

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0801-05

# Al-Ti-B 合金的组织分析<sup>①</sup>

马洪涛<sup>1</sup>, 李建国<sup>2</sup>, 张柏清<sup>2</sup>, 方鸿生<sup>2</sup>

(1. 清华大学 精仪系摩擦学国家重点实验室, 北京 100084; 2. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

**[摘 要]** 用 SEM, TEM 和 XRD 等分析设备系统分析了 Al-Ti-B 合金的显微组织, 结果表明: 在 Al-5Ti-1B 合金组织中有 TiAl<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 颗粒团, 而 Al-3Ti-3B 合金组织中仅有 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 颗粒团, 并认为 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 应是 TiB<sub>2</sub> 和 AlB<sub>2</sub> 的混合体。

**[关键词]** Al-Ti-B 合金; 显微组织; 晶粒细化

**[中图分类号]** TG 146.2

**[文献标识码]** A

在 Al-Ti-B 系列中间合金中, Al-5Ti-1B 合金和 Al-3Ti-3B 合金在细化纯铝和铸造 Al-Si 合金时有相互矛盾的细化规律<sup>[1, 2]</sup>, 这使 Al-Ti-B 合金对纯铝及铝硅合金的细化机理需作更深入地探讨。在现有的文献中解释铝合金细化及细化机理<sup>[3~8]</sup>, 存在较多矛盾的原因之一是对中间合金的组织分析方法存在较大的差异。作者拟通过对自制的 Al-Ti-B 系列中间合金进行组织及相结构的系统分析, 以期对探讨 Al-Ti-B 合金的细化机理有所帮助。

## 1 实验方法

采用铝热还原法制备 Al-Ti-B 系列中间合金, 合金成分范围为 Al(0~7)% Ti(0.5~4)% B(质量分数)。在 TiB<sub>2</sub> 分子中, Ti 与 B 的质量比  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) = 2.2$ , 分析合金的组织时按照合金中 Ti 与 B 质量比分别为  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) < 2.2$ ,  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) > 2.2$ , 因此选定具有代表意义的 Al-3Ti-3B( $m(\text{Ti})/m(\text{B}) = 1 < 2.2$ ) 和 Al-5Ti-1B( $m(\text{Ti})/m(\text{B}) = 5 > 2.2$ ) 合金进行深入分析。

用 D/MAX/RD-12KW X 射线衍射分析仪对中间合金中的第二相进行分析。用常规制样方法磨光样品, 电解抛光后经 Keller 试剂侵蚀, 用光学显微镜、CSM950 型 SEM 和带有超薄窗口能谱仪的 JSM6301 型场发射枪扫描电镜观察其微观组织, 并采用 JEM200CX 型 TEM 和配备 Philip EDAX 的 H800 型 TEM 对中间合金薄膜样品中的第二相和从合金中萃取的第二相进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 Al-5Ti-1B 合金( $m(\text{Ti})/m(\text{B}) > 2.2$ )的组织分析

在合金的 SEM 分析中(见图 1), 分布有尺寸较大的块状和长条状 TiAl<sub>3</sub> 相及尺寸较小的颗粒团, 颗粒团由小颗粒组成, 小颗粒具有六方形貌特征, 尺寸 1 μm 左右。EDS 分析表明小颗粒成分含有 Al, Ti, B(图 2(a))。萃取小颗粒的 EDAX 分析(图 2(b))表明小颗粒中不含 Al(注: 设备配备的 EDAX 不能分析轻元素 B, 下同)。由于小颗粒的尺寸较小, EDS 分析的电子束激发体积大于颗粒的体积, 因此 EDS 结果中往往带有颗粒周围的基体材料成分; 而在萃取粒子的过程中已把铝基体完全溶去, EDAX 分析结果反映的是颗粒本身的成分。因此可以认为在 Al-5Ti-1B 中的小颗粒中不含 Al, 它们应为 TiB<sub>2</sub> 粒子。图 3 所示是萃取的 TiB<sub>2</sub> 粒子的 TEM 形貌及[101]晶带轴的衍射花样。

### 2.2 Al-3Ti-3B 合金( $m(\text{Ti})/m(\text{B}) < 2.2$ )的组织分析

图 4 所示是 Al-3Ti-3B 合金的金相组织, 组织中只有弥散分布的颗粒团, 没找到长条状或块状的 TiAl<sub>3</sub> 相, 萃取粒子的 X 射线分析结果中也没发现 TiAl<sub>3</sub> 相(图 5)。TEM 观察发现颗粒团是由尺寸不均匀的颗粒组成, 颗粒的尺寸为几十纳米(图 6(a))到 1~2 μm(图 6(b))。对萃取粒子的 EDS(图 7(a)) 和 EDAX(图 7(b)) 分析结果均发现颗粒中含有 Al,

① [收稿日期] 2001-03-19; [修订日期] 2001-05-21

[作者简介] 马洪涛(1968-), 男, 讲师, 博士。

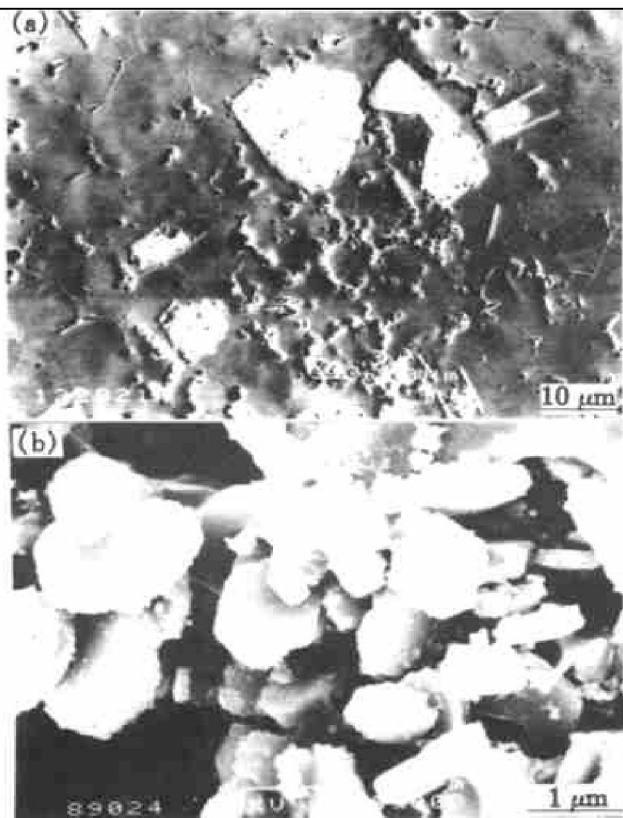


图1 Al5Ti1B合金的SEM照片

Fig. 1 SEM images of Al5Ti1B alloy

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

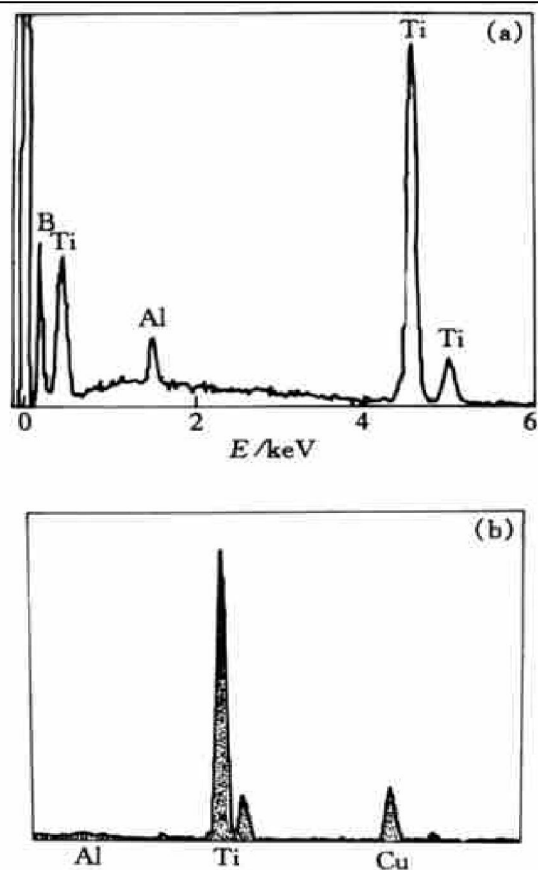


图2 小颗粒的成分分析结果

Fig. 2 EDS (a) and EDAX (b) results of small particles in Al5Ti1B alloy

Ti, B元素(EDAX不能分析B)。尤其值得注意的

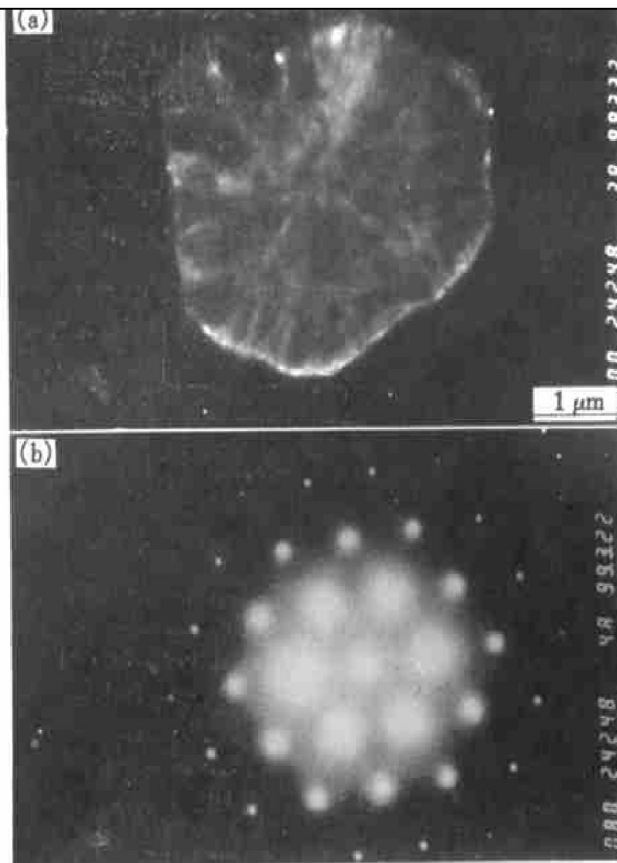


图3 TiB<sub>2</sub>相的形貌及衍射花样

Fig. 3 TEM image and diffraction pattern of extracted TiB<sub>2</sub> particle

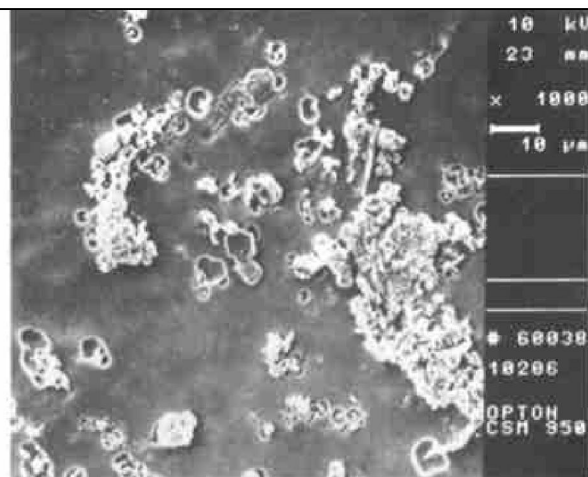


图4 Al3Ti3B合金的显微组织

Fig. 4 SEM image of Al3Ti3B alloy

是,在用TEM观察萃取的粒子时发现一些大颗粒中还具有多重衬度,如图8所示。

采用X射线在20~90°的角度内以常规扫描速度分析萃取的粒子,发现第二相的衍射峰与TiB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>相的衍射峰相同。然而,采用X射线在(Al, Ti)B<sub>2</sub>颗粒的(110)面衍射峰附近进行慢速扫描时,发现衍射峰发生宽化(图9中的1峰),经过分离发现具有3个峰(图9中的2,3,4峰)。而对纯净的TiB<sub>2</sub>颗粒在相同条件下进行X射线衍射分析,结

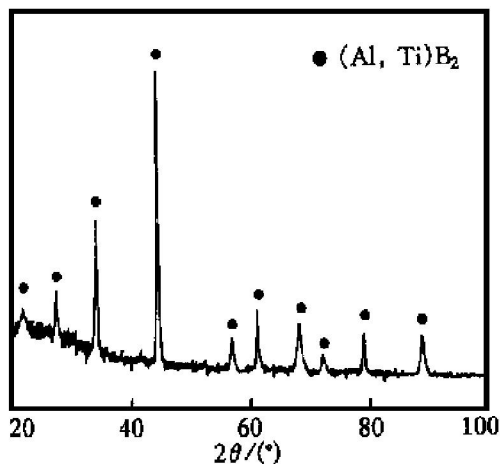


图 5 萃取粒子的 X 射线分析结果

Fig. 5 X-ray result of extracted particles in Al-3Ti-3B alloy

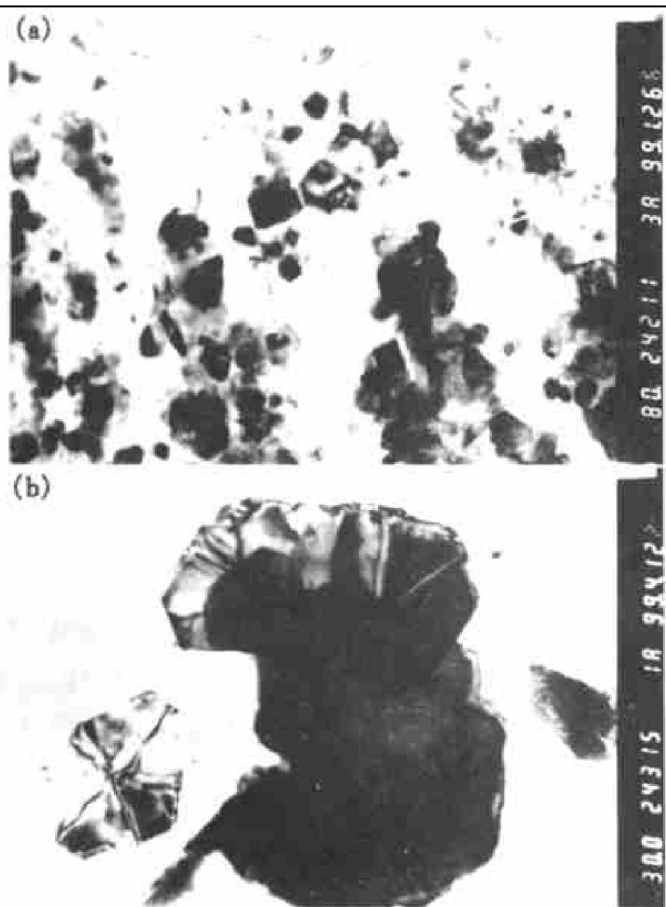


图 6 颗粒团的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of particles in Al-3Ti-3B alloy

(a) —Particle size &gt; 10 nm; (b) —Particle size 1~2 μm

果(图 10)发现  $\text{TiB}_2$  相 (110) 面的衍射峰分离后只有两个峰(图 10 中 2, 3 峰, 经计算是 Cu 靶的  $\text{K}_{\alpha 1}$  和  $\text{K}_{\alpha 2}$  峰), 没有出现图 9 中左侧的衍射峰 2。

### 3 讨论

文献中关于 Al-Ti-B 合金细化铝合金的细化机理存在较多的争议, 关键问题之一是中间合金中的

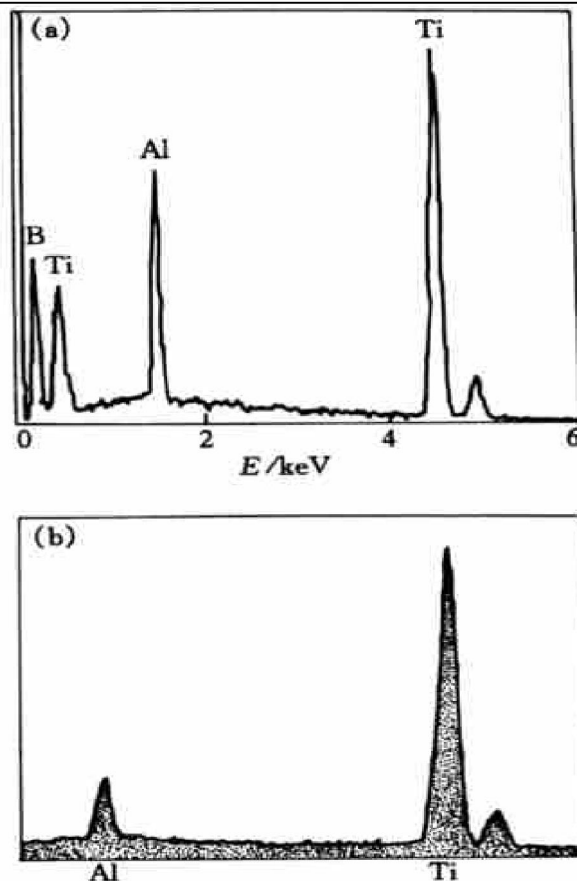


图 7 Al-3Ti-3B 合金 中小颗粒的成分分析结果

Fig. 7 EDS (a) and EDAX (b) results of small particles in Al-3Ti-3B alloy

(Al, Ti) $\text{B}_2$  第二相。文献[9]认为 (Al, Ti) $\text{B}_2$  是 Al 原子取代了  $\text{TiB}_2$  中的任意位置的 Ti 原子后形成的复合粒子, 且其晶格参数介于  $\text{AlB}_2$  和  $\text{TiB}_2$  晶格参数之间。文献[10]发现刚制备的 Al-5Ti-1B 合金在时效过程时伴随有  $\text{TiB}_2$  的衍射峰向  $\text{AlB}_2$  的衍射峰方向宽化, 并且随时效时间的延长, 只有  $\text{TiB}_2$  相的衍射峰, 因此认为 (Al, Ti) $\text{B}_2$  是亚稳相, 而  $\text{TiB}_2$  是稳定相。但文献[11]提出与此相反的结论, 他们在 Al-Ti-B 合金进行较长时间的时效后, 得到的不是化学计量比的  $\text{TiB}_2$  相, 而是  $(\text{Al}_{0.06}\text{Ti}_{0.94})\text{B}_2$ , 并且认为 (Al, Ti) $\text{B}_2$  是 Al 原子有序分布的稳定的三元相。Backerud<sup>[3]</sup> 也认为由于  $\text{TiB}_2$  相中表面的 Ti 原子被 Al 原子替代, 被替代出来的 Ti 原子在  $\text{TiB}_2$  相周围积聚起来, 使该处的 Ti 的成分高于熔体中 Ti 的成分并形成  $\text{TiAl}_3$  相, 最后随着  $\text{TiAl}_3$  相的扩散与溶解, 硼化物变成一个含 Al 的有序化的相。但文献[12]对  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) > 2.2$  的 Al-Ti-B 合金中的萃取粒子 (Al, Ti) $\text{B}_2$  进行 EDAX 分析时发现粒子中不含铝, 认为以前的文献在分析成分时存在误差。作者对 Al-Ti-B 系列合金的萃取粒子分析的结果, 也发现 Al-5Ti-1B 合金中的颗粒相为  $\text{TiB}_2$ , 而不是 (Al, Ti) $\text{B}_2$  相; 而在 Al-3Ti-3B 合金中的颗粒成

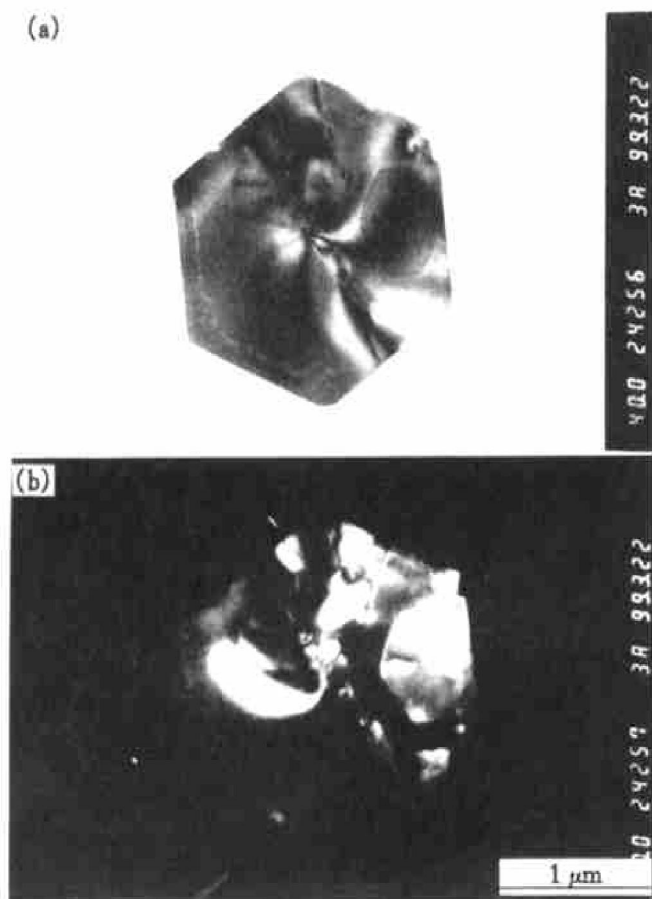


图 8 Al-3Ti-3B 合金中萃取粒子的 TEM 形貌

Fig. 8 TEM images of extracted particles in Al-3Ti-3B alloy

(a) —Bright image; (b) —Dark image

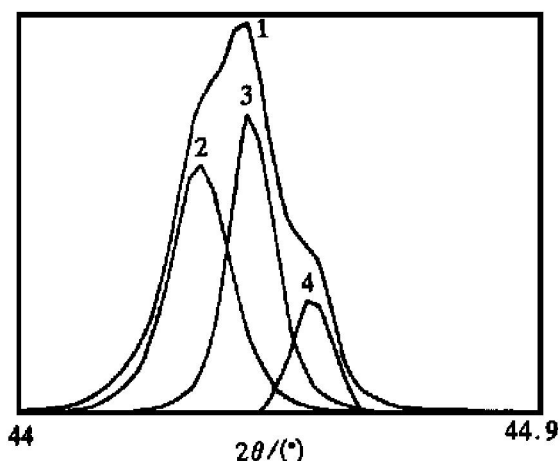


图 9 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 颗粒在(110)面 X 射线分析结果

Fig. 9 X-ray result of (Al, Ti)B<sub>2</sub> in (110)

分中同时含有 Al 和 Ti, 因此颗粒应是 (Al, Ti)B<sub>2</sub>, 不是 TiB<sub>2</sub> 相。图 9 和 10 的分析结果表明, (Al, Ti)B<sub>2</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 在 (110) 面的衍射峰存在差异, 前者的衍射峰较宽, 经分离后比后者多一个衍射峰 (图 9 中的 2 峰)。这个结果与文献 [8] 的结果相似, 在文献 [13] 中采用 X 射线分析 Al-Ti-B ( $m(\text{Ti})/m(\text{B}) < 2.2$ ) 合金中的 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 相时, 发现 (100) 面的衍

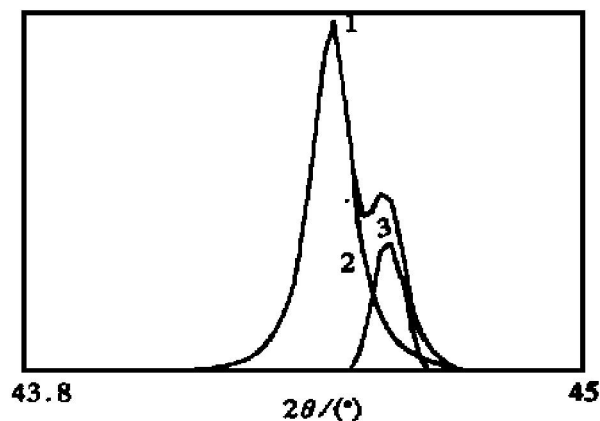


图 10 TiB<sub>2</sub> 颗粒在(110)面 X 射线分析结果

Fig. 10 X-ray result of TiB<sub>2</sub> in (110)

射峰包括 TiB<sub>2</sub> 相和 AlB<sub>2</sub> 相的两个衍射峰, 而单独的 TiB<sub>2</sub> 相 (100) 面只有一个衍射峰。如果 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 是单相固溶体组织, 那么它的每个晶面只对应一个 X 射线衍射峰, 不应该存在衍射峰宽化或衍射峰分离的现象。因此, 从 Al-3Ti-3B 合金的萃取粒子的 X 射线分析结果可看出 (Al, Ti)B<sub>2</sub> 颗粒是由 TiB<sub>2</sub> 相和 AlB<sub>2</sub> 相组成的混合物。图 8 所示颗粒的 TEM 形貌中存在的多重衬度可能就是这样产生的, 但由于颗粒尺寸太小没能进行成分区分。

根据文献 [14] 提供的 TiB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub> 和 TiAl<sub>3</sub> 的形成自由能数据, 得知 TiB<sub>2</sub> 相的形成自由能最低。因此, 从热力学方面考虑, 形成 TiB<sub>2</sub> 的热力学趋势最大, 并且形成的 TiB<sub>2</sub> 相也最稳定。根据上述分析及讨论, 可以对 Al-Ti-B 合金中的第二相形成规律作如下初步解释: 在  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) > 2.2$  的体系中, 形成 TiB<sub>2</sub> 相后体系中多余的 Ti 与 Al 反应生成 TiAl<sub>3</sub>; 而在  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) < 2.2$  的体系中, 在形成 TiB<sub>2</sub> 相后, 体系中多余的 B 与 Al 反应生成 AlB<sub>2</sub> 相。在  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) > 2.2$  的 Al-Ti-B 合金中, 熔体中 Ti 与 B 反应生成 TiB<sub>2</sub> 相后, 熔体中过剩的 Ti 与 Al 生成 TiAl<sub>3</sub> 相; 在  $m(\text{Ti})/m(\text{B}) < 2.2$  的 Al-Ti-B 合金中, 熔体中生成 TiB<sub>2</sub> 相后, 剩余的 B 原子与 Al 反应生成 AlB<sub>2</sub> 相。由于 AlB<sub>2</sub> 与 TiB<sub>2</sub> 的晶型相同, 又具有很好的共格关系, 这样在熔体中形成的 AlB<sub>2</sub> 颗粒与 TiB<sub>2</sub> 颗粒就可能生长在一起。

正是由于不同  $m(\text{Ti})/m(\text{B})$  的 Al-Ti-B 合金中 Ti, B 元素含量及第二相的差别, 使他们在细化纯铝和铝硅合金时表现出不同的细化结果。当中间合金加入到熔体中, 其中的第二相要发生溶解, Ti 在熔体中的溶解度较大 (在 720 °C Ti 在铝液中的溶解度为 0.4% (质量分数) 左右), AlB<sub>2</sub> 溶解度较小 (在 720 °C 时 AlB<sub>2</sub> 相中 B 的溶解度为 0.06 (质

量分数, %) 左右), 而  $TiB_2$  相的溶解度更小。根据第二相在高温熔体中的溶解度可知高温熔体中  $TiAl_3$  相不稳定(720 °C 时以 40  $\mu m/min$  的速度溶解到铝液中),  $AlB$  会发生部分溶解, 而  $TiB_2$  相几乎不溶解。在 Al-3Ti-3B 合金的第二相是  $(Al, Ti)B_2$ , 在 Al-5Ti-1B 合金中除  $TiB_2$  相外还有  $TiAl_3$  相。因此, 当 Al-5Ti-1B 合金加入铝熔体后,  $TiAl_3$  将发生溶解, 熔体中只存在  $TiB_2$  颗粒和溶解在熔体中的 [Ti] 原子; 而 Al-3Ti-3B 合金加入熔体时, 熔体中分别只存在没完全溶解的  $AlB_2$ ,  $TiB_2$  粒子和极少量溶解的 [Ti], [B] 原子。因此中间合金的细化与熔体中的第二相粒子、溶解态的 [Ti] 和 [B] 原子及熔体中其它合金元素有关, 具体分析将另文阐述。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Sigworth G K, Guzowski M M. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys [ J ]. AFS Transactions, 1985, 172: 907- 912.
- [ 2 ] JIANG Wenhui(姜文辉). Al-12% Si 合金  $\alpha$ -Al 晶粒细化剂的研究 [ J ]. Foundry(铸造), 1997, 1: 19- 21.
- [ 3 ] Backerud L, SHAO Yidong. Grain refining mechanisms in aluminum as a result of addition of titanium and boron [ J ]. Aluminum, 1991, 67(7/ 8): 780- 785.
- [ 4 ] Sigworth G K. Communication on mechanism of grain refinement in aluminum [ J ]. Scripta Materialia, 1996, 34( 6 ): 919- 922.
- [ 5 ] Schumacher P, Greer A L. Enhanced heterogeneous nucleation of  $\alpha$ -Al in amorphous aluminum alloys [ J ].

Mater Sci Eng, 1994, A18 1/182: 1335- 1339.

- [ 6 ] WANG Li(王 丽), BIAN Xiufang(边秀房), SUN Yimin(孙益民). 硼对亚共晶铝硅合金的细化作用 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 714- 718.
- [ 7 ] Greer A L. Crystallization of metallic glasses [ J ]. Mater Sci Eng, 1994, A179/180: 41- 45.
- [ 8 ] Mohanty P S, Gruzleski J E. Study on addition of inclusions to molten aluminum using a novel technique [ J ]. Metall and Mater Trans, 1995, 26B: 103- 109.
- [ 9 ] Marcantonio J A, Mondolfo L F. Grain refinement in aluminum alloyed with Ti and B [ J ]. Metall Trans, 1971(2): 465- 471.
- [ 10 ] Arnberg L, Backerud L, Klang H. Evidence of metastable phase in Al-Ti(B) system [ J ]. Metals Technology, 1982(9): 14- 17.
- [ 11 ] Lee M S, Terry B S. Effects of processing parameters on a luminide morphology in aluminum grain refining master alloys [ J ]. Mater Sci and Tech, 1991(7): 608- 612.
- [ 12 ] Stolz U K, Sommer F, Stuttgart B P. Phase equilibrium of aluminum-rich Al-Ti-B alloys—solubility of  $TiB_2$  in aluminum melts [ J ]. Aluminum, 1995(3): 350- 355.
- [ 13 ] Guzowski M M, Sigworth G K. The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium [ J ]. Metall Trans A, 1987, 18A: 603- 619.
- [ 14 ] Sigworth K. The grain refining of aluminum and phase relationships in the Al-Ti-B system [ J ]. Metall Trans, 1984, 15(2): 277- 282.

## Analysis of microstructures in Al-Ti-B alloy

MA Hong-tao<sup>1</sup>, LI Jian-guo<sup>2</sup>, ZHANG Ba-qing<sup>2</sup>, FANG Hong-sheng<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;

2. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

**[ Abstract ]** The microstructures of Al-Ti-B alloys were systematically analyzed by using SEM, TEM and XRD instruments. It is shown that the small  $TiB_2$  particles in the microstructure of Al-5Ti-1B are  $TiB_2$ , whereas the small particles in Al-3Ti-3B alloy are  $(Al, Ti)B_2$ , and the  $(Al, Ti)B_2$  are the mixture of  $TiB_2$  and  $AlB_2$  phases.

**[ Key words ]** Al-Ti-B alloys; microstructure; grain refining

(编辑 吴家泉)