

动态合成Al-Ti-B细化剂的制备工艺和细化性能研究

李仁焕

南宁学院, 广西 南宁
Email: 258765161@qq.com

收稿日期: 2020年8月19日; 录用日期: 2020年9月1日; 发布日期: 2020年9月8日

摘要

Al-Ti-B-RE细化剂能够提升细化剂的综合性能,是目前最有研发价值和最有潜力的铝用晶粒细化剂之一。采用常规搅拌工艺存在比重偏析,影响晶粒细化效果及铝合金的整体性能。本研究首先通过中国知网和爱思唯尔学术平台分析Al-Ti-B细化剂的研究现状,并进一步分析混合熔融法、氟盐反应法、超声搅拌法、电磁振动法等制备工艺的优缺点,以及不同稀土、不同配比、以及细化剂中毒的内在机理。结果表明,可以采取超声搅拌法、电磁振动法等动态合成技术,并考虑微量元素在Al-Ti-B细化剂中的配比,以获取更小晶粒和更好力学性能的Al-Ti-B-RE细化剂。

关键词

Al-Ti-B, 细化剂, 制备工艺, 细化性能

Study on Preparation Technology and Refining Performance of Dynamically Synthesized Al-Ti-B Refiner

Renhuan Li

Nanning University, Nanning Guangxi
Email: 258765161@qq.com

Received: Aug. 19th, 2020; accepted: Sep. 1st, 2020; published: Sep. 8th, 2020

Abstract

Al-Ti-B-RE refiner, as one of the most valuable and potential grain refiners for aluminum at present, can improve the comprehensive performance of refiners. Specific gravity segregation ex-

ists in conventional stirring process, which affects the grain refinement effect and the overall performance of aluminum alloy. In this study, the research status of Al-Ti-B refiner was firstly analyzed through CNKI and Elsevier academic platform. Then the advantages and disadvantages of preparation technologies such as the mixed melting method, the fluoride salt reaction method, the ultrasonic stirring method and the electromagnetic vibration method were further analyzed, as well as the internal mechanism of different rare earths, different proportions and refiner poisoning. The results show that the ultrasonic stirring method, the electromagnetic vibration method and other dynamically synthesis techniques can be adopted, and the ratio of trace elements in Al-Ti-B refiner can be considered to obtain a kind of Al-Ti-B-RE refiner with smaller grain size and better mechanical properties.

Keywords

Al-Ti-B, Refiner, Preparation Technology, Refining Performance

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铝合金广泛应用于航空航天、国防、建筑、汽车等众多领域；随着铝合金应用领域的不断扩大，提高铝合金的整体性能迫在眉睫，改善合金组织结构、晶粒细化是提高性能的关键[1]。Al-Ti-B 细化剂广泛使用且效果相对较好，但对含 Zr、Cr 及 Mn 等元素的铝合金易造成晶粒组织不均匀，发生细化剂中毒[2]。稀土元素具有化学活性高、熔点高、高温下易氧化的特点[3]，易与铝合金中的基体、杂质和气体生成稳定化合物。研发出新型 Al-Ti-B-RE 中间合金晶粒细化剂，改善甚至消除 Al-Ti-B 晶粒细化剂中严重的缺陷，从而显著提升细化剂的细化性能成为研究热点[4] [5] [6]。但 Al-Ti-B-RE 中间合金中的第二相粒子的密度大于 Al 的密度，采用常规工艺进行搅拌，必然会造成严重比重偏析，影响晶粒细化效果及性能。因此，本文分析现有文献关于 Al-Ti-B 的研究现状，细化剂的制备工艺和各配比的影响机理，为开发新型晶粒细化剂和性能优良的铝合金提供理论研究基础。

2. Al-Ti-B 细化剂研究现状

在中国知网平台以“Al-Ti-B”或“铝钛硼”为主题词，并且篇名/关键词/摘要中包含“细化剂”进行文献搜索，截至 2020 年 7 月 31 日有相关研究文献 168 篇。其中期刊论文 129 篇、硕博学位论文 28 篇、会议论文 11 篇。1985 年，陈本孝[7]通过试验确定了作为细化剂的稀土铝钛硼合金的简单有效的制备方法，认为利用坩埚法可以生产低成本的细化剂，稀土铝钛硼质量与所用原料及工艺有较大关系，稀土在合金中起还原剂作用，稀土铝钛硼合金的细化效果优于 Al-Ti-B 合金。2000 年，山东工业大学的亓效刚[8]研究了 Al-Ti-B 和 Al-5%Sr 中间合金对轮毂铝合金的晶粒细化和变质作用，认为 Al-Ti-B 中间合金可有效地细化 Al7%Si 0.35%Mg 合金，加入 0.06%Ti 即可使合金获得良好的细化效果。2004 年，华北铝业有限公司的蒋建军[9]提出一种新型 Al-Ti-B-稀土(RE)晶粒细化剂。2005 年，兰州理工大学的兰晔峰[10]研究了稀土对 Al-Ti-B-RE 中间合金细化性能的影响，认为稀土元素的加入对合金中第二相粒子的尺寸、分布及细化能力、细化剂的衰退延时性、重熔性能及细化效果都有重要影响。2015 年，江苏大学的王正军[11]进一步研究 Al-Ti-B-RE 的细化性能。Al-Ti-B 细化剂总体研究趋势如图 1 所示，可以看出，相关研

究一直处于螺旋上升趋势。在爱思唯尔学术平台以“Al-Ti-B”进行检索，得到相关文献 883 篇，相对于知网平台检索的文献，国际上对于 Al-Ti-B 的相关研究呈上升趋势，而且热度逐年升高。

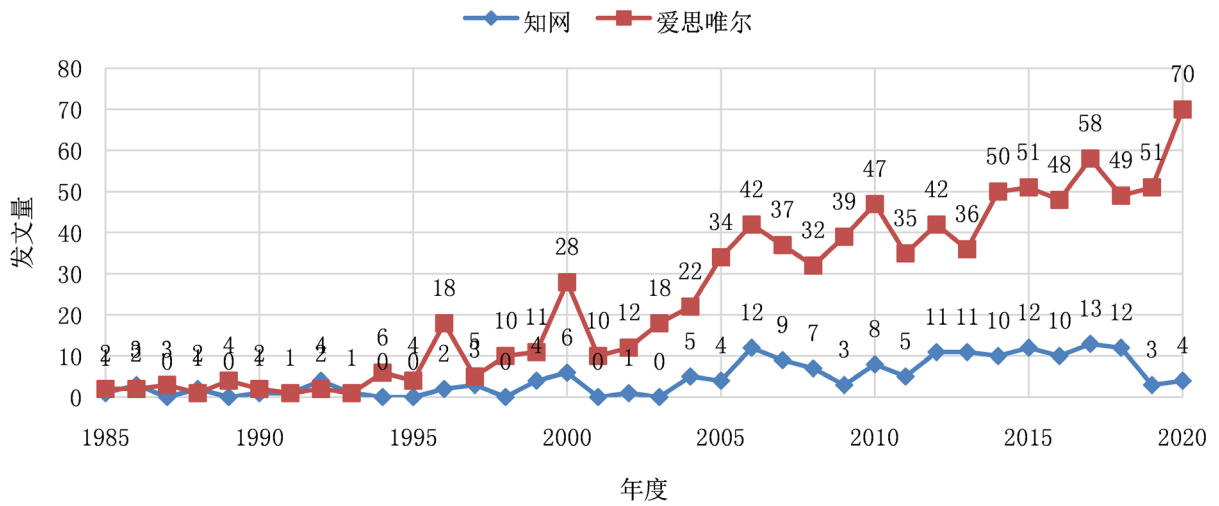


Figure 1. Research trends of the Al-Ti-B refiner
图 1. Al-Ti-B 细化剂研究趋势

进一步对中国知网检索的 168 篇文献进行聚类分析，图 2 显示各位学者针对 Al-Ti-B 细化剂在晶粒细化、细化剂、细化机理、细化效果、力学性能、微观组织等方面进行了广泛的研究，特别是围绕晶粒细化的效果、细化机理和力学性能等展开了多角度的研究。

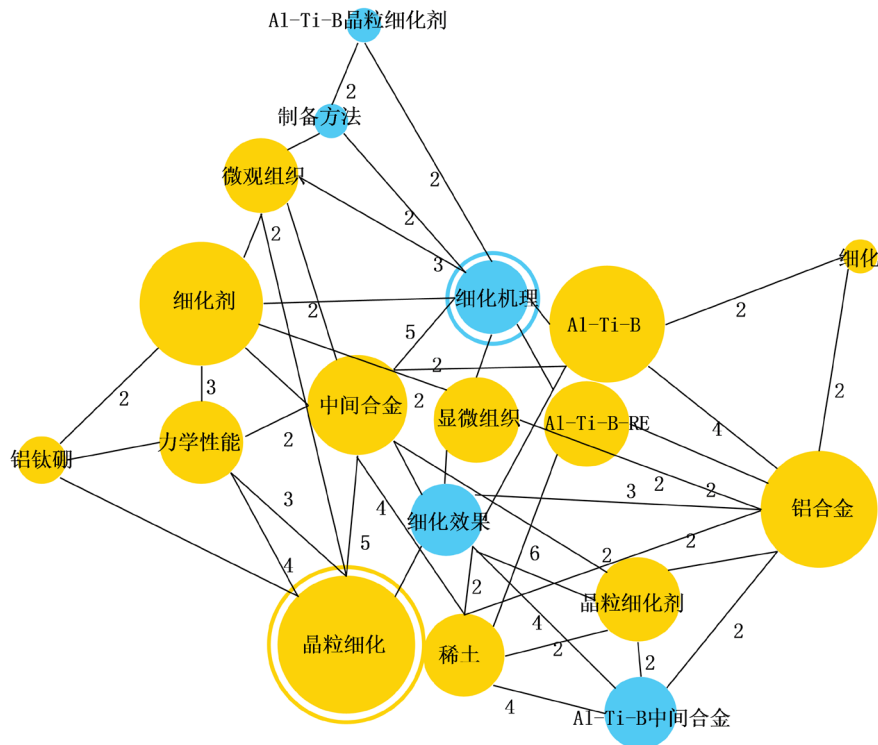


Figure 2. Research hotspot of the Al-Ti-B refiner
图 2. Al-Ti-B 细化剂研究热点

3. Al-Ti-B 细化剂的制备工艺及其细化机理

3.1. 混合熔融法

江苏大学的王正军[11]通过混合熔融法合成了一种新型的铝晶粒细化剂 Al-Ti-B-RE 中间合金, Al-Ti-B-RE 中间合金的 Al_3Ti 、 TiB_2 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 等第二相颗粒可以均匀地分布在基质中, Al-5Ti-1B-1RE 中间合金可以将商品纯铝细化到平均晶粒度小于 $150\ \mu\text{m}$ 的水平, 加入 0.2% 的细化剂后, 抗张强度 ω_b 和伸长 δ 分别提高 28.39 兆帕和 29.97%。

3.2. 氟盐反应法

Zhang L [12]研究了氟化物与铝熔体反应后, 在保温温度下, Al-5Ti-1B 中间合金的组织演变及其对晶粒细化效率的影响, 结果表明, 在氟化物盐和 Al 熔体之间的反应期间, 靠近氟化物盐/Al 熔体界面的 Al 熔体中溶质 B 和 Ti 的浓度是不均匀的, 在氟化物盐和铝熔体之间的反应期间形成的 AlB_2 相在溶质 Ti 的存在下热力学并不稳定。在随后的保持温度期间, 它通过溶质 Ti 和 B 在 Al 熔体中的扩散而转变为 TiB_2 颗粒。

3.3. 超声搅拌法

Kotadia H R [13]研究了超声搅拌对铝合金晶粒细化的影响, 结果表明超声搅拌能产生更细化的晶粒, CP-Al 和 Al-10%Cu 合金的晶粒密度分别增加了 2 倍和 8 倍, 异相成核作用大大增强。与未精炼的基锭相比, 在超声下测得的冷却曲线显示出类似的成核过冷减少, 在超声熔体中已消除了熔体中观察到的明显的重新钙化。

3.4. 电磁振动法

Balasubramani N [14]研究了低频振动、脉冲磁和电流脉冲技术对晶粒形成过程的比较, 认为在外场施加期间产生的晶粒细化的主要机理是空化现象, 有助于树枝状晶体的形核或破碎, 从模具冷表面产生的壁晶体(电流脉冲、磁场和脉冲磁场)。等轴晶粒在外场下的起源还取决于铸造条件(铸件的体积和形状)和合金类型, 而不是特定技术特有的机理。

4. Al-Ti-B 对铝合金的细化性能及其影响机理

4.1. 不同稀土和 Al-Ti-B 中间合金对铝合金性能的影响

Ding W [15]研究稀土 Y 在 6063 铝合金中的存在方式和影响机理, 研究表明, Y 和 Al-Ti-B 中间合金的添加对 6063 合金的晶粒细化有很好的作用, 添加 Y 减小了 Mg_2Si 的尺寸, 有助于将 $\beta\text{-AlFeSi}$ 转变为 $\alpha\text{-AlFeSi}$, 形成 AlSiY 、 AlFeSi 和 AlFeSiYMg 等复合化合物, 并减少 Fe 的杂质晶界的富相; 通过添加 Y 和 Al-Ti-B 中间合金可以改善 6063 合金的力学性能和断裂形态, 分别将抗拉强度和伸长率提高 5% 和 75%, 但硬度值没有明显变化。Li P T [16]研究了微量 C 的添加对 Al-Ti-B 中间合金的组织 and 精炼性能的影响, 添加微量的碳后, Al-5Ti-0.8B-0.2C 中间合金中会形成 TiB_2 和小的 TiC 组成的颗粒, 制备的 Al-5Ti-0.8B-0.2C 中间合金的精炼性能比 Al-Ti-B 中间合金好得多, 平均晶粒尺寸约为 $190\ \mu\text{m}$, 而且精炼效率在 60 分钟内不会降低。Xiaoyan W [17]研究了 Al-5Nb-RE-B 对 A356 铝合金晶粒细化的影响, Al-5Nb-RE-B 中间合金由 $\alpha\text{-Al}$ 、 Al_3RE 、 $\text{Nb}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 和 NbB_2 组成, 当加入 1% 细化剂时, A356 合金的晶粒尺寸从 $800\ \mu\text{m}$ 减小至 $200\ \mu\text{m}$, 且冷却速度的敏感性最低。

4.2. 不同 Al-Ti-B 配比对晶粒细化性能的影响

Xu X [18]研究了不同 Al-Ti-B 对比对导电率和晶粒细化的影响, 结果表明, 由于在制备的中间合金

中 Al-5Ti-B 中 TiAl₃2DC 具有高细化能力,以 Al-5Ti-1B 和 Al-B 中间合金为原料在 720℃ 下制备的 Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化效果远好于使用 Al-10Ti 制备的 Al-Ti-B 中间合金和 Al-B 中间合金。Zhao Q [19]重点研究了利用燃烧合成与空气热压烧结相结合的方法,分析不同 Al 含量对力学性能和耐冲击性的影响,10%~20%的含量具有较差的加工性能,而 50%的 Al 含量时则具有较高的机械性能和抗冲击性。

4.3. 不同元素对 Al-Ti-B 细化剂的中毒机理

Huang J [20]研究了 Sc 对 Al-5Ti-1B 晶粒细化剂的中毒作用,发现 Al-5Ti-1B 的晶粒细化效果在微量 Sc 含量的铝合金中会减弱。肖政兵[21]研究了 Al-Ti-B 晶粒细化剂的 Zr 中毒机理,Al₃Zr 与 Al₃Ti 结合形成聚积体,抑制了 Al₃Ti 异质形核、细化晶粒的作用,出现晶粒细化剂的 Zr 中毒现象。

5. 结语

本文基于中国知网和爱思唯尔学术平台,研究了 Al-Ti-B 细化剂的研究趋势和现状,国内外学者围绕晶粒细化的效果、细化机理和力学性能等方面进行了深入的研究,采取混合熔融法、氟盐反应法、超声搅拌法、电磁振动法等动态合成制备工艺,并对比不同稀土、不同配比、以及细化剂中毒的影响,为开发新型细化剂提供了有益的思路。

基金项目

2019 年度校级科研项目:动态合成新型 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂的研究(2019XJ36)。

参考文献

- [1] 孙小平,石路,管仁国,等. 铝合金晶粒细化的研究进展与发展趋势[J]. 有色矿冶, 2010, 26(5): 32-35.
- [2] 李家锐,张中可,车云,等. 稀土含量对铝中间合金组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(5): 54-56.
- [3] 林德源,李一,陈云翔,等. 稀土在铝合金防腐中的应用[J]. 稀土, 2016, 37(6): 121-127.
- [4] 王正军,司乃潮,王俊,等. 动态复合细化变质对 A356 铝合金显微组织的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 20-26.
- [5] 王正军,刘蒙恩,黄永德,朱磊,张欣. 动态合成对制备新型 Al-Ti-B-RE 细化剂第二相粒子的影响[J]. 铸造, 2017, 66(9): 935-939.
- [6] 胡华. 新型 Al-Ti-B-RE 细化剂的制备及其细化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [7] 陈本孝,郭芳洲,李祥鸿. 稀土铝钛硼细化剂的研究[J]. 南方冶金学院学报, 1985(3): 47-59.
- [8] 亓效刚,边秀房,王玉厚. Al-Ti-B 和 Al-5%Sr 中间合金对轮毂铝合金的晶粒细化和变质作用[J]. 铸造, 2000, 49(6): 321-326.
- [9] 蒋建军. 新型 Al-Ti-B-稀土(RE)晶粒细化剂[J]. 轻合金加工技术, 2004, 32(2): 18-21.
- [10] 兰晔峰,郭朋,张继军. 稀土对 Al-Ti-B-RE 中间合金细化性能的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(9): 774-775+778.
- [11] Wang, Z.J. and Si, N.,C. (2015) Synthesis and Refinement Performance of the New Al-Ti-B-RE Master Alloy Grain Refiner. *Rare Metal Materials and Engineering*, **44**, 2970-2975. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(16\)60032-2](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(16)60032-2)
- [12] Zhang, L.L., Jiang, H.X., Zhao, J.Z. and He, J. (2017) Microstructure and Grain Refining Efficiency of Al-5Ti-1B master Alloys Prepared by Halide Salt Route. *Journal of Materials Processing Technology*, **246**, 205-210. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.03.029>
- [13] Kotadia, H.R., Qian, M., Eskin, D.G. and Das, A. (2017) On the Microstructural Refinement in Commercial Purity Al and Al-10 wt% Cu alloy under Ultrasonication during Solidification. *Materials & Design*, **132**, 266-274. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.065>
- [14] Balasubramani, N., Wang, G., StJohn, D.H. and Dargusch, M.S. (2020) Current Understanding of the Origin of Equiaxed Grains in Pure Metals during Ultrasonic Solidification and a Comparison of Grain Formation Processes with Low Frequency Vibration, Pulsed Magnetic and Electric-Current Pulse Techniques. *Journal of Materials Science & Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.080>
- [15] Ding, W.W., Zhao, X.Y., Chen, T.L., et al. (2020) Effect of Rare Earth Y and Al-Ti-B Master Alloy on the Micro-

-
- structure and Mechanical Properties of 6063 Aluminum Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **830**, Article ID: 154685. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154685>
- [16] Li, P.T., Ma, X.G., Li, Y.G., Nie, J.F. and Liu, X.F. (2010) Effects of Trace C Addition on the Microstructure and Refining Efficiency of Al-Ti-B Master Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **503**, 286-290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.251>
- [17] Wu, X.Y., Zhang, H.R., Jiang, F., Ying, Y., Lina, J. and Zhang, H. (2018) Microstructure and Grain Refinement Performance of a New Al-5Nb-RE-B Master Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **47**, 2017-2022. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30174-7](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30174-7)
- [18] Xu, X.X., Feng, Y.T., Fan, H., *et al.* (2019) The Grain Refinement of 1070 alloy by Different Al-Ti-B Mater Alloys and Its Influence on the Electrical Conductivity. *Results in Physics*, **14**, Article ID: 102482. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102482>
- [19] Zhao, Q., Liang, Y.H., Zhang, Z.H., Li, X.J. and Ren, L.Q. (2016) Effect of Al Content on Impact Resistance Behavior of Al-Ti-B₄C Composite Fabricated under Air Atmosphere. *Micron*, **91**, 11-21. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2016.09.004>
- [20] Huang, J.X., Feng, L., Li, C., *et al.* (2020) Mechanism of Sc Poisoning of Al-5Ti-1B Grain Refiner. *Scripta Materialia*, 2020, **180**, 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.031>
- [21] 肖政兵, 邓运来, 唐建国, 陈祺, 张新明. Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 晶粒细化剂的 Zr 中毒机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 371-378.