DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.09.003

熔炼工艺对铝钛硼中间合金组织的影响

赵 凯
(东北大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110819)

摘 要:研究了采用分步制液法、控制反应温度和反应时间制备铝钛硼中间合金的工艺,并利用金相分析、扫描电镜分析和X射线衍射分析等手段,研究了反应温度和反应时间对铝钛硼中间合金组织中 $TiAl_3$ 和 TiB_2 相的数量、尺寸及分布的影响。结果表明,在800 ℃的反应温度下,采用分步制液法制备的铝钛硼中间合金具有细化效果,$TiAl_3$ 相弥散分布在 α(Al)基体上,而 TiB_2 相数量少,尺寸小,难以找到具体颗粒。采用此方法制备铝钛硼中间合金需要进一步提高反应的保温温度,为下一步制备工艺的研究有一定的借鉴作用。

关键词:分步制液;铝钛硼;熔炼温度;保温时间

中图分类号:TB302; TG146.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)09-0816-04

Effect of Melting Progress on the Microstructure of Al–Ti–B Master Alloy

ZHAO Kai
(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The preparation of Al-Ti-B intermediate alloys by step melting preparation, reaction temperature and reaction time were studied, and the effects of reaction temperature and reaction time on the number, size and distribution of $TiAl_3$ and TiB_2 phases in al TiB intermediate alloys were studied by means of metallography, SEM and XRD. The results show that the Al-Ti-B intermediate alloy prepared by step melting method at 800 ℃ has fine effect, $TiAl_3$ phase is dispersed in (Al) matrix, while TiB_2 phase is small in number and size, so it is difficult to find specific particles. The preparation of Al-Ti-B intermediate alloy by this method needs to further improve the temperature of the reaction, which can be used as a reference for further research on the preparation process.

Key words: step-by-step melting preparation; Al-Ti-B; melting temperature; holding time

在制造和生产铝及铝合金产品时最常用和有效的组织细化方法是在铝合金熔体中加入细化剂。Al-Ti-B 中间合金是目前使用的最为广泛的铝合金细化剂,世界上75%的铝工业使用铝-钛-硼细化剂,我国 Al-Ti-B 细化剂产量每年达2 000 t,但仍不能满足国内市场快速增长的需求。我国生产的铝-钛-硼细化剂与国外的相比,在质量上存在一定差距,主要包括 Al-Ti-B 细化剂线杆中 $TiAl_3$ 分布不够均匀,TiB_2 颗粒较为粗大且分布不均,偏聚现象严重,细化效果欠佳。现有的铝-钛-硼细化剂的生产工艺主要有氟盐法、元素混合法和自蔓延高温合成法等,这些制备工艺存在诸多缺陷,如:在氟盐法制备的 Al-Ti-B 合金中 $TiAl_3$ 粒子为团块状与针片状共存,TiB_2 粒子呈聚集团状存在;在元素混合法制备的 Al-Ti-B 细化剂中 TiB_2 粒子较少;而使用自蔓延高温合成法在制备 Al-Ti-B 合金时,SHS 反应温度很难控制。因此,随着高质量、高性能铝材的广泛应用,铝加工业对铝-钛-硼细化剂的要求也越来越高,显然使用现有工艺制备的 Al-Ti-B 细化剂的细化水平远不能满足高质量铝材的需求[1]。

本实验中,采用与传统熔炼工艺不同的分步制液的方法制得铝钛硼中间合金。在此基础上探究,反应温度和保温时间对 Al-Ti-B 中间合金组织的影响,以期望通过分步制液的方法生产出细化效果更好的铝合金细化剂。

1 实验

1.1 实验设备及原料

实验熔炼炉采用 SG2-7.5-8 的坩埚式电阻炉,测温仪器为 Ni-Cr 热电偶的电位差计,铸模采用锥形钢模,实验需要的设备还有石墨坩埚2个。选用 Al-Ti 和 Al-B 中间合金作为实验原料,Al-Ti 中间合金的主要化学成分(质量分数)为 Ti 10%,余量为铝,Al-B 中间合金的主要化学成分(质量分数)为 B 2%,余量为铝[2]。

收稿日期:2020-06-12
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51790485)
作者简介:赵 凯(1992-),河南开封人,硕士生.研究方向:铝合金薄带连铸.电话:13354242104,
E-mail353291019@qq.com

1.2　实验步骤

实验流程图如图 1，具体实验步骤为：将 1 kg Al-Ti 和 1 kg Al-B 中间合金分别放置在不同的石墨坩埚中，将石墨坩埚置于电阻炉中加热至某一温度，待 Al-Ti 和 Al-B 中间合金完全熔化后，混合、搅拌，使两合金充分接触，然后扒渣，并在此温度下保温一定的时间，最后浇注。本实验采用正交实验，其中加热温度和保温时间为实验变量，加热温度设置为 700、750、800 ℃，保温时间设置为 1、2、5、8、15、20、25、30、40、50、60 min。浇注后，获得 700、750、800 ℃ 3 组铸锭，采用线切割机把每组铸锭切成 5 mm×5 mm×10 mm 的样品，用 400、600、800、1 000、1 500、2 000 和 3 000 号水磨砂纸去除样品表面粗大划痕，并用抛光机和精抛盘去除表面细小划痕，最后对样品进行检测[3]。

2　结果与分析

2.1　Al–Ti–B 中间合金的金相组织分析

图 2 是混合熔体在加热温度为 700 ℃，分别保温 2、25、40、60 min 后获得的金相组织形貌图。由图 2 及查阅相关文献[4,5]可知，在保温 700 ℃的条件下，获得的 Al-T-i-B 中间合金的组织中含有 $TiAl_3$ 相，$TiAl_3$ 相数量多并且均匀地分布在 Al 基体上。由图(a)、(b)、(c)、(d)可知，在 700 ℃下随着保温时间的延长，获得的 Al-Ti-B 中间合金中 $TiAl_3$ 相数量几乎不变，部分区域发生团聚现象。

图 3 与图 4 分别是混合熔体在加热温度为 750 ℃和 800 ℃下获得的 Al-Ti-B 中间合金的金相组织，由图 3 中可知，在此条件下获得的 Al-Ti-B 中间合金的组织中仍含有大量的 $TiAl_3$ 相并且随着保温时间的延长，$TiAl_3$ 相数量几乎不变，部分区域仍然有团聚现象出现。

由图 4 可知，混合熔体在加热温度为 800 ℃获得的 Al-Ti-B 中间合金的金相组织中仍含有 $TiAl_3$ 相，与图 2 和图 3 对比可知，该条件下获得的 Al-Ti-B 中间合金的组织中的 $TiAl_3$ 相数量明显减少，部分区域同样出现 $TiAl_3$ 相的团聚现象。对比图(2)、图(3)、图(4)中的 Al 基体的晶粒度可知，图(4)中 Al 基体的晶粒度较小。由理论分析，原因可能是，在保温温度为 700 ℃和 750 ℃的条件下，获得的 Al-Ti-B 中间合金对基体并没有细化效果，而在保温温度为 800 ℃的条件下，获得的 Al-Ti-B 中间合金

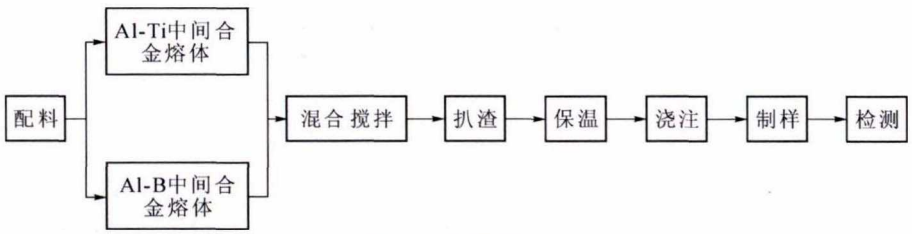
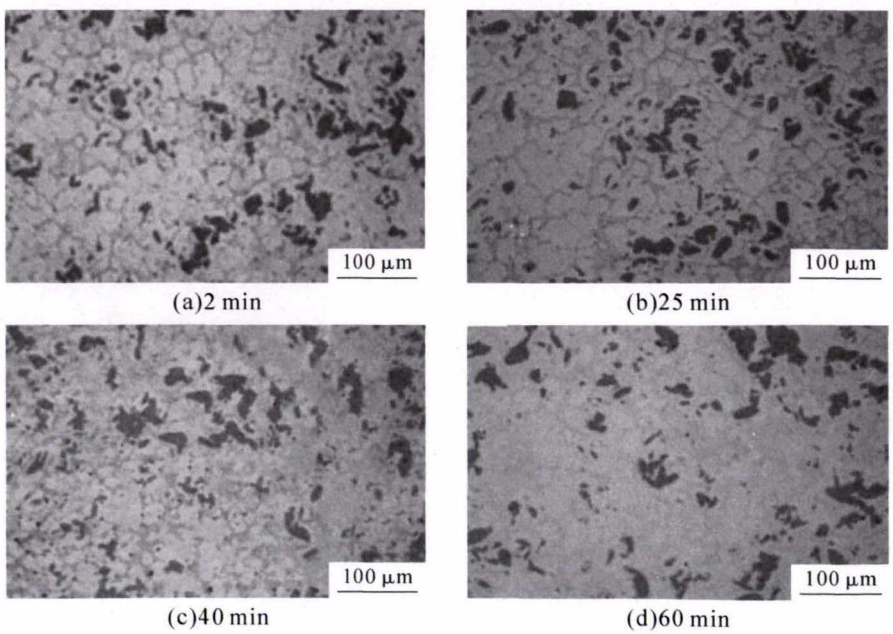
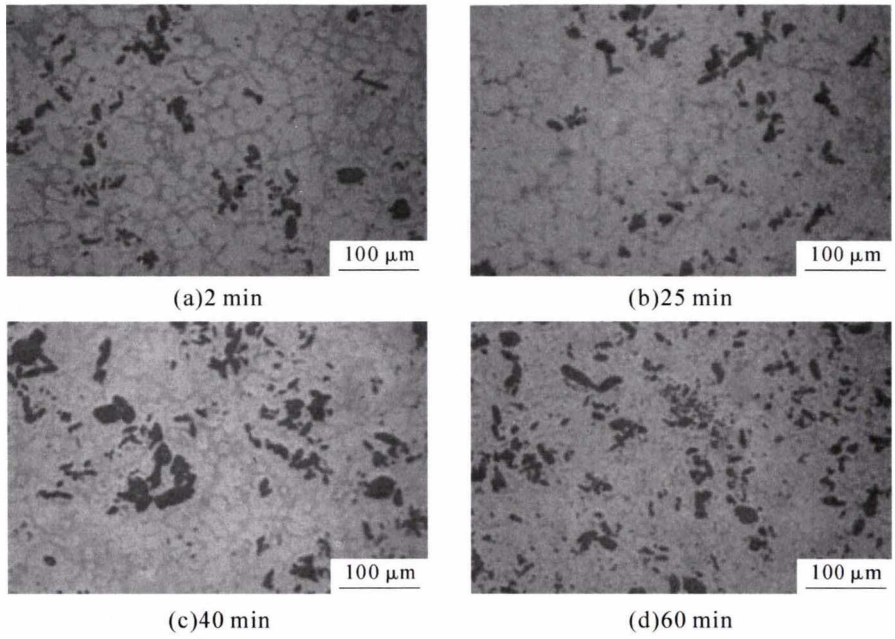


图 1　实验流程图
Fig.1　Flow chart of experiment



(a)2 min　(b)25 min　(c)40 min　(d)60 min

图 2　保温温度为 700 ℃条件下获得的金相组织
Fig.2　Microstructures of holding temperature at 700 ℃

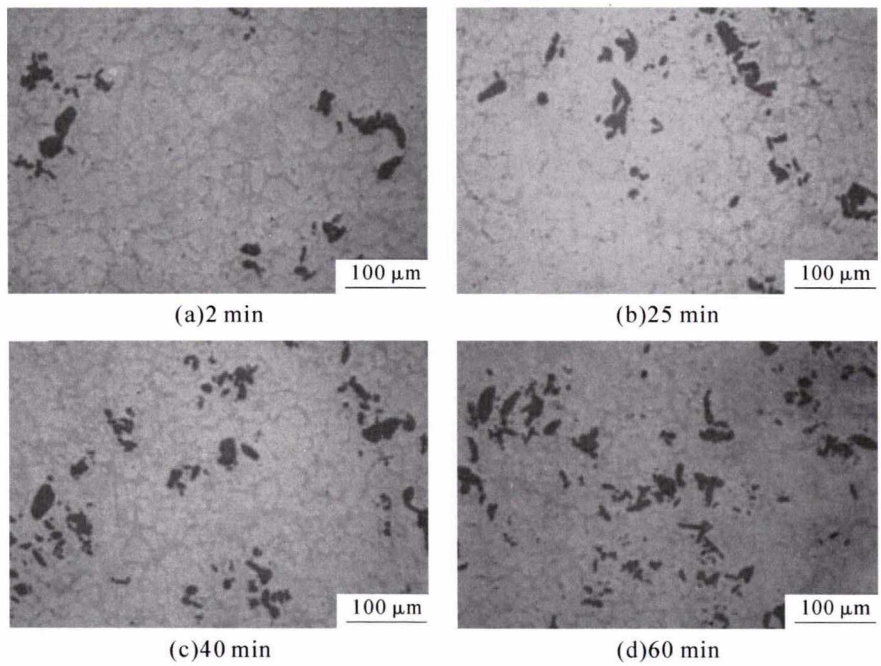


(a)2 min (b)25 min

(c)40 min (d)60 min

图 3 保温温度为 750 ℃条件下获得的的金相组织

Fig.3 Microstructures of holding temperature at 750 ℃



(a)2 min (b)25 min

(c)40 min (d)60 min

图 4 保温温度为 800 ℃条件下获得的的金相组织

Fig.4 Microstructures of holding temperature at 800 ℃

对 Al 基体起到了一定的细化作用，在保温和凝固过程中 $TiAl_3$ 与其它物质发生反应，这可能是 $TiAl_3$ 相的数量明显减少的原因[6]。

2.2 Al–Ti–B 中间合金的扫描电镜组织分析

图 5 是混合熔体在加热温度为 800 ℃、保温时间为 40 min 条件下，得到的 Al-Ti-B 中间合金试样的 SEM 图。对在该条件下制备的 Al-Ti-B 中间合金进行能谱分析，表明该合金中含有 $TiAl_3$ 相。由图 5 可知，组织中 $TiAl_3$ 相表面崎岖不平，几乎没有明显的几何线条夹角，边部类似圆角形如马铃薯状。相关研究[7]指出，这种不光滑马铃薯状 $TiAl_3$ 粒子表面

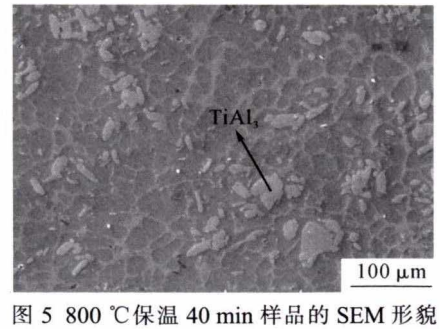


图 5 800 ℃保温 40 min 样品的 SEM 形貌

Fig.5 SEM image of samples at 800 ℃ with 40 min

覆盖有尺寸大小约 2 μm 的 TiB_2 颗粒，称这种颗粒为“二重”粒子，当组织中含有“二重”粒子的数量达

到 15% 时,Al-Ti-B 中间合金的细化效果可以提高一倍。

图 6 是混合熔体在加热温度 800 ℃、保温时间 50 min 条件下,得到的 Al-Ti-B 中间合金试样的 SEM 图。由图 6 可知,在 α(Al)晶界处存在团状物质,并只聚集在晶界附近,晶内并未出现。对团状物质进行能谱分析,该物质为 $TiAl_3$ 与 α(Al)的包晶组织。相关文献[8]表明,在 Al-Ti 二元相图中,当 Ti 的含量超过 0.15%时合金将在 665 ℃发生包晶反应,包晶反应的反应式为:$L+TiAl_3 \rightarrow \alpha(Al)$。在发生包晶反应前,熔体中先有一次 $TiAl_3$ 形成。在包晶反应过程中 α(Al)依附在 $TiAl_3$ 枝晶上形核,随着 α(Al)晶核的长大,$TiAl_3$ 不断溶解,并被 α(Al)推移至晶界处。

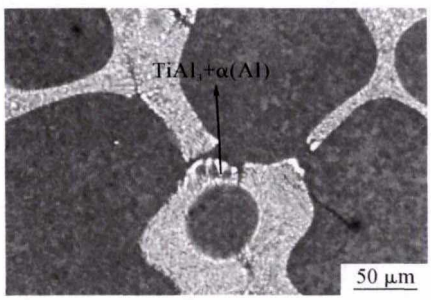


图 6 800 ℃保温 50 min 样品的 SEM 形貌
Fig.6 SEM image of samples at 800 ℃ with 50 min

研究[9,10]表明,TiB_2 相是铝钛硼中间合金起细化作用的核心物质,铸态 Al-Ti-B 合金中 TiB_2 粒子大部分集中在晶界,只有少数存在晶内,并且 TiB_2 粒子尺寸较小,粒子尺寸在 5 μm 以下。在扫描电镜微观形貌图、能谱分析结果中,在晶界位置处并未找到 TiB_2 相。

2.3 铝钛硼中间合金的 X 射线衍射分析

为进一步探究该工艺生产的铝钛硼中间合金中是否存在 TiB_2 粒子,对在保温温度为 800 ℃、保温时间为 60 min 的条件下获得的样品进行 X 射线衍射分析。X 射线衍射图谱如图 7,由图 7 知,在此条件下生产的 Al-Ti-B 中间合金的组织中含有 TiB_2 相。由于图谱中其峰值较弱,可以定性说明 TiB_2 粒子尺寸较小,数量较少。原因是保温温度低,保温时间短,不能为 TiB_2 粒子的形核和长大提供足够的动力和时间,使 TiB_2 粒子没有大量的形核和长大。因此在实验过程中应该进一步提高保温温度和增加保温时间,以期待获得数量更多的 TiB_2 相。

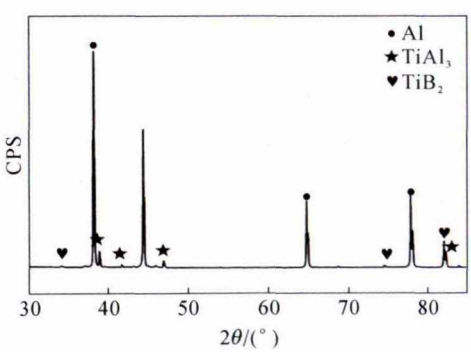


图 7 800 ℃保温 60 min 样品的 XRD 图谱
Fig.7 XRD pattern of samples at 800 ℃ and 60 min

3 结论

(1)在本实验保温温度条件下,铝钛硼中间合金组织中含有大量的 $TiAl_3$ 初晶相,并且随着保温时间的延长,$TiAl_3$ 相数量几乎不变。在 Al 晶界附近处存在 α(Al)与 $TiAl_3$ 的包晶组织。

(2)在保温温度为 700 ℃和 750 ℃时,由于熔体温度较低,制备的铝钛硼中间合金没有 TiB_2 粒子存在。当两种熔体在 800 ℃下进行混合和保温时,制备的铝钛硼中间合金中有 TiB_2 粒子存在。

(3)在 800 ℃的保温条件下生产的铝钛硼中间合金组织中未找到 TiB_2 粒子所在的具体位置,在本实验条件下获得的 TiB_2 粒子数量少,尺寸小。其原因是保温温度低,保温时间短。为下一步制备工艺的研究提供了理论指导。

参考文献:

[1] 薛希国,谷吉存,闫振武. 铝钛硼晶粒细化剂的研究进展及最新动向[J]. 铝加工,2004(1): 43-45.

[2] 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.

[3] Fu G S, Chen W Z, Qian K W. Refining effect of a new Al3TiB1Re master alloy on Al sheets used for can manufacture and behavior of rare earths in master alloy[J]. Rare Earths, 2003, 21(5): 575.

[4] Li Chunchi, Jiang Xianquan, He Jian, et al. Development trends of grain refiner for aluminum alloy [J]. Light Alloy Fabric Techn, 2006, 34(5): 14.

[5] Zhang Sen, Han Yangfeng, Wang Jun, et al. Progress of study of Al-Ti-C master alloy[J]. Hot working Techn, 2012, 41(3): 49.

[6] Murty B S, Koris A, Charkraborty M. Grain refinement of aluminum and its alloy by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1): 3-29.

[7] 成乐,李彩文,杨双强,等. 铝-钛-硼细化剂对 6082 铝合金组织和性能的影响[J]. 轻合金加工技术,2014,42(3):32-35.

[8] Quested T E, Greer A L, Cooper P S. Materials Science Forum[J]. 2002, 396: 53.

[9] Yucel 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.

[10] Hellawell Y. The effect of holding conditions in the conventional halide salt process on the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 427: 14.