文章编号：1004-0609(2012)02-0371-08

Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 晶粒细化剂的 Zr 中毒机理

肖政兵[1,2]，邓运来[1,2]，唐建国[1,2]，陈 祺[1,2]，张新明[1,2]

(1. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083；
2. 中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室，长沙 410012)

摘 要：通过采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)等对 Al-Ti-Zr-C 与 Al-Ti-Zr-B 试验合金中 Al_3Zr、Al_3Ti、TiC 或 TiB_2 等第二相粒子结合情况的观察，研究晶粒细化剂的 Zr 中毒机理。结果表明：两种实验铝合金的凝固组织中 Al_3Zr 均容易与 Al_3Ti 结合形成聚积体，从而抑制了 Al_3Ti 异质形核、细化晶粒的作用，出现所谓晶粒细化剂的 Zr 中毒现象；而 TiC、TiB_2 粒子基本不与 Al_3Zr 结合，但受 Al_3Zr 的影响出现了团聚现象。根据边–边匹配晶体学模型(E2EM)计算表明：Al_3Zr 与 Al_3Ti、α-Ti 具有多种可能的共格位向关系，而与 TiC/TiB_2 粒子均只有一种可能的共格位向关系。母相–新相的共格位向关系的多少可作为晶粒细化剂设计的晶体学理论参考。

关键词：晶粒细化剂；Al-Ti-C；Al-Ti-B；Zr；中毒机理
中图分类号：TG164.2$^+$1 **文献标志码**：A

Poisoning mechanism of Zr on grain refiner of Al-Ti-C and Al-Ti-B

XIAO Zheng-bing[1,2], DENG Yun-lai[1,2], TANG Jian-guo[1,2], CHEN Qi[1,2], ZHANG Xin-ming[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410012, China)

Abstract: The poisoning mechanism of zirconium on the grain-refining efficiency of Al-Ti-C and Al-Ti-B based grain refiner was been studied by observing the phases distribution between Al_3Zr, Al_3Ti, TiC and TiB_2 particles in the Al-Ti-Zr-C and/or Al-Ti-Zr-B alloys using X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that Al_3Zr particles are easy to combine with Al_3Ti particles both in Al-Ti-Zr-C and Al-Ti-Zr-B alloys, the potency of Al_3Ti performed as nucleation centers is impaired and results in the poisoning phenomenon. While TiC and TiB_2 particles seem not to integrate with Al_3Zr particles though the agglomeration of TiB_2 particles. The calculation results of edge-to-edge matching model (E2EM) indicate that Al_3Zr has a better crystallographic matching with Al_3Ti and α-Ti solute than it does with TiC and TiB_2 particles, which implies the quantities of the orientation relationships (ORs) between the matrix and precipitate can be used as a crystallography theoretical consultation in designing grain refiner.

Key words: grain refiner; Al-Ti-C; Al-Ti-B; Zr; poisoning mechanism

铝合金晶粒细化剂能很好地抑制铸锭中柱状晶区的生长，减小晶粒的尺寸，进而改善铸锭(件)的加工和力学性能，现已在铝合金熔铸过程中得到了广泛应用[1]，目前使用得最多的是 Al-Ti-B 系列晶粒细化剂[2]。

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB731700)
收稿日期：2010-12-09；**修订日期**：2011-06-27
通信作者：邓运来，副教授，博士；电话：0731-88830265；E-mail: dengylcsu@126.com

然而在其使用中逐渐发现，TiB_2 粒子在熔铸过程中易团聚、沉淀，会损害轧制薄板、箔材的表面质量；更为严重的是 Al-Ti-B 会与熔体中的 Zr、Si 和 V 等元素发生反应，出现所谓的晶粒细化剂中毒现象，严重削减晶粒细化剂的晶粒细化作用，造成晶粒粗大，影响铸锭(件)的后续相关性能[3−6]。目前航天航空领域大量使用的多种超高强铝合金(如 7050、7150、7055、7085 合金)都含有一定量的 Zr 元素。这可以降低合金的淬火敏感性，并增大材料的淬透层深度[7]，从而改善合金性能。为此，有人提出可以采用 Al-Ti-C 系列晶粒细化剂避免 Zr 中毒，普遍认为 Al-Ti-C 晶粒细化剂中 TiC 粒子较 Al-Ti-B 中的 TiB_2 粒子具有更小的聚集倾向，且对 Zr、Si 和 V 等元素具有中毒“免疫”作用[1]，然而 DING 等[8]研究显示，Zr 元素同样会使 Al-Ti-C 晶粒细化剂中毒。有研究[2]表明：Al-Ti-B 与 Al-Ti-C 晶粒细化剂的 Zr 中毒或其细化作用减弱/消失程度与熔炼保温时间、温度等诸多因素有关，而其中毒主要是由于铝合金中存在的含 Zr 相与细化剂中的 Al_3Ti 相或相关相(TiB_2/TiC)发生了某种反应，目前主要有 Zr 取代了 Al_3Ti 以及 TiB_2/TiC 中 Ti 元素生成$(Ti_{1-x},Zr_x)Al_3$和$(Ti_{1-x},Zr_x)B_2$、$(Ti_{1-x},Zr_x)C$[6, 9]以及 Zr 元素在 TiB_2/TiC 粒子表面取代生成 ZrB_2/ZrC[3−4]这两种理论。受合金中的 Zr 元素/晶粒细化剂含量较少、分布广泛/不均等因素影响，含 Zr 相与细化剂中相关相发生具体反应并生成复合相的现象很难观察到，一直未有直接证据支持这两种理论。有相关研究[2]显示：当保温温度确定时，晶粒细化剂的中毒机理并不会因含 Zr 量的多少而受到影响或改变，然而所含 Zr 量越多，其中毒现象越明显。同时目前鲜见关于其反应的方式以及从晶体学角度阐明细化剂 Zr 中毒机理的研究报道。针对此种现状，本文作者直接采用 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti-0.2C(质量分数，%)铝合金晶粒细化剂分别与常用的 Al-3Zr 中间合金按质量比 1:1 配制成 Al-Ti-Zr-B 和 Al-Ti-Zr-C 两种试验铝合金，以模拟在实际过程中出现的 Ti/Zr 集中的区域，由于实验铝合金中含大量 Al_3Ti、Al_3Zr、TiB_2 和 TiC 等第二相粒子，便于观察第二相粒子间的相互作用与分布情况，因而有利于阐明上述两种晶粒细化剂 Zr 中毒的机理；并从晶体学角度探讨其中毒机理时采用 ZHANG 与 KELLY[10−13]提出的边边匹配理论(Edge-to-edge matching model, E2EM)，较传统的界面共格理论而言，该理论不仅能够判断两个相之间晶格错配度的大小，而且还能仅根据晶体的晶格参数确定(预测)相之间的位相关系。

1 实验

1.1 实验材料

实验中配制实验合金的原料为秦皇岛奥莱德铝业公司提供的 Al-5Ti-0.2C 晶粒细化剂、吉安特公司提供的 Al-5Ti-1B 中间合金、以及湖南稀土研究院功能材料研究所提供的 Al-3Zr 高纯中间合金。按质量比 1:1 分别用 Al-5Ti-0.2C、Al-5Ti-1B 与 Al-3Zr 配制成 Al-Ti-Zr-C(A 合金)和 Al-Ti-Zr-B(B 合金)两组实验铝合金。由前人实验可知，晶粒细化剂中毒一般发生在加入晶粒细化剂 20 min 之后[2]，为防止 TiC 在过高温度下因保温时间过长转变为 Al_4C_3[14−15]而影响晶粒细化的效果，因此，在本实验中将两种试验合金分别置于陶瓷坩埚内加热至 730 ℃熔炼，并按不同的熔炼保温时间分成两组，第一组保温时间为 30 min，标记为样品 A30 和 B30；第二组保温时间为 60 min，标记为样品 A60 和 B60。将实验合金保温不同时间后于 680 ℃直接浇注于 45 号钢圆柱形模具，并空冷至室温。

1.2 实验方法

从上述所得实验合金的铸锭上截取试样经砂纸打磨之后用金刚石研磨膏抛光进行测试研究，物相分析测试采用 Rigaku D/Max 2500 型 18 kW 转靶衍射仪 X 射线衍射仪(XRD)，扫描角度为 20°~80°，步长为 2°。微观组织结构研究采用配有 Gensis60 能谱仪(EDS)的 Sirion200 场发射扫描电镜(SEM)进行。

2 实验结果

2.1 实验原料组织分析

图 1 所示分别为 Al-5Ti-0.2C、Al-5Ti-1B 以及 Al-3Zr 中间合金的扫描电镜显微组织以及 EDS 分析结果。从图 1(a)中可以看出，Al-5Ti-0.2C 晶粒细化剂微观组织主要包括基体 α(Al)、Al_3Ti 和 TiC，大部分 Al_3Ti 呈板块状，少量散碎的小块 Al_3Ti 粒子分布在大尺寸板块的周围，TiC 粒子在基体中分布较均匀。正如所预期的，图 1(b)显示的 Al-5Ti-1B 的微观组织主要包括基体 α(Al)、Al_3Ti 和 TiB_2，但与 Al-5Ti-0.2C 不同，遍布于 Al-5Ti-1B 基体中的 Al_3Ti 相呈花瓣状，而 TiB_2 粒子主要集中分布于晶界处，分布的均匀性不如

Al-5Ti-0.2C 中 TiC 粒子。Al-3Zr 中间合金的 SEM 像及 EDS 分析结果如图 1(c)所示，其主要存在 α(Al)和 Al_3Zr 两种相。大量 Al_3Zr 相呈针状分布，长度达到 200 μm，宽度约 3 μm 左右。大部分的针状 Al_3Zr 相是不连续分布的，断裂成小段，并且沿着大尺寸针状 Al_3Zr 的同围还有少量 Al_3Zr 小粒子。

2.2　实验合金后组织分析

采用 X 射线衍射仪对各合金进行分析，其结果如图 2 所示。与标准 PDF 卡片数据对比，得到如图 2 所示的结果。Al-2.5Ti-1.5Zr-0.1C 合金的 A30、A60 试样中主要含 α(Al)、Al_3Ti、Al_3Zr 和 TiC 这 4 个相，而 Al-2.5Ti-1.5Zr- 0.5B 合金的 B30、B60 试样中主要含 α(Al)、Al_3Ti、Al_3Zr 和 TiB_2 这 4 个相。上述结果一方面表明，对于相同成分的实验合金，熔炼保温时间并没有影响铸锭组织中第二相的种类；另一方面也为后续 SEM 分析测试时识别第二相提供了重要依据。

图 3 所示为 Al-2.5Ti-1.5Zr-0.1C 和 Al-2.5Ti-1.5Zr-0.5B 合金保温 30 min 和 60 min 所得 A30、A60 和 B30、B60 合金铸锭试样的 SEM 像及各个微区的 EDS 谱结果。从图 3 可以看出，每个合金铸锭中均有两个相结合在一起形成的初大块状物的现象，从衬度上就可以识别出这些粗大块状物的中心与边部含有不同的元素，应是两相结合的产物，或者说是由位于中心的相被位于外部的相包裹所致。块状物外部均主要含 Al、Ti 和 Zr 元素，且 A30、A60、B30 和 B60 这 4 个合金铸锭的中心部位均为富 Zr 相，且 Al 和 Zr 摩尔比接近

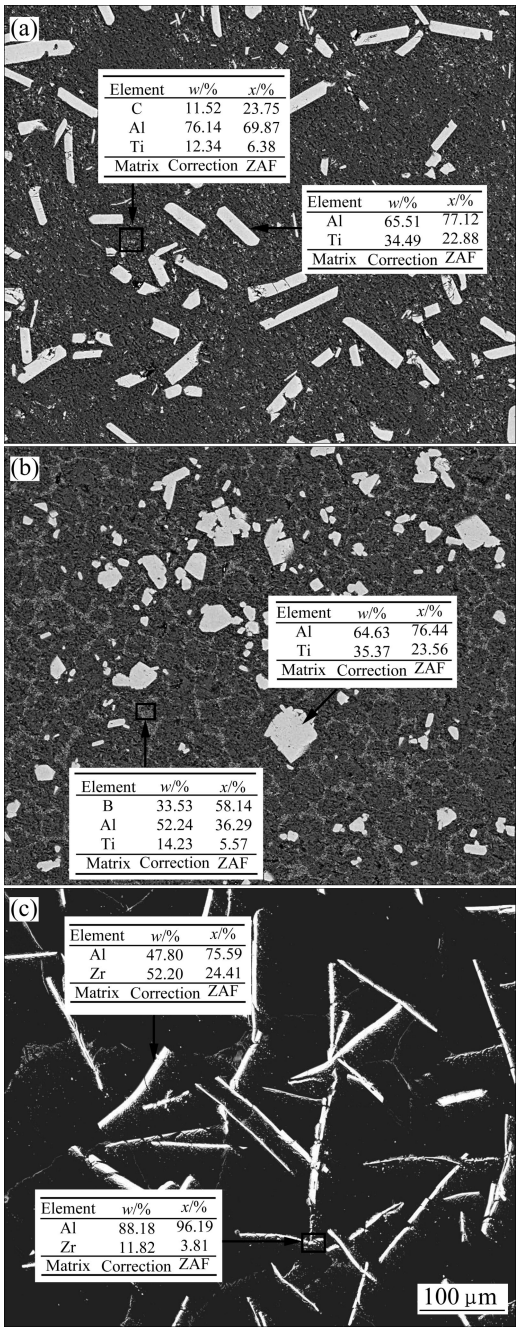

图 1　晶粒细化剂及中间合金的 SEM 像及 EDS 结果

Fig. 1　SEM images and EDS analysis results of grain refiners and master alloy: (a) Al-5Ti-0.2C; (b) Al-5Ti-1B; (c) Al-3Zr

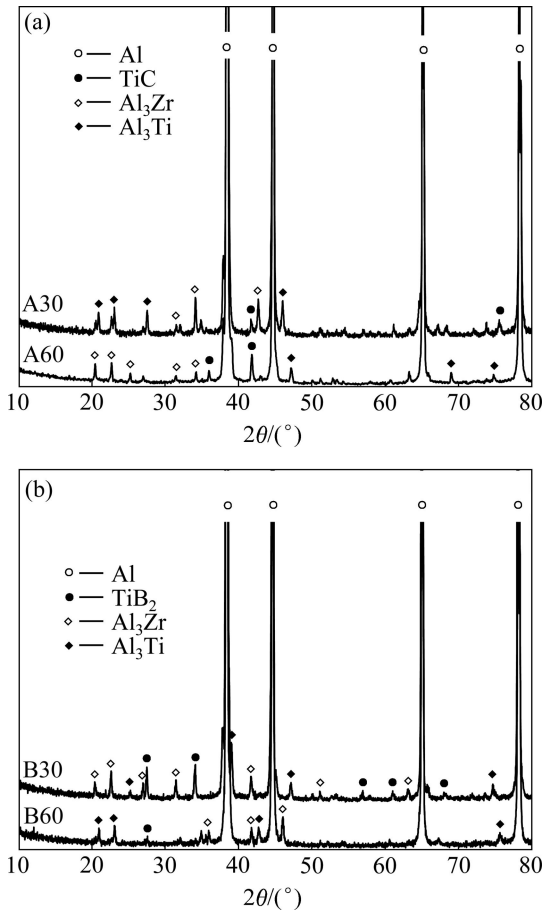

图 2　合金的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of alloys: A60—Al-2.5Ti-0.1C-1.5Zr, 60 min; B60—Al-2.5Ti-0.5B-1.5Zr, 60 min; A30—Al-2.5Ti-0.1C-1.5Zr, 30 min; B30—Al-2.5Ti-0.5B-1.5Zr, 30 min

3:1，结合 XRD 结果(见图 2)可以判定中心部位为 Al_3Zr，而边部主要为 Al_3Ti，应是 Al_3Ti 包裹了 Al_3Zr。从上述结果还可以看出，在 30~60 min 熔炼保温时间范围内，保时间对晶粒细化剂中 Al_3Ti 与 Al_3Zr 的结合方式也没有明显影响。

从图 3(a)~(d)可以看出，4 种合金铸锭中均有相似的结果，且在富 B、C 元素相(TiB_2、TiC)的微区内均不含 Zr 元素，进一步表明 Al_3Ti 主要与 Al_3Zr 结合，产生大块状聚积体。由晶体凝固理论可知：晶核尺寸越大，其作为形核核心所需的过冷度越小，而从 Al_3Zr 以及细化剂的 SEM 像(见图 1)可以看出两种晶粒细化剂中的 Al_3Ti 相的尺寸均明显小于 Al_3Zr 相，在同一过冷度，Al_3Zr 更有可能作为形核核心出现。同时从 Al-Zr 相图以及 Al-Ti 相图不难发现：Al_3Zr 的分解温度(1 850 K)大于 Al_3Ti 的(1 610 K)，Al_3Zr 相对于 Al_3Ti 更加稳定。因此，在实验过程中，Al_3Ti 在 Al_3Zr 表层与 Al_3Zr 结合包裹，Al_3Zr 处于团聚体的核心。从图 3(a)和(b)中可见，无论是 TiB_2 还是 TiC 粒子，其分布的均匀性都不如初始的中间合金 Al-Ti-B/Al-Ti-C，TiB_2、TiC 粒子均有比较严重的团聚。虽然 JOHES 和 PEARSON[3]以及 BUNN 等[4]认为，晶粒细化剂的 Zr 中毒有可能是 Zr 原子置换出了 TiC、TiB_2 粒子中 Ti 元素，并在其表面生成 ZrC 或 ZrB_2，影响 TiC、TiB_2 粒子与 Al 的共格关系，致使形核能力减弱，显然上述测试分析结果还不能支持在熔炼过程中会大量生成 ZrC 或 ZrB_2 的观点。

从细化铝合金凝固晶粒尺寸的角度来看，当铝合金中同时存在 Al_3Zr 与 Al_3Ti 粒子时，其二者会结合产生大块状聚积体，不利于 Al-Ti-B 和 Al-Ti-C 晶粒细化剂中的 Al_3Ti 相的均匀分散/分解，从而抑制了 Al_3Ti 作为异质形核核心、细化晶粒的作用。而 TiB_2、TiC 粒子也均产生了比较严重的团聚现象，在一定程度上也减弱了其间接作为异质形核核心阻碍晶粒长大的作用。

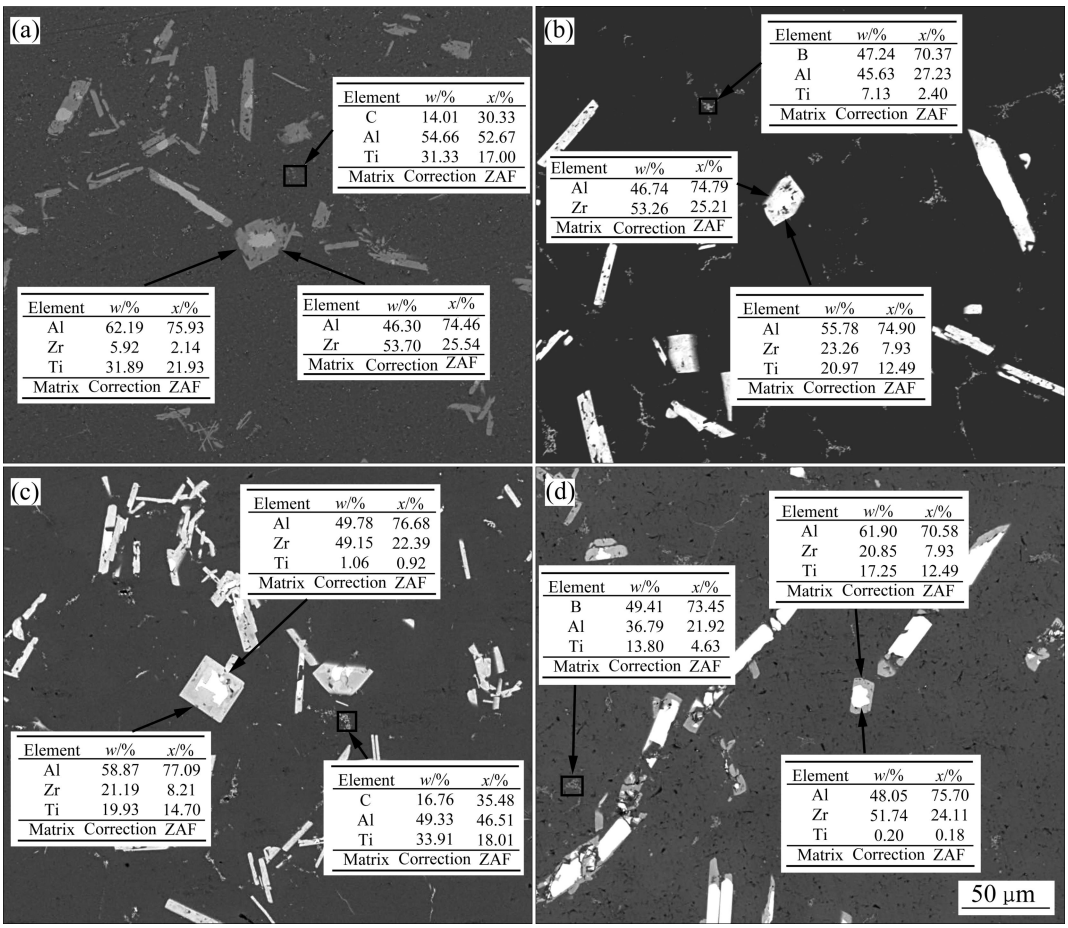

图 3 合金的 SEM 像以及 EDS 结果

Fig. 3 SEM images and EDS analysis results of alloys: (a) Al-2.5Ti-0.1C-1.5Zr, 60 min; (b) Al-2.5Ti-0.5B-1.5Zr, 60 min; (c) Al-2.5Ti-0.1C-1.5Zr, 30 min; (d) Al-2.5Ti-0.5B-1.5Zr, 30 min

3　分析与讨论

3.1　物相晶体讨论计算

现阶段针对基于晶粒细化剂细化过程所提出的细化形核理论主要有相图理论(包晶理论)[16−18]、碳化物/硼化物粒子理论[3]、复相形核理论[16]、溶质抑制晶粒生长理论[19]以及 Ti 过渡区理论[20]这几种，虽然针对细化剂细化晶粒的最终机理还没有定论，甚至有的理论相互矛盾，但各个理论均认可无论是 Al-Ti-B 抑或是 Al-Ti-C 晶粒细化剂，其所含的 Al_3Ti 相均是非常有效的形核剂，其在熔体中的弥散均匀分布对细化晶粒起着非常关键的作用，且余量的 Ti 元素在形核过程中具有不可替代的重要作用[16, 21−22]。本文作者的上述研究结果表明：Al_3Ti 与 Al_3Zr 具有很强的结合能力，而 TiC 和 TiB_2 相粒子几乎不与 Al_3Zr 结合。为了揭示上述铝合金的熔炼与凝固过程中发生的第二相相互作用的机理，下面将利用边−边匹配模型(E2EM)从两相间密排面间距的错配度以及密排方向上原子的错配度来进一步阐明 Al_3Zr 与 Al_3Ti、α(Ti)、TiC 和 TiB_2 结合的可能性大小。

ZHANG 与 KELLY[10−13]最初提出的边−边匹配晶体学模型，设想以两相间密排面(Close-packed plane, CP)间距的错配度以及密排方向(Close-packed row, CR)上原子的错配度来描述新相与母相之间是否具有共格关系，确定了当面错配度小于 6%，同时存在该密排面上的密排方向对的线错配度低于 10%时，就可确定为一组位向关系对[23]，即新相与母相之间具有一种可能的共格关系。边−边匹配晶体学模型计算的结果不仅能解释、预测固态相变过程中新相与母相之间的取向关系，而且可从晶体学的角度来阐明体系中两相结合的可能性大小。如 ZHANG 和 KELLY 等在文献[12, 23]中通过边−边匹配晶体学模型计算表明：Al-Ti-C/B 晶粒细化剂中的 Al_3Ti 与 Al 具有 4 种可能的共格关系，而 TiB_2、TiC 与 Al 分别只有 2 种、3 种可能的共格关系，这预示着 Al_3Ti 比 TiB_2 与 Al 结合的可能性更大，这正好与 Al_3Ti 的形核能力强于 TiC/TiB_2 相吻合。

运用边−边匹配晶体学模型计算两相间的取向关系，必需知道晶体结构、晶格参数以及两个相中原子的位置。为此，根据文献[23−24]，列出了上述试验合金中可能存在的第二相及其相关晶体学参数表(表 1)。

表 1　合金中可能存在的相的晶体结构、原子位置、密排面以及密排方向[23−24]

Table 1　Crystal structure, atomic positions, close-packed rows and close-packed planes of phases may presenting in alloy[23−24]

Compound	Structure	Space group	Lattice parameter/Å	Atomic position				CP row	d_{uvw} [1]/Å	CP plane	d_{hkl} [2]/Å
				Atom	x	y	z				
Al_3Ti	Tetragonal	I4/mmm	a=3.853 7 c=8.583 9	Al	0	0	0.5	$\langle\bar{1}10\rangle$	2.725 0	{112}	2.300
				Al	0	0.5	0.25	$\langle\bar{2}01\rangle$	2.884 0	{200}	1.926 8
				Ti	0	0	0	$\langle100\rangle$	3.854 0	{004}	2.146 0
Al_3Zr	Tetragonal	I4/mmm	a=3.999 3 c=17.28 3	Al	0	0.5	0	$\langle\bar{1}10\rangle$	2.827 0	{114}	2.366 0
				Al	0	0.5	0.25	$\langle\bar{4}01\rangle$	2.943 0	{008}	2.160 0
				Al	0	0	0.375	$\langle100\rangle$	3.993 0	{200}	1.999 7
				Zr	0	0	0.118 9				
TiC	Cubic	Fm-3m	a=4.328 20	C	0.5	0.5	0.5	$\langle100\rangle$	2.164 1	{200}	2.164 1
				Ti	0	0	0	$\langle110\rangle$	3.060 5	{220}	1.530 2
								$\langle111\rangle$	3.748 5	{111}	2.499 0
			a=4.600 0	C	0.5	0.5	0.5	$\langle100\rangle$	2.3	{200}	2.300 0
				Ti	0	0	0	$\langle110\rangle$	3.253 0	{220}	1.626 3
								$\langle111\rangle$	3.983 5	{111}	2.655 8
TiB_2	Hexagonal	P6/mmm	a=3.031 0 c=3.237 7	B	0.333 3	0.666 7	0.5	$\langle110\rangle$	3.028 0	{101}	2.035 0
				Ti	0	0	0	$\langle001\rangle$	3.228 0	{100}	2.622 0
								$\langle\bar{1}\bar{1}3\rangle$	10.146 0	{001}	3.228 0
								$\langle100\rangle$	3.028	{110}	1.514 0
α-Ti	Hexagonal	P63/mmc	a=2.950 6 c=4.678 8	Ti	0.333 3	0.666 7	0.250 0	$\langle100\rangle$	2.951 0	{010}	2.5560
								$\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle_{\alpha-Ti}$ [3]	2.768 2	{002}	2.3420
								$\langle101\rangle$	2.768 2	{011}	2.2440
								$\langle001\rangle$	4.684 0	{112}	1.2485

1) d_{uvw} is space between close-packed or nearly close-packed directions; 2) d_{hkl} is space between close-packed or nearly close-packed planes; 3) $\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle_{\alpha-Ti}$ is zigzag arranging row.

3.2 位相关系计算

根据本文试验研究结果确定以 Al_3Zr 为母相，Al_3Ti、TiC、TiB_2 以及 α-Ti 相分别为新相，按密排面间错配度(f_d)和计算线错配度(f_r)的计算公式分别如下[25]：

$$f_d = \frac{|d_m - d_p|}{d_p} \quad (1)$$

$$f_r = \frac{|r_m - r_p|}{r_p} \quad (2)$$

式中：d_m 为母相密排面间距；d_p 为析出相密排面间距；r_m 为母相密排方向原子密度；r_p 为析出相密排方向原子密度。

以下以 Al_3Zr 的(114)晶面以及处于此晶面上的可能密排晶向$[\bar{4}01]_{Al_3Zr}$，$[\bar{1}10]_{Al_3Zr}$ 与 Al_3Ti 的位相关系(Orientation relationship, OR)计算为例。由表 1 可知，Al_3Ti 有 3 组密排以及可能的密排面以及 3 组密排以及可能的密排方向，因此需要计算 3 组密排面错配度以及 6 组密排方向错配度，计算结果如表 2 与表 3 所列。

从计算结果可以看出：Al_3Zr 与 Al_3Ti 在密排面上的错配度唯有 $(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$ 符合 6%的要求，而在密排方向错配度计算上有 $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$，$[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$，$[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$，$[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$ 符合 10%的极限要求，因此，Al_3Zr 与 Al_3Ti 在 $(114)_{Al_3Zr}$ 晶面上与 Al_3Ti 的位相关系有如下几组：

$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}:[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$

$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}:[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$

$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}:[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$

$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}:[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \parallel [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$

$(008)_{Al_3Zr}/(004)_{Al_3Ti}:[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \parallel [1\bar{1}0]_{Al_3Ti}$

最小的错配度意味着最理想的配位，图 4(a)和(b)仅列出了析出相与 Al_3Zr 在$[\bar{1}10]$晶向上以及(114)晶面上最小错配度的计算结果。

结合所有的计算结果以及密排晶向必须处于符合条件的密排面上的要求，可以得到所有满足要求的位相关系如表 4 所列。

上述边−边匹配晶体学模型计算结果表明，

表 2 Al_3Zr 处于密排面 $(114)_{Al_3Zr}$ 上可能的配位晶向与 Al_3Ti 密排及次密排晶向间的错配度

Table 2 Interatomic spacing mismatch along possible matching directions on $(114)_{Al_3Zr}$ and the directions of Al_3Ti

Al_3Ti/Al_3Zr	$[\bar{1}10]_{Al_3Zr}/[\bar{1}10]_{Al_3Ti}$	$[\bar{4}01]_{Al_3Zr}/[\bar{1}10]_{Al_3Ti}$	$[\bar{1}10]_{Al_3Zr}/[\bar{2}01]_{Al_3Ti}$	$[\bar{4}01]_{Al_3Zr}/[\bar{2}01]_{Al_3Ti}$	$[\bar{1}10]_{Al_3Zr}/[100]_{Al_3Ti}$	$[\bar{4}01]_{Al_3Zr}/[100]_{Al_3Ti}$
Mismatch	0.037 4	0.080 0	−0.019 8	0.020 5	−0.266 5	−0.236 4

表 3 Al_3Zr 密排面 $(114)_{Al_3Zr}$ 与 Al_3Ti 密排面以及次密排晶间的错配度

Table 3 Interaplanar spacing mismatch between $(114)_{Al_3Zr}$ and close or nearly close-packed planes of Al_3Ti

Al_3Ti/Al_3Zr	$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$	$(114)_{Al_3Zr}/(200)_{Al_3Ti}$	$(114)_{Al_3Zr}/(004)_{Al_3Ti}$
Mismatch	0.028 7	0.227 9	0.102 5

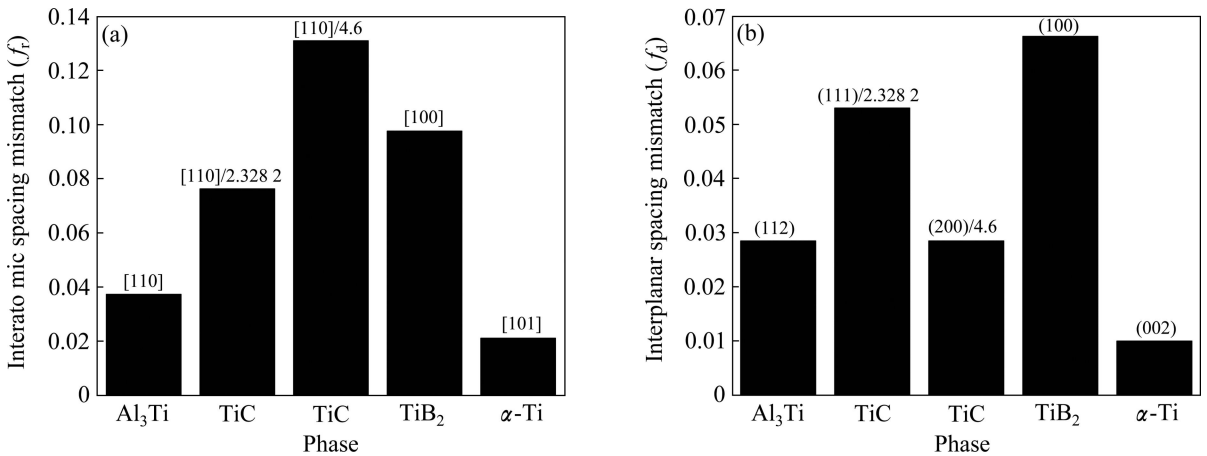

图 4 析出相与 Al_3Zr 在(114)晶面上的最小错配度计算结果(a)和析出相与 Al_3Zr 在$[\bar{1}10]$晶向上的最小错配度计算结果(b)

Fig. 4 Minimum mismatch between $(114)_{Al_3Zr}$ and precipitate(a) and minimum mismatch between $[\bar{1}10]_{Al_3Zr}$ and precipitate(b)

表 4　Al_3Zr 相与合金中析出相间可能的位相关系

Table 4　ORs satisfying condition needed for judgments between matrix Al_3Zr and precipitates contained in alloys

Matching phase	Lattice parameter	Orientation relationships (ORs)
Al_3Zr/TiC	a_{TiC}=4.6 Å	None
Al_3Zr/TiC	a_{TiC}=4.328 2 Å	$(008)_{Al_3Zr}/(200)_{TiC}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| \| [011]_{TiC}$
Al_3Zr/Al_3Ti		$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$: $[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \| \| [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$: $[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \| \| [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$: $[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \| \| [\bar{2}01]_{Al_3Ti}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(112)_{Al_3Ti}$: $[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \| \| [\bar{1}10]_{Al_3Ti}$
		$(008)_{Al_3Zr}/(004)_{Al_3Ti}$: $[1\bar{1}0]_{Al_3Zr} \| \| [1\bar{1}0]_{Al_3Ti}$
Al_3Zr/α-Ti		$(114)_{Al_3Zr}/(002)_{\alpha\text{-Ti}}$: $[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{\alpha\text{-Ti}}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(002)_{\alpha\text{-Ti}}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{\alpha\text{-Ti}}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(011)_{\alpha\text{-Ti}}$: $[\bar{4}01]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{\alpha\text{-Ti}}$
		$(114)_{Al_3Zr}/(011)_{\alpha\text{-Ti}}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{\alpha\text{-Ti}}$
		$(008)_{Al_3Zr}/(011)_{\alpha\text{-Ti}}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{\alpha\text{-Ti}}$
Al_3Zr/TiB_2		$(200)_{Al_3Zr}/(101)_{TiB_2}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| \| [100]_{TiB_2}$

Al_3Ti、α-Ti 与 Al_3Zr 之间在存在大量可能的共格位向关系，从晶体学的角度来讲在熔炼与凝固过程中其容易与 Al_3Zr 结合在一起。TiC 与 Al_3Zr 之间仅当 a_{TiC}=4.6 Å 时有唯一一种可能的共格位向关系，而 TiB_2 与 Al_3Zr 只有 $(200)_{Al_3Zr}/(101)_{TiB_2}$: $[\bar{1}10]_{Al_3Zr} \| [100]_{TiB_2}$ 这一组共格关系，这些计算结果正好与上述实验结果吻合。在本模拟中边−边匹配晶体学模型计算结果与试验研究结果均表明：Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 晶粒细化剂中，TiC、TiB_2 相粒子几乎不与 Al_3Zr 结合，其均受 Zr 的影响而出现了团聚，弥散分布而细化晶粒的作用也因铝合金含 Zr 而受到一定影响，其 Zr 中毒源于 Al_3Ti 容易与 Al_3Zr 的结合，形成聚积体，从而使 Al_3Ti 作为异质形核以及二次形核细化晶粒的作用被抑制、减弱。

4　结论

1) Al-Ti-C 与 Al-Ti-B 的 Zr 中毒均由 Al_3Ti 与合金中的 Al_3Zr 相结合，在 Al_3Zr 粒子表面生成了 $Al_3(Zr,Ti)$ 的聚积体，Al_3Ti 不能在熔体中均匀分布，抑制了 Al_3Ti 异质形核以及二次形核细化晶粒的作用；而 TiC、TiB_2 粒子基本不与 Al_3Zr 结合，但也出现团聚现象，其阻碍晶粒长大的作用也受到相应影响。

2) 边−边匹配晶体学模型(E2EM)计算表明，Al_3Zr 与 Al_3Ti、α-Ti 具有 5 种可能的共格位向关系，而与 TiC/TiB_2 粒子均只有一种可能的共格位向关系。

3) 母相－新相的共格位向关系的多少可作为晶粒细化剂设计的晶体学理论参考。

致谢：

感谢澳大利亚昆士兰大学张明星教授给予本文作者在写作过程中的边边匹配晶体学模型方面的理论指导与帮助。

REFERENCES

[1] MCCARTNEY D G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants[J]. International Materials Reviews, 1989, 34(5): 247−260.

[2] MURTY B S, KORI S A, CHAKRABORTY M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(1): 3−29.

[3] JONES G, PEARSON J. Factors affecting the grain-refinement of aluminum using titanium and boron additives[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1976, 7(2): 223−234.

[4] BUNN A M, SCHUMACHER P, KEARNS M A, BOOTHROYD C B, GREER A L. Grain refinement by Al-Ti-B alloys in aluminium melts a study of the mechanisms of poisoning by zirconium[J]. Materials Science and Technology,

1999, 15(10): 1115−1123.

[5] LI H, SRITHARAN T, SEOW H P. Grain refinement of DIN226 alloy at high titanium and boron inoculation levels[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(7): 869−872.

[6] ABDEL-HAMID A A, ZAID A I O.Poisoning of Grain Refinement of Some Aluminium Alloys[C]//MOHAMED F H, SAID M M. Current Advances in Mechanical Design and Production Ⅶ. Oxford: Pergamon, 2000: 331−338.

[7] LIU S D, ZHANG X M, CHEN M A, YOU J H, ZHANG X Y. Effect of Zr content on quench sensitivity of AlZnMgCu alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(4): 787−792.

[8] DING H M, LIU X F, YU L N. Influence of zirconium on grain refining efficiency of Al-Ti-C master alloys[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(23): 9817−9821.

[9] 王淑俊. 含 Zr 铝合金的细化“中毒”现象及其细化新工艺研究[D]. 济南: 山东大学, 2009: 1−69.
WANG Shu-jun. Study on the “poisoning” phenomena and the new refining technique for Zr-bearing aluminum alloys[D]. Jinan: Shandong University, 2009: 1−69.

[10] ZHANG M X, KELLY P M. Edge-to-edge matching and its applications (Part Ⅰ). Application to the simple HCP/BCC system[J]. Acta Materialia, 2005, 53(4): 1073−1084.

[11] ZHANG M X, KELLY P M. Edge-to-edge matching and its applications (Part Ⅱ). Application to Mg-Al, Mg-Y and Mg-Mn alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(4): 1085−1096.

[12] ZHANG M X, KELLY P M. Edge-to-edge matching model for predicting orientation relationships and habit planes — The improvements[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(10): 963−968.

[13] KELLY P M, ZHANG M X. Edge-to-edge matching—The fundamentals[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(3): 833−839.

[14] VANDYOUSSEFI M, WORTH J, GREER A L. Effect of instability of TiC particles on grain refinement of Al and Al-Mg alloys by addition of Al-Ti-C inoculants[J]. Materials Science and Technology, 2000, 16(10): 1121−1128.

[15] TRONCHE A, VANDYOUSSEFI M, GREER A L. Instability of TiC particles in aluminium melts inoculated with an Al-Ti-C grain refiner[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(10): 1072−1078.

[16] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminium[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(5): 2001−2012.

[17] SIGWORTH G K. Communication on mechanism of grain refinement in aluminum[J]. Scripta Materialia, 1996, 34(6): 919−922.

[18] MAXWELL I, HELLAWELL A. A simple model for grain refinement during solidification[J]. Acta Metallurgica, 1975, 23(2): 229−237.

[19] JOHNSSON M, BACKERUD L, SIGWORTH G. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1993, 24(2): 481−491.

[20] JIANG K, MA X G, LIU X F. The research of Ti-rich zone on the interface between TiCx and aluminum melt and the formation of Ti3Al in rapid solidified Al-Ti-C master alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 84−88.

[21] BIROL Y. Grain refining efficiency of Al-Ti-C alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422(1/2): 128−131.

[22] LEE C T, CHEN S W. Quantities of grains of aluminum and those of TiB_2 and Al_3Ti particles added in the grain-refining processes[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325(1/2): 242−248.

[23] 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(5): 1427−1438.

[24] KELLY P M, REN H P, QIU D, ZHANG M X. Identifying close-packed planes in complex crystal structures[J]. Acta Materialia, 2010, 58(8): 3091−3095.

[25] QIU D, TAYLOR J A, ZHANG M X. Understanding the Co-poisoning effect of Zr and Ti on the grain refinement of cast aluminum alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41(13): 3412−3421.

(编辑 龙怀中)