

# Cu 对 Al-Ti-B 梯形连铸坯微观组织的影响

李振亮<sup>1</sup>, 王 鑫<sup>1</sup>, 凌思涵<sup>1</sup>, 张志豪<sup>2</sup>, 赵 帆<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

(2. 北京科技大学 新材料技术研究院 材料先进制备技术教育部重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 以梯形连铸坯 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金为研究对象, 进行不同温度的固溶处理, 然后在不同变形温度、应变速率和变形方向进行热压缩变形。研究 Cu 元素加入、固溶处理、热压缩对第二相粒子微观组织及尺寸不均匀变形的影响。结果表明: Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金经固溶处理 600 °C/4 h 后第二相粒子共有 4 类: (Ti,Al)B<sub>2</sub>、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe、TiB<sub>2</sub> 和 TiAl<sub>3</sub>。当 Cu 存在时, Al-Cu-Fe 相生成有利于增多第二相粒子数目。在相同变形程度和变形温度下随变形速率 (0.01、0.1、1 s<sup>-1</sup>) 增大, TiAl<sub>3</sub> 平均粒子尺寸逐渐减小而 TiB<sub>2</sub> 粒子更趋于弥散分布。第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 在横向压缩变形后更加均匀, 纵向压缩变形后更加细小, 横向压缩与纵向压缩后 TiB<sub>2</sub> 粒子尺寸、分布情况则基本相同, 梯形连铸坯的尺寸不均匀塑性变形更有利第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 的尺寸与分布。

**关键词:** Al-5Ti-1B-0.2Cu; 第二相粒子; 固溶处理

中图法分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1749-12

20 世纪 70 年代, 是铝合金晶粒细化剂飞速进步的关键时期。London & Scandinavian Metallurgical (LSM) 公司据此开发出了 Al-Ti-B 中间合金, 随着铸造及加工技术不断进步制备出 Al-Ti-B 线材降低了产品的生产成本, 消除了第二相粒子的聚集现象, 使得细晶效果更稳定, 世界铝工业使用的晶粒细化剂大约有 75% 是 Al-Ti-B 合金线材。Al-Ti-B 中间合金线材的细晶性能优化可以采用成分合金化、热处理和塑性变形等方式二次细化晶粒<sup>[1-5]</sup>。第一, 成分合金化主要是在 Al-Ti-B 中间合金基础上添加 C、Ce、Y、Sr 等, 但这类多元中间合金细化剂技术目前尚不成熟, 其他元素如 Cu、Fe 对晶粒细化效果影响也研究较少<sup>[6-9]</sup>。第二, 对 Al-Ti-B 中间合金进行热处理, Ghadimi 和 Venkateswarlu<sup>[10-11]</sup> 等发现热处理可提高 Al-5Ti-1B 和 Al-5Ti 合金在凝固过程中对铝的晶粒细化效果。第三, 塑性变形可使第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 趋于弥散分布, 变形过程的流变应力和动态再结晶等使粒子分布逐渐稀疏, 塑性变形后中间合金在凝固过程对铝的晶粒细化效果相比于铸态提高了约 1.5 倍<sup>[12-14]</sup>。鉴于上述几种方法本质上不存在竞争关系, 因此协同 2 种或多种方式细化晶粒是目前常用的手段, 如杜林雨<sup>[15]</sup>等通过塑性变形和热处理制备 Al-Fe 中间合金做脱氧剂, 提供了一种新方法, 即在钢凝固过程中能形成难熔 AlN 质点在晶界上析出并阻碍奥氏体晶粒长大, 起到细化晶粒和脱氧的作用, 显著地提高了钢的纯净度。

Azizieh 等人<sup>[16]</sup>发现搅拌摩擦处理过程的剧烈塑性

变形可以提升固体扩散、降低反应活化能, 从而诱导 Al-Cu 反应获得更细的晶粒结构, 且 Al<sub>2</sub>Cu 颗粒的存在增加了 Al 基体位错密度, 二者共同作用提高了复合材料的显微硬度。特别是 Cu 元素在合金中对形核趋势及塑性变形具有积极影响, 如 TiNiPdCu 基合金中添加 Cu 元素在退火过程形成 TiPdCu 沉淀物, 随着 Cu 含量增加沉淀物密度逐渐增加, 富 Cu 的 TiNiPdCu 基合金在非均匀形核位置有优先形核趋势, 这是因为变形诱导的缺陷所提供的<sup>[17]</sup>。Al 合金加入含 Cu 中间合金, 随中间合金含量增加 Al 合金晶粒尺寸被细化<sup>[18-19]</sup>。NiTiCu 薄膜中 Cu 替代 Ni 有利于减少磁滞, 当载荷过高会产生位错导致不可逆塑形变形<sup>[20]</sup>。Cu-10%WC 合金热轧过程产生塑性流动使晶粒被细化进而提高材料性能<sup>[21]</sup>。

除内部机制性影响外, 工艺手段在合金制备中也起主要作用。Al-Ti-B 中间合金线材制备方法主要有以下几种: 半连续铸造挤压法、连续铸挤法、连铸连轧法。其中, 连铸连轧加工方法具有生产效率高、产品质量高、耗能低、便于实现机械化和自动化特点<sup>[22-24]</sup>。当应力-应变达到一定值后试样会出现不均匀变形现象<sup>[25]</sup>, 并且对铸态 Al-5Ti-1B 合金进行挤压、轧制、热处理等合金在塑性变形等外力作用下会产生晶格畸变, 提高畸变能而产生应力场, 增大位错滑移阻力与流变应力提高金属材料性能<sup>[26-27]</sup>。连铸连轧过程中, 由于梯形线坯“尺寸不对称”会产生不均匀变形, 而不均匀变形对 Al-Ti-B 中间合金影响尚不清楚<sup>[28-30]</sup>。因此, 研究不均匀变形对

梯形连铸坯的影响有重要意义。

第二相  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子的尺寸特性、分布状态对 Al-Ti-B 中间合金的细化性能也有重要影响<sup>[7,31-33]</sup>。非均质形核质点的平均尺寸越小、分布越均匀则最终细化过程中  $\alpha\text{-Al}$  形核晶粒尺寸就越小，第二相粒子分布越弥散越有利于形核，通过改善第二相粒子  $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{TiB}_2$  形貌、粒子尺寸及分布状态，有利于制备出具有高效细化性能的铝钛硼中间合金。

本研究通过向 Al-5Ti-1B 梯形连铸坯中添加 Cu 元素，对连铸坯进行固溶处理和不同方向下的热压缩变形，研究 Cu 加入及不同条件下第二相粒子 ( $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{TiB}_2$ ) 微观组织变化，探究横向及纵向压缩变形对第二相粒子尺寸大小与分布情况的影响，为该中间合金的晶粒细化效果提供理论依据与技术参考。

## 1 实验

实验所用材料为梯形连铸坯 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金。用线切割机将梯形连铸坯切为 8 mm×5 mm×5 mm 块状和  $\varnothing 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  圆柱，采用盐浴热处理炉将块状合金在 300、400、500 和 600 ℃ 分别进行 4 h 固溶处理。对梯形坯进行横向、纵向取样（如图 1a 和 1b 所示）。利用 Gleeble 3500 热模拟试验机对圆柱状合金进行热模拟压缩实验，以 10 ℃/s 温度升温，变形温度分别为 350、400、450 ℃，保温时间 120 s，变形速率  $\dot{\varepsilon}$  为 0.1、0.01、1 s<sup>-1</sup>，变形程度  $\varepsilon$  为 0.4，变形后进行水冷，观察面是变形后的纵截面。试样变形后经过粗磨、细磨和抛光，再采用 5%HF 进行腐蚀，腐蚀时间为 25~30 s，腐蚀后先用去离子水冲去腐蚀液，再用乙醇清洗后吹干。用蔡司金相光学显微镜对腐蚀好的试样进行组织观察，利用 QUANTA400 型扫描电镜 (SEM) 进行组织形貌和组成元素分析，采用 JEM2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对微观组织进行观察并进行能谱分析，用德国布鲁克生产 D8 ADVANCE 型号 X 射线衍射仪进行物相检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固溶处理对微观组织影响

图 2 分别为 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在不同固溶处理温度 (300、400、500、600 ℃/4 h) 下的金相组织。从图 2a~2d 中可以明显看出在铝基金相上主要分布着 2 种差异显著的粒子，一种是粒度较大且呈现深灰色的多边形块状  $\text{TiAl}_3$ ，另一种是粒度较小呈黑色团聚态的  $\text{TiB}_2$ 。从图中还可以看出， $\text{TiAl}_3$  主要存在于  $\text{Al}$  基体上， $\text{TiB}_2$  则主要分布于晶界处及块状  $\text{TiAl}_3$  粒子基体上，较为分散并没有聚集在一起，说明  $\text{TiAl}_3$  粒子对位于晶界的  $\text{TiB}_2$  有一定分散作用。随

固溶温度的升高， $\text{TiB}_2$  更倾向于由团聚状态向弥散状态过渡， $\text{TiAl}_3$  粒子也出现了分裂趋势，说明随着固溶温度升高，第二相粒子逐渐被分散，细化能力逐渐提高。

图 3 为 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在连铸态及不同固溶处理温度 (300、400、500、600 ℃)/4 h 下的 XRD 图谱。由图 3 可知， $\text{Al}$  的衍射峰相对强度最强，通过 Jade 软件分析可知， $\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{TiB}_2$  粒子的 RIR 值分别为 4.10、4.76、4.20，在固溶温度为 300、400、500、600 ℃ 时，通过 RIR 值得出  $\text{Al}$  的物相相对含量分别为 64.0%、58.8%、62.5%、72.1%，所以该合金基体组织为  $\text{Al}$ 。除此之外，中间合金含有第二相粒子  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiB}_2$  的衍射峰。在固溶温度为 400、500、600 ℃ 的 3 组固溶实验中，固溶温度改变并没有引起第二相粒子峰值明显变化，而在 300 ℃ 固溶时基体  $\text{Al}$  和其他第二相衍射峰强度远远高于其他的组分。此外，对比连铸态和固溶处理后 X 射线衍射图谱发现，固溶处理后中间合金基体  $\text{Al}$  和第二相  $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{TiB}_2$  峰值显著高于连铸态。

图 4 为不同固溶温度下  $\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}_3$ 、 $\text{TiB}_2$  粒子的物相含量，物相含量根据公式 (3) 求出，相应参数在表 1 中给出。

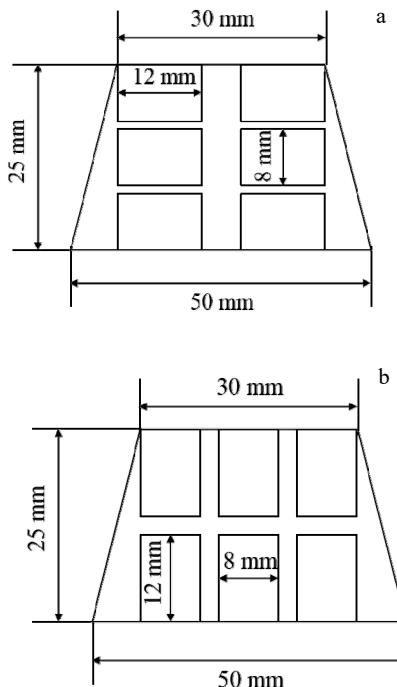


图 1 横向取样、纵向取样剖面示意图

Fig.1 Schematic diagrams of cross-sections for horizontal sampling (a) and longitudinal sampling (b)

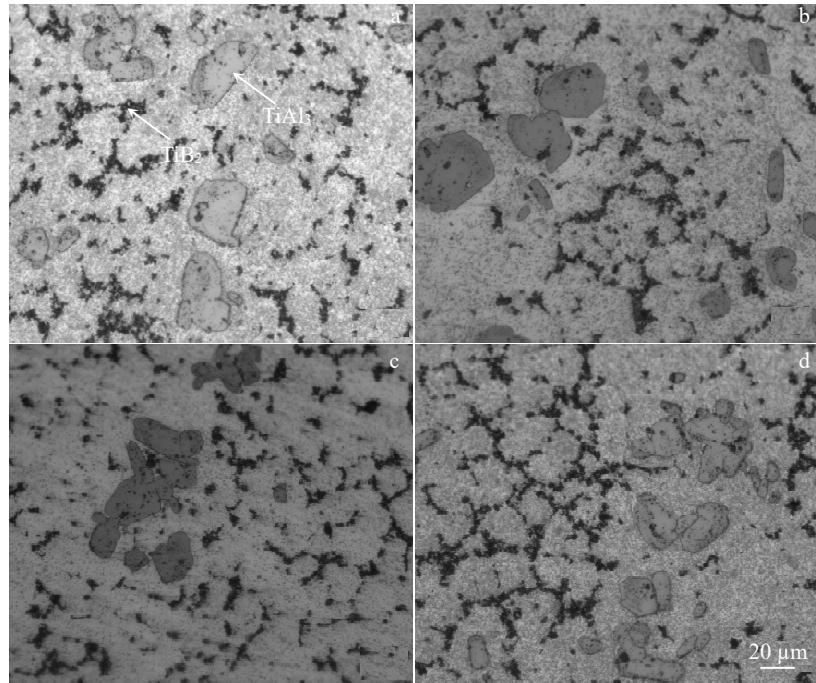


图2 试样固溶处理4 h后金相组织

Fig.2 OM images of sample after solution treatment at different temperatures for 4 h: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, and (d) 600 °C

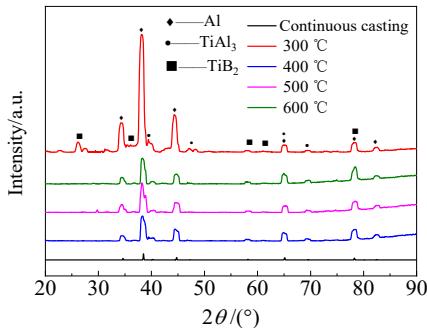


图3 连铸态及不同温度固溶处理4 h的Al-5Ti-1B-0.2Cu中间合金XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of Al-5Ti-1B-0.2Cu intermediate alloy continuously cased and solution treated at different temperatures for 4 h

利用 $K$ 值法计算物相质量分数,对于两相混合物<sup>[34]</sup>,可用公式(1)、(2),对于 $n$ 相混合物,可用公式(3),其公式如下:

$$X_1 = \frac{1}{1 + \left( \frac{I_1 / I_2}{K_c^1 / K_c^2} \right)} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{1}{1 + \left( \frac{I_2 / I_1}{K_c^2 / K_c^1} \right)} \quad (2)$$

$$X_j = \frac{1}{1 + \frac{K_c^j}{I_j} \sum_{j=2}^n \left( \frac{I_j}{K_c^j} \right)} \quad (3)$$

式中,  $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_j$ 为待测相的最强峰的衍射强度,  $K_c^1$ 、 $K_c^2$ 、 $K_c^j$ 分别为待测物相 $K$ 值,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_j$ 为所求粒子的质量分数。

由图4可知,随着固溶温度的升高,基体Al和TiB<sub>2</sub>粒子物相含量都呈现先减小、后增大的趋势,而TiAl<sub>3</sub>粒子的物相含量呈现先增大、后减小的趋势。基体Al在固溶温度为600 °C时含量最大(72.1%),

表1 各粒子不同固溶温度下衍射强度、 $K$ 值及物相含量

Table 1 Diffraction intensity,  $K$  value and content of phases for each particle at different solid solution temperatures

Temperature/ °C	Object phase	Diffraction intensity, $I_j/\text{cps}$	Reference strength, $K_c^j$	Content, $X_j, \omega\%$
300	Al	18732	4.10	64.0
	TiAl <sub>3</sub>	1640	4.76	17.4
	TiB <sub>2</sub>	1296	4.20	18.6
400	Al	4020	4.10	58.8
	TiAl <sub>3</sub>	1303	4.76	33.1
	TiB <sub>2</sub>	285	4.20	8.1
500	Al	4741	4.10	62.5
	TiAl <sub>3</sub>	1077	4.76	29.3
	TiB <sub>2</sub>	284	4.20	8.2
600	Al	4756	4.10	72.1
	TiAl <sub>3</sub>	1044	4.76	17.5
	TiB <sub>2</sub>	347	4.20	10.4

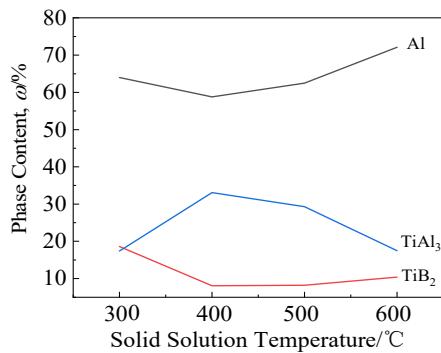
图 4 不同固溶温度下 Al、TiAl<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子的物相含量

Fig.4 Phase content of Al, TiAl<sub>3</sub> and TiB<sub>2</sub> particles at different solid solution temperatures

TiB<sub>2</sub> 粒子在固溶温度 300 °C 时含量最大 (17.6%), TiAl<sub>3</sub> 粒子在固溶温度 400 °C 时含量最大 (33.2%)。这表明随着固溶温度的升高, 第二相粒子逐渐被分散, 固溶温度的升高可能会出现其他的双相粒子而降低 TiAl<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子的物相含量。

图 5 为 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在 600 °C/4 h 固溶处理后 AlTiB 第二相的透射电镜组织。由图 5a 中点

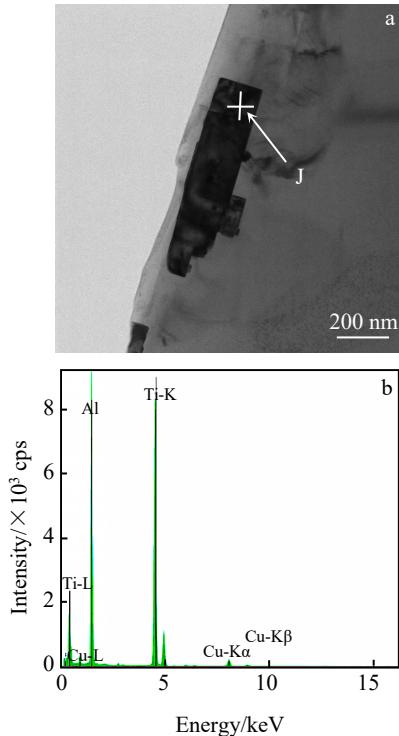


图 5 固溶处理 600 °C/4 h 后 AlTiB 第二相的 TEM 照片及 EDS 能谱

Fig.5 TEM image (a) and EDS spectrum (b) of the second phase of AlTiB after solid solution treatment at 600 °C for 4 h

J 的 EDS 分析可知, 图 5a 中的析出物主要含有 Al、Ti 和 B 3 种元素, 在固溶处理后出现长 750 nm、宽 170 nm 的长条状双相粒子 (Ti,Al)B<sub>2</sub>。研究表明<sup>[10-11]</sup>, Al-Ti-B 合金在固溶处理后可能出现双相粒子 (Ti,Al)B<sub>2</sub>, 双相粒子一般比较细小而且体积分数也较小, 固溶处理后出现的双相粒子 (Ti,Al)B<sub>2</sub> 证明该合金的细化能力被提高。

图 6 为 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在 600 °C/4 h 固溶处理后 TiAl<sub>3</sub> 相析出物的高分辨照片和选区电子衍射花样。由图 6a 可知, 第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 呈块状形式存在, 经 Nano Measurerrua 软件测量后, 粒子尺寸长 840 nm、宽 300 nm。图 6b 为点 M 选区电子衍射花样, 标定可知是 TiAl<sub>3</sub> 一套衍射斑点, 晶带轴为 [110]。图 6e 和图 6f 分别为图 6d 中 N、P 对应的傅里叶变换图, 根据傅里叶变换可知 N 和 P 处是第二相粒子 TiAl<sub>3</sub>, 晶带轴为 [011]。由图 6c 可以看出, 第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 与基体间属于半共格, 与基体之间存在过渡界面 (图 6c 白框), 在细化铝和铝合金时, 第二相粒子 TiAl<sub>3</sub> 与基体间的过渡界面将有利于形核<sup>[32]</sup>。

图 7 为 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在 600 °C/4 h 固溶处理后第二相粒子 TiB<sub>2</sub>、TiAl<sub>3</sub> 析出物的 TEM 照片及 EDS 元素面扫描。由图 7a、7b 可知, 第二相粒子都是无规则分布于基体 Al 上, 粗细不同的杆状第二相为 TiB<sub>2</sub> 粒子, 散落于杆状之间的较小析出物为 TiAl<sub>3</sub> 粒子。图 7a 中最大的 TiB<sub>2</sub> 粒子是长为 830 nm, 宽为 290 nm 的杆状。TiAl<sub>3</sub> 粒子析出物如箭头所指是不规则的椭圆状, 尺寸为 30~50 nm。从图 7b 中的高分辨 (HAADF) 图可以看出, 杆状 TiB<sub>2</sub> 粒子上出现了白亮线, 由 EDS 元素面扫描可以看出白亮线表示析出物中存在 Ti 元素和 B 元素的偏聚, 由此可知固溶处理 600 °C/4 h 时, 溶质元素更易发生偏析, 有利于过饱和 Ti 以 TiAl<sub>3</sub> 形式析出使 TiAl<sub>3</sub> 粒子增多, 进一步提高细化效果。

图 8 为析出 Al 透射电镜表征及 EDS 元素面扫描、含 Cu 第二相的 TEM 微观组织及 EDS 能谱。从图 8a 中可以看出, 箭头所指 K 处的析出物为五边形, 平均边长约为 330 nm。根据图 8b 的选区衍射标定可看出晶带轴为 [011], 可判断五边形析出物为 Al 析出相。图 8c 为 Al 析出高分辨图, 图 8d、图 8e 分别为图 8c 的 EDS 元素面扫描。可以看出 Al 基体上均匀地分布了 Fe 元素。由图 8f 可以看出, 箭头所指 L 处析出物为四边形, 通过图 8g 能谱和 8h 选区电子衍射花样可知, 图 8f 中 L 处为 Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, 晶带轴是 [110]。由上可知, 在 Al-5Ti-1B-0.2Cu 当只含有 Al 和 Fe 时, 两者未形成 Al-Fe 相, 但是当 Cu

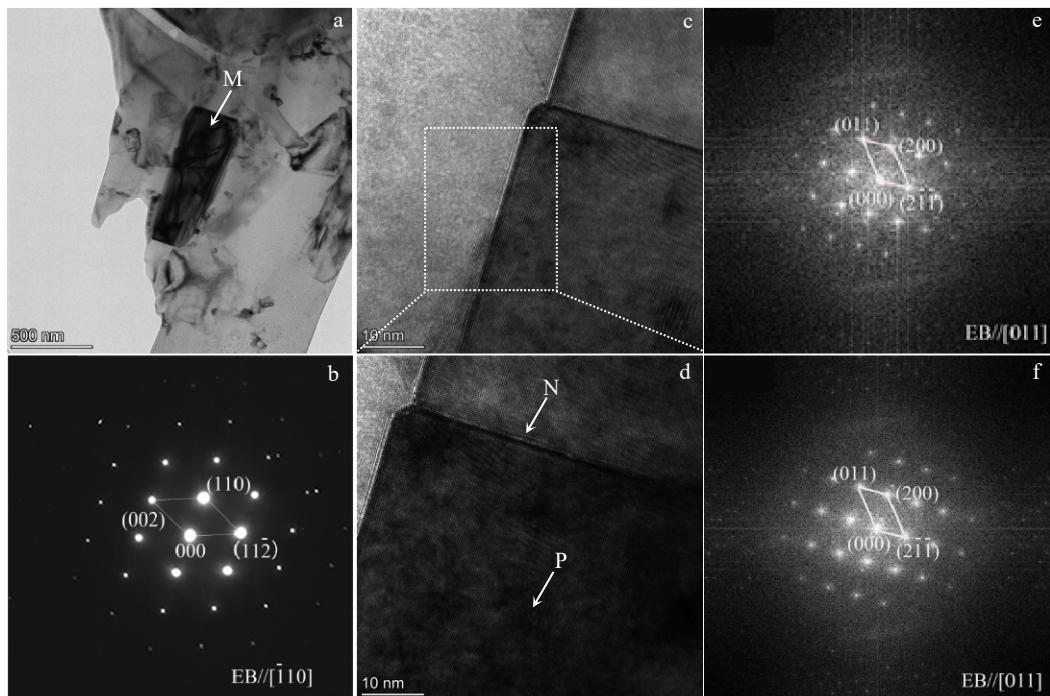
图 6 固溶处理 600 °C/4 h 后 TiAl<sub>3</sub> 析出物的 TEM 分析

Fig.6 TEM analyses of TiAl<sub>3</sub> precipitate after solid solution treatment at 600 °C for 4 h: (a) morphology of TiAl<sub>3</sub>; (b) SAED pattern of area M marked in Fig.6a; (c) interface; (d) HRTEM image of block area in Fig.6c; (e) Fourier transform pattern of N marked in Fig.6d; (f) Fourier transform pattern of P marked in Fig.6d

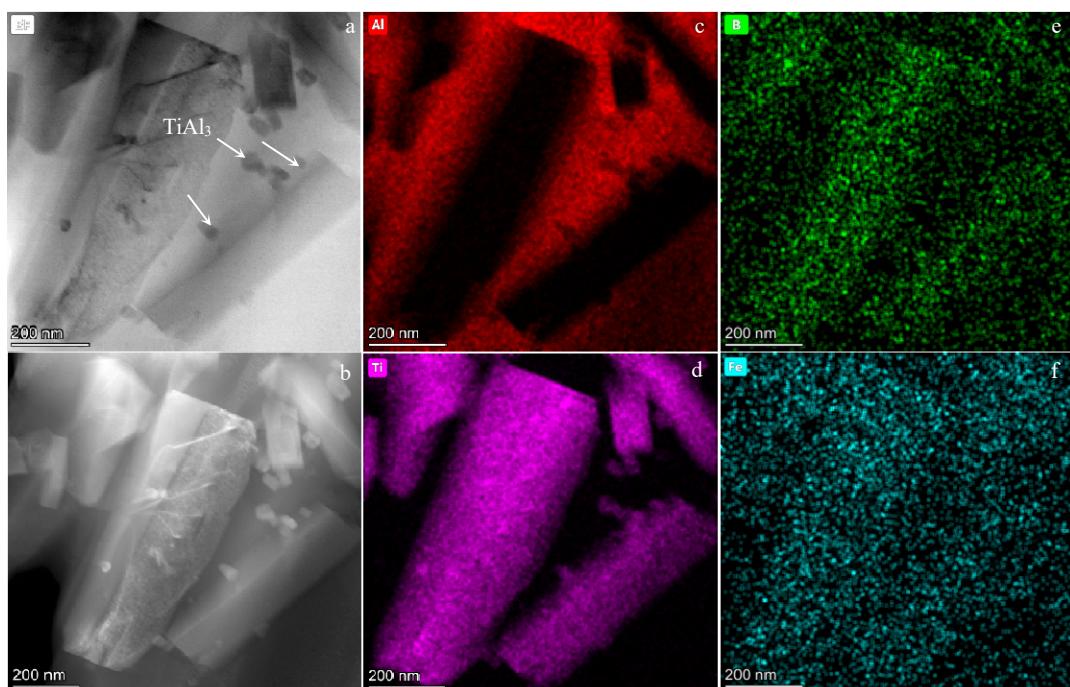


图 7 600 °C/4 h 固溶处理后第二相粒子 TEM 及高角环形暗场像 (HAADF) 照片和 EDS 元素面扫描

Fig.7 TEM image (a) and HAADF image (b) and EDS element mappings (c-f) of second phase particles after solid solution treatment at 600 °C for 4 h: (c) Al, (d) Ti, (e) B, and (f) Fe

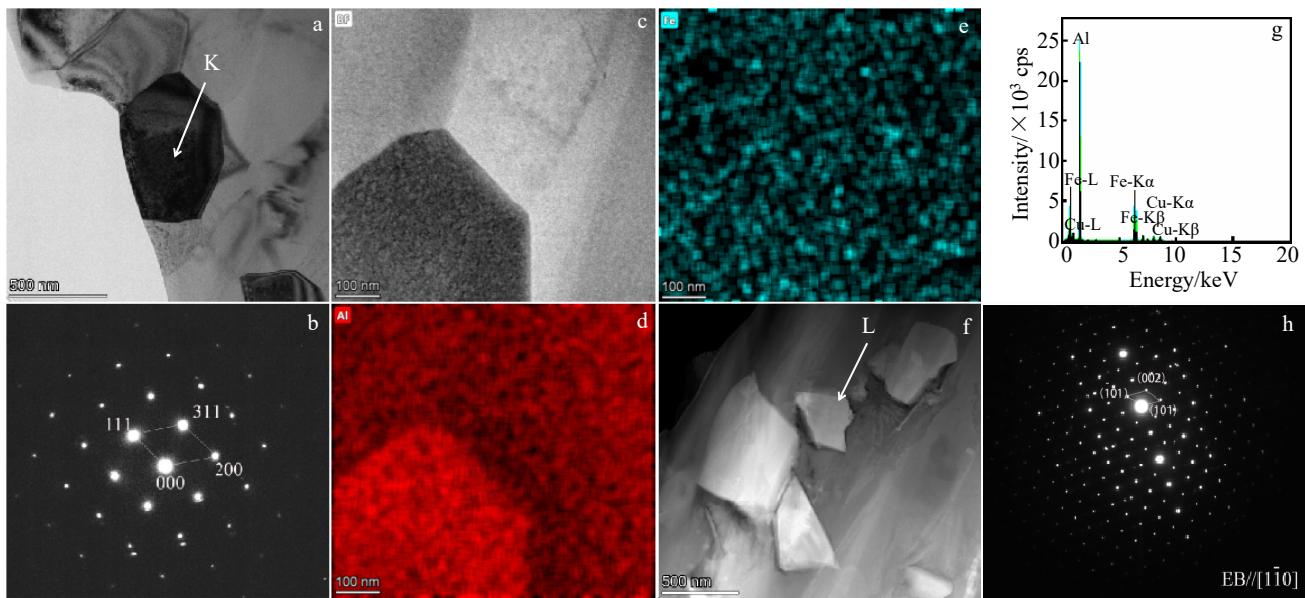


图 8 Al 析出相和含 Cu 第二相的 TEM 微观组织、EDS 能谱及 EDS 元素面扫描

Fig.8 TEM image of Al precipitation phase (a); SAED pattern of K marked in Fig.8a (b); HRTEM image of Al precipitation phase (c); EDS element mappings of Al (d) and Fe (e); TEM image of the second phase containing Cu (f); EDS spectrum of the second phase containing Cu (g); SAED pattern of L marked in Fig.8f (h)

存在时，三者则会形成 Al-Cu-Fe 相。

## 2.2 横向压缩变形速率对微观组织影响

图 9 为连铸态 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在应变  $\varepsilon=0.4$ 、变形温度 400 °C 时不同应变速率 ( $\dot{\varepsilon}=0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$ ) 下横向压缩的应力-应变曲线。由图 9 可知，应变速率分别为 0.01、0.1、1 s<sup>-1</sup> 时峰值应力分别为 26.5、38、51 MPa。随应变速率 (0.1、0.01、1 s<sup>-1</sup>) 增大，

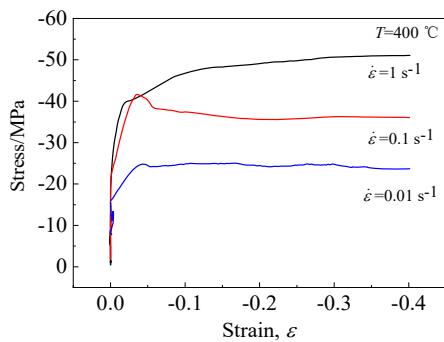


图 9 不同应变速率下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金的应力-应变曲线

Fig.9 Stress-strain curves of Al-5Ti-1B-0.2Cu intermediate alloy at the strain rate of 0.01, 0.1, and 1 s<sup>-1</sup>

峰值应力逐渐增大，该中间合金本构方程为：

$$\dot{\varepsilon} = 3.96337 \times 10^{13} [\sinh(0.02695\sigma)]^{5.36422} \exp\left(-\frac{193.55947}{RT}\right) \quad (4)$$

图 10 为变形温度 400 °C、应变 0.4 时不同应变速率 ( $\dot{\varepsilon}=0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$ ) 下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金横向压缩后的金相显微组织。由图 10 可知，TiB<sub>2</sub> 粒子主要是集中分布于晶界处和块状 TiAl<sub>3</sub> 粒子上，TiAl<sub>3</sub> 粒子呈不规则块状。在变形速率 0.01 s<sup>-1</sup> 时，TiAl<sub>3</sub> 粒子比较少而且 TiB<sub>2</sub> 粒子最为聚集；在变形速率 0.1 s<sup>-1</sup> 时，TiAl<sub>3</sub> 粒子比变形速率 0.01 s<sup>-1</sup> 时小但尺寸不均匀，且 TiB<sub>2</sub> 粒子有分散的趋势；在变形速率 1 s<sup>-1</sup> 时，TiAl<sub>3</sub> 粒子数目最多且尺寸比变形速率 0.01 s<sup>-1</sup> 时小，而且粒子尺寸均匀，多为规则的椭圆形，TiB<sub>2</sub> 粒子的分布情况也最稀疏。

图 11 为变形温度 400 °C、应变 0.4 时，不同应变速率 ( $\dot{\varepsilon}=0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$ ) 下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金横向压缩后 TiB<sub>2</sub> 粒子的 SEM 形貌及 EDS 能谱。由图 11a 中点 Q 的 EDS 谱可知，此块状粒子为 TiB<sub>2</sub> 粒子。在应变速率  $\dot{\varepsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$  时，大部分粒子聚集在一起，只有少量粒子分散于基体上；在应变速率  $\dot{\varepsilon}=0.1 \text{ s}^{-1}$  时，粒子的分布情况相比 0.01 s<sup>-1</sup> 时分散，但是颗粒比较大，主要呈颗粒状和杆状；在应变速率  $\dot{\varepsilon}=1 \text{ s}^{-1}$

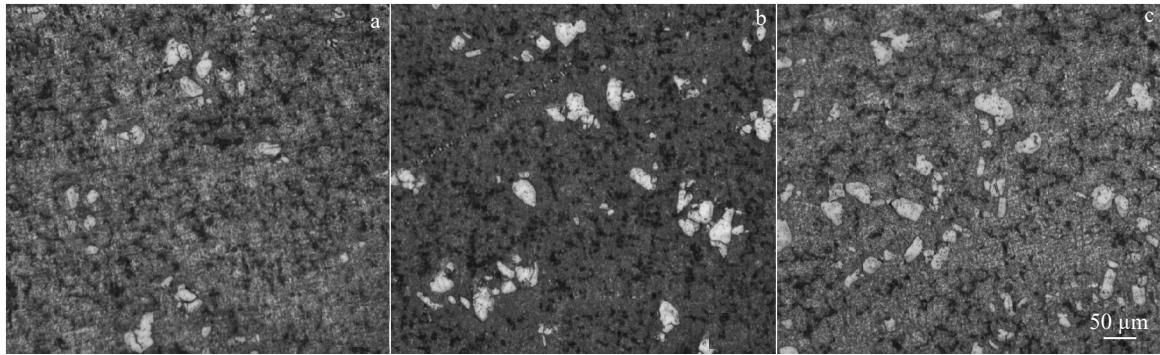
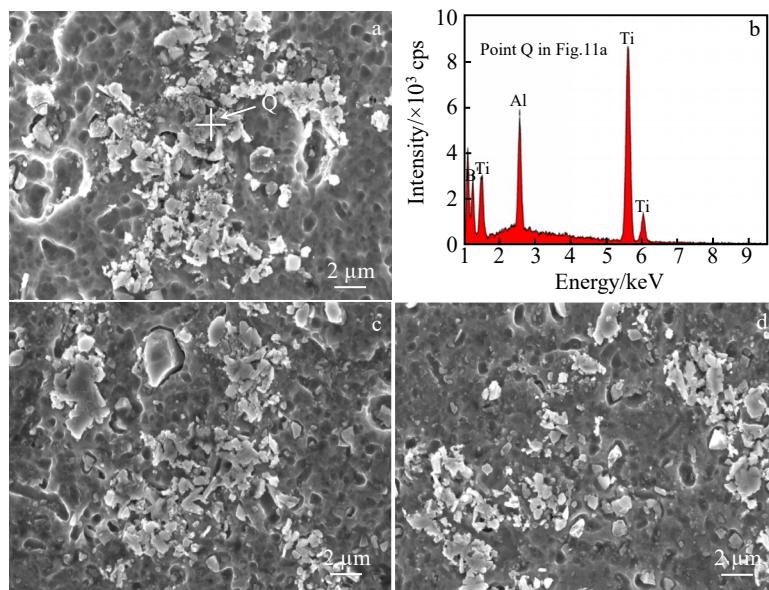


图 10 不同应变速率下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金的金相显微组织

Fig.10 OM microstructures of Al-5Ti-1B-0.2Cu intermediate alloy at the strain rate of  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (a),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (b), and  $1 \text{ s}^{-1}$  (c)图 11 不同应变速率下的  $\text{TiB}_2$  粒子 SEM 形貌及 EDS 能谱Fig.11 SEM morphologies (a, c, d) and EDS spectrum (b) of  $\text{TiB}_2$  particle at the strain rate of  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (a-b),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (c), and  $1 \text{ s}^{-1}$  (d)

时, 聚集在一起的粒子较少, 而且相对于  $0.01$  和  $0.1 \text{ s}^{-1}$  时分布情况最稀疏。可见, 随应变速率的增加,  $\text{TiB}_2$  粒子分布趋于弥散。

图 12 为变形温度  $400^\circ\text{C}$ 、应变  $0.4$  时, 不同应变速率 ( $\dot{\varepsilon}=0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$ ) 下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金横向压缩后  $\text{TiB}_2$  粒子的 SEM 形貌及 EDS 能谱。由图 12a 中点 X 的 EDS 能谱以及图 3 可知为  $\text{TiAl}_3$ 。在应变速率  $\dot{\varepsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$  时粒子  $\text{TiAl}_3$  中间出现裂纹, 裂纹将一块粒子分为两块; 在应变速率  $\dot{\varepsilon}=0.1 \text{ s}^{-1}$  时, 粒子表面也出现裂纹, 但是裂纹比较窄、裂纹扩展路径短, 尚未完全将  $\text{TiAl}_3$  粒子分开; 在应变速率  $\dot{\varepsilon}=1 \text{ s}^{-1}$  时, 裂纹最大而且在 1 个粒子表面还出现多个裂纹, 即裂纹将 1 个  $\text{TiAl}_3$  粒子完全分

为多个, 裂纹越多则粒子数目越多尺寸越小。可见随着变形速率的增大, 裂纹越来越多细小第二相粒子数目增多。

图 13 为变形温度  $400^\circ\text{C}$ 、应变  $0.4$  时, 不同应变速率 ( $\dot{\varepsilon}=0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$ ) 下 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金横向压缩后  $\text{TiAl}_3$  粒子平均尺寸。由图 13 可知, 在应变速率分别为  $0.01, 0.1, 1 \text{ s}^{-1}$  时,  $\text{TiAl}_3$  粒子平均尺寸分别为  $24.88, 22.45, 20.8 \mu\text{m}$ 。随着应变速率的增大粒子平均尺寸逐渐减小, 在应变速率  $\dot{\varepsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$  时粒子平均尺寸最大, 在应变速率  $1 \text{ s}^{-1}$  时达到最小。因此,  $\text{TiAl}_3$  粒子尺寸较小且数目较多时, 在细化晶粒过程中会提供更多的非均匀形核质点。

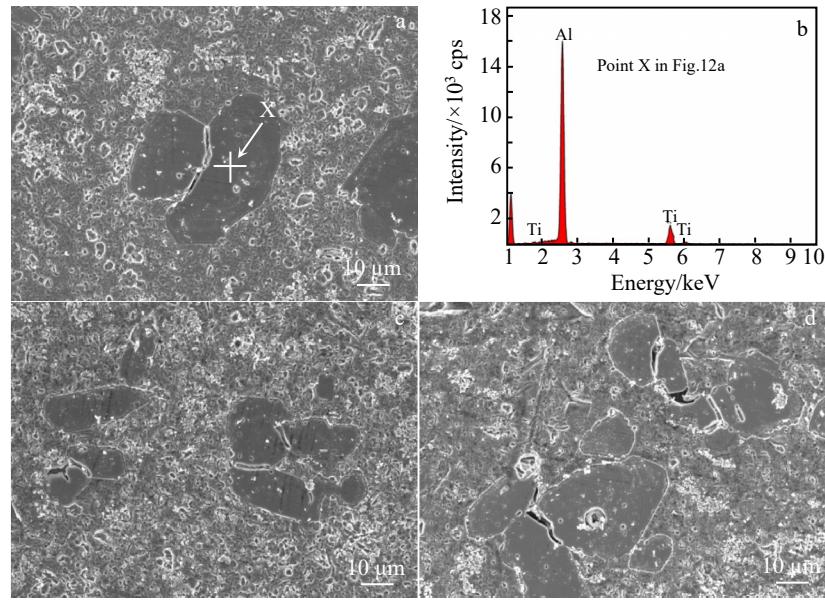
图 12 不同应变速率下的  $\text{TiAl}_3$  粒子 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.12 SEM morphologies (a, c, d) and EDS spectrum (b) of  $\text{TiAl}_3$  particle at the strain rate of  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (a-b),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (c), and  $1 \text{ s}^{-1}$  (d)

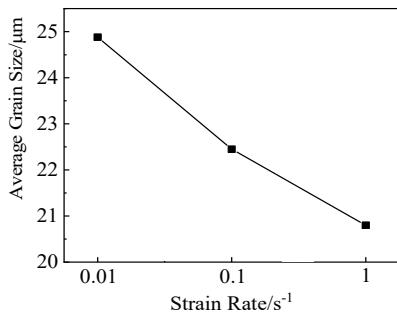
图 13 不同应变速率下  $\text{TiAl}_3$  粒子平均尺寸

Fig.13 Average size of  $\text{TiAl}_3$  particles at different strain rates

### 2.3 纵向压缩变形温度对微观组织影响

图 14 为连铸态  $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}-0.2\text{Cu}$  中间合金在应变速率  $\dot{\varepsilon}=1 \text{ s}^{-1}$ , 应变  $\varepsilon=0.4$  时, 不同变形温度( $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$   $^\circ\text{C}$ )下的应力-应变曲线。由图 14 可知, 不同变形温度下的峰值应力分别为  $84$ 、 $70$ 、 $51$ 、 $36.5$ 、 $24$  MPa。在应变和应变速率恒定时, 随变形温度升高, 峰值应力减小。

图 15 为连铸态  $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}-0.2\text{Cu}$  中间合金在应变速率  $\dot{\varepsilon}=1 \text{ s}^{-1}$ , 应变  $\varepsilon=0.4$  时, 不同变形温度( $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$   $^\circ\text{C}$ )下  $\text{TiAl}_3$  粒子的 SEM 形貌和 EDS 能谱。由图 15a 中点 R 的 EDS 能谱可知, 不规则块状物

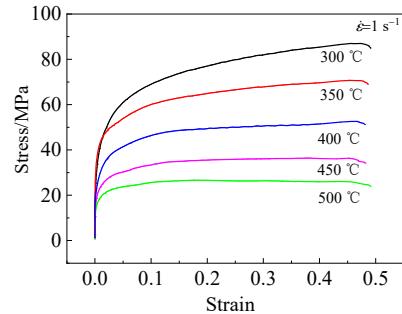
图 14 不同变形温度连铸态  $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}-0.2\text{Cu}$  中间合金的应力-应变曲线

Fig.14 Stress-strain curves of as-cast  $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}-0.2\text{Cu}$  intermediate alloy at different deformation temperatures

体为  $\text{TiAl}_3$  粒子。在变形温度  $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$   $^\circ\text{C}$  下均出现碎片化使粒子数目增多。从  $\text{TiAl}_3$  粒子的形貌来看, 变形温度为  $400$   $^\circ\text{C}$  时  $\text{TiAl}_3$  粒子数目最多。

图 16 为应变速率  $\dot{\varepsilon}=1 \text{ s}^{-1}$ , 应变  $\varepsilon=0.4$  时,  $\text{Al}-5\text{Ti}-1\text{B}-0.2\text{Cu}$  中间合金在不同变形温度( $300$ 、 $350$ 、 $400$ 、 $450$ 、 $500$   $^\circ\text{C}$ )下的  $\text{TiB}_2$  粒子 SEM 形貌和 EDS 能谱。由图 16 中点 S 的 EDS 能谱可知, 基体上的灰白色颗粒为  $\text{TiB}_2$  粒子, 基体为  $\text{Al}$ ; 在图 16a 变形温度为  $300$   $^\circ\text{C}$  时  $\text{TiB}_2$  粒子主要呈条状和颗粒状; 在图 16c

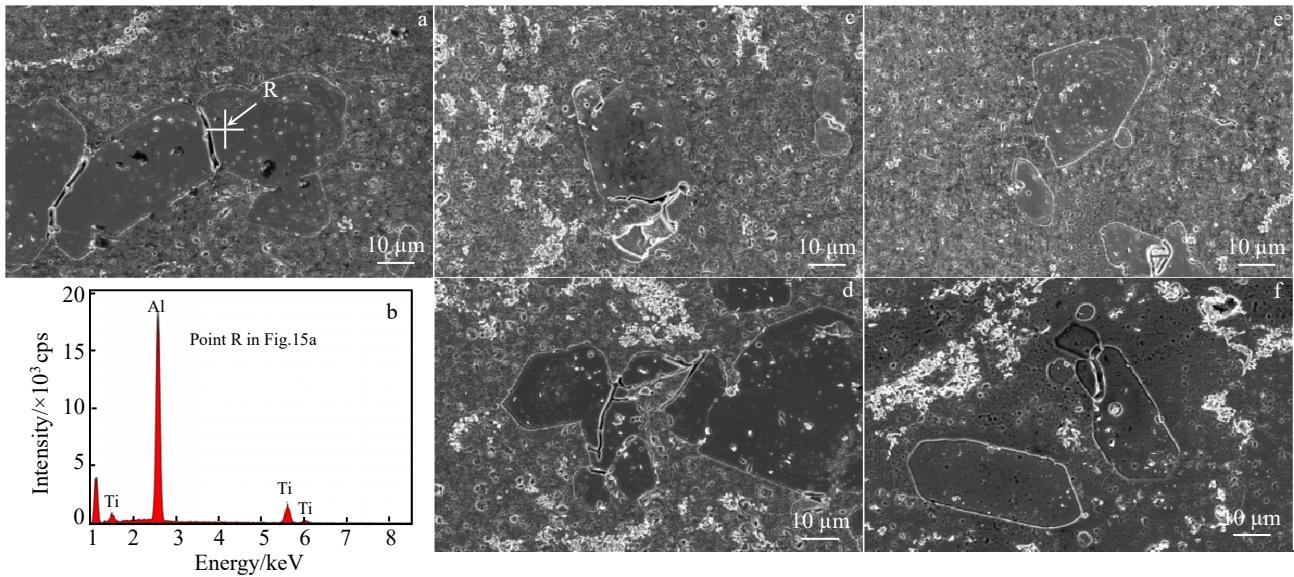
图 15 不同变形温度下 TiAl<sub>3</sub> 粒子的 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.15 SEM morphologies (a, c-f) and EDS spectrum (b) of TiAl<sub>3</sub> particles at the deformation temperature of 300 °C (a-b), 350 °C (c), 400 °C (d), 450 °C (e), and 500 °C (f)

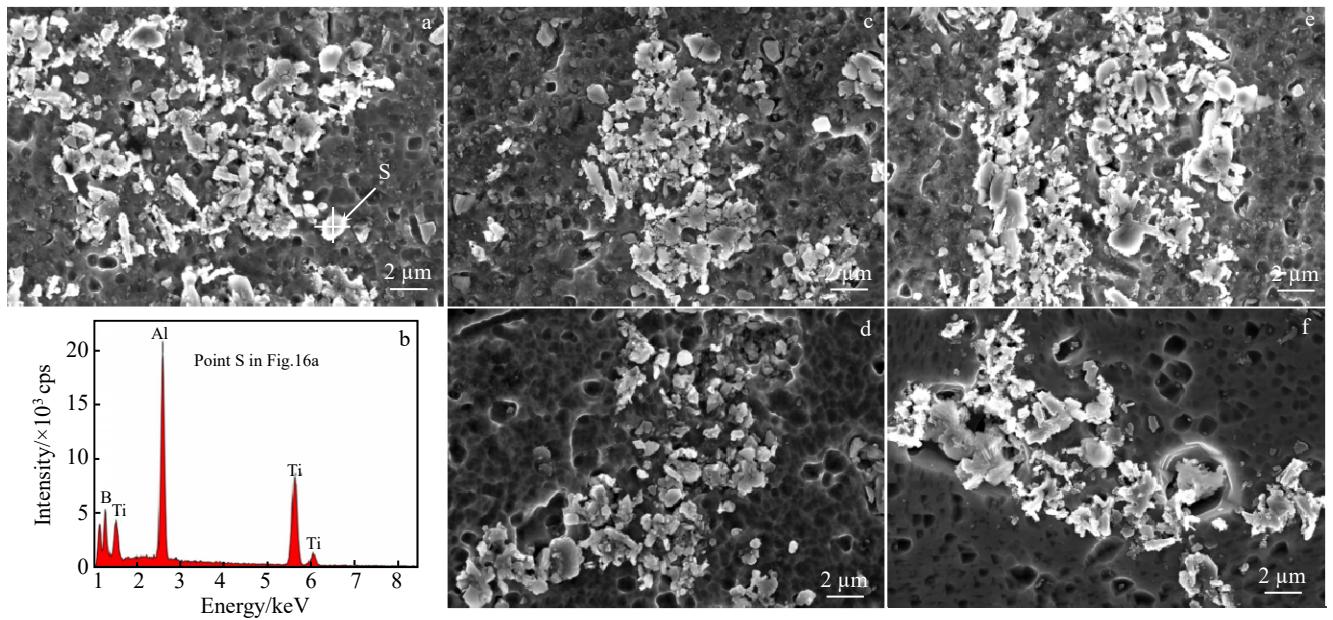
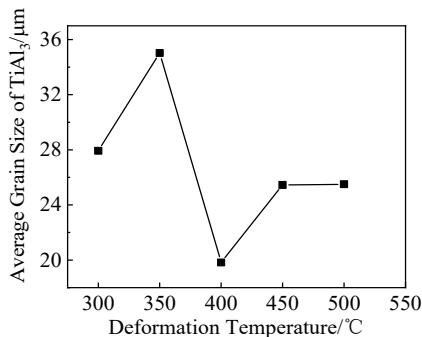
图 16 不同变形温度 TiB<sub>2</sub> 粒子的 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.16 SEM morphologies (a, c-f) and EDS spectrum (b) and TiB<sub>2</sub> particles at the deformation temperature of 300 °C (a-b), 350 °C (c), 400 °C (d), 450 °C (e), and 500 °C (f)

变形温度 350 °C 时 TiB<sub>2</sub> 粒子主要呈颗粒状，有少部分以条状存在；在图 16d 变形温度 400 °C 时 TiB<sub>2</sub> 粒子主要呈颗粒状；在图 16e 变形温度 450 °C 时 TiB<sub>2</sub> 粒子主要呈颗粒状和条状；在图 16f 变形温度 500 °C 时 TiB<sub>2</sub> 粒子主要呈颗粒状和条状，部分颗粒状粒子出现聚集在一起呈块状的现象。由图 16a~16f 可以看出，TiB<sub>2</sub>

粒子颗粒呈现先减小后增大的趋势。

图 17 为应变速率  $\dot{\varepsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ ，应变  $\varepsilon = 0.4$  时，Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在不同变形温度（300、350、400、450、500 °C）下的 TiAl<sub>3</sub> 粒子平均尺寸。由图 17 可知，在热变形温度为 300、350、400、450、500 °C 时 TiAl<sub>3</sub> 粒子平均尺寸分别为 27.93、35.03、

图 17 不同变形温度下  $\text{TiAl}_3$  粒子平均尺寸Fig.17 Average grain size of  $\text{TiAl}_3$  particles at the deformation temperature of 300, 350, 400, 450, and 500 °C

19.83、25.45、25.5  $\mu\text{m}$ 。由图 17 可知, 随热变形温度增大, 粒子尺寸呈现先增大、后减小、再增大的趋势, 在热变形温度为 400 °C 时,  $\text{TiAl}_3$  粒子平均尺寸最小。粒子尺寸较小、数目较多时, 将来在细化晶粒过程中也会提供更多非均匀形核质点, 故从平均粒子尺寸来看热变形温度在 400 °C 时为最佳。

## 2.4 分析与讨论

Al-Ti-B 中间合金是细化工业纯铝和铝合金最常用的晶粒细化剂, 影响其晶粒细化效果的因素是溶质元素偏析和有效形核质点数量。(1) Al-Ti-B 中间合金的有效形核质点主要是  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子, Al-5Ti-1B 中间合金的晶粒细化效果也取决于第二相粒子  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiB}_2$  大小、形貌和分布情况。(2) 溶质元素的扩散效应可以抑制  $\alpha$ -Al 晶粒长大速度; 溶质偏析(图 7b)的作用激发生长界面前沿的异质相粒子进一步形核, 会增加熔体内部有效晶核的数量, 而界面前沿的再次异质形核又阻止了已有晶粒的进一步长大。

Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在固溶处理后有利于增多有效形核质点, 其主要原因如下: (1) Ti 在 Al 的溶解度比较小, 在连铸态中间合金 Ti 处于过饱和状态, 固溶处理为 Ti 在 Al 过饱和固溶体沉淀析出  $\text{TiAl}_3$  颗粒提供了能量, 故固溶处理后有  $\text{TiAl}_3$  相析出(图 7a)。(2) Cu 元素加入可增多第二相粒子种类(图 8), 600 °C/4 h 固溶处理后第二相粒子共有 4 类:  $(\text{Ti}, \text{Al})\text{B}_2$ 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiAl}_3$ 。(3) 固溶处理后存在 Ti 和 B 元素聚集偏析现象(如图 7b), Ti 元素的偏析最终会形成  $\text{TiAl}_3$  粒子。 $\text{TiB}_2$  粒子基本都聚集于晶界处(图 2), 这种由过剩 Ti 形成的  $\text{TiB}_2$  粒子其晶粒细化效果可以显著增强。

Asempah 等人<sup>[35]</sup>通过在 TiBN 中加入 Cu 发现, 将 Cu 掺入薄膜将晶粒尺寸从 51 nm 减小到 16 nm。这是因为 Cu 浓度足以抑制薄膜生长过程中的晶粒生长过

程, 从而降低晶粒尺寸, 且微小的 Cu 晶粒在相对较大  $\text{TiN}$  晶粒周围偏析并形成 (111) 优选的结晶取向。Callisti 等人<sup>[36]</sup>在 Ni-Ti 掺杂 Cu, 发现促进了  $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Cu})_2$  板状沉淀物的形成, 随着 Cu 含量增加该沉淀物变得更加精细和密集地分散在晶粒中, 横向晶粒尺寸逐渐减小, 很可能主要与晶界处 Cu 和 Ni 偏析有关, 富  $(\text{Ni}, \text{Cu})$  相在晶界的偏析引起了明显的横向晶粒细化。

本研究在对 Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金固溶 600 °C/4 h 后发现 Al 与 Cu 形成第二相粒子, 同时抑制了晶粒进一步长大且增加了第二相粒子数目。并猜测 Cu 的加入加快了  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiAl}_3$  粒子弥散的速度, 使其在短时间内产生了更多的第二相粒子, 使 Al-5Ti-1B-0.2Cu 连铸坯的晶粒细化效果进一步提高。

Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在不同变形速率下进行热压缩变形后,  $\text{TiAl}_3$  粒子表面出现裂纹(图 12a~12d), 主要原因如下: (1)  $\text{TiAl}_3$  属于比较硬的粒子且滑塑性变形而以脆性断裂模式为主; (2)  $\text{TiAl}_3$  粒子的碎块化过程中  $\text{TiAl}_3$  粒子表面产生的裂纹在不断扩展后主要呈现出 2 种趋势, 一是新裂纹两端不断发生扩展延伸, 当裂纹的末端延伸到边缘时, 新裂纹将贯穿于整个  $\text{TiAl}_3$  粒子而引起  $\text{TiAl}_3$  粒子产生断裂, 这样一个大尺寸  $\text{TiAl}_3$  粒子将被分为 2 块; 二是裂纹一端在合并后停止扩展而向  $\text{TiAl}_3$  颗粒的边界处单向延伸导致  $\text{TiAl}_3$  颗粒剥落, 当合并的一端裂纹靠近  $\text{TiAl}_3$  颗粒边界时会导致  $\text{TiAl}_3$  颗粒的剥落。

Al-5Ti-1B-0.2Cu 中间合金在横向热压缩变形后, 第二相粒子  $\text{TiAl}_3$  更加均匀(图 12a~12d), 纵向压缩变形后  $\text{TiAl}_3$  粒子更细小(图 15a~15f), 而横向压缩与纵向压缩的  $\text{TiB}_2$  粒子尺寸和分布情况则基本相同。因此, 梯形连铸坯尺寸不均匀变形有利于第二相粒子  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiB}_2$  的尺寸与分布。

## 3 结 论

1) 600 °C/4 h 固溶处理后第二相粒子共有 4 类  $(\text{Ti}, \text{Al})\text{B}_2$ 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiAl}_3$ , 固溶处理有利于增多第二相粒子数目。只含有 Al 和 Fe 时未发现 Al-Fe 相, 但当 Cu 存在时三者容易生成 Al-Cu-Fe 相。固溶处理后 Ti 和 B 元素发生偏析和聚集, Ti 元素偏析会形成细小  $\text{TiAl}_3$  粒子, 更有利于增多形核质点、提升晶粒细化效果。

2) Cu 元素加入增加第二相粒子种类, 可抑制晶粒进一步长大且短时间内产生更多第二相粒子, 有利于提升 Al-5Ti-1B-0.2Cu 连铸坯的晶粒细化效果。

3) 在应变 0.4, 变形温度 400 °C 时, 随应变速率(0.01、0.1、1  $\text{s}^{-1}$ )增大,  $\text{TiAl}_3$  平均粒子尺寸逐渐减

小而  $TiB_2$  粒子更趋于弥散分布, 两者共同作用有利于促进凝固过程中非均质形核质点的增多。

4) 不均匀变形对  $TiAl_3$  粒子和  $TiB_2$  粒子影响不同。横向压缩时第二相粒子  $TiAl_3$  更加均匀, 纵向压缩时  $TiAl_3$  粒子更细小, 但横向压缩和纵向压缩时  $TiB_2$  粒子分布情况则基本相同。梯形连铸坯尺寸不均匀变形有利于第二相粒子  $TiAl_3$  和  $TiB_2$  的尺寸和分布。

## 参考文献 References

- [1] Limmaneevichitr C, Eidhed W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 355(1): 174
- [2] Gao Zesheng(高泽生). *Light Metal(轻金属)*[J], 1999(9): 50
- [3] Sun Haibin(孙海斌), Zhong Zhiguo(仲志国), Zuo Xiurong(左秀荣) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2010, 34(6): 50
- [4] Xiang Biao(向彪), Zhang Peng(张鹏), Wang Zhoutian(王周田). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(12): 4586
- [5] Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房), Zhou Shengcun(周生存) et al. *Hot Working Technology(热加工技术)*[J], 1997(1): 9
- [6] Hu Qi(胡骐), Zhao Jianxiang(赵建祥), Wang Hongfei(王洪飞) et al. *Light Alloy Fabrication Technology(轻合金制备技术)*[J], 2013, 41(11): 19
- [7] Xu Jinjun(徐进军), Deng Yunlai(邓运来), Kang Wei(康唯) et al. *Light Metal(轻金属)*[J], 2016, 457(11): 58
- [8] Li Zhi(李智), Li Baoping(李保平), Wang Jianhua(王建华) et al. *Hot Working Technology(热加工技术)*[J], 2009, 38(11): 12
- [9] Zhang Y J, Du J H, Ji Q X et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(10): 3588
- [10] Ghadimi H, Hossein S N, Eghbali B. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(6): 1563
- [11] Venkateswarlu K, Murty B S, Chakraborty M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 301(2): 180
- [12] Zhang Baiqing(张柏清), Ma Hongtao(马洪涛), Li Jianguo(李建国) et al. *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 1999(6): 3
- [13] Wei Kunxia(魏坤霞), Liu Xian(刘显), Wei Wei(魏伟) et al. *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2015, 36(11): 2695
- [14] Wang Fang(王芳), Lu Fenghua(陆峰华), Wang Ao(王奥) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloy(特种铸造及有色合金)*[J], 2018, 38(8): 916
- [15] Du Linyu(杜林雨), Song Hai(宋海), Li Zhenliang(李振亮) et al. *Chinese Patent(中国专利)*, 202110050420.0[P]. 2023
- [16] Azizieh M, Iranparast D, Dezfuli M et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(4): 779
- [17] Imran M, Young H, Namigata Y et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(13): 4797
- [18] Zhang Huiiping(张会萍), Huang Liang(黄亮), Wang Zeyu(王泽宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(7): 2560
- [19] Cui Jianzhong(崔建忠), Wang Zhao(王钊), Wang Chunxin(王春新) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(3): 970
- [20] Gelli N, Bobji M, Mohan S et al. *Thin Solid Films*[J], 2014, 564(5): 306
- [21] Mao Jie(毛杰), Zhuo Haiou(卓海鸥), Ye Nan(叶楠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(5): 1869
- [22] Qi Wenjun(戚文军), Wang Shuncheng(王顺成), Chen Xuemin(陈学敏) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2013, 37(2): 179
- [23] Liao C W, Chen W T, Chen H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(1): 204
- [24] Ding Hongbo(丁宏波), Li Bingfeng(李冰峰). *Nonferrous Metals Processing(有色金属加工)*[J], 2019, 48(3): 7
- [25] Shi Yan(石岩). *Study on Hot Compression Deformation Behavior and Microstructure Evolution of 7050 Aluminum Alloy(7050铝合金热压缩变形行为与组织演化研究)*[D]. Changsha: Central South University, 2007
- [26] Wei Kunxia(魏坤霞), Liu Ping(刘平), Wei Wei(魏伟) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2015, 35(8): 792
- [27] Zhang Caijin(张彩锦), Zheng Kaihong(郑开宏), Wang Shuncheng(王顺成) et al. *Casting Technology(铸造技术)*[J], 2011, 32(7): 994
- [28] Li Xin(李欣), Li Zhenliang(李振亮), Duan Baoyu(段宝玉) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2018, 42(10): 1024
- [29] Hong Y, Ning W, Guan R G et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(12): 2297
- [30] Venkateswarlu K, Das S K, Chakraborty M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 315(1-2): 237
- [31] Wang Shuncheng(王顺成), Qi Wenjun(戚文军), Zheng Kaihong(郑开宏) et al. *Materials Research and Application(材料研究与应用)*[J], 2014, 8(1): 19
- [32] Tang Haoyuan(汤皓元), Chen Yue(陈越), Yang Gang(杨钢) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2012, 26(S1): 133
- [33] Liu Xiangfa(刘相法), Bian Xiufang(边秀房), Yangyang(杨阳) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及*

- 有色金属)[J],1997, 17(5): 6
- [34] Fang Chunmei(方春梅). *Study on the Physical Phase Structure of High Niobium Titanium-Aluminum Alloy And Its Atomic Stacking Characteristics*(高铌钛铝合金物相结构及其原子堆垛特征研究 )[D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2018
- [35] Asempah I, Xu J H, Yu L H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 801(2): 112
- [36] Callisti M, Tichelaar F D, Mellor B G et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 237(18): 261

## Effect of Cu on Microstructure of Al-Ti-B Trapezoidal Continuous Casting Billets

Li Zhenliang<sup>1</sup>, Wang Xin<sup>1</sup>, Ling Sihan<sup>1</sup>, Zhang Zhihao<sup>2</sup>, Zhao Fan<sup>2</sup>

(1. Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The trapezoidal continuous casting billet Al-5Ti-1B-0.2Cu intermediate alloy was used as the research object, and the solution treatment was carried out at different temperatures, and then the thermal compression deformation was carried out at different deformation temperatures and strain rates in various deformation directions. The effects of Cu element addition, solid solution treatment, and hot compression on the microstructure and dimensional inhomogeneous deformation of second phase particles was studied. The results show that there are four types of second phase particles, including  $(\text{Ti}, \text{Al})\text{B}_2$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\text{TiB}_2$ , and  $\text{TiAl}_3$ , in the Al-5Ti-1B-0.2Cu intermediate alloy after solid solution treatment at 600 °C for 4 h. When Cu is present, the Al-Cu-Fe phase is generated to increase the number of the second phase particles. At the same deformation degree and deformation temperature, the average grain size of  $\text{TiAl}_3$  particles decreases with increasing the deformation rate (0.01, 0.1, 1 s<sup>-1</sup>), while  $\text{TiB}_2$  particles tend to be more diffusely distributed. The second phase particles  $\text{TiAl}_3$  are more uniform after transverse compression deformation and finer after longitudinal compression deformation, and the size and distribution of  $\text{TiB}_2$  particles after transverse compression and longitudinal compression are basically the same. The dimensional inhomogeneous plastic deformation of the trapezoidal continuous casting billet is more favorable to the size and distribution of the second phase particles  $\text{TiAl}_3$  and  $\text{TiB}_2$ .

**Key words:** Al-5Ti-1B-0.2Cu; second phase particles; solid solution treatment

---

Corresponding author: Li Zhenliang, Ph. D., Professor, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China,  
E-mail: lizhenliang@imust.edu.cn