



12 A **Terinzagelegging** 11 **8502076**

Nederland

19 NL

-
- 54 **Middel voor het fijnmaken van aluminium korrels omvattende duplex kristallen.**
- 51 Int.Cl⁴: C22C 21/00, C22C 32/00, C22F 1/04.
- 71 Aanvrager: Cabot Corporation te Boston, Massachusetts, Ver. St. v. Am.
- 74 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- 21 Aanvraag Nr. 8502076.
- 22 Ingediend 18 juli 1985.
- 32 Voorrang vanaf 2 augustus 1984.
- 33 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- 31 Nummer van de voorrangsaanvraag: 637174.
- 62 --

-
- 43 Ter inzage gelegd 3 maart 1986.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Middel voor het fijnmaken van aluminium korrels omvattende duplex kristallen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een nieuw middel
 5 voor het fijnmaken van aluminium korrels, en meer in het bijzonder op
 een Al-Ti-B middel voor het fijnmaken van korrels bevattende een verbe-
 terde structuur. Een werkwijze voor het vervaardigen van het middel
 voor het fijnmaken wordt eveneens beschreven. Legeringen voor het fijn-
 maken van aluminium volgens deze uitvinding omvatten typisch 0,05 tot 5
 10 gewichtsprocent boron, 2 tot 12 gewichtsprocent titaan en overigens
 aluminium plus normale verontreinigingen.

Het is mogelijk de stand der techniek van in de handel verkrijg-
 bare middelen voor het fijnmaken van korrels in twee hoofdcategorieën
 in te delen gebaseerd op chemische samenstelling, en deze twee catego-
 15 rieën kunnen verder onderverdeeld worden in subcategorieën geba-
 seerd op structuur. Deze klassificatie is hieronder geschetst:

	Aluminium-Titaan		Aluminium-Titaan-Borium	
20	middelen voor het fijnmaken van korrels		middelen voor het fijnmaken van korrels	
25				
	blokvormige	naald	blokvormige	naald
30	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃
	kristallen	kristallen	kristallen	kristallen

35 Deze klassificatie is tegenovergesteld aan die normaliter gevonden
 in de stand der techniek. In het verleden was het primaire middel ge-
 bruikt om een middel voor het fijnmaken van korrels te beschrijven de
 totale chemische samenstelling van de legering. Zelfs het gebruik van
 het woord "legering" is enigszins dubieus. Aangezien de oplosbaarheid
 40 van titaan en borium in vloeibaar aluminiummetaal gering is, is bijna

al het titaan en borium aanwezig als $TiAl_3$ en boridekristallen. Daarom verandert het wijzigen van de totale samenstelling van de legering slechts het onderlinge aandeel van deze drie fasen: aluminiummetaal, aluminiden en boriden.

5 De morfologie van aluminidekristallen in aluminium-titaanlegeringen wordt bepaald door de werkwijze gebruikt om dit materiaal te berei-
den. Voor een naaldachtige structuur moet het titaan eerst in vloeibare
oplossing gebracht worden bij hoge temperatuur. Dan zal $TiAl_3$ in
naaldvorm precipiteren bij het koelen. De afmeting van de naalden is
10 afhankelijk van de koelsnelheid. De blokvormige structuur ontstaat uit
de groei van $TiAl_3$ direkt uit de bron titaan in aanwezigheid van een
vloeibare oplossing verzadigd in titaan. Dit vindt plaats bij tempera-
turen waar het oplossingsvermogen van titaan in de vloeistof tamelijk
gering is; d.w.z. minder dan ongeveer $900^\circ C$. De blokvormige kristallen
15 kunnen oorspronkelijk zeer klein zijn en groeien via een proces van ag-
glomeratie en rekristallisatie.

De structuur van $TiAl_3$ die aanwezig is is slechts afhankelijk
van de gebruikte werkwijze. Deze hangt niet af van de samenstelling.
Het is mogelijk 100% blokvormige of 100% naaldstructuur of enig mengsel
20 daartussen te verkrijgen.

De structuur van aluminium-titaan middelen voor het fijnmaken van
korrels die borium omvatten is historisch een uitbreiding geweest van
hetgeen hierboven uiteen gezet is voor boriumvrije (Al-Ti) middelen
voor het fijnmaken van korrels. Bij een bepaalde samenstelling was de
25 ontstane structuur een mengsel van $TiAl_3$ en TiB_2 kristallen in een
matrix van aluminium verzadigd met titaan en borium. Volgens de stand
der techniek bestonden de boriden slechts als discrete deeltjes (norma-
liter met een hexagonale plaatmorfologie) en de morfologie van de
 $TiAl_3$ kristallen was hetzij blokvormig hetzij naaldachtig. Met andere
30 woorden de morfologie van $TiAl_3$ in het tenaire stelsel (Al+Ti+B)
volgt dezelfde regels als de binaire (Al-Ti) middelen voor het fijnma-
ken van korrels. Het enig blijkend verschil is de aanwezigheid van
"vrije" $(Al.Ti)B_2$ of TiB_2 kristallen.

Voorbeelden van pogingen om de blokvormige en naaldstructuren te
35 regelen kunnen typisch gevonden worden in de Amerikaanse octrooischrif-
ten 3.785.807; 3.857.705 en 3.961.995. Uit deze octrooischriften zijn
verscheidene voorstellen bekend om verbeterde korrelverfijnende lege-
ringen te verkrijgen. Deze publikaties zijn vaak in tegenspraak en los-
sen de problemen niet duidelijk op.

40 Het is een van de meest belangrijke doeleinden van de onderhavige

uitvinding om in een verbeterd doelmatiger middel voor het fijnmaken van korrels te voorzien. Het is een ander belangrijk doeleinde van de onderhavige uitvinding om in een nieuw middel te voorzien om de doelmatigheid van het middel voor het fijnmaken van korrels te regelen. Het is een verder doeleinde van de onderhavige uitvinding om in geregelde behandelingsstappen te voorzien, die verbeterde middelen voor het fijnmaken van korrels voort zullen brengen.

Deze doeleinden worden verwezenlijkt door het voorzien in nieuwe middelen voor het fijnmaken van korrels, die omvatten een werkzame hoeveelheid van een complex borium bevattend aluminidekristal dat hier "duplex" kristal genoemd wordt. Dit zogenaamde "duplex" kristal wordt verkregen door (1) het vervaardigen van aluminidekristallen die borium in oplossing bevatten (deze kristallen worden met $(\text{Ti.B})\text{Al}_3$ aangeduid) en (2) het verouderen van de kristallen gedurende een voldoende tijd om Al , of tenminste wat van het borium in oplossing te precipiteren. Dit heeft de gewenste "duplex" structuur van $(\text{Ti.B})\text{Al}_3$ en $(\text{Al.Ti})\text{B}_2$ tot gevolg. Andere structuren kunnen eveneens gevormd worden zoals TiAl_3 en TiB_2 , zoals bekend zijn in de stand der techniek.

Dit "duplex" kristal is een zeer vermogend middel voor het fijnmaken van korrels.

Deze duplex structuur is een derde aluminide structuur zoals hieronder geschetst:

25

Aluminium-Titaan-Borium
middel voor het fijnmaken van korrels

30	blokvormig TiAl_3 + TiB_2	naald TiAl_3 + TiB_2	duplex $(\text{Ti.B})\text{Al}_3$ + TiB_2
----	---	--	--

Opgemerkt moet worden dat deze structuur aanwezig kan zijn in mid- delen voor het fijnmaken van korrels met variërende totale samenstelling.

Waargenomen is dat de "duplex" structuur ontstaat door het veranderen van zeer kleine hoeveelheden (minder dan ongeveer 2 tot 5%) in middelen voor het fijnmaken van korrels bereid met werkwijzen aanwezig in de stand der techniek. Maar niet is gevonden dat dit doelmatig is

8502076

voor het bevorderen van de meest aanzienlijke mate van korrelverfijning. Daarom is deze uitvinding samen met het vinden van werkwijzen om de vorming van grotere hoeveelheden duplex kristallen te bevorderen, de essentie van de onderhavige uitvinding.

5 Proeven zijn gericht op een diepgaand begrip van de werkwijzen en produkten volgens de onderhavige uitvinding. Tijdens onderzoek van bestaande middelen voor het fijnmaken van korrels werd duidelijk dat twee ladingen van hetzelfde produkt, schijnbaar op bijna dezelfde wijze be-
10 het fijnmaken van korrels. Indien de totale chemische samenstelling ge-
controleerd werd, kon geen wezenlijk verschil gevonden worden, zodat de reden voor het verschil tussen de twee produkten onduidelijk was.

Als resultaat werd een werkwijze overwogen om de drie dimensionale morfologie van de aluminiden ter plaatse bloot te leggen. Door het ge-
15 bruik van een jodide-methanol oplossing, werd de aluminium matrix weg-
geëtst, waarbij de aluminiden in reliëf achterbleven. De diep ge-
etste monsters werden onderzocht in een scanning electron microscoop (SEM). Door deze werkwijze werd een begrip van de structuur van de alu-
miniden verkregen.

20 Met gebruik van de oplosmethode werd opgemerkt dat betere middelen voor het fijnmaken van korrels bepaalde aluminiden vertoonde waarvan de morfologie afweek van het typische blokvormig type van $TiAl_3$, dat in figuur 1 afgebeeld is. Alle foto's van aluminide zijn secundaire elec-
tronen beelden verkregen op een SEM. Figuur 1a toont het blokvormige
25 kristal bij een vergroting van 2000x. Figuur 1b toont een kristal bij
een vergroting van 4000x. Het blokvormige kristal heeft tien zijden, en
een hoofdafmeting was groter dan de twee andere afmetingen. De opper-
vlakken waren zeer glad en de algehele verschijning was bijna als een
geslepen edelsteen. Uit de SEM foto's is eveneens een plaatselijk mar-
30 mervormig worden of doorlopen van een silicium bevattende fase zicht-
baar, die de vorm van het kristal niet veranderde.

Het tweede soort aluminide aanwezig in de betere produkten toonde een breed bereik van morfologieën. Sommige aluminiden toonden slechts
enige oppervlakte ruwheid andere hebben weinig overeenkomst met
35 $TiAl_3$. De oppervlakken van de laatsten zijn zeer ruw en hebben pok-
kenmarkeringen en deuken. Het aantal zijden daalde van tien tot zes en
de randen hadden soms een gelaagde verschijning. Bovendien was het op-
pervlak van de "duplex" aluminiden bedekt met kleine boridedeeltjes.
Figuur 2 toont verschillende soorten van de onregelmatige "duplex"
40 structuur. Figuur 2a toont de duplex kristallen bij een vergroting van

1500x. Figuur 2b toont de duplex kristallen bij een vergroting van 2000x. Figuur 2c toont de duplex kristallen bij een vergroting van 3000x. De hier gebruikte uitdrukking "duplex" aluminidestructuur beschrijft dit soort aluminide. De "duplex" aluminidestructuur is het
5 meest kritische aspect van de onderhavige uitvinding.

Uitgaande van deze indeling van de structuur werd gevonden dat de opbrengst van het verfijnen van korrels voorspeld kon worden met de structuur van de aluminiden, maar de werkwijze om de gewenste structuur voort te brengen bleef onbekend. Met andere woorden normale procesva-
10 riaties volgens de stand der techniek zullen soms toevallig een kleine hoeveelheid van deze betere structuur voortbrengen. Vervolgens werd besloten de behandelingsvariabelen nauwkeuriger te onderzoeken om te zien wat "toevallig" was. Dan zou het mogelijk zijn om de gewenste structuur doelmatiger voort te brengen. In feite zou het door nauwkeurig regelen
15 van de structuur op wetenschappelijke wijze het mogelijk moeten zijn om een middel voor het fijnmaken van korrels voort te brengen dat superieur was aan alles wat volgens de stand der techniek vervaardigd was, zodra de belangrijke factoren onderkend werden. Een reeks beproevingen van die strekking werd uitgevoerd en het bleek dat belangrijke proces-
20 parameters reaktietemperatuur, vloeimiddelverhouding, roersnelheid, volgorde van toevoeging van de reaktiemiddelen en de omvang van de wachttijd waren. Een meer gedetailleerde uitleg van elk van deze variabelen en een korte beschrijving van de werkwijze volgt.

De werkwijze omvat het plaatsen van aluminium metaal in een oven
25 en dit op de reaktietemperatuur te brengen. Op dit tijdstip wordt een mechanische roerinrichting geplaatst in het gesmolten metaal en op de juiste roersnelheid gebracht. (Electromagnetisch roeren kan eveneens gebruikt worden.) Titaanbevattende zouten, en/of mogelijk titaanspons (of titaanlegeringsspanen) worden toegevoegd. Vervolgens wordt een ti-
30 taan- en boriumbevattend vloeimiddel toegevoerd aan het oppervlak van de smelt. Indien de chemische reactie voltooid is, wordt het verbruikte (gereageerde) zout gedecanteerd en wordt het Al-Ti-B middel voor het fijnmaken van korrels geplaatst in een wachtoven, waar het gedurende een bepaalde tijd geroerd wordt. De het meest van belang zijnde proces-
35 parameters worden hieronder beschreven.

1. Reaktietemperatuur

Dit is de gemiddelde temperatuur van het gesmolten aluminium tijdens de reactie zoals gemeten door een thermokoppel ondergedompeld in het aluminiumbad. Aangezien de reactie tussen de zouten en het gesmol-
40 ten metaal snel en heftig kan zijn, is het niet passend de werkelijke

reaktietemperatuur bij het scheidingsvlak zout/smelt te meten. De hier beschreven gemiddelde temperatuur bleek echter goed te correleren met de voortgebrachte structuur.

2. Vloeimiddelverhouding

5 Een vloeimiddel wordt beschreven als een mechanisch mengsel van twee of meer zouten. Voor dit onderzoek waren de onderzochte zouten K_2TiF_6 en KBF_4 . De vloeimiddelverhouding is de gewichtsverhouding van aanwezig titaan gedeeld door het aanwezige borium in het zoutmengsel.

10 3. Roersnelheid

Alle beproevingen werden uitgevoerd met een mechanische roerri-
richting met een platte twebladige schroef. Eenvoudigheidshalve wordt de energietoevoer uitgedrukt in omwentelingen per minuut, aangezien de afmeting van de propeller en de kroes gelijkblijvend waren.

15 4. Volgorde van toevoegen

Voor een bepaalde samenstelling voor een middel voor het fijnmaken van korrels kan een aantal combinaties van zout en/of vloeimiddel toevoegingen gebruikt worden. Het vloeimiddel kan bijvoorbeeld een mengsel van alle noodzakelijke bestanddelen zijn. In dit geval omvat de werk-
20 wijze slechts het omvatten van het toevoegen van vloeimiddel. Een tweede voorbeeld zou het volgende kunnen zijn: indien het vloeimiddel de helft van het vereiste titaan bevat, kan de andere helft toegevoegd worden als een zout (K_2TiF_6) of als titaanspons. Dit achterblijvende of "overmaat" titaan naast dat aanwezig in het vloeimiddel, kan het-
25 zij voor hetzij na het toevoegen van het vloeimiddel toegevoegd worden.

5. Wachtijd

Dit is de tijdsduur waarop de smelt gehouden wordt nadat de chemische reactie tussen zouten en metaal voltooid is. De wachttemperatuur
30 kan al dan niet hetzelfde zijn als de reaktietemperatuur. Eveneens wordt mechanisch of electromagnetisch roeren gehandhaafd tijdens de wachtijd gedurende welke de legering vloeibaar is. De roersnelheid gedurende de wachtperiode kan al dan niet hetzelfde zijn als in de reactieperiode. Figuur 3 en 4 tonen de effecten van de wachtijd. Figuur 3
35 toont de boriumbevattende aluminiden - $(Ti.B)Al_3$ - bij een vergroting van 2500x in een legering voor de wachtstap. Figuur 4 toont de aluminiden bij een vergroting van 1500x in dezelfde legering maar een wacht-
tijd van 60 minuten. De aluminiden bevinden zich na het wachten niet langer in een enkele fase; boriden zijn geprecipiteerd op het oppervlak
40 en vormen de gewenste "duplex" structuur. Uit dit resultaat blijkt dui-

delijk dat de wachttijd kritisch is voor de vorming van "duplex" structuur.

Er bestaat een groot aantal combinaties van bovenstaande omstandigheden die het voortbrengen van een goed middel voor het fijnmaken van korrels tot gevolg zullen hebben. Heden gesuggereerde bereiken zijn:

1. Reaktietemperatuur - 700-900°C

De benedengrens van 700°C is een praktische benedengrens om het metaal als een vloeistof te houden. De bovengrens van 900°C zal een structuur voortbrengen die 90% of meer "blokvormig" is met enkele naalden.

2. Vloeimiddelverhouding - 2,2 tot 22,5

Afhankelijk van de doelsamenstelling (bijvoorbeeld 5% Ti - 1% B of 5% Ti - 0,2% B) moet de te gebruiken vloeimiddelverhouding het mogelijk maken dat wat titanium afzonderlijk toegevoegd kan worden. Bij gevolg zal, indien een 5% Ti - 1% B middel voor het fijnmaken van korrels vervaardigd moet worden en al het Ti en B toegevoegd worden als een vloeimiddel, de vloeimiddelverhouding 5,0 moeten zijn. Maar het 5,0 vloeimiddel zal niet het beste middel voor het fijnmaken van korrels voortbrengen omdat dit geen afzonderlijke titaantoevoeging heeft. (Beproevingen van de uitvinders toonden dat de beste resultaten verkregen worden indien 10% of meer van de Ti toevoeging afzonderlijk uitgevoerd wordt.) Bijgevolg zal de maximum vloeimiddelverhouding voor bepaalde in de handel verkrijgbare legeringen zijn:

25

	<u>Samenstelling</u>	<u>Vloeimiddelverhouding (Ti:B)</u>
	5%Ti-1%B	4.5
	5%Ti-0.6%B	7.5
30	5%Ti-0.2%B	22.5

De maximum grens (22,5) geldt slechts voor bepaalde bestaande in de handel verkrijgbare legeringen. Indien de samenstelling kan veranderen tot lager boriumniveaus, zoals opgemerkt in onderstaande bespreking, kan de vloeimiddelverhouding eveneens toenemen.

De benedengrens (2,2) is ingesteld omdat onder deze verhouding er een overmaat boron bestaat zodat afzonderlijke TiB_2 kristallen gevormd worden, hetgeen niet wenselijk is.

Roersnelheid - gematigd tot heftig

40 De omvang van het roeren is afhankelijk van het produkt dat voort-

gebracht wordt, de temperatuur en de vloeimiddelverhouding. De roersnelheid tijdens de reactie is niet in de eerste orde van belang, maar kan helpen de compromissen uitgevoerd bij de ander variabelen te verbeteren.

5 Wachttime

De vereiste wachttime hangt van de wachttemperatuur af, zoals afgebeeld in figuur 5. Het lijkt waarschijnlijk dat de precipitatie van boriden plaatsvindt tijdens het wachten. Uit theoretische overwegingen is de tijd vereist voor het plaatsvinden van een precipitatieproces logaritmisch met de omgekeerde van de absolute temperatuur. Bijgevolg is een halflogaritmische schaal gebruikt in figuur 5. De doorgetrokken
10 stroken geven de optimale wachttime aan die experimenteel gevonden is voor een reeks middelen voor het fijnmaken van korrels op laboratoriumschaal met een aanzienlijke zuiverheid met de samenstelling van 5% Ti
15 en 0,2% B. Bij kortere tijd (d.w.z. in benedendeel van het figuur) is te weinig verouderd, zodat de aluminiden overeenkomstig zijn aan die afgebeeld in figuur 1 en 4. Het "duplex" aluminide (voorbeelden zijn afgebeeld in figuren 2 en 4) verschijnt op tijdstippen binnen de band bepaald door de twee doorgetrokken lijnen. Zoals hieronder getoond kan
20 er een zeer wezenlijke verbetering bestaan bij de opbrengst voor het fijnmaken van korrels van materialen die gedurende de juiste tijd wachten. De bovenste en onderste doorgetrokken lijnen in figuur 5 stellen respectievelijk het begin en het eind van deze verbetering voor. De optimale opbrengst wordt ruwweg in het midden van de twee lijnen gevonden.
25 den.

Bij buitensporige lange wachttimes verdwijnt de "duplex" structuur en een "te verouderde" toestand wordt gevonden. Voorbeelden blijken bij vergroting van 5000x in figuur 6. Figuur 6a toont een aluminide voortgebracht door het wachten van 144 uur bij 600°C. Figuur 6b toont
30 een aluminide gevormd door het gedurende 504 uur wachten bij dezelfde temperatuur. Er zijn zeer weinig boriden aanwezig aan het oppervlak van deze deeltjes en deze hebben een grotere afmeting. De aluminiden hebben nu eveneens een onregelmatige schelpachtige of cellulaire gedaante aan het oppervlak.

35 Opgemerkt moet worden dat de gewenste "duplex" structuur verkregen is door het verouderen van zowel in vaste als in vloeibare toestand. (Het smeltpunt van aluminium is 660°C.) De kortste praktische wachttime is niet experimenteel bepaald, maar kan geschat worden uit de lijnen in figuur 5. Indien men bijvoorbeeld niet bereid is gedurende meer dan
40 1000 uur te wachten, zal de minimum temperatuur ongeveer 420°C zijn.

Aangezien de gegevens met betrekking tot de wachttijd in figuur 5 voor op laboratoriumschaal toegepaste legeringen zijn, en aangezien commerciële legeringen variërende hoeveelheden verontreinigingen zullen hebben, waarbij Fe, Si, V en Cu het meest gebruikelijk zijn, is het mogelijk dat de juiste wachttijd voor commerciële legeringen enigszins verplaatst is ten opzichte van de resultaten aangegeven door de twee doorgetrokken lijnen. Het is niet mogelijk van te voren de omvang van de verplaatsing te voorspellen, maar het zal naar alle waarschijnlijkheid niet meer dan een factor 1,5 veranderen, zoals aangegeven door de streeplijnen in figuur 5.

De overmaat titaan moet eerst toegevoegd worden. Indien dit het laatst toegevoegd wordt heeft dit een schadelijk effect op de metallurgische kwaliteit en eveneens op het terugwinnen.

Zoals eerder uiteengezet bleken duplexkristallen toevallig te verschijnen in de stand der techniek. Waargenomen is dat dergelijke kristallen tot 5% van de aluminiden aanwezig in het middel voor het fijnmaken van korrels kunnen optreden. Bovendien bleek dat bepaalde weldadige effecten van de duplexkristallen waargenomen worden bij aandelen van wel 2% laag van het middel voor het fijnmaken van korrels. De voordelen van de onderhavige uitvinding worden verwezenlijkt indien het middel voor het fijnmaken van korrels meer dan het bereik van 2 tot 5% duplexkristallen omvat als resultaat van overlegd behandelen.

Het percentage duplexkristallen kan bepaald worden door het meten van het aantal duplex en gebruikelijke aluminiden. Men hoeft slechts het totale aantal duplexaluminiden door het aantal aluminiden te delen en dan met 100 te vermenigvuldigen om in procenten uit te drukken. Het aantal duplex en gebruikelijke aluminiden wordt verkregen door het onderzoeken van het diep geëtste middel voor het fijnmaken van korrels en gebruik van een scanning electron microscope (SEM) als punten tellende inrichting. Bij deze werkwijze wordt een netwerk aftastgebieden in de SEM uniform aangebracht over een typisch willekeurig monstergebied. Het aantal duplex en gebruikelijke aluminiden wordt in elk aftastgebied getabelleerd en de werkwijze wordt herhaald tot een voldoende aantal metingen verkregen is.

Figuur 7 is het stroomdiagram van de behandelingsstappen waar de voorkeur aangegeven wordt om de maximale voordelen van de onderhavige uitvinding te verkrijgen. Kritische bedrijfsparameters zijn eveneens in figuur 7 aangegeven. (Figuur 7 is uitgezet voor het geval van wachten in vloeistoftoestand. In het geval van wachten in vaste toestand wordt de stap No. 5 weggelaten, en vindt het wachten bij verhoogde temperatuur plaats na het gieten.)

Hieronder staan de (optimale) parameters waar de voorkeur aangegeven wordt voor elk van de werkstappen zoals afgebeeld in figuur 7.

- Handeling 1) De roersnelheid kan gematigd tot heftig zijn met de temperatuur boven het smelpunt.
- 5 Handeling 2) De reaktietemperatuur kan 725-825°C zijn met heftige roersnelheid en 10 tot 80% overmaat titaan.
- Handeling 3) De reaktietemperatuur kan ongeveer 760°C (\pm 50°C) zijn bij heftige roersnelheid en een vloeimiddelverhouding van ongeveer 2,2 tot 2,8.
- 10 Handeling 4) De tijd om zout te decanteren kan zo klein als redelijkerwijs mogelijk zijn, zodat sedimentatie van vaste deeltjes niet plaatvindt.
- Handeling 5) De wachttijd en -temperatuur kunnen in het bereik van de waarden aangegeven door de gestreepte lijnen in
- 15 figuur 5 liggen.

Indien legeringen bereid worden met aanzienlijke Ti:B verhoudingen (15 tot 50 of meer), worden de volgende parameters voorgesteld:

- 1) indien de overmaat titaan ongeveer 10% is, kan de vloeimiddelverhouding tussen 13,5 en 45 liggen;
- 20 2) indien de overmaat titaan meer dan 80% is, kan de vloeimiddelverhouding tussen 2,5 en 3,0 liggen.

De duplexkristalstructuur bleek vervaardigd te kunnen worden door een zeer goed omschreven opeenvolging van werkstappen. Ten eerste bestaat er de gelijktijdige reductie van borium- en titaanbevattende zouten door het roeren van vloeibaar aluminium. Dit brengt een aluminidekristal voort dat borium in oplossing blijkt te bevatten: de

25 (Ti,B)Al₃ fase afgebeeld in figuur 3. Dan precipiteren na een bepaalde wachttijd bij verhoogde temperatuur zoals afgebeeld in figuur 5; boridendeeltjes en ontstaat de duplexstructuur.

30 Dat deze nauwkeurig beschreven behandelingsopeenvolging de duplexstructuur geeft is eerder aangetoond door de SEM foto's in figuur 2 en 4. Het effect op de respons voor het fijnmaken van korrels is afgebeeld in figuur 8 voor een commerciële verhitting van een middel voor het

fijnmaken van korrels met 5% Ti en 0,2 B. Zeer kleine hoeveelheden van

35 dit middel voor het fijnmaken van korrels (0,001% Ti toevoegingsniveau) werden toegevoegd aan een smelt van 99,7% Al bij 800°C gehouden, en kleine gietlingen werden vervaardigd op tijdstippen 1/2, 1, 2, 5, 10, 25, 50 en 100 minuten na het toevoegen. De gietlingen werden vervolgens geëtt met zuur om de korrelstructuur bloot te leggen, en de gemiddel-

40 de korrelgrootte werd gemeten onder een stereomicroscop met gebruik van

de lijnondervangende methode. De tijd na het toevoegen van het middel voor het fijnmaken van korrels wordt "kontakttijd" genoemd, dat is de tijd gedurende welke het middel voor het fijnmaken van korrels in aanraking geweest is met de 99,7% Al smelt.

5 Deze beproevingen geven een extra niveau van een deel middel voor het fijnmaken van korrels op elke 5000 delen vloeibaar metaal weer. Dit is een zeer zware beproeving, en toont duidelijk het verschil in opbrengst tussen de stand der techniek en de nieuwe duplexstructuur. Kromme (a) in figuur 8 (de bovenste kromme) geeft een monster van een

10 legering weer gegoten bij het einde van de behandelingsstap 4 in figuur 7. (Dat is wanneer de wachttijd weggelaten werd.) Kromme (b) in figuur 8 toont dezelfde legering als in kromme (a) welke slechts gedurende 5 uur bij ongeveer 700°C gewacht heeft. Met andere woorden twee delen van dezelfde verhitting zijn hier getoond. Kromme (a) is voor een structuur

15 die niet voldoende lang gewacht heeft om de duplexstructuur voort te brengen. Minder dan ongeveer 2% van de aluminiden was duplex. De gevonden korrelafmeting in de gietlingen bevattende dit middel voor het

fijnmaken van korrels is tamelijk groot, en het effect van het fijnmaken van korrels verdwijnt na 25 minuten. Kromme (a) is typisch voor het

20 produkt vervaardigd volgens de stand der techniek. Het produkt in kromme (b) is echter veel beter, aangezien ongeveer een vijfde van de aluminiden in dit middel voor het fijnmaken van korrels duplex was. Niet alleen werden de fijnere korrels verkregen, maar werd geen verdwijnen bij een kontakttijd van 100 minuten waargenomen.

25 Een enkele goed beschreven opeenvolging van behandelingsstappen bleek een superieur middel voor het fijnmaken van korrels voort te brengen. Nu de duplexstructuur uitgevonden is, is het echter makkelijk om andere werkwijzen te overwegen die een overeenkomstig produkt zouden voortbrengen.

30 Een eenvoudig voorbeeld van een andere werkwijze zou het gebruik zijn van een ander vloeimiddel. K_2TiF_6 en KBF_4 werden hier gebruikt maar andere titaan en borium bevattende halogeniden zijn beschikbaar (b.v. $NaBF_4$ en Na_2TiF_6). Men kan eveneens de gelijktijdige reductie van TiO_2 en B_2O_3 overwegen, die een gering maar

35 eindig oplossingsvermogen in kalium-natrium cryolite smelten hebben. Hiertoe moet het geheel of gedeeltelijk vervangen van KBF_4 of K_2TiF_6 door andere verbindingen, zolang dezelfde structuur voortgebracht wordt, overwogen worden als deel uitmakend van de uitvinding.

Het is eveneens mogelijk om een andere mogelijkheid voor te stellen. De actieve rol van borium in de duplexstructuur is blijkbaar de

40

werking van katalisator om de structuur van het aluminide, $TiAl_3$, te veranderen. Het is algemeen bekend dat aangrenzende elementen uit het periodiek systeem overeenkomstige chemische eigenschappen hebben, zodat het gedeeltelijk vervangen van boriüm door deze elementen (zoals C, Si, 5 N, P, Be en Mg) eveneens overwogen moet worden en deel uitmaakt van deze uitvinding.

Op overeenkomstige wijze kan men titaan gedeeltelijk vervangen door de bureen daarvan (waarbij gedacht wordt aan V, Zr, Cb, Hf en Ta).

C O N C L U S I E S

1. Middel voor het fijnmaken van korrels, met het kenmerk, dat dit in hoofdzaak aluminium, titaan en borium bevat, dat meer dan 2% duplex-
5 kristallen bevat verkregen door het vervaardigen van aluminiidekristal-
len die boron in oplossing bevatten, en het verouderen van de alumini-
dekristallen gedurende een voldoende tijd en temperatuur om tenminste
een deel van het boron te precipiteren om de duplexkristallen te vor-
men.

10 2. Middel voor het fijnmaken van korrels volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat dit meer dan 5% duplexkristallen bevat.

3. Middel voor het fijnmaken van korrels volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat de duplexkristallen een structuur van $(Ti.B)Al_3$ heb-
ben.

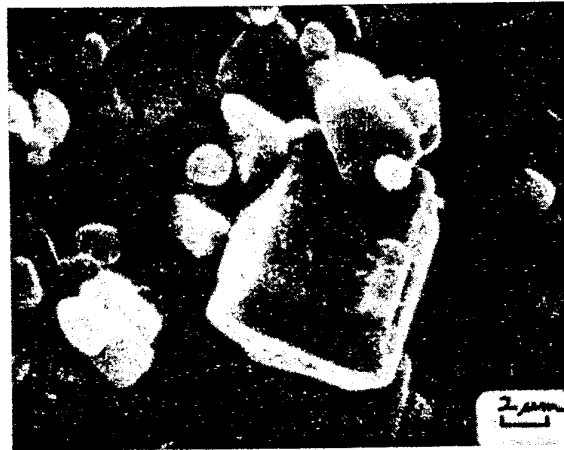
15 4. Middel voor het fijnmaken van korrels volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat de combinatie van verouderingstijd en -temperatuur die
gebruikt is tussen de streeplijnen uit figuur 5 valt.

5. Middel voor het fijnmaken van korrels volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat het middel voor het fijnmaken van korrels in hoofdzaak
20 omvat 0,05 tot 5 gewichtsprocent boron, 2 tot 12 gewichtsprocent titaan
en overigens aluminium plus normale verontreinigingen.



2000X

Fig. 1a



4000X

Fig. 1b

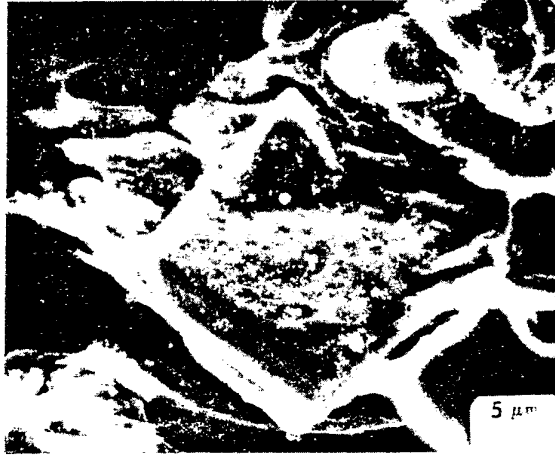


Fig. 2a
1500X

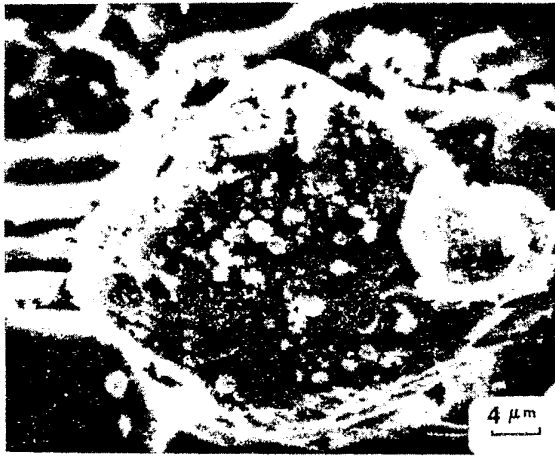


Fig. 2b
2000X



Fig. 2c
3000X



Fig. 3

2500X



Fig. 4

1500X

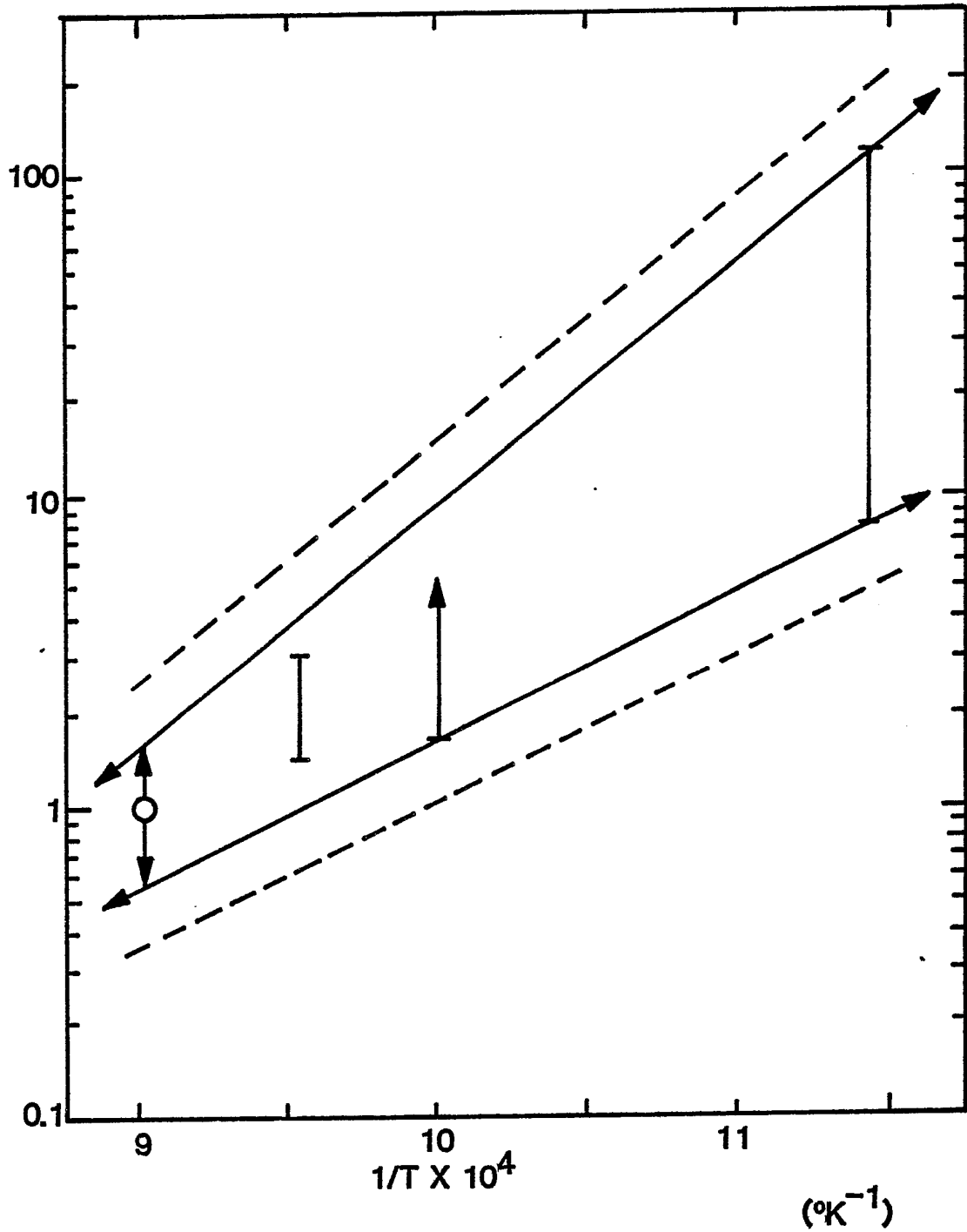


Fig. 5

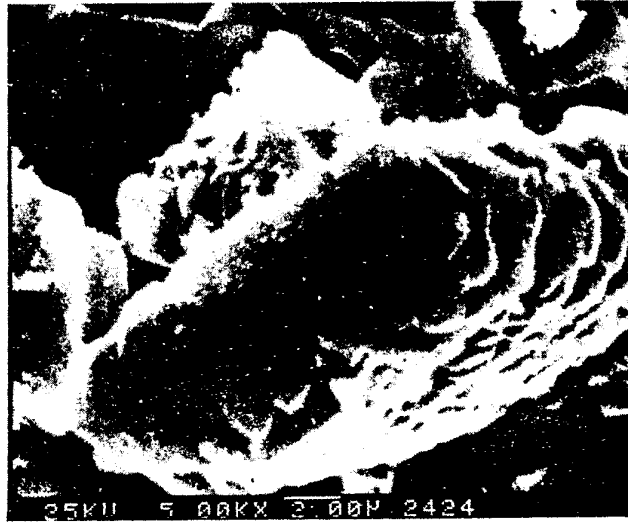


FIG. 6a

5000X



FIG. 6b

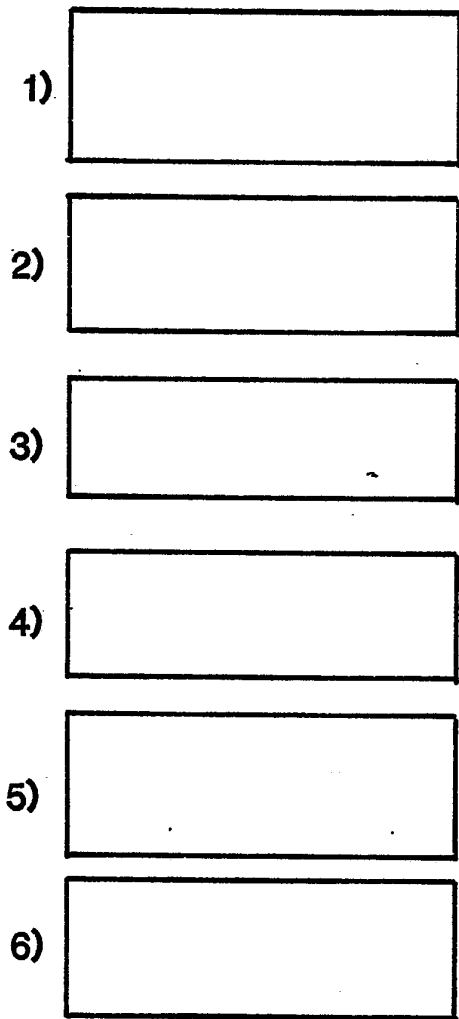


FIG. 7

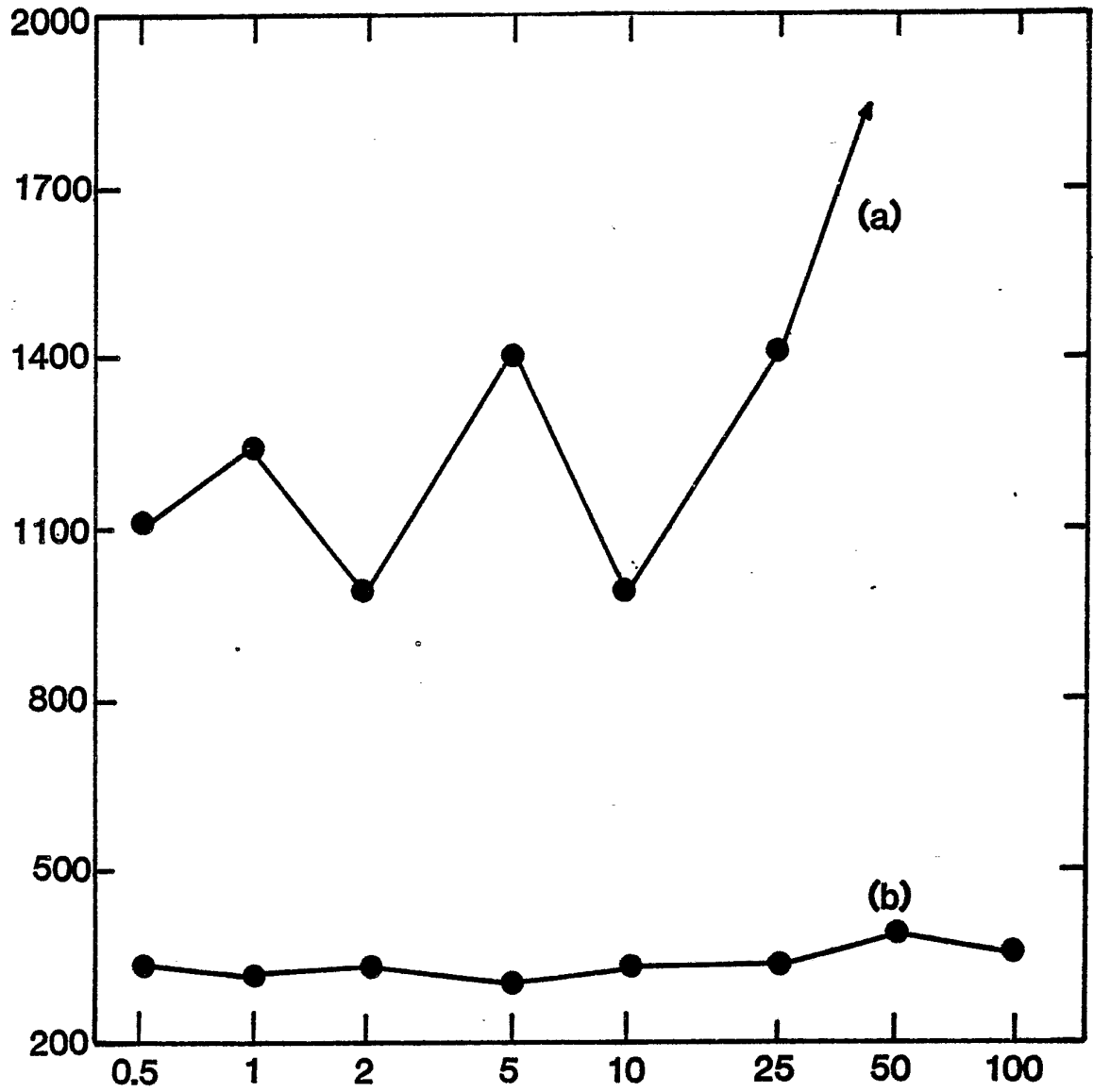


FIG. 8