

文章编号:1673-9981(2014)02-0073-05

稀土铝钛硼晶粒细化剂的研究现状*

胡 华,黄雅莹,胡治流

广西大学材料科学与工程学院,广西南宁 530004

摘 要: Al-Ti-B-RE 中间合金是一种高效长久的新型细化剂,其效果优于进口的 Al-Ti-B,是目前最具有研发价值和最具有潜力的铝用晶粒细化剂之一。综述了稀土铝钛硼晶粒细化剂的研究进展,详细介绍了稀土铝钛硼晶粒细化剂的应用效果、细化机理及制备方法,分析了现有技术存在的问题,展望了稀土铝钛硼晶粒细化剂未来的发展方向。

关键词: Al-Ti-B-RE; 细化剂; 细化机理; 制备方法

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

随着铝及其合金在飞机、汽车以及其他结构件等工业领域的广泛应用,人们对其在后续深加工工艺中的组织、性能提出了更为严格的要求,而影响其组织和性能的关键因素之一是熔铸出细小均匀的铸态晶粒组织。晶粒越细,金属材料的强度、塑性和韧性等综合机械性能就越好。而向铝熔体添加中间合金获得细小均匀的组织是目前生产中最简便和常用的方法。

目前,铝合金晶粒细化剂主要有 Al-Ti, Al-B, Al-Ti-B, Al-Ti-C 等,其中 Al-Ti-B 合金细化剂因其制备方法简单、价格低廉、性能稳定而成为铝工业使用最广泛的细化剂。尽管 Al-Ti-B 合金细化剂在一定程度上满足了生产的需要,但由于本身的性能缺陷使其在高档箔材的轧制上受到限制,以及对含 Zr、Cr 及 Mn 等元素的铝合金(高强度合金)的细化作用减弱甚至失效,造成晶粒组织不均匀。针对这些问题,近年来研究人员通过将稀土的变质、净化、除气等作用与 Al-Ti-B 中间合金的细化作用结合起来,开发出新型 Al-Ti-B-RE 中间合金晶粒细化剂。

1 晶粒细化剂的发展

铝晶粒细化剂的发展是从 20 世纪 40 年代开始

的,使用的晶粒细化剂以盐类为主。到了 60 年代,由于无芯感应炉的使用,中间合金工业得到了迅猛发展。最早开发的是 Al-Ti 二元合金,后来人们发现 Al-Ti 合金中引入 B 可以增强细化能力以及提高稳定性和长效性,于是诞生了 Al-Ti-B 中间合金锭材。70 年代中期,美国研制出 Al-Ti-B 中间合金线材^[1],用喂丝机连续加入到流槽中。此后 10 余年中,美国的 KBA 公司、英国的 LSM 公司、SMC 公司和荷兰的 KBM 公司等,以及国内的一些研发机构都陆续开发出直径为 9~10 mm 的中间合金线材,目前世界铝工业 75% 以上使用此类产品。70 年代到 80 年代,晶粒细化剂供应工业针对不同的铝合金开发出多种细化剂,其中一个重要的研究方向是不断改变 Ti/B 比。目前,最常用的仍然是 Al-5Ti-1B。

优质的 Al-Ti-B 细化剂可以取得理想的细化效果,但其内部 TiB_2 容易聚集、沉淀,同时 Cr, Zr, Mn 等杂质元素还会与 Ti 反应出现中毒现象。90 年代后,人们开发出 Al-Ti-C 和 Al-Ti-B-RE 等新型细化剂。在此基础上,又出现了一些复杂多元的细化剂,如 Al-Ti-C-B, Al-Ti-C-RE 等,但都没有得到广泛推广。

Al-Ti-B-RE 中间合金是近年来开发的一种新

收稿日期:2013-11-12

* 基金项目:广西自然科学基金(12118001-2A)

作者简介:胡华(1987-),女,广西桂林人,硕士。

型细化剂. 研究发现, 稀土可以改善 Al-Ti-B 中的 TiB_2 , TiAl_3 粒子的形态和分布, 还能细化 TiAl_3 粒子, 从而增加异质晶核数目, 提高细化效果. 另外, RE 具有变质、精练净化、除气等作用, 可以提高铝合金的综合机械性能. Al-Ti-B-RE 细化剂很好地解决了 TiB_2 聚集、沉淀和细化剂中毒的问题. 福州大学、福州冶金研究所、兰州理工和中南大学等单位在 Al-Ti-B 中间合金的基础上着重研究 Al-Ti-B-RE 中间合金, 赣州铝厂建立了年产稀土铝钛硼锭 100 t、稀土铝钛硼丝 400 t 的生产线^[2].

2 稀土铝钛硼细化剂的细化效果

近年来, 研究人员通过各种方法制备了 Al-Ti-B-RE 中间合金并对其细化效果进行了检验.

2.1 不同细化剂的细化效果

傅高升等^[3]采用 Al-10Ti, Al-5Ti-1B, Al-3Ti-1B-1RE 对罐用铝材进行细化试验. 试验结果如表 1.

表 1 显示, 传统的 Al-Ti 细化剂效果最差, 采用进口 Al-Ti-B 或 Al-Ti-B-RE 细化剂处理后, 平均晶粒尺寸明显减小. 其中, Al-Ti-B-RE 的细化效果最好, 这表明 Al-Ti-B-RE 中间合金的细化效果显著.

表 1 不同细化剂的晶粒细化效果
Table 1 The grain refining effect of different refiners

细化剂种类	宏观晶粒组织特征	平均晶粒尺寸/ μm	试验条件
未细化处理	粗大柱状晶		细化剂加入量
Al-10Ti	粗大等轴晶	451.3	$w(\text{Ti})=0.05\%$;
进口 Al-5Ti-1B	细小等轴晶	338.7	处理温度
Al-3Ti-1B-1RE	细小等轴晶	332.4	740°C , 静置
			20min 后浇注

2.2 Al-Ti-B-RE 细化剂的抗衰退性

任峻等^[4]分别将 Al-Ti-B-RE 和 Al-Ti-B 丝细化剂加入纯铝中进行试验, 结果发现 Al-Ti-B-RE 细化剂能有效改善 Al-Ti-B 丝的衰退和“中毒”现象, 细化能力增强. 表 2 是细化剂抗衰退性试验结果.

表 2 细化剂抗衰退性试验结果
Table 2 The refining agent recession resistance effect

保湿时间/min	0	1	10	20	30	40	50
晶粒尺寸/ μm	60.2	65.6	95.1	121.5	132.7	116.8	108.3

2.3 Al-Ti-B-RE 中间合金细化处理对力学性能的影响

傅高升等^[5]用 Al-3Ti-1B-1RE 中间合金对罐用铝材进行细化处理. 表 3 为经中间合金细化处理的罐用铝材拉伸试样性能的测试结果.

表 3 中间合金细化处理对罐用铝材力学性能的影响
Table 3 Master alloy refining treatment on the mechanical properties of aluminum cans

细化剂种类	σ_b/MPa	σ_b 提高幅度/ MPa	$\delta/\%$	δ 提高幅度/ $\%$	备 注
未细化处理	65.7		15.4		
进口 Al-5Ti-1B	76.91	17.1	25.0	62.3	细化剂加入量 $w(\text{Ti})=0.07\%$;
Al-3Ti-1B-1RE	80.06	21.9	27.8	80.5	处理温度 740°C , 静置 10min

由表 3 可知, 与未细化处理相比, 采用细化剂处理后的罐用铝材抗拉强度和伸长率都显著提高, 尤其经 Al-3Ti-1B-1RE 处理后, 铝材的力学性能提高最显著.

3 稀土铝钛硼晶粒细化剂的细化机理

关于 Al-Ti-B-RE 中间合金的细化机理, 虽已做了大量研究但还不成熟, 特别是没有对 Al-Ti-B-RE 中间合金的第二相以及反应的热力学和动力学进行深入分析.

一部分观点支持 Al-Ti-B 中间合金对铝合金细化机理中的包晶理论. 有人认为^[6], 在铝液中加入稀土铝钛硼合金后, 合金中的 TiB_2 , AlB_2 , TiAl_3 及稀土化合物(如 LaSi_2)等金属化合物在铝液中呈极细颗粒, 高度分散于金属液中. 当铝液冷却到一定过冷度时, 这些颗粒与铝液发生包晶、共晶等反应. 当包晶反应生成新相时, 固相和液相须经过一个扩散的阻碍层, 形核后的新相被不同浓度的液相所包围, 起着非均质形核的基底作用. 共晶反应较快地形成新相, 这些新相也可起着非均质形核的核心作用. 铝液中固溶 B, Ti, RE 等元素, 相对增大了铝液的过冷

度,这样使晶粒得到细化。 TiB_2 , AlB_2 , TiAl_3 及稀土化合物高度弥散分布将会成为晶粒长大的抑制剂,阻碍铝液中晶粒长大。

另一部分观点支持 Al-Ti-B 中间合金对铝合金细化机理中的粒子理论。有人认为^[7], Al-Ti-B-RE 中的稀土极易与 Al, Ti 生成 Al-Ti-RE 化合物或 (RE, Ti) Al_3 , 生成的化合物在铝熔体中快速溶解, 降低了表面能, 增加了铝熔体对硼化物、铝化物的润湿性, 使 TiB_2 颗粒表面的铺张系数增加而不易产生紧密团块。既达到了抑制衰退、长时间保持细化效果的目的, 又充分发挥了它们的异质核作用, 使细化效果增强。

有研究者认为^[8], 以化合物形式存在的 AlTi-RE 相($\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{La}$, $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{Ce}$ 等)与 TiAl_3 相在热力学上是不稳定的, 细化过程中随温度的升高, 化合物 Al-Ti-RE 熔解释放出来的稀土元素, 加上细化剂中存在的游离态稀土元素, 与第二相粒子上的活性触点相互结合形成“保护膜”, 能在一定程度上降低 TiAl_3 颗粒的自由能, 使得 TiAl_3 颗粒在铝熔体中能够存在更长的时间, 从而使 Al-Ti-B-RE 细化剂的衰退延时性得到较大提高。另外, 稀土元素的“膜化作用”, 可阻止细化剂中第二相粒子的聚集长大, 增加异质晶核的数量, 提高细化剂细化能力。

有研究者认为^[9]稀土元素与金属铝、某些合金元素或杂质(Fe, Si, S 等)形成的高熔点化合物充当了异质晶核, 在晶界析出, 由于钉扎作用而阻止晶粒长大。此外, 稀土表面活性高, 能降低晶核表面能, 增大结晶形核率。

有研究者认为^[10], 由于稀土元素在铝熔体中的固溶度极低且属表面活性类物质, 容易在晶界和相界面上吸附偏聚, 填补界面上的缺陷, 从而阻碍 TiB_2 , TiAl_3 晶体的生长, 起到了细化 TiB_2 , TiAl_3 的作用。

目前提出的理论可以归纳为两种:一种是稀土与铝形成的高熔点化合物充当了异质形核, 从而提高了细化能力;另一种是稀土降低了铝熔体的表面能而引起细化。陈亚军等^[11]对 Al-5Ti-1B-1RE 的细化长效性作了深入研究:稀土元素可以降低铝熔体表面的活化能, 提高铝熔体在 TiB_2 和 TiAl_3 表面的润湿度, 特别是增加铝熔体在 TiB_2 表面的扩散系数, 使其充分发挥异质形核作用。此外, 它还能阻碍 TiB_2 团聚, 从而提高了细化长效性。

4 稀土铝钛硼晶粒细化剂的制备

4.1 Al-Ti-B-RE 的制备方法

目前, 国内外研制 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂的主要方法是在制备 Al-Ti-B 中间合金的基础上, 引入稀土元素。关于制备中间合金晶粒细化剂的方法, 按制备工艺可分为:电解法、铝热还原法、自蔓延高温合成法等, 按原料可分为氧化物法、氟盐法、纯钛颗粒法等。

4.1.1 电解法

电解法^[12]是在工业铝电解的条件下, 将组成 Al-Ti-B-RE 中间合金的各元素的氧化物(TiO_2 , B_2O_3 , RE_2O_3)直接加入常规的铝工业电解槽中, 按常规工作条件同步、一次性完成了 Al-Ti-B-RE 中间合金的电解, 该方法具有工艺简单、无需添加设备、成本低廉、铝收率高、合金的细化效果好等优点。该法的缺点是难以生产 Ti 和 B 含量较高的 Al-Ti-B-RE 合金。

4.1.2 铝热还原法

铝热还原法^[13]类似于置换法, 是用纯铝在高温下还原 TiO_2 和 B_2O_3 等氧化物并重熔的方法制取 Al-Ti-B 中间合金, 然后在熔体中添加稀土制成 Al-Ti-B-RE 中间合金。铝热还原反应温度在 1200°C 以上, 不易操作, 反应速率慢, 能耗高, B 的回收率仅为 25% 左右, 因而没有得到广泛推广。

张淑芬等^[14]用低温铝热还原法制备稀土铝合金。采用 NH_4Cl 直接与碳酸稀土反应, 制备稀土氯化物, 再将其溶解在铝熔体中。该方法仅要求热还原反应温度为 $700\sim 750^\circ\text{C}$, 热还原反应时间为 40 min, 稀土氯化物在熔体中的质量分数为 30% 比较合适。该方法具有工艺简单、成本低、稀土回收率高的特点。

4.1.3 高温自蔓延法

高温自蔓延法是将一定比例的 Al 粉和 Ti 粉、B 粉和稀土混合均匀后, 使之在高温下烧结反应而成。该方法理论上可以制得任何成分配比的 Al-Ti-B-RE 中间合金。但是该法存在反应温度不易控制, 原材料 Ti, B 单质及稀土成本高的缺点, 不适合工业化生产, 目前还停留在实验室研究阶段。

4.1.4 氟盐反应法

氟盐反应法^[15]是在 750~850℃ 向铝熔体中添加 $K_2TiF_6 + KBF_4$, 通过机械搅拌使其充分反应, 然后引入稀土制成 Al-Ti-B-RE 中间合金。该方法简单、反应温度低、成本低、副产物 ($KAlF_4$) 可回收利用, 适合工业化生产, 为目前大量采用的生产方法。氟硼酸钾在 530℃ 左右发生分解, 在 700℃ 以上开始挥发, 致使 B 的收得率不高。因此, 制备过程中应该严格控制加料方式、反应温度、作用时间等工艺条件。

4.1.5 纯钛颗粒法

纯钛颗粒法^[16]是将去除水分的钛粉和氟硼酸钾按化学计量比进行配比后, 在混料机中干混, 然后在万能试验拉伸机上冷压成坯。将压坯和富铈稀土在适当温度下同时压入铝熔体的中下部, 待其充分反应后, 进行搅拌、除气、除渣、精炼, 浇注在锥形铜模中, 制得 Al-Ti-B-RE 中间合金。

4.2 制备工艺对细化效果的影响

采用氟盐法制备工艺时各元素含量对该合金细化相粒子存在形态有明显影响^[17], 其中 Ti 含量影响最为显著。由质量分数为 5% Ti, 1% B, 0.5% RE 合金元素组成的中间合金细化相粒子的分散性最好, 其中 $TiAl_3$ 相呈细小块状, 均匀弥散分布于铝基体中。采用纯钛颗粒熔铸法制备工艺^[18], 将 Al-Ti-B-RE 细化剂的熔体进行过热处理, 最佳熔铸温度为 825℃。采用熔铸法制备 Al-Ti-B-RE 中间合金时最佳工艺^[19]: 600℃ 时加入预热铝锭, 过热温度为 820℃ 时加入反应原料, 静置温度为 800℃, 保温时间 30~45 min。在较低温度浇铸制取的 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂, 其细化能力较强。

4.3 制备工艺的选取

目前, 制备 Al-Ti-B-RE 中间合金较为常用的方法为氟盐法和纯钛颗粒法。用氟盐法制备的 Al-Ti-B-RE 中间合金中细化相的分布更为均匀, 优于纯 Ti 粉颗粒法制备的 Al-Ti-B-RE 中间合金的组织^[20]。目前主要添加的是含有镧和铈的稀土, 对添加其他稀土细化效果的研究很少。由于细化剂的性能主要取决于其成分与组织, 而组织又与制备方法密切相关。因此, 改进制备工艺方法和优化合金成分是改善 Al-Ti-B-RE 中间合金组织形态并提高其细化性能的重要途径。

5 结 语

Al-Ti-B-RE 作为一种高效长久的新型细化剂, 有望解决一些重要铝材的细化问题, 如改善缺陷和提高质量稳定性等。将 Al-Ti-B-RE 细化剂用于生产中, 能有效提高铝的晶粒细化程度, 不仅可以大大提高产品质量和成品率, 还能减少铝板的针孔率, 提高铝板的深冲性能, 降低电工铝杆的电阻率, 提高铝型材的挤压性能和氧化膜的耐蚀性。Al-Ti-B-RE 的开发有着广阔的市场前景和应用前景。

由于稀土资源稀缺, 制备 Al-Ti-B-RE 的成本高而且工艺复杂, 其细化机理和理想成分没有完全确定, 其产品不够稳定。所以, 目前 Al-Ti-B-RE 在工业中还没有得到广泛应用。要获得高性能的 Al-Ti-B-RE 细化剂, 其细化机理有待明确, 细化稳定性有待改善。另一方面, 可从多方面优化生产工艺和制备方法: 第一, 控制熔体过热温度、静置时间、对熔体进行搅拌、改变稀土加入量和种类; 第二, 采用电磁搅拌和连续铸扎技术, 以达到缩减成本、提高生产效率的目的。

参考文献:

- [1] 张涵. 稀土 Al-Ti-B 合金及线杆生产工艺的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [2] 朱云, 谢旭红. 稀土铝钛硼晶粒细化剂的生产及应用[J]. 轻合金加工技术, 1999, 27(1): 19-24.
- [3] 傅高升, 孙锋山, 王连登, 等. 中间合金对铝合金细化处理的现状分析与初探[J]. 特种铸造及有色合金, 2012(2): 50-53.
- [4] 任峻, 陶钦贵, 马颖. Al-Ti-B-RE 细化剂对铝晶粒细化效果初探[J]. 热加工工艺, 2006, 35(17): 29-30.
- [5] 傅高升, 陈文哲, 钱匡武. Al-3Ti-1B-1RE 细化剂对罐用铝材的细化效果及稀土的作用[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 558-563.
- [6] 陈本孝, 郭芳洲, 李祥鸿. 稀土铝钛硼细化剂的研究[J]. 江西冶金学院学报, 1985(3): 47-59.
- [7] 郭芳洲, 陈芳华. 铝晶粒细化剂 Al-Ti-B-RE 的研制[J]. 轻合金加工技术, 1992, 20(11): 36.
- [8] 兰晔峰, 郭朋, 张继军. 稀土对 Al-Ti-B-RE 中间合金细化性能的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(9): 774-778.
- [9] 周晚霞, 张仁元, 刘银岭. 稀土元素在铝合金中的作用和应用[J]. 新技术新工艺, 2003(4): 43.
- [10] 李洪达, 李凯宇, 胡治流, 等. Al-Ti-RE 和 Al-C-RE 细化机理及效果研究[J]. 材料与表面处理技术, 2006(12):

- 59-60.
- [11] 陈亚军,许庆彦,黄天佑. 铝合金晶粒细化剂研究进展[J]. 材料导报,2006,20(12):57-61.
- [12] 王三军,王明星,刘志勇,等. 电解加钛铝合金的晶粒细化及其制备 Al-Si 合金的组织 and 性能[J]. 轻合金加工技术,2005,33(5):21.
- [13] 于亚鑫,邱竹贤,张明杰,等. 铝硼及铝钛硼中间合金的研制(上)[J]. 轻金属,1988(4):31.
- [14] 张淑芬,李平,杜富英,等. 铝热还原法制备稀土-铝合金[J]. 稀土,1994,15(4):66-67.
- [15] MURTY B S, KORI S A, VENKATESWARLU K, et al. Manufacture of Al-Ti-B master alloys by the reaction of complex halide salts with molten aluminum[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1999, 152:89-90.
- [16] NIKITIN V I, WANQI J I E, KANDALOVA E G, et al. Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology[J]. Scripta Materialia, 2000, 42(6):561-566.
- [17] 陈鸿玲,傅高升,黄利光,等. Al-Ti-B-RE 中间合金中各元素含量优化及 RE 作用分析[J]. 铸造,2008,57(5):436-441.
- [18] 任峻,马颖. 熔体过热处理对 Al-Ti-B-RE 细化剂组织和性能的影响[J]. 铸造技术,2010,31(8):1037-1039.
- [19] 兰晔峰,郭朋,朱正锋,等. 新型中间合金铝晶粒细化剂 Al-Ti-B-RE 的研制[J]. 中国铸造装备与技术,2005(1):8-10.
- [20] 陈鸿玲,傅高升,颜文焮. 新型 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂的微观组织特征分析[J]. 福建工程学院学报,2007,5(1):15-19.

Current research status of Al-Ti-B-RE grain refiner

HU Hua, HUANG Yaying, HU Zhiliu

Academy of Material Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract: Al-Ti-B-RE alloy is an efficient long-term new refiner, which is better than imported Al-Ti-B, and currently the most developed and the most potential value for grain refinement of aluminum. Current research of Al-Ti-B-RE grain refiner is reviewed. The application effect, refinement mechanism and preparation methods are introduced in detail. The main problems of the prior art are presented. The future development of Al-Ti-B-RE grain refiner is proposed.

Key words: Al-Ti-B-RE; refiner; refinement mechanism; preparation methods