

合金化温度对 Al-5Ti-1B 组织及细化效果的影响

田百伟^{1,2}, 阎峰云^{1,2}, 赵永生^{1,2}

(1. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃兰州 730050;

2. 甘肃省有色金属及复合材料工程技术研究中心, 甘肃兰州 730050)

摘要: 分别采用氟盐法和替代法制得Al-5Ti-1B中间合金线材。运用OM、XRD、SEM和EDS等方法研究了合金化温度对Al-5Ti-1B中间合金组织以及细化效果的影响。结果表明, 合金化温度在750~850℃之间时, 两种方法制得的Al-5Ti-1B组织中TiAl₃相的平均尺寸随温度的升高均呈先增大后减小的趋势。两种方法制备的中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃数量随着合金化温度的升高均呈先减后增的趋势, 都在800℃时达到最少, 分别为57.83%和47.3%。就细化效果而言, 在合金化温度为800℃时, 两种方法制得的中间合金的细化效果最好, 细化后晶粒数目分别为48.67个/mm²和52.71个/mm²。

关键词: Al-5Ti-1B; 合金化温度; 中间合金; 细化效果

目前, Al-Ti-B已成为应用最广泛的铝用细化剂^[1-3], 年消耗量高达10.52万吨。其细化效果主要取决于中间合金的洁净度及第二相的形貌、尺寸和分布。近年来, 学者们对高品质Al-Ti-B中间合金的制备方法^[4-6]及影响中间相形貌的主要因素^[7-10]均进行了深入的研究。廖成伟等^[4]通过理论计算和试验相结合的方法研究了氟盐添加顺序对Al-Ti-B中间合金组织的影响, 得知氟盐混合加入可以制得洁净度较高的中间合金且细化效果良好。赵瑞敏等^[11]讨论了合金化温度对中间合金组织的影响, 提出合金化温度是影响中间合金中第二相形貌的主要因素, TiAl₃相主要有针状、条状和块状三种形貌, 随着合金化温度的升高, TiAl₃形貌的演变趋势为: 块状→条状→针状。但是在连续流变挤压条件下, 关于合金化温度对第二相形貌和尺寸分布的影响以及第二相尺寸分布对细化效果的影响的研究却鲜有报道。目前生产中主要采用氟盐法制备该类细化剂, 氟盐消耗量大, 生产中放出大量有毒氟气。环保部门对含氟气的排放有严格限制。很多地方已经限制使用氟盐作为冶金原料。海绵钛部分替代Ti盐不仅减少氟盐加入量, 降低环境的污染, 而且可以缓解制备过程中熔盐对坩埚的腐蚀。但研究海绵钛替代部分Ti盐制备Al-Ti-B中间合金对第二相形貌影响的报道也较少。

针对上述问题, 本试验采用氟盐法和替代法制备了Al-5Ti-1B合金线材, 对比研究了合金化温度对第二相形貌及尺寸分布的影响, 同时研究了第二相尺寸分布对中间合金细化效果的影响。为海绵钛替代氟盐获得高品质细化剂提供理论基础和依据。

1 试验方法

1.1 材料及制备

制备Al-Ti-B中间合金所需的原料为: 工业纯铝, 纯度99.7%; 平均粒径约为80 μm的KBF₄和K₂TiF₆, 纯度均为99%; 海绵钛平均颗粒尺寸约为3 mm, 纯度为99.8%。精炼剂为化学试剂C₂Cl₆。选用功率为12 kW的硅碳棒电炉, 采用氟盐法、替代法制备, 将KBF₄、K₂TiF₆以及海绵钛与铝熔体反应, 采用CRE-300连续流变挤压

作者简介:

田百伟(1993-), 男, 硕士生, 研究方向为铝钛硼晶粒细化剂的连续流变挤压成形。E-mail: 2462047204@qq.com

通讯作者:

阎峰云, 男, 教授。E-mail: yanfy_2005@139.com

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)

05-0449-07

收稿日期:

2019-08-23 收到初稿,

2019-11-23 收到修订稿。

机将Al-5Ti-1B中间合金成形为线材。制备工艺参数见表1。

将Ti盐和B盐按表1量均匀混合后预压成块,和其他原料一起放入烘干箱,在200℃下保温2h。氟盐法制备中间合金的流程:在硅碳棒电炉中熔化一定量的纯铝,控温730℃左右,对铝熔体做精炼处理,升温至所需温度下加入氟盐预压块进行合金化反应,合金化30min后扒出合金液表面的水渣。降温至730℃对合金液再次精炼。在730℃下连续流变挤压成 $\Phi 9.5$ mm的合金线材。替代法制备中间合金的过程与氟盐法相似。先将已精炼处理的铝液控温到850℃,称取适量的已预热的海绵钛加入铝液中,保温10min。然后控温到设定的合金化温度加入所需的氟盐块进行合金化反应。后续过程与氟盐法完全相同。

1.2 性能表征

沿中间合金线材纵向中间的位置截取金相试样。经标准金相试样的制备后,选用4XC-MS型金相显微镜观察组织形貌,采用Bruker Advance D8型X射线衍射分析仪对样品进行物相分析。测试条件为:Cuk α 靶, 2θ : 20°~90°,扫描步长0.02°,扫描速度2°/min。并采用BT-1600图像颗粒分析软件对TiAl₃相的尺寸进行统计测量。细化试验和细化效果评价分别按照标准YS/T 447.1—2011和GB/T 3246.1—2012进行。

表1 Al-5Ti-1B中间合金制备工艺参数

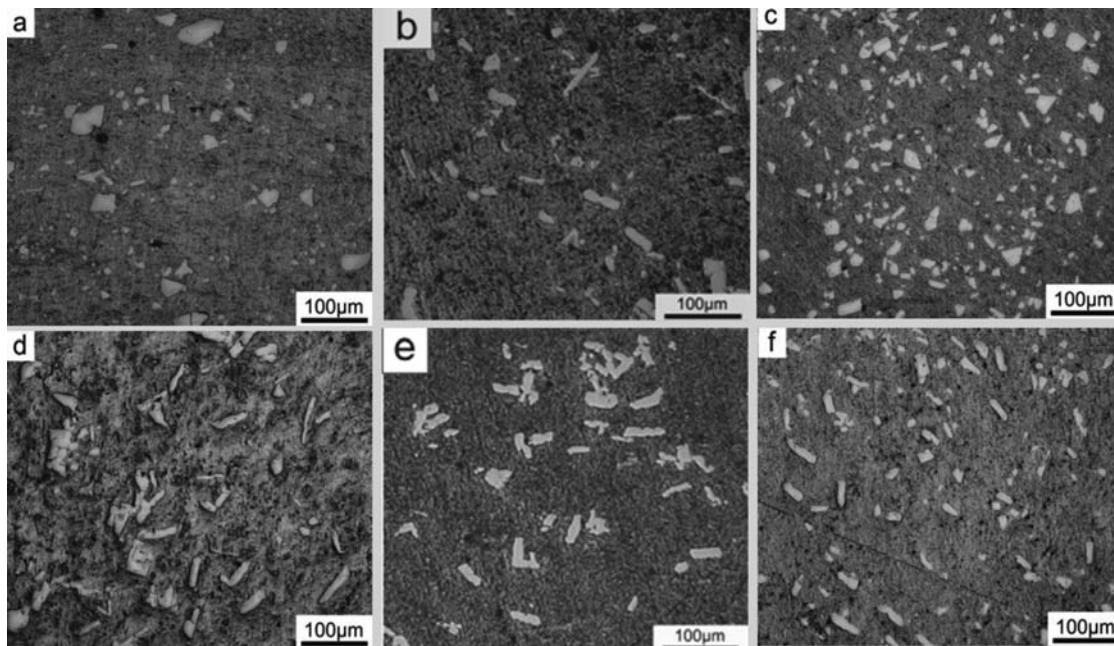
Table 1 Preparation parameters of Al-5Ti-1B master alloy

试样号	1 000 g纯铝中原料添加量/g			合金化温度 /℃	合金化时间 /min
	KBF ₄	K ₂ TiF ₆	海绵钛		
1	122.3	263.6	-	750	30
2	122.3	263.6	-	800	30
3	122.3	263.6	-	850	30
4	122.3	171.34	18.27	750	40
5	122.3	171.34	18.27	800	40
6	122.3	171.34	18.27	850	40

2 结果与讨论

2.1 合金化温度对中间合金第二相形貌的影响

图1a中可以看出合金化温度为750℃时,纯盐法制备的Al-5Ti-1B组织中TiAl₃分布均匀,但尺寸跨度较大,最小尺寸在2 μ m左右,且含量较多。大尺寸的TiAl₃形貌多以不规则的块体存在,且含有少量块状、条状及三角形状。当合金化温度升至800℃时,如图1b所示中间合金中TiAl₃多为条状,且出现团聚现象。而合金化温度为850℃时,从图1c中可看出TiAl₃尺寸相对均匀,且在组织中几乎呈弥散分布。从图1d-f可知合金化温度在750~850℃间变化时,替代法制备的中间合金中TiAl₃多为长条状,且随着合金化温度的升高,其形貌变得更加规则,同时分布更加均匀,团聚现象也在逐渐减小。



(a) 纯盐法, 750℃; (b) 纯盐法, 800℃; (c) 纯盐法, 850℃; (d) 替代法, 750℃; (e) 替代法, 800℃; (f) 替代法, 850℃

图1 合金化温度对Al-5Ti-1B合金组织形貌的影响

Fig. 1 Effect of alloying temperature on microstructure and morphology of Al-5Ti-1B alloy

从图1中可看出合金化温度在750~850 °C之间变化时, 纯盐法制备的中间合金中TiAl₃相的平均尺寸呈先增后减的趋势。这主要是因为随着反应温度的变化, 熔体中粒子的扩散强度不同, 导致熔体中达到临界形核半径的晶胚数量不同而引起上述变化。理论上TiAl₃的形核和长大可在铝熔体中任一区域发生, 但合金化温度在750 °C时, 由于反应相对较慢, 铝熔体粘度较大, 氟盐溶解产生的有效粒子扩散不充分, 而且TiAl₃的长大还受粒子扩散的限制, 因此组织中小尺寸的TiAl₃较多。合金化温度在800 °C时出现团聚现象及850 °C时团聚现象的基本消失也是由粒子的扩散导致的。800 °C时, 粒子的扩散增强, 熔体内可以形核的微区数目增多, 在850 °C时粒子扩散更加充分, 熔体内可达到临界形核半径的晶胚区域分布更加均匀, 从而使得TiAl₃相呈弥散分布。

替代法制备的中间合金中TiAl₃相尺寸整体上都大于纯盐法制备的。这主要是因为制备过程中都是先在850 °C时加入海绵钛, 反应10 min后再将温度调整到所需温度加入混合氟盐的预压块。因为加入氟盐前铝熔体中已经存在TiAl₃相, 所以氟盐溶解产生的钛离子和铝原子结合更容易完成TiAl₃相的形核与长大。

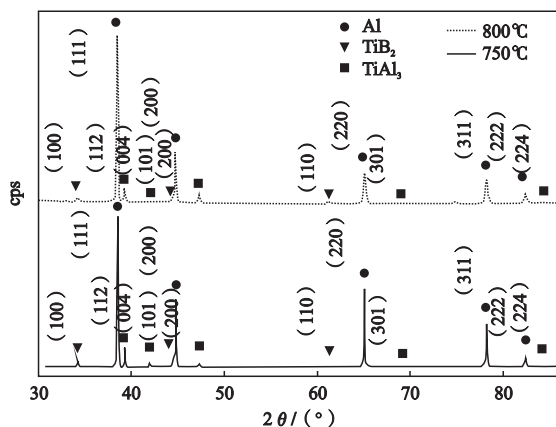
2.2 合金化温度对中间合金 TiAl₃ 相尺寸的影响

图2为中间合金的XRD及组织中各相的生成自由能。由图2a可知, 合金化温度在750~800 °C时, 中间合金组织由Al、TiAl₃和TiB₂相组成。依TiAl₃、TiB₂和AlB₂的吉布斯自由能 ΔG_T^\ominus 函数^[4]可看出(图2b), 在Al-5Ti-1B组织中各相在高温熔体中的稳定性为: TiB₂>TiAl₃>AlB₂, 因此合金熔体中必优先生成TiB₂和TiAl₃相。同时图3a、b、c亦可验证中间合金中存在的

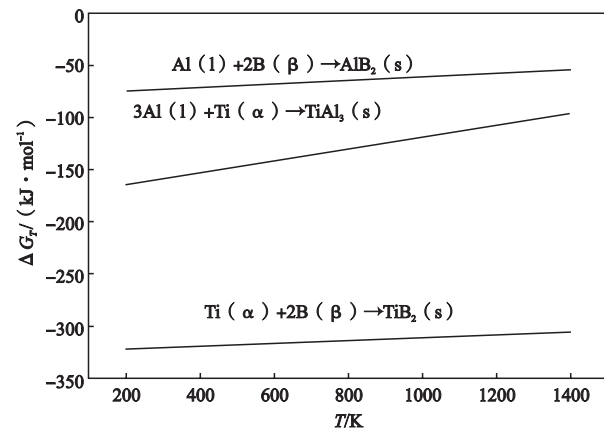
第二相主要为TiAl₃和TiB₂相。从图3e、f可以看出TiB₂相在合金组织中均匀分布, 仅出现少量团聚。

图4a、b为两种方法制得的中间合金中TiAl₃尺寸统计图, 可以看出随着合金化温度的升高, 纯盐法制备的中间合金中TiAl₃的最大尺寸在逐渐减小, 而最小尺寸和平均尺寸均呈现先增后减的趋势。由替代法制备的中间合金组织中TiAl₃相最大尺寸、平均尺寸和最小尺寸均随合金化温度的升高表现为先增后减的趋势。

图5是TiAl₃相长径比及尺寸分布随合金化温度的变化。总体上, 两种方法制备的中间合金中尺寸小于30 μm的TiAl₃相的占比均超过了80%, 而长径比在1~1.5的TiAl₃数目均达到55%以上, 说明组织中有一半以上的TiAl₃是以块状形式存在的。通过图5a、c可以看出, 反应温度在750~850 °C时, 随着合金化温度的升高, 两种方法制备的中间合金中长条状的TiAl₃相的数目都在减小, 即随着合金化温度的升高, TiAl₃相越趋于规则的块状。随着温度的升高, 熔体中在溶质粒子的扩散速率增大, 这是由成分再分配引起成分过冷造成的。因此可将TiAl₃的形核和长大看作是在低过冷度下进行的。在低过冷度条件下, 随着反应温度的升高, 虽然阻碍形核的位垒随着过冷度的减小呈指数地减小, 但是粒子的扩散是影响形核的主要因素, 所以当合金化温度升高的时候, 熔体中粒子的扩散速率增大, 使得形核率提高。同时随着粒子扩散的增大晶粒长大的趋势也在增大。比较图5b、d可知两种方法制得的Al-5Ti-1B中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃的占比随合金化温度的升高均呈现先减后增的趋势。整体上, 纯盐法制备的中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃要多于替代法制备的中间合金。



(a) XRD



(b) 吉布斯自由能

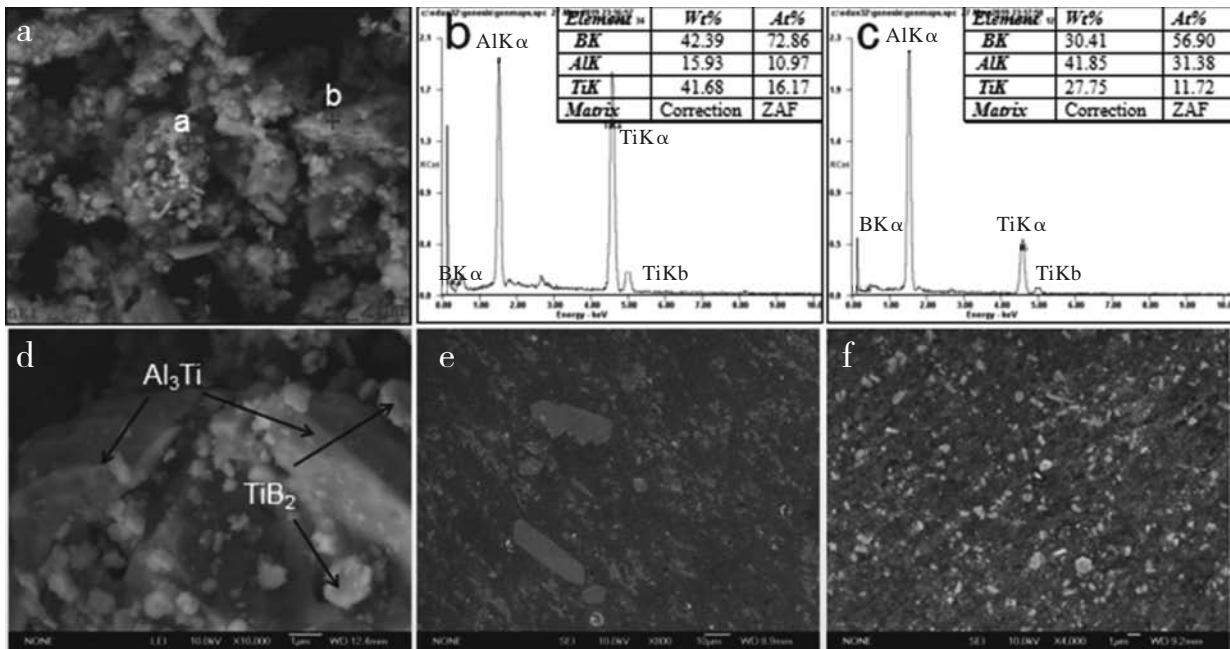
图2 中间合金的XRD和TiAl₃、TiB₂和AlB₂的吉布斯自由能 ΔG_T^\ominus 函数

Fig. 2 XRD of master alloys and ΔG_T^\ominus of TiAl₃, TiB₂ and AlB₂

2.3 合金化温度对细化效果的影响

图6为不同条件下制备的Al-5Ti-1B中间合金对工业纯铝的细化效果图。图6a、b、c为纯盐制备的中间合金的细化效果图，图6d、e、f为替代法制备的中间合金的细化效果图。图7为Al-5Ti-1B对纯铝的细化结果统计图，图8是根据图5b、d绘制的不同制备条件下中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃相数量统计图。从图7可以看出，随着合金化温度的升高，两种方法制备的中间合金对工业纯铝的细化能力都是先增后减。而且通过替代法制备的中间合金对纯铝的细化能力要强于纯盐制得的中间合金。结合图8可知，并不是中间合金中小

尺寸的TiAl₃晶粒占比越大，对纯铝的细化能力越好，当超过50%后中间合金对纯铝的细化能力开始降低。合金化温度为800 °C时，氟盐法和替代法制备的中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃占比最小，分别为57.83%和47.3%，其对纯铝的细化效果达到各自的最优，分别为48.67个/mm²和52.71个/mm²。这可能是由于TiAl₃在铝熔体中的高温稳定性较差，而尺寸过小的TiAl₃在铝熔体中可能处于熔融态，同时小尺寸TiAl₃分布又比较弥散，故而不能在极短的时间内发生重结晶对铝晶粒的形核起到有效的异质形核作用。



(a) (d) 中间合金中提取的粉末形貌；(b) (c) 图3a中点a、b的EDS分析；(e) (f) 第二相在中间合金组织中的分布

图3 中间合金的SEM图像和EDS分析

Fig. 3 SEM images and EDS analysis of master alloy

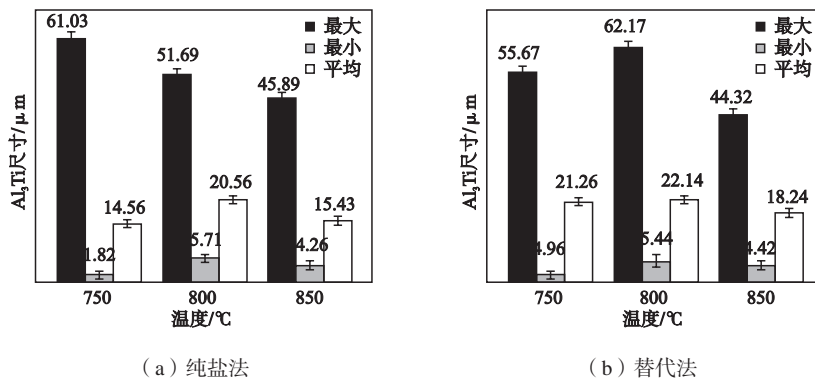
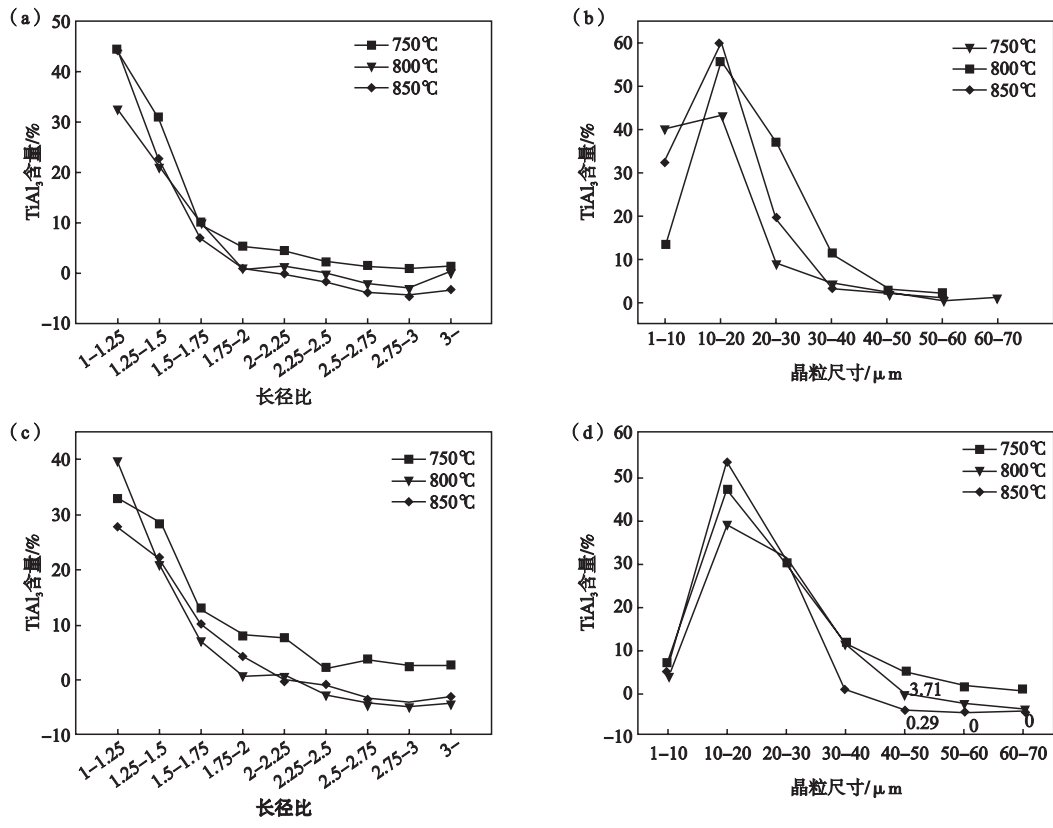


图4 合金化温度对TiAl₃尺寸的影响

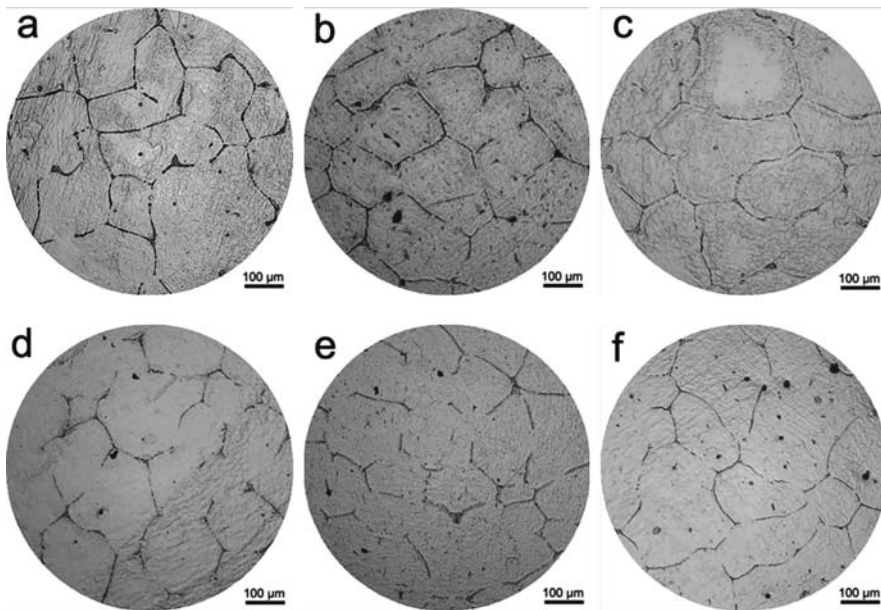
Fig. 4 Effect of alloying temperature on the size of TiAl₃



(a)、(b) 纯盐法; (c)、(d) 替代法

图5 合金化温度对TiAl₃相尺寸分布的影响

Fig. 5 Effect of alloying temperature on the size distribution of TiAl₃ phase



(a) 纯盐法, 750 °C; (b) 纯盐法, 800 °C; (c) 纯盐法, 850 °C; (d) 替代法, 750 °C;

(e) 替代法, 800 °C; (f) 替代法, 850 °C

图6 不同条件下制备的Al-5Ti-1B中间合金对工业纯铝的细化效果

Fig. 6 Refinement effect of Al-5Ti-1B master alloy prepared under different conditions on industrial pure aluminum

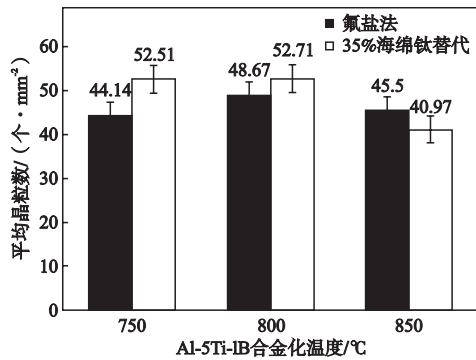
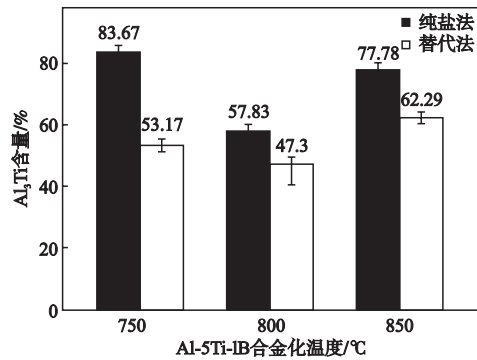


图7 细化效果统计

Fig. 7 Refinement effect statistics

图8 尺寸小于20 μm的TiAl₃含量统计Fig. 8 Statistics of TiAl₃ phase particles with size less than 20 μm

3 结论

(1) 随着合金化温度的升高, 纯盐法和替代法制备的中间合金中TiAl₃的分布更加均匀, 且长条状的TiAl₃随着合金化温度的升高在逐渐减小, TiAl₃更趋于规则的块状。

(2) 两种方法制备的中间合金中尺寸小于20 μm TiAl₃含量随着合金化温度的升高均呈现先减后增的趋势, 在800 °C时达到最少, 分别为57.83%和47.3%。在替代法和纯盐法制备的中间合金中, 替代法中小尺寸TiAl₃相含量普遍要低。

(3) 中间合金中尺寸小于20 μm的TiAl₃的占比越大, 对纯铝的细化能力并不是越好, 当超过50%后中间合金对纯铝的细化能力开始降低。合金化温度为800 °C时, 其对纯铝的细化效果达到各自的最优, 分别为48.67个/mm²和52.71个/mm²。根据国家标准GB/T 3246.1—2012进行评价, 细化后铸铝的晶粒度基本达到了3级。

参考文献:

- [1] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. Al-Ti-B中间合金中第二相沉淀现象研究 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29 (5): 465-469.
- [2] Birol Yücel. Production of Al-Ti-B master alloys from Ti sponge and KBF₄ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440 (1): 108-112.
- [3] 许铁恒. Al-Ti-B细化剂制备工艺优化 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [4] 廖成伟, 陈闻天, 陈欢, 等. 原料添加顺序对氟盐法制备Al-Ti-B中间合金的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2016, 26 (1): 210-217.
- [5] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminum [J]. Acta Metall. Mater., 1995, 43: 2001-2012.
- [6] 范广新, 王明星, 刘志勇, 等. 加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其衰退行为的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2004 (9): 115-121.
- [7] 马洪涛, 李建国, 张柏清, 等. Al-Ti-B合金的组织分析 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (5): 801-805.
- [8] 张丽丽, 江鸿翔, 赵九洲, 等. 溶质Ti对Al-Ti-B中间合金细化Al影响的新认识: TiB₂粒子的动力学行为及溶质Ti的影响 [J]. 金属学报, 2017, 53 (9): 1091-1100.
- [9] 刘相法, 边秀房, 杨阳, 等. AlTi₃B中间合金中TiAl₃形态形成规律的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 1997 (5): 6-8.
- [10] 廖成伟, 李洋, 涂睿, 等. 高洁净度Al-5Ti-1B晶粒细化剂的制备与微结构特征 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (3): 10-14.
- [11] 赵瑞敏, 汤皓元, 杨钢, 等. 反应温度对铝钛硼晶粒细化剂组织的影响 [J]. 铸造技术, 2016, 37 (11): 135-137.

- [12] 李贺, 柴丽华, 马腾飞, 等. 高温熔体反应法制备Al-5Ti-1B细化剂[J]. 材料工程, 2017, 45(2): 39-45.
- [13] 兰晔峰, 张继军, 朱正锋, 等. 制备Al-Ti-B中间合金熔体反应机理的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(1): 12-14.
- [14] 孙小平. 高品质Al-5Ti-1B合金线材的制备及其细化性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [15] 朱正锋. Al-Ti-B中间合金的制备及其细化性能的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2004.
- [16] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. Al-Ti-B中间合金微观组织的形成与演变[J]. 清华大学学报(自然科学版): 2006, 46(11): 11-14.

Effect of Alloying Temperature on Microstructure and Refining Effect of Al-5Ti-1B Master Alloy

TIAN Bai-wei^{1,2}, YAN Feng-yun^{1,2}, ZHAO Yong-sheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Gansu Nonferrous Metals and Composites Engineering Technology Research Center, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract:

The Al-5Ti-1B master alloy wire was prepared by the fluorine salt method and the substitution method, respectively. The effects of alloying temperature on the microstructure and refining effect of Al-5Ti-1B master alloy were investigated by OM, XRD, SEM and EDS. The results show that the average size of TiAl₃ phase in Al-5Ti-1B microstructure obtained by the two methods increases first and then decreases with the alloying temperature between 750 °C and 850 °C. With an increase in alloying temperature, the number of TiAl₃ phase particles with size less than 20 μm in the master alloys prepared by the two methods decreases first and then increases, that is, it reaches the minimum at 800 °C, which is 57.83% and 47.3%, respectively. In terms of the refining effect, the master alloys obtained by the two methods have the best refining effect at the alloying temperature of 800 °C, and the number of aluminum grains after refining is 48.67/mm² and 52.71/mm², respectively.

Key words:

Al-5Ti-1B; alloying temperature; master alloy; refining effect