



原料添加顺序对氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金的影响

廖成伟^{1,4}, 陈闻天², 陈欢¹, 付建平⁴, 潘春旭³

(1. 湖南金联星特种材料股份有限公司, 岳阳 414005;

2. 中国科技大学 化学与材料科学学院, 合肥 230026;

3. 武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072;

4. 攀枝花市发展和改革委员会, 攀枝花 617000)

摘要: 分别从理论计算和实验研究两个方面对氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金过程中 K_2TiF_6 和 KBF_4 的添加顺序对合金组织的影响进行讨论。结果表明: 不同的加料顺序对 Al-Ti-B 中间合金的物相组成、 $TiAl_3$ 颗粒尺寸、洁净度等影响很大; 在保证高细化效果和洁净度的情况下, 使用混合添加 K_2TiF_6 和 KBF_4 制备 Al-Ti-B 中间合金的工艺最佳。该研究结果为工业上选取合适的原料添加顺序制备 Al-Ti-B 中间合金提供了参考。

关键词: Al-Ti-B; 中间合金; 加料顺序; 物相; $TiAl_3$; 洁净度

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Al-Ti-B 中间合金作为目前国内外使用最广泛的细化剂, 在改善铝合金铸件力学性能、减少偏析、降低热裂纹敏感性、改善铝液流动性、提高铸件致密性和表面质量等方面起到了重要的作用^[1-4]。Al-Ti-B 中间合金的制备工艺众多, 如氟盐反应法、纯钛颗粒法、电解法、铝热还原法、自蔓延高温合成法、机械合金化法以及快速凝固法等^[5-11], 其中, 利用 K_2TiF_6 、 KBF_4 与 Al 熔液发生反应的氟盐反应法相对于其他工艺具有操作简单、生产成本低、产品质量稳定等优点, 更有利于产业化生产, 因而在实际工业生产中得到更多的应用。一般说来, 氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金过程中, K_2TiF_6 和 KBF_4 在 Al 液的添加顺序将会对熔体化学反应的进行产生直接影响, 进而改变合金内相关物质的生长, 因此, 对氟盐添加顺序的研究是当前改善 Al-Ti-B 中间合金质量的一个重要研究方向^[12-14]。近十几年来, 国内外对此展开了大量研究^[15-19], 尤其重点讨论了加料顺序对 Ti、B 元素实收率、第二相颗粒 $TiAl_3$ 和 TiB_2 形貌及分布的影响, 但是对于合金内物相组成、洁净度等方面是否有影响的讨论却极少报道。众所周知, Al-Ti-B 中间合金中物相组成及洁净度也是影响其细化效果的关键因素^[20], 鉴于此, 本文作者在实验研究 K_2TiF_6 、 KBF_4 添加顺序对 Al-Ti-B 中间

合金内第二相影响的同时, 还重点结合相关热力学计算结果对加料顺序给合金内物相组成和洁净度造成的影响进行了详细讨论, 为工业上选取合适的原料添加顺序制备 Al-Ti-B 中间合金提供了参考。

1 实验

以工业纯 Al(纯度 99.7%(质量分数, 下同))、 K_2TiF_6 (98%)和 KBF_4 (98%)为原料, 采用氟盐反应法制备 Al-5Ti-1B 中间合金, 具体工艺步骤如下。

1) 将工业纯 Al 放入石墨坩埚, 在中频炉内熔化, 并升温至 800 °C。

2) 根据 Al-5Ti-1B 中间合金内 Ti、B 元素的含量分别称取 K_2TiF_6 、 KBF_4 原料, 并在不断搅拌作用下以 3 种加料方式将原料加入 Al 液: a) 先添加 K_2TiF_6 , 再添加 KBF_4 ; b) 先添加 KBF_4 再添加 K_2TiF_6 ; c) 混合 K_2TiF_6 和 KBF_4 后一起添加。

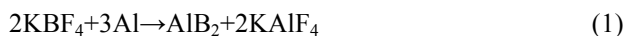
3) 原料添加结束后, 静置 10 min, 之后倒掉熔体表面的反应副产物, 并用 CaF_2 粉末进一步清除渣层。

4) 把除渣后的合金熔液倒入圆形铸铁模具中, 并在空气中冷却至室温, 得到 Al-5Ti-1B 中间合金锭。

从 3 个 Al-5Ti-1B 中间合金锭相同位置分别切取尺寸约 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 的试样, 经粗磨、细磨、 Al_2O_3 和清水抛光后, 再用 0.5%HF(体积分数)水溶液腐蚀制备出合格的金相样品。合金的组织观察在 Olympus 公司生产的, BX51F 型光学金相显微镜上进行, 并利用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件对 TiAl_3 相的尺寸进行统计测量。 TiB_2 粒子的形貌观察在 FEI 公司生产的 Sirion 型场发射枪扫描电子显微镜(SEM)上进行。合金的物相分析在 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射(XRD)上进行。

2 结果与讨论

一般说来, 氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金过程中, KBF_4 、 K_2TiF_6 与 Al 主要发生以下 3 个化学反应^[21]:



其中, 根据 K_2TiF_6 和 KBF_4 添加顺序的不同, 熔液中将选择性的发生上述 3 个化学反应, 并生成相应的第二相。

图 1 所示为不同加料顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合金的 XRD 谱。总体上, 3 个 Al-5Ti-1B 中间合金均以 TiAl_3 、 TiB_2 和 $\alpha\text{-Al}$ 相为主。但是, 细致观察时却发现少许差别, 在先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 工艺制备的 Al-5Ti-1B 中间合金 XRD 谱中, $2\theta=34^\circ$ 附近有两个明显的峰, 其中一个被确定为 TiB_2 相的特征峰, 另一个经分析是 AlB_2 相的特征峰, 而在其他两种加料工艺制备的 Al-5Ti-1B 中间合金 XRD 谱中却都只能看到一个特征峰, 即 TiB_2 相的特征峰。以上结果表明, 混合加入 KBF_4 、 K_2TiF_6 工艺以及先加 K_2TiF_6 再加 KBF_4 工艺制备 Al-5Ti-1B 中间合金时, 虽然先后发生的化学反应不同, 但最终均只生成了 TiAl_3 和 TiB_2 , 即化学反应过程没有影响到合金中第二相的生长; 但是在先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 工艺制备 Al-5Ti-1B 中间合金中, 除了生成 TiAl_3 和 TiB_2 外还生成了 AlB_2 , 即化学反应过程改变了合金中第二相的生长, 在这种情况下, 由于有 AlB_2 的生成, 导致合金内实际可用于细化作用的 TiB_2 数量减少, 而通常说来, AlB_2 的形核能力又非常差, 因此, 这种物相组成下的 Al-5Ti-1B 中间合金的细化能力将显著下降。

上述结果与 TiAl_3 、 TiB_2 和 AlB_2 3 种金属间化合物的热稳定性密切相关。于是采用标准吉布斯自由能

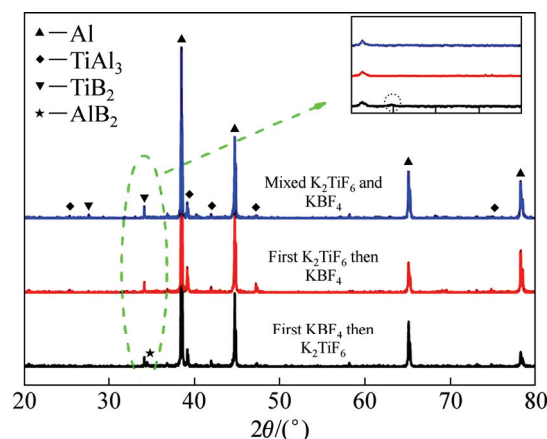


图 1 不同 K_2TiF_6 、 KBF_4 添加顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Al-5Ti-1B master alloys prepared with different feeding orders of K_2TiF_6 and KBF_4

的第一近似计算方程对这 3 种物质的吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$ 函数进行了计算, 如式(4)所示^[22]:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus \quad (4)$$

式中: $\Delta G_T^\ominus$ 为 T 温度下的标准吉布斯自由能; $\Delta H_{298}^\ominus$ 为常温下标准反应热效应; $\Delta S_{298}^\ominus$ 为常温下标准反应熵差。如果在化学反应进行过程中有物质在 298K 温度范围内发生相变时, 则将第一近似计算方程修正为式(5)^[22]:

$$\Delta G_T^\ominus = (\Delta H_{298}^\ominus \pm \sum \Delta H_{\text{phase}}) - T(\Delta S_{298}^\ominus \pm \sum \frac{\Delta H_{\text{phase}}}{T_{\text{phase}}}) \quad (5)$$

式中: ΔH_{phase} 和 $\Delta H_{\text{phase}}/T_{\text{phase}}$ 分别为物质发生相变的热和相变熵, 当相变的物质是生成物时则用正号, 当相变的物质是反应物时则用负号。

由于反应过程中 Al 和 B 在温度范围内有相变发生, 因而采用式(5)进行计算。根据相关物质的热力学参数(见表 1)计算(C_p 为摩尔定压热容; A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 为物质的热容温度系数; ΔH_M 、 ΔS_M 分别为物质的相变热和相变熵), 得到 TiAl_3 、 TiB_2 和 AlB_2 的生成吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$ 函数, 如表 2 所列。同时, 根据该 $\Delta G_T^\ominus$ 函数作出相应的曲线, 如图 2 所示。

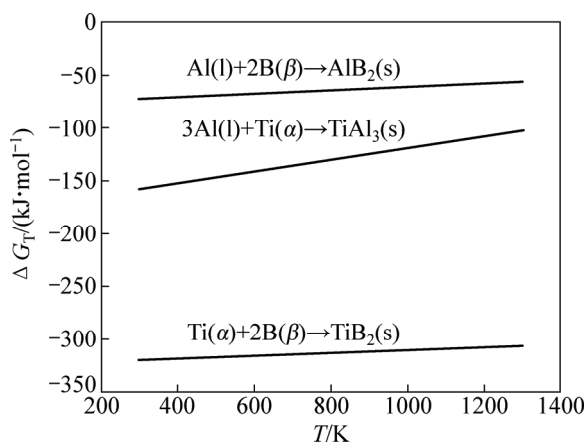
从图 2 可知, TiAl_3 、 TiB_2 和 AlB_2 的 $\Delta G_T^\ominus$ 与反应温度 T 之间均呈正增长, 即随着反应温度的提高, 其 $\Delta G_T^\ominus$ 不断增大。从热力学角度上说, 提高反应温度将不利于这 3 种物质的生成, 特别是 TiAl_3 , 其 $\Delta G_T^\ominus$ 函数斜率最大, 表明其反应受到温度的影响更显著。计

表1 各物质的热力学参数^[22]Table 1 Thermodynamic parameters of various substances^[22]

Substance (State)	$\Delta H_{298}^{\ominus} /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S_{298}^{\ominus} /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$c_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$					Temperature/K
			A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	
Al(s)	0	28.321	31.376	-16.393	-3.607	20.753	0.000	298-933
Al(l)	$\Delta H_M=10.711$	$\Delta S_M=11.477$	31.748	0.000	0.000	0.000	0.000	933-2767
B(β)	0	5.870	27.815	-0.699	-32.171	0.000	0.000	298-800
B(β)	$\Delta H_M=0$	$\Delta S_M=0$	21.372	4.720	-12.108	0.000	0.000	800-1500
Ti(α)	0	30.627	22.133	10.251	0.000	0.000	0.000	298-1155
AlB ₂ (s)	-66.944	34.7272	50.961	28.660	-14.100	0.000	0.000	298-1300
TiAl ₃ (s)	-142.256	94.558	103.512	16.736	-8.996	0.000	0.000	298-1613
TiB ₂ (s)	-323.842	28.493	56.379	25.857	-17.464	-3.347	0.000	298-3193

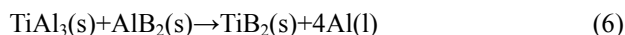
表2 TiAl₃、TiB₂和AlB₂的热力学计算结果Table 2 Thermodynamic calculations of TiAl₃, TiB₂ and AlB₂

Chemical reaction equation	$\Delta H_{298}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{298}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_T^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
3Al(l)+Ti(α)→TiAl ₃ (s)	-142256	-21.032	-174389+55.463T
Al(l)+2B(β)→AlB ₂ (s)	-66944	-5.334	-77655+16.811T
Ti(α)+2B(β)→TiB ₂ (s)	-323842	-13.874	-323842+13.874T

图2 TiAl₃、TiB₂和AlB₂的吉布斯自由能 $\Delta G_T^{\ominus}$ 函数曲线Fig. 2 Curves of Gibbs free energies ($\Delta G_T^{\ominus}$) of TiAl₃, TiB₂ and AlB₂

算结果显示,当 $T=273\sim 1300$ K 时, TiB_2 、 TiAl_3 和 AlB_2 的 $\Delta G_T^{\ominus}$ 分别为 $-320\sim -306$ kJ/mol、 $-159\sim -102$ kJ/mol、 $-73\sim -56$ kJ/mol, 表明上述 3 个化学反应均能自发进行。其中, 3 种物质中 TiB_2 的生成 $\Delta G_T^{\ominus}$ 最小, 表明该化学反应的热力学趋势最大, 反应进行的最彻底, 即 TiB_2 的稳定性最好; 而 AlB_2 的生成 $\Delta G_T^{\ominus}$ 最大, 表明其化学反应的热力学趋势最小, 反应进行程度最弱, 即 AlB_2 的稳定性最差; TiAl_3 的生成 $\Delta G_T^{\ominus}$ 居中, 即其稳定性较 TiB_2 的差, 但优于 AlB_2 的。

从以上热力学计算分析看来, 在高温 Al-Ti-B 熔体中, AlB_2 的稳定性是远逊于 TiB_2 的, 那么当有 Ti 存在的情况下, AlB_2 会向 TiB_2 转变, 如反应(6)所示:



于是, 根据相关物质的热力学参数(见表 1)及 $\Delta G_T^{\ominus}$ 计算公式(见式(5))对反应(6)进行了计算, 计算结果如下: $\Delta H_{298}^{\ominus} = -114642$ J/mol, $\Delta S_{298}^{\ominus} = 12.492$ J/mol, $\Delta G_T^{\ominus} = -71798 - 58.4T$ J/mol。在实验条件下, 即 $T=1073$ K, $\Delta G_{1073}^{\ominus} = -134461$ J/mol, 该数值负得很多, 甚至已经超过 TiAl_3 在此温度下生成吉布斯自由能的负值, 而且随着反应温度的继续提高, 其 $\Delta G_T^{\ominus}$ 会进一步减小。上述计算结果很好地验证了反应(6)自发进行的可能性, 同时, 也指出只要原料配比中 Ti 与 B 质量比 $m(\text{Ti}):m(\text{B}) > 2.2$, 使熔液中始终保持过剩的 Ti, 那么从热力学角度上说, Al-K₂TiF₆-KBF₄ 体系反应结束后只会生成 TiAl_3 和 TiB_2 。这也正是无论采用哪种加料工艺制备 Al-5Ti-1B 中间合金时均主要得到含 TiAl_3 和 TiB_2 两种金属间化合物的原因所在。

然而, 在实际化学反应过程中, 除了需要考虑热力学因素外, 还必须考虑相关动力学条件。采用先加 KBF₄ 再加 K₂TiF₆ 工艺时, 当 KBF₄ 加入熔体后, 由于 B 在 Al 熔液中的溶解度非常低, 于是将优先发生反应(1), 生成 AlB_2 ; 加入 K₂TiF₆ 之后, 再发生反应(2),

生成 TiAl_3 ; 当熔体中同时存在 AlB_2 和 TiAl_3 后, 又发生反应(6), 生成热力学上更为稳定的 TiB_2 。从热力学上说, 即使熔体中先生成 AlB_2 , 但只要还有 Ti 存在, AlB_2 最终都会消失。可是, 反应中由于受到动力学的限制, 反应(6)在实际上是很难彻底进行的, 主要原因有: 1) Al 液添加 KBF_4 后形成的 Al-B 熔液黏度非常大, 熔体流动性十分差, 一方面导致生成的 AlB_2 颗粒不能均匀的分散而发生团聚, 致使密实 AlB_2 团聚体的生成; 另一方面熔体中渣和 AlB_2 颗粒吸附在一起, 相互缠绕, 难以分开。2) AlB_2 向 TiB_2 的转变是按照包晶反应方式进行的, 其反应速度比较慢^[23]。3) 在熔体流动性不好的条件下, 局部小区域内也可能出现 Ti 分布不均的现象。因此, 在上述三方面因素的影响下, 少量 AlB_2 并没有发生转化, 而是在凝固过程保留下来。反之, 先加 K_2TiF_6 再加 KBF_4 或混合加 K_2TiF_6 、 KBF_4 时, Al 熔液中将优先发生反应(2), 或反应(2)与(3)同时发生, 直接生成 TiAl_3 或 TiAl_3 和 TiB_2 , 即使熔液局部小区域内因 B 浓度过高, 先期生成少量 AlB_2 , 在随后高浓度 Ti 的条件下也会迅速转化成 TiB_2 , 因此, 在这两种加料工艺制备的 Al-5Ti-1B 中间合金的凝固组织中没有发现 AlB_2 。

另外, 有研究报道^[24-25], 热力学不稳定的 AlB_2 在高温条件下会发生分解反应生成热力学更稳定的 AlB_{12} 相, 如反应(7)所示:

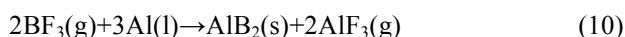


在先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 工艺制备 Al-5Ti-1B 中间合金过程中由于首先会生成大量的 AlB_2 , 并释放出热量使熔体在短时间内温度升高, 那么在这样的温度条件下, 虽然在图 1 的 XRD 谱分析中未发现明显的 AlB_{12} 相的特征峰, 但这并不表示凝固组织中就确实没有 AlB_{12} 的存在, 因为也有可能是 AlB_{12} 含量太少而未被检测出来。DUSCHANEK 等^[24]研究指出当熔体中温度超过 1000 °C 时, 反应(7)就会发生。依据该温度条件, 对先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 工艺生产 1000 kg Al-5Ti-1B 中间合金的反应过程进行了相关热量计算。

在氟盐法制备 Al-5Ti-1B 中间合金过程中, 反应温度一般控制在 973~1223 K 之间, 而 KBF_4 、 KAlF_4 的高温稳定性又比较差, 容易发生分解, 生成相应的氟化物^[26], 如反应(8)和(9)所示:



将反应(8)和(9)分别代入反应(1), 于是 KBF_4 与 Al 的总反应过程可以用反应(10)表示:



在计算过程中, 忽略 KBF_4 、 KAlF_4 分解生成 BF_3 和 AlF_3 时所吸收的热量, 并假定 BF_3 没有挥发, 全部参与反应, 且化学反应(8)、(9)和(10)均进行得很彻底, 同时, 整个反应过程也没有热损失。在上述假定条件下, 以物质的热力学参数(见表 3)为依据, 在反应温度 $T=1073 \text{ K}$ 时进行相关理论计算。

表 3 物质的热力学参数^[22]

Table 3 Thermodynamic parameters of various substances^[22]

Substance	$\Delta H_{298}^\ominus /$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta H_{1000}^\ominus /$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta H_{1100}^\ominus /$ (J·mol ⁻¹)	$\Delta H_{1073}^\ominus /$ (J·mol ⁻¹)
AlF_3	-1207804	-1155541	-1147517	-1149683
AlB_2	-66944	-21433	-13456	-15610
BF_3	-1136584	-1089681	-1082082	-1084134
Al	0	30966	34141	33284

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus + \sum [n_i (H_T^\ominus - H_{298}^\ominus)_i]_{\text{product}} - \sum [n_i (H_T^\ominus - H_{298}^\ominus)_i]_{\text{reactant}} \quad (11)$$

$$H_{1073} = H_{1000} + \frac{H_{1100} - H_{1000}}{1100 - 1000} \times (1073 - 1000) \quad (12)$$

因此, $\Delta H_{298}^\ominus = -209384 \text{ J/mol}$, $\Delta H_{1073}^\ominus = -246560 \text{ J/mol}$, $\Delta_f H_{1073}^\ominus(\text{BF}_3) = \frac{1}{2} \Delta H_{1073}^\ominus = -123280 \text{ J/mol}$ 。

根据式(11)和(12)计算得到反应(10)中 KBF_4 的标准生产热 $\Delta_f H_{1073}^\ominus = -123280 \text{ J/mol}$, 表明在 1073 K 温度下, 1 mol KBF_4 全部与 Al 发生反应所放出的热量是 123280 J。

工业上生产 1000 kg Al-5Ti-1B 中间合金所需的 KBF_4 和 Al 分别为: $m(\text{Al})=1000 \text{ kg}$; $m(\text{KBF}_4)=120 \text{ kg}$ 。当 Al 液初始温度 800 °C 时, 根据吸热/放热式(13)进行计算:

$$Q = mc(T - T_0) \quad (13)$$

式中: Q 为物质吸收或放出的热量, J; m 为物体的质量, kg; c 为物质的比热容, J/(kg·°C); T 为末温, °C; T_0 为始温, °C。

在式(13)中代入相关数据, 可得: $T=933.7 \text{ °C}$ 。

结果表明, 在排除一切热损失的前提下, 理论上反应(10)也只能将 Al 熔液从 800 °C 提升到 933.7 °C, 尚未达到 AlB_2 的分解温度(1000 °C 以上), 而且如果再把热损失、反应不充分、分解反应吸热等因素考虑进去, 那么 Al 熔液的温度更会低于 933.7 °C。因此, 理论计算和实验研究均证实在实验条件下所制备的 Al-5Ti-1B 中间合金中确实不会出现 AlB_{12} 相。

图 3 所示为不同加料顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合

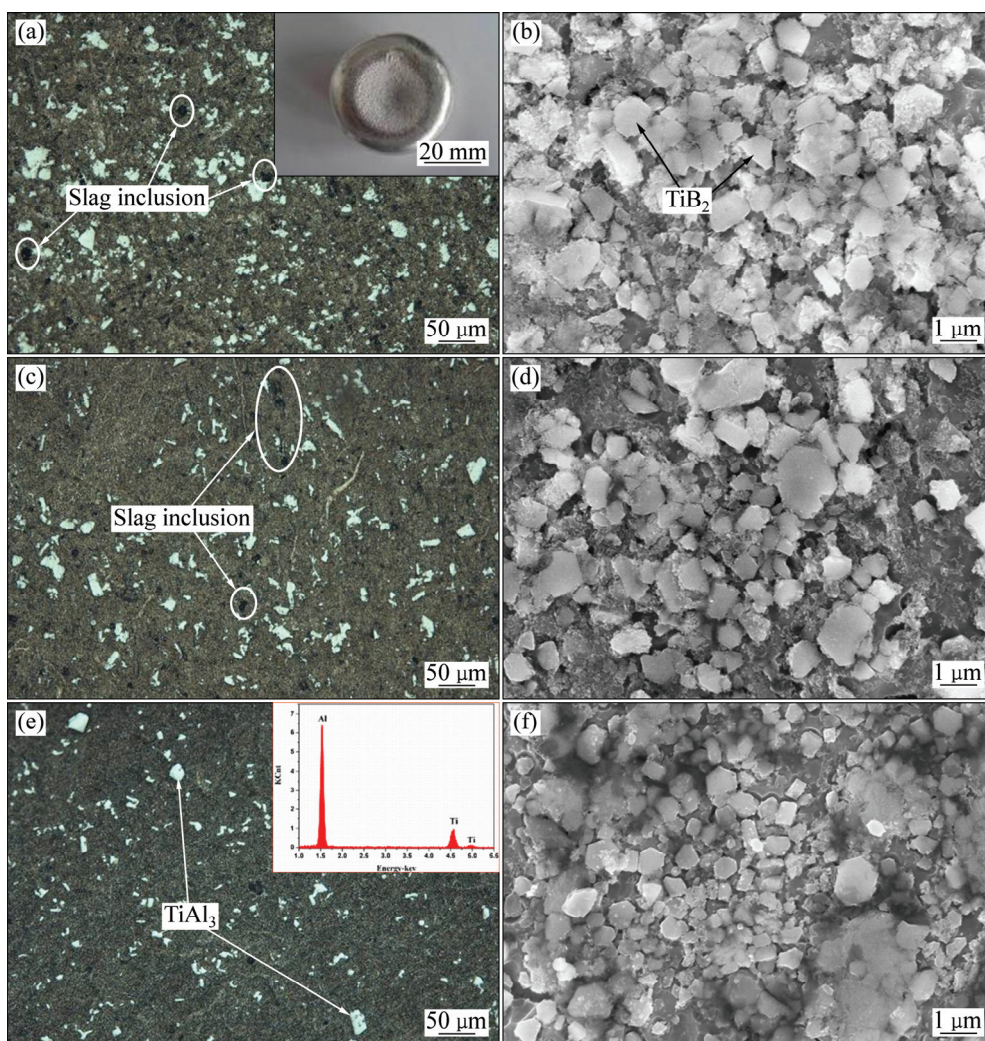


图 3 不同加料顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合金锭的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Al-5Ti-1B master alloys prepared with different feeding orders of K_2TiF_6 and KBF_4 : (a), (b) First KBF_4 then K_2TiF_6 ; (c), (d) First K_2TiF_6 then KBF_4 ; (e), (f) Mixed KBF_4 and K_2TiF_6

金锭的显微组织。从图 3 中可知, 无论是哪一种加料顺序, 生成的 $TiAl_3$ 均大部分呈现块状, 少部分呈现颗粒状; 而 TiB_2 大部分是六边形形状, 少数为规则的多边形形状, 该结果表明加料顺序对 Al-5Ti-1B 中第二相粒子($TiAl_3$ 和 TiB_2)的形貌基本没有影响。

图 4 所示为不同加料顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合金中 $TiAl_3$ 的平均直径。从图 4 中可见, 不同加料顺序生成的 $TiAl_3$ 尺寸是有显著区别的: 其中, 先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 工艺生成的 $TiAl_3$ 尺寸最大; 先加 K_2TiF_6 再加 KBF_4 工艺中 $TiAl_3$ 尺寸次之; 混合添加 KBF_4 和 K_2TiF_6 工艺中 $TiAl_3$ 尺寸最小。这主要是因为先加 KBF_4 时, 首先生成 AlB_2 , 加 K_2TiF_6 后才生成 $TiAl_3$, 之后 AlB_2 转换成 TiB_2 , 因而在生长过程中 TiB_2 对 $TiAl_3$ 的长大几乎没有起到抑制作用, 致使 $TiAl_3$ 尺寸明显偏大; 先加 K_2TiF_6 时, 首先生成 $TiAl_3$, 再加 KBF_4

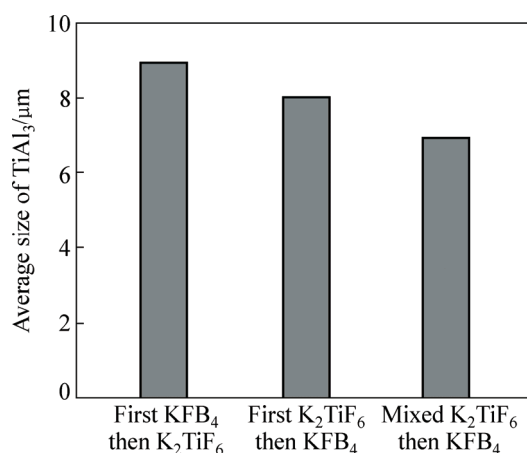


图 4 不同加料顺序制备 Al-5Ti-1B 中间合金中 $TiAl_3$ 的平均直径

Fig. 4 Average sizes of $TiAl_3$ in Al-5Ti-1B master alloys prepared by different feeding orders

后, B 原子扩散到 TiAl_3 表面生成 TiB_2 粒子, 并形成疏松的“ TiB_2 粒子保护膜”, 阻止 Ti 原子向 TiAl_3 表面迁移, 从而对 TiAl_3 的长大产生一定的抑制作用, 但是由于最初生成的 TiAl_3 粒子是在高 Ti 浓度且不受抑制的条件下长大的, 尺寸相对较大, 即使在受到 TiB_2 粒子的保护作用后使其尺寸减小, 但与之前相比降低的幅度也不会太大, 因而 TiAl_3 粒子尺寸居中; 混合加 KBF_4 和 K_2TiF_6 的情况就完全不一样了, TiB_2 和 TiAl_3 是同时在 Al 熔液中形成的, 当 TiB_2 粒子生成后就一直吸附在 TiAl_3 表面, 阻碍 TiAl_3 的进一步长大, 这种抑制作用一直存在, 因此, 最终得到的 TiAl_3 尺寸最小^[27]。

图 5 所示为混合加料时制备 Al-5Ti-1B 中间合金的显微断口形貌。从图 5 可以看到, TiAl_3 颗粒表面吸附有很多的 TiB_2 粒子, 该现象从侧面有力证明了 TiB_2 这种抑制作用的存在。另外, 大量的研究表明^[20], TiAl_3 的形貌、尺寸及分布对于 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化能力有着直接的影响, 尤其是 TiAl_3 尺寸越细小, 其细化响应时间越短、细化效果越好, 因此, 从上述 3 种 Al-5Ti-1B 中间合金的组织特征来看, 混合加 KBF_4 和 K_2TiF_6 工艺所制备的合金预计将有最佳的细化效果。

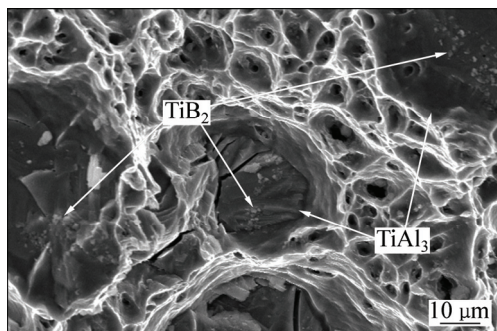


图 5 混合加料时制备 Al-5Ti-1B 中间合金的显微断口形貌
Fig. 5 Fracture surface morphologies of Al-5Ti-1B master alloy prepared by mixed K_2TiF_6 and KBF_4

一般说来^[20], 在实际应用过程中, 洁净度较差的 Al-Ti-B 中间合金一方面容易使 TiB_2 粒子产生团聚、偏析现象, 从而削弱其细化能力; 另一方面也会给被细化合金引入新的杂质成分。更重要的是, 被细化合金中一旦引入了低熔点盐类杂质, 就会导致其热加工性能和焊接性能的恶化, 产生热裂现象。因此, Al-Ti-B 中间合金的洁净度也是制备工艺中必须考虑的重要内容。通过仔细观察图 4 还可以发现, 不同加料顺序工艺制备的 Al-5Ti-1B 中洁净度也是不同的。其中, 先加 KBF_4 再加 K_2TiF_6 制备的 Al-5Ti-1B 中含渣量最多,

测量结果表明样品纵截面 1 cm^2 范围内, 夹杂物的总长度达到 $2860 \mu\text{m}$ 左右; 先加 K_2TiF_6 再加 KBF_4 时含渣量次之, 夹杂物总长度为 $2030 \mu\text{m}$ 左右; 混合添加 KBF_4 和 K_2TiF_6 时含渣量最少, 夹杂物总长度仅为 $1100 \mu\text{m}$ 左右。之所以出现上述洁净度的差异, 这与熔体的流动性密切相关。当在 Al 液中单独加入 KBF_4 时生成以 AlB_2 为主的 Al-B 合金, 而 AlB_2 呈网状结构, 导致熔体非常粘稠, 似粥状, 基本无流动性, 反应生成的氟盐副产物、原料本身带来的杂质以及金属氧化物等夹渣与 Al 熔体的分离效果非常差, 大量夹渣被包裹在 Al 熔体中没有出来, 虽然之后加入 K_2TiF_6 使熔体的流动性得到极大改善, 大部分夹渣从包裹的熔液里释放出来, 但是依旧有数量不少的夹渣仍包裹在熔体中出不来, 并最终保留在凝固组织中, 从而造成 Al-5Ti-1B 中含渣量的增多。同样, 在先加 K_2TiF_6 再加 KBF_4 工艺中首先得到的是以 TiAl_3 为主的 Al-Ti 合金, 该熔体的黏度也比较大, 流动性也不够好, 导致夹渣包裹在熔体中不能充分分离, 但总体说来, Al-Ti 合金熔体的流动性比 Al-B 合金熔体的要好, 被包裹的夹渣数量会下降, 最终得到的 Al-5Ti-1B 中含渣量也比先加 KBF_4 时的明显减少。而在混合加 KBF_4 和 K_2TiF_6 工艺中, 直接得到以 TiAl_3 和 TiB_2 为主的 Al-Ti-B 合金, 该熔体的流动性非常好, 几乎与纯金属 Al 液的流动性相当, 夹渣与熔体分离效果很好, 致使包裹在熔体中的夹渣数量较少, 因而最终得到的 Al-5Ti-1B 中含渣量最少。

3 结论

1) 结合理论计算和实验研究对氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金过程中 K_2TiF_6 和 KBF_4 添加顺序给合金物相组成、 TiAl_3 和 TiB_2 形貌、 TiAl_3 尺寸及洁净度带来的影响进行了详细讨论。研究表明, Al- K_2TiF_6 - KBF_4 体系反应后生成的 TiB_2 稳定性最好, 而 AlB_2 稳定性最差, 当有 TiAl_3 存在时, AlB_2 会发生反应转化为热力学上更稳定的 TiB_2 。

2) 从 TiAl_3 尺寸和洁净度两方面综合评价 3 种加料工艺来说, 混合添加 KBF_4 和 K_2TiF_6 工艺最佳, 该研究结果为工业上选取合适的原料添加顺序制备 Al-Ti-B 中间合金提供了参考。

REFERENCES

- [1] QIU D, TAYLOR J A, ZHANG M X. Understanding the

- co-poisoning effect of Zr and Ti on the grain refinement of cast aluminum alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 41: 3412–3421.
- [2] CHANDRASHEKHARIAH T M, KORI S A. Effect of grain refinement and modification on the dry sliding wear behaviour of eutectic Al-Si alloys[J]. *Tribology International*, 2009, 42: 59–65.
- [3] PRASADA RAO A K, DAS K, MURTY B S, CHAKRABORTY M. Al-Ti-C-Sr master alloy-A melt inoculant for simultaneous grain refinement and modification of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480: L49–L51.
- [4] 王顺成, 徐 静, 王海艳, 郑开宏, 戚文军. 铝晶粒细化剂 Al-5Ti-1B 合金的晶粒细化机理[J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2014, 28(1): 123–126.
- WANG Shun-cheng, XU Jing, WANG Hai-yan, ZHENG Kai-hong, QI Wen-jun. Grain refinement mechanism of Al-5Ti-1B master alloy on aluminum alloy[J]. *Material Review B: Research*, 2014, 28(1): 123–126.
- [5] YÜCEL B. Production of Al-Ti-B grain refining master alloys from B_2O_3 and K_2TiF_6 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 443: 94–98.
- [6] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. 氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金工艺优化[J]. *铜业工程*, 2005, 4: 45–48.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Optimization on manufacture process of Al-Ti-B master alloy by the reaction of complex halide salts with molten aluminum[J]. *Copper Engineering*, 2005, 4: 45–48.
- [7] NIKITIN V I, WANQI J I E, KANDALOVA E G, MAKARENKO A G, YONG L. Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology[J]. *Scripta Mater*, 2000, 42: 561–566.
- [8] YÜCEL B. Al-Ti-B grain refiners via powder metallurgy processing of $Al/K_2TiF_6/KBF_4$ powder blends[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480: 311–314.
- [9] CHU M G. Microstructure and solidification analysis of melt-spun AlTi and AlTiB alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1994, 179/180: 669–675.
- [10] 林春梅, 冯义成, 张德军. 采用纯钛粉和氟硼酸钾制备 Al-Ti-B 合金研究[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(16): 165–167.
- LIN Chun-mei, FENG Yi-cheng, ZHANG De-jun. Preparation of Al-Ti-B master alloy by pure Ti particles and KBF_4 [J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(16): 165–167.
- [11] 韦良杰, 胡 华, 胡治流. 氟盐连续铸轧法生产 Al-Ti-B 中间合金的研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(23): 128–130.
- WEI Liang-jie, HU Hua, HU Zhi-liu. Research on the continuous casting of Al-Ti-B intermediate alloy by fluoride salt[J]. *Material Review*, 2014, 28(23): 128–130.
- [12] 边秀房. 铸造金属遗传学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- BIAN Xiu-fang. *Genetics in metal casting process*[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [13] 李 智, 李保平, 王建华, 苏旭平. Al-Ti-B 中间合金的细化性能研究[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(11): 12–14.
- LI Zhi, LI Bao-ping, WANG Jian-hua, SU Xu-ping. Research on refining properties of Al-Ti-B master alloys[J]. *Hot Working Technology*, 2009, 38(11): 12–14.
- [14] YÜCEL B. Effect of the salt addition practice on the grain refining efficiency of Al-Ti-B master alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420: 207–212.
- [15] 卢 育, 杨 钢, 陈 越, 汤皓元. 加料方式对制备铝钛硼中间合金的影响[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(7): 68–70.
- LU Yu, YANG Gang, CHEN Yue, TANG Hao-yuan. Effects of charging ways on preparation of Al-Ti-B intermediate alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(7): 68–70.
- [16] 陈 越, 卢 育, 汤皓元, 杨 钢, 方树铭. 两种不同的加料方式对铝钛硼中间合金成分的影响[J]. *云南冶金*, 2013, 42(2): 81–84.
- CHEN Yue, LU Yu, TANG Hao-yuan, YANG Gang, FANG Shu-ming. The effect of two different charging methods on Al-Ti-B master alloy's composition[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2013, 42(2): 81–84.
- [17] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑, 冀树军, 梁再枝. 氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金的研究[J]. *铸造技术*, 2006, 27(6): 601–604.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you, JI Shu-jun, LIANG Zai-zhi. Research on manufacture process of Al-Ti-B master alloy by the reaction of complex halide salts with molten aluminum[J]. *Foundry Technology*, 2006, 27(6): 601–604.
- [18] YÜCEL B. Effect of the salt addition practice on the grain refining efficiency of Al-Ti-B master alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420: 207–212.
- [19] 黄清民, 周玉辉. 改善 Al-5Ti-B 中间合金微观组织及洁净度的研究[J]. *铸造技术*, 2009, 30(11): 1437–1439.
- HUANG Qing-min, ZHOU Yu-hui. Microstructure and purification improvement of Al-Ti-B master alloy[J]. *Foundry Technology*, 2009, 30(11): 1437–1439.
- [20] 廖成伟, 李 洋, 涂 睿, 陈建春, 潘春旭. 高洁净度 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的制备与微结构特征[J]. *特种铸造及有色合金*, 2012, 32(3): 203–207.
- LIAO Cheng-wei, LI Yang, TU Rui, CHEN Jian-chun, PAN Chun-xu. Preparation of high purity Al-5Ti-1B grain refiner and its microstructural characterizations[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2012, 32(3): 203–207.
- [21] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. Al-Ti-B 中间合金中第二相沉淀现象研究[J]. *北京科技大学学报*, 2007, 29(5): 466–469.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Research on the precipitation of the second phase of Al-5Ti-1B master alloy[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 29(5): 466–469.
- [22] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- YE Da-lun. *Handbook of thermodynamic data for applied*

- inorganic material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [23] FJELLSTEDT J, JARFORS A E W, SVENDSEN L. Experimental analysis of the intermediary phases AlB_2 , AlB_{12} and TiB_2 in the Al-B and Al-Ti-B systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 283(1/2): 192-197.
- [24] DUSCHANEK H, ROGL P. The AlB (Aluminum boron) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1994, 15(5): 543-552.
- [25] 朱 昊, 王树茂, 李志念, 刘晓鹏, 蒋利军. 烧结温度和保温时间对 AlB_2 合成反应的影响[J]. 稀有金属, 2010, 34(5): 653-657.
- ZHU Hao, WANG Shu-mao, LI Zhi-nian, LIU Xiao-peng, JIANG Li-jun. Effects of sintering temperature and holding time on synthesis of AlB_2 [J]. Chinese Journal of Rare metals, 2010, 34(5): 653-657.
- [26] LAKSHMI S, LU L, GUPTA M. In situ preparation of TiB_2 reinforced Al based composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 73: 160-166.
- [27] 李保平, 李 智, 王建华, 王鑫铭, 程桃祖, 苏旭平. 工艺参数对 Al-Ti-B 中间合金第二相粒子的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(4): 317-319.
- LI Bao-ping, LI Zhi, WANG Jian-hua, WANG Xin-ming, CHENG Tao-zu, SU Xu-ping. Effects of processing parameters on the second phase particles in Al-Ti-B master alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2007, 27(4): 317-319.

Effect of feeding order on preparation of Al-Ti-B master alloy by fluoride salt method

LIAO Cheng-wei^{1,4}, CHEN Wen-tian², CHEN Huan¹, FU Jian-ping⁴, PAN Chun-xu³

(1. Hunan Jinlianxing Special Materials Technology Co., Ltd., Yueyang 414005, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

4. Development and Reform Commission of Panzhihua City, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The effects of feeding order of K_2TiF_6 and KBF_4 on preparation of Al-Ti-B master alloy by fluoride salt method were discussed from both sides of theoretical calculation and experimental research. The results show that, the feeding order has obvious influence on the phase composition, particle size of TiAl_3 and cleanliness of the Al-Ti-B master alloy. Meanwhile, under the conditions of the better refinement performance and higher cleanliness, the use of the process of feeding way with mixed KBF_4 and K_2TiF_6 is the best. The results provide a reference for choosing suitable feeding order to prepare Al-Ti-B master alloy in industry.

Key words: Al-Ti-B; master alloy; feeding order; phase; TiAl_3 ; cleanliness

Foundation item: Project (SQ2014AAJY1025) supported by the National High-Tech Research and Development Program of China

Received date: 2015-05-19; **Accepted date:** 2015-09-14

Corresponding author: PAN Chun-xu; Tel: +86-27-68752481-8168; E-mail: cxpan@whu.edu.cn

(编辑 王 超)