

中间合金的特性及应用

马涛 陈邵龙 赵卫涛 郝丽荣 王炜

(河北四通新型金属材料股份有限公司,河北保定 071105)

摘要 介绍了中间合金的定义、种类及用途,重点介绍了 Al-Zr、Al-Ti-B、Al-Sr、Al-Sb、Al-P、Cu-P、Al-B 等中间合金的化学成分、金相组织、作用原理和优缺点等,最后阐述了未来中间合金生产及研究的发展趋势和应用前景。

关键词 中间合金; 特性; 应用

中图分类号: TG146; TG141 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3818(2014)01-0017-06

CHARACTERISTICS AND APPLICATION OF MASTER ALLOYS

Ma Tao Chen Shaolong Zhao Weitao Hao Lirong Wang Wei

(Hebei Sitong New Metal Material Co., Ltd., Baoding 071105, Hebei)

Abstract In this article, the definition, types, and applications of master alloy was introduced, the composition, microstructure, action principle, advantages and disadvantages of such master alloys as Al-Zr, Al-Ti-B, Al-Sr, Al-Sb, Al-P, Cu-P, Al-B were focused on specifically, lastly the prospect of master alloy production and research was expounded.

Key words master alloy; characteristics; application

中间合金是以一种金属为基体,将一种或者几种单质加入其中,以解决该单质易烧损、高熔点不易熔入、密度大易偏析等问题或者用来改善合金性能的特种合金,是一种添加型的功能材料。从中间合金的定义可以看出中间合金有以下几个特点:

(1)以—种金属为基体,其含量—般大于或等于50%,如铝、铜、铁等。

(2)拟加入的单质—般有易烧损,熔点高,密度大易偏析等不宜直接添加的问题。

(3)中间合金是—种添加型的功能合金材料,不像铸造铝合金、变形铝合金、铜合金、钢铁等直接用于铸件的生产。

中间合金与拟加入的单质相比,—般具有更低的熔点、更快的溶解速度、更稳定的实收率、更强的改善合金性能的能力,因此,中间合金可用于合金生产过程中元素的准确添加及成分调整、细化晶粒、变

质处理、净化处理、脱氧脱硫处理、固溶硬化等,在铝及铝合金、铜合金、钢铁等行业有着广泛的应用。

1 中间合金的种类

中间合金按照基体的不同可以分为:铝基中间合金、铜基中间合金、铁基中间合金、镁基中间合金、镍基中间合金等。

中间合金按照用途可以分为^[1]:合金化型中间合金(添加型中间合金)、晶粒细化型中间合金、变质型中间合金、净化型中间合金、脱氧脱硫型中间合金等。

1.1 合金化型中间合金

合金化型中间合金也称添加型中间合金,主要作用是向熔体中添加某些元素。这些元素与熔体基体元素相比—般具有如下特点:

(1)熔点较高,如铝中添加 Si、Fe、Cr、Cu、V 等元素。

(2) 易挥发烧损, 如铝中添加 Mg、Ca 等元素。

(3) 润湿性差, 如铝中添加 B、C 等元素。

(4) 密度相差大, 易偏析, 如铝中添加 Bi、Sn 等元素。

如果直接以单质形式向熔体中添加这些元素, 则需要提高加入温度, 延长熔炼时间, 或者加入过程中烧损加大, 实收率难以保证, 造成炉前成分的多次调整, 影响产品的生产效率。因此, 为降低生产成本, 获得较为准确的合金成分, 以上元素一般以中间合金的形式加入。在工业化生产中常用的合金化型中间合金有: Al - Si、Al - Fe、Al - Cr、Al - Cu、Al - Mn、Al - V、Al - Zr、Cu - Mg、Cu - Li、Cu - Ca 等。

1.2 晶粒细化型中间合金

晶粒细化型中间合金加入熔体后, 释放出大量的异质形核核心, 可作为熔体凝固时的外来晶核, 影响熔体结晶的形核过程, 从而起到细化合金晶粒的作用。目前, 国内外铝合金晶粒细化型中间合金产品主要有^[2] Al - Ti、Al - Ti - B、Al - Ti - B - RE、Al - Ti - C、Al - Ti - B - C 等。铜合金晶粒细化型中间合金产品主要有 Cu - B、Cu - Fe、Cu - Zr 等, 其中 Cu - B 中间合金可用于黄铜的晶粒细化, Cu - Fe 中间合金可用于铝青铜的晶粒细化, Cu - Zr 中间合金可用于黄铜的晶粒细化。

Al - Ti、Al - Ti - B 中间合金在铝合金晶粒细化方面有较高的性价比, 是目前工业上应用较广泛的晶粒细化剂。Al - Ti - B 中间合金由于 $TiAl_3$ 和 TiB_2 的双相形核作用^[3], 其细化效果优于 Al - Ti 中间合金。但是, Al - Ti - B 中间合金中的 TiB_2 粒子有比较明显的聚集现象, 同时当铝合金中含有 Zr、Cr、V、Mn 等合金化元素时, 会夺取 TiB_2 粒子中的 B, 形成相应的硼化物, 使 TiB_2 粒子发生“中毒”现象^[4], 从而使细化剂减弱或失去作用。Al - Ti - B - RE、Al - Ti - C、Al - Ti - B - C 是新型的晶粒细化剂, 其克服(或者部分克服)了 Al - Ti - B 中间合金的上述缺点。Al - Ti - B - RE 中间合金是在 Al - Ti - B 中间合金的基础上加入混合稀土。稀土是一种表面活性元素, 可使铝熔体与 $AlTiRE$ 、 $TiAl$ 、 TiB_2 粒子之间的润湿角增大, 改善铺展性, 从而有效避免粒子聚集或沉淀现象。但 TiB_2 等粒子的严重偏聚现象只能在一定程度上缓解, 因此整个制备过程仍需强力搅拌^[5]。Al - Ti - C 晶粒细化剂在一定程度上克服了 Al - Ti - B 的缺点, 其异质形核核心 TiC 比 TiB_2 具有更小的聚集倾向, 并对 Zr、Cr、V、Mn 等元素“中毒”免疫^[6], 但是 C 元素的经济加入方式、细化效果的稳定

性和工业化规模生产仍需进一步研究。

1.3 变质型中间合金

Al - Si 合金具有优良的铸造性能, 但是随着硅含量的提高, 合金组织中会出现大量的针、片状共晶硅和板块状初晶硅, 严重割裂合金基体, 开裂倾向增加, 合金变脆, 力学性能显著下降。因此, 当 Al - Si 合金中硅含量超过 6% 时, 一般需要进行变质处理, 即把共晶硅由粗大的针、片状改变成细小的纤维状、叶片状, 把初晶硅由粗大的板块状改变成细小的颗粒状。常见的共晶硅变质中间合金有 Al - Sr、Al - Sb、Al - RE 等, 常见的初晶硅变质中间合金有 Al - P、Cu - P 等。

1.4 净化型中间合金

净化型中间合金主要指 Al - B 中间合金, 主要用于电工用铝的净化处理。其净化机理是中间合金中的 B 元素可以和铝液中的 Ti、V、Cr 等影响导电率的杂质元素形成 TiB_2 、 VB_2 、 CrB_2 等密度大的金属间化合物, 通过重力作用沉降在炉底, 从而净化铝液, 提高导电率。

2 常见中间合金的特性及应用

常见的中间合金有: Al - Zr 中间合金、Al - Ti - B 中间合金、Al - Sr 中间合金、Al - Sb 中间合金、Al - P 中间合金、Cu - P 中间合金和 Al - B 中间合金等。

2.1 Al - Zr 中间合金

锆是高强度、超高强度铝合金中常用的添加元素之一, 一般加入量为 0.1% ~ 0.3% 就对铝合金性能有显著的影响。Al - Cu、Al - Li、Al - Cu - Li、Al - Li - Cu - Mg 系合金中, 锆元素作为“痕量元素”, 促进各强化相的形核。Al - Mn、Al - Cu - Mg 系合金中, 锆元素明显减缓早期阶段时效沉淀的进程。Al - Zn - Mg、Al - Zn - Mg - Cu 合金中, 微量锆元素的作用更为显著, 它抑制再结晶, 提高合金再结晶温度, 改善合金的强度、断裂韧性及抗应力腐蚀性能^[7]。锆的熔点为 1 852 °C, 比铝的熔点高 1 192 °C, 密度为 6.49 g/cm³, 是铝密度的 2.4 倍, 因此, 铝合金中的锆元素一般以中间合金形式加入。Al - Zr 中间合金最常见的牌号为 AlZr5, 其次还有 AlZr3、AlZr4、AlZr6、AlZr10、AlZr15 等。

图 1 为 AlZr5 的金相组织, $ZrAl_3$ 粒子呈小块状, 分布均匀弥散, 平均尺寸小于 25 μm , 单个最大尺寸小于 50 μm 。Al - Zr 中间合金中的 $ZrAl_3$ 粒子越细小, 加入后溶解速度越快, 对铝合金性能的改善作用也更显著。因此, 优良的金相组织也是发挥其性能的重要条件之一。

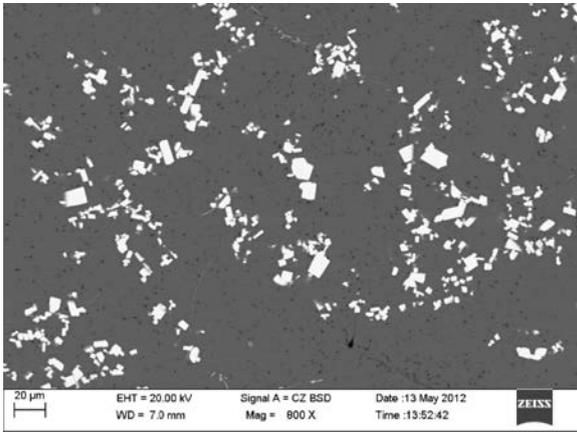
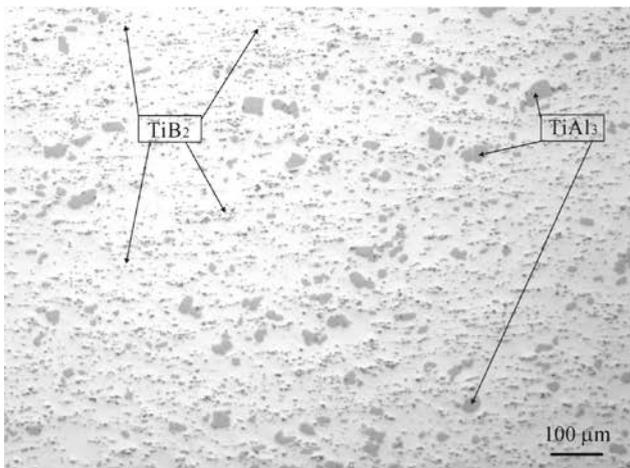


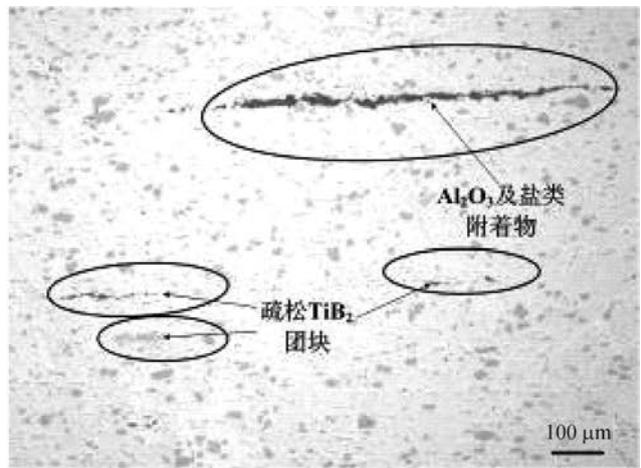
图1 AlTi5 金相组织

2.2 Al - Ti - B 中间合金

Al - Ti - B 中间合金中 TiB₂ 粒子虽然有易偏聚



A 级金相组织



C 级金相组织

图2 AlTi5B1 金相组织

Al - Ti - B 作为一种细化型中间合金,其最主要的指标就是细化能力。根据 YS/T 447.1 - 2011 《铝及铝合金晶粒细化用合金线材 第1部分:铝 -

钛 - 硼合金线材》行业标准进行的细化能力试验,各牌号 Al - Ti - B 中间合金的细化能力见表1。

表1 Al - Ti - B 中间合金晶粒细化能力

牌号	AlTi5B1A	AlTi5B1B	AlTi5B1C	AlTi5B0.6	AlTi5B0.2A	AlTi5B0.2B	AlTi3B1
晶粒平均直径	≤250 μm	≤270 μm	≤300 μm	≤275 μm	≤355 μm	≤355 μm	≤370 μm

Al - Ti - B 中间合金按照外观形态可分为锭状、条状、杆状、卷状等产品。锭状、条状、杆状产品适合于直接投入熔炉进行产品的细化,卷状产品适用于采用喂丝机对产品进行在线细化处理,提高自动化程度。

以 AlTi5B1 中间合金为例,其一般加入量为 2%,参考加入温度 720 ~ 750℃,加入后彻底搅拌均匀即可浇铸。

2.3 Al - Sr 与 Al - Sb 中间合金

钠和钠盐是最早应用的 Al - Si 合金变质剂,但是存在变质有效时间短、环境污染大、合金中钠残留量不易控制等问题^[8],近年来已经被 Al - Sr、Al - Sb 中间合金等新型变质剂代替。

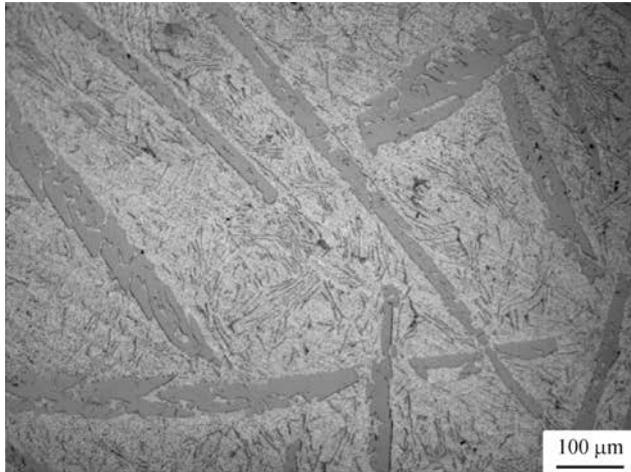
Al - Sr 中间合金是一种共晶、亚共晶 Al - Si 合金长效变质剂,有效变质时间可达 5 ~ 7 h,变质过程中无过变质行为,多次重熔仍能保持良好的变质效

现象,但是因其比较稳定的细化效果及价格优势等,仍然是目前工业上应用最为广泛的晶粒细化剂。Al - Ti - B 中间合金最常见的牌号为 AlTi5B1,其次还有 AlTi5B0.6、AlTi5B0.2、AlTi3B1 等。

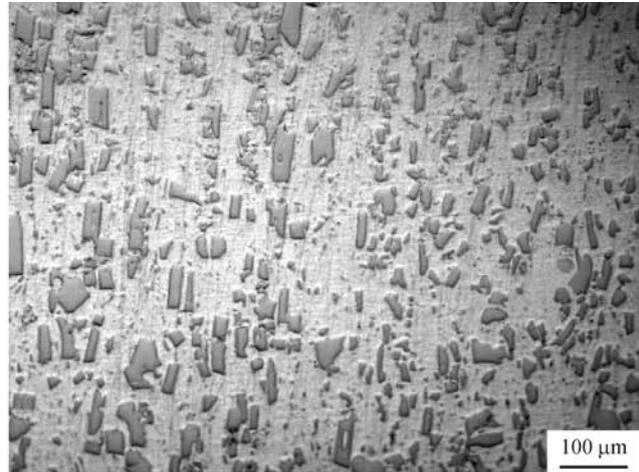
图2为 AlTi5B1 的金相组织。A 级金相组织中 TiAl₃ 呈块状或杆状,分布大致均匀,平均尺寸小于 30 μm,单个最大尺寸小于 150 μm;TiB₂ 粒子分布大致均匀弥散,无明显聚集现象;C 级金相组织中 TiAl₃ 呈块状或杆状,分布大致均匀,平均尺寸小于 50 μm,单个最大尺寸小于 200 μm;TiB₂ 粒子分布大致均匀,有团块状聚集现象。以上说明,通过工艺的优化和控制,TiB₂ 粒子的聚集现象可得到一定程度的改善。

果,对设备无腐蚀,加工环境好^[9]。Al-Si 合金中锶变质机制主要有两种理论,即抑制硅晶核成长机制和抑制硅晶核长大机制^[10]。后者更为近年来的学者所接受,即游离态的锶吸附在生长着的硅相表面,阻止了硅相按照片状方式生长,并使产生孪晶,按 TPRE (twin plane re-entrant edge, 孪晶面凹入边) 机制生长,从而长成纤维状。锶以游离态发挥

作用,Al-Sr 中间合金中的锶主要以 Al_4Sr 化合物的形式存在,所以 Al_4Sr 的稳定性是决定其变质效果的关键因素之一,而 Al_4Sr 的稳定性与其形态、尺寸大小、晶体结构等因素有关^[11]。图 3 为华孚锭状(约 7 kg/块)和杆状(直径约 9.5 mm) AlSr10 的金相组织。



华孚锭状 AlSr10 金相组织



杆状 AlSr10 金相组织

图 3 AlSr10 金相组织

从图 3 可以看出,华孚锭状 AlSr10 中的 Al_4Sr 总体上呈长针状分布,杆状 AlSr10 中的 Al_4Sr 呈小块状,大致均匀弥散分布,杆状 AlSr10 中的 Al_4Sr 比锭状 AlSr10 的要细小。实验证明,达到同样的变质效果用形变处理的杆状 Al-Sr 比锭状 Al-Sr 可有效减少锶的添加量,缩短孕育期,且变质后 Al-Si 合金中硅的枝晶更加细小,弯曲程度增大^[11-12]。

Al-Sr 中间合金在共晶、亚共晶 Al-Si 合金的变质处理中已得到广泛的应用,一般锶加入量为 0.02% ~ 0.06%。但是,Al-Sr 中间合金在实际应用中也存在一些问题,如孕育期长短不易掌握,锶的实收率低,有增强吸氢倾向,易出现针孔等。针对这些问题,可以通过减少合金中的 P、Na、Sb 等杂质元素,控制加入温度,选择锶含量 8% ~ 10% 的 Al-Sr 中间合金,加锶前先精炼除渣,加锶后使用惰性气体进行精炼处理等来进一步优化变质处理工艺。

Al-Sb 中间合金是另外一种常用的亚共晶 Al-Si 合金长效变质剂,一般添加量为 0.2% ~ 0.3%,无锶变质的易吸气倾向,近年来获得了越来越

广泛的应用。陈熙琛等^[13]通过测试指出,铝硅合金中硅相之所以变细,是因为锑与铝的化合物 AlSb 作为异质晶核而造成的。试验对 Al-Si 合金的硅相核心及硅相的边缘进行了测试,得出同样的结论。硅与 AlSb 均为面心立方结构,若 (1 0 0) Si 与 (1 0 0) AlSb 共格时其晶格常数差为 -11%,若 (1 1 1) Si 与 (1 1 1) AlSb 共格时其晶格常数差为 -9.8%,因此 AlSb 化合物作为硅相的异质形核核心完全是可能的。

图 4 为华孚锭状 AlSb5 中间合金的金相组织,AlSb 相呈针状,大致均匀弥散分布。

经锑变质的 Al-Si 合金流动性好,充型能力强,能获得致密的铸件。锑不易烧损,经多次重熔后仍有相同的变质效果,称为“永久变质剂”,适用于需长时间浇铸的场合^[14]。锑变质只适用于亚共晶 Al-Si 合金,变质效果对冷却速度很敏感,故常用于金属型铸造,变质后共晶硅呈短杆状,需辅以热处理,使共晶硅进一步熔断、粒化,方能明显提高力学性能。

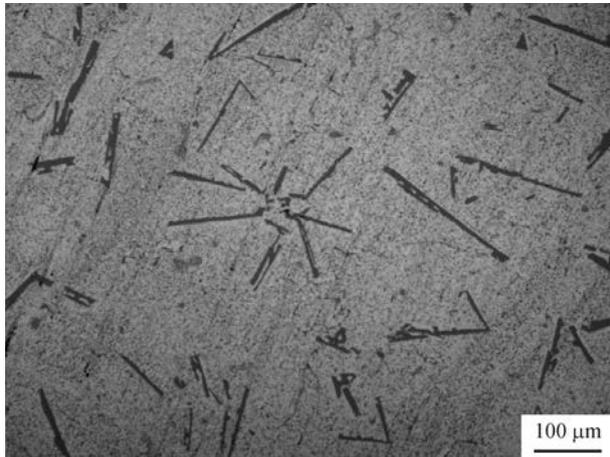


图4 AlSb5 金相组织

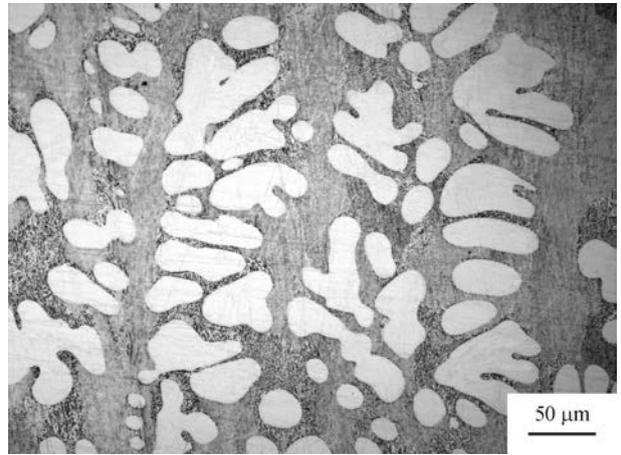


图5 CuP10 金相组织

2.4 Al-P 与 Cu-P 中间合金

过共晶 Al-Si 合金具有热膨胀系数小、高温强度高、体积稳定性好、耐磨性好等优点,因此在活塞材料中有着广泛应用。但是过共晶 Al-Si 合金组织中存在着大块多边形及板状初晶硅,力学性能差,必须对初晶硅进行细化处理后合金才有更好的利用价值。早期使用的细化剂有含赤磷粉的混合变质剂、磷盐复合变质剂等,存在的主要问题是使用过程中产生有毒气体,环境污染严重,吸收率不稳定等,近年来逐渐被 Al-P、Cu-P 等中间合金取代。

Al-P 中间合金中的磷主要以 AlP 相存在,AlP 具有与硅相近的晶体结构和晶格常数,并在 Al-Si 合金的液相线附近处于固态(AlP 的熔点大于 1 000 °C),弥散分布于合金熔体中,可以作为初晶硅结晶时的异质晶核,使硅原子依附于其上,独立地结晶成细小的初晶硅晶体,从而改善其力学性能,增强合金的耐磨性。Al-P 中间合金常见的牌号有 AlP3、AlP4 等,磷的吸收率可达 60%~70%。另外,为降低制备工艺难度,提高磷的实收率,还可以向其中加入 Fe、Si、Cu 等元素,形成 Al-P-Fe、Al-P-Si、Al-P-Cu 等中间合金。

Cu-P 中间合金是另外一种常用的过共晶 Al-Si 合金变质剂,常见的牌号有 CuP8、CuP10、CuP15 等,其中的磷主要以 Cu_3P 相存在。图 5 显示的是 CuP10 的金相组织。 Cu_3P 呈叶片状,大致均匀弥散分布。Cu-P 中间合金磷的实收率要高于 Al-P 中间合金,但是熔点相对较高,而且只能用于含铜的过共晶 Al-Si 合金。

2.5 Al-B 中间合金

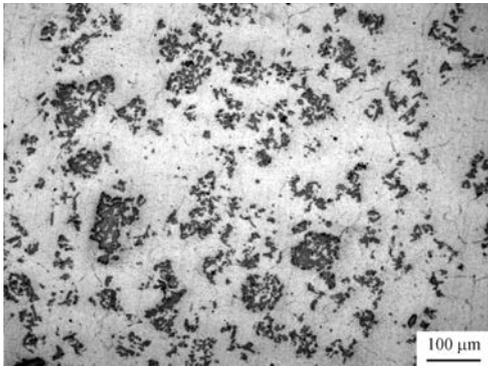
铝有优良的导电性能,在电力行业也有着广泛

的应用。但是,铝中还含有一定量的 Ti、V、Cr 等过渡族元素,若以溶解状态存在于铝中,易吸收导电材料中的自由电子,以填充它们尚未填满的电子壳层,这就减少了有效的传导电子数量,降低铝的导电性能,增加电力传输过程中的损耗。目前,一般采用硼化处理对铝液进行净化,即向铝液中加入约 5×10^{-5} 的硼,能在很大程度上去除过渡族元素的有害作用。硼可与这些杂质元素形成密度大、不溶解的硼化物,沉于炉底,以渣的形式除去^[15]。

Al-B 中间合金是电工用铝的净化处理剂,常见的牌号有 AlB3、AlB4、AlB5、AlB8 等。图 6 显示的是 AlB3 的金相组织。AlB₂ 呈块状,大致均匀弥散分布。Al-B 中间合金作为净化剂,其中的有效相为 AlB₂,加入铝液后可快速释放出 B 元素,从而起到净化作用;当工艺控制不当时,会生成 AlB₁₂ 相,AlB₂ 使铝电线导电率的提高主要是在加入后 2 min 内,而 AlB₁₂ 在加入 2 min 后铝电线导电率提高不明显。它是一种非常硬的硼化物,与杂质元素的反应很慢,大约保持 2 h 导电率才显著提高^[16],难以起到净化作用。

3 结束语

中间合金作为一种功能性材料,其性能和使用效果是最关键的指标。传统的 Al-Ti-B 晶粒细化剂由于实用、易操作等优点,目前仍有广泛的应用,而且也在不断地改进中,如通过生产工艺及设备的不断优化,进一步改善 TiAl₃、TiB₂ 粒子形态、尺寸及分布,提高细化能力。另外,向 Al-Ti-B 中间合金中添加适量的稀土元素,可进一步改善其金相组

图 6 AlB₃ 金相组织

织,提高细化能力。目前,Al-Sr、Al-Sb 中间合金中的第二相粒子一般为针状。今后的发展趋势之一就是通过对形变处理或快速凝固来使第二相粒子变为细小的块状,进一步缩短孕育期,提升变质效果。随着人们对合金化型中间合金成分的均匀性要求越来越高,需要进一步完善生产工艺,细化操作,来满足客户日益提高的要求。中间合金以其操作方便、使用效果稳定等固有优势,以及质量的不断提升,今后仍将是合金生产中主要的功能材料之一,有着较广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 兰晔峰,朱正峰. 铝合金用中间合金及其现状[J]. 轻金属,2004,(5):49-51.
- [2] 傅高升,孙峰山,王连登,等. 中间合金对铝合金细化处理的现状分析与探索[J]. 特种铸造及有色合金,2001,21(2):50-53.
- [3] 高泽生. 铝晶粒细化机理研究进展[J]. 轻合金加工技术,1997,25(6):3-7.
- [4]. Ran A A, Murty B S, Chakraborty M. Role of Zirconium and Impurities in Grain Refinement of Aluminum with Al-Ti-B[J]. Mater. Sci. Technol,1997,13(9):769-777.
- [5] 任俊,陶钦贵,马颖. 中间合金铝晶粒细化剂 Al-Ti-B-RE 的研究[J]. 铸造技术,2006,27(11):1223-1226.
- [6] 欧玲,王生朝. Al-Ti-C 晶粒细化剂的研究进展及发展趋势[J]. 轻金属,2008,(6):56-58.
- [7] 谢优华,杨守杰,戴圣龙,等. 锆元素在铝合金中的应用[J]. 航空材料学报,2002,22(4):56-61.
- [8] 姜兆梦,兰民国,高泽生. Al-Sr 合金变质处理的研究和应用[J]. 轻合金加工技术,1993,21(10):13-15.
- [9] 程仁菊,潘复生,王维青. Al-Sr 中间合金制备及应用的发展状况[J]. 轻合金加工技术,2006,34(7):5-11.
- [10] 王家培. 金属的凝固即控制[M]. 北京:机械工业出版社,1983.
- [11] 孙乃玉,边秀房,王伟民. 快速凝固 Al-Sr 中间合金及其变质效果[J]. 特种铸造及有色合金,1998,18(3):4-6.
- [12] 王顺成,陈彦博,温景林. 连续铸挤生产 Al-Sr 中间合金线材工艺研究[J]. 轻合金加工技术,2003,31(3):19-22.
- [13] 陈熙琛,王祖仑,易孙圣,等. 铝硅合金加铈变质机理的探讨[J]. 机械工程学报,1981,17(3):68-76.
- [14] 司乃潮,傅明喜. 有色金属材料及制备[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [15] 王桂芹,刘顺华,高洪吾,等. 硼对工业纯 Al 导电性的影响[J]. 金属学报,2000,36(6):597-601.
- [16] 高泽生. 高浓度铝-硼中间合金的制法[J]. 轻合金加工技术,1994,22(6):14-17.

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

中间合金的特性及应用

作者: 马涛, 陈邵龙, 赵卫涛, 郝丽荣, 王炜, Ma Tao, Chen Shaolong, Zhao Weitao,
Hao Lirong, Wang Wei
作者单位: 河北四通新型金属材料股份有限公司, 河北保定, 071105
刊名: 冶金丛刊

英文刊名: Metallurgical Collections

年, 卷(期): 2014(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yjck201401007.aspx