

喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的界面结构^①

张淑英 陈玉勇 沈光骏* 曹福洋 李庆春

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

* (东南大学分析测试中心, 南京 210096)

摘 要 运用 TEM 观察了铸态、喷射沉积态 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料中 TiB₂ 与基体的界面结构, 发现在铸态时 TiB₂ 与 $\alpha(\text{Al})$ 之间存在的位向关系为 $[\bar{0}332]_{\text{TiB}_2} \parallel [110]_{\alpha(\text{Al})}$, $(01\bar{1}1)_{\text{TiB}_2} \parallel (002)_{\alpha(\text{Al})}$, 而在沉积态时其位向关系为 $[0001]_{\text{TiB}_2} \parallel [111]_{\alpha(\text{Al})}$, $(11\bar{2}0)_{\text{TiB}_2} \parallel (\bar{2}20)_{\alpha(\text{Al})}$ 。力学性能测试结果表明: 喷射沉积后的 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的抗拉强度比铸态提高约 50 MPa, 延伸率则提高 500% 左右, 耐磨性能也有较大提高。

关键词 喷射沉积 自生复合材料 界面结构 性能

中图法分类号 TG146.2

喷射沉积工艺是一种新型的快速凝固工艺, 由于它综合了粉末冶金及搅拌铸造的优点, 克服了含氧量大, 界面反应严重等缺点, 因而具有广阔的发展前景。采用喷射沉积工艺制备金属基复合材料目前已发展为喷射共沉积及喷射反应法两种工艺, 其中前者增强颗粒为依靠外部气体喷射加入, 后者的增强颗粒则在喷射过程中反应自生; 后者目前主要有气-液反应法(如喷射氧化法), 固-液反应法及液-液反应法 3 种, 由于其增强颗粒与基体界面结合较强而成为目前利用喷射沉积法制备复合材料的热门课题。本文采用另一种新工艺: 采用一定的配方先作成自生复合材料的铸锭, 然后将此铸锭重熔, 再采用喷射沉积工艺制成沉积坯。该工艺的基本思路即是: 充分利用喷射沉积工艺快速凝固的特点使自生的增强颗粒分布更加均匀, 基体组织细小, 且使晶界处网状相减少或消失, 从而使材料性能提高。复合材料是由基体、增强相及两者之间的界面所组成, 复

合材料界面的物理和化学特性对复合材料的性能往往起到决定性的作用, 因此, 本文着重从 TiB₂ 与基体界面结构方面研究该工艺使其力学性能提高的原因。

1 实验方法

实验方法参见文献[1]。

2 实验结果及分析

2.1 金相显微分析

2.1.1 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的铸态组织

Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的铸态显微组织如图 1, 与前人的研究结果相似^[2], 可见其晶粒较粗大, 约 46 μm , TiB₂ 颗粒粗大且大多聚集在晶界上, 有部分 TiAl₃ 呈针片状分布

① 黑龙江省杰出青年基金(黑科函 1996-176)和教育部博士点专项基金(9521302)资助项目

收稿日期: 1999-01-15 张淑英, 女, 36 岁, 博士, 副教授

于基体中(TiB_2 和 TiAl_3 可依能谱分析分辨)。

2.1.2 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的沉积态组织

喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的沉积态显微组织如图 2, 可见其晶粒细小, 约 11~15 μm ; TiB_2 颗粒分布基本均匀, 未见呈针片状分布的 TiAl_3 , 可见喷射沉积的高速气

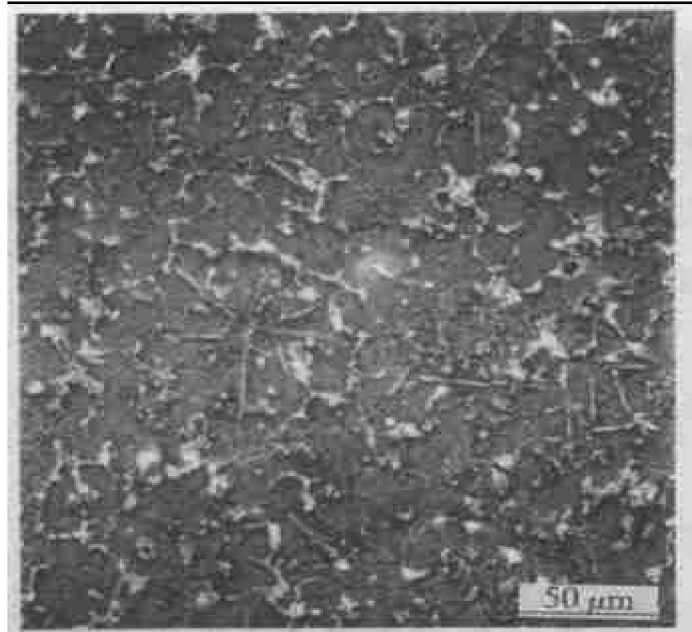


图 1 铸态 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料 SEM 像

Fig. 1 SEM micrograph of as-cast Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites

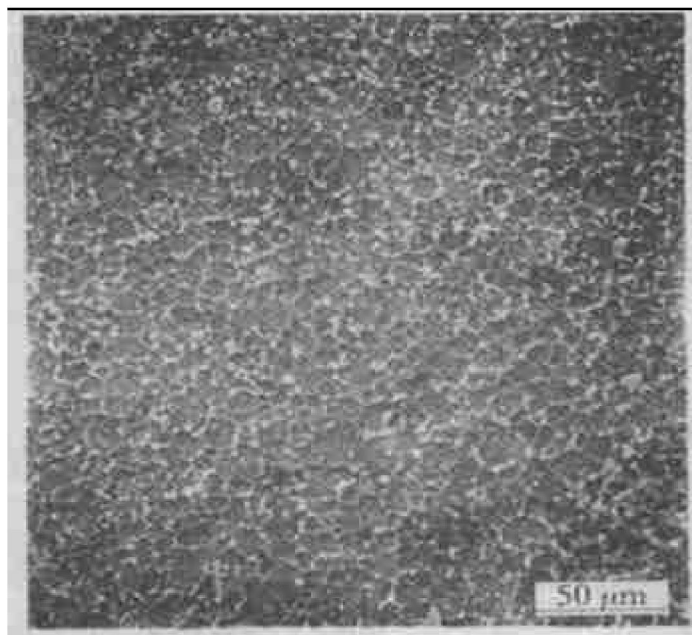


图 2 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料沉积态 SEM 照片

Fig. 2 As-deposition SEM micrograph of Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites

流及随后液滴与沉积基底的冲撞及急冷作用大大抑制了 TiAl_3 呈针片状生长。

2.2 X 射线衍射分析

图 3 为铸态及沉积态 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的 X 射线衍射谱, 可见无论铸态还是沉积态组织中均存在 $\alpha(\text{Al})$ 及 CuAl_2 相, TiB_2 及少量的 TiAl_3 相, 其它化合物含量极少。

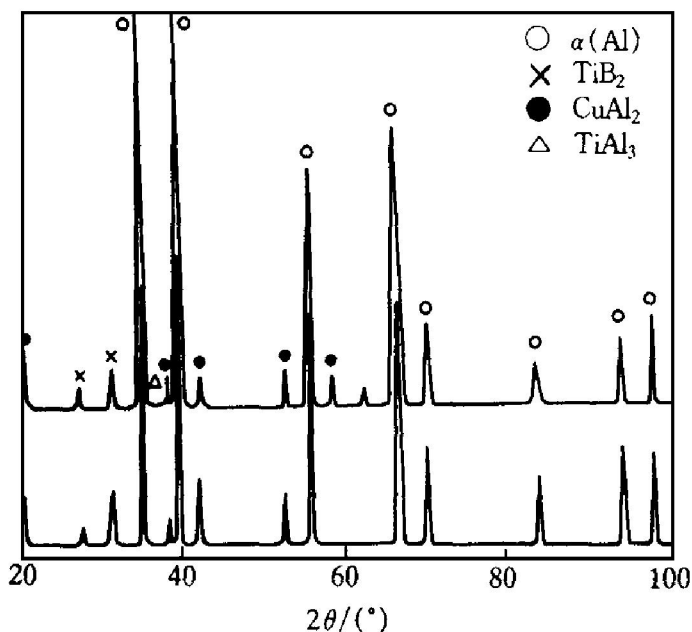


图 3 铸态及沉积态 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as-cast and as-deposition Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites

2.3 TEM 分析

2.3.1 TiB₂ 颗粒的结构与形貌

TiB_2 为有序的拓扑六方 C32(AlB_2 型) 结构, 晶格常数 $a = b = 0.302 \text{ nm}$, $c = 0.322 \text{ nm}$ ^[3]。

单晶 TiB_2 颗粒的外表面一般为方形和六边形, 在方形颗粒中, 一般四个侧面多由两个 $\{0001\}$ 和两个 $\{01\bar{1}0\}$ 低指数晶面组成, 而六边形的侧面为 6 个 $\{01\bar{1}0\}$ 低指数晶面, 均为较密排面, 由于较密排面为低能量晶面, 因而在 TiB_2 从合金液体中自生时, 那些先结晶的密排面将优先长大, 而长成小刻面的单晶 TiB_2 颗粒。而 TiB_2 与 $\alpha(\text{Al})$ 界面处则大多较平直, 未见反应产物。

2.3.2 TiB₂ 颗粒与 α(Al) 的界面

铸态铝合金中 TiB₂ 可用作形核剂^[4], 它与 α(Al) 基体应存在一定的位向关系。图 4 为 TiB₂ 形貌及其与 α(Al) 复合电子衍射谱, 指标化表明, TiB₂ 与 α(Al) 存在下述位向关系:

$$[\bar{0}3\bar{3}2]_{\text{TiB}_2} \parallel [110]_{\alpha(\text{Al})},$$

$$(01\bar{1}1)_{\text{TiB}_2} \parallel (002)_{\alpha(\text{Al})}$$

图 5 为喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合

材料沉积态下 TiB₂ 形貌及 TiB₂ 与 α(Al) 复合电子衍射谱, 经指标化后可知, 可能存在下述位向关系:

$$[0001]_{\text{TiB}_2} \parallel [111]_{\alpha(\text{Al})},$$

$$(11\bar{2}0)_{\text{TiB}_2} \parallel (\bar{2}20)_{\alpha(\text{Al})}$$

既然铸态及沉积态中 TiB₂ 与 α(Al) 都存在一定的位向关系, 那么 TiB₂ 与 α(Al) 在晶体结构上必然存在一定的共格关系, 下面以喷射

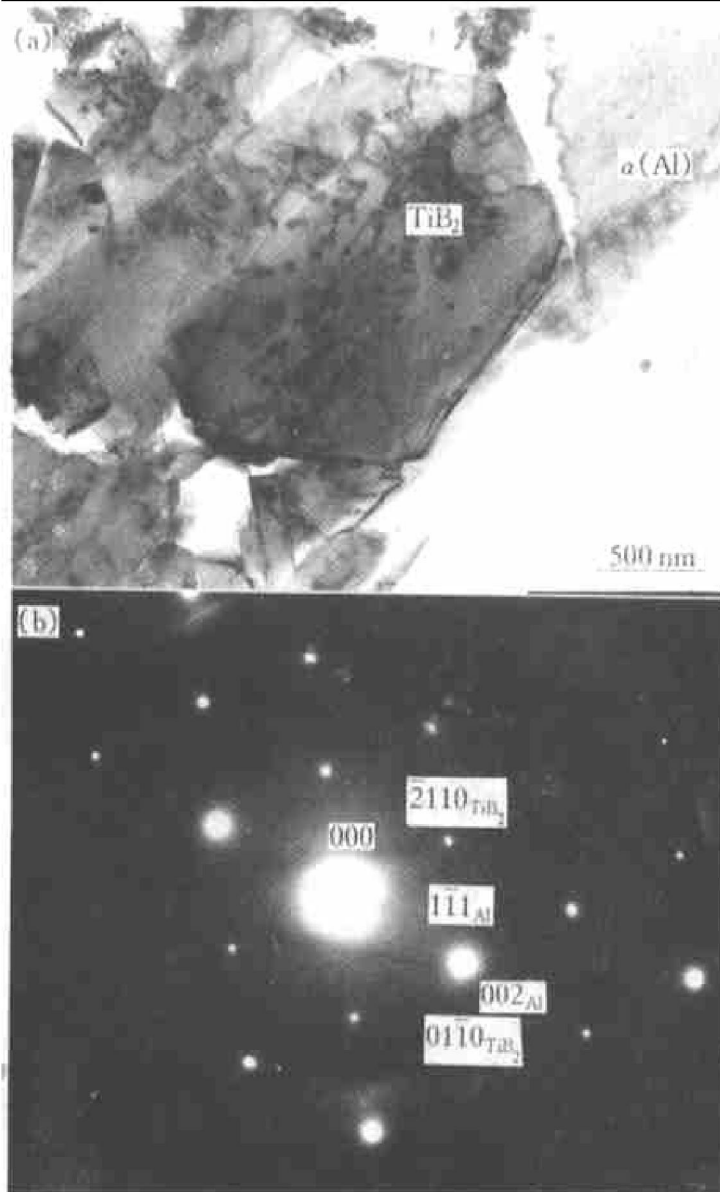


图 4 铸态 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料中 TiB₂ 颗粒的 TEM 像

Fig. 4 TEM photographs of TiB₂ in Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites fabricated by conventional cast

(a) —Morphology; (b) —Electron diffraction pattern at TiB₂/α(Al) interface

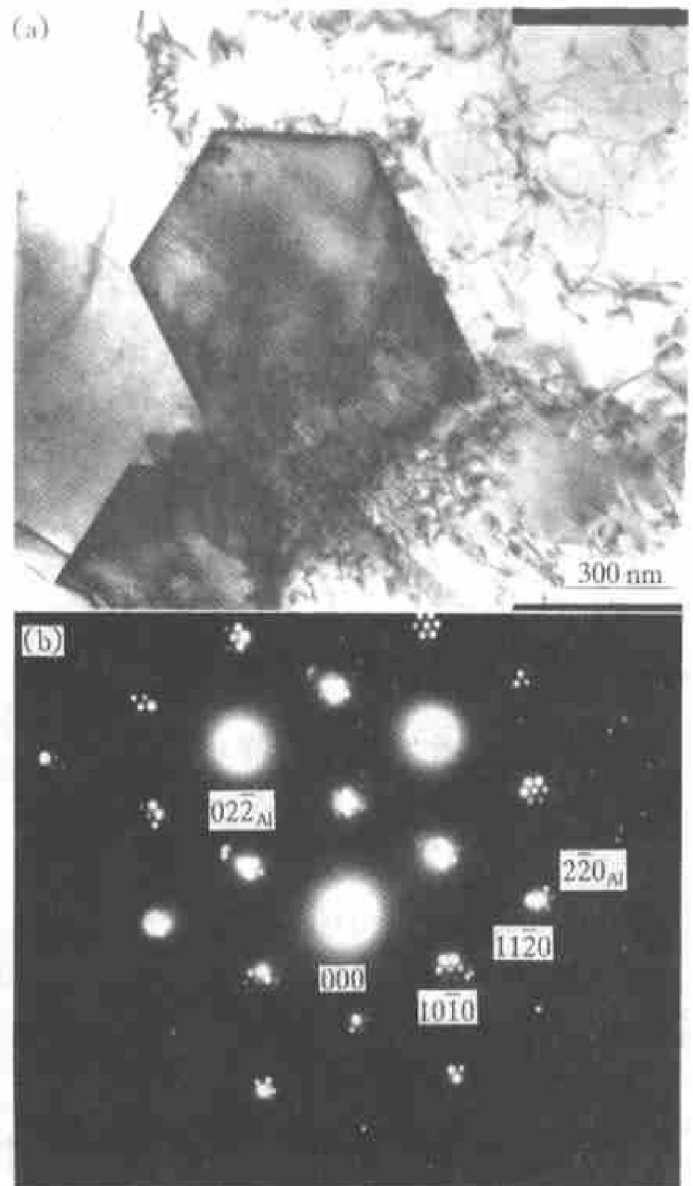


图 5 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料中 TiB₂ 颗粒的 TEM 像(沉积态)

Fig. 5 TEM photographs of TiB₂ in spray deposited Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites

(a) —Morphology; (b) —Electron diffraction pattern at TiB₂/α(Al) interface

沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料沉积态中 TiB₂ 与 α(Al) 存在的关系为例来从点阵错配度的角度来分析产生上述现象的原因。

根据 Bramfitt^[5] 所建立的二维点阵错配度模型, 其计算公式为

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 |d[uvw]_s^i \cos \theta - d[uvw]_n^i| / d[uvw]_n^i \cdot 100\%$$

式中 $(hkl)_s$ — 基底的低指数晶面; $(hkl)_n$ — 形核固体的低指数晶面; $[uvw]_s$ — $(hkl)_s$ 上的低指数晶向; $[uvw]_n$ — $(hkl)_n$ 上的低指数晶向; $d[uvw]_s$, $d[uvw]_n$ — 沿 $[uvw]$ 晶向的原子间距; θ — $d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 之间的夹角。将相应的 TiB₂ 与 α(Al) 的参数代入上式, 得表 1。

表 1 TiB₂ 颗粒的 $(\bar{2}240)$ 面与 α(Al) 的 $(\bar{2}20)$ 面的匹配参数

Table 1 Matching parameters of $(\bar{2}240)_{\text{TiB}_2}$ and $(\bar{2}20)_{\alpha(\text{Al})}$

$[uvw]_{\text{Al}}$	$[hkl]_{\text{TiB}_2}$	$d[uvw]_{\text{Al}}$	$d[hkl]_{\text{TiB}_2}$	θ	$\delta/\%$
$[\bar{1}10]$	$[\bar{2}240]$	5.713	6.06	0	5.73
$[\bar{2}1\bar{1}]$	$[\bar{6}060]$	9.896	10.896	0	
$[\bar{1}01]$	$[\bar{4}2\bar{2}0]$	5.713	6.06	0	

由表 1 可以看出当 TiB₂ 颗粒的 $(\bar{2}240)$ 晶面和 α(Al) 相的 $(\bar{2}20)$ 晶面重合出现 $[0001]_{\text{TiB}_2} \parallel [111]_{\alpha(\text{Al})}$ 时, 点阵错配度为 5.73% (< 15.00%), TiB₂ 与 α(Al) 相之间满足界面半共格对应原则, 即初生 α(Al) 相能以上述位向关系在 TiB₂ 颗粒表面形核生长。

在 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料中存在的其他相如 CuAl₂ 及 Al₂₁Mn₃Si₅ 等相, 虽然有时

会在 TiB₂ 旁出现, 但并未发现它们之间有任何位向关系, 有可能是它们在 α(Al) 凝固时均被排斥至晶界处且互相接触的缘故, 故这里不再赘述。

2.4 力学性能测试结果

表 2 为 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的室温力学性能, 可见其抗拉强度比铸态同成分自生复合材料的抗拉强度提高了 50 MPa, 延伸率则提高 500% 左右, 这其中的主要原因是喷射沉积工艺制备的自生复合材料中 TiB₂ 与 α(Al) 之间仍能保持铸态中具有位向关系, 仍可作为非均质形核剂, 因此其界面结合良好, 同时喷射沉积工艺属于快速凝固范畴(冷速达 10²~10⁴ K/s), 因此它的组织具有常规铸造工艺所不具备的组织特征: (1) 扩大的固溶极限; (2) 超细的晶粒度(15~20 μm); (3) 减小偏析或无偏析; (4) 形成亚稳相。这些因素促使其力学性能得到提高。

3 结论

(1) 喷射沉积工艺没有改变铸态中 TiB₂ 与 α(Al) 已存在的位向关系, 因而两者之间结合强度大。在喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料中发现 TiB₂ 与 α(Al) 可能存在下述位向关系:

$$[0001]_{\text{TiB}_2} \parallel [111]_{\alpha(\text{Al})}$$

$$(\bar{1}1\bar{2}0)_{\text{TiB}_2} \parallel (\bar{2}20)_{\alpha(\text{Al})}$$

(2) 喷射沉积工艺可显著改善 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的力学性能, 尤其是显著提高其延伸率(提高约 500%)。

表 2 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料室温力学性能

Table 2 Mechanical properties of Al-5.5Cu/TiB₂ in situ composites

Alloy and reinforcer	HV	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	E/GPa	State
Al-5.5Cu/TiB ₂ (20%)	115.4	382.1	452.3	14.05	109.6	Spray deposition+ Extrusion+ T6
Al-5.5Cu/TiB ₂ (20%)	135.5	313.9	400.4	2.3	92.9	As-cast+ T6

REFERENCES

- 1 Chen Yuyong(陈玉勇), Zhang Shuying(张淑英) and Chen Ziyong(陈子勇) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8 (4): 579.
- 2 Chen Yuyong(陈玉勇) *et al.* J Mater Sci, (in Chinese), 1995, 30: 4609.
- 3 Brandes E A ed. Smithell's Metals Reference Book 6th. London: Butterworth's, 1983: 6-36.
- 4 Li Qingchun(李庆春). Theory Base of Casting Forming. Beijing: Mechanical Industry Press, 1988: 105-106.
- 5 Hu Haiming(胡海明). PhD Thesis. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1995: 26.

INTERFACE STRUCTURE OF Al-5.5Cu/TiB₂ IN-SITU COMPOSITES FABRICATED BY SPRAY DEPOSITION

Zhang Shuying, Chen Yuyong, Shen Guangjun*, Cao Fuyang and Li Qingchun

*National Defense Science and Technology Key Lab of Metal Precision Hot Working,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China*

** Analysis and Testing Center,*

Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China

ABSTRACT TEM was used to analyze the interface structure of Al-5.5Cu/TiB₂(20%) in-situ composites produced by cast and spray deposition, respectively. Some relationships between TiB₂ and α (Al) were found. They are $[0\bar{3}32]_{\text{TiB}_2} \parallel [110]_{\alpha(\text{Al})}$, $(01\bar{1}1)_{\text{TiB}_2} \parallel (002)_{\alpha(\text{Al})}$ (as-cast), $[0001]_{\text{TiB}_2} \parallel [111]_{\alpha(\text{Al})}$, $(11\bar{2}0)_{\text{TiB}_2} \parallel (\bar{2}20)_{\alpha(\text{Al})}$ (as-deposition). It is proved based on mechanical properties test that the tensile strength of the materials produced by spray deposition is increased 50 MPa than that of the composites fabricated by casting, and the elongation of the materials is elevated about 5 times, meanwhile the wear resistance of the material is elevated a lot.

Key words spray deposition in-situ composites interface structure property

(编辑 黄劲松)