

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0087-05

# 原位生成 TiC 对 Al-8Fe 合金显微组织的影响<sup>①</sup>

孙玉峰<sup>1, 2</sup>, 沈宁福<sup>2</sup>, 郭新勇<sup>3</sup>, 吴志申<sup>3</sup>, 张治军<sup>3</sup>

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 郑州工业大学材料研究中心, 郑州 450002;  
3. 河南大学润滑与功能材料重点实验室, 开封 475001)

**[摘要]** 通过 XRD, SEM, TEM 等手段研究了 Al-8Fe 常规铸态合金原位生成不同 TiC 粒子含量时相组成及显微组织的变化, 以及 TiC 同  $\alpha(\text{Al})$  基体及  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相之间的界面关系。结果表明: 随着 TiC 含量的增多, Al-8Fe 合金中  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相及缩松的形貌及尺寸明显发生了变化, TiC 与  $\alpha(\text{Al})$  基体之间界面干净, 而与  $\text{Al}_3\text{Fe}$  之间则存在一过渡层。

**[关键词]** 原位反应; 显微组织; Al-8Fe 合金

**[中图分类号]** TG 146

**[文献标识码]** A

随着航空航天领域的迅速发展, 迫切需要研制和开发新一代高性能结构材料, 其中 Al-Fe 系合金普遍被认为是一种比较有发展潜力的合金<sup>[1]</sup>。Al-Fe 二元合金在平衡条件下, 由  $\alpha(\text{Al})$  和  $\text{Al}_3\text{Fe}$  金属间化合物组成,  $\text{Al}_3\text{Fe}$  是硬脆相, 且以粗大针状出现在 Al 基体上, 严重割裂了基体的连续性, 使合金强度低、韧性差。

在合金中原位生成弥散相能克服其他工艺中常出现的一系列问题, 如克服基体与增强相浸润不良、产生界面反应产物、增强相分布不均等缺点。在合金中原位生成 TiC 粒子的方法主要有液相过程和固相过程<sup>[2~5]</sup>: 液相过程是将固相、液相或气相引入到熔体中与基体元素或其它合金元素反应生成增强相; 固相过程是将元素或化合物混合后压实, 然后加热来获得所需增强相。原位生成的 TiC 陶瓷粒子具有高硬度、高模量、较高抗弯强度等特点。各种原位制备方法简单、经济、便于掌握, 而且 TiC 与 Al 液浸润性较好, 可以作为  $\alpha(\text{Al})$  的形核质点而细化晶粒, 故作为轻金属的增强相愈来愈受到重视。关于 TiC 作为细化剂对基体的细化作用, 已有不少研究<sup>[2, 3, 6]</sup>, 但对合金中的其他相的影响却鲜有报道。作者通过原位反应生成的不同含量 TiC 对常规铸造 Al-8Fe 的基体及金属间化合物  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的影响作了研究。

## 1 实验方法

通过真空中频感应熔炼制成 Al-8Fe, Al-8Fe-

1TiC, Al-8Fe-5TiC, Al-8Fe-10TiC 常规铸造合金, 制备原料为工业纯 Al 和纯 Fe。原位反应生成 TiC 粒子的反应剂是由粒度为 40  $\mu\text{m}$  的纯 Ti 粉及 C 粉按比例混合均匀后压制而成。熔炼温度控制在 950  $^{\circ}\text{C}$ , 熔炼过程中由于原位反应发出大量的热, 使温度急剧上升至 1 100  $^{\circ}\text{C}$  左右。待原位反应充分完成后, 在 950  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min, 浇入预热至 400  $^{\circ}\text{C}$  的金属铸型中制成  $d$  12 mm 的试棒。

显微组织观察在配有 OXFORD LINK-ISIS300 EDXS 系统的 JSM-5600LV 扫描电镜及 JEM-2000FX 透射电镜上进行。

## 2 结果及分析

### 2.1 合金的相组成及显微组织变化

图 1 所示为合金的 XRD 衍射谱, 图中显示 Al-8Fe 合金只有  $\alpha(\text{Al})$  和  $\text{Al}_3\text{Fe}$  两个相, 对于不同 TiC 含量的 Al-8Fe 合金, 只有  $\alpha(\text{Al})$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$  和 TiC 3 个相。 $\text{Al}_3\text{Fe}$  又被称为  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  相, 为底心单斜结构, 晶格常数为  $a = 15.49 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.08 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.48 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.7^{\circ}$ 。TiC 为 NaCl 型面心立方结构, 晶格常数为  $a = 4.33 \text{ \AA}$ 。TiC 粒子量的变化, 没有造成其它相的生成。随着 TiC 量的增加, XRD 图上显示 TiC 的衍射峰增强, 而  $\alpha(\text{Al})$  及  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的衍射峰变化不明显, 说明 TiC 含量的变化对生成  $\alpha(\text{Al})$  及  $\text{Al}_3\text{Fe}$  的相对量没有产生显著的影响。

从 Al-Fe 平衡相图中可以看出, 富 Al 端在共晶

① [收稿日期] 2001-03-09; [修订日期] 2001-05-18

[作者简介] 孙玉峰(1971-), 男, 博士研究生。

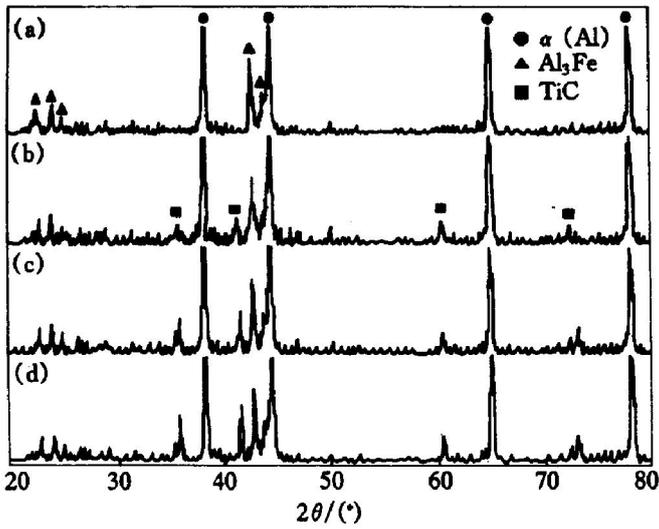


图1 合金的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Al-8Fe alloys

(a) -0% TiC; (b) -1% TiC; (c) -5% TiC; (d) -10% TiC  
 温度时含铁为 1.9% Fe, Al-8Fe 在凝固过程中, 合金熔体温度降到液相线温度以下时, 在熔体中首先析出 Al<sub>3</sub>Fe 相。由于常规铸造冷速较慢, 从 L/Al<sub>3</sub>Fe 液相线到 α(Al) 相形核温度有较大的温度差, 因此 Al<sub>3</sub>Fe 相有足够的生长时间和空间。随着

Al<sub>3</sub>Fe 枝晶的不断生长, 形成充分发展的枝晶骨架。由于各枝晶间互相穿插和相互封锁作用, 会使富集着低熔点组元的液体被孤立分割于各枝晶之间, 这样, 合金凝固后会在这些区域形成许多分散的缩松。图 2(a) 所示为未加入 TiC 的 Al-8Fe 铸态合金的 SEM 二次电子像, 图中可见长达数百 μm、宽为 10 μm 左右的长条形初生相, EDS 显示其为金属间化合物 Al<sub>3</sub>Fe, 在基体上还有较多的缩松。

由于 TiC 的生成自由能负值较大, 熔体中首先发生原位反应生成 TiC 粒子, 同时放出大量的热。由于 TiC 粒子与 Al 液之间浸润性较好, 对 α(Al) 具有较好的非均质形核作用。因此, 当 Al<sub>3</sub>Fe 形核后, 在共晶温度之下较小的过冷时, 即有大量的 α(Al) 以 TiC 为非均质形核质点而析出, 因而缩短了初生 Al<sub>3</sub>Fe 相在熔体中自由生长的时间, 并使 α(Al) 细化。同时, TiC 粒子的存在也在空间上阻碍了 Al<sub>3</sub>Fe 相的进一步生长, 合金中原位生成的 TiC 粒子越多, 这种效果也越明显。由于剩余熔体被分割在较小的空间, 从而避免了大尺寸缩松的产生。图 2(b) 所示为含 1% TiC 粒子的 Al-8Fe 合金显微组织 SEM 像, 图中长条形初生相长度及宽度均不及

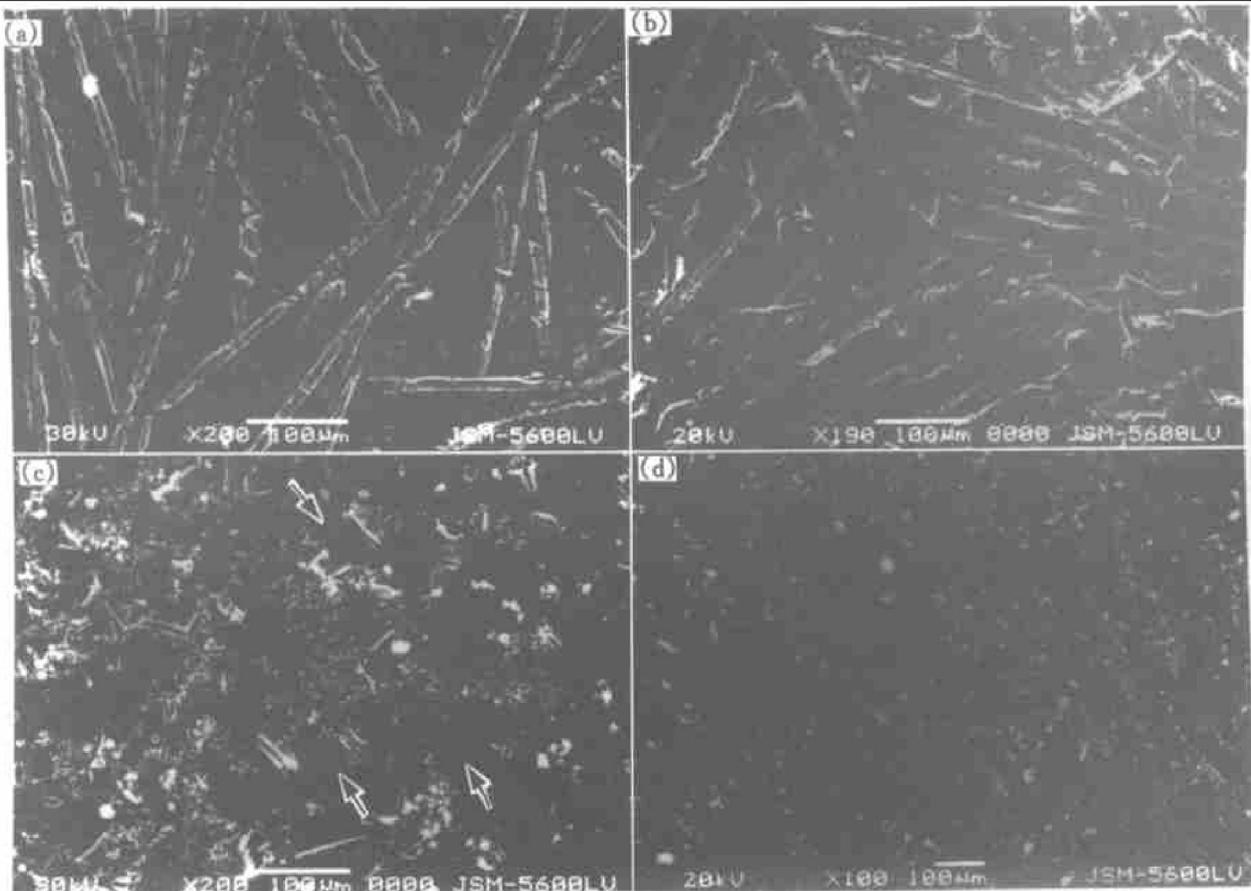


图2 不同TiC含量的Al-8Fe合金SEM像

Fig. 2 SEM images of Al-8Fe alloys with different TiC contents

(a) -0% TiC; (b) -1% TiC; (c) -5% TiC; (d) -10% TiC

Al-8Fe 合金, 缩松尺寸也有所减少。

图 2(c) 所示为含 5% TiC 的显微组织 SEM 二次电子像, 图中看不到粗大长条形 Al<sub>3</sub>Fe 初生相, 箭头所指浅灰色区域为 Al<sub>3</sub>Fe 初生相, 可见 Al<sub>3</sub>Fe 不能在熔体中以枝晶的方式充分自由生长, 而形成断续的晶间分布。基体上分布有大量弥散的白色 TiC 颗粒, 虽仍有一些缩松, 但尺寸也明显减少许多。当 TiC 粒子含量达到 10% 时, 如图 2(d) 所示, 从图中已分辨不出 Al<sub>3</sub>Fe 相与基体, 说明 Al<sub>3</sub>Fe 相的尺寸已非常细小, 同时已基本上观察不到缩松的存在。

### 2.2 TiC 的作用分析

对熔体中 TiC 粒子的原位反应生成过程, 目前主要有两种主要观点: 一种认为反应按  $Ti + C \rightarrow TiC$  进行<sup>[5, 7, 8]</sup>; 另一种认为合金在熔化过程中, 随着温度的上升, 先发生  $3Al + Ti \rightarrow Al_3Ti$  和  $4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$  的反应, 随后按  $3Al_3Ti + Al_4C_3 \rightarrow 13Al + 3TiC$  反应获得 TiC<sup>[9]</sup>。图 3(a) 为较高倍率下 Al-8Fe-5%TiC 合金中 TiC 粒子的 SEM 形貌照片, 可见 TiC 粒子大多为不规则的多边形, 尺寸在 1~2 μm 之间。图 3(b) 为 TiC 粒子的 TEM 形貌照片, 当试样倾转到入射电子束与 TiC [001] 位向平行时, 粒子表面的等厚条纹清晰可见。Mayes<sup>[10]</sup> 认为单个 TiC 粒子的外形为八面体结构, 表面为小晶面, 八面体的每个顶点指向 [001] 方向, 每个棱的垂线指向 [011] 方向, 每个面的法线指向 [111] 方向。从照片上看, TiC 粒子与 α(Al) 基体之间界面干净、平整, 在此条件下未发现其它界面层的出现。经系统倾转发现 TiC 粒子与 α(Al) 基体之间具有良好的位向关系, 即:  $[111]_{TiC} \parallel [111]_{\alpha(Al)}$ ,  $(220)_{TiC} \parallel (220)_{\alpha(Al)}$ , 其对应选区衍射像如图 3(c) 所示。因为 α(Al) 的晶格常数比 TiC 的要小, 所以距离中心透色斑较远的弱小斑点为 α(Al) 的衍射斑, 而距离较近的明亮斑点为 TiC 的衍射斑。这说明 TiC 粒子是 α(Al) 基体较好的形核中心, 这是因为常规铸造合金的冷速较低, Al 原子在液相中的扩散进行得较充分, 加上 Al 的导热性较好, 使得界面上热应力相对较小, 为界面两侧晶体的两个晶面的适配关系创造了一个较好的环境, 合金熔体中短程有序的不稳定 Al 原子团簇会依附 TiC 上形核<sup>[11]</sup>。

图 4(a) 为 TiC 粒子与 Al<sub>3</sub>Fe 相界面关系的 TEM 照片, 图中白色粒子为 TiC 颗粒, 尺寸在 150 nm 左右。包围 TiC 粒子的黑色相为 Al<sub>3</sub>Fe。在 Al 熔体中引入大量 TiC 颗粒后, 势必会增加 Al 熔体

的粘度, 有弥散固态粒子的熔体的粘度与基体粘度和颗粒体积分数之间的关系式为

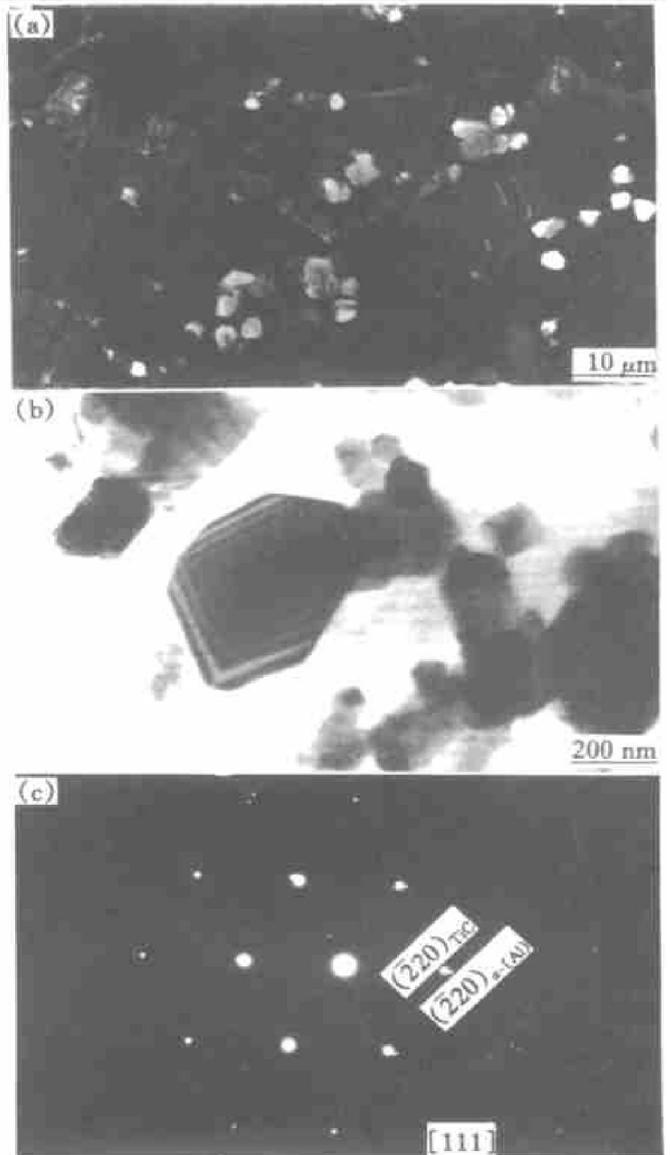


图 3 Al-8Fe-5%TiC 合金高倍 TiC 粒子形貌像

Fig. 3 Morphologies of TiC particles at high magnification

(a) —SEM image; (b) —TEM image; (c) —SAED pattern showing orientation relationship between TiC and matrix

$$\eta_c = \eta_m (1 + 2.5 \varphi_p + 10.25 \varphi_p^2) \quad (1)$$

式中  $\eta_c$  为复合熔体的动力粘度,  $\eta_m$  为基体的动力粘度,  $\varphi_p$  为颗粒的体积分数。由式(1)可知, 在熔体中加入 10% 的颗粒会使复合熔体的粘度增加 35%, 而粘度增加势必会造成液体流动速度的下降。这样, 大量的 TiC 颗粒不容易在枝晶间自由通过, Al<sub>3</sub>Fe 相的自由枝晶生长时向前推进的液固界面便难以推动 TiC 的前进, 使一部分 TiC 粒子嵌入到 Al<sub>3</sub>Fe 相之中。由于 Al<sub>3</sub>Fe 相与 TiC 相的晶体结构相差较大, 难以形成一定的界面共格关系。图 4

(a) 中显示在 TiC 与 Al<sub>3</sub>Fe 界面之间出现了厚度为 20 nm 左右的明暗条纹, 也说明 TiC 颗粒与 Al<sub>3</sub>Fe 之间不会像 TiC 与 α(Al) 基体那样结合紧密。图 4 (b) 为 TiC 粒子[111]带轴的 SAED 图, 其中较弱的杂乱斑点为 Al<sub>3</sub>Fe 相参与衍射所致。从 TiC 与 Al<sub>3</sub>Fe 相界面关系可以看出, 正是 TiC 粒子的存在, 才使得 Al<sub>3</sub>Fe 平衡相在形核与长大过程中受到了阻碍, 最终导致显微组织得到了细化并减少了缩松缺陷。

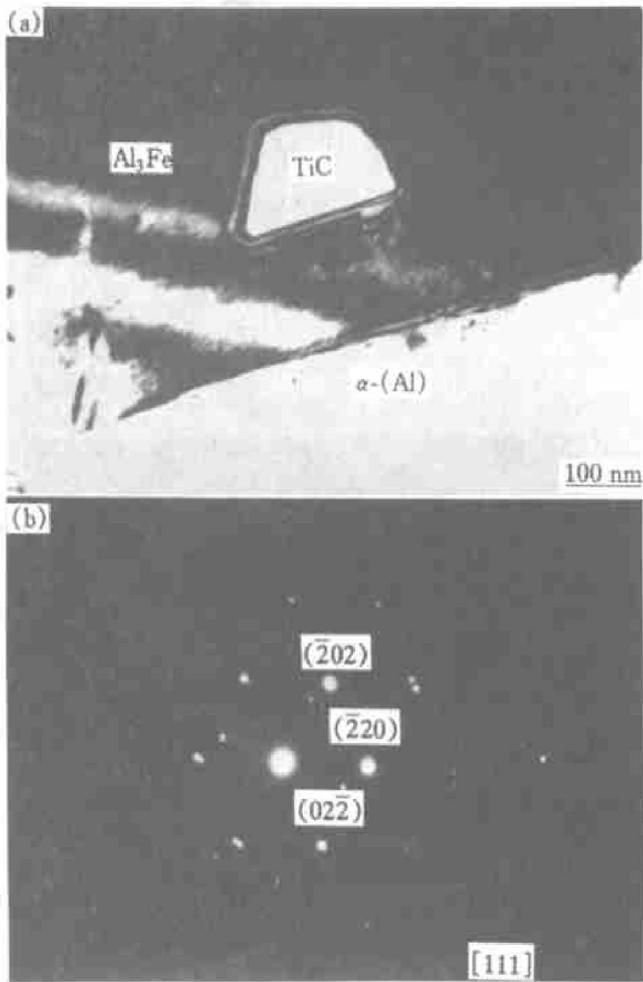


图 4 Al<sub>3</sub>Fe-5TiC 合金中 TiC 粒子与 Al<sub>3</sub>Fe 相之间的界面关系

Fig. 4 Interface relation between TiC and Al<sub>3</sub>Fe phase

(a) —TEM image; (b) —SAED pattern

### 3 结论

1) 通过原位反应可以在常规铸造 Al<sub>3</sub>Fe 合金中生成不同量的 TiC 粒子, 不同含量的 TiC 粒子对合金中其它相的相组成不产生显著影响。

2) TiC 粒子加入量的增加, 改善了 Al<sub>3</sub>Fe 的形貌, 细化了 Al<sub>3</sub>Fe 的尺寸, 使其由粗大杆状相逐渐

变为细小针状相, 最后形成断续晶间分布, 同时消除了缩松缺陷。

### [ REFERENCES ]

[ 1 ] Cochrane P F, Newcomb S B, Evans P V. Microstructural development in drop-tube processed Al-Fe [ J ]. Key Engineering Materials, 1989, 38: 21- 42.

[ 2 ] Yang B, Wang Y Q, Zhang J. Investigation of the formation mechanism of titanium carbide prepared by in-situ reaction in molten aluminum [ J ]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 10(6): 485- 488.

[ 3 ] Konitzer D G, Loretto M H. Microstructural assessment of Ti6Al4V-TiC Metal-matrix composite [ J ]. Acta Metall, 1989, 37(2): 397- 406.

[ 4 ] Frage N, Frum N, Levin L. High-temperature phase equilibria in the Al-rich corner of Al-Ti-C system [ J ]. Metall Mater Trans, A, 1998, 29: 1341- 1345.

[ 5 ] Premkumar M K, Chu M G. Synthesis of TiC particulates and their segregation during solidification in in-situ processed Al-TiC composite [ J ]. Metall Mater Trans A, 1993, 42: 2358- 2362.

[ 6 ] 杨 滨, 段先进, 刘 勇, 熔铸-位反应喷射成型金属基复合材料制备新技术 [ J ]. 中国有色金属学报, 1999, 9(Suppl. 1): 110- 113.  
YANG Bin, DUAN Xian-jin, LIU Yong. A new technique of melt in-situ reaction spray forming metal matrix composites [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(Suppl. 1): 110- 113.

[ 7 ] Tong X C, Fang H S. Al-TiC Composite In situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part I : Microstructural evolution [ J ]. Metall Mater Trans A, 1998, 29: 875- 891.

[ 8 ] Tong X C, Fang H S. Al-TiC Composite In situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part II: Mechanical behavior [ J ]. Metall Mater Trans A, 1998, 29: 893- 902.

[ 9 ] Kennedy 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.

[ 10 ] 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.

[ 11 ] 崔春翔, 吴人洁, 薛秉原. 原位 TiC-AlN/Al 复合材料中 AlN/Al 界面的微结构研究 [ J ]. 电子显微学报, 1998, 17(1): 59- 63.  
CUI Chun-xiang, WU Ren-jie, Xue Bing-yuan. Microstructure study of the AlN/Al interface of in-situ

## Effects of in-situ TiC particles on microstructure of conventional cast Al-8Fe alloy

SUN Yur-feng<sup>1, 2</sup>, SHEN Ning-fu<sup>2</sup>, GUO Xin-yong<sup>3</sup>, WU Zhi-shen<sup>3</sup>, ZHANG Zhi-jun<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

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

3. Key Lab of Lubricant and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

**[Abstract]** The changes of the microstructure of conventional cast Al-8Fe alloys in which in-situ TiC of different contents was added were studied by XRD, SEM and TEM analyses. The interface between TiC and the matrix and the interface between TiC and Al<sub>3</sub>Fe were also studied. The results show that with the increasing content of TiC, the morphology and size of Al<sub>3</sub>Fe change first from coarse rod-like to fine acicular, then to netted phase. And the porosity become smaller and disappears finally. The interface between TiC and the matrix is clear. But at the interface between TiC and Al<sub>3</sub>Fe, is observed a transitional layer.

**[Key words]** in-situ TiC; microstructure; Al-8Fe alloys

(编辑 吴家泉)