

喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的 显微组织及性能^①

陈玉勇 张淑英 陈子勇 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)

摘 要 研究了采用喷射沉积工艺制得的 Al-5.5Cu/TiB₂(20%) 自生复合材料的沉积态及挤压态显微组织: 沉积态组织细小, 颗粒分布均匀, 颗粒与基体界面结合良好, 很少出现孔洞, 原铸态自生组织中呈针片状的 TiAl₃ 相消失而呈颗粒状分布, 析出相细小弥散; 挤压态组织中孔洞基本弥合, 纵向组织具有一定方向性, 颗粒分布有些不均匀(有一定的条带)。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 显微组织 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^[1, 2]。采用喷射沉积工艺制备金属基复合材料分为喷射共沉积及喷射反应法两种, 其中前者增强颗粒为依靠外部气体喷射加入, 后者的增强颗粒则为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。本文采用了一种新工艺: 按一定的配方浇铸自生复合材料的铸锭, 然后将此铸锭重熔后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, 且使晶界处网状析出相减少或消失, 同时增强颗粒又是自生, 因而与基体结合良好, 使材料性能提高), 然后对此种方法制得的材

料的组织进行了观察, 测试了力学性能、耐磨性能, 分析了其性能提高的原因。

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, 另含 0.08% Mg, 添加剂为氧化钛、硼砂及冰晶石等。

1.2 试样制备过程

先将 Al-5.5Cu 合金熔化后在 900 °C 加入添加剂, 经手动搅拌(搅拌速度以不卷入气体为宜)约 15 min, 使其反应自生为 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料, 将此材料浇入金属模型中浇成铸锭, 在铸锭中间取样, 然后将采用上述方法浇成的铸锭加入石墨坩埚, 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 100 °C 保温 1

① 黑龙江省杰出青年基金(黑科函 76 号)和国家教委博士点基金(9521302)资助项目

收稿日期: 1997-09-25; 修回日期: 1997-11-18 陈玉勇, 男, 教授

min 即开始喷射沉积, 喷射沉积的工艺参数见表 1。

沉积采用径向环缝式雾化器, 沉积基底为钢板, 沉积之后取下沉积毛坯在中心区取样观察金相组织。

表 1 试验采用的部分工艺参数

Table 1 Partial experimental parameters used in study

Atomization pressure / MPa	Atomization gas	Superheat temperature / °C	Flight distance / mm	Liquid metal delivery tube diameter / mm
2.6	N ₂	105	390	3.0

1.3 显微组织观察及性能测试

组织观察试样采用三酸腐蚀剂 (2.5% HNO₃-1.5% HCl-0.5% HF) 腐蚀, 分别在金相显微镜及 S-570 扫描电镜上进行观察, 致密化采用 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, TEM 在 Philips EM420 透射电镜上观察, 耐磨性能在自制的销盘式耐磨性能试验机上进行, 磨盘材料为 45 号调质钢, 硬度为 HB95。

2 实验结果及分析

2.1 金相显微分析

2.1.1 Al-5.5Cu/TiB₂ 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^[3, 4], 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 呈针片状分布于基体中 (TiB₂ 和 TiAl₃ 可依能谱分析分辨)。分析表明铸态中颗粒聚集在晶界上是有理论根据的, 根据凝固前沿与增强颗粒之间相互作用的研究结果^[5-7], 可由 4 个条件来确定移动的前沿对强化相是排斥还是吞食: (1) 热力学判据; (2) 临界速度判据; (3) 热传导判据; (4) 热扩散判据。在用液态搅拌反应法制取 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料时, TiB₂ 与基

体 α-Al 润湿, 界面能 $\Delta\sigma_0 < 0$, 按热力学判据及热传导判据判断均应被吞食; 但实际情况是只有某些小颗粒 ($d < 4 \mu\text{m}$ 以下) 被吞食, 其它则大部分团聚在晶界处。这是由于另外一种原因造成的^[8, 9], 即 TiB₂ 颗粒之间存在相聚的可能, 但是否会相聚在一起取决于它们之间的表面能关系:

$$\Delta F = (\sigma_{LP2}S_1 + \sigma_{P1P2}S_2) - [\sigma_{LP2}(S_1 + S_2) + \sigma_{LP1}S_2] < 0 \quad (1)$$

或

$$\sigma_{P1P2} < \sigma_{LP1} + \sigma_{LP2} \quad (2)$$

式中 σ_{LP1} , σ_{LP2} , σ_{P1P2} 分别为 TiB₂ 颗粒与液相及颗粒之间的表面张力; 而 $\sigma_{LP1} = \sigma_{LP2} = \sigma_{LP}$,

则

$$\sigma_{P1P2} < 2\sigma_{LP} \quad (3)$$

式中 σ_{LP} 为液相与 TiB₂ 颗粒间的表面张力。

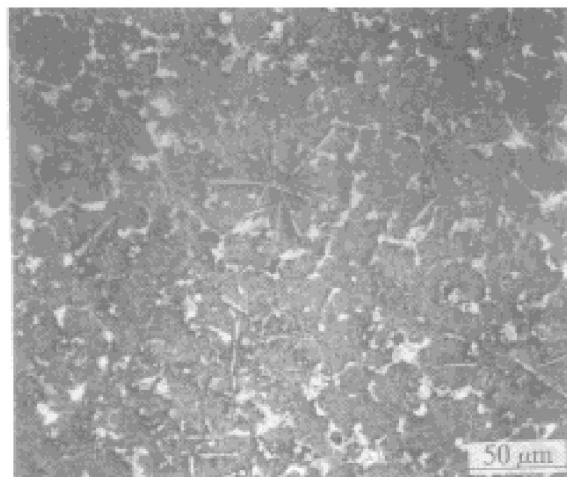


图 1 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的铸态 SEM 形貌

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

文献[8, 9]指出, TiB₂ 颗粒之间因同构而有 $\sigma_{P1P2} < 2\sigma_{LP}$, 可知 TiB₂ 颗粒之间相聚导致系统自由能变小, 属自发过程, 即 TiB₂ 颗粒之间存在相聚的可能, 这与实验结果相符。

2.1.2 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 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(a), 可见其晶粒细小,

约 11 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, 其挤压态组织中则可见有 TiB_2 织构, 孔洞基本弥合, 铸态、沉积态及挤压态 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的组织特征见表 2 及图 2(b)。从喷射沉积自生复合材料沉积态的显微组织来看, 适合于铸态组织的上述判据在这里显然已不适用, 这一点与 Gupta 等人^[10]的研究结果相符。

虽然在微观区域内还存在部分 TiB_2 相聚现象, 但由于动力学的原因: 喷射气体和沉积基底对 TiB_2 颗粒的强制冷却作用, 使其迁移进行的程度非常有限, 因而抑制了 TiB_2 颗粒之间相聚的发展趋势, 使 TiB_2 颗粒之间的相聚现象限制在微观区域内; 另外从沉积态显微组织中还可看出, 较大颗粒被吞食的现象增多, 笔者认为这是因为存在另两种吞食机制的缘故, 即强制吞没机制及枝晶碎块或已凝固液滴阻塞机制(这与喷射共沉积复合材料中的颗粒被吞食机制相似)^[11]。

从喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的过喷粉末形貌(图 3)可见, TiB_2 颗粒有些嵌入液滴, 有些则独立存在, 可见其喷射沉积的过程与喷射共沉积的过程相似, 只不过 TiB_2 颗粒

并非外加, 而是在材料内部自生而已, 从其组织来看, 由于 TiB_2 为自生, 其与基体结合要比外加颗粒为好。

2.2 X 射线衍射分析

图 4 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。

表 2 铸态、沉积态及挤压态 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的组织特征

Table 2 Microstructural characteristics of Al-5.5Cu/TiB ₂ in-situ composites of as-cast, as-deposition and as-extrusion				
Process	Cooling speed / (°C·s ⁻¹)	Grain size / μm	Particle size / μm	Particle configuration
As-cast	1~ 10	46~ 50	5~ 8	Coarsening and aggregating
As-deposition	10 ³ ~ 10 ⁵	10~ 15	1~ 2	Dispersion
As-extrusion	—	—	2~ 3	Longitudinal aggregating

2.3 TEM 分析

图 5 为铸态及沉积态 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料中的 TiB_2 形貌及夹杂相 (Al, Cu, Mg, Fe) 相形貌, 可以看出与铸态相比, 沉积态中的尺寸变得更加细小, 而原来呈网状连续分布

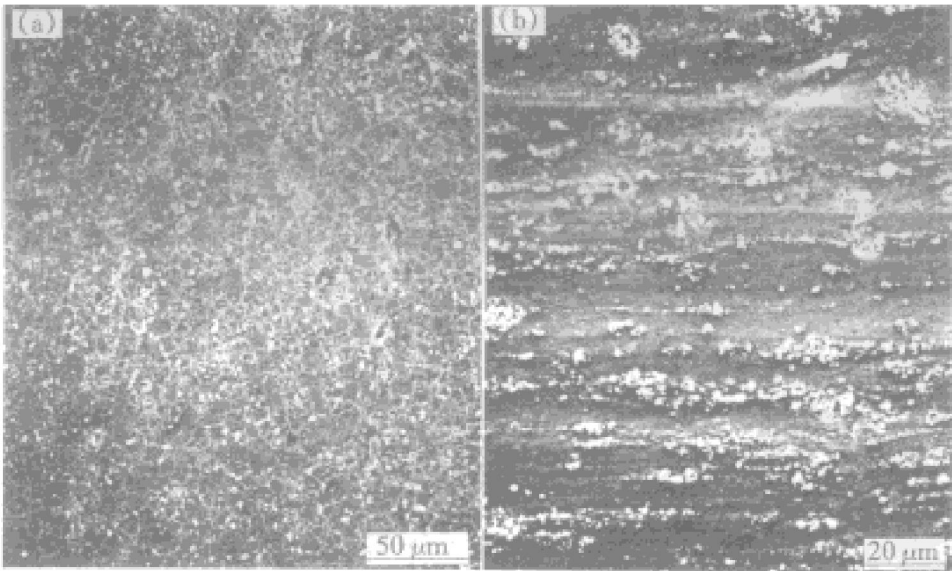


图 2 喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of Al-5.5Cu/TiB₂ in-situ composites (a) —As-deposition; (b) —As-extrusion (longitudinal)

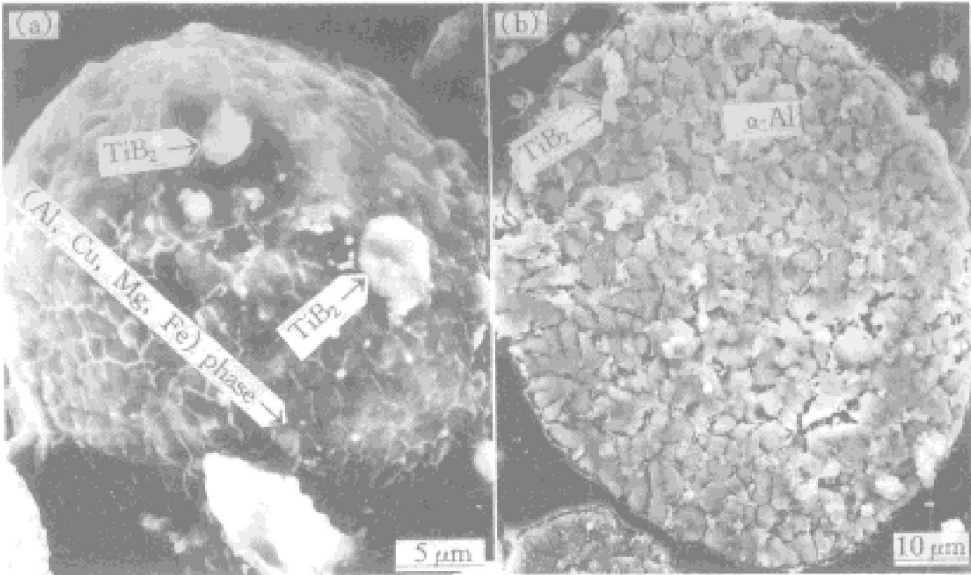


图 3 喷射沉积 Al5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的过喷粉末 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphologies of overall powders of Al5.5Cu/TiB₂ in-situ composites prepared by spray deposition

(a) —Surface morphology; (b) —Dendrite microstructure

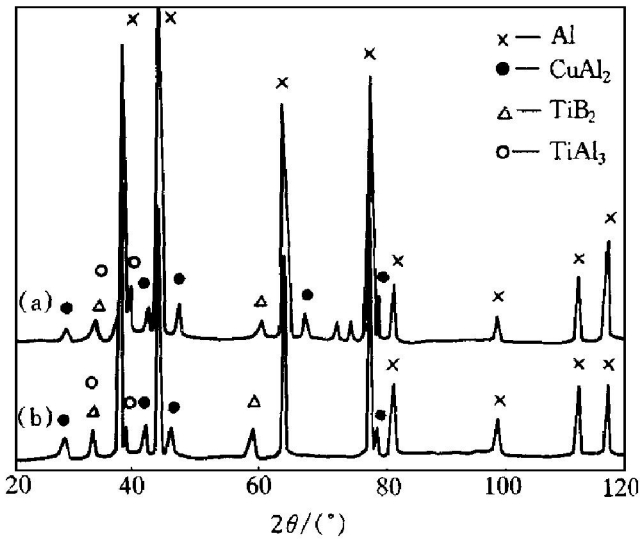


图 4 Al5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Al5.5Cu/TiB₂ in-situ composites

(a) —As-cast; (b) —As-deposition

于晶界处的(Al, Cu, Mg, Fe)相则变成不连续弥散分布, (Al, Cu, Mg, Fe)相为脆性相, 这种组织的改变显然有助于性能的提高。

2.4 力学性能及耐磨性能测试结果

表 3 为 Al5.5Cu/TiB₂ 复合材料的室温力学性能, 表 4 为 Al5.5Cu/TiB₂ 复合材料的磨

损性能, 图 6 为其磨损表面金相组织, 可见其力学性能提高了 50 MPa, 延伸率则提高 500% 左右, 耐磨性提高近 60%。

综上, 喷射沉积工艺使原来聚集于晶界的 TiB₂ 颗粒变得弥散分布于基体中, 且尺寸变小; 原来呈网状分布于晶界处的脆性相(Al, Cu, Mg, Fe)变为弥散分布, 减小了割裂作用; 原铸态中的针片状 TiAl₃ 消失, 变为颗粒状; 加上晶粒变小, 故综合力学性能得到提高。

另外从其磨损表面也可以看出喷射沉积 Al5.5Cu/TiB₂ 复合材料磨损表面的 TiB₂ 呈弥散分布且犁沟较浅, 而铸态 Al5.5Cu/TiB₂ 复合材料的表面犁沟较深, 且有大颗粒脱落留下

表 3 Al5.5Cu/TiB₂ 复合材料室温力学性能

Table 3 Mechanical properties of Al5.5Cu/TiB ₂ composites at room temperature							
Alloy+ reinforcement	HV 20	σ _{0.2} /MPa	σ _b /MPa	δ /%	E /GPa	Process state	
Al5.5Cu/TiB ₂ (20%)	115.4	382.1	452.3	14.05	109.6	Deposition+ extrusion+ T ₆	
Al5.5Cu/TiB ₂ (20%)	135.5	313.9	400.4	2.30	92.9	Cast+ T ₆	

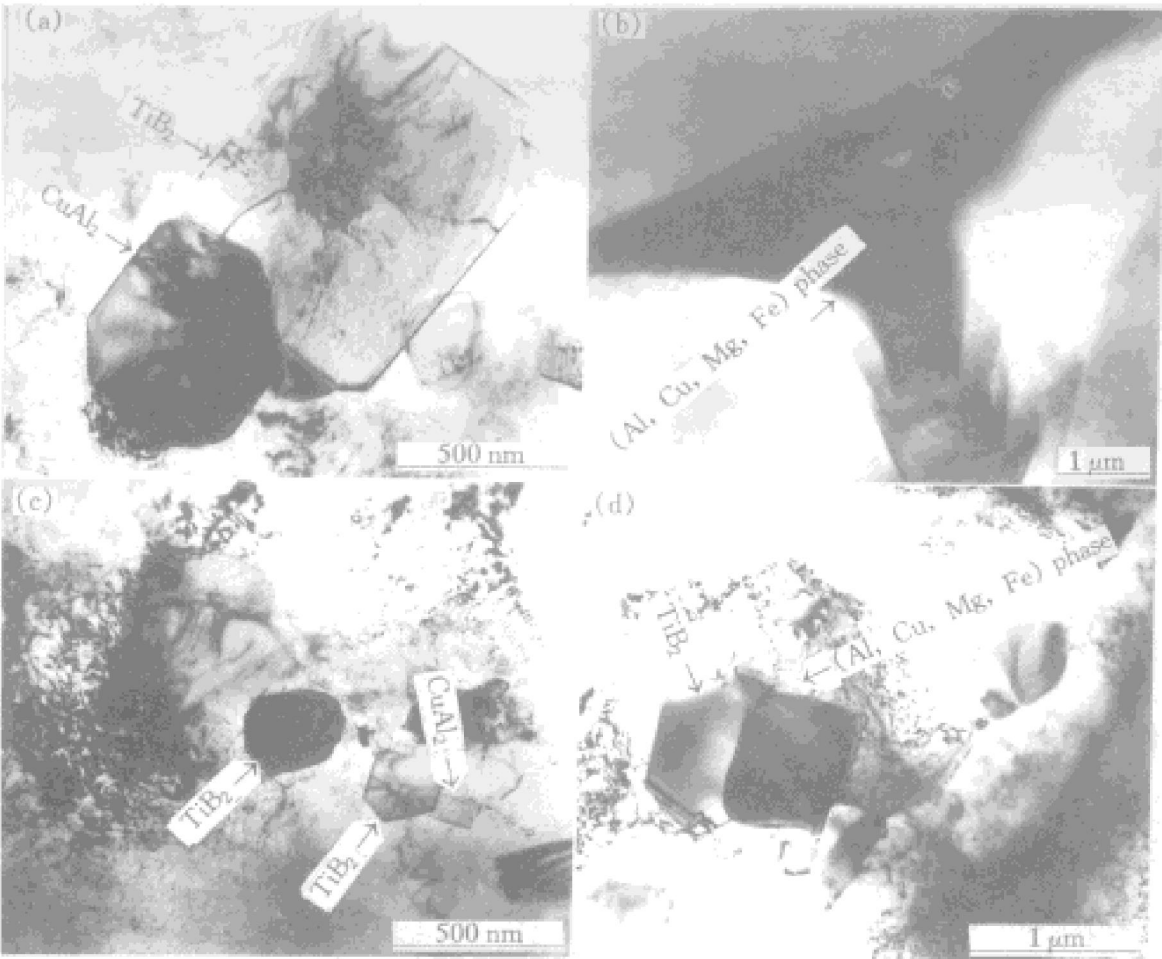


图 5 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的形貌

Fig. 5 Morphologies of Al-5.5Cu/TiB₂ composites

(a) —As-cast TiB₂; (b) —As-cast (Al, Cu, Mg, Fe) phase; (c) —As-deposition TiB₂;
(d) —As-deposition (Al, Cu, Mg, Fe) phase

表 4 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的磨损性能

Table 4 Wear resistance of Al-5.5Cu/TiB₂ composites

Alloy+ reinforcement	Fabricating process	Wearing volume / mm ³	Rate of wear / (10 ⁻³ •mm ³ •km•MPa)
Al-5.5Cu / TiB ₂ (20%)	Cast+ T ₆	0.16080	0.1340
Al-5.5Cu / TiB ₂ (20%)	Deposition+ extrusion+ T ₆	0.06485	0.0573

的凹坑，这是由于 TiB₂ 聚集处 TiB₂ 之间结合不好而产生的，因此其铸态耐磨性能不如喷射沉积 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的耐磨性能。

3 结论

(1) 采用铸态直接反应法在 900 ℃下可以获得 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料，但其晶粒较粗大，TiB₂ 颗粒易聚集，且存在针状 TiAl₃ 相。

(2) 采用喷射沉积工艺在过热度为 100 ℃和沉积距离为 390 mm 的工艺参数条件下可以获得晶粒细小和组织均匀的 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料。

(3) 利用喷射沉积工艺可显著地改善 Al-5.5Cu/TiB₂ 自生复合材料的显微组织使其晶粒细小，颗粒分布均匀，并消除针片状 TiAl₃ 相，而使其呈颗粒状。

(4) 喷射沉积自生复合材料的过程中，颗粒与凝固界面的作用机理与喷射共沉积复合材料中的作用机理相类似。

(5) 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，显著提高其延伸率及耐磨性。

REFERENCES

- 1 Fan Hongbo(范洪波), Cao Fuyang(曹福洋) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 272–277.
- 2 Fan Hongbo(范洪波), Cao Fuyang(曹福洋), Cui Chengsong(崔成松) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(3): 431–435.
- 3 Chen Yuyong *et al.* J Mater Sci, 1995, 30: 4609.
- 4 Chen Yuyong *et al.* J Mater Sci, 1996, 31: 311.
- 5 Stefanescu D M *et al.* Metall Trans A, 1988, 19A: 2847.
- 6 Bolling G F *et al.* Crystal Growth, 1971, 10: 56.
- 7 Cissé J *et al.* Crystal Growth, 1972, 11: 25.
- 8 Mehrabian R *et al.* Metall Trans, 1974, 5: 1899.
- 9 McCoy J W *et al.* SAMPE, 1988, 19(2): 37.
- 10 Gupta M *et al.* Mater Manufa Processes, 1990, 5: 165.
- 11 Gupta M *et al.* In: Inter Symp on Advances in Processing and Characterization of Ceramic and Metal Matrix Composites. Canada: Halifax, 1989: 236.

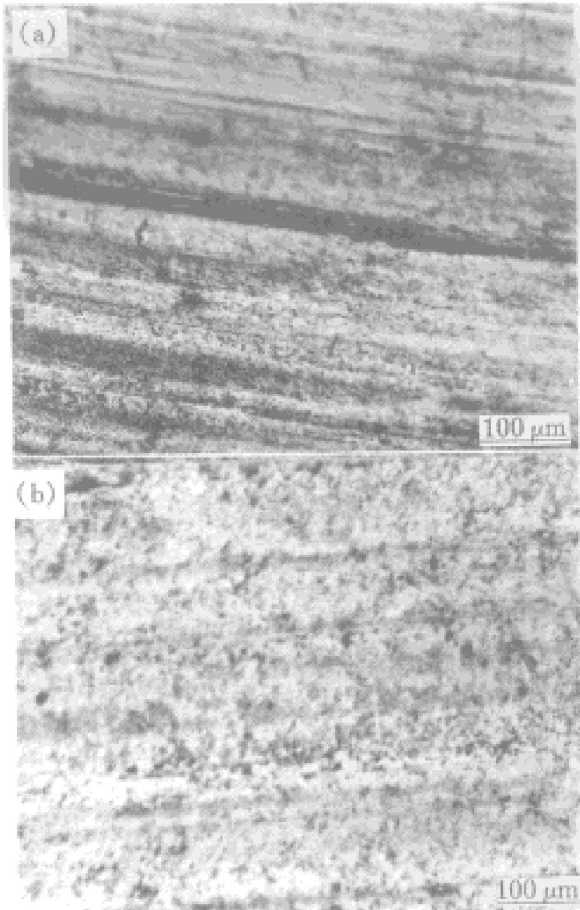


图6 Al-5.5Cu/TiB₂ 复合材料的磨损表面形貌

Fig. 6 Surface morphologies of Al-5.5Cu/TiB₂ composites

(a) —As-cast; (b) —Spray-deposition+ extrusion+ T₆

MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF Al-5.5Cu/TiB₂ IN-SITU COMPOSITES PREPARED BY SPRAY DEPOSITION

Chen Yuyong, Zhang Shuying, Chen Ziyong, Cao Fuyang and Li Qingchun
*National Defense S and T Key Lab of Metal Precision Hot Working,
 Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China*

ABSTRACT The microstructures (both as-deposition and as-extruded) of Al-5.5Cu/TiB₂(20%) in-situ composites prepared by spray deposition were studied. The grains(as-deposition) are fine and well-distributed, the needle and flake-shaped TiAl₃ phase in as-cast changes to particle-shape, the precipitation is fine and dispersive; the porosity of the materials (as-extruded) almost disappears, but it is found that there are some strip-structures of TiB₂ in the longitudinal direction. It is proved that the tensile strength of the materials prepared by spray deposition is elevated to 420 MPa, and the elongation of the materials is elevated about 4 times, meanwhile the wear resistance of the material is elevated.

Key words spray deposition in-situ composites microstructure property

(编辑 黄劲松)