

AIB 中间合金对电解低钛铝制备的变形合金及铸造合金的组织细化

摘 要

目前,对铝及其合金的晶粒细化主要采用向合金熔体中添加 AlTi 、 AlTiB 中间合金的方式进行,但这些中间合金还存在着诸如生产工艺复杂、价格昂贵、抗衰退能力差等缺陷。电解加钛是一种新的加钛方式,理论和实践证明,这种加钛方式不仅生产工艺简单、成本低廉,而且具有良好的晶粒细化效果。向电解低钛铝熔体中加入适量的 AIB 中间合金可以显著提高电解加钛的晶粒细化作用。但是, AIB 中间合金对电解低钛铝制备合金的晶粒细化作用还有待深入研究。为此,本文研究了 AIB 中间合金对电解低钛铝制备的变形及铸造合金的晶粒细化作用,主要进行了如下几方面研究工作。

1 对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备的 6009 变形合金的晶粒细化的影响。结果表明: AIB 中间合金对纯铝制备的 6009 合金的晶粒细化效果较差,而对电解低钛铝制备的 6009 合金有良好的细化作用。对于电解低钛铝制备的 6009 合金,在 Ti 含量一定时,合金的晶粒尺寸随 B/Ti 质量比的增大而减小,当 B/Ti 质量比达到 1:5 时,细化效果最好;而在 B/Ti 比为 1:2.22 (TiB_2 的化学计量比)时,晶粒明显粗化,这表明熔体中的 B 与 Ti 完全反应生成了 TiB_2 粒子,而 TiB_2 单独存在时不能起很好的晶粒细化作用,但对晶粒的生长有一定的阻碍作用,使得合金的晶粒仍有一定的细化;继续增加 B 含量,使 B/Ti 比为大于 1:2.22 时,合金晶粒尺寸又缓慢下降,但总体而言,细化效果很差。

2 研究了块状 Al5Ti1B 和棒状 Al5Ti1B 中间合金对纯铝制备的 6009 变形合金的晶粒细化作用,并与 AIB 中间合金(按 B/Ti 质量比 1:5 加 AIB)对电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒细化作用进行了对比。结果表明:三种细化方法对合金都有良好的细化作用;但相较而言,棒状 Al5Ti1B 中间合金对 6009 合金的晶粒细化能力最强,块状 Al5Ti1B 中间合金次之,用 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备的合金时,晶粒细化效果较差。

3 对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备的 A356 铸造合金的晶粒

细化。结果表明：AIB 中间合金对这两种方法制备的 A356 合金都有很好的晶粒细化作用，而且随着 B 含量的增加，细化效果增强。对电解低钛铝制备的 A356 合金而言，当 Ti 含量小于 0.10% 时，AIB 中间合金对电解低钛铝和纯铝制备的 A356 合金的晶粒细化效果相当，但当 Ti 含量较高时，合金晶粒尺寸反而较大，这表明电解加入的 Ti 在用 AIB 中间合金细化 A356 合金过程中并不起明显作用。

综上所述，AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 Al-Mg-Si 变形合金有良好的晶粒细化作用，对电解低钛铝制备的 A356 铸造合金也保持良好的细化效果。这种细化处理工艺为变形铝合金的晶粒细化提供一条新的途径。

关键词：电解低钛铝，AIB 中间合金，晶粒细化，B/Ti 质量比

Grain refining of Wrought alloy and Casting alloy

Prepared with ELTA by AlB master alloy

Abstract

At present, aluminum and its alloys are mainly refined by AlTi, AlTiB master alloy in their melt, but there are many defects about these master alloys, such as complicated production technology, high cost, poor resisting fading ability and so on. Titanium addition by electrolysis is a new technology of producing aluminum containing low content titanium. The theory and practice show that this approach not only decreases the cost and reduces production technology, but also has excellent grain refining effect. It can obviously improve the grain refining effect of titanium which is added by electrolysis in melt. However, the effect of AlB master alloy on the grain refining of alloy prepared with ELTA need further study. Therefore, the grain refining effect of wrought and casting alloy prepared using ELTA was investigated in this paper. The following work is primarily studied.

Firstly, the effect of AlB master alloy on the grain refining of 6009 wrought alloy prepared respectively with pure Al and ELTA was investigated. The result shows that the grain refining effect of 6009 alloy prepared using pure Al by AlB master alloy has poor effective, but it has excellent grain refining effect of 6009 alloy prepared with ELTA. When the 6009 alloy was prepared by ELTA and was under certain Ti content, the grain size declines with the increase of B/Ti mass ratio. The best grain refining effect is obtained at B/Ti mass ratio of 1:5; the grain size coarsens obviously at B/Ti mass ratio of 1:2.22 (the stoichiometric value for TiB_2). It notes that B in the melt reacts to Ti to form TiB_2 particles completely, and the TiB_2 particles alone have not good grain refining effect. But the existence of TiB_2 hampers grain grow, as a result, the grain size still has some refining. Continuing to increase the content of B so as to make the B/Ti mass ratio exceed 1:2.22, the alloy grain size slowly decline, but the effect is rather poor as a whole.

Secondly, the effect of bulk Al5Ti1B master alloy and rod Al5Ti1B master alloy on the grain refining of 6009 wrought alloy prepared with pure Al was investigated. And compared with the effect of AlB master alloy on the grain refinement of 6009 alloy prepared with ELTA (according to B/Ti mass ratio of 1:5 add AlB master alloy). The results indicate that the three methods of titanium addition have all strong refining effect; Comparatively speaking, rod Al5Ti1B master alloy has the strongest grain refining capacity on 6009 alloy, secondly bulk Al5Ti1B master alloy, and the grain refining effect of AlB master alloy on 6009 alloy prepared with ELTA among the poor.

Thirdly, a comparative study of AlB master alloy on the grain refining of A356 alloy prepared respectively with pure Al and ELTA was investigated. The results indicate that AlB master alloy has good refining effect both on A356 alloy prepared with the two approaches. Furthermore, with the increase of the content of B the grain is continuously refined. When the content of Ti is less than 0.10%, the effect on grain refining of A356 alloy prepared with ELTA has the same level with the alloy prepared with pure Al. When the content of Ti is higher, the alloy grain size is larger on the contrary. It shows that Ti added by electrolysis has not obvious effect on A356 alloy which is refined by AlB master alloy.

In short, AlB master alloy on the grain refining of Al-Mg-Si wrought alloy prepared with ELTA has excellent effect; this method on A356 casting alloy also acquire good grain refining effect. This process provides a new way of grain refining on wrought alloy.

Keywords : Electrolytic low-titanium alloy (ELTA), AlB master alloy, grain refining,
B/Ti mass ratio

第一章 引言

目前, 铝及铝合金应用日益广泛, 已成为工业上仅次于钢铁的常用金属材料。这是因为铝具有许多优良的特征: 比重小, 铝的密度为 2.7g/cm^3 , 大约为铁的 $1/3$; 塑性好, 具有很高的塑性, 易于加工, 可制造各种型材、板材; 抗腐蚀性能好, 铝与空气中的氧化合, 于金属表面生成一层致密、牢固的氧化膜, 可保护内部不再受氧化。另外, 铝的导热、导电性好, 导热、导电率仅次于铜, 约为钢铁的 $3-4$ 倍。但是, 纯铝的强度很低, 不能作为结构材料, 通过长期的生产实践和科学实验, 人们逐渐以加入合金元素及运用热处理等方法来强化铝, 这就得到了一系列铝合金。它们基本上保持了纯铝的优点, 又具有较高的强度, 被广泛应用于航空航天、航海、民用建筑、电力、医疗、运输车辆等工业领域, 成为除钢铁材料外使用最为广泛的基础金属材料^[1]。

1.1 铝及其合金的晶粒细化

铝及其合金通常具有三种晶粒组织: 等轴晶、柱状晶和羽毛状晶组织。粗大的柱状晶和羽毛状晶对铝合金的力学性能极为有害, 它降低了铝合金的加工工艺性能、屈服强度和延伸率; 另外柱状晶或羽毛状晶组织易导致许多表面缺陷^[2]。均匀细小的等轴晶组织可允许较高的铸造速度, 同时又不发生热脆现象, 获得这种晶粒组织最为有利; 但是等轴晶粗大时也会降低合金的力学性能。因此, 铝加工业中往往采取各种措施对铝结晶组织进行细化, 以抑制粗大的柱状晶和羽毛状晶, 使粗大的等轴晶变得更加细小和分布均匀。

晶粒细化是提高铝合金性能的重要手段之一。如何获得细小的等轴晶, 从而提高铝合金的性能, 已成为人们广泛关注的问题。这是因为金属材料的强度在很大程度上取决于晶粒的大小, Hall-Petch 公式定量描述了晶粒尺寸与材料强度的关系^[3]:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1-1)$$

式中: σ 为屈服强度; σ_0 、 K 为常数; d 为晶粒尺寸。

很明显晶粒尺寸越小, 材料的机械强度就越高。材料组织的细化在现代工业中有不

容忽视的重要意义，在固态下可通过热处理的方法来细化材料的组织，但这种细化作用多依赖于其凝固后晶粒的大小和相的组成。因此，在凝固过程中对晶粒进行细化就显得非常重要，尤其是对纯铝和低合金化的铝合金就更加重要。

1.1.1 铝合金的晶粒细化对组织及性能的影响

对铝及铝合金来说，进行的晶粒细化而获得的细小均匀的等轴晶组织有如下作用：

- (1) 提高材料的屈服强度^[4]。
- (2) 改变了第二相的形态、尺寸和分布，使组织分布趋于均匀，从而减少了偏析倾向。如，在铝型材的压延过程中，可改善挤压加工条件，提高连续加工速度，延长设备和模具的使用寿命^[5]。
- (3) 改善了塑性变形过程中沿晶粒边界的应力分布，并且在各个部位均匀一致，从而改善和提高了机械加工工艺性能^[6]。
- (4) 改善了铝制品表面处理的外观质量，减少形成条纹的倾向，从而提高了使用价值^[7]。
- (5) 提高铝铸件表面的抗腐蚀能力。

因此，晶粒细化处理已成为铝铸件和型材生产中的有机组成工序，也是铝加工业广泛重视的研究课题。

1.1.2 晶粒细化常用的方法及存在的问题

晶粒大小取决于凝固过程中形核的数量和晶粒生长的速度。金属凝固时，每个晶粒都是由一个晶核长大而成，单位体积中的晶粒数目可以表示为

$$Z_v = 0.9\left(\frac{\dot{N}}{G}\right)^{3/4} \quad (1-2)$$

式中 $\dot{N}$ 是合金的形核率， G 是晶粒长大速度。由此可见，晶粒的大小取决于形核率和长大速度的相对大小。形核率越大，晶粒生长速度越慢，则单位体积中的晶核的数目就越多，反之，晶核数目就越少。因此，提高形核率与抑制晶粒生长是细化晶粒的主要手段。提高形核率即增加形核核心的数量，主要通过添加异质形核核心的手段增加形核核心数量。每一个形核核心都有可能生长成一个小晶粒，在小晶粒长大过程中，它们会互相碰撞，彼此间的生长速度将受到相互抑制，从而得到细

小的等轴晶，使合金得到细化。

形核质点主要有两种来源：内生形核质点和外来形核质点。在晶粒细化的发展过程中，科学工作者们针对这两种途径，提出了多种细化理论及方法。晶粒细化方法很多，但总的说来，可概括为两个方面：内部形核法和外来形核质点法。其中内部形核法包括机械物理法、提高过冷度法、快速凝固法等；而外来形核质点法主要是指向熔体中添加晶粒细化剂，如在铝合金中加入 AlTi、AlTiB、AlTiC 等中间合金细化剂，通过这些方法改变铸态组织的晶粒尺寸与形态。

内部形核法是通过一定手段，如机械物理法、提高过冷度法、快速凝固法等通过对合金熔体施加一定的物理条件，使熔体内部自发产生大量的形核核心，同时抑制晶粒的长大，从而实现合金晶粒的细化。

机械物理法是根据动力学原理^[8]，利用各种各样的方式使得在凝固初期正在生长中的较大的枝晶破碎成更多的细小的晶块，这些晶块在随后的凝固过程中会成为结晶的核心，增加合金内部的晶核数量，从而提高合金的异质形核能力，达到细化晶粒的方法。它主要包括热对流、等径转角挤压、电磁搅拌、超声波振动等^[9]。对熔体进行人工搅拌或一定的机械振动，也会使合金组织得到一定程度的细化。

提高过冷度，这个理论是由 Winegard 和 Chalmers 在 1954 年提出来的。熔体的过冷度 $\Delta T = T_m - T$ ， T_m 是固相平衡熔点温度， T 是熔体温度。由于晶粒的大小、形貌和成分分布都与形核速率和长大速度密切相关^[10]。当形核率越大，晶粒长大速度越小时，晶粒细小；反之，晶粒粗大。但是，形核率和核长大速度都随着过冷度的增加而增加，但过冷度的变化对形核速率的影响要更大一些。只有具有足够大的过冷度，使形核速率大于核长大速度，才能使晶粒得到细化。因此，在晶粒长大的过程中，提高过冷度使得固-液界面前沿成分过冷足以促使非自发形核，从而产生等轴晶，使晶粒得到细化。大的过冷度可通过提高液态金属的冷却速度来获得，实际生产中常采用提高凝固冷却速度的方法来实现的，比如以导热性好的金属型模具代替砂型模具、在模外采取强制冷却、降低铸型温度、降低浇注温度和速度等来达到此目的^[11]。

快速凝固技术是 Duwez 于 1960 年创立^[10]的。由于该凝固技术与常规铸态凝固合金相比，具有很高的凝固速度，使得合金在凝固过程中形成了极细小的微观组织结构，一般晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右，且分布均匀。因此，快速凝固法在细化铝及铝

合金中得到广泛的应用。快速凝固下合金的晶粒尺寸大小主要与凝固速度有关，具体关系如下^[10-12]：

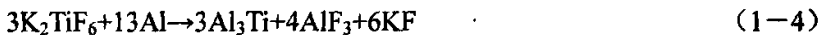
$$d = B(T)^{-m} \quad (1-3)$$

式中 d 是晶粒平均直径，单位是 μm ； B, m 是与合金成分有关的常数， T 是快速凝固过程中的冷速，是指合金熔体开始冷却时到完全凝固这段时间中的变化率。由（1-3）式可知，晶粒尺寸一般随凝固冷速的增加而减小^[9]。

异质形核质点法即通过向铝熔体中加入某种细化剂（如 AlTi 、 AlTiB 中间合金），使其产生大量的有效异质形核核心，增加了晶体的形核率，从而达到细化晶粒的目的。目前，在铸造现场中添加少量的细化剂是最有效的细化处理方法，而最常用的细化剂是含钛（硼）的细化剂。细化剂的添加方式有含钛的气态物质、盐类混合物和中间合金。

以气态形式加入^[13]：将 TiCl_4 和 BCl_3 的混合气体通入铝液中，与熔铝反应生成 Al_3Ti 和 TiB_2 粒子和氯气，其中氯气还可以起到除气的作用，但是这种加钛方式所需设备复杂，并且氯气有毒，污染环境。

以盐的形式加入：早期的含 Ti 、 B 的晶粒细化剂是把以盐类化合物（ KBF_4 ， K_2TiF_6 ）直接加入铝熔体中，与熔体铝发生的化学反应如（1-4）式、（1-5）式所示^[14]，从而形成 TiB_2 或 Al_3Ti 粒子来细化晶粒。



然而，这种加入方式存在着诸如熔体中 TiB_2 或 Al_3Ti 粒子分布不均匀， Ti 、 B 的成分难以控制，且原料利用率低，污染环境，细化效果不稳定等缺点。后来通过在低温熔铝中加钛，低温熔铝中加氟盐的形式，在一定的工艺条件下，可使铝及铝合金获得较好的细化效果。但是此方法存在一系列的问题：1，加入的 Ti 、 B 元素含量难以稳定控制，细化效果不稳定；2，易引起夹渣，气孔等铸造缺陷；3，放出大量有害的氟化气体，污染环境和恶化劳动条件；4，混合盐中还需附加合金元素，这便污染了合金成分；5，不能实现连续微细化工艺。因此，这类加钛晶粒细化方法已经被淘汰^[6]。但是，它在晶粒细化技术发展过程中曾起到了重要的作用。

后来，随着研究的深入，人们发现 Ti 、 B 细化剂以中间合金的形式加入熔体要

比以盐的形式有更好的细化作用^[15]。到目前为止,国内外工业上应用广泛的晶粒细化剂主要有三类: AlTi、AlTiB 和 AlTiC。人们最早使用的中间合金细化剂是 AlTi 块锭二元合金,而且直到现在仍然在广泛使用。AlTi 细化剂主要有 Al₅Ti,它含有许多金属间化合物 Al₃Ti 粒子,提供了大批的非均质形核基底,促进 α (Al)成核,从而使铸态组织细化。研究表明,中间合金的微观结构、尤其是 Al₃Ti 的形貌、大小及分布对中间合金的细化特性有着重要的影响^[16-17]。

经研究发现在 AlTi 合金中加入 B 元素时,晶粒细化效果显著提高,随之出现了 AlTiB 中间合金。起初 AlTiB 是以块状的形式加入到熔炉内,明显减少了铸锭的裂纹、消除了羽毛状晶和冷隔,并且使铸锭在随后的深加工中性能得到提高。但是仍然存在着细化效果衰退较快、当铝熔体中存在 Zr、Cr 等元素时会失去细化能力和 TiB₂ 粒子聚集使细化效果降低等问题。后来,随着铝合金制造业和加工业的发展,国外许多公司研制出棒状(线状)的 AlTiB 中间合金细化剂,如美国的 KBA 公司、英国的 LSM 公司和荷兰的 KBM 公司等已研究和生产出线状 AlTiB 细化剂^[17]。用棒状或线状的 AlTiB 连续的加入流动的熔体中,是目前世界上普遍采用的铸锭组织细化技术。它使得细化剂用量省、易控制,可获得最佳细化效果,并可与熔体净化技术相配合实现铸锭生产的联机自动化。此项技术已成为世界各国铝材生产中质量保证的重要措施之一,并获得了显著的经济效益。但是此种棒状 AlTiB 技术性能要求很高,必须在进入熔体的很短时间内立即产生细化作用,因此除要求成分均匀和保证一定的 B/Ti 比例外,最重要的是控制细化相 Al₃Ti 和 TiB₂ 的形貌尺寸。目前,只有少数国家掌握了此种生产技术,而且都列为重要技术专利。经过 20 多年的发展,AlTiB 细化剂的细化效果得到很大的提高。但是,仍然存在着 TiB₂ 易受 Zr、Cr 等元素毒化而失去细化晶粒作用等现象。此外,AlTiB 细化剂虽具有优异的细化晶粒的能力,但其抗衰退能力仍不能令人满意;棒状(线状)的 AlTiB 中间合金细化剂价格比较高,硬质点(TiB₂)的加入对产品的最终性能和质量会产生负面影响。近年来出现了新型的细化剂 AlTiC^[18-19],它虽能克服以上缺点,但由于铝熔体不湿润碳,使碳的合金化成本很高,直接影响了 AlTiC 晶粒细化剂的推广和使用,长期以来未能实现工业化应用。

1.1.3 晶粒细化理论

由于合金的细化过程很复杂，既与熔炼条件有关，又与铸造条件有关；不可控制的杂质因素的影响，还有熔体中某些元素的交互作用等。到目前为止，铝及其合金的晶粒细化机制有着多种观点，但相互之间往往存在着分歧，这些观点都存在着某种缺陷，它们只能解释细化过程的某些现象，甚至不同细化机理之间还有些说法是相互矛盾，这些问题一直是人们争论的焦点，至今没有一种观点或理论能全面完善地解释所有晶粒细化现象和细化行为。这说明铝及其合金的晶粒细化机理是极其复杂的，其中有代表的理论有：抑制晶粒生长理论^[52]， $\alpha(\text{Al})$ 晶体增殖理论（晶体游离学说）^[20]，包晶反应理论（相图理论）^[21]，硼化物—碳化物粒子理论^[23-24]，超形核理论等理论。

抑制晶粒生长理论，晶粒的生长速度对于晶粒的最终大小有着非常重要的影响。研究表明，液态金属中的溶质元素对晶体的生长有一定的抑制作用，用晶粒生长抑制因子可表示不同的溶质元素抑制晶粒生长作用的强弱。

$$GRF = m_L C_0 (k_0 - 1) \quad (1-6)$$

公式中 m_L 为 Al-Me 相图中液相线的斜率，Me 为不同溶质元素的代号， C_0 为合金中的溶质成分， $k_0 = C_S / C_L$ 为分配系数， C_S 和 C_L 分别是液固界面温度为 T 时固相和液相中的溶质成分。 GRF 值越大的溶质元素，抑制晶粒生长的作用越强。通过计算表明，在铝合金的所有合金化元素中，Ti 的 GRF 值比其它溶质元素如 Zr、Cr 等都要大得多^[53]，因此晶粒的生长速度最慢，为熔体中结晶基底孕育形核提供了时间，随着大量晶核的形成，晶粒得到细化。所以钛被认为是抑制铝晶粒长大作用最强的元素。

$\alpha(\text{Al})$ 晶体增殖理论（晶体游离学说）^[20]，这个理论又称偏析系数理论。晶粒的细化过程是通过 $\alpha(\text{Al})$ 的增殖作用来实现的。增殖作用是指合金中某些元素能促进模壁上晶体的根部和树枝晶的根部形成颈缩形状，而易于熔断，脱落成新的结晶核心。颈缩程度由晶体生长过程中所引起的固—液界面附近溶质的偏析程度有关。偏析程度越大，成分过冷也越大，就越易造成颈缩现象。偏析程度大小通常用溶质偏析系数 $|1 - K_0|$ 来描述，其中 K_0 为溶质平衡分配系数。Ti 的偏析系数 $|1 - K_0| = 7$ ，远远大于铝合金常见元素及杂质的偏析系数，因此它是理想的细化剂。在加入 Ti 的同时，硼元素加入后细化效果的改善是由于增加了形核基底 TiB_2 粒子的缘故。

包晶反应理论强调 Al_3Ti 的成核作用，认为中间合金加入到铝熔体中后，未熔

的 Al_3Ti 颗粒通过包晶反应 ($\text{L} + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \alpha(\text{Al})$) 使 $\alpha(\text{Al})$ 成核, 从而导致晶粒细化; 硼在铝熔体中的存在降低了 Al_3Ti 的溶解度, 是包晶反应在 $0.025 \sim 0.03\% \text{Ti}$ 条件下就可发生, Al-Ti-B 三元系中 Al_3Ti 的液相线比二元系 Al-Ti 相图的液相线更陡, 从而促进了 Al_3Ti 的热力学稳定性, 使 Al_3Ti 的溶解减慢或停止, 从而增加了有效晶核数目, 提高了细化效果。另外, 铝熔体中加入硼后, Al_3Ti 晶体表面变得凹凸不平, 并使之破碎, 从而提高了其表面能和形核活性。熔体凝固时, 硼有助于 Al_3Ti 的细化, 从而提高了 Al_3Ti 的有效核心的数量。包晶反应理论可以很好地解释不同 Al_3Ti 形态具有不同细化效果的试验现象, 但对接触时间很长后仍有细化效果, 甚至在细化曲线上出现“W”形状 (即细化效果会出现两次转折) 的试验现象难以解释。

硼化物—碳化物粒子理论^[23-24], 钛是过渡族金属, 能与碳反应生成化合物 TiC , 碳化钛具有金属特性, 在高温下稳定, 晶型为简单立方结构, 晶格常数与铝的晶格常数接近, 二者有较好的共格关系, 因此, 可成为铝的异质形核中心。只要铝液中有万分之几的碳原子, 就可形成大量的 TiC 颗粒而使铝晶粒得到细化。Johnsson 和 Bacjerud 用高纯铝做了细化实验, 并发现在 Ti 含量为 0.1% 和 0.07% 时未发现 Al_3Ti 晶核, 而在 Al 晶粒中心极易找到硼化物聚集团。认为 Al_3Ti 已基本溶解, 因而不参与成核; 溶解于 Al 液中的 Ti 在硼化物外围形成富 Ti 层, 从而促使其成核, 他们还利用灵敏的热分析方法证明 TiB_2 是最有效的形核相。其他研究者也对 Al 晶粒中心进行了分析研究, 认为在亚包晶成分 ($w(\text{Ti}) < 0.15\%$) 条件下, 存在有硼化物晶核。然而, 经过比较周密的研究发现, 硼化物理论也不完善。

超形核理论是在包晶反应理论和硼化物—碳化物粒子理论的基础上形成的。近年来 Mohanty 和 Gruzleski 等人的研究指出^[25-26], TiB_2 颗粒并不能单独成为 $\alpha(\text{Al})$ 的形核中心, 因为 $\alpha(\text{Al})$ 与 TiB_2 之间的晶体结构没有相似性, TiB_2 在铝熔体中是稳定的化合物, 在凝固过程中, 容易被 $\alpha(\text{Al})$ 相推向最后凝固区域的晶界处, TiB_2 阻挡了 $\alpha(\text{Al})$ 的长大, 从而使晶粒得到细化。超形核理论认为, TiB_2 虽然不能成为形核中心, 但是 TiB_2 和铝熔体之间却存在活度梯度, 熔体中的钛原子可通过扩散向 TiB_2 颗粒表面富集, 导致 TiB_2 和液体界面上的钛浓度增加, 从而在 TiB_2 表面上形成 Al_3Ti 的沉淀薄层, 此薄层经包晶反应而使 $\alpha(\text{Al})$ 形核, 使晶粒细化。超形核理论目前还缺少试验确切证据, 然而在理论上比较有说服力, 对于必须有多余的 Ti 时 TiB_2 才能起细化作用得到很好的解释^[27]。

另外还有相图理论、亚稳定硼化物理论、TiC 核心理论、铝晶粒自身细化理论、原子结构理论等等^[28-30]。

目前关于硼的细化机理有很多种观点^[31]有人认为硼降低了 Al_3Ti 在铝熔体中的溶解度, 并使液相线变陡, 这样, 在同样的过冷度下将增加钛在铝熔体中的过饱和度和, 能够析出更多的 Al_3Ti 粒子, 从而达到细化晶粒效果; 但有人根据热力学数据计算, 认为硼对 Al_3Ti 在铝熔体中的溶解度无影响; 另一种观点认为硼在铝熔体中和钛生成 TiB_2 , TiB_2 在铝熔体中稳定, 存在 $(201)_{TiB_2} // (311)_{Al}$ 共格关系, 因此 TiB_2 起异质晶核的作用; 但有人认为 $\alpha(Al)$ 与 TiB_2 的点阵常数缺少共格关系, TiB_2 不是 $\alpha(Al)$ 的异质晶核, 晶粒得到细化是因为 TiB_2 阻挡了 $\alpha(Al)$ 的生长; 还有一种观点认为硼与熔体中的钛生成 $(Al,Ti)B_2$, 它本身不稳定, 会逐渐变为 TiB_2 , 但能改变 Al_3Ti 粒子的形态, 在面上富集硼化物, 具有粗糙或网纹表面, 是 $\alpha(Al)$ 最好的形核剂, 而且长效, 但此观点缺乏直观的证据^[31]。因此, 硼的作用机理尚待继续探究。

1.2 AIB 中间合金对铝合金的组织细化

H.T.Lu 等人指出^[35], AIB 中间合金对纯铝和无硅合金的细化能力很弱, 而对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用甚至超过了 AlTi 和 AlTiB 中间合金。文献^[36-37]给出的研究表明, 当把钛以 Al5Ti 或 Al5Ti1B 中间合金的形式熔配加入 A356 铝硅合金中时, 合金的晶粒都得到了明显细化, 并且含硼中间合金的晶粒细化作用更加显著,

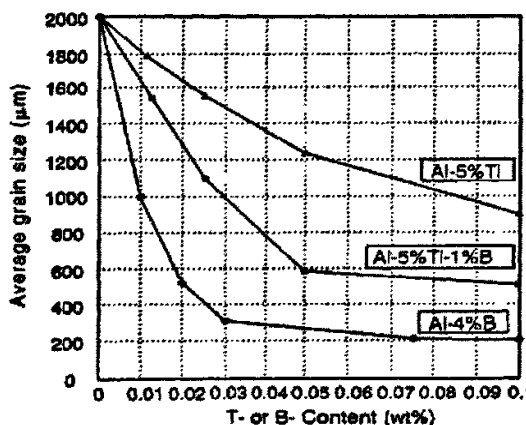


图 1.1 不同中间合金对 A356 合金晶粒细化效果比较

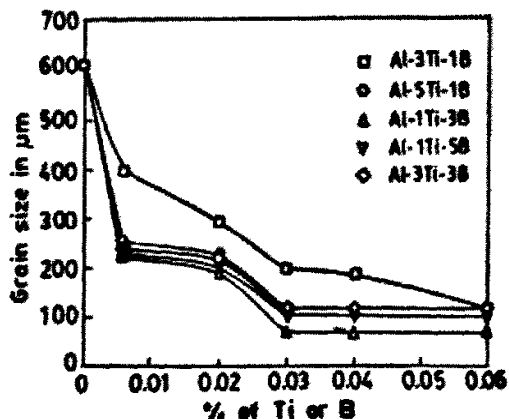


图 1.2 钛硼比不同的铝钛硼三元合金处理 Al-7%Si 合金的晶粒细化效果对比

而以不含钛的 Al4B 中间合金加入 A356 铝硅合金时细化效果最好, 如图 1.1 所示。

从图中还可以看出,在钛(硼)含量较低时,随着钛(硼)含量的增加,不同中间合金细化处理 A356 合金的晶粒尺寸都迅速变小,晶粒细化效果非常明显;当钛(硼)含量超过某一定值之后,晶粒尺寸不再有明显变化,晶粒细化能力趋于平缓。

图 1.2 是文献^[38]中给出了不同硼钛质量比的 AlTiB 中间合金对 Al-7%Si 合金的晶粒细化情况。从图中可以看出,不同硼钛质量比的中间合金 Al-7%Si 合金晶粒细化效果差别不大。其中,硼钛质量比为 3:1 的 Al1Ti3B 中间合金细化效果最好,硼钛质量比为 1:3 的 Al3Ti1B 中间合金细化效果最差,而硼钛质量比为 1:5 的 Al5Ti1B 中间合金细化效果居中。由此可见,AlB 中间合金对铸造 Al-Si 合金有良好的晶粒细化作用。钛硼联合细化 Al-Si 合金时,B 的含量越高对合金的细化越有利。

1.3 电解低钛铝合金研究进展及现状

AlTi、AlTiB 中间合金对铝及铝合金有很强的晶粒细化效果,使得它们在工业上得到广泛的应用。但是这些中间合金制备工艺复杂,钛和硼等元素的利用率低,细化相 Al_3Ti 和 TiB_2 的形貌与尺寸难以控制;且 TiB_2 易受 Zr、Cr 等元素毒化而失去细化晶粒作用;合金抗衰退能力仍不能令人满意;棒状(线状)的 AlTiB 中间合金细化剂价格比较高,硬质点(TiB_2)的加入对产品的最终性能和质量会产生负面影响。降低了采用含钛中间合金的细化效果。二十世纪八十年代,东北大学邱竹贤教授等人,对利用工业纯铝电解设备和电解质体系直接电解生产铝钛合金进行了大量的理论探讨和研究,试图通过向铝电解槽中添加 TiO_2 粉电解生产 AlTi 中间合金,以降低中间合金的制备成本。从热力学和电化学角度分析了 TiO_2 的理论分解电压和发生铝热还原反应的可能,以及电解的阴极特性。在实验室条件下,采用铝电解槽进行了电解 AlTi 中间合金的试验。根据理论分析和试验结果表明,利用纯铝电解设备和电解质体系,采用纯铝的电解参数和工艺,电解生产 AlTi 合金是可行的。在此基础上,他们研究了在铝电解槽中电解生产 AlTiB 中间合金,试验也表明,利用工业纯铝电解槽直接电解生产 AlTiB 合金也是可行的,且生产工艺简单,节约能源,降低生产成本^[39-42]。但是利用高钛渣(TiO_2 :94%)在 24KA 和 30KA 铝电解槽中只能生产出了钛含量 2%以下的 AlTi 中间合金;当合金中的钛含量超过 2%时,铝熔体中将有固相析出,将改变电解槽的阴极形状,影响槽的正常工作。将影响到中间合金采用该方法进行的大规模工业生产及其应用^[43-45]。

为此, 郑州大学物理工程学院材料物理实验室提出了通过向纯铝电解槽中添加少量的 TiO_2 , 利用电解法直接制备低钛铝合金^[46-48]。理论分析和工业试验表明^[44-46], 电解法生产低钛铝合金, 由于向电解质中仅需加入少量的 TiO_2 , 对电解槽的工作状态影响较小, 生产工艺简单, 成本低廉, Ti 的回收率高, Ti 在产品中的分布均匀, 成分容易控制, 克服了传统的熔配方法中存在的成本高、耗电量大、Ti 的回收率低, 熔体在高温下烧损, 严重并污染环境等缺点, 有望成为一种低成本、技术合理、易于工业化推广应用的、先进的铝基合金 Ti 合金化方法。

研究表明^[32-33], 利用电解低钛铝加 AIB 中间合金联合细化纯铝或变形合金, 通常有着比熔配加含 Ti 中间合金更好的细化作用。图 1.3 是电解低钛铝合金加硼和不加硼的样品晶粒尺寸比较图^[34]。从图中曲线可看出, 当钛含量处于 0.05%-0.15%之间时, 对于电解低钛铝合金, 随着钛含量的增加, 晶粒尺寸迅速下降, 之后下降速度变慢, 当钛含量达到 0.15%后, 随着钛含量升高, 样品晶粒尺寸有所增加。加硼后电解低钛铝合金的晶粒尺寸进一步变小, 当钛含量小于 0.15%时变化比较明显, 随后晶粒尺寸虽有所下降, 但下降缓慢。比较这两条曲线, 加硼样品的晶粒尺寸比不加硼样品晶粒尺寸小, 说明按硼钛质量比为 1: 5 的比例加入硼后, 电解加钛的细化能力得到了提高。

在实验室条件下, 对比研究了电解加钛与熔配加 AlTi 、 AlTiB 中间合金对工业纯铝的晶粒细化 (如图 1.4), 研究发现^[49], 在相同 Ti 含量下, 电解加钛的晶粒细化能力明显好于加 AlTi 中间合金, 而与熔配加 AlTiB 中间合金相当;

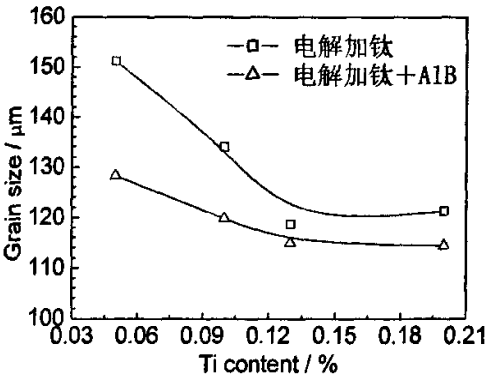


图 1.3 电解低钛铝合金和电解加钛加硼样品晶粒尺寸比较

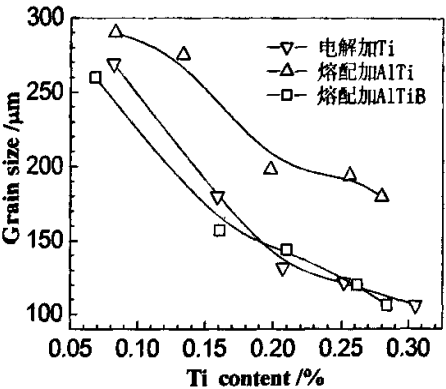


图 1.4 不同细化方法处理的纯铝合金样品微观晶粒尺寸随钛含量的变化

且电解加钛中的 Ti 在经过一段时间保温后, 钛仍能均匀弥散地分布在铝熔体中^[48], 并没有明显的聚集和沉淀; 同时因电解低钛铝合金中不存在硼元素, 克服了因添加 AlTiB 细化剂而加入 TiB₂ 粒子的缺点, 为铝合金的后续深加工提供便利。又分别用

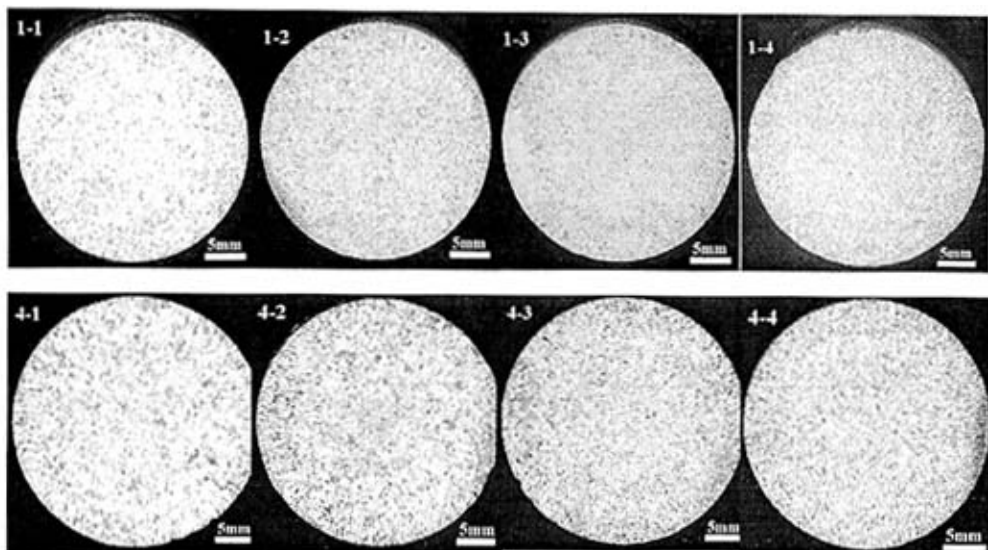


图 1.5.不同细化方法处理的 6063 合金的宏观形貌图

电解加钛:1-1,1-2,1-3,1-4,钛含量分别为 0.01%,0.02%,0.04%,0.05%

熔配加钛:4-1,4-2,4-3,4-4,钛含量分别为 0.01%,0.02%,0.04%,0.05%

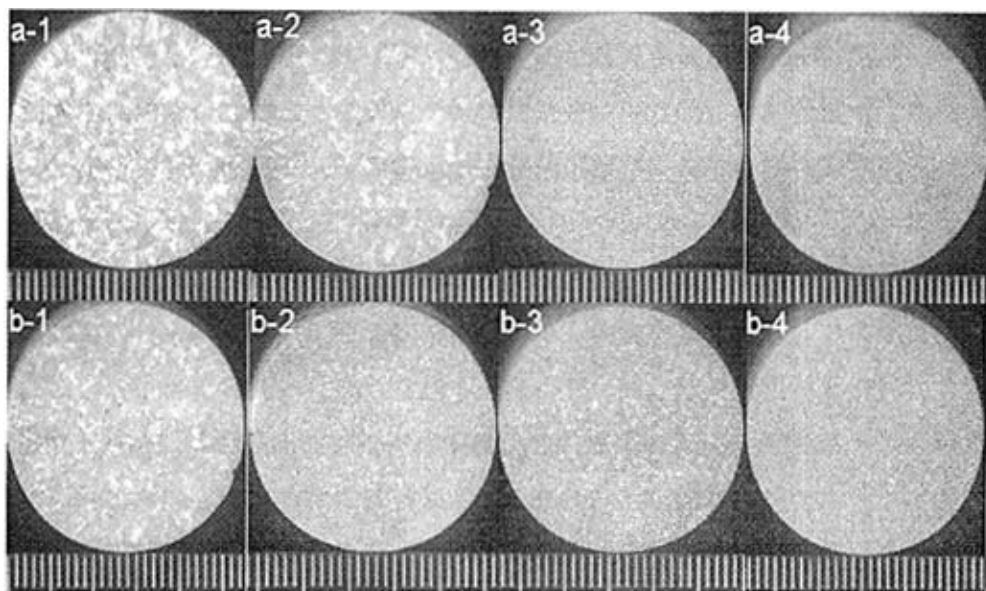


图 1.6 试验制备 Al-9%Si 合金样品的宏观组织 a、熔配加钛; b、电解加钛 钛含量为: (1)0.10%、(2)0.15%、(3)0.20%、(4)0.25%

电解加钛和熔配加钛方法对 6063 合金进行细化对比, 结果表明^[50], 在相同 Ti 含量下, 电解加钛对 6063 合金也有较强的细化能力, 且细化效果明显优于熔配加钛 (见图 1.5); 对比不同加钛方式细化处理的 Al-9%Si 合金, 结果表明^[51], 电解加钛对 Al-Si 合金细化能力高于熔配加钛的 (见

图 1.6); 图 1.7 为不同细化方式处理 Al-9%Si 合金的晶粒尺寸的变化, 可见电解加钛对 Al-Si 合金具有很好晶粒细化效果。总之, 实验室研究表明, 电解加钛对纯铝、6063 合金以及 Al-9%Si 合金都有良好的晶粒细化效果, 且都优于熔配加钛的晶粒细化效果。在工业上, 通过三门峡铝业有限公司进行的初次工业电解生产低钛铝的实验表明,

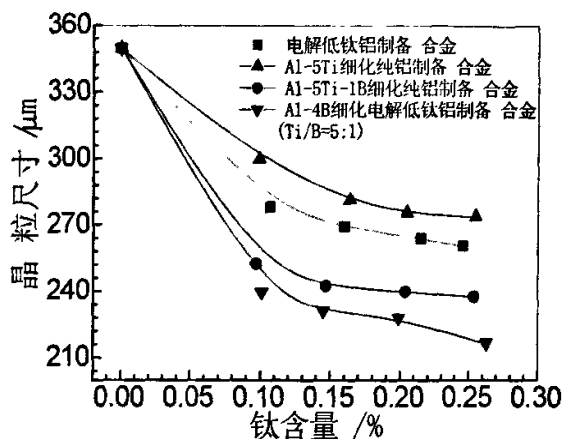


图 1.7 不同细化方法处理 Al-9%Si 合金样品的晶粒尺寸随钛含量的变化

在现有的纯铝电解设备上, 在基本不改变纯铝电解工艺的基础上, 工业生产钛含量低于 0.30% 的电解低钛铝是可行的; 随后在登封铝业有限公司进行了长达 6 个月的电解低钛铝的工业试验, 在现有纯铝电解设备上, 除向电解槽中定期添加 TiO_2 粉外, 为改变电解工艺, 电解槽工作正常, 对电解质温度等参数影响很小, 电流效率等各项技术指标正常, 因此工业电解生产低钛铝是完全可行的。电解低钛铝合金组织均匀, 晶粒细小, 但是要取代纯铝作为铝工业的母体材料使用, 在很多情况下将被多次重复熔化。因此, 采用了在常规熔配温度 (控制在 1010-1020K) 下, 用一般的凝固条件, 研究多次重熔对电解低钛铝细化效果的影响。结果表明: 多次重熔对电解低钛铝的细化效果影响很小, 经 4 次熔配后, 原有的细化效果不变, 继续增加熔化次数, 细化效果略有降低; 且钛含量基本保持不变, 同时分析了电解低钛铝的细化原理。由于电解低钛铝是向纯铝电解槽中以适当的方式加入一定量的 TiO_2 粉, 通过电解和铝热还原反应析出的钛原子进入铝液, 在强大的电场和磁场作用下, 溶解在铝液中的钛随同铝液处在不停的运动和搅拌之中, 钛在铝液中趋于均匀分布。在随后的降温过程中, 部分溶质钛将以包括强形核能力的 Al_3Ti 在内的多种 Ti/Al 原子百分比不同的第二相析出, 这些 Ti 与 Al 的中间合金相有可能同时成为 $\alpha(\text{Al})$ 相的强形核

相，或通过不同方式，诸如提高 Al_3Ti 的稳定性等来提高合金的形核能力。电解加钛方式有可能成为优于目前工业上常用的 AlTi 、 AlTiB 细化剂的一种新的铝合金晶粒细化工艺。

1.4 本文研究的主要内容

电解法直接制备低钛铝是一种工艺简单、成本低廉、细化效果良好的加钛方式，在实验室全体人员的努力下，该项目已经取得了许多有价值的结果和结论，但还存在着许多问题需要进一步的研究——为了使电解低钛铝得到更广泛的应用，考虑钛硼联合作用于合金的细化效果，硼对电解低钛铝制备变形合金晶粒细化效果有何影响；硼钛比对电解低钛铝制备的铝合金的晶粒细化效果有何影响，获得细小晶粒的最佳硼钛比为多少，以及电解低钛铝直接用于制备铝硅合金（如 A356 合金）是否可行，这些都是需要研究的问题中的一部分。因此，本文针对 A1B 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 变形合金和 A356 铸造合金，研究这两类标准牌号合金的细化效果，以期对电解低钛铝的大面积推广生产和应用提供实验和理论上的依据。

1. 利用电解低钛铝加 A1B 中间合金制备 6009 变形铝合金，研究 B 对该合金晶粒细化效果的影响；并与 A1B 中间合金直接细化纯铝制备的 6009 合金细化效果作以对比，分析 B 对电解低钛铝制备的变形合金的细化机理。
2. 按照不同的硼钛比向电解低钛铝制备的 6009 合金中添加 A1B 中间合金，通过对比相同钛含量下不同硼钛比合金样品的晶粒尺寸，研究硼钛比对该合金的晶粒细化效果的影响，得出 6009 合金晶粒细化的最优化的硼钛比。对不同硼钛比的 6009 合金的晶粒细化行为特征及微观组织进行分析，重点分析 TiB_2 在电解加钛晶粒细化中的作用。
3. 对比研究块状 Al5Ti1B 、棒状 Al5Ti1B 及电解加钛并按 B/Ti 质量比为 1:5 加入 A1B 中间合金三种方式细化制备 6009 合金，比较三者细化效果，分析其差异。
4. A1B 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 铸造合金，研究其细化效果，并与 A1B 中间合金直接细化纯铝制备的 A356 合金的细化效果进行比较，分析电解加钛对该合金晶粒细化所起的作用，分析其细化机理。

第二章 AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009

变形合金的晶粒细化

2.1 引言

目前,工业上常用 AlTi、AlTiB 晶粒细化剂的对铝及其合金进行晶粒细化处理,尤其是 AlTiB 中间合金^[54],它具有细化效果好、抗衰退能力强的特点,经过细化处理的铝合金材料,其多项性能可得到明显提高;而 AlTi 中间合金是最早使用的一种细化剂,它的细化能力不如 AlTiB 中间合金,但目前仍在广泛使用,尤其是在铸造铝合金领域应用较多。然而,使用中间合金细化剂对铝及其合金进行细化处理,但是这些中间合金制备工艺复杂,细化效果不稳定,而且对中间合金的质量要求较高^[55-56],钛和硼等元素的利用率低,细化相 Al_3Ti 和 TiB_2 的形貌与尺寸难以控制;且 TiB_2 易受 Zr、Cr 等元素毒化而失去细化晶粒作用;合金抗衰退能力仍不能令人满意;棒状(线状)的 AlTiB 中间合金细化剂价格比较高,硬质点(TiB_2)的加入对产品的最终性能和质量会产生负面影响。本课题组提出了通过铝电解过程进行前期加钛生产电解低钛铝,并设想用该含低钛的铝合金取代纯铝用于生产应用合金,从而实现铝合金的自然含钛,是一种新的加钛方式。合金重熔后的晶粒细化来自合金自身组织遗传因子,具有比一般熔配加钛更好的细化效果^[57-59]。

H.T.Lu 等人指出^[35],AIB 中间合金对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用甚至超过了 AlTi 和 AlTiB 中间合金,而对纯铝和无硅合金的细化能力很弱。但是,研究表明^[32],AIB 中间合金对电解低钛铝的晶粒细化作用很强,少量的 Ti、B 含量就可使合金晶粒细化至 100 多微米,然而,该方法是否适用于变形合金呢?AIB 中间合金对电解低钛铝制备的变形合金是否会有良好的细化效果?这些问题多有待于进一步的研究。6000 系 Al-Mg-Si 变形铝合金占用于生产挤压型材的 80%,该系合金的主要强化元素是镁和硅,钛质量分数在 0.005%--0.2% 范围内。由于该系具有中等强度、优良的挤压性、耐蚀性和焊接性,广泛应用于建筑、交通运输和航空航天等领域,随着国民经济的发展,对该合金的性能和价格提出了更高要求。基于以上几点作者选取 6009 牌号 Al-Mg-Si 合金,采用电解加钛并熔配加 AIB 中间合金细化制备 6009 合金,研究 AIB 中间合金对 6009 合金的细化作用,与 AIB 中间合金直接细化纯铝

制备 6009 合金效果进行对比；在一定钛含量下，加入不等量的 B，研究硼钛质量比对该合金晶粒细化的影响，寻求最优化硼钛质量比。

2.2 试验材料及试验方法

试验材料为在工业电解槽上直接电解生产的电解低钛 Al-0.3%Ti、工业纯铝、工业纯硅、工业纯镁、Al-50%Cu、Al-10%Mn 以及 Al-3.45%B 中间合金。试验分两部分：一、AIB 中间合金细化纯铝制备 6009 合金，AIB 中间合金按 B/Ti 质量比 1：5 加入细化电解低钛铝制备 6009 合金，比较两者的细化效果；二、Ti 含量分别为 0.05%、0.08%、0.15%时，AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 合金，研究一定钛含量下，合金晶粒尺寸随 B/Ti 质量比的变化关系。

表 1 6009 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 6009 alloy (mass %)									
合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
合金 1	0.759	0.0860	0.258	0.521	0.558	<0.030	0.0107	0.0531	余量
合金 2	0.749	0.0720	0.259	0.567	0.504	<0.030	0.0284	0.0805	余量
合金 3	0.794	0.0704	0.269	0.573	0.549	<0.030	0.0154	0.0191	余量
合金 4	0.786	0.0796	0.258	0.531	0.542	<0.030	0.0239	<0.010	余量
合金 5	0.734	0.113	0.253	0.509	0.503	<0.030	0.0222	——	余量

本试验中样品制备均在 5kW 的电阻炉中进行。在使用新石墨坩埚前务必要烘干，具体烘干方法为：200℃烘烤 2 小时，400℃烘烤 2 小时，再在 600℃烘烤 2 小时，烘烤时将炉盖与炉壁之间留一定的缝隙以便使从坩埚中烘出的氢化物等逸出。将配置的原料在烘干箱中预热到 200℃。之后，把配料中的电解低钛铝合金和工业纯铝放入烘干后石墨坩埚中，加热熔化升温至 760℃，将预热至 200℃的工业纯 Si 加入熔体中，并立即搅拌，避免 Si 长时间暴露于空气中增加氧含量。在 Si 的熔化过程中，搅拌 2—3 次以加速其熔解。待 Si 全部熔化后，此时熔体温度约为 720℃，将用铝箔包好并已预热的 Mg 加入熔体

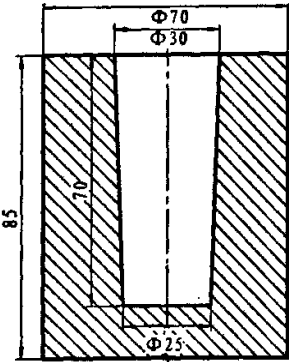


图 2.1 模具外形

中并迅速搅拌, 注意观察熔体表面, 发现有颜色变化时, 即表明 Mg 已熔解完毕。此时熔体温度在 720℃左右, 加入 AIB 中间合金并搅拌均匀使其熔解。在熔体温度又升至 720℃时, 用氩气除气三分钟, 并用涂过 ZnO_2 (防止过多的杂质铁进入铝液) 的勺子将除气时飘逸到铝液表面的杂质扒除。除气后, 待温度再升至 720℃并充分搅拌后迅速浇入预热 200℃的钢制模具中, 每炉浇注三个试样并分别打上标号。AIB 中间合金细化纯铝制备 6009 合金的工艺同上。模具外形尺寸如图 2.1 所示。合金 1、2、3 分别为 Ti 含量为 0.05%、0.08%、0.02%时, 加入不同量 AIB 中间合金细化制备 6009 合金, 合金 4、5 分别为 AIB 细化纯铝和电解低钛铝制备 6009 合金。

宏观和微观金相试样均取自距浇铸样品底部 35mm 处。试样经车床车平后用 Metalscan2500 型金属分析仪进行成分分析。而后试样先后用 400、800、1000、1200 等号的砂纸进行粗磨、细磨, 之后用进行宏观腐蚀。宏观腐蚀过程为: 首先将样品放入浓度为 100g/L 的 NaOH 溶液中侵蚀 5 分钟, 用清水冲洗后放入浓度为 25%的 HNO_3 溶液中侵蚀 5 分钟, 之后再用清水冲洗, 最后将样品放入混合酸(HF 酸 5ml、HCl 酸 25ml、 HNO_3 酸 25ml)中侵蚀 30 秒钟后用清水冲洗即可。宏观腐蚀过的样品用扫描仪扫描宏观照片。

腐蚀制成宏观金相样品, 再经粗磨、细磨, 再在抛光机上抛光后, 用浓度为 0.5%HF 溶液腐蚀制成微观金相试样。用配备有图像采集系统的 Olympus 金相显微镜在不同试样的几乎相同区域内拍 20 张照片, 用于微观组织的定量分析。晶粒尺寸在 WD-5 电镜联机及光镜图文管理系统上用割线法对晶粒尺寸进行测量。

2.3 试验结果

2.3.1 AIB 中间合金对纯铝制备 6009 合金的晶粒细化

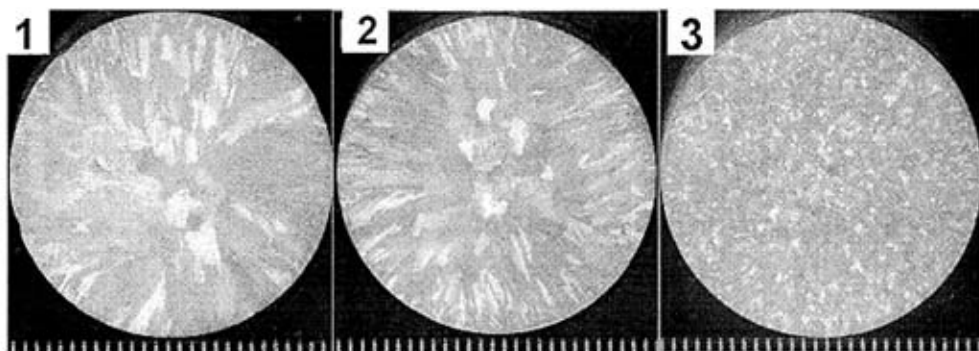


图 2.2 AIB 中间合金细化纯铝制备 6009 合金的宏观形貌
B 含量: (1) 0 (2) 0.006% (3) 0.016%

图 2.2 为 AIB 中间合金细化纯铝制备的 6009 合金的宏观形貌, 样品硼含量分别为: 0、0.006% 和 0.016%。从宏观金相可以看出, 不加或加少量 B 时, 合金晶粒表现为粗大的柱状晶和胞状晶组织, 随着 B 含量的增加, 合金晶粒有所下降, 当 B 含量达到 0.016% 时, 合金晶粒尺寸才有明显的下降。由此可见, AIB 中间合金对纯铝制备的 6009 合金的细化效果不明显。

2.3.2 AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒细化

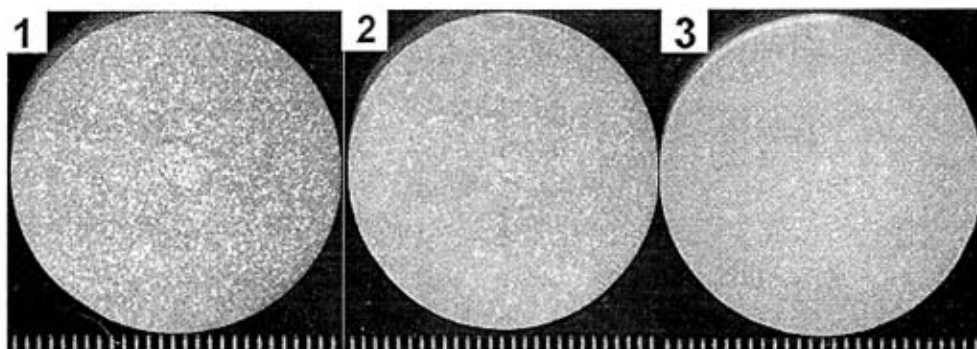


图 2.3 电解加钛并按 B/Ti 质量比 1:5 加 AIB 中间合金制备 6009 合金的宏观形貌 B 含量: (1) 0 (2) 0.006% (3) 0.016%

图 2.3 为 Ti 含量为 0.05% 时, 电解加钛并按 B/Ti 质量比 1:5 加入 AIB 中间合金制备 6009 合金的宏观形貌, 合金样品晶粒呈现出细小的等轴晶, 随着 B 含量的增加, 合金晶粒尺寸明显下降。比较图 2.2 和图 2.3 可知, AIB 中间合金对用电解低钛

铝制备的 6009 合金比用纯铝制备合金有更好的细化作用。

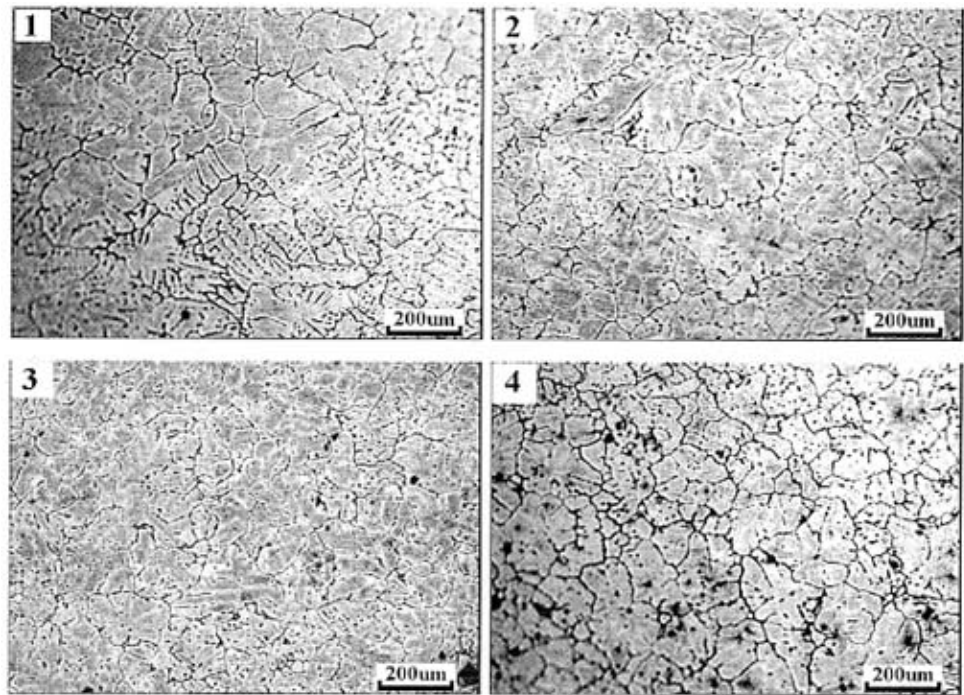


图 2.4 电解加钛并按 B/Ti 质量比 1: 5 加入 A1B 中间合金细化制备 6009 合金的微观组织
Ti 含量为: (1) 0.02%、(2) 0.03%、(3) 0.06%、(4) 0.08%

图 2.4 是不同钛含量下，电解低钛铝并按 B/Ti 质量比 1:5 加入 A1B 中间合金制备 6009 合金的微观组织。当 Ti 含量为 0.02%时，合金晶粒尺寸就达到了 200μm，而随着 Ti、B 含量的增加，合金晶粒尺寸进一步减小，当 Ti 含量达到 0.08%时，合金晶粒尺寸接近 100μm，可见，A1B 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 合金有很好的效果。

图 2.5 为纯铝和电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒尺寸随 B 含量的变化曲线，可以看出，随着 B 的逐渐加入，纯铝制备

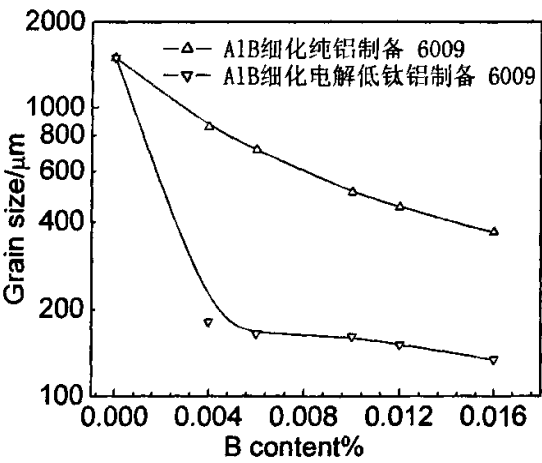


图 2.5 纯铝和低钛铝制备的 6009 合金样品的晶粒尺寸随硼含量的变化

的 6009 合金晶粒尺寸逐渐下降,但总体细化效果表现较差。电解低钛铝制备的 6009 合金按 B/Ti 质量比 1:5 加入 B 时,合金晶粒尺寸明显减小,在 B 含量为 0.004%时,晶粒就得到很好的细化,随着钛硼含量的增加,晶粒尺寸继续下降,但下降趋势明显变平缓;对比发现,AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金的细化作用明显好于 AIB 中间合金直接对纯铝制备 6009 合金的细化。

2.3.3 B/Ti 质量比对电解低钛铝制备 6009 合金晶粒细化的影响

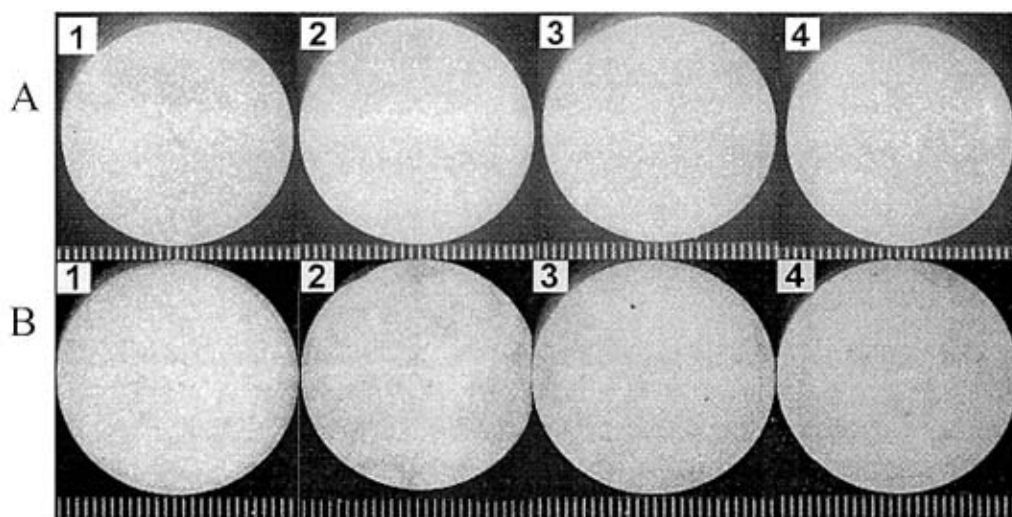


图 2.6 Ti 含量一定时,不同 B/Ti 比下的 6009 合金宏观形貌 Ti 含量为:(A) 0.05%、(B) 0.08% B/Ti 质量比为:(1)0、(2)1:5、(3)1:2.22、(4)2:1

图 2.6 是 Ti 含量分别为 0.05%、0.08%时,不同 B/Ti 质量比下的 6009 合金的宏观形貌。可以看出,在两种 Ti 含量下,不加 B 时 6009 合金晶粒就已得到很好的细化;随着 B 含量的增加,合金晶粒进一步细化,从整体看合金晶粒都表现为细小的等轴晶;对比两种 Ti 含量下不同 B/Ti 质量比的合金的宏观形貌,发现 Ti 含量分别为 0.08%的合金晶粒明显小于 Ti 含量分别为 0.05%的。

图 2.7 是 Ti 含量为 0.05%的 6009 合金的不同 B/Ti 质量比下的微观组织照片。可以看出,不加 B 时,合金组织就已得到了很好的细化,晶粒表现为等轴晶。增加 B 含量,合金晶粒尺寸进一步变小,在 B/Ti 质量比为 1:5 时合金晶粒尺寸达到 $150\mu\text{m}$,而后在 B/Ti 质量比达到其化学计量比 1:2.22 时,合金晶粒却有所粗化,晶粒尺寸达到 $200\mu\text{m}$,当 B/Ti 质量比超过 1:2.22 后,晶粒尺寸有所下降。

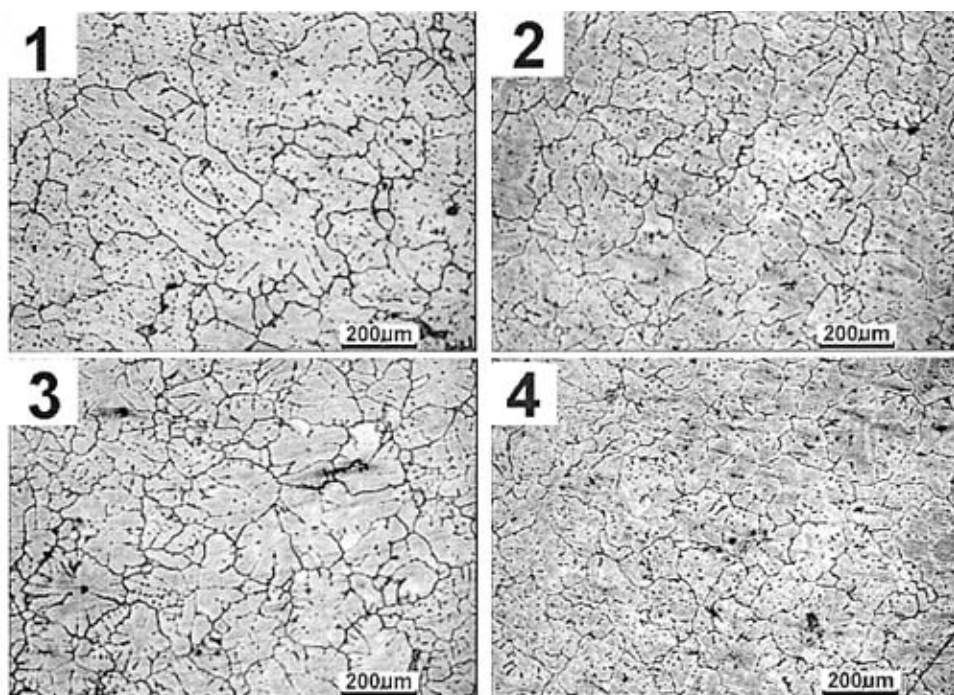


图 2.7 Ti 含量为 0.05% 时, 不同硼钛质量比下 6009 合金的微观组织 B/Ti 质量比为: (1)0、(2) 1:5、(3) 1:2.22、(4)2:1

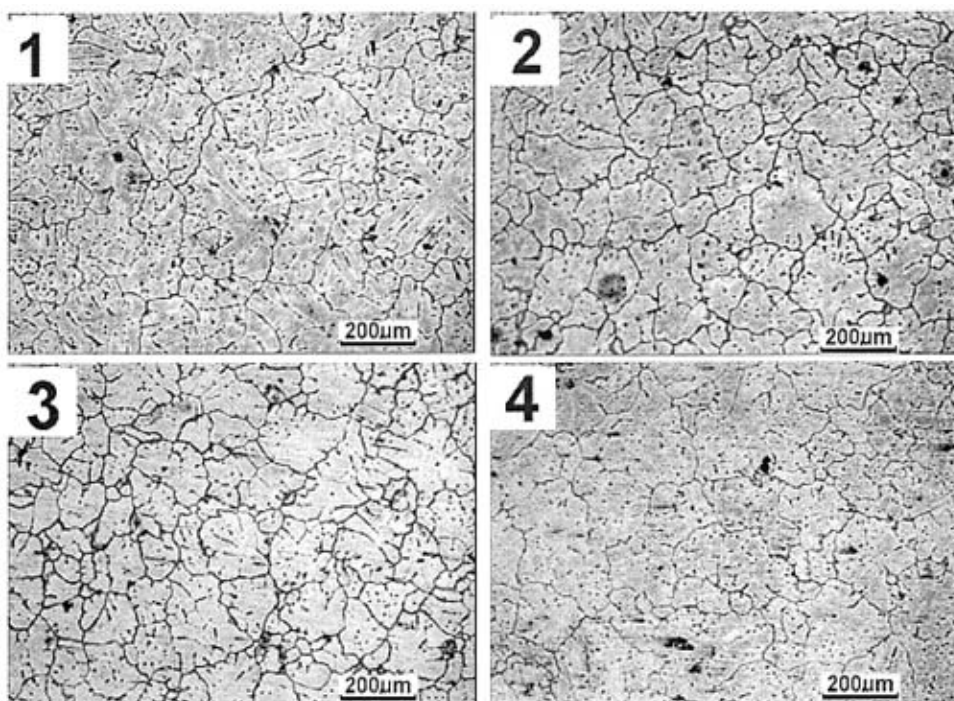


图 2.8 Ti 含量为 0.08% 时, 不同 B/Ti 质量比下 6009 合金的微观组织 B/Ti 质量比为: (1)0、(2) 1:5、(3) 1:2.22、(4)2:1

图 2.8 是 Ti 含量为 0.08% 时, 不同 B/Ti 质量比下 6009 合金的微观组织。可以看出, 四幅图片上合金都表现为等轴晶, 当 B/Ti 质量比为 1:5 时晶粒尺寸达到最小值, 而在 B/Ti 质量比为 1:2.22 时, 合金晶粒有所粗化, 而后继续增加 B/Ti 质量比, 合金又有所细化。

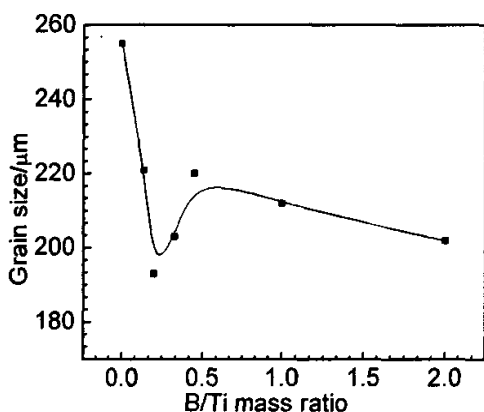


图2.9 Ti含量为0.05%时, 合金晶粒尺寸随B/Ti质量比的变化

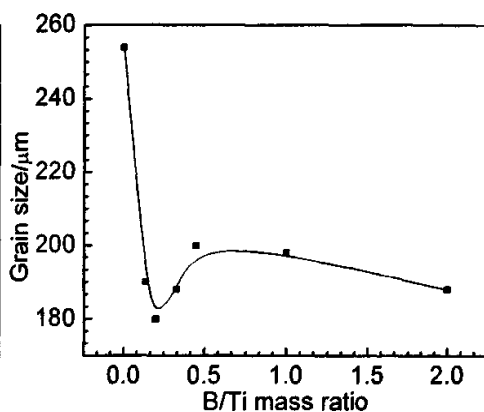


图2.10 Ti含量为0.08%时, 合金晶粒尺寸随B/Ti质量比的变化

图 2.9、图 2.10 分别是钛含量为 0.05% 和 0.08% 时, 样品晶粒尺寸随 B/Ti 质量比变化的关系曲线。两种 Ti 含量下合金的晶粒尺寸随 B/Ti 质量比的变化规律类似。不加 B 时合金晶粒尺寸均达到了 260 微米左右, 随着 B 含量的增加合金晶粒尺寸迅速下降, 当 B/Ti 质量比为 1:5 时, 合金晶粒尺寸达到了最小值 (图 2.7b、图 2.8b), 增加 B/Ti 质量比, 晶粒尺寸开始增大, 并在 B/Ti 质量比为 1:2.22 时达到一个极大值 (图 2.7c、图 2.8c), 继续增加 B/Ti 质量比, 合金晶粒尺寸又有所下降, 但下降缓慢, 这表明加入过多的硼对细化效果的改善作用有限。比较图 2.9、2.10 我们发现, 在相同的硼钛质量比下, 钛含量为 0.08% 的合金晶粒尺寸整体都比钛含量为 0.05% 的要小, 说明 Ti 含量越高越有利于 AIB 中间合金对其的细化。

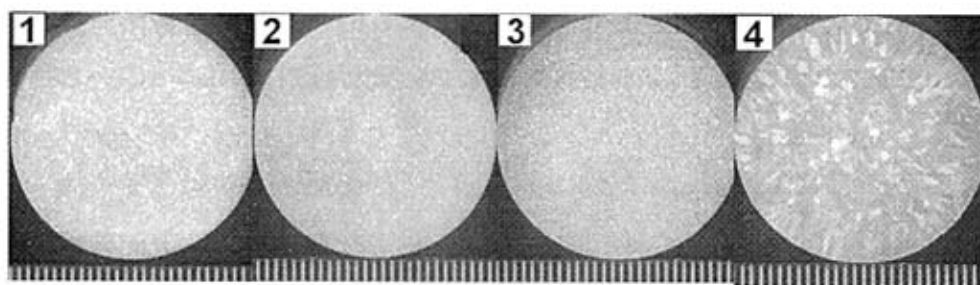


图 2.11 Ti 含量为 0.02% 时, 不同 B/Ti 质量比下的 6009 合金宏观形貌 B/Ti 质量比为(1)0、(2)1:5、(3)1:2.22、(4)1:1

图 2.11 是 Ti 含量为 0.02%, 不同 B/Ti 质量比下 6009 合金的宏观形貌。可以看出, 标号为 1、2、3 的合金样品的晶粒尺寸都比较小, 只有 4 号合金样品 B/Ti 质量比为 1:1 时合金晶粒尺寸比较粗大, 晶粒表现为柱状或胞状组织。

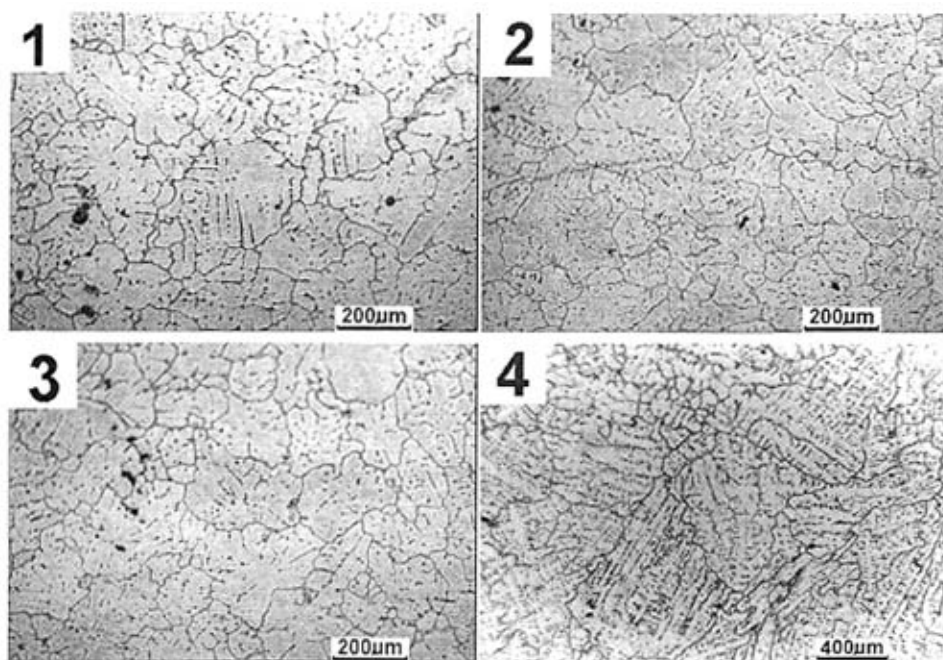


图 2.12 Ti 含量为 0.02% 时, 不同 B/Ti 质量比下 6009 合金的微观组织 B/Ti 质量比为: (1) 0、(2) 1:5、(3) 1:2.22、(4)1:1

图 2.12 是 Ti 含量为 0.02% 时, 不同 B/Ti 质量比下 6009 合金的微观组织照片。图 2.13 为合金晶粒尺寸随 B/Ti 质量比变化的定量关系。可以看出, 合金晶粒尺寸随着 B/Ti 质量比的增大而减小, 不加 B 时, 合金晶粒尺寸在 270 微米左右, 加入 B 后合金晶粒尺寸明显下降, B/Ti 比为 1:5 合金晶粒尺寸最小, 而在 B/Ti 比为 1:1 时粗化最严重, 晶粒尺寸达到 650μm; 之后随着 B 含量的增加合金晶粒尺寸又有所下

降。与 Ti 含量为 0.05% 和 0.08% 时的相比, Ti 含量为 0.02% 时, 与前者不同的是合金晶粒尺寸不是在 B/Ti 质量比为 1:2.22 时粗化最明显, 而是在 B/Ti 质量比为 1:1 时合金晶粒明显粗化。此 Ti 含量下的合金晶粒尺寸随 B/Ti 质量比的变化与前面所得试验结果不同, 这可能与 Ti 含量较小有关, 具体原因有待深入研究。

比较图 2.9、2.10 和 2.13 可知, AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 变形铝合金, 合金的细化程度不仅与 B/Ti 质量比有关, 而且与合金中的

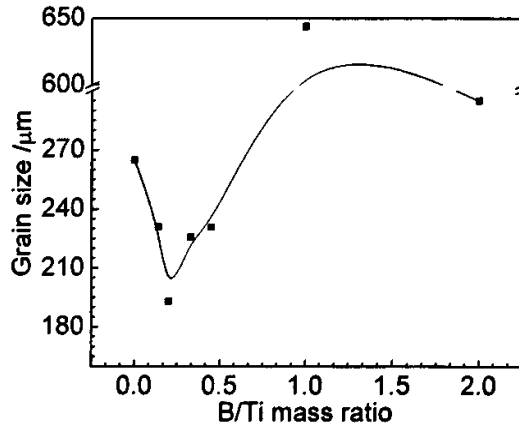


图 2.13 Ti 含量 0.02% 时, 晶粒尺寸随 B/Ti 质量比的变化

Ti 含量也有很大的关系。对于所试验的三种 Ti 含量的合金, 6009 合金样品晶粒尺寸随 B/Ti 质量比变化规律相似, 合金晶粒尺寸都是在 B/Ti 比为 1:5 时取得最小值, 而后, 随着 B/Ti 比的增大合金晶粒尺寸开始粗化。

2.4 试验结果的分析与讨论

晶体的凝固是通过形核和长大两个过程进行的, 即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。对纯铝而言, 由于其中异质核心非常少, 来自模壁的热过冷是其形核的主要驱动力, 凝固主要是通过均匀形核进行的, 因而晶粒主要表现为柱状晶或胞状晶结构; 而对于合金而言, 由于合金熔体中存在大量的合金元素等大量杂质粒子, 其新相优先在母相中存在的异质处形核, 通过非均匀形核凝固得到的晶粒表现为细小的等轴晶。

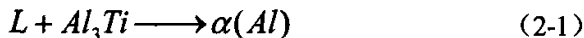
晶粒大小取决于形核的数量和晶粒生长的速度。金属结晶的时候, 每个晶粒都是由一个晶核长大形成的, 由式 (1-2) 看出, 形核晶粒的多少取决于形核率和长大速率的相对大小。形核率越大, 晶粒生长速度越慢, 则单位体积中的晶核的数目就越多; 反之, 单位体积内的晶核数目就越少。因此, 提高形核率与抑制晶粒生长是细化晶粒的主要手段。抑制晶粒生长理论^[52]认为, 合金元素具有抑制 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒生长

的作用。研究表明 Ti 有比 Zr、Cr 等其他溶质元素更强的抑制 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒生长的作用。可以用晶粒生长因子来表示不同的溶质元素对晶粒生长速度的抑制作用, 此因子可以由 (1-6) 表示。晶粒生长的速度与晶粒生长因子成反比, 因子的数值越大, 晶粒生长的速度就越小, 即 GRF 值越大的溶质元素, 抑制晶粒长大的作用越强。通过计算知道, 与 Zr、Cr 等元素比较, 在各种抑制剂中, Ti 的 GRF 值最大^[53], 抑制铝晶粒长大作用最强。所以, 铝液中的 Ti 元素不仅可以提高形核率, 同时它也可以高效的抑制 $\alpha(\text{Al})$ 相晶粒长大的速度。

电解低钛铝是通过向铝电解槽添加少量 TiO_2 生产的一种含钛铝合金, 加钛过程在 950°C 左右温度下进行, 在电解生产低钛合金的过程中, Ti^{+4} 获得电子后以原子的形式进入阴极铝液, 由于钛含量低, 而且受电解电流产生的磁场和阴极气体沸腾的作用, 铝液处在不停的运动搅拌之中, 钛元素进入铝液后, 能迅速溶入铝液, 并使铝液中的 Ti 成分分布均匀。因试验合金的钛含量低于钛在铝中的溶解度 0.15%, 熔体在铸锭时很难形成大量稳定的 Al_3Ti 第二相粒子, 不存在异质形核核心, 钛主要是以原子的形式存在于铝锭中。这种含钛铝锭在重熔使用时, 熔体中几乎不存在 Al_3Ti 相。但试验结果显示, 电解加钛有良好的细化效果。这是由于钛在铝的液相和固相中的溶解度不同, 在非平衡凝固时, 钛将在液固界面液相一侧出现富集而造成成分过冷, 从而促使非自发形核。电解加钛铝的钛含量较低, 但分布均匀, 在铸锭的凝固过程中, 均匀分布的钛原子可能对抑制晶粒生长更有效。此外, 工业电解槽的阳极和阴极都是由石墨碳块构成, 生产过程中, 电解槽里电解质和阴极铝液中存在少量的 C 原子, 通过铝热还原和电解过程产生的部分钛原子有可能在电解槽 960°C 的工作温度下与这些 C 原子反应生成 TiC , 使阴极铝液中含有一定数量的 TiC 粒子, TiC 粒子可成为液体铝的形核相, 使铝晶粒细化。不管是从宏观形貌还是微观组织来看, 其晶粒非常细小 (如图 2.3、图 2.4)。因此, 在低钛含量的电解低钛铝中, 成份过冷引起的非自发形核和钛抑制晶粒长大的作用是钛具有良好晶粒细化作用的主要原因。

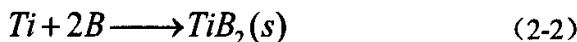
对于铝液中 Ti 含量超过其在铝中的固溶度 0.15% 的低钛铝合金, 在浇注过程中, 随着温度的下降, 作为第二相的 Al_3Ti 因其熔点较高而会提前析出。由于电解加钛的特点, 钛在铝液中分布均匀, 因此, 析出的 Al_3Ti 相弥散分布在整个熔体中, 而 Al_3Ti 具有体心正方结构^[60], 它的 $\langle 110 \rangle$ 、 $\{112\}$ 和 $\langle 210 \rangle$ 、 $\{112\}$ 与具有面心立方结构的铝

基体的<110>{111}之间有良好的晶格匹配关系,是铝液良好的异质形核中心,铝原子在这些大量细小而分布均匀的 Al_3Ti 相的基础上生长,因此使晶粒组织得到细化。另外, Al_3Ti 和液态铝之间在液相线温度之上存在一个包晶反应^[64-65]:



液态铝原子也可在包晶反应生成的 $\alpha(Al)$ 相的基础上外延生长,使晶粒得到细化。

向电解低钛铝合金中加入 AIB 中间合金后,除 AIB 中间合金中存在大量的 AlB_2 相外,通过 AIB 合金熔化释放出的 B 原子有与 Ti 原子反应生成 TiB_2 的倾向,反应式为:



根据热力学计算^[66],该反应式的吉布斯自由能变为:

$$\Delta G^0 = -73381 + 38.996T \quad (2-3)$$

可以看出,当熔体温度在 720°C 左右时, ΔG^0 为很大的负值,因此,在正常熔炼温度下电解低钛铝中游离态的 Ti 原子和 AIB 中间合金熔解后释放的 B 原子间的结合能很大,反应迅速,能自发反应生成稳定的 TiB_2 相。除一部分钛与硼结合形成 TiB_2 相,如果熔体中还存在一定数量的剩余钛,它们有向 TiB_2 粒子聚集的倾向,使 TiB_2 周围形成一个富钛层,当富钛层中的钛达到一定浓度,将在 TiB_2 上形成一个 Al_3Ti 外壳^[25-26],从而使 TiB_2 可转变为铝合金很好的形核中心,铝合金将在此基础上结晶生长,使合金晶粒得到细化。由此可见,硼添加量的多少是加硼能否增强钛晶粒细化能力的关键因素,加入硼太多或太少都不利于合金的细化。

本章研究结果表明,对纯铝制备的 6009 合金而言, AIB 中间合金对其的细化作用较差,由于其中的异质核心较少,来自模壁的热过冷度是其形核的主要驱动力,向纯铝中熔配入 AIB 中间合金制备 6009 合金时,可得到一定数量的 AlB_2 粒子,然而, AlB_2 在不含硅或低硅的合金熔体中并不起到很好的异质形核中心作用^[11],因而晶粒主要表现为柱状晶或胞状晶(图 2.2-1)。但是, AlB_2 粒子可能与熔体中的 Si 反应形成 Al-Si-B 三元化合物^[61],成为有效的形核核心,随着 B 的不断加入,形成的三元化合物的数量增加,合金的晶粒得到细化,但由于 6009 合金中的 Si 含量很低,同时加入的 AIB 中间合金量很少,故形成的 Al-Si-B 三元化合物也很少,所以细化效果总体较差。另外,由于加入的 B 很少,没有达到 Al、B 共晶反应时所需的 B 的

共晶成分 0.022%，也就不可能通过共晶反应析出 $\alpha(\text{Al})$ 相成为其晶粒生长的基底，所以，用纯铝加 AIB 合金制备的 6009 合金细化较差。

本章试验采用的电解低钛铝中钛含量为 0.10%，低于钛在铝中的固溶度 0.15%，电解低钛铝重熔后，钛以原子的形式均匀分布于整个熔体中。向熔体中加入 AIB 中间合金后，AIB 中间合金在 720℃ 高温下迅速溶解并释放出硼原子，此时钛原子与硼原子将反应生成 TiB_2 ，其反应式为 $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2(\text{s})$ ，反应生成的 TiB_2 粒子数量大、尺寸小、在熔体中均匀分布且能够长时间稳定存在^[62]。由于 TiB_2 和 $\alpha(\text{Al})$ 相的晶格缺乏相似性^[63]， TiB_2 粒子单独不能成为铝的形核中心。但是，若按 B/Ti 质量比 1:5 向熔体中加入 AIB 中间合金，除了一部分 B 按化学计量比 2:1 与 Ti 反应生成 TiB_2 后，熔体中还有剩余的钛原子存在，过剩的钛原子将在 TiB_2 与熔体的界面上发生偏析，这个偏析导致在 TiB_2 表面形成一个稳定的钛原子层，所得到的是 Al_3Ti 固溶体，析出的 TiAl_3 相也是均匀弥散分布于整个熔体中， TiAl_3 具有体心立方结构，与具有面心立方结构的 $\alpha(\text{Al})$ 有良好的晶格匹配关系，所以，在降温过程中 Al_3Ti 相将成为有效的形核相，使合金晶粒得到细化。故按 B/Ti 质量比 1:5 加入 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备的 6009 合金有良好的晶粒细化效果，其细化效果明显好于 AIB 中间合金直接细化制备的 6009 合金，硼的添加量是加硼能否增强钛晶粒细化能力的关键，加入量太少，形成的 TiB_2 粒子数量少，钛原子偏聚形成的有效形核相也少；加入的硼过多，虽然反应生成的 TiB_2 数量增加，但要消耗过多的钛原子，使熔体中的剩余钛太少，也将导致形成有效形核相的数量下降，这都不利于细化能力的提高，本章研究结果表明，按 1:5 的硼钛质量比加硼具有最佳的细化效果。当硼的加入量达到硼钛质量比 1:2.22 时，熔体中的硼、钛原子比正好是 TiB_2 的化学计量比 2:1，此时，熔体中的所有钛原子都与硼结合生成 TiB_2 粒子，熔体中不再有剩余的游离钛原子， TiB_2 粒子也就失去了成为形核核心的可能，所以，此时合金晶粒尺寸明显增大。而在熔体凝固时， TiB_2 粒子常常被推向最后凝固区的晶界处，在此过程中， TiB_2 粒子可能对晶粒的生长又某种程度的阻碍，以及其它合金元素异质形核作用，晶粒也有一定细化。随着硼含量的继续增加，合金晶粒尺寸有所下降，但下降趋势缓慢，此时晶粒尺寸的下降主要是硼的作用，与钛不同的是，熔体中的过量硼不能使 TiB_2 粒子转变为铝的有效形核相，所以，硼的晶粒细化作用很弱。

2.5 本章小结

本章首先对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备 6009 变形铝合金的晶粒细化的影响;在电解低钛铝制备 6009 合金时,在 Ti 含量分别为 0.02%、0.05%、0.08%三种成分下,研究了 B/Ti 质量比对 6009 合金晶粒细化的影响。得到以下结论:

(1) AIB 中间合金对纯铝制备的 6009 合金有一定的晶粒细化作用,但整体细化效果较差。而 AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 6009 合金有良好的晶粒细化作用。按 B/Ti 质量比 1:5 加入 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 合金,加入少量 B 时,合金晶粒尺寸就可达到 100 多微米,而后随着 B 含量的继续增加合金晶粒尺寸变化趋于平缓。

(2) AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒细化,在 Ti 含量分别为 0.02%、0.05%、0.08%三种成分下,研究了 B/Ti 质量比对合金的晶粒细化效果的影响。一定 Ti 含量下,合金晶粒尺寸随着 B 含量的增加而迅速下降,当 B/Ti 质量比达到 1:5 时,合金晶粒细化效果最好,而后 B 含量增加,合金晶粒开始粗化,对 Ti 含量分别为 0.05%、0.08%两种合金,在 B/Ti 质量比为 1:2.22 时,晶粒粗化最明显;而后合金晶粒尺寸随 B 含量的增加又缓慢下降。

(3) AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金有良好的晶粒细化效果,这种工艺为变形铝合金的晶粒细化处理提供一种新的方法,这对于实验和生产实践都有一定的实用价值。

第三章 加钛方式对 6009 变形合金晶粒细化的影响

3.1 引言

AlTi、AlTiB 中间合金是工业上常用晶粒细化剂,尤其是 Al5Ti1B 中间合金^[67],它具有细化效果好、抗衰退能力强的特点,经过细化处理的铝合金材料,其多项性能可得到明显提高。Al5Ti1B 中间合金有棒状和块状两种,研究表明^[68],Al5Ti1B 棒状中间合金是迄今铝及铝合金铸轧生产最有效的晶粒细化剂。用棒状 Al5Ti1B 连续的加入流动的熔体中,是目前世界上普遍采用的铸锭组织细化技术。它使得细化剂用量省、易控制,可获得最佳细化效果,并可与熔体净化技术相配合实现铸锭生产的联机自动化。此项技术已成为世界各国铝材生产中质量保证的重要措施之一,并获得了显著的经济效益。但是此种棒状 Al5Ti1B 技术性能要求很高,必须在进入熔体的很短时间内立即产生细化作用,因此除要求成分均匀和保证一定的 B/Ti 比例外,最重要的要求一定的细化相 Al_3Ti 和 TiB_2 的形貌尺寸。目前,只有少数国家掌握了此种生产技术,而且都列为重要技术专利。块状 Al5Ti1B 中间合金 also 具有良好的晶粒细化效果,但其相对于棒状 Al5Ti1B 生产工艺简单,生产成本较低。

Al5Ti1B 晶粒度基本达到一级^[68],但其价格较贵,增加了生产成本;同时,使用中间合金细化剂对铝及其合金进行细化处理,不仅成本高、工艺复杂,细化效果不稳定,而且对中间合金的质量要求较高^[55,69]。本课题组提出了通过铝电解过程进行前期加钛生产电解低钛铝,并设想用该含低钛的铝合金取代纯铝用于生产应用合金,从而实现铝合金的自然含钛,是一种新的加钛方式。合金重熔后的晶粒细化来自合金自身组织遗传因子,具有比一般熔配加钛更好的细化效果^[48,58,59]。前面研究表明,按 B/Ti 质量比 1:5 加 AlB 中间合金细化电解低钛铝制备 6009 变形铝合金,合金能得到很好的细化。因此本章分别用 AlB 中间合金按 B/Ti 质量比 1:5 细化电解低钛铝制备 6009 合金、棒状 Al5Ti1B 和块状 Al5Ti1B 细化制备 6009 合金,比较这三种方法制备得到的合金晶粒细化效果。探讨电解加钛加 AlB 中间合金相对于 Al5Ti1B 中间合金细化变形合金的应用前景。

3.2 试验材料和试验方法

试验材料仍为在工业电解槽上直接电解生产的电解低钛铝合金、工业纯铝、工业纯硅、工业纯镁、Al-50%Cu、Al-10%Mn、Al-3.45%B 中间合金、棒状及块状 Al5Ti1B。

本试验样品制备过程同第二章。电解低钛铝并按 B/Ti 质量比 1:5 加 AlB 中间合金细化制备 6009 合金, Ti 的加入量分别 0.01%、0.025%、0.04%、0.05%、0.065%、0.08%。为把配料中的电解低钛铝合金和工业纯铝放入石墨坩埚中, 加热熔化升温至 760℃, 将预热至 200℃的 Si 加入并压入熔体中。在 Si 的熔化过程中, 搅拌 2—3 次以加速其熔解; 待 Si 全部熔化后, 熔体温度约为 720℃时, 将用铝箔包好并已预热的 Mg 加入熔体中并迅速搅拌; 当 Mg 已熔解完毕, 熔体温度在 720℃左右, 加入 AlB 中间合金并搅拌均匀使其熔解。在熔体温度又升至 720℃时, 用氩气除气三分钟, 并用涂过 ZnO₂(防止过多的杂质铁进入铝液)的勺子将除气时飘逸到铝液表面的杂质扒除。除气后, 待温度升至 720℃并充分搅拌后迅速浇入预热 200℃的钢制模具中, 每炉浇注三个试样并分别打上标号。Al5Ti1B 中间合金细化纯铝制备 6009 合金的工艺同上。模具外形尺寸如图 2.1 所示。

宏观和微观金相试样均取自距浇铸样品底部 35mm 处。试样经车床车平后用 Metalscan2500 型金属分析仪进行成分分析。而后试样先后用 400、800、1200 等号的砂纸进行粗磨、细磨, 之后用进行宏观腐蚀。宏观腐蚀过程为: 首先将样品放入浓度为 100g/L 的 NaOH 溶液中侵蚀 5 分钟, 用清水冲洗后放入浓度为 25%的 HNO₃ 溶液中侵蚀 5 分钟, 之后再用清水冲洗, 最后将样品放入混合酸(HF 酸 5ml、HCl 酸 25ml、HNO₃ 酸 25ml)中侵蚀 30 秒钟后用清水冲洗即可。宏观腐蚀过的样品用扫描仪扫描宏观照片。

腐蚀制成宏观金相样品, 再经粗磨、细磨, 再在抛光机上抛光后, 用浓度为 0.5%HF 溶液腐蚀制成微观金相试样。用配备有图像采集系统的 Olympus 金相显微镜在不同试样的几乎相同区域内拍 20 张照片, 用于微观组织的定量分析。晶粒尺寸在 WD-5 电镜联机及光镜图文管理系统上用割线法对晶粒尺寸进行测量。

3.3 试验结果

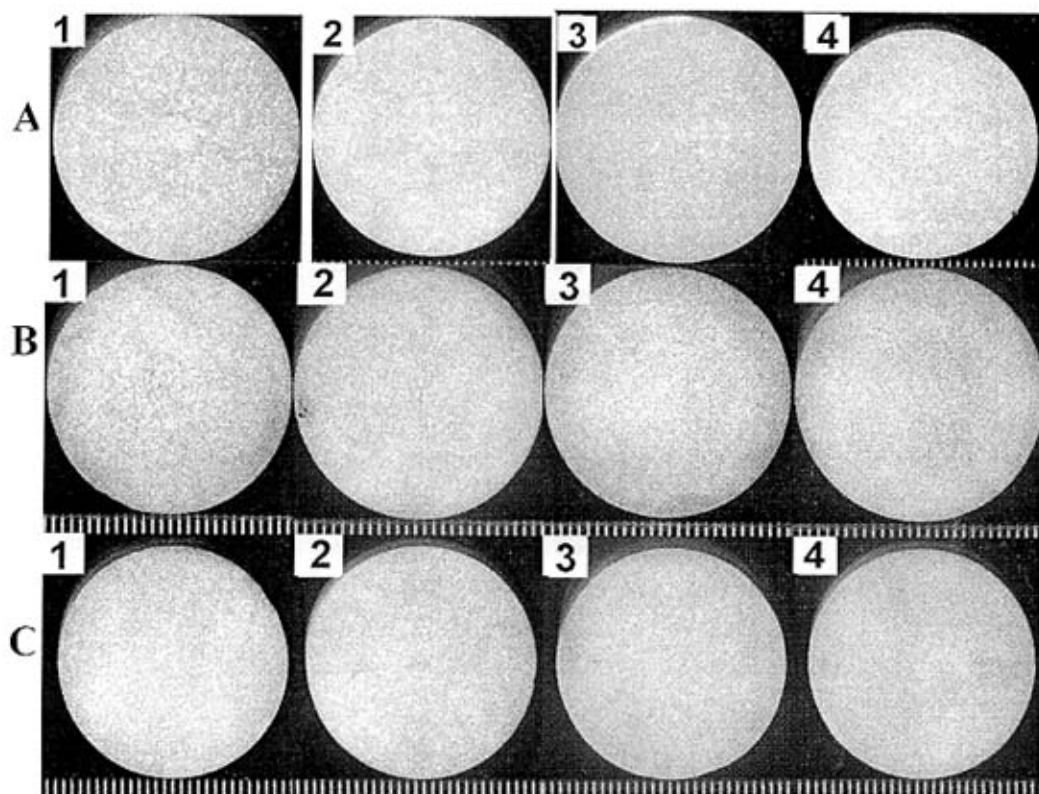


图 3.1 不同加 Ti 方式不同 Ti 含量下，6009 合金的宏观形貌

A、电解加钛并按 B/Ti 质量比 1:5 加 AlB 中间合金、

B、块状 Al₅Ti₁B、C、棒状 Al₅Ti₁B

Ti 含量为：(1)0.01%、(2)0.025%、(3)0.040%、(4)0.060%

图 3.1 为电解加钛加 AlB 中间合金、块状 Al₅Ti₁B、棒状 Al₅Ti₁B 细化制备 6009 变形铝合金的宏观形貌。可以看出，三种方法制备的合金的晶粒都得到了很好的细化，晶粒表现为细小的等轴晶；合金晶粒都随着 Ti 含量的增加而进一步细化。认真比较发现，在 Ti 含量较低情况下，棒状 Al₅Ti₁B 对合金的细化要优于块状 Al₅Ti₁B 和电解加钛加 AlB 的细化作用，而块状 Al₅Ti₁B 的又好于电解加钛加 AlB 中间合金的。

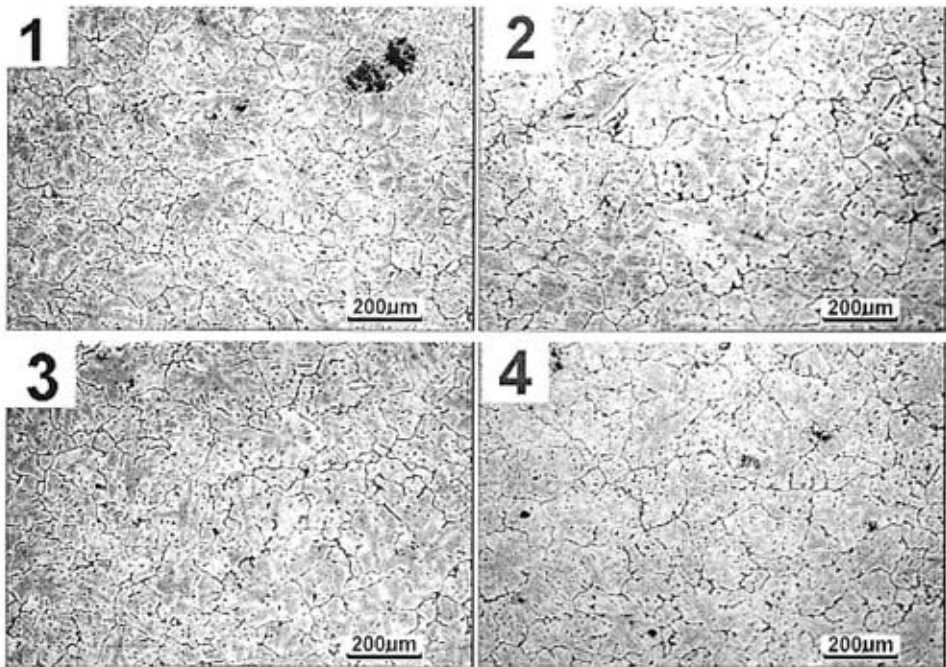


图 3.2 电解加钛并按 B/Ti 质量比 1: 5 加入 AlB 中间合金细化制备的 6009 合金的微观组织
Ti 含量为: (1)0.02%、(2)0.03%、(3)0.06%、(4)0.08%

图 3.2 为不同 Ti 含量下, 电解加钛并按 B/Ti 质量比 1:5 加入 AlB 中间合金细化制备的 6009 合金的微观组织照片。可以看出, 在 Ti 含量为 0.02% 时, 合金晶粒尺寸接近 200 微米, 随着 Ti、B 含量的增加, 合金晶粒尺寸进一步减小, 而在 Ti 含量为 0.08% 时, 合金晶粒尺寸已达到 100 个微米左右, 说明电解加钛加 AlB 中间合金对 6009 合金有很好的晶粒细化效果, 随着 Ti、B 含量的增加, 合金晶粒不断得到细化。

图 3.3 为不同 Ti 含量下块状 Al5Ti1B 中间合金细化纯铝制备的 6009 合金的微观组织照片。在 Ti 含量为 0.02% 时, 合金晶粒尺寸接近 150 微米, 随着 Ti、B 含量的增加, 合金晶粒明显细化, 在 Ti 含量为 0.08% 时, 合金晶粒尺寸已达到几十个微米。与图 4.2 相比, 在相同的 Ti 含量下, 块状 Al5Ti1B 制备的合金晶粒尺寸明显小于电解加钛加 AlB 中间合金制备的合金的晶粒尺寸, 这说明对 6009 变形合金而言, Al5Ti1B 有更强的细化效果。

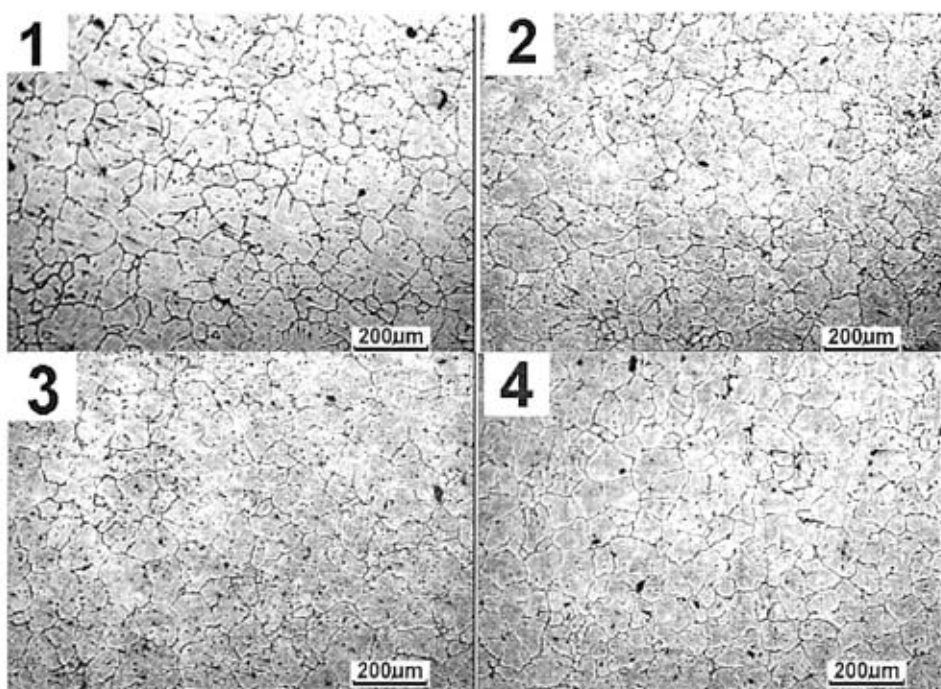


图 3.3 块状 Al5Ti1B 中间合金细化纯铝制备的 6009 合金的微观组织
Ti 含量为: (1)0.02%、(2)0.03%、(3)0.06%、(4)0.08%

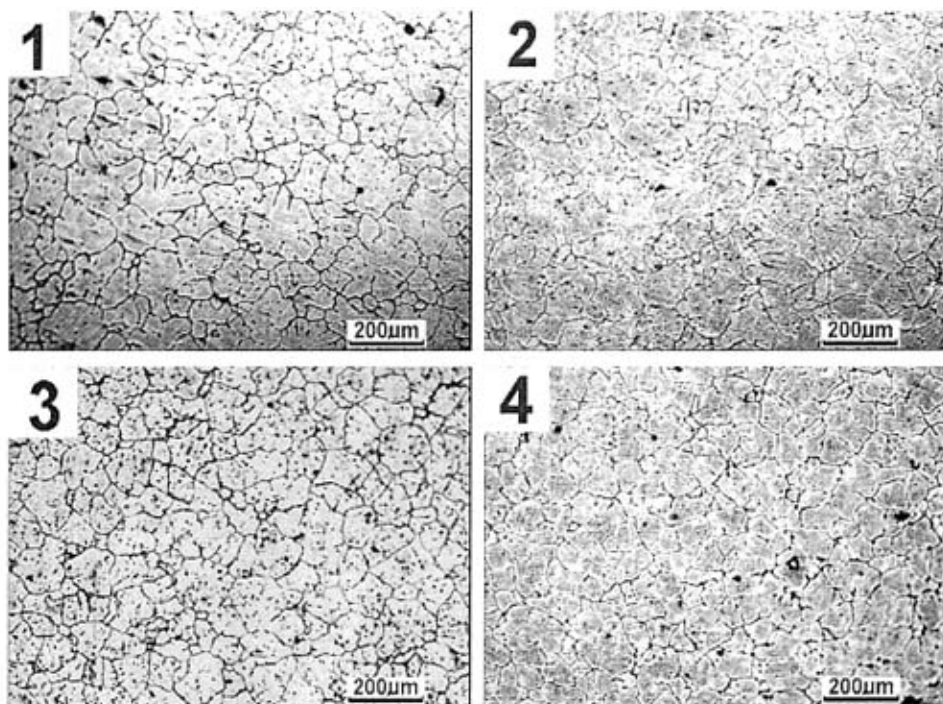


图 3.4 棒状 Al5Ti1B 中间合金细化纯铝制备的 6009 合金的微观组织
Ti 含量为: (1)0.02%、(2)0.03%、(3)0.06%、(4)0.08%

图 3.4 是棒状 Al5Ti1B 中间合金细化纯铝制备的 6009 合金的微观组织照片。可以看出,棒状 Al5Ti1B 中间合金对 6009 变形合金有非常强的细化作用,加入 0.06% 的 Ti 时,合金晶粒就达到了几十个微米。对比这三种细化方法,在相同 Ti 含量下,棒状 Al5Ti1B 细化作用最强,块状 Al5Ti1B 次之,而电解加钛加 AlB 中间合金细化较差。

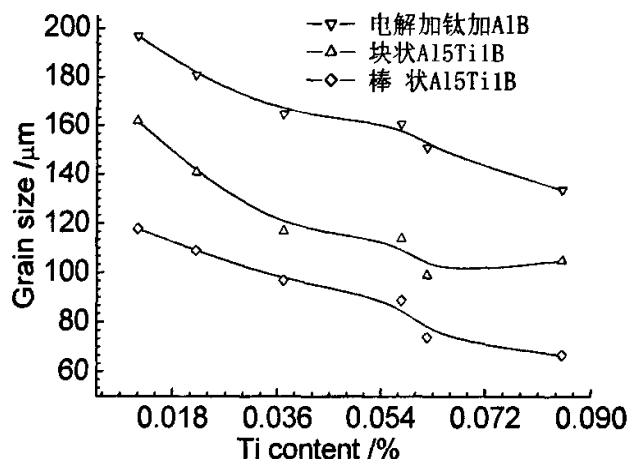


图 3.5 不同加钛方式下, 6009 合金晶粒尺寸随 Ti 含量的变化关系

图 3.5 是三种细化方式下, 6009 合金晶粒尺寸随 Ti 含量的变化关系。可见, 三种细化方法对 6009 合金都有很强的细化作用, 合金晶粒尺寸最大不超过 200 微米, 而且随着 Ti、B 含量的增加合金晶粒尺寸都明显下降, 而且三条曲线的下降趋势基本一致。三种细化方式对合金的细化效果有一点差异, 其中棒状 Al5Ti1B 中间合金对 6009 合金的细化能力最强, Ti 含量为 0.085 时, 合金晶粒尺寸就接近 60 微米; 块状 Al5Ti1B 中间合金的细化能力次之, 合金晶粒尺寸在 100 个微米范围内变化; 电解加钛加 AlB 中间合金的细化能力较差, 但是整体上对合金的细化效果还是不错的。

3.4 试验结果的分析与讨论

AlTiB 晶粒细化剂的细化机理是一个复杂的问题,至今尚无完满的解释,下面仅就 Al_3Ti 及 TiB_2 颗粒形貌和尺寸对晶粒细化的影响进行描述。 Al_3Ti 颗粒有块状、针状和花瓣状三种形貌^[72],其形成取决于制造时的工艺参数,由高温速冷却形成针状的 Al_3Ti ,由高温快速冷却形成的花瓣状的 Al_3Ti ,而在中等冷却速度下,Hadlet 等人发现了一种非平面和非枝晶状的板状结构,如果用盐类在较低温度下反应来生产则形成小平面的“块状”铝化物。Gwzowski^[71]认为,铝化物的形态对于细化剂的性能是至关重要的,并指出在一定的工艺条件下,硼化物晶体可被俘获在铝化物晶体内部,形成所谓的“二重”铝化物。就细化效果和接触时间而言,以块状的最佳,因为块状 Al_3Ti 有三个晶面面向熔体,增加了成核几率。但同样具有块状结构 Al_3Ti 的晶粒细化剂有一种形态细化效果仍不算好,即具有规则和光滑的表面,呈现类似于切削的几何形状,与 AlTi 合金中的 Al_3Ti 一样。在这种情形下,中间合金的 B 对 Al_3Ti 没有影响,另一种形态的 Al_3Ti 结构没有尖的角形面,而是具有较圆的或者不规则的形状,在这种情形下, B 影响了 Al_3Ti 的相形态,其形态类似于“土豆状”,并且 Al_3Ti 俘获了 TiB_2 的所谓“二重”粒子才具有最有效的细化效果。AlTiB 细化剂中 Al_3Ti 、 TiB_2 的形核作用已被同行公认,研究证明,除 Ti 的质量分数之外,其存在形式,例如 Ti 在固溶体中的质量分数,在二元或复杂的金属间化合物中的质量分数,金属间化合物的形态及其弥散度等,都对细化晶粒处理的效果有很大影响。而细化效果的好坏主要取决于这两种化合物颗粒大小、形态和分布情况。在显微组织中, Al_3Ti 位于树枝晶的中心^[70],而 TiB_2 呈细小颗粒弥散分布。同时,中间合金中金属间化合物的形状和数量对细化晶粒的效果有很大影响,因此要提高中间合金的细化晶粒效果,就应该变中间合金本身的组织,即制取细晶中间合金,其中的金属间化合物的尺寸要小,弥散度要高。细晶中间合金中具有遗传性的弥散微粒将成为铝合金熔体结晶核心,用离心铸造方法制得的中间合金中,金属间化合物的微粒尺寸为 30-80 微米,有很高的弥散度,能有效提高中间合金的细化能力。中间合金中的金属间化合物数量越多,尺寸越小,对铝合金铸锭细化晶粒的效果就越大。

一般地说,AlTiB 中间合金的生产要点是在适当的温度下,按适当的克分子比向熔融铝中添加 KBF_4 和 K_2TiF_6 。将工业纯铝溶化,过热到 800--1000℃,而后用棒进行机械搅拌,熔体在搅拌状态下加入 KBF_4 和 K_2TiF_6 和合金化元素,要使所加入

的盐类完全反应(是一个激烈的放热反应过程),从而获得最终所希望的成分。然后,从熔融合金表面将反应后的废盐渣轻轻扒出,熔体在规定的温度下静置预定的时间。最后,采用现行铸造工艺铸造。铸造过程是在“糊状”情况下进行的,由于其流动性不好,一定要注意控制不让成分发生宏观偏析。块状的晶粒细化剂通常是通过直接浇注到静态模中获得;而线状的细化剂通常是用连续铸造法铸成锭;然后加工成最终要求直径的线材^[73]。

对于 Al5Ti1B 细化纯铝制备 6009 合金样品,由 Al5Ti1B 带入铝熔体中的主要是 Al₃Ti 相、大量 TiB₂ 粒子和少量的钛原子,小颗粒 Al₃Ti 可直接作为铝的有效形核中心,较大颗粒 Al₃Ti 粒子在熔体中很快溶解释放出 Ti 原子,这样 TiB₂ 粒子就可以吸附游离钛原子而成为形核中心,从而使合金获得很好的晶粒细化效果。棒状或线状 Al5Ti1B 中间合金是用连续铸造法铸成锭,然后加工成最终要求直径的线材。故其中的金属间化合物数量多,尺寸越小,弥散度高,细化能力就强。而块状 Al5Ti1B 中间合金的制备是通过直接浇注到静态模中获得,显然其金属间化合物的数量、尺寸、弥散度都要次于棒状或线状 Al5Ti1B 的,而细化能力也低于线状或棒状 Al5Ti1B 的。

由电解加钛的特点可知,熔体中原有的钛将主要以原子的形式存在。因此当再向熔体中加入 A1B 中间合金时,熔体中的 Ti 原子与 B 原子将反应生成的 TiB₂ 粒子。然而研究表明, TiB₂ 粒子本身并不是铝的有效形核中心,要使其成为铝的有效形核相,熔体中必须有一定数量的游离钛原子^[64-65]。本试验中硼是按硼钛质量比 1:5 的比例加入的,所以,除一部分钛原子与硼反应生成 TiB₂ 外,熔体中仍有一定数量的游离钛原子。TiB₂ 表面活性高,吸附能力强,使游离钛原子在熔体降温凝固过程中有向 TiB₂ 偏聚的倾向,并在 TiB₂ 粒子的周围形成了一个富钛的区域,当浓度达到一定程度时,在 TiB₂ 粒子周围形成一个 Al₃Ti 外壳^[64-65],从而将 TiB₂ 转变成铝的有效形核中心,从而使合金得到有效的细化。但是,从实验结果看,电解加钛加 A1B 比 Al5Ti1B 中间合金的细化能力要差些,其原因还待进一步研究。但是,就整体而言,电解加钛加 A1B 中间合金还是有相当的细化能力,由于其生产工艺简单,价格低廉,在工业上完全可以取代 Al5Ti1B 中间合金来进行工业生产。

3.5 本章小结

(1) 块状 Al5Ti1B、棒状 Al5Ti1B 中间合金、电解加钛并按 B/Ti 质量比 1:5 加 AlB 中间合金对 6009 变形铝合金都有很好的晶粒细化作用，向熔体加入少量 B(Ti) 时，合金晶粒尺寸都达到了 200 微米以下。说明这三种加钛方法对该变形合金的晶粒细化都很强。

(2) 对比三种加钛方式，棒状 Al5Ti1B 中间合金对 6009 合金的晶粒细化能力最强，块状 Al5Ti1B 中间合金次之，而电解加钛加 AlB 中间合金的最差。

(3) 虽然电解加钛加 AlB 中间合金对 6009 变形合金的细化能力较熔配加 Al5Ti1B 中间合金的稍差些，但是其细化效果还是相当好的，加入少量的 B、Ti 时合金的晶粒尺寸就达到了 100 多微米。所以，在一般情况下，我们完全可以利用 AlB 中间合金与电解低钛铝来取代昂贵的 Al5Ti1B 中间合金来细化制备 Al-Mg-Si 变形合金，在工业生产上可以大大降低生产成本。

第四章 AIB 中间合金对电解低钛铝制备

A356 合金的晶粒细化

4.1 引言

铸造铝合金是一种传统的金属材料,它具有密度小,比强度高,铸造性能好,尺寸稳定性高和切削加工性能优良等特点,因而广泛用于制造汽车、摩托车、航空航天工业及家用电器等行业^[74]。根据在铝基体中加入的主要合金化元素,分为 Al-Si 系、Al-Cu 系、Al-Mg 系、Al-Zn 系、Al-Re 系 5 类合金^[75]。其中 Al-Si 系合金由于加入了大量的硅而具有优良的铸造性能,即流动性好、收缩小、热裂倾向小;气密性好,经过变质处理和热处理,具有优良的机械性能、物理性能、加工性能及耐蚀性。因此,铸造 Al-Si 系合金被广泛研究。向 Al-Si 合金中加入钛和硼后,可细化合金组织、改善合金性能,但 Ti 含量过多会引起中毒现象^[31],即对合金细化反而不利。研究表明, Ti 含量在 0.05%-0.2% 范围内即可起到细化晶粒的作用,过剩的 Al_3Ti 阻止热处理过程中 Mg_2Si 相析出^[76]。

AIB 中间合金作为一种细化剂,对亚共晶 Al-Si 合金的细化作用超过了 AlTi 和 AlTiB 中间合金^[35]。前面的研究表明,电解低钛铝对变形合铝有优异的晶粒细化能力。但是,它是否能应用于铸造铝合金, AIB 中间合金与电解加钛联合作用于 Al-Si 合金是否也有良好的细化作用等一系列问题,则需要进行大量而仔细地研究。为此作者做了以下工作,在实验室条件下,首先用工业上直接电解生产的电解低钛铝合金为母材,用 AIB 中间合金细化制备了 A356 铸造合金,研究在不同 Ti 含量下, B 的添加量对合金晶粒细化的影响;同时,用 AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金,研究 AIB 中间合金对其晶粒细化的影响,并与过量 B 对电解加钛制备 A356 晶粒细化效果作以对比;对比研究 Ti 的加入与否及加入量对合金细化的影响。在实验室条件下制备的 A356 合金,对电解低钛铝合金在生产上应用的可行性进行了初步探讨。

4.2 试验材料及试验方法

试验材料为在工业电解槽上直接电解生产的电解低钛铝合金 (Al-0.3%Ti)、工业纯铝、自制 Al-12%Si 中间合金、工业纯镁以及 Al-3.45%B 中间合金。需要说明的是, 这里的 Al-12%Si 中间合金是在试验条件下, 用电解低钛铝、工业纯铝熔融至 780℃加入工业结晶硅, 经充分溶解除气、扒渣而得到 Si 含量为 12%的中间合金。其中分别制备了部分含有 Ti 的和另一部分不含 Ti 的 Al-Si 合金。

表 2 A356 合金的化学成分
Table 2 Chemical compositions of A356 alloy (mass %)

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
合金 1	6.88	0.091	0.007	0.006	0.526	<0.005	0.0285	0.081	余量
合金 2	6.86	0.095	0.009	0.007	0.453	<0.005	0.0287	0.128	余量
合金 3	6.78	0.107	0.015	0.010	0.478	<0.005	0.035	0.178	余量
合金 4	6.91	0.096	0.008	0.008	0.455	<0.005	0.0285	<0.010	余量

本试验中样品制备仍在 5kW 的电阻炉中进行。把电解低钛铝合金、工业纯铝及预先制备好的 Si 含量为 12%的 Al-Si 合金放入石墨坩埚中, 加热熔化升温至 730℃, 将用铝箔包好并已预热至 200℃的纯 Mg 加入熔体中并迅速搅拌, 注意观察熔体表面, 发现有颜色变化时, 即表明 Mg 已溶解完毕。此时熔体温度在 720℃左右, 加入 AIB 中间合金并搅拌均匀使其溶解。在熔体温度又升至 740℃时, 用氩气除气 10 分钟, 并用涂过 ZnO₂ 的勺子将除气时飘逸到铝液表面的杂质扒除。除气后, 待温度再升至 720℃并充分搅拌后迅速浇入预热 200℃的钢制模具中, 每炉浇注三个试样并分别打上标号。AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金的工艺同上。模具外形尺寸如图 2.1 所示。表 2 中 1、2、3、4 分别为 Ti 含量为 0.08%、0.15%、0.20%、0 时, AIB 中间合金细化制备的 A356 合金的化学成分。

采集宏观和微观金相试样均取自距浇铸样品底部 35mm 处。试样经车床车平后用 Metalscan2500 型金属分析仪进行成分分析。而后试样先后用 400、800、1200 等号的砂纸进行粗磨、细磨, 之后用进行宏观腐蚀。宏观腐蚀过程为: 首先将样品放入浓度为 100g/L 的 NaOH 溶液中侵蚀 5 分钟, 用清水冲洗后放入浓度为 25%的 HNO₃ 溶液中侵蚀 5 分钟, 之后再用清水冲洗, 最后将样品放入混合酸(HF 酸 5ml、HCl 酸 25ml、HNO₃ 酸 25ml)中侵蚀 30 秒钟后清水冲洗即可。宏观腐蚀过的样品用扫描

仪扫描宏观照片。

腐蚀过的样品经粗磨、细磨，再在抛光机上抛光后，用浓度为 0.5%HF 溶液腐蚀制成微观金相试样。用配备有图像采集系统的 Olympus 金相显微镜在不同试样的几乎相同区域内拍 20 张照片，用于微观组织的定量分析。晶粒尺寸在 WD-5 电镜联机及光镜图文管理系统上用割线法对晶粒尺寸进行测量。

4.3 试验结果

4.3.1 AIB 中间合金对纯铝制备 A356 合金的晶粒细化

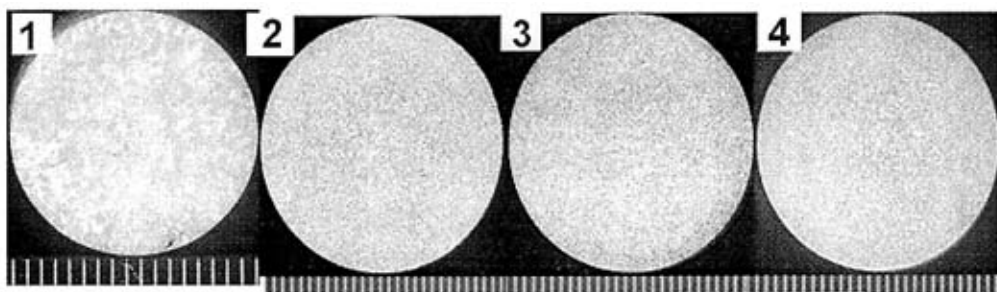


图 4.1 不同 B 含量下纯铝制备 A356 合金的宏观形貌

B 含量为：(1)0、(2)0.04%、(3)0.08%、(4)0.21%

图 4.1 为 AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金的宏观形貌，1、2、3、4 号样品 B 含量分别为 0、0.045%、0.08%、0.21%。可以看出，不加 B 时合金晶粒比较粗大，晶粒表现为胞状组织。随着 B 含量的增加合金晶粒明显得到细化，合金晶粒表现为细小的等轴晶。后 3 个样品合金晶粒明显比 1 号样品的细小，说明 AIB 中间合金直接细化纯铝制备 A356 合金有着很好的细化作用。

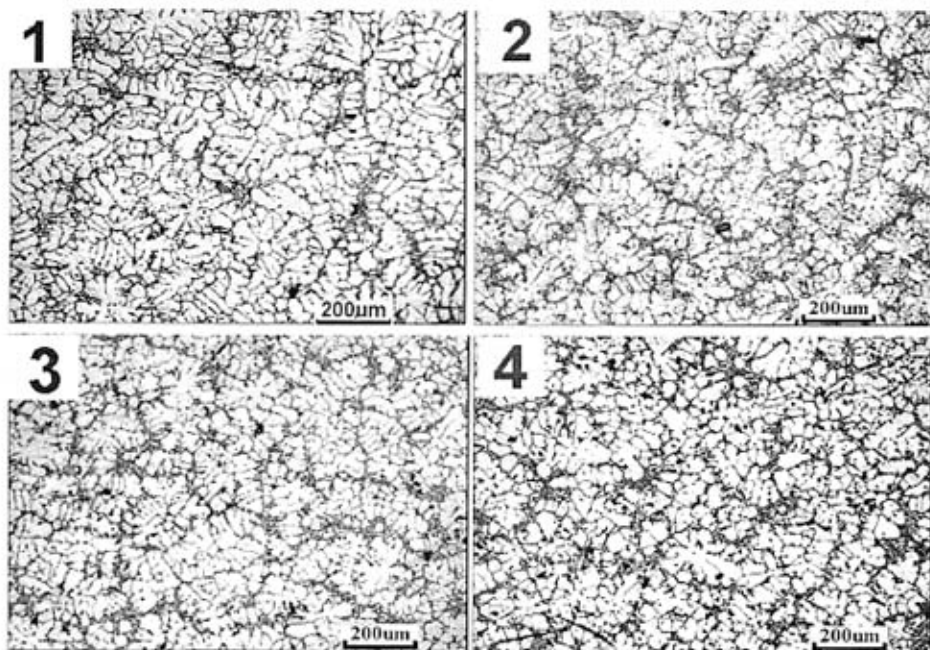


图 4.2 不同 B 含量下纯铝制备 A356 合金的微观组织
B 含量为: (1)0、(2)0.04%、(3)0.08%、(4)0.21%

图 4.2 是对应图 4.1 中 B 含量下纯铝制备 A356 合金的微观组织。从图中可以看出, 不加 B 时 A356 合金晶粒明显粗大, 晶粒尺寸在 500 微米左右。当加入少量 B 时, 合金晶粒尺寸迅速下降, 当 B 含量为 0.08% 时, 合金晶粒尺寸达到 100 多微米。可见, B 对 A356 合金有很强的晶粒细化作用。

4.3.2 AIB 中间合金对电解低钛铝制备 A356 合金的晶粒细化

图 4.3 分别是 Ti 含量为 0.20%、0.15%、0.08% 时, 不同 B/Ti 质量比下 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备的 A356 合金的宏观形貌。可以看出, 不加 B 时, 三种 Ti 含量下合金均有一定的细化, 而且, Ti 含量为 0.08% 的合金晶粒尺寸要明显小于前两者。在三种 Ti 含量下, 随着 B 含量的增加合金晶粒尺寸都得到进一步的细化。同时还看出, 三种 Ti 含量下合金样品晶粒宏观形貌随 B/Ti 质量比的变化一致。

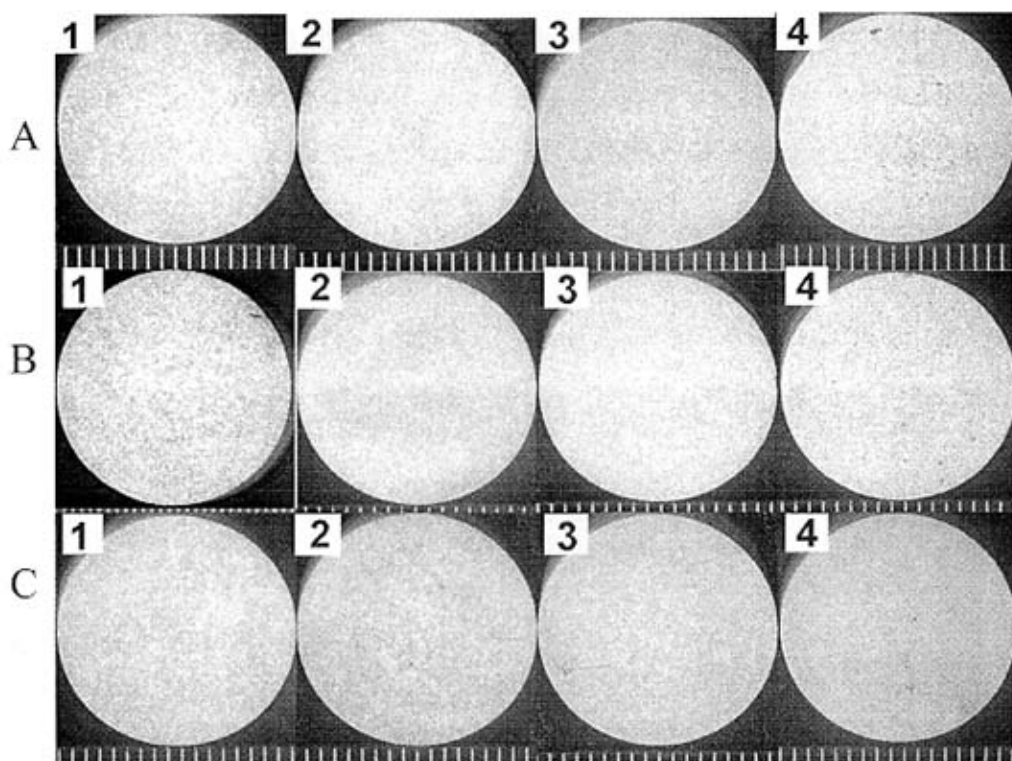


图 4.3 一定 Ti 含量不同 B/Ti 质量比下 A356 合金的宏观形貌

Ti 含量为: (A)0.20%、(B)0.15%、(C)0.08%

B/Ti 质量比为: (1)0、(2)1:5、(3)1:2.22、(4)1:1

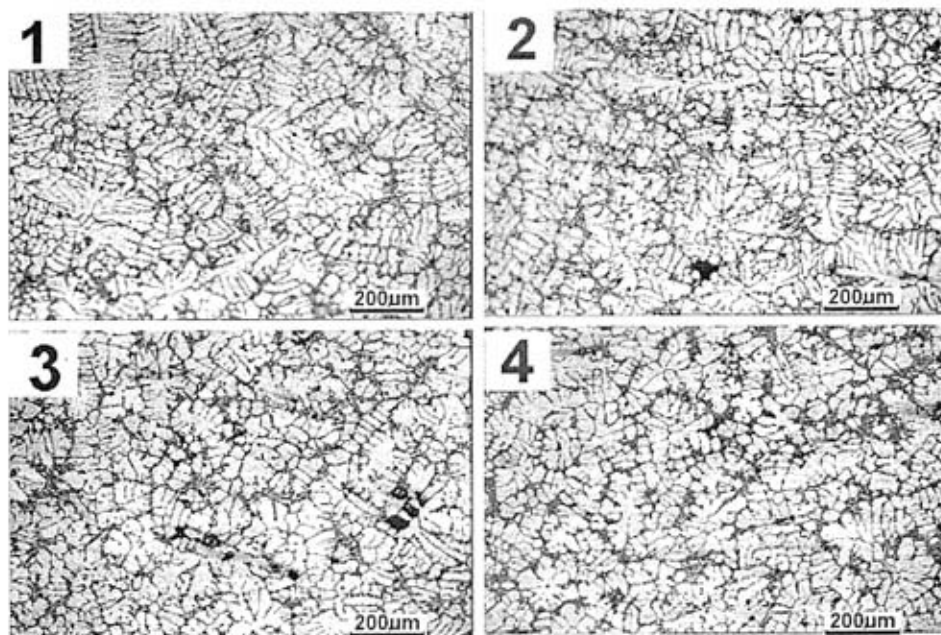


图 4.4 Ti 含量为 0.20%时, AlB 细化 A356 合金的微观组织

B 含量为: (1)0.04%、(2)0.067%、(3)0.09%、(4)0.28%

图 4.4 是钛含量为 0.20% 时, 不同 B 含量下 A356 合金晶粒的微观组织照片。可以看出, B 含量为 0.04% 时, A356 合金比较粗大, 晶粒尺寸在 300 多微米。而 2、3、4 号样品都明显比 1 号样品晶粒尺寸小, 合金呈现为细小的等轴晶, 当 B 含量为 0.09% 时合金晶粒尺寸就达到了 100 多个微米, 说明在一定 Ti 含量下, B 的添加对于减小合金晶粒尺寸起到了关键性的作用。随着 B 含量的增加, A356 合金晶粒尺寸进一步减小。

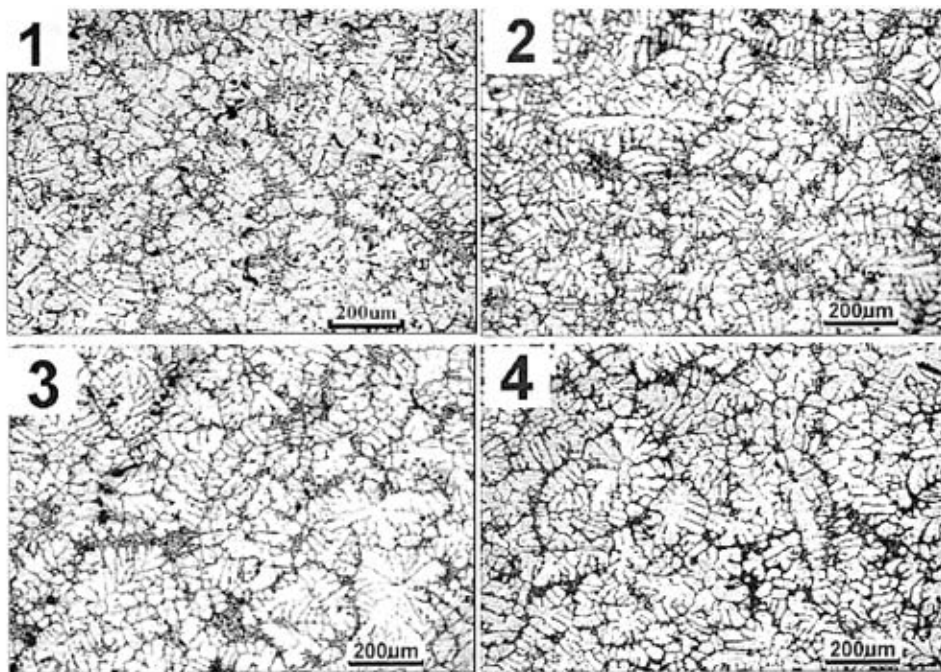


图 4.5 Ti 含量为 0.15% 时, AIB 细化 A356 合金的微观组织
B 含量为: (1)0.03%、(2)0.05%、(3)0.068%、(4)0.29%

图 4.5 是钛含量为 0.15% 时, 不同 B 含量下 A356 合金晶粒的微观组织照片。可以看出, B 含量为 0.03% 时, A356 合金晶粒尺寸在 200 多微米, 随着 B 含量的增加合金晶粒都得到进一步细化。2、3、4 号样品都明显比 1 号样品晶粒尺寸小, 合金呈现为细小的等轴晶, 当 B 含量为 0.068% 时合金晶粒尺寸就达到了 100 多微米, 同样说明在一定 Ti 含量下, B 的添加对于减小合金晶粒尺寸起到了关键性的作用。随着 B 含量的增加, A356 合金晶粒尺寸进一步减小。

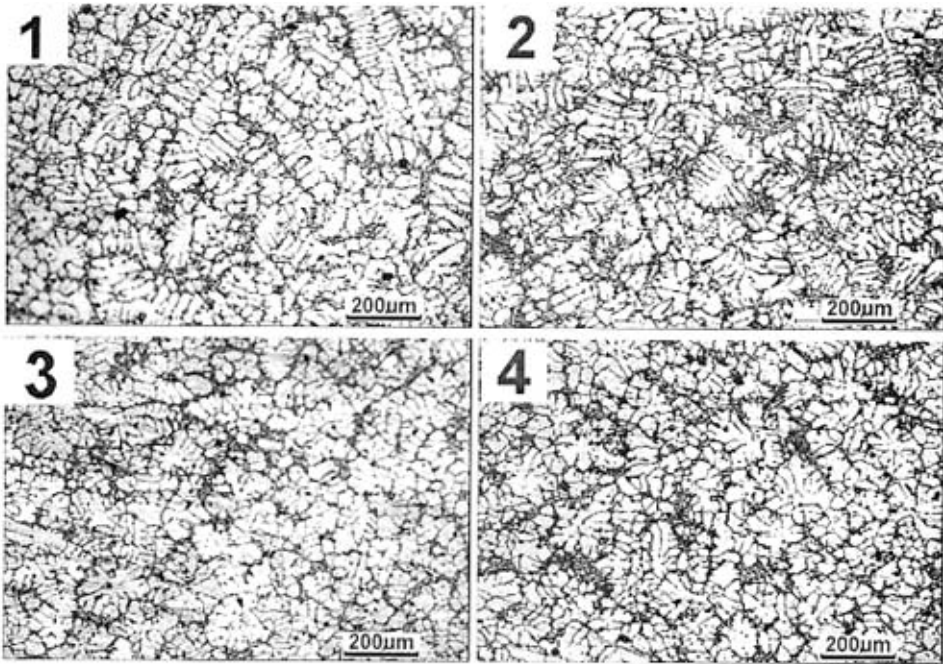


图 4.6 Ti 含量为 0.08% 时, AIB 细化 A356 合金的微观组织

B 含量为: (1)0.016%、(2)0.0267%、(3)0.036%、(4)0.24%

图 4.6 是钛含量为 0.08% 时, 不同 B 含量下 A356 合金晶粒的微观组织照片。可以看出, B 含量为 0.016% 时, 合金晶粒尺寸在 200 多微米。而随着 B 含量进一步增加, 合金晶粒尺寸进一步得到细化, 这也说明了在一定 Ti 含量下, B 的添加对于减小合金晶粒尺寸起到了关键性的作用。

从以上三种 Ti 含量的合金样品的宏观形貌和微观组织照片可看出, 向电解低钛铝合金中添加适量的 B 后, 合金晶粒尺寸明显进一步减小, 适量 B 的添加能提高电解低钛铝制备 A356 合金的晶粒细化能力。

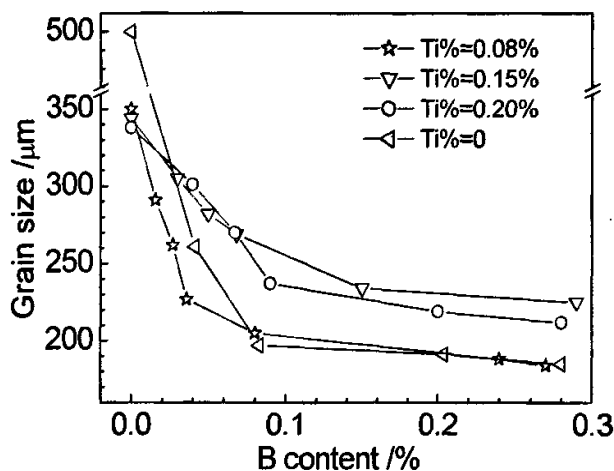


图 4.7 不同钛含量下, A356 合金晶粒尺寸随 B 含量的变化关系

图 4.7 是 Ti 含量为 0、0.08%、0.15%、0.20% 时, 合金样品晶粒尺寸随 B 含量变化的定量关系。四种 Ti 含量合金样品的晶粒尺寸随 B 含量的变化规律一致。从中看出, 四条曲线上左边第一个点对应不含 B 时的合金样品, 样品的晶粒均有一定的细化, 而且含 Ti 时合金晶粒尺寸比不含 Ti 时的要小, Ti 含量越高合金晶粒尺寸越小, 表明 Ti 单独细化 A356 合金时有一定的作用^[3], 但效果不明显。随着 B 含量的增加, 合金晶粒都得到进一步的细化, 当 B 含量达到 0.10% 左右时, 合金晶粒基本上达到了稳定值, 都得到较好的细化, 之后随着 B 含量的进一步增加, 晶粒尺寸变化不明显。对比发现, Ti 含量为 0.08% 时 AIB 中间合金对电解低钛铝和纯铝制备的 A356 合金的细化效果相当, 而 Ti 含量为 0.15% 和 0.20% 的 A356 合金晶粒尺寸接近, 后两者的晶粒尺寸都大于前两者, 这说明 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 合金时, Ti 的加入对合金的细化作用不大, 而 Ti 含量较高时反而起不好的作用。

4.3.3 过量硼对 A356 合金晶粒细化的影响

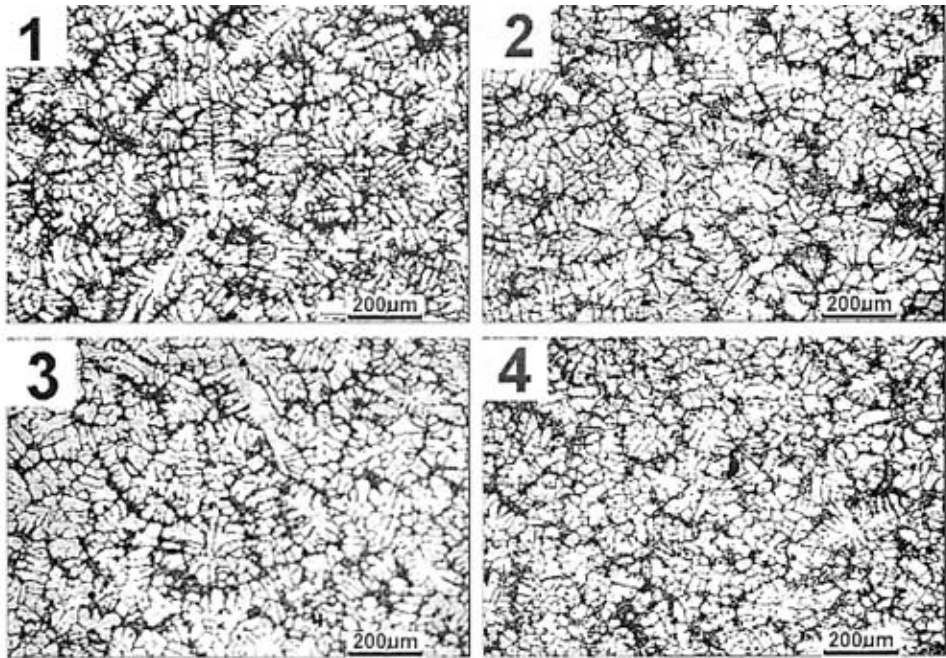


图 4.8 过量 B 对 A356 合金晶粒微观组织影响
B 含量为：(1)0、(2)0.04%、(3)0.08%、(4)0.21%

图 4.8、4.2 分别为过量 B 对 A356 合金微观组织的影响和 AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金的微观组织。所谓过量 B 是指在 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 过程中，熔体中 B 与 Ti 按化学计量比 1:2.22 反应生产 TiB_2 后剩余的 B 元素。从微观组织看出，两种情况下合金的晶粒形貌、尺寸基本相当，但合金组织上有一定的差异。

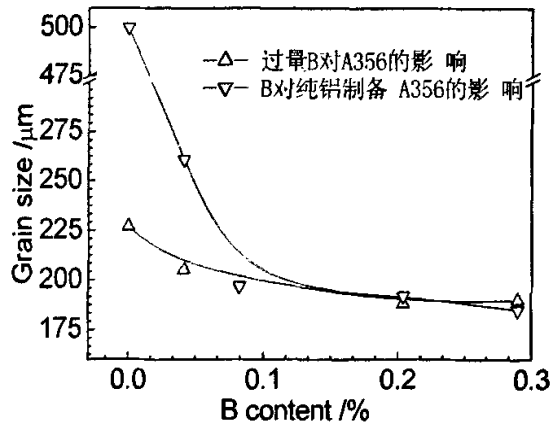


图 4.9 A356 合金晶粒尺寸随 B 含量的变化关系

图 4.9 为 A356 合金晶粒尺寸随 B 含量的变化关系。可以看出, 在 B 含量较少的情况下, 由于电解加钛加 AIB 的缘故, 熔体中的 Ti 与 B 完全反应生成 TiB_2 , TiB_2 在晶粒生长过程中被推到晶界处, 从而阻碍了晶粒的进一步长大, 故合金晶粒尺寸明显小于纯铝制备 A356 合金晶粒尺寸; 之后, 随着 B 含量的继续增加, 合金晶粒尺寸得到进一步改善, 但整体趋势趋于平缓, 当 B 含量达到 0.2% 时, 合金晶粒基本上没有得到进一步细化。AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金时, 合金晶粒尺寸随着 B 含量的增加而不断改善, 当 B 含量达到 0.10% 时, 随着 B 含量的继续增加晶粒大小变化不大。从图中可以看出, 过量 B 对 A356 合金晶粒细化的影响与 B 对纯铝制备 A356 合金的影响基本一致, 这表明, 当 B 含量超过生成 TiB_2 粒子所需的量时, 合金中原有的 Ti 与 B 反应生成的 TiB_2 对晶粒的细化没有明显的作用。

4.4 试验结果的分析与讨论

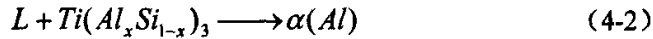
研究表明: AIB 中间合金对纯铝及变形合金的晶粒细化作用很弱, 但对亚共晶 Al-Si 合金却有很强的细化能力^[61,77]。从 Al-B 二元系相图中可以看出^[29], 在硼含量为 0.022%、温度为 659.7℃ 处, 存在一个共晶反应:



对 A356 合金而言, 其液相线温度显然低于 659.7℃, 因此, 将 AIB 中间合金加入熔体后, 溶解出的硼原子在随后的降温过程中通过共晶反应提前析出 $\alpha(Al)$ 相, 而成为晶粒生长的基底, 使晶粒得到细化。另外, 硅的存在还可以使 AIB 共晶成分向硼含量更低的方向移动^[78], 因此, 即使硼含量低于共晶成份 0.022%, 仍有良好的细化效果。但是, 过高硼含量并不能明显改善硼的细化效果, 因为此时先要析出 AlB_2 粒子, 再发生共晶反应, 而 AlB_2 粒子不直接起细化晶粒的作用^[13]。 AlB_2 可能对晶粒生长有一定的阻碍作用, 因此, 当硼含量超过其共晶成分时, 仍有一定的细化效果, 但整体细化趋势趋于平缓。因此, AIB 中间合金细化纯铝制备 A356 合金有良好的晶粒细化效果。

对于电解低钛铝制备的 A356 合金, 用 AIB 中间合金进行细化处理时, 由中间合金熔解而释放出的硼原子将与熔体中原有的钛原子反应生成 TiB_2 粒子^[62]。由于电解加钛的特点^[48,58], 同时因 Ti 含量较低, 电解低钛铝中可能存在单质 Ti 原子及少量 Al_3Ti 相, Al_3Ti 相尺寸细小而且分布弥散, 在熔体中能够迅速熔解。所以, 在熔

体中, 钛主要是以原子的形式存在, 而且分布均匀。反应生成的 TiB_2 粒子将非常细小, 能在均匀地悬浮在熔体中。但是, 仅有 TiB_2 粒子不能起到细化晶粒的作用。随着原有钛原子的熔出及部分尺寸较小的 Al_3Ti 相的溶解, 而溶质钛原子和熔体中的硅原子有向 TiB_2 粒子偏聚的倾向, 并在 TiB_2 粒子上析出三元相 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3 (x \leq 0.15)$, 再通过包晶反应生成 $\alpha(\text{Al})$ 相, 成为晶粒生长的核心, 即使在 Ti 含量很低时, 这种过程也能发生^[78]。该三元铝化物发生以下包晶反应:



TiB_2 为三铝化物的析出提供衬底, 而三元铝化物成为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质晶核, 从而使合金得到细化。可见, Ti 在熔体中的作用是与 B 反应生成 TiB_2 粒子, 同时与 Si、Al 结合在 TiB_2 粒子表面形成 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 三铝化物。在 Ti 含量一定情况下, 随着 B 的加入, 熔体中反应生成的 TiB_2 粒子数增加, 这样熔体中形核衬底增多, 合金得到细化。当熔体中的 Ti 被消耗完后, 继续增加 B 含量, 与钛原子类似, 硼原子也有向 TiB_2 粒子周围偏聚的倾向^[78], 当 TiB_2 粒子周围的硼达到一定浓度时, 可通过共晶反应析出 $\alpha(\text{Al})$, 而成为形核核心, 使晶粒得到细化, 随着 B 含量的增加晶粒尺寸下降, 其细化机理同 AIB 中间合金直接细化纯铝制备 A356 合金一致, 这一点也与图 4.9 结论一致。

但是, 在合金中给定 Ti 含量条件下, 随着 Si 含量的增加, 三元铝化物的数量增多; 换句话说, Si 的存在导致有效 Ti 量增加, 更为重要的是 Si 的加入导致 Ti 在铝液中的溶解度降低, 使包晶点成分向更低 Ti 量位移^[79]。因此, 熔体中加入的 Ti 含量过高反而对合金的细化不利。本试验中 AIB 细化电解低钛铝制备的 A356 合金中的 Ti 含量分别为 0.08%、0.15%、0.20%, 试验结果表面 Ti 含量为 0.08% 的合金细化效果明显好于后两者, 这就是由于后者 Ti 含量较高的缘故。同时三元铝化物的包晶反应温度对熔体中 Si 含量非常敏感, 在 A356 铝合金中, 由于 Si 的含量较高, 从而影响了包晶反应温度, 包晶反应温度的降低, 影响了三元铝化物异质核心作用, 细化效果降低。因而用低钛铝制备 A356 合金其细化效果也是很有限的。

熔体中 Ti 与 B 反应生成的 TiB_2 粒子很快沉淀到熔体底部, 导致熔体中的 Ti 含量急剧降低。在一定 Ti 含量下, 向熔体中加入的 B 越多, Ti 反应得越彻底, 消耗掉的 Ti 就越多, 熔体中剩余的 Ti 就越少, 而反应生成的 TiB_2 粒子又很难长时间稳定弥散于熔体中, 它将很快沉淀到熔体底部, 致使合金中实际 Ti 含量下降。然而, Ti

含量的降低对 A356 合金的细化是有利的,前面已有论述。悬浮于熔体中的部分 TiB_2 粒子作为 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 三铝化物的衬底使合金细化,过量的 B 在熔体中发生共晶反应使合金细化。

在 Ti 含量分别为 0.08%、0.15%、0.20% 三种目标成分下,在相同 B 含量时, Ti 含量为 0.08% 的合金晶粒尺寸比 Ti 含量为 0.15% 和 0.20% 时的小,而后两者的晶粒尺寸相当,说明 Ti 含量较低时 AIB 中间合金对 A356 的细化能力较强,而 Ti 含量过高反而不利于合金的细化,起毒化作用。这一点与 TiB_2 很难保持在铝熔体中而产生大量沉淀,致使熔体中反应生成的 TiB_2 粒子大部分都沉淀到熔体底部,致使熔体中实际 Ti 含量大大降低,熔体中只有少量 TiB_2 粒子起间接形核作用有关。

4.5 本章小结

(1) 对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备 A356 铸造合金的晶粒细化作用。对纯铝制备 A356 合金而言,加入少量 B 时,合金晶粒就得到很好的细化,而且随着 B 含量的增加,合金晶粒尺寸进一步下降,当 B 含量达到 0.08% 时,合金晶粒尺寸就达到 100 多微米; AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 合金,一定 Ti 含量下,不加 B 时,合金晶粒有一定的细化,而随着 B 含量增加,合金晶粒尺寸又明显减小,说明在一定 Ti 含量下, B 的添加对于减小合金晶粒尺寸起到了关键性的作用。随着 B 含量的增加, A356 合金晶粒尺寸进一步减小。说明 B 对两种方法制备的 A356 合金都有很强的晶粒细化作用。

(2) 对比研究 Ti 含量分别为 0、0.08%、0.15%、0.20% 四种情况下, AIB 中间合金对 A356 合金的晶粒细化效果。Ti 含量为 0.08% 时, AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 A356 合金的晶粒细化效果与和 AIB 细化纯铝制备的 A356 合金细化效果相当,而 Ti 含量为 0.15% 和 0.20% 的 A356 合金晶粒尺寸接近,后两者的晶粒尺寸都大于前两者的,这说明 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 合金时, Ti 的加入对合金的细化作用不大,而 Ti 含量较高时反而起不好的作用。

第五章 结 论

(1) 对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备 6009 变形铝合金的晶粒细化的影响。结果表明: AIB 中间合金对纯铝制备 6009 合金有一定的晶粒细化能力, 合金晶粒随着硼含量增加不断细化, 但整体效果较差; 而 AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 6009 合金有良好的晶粒细化作用 (按 B/Ti 质量比 1:5 加 AIB), 在加入少量 B 时, 合金晶粒尺寸就可达到 100 多微米, 但是随着 B 含量的继续增加合金晶粒尺寸变化趋于平缓。

(2) AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒细化, 在 Ti 含量分别为 0.02%、0.05%、0.08% 三种成分下, 研究了 B/Ti 质量比对合金的晶粒细化的影响。一定 Ti 含量下, 合金晶粒尺寸随着 B 含量的增加而迅速下降, 当 B/Ti 质量比达到 1:5 时, 合金晶粒细化效果最好, 而后 B 含量增加, 合金晶粒开始粗化, 对 Ti 含量分别为 0.05%、0.08% 两种合金, 在 B/Ti 质量比为 1:2.22 时, 晶粒粗化最明显; 而后合金晶粒尺寸随 B 含量的增加又缓慢下降。

(3) 研究了块状 Al5Ti1B 中间合金、棒状 Al5Ti1B 中间合金对纯铝制备的 6009 变形合金的晶粒细化作用, 与 AIB 中间合金 (按 B/Ti 质量比 1:5 加 AIB) 对电解低钛铝制备 6009 合金的晶粒细化作用进行对比。结果表明: 三种方法对合金都良好的细化作用; 比较而言, 棒状 Al5Ti1B 中间合金对 6009 合金的晶粒细化能力最强, 块状 Al5Ti1B 中间合金的次之, 而 AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 6009 合金的晶粒细化效果较差。

(4) 对比研究了 AIB 中间合金对纯铝和电解低钛铝制备 A356 铸造合金的晶粒细化作用。对纯铝制备 A356 合金而言, 加入少量 B 时, 合金晶粒就得到很好的细化, 而且随着 B 含量的增加, 合金晶粒尺寸进一步下降, 当 B 含量达到 0.08% 时, 合金晶粒尺寸达到 100 多微米; AIB 中间合金细化电解低钛铝加制备 A356 合金, 一定 Ti 含量下, 不加 B 时, 合金晶粒有一定的细化, 而随着 B 含量增加, 合金晶粒尺寸又明显减小, 说明在一定 Ti 含量下, B 的添加对于减小合金晶粒尺寸起到了关键性的作用。随着 B 含量的增加, A356 合金晶粒尺寸进一步减小。说明 B 对两种方法制备的 A356 合金都有很强的晶粒细化作用。

(5) 对比研究 Ti 含量分别为 0、0.08%、0.15%、0.20% 四种情况下, AIB 中间合金对 A356 合金的晶粒细化效果。Ti 含量为 0.08% 时, AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 A356 合金的晶粒细化效果与和 AIB 细化纯铝制备的 A356 合金细化效果相当, 而 Ti 含量为 0.15% 和 0.20% 的 A356 合金晶粒尺寸接近, 后两者的晶粒尺寸都大于前两者, 这说明 AIB 中间合金细化电解低钛铝制备 A356 合金时, Ti 的加入对合金的细化作用不大, 而 Ti 含量较高时反而起不好的作用。

(6) AIB 中间合金对电解低钛铝制备 6009 合金具有良好的晶粒细化效果, 虽然较熔配加 Al5Ti1B 中间合金的细化效果差些, 但在加入少量的 Ti、B 时合金的晶粒尺寸就达到了 100 多微米, 因此, 我们完全可以利用电解加钛加 AIB 中间合金来取代昂贵的 Al5Ti1B 中间合金来细化晶粒。在 Ti 含量较低时, AIB 中间合金对电解低钛铝制备的 A356 铸造合金也保持良好的细化效果。这种工艺可为变型铝合金的晶粒细化处理提供一种新的方法, 这对于实验和生产实践都有一定的实用价值。

参考文献

- [1] 火良译.铝手册[M].轻工业出版社,1983.5,1-438
- [2] D.G.McCartney. International Materials Reviews[J], 1989, 34(5):247
- [3] 胡赓祥, 蔡珣. 材料科学基础[M].上海交通大学出版社, 2001, 166-211.
- [4] 赵品, 谢辅洲, 孙振国等. 材料科学基础[M].哈尔滨工业大学出版社, 2002, 120-139.
- [5] 刘京勋, 耿庆森.Al-Ti-B 细化剂在生长 6063 型材中的应用[J].轻合金加工技术,1996, 24(5):25
- [6] 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
- [7] Hans Klang.Grain Refinement of Aluminium by Addition of AlTiB Master Alloys[J].Chem.Commun, 1986, (4):1.
- [8] 唐建, 黄平. 铝合金熔铸技术的现状几发展趋势[J]. 铝加工, 2001,(4):5.
- [9] 高泽生. 铝晶粒细化机理研究的进展[J]. 轻合金加工技术, 1997,25(6):1.
- [10] 程天一, 章守华.快速凝固技术与新型合金[J].北京: 宇航出版社.1990
- [11] 朱正锋,兰晔峰.铝及合金晶粒细化研究现状及发展趋势[J].铸造设备研究,2004, 2:51-54
- [12] Mays C D, McCartnary D G and Tatlock G K. Influence of microstructure on grain refining performance of Al-Ti-B master alloys[J]. Mater Sci and Tec , 1993,19(2):97-103
- [13] 邦达列夫 B И 等.王永海, 张发明, 高革译.变形铝合金的晶粒细化[M].冶金工业出版社, 1988,8:116-117
- [14] McCartnery D. Grain refining of aluminium and its allojys using inoculants[J]. Inter Mater Rev, 1989, 34(5):247-260
- [15] K.V. S. PRASAD. Studies on the preparation of Al-Ti and Al-Ti-B master alloys used for grain refinement of Al and its alloys[M]. PhD thesis, IIT Kharagpur, 1997.
- [16] B. S. Murty, S. A. Kori, K. Venkateshwralu, R. R. Bhat, and M. Chakraborty. Manufacture of Al-Ti-B master alloys by the reaction of complex halide salts with

- molten aluminum[J].Journal of material processing technology, 1999, 89-90:152-158.
- [17] 曹建峰. 国外铝钛硼细化剂及其应用[J].轻合金加工技术,1997,25(7):15-17.
- [18] 蒋显全,卢长康.A1-Ti-C 晶粒细化剂的现状及发展趋势[J].四川有色金属, 2003,(2):7-11
- [19] ZHANG Bai-qing, LI Jian-guo, MA Hong-tao, FANG Hong-sheng. A new development of AlTiC grain refining master alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3):298-303
- [20] 大野笃美(日).金属凝固学[M].北京:机械工业出版社,1982:87
- [23] Ciblua A. The grain refinement of aluminum alloy castings by additions of titanium and boron[J]. J Inst Met, 1951-1952, 80:1-16
- [24] Mats Johnsson, Lennart Backerud, Nucleants in grain refined aluminum after addition of Ti-and-B-containing master alloys[J]. Z Metallkd, 1992, 83(11):774-785
- [25] G.P.Jones, International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys[J].Aug, 1985, Trondheim, Norway.
- [26] P.S.Mohanty and J.E. Gruzleski. Mechanism of Grain Refinement in Aluminum[J]. Acta metal. Mater, 1995, 43(5): 2001-2012.
- [27] 王振卿. AlTiC 中间合金的制备及其细化 α -Al 的行为与机理研究[M]. [硕士学位论文], 2001.11
- [28] G.P.Jones. The mechanism of nucleation of liquid aluminum by Al-Ti-B master alloy, International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys[J]. Trondheim, Norway, August 26-68, 1985:212-227
- [29] M.M.Guzowski,G.K.Sigworth and D. A. Senterner. The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18A: 603-619.
- [30] B.S. Murty, S.A. Kori, M. Chakraborty. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1): 3-29.
- [31] 黄良余.铝及其合金的晶粒细化处理简述[J].特种铸造及有色合金,1997.3:41-43

- [32] 王三军,王明星,刘志勇等.电解加钛铝合金的晶粒细化及其制备铝硅合金的组织与性能[J].轻合金加工技术.2005.5: 21-24.
- [33] 王明星, 宋天福, 刘志勇等.硼对电解低钛铝基合金微观组织的影响[J], 2004, 6:423-427.
- [34] 孟祥永, 王明星等. 低钛铝制备 Al-9%Si 合金的晶粒细化[J]. 铸造, 2006, 55, (9):886-889
- [35] LU H T, WANG LC and KUNG SK.Grain refining in A356 alloys [J].Journal of Chinese Foundryman's Association, 1981 29:10-18
- [36] P.S.Mohanty, J.E.Gruzies Ki.. Grain Refinement Mechanisms of Hypoeutectic Al-Si Alloy[J]. Acta Mater,1996, 44(9):3749-3760.
- [37] 廖恒武, 方信贤, 孙国雄. 铸造 Al-Si 合金熔体处理[J]. 特种铸造及有色合金, 1999,3: 49-53.
- [38] S.A.Kori, B.S.Murty, M.Chakraborty. Development of an efficient grain refiner for Al-7Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A , 2000,(280):56-61.
- [39] 车承焕, 邱竹贤. 电解法制取铝-钛合金[J]. 辽宁冶金, 1986, (6):47-51
- [40] 邱竹贤, 于亚鑫, 张名杰. 在铝电解槽中生产 Al-Ti 合金[J].轻金属, 1986, (4): 32-37
- [41] 于亚鑫,邱竹贤.Al-Ti 及 Al-Ti-B 中间合金的研制[J].轻金属,1988,(4):31-33
- [42] 苏联 B.B.Нерубашенко, 何允平译. 在电解槽中制取铝的中间合金[J].轻金属, 1981, (7):24-25
- [43] 张名杰, 邱竹贤, 狄鸿利. 在铝电解槽中生产铝基合金的几个基本问题(上) [J].轻金属, 1987, (1): 27-31
- [44] 杨冠群, 顾松青, 刘高兴, 周宗禹, 田庚有. 直接电解生产铝硅钛合金试验结果概述[J]. 铝镁通讯, 1993, (3): 32-37
- [45] 谢敬佩,刘忠侠,王明星,刘志勇,翁永刚,马润香,李继文,王杰芳,詹成伟.铝基合金原位钛合金化及自身晶粒细化[J].特种铸造及有色合金,2003,(11):79-81
- [46] 郑州大学, 登封铝业有限公司.电解法生产低钛铝基合金的技术与工艺研究[J]. 2002, 11
- [47] 王明星.电解低钛铝合金工业试验及其组织于性能的研究[M].[博士学位论

- 文],2002.1
- [48] 王明星,刘志勇,宋天福,翁永刚,张铁钢,葛爱萍. 电解生产低钛铝合金工业试验及产品中钛分布的均匀性分析[J].轻金属,2003,(4):41-44
- [49] Mingxing Wang,Sanjun Wang,Zhiyong Liu. Effect of B/Ti mass ratio on grain refining of low-titanium aluminum produced by electrolysis[J]. Materials Science and Engineering A ,416(2006)312-316.
- [50] 刘浩然. 电解低钛铝合金制备 6063 合金微观组织的研究[M].[郑州大学学士论文], 2004.5
- [51] Mingxing Wang, Xiangyong Meng, Zhiyong Liu. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloy prepared with low-titanium aluminum produced by electrolysis[J]. Materials Science Forum(Submitted).
- [52] Mark Easton and David Stjohn. Grain refinement of Aluminum alloys: Part I .The nucleate and solute paradigms - A review of the literature[J], Metallurgical and Materials Transactions A. 1999, 30A, (6):1613~1623.
- [53] Easton M A, Stjohn D H. A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles[J]. Acta mater, 2001,49: 1867-1878.
- [54] D.A.Granger, Proc.Int. Semin. On Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-alloys[J]. Nerwegian Institute of Technology, Trondheim, 1985, 231-244
- [55] 刘相法, 杨阳, 边秀房等. 杆状 AlTiB 中间合金的组织形貌及晶粒细化行为的研究[J]. 铸造, 1996, (10):6-9
- [56] 刘相法, 边秀房, 周生存等, AlTi 中间合金中 $TiAl_3$ 形态对细化效果的影响[J]. 热加工工艺, 1997, (1):9-11
- [57] 孟祥永, 王明星, 刘志勇等, 电解低钛铝制备 Al-9%Si 合金的晶粒细化[J].铸造, 2006, 55, (9): 886-889
- [58] LIU Zhiyong,WANG Mingxing,et al.Grain refinement effects of Al based alloys with low titanium content produced by electrolysis [J].Trans.Nonferrous Met.Soc. China, 2002, 1121- 1126
- [59] Zhiyong Liu,Mingxing Wang,et al.Effect of Silicon on Grain Refinement of Aluminum Produced by Electrolysis [J].Material Transactions,2003,2:157-216

- [60] G K. Sigworth, S.Shivkumer, D. Apelian, The Influence of Molten Metal Processing On Mechanical Properties of Cast Al-Si-Mg Alloys[J]. AFS Transaction, 1989, 97:811-824.
- [61] Yenichi Yaguchi, Hiroyasu Tezuka,et al .Grain Refinement of Cast Al Alloys by Al-B Master Alloy [J]. Materials Science Forum, 2000, 391-396
- [62] H.Li, T.Sritharan, Y.M. Lam, N.Y.Leng. Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 66: 253-257.
- [63] I. Jin and D.J. Lloyd. Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites[J]. Proc. Conf. Montreal, ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH. 1990, 47-52.
- [64] J.A.Spittle and S.Sadli, Effect of alloy variables in grain refinement of binary aluminium alloys with Al-Ti-B[J], Materials Science and Technology, 1995, 11:533-537.
- [65] 张映新, Al-Ti 和 Al-Zr 中间合金组织遗传性对铝合金铸造组织的影响[J].轻金属加工技术, 1998, 11:11-13.
- [66] 张作贵, 刘相法, 边秀房. TiB_2 分布形态对 AlTi5B 合金细化特性的影响[J].特种铸造及有色合金, 1999,5:12—13.
- [67] D.A.Granger, Proc.Int. Semin. On Refining and Alloying of Liquid Aluminium and Ferro-alloys[J]. Nerwegian Institute of Technology, Trondheim, 1985, 231-244
- [68] 仲崇彩, 于冬镇. Al-Ti-B 晶粒细化剂细化效果的研究[J].轻合金加工技术, 1997, 6:15-17.
- [69] 刘相法, 边秀房, 周生存等, AlTi 中间合金中 $TiAl_3$ 形态对细化效果的影响[J].热加工工艺, 1997, 1:9-11.
- [70] L.F.蒙多尔福著, 王祝堂等译, 铝合金的组织与性能[M], 北京: 冶金工业出版社, 1988, 139-374
- [71] Gwzowskj M M 等, 硼在用钛细化铝晶粒时的作用, 轻合金加工技术[J], 1988.1-2
- [72] 钟毅, 苏云生, 林大超, 铝及铝合金晶粒细化剂变质相形貌的控制, 昆明理工大学学报[J], 1996,24,(3):23-27
- [73] D.G.McCartney. 李爱森译, 铝及铝合金的晶粒细化, 轻合金加工技术[J], 1993, 21,(8):8-16

- [74] 王冰, 谭秀琴, A356 合金的研制[J]. 汽车工艺与材料, 1997, 7: 19-21
- [75] 罗启全. 铝合金熔炼与铸造. 广东科技出版社, 2002, 5-7
- [76] 熊艳才, 刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, 4:1-5
- [77] G.K.Sigworth, M.M.Guzowski. Grain refining of Hypoeutectic Al-Si alloys[J]. AFS Transactions, 1985, 93(172): 907-912.
- [78] P.S.Mohanty, J.E.Gruzies Ki.. Grain Refinement Mechanisms of Hypoeutectic Al-Si Alloy[J]. Acta Mater, 1996, 44,(9):3749-3760.
- [79] 许春香, 张金山, 卢卫东. ZL104 铝硅合金的晶粒细化[J]. 铸造设备研究, 2000, 6:7-10
- [80] Wang Chunlei, Wang Mingxing, Liu Zhiyong. The grain refining action of fine TiB_2 particles in the ELTA with AlB addition[J]. Materials Science and Engineering A, Jul, 2006, 148-153.

攻读硕士期间发表文章

- [1] 李军正, 王明星, 刘志勇, 刘忠侠, 翁永刚, 宋天福, 杨升等. 硼对电解低钛铝制备 6009 合金微观组织的影响. 特种铸造及有色合金. 2006 年年会专刊, 98-100
- [2] 李军正, 王明星, 刘志勇, 刘忠侠, 翁永刚, 宋天福, 杨昇等. Al-B 中间合金对用电解低钛铝制备的 Al-Mg-Si 变形合金的晶粒细化作用. 热加工工艺. 2007, 36, (9):6-8

致 谢

本文是在导师王明星教授的精心安排和悉心指导下完成的。从论文的选题、试验及撰写的整个过程，王老师都倾注了大量的心血。导师深厚的学术功底，严谨的科学态度，勤奋的工作精神，以及谦逊坦诚的为人处世风格都使我不仅在学业上受益匪浅，更重要的是对我今后的做人和做学问起了很好的示范作用。在和王老师相处的三年间，在工作、学习及生活等方面王老师都给予我无私的帮助，至此论文工作完成之际，谨向导师致以最崇高的敬意和衷心的感谢！

非常感谢材料物理实验室合金组的宋天福老师、刘志勇老师、刘忠侠教授、翁永刚教授、左秀荣老师和杨升老师等对我学习上的指导和工作上的支持！感谢王春雷、孟祥永、仲志国、张伟、张华顺、杨得草、崔海超、张建波、任波、栗万仲、李云良、王芳等同学的无私帮助。没有他们的帮助，很多试验和工作都难以完成！

在攻读硕士学位期间，郑州大学材料物理实验室为我提供了良好的学习环境和试验条件，实验室的老师给予了大量的关怀和支持，在此向他们表示感谢！

最后，由衷感谢父母多年来对我的支持与鼓励！