

辐照参数对激光引燃自蔓延合成 Al-Ti-C 中间合金的影响

庄洪宇, 潘学民

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用激光引燃自蔓延高温合成技术制备 Al-Ti-C 中间合金,研究了改变激光辐照参数对合成 Al-Ti-C 中间合金显微组织结构的影响,并用所制备的中间合金对工业纯铝进行细化试验。结果表明:激光辐照时间为 1.0 s、功率控制在 1000 W 时,制备的 Al-Ti-C 中间合金生成 $TiAl_3$ 和 TiC 粒子弥散分布, $TiAl_3$ 直径在 1.5 μm 左右,TiC 粒子直径为 1 μm 。向工业纯铝中加入 0.1% 的 Al-Ti-C 中间合金具有最佳的细化效果,细化后晶粒的尺寸为 120 μm 。

关键词:激光;自蔓延高温合成;辐照;Al-Ti-C 中间合金;晶粒细化

中图分类号: TG146.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0046-04

Al-Ti-B 中间合金是铝及铝合金中最常用的晶粒细化剂,在一些铝及铝合金中具有良好的晶粒细化效果。但该细化剂仍存在诸如 TiB_2 粒子尺寸较大(3 μm),且易被铝液中微量的 Zr、Cr、Mn 等元素“毒化”等问题^[1]。Cibula 等人^[2]在 20 世纪 50 年代就提出了“碳化物”理论,但由于 C 元素对 Al 液的润湿性极差,难以进入到 Al-Ti 合金熔体中,这使得原位制备 Al-Ti-C 合金的大量研究工作均以失败而告终。Starink, Mondolfo, Naka^[3-5]等人先后试图将 C 或 TiC 直接引入 Al-Ti 合金中,但他们的努力不成功或所得合金中的碳化物数量太少,无法实际使用。1986 年, Banerji 及 Reif 等人^[6]采用机械搅拌和感应熔炼的方法将约 2% 的预热石墨或无定形碳粉加至 Al-(5%~10%)Ti 合金液中,成功地制备了含有 TiC 粒子和针状 $TiAl_3$ 相的 Al-Ti-C 中间合金。此法制备出碳化物粒子为 0.3~1.5 μm ,平均尺寸小于 1 μm ,具有优异的细化 α -Al 晶粒的能力。美国 MIT 的 Flemings 等^[7,8]将 Al-Ti-C 预制件浸入高温纯铝液中,然后,再将浸渗后的预制件在气氛保护下快速升温,合成含有单一亚微米尺寸 TiC 粒子的 Al-30%TiC 晶粒细化剂。结果表明^[8],该细化剂对 Al-Cu 合金具有优异的晶粒细化效果和较强的抗晶粒细化衰退能力。国内对晶粒细化剂的研究起步较晚,与国外相比还存在较大差距。边秀房、刘相法等^[9]对熔体反应法制备 Al-Ti-C 时 TiC 形成的热动力学、化合物的形态及其细化特性进行了研究。谭敦强

等^[10]采用熔炼的方法在 Al-Ti 合金中加入石墨制备出 Al-Ti-C,并研究石墨表面状态、加入方式、温度等因素对制备 Al-Ti-C 的影响及 TiC 粒子形成机制。

迄今为止,有关激光引燃自蔓延高温合成(SHS)技术直接合成 Al-Ti-C 中间合金并评价其晶粒细化效果的研究尚无文献报道。本研究采用 CO_2 激光器辐照引燃 Al-Ti-C 自蔓延合成,利用激光的精确可控性诱发试样的自蔓延合成反应,初步探索研究了 CO_2 激光器的工作参数对合成中间合金组织的影响规律,以便为激光引燃自蔓延高温合成(SHS)Al-Ti-C 晶粒细化剂合金提供技术依据。

1 实验

实验原料:Al 粉(纯度>99.97%,粒度 104 μm),石墨粉(纯度>98.60%,粒度 61 μm),Ti 粉(纯度>99.99%,粒度 74 μm),按表 1 所示进行配比粉末。粉末经球磨混合 1 h 后,采用电子万能试验机(CSS-2250)压制预制样,预置样密度为 78%。在氩气保护下,利用 DL-HL-T5000B 型 5 kW 横流 CO_2 激光器对预制样进行诱发 SHS 反应,光斑直径为 4 mm,离焦量为 125 mm。激光诱发 SHS 反应过程可分为预热和点火两部分。预热:预制样吸收激光能量,温度开始逐步上升;点火:预制样温度达到自身体系燃烧程度时,激光的作用就变成了点火,燃烧反应从激光辐照区域开始,并快速向其他部分传播。应用 TGA/DTA

收稿日期:2009-01-09

基金项目:国家自然科学基金(50704009);辽宁省博士启动基金(20031081)

作者简介:庄洪宇,男,1982 年生,硕士生,大连理工大学材料科学与工程学院,辽宁 大连 116024,电话:0411-84707930, E-mail: zhuanghongyu@hotmail.com

表 1 Al-Ti-C 配料比

Table 1 Ratio of Al-Ti-C mixture (ω/%)	
Elements	Content
Al	68.61
Ti	29.70
C	2.23

851 差热分析仪对预制样进行 DTA 分析(工业 Ar 保护, 气流量: 10 mL/min, 升温速度: 20 /min, 测温范围: 300~1200); Rigaku D/MAX-RAX 型 X 射线衍射仪进行自蔓延生成产物的物相分析, 扫描速度为 4°/min。直读光谱仪(PDA-5500)对合成中间合金进行化学成分分析。Solaris EPMA-1600 电子探针分析合金元素的分布。JSM-5600LV 型扫描电镜观察合金组织的形貌。在中频电阻炉的石墨坩埚中, 融化工业纯铝 95 g (纯度 99.7 %)。在 750 时, 加入制备的中间合金后保温 5 min, 将铝液浇注到钢型中, 获得尺寸为 $\phi 40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的试样。试样中部截断, 观察其凝固组织, 采用图像分析仪测量晶粒尺寸, 考察制备的细化剂对工业纯铝的晶粒细化效果。

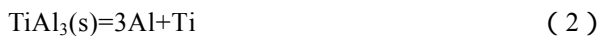
2 结果及分析

2.1 SHS 合成的 Al-Ti-C 中间合金的组成

Al-Ti-C 中间合金的 DTA 分析结果如图 1 所示。

由 DTA 曲线可知, 在 660 出现 1 个强吸热谷, 660 与铝的熔点相符, 故吸热谷是由于 Al 的熔化吸热; 在 780 出现 1 个明显的放热峰, 850 出现 1 个小吸热谷, 随后曲线快速上升呈现 1 个强烈的放热峰。

自蔓延合成 Al-Ti-C 中间合金由以下反应组成:



式中, Ti(s)是原料中的固体 Ti, C(s)是石墨粉, Ti 是

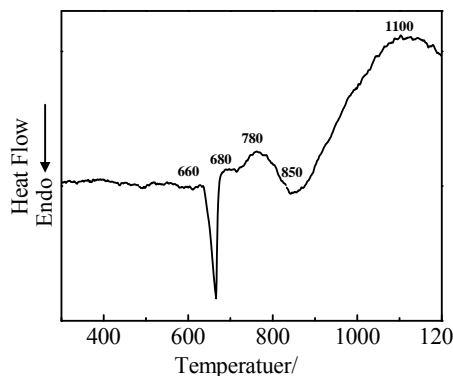


图 1 Al-Ti-C 中间合金差扫描量热曲线

Fig.1 DTA curve of the Al-Ti-C master alloys

TiAl₃ 分解出的游离原子。

式(1)是液-固反应, 在 780 时, 熔融的 Al 原子在固体 Ti 的界面上反应生成 TiAl₃。式(2)是 850 时, TiAl₃ 分解释放出 Ti 原子和 Al 原子。随着温度的升高, Ti 原子在石墨颗粒的界面上反应生成 TiC, 即发生式(3)反应。同样, 式(4)也是液-固反应, 式(3)反应瞬间发出大量的热熔化固态 Ti, Ti 原子在石墨界面上反应生成 TiC, 也有少量的 Ti 原子和熔体中微量溶解的 C 直接反应生成 TiC, 此过程释放出大量的热。

图 2 是激光辐照时间为 1.0 s, 功率 1000 W 制备的中间合金 XRD 图谱。由图 2 可知, 自蔓延高温合成的 Al-Ti-C 中间合金由 Al、TiAl₃ 和 TiC 三相组成。

表 2 为中间合金的化学成分分析。对比表 1 可知, 合成后的中间合金化学成分与配料成分相比发生变化。这是由于自蔓延高温合成反应过程中由于温度较高, 不可避免地会由于 Ti 的挥发逸出及低熔点 Al 的气化, 而导致产物中 Al 和 Ti 成分的降低, 从而 C 元素含量增高。

图 3 为 Al-Ti-C 中间合金元素分布的电子探针 (EPM)面分析。在图 3a 背散射电子照片中, 只能观察到细小的白色粒子(平均尺寸 1 μm)和灰色的块状生成相。图 3b, 3c, 3d 分别是 Al、Ti、C 元素的面扫描照片。可见, 灰色块状为 TiAl₃, 白色粒子是 TiC 相。

2.2 CO₂ 激光器工作参数对中间合金制备的影响

激光辐照时间是合成中间合金的微观组织结构的一个重要影响因素。图 4 为激光辐照功率为 1000 W,

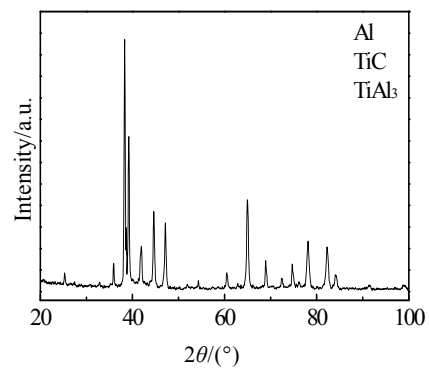


图 2 自蔓延合成 Al-Ti-C 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Al-Ti-C master alloys

表 2 Al-Ti-C 中间合金化学成分

Table 2 Chemical composition of Al-Ti-C master alloys (ω/%)

Elements	Content
Al	68.46
Ti	29.67
C	2.47

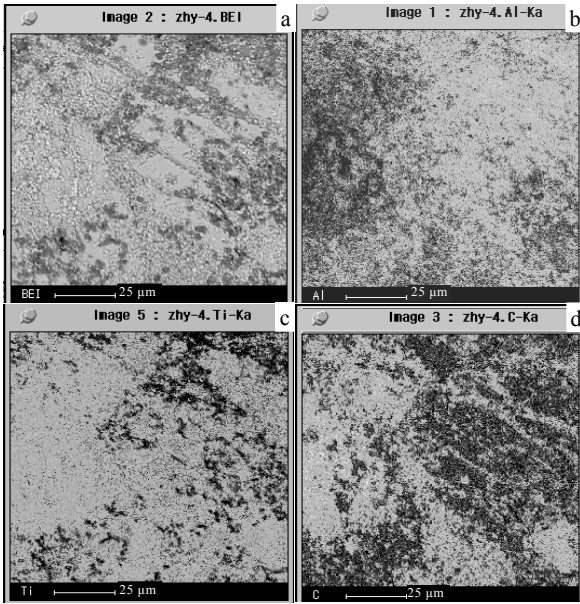


图 3 自蔓延合成 Al-Ti-C 合金的 EPMA 分析

Fig.3 EPMA surface-scanning of Al-Ti-C master alloy: (a) the back-scattered electron image; (b, c, d) the surface-scanning pattern of Al, Ti, C, respectively

辐照时间分别为 1.0, 1.5 s 时自蔓延合成 Al-Ti-C 中间合金的微观组织。如图 4a 所示, 辐照时间为 1.0 s 时, 自蔓延反应平稳, 合成的中间合金中 TiC 和 TiAl₃ 具有细小的晶粒尺度, 且弥散分布, 生成 TiC 直径小于 1 μm, 灰色 TiAl₃ 直径大约 1.5 μm; 图 4b 的合金由于辐照时间过长, 吸收过多的能量, 导致生成白色 TiC 团聚, TiAl₃ 熔化相互粘结在一起。这种微观组织结构对铝及铝合金无法起到高效的细化作用。

激光辐照功率是合成中间合金的微观组织结构的一个重要影响因素。图 5 是激光辐照时间为 1.0 s, 辐照功率分别在 800 和 1200 W 下制备 Al-Ti-C 中间合金的显微组织。在辐照功率为 800 W 时, 预制样自蔓延燃烧缓慢, 微观组织出现极少量的 TiC 粒子, 大量近球状的 TiAl₃ 分布在 α-Al 基体 (5a)。这主要是因为

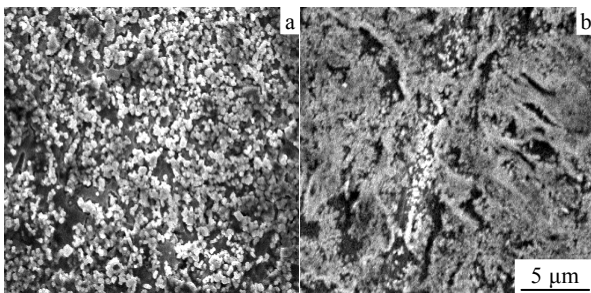


图 4 不同辐照时间自蔓延合成 Al-Ti-C 中间合金的微观组织
Fig.4 Microstructures of Al-Ti-C master alloy for the different irradiation time: (a) 1.0 s and (b) 1.5 s

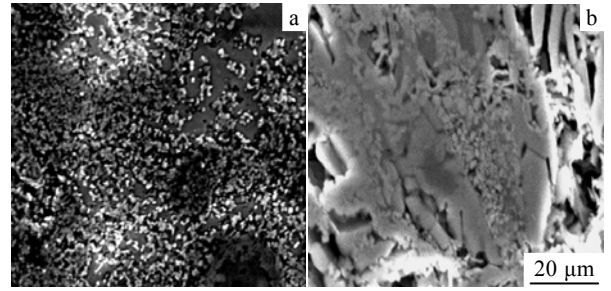


图 5 不同辐照功率自蔓延燃烧合成 Al-Ti-C 中间合金的微观组织

Fig.5 Microstructures of Al-Ti-C master alloy under different irradiation powers: (a) 800 W and (b) 1200 W

功率过小, 预制样不能获得引发全部反应所需的能量, 无法达到完全自蔓延反应所需条件, 只能进行式(1)反应, 在某些局部区域由于生成 TiAl₃, 释放出不均匀的热量, 致使局部过热, 发生式(2)和式(3)反应, 因此其组织中存在大量 TiAl₃, 以及少量的 TiC 粒子; 在 1200 W 时, 自蔓延反应剧烈, 有爆鸣声。如图 5b 所示, 微观组织中出现粗大的针状 TiAl₃ 粒子, TiC 粒子团聚严重, 粒子尺寸较大, 只有少量的 TiC 能够起到异质形核核心的作用。这是由于激光功率增大, 引燃过程中预制样吸收大量的热量, 单位时间内预制样的燃烧量也相应增加, 预置样剧烈燃烧的同时释放出大量的热, 延长了合成后试样的冷却时间, TiC 得到了更多的生长时间, 导致 TiC 粒子尺寸增大。同样, TiAl₃ 也充分生长, 形成粗大的针状形貌。与辐照功率为 1000 W 的试样相比(见图 4a), 800 W 下制备中间合金未能大量生成细化所需的 TiC 异质核心相; 1200 W 制备的中间合金生成相尺寸较大, 聚集严重。

图 6 是激光辐照时间为 1.0 s, 不同辐照功率制备的 Al-Ti-C 中间合金细化纯铝的宏观组织。激光辐照功率为 800 W 时制备的 Al-Ti-C 中间合金细化工业纯铝的宏观凝固组织见图 6a, 由于反应不充分, 在细化过程中无法对 Al 溶液提供大量的有效的形核质点, 细化后铝样组织中出现了柱状晶, 同时, 等轴晶粒尺寸较大, 晶粒尺寸约 300 μm; 图 6b 是 1000 W 中间合金细化样, 中间合金合成时反应充分, 中间合金中异质形核核心尺寸小, 弥散分布, 细化后的铝样等轴晶粒细小且均匀, 晶粒平均尺寸为 120 μm, 无柱状晶; 1200 W 中间合金细化后的样品中出现了明显的柱状晶, 且等轴晶晶粒粗大, 晶粒平均尺寸 800 μm, 细化效果也不理想。图 6d 为未添加中间合金的纯铝宏观组织。可看出, 有典型柱状晶, 等轴晶粗大, 晶粒平均尺寸 2600 μm。

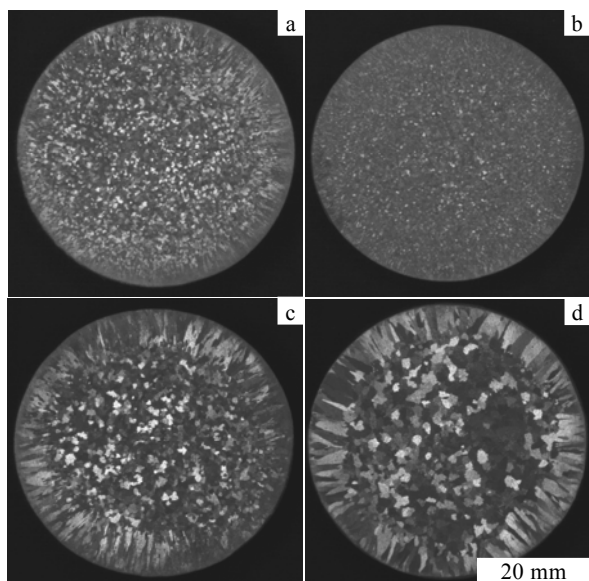


图 6 不同辐照功率合成 Al-Ti-C 中间合金细化纯 Al 的宏观组织

Fig.6 Macrostructure of aluminum castings refined of Al-Ti-C master alloy under different irradiation powers: (a) 800 W, (b) 1000 W, (c) 1200 W, and (d) commercially pure Aluminium (holding temperature 750 °C, holding time 5 min)

3 结 论

1) 利用 CO₂ 激光器引燃自蔓延高温合成技术制

备的 Al-Ti-C 中间合金组织由 Al、TiAl₃ 和 TiC 组成。

2) 通过调整激光器的工艺参数(辐照时间、功率), 可控制中间合金的组织形貌。激光辐照时间为 1.0 s, 功率为 1000 W 时, 生成 TiC 弥散分布、尺寸小于 1 μm, 粒状 TiAl₃ 分布均匀, 尺寸约 1.5 μm, 细化后的纯铝晶粒均匀, 尺寸为 120 μm。

参考文献 References

- [1] McCartney D G. *Inter Mater Rev*[J], 1989, 34(5): 247
- [2] Cibula A. *J Inst Metals*[J], 1949, 50(76): 321
- [3] Starink M J. *International Materials Reviews*[J], 2004, 49(3): 191
- [4] Mondolfo L F. *Aluminium Alloys: Structure and Properties* [M], London: William Clowes & Sons Limited, 1976: 338
- [5] Fan T X *et al. Journal of Materials Research*[J], 1999, 34: 5175
- [6] Banerji A *et al. Metallurgical Transactions A*[J], 1986, 17A, 2127
- [7] Nukami T, Flemings M C *et al. Metall Mater Trans A*[J], 1995, 26A: 1877
- [8] Sato K, Flemings M C *et al. Metall Mater Trans A*[J], 1998, 29A: 1707
- [9] Zhang Zuogui(张作贵), Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang (卞秀芳) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2000, 36(10): 1026
- [10] Tan Dunqiang(谭敦强) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2002, (5): 4

Influence of Irradiation Parameters on Microstructures of Al-Ti-C Master Alloys by Laser-Induced Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)

Zhuang Hongyu, Pan Xuemin

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Al-Ti-C master alloys were prepared by laser-induced self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The influence of different irradiation parameters of the laser on the microstructure of synthesized product was investigated, and the refinement effect of the obtained master alloy for commercially pure aluminium is also evaluated. The results show that the laser irradiation parameters have significant influence on the microstructure of the Al-Ti-C master alloys. Under the condition of the laser irradiation time 1.0 s and the power in 1000 W, the microstructures of prepared Al-Ti-C master alloys are composed of the granular TiAl₃ and TiC, which are dispersive. The diameter of TiC is about 1 μm, and that of the granular TiAl₃ is about 1.5 μm. The 0.1% addition of this master alloy to the molten commercially pure aluminium is most excellent; the average grain size is 120 μm after refinement.

Key words: laser; self-propagating high-temperature synthesis; irradiation; Al-Ti-C master alloys; grain refinement

Corresponding author: Zhuang Hongyu, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84707930, E-mail: zhuanghngy@hotmail.com