

E03.相分离冶金与材料

分会主席：赵九洲、刘兴军、朱苗勇、许晶、刘建华、何杰

E03-01

冶金及材料领域的相分离现象及本研究团队的相关工作简介

赵九洲

中国科学院金属研究所

相分离现象在冶金及材料制备领域十分常见，例如，偏晶合金凝固、泡沫金属制备、合金熔体净化等均涉及相分离过程。本文简述了相分离现象及其在冶金与材料制备相关领域的主要应用，介绍了本研究团队的相关研究工作情况。

E03-02

2205 双相不锈钢中奥氏体与铁素体间应变分配的原位研究

张潇，王培，李殿中，李依依

中国科学院金属研究所

利用同步辐射高能 X 射线、SEM 与 EBSD 对含 40%奥氏体+60%铁素体的 2205 双相不锈钢在单轴拉伸过程中铁素体与奥氏体之间应变分配进行了原位研究。同步辐射高能 X 射线衍射结果表明，在微观弹性阶段奥氏体与铁素体之间不存在应变分配现象。随着外加应力的增加，奥氏体与铁素体几乎同时发生微观屈服，同时奥氏体的应变开始向铁素体中转移。这种现象同样被原位 SEM 所观察到，在拉伸过程中奥氏体与铁素体中几乎同时产生滑移带，表明奥氏体与铁素体几乎同时发生了塑性变形，而奥氏体中的滑移带穿过相界进入相邻的铁素体晶粒之中，这意味着塑性形变过程中奥氏体中的形变传递到铁素体之中。进一步的 EBSD 表征发现在形变初期，微观应变大多集中于奥氏体晶粒内部临近奥氏体与铁素体相界的区域，随着形变量的增加奥氏体晶粒内部逐渐发生塑性变形，而铁素体中的微观形变主要集中于相界处。这意味着两相进入塑性变形阶段后奥氏体更容易继续发生变形，而铁素体继续变形相对困难，从奥氏体中移到铁素体中的形变聚集到了铁素体与奥氏体的相界处。本研究利用同步辐射高能 X 射线在统计层面对材料中微观尺度应变进行研究，利用 SEM 与 EBSD 在介观尺度对同步辐射高能 X 射线的实验结果补充与解释。通过结合同步辐射高能 X 射线、SEM 与 EBSD 的优势，建立了多相材料中微观形变多尺度研究的方法。

E03-03

超重力条件下高温熔体凝固过程的相分离

郭占成

北京科技大学

钢铁冶金新技术国家重点实验室

E03-04

三元 Al-Sn-Si 偏晶合金的超声凝固机制研究

王宝剑，翟薇，刘金明，魏炳波

西北工业大学

将频率为 20 kHz，振幅分别为 0、7.2、14.4 和 21.6 μm 的功率超声引入三元 Al-45%Sn-5%Si 难混溶合金的凝固全程，探索了不同超声振幅下偏晶合金微观形貌的演化。同时，将 20 kHz、14.4 μm 的高强超声引入不同的凝固阶段，揭示了超声对宏观偏析抑制和凝固组织细化的机理。热分析表明，在 807K 时初生(Al)相开始形核，随后在 801K 时发生三元偏晶反应： $L_1 \rightarrow L_2 + (\text{Al}) + (\text{Si})$ ，最后在 497K 时发生三元共晶反应： $L_2 \rightarrow (\text{Al}) + (\text{Si}) + (\text{Sn})$ 。无论是在静态条件，还是在超声作用下，均生成(Al)、(Si)和(Sn)三相，并没有新相生成。在静态条件下，试样沿重力方向发生了严重的宏观偏析，而在凝固过程的全程施加超声，随着超声振幅的不断提高，试样中宏观偏析的程度逐渐降低，同时凝固组织也得到显著细化。如果在液相阶段施加超声，宏观偏析可以得到有效抑制，这是因为超声的声流效应对液态合金的搅拌作用和空化效应对第二液相液滴的破碎作用可以有效抑制 Stokes 运动和 Marangoni 运动。而如果在初生(Al)相形核开始之后施加超声，试样中依然存在严重的宏观偏析，这是由于(Al)相和(Si)相的形核与长大以及熔体温度的降低导致粘滞力的急剧增大，严重阻碍了声流的产生。超声作用下，凝固组织中的气孔率会显著降低，且在液相施加超声时，除气效果更好。在初生(Al)相形核开始之后施加超声，超声的空化引起的晶体形核和空化引起的枝晶碎断可以有效地细化凝固组织，而液相阶段施加超声，对凝固组织的细化作用并不明显。

E03-05

液相分离型 Al 基水解制氢复合粉体的制氢性能及机理研究

刘兴军^{1,2}, 陈信任², 柳玉恒², 张锦彬², 王翠萍²

1. 哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院
2. 厦门大学材料学院及福建省材料基因工程重点实验室

铝水解制氢技术因具有成本低、效率高、安全性高、环境友好等特点而备受关注^[1]。然而在实际应用过程中,传统铝基水解制氢材料暴露在空气中容易被氧化,导致其失去反应活性^[2]。因此,研发一种兼具抗氧化性和高制氢性能的铝基水解制氢材料是一个重要课题。本研究采用 CALPHAD 方法进行合金的成分设计,利用气雾化制粉技术制备了液相分离型 Al-(Bi 或 Sn) 基复合粉体,并研究了复合粉体的水解制氢性能、抗氧化性能及其反应机理。研究表明:(1)在 Al-Sn 基合金中仅能得到富 Sn 相在富 Al 相晶界偏析的复合粉体^[3];在 Al-Bi 基合金中,通过调整两液相的体积分数,可以获得富 Bi 相部分包裹或完全包裹富 Al 相的复合粉体。这种包裹或半包裹的复合结构使得该复合粉体在空气中具有优良的抗氧化性能。(2)富 Al 与富(Bi 或 Sn)相的熔点以及热膨胀系数差异可以促进材料表面及内部微裂纹的形成^[4],使得液态水可以由微裂纹渗透到材料的内部,从而提高该类合金粉体的水解制氢性能。(3)在空气中收集的 Al-10Bi-10Sn wt.%复合粉体与 30℃的蒸馏水反应时,转化率能在 16 min 内达到 91.3%,且反应不受水温限制,即使在 0℃,转化率仍可在 88 min 内达到 80%。

E03-06

高品质汽车板用钢洁净度控制技术研究

李海波^{1,2}, 苑鹏^{1,2}, 马文俊^{1,2}, 邓小旋^{1,2}, 王新华³, 李海波¹, 苑鹏¹, 马文俊¹, 邓小旋¹, 王新华¹, 李海波, 苑鹏¹, 马文俊¹, 邓小旋¹, 王新华¹

1. 首钢集团有限公司技术研究院
2. 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验
3. 北京科技大学

汽车板用钢对表面品质提出越来越高的要求,而 Al₂O₃ 夹杂物和结晶器保护渣是引起汽车板用钢表面缺陷的重要原因。借助 ASPEX 对冶炼过程中夹杂物的生成及演变过程、形成机理和控制要素进行了系统分析。结果表明:Al₂O₃ 夹杂物的去除效率和炉渣对钢液的二次氧化是造成簇群状 Al₂O₃ 夹杂物的主要原因,而 Al₂O₃ 夹杂物粘附于水口内壁导致流场恶化是导致保护渣卷入的重要原因。在生产过程中,通过控制钢液中氧含量、脱氧工艺以及合金加入时机,可以实现簇群状 Al₂O₃ 夹杂物在 RH 真空过程的快速去除。通过对炉渣进行脱氧改质和化学成分控制,控制炉渣 T.Fe<6%,同时将 w(CaO)/w(Al₂O₃) 控制在 1.0~1.5 的范围内,二次氧化得到明显抑制,同时炉渣对 Al₂O₃ 夹杂物的吸收能力增强,钢液中的夹杂物明显降低,水口堵塞程度和轧板线状缺陷得到有效控制。

E03-07

铁渣稀土直接合金化稀土钢冶炼及合金化效果分析

任慧平

内蒙古科技大学

E03-08

TiC 颗粒对 Al-Bi 合金液-液相变过程的影响

孙倩¹, 胡志力¹, 赵九洲², 江鸿翔², 何杰²

1. 武汉理工大学
2. 中国科学院金属研究所

实验研究了 TiC 对 Al-Bi 合金显微组织的影响,发现富 Bi 弥散相颗粒的平均尺寸随着 TiC 添加量的增加呈现先保持不变、增大、减小再保持不变的趋势,添加适量的 TiC 能有效细化 Al-Bi 合金凝固组织;建立了 TiC 颗粒在合金熔体中的动力学行为模型及 TiC 作用下 Al-Bi 合金凝固过程中组织演变理论模型,模拟计算了 TiC 颗粒在熔体中溶解及冷却沉淀析出过程,分析了 TiC 颗粒在合金熔体中的动力学行为对 Al-Bi 合金液-液相变过程的影响,结果表明,冷却至 Al-Bi 偏晶合金互溶线温度时,熔体中沉淀析出的 TiC 颗粒可以作为弥散相液滴的有效异质形核质点;TiC 颗粒对弥散相液滴的细化效果主要取决于温度降至偏晶合金互溶线温度时熔体中存在的 TiC 颗粒的数量密度,只有当冷却至偏晶合金互溶线温度时熔体中存在的 TiC 颗粒的数量密度足量时,微量化合物的添加则会细化弥散相液滴,促使形成弥散型偏晶合金凝固组织。

E03-09

高端轴承钢冶炼及浇注过程超洁净化研究

朱苗勇, 邓志银, 郑淑国

东北大学

结合高端轴承钢铸坯母材采用的转炉-精炼-大方坯连铸生产工艺流程, 针对当前大型夹杂物控制稳定性差而直接制约高端轴承钢超洁净化的实际, 研究了高端轴承钢冶炼过程中夹杂物的转变行为机理, 揭示了夹杂物在脱氧和精炼过程的转变行为规律; 研究了精炼过程钢包耐火材料-钢液-钢包釉的相互作用行为, 揭示了钢包的耐火材料、挂渣、使用制度对钢中夹杂物演变和洁净度的影响规律, 提出了适合高端轴承钢生产的钢包使用制度; 提出并研究了钢包浇注过程环出钢口吹氩控制下渣新工艺, 发现可消除浇注钢包的汇流漩涡下渣, 解决了现有技术无法检测此类下渣的问题, 而且能抑制排流沉坑下渣, 显著降低下渣临界高度。本研究为高端轴承钢的超洁净化生产提供了指导。

E03-10

热电材料中相分离的理论预测、控制及其对输运性能的影响

耿慧远, 何天红, 刘冬梅, 李新中, 郭景杰

哈尔滨工业大学

热电材料能够利用固体内部声子及载流子输运来实现热能与电能之间直接转换。采用热电材料制成的热电器件具有体积小、无移动部件、稳定性高等优点, 在发电和制冷两个方向都有重要的应用价值。高性能的热电材料应具有低的热导率和高电导率, 因此需要实现对电子和携带热能的声子的选择性散射。通过相分离形成的纳米析出相或调幅分解相等微观结构是实现这种选择性散射的重要手段。

力学方法与密度泛函理论方法相结合, 预测了一些重要热电材料的相分离特性, 通过超快凝固速度或者超高温梯度条件调控相分离过程, 大幅度提高了现有热电材料的转换效率。基于 Boltzmann 输运理论, 我们的研究指出纳米沉淀析出相主要影响低频声子的传播, 而调幅分解所形成的共格界面主要影响中高频声子的传播。

E03-11

核燃料体系中的相分离及其合金设计

王翠萍¹, 卢勇¹, 罗辉¹, 黄艺雄¹, 赵怡潞¹, 刘兴军^{2,1}

1. 厦门大学材料学院及福建省材料基因工程重点实验室

2. 哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院

核能作为一种重要的新能源, 具有可替换化石燃料、减少环境污染和降低发电成本等优点^[1]。高性能金属型核燃料的研究与开发, 是实现核反应堆安全、高效运行的重要物质保障^[2]。U 基合金是重要的金属型核燃料。U 与 Nb、Mo、Zr 等元素在高温时会形成具有体心立方结构的 γ 相, 其对称性好, 具有较为理想的抗腐蚀性能和机械力学性能。由于 U 基合金燃料在辐照条件下会出现肿胀^[3], 因此, 具有各向同性的 γ 相是 U 基核燃料使用的理想结构。例如: 在无辐照的 U-Nb 二元合金系中, U 和 Nb 可以形成 BCC 结构的无限固溶体 (γ 相), 并且在 920.15K、(13.33-70)at.%Nb 的成分范围内 BCC 相存在两相分离区; 然而, 在长期辐照条件下 U-Nb 合金会发生特殊的相变, 在低温下出现了 BCC 相并且 BCC 相也存在相分离现象^[4]。相分离在核燃料中会导致原子的偏聚, 对核燃料的性能有一定的影响。因此研究核燃料的热力学相图和辐照条件下的平衡相图, 对更安全、高效的使用核能具有重要的理论价值。

本研究利用 CALPHAD 方法, 采用亚规则溶体模型描述溶体相的 Gibbs 自由能, 采用亚点阵模型描述金属间化合物相的 Gibbs 自由能, 计算了部分相分离型 U 基合金的相图, 并建立了核燃料合金的热力学数据库; 基于扩散方程建立了适合辐照条件下平衡相图的有效自由能模型, 计算了部分相分离型 U 基合金的辐照平衡相图。计算的相图能很好的解释辐照条件下出现的反常相变及相分离现象, 这些信息可为核燃料的设计及制备提供重要的理论指导。

E03-12

中间包内非等温流动现象及夹杂物运动规律

潘宏伟¹, 杨晓山², 季晨曦¹, 李海波¹, 邓小旋¹, 程树森³

1. 厦门大学材料学院及福建省材料基因工程重点实验室

2. 哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院

在连铸过程中,钢包内钢水温度高于中间包钢水温度 30-40℃,不同温度的钢水在中间包内混合后产生自然对流,中间包内的流动状态属于持续变化的非等温流动状态,影响夹杂物的去除和控流装置的设计,与传统的等温研究方法和结论存在差异。本文采用数值模拟和工业试验相结合的方法,研究表明:(1)在等温条件下,计算得到的活塞区、返混区和死区的体积分数分别为 67.5%, 1.6%, 30.9%,而在非等温条件下,上述三种体积分数分别为 75.7%、6.1%、18.2%;(2)在浇注初期,来自钢包的高温流股倾向于沿着中间包自由液面流动,有利于夹杂物去除;在浇注的中后期,来自钢包的流股温度持续降低,倾向于沿着中间包底部流动,不利于夹杂物去除。为了改善浇注中后期的夹杂物去除不利条件,提出了基于气泡直径控制策略的中间包底吹气工艺,工业应用结果证实,采用该工业后中包内 1-5 μm 、5-10 μm 、20-50 μm 级别的夹杂物分别降低了 40%、30%、14%。

E03-13

扩散偶界面周期性层片组织的相场法研究

卢勇¹, 崔媛媛¹, 王翠萍^{1,2}, 刘兴军^{3,1,2}

1.厦门大学材料学院

2.福建省材料基因工程重点实验室

3.哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院

材料的界面在材料设计和性能控制中具有重要的作用,界面微观组织决定着材料的局部或整体性能。目前,扩散偶实验仍然是研究两种合金界面成分和结构的一种非常有效的手段。近年来,扩散偶界面附近形成的周期性层片组织在金属、半导体和陶瓷等材料中被广泛报道,这种界面组织对材料的性能有很大的影响,因此开展扩散偶界面周期性层片组织的演化规律研究对优化材料的界面组织和性能具有重要意义。

本研究采用相场方法分别对二元和三元调幅分解型合金扩散偶以及三元多相合金扩散偶中的界面组织演化进行了模拟,研究了初始成分、弹性各向异性、原子迁移率、界面初始浓度差等因素对调幅分解型合金扩散偶界面组织的影响以及三元多相合金扩散偶中形核位置对界面层片组织的影响。研究表明,调幅分解型合金扩散偶和三元多相合金扩散偶在一定条件下可以在界面处形成周期性层片组织,这种层片组织的厚度和粗化时间与初始成分、浓度起伏和元素的扩散速率有关。本研究对合金界面周期性层片组织的设计具有重要指导意义。

E03-14

电解铝钛合金浓缩技术研究

许晶, 沈利, 郭有军

包头铝业有限公司

铝钛中间合金主要用来调整铝合金成分中钛含量,国家标准要求钛含量在 4%以上,目前传统生产方法主要有铝热还原法、熔配法等。虽然电解法比较有优势,但是由于受电解条件限制,用电解法生产的铝钛合金中钛含量较低,一般在 0.8wt%-2wt%,达不到国家标准要求。

本文以电解法生产的低钛铝合金为对象,研究了钛在电解低钛铝合金中的存在形式,浓缩后高钛铝合金的组织形态,富钛中间相在铝熔体中的分布规律,以及自然沉降条件下富钛中间相的沉降行为。

SEM 和 EDS 检测分析结果表明:电解低 Ti 铝合金的微观组织是在铝基体上分布着尺寸为 50-200 μm 的板条状 TiAl_3 相;750℃加热重熔后的熔体中, Ti 除了以溶质 Ti 形式存在外,还将以粗大板条状 TiAl_3 相存在,熔体中富 Ti 相的存在为实现 Ti 元素的浓缩富集提供了基础。

熔融态电解低 Ti 铝合金在适当的温度下保温,液相中会析出富 Ti 的 TiAl_3 相。由于 TiAl_3 相与低 Ti 铝熔体存在密度差,保温一定时间后,密度较大的 TiAl_3 相在重力作用下沉降,最终在铝液底部聚集,形成富 Ti 区域,从而实现 Ti 元素的浓缩富集,铝液底部的富 Ti 区域是高 Ti 铝合金的原料来源。浓缩时间(即铝液保温时间)由富 Ti 的 TiAl_3 相颗粒的沉降速度决定。沉降速度可通过斯托克斯定律 Stokes'law (斯托克斯定律是颗粒半径与颗粒在液体中自由沉降速率的关系式)计算,结果表明,铝液中 TiAl_3 颗粒半径大约在 10 μm 左右,该尺寸的 TiAl_3 粒子沉降速度 $V_s=2.28\times 10^{-4} \text{ms}^{-1}$,1 小时的沉降距离为 $8.2\times 10^{-1} \text{m}$,约 1 米。利用石英管水淬法、石墨模水淬法、刚玉坩埚浇铸法研究了重力条件下富 Ti 相 TiAl_3 在铝熔体中的沉降行为,实验结果表明 TiAl_3 相的富集效果主要受保温温度和保温时间两个因素控制,最佳工艺参数组合为保温温度 680℃-720℃、保温时间 10-30 分钟,底部富 Ti 层 Ti 含量最高可以达到 4%以上,顶部 Ti 含量为 0.3%以下。

E03-15

钙处理对低氧特殊钢中夹杂物控制的影响

姜敏, 王新华, 侯泽旺, 杨恩蛟
北京科技大学

本文研究了实际工业生产时, 钙处理对 Al 脱氧特殊钢中夹杂物控制的影响, 生产中二次精炼采用 LF+RH 精炼工艺。实验结果表明, 钙处理、非钙处理的试验炉次钢液洁净度都达到了很高水平: T.O (总氧) 含量均控制在 0.0005~0.0008wt%, 但夹杂物的性质有明显不同。钙处理后钢中夹杂物数量密度明显增加; 尽管钢中[S]含量很低 (0.0010~0.0020wt%), LF 精炼中期采用钙处理后夹杂物在 LF 精炼结束时成为高熔点的 MgO-Al₂O₃-CaS-CaO 体系, 此类夹杂物在 RH 处理过程中可大量去除, 但无法很好地完成低熔点转变。未采用钙处理时, 钢中夹杂物数量密度明显较低, 夹杂物在 LF 精炼时主要 CaO-MgO-Al₂O₃ 成分体系, 且经过 RH 处理后全部转变为低熔点成分体系 (即在钢液中为液相存在且在固态钢中具有一定变形能力)。最重要的, 采用钙处理后钢中大尺寸 DS 类夹杂物明显增加, 其最大尺寸超过 40~50 μ m。基于上述重要结果, 本研究认为 Al 脱氧条件下, 高品质低氧特殊钢应该取消钙处理。

E03-16

激光增材制造 Cu-Fe 偏晶合金相分离特征与性能研究

周圣丰
天津工业大学

匀质 Cu-Fe 偏晶合金具有高强、高导与软磁等优异特性, 在冶金与电子等工业领域具有广阔应用前景。采用激光增材制造技术制备了 Cu-Fe 偏晶合金, 研究了工艺参数如基材类型、化学成分、第二相颗粒等对液相分离特征与性能的影响。结果表明: 激光增材制造 Cu-Fe 偏晶合金, 在铁基材表面呈 Cu_p/Fe-Fe_p/Cu (438HV_{0.2}-153HV_{0.2}) “双层结构”, 在铜基材表面呈 Fe_p/Cu-Cu_p/Fe-Fe_p/Cu (122HV_{0.2}-275HV_{0.2}-122HV_{0.2}) “三明治结构”; 增加 Al (0-10wt.%) 可以提高富铁颗粒尺寸及其内部析出富铜晶粒数量、抗腐蚀性能与硬度; 增加 Si (0~10wt.%) 可以诱导金属间化合物 (铁硅与铜硅) 析出, 提高富铁层面积、富铁与富铜颗粒尺寸及硬度, 饱和磁学强度先减小后增加 (最大达 ~96.2 emu/g); 掺入 2.6 wt.% CNTs 可以减小富铁颗粒尺寸及改善富铁颗粒与 CNTs 分布, 热导率达 197 W m⁻¹ K⁻¹, 摩擦系数为 0.11 与磨损率为 5.3 $\times 10^{-16}$ m³ N⁻¹ m⁻¹ lap⁻¹; 当铁含量为 5 wt.% 时, 可以获得显微硬度为~153 HV_{0.2}、抗腐蚀性能优于黄铜、饱和磁学强度为 ~9.2 emu/g、矫顽力为 ~9.3 Oe、富铁颗粒直径为 ~3 μ m 的均质 Cu-Fe 偏晶合金。

E03-17

废铝再生除杂原理及新型多功能精炼熔剂

陈维平, 万兵兵, 陈凌
华南理工大学机械与汽车工程学院

铝熔体净化技术是生产高品质铝锭或铝液的技术关键和技术难点, 而熔剂法是目前国内外应用最为广泛的一种铝液净化手段, 固态精炼熔剂的需求巨大。本文在精炼熔剂除渣理论的基础上成功研制了一种以除渣为主、除气为辅的高效、环保、低成本的新型铝合金多功能性精炼熔剂, 新型熔剂能够有效覆盖铝熔体, 精炼后熔体中的非金属夹杂物的尺寸小于 10 μ m, 含氢量低于 0.1 ml/100gAl, 铝铸件为针孔度高达 1 级的标准合格产品, 净化效果显著优于国产高效精炼熔剂、略优于进口高效精炼熔剂, 同时产生粉状干性渣。此外, 熔体中的钠含量在精炼前后未发生明显的变化。

E03-18

B 在超低碳高硼钢中的存在形态

王坤
首钢集团有限公司技术研究院

本文重点分析了硼含量大于 70ppm 的超低碳高硼钢中 B 的存在形态, 通过扫描电镜和透射电镜分析, B 在超低碳高硼钢中的存在形态主要有两种形式。一种形式是以 BN 粒子形态析出, 粒子形状为球状, 尺寸在 1 μ m 左右, 分布在铁素体晶粒内或晶界处。BN 粒子尺寸相对于钢中 MnS、MnO-Al₂O₃ 等类型的夹杂物要小, 但比纳米级的 AlN 析出粒子的尺寸要大很多, 因此, 此种尺寸的 BN 粒子不会起到固溶强化的效果。由于加入高含量的合金元素硼, 其优先和 N 结合形成 BN 析出, 减弱了钢中自由 N 的固溶强化作用, 对降低超低碳高硼钢的屈强比有很大作用; 另一种形式是以 BN 的复合形态析出, 以纳米级夹杂物 MnS 为核心, 形成椭圆状的 BN-MnS 复合夹杂物粒子, 以 B(C,N)、BN-MnO、B(C,N)-MnO 的复合相在铁素体晶界和晶粒内部析出。BN 及其复合相的尺寸在 1 μ m 左右, 长度在 3-7 μ m。BN 单体相为球状, B(C,N)、BN-MnO、B(C,N)-MnO

的复合相为纺锤状、点链状和长条状。

E03-19

Al-Bi 合金凝固过程研究及微量元素 Sn 的影响

黎旺^{1,2}, 孙倩³, 江鸿翔¹, 赵九洲¹, 何杰¹

- 1.中国科学院金属研究所
- 2.中国科学技术大学材料科学与工程学院
- 3.武汉理工大学现代汽车零部件技术湖北省重点实验室

Al-Bi 是具有工业应用背景的典型偏晶合金。当 Al-Bi 基合金凝固形成以强度和硬度较高的 Al 合金为基体, 以较软的富 Bi 少量相为弥散相的复合材料时, 它体现出很好的耐磨性能, 是优良的汽车自润滑轴瓦材料。然而, 在冷却过程中, Al-Bi 合金熔体存在液-液相变过程, 极易形成相偏析严重乃至两相分层的凝固组织, 这限制了该类合金的工业开发与应用。长期以来, 人们十分重视对过偏晶合金熔体冷却时液-液相变过程的研究, 但有关过偏晶点成分合金在偏晶点温度附近凝固行为以及微量元素对合金凝固过程的影响却很少有报道。本文将过偏晶点成分的 Al-Bi 合金为对象, 研究过偏晶合金的凝固行为, 以及添加微量元素 Sn 对 Al-Bi 合金凝固过程及显微组织的影响。结果表明: 过偏晶成分 Al-Bi 合金凝固过程中, 首先发生液-液相变, 形核生成初生相液滴, 温度降到偏晶点温度时, 在固-液界面前沿液相内形成溶质 Bi 富集层, 少量相液滴发生二次形核; 同时, 微量元素 Sn 能减小 Al-Bi 合金液-液相变过程中液相间的界面能, 提升了富 Bi 相液滴的形核率, 促进富 Bi 相液滴的细化和 Al-Bi 合金弥散型凝固组织的形成。

E03-20

薄板坯 9SiCr 合金工具钢高温热塑性研究

朱万军¹, 王春锋²

- 1.宝钢股份中央研究院武汉分院
- 2.宝钢股份武汉钢铁有限公司条材厂

薄板坯连铸连轧工艺由于铸坯凝固速度快, 铸坯加热温度低、时间短, 且轧制过程道次压下量大, 能够减少传统流程生产高碳钢时存在成分偏析、表层脱碳严重、组织性能不稳定等问题, 更适合于高碳带钢的生产, 特别是薄规格高碳带钢。9SiCr 合金工具钢具有良好的淬透性、淬硬性和耐磨性, 是良好的刀具和模具用钢。9SiCr 钢由于碳、硅、铬含量较高, 材料硬而脆, 铸坯易出现裂纹, 且铸坯矫直和轧制过程中易脆断, 因此, 一般采用模铸生产, 国内外尚无厂家采用薄板坯连铸连轧工艺生产。为实现 9SiCr 钢在薄板坯连铸连轧工艺的稳态生产, 对 9SiCr 钢高温热塑性进行了研究, 通过高温力学性能参数, 对 CSP 连铸冷却制度和工艺参数进行制定和修正。

结合武钢有限 CSP 铸机实际工艺参数, 并综合考虑 9SiCr 钢液相线温度、连铸温降速率以及铸坯顶弯和矫直过程应变速率的影响, 用 Gleeble-1500 热应力/应变模拟实验机测定了 9SiCr 钢在 600℃~1200℃的断面收缩率和抗拉强度, 同时采用光学显微镜、扫描电镜和 EDS 能谱对试样断口形貌和断面成分进行了观察分析。研究表明: 在降温速率为 3℃/s、结晶器应变速率为 $1.523 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和矫直应变速率为 $1.27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 条件下, 9SiCr 铸坯低温脆性区为 600~820℃, 主要以脆性解理断裂为主; 高温塑性温度区域为 820~1170℃, 主要是韧性断裂, 断口呈 45°切窝撕裂; 高温脆性温度区域为 1180℃~熔点, 铸坯沿固液两相枝晶间断裂, 也有熔断现象; 9SiCr 铸坯没有第二脆性区。

根据高温力学性能结果, 温度在 820~1170℃时, 9SiCr 铸坯断面收缩率很高(超过 90%), 通过对 CSP 连铸冷却水流量调整和拉速的控制, 将铸坯二冷表面温度和矫直区域的表面温度控制在 950℃以上, 有效改善了 9SiCr 铸坯裂纹, 实现了 CSP 工艺 9SiCr 合金工具钢的稳定生产, 最薄规格可达 1.6mm。

E03-21

气泡冶金技术分离钢中夹杂物研究

刘建华, 张杰
北京科技大学

钢中弥散微小气泡具有良好的分离去除夹杂物效果, 气泡冶金去除钢中夹杂物技术是超洁净钢领域极具潜力的应用技术。中间包弥散微小气泡技术通过在连铸生产中向长水口吹入氩气, 利用长水口中湍急的钢流可将氩气泡离散为弥散微小氩气泡, 并与钢液中夹杂物充分碰撞粘附, 在中间包冲击区生成大量弥散微小氩气泡, 气泡直径小于 3mm, 去除夹杂物效果良好。增氮析氮去除钢中夹杂物技术, 通过向钢液吹入氮气对钢液进行增氮, 再将增氮钢液进行真空处理, 钢中过饱和氮以夹杂物

为异质形核核心，生成弥散的微小氮气泡，这些弥散微小氮气泡具有优异的分去除钢中夹杂物效果。增氢析氢去除钢中夹杂物技术，则利用氢在钢液中溶解和析出速度快特点，通过钢液增氢和析氢处理，在钢液中生成弥散微小氢气泡分离去除夹杂物。三种气泡冶金技术各自优势和特点鲜明，已趋于成熟，可在钢铁生产及有色工业中应用。

E03-22

板坯连铸椭圆形出口浸入式水口开发与应用

季晨曦¹，邓小旋¹，罗衍昭¹，崔阳¹，田志红¹，李峰²，袁天祥²

1. 首钢集团有限公司技术研究院
2. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司

为缓解首钢京唐公司结晶器浸入式水口堵塞，提高冷轧钢板表面质量，针对高拉速连铸设计的水口，采用水模型实验分析了常规拉速下使用存在的流动问题。结果表明高拉速浸入式水口采用普通拉速浇注时，水口出口上部存在回流区，不利于水口堵塞控制。本文进一步采用水模型研究了浸入式水口出口形状、出口倾角及底部形状对结晶器表面流速和液位波高的影响。实验结果分析认为，凹底、大倾角和椭圆形出口水口有利于结晶器液位波动控制。结合浸入式水口出口面积对水口堵塞影响的分析，最终采用了凹底、25°出口下倾角、缩小出口面积的浸入式水口设计。工业实验结果表明，该水口对减小结晶器液位波动、缓解水口堵塞有一定效果，冷轧基料卷渣的降级率减少 10%左右。

E03-23

合金凝固和熔化显微组织演化的模拟研究

朱鸣芳¹，张庆宇¹，方辉¹，潘诗琰²，Markus Rettenmayr³

1. 东南大学材料科学与工程学院
2. 南京理工大学材料科学与工程学院
3. Otto Schott Institute of Materials Research, Friedrich-Schiller-Universität

合金在固/液两相区的凝固和熔化效应对最终的显微组织形貌和产品性能有重要影响。我们建立了包含凝固和熔化机制的元胞自动机模型(cellular automaton, CA)模型，采用该模型对 SCN-ACE 和 Al-Cu 合金在等温和温度梯度条件下固/液两相区的凝固组织演化进行模拟研究。首先，模拟研究了等温凝固过程中包括小枝晶臂熔化、大枝晶臂凝固粗化、枝晶臂间凹槽处的凝固生长、枝晶臂尖端合并以及枝晶臂根部颈缩熔断等典型的枝晶粗化现象。模拟结果显示了枝晶粗化是在界面曲率分布和溶质扩散的作用下引起局部的凝固和熔化的相互促进过程。通过将耦合和未耦合熔化效应的 CA 模型的模拟结果进行比较，定量分析了熔化效应对枝晶粗化的影响规律。随后，模拟研究了温度梯度区域熔化(temperature gradient zone melting, TGZM)作用下 SCN-ACE 合金的二次枝晶臂向高温方向的迁移现象。CA 模拟、透明合金原位观察实验和解析模型预测结果定量描述了二次枝晶臂的迁移距离和迁移速度的变化规律。结果表明：提高温度梯度、减小二次枝晶臂的初始位置与液相线的距离，均使二次枝晶臂的迁移速度增快。最后，模拟研究了晶粒组织的 Al-Cu 合金在 TGZM 作用下的显微组织和成分分布的演化规律。CA 模拟再现了液膜和液滴的形成、迁移、合并等现象；定量描述了固/液两相区内液相分数和平均成分逐渐降低的演化规律，与解析模型预测结果吻合良好。上述模拟研究揭示了合金在固/液两相区凝固/熔化动力学、局部温度、界面几何形状和溶质扩散之间的复杂相互作用对显微组织演化的影响规律。

E03-24

宽厚板连铸坯凝固末端重压下组织演变与动态再结晶动力学研究

祭程，杨琦，朱苗勇
东北大学

凝固末端重压下是在凝固前或凝固末端施加大压下量，从而有效改善大规格连铸板坯内部质量的方法。本文研究了温度范围 1173K (900℃) 到 1573K (1300℃) 与应变速率为 0.001、0.01、0.1 s⁻¹ 条件下的重压下连铸板坯微观组织演变与动态再结晶动力学。基于 Gleeble-3800 热模拟试验机进行单道次压缩实验，建立了能够准确预测重压下连铸板坯动态再结晶体积分数的动态再结晶动力学模型。通过对比验证，试验结果与预测结果吻合度较好，表明动态再结晶动力学模型可为动态再结晶行为提供可靠的预估，其 R 值和 AARE 值分别为 0.9919 和 8.8407%。此外，本文利用光学显微镜研究了热压缩试验后板坯的微观组织演变，并建立了不同变形条件下的奥氏体晶粒尺寸模型。

E03-25

增氮析氮去除夹杂物水模型实验研究

俞赛健, 刘建华, 张杰, 邓振强, 申耀祖

北京科技大学

本研究通过水模型实验模拟增氮析氮法去除钢液中夹杂物过程, 采用库尔特计数器对二氧化碳水溶液真空处理前后液体中粒子数进行统计, 分析粒子数量、尺寸、润湿角等因素对夹杂物去除效果的影响。结果表明, 随着粒子数量的增多气泡形核更容易, 粒子去除率也显著增加。然而, 粒子数量较多时, 由于气泡在上浮过程中发生碰撞合并现象, 导致气泡数量和粒子去除率的增长均不明显。另外, 随着粒子尺寸和润湿角增大, 粒子表面更易产生气泡, 粒子去除率有明显的增大。在多种尺寸粒子的混合液体中, 微小气泡对钢液中各尺寸夹杂物都有较好的去除效果, 并且对大尺寸夹杂物去除更彻底。

E03-26

合金凝固过程相分离的强磁场控制

刘铁¹, 王强¹, 高鹏飞¹, 董蒙^{1,2}, 苑轶¹

1. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室

2. 东北大学材料科学与工程学院

凝固过程中的溶质及相迁移会显著影响凝固组织中的相类型、相形貌、相取向及相分布, 进而显著影响合金的使用和加工性能。近年来, 强磁场对合金凝固过程的影响引起了研究者的广泛关注。强磁场对被作用的物质表现出增强的洛伦兹力、磁化力、磁力矩、磁偶极子相互作用等多种效果, 这些作用效果的单独及协同作用可以显著影响合金的凝固行为, 为利用强磁场调控材料的微观组织及相应的性能提供了可能。

本研究采用 Mn-Sb、Mn-Bi、Al-Si、Al-Fe 和 Tb-Dy-Fe 等二元和多元合金系作为模型合金, 在不同磁感应强度和梯度的强磁场下进行了合金的自由半固态等温处理、自由凝固和定向凝固实验, 考察了强磁场通过磁化力同洛伦兹力、磁力矩和磁偶极子相互作用之间的耦合作用对合金凝固过程的影响规律和作用机制。结果发现强磁场的磁化力可以显著影响合金熔体中的溶质和相(该相可以是添加的增强相、半固态处理过程中形成的固态颗粒相和凝固过程中的析出相等)的迁移行为, 并引起相分离。以磁化力诱发的相分离为基础, 结合洛伦兹力对熔体流动的抑制作用、磁力矩引起的晶体取向作用及磁偶极子相互作用引起的颗粒接触等作用, 消除了合金的宏观偏析, 提高了凝固组织均匀性, 得到了两种初生相同共晶组织共存的特殊组织、功能相呈连续变化的梯度组织、相的晶体学取向呈连续变化的取向梯度组织、相呈链状排列的梯度组织。另外, 通过提高磁性相的含量提高了 Mn-Bi 合金的磁性能, 通过控制晶体取向和合金致密度提高了 Tb-Dy-Fe 合金的磁致伸缩性能。上述研究结果表明, 利用强磁场引起的相分离可以有效控制合金的微观组织, 为提高材料的性能及开发新功能提供了途径。

E03-27

Al-In-Sn 偏晶合金液相分离与凝固行为研究

赵德刚, 刘荣雪, 贾鹏, 王琳

济南大学

本文以 Al-In-Sn 体系为研究对象, 利用电阻率和 DSC 探讨了 Al-In-Sn 偏晶合金熔体的液相分离现象。基于电阻率实验结果, 探索了熔体温度、合金成分对 Al-In-Sn 偏晶合金液相分离过程和凝固组织形貌的影响。研究发现 Al-In-Sn 偏晶合金的 ρ -T 曲线在偏晶反应温度以上的附近区域出现了非线性变化, 揭示了熔体内部液相分离的发生, DSC 曲线与 ρ -T 曲线上转变点在一定误差范围内能很好地吻合。随 Al 含量的降低难混溶温度区间总体呈递减趋势。Al-In-Sn 偏晶合金在一定的成分范围内可以形成核壳结构, 合金成分是通过改变 Al-In-Sn 偏晶合金熔体中两种富集液相体积分数来影响凝固组织形貌的, 较小体积分数富集相一般形成核心部分。熔体温度的升高增加了体系的界面能, 增大了温度梯度, 加快了第二相液滴的 Marangoni 对流速率, 大大缩短了运动时间, 有利于 Al-In-Sn 偏晶合金规则核壳形貌的形成。冷却速率通过改变液滴的 Marangoni 对流速率和凝固界面的推进速度来影响 Al-In-Sn 偏晶合金的凝固过程, 对于 $\text{Al}_{70}\text{In}_{15}\text{Sn}_{15}$ 和 $\text{Al}_{60}\text{In}_{20}\text{Sn}_{20}$ 偏晶合金而言, 前者因素大于后者, 浇铸于钢模中形成了较为规则的核壳结构形貌。

E03-28

合金液-液相分离基础及其应用探索

何杰¹, 陈斌¹, 刁瑶瑶¹, 江鸿翔¹, 张丽丽¹, 赵九洲¹, Ivan Kaban², Jürgen Eckert^{3,4}

- 1.中国科学院金属研究所
- 2.Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, Germany
- 3.Erich Schmid Institute of Materials Science, Austrian Academy of Sciences, Leoben, Austria.
- 4.Department Materials Physics, Montanuniversität Leoben, Leoben, Austria

液-液不混溶是自然界一类常见的现象。一些金属体系的组元之间相互排斥，组元间混合焓为正，其平衡相图存在组元液态不混溶区(Liquid Miscibility Gap)。在此区域内合金熔体发生液-液相分离($L \rightarrow L_1 + L_2$)，分解成两个互不混溶的液相 L_1 和 L_2 。据统计，在目前已知的二元合金系中，具有液-液相分离特征的体系约占 20%。因此，研究金属液-液相分离具有重要意义。本报告简略回顾了合金液-液相分离研究进展，同时基于对液-液相分离理论的理解，介绍了液-液相分离现象在新材料设计和二次复杂多金属资源分离与回收方面的应用探索。例举了液-液相分离现象应用的两个案例：①利用液-液相分离设计相分离非晶合金材料。揭示由难混溶合金制备相分离块体金属玻璃的凝固过程，阐明合金液-液相分离机制和组织演变规律以及两液相冷却过程中相形成与控制，提出在难混溶合金基础上发展相分离块体金属玻璃的方法，考察第二非晶相的形貌、尺寸、结构和空间分布等对力学性能的影响，发展了高性能相分离非晶合金新材料。②利用液-液相分离回收废弃线路板有价金属资源。针对线路板金属资源化技术研究的不足，建立了描述多金属组分在液相分离系统中分配的模型，开展了合金液态三相分离行为以及多金属组分在液态三相中的分布、富集过程及其控制研究；揭示分离工艺与过程对金属富集率和回收率的影响，为废弃电路板二次金属资源高效绿色回收再利用提供理论指导依据和技术原型。

E03-29

Al-5Ti-1B 中间合金制备过程中第二相粒子沉淀析出行为及熔体保温过程中组织演化行为研究

张丽丽，江鸿翔，赵九洲，何杰

中国科学院金属研究所

采用氟盐反应法制备了 Al-5Ti-1B 中间合金，研究了氟盐与铝熔体反应过程中 TiB₂、TiAl₃ 及亚稳 AlB₂ 相沉淀析出的热力学及动力学行为；阐明了氟盐与铝熔体反应结束后组织演化行为及其对中间合金细化能力的影响。结果表明，对硼化物来说，TiB₂ 是一种热力学和动力学上均最易沉淀析出的相，然而与氟盐反应过程中，TiB₂ 和 AlB₂ 相均能从铝熔体中沉淀析出，充分说明了熔体中溶质浓度的不均匀性；与氟盐反应结束后，亚稳相 AlB₂ 与溶质 Ti 不能稳定共存于 Al 熔体内。在熔体后续保温过程中，AlB₂ 通过溶质 Ti、B 扩散方式溶解：溶质 B 从 Al(l)/AlB₂(s)界面处向熔体内扩散，溶质 Ti 反方向扩散；AlB₂ 的溶解过程伴随着已存在 TiB₂ 粒子的长大和新 TiB₂ 粒子的沉淀析出，从而导致 TiB₂ 粒子数量密度增加，中间合金的细化能力增加；当亚稳相 AlB₂ 完全转化为 TiB₂ 相后，TiB₂ 粒子发生 Ostwald 熟化、数量密度降低，中间合金细化能力减弱。因此，深入研究 Al-5Ti-1B 中间合金制备过程中第二相粒子沉淀析出行为及熔体保温过程中组织演化行为，对中间合金组织改善及细化能力提升有重要意义。

E03-30

冷却速度对激光熔覆 Cu-Fe 偏晶合金液相分离特征与耐蚀性能的影响

谢敏，周圣丰

天津工业大学

采用激光熔覆技术制备了 Cu-Fe 偏晶合金，研究了不同冷却速度对液相分离特征和耐蚀性能的影响。结果表明：不同冷却速度下，Marangoni 迁移速率 V_M 和 Stokes 运动速率 V_S 对不同尺寸的富铁液滴的作用效果存在明显差异，冷却速度越快， V_M/V_S 的比值越大，分别可达 17.7 和 13.2，形成“单孔中空结构”和“多孔中空结构”的富铁颗粒均匀镶嵌于富铜基体内的微结构特征。此外，“单孔中空结构”偏晶合金浸泡前后形成钝化膜的阻抗值相近，“多孔中空结构”偏晶合金浸泡后形成钝化膜的阻抗值约是浸泡前的 1000 倍，表明两种微结构特征形成钝化膜所需浸泡时间存在显著差异，且“多孔中空结构”偏晶合金的耐蚀性能相比于黄铜更为优异。

E03-31

Ti-Al-Mg(Ca)脱氧钢中的夹杂物与析出物及钢的微观组织特性

李光强^{1,2}，刘昱¹，郑万¹，万响亮¹

1.武汉科技大学耐火材料与冶金省部共建国家重点实验室

2.武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室

焊接工艺向大线能量焊接方向发展导致焊接热影响区组织的粗大,引起韧性的退化,解决韧性降低的有效途径就是晶粒细化,氧化物冶金的概念即通过控制第二相粒子特征来改善钢的组织结构、提高性能。在炼钢过程中,作为脱氧剂 Al 被加入到钢中,为了降低脱氧产物氧化铝夹杂对钢质量的影响,通常使用 Ca 处理降低氧化铝夹杂的熔点达到上浮去除的目的,然而这个过程中夹杂物没有得到有效利用,且精准的 Ca 处理存在一定的困难。然而, TiO_x 和 $MgO \cdot Al_2O_3$ 在钢中长大更慢,不易聚集成簇,分布更加弥散,这为夹杂物的控制提供了一定的方向。为了研究不同 Al 含量对 Ti-Al-Mg(Ca)脱氧钢中的夹杂物与析出物及钢的微观组织特性的影响,本研究采用了激光扫描共聚焦高温扫描显微镜原位观察了奥氏体晶粒的长大过程;利用光学显微镜、SEM、TEM 表征了粗晶热影响区的组织、夹杂物、析出物的特征;并利用 EBSD 技术对晶界取向差和有效晶粒尺寸进行了统计。结果表明:在高 Al 钢(Ti-Al-Mg 钢 Al 含量: 0.034 wt%, Ti-Al-Ca 钢 Al 含量: 0.026 wt%)中,典型夹杂物主要是以 Al-Mg(Ca)氧化物为核心,外围包裹着一层 MnS 的复合夹杂。钢中 Al 含量降低后(0.0055 wt%),由于 Al、Ti 竞争脱氧,典型夹杂物转变为以 Al-Ti-Mg(Ca)氧化物为核心,外围包裹着一层 MnS 的复合夹杂。在高 Al 钢中,贫锰区主要由 MnS 的析出形成;而在低 Al 钢中,贫锰区的形成是 MnS 析出和 Mn 原子向 TiO_x 扩散共同作用的结果,这大大增强了夹杂物促进针状铁素体形核的能力,因而在低 Al 钢中有更多的针状铁素体形成。此外, Ti 的脱氧产物长大速率更慢,且复合夹杂具有更低的熔点,在低 Al 钢中夹杂物的尺寸更加细小,分布更加弥散。在实验钢中,析出物均为(Ti, Nb)N,因为在低 Al 钢中 Ti 脱氧导致钢中的溶解 Ti 含量略低,引起 TiN 的析出温度降低,在更低的温度下,原子的扩散速率更慢,使得低 Al 钢中的析出物尺寸更加细小。更加细小和弥散分布的析出物和氧化物能有效钉扎奥氏体晶界,抑制奥氏体晶粒的长大。具有高角度晶界的针状铁素体能够有效分割奥氏体晶粒,EBSD 分析显示在低 Al 钢中高角度晶界所占比例更大,且有效晶粒尺寸更小,表明在低 Al 钢达到了更好的细化效果,这有赖于针状铁素体的形成及第二相粒子的钉扎作用。在低 Al 钢中,第二相粒子得到了更有效的利用。

E03-32

The Plastic Deformation mechanism of Phase-Separated Metallic Glass

王丽, L. J. Jia, Y. Y. Wang, K. K. Song

山东大学(威海)

Here we also examined the deformation behaviors of the nanoscale phase-separating $Zr_{65-x}Cu_{25}Al_{10}Fe_x$ ($x = 5$ and 7.5 at.%) BMGs. The formation of multi-step phase separation, being mainly governed by the nucleation and growth, results in the formation of microstructural inhomogeneity on a wide range of length-scales and then leads to obviously macroscopic ductility of BMGs. According to surface morphology observations and statistical analysis on serrated stresses, the good deformability can be attributed to two mechanisms for stabilizing shear banding process, i.e. the mutual interaction of multiple shear bands away from the major shear band and the delaying slip-to-failure of the major shear band due to its interaction around dense fine shear bands, both of which show a self-organized criticality yet with different power-law exponents.

E03-33

固/气两相分离材料理论、制备工艺、性能及其应用

刘源, 李言祥, 张华伟, 陈祥

清华大学材料学院

先进成形制造教育部重点实验室

由单一液相分解为一种固相和气相 ($L \rightarrow S+G$) 的冶金转变,与传统难混溶合金中存在的冶金转变 ($L1 \rightarrow S(\alpha)+L2$) 一样,由于分解形成的两相间存在密度差,也是一种典型的相分离体系。本文利用固/气两相分离体系来制备多孔金属。要获得气孔均匀分布的多孔结构,必须保证固/气两相的协同生长,或者说在液相中形成的气泡不能在比重差(Stokes 上浮)和 Manrangoni 对流的作用下上浮溢出,其所涉及的冶金现象与传统的难混溶合金中有相似之处。本文将泡沫铝和藕状规则多孔金属为例,综述了利用固/气两相分离体系制备泡沫铝和藕状规则多孔金属的工艺及工艺参数影响、固/气两相协同生长理论、多孔金属性能特点(吸音、力学及热学性能)以及应用实例(芯片散热),同时介绍了作者在该方向研究的一些进展和成果。

E03-34

熔体反应法制备 Al-Ti-C 合金过程中组织形成机理及碳纳米管对合金组织和细化效果的影响

江鸿翔, 张丽丽, 何杰, 赵九洲

中国科学院金属研究所

Al-Ti-C 中间合金是一种高效的铝合金晶粒细化剂，对提高铝合金的质量和性能极为重要。但在 Al-Ti-C 合金制备过程中往往存在碳源吸收率低、TiC 颗粒极易发生团聚等问题，这限制了高品质 Al-Ti-C 中间合金的工业开发与应用。本文提出了采用碳纳米管作为碳源制备 Al-Ti-C 中间合金的思想，研究了用熔体反应法制备 Al-Ti-C 合金过程中的组织形成机理以及碳纳米管对合金组织和细化效果的影响。结果表明：Al-Ti-C 合金中 TiC 颗粒主要通过溶质 Ti 与固相 C 之间的反应形成；与传统的石墨碳源相比，碳纳米管具有比表面积大、活性高、壁薄等优点，能够显著增加碳源与铝熔体间的接触面积，促进碳源与溶质 Ti 的反应，从而增加碳源的吸收率，提高 TiC 颗粒的数量密度、体积分数、弥散度以及 Al-Ti-C 中间合金对铝合金的细化效果。

E03-35

激光熔覆 Cu88Fe12 偏晶合金液相分离特征与磨损性能研究

赵淑珍，周圣丰

天津工业大学

Cu-Fe 亚稳态难混溶合金凝固过程时易产生宏观偏析。基于此，采用激光熔覆方法制备了 Cu88Fe12(wt.%)偏晶合金，研究了其液相分离特征与磨损性能。结果表明：机械合金化可以明显细化 Cu-Fe 粉末颗粒，激光熔覆 Cu88Fe12 偏晶合金内无分层现象，大量直径约~4 μm 的 α -Fe 颗粒弥散分布于 ϵ -Cu 基体内， α -Fe 颗粒的尺寸和分布密度从涂层底部到顶部呈增加趋势。此外，激光熔覆 Cu88Fe12 偏晶合金的硬度与耐磨性能明显高于黄铜，这是因为在磨损过程中富铁颗粒可以有效延缓铜基体的剥落，对铜基体起到阴影保护效应所致。

E03-36

原位生成相抑制 Al-Bi 难混溶合金液相分离的研究

王恩刚，满天因，张林

东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室

通过选择第三组元生成原位析出相的方法，研究探讨不同合金元素对 Al-Bi 难混溶合金系液相分离的抑制作用。研究结果表明：在 Al-Bi 难混溶合金中添加的 Ce 和 Nd 稀土元素主要与 Bi 相结合，原位生成棒状 Bi₂RE(Ce、Nd)相；短棒状 Bi₂RE 相与富 Bi 相液滴呈完全润湿状态，并被富 Bi 相液滴完全包裹在中间，形成两者的复合颗粒，抑制了富 Bi 相液滴的沉降、凝并和分离。

E03-37

稀土发光材料的研究进展 ——稀土复合氧化物上转换发光材料与 Mn⁴⁺激活氟化物荧光粉

叶信宇

1.江西理工大学

2.国家离子型稀土资源高效开发利用工程技术研究中心

3.江西省稀土荧光材料及器件重点实验室

当前，稀土上转换发光材料和 Mn⁴⁺激活的氟化物红色荧光粉是发光材料领域的研究热点。本文主要综述了本研究小组近年来在上述两个研究方向开展的研究工作。在国家自然科学基金的研究中，我们发现了 Ba₃Ln₄O₉、SrLu₂O₄ 两个可能作为发光材料基质的重要中间物相，在此基础上陆续发明了 Er³⁺/Yb³⁺、Ho³⁺/Yb³⁺和 Tm³⁺/Yb³⁺掺杂 Ba₃Ln₄O₉ (Ln=Lu, Sc, Y) 和 Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺掺杂 SrLu₂O₄ 系列荧光粉。在 980nm 激光激发下，Er³⁺/Yb³⁺、Ho³⁺/Yb³⁺和 Tm³⁺/Yb³⁺掺杂 Ba₃Ln₄O₉ (Ln=Lu, Sc, Y) 荧光粉分别产生了强烈的红光，绿光和蓝光发射。其中 Ho³⁺/Yb³⁺掺杂荧光粉相比于其他荧光粉展现出了更高纯度度的绿光发射，表明该荧光粉在绿光显示领域存在较大的应用价值。通过调节 Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺掺杂 SrLu₂O₄ 荧光粉的离子掺杂浓度可精确调控实现高质量白光发射。首次提出 F 作为掺杂离子不仅可以大大增强上转换发光，还可提高材料的热敏感性。由于 Er³⁺的能级劈裂形成了 Stark 能级导致光谱发生明显的劈裂，研究发现基于这些 Stark 能级 Ba₃Y₄O₉:Er³⁺/Yb³⁺荧光粉有望实现在 73-573K 范围的精确温度测量。在氟化物荧光粉研究方面，由于氟化物红色荧光粉的制备需要用到剧毒性的 HF，对此本研究小组采用 HCl、H₂SO₄、HNO₃ 以及混合酸的方式进行了 K₂TiF₆:Mn⁴⁺ 荧光粉的无 HF 合成的研究，在 HNO₃/H₃PO₄ 混合酸的基础上通过优化实验条件，制备出了发光性能优异的 K₂TiF₆:Mn⁴⁺ 红色荧光粉。针对目前 Mn⁴⁺激活的氟化物红色荧光粉存在的影响实际应用的形貌差、尺寸不均一等问题，我们首次将稀土元素成功引入到 Mn⁴⁺激活的氟化物荧光粉基质中，研发了一种粒径均一、形貌规则可控的 K₃ScF₆:Mn⁴⁺ 新型红色荧光粉。该荧光粉在蓝光激发下可以实现高纯度度的红光发射，将其封装成白光 LED 器件，展现出了低的色温 (3250K) 和高的显色指数 (Ra=86.4)，表明了 K₃ScF₆:Mn⁴⁺ 红色荧光粉在液晶背光领域具有巨大的潜在应用价值。

E03-38

超高静磁场下难混溶合金凝固相分离及组织演变规律研究

钟云波¹, 郑天祥¹, 周邦飞¹, 任维丽¹, 雷作胜¹, 王江¹, 任忠鸣¹, Eric Beaunon²

1.上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市延长路 149 号, 200072, PRC

2.LNCMI, CNRS/UJF/INSA/UPS, 38042 Grenoble, France

超高静磁场具有超强的磁力、洛伦兹力、磁场能量效应, 对合金凝固组织以及性能具有显著的影响。本文针对 0-30T 磁场下 Zn-Bi 难混溶合金凝固中相分离及组织演变规律进行探索研究, 结果表明, 当磁感应强度大于 18T 时, Zn-4wt.%合金的比重偏析几乎被完全抑制, 而 29T 磁场对 Zn-4wt.%合金凝固时第二相的形核、长大过程也将产生影响。在中等冷却速度下, 29T 的磁场仍然无法抑制 Zn-15wt.%Bi 合金中的比重偏析, 但可以采用强磁交变电流复合场的方法实现该类合金的均质化凝固。超高静磁场极强的磁场能量还将促进 Zn-98wt.%Bi 合金中富锌相的择优取向, 并对其抗磁性能产生显著影响。超高静磁场下凝固过程研究有望为发现合金材料中新的结构、提升合金材料的性能方面提供全新的手段和思路。

E03-39

Fe-C 合金包晶凝固的元胞自动机方法模拟研究

方辉¹, 汤倩玉¹, 张庆宇¹, 樊一鸣¹, 潘诗琰², 朱鸣芳¹

1.东南大学材料科学与工程学院

2.南京理工大学材料科学与工程学院

包晶凝固是一种重要的凝固相变过程。我们建立了二元多相的元胞自动机模型(cellular automaton, CA)模型, 对 Fe-C 合金包晶凝固过程中的包晶反应($L+\delta\rightarrow\gamma$)和包晶转变($\delta\rightarrow\gamma, L\rightarrow\gamma$)显微组织演化进行模拟研究。首先, 采用 CA 模型模拟研究了等温温度和母相中的过饱和度等因素对包晶转变过程中 γ 相的生长动力学的影响规律。结果表明, γ 相中的 C 浓度呈非线性分布; 当母相(L 和 δ 相)中的过饱和度为零时, γ 相在 γ/δ 界面的生长速度大于在 γ/L 界面的生长速度; 随着等温温度的降低, γ/δ 界面处的抛物线速率常数呈非线性增大趋势, 而 γ/L 界面处的抛物线速率常数几乎不变。当母相中的过饱和度大于零时, γ/L 界面处的扩散通量显著增大, 而 γ/δ 界面处的扩散通量只有略微增大, 导致 γ 相在 γ/L 界面的生长速度明显加快, 而在 γ/δ 界面处的生长速度变化很少。在一定温度下, 存在一个临界过饱和度。当过饱和度高于临界值时, γ 相在 γ/L 界面的生长速度高于 γ/d 界面的生长速度。随后, 模拟研究了等温条件下包晶反应时片状 γ 相尖端生长以及随后的包晶转变(片状 γ 相增厚)组织演化过程, 分析了 γ 相尖端及侧向位置的生长速率。结果表明, 随着过冷度的增大, γ 相尖端生长速度增大, 而尖端半径及厚度减小。CA 模拟结果与实验和解析模型的预测结果吻合良好。

E03-40

Fe-Cu-Pb 合金液-液相分离及废旧电路板混合多金属分离与回收

陈斌^{1,2}, 何杰¹, 赵九洲¹

1.中国科学院金属研究所

2.中国科学技术大学材料科学与工程学院

基于废旧手机电路板混合金属的主要组分 Fe、Cu 和 Pb, 研究了 Fe-Cu-Pb 三元合金液相分离行为。实验发现, 随着 Pb 含量的增加, Fe-Cu 基合金的难混溶隙由亚稳态转变为稳态, 发生液-液分离; Pb 含量继续增加, Fe-Cu-Pb 合金在凝固过程中发生两次液-液分离, 即 $L\rightarrow L(\text{Fe})+L(\text{Cu,Pb})$, $L(\text{Cu,Pb})\rightarrow L(\text{Cu})+L(\text{Pb})$, 最终形成富 Fe、富 Cu 和富 Pb 三区分离的结构。由此设计了超重力中混合金属液-液分级分离系统, 探索了混合多金属元素在富 Fe、富 Cu 和富 Pb 分离区的分布与富集。结果表明, Cr、Co、Ni、Si 等几乎全部富集在富 Fe 区, 贵金属 Au、Ag 等富集在富 Cu 区, Sn、Bi、Cd、In 等富集在富 Pb 区。

E03-41

稀土元素对低合金结构钢中夹杂物行为影响研究

尹娜¹, 财良², 李海波¹, 初仁生¹, 陈斌¹

1.首钢集团有限公司技术研究院

2.中国首钢国际贸易工程公司

本文研究了国内某厂生产低合金结构钢时, 稀土元素在不同精炼工序的添加对夹杂物变性行为的影响。结果表明, 添加一定量的稀土元素对夹杂物有一定的变性作用, 在一定的条件下会将夹杂物进行球化。在 LF 炉工序添加稀土元素, 钢中稀

土元素含量较低，在 LF 炉的收得率较低，稀土元素夹杂物的数量较少；在 RH 炉工序添加稀土元素，钢中稀土元素的含量较高，在 RH 炉的收得率较高，没有烧损，稀土元素夹杂物的数量较多，且夹杂物中极少出现 Nb 的析出物，同时夹杂物中 Al 和 Mg 的含量也急剧的降低，尤其是 Al 的含量，说明稀土元素将 Al 从夹杂物中变性处理出来。

E03-42

The effect of strong atomic interaction between Al and Cu in Si melt on manufacturing solar grade Si: An ab initio molecular dynamics study

张佼，杨健，马建波，戴永兵，孙保德

上海交通大学

In order to manufacture solar grade Si from Si-Al based alloy, the content of Al must be decreased and accuracy controlled. The doping of third kinds of atoms which have strong interaction with Al can decrease the solubility and equilibrium partition coefficient of Al in Si melt. The melt characters of Si-Al-Cu ternary molten alloy were simulated by the ab initio molecular dynamics (AIMD). The results show that Al-Cu has the strongest interaction in Si-Al-Cu melt indicated by the strongest intensity of $g(r)_{Al-Cu}$ in Pair-correlation function. The data of bonded pairs and band angle distribution function of Al atoms changed enormously which indicated the local structure around Al in Si melt has experienced great variation after Cu addition. The electronic density of state give a reasonable explain of the strong interaction between Al and Cu. Our research provide a convenient method to investigate the interaction between different solutes in the melt at atomic scale rather than from thermodynamics point, also can provide a evidence from theory for adjust the solubility and equilibrium partition coefficient of solute in melt.

E03-43

TiB₂ 基陶瓷/Ti6Al4V 合金梯度纳米复合材料的液相分离与液态熔合机制研究

赵忠民，路晓波

陆军工程大学石家庄校区

基于陶瓷/金属间液相分离与液态熔合，以 Ti6Al4V 合金为基底，采用离心热爆工艺成功制备出 TiB₂ 基陶瓷/钛合金梯度纳米复合材料。经 XRD、FESEM、HETEM 分析，陶瓷基体由 TiB₂ 片晶基体相、TiC 无规则第二相及 Ni 基合金晶间相组成。同时，在陶瓷/钛合金层间陶瓷基体上存在着 TiB₂ 片晶、TiC_{1-x} 球晶、少量的 TiB 片晶及 Ni 基合金连续网络晶间相，在中间过渡区域上则存在着大量的 TiC_{1-x} 等轴晶、块状 Ti 基合金以及亚微米或微纳米 TiB 片晶，在钛合金基底附近仅存在着大块 Ti 相及少量的微纳米 TiB 片晶、TiC_{1-x} 等轴晶，且层间 TiB₂ 相尺寸、体积分数随着从陶瓷基体到钛合金基底距离增加而急剧减小，而 TiB 相尺寸、体积分数则出现先增加后降低的变化趋势。根据离心热爆原理，可以认为施加高速离心场加速 Ti-B-C-Ni 液态产物沉积，促使离心热爆模式生成，不仅瞬时产生高的能量集中，在坩埚内部形成热真空环境，而且又促进钛合金基底部分熔化，诱发陶瓷/钛合金之间液态熔合与扩散，在层间形成 Ti、B、C 原子成分浓度梯度。随后，因 TiB₂、TiC 的高熔化熵与高过饱和度，TiB₂、TiC 分别作为液态产物的初生相、第二相发生形核长大，并在高离心力引发的 Stokes 流驱使下自发上浮并相互追逐、碰撞，促使 TiB₂、TiC 粒子因碰撞粗化而加快上浮，同时 Ni 基合金液相也在高离心力作用下持续向下流动，并在陶瓷析出相之间汇集并填充其网络间隙，最终快速生成分布于陶瓷相之间的断续网络或三角晶界，并出现 Ni 基合金相沿陶瓷厚度方向自上而下的连续梯度分布现象。同时，也因在液态陶瓷与钛合金基底层间生成多元素成分浓度梯度的中间混溶液相，因而在 TiB₂ 初生相全部析出后，因层间区域仍存在着剩余钛液，随即发生 TiB₂ 析出相与剩余钛液之间的包晶反应（即转熔反应），直接生成 TiB 微纳米棒晶，强烈促进层间陶瓷组织细化，但是由于瞬时高温原子有限扩散所致，随着愈加靠近钛合金基底，B 原子浓度急剧下降而 Ti 原子浓度骤然升高，致使层间 TiB₂ 初生相尺寸与体积分数急剧减小乃至全部消失，而 TiB 析出相则因相继发生包晶反应、析晶反应而呈现出先增加、后减少直至完全消失的变化趋势，最终在陶瓷/钛合金层间形成 TiB₂、TiB 呈空间尺度连续梯度演化（微米→微纳米→纳米）的梯度纳米复合结构。

E03-44

相分离块体锆基非晶合金的设计及其室温变形机理的研究

陈双双，程皓，李维火

安徽工业大学

大块非晶合金由于具有独特和理想的性能，包括高弹性应变极限，高强度，低弹性模量和优异的耐磨性和耐腐蚀性，在过去的二十年里引起了学者们广泛的研究兴趣。然而，对于它们而言面临最关键的挑战是它们在机械载荷作用下表现为高度

局域化的剪切带，最终导致材料的软化和灾难性的失效，这成为非晶合金工程应用的瓶颈。为了克服这一限制，研究者们做了大量的工作去开发非晶合金复合材料，即通过原位形成第二晶体相或者外来引入第二纤维或颗粒相到非晶基体中。另外，人们近年来也相继报道了有几种非晶合金体系能够形成相分离结构，并且认为这种非均质结构可以有效地改善合金的室温塑性。目前对于相分离结构对于非晶合金机械性能的影响还远未被理解。在本文中，我们利用成分设计制备出了具有较大室温压缩塑性的铅基非晶合金材料，并从两相非晶相弹性性能差异、剪切带快速扩展的临界尺寸以及弹性能释放密度等方面揭示了相分离结构增韧非晶合金的机制。本工作将为未来高性能非晶合金的开发及应用提供重要参考。

E03-45

基于增材制造相分离的有序多孔金属材料无模板制备

刘学¹，国敏¹，李秀燕²

- 1.中国工程物理研究院材料研究所
- 2.太原理工大学物理与光电工程学院

金属有序多孔材料在催化、传感等领域具有重要应用。然而其制备往往需要借助于模板，导致制备过程复杂且成本高昂。本工作利用增材制造中特有的快速冷却与定向导热条件，使 Fe-Cu-Ni 合金在增材制造过程中发生相分离，自发形成有序排列的富 Cu 相与富 Fe 相。其中富 Fe 相呈现不发达的树枝状结构，有序排列于富 Cu 相基体中。然后采用简单化学腐蚀使富 Fe 相溶解，成果制备得到了(Cu, Ni)蜂窝状结构，该结构孔径约为 11 μm ，壁厚约为 200 nm。此外，还对(Cu, Ni)蜂窝状结构的形貌演化进行了研究，揭示了该结构的形成机制。本工作提出了一种无模板制备金属有序多孔材料的新思路，有望用于多种金属有序多孔材料的便捷制备。

E03-46

纳米结构超疏水表面润湿性与凝固气孔形成的格子玻尔兹曼模拟

张庆宇¹，孙东科²，朱鸣芳¹

- 1.东南大学材料科学与工程学院
- 2.东南大学机械工程学院

采用二维和三维格子玻尔兹曼(lattice Boltzmann method, LBM)多相流模型模拟研究了纳米结构超疏水表面上液滴的冷凝和蒸发现象及其润湿行为。为了提高计算效率，分别采用 CPU-OpenMP 和 GPU-CUDA 并行计算技术对二维和三维多相流 LBM 模型进行并行加速。通过液滴的冷凝现象模拟，发现调节超疏水表面的纳米结构几何参数和局部润湿性可以改变液滴的形核位置和最终润湿状态。液滴的蒸发现象模拟结果表明，纳米结构几何参数和液滴的初始润湿状态对液滴蒸发过程中的润湿状态演化具有重要影响。液滴在冷凝和蒸发过程中都会出现润湿状态转变现象。模拟分析了导致液滴发生润湿状态转变的受力情况和运动过程，发现液滴不同位置处所受压力的差异是导致液滴运动和发生润湿状态转变的原因。

将二维和三维的多相流 LBM 模型与元胞自动机(cellular automaton, CA)模型耦合：用 CA 方法模拟枝晶生长形貌，考虑了液-固界面处 H 组分的再分配；用多相流 LBM 模型模拟气泡的形成和运动；用 CA-LBM 耦合模型中的润湿性模拟实现枝晶和气泡之间的相互作用。采用所建立的 CA-LBM 耦合模型，对二元铝合金定向凝固过程中的枝晶生长的气泡形成的演化过程进行了模拟研究，分析了初始 H 含量和冷却速度等因素对气孔率、气孔尺寸、H 组分分布的影响规律。结果表明：CA-LBM 耦合模型能够合理再现气泡的形核、长大、合并、气泡被枝晶包裹后变形、气泡在枝晶间受挤变形及其在液相通道中的运动等物理现象，以及气泡生长过程中液相中 H 组分的分布演化过程；随初始 H 含量的减少和冷却速度的增加，气孔率和气孔尺寸均有所减少。

E03-47

含钛钢第二相粒子析出回溶与晶粒粗化的原位观察

陈登福，龙木军，段华美，刘涛，桂林涛，曹俊生

重庆大学材料科学与工程学院

采用高温激光共聚焦显微镜 (CLSM) 对含钛钢连铸过程中的第二相析出行为、加热过程中的第二相回溶行为以及相变行为进行了原位观察。原位观察结果表明，在冷却过程中会出现两种明显的粒子析出过程。结合聚焦离子束 (FIB) 显微切割表明析出物 I 为氮化钛；结合电解实验确定析出物 II 为碳化钛。随着冷却速度的增加，含钛第二相粒子的开始析出温度逐渐降低。此外，随着冷却速率的增加，含钛第二相粒子的尺寸减小，析出物的位置从奥氏体晶界向晶粒内移动。同时，提高冷却速率可以使先共析铁氧体薄膜减小甚至消失。在加热过程中，原位观察到明显的含钛第二相粒子回溶现象。并以此建立

了可预测铸坯在加热过程中奥氏体晶粒粗化的模型。其包括奥氏体晶粒在连续加热过程和等温均热过程中的粗化行为。同时在模型中考虑了第二相粒子的溶解和粗化所引起的边界钉扎效率的变化。

E03-48

冶金遗传熔炼法制备高致密均质大尺寸 CuCr 合金

豆志河, 张延安, 韩金儒, 刘燕, 牛丽萍
东北大学

论文构建了“冶金还原遗传熔炼法”制备高致密均质铜基难混溶合金的理论模型, 形成了我国自主知识产权的铝热自蔓延-原位精炼调质制备高致密均质铜基难混溶合金的第四代关键技术原型。即, 以氧化铜、氧化铬为原料, 首先铝热自蔓延得到互溶的合金熔体, 然后对合金熔体直接进行喷吹调质精炼得成份符合设计要求的合金熔体, 最后采用水汽复合强冷凝固得均质合金铸锭。系统介绍了还原熔炼、熔渣感应精炼工艺条件等合金微观组织形貌、第二相分离、粗化长大的影响规律。采用所制备的 CuCr 合金组装了 12kV 模拟真空灭弧室, 对 CuCr 合金作为触头材料的电性能进行测试评价。结果表明: 所制备的 CuCr 密度和硬度性能远优于国标 GB/T 26867 指标要求, 其工频耐压、标准雷电冲击耐受电压、截流能力等指标都远优于现有的技术水平。与粉末冶金法、熔渗法、自耗重熔法等传统工艺相比, 制备的 CuCr 合金无需热处理可直接作为触头材料使用。

E03-49

微重力条件下包晶/偏晶合金的液相分离和快速凝固研究

代富平, 吴宇昊, 王伟丽, 闫娜, 魏炳波
西北工业大学理学院

深过冷合金熔体的快速凝固在空间材料科学领域的研究越来越受到广大研究者的重视, 利用落管设备提供微重力环境, 研究具有液相特征的包晶合金和偏晶合金的快速凝固已成为一个重要的课题。本课题组利用 3 米落管设备, 将质量约 1g 的母合金放入安装在落管顶部的石英试管中, 试管底部开有直径 0.3mm 的喷嘴。向超高真空系统中再反充高纯 He 和 Ar 的混合气体至 1atm, 并采用高频电磁感应加热使母合金熔化后, 向试管上不充入高压 He 气使合金熔体经喷嘴分散成大量直径为 50~1000 微米的合金液滴, 合金液滴在自由落体状态下快速凝固为球状合金小颗粒。合金液滴的凝固速率和过冷度随着液滴的尺寸减小急剧增加, 进而导致凝固组织变化显著。通过对合金也低的热扩散过程、第二项液滴在熔体内迁移过程进行理论计算, 并采用相场模拟的方法, 研究了 Co-Cu、Fe-Cu、Fe-Co-Cu 等包晶合金体系和 Fe-Sn、Cu-Pb、Co-Cu-Pb 等偏晶合金体系的液相分离与快速凝固行为。

E03-50

超低碳 IF 钢液与浸入式水口耐材界面反应的研究

罗衍昭¹, 季晨曦¹, 刘延强¹, 杨晓山², 赵长亮², 田志红¹
1. 首钢集团有限公司技术研究院
2. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司

水口堵塞是影响连铸过程和产品质量的一个严重问题。超低碳钢常被用于汽车外板, Ti 元素是超低碳钢的重要合金元素之一, 以确保其良好的可成形性。在连铸过程中, 含 Ti 的超低碳钢易发生水口堵塞一直是困扰冶金工作者的难题。在本研究中, 研究了在超低碳 IF 钢浇铸过程耐火材料与钢液接触后堵塞的形成机理, 尤其是对之间发生的界面反应进行分析, 利用 SEM-EDS 对耐火材料与钢界面的元素分布和显微组织演变进行了分析, 进一步探讨了反应机理。结果表明, 在浸入式水口耐火材料浇注结束后, SEN 内表面靠近钢液形成脱碳层, 当从耐火材料侧向钢液侧移动时, SiO₂ 和 C 的比例逐渐降低, Al₂O₃ 的含量增加是导致水口堵塞的重要原因。

E03-51

Ni-Cu 基相分离非晶复合材料

习瑶瑶^{1,2}, 杰¹, 九洲¹
1. 中国科学院金属研究所
2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院

在二元 Ni-Cu 相分离合金的基础上添加合金元素 Nb、Ta，设计了四元 $(\text{Ni}_{0.625}\text{Nb}_{0.3125}\text{Ta}_{0.0625})_{100-x}\text{Cu}_x$ 和 $(\text{Cu}_{96.5}\text{Ni}_{3.5})_{100-x}(\text{Ni}_{0.625}\text{Nb}_{0.3125}\text{Ta}_{0.0625})_x$ 相分离合金。通过单辊甩带法制备合金样品并利用 XRD、SEM、TEM、HRTEM、DTA 等对合金样品的显微组织和热性能进行表征。结果表明， $(\text{Ni}_{0.625}\text{Nb}_{0.3125}\text{Ta}_{0.0625})_{100-x}\text{Cu}_x$ 合金凝固组织为球形 Cu 晶态粒子弥散分布在 Ni 基非晶基体中； $(\text{Cu}_{96.5}\text{Ni}_{3.5})_{100-x}(\text{Ni}_{0.625}\text{Nb}_{0.3125}\text{Ta}_{0.0625})_x$ 合金凝固组织为非晶粒子弥散分布在 Cu 晶态基体中。本文主要研究了合金成分对液液相分离行为和组织演变的影响，对复合材料的形成进行了分析。

仅发表论文

E03-PO-01

两种萃取钢中析出相方法的比较研究——以 H13 热作模具钢为例

宁安刚，王社斌

太原理工大学

本文分别运用电解萃取法和碳复型萃取法对退火态 H13 热作模具钢中析出相进行了分离和鉴别。结果表明：经过锻造退火后的 H13 钢的组织主要是粒状珠光体+大量碳化物，其屈服强度只有 320MPa，冲击功可以达到 29J。经过电解萃取第二相分析和 X 射线小角散射分析，退火态 H13 钢中析出相主要为 M_6C 、 M_7C_3 和 MC 型碳化物，相分析结果表明，三者析出质量比为 0.43:0.33:0.24，X 射线小角散射结果表明，析出物对强度的贡献值为 213.2MPa。运用碳萃取复型+TEM 透射电镜分析法，只观察到了 M_6C 和 MC，其粒度分布基本服从高斯分布，析出物对强度的贡献为 193.9MPa。将两种方法对比研究，最终得出：1) 电解萃取+相分析方法更能全面反映析出相的组成、结构和比例关系；而碳萃取方法侧重于钢材表面析出相的分析，而 TEM 图片的统计也具有片面性，难免会遗漏部分粒度小于 20nm 的析出物颗粒，致使所计算的析出强化结果偏低。2) 在电解萃取出第二相以后，由于技术问题， M_6C 与 MC 的分离仍然是个难题，致使这两类析出相的体积分数难以确定，从而影响析出强化计算的准确性。因此，建议在研究退火态 H13 中析出相时，采用电解和碳复型相结合的方法。采用电解+相分析测定析出相的种类和结构，然后采用碳萃取+TEM 分析，通过大量的图片对析出物进行统计，得出较为全面的析出物粒度分布结果。

E03-PO-02

复合脱氧时合金加入顺序对钢中夹杂物的影响

张波，王大萍，苏振江，高泽平

湖南工业大学

对复合脱氧时不同合金加入顺序对钢中夹杂物的影响进行了研究，实验采用了两种不同脱氧方式：(I) 出钢过程先加 Al 进行强脱氧，后加 Si-Mn 合金；(II) 出钢时先加 Si-Mn 合金弱脱氧，后加 Al。通过对不同脱氧方式下钢中氧氮含量及显微夹杂物进行分析，并对脱氧产物生成过程进行推断。研究表明：在 LF 出站时，采用方法 (II) 脱氧得到的钢中全氧含量平均比采用方法 (I) 脱氧时低 $4 \times 10^{-4}\%$ 左右；两种不同脱氧方式对最终产品中夹杂物的类型和尺寸影响不大，均为球状的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物，但采用方法 (II) 脱氧时钢中大尺寸夹杂物数量较少。

E03-PO-03

RH 精炼过程中显微夹杂物去除数字模拟

张波，王大萍

湖南工业大学

对 RH 钢液内铝脱氧化学反应生成 Al_2O_3 夹杂物的形核、碰撞聚集及吸附去除的过程建立了数学模型，并结合某厂实际生产数据对模型进行计算，计算结果与实际结果吻合。研究表明：经过 900s 左右精炼处理后夹杂物去除率达到 90%；当提升气体由 $60\text{Nm}^3/\text{h}$ 提升至 $120\text{Nm}^3/\text{h}$ 时，900s 时刻夹杂物质量分数由 0.4% 降低至 0.15%；随着气泡半径的增加，夹杂物与气泡之间碰撞的机率逐渐变小。因此，在 RH 精炼过程中应该适当的提高提升气体流量，尽量降低气泡直径从而提高夹杂物去除机率。

E03-PO-04

钙质添加剂对褐铁矿型红土镍矿干燥及真空碳热还原的影响

王强^{1,3,4}, 曲涛^{1,2,4}, 谷旭鹏^{1,2,4}, 施磊^{1,3,4}, 罗铭洋^{1,3,4}, 智文科^{1,3,4}, 杨斌^{1,3,4}, 戴永年^{1,3,4}

- 1.昆明理工大学
- 2.复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室
- 3.真空冶金国家工程实验室
- 4.云南省有色金属真空冶金重点实验室

本文探究了褐铁矿型红土镍矿在氧化钙、氟化钙添加剂、常压以及真空不同条件下干燥对矿相变化及真空碳热还原的影响。通过 X 射线衍射, SEM、EDS 分析手段, 对干燥后产物的物相以及还原后富镍铁剩余物中物相的种类进行分析、比对, 结果表明: (1)在真空下干燥后, 物相中主要包含硅酸盐、铁酸盐、金属氧化物和添加剂, 其中在 1000℃, 真空度低于 100Pa 的干燥条件下, 添加氟化钙及氧化钙都能抑制镁橄榄石的生成, 氟化钙较氧化钙对硅酸镁向镁橄榄石的转变抑制效果更加明显, 氟化钙在较低的真空度下除了能抑制硅酸镁的转变还能抑制(Fe, Mg)(Cr, Fe)₂O₄ 等复杂氧化物的生成, 另外, 随着干燥温度的增加, 氟化钙添加剂下会出现 NiFe₂O₄ 化合物, 并且其中镍的品味能够达到 61.6%。(2)在常压、添加剂为氟化钙的条件下, 干燥温度是否高于氟化钙熔点, 对干燥后物相并无明显影响。(3)在无添加剂下进行真空碳热还原时, 发现褐铁矿中的镍、铁、镁较难还原, 在加入添加剂后, 随着添加剂配比的上升钴被还原的温度明显下降, 在较低还原温度时能将物料中的钴和镍以钴铁、镍铁合金的形式还原, 原因是加入的添加剂破坏了褐铁矿的结构, 有利于还原反应的进行, 但添加剂配比的上升对抑制硅酸镁转变的温度无明显影响。

E03-PO-05

(Nd, Gd)-Fe-B 材料的结构和磁性能的研究

袁建峰¹, 杜玉松^{1,2}, 成钢^{1,2}, 霍建军¹, 武小飞^{1,2}

- 1.桂林电子科技大学
- 2.广西信息材料重点实验室

通过 X 射线粉末衍射 (XRD), 差示扫描量热仪 (DSC) 以及扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS) 等手段研究了 Gd 替代 Nd 对 (Nd_{1-x}Gd_x)₂Fe₁₄B 合金的晶体结构和结晶行为的影响。对(Nd_{1-x}Gd_x)₂Fe₁₄B 样品的 XRD 谱图进行了 Rietveld 精修, 结果表明, 所有 (Nd_{1-x}Gd_x)₂Fe₁₄B 合金的晶体结构与 Nd₂Fe₁₄B 一样, 具有四方结构, 空间群为 *P42/mnm*, 形成连续的固溶体。系列合金的晶格参数和晶胞体积随着 *x* 从 0.0 增加到 1.0 线性减小。DSC 测量表明(Nd_{1-x}Gd_x)₂Fe₁₄B 合金的相转变温度随着 Gd 含量的增加而增加。此外, 我们还测量了 Nd_{12-x}Gd_xFe₈₂B₆ (*x*=0-12) 薄带的 XRD 图谱并研究了其磁性能。结果表明所有的薄带主要由 R₂Fe₁₄B 纳米晶组成, 随着 Gd 含量的增加, 薄带的矫顽力呈线性下降而居里温度线性升高。以上研究对于 R₂Fe₁₄B 永磁体的成分设计具有十分重要的知道意义。

E03-PO-06

异钢种插铁板连浇过程中钢水成分变化规律的研究

曾智¹, 晨曦¹, 潘宏伟¹, 王宝动², 王胜东², 杨晓山²

- 1.首钢集团有限公司技术研究院
- 2.首钢京唐钢铁联合有限责任公司

近年来, 随着钢铁新产品开发力度的加大, 小批量品种生产增多, 导致炼钢组织短浇次生产的次数较多, 短浇次品种平均每天至少 3-5 个, 单个浇次的连浇炉数仅为 1-3 炉, 给生产组织造成很大困难。为有效减少此类短浇次的数量, 特在不更换中间包的条件下, 通过在结晶器内插入铁板的方法, 将成分差别较大的两个钢种进行连浇, 目前在生产中得到大量的应用, 而掌握混浇过程中钢水成分的变化规律, 并确定出混浇坯成化的影响长度至关重要。通过实际生产过程的取样统计与异钢种混浇数学模型的开发, 研究得到了钢水混浇坯主要元素成分的变化规律, 实现了混浇坯成分的有效预测。基于该方法, 对 93 个实际插铁板浇次中符合模型要求的 56 个浇次进行数据验证, 模型准确率达到 95%, 为混浇坯的成分预测与判定提供参考。同时, 对钢水过热度和中包剩余钢水量等工艺因素进行了综合分析, 减少生产过程中混浇坯的长度, 从而保证混浇坯前、后连铸坯的化学成分的合格率。

E03-PO-07

纵向静磁场对 Zn-2wt.%Bi 偏晶合金定向凝固组织中固-液界面形貌的影响

周邦飞, 郑天祥, 钟云波, 任忠鸣

上海大学 高品质特殊钢冶金与制备省部共建国家重点实验室

固-液界面形貌对于合金最终的定向凝固组织有很大的影响，稳定的固-液界面形貌有利于良好的组织结构形成。然而在较大的拉速下，界面前沿由于溶质浓度和相变温度的依赖关系容易失稳。溶质对流，受迫流动和其它因素对界面不稳定性的影响也已经被大量研究。而磁场具有高效地抑制流体中的热溶质对流，以及耦合热电效应形成热电磁对流的特性。使得磁场被应用在合金定向凝固过程中，通过对固-液界面形貌的调控，实现控制凝固组织的目的。

本文对 Zn-2wt.%Bi 偏晶合金在不同磁感应强度和不同的拉速下的固-液界面形貌进行了研究。结果表明，无磁场作用时，随着拉速的增加（1-3um/s），固-液界面形貌从平界面向胞状界面转变。进一步增大拉速（3-10um/s），胞状凹穴的深度逐渐减小，最终出现剧烈扰动的界面形貌，得到排列紊乱的第二相纤维状或串状组织。固-液界面前沿的第二相液滴直径随着拉速的增加而增大。这些现象的产生主要是拉速的增大导致剧烈的对流扰动所致。在 3um/s 的拉速下，随着磁感应强度的增大（0.1-0.8T），胞状凹穴深度逐渐减小，固-液界面前沿第二相液滴直径逐渐增大。进一步增大磁感应强度（0.8-1.5T），固-液界面扰动加剧。当磁感应强度大于 1.5T 时，固-液界面前沿的对流运动被抑制，促使固-液界面平直化，从而使得第二相纤维状或液滴串状组织在凝固基体中的形貌也更加规整。