

# 不同压制压力制备的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂 对 ZL101 合金细化效果的影响

Effects of Al-TiO<sub>2</sub>-C Refiners Prepared by Different  
Compacting Pressures on Refinement  
Performance of ZL101 Alloy

王 鹏<sup>1</sup>,张瑞英<sup>1,2</sup>,韩小伟<sup>1</sup>,刘天丽<sup>1</sup>,杨 森<sup>1</sup>

(1 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院,呼和浩特 010051;

2 内蒙古轻合金重点实验室,呼和浩特 010051)

WANG Peng<sup>1</sup>,ZHANG Rui-ying<sup>1,2</sup>,HAN Xiao-wei<sup>1</sup>,LIU Tian-li<sup>1</sup>,YANG Sen<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of  
Technology, Hohhot 010051, China; 2 Inner Mongolia Key Laboratory of  
Light Metal Materials, Hohhot 010051, China)

**摘要:**以 Al 粉、TiO<sub>2</sub> 粉、C 粉和稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉为原料,利用放热弥散法原位合成稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 0.3% 的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂,压制压力分别为 80,85,88,90kN 和 92kN,研究不同压力制备的细化剂对 ZL101 合金细化效果的影响。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜及能谱仪研究压制压力对 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂相组成和显微组织的影响。利用 MATLAB 软件提取特征值评价 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂对 ZL101 合金的细化能力。结果表明:压制压力为 90kN 时,Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂组织中 Al<sub>3</sub>Ti 呈圆块状数量明显增多,尺寸均匀,形核颗粒 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 数量有所增多,此种组织的细化剂对 ZL101 合金具有最好的细化效果。

**关键词:**放热弥散法;Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂;压制压力;ZL101 合金;细化效果

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001352

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)08-0084-07

**Abstract:** The Al-TiO<sub>2</sub>-C grain refiners with the mass fraction of 0.3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were synthesized by the exothermic dispersion method using Al, TiO<sub>2</sub>, C, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders as raw materials. The refiners were fabricated by different compacting pressures, including 80, 85, 88, 90kN and 92kN respectively. Effect of Al-TiO<sub>2</sub>-C refiners prepared by different compacting pressures on refinement performance of ZL101 alloy was studied. The effects of compacting pressures on the phase morphology and microstructure of Al-TiO<sub>2</sub>-C refiners were investigated by using XRD, SEM and EDS analysis. The refinement capability of Al-TiO<sub>2</sub>-C refiners on ZL101 alloy was evaluated by using extracting characteristic values from thermal analysis cooling curves of ZL101 alloy, which comes from MATLAB software. The results show that the optimal compacting pressure is 90kN, Al<sub>3</sub>Ti exhibiting round block obviously increases and the size is uniformly distributed in the microstructure of refiners; moreover, the number of nucleation particles TiC as well as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is increased. Al-TiO<sub>2</sub>-C has the best refinement performance on ZL101 alloy.

**Key words:** exothermic dispersion method; Al-TiO<sub>2</sub>-C refiner; compacting pressure; ZL101 alloy; refinement performance

随着社会的快速发展和科技日新月异的进步,国防军工、航空航天、汽车船舶等高精尖技术领域对铝及其合金的需求越来越大,并对其性能提出了更严格的要求;价格低廉的 ZL101 合金因具有优良的铸造性能而被广泛地应用,但其共晶硅组织呈粗大的针片状,严

重割裂基体,降低了力学性能,因此如何细化粗大共晶硅,改变其形态成为众多科研人员的研究方向。添加细化剂的方法因操作简单、成本低且对 ZL101 合金细化效果好而被广泛应用<sup>[1-2]</sup>。目前普遍使用的是 Al-5Ti-B 细化剂<sup>[3]</sup>,细化效果相对较好,但 TiB<sub>2</sub> 粒子作

为形核的核心易聚集,硼化物颗粒不易控制导致生成的细化剂不稳定,且对含有 Zr, Mn 等元素的铝合金产生“毒化”作用<sup>[4-5]</sup>,使细化效果衰退,Al-Ti-B 系晶粒细化剂的这些缺点限制了其应用。近年来,研究者研发出了 Al-Ti-C 系晶粒细化剂<sup>[6]</sup>,TiC 作为形核的核心<sup>[7]</sup>,弥补了 Al-Ti-B 系晶粒细化剂的不足。Biroli<sup>[7]</sup>通过制备 5 种不同 C 含量的 Al-Ti-C 细化剂,研究了 C 含量对细化效果的影响。结果表明,Al-3Ti-0.75C 细化剂具有较好的晶粒细化效果。但随着人们对 Al-Ti-C 晶粒细化剂的深入研究,发现 TiC 粒子是形核的核心,当 TiC 粒子含量少时细化效果不好,含量多时表面能升高,TiC 粒子聚集减少体系的表面能,聚集的 TiC 粒子沉淀到熔体的底部,导致细化衰退,同时,单质 Ti 的价格昂贵,生产成本较高,不利于大规模生产应用。因此,研制出细化效果良好、价格低廉、工艺简单且能大规模应用的晶粒细化剂已迫在眉睫。

本工作以 Al 粉、TiO<sub>2</sub> 粉、稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 C 粉为原料,利用放热弥散法原位合成 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂。目前,对 Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系的研究主要在反应机理及其制备的复合材料的力学性能等方面<sup>[2]</sup>,而在制备晶粒细化剂及细化性能方面的研究较少<sup>[8-9]</sup>。因此,本工作通过合理的控制压制压力,原位合成 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂。研究压制压力对所制细化剂组织的影响,并将制备的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂添加到 ZL101 合金中,利用热分析法评价细化效果,并对细化机理进行分析。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

本实验以 Al 粉、TiO<sub>2</sub> 粉、C 粉、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉为原料,采用放热弥散法(XD)制备 5 种不同压制压力的晶粒细化剂。实验材料的具体纯度和粒度如表 1 所示。

表 1 实验材料的纯度和粒度

Table 1 Purity and particle size of the raw materials

Material	Purity/%	Particle size/ $\mu\text{m}$
Al powder	99.9	40-50
TiO <sub>2</sub> powder	99.9	0.03
C powder	99.9	30-95
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	99	5

### 1.2 实验过程

实验制备了 5 种不同压制压力的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂。压制压力分别为 80, 85, 88, 90kN 和 92kN。首先将 Al 粉、TiO<sub>2</sub> 粉、C 粉和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉按一定的摩尔

比称量,然后在行星球磨机中球磨 2h,把球磨好的粉体置于恒定温度为 55℃ 的干燥箱中进行烘干,然后在万能试验机上设定 5 种不同的压力压制出  $\phi 30\text{mm} \times 10\text{mm}$  的预制块,预制块用铝箔包裹,排出里面的空气。将压制好的预制块置于高温烧结炉中,升温速率设定为 10℃/min,在 1200℃ 下保温 2h 之后随炉冷却,制备出 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂。利用阿基米德排水法测定细化剂的体积密度;采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)及 EDS 能谱对细化剂进行物相分析及组织观察。

用石墨坩埚在坩埚电阻炉中熔化一定量的 ZL101 合金,待温度升到 800℃ 保温 1h 后,将预热 200℃ 后的细化剂(添加量均为 0.2%(质量分数,下同))加入到熔融的 ZL101 合金中并用石墨棒搅拌 1min,使细化剂在 ZL101 熔体中分布均匀。继续放入坩埚电阻炉中在 750℃ 保温 10min 后浇铸到 KBI 标准模具(预热温度 200℃)中,同时使用温度采集装置 DAQ Central 每秒采集 100 个温度数据,应用 MATLAB 软件编写绘图程序,提取冷却曲线的特征值。

## 2 结果与分析

### 2.1 压制压力对 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂组织的影响

图 1 是不同压制压力制备的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂的背散射电镜照片。图 1(a)~(e)的压制压力分别为 80,85,88,90kN 和 92kN。从图 1 中发现 5 种细化剂组织中均含有大量灰色的棒状组织、暗灰色颗粒和亮白的圆块状组织,棒状组织跨越多个晶粒。经图 2 EDS 面扫描分析并结合图 3 XRD 图谱可知该棒状组织是 Al<sub>3</sub>Ti 相,因为 Al 还原出的 Ti 一部分与 C 反应生成 TiC,C 含量很少,剩余的 Ti 与 Al 结合生成 Al<sub>3</sub>Ti 相。图中暗灰色的颗粒是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,少数细小白色的颗粒是 TiC,这两种颗粒分布在晶界位置,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 颗粒尺寸小,颗粒偏聚降低体系的表面能。在背散射扫描电镜照片中,原子序数越大,在图中亮度越大,结合 XRD 和 EDS 能谱可知图中最亮的是稀土 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相,因为稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量均为 0.3%,稀土元素化学活性高、表面活性好<sup>[10]</sup>、具有特殊的电子层结构,在熔体中会吸附于 Al<sub>3</sub>Ti 相的表面,当稀土元素聚集一定量时,会在 Al<sub>3</sub>Ti 相的表面发生包晶反应生成 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相。图 1(a)~(e),稀土 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相尺寸逐渐减小,Al<sub>3</sub>Ti 颗粒由长条棒状逐渐变成圆块状,边缘由尖角向光滑圆角过渡,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 颗粒随压制压力的增大由聚集分布转变为均匀分布,在压制压力为 90kN 时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 颗粒有所增多,

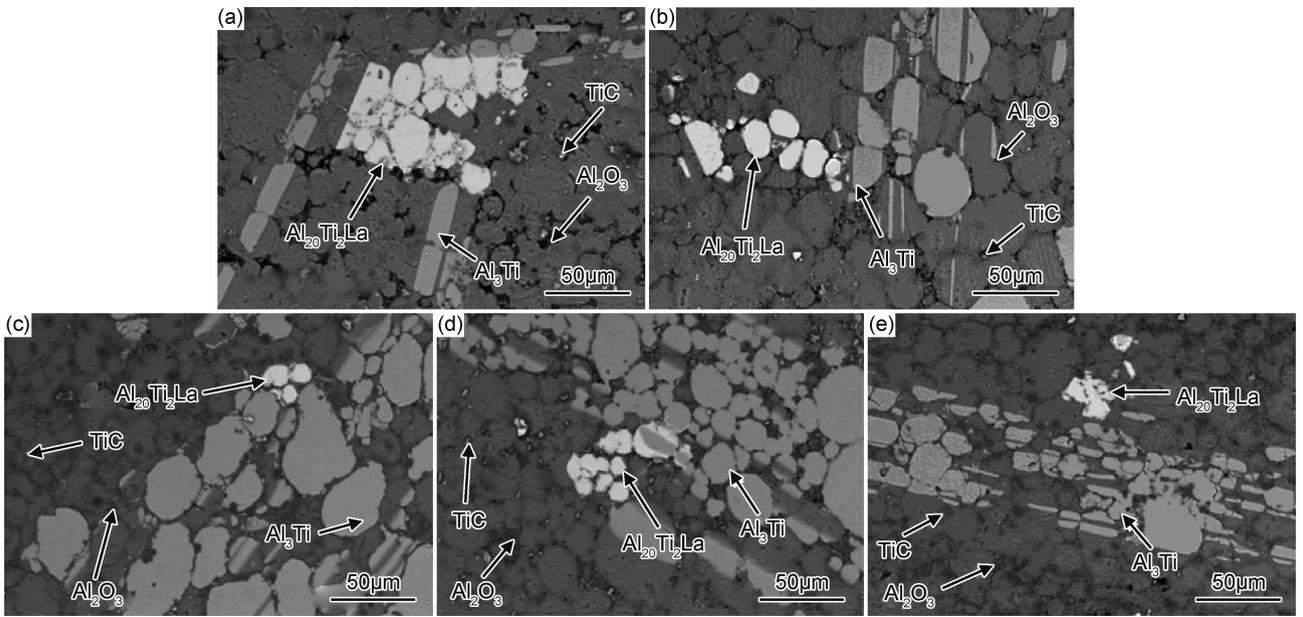


图1 不同压制压力制备的Al-TiO<sub>2</sub>-C晶粒细化剂微观组织 (a)80kN;(b)85kN;(c)88kN;(d)90kN;(e)92kN  
Fig.1 Microstructures of the refiners with different pressures (a)80kN;(b)85kN;(c)88kN;(d)90kN;(e)92kN

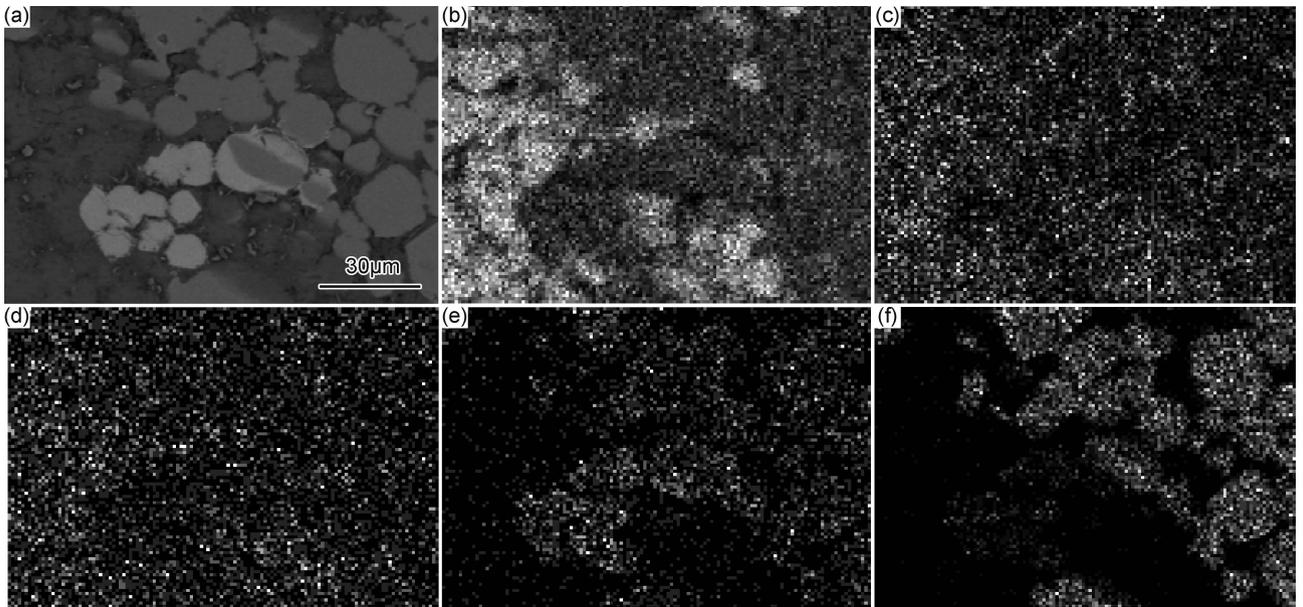


图2 预制块压力为90kN时细化剂微观组织及面扫描分析

(a)SEM图;(b)Al;(c)O;(d)C;(e)La;(f)Ti

Fig.2 Microstructure and elemental maps of sample with 90kN compacting pressure

(a)SEM image;(b)Al;(c)O;(d)C;(e)La;(f)Ti

Al<sub>3</sub>Ti相呈细小的圆块状且明显增多,尺寸均匀地分布在Al基体上。

利用阿基米德排水法测定细化剂的体积密度如表2所示,随压制压力的增大,细化剂的体积密度逐渐增大,在制备预制块时,随压制压力的增大,颗粒间的空隙逐渐减小,致密度逐渐提高;相互接触的粉体颗粒较多,增大了烧结面积,烧结反应更加充分,增大压制压力降低了动力学所需的条件<sup>[8]</sup>,有利于烧结的进行。

但是压制压力达到一定值时,致密度达到能够发生烧结反应的临界值,当大于这个临界值时,发生反应的区域和未发生反应的区域传热性好,在反应过程中热量损失严重,未反应区反应不充分,图1(e)压力为92kN时反应不充分,生成的第二相颗粒少。压制压力为90kN时烧结反应充分,细化剂中TiC,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>3</sub>Ti相增多,此种细化剂的体积密度为2.3193g/cm<sup>3</sup>,比压制压力为80kN时增大了0.0654g/cm<sup>3</sup>。

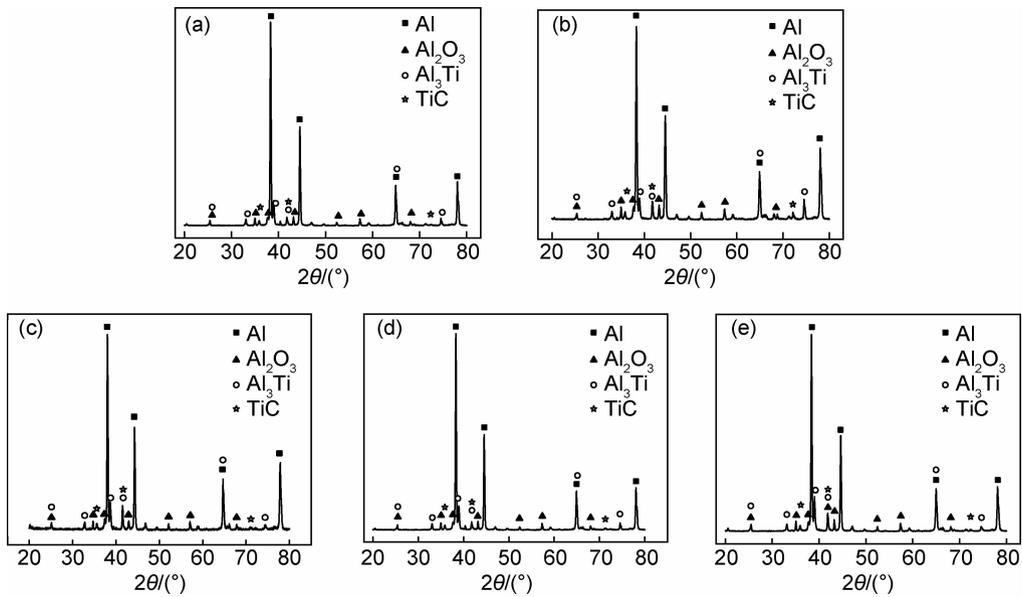


图 3 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂的 XRD 图谱 (a)80kN;(b)85kN;(c)88kN;(d)90kN;(e)92kN

Fig. 3 XRD spectra of refiners with different pressures (a)80kN;(b)85kN;(c)88kN;(d)90kN;(e)92kN

表 2 不同压制压力细化剂的体积密度

Table 2 Volume density of refiners with different pressures

Pressure/kN	Volume density/(g · cm <sup>-3</sup> )
80	2.2539
85	2.2883
88	2.2917
90	2.3193
92	2.4301

### 2.2 不同制备压力的 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂对 ZL101 合金细化效果的影响

图 4 是 ZL101 合金添加细化剂后的组织照片。图 4(a)未添加细化剂,该组织晶粒粗大,共晶组织呈长针状分布在晶界周围,针状边缘容易引起应力集中,是裂纹扩展源,会降低材料的力学性能。在图 4(b)~

(f)中,ZL101 合金中分别添加了压制压力为 80,85,88,90kN 和 92kN 的细化剂,随细化剂压制压力的增大,ZL101 合金中初晶 α-Al 逐渐细小,共晶硅尺寸减小并向短杆状过渡,图 4(e)压制压力为 90kN,ZL101 合金组织中 α-Al 晶粒细小,共晶硅针状组织消失,出现尺寸细小的短杆状组织,并且均匀分布在 Al 基体上。当压制压力为 92kN 时,α-Al 晶粒开始粗化,共晶硅组织呈长针状。图 4(g)是用英国 LSM 公司制备的 Al-5Ti-B 细化剂细化 ZL101 合金后的组织照片,从图中可以看出存在针状和杆状的共晶硅组织,与图 4(e)相比,α-Al 晶粒尺寸较大,因此,在本实验中压制压力为 90kN 时,Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂对 ZL101 合金的细化效果最好,优于英国 LSM 公司制备的 Al-5Ti-B 细化剂。

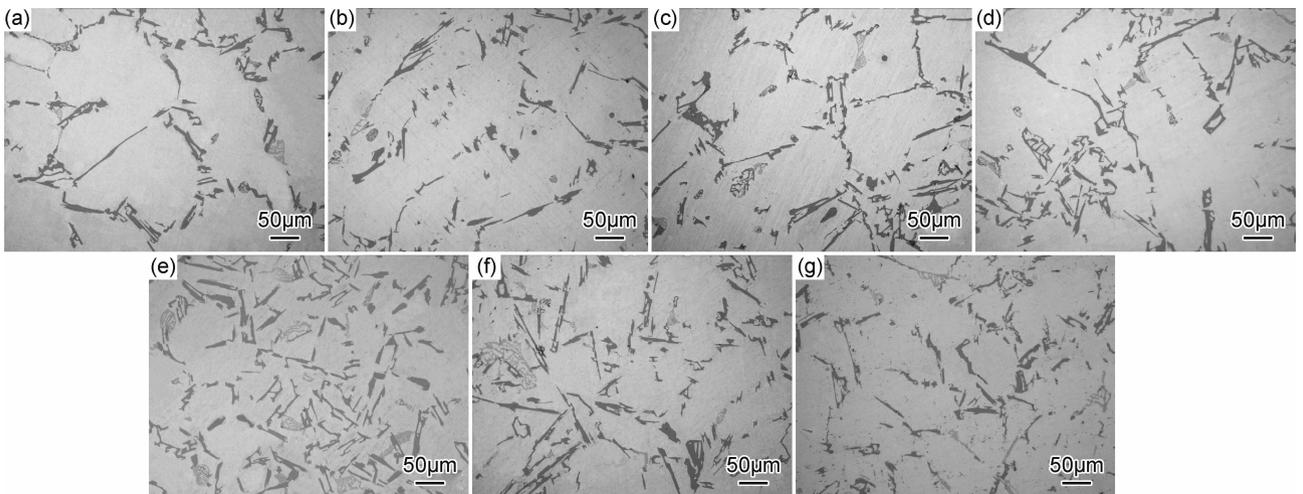


图 4 细化剂细化 ZL101 合金效果对比图 (a)ZL101 合金;(b)80kN;(c)85kN;(d)88kN;(e)90kN;(f)92kN;(g)Al-5Ti-B

Fig. 4 Comparison of refiners performance on ZL101 alloy (a)ZL101 alloy;(b)80kN;(c)85kN;(d)88kN;(e)90kN;(f)92kN;(g)Al-5Ti-B

图 5(a)是图 4(e)所示金相照片的晶粒尺寸分布图,由图可知,统计出来的晶粒个数基本符合正态分布的规律,因而反映真实的晶粒分布情况;统计得出平均晶粒尺寸;同样方法得出其他细化剂细化

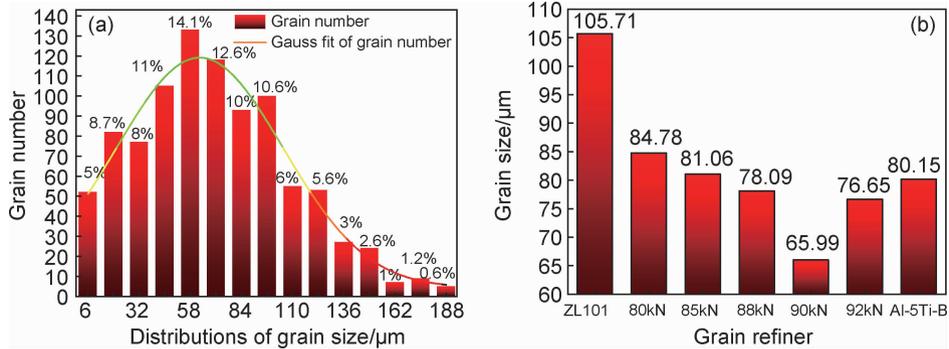


图 5 晶粒尺寸分布(a)和平均晶粒尺寸(b)

Fig. 5 Distributions of grain size(a) and average grain size(b)

目前,关于 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂的细化机制众说纷纭,没有达成一致意见,但都肯定了 TiC, Al<sub>3</sub>Ti 在形核中所起的作用<sup>[12-14]</sup>,本工作自制的晶粒细化剂均由 Al, TiC, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 这 5 种相组成,其中由于 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 稀土相含量少,图 3 XRD 图谱中峰强度很低,无法从背底中辨识。TiC 是面心立方晶体结构,和铝晶体结构相同且晶格常数相近<sup>[11]</sup>,在铝熔体中可以作为形核的基底,起到异质形核的作用,本工作添加了 0.3% 的稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,稀土改善了 TiC 和熔体的结构适应性,增加了 TiC 和熔体的润湿性,熔体可以在 TiC 颗粒上形核,起到细化作用,但由于配料中 C 的加入量少仅为 0.93%,其次因为 C 元素在铝液中润湿角为 160°,润湿性极差,所以生成的 TiC 颗粒数量整体较少,细化效果有限。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽为密排六方结构,但与 Al 晶格存在 (111)<sub>Al</sub> // Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的位置关系<sup>[14]</sup>,促进 α-Al 形核。Wang 等<sup>[15]</sup>成功提取出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒并使用 TEM 研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与铝的界面关系,证实 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒可以充当异质形核的核心,但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与熔体的润湿角大,润湿性差,在凝固过程中被熔体推到液固界面前沿,导致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒偏聚在晶界处,只有部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包裹在熔体中作为形核的核心起到细化作用。研究者们<sup>[12-13]</sup>发现在 Al<sub>3</sub>Ti 粒子与 α-Al 之间共有 (100)<sub>Al<sub>3</sub>Ti</sub> // (100)<sub>Al</sub> 等 11 对匹配度不超过 5% 的共格晶面。Mohanty 等<sup>[13]</sup>在 α-Al 晶粒中心发现 Al<sub>3</sub>Ti 粒子,说明 Al<sub>3</sub>Ti 起到了形核作用。单位体积 Al<sub>3</sub>Ti 越多,形核数目越多,细化后晶粒越细小;压制压力为 90kN 时,由于预制块的致密度恰好使烧结反应能充分进行,生成较多的 Al<sub>3</sub>Ti,并且原位合成热

ZL101 合金后的平均晶粒尺寸并绘制如图 5(b)所示的柱状图,得出压力为 90kN 时,Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂对 ZL101 合金细化效果最好,晶粒尺寸最细小,平均晶粒直径为 65.99 μm。

力学稳定性高<sup>[11]</sup>,在 ZL101 合金凝固初期使得更多的 Al<sub>3</sub>Ti 颗粒作为有效的形核核心,获得晶粒细小的 α-Al 组织;研究表明 Al<sub>3</sub>Ti 的形态对细化有重要作用,胡骐等<sup>[16]</sup>认为一定尺寸的圆块状 Al<sub>3</sub>Ti 细化效果较好,压制压力为 90kN 时的细化剂组织中 Al<sub>3</sub>Ti 相呈细小圆块状且数量较多,加入到 ZL101 合金中,在搅拌作用下能很好地分布在熔体中,起到形核基底的作用。根据包晶理论,Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相包裹在 Al<sub>3</sub>Ti 相表面促进包晶反应(L+Al<sub>3</sub>Ti=α-Al),Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相起辅助形核作用,通过包晶反应促使 α-Al 形核。综上所述,Al<sub>3</sub>Ti 相起主要的形核作用。

从图 1 中已经得出,随压制压力的增大,TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒有所增多,Al<sub>3</sub>Ti 相由粗大的长棒状过渡到细小圆块状,压制压力为 90kN 时,单位体积内 TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub>Ti 颗粒数量最多,通过以上分析得出此种组织的晶粒细化剂单位体积内形核数目最多,细化 ZL101 合金后晶粒尺寸最小为 65.99 μm。在细化过程中,压制压力通过影响细化剂的组织形貌和形核颗粒数量间接影响 ZL101 合金的细化效果。

### 2.3 Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂对 ZL101 合金细化效果的热分析研究

ZL101 合金细化效果的评估是热分析法应用的重点,热分析法具有精度高、稳定性好的优点。图 6(a) 是不同细化剂细化 ZL101 合金的冷却曲线,从冷却曲线上提取的特征值绘制成图 6(b)所示的点线图。ZL101 合金凝固时的形核密度演变能够通过冷却曲线上的特征值很好地反映出来<sup>[17]</sup>。在凝固初期 α-Al 形核释放结晶潜热,当结晶潜热和散失的热量平衡时,合

金温度达到局部最小值  $T_{\min}$ ;  $T_{\min}$  之后固相生长速度加快, 释放的结晶潜热大于散失的热量, 当两者再次达到平衡时, ZL101 合金的再辉温度达到局部最大值  $T_R$ 。由图 6(b) 可知, 随压制压力的增大,  $T_{\min}$  依次减小, 当压制压力为 90kN 时,  $T_{\min} = 603.9^{\circ}\text{C}$  达到最小, 压制压力为 92kN 时,  $T_{\min}$  增大, 添加 Al-5Ti-B 后,  $T_{\min} = 608.3^{\circ}\text{C}$ 。  $T_{\min}$  降低导致形核区间增大, 从而使得熔体中形成更多的有效形核核心<sup>[17]</sup>。在溶体中加入细化剂后, 凝固初期异质形核的核心增多, 初晶  $\alpha$ -

Al 所需要的形核过冷度  $\Delta T_1$  减小,  $\Delta T_1$  变化关系如图 6(b) 所示, 未添加细化剂时初晶过冷度  $\Delta T_1$  最大, 添加细化剂后, 随压制压力的增加, 初晶过冷度  $\Delta T_1$  逐渐减小, 压制压力为 90kN 时达到最小, 此时  $\Delta T_1 = 2.2^{\circ}\text{C}$ , 形核核心最多。从前面的分析已经得出, 压制压力为 90kN 时, 细化剂中形核颗粒 TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub>Ti 数量最多, ZL101 合金凝固时形核密度能够通过冷却曲线上的特征值很好地反映出来, 细化效果在热分析中得到验证。

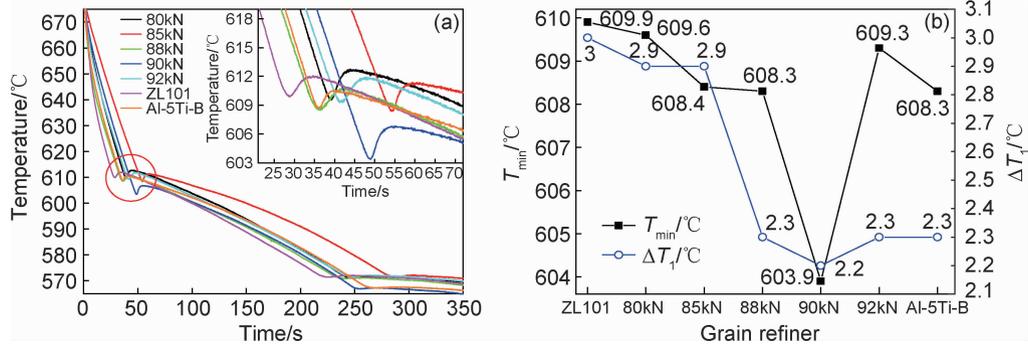


图 6 ZL101 合金冷却曲线(a)和  $T_{\min}$ ,  $\Delta T_1$  随压制压力的变化关系(b)

Fig. 6 Cooling curves for ZL101 alloy(a) and relationship between  $T_{\min}$ ,  $\Delta T_1$  and compacting pressures(b)

因此压制压力为 90kN 时, 细化剂中 TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub>Ti 数量最多, 单位体积的熔体中形核密度最大, 形核核心最多, 浇铸后晶粒越细小, 对 ZL101 合金的细化效果最好, 优于英国 LSM 公司制备的 Al-5Ti-B 细化剂。

### 3 结论

(1) 压制压力为 90kN 时烧结反应充分, 细化剂中 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相有所增多, Al<sub>3</sub>Ti 相呈细小的圆块状数量明显增多。

(2) Al-TiO<sub>2</sub>-C 晶粒细化剂均由 Al, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti 和 Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 这 5 种相组成, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>3</sub>Ti 对形核起促进作用, 其中 Al<sub>3</sub>Ti 相起主要的形核作用, Al<sub>20</sub>Ti<sub>2</sub>La 相起辅助形核作用。

(3) 热分析法可以快速评估 ZL101 合金的细化效果, 初晶局部最低温度  $T_{\min}$  和初晶过冷度  $\Delta T_1$  作为热分析判据; 压制压力为 90kN 时,  $T_{\min} = 603.9^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T_1 = 2.2^{\circ}\text{C}$  均达到最小, 形核区间最大, 形核核心最多, 对 ZL101 合金具有最好的细化效果, 细化后平均晶粒尺寸为  $65.99\mu\text{m}$ , 优于英国 LSM 公司制备的 Al-5Ti-B 细化剂。

#### 参考文献

[1] 胡明, 高晶, 于海成, 等. 原位自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiCp/Al 基复合材料的

热力学分析[J]. 材料工程, 2010(3): 74-78.

HU M, GAO J, YU H C, et al. Thermodynamic analysis of *in-situ* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiCp/Al composites by MC technique[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(3): 74-78.

- [2] 张瑞英, 史志铭, 李红霞. 碳对接触反应法制备 TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p/Al 复合材料组织的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(5): 30-34. ZHANG R Y, SHI Z M, LI H X. Effect of carbon on microstructure of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>p/Al composites prepared by contact reaction technique[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(5): 30-34.
- [3] BIROL Y. The effect of holding conditions in the conventional halide salt process on the performance of Al-Ti-B grain refiner alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 427(1/2): 142-147.
- [4] MALLIKARJUNA C, SHASHIDHARA S M, MALLIK U S, et al. Grain refinement and wear properties evaluation of aluminum alloy 2014 matrix-TiB<sub>2</sub> *in-situ* composites[J]. Materials & Design, 2011, 32(6): 3554-3559.
- [5] LIU X F, YU L N, LIU J W, et al. A new technique to refine pure aluminum by Al-Ti-C mold[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 399(1/2): 267-270.
- [6] WANG E Z, GAO T, NIE J F, et al. Grain refinement limit and mechanical properties of 6063 alloy inoculated by Al-Ti-C (B) master alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 594(12): 7-11.
- [7] BIROL Y. Grain refining efficiency of Al-Ti-C alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422(1/2): 128-131.
- [8] 寇生中, 徐广济, 丁雨田, 等. Al-TiO<sub>2</sub>-C 体系中 XD 反应动力学机

- 制的研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 115-118.
- KOU S Z, XU G J, DING Y T, et al. Kinetic mechanism of the XD reaction in Al-TiO<sub>2</sub>-C system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 115-118.
- [9] ZHANG R Y, SHI Z M, ZHANG X M. Hot deformation behavior and microstructure evolution of TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites[J]. Rare metals, 2015, 34(10): 725-730.
- [10] 韩小伟, 张瑞英, 李艳辉, 等. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Al-TiO<sub>2</sub>-C 细化剂组织及细化性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(8): 28-33.
- HAN X W, ZHANG R Y, LI Y H, et al. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and refining performance of the Al-TiO<sub>2</sub>-C refiners[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(8): 28-33.
- [11] 严有为, 刘生发, 范晓明, 等. 自蔓延高温合成 Al-TiC 晶粒细化剂及其晶粒细化效果[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 977-981.
- YAN Y W, LIU S F, FAN X M, et al. SHS of Al-TiC grain refiners and their grain refining performances for commercially pure aluminum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 977-981.
- [12] GUZOWSKI M M, SIGWORTH G K, SENTNER D A. The role of boron in grain refinement of aluminum with titanium[J]. Metall Trans A, 1987, 18(4): 603-619.
- [13] MOHANTY P S, GRUZLESKI J E. Mechanism of grain refinement in aluminum[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(5): 2001-2012.
- [14] 白朴存, 代雄杰, 赵春旺, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的界面结构特征[J]. 复合材料学报, 2008, 25(1): 88-93.
- BAI P C, DAI X J, ZHAO C W, et al. Structure features of the interfaces within Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 88-93.
- [15] WANG Y, LI H T, FAN Z Y. Oxidation of aluminum alloy melts and inoculation by oxide particles[J]. Transactions of the Indian Institute of metals, 2012, 65(6): 653-661.
- [16] 胡骥, 赵建祥, 王洪飞, 等. Al5Ti1B 中间合金中 TiAl<sub>3</sub> 形态尺寸对晶粒细化的影响[J]. 轻合金加工技术, 2013, 41(11): 19-24.
- HU Q, ZHAO J X, WANG H F, et al. The influence of TiAl<sub>3</sub> morphology of Al5Ti1B master alloys on aluminum grain refinement[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2013, 41(11): 19-24.
- [17] 陈瑞, 许庆彦, 吴勤芳, 等. Al-7Si-Mg 合金凝固过程形核模型建立及枝晶生长过程数值模拟[J]. 金属学报, 2015, 51(6): 733-744.
- CHEN R, XU Q Y, WU Q F, et al. Nucleation model and dendrite growth simulation in solidification process of Al-7Si-Mg aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(6): 733-744.

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2017MS(LH)0509); 内蒙古自治区高等学校科学技术研究基金(NJZY16086)

收稿日期: 2016-11-14; 修订日期: 2018-05-08

通讯作者: 张瑞英(1972—), 女, 副教授, 博士, 主要从事铝合金及金属基复合材料的研究, 联系地址: 内蒙古工业大学材料科学与工程学院(010051), E-mail: zhang\_ruiying@126.com

(本文责编: 齐书涵)