

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0036-03

激光引燃自蔓延合成 Al-Ti-C 中间合金 差示扫描量热法分析

潘学民^{1,2}, 雷振坤³, 王存山^{1,2}, 夏元化^{1,2}

(大连理工大学¹ 三束材料表面改性国家重点实验室; ²材料科学与工程学院; ³工程力学系, 辽宁 大连 116024)

摘要 利用元素间强烈的放热反应, 采用激光引燃自蔓延 Al-Ti-C 合金合成铝合金晶粒细化中间合金。结果显示, 所合成 Al-50(TiC) 中间合金内部作为异质核心的形核粒子 TiC 呈颗粒状, 平均尺寸小于 1 μm , 粒子弥散分布, TiAl₃ 呈长条状, 中间合金加入铝熔体内, 形核粒子较容易弥散开来。保温 90 min 未出现聚集成团现象, 具有良好抗衰退能力。在所述实验条件下可使工业纯铝平均晶粒尺寸细化为 150 μm 以下, 差示扫描量热法(DSC)热分析曲线出现一个尖锐的吸热峰和一个浑圆的放热峰。同时分析了激光引燃自蔓延合成的过程。

关键词 激光技术; 自蔓延合成; 中间合金; 细化处理; 差示扫描量热法热分析

中图分类号 TG290.2 文献标识码 A

DSC Investigation on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of AlTiC Master Alloy Induced by Laser

PAN Xue-min^{1,2}, LEI Zhen-kun³, WANG Cun-shan^{1,2}, XIA Yuan-hua^{1,2}

¹ State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams;

² School of Material Science and Engineering;

³ Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China

Abstract Al-Ti-C refining master alloys, reaction among whose composing elements are exothermic, are fabricated by laser induced self-propagating high-temperature synthesis. Results show that TiC particles average size is less than 1 μm and distributes dispersedly and TiAl₃ is strip-like in Al-50(TiC) master alloys. The master alloys have excellent refining effect on pure aluminium. The aluminium grain average size decreases to less than 150 μm after adding 0.1% the master alloys which have good resist-decline ability. There are a sharp endothermic peak and a obtuse exothermic peak on the differential scanning calorimetry (DSC) curve. The reaction process of self-propagating high-temperature synthesizing the master alloys is analyzed.

Key words laser technique; self-propagating synthesis; master alloys; refining treatment; differential scanning calorimetry analysis

1 引言

铝及铝合金在熔铸过程中添加晶粒细化剂是提高材料使用性能的重要手段。Al-Ti-C 晶粒细化剂克服了 Al-Ti-B 的缺陷, 其异质形核核心 TiC 比 TiB₂ 具有更小的聚集倾向, 并对 Zr, Cr, V, Mn 等元素/中毒免疫^[1~3]。碳与液态铝的不润湿性使得传统冶炼制备方法遇到困难, 国内外文献对机械搅拌或预制 AlTiC 浸铝加热、高温合成等非正规制备手段的报道日益增多^[4,5]。组成 Al-Ti-C 合金体系的主要组元之间具有很大的负混合焓, 能够发生很强

的放热反应。而且是已知自蔓延高温合成金属间化合物的合金体系^[6~8]。利用这一特点, 开展了激光诱导自蔓延反应合成 AlTiC 晶粒细化剂的工艺研究。与常规制备工艺相比, 该工艺的主要特点是利用化学反应自身放热的特点来制备材料, 其加热和冷却速度快, 工艺过程简单, 所制备的细化剂污染杂质少, 形核粒子细小、弥散分布, 细化效果显著。

2 实验方法

选用 Al 粉(纯度 99.7%), Ti 粉(纯度 99.9%),

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助项目(20031081)和大连理工大学青年教师培养基金资助课题。

作者简介: 潘学民(1973-), 男, 内蒙古人, 讲师, 主要从事激光加工方面的研究。E-mail: xmpan@dlut.edu.cn

石墨粉(99%)为原料。按照设计的成分准确配料,利用球磨机进行混粉,混粉时间为 2 h,使粉末能够充分混合均匀。利用钢模将混合粉料在相同压力下压成预制样,压制后的成品预制样如图 1 所示。

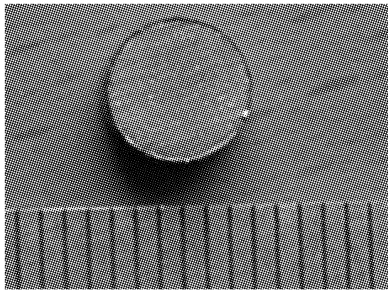


图 1 压制好的预制样品

Fig. 1 Prefabricated specimen

将预制样品置于样品台上,使样品处于激光束焦点位置,封闭反应室,抽真空后充入 0.102 MPa 氩气。利用 CO₂ 横流激光器输出激光束引燃预制样进行自蔓延高温合成。激光器引燃功率为 1200 W,预制样品被引燃后停止激光照射。样品会利用其自身反应放出的热量来继续维持反应的进行。利用差示量热扫描仪对预制样合成过程进行分析。

将工业纯铝(99.8%)置于石墨坩锅中放入电阻炉中进行加热,控制加热温度在 700 °C 并保持恒温。待铝块完全熔化后,将坩锅取出,加入质量分数为 0.1% 合成后的中间合金,并对铝液进行不同时间的保温处理,将处理后铝液浇入钢模中(内径 6.18 cm,高 4 cm,壁厚 1.0 cm)获得细化试样。用腐蚀液对试样进行腐蚀,并用图像分析仪对凝固试样的晶粒尺寸进行定量测量。预制样和中间合金制备成金相试样用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 电子探针进行分析。

3 结果及分析

图 2(a)所示为未加晶粒细化剂的工业纯铝的宏观组织照片。图 2(b),(c)所示分别为添加 Al-20(TiC),Al-50(TiC)所合成细化剂后工业纯铝宏观组织照片,Al-20(TiC),Al-50(TiC)铝质量分数分别为 80%和 50%。可见,当未加细化剂时,工业纯铝的凝固组织为粗大的柱状晶,随着细化剂加入,组织中的柱状晶逐渐消失,而等轴晶数量逐渐增加并细化。当加入 Al-20(TiC)自蔓延合成的细化剂时,凝固试样剖面中心部的组织基本转变成等轴晶,外围仍有部分柱状晶区域。当 Al-50(TiC)自蔓延合成的细化剂加入后,组织中的柱状晶完全消失,等轴晶区的平均晶粒尺寸为 150 μm,Al-20(TiC)自蔓

延合成的细化剂细化效果并不理想。是因为该成分 Al 含量高,Al 在合成反应过程中熔化要吸收大量热量,一方面使 TiC 生成反应速率降低,另一方面使得后续的自蔓延反应由于缺乏充足的热量而不能充分进行。因此合成的细化剂中 TiC 粒子很少。而 Al-50(TiC)中 Al 含量适中,液态 Al 可为反应提供更好的传质和扩散条件,使反应速度更快更加充分。

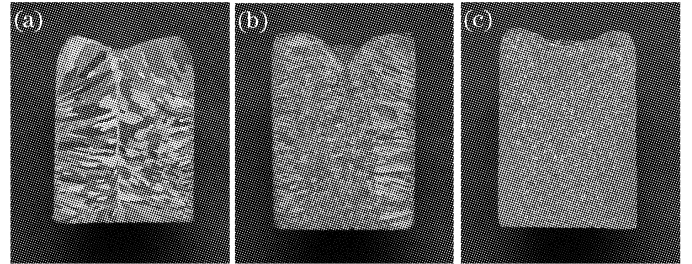


图 2 添加工业纯铝(a),添加 Al-20(TiC) (b),添加 Al-50(TiC) (c)细化剂工业纯铝试样纵剖面宏观组织

Fig. 2 Longitudinal section microstructure of pure aluminium with adding, industrial pure aluminium (a), with adding Al-20 (TiC) (b), with adding Al-50(TiC) (c)

TiC 与 Al 具有相同的面心立方晶体结构,非常接近的晶格常数(TiC: $\alpha = 0.432$ nm, Al: $\alpha = 0.404$ nm)和最近邻原子间距(TiC 为 0.305 nm, α -Al 为 0.282 nm),原子之间的失配度符合共格对应原则的要求(相应界面上原子的失配度通常不超过 9%)。 α 相在 TiC 颗粒上共格成核时,可通过不大的点阵畸变进行过渡,实现界面两侧原子排列的良好对应。因此, TiC 颗粒是 α -Al 相结晶时极有效的异质晶核,使铝合金的晶粒细化。

图 3 是 Al-50(TiC)预制样及合成样电子探针图像及所作的成分线分布分析。图 3(a)粉末预制样中深灰色的块状物主要为 Al,浅灰色的块状物主要为 Ti,Al 和 Ti 元素相互掺杂,C 元素大部分位于两元素的间隙中。图 3(b)合成样中深色基体为铝,条状物为 Al₃Ti,颗粒状为 TiC。所制备中间合金内部作为异质核心的形核粒子 TiC 平均尺寸小于 1 μm,形核粒子间联系松散。这种状态的中间合金加入铝熔体内,形核粒子较容易弥散开来,保持长时间不聚集成团,具有良好抗衰退能力,在所述实验条件下可使工业纯铝平均晶粒尺寸细化为 150 μm 以下,保温 90 min 未发现有明显衰退现象。结合热力学分析,激光引燃自蔓延合成过程可描述如下:当激光照射预制样一端,温度迅速升高,预制样受激光照射端 Al 迅速熔化,熔融 Al 在 Ti,C 粉表面铺开,使 Ti 和 Al 及 Al 和 C 间的反应迅速进行[$\text{Ti} + 3\text{Al}(l) \rightarrow$

$TiAl_3, 4Al(l) + 3C(s) \rightarrow Al_4C_3$ 均为放热反应], 反应所释放的热量引发了 TiC 的合成反应[反应式: $Ti + C(s) \rightarrow TiC(s)$], 比较 Al_4C_3 与 TiC 的自由能可知, TiC 比 Al_4C_3 更稳定, Ti 对 C 的亲合力比 Al 对 C 的亲合力要大得多。TiC 热爆反应所释放的热量促使部分 $TiAl_3$ 和 Al_4C_3 在短时间内按反应式 $3TiAl_3(s) + Al_4C_3(s) \rightarrow 3TiC(s) + 13Al$ 和 $TiAl_3(s) + C(s) \rightarrow TiC(s) + 3Al$ 转变为 TiC。因此, $TiAl_3$ 和 Al_4C_3 作为反应的中间产物存在于反应的某一阶段, 控制反应条件可使 $TiAl_3, Al_4C_3$ 全部转变为 TiC^[9~12]。反应以燃烧波的形式从预制样的顶端蔓延至底端, 完成了中间合金的高温合成过程。

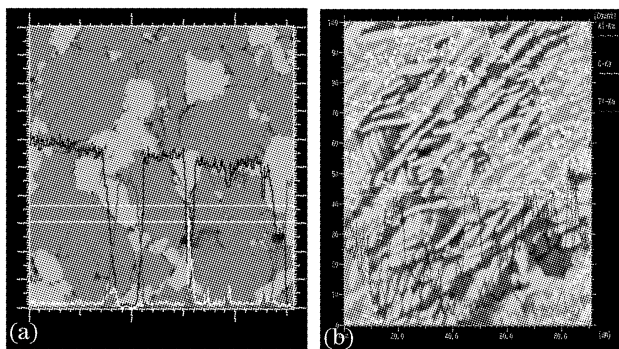


图 3 预制样(a)、合成样(b)微观组织形貌及内部元素的分布

Fig. 3 Microstructure and element distribution of prefabricated specimen (a) and master alloy (b)

图 4 所示为预制样纯 Al, Al-50(TiC) 的差示扫描量热法分析图, Al 粉末预制样差示扫描量热法曲线在温度为 660 °C 时, 有一个尖锐的吸热峰, 即此时为铝达到熔点发生熔化而吸热。Al-50TiC 粉末预制样差示扫描量热法曲线在 660 °C 时, 同样都有一个尖锐的吸热峰, 说明预制样在自蔓延合成过程中首先出现液态铝, 在继续升温到 850 °C 时发生自蔓延反应, 上述几个放热反应相互叠加相继发生, 因此在差示扫描量热法曲线上出现一个峰顶浑圆的放热峰。

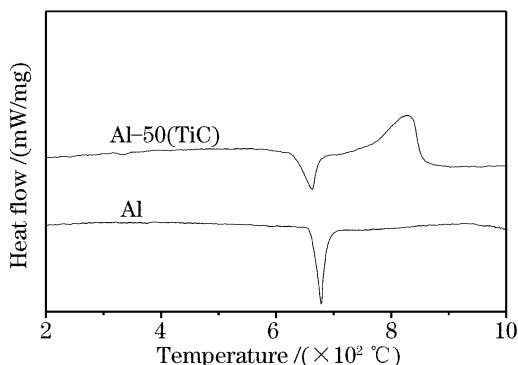


图 4 Al, Al-50(TiC) 预制样的差示扫描量热法分析曲线

Fig. 4 DSC curve of Al, Al-50(TiC) prefabricated specimen

4 结 论

采用激光引燃自蔓延合成的 Al-50(TiC) 中间合金内部 TiC 呈颗粒状, 平均尺寸小于 1 μm , $TiAl_3$ 呈长条状, 经过该中间合金细化处理的工业纯铝晶粒尺寸达 100 μm , 铝液 700 °C 保温 90 min 未发现有明显晶粒长大现象。

Al-50(TiC) 预制样差示扫描量热法热分析曲线出现一个尖锐的吸热峰和一个浑圆的放热峰, 吸热峰对应粉末铝的吸热熔化, 放热峰对应自蔓延合成放热反应。

参 考 文 献

- 1 K. Venkateswarlu, M. Chakraborty, B. S. Murty. Influence of thermo-mechanical processing of Al-5Ti-1B master alloy on its grain refining efficiency [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **364**(1~2): 75~83
- 2 C. Limmaneevichitr, W. Eidhed. Fading mechanism of grain refinement of aluminum-silicon alloy with Al-Ti/B grain refiners [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, **349**(1~2): 197~206
- 3 T. E. Quested. Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation [J]. *Materials Science and Technology*, 2004, **20**(11): 1357~1361
- 4 Li Jianguo, Wang Liang. Recent develop in research of AlTiC master alloy [J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2003, **31**(3): 7~11
李建国, 王亮. AlTiC 中间合金细化剂研究的最新进展 [J]. *轻合金加工技术*, 2003, **31**(3): 7~11
- 5 A. J. Whitehead, S. A. Danilak, D. A. Granger. The development of a commercial Al-3Ti-0.15C grain refining master alloy [J]. *Light Metals*, 1997, (2): 785~793
- 6 C. D. Mayer, D. G. Cartnery, G. J. Tatlock. Observation on the microstructure and performance of an Al-Ti-C grain refining master alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1994, **188**(1~2): 283~290
- 7 Jiang Xianquan, Lu Changkang. Present situation and development trend of AlTiC grain refiners [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2002, (3): 7~11
蒋显全, 卢长康. Al-Ti-C 晶粒细化剂的现状及发展趋势 [J]. *四川有色金属*, 2002, (3): 7~11
- 8 A. Tronche, M. Vandyousefi, A. L. Greer. Instability of TiC particles in aluminium melts inoculated with an Al-Ti-C grain refiner [J]. *Materials Science and Technology*, 2002, **18**(1): 1072~1078
- 9 B. Q. Zang, H. S. Fang, L. Lu *et al.*. Synthesis Mechanism of an Al-Ti-C grain refiner master alloy prepared by a new method [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, **34**(8): 1727~1733
- 10 Tan Dunqiang, Li Zhuxian. Al-Ti-C grain refiner for refining grain of commercially pure aluminum [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2003, (2): 55~60
谭敦强, 黎主献. Al-Ti-C 晶粒细化剂对工业纯铝的晶粒细化 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2003, (2): 55~60
- 11 Yan Youwei, Liu Shengfa, Fan Xianming *et al.*. SHS of Al-Ti-C grain refiners and their grain refining performance for commercially pure aluminum [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, **12**(5): 78~82
严有为, 刘生发, 范晓明等. 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, **12**(5): 78~82
- 12 H. C. Yi, J. J. Moore. Review of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of powder-compacted materials [J]. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 1159