

稀土铝钛硼中间合金的细化能力与长效性

陈亚军, 许庆彦, 黄天佑

(清华大学 机械工程系 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用铝热反应法制备 Al5Ti1B 和 Al5Ti4RE1B 中间合金, 并对其进行物相、微观组织和细化效果分析; 对比中间合金中第二相的晶体结构以及形核能力, 并从第二相分解和沉淀的角度分析 Al5Ti1B1RE 的细化长效性。结果表明: Al5Ti4RE1B 比 Al5Ti1B 具有更强的细化能力和细化长效性; XRD 和 EDS 分析显示, RE 和 TiAl₃ 结合生成 Ti₂Al₂₀RE 相, 该相为面心立方结构, 晶格常数为 1.469 nm; 相比 TiAl₃ 而言, Ti₂Al₂₀RE 具有更多的晶面和 Al 晶体匹配, 使得 Al5Ti4RE1B 比 Al5Ti1B 具有更强的细化能力; Ti₂Al₂₀RE 比 TiAl₃ 的溶解温度高, 溶解过程中稀土对铝液粘度的影响是造成 Al5Ti4RE1B 细化长效性好的主要原因。

关键词: 稀土铝钛硼中间合金; 物相分析; 晶格匹配; 细化效果; 长效性

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Refining performance and long time efficiency of Al-Ti-B-RE master alloy

CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Al5Ti1B and Al5Ti4RE1B master alloys were prepared by the reaction of complex halide salts with molten aluminum and rare earth at high temperature. XRD measurement, microstructure analysis and refining experiments were conducted. The crystal structure and nucleating potential of second phase were investigated and the long time refining efficiency was studied by comparing the decomposition/dissolution and precipitation rate of different phases. The results show that Al5Ti4RE1B has stronger refining performance and long time efficiency than Al5Ti1B. TiAl₃ reacts with RE to form face-centered cubic Ti₂Al₂₀RE, with lattice parameter of 1.469 nm. Ti₂Al₂₀RE has more lattice planes matching with aluminum than TiAl₃, which provides Al5Ti4RE1B with strong ability of resisting the decline of refinement. Besides Ti₂Al₂₀RE decomposes and dissolves at a higher temperature and a lower speed than TiAl₃, the viscosity increase of aluminum melt resulting from the release of rare earth from Ti₂Al₂₀RE is also responsible for the long time efficiency of Al5Ti4RE1B.

Key words: Al-Ti-B-RE master alloy; phase analysis; lattice matching; refining performance; long time efficiency

晶粒细化是获得优良性能的铝合金的重要手段之一^[1]。在所有的晶粒细化手段中, 向铝熔体中添加晶粒细化剂是最简单、有效的方法。Al-Ti-B 中间合金一直是铝行业中广泛使用的细化剂, 该细化剂具有较好的细化效果, 但其内部的 TiB₂ 聚集、沉淀以及 Cr、

Zr 等元素的中毒现象使得细化效果衰退甚至消失^[2-4]。因此, 人们开发了 Al-Ti-C 中间合金, 但由于碳和铝不润湿, 制备工艺非常复杂, 并没有取得更好的细化效果^[5]。后来, 人们尝试将稀土的变质、净化等性能与 Al-Ti-B 的细化作用结合起来, 从而综合提升细化

剂的性能。

近年来, 福州大学、兰州理工大学、浙江工业大学和中南大学等单位^[2, 10-13]都在研究 Al-Ti-B-RE 中间合金细化剂, 提出稀土能提高 Al-Ti-B 的细化能力和延长作用时间, 但缺乏对 Ti、B 和 RE 的相互作用、微观组织进行系统研究, 也没有阐明提高细化能力和长效性的具体原因, 对细化机理没有达成统一的认识。清华大学与包头铝业集团合作, 开发出不同成分的稀土铝钛硼中间合金, 确定了向 Al5Ti1B 中加入稀土的理想添加量。

本文作者采用 Al5Ti4RE1B 中间合金与 Al5Ti1B 中间合金进行细化效果对比, 并研究 Ti、B 和 RE 元素的相互作用, 明确提出新型 Al5Ti4RE1B 中第二相的晶体结构, 从第二相晶体结构以及物理性质的角度研究中间合金的细化能力和长效性。该研究将对新型 Al-Ti-B-RE 中间合金的开发、应用以及细化机理的研究奠定基本的理论和实践基础。

1 实验

将定量工业纯铝在 800 °C 熔化, 加入定量富铈稀土(Ce+La)颗粒, 搅拌均匀并保温一段时间。将稀土铝水浇入均匀混合的氟盐(K_2TiF_6 和 KBF_4)中, 保温 50 min 左右并搅拌, 反应结束后除气、除渣, 浇注到钢锭模中, 制得 Al5Ti4RE1B 中间合金。

采用化学分析方法检测稀土实际含量, 用 X 射线衍射技术进行物相分析, 检测中间合金中存在的第二相, 并确定生成的新物相的晶格参数。在光学显微镜下观察微观组织, 用扫描电镜及能谱仪进一步分析第二相的形貌及分布, 并通过 DSC 分析获得该中间合金中第二相的分解温度。

分别取等量的工业纯铝在 720 °C 下熔化保温, 加入相同度量分数(纯铝质量的 0.3%)的中间合金到铝熔体中, 研究细化效果随时间的变化规律。在距离模型底部 10 mm 的处取样, 样品经打磨、抛光、浸蚀处理, 在显微镜下观察细化效果。

利用 XRD 检测的晶格参数, 根据新相的晶体结构寻找其与 Al 晶体可能存在的匹配晶面, 从而判断其形核能力。根据 DSC 的结果, 从第二相溶解温度和下沉速度角度研究中间合金的细化长效性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

制备的 Al5Ti4RE1B 中间合金的实际元素的质量分数为 Ti 5.1%, B 0.95%, RE 3.53%。由于 Ti/B 的质量比超过了 TiB_2 中 Ti 和 B 的化学计量比(2.2:1), 常压下 800 °C 熔体中主要发生以下反应^[6-7]:



由于重力作用, 反应生成的第二相 $TiAl_3$ 和 TiB_2 进入铝液, 如果铝液中存在稀土, $TiAl_3$ 和 TiB_2 则会与其发生作用。对上述工艺制备的 Al5Ti1B 和 Al5Ti4RE1B 中间合金进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。

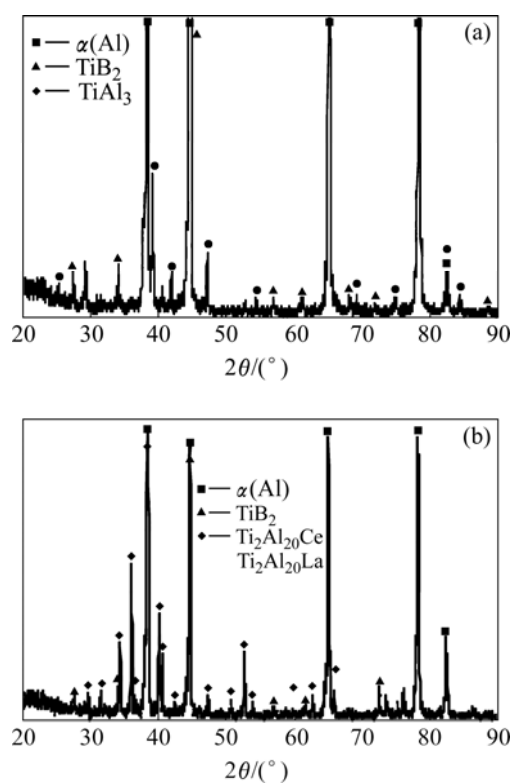


图 1 中间合金物相分析

Fig.1 Phase analysis for master alloys: (a) Al5Ti1B; (b) Al5Ti4RE1B

由图 1(a)可以看出, Al5Ti1B 中的第二相主要为 $TiAl_3$ 的和 TiB_2 。引入稀土后, TiB_2 继续存在, $TiAl_3$ 消失, 同时出现了 $Ti_2Al_{20}La$ 和 $Ti_2Al_{20}Ce$ 峰(图 1(b))。由于两相峰位非常接近, La 和 Ce 等稀土元素性质非常接近, 微观组织也显示为单一相, 因此形成的新相为 $Ti_2Al_{20}(La_x + Ti_{1-x})$ 多元复杂化合物, 统称为 $Ti_2Al_{20}RE$ 。

可见, 在铝热反应中, $TiAl_3$ 进一步与稀土反应生成 $Ti_2Al_{20}RE$ 相。稀土不与 TiB_2 发生作用, 也不以单

质形式存在。从已有的研究可知,在稀土铝钛硼中间合金中,随着稀土添加量的增加, $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 不断增加,达到一定程度时, TiAl_3 完全消失,中间合金中只含有 $\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{RE}$ 和 TiB_2 。

2.2 微观组织分析

图 2 所示为 Al5Ti4RE1B 中间合金的铸态微观组织。能谱分析结果表明, $\alpha(\text{Al})$ 基体上的白色块状物主要含有 Ti、Al、La 和 Ce(其它 RE 忽略), Ti、Al、RE 摩尔比接近 2:20:1, 结合物相分析的结果可以判断为 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$, 尺寸小于 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。B 区能谱分析显示 $(\text{Al}+\text{Ti})/\text{B}$ 的摩尔比接近 2:1, 结合反应过程和物相分析结果可知 B 区小颗粒为 TiB_2 , 由于能谱分析时可能检测到铝基体上导致含量分析结果中出现 Al。 TiB_2 尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 分布在 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 周围, 为保持畸变能为最小, TiB_2 具有向 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 聚集靠近的趋势。

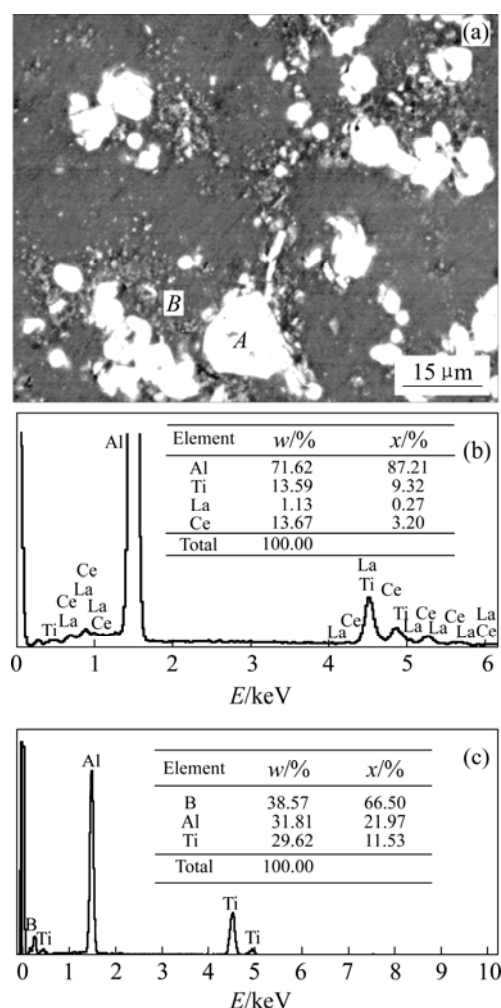


图 2 Al5Ti4RE1B 的微观组织及铝钛稀土相能谱分析

Fig.2 Microstructure analysis of Al5Ti4RE1B : (a) Microstructure; (b) Energy spectrum analysis for point A; (c) Energy spectrum analysis for area B

2.3 细化效果对比

用 Al5Ti1B 和 Al5Ti4RE1B 对工业纯铝进行细化处理。在同等条件(添加量 0.3%, 质量分数)、处理温度为 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 按不同时间间隔(5、30、60、120、240、300、360、480 和 600 min)进行取样, 并观察其宏观组织(图 3 和图 4)。由图 3 可知, 未细化的原始组织中心为粗大的等轴晶, 周围为粗大的柱状晶。经 Al5Ti1B 细化处理 5 min 即可得到较小的等轴晶组织, 30 min 时晶粒进一步细化, 300 min 时晶粒粗化, 360 min 时试样周围出现较粗的柱状晶。可见, Al5Ti1B 中间合金在 5 min 内即可发生作用, 30 min 内发生充分细化, 细化有效时间在 300 min 内; 继续延长作用时间, 晶粒开始粗化。

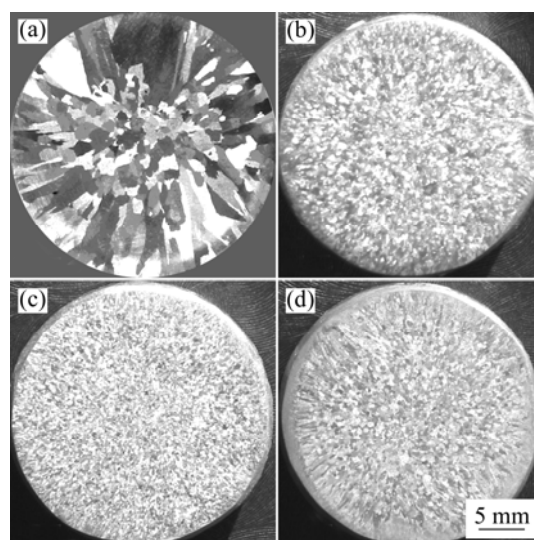


图 3 不同处理时间后 Al5Ti1B 中间合金的组织形貌

Fig.3 Refining morphologies of Al5Ti1B after different treating time: (a) No refining; (b) 5 min; (c) 30 min; (d) 360 min

由图 4 可知, 经 Al5Ti4RE1B 处理 5 min 后可以获得均匀细小的等轴晶组织, 60 min 细化效果达到最佳, 之后一直到 600 min 晶粒度没有明显变化。

用直线截距法测出各试样的平均晶粒尺寸, 得到 2 种中间合金的细化效果的定量对比, 如图 5 所示。可见 Al5Ti4RE1B 发生充分细化的作用时间比 Al5Ti1B 要长一些, 但任一时刻的细化效果都优于 Al5Ti1B , 而且具有很好的细化长效性, 有效细化作用时间达 10 h 以上。

2.4 中间合金细化能力分析

有关 Al-Ti-B 中间合金的细化机理, 至今没有达成统一的认识, 但都肯定了 TiAl_3 和 TiB_2 的共同作用,

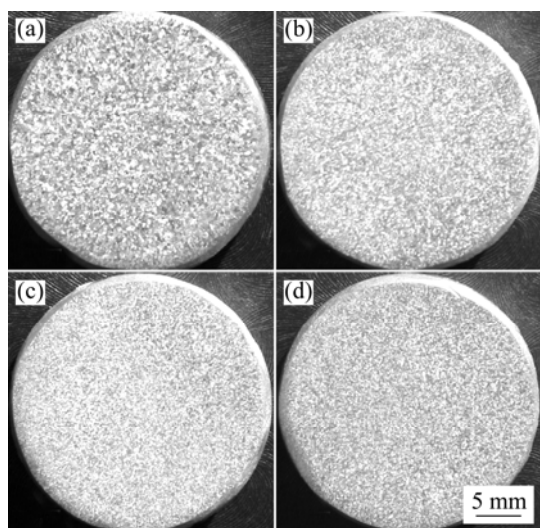


图 4 不同处理时间后 Al5Ti4RE1B 的组织形貌

Fig.4 Refining morphologies of Al5Ti4RE1B after different treating time: (a) 5 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 600 min

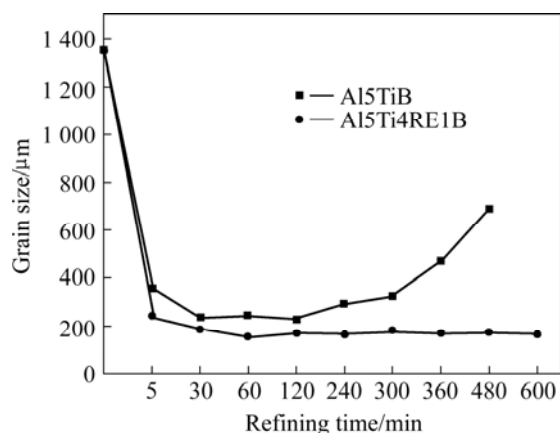


图 5 Al5Ti4RE1B 与 Al5Ti1B 细化效果对比

Fig.5 Refining performance comparison between Al5Ti1B and Al5Ti4RE1B

这 2 种相的数量、尺寸、形态及分布决定了最终的细化效果^[7-9]。对于稀土在 Al-Ti-B 细化效果的提升, 一些学者^[10-12]认为稀土具有如下作用: 有非均质形核、形成成分过冷、提高铝熔体对 TiAl₃ 和 TiB₂ 表面的润湿性、阻碍 TiB₂ 的聚集、沉淀等。兰晔峰等^[11]和蒋建军^[13]提出 AlTiRE 化合物的非均质形核作用, 也有人^[2-3,14]提出铝钛稀土相在铝熔体中会重新熔解, 起细化作用的仍然是 TiAl₃ 与 Al 的包晶反应, 但稀土可以阻碍新相的分解, 从而提高细化长效性, 但未给出充分的实验证据和系统的证明, 特别是缺乏对稀土化合物具体作用的研究。

根据异质形核机理^[14], 第二相颗粒作为潜在的形

核核心, 必须能对铝起润湿作用, 即接触角应该尽可能小。只有第二相颗粒与固相具有相似的结构, 或者存在原子排列相似的晶面, 达到一定的共格程度, 才可以形核。因此对比中间合金的细化能力, 主要是对比其中的第二相的形核能力。

由物相分析和能谱分析的结果可知, Al5Ti4RE1B 和 Al5Ti1B 的主要区别在于其中的第二相, 前者为 Ti₂Al₂RE 和 TiB₂, 后者为 TiAl₃ 和 TiB₂。因此, 对比 2 种中间合金的细化能力主要是对比 Ti₂Al₂RE 和 TiAl₃ 的形核能力, 而第二相晶体中可以和 Al 匹配的晶面数量, 是很直观的衡量指标。

TiAl₃ 为面心正方结构, 晶格参数 $a=0.385$ nm, $c=0.861$ nm, 其晶体结构如图 6(a)所示。该晶体和 Al 之间具有 3 组可能匹配的取向关系, 具体匹配情况和错配度如图 6(b)、(c)、(d)和表 1 所示。

表 1 TiAl₃ 和 Al 匹配情况

Table 1 Possible orientation relationships showing TiAl₃ matching Al

No.	Lattice plane Al//lattice plane TiAl ₃	Lattice orientation	$\delta/\%$
1	(001)Al//[(001)TiAl ₃	[011]Al//[110]TiAl ₃	4.93
2	(221)Al//[(001)TiAl ₃	[110]Al//[210]TiAl ₃	0.23
3	(011)Al//[(001)TiAl ₃	[011]Al//[110]TiAl ₃	4.93

XRD 分析可知, Ti₂Al₂RE 为面心立方结构, 晶格参数 $a=1.469$ nm。由于 Ti₂Al₂La 和 Ti₂Al₂Ce 晶体结构一致, 而且 La 和 Ce 的原子性质非常接近, 晶体结构中原子排列规律相同, Ti₂Al₂RE 相当于 La 原子取代了 Ti₂Al₂Ce 中 Ce 的一些原子, 将 Ce 和 La 统一等效为 RE, 得到 Ti₂Al₂RE 晶体结构, 如图 7(a)所示。为方便观察典型晶面结构, 将所有 RE 原子和部分 Al 去除, 保留 Ti 原子以及和 Ti 原子在同一水平或竖直面内的 Al 原子, 得到如图 7 (b)所示的简化结构。在该晶体结构中找到 8 组可以和 Al 匹配的取向关系, 具体匹配情况如图 7(c)~(i)所示, 各种匹配条件下的错配度如表 2 所示。

根据 Bramfitt 提出的形核理论, 晶核与基体的某些晶面配合, 当错配度 $\delta < 6\%$ 时核心最有效, $6\% < \delta < 15\%$ 时, 中等有效, $\delta > 15\%$ 时无效^[15]。由以上分析可知, Ti₂Al₂₀RE 比 TiAl₃ 具有更多的晶面可以和 Al 的某些晶面匹配, 即 Ti₂Al₂₀RE 比 TiAl₃ 具有更好的形核条件。因此 Ti₂Al₂₀RE 对 Al 的形核能力更强, Al5Ti4RE1B 比 Al5Ti1B 具有更强的细化能力。

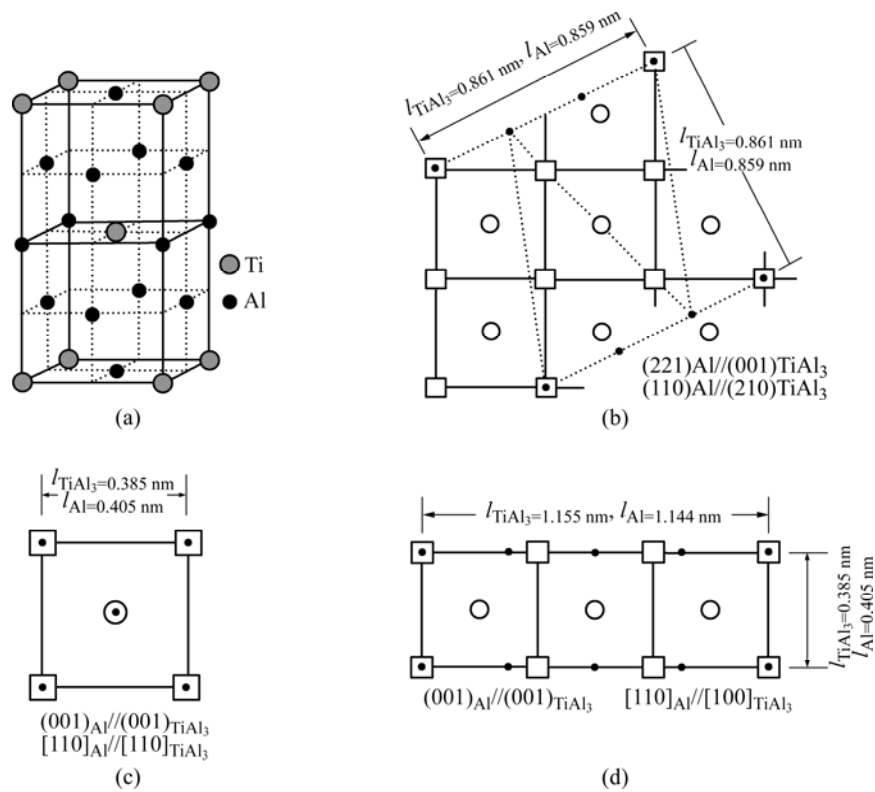


图 6 TiAl_3 晶体结构及可能和 Al 晶格匹配的取向关系

Fig.6 Crystal structure of TiAl_3 and possible relationships showing TiAl_3 matching Al: (a) Crystal structure of TiAl_3 ; (b) Orientation relationship 1; (c) Orientation relationship 2; (d) Orientation relationship 3

表 2 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 和 Al 匹配情况

Table 2 Possible orientation relationships showing $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ matching Al

No.	Plane Al// plane $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	Lattice Al// lattice $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	$\delta/\%$
1	(001)Al// (001) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [100] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	2.65
2	(110)Al// (001) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [100] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	8.12
3	(111)Al// (001) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [100] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	2.65
4	(112)Al// (001) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [100] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	4.48
5	(111)Al// (110) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [100] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	4.43
6	(112)Al// (110) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [110] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	4.48
7	(221)Al// (111) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [110] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	4.50
8	(221)Al// (112) $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	[110]Al// [110] $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$	3.61

2.5 细化长效性分析

根据现有的细化时效理论, Al5Ti1B 中间合金的细化衰退主要是由于 TiAl_3 的溶解和 TiB_2 的聚集沉淀, 因此阻止中间合金中第二相的溶解和聚集沉淀是提高抗衰退的有效方法。

2.5.1 第二相分解温度对比

分别对 Al5Ti1B 和 Al5Ti1B1RE 进行差热扫描 (DSC) 分析。 Al5Ti1B 中间合金中主要含有 TiB_2 和 TiAl_3 相, Al5Ti1B1RE 中主要是 TiB_2 、 TiAl_3 和 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 。通过对中间合金进行 DSC 分析, 判断其中第二相的温度分解范围, 以确定第二相在 Al 液中的稳定性。

由图 8(a)可以看出: 在 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 左右试样开始由固相向液相转变, 即 Al5Ti1B 中间合金基体开始熔化。温度继续升高, 出现一个较宽的吸热区, 这标志着 TiAl_3 的溶解, 因为 TiB_2 为坚硬的陶瓷颗粒, 熔点在 $2900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 该温度范围内的铝液内不会溶解。 TiAl_3 的分解范围为 $808\sim1065\text{ }^\circ\text{C}$, 下限温度标志着 TiAl_3 晶体开始溶解, 上限温度标志着 TiAl_3 晶体溶解完毕, 继续升高温度至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 液态结构无变化。

由图 8(b)可见, 在 Al5Ti1B1RE 中, 在大致相同的温度范围($813\sim1070\text{ }^\circ\text{C}$)内同样存在相分解, 即为

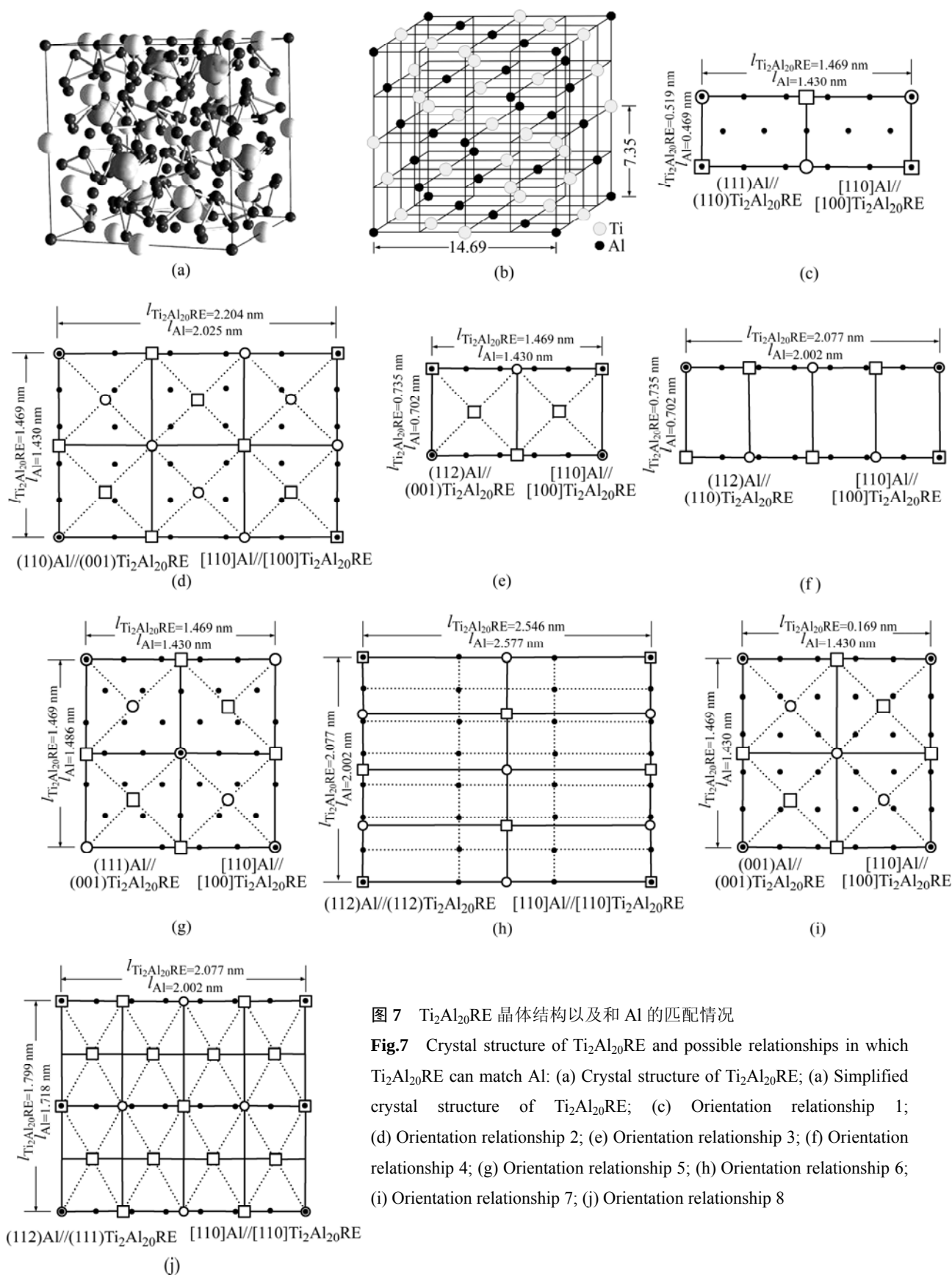
图 7 $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ 晶体结构以及和 Al 的匹配情况

Fig.7 Crystal structure of $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ and possible relationships in which $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$ can match Al: (a) Crystal structure of $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$; (a) Simplified crystal structure of $\text{Ti}_2\text{Al}_{20}\text{RE}$; (c) Orientation relationship 1; (d) Orientation relationship 2; (e) Orientation relationship 3; (f) Orientation relationship 4; (g) Orientation relationship 5; (h) Orientation relationship 6; (i) Orientation relationship 7; (j) Orientation relationship 8

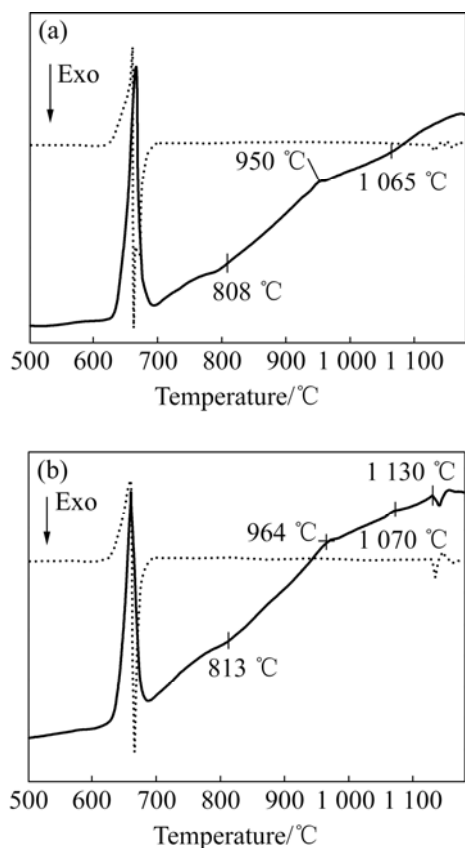


图8 Al₅Ti₁B和Al₅Ti₁B₁RE中间合金DSC曲线

Fig.8 DSC analysis for Al₅Ti₁B (a) and Al₅Ti₁B₁RE(b)

TiAl₃的分解温度范围。在1070℃左右存在一个很小的吸热峰,可能是溶解过程中残留下來的TiAl₃发生再次溶解,因为Ti₂Al₂₀RE的存在会对TiAl₃的溶解温度和溶解速度产生一定影响。继续升高温度,在1130℃左右出现一个明显的放热峰,表明Ti₂Al₂₀RE发生了相转变,因为Ti₂Al₂₀RE是一种非常复杂的晶体,在升温过程中很可能首先分解转变成其它相,然后继续溶解。

在细化过程中,中间合金的加入量相对母体合金来说非常少,在长时间保温过程中不需要达到DSC所测得的温度第二相就可以发生溶解。但DSC的检测结果表明Ti₂Al₂₀RE在铝中的溶解温度高于TiAl₃,由于其本身结构的复杂性,使得分解速度也比TiAl₃慢。因此在细化过程中,Ti₂Al₂₀RE比TiAl₃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。

2.5.2 第二相沉淀速度分析

根据XRD和物相分析的数据,Ti₂Al₂₀RE的密度约为3.22 g/cm³,TiAl₃密度则为3.37 g/cm³,TiB₂密度

为4.50 g/cm³,而纯Al的密度为2.70 g/cm³。

根据斯托克斯公式:

$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\mu}$$

式中 v 为颗粒下降速度; r 为颗粒半径; ρ_1 为颗粒密度; ρ_2 为母液密度; μ 为熔体粘度。

TiB₂密度最大,很容易发生聚集沉淀,但其尺寸小于1 μm。Ti₂Al₂₀RE和TiAl₃的尺寸由几微米到几十微米不等,比较容易发生沉淀。在两者尺寸相似的情况下,下沉速度取决于颗粒密度和铝液粘度,Ti₂Al₂₀RE和铝的密度更加接近,搅拌之后在铝中的分布更加均匀,相比TiAl₃来说更不容易聚集沉淀。另外,随着保温时间的延长,Ti₂Al₂₀RE新相开始溶解,不断释放出稀土原子,逐步增大铝液的粘度,从而进一步延缓未溶解的第二相颗粒的下沉,这也是Al₅Ti₄RE1B中间合金具有很好的细化长效性的一个重要原因。

3 结论

1) Al₅Ti₁B中间合金中引入稀土元素,稀土和TiAl₃结合生成Ti₂Al₂₀RE,不能和TiB₂结合生成新的物相,也不以游离态的形式存在。

2) Ti₂Al₂₀RE为复杂的面心立方结构,晶格参数为1.469 nm,有8组可以和Al晶体匹配的位向关系,具有比TiAl₃更强的形核能力,因此Al₅Ti₄RE1B中间合金具有比Al₅Ti₁B更加优异的细化能力。

3) Al-Ti-B-RE中间合金中的Ti₂Al₂₀RE比TiAl₃溶解温度高,其结构的复杂性使得其分解速度比TiAl₃慢,在铝液中的存活时间长;另外Ti₂Al₂₀RE溶解过程中释放出的稀土原子增大了铝液的粘度,降低了未溶第二相的沉淀速度,最终使Al₅Ti₄RE1B具有很好的细化长效性。

REFERENCES

- [1] 马泗春. 材料科学基础[M]. 陕西: 陕西科学技术出版社, 1998.
MA Si-chun. Materials science fundamental[M]. Shaanxi: Shaanxi Press of Science and Technology, 1998.
- [2] 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): 52-55.
ZHU Zheng-feng, LAN Ye-feng. Status and development of the research on grain refining for aluminum alloys[J]. Casting

- Equipment Research, 2004(2): 52–55.
- [3] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. 铝合金晶粒细化剂研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 57–61.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Development of research on grain refiners for aluminum alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(12): 57–61.
- [4] Schneider W A, Quested T E, Greer A L, Cooper P S. A comparison of the family of AlTiB refiners and their ability to achieve a fully equiaxed grain structure in DC casting[C]//132nd Annual Meeting & Exhibition TMS. 2003.
- [5] 韩行霖, 姜文辉, 吴庆义. Al-Ti-C 中间合金的制造及其细化效果的研究[J]. 沈阳工业大学学报, 1991, 13(2): 7–12.
- HAN Xing-lin, JIANG Wen-hui, WU Qing-yi. Research on the manufacture and refining performance of Al-Ti-C master alloy[J]. Journal of Shenyang Industry University, 1991, 13(2): 7–12.
- [6] 边秀房, 刘相法, 马家骥. 铸造金属遗传学[M]. 山东: 山东科学技术出版社, 1999.
- BIAN Xiu-fang, LIU Xiang-fa, MA Jia-ji. Genetics of casting metals[M]. Shandong: Shandong Press of Science and Technology, 1999.
- [7] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑, 冀树军, 梁再枝. 氟盐法制备 Al-Ti-B 中间合金的研究[J]. 铸造技术, 2006, 27(6): 601–604.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you, JI Shu-jun, LIANG Zai-zhi. Research on manufacture process of Al-Ti-B master alloy by reaction of complex halide salts with molten aluminum[J]. Foundry Technology, 2006, 27(6): 601–604.
- [8] Nikitin V I, Wanqi J I E, Kandalova E G, Makarenko A G, Yong L. Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology[J]. Scripta Materialia, 2000, 42(6): 561–566.
- [9] 陈亚军, 许庆彦, 黄天佑. Al-Ti-B 中间合金微观组织的形成与演变[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(11): 1809–1812.
- CHEN Ya-jun, XU Qing-yan, HUANG Tian-you. Microstructure evolution of Al-Ti-B master alloy during refining and extrusion[J]. J Tsinghua Univ (Sci & Tech), 2006, 46(11): 1809–1812.
- [10] 张胜华, 张 涵, 朱 云. 稀土在 Al-Ti-B-RE 中间合金中的作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(3): 386–389.
- ZHANG Sheng-hua, ZHANG Han, ZHU Yun. The effect of RE on Al-Ti-B-RE master alloy[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2005, 36(3): 386–389.
- [11] 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): 774–776.
- [12] LAN Ye-feng, GUO Peng, ZHANG Ji-jun. The effect of RE on refining performance of Al-Ti-B-RE master alloy[J]. Foundry Technology, 2005, 26(9): 774–776.
- [13] 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.
- JIANG Jian-jun. A neotype grain refiner Al-Ti-B-RE[J]. Light Alloy Processing Technology, 2004, 32(2): 18–21.
- [14] FU Gao-sheng, CHEN Wen-zhe, QIAN Kuang-wu. Refining effect of a new Al3Ti1B1RE master alloy on Al Sheets used for can manufacture and behavior of rare earths in master alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(5): 571–576.
- [15] Murty B S, Kori S A, Chakraborty M. Grain refinement of aluminum and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1): 3–29.
- [16] 袁广银, 刘满平, 王渠东, 朱燕萍, 丁文江. Mg-Al-Zn-Si 合金的显微组织细化[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1105–1108.
- YUAN Guang-yin, LIU Man-ping, WANG Qu-dong, ZHU Yan-ping, DING Wen-jiang. The microstructure refining of Mg-Al-Zn-Si[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(10): 1105–1108.

(编辑 李向群)