第 30 卷第 8 期 Volume 30 Number 8 2020 年 8 月 August 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-35819

La 对氟盐法制备 Al-Ti-B-La 反应机理 及其细化效果的影响



付 莹¹, 付连生¹, 张字博², 关 欣³, 郭继宁¹, 马 征¹, 张 鹏¹
(1. 渤海大学 工学院, 锦州 121013;
2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116085;
3. 锦州市检验检测认证中心, 锦州 121013)

摘 要:利用氟盐法制备 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金,对比分析稀土 La 添加对合成反应速率、第二相 粒子的形态及物相组成的影响,并对比研究中间合金对纯铝和 Al-8Si 合金的细化效果。结果表明:添加稀土 La 元素会加速氟盐反应的进行,有利于 Ti、B 元素的吸收;稀土 La 可以有效地细化 Al₃Ti 相,并与其反应生成细小 弥散分布的 Al₂₀Ti₂La 相,同时减弱 TiB₂ 相聚集成团的倾向,在细化纯铝过程中表现出更优异的细化长效性;在 细化 Al-8Si 合金过程中,Al-5Ti-1B-La 中间合金中所存在的大量细小弥散的第二相形核粒子可以有效地细化铝基 体,同时 Al₂₀Ti₂La 相熔解所释放的稀土 La 原子还可以对硅相产生变质细化作用,表现出较强的细化效果。

关键词:稀土; 晶粒细化; 中间合金; Al-Ti-B-RE

文章编号: 1004-0609(2020)-08-1781-10

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

铝及铝合金密度低,具有较高的比强度(抗拉强度 和密度的比值),外表美观、加工成型性好、可焊接, 同时兼具有优良的导电性、导热性和抗蚀性等优点, 故而在航空航天、汽车、船舶、机械制造、建筑、包 装及化学工业等诸多领域得到广泛应用^[1-2]。随着铝及 其合金应用不断地向高新技术领域拓展,后续加工对 铝及其合金的组织、性能提出了更为苛刻的要求。

晶粒细化是提高铝合金性能(例如,强度和塑性等) 的重要途径之一。众多的晶粒细化手段中,向铝合金 熔体中添加晶粒细化剂是最为简单而有效的方法^[3-4], 因此,各国学者对铝晶粒细化剂的研制与开发进行了 大量的研究工作。目前,Al-Ti-B型中间合金是应用最 为广泛的铝合金细化剂,具有较为明显的细化晶粒效 果,并已成熟地应用在铸造产品和连铸连轧产品生产 中^[5-8]。但是,Al-Ti-B型中间合金自身也存在一定的 缺陷:其内部的晶粒细化相TiB₂在铝熔体中容易发生 聚集、沉淀现象会引起铝合金凝固后局部组织粗大, 若铝合金中存在 Cr、Zr 等元素还会引起 TiB₂颗粒发 生"中毒"现象,使得细化效果随着时间延长而衰退 甚至消失^[6,9-11]。这一直是铝加工工业几十年难以攻克 的难题,人们一直致力于研制出一种细化效果好、有 长效性、成本低的细化剂。近期人们发现,将具有特 殊性质的稀土元素(RE)引入至 Al-Ti-B 体系,利用稀 土元素的变质、净化作用可以极大地改善以往细化剂 所存在的缺陷。这种新型的 Al-Ti-B-RE 中间合金表现 出更强的细化能力,细化效果更加稳定,基本消除"中 毒"现象,细化衰减现象得到极大抑制,提高其综合 性能^[6,12]。这为生产高效、稳定、成本较低的细化剂 开辟了一条途径,但是相关方面的研究还不够完善, 产品也不够成熟稳定,值得研究者进一步探讨。

本实验在 Al-5Ti-1B 中间合金基础上,利用氟盐 法制备新型 Al-5Ti-1B-1La 中间合金细化剂,主要研 究 铝 熔 体 与 氟 盐 的 反 应 时 间 对 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金中的微观组织影响,并考察上 述两种细化剂对工业纯铝和铝硅(Al-8Si)合金的细化 效果和长效性,并对其作用机制进行研究。

收稿日期: 2019-08-06; 修订日期: 2019-12-11

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51704029)

通信作者: 付连生, 讲师, 博士; 电话: 0416-5073374; E-mail: fls5211314@126.com

1 实验

1.1 Al-Ti-B-RE 中间合金的制备工艺

试验材料如下:工业纯铝铝锭(≥99.70%)、氟硼酸钾(w(KBF₄)≥98.00%)、氟钛酸钾(w(K2TiF₄)≥98.00%)、稀土铝合金(Al-10La)、铝硅(Al-8Si)合金及覆盖剂 KCl。试验设备为:7.5 kW 井式电阻炉和和小型中频感应加热炉、陶土坩埚、自制石墨模具及其他辅助试验设备。

试验采用氟盐法分别制备 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La两种中间合金细化剂,研究稀土添加的 作用和细化机理。具体过程如下:在井式电阻炉中, 将工业纯铝及其与 Al-10La 合金混合物两种初始原料 (熔体中 w(La)=0.5%~2%))分别加热至 800 ℃熔化(陶 土坩埚),去除熔体表层的氧化皮,再将去除水分的 K₂TiF₆和 KBF₄粉末按化学计量比进行配比后混合均 匀,再加入至熔体内充分搅拌。此时,对于 Al-5Ti-1B 中间合金的合成而言,K₂TiF₆和 KBF₄ 粉末与铝液发 生自发的放热反应, Ti、B 元素从氟盐化合物中被还 原出来, 生成 TiAl₃、TiB₂、AlB₂粒子及其他过渡相等 晶粒细化相。其中,反应时间长短会影响反应的进行 程度,一定程度上延长反应时间会提高 Ti、B 的回收 率,但如果反应时间过长,会导致铝烧损大,TiAl3 重新溶解,同时反应生成的第二相粒子也会发生聚集、 沉淀^[13]。相对地,对于 Al-5Ti-1B-1La 中间合金而言, 稀土 La 添加增加了铝熔体与氟盐反应的复杂性。因 此,本试验中将铝熔体与氟盐反应时间 t₁分别设置为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min。待反应结束 后,取出坩埚并去除表面氟盐,将制备好的中间合金 倒入提前预热的石墨坩埚中浇注成型,对所制备中间 合金依次进行切割、研磨、抛光。利用日本岛津 (XRF-1800 型)X 射线荧光光谱仪(XRF)分析化学成 分,用 Empyrean 型 X 射线衍射技术(XRD)进行物相 检测,利用 SUPRA55 型场发射电子扫描显微镜(SEM) 及能谱仪(EDS)下观察分析微观组织的形貌及分布。

1.2 Al-Ti-B-RE 中间合金的细化效果试验

细化试验是评定中间合金细化能力和长效性中最常用的方法。本试验采用工业纯铝和 Al-8Si 合金作为细化对象,将提前预热好的工业纯铝块和 Al-8Si 合金 分别放入石墨坩埚(内径 *d* 40 mm)中采用小型中频感应加热炉进行熔化,700 ℃时停止升温(铝硅合金熔点 温度稍低,选择过热处理温度为 630 ℃),加入称量 好的细化剂,用搅拌棒搅拌 5 s,然后将坩埚放入井式 电阻炉中 700 ℃保温 5 min,使反应充分进行,然后 取出坩埚,扒渣,倒入预热好的坩埚中浇注成型,控 制变质处理保温时间 t₂分别为 20 min、40 min、60 min、 90 min、120 min。在利用 Al-Ti-B-RE 中间合金对 Al-8Si 合金细化变质处理过程中,为了验证稀土 La 元素的 作用,还分别配置 0.05% La、0.1% La、0.2% La(质量 分数)单独对 Al-8Si 合金进行处理。本研究在距离铸锭 底部 15 mm 处取样,经研磨、抛光,金相试样用 0.5% 的氢氟酸水溶液(质量分数)进行腐蚀,在金相显微镜 与扫描电镜下观察细化效果,通过观察不同变质处理 保温时间对纯铝和 Al-8Si 合金的凝固组织形貌的影响 研究不同中间合金的细化效果及抗衰退特性。

2 分析与讨论

2.1 物相分析

图 1 所示为不同反应时间(*t*₁)下中间合金 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 的 XRD 谱。可以看出, 当前研究中铝熔体与氟盐的反应时间 *t*₁对于中间合金 物相组成的影响并不是十分明显。对于 Al-5Ti-1B 中 间合金而言,除了 Al 基体外,其第二相粒子主要为 TiB₂ 和 Al₃Ti,如图 1(a)所示。利用氟盐法制备 Al-5Ti-1B 中间合金主要发生如下反应^[14]:

 $2KBF_4+3Al = AlB_2+2KAlF_4, \Delta H = -688.8 \text{ kJ/mol}$ (1) $3K_2TiF_6+13Al = 3TiAl_3+3KAlF_4+K_3AlF_6,$ $\Delta H = -575 \text{ kJ/mol}$ (2)

 $\begin{array}{ll} 6KBF_4+3K_2TiF_6+10Al=3TiB_2+9KAlF_4+K_3AlF_4,\\ \Delta H=-1470 \ \ kJ/mol \end{array} \tag{3}$

由上述三个反应式中自由焓变(ΔH)值的变化情况 可知,反应(3)最容易进行,随后剩余的氟钛酸碱 (K₂TiF₆)继续发生反应(2)。在重力的作用下,密度较 小的 KAIF₄上浮至铝熔体表层浮渣内,而密度相对较 大的生成物 TiB₂和 Al₃Ti 则在铝熔体中扩散。因此, Al-5Ti-1B 中间合金的第二相主要为 TiB₂和 Al₃Ti 相。

添加稀土 La 后, TiB₂和 Al₃Ti 相继续存在,还出 现了 Al₂₀Ti₂La 谱峰。对比 Al₃Ti 相 39.1[°]处的衍射峰(见 图 1(b))可知, Al-5Ti-1B-1La 中间合金的峰强明显低 于 Al-5Ti-1B 的,这表明添加稀土 La 后消耗掉了一部 分 Al₃Ti 相。活性较高的稀土 La 元素在铝熔体中的固 溶度较低,处于游离态的 La 元素会与 Al₃Ti 发生如下 反应^[1]:



图1 不同反应时间 *t*₁下 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合 金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-1La master alloy with different holding temperature time t_1 during fluorine salt reaction

$$14Al+2TiAl_3+La \longrightarrow Al_{20}Ti_2La \tag{4}$$

反应生成 Al₂₀Ti₂La 相,随着合成反应的进一步进行, Al₂₀Ti₂La 相的体积分数不断增多, Al₃Ti 相的体积分数逐渐降低,但由于 La 元素含量有限, Al₃Ti 相并没有完全参与反应(4),铝熔体内还残存部分 Al₃Ti

相,而 TiB₂不与稀土 La 反应,合成反应结束后未发 现 La 单质。因此,Al-5Ti-1B-1La 中间合金的第二相 主要为 TiB₂、Al₃Ti 及 Al₂₀Ti₂La 相。

2.2 微观组织分析

图 2 所示分别给出铝熔体与氟盐反应时间 t₁=20 min 的 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金的铸态微 观组织,表 1 给出上述两种中间合金内部第二相的 EDS 分析结果。结合 XRD 谱可知,Al-5Ti-1B 中间合 金基体内尺寸较大(最大尺寸约为 30~40 µm)、有明显 棱角的灰色块体为 Al₃Ti 相,其周围分布着细小的 TiB₂ 相(尺寸小于 1 µm),如图 2(a)所示。由于 TiB₂ 相尺寸 较小,其 EDS 分析中会检测到铝基体导致含量分析结



图 2 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金的微观组织 (*t*₁=20 min)

Fig. 2 Micromorphologies of Al-5Ti-1B(a) and Al-5Ti-1B-1La(b) master alloy (t_1 =20 min)

表1 Al-5Ti-1B和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内第二相的 EDS 分析 Table 1 EDS analysis of second phase in Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-1La master alloys

Sample	Average chemical	Mole fraction/%				
	formula	Ti	В	Al	La	Totals
Al-5Ti-1B	Al ₃ Ti	75.28	-	24.72	-	100
	TiB ₂	23.28	64.20	12.52	_	100
Al-5Ti-1B-1La	Al ₃ Ti	75.01	_	24.99	_	100
	$Al_{20}Ti_2La$	8.01	-	87.67	4.23	100
	TiB ₂	23.56	62.08	14.36	-	100

果中出现 Al(见表 1)。相对地, Al-5Ti-1B-1La 中间合 金中除了 Al₃Ti 相(灰色)和 TiB₂相(黑色)外,还可以观 察白色块状的 Al₂₀Ti₂La 相,如图 2(b)所示。对比两种 中间合金的微观组织,可知,两种中间合金内部的 TiB₂ 相分布均匀,尺寸差异不大,基本无 TiB₂相的聚集团 块,但 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内部的 Al₃Ti 和 Al₂₀Ti₂La 第二相粒子的尺寸明显小于 Al-5Ti-1B 合金 的,如图 2 所示,这表明稀土 La 元素添加对 Al₃Ti 中 间相起到变质细化作用。

2.3 反应时间对细化剂的影响

大量的研究证实,中间合金的细化效果与其内部 的 Ti 浓度或者 TiB, 颗粒的尺寸及分布状态紧密相 关^[15-16]。因此, Ti 元素的浓度或收益率(Recovery rates) 直接影响到中间合金细化剂内细化相(或第二相)粒子 的数量。图3所示为铝熔体与氟盐反应过程中,利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析得到的 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内 Ti 含量随着反应时间 t_1 的 变化情况。由图3可知,随着反应时间的延长,中间 合金中的Ti含量逐渐增加,尤其是在反应的前20min, Al-5Ti-1B 中间合金中的 Ti 含量随时间的延长显著增 加。而在反应 30 min 后,中间合金内的 Ti 含量趋于 稳定,这说明反应 20~30 min 时, 氟盐反应基本进行 充分,其反应产物量不会随时间延长大幅增加。然而, 添加稀土元素 La 后,铝熔体与氟盐的反应速率明显 增加, 其前 20 min 的生成物数量远高于不加稀土情况 下的;而随着反应时间的延长,30 min 后,添加稀土 对于氟盐反应产物的总量没有太大影响。稀土元素 La



图 3 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内 Ti 含量随着 反应时间 *t*₁ 的变化情况

Fig. 3 Ti concentration in Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-1La master alloy with different holding temperature time t_1 during fluorine salt reaction process

的添加会加速氟盐反应的进行,并使 Ti 的收益率有所 提高。稀土 RE 元素在铝熔体中是重要作用之一是充 当分散剂、表面活性剂、催化剂^[17]。由于具有较高化 学活性 RE 元素在铝熔体与氟盐之间的化学反应中具 有催化的作用,使得 Al、Ti、KBF₄ 之间反应更加充 分,从而增加 Ti、B 的吸收率^[18]。

图 4 所示为铝熔体与氟盐反应时间 t₁分别为 10 min 和 40 min 的 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金 的进行微观组织形貌观察。可知,相同反应时间 t₁=10 min下,Al-5Ti-1B-1La中间合金内第二相的体积分数 明显高于未添加稀土的 Al-5Ti-1B 合金的, 如图 4(a) 和(c)所示。其中,未添加稀土的 Al-5Ti-1B 中间合金 内部弥散分布着少量的 Al₃Ti 块状(平均尺寸为 10 µm) 和微小的 TiB₂颗粒; 相对地, 添加稀土的 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内分布着数量较多、尺寸细小 且均匀的 Al20Ti2La、Al3Ti 及 TiB2颗粒,这表明稀土 元素 La 的添加会加速铝熔体与氟盐反应的进行,该 结果与图3的结论相一致。当反应时间t1延长至40 min 时,两种中间合金内部第二相数量和尺寸出现明显的 增大现象,如图 4(b)和(d)所示。其中,未添加稀土的 Al-5Ti-1B中间合金内部可以观察到Al₃Ti相在局部区 域出现偏聚现象,其尺寸明显大于 Al-5Ti-1B-1La 中 间合金的,而 Al-5Ti-1B-1La 中间合金内部第二相更 为细小,尺寸分布更均匀。这表明稀土 La 添加对 AlaTi 相的大小、形貌及分布有显著影响,可以有效地抑制 Al₃Ti 相的聚集、沉淀,具有延缓第二相颗粒的聚沉速 度的作用。其主要原因是具有较高表面活性的稀土元 素 RE 在铝中的固溶度很低,部分稀土元素在第二相 粒子和铝基体的界面上富集,填补表面上的缺陷,稀 土元素与第二相粒子上的活性触点接触后,在其表面 裹上一层"保护膜",稀土元素的这种膜化作用增大 了第二相粒子与铝熔体之间的润湿角,使得第二相粒 子在 α(Al)基体内更容易铺展开来,阻碍第二相颗粒之 间的相互接触,抑制团聚体形成,使得第二相颗粒相 分布得更为均匀细小弥散[18-20]。

2.4 细化效果对比与分析

选取铝熔体与氟盐反应时间为 t_1 =30 min 的 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金对工业纯铝进行 细化处理。在相同条件(添加量为 0.1%(质量分数),熔 体过热处理温度为 700 °C)下,控制变质处理保温时 间 t_2 分别为 20 min、40 min、60 min、90 min、120 min, 冷却后取样观察其宏观组织,如图 5 所示。可知,从 图 5 可以发现,原始未经过任何细化处理的工业纯铝 内心部为粗大的等轴晶组织,其周围被粗大的柱状晶



图 4 不同反应时间下 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金的微观组织

Fig. 4 Micromorphologies of Al-5Ti-1B((a), (b)) and Al-5Ti-1B-1La((c), (d)) master alloy with different holding temperature time: (a), (c) 10 min; (b), (d) 40 min



图 5 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金细化效果对比(0.1%, 700 ℃)

Fig. 5 Effect comparison between Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-1La refining pure aluminum with same addition level of 0.1% after holding temperature at 700 $^{\circ}$ C

区所环绕。Al-5Ti-1B 中间合金添加后,变质处理 20 min 后可以观察到显著的细化效果,该细化效果可以 维持在 120 min 以内,继续延长变质处理时间,晶粒 开始出现粗化,当处理时间 *t*₂=120 min 时出现明显柱 状晶区,晶粒粗大,只有中心区域晶粒比较细小。相 对地,经过 Al-5Ti-1B-1La 中间合金变质细化处理后 获得细小均匀的等轴晶组织,并且在 *t*₂=20~120 min 的处理时间内,晶粒度没有明显的变化。由此可见, Al-5Ti-1B-1La 中间合金发生充分细化的作用时间比

Al-5Ti-1B中间合金要长一些,表现出更优异的细化长效性。

在变质细化处理过程中,中间合金细化剂会在铝 熔体中释放出大量细小弥散的第二相形核粒子(例如, Al-5Ti-1B 中 Al₃Ti 和 TiB₂; Al-5Ti-1B-1La 中 Al₃Ti、 TiB₂及 Al₂₀Ti₂La),由于上述形核粒子的存在,使得铝 熔体的凝固行为发生变化,使得铝熔体在高于成核温 度时即可发生凝固,并且高于晶粒生长温度。细化剂 所释放出的大量形核粒子会在晶粒生长前沿形成新晶 粒,而这些新的晶粒会阻碍来自模壁的柱状晶的生长,故而经过中间合金变质处理后得到细小的等轴晶组织^[1]。

利用中间合金在铝熔体内进行变质细化处理时, Al₃Ti、TiB₂等颗粒是主要的晶粒细化相^[9]。对比 Al-5Ti-1B合金,稀土元素的添加改善了Al-5Ti-1B-1La 中间合金内部 Al₃Ti、TiB₂等颗粒的形态和分布情况, 降低其尺寸大小,使得第二相粒子能够在较长时间内 发挥异质形核的作用,有效地延缓了中间合金细化剂 活性的过早发生衰退。稀土元素属于表面活性物质, 可使得合金的润湿角增大,从而增大铝熔体对 TiB2相 的润湿性。降低了 TiB,颗粒的聚集倾向,阻碍了 TiB, 颗粒的长大和沉淀,能够保证中间合金细化处理时有 更多有效的 TiB₂颗粒发挥作用, 进而延长细化衰退时 间^[21-22]。同时,稀土元素 La 还对 Al₃Ti 相具有变质细 化作用,由于稀土元素的存在阻碍 AlaTi 相的生长, 减小 Al₃Ti 相尺寸,改善其存在形态,同时生成细小 弥散分布的 Al20Ti2La 相。研究表明 Al20Ti2La 相自身 结构较为复杂,在铝熔体内分解速率比 Al₃Ti 相慢。 因此,在细化过程中,Al20Ti2La比 Al3Ti 的存活时间 长,即能够在更长的时间内发挥形核作用,使得 Al-Ti-B-RE 中间合金具有更好的细化长效性^[23]。在细 化过程中,随着保温时间的延长,Al20Ti2La相会不断 溶解并释放出稀土原子,逐步增加铝熔体的黏度,从 而进一步减缓第二相粒子的下沉,这也是 Al-5Ti-1B-1La 中间合金具有优异细化长效性的又一 重要原因[23]。

在相同条件(添加量为 0.05%, 熔体过热处理温度 为 630 ℃, 保温时间为 t₂=20 min)下, 对比 Al-5Ti-1B、 Al-5Ti-1B-1La 中间合金及稀土 La 添加对 Al-8Si 合金 细化效果, 如图 6 所示。可知, 未经过任何细化处理 的 Al-8Si 合金组织晶粒粗大, 中心区域为等轴晶区, 周围环绕着粗大的柱状晶区, 如图 6(a)所示。添加 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-1B-1La 中间合金后可以观察到明 显的晶粒细化现象, 柱状晶区消失, 获得细小均匀的 等轴晶组织, 如图 6(b)和(c)所示。单独添加 0.05%的 稀土 La 后, 晶粒细化效果并不明显, 如图 6(d)所示。

图 7 所示为不同细化剂处理 Al-8Si 合金的微观组 织,可以看出,未经过细化处理的原始 Al-8Si 合金内 部可以观察到较大的树枝晶结构,其中针条状黑色相 为共晶硅,如图 7(a)所示。Al-5Ti-1B 中间合金添加后, Al 基体发生晶粒细化现象,但针状硅近乎未发生变 化,如图 7(b)所示。Al-5Ti-1B-1La 中间合金添加后, Al 基体的晶粒尺寸变得更加细小,同时针状硅的尺寸 也明显变小,如图 7(c)所示。然而,单独添加 0.05%La



图 6 不同细化剂处理 Al-8Si 合金的细化效果对比(0.05%, 630 ℃, 20 min)

Fig. 6 Comparison of different kinds of refiners' capacity in Al-8Si alloy with same addition of 0.05% master alloy after holding temperature at 630 °C for 20 min: (a) Without refiner; (b) Al-5Ti-1B; (c) Al-5Ti-1B-1La; (d) La element

后,基本消除了 Al-8Si 合金内部的枝晶结构,针状硅 尺寸变小,但 Al 基体晶粒尺寸细化效果不是很理想, 如图 7(d)所示。图 8 所示为不同含量稀土 La 添加细化 Al-8Si 合金后的微观组织。可知,未细化的原始试样 中晶粒粗大,其中硅尺寸较大呈针条状,如图 8(a)所 示。添加 0.05%La 后,针状硅尺寸变小,但合金整体 细化效果不明显,如图 8(b)所示。继续增加稀土含量, 针条状越来越细小,变成小块状,当添加 0.2%La 稀 土时,硅呈很细小的块状,晶粒尺寸也得到了一定程 度的细化。这表明稀土 La 能够明显降低 Al-8Si 合金 中硅的尺寸。

在对 A1-8Si 合金进行变质细化处理过程, Al-5Ti-1B 中间合金仅能够细化 Al 基体,而不能够明 显改变硅的尺寸和形态;稀土元素 La 添加虽然能够 有效细化共晶硅,但 Al-8Si 合金整体的细化效果不是 很理想;相对地,Al-5Ti-1B-1La中间合金同时对 Al-8Si 合金中 Al 基体和共晶硅进行细化,表现出极佳的细化 效果。Al-5Ti-1B-1La 中间合金对铝基体的细化作用 相结合对 Al-8Si 合金进行变质细化处理。具体地,在 Al-8Si 合金熔体内,Al-5Ti-1B-1La 中间合金会释放大 量细小弥散的第二相粒子(Al₃Ti、TiB₂及 Al₂₀Ti₂La), 充当异质形核作用,可以有效地细化铝基体晶粒。在



图 7 不同细化剂处理 Al-8Si 合金的微观组织(0.05%, 630 ℃, 20 min)

Fig. 7 Microstructures of Al-8Si alloy with different refiners under same addition of 0.05% master alloy after holding temperature at 630 $^{\circ}$ C for 20 min: (a) Without refiner; (b) Al-5Ti-1B; (c) Al-5Ti-1B-1La; (d) La element



图 8 不同含量稀土 La 添加细化 Al-8Si 合金的微观组织 Fig. 8 Microstructures of Al-8Si alloy refined by varying La element contents: (a) 0%; (b) 0.05%; (c) 0.1%; (d) 0.2%

熔体内,部分Al₂₀Ti₂La相会发生重新熔解(见反应(4)), 释放的Al₃Ti和Al发生包晶反应继续细化晶粒^[23]。同时,Al₂₀Ti₂La相熔解还会释放出一定量的稀土La,该 稀土 La 元素会对 Al-8Si 合金内部共晶硅的尺寸和形态产生影响。稀土对 Al-Si 合金的变质作用,并不是通过形核过程来发挥作用的,而是通过改变共晶硅的

150 μm

孪晶生长方式来实现的。未经过任何处理的 Al-Si 合 金中硅相内常常可以观察到具有一定夹角孪晶结构存 在。然而,在变质 Al-Si 合金中,该孪晶的沟槽、夹 角会发生明显钝化现象。稀土原子会吸附在硅相孪晶 沟槽内,并不是所有的稀土原子都随着固-液界面的 推移而推移,会有相当一部分嵌入硅相晶格中成为异 类原子缺陷,引起晶格畸变。该畸变会使得硅在更多 的方向引起产生孪晶结构。稀土在凝固中的富集、偏 聚行为,会加速硅相的颈缩和熔断,使共晶硅相由粗 针板片状转变为细小的短棒状^[24]。因此, Al-8Si 合金 的变质细化过程中, Al-5Ti-1B-1La 中间合金表现出较 强的细化能力。

3 结论

1) 利用氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金细化剂过程 中,添加稀土 La 元素可以加速氟盐反应的进行,使 得 Al、Ti、KBF₄ 之间反应更加充分,有利于 Ti、B 元素的吸收。

2) 在 Al-5Ti-1B 中间合金中引入稀土 La 元素可 以细化 Al₃Ti 相, 使其均匀弥散地分布在铝基体内, La 与 Al₃Ti 反应生成了细小弥散分布的 Al₂₀Ti₂La 相, 在细化纯铝过程中, Al-5Ti-1B-La比 Al-5Ti-1B中间合 金具有更优异的细化长效性。

3) 在细化 Al-8Si 合金过程中, Al-5Ti-1B-La 中间 合金能够释放大量细小弥散的第二相形核粒子(Al₃Ti、 TiB₂及Al₂₀Ti₂La),可以有效地起到细化铝基体晶粒, 同时,Al₂₀Ti₂La 相熔解所释放出的稀土 La 原子会阻 碍共晶硅的长大,因此,相较于 Al-5Ti-1B 中间合金 或单独添加稀土 La, Al-5Ti-1B-1La 中间合金表现出 较强的细化能力。

REFERENCES

[1] 王正军,司乃潮. Al-Ti-B-RE 中间合金第二相的形态及分 布对工业纯铝细化效果的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1494-1498.

WANG Zheng-jun, SI Nai-chao. Effect of the morphology and distribution of the second phases of Al-Ti-B-RE master alloys on refining commercially pure aluminum[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(6): 1494-1498.

[2] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属 学报, 2019, 29(9): 2115-2141.

DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Development of

aluminium and aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141.

[3] 廖成伟,陈建春,陈 欢,潘春旭. Al-Ti-B 中间合金元素 实收率的控制与细化效果[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(4): 523-529. LIAO Cheng-wei, CHEN Jian-chun, CHEN Huan, PAN

Chun-xu. Elemental yield control and its effect on grain refinement of Al-Ti-B master alloys[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(4): 523-529.

[4] 张丽丽, 江鸿翔, 赵九洲, 李 璐, 孙 倩. 溶质 Ti 对 Al-Ti-B 中间合金细化 Al 影响的新认识: TiB2粒子的动力 学行为及溶质 Ti 的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(9): 1091-1100.

ZHANG Li-li, JIANG Hong-xiang, ZHAO Jiu-zhou, LI Lu, SUN Qian. A new understanding toward effect of solute Ti on grain refinement of aluminum by Al-Ti-B master alloy: Kinetic behaviors of TiB2 particles and effect of solute Ti[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(9): 1091-1100.

- [5] 廖成伟,陈闻天,陈 欢,付建平,潘春旭. 原料添加顺 序对氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金的影响[J]. 中国有色金 属学报, 2016, 26(1): 204-211. LIAO Cheng-wei, CHEN Wen-tian, CHEN Huan, FU Jian-ping, PAN Chun-xu. Effect of feeding order on preparation of Al-Ti-B master alloy by fluoride salt method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 204-211.
- [6] 韩延峰, 张瀚龙, 徐 钧, 张 佼, 孙宝德. 基于 Al-Ti-B 细化剂的铝合金异质形核机制研究进展[J]. 中国材料进 展, 2018, 37(8): 632-637. HAN Yan-feng, ZHANG Han-long, XU Jun, ZHANG Jiao, SUN Bao-de. Development of grain refining mechanism of al alloys by Al-Ti-B master alloys[J]. Materials China, 2018, 37(8): 632-637.
- [7] EASTON M A, STJOHN D H. A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles[J]. Acta Materialia, 2001, 49(10): 1867-1878.
- [8] ZHAO Zhan-yong, GUAN Ren-guo, GUAN Xi-hua, ZHANG Jian, SUN Xiao-ping, LIU Hui-Nan. Effects of electromagnetic stirring, shearing, and extrusion on TiB2 and TiAl₃ particles in Al-5Ti-1B(wt.%) alloy[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 30(10): 1223-1228.
- [9] 尹建宝,李逸泰,闭建明,庞兴志,李林君. Al-2Ti-B-Ce 和 Al-5Ti-B-Ce 中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的研 究[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(1): 15-20.

第30卷第8期

YIN Jian-bao, LI Yi-tai, BI Jian-ming, PANG Xing-zhi, LI Lin-jun. Research on grain refinement of Al-2Ti-B-Ce and Al-5Ti-B-Ce master alloys on industrial pure aluminum[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2015, 43(1): 15–20.

[10] 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.
 WANG Zheng-jun, LIU Meng-en, HUANG Yong-de, ZHU

Lei, ZHANG Xin. Effect of dynamic synthesis on the second phase particles in the preparation of new Al-Ti-B-RE refiner[J]. China Foundry, 2017, 66(9): 935–939.

- [11] QUESTED T E. Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation[J]. Materials Science and Technology, 2004, 20(11): 1357–1369.
- [12] 任 峻,马 颖. 熔体过热处理对 Al-Ti-B-RE 细化剂组织 和性能的影响[J]. 铸造技术, 2010, 31(8): 1037-1039.
 REN Jun, MA Ying. Influence of melt superheating treatment on the microstructure and properties of Al-Ti-B-RE refiners[J]. Foundry Technology, 2010, 31(8): 1037-1039.
- [13] BIROL Y. An improved practice to manufacture Al-Ti-B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1): 71–76.
- [14] 边秀房,刘相法,马家冀. 铸造金属遗传学[M]. 济南:山东科学技术出版社, 1999: 47-53.
 LIU Xiu-fang, LIU Xiang-fa, MA Jia-yi. Genetics of casting metals[M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1999: 47-53.
- [15] ZHANG Li-li, JIANG Hong-xiang, ZHAO Jiu-zhou, HE Jie. Microstructure and grain refining efficiency of Al-5Ti-1B master alloys prepared by halide salt route[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 246: 205–210.
- [16] XU Xue-xia, FENG Yan-ting, FAN Hui, WANG Qing, DONG Guo-zhen, LI Guo-wei, ZHANG Zi-han, LIU Qing, FAN Xiao-liang, DING Hai-min. The grain refinement of 1070 alloy by different Al-Ti-B mater alloys and its influence on the electrical conductivity[J]. Results in Physics, 2019, 14: 102482.
- [17] 郭 朋, 兰晔峰, 朱正锋. Al-Ti-B-Re 晶粒细化剂的研究 现状[J]. 铝加工, 2004(3): 12-14.
 GUO Peng, LAN Ye-feng, ZHU Zheng-feng. Development status of Al-Ti-B-Re grain refiner[J]. Aluminium Fabrication, 2004(3): 12-14.
- [18] 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.

LAN Ye-feng, GUO Peng, ZHANG Ji-jun. The effect of rare-earth on the refining property of the Al-Ti-B-RE intermediate alloy[J]. Foundry Technology, 2005, 26(9): 774–775.

- [19] 胡华,黄雅莹,胡治流.稀土铝钛硼晶粒细化剂的研究现状[J].材料研究与应用,2014,8(2):73-77.
 HU Hua, HUANG Ya-ying, HU Zhi-liu. Current research status of Al-Ti-B-RE grain refiner[J]. Materials Research and Application, 2014, 8(2): 73-77.
- [20] 徐 萌,陈 刚,赵玉涛,王 军,周 丹,轩动华.稀土 对 Al-Ti-B 合金中 Al₃Ti 颗粒形貌的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(S1): 39-41.
 XU Meng, CHEN Gang, ZHAO Yu-tao, WANG Jun, ZHOU Dan, XUAN Dong-hua. Influence of RE on Al₃Ti particle

shape in Al-Ti-B alloy[J]. Materials Report, 2009, 23(S1): 39–41.

- [21] 陈鸿玲,傅高升,颜文煅.Al5Ti1B0.5RE 中间合金在 A356 铝合金中的细化效果及 RE 的作用[J]. 特种铸造及有色合 金,2008(S1): 161-164.
 CHEN Hong-ling, FU Gao-sheng, YAN Wen-duan. Refining effect of a new Al5Ti1B0.5RE master alloy on A356 Al Alloy and role of rare earths in the master alloy[J].
 Special-cast and Non-ferrous Alloys, 2008(S1): 161-164.
- [22] 刺 军, 尹建宝, 李逸泰, 胡治流, 杜再翔, 庞兴志.
 Al-5Ti-B-Ce与Al-5Ti-B-La中间合金对工业纯铝晶粒细化效果的对比[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(11): 30-34.
 LA Jun, YIN Jian-bao, LI Yi-tai, HU Zhi-liu, DU Zai-xiang, PANG Xing-zhi. Research on grain refinement of Al-5Ti-B-Ce and Al-5Ti-B-La master alloys on industrial pure aluminum[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2015, 43(11): 30-34.
- [23] 陈亚军,许庆彦,黄天佑.稀土铝钛硼中间合金的细化能力与长效性[J].中国有色金属学报,2007,17(8):
 1232-1239.

CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Refining performance and long time efficiency of Al-Ti-B-RE master alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1232–1239.

[24] 陈 越. 稀土在铝及铝合金中的应用[J]. 上海有色金属, 1998(3): 136-141.

CHEN Yue. Application of rare earth in aluminum and aluminum alloys[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1998(3): 136–141.

Influence of La addition on reaction mechanism of Al-Ti-B-La refiner by halide salt route and its grain refining performance

FU Ying¹, FU Lian-sheng¹, ZHANG Yu-bo², GUAN Xin³, GUO Ji-ning¹, MA Zheng¹, ZHANG Peng¹

(1. School of Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China;

3. Inspection and Inspection Certification Center, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The Al-5Ti-1B and Al-5Ti-1B-La master alloys were synthesized by the fluorine salt method. The effects of rare earth La addition on the reaction rate and microstructural characteristics were investigated. The refining effect of Al-5Ti-1B-1La master alloy on the commercial-purity aluminum (CPAI) and Al-8Si alloy was also studied. The La addition can improve the fluorine salt reaction, as well as the Ti content in master alloy. La element is beneficial to refine the Al₃Ti grains, by means of forming homogeneous $Ti_2Al_{20}La$ compound, and also to reduce the agglomeration of TiB₂ particles. Hence, the grain refining effectiveness for Al-5Ti-1B-1La master alloy could be maintained for a long time during the CPAl refinement process. The Al-5Ti-1B-1La master alloy has a refinement effect not only on the Al matrix, but also on the eutectic Si. The rare earth atoms released from the master alloy can inhibit the growth of Si in Al-8Si alloy.

Key words: rare earths; grain refinement; master alloy; Al-Ti-B-RE

Foundation item: Project(51704029) supported by the National Natural Science Foundation of China Received date: 2019-08-06; Accepted date: 2019-12-11

Corresponding author: FU Lian-sheng; Tel: +86-416-5073374; E-mail: fls5211314@126.com

(编辑 王 超)