

① 2000, 36(4) 341-346

# Al-Ti-C 中间合金细化剂的组织及其细化性能\*

张柏清 马洪涛 李建国 方鸿生

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 以一种新方法在低温、低搅拌条件下成功地制备了几种成分的 Al-Ti-C 中间合金, 并采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 等手段对中间合金的相组成和显微组织进行了综合分析. 结果表明, Al-Ti-C 中间合金中的第二相粒子为块状  $Al_3Ti$  和亚微米尺寸的非整比化合物  $TiC_x$ , 其中  $x$  在 0.49 - 0.78 之间不等. 细化结果表明, Al-Ti-C 对工业纯铝具有良好的晶粒细化效果, 细化组织的晶粒核心为 Ti, C 化合物粒子.

**关键词** Al-Ti-C, 中间合金, 显微组织, 晶粒细化

中图分类号 TG146.21

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)04-0341-06

细化剂

79146.21

## STUDY ON THE MICROSTRUCTURES AND GRAIN REFINING PERFORMANCE OF Al-Ti-C GRAIN REFINING MASTER ALLOYS

ZHANG Baiqing, MA Hongtao, LI Jianguo, FANG Hongsheng

Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

Correspondent: ZHANG Baiqing, lecturer, Tel: (010)62772976, Fax: (010)62771160,

E-mail: zhang-bq@263.net

Manuscript received 1999-11-08, in revised form 2000-01-17

**ABSTRACT** Al-Ti-C master alloys have been prepared with a novel production method. X-ray diffraction, SEM and EDS were used to examine the phases and microstructures of the master alloys. The master alloys have block-like  $Al_3Ti$  particles and submicron size  $TiC_x$  with  $x$  ranging from 0.49 to 0.78, and show excellent grain refining performance for commercially pure aluminum. Titanium carbides were observed at the crystallization centers in refined castings.

**KEY WORDS** Al-Ti-C, master alloy, microstructure, grain refinement

在 Al 的铸造中, 人们常常通过向铝液中加入晶粒细化剂来细化铸锭或铸件的显微组织<sup>[1,2]</sup>. 晶粒细化能够提高材料的机械性能、降低铸锭的热烈倾向和提高铸造速度<sup>[3]</sup>, 提高补缩性能和降低组织疏松, 提高组织的均匀性, 并改善铸锭的后续变形加工性能<sup>[4]</sup>. 特别是对轧制态或挤压态铝型材, 铸锭组织的细化能够显著减少其变形产品的表面缺陷, 提高表面质量<sup>[3,4]</sup>.

目前, Al-Ti-B 中间合金是 Al 及 Al 合金最常用的晶粒细化剂, 它在一些 Al 及 Al 合金中具有良好的晶粒细化效果, 但仍存在如下一些问题: 首先, 由于 Al-Ti-B 中间合金的密度大于铝液的密度, 易下沉且失去细化能力,

而硼化物间聚集形成大尺寸粒子团更加剧了其下沉的倾向, 成为 Al-Ti-B 细化衰退现象的主要原因<sup>[5]</sup>; 同时, 这种大尺寸的硼化物粒子团对于挤压、深冲铝型材及高性能的结构 Al 合金会产生非常不利的影响<sup>[7,8]</sup>; 另外, 微量的 Zr, Cr 和 Mn 等元素对硼化物粒子产生“毒化”作用, 使其失去对含有一种或几种上述元素的 Al 合金的细化效果<sup>[9-14]</sup>. 近年来, 一些细化剂生产厂家采取了一些措施来提高 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化效果<sup>[15-17]</sup>, 如引入统计过程控制 (SPC) 技术提高细化剂的质量和细化性能的稳定性<sup>[16]</sup>. 然而 Al-Ti-B 的上述问题仍未得到根本的解决.

自从 Cibula<sup>[18]</sup> 提出 C 在晶粒细化中的重要作用以来, TiC 粒子对 Al 及 Al 合金的细化形核能力已为许多人所接受<sup>[19,20]</sup>. 一些研究者<sup>[21-24]</sup> 曾对 Al-Ti-C 中间合金的制备方法进行了探索, 但均未成功. 据报道, Banerji 及其合作者<sup>[25,26]</sup> 在 80 年代中期制备出了含有

\* 国家“九五”攻关项目 98-A28-01-18

收到初稿日期: 1999-11-08, 收到修改稿日期: 2000-01-17

作者简介: 张柏清, 男, 1970 年生, 讲师, 博士

足够数量 TiC 粒子并具有良好晶粒细化效果的 Al-Ti-C 中间合金。然而该方法成本高,难以在工业生产中推广应用,故至今尚未出现商品化的 Al-Ti-C 细化剂。为了充分发挥 Al-Ti-C 中间合金优异的晶粒细化性能,迫切需要开发一种低成本的制备方法,使其能在工业规模上得到推广应用。

文献 [27] 报道了一种新的制备方法,可生产成本低廉的 Al-Ti-C 中间合金。该方法以工业纯铝、石墨粉和氟钛酸盐 ( $K_2TiF_6$  或  $Na_2TiF_6$ ) 为原料,代替了原有方法中普遍采用的 Al, Ti 或 Al-Ti 合金原料,利用氟钛酸盐与铝液及石墨粉之间的反应,合成足够数量的 TiC 粒子。该方法可降低熔体的制备温度 (750—850 °C) 与搅拌强度 (约 100 r/min),且制备时间短 (15—30 min),从而使中间合金的生产成本显著下降。本文报道了采用该方法制备的 Al-Ti-C 中间合金的组织及其细化性能的初步研究结果。

## 1 实验方法

采用 D/Max-rD 衍射仪 ( $CuK\alpha$ ), 分析中间合金的相种类。

试样采用两种方法制备:一种是块状中间合金经常规预磨和抛光制得,另一种是用碘-甲醇-酒石酸溶液溶解中间合金的铝基体后得到其中的第二相粒子粉末 [28]。中间合金中的碳含量用自动燃烧碳分析仪测定,其中试样在燃烧室中与氧气发生燃烧反应生产  $CO_2$ ,在测定室中测  $CO_2$  的含量并通过仪器所带的程序自动转换成原试样中碳的含量。中间合金中其它元素的含量由原子吸收谱仪进行测定。用带有 Link ISIS 能谱仪 (EDS) 的 JSM-6301 型扫描电镜 (SEM) 分析中间合金的显微组织以及第二相粒子。

测试了用新方法制备的 Al-Ti-C 中间合金对工业纯铝 (Al 的质量分数为 99.7%) 的晶粒细化性能。细化实验如下:在  $Al_2O_3$  坩埚中熔化 100 g 工业纯铝并升温至 720 °C,在其中加入不同比例的中间合金 (0.05%—0.2%,下同) 保温不同时间后浇铸。铸模由 45 号钢制成,尺寸为直径 40 mm×30 mm。将细化结果与 Al-6Ti 和 Al-5Ti-1B(英国 LSM 公司生产) 的报道结果进行对比,对细化组织进行了观察分析并用截线法测定晶粒尺寸。

## 2 实验结果

### 2.1 Al-Ti-C 中间合金的相和显微组织

用本方法制备了不同成分的 Al-Ti-C 中间合金,图 1a,b,c 分别为三种典型成分合金的显微组织,其中含有两种类型的第二相粒子,一种是块状粒子,尺寸在 10—50  $\mu m$  之间;另一种粒子主要偏聚在铝基体的晶界。

图 2a 为中间合金某一典型区域的组织形貌,可见偏聚在晶界的是尺寸小于 1  $\mu m$  的细小粒子。图 2b,c 为相

应区域的 Ti 和 C 元素面分布,其中,块状粒子富 Ti,而晶界亚微米尺寸粒子中同时富 Ti 和 C。EDS 微区成分分析表明,块状粒子中含有 Ti 和 Al,而两者的原子比  $Ti:Al=1:3$ ;亚微米尺寸粒子为 Ti 和 C 二元非整比化合物  $TiC_x$ ,且不同粒子之间成分不完全一致,其中  $x$  在 0.49—0.78 的范围内波动。

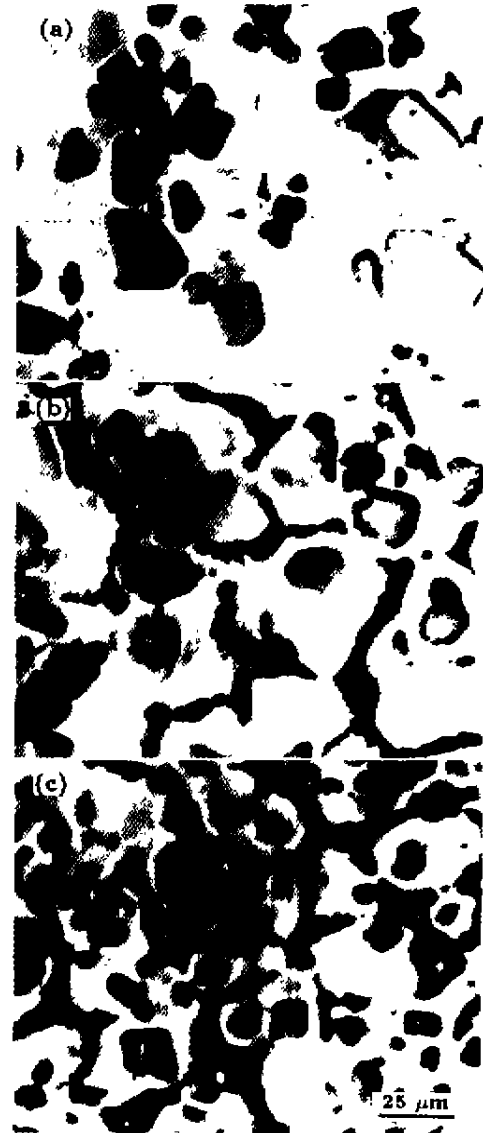


图 1 中间合金的显微组织

Fig.1 Typical microstructures of master alloys with different compositions

(a) Al-6Ti-0.05C (b) Al-6Ti-0.5C (c) Al-8Ti-0.5C

图 3a,b 为块状粒子和亚微米尺寸粒子典型的 EDS 分析结果。

图 4a,b 分别为块状中间合金及其萃取第二相粒子的 XRD 相分析结果,表明中间合金中除了  $\alpha-Al$  基体以外,第二相为  $Al_3Ti$  和 Ti, C 化合物  $TiC_x$ ,其中后者的特征

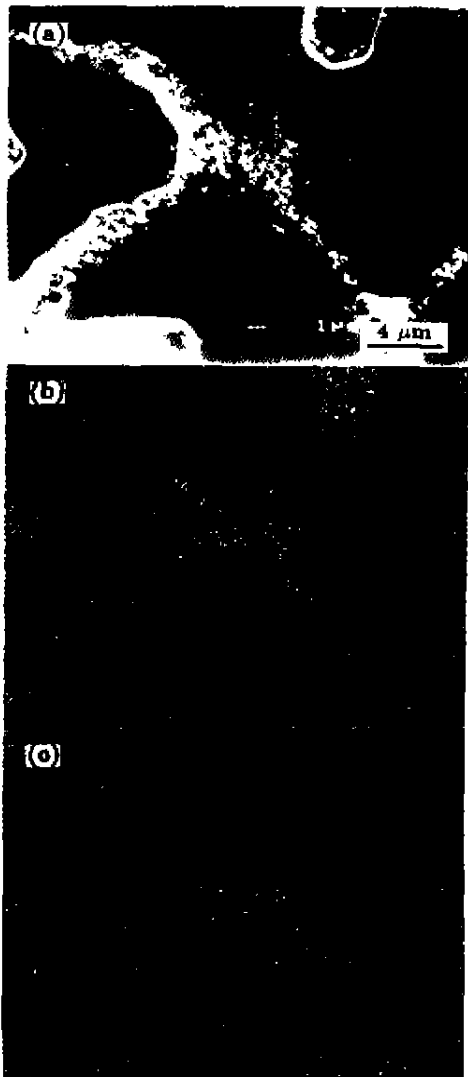


图 2 Al-Ti-C 中间合金典型区域的显微组织及其成分分析  
 Fig.2 Scanning electron microscopy and composition analysis of selected area of master alloy  
 (a) SEM image (b) X-ray mapping for Ti  
 (c) X-ray mapping for C

峰产生了宽化现象, 在萃取粒子的 X 射线衍射分析图中可以清楚地看出该现象.

2.2 Al-Ti-C 中间合金的细化性能

图 5 为 Al-6Ti-0.5C, Al-6Ti 和 Al-5Ti-1B 在中间合金的加入量为 0.05%—0.2% 时细化工业纯铝的宏观组织. 从图可见, 组织中柱状晶区域面积和等轴晶尺寸都随中间合金加入量的增加而减小. 在 Al-6Ti-0.5C 中间合金细化工业纯铝时, 细化组织中柱状晶区随中间合金加入量的增加快速减少, 当加入量为 0.2% 时, 柱状晶区完全消失, 等轴晶平均晶粒尺寸约为 150 μm. 细化效果明显优于 Al-6Ti 合金, 且略好于 Al-5Ti-1B 中间合金.

图 6 为三种中间合金在加入量为 0.2% 时的工业纯

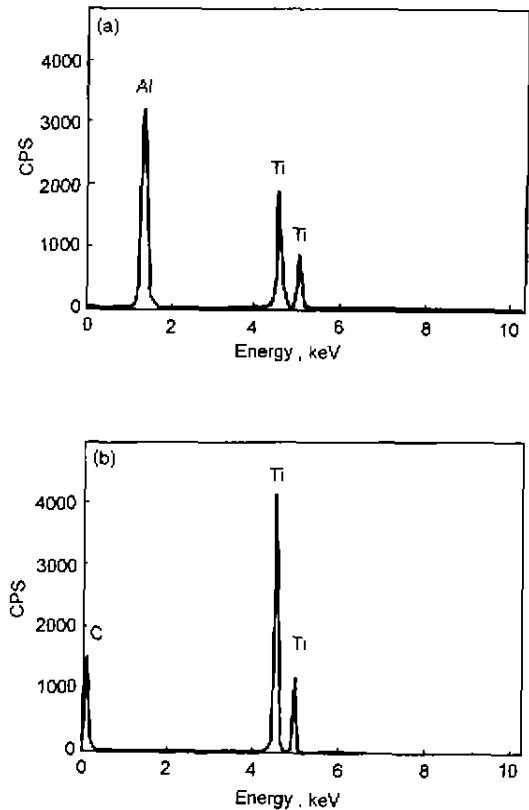


图 3 中间合金中第二相粒子的 EDS 分析典型结果  
 Fig.3 EDS analysis of particles in the master alloy  
 (a) block-like particle  
 (b) one typical composition of submicron particle at grain boundary

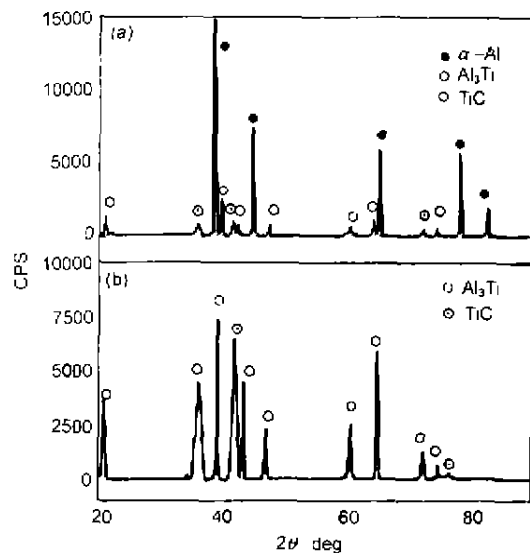


图 4 中间合金的 XRD 相分析  
 Fig.4 X-ray diffraction patterns of electropolished sample (a) and extracted second phases powder (b) of master alloy

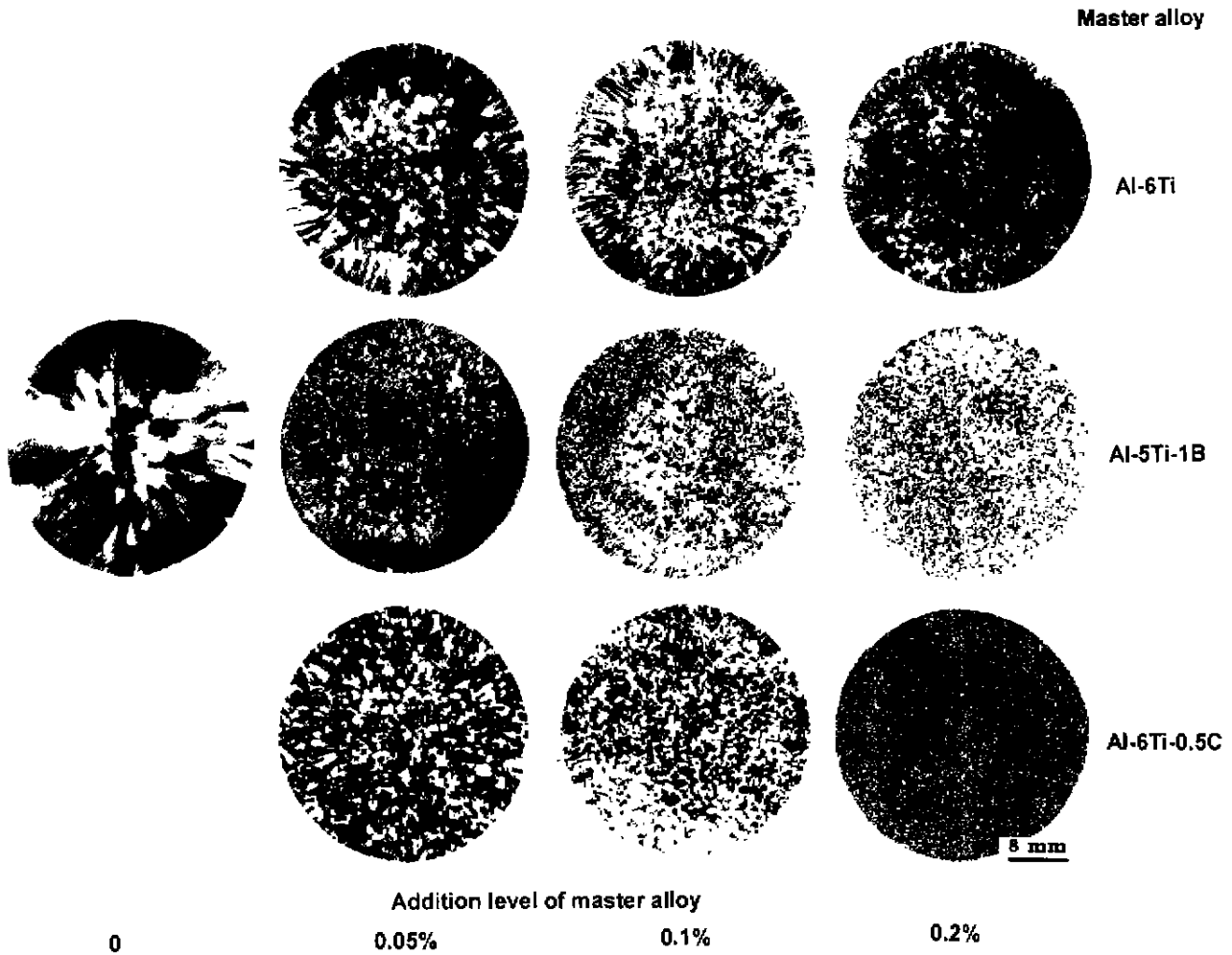


图5 不同中间合金细化的工业纯铝宏观组织

Fig.5 Macrographs of aluminum castings refined with different addition levels of Al-6Ti, Al-5Ti-1B and Al-6Ti-0.5C master alloys (refining temperature 720 °C, holding time 5 min)

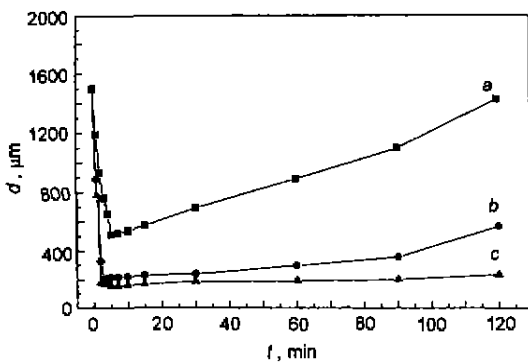


图6 Al-6Ti, Al-5Ti-1B 和 Al-6Ti-0.5C 的细化衰退曲线

Fig.6 The fading behaviors of Al-6Ti (a), Al-5Ti-1B (b) and Al-6Ti-0.5C (c) master alloys (refining temperature 720 °C, addition level 0.2%)

铝平均晶粒尺寸 ( $d$ ) 随细化保温时间 ( $t$ ) 的变化曲线。  
Al-6Ti 合金在开始 5 min 内晶粒尺寸随保温时间的延长

而快速减小, 随后晶粒迅速长大, 产生明显的细化衰退现象。而 Al-5Ti-1B 和 Al-6Ti-0.5C 具有良好的抗细化衰退性能, 尤其是后者, 在 120 min 的保温时间内晶粒没有明显长大。

### 2.3 Al-Ti-C 中间合金细化的组织中的形核核心观察

在被 Al-Ti-C 中间合金细化的组织中, 结晶核心为一些成分有差异的 Ti, C 二元化合物, 通常为尺寸小于  $1 \mu\text{m}$  的单个粒子或几个粒子组成的粒子簇。图 7 为一典型的结晶核心及其成分分析, 其中, 图 7a 为该晶粒的形貌, 晶粒内部有一个被枝晶包围的核心粒子; 图 7b 为核心粒子的放大像; 图 7c 的 Ti, C 的线扫描分析表明, 核心粒子富 Ti 和 C。

### 3 讨论

在本方法制备的 Al-Ti-C 中间合金中,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子为块状形貌, 这与 Arnberg [28] 和 Blake [29] 等在 Al-Ti 和 Al-Ti-B 中间合金中的观察结果一致。  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子

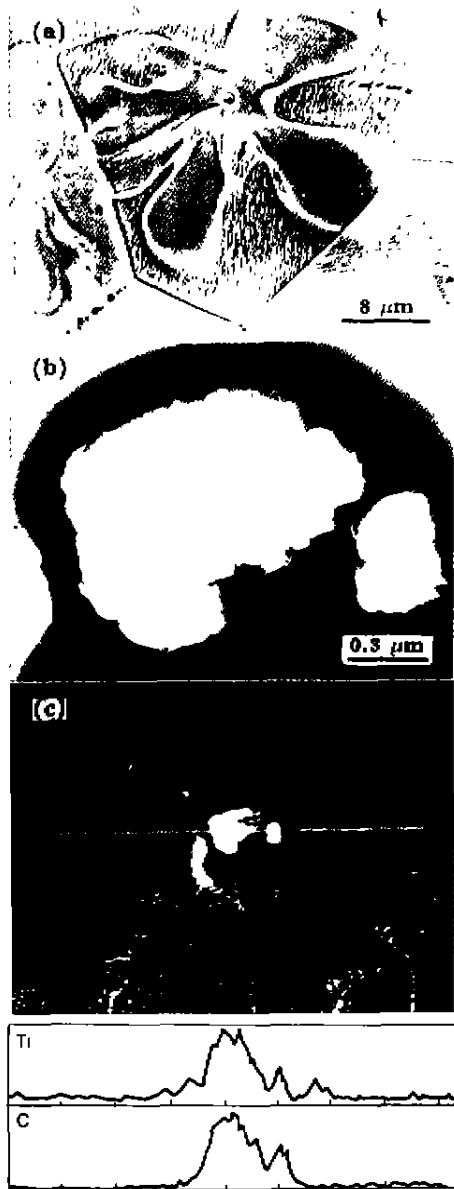


图 7 细化组织中的结晶核心

Fig.7 SEM image of crystallization nuclei and subgrain structure (a), magnified image of the nuclei (b) and X-ray scanning lines of Ti and C (c)

的形貌主要由合金制备时的熔体温度决定。当中间合金在较低温度 ( $<900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下制备时, 产生密堆块状  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子; 而在较高温度 ( $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下制备时, 则产生二维片状或板状的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子。在 Banerji 等制备的 Al-Ti-C 中间合金中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  呈典型的片状形貌<sup>[25,26]</sup>, 这表明中间合金是在较高的温度下制备出来的。

XRD 相分析特征峰的宽化可能有两个原因: 一是晶体粒子的尺寸过于细小, 二是晶体的晶格畸变或成分波动引起晶格常数波动而产生了特征峰宽化现象<sup>[30]</sup>。对 Al-

Ti-C 中间合金中 Ti 和 C 化合物  $\text{TiC}_x$  的成分分析表明:  $x$  在 0.48—0.79 的范围内波动会引起其晶格常数的波动<sup>[31]</sup>, 这可能是产生其特征峰宽化的一个原因。Al-Ti-C 中间合金中  $\text{TiC}_x$  粒子非常细小 (特别是尺寸小于 100 nm 的粒子) 是 XRD 特征峰宽化的另一原因<sup>[30]</sup>。因此, 在图 5 中 TiC 的特征峰宽化可能是上述两个原因共同作用的结果, 但定量区分上述两个原因对峰线宽化的影响很困难。

采用新方法制备的 Al-Ti-C 中间合金, 其良好的晶粒细化性能以及细化组织中的核心粒子表明, 在铝液的凝固过程中  $\text{TiC}_x$  粒子对  $\alpha\text{-Al}$  具有良好的细化形核能力。Al-Ti-C 中间合金良好的抗细化衰退性能表明, 在通常的细化温度下,  $\text{TiC}_x$  在铝液中能够稳定存在。

#### 4 结论

采用新方法制备的 Al-Ti-C 中间合金中含有块状的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  粒子和亚微米尺寸的  $\text{TiC}_x$  粒子 (其中  $x$  在 0.48—0.79 的范围内波动)。Al-Ti-C 中间合金具有很好的晶粒细化性能, 在细化组织的结晶核心观察到了  $\text{TiC}_x$  粒子, 表明它们在铝液的凝固过程中对  $\alpha\text{-Al}$  具有良好的的细化形核能力。

#### 参考文献

- [1] Granger D A, Liu J. *J Met*, 1983; 35(6): 54
- [2] Labarre L C, James R S, Witters J J, O'malley F J, Emptage M R. *J Phys (Orsay)*, 1987; 46(Suppl.9): 93
- [3] Granger D A. *Proc Int Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys*, Trondheim, Norway, 1985: 231
- [4] Apelian D, Sigworth G K, Whaler K R. *Trans Am Foundrymen's Soc*, 1984; 92: 297
- [5] Gerloff R, Reif W, Heyroth W, Schmidt U, Wang T. *Metall*, 1996; 50(2): 97
- [6] Mohanty P S, Guthrie R I L, Gruzleski J E. *Light Metals, Proc 124th TMS Annual Meeting*, Warrendale, PA: TMS, 1995: 859
- [7] Maxwell I, Hellawell A. *Acta Metall*, 1975; 23: 229
- [8] Pearson J, Birch M E J. *J Met*, 1979; 31(11): 27
- [9] Abdel-Reihim M, Hess N, Reif W, Birch M E J. *J Mater Sci*, 1987; 22(1): 213
- [10] Abdel-Hamid A A. *Z Metallkd*, 1989; 80: 643
- [11] Abdel-Hamid A A. *Z Metallkd*, 1989; 80: 566
- [12] Jones G P, Pearson J. *Metal Trans*, 1976; 7B: 223
- [13] Marcantonio J A, Mondolfo L F. *J Inst Met*, 1970; 98: 23
- [14] Abdel-Reihim M, Hess N, Reif W. *Metall*, 1984; 38: 520
- [15] Meredith M W, Greer A L, Evans P V. *Light Metals, Proc 124th, TMS Annual Meeting*, Warrendale, PA: TMS, 1997: 977
- [16] Pearson J, Kearns M A. *5th Australian Asian Pacific Conference Aluminium Cast House Technology: Theory and Practice*, Warrendale, PA: TMS, 1997: 87
- [17] Hu B, Li H. *J Mater Proc Technol*, 1998; 74(1-3): 56

- [18] Cibula A. *J Inst Met*, 1949-50; 76: 321
- [19] Feng Q L, Wang C M. *J Tsinghua Univ (Sci Technol)*, 1994; 34: 106  
(冯庆玲, 王昶民. 清华大学学报(自然科学版), 1994; 34: 106)
- [20] Mayes C D, McCartney D G, Tatlock G J. *Mater Sci Eng*, 1994; 188A: 283
- [21] Marcantonio J A, Mondolfo L F. *Metall Trans*, 1971; 2: 465
- [22] Nakao Y. *J Jpn Inst Light Met*, 1967; 17: 65
- [23] Lihl F, Sagoschen J. *Metall*, 1957; 11: 179
- [24] Thury W. *Z Metallkd*, 1955; 46: 488
- [25] Banerji A, Rohatgi P K. *J Mater Sci*, 1982; 17: 335
- [26] Banerji A, Reif W. *Metall Trans*, 1986; 17A: 2127
- [27] Fang H S, Ma H T, Zhang B Q, Li J G. *Chin Pat Appl*, 98119378.1, 1998
- [28] Arnberg L, Bäckerud, Klang H. *Met Technol*, 1982; 9(1): 1
- [29] Blake R, Smith J. *Solidification Technology in the Foundry and Casthouse*, London: The Institute of Metals, 1980: 88
- [30] Warren B F. *X-Ray Diffraction*. Reading Mass, USA: Addison-Wesley, 1969
- [31] Timofeeva I I, Klochkov L A. In: Samsonov G V ed., *Refractory Carbides*. New York. Consultants Bureau, 1974