

文章编号:1673-9981(2018)03-0156-05

# 气雾化 Al-5Ti-1B 合金粉的显微组织与晶粒细化能力\*

王顺成, 宋东福, 周楠, 陈锋, 李继林

广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650

**摘要:**采用气雾化制粉工艺制备 Al-5Ti-1B 合金粉,研究了 Al-5Ti-1B 合金粉的显微组织与晶粒细化能力.结果表明:气雾化制粉工艺可以抑制 TiB<sub>2</sub> 粒子的偏析团聚和细化 TiAl<sub>3</sub> 相,使 TiB<sub>2</sub> 粒子和 TiAl<sub>3</sub> 相均匀分布在 Al-5Ti-1B 合金粉内;Al-5Ti-1B 合金粉的粒径越小, TiB<sub>2</sub> 粒子和 TiAl<sub>3</sub> 相分布越均匀, TiAl<sub>3</sub> 相的尺寸越细小.当添加 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉并保温 2 min 时,可使纯铝从粗大的柱状晶细化为平均直径为 185 μm 的等轴晶;保温时间延长至 120 min,纯铝的晶粒平均直径为 238 μm.表明,气雾化 Al-5Ti-1B 合金粉具有优异的晶粒细化能力及抗细化衰退能力.

**关键词:**晶粒细化剂; Al-Ti-B 合金; 气体雾化; 晶粒细化; 细化衰退

**中图分类号:** TG146.2

**文献标识码:** A

Al-Ti-B 合金是目前铝加工行业最常用的晶粒细化剂,大部分的铝及铝合金在铸造过程中都需要添加 Al-Ti-B 合金<sup>[1]</sup>.通过添加 Al-Ti-B 合金对铝及铝合金铸锭进行晶粒细化,可提高铸锭的组织成分均匀性、塑性加工性能和铝产品的质量.随着我国电子信息、轨道交通、航空航天等领域用高端工业铝材的发展,对 Al-Ti-B 合金的冶金质量要求越来越高<sup>[2]</sup>.虽然 Al-Ti-B 合金的冶金质量在近年来得到了很大的提高,但 Al-Ti-B 合金仍然存在 TiB<sub>2</sub> 粒子偏析团聚、TiAl<sub>3</sub> 相尺寸粗大、晶粒细化能力不稳定等问题,特别是 TiB<sub>2</sub> 粒子的偏析团聚,不仅会降低 Al-Ti-B 合金的晶粒细化能力,还会阻塞铸造流槽上的过滤板或过滤管,导致铝材和箔材表面产生针孔、砂眼、划伤和撕裂等缺陷,无法满足高性能、高精密、高光亮工业铝材的生产需要<sup>[3]</sup>.

为了提高 Al-Ti-B 合金的冶金质量,研究人员先后研究了电磁搅拌<sup>[4]</sup>、超声振动<sup>[5]</sup>、甩带快冷<sup>[6]</sup>、热机械处理<sup>[7]</sup>、稀土元素<sup>[8]</sup>等方法改善 Al-Ti-B 合金显微组织与晶粒细化能力,这些方法虽然有助于减弱 TiB<sub>2</sub> 粒子的偏析团聚,提高 Al-Ti-B 合金的晶

粒细化能力,但仍然无法完全克服 TiB<sub>2</sub> 粒子的偏析团聚问题.气雾化制粉是一种快速凝固工艺,常用于制备金属及其合金粉末<sup>[9]</sup>.气雾化制粉可以细化显微组织结构,提高元素固溶度和减少成分偏析等<sup>[10]</sup>.但迄今为止,未见有采用气雾化制粉工艺制备 Al-Ti-B 合金的报道.因此,本研究采用气雾化制粉工艺制备 Al-5Ti-1B 合金粉,并研究 Al-5Ti-1B 合金粉的显微组织与晶粒细化能力.

## 1 实验部分

### 1.1 Al-5Ti-1B 合金粉末制备

实验材料为工业纯铝(质量百分比为 99.85%)、K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和 KBF<sub>4</sub> 粉,实验设备为中频感应电炉和气雾化制粉机,采用铝热反应法制备 Al-5Ti-1B 合金液.首先将 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和 KBF<sub>4</sub> 粉按质量比为 2.2:1 的比例混合,在中频感应电炉内加热熔化工业纯铝并过热至 850 °C,然后加入 K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 和 KBF<sub>4</sub> 的混合粉末并搅拌反应 30 min,经精炼、除渣后得到 Al-5Ti-1B 合金液.将 Al-5Ti-1B 合金液移至气雾化制粉机内,

收稿日期:2018-07-25

\* 基金项目:广东省公益研究与能力建设项目(2017A070702019);广东省金属强韧化技术与应用重点实验室项目(2014B030301012);广东省科学院院属骨干科研机构创新能力建设项目(2017GDASCX-0117)

作者简介:王顺成(1976-),男,湖南宜章人,教授级高工,博士.

在氮气压力为 3.5 MPa 及雾化温度为 800 °C 的条件下,将 Al-5Ti-1B 合金液雾化成粉.经 JY-ULTIMA2 型等离子体发射光谱仪分析,Al-5Ti-1B 合金粉的化学成分列于表 1.

表 1 Al-5Ti-1B 合金粉的组成成分

Table 1 Chemical composition of Al-5Ti-1B alloy powder

成分	Ti	B	Fe	Si	V	余量
含量 w/%	5.02	1.05	0.08	0.09	0.01	Al

## 1.2 晶粒细化

晶粒细化实验对象为工业纯铝,实验设备为 7.5 kW 石墨坩埚电阻炉.将工业纯铝置于石墨坩埚电阻炉内加热熔化并过热至 720 °C,经精炼和扒渣后,加入质量百分比为 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉,搅拌均匀并分别保温 2, 15, 30, 60 和 120 min,然后分别取纯铝液浇注到置于耐火砖上外径为 75 mm、高为 25 mm、壁厚为 5 mm 的环状钢模内,铸造成直径为 65 mm、高为 25 mm 的纯铝锭试样.

## 1.3 分析方法

用 JEOL8100 型扫描电镜,观察 Al-5Ti-1B 合金粉的形貌.将 Al-5Ti-1B 合金粉镶嵌制样,试样经磨制和抛光后,用 NANO430 型高真空场发射扫描电镜进行显微组织观察,对 TiAl<sub>3</sub> 相和 TiB<sub>2</sub> 粒子进行能谱分析并测量尺寸大小.将细化实验的纯铝锭试样沿高度的中间部位锯开,经车削、磨制、抛光并用混合酸溶液(70 mL HCl+25 mL HNO<sub>3</sub>+5 mL HF)腐蚀后,观察纯铝锭试样的晶粒组织,采用截线法测量纯铝锭的晶粒平均直径.

# 2 实验结果与分析

## 2.1 表面形貌

图 1 为 Al-5Ti-1B 合金粉的表面形貌.从图 1 可看到,大部分 Al-5Ti-1B 合金粉的形状呈球形,合金粉的粒径小于 100 μm,但也有少部分 Al-5Ti-1B 合金粉的形状呈现椭球形.气雾化制粉过程分为液流的破碎和液滴的冷却凝固两个阶段<sup>[11]</sup>.Al-5Ti-1B 合金液在高速气流的喷射冲击作用下首先破碎成微液滴,微液滴在表面张力作用下会主动发生球化,冷却凝固后得到球形 Al-5Ti-1B 合金粉.部分微液滴在未全球化前已凝固或者凝固过程中受到高

速气流的喷射冲击作用而发生变形,冷却凝固后则得到椭球形的 Al-5Ti-1B 合金粉.

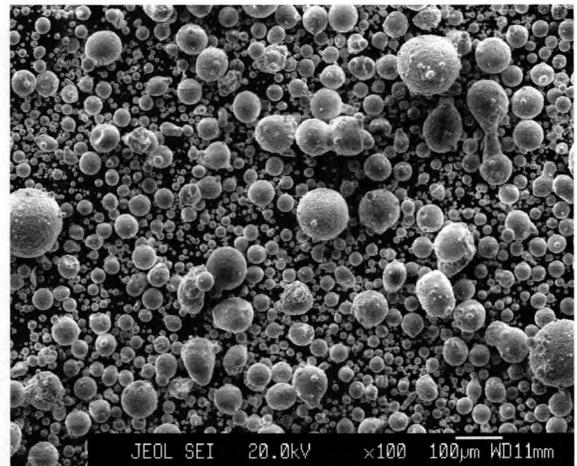


图 1 Al-5Ti-1B 合金粉的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Al-5Ti-1B alloy powder

## 2.2 显微组织

图 2 为不同粒径 Al-5Ti-1B 合金粉的显微组织.从图 2 可看到,TiB<sub>2</sub> 粒子和 TiAl<sub>3</sub> 相均匀分布在粉末内,其中亮白色的颗粒状物为 TiB<sub>2</sub> 粒子,TiB<sub>2</sub> 粒子的尺寸小于 1 μm,灰色的块状物和条状物为 TiAl<sub>3</sub> 相,TiAl<sub>3</sub> 相的尺寸小于 3 μm,未见有 TiB<sub>2</sub> 粒子的偏析团聚现象和粗大的 TiAl<sub>3</sub> 相.气雾化制备 Al-5Ti-1B 合金粉,在高速气流的喷射冲击作用下 Al-5Ti-1B 合金液首先被雾化成微液滴,该过程会把合金液中的 TiB<sub>2</sub> 粒子和 Ti 原子分离而进入微液滴内.微液滴在随后的飞行过程中的冷却速度可高达 1×10<sup>3</sup>~1×10<sup>7</sup> K/s<sup>[12]</sup>,且液滴的尺寸越小,冷却速度越快,快速的冷却凝固可抑制微液滴内 TiB<sub>2</sub> 粒子发生偏析团聚和 TiAl<sub>3</sub> 相长大.由于微液滴的尺寸越小,飞行过程中的冷却凝固速度越快,越有利于抑制微液滴内 TiB<sub>2</sub> 粒子偏析团聚和 TiAl<sub>3</sub> 相长大,因此,Al-5Ti-1B 合金粉的粒径越小,合金粉内的 TiB<sub>2</sub> 粒子和 TiAl<sub>3</sub> 相分布越均匀,TiAl<sub>3</sub> 相的尺寸也越细小.

## 2.3 晶粒细化能力

图 3 为未添加 Al-5Ti-1B 合金粉和添加 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉后不同保温时间下纯铝锭的晶粒组织,图 4 为纯铝锭的晶粒平均直径随保温时间的变化曲线.从图 3(a)可看到,未添加 Al-5Ti-1B 合

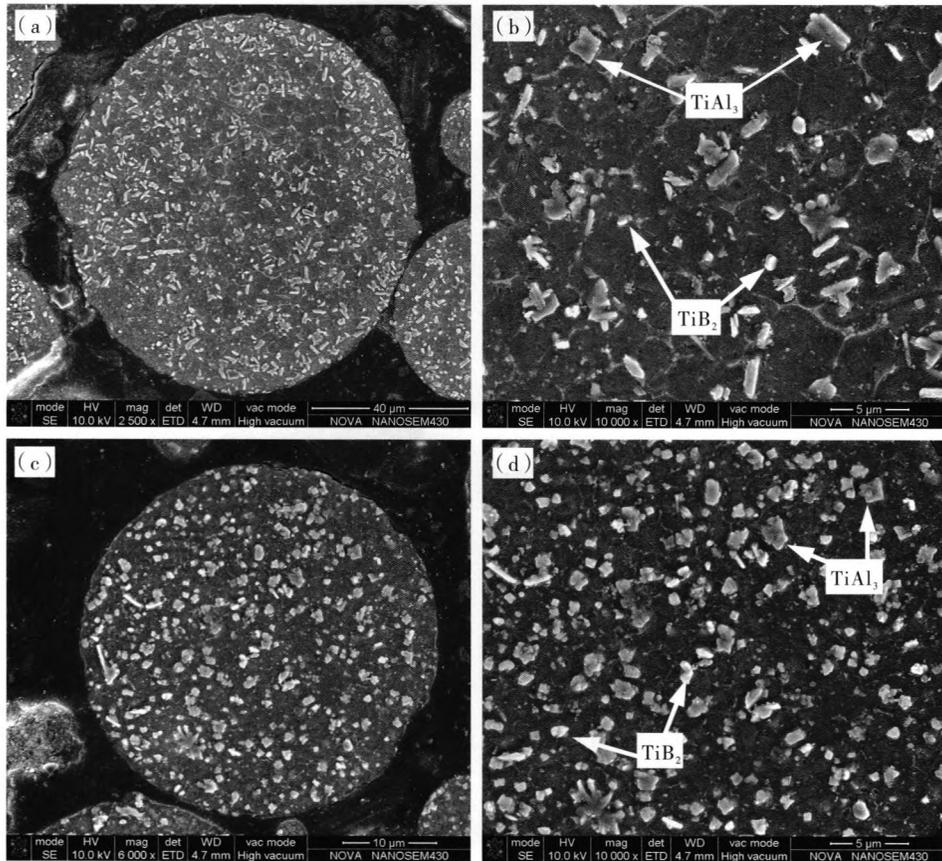


图2 不同粒径 Al-5Ti-1B 合金粉的显微组织

(a), (b) 91  $\mu\text{m}$  粒径; (c), (d) 27  $\mu\text{m}$  粒径

Fig. 2 Microstructure of Al-5Ti-1B alloy powder with particle size of 91  $\mu\text{m}$  (a), (b) and 27  $\mu\text{m}$  (c), (d)

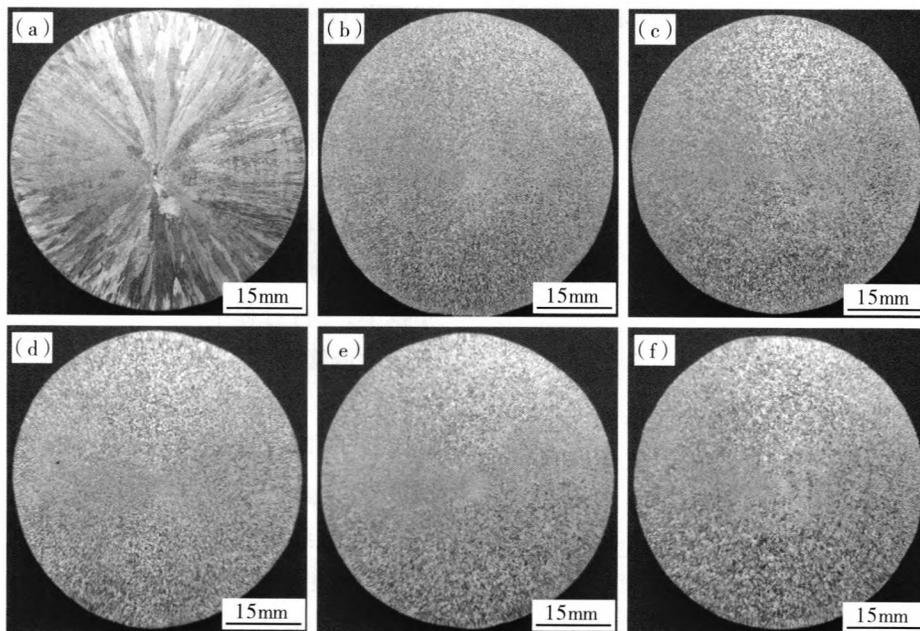


图3 未添加和添加 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉保温不同时间时纯铝锭的晶粒组织

(a) 未添加; (b) 2 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 60 min; (f) 120 min

Fig. 3 Microstructures of pure aluminum ingot without and with adding 0.2% Al-5Ti-1B alloy powder and holding different time

金粉时,纯铝锭晶粒组织为发达的柱状晶,受钢模激冷作用,距离纯铝锭表层约 5 mm 宽的区域形成一层细小的柱状晶,纯铝锭中心约 10 mm 宽的区域为粗大的等轴晶,其余区域均为粗大的柱状晶,晶粒平均直径达到 2500  $\mu\text{m}$ (图 4).从图 3 和图 4 还可看到:添加 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉后,纯铝锭的晶粒组织被细化为均匀的等轴晶,晶粒尺寸显著减小;当保温时间为 2 min 时,纯铝锭被细化为平均直径 185  $\mu\text{m}$  的等轴晶;当保温时间延长至 120 min 时,纯铝锭的晶粒平均直径为 238  $\mu\text{m}$ .上述结果表明,Al-5Ti-1B 合金粉具有优异的晶粒细化能力和抗细化衰退能力.

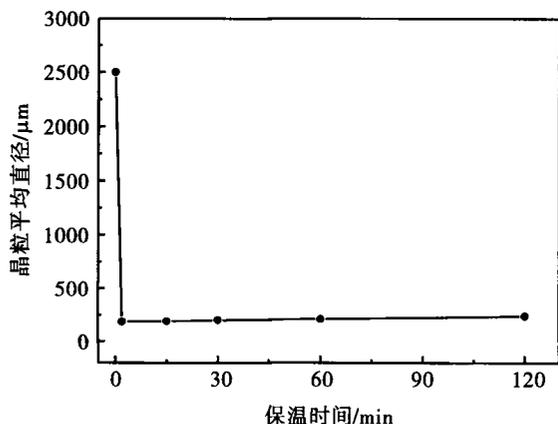
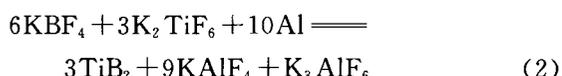
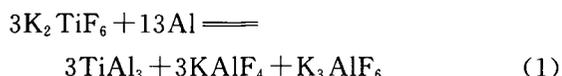


图 4 纯铝锭的晶粒平均直径随保温时间变化的曲线

Fig. 4 Curve of average grain diameter of pure aluminum ingot with holding time

### 3 讨论

采用铝热反应法制备 Al-5Ti-1B 合金液,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  和  $\text{KBF}_4$  与铝液的反应过程如下<sup>[13]</sup>:



铝热反应得到的 Al-5Ti-1B 合金液是 Ti 的过饱和熔体,由于  $\text{TiAl}_3$  相的生长具有择优取向,凝固过程中容易长大成板状。Al-5Ti-1B 合金液中含有大量  $\text{TiB}_2$  粒子, $\text{TiB}_2$  粒子之间具有较强的亲和性,容易偏聚成团<sup>[14]</sup>。另外, $\text{TiB}_2$  粒子的密度较大 (4.52  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),在铝熔体中会发生自然沉降,而  $\text{TiB}_2$  粒子偏聚成团则会进一步加速  $\text{TiB}_2$  粒子的

沉降。

根据双重形核细化机制<sup>[15-16]</sup>,Al-5Ti-1B 合金添加到铝熔体中后, $\text{TiB}_2$  粒子直接进入铝熔体中,而  $\text{TiAl}_3$  相则会逐渐熔解释放出游离的 Ti 原子。在铝熔体中,由于 Ti 原子与  $\text{TiB}_2$  粒子之间存在活性梯度,Ti 原子会向  $\text{TiB}_2$  粒子表面富集并在  $\text{TiB}_2$  粒子的(0001)面上偏聚形成  $\text{TiAl}_3$  相,当铝熔体温度冷却到包晶反应温度 665  $^\circ\text{C}$  时, $\text{TiB}_2$  粒子表面的  $\text{TiAl}_3$  相与铝熔体发生包晶反应生成  $\alpha\text{-Al}$  晶核, $\alpha\text{-Al}$  晶核作为铝晶粒的结晶核心从而起到晶粒细化作用。

由于 Al-5Ti-1B 合金粉中  $\text{TiB}_2$  粒子、 $\text{TiAl}_3$  相分布均匀, $\text{TiB}_2$  粒子更容易分散进入铝熔体中,参与有效形核的  $\text{TiB}_2$  粒子越多, $\text{TiAl}_3$  相也越容易熔解释放出游离 Ti 原子, $\text{TiB}_2$  粒子分散均匀还可以减缓  $\text{TiB}_2$  粒子在铝熔体中的沉降速度,因此,Al-5Ti-1B 合金粉具有优异的晶粒细化能力和抗细化衰退能力。

### 4 结论

(1) 雾化制粉可以抑制  $\text{TiB}_2$  粒子偏析团聚并细化  $\text{TiAl}_3$  相,使  $\text{TiB}_2$  粒子和  $\text{TiAl}_3$  相均匀分布在 Al-5Ti-1B 合金粉内。Al-5Ti-1B 合金粉的粒径越小, $\text{TiB}_2$  粒子和  $\text{TiAl}_3$  相分布越均匀, $\text{TiAl}_3$  相尺寸越小。

(2) Al-5Ti-1B 合金粉具有优异的晶粒细化能力和抗细化衰退能力。添加 0.2% 的 Al-5Ti-1B 合金粉并保温 2 min,可使纯铝从粗大的柱状晶细化为平均直径 185  $\mu\text{m}$  的等轴晶。保温 120 min,纯铝晶粒平均直径仍然保持在 238  $\mu\text{m}$ 。

### 参考文献:

- [1] 马世光,熊慧,王祝堂. 回顾与展望全球铝产品产量及对晶粒细化剂的需求[J]. 轻合金加工技术,2011,39(10):1-9.
- [2] 李晓敏. 浅析铝钛硼晶粒细化剂市场[J]. 世界有色金属,2012,(8):56-57.
- [3] 王顺成,张彩锦,戚文军,等. 国外几种 Al-Ti-B 晶粒细化剂的质量评价[J]. 轻合金加工技术,2011,39(6):11-15.
- [4] 王顺成,郑开宏,戚文军,等. 电磁搅拌对 Al-5Ti-1B 的显微组织与晶粒细化能力的影响[J]. 有色金属科学与

- 工程,2014,5(1):58-62.
- [5] HAN Yanfeng, LI Ke, WANG Jun, et al. Influence of high-intensity ultrasound on grain refining performance of Al-5Ti-1B master alloy on aluminum[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 405(1): 306-312.
- [6] 董天顺,崔春翔,刘双进,等. Al-Ti-B 细化剂的快速凝固及其细化机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*,2008, 37(1):29-32.
- [7] GHADIMI H, NEDJHAD H S, EGHBALI B. Enhanced grain refinement of cast aluminum alloy by thermal and mechanical treatment of Al-5Ti-B master alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013(23): 1563-1569.
- [8] WANG Zhengjun, SI Naichao. Synthesis and refinement performance of the novel Al-Ti-B-Re master alloy grain refiner [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(12): 2970-2975.
- [9] LI Fengxian, LI Shaoyu, LI Shang, et al. Liquid penetration phenomenon of gas atomized powders during semi-solid rolling [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(11): 2588-2592.
- [10] 解立川,彭超群,王日初,等. 冷却速度对气雾化非平衡 Al-27%Si 合金粉末组织形貌特征的影响[J]. *稀有金属材料与工程*,2015,44(4):1006-1011.
- [11] 赵雷,江鸿翔,赵九洲. Cu-Co-Fe 合金雾化合金液滴凝固过程研究[J]. *金属学报*,2015,51(7):883-888.
- [12] HE Shiwen, LIU Yong, GUO Sheng. Cooling rate calculation of non-equilibrium aluminum alloy powders prepared by gas atomization[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(S1): 353-356.
- [13] 张作贵,刘相法,边秀房,等. AlTiB 中间合金中的化合物形态 [J]. *中国有色金属学报*,1999,9(4): 736-739.
- [14] 李喜珍,边秀房,李秀军,等. Al-Ti-B 合金中 TiB<sub>2</sub> 和 AlB<sub>2</sub> 的从头算研究 [J]. *金属学报*, 2001, 37(3): 235-238.
- [15] 戚文军,王顺成,陈学敏,等. Al-5Ti-1B 合金的有效形核相与晶粒细化机制 [J]. *稀有金属*,2013,37(2): 179-185.
- [16] FZN Z, WANG Y, ZHANG Y, et al. Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system [J]. *Acta Materialia*, 2015, 84(1): 292-304.

## Microstructure and grain refinement ability of Al-5Ti-1B alloy powder prepared by gas atomization process

WANG Shuncheng, SONG Dongfu, ZHOU Nan, CHEN Feng, LI Jilin  
*Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** The Al-5Ti-1B alloy powder was prepared by gas atomization process. The microstructure and grain refinement ability of Al-5Ti-1B alloy powder were studied. The results show that the aggregation of TiB<sub>2</sub> particles can be prevented and the size of TiAl<sub>3</sub> phases can be refined by the gas atomization process. The TiB<sub>2</sub> particles and TiAl<sub>3</sub> phases are evenly distributed within the Al-5Ti-1B alloy powder. The smaller the powder size is, the more uniform the distribution of TiB<sub>2</sub> particles and TiAl<sub>3</sub> phase are and the smaller the size of TiAl<sub>3</sub> phase are. With adding 0.2% Al-5Ti-1B alloy powder and holding 2 min, the pure aluminum can be refined from coarse columnar grains to uniform equiaxed grains with an average diameter of 185 μm. When the holding time is extended to 120 min, the average grain diameter of pure aluminum is 238 μm. The Al-5Ti-1B alloy powder has an excellent grain refinement ability and anti-fading ability.

**Key words:** grain refiner; Al-Ti-B alloy; gas atomization; grain refinement; refinement fading