0.1157	842	中
0.1134	3								0.1131	044	低
0.1111		1			1				0.1127	424	低
0.1089		2			1	0.1086	400	5	0.1105	843	中
0.1038		1			1				0.1037	083	低
0.0993					1	0.0997	331	5	0.0993	880	低
0.0966	2		2		1	0.0971	420	30	0.0966	464	低
0.0942	2	1	1	1					0.0936	045	中
0.0899	5	3	4	3	1	0.0884	224	30	0.0903	844	低

* : Ti₃AlC 的(200)面; + : 计算值; ** : Al₄C₃ 的(110 面); ++ : 估算值; § : 图 3 中未示出。

表 2 单晶核心粒子的衍射分析

图 4(b)的 测量值 d/nm	TiC		差值/%
	hkl	d/nm	
0.2497	111	0.2499	-0.08
0.2067	210	0.1936	6.77
0.1857	121	0.1767	5.09
0.1423	301	0.1369	3.94
0.1245	222	0.1249	-0.32
0.1191	032	0.1201	-0.83
0.1033	420	0.0968	6.71
0.0961	412	0.0945	1.69

晶面	晶面夹角(Φ) 的测量值	晶面夹角(Φ) 的计算值	差值/%
(111)/(210)	74	75.2	-1.60
(111)/(301)	42	43.1	-2.55
(111)/(412)	27	28.1	-3.91
(111)/(121)	60	61.9	-3.07
(111)/(032)	35	36.8	-4.89

图 4(d)的 测量值 d/nm	TiC		差值/%
	hkl	d/nm	
0.2548	111	0.2499	1.96
0.2328	200	0.2164	7.57
0.1501	022	0.1530	-1.90
0.1370	311	0.1305	4.98
0.0897	422	0.0884	1.47
0.0883	511	0.0833	6.00

晶面	晶面夹角(Φ) 的测量值	晶面夹角(Φ) 的计算值	差值/%
(111)/(200)	56	54.7	2.38
(111)/(3111)	29	29.5	-1.69
(111)/(022)	33	35.3	-16.52

图 4(f)的 测量值 d/nm	TiC		差值 /%
	hkl	d/nm	
0.3219	110	0.3061	5.16
0.1203	213	0.1157	3.98
0.1063	303	0.1020	4.22

晶面	晶面夹角(Φ) 的测量值	晶面夹角(Φ) 的计算值	差值/%
(110)/(213)	79	79.1	-0.13
(110)/(123)	100	100.9	-0.89
(110)/(303)	60	60	0

Ti₃AlC 和 Al₂C₃ 的数据比较,除(115)面外都是标准的 TiC 的衍射图象。以实验获得的 d -间距计算 TiC 的晶格常数, $a=0.4380\text{nm}$, 与文献中给出的晶格常数 $a=0.4329\text{nm}$ 仅差+1.18%。Ti₃AlC 的(200)和 Al₄C₃ 的(110)面衍

射斑与标准数据相符。但有一些衍射斑与 TiC 的晶格不一致。

TiC 是过去仅知的钛碳化合物,Quinn 和 Kohlsted^[3]提出在碳不足条件下的亚化学式—Ti₂C,它是一种新的钛碳化合物。Ti₂C 具有正交晶格, $a=1.20\text{nm}$, $b=1.06\text{nm}$, $c=0.50\text{nm}$ 。计算 TiC 晶格的标准 d -间距,并与我们的衍射图对照(参见表 1)那些与 TiC 晶格不一致的衍射斑均与 Ti₂C 晶格相符,平均偏差仅+0.27%,可以忽略不计。以强衍射斑为准,将各个衍射斑相对强度 I/I_0 列于表 1,发现 Ti₂C 具有与 V₂C 和 Nb₂C 非常相似的衍射数据^[4]。单晶粒子的衍射谱中(图 4),所有衍射斑的数据均与标准 TiC 晶格相符。两相邻衍射斑点之间的夹角测量值与理论计算值的比较在表 2 中展示。

3 讨论

萃取核心粒子的 EMPA 分析,证实了核心中富有钛并存在一定数量的碳,而铝仅是偶然出现,且微量存在,排除了 TiAl₃ 的存在。

虽然没有向铝中加碳,但工业纯铝中本身含有约 $100\times 10^{-4}\%$ 的碳可以与加入的钛反应生成核心粒子,用步进-扫描方法可以较可靠地证实结晶核心中碳的存在。就碳的重量百分比而言,用化学计算法计算,在 TiC 中 C 与 Ti 的比约为 1/4 的;而在 Ti₂C 中只有 1/8。因此若加入 $600\times 10^{-4}\%$ 的 Ti 则需要约 $150\times 10^{-4}\%$ 的碳才能形成 TiC,然而当溶液中含碳量在 $100\times 10^{-4}\%$ 以下时,那么很可能仅形成低于化学比的 TiC_{1-x}和/或 Ti₂C。对多晶与单晶 TiC 核心粒子晶格常数的分析没有发现碳被耗尽的迹象,只是所得晶格常数比文献中稍高一些,因此断定除 Ti₂C 以外,只有符合化学比的 TiC 能够在液体中形成并成为 α -Al 核心。在对结晶核心的 EPMA 分析中,发现一些微量元素如 S/Mo, Ca, Fe 和 Mn。显然这是来自基体与核心交界处的基体,在萃取的核心

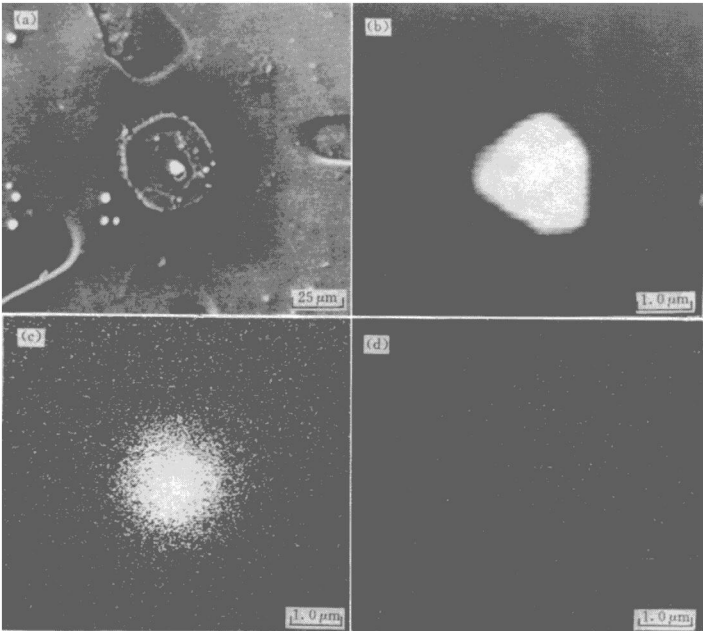


图2 工业纯铝(99.7%)用 600×10^{-4} Ti变质处理后的EPMA分析
(a)—一个晶粒的SEI图像;(b)—该晶粒核心的SEI图像;(c)—Ti的X-射线图;(d)—C的X-射线图

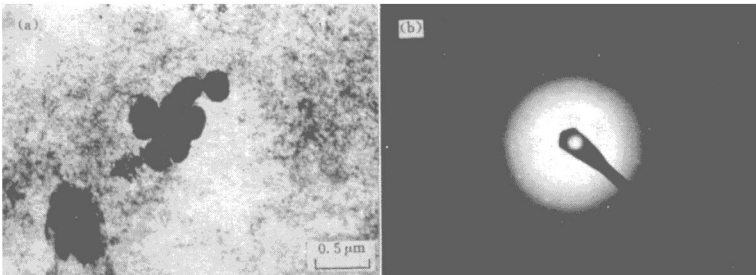


图3 碳膜萃取核心粒子显微图
(a)—多晶型碳化物粒子的TEM图像;(b)—SAD图

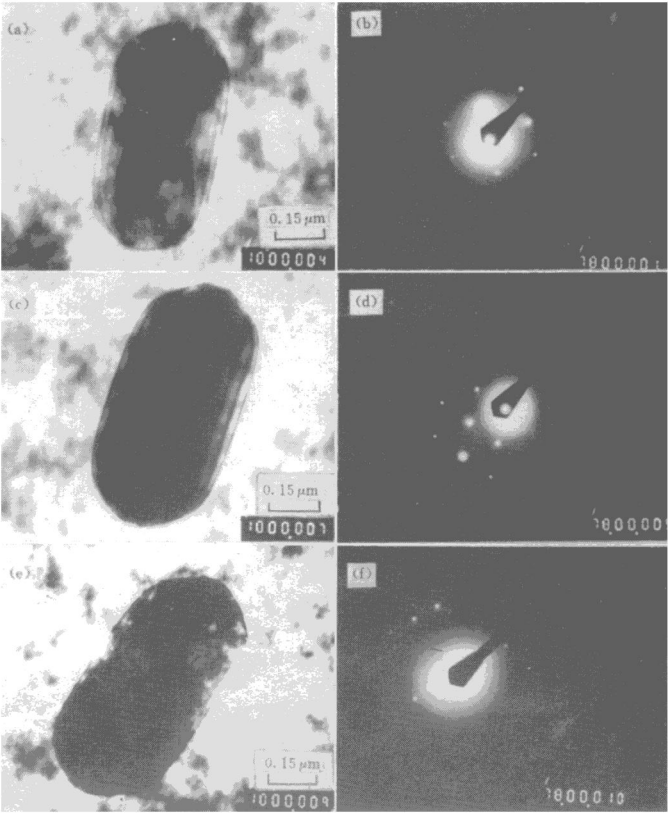


图 4 一个单晶碳化物粒子的倾斜解的 TEM 图像(a, c, e)
及相应的电子衍射图(b, d, f)

(a)—19°; (b)—0°; (c)—18°; (d)—4°; (e)—33.5°; (f)—8°

粒子中没有发现这些元素。

有些表面活性元素如 Mg 和 Ca 在铝与钛碳化物的界面处存在，能提高液态铝与碳化钛的浸润性。按表面自由能概念，若具有低表面张力的元素在表面上富集，符合吉布斯等温吸附式。如下式：

$$\gamma_i = - \delta r / (RT \cdot \delta \cdot \delta \ln C_i)$$

式中 γ_i —元素 i 在表面的富集量；

C_i —在表面张力 γ 作用下溶液的浓度。

若随着元素 i 浓度的增加，溶液的表面张力降低，那么 γ_i 是正的。这样在界面上存在元素 i 的富集超出值使界面能降低。吸附元素

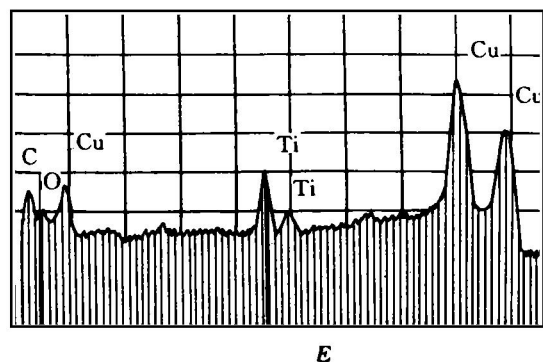


图5 单晶碳化物粒子的EDS分析

Mg 和 Ca 比铝的表面张力低, 将在界面区域偏聚, 从而促进非自发核心。

硅作为原材料中的杂质存在, 在核心粒子以及非核心粒子中偏聚。硅在铝的核心中所承担的角色这里虽没研究, 但一些微量硅在核心粒子表面的吸附, 其减少界面能的作用是无疑的。硅是非金属元素, 假设形成某化合物时由共价键向金属型结合键逐渐过渡并存在于核心与基底的界面上, 能降低界面能。在实际的核心粒子中, 发现硅的浓度也比较高。虽然不能排除存在一些硅的化合物, 但这种化合物在核心粒子中还没发现。在实际的核心粒子中分析出有微量铝, 早期研究中发现铝可引起 TiC 核心的失效^[5]。这也被目前的研究证实。在结晶核心的碳化物粒子中不存在铝。

4 结论

(1) 用少于 $600 \times 10^{-4}\%$ 的 Ti 对工业纯铝 (99.7%) 进行变质处理, 对其结晶核心萃取样品的研究, 发现这些核心粒子含有钛、碳, 偶尔有硅。在非核心粒子中发现有钛的存在也同时有一定量的铝和硅, 明显可见这些粒子不适合作 $\alpha\text{-Al}$ 核心。

(2) 用电子衍射分析核心粒子的结果表明它们是由 Ti_2C 和 TiC 组成。 TiC 为正交晶格, $a = 1.20 \text{ nm}$, $b = 1.06 \text{ nm}$, $c = 0.50 \text{ nm}$ 。 TiC 为立方晶格, $a = 0.4380 \text{ nm}$, 偶而有微量的 Ti_3AlC 和 Al_4C_3 。

(3) 由此可断定, 用亚包晶成分的 Ti ($< 0.15\%$) 对工业纯铝进行变质处理, Ti 与溶液中原有的微量碳反应生成 Ti_2C 和 TiC 粒子, 可成为 $\alpha\text{-Al}$ 核心。

参考文献

- 1 Asato J. Kinzoku Kenya, 1932, 9: 392.
- 2 冯庆玲. 博士论文, 柏林工业大学, 1990.
- 3 Quinn C J, Kohlstedt D L. J Am Ceram Soc, 1984, 67: 305
- 4 Rudy E, Brukl C E. J Am Ceram Soc, 1967, 50: 265.
- 5 Banerji A, Reif W, Feng Q L. J Mater Sci, 1994, 29: 1958.

NUCLEATION OF ALUMINIUM ON TiC AND Ti_2C IN THE CRYSTALLIZATION PROCESS

Wang Changming

Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037

Feng Qingling

Tsinghua University, Beijing 100084

ABSTRACT The crystallization center in commercially pure aluminium (99.7%) castings inoculated with hypereutectic titanium ($< 0.15\%$) was investigated by electron diffraction. It has been found that the particles were composed of stoichiometric TiC , having cubic lattice with $a = 0.4380 \text{ nm}$, and Ti_2C , having orthorhombic lattice with $a = 1.20 \text{ nm}$, $b = 1.06 \text{ nm}$ and $c = 0.50 \text{ nm}$.

Key words crystallization aluminium TiC

(编辑 朱忠国)