

ТЕМПЕРАТУРНІ ТА КІНЕТИЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ КАРБІДУ ТИТАНУ В СПЛАВІ Al – 6 % Ti

В. В. Бойко^{*}, Г. Г. Зак^{**}, В. Райф^{***}, К. В. Михаленков^{****}

- ^{*} - Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ
^{**} - Технічний університет, Клаусталь-Целлерфельд, ФРН
^{***} - Технічний університет Берліну, ФРН
^{****} - Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

Розглянуто температурні та часові умови формування частинок карбіду титану в розплаві сплаву Al – 6 % Ti. Встановлено, що TiC починає формуватися при температурі 1073 K і витримці не менше години. Додаткове механічне перемішування розплаву не підвищує ефективність карбідоутворення. Експериментально показана здатність частинок карбіду титану до зародкоутворення алюмінію при кристалізації.

Рассмотрены температурные и временные условия формирования частиц карбида титана в расплаве сплава Al – 6 % Ti. Установлено, что TiC начинает формироваться при температуре 1073 K и выдержке не менее часа. Дополнительное механическое перемешивание расплава не повышает эффективность карбидообразования. Экспериментально показана способность частиц карбида титана к зародышеобразованию алюминия при кристаллизации.

Time-temperature conditions for TiC particles formation in Al6wt%Ti melts are considered. It was established that TiC particles starts to form inside the melt at a temperature of 1073 K and holding time about 1h. Additional mechanical stirring does not affect on the rate TiC formation. The ability of TiC particles being a nucleation particle for Al was confirmed experimentally.

Вступ

Використання зерноподрібнюючих додатків (хімічне модифікування) до алюмінієвих сплавів у вигляді лігатур вважається металургійною практикою. Найбільшого поширення набули лігатури на основі систем Al – Ti та Al – Ti – В. Вони виготовляються в формі прутків та різноманітного типу зливків з метою прецизійного введення елементів та частинок, які забезпечують формування рівновісної дрібнозернистої структури металу.

В 1986 році А. Банерджі та В. Райф опублікували серію статей і одержали патент на зернопродрібноючі добавки до алюмінієвих сплавів, які містять в своєму складі частинки карбіду титану [1 – 3]. Їх дослідження ґрунтувалися на піонерських роботах А. Кібули, який першим запропонував гіпотезу про можливість зародкоутворення алюмінію за участю частинок карбіду титану [4]. Походження TiC в алюмінії А. Кібула пов'язує з тим, що присутні в металі домішки титану взаємодіють з вуглецем, який потрапляє до алюмінію під час електролізу. В подальшому Д. Ціссе [5] експериментально підтвердив можливість утворення зародків алюмінію на поверхні частинок карбіду титану. Показано, що кристалографічні площини карбіду титану мають дуже близькі параметри по відношенню до кристалічної ґратки алюмінію. Наприклад, в площинах $(001)_{Al} || (001)_{TiC}$ кристалічні ґратки алюмінію та карбіду титану повністю епітаксіальні. Тобто, зародкоутворення дендритів алюмінію може відбуватись на будь-якій поверхні карбіду титану без перешкод з боку геометричного співпадіння ґраток.

Незважаючи на те, що теоретично механізм гетерогенного зародкоутворення алюмінію в присутності частини карбіду титану обґрунтовано більш, ніж 50 років тому, промислове використання зернопродрібноючих лігатур на основі системи $Al - Ti - C$ почалося тільки в останні десять років. Тому є кілька причин. Однією з найбільших проблем синтезу алюмінієвого сплаву, що містить TiC , є невизначеність температурних та кінетичних умов формування карбіду титану та факторів, що впливають на втрату ним зародкоутворюючих властивостей завдяки трансформації в карбід алюмінію Al_4C_3 або перовскіт Ti_3AlC . Виходячи з цього метою цього дослідження було експериментальне визначення впливу температури та часу витримки рідкого металу на процес утворення частинок карбіду титану в сплаві $Al - 6 \% Ti - C$ (тут і далі – %, мас. частка).

Експериментальна процедура

Вихідним матеріалом при проведенні експериментальних плавок було використано сплав з номінальним складом $Al - 6 \% Ti$ і містив $Fe - 0,14 \%$, $Si - 0,07 \%$, $V - 0,26 \%$, $C - 0,05 \%$, що виробляється як промисловий зернопродрібноувач у вигляді прутків діаметром 9,8 мм, та на рис. 1 показана його мікроструктура. Дослідні плавки масою 120 ± 5 г проводили в печі опору з графітовим тиглем.

В експериментах з перемішуванням розплаву використовувався графітовий пруток, з'єднаний за допомогою гнучкого валу з електродвигуном. Кристалізація металу здійснювалась в тиглі одночасно з охолодженням печі. Режимми дослідних плавок представлено в табл. 1

Дослідження мікроструктури виконано на растровому електронному мікроскопі “Zeiss DSM 950”, який обладнаною системою мікрорентгеноспектрального аналізу “Link Analytical QX 200” (ЛРСА – локальний рентгеноспектральний аналіз). Аналіз проводили при відкритому берилієвому фільтрі і прискорюючій напрузі 10 кВ.

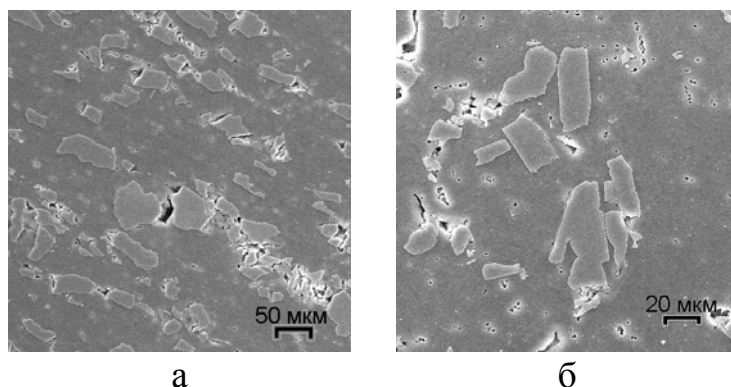


Рис. 1. Мікроструктура лігатури Al – 6 % Ti (а) і морфологія кристалів триалюмініду титану в ній (б)

Таблиця 1 Режими дослідних плавок

Номер зразка	Параметри плавки				Наявність часток TiC
	Температура, К	Час витримки, год.	Перемішування (-/+)	Кристалізація	
1	1073	1	–	Відкрите повітря	–
2	1073	2	–	Відкрите повітря	TiC
3	1073	4	–	Відкрите повітря	TiC
4	1233	1	–	Відкрите повітря	TiC
5	1233	2	–	Відкрите повітря	TiC
6	1233	4	–	Відкрите повітря	TiC
7	1273	1	+	в тиглі	TiC
8	1273	2	+	в тиглі	TiC
9	1273	4	+	в тиглі	TiC
10	1473	1	+	в тиглі	TiC
11	1473	2	+	в тиглі	TiC
12	1473	4	+	в тиглі	TiC

Результати та їх обговорення

Вивчення мікроструктури зразків показали, що до їх складу, за винятком зразка 1, входять три фазові складові. Перша з них – α – твердий розчин титану в алюмінії (на рис. 2 темного кольору). Іншою структурною складовою є відносно великі кристали триалюмініду титану голкоподібної форми. Виходячи з умов експериментів (тривалі витримки в рідкому стані

та повільне охолодження) є всі підстави вважати, що ці кристали є стабільною модифікацією Al_3Ti .

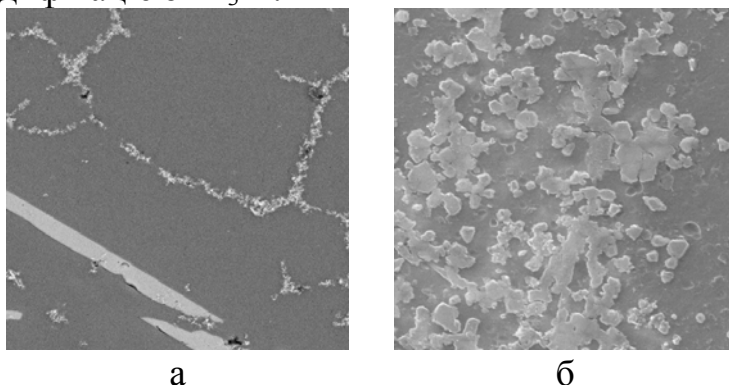


Рис. 2. Мікроструктура зразка 12 (а – $\times 500$) і морфологія частинок карбїду титану в ньому (б – $\times 10000$).

В α – матриці та біля кристалів Al_3Ti спостерігаються вкраплення з середнім розміром 0,8 – 1,3 мкм (рис. 2). ЛРСА окремих частинок в умовах максимального ступеня фокусування зонду (діаметр плями зонду приблизно 1 мкм) показав наявність трьох піків – вуглецю, алюмінію та титану. За своєю морфологією частки мають чітке кристалічне огранення і, відповідно, можуть бути ідентифіковані як карбїд титану. Вони і є третьою структурною складовою.

Присутність піку інтенсивності алюмінію є наслідком того, що промінь зонду перевищує розмір частинок і, фактично, є комбінацією аналізу карбїду титану та α – матриці. До того ж, проникнення променю зонду скрізь частинки (приблизна глибина – 0,7 мкм) також призводить до появи піку алюмінію.

Таким чином, за умов плавки сплаву $\text{Al} - 6\% \text{Ti}$ в графітовому тиглі в температурному інтервалі 1073 – 1233 К і витримках більше однієї години в розплаві відбувається довільне формування часток карбїду титана.

Постійна домішка всіх алюмінієвих сплавів – залізо також утворює самостійну фазу – евтектику $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Fe}$, яка розміщується по границях зерен. Присутність $\text{Al} + \text{Al}_3\text{Fe}$ структурі зразків також була зафіксована. Виходячи з того, що вихідний сплав містить 0,14 % заліза, появу Al_3Fe в структурі дослідних сплавів можна віднести на рахунок забруднення залізом вихідної лігатури.

Іншим важливим результатом експерименту слід вважати те, що використання механічного перемішування за допомогою графітового прутка не впливає на процес утворення в металі карбїдних частинок. Присутність частинок TiC в зразках 2 – 6 свідчить, що формування карбїду титана переважно є функцією температури та часу і в меншій мірі залежить від наявності перемішування.

Слід також відмітити, що температура на рівні 973 - 1073 К є критичною, до якої формування карбіду титану можливо тільки при значних витримках металу до початку твердіння. Підвищення температури розплаву до 1233 К прискорює процес утворення карбіду титану.

Виключення становить зразок 1, в мікроструктурі якого крім кристалів Al_3Ti та $AlFe_3$ ніяких інших включень не було ідентифіковано. Такий фазовий склад може свідчити про те, що перегріву розплаву до 1073 К і витримки його протягом однієї години недостатньо для формування частинок карбіду титану в розплаві. Пояснення цьому може бути знайдене при аналізі причин формування рівновісної структури алюмінію із доперитектичним вмістом титану. Дослідження мікроструктури алюмінію високої чистоти (99,99) розплав якого було оброблено подвійною лігатурою Al – 6 % Ti (вміст титану в металі 0,08 та 0,1 %) показали, що:

- в центрах зерен α -Al присутні скупчення частинок (3 – 10 частинок), які мають чітке кристалічне огранення;
- в спектрах ЛРСА частинок присутні піки інтенсивності алюмінію, титану і вуглецю. При цьому інтенсивність піку вуглецю набагато вища за фоновий рівень.

Характерним представником центрів кристалізації доперитектичних сплавів після введення титану з Al – 6 % Ti є скупчення частинок. (рис. 3). Тобто в якості зародкоутворювачів при кристалізації алюмінію виступають частинки склад яких практично співпадає із тими, що спостерігалися в попередніх зразках (рис.2). Це дає підстави ідентифікувати їх як карбід титану і, тим самим, дати експериментальне підтвердження теорії А. Кібули [4] про участь карбіду титану в формуванні дрібнозернистої структури алюмінію із доперитектичним вмістом титану.

Для аналізу умов утворення цих частинок, доцільно прийняти за початкову тезу те, що в теоретично чистому алюмінії зародкоутворення за участю карбіду титану неможливе, оскільки відсутнє джерело вуглецю для їх утворення. В реальних умовах слід очікувати появу певної кількості вуглецю за рахунок взаємодії рідкого металу з вуглецевими блоками під час електролізу, тощо. З іншого боку, дати відповідь про концентрацію вуглецю в алюмінії високої чистоти неможливо, бо ця величина знаходиться за межами визначення найсучасніших аналізаторів.

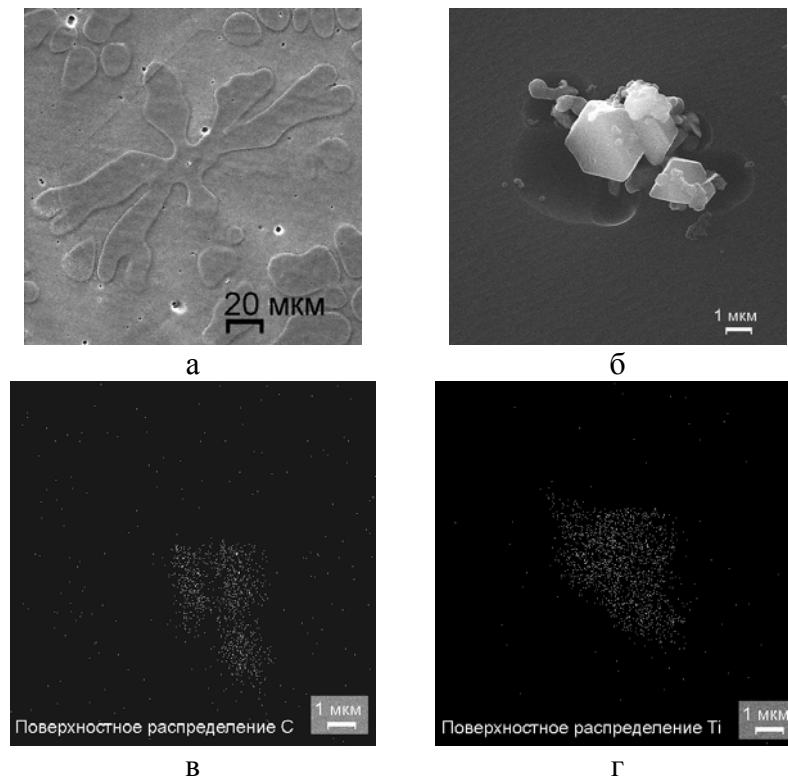


Рис. 3. Мікроструктура зразка алюмінію високої чистоти (а) з 0,1 % титану, морфологія часток в центрі кристалізації (б) та поверхневий розподіл вуглецю (в) і титану (г).

Враховуючи це, значення 0,02 % С в алюмінії чистоти 99,99, що згідно сертифіката металу, відображає лише поріг визначення аналізатора, але не відображає реального його вмісту. Відповідно, поява часток, що містять вуглець, є тільки наслідком додавання подвійної лігатури Al – 6 % Ti, в якій вміст вуглецю дорівнює 0,05 %. До того ж, вуглець розміщується переважно в кристалах триалюмініду титану (рис.3 в. г.).

Термодинамічними розрахунками ймовірності формування частинок карбиду титану в алюмінії було встановлено, що при доперитектичному вмісті титану довільне утворення TiC як в алюмінії неможливе. Це пов'язано з тим, що концентрація вуглецю в складі розчину з алюмінієм дуже мала, а перетворення карбід алюмінію в карбід титану потребує вмісту титану не менш, ніж 0,5 %, що співпадає із розрахунками, проведеними авторами роботи [7]. Головною причиною появи частинок карбиду титану в алюмінії є підвищений вміст вуглецю в лігатурі Al – 6 % Ti.

Утворення частинок карбиду титану відбувається після розчинення лігатури на межі поділу триалюмінід титану / рідкий алюміній. Ця поверхня має підвищений, у порівнянні з іншими об'ємами розплаву, вміст титану, з урахуванням того, що основна кількість вуглецю сконцентрована

у складі триалюмініду титану. Після часткового або повного розчинення триалюмініда титана частинки карбіду титану ще деякий час можуть бути присутні в металі і при кристалізації відігравати роль центрів кристалізації. Але при подальших витримках концентрація титану буде вирівнюється в об'ємі розплаву, стійкість TiC, відповідно, буде зменшуватися. Після певного часу частинки карбіду титану можуть повністю перейти в карбід алюмінію. Таким чином, відсутність карбіду титану в зразку 1 (табл. 1) може бути пояснена тільки їх малим розміром і незначною кількістю, що перешкодило їх ідентифікуванню цих частинок.

В результаті досліджень встановлено, що при витримці сплаву Al – 6%Ti в графітовому тиглі при температурах вище 1073 К протягом однієї години і більше в розплаві відбувається формування частинок карбіду титану. Використання механічного перемішування розплаву на сприяє інтенсифікації утворення частинок карбіду титану в розплаві сплаву Al – 6%Ti. Таким чином, експериментально підтверджено гіпотезу А.Кібули про зародкоутворення в алюмінії за участю частинок карбіду титану, а також показана їх поведінка в рідкому металі і під час кристалізації.

Література

1. Banerji A., Reif W. // Metall. Transact. – 1986. – 17A. – P. 2127 – 2137.
2. Banerji A., Feng Q. L., Reif W. // Metall. – 1987. – 12. – P. 1237 – 1241.
3. Banerji A., Reif W. // Metall. – 1987. – 4. – P. 393 – 398.
4. Cibula A. // J. Inst. Metals. – 1951. – 80. – P. 321 – 360.
5. Cisse J., Bolling G. F. // J. Crystal Growth. – 1972. – 13 / 14. – P. 771 – 781.
6. Михаленков К.В., Райф В. // Теория и практика металлургии. – 2002. – 3. – С. 12 – 17.
7. Svendsen L., Jarfors A. // Mater.Sci and Technology. – 1993. – 9, №11. – P. 948 – 957.