

# 铝合金细化剂细化行为研究现状与展望

杨光, 文胜平, 雷志国, 黄晖, 熊湘沅

(北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

**摘要:** 晶粒细化处理能够显著改善铝合金的综合性能, 对拓展其应用领域意义重大。本文基于异质形核, 探讨了点阵错配模型、边边匹配模型以及自由生长模型, 肯定了边边匹配模型在筛选潜在晶粒细化剂方面的高效性; 根据自由生长模型关于异质相尺寸、形态、分布等对晶粒细化效果影响的理论研究, 归纳了物理、化学方法调控第二相进而优化细化效果的研究进展, 并且对第二相尺寸影响细化效果的原因进行了理论阐述, 最后对优化晶粒细化剂的方向做了展望。

**关键词:** 铝合金; 晶粒细化; 边边匹配模型; 自由生长模型; 第二相

## 作者简介:

杨光(1997-), 男, 硕士, 研究方向为铝合金晶粒细化。E-mail: 3232785448@qq.com

## 通讯作者:

文胜平, 研究员。电话: 13552521441, E-mail: wensp@bjut.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)04-0445-08

## 基金项目:

国家重点研究开发项目(2021YFB370902, 2021YFB3704204, 2021YFB3704205); 国家自然科学基金创新研究项目(51621003); 现代交通金属材料与加工技术北京实验室项目。

## 收稿日期:

2023-06-27 收到初稿,  
2023-08-23 收到修订稿。

随着材料加工行业的发展, 对材料综合性能的要求越来越高。铝及铝合金以其自身较高的比强度、低密度、良好的铸造加工性能及抗腐蚀性能等优点, 在汽车、飞机、轮船等制造行业被广泛应用, 目前其生产和用量在金属材料中仅次于钢铁, 位居第二位<sup>[1-2]</sup>。然而受外部环境、工艺参数等因素影响, 铝及其合金在铸造过程中的宏观微观组织以及各项力学性能会受到很大影响, 因此有必要改善其铸造过程中形成的缺陷, 提升材料的综合性能, 进而拓宽应用领域。

众所周知, 晶粒细化可以同时提高强度、韧性和延展性, 减少偏析和气孔等铸造缺陷<sup>[3-4]</sup>。铝合金晶粒细化的方法有很多, 主要分为物理方法<sup>[5]</sup>和化学方法<sup>[6]</sup>, 物理方法主要包括快速凝固(RS)、振动搅拌(VS)以及大塑性变形(SPD)等; 化学方法则是在铝熔体中引入外来的形核粒子, 利用异质形核达到细化晶粒的目的。在细晶铝合金生产过程中, 物理方法受外部环境、仪器设备, 加工成本等因素的影响不适用于工厂大批量制备。与之相比, 化学细化法细化晶粒表现出明显的优势, 在铝合金制备过程中添加晶粒细化剂具有操作简单、效果稳定、成本低廉等优势, 目前广泛应用于铝合金加工行业中<sup>[7]</sup>。

本文基于异质形核粒子细化晶粒, 从晶格匹配的角度讨论了晶粒细化机制, 分析了异质相尺寸对细化效果的影响, 总结了物理、化学方法调控异质相形态进而优化细化效果的研究进展, 并且对异质相尺寸影响细化效果的原因进行了定量理论阐述, 最后对优化晶粒细化剂的方向做了展望。

## 1 晶粒细化机制

铝合金的晶粒大小取决于凝固过程, 凝固过程主要由 $\alpha$ -Al的形核和长大组成。根据经典形核理论<sup>[8]</sup>, 晶粒的形核可以通过均匀形核或者非均匀形核(异质形核)两种方式进行。与均匀形核相比, 异质形核所需要克服的能量壁垒要小的多, 受外部环境、铸造条件等因素影响, 在实际熔炼过程中不可避免的会引入杂质原子, 这些杂质原子都可能作为异质形核的核心, 因此金属熔体在凝固过程中形核方式大多是以异质形核为主<sup>[9-10]</sup>。关于异质形核, 目前广泛关注的理论研究主要有两个方面: 一方面是基于晶体学结构, 认为一个有效的异质形核相应与基体有良好的晶格匹配关系, 以最小化异质相与基体之间的界面能, 该方面研究包括点阵错配模型<sup>[11-12]</sup>和边边

匹配模型<sup>[13]</sup>；另一方面则是关注异质相本身尺寸，认为有效的形核剂粒径应大于临界阈值，否则成核不能不可逆地进行，即自由生长模型<sup>[14]</sup>。接下来将主要介绍这几种理论模型。

### 1.1 点阵错配模型

Turnbull和Vonnegut<sup>[11]</sup>最初基于晶格常数从理论上研究了基体与成核粒子之间的晶格错配度，并提出了错配度 ( $\delta$ ) 公式：

$$\delta = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (1)$$

式中： $\Delta a_0$ 为基体与形核粒子在低指数晶面上晶格常数的差值， $a_0$ 为基体相的晶格常数。该模型指出当 $\delta \leq 15\%$ 时，形核质点能成为有效的异质形核粒子，否则不能形核。Bramfitt<sup>[12]</sup>在后续实验过程中计算了在铁液中可以有效异质形核的碳化物和氮化物与基体 $\delta$ -Fe的错配度，发现此公式有严格的局限性。为了拓宽错配度方程的应用范围，Bramfitt在此基础上建立了二维点阵错配模型，使形核颗粒的低指数晶面与基体相重合，能适用于具有不同原子排列的两相晶面间错配度的计算，其二维错配度 $\left(\delta \frac{(hkl)_l}{(hkl)_n}\right)$ 的计算公式如下：

$$\delta \frac{(hkl)_l}{(hkl)_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos\theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $s$ 为基底， $n$ 为形核颗粒， $(hkl)$ 是低指数晶面， $[uvw]$ 是低指数晶面上的低指数晶向， $d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 分别为沿对应晶面及晶向上的原子间距， $\theta$ 为 $[uvw]_s$ 与 $[uvw]_n$ 的晶向夹角。该理论指出，当 $\delta < 6\%$ 时，异质形核粒子有效；若 $\delta = 6\% \sim 12\%$ ，中等有效；若 $\delta > 12\%$ ，则颗粒无法作为异质形核核心。该模型已经用于解释多种细化剂在轻金属中的细化现象，其中包括AZ31合金中的 $\text{TiB}_2$ <sup>[15]</sup>，Mg-Al合金中的AlC和 $\text{MgO}$ <sup>[16-18]</sup>，充分验证了面-面匹配模型的有效性。

### 1.2 边边匹配模型

Bramfitt点阵错配模型停留在二维层面，仅适用于简单晶格的计算，从严格意义上讲，异质形核质点的晶体结构是复杂多样的，因此仅通过比较晶格常数的差异是不全面的。据此Zhang<sup>[13]</sup>提出了边边 (edge to edge model, E2EM) 匹配模型，与其他模型不同，边边匹配模型是从行匹配最好的角度选择择优界面。该模型的计算包含两个部分，分别是面间距的错配度 ( $f_d$ )、晶格错配度 ( $f_r$ )，具体计算公式如下：

$$f_r = \left| \frac{d_m - d_p}{d_m} \right| \times 100\% \quad (3)$$

$$f_d = \left| \frac{r_m - r_p}{r_m} \right| \times 100\% \quad (4)$$

式中： $d_m$ 和 $d_p$ 分别为两相各自密排面（或近密排面）的面间距， $r_m$ 和 $r_p$ 分别为两相各自密排方向上（或近密排方向）的原子间距。当满足 $f_r < 10\%$ 且 $f_d < 6\%$ 时，异质颗粒才能够成为有效的异质形核核心。近年来，边边匹配模型被广泛用于铝合金细化剂研究领域，已经成功评估了不同异质核心的形核能力。如表1所示<sup>[19-20]</sup>，Zhang<sup>[19]</sup>等人较详细研究了TiC、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、 $\text{TiB}_2$ 等粒子与纯铝间可能存在的取向关系和晶格匹配度，揭示了 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、TiC、 $\text{TiB}_2$ 粒子的形核能力，这也与试验研究结论较为一致。该模型可以用于预测筛选潜在的晶粒细化剂。Wang<sup>[20]</sup>利用E2E模型计算了 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 与 $\alpha$ -Al之间可能存在的取向关系，结果表明， $\text{Al}_3\text{Zr}$ 与 $\alpha$ -Al之间有6组取向关系满足此模型，后续的试验结果表明， $\text{Al}_3\text{Zr}$ 确实可以促进 $\alpha$ -Al异质形核。

表1 边边匹配模型预测可能存在的取向关系及 $f_r$ 、 $f_d$ 值  
Table 1 Possible orientation relations and, values predicted by the edge-edge matching model

晶粒	基底及取向	$f_r$	$f_d$
$\text{Al}_3\text{Ti}$	$\text{Al}_3\text{Ti} (112) [20\bar{1}] // \text{Al} (111) [1\bar{1}0]$	-0.7	1.6
	$\text{Al}_3\text{Ti} (112) [\bar{1}10] // \text{Al} (111) [1\bar{1}0]$	5.0	1.6
	$\text{Al}_3\text{Ti} (200) [021] // \text{Al} (200) [011]$	-0.7	5.0
	$\text{Al}_3\text{Ti} (200) [010] // \text{Al} (200) [010]$	5.0	5.0
$\text{TiB}_2/\text{AlB}_2$	$\text{XB}_2 (10\bar{2}1) [1\bar{2}10] // \text{Al} (200) [011]$	-6.1/-5.1	-0.9/-0.6
	$\text{XB}_2 (1\bar{2}01) [1\bar{1}00] // \text{Al} (220) [\bar{1}12]$	-6.1/-5.1	-6.1/-5.1

### 1.3 自由生长模型

除界面结构外，Greer等<sup>[14]</sup>表示异质相颗粒尺寸是影响其形核能力的另一个关键因素。Greer指出在凝固过程中异质相促进非均相成核的临界条件是 $d \geq 2r^*$ ，其中 $d$ 是异质相颗粒的直径， $r^*$ 是原子核的临界半径，异质相尺寸超过这个半径才有可能会发生形核，这被称为自由生长模型。该模型将临界过冷度与异质相粒子的大小通过以下公式联系起来：

$$d_n = \frac{4\sigma_{\text{SL}}}{\Delta S_v \Delta T_n} \quad (5)$$

式中： $d_n$ 为颗粒直径， $\sigma_{\text{SL}}$ 为固/液界面能， $\Delta S_v$ 为单位体积熔化熵， $\Delta T_n$ 为临界形核过冷度。Greer等人<sup>[21]</sup>利用自由生长模型研究了Al-Ti-B的细化行为，研究认为，较大的 $\text{TiB}_2$ 粒子优先促进 $\alpha$ -Al形核，随着温度的降低，过冷度增加，小尺寸 $\text{TiB}_2$ 粒子发挥异质形核作用，尺寸特别小的粒子则不能促进形核。众多学者<sup>[22-24]</sup>通过研究Al-Ti-B、AZ31-SiC和Al-TiC等异质形核体系，同样验证了该模型与试验结果的一致性。鉴于该模型

的成功,它可以用来评估是否可以通过不同尺寸的异质相颗粒分布来改善细化剂的性能,这方面的初步工作<sup>[25-26]</sup>已经表明,存在一个最佳平均粒径和最佳粒径分布宽度(图1)<sup>[25]</sup>,使细化后的晶粒最小。该模型的成功搭建为设计适当的细化剂成分和后续制备工艺的改进提供了方向。

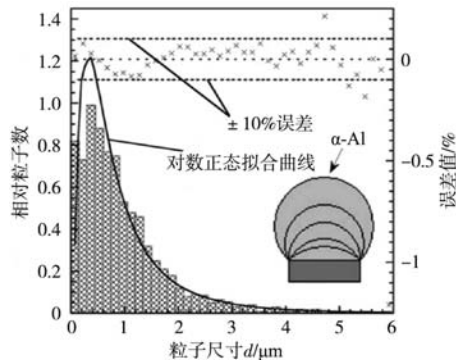


图1 Al-5Ti-B中TiB<sub>2</sub>粒子尺寸分布(阴影条)对数正态拟合(实线)

Fig. 1 TiB<sub>2</sub> particle size distribution in Al-5Ti-B (shadow bar) log-normal fit (solid line)

## 2 传统细化剂存在的问题

传统细化剂Al-Ti-B的研究虽然已经经历了几十年的发展,但是仍然存在一些急需解决的难题。第一,目前工业上制备Al-Ti-B合金最常用的方法是氟盐法<sup>[27-28]</sup>,该方法在制备过程中会引入氯化盐杂质存在于最终组织中,影响Al-Ti-B合金纯度。第二,目前国产Al-5Ti-B的细化纯铝的极限在120 μm左右(图2),已经不能满足高性能铝合金材料的需求<sup>[21]</sup>。第三,Al-Ti-B合金中的TiB<sub>2</sub>粒子较为粗大且多以团聚状存在,TiB<sub>2</sub>粒子的密度远大于铝熔体密度,因此在长时间保温过程中TiB<sub>2</sub>粒子会发生沉降,产生明显的细化衰退现象<sup>[29-32]</sup>。第四,在含Zr、Si等元素的合金中加入Al-Ti-B细化效果较

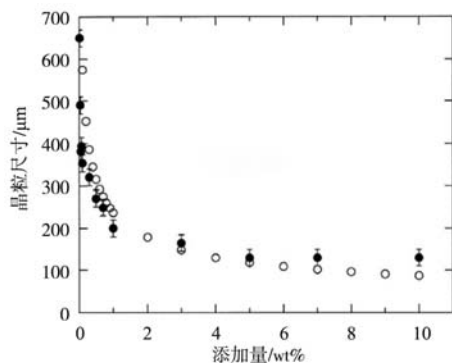


图2 晶粒尺寸随Al-5Ti-B添加量的关系

Fig. 2 Relationship between the grain size and the addition amount of the Al-5Ti-B

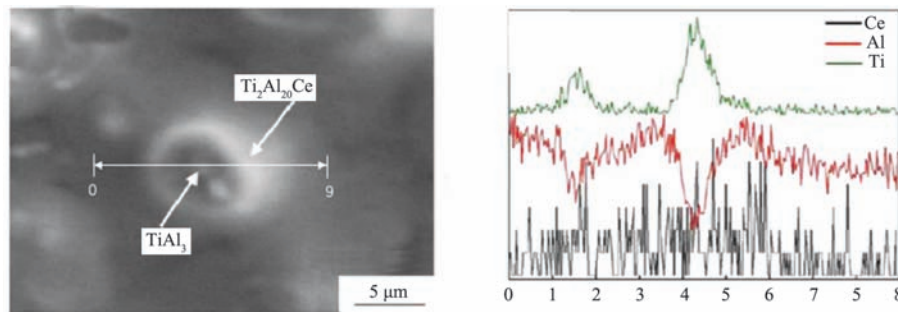
差,出现“中毒”现象<sup>[33-34]</sup>。如何进一步改善Al-Ti-B的细化能力是近年来的研究热点,目前研究的优化方法可以分为三类:在细化剂成分设计阶段加入稀土元素(RE)、在细化剂制备过程中通过外加能量场等方式改善第二相状态,在细化剂制备完成后通过塑性变形等方式调控第二相。接下来将从这三个方面介绍当前的研究现状。

## 3 化学方法优化细化剂细化能力

化学方法优化细化剂是指对细化剂自身进行变质处理,改变第二相的形态、分布甚至形成新的相。目前关于细化剂的变质处理主要聚焦在传统Al-Ti-B细化剂的基础上引入稀土元素(RE),利用稀土元素的变质、净化作用,改善Al-Ti-B合金初生相组织形态,这种新型的Al-Ti-B-RE中间合金细化效率更高,且具有良好的细化抗衰退性,在含Zr、Si等元素的铝基体中基本消除“中毒”现象,拓宽了传统Al-Ti-B细化剂的应用领域<sup>[35]</sup>。

Wang等人<sup>[36]</sup>采用熔配法工艺制备新型Al-Ti-B-RE中间合金,结果表明,添加0.2wt%的新型中间合金能够使纯铝的晶粒细化到150 μm,细化后的纯铝抗拉强度提高了28.39 MPa、伸长率增加了29.97%。尹建宝<sup>[37-38]</sup>等人通过氟盐法制备了Al-5Ti-B-Ce中间合金,结果表明,添加0.1wt%的中间合金能够使纯铝的晶粒尺寸细化到59.46 μm,对比Al-5Ti-B-Ce和Al-5Ti-B-La的细化效果,发现两者的细化效果均优于Al-Ti-B,并且前者的细化效果优于后者。Ma<sup>[39]</sup>利用接触反应法成功制备了Al-Ti-B-Er中间合金,在Al-10Zn-1.9Mg-1.6Cu-0.12Zr合金中加入1wt% Al-Ti-B-Er能够使平均晶粒尺寸由350 μm细化至40 μm左右,细化效果显著。

关于稀土元素能够提升铝钛硼细化效率的机理解释有多种,可大致分为以下两类。第一种解释认为在整个细化过程中Al<sub>3</sub>Ti相起主要细化作用,如文献[40]报道,Al-Ti-B-RE细化剂内部组织由颗粒状TiB<sub>2</sub>以及核壳结构Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>Ce包裹的Al<sub>3</sub>Ti相(图3)组成,由于Al<sub>3</sub>Ti在内部,外部由薄壳状的Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>Ce相包裹,能够降低Al<sub>3</sub>Ti的表面能,阻止Al<sub>3</sub>Ti的团聚和长大,因此Al-Ti-B-RE有更好地细化效果。文献[41]同样指出核壳结构Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>Ce相结构复杂、熔点较高,在铝液中能够存在较长的时间,因此被Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>Ce包裹的Al<sub>3</sub>Ti相可以长时间存在,从而延缓了细化效果的衰退,该文献同时指出当稀土元素含量添加超过0.6%时,Al<sub>3</sub>Ti相数量减少,细化效果减弱。而第二种解释则偏向认为TiB<sub>2</sub>是有效异质形核相,文献[42]指出稀土元素添加量为2%时,被Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>Ce包裹的Al<sub>3</sub>Ti相会以TiB<sub>2</sub>为基体形核,随着稀土元素含量的增加核壳结构的AlTiRE复合相中壳层厚度

(a) 核壳结构 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ce}$ 相

(b) 元素线扫分析

图3 核壳结构 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ce}$ 相和元素线扫分析Fig. 3 Core-shell structure  $\text{Al}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ce}$  phase and elemental line sweep analysis

逐渐增加,当稀土元素添加量达到3%时,核壳结构中的 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 相消失, $\text{TiB}_2$ 粒子被 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{RE}$ 相包裹,由于被 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{RE}$ 包裹的 $\text{TiB}_2$ 粒子是微纳米尺寸,数量较多,并且 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{RE}$ 相有更多与 $\alpha$ -Al匹配的晶面,因此有更好的细化效果。目前,关于稀土铝钛硼具体的细化机制还没有明确的定论。

## 4 物理方法优化细化剂细化能力

物理方法优化细化剂细化能力是指无需向中间合金中额外引入化学元素,仅在中间合金制备过程中通过外加能量场等方法,或者对已经制备好的中间合金进行塑性变形处理,从而达到改变初生相尺寸、分布等目的的一种方法。外加能量场方法主要有超声波、电磁搅拌、脉冲电场等,塑性变形处理主要有常规塑性变形室温轧制以及大塑性变形等。

### 4.1 超声波

研究认为<sup>[43-44]</sup>超声处理在氟化盐-Al熔体内部可以产生强烈的声空化,能有效地促进Ti和B原子从氟化盐向Al熔体的迁移,提高了 $\text{TiAl}_3$ 和 $\text{TiB}_2$ 颗粒的成核速率,并破坏了生长条件,导致 $\text{TiAl}_3$ 和 $\text{TiB}_2$ 颗粒尺寸和尺寸扩散大大减小。韩等<sup>[45]</sup>研究了超声波对Al-5Ti-1B细化剂显微组织及细化能力影响,结果表明:氟盐法制备Al-5Ti-1B在氟盐反应开始阶段以及最后凝固阶段施加高能超声处理,能够获得较多的块状或短棒状 $\text{TiAl}_3$ 相,尺寸在20  $\mu\text{m}$ 以下, $\text{TiB}_2$ 粒子间没有粘连现象,均匀分布于基体中,平均晶粒尺寸为0.65  $\mu\text{m}$ ,超声后的Al-5Ti-B能够使纯铝晶粒细化到120  $\mu\text{m}$ ,并且具有良好的细化抗衰退性。

### 4.2 电磁搅拌

电磁搅拌是指利用外加的交变磁场在熔体中产生感应电动势和感应电流,从而产生电磁力推动熔体流动,使中间合金中的第二相分布更为均匀,减少偏

析。在电磁搅拌的过程中可以破碎枝晶、达到减小第二相颗粒尺寸进而增加异质相数量的目的,此外电磁搅拌是非接触的搅拌方式,可避免铝熔体的污染<sup>[46-47]</sup>。

王顺成等<sup>[48]</sup>采用电磁搅拌连续铸挤技术制备了Al-5Ti-1B晶粒细化剂,其合金组织由块状 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 及颗粒状 $\text{TiB}_2$ 粒子组成,其中块状 $\text{TiAl}_3$ 平均尺寸约15.7  $\mu\text{m}$ ,与传统方法制备的Al-5Ti-B相比, $\text{Al}_3\text{Ti}$ 尺寸略有减小,但颗粒状的 $\text{TiB}_2$ 粒子平均尺寸显著减小到0.74  $\mu\text{m}$ ,且十分均匀分布,添加0.2wt%的Al-5Ti-1B可将纯铝晶粒细化到68  $\mu\text{m}$ ,细化性能优异。Guan等人<sup>[49]</sup>研究了电磁搅拌对Al-Zr合金初生相以及细化效果的影响,结果表明,电磁搅拌后 $\text{Al}_3\text{Zr}$ 初生相形貌由大片状/块状(51.5  $\mu\text{m}$ )转变为小块状(15.7  $\mu\text{m}$ ),Al-Zr中间合金细化纯铝的晶粒尺寸由未经电磁搅拌的797  $\mu\text{m}$ 降低到经过电磁搅拌的354  $\mu\text{m}$ ,细化效果提升了55.6%。此外有研究表明<sup>[50]</sup>,电磁搅拌可以通过去除熔体中的炉渣来提高中间合金的精炼效果,当交流磁场强度为2 400 G时,熔体搅拌3 min即可除渣,磁场不仅使熔体循环,而且在离坩埚壁1 cm处产生二次流,这是除渣的主要原因,交流磁场比直流磁场更有效地去除炉渣。

### 4.3 脉冲电场

在合金凝固过程中施加脉冲电场,可产生Lorentz力,在磁场力的作用下,液态金属内部发生对流,可以获得较为均匀的温度场和浓度场,从而达到减少偏析、细化晶粒的目的<sup>[51-52]</sup>。此外有研究报道称,脉冲电场可以阻碍包裹体的团聚行为并改变其形态<sup>[53]</sup>。

Ren等人<sup>[54]</sup>研究了脉冲电流对铝合金熔体中 $\text{TiB}_2$ 粒子分散的影响。结果表明,脉冲电流产生的焦耳加热和珀耳帖效应可以降低熔体中 $\text{TiB}_2$ 粒子之间的结合力,在感应磁压、夹紧力梯度和电磁激波的作用下,聚集的 $\text{TiB}_2$ 颗粒会被分散, $\text{TiB}_2$ 颗粒团簇的尺寸减小。

#### 4.4 室温轧制

室温轧制是指金属板材在室温条件下通过轧辊之间的压制减少板材厚度的一种加工工艺，通过较大的变形量可以改变金属板材中初生相的尺寸以及分布。Furukawa等人<sup>[55]</sup>研究了冷轧对Al-Ti合金组织及细化纯铝的影响，结果表明，Al-Ti中间合金随着轧制压下量由0增加到53%细化纯铝的晶粒尺寸由700 μm降低到350 μm，细化效果提升50%，晶粒尺寸的减小是由于随着压下量的增加Al<sub>3</sub>Ti被破碎，导致细化剂中Al<sub>3</sub>Ti颗粒数量的增加。并且该研究同时指出，Al<sub>3</sub>Ti的尺寸随着轧制压下量的增加(>45%)趋于稳定，这是因为当压下量大于45%时，Al<sub>3</sub>Ti颗粒的纵向排列几乎与轧制方向平行，作用在Al<sub>3</sub>Ti颗粒上的剪切力减小，因此，如果对Al-Ti合金施加较大的剪切变形，则Al<sub>3</sub>Ti颗粒预计会发生进一步破碎。近年来，不对称轧制受到了广泛关注，不对称轧制是一种利用上下工作辊直径或转速不同而进行轧制的工艺，由于不对称冷轧比传统冷轧能引起更大的剪切变形，该方法预计可进一步提高细化剂的细化效率<sup>[56-57]</sup>。

#### 4.5 大塑性变形

大塑性变形方法被定义为“在块体材料上施加一个非常大的应变，在不显著改变试样的原始尺寸情况下能够获得较大的真应变”的方法。在中间合金细化剂中运用大塑性变形工艺可以进一步控制第二相的尺寸分布状态，目前适用于细化剂领域常用的大塑性变形工艺主要是等径角挤压(ECAP)<sup>[58-59]</sup>。

等径角挤压<sup>[60]</sup>是指金属板材在外加应力的作用下通过两个通道相交的平面，在拐角处引入一个非常大的剪切应变，金属板材通过通道前后坯料的横截面尺寸没有发生变化，因此可以反复挤压，从而达到获得较大应变积累的目的。近年来，ECAP作为一种研究初生相的有效方法引起了研究人员的极大兴趣。Wang等人<sup>[61]</sup>研究了ECAP对Al-5Ti-1B初生相尺寸以及细化效果的影响，结果表明，随着ECAP挤压道次的增加，Al<sub>3</sub>Ti

的平均尺寸显著减小，经过9道次挤压，条状Al<sub>3</sub>Ti相长度由100 μm减小到16 μm，长宽比逐渐接近于1，加入0.2wt%经过7个道次ECAP处理后的Al-5Ti-B细化效果最好，能够使纯铝的晶粒尺寸细化到112 μm。Zhang等人<sup>[62]</sup>在研究ECAP处理Al-Ti合金的文章中指出，在ECAP过程中会形成Al-Ti过饱和固溶体，认为细小的Al<sub>3</sub>Ti颗粒和过饱和固溶体中的Al<sub>3</sub>Ti析出物可能是导致细化效率提升的主要原因。

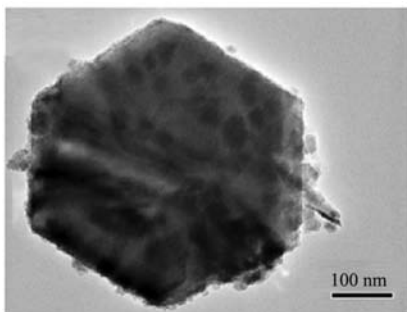
### 5 物理方法优化细化剂细化能力理论分析

综上所述，超声、电磁搅拌、脉冲电场、室温轧制、大塑性变形等物理处理方法都在一定程度上改变了第二相的形态，尺寸细小且均匀分布的第二相有助于提高细化剂的细化效果及抗衰退性<sup>[63-64]</sup>。接下来从定量理论分析的角度来解释这一现象。

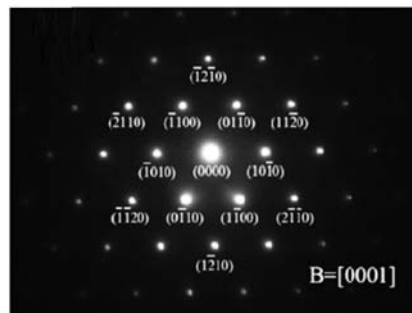
首先，一方面从物理方法调控第二相优化细化效果分析。以超声制备Al-5Ti-B为例，外加声场制备的Al-5Ti-B新型中间合金较传统的Al-5Ti-B中间合金组织中的TiB<sub>2</sub>粒子尺寸由2.13 μm减小到0.65 μm<sup>[45]</sup>，TiB<sub>2</sub>粒子尺寸的减小首先会引起中间合金在相同添加量的情况下TiB<sub>2</sub>粒子数目的增加，TiB<sub>2</sub>粒子形貌如图4所示<sup>[45]</sup>，假定TiB<sub>2</sub>粒子为规则的六棱柱形状，其厚度为基面对角线长度的1/3，并且每一个TiB<sub>2</sub>粒子特征相同，中间合金加入后所释放的TiB<sub>2</sub>粒子数目就可以通过以下公式计算。

$$N_p = \frac{W_p}{W_{sp}} = \frac{8W_p}{\sqrt{3}\rho_{TiB_2}d_{TiB_2}^3} \quad (6)$$

式中： $N_p$ 为粒子数目， $W_p$ 为粒子总重量， $W_{sp}$ 为单个粒子的重量， $\rho_{TiB_2}$ 为TiB<sub>2</sub>粒子密度， $d_{TiB_2}$ 为TiB<sub>2</sub>粒子基面对角线长度。当向纯铝溶液中加入相同质量的超声制备的Al-5Ti-B以及传统工艺制备的Al-5Ti-B中间合金，由于加入量相同，认为加入TiB<sub>2</sub>粒子总质量相同，TiB<sub>2</sub>粒子密度相同，那么加入TiB<sub>2</sub>粒子数目的差异就仅与粒



(a) TiB<sub>2</sub>粒子TEM形貌



(b) 衍射花样

图4 TiB<sub>2</sub>粒子TEM形貌及选取衍射花样

Fig. 4 TEM morphologies of the TiB<sub>2</sub> particles and selected diffraction patterns

子尺寸有关, 新型、传统Al-5Ti-B中间合金TiB<sub>2</sub>粒子尺寸分别为0.65 μm、2.13 μm, 在铝熔体中添加相同量的Al-5Ti-B, 新型Al-5Ti-B中间合金中单位体积内的TiB<sub>2</sub>粒子数目是传统Al-5Ti-B的35倍之多, 因此细化效果更好。

另一方面从物理方法调控第二相延缓细化效果衰退分析。依然以超声制备Al-5Ti-B中间合金TiB<sub>2</sub>粒子尺寸显著减小为例讨论, TiB<sub>2</sub>粒子的密度为4.52 g/cm<sup>3</sup>, 远大于Al熔体的密度2.7 g/cm<sup>3</sup>, 因此在长时间保温过程中会发生沉降导致细化效果减弱, 结合上述TiB<sub>2</sub>粒子的体积定义, TiB<sub>2</sub>粒子在Al熔体中下沉的动力可由以下公式计算<sup>[65]</sup>:

$$F_d = V_{sp} (\rho_{TiB_2} - \rho_{Al}) g = \frac{\sqrt{3}}{8} d_{TiB_2}^3 (\rho_{TiB_2} - \rho_{Al}) g \quad (7)$$

式中:  $F_d$ 为动力,  $V_{sp}$ 为单个粒子体积,  $\rho_{Al}$ 为铝液密度,  $g$ 为重力加速度。尺寸较小的球形或者类球形杂质在液体中上升或下降受到的阻力可由以下公式计算<sup>[65]</sup>:

$$F_r = 6\pi r v \eta \quad (8)$$

式中:  $r$ 为杂质粒子半径,  $v$ 为杂质粒子运动速度,  $\eta$ 为液体粘度。虽然TiB<sub>2</sub>粒子不是球形, 但其尺寸较小, 可类似看做球形, 其阻力仍可按照上述公式计算, 当阻力和动力相等时, TiB<sub>2</sub>粒子将在铝熔体中做匀速下降运动, 其运动速度可由以下公式计算:

$$v = \frac{\sqrt{3}}{24} \frac{d_{TiB_2}^2 (\rho_{TiB_2} - \rho_{Al}) g}{\pi \eta} \quad (9)$$

#### 参考文献:

- [1] 潘复生, 张丁非. 铝合金及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 李念奎, 凌泉, 聂波, 等. 铝合金材料及其热处理技术 [M]. 南京: 江苏人民出版社, 2012.
- [3] QUESTED T E. Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation [J]. Metal Science Journal, 2004, 20 (11): 1357-1369.
- [4] FAN Z, WANG Y, ZHANG Y, et al. Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system [J]. Acta Materialia, 2015, 84: 292-304.
- [5] WANNASIN J, CANYOOK R, WISUTMETHANGOON S, et al. Grain refinement behavior of an aluminum alloy by inoculation and dynamic nucleation [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (10): 3897-3903.
- [6] 韩延峰, 张瀚龙, 徐钧, 等. 基于Al-Ti-B细化剂的铝合金异质形核机制研究进展 [J]. 中国材料进展, 2018, 37 (8): 74-79.
- [7] SIGWORTH G K, KUHN T A. Grain refinement of aluminum casting alloys [J]. International Journal of Metalcasting, 2007, 1 (1): 31-40.
- [8] TURNBALL D J. Formation of crystal nuclei in liquid metals [J]. Journal of Applied Physics. 1950, 21 (10): 1022-1028.
- [9] 孙杰. 铝异质形核机理研究 [D]. 上海: 上海大学, 2018.
- [10] LIU J, ZHAO J Z, HU Z Q. Kinetic details of the nucleation in supercooled liquid metals [J]. Applied Physics Letters. 2006, 89 (3): 94-113.
- [11] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis. [J]. Industrial & Engineering Chemistry. 1952, 44 (6): 1292-1298.
- [12] BRAMIFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1: 1987-1995.
- [13] ZHANG M X, KELLY P M. Edge-to-edge matching and its applications [J]. Acta Materialia. 2005, 53 (4): 1073-1084.
- [14] GREER A L, BUNN A M, TRONCHE A, et al. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B [J]. Acta Materialia. 2000, 48 (11): 2823-2835.
- [15] WANG Y, ZENG X, DING W, et al. Effect of Al-4Ti-5B master alloy on the grain refinement of AZ31 magnesium alloy [J]. Scripta Materialia, 2006, 54 (2): 269-273.
- [16] LU L, DAHLE A K, STJOHN D H. Grain refinement efficiency and mechanism of aluminium carbide in Mg-Al alloys [J]. Scripta

根据上述公式可见, TiB<sub>2</sub>粒子在铝熔体中的下降速度与其粒子尺寸的平方成正比, 当TiB<sub>2</sub>粒子尺寸由2.13 μm减小到0.65 μm时, 其下降速度降低了90.6%, 因此细化衰退现象有明显改善。

## 6 展望

铝合金的细化一直是国内外研究的热点, 获得优良的铸态组织可以使铝合金的应用范围扩大, 在铸造过程中加入晶粒细化剂改善铸态缺陷是目前铝加工行业的普遍做法。随着细化剂理论研究的深入, 目前对边边匹配模型的研究得到了广泛认可, 该模型的成功构建可高效筛选出潜在的晶粒细化剂, 避免试验试错的盲目性, 为后续开发新型高效细化剂提供了理论依据。此外, 基于自由生长模型的论述, 异质相的尺寸分布对细化效果影响较大, 为研究人员进一步优化细化剂细化效果提供了方向。Al-Ti-B-RE作为一种新型的细化剂, 不仅保留了Al-Ti-B细化剂较高的细化效率, 还能进一步提高了细化效果和细化稳定性, 有望解决Al-Ti-B细化剂存在的问题。因此, 据以上理论及前人改善细化剂细化能力研究结果分析, 通过外加能量场的方式制备新型细化剂Al-Ti-B-RE, 之后通过不对称轧制或者大塑性变形ECAP等方式进一步处理, 有望使细化剂的细化水平提高到一个新的高度, 此外值得关注的是新型Al-Ti-B-RE的细化机制有待进一步的研究。

- Materialia, 2005, 53 ( 5 ) : 517–522.
- [17] LIU S F, ZHANG Y, HAN H, et al. Effect of Mg-TiB<sub>2</sub> master alloy on the grain refinement of AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487 ( 1 ) : 202–205.
- [18] WANG Y, FAN Z, ZHOU X, et al. Characterisation of magnesium oxide and its interface with  $\alpha$ -Mg in Mg-Al-based alloys [J]. Philosophical Magazine Letters, 2011, 91 ( 8 ) : 516–529.
- [19] ZHANG M X, KELLY P M, MA Q. Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys [J]. Acta Materialia, 2005, 53 ( 11 ) : 3261–3270.
- [20] WANG F, QIU D, LIU Z L, et al. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium [J]. Acta Materialia, 2013, 61 ( 15 ) : 5636–5645.
- [21] GREER A L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts [J]. Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences, 2003, 361 ( 1804 ) : 479–495.
- [22] LI T, WANG J H, SU X P, et al. Microstructure characteristic and grain refining performance of Al-5Ti-1B master alloy improved by copper mould die casting [J]. Materials Science & Technology, 2013, 29 ( 1 ) : 93–99.
- [23] LASTER T, NURNBERG M R, JANZ A, et al. The influence of manganese on the microstructure and mechanical properties of AZ31 gravity die cast alloys [J]. Acta Materialia, 2006, 54 ( 11 ) : 3033–3041.
- [24] GREER A L, COOPER P S, Merndith M W, et al. Grain Refinement of Aluminium Alloys by Inoculation [J]. Advanced Engineering Materials, 2010, 5 ( 1–2 ) : 81–91.
- [25] WANG S, LI J, GAN C, et al. Grain refinement mechanism and effective nucleation phase of Al-5Ti-1B master alloy [J]. Materials ence Forum, 2017, 898 ( 2 ) : 1231–1235.
- [26] QUESTED T E, GREER A L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys [J]. Acta Materialia, 2004, 52 ( 13 ) : 3859–3868.
- [27] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑, 等. 氟盐法制备Al-Ti-B中间合金的研究 [J]. 铸造技术, 2006, 27 ( 6 ) : 601–604.
- [28] LIAO C W, CHEN W T, CHEN H, et al. Effect of feeding order on preparation of Al-Ti-B master alloy by fluoride salt method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26 ( 1 ) : 204–211.
- [29] 李喜珍, 边秀房, 李秀军, 等. Al-Ti-B合金中TiB<sub>2</sub>和AlB<sub>2</sub>的从头算研究 [J]. 金属学报, 2001, 37 ( 3 ) : 235–238.
- [30] MURTY B S, KORI S A, CHAKRABORTYM. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying [J]. Metallurgical Reviews, 2002, 47 ( 1 ) : 3–29.
- [31] 张作贵, 刘相法, 边秀房, 等. Al-Ti-B中间合金的遗传性研究与推广应用 [J]. 铸造, 2000, 49 ( 10 ) : 758–763.
- [32] 王鹏, 马乃恒, 李险峰, 等. 原位合成铝基复合材料中颗粒沉降的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2004 ( 2 ) : 30–32.
- [33] 陈渭臣, 黄兴波. 铝合金熔体处理的研究近况 [J]. 铸造, 2003, 52 ( 6 ) : 384–386.
- [34] WANG Y, FANG C M, ZHOU L, et al. Mechanism for Zr poisoning of Al-Ti-B based grain refiners [J]. Elsevier BV, 2019, 164: 428–439.
- [35] 张胜华, 张涵. 稀土在Al-Ti-B-RE中间合金中的作用 [J]. 中南大学学报, 2005, 36 ( 3 ) : 386–389.
- [36] WANG Z J, SI N C. Synthesis and refinement performance of the novel Al-Ti-B-RE master alloy grain refiner [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44 ( 12 ) : 2970–2975.
- [37] 尹建宝, 李逸泰, 闭建明, 等. Al-2Ti-B-Ce和Al-5Ti-B-Ce中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的研究 [J]. 轻合金加工技术, 2015, 43 ( 1 ) : 15–20.
- [38] 刺军, 尹建宝, 李逸泰, 等. Al-5Ti-B-Ce与Al-5Ti-B-La中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的对比 [J]. 轻合金加工技术, 2015, 43 ( 11 ) : 30–34.
- [39] MA T F, CHEN Z Y, NIE Z R, et al. Microstructure of Al-Ti-B-Er refiner and its grain refining performance [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31 ( 6 ) : 622–627.
- [40] WANG K, CUI C X, WANG Q, et al. The microstructure and formation mechanism of core-shell-like TiAl<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>Ce in melt-spun Al-Ti-B-Re grain refiner [J]. Materials Letters, 2012, 85 ( 20 ) : 153–156.
- [41] 胡华. 新型Al-Ti-B-RE细化剂的制备及其细化性能的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [42] WANG X J, XU C, MUHAMMAD A, et al. Effects of Al-Ti-B-RE grain refiner on microstructure and mechanical properties of Al-7.0Si-0.55Mg alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24 ( 7 ) : 2244–2250.
- [43] LI Y L, FENG H K, CAO F R, et al. Effect of high density ultrasonic on the microstructure and refining property of Al-5Ti-0.25C grain refiner alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 487 ( 1–2 ) : 518–523.
- [44] ABRAMOV O V, STRAUMAL B B. Hypereutectic Al-Si based alloys with a thixotropic microstructure produced by ultrasonic treatment [J]. Materials & Design, 1997, 18 ( 4–6 ) : 323–326.
- [45] 韩延峰. 超声制备Al-5Ti-1B中间合金及 $\alpha$ -Al/异质核心界面研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [46] 刘俞伯, 申玉婷, 张宇博, 等. 电磁搅拌与超声作用对6082铝合金成分偏析的影响研究 [J]. 铸造, 2023, 72 ( 2 ) : 140–146.
- [47] 闫春雷, 田明生, 沈利, 等. 电磁能对半连续铸造Al-Si-Cu-Mg合金微观组织与成分偏析的影响 [J]. 稀有金属, 2023, 47 ( 2 ) : 203–209.

- [48] 王顺成, 郑开宏, 戚文军, 等. 电磁搅拌对Al-5Ti-1B的显微组织与晶粒细化能力的影响 [J]. 有色金属科学与工程, 2014, 1: 58-62.
- [49] GUAN T Y, ZHANG Z F, BAI Y L, et al. The influence of Inter-cooling and electromagnetic stirring above liquidus on the formation of primary  $Al_3Zr$  and grain refinement in an Al-0.2% Zr alloy [J]. *Materials*, 2018, 12 (1): 1-22.
- [50] LIU X F, ZHANG Z G, BIAN X F, et al. The influence of electromagnetic stirring on Al-Ti-B master alloys [J]. *JOM*, 2000, 52 (5): 47-48.
- [51] 胡仕成, 孔祥奎, 彭聪, 等. 脉冲电流在纯铝凝固过程中的应用 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34 (12): 1311-1315.
- [52] MA X, LI Y, YANG Y. Grain refinement effect of a pulsed magnetic field on as-cast superalloy K417 [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24 (8): 2670-2676.
- [53] ZHAO Z C, QIN R S. Morphology and orientation selection of non-metallic inclusions in electrified molten metal [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, 48 (5): 2781-2787.
- [54] YLA B, REN D B, GX A, et al. Effect of electric current pulses on  $TiB_2$  particle dispersion in aluminum alloy melt [J]. *Materials Letters*, 2020, 274: 1-4.
- [55] SATO H, OTA K, FURUKAWA M, et al. Grain refinement of As-Cast pure Al by cold-rolled Al-Ti alloy refiner [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54 (9): 1554-1561.
- [56] ZUO F Q, JIANG J H, SHAN A D, et al. Shear deformation and grain refinement in pure Al by asymmetric rolling [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18 (4): 774-777.
- [57] PIESIN A M, SALGANIK V M, DYJA H, et al. Asymmetric rolling: theory and technology [J]. *Wiadomosci Hutnicze*, 2012, 79 (5): 358-362.
- [58] 梁博, 王庆娟, 周晓, 等. 大塑性变形制备超细晶金属材料的研究现状 [J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37 (8): 840-844.
- [59] LOWE T C, VALIEV R Z. The use of severe plastic deformation techniques in grain refinement [J]. *JOM*, 2004, 56: 64-68.
- [60] ESTRIN Y, VINOGRADOV A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61 (3): 782-817.
- [61] YU H, WANG N, GUAN R G, et al. Evolution of secondary phase particles during deformation of Al-5Ti-1B master alloy and their effect on  $\alpha$ -Al grain refinement [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34 (12): 2297-2306.
- [62] ZHANG Z G, HOSODA S, KIM I, et al. Grain refining performance for Al and Al-Si alloy casts by addition of equal-channel angular pressed Al-5 mass% Ti alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 425 (1-2): 55-63.
- [63] CHEN Y, XU Q, HUANG T. Research on precipitation of second phases for Al-Ti-B master alloy refiner [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 29 (5): 465-469.
- [64] 闫敬明, 黎平, 左孝青, 等. Al-Ti-B晶粒细化剂研究进展: 细化机理及第二相控制 [J]. 材料导报, 2020, 34 (9): 9152-9157.
- [65] 安阁英. 铸件形成理论 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1990.

---

## Research Status and Prospect of Refining Behavior of Aluminum Alloy Refiners

YANG Guang, WEN Sheng-ping, LEI Zhi-guo, HUANG Hui, XIONG Xiang-yuan  
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

### Abstract:

Grain refinement of aluminum alloys can significantly improve their overall performance, which is significant for expanding their applications. Based on the heterogeneous shape nuclei, this paper discussed the dot mismatch model, the edge matching model and the free growth model, and confirmed the efficiency of the edge matching model in screening potential grain refiners. According to theoretical study of the effect of the free growth model on the size, morphology and distribution of heterogeneous phases on the grain refinement effect, the research progress of physical and chemical methods to regulate the second phase and thus optimize the refinement effect was summarized, and the reason why the second phase size affects the refinement effect was theoretically discussed. Finally, the direction of optimizing the grain refinement agent was discussed.

### Key words:

aluminum alloy; grain refinement; edge matching model; free growth model; second phase