

[文章编号] 1004- 0609(2001)05- 0840- 06

原位生成 TiB₂/ Al-Si-Mg 复合材料的组织与性能^①

韩延峰, 刘相法, 边秀房

(山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

[摘要] 结合 LSM 法和 MCR 法原位反应生成 TiB₂ 粒子增强 Al-Si-Mg 复合材料。研究发现: 原位生成 TiB₂ 粒子呈等轴状且尺寸 < 1 μm, 大都均匀分布在共晶组织中, 与共晶 Si 交织在一起, 在 α(Al) 中只有少量的 TiB₂ 粒子; 原位 TiB₂ 粒子可明显强化 Al-Si-Mg 复合材料, 且随着 TiB₂ 粒子数量的增加, 强化效果也随之提高, 而且延伸率也略有升高, 如 6% TiB₂/ZL104 复合材料室温拉伸强度可达 296 MPa, 延伸率为 5.5%; 热处理(T₆) 可将共晶 Si 由原先的连续棒状变为孤立的颗粒状, 大幅度提高材料抗拉强度, 使 6% TiB₂/ZL104 复合材料室温拉伸强度达 386 MPa, 而材料仍属于韧性材料。

[关键词] TiB₂/Al-Si-Mg 复合材料; 原位反应; 显微组织; 力学性能

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

金属基复合材料(MMCs)具有高比强度、高比模量、耐磨及耐高温等优良性能,在航空航天和汽车制造等行业中具有广阔的应用前景^[1~5],对它的研究正成为当今复合材料研究的热点之一。Al-Si-Mg 合金具有优良的铸造性能,如收缩率小、流动性好、气密性好和热裂倾向小等,经过变质后,还具有良好的力学性能、物理性能和切削加工性能,在所有铝合金中,品种最多,用量最大。如用它作为复合材料的基体必将使复合材料得到更为广泛的应用。而 TiB₂ 粒子具有高熔点、高硬度和高弹性模量,是一种比较理想的增强相。将这两者结合起来得到的复合材料将会是一种高性能、应用广泛的材料^[6]。

目前,虽然国内外关于 TiB₂ 粒子增强铝基复合材料的研究十分广泛,但对 TiB₂ 粒子增强 Al-Si-Mg 复合材料的报道却不多。作者研究了 TiB₂/Al-Si-Mg 复合材料,基体合金之所以采用 Al-Si-Mg 合金中的近共晶成分合金 ZL104,主要原因是近共晶成分 Al-Si-Mg 合金具有高的综合性能^[7]。

1 实验

实验采用的基体合金为 ZL104 合金,原位生成 TiB₂ 粒子的原料为纯度为 99.0% 的 K₂TiF₆ 和纯度为 98.0% 的 KBF₄。试验所采用的复合材料制备工

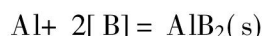
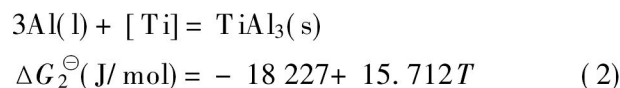
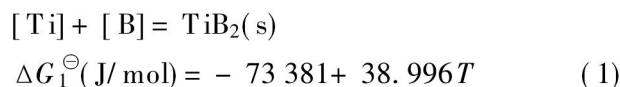
艺为结合 LSM 法和 MCR 法原位直接反应法。

先将基体合金在中频感应炉中熔化,并过热至 800 °C 以上,将按 TiB₂ 化学计量比配好的 K₂TiF₆ 和 KBF₄ 混合盐分别按能生成 1%, 2% ..6% TiB₂ (质量分数,下同)的量加入到铝合金熔体中,用石墨棒充分搅拌,待反应完毕后将熔渣倒出。然后降低熔体温度至 750 °C,加入自制精炼剂进行精炼和除气,在这一过程中要适当进行搅拌。加入适量 Al-10Sr 中间合金进行变质处理。保温 10~ 20 min 后,在 750 °C 下浇入金属型,得到拉伸试样,并对部分 6% TiB₂/ZL104 试样进行 T₆ 处理。在 IN-SPRON8502 变液伺服疲劳试验机上测量延伸率和抗拉强度;组织观察在 JCSA-733 扫描电镜上进行。

2 结果及分析

2.1 复合材料的相组成

熔体中的 Al, Ti 和 B 之间发生反应可能生成的相有 TiB₂, TiAl₃ 和 AlB₂, 其反应方程式及自由能表达式^[8]如下:



① [基金项目] 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(9814)
[作者简介] 韩延峰(1979-),男,硕士研究生。

[收稿日期] 2000- 12- 21; [修订日期] 2001- 03- 12

$$\Delta G_3^\ominus (\text{J/mol}) = -48072 + 36.363T \quad (3)$$

由上面 3 式可以看出, Ti 和 B 反应生成 TiB₂ 的自由能最低, 也就是说熔体中 TiB₂ 的形成能力最强。但熔体反应是一个复杂的过程, 它除受反应热力学的影响外, 还要受反应动力学的影响。因此, 要促使 TiB₂ 的形成, 抑制 TiAl₃ 和 AlB₂ 的产生, 就要严格控制各元素的比例。图 1 为 6% TiB₂/ZL104 的 X 射线衍射图, 从图中可以看出, 材料的相组成主要为 Al, Si 和 TiB₂, 并没有可分辨的其它衍射峰存在。这说明脆性相 TiAl₃ 的生成得到了有效地抑制。

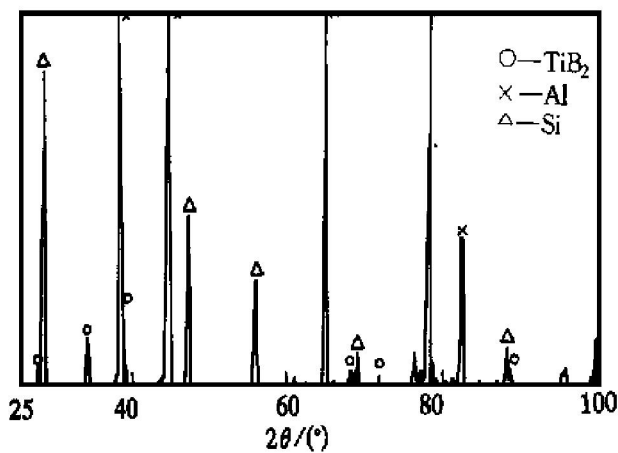


图 1 6% TiB₂/ZL104 复合材料 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of 6% TiB₂/ZL104 composite

2.2 复合材料的显微组织

2.2.1 铸态复合材料显微组织

有关采用氟盐反应法制备铝合金细化剂的报道

很多, 本文采用此法可制备出组织良好, 性能稳定的复合材料^[9]。增强相粒子的形状、尺寸和空间分布在很大程度上影响着材料的力学性能。图 2 为 6% TiB₂/ZL104 复合材料的 SEM 照片。从图 2(a) 中可以看出, 原位生成的 TiB₂ 粒子呈细小等轴状, 尺寸都在 1 μm 以下, 且在共晶区内均匀分布。文献[10~12]中认为由于 TiB₂ 粒子所起的形核核心作用, 凝固后粒子均匀分布在铝基体上。而在本研究中情况却不是如此, 从图 2(b) 可以看到 α(Al) 内只有少量的 TiB₂ 粒子, 大部分均匀地分布在共晶组织中及 α(Al) 边界上, 与共晶 Si 交织在一起。TiB₂ 粒子之所以未能大量地成为 α(Al) 结晶核心, 作者认为主要是由于合金熔体中没有过量的 Ti, 这一点可从衍射图中未出现可分辨的 TiAl₃ 峰得以证实。由于没有过量的 Ti, TiB₂ 表面就不能形成富 Ti 层, 从而使 TiB₂ 粒子的形核能力大大降低。

TiB₂ 粒子在组织中的分布与熔体的凝固过程有关, 凝固过程示意图如图 3 所示。熔体处于液态时, 由于 TiB₂ 粒子尺寸细小, 根据 Stoks 公式可知, TiB₂ 粒子在几个小时内将均匀地悬浮在熔体中。当凝固开始后, 由于 Sr 的作用将使 α(Al) 作为先析相先行析出。而 TiB₂ 粒子和合金熔体热传导系数之比 $K_p/K_m < 1$, 根据 Zubko 的研究以及 TiB₂ 表面未能形成富 Ti 层, 此时大量的 TiB₂ 粒子将被“排出”到界面前的熔体中, 只有少数粒子被先析相所“吞食”。由于 α(Al) 的析出, 界面前沿的熔体将由近共晶成分变为过共晶成分, 随后结晶时就会出现一些初晶 Si, 使得被“排出”的 TiB₂ 粒子与其交织在一起(如图 2(b))。而对于大量处于共晶区

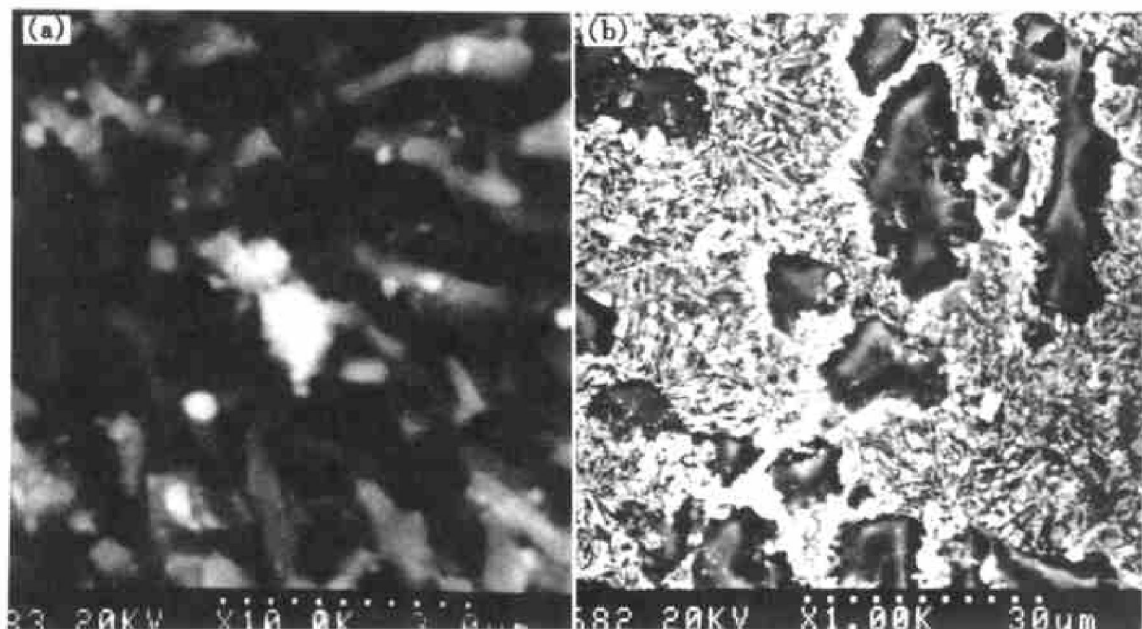


图 2 6% TiB₂/ZL104 复合材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of 6% TiB₂/ZL104 composite

的 TiB_2 粒子来说, 由于共晶成分合金的结晶方式为共生生长, 共晶 Si 和 $\alpha(Al)$ 彼此合作一起生长, 而且其凝固温度范围很窄, 在很短的时间内凝固就得以完成, 因此 TiB_2 粒子不会发生偏聚, 而是均匀地分布在共晶组织内。

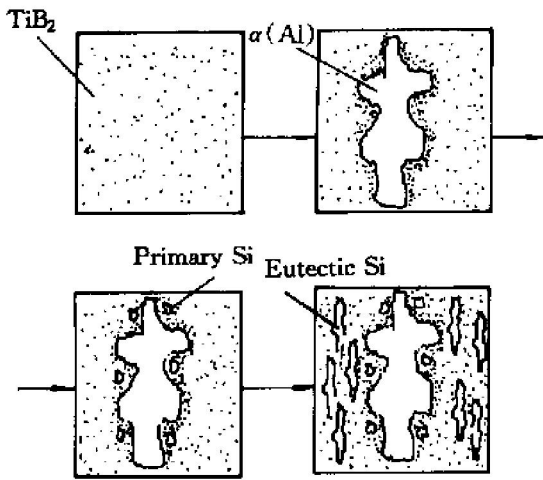


图3 凝固过程示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of solidification

TiB_2 粒子被排出到凝固界面前沿后, 必然会对 Al 和 Si 的双向扩散产生阻碍作用, 从而使 $\alpha(Al)$ 的生长受到“阻挡”, 使得原先较粗大的 $\alpha(Al)$ 得到细化, 如图 4 所示。 TiB_2 粒子之所以能引起 $\alpha(Al)$ 细化, 不排除一部分 TiB_2 粒子所起的异质核心的作用, 但作者认为最重要的原因是 TiB_2 粒子的“阻挡”作用。随着 TiB_2 粒子数量增加, 其引起的“阻挡”作用越大, $\alpha(Al)$ 的细化程度也越显著; 而且

$\alpha(Al)$ 与共晶区的界面变得凹凸不平, 这从一个侧面证明了作者观点是合理的。随着组织中共晶区的扩大, TiB_2 粒子在整个组织中的分布更加弥散和均匀, 这正是作者选择近共晶成分 $Al-Si-Mg$ 合金的另一个重要原因。

2.2.2 热处理(T_6)对复合材料微观组织的影响

由于 TiB_2 粒子的存在, 使得热处理对复合材料的微观组织产生巨大的影响, 如图 5 所示。热处理前呈连续棒状的共晶 Si, 在热处理后变为孤立的颗粒状, 这为共晶 Si 的球化处理提供了一种新思路。铸态下共晶 Si 的平面形貌为连续的棒状, 其立体形貌为珊瑚状, 本身就存在很多薄弱区域, 如分枝的根部等。又由于 TiB_2 粒子的存在, 共晶 Si 的生长也会受到它的阻挡, 从而使共晶 Si 表面变得更加凹凸不平, 存在的薄弱区域增加。在热处理的加热、保温阶段, 薄弱区域的共晶 Si 就会溶解, 固溶到基体中, 从而使共晶 Si 发生解离, 从原先的连续棒状变为孤立颗粒状, 而固溶到基体中的 Si 在随后的时效过程中也会以颗粒状析出。

2.3 复合材料的力学性能

2.3.1 铸态复合材料的力学性能

TiB_2 粒子的存在必然会对材料的力学性能产生一定的影响, 其影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出, TiB_2 粒子可显著提高复合材料的室温抗拉强度, 且随着 TiB_2 粒子含量的增加, 提高幅度也随之加大。当 TiB_2 粒子含量为 6% 时, $TiB_2/ZL104$ 复合

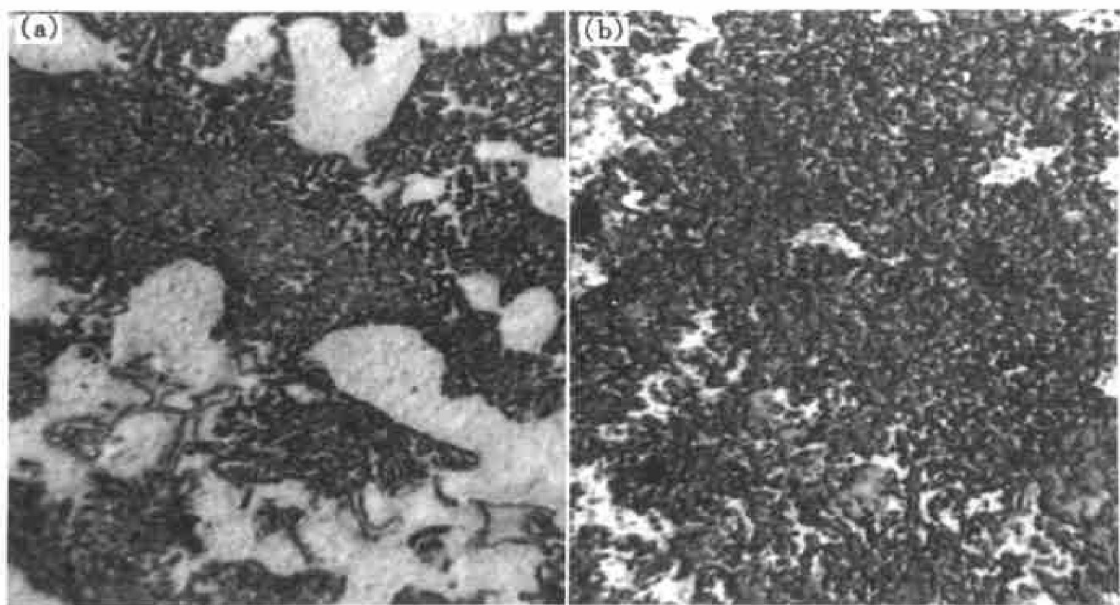


图4 TiB_2 粒子对 $\alpha(Al)$ 的影响

Fig. 4 Influence of TiB_2 particles on morphology of $\alpha(Al)$

(a) 1% $TiB_2/ZL104$; (b) 6% $TiB_2/ZL104$

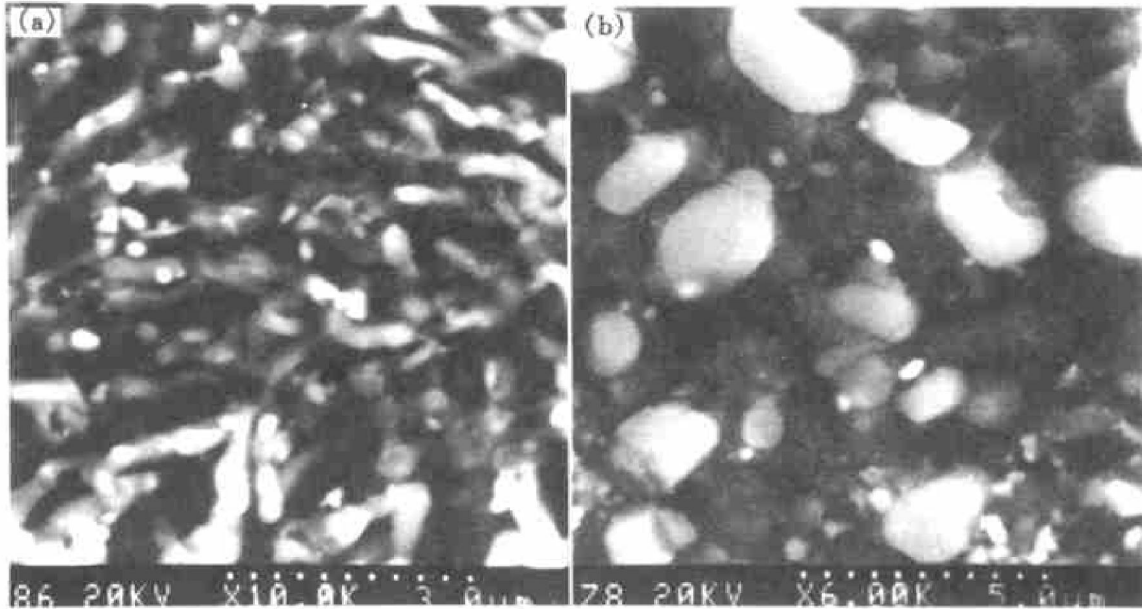


图 5 热处理(T₆)对 6% TiB₂/ ZL104 复合材料微观组织的影响

Fig. 5 Influence of heat treatment (T₆) on microstructure of 6% TiB₂/ ZL104 composite

(a) —Before heat treatment; (b) —After heat treatment

材料的室温抗拉强度 σ_b 可达 296 MPa, 比基体强度 270 MPa 提高了 14.7%。在抗拉强度提高的同时, 材料的延伸率不仅没有下降, 反而呈提高的趋势, 这可从图 7 所示的试样断口由韧窝组成这一事实得以证明。

TiB₂ 粒子之所以能提高材料的强度, 首先是由于材料受载时, 位错与 TiB₂ 粒子相互作用所产生的弥散强化。另一个原因是由于 TiB₂ 粒子和基体的热膨胀系数的差异, 在 TiB₂ 粒子周围产生大量的附加位错, 从而引起抗拉强度大幅度提高。如上所述 TiB₂ 粒子引起 α (Al) 的细化, 使晶粒尺寸减小。根据 Hall-Petch 公式(式(3)), 可见细晶强化是

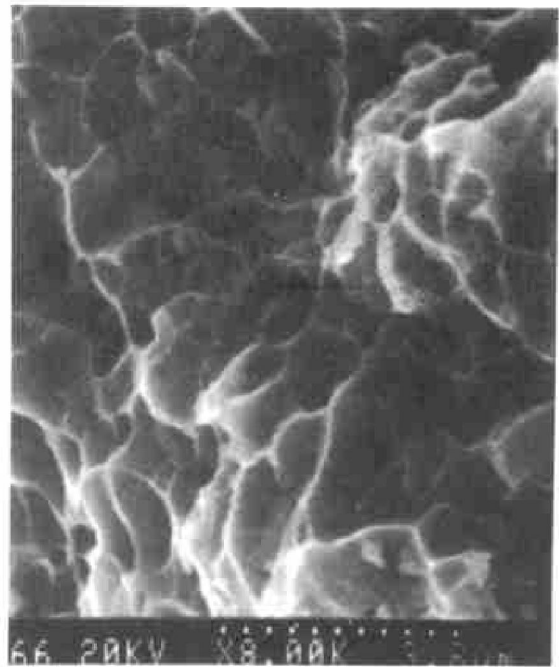


图 7 6% TiB₂/ ZL104 复合材料断口形貌(SEM)

Fig. 7 Fracture surface image (SEM) of 6% TiB₂/ ZL104 composite

一种重要的强化机制。

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (3)$$

式中 σ_s 为材料的屈服强度; σ_0 为一常数, 大体相当于单晶体金属的屈服强度; d 为各晶粒的平均直径; K 为表征晶界对强度影响程度的常数。

复合材料在强度提高的同时, 塑性和韧性反而略有提高。其原因主要是晶粒细化引起材料塑韧性的改善, 以及 TiB₂ 粒子引起的组织中共晶 Si 及其

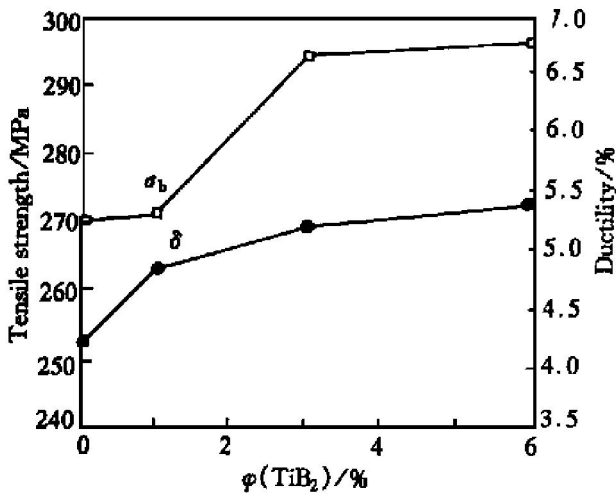


图 6 TiB₂ 粒子对复合材料力学性能的影响

Fig. 6 Influence of TiB₂ particles on mechanical properties of composite

自身的均匀化。这两方面对塑韧性的改善抵消了由于TiB₂粒子存在所引起的韧性下降,就使得材料的延伸率略有提高。

2.3.2 热处理对复合材料力学性能的影响

热处理对复合材料微观组织的改变必会对材料的力学性能产生影响,如图8所示。从图中可以发现热处理可使6% TiB₂/ZL104复合材料的室温抗拉强度由原先的296 MPa提高至386 MPa,提高幅度达30%,而且延伸率仍为5%。强度提高幅度如此之大,主要原因是固溶共晶Si在基体上的析出以及时效时大量第二相的弥散析出。而延伸率仍保持在塑性范围,这主要是由于原先呈连续棒状的共晶Si变为孤立颗粒状,从而引起对复合材料塑性和韧性的改善。

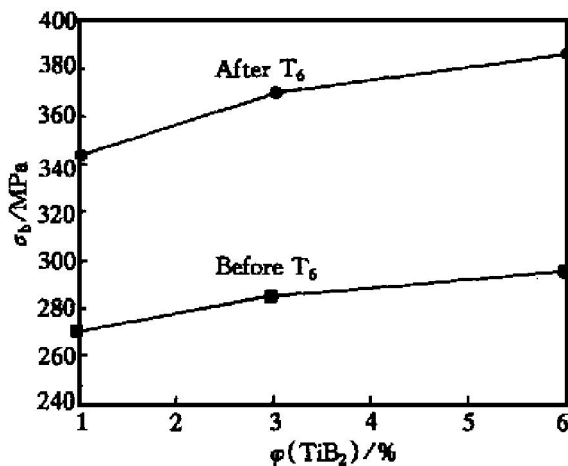


图8 热处理(T₆)前后TiB₂/ZL104复合材料的室温拉伸强度

Fig. 8 Tensile strength (room temperature) of TiB₂/ZL104 composite before and after heat treatment (T₆)

3 结论

1) 原位生成的TiB₂粒子呈细小等轴状,尺寸都小于1μm,大多数TiB₂粒子均匀分布在共晶组织中,与共晶Si交织在一起,而在α(Al)中只有少量的TiB₂粒子。熔体凝固时,大量的TiB₂粒子被排出到凝固前沿,其对α(Al)的阻挡作用使α(Al)细化,且使组织中的相分布更加均匀。

2) TiB₂粒子可以显著提高复合材料的室温抗拉强度,且随着TiB₂粒子含量的提高,强化幅度随之增加,而且强化后的材料仍属于塑性材料。6% TiB₂/ZL104复合材料室温抗拉强度可达296 MPa,比基体强度提高了14.7%,而且延伸率为5.4%。

3) 热处理(T₆)可以使铸态下呈连续棒状的共晶Si发生解离,变为孤立的颗粒状,并使6% TiB₂/ZL104复合材料室温抗拉强度提高30%,达386 MPa,而延伸率为5%,仍属于韧性材料。

[REFERENCES]

[1] Lloyd D J. Particle reinforced aluminum magnesium composites [J]. International Materials Reviews, 1994, 39 (1): 1- 22.

[2] Feest E A, Kyong R M. Who can profit from the use of metal matrix composites [J]. Metallurgic, 1996, 3: 113 - 119.

[3] Wood J V, Davies P, Kellie J L F. Properties of reactively cast aluminium-TiB₂ alloy [J]. Mater Sci Tech, 1993, 9(10): 833- 840.

[4] LONG Chur-guan (龙春光). TiC/ 2618 复合材料的再结晶过程及高温性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 740 - 743.

[5] ZHAO Ping(赵平). 残余孔洞对莫来石短纤维/ ZL109 复合材料强度的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9 (4): 744- 747.

[6] YANG Ping(杨平). 原位生成铝基复合材料凝固组织中 TiB₂ 粒子的特征 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 752- 758.

[7] QI Guang-hui(齐广慧). AlSi 合金宏观晶粒的尺寸突变与结构演化 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2000, 36(3): 225- 229.

[8] BIAN Xiur-fang(边秀房). Genetics of Casting Metals(铸造金属遗传学) [M]. Jinan: Shandong Science and Technique Press, 1999. 50- 52.

[9] HAN Yan-feng(韩延峰). 原位生成 TiB₂/ ZL102 复合材料的研究 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 2000, 6: 35- 37.

[10] FANG Xin-xian(方信贤). 熔体直接反应生成 TiB₂ 对 ZL101 硅相形貌及变质剂变质效果的影响 [J]. Foundry(铸造), 2000, 49(5): 272- 275.

[11] ZHAO Fang-xin (赵芳欣). LSM 法制备 TiB₂/ AlSi 复合材料的研究 [J]. Foundry(铸造), 1998, 12: 13 - 16.

[12] ZHAO Fang-xi(赵芳欣). 原位生成铸造 TiB₂/ AlSi 复合材料的微观特征及弹性模量 [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金), 1999, 5: 10- 11.

Microstructures and mechanical properties of in situ $\text{TiB}_2/\text{Al-Si-Mg}$ composites

HAN Yan-feng, LIU Xiang-fa, BIAN Xiur-fang

(The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education,
Shandong University, Jinan 250061, P. R. China)

[Abstract] In-situ TiB_2 particulate reinforced Al-Si-Mg composites were fabricated by combining LSM method with MCR method. It is found that the shape of the in situ TiB_2 particles is equiaxed, their size is less than $1\ \mu\text{m}$, most of them uniformly distribute in eutectic structures and are interlaced with eutectic Si, and there is a few of TiB_2 particles in $\alpha(\text{Al})$. It is also found that TiB_2 particles can enhance the tensile strength of the composites, and with TiB_2 particles increasing the degree of enhancement is increased and the ductility is also raised slightly. For example, the tensile strength of 6% $\text{TiB}_2/\text{ZL104}$ composites is as high as 296 MPa, and its ductility is 5.5%. Heat treatment can change the eutectic Si from continuous rod-like to isolated particle-like and increase the tensile strength of the composites considerably. The tensile strength of 6% $\text{TiB}_2/\text{ZL104}$ composites after heat treatment can be enhanced to 386 MPa, however the composites after heat treatment also belong to plastic material.

[Key words] $\text{TiB}_2/\text{Al-Si-Mg}$ composites; in-situ reaction; microstructure; mechanical properties

(编辑 朱忠国)