

文章编号: 1004- 0609(1999)04- 0736- 04

AlTiB 中间合金中的化合物形态^①

张作贵 刘相法 边秀房 马家骥

(山东工业大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘 要: 研究了原料与 Al5Ti1B 中间合金组织形态之间的联系, 结果表明: 在一定熔炼工艺条件下, 用纯 Ti 颗粒法可制备出含有颗粒状 $TiAl_3$ (3~ 15 μm) 和颗粒状 TiB_2 (0.1~ 1.2 μm) 的 Al5Ti1B 中间合金; 用氟盐法可以制备出含有块状与片状形态 $TiAl_3$ (10~ 100 μm) 和条状与颗粒状 TiB_2 (0.2~ 3.0 μm) 的 Al5Ti1B 中间合金。理论分析认为: 原料对 Al5Ti1B 中间合金化合物的影响是通过改变化学反应体系和熔体结构状态来实现的。

关键词: AlTiB 中间合金; 化合物; 组织形态

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

AlTiB 中间合金是一种用于细化铝及其合金晶粒的高效细化剂, 它在铝制品生产中得到了越来越广泛的应用^[1~ 4]。AlTiB 中间合金的生产方法按原料划分, 主要有: 氟盐法^[5, 6]、氧化物法^[7]和纯金属法^[8]等。对用不同原料制得的 AlTiB 中间合金的组织形态和细化效果的差异, 国内外对此还没有系统研究。本文将探讨不同方法制备的 AlTiB 中间合金中的化合物形态的影响, 着重探讨用氟盐法和纯 Ti 颗粒法制备 AlTiB 中间合金时, 所形成的金属间化合物形态的差异及其成因。

1 实验方法

实验原料为 99.7% 的工业纯 Al, 98.0% 的工业纯 Ti (< 170 μm), 99.0% 的 K_2TiF_6 和 98.0% 的 KBF_4 , 采用电阻炉和石墨坩埚熔制 AlTiB 中间合金。

1.1 氟盐法

在 850 $^{\circ}C$ 铝熔体中加入适当比例且混合均匀的 K_2TiF_6 和 KBF_4 , 每隔 15 min 搅拌一次,

保温 45 min 后搅拌并浇注金属型试样, 所制备的 Al5Ti1B 中间合金成分见表 1。

1.2 纯 Ti 颗粒法

将由纯 Ti 颗粒和 FBF_4 等组成的添加剂压块后按比例加入到 850 $^{\circ}C$ 铝熔体中, 保温 45 min 后搅拌并浇注金属型试样, 所得中间合金的成分见表 1。

表 1 Al5Ti1B 中间合金的化学成分

Table 1 Compositions of Al5Ti1B master alloys (%)

Preparation methods	Ti	B	Impurities	Al
F-salt method	4.85	0.94	≤ 0.80	Balance
Pure Ti method	4.78	0.93	≤ 0.80	Balance

2 实验结果与分析

图 1 表示在相同的铸造工艺条件下, 采用氟盐法和纯 Ti 颗粒法制备的 Al5Ti1B 中间合金的组织形态。用氟盐法制备的 Al5Ti1B 中间合金中 $TiAl_3$ 晶体多呈长条状(长宽比较大), 具有平整的表面和典型的晶体结构特征, 且

① 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目 No: 9814
刘相法(1962-), 男, 工学博士, 副教授

收稿日期: 1999- 02- 05; 修回日期: 1999- 04- 07

TiAl₃ 化合物较粗大, 其长度为 10~ 100 μm, 如图 1(a) 所示; 而用纯 Ti 颗粒制备的 Al5Ti1B 中间合金, 其中的 TiAl₃ 化合物呈细小的颗粒状(其长轴尺寸为 3~ 15 μm), 如图 1(b) 所示。

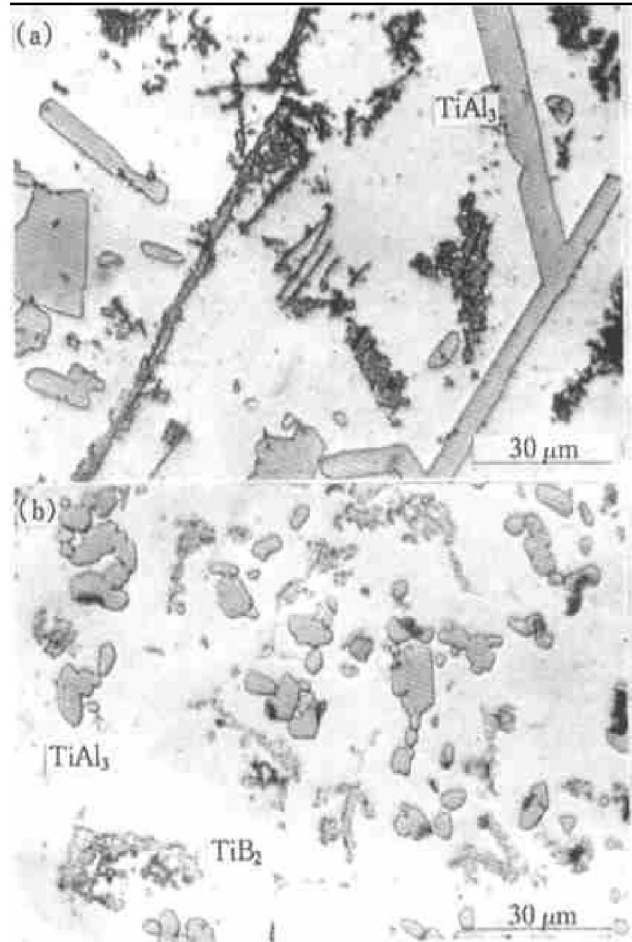


图 1 Al5Ti1B 中间合金中 TiAl₃ 形态的比较
Fig. 1 Comparison of TiAl₃ morphologies in Al5Ti1B master alloys prepared by F-salt method (a) and pure Ti method (b)

TEM 分析发现, 硼化物的尺寸和形态在两种情况下也有较明显的差异, 如图 2 所示。用氟盐法可制备出含有条状(0.5~ 3.0 μm) TiB₂ 的 Al5Ti1B 中间合金, 如图 2(a) 所示; 而用纯 Ti 颗粒可得到含有细小颗粒状(0.1~ 1.2 μm) TiB₂ 的 Al5Ti1B 中间合金, 如图 2(b) 所示。

3 讨论

氟盐法制备 AlTiB 中间合金时, 由于氟盐 (K₂TiF₆ 和 KBF₄) 熔点较低, 而且密度较小,

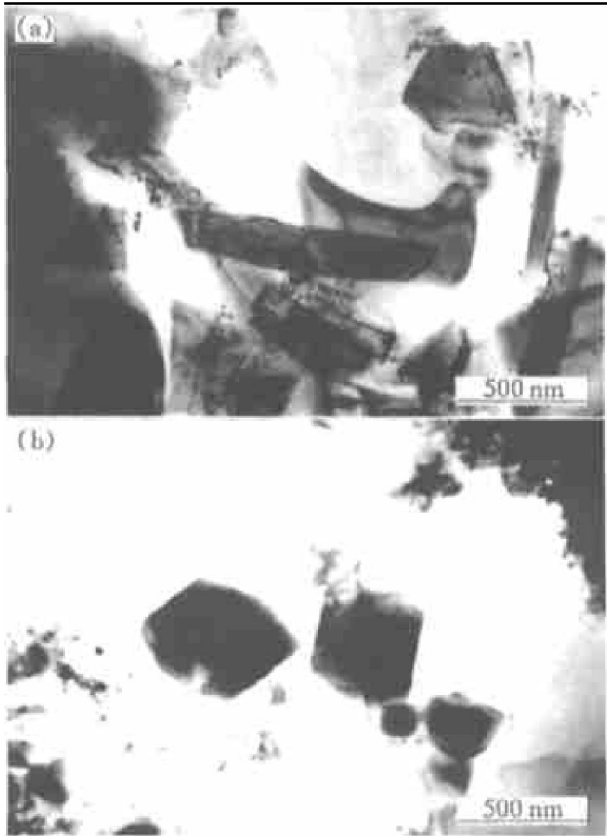


图 2 Al5Ti1B 中间合金中 TiB₂ 形态的比较
Fig. 2 Comparison of TiB₂ morphologies in Al5Ti1B master alloys prepared by F-salt (a) and pure Ti (b) methods

氟盐熔体将与铝熔体分层并浮在铝熔体表面, 热还原反应只能在两种熔体交界面上进行, 且反应过程中放出大量的热, 使该区域内温度达到 900~ 1 200 ℃, 其反应过程模型如表 2 所示。

得到的铝熔体是 Ti 的过饱和熔体, 其饱和度和度相对较低。另外, 随着熔炼温度的增高, 其饱和度降低, 使 TiAl₃ 化合物在长大过程中择优趋向较明显, 从而在 AlTiB 中间合金中形成了长宽比较大的 TiAl₃ 晶体。

用纯 Ti 颗粒法制取 Al5Ti1B 中间合金时, 其化合物形成过程如图 3 所示。将纯 Ti 颗粒剂加入到铝熔体中后, 立即在 Ti 颗粒的表面形成 KBF₄ 熔体包裹层。在包裹层与铝熔体界面处, Ti 颗粒与 KBF₄ 间进行如下化学反应

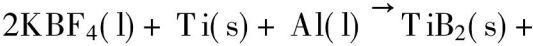


表 2 氟盐/铝熔体界面反应过程模型

Table 2 Process model of salt/Al melt interfacial reaction

K ₂ TiF ₆ + KBF ₄			
↓	↓	Molten Salt layer	KAlF ₄
K ₃ AlF ₆			
↓	↓ 2KBF ₄ + 3Al $\overset{\rightarrow}{\rightarrow}$ AlB ₂ + 2KAlF ₄ , ΔH ₁ = - 688.8 kJ/ mole		↑
↑	3K ₂ TiF ₆ + 13Al $\overset{\rightarrow}{\rightarrow}$ 3TiAl ₃ + 3KAlF ₄ + K ₃ AlF ₆ , ΔH ₂ = - 575 kJ/ mole		
	6KBF ₄ + 3K ₂ TiF ₆ + 10Al $\overset{\rightarrow}{\rightarrow}$ 3TiB ₂ + 9KAlF ₄ + K ₃ AlF ₆ , ΔH ₃ = - 1407 kJ/ mole		
↓	↓	↓	Reduction reaction layer(900~ 1200 °C)
□ TiAl ₃	○ TiB ₂	● AlB ₂	
Al melt layer			

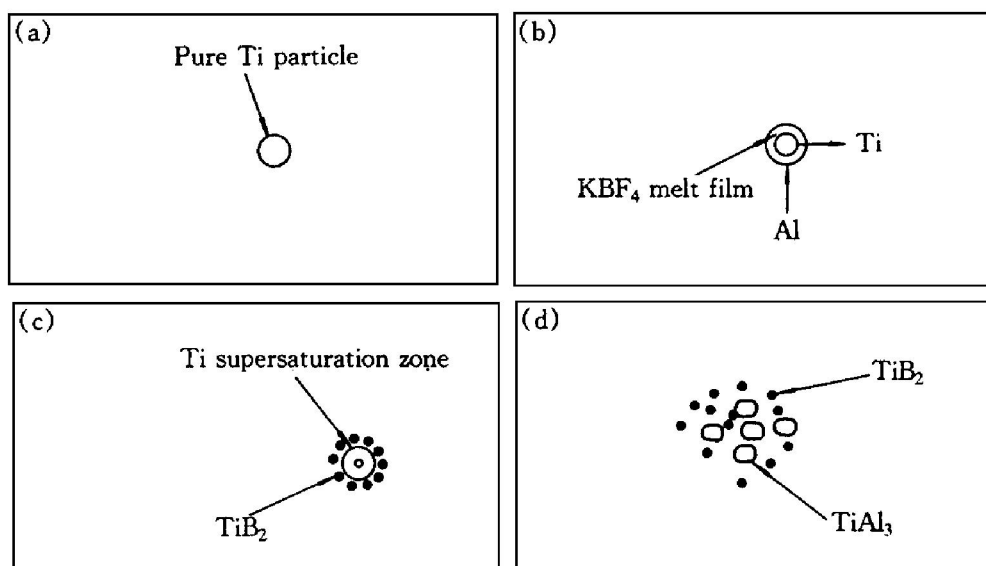


图 3 纯 Ti 颗粒法制备 Al5Ti1B 中间合金反应过程模型

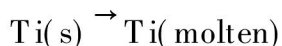
Fig. 3 Process model of Ti particle/(salt melt film) reaction during preparing Al5Ti1B master alloy by pure Ti particle method

(a) —Adding pure Ti particles into commercial pure Al melt;

(b) —Ti particles are covered by KBF_4 melt film(many reaction zone are formed);(c) —Fine TiB_2 particles are formed around reaction zone; (d) —The final solidified structure $2KAlF_4(l)$

生成的 TiB_2 在铝熔体的不断搅拌作用下趋于均匀。反应的副产物 KBF_4 由于密度较铝熔体小而上浮于铝液上表面。

由于 Ti 量超过了 TiB_2 的化学计量比, 使 Ti 颗粒与盐类的反应不能进行到底, 过剩的 Ti 微粒将溶解到铝熔体中^[9]



$$\Delta G_1^0 = -97166 - 13.624T$$

但随着周围铝熔体中的 Ti 浓度升高, 即形成了一个含 Ti 量很高的“超饱和区”, 并发生以下反应^[10]



$$\Delta G_3 = -18277 + 15.712T$$

从合金液中析出固相时的形核率(I)可表示为^[11]

$$I = CN_V^P \exp \left[- \frac{16\pi\sigma_d^3 f(\theta)}{3K_b \Delta S^2 \Delta T^2} \right] \quad (1)$$

式中 N_V^P 为熔体中的晶胚数; ΔS 为形核熵; ΔT 为形核过冷度; C 为与原子扩散等有关的系数, σ_{ul} 为液固界面张力。

由式 1 可知: I 与 ΔS 成指数关系, 当 ΔS 有微小的变化, 就引起形核率(I)的巨变, 而 ΔS 随着 Ti 含量的增加逐渐增大。因此“超饱和区”内 $TiAl_3$ 的形核率很高, 形核驱动力足以在正常的熔炼温度下使该区内形成众多的 $TiAl_3$ 小晶体。随保温时间的延长, 这些小晶体将均匀地分布于铝熔体中, 并且也伴随着 Ti 的扩散和 $TiAl_3$ 小晶体外围形成富 Ti 层。在合适的熔炼温度和保温时间条件下浇注, 即可使这些 $TiAl_3$ 小晶体保持一定尺寸, 并作为现成的 $TiAl_3$ 晶核, 从而得到了含有细小 $TiAl_3$ 化合物的 Al5Ti1B 中间合金。

以上分析表明: Al5Ti1B 中间合金中的化合物形态与所采用的原料有关。因为中间合金制备过程中的化合物形态是由熔体的结构状态与化合物形核和生长动力学决定的, 而熔体的结构状态是合金原料种类、原料反应合成条件和温度条件的函数。

REFERENCES

- 1 Johnsson M and Bäckcrud L. Z Metallkd, 1992, 83 (11): 774.
- 2 Johnsson M and Bäckcrud L. Metall Trans A, 1993, 24A: 481.
- 3 Xiao Yunzhen (孝云祯). The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7 (3): 137.
- 4 Feng Rutian (冯汝田). Processing Techniques for Light Alloys (轻合金加工技术), 1991, 19(6): 1.
- 5 Liu Xiangfa (刘相法) and Bian Xiufang (边秀房). The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(2): 107.
- 6 Gudde P and Jatten P. In: Third Australian Asian Pacific Course and Conference on Aluminium Cast-house Technology, 5~8, July, 1993, Melbourne, 1993: 1.
- 7 Yu Yaxin (于亚鑫). Light Metals (轻金属), 1988, (5): 30.
- 8 Liu Xiangfa (刘相法). PhD thesis, Ji'nan: Shandong University of Technology, 1997, 6.
- 9 Rapp Robert A and Zheng Xuejin. Metall Trans A, 1991, 22A: 3071.
- 10 Maxwell I and Hellawell A. Metallurgical Transactions, June, 1972, 3: 148.
- 11 McCartney D G. International Materials Reviews, 1989, 34(5): 247.

Morphologies of intermetallic compounds in AlTiB master alloys

Zhang Zuogui, Liu Xiangfa, Bian Xiufang, Ma Jiayi

College of Materials Science and Engineering,

Shandong University of Technology, Ji'nan 250061, P. R. China

Abstract: The relationship between raw materials and the intermetallic compounds in Al5Ti1B master alloys has been investigated. Experimental results show that Al5Ti1B master alloy containing granular $TiAl_3$ (3~15 μm) and TiB_2 particles (0.1~1.2 μm) can be obtained by using of pure Ti particles and compounds containing B; block and flake-like $TiAl_3$ (10~100 μm) and bar-like TiB_2 (0.2~3.0 μm) can be obtained by using of fluoride salt method under usual casting condition (melted at 850 °C, holding 45 min and pouring into permanent mould). Theoretical analyses show that different raw materials can have different chemical reaction processes and melt structures, then have different structures of Al5Ti1B master alloys.

Key words: AlTiB master alloys; compounds; structural morphology

(编辑 黄劲松)