

氢化钛-石墨制备 Al-Ti-C 母合金的机理与组织

贺永东^{1,2}, 曾慧楠¹, 邢诗雨¹, 李鹏¹, 何蕾¹, 赵毕文², 李琛², 张媛庆²

(1. 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830046)

(2. 金川集团有限责任公司, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等研究了由氢化钛-石墨法制备的 Al-Ti-C 母合金的组织性能。结果表明: 由氢化钛-石墨与铝液反应制备 Al-Ti-C 母合金的机理是由氢化钛、石墨分别作为钛源、碳源, 氢化钛受热分解为钛和氢, 钛与铝、石墨反应生成钛铝、钛碳或者铝碳化合物。由铝钛化合物、碳铝化合物、钛碳化合物组成具有细化作用的 Al-Ti-C 母合金。合金的物相组成包括: $\alpha(\text{Al})$ 、铝钛、碳铝、钛碳化合物等物相, 金相组织为等轴晶或者树枝晶, 平均晶粒尺寸 20~40 μm 。合金基体中存在针片状、长条状的初晶相, 晶界上存在含钛、碳、铁、硅的花瓣状初晶, 钛、碳组元沿晶界、晶内分布大体均匀, 在初晶相附近存在明显的钛、碳富集、偏聚现象。冰晶石有利于碳与铝润湿、反应, 生成的第二相在晶内扩散更充分、分布也更均匀。

关键词: 氢化钛; 石墨; 冰晶石; 枝晶组织; Al-Ti-C 母合金

中图法分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1345-07

铝是人类生产生活中不可或缺的结构材料, 故在交通运输、潜艇舰船、航空航天、机械制造等领域有着良好的应用前景^[1-4]。晶粒细化剂能够细化晶粒尺寸, 改善铸锭质量, 因此是铝合金熔铸过程中不可或缺的关键材料^[5-7]。自从人们发现 Al-Ti-B 中间合金在使用过程中出现 TiB_2 粒子下沉、偏聚现象后^[8,9], 1986 年, 柏林工业大学的 Banerji、Reif^[10]等人开发出 Al-Ti-C 中间合金, 该合金不存在中毒和颗粒偏聚问题, 因此 Al-Ti-C 合金的出现是铝合金晶粒细化剂技术的一个重大突破^[11-13]。按照工艺划分, Al-Ti-C 中间合金制备方法包括: 熔体反应法、高温自蔓延法、热爆法 3 种^[14-16], 其中, 熔体反应法是目前应用最广的主要方法。利用 Al-Ti 合金作为钛源所制备的 Al-Ti-C 中间合金, 依其产物碳含量和碳化物物性状态不同, 其细化效果并不稳定; 海绵钛的熔点较高, 反应所需要的温度高、时间长; 以 K_2TiF_6 作为钛源时, 存在氟尘污染, 且反应副产物的氟盐需要另行处理。因此, 探索一种环境友好、质量稳定的 Al-Ti-C 中间合金制备方法是业界的一项重要课题。有文献研究表明^[17], 氢化钛的分解温度在 550 °C 左右, 采用氢化钛代替钛氟酸钾作为钛源, 在铝合金熔炼温度 740~760 °C 温度条件下即可满足氢化钛分解、Al-Ti-C 合成, 由于制备中间合金未经历高温, 减少了中间合金中生成粗大平

衡相的几率, 特别是不产生有毒有害的氟尘, 减轻了环境污染的压力。本工作采用氢化钛、石墨为钛源、碳源, 采用常规坩埚电阻炉熔炼方法, 研究了氢化钛-石墨法制备的 Al-Ti-C 母合金的组织和含碳颗粒结构。

1 实验

以 99.80% 工业纯铝、氢化钛、石墨为原料, 分别以 Na_3AlF_6 (冰晶石)、50% NaCl -50% KCl 为覆盖剂, 以氯盐-氟盐-氟硅酸钠-六氯乙烷为精炼剂, 采用坩埚电阻熔炼炉、水冷铜模铸造制备 2 组 Al-Ti-C 母合金, 其研究技术路线见图 1。采用 LEEMANSPEC-E 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析合金试样化学成分 (见表 1), 利用光学显微镜、SEM、EDS、XRD 等试验手段, 研究由氢化钛-石墨制备的 Al-Ti-C 母合金的组织与性能。

2 结果及分析

2.1 铸态 Al-Ti-C 母合金铸样 SEM 分析

图 2 示出了采用 Na_3AlF_6 覆盖的 1# Al-Ti-C 母合金铸样 SEM 金相组织。由图 2a 可知, 1#母合金铸样为等轴晶组织, 晶粒尺寸在 20~40 μm 之间, 晶界上有大量的共晶相; 图 2b 显示, 1#母合金晶内分布有大量的花瓣状第二相。

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51661031); 新疆维吾尔自治区科技厅高技术发展计划 (201515106)

作者简介: 贺永东, 男, 1965 年生, 博士, 教授, 新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐 830046, 电话: 0991-8582045, E-mail: hydongq@126.com

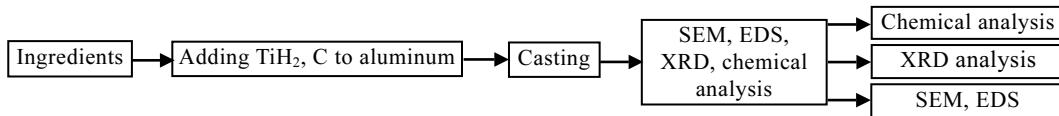


图 1 氯化钛-石墨制备的 Al-Ti-C 母合金组织性能的研究技术路线

Fig.1 Research technical route for the microstructure and properties of Al-Ti-C mother alloy prepared by titanium hydride and graphite

表 1 Al-Ti-C 合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Al-Ti-C alloys (w/%)

Alloy	Al	Fe	Si	Ti	C	Other impurities
1#	94.49	0.003	0.005	5.13	0.12	Bal.
2#	94.55	0.025	0.015	5.13	0.19	Bal.

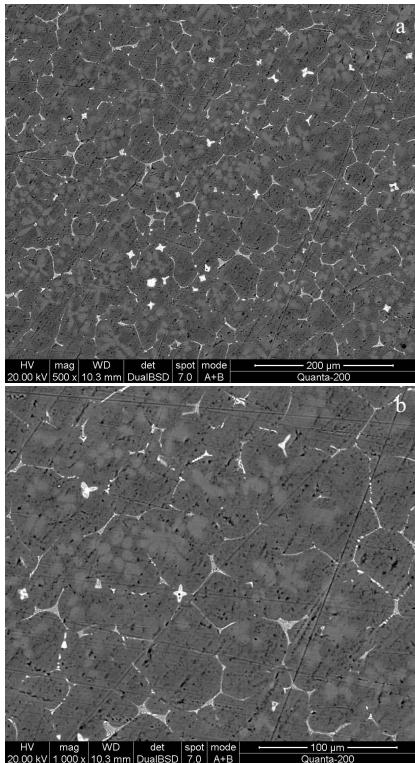


图 2 1# Al-Ti-C 母合金铸样的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of 1# Al-Ti-C mother alloy casting sample

图 3 为 1# Al-Ti-C 母合金铸样合金基体与晶内第二相的 SEM 照片及 EDS 分析结果。图 3a~3c 为 Al-Ti-C 母合金晶内第二相 SEM 形貌与选点分布, 图 3d~3f 为 Al-Ti-C 母合金晶内第二相 EDS 分析。晶内第二相 A-1、A-2、A-3 相关 EDS 分析结果见表 2。由表 2 可知: 1#母合金铸样晶内第二相 A-1 处的 $C_{\text{Al}}/C_{\text{Fe}}$ 比大概为 1:1, Ti 的含量一部分与 C 含量之比为 1:1; 一部分与 Al 含量之比为 1:1, 那么 $C_{\text{Al}}/C_{\text{C}}$ 比大概为 4:3 (Al 的多余存在是由于粒子较小, 探针扫描到 Al 基体上的原因)。所以, 最终确定的物相为 AlTi、Al₄C₃、TiC、

AlFe。根据 Al-Ti、Al-Fe 相图及 Al₄C₃、TiC 熔点可知, 四者的熔点很高, 而 Al 熔点偏低, 且它们与 Al 的晶格常数相近, 所以当 $\alpha(\text{Al})$ 凝固时, AlTi、Al₄C₃、TiC、AlFe 会作为晶核领先析出。以此类推, A-2 为 $\alpha(\text{Al})$ 凝固时, 合金熔体中的 AlTi、Al₄C₃、TiC 作为晶核领先析出, 所形成的 Al-Ti-C 母合金基体组织; A-3 为 $\alpha(\text{Al})$ 凝固时, 合金熔体中的 AlTi、Al₄C₃、AlFe 作为晶核领先析出, 所形成的 Al-Ti-C 母合金基体组织, 杂质 Si 固溶于 Al-Ti-C 母合金基体中。

图 4 为 1# Al-Ti-C 母合金铸样晶界第二相 EDS 选点分布与 EDS 能谱分析, 图 4a~4c 为 1# 试样晶界初晶 SEM 形貌与选点分布, 图 4d~4f 为 1# 试样晶界初晶 EDS 分析。晶界第二相 B-1、B-2、B-3 等初晶相 EDS 分析结果见表 3, 从表 3 中的能谱成分分析结果可知, B-1 为 Al₃Ti、Al₄C₃、TiC 组成的共晶初晶组织, Si 固溶于初晶组织中; B-2 为 AlFe、Al₄C₃、AlTi 组成的共晶初晶组织, Si 固溶于初晶组织中; B-3 为 $\alpha(\text{Al})$ 、AlFe 组成的共晶初晶组织, 初晶中含有 Al₃Ti, Si 固溶于初晶组织中。

图 5 示出了采用 50%NaCl-50%KCl 覆盖的 2# Al-Ti-C 合金铸样 SEM 金相组织。由图 5a、5b 可知, 2# 合金的显微组织由 Al 基体、长度为 10~200 μm 的针片状相和长条状相及尺寸大小不一的不规则块状相组成。

图 6 为 2# Al-Ti-C 合金铸样初晶 EDS 分析选区分布与选区内初晶相 EDS 能谱分析, 图 6a、图 6b 为 2# Al-Ti-C 合金铸样初晶 EDS 分析选区分布, 图 6c、图 6d 为 2# 铸样初晶选区的 EDS 能谱。C-1、C-2、C-3、C-4 选区 EDS 分析结果见表 4, 从表 4 能谱分析结果发现, 初晶相选区 C-1、C-2、C-3、C-4 化学成分相近, 各选区成分中 Al:Ti 接近于 3:1, 而铝含量略微偏高, 分析认为: 由于初晶截面尺寸较小, 在选定的区域收集 EDS 数据时, 由于点的飘动, 导致将选区附近 $\alpha(\text{Al})$ 基体数据计入初晶相中, 是造成初晶铝含量略微偏高的原因; C-1、C-2、C-3、C-4 等初晶相应该为严格的 Al₃Ti 初晶组织。结合图 2~图 6 分析可知, 采用 Na₃AlF₆、50%NaCl-50%KCl 覆盖对反应产物第二相形貌、分布是有影响的, 采用冰晶石覆盖时, 含铝钛碳

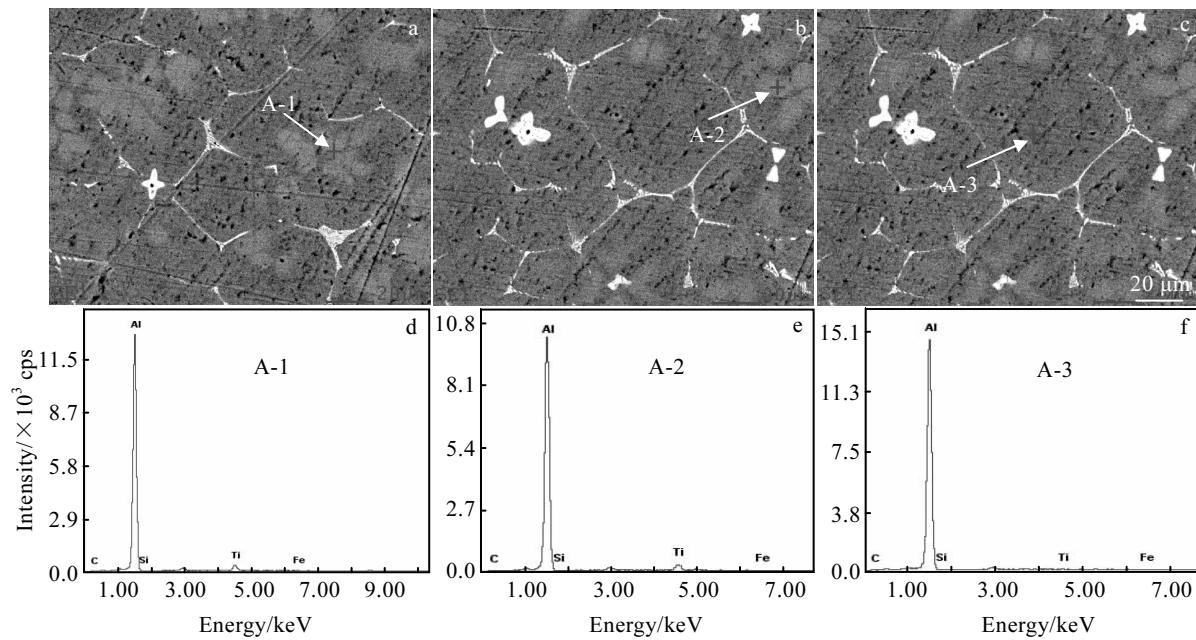


图 3 1# Al-Ti-C 母合金铸样基体与晶内第二相的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.3 SEM images (a~c) of matrix and the second phase in the crystal and corresponding EDS results (d~f) of 1# Al-Ti-C mother alloy casting sample

表 2 图 3 中 1# Al-Ti-C 母合金铸样合金基体选区 A-1~A-3 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of marked areas A-1~A-3 of the matrix in 1# Al-Ti-C mother alloy casting sample in Fig.3 (at%)

Area	Al	Ti	C	Si	Fe
A-1	90.88	3.28	5.51	-	0.34
A-2	90.93	3.79	4.89	-	0.39
A-3	94.62	0.27	4.64	0.20	0.27

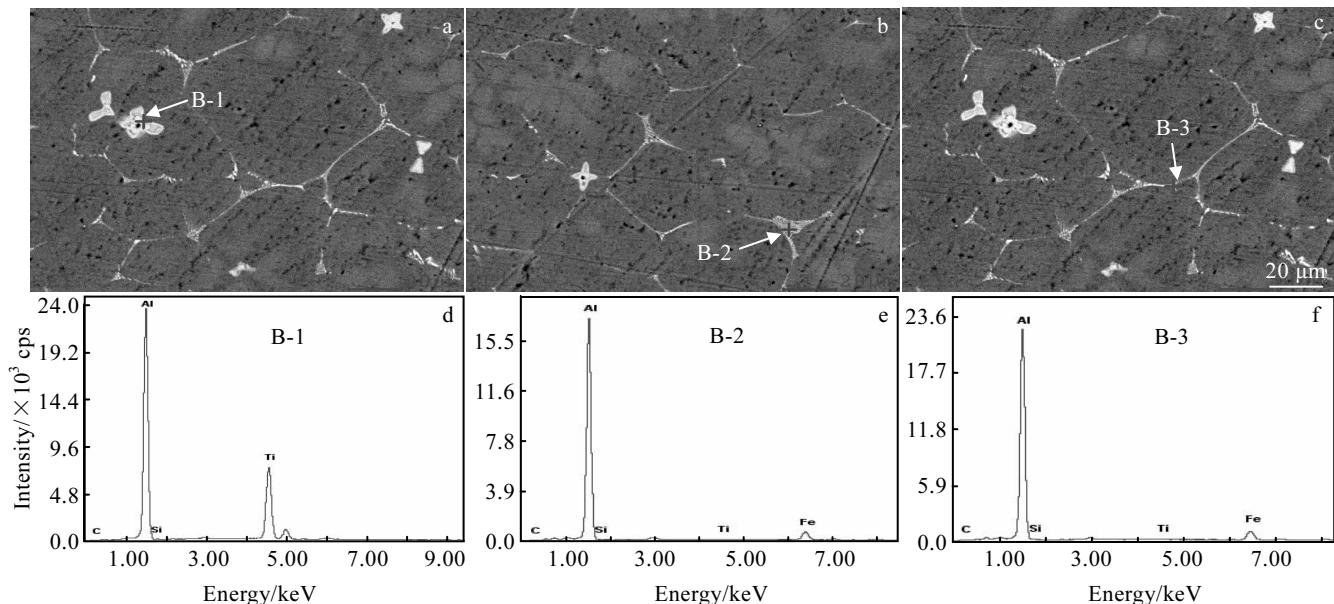


图 4 1# Al-Ti-C 母合金铸样晶界第二相的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.4 SEM images (a~c) of second phase of grain boundary and corresponding EDS results (d~f) of 1# Al-Ti-C mother alloy casting sample

表 3 图 4 中 1# Al-Ti-C 母合金铸样晶界第二相 B-1~B-3 的 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of marked areas B-1~B-3 of the second phase of grain boundary in 1# Al-Ti-C mother alloy casting sample in Fig.4 (at%)

Area	Al	Ti	C	Si	Fe
B-1	70.00	26.28	3.61	0.11	-
B-2	91.14	0.14	1.47	0.12	7.12
B-3	91.32	0.07	-	0.06	8.56

的第二相分布在晶内，第二相形貌呈花瓣状，含铁硅的杂质相沿晶界分布。采用 50%NaCl-50%KCl 覆盖保护时，第二相形貌呈针片状、长条状分布。

图 7 为 2# Al-Ti-C 母合金铸样 SEM 照片及 EDS 的 Al, Ti, C 元素分布。图 7a 为线分布分析选区位置，所选的分析区域 A (图 7a 中) 横跨一个晶粒的左右两侧的晶界；图 7b 为铝、钛、碳元素沿 A 基线的 EDS 线扫描分析结果。由图 7b 可以发现，Al-Ti-C 母合金铸样中，元素 Ti、C 沿晶界、晶内分布规律相似，2 种元素在晶界区域均未见异常聚集、偏聚现象，二者在晶界、晶内分布总体上是均匀的。

图 8 为 2# Al-Ti-C 母合金铸样 SEM 背散射电子像及对应的 Al、Ti、C 元素 EDS 面扫描。由图 8b~8d 可知：Al-Ti-C 母合金铸样中铝钛碳组元分布大体均匀，Ti、C 组元成分在初晶组织处分布不均匀，存在成分偏聚。

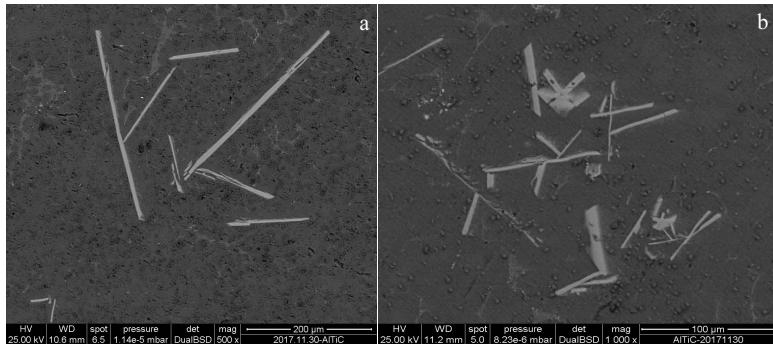


图 5 2# Al-Ti-C 母合金铸样的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of 2# Al-Ti-C mother alloy casting sample

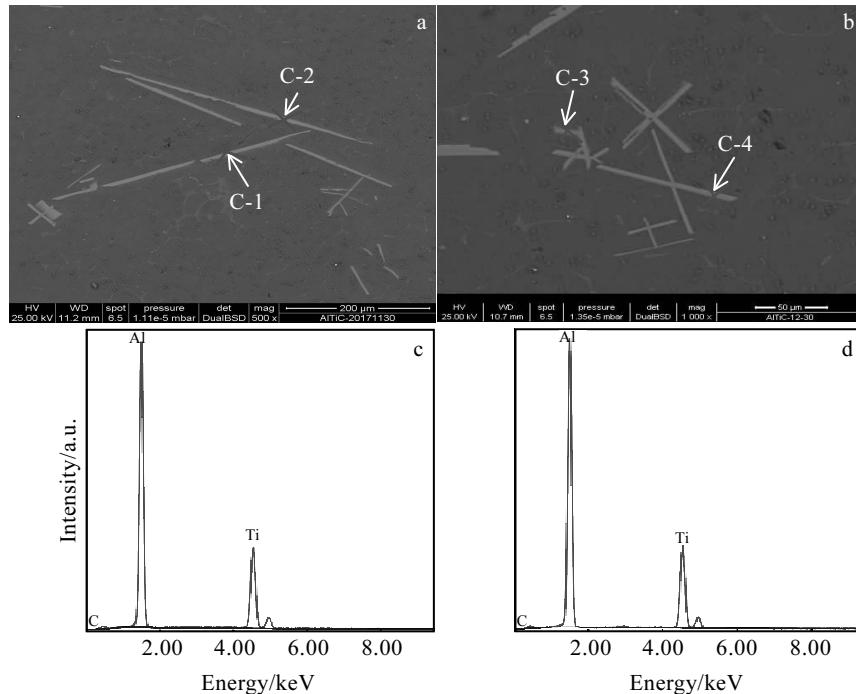


图 6 Al-Ti-C 母合金铸样初晶相的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.6 SEM images (a, b) of primary phase in 2# Al-Ti-C mother alloy casting sample and corresponding EDS results of area C-1 (c) and C-4 (d)

表4 图6中2# Al-Ti-C合金铸样初晶选区C-1~C-4的EDS结果
Table 4 EDS results of marked areas C-1~C-4 of primary crystal in 2# Al-Ti-C mother alloy casting sample in Fig.6 (at%)

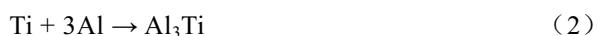
Area	Al	Ti	C
C-1	77.07	22.93	-
C-2	78.35	21.65	-
C-3	77.33	22.67	-
C-4	77.26	22.74	-

2.2 Al-Ti-C母合金XRD分析

图9为1# Al-Ti-C母合金的XRD物相分析。由图可以看出, 合金基体由 α (Al)、 Al_3Ti 、 Al_4C_3 、 TiC 相组成。从物相分析来看, 合金在凝固过程中, TiC 、 Al_3Ti 、 Al_4C_3 作为 α (Al)基体凝固的晶核, 以难溶质点

的领先相优先析出, 对 α (Al)有强烈的晶粒细化作用。

试验中, 氢化钛与高温铝液反应生成钛铝化合物的过程是分两步完成的, 第1步是氢化钛受高温铝液作用发生分解过程, 第2步是分解产物钛与铝液发生铝热反应, 生成钛铝化合物, 反应的方程式如下:



氢化钛的粒度很细, 反应生成的金属钛的活性极高, 为防止加料时造成氢化钛损失, 并防止反应生成的金属钛与环境中的氧、氮反应, 造成钛元素的氧化、氮化损失, 加料前, 应用铝箔纸将氢化钛包成小包, 用石墨钟罩将氢化钛压入铝液底部。在铝液中, TiH_2 分解、产物Ti与铝反应是一个气-固、固-液的多相反

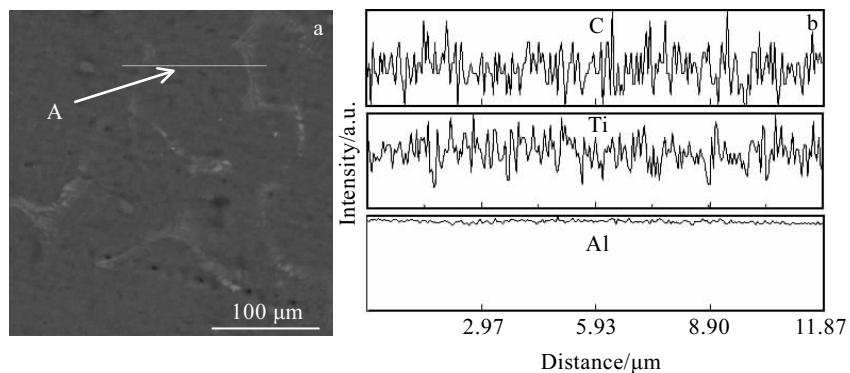


图7 2# Al-Ti-C母合金的SEM照片及铝、钛、碳EDS线扫描结果
Fig.7 SEM image of 2# Al-Ti-C mother alloy (a) and EDS line scanning of Al, Ti and C

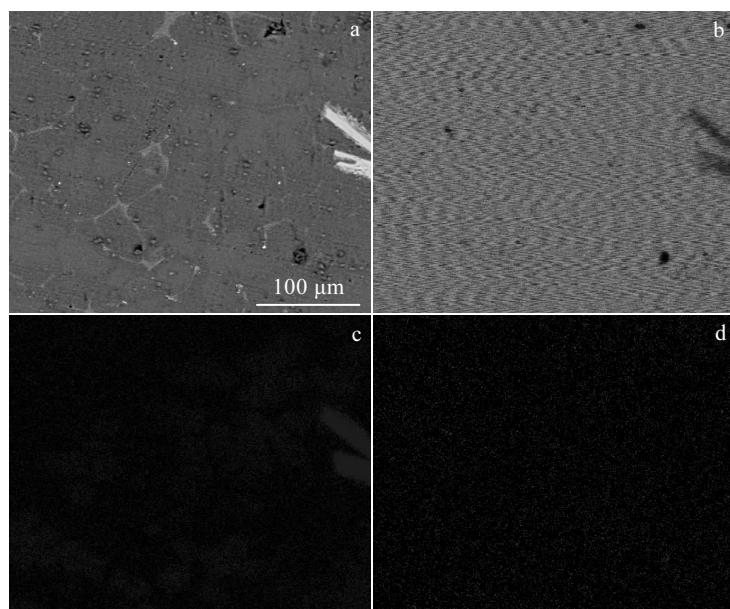


图8 2# Al-Ti-C母合金的SEM背散射电子照片及铝、钛、碳组元的EDS面扫描结果
Fig.8 SEM image of 2# Al-Ti-C mother alloy (a) and EDS mapping of Al (b), Ti (c), and C (d)

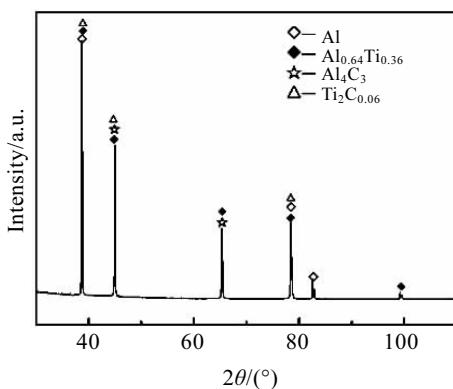


图 9 1# Al-Ti-C 中间合金的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of 1# Al-Ti-C master alloy

应过程, TiH_2 分解温度在 550 ℃左右^[17], 钛-铝间的铝热反应是放热反应, 反应过程均可自发进行, 影响反应速度的限制环节是固-液反应产物 Al_3Ti 等钛铝化合物在铝液中的扩散过程。因此, 加强铝液搅拌有利于 Al_3Ti 生成和钛铝化合物在铝液中扩散, 并可减少 Al_3Ti 在合金试样中偏聚。研究表明: 在 700~850 ℃温度条件下, 反应温度高低不仅影响钛的直收率, 也影响 Al_3Ti 化合物形态、聚集状态、分布状态, 在 850 ℃左右时, 生成的 Al_3Ti 呈针片状、长条状。 $\text{Ti}、\text{C}$ 合成反应在 800~950 ℃范围内均可发生, 反应产物 TiC_x , x 取值范围在 0.5~0.8 之间, TiC 的晶格常数在 0.4327~0.433 nm 之间。



该反应的热力学趋势很大, 反应的吉布斯自由能为:

$$\Delta G = -91951 + 34.3T + 0.46 \times 10^{-3}T^2 + 3.096 \times 10^5/T - 0.962 \ln T \quad (4)$$

在合金熔炼条件下, 钛、碳反应的吉布斯自由能负值很大, 但实际反应很难发生, 主要原因为: 铝液对碳的润湿性极差, 且碳几乎不溶于铝。在高温下, 碳可以与铝反应生成碳化铝: $4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$, 在 933 K 温度条件下, 该反应的吉布斯自由能为: $\Delta G = -191 \text{ kJ/mol}$, 该反应有利于改善铝对碳的润湿性。铝液表面一般存在一层致密的氧化铝保护膜, 该膜阻碍铝对碳粒表面的润湿过程, 向铝液中加入冰晶石等溶剂, 利用冰晶石溶解碳粒周围的氧化铝^[18], 有利于碳与铝润湿、反应, 生成的铝钛碳第二相在晶内扩散更充分、分布也更均匀。这也是 1# 试样和 2# 试样初晶、第二相形貌及分布不同的原因。

3 结 论

1) 由氢化钛-石墨与铝液反应制备 Al-Ti-C 母合

金的机理是由氢化钛、石墨分别作为钛源、碳源, 氢化钛受热分解为钛和氢, 反应生成的钛与铝反应生成钛铝化合物, 或者与石墨反应生成钛碳化合物; 在高温熔炼的条件下, 石墨与铝反应生成碳铝金属化合物。由铝钛化合物、碳铝化合物、钛碳化合物组成具有细化作用的 Al-Ti-C 母合金的基体。

2) 合金的物相组成包括: $\alpha(\text{Al})$ 、铝钛化合物、碳铝化合物、钛碳化合物等相, 金相组织为等轴晶或树枝晶组织, 平均晶粒尺寸 20~40 μm 。

3) 采用冰晶石覆盖时, 冰晶石溶解碳粒周围的氧化铝, 有利于碳与铝润湿、反应, 生成的铝钛碳第二相在晶内扩散更充分、分布也更均匀。

4) 合金基体中存在针片状、长条状的 Al_3Ti 初晶相, 晶界上存在含钛、碳、铁、硅的花瓣状初晶, 钛、碳组元沿晶界、晶内分布大体均匀, 在初晶相附近存在明显的钛、碳富集、偏聚现象。

参 考 文 献 References

- Wang Hongming(王宏明), Peng Congxiang(彭琮翔), Li Guirong(李桂荣) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1425
- Dursun T, Soutis C. Materials & Design[J], 2014, 56: 862
- He Yongdong(贺永东), Xing Shiyu(邢诗雨), Chen Chu(陈楚) et al. Mining and Metallurgical Engineering(矿冶工程)[J], 2016(6): 108
- Hu Fang(胡芳), Zheng Ziqiao(郑子樵), Zhong Jifa(钟继发) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1989
- Wang Z J, Si N C. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44(12): 2970
- Sato H, Ota K, Furukawa M et al. Materials Transactions[J], 2013, 54(9): 1554
- Sreekumar V M, Eskin D G. JOM[J], 2016, 68(12): 3088
- Huang Yuanchun(黄元春), Du Zhiyong(杜志勇), Xiao Zhengbing(肖政兵) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2015, 43(12): 75
- Zhong Haiyan(钟海燕), Yuan Fusheng(袁孚胜). Nonferrous Metal Materials and Engineering(有色金属材料与工程)[J], 2016, 37(5): 243
- Banerji A, Reif W. Metallurgical Transactions A[J], 1986, 17(12): 2127
- Wang E, Liu X. China Foundry[J], 2015, 12(2): 99
- Tang P, Li W F, Wang K et al. Materials & Design[J], 2017, 115: 147
- Wang T, Gao T, Zhang P et al. Journal of Alloys and

- Compounds[J], 2014, 589: 19
- [14] Li He(李 贺), Chai Lihua(柴丽华), Ma Tengfei(马腾飞) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2017, 45(2): 39
- [15] Zhuang Hongyu(庄洪宇), Pan Xuemin(潘学民). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 46
- [16] Jiao X Y, Wang X H, Kang X Q et al. Materials and Manufacturing Processes[J], 2017, 32(5): 489
- [17] Zhang Yuehong(张月红), Su Yanqing(苏彦庆), Guo Jingjie(郭景杰) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(6): 1107
- [18] Wang Jiawei(王家伟). Guangzhou Chemical Industry(广州化工)[J], 2011, 39(10): 19

Mechanism and Microstructure of Al-Ti-C Mother Alloy Prepared by Titanium Hydride-graphite

He Yongdong^{1,2}, Zeng Huinan¹, Xing Shiyu¹, Li Peng¹, He Lei¹, Zhao Biwen², Li Chen², Zhang Yuanqing²

(1. Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(2. Jinchuan Group Co. Ltd, Jinchang 737100, China)

Abstract: The microstructure and properties of Al-Ti-C master alloy prepared by titanium hydride and graphite were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the mechanism of Al-Ti-C alloy prepared by the reaction of titanium hydride-graphite and aluminum liquid is that titanium hydride and graphite are respectively used as titanium and carbon sources, and titanium and hydrogen are obtained by thermal decomposition of titanium hydride. Titanium react with aluminum and graphite to form titanium-aluminum, titanium-carbon or carbon-aluminum compounds. Titanium aluminum, carbon aluminum and titanium carbon compounds form refined Al-Ti-C alloy. The phase composition of the alloy includes α (Al), Ti-Al, C-Al, Ti-C compounds and other phases. The microscopic structure is equiaxed or dendrite structure, and the average grain size is 20~40 μm . There are needle like or rod like primary crystals in the alloy matrix. There are petal like primary crystals containing titanium, carbon, iron and silicon on the grain boundaries. The titanium and carbon elements distribute evenly along the grain boundaries and the grains. There is obvious titanium and carbon enrichment and segregation near the primary phase. Cryolite is conducive to the wetting and reaction of carbon and aluminum, and the second phases generated diffuse more fully and uniformly in the grain.

Key words: titanium hydride; graphite; cryolite; dendritic structure; Al-Ti-C mother alloy

Corresponding author: He Yongdong, Ph. D., Professor, College of Physical Sciences and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, P. R. China, Tel: 0086-991-8582045, E-mail: hydongq@126.com