

微量元素 La 和 Al-5Ti-1B 复合细化 Al-Cu 机理*

杨林洁¹⁾²⁾ 张丽丽^{1)2)†} 江鸿翔¹⁾²⁾ 何杰¹⁾²⁾ 赵九洲^{1)2)‡}

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

2) (中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

(2022 年 12 月 6 日收到; 2023 年 2 月 13 日收到修改稿)

实验研究了复合添加微量元素 La 和 Al-5Ti-1B 对 Al-Cu 合金凝固组织的影响, 发现与单独添加 Al-5Ti-1B 相比, 复合添加 Al-5Ti-1B 和微量 La 可进一步细化 Al-Cu 合金凝固组织, 降低 α -Al 的形核过冷度. 结合高分辨透射电镜表征和理论计算, 探明了复合添加微量元素 La 和 Al-5Ti-1B 对 Al-Cu 合金凝固组织的细化机理: 经 Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-Cu 合金凝固时, Cu 富集于 α -Al 与 TiB_2 粒子的界面处, 增加了 α -Al 与 TiB_2 粒子间的错配度, 降低了 TiB_2 粒子对 α -Al 的异质形核能力; 添加微量的 La 能有效降低 α -Al 与 TiB_2 粒子间的错配度, 减小 TiB_2 粒子和 α -Al 间的界面能及接触角, 从而提高 TiB_2 粒子促进 α -Al 的异质形核能力和 Al-5Ti-1B 对 Al-Cu 合金晶粒的细化效果.

关键词: 晶粒细化, 微量元素, 富集, 铝合金**PACS:** 64.75.Op, 81.30.Fb, 68.37.Lp**DOI:** 10.7498/aps.72.20222334

1 引言

铝合金凝固组织的细化对产品最终性能至关重要, 可减轻元素的偏析程度、降低铸坯的疏松与热裂倾向, 同时提高铸坯的力学及后续变形加工工艺性能^[1-7]. 均匀、细小的等轴晶粒组织一直是铝合金尤其是高品质铝合金生产追求的目标之一. 目前, 工业生产中通常向铝合金熔体中添加 Al-5Ti-1B (质量分数) 来细化晶粒组织. 长期以来, Al-Ti-B 对 α -Al 晶粒的细化机制及影响因素^[8-16]一直是人们关注的焦点, 相关研究已取得显著进展. 然而, Al-5Ti-1B 细化铝合金晶粒尺寸的极限为 120 μm ^[17]. 随着对材料性能要求的不断提高, 进一步提高晶粒细化效果, 使铝合金凝固组织平均晶粒尺寸降至 100 μm 以下极为必要. 因此, 人们在 Al-5Ti-1B

制备过程中采用多种技术手段 (如高能超声^[18]、快速凝固^[19-21] 和添加稀土元素^[22-26] 等) 来改善 TiB_2 和 TiAl_3 的尺寸及分布, 以进一步提升中间合金的细化能力. 其中, 素有“工业维生素”之称的稀土 RE, 尤其是相对廉价的 La 元素对 Al-Ti-B 细化能力的影响备受关注. 有关稀土提升 Al-Ti-B 细化能力的作用机制, 人们的观点尚不统一. 一些研究^[23] 认为稀土 RE 降低 TiB_2 和 TiAl_3 的尺寸、提升 TiB_2 和 TiAl_3 弥散分布的程度; 而另外一些研究^[24,25] 认为稀土 RE 在 TiAl_3 粒子外围与 Al 和 Ti 形成三元化合物, 降低 TiAl_3 粒子的溶解速率.

Al-Cu 合金由于具有强度高、延展性好以及高温性能优良等优点, 被广泛用于航空航天和汽车等领域. 研究表明, 经 Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-Cu 合金中, Cu 会富集于 α -Al/ TiB_2 界面处^[16], 但其对中间合金细化能力的影响尚不明确, 同时是否可以添加微量稀土 La 来改进 Al-5Ti-1B 对 Al-Cu 合金

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716303)、中国载人航天工程和国家自然科学基金 (批准号: 51901231, 51971227) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llzhang@imr.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: jzzhao@imr.ac.cn

的细化效果及机理, 亦未见研究报道. 本工作将通过在用 Al-5Ti-1B 细化处理 Al-Cu 合金熔体期间直接添加微量的 La, 考察稀土和 Cu 对 TiB₂ 粒子细化效果的影响, 借助高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征 TiB₂ 粒子与 α -Al 间的界面结构, 并结合理论计算, 探明微量元素 La 和 Al-5Ti-1B 复合细化 Al-Cu 合金晶粒组织的机理.

2 实验方法

以 Al-2Cu, Al-5Ti-1B 和 Al-10La 中间合金为实验原料. 微量元素 La 和 Al-5Ti-1B 复合细化铝合金实验过程如下: 将 Al-2Cu 合金装入坩埚内, 在电阻炉中熔化并升温至 1003 K; 然后向熔体中加入 0% 和 0.8% 的 Al-10La 中间合金, 保温 20 min, 期间搅拌合金熔体, 保证 La 以溶质形式存在; 再向熔体中添加 0.4% Al-5Ti-1B 中间合金, 并保温 10 min; 最后将合金熔体浇入铁模内形成直径和高分别为 20 mm 和 40 mm 的试样. 将试样在距底面 15 mm 处沿径向剖开, 研磨、剖光后, 分别用含 5% (体积分数) HClO₄ 的 C₂H₅OH 溶液进行电解抛光和用含 2.5% (体积分数) HBF₄ 的水溶液进行阳极覆膜处理. 用 Axio Observer.Z1 m 型光学显微镜 (OM)、Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及 Tecnai G2 20 和 JEM-ARM300 F 透射电子显微镜 (TEM) 观察凝固组织; 用 ZCR-B 差热分析仪 (DTA) 研究合金的凝固行为: 将约 15 mg 试样以 10 K/min 的速率加热升温至 993 K, 保温 10 min 后以 10 K/min 的速率降温至室温. 为了保证在 TEM 表征中顺利检测到 TiB₂ 粒子, 便于观察微量元素 La 在 α -Al/TiB₂ 界面的分布状态, 在上述制备工艺条件下, 开展了添加 1.0% Al-5Ti-1B 和 1.0% Al-5Ti-1B + 0.08% La 的 Al-2Cu 合金凝固实验.

3 实验结果

图 1 为 Al-2Cu 和不同 La 添加量下经 0.4% Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的 Al-2Cu 合金平均晶粒尺寸和微观组织的 OM 像. 可以看出, Al-5Ti-1B 中间合金可以显著细化铝合金的凝固组织, 将基体晶粒的平均尺寸从 $(654 \pm 4) \mu\text{m}$ 降至 $(187 \pm 5) \mu\text{m}$; 在给定的 Al-5Ti-1B 添加量下, 添加微量 La (0.08%) 可进一步增强晶粒细化效果, 晶粒细化程度提升约 41%.

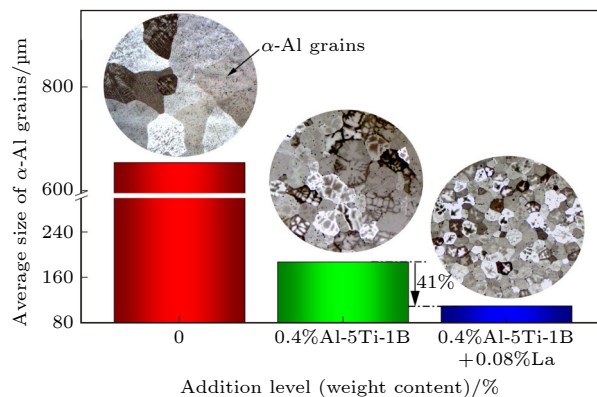


图 1 Al-2Cu 和不同 La 添加量下经 0.4% Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的 Al-2Cu 合金晶粒平均尺寸和微观组织的 OM 像
Fig. 1. Average size of α -Al grains and OM images of the Al-2Cu alloys without addition of inoculant, inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B and inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B + 0.08% La.

图 2 为添加 1% Al-5Ti-1B 的 Al-2Cu 合金 TEM 像及 Al, Cu, Ti 和 B 元素的 TEM 像分布图. 图 2(a) 中块状相是 TiB₂, 灰色相是基体 α -Al. 溶质 Cu 在 α -Al/TiB₂ 界面处富集, 这与之前的报道一致^[16]. 图 3 为添加 1% Al-5Ti-1B + 0.08% La 的 Al-2Cu 合金高倍 HRTEM 像及 Al, Cu, Ti, La 元素的分布图. 可见, 溶质 La 也富集于 α -Al/TiB₂ 界面处. 结合图 2(f) 和图 3(f) 可见, 微量 La 的添加不影响 Cu 在界面处的富集程度.

TiB₂ 具有典型的密排六方晶体结构 ($a = 0.3028 \text{ nm}$, $c = 0.3228 \text{ nm}$), 分布在 (0001) 密排面的 Ti 原子层和 B 原子层交替排列. 根据熔体中 Ti 浓度的不同, TiB₂ 粒子表面可分为以 Ti 原子层为终止面和以 B 原子层为终止面两种. 本实验条件下, 熔体中 Ti 浓度较高, TiB₂ 粒子表面倾向于以 Ti 原子层为终止面. 考虑到 α -Al 优先在 TiB₂ 的 (0001) 面形核, 采用入射电子束方向平行于 TiB₂ [11 $\bar{2}$ 0] 晶带轴方向进行 HRTEM 分析, 结果如图 4 所示. 可见, 无论是否加入微量 La, TiB₂ 内 Ti (0001) 面的晶面间距均为 0.33 nm, 表明添加 La 不会改变 TiB₂ 粒子的内部结构; 经 Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的工业纯 Al 中, 基体与 TiB₂ 粒子的 (0001) 晶面间存在一原子排列不同于 Ti(0001) 面的界面单原子层, 且该原子层与 Ti(0001) 面的晶面间距为 0.25 nm^[8]. 在本实验条件下, 添加 1% Al-5Ti-1B 的 Al-2Cu 合金中, 界面单原子层与 Ti (0001) 面的晶面间距增为 0.26 nm (图 4(a)), 表明溶质 Cu 改变了原界面处原子层的结构; 加入微量

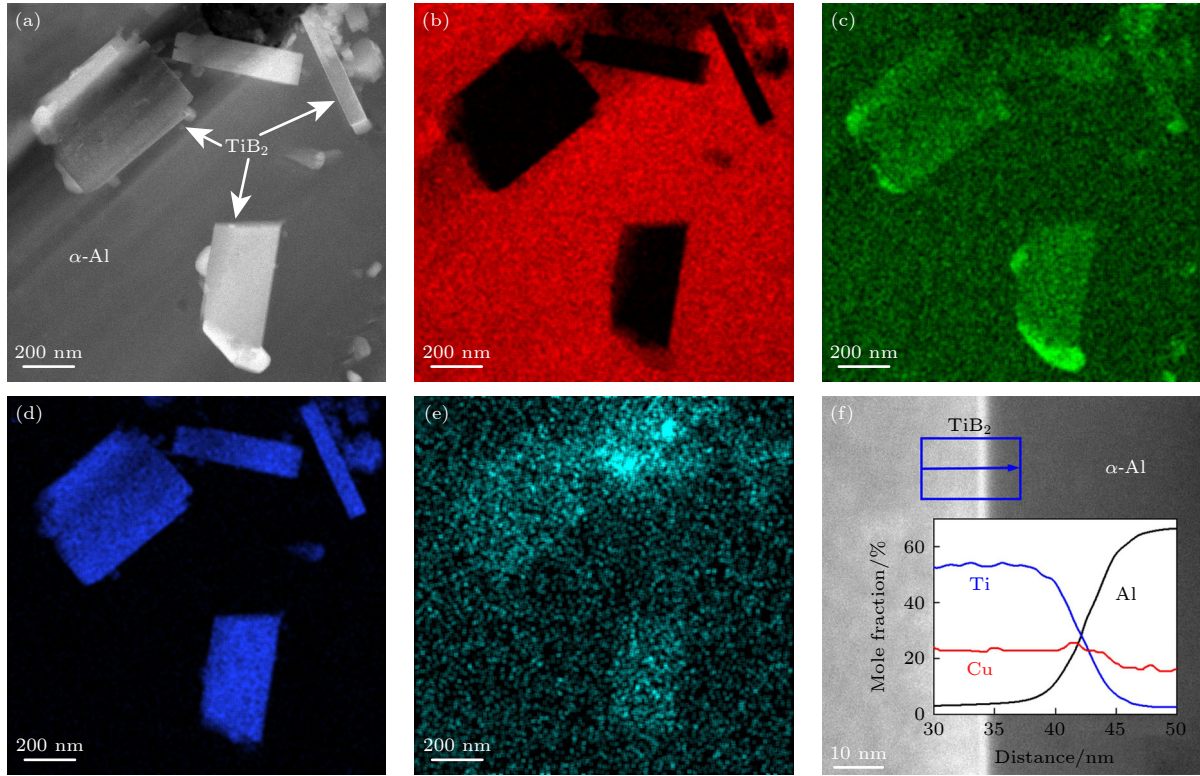


图 2 添加 1% Al-5Ti-1B 的 Al-2Cu 合金的 TEM 像及元素分布图 (a) 低倍 TEM 像; (b)–(e) 元素 Al (b), Cu (c), Ti (d), B (e) 分布图; (f) TiB₂ 粒子的高倍 TEM 像, 其中插图为元素 Al, Cu 和 Ti 在蓝框内的平均电子能量损失谱线

Fig. 2. TEM image and elemental maps in the Al-2Cu alloy inoculated by 1% Al-5Ti-1B: (a) TEM image at low magnification; (b)–(e) elemental maps of Al (b), Cu (c), Ti (d), B (e); (f) TEM image at high magnification of TiB₂ particles, where inset shows the electron energy loss spectroscopy line profiles of elements Al, Cu and Ti averaged over the area indicated in Fig. (f) by blue box.

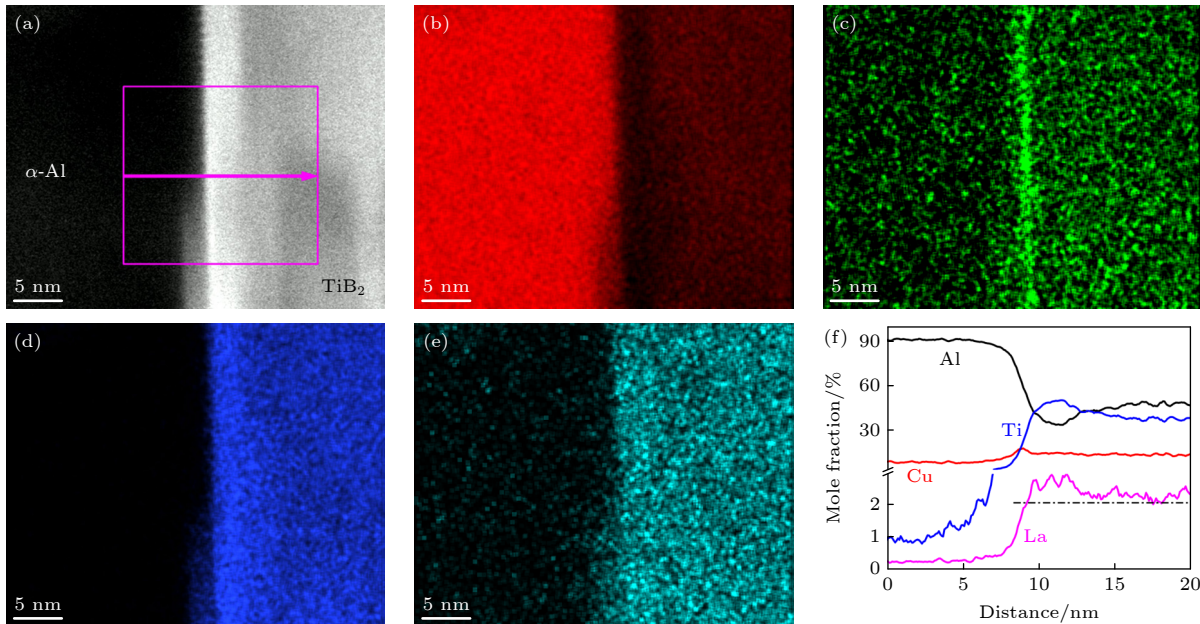


图 3 (a) 添加 1% Al-5Ti-1B + 0.08% La 的 Al-2Cu 合金的高倍 TEM 像; (b)–(e) 元素 Al (b), Cu (c), Ti (d), La (e) 的 X 射线能量散谱图; (f) Al, Cu, Ti 和 La 元素的电子能量损失谱线

Fig. 3. (a) TEM image at high magnification in Al-2Cu alloy inoculated by 1% Al-5Ti-1B + 0.08% La; (b)–(e) energy dispersive X-ray spectroscopy maps of Al (b), Cu (c), Ti (d), La (e); (f) electron energy loss spectroscopy line profiles of elements Al, Cu, Ti and La averaged over the area indicated in (a) by pink box of TiB₂ particles.

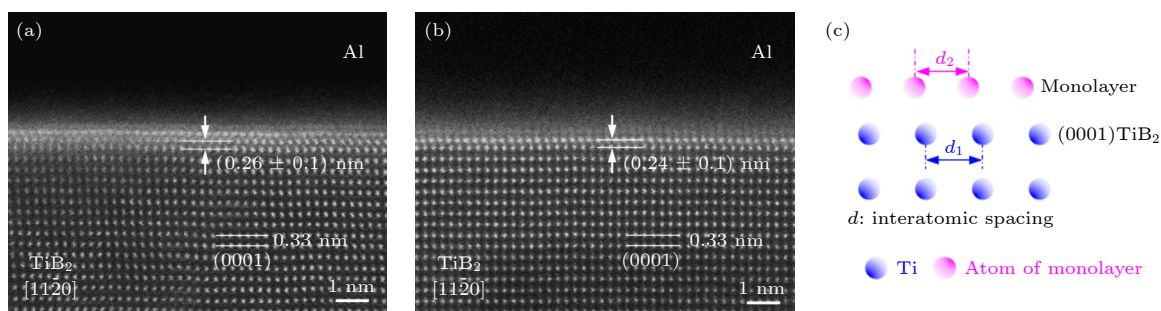


图 4 添加 1% Al-5Ti-1B + 0% La (a) 和 1% Al-5Ti-1B + 0.08% La (b) 的 Al-2Cu 合金 HRTEM 像; (c) TiB₂ 粒子中 Ti (0001) 面与界面单原子层间界面示意图

Fig. 4. HRTEM images showing the basal plane (0001) of TiB₂ in Al-2Cu alloy inoculated with 1% Al-5Ti-1B + 0% La (a) and 1% Al-5Ti-1B + 0.08% La (b), respectively; (c) schematic illustration of interface between the Ti (0001) plane of TiB₂ surface and the monolayer.

La 后, 该原子层与 Ti(0001) 面的晶面间距降至 0.24 nm(图 4(b)). 从晶体学角度来看, 两相之间原子匹配的错配度越小, 两相之间的界面能越低, 一相作为另一相异质形核核心的可能性越大. 为了进一步研究微量 La 对 TiB₂ 粒子异质形核能力的影响, 采用边-边匹配晶体学模型^[27](图 4(c)) 确定了 TiB₂ 粒子中 Ti(0001) 面与界面单原子层间的错配度, 即 $\delta = 100 |d_1 - d_2|/d_1$ (d_1 和 d_2 分别为 Ti(0001) 面及界面单原子层的原子间距), 计算表明, 在添加 1% Al-5Ti-1B 的 Al-2Cu 合金中, TiB₂ 粒子中 Ti (0001) 面与界面单原子层间的错配度为 0.385%, 明显高于经 Al-5Ti-1B 中间合金细化处理的工业纯 Al 中 Ti(0001) 面与界面单原子层间的错配度 (0.09%)^[8]. 这说明, Cu 的富集增大了 α -Al 与 TiB₂ 粒子的错配度, 降低了中间合金对 α -Al 的细化能

力, 发生了类似于“Zr 中毒”的现象, 只是 Cu 的毒化效果低于 Zr (其错配度由 0.09% 增至 4.22%)^[28]. 添加微量 La 后错配度为 0.087%, 低于 0.09%, 表明添加微量的 La 能显著降低 α -Al 与 TiB₂ 粒子的错配度, 提高 TiB₂ 粒子促进 α -Al 异质形核的能力.

图 5 给出了 Al-2Cu 合金的 DTA 升温 and 冷却曲线. 吸热峰和放热峰的外推温度分别为合金的熔点 T_m 和开始形核温度 T_n , 两者的差值即为 α -Al 的形核过冷度, 即 $\Delta T_{\text{Heter}} = T_m - T_n$. 经 0.4% Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2Cu 合金形核过冷度为 4.4 K; 经 0.4% Al-5Ti-1B + 0.08% La 细化处理的 Al-2Cu 合金形核过冷度降至 3.3 K, 表明添加微量 La 可进一步促进 α -Al 的形核.

4 分析与讨论

Al-Cu 合金的晶粒组织主要由 α -Al 形核和长大过程决定. 下面将探究复合添加 La 和 Al-5Ti-1B 对这两个阶段的影响机制.

4.1 复合添加 La 和 Al-5Ti-1B 对 α -Al 形核的影响

当向 Al-Cu 合金熔体中同时添加微量 La 和 Al-5Ti-1B 时, 凝固过程中 α -Al 依附 TiB₂ 粒子的形核率 I_{Heter} 可由经典的异质形核理论计算^[15]:

$$I_{\text{Heter}} = 10^{40} \exp \left[-\frac{16\pi \sigma_{\text{Al}/\alpha\text{-Al}}^3}{3k_B (T_m - \Delta T_{\text{Heter}}) (\Delta S_V \Delta T_{\text{Heter}})^2} f(\theta) \right], \quad (1)$$

式中, $\sigma_{\text{Al}/\alpha\text{-Al}} = 0.158 \text{ J/m}^2$ 为 Al 的固液界面能, k_B 为玻尔兹曼常数, $\Delta S_V = 1.112 \times 10^6 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$ 是 Al 的

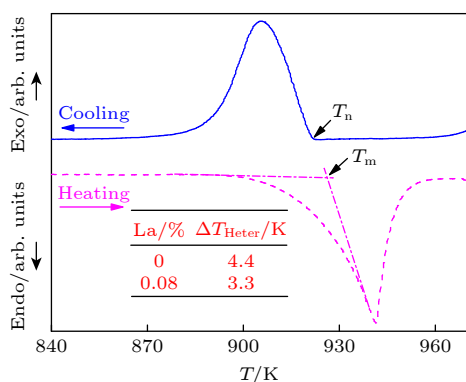


图 5 经 0.4% Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2Cu 合金的 DTA 升温 (虚线) 和冷却 (实线) 曲线, 其中 T_m 和 T_n 分别为合金的熔点和开始形核温度, $T_m = 926.2\text{K}$; 插图为 α -Al 的形核过冷度 ΔT_{Heter}

Fig. 5. DTA heating (dashed line) and cooling (solid line) curves for the Al-2Cu alloys with the addition of 0.4% Al-5Ti-1B master alloy. T_n and $T_m = 926.2\text{K}$ are respectively the nucleation temperature of α -Al and the melting point temperature of Al. Inset shows the undercooling ΔT_{Heter} .

熔化熵^[15], $f(\theta) = (\cos^3\theta - 3\cos\theta + 2)/4$, θ 为 TiB₂ 粒子和 α -Al 间的接触角. 相关表达式为

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{Al/TiB}_2} - \sigma_{\alpha\text{-Al/TiB}_2}}{\sigma_{\text{Al}/\alpha\text{-Al}}}, \quad (2)$$

式中, $\sigma_{\text{Al/TiB}_2}$ 和 $\sigma_{\alpha\text{-Al/TiB}_2}$ 分别为 Al 熔体和 α -Al 与 TiB₂ 粒子间的界面能. 由 (1) 式和 (2) 式可知, α -Al 的异质形核率主要取决于接触角 θ , 而 θ 由 $\sigma_{\text{Al/TiB}_2}$ 和 $\sigma_{\alpha\text{-Al/TiB}_2}$ 的差值决定.

基于吉布斯等温吸附方程和界面吸附定义^[15], 溶质元素 i (Ti, Cu 或 La) 作用下的 Al/TiB₂ 界面能可通过下面公式进行计算:

$$-\frac{d\sigma_{\text{Al/TiB}_2}}{d\mu_i^{\text{I}}} = -\frac{d\sigma_{\text{Al/TiB}_2}}{d\mu_i^{\text{M}}} = \Gamma_i = \frac{x_i^{\text{I}} - x_i^{\text{M}}}{\omega_{\text{Al/TiB}_2}}, \quad (3)$$

式中, Γ_i 为 Al/TiB₂ 单位界面上溶质 i 的吸附量; x_i^{M} 和 x_i^{I} 分别是基体和 Al/TiB₂ 界面处熔体中溶质 i 的摩尔分数; $\omega_{\text{Al/TiB}_2} = \sqrt{\omega_{\text{Al}}\omega_{\text{Ti}}}$ 是 Al/TiB₂ 界面的摩尔面积, Al 和 Ti 熔体的摩尔面积分别是 $\omega_{\text{Al}} = f \cdot (N_{\text{a}})^{1/3} \cdot V_{\text{Al}}^{2/3}$, $\omega_{\text{Ti}} = f \cdot (N_{\text{a}})^{1/3} \cdot V_{\text{Ti}}^{2/3}$, 这里 $f = 1.06$, N_{a} 是阿伏伽德罗常数; 纯 Al 和纯 Ti 熔体的摩尔体积分别是 $V_{\text{Al}} = 1.13 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{\text{Ti}} = 1.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[29]; μ_i^{M} 和 μ_i^{I} 分别是基体和 Al/TiB₂ 界面处熔体中溶质 i 的化学势, 平衡条件下满足 $\mu_i^{\text{M}} = \mu_i^{\text{I}}$.

Al/TiB₂ 界面处熔体中溶质 i 的化学势 μ_i^{I} 满足

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^0 + \Omega_{\text{Al}-i}(1 - x_i^{\text{I}})^2 + R_{\text{g}}T \ln x_i^{\text{I}}, \quad (4)$$

式中, μ_i^0 为纯 i 的标准化学势, R_{g} 为气体常数, T 为绝对温度, Al- i 熔体的相互作用参数为

$$\Omega_{\text{Al}-i} = R_{\text{g}}T \ln \gamma_i / (1 - x_i)^2, \quad (5)$$

γ_i 为 i 在 Al 熔体中的活度系数, 表达式为

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(1 - x_{\text{Al}} A_{\text{Al}/i}) - x_i / (1 - x_{\text{Al}} A_{\text{Al}/i}) - x_{\text{Al}} (1 - A_{i/\text{Al}}) / (1 - x_i A_{i/\text{Al}}), \quad (6)$$

其中 x_{Al} 和 x_i 分别是 Al 和 i 的摩尔分数, $A_{i/\text{Al}}$ 和 $A_{\text{Al}/i}$ 为 Wilson 参数, 具体数值参见文献 [30].

边界条件“纯 Al 熔体和 TiB₂ 粒子间的界面能^[15]”为

$$\sigma_{\text{Al/TiB}_2}^0 = \sigma_{\text{Al/TiB}_2} \big|_{x_i^{\text{I}} \rightarrow 0} = 0.853 \text{ J/m}^2, \quad (7)$$

利用 (7) 式对 (3) 式求解, 可得界面能公式:

$$\sigma_{\text{Al/TiB}_2} = -\frac{2\Omega_{\text{Al}-i}}{3\omega_{\text{Al/TiB}_2}}(x_i^{\text{I}})^3 + \frac{\Omega_{\text{Al}-i}}{\omega_{\text{Al/TiB}_2}}(x_i^{\text{I}})^2 - \frac{R_{\text{g}}T}{\omega_{\text{Al/TiB}_2}}x_i^{\text{I}} + 0.853. \quad (8)$$

Al/TiB₂ 界面处熔体中溶质 i 的摩尔分数 x_i^{I} 和基体熔体中溶质 i 的摩尔分数 x_i^{M} 满足^[15]

$$\ln \left[\left(\frac{x_i^{\text{I}}}{1 - x_i^{\text{I}}} \right) / \left(\frac{x_i^{\text{M}}}{1 - x_i^{\text{M}}} \right) \right] = \frac{2\Omega_{\text{Al}-i}}{Z} [Z_{\text{L}}(x_i^{\text{I}} - x_i^{\text{M}}) - Z_{\text{I}}(x_i^{\text{M}} - 0.5)] + \frac{(\Delta S_{\text{m}}^{\text{Al}} - \Delta S_{\text{m}}^i)T - \omega_{\text{Al/TiB}_2}(\sigma_{i/\text{TiB}_2}^0 - \sigma_{\text{Al/TiB}_2}^0)}{R_{\text{g}}T}, \quad (9)$$

式中, $Z = 12$ 为 Al 熔体中原子配位数, $Z_{\text{L}} = 6$ 和 $Z_{\text{I}} = 3$ 分别为 Al/TiB₂ 界面处原子与该层和相邻层原子的配位数; $\Delta S_{\text{m}}^{\text{Al}}$ 和 ΔS_{m}^i 分别为 Al 和 i 的熔化熵^[31], 这里

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{Al}} = 11.47 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{La}} = 5.19 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{Ti}} = 7.288 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)},$$

$$\Delta S_{\text{m}}^{\text{Cu}} = 9.768 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

$\sigma_{i/\text{TiB}_2}^0$ 为纯 i 熔体和 TiB₂ 粒子间的界面能^[15]:

$$\sigma_{i/\text{TiB}_2}^0 = \frac{0.364(2\Omega_{i\text{-B}} + \Omega_{i\text{-Ti}} - \Delta H_{\text{f-TiB}_2})}{3} + \frac{0.310 \times 1.06 f_{\text{b}}^{1/3} (\Delta H_{\text{m-Ti}} + 2\Delta H_{\text{m-B}})}{3} + (3.5 \pm 1)T, \quad (10)$$

式中, $\Omega_{i\text{-B}}$ 和 $\Omega_{i\text{-Ti}}$ 分别为 i -B 和 i -Ti 熔体的相互作用参数, $f_{\text{b}} = 0.74$ 为体堆积系数, $\omega_{i/\text{TiB}_2} \approx \sqrt{\omega_i \omega_{\text{Ti}}}$ 为 i/TiB_2 界面的摩尔面积, $\Delta H_{\text{f-TiB}_2}$ 为 TiB₂ 的生成焓, $\Delta H_{\text{m-Ti}} = 14146 \text{ J/mol}$ 和 $\Delta H_{\text{m-B}} = 50200 \text{ J/mol}$ 分别为 Ti 和 B 的熔化焓. 计算表明, 在本实验条件

下, 相比纯 Al 熔体和 TiB₂ 粒子间的界面能 $\sigma_{\text{Al/TiB}_2}^0$, 溶质 i (Ti, Cu 和 La) 作用下 $\sigma_{\text{Al/TiB}_2}$ 变化量较小 (最大变化量 $< 0.19\%$). 因此, 溶质 i 对 $\sigma_{\text{Al/TiB}_2}$ 的影响基本可以忽略, 这与前期的研究结果一致^[15].

α -Al 的经典均质形核率公式为

$$I_{\text{Hom}} = 10^{40} \exp \left[\frac{-16\pi\sigma_{\text{Al}/\alpha\text{-Al}}^3}{3k_{\text{B}}(T_{\text{m}} - \Delta T_{\text{Hom}})(\Delta S_{\text{V}}\Delta T_{\text{Hom}})^2} \right], \quad (11)$$

其中, ΔT_{Hom} 为 $\alpha\text{-Al}$ 均质形核时的开始形核过冷度. 结合 (1) 式和 (11) 式, $f(\theta)$ 与形核过冷度满足 [32]

$$f(\theta) = \frac{27(T_{\text{m}} - \Delta T_{\text{Heter}})\Delta T_{\text{Heter}}^2}{4T_{\text{m}}^3}. \quad (12)$$

根据实验数据 (图 5) 可通过 (12) 式计算得到微量 La 对 TiB_2 粒子和 $\alpha\text{-Al}$ 间接触角 θ 的影响. 不添加 La 时, 接触角为 9.7° , 而添加 0.08% La 可将 θ 降至 8.4° , 提高了 TiB_2 粒子促进 $\alpha\text{-Al}$ 异质形核的能力. 结合前面的分析可知, 稀土 La 主要是通过影响 $\alpha\text{-Al}/\text{TiB}_2$ 界面能来提升 TiB_2 粒子对 $\alpha\text{-Al}$ 的异质形核能力.

4.2 复合添加 La 和 Al-5Ti-1B 对 $\alpha\text{-Al}$ 长大的影响

在铝合金凝固过程中, 溶质元素 i 会富集 (固液分配系数 $k_i < 1$) 或贫集 ($k_i > 1$) 到熔体中 $\text{Al}/\alpha\text{-Al}$ 界面处, 限制 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒的长大. 人们通常用生长限制因子 Q_i 和 Q_{total} 来定量描述二元和多元铝合金中溶质元素的限制作用. 对于 $k_i < 1$ 和 $k_i > 1$ 合金来说, 生长限制因子 Q_i 可分别用 (13a) 式和 (13b) 式描述; Q_{total} 可用 (13c) 式表述 [33].

$$Q_i = \begin{cases} m_i c_{0i} (k_i - 1), & 0 < c_{0i} \leq c'_{\text{Si}}, \\ \frac{m_i c_{0i} (k_i - 1) (c'_{\text{Li}} - c_{0i}) k_i}{(c'_{\text{Li}} - c'_{\text{Si}}) - (1 - k_i) (c'_{\text{Li}} - c_{0i})}, & c'_{\text{Si}} < c_{0i} \leq c'_{\text{Li}}, \\ c'_{\text{Si}} < c_{0i} \leq c'_{\text{Li}}, \end{cases} \quad (13a)$$

$$Q_i = m_i c_{0i} (k_i - 1), \quad (13b)$$

$$Q_{\text{total}} = \sum Q_i, \quad (13c)$$

式中, m_i 为液相线斜率, c_{0i} 为溶质 i 初始质量分数, c'_{Si} 和 c'_{Li} 分别为溶质元素 i 的最大固溶度和共晶点成分. 当溶质元素 i 分别为 Ti, Cu 和 La 时, (13) 式中涉及的参数列于表 1.

表 1 (13) 式中涉及的参数
Table 1. Parameters used in Eq. (13).

i	k_i	$m_i/(\text{K}\cdot\%^{-1})$	$c'_{\text{Si}}/\%$	$c'_{\text{Li}}/\%$	Reference
Ti	7.8	33.3	—	—	[12]
Cu	0.17	-3.4	5.69	32.5	[34]
La	0.004	-1.71	0.05	11.7	[35]

图 6 给出了溶质元素对总的生长限制因子的影响. 可见, 溶质 Ti 和 Cu 对生长限制因子有重要贡献, 尤其是溶质 Ti 含量为 Cu 含量的 1/179, 但生长限制因子为 Cu 的 1/2; 添加 0.08% La 对应的生长限制因子为 0.08 K, 不足总生长限制因子的 1%. 因此, 微量 La 对 $\alpha\text{-Al}$ 长大过程的影响基本可以忽略.

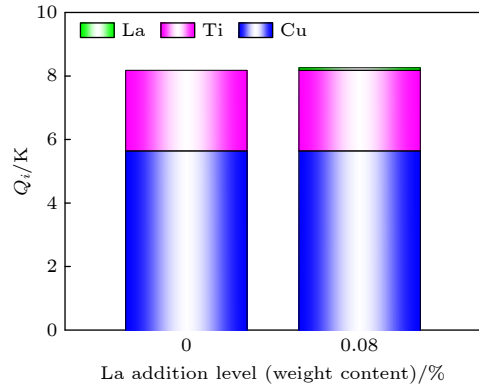


图 6 微量 La 添加量对经 0.4%Al-5Ti-1B 细化处理的 Al-2Cu 合金生长限制因子的影响

Fig. 6. Effect of trace La addition on the growth restriction factor of Al-2Cu alloy inoculated with 0.4% Al-5Ti-1B master alloy.

5 结 论

单独添加 Al-5Ti-1B 时, Cu 在 $\alpha\text{-Al}/\text{TiB}_2$ 界面处富集并改变原有 TiB_2 粒子与 $\alpha\text{-Al}$ 界面单原子层的结构, 增加了 $\alpha\text{-Al}$ 与 TiB_2 粒子间的错配度. 复合添加 Al-5Ti-1B 和微量 La 时, 元素 La 亦富集于 $\alpha\text{-Al}/\text{TiB}_2$ 界面处, 显著降低了 $\alpha\text{-Al}$ 与 TiB_2 粒子间的错配度, 减小了 TiB_2 粒子和 $\alpha\text{-Al}$ 间界面能和接触角, 提高了 TiB_2 粒子促进 $\alpha\text{-Al}$ 异质形核的能力, 从而进一步降低 $\alpha\text{-Al}$ 的形核过冷度, 提升 Al-5Ti-1B 对铝铜合金晶粒的细化效果.

参考文献

- [1] Zhang L L 2017 *Ph. D. Dissertation* (Shenyang: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [张丽丽 2017 博士学位论文 (沈阳: 中国科学院大学)]
- [2] Greer A L, Bunn A M, Tronche A, Evans P V, Bristow D J 2000 *Acta Mater.* **48** 2823
- [3] Quested T E, Greer A L 2004 *Acta Mater.* **52** 3859
- [4] Quested T E, Greer A L 2005 *Acta Mater.* **53** 4643
- [5] Easton M A, StJohn D H 2001 *Acta Mater.* **49** 1867
- [6] Easton M A, StJohn D H 2005 *Metall. Mater. Trans. A* **36** 1911
- [7] Easton M A, StJohn D H 2008 *Mater. Sci. Eng. A* **486** 8

- [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] Cibula A 1951 *J. Inst. Met.* **80** 1
- [10] Crossley F A, Mondolfo L F 1951 *JOM.* **3** 1143
- [11] Jones G P, Jones H 1987 *Solidification Processing* (Sheffield: University of Sheffield) p496
- [12] Mohanty P S, Gruzleski J E 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 2001
- [13] Fan Z Y 2013 *Metall. Mater. Trans. A* **44** 1409
- [14] Maxwell I, Hellawell A 1975 *Acta Metall.* **23** 229
- [15] Zhang L L, Zheng Q J, Jiang H X, Zhao J Z 2019 *Scr. Mater.* **160** 25
- [16] Li J H, Hage F S, Ramasse Q M, Schumacher P 2021 *Acta Mater.* **206** 116652
- [17] 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]
- [18] Han Y F 2007 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University) (in Chinese) [韩延峰 2007 博士学位论文 (上海: 上海交通大学)]
- [19] Zhang Z, Bian X, Wang Y, Liu, X 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **352** 8
- [20] Li K, Rao L, Yan H, Wang J, Sun B D 2006 *Foundry* **9** 894 (in Chinese) [李克, 饶磊, 闫洪, 王俊, 孙宝德 2006 铸造 **9** 894]
- [21] Dong T S, Cui C X, Liu S J, Liu F C 2008 *Rare Metal Mater. Eng.* **1** 29 (in Chinese) [董天顺, 崔春翔, 刘双进, 刘福才 2008 稀有金属材料与工程 **1** 29]
- [22] Wang Z J, Si N C 2015 *Rare Metal Mater. Eng.* **44** 2970
- [23] Ma T F, Chen Z Y, Nie Z R, Huang H 2013 *J. Rare Earths* **31** 622
- [24] Wang K, Cui C X, Wang Q, Liu S, Gu C 2012 *Mater. Lett.* **85** 153
- [25] Wang K, Cui C X, Wang Q, Zhao L, Hu Y 2013 *J. Rare Earths* **31** 313
- [26] Zhang L L, Song Y, Yang L J, Zhao J Z, He J, Jiang H X 2022 *Materials* **15** 600
- [27] Zhang M X, Kelly P M, Easton M A, Taylor J A 2005 *Acta Mater.* **53** 1427
- [28] Wang Y, Fang C M, Zhou L, Hashimoto T, Fan Z 2018 *Acta Mater.* **164** 428
- [29] Iida T, Guthrie R I L 1993 *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford: Clarendon Press) p71
- [30] Fan T X, Yang G, Zhang D 2005 *Metall. Mater. Trans. A* **36** 225
- [31] Dinsdale A T 1991 *Calphad.* **15** 317
- [32] 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]
- [33] Zhang L L, Jiang H X, He J, Zhao J Z 2020 *Scr. Mater.* **179** 99
- [34] Okamoto H 2013 *J. Phase Equilib. Diffus.* **34** 493
- [35] Elliott R P, Shunk F A 1981 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **2** 219

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

Yang Lin-Jie¹⁾²⁾ Zhang Li-Li^{1)2)†} Jiang Hong-Xiang¹⁾²⁾

He Jie¹⁾²⁾ Zhao Jiu-Zhou^{1)2)‡}

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

2) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China*)

(Received 6 December 2022; revised manuscript received 13 February 2023)

Abstract

Grain refinement of aluminium alloys can not only reduce the defects (such as segregation and hot tearing) but also improve the mechanical properties. Adding Al-5Ti-1B master alloy to the melt has become a common method to refine the solidification microstructure of aluminium alloys. A lot of researches have been carried out to uncover the grain refining mechanisms as well as to show the microstructure formation under the effect of grain refiner. These researches demonstrated that the grain refining efficiency is closely related to the number density of TiB₂ particles as well as the solute Ti concentration in the melt. However, there exist still problems to be resolved, such as the limited grain refinement potency of Al-5Ti-1B master alloy. Recently, the addition of trace La to the melt has attracted much attention to control the microstructure of aluminium alloys. The Al-Cu alloys are widely applied to the automobile and aerospace fields due to their high strength, good ductility and high temperature properties. It has been reported that Cu can segregate to Al/TiB₂ interface in the Al-Cu melt inoculated with Al-5Ti-1B master alloy. But the effect of Cu segregation on the grain refinement result is not clear yet. Meanwhile, whether the grain refinement effect of Al-5Ti-1B master alloy on Al-Cu alloy can be improved by the addition of trace La has not been reported.

Solidification experiments are carried out for Al-2Cu alloy with the addition of Al-5Ti-1B master alloy+trace La. The synergistic effect of trace La and Al-5Ti-1B on the solidification microstructure of Al-2Cu alloy is investigated. It is found that trace La can effectively enhance the refinement result of Al-2Cu alloy and further diminish the nucleation undercooling. Experimental and calculated results demonstrate that solute Cu segregates to the Al/TiB₂ interface and thus increases the interatomic spacing mismatch between Ti (0001) plane of the TiB₂ particles and the interfacial monolayer, while La segregation reduces the interatomic spacing mismatch. The trace La addition reduces the interfacial energy between α -Al and TiB₂ particles, improves the potency of TiB₂ particles to nucleate α -Al, and thus enhances the grain refinement result of Al-5Ti-1B master alloy.

Keywords: grain refinement, trace element, segregation, aluminium alloys

PACS: 64.75.Op, 81.30.Fb, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.72.20222334

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0716303), the China Manned Space Station Project, and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51901231, 51971227).

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

‡ Corresponding author. E-mail: jzzhao@imr.ac.cn

微量元素La和Al-5Ti-1B复合细化Al-Cu机理

杨林洁 张丽丽 江鸿翔 何杰 赵九洲

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

Yang Lin-Jie Zhang Li-Li Jiang Hong-Xiang He Jie Zhao Jiu-Zhou

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 086401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222334

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222334>

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

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>

铋黄铜中微量元素的高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱定量分析

Quantitative analysis of trace elements in bismuth brass with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectrum

物理学报. 2021, 70(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202018>

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>

硼在fcc-Fe晶界偏析及对界面结合能力影响的第一性原理研究

First-principles study of boron segregation in fcc-Fe grain boundaries and its influence on interface adhesive strength

物理学报. 2021, 70(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210361>

空间约束结合梯度下降法提高铝合金中Fe成分激光诱导击穿光谱技术检测精度

Accuracy improvement of Fe element in aluminum alloy by laser induced breakdown spectroscopy under spatial confinement combined with gradient descent

物理学报. 2021, 70(20): 205204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210792>

Fe-Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe-Cr alloys

物理学报. 2021, 70(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>