



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300367 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200680041142.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.01.23

C22C 21/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C22C 1/02 (2006.01)

2005/04376 2005.11.02 TR

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1145413 A, 1997.03.19, 全文.

2008.05.04

US 5484493 A, 1996.01.16, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

EP 0396388 A2, 1990.11.07, 全文.

PCT/IB2006/050240 2006.01.23

CN 1605642 A, 2005.04.13, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

US 5057150, 1991.10.15, 全文.

WO2007/052174 EN 2007.05.10

审查员 孙玉静

(73) 专利权人 土耳其科学技术研究理事会

地址 土耳其安卡拉

(72) 发明人 于杰尔·比罗尔 奥斯曼·恰克尔

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 王春伟

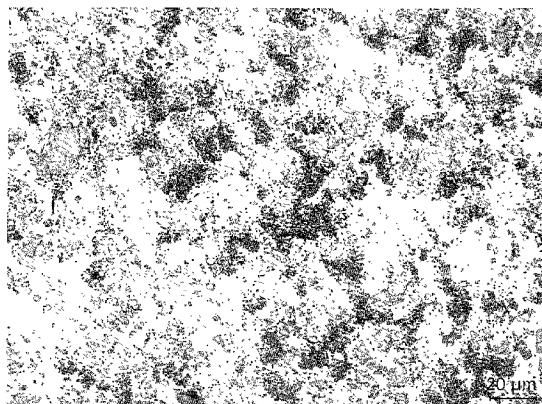
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制造晶粒细化中间合金的方法

(57) 摘要

一种用于制造包含硼化钛和铝化钛颗粒的铝-钛-硼晶粒细化中间合金的方法，所述方法包括：在中频电感应或电热炉中的碳化硅坩埚中熔融铝，将按比例预混合以获得在熔融体中 Ti/B 比率为 5 的 KBF₄ 和 K₂TiF₆ 盐加入温度为 750 ~ 900 摄氏度的所述熔融体中，在不引入任何搅拌下，温和地混合所述盐混合物与所述熔融体，转移所述熔融的合金至保持在 800 摄氏度的电热炉，倾析 KAIF₄ 盐（盐反应的副产物），在最终以坯料的形式将所述熔融的合金铸造为圆柱形铸模之前，用石墨棒充分搅拌在 SiC 坩埚中的所述熔融的合金，并最终挤出所述坯料为 9.5mm 棒。



1. 一种用于制造晶粒细化中间合金的方法,其中所产生的合金含有 1-10% 的 Ti 和 0.2-2.0% 的 B 以及余量的铝,具有分散于铝基体中的小于 20 微米的 Al₃Ti 颗粒和平均尺寸小于 1 微米的 TiB₂ 颗粒,所述方法包括:

- a. 将预混合的 KBF₄ 和 K₂TiF₆ 盐一次性加入在电感应炉或电热炉中加热到 750 ~ 900 °C 温度的熔融的铝中,以在合金熔融体中实现钛对硼的重量比为 5 ~ 20,
- b. 在不引入任何搅拌下温和地将这些卤化物盐与熔融的铝混合,
- c. 在所述盐反应完成之后,在不引入任何搅拌下,在 750 ~ 800 °C 之间的电热炉中保持所述合金熔融体 15 ~ 120 分钟,在所述合金熔融体上留下 K-Al-F 盐、所述盐反应的副产物,以避免所述合金熔融体的氧化,
- d. 所述保持结束时,倾析所述 K-Al-F 盐、所述盐反应的副产物,
- e. 在充分搅拌之后,将所述合金熔融体浇注到永久铸模中,用于通过挤压进一步机加工。

用于制造晶粒细化中间合金的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造用于促进铝铸件、锭、板坯和带材中晶粒细小均匀的铝-钛-硼中间合金的方法。

背景技术

[0002] 铝铸件例如锭、板坯、带材中的晶粒尺寸是重要的工业考虑因素，并且提供高度的晶粒细化几乎总是有利的。因此为了凝固后获得细小、等轴的晶粒，将中间合金加入熔融铝近年来已成为普遍采用的作法，否则晶粒倾向于粗大和成为柱状。细小、等轴的晶粒结构赋予铸件高韧性、高的屈服强度、优异的可成型性、高的表面光洁度和改善的可加工性。而且，合理的晶粒-细化操作避免可能由于出现大的柱状晶粒而产生热裂和孔隙，允许显著提高铸造速度并通过细化二次相的分布来改善铸件组织的均匀性。因此，在锭、坯料 (billet) 和带材的铸造中的晶粒-细化合金的使用在铝铸造中已经在世界范围内变为标准操作。

[0003] 众所周知，将钛加入铝合金中，经由包晶反应由初生 Al_3Ti 相通过 α 铝的成核导致所得铸件的晶粒细化。Cibula 在二十世纪四十年代后期的开创性工作表明，加入硼显著改善了亚包晶浓度的钛对铝的晶粒细化效果。结果， $\text{Al}-\text{Ti}-\text{B}$ 中间合金成为用于铝合金的潜在晶粒细化剂。目前，有各种这类的商品化晶粒细化剂以及关于这类体系及其在晶粒细化上应用的全面的文献。这些合金的显微组织包含在铝基体中 TiB_2 和 Al_3Ti 颗粒，同时溶有极少量的 Ti 和 B。当加入 $\text{Al}-\text{Ti}-\text{B}$ 中间合金时，铝基体溶解并且这些随后作为非均匀成核位点的颗粒被释放进入熔融体中。 $\text{Al}-\text{Ti}-\text{B}$ 中间合金的晶粒细化的机理涉及溶质 Ti 在 TiB_2 /熔融体界面上的偏析，并伴随着参与成核过程的界面层的形成 (Mohatny 4-7)。关于晶粒细化理论的深入细致的描述可在文献 (Mohatny 2-8) 中找到。现今用于铝合金晶粒细化的 AlTiB 类型中间合金的使用是成熟的过程并且在铝铸造工业中变得很普遍。

[0004] 铝晶粒细化剂合金通常包含 2-12wt% 钛和 0.1-2wt% 硼，余量为具有正常杂质的商品级别的铝。美国专利 No. 3,785,807、3,857,705、4,298,408 和 3,634,075 中公开了这些合金的例子。在大量的专利 (Murty 24-31) 以及公开文献 (Murty 3,15,23,42-48) 中已经描述了用于制造 $\text{Al}-\text{Ti}-\text{B}$ 晶粒细化剂中间合金的各种方法。

[0005] 美国专利 No. 6228185 中给出的发明教导了一种用于制备可铸造的铝基基体熔融体的方法，该方法通过使得前体化合物在铝基熔融体内进行反应，从而制造分散于熔融体中的硼化物陶瓷颗粒。优选的前体为氟硼酸钾 (KBF_4) 和六氟钛酸钾 (K_2TiF_6)。以控制的速率将这两种盐加入铝基熔融体，同时保持熔融体的搅拌。在 GB-A-2, 257, 985、GB-A-2, 259, 308 和 GB-A-2, 259, 309 中报道的另一种技术（被称为反应性铸造技术）也使用 K_2TiF_6 和 KBF_4 的混合物接触熔融铝，以形成 TiB_2 颗粒并将其分散于熔融合金中。

[0006] 虽然 KBF_4 通常用作硼的商品化来源，但是也已经确认了硼的替代来源。在美国专利 No. 5,415,708 和 5,484,493 中描述的方法涉及将选自硼砂、氧化硼和硼酸及其混合物的含硼材料以及 K_2TiF_6 加入熔融铝的浴液中，并搅拌该熔融混合物以制备基本包含 0.1 ~ 3.0% 硼、1 ~ 10% 钛的铝基合金。

[0007] 除了 K_2TiF_6 外, 钛源还包括海绵钛、钛削切废料 (titanium turnings) 和氧化钛。美国专利 No. 3, 961, 995 描述了通过以下过程制备 Al-Ti-B 合金的方法: 使液体铝与氧化钛和氧化硼在熔融冰晶石的溶液中反应, 并快速淬火合金以冷却和溶解反应产物。Zhuxian 等 (Murty :53, 54) 通过在 1000°C 下, 在铝的存在下在熔融冰晶石氧化铝中使钛的二氧化物和二硼化物以及三氧化物热还原和电解来制造 Al-Ti-B 中间合金。Sivaramakrishnan 等 (Murty :49-52) 已经通过使 B_2O_3 和 TiO_2 与熔融铝反应成功地制造了 Al-Ti-B 中间合金。然而, 该方法需要通常超过 1000°C 的高操作温度。Krishnan 等 (Murty :59) 已经将铝和海绵钛一起熔融并使得该熔融体与 KBF_4 反应以制造 Al-Ti-B 中间合金。

[0008] 在法国专利说明书 No. 2, 133, 439 描述的方法中, 在升高的温度下 (高于 1000°C) 将两个铝块接触, 产生不溶于铝的二硼化钛晶体, 其中两个铝块中的一个含有溶解的钛, 另一个含有溶解的硼。然后该混合物被强烈冷却以避免生长降低中间合金有效性的 TiB_2 晶体。因此, 所述两个熔融块的混合和冷却必须基本同时进行, 这必需昂贵的设备用于混合和冷却, 所以一次仅仅可利用非常少的批料 (batches)。

[0009] 在上述技术中, 涉及卤化物盐与熔融铝的反应是最常见的。该技术使用与热还原 (1000°C) 相比更低的熔融温度 (750-800°C), 并且使用盐和熔融铝之间的反应的放热性质。根据该技术的 Al-Ti-B 晶粒细化剂合金通常在电感应炉中分批制造。将通常按照所需比例以钛和硼与钾的氟化物复盐形式提供的合金成分加入 700 ~ 800°C 感应炉中搅拌的熔融铝物体中。通过电磁搅拌作用将盐混合物引至熔融体的表面之下, 并通过 Al 将其还原为 Ti 和 B。这些复盐快速与液体铝反应并非常高效地制备具有 Al_3Ti 和 $(Al, Ti)B_2$ 的分散颗粒的熔融体和在最终合金中高产率的 Ti 和 B [4, 5, 7, 9]。采取措施使得反应产物、熔融的氟化铝钾升至熔融体的表面, 其在此形成不连续层, 然后通过倾析除去该层。可将由此获得熔融合金的坯料转移至通常为电感应炉的独立铸造炉, 在此电磁搅拌帮助保持不溶的 TiB_2 颗粒悬浮于熔融体中。可将合金铸造为用于通过轧制或挤出进一步加工为棒的锭, 或者直接浇注到棒铸造机器例如 Properzi 铸造机中。

[0010] 除了分批方法, 还有几种方法用于连续制备 AlTiB 晶粒细化剂。美国专利 5, 100, 618 中描述了用于制造 Al-Ti-B 晶粒细化剂的这种连续工艺。美国专利 5, 057, 150 也公开了用于制造 Al-Ti-B 晶粒细化棒的方法, 其中熔融铝连续通过限制的反应区。将钛和硼前体化合物例如盐连续地加入反应区的熔融铝中, 并且连续搅拌反应区的内容物以将盐淹没于铝盐中。将形成的熔融合金经由转移管道由细化区连续地转移至铸造站。

[0011] 近来的工作表明, 在盐反应完成之后, 将中间合金熔融体在约 750°C 下保持几个小时产生具有非常好的晶粒细化特性的中间合金 [5, 17, 22, 23]。美国专利 4612073 公开了具有控制的、有效量的双相晶体 (duplex crystal) 的新铝晶粒细化剂合金, 双相晶体被称为是极为有效的晶粒细化剂。双相晶体通过以下方法制造: 制备含有溶解硼的铝化物, 然后以一定的方式时效该铝化物以沉淀至少部分硼来形成双相晶体。

[0012] 有几个专利 (美国专利 No. 3, 785, 807 和 3, 857, 705) 已经公开了通过控制 $TiAl_3$ 晶体的形态来获得改善的晶粒细化合金的构思。这些公开经常彼此相互矛盾并且没有明确地解决这些问题。

[0013] 在研究现有晶粒细化剂和测试在现有技术中描述的各种合金及方法过程中, 显而易见的是, 以几乎相同的方式制备的并具有几乎相同的总体化学成分 (bulk chemistry) 的

两批相同产品当用作晶粒细化剂时行为表现不同。此外，在加工 Al-Ti-B 中间合金中还存在一定的困难，并且根据合金的组成及其制造方法，晶粒细化所获得的结果显然明显不同。这可能至少部分地是由于晶粒细化剂的显微组织和性能对在制造中间合金中使用的工艺参数高度敏感的这一事实 [1,3]。

发明内容

[0014] 本发明涉及用于制造 Al-Ti-B 晶粒细化剂中间合金的方法，该 Al-Ti-B 晶粒细化剂中间合金包含 1 ~ 10% 钛和 0.1 ~ 3.0% 硼，并且余量基本为铝，其中所得合金含有弥散分布的直径小于 50 微米的 $TiAl_3$ 颗粒和平均尺寸小于 1 微米的 TiB_2 颗粒；其能够在最高为 60 分钟的接触时间下提供小于 200 微米的平均晶粒尺寸。本发明也依赖于卤化物盐与熔融铝的反应以制备 Al-Ti-B 晶粒细化剂中间合金，然而其不同于现有技术中公开的那些方法，由于本发明允许盐反应的副产物保留在熔融 Al-Ti-B 合金的表面上直到铸造前，这样避免在保持过程中熔融合金的氧化，发现这有助于晶粒细化剂中间合金的晶粒细化性能。

[0015] 进行一组试验以试图确定制造周期的哪些参数对于确保在 Al-Ti-B 合金中足够的晶粒细化效率是高度关键的。认为制造周期包括三个不同的相继的步骤：熔融铝锭；将氟化物盐加入熔融体中并在这些盐和铝熔融体之间的建立反应（步骤 1：加入盐）；将该熔融体保持在预定的条件下（步骤 2：保持），然后充分混合，最终倾析盐残留物并将熔融体浇注到成永久铸模中（步骤 3：铸造）。最后的步骤实际上在所有试验中相同，而第一步骤涉及感应熔融或电热炉熔融。每一次改变上述步骤的每一步中的一个参数，从而分析出每个参数对晶粒细化效率的效应。

[0016] 通过在中频电感应和电热炉中熔融（接下来的步骤相同）制造的两个合金的显微组织和晶粒细化性能是非常类似的。因此，如所预期的那样，可推断在晶粒细化剂合金制造中采用的熔融技术对晶粒细化效率没有显著影响。另一方面，发现分别称为“加入 - 反应”和“保持”的步骤 1 和 2 对 Al-5Ti-1B 中间合金的晶粒细化效率有影响。盐混合物加入的温度（反应温度）、它们的加入方式（加入操作 - 反应时间）、在步骤 1 中的反应中搅拌、保持温度、保持时间、在步骤 3 的保持过程中的搅拌强烈地影响通过盐途径制造的 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化效率。

[0017] 盐加入操作显示对于中间合金的晶粒细化性能具有大的影响。当首先将 KBF_4 盐加入熔融体时，获得了极差的结果，即在边缘附近获得了柱状晶粒而在中心处获得了粗大等轴晶粒。相反，首先加入 K_2TiF_6 盐，获得了好得多的晶粒细化性能，然而，在加入前将这些盐预混合时可获得进一步的改善。当首先将盐熔融，然后将其加入作为液体的铝熔融体中时，在较长的接触时间下特别注意到晶粒细化性能的轻微劣化。合理地推断出，当在制造中将 KBF_4 和 K_2TiF_6 盐进行预混合然后加入铝熔融体时，该中间合金的晶粒细化效率最好。

[0018] 在 750 ~ 900°C 之间的数个温度下，将预混合的盐加入并与熔融铝反应。制造周期的其它步骤包括在不引入任何搅拌下在电热炉中将熔融体保持在 750°C 和 800°C 下 30 分钟，直至铸造。如前所述实施最后的步骤（步骤 4）。由此制造的 Al-5Ti-1B 中间合金的显微组织和晶粒细化测试结果是几乎相同的。利用这些合金孕育处理（inoculation）2 分钟后的晶粒尺寸为约 150 微米并在整个性能测试中保持非常精细。因此推断出 750 ~ 900°C 之间的反应温度对于晶粒细化效率没有显著影响并且所有的晶粒都精细。

[0019] 通过将盐混合物一次性加入或在一段时间内逐渐加入熔融体来改变反应时间。盐反应在后一种操作中持续几乎 20 分钟，而在前一种操作中仅仅持续几分钟。反应时间对晶粒细化性能的影响似乎仅仅是次要的。当将盐混合物一次性加入而不是在一段时间内逐渐加入铝熔融体时，孕育处理的晶粒尺寸稍微更精细。由于氟化物盐和铝熔融体之间的反应是强放热的，因此预期盐加入的速率影响反应步骤并且也在温度上施加影响 (temperature-wise)。因此，为了弥补在逐渐加入的情况下熔融热的损失，在 850°C 的熔融温度下重复逐渐加入盐的操作。孕育处理晶粒尺寸的差异现在甚至更大，更短的反应时间有利，这可能是由于更高的保持温度，后面将有讨论。因此推断出：当盐混合物一次性加入从而使得盐反应快速发生时，中间合金的晶粒细化性能较好。

[0020] 与在盐反应过程中引入机械搅拌作用而制造的合金的晶粒细化性能相比，通过温和混合盐和熔融体而制造的中间合金在孕育处理后产生非常精细的晶粒，同时具有相当长的持续细化效应。因此认为在盐加入过程中提供的搅拌行为对中间合金的晶粒细化效率具有有害的作用。当将盐混合物加入其中可利用磁力而不是机械搅拌的感应炉内的熔融铝中时，获得了类似的结果。

[0021] 发现铝熔融体和盐混合物之间的反应完成后保持该熔融体对于中间合金的晶粒细化效率具有影响。在没有任何保持时间的情况下，制造 Al-5Ti-1B 合金与非常差的晶粒细化效率相关联。认为在“没有保持”的情况下的低的 Ti 回收（至少部分）是造成该合金性能差的原因。在制造过程中，随着增加保持时间直至 15 分钟，晶粒细化性能得到改善。保持 15 ~ 30 分钟产生对细化铸造晶粒结构具有较大作用的中间合金。更长的保持时间似乎没有对中间合金的晶粒细化性能提供任何改善并因此是不必要的。本工作的发现和 Guzowski 等的发现 (Guzowski MT87) 不同，其认为在盐和铝熔融体之间的化学反应之后，当保持中间合金可观的时间（最高为 2 小时）时改善了晶粒细化特性。

[0022] 已经确定对于充分的晶粒细化效率的最优保留时间后，实施附加试验以找出保持的温度对晶粒细化剂合金的性能的影响。一旦盐反应结束，将与氟化物盐反应的铝熔融体在 750 ~ 900°C 之间的数个温度下保持 30 分钟。通过在 750°C 和 800°C 下保持熔融体而制造的 Al-5Ti-1B 合金的显微组织特征和晶粒细化性能几乎相同。在两种情况下，整个试验中的晶粒尺寸都非常精细。在盐反应后，当在 850°C 下保持熔融体时，晶粒细化效应有轻微降低。当保持温度进一步升高至 900°C 时，晶粒细化效应的损失变得非常显著。因此推断出随着保持温度增加至高于 800°C，晶粒细化效率受到不利影响，并且在 850°C 后大大削弱。

[0023] 在 800°C 下保持 30 分钟的过程中引入通过机械和磁的两种方式的搅拌（感应炉）。利用通过在保持过程中搅拌而产生的 Al-5Ti-1B 合金的孕育处理无法在整个截面产生精细的等轴晶粒，而在边缘附近产生了相当粗大的柱状晶粒。在保持过程中采用的机械和磁力搅拌行为对于中间合金的晶粒细化效率明显地具有有害作用。另一方面，通过在没有搅拌下保持熔融体而制造的合金在孕育处理后甚至在长的接触时间下产生了非常精细的晶粒。认为在保持过程中进行搅拌情况下的晶粒细化效应的损失与盐残留物 (KA1F₄) 和熔融体的混合相关联。发现由于硼化物颗粒被钾冰晶石盐溶液润湿从而发生 TiB₂ 颗粒的团聚，导致了差的晶粒细化效率 [24]。

[0024] 机械加工通过改善 TiAl₃ 和 TiB₂ 分散的均匀性改变了晶粒细化剂合金的显微组织特征，对中间合金的晶粒细化效率只有有利的作用。

[0025] 在反应和保持步骤中提供的搅拌行为对于充分的晶粒细化性能有不利作用是非常清楚的。同样,超过800℃的反应和保持温度削弱晶粒细化性能。另一方面,短而不是长的反应时间改善晶粒细化性能。鉴于上面所述,所要求的一种制造确保充分的晶粒细化性能的Al-5Ti-1B中间合金的合理方法包括下面的步骤:在感应或电热炉中熔融;将预混合的盐一次性加入750~800℃的温度下的熔融铝中以促进快速盐反应,在不引入任何搅拌下将盐和熔融体温和地混合;在750~800℃的温度下保持熔融体15~30分钟;倾析在熔融体上的盐残留物并充分混合熔融体,将其铸造为坯料,用于几乎没有改善性能地来进一步机械加工为棒。

[0026] 为了更好理解本发明,将参考下面具体的、非限制性实施例对本发明进行更详细地说明,该实施例参考以下附图,其中:

附图说明

[0027] 图1显示根据本发明制造的所得Al-5Ti-1B合金的放大倍数为40:1的光学显微图。

[0028] 图2显示所得Al-5Ti-1B合金孕育处理后获得的晶粒细化性能的试验结果。

[0029] 最优模式

[0030] 实施例

[0031] 在中频电感应炉中的碳化硅坩埚中熔融纯度为99.7%的铝锭。按比例预混合 KBF_4 和 K_2TiF_6 盐以在熔融体中获得比率为5的Ti/B。在800℃的温度下,将该盐混合物一次性加入铝熔融体中。在不引入任何搅拌下,通过温和地混合盐混合物来建立盐混合物和熔融铝的反应。通过温度测量来监测盐反应进程。盐混合物与熔融铝的反应需要数分钟。一旦反应结束,将包含熔融的铝-钛-硼合金的坩埚转移至保持在800℃下的电热炉中。将该熔融合金在800℃的电热炉保持30分钟。然后倾析 $KAIF_4$ 盐、盐反应的副产物,并且在最终铸造所述熔融体的合金为坯料形式的圆柱形铸模之前,用石墨棒充分搅拌在SiC坩埚中的熔融合金。最终将这些坯料热挤出为9.5mm的棒。

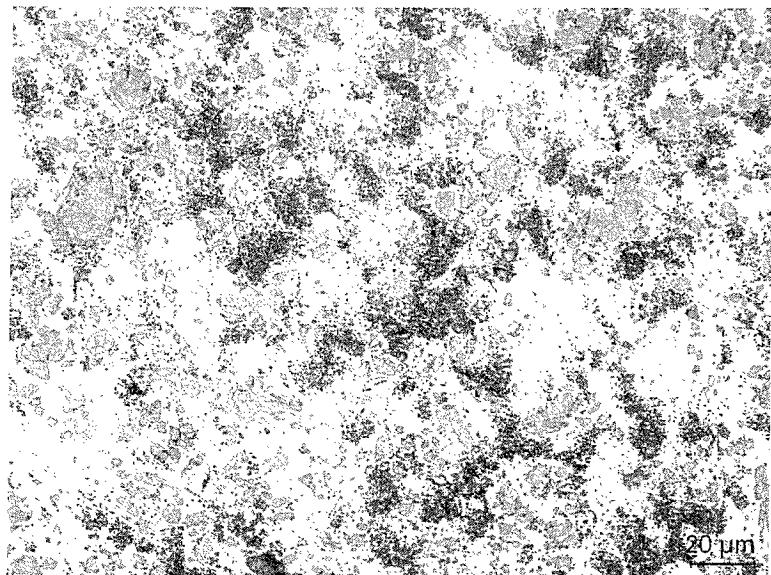


图 1

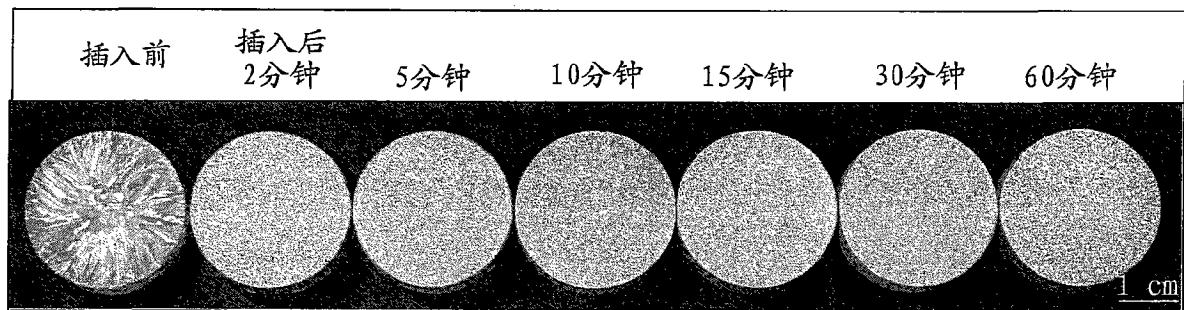


图 2