[文章编号] 1004- 0609(2001) S2- 0054- 06

TiC 对喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金显微组织和性能的影响①

孙玉峰[1,2], 沈宁福[2], 熊柏青[3], 张永安[3], 袁 新[2]
(1. 北京科技大学 材料学院, 北京 100083; 2. 郑州工业大学 材料中心, 郑州 450002;
3. 北京有色金属研究总院 复合材料中心, 北京 100088)

[摘 要] 利用 SEM, XRD, TEM 等手段对原位反应生成 TiC 粒子的喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金的显微组织进行了分析与研究, 并对合金机械性能进行了测试。结果表明, TiC 粒子的生成对合金的显微组织有一定的细化作用, 并增加了弥散强化相的总体积分数, 从而导致合金的综合性能有了一定的提高。

[关键词] 喷射沉积; 原位反应; 快速凝固
[中图分类号] TG 146.2 [文献标识码] A

如何提高铝合金的高温综合性能一直是发展汽车工业和航空航天用轻质铝合金的研究热点之一。理想的高温铝合金中应包含一定体积分数的细小、坚硬的高熔点弥散化合物质点, 以避免合金在高温下的相转变并降低组织的粗化速率。以 Al-Fe 为基质的三元、四元合金 Al-Fe-(Cr, Mo, Zr, V+Si, Ni, Ce, W) 等因能形成稳定的金属间化合物相, 且溶质元素在铝固溶体中具有较低的扩散速率而受到材料研究者的青睐[1~3]。但在常规凝固工艺条件下, 这些合金所形成的化合物相较粗大, 从而降低了材料的塑韧性。如果采用快速凝固技术制备该类合金, 则可以扩大溶质元素的固溶极限, 细化基体晶粒和强化相。这样不但增加了弥散强化效果, 而且在提高材料强度的同时仍可保持其良好的韧性。

TiC 陶瓷粒子具有高硬度、高弹性模量、高熔点的特点, 以 TiC 粒子作为轻金属中的增强相近年来受到重视[4~8]。在快速凝固 Al-Fe 系合金中通过原位(in-situ) 反应生成 TiC 粒子来进一步改善此类合金的综合性能, 会扩大其作为结构材料的应用前景。与平面流铸法等快凝技术相比, 喷射沉积冷速相对较低, 某些情况下不足以抑制粗大金属间化合物相的析出, 喷射沉积过程中原位生成的 TiC 粒子有可能对合金显微组织和性能产生影响。作者在喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金(即美国牌号 8009 合金) 中通过原位反应加入 TiC 粒子, 并对 TiC 粒子对合金显微组织和性能的影响进行了分析。

1 实验

合金制备在北京有色金属研究总院复合材料中心进行, 采用了中频感应熔炼及雾化喷射沉积技术。制备原料为纯 Al、纯 Fe、Al-Si 和 Al-V 中间合金, 所配制的基础合金成分(质量分数, %) 为: Al-8Fe-1.3V-1.7Si。原位反应所需的反应剂由纯 Ti 粉和纯 C 粉经均匀混合后压制而成, 反应剂按生成 3% TiC 量进行配料。

喷射沉积的基本过程为: 合金熔融后在保温 10 min后加入反应剂, 依靠反应剂在合金液体内部发生放热反应生成 TiC 强化颗粒, 待反应剂在合金液体中充分反应后, 将合金液体倒入中间包坩埚。雾化过程采用非限制式雾化喷嘴, 合金液体通过安装在中间包坩埚底部的导液管流入喷嘴, 进行雾化。在雾化过程中气体质量流量/液体质量流量(G/M) 比为= 3∶1, 雾化气体压力稳定在0.7 MPa, 沉积距离400 mm。通过以上工艺制成沉积坯锭。并将含有原位生成 TiC 和未添加 TiC 的喷射沉积坯锭经去皮后挤压为 d 12 mm的圆棒。

沉积坯锭和挤压棒采用 Phillips PW1700 X 射线衍射仪和配有 OXFORD LINK-ISIS300 EDXS 能谱的 JEM 2000FX 分析型透射电镜对其显微组织进行了分析。挤压棒的力学性能实验在 MTS810 实验机上进行。

① [收稿日期] 2000- 12- 05; [修订日期] 2001- 04- 09 [作者简介] 孙玉峰(1971-), 男, 博士研究生.

2 结果

2.1 TiC 对喷射沉积坯锭组织的影响

图 1(a) 所示为未加 TiC 的喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si合金的 X 射线衍射谱，从图中可见，除了生成 α(Al) 和 $Al_{13}(Fe, V)_3Si$ 两相外，还有少量 α_T-AlFeSi 相的衍射峰。图 1(b) 所示为喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si/3TiC 合金的 X 射线衍射谱。从图中可见，沉积坯主要有 α(Al)，TiC 和 $Al_{13}(Fe, V)_3Si$ 三个组成相，没有发现有其它相的衍射峰，说明 Ti 元素和 C 元素的加入量及配比较恰当，基本上没有Ti或C与铝液中其它元素发生反应而生成的其它相，但在透射电镜分析中发现了极少量的针状 Al_3Ti 相。

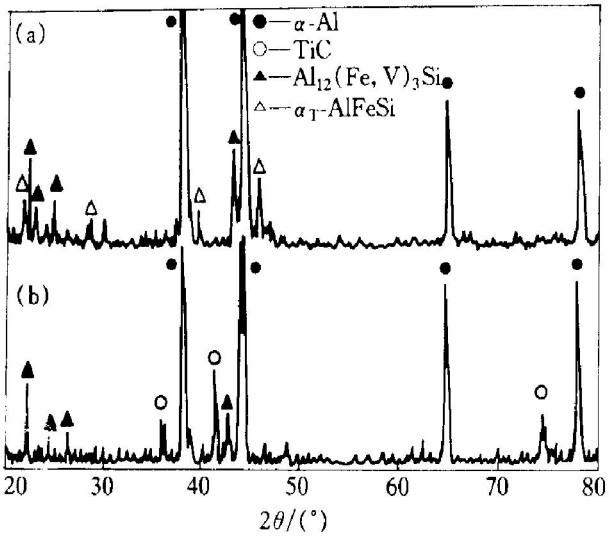

图 1　两种喷射沉积合金的 X 射线衍射谱

Fig. 1　X-ray diffraction spectrum of two spray formed alloys

(a) —Al-8Fe-1.3V-1.7Si; (b) —Al-8Fe-1.3V-1.7Si/3TiC

图 2(a) 所示为不含 TiC 颗粒的喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金 TEM 像。从图中可见，尺寸在100 nm左右的球形相 A 分布在晶内，还有一些尺寸在600 nm左右的飘带状相 B 散布在基体中，二次枝晶臂间距大约在200 nm之间。根据图 3(a) 和(b) 中对 A 相和 B 相的 EDS 结果，结合 μ-D 分析表明：球形相为体心立方结构的 $Al_{13}(Fe, V)_3Si$ 相，晶格常数 a = 12.56 Å，飘带状相为单斜晶系的 α_T-AlFeSi 相，晶格常数为 a = 27.95 Å，b = 30.62 Å，c = 20.73 Å，β = 97.74°。图 2(b) 所示为原位生成 TiC 颗粒的喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金的 TEM 像。从图中可见，除了尺寸在100 nm左右的硅化物球形相外，还有一些尺寸在50 nm左右的球形相 C 分布在基体上，基体 α(Al) 的二次枝晶臂间距大约在300~ 400 nm之间；此外，还发现了极少量的针状相 D。根据图 3(c) 和(d) 所示对球形相 C 和针状相 D 的 EDS 结果，结合 μ-D 分析表明：球形相 C 即为原位反应生成的具有 NaCl 结构类型的面心立方 TiC 相，晶格常数 a = 4.33 Å，针状相 D 为 Al_3Ti 相。根据体视与定量金相学中 McCall-Boyd 方法[9] 测得 TiC 颗粒的体积分数大约在 1.3% 左右，质量分数为2.02%。图 4 所示为球形相 C 处 TiC 相及周围基体在不同位向下的 μ-D 倾转分析，结果表明 TiC 相、α(Al) 和基体存在着一定的取向关系，即 $(220)_{TiC} \parallel (220)_{\alpha(Al)}$ 和 $(311)_{TiC} \parallel (311)_{\alpha(Al)}$，其错配度为

$$\delta = \frac{[d220]_{TiC} - [d220]_{\alpha(Al)}}{[d220]_{TiC}} = 0.05$$

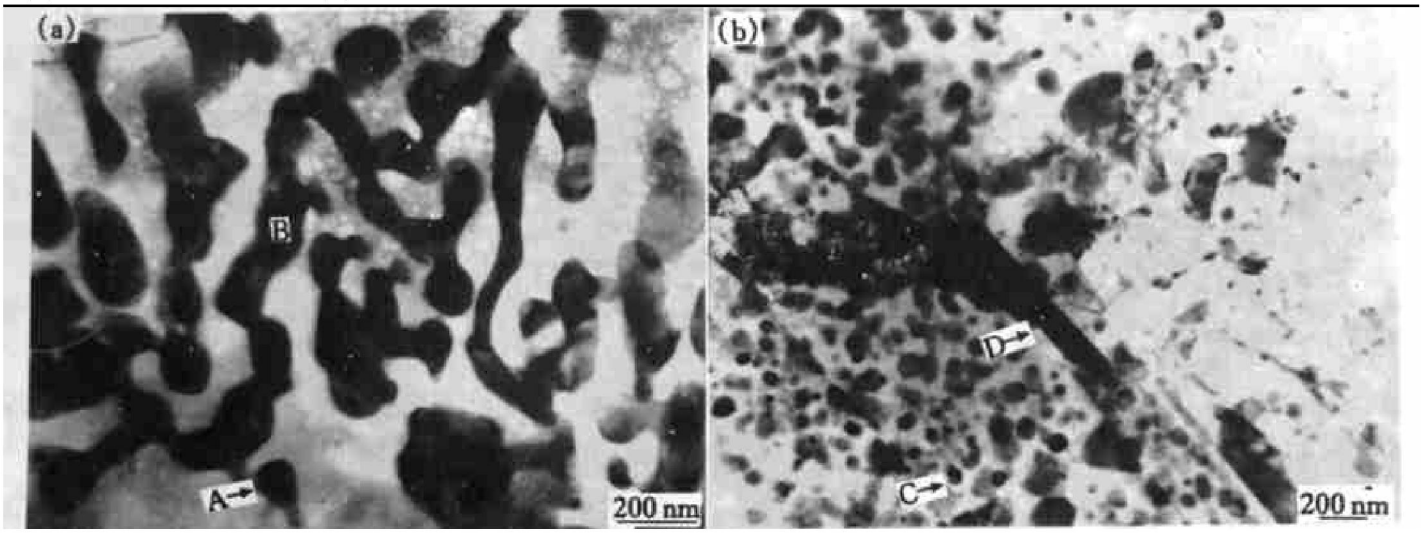

图 2　两种喷射沉积坯锭的 TEM 像

Fig. 2　TEM micrographs of two spray formed alloys

(a) —TEM micrograph of 8009; (b) —TEM micrograph of 8009/3TiC

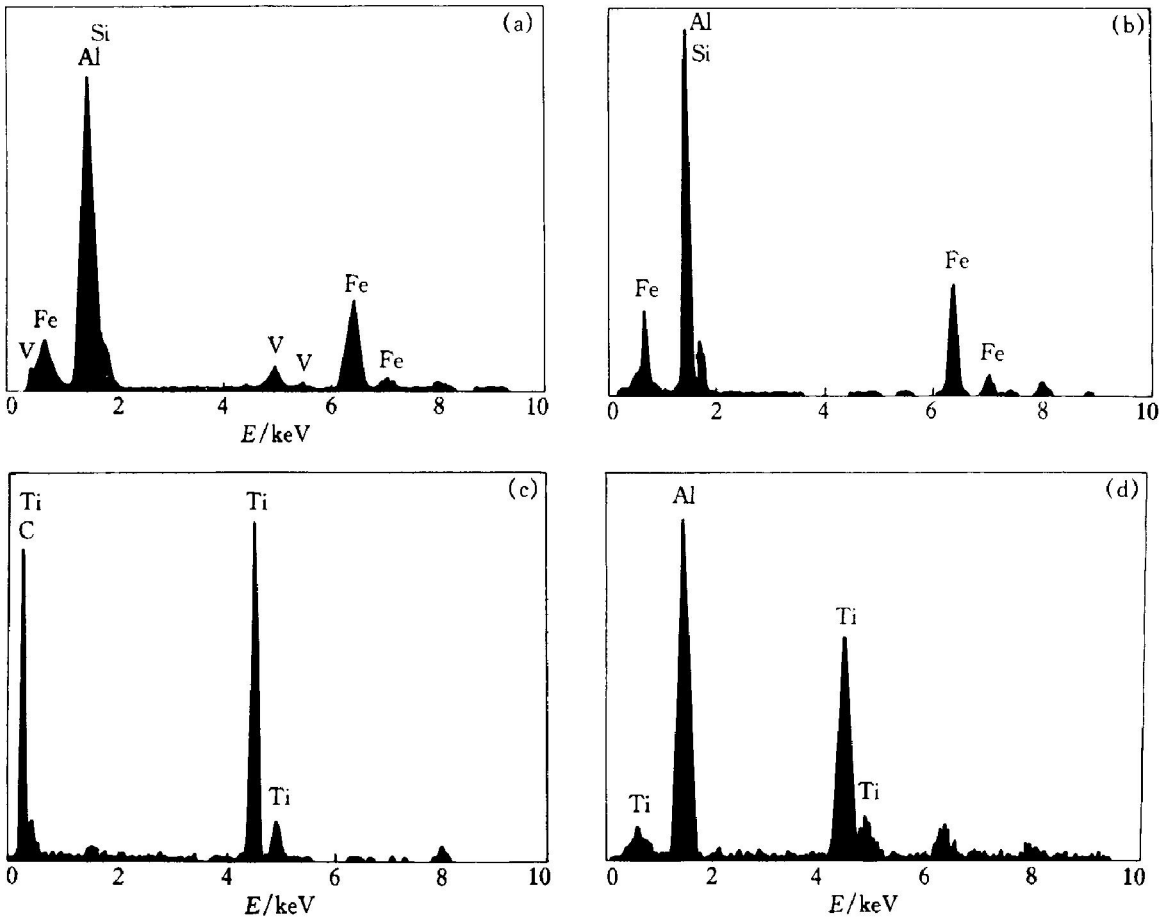

图 3 两种喷射沉积坯锭中各相的 EDS 谱

Fig. 3 EDS analyses of phases of two spray formed alloys

(a) —Phase A; (b) —Phase B; (c) —Phase C; (d) —Phase D

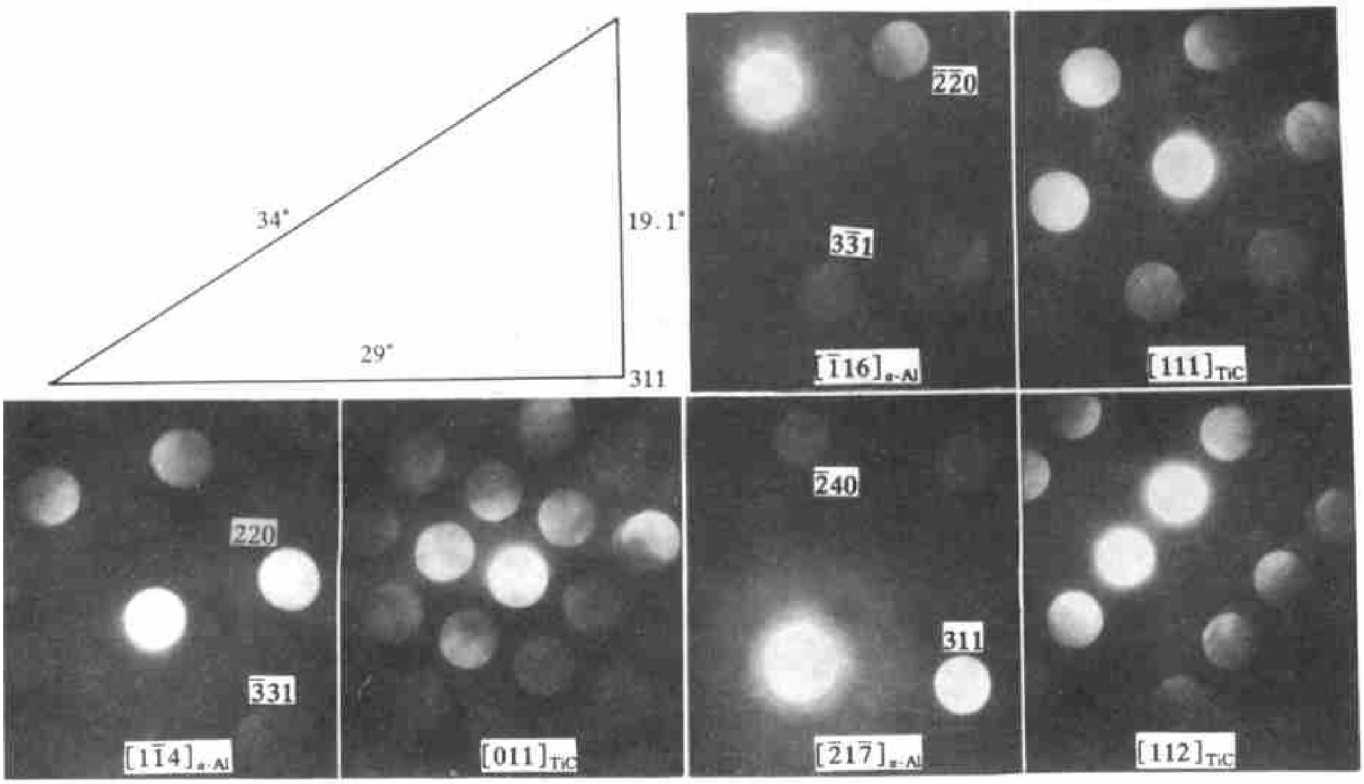

图 4 喷射沉积 8009/3TiC 坯锭中 TiC 粒子与基体的位向 μD 图

Fig. 4 Orientation relationship of TiC and matrix of spray formed 8009/3TiC alloy

与以前研究的 TiC 与 α(Al) 基体的错配度相一致[10]。

2.2　TiC 对挤压态组织的影响

图 5 所示为 TiC 对喷射沉积 Al-8Fe-1.3V-1.7Si挤压态合金显微组织影响的 TEM 及 SEM 像。从图中可见，具有原位生成 TiC 增强颗粒的合金经过350 ℃的挤压变形后，显微组织变化不大，几乎没有粗化现象发生。而没有原位生成 TiC 增强颗粒的合金经过挤压变形后，除了少量硅化物相仍能保持原有的尺寸弥散分布外，α-AlFeSi 三元相明显发生了粗化和晶粒长大现象，长大的晶粒尺寸在600 nm左右，同时产生了聚集。从图 5(b) 和(d) 可见，尽管两种合金的断口都属于韧性断裂，没有 TiC 粒子的合金断裂韧窝较大，而原位反应生成 TiC 粒子的合金韧窝较小且比较弥散，在韧窝周围可以明显看到大量细小弥散相镶嵌在基体上，没有脱落下来。

3　分析讨论

本实验合金中在热力学上可能形成的化合物相有 Fe_3C，Al_4C_3，TiC，SiC，Al_6Fe，Al_3Ti，Al_3Fe 以及 α_T-AlFeSi，$Al_{13}(Fe,V)_3Si$ 等，从图 6 所示各化合物相的形成自由能随温度的变化曲线可以看出[11]，TiC 的形成自由能负值最大，亦即在此类合金中 TiC 的形成趋势最强。熔炼开始时，随着温度的升高，原料中的 Al 首先熔化，随后除 C 外的其它各元素先后溶解到 Al 液中去。以前的研究发现，尽管 $Ti + C(s) \longrightarrow TiC(s)$ 反应的生成自由能为很大的负值，热力学上极易生成，但由于 C 粉和 Al 液的浸润性很低，因而反应速率较低。为加速反应速率，将 Ti 粉和 C 粉均匀混合后压制成具有一定强度的圆片。初步分析可能的原位反应过程为：在高温铝液中反应剂所含的Ti元素也随后溶入到Al液

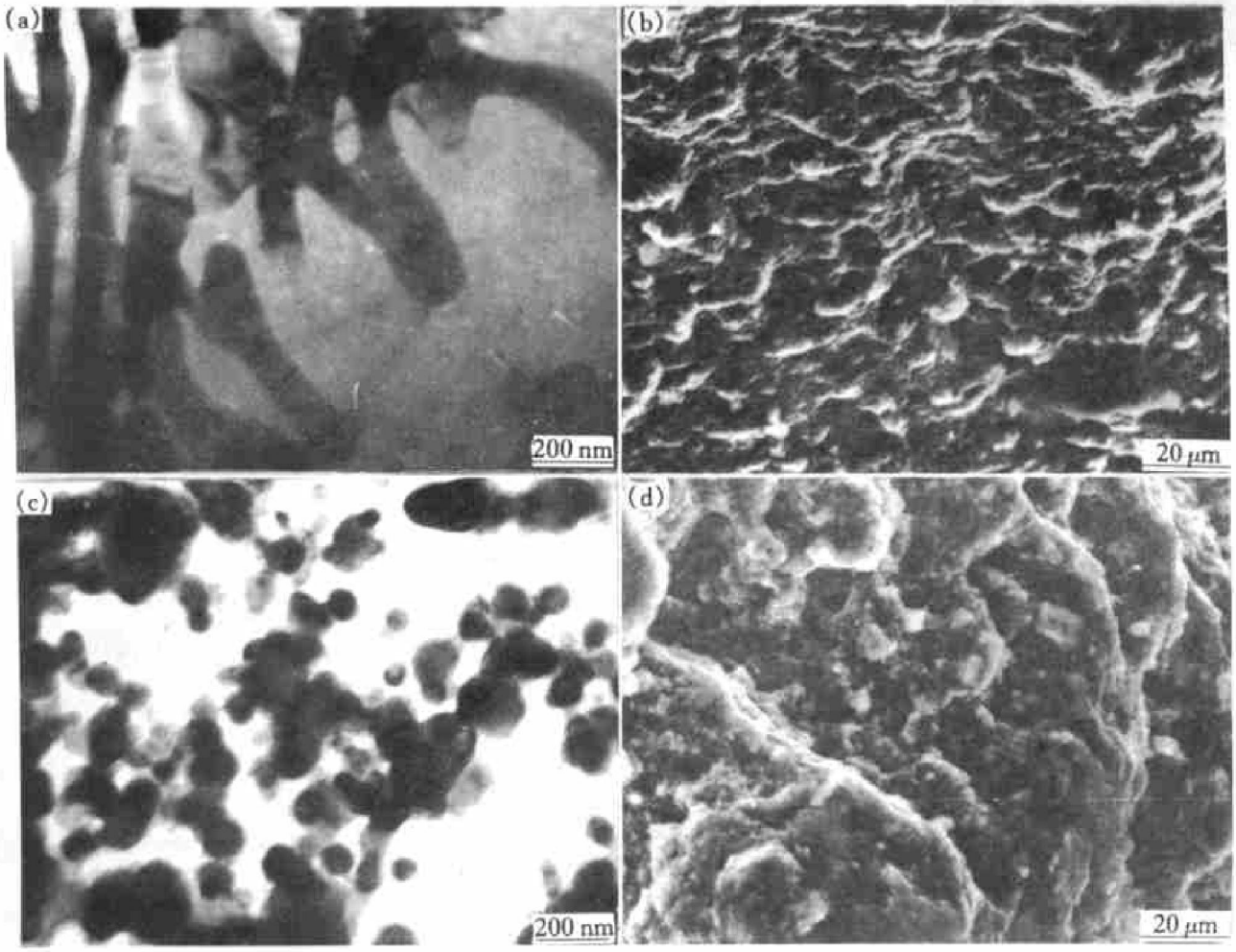

图 5　两种合金挤压态组织 TEM 像及断口 SEM 像

Fig. 5　TEM micrographs of two spray formed alloys after hot extrusion and SEM images of their fracture surface

(a) —TEM micrograph of 8009; (b) —SEM image of 8009;
(c) —TEM micrograph of 8009/3TiC; (d) —SEM image of 8009/3TiC

中，使圆片形成具有很大比表面内孔的 C 粉骨架，圆片在熔体中感应搅拌力的作用下破碎成较小的 C 粉骨架块分散开，而不会聚集成团，这样就避免了单独加入 C 粉时容易发生的 C 粉的聚集和上浮，保证了 C 粉与熔体中的 Ti 充分发生原位反应。C 粉骨架中形成的凹巢和台阶有助于 C 与熔体中 Ti 原子的反应，从而促进了 TiC 粒子的形核与长大，加剧了 TiC 的原位反应。已经生成的 TiC 粒子从 C 粉骨架上脱落下来，随着熔体中的对流均匀分布到熔体中去。另一种可能的反应过程为：在熔体的高温作用下，浸入其中的反应剂圆片发生热爆合成反应，直接生成 TiC 颗粒，由于这一过程很快，故 TiC 颗粒尺寸较小。然后在反应生成热的作用下，反应块溃散，合成的 TiC 颗粒均匀分布于熔体中。

在随后的喷射沉积过程中，已经形成 TiC 粒子的熔体在高压气体的作用下分散成微小的液滴，这些微小液滴的平均尺寸可以由下式计算[12]：

$$d_{50} = K_d \left[\frac{\eta_m d_0 \lambda_{melt}}{\eta_g v_g^2 \rho_{melt} (1 + J_{melt}/J_{gas})} \right]^{1/2}$$

式中 K_d 为经验常数，当雾化气体为氮气时，$K_d = 51.7$；$\eta_m = 1.5 \times 10^{-5}$ kg/ms，$\eta_g = 8.3 \times 10^{-5}$ Ns/m^2 分别为液体和气体动力学粘度；J_{melt}，J_{gas} 分别为液体和气体出口时流量；d_0 为导流管直径，此一般在 3～4 mm 之间，此处取 3.5 mm；$\lambda_{melt} = 0.599$ N/m 为熔体界面能；$\rho_{melt} = 2\,400$ kg/m^3 为液体密度；v_g 为气体出口速率，根据雾化气体压力的大小，此处取 300 m/s。由上式计算可得本实验中的雾化液滴的平均直径约为 54.55 μm。假设粉末在任何时候都是等温的，当由于外部散热控制时，冷速为

$$\dot{T} = \frac{6h\,\Delta T_{gas}}{Cd}$$

式中 $h = k_{gas}/d$，$k_{gas} = 2.59 \times 10^{-2}$ W·cm^{-1}·K^{-1} 为气体热导；$\Delta T_{gas} = 800$ K 为熔体与冷却气体温度差；$C = 1.18 \times 10^3$ J·kg^{-1}·K^{-1} 为合金熔体热容；d 为液滴直径[13]。这样，直径为 54.55 μm 的雾化液滴的冷速可以达到 10^4 K/s 以上。由于雾化液滴冷速较高，大多数液滴在到达基底前已基本上凝固成固态粉末，少数尺寸较大的液滴在到达基底前尚未凝固，与已凝固的固态粉末混在一起形成半固态薄层，随着基底的传热以较慢的冷速凝固下来，形成结合致密的喷射沉积坯锭。在液滴的凝固过程中，分散于其中的 TiC 粒子由于形核催化效应，会改变和化合物相的形核和生长特性。TiC 粒子提高了 α(Al) 的形核温度，限制了化合物相的生长空间，从而产生了细化的效果。坯锭在去掉表皮一层疏松组织之后的挤压过程中，由于 TiC 粒子与基体界面结合紧密，加上细小弥散的硅化物相稳定性较好，都对基体产生了钉扎作用，从而阻止了组织的粗化。两种合金挤压态室温及高温力学性能测试结果如表 1 所示，可见同未加 TiC 粒子前相比，室温及高温力学性能均有所提高。

表 1 TiC 对喷射沉积 Al-Fe-V-Si 挤压态力学性能的影响

Table 1 Effect of TiC on property of spray formed alloys after hot extrusion

Alloy	σ_b/MPa		$\sigma_{0.2}$/MPa	
	25 ℃	350 ℃	25 ℃	350 ℃
8009	395	195	320	167
8009/3TiC	435	224	330	204

Alloy	σ_5/MPa		E/GPa	
	25 ℃	350 ℃	25 ℃	350 ℃
8009	7.5	15	72.7	
8009/3TiC	7	12	74.4	

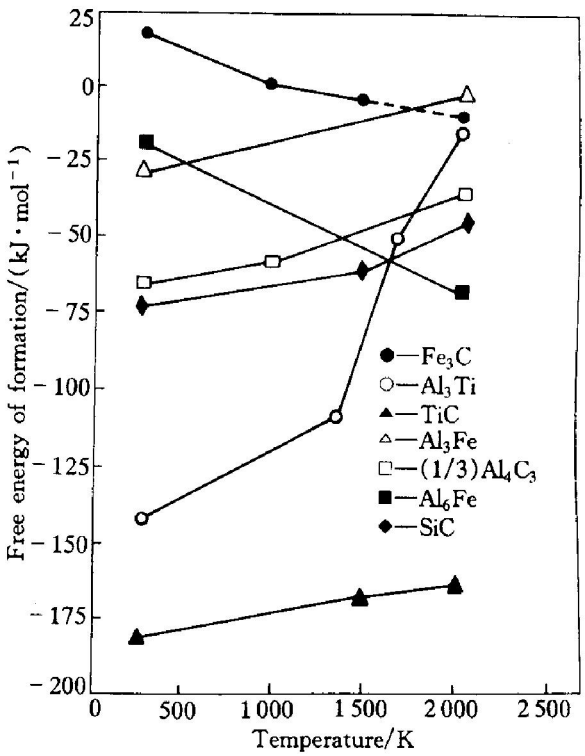

图 6 各相形成自由能与温度的关系曲线

Fig. 6 Curves of relationship between free energy of formation and temperature for different phases

4 结论

1) 喷射沉积技术制备的 Al-8Fe-1.3V-1.7Si 合金中通过原位反应所生成的 TiC 粒子，改变了基体和化合物相的凝固特性，避免了较粗大的 α_T-AlFe-

Si 相的形成, 细化了第二相。

2) 原位反应生成的 TiC 粒子增大了基体中弥散强化相的体积分数, 在高温挤压过程中增强了对基体的钉扎作用, 降低了粗化速率, 综合以上对显微组织的影响, 有效提高了材料的力学性能。

[REFERENCES]

[1] Das S K, Froes F H. Microstructure-Property Relations in Rapidly Solidified Crystalline Alloys [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1992. 347- 389.

[2] Wilkes D M J, Jones H. Science and Technology of Rapid Solidification and Processing [M]. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. 157- 171.

[3] Rylands L M, Wilkes D M J, Rainforth W M. Coarsening of precipitates and dispersaids in aluminium alloy matrices [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 1895 - 1900.

[4] JIANG Wen-hui(姜文辉), HAN Xing-lin(韩行霖). Al-Ti-C 中间合金晶粒细化剂的合成及其细化晶粒作用 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 268.

[5] Kenny A R, Weston D P, Jones M I. Reaction in Al-Ti-C powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures [J]. Scripta Mater, 2000, 42: 1187- 1192.

[6] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YANG Bo. A study on the kinetic process of reaction synthesis of TiC. Part Ⅰ —Experimental research and theoretical model [J]. Metall Trans A, 1999, 30A(4): 1147- 1151.

[7] LIU Jin-shui(刘金水), XIAO Han-ning(肖汉宁), SHU Zhen(舒　震). 原位 TiC 颗粒增强 Al-Cu 复合材料的组织及性能[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 259.

[8] Mayes C D, McCartney D G, Tatlock G J. Observations on the microstructure and performance of an Al-Ti-C grain-refining master alloy [J]. Materials Science and Engineering, 1994, A188: 283- 290.

[9] Precia G E, Pudi S M. Stereoscopy and Quantitative Metallography (体视学和定量金相学) [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1980. 125- 144.

[10] TONG X C, SHEN N F, FANG H S. The structure of a rapidly solidified Al-Fe-Ti- C alloy [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 3680- 3689.

[11] TONG X C, FANG H S. Al-TiC composite in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology, Part Ⅰ —Microstructural evaluation [J]. Metall Mater Trans A, 1998, 29: 875- 891.

[12] Lavernia E J, Gutierrez E M, Szekely J. A mathematical model of the liquid dynamic compaction process, Part Ⅰ —Heat flow in gas atomization [J]. International Journal of Rapid Solidification, 1988, 4: 89- 124.

[13] Liebermann H H. Rapidly Solidified Alloys [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1993. 68- 71.

Effect of TiC particle on microstructure and properties of spray formed Al-8Fe-1.3V-1.7Si alloy

SUN Yu-feng[1,2], SHEN Ning-fu[2], XIONG Bai-qing[3], ZHANG Yong-an[3], YUAN Xin[2]

(1. Department of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China;

2. Research Center for Materials, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, P. R. China;

3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China)

[Abstract] The effects of TiC particle formed by in-situ reaction on the microstructures of spray formed Al-8Fe-1.3V-1.7Si alloys were studied by means of XRD, TEM and SEM. The properties of the alloys after hot extrusion were also tested. The forming of TiC particles refines the second phases and the matrix grains, and increases the volume fraction of the reinforced phases. As a result, the comprehensive properties of the alloys are significantly increased.

[Key words] spray forming; in-situ reaction; rapid solidification

(编辑　何学锋)