

文章编号:1004-793X(2004)01-0001-04

## 原位生成 TiC 粒子在快凝 Al-Fe 合金中变化行为的研究

孙玉峰<sup>1</sup>, 郭建<sup>2</sup>, 沈宁福<sup>2</sup>, 王育人<sup>1</sup>

(1. 中科院力学研究所国家微重力室, 北京 100080; 2. 郑州大学工学院材料研究中心, 河南 郑州 450002)

**【摘要】** 通过 OM, SEM 和 TEM 等手段研究了在常规铸态以及快速凝固 Al-8wt %Fe 合金中原位生成 TiC 粒子时相组成及显微组织的变化。同时结合利用外加法制备的常规铸态和快速凝固 Al-8wt %Fe/TiC 合金的显微组织变化, 得出了原位反应 TiC 粒子的生成及其在合金熔体中的变化行为: 在常规铸态下生成的尺寸较大的八面体 TiC 颗粒在快速凝固过程中将发生全部或部分溶解, 在随后的快冷过程中将重新析出并形成细小的 TiC 粒子, 原位生成的 TiC 粒子在快速凝固过程中同样可以对 -Al 起到促发形核的作用。

**【关键词】** 原位反应; 显微组织; 快速凝固

中图分类号: TGl46

文献标识码: A

## Study of the Behavior of in-situ TiC in Rapidly Solidified Al-Fe Alloys

SUN Yur-feng<sup>1</sup>, GUO Jian<sup>2</sup>, SHEN Ning-fu<sup>2</sup>, WANG Yu-ren<sup>2</sup>

(1. National Microgravity Lab, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China;

2. Research Center of Materials, College of Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**【Abstract】** The behavior of *in-situ* TiC particles in conventional cast and rapidly solidified Al-8Fe alloys was studied by means of OM, SEM and TEM. Combined with the microstructure evolution of Al-8wt %Fe/TiCp prepared by mechanically mixing method, the behavior of *in-situ* TiC particles in the alloy melts can be obtained that the octahedral TiC particles formed in conventional cast alloy will be remelted partly or wholly in the rapid solidification process, finally finer TiC particles will formed in the rapidly solidified alloys. The *in-situ* TiC particles can also be the heterogeneous nucleation center of -Al in the rapid solidification process.

**【Key words】** *in-situ* reaction; microstructure; rapid solidification

### 1 前言

复合材料的制造按其增强体的加入方式可以分为外加法和原位合成法, 粉末冶金、熔铸和机械合金化等方法都已用于原位合成金属基复合材料。同外加法相比, 原位合成工艺简单, 材料性能优异, 在技术上和经济上更为可行, 而且避免了外加法中存在的陶瓷粒子和基体合金的浸润性问题。因此原位颗粒增强金属基复合材料成为当今复合材料研究领域的热点内容之一, 也是金属基复合材料今后发展的一个重要方向<sup>[1-3]</sup>。目前原位颗粒增强 Al 基复合材料研究的较多, 这是因为一般 Al 合金基体相对较软, 加入陶瓷颗粒可以提高合金的强度和韧性, 从而提高材料的综合性能<sup>[4,5]</sup>。

TiC 陶瓷粒子作为一种结构较简单的碳化物, 具有很高的熔点和硬度, 以及良好的导电性、导热性和化学稳定性, 并且与 -Al 具有较好的界面接合, 普遍被选用作为 Al 基复合材料中的增强相。但在快速凝固 Al 合金中原位生

成 TiC 粒子的研究尚不多见<sup>[6-8]</sup>。本文通过采用在快速凝固 Al-Fe 合金中原位生成 TiC 粒子, 并结合外加法制备 Al 基复合材料, 研究了在材料制备过程中 TiC 粒子的形成以及组织变化行为。

### 2 实验方法

通过真空中频感应熔炼制成常规铸造合金, 制备原料为工业纯 Al、纯 Fe。原位反应生成 TiC 粒子的反应剂是由 350 目纯 Ti 粉及 C 粉按比例混合均匀后压制成小的圆片。熔炼温度控制在 950, 熔炼过程中由于原位反应放出大量的热, 使温度急剧上升至 1100 左右。待原位反应充分完成后, 在 950 保温 30mins, 浇入预热至 400 的金属铸型中制成成分为 Al-8Fe/5 %TiC(质量分数)的直径 12mm 的试棒。截取长为 5cm 的铸棒放入氩气保护的石英管中, 进行高频感应加热熔化, 调节喷射气体压力、铜辊转速等工艺参数, 在快凝单辊制带机上制成厚 90 $\mu$ m 的条带。

为了进一步说明 TiC 在 Al-Fe 基合金熔体中的行为, 利

收稿日期: 2003-05-30; 修订日期: 2003-07-23

作者简介: 孙玉峰(1971-), 男, 博士后, 中科院力学所微重力室, E-mail: yfsun@imech.ac.cn.

用外加法进行了如下实验:准备纯 TiC 陶瓷颗粒,在中频感应炉里将 5wt % 的 TiC 颗粒加入到 Al-8Fe 合金中进行熔炼,在 950 保温 10mins 后浇入到预热的铸型中制成直径为 12mm 的圆棒。在实验过程中发现,由于 TiC 粒子和合金熔体具有一定的润湿性,在熔炼过程中 TiC 粒子很容易与熔体混合在一起,几乎没有发现 TiC 粒子的损失。然后从圆棒截取一小段放入石英管中,采用与上述相同的快速凝固工艺制成快速凝固条带。

试样的显微组织观察分别在 Olympus TH3 型光学显微镜(OM),以及配有 OXFORD LINK ISIS300 EDXS 系统的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2000FX 透射电子显微镜(TEM)上进行。

### 3 实验结果

图 1(a) 为常规铸态下 Al-8Fe/5wt %TiC 合金中 TiC 粒子的 SEM 形貌照片,图中白色颗粒为 TiC,浅灰色长条形为 Al<sub>3</sub>Fe 相,如箭头所示。可见 TiC 粒子大多为不规则的多边形,尺寸在 1~2μm 之间,较均匀分布在基体上。图 1(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。这是因为单个 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<sup>[9]</sup>。从照片上看,TiC 粒子与 -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。经电子衍射花样系统倾转分析发现 TiC 粒子与 -Al 基体之间具有良好的位向关系,即:[111]<sub>TiC</sub>//[111]<sub>-Al</sub>,(220)<sub>TiC</sub>//(220)<sub>-Al</sub>。说明 TiC 粒子是 -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>[12]</sup>。

图 2(a) 为含 5wt %TiC 粒子的快速凝固 Al-8Fe 合金条带 TEM 像。图中心两个 100nm 左右的近似球形的不规则颗粒经能谱分析(EDS)结合微衍射分析(μ-D)可确定为 TiC 相,图 2(b) 为此 TiC 相的 μ-D 花样。从图 2(a) 中可以看出 TiC 粒子周围的基体是以 TiC 为中心的辐射状组织,这也说明即使在快速凝固条件下,TiC 原位合成粒子仍可以作为 -Al 的形核质点。而且,同常规铸态合金相比,同一种成分

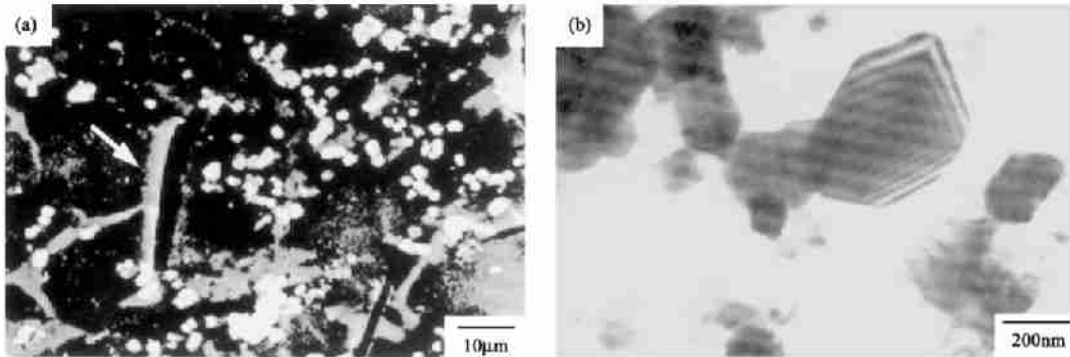


图 1 常规铸态 Al-8Fe/5wt %TiC 合金原位生成 TiC 粒子形貌像  
Fig. 1 Morphology of *in-situ* TiC particles in conventional cast Al-8Fe/5wt %TiC alloy  
(a) SEM image; (b) TEM image

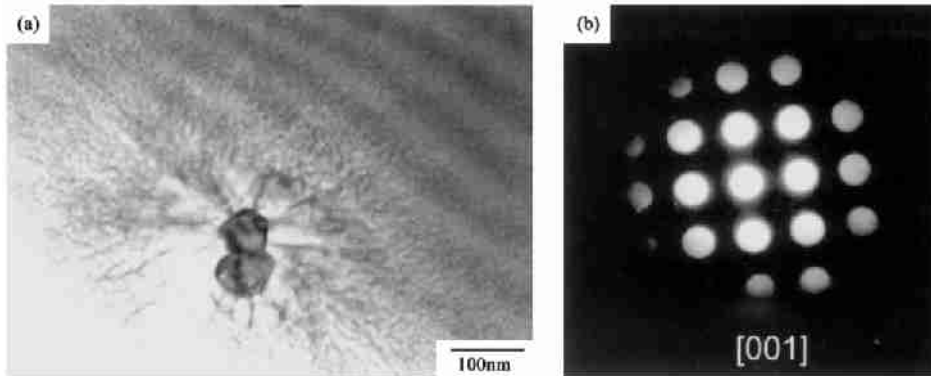


图 2 快速凝固 Al-8Fe/5wt %TiC 合金原位生成 TiC 粒子形貌像及其衍射花样  
Fig. 2 Morphology of *in-situ* TiC particles in rapidly solidified Al-8Fe/5wt %TiC alloy  
(a) TEM image; (b) μ-D pattern

Al-Fe 合金中原位生成的 TiC 粒子在尺寸上有很大差别,这说明 TiC 粒子在利用常规铸态母合金制备快速凝固条带的过程中发生了变化。

图 3(a) 为利用外加法制备的常规铸态 Al-8Fe/5wt % TiC 合金的 OM 照片, TiC 粒子尺寸在 3 ~ 5 $\mu\text{m}$  之间, TiC 的聚集较严重。图中箭头所示为  $\text{Al}_3\text{Fe}$  金属间化合物,也证明了 TiC 粒子分布在  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相生长前沿,阻碍了  $\text{Al}_3\text{Fe}$  相的生长。图 3(b) 为经过高频感应熔化后喷制的快速凝固合金条带的 TEM 照片,从照片上可明显看到 TiC 周围有一过渡层,如图中箭头所示。图 3(c) 为图 3(b) 中 TiC 粒子周围分布的小尺寸 TiC 粒子,这些小尺寸的粒子周围没有过渡层,很可能是在快速凝固过程中从熔体中重新析出并长大的 TiC 粒子。

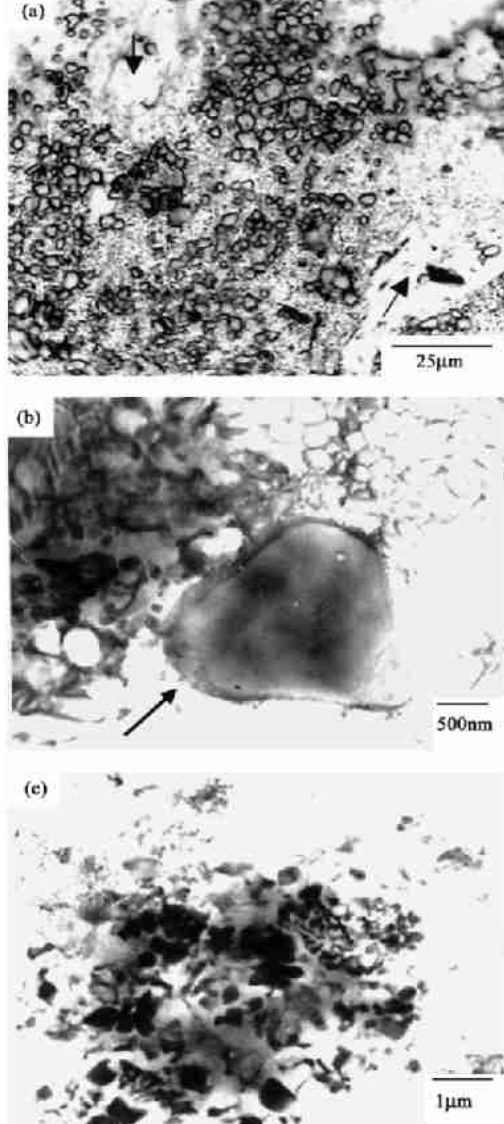


图 3 外加法制备的常规铸态和快凝 Al-8Fe/5wt % TiC 合金的显微组织

Fig. 3 The microstructure of the Al-8Fe/5wt % TiC alloys prepared by mechanically mixing method  
(a) OM image of conventional cast alloy;  
(b), (c) TEM image of rapidly solidified alloy

在实验过程中还发现增加 Ti 和 C 的含量将减少小尺寸 TiC 颗粒的形成。这是因为凝固过程中温度的降低将导致熔体中 Ti 和 C 元素溶解度的降低,小尺寸 TiC 颗粒的析出将受到 Ti 和 C 元素扩散的影响。结果是,大尺寸 TiC 颗粒附近的 Ti 和 C 原子将以最短的路程传输到大的 TiC 颗粒的表面,促进大尺寸 TiC 的生长。最终显微组织将取决于初生大 TiC 的密度,增加 Ti 和 C 含量,将增加大 TiC 的密度,缩短 Ti 和 C 原子扩散到大尺寸 TiC 颗粒的路程,导致小尺寸 TiC 颗粒的减少。

## 4 分析与讨论

尽管 TiC 粒子本身的熔点很高,但 TiC 粒子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 粒子分解外,如:  $3\text{Al} + \text{TiC} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti} + \text{C}$ 。TiC 粒子也可能作为整体根据合金中 TiC 粒子的含量部分和全部溶解到合金熔液中。例如 Åsa Gustafson<sup>[10]</sup> 对奥氏体钢中 TiC 行为的观察发现,组织中存在两种尺寸的 TiC 颗粒,大颗粒的 TiC 尺寸在 1 $\mu\text{m}$  左右,小尺寸的 TiC 在 100nm 左右。同时在 1050 ~ 1100 °C 对合金进行热处理时发现,一些 TiC 发生了溶解现象,但并不是全部,大尺寸的 TiC 颗粒发生了部分溶解现象,而小尺寸的 TiC 颗粒全部溶解了,在低温下,细小均匀的 TiC 弥散相重新析出来,这时将大尺寸的 TiC 颗粒称为初生 TiC,而将重新析出的小尺寸的 TiC 颗粒称为二次 TiC。

S. H. Ko<sup>[11]</sup> 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。同  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相比, TiC 具有较高的熔点,共晶点偏向  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,呈现不规则的共晶结构,这种情况下的两相区,即在相图中两共晶相以相似的速率生长时的成分与温度区间,将严重地偏向 TiC 一边。即在小晶面—非小晶面二元系中的两相区位于非小晶面液相线延长线的一端,在小晶面一端出现严重的伪共晶结构。首先,大尺寸颗粒在熔体中形成,因为液态过程处于 L + TiC 两相区。冷却过程中包含有大尺寸 TiC 颗粒的熔体温度降到  $\text{Fe}_3\text{Al} + \text{TiC}$  共晶温度时,因为 TiC 不能作为  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相的形核质点,熔体成分将沿着液相线延伸到共晶温度以下,从而在两相区之外,这样熔体中含有过饱和  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,因此  $\text{Fe}_3\text{Al}$  以枝晶生长形成无 TiC 颗粒区域,随后,成分转向两相区,造成 TiC 与  $\text{Fe}_3\text{Al}$  相以共晶形式生长,形成小尺寸的 TiC 颗粒。

根据以上分析,不考虑铝铁化合物的形成,常规铸造过程中 TiC 的原位反应过程如图 4 所示: 1) 首先压实的 Ti 粉和 C 粉反应剂圆片加到 Al 合金熔体中; 2) 反应剂在熔体中由于对流等机械力的作用被破碎成小块,其中反应剂中的 Ti 元素溶解到熔体中,从而在反应剂中形成空腔,熔体中反应剂的周围发生原位反应生成 TiC 小颗粒; 3) 生成的 TiC 粒子长大为八面体的颗粒,随着 TiC 小颗粒不断在八面体 TiC 表面的沉积, TiC 颗粒长大; 4) 随着合金的缓慢凝固, TiC 颗粒作为 Al 基体的形核质点处于晶粒中心位置。

在喷射条带的快速凝固过程中,含有 TiC 粒子的合金

将发生重熔,此时合金中 TiC 粒子的变化过程如图 5 所示:

- 1) 常规铸态合金重熔时 Al 合金基体首先熔化,刚开始时 TiC 颗粒尚能保持八面体形状;
- 2) 熔体温度的升高使 TiC 在熔体中的溶解度增加, TiC 八面体颗粒开始向熔体中溶解;
- 3) 在 TiC 含量较少时,大的 TiC 八面体颗粒几乎可以全部溶

入熔体中,当 TiC 含量较多时, TiC 颗粒将部分溶入熔体中;

- 4) 在快速凝固过程中,随着熔体温度的降低, TiC 颗粒将重新从熔体中析出形成更小、弥散的 TiC 颗粒,这些小尺寸的 TiC 颗粒作为形核质点促进了  $\alpha$ -Al 的形核。同时,因为冷却速度较大,使合金基体组织也得到细化。

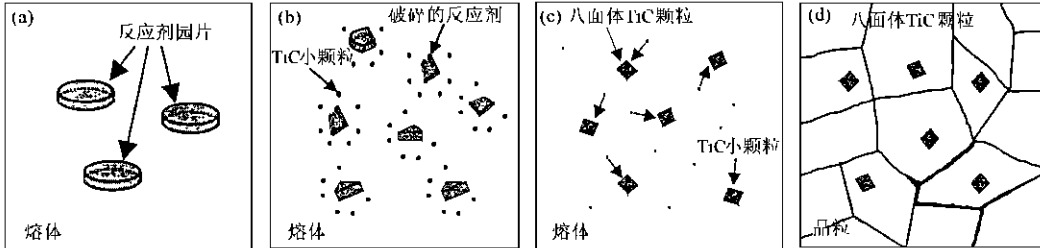


图 4 原位生成 TiC 粒子在熔体中变化行为示意图

Fig. 4 The behavior variation of the *in-situ* TiC particles in conventional cast Al-8Fe/5wt %TiC alloy

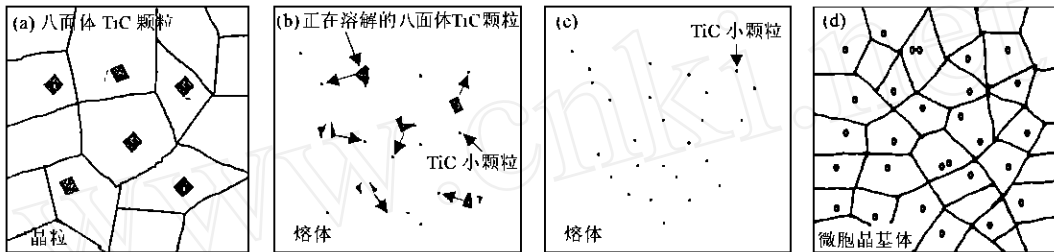


图 5 原位生成 TiC 粒子在熔体中变化行为示意图

Fig. 5 The behavior variation of the *in-situ* TiC particles in rapidly solidified Al-8Fe/5wt %TiC alloy

### 5 结 论

1. 通过原位合成的方法可以在常规铸态和快速凝固 Al-8Fe 合金中形成 TiC 增强颗粒,在常规铸态中生成的 TiC 粒子为八面体形状。TiC 粒子在喷制条带的快速凝固过程中将发生重新析出和长大的过程,形成尺寸细小的近似球形 TiC 粒子。

2. 外加法也可以制备 TiC 增强 Al-8Fe 合金复合材料,但与原位生成法相比,生成的 TiC 粒子尺寸较大,聚集较为严重,而且和  $\alpha$ -Al 之间接合处有明显的过渡层。

### 参 考 文 献

[ 1 ] McCartney D G. Grain refining of aluminum and its alloys using inoculants[J]. International Materials Reviews, 1989, 34(5) :247 ~ 260.

[ 2 ] 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.

[ 3 ] 吴人洁. 金属基复合材料的现状和展望[J]. 金属学报, 1997, 33(1) :78 ~ 84.

Wu Renjie. The progress and prospect of metal matrix composites [J]. Acta Metall Sinica, 1997, 33(1) :78 ~ 84.

[ 4 ] 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.

[ 5 ] Shimobu Hashimoto, Akira Yamaguchi. Fabrication and characterization of TiC/Al composites [J]. Mater. Sci & Eng, 1999, A265 :71 ~ 76.

[ 6 ] Tong X C, Shen N F. The structure of rapidly solidified Al-Fe-TiC alloys[J]. J. Mater. Sci, 1995, 30:3680 ~ 3689.

[ 7 ] Tong X C, Fang H S. Al-TiC Composite in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification echnology”, Metall. Mater. Trans A, 1998, v29, p875 ~ 920.

[ 8 ] 孙玉峰, 沈宁福, 熊柏青. 原位生成 TiC 对快速凝固 Al-8Fe 合金显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3) :505 ~ 510.

Sun Yu-feng, Shen Ning-fu, Xiong Bai-qing. Effect of *in-situ* TiC on the microstructure of rapidly solidified Al-8Fe alloy [J]. Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2002, 12(3) :505 ~ 510.

[ 9 ] 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.

[ 10 ] Åsa Gustafson. Coarsening of TiC in austenitic stainless steel-experiment and simulations in comparison[J]. Mat. Sci & Eng, 2000, A287 :52 ~ 58.

[ 11 ] Ko S H, Hanada S. In-situ production and microstructures of iron aluminide/TiC composites[J]. Intermetallics, 1999, 7 :947 ~ 955.

[ 12 ] 崔春翔, 吴人洁, 薛秉原. 原位 TiC-AIN/Al 复合材料中 AIN/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 Renjie, XUE Bing-yuan. Study of the microstructure of the AIN/Al interface in *in-situ* TiC-AIN/Al composites [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 1998, 17(1) :59 ~ 63.