

Al-B 中间合金对铝合金晶粒的细化机理

王芳, 王明星, 李云良, 刘志勇, 刘忠侠, 宋天福

(郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘要: 通过对 Al-B 中间合金在纯铝、Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 以及 Al-4%Cu 合金中的晶粒细化作用的实验研究, 分析 B 的晶粒细化机理。结果表明: Al-B 中间合金对纯铝的细化作用很弱, 仅当 B 含量高于 0.04% 时, 才表现出一定的细化效果。对于 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu 合金, 加入少量的 B, 对合金几乎没有细化作用; 但当 B 含量达到 0.02% 时, 合金晶粒明显细化, 晶粒尺寸显著下降; 增加 B 含量, 晶粒尺寸继续下降, 但下降速度趋缓。这表明 AlB_2 不能作为液态铝的形核中心, 而共晶反应机制是 Al-B 中间合金具有晶粒细化作用的主要原因。

关键词: Al-B 中间合金; 晶粒细化; 共晶反应

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Grain refining mechanism of Al-B master alloy on Al alloys

WANG Fang, WANG Ming-xing, LI Yun-liang, LIU zhi-yong, LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu

(Key Laboratory of Material Physics, Ministry of Education, College of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Through investigating the grain refinement effect of Al-B master alloy on pure Al, Al-0.5%Si, Al-1%Si, Al-1.5%Mg and Al-4%Cu alloys, the grain refinement mechanism of boron on aluminum alloys was discussed. The experimental results show that Al-B master alloy has very poor grain refinement effect on pure Al, and exhibits a weak grain refinement effect only if B content is above 0.04%. For Al-0.5%Si, Al-1%Si, Al-1.5%Mg and Al-4%Cu alloys, when B content is about 0.02% the grain sizes of the alloys decrease significantly. And with the increase of B content, the grain sizes decrease continuously, but the decreasing rate is smaller. By analyzing the experimental results, it is believed that AlB_2 phase can not act as the heterogeneous nucleation site of aluminum alloy melt, and the eutectic reaction mechanism is the main reason of Al-B master alloy grain-refining aluminum alloys.

Key word: Al-B master alloy; grain refinement; eutectic reaction

对铝及其合金进行晶粒细化处理是工业生产中的一项不可缺少的工艺。均匀、细小的晶粒组织可以提高铝合金的力学性能、降低热裂纹敏感性、提高致密性和改善流动性^[1]。工业上一般采用向铝合金熔体中加入细化剂的方法进行晶粒细化处理, 而常用的晶粒细化剂有 Al-Ti、Al-Ti-B、Al-B 中间合金等。Al-Ti 中间合金是最早使用的一种晶粒细化剂, 其细化效果较差, 但在对 Al-Si 合金的晶粒细化处理时仍有使用。Al-Ti-B 中间合金的晶粒细化效果和抗衰退能力明显

好于 Al-Ti 中间合金, 但存在细化效果不稳定和 TiB_2 粒子聚集下沉使细化效果降低等问题^[2-3], 而且, 如果铝合金熔体中存在 Zr、Cr 等元素时, 还会使 Al-Ti-B 中间合金“中毒”而失去细化能力^[4]。Al-B 中间合金作为一种晶粒细化剂, 对 Al-Si 铸造铝硅合金有着非常强的细化作用。文献[5]和[6]的实验结果表明, Al-B 中间合金对 Al-Si 合金的细化效果甚至比 Al-Ti 和 Al-Ti-B 中间合金更好。文献[7]和[8]等也给出了类似的研究结果。通过电解加钛的方式进行晶粒细化处理

是一种新的工艺, 而且有很好的细化效^[9-11], 如果在熔配合金的过程中再加入适量的 Al-B 中间合金, 细化效果更好^[12], 但这种工艺还需进行更深入研究:

关于硼的细化机理, 存在着不同的观点。SIGWORTH 等^[8]提出的硼化物理论, 认为 AlB_2 颗粒可作为 $\alpha(\text{Al})$ 相的有效形核基底, Al 原子可直接在 AlB_2 粒子上外延生长, 使晶粒得到细化。然而, 如果是由于 AlB_2 粒子的异质形核作用使 Al-B 中间合金对 Al-Si 铸造合金具有良好的晶粒细化作用, 那么, AlB_2 也应该能在纯铝熔体中起同样的作用, 使晶粒得到细化, 但事实并非如此; MOHANTY 等^[5]提出的共晶反应理论认为, Al-B 中间合金对亚共晶 Al-Si 合金有良好细化作用是因为在合金的液相线温度之上, 存在一个可析出 $\alpha(\text{Al})$ 相的 Al-B 共晶反应, 通过共晶反应析出的大量 $\alpha(\text{Al})$ 相可在熔体的降温凝固过程中成为晶粒生长的基底, 使晶粒得到细化^[5, 13]。根据这一观点, 只要铝合金的熔点低于 Al-B 共晶反应温度, Al-B 中间合金就应该对它有细化作用。

有关 Al-B 中间合金的晶粒细化作用及细化机理的研究, 以往大多是针对 Si 含量较高的 Al-Si 铸造合金进行的, 而对于液相线温度也可能低于 Al-B 共晶反应温度的低硅或无硅铝合金的研究并不多见, 而且, 一般认为, B 对这类铝合金的晶粒细化作用很弱, 或者根本没有细化作用^[8, 14], 这与共晶反应理论有矛盾之处, 有必要进行更多的研究。为此, 本文作者选择工业纯铝及 4 种低硅或无硅铝合金 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu, 研究 Al-B 中间合金对它们的细化作用, 并且根据实验结果对 B 的细化机理进行分析。

1 实验

实验所用材料为 99.8% 的工业纯铝、纯硅、纯镁、Al-50%Cu 及 Al-4% B 中间合金。制备的实验合金为 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu 铝合金。

表 1 纯铝及实验合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of pure Al and testing aluminum alloys (mass fraction, %)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Pure Al	<0.100	0.071 9	<0.030	<0.030	<0.100	<0.030	<0.100	<0.100	Bal.
Al-0.5%Si	0.488	0.094 7	<0.030	<0.030	<0.100	<0.030	<0.100	<0.100	Bal.
Al-1%Si	1.090	0.102 0	<0.100	<0.030	<0.100	<0.030	0.134	<0.100	Bal.
Al-1.5%Mg	0.110	0.102 0	<0.100	<0.030	1.510	<0.030	0.129	<0.100	Bal.
Al-4%Cu	<0.050	0.114 0	3.840	<0.020	<0.050	<0.015	0.214	<0.100	Bal.

纯铝及实验合金的化学成分如表 1 所列。

实验合金样品的制备均在 5 kW 坩锅电阻炉中进行。其中 Al-B 中间合金的添加过程如下: 首先, 将纯铝放入坩锅, 加热熔化后升温至 720 °C, 加入相应量的 Al-B 中间合金, 通过适当搅拌使其完全溶解, 通氩气除气 3 min, 静置 2 min 后浇注到预热温度为 150 °C 的金属模具中, 浇注温度为 720 °C, 模具的形状如图 1 所示。Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu 合金的制备过程与上述过程类似, 所不同的是: 在加入其他合金元素之后再加入 Al-B 中间合金。宏观和微观金相试样均取自距浇注样品底部 40 mm 处(图 1)。样品经粗磨、细磨后, 用混合酸(HF:HCl:HNO₃=1:5:5)腐蚀制成宏观金相试样, 拍摄照片后再进行细磨和抛光处理, 并用 0.5%HF 腐蚀制成微观金相试样, 用配备有图像采集系统的 Olympus 金相显微镜拍摄金相照片。对于每个试样, 在几乎相同的区域内至少拍摄 20 张金相照片用于晶粒大小的定量分析。利用图象分析软件, 采用割线法对实验合金样品的晶粒尺寸进行测量。

2 实验结果

图 2 所示为 Al-B 中间合金细化纯铝的宏观金相照片。可以看出, 对于不含 B 的纯铝样品晶粒形貌表现为发达的柱状晶, 加入 0.01% 和 0.02%B 时样品的晶粒形貌与无 B 纯铝样品的晶粒形貌相同, 仍以柱状晶结构为主。加入 0.04%B, 样品的晶粒有了一定细化, 但晶粒仍十分粗大。由此可见, Al-B 中间合金对纯铝的细化作用很弱, 只有在 B 含量超过 0.04% 时, 才表现出一定的细化作用。

图 3 和 4 所示分别为 Al-B 中间合金细化 Al-0.5%Si 和 Al-1%Si 合金的宏观金相照片。从图中可以看出, 不加或加入 0.01%B 时, 样品的晶粒形貌表现为粗大的柱状晶和胞状晶, 而加入 0.02%B 时, 样品的晶粒明显细化, 晶粒形貌了转变为细小的等轴晶。当 B 含量增加到 0.04% 时, 晶粒尺寸进一步下降, 细化效果

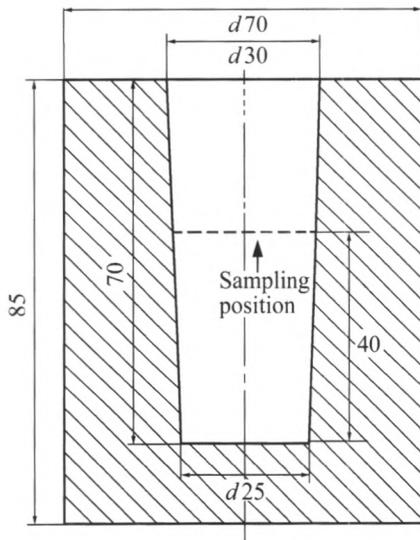


图1 模具示意图

Fig.1 Schematic of mould (Unit: mm)

更加明显。图5和6所示为Al-0.5%Si和Al-1%Si合金样品的晶粒尺寸随B含量变化的定量分析结果。从图中可以看出,加入0.01%B时,两种合金样品的晶粒尺寸与无B样品的相比变化不大,而B含量增加到0.02%时,样品的晶粒尺寸出现了十分显著的下降,且随着B含量的增加,晶粒尺寸下降,但下降速度趋缓。

图7和8所示分别为Al-B中间合金细化Al-1.5%Mg和Al-4%Cu合金的宏观金相照片。从图中可以看出,合金样品的晶粒形貌随B含量的变化趋势与图3和4所示的结果非常相似。向合金中加入0.01%B时,晶粒形貌和大小与不加B样品的几乎没有变化,仍表现为粗大的柱状晶和胞状晶;而当B含量达到0.02%时,晶粒细化十分明显,并且随着B含量的增加有继续下降的趋势。图9和10所示为这两种合金样品晶粒大小的定量分析结果。可以看出,晶粒尺

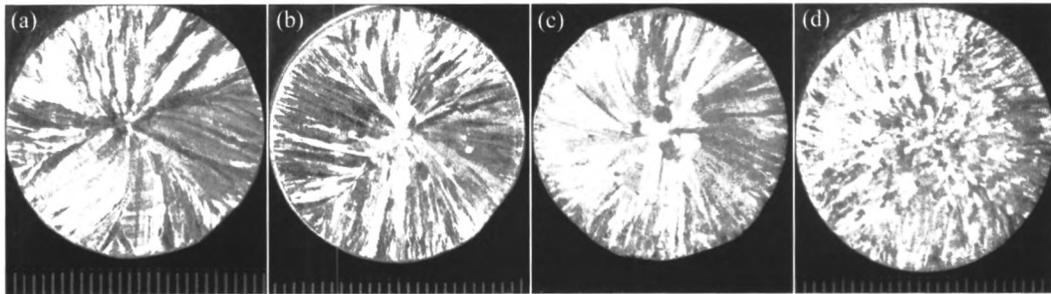


图2 Al-B中间合金细化纯铝的宏观组织

Fig.2 Macrostructures of pure Al refined by Al-B master alloy with different B contents: (a) 0%; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.04%

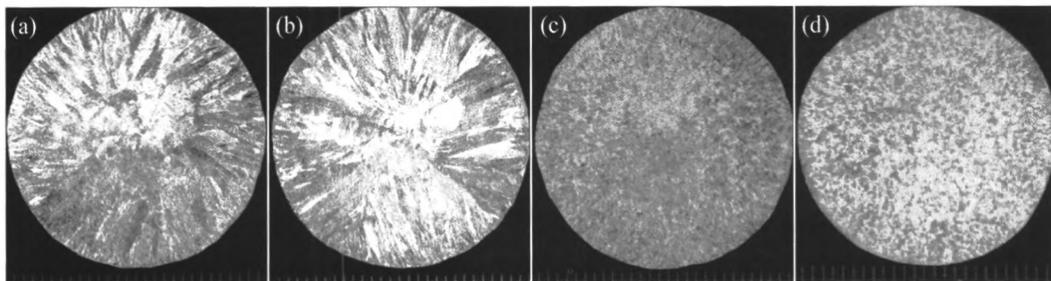


图3 Al-B中间合金细化Al-0.5%Si合金的宏观组织

Fig.3 Macrostructures of Al-0.5%Si alloys refined by Al-B master alloy with different B contents: (a) 0%; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.04%

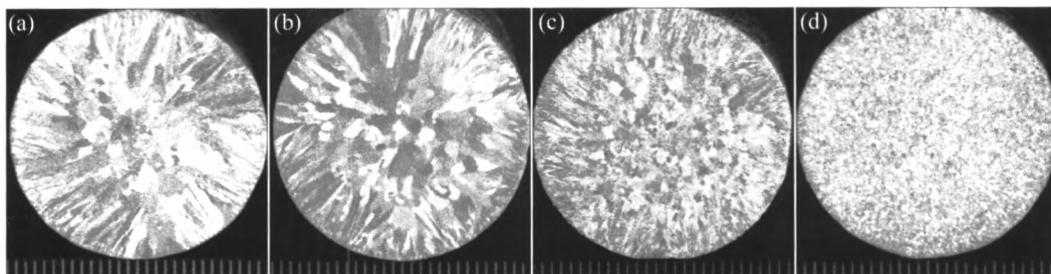


图4 Al-B中间合金细化Al-1%Si合金的宏观组织

Fig.4 Macrostructures of Al-1%Si alloys refined by Al-B master alloy with different B contents: (a) 0%; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.04%

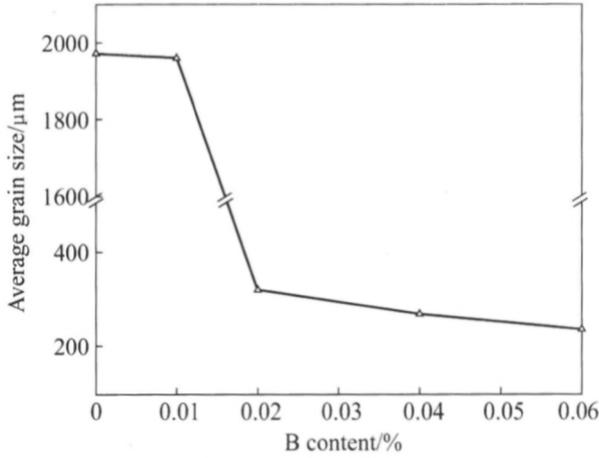


图 5 Al-0.5%Si 合金的晶粒尺寸随 B 含量的变化

Fig.5 Grain size changing of Al-0.5%Si alloy with B content

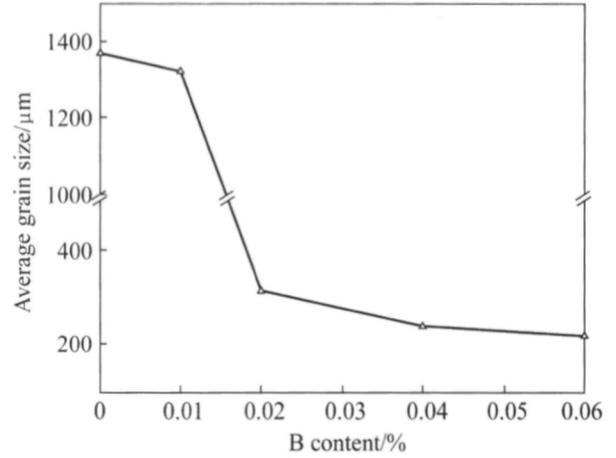


图 6 Al-1%Si 合金的晶粒尺寸随 B 含量的变化

Fig.6 Grain size changing of Al-1%Si alloy with B content

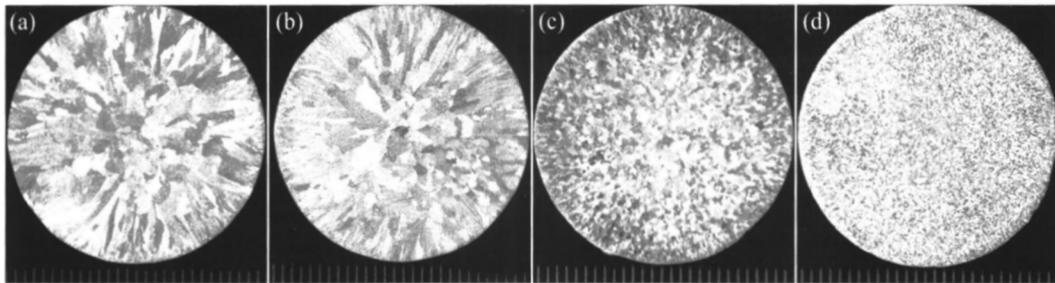


图 7 Al-B 中间合金细化 Al-1.5%Mg 合金的宏观组织

Fig.7 Macrostructures of Al-1.5%Mg alloys refined by Al-B master alloy with different B contents: (a) 0%; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.04%

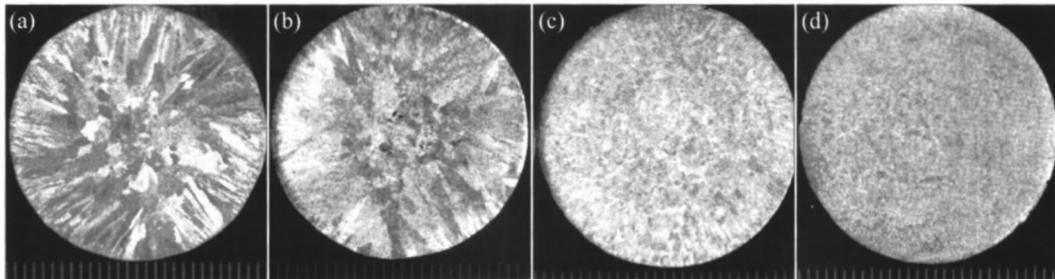


图 8 Al-B 中间合金细化 Al-4%Cu 合金的宏观组织

Fig.8 Macrostructures of Al-4%Cu alloys refined by Al-B master alloy with different B contents: (a) 0%; (b) 0.01%; (c) 0.02%; (d) 0.04%

寸随 B 含量的变化趋势与图 7 和 8 所示的变化趋势一致, 在 B 含量为 0.02% 时, 晶粒尺寸出现了明显的下降。

综上所述, B 元素对纯铝的细化作用很弱, 只有在 B 含量高于 0.04% 时, 才显示出一定的细化作用, 加入少量的 B 元素对 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 及 Al-4%Cu 铝合金也几乎没有细化作用, 但当 B 含量增加到 0.02% 时, B 元素对所有实验合金的细化作用都显著增强, 晶粒尺寸明显下降, 继续增加 B 含量, 晶粒尺寸下降, 但下降速度趋缓。

3 分析与讨论

从上述实验结果可以看出, B 元素对纯铝的细化作用是很弱的。因此, 可以说来自于 Al-B 中间合金的 AlB_2 粒子并没有成为液态纯铝的形核中心。有研究表明^[14], AlB_2 与 TiB_2 是等形貌结构, 二者的晶格参数仅存在微小的差别, 而很多实验事实已经证明^[5, 15], TiB_2

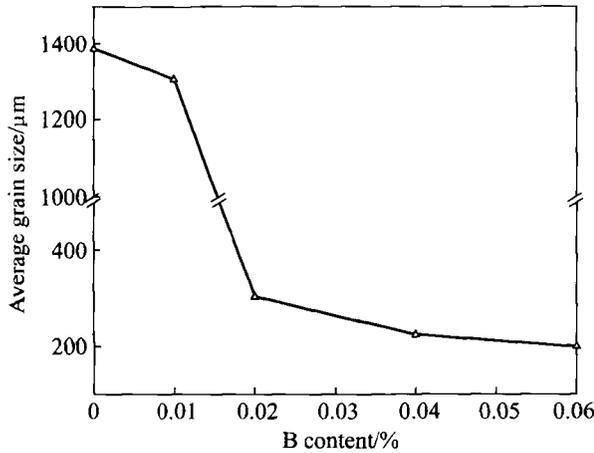


图9 Al-Mg合金的晶粒尺寸随B含量的变化

Fig.9 Grain size changing of Al-Mg alloy with B content

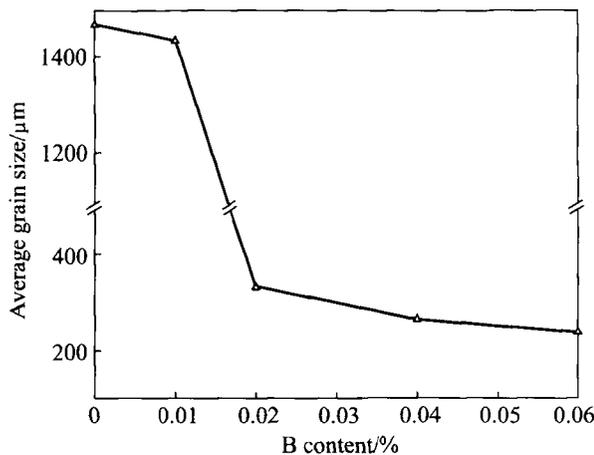


图10 Al-Cu合金的晶粒尺寸随B含量的变化

Fig.10 Grain size changing of Al-Cu alloy with B content

粒子在铝熔体中单独存在时,并不能成为铝的有效形核中心,反而因为它与液态铝的界面存在较高的表面能而在熔体凝固的过程中被推向晶粒边界。由于 AlB_2 与 TiB_2 有类似的结构,在铝熔体中应该有类似的行为,因此,认为 AlB_2 粒子可以作为液态铝的形核中心是令人怀疑的。当 B 含量达到 0.04% 时,纯铝中出现了一定的细化效果(图 2~4),这可能与溶质元素的成分过冷作用有关。本实验用的是铝含量为 99.80% 工业纯铝,其中有约 0.20% 的杂质,如果加入 0.04% 的 B 元素,铝熔体将含有约 0.24% 的各种溶质元素,在铝熔体的凝固过程中,这些溶质元素会在液固界面的液相一侧富集,从而引起成分过冷而析出晶核,使晶粒得到细化。但成分过冷的晶粒细化作用通常是很弱的,因此,虽然铝熔体中有约 0.24% 的溶质元素,但样品晶粒也只是稍有细化(图 2~4)。

图 11 所示为 Al-B 二元系相图^[5]。从中可以看出,

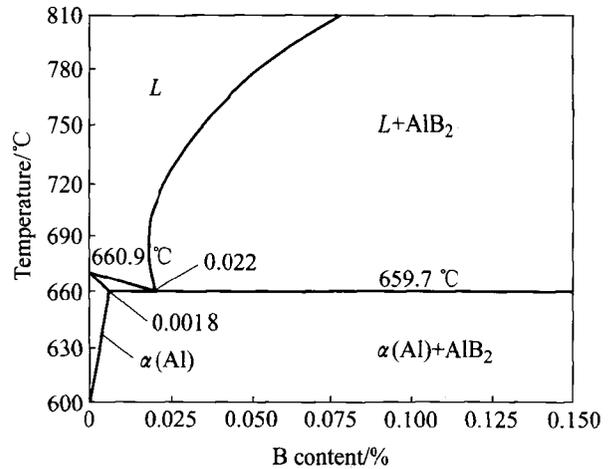


图11 Al-B二元系相图

Fig.11 Al-B binary phase diagram

在 B 含量为 0.022%、温度为 659.7 °C 处存在一个 Al-B 共晶反应: $L = \alpha(\text{Al}) + \text{AlB}_2$ 。

可见,共晶反应生成了 $\alpha(\text{Al})$ 相和 AlB_2 相。如上所述, AlB_2 不能作为液态铝的形核中心,但 $\alpha(\text{Al})$ 有可能成为铝晶粒的生长基底。对于纯铝而言,其液相线温度为 660.2 °C,高于共晶反应温度 659.7 °C。当把 Al-B 中间合金加入到纯铝熔体中时,由于来自于中间合金的 AlB_2 不能作为液态铝的形核中心,且在铝液温度降到其凝固点温度时,共晶反应也不能发生,所以,熔体中不存在有效的形核质点,纯铝熔体的凝固主要依赖于环境引起的熔体过冷或溶质元素引起的成分过冷。因此,Al-B 中间合金对纯铝的细化作用较弱。但对于实验合金 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu 而言,根据相关相图^[16]估算,4 种实验合金的液相线温度分别是 655、650、650 和 634 °C。可以看出,它们都低于 Al-B 共晶反应温度 659.7 °C。当把 Al-B 中间合金加入合金熔体时,中间合金通过熔化解释放出 B 原子。在 B 含量较低并且达不到发生 Al-B 共晶反应的成分要求时,共晶反应不能发生,熔体中将不会出现有效的形核基底,因而细化效果不明显;当 B 含量增加到接近于 Al-B 共晶反应成分的 0.02% 时,B 原子将在随后的降温过程中通过 Al-B 共晶反应析出大量的 $\alpha(\text{Al})$ 相和 AlB_2 粒子,使熔体中的形核中心数量大大增加,使液态铝在不需要过冷的情况下在这些预先存在的 $\alpha(\text{Al})$ 相上直接外延生长,使晶粒得到细化。因此,当 B 含量为 0.02% 时,Al-B 中间合金对凝固点温度低于共晶反应温度的实验铝合金都有明显的细化作用。向合金熔体中加入过多的 Al-B 中间合金,可以增加有效 B 原子数量,但只有 0.022%B 可通过共晶反应生成 $\alpha(\text{Al})$ 相,过量的 B 原子只能以溶质原

子的形式或以 AlB_2 相的形式存在于熔体中, 虽然对于提高 Al-B 中间合金的细化效果有一定的作用, 但作用并不显著。因此, 当 B 含量超过共晶成分后再继续增加时, 随 B 含量的增加晶粒尺寸有所下降, 但下降趋势趋于平缓。

4 结论

1) Al-B 中间合金对纯铝的细化很弱, 仅当 B 含量高于 0.04% 时, 才表现出一定的细化效果, 溶质元素引起的成分过冷可能是这种细化现象的原因。

2) 对于液相线温度低于 Al-B 共晶反应温度的 Al-0.5%Si、Al-1%Si、Al-1.5%Mg 和 Al-4%Cu 合金, 加入少量的 Al-B 中间合金, 几乎没有细化效果, 但当 B 含量高于 0.02% 时, 合金晶粒明显细化, 晶粒尺寸明显下降, 增加 B 含量, 晶粒尺寸继续下降, 但下降速度趋缓。

3) 来自 Al-B 中间合金的 AlB_2 粒子不能成为液态铝的形核相, 对于液相线温度低于 Al-B 共晶反应温度的铝合金, 共晶反应机制是 Al-B 中间合金对其有晶粒细化作用的主要原因。

REFERENCES

- [1] LIMMANEEVICHITR C, EIDHED W. Novel technique for grain refinement in aluminum casting by Al-Ti-B powder Injection[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 355: 174-179.
- [2] WANG Chun-lei, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, WENG Yong-gang, SONG Tian-fu, YANG Sheng. The grain refining action of fine TiB_2 particles in the electrolytic low-titanium aluminum with Al-4B addition[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 427: 148-153.
- [3] 孝云祯, 马宏声, 路贵民, 刘劲波. Al-Ti-B 晶粒细化合金中的有效形核相[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(3): 137-139
XIAO Yun-zhen, MA Hong-sheng, LU Gui-min, LIU Jin-bo. Effective nucleation particles in grain refining of Al-Ti-B master alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(3): 137-139.
- [4] SPITILE J A, SADLI S. The influence of zirconium and chromium on the grain refining efficiency of Al-Ti-B inoculants[J]. *Cast Metals*. 1995, 7: 247-253.
- [5] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *Acta Mater*, 1996, 44(9): 3749-3760.
- [6] LU H T, WANG L C, KUNG S K. Grain refinement in A356 alloys[J]. *Journal of Chinese Foundryman's Association*, 1981, 29: 10-18.
- [7] YAGUCHI K, TEZUKA H, SATO T, KAMIO A. Grain refinement of cast Al alloys by Al-B[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331/337: 391-396.
- [8] SIGWORTH G K, GUXOWSKI M M. Grain refinement of hypoeutectic Al-Si alloys[J]. *AFS Transaction*, 1997, 85: 907-912.
- [9] 范广新, 王明星, 刘志勇, 刘忠侠, 翁永刚, 宋天福. 电解加钛与熔配加钛对工业纯铝晶粒细化的作用[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(2): 250-254.
FAN Guang-xin, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, WENG Yong-gang, SONG Tian-fu. Grain refinement effects of titanium added to commercial pure aluminum by electrolysis and by master alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(2): 250-254.
- [10] 刘忠侠, 宋天福, 谢敬佩, 王明星, 刘志勇, 翁永刚. 低钛铝合金的电解生产与晶粒细化[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(5): 1257-1261.
LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu, XIE Jing-pei, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, WENG Yong-gang. Production and grain refinement of direct electrolytic low-titanium aluminium alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(5): 1257-1261.
- [11] LIU Zhi-yong, WANG Ming-xing, WENG Yong-gang, SONG Tian-fu, XIE Jing-pei, HUO Yu-ping. Grain refinement effect of Al based alloys with low titanium contents produced by electrolysis[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2002, 12(6): 1121-1126.
- [12] 范广新, 王明星, 刘志勇, 刘忠侠, 宋天福, 翁永刚, 左秀荣, 谢敬佩. 加钛和加硼方式对铝合金的晶粒细化及其衰退行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(9): 1557-1563.
FAN Guang-xin, WANG Ming-xing, LIU Zhi-yong, LIU Zhong-xia, SONG Tian-fu, WENG Yong-gang, ZUO Xiu-rong, XIE Jing-pei. Effects of ways for adding titanium and boron on grain refinement of aluminum alloy and its fading behaviors[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, 14(9): 1557-1563.
- [13] MURTY B S, KORI S A, CHAKRABOYT Y M. Grain refinement of aluminum and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying[J]. *International Materials Reviews*, 2002, 47(1): 3-29.
- [14] GUZOWSKI M M, SIGWORTH G K, SENTERNER D A. The role of boron in the grain refinement of aluminum with titanium[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1987, 18: 603-619.
- [15] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminum[J]. *Acta Metall. Mater*. 1995, 43(5): 2001-2012.
- [16] 虞觉奇. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 35-43.
YU Jiao-qi. Handbook of binary alloy phase diagrams[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 35-43.