

铝基中间合金研究综述

周怡瑾^{1,2}, 孟祥然^{1,2}, 张作良^{1,2}, 郭晓影^{1,2}, 德吉^{1,2}

¹辽宁科技学院冶金与材料工程学院, 辽宁 本溪

²辽宁省本溪低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室, 辽宁 本溪

收稿日期: 2025年9月20日; 录用日期: 2025年10月13日; 发布日期: 2025年10月27日

摘要

在铝合金工业生产中, 铝基中间合金是细化晶粒和改变性能的关键材料。铝基中间合金的种类和成分繁多, 在航空、航天、武器装备、汽车等行业中有着重大的应用价值。本综述概述了铝基中间合金的研究和应用等方面的最新进展。首先介绍了常见的铝基中间合金体系, 如Al-Ti-B、Al-Ti和Al-Ti-C等, 并详细介绍其应用。随后对其细晶原理、中毒机制和变质原理进行了深入研究, 重点介绍了双重形核理论和团簇形核理论。本文还总结了铝基中间合金近期的研究进展, 包含新型合金体系、生产工艺优化、稀土元素的添加等内容。最后展望了铝基中间合金的研究方向。

关键词

铝基中间合金, 铝合金, 晶粒细化, 中毒机制, 变质原理

A Review of Research on Aluminum-Based Master Alloys

Yijin Zhou^{1,2}, Xiangran Meng^{1,2}, Zuoliang Zhang^{1,2}, Xiaoying Guo^{1,2}, Ji De^{1,2}

¹School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

²Liaoning Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-Associated Low-Grade Iron Ore in Benxi, Benxi Liaoning

Received: September 20, 2025; accepted: October 13, 2025; published: October 27, 2025

Abstract

In the industrial production of aluminum alloys, aluminum-based master alloys play a pivotal role in refining grain and modifying properties. Aluminum-based master alloys are available in a wide variety of types and compositions, and have significant applications in a number of industries, including aviation, aerospace, weaponry, automotive and other sectors. This review provides an overview of recent

advances in the research and applications of aluminum-based master alloys. The paper begins with an overview of common aluminum-based master alloy systems, including Al-Ti-B, Al-Ti and Al-Ti-C. Their applications are then described in detail. Subsequently, the fine-crystallisation principle, poisoning mechanism and metamorphic principle are studied in depth, with a particular focus on the double nucleation theory and cluster nucleation theory. This paper also provides a summary of the recent research progress of aluminum-based master alloys, including new alloy systems, production process optimisation and the addition of rare earth elements. Finally, it presents an overview of the potential future research directions of aluminum-based master alloys.

Keywords

Aluminum-Based Master Alloys, Aluminum Alloys, Grain Refinement, Poisoning Mechanism, Metamorphic Principle

Copyright © 2025 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

中间合金是合金锭坯生产中, 向液态金属中添加合金元素以调整金属性能的辅助合金[1]。在不同合金生产过程中, 中间合金用途和种类也不同, 以此发展出成分复杂、种类繁多的中间合金体系。铝基中间合金是铝合金生产所需的重要功能材料, 它既能作为变质剂, 通过变质处理改变合金中初晶硅等第二相颗粒的生长方式; 又能通过孕育过程(即通过自身含有的有效组元提供异质形核核心, 为组织优化创造基础条件), 辅助实现晶粒细化(减小铝合金基体晶粒尺寸, 将粗大柱状晶或不均等轴晶转变为细小均匀的等轴晶)[2]; 最终在改善合金组织均匀性[3]、提升性质活泼元素收得率的同时, 同步优化合金的强塑性、加工性能等关键指标, 全面提升铝合金综合性能[4]。铝基中间合金也能够用于制备成分精确复杂的合金材料[5]。上世纪 40 年代, 研究人员发现微量 Ti 元素能够大幅度减小铝合金的晶粒尺寸[6], 合金机械性能得到极大的增强。60 年代, Al-Ti-B 中间合金被设计用于铝合金生产, 其变质性能稳定, 能够用于大规模生产[7]。为了解决 Al-Ti-B 中间合金过渡族金属元素中毒的问题, 研究人员设计了 Al-Ti-C [8]、Al-B、Al-V 等一系列铝基中间合金。如今, Al-Ti-B 等中间合金拥有固定的牌号, 在航空航天、轨道运输、汽车工业等领域的需求巨大(2022 年我国铝晶粒细化剂需求量预计为 16.40 万吨[9]), 且高端中间合金经济效益优异。我国“十四五”规划和 2035 年远景目标纲要中第二篇第四章中有针对空天科技、深地深海等前沿领域的攻坚任务[10], 高端合金材料研发和制造是一个关键的任务点。随着材料计算科学的发展, 研究人员通过模拟计算[11]设计研发了更多种类的铝基中间合金。并且高精密的检测设备实现原子尺度测试, 完善晶粒细化机制等原理解释[6]。

基于上述研究背景, 本文综述了常见铝基中间合金体系, 深入探讨中间合金的晶粒细化原理、中毒机制和变质原理, 对铝基中间合金近期的研究进展进行总结, 如新型合金体系、生产工艺优化、稀土元素的添加等。最后对铝基中间合金的未来研究方向进行了展望。

2. 常见的铝基中间合金体系

随着铝合金工业的发展, Al-Ti、Al-Ti-B 中间合金成为单独的产品[12], 其中 Al-Ti-B 中间合金是最常用的铝合金变质剂, 在铝合金工业生产中需求量巨大, 主要用于铝合金的晶粒细化, 改善机械性能、降低热裂敏感性和改善流动性等[6]。其常用的牌号有 TiBAl、TiBAlB、TiAlB、TiAl3B 和 TiAl5B 等。为

了拓展中间合金的应用场景，科研人员开发 Al-Ti-C 中间合金，用作铸造铝合金生产的变质剂[8]。当晶粒细化效果相近时，Al-Ti-C 的常用加入量为 0.1~1.0 wt%，高于 Al-Ti-B 的常用量 0.01~0.1 wt% [13]。然而在实际生产 Al-Ti-C 中间合金的过程中 C 难熔于 Al 熔体，研究人员采用回收率更高的新型碳源[14]、加入增强润湿性的稀土元素[15]等方法来解决此问题。同时为了提高 Al-Ti-C 细晶效率，研究人员开发了 Al-Ti 和 Al-Ti-C 中间合金联合细化方法[16]。目前为止，铝基中间合金细晶原理的研究以及开发性能优异新型中间合金仍然是铝合金研究的重要方向。

3. 铝基中间合金细晶原理

Al-Ti-B 等中间合金对铝合金的晶粒细化机制的理论研究经历了从粒子理论、相图理论到双重形核理论的过程。粒子理论是通过铝合金熔体中异质颗粒和 α -Al 的晶格匹配度来解释异质形核细化晶粒的过程。如表 1 异质形核过程中主要物相的相关参数所示，Al-Ti-B 中间合金中 Al_3Ti 、 TiB_2 颗粒能够成为 α -Al 潜在的形核核心，只从晶体取向的匹配程度考虑时， Al_3Ti 与 α -Al 错配度更低，是更好的异质形核核心[6] [7]。Al-B 中间合金中的 AlB_2 颗粒，与 α -Al 的晶格错配度低，为 4.96%，也能够成为 α -Al 的形核核心[17]。

Table 1. Parameters related to the main phases during heterogeneous nucleation
表 1. 异质形核过程中主要物相的相关参数[3]

物相	晶格类型	晶格参数	与 α -Al 最低二维晶格错配度
α -Al	面心立方	$a = 0.4049 \text{ nm}$	—
Al_3Ti	四方	$a = 0.3846 \text{ nm}, c = 0.8594 \text{ nm}$	0.09%
TiB_2	密排六方	$a = 0.3038 \text{ nm}, c = 0.3239 \text{ nm}$	4.22%
TiC	面心立方	$a = 0.4329 \text{ nm}$	6.90%
AlB_2	密排六方	$a = 0.300 \text{ nm}, c = 0.325 \text{ nm}$	4.96%
VB_2	密排六方	$a = 0.305 \text{ nm}, c = 0.323 \text{ nm}$	0.71%

相图理论中包含包晶理论和共晶理论两类。包晶理论：铝合金熔体凝固过程中发生包晶反应 $\text{L} + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{-Al}$ ，以此实现晶粒细化[6]。共晶理论：图 1 为 Al-B 二元相图的富 Al 端，659.7℃的共晶反应 $\text{L} \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{AlB}_2$ ， α -Al 晶粒在 AlB_2 颗粒上的异质成核[18]。

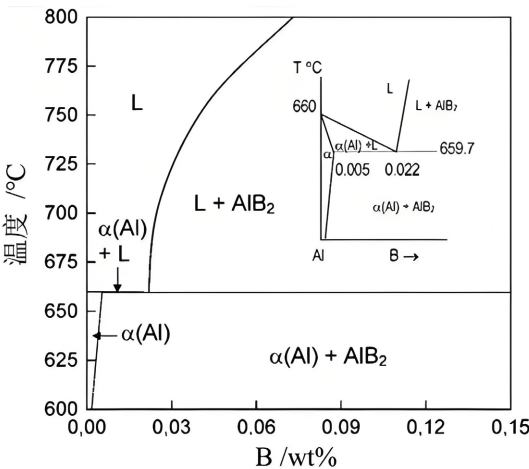


Figure 1. Al rich side of Al-B binary phase diagram [18]
图 1. Al-B 二元相图的富 Al 端[18]

包晶理论无法解释 Ti 含量小于包晶点仍然能细化晶粒的现象。共晶理论只适用于 Al-Si 合金体系 [19], Al-B 中间合金对 Al-Zn、Al-Cu 和 Al-Mg 合金体系的晶粒细化效果不明显。

为了更好地解释铝基中间合金的细晶机制, 研究人员提出了双重形核理论, Al-Ti-C 中间合金细化铝合金晶粒的机制如图 2 所示[20], 在熔体中 TiC 颗粒更稳定, TiAl 相偏聚在 TiC 的表面, 形成 TiC-TiAl 复合形核核心, 最终以 TiC-TiAl-(α -Al)形式生长。

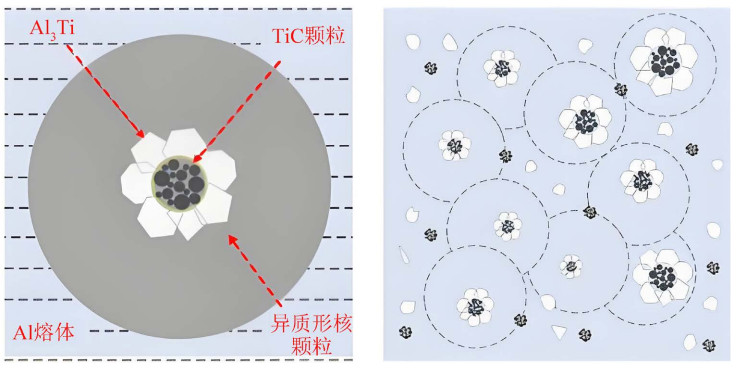
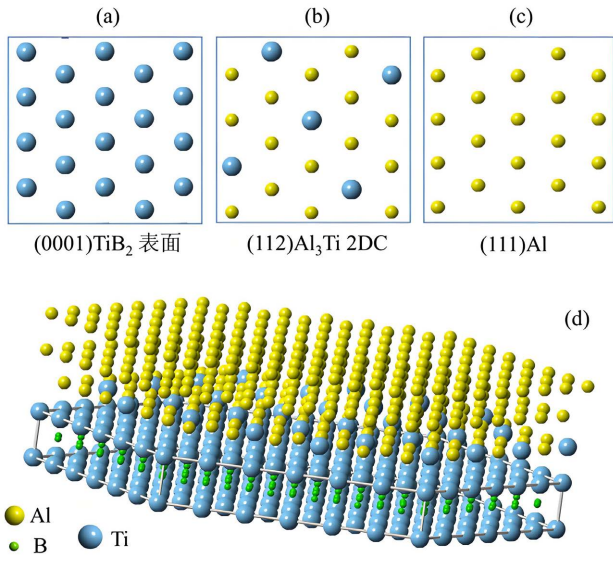


Figure 2. Schematic diagram of Al-Ti-C master alloy refining aluminum alloy grains [20]

图 2. Al-Ti-C 中间合金细化铝合金晶粒的机制[20]

在对 Al-5Ti-B 中间合金细化工业纯铝晶粒过程的研究中发现, 在液态 Al/TiB₂ 界面能降低的驱动下, Al-Ti 熔体中的游离 Ti 会在 TiB₂ 的终止晶面(0 0 0 1)吸附, 形成 Al₃Ti 2DC (Two dimensional compound)的单层结构, 如图 3 所示。当温度为 660℃时, TiB₂ 与 α -Al 的晶格错配度由 4.22%降低为 Al₃Ti 2DC 与 α -Al 的 0.09%, 此时在(0 0 0 1)晶面处为 Al₃Ti 2DC 的 TiB₂ 颗粒能够成为更好的异质核心, 这很好地解释了 Al-5Ti-B 中间合金细化工业纯铝晶粒的工作机制[21]。



注: (a) TiB₂ 表面的 Ti (0 0 0 1)平面; (b) Al₃Ti 2DC 的(1 1 2)平面; (c) Al 的(1 1 1)平面; (d) TiB₂/Al₃Ti 2DC/Al 界面的原子匹配示意图[21]。

Figure 3. Schematic illustration of the heterogeneous nucleation mechanism of TiB₂ particles in Al melts

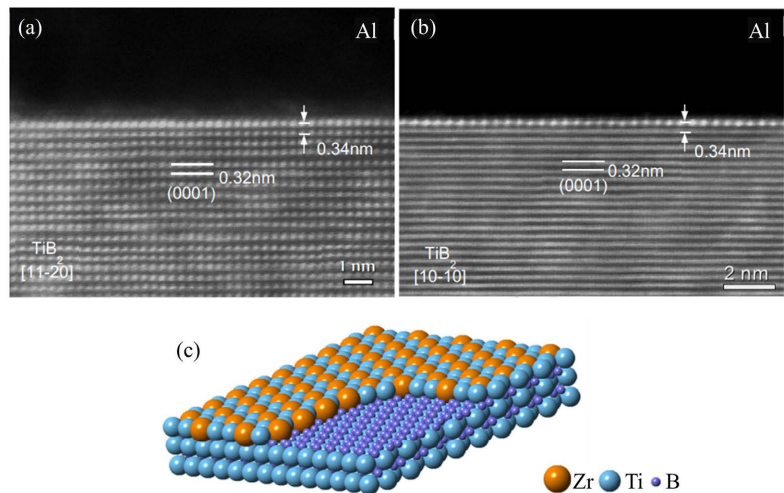
图 3. Al 熔体中 TiB₂ 颗粒异质形核机制示意图

铝基中间合金对铝合金的晶粒细化，核心机制是促进异质形核，阻碍晶粒过度生长，最终使粗大晶粒转变为细小均匀的等轴晶。

4. 铝基中间合金中毒机制

当铝合金中 Si 元素含量超过 2% 时，Al-Ti-B 中间合金对 α -Al 的晶粒细化作用急剧减弱，被称为“中毒”现象[3] [4]。相同的情况在铝合金中包含 Zr 元素时也存在。研究人员发现 Al-5Ti-B 细化铸造 Al-Si 合金时，溶解的 Si 与 Ti 形成强共价键，减弱了(1 1 2) $\text{Al}_3\text{Ti}/(0 0 0 1) \text{TiB}_2$ 界面上的 Ti-Ti 键，降低了 Al_3Ti 2DC 的稳定性，同时降低(1 1 2) Al_3Ti 2DC/(1 1 1)界面上的 Ti-Al 键强度，限制了 α -Al 以 Al_3Ti 2DC 为衬底的成核[22]。

当铝合金溶质中存在 Zr 元素时，如图 4 所示，随着孕育时间的增加， Al_3Ti 2DC 溶解，而 Zr 会在 TiB_2 的终止晶面(0 0 0 1)吸附，形成 Ti_2Zr 2DC，两者晶格参数相同，与 α -Al 的晶格错配度恢复为 4.22%， TiB_2 无法成为异质核心， α -Al 晶粒尺寸变大，发生“Zr 中毒”现象[23]。



注：(a) TiB_2 [1 1 2 0]方向；(b) TiB_2 [1 0 1 0]方向；(c) TiB_2 表面 Ti_2Zr 2DC 的 3D 结构。

Figure 4. High-resolution STEM HAADF images and 3D schematic of Ti_2Zr single-atom layer on the surface of TiB_2 particles

图 4. TiB_2 颗粒表面 Ti_2Zr 单原子层的高分辨率 STEM HAADF 图像和 3D 示意图[23]

Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 的 Zr 中毒的机制相近[24]， Al_3Ti 与合金中的 Al_3Zr 相结合，在 Al_3Zr 粒子表面生成了 $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Ti})$ 的聚积体，抑制了 Al_3Ti 异质形核以及二次形核细晶作用。

5. 铝基中间合金变质原理

铸造 Al-Si 合金的性能与初晶硅的形态、数量和分布相关，Al-Sr 中间合金是 Al-Si 合金的常用变质剂，能够细化 α -Al 晶粒和改变共晶硅形貌[25] [26]。ZL114A 合金是典型的亚共晶铝硅合金，未变质时组织中共晶硅形貌为粗大的针片状。加入 Al-10Sr 中间合金，熔体中游离态 Sr 与 Al 原子结合形成 SrAl_4Si_2 团簇，共晶硅形貌变为珊瑚状[27]。

Al-10Si-2Fe 中间合金能够增强商业 Al-Si 合金的异质形核颗粒的形核效率的同时起到变质作用。其原因也可以用团簇形核理论来解释，Al-10Si-2Fe 中间合金可以在 Al-Si 合金的溶体中，形成 20 面体的纳米级 (AlFeSi)团簇结构[28]，如图 5 所示，随着温度的降低，团簇中的 Fe 原子迁移到团簇附近的熔体中，形成了含有硅和少量铁的前驱体，最后形成结晶硅颗粒。迁移到熔体中的铁原子最终在 Al-Si 共晶反应的最后阶

段演变为富铁相,成为内源性富铁颗粒。780℃时加入 1 wt.%的 Al-10Si-2Fe 中间合金,保温 60 min 后,Al-10Si 合金的初晶 Si 平均晶粒尺寸从 120 μm 减小为 25 μm ,合金的机械性能提高,且热裂敏感性降低[29]。其中值得关注的是 Al-10Si-2Fe 与 Sr 之间不存在有毒的相互作用,因此其可以与 Al-Sr 中间合金联合使用。

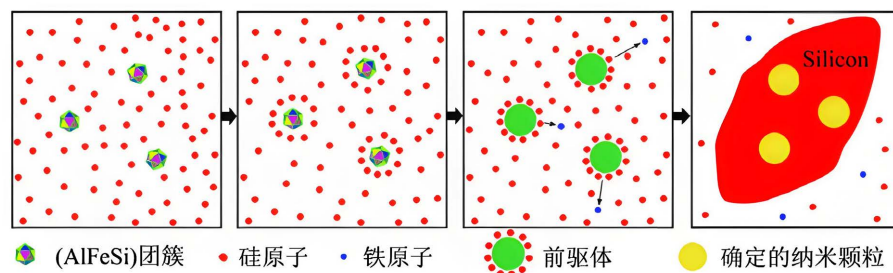


Figure 5. Schematic description of the proposed cluster-assisted nucleation mechanism

图 5. 共晶团簇辅助成核机制的示意图[28]

铝基中间合金中变质元素会吸附在铝合金中初晶硅等第二相的生长界面,抑制第二相的择优长大,使其转变为细小弥散形态,从而实现合金组织的变质优化。

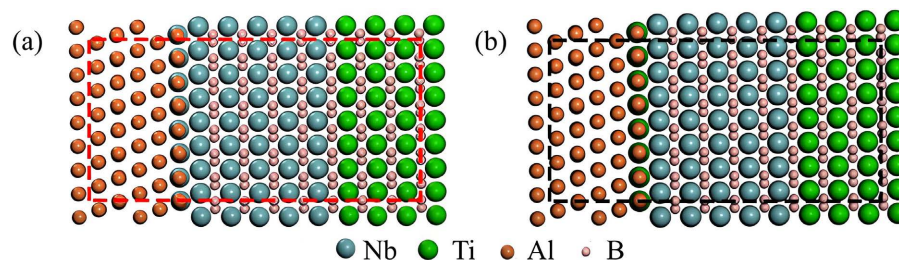
6. 铝基中间合金的研究进展

当铝合金在航空、航天、军工、新材料等领域中具有更重要的地位,细晶效果更好,抗衰退性能更强,变质性能优异的铝基中间合金成为了研究的重点。优化传统铝基中间合金的性能、开发新的铝基中间合金体系、创新铝基中间合金的生产工艺[6] [21]等都是科研人员重点的关注方向。

6.1. 新型铝基中间合金体系

6.1.1. Al-Nb 中间合金

Si、Zr 元素的毒化减少了 Al-Ti-B 等中间合金的应用范围,但研究人员开发出能在铸造铝合金中使用的新型中间合金,其中 Al-Nb-B 中间合金是一种抗 Si 中毒的新型 Al-Si 合金晶粒细化剂[30] [31]。Al-4Nb-0.5B 和 Al-3.5Nb-1Ti-1B 中间合金具有良好的抗 Si 中毒效果[32], Ti 对 NbB₂ 表面的改性在改善 Al-3.5Nb-1Ti-1B 中间合金的晶粒细化和抗 Si 中毒能力方面起着关键作用。如图 6 所示, (0 0 0 1) (Nb, Ti) B₂ 衬底的表面可以概括为三明治状结构: Nb-richB₂ 壳层作为最外层, Ti-richB₂ 区域位于中间, NbB₂ 基底作为初始衬底。Ti 溶质原子吸附到(0 0 0 1) NbB₂ 衬底上,形成 Ti-richB₂ 区域。(0 0 0 1) NbB₂/Al 界面能低于(0 0 0 1) TiB₂/Al 界面, Ti 和 Nb 原子的相互扩散,形成 Nb-richB₂ 区域。(0 0 0 1) TiB₂/Al 界面 Si 吸附倾向弱于(0 0 0 1) TiB₂, 因此其抗 Si 中毒的能力更强。



注: (a) (1 1 2) Al₃Nb; (b) (1 1 2) Al₃Ti。

Figure 6. Atomic models established for the (0 0 0 1) (Nb, Ti) B₂/Al interface

图 6. (0 0 0 1) (Nb, Ti) B₂/Al 界面建立的原子模型[32]

6.1.2. Al-P 中间合金

Al-P 中间合金是 Si 含量在 11%~26% 的 Al-Si 合金的变质剂。AlP 是一种闪锌矿结构, 晶格参数 $a = 5.42 \text{ \AA}$ [33], 与其晶格参数接近的 Si 可以在 AlP 衬底上异相成核并凝固形成多面 Si 颗粒, 减小初晶硅的尺寸, 增强 Al-Si 合金的性能[34]。在 Al-P 中间合金/Al-Si 合金的熔体系统中, AlP 相在化学势的驱动下, 持续地进行破碎溶解形成 AlP 团簇, 冷却时析出的 AlP 团簇会成为初晶 Si 的形核核心。加入 Zr 元素的三元 Al-6Zr-2P 中间合金[35]中 P 以 ZrP 形式存在, ZrP 相比于 AlP 拥有更好的化学性质和热稳定性, 抗衰退效果优异。

6.1.3. Al-V 中间合金

Al-V 中间合金是商业纯铝和 6063 铝合金的细晶剂, 在相似条件下, 其晶粒细化效果约是 Al-Ti、Al-Ti-B 中间合金的 1/6 [36]。而 Al-V-B 中间合金拥有更好的晶粒细化效果, 中间合金中的 VB_2 颗粒与溶质 Al 的最低二维错配度为 0.71%, 能够作为异质形核的核心, 并能够克服 Si 中毒[37]。在 Al-10Si/Al-5V-B 体系中, VB_2 粒子对 α -Al 的形核起主要作用, 为了使界面能更低, α -Al 倾向于在 (0 0 0 1) VB_2 终止表面上成核[38]。

6.2. 元素比值对铝基中间合金细晶作用的影响

熔体中用于形核的颗粒尺寸越小, 分布越均匀, 细晶效果越好。形核颗粒的数量和尺寸与中间合金中元素的比值相关。Al-Ti 中间合金的 Al/Ti 比值不同, Al_3Ti 的形态也不同[39], 研究发现当 Al/Ti = 3.75 时细晶效果最优, 此时 Al_3Ti 为块状, 平均长度为 $17 \mu\text{m}$, 数量较多, 且分布均匀。将含 0.05 wt% Ti 的 Al-Ti 中间合金加入工业纯铝熔体中, 在 720°C 保温到 90 min, α -Al 的平均晶粒尺寸从初始的 $1000 \mu\text{m}$ 以上减小为 $300 \mu\text{m}$, 且在孕育的过程中, 晶粒大小基本没有变化, 抗衰退性能良好。

Al-Ti-C 中间合金 Ti/C 质量比增加时, TiC 颗粒形貌由规则球形变为多面体, 粒径变大, 棒状 Al_3Ti 由粗棒变为细棒, 尺寸减小, Al-Ti-C 中间合金的细化效率和抗衰退性能提高[20] [40]。

Al-Nb-B 中间合金中 NbB_2 颗粒的临界直径与 Al 熔体的过冷度成反比, 过冷度与晶粒细化剂提供有效成核位点的效率成正比[41], Al-Nb-B 中间合金中最佳 Nb/B 比约为 10:1 [42]。

6.3. 超声波处理对铝基中间合金细晶作用的影响

熔体超声波处理的空化作用能使形核颗粒的尺寸变小, 在声流效应的作用下分布更加均匀, 因此中间合金的细晶效果更好[43]。V.M. SREEKUMAR 等[44]制备 Al-2 wt% Zr-0.5 wt% Ti (MA1)和 Al-5 wt% Zr-1.25 wt% Ti (MA2)中间合金, 用于平均晶粒尺寸为 $603 \mu\text{m} \pm 120 \mu\text{m}$ 的 A357 合金的改性。加入经过超声空化处理的 MA1 和 MA2 中间合金后, 平均晶粒尺寸降为 $190 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ 和 $140 \mu\text{m} \pm 15 \mu\text{m}$ 。晶粒细化效果好于加入未经过超声处理的 0.2 wt% Zr 的 MA1 和 MA2 中间合金(平均晶粒尺寸分别为 $460 \mu\text{m} \pm 32 \mu\text{m}$ 和 $260 \mu\text{m} \pm 35 \mu\text{m}$)。

6.4. 稀土元素对铝基中间合金细晶作用的影响

稀土元素能够增加中间合金中 TiC 的数量[45], 防止 TiC 颗粒周围团聚生成 Al_4C_3 , 增加 TiC 的扩散系数, 使 TiC 颗粒难以形成团簇和沉淀[46], 并改变 Al_3Ti 相的形貌。将 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金以 0.1 wt% 的量, 加入 Al-8Si 合金, 在 700°C 孕育 5 min, 保温 120 min, 其晶粒细化效果如图 7 所示[47]。Al-5Ti-1B-1La 中间合金对 Al-8Si 晶粒细化效果和抗衰退性能均优于 Al-5Ti-1B 中间合金, 稀土 La 元素可以细化 Al_3Ti 相, 使其均匀弥散地分布, 且生成了细小弥散分布的 $\text{Al}_{20}\text{Ti}_2\text{La}$ 相, 阻止共晶硅在 Al-8Si 合金熔体内长大。

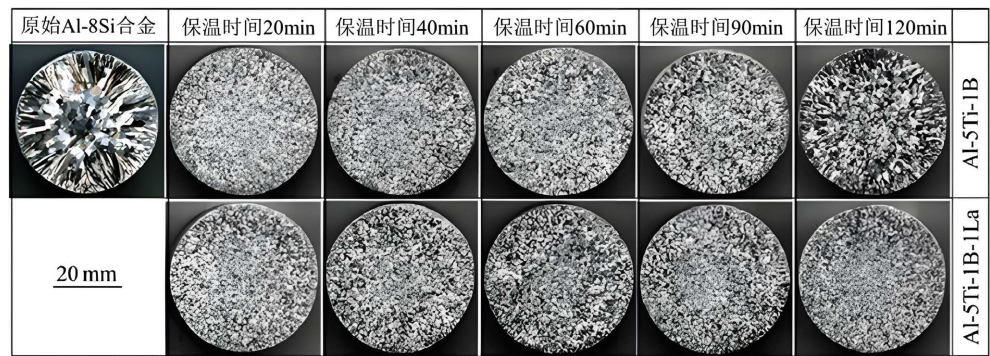


Figure 7. Comparison of the refining effect of Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-1La master alloys (0.1%, 700℃) [47]

图 7. Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金细晶效果对比(0.1%, 700℃) [47]

6.5. 工艺创新

优化的复合工艺和先进制造技术为中间合金的制造提供了新的研究思路。采用氟盐法和连续流变挤压成形技术制备 Al-5Ti-1B 中间合金[48]，当加入量为 0.8 wt.%时，A356 合金的平均晶粒尺寸从 1140 μm 减小为 170 μm，极限抗拉强度、屈服强度和延伸率比初始 A356 合金高 7.0 MPa、12.8 MPa 和 80.8%。

熔纺工艺制备的 Al-9Zr-0.9Sr 中间合金线材中的 Al₃Zr 与 Al₄Sr 颗粒尺寸小于铸态中间合金[49]，改性后的 Al-7Si-0.5Mg 中 α-Al 的显微组织由树枝晶向细小的纤维晶转变，铝合金的极限抗拉强度和延伸率大幅提高。采用挤压工艺制备了 Al-2.57Nb-0.27B 中间合金[50]中 NbB₂ 和 Al₃Nb 颗粒尺寸小于铸态中间合金，细晶效果更好，抗衰退性能更优异。

7. 展望

在“新材料”制造、“十四五”规划等政策的驱动下，我国铝基中间合金制造业发展迅速。铝基中间合金将会随着铝合金工业的进步，朝着环境友好、稳定高效、低成本化方向发展。铝基中间合金未来的研究方向可能有如下几个方向：

- (1) 新型铝基中间合金的设计与研发。材料计算科学的发展改变了合金开发模式，这使得铝基中间合金的设计和研发周期变短，成本减少。
- (2) 铝基中间合金制备工艺的改进。遵循我国低碳绿色的创新发展总体方向，资源回收利用、零排放无污染的制备工艺、低耗能的孕育工艺等都是铝基中间合金未来发展的重要方向。
- (3) 变质原理的研究。随着检测技术和计算处理技术的革新，使得研究人员能进一步了解铝基中间合金的变质机制。
- (4) 我国高端铝基中间合金工业的发展。我国应用于军事、航空航天等领域的高端铝基中间合金的生产正处于追赶超越阶段，跨越科技壁垒仍然是我国铝基中间合金发展的重要目标。

基金项目

辽宁科技学院大学生创新创业训练计划项目“Al_{0.5}CoCr_xFeNi 高熵合金在 3.5 wt% NaCl 溶液中的腐蚀性能研究”，项目编号：202611430112。

参考文献

[1] 中国冶金百科全书总编辑委员会，《金属塑性加工》卷编辑委员会，冶金工业出版社，《中国冶金百科全书》编辑部. 中国冶金百科全书: 金属塑性加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 923-924.

- [2] Quested, T.E. (2004) Understanding Mechanisms of Grain Refinement of Aluminium Alloys by Inoculation. *Materials Science and Technology*, **20**, 1357-1369. <https://doi.org/10.1179/026708304225022359>
- [3] 黄俊辉, 孙明, 张燕艳, 等. Al-Ti-B 在 Al-Si 合金中的晶粒细化行为的研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2022, 43(5): 47-60.
- [4] Sunitha, K. and Gurusami, K. (2021) Study of Al-Si Alloys Grain Refinement by Inoculation. *Materials Today: Proceedings*, **43**, 1825-1829. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.684>
- [5] Yashin, V.V., Aryshenskii, E.V., Drits, A.M., Grechnikov, F.V., Ragazin, A.A. and Bazhenov, V.E. (2021) Effect of Scandium on the Microstructure of the Al-Cu-Mn-Mg-Hf-Nb Alloy. *Physics of Metals and Metallography*, **122**, 960-968. <https://doi.org/10.1134/s0031918x21100124>
- [6] 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.
- [7] Abdel-Hamid, A.A. (1989) Effect of Other Elements on the Grain Refinement of Al by Ti or Ti and B. *International Journal of Materials Research*, **80**, 566-569. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1989-800807>
- [8] 张森, 韩延峰, 王俊, 等. Al-Ti-C 中间合金研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(13): 49-52+55.
- [9] 共研网. 2022 年中国铝晶粒细化剂需求量及行业发展前景分析[EB/OL]. 2023-02-09. <https://gonyn.com/industry/1318448.html>, 2023-04-10.
- [10] 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要[N]. 人民日报, 2021-03-13(001).
- [11] 黄元春, 邵虹榜, 肖政兵, 等. Al-Ti-B 合金中 AlB_2 、 TiB_2 和 $TiAl_3$ 的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1491-1498.
- [12] Nikitin, K.V., Timoshkin, I.Y. and Nikitin, V.I. (2018) Influence of Methods of Producing the Alti Master Alloy on Its Structure and Efficiency in the Grain Refinement of Aluminum Alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **59**, 512-519. <https://doi.org/10.3103/s1067821218050115>
- [13] 黄元春, 杜志勇, 肖政兵, 等. Al-Ti-C 和 Al-Ti-B 对 7050 铝合金微观组织与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2015, 43(12): 75-80.
- [14] Jiang, H.X., Sun, Q., Zhang, L.L., et al. (2018) Al-Ti-C Master Alloy with Nano-Sized TiC Particles Dispersed in the Matrix Prepared by Using Carbon Nanotubes as C Source. *Journal of Alloys and Compounds*, **748**, 774-782. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.175>
- [15] Wang, F., Hu, M., Liu, T., Jiang, B. and Ji, Z. (2022) Microstructure of Al-Ti-C Master Alloy Triggered by Rare-Earth Ce. *Journal of Materials Research*, **37**, 1486-1496. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00554-w>
- [16] Ma, X.G., Liu, X.F. and Ding, H.M. (2008) A United Refinement Technology for Commercial Pure Al by Al-10Ti and Al-Ti-C Master Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **471**, 56-59.
- [17] Liu, Y., Ding, C. and Li, Y. (2011) Grain Refining Mechanism of Al-3b Master Alloy on Hypoeutectic Al-Si Alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 1435-1440. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(11\)60878-9](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(11)60878-9)
- [18] Birol, Y. (2012) Grain Refinement of Pure Aluminium and Al-7Si with Al-3B Master Alloy. *Materials Science and Technology*, **28**, 363-367. <https://doi.org/10.1179/1743284711y.0000000041>
- [19] Chen, Z.N., Wang, T.M., Gao, L., et al. (2012) Grain Refinement and Tensile Properties Improvement of Aluminum Foundry Alloys by Inoculation with Al-B Master Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **553**, 32-36. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.088>
- [20] Dong, Y., Wang, M., Zhang, G. and Xu, H. (2021) Influence of Ti/C Mass Ratio on the Microstructure of Al-Ti-C Master Alloy and Refinement Effect on Pure Aluminum. *Results in Physics*, **23**, Article 104000. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104000>
- [21] Fan, Z., Wang, Y., Zhang, Y., Qin, T., Zhou, X.R., Thompson, G.E., et al. (2015) Grain Refining Mechanism in the Al/Al-Ti-B System. *Acta Materialia*, **84**, 292-304. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.055>
- [22] Li, Y., Hu, B., Liu, B., Nie, A., Gu, Q., Wang, J., et al. (2020) Insight into Si Poisoning on Grain Refinement of Al-Si/Al-5Ti-B System. *Acta Materialia*, **187**, 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.039>
- [23] Wang, Y., Fang, C.M., Zhou, L., Hashimoto, T., Zhou, X., Ramasse, Q.M., et al. (2019) Mechanism for Zr Poisoning of Al-Ti-B Based Grain Refiners. *Acta Materialia*, **164**, 428-439. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.056>
- [24] 肖政兵, 邓运来, 唐建国, 等. 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.
- [25] Li, J., Zhang, B., Wang, L., et al. (2002) Combined Effect and Its Mechanism of Al-3wt.%Ti-4wt.%B and Al-10wt.%Sr Master Alloy on Microstructures of Al-Si-Cu Alloy. *Materials Science & Engineering A*, **328**, 169-176.

- [26] Muangnoy, P. and Eidhed, K. (2021) Fading Mechanism on Grain Refinement and Modification with Al-B-Sr Master Alloys in an Aluminium-Silicon Cast Alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, **67**, 1137-1144. <https://doi.org/10.24425/amm.2022.139713>
- [27] 赵宇光, 杨雪慧, 徐晓峰, 等. Al-10Sr 变质剂状态、变质温度及变质时间对 ZL114A 合金组织的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2018, 48(1): 212-220.
- [28] Zhang, Y., Zheng, H., Liu, Y., Shi, L., Xu, R. and Tian, X. (2014) Cluster-Assisted Nucleation of Silicon Phase in Hypoeutectic Al-Si Alloy with Further Inoculation. *Acta Materialia*, **70**, 162-173. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.061>
- [29] Zhang, Y., Zheng, H., Liu, Y., Xu, R., Shi, L. and Tian, X. (2014) Enhanced Nucleation of Primary Silicon in Al-20Si (wt%) Alloy Inoculated with Al-10Si-2Fe Master Alloy. *Materials Letters*, **123**, 224-228. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.094>
- [30] Nowak, M., Yeoh, W.K., Bolzoni, L. and Hari Babu, N. (2015) Development of Al-Nb-B Master Alloys Using Nb and KBF₄ Powders. *Materials & Design*, **75**, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.010>
- [31] Bolzoni, L. and Hari Babu, N. (2019) Towards Industrial Al-Nb-B Master Alloys for Grain Refining Al-Si Alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, 5631-5638. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.031>
- [32] Wu, D.Y., Ma, S.D., Jing, T., et al. (2021) Revealing the Mechanism of Grain Refinement and Anti Si-Poisoning Induced by (Nb, Ti)B₂ with a Sandwich-Like Structure. *Acta Materialia*, **219**, Article 117265. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117265>
- [33] Li, C., Liu, X.F. and Wu, Y.Y. (2007) Refinement and Modification Performance of Al-P Master Alloy on Primary Mg₂Si in Al-Mg-Si Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **465**, 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.111>
- [34] Li, Z., Li, C., Gao, Z., Liu, Y., Liu, X., Guo, Q., et al. (2015) Corrosion Behavior of Al-Mg₂Si Alloys With/without Addition of Al-P Master Alloy. *Materials Characterization*, **110**, 170-174. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.10.028>
- [35] Zuo, M., Jiang, K. and Liu, X. (2010) Refinement of Hypereutectic Al-Si Alloy by a New Al-Zr-P Master Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **503**, L26-L30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.017>
- [36] Mahran, G.M.A. and Omran, A.M. (2022) Grain Refining of Aluminium and 6063 Alloys Using Al-V Alloy Containing Al₃V Intermetallic Compound. *Materials Science*, **28**, 41-47. <https://doi.org/10.5755/j02.ms.28297>
- [37] Zhang, Y.H., Ye, C.Y., Shen, Y.P., Chang, W., StJohn, D.H., Wang, G., et al. (2020) Grain Refinement of Hypoeutectic Al-7wt.%Si Alloy Induced by an Al-V-B Master Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **812**, Article 152022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152022>
- [38] Zhao, C., Li, Y., Xu, J., Luo, Q., Jiang, Y., Xiao, Q., et al. (2021) Enhanced Grain Refinement of Al-Si Alloys by Novel Al-V-B Refiners. *Journal of Materials Science & Technology*, **94**, 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.065>
- [39] Li, P., Kandalova, E.G. and Nikitin, V.I. (2005) Grain Refining Performance of Al-Ti Master Alloys with Different Microstructures. *Materials Letters*, **59**, 723-727. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.073>
- [40] Yang, H.B., Gao, T., Wang, H.C., et al. (2017) Influence of C/Ti Stoichiometry in TiC_x on the Grain Refinement Efficiency of Al-Ti-C Master Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, **33**, 616-622.
- [41] Wu, X.Y., Zhang, H.R., Jiang, F., et al. (2018) Microstructure and Grain Refinement Performance of a New Al-5Nb-RE-B Master Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **47**, 2017-2021.
- [42] Xu, J., Li, Y., Hu, B., Jiang, Y. and Li, Q. (2019) Development of Al-Nb-B Master Alloy with High Nb/b Ratio for Grain Refinement of Hypoeutectic Al-Si Cast Alloys. *Journal of Materials Science*, **54**, 14561-14576. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03915-9>
- [43] Rajagopalan, P.K., Sharma, I.G. and Krishnan, T.S. (1999) Production of Al-Zr Master Alloy Starting from ZrO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, **285**, 212-215. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(98\)00754-3](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(98)00754-3)
- [44] Sreekumar, V.M. and Eskin, D.G. (2016) A New Al-Zr-Ti Master Alloy for Ultrasonic Grain Refinement of Wrought and Foundry Aluminum Alloys. *JOM*, **68**, 3088-3093. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2120-x>
- [45] Ding, W., Xu, C., Hou, X., Zhao, X., Chen, T., Zhao, W., et al. (2019) Preparation and Synthesis Thermokinetics of Novel Al-Ti-C-La Composite Master Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **776**, 904-911. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.241>
- [46] Zhao, H., Song, Y., Li, M. and Guan, S. (2010) Grain Refining Efficiency and Microstructure of Al-Ti-C-RE Master Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **508**, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.047>
- [47] 付莹, 付连生, 张宇博, 等. La 对氟盐法制备 Al-Ti-B-La 反应机理及其细化效果的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1781-1790.
- [48] Zhang, S., Zhang, G., Teng, D., Li, J. and Guan, R. (2023) Effect of Al-Ti-B Refiner on Microstructure and Properties of A356 Alloy by Continuous Rheo-extrusion. In: *The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer, 599-604.

https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_81

- [49] Ding, J.H., Lu, C., Sun, Y.J., *et al.* (2021) Refining and Modification Effects of (Al, Zr, Si)-Al₄Sr on Al-7Si-0.5Mg Alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, **15**, 1604-1612. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.006>
- [50] Xu, J., Li, R. and Li, Q. (2021) Effect of Agglomeration on Nucleation Potency of Inoculant Particles in the Al-Nb-B Master Alloy: Modeling and Experiments. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **52**, 1077-1094. <https://doi.org/10.1007/s11661-020-06123-2>