

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0505-06

原位生成 TiC 对快速凝固 Al-8Fe 合金显微组织的影响^①

孙玉峰^{1, 2}, 沈宁福², 熊柏青³, 张永安³, 朱宝宏³

(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. 北京有色金属研究总院 复合材料中心, 北京 100088)

[摘要] 通过对不同 TiC 粒子含量的快速凝固 Al-8Fe 合金条带显微组织的观察发现: 随着 TiC 含量的增加, 合金的显微组织产生明显的细化, 使快凝合金条带的耐浸蚀区所占的比例增大, 并在一定程度上抑制了初生 Al₆Fe 块状相的生成。当 TiC 含量达到 10% (质量分数) 时, 出现了大尺寸 TiC 颗粒聚集现象, 同时生成少量初生 Al₆Fe 块状相。

[关键词] 原位反应; 显微组织; Al-Fe 合金

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

在新一代高性能结构材料的研制和开发实践中, 发现在合金中原位引入陶瓷增强相对材料综合性能的提高有显著的作用^[1~3]。TiC 陶瓷粒子中的 Ti 原子和 C 原子由于是以共价键方式结合的, 结合力较强, 能导热和导电, 而且具有高硬度、高模量、较高抗弯强度等特点^[4, 5]。TiC 粒子与 Al 液浸润性较好, 可以作为 $\alpha(\text{Al})$ 的形核质点增加其形核率从而细化晶粒, 而且 TiC 与 $\alpha(\text{Al})$ 之间界面干净、结合良好, 没有其它相的生成, 因此作为轻金属的增强相愈来愈受到重视^[6, 7]。

在以往的研究中, 大多是以常规铸态合金为基体, 通过液态或固态反应等方法在合金中原位生成 TiC 陶瓷颗粒, 而以快速凝固合金为基体的研究比较少见。全兴存等^[8, 9]利用单辊旋铸法成功制备了 Al-(Fe)-TiC 快凝合金条带, 同时指出快速凝固 Al-Fe/TiC 合金的显微组织为快凝 Al-Fe 合金与快凝 Al-TiC 合金显微组织的叠加。作者采用同样方法制备不同 TiC 含量的 Al-8Fe 快凝合金, 研究 TiC 的生成对快凝 Al-Fe 合金显微组织的影响。

1 实验

实验用母合金采用真空中频感应熔炼, 原材料为纯 Al 和纯 Fe, 原位反应所需要的反应剂按 TiC 的化学计量比由纯 Ti 粉和 C 粉经均匀混合后压制而成。将经充分反应后的合金熔体浇入预热的金属型中, 分别得到成分为 Al-8Fe, Al-8Fe/1% TiC, Al-

8Fe/5% TiC, Al-8Fe/10% TiC (质量分数) 的直径 12 mm 的铸棒。从不同成分的合金铸棒上分别截取 5 cm 的小段放入氩气保护的石英管中, 进行高频感应加热熔化, 在高于液相线温度 250 °C 保温 10 min。调节喷射气体压力、铜辊转速等工艺参数, 分别在快凝单辊制带机上制成厚度为 45 μm 的合金条带。

将合金条带进行冷镶后, 对其横断面进行机械研磨及抛光浸蚀后制成金相试样, 浸蚀剂采用 2% HF 溶液, 对不同 TiC 含量的合金条带的横断面进行相同时间的浸蚀以比较显微组织的不同。TEM 试样的制备采用单面离子减薄, 只对条带自由侧进行氩离子束轰击, 保留贴辊侧不受到损伤, 直到在贴辊侧出现薄区为止。显微组织观察在 Olympus TH3 型金相显微镜和配有 OXFORD LINK-ISIS300 EDXS 系统的 JEM-2000FX 透射电镜上进行。

2 实验结果

图 1 所示为原位生成不同 TiC 含量的快速凝固 Al-8Fe 合金条带横断面的金相照片。由于实验条件相同, 合金条带的厚度也基本相同。条带的横断面在浸蚀剂的作用下呈现亮白色的耐浸蚀区 (Zone A) 和颜色较深的易浸蚀区 (Zone B)。这是由于薄层合金熔体在刚刚接触具有高热导率铜辊的时候, 达到较大的初始过冷度, 从贴辊面开始快速形核与生长, 形成耐浸蚀的胞晶区。随着固/液界面的快

① [收稿日期] 2001-07-18; [修订日期] 2001-10-25

[作者简介] 孙玉峰(1971-), 男, 博士研究生。

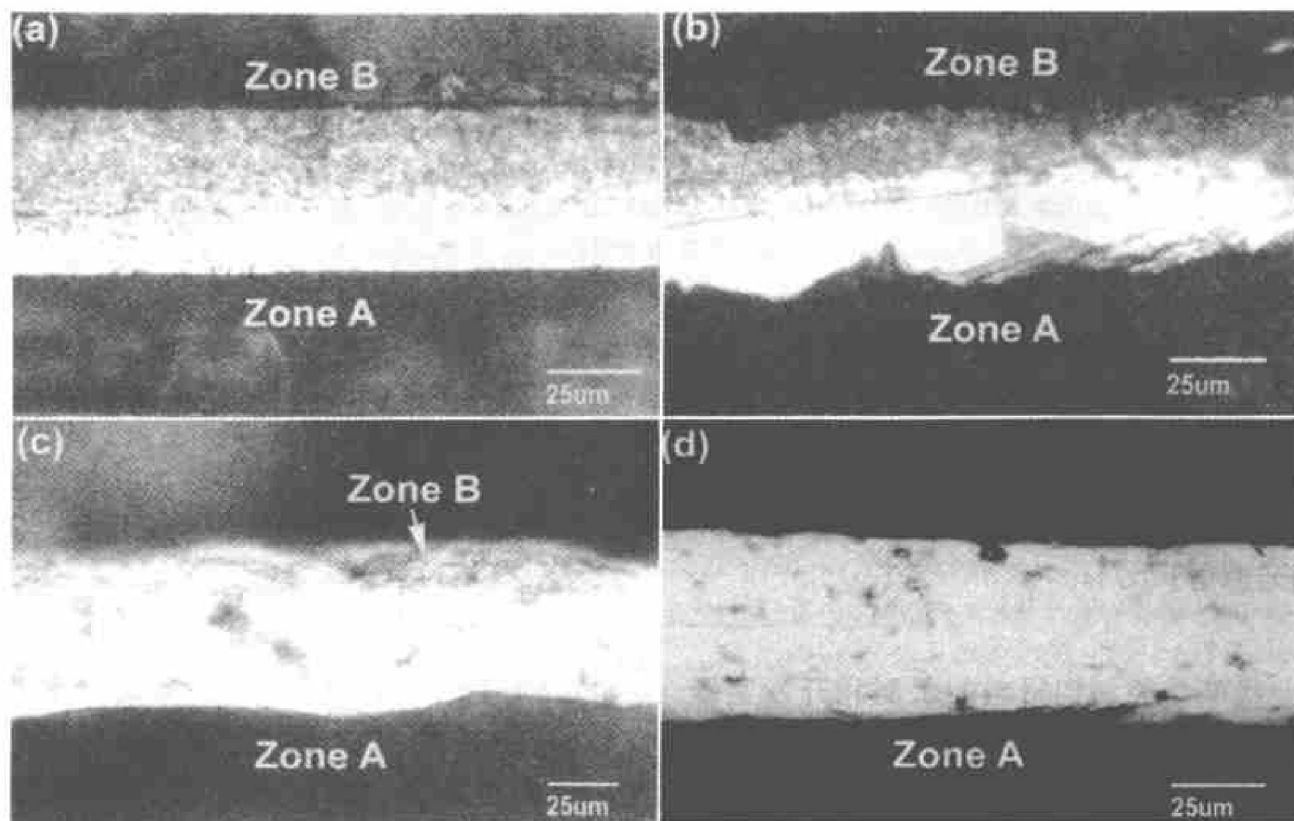


图 1 不同 TiC 含量的快凝 Al-8Fe 合金条带横断面 OM 像

Fig. 1 OM images of Al-8Fe alloys with different TiC contents

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

速推进和凝固潜热的快速释放, 界面温度回升, 生长速度下降, 从贴辊面开始的一定厚度范围内, 固/液界面前方均保持负的温度梯度, 凝固过程受熔体内部传热的控制, 合金在较小的过冷度下生长, 显微组织从微胞晶区过渡到易浸蚀的粗胞晶区。由图 1 可见, 随着 TiC 含量的不同, 快凝合金条带横断面的 Zone A 与 Zone B 所占比例也不一样。对于 TiC 含量分别为 0, 1%, 5% 和 10% 的快凝 Al-8Fe 合金条带, Zone A 占整个条带厚度比例分别为 45%, 55%, 80% 和 100%。由此可见, TiC 粒子含量的增加使组织细化程度加强, 当 TiC 粒子含量达到 10% 时, 几乎整个条带在浸蚀剂的作用下均呈现亮白色, 说明条带从贴辊侧到自由侧都属于微胞晶组织, 但在条带的某些部位可以见到较深的腐蚀坑, 这是 TiC 粒子过多时产生了聚集、TiC 尺寸较大以及生成了少量块状 Al_6Fe , 造成在颗粒附近较大的应力集中而容易受到腐蚀所致。

图 2(a) 所示为不含 TiC 粒子的快凝合金条带贴辊侧 TEM 像, 可以见到以尺寸为 500 nm 左右的初生 Al_6Fe 块状相为形核中心, 形成向四周呈辐射状分布的 $\alpha(\text{Al})$ 和 Al_6Fe 的层片状共晶组织, 图 3(a) 所示为此初生 Al_6Fe 块状相的衍射花样。在初生

Al_6Fe 的邻近区域, $\alpha(\text{Al})$ 和 Al_6Fe 共晶片间距较小, 而在距 Al_6Fe 较远的区域, $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 共晶的片间距较大。

图 2(b) 所示为含 1% TiC 粒子的快凝合金条带贴辊侧 TEM 像。同图 2(a) 相似, 也是以典型的共晶组织为主, 但在共晶组织的中心看不到初生 Al_6Fe 块状相。经分析, 在共晶组织的中心为 $\alpha(\text{Al})$ 微胞晶组织和弥散分布的球形 TiC 颗粒, 可见此时 $\alpha(\text{Al})$ 作为 Al-Fe 合金共晶组织的领先相首先形核, 围绕 $\alpha(\text{Al})$ 核心的层片状组织为 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 的共晶组织。

图 2(c) 所示为含 5% TiC 粒子的快速凝固 Al-8Fe 合金条带贴辊侧 TEM 像。图中心两个 100 nm 左右的不规则颗粒经 EDS 结合微衍射分析(EDS)可确定为 TiC 相, 图 3(b) 为此 TiC 相的 EDS 图。以 TiC 为中心的 150 nm 范围内为稍微粗大的胞晶组织, 稍远的区域是较为致密的组织。

图 2(d) 所示为含 10% TiC 粒子的快速凝固 Al-8Fe 合金条带贴辊侧 TEM 像。可见除了类似图 2(b) 中以 $\alpha(\text{Al})$ 为核心的共晶组织外, 在外围还聚集着近似椭圆形的大尺寸颗粒。图 4(a) 为这类组织的高倍 TEM 照片, 这些大尺寸颗粒经微衍射结

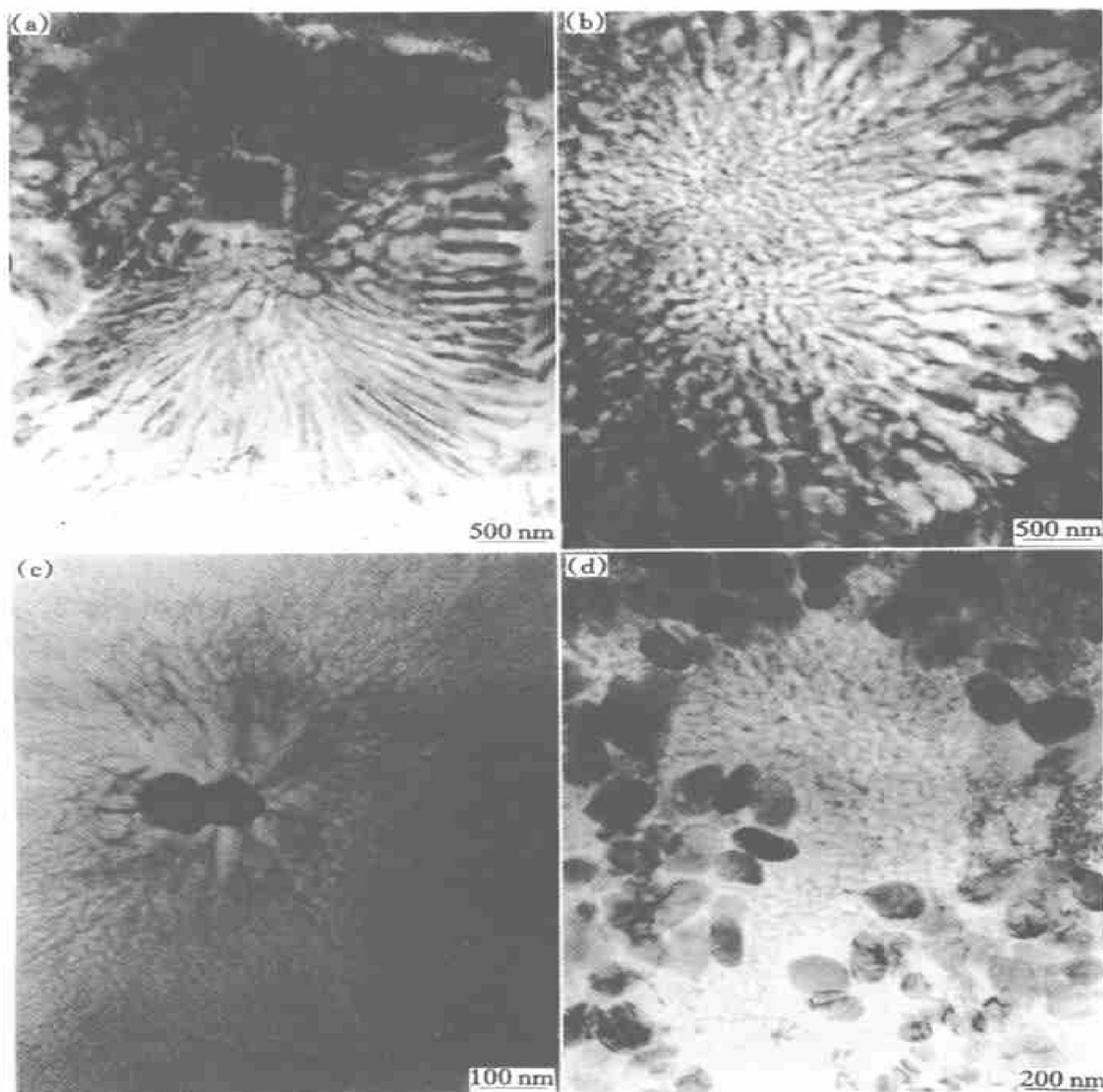


图 2 不同 TiC 含量的快凝 Al-8Fe 合金条带贴辊侧 TEM 像

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

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

合 EDS 分析, 确定主要为 TiC 相, 另外还有一些块状 Al_6Fe 相。在分布有这些大尺寸颗粒的基体上, 还均匀分布着小于 100nm 的球形弥散相, 经分析亦为 TiC 颗粒。

3 分析与讨论

制备以上不同 TiC 粒子含量的快凝条带的母合金为采用真空中频感应熔炼制备的常规铸造合金, 在常规铸造合金中发现生成的 TiC 粒子尺寸均比较大, 在 0.5~1 μm 之间, 且形状多为极其规则的多边形。由于 TiC 的生成自由能 $\Delta G \ll 0$, 且

TiC_x ($x = 0.55 \sim 0.95$) 可以在很大的成分范围内稳定存在, 因此母合金中没有发现 Al_3Ti 化合物^[10]。

在对合金进行重熔喷制快凝条带的过程中, 显然 TiC 粒子发生了溶解—再析出。以前的研究^[11~13]也表明: 尽管 TiC 粒子本身的熔点很高, 但 TiC 粒子在 Al 熔体中, 尤其是在铝合金熔体中可能是不稳定的, 除了可以发生一些化学反应使 TiC 粒子分解(如 $3\text{Al} + \text{TiC} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$)外, TiC 粒子也可能部分和全部溶解到合金熔体中。例如: Gustafson^[14]对奥氏体钢中 TiC 行为进行观察, 发现组织中存在两种尺寸的 TiC 颗粒, 大尺寸的 TiC 颗粒在 1050~1100 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时发生了部分溶解现

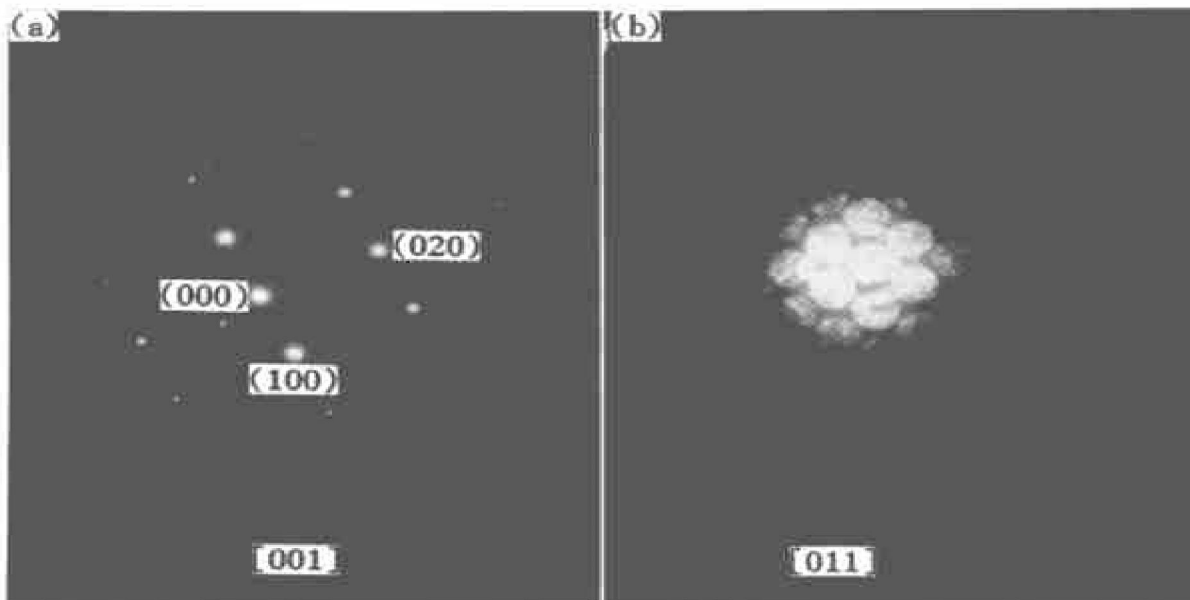


图 3 图 2 中 Al_6Fe 的衍射花样(a) 和 TiC 的微衍射分析图(b)

Fig. 3 SAED pattern of Al_6Fe phase (a) and μD of TiC (b) in Fig. 2

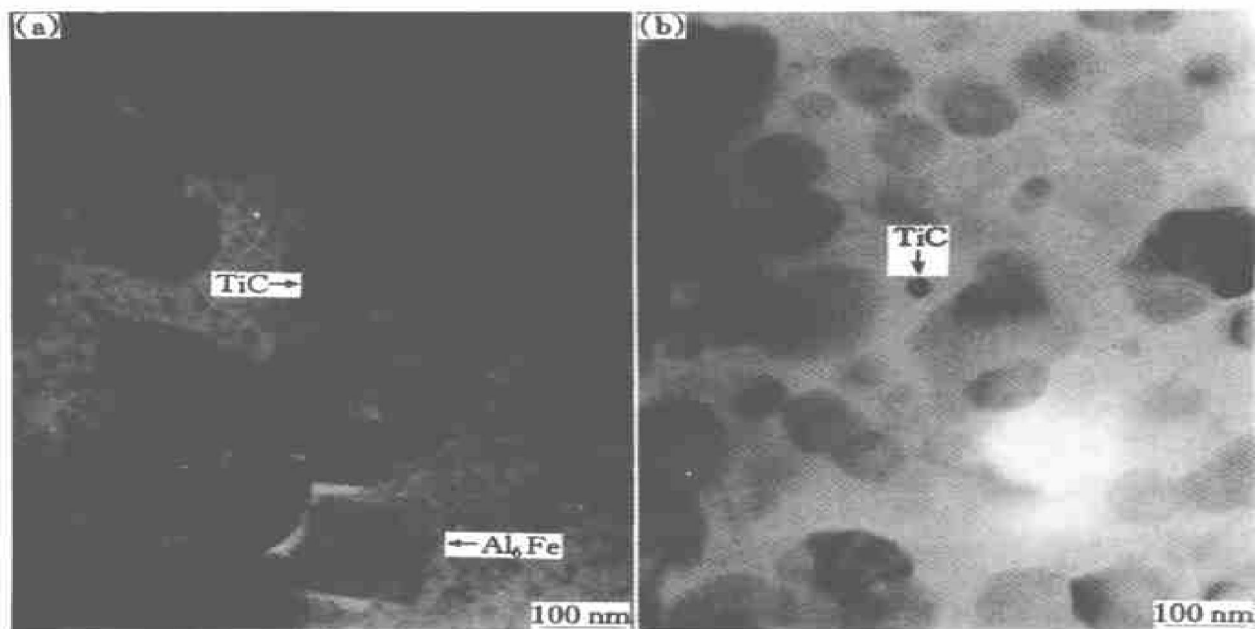


图 4 10% TiC 含量的快凝 Al-8Fe 条带的高倍 TEM 像

Fig. 4 TEM image of RS Al-8Fe ribbon with 10% TiC at high magnification

象, 而小尺寸的 TiC 颗粒则全部溶解。在低温下, 细小均匀的 TiC 弥散相重新析出, 这时将大尺寸的 TiC 颗粒称为初生 TiC, 而将小尺寸的称为二次 TiC。Ko^[15] 也曾试图用 TiC 粒子与铝铁金属间化合物形成一种“伪共晶”的关系来解释合金熔体中不同尺寸 TiC 粒子的形成机制。

合金熔体中总存在一定的微观不均匀性, 在熔体长程无序的同时, 由于能量涨落, 还存在着一些短程有序的原子团簇, 这些原子团簇具有类似晶体

的结构, 条件满足时, 这些原子团簇就可以作为晶胚形核长大。在本试验条件下, 没有 TiC 存在时, Al_6Fe 同 $\alpha(\text{Al})$ 相比, 具有较短的形核孕育期, 可以在 $\alpha(\text{Al})$ 之前优先形核析出。当有 TiC 存在时, 铝合金熔体中会固溶一些 Ti 元素。研究认为 Al 与过渡族元素之间的结合力主要由金属电子结构之间的相互作用决定。结果表明: Nb, Mo 和 Ti 与 Al 的结合较强, 而 Fe 元素与 Al 的结合相对较弱^[16]。这样, TiC 的存在就有可能改变熔体和熔体中原子团

簇的性质, 使 Al_6Fe 相的形核孕育期延长。同时由于 TiC 与 $\alpha(\text{Al})$ 都为面心立方结构, 晶格常数分别为 $a = 4.32 \text{ \AA}$ 和 $a = 4.05 \text{ \AA}$ 相差不大, TiC 可以作为 $\alpha(\text{Al})$ 有效的形核中心, 从而增加 $\alpha(\text{Al})$ 的形核速率, 缩短形核孕育期。这样, 在相同的快凝条件下, $\alpha(\text{Al})$ 就可能比 Al_6Fe 优先形核析出。

喷制快凝条带时, 当石英管中的过热熔体被喷到高速旋转的铜辊上时, TiC 粒子将发生从合金熔体中再次析出并长大的过程。按以上分析, TiC 可能改变 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 形核析出的先后次序。对于 TiC 含量为 1% 的条带, 只发现以尺寸较小的球形 TiC 弥散相作为形核质点, 使 $\alpha(\text{Al})$ 优先形核析出, 作为共晶生长的领先相, 而抑制初生 Al_6Fe 块状相的生成。当 TiC 含量为 5% 时, TiC 对 $\alpha(\text{Al})$ 的形核催化作用, 使 $\alpha(\text{Al})$ 在较低的过冷度下形核析出。合金中除了生成细小的 TiC 球形弥散相外, 还有个别尺寸较大的呈多边形形状的 TiC 颗粒出现在 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 共晶组织的中心。一般情况下, 形核质点周围组织的变化由离形核质点较近的致密组织向较远的粗大组织过渡。而图 2(c) 中 TiC 周围由近到远组织的变化为由较粗大的组织过渡到致密组织。尽管 TiC 颗粒与 $\alpha(\text{Al})$ 结构相似, 在晶体学上具有作为 $\alpha(\text{Al})$ 有效形核中心的条件, 但在喷制条带的重熔过程中, 这些尺寸较大的 TiC 颗粒处在重新溶解的过程中, 在合金的后续快速凝固过程中, 可能不会起到 $\alpha(\text{Al})$ 的形核催化作用, 不能作为形核质点, 而尺寸较小的球形 TiC 颗粒正处于从合金中重新形核析出并长大的阶段, 可以作为有效的形核中心。这样, 离 TiC 较远的区域是先凝固的致密组织, 液/固界面推动 TiC 颗粒前进, 在 TiC 附近是后凝固的组织, 因为再辉的发生, 组织比较粗大。但这却不能解释图 2(c) 中尺寸较大的 TiC 颗粒并非处于晶界处, 而是处于晶粒中心的现象。对此情况, 需进行更深一步的研究。

当 TiC 含量达到 10% 时, 对合金显微组织的分析也发现, 除了具有一些小尺寸的球形 TiC 弥散相外, 合金中尚存在较多尺寸比较粗大的 TiC 粒子, 很可能是铸态合金在喷制条带的重熔过程中, 由于 TiC 含量较多, 一些大尺寸的 TiC 在短时间内并没有完全溶解到合金熔液中, 这些未溶解的大尺寸 TiC 颗粒在后期的凝固组织中保留下来。与 TiC 含量为 5% 的合金相比, 此时尺寸较大的 TiC 颗粒并非处于 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 共晶组织的中心, 而是处于 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 共晶组织的外围, 即 $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_6Fe 共晶生长结束的区域。这说明, 部分溶解的尺寸较

大的 TiC 颗粒可能并非 $\alpha(\text{Al})$ 的有效形核质点。同时, 由于 TiC 颗粒较多, 造成大量 $\alpha(\text{Al})$ 的优先形核析出, 随着 $\alpha(\text{Al})$ 凝固界面的快速推进而向剩余熔体中不断排除溶质元素 Fe, 造成剩余熔体中 Fe 元素的不断增多, 最后发生 Al_6Fe 的形核, 长大为尺寸较大的块状相。

4 结论

1) 在制备铝铁合金快凝条带的过程中, 铸态下生成的 TiC 发生了溶解—再析出现象, 重新生成的 TiC 颗粒为细小、均匀分散的球形小颗粒和不规则形状的块状相。

2) 不同含量 TiC 粒子对快凝 Al-8Fe 条带的显微组织会产生影响。TiC 的存在将抑制初生 Al_6Fe 块状相的生成, 使 $\alpha(\text{Al})$ 成为共晶组织的领先相。

[REFERENCES]

- [1] McCartney D G. Grain refining of aluminum and its alloys using inoculants [J]. International Materials Reviews, 1989, 34(5): 247– 260.
- [2] Karantzalis A E, Wyatt S, Kennedy A R. The mechanical properties of Al-TiC metal matrix composites fabricated by a flux-casting technique [J]. Mater Sci & Eng, 1997, A237: 200– 206.
- [3] Hashimoto S, Yamaguchi A. Fabrication and characterization of TiC/Al composites [J]. Mater Sci & Eng, 1999, A265: 71– 76.
- [4] Cottrell A H. Cohesion in titanium carbide [J]. Mater Sci & Tech, 1994, 10: 22– 26.
- [5] Price D L, Cooper B R. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium carbon and tungsten carbon system [J]. Physical Review B, 1989, 39: 4945– 4957.
- [6] Mitra R, Chiou W A, Fine M E. Interfaces in as-extruded XR Al/TiC and Al/TiB₂ metal matrix composites [J]. J Mater Res, 1993, 8(9): 2380– 2391.
- [7] LU W J, ZHANG D, ZHANG X N. HREM study of TiB/Ti interfaces in a Ti-TiB-TiC in situ composite [J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1069– 1075.
- [8] TONG X C, SHEN N F. The structure of rapidly solidified Al-Fe-Ti-C alloys [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 3680 – 3689.
- [9] TONG X C, FANG H S. Al-TiC composite in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology [J]. Metall Mater Trans A, 1998, 29: 875– 920.

- [10] 孙玉峰, 沈宁福, 郭新勇. 原位生成 TiC 对常规铸造 Al-8Fe 合金显微组织的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 87– 91.
SUN Yu-feng, SHEN Ning-fu, GUO Xin-yong. Effects of in-situ TiC particles on the microstructure of conventional cast Al-8Fe alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 87– 91.
- [11] Nukami T, Flemings M C. In-situ synthesis of TiC particulate reinforced aluminum matrix composites [J]. Metallurgical Transaction A, 1995, 26A: 1877– 1884.
- [12] Lu L, Lai M O, Yeo J L. In-situ synthesis of TiC composite for structural application [J]. Composite Structure, 1999, 47: 613– 618.
- [13] Kennedy A R, Weston D P, Jones M I. Reaction in Al-TiC powders and its relation to the formation and stability of TiC in Al at high temperatures [J]. Scripta Mater, 2000, 42: 1187– 1192.
- [14] Gustafson A. Coarsening of TiC in austenitic stainless steel—experiment and simulations in comparison [J]. Mat Sci& Eng, 2000, A287: 52– 58.
- [15] Ko S H, Hanada S. In-situ production and microstructures of iron aluminide/TiC composites [J]. Intermetallics, 1999, 7: 947– 955.
- [16] 关绍康, 沈宁福, 汤亚力. 快凝 Al-Fe-M-Si 合金的显微结构对熔体热历史的敏感性 [J]. 金属学报, 1996, 32: 823– 827.
GUAN Shao-kang, SHEN Ning-fu, TANG Ya-li. The sensitivity of thermal history on the microstructure of RS Al-Fe-M-Si alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32: 823– 827.

Effects of in-situ TiC particles on microstructure of rapidly solidified cast Al-8Fe alloy

SUN Yu-feng^{1, 2}, SHEN Ning-fu², XIONG Bai-qing³, ZHANG Yong-an³, ZHU Bao-hong³

(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. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

[Abstract] The microstructure of rapidly solidified (RS) Al-8Fe ribbon with different TiC content was studied. The existence of TiC plays an important role in refining the alloy. The percent of corrosion-resistant zone of the RS ribbon is increased by increasing TiC particle content and the nucleation of primary Al₆Fe phase is restrained. In the RS Al-8Fe ribbons with 10% TiC (mass fraction), some TiC particles with large size congregate, together with fine TiC dispersoid uniformly distribute at the matrix. Some Al₆Fe clump phase also can be observed.

[Key words] in-situ reaction; microstructure; Al-Fe alloy

(编辑 杨 兵)