

超声制备 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的组织和细化效果

缪欢¹ 阎峰云^{1,2} 江海霞¹ 杨飞¹ 刘景山¹

(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;

2.兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室)

摘要 利用X射线衍射分析仪(XRD)、光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)对施加不同超声振动处理制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的微观组织进行观察和分析,并使用工业纯铝作为研究对象进行细化试验。结果表明,在 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂制备过程中,施加超声振动处理能显著改善其组织和细化效果。连续超声处理 10 min 制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂中 TiAl_3 相均为细小的块状,平均尺寸为 $12.4\ \mu\text{m}$, TiB_2 颗粒弥散分布在铝基体中,对工业纯铝的细化效果最好,可将纯铝晶粒细化至 $307\ \mu\text{m}$ 。

关键词 超声振动; Al-5Ti-1B 晶粒细化剂; 细化效果

中图分类号 TB331; TP559

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.2018.01.029

Microstructure and Grain Refining Performance of Al-5Ti-1B Grain Refiner Prepared under Ultrasound Treatment

Miao Huan¹, Yan Fengyun^{1,2}, Jiang Haixia¹, Yang Fei¹, Liu Jingshan¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology; 2.Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology)

Abstract: The microstructure and grain refining performance of Al-5Ti-1B grain refiners prepared by different ultrasonic treatment were described by using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Meanwhile, refining effects of pure aluminum was observed with the Al-5Ti-1B master alloy. The results show that the ultrasonic vibration applied in fabrication of Al-5Ti-1B grain refiner can improve greatly the microstructure and grain refinement performance of the grain refiner. With continuous ultrasonic treatments for 10 minutes, the morphology of TiAl_3 exhibits small block-like with average size of $12.4\ \mu\text{m}$ and the TiB_2 particles are distributed dispersedly in the Al-matrix. The grain in pure aluminum refined by the Al-5Ti-1B master alloy is about $307\ \mu\text{m}$, exhibiting the desirable refining effects.

Key Words: Ultrasonic Vibration, Al-5Ti-1B Grain Refiner, Refining Performance

铝合金由于其质量轻、强度高和价格低等优点,在航空、航天及民用领域应用广泛。细小的等轴晶组织能够改善铝合金铸件的力学性能,降低热裂纹,消除缩孔、缩松等缺陷^[1]。添加晶粒细化剂能使铝合金铸件由粗大的柱状晶转变为细小的等轴晶^[2]。Al-5Ti-1B 中间合金是目前纯铝及铝合金最常用的细化剂^[3],其主要通过氟盐法制备,即利用 KBF_4 和 K_2TiF_6 通过铝热反应获得^[4,5],但该方法生产的合金中 TiAl_3 相尺寸较大,分布不均匀, TiB_2 粒子团聚严重,成分偏析大,细化效果不稳定。

在液态金属成形过程引入功率超声,通过声空化和声流效应影响金属凝固的形核和晶粒长大,可以达到对

成形产品最终组织与性能的改善和控制^[6,7]。本课题在传统氟盐法制备 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的基础上,对合金液施加超声振动处理,利用超声波促进合金化反应,改善 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的组织和细化效果,研究施加不同方式的超声处理对 Al-5Ti-1B 晶粒细化效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及装置

试验材料为工业级 K_2TiF_6 (99.0%, 质量分数,下同)、 KBF_4 (98.0%)、工业纯铝 (99.7%)、 C_2Cl_6 和 CaF_2 。

收稿日期: 2017-07-26; 修改稿收到日期: 2017-09-12

第一作者简介: 缪欢,男,1991 年出生,硕士研究生,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,兰州 (730050),电话: 15117148679, E-mail: miaohl203@163.com

试验使用电阻炉、石墨-SiC 坩埚和 KJ-1000 型冶金超声处理仪组成的超声处理试验系统。冶金超声处理仪包括支架部分、超声振动部分和冷却水系统。超声振动部分主要包括超声波发生器、超声波换能器、变幅杆(工具杆)。试验装置见图 1。

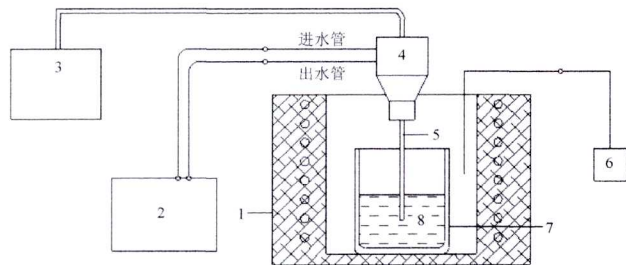


图 1 超声制备 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂试验装置

1.电阻炉 2.冷却水箱 3.超声波发生器 4.超声波换能器
5.变幅杆(工具杆) 6.温控仪 7.石墨-SiC 坩埚 8.合金液

1.2 试验方案

将石墨-SiC 坩埚在电阻炉中预热,同时将工业纯铝锭、氟盐(KBF_4 和 K_2TiF_6)等原材料在烘箱中烘干并预热。在 $760\text{ }^\circ\text{C}$ 时,向坩埚中加入约 1 kg 铝锭,待铝锭完全熔化后,用石墨勺扒去表面浮渣。加入 C_2Cl_6 除气,加 CaF_2 除渣,以提高铝熔体的洁净度。将铝液温度升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,均匀混合 260 g 的 KBF_4 和 120 g 的 K_2TiF_6 ,用铝箔包裹后,使用石墨钟罩压入铝液中,待氟盐完全熔化后,取出钟罩。对混合熔体进行超声处理,根据施加超声处理的方式及阶段的不同,可将试验分为 4 种方案。方案 A 为不施加超声振动,使用机械搅拌,保温 60 min ,间隔 10 min 用石墨棒搅拌一次,待反应完成,除气除渣。方案 B 在氟盐加入后施加 3.5 min 超声振动,保温 60 min 后除气除渣。方案 C 在加入氟盐后施加 3.5 min 超声振动,保温 60 min ,除气除渣,再次超声处理 3.5 min 。方案 D 在加入氟盐后施加 10 min 连续超声振动,不进行保温,直接除气除渣。待熔体处理完后均浇注成 $\phi 25\text{ mm}$ 的细化剂试样。

截取部分试样,经研磨、机械抛光后,用体积分数为 0.5% 的 HF 酸腐蚀 2 min ,置于酒精溶液中超声波清洗 10 min 后风干。利用 D/max-2400 型 X 射线衍射分析仪对细化剂试样进行物相分析,使用 4XC-MS 光学显

微镜和 Quanta450FEG 场发射扫描电镜观察细化剂试样的显微组织,并利用 Image-Pro Plus 5.0 图像分析软件对 TiAl_3 相的尺寸进行统计测量。

为评价 Al-5Ti-1B 合金的细化效果,采用工业纯铝为对象进行细化试验。主要步骤:将工业纯铝加热熔化,待铝熔体升至 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 后精炼、搅拌、扒渣。加入质量分数为 0.2% 的 Al-5Ti-1B 细化剂,充分搅拌,并在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 2 min 。最后,将铝液浇入置于 SiO_2 泡沫砖之上的 $\phi 70\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的钢环中,得到细化后的纯铝试样。以试样在泡沫砖上的凝固表面为晶粒测量面,经特强混合酸浸蚀剂显现晶粒后,采用晶粒平均直径实测与算法测量其平均粒径。

2 试验结果与讨论

2.1 超声振动对 Al-5Ti-1B 细化剂显微组织的影响

图 2 为不同处理条件下制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂 XRD 图谱。可以看出,4 种方案制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的主要组成相均为 $\alpha\text{-Al}$ 、 TiAl_3 相和 TiB_2 相,而 TiAl_3 和 TiB_2 的形貌、尺寸大小及分布状态对细化效果起着重要作用^[8,9]。

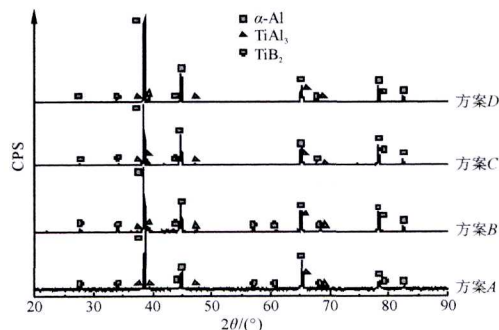


图 2 对熔体施加不同超声处理制备的 Al-5Ti-1B 细化剂 XRD 图谱

图 3 为不同超声处理条件下制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的显微组织。可以看出,图 3a 中存在粗大的板条状和团块状相,对其进行 EDS 分析(见图 4),结合 XRD 谱图,确定此种板条状和团块状相为 TiAl_3 。板条状 TiAl_3 长度在 $28.3 \sim 544.4\text{ }\mu\text{m}$ 之间,团块状 TiAl_3 尺寸在 $5.2 \sim 104.6\text{ }\mu\text{m}$ 之间,较均匀地分布在 Al 基体

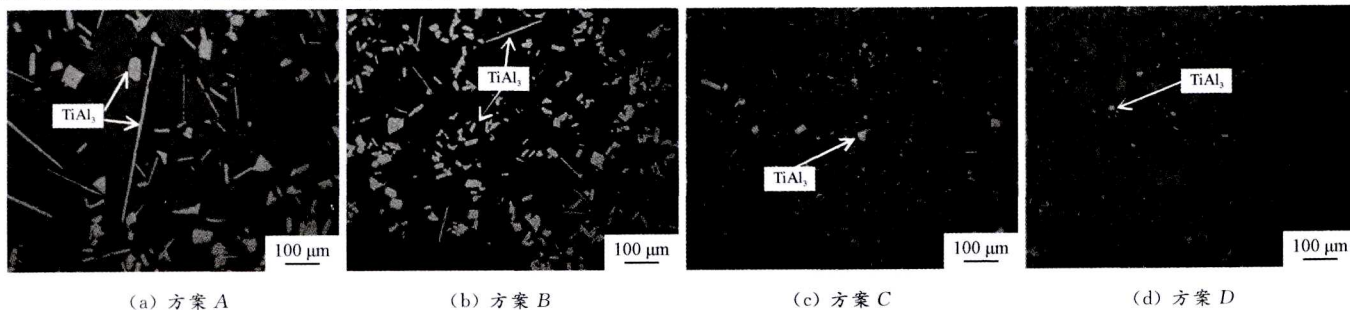


图 3 对熔体施加不同超声处理制备的 Al-5Ti-1B 细化剂的显微组织

中。图 3b 中只有极少量的针片状 TiAl_3 相,大部分 TiAl_3 相为团块状,与不施加超声处理相比,粗大的板条状 TiAl_3 受到抑制,针片状 TiAl_3 相、团块状 TiAl_3 相的尺寸明显减小,且分布更加均匀。图 3c 中的团块状 TiAl_3 相分布均匀,与施加超声振动处理 3.5 min 相比,混合超声处理工艺在凝固前对合金液再次进行超声处理,能将保温过程中长大的 TiAl_3 碎化,减小其尺寸。另外,超声波的声流效应在合金液中产生的环流能有效分散 TiAl_3 ,使 TiAl_3 分布更均匀。图 3d 中团块状 TiAl_3 相分布均匀,相比于其他 3 组制备工艺, TiAl_3 尺寸最小。不同超声处理后 Al-5Ti-1B 细化剂中 TiAl_3

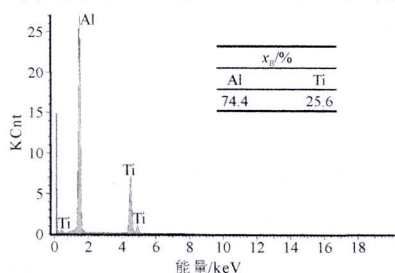


图 4 Al-5Ti-1B 细化剂中板条状和团块状相的 EDS 分析

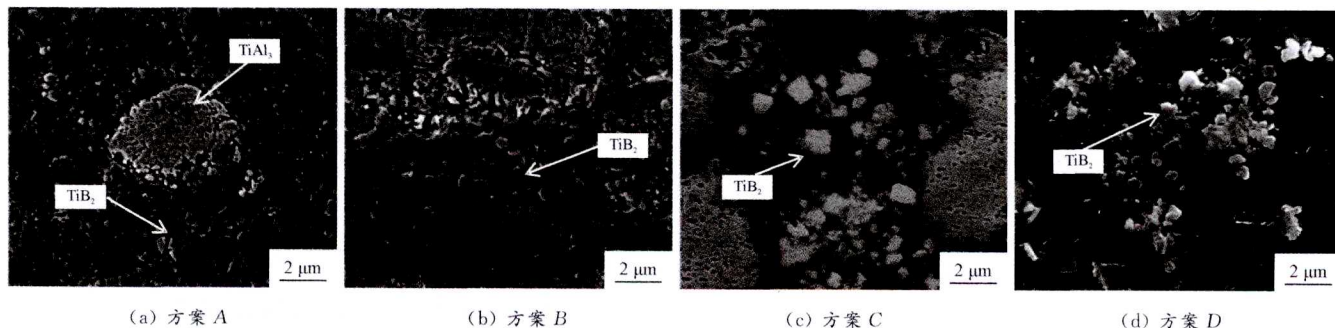


图 6 不同处理条件下制备的 Al-5Ti-1B 细化剂 SEM 组织

分布(见图 6c)。施加连续超声振动 10 min 时, TiB_2 颗粒轮廓清晰,呈规则的多边形状,彼此之间无粘连,全部弥散分布于 Al 基体中(见图 6d)。由此可见,超声振动处理能够显著改善 Al-5Ti-1B 细化剂的组织,促进板条状 TiAl_3 相形态的变化,减小 TiAl_3 相的尺寸,改善 TiB_2 粒子分布。3 种超声处理方式中,连续超声振动对 Al-5Ti-1B 细化剂的组织优化作用最好。

2.2 超声振动对 Al-5Ti-1B 细化剂细化效果的影响

图 7 为不同处理条件下制备的 Al-5Ti-1B 细化剂细化工业纯铝的宏观组织。采用晶粒平均直径实测与计算法测量试样的晶粒尺寸,其变化规律见图 8。采用不施加超声制备的细化剂细化后,纯铝组织由粗大的柱状晶变为等轴晶,晶粒尺寸为 $1\,037\,\mu\text{m}$ (见图 7a)。采用施加 3.5 min 超声振动制备的细化剂细化后,纯铝组织均为细小的等轴晶,平均尺寸为 $472\,\mu\text{m}$ (见图 7b),与不施加超声处理相比,晶粒更加细小。采用施加混合超声振动制备的细化剂细化后,纯铝晶粒尺寸进一步减

相的尺寸变化趋势见图 5。由此看出,在氟盐加入铝液后,对熔体施加超声处理会对所制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂组织产生明显影响。

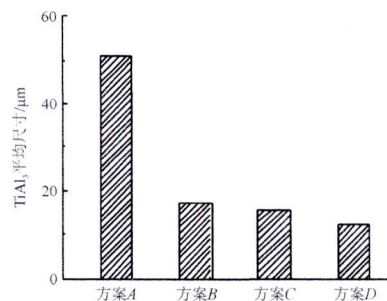


图 5 不同超声处理制备的 Al-5Ti-1B 细化剂中 TiAl_3 平均直径

图 6 为不同处理条件下 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的 SEM 组织。可以看出,不施加超声处理的 Al-5Ti-1B 细化剂组织中的 TiB_2 相处于团聚状态(见图 6a)。当施加超声振动处理 3.5 min 后,细化剂中大块团聚的 TiB_2 相的聚集程度降低,孤立的 TiB_2 颗粒增多, TiB_2 粒子团也变得比较松散,但 TiB_2 粒子的尺寸没有明显变化(见图 6b)。施加混合超声振动时, TiB_2 粒子逐渐趋于弥散

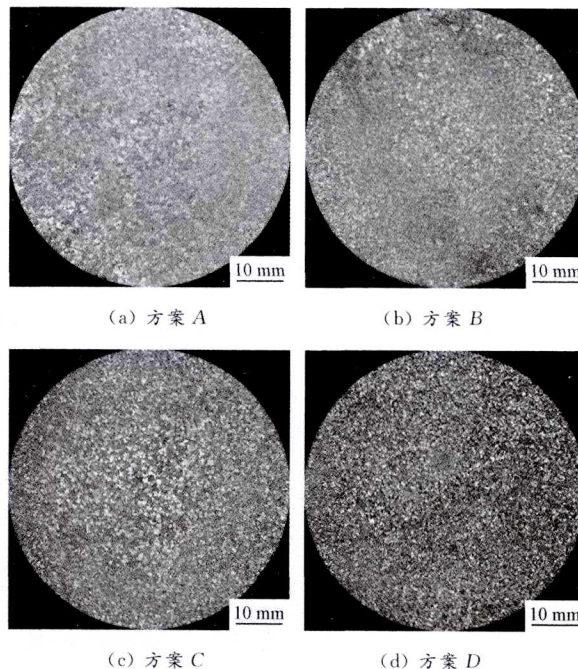


图 7 纯铝在不同 Al-5Ti-1B 细化剂细化后的宏观组织

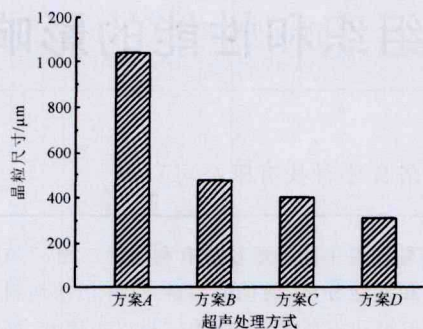


图8 纯铝在不同 Al-5Ti-1B 细化剂细化后的晶粒尺寸

小,达到 398 μm (见图 7c),说明混合超声振动能进一步提高制备的 Al-5Ti-1B 细化剂的细化效果。采用施加连续超声振动 10 min 制备的细化剂细化后,纯铝晶粒尺寸达到 307 μm ,细化效果最好(见图 7d)。

2.3 讨论

高能超声在熔体中传播时,由于声波与液体中粘结力的交互作用,有限振幅衰减使液体从声源处开始形成一定的声压梯度,导致液体的整体环流。在声流的作用下,可将粒子送入熔体深处,并使之分散均匀^[10]。声流效应能将熔融的 K_2TiF_6 和 KBF_4 均匀地分散在铝熔体中,增加铝熔体与氟盐的接触面,促进合金化反应进程。另一方面,声空化作用能在合金液中产生空化泡,空化泡崩溃时可在熔体局部瞬时产生约 10^4 K 的高温和高压区,这种瞬时的局部作用能够提高合金液对各种高熔点粒子的润湿性。空化泡崩溃时还会产生强烈的冲击波,在熔体内产生交变振动,分散熔体中的粒子团,并击碎粒子^[11,12]。

在合金化反应过程中,由于 TiAl_3 和 TiB_2 粒子与铝的密度差较大, TiAl_3 和 TiB_2 易于下沉,在下沉过程中互相碰撞而发生粘连现象,最后聚集沉淀,造成最终的凝固组织中 TiAl_3 相尺寸粗大, TiB_2 颗粒团聚严重^[13]。对合金液施加超声处理, TiAl_3 和 TiB_2 粒子在反应初期就能在超声作用下均匀地分散在合金液中。即使在保温过程中 TiAl_3 和 TiB_2 发生聚集沉淀,在凝固前对熔体再次进行超声处理,可以使下沉的 TiAl_3 和 TiB_2 粒子翻滚,而强烈冲击波能击碎 TiAl_3 块,减小 TiAl_3 相的尺寸,打散 TiB_2 粒子聚集团,使 TiAl_3 和 TiB_2 颗粒均匀分散。

3 结论

(1)在 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的制备过程中,对合金液进行超声处理能使粗大的板条状 TiAl_3 相转变为块状,使块状 TiAl_3 相分布更加均匀,并降低 TiB_2 粒子的团聚程度,显著改善细化剂的组织和细化效果。

(2)超声连续处理 10 min 制备的 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂中 TiAl_3 相均成细小的块状, TiB_2 颗粒弥散分

布。与其他方法制备的细化剂相比,其细化效果最好,可将纯铝晶粒尺寸细化至 307 μm 。

参考文献

- [1] 张作贵,刘相法,边秀房,等. Al-Ti-B 中间合金的遗传性研究与推广应用[J]. 铸造, 2000, 49(10): 758-763.
- [2] STURZ L, DREVERMANN A, PICKMANN C, et al. Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A413: 379-382.
- [3] QIU D, TAYLOR J A, ZHANG M X. Understanding the Co-poisoning effect of Zr and Ti on the grain refinement of cast aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2010, 41(13): 3 412-3 421.
- [4] BIROL Y. The effect of holding conditions in the conventional halide salt process on the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440: 142-147.
- [5] BIROL Y. Al-Ti-B grain refiners via powder metallurgy processing of $\text{Al/K}_2\text{TiF}_6/\text{KBF}_4$ powder blends[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(2): 311-314.
- [6] 韩延峰. 超声制备 Al-5Ti-1B 中间合金及 α -Al/异质核心界面研究[D]. 上海:上海交通大学, 2007.
- [7] HUANG H J, XUY F, SHU D, et al. Effect of ultrasonic melt treatment on structure refinement of solidified high purity aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2 414-2 419.
- [8] 刘相法,边秀房,杨阳,等. Al-5Ti-1B 中间合金中 TiAl_3 形态形成规律的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1997(5): 6-8.
- [9] 张作贵,刘相法,边秀房. TiB_2 分布形态对 Al-5Ti-1B 合金细化特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1999(5): 12-13.
- [10] 陈邵龙,马涛. 联合净化对 Al-Ti-B 合金组织和细化能力的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015, 35(7): 687-690.
- [11] HAN Y F, LI K, WANG J, et al. Influence of high-intensity ultrasound on grain refining performance of Al-5Ti-1B master alloy on aluminium[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A405: 306-312.
- [12] MA J Y, KANG J W, HU Y S, et al. Fragmentation of porous tin particles by ultrasonic cavitation[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2013, 26(10): 1 334-1 340.
- [13] 李润霞,张文华,张鹏,等. 电磁搅拌对 Al-5Ti-B 中间合金组织及细化效果的影响[J]. 铸造, 2016, 65(1): 1-5.

(编辑:栗万仲)

广西首列铜精矿集装箱海铁联运

班列开行

编组 96 个集装箱车的 X9564 次列车,满载 2 400 t 进口铜精矿的集装箱班列从防城港站缓缓驶出,这是防城港首列发往云南桃花村站的铜精矿集装箱海铁联运班列,也是广西开行的首列进口集装箱铜矿海铁联运“点对点”班列。

(摘自中国有色网)