

Fe 对 Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金凝固组织及析出相的影响

卞峒博^{1, 2}, 徐科男¹, 林雪健¹, 郑博文¹, 申向阳¹, 黄宏军¹, 袁晓光¹

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110870; 2. 沈阳兴华航空电器有限责任公司, 辽宁沈阳 110144)

摘要: 通过扫描电镜 (SEM), 能谱分析 (EDS), X射线衍射 (XRD) 及电子背散射衍射分析 (EBSD) 等检测手段, 探讨了添加合金元素 Fe 对 Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金凝固组织及 Al₃Ti 相析出的影响。结果表明, 在缓慢冷却和金属型铸造条件下, Fe 元素均会促进 Ti 以 Al₃Ti 相的形式析出。在缓慢冷却条件下, 随着 Ti 含量的增加, Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金中 Al₃Ti 相体积分数逐渐增大, 呈长针状结构。而添加 1% 的 Fe 后, 随着 Ti 含量的增加, Al₃Ti 相由最初的块状和长针状逐渐转变为短棒状, 最终转变为块状结构。在金属型铸造条件下, 随着 Ti 含量的增加, Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金中 Al₃Ti 相由颗粒状转变为针状, 且 Al₃Ti 相体积分数由 3.37% 增长至 7.32%; 添加 1% 的 Fe 后, 随着 Ti 含量的增加, Al₃Ti 相逐渐由块状转变为针状, 且 Al₃Ti 相体积分数由 4.47% 增长至 12.79%。添加 Fe 会促进 Ti 原子在 Al 基体中达到过饱和状态, 进而促进 Al₃Ti 相的析出, Al₃Ti 相会充分发挥异质形核作用, 促进 α -Al 的形核, 从而细化晶粒。

关键词: Fe 元素; Al-Ti 合金; 凝固组织; Al₃Ti 相

作者简介:

卞峒博 (1998-), 男, 硕士, 主要研究方向为铸造新材料与新工艺。E-mail: 1049647415@qq.com

通信作者:

黄宏军, 男, 教授。E-mail: huanghong1977@163.com

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

01-0042-12

基金项目:

营辽宁省教育厅基金 (JYTMS20231200); 辽宁省自然科学基金联合基金 (博士科研启动项目) (2023-BSBA-258); 国家自然科学基金资助项目 (51875365)。

收稿日期:

2024-03-25 收到初稿,

2024-08-21 收到修订稿。

Al-Ti 合金因具有密度低、比强度高, 耐磨性好和抗腐蚀性好等优点, 被认为是具有开发潜力的耐热合金^[1], 这归因于 Al₃Ti 相具有高温稳定性、高熔点 (1 350 °C)、低密度 (3.3 g/cm³)、高杨氏模量 (216 GPa) 和高抗氧化性等特点^[2-5]。同时, 由于 Fe 元素与 Al 形成的 Al-Fe 金属间化合物也能够有效提高其耐热、耐磨和抗氧化性能, 使得人们对 Al-Ti-Fe 合金的研究日渐丰富^[6-7]。苏勇等人研究发现, 采用单辊旋铸技术制备的 Al-2.5Ti-2.5Fe 合金为过饱和固溶体^[8], 分别在 400 °C 与 450 °C 退火 10 h 后, 合金的组织中析出了弥散的 Al₁₃Fe₄ 相及 Al₃Ti 相, 弥散分布的 Al₁₃Fe₄ 相及 Al₃Ti 相具有良好的高温性能和热稳定性, 能进一步提高合金的耐热性和力学性能。王晶晶等人采用落管无容器处理技术制备 Al-Ti-Fe 合金, 发现合金的组织与冷却速率有很大的关系, 在冷却速率较低时, 组织表现为少量的片状 Al₃Fe_{0.25}Ti_{0.75} 相分布在初生 Al₃Ti 相枝晶间隙内^[9]; 冷却速率较高时, 初生 Al₃Ti 相生长十分迅速, Al₃Fe_{0.25}Ti_{0.75} 相来不及形核, 合金液滴就已经完全凝固, 凝固组织中仅有 Al₃Ti 相单相枝晶。Kimura 等人采用快速凝固制备 Al-xTi-2Fe ($x=3, 5, 8$) 合金, 发现随着 Ti 含量从 3% 增加到 10%, 非晶相的结晶温度从 641 K 增加到 701 K^[10]。当 Ti 含量为 5% 时, 抗拉强度达到最大值, 为 1 200 MPa。随着 Ti 含量的进一步增加, 延展性逐渐降低, 合金逐渐由塑性向脆性转变。Kawamura 等人采用单辊熔融纺丝法制备 Al-Ti-Fe 合金, 发现 Al-Ti-Fe 合金在高温下具有高强度和良好的耐磨性^[11], 在 673 K 的退火状态下仍具有良好的力学性能, 这使 Al-Ti-Fe 合金成为高温环境使用的材料成为可能。当前尽管已有对 Al-Ti-Fe 合金的组织及性能的相关研究, 但关于 Fe 元素的添加对 Al-Ti 合金组织转变特征及相析出机理的影响还不够明确。因此, 本文工作基于缓慢冷却 (近平衡凝固) 和金属型铸造的冷却条件制备了 Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金, 并在 Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 合金的基础上添加 1% Fe, 研究 Fe 元素对 Al-Ti 合金凝固组织及 Al₃Ti 相形貌、尺寸和体积分数的

影响。本文研究结果对Al-Ti合金的成分优化及合金化提供一定的理论基础和参考依据。

1 试样制备与方法

采用高纯Al (纯度>99.9at.%), Al-5Ti及Al-20Fe中间合金为原料, 制备Al-xTi ($x=1, 2, 3$)和Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金。首先, 将高纯铝置于坩埚中, 将炉温升至850 °C并保温0.5 h, 随后加入Al-20Fe, Al-5Ti中间合金, 再将合金加热至熔炼温度1 100 °C, 保温1 h, 确保合金熔化充分后, 每隔15 min依次向熔融液体中加入覆盖剂、精炼剂、除渣剂和除气剂。最后, 在保温20 min后, 进行扒渣并将熔体浇入金属型模具中, 起模浇注出铸件模型, 金属型模具如图1 (a)所示, 铸件截面与取样位置如图1 (b)所示。缓慢冷却试验则是在加热至熔炼温度1 100 °C保温1 h后, 取出坩埚并在坩埚的顶部、底部和侧面覆盖保温石棉, 冷却直至室温缓慢冷却条件下的显微组织特征能够与差热分析的结果联系起来。金属型铸造与缓慢冷却的凝固过程用数据记录仪实时记录。

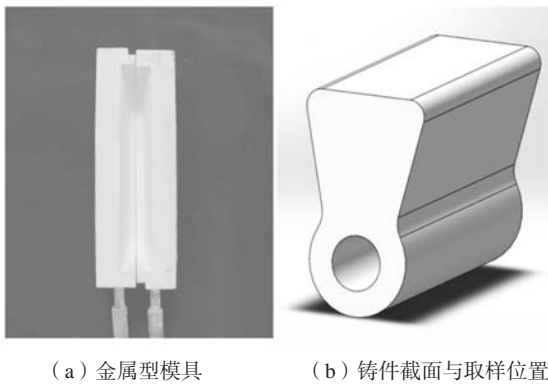


图1 模具与铸件
Fig. 1 Molds and casting

为了观察微观组织结构, 对合金进行打磨抛光, 并用Dix-Kener (1%HF+1.5%HCl+2.5%HNO₃+95%H₂O) 蚀刻8~10 s。利用配备能量色散谱仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi s-3400N) 进行合金显微组织形貌及能谱分析, 并通过Image-Pro Plus统计相尺寸及相体积分数。采用X射线衍射仪 (Shimadzu 7 000) 对合金进行物相分析。通过在10% HClO₄和90% CH₃CH₂OH的电解质中电解抛光来制备EBSD样品。随后通过电子背散射衍射 (Gemini SEM 300) 对样品进行EBSD测试。

2 试验结果与分析

2.1 缓慢冷却条件下的凝固组织及相特征

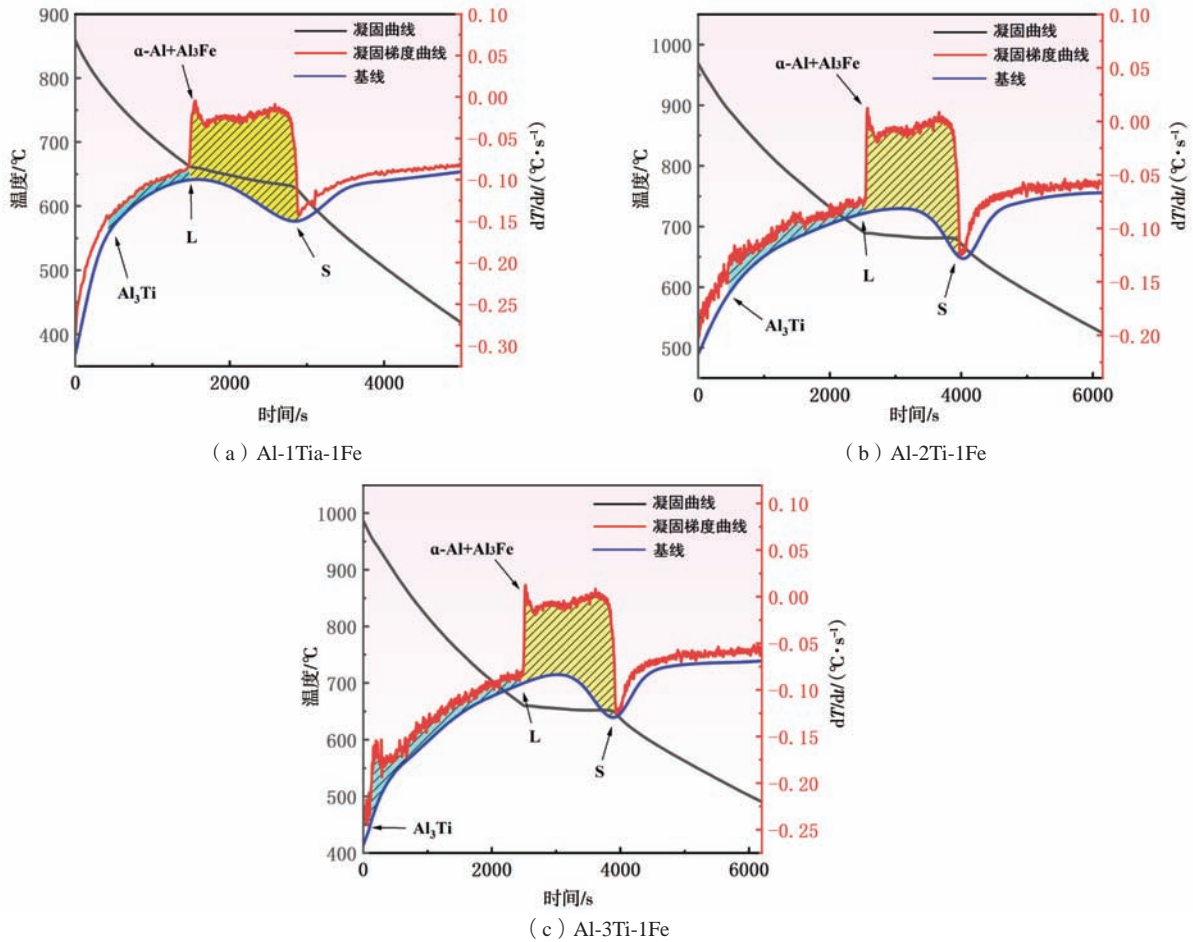
图2为Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金的热分析结

果, 其中包括合金的凝固曲线、凝固梯度曲线 (即凝固曲线的导数) 和作为参照的基线。在熔体凝固过程中, 新相的形成伴随着潜热的释放, 导致温度曲线出现转折点, 并在凝固梯度曲线上形成峰值。由热分析结果可知, Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金开始析出Al₃Ti相的温度分别775.38 °C, 891.78 °C, 950.88 °C, 凝固曲线在该温度下, 形成第一个潜热峰, 该潜热峰较小。 α -Al形核温度分别为659.19 °C、659.84 °C、659.88 °C, 包晶反应 (Al-Ti合金) 中的 α -Al开始凝固结晶形核, 包晶反应与共晶反应 (Al-Fe合金) 共同形成一个稳定的熔化潜热峰, 潜热峰宽大且持续时间长; 随后温度到达固相线, 凝固完成。表1中总结了通过热分析测量的Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金的几个特征温度, 具体包括Al₃Ti相析出温度、液相线温度、固相线温度、 α -Al形核温度。

随着Ti含量从1wt.%增加到3wt.%, Al₃Ti相的析出温度范围从140.49 °C增加到305.49 °C; α -Al的凝固温度范围从24.30 °C降低到14.49 °C。 α -Al的凝固范围主要受包晶反应: $L+Al_3Ti \rightarrow \alpha-Al$ 以及共晶反应: $L \rightarrow \alpha-Al+Al_3Fe$, 两种反应共同影响。缓慢冷却条件下合金的凝固特性可以与显微组织联系起来。

图3显示了Al-xTi ($x=1, 2, 3$)和Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金在缓慢冷却条件下的SEM图。当未加入Fe元素时, 显微组织由粗大的 α -Al基体以及分散在 α -Al基体中的Al₃Ti相构成。当Ti含量为1%时, 基体中几乎不存在Al₃Ti相, 这是因为绝大部分的Al₃Ti相在包晶反应阶段溶入 α -Al基体中, 如图3 (a)所示; 当Ti含量增至2%时, Al₃Ti相呈长针状, 如图3 (b)所示; 随着基体中Ti元素的增加, Al₃Ti相逐渐增多, 相体积分数由4.08%增长至10.27%, 如图3 (c)所示。对于Al-xTi-1Fe合金 ($x=1, 2, 3$)而言, 添加1%的Fe后, 合金组织由粗大的第二相组成。在Al-1Ti-1Fe合金中, 第二相呈块状, 细针状及针片状三种形态存在, 此时合金中的相体积分数为11.14%, 如图3 (d)所示; 随着Ti含量增加, 白色荧光块状相逐渐减少, 深色短棒状相逐渐增多, 如图3 (e)所示; 当Ti含量增加至3%, 块状和针状相逐渐消失, 深色短棒状相逐渐粗化形成深色块状相, 相体积分数从21.94%增至50.61%, 如图3 (f)所示。

由图3 (b)和图3 (c)可知, 在Al-xTi ($x=2, 3$)合金中, Al₃Ti相主要呈长针状。Al₃Ti相的形状主要取决于该相的析出温度, 而相的析出温度主要由Ti在合金中的溶解度决定。对于Al-xTi ($x=1, 2, 3$)合金而言, 当Ti含量为3%时, Al₃Ti相会在较高温度下沉淀析出, 此时Ti原子的扩散速率较快, 二维枝晶的生长取向明显, 将Al₃Ti相标记为[100]、[010]、[110]的晶体取

图2 Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) 合金热分析曲线Fig. 2 Hot analysis curves of Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys表1 Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) 合金的特征温度值
Tab. 1 The characteristic temperatures of Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys

合金	Al ₃ Ti相析出温度/°C	液相线温度/°C	α -Al相析出温度/°C	固相线温度/°C	α -Al凝固温度范围/°C	Al ₃ Ti相析出温度范围/°C
Al-1Ti	775.38	664.41	659.19	634.89	24.30	140.49
Al-2Ti	891.78	664.85	659.84	639.84	20.00	251.94
Al-3Ti	950.88	665.30	659.88	645.39	14.49	305.49

向, 由于(001)晶体的原子密度最大, [001]生长速率的方向最低, 最终导致针状Al₃Ti相的形成^[12-13]。

对于Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) 合金而言, 添加1%Fe后, 增加了熔体中的组分差异。在凝固过程中, 由于Fe元素与Ti元素扩散系数低, 导致熔体中元素分布不均。在Fe元素的富集区的Ti原子会优先形核, 这是由于Fe元素富集区的存在, 会降低该区域内的Al元素的含量从而提高该区域内Ti与Al的比例, Al₃Ti相就会从合金中析出, 同理, 这也是初生Al₃Fe相的析出的主要原因。Al₃Ti相表现为针状相, 这是由于在Al₃Ti相表现为二维枝晶, 其晶体择优取向特别强, 其生长原理与Al-Ti合金中高Ti含量Al₃Ti相的生长原理相同, 最终

形成长针状Al₃Ti相。其余Al₃Ti相表现为块状相, 这是由于对于Fe元素富集区的Ti原子较少, Ti与Al的比例较低, 其成相温度相对较低, Ti原子在Al₃Ti相析出温度下扩散系数低, 优选生长的趋势不明显, 导致所有晶面的生长速率相等, 从而导致块状Al₃Ti相的形成(图3d)。随着Ti含量的升高, 合金内的Ti过饱和程度增加, Ti元素富集区逐渐增大, 这些富集区逐渐成相并长大, 不断吸收周围熔体中的Ti原子, 导致固液界面凝固前沿局部Ti短缺, 从而使其他相邻Ti元素富集区域在生长形核的过程中缺少Ti原子的供给, 出现这种大量集中分布的短棒状Al₃Ti相, 如图3(e)所示。随着Ti含量继续增加至3%, 合金中Ti的过饱和程度进一步增加,

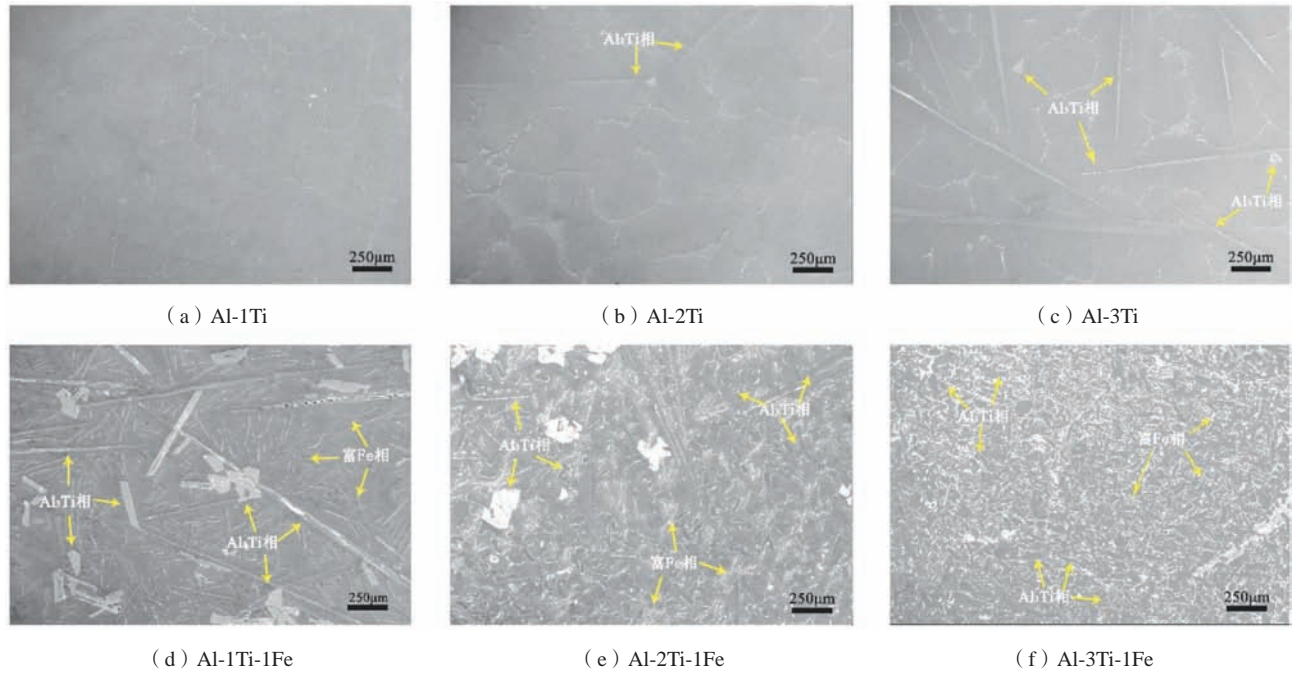


图3 Al-xTi ($x=1, 2, 3$) 和 Al-xTi-1Fe 合金 ($x=1, 2, 3$) 合金在缓慢冷却条件下的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of Al-xTi ($x=1, 2, 3$) and Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys under slow cooling conditions

Ti元素富集区进一步增大, 在生长过程中, Al_3Ti 相有足够的Ti原子互相吞并长大, 这种状态使 Al_3Ti 相在没有任何优选方向的情况下生长, 其表现为形状更加粗

大等轴的深色块状相^[14-15], 如图3(f)所示。

图4为Al-2Ti合金在缓慢冷却条件下的SEM图及EDS面扫分析, 由图4可知, 合金中的白色荧光块状相

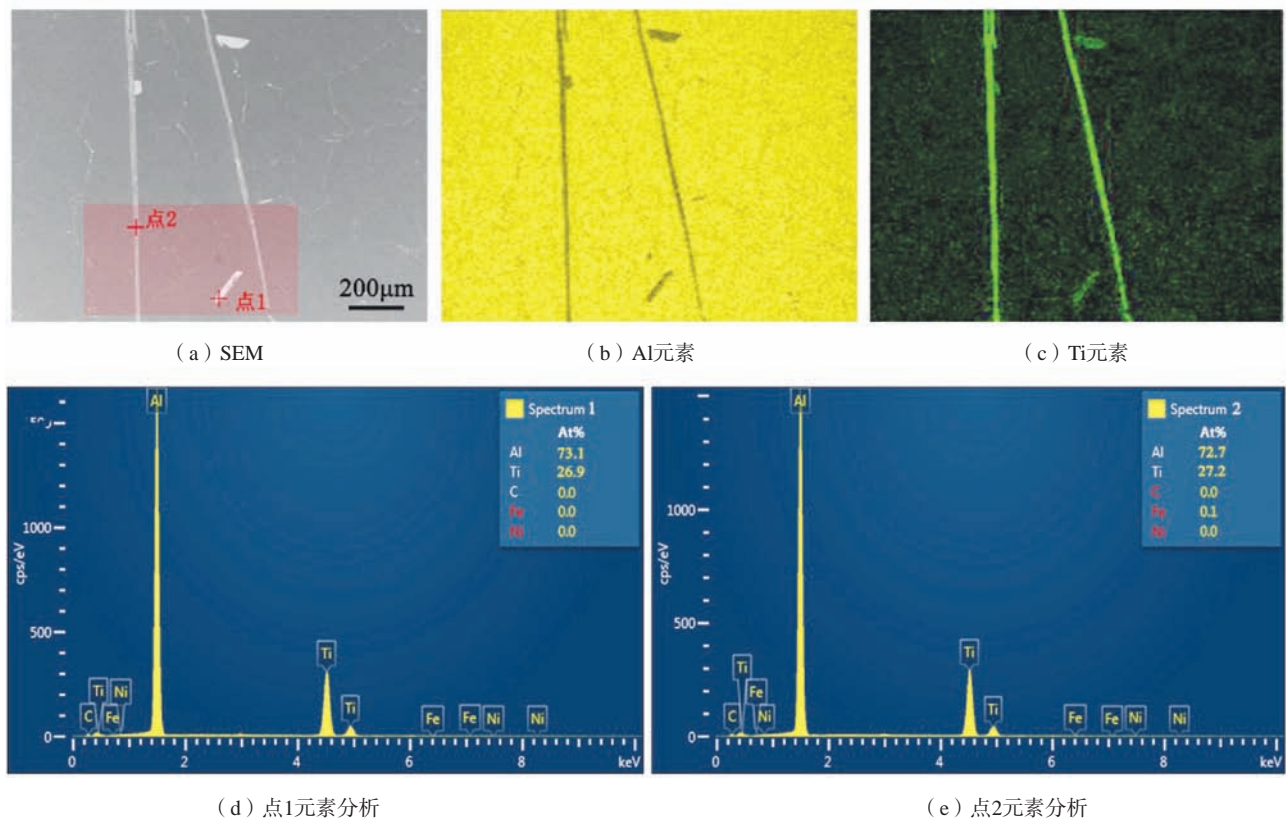


图4 Al-2Ti合金在缓慢冷却条件下的微观组织、元素分布及能谱分析
Fig. 4 Microstructure, element distribution and energy spectrum analysis of Al-2Ti alloy under slow cooling condition

和白色荧光针状相主要由Al元素和Ti元素组成，而深色基体主要由Al元素组成。由图4(d)和图4(e)可知，块状颗粒中点1和针状相点2处，元素Al与元素Ti的摩尔原子比约为3:1，点元素分析表明图4a中的块状颗粒和针状相为 Al_3Ti 相，与Ding^[13]等人研究结果一致。

图5显示了 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$)合金在缓慢冷却条件下的SEM图以及EDS面扫描分析结果。表2为图5(a)、图5(e)和图5i中点3至点8的点元素分析结果。可以明显看出，Ti元素主要聚集在针片状，块状和短棒状相之中，而Fe元素主要集中分布在细小针状相

表2 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$)合金在缓慢冷却条件下的点元素分析结果

Tab. 2 EDS point scan results of $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$) alloys under slow cooling conditions at. %

区域	Al	Ti	Fe
点3	72.3	27.7	0
点4	80.6	19.4	0
点5	73.5	0	26.5
点6	73.0	27.0	0
点7	72.8	27.2	0
点8	72.7	0	27.3

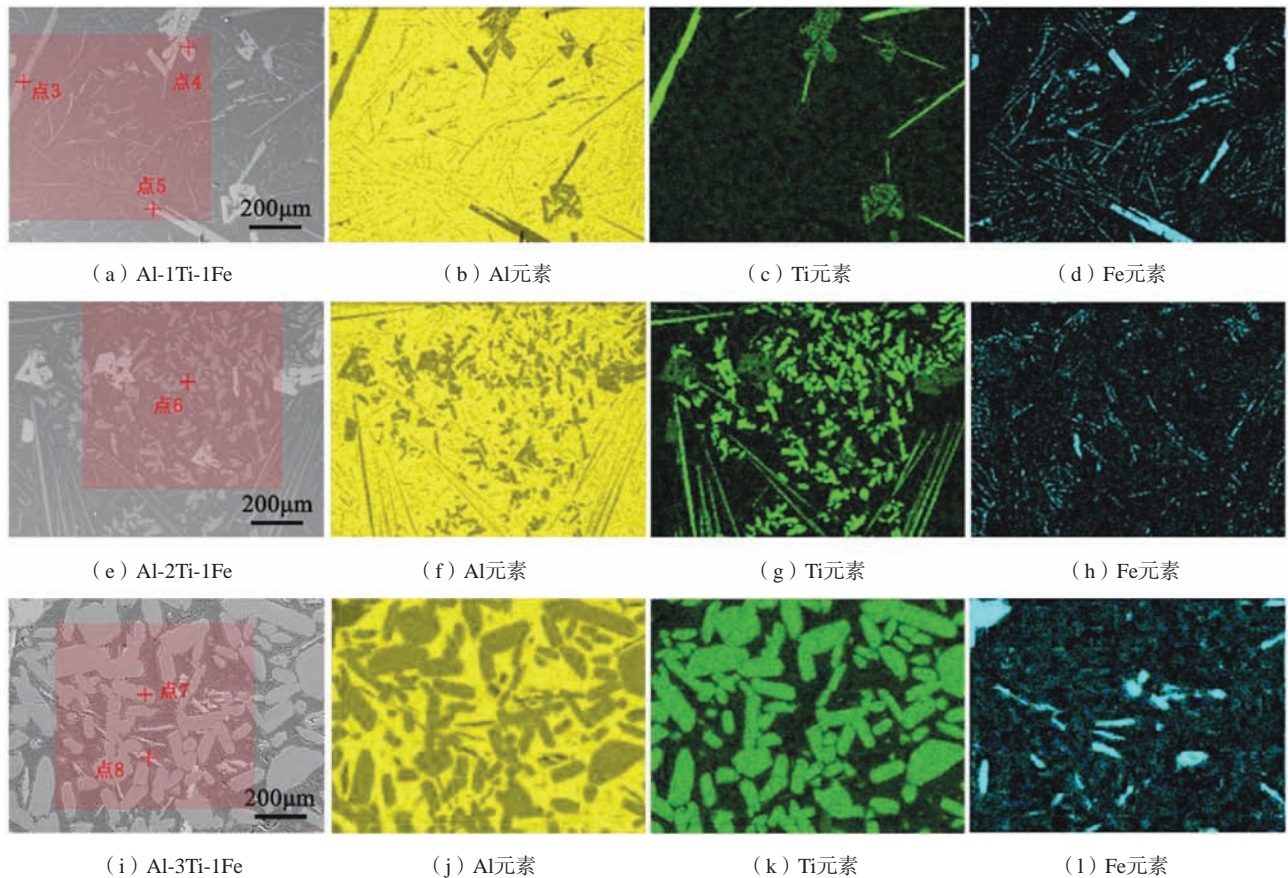


图5 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$)合金在缓慢冷却条件下的元素面扫分析

Fig. 5 Element surface scanning of $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$) alloys under slow cooling condition

和针片状相之中。添加合金元素Fe能够促进Ti以第二相形式析出，随着Ti含量的提高，Fe元素促进 Al_3Ti 相析出的效果显著提高。

由图6 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$)合金缓慢冷却条件下的XRD分析结果可知，合金主要由 Al_3Ti 、 Al_3Fe_4 (即 Al_3Fe)和 $\alpha-Al$ 组成。结合表1中的点元素分析结果，可以确定 Al_3Ti 相为针状，块状和短棒状相， Al_3Fe 相为针片状。由上述结果分析得出，在凝固过程中， Al_3Ti 相优先形核并长大，直至 Al_3Ti 相发生包晶反应：

$L+Al_3Ti \rightarrow \alpha-Al$ ， Al_3Ti 相作为反应物不断与液相反应生成 $\alpha-Al$ 。添加1%Fe后，合金中还会发生 $L \rightarrow \alpha-Al+Al_3Fe$ 的共晶反应。共晶反应温度与包晶反应温度相近^[16-19]。在凝固过程的后期阶段，在Al与Fe之间发生共晶反应时，熔体中的Fe与Al会形成 $Al-Al_3Fe$ 组织，从而消耗熔体中大量的Al原子，进而提高了Ti在Al基体中的比例。随着Ti含量提高，Ti与Al的比例越大， Al_3Ti 相析出的促进作用也越明显， Al_3Ti 相的体积分数也更大，表现为即使是在包晶反应温度下， Al_3Ti 相还会进一步

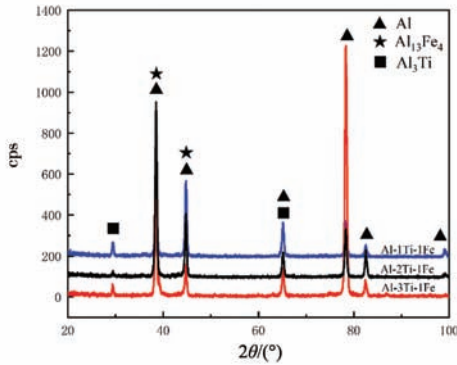


图6 缓慢冷却条件下Al-xTi-1Fe (x=1, 2, 3) 合金的XRD分析结果
Fig. 6 XRD diffraction analysis results of Al-xTi-1Fe (x=1, 2, 3) alloys under slow cooling condition

沉淀析出，直至反应完全。除此之外，共晶反应还会消耗作为包晶反应的反应物（液相），从而抑制包晶反应程度，减少了Al₃Ti相的消耗，最终导致棒状和块状Al₃Ti相的析出。

为了更加直观地分析Al-xTi-1Fe (x=1, 2, 3) 合金中Fe元素对高温相变反应的影响，选取Al-3Ti-1Fe合金作为研究对象，绘制了Al-3Ti-1Fe合金在平衡凝固条件下的凝固过程的示意图（图7），并结合Al-Ti和Al-Fe二元合金相图进行分析（图8）。在高温条件下，合金处于完全熔融的液相状态，如图7（a）所

示。随着温度的降低，当合金自高温液态冷却至合金线与液相线的交点时，开始凝固沉淀析出初生Al₃Fe与Al₃Ti相，初生Al₃Fe与Al₃Ti相从液相中不断析出并逐渐长大，液相的量不断减少，Al₃Ti相（初生Al₃Fe相）和液相分别沿着固相线与液相线变化，如图7（b）所示。随着温度继续下降至包晶（共晶）反应温度665℃时，合金开始发生包晶（共晶）转变。Fe和Ti在Al基体发生反应的过程中呈竞争析出关系。由于Fe与Al发生共晶转变形成Al-Al₃Fe共晶组织，会消耗合金中的Al原子，导致Ti在Al基体中的比例得到提高，从而进一步促进Al₃Ti相的析出。在此温度下，Al₃Ti相生长取向不明显，呈现为等轴的块状相。Al₃Ti相的析出和长大会阻碍Fe原子在合金中的扩散，导致初生Al₃Fe相的尺寸较小，如图7（c）所示。随着反应继续进行，液相逐渐减少，Al₃Ti相逐渐增大，凝固界面逐渐向液相推进，最终导致Al/Al₃Fe共晶组织无规律地围绕在Al₃Ti相与初生Al₃Fe相的周围，Al-3Ti-1Fe的相体积分数高达50.61%，如图7（d）所示。

2.2 金属型铸造条件下的凝固组织及相特征

图9为Al-xTi-1Fe (x=1, 2, 3) 合金在金属型铸造条件下的冷却速率曲线。由缓慢冷却条件热分析可知，Al₃Ti相的成相温度与Ti含量密切相关，Ti含量越

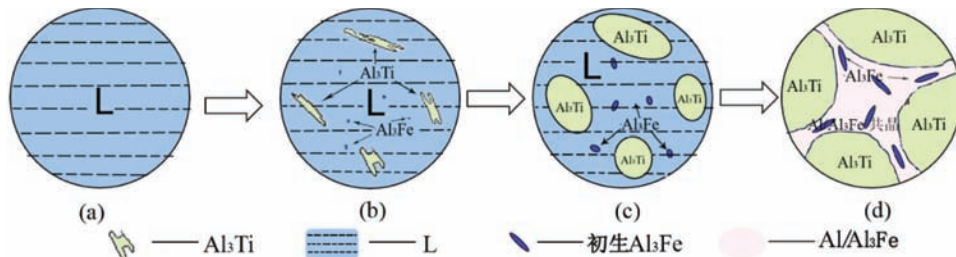
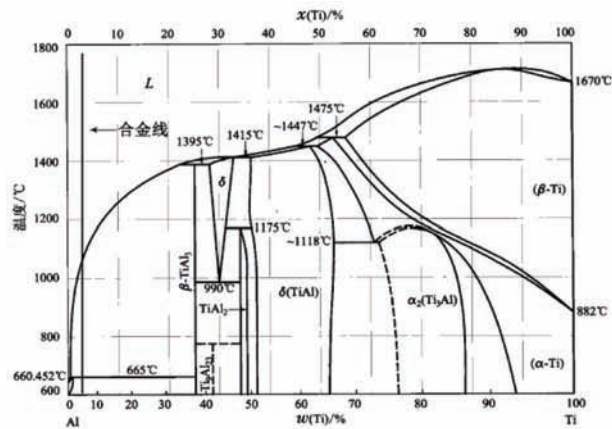
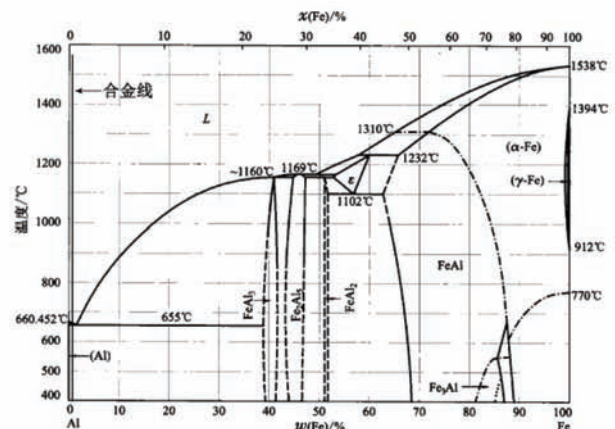


图7 Al-3Ti-Fe合金在近平衡凝固条件下的凝固过程示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of the solidification process of the Al-3Ti-Fe alloy under near-equilibrium solidification conditions



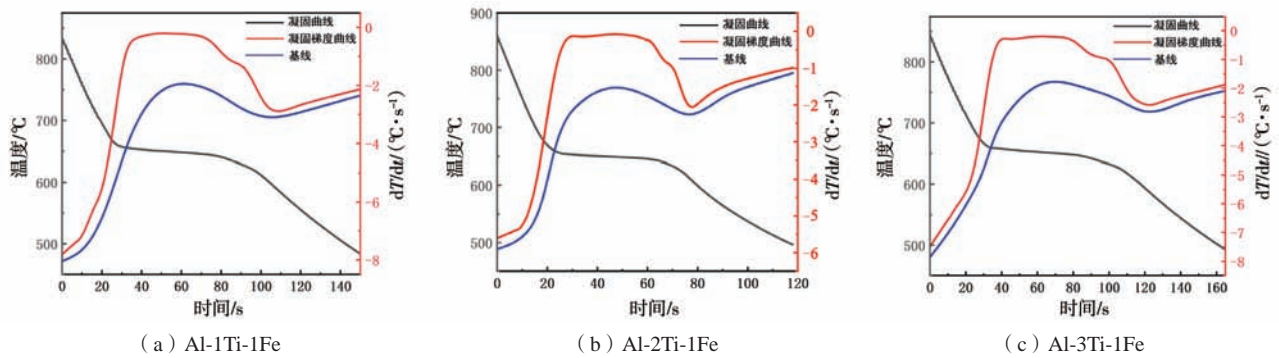
(a) Al-Ti二元相图



(b) Al-Fe二元相图

图8 Al-Ti和Al-Fe二元合金相图

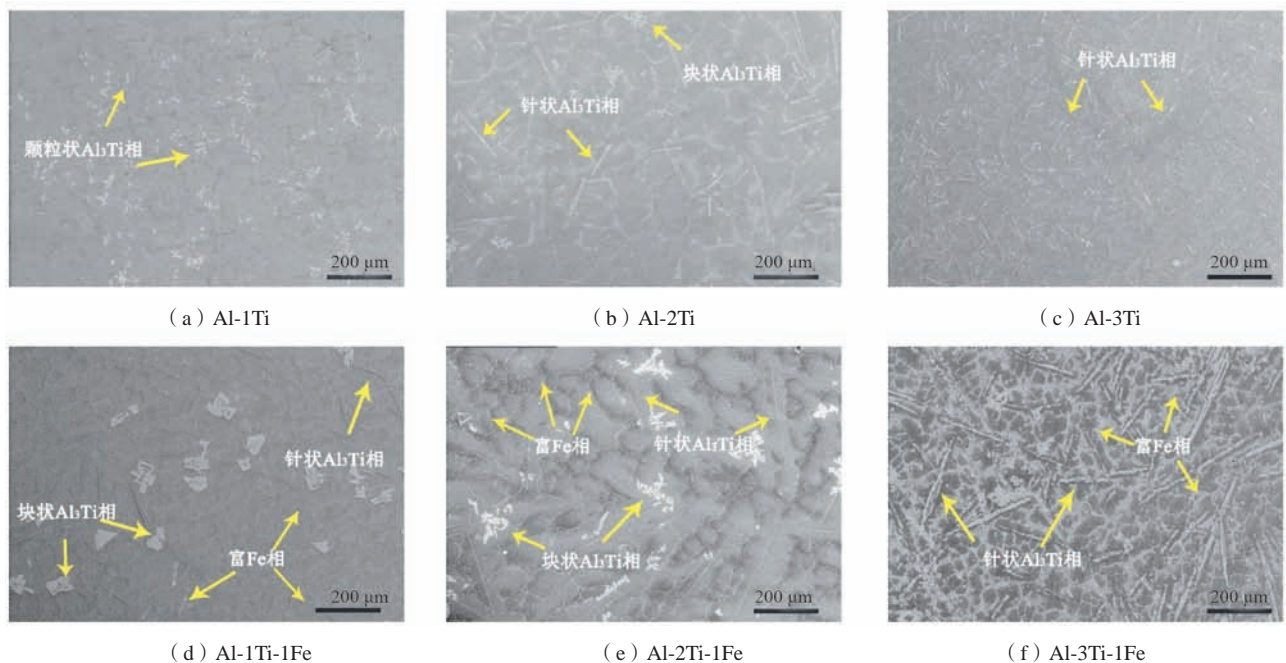
Fig. 8 Phase diagram of Al-Ti and Al-Fe binary alloys

图9 Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) 合金在金属型铸造条件冷却速率曲线Fig. 9 Cooling rate curves of Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys in metal mold casting conditions

高, Al_3Ti 相的析出温度也越高, 合金熔体接触模具的瞬间带来大量的热量交换能够导致 Al_3Ti 相沉淀析出。随着金属熔体浇注直至充型平稳, 合金与模具热量交换稳定, 冷却速率的变化也趋于稳定。 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$) 合金在凝固前的平均冷却速度 (Al_3Ti 相析出时的冷却速度) 约为 $5.96\text{ }^\circ\text{C/s}$, 以此来代表本文中金属型铸造条件下的冷却速度。在包晶反应 (共晶反应) 阶段, 释放的结晶潜热峰较为稳定, 没有出现明显的反应速率变化, 凝固进程较为平稳。

图10显示了 $Al-xTi$ ($x=1, 2, 3$) 和 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$) 合金在非平衡凝固条件下金属型铸造的SEM图。可以明显观察到第二相的形状及尺寸变化。在 $Al-1Ti$ 合金中, Al_3Ti 相呈颗粒状, 平均尺寸为 $18\text{ }\mu\text{m}$, 如图10 (a) 所示。随着Ti含量增加, Al_3Ti 相由颗粒状转变为块状, 针状, 其中块状相尺寸约为 $23\text{ }\mu\text{m}$, 如

图10 (b) 所示; Ti含量继续增加, 块状 Al_3Ti 相逐渐消失, Al_3Ti 相由长约为 $93\text{ }\mu\text{m}$ 、宽约为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 的针状转变为长约为 $69\text{ }\mu\text{m}$ 、宽约为 $13\text{ }\mu\text{m}$ 的短针状, 如图10 (c) 所示。添加1%的Fe后, 合金中第二相的形貌及体积分数发生显著变化。在 $Al-1Ti-1Fe$ 合金中, 第二相呈针状, 块状存在, 如图10 (d) 所示。随着Ti含量增加, 块状相由尺寸约为 $34\text{ }\mu\text{m}$ 转变为尺寸约为 $28\text{ }\mu\text{m}$ 的不规则块状相, 针状相由长约为 $84\text{ }\mu\text{m}$ 、宽约为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 转变为长约为 $121\text{ }\mu\text{m}$ 、宽约为 $17\text{ }\mu\text{m}$, 如图10 (e) 所示。随着Ti含量继续增加至3%, 块状相逐渐消失, 第二相全部以长约为 $96\text{ }\mu\text{m}$ 和宽约为 $13\text{ }\mu\text{m}$ 的针状相的形式存在, 如图10 (f) 所示。 $Al-xTi$ ($x=1, 2, 3$) 和 $Al-xTi-1Fe$ 合金 ($x=1, 2, 3$) 合金的相体积分数会随Ti含量增加而增加, $Al-xTi$ ($x=1, 2, 3$) 合金在金属型铸造条件下的相体积分数分别为3.37%、5.36%和

图10 $Al-xTi$ ($x=1, 2, 3$) 和 $Al-xTi-1Fe$ ($x=1, 2, 3$) 合金在金属型铸造条件下扫描电镜照片Fig. 10 SEM images of Al-xTi ($x=1, 2, 3$) and Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting conditions

7.32%；添加1%的Fe后， $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$) 合金的相体积分数分别为4.47%，6.55%，12.79%。

根据图10 (a) 至图10 (c)，可以观察到 Al_xTi ($x=1, 2, 3$) 合金中，随着Ti含量的增加， Al_3Ti 相形貌由最初的颗粒状逐渐转变为块状和针状，最终转变为短针状。当Ti含量为1%时，自由分布的 Al_3Ti 相被视为形核中心，所有颗粒都从形核中心开始生长。钛原子必须扩散和长距离迁移，以填补钛在边缘生长中的不足。因此，颗粒的生长速度会随着冷却时间的增加而降低，直到相邻的颗粒状相互接触，颗粒状的 Al_3Ti 相将停止生长。由于生长速率的变化， Al_3Ti 相呈带尖端的颗粒状。随着熔体温度的降低，(001)与熔体界面之间的过冷度增加到一个新的水平，不足以形成新的相，直到边缘的钛耗尽，颗粒才会停止生长。因此，合金中形成颗粒状 Al_3Ti 相。在较高冷却速率下，凝固时间太短，无法支持 Al_3Ti 相的生长，因此，大多数颗粒状 Al_3Ti 相都很小，分布也更为弥散^[12]，如图10 (a) 所示。随着Ti元素增加，合金中出现了部分块状

相，当Ti达到饱和状态时， Al_3Ti 相的形核驱动力足以在晶体中形成原子并在原子平面形核并沿[110]和[001]方向生长形成块状 Al_3Ti 相，如图10 (b) 所示。随着Ti元素继续增加至3%， Al_3Ti 相呈针状结构，针状颗粒是通过钛在铝熔体中的达到过饱和状态而在基体中沉淀析出的，其生长原理与 Al_3Ti 相在缓慢冷却过程中的生长原理相同，如图10 (c) 所示^[12-13]。

对于 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$) 合金而言，添加1%Fe后， Al_3Ti 相的析出和生长被进一步加剧，在 $\text{Al}-1\text{Ti}-1\text{Fe}$ 合金中便出现了在 $\text{Al}-2\text{Ti}$ 合金才会出现的块状 Al_3Ti 相^[13]，如图10 (d) 所示。随着Ti含量的进一步增加，由于Ti在合金中过饱和程度增加， Al_3Ti 相的析出温度也逐渐增加， Al_3Ti 相的形核驱动力增强，其晶体择优取向增强，最终导致合金中块状相数量逐渐减小，针状相数量逐渐增多^[20]，如图10 (e) 和图10 (f) 所示。

图11显示了金属型铸造条件下的 Al_xTi ($x=1, 2, 3$) 合金XRD分析结果以及 $\text{Al}-1\text{Ti}$ 合金和 $\text{Al}-2\text{Ti}$ 合金的

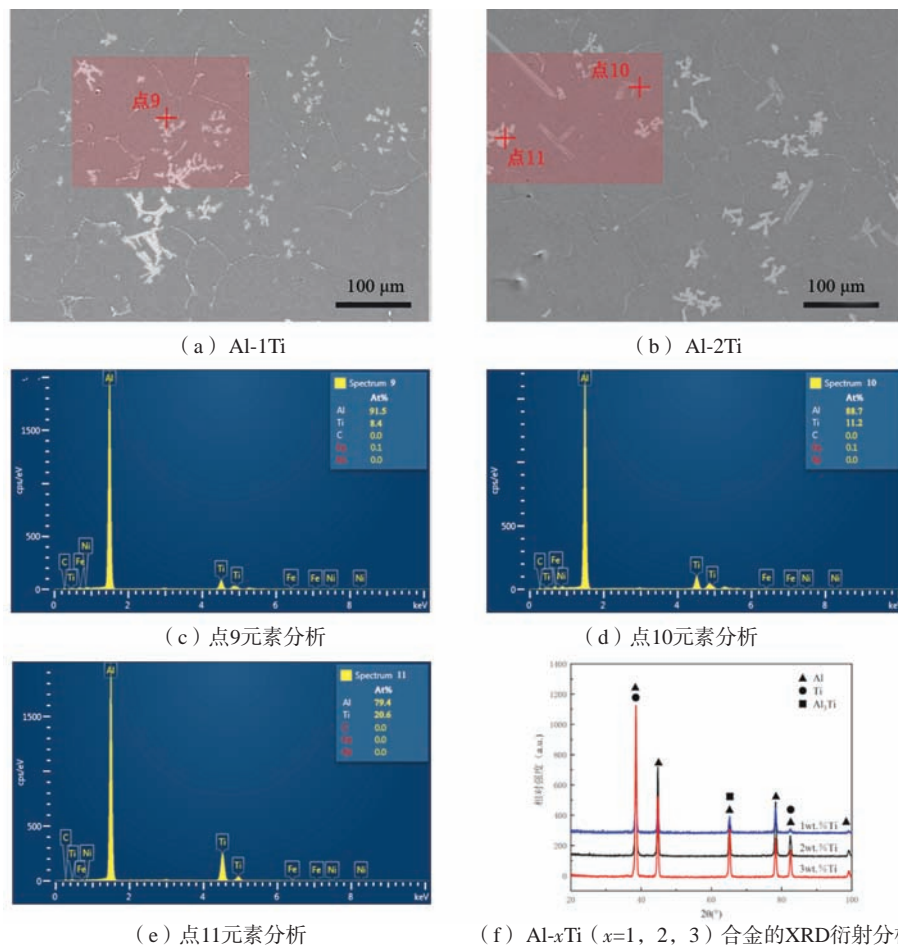


图11 $\text{Al}-1\text{Ti}$ 和 $\text{Al}-2\text{Ti}$ 合金在金属型铸造条件下SEM图及其合金中颗粒状，针状，块状相EDS结果分析和 Al_xTi ($x=1, 2, 3$) 合金的XRD衍射分析

Fig. 11 The SEM images of $\text{Al}-1\text{Ti}$ and $\text{Al}-2\text{Ti}$ alloys under metal mold casting conditions and the EDS results of granular, needle and block phases and the XRD diffraction analysis of Al_xTi ($x=1, 2, 3$) alloys were analyzed

SEM图以及EDS点元素分析结果。图11(a)中的颗粒状相与图11(b)中的块状相及针状相均富含Al元素和Ti元素。结合图11(f)中的XRD分析结果,可以确定这三种形态的第二相均为 Al_3Ti 相。

图12显示了 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$)合金金属型铸造条件下的SEM图以及EDS面扫分析。表3是图9(a)、图12(e)和图12(i)中点12至点15的点元素分析结果。结果表明,Fe元素倾向于聚集在 α -Al的枝晶间隙中,而Ti元素则集中于晶粒内部的第二相内。随着凝固过程的进行, α -Al会围绕 Al_3Ti 相成核并呈枝晶状生长,由于Fe在 α -Al中的溶解度较低^[21-24],Fe原子在晶体生长的过程中从 α -Al中排出并被推向固液界面

前沿。这一过程导致 α -Al枝晶不断生长,同时将Fe原子推挤至枝晶间的空隙,最终导致 Al_3Ti 相分布在晶粒内部,而枝晶间富Fe共晶组织分布在晶界处。由于金属型铸造条件下的冷却速率较快,包晶反应与共晶反应不充分,会导致Fe对 Al_3Ti 相的析出促进作用受到限制,导致金属型铸造条件下Fe对 Al_3Ti 相的析出促进作用没有缓慢冷却条件下的明显。

图13显示了 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$)合金金属型铸造条件下的XRD分析结果。结合表3中的点元素分析结果,可以确定针状和块状相是 Al_3Ti 相,枝晶间富Fe相为 Al_6Fe 相。

图14显示了 Al_xTi ($x=1, 2, 3$)和 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$

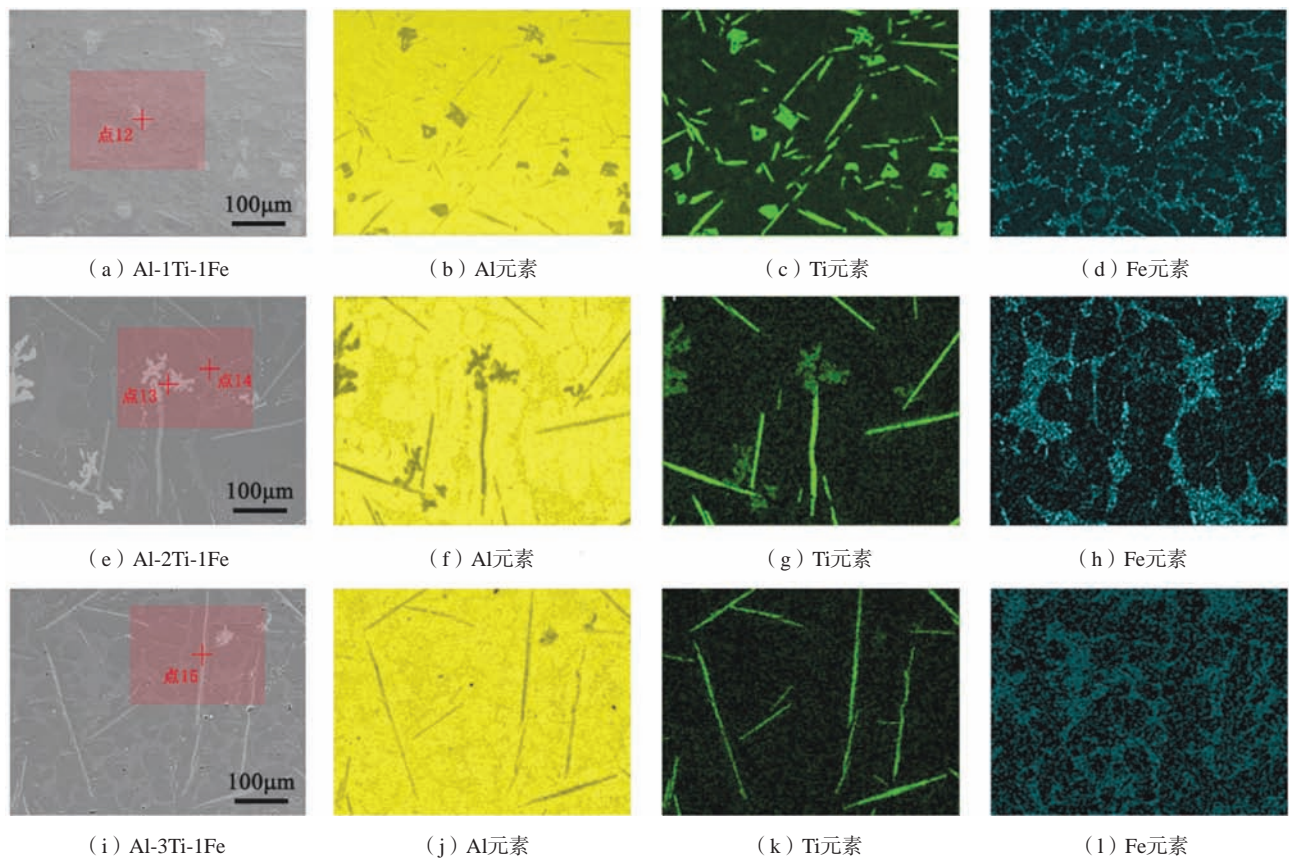


图12 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$)合金在金属型铸造条件下的EDS面扫分析

Fig. 12 Element surface scanning of $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting condition

表3 $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$)合金在金属型铸造条件下的点元素分析结果

Tab. 3 EDS point scan results of $\text{Al}_x\text{Ti}-1\text{Fe}$ ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting condition at. %

区域	Al	Ti	Fe
点12	76.1	23.9	0
点13	78.5	21.5	0
点14	88.1	0	11.9
点15	80.4	19.6	0

($x=1, 2, 3$)合金在非平衡凝固条件下金属型铸造的EBSD分析结果。可以观察到,在未添加Fe时,随着Ti含量的增加, Al_xTi ($x=1, 2, 3$)合金的晶粒平均尺寸依次为:151.2 μm 、126.1 μm 和77.8 μm 。添加合金元素Fe后,随着Ti含量的增加,合金晶粒的平均尺寸依次为:100.9 μm 、68.8 μm 和63.8 μm 。在两种条件下,随着Ti含量增加,晶粒有趋于等轴细化的变化趋势,在添加合金元素Fe后,晶粒尺寸更加细小且更加均匀。无论是添加合金元素Fe还是增加Ti含量,都会促进Ti原

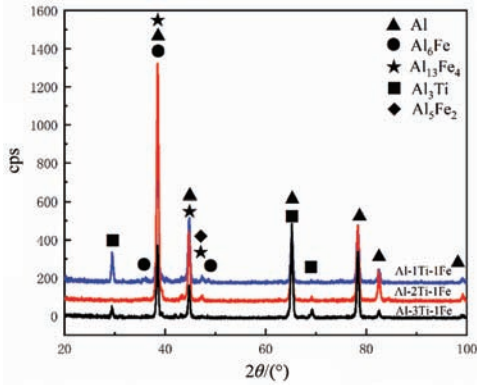
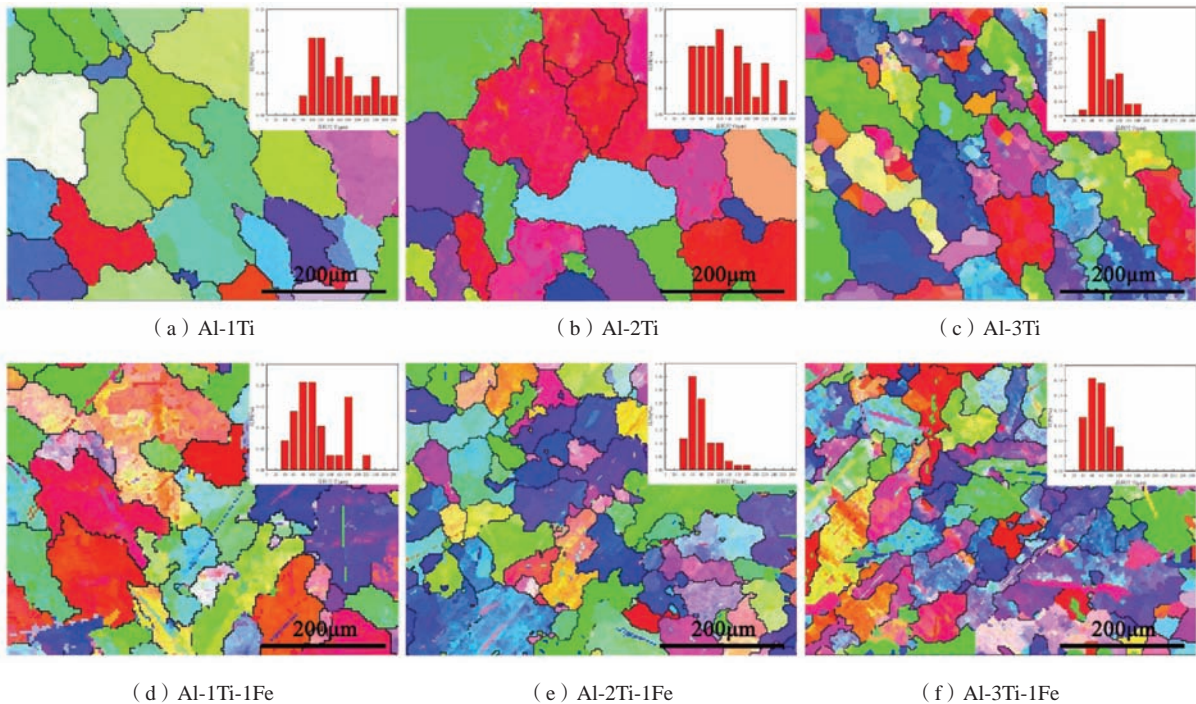


图13 金属型铸造条件下Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金的XRD衍射分析结果

Fig. 13 XRD diffraction analysis results of Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting condition

子在Al基体中达到过饱和状态。由于Ti的溶解度有限，在凝固过程中会优先形成 Al_3Ti 沉淀相， Al_3Ti 相的晶格类型及晶格常数均与基体相近 (Al_3Ti : $a=0.382$ nm, $c=0.856$ nm) 及 (α -Al: $a=0.4049$ nm) [1, 25]，且错配度极低 (约为2.1%) [26]，这些特性使得 Al_3Ti 相成为理想的异质成核中心。因此，随着Ti含量的增加及合金元素Fe的加入，晶粒有趋于细化的变化趋势。

图15为Al-xTi ($x=1, 2, 3$)和Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金在金属型铸造条件下的晶界取向差的统计数据图。图中高角度晶界 (HAGB) 为 $\theta > 15^\circ$ ，低角度晶界 (LAGB) 为 $2\theta < 15^\circ$ 。从图15 (a)中可以看出，在Al-xTi ($x=1, 2, 3$)合金中，Ti含量为1%时，其低角度晶界比例为11.83%，随着Ti含量增加，合金组织中低角度晶界所占比例逐渐增加至14.51%，见图15



(a) Al-1Ti (b) Al-2Ti (c) Al-3Ti (d) Al-1Ti-1Fe (e) Al-2Ti-1Fe (f) Al-3Ti-1Fe

图14 Al-xTi ($x=1, 2, 3$)和Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金在金属型铸造条件下的EBSD分析照片

Fig. 14 EBSD diagrams of Al-xTi ($x=1, 2, 3$) and Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting conditions

(b)。随着Ti含量继续增加至3%，凝固组织中低角度晶界占比增加至18.37%，见图15 (c)。在添加1%的Fe后，对于Al-1Ti-1Fe合金而言，其低角度晶界占比为15.40%，见图15 (d)；随着Ti含量的增加，合金组织中低角度晶界所占比例逐渐增加至18.01%，见图15 (e)；随着Ti含量继续增加至3%，凝固组织中小角度晶界占比增加至19.62%，见图15 (f)。无论是Ti含量的增加，还是在合金中加入1%的Fe，均会使凝固组织中的低角度晶界占比增加。低角度晶界、高角度晶界的数量均呈现出随着Ti增加而增多的变化趋势。随着Fe

元素的加入，晶界处Fe元素的偏距能够有效降低合金中的晶界能 (晶粒长大的驱动力)，从而抑制了 α -Al晶粒的形核和长大。

3 结论

(1) 在缓慢冷却条件下，随着Ti含量的增加，Al-xTi-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金中 Al_3Ti 相析出温度由780.16 $^{\circ}C$ 增加至950.88 $^{\circ}C$ ； α -Al的凝固温度范围从25.13 $^{\circ}C$ 降低到14.49 $^{\circ}C$ 。

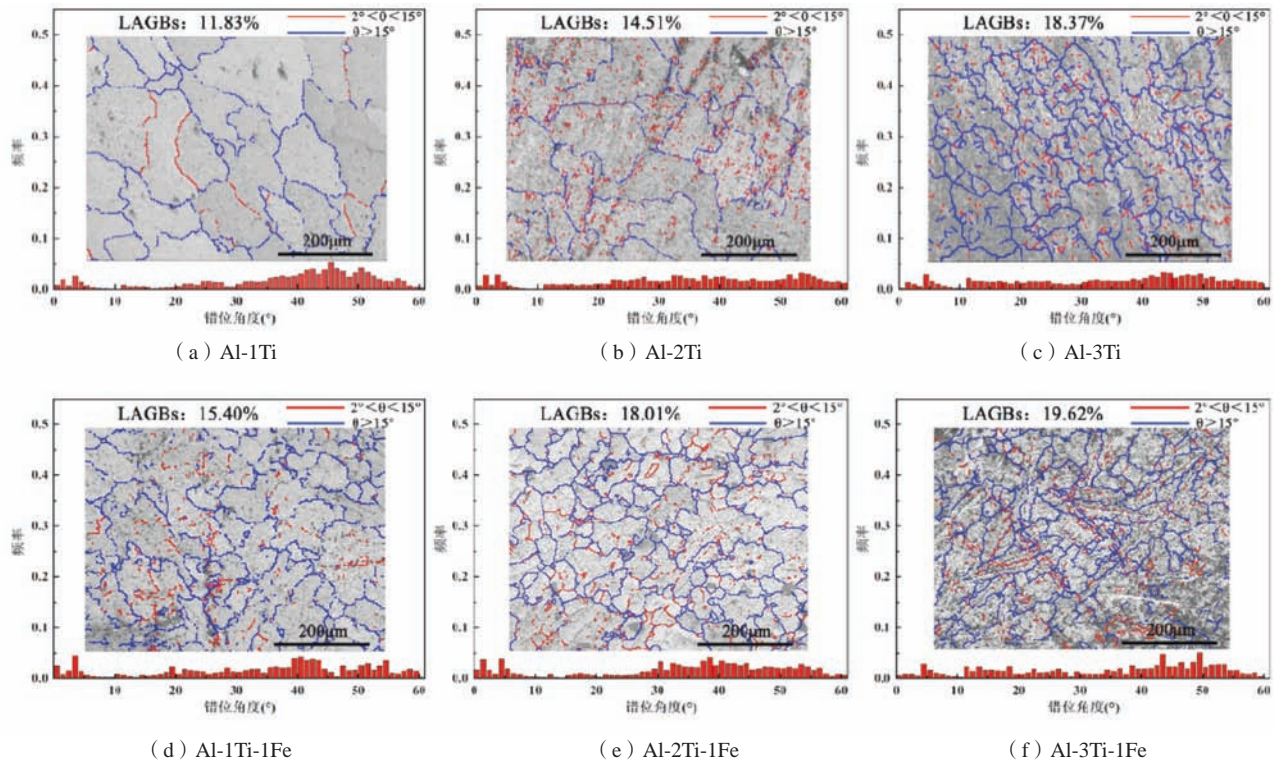


图15 Al- x Ti ($x=1, 2, 3$)和Al- x Ti-1Fe ($x=1, 2, 3$)合金在金属型铸造条件下的晶界图

Fig. 15 Grain boundary diagram of Al- x Ti ($x=1, 2, 3$) and Al- x Ti-1Fe ($x=1, 2, 3$) alloys under metal mold casting conditions

(2) 在缓慢冷却条件下, 未添加Fe元素的Al- x Ti ($x=1, 2, 3$)合金中Al₃Ti相主要以长针状存在; 添加1%的Fe后, Al₃Ti相由最初的块状, 长针状逐渐转变为短棒状, 最终呈现块状。Fe元素促进Ti原子在Al基体中达到过饱和状态, 改变Al₃Ti相的形貌。

(3) 在金属型铸造条件下, 未添加Fe元素的Al- x Ti ($x=1, 2, 3$)合金中Al₃Ti相随着Ti含量的提高, 其形貌由颗粒状转变为针状, 相体积分数由3.37%增长至7.32%; 添加1%的Fe后, Al₃Ti相逐渐由块状转

变为针状, 相体积分数由4.47%增长至12.79%。Fe会极大促进Ti以第二相的形式析出。

(4) 在金属型铸造条件下, 未添加Fe元素的Al- x Ti ($x=1, 2, 3$)合金的平均晶粒尺寸分别为151.2 µm、126.1 µm、77.8 µm; 在加入1%的Fe后, 合金的平均晶粒尺寸分别为100.9 µm、68.8 µm、63.8 µm, Fe元素的添加促进了Al₃Ti相的异质形核、对Al- x Ti ($x=1, 2, 3$)合金产生了明显的晶粒细化效果。

参考文献:

- [1] KIM B J, MOON K I, LEE K S. The effect of the third-element addition on the fatigue properties of mechanically alloyed Al-Ti alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 292 (1-2): 174-180.
- [2] GAO L, LI S, LIU L, et al. Preparation and toughness mechanism of in-situ Ti₃AlC₂ enhanced and toughened TiAl₃ matrix composites [J]. Intermetallics, 2023, 161: 107963.
- [3] LAKRA S, BANDYOPADHYAY T K, DAS S, et al. Synthesis and characterization of in-situ (Al-Al₃Ti-Al₂O₃)/Al dual matrix composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 842: 155745.
- [4] MA S, WANG X. Mechanical properties and fracture of in-situ Al₃Ti particulate reinforced A356 composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 754: 46-56.
- [5] SALARIEH S, NOUROUZI S, JAMSHIDI A H. An investigation on the microstructure and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu/Ti composite produced by compocasting [J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 16 (3): 1397-1414.
- [6] 蒋嗣本, 杨阳, 陆可馨. Fe含量对Al-Fe压铸铝合金导电率及机械性能的影响 [J]. 铸造技术, 2023, 44 (12): 1139-1143.
- [7] 袁晓光, 张韶华, 刘波, 等. Al-Fe基合金的半固态压缩变形特性 [J]. 机械工程学报, 2010, 46 (18): 85-90.
- [8] 苏勇, 陈翌庆, 曹庆平, 等. 快速凝固Al-Ti-Fe系合金的组织演化 [J]. 稀有金属材料与工程, 2002 (6): 423-426.
- [9] 王晶晶, 鲁晓宇, 阮莹. 三元Al-Ti-Fe合金的快速凝固组织演变研究 [J]. 铸造技术, 2013, 34 (4): 383-386.

- [10] KIMURA H, SASAMORI K, INOUE A. High strength Al-Ti-Fe alloys consisting of amorphous and fcc-Al phases prepared by rapid solidification [J]. *Materials Transactions Jim*, 1996, 37 (11) : 1722-1725.
- [11] KAWAMURA Y, LIU H B, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy Al-Ti-Fe alloys [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37 (2) : 205-210.
- [12] LIU Z, CHENG N, ZHENG Q, et al. Processing and tensile properties of A356 composites containing in situ small-sized Al₃Ti particulates [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 710: 392-399.
- [13] DING W, XIA T, ZHAO W. Performance comparison of Al-Ti master alloys with different microstructures in grain refinement of commercial purity aluminum [J]. *Materials*, 2014, 7 (5) : 3663-3676.
- [14] WANG X, JHA A, BRYDSON R. In situ fabrication of Al₃Ti particle reinforced aluminium alloy metal-matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 364 (1-2) : 339-345.
- [15] YANG R, ZHANG Z, ZHAO Y, et al. Effect of multi-pass friction stir processing on microstructure and mechanical properties of Al₃Ti/A356 composites [J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 62-69.
- [16] 向青春, 王静媛, 周振平, 等. 铝铁合金的研究进展与应用状况 [J]. *铸造*, 2006 (9) : 875-879.
- [17] 李高宏, 李建平, 夏峰, 等. 混杂增强相 (Al₃Ti-TiB₂-SiC) 的形成热力学分析 [J]. *铸造*, 2005 (5) : 450-454.
- [18] JOHN D H ST, HOGAN L M. Thermal stability in the Al-Al₃Ti system [J]. *Journal of Materials Science*, 1980, 15: 2369-2375.
- [19] 赵冠楠, 耿开杰, 郑增, 等. AlFe合金相变研究现状 [J]. *有色金属材料与工程*, 2016, 37 (6) : 301-308.
- [20] CHEN T J, LI J, HAO Y. Casting fabrication of in situ Al₃Ti-Al composites and their wear behaviors [J]. *China Foundry*, 2009, 6 (4) : 319-327.
- [21] 刘波, 袁晓光, 张韶华, 等. 铝铁合金半固态变形的组织演变 [J]. *塑性工程学报*, 2009, 16 (6) : 11-17.
- [22] LI R, LI Q, REN G, et al. Abnormal mechanical property evolution induced by heat treatment for a semi-solid forming hypereutectic Al-Fe base alloy [J]. *China Foundry*, 2015, 12 (3) : 208-213.
- [23] LIU B, YUAN X G, HUANG H J. Microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al-Fe alloys prepared by semi-solid formation [J]. *China Foundry*, 2011, 8 (4) : 424-431.

Effect of Fe Addition on Solidified Microstructure and Precipitates of Al-xTi(x=1, 2, 3) Alloys

BIAN Tong-bo^{1, 2}, XU Ke-nan¹, LIN Xue-jian¹, ZHENG BO-wen¹, SHEN Xiang-yang¹, HUANG Hong-jun¹, YUAN Xiao-guang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China, 2. Avic Shenyang Xinghua Aero-Electric Appliance Co., Ltd., Shenyang 110144, Liaoning, China)

Abstract:

The effects of Fe addition on the solidification microstructure and Al₃Ti phase precipitation of Al-xTi (x=1, 2, 3, alloys) were studied by means of scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, and electron backscatter diffraction. The results indicated that Fe could greatly promote the precipitation of Ti in the form of a second phase under slow cooling and metal mold casting conditions. Under the condition of slow cooling, with the increase of Ti content, the volume fraction of the Al₃Ti phase increased gradually, and the Al₃Ti phase existed in the form of long needles in Al-xTi (x=1, 2, 3, alloys). After the addition of 1% Fe, with the increase of Ti content, the Al₃Ti phase gradually transformed from the initial block, long needle-like to short rod-like, and finally to block. Under the condition of metal mold casting, with the increase of Ti content, the Al₃Ti phase in the Al-xTi (x=1, 2, 3, alloy) gradually transformed from granular to acicular, and the phase volume fraction increased from 3.37% to 7.32%. After adding 1% Fe, with the increase of Ti content, the Al₃Ti phase gradually transformed from block to acicular, and the phase volume fraction increased from 4.47% to 12.79%. The addition of Fe would promote the Ti atoms to reach a supersaturated state in the Al matrix, thus promoting the precipitation of the Al₃Ti phase. The Al₃Ti phase would give full play to the role of the heterogeneous nucleation core to promote the nucleation of α -Al and refine the grains.

Key words:

iron element; Al-Ti alloys; solidified microstructure; Al₃Ti phase