

喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的 微观组织及界面结构^①

张淑英 陈玉勇[†] 范洪波[†] 陈子勇[†] 曹福洋[†] 蒋祖龄[†] 李庆春[†]

(哈尔滨工业大学威海分校, 威海 264209)

[†](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)

摘要 采用喷射沉积工艺制备了 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料, 并对该材料的微观组织及界面结构进行了研究。观察表明 TiAl₃ 与 α -Al 基体之间存在(020)_{Al}//(002)_{TiAl₃}, [001]_{Al}//[110]_{TiAl₃}的位向关系, 力学性能测试结果表明喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的抗拉强度较铸态的抗拉强度提高约 12%, 延伸率提高 450%, 耐磨性则提高 150%。

关键词 Al 基自生复合材料 微观组织 界面结构 喷射沉积

中图法分类号 TG146.2

反应合成自生金属基复合材料是近年来发展起来的新技术, 与传统合成技术相比, 它具有较多的优点^[1-4]:

- (1) 增强颗粒与基体处于热力学平衡状态, 界面强度较高, 无不良的界面反应;
- (2) 增强颗粒细小, 一般为 0.1~3.0 μ m; 达到了弥散强化的要求;
- (3) 增强相的体积分数和分布易于控制, 且分布较均匀;
- (4) 材料的强度和韧性明显提高, 尤其是高温性能及其稳定性得到明显改进;
- (5) 工艺简单, 成本较低。

反应合成金属基复合材料技术有 3 种:

- (1) 液态反应合成;
- (2) 固态反应合成;
- (3) 反应喷射沉积。

本文旨在将喷射沉积与反应合成技术的优点结合起来, 以获得具有快速凝固组织、颗粒与基体界面结合良好的自生复合材料。本文对该材料的微观组织及界面结构进行了研究。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验所采用的基体合金为 Al-5.5Cu(含 0.48% Mn), 添加剂为氧化钛、冰晶石等。

1.2 试样制备过程

将基体合金熔化, 在 900 $^{\circ}$ C 加入添加剂(在 300 $^{\circ}$ C 烘干 3 h), 经搅拌使其反应自生为 Al-5.5Cu/TiAl₃(10%) 复合材料。将此材料浇入石墨铸型中做成铸锭, 在铸锭中间取样, 然后将采用上述方法制成的铸锭的 1/2(质量分数)加入石墨坩埚(余 1/2 做铸态取样,)用感应炉加热重熔(重熔前需抽真空至 10 Pa 后, 充入 N₂ 气至 10⁵ Pa), 待合金熔化后过热 120 $^{\circ}$ C 保温 3 min 即开始喷射沉积, 其工艺参数如下:

p /MPa	Atomization gas	Superheat temperature / $^{\circ}$ C	Holding time /min	Flight distance /mm	Delivery tube diameter /mm
2.8	N ₂	101	3	400	3.0

沉积采用环缝式雾化器, 沉积基底为钢

① 黑龙江省杰出青年基金(黑科函 76 号)及国家教委博士点基金(9521302)资助项目
收稿日期: 1998-01-20; 修回日期: 1998-06-10 张淑英, 女, 35 岁, 博士

板, 沉积之后取下沉积毛坯, 在中心区取样观察金相组织。

1.3 显微组织观察

组织观察试样采用三酸腐蚀剂(2.5% HNO₃-1.5% HCl-0.5% HF) 腐蚀, 在 Olympus 光学显微镜上进行金相观察, 在 JEM-2000EX 透射电镜上进行 TEM 观察, 沉积坯的致密化处理采用 410 °C 热挤压工艺, 挤压比为 17: 1, 挤压成直径为 12 mm 的棒材, 热处理采用 T₆ 工艺, 力学性能在 Instron 电子拉伸试验机上测试, 耐磨性能在自制的销盘式磨损试验机上测试, 对磨盘为 45[#] 钢(HRB95)。

2 实验结果与讨论

2.1 金相显微组织

Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的铸态显微组织如图 1(a), 其晶粒尺寸约 50 μm, TiAl₃ 呈小针片状(长 45 μm, 厚 2 μm), 有部分搭接。图 1(b) 为喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的沉积态显微组织, 可见其晶粒细小, 约 11 μm, TiAl₃ 大部分呈颗粒状(偶有 TiAl₃ 短粗针片(长 30 μm, 厚 5 μm)), 分布较均匀。

2.2 X 射线衍射分析

为方便比较, 铸态及沉积态 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的 X 射线衍射谱均见图 2, 可见两者之中均存在 α-Al, CuAl₂ 相及 TiAl₃ 相, 其它化合物含量极少, 且两者含量相当, 另外从该衍射谱也可看出 TiAl₃ 与 α-Al 的界面无反应产物或反应产物很少。

2.3 TEM 分析

2.3.1 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料的显微组织

(1) TiAl₃ 的结构及形貌

TiAl₃ 相为(DO₂₂型) 面心正方结构, 晶格常数 $a = b = 5.43 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 8.58 \times 10^{-10} \text{ m}$, 在单位晶胞上具有 8 个原子^[5], 图 3 为 TiAl₃ 的立体结构。图 4 为 TiAl₃ 的典型形貌, 图 5(图 4 中 TiAl₃ 相应的放大图) 为 TiAl₃ 的

界面及内部结构, 可见其铸态内部位错密度较低, 界面有较规则的台阶, 端部角约 45°; 而沉积态内部位错密度较高, 界面较平直, 端部平直, 角度约为 90°。沉积态复合材料中位错密度的提高及端部变为直角的原因, 分析为主要是带有 TiAl₃ 的复合熔滴向沉积衬底的高速冲撞使 TiAl₃ 发生变形、折断而引起的。TiAl₃ 在常温下是硬而脆的金属间化合物, 其强度不如 TiAl, 而在较高温度下的性能(如是否有温度升高, 强度反而升高的异常现象) 则未见报道, 但仅从本实验来看, 其高温强度仍然是不算高, 且易断易裂。另外在 TiAl₃ 内部还发现了裂纹(图 6(a)), 该裂纹也可能是 TiAl₃ 与 α-Al 基体间热膨胀系数不同引起的。铸态下的

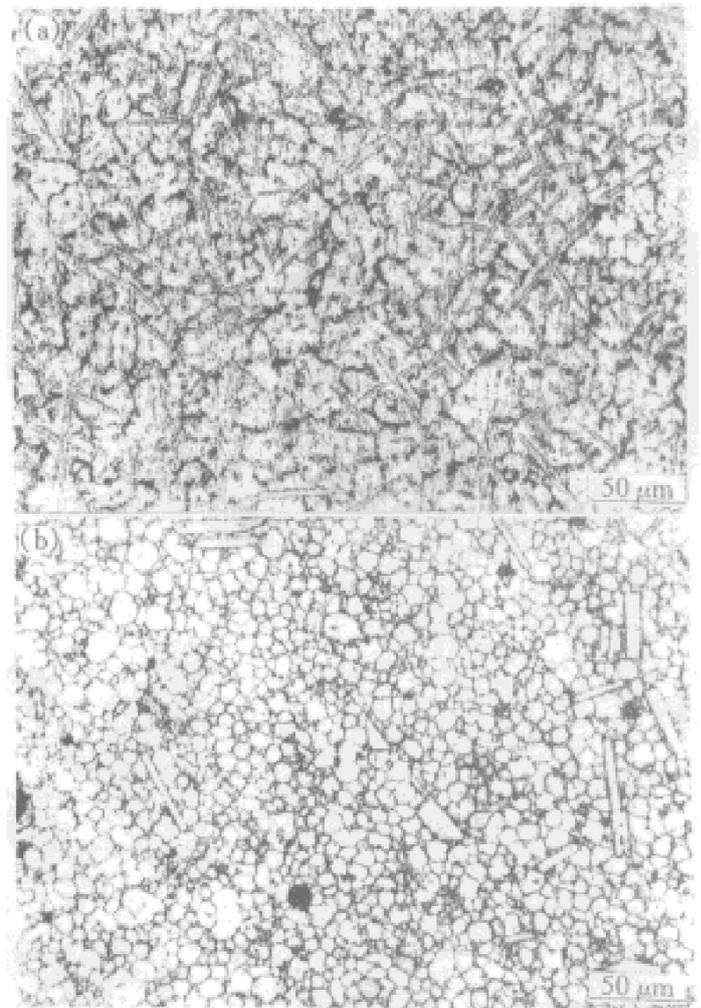


图 1 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的金相显微组织

Fig. 1 Optical photographs of Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites
(a) —As cast; (b) —As deposition

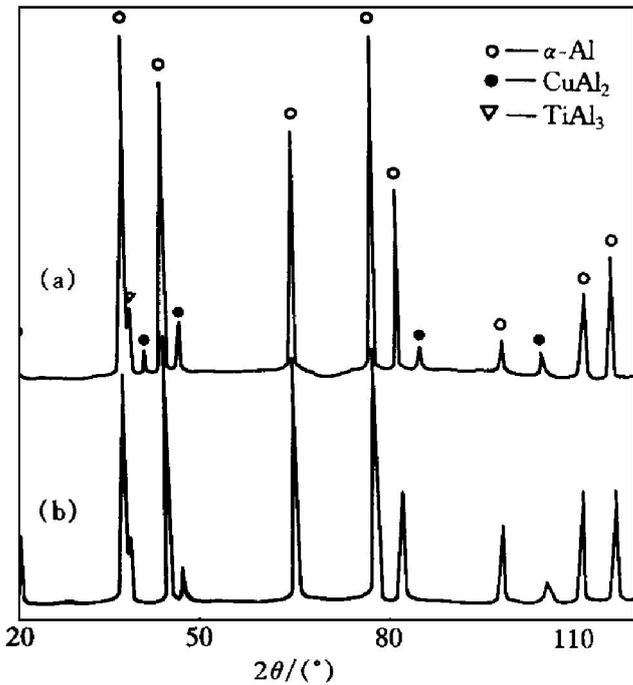


图2 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites

(a) —As cast; (b) —As deposition

TiAl₃ 内部还发现了 Moire 条纹(在 45° 尖角处)如图 6(b), 分析认为此尖角处 TiAl₃ 中各原子排列组成的晶体之间晶格常数有很微小的变

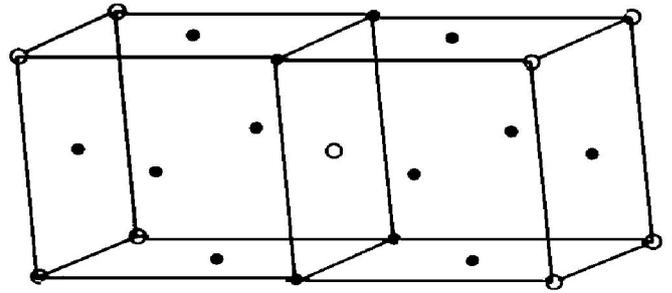


图3 TiAl₃ 的立体结构

Fig. 3 Structure model of TiAl₃

化, 即所谓晶格畸变所致。

(2) 铸态、沉积态、挤压态 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料的微观结构

铸态、沉积态、挤压态 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料内部存在 GP 区及一种未知相, 图 7 为该材料的 GP 区 TEM 像及相应铸态下的电子衍射花样。经标定和计算后得知, 该 GP 区中析出相(θ)与 α-Al 基体存在下列位向关系:

$$[001]_{\alpha\text{-Al}} // [010]_{\text{GP}}, (200)_{\alpha\text{-Al}} // (001)_{\text{GP}}$$

$$[001]_{\alpha\text{-Al}} // [001]_{\text{GP}}, (020)_{\alpha\text{-Al}} // (200)_{\text{GP}}$$

分析认为 θ 相刚刚析出时还能与 α-Al 基体保持共格关系, 但随着 θ 相的长大, 这种共格关系就会逐渐消失, 因为其稳定态的晶体结

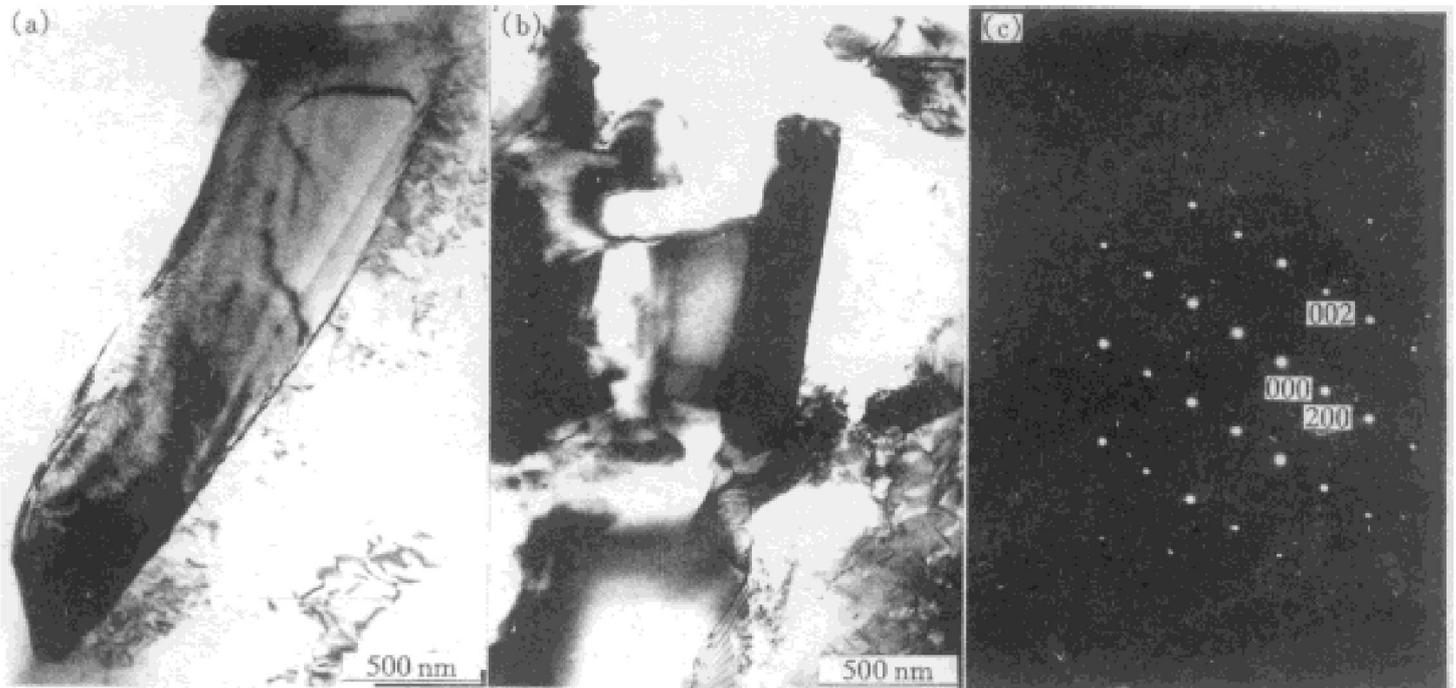


图4 Al-5.5Cu/TiAl₃ 的典型形貌

Fig. 4 Typical morphologies of Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites

(a) —As cast; (b) —As deposition; (c) —[010] zone electron diffraction pattern (as deposition)

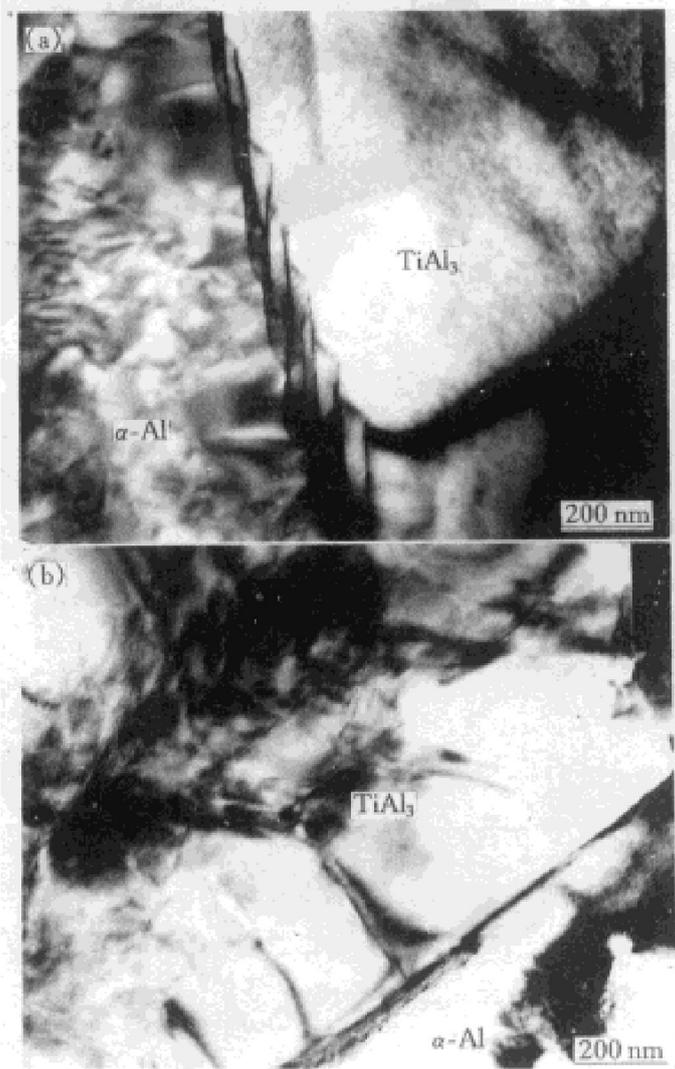


图5 Al₅.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料中 TiAl₃ 的界面及内部结构

Fig. 5 Interfacial and internal structures of TiAl₃ in Al₅.5Cu/TiAl₃ in situ composites

(a) —As cast; (b) —As deposition

构为(C16型)正方结构,晶格常数 $a = 6.05 \times 10^{-10} \text{m}$, $c = 4.87 \times 10^{-10} \text{m}$, 无法与 αAl 共格。图8,9分别为该材料中未知相的形貌及 $[\bar{1}10][011]$ 方向的电子衍射花样,经计算知其为体心立方结构,晶格常数 $= 12.6 \times 10^{-10} \text{m}$;能谱分析则知其富含 Al, Mn 及 Si 元素。因此判定该相为 $\text{Al}_{21}\text{Mn}_3\text{Si}_5$ 相,从其形貌可见,铸态下该相呈连续网状,沉积态下则为弥散分布。

2.3.2 喷射沉积 Al₅.5Cu/TiAl₃ 复合材料的界面结构

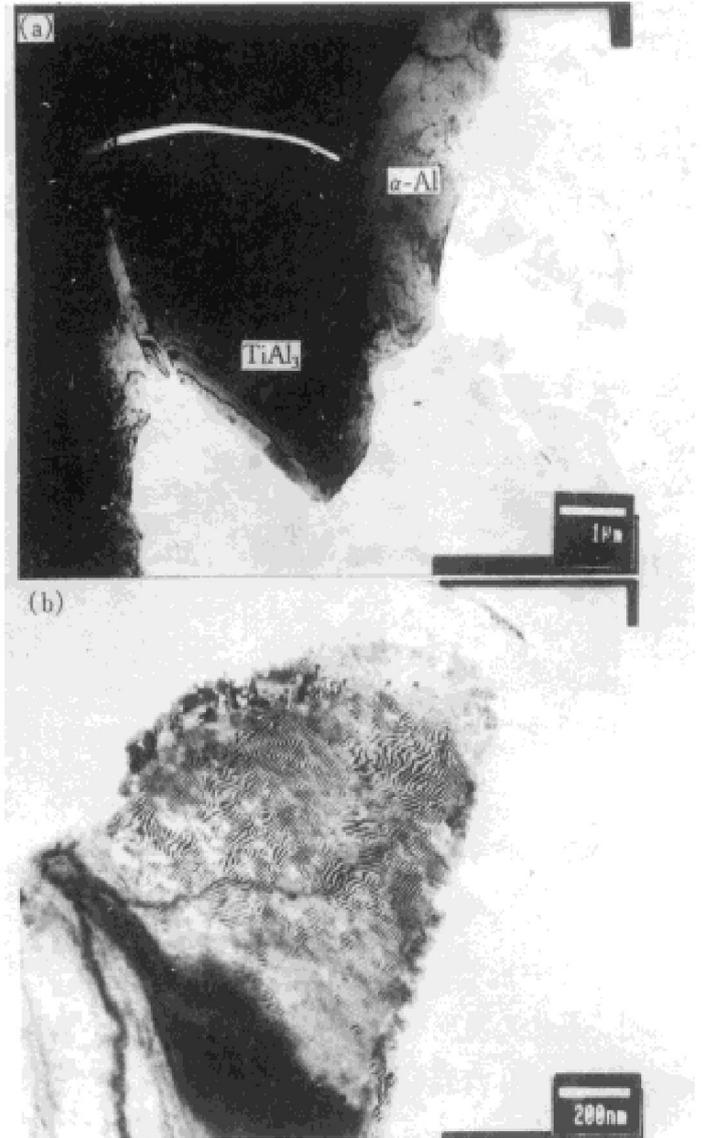


图6 沉积态 Al₅.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料中 TiAl₃ 内部的裂纹

Fig. 6 Internal cracks of TiAl₃ in Al₅.5Cu/TiAl₃ in situ composites

(a) —Cracks; (b) —Moire strips

TiAl₃ 是铝合金中常用的形核剂,铸态下它与 αAl 之间存在下述位向关系:

$$\begin{aligned} (001)_{\text{TiAl}_3} // (001)_{\text{Al}} \quad [100]_{\text{TiAl}_3} // [110]_{\text{Al}} \\ (100)_{\text{TiAl}_3} // (100)_{\text{Al}} \quad [001]_{\text{TiAl}_3} // [100]_{\text{Al}} \end{aligned}$$

那么喷射沉积 Al₅.5Cu/TiAl₃ 复合材料沉积态下 TiAl₃ 与 αAl 之间是否仍存在上述关系呢?图10为喷射沉积 Al₅.5Cu/TiAl₃ 复合材料沉积态下 TiAl₃ 的形貌及 TiAl₃ 双相共存电子衍射谱,经标定和计算得知,二者之间存在下述位向关系:

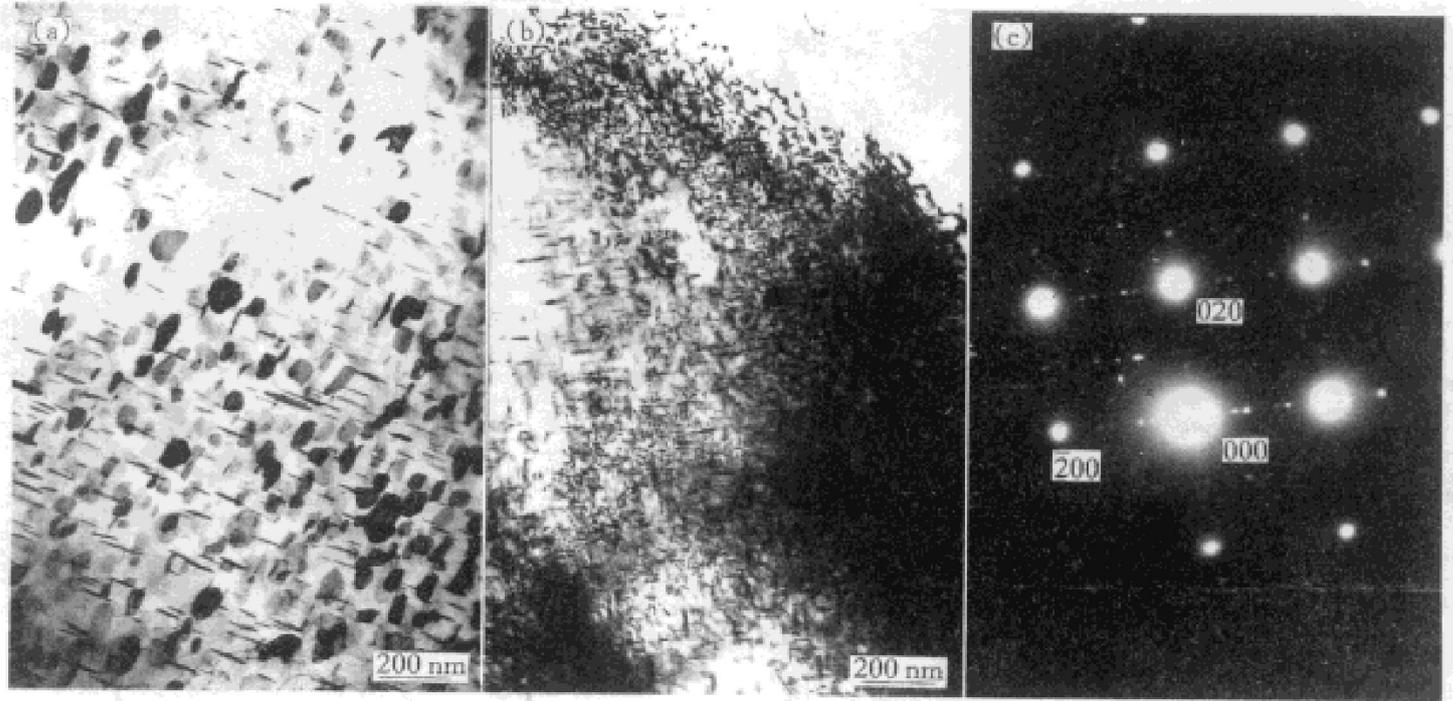


图7 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料的 GP 区

Fig. 7 GP zone in Al-5.5Cu/TiAl₃ composites

(a) —As deposition; (b) —As cast; (c) —[001] zone electron diffraction pattern of GP zone (as-cast)

$$[001]_{Al} // [\bar{1}10]_{TiAl_3} \quad (020)_{Al} // (002)_{TiAl_3}$$

由于本实验所观察的 TiAl₃ 颗粒毕竟有限, 因此未发现资料上介绍的位向关系, 但采用 Bramfitt 公式计算^[6, 7], 得出上述位向关系的错配度分别为 5.89% 及 26.80%。因此从理论上讲, 第一种关系有可能存在, 而从实验所得出的喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料中 TiAl₃ 与 α-Al 之间的位向关系中可看出 (020)_{Al} 等价于 (001)_{Al}, (002)_{TiAl₃} 等价于 (001)_{TiAl₃}, 而 [001]_{Al} // [110]_{TiAl₃} 与 [100]_{TiAl₃} // [110]_{Al} 又分别是界面上 TiAl₃ 的晶格及 Al 的晶格旋转 45° 所获得的匹配关系, 因此该位向关系等价于 (001)_{TiAl₃} // (001)_{Al}, [100]_{TiAl₃} // [110]_{Al}, 可见喷射沉积工艺并不改变 TiAl₃ 与 α-Al 之间的位向关系。

2.4 性能与讨论

表 1 及表 2 分别为喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 复合材料的室温拉伸性能及耐磨性能, 从中可以看出, 由于喷射沉积改善了复合材料的显微组织而使晶粒细小, 增强相分布均匀, 使 Al₂₁Mn₃Si₅ 相由连续的网状变为断续弥散

表 1 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的室温拉伸性能

Table 1 Tensile properties of Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites produced by spray deposition at room temperature

Alloy+reinforcer	Process	σ _{0.2} /MPa	σ _b /MPa	δ /%	E /GPa
Al-5.5Cu/TiAl ₃	Spray deposition+ extrusion+ T ₆	359.3	450.6	11.7	106.5
Al-5.5Cu/TiAl ₃	Cast+ T ₆	302.5	401.2	2.1	92.4

表 2 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料的耐磨性能

Table 2 Wear resistance of Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites produced by spray deposition

Alloy+reinforcer	Process	Amount of wear /mm ³	Rate of wear / (10 ⁻³ mm ³ •km ⁻¹ •MPa ⁻¹)
Al-5.5Cu/TiAl ₃	Spray deposition+ extrusion+ T ₆	0.08875	0.08205
Al-5.5Cu/TiAl ₃	Cast+ T ₆	0.20840	0.19060

分布相, 且 TiAl₃ 与 α-Al 的界面结合依然保持

原有的位向关系, 即结合仍然良好, 因此使该材料的性能大大提高: 抗拉强度提高 12%, 延伸率提高约 450%, 而耐磨性则提高近 150%。

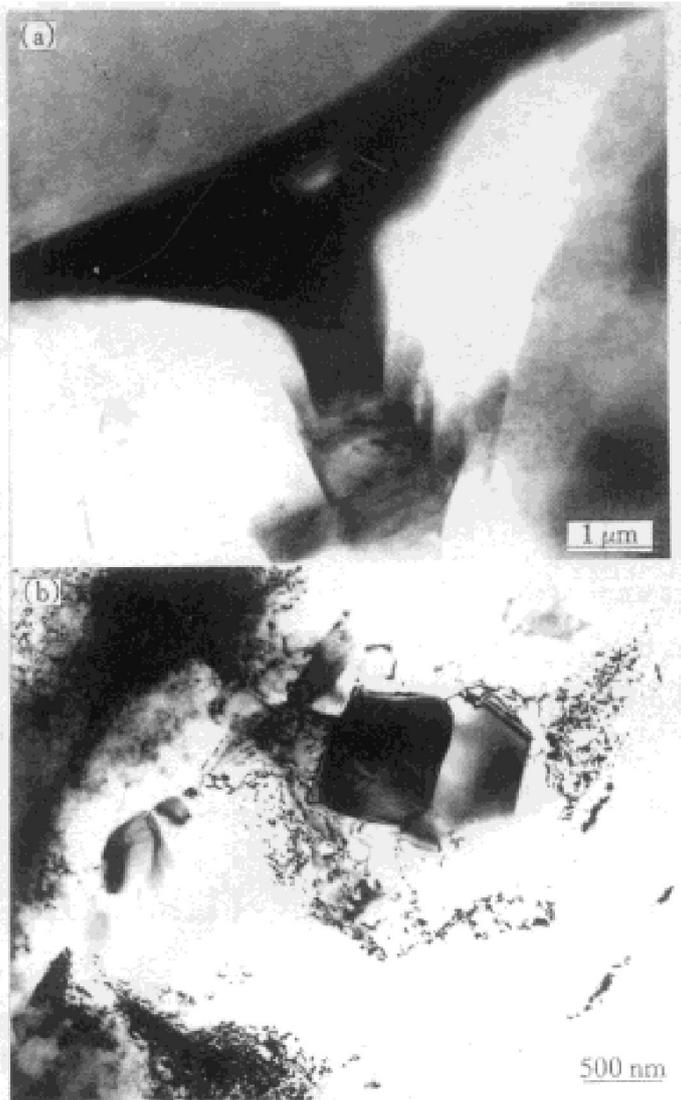


图 8 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料中 Al₂₁Mn₃Si₅ 相的形貌

Fig. 8 Morphologies of Al₂₁Mn₃Si₅ in Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites
(a) —As-cast (b) —As-deposition

REFERENCES

- 1 Grant P S. Progress in Materials Science, 1995, 39: 497– 545.
- 2 Lawlye A and Apelian D *et al.* In: The Second Proc ICSF. Swansea, 1991: 26– 32.
- 3 Charles D. Metal Matrix Composites—Ready for Take-off Metal and Materials, 1990, 2: 78– 86.

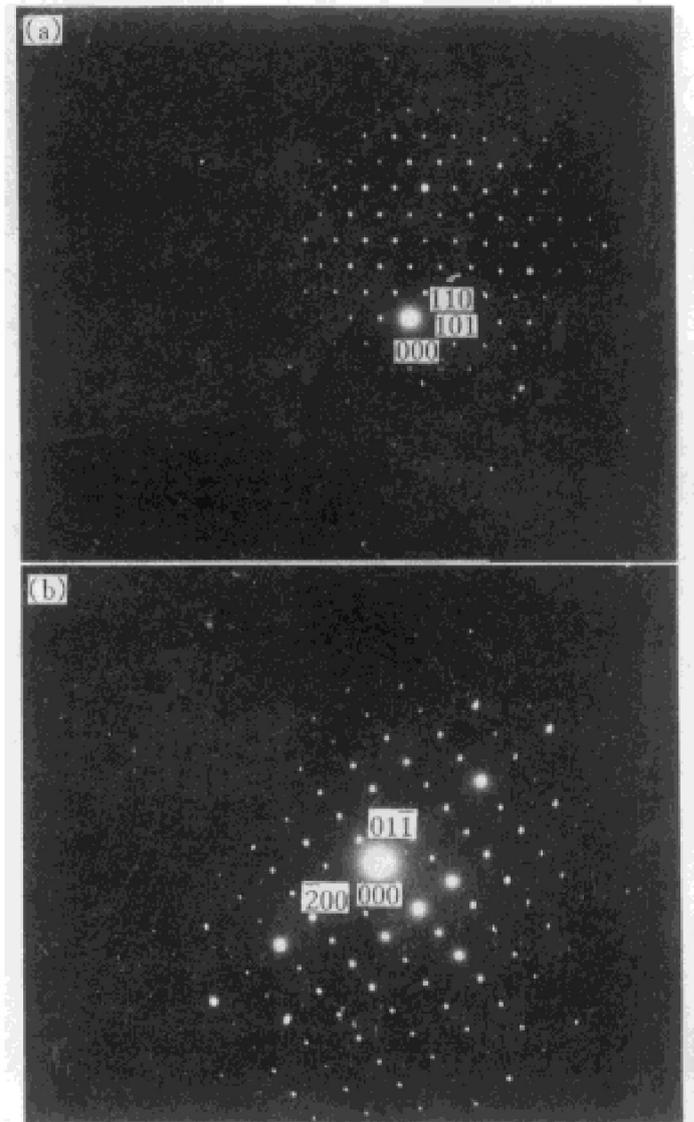


图 9 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料中 Al₂₁Mn₃Si₅ 相的电子衍射花样

Fig. 9 Electron diffraction patterns of Al₂₁Mn₃Si₅ in Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites produced by spray deposition
(a) —[111] zone; (b) —[001] zone

- 4 Chen Yuyong(陈玉勇), Zhang Shuying(张淑英), 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– 584.
- 5 Brondes E A. Smithell's Metals Reference Book, 6th edition. London: Butterworth's, 1983, 6– 36.
- 6 Zhang Hao(张豪), Chen Zhenhua(陈振华), Sun Yi(孙亦) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 369– 374.
- 7 Meng Fanqin(孟繁琴) and Zhang Shuying(张淑英).

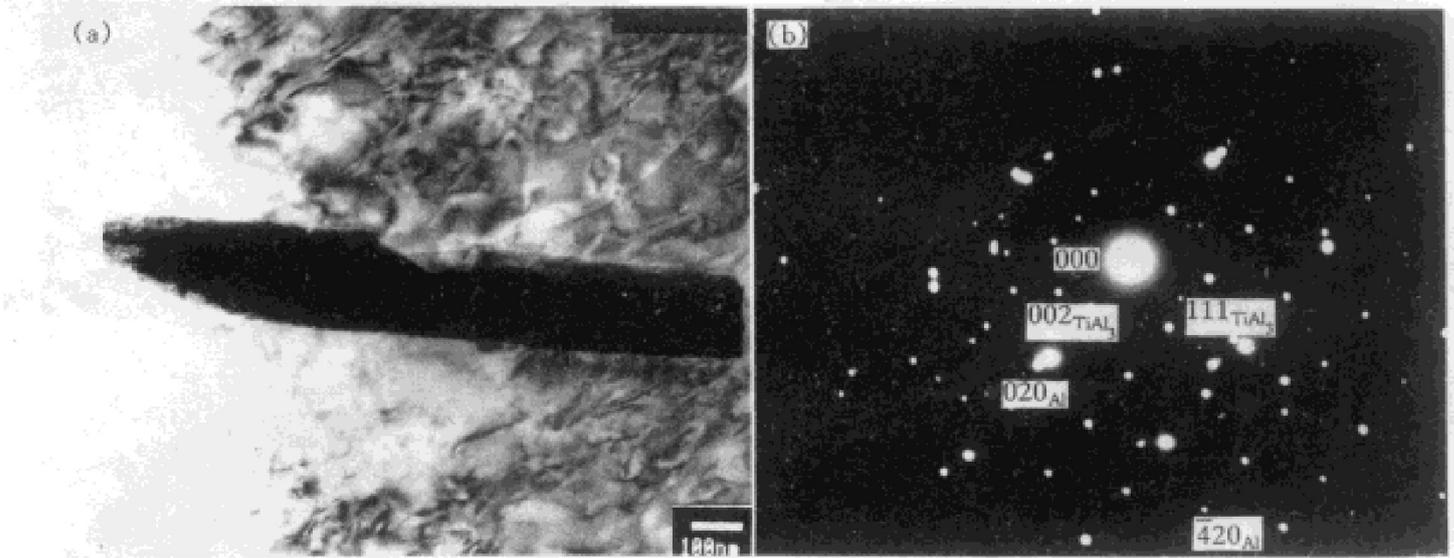


图 10 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiAl₃ 自生复合材料
沉积态形貌及电子衍射谱

Fig. 10 Morphology and Electron diffraction pattern of Al-5.5Cu/TiAl₃
in situ composites produced by spray deposition

(a) —Morphology of TiAl₃; (b) —Electron diffraction pattern of TiAl₃/α-Al interface

The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色

金属学报), 1998, 8(3): 410- 414.

MICROSTRUCTURE AND INTERFACIAL STRUCTURE OF Al-5.5Cu/TiAl₃ IN SITU COMPOSITES PRODUCED BY SPRAY DEPOSITION

Zhang Shuying, Chen Yuyong[†], Fan Hongbo[†], Chen Ziyong[†],
Chao Fuyang[†], Jiang Zhuling[†] and Li Qingchun[†]

Weihai branch, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, P. R. China

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

ABSTRACT Al-5.5Cu/TiAl₃ in situ composites was produced by spray deposition, and the microstructure and interfacial structure of the materials were analyzed. The observation show that the orientation relationship between TiAl₃ and α-Al is [001]_{Al}//[110]_{TiAl₃}, (020)_{Al}//(002)_{TiAl₃}. The mechanical properties of the materials were tested. The results show that the tensile strength of the materials produced by spray deposition is 112% of that produced by cast and the elongation is increased to 550%, and the wear resistance is increased to about 250%.

Key words microstructure interfacial structure Al-based composites spray deposition

(编辑 黄劲松)