

金属晶粒自身细化*

边秀房 邹新国 刘广荣 刘相法 马家骥

(山东工业大学, 济南 250061)

摘要 本文介绍了一种金属晶粒细化的新工艺, 即利用金属本身已有的非自发形核潜力, 使 Al, Cu, Sb 晶粒细化. 探讨了金属自身激冷薄片的冷却速度、加入量、保温时间对晶粒细化效果的影响. Al 的自身细化效果与加入适量的 Al-Ti-B 中间合金相当; Cu 和 Sb 的自身细化效果良好. 根据金属遗传原理探讨了晶粒自身细化机理.

关键词 晶粒自身细化, Al, Cu, Sb

金属晶粒细化后, 组织和化学成分均匀, 热裂倾向减小, 机械性能提高, 宏观偏析现象减小, 铸锭塑性变形能力提高. 因此, 晶粒细化一直是金属加工研究的重要内容之一.

到目前为止, 国内外用于金属晶粒细化的工艺都是借助于外来能量, 如振动^[1]、电磁搅拌^[2]、对流^[3]和超声波处理^[4]等, 或借助于外来异质结晶核心, 如铝合金中加入 Al-Ti^[5], Al-Ti-B^[6, 7], Al-Ti-C^[8]等中间合金, 铜合金中加入 Zr, B 等^[9]元素. 但是, 外来能量需要特殊的设备和工艺, 在实际工业生产中较难实现. 添加外来质点工艺, 成本高, 工艺复杂, 且有时因外来质点的加入, 使金属外来颗粒、夹杂增多, 塑性降低.

本文介绍的是一种全新的、利用金属固有的异质核心细化其本身晶粒的方法.

1 实验方法

试验用工业纯 Al, Cu, Sb 的成分见表 1. 将同一种工业纯 Al 在电阻炉内熔化, 升温至 780—800 °C, 用厚 50 mm 的纯 Cu 压块, 迅速地将 Al 液压成厚度小于 0.2 mm 的激冷薄片, 然后, 分别炉次, 控制纯 Al 液在 740—760 °C, 将薄片按不同的量加入 Al 液. 保温 5 min, 在 740 °C 温度条件下, 浇注成直径 46 mm × 20 mm 的圆柱型试样, 用于分析晶粒度. 铸型为 45 钢钢杯, 浇注时放在光滑的耐火砖上.

表 1 试验用纯金属成分

Table 1 The composition of pure metals used in experiments (mass fraction, %)

Metal	Al	Cu	Sb	Si	Fe	Other elements
Al	≥ 99.60	0.01		0.08	0.10	0.21
Cu	< 0.001	≥ 99.950		0.001	0.004	< 0.045
Sb		0.01	≥ 99.85		0.02	0.12

* 收到初稿日期: 1996-08-16, 收到修改稿日期: 1997-02-17

本文通讯联系人: 边秀房, 教授, 济南(250061)山东工业大学材料科学与工程学院

晶粒度的测量方法如下: 将试样底面去掉 3 mm 厚使之平整, 然后磨光. 将纯 Al 和 Sb 试样放入氢氟酸、盐酸和硝酸的混合液中浸蚀, 纯 Cu 放入氯化铁和盐酸的水溶液中浸蚀. 按公式 $F = S/n$ 计算晶粒平均面积^[10]. 式中: F ——晶粒平均面积, 即晶粒度, mm^2 ; S ——测量标注面积, mm^2 ; n ——标注圆面积内的晶粒总数, $n = p + 0.67q$, 其中 p 和 q 分别为标注圆内晶粒数和标注圆周切割晶粒数.

纯 Al 激冷薄片的冷却速度测试方法如下: 将不同厚度的激冷薄片在 JCXA-733 型扫描电子显微镜下测量二次枝晶间距, 根据文献 [11] 估算冷却速度. 扫描电子显微镜的加速电压为 20 kV, 探针电流为 5×10^{-9} A.

纯 Cu 在中频感应电炉内熔炼, 纯 Sb 在电阻炉内熔炼, 具体工艺同 Al.

2 实验结果

对不同冷却速度的纯 Al 激冷薄片分析晶粒度, 结果如图 1 所示. 图 2a, b 分别是冷却速度为 2×10^3 和 $5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 激冷片的显微组织, 图 2c, d 分别是 2×10^3 和 $5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

冷速下 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶的照片. 图 3 系激冷薄片加入量为 10% 时, 其不同冷却速度对试样晶粒度的影响. 在加入量相同的情况下, 随着激冷薄片冷却速度的提高, 纯 Al 的晶粒度减小. 当 Al 液中加入图 2d 所示的冷速达 $5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 的激冷薄片时, Al 试样的晶粒度为 0.04 mm^2 , 相当于 Al-Ti-B 中间合金或适量元素 Ti, B 的细化程度^[12, 13]. 当激冷薄片的冷却速度继续增大时, 其自身细化效果无明显增加.

将冷却速度为 $5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 的激冷薄片, 按不同的加入量加入 $740\text{--}750 \text{ } ^\circ\text{C}$ 的 Al 液中, 保温一定时间后, 在 $740 \text{ } ^\circ\text{C}$ 浇入直径 $46 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱型 45 钢钢杯模中.

由于浇注温度、铸型材料、冷却条件等凝固条件相同, 所以加入激冷片后所得的纯 Al 试样的冷速相同. 激冷薄片加入量与晶粒度的关系如图 4 所示. 图 5 为加入不同量的激冷薄片获得的宏观晶粒的实物照片. 其中试样 c 的晶粒细化程度相当于加入细化元素 Ti 和 B 后的细化程度.

同 Al-Ti, Al-Ti-B, Al-Ti-C 等细化剂一样, 当激冷片加入到 Al 熔体后, 随着保温时间的延长, 激冷片的细化效果也有衰退现象. 图 6 所示为保温时间与细化效果之间的关系. 尽管这种细化作用的时间比较短, 但适合连铸连轧生产条件. 为了考察加入激冷片后 Al 熔体产生的温度变化对晶粒细化的影响, 特加入室温炉料与加入激冷片作对比 (加入炉料后的熔体处理、浇注、冷却条件同上), 其试验结果如图 7 所示.

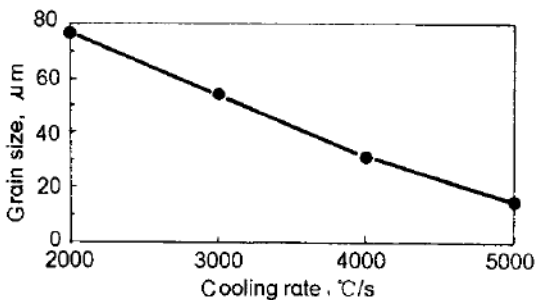


图 1 激冷片晶粒度与冷却速度的关系

Fig.1 Relationship between the grain size of sheet and the cooling rate

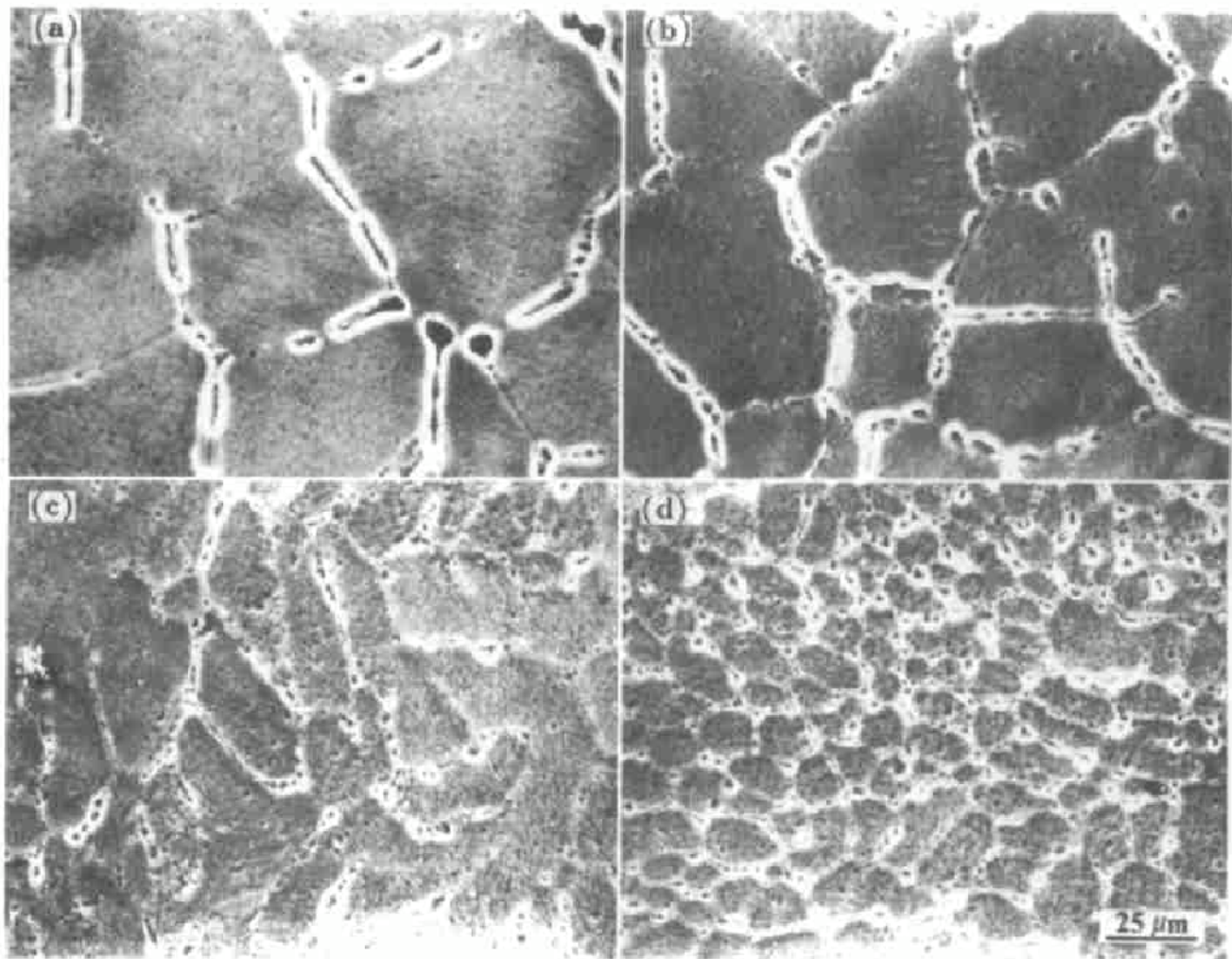


图 2 激冷片的显微组织

Fig.2 Microstructures of pure Al sheets obtained under different cooling rates

- (a) 2000 °C / s, grain morphology (b) 5000 °C / s, grain morphology
(c) 2000 °C / s, dendritic morphology (d) 5000 °C / s, dendritic morphology

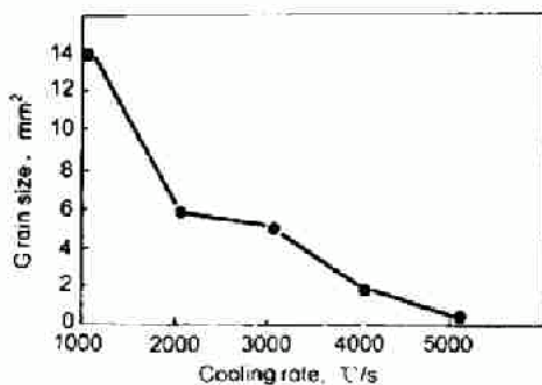


图 3 纯Al晶粒度与加入的激冷薄片冷速的关系

Fig.3 Relationship between the grain size of pure Al and the cooling rate of added sheet

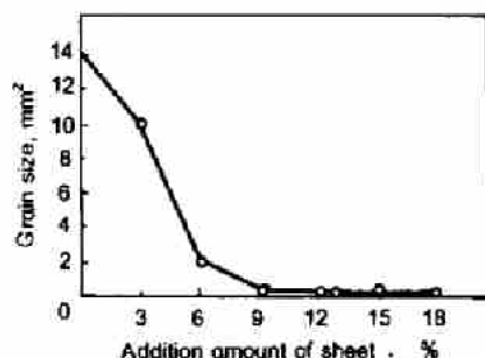


图 4 纯Al晶粒度与激冷薄片加入量的关系

Fig.4 Relationship between the grain size of pure Al and the addition amount of sheet with the cooling rate 5×10^3 °C / s

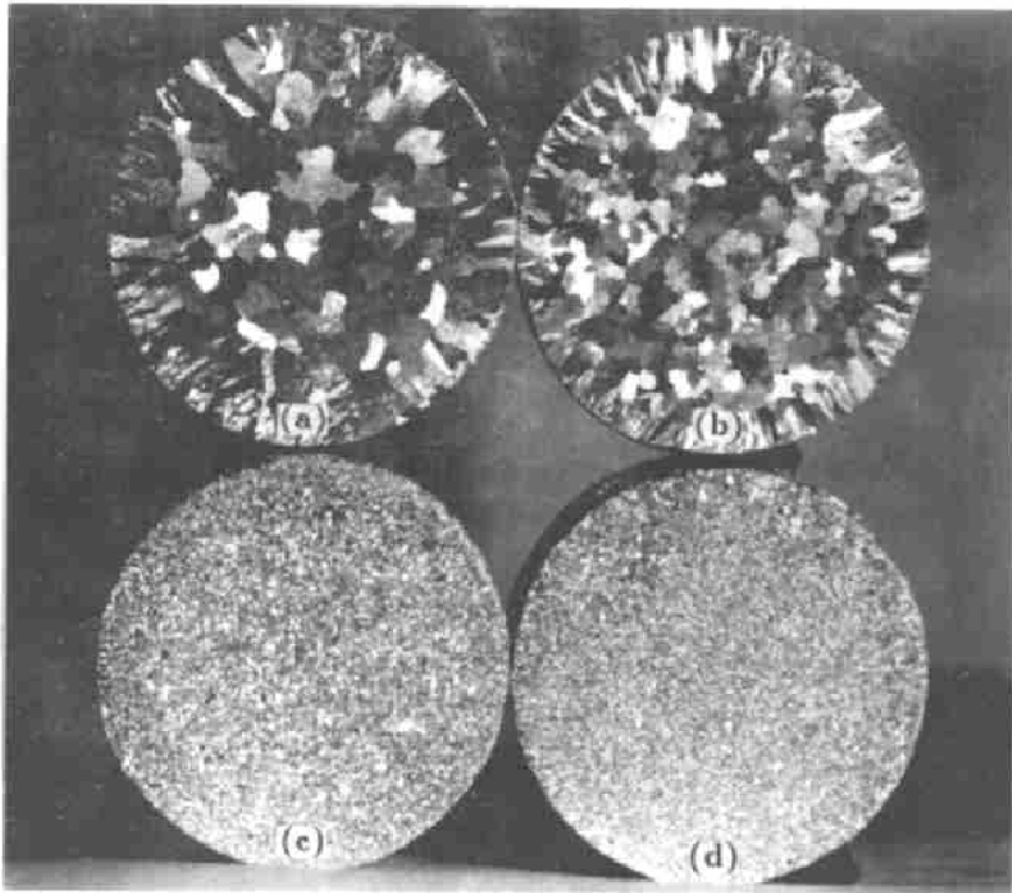


图 5 激冷薄片加入量对纯 Al 晶粒度的影响

Fig.5 The effect of addition amount of sheet on grain size of pure Al

(a) 0 (b) 6% (c) 10% (d) 18%

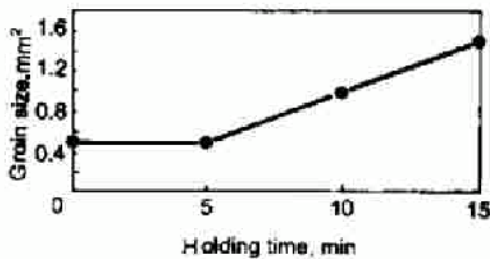


图 6 晶粒度与保温时间的关系 (激冷片加入量为 10%)

Fig.6 Relationship between the grain size and the holding time in molten Al

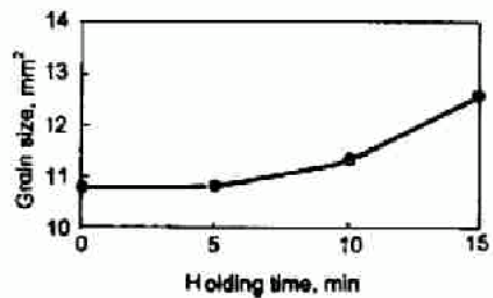


图 7 加入室温炉料(加入量为10%)后晶粒度与保温时间的关系

Fig.7 Relationship between the grain size and the holding time in molten Al after adding 10% room-temperature furnace charge

图 8a, b 分别为纯 Cu、纯 Sb 中加入 Cu 和 Sb 激冷薄片后晶粒被细化的实物照片. 薄片冷速为 $5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$, 加入量为 10%. 图 8 中的上半试样为未加激冷薄片的晶粒度, 下半试样为加入激冷薄片后, 在相同铸造条件下的晶粒度.

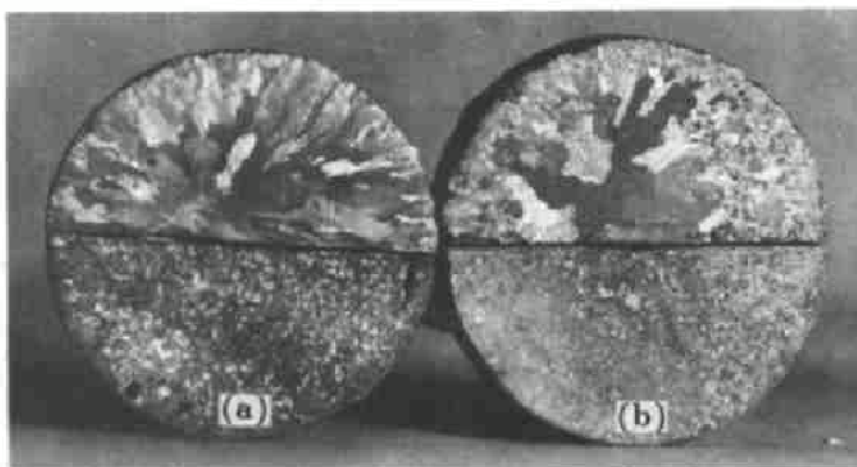


图 8 纯 Cu, Sb 自身晶粒细化实物照片

Fig.8 Original structures (the upper parts) and self-grain refined structures (the lower parts) for pure Cu (a) and pure Sb (b)

3 讨 论

任何纯金属, 实际上都不是绝对纯净的. 例如, 纯度为 99.999999% 的纯金属, 仍含有 10^{-8} 的杂质. 每摩尔体积中的原子总数为 6.02×10^{23} , 则每立方厘米的金属中所含杂质原子数约为 10^{15} 数量级. 这些杂质原子是多种多样的, 存在形式也不相同. 如果这些杂质原子都以边长为 1000 个原子的立方体出现, 那么, 在每立方厘米的液态金属中, 就有 10^6 个这样的质点存在, 由这些原子群体构成了相对稳定的集团, 即团簇^[14] (也有人称之为原子簇^[15]). 它们的存在构成了凝固形核的结晶核心, 而且原子簇对组织遗传起到了至关重要的作用. 但是, 在通常的凝固条件下, 只有一少部分团簇作为异质形核质点, 此即为有效核心, 故所得的试样晶粒都比较粗大, 如图 5a, 8a, b 的上试样所示.

同生物一样, 金属也具有遗传现象^[16], 前苏联对金属遗传做了深入细致的研究工作. 所谓金属的遗传性^[17], 是指原始炉料材料的组织和性能在铸件中保留的倾向, 也就是金属在结构上, 或者是在物理性质方面的相似点由初始目标向第二目标的传递. 在此过程中, 传递的是金属的遗传基因^[18], 即在炉料金属中存在有活性的 (活化的) 未溶解的夹杂物, 经多次重熔后, 它们的数量和形核活度仍是稳定的. 当在快速凝固条件下结晶时, 大量的团簇都作为有效的异质形核核心, 所以, 激冷片的晶粒度十分细小. 将此激冷片重新加入到同成分的 Al 熔体中, 激冷片重新熔化, 但是在快速凝固条件下作为有效核的这些团簇, 在一定的温度条件下, 在一定的时间里, 仍维持其结晶的有效性. 在随后的结晶条件下, 它们如同遗传因子一样将母合金的微观结构保留下来, 从而使金属得以细化, 如图 5c, d, 图 8a, b 的下试样所示.

试样在凝固过程中, 由于凝固条件相同, 晶粒生长大致相同, 所以, 试样晶粒度的差

别, 主要来自形核率的不同. 加入激冷片后, 激冷片中的 α (Al) 晶体迅速熔化, 但是大量的杂质原子簇仍作为有效的结晶核心, 所以, 熔体中有效的结晶核心的数量增加, 形核率也随之增加, 如图 6 所示的加入室温炉料后, 在相同的条件下结晶, 却没有明显的细化效果, 充分说明了这一点. 但是, 这种有效结晶核心的有效性并不是无限的, 当保温超过一定的时间后, 其有效的结晶核心作用将开始衰退, 细化效果也随着降低, 如图 6 所示.

除 Al 外, 金属 Cu, Sb 都具备这种晶粒自身细化的性质, 如图 8 所示.

4 结 论

(1) 金属 Al, Cu, Sb 具有晶粒自身细化的性质.

(2) 加入 10% 冷却速度为 5×10^3 °C/s 的激冷薄片, 纯 Al 的晶粒细化效果与加入适量的 Ti, B 元素的细化效果相当.

(3) 晶粒自身细化是金属遗传的具体表现.

参 考 文 献

- 1 Mitra P K, Bhattacharya I N. *Trans India Inst Met*, 1986; 39 (2) : 150
- 2 Бонзарев Б И, Налалков В И, Тарарышкин В И 著, 王永海, 张发明, 高 革译. 变形铝合金的细化处理. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 201
- 3 Flemings M C. *Solidification processing*, New York: Mc Graw Hill, 1974: 155
- 4 胡汉起. 金属凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 294
- 5 Hadlet D. *Solidification processing*, London: The Institute of Metals, 1987: 141
- 6 Spittle J A, Sadlis. *Cast Metals*, 1995; 7: 247
- 7 Mondolfo L F. *Solidification processing*, London: The Institute of Metal, 1987: 133
- 8 Banerji A, Reif w. *J Mater Sci*, 1994; 29: 1958
- 9 安阁英. 铸件形成理论. 北京: 机械工业出版社, 1990: 147
- 10 铝及铝合金加工制品低倍组织检验方法, GB3247—82
- 11 Matyja H, Giessen B C, Grant N J. *J Inst Met*, 1968; 96: 30
- 12 Pearson J, Birch M E J, Haldet D. *Solidification Technology in the Foundry and Casthouse*, London: Mid-Count Press, 1980: 70
- 13 Pontes P S, de Galiza J A, Robert M H, Cupini N L. *Solidification Technology in the Foundry and Casthouse*, London: Mid-County Press, 1980: 74
- 14 王广厚. 物理学进展, 1994; 14: 121
- 15 蔡英文, 范新会, 李建国, 傅恒志. 西北工业大学学报, 1996; 14: 323
- 16 刘相法, 边秀房, 李 辉, 马家骥. 金属学报, 1996; 32: 149
- 17 Гцршовцч Н Г. *Кристаллизация и свойства чугуна в отливках*. М Л: Машиностроение, 1966: 562
- 18 Данцлов В И. Нецмарк В Е. *ЖЭТФ*, 1940; 10: 942

SELF GRAIN REFINEMENT OF METALS

BIAN Xiu fang, ZHOU Xinguo, LIU Guangrong, LIU Xiangfa, MA Jiaji (Shandong University of Technology, Ji'nan, 250061)

(Manuscript received 1996-08-16, in revised form 1997-02-17)

ABSTRACT A new technology of grain refinement of metals, self grain refinement, obtained by the utilization of the nucleation potential inherent in commercially pure Al, Cu and Sb has been described. The effects of the cooling rate, adding amount and holding time in molten metal for the rapidly solidified sheet of these metals on self grain refinement have been examined. The effectiveness of the self grain refinement of aluminium is equal to that of a master Al-Ti-B added in the aluminium. Cu and Sb also have the effectiveness of the self grain refinement. The mechanism of the self grain refinement of metals has been studied on the heredity theory of metals.

KEY WORDS self grain refinement, aluminium, copper, stibium

Correspondent: BIAN Xiu fang, professor, Colledge of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Ji'nan 250061