

Vpliv postopka izdelave na mikrostrukturo predzlitine Al-Ti-B

The Influence of Manufacturing on the Microstructure of Al-Ti-B Alloy

Zupanič F.,¹ A. Križman, G. Lojen, T. Bončina, I. Anžel, Fakulteta za strojništvo Maribor
S. Spaić, FNT, Oddelek za Montanistiko, Ljubljana

Raziskovali smo vpliv zaporedja dodajanja soli KBF_4 in K_2TiF_6 na mikrostrukturo predzlitin AlTi5B1, ki smo jih izdelali z redukcijo titana in bora iz KBF_4 in K_2TiF_6 pri 750°C . Ugotovili smo, da so razlike predvsem v velikosti in porazdelitvi faze $(\text{Al}, \text{Ti})\text{B}_2$, morfologija in velikost delcev faze Al_3Ti pa je v vseh predzlitinah podobna. Najugodnejši pogoji za nastanek faz nastopajo pri sočasnem dodajanju nadstehiometrične mešanice soli KBF_4 in K_2TiF_6 v raztaljeni aluminiji.

Ključne besede: predzlitina Al-Ti-B, mikrostruktura, izdelava

The influence of the sequence of salts addition on the microstructure of AlTi5B1 master alloys, which were produced by the reduction of Ti and B containing salts KBF_4 and K_2TiF_6 at 750°C , has been investigated. It has been found out that important differences exist between size and distribution of $(\text{Al}, \text{Ti})\text{B}_2$ particles. The particles of Al_3Ti are similar in the size and the morphology in all master alloys. The best conditions for formation of phases exist, when an overstechiometric mixture of KBF_4 in K_2TiF_6 is simultaneously added to aluminium melt.

Key words: Al-Ti-B master alloy, microstructure, manufacturing

1. Uvod

Ob dodatku titana in bora, običajno v obliki predzlitine Al-Ti-B, se zmanjša velikost kristalnih zrn v večini aluminijevih zlitin¹. S tem se doseže izboljšanje mehanskih in nekaterih drugih lastnosti. Podrobnosti o izdelavi predzlitin Al-Ti-B niso znane, nekaj podatkov lahko dobimo iz strokovne literature in patentov^{2,3}. Proizvajalci izdelujejo zlitino Al-Ti-B z redukcijo titana in bora s tekočim aluminijem iz soli K_2TiF_6 in KBF_4 . Pri redukciji nastanejo kot stranski produkt aluminijevi fluorati, ki predstavljajo obremenitev za okolje. Možna alternativa temu izdelavnemu postopku predstavlja izdelava zlitine Al-Ti-B v modificirani elektrolizni celici za pridobivanje aluminija, vendar se zaenkrat ta postopek še ne uporablja v industrijski proizvodnji⁴.

V delu smo raziskali vpliv zaporedja dodajanja soli K_2TiF_6 ter KBF_4 in časa zadrževanja zlitine v tekočem stanju na mikrostrukturo modifikacijske zlitine AlTi5B1. Predvsem smo raziskovali procese, ki vplivajo na nastanek, velikost in porazdelitev faz Al_3Ti in $(\text{Ti}, \text{Al})\text{B}_2$. Praktična uporabnost izdelavnega postopka je omejena predvsem zaradi visokih cen fluoridov in delno zaradi slabega izkoristka bora.

2. Eksperimentalno delo

Zlitine Al-Ti-B smo izdelali z alumotermično redukcijo soli K_2TiF_6 in KBF_4 pri temperaturi 750°C . Taline med redukcijo nismo mešali. Količina dodanih soli je ustrezala 5 % Ti in 1 % B v zlitini. Pri preizkusih smo spreminjali zaporedje dodajanja soli. V posameznih preizkusih smo odvezemali vzorce v časovnem zaporedju 5, 15, 30, 60 in 120 minut. Po stodvajsetih minutah smo s površine taline odstranili zreagirano sol. Talino smo zadrževali še nadaljnjih 35 minut pri 750°C in jo odlili v grafitno kokilo $\varnothing 30 \times 50$ mm.

Izdelane zlitine smo metalografsko preiskali ter jih uporabili za preverjanje učinkovitosti zmanjševanja kristalnih zrn. Vzorce smo pripravili z običajnimi postopki metalografske analize ter jih opazovali na svetlobnem mikroskopu Neophot 21 in v rasterskem elektronskem mikroskopu (REM) JEOL JSM 840A v kombinaciji z EDS analizatorjem Link Analytical.

3. Rezultati in diskusija

Pri opisu procesov med redukcijo titana in bora iz soli KBF_4 in K_2TiF_6 lahko celoten sistem razdelimo v tri plasti. V vrhni plasti je raztopina fluoridnih soli. V sredi je reakcijska plast, to je aluminijeva talina, ki je obogatena s titanom in borom. V njej

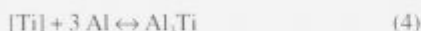
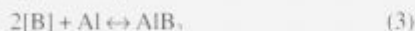
¹ mag. Franc ZUPANIČ, dipl. inž. met.
Fakulteta za strojništvo
Smetanova 17, 62000 Maribor

nastajajo delci Al_3Ti ter $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$. Na dnu je aluminijeva talina, ki se sčasoma bogati z zlitinskima elementoma borom in titanom, v njo se usedajo nastali delci.

Na stični površini raztaljene soli/reakcijska plast poteka redukcija:



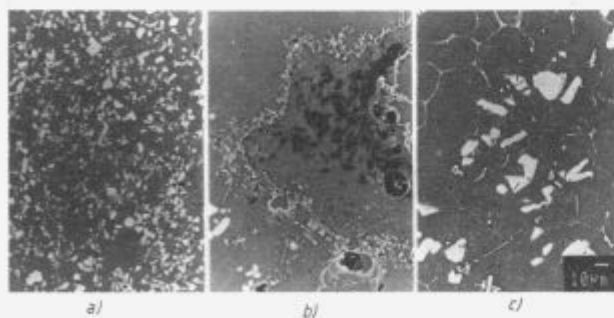
Ob redukciji titana (bora) narašča koncentracija titana (bora) v reakcijski plasti do meje topnosti, ki je podana z ustreznimi faznimi diagrami Al-B, Al-Ti in Al-Ti-B. Potem ko njuna koncentracija preseže mejo topnosti, nastanejo termodinamski pogoji za potek naslednjih reakcij:



Reakcije 1 do 6 so močno eksotermne, zato temperatura v reakcijski plasti naraste na 900-1200°C, čeprav je temperatura osnovne taline le 750°C⁵. Vrste in količine faz, ki se tvorijo v reakcijski plasti, so odvisne od dejanske koncentracije titana in bora v njej ter od temperature reakcijske plasti. Koncentraciji titana in bora ter temperatura reakcijske plasti so odvisne od zaporedja in dinamike dodajanja soli, začetne temperature taline, prisilne konvekcije v talini itd., ki vplivajo na kinetiko reakcij 1-6.

3.1 Dodatek celotne količine K_2TiF_6 pred dodatkom KBF_4

Najprej se reducira titan in nastajajo delci Al_3Ti . Pet minut po začetku dodajanja je v talini veliko enakomerno porazdeljenih delcev Al_3Ti . Delci so v glavnem manjši od 4 μm , redki pa dosežejo velikost 10 μm (sl. 1 a). Po dodatku KBF_4 se prične reducirati še bor. Reakcijska plast se obogati z borom. Med reakcijsko plastjo in s titanom bogato talino nastane trdna in homogena plast $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$, ki oteži nadaljnjo reakcijo (sl. 1 b). Hitrost nastajanja $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$ je omejena s hitrostjo difuzije titana in bora skozi že nastalo plast. Naravna konvekcija v talini delno razbije celotno plast na manjša področja, ki pa so vsa obdana z lupino $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$. Znotraj lupine je koncentracija bora nad topnostjo pri 750°C. Zato znotraj lupine primarno kristalizira faza AlB_2 (črna faza). Podobno mikrostrukturo so dosegli tudi Abdel-Hamid in sodelavci⁶, ki so mešali predzlitini Al-Ti in Al-B.



Slika 1: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po dodatku celotne količine K_2TiF_6 pred dodatku KBF_4 a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

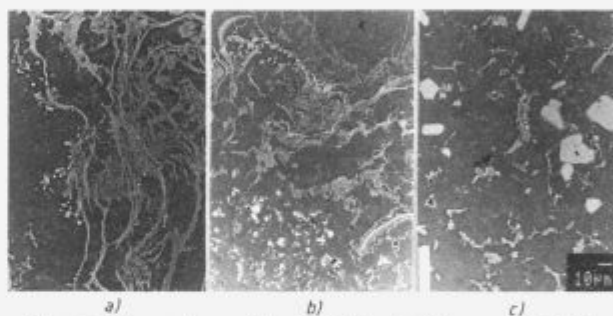
Figure 1: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after addition of K_2TiF_6 before KBF_4 : a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

Nehomogenosti, ki nastanejo v začetni stopnji izdelave te zlitine, ne izginejo tudi po dolgotrajnem zadrževanju zlitine v tekočem stanju.

V preostali talini je precej manj faze $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$, velikost delcev Al_3Ti , ki rastejo po mehanizmu Ostwaldovega zorenja in s koalescenco (združevanjem), narašča s časom zadrževanja v talini (sl. 1 c).

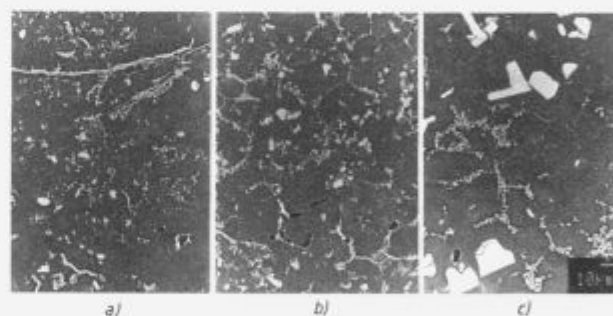
3.2 Dodatek KBF_4 in K_2TiF_6 ($\text{Ti}:\text{B} = 1:1$), nato preostali K_2TiF_6

Ob dodajanju mešanice KBF_4 in K_2TiF_6 je razmerje med titanom in borom podstehiometrično, zato nastaja le faza $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$. Le-ta raste v plasteh, pri čemer je smer $[0001]$ vzporedna z mejo sol/reakcijska plast (sl. 2 a). Ob dodatku preostale soli K_2TiF_6 se tvorijo tudi delci Al_3Ti (sl. 2 b), ki pri nadaljnjem zadrževanju zlitine v tekočem stanju rastejo, medtem ko se plasti $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$ le počasi razkrajajo (sl. 2 c).



Slika 2: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po dodatku zmesi K_2TiF_6 in KBF_4 ($\text{Ti}:\text{B} = 1:1$) pred dodatkom preostale soli K_2TiF_6 : a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

Figure 2: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after the addition of salts mixture K_2TiF_6 and KBF_4 ($\text{Ti}:\text{B} = 1:1$) before the remaining K_2TiF_6 : a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

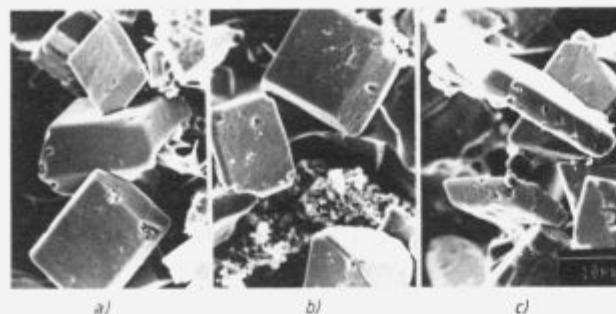


Slika 3: Mikrostruktura zlitine Al-Ti-B po sočasnem dodatku celotne količine K_2TiF_6 in KBF_4 a) 5 minut, b) 15 minut, c) 155 minut po začetku dodajanja soli (REM)

Figure 3: Microstructure of the Al-Ti-B alloy after the simultaneous addition of the mixture of K_2TiF_6 and KBF_4 ($\text{Ti}:\text{B} = 5:1$) salts: a) 5 min, b) 15 min, c) 155 min after the beginning of salts addition

3.3 Dodatek mešanice KBF_4 in K_2TiF_6 ($\text{Ti}:\text{B} = 5:1$)

Ob tem dodatku sočasno nastajajo delci Al_3Ti in $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$. Presežek titana v reakcijski coni preprečuje nastanek trdnih plasti $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$ (sl. 3 a). Po petnajstih minutah (sl. 3 b) se poveča delež faze Al_3Ti , prav tako pa tudi njihova velikost. Pri nadaljnjem zadrževanju zlitine v tekočem stanju se velikost delcev Al_3Ti še naprej povečuje, medtem ko plasti $(\text{Ti},\text{Al})\text{B}_2$ skoraj popolnoma razpadejo na posamezne delce, ki so veliki ~1 μm .



Slika 4: Morfologija delcev Al_3Ti v izdelanih zlitinah AlTi5B1 po 155 minutah zadržanja v tekočem stanju a) dodatek celotne količine K_2TiF_6 pred dodatkom KBF_4 , b) dodatek $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{KBF}_4$ ($\text{Ti:B} = 1,1:1$) pred dodatkom preostalega K_2TiF_6 , c) sočasen dodatek $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{KBF}_4$ ($\text{Ti:B} = 5:1$) (REM, globoko jedkanje)

Figure 4: Morphology of Al_3Ti -particles in AlTi5B1 -alloys after 155 minutes holding time: a) addition of the total amount of K_2TiF_6 , then KBF_4 , b) addition of $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{KBF}_4$ ($\text{Ti:B} = 1,1:1$), then of the remaining K_2TiF_6 , c) simultaneous addition of $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{KBF}_4$ ($\text{Ti:B} = 5:1$) (REM, deep etching)

Velikost in oblika delcev Al_3Ti je v vseh zlitinah podobna (sl. 4). Delci Al_3Ti so fasetirani, obdani z ravninami (110) in (001). V zlitini, kjer smo sočasno dodali obe soli, so delci Al_3Ti bolj ploščati. Izdelane zlitine AlTi5B1 se najbolj razlikujejo v velikosti in obliki delcev $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$. Razlike izvirajo iz neenakih pogojev za nastanek delcev $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$ v reakcijski plasti, ki jih povzroči različno zaporedje dodajanja soli. Najugodnejša porazdelitev in velikost delcev $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$ nastane ob sočasnem dodajanju soli KBF_4 in K_2TiF_6 ($\text{Ti:B} = 5:1$), v ostalih primerih pa je faza $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$ groba.

3.4 Preizkus učinkovitosti izdelanih predzlitin

Rezultati preizkusov so podani v tabeli 1. Iz njih je razvidno, da so velikosti kristalnih zrn, ki jih dosežemo ob dodatku lastnih predzlitin, podobne velikostim kristalnih zrn ob dodatku komercialne predzlitine.

Tabela 1: Velikosti kristalnih zrn po dodatku 0.1 % AlTi5B1 zlitini Al-Cu-Pb-Bi pri 800°C , Kontaktni čas 10 minut

predzlitina	komercialna	ČET	PET	SOB
čas zadrževanja (min)		15 155	15 155	15 155
velikost zrn (μm)	180	195 248	200 190	550 200

4. Zaključki

Pri raziskavi zaporedja dodajanja soli KBF_4 ter K_2TiF_6 in časa zadrževanja zlitine v tekočem stanju na mikrostrukturo zlitine AlTi5B1 smo ugotovili, da ima zaporedje dodajanja soli največji vpliv na velikost in porazdelitev delcev faze $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$. Najbolj drobni in enakomerno porazdeljeni delci $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$ nastanejo ob sočasnem dodajanju soli KBF_4 in K_2TiF_6 , pri razmerju $\text{Ti} : \text{B} = 5 : 1$. V ostalih primerih nastanejo velike in trdne plasti $(\text{Ti, Al})\text{B}_2$, ki se ne razkrojijo tudi po daljšem zadrževanju zlitine v tekočem stanju. Morfologija faze Al_3Ti je v vseh primerih podobna, velikost delcev Al_3Ti pa narašča med zadrževanjem zlitine v tekočem stanju.

Učinkovitost lastnih predzlitin Al-Ti-B izdelanih na zgoraj opisane načine se praktično ne razlikuje od učinkovitosti referenčne modifikacijske zlitine AlTi5B1 firme Kawecki Billiton.

5. Literatura

- D. G. McCartney: Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants, International Materials Review, 34, 1989, 247-250
- M. S. Lee, B. S. Terry: Effects of processing parameters on aluminium morphology in aluminium grain refining master alloys, Materials Science and Technology, 7, 1991, 608-612
- M. M. Guzowski, D. A. Sentner, G. K. Sigworth: UK Patent Application GB, 2 162 540 A, 1986
- K. Grjotheim, H. Kwande, Y. Yue: Preparation of aluminium master alloys by electrolysis in molten cryolite, Aluminium, 66, 1990, 560-564
- M. Vader, J. Noordeggraaf: The new approach to grain refining, Light metals, 1988, 937-941
- A. Abdel-Hamid, F. Durand, S. Hamar-Thibault: Nature and morphology des cristaux en Ti en B dans les alliages Al-Ti-B riches en Al, Journal of Crystal Growth, 66, 1984, 195-204