

微合金化元素 La 对经 Al-5Ti-1B 处理的 Al-Mg 合金凝固组织影响*

李赐宇¹⁾²⁾ 张丽丽^{2)†} 张悦^{1)‡} 江鸿翔²⁾ 赵九洲²⁾ 何杰^{2)††}

1) (沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

2) (中国科学院金属研究所, 师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016)

(2025 年 8 月 20 日收到; 2025 年 9 月 17 日收到修改稿)

实验研究了微合金化元素 La 对经 Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-Mg 合金凝固组织的影响, 发现添加微量的 La 可进一步细化 Al-Mg 合金凝固组织, 降低 α -Al 的形核过冷度. 建立了微合金化元素 La 在 Al 合金熔体和 TiB_2 界面处偏析行为模型, 探明了微合金化元素 La 增强 TiB_2 粒子对 α -Al 异质形核能力的作用机理, 计算结果表明, 微合金化元素 La 富集于 Al 熔体和 TiB_2 粒子间界面处, 降低 TiB_2 和 α -Al 间的界面能和接触角, 增强 TiB_2 对 α -Al 的形核能力, 进一步细化基体晶粒组织.

关键词: Al-Mg 合金, 晶粒细化, 微合金化元素 La, Al-5Ti-B

DOI: 10.7498/aps.75.20251122

CSTR: 32037.14.aps.75.20251122

1 引言

Al-Mg 合金因具有高强度、良好的成型性、耐腐蚀性和焊接能力等优异性能, 在交通运输、低温容器等领域具有重要的应用前景^[1-3]. 然而, 该类合金强度较低、高温性能不足、应力腐蚀开裂敏感, 限制了其在极端环境中的应用. 晶粒细化是提高合金综合性能的有效方法^[4-7]. 目前工业生产中常向 Al 合金熔体中添加 Al-5Ti-1B (质量分数, 下同) 中间合金来细化基体晶粒组织^[8,9]. 但 Al-Ti-B 中间合金细化效果有限, 已经无法满足对高性能铝合金的应用需求^[10]. 近年来, 研究发现, 向经 Al-5Ti-1B 细化处理的 Al 合金熔体中添加微合金化元素 La 可进一步细化基体凝固组织^[11-13]. 例如, Zheng 等^[11] 向经 Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的低 Mg

含量 Al-Mg-Si 合金中添加少量的微合金化元素 La, 能进一步细化 α -Al 晶粒; Zheng 等^[12] 向经 Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的 Al-Si 合金中添加微量元素 La, 能进一步降低基体晶粒尺寸; Yang 等^[13] 向经 Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的 Al-Cu 合金熔体中添加微量元素 La 时, 能进一步降低 α -Al 的形核过冷度, 增强 TiB_2 粒子对 α -Al 的异质形核能力, 提升 Al-5Ti-1B 对 Al-Cu 合金的细化效果. 以往研究表明, 当微合金化元素 La 添加量不高于 0.06% 时, 基体晶粒的细化效果随 La 添加量的增大而增强; 当 La 添加量为 0.06% 时, 晶粒细化效果达到最佳.

近期, 我们开展了微合金化元素 La 和 Al-5Ti-1B 共同作用下的高 Mg 含量 Al-2.5Mg 合金凝固实验, 发现 La 的添加量仅为 0.02% 时, 基体晶粒细化效果已达最佳. 据此, 本文将研究 La 对经

* 广西科技重大专项 (批准号: AA23023032) 和国家自然科学基金 (批准号: 52174380) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llzhang@imr.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yuezhang@sut.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: jiehe@imr.ac.cn

Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2.5Mg 合金凝固组织的影响; 建立微合金化元素 La 在 Al 合金熔体和 TiB₂ 粒子间界面偏析行为模型, 探明 La 进一步细化基体晶粒组织的作用机制.

2 实验方法

以高纯 Al (99.99%), Mg (99.9%), Al-5Ti-B 和 Al-9.75 La 中间合金为实验原料, 开展微合金化元素作用下 Al-2.5Mg 合金凝固实验. 有关铝合金晶粒细化的文献中 Al-5Ti-1B 中间合金添加量一般在 0.1%—2.5% 之间 [14–20], 本文选取 0.4% 为中间合金的添加量. 过程如下: 首先, 将高纯铝放入石墨黏土坩埚内, 利用电阻炉加热熔化并升温至 973 K; 其次, 向合金熔体内加入 2.5% Mg 并保温 15 min; 然后, 将熔体升温至 993 K, 并加入 0.4% Al-5Ti-1B 和不同量的 Al-9.75La 中间合金, 保温 10 min, 在保温过程中进行搅拌确定形成均一的合金熔体; 最后, 将熔体浇注到不锈钢模具内, 获得直径为 20 mm、高为 40 mm 的圆柱体铸锭. 沿铸锭横向切开, 对切面进行研磨、抛光, 制备金相样品. 利用含体积分数为 10% 的高氯酸无水乙醇溶液和体积分数为 2.5% 氟硼酸水溶液分别对样品进行电解抛光和阳极覆膜后观察金相组织 (OM, Axio Observer Z1); 利用 Quanta 450 扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金的显微组织, 并利用 SEM 上附带的能谱仪进行微区点分析和面扫描分析; 采用 SISC IAS V8.0 定量金相分析软件统计 α -Al 的平均晶粒尺寸; 利用 ZCR-B 差热分析仪 (DTA) 研究合金的凝固行为.

3 实验结果

图 1 和图 2 分别为添加不同微合金化元素 La 下的 Al-2.5Mg 合金凝固组织和 α -Al 晶粒的平均尺寸. 可见, 未添加 Al-5Ti-1B 和 La 的 Al-2.5Mg 合金晶粒组织粗大, 平均晶粒尺寸约为 1.34 mm; 添加 Al-5Ti-1B 能显著细化 α -Al 晶粒, 平均晶粒尺寸降低约 92.6%; 在此基础上, 添加 0.02% La 能进一步细化 α -Al 晶粒, 平均晶粒尺寸进一步降低约 21.7%, 表明微量的稀土元素 La 可进一步增强 TiB₂ 对 Al-2.5Mg 合金的细化效果; 随 La 添加量的增大, 晶粒细化效果几乎不变. 也就是说, 对经

Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2.5Mg 合金来说, 微合金化元素 La 的最佳添加量为 0.02%, 明显低于 Al-Si [12]、低 Mg 含量的 Al-Mg-Si [11] 合金中 La 的最佳添加量.

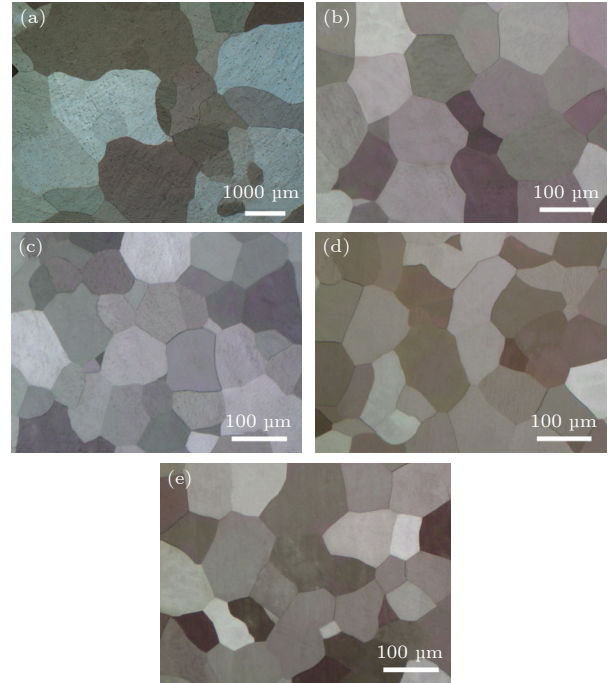


图 1 Al-2.5Mg 合金 OM 图像 (a) 未添加 Al-5Ti-1B 和 La; (b) 添加 0.4% Al-5Ti-1B; (c) 添加 0.4% Al-5Ti-1B + 0.02% La; (d) 添加 0.4% Al-5Ti-1B + 0.04% La; (e) 添加 0.4% Al-5Ti-1B + 0.06% La

Fig. 1. OM images of Al-2.5Mg alloys: (a) Without any inoculation and inoculated; (b) with 0.4% Al-5Ti-1B; (c) with 0.4% Al-5Ti-1B + 0.02% La; (d) with 0.4% Al-5Ti-1B + 0.04% La; (e) with 0.4% Al-5Ti-1B + 0.06% La.

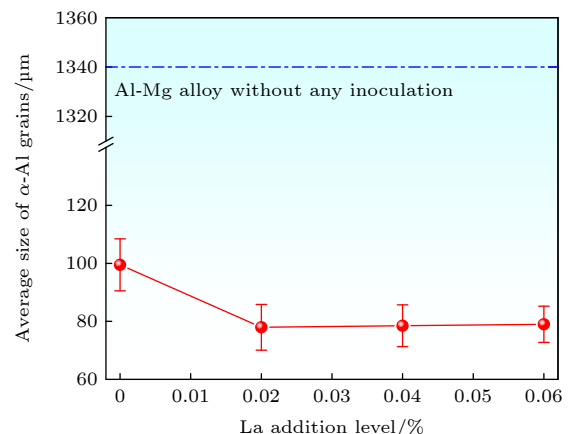


图 2 经 0.4% Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2.5Mg 合金的平均晶粒尺寸随 La 添加量的变化

Fig. 2. Average size of α -Al grains in Al-2.5Mg alloys inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B master alloy varied with La addition level.

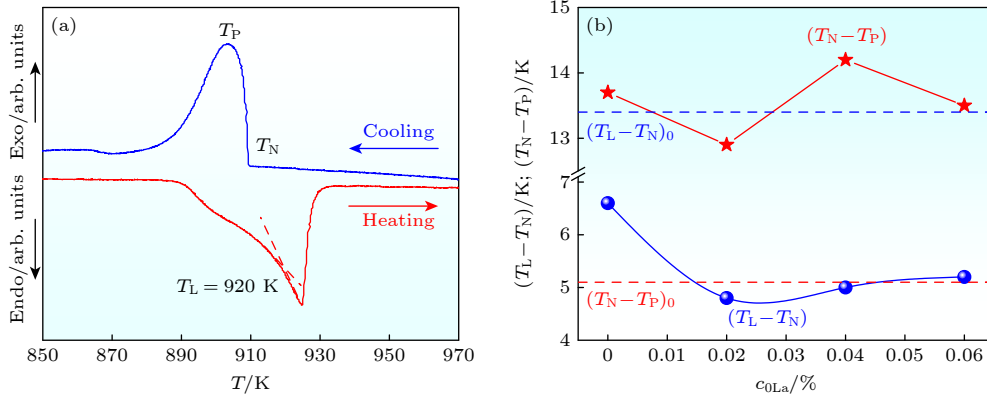


图 3 (a) Al-2.5Mg 合金的 DTA 熔化和冷却曲线; (b) $(T_L - T_N)$ 和 $(T_N - T_P)$ 随 La 添加量 (c_{0La}) 的变化

Fig. 3. (a) DTA heating and cooling curves for the Al-2.5Mg alloy without any inoculation; (b) $(T_L - T_N)$ and $(T_N - T_P)$ for Al-2.5Mg alloys inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B master alloy varied with the La addition level c_{0La} . $(T_L - T_N)_0$ and $(T_N - T_P)_0$ are respectively for the Al-2.5Mg alloys without any inoculation.

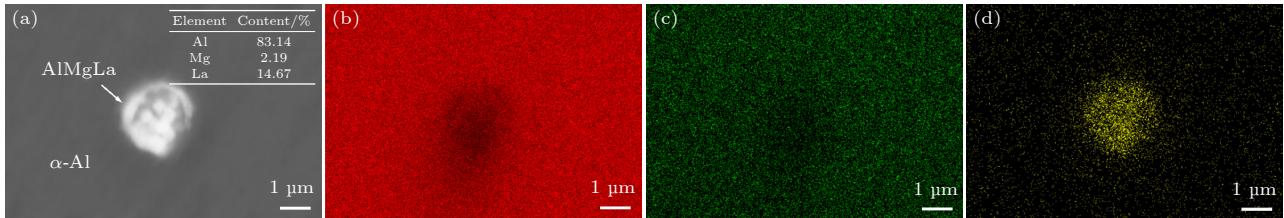


图 4 添加 0.4% Al-5Ti-1B+0.06% La 处理的 Al-2.5Mg 合金 (a) SEM 图, 插图为白色相的成分; (b)–(d) 元素 Al, Mg, La 的 X 射线能量散谱图

Fig. 4. Al-2.5Mg alloy inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B+0.06% La: (a) SEM image, inset shows the compositions of the white phase; (b)–(d) energy dispersive X-ray spectroscopy maps of Al (b), Mg (c), La (d).

图 3(a) 为 Al-2.5Mg 合金的 DTA 熔化和冷却曲线. 冷却曲线中放热峰的起始温度为 α -Al 的形核温度 T_N 、峰值温度为 T_P ; 熔化曲线中吸热峰开始时基线延长线和斜率最大切线的交点为合金的液相线温度 T_L . $(T_L - T_N)$ 为过冷度, 是 α -Al 形核能力的量度, 该值越大, 形核能力越低; $(T_N - T_P)$ 是 α -Al 晶粒平均长大速度的量度, 该值越大, 晶粒长大速度越低, 晶体生长越慢. 图 3(b) 给出了 α -Al 的 $(T_L - T_N)$ 和 $(T_N - T_P)$ 随稀土 La 添加量 (c_{0La}) 的变化. 可见, 未经微合金化元素处理的 Al-2.5Mg 合金的 $(T_L - T_N)_0 = 13.4$ K, 远小于 $0.2T_L = 184$ K^[21]. 这表明高纯 Al-2.5Mg 合金凝固过程中发生了异质形核. 经 0.4% Al-5Ti-1B 细化处理的合金 $(T_L - T_N)$ 降至 6.6 K. 当向经 Al-5Ti-1B 细化处理的合金中添加 0.02% La, $(T_L - T_N)$ 降至 4.8 K 左右, 表明微量稀土 La 的添加能进一步增强 TiB_2 粒子对 α -Al 的异质形核能力; 随着 c_{0La} 的增大, $(T_L - T_N)$ 基本不变化, 表明对 Al-2.5Mg 合金来说, 添加 0.02% La 便足以增强 TiB_2 粒子对 α -Al 的形

核能力. 未经微合金化元素处理的 Al-2.5Mg 合金的 $(T_N - T_P)_0 = 5.1$ K, 该值较小, 说明 α -Al 长大速度较大, 晶粒尺寸较粗; 而向经 0.4% Al-5Ti-1B 细化处理的合金熔体内添加微量的稀土 La 后, $(T_N - T_P)$ 较大, 且随 c_{0La} 的增大, 变化很小, 说明稀土 La 主要影响的是 α -Al 的形核过程, 而基本不影响其长大过程.

当稀土 La 添加量 $\geq 0.04\%$ 时, 合金在凝固过程中形成 AlMgLa 白色化合物 (见图 4). 这表明在本实验条件下, 析出 AlMgLa 相所需的临界 La 含量低于 La 在 α -Al 中的最大固溶度 ($\sim 0.05\%$)^[22]. AlMgLa 相易作为裂纹源, 降低合金的塑性, 即对高 Mg 含量的 Al-Mg 合金来说, La 添加量不宜高于 0.04%.

4 分析讨论

Al-2.5Mg 合金为固溶体型合金, 凝固组织取决于 α -Al 的形核和长大过程. 研究表明, 向 Al 合金熔体中加入 Al-5Ti-1B 中间合金时, TiB_2 作为

α -Al 晶核的异质形核核心; TiAl_3 相在熔体中会快速溶解^[23], 以溶质 Ti 形式存在, 抑制 α -Al 晶粒的生长. TiB_2 和溶质 Ti 两者共同作用促进晶粒细小的凝固组织的形成. 当向经 0.4% Al-5Ti-1B 处理的 Al-2.5Mg 合金中添加微合金化元素 La, 进一步细化基体凝固组织. 本节将详细讨论微合金化元素 La 对 α -Al 的形核和长大过程的影响.

4.1 微合金化元素 La 对 α -Al 形核过程的影响

经 0.4% Al-5Ti-1B 和微量 La 处理的 Al-2.5Mg 合金熔体冷却过程中, α -Al 的形核率如下^[24,25]:

$$I = 10^{40} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma_{\text{Al(L)}/\alpha\text{-Al(S)}}^3}{3k_{\text{B}}T(\Delta S_{\text{V}(\alpha\text{-Al})}\Delta T)^2} f(\theta) \right], \quad (1)$$

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} = \frac{27(T_{\text{L}} - T_{\text{N}})^2 T_{\text{N}}}{4(T_{\text{L}})^3}, \quad (2)$$

式中, k_{B} 是玻尔兹曼常数; $\gamma_{\text{Al(L)}/\alpha\text{-Al(S)}} = 0.158 \text{ J/m}^2$ 为 Al 熔体和 α -Al 间的界面能; $\Delta S_{\text{V}(\alpha\text{-Al})} = 1.112 \times 10^6 \text{ J/(m}^3\text{K)}$ 是 α -Al 的熔化熵; $f(\theta)$ 为润湿角因子 (见图 5(a)), θ 为 α -Al 与 TiB_2 之间的接触角, θ 在 0° — 180° 范围内变化, TiB_2 对 α -Al 的异质形核能力随 θ 的减小而增强; 当 $\theta = 180^\circ$ 时, α -Al 发生均质形核.

基于 T_{N} 和 T_{L} 等参数, 利用 (2) 式计算了 θ 随 La 添加量的变化 (见图 5(b)), 可见, 未经微合金化元素处理的 Al-2.5Mg 合金的 $\theta = 20.1^\circ < 180^\circ$, 此时 α -Al 的确发生了异质形核; 经 0.4% Al-5Ti-1B 处理的 Al-2.5Mg 合金的 θ 降至 14.3° , 验证了 TiB_2 对 α -Al 的异质形核能力; 添加 0.02% La 后 θ 进一步降低, 且随 La 添加量的增加而基本不变, 表明添加 0.02% La 能进一步增强 TiB_2 对 α -Al 的异质形核能力, 继续增加 La 的用量, 会形成 AlMgLa 化合物 (见图 4), 不能继续增强 TiB_2 对 α -Al 的异质形核能力, 这与实验结果完全一致.

θ 与 Al 熔体、 α -Al 和 TiB_2 间界面能的关系如下^[26]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})} - \gamma_{\text{TiB}_2(\text{S})/\alpha\text{-Al(S)}}}{\gamma_{\text{Al(L)}/\alpha\text{-Al(S)}}, \quad (3)$$

式中, $\gamma_{\text{TiB}_2(\text{S})/\alpha\text{-Al(S)}$ 为 TiB_2 和 α -Al 间的界面能, $\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 为 Al 熔体和 TiB_2 间的界面能. 可见, θ 随 $\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 的增大或 $\gamma_{\text{TiB}_2(\text{S})/\alpha\text{-Al(S)}$ 的降低而降低.

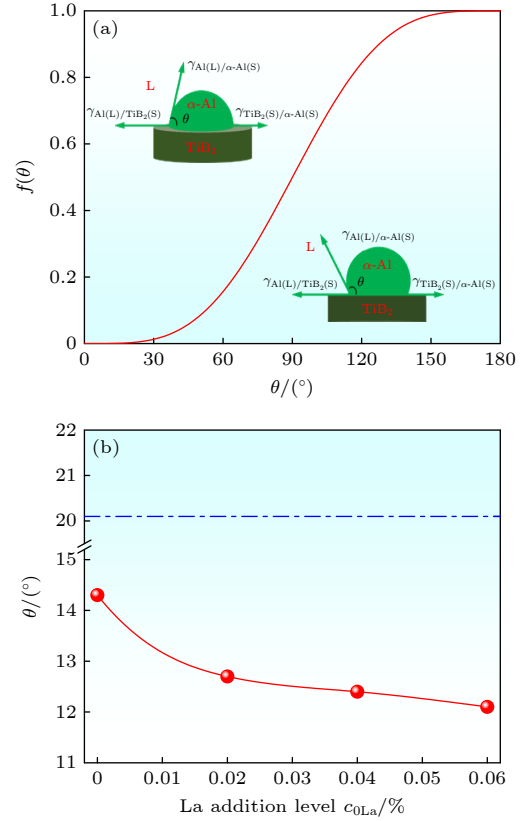


图 5 (a) $f(\theta)$ 随 θ 的变化; (b) θ 随 $c_{0\text{La}}$ 的变化

Fig. 5. (a) $f(\theta)$ as a function of θ ; (b) θ as a function of $c_{0\text{La}}$.

对由 Al 熔体、 TiB_2 和微合金化元素 i (i 表示 La, Mg 或 Ti) 组成的体系来说, 微合金化元素 i 作用下 $\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 可由 Gibbs 吸附等温式确定^[27-29]:

$$\Gamma_i = \frac{x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}}{\omega_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}}, \quad (4)$$

$$\Gamma_i = -\frac{d\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}}{d\mu_i^{\text{In}}} = -\frac{d\gamma_{\text{Al(L)}/\text{TiB}_2(\text{S})}}{d\mu_i^{\text{Mat}}}, \quad (5)$$

式中, Γ_i 为 Al 熔体和 TiB_2 界面处元素 i 的过剩量; x_i^{In} 和 x_i^{Mat} 分别为元素 i 在 Al 熔体和 TiB_2 界面处、基体熔体中的摩尔分数; ω 为 Al 熔体和 TiB_2 界面的摩尔面积^[22], μ_i^{In} 和 μ_i^{Mat} 分别为元素 i 在 Al 熔体和 TiB_2 界面处、基体熔体中的化学势, 平衡状态下, $\mu_i^{\text{In}} = \mu_i^{\text{Mat}}$.

微合金化元素 i 在基体熔体和 Al 熔体和 TiB_2 界面处的浓度间可能关系存在如下 3 种情况: 1) 富集于 Al 熔体和 TiB_2 界面处, 即 $x_i^{\text{In}} \gg x_i^{\text{Mat}}$; 2) 在 Al 熔体和 TiB_2 界面处贫化, 即 $x_i^{\text{In}} \ll x_i^{\text{Mat}}$; 3) 在基体熔体和 Al 熔体和 TiB_2 界面处近乎均匀分布, 即 $x_i^{\text{In}} \approx x_i^{\text{Mat}}$. 对于满足情况 1) 的微合金化元素 i 来说, (4) 式和 (5) 式可变为

$$\begin{aligned} \frac{x_i^{\text{In}}}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} &\approx \frac{x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} = \Gamma_i \\ &= -\frac{d\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}}{d\mu_i^{\text{In}}} = -\frac{x_i^{\text{In}}}{R_g T} \frac{d\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}}{dx_i^{\text{In}}}. \end{aligned} \quad (6)$$

此时,

$$\Delta\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})} = -\frac{R_g T}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} x_i^{\text{In}}.$$

对于满足情况 2) 的微合金化元素 i 来说, (4) 式和 (5) 式可变为

$$\begin{aligned} -\frac{x_i^{\text{Mat}}}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} &\approx \frac{x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} = \Gamma_i \\ &= -\frac{d\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}}{d\mu_i^{\text{L}_1}} = -\frac{x_i^{\text{Mat}}}{R_g T} \frac{d\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}}{dx_i^{\text{Mat}}}. \end{aligned} \quad (7)$$

此时,

$$\Delta\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})} = \frac{R_g T}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} x_i^{\text{Mat}}.$$

对于满足情况 3) 的微合金化元素 i 来说, (4) 式和 (5) 式可变为

$$0 \approx \frac{x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}}{\omega_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}} = \Gamma_i = -\frac{d\gamma_{\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})}}{d\mu_i^{\text{Mat}}}. \quad (8)$$

可见, θ 取决于 x_i^{In} 和 x_i^{Mat} 间的关系. 因此, 建立微合金化元素 i 在 Al 合金熔体和 TiB_2 粒子间界面偏析行为模型确定两者的变化.

假设熔体中有 N^{Mat} 个原子, 其中含 N_i^{Mat} 个 i 原子, 而 $\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})$ 界面单层中有 n^{In} 个原子, 其中含 n_i^{In} 个 i 原子. 溶质 i 的焓 (H_i) 和熵 (S_i) 分别表示为

$$H_i = N_i^{\text{Mat}} E + n_i^{\text{In}} e \quad (9a)$$

$$S_i = N_i^{\text{Mat}} S + n_i^{\text{In}} s + S', \quad (9b)$$

式中, E 和 e 分别为 Al 熔体和 $\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})$ 界面处溶质 i 的内能, S 和 s 分别为 Al 熔体和 $\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})$ 界面处溶质 i 的熵, $S' = k_b \ln W$, W 为原子可能排列位置数:

$$W = \frac{N^{\text{Mat}}!}{N_i^{\text{Mat}}!(N^{\text{Mat}} - N_i^{\text{Mat}})!} \frac{n^{\text{In}}!}{n_i^{\text{In}}!(n^{\text{In}} - n_i^{\text{In}})!}. \quad (10)$$

溶质 i 总自由能 G_i 可表示为

$$G_i = H_i - TS_i = N_i^{\text{Mat}}(E - TS) + n_i^{\text{In}}(e - Ts) - k_b T \ln W. \quad (11)$$

当溶质 i 的总自由能最小时, 即 $\partial G_i / \partial n_i^{\text{In}} = 0$, 体系达到平衡状态. 利用斯特林近似公式 (如果 N

足够大, $\ln N! \approx N \ln N - N$) 可得

$$(e - E) - T(s - S) - k_b T \ln \left(\frac{N^{\text{Mat}}}{N_i^{\text{Mat}} - N_i^{\text{Mat}}} \frac{n^{\text{In}} - n_i^{\text{In}}}{n_i^{\text{In}}} \right) = 0. \quad (12)$$

显然, $x_i^{\text{Mat}} = N_i^{\text{Mat}} / N^{\text{Mat}}$ 和 $x_i^{\text{In}} = n_i^{\text{In}} / n^{\text{In}}$. 利用 $N_a k_b = R_g$, 可以得到:

$$\begin{aligned} &\ln \left[\left(\frac{x_i^{\text{In}}}{1 - x_i^{\text{In}}} \right) / \left(\frac{x_i^{\text{Mat}}}{1 - x_i^{\text{Mat}}} \right) \right] \\ &= -[N_a(e - E) - N_a T(s - S)] / R_g T. \end{aligned} \quad (13)$$

采用准化学方法计算了每个 i 原子的焓变 ($e - E$). 在 $\text{Al(L)/TiB}_2(\text{S})$ 界面处, 存在熔体层、界面单层和异质核心表面层. 根据规则溶剂模型只考虑最近邻键, ($e - E$) 可由界面处溶质 i 原子之间的原子键能与熔体中的原子键能之差计算得到. 当一个溶质 i 原子从熔体中移出并移动至界面处, 需一个溶剂 Al 原子向相反方向移动, 每个原子的能量降低 ($e - E$). 将所有最近的邻键相加, 其中 Al—Al 键、Al— i 键和 i — i 键的能量分别为 $\varepsilon_{\text{AlAl}}$, $\varepsilon_{\text{Al}i}$, ε_{ii} , 从熔体中移出 i 所需的能量为

$$\begin{aligned} &-\{Z_L [x_i^{\text{Mat}} \varepsilon_{ii} + (1 - x_i^{\text{Mat}}) \varepsilon_{\text{Al}i}] \\ &+ 2Z_1 [x_i^{\text{Mat}} \varepsilon_{ii} + (1 - x_i^{\text{Mat}}) \varepsilon_{\text{Al}i}]\}. \end{aligned} \quad (14)$$

将一个 i 原子置于界面处所需的能量为

$$\begin{aligned} &\{Z_L [x_i^{\text{In}} \varepsilon_{ii} + (1 - x_i^{\text{In}}) \varepsilon_{\text{Al}i}] \\ &+ Z_1 [x_i^{\text{In}} \varepsilon_{ii} + (1 - x_i^{\text{In}}) \varepsilon_{\text{Al}i}] + Z_1 \varepsilon_{i-\text{TiB}_2}\}, \end{aligned} \quad (15)$$

式中, $\varepsilon_{i-\text{TiB}_2}$ 为 i 原子与 TiB_2 间键能, 从界面移出一个 Al 原子所需的能量为

$$\begin{aligned} &-\{Z_L [(1 - x_i^{\text{In}}) \varepsilon_{\text{AlAl}} + x_i^{\text{In}} \varepsilon_{\text{Al}i}] \\ &+ Z_1 [(1 - x_i^{\text{In}}) \varepsilon_{\text{AlAl}} + x_i^{\text{In}} \varepsilon_{\text{Al}i}] + Z_1 \varepsilon_{\text{Al-TiB}_2}\}, \end{aligned} \quad (16)$$

式中, $\varepsilon_{\text{Al-TiB}_2}$ 为 Al 原子与 TiB_2 间键能, 将一个 Al 原子置于熔体中所需的能量为

$$\begin{aligned} &\{Z_L [(1 - x_i^{\text{Mat}}) \varepsilon_{\text{AlAl}} + x_i^{\text{Mat}} \varepsilon_{\text{Al}i}] \\ &+ 2Z_1 [(1 - x_i^{\text{Mat}}) \varepsilon_{\text{AlAl}} + x_i^{\text{Mat}} \varepsilon_{\text{Al}i}]\}. \end{aligned} \quad (17)$$

利用 $\varepsilon = \varepsilon_{\text{Al}i} - (\varepsilon_{\text{AlAl}} + \varepsilon_{ii}) / 2$, 并结合 (14) 式至 (17) 式, 每个原子 ($e - E$) 的焓变为

$$\begin{aligned} &e - E \\ &= Z_1 \left(-\frac{1}{2} \varepsilon_{ii} + \frac{1}{2} \varepsilon_{\text{AlAl}} + \varepsilon_{i-\text{TiB}_2} - \varepsilon_{\text{Al-TiB}_2} \right) \\ &\quad - 2\varepsilon [Z_L (x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}) - Z_1 (x_i^{\text{Mat}} - 0.5)]. \end{aligned} \quad (18)$$

i (或 Al) 熔体与 TiB_2 间的界面能可表示为

$$\gamma_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 = \frac{N_a Z_1 \left[\varepsilon_{i-\text{TiB}_2} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{\text{TiB}_2-\text{TiB}_2}) \right]}{\omega_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}}, \quad (19a)$$

$$\gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 = \frac{N_a Z_1 \left[\varepsilon_{\text{Al-TiB}_2} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{AlAl}} + \varepsilon_{\text{TiB}_2-\text{TiB}_2}) \right]}{\omega_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}}, \quad (19b)$$

式中, $\varepsilon_{\text{TiB}_2-\text{TiB}_2}$ 是异质基底间的平均键能,

$$\omega_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})} \approx \sqrt{\omega_i \omega_{\text{Ti}}}, \omega_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})} \approx \sqrt{\omega_{\text{Al}} \omega_{\text{Ti}}},$$

ε 可表示为^[30]

$$\varepsilon = \frac{\Omega_{\text{Al}-i}}{N_a Z}. \quad (20)$$

将 (19) 式和 (20) 式代入 (18) 式中, 可得

$$e - E = \frac{\omega_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})} \left(\gamma_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 - \gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 \right)}{N_a} - \frac{2\Omega_{\text{Al}-i}}{N_a Z} \left[Z_L (x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}) - Z_1 (x_i^{\text{Mat}} - 0.5) \right]. \quad (21)$$

每个 i 原子的熵变 ($s - S$) 可以通过 Al 熔体中溶质 i 原子与界面处 i 原子的熵差来表示. 为简单起见, 本模型中假设界面处的原子呈类固态特征. 因此, ($s - S$) 可近似为固体与熔体之间的熵差, 即熔化熵 $\Delta S_m = S_L - S_S$ (S_L 和 S_S 分别是熔体和固体的熵). ($s - S$) 的值可近似表示为

$$(s - S) = (S_{\text{LAl}} - S_{\text{SAl}}) + (S_{\text{Si}} - S_{\text{Li}}) = \Delta S_{\text{mAl}} - \Delta S_{\text{mi}}. \quad (22)$$

将 (21) 式和 (22) 式代入 (13) 式中, 可得 x_i^{In} 和 x_i^{Mat} 的关系:

$$\ln \left[\left(\frac{x_i^{\text{In}}}{1 - x_i^{\text{In}}} \right) / \left(\frac{x_i^{\text{Mat}}}{1 - x_i^{\text{Mat}}} \right) \right] = \frac{\frac{2\Omega_{\text{Al}-i}}{Z} \left[Z_L (x_i^{\text{In}} - x_i^{\text{Mat}}) - Z_1 (x_i^{\text{Mat}} - 0.5) \right]}{R_g T} - \frac{\omega_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})} \left(\gamma_{i(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 - \gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}^0 \right)}{R_g T} - \frac{-(\Delta S_{\text{mAl}} - \Delta S_{\text{mi}}) T}{R_g T}. \quad (23)$$

图 6 给出了 x_i^{In} 随 x_i^{Mat} 的变化, 可见 $x_{\text{La}}^{\text{In}} > x_{\text{La}}^{\text{Mat}}$,

且 $x_{\text{La}}^{\text{In}}$ 随 $x_{\text{La}}^{\text{Mat}}$ 的增大而增大, 表明微合金化元素 La 具有很强的偏析能力, 在 Al 熔体和 TiB_2 界面处富集; 而 Mg 元素在 Al 熔体和 TiB_2 界面处的浓度远小于在基体中的浓度 ($x_{\text{Mg}}^{\text{In}}/x_{\text{Mg}}^{\text{Mat}} = 0.23$). 本实验条件下, $x_{\text{Mg}}^{\text{In}}/x_{\text{La}}^{\text{In}} = 0.15$, 即 Al 熔体和 TiB_2 界面处 Mg 元素的浓度远小于 La 的浓度, 因此本文主要考虑了界面处 La 的影响, 而忽略了 Mg 和 La 间的相互作用. 基于 (6) 式, 计算了微合金化元素 La 对 $\gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 的影响, 见图 6. 可见, 在本实验条件下, 微合金化元素 La 对 $\gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 的影响较小, 基本可以忽略; 结合 (3) 式, 发现微合金化元素 La 主要通过降低 $\gamma_{\text{TiB}_2(\text{S})/\alpha\text{-Al}(\text{S})}$ 来影响 $\alpha\text{-Al}$ 与 TiB_2 之间的接触角, 从而增强 TiB_2 对 $\alpha\text{-Al}$ 的异质形核能力.

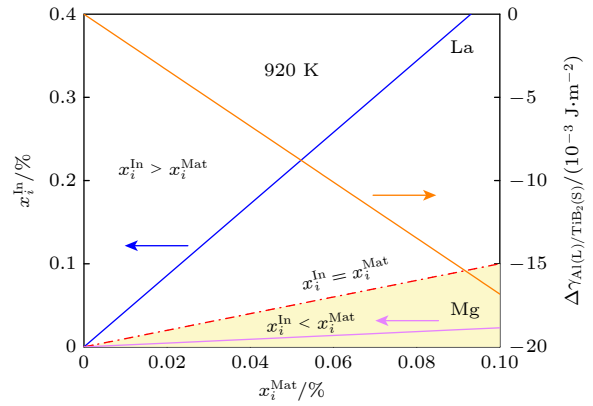


图 6 $T_L = 920 \text{ K}$ 时, x_i^{In} 和 $\Delta\gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}$ 随 x_i^{Mat} 的变化
Fig. 6. x_i^{In} and $\Delta\gamma_{\text{Al}(\text{L})/\text{TiB}_2(\text{S})}$ varied with x_i^{Mat} at $T_L = 920 \text{ K}$.

4.2 微合金化元素 La 对 $\alpha\text{-Al}$ 长大过程的影响

亚共晶 Al 合金凝固过程中, 溶质元素 i 通过在 Al 熔体和 $\alpha\text{-Al}$ 界面处富集 (分配系数 $k_i < 1$) 或贫化 ($k_i > 1$), 来限制 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒的长大过程, 人们通常用生长限制因子 Q_i 来定量描述其限制作用 (见图 7)^[31]:

$$Q_i = \begin{cases} m_{\text{Li}} c_{0i} (k_i - 1), & 0 < c_{0i} \leq c'_{\text{Si}}, \\ \frac{m_{\text{Li}} c_{0i} (k_i - 1) (c'_{\text{Li}} - c_{0i}) k_i}{(c'_{\text{Li}} - c'_{\text{Si}}) - (1 - k_i) (c'_{\text{Li}} - c_{0i})}, & c'_{\text{Si}} < c_{0i} \leq c'_{\text{Li}}, \end{cases} \quad (24)$$

式中, m_{Li} 是液相线的斜率, c_{0i} 是溶质浓度, c'_{Si} 是溶质在 $\alpha\text{-Al}$ 中的最大溶解度, c'_{Li} 是共晶成分.

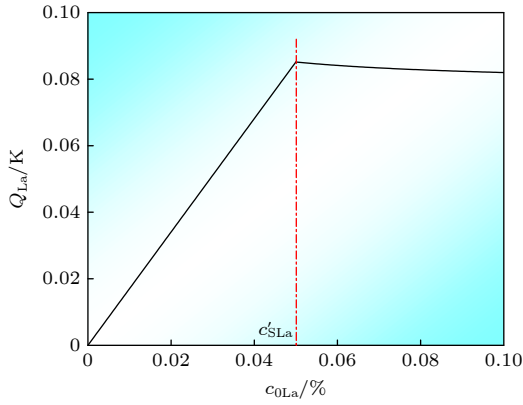


图 7 Q_{La} 随 c_{0La} 的变化
Fig. 7. Q_{La} varied with c_{0La} .

基于 (24) 式, 并利用表 1 中数据, 计算了微合金化元素 La 对 α -Al 晶粒长大的抑制作用, 可见, $k_{La} < 1$, 当 $c_{0La} \ll c'_{SLa}$ 时, Q_{La} 随元素 La 添加量的增大而增大, 对 α -Al 晶粒长大的抑制作用逐渐增强; 当 $c_{0La} = c'_{SLa}$ 时, Q_{La} 达到极值点, 对 α -Al 晶粒长大的抑制效果达到最佳, 此时, $Q_{Lamax} \approx 0.09 K$; 当 $c'_{SLa} < c_{0La} < c'_{LLa}$ 时, Q_{La} 随元素 La 添加量的增大而降低, 对 α -Al 晶粒长大的抑制作用逐渐减弱. 本实验条件下, 即使当 Q_{La} 达到 Q_{Lamax} 时, 相比元素 Mg 和 Ti 来说, 微合金化元素 La 对 α -Al 晶粒长大的抑制作用亦很小 (见表 1), 可以忽略.

表 1 计算生长限制因子所需参数及 Q_i

Table 1. Data required for the calculation of growth restriction factor and the calculated Q_i under the present experimental conditions.

Element	k_i	$m_{Li}/(K \cdot \%^{-1})$	$c'_{Si}/\%$	$c'_{Li}/\%$	Q_i/K	Ref.
La	0.004	-1.71	0.05	11.7	≤ 0.09	[22]
Mg	0.54	-7.35	15.2	28.3	8.45	[32]
Ti	7.8	33.3	—	—	2.54	[33]

综上, 微合金化元素 La 对 α -Al 长大过程的影响较小, 基本可以忽略, 主要影响其形核过程: 通过富集于 Al 熔体和 TiB_2 粒子间界面处来降低 TiB_2 和 α -Al 间界面能, 进而影响 α -Al 与 TiB_2 间的接触角, 增强 TiB_2 对 α -Al 的异质形核能力, 从而进一步细化 α -Al 晶粒.

5 结 论

1) 向经 Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-Mg 合金熔

体中添加微合金化元素 La, 能进一步细化基体凝固组织; 在 Al-2.5Mg 合金中, La 最佳的添加量为 0.02%, 超过该值时, 基体中会析出 AlMgLa 化合物.

2) 微合金化元素 La 主要影响 α -Al 的形核过程, 对其长大过程几乎不影响.

3) 微合金化元素 La 可富集于 Al 熔体和 TiB_2 粒子间界面处, 降低 TiB_2 和 α -Al 间界面能, 增强 TiB_2 对 α -Al 的形核能力, 进一步细化凝固组织.

参考文献

- [1] Kramer L, Phillippi M, Tack W T, Wong C 2012 *J. Mater. Eng. Perform.* **21** 1025
- [2] Vrsalović L, Klisčić M, Radošević J, Gudić S 2005 *J. Appl. Electrochem.* **35** 1059
- [3] Popović M, Romhanji E 2002 *J. Mater. Process. Technol.* 125-126 275
- [4] Estrin Y, Vinogradov A 2013 *Acta Mater.* **61** 782
- [5] Kuzmina M, Ponge D, Raabe D 2015 *Acta Mater.* **86** 182
- [6] Huang C Q, Liu J X, Jia X D 2019 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **26** 1140
- [7] Lu R Q, Zhang L, Zheng S W, Fu D F, Teng J, Chen J C, Zhao G D, Jiang F L, Zhang H 2022 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **29** 108
- [8] Fan Z, Wang Y, Zhang Y, Qin T, Zhou X R, Thompson G E, Pennycook T, Hashimoto T 2015 *Acta Mater.* **84** 292
- [9] Li J H, Hage F S, Ramasse Q M, Schumacher P 2021 *Acta Mater.* **206** 116652
- [10] Wu J Z, Jia J Y, Jiang J X 2018 *Rare Earth Inform.* **2** 30 (in Chinese) [吴俊子, 贾锦玉, 姜佳鑫 2018 稀土信息 **2** 30]
- [11] Zheng Q J, Jiang H X, He J, Zhang L L, Zhao J Z 2021 *Sci. China Technol. Sc.* **64** 2012
- [12] Zheng Q J, Ye Z F, Jiang H X, Lu M, Zhang L L, Zhao J Z, 2021 *Acta Metall. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [郑秋菊, 叶中飞, 江鸿翔, 卢明, 张丽丽, 赵九洲 2021 金属学报 **57** 103]
- [13] Yang L J, Zhang L L, Jiang H X, He J, Zhao J Z 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 086401 (in Chinese) [杨林洁, 张丽丽, 江鸿翔, 何杰, 赵九洲 2023 物理学报 **72** 086401]
- [14] Zhang L L, Jiang H X, Zhao J Z, He J 2017 *J. Mater. Process. Technol.* **246** 205
- [15] Han Y F, Shu D, Wang J, Sun B D 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **430** 326
- [16] Kori S A, Murty B S, Chakraborty M 1999 *Mater. Sci. Eng.* **15** 986
- [17] Ding X, Meng L G, Jiang L, Fang C F, Zhou B W, Ya B, Zhao F, Zhang X G 2018 *Spec. Cast. Nonferrous Alloys* **38** 772 (in Chinese) [丁旭, 孟令刚, 姜立, 房灿峰, 周秉文, 亚斌, 赵丰, 张兴国 2018 特种铸造及有色合金 **38** 772]
- [18] Li M M, Zhang H H, Shao G J, Xu L P, Ma Z Q, Zhang X N 2005 *Spec. Cast. Nonferrous Alloys* **25** 61 (in Chinese) [李敏敏, 张恒华, 邵光杰, 许璐萍, 马竹青, 张先念 2005 特种铸造及有色合金 **25** 61]
- [19] Li Y, Hu B, Liu B, Nie A, Gu Q F, Wang J F, Li Q 2020 *Acta Mater.* **187** 51
- [20] Cheng X H, Mao J 2017 *Hot Working Technol.* **46** 95 [程旭辉, 毛健 2017 热加工工艺 **46** 95]
- [21] Zhang L L, Zheng Q J, Jiang H X, He J, Zhao J Z 2020 *J.*

- Mater. Sci.* **55** 7546
- [22] Elliott R P, Shunk F A 1981 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2** 219
- [23] Jones G P, Pearson J 1976 *Metall. Trans.* **7** 223
- [24] Liu D M, Zhao J Z, Ye H Q 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **372** 229
- [25] Li S B, Du W B, Wang X D, Liu K, Wang C H 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 911 (in Chinese) [李淑波, 杜文博, 王旭东, 刘轲, 王朝辉 2018 *金属学报* **54** 911]
- [26] Zhang L L, Zheng Q J, Jiang H X, Zhao J Z 2019 *Scr. Mater.* **160** 25
- [27] Wynblatt P 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 173
- [28] Men H, Fan Z Y 2014 *Metall. Mater. Trans. A* **45** 5508
- [29] Wynblatt P, Chatain D 2006 *Metall. Mater. Trans. A* **37** 2595
- [30] Zhang L L, Ji Z W, Zhao J Z, He J, Jiang H X 2023 *Acta Metall. Sin.* **59** 1541 (in Chinese) [张丽丽, 吉宗威, 赵九洲, 何杰, 江鸿翔 2023 *金属学报* **59** 1541]
- [31] Zhang L L, Jiang H X, He J, Zhao J Z 2020 *Scr. Mater.* **179** 99
- [32] Zhong Y, Yang M, Liu Z K 2005 *Calphad* **29** 303
- [33] Mohanty P S, Gruzleski J E 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 2001

Influence of micro-alloying element La on solidification microstructure of Al-Mg alloy inoculated with Al-5Ti-1B*

LI Ciyu¹⁾²⁾ ZHANG Lili^{2)†} ZHANG Yue^{1)‡} JIANG Hongxiang²⁾
ZHAO Jiuzhou²⁾ HE Jie^{2)††}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China*)

2) (*Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

(Received 20 August 2025; revised manuscript received 17 September 2025)

Abstract

Grain refinement is an effective method to enhance the comprehensive properties of alloys. In industrial production, Al-5Ti-1B master alloys are commonly used to refine the microstructure of aluminum alloys. However, the grain refinement potency of Al-Ti-B master alloys is limited and cannot meet the requirements for high-performance aluminum alloy applications. It has been demonstrated that adding trace amount of micro-alloying element La to the aluminum alloy melt inoculated with Al-5Ti-1B master alloy can further refine the solidification microstructure. Previous research indicates that the addition of 0.06% (weight percent) La is sufficient to achieve an ideal α -Al grain refinement. Our recent experimental results demonstrate that for an Al-Mg alloy of high Mg content inoculated with Al-5Ti-1B master alloy, the optimal addition level of La is about 0.02% (weight percent).

Solidification experiments are carried out for Al-Mg alloys inoculated with Al-5Ti-1B master alloy and different addition levels of micro-alloying element La. It is demonstrated that the trace addition of micro-alloying element La shows a further grain refinement effect on Al-Mg alloy and reduces the nucleation undercooling of α -Al. A model is proposed for the segregation behavior of micro-alloying element La at the interface between the Al alloy melt and TiB_2 . The mechanism of the enhancement in the efficiency of TiB_2 particles to nucleate α -Al by micro-alloying element La is clarified. The calculation results indicate that La shows a strong segregation tendency toward the interface between the Al melt and TiB_2 particles, thus reducing the interfacial energy and contact angle between TiB_2 and α -Al, enhancing the efficiency of TiB_2 to nucleate α -Al, and further refining α -Al grains.

Keywords: Al-Mg alloys, grain refinement, micro-alloying element La, Al-5Ti-B

DOI: 10.7498/aps.75.20251122

CSTR: 32037.14.aps.75.20251122

* Project supported by the Science and Technology Major Project of Guangxi Province, China (Grant No. AA23023032) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52174380).

† Corresponding author. E-mail: llzhang@imr.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yuezhang@sut.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: jiehe@imr.ac.cn



微合金化元素La对经Al-5Ti-1B处理的Al-Mg合金凝固组织影响

李赐宇 张丽丽 张悦 江鸿翔 赵九洲 何杰

Influence of micro-alloying element La on solidification microstructure of Al-Mg alloy inoculated with Al-5Ti-1B

LI Ciyu ZHANG Lili ZHANG Yue JIANG Hongxiang ZHAO Jiuzhou HE Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251122

CSTR: 32037.14.aps.75.20251122

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251122>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微量元素La和Al-5Ti-1B复合细化Al-Cu机理

Mechanism of grain refinement in Al-Cu alloy by adding trace La and Al-5Ti-1B

物理学报. 2023, 72(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222334>

Al-Ti-B细化工业纯铝凝固组织演变过程数值模拟

Numerical simulations of solidification microstructure evolution process for commercial-purity aluminum alloys inoculated by Al-Ti-B refiner

物理学报. 2021, 70(8): 086402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201431>

微合金化元素Cu/Ti在 $L1_2$ - Al_3Sc /Al界面的偏析行为

Different segregation behavior of alloying elements Cu/Ti at $L1_2$ - Al_3Sc /Al interface

物理学报. 2022, 71(8): 088101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212156>

微量Mg及热处理对Al-7Si合金组织和性能的影响

Effect of trace Mg and heat treatment on microstructure and properties of Al-7Si alloy

物理学报. 2025, 74(18): 186403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250776>

微量稀土La对Al-7%Si-0.6%Fe合金组织与性能的影响

Effect of trace rare earth La on microstructure and properties of Al-7%Si-0.6%Fe alloy

物理学报. 2024, 73(7): 076401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231939>

TaC微粒对Ti-6Al-4V合金微弧氧化层结构和性能的影响

Effects of TaC microparticles on structure and properties of micro-arc oxidation coating on Ti-6Al-4V alloy

物理学报. 2022, 71(2): 028102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210835>