

化学法对有色金属及合金晶粒细化的研究进展

夏天东^{1,2}, 李庆林¹, 赵文军¹, 汪 婷¹, 陈 曦¹

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 凝固过程中获得细小均匀的等轴晶组织既可以提高材料的强度和硬度, 又可以提高其塑性和韧性。晶粒细化是改善铸件质量和后续加工性能的重要途径, 化学晶粒细化法由于在细化过程中操作简单, 无需改进实验设备, 细化效果良好受到科研工作者的重视。结合作者采用化学法对铝及铝合金、纯镍和纯锡晶粒细化的研究工作, 综述几种典型有色金属及合金的晶粒细化剂及细化效果, 并总结国内外关于化学法细化晶粒的经典理论。最后, 总结并展望了化学法细化有色金属及合金的发展趋势。

关键词: 有色金属; 合金; 凝固组织; 晶粒细化; 化学法; 细化机理

中图分类号: TG146; TG113.1

文献标志码: A

Research development of grain refinement and refining mechanism of non-ferrous metals and alloys by chemical method

XIA Tian-dong^{1,2}, LI Qing-lin¹, ZHAO Wen-jun¹, WANG Ting¹, CHEN Xi¹

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The uniform and fine equiaxed grain not only improves the strength and hardness of the materials, but also improves their plasticity and toughness. Grain refinement is also the important method to improve the qualities of castings and has significant effect on the deeply processing properties. The chemical refinement method with excellent advantages such as simple operation, not necessary to change the experimental equipment, and good effects in refining have attracted increasing concern. Combined with the research work about refining Al and Al alloy, pure Ni and pure Sn done by the writers, the representative grain refiners of the non-ferrous metals and alloys and the refining effects were reviewed. The classic theories of the chemical method to refine the grain size were summarized. Finally, the future trends about chemical method to refine the non-ferrous metals and alloys were prospected.

Key words: non-ferrous metals; alloys; solidified structure; grain refinement; chemical method; refining mechanism

随着材料科学的发展, 为了满足其日益扩大的应用领域及凝固铸件的后续深加工要求, 对材料的强度和塑性性能的要求越来越高, 以保证铸件在冷(热)加工过程中成形为满足各种工业化应用的型材, 如线材、板材、带材和管材等。根据 Hall-Petch 关系式: $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, 可以看出晶粒细化能够提高材料的

屈服强度; 另外, 晶粒细化是提高材料塑性和韧性的重要手段, 是提高金属及合金表面质量的重要途径。因此, 研究有色金属及合金的晶粒细化引起国内外学者的广泛关注。

目前, 工业上对铸件晶粒细化的方法主要是化学法、动力学法和热控法^[1]。动力学晶粒细化法主要是

采用振动和电磁搅拌,其优点是细化效果良好,凝固组织较均匀,但是该方法需要采用配套的动力源设备,从而增加了生产成本和设备的复杂化;热控法主要是控制熔体的均匀化温度、浇注温度和铸型温度,通过凝固速度来控制形核速率,合理的热控工艺能够减小枝晶间距和晶粒尺寸,降低凝固过程中的溶质偏析,但该方法不易细化界面尺寸较大的铸件,并且铸件在凝固过程中易产生内应力^[2-3];化学晶粒细化法是向熔体中加入晶粒细化剂,该方法由于不需要对生产设备进行改进、工艺成熟、方法简单、生产成本低、最大程度的细化晶粒而倍受科研工作者的关注^[4-5]。但迄今为止,化学法晶粒细化金属及合金还没有形成较为统一和完整的细化理论体系,不同金属及合金的晶粒细化剂和细化机理还处于不断的探索和实验尝试阶段。

本文作者结合近年来关于晶粒细化的研究工作,详细介绍了几种典型有色金属及合金晶粒细化的研究现状,并对化学法细化晶粒的细化机理进行了系统分析。

1 化学法晶粒细化的原理

化学晶粒细化法是通过向金属或合金熔体中加入少量的某一种元素或化合物,基本不改变金属或合金的化学成分,能够保证金属或合金液在凝固前熔体中已经存在大量的形核质点,它们均匀地分散在熔体中使凝固形核率大大提高,从而达到细化晶粒的目的^[3]。这些对凝固组织起到细化的元素或化合物就是该金属或合金的有效细化剂。细化剂既可以直接加入到金属或合金熔体中,在凝固过程中作为非均质形核质点达到细化晶粒的目的,也可以通过加入的物质与熔体发生反应生成能够促进金属或合金晶粒细化的细化剂,从而在随后的凝固过程中提高形核率,达到细化晶粒的目的。

2 金属及合金的化学法晶粒细化

2.1 铝及铝合金的晶粒细化

铝及铝合金晶粒细化剂的研究及工业化应用是化学法细化晶粒最典型、最成功的例子。自20世纪40年代以来,铝及铝合金的晶粒细化剂及细化机理得到铸造界科学工作者的广泛关注。铝及铝合金晶粒细化剂研究经历了一系列的变化:20世纪40年代以Ti、B、

Zr和Nb盐熔剂为主;50年代为Ti、B盐的块剂;60年代为Al-Ti块剂和Al-Ti-B块剂;70年代为Al-Ti-B线材;80年代主要研究不同Ti/B比Al-Ti-B线材的细化剂,并且国外开始对Al-Ti-C细化剂进行了研究;90年代后晶粒细化剂以新型的Al-Ti-C和Al-Ti-B-Re^[6-7]为代表。近年来,科研工作者一直致力于Al-Ti-C及Al-Ti-B中间合金的制备工艺和细化效果的研究,并且认为中间合金中同时存在Al₃Ti和TiC或Al₃Ti和TiB₂双相粒子时细化效果最佳^[8-12]。

2.1.1 工业纯铝的晶粒细化

本文作者采用原位反应的方法制备了Al-TiC和Al-Al₃Ti中间合金,研究了单一中间合金和复合中间合金对纯铝晶粒的细化效果,并对Al-TiC和Al-Al₃Ti两种中间合金对纯铝晶粒的细化机理进行了研究^[11]。图1所示为相同Ti含量时(0.02%)不同中间合金细化纯铝的宏观组织。其中图1(a)和(g)所示分别为加入单一Al-TiC和Al-Al₃Ti中间合金后获得的宏观组织,图1(b)~(f)所示分别为加入Al-TiC和Al-Al₃Ti复合中间合金对应的宏观组织,复合中间合金加入纯铝熔体后既存在TiC质点,又存在Al₃Ti质点,只是不同的微观组织对应的Ti与C摩尔比不同。

图2所示为图1不同细化剂工业纯铝的平均晶粒尺寸。从图2可以看出,复合中间合金的添加对工业纯铝的晶粒细化效果明显优于单一中间合金的细化效果,并且图1(c)对应的细化效果最优,平均晶粒尺寸为158 μm。这说明纯铝的晶粒细化是TiC和Al₃Ti粒子共同作用的结果,并且二者的比例保证为一定的比值,即 $n(\text{Ti})/n(\text{C})=1.8:1$ 时细化效果最显著。这主要是因为Al₃Ti在铝熔体中发生溶解,产生大量游离的Ti原子,并且富集在TiC粒子周围,形成了一层富Ti的TiC/Al过渡区,降低了Al和TiC粒子之间的界面能,使得凝固过程中作为非均质形核质点的TiC粒子的活性提高,从而达到最有效细化晶粒的目的。

另外,作者根据这一实验结果,采用原位反应的方法制备了Al-Ti-C中间合金,将制备的中间合金与进口的Al-Ti-B中间合金以等质量分数(0.02%Ti)分别加入纯铝熔体进行细化实验研究。图3所示为自行研制的细化剂和进口细化剂细化纯铝后的对应的微观组织,比较图3(a)和(b)发现,加入中间合金后其凝固组织都得到了细化,进口Al-Ti-B中间合金和本课题组自行研制的Al-Ti-C中间合金的细化效果相当。

2.1.2 铝合金的晶粒细化

实验研究发现,自行研制的Al-Ti-C中间合金不仅对纯铝有良好的细化效果,而且对8011铝合金能起到非常好的晶粒细化作用。图4所示为自行研制的

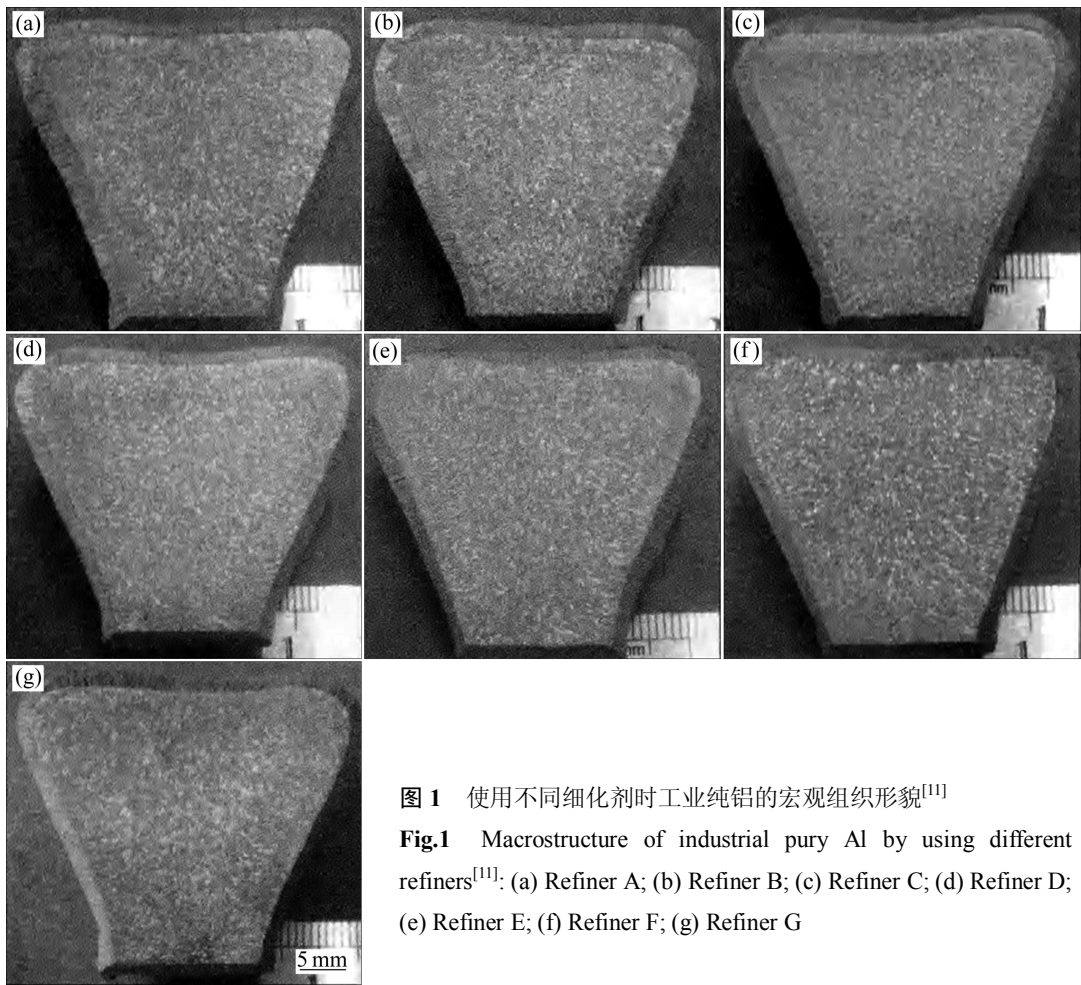


图 1 使用不同细化剂时工业纯铝的宏观组织形貌^[11]
Fig.1 Macrostructure of industrial pure Al by using different grain refiners^[11]: (a) Refiner A; (b) Refiner B; (c) Refiner C; (d) Refiner D; (e) Refiner E; (f) Refiner F; (g) Refiner G

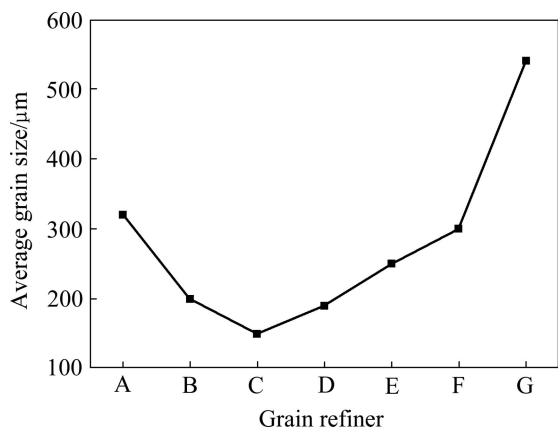


图 2 使用不同细化剂时工业纯铝的平均晶粒尺寸
Fig.2 Average grain size of industrial pure Al by using different grain refiners

Al-Ti-C 中间合金对 8011 铝合金细化前后的宏观组织。从图 4 看出,未细化的 8011 合金组织为粗大的等轴晶,而经过 Al-Ti-C 细化剂细化后组织细小、均匀。

2.2 镁及镁合金的晶粒细化

镁合金由于较小的密度、较高的比强度和比刚度、

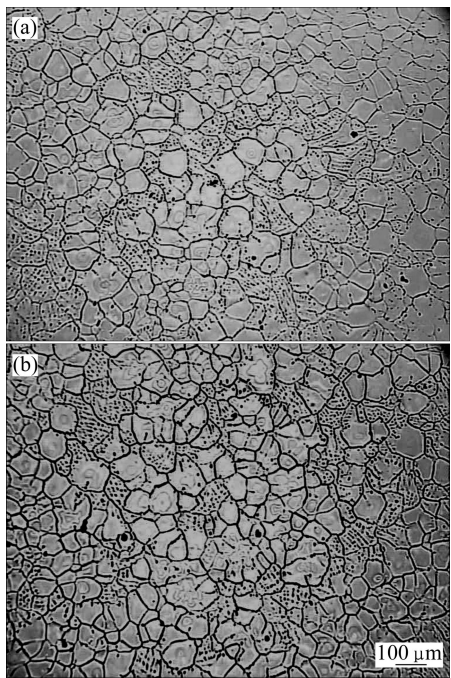


图 3 使用不同细化剂时纯铝的微观组织
Fig.3 Microstructures of pure Al by using different grain refiners: (a) Import, Al-Ti-B; (b) Self-preparation, Al-Ti-C

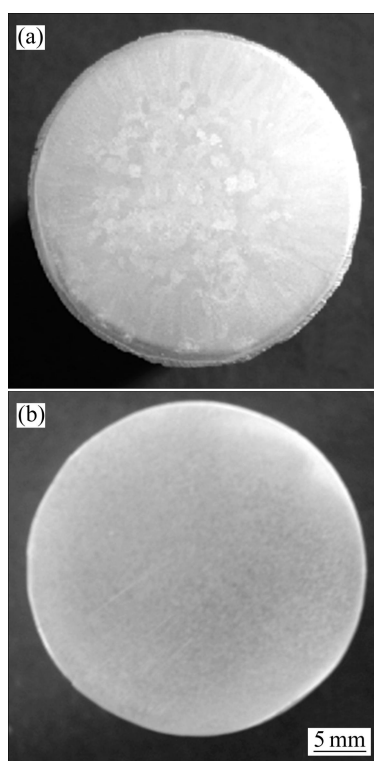


图 4 晶粒细化前后 8011 合金的宏观组织

Fig.4 Macrostructures of 8011 alloy without refiner (a) and by adding Al-Ti-C refiner (b)

较好的阻尼性能、机械加工性能和尺寸稳定性, 在汽车、航空航天和电子领域有着广阔的应用前景^[13-16]。晶粒细化能够提高铸造镁合金的力学性能; 提高变形镁合金的塑性变形能力和综合力学性能, 改善镁合金的耐腐蚀性能。镁及合金的细化研究主要集中于不含铝的镁合金和含铝镁合金^[17-19]。

2.2.1 纯镁的晶粒细化

纯镁的晶粒细化主要是采用加元素 Zr 到纯镁熔体中, 在随后的冷却过程中高熔点的 Zr 作为非均质形核的质点提高形核率, 从而达到细化晶粒的目的^[20]。图 5 所示为纯镁中添加 Zr 前后的微观组织, 其晶粒尺寸随着 Zr 的加入而减小, 尺寸由未细化的 150 μm 降到 20 μm 。这是因为 Zr 和 Mg 同为密排六方结构, 且晶格常数相近, 点阵错配度均较小, 凝固时可作为异质核心来细化晶粒。

2.2.2 含铝镁合金的晶粒细化

近年来, 国内外学者对含铝镁合金的研究较多, 细化剂种类繁多, 如碱土金属 Ca 和 Sr, 稀土金属 Ce、Y 和 Nd 等, 另外, 研究发现 TiB_2 、AlN 和 ZnO 等也对含铝镁合金中的 $\alpha\text{-Mg}$ 具有良好的细化作用, 而碳质孕育处理技术操作温度低、细化效果稳定^[21-24]。碳引入熔体后与液态金属中的 Al 原子结合生成 Al_4C_3 或

形成 Al—C—O 的多元化合物成为 $\alpha\text{-Mg}$ 的有效形核核心^[25-26]。图 6 所示为 AM60B 镁合金中存在 Al_4C_3

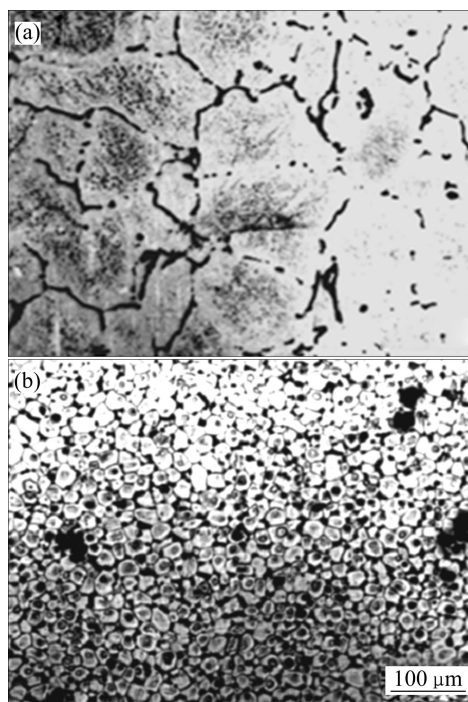


图 5 Zr 对纯镁微观组织的影响^[20]

Fig.5 Microstructures showing effect of Zr on grain refinement of Mg^[20]: (a) Microstructure of Mg without Zr; (b) Microstructure of Mg with Zr

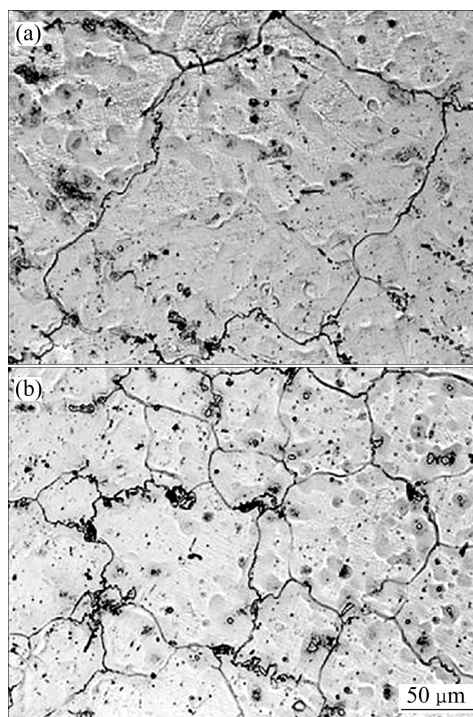


图 6 AM60B 合金的微观组织^[27]

Fig.6 Microstructures of AM60B alloy^[27]: (a) Without Al_4C_3 ; (b) With 5% Al_4C_3

质点对应的凝固微观组织图^[27], Al_4C_3 作为 $\alpha\text{-Mg}$ 的异质形核质点, 从而使 $\alpha\text{-Mg}$ 的晶粒得到细化。

2.3 铜及铜合金的晶粒细化

稀土元素作为一种添加剂在铜及铜合金中的应用比较广泛^[28-32], 在铜中添加微量钆、钕、镨、铈、镧和富铈混合稀土后, 活性强的稀土元素与熔体中的有害杂质(氧、硫、铅、铋等)反应生成高熔点稀土化合物或金属化合物, 均匀地分散在纯铜熔体中, 成为结晶核心, 使纯铜组织在凝固过程中得到细化; 另外, 稀土元素在金属或合金熔体中的固溶度小, 凝固过程中被推到固液界面前沿, 形成溶质富集层, 使固液界面处液相中溶质原子的扩散受到抑制, 从而固液界面前沿的成分过冷增大, 晶粒生长速度减慢, 凝固组织细化, 塑性成形性改善。图 7 所示为纯铜和添加稀土 La 后纯铜的微观组织, 比较图 7(a)和(b)发现, 加入稀土 La 后晶粒得到明显细化^[33]。

2.4 纯锡的晶粒细化

本文作者以低熔点纯锡金属为研究对象, 选用高熔点的 AB_2 和 AB 型化合物进行了纯锡的晶粒细化研究。图 8 所示为添加量均为 0.4% 时两种细化剂对纯锡的微观组织的影响。图 8(a)所示为未加细化剂的微观

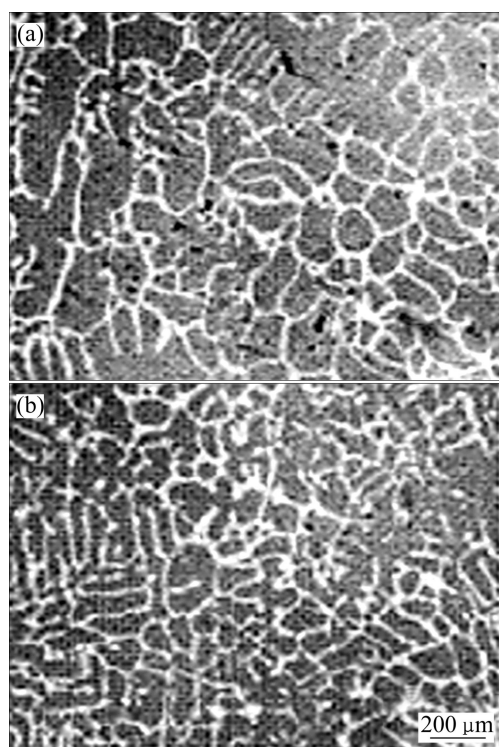


图 7 稀土 La 对纯铜微观组织的影响^[33]

Fig.7 Microstructures showing effect of La on pure Cu^[33]: (a) Without La; (b) With La

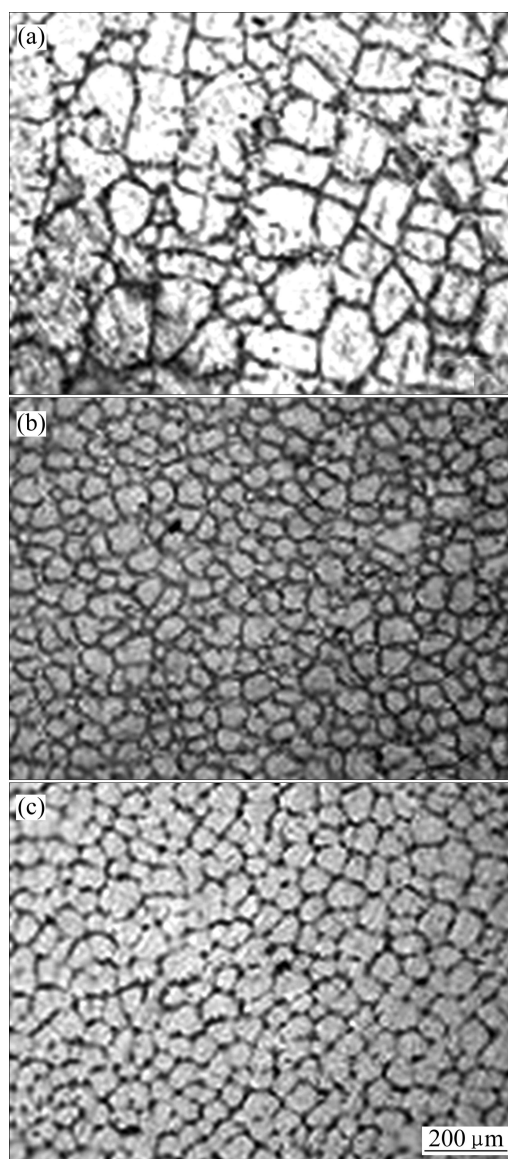


图 8 不同细化剂对纯锡微观组织的影响

Fig.8 Microstructures showing effect of different refiners on grain refinement of Sn: (a) Without refiner; (b) With 0.4% AB_2 ; (c) With 0.4% AB

组织, 图 8(b)所示为添加 0.4% 的 AB_2 细化剂对应的微观组织, 比较图 8(a)、(b)和(c)发现, 未加细化剂凝固后的纯锡组织粗大, 晶粒尺寸接近 200 μm ; 经 0.4% 的 AB_2 细化剂细化后, 平均晶粒尺寸减小到 55 μm , 而经 AB 细化剂细化后其平均晶粒尺寸为 61 μm , 这说明选择的 AB_2 型和 AB 型两种细化剂对纯锡都具有较好的细化效果, 细化效果相当。两种细化剂都具有较高的熔点和化学稳定性, 加入锡熔体后不发生化学反应, 并且和锡熔体具有较好的润湿性, 在凝固过程中作为非均质形核的质点, 提高凝固形核率, 细化纯锡组织。

2.5 纯镍及镍基高温合金的晶粒细化

2.5.1 镍基高温合金的晶粒细化

镍基高温合金由于具有高温持久强度和蠕变强度以及高温抗氧化性和耐腐蚀性被广泛应用于航空发动机涡轮工作叶片和涡轮盘等部件。在生产单晶叶片的定向凝固技术还未完全工业化应用之前, 主要是采用铸件组织的细化来提高发动机叶片的高温性能。国内学者^[34-35]采用 20%CoO+80%Al₂O₃ 的涂料涂覆于精铸壳壁, 浇注后对镍基合金起到表层细化的作用; 西北工业大学有关学者^[36-40]采用二元和三元金属间化合物对 IN738LC、IN718C、K3 和 K4169 的晶粒细化进行研究, 并且发现金属间化合物对 IN738LC、IN718C、K3 和 K4169 铸态组织有良好的细化效果, 细化剂的加入使得柱状晶转变为细小的等轴晶, 且化合物的加入并未导致铸件中出现夹杂物和产生裂纹源。

2.5.2 工业纯镍的晶粒细化

纯镍具有良好的抗氧化性和抗碱腐蚀性, 主要应用于化工行业的碱浓缩装置及船舶、海洋等设备, 也可在灯泡中作导丝引线以及在电池中作正负极连接线。然而, 对纯镍晶粒细化的研究还鲜见报道。

本文作者选取 AB₂ 型化合物和 A₂O₃ 型氧化物细化剂对工业纯镍的细化能力进行了初步探究, 发现两种细化剂对工业纯镍都有较好的细化作用。图 9 所示为工业纯镍中分别添加两种细化剂后所对应的微观组织, 图 9(a)所示为未细化的纯镍微观组织; 图 9(b)所示为添加 AB₂ 型化合物后的凝固组织; 图 9(c)所示为添加 A₂O₃ 型氧化物后的微观组织。比较图 9(a)、(b)和(c)发现, 未进行细化的纯镍晶粒粗大, 尺寸大于 300 μm , 经 0.6%AB₂ 型化合物细化后其平均晶粒尺寸小于 50 μm , 而采用 0.3%A₂O₃ 型氧化物对纯镍晶粒细化后其晶粒尺寸细小均匀, 平均晶粒尺寸小于 20 μm , 说明 A₂O₃ 型氧化物对纯镍的细化效果理想。工业纯镍的熔点 1 453 $^{\circ}\text{C}$, AB₂ 型化合物和 A₂O₃ 型氧化物熔点均高于 2 000 $^{\circ}\text{C}$, 计算细化剂和纯镍的错配度分别为 6.7%和 5.29%, 并且高熔点的细化剂加入熔体后未与高温纯镍熔体发生反应, 具有较好的化学稳定性, 并且从图 9(b)和(c)可以看出, 加入的化合物和氧化物在凝固过程中未被推到固液界面前沿以夹杂物的形式存在于晶界处, 而是作为有效的非均质形核核心被包围在晶粒内部, 从而达到有效细化晶粒的目的。

3 化学法晶粒细化理论

3.1 晶面共格对应理论

异质形核能力的大小取决于形核基底与结晶相之

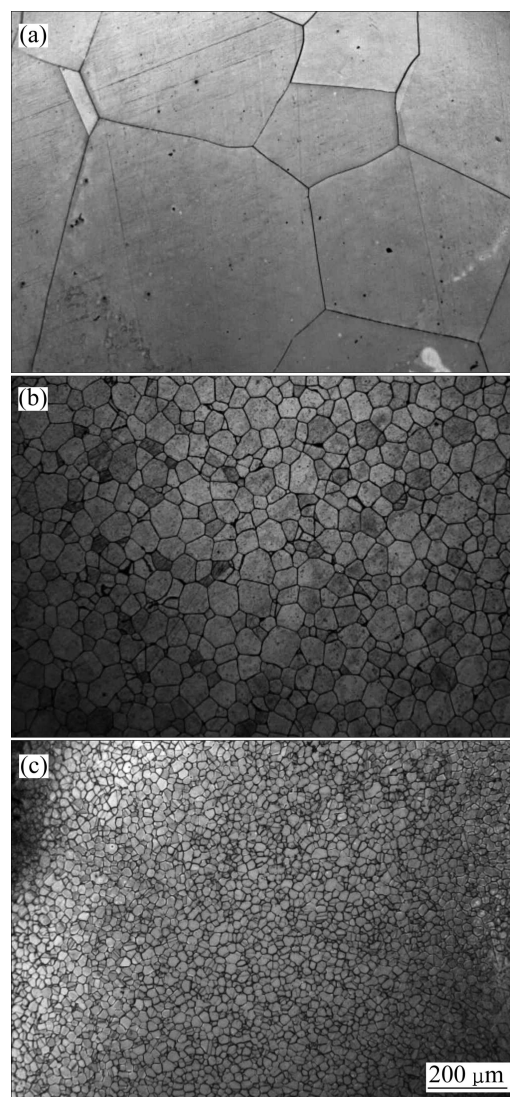


图9 不同细化剂对纯镍微观组织的影响

Fig.9 Effect of different refiners on microstructures of grain refinement of Ni: (a) Without refiner; (b) With 0.6%AB₂; (c) With 0.3%A₂O₃

间的界面能, 而影响界面能的因素包括基底与被结晶相之间的点阵错配度、基底表面、化学性质以及基底与被结晶相间的静电能。当点阵错配引起弹性能急剧升高时, 错配度是决定界面能的主要因素^[19]。TURNBULL 和 VONNEGUT^[41]提出的非均质形核理论认为形核剂能成为新相形核的有效核心, 必须满足形核剂的熔点应高于熔体温度, 并且能够在液相中稳定存在; 同时, 形核基底和新结晶相在某些低指数面应具有很低的错配度。错配度越低, 则转变所需的界面能越低、结晶所需的形核功越小、形率提高, 从而凝固后铸件的组织越细小。TURNBULL 等^[41]通过大量的实验, 提出了一维计算错配度的公式:

$$\delta = \left| \frac{a_n - a_s}{a_n} \right| \quad (1)$$

式中： a_n 为结晶相的晶格常数； a_s 为高熔点相(形核基底)的晶格常数。

但是，式(1)在选择晶体位向关系时有严格的限制，因为计算公式的提出仅仅考虑了具有相同或相近原子排列的晶面，为了拓宽等式的应用以适用于具有不同原子排列的两相晶面间的晶体结合，BRAMFITT^[42]建立了二维点阵错配度理论模型，该面的错配度计算使晶核的低指数面与作为基底的低指数面重合，表达式为

$$\delta_{hkl_s}^{hkl_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left| \frac{d[uvw]_s^i \cos \theta - d[uvw]_n^i}{d[uvw]_n^i} \right| \times 100\% \quad (2)$$

式中： $(hkl)_s$ 为高熔点相的低指数面； $(hkl)_n$ 为结晶相的低指数面； $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 的低指数方向； $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 的低指数方向； $d[uvw]$ 为沿 $[uvw]_s$ 方向的原子间距； $d[uvw]_n$ 为沿 $[uvw]_n$ 方向的原子间距； θ 为 $[uvw]_s$ 与 $[uvw]_n$ 方向的夹角。 θ 角表示高熔点相和结晶相界面间的角度差异，角度越大，两相面间的错配度就越大，并指出当两相错配度小于12%时，液态金属中的形核剂才是有效的，才能起到细化作用。

界面共格理论已被许多理论计算和实验结果所证实^[43-45]， Al_4C_3 和 Mg 在基面上3个低指数晶向上的晶格错配度约为4.05%，TiC 与 Al 的错配度约为6.8%，它们之间错配度满足形核要求。

3.2 成分过冷理论与生长抑制理论

TARSHIS 等^[46]研究了深过冷条件下纯镍中加入1%(摩尔分数)不同元素所对应的宏观组织，认为稀土 Ce 的细化效果最好，并提出了理论判据：

$$P = \frac{(-m_L)(1-k_0)c_0}{k_0} \quad (3)$$

式中： m_L 为液相线斜率； c_0 为液相中的溶质浓度； k_0 为溶质分配系数。

TARSHIS 认为元素的加入使得金属在凝固过程中发生固液界面前沿的溶质富集，促进了界面前沿的成分过冷，从而有利于阻碍外延的凝固，促进内生凝固来抑制晶粒的长大。如式(3)所示，将产生强成分过冷的溶质元素加入到金属液中，其偏析系数 $|1-k_0|$ 的值很大，由于溶质元素的成分过冷作用是随 P 的增大而增大，故这类元素促进固液界面前沿出现较大的成分过冷，抑制了凝固过程中晶粒的长大，从而达到细

化晶粒的目的。

然而，JOHNSON 关于 Al-Ti-B 晶粒细化剂对铝合金的细化行为研究所确立的溶质晶粒细化理论更能反映出细化的规律性，即生长抑制因子 Q ：

$$Q = mc_0(1-k_0) \quad (4)$$

Q 值越大，溶质的偏析程度越严重，溶质偏析的作用导致枝晶生长的固液界面前沿产生成分过冷，从而阻碍枝晶的生长，并提供了激活成分过冷区内形核质点的驱动力。

3.3 偏析系数理论

OHNO^[47]认为型壁溶质的偏析会导致枝晶根部的缩颈，而缩颈熔断后沉积游离造成了晶粒增殖，促进形核率的提高，因此，熔体中添加元素的溶质偏析系数 $|1-k_0|$ 越大，越有利于获得细小的等轴晶组织。如 Ni 基、Co 基和不锈钢铸件，将钎化物直接加入到熔体中不具有细化晶粒的效果，而涂覆于铸型表面则能起到理想的细化效果，主要原因是这类细化剂通过生长界面前沿的溶质富集使晶粒根部和树枝晶分枝根部产生缩颈，从而发生根部枝晶的熔断和熔体中晶粒的游离、增殖，使凝固形核率提高，最终凝固组织的柱状晶减少，等轴晶比例增大，晶粒得以细化。

3.4 粒子-偏析理论

MARK 和 DAVID^[48-49]对铝合金的细化机理的研究工作进行了较为全面的评述，肯定了溶质偏析在细化机制中的重要作用，但同时认为熔体中形核质点的多少是另一值得重视的因素，仅仅在固液界面前沿存在较厚的溶质富集层促进固液界面前沿的液相中产生足够的成分过冷还是不够的，因为不一定有足够的粒子来形核。因此，金属及合金凝固后获得细小均匀的晶粒，熔体中还应该存在稳定的有效形核质点，这一结论在铝及铝合金的晶粒细化中得到证实。

3.5 其他细化理论

由于铝及铝合金在汽车、高新电子领域等的广泛应用，自20世纪40年代以来，铝及铝合金的晶粒细化及机理研究一直成为研究的热点。晶粒细化从早期的 Al-Ti 中间合金到工业化应用的 Al-Ti-B 及 Al-Ti-C 中间合金来细化铝及铝合金，国内外学者根据细化后的微观组织分析提出了一系列的细化理论^[50-51]：包晶反应理论、相图理论、碳化物-硼化物粒子理论和包晶外壳理论。这些理论主要是根据细化过程和最终的凝固组织分析提出的，虽然它们能够解释细化过程中

的一些现象,但是,铝及铝合金的晶粒细化机理极其复杂,迄今为止还没有统一的理论解析细化过程,碳化物-硼化物理论和包晶反应理论成为铝及铝合金细化的代表性理论。

4 结语

向金属及合金熔体中添加晶粒细化剂的化学细化方法由于操作简单、无需改进熔炼和铸造设备,并且该细化方法细化效果显著,能够直接获得晶粒细小、性能优良的近终形铸件而成为国内外科研工作者研究的热点。但目前采用化学法晶粒细化对不同的金属及合金还没有统一的理论作为指导,新型有色金属及合金的细化研究还处于尝试和摸索阶段。因此,新型有色金属及合金的晶粒细化研究要根据国内外已有的细化理论初步确定能够对该金属或合金晶粒起细化作用的细化剂,确定该细化剂是直接加入熔体还是选择相应的元素与熔体发生原位反应生成细化剂,或者制备含有细化剂的中间合金加入熔体达到细化目的;控制细化剂的添加量是非常重要的因素,这是因为细化剂的加入不仅能改变金属及合金的化学成分,而且能够成为有效的形核核心,防止以夹杂物或增强体的形式存在于金属或合金中。因此,研究新型金属及合金的晶粒细化剂和不断完善细化机理具有极其重要的实际意义与理论意义。

REFERENCES

- [1] MONDOLF L F. Grain refinement in the nonferrous alloys[C]// ABBASEHIAN G J, DAVIED S A. Grain refinement in casting and welds. New York: The Metallurgical Society of AIME, 1983: 3-50.
- [2] 回春华. 4137H 低合金钢和锡磷青铜的晶粒细化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
HUI Chun-hua. Research on grain refinement of 4137H steels and Sn-P bronze[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
- [3] 熊玉华. K4169 高温合金化学法晶粒细化工艺及机理的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2000.
XIONG Yu-hua. A study of the processing and mechanisms of grain refinement by the addition refiners for superalloys K4169[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2000.
- [4] 陈小番, 王义仁. Al-Ti-B 晶粒细化剂的研究进展[J]. 南方金属, 2010(5): 5-8.
CHEN Xiao-fan, WANG Yi-ren. Progress in the research of the Al-Ti-B grain refiners containing TiC[J]. Southern Metals, 2010(5): 5-8.
- [5] 李相辉, 曹腊梅, 张勇, 李爱兰, 谷怀鹏. TiN 细化剂对 K4169 高温合金组织的影响[J]. 铸造, 2010, 59(12): 1290-1292.
LI Xiang-hui, CAO La-mei, ZHANG Yong, LI Ai-lan, GU Huai-peng. Effect of refiner TiN on microstructure of K4169 superalloy[J]. Foundry, 2010, 59(12): 1290-1292.
- [6] 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.
- [7] BANERJI A, REIF W. Development of Al-Ti-C grain refiners[J]. Metallurgical Transaction A, 1986, 17(12): 2127-2137.
- [8] DOHEIM M A, OMRAN A M, ABDEL-GWAD A, SAYED G A. Evaluation of Al-Ti-C master alloys as grain refiner for aluminum and its alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(9): 2862-2867.
- [9] LI J G, HUANG M, MA M, YE W, LIU D Y, SONG D M, BAI B Z, FANG H S. Performance comparison of AlTiC and AlTiB master alloys in grain refinement of commercial and high purity aluminum[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 242-253.
- [10] CHENG T L, CHEN S W. Quantities of grains of aluminum and those of TiB₂ and Al₃Ti particles added in the grain-refining processes[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325: 242-248.
- [11] 夏天东, 丁万武, 赵文军, 王晓军, 徐仰涛. TiAl₃ 对 TiC 粒子在铝基体中分布及 $\alpha(\text{Al})$ 晶粒形核的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(11): 1948-1955.
XIA Tian-dong, DING Wan-wu, ZHAO Wen-jun, WANG Xiao-jun, XU Yang-tao. Effect of TiAl₃ on distribution TiC particles in aluminium matrix and nucleation of $\alpha(\text{Al})$ grain[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 1948-1955.
- [12] 丁万武, 夏天东, 赵文军, 侯运丰. 中间合金中第二相粒子 TiC 和 TiAl₃ 对纯铝的细化作用[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1025-1031.
DING Wan-wu, XIA Tian-dong, ZHAO Wen-jun, HOU Yun-feng. Refining performances of TiC and TiAl₃ phases in master alloy on pure aluminium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1025-1031.
- [13] 赵鹏, 耿浩然, 田宪法, 崔红伟, 耿红霞, 刘建同. 熔体热速处理铸造 Mg 合金组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): s241-s244.
ZHAO Peng, GENG Hao-ran, TIAN Xian-fa, CUI Hong-wei, GENG Hong-xia, LIU Jian-tong. Effect of thermal rate treatment on microstructure and mechanical properties of cast Mg based alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): s241-s244.
- [14] 柳延辉, 刘相法, 李廷斌, 边秀房, 张均艳. Al-Ti-C 中间合金

- 对 Mg-Al 合金的晶粒细化作用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 622-625.
- LIU Yan-hui, LIU Xiang-fa, LI Ting-bin, BIAN Xiu-fang, ZHANG Jun-yan. Grain refining effect of Al-Ti-C master alloy on Mg-Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 622-625.
- [15] CLOW B B. Magnesium industry overview[J]. Advanced Mater and Proc, 1996, 150(4): 33-36.
- [16] 曾小勤, 王渠东, 吕宜振, 丁文江, 朱燕萍. 镁合金应用新进展[J]. 铸造, 1998, 47(11): 39-43.
- ZENG Xiao-qin, WNAG Qu-dong, LÜ Yi-zhen, DING Wen-jiang, ZHU Yan-ping. Recent development of magnesium alloy application[J]. Foundry, 1998, 47(11): 39-43.
- [17] STJOHN D H, MA Q, EASTON M A, CAO P, HILDEBRAND Z. Grain refinement of magnesium of alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36: 1669-1679.
- [18] JIN Q L, EOM J P, LIM S G, PARK W W, YOO B S. Study on grain refining effects of carbon inoculation by C_2Cl_6 addition on AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Science Forum, 2003, 312: 587-592.
- [19] 王慧源, 刘生发, 韩 辉, 康柳根. 镁合金晶粒细化及机理研究进展[J]. 铸造技术, 2008(10): 1734-1738.
- WANG Hui-yuan, LIU Sheng-fa, HAN Hui, KANG Liu-gen. Progress of grain refinement and refining mechanism for magnesium alloys[J]. Foundry Technology, 2008(10): 1734-1738.
- [20] YU Kun, LI Wen-xian, WANG Ri-chu, ZHANG Shi-jun. Different grain refinement mechanisms of minor zirconium and cerium in magnesium alloys[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(S1): s405-s408.
- [21] 陈晶阳, 关绍康, 林敦文, 王利国, 李建国. Al_3Ti_4B 中间合金对 Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn 合金显微组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 478-484.
- CHEN Jing-yang, GUAN Shao-kang, LIN Dun-wen, WANG Li-guo, LI Jian-guo. Effects of Al_3Ti_4B master alloy on microstructure and properties of Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 478-484.
- [22] TIAN X, WANG L M, WANG J L, LIU Y B, AN J, CAO Z Y. The microstructure and mechanical properties of Mg-3Al-3RE alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465: 412-416.
- [23] FU H M, ZHANG M X, QIU D, KELLY P M, TAYLOR J A. Grain refinement by AlN particles in Mg-Al based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 478: 809-812.
- [24] FU H M, QIU D, ZHANG M X, WANG H, KELLY P M, TAYLOR J A. The development of a new grain refiner for magnesium alloys using the edge-to-edge model[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 456: 390-394.
- [25] LIU S F, KANG L E, HAN H, WANG Z F. The role of calcium in microstructural refinement of AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2006, 21(4): 45-47.
- [26] CHEN T J, JIANG X D, MA Y, WANG R Q, HAO Y. Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by $MgCO_3$ [J]. Materials Research, 2011, 14(1): 124-133.
- [27] SUNYA N, MITON J, HONGSEOK C, RODERIC L, SINDO K, LI X C. Grain refining mechanisms in Mg-Al alloy with Al_4C_3 microparticles[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 2104-2111.
- [28] 孟德权, 张伟强, 张广凤. 稀土元素 La 和 Ce 对铸态纯铜组织与性能的影响[J]. 铸造, 2005, 26(3): 227-229.
- MENG De-quan, ZHANG Wei-qiang, ZHANG Guang-feng. Influences of RE element La and Ce on structure and properties of as-cast pure copper[J]. Foundry, 2005, 26(3): 227-229.
- [29] 郭 锋, 梅 敦. 稀土元素 Ce 对 H62 黄铜组织特征变化的作用[J]. 包头钢铁学院学报, 2000, 19(3): 250-253.
- GUO Feng, MEI Dun. Effect of Ce on the transformation microstructural characteristics of H62 brass[J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 2000, 19(3): 250-253.
- [30] 孟祥锋. 稀土元素对纯铜显微组织和导电性的影响[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2008.
- MENG Xiang-feng. Effects of rare earth elements on microstructure and conductivity of pure cooper[D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2008.
- [31] BHATTACHARYS S, BHUNIYA A, BANERJEE M K. Influence of minor additions on characteristics of Cu-Al-Ni alloy[J]. Materials Science and Technology, 1993, 9(8): 654-657.
- [32] 朱达川, 陈家钊, 周秀丽, 李 宁, 涂铭旌, 张自明, 胡兆敏. Li 对纯 Cu 凝固特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): s70-s73.
- ZHU Da-chuan, CHEN Jia-zhao, ZHOU Xiu-li, LI Ning, TU Ming-jing, ZHANG Zi-ming, HU Zhao-min. Effect of lithium on solidification characteristics of pure copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): s70-s73.
- [33] 付大军, 赵越超. 稀土元素 La 对铜导电性及力学性能的影响[J]. 有色金属, 2004, 56(4): 25-26.
- FU Da-jun, ZHAO Yue-chao. Effects of La addition on conductivity and mechanical properties of copper[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(4): 25-26.
- [34] 邱 华, 钱瀚城, SAMIR H A, 吴仕明. K418 高温合金用铝酸钴晶粒细化剂的研制及应用[J]. 铸造技术, 2004, 24(4): 265-266.
- QIU Hua, QIAN Han-cheng, SAMIR H A, WU Shi-ming. Development and application of the refining agent of cobaltous aluminate for K418 super alloy[J]. Foundry Technology, 2004, 24(4): 265-266.
- [35] 王狂飞, 李邦盛, 张 喆, 郭景杰, 熊艳才, 傅恒志. 镍基合金铸造叶片表面细化机理研究[J]. 铸造技术, 2005, 26(6): 525-527.
- WANG Kuang-fei, LI Bang-sheng, ZHANG Zhe, GUO Jing-jie,

- XIONG Yan-cai, FU Heng-zhi. Research on surface grain refinement in Ni based superalloy of turbine blades[J]. Foundry Technology, 2005, 26(6): 525–527.
- [36] 杨爱民. K4169 高温合金组织细化及性能优化研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
- YANG Ai-ming. Study of structure of refinement optimization of mechanical properties for superalloy K4169[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002.
- [37] LIU L, HUANG T W, XIONG Y H J, YANG A M, ZHAO Z L, ZHANG R, LI J S. Grain refinement of superalloy K4169 by addition of refiners: Casting structure and refinement mechanisms[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 394: 1–8.
- [38] XIONG Y H, DU J, WEI X Y, YNAG Ai-ming, LIU L, ZENG D B. Grain refinement of superalloy In718C by the addition of inoculants[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35: 2111–2114.
- [39] 熊玉华, 柳伟, 杨爱民, 张蓉, 刘林. Ni-Al-Ti 细化剂对 K4169 高温合金铸态组织及性能的影响[J]. 金属学报, 1999, 35(7): 689–692.
- XIONG Yu-hua, LIU Wei, YANG Ai-min, ZHANG Rong, LIU Lin. Effects of Ni-Al-Ti refiner on grain structure and mechanical properties of cast superalloy K4169[J]. Acta Metallurgical Sinica, 1999, 35(7): 689–692.
- [40] 刘林, 张蓉, 甄宝林. 镍基高温合金铸件的晶粒组织控制——添加剂的影响[J]. 航空学报, 1995, 16(3): 315–318.
- LIU Lin, ZHANG Rong, ZHEN Bao-lin. Grain structures control of nickel-base superalloys in casting process—Effect of melt additions[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 1995, 16(3): 315–318.
- [41] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(6): 1292–1294.
- [42] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(6): 1970–1987.
- [43] EASTON M, StJOHN D. Grain refinement of aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1613–1633.
- [44] ZHANG M X, KELLY P M, EASTON M A, TAYLOR J A. Crystallographic study of grain refinement in aluminum alloys using the edge-to-edge matching model[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 1427–1438.
- [45] ZHANG M X, KELLY P M, MA Q. Crystallography of grain refinement in Mg-Al based alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3261–3270.
- [46] TARSHIS L A, WALKER J L, RUTTER J W. Experiments on the solidification structure of alloy castings[J]. Metallurgical Transactions, 1971, 2: 2589–2597.
- [47] DHNO A. 金属的凝固(理论、实践与应用)[M]. 邢建东, 译. 北京: 机械工业出版社, 1990.
- DHNO A. Solidification of metal (theory, practice and application)[M]. XIN Jian-dong, transl. Beijing: China Machine Press, 1990.
- [48] MARK E, DAVID S. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms—A review of literature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1613–1623.
- [49] MARK E, DAVID St. Grain refinement of aluminum alloys: Part II. Conformation of, and a mechanism for, the solute paradigm[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(6): 1625–1633.
- [50] 任峻, 陶钦贵, 马颖. Al-Ti-B 合金晶粒细化剂及细化机理的发展与现状[J]. 铸造技术, 2007, 28(1): 69–73.
- REN Jun, TAO Qin-gui, MA Ying. Development and situation of refinement mechanism and grain refinement of Al-Ti-B alloy[J]. Foundry Technology, 2007, 28(1): 69–73.
- [51] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanisms of grain refinement in aluminium[J]. Acta Metallurgical Materials, 1995, 43(5): 2001–2012.

(编辑 龙怀中)

夏天东教授简介

夏天东, 甘肃临洮人, 1965 年 8 月出生, 博士, 兰州理工大学教授、博士生导师。获得西安交通大学学士、上海交通大学硕士、兰州大学博士学位。主要从事有色金属及其合金的晶粒细化理论与技术、镍基钴基合金及不锈钢焊接冶金学、石油天然气钻采储运与炼化装备焊接技术、异种金属焊接接头再制造技术等的工作。主持和参加了国家“863”计划课题、国家自然科学基金等课题 32 项。多项成果在企业获得应用, 获得 4 项发明专利, 发表论文 90 篇, 其中 SCI 收录 40 篇, 培养工学博士 8 人, 工学硕士 30 人, 工程硕士 16 人。国家“863”计划新材料领域项目评审专家, 国家自然科学基金委员会金属学科通信评审人, 国家镍钴新材料工程技术研究中心技术委员会委员, 中国材料研究学会理事, 中国焊接协会理事, 《中国有色金属学报》编委, 甘肃省委省政府专家顾问团工业组专家, 甘肃省领军人才, 甘肃省特聘科技专家。