复 合 材 料 学 报　　第21卷　第4期　8月　2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 4　August　2004

文章编号: 1000-3851(2004)04-0087-05

原位生成 TiB_2/ZA27 复合材料的制备与性能

崔　峰[1,2]，耿浩然[2,*]，钱宝光[1]，田宪法[1]，郁　可[3]

(1. 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;
2. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022;
3. 山东大学 物理与微电子学院, 济南 250100)

摘　要:　以Al熔液为载体，采用原位反应生成形状规则、尺寸细小的TiB_2颗粒相，再将TiB_2颗粒传递到ZA27合金中，形成TiB_2颗粒增强的ZA27复合材料。采用合理的熔炼工艺促进了TiB_2颗粒在基体中的均匀分布。实验结果显示，TiB_2颗粒在ZA27复合材料中，分布均匀，平均直径在3 μm以下。TiB_2颗粒的加入使得复合材料的晶粒明显细化，并随着TiB_2颗粒含量增加，复合材料的抗拉强度、硬度明显提高，2.1% TiB_2/ZA27复合材料与基体合金相比室温抗拉强度提高13%、布氏硬度提高21%，弹性模量也有所提高，在强度、硬度及弹性模量提高的同时，材料的塑性并未恶化，延伸率略有提高，另外，材料的热膨胀系数随着TiB_2颗粒的加入有所降低。

关键词:　原位反应; TiB_2; ZA27复合材料

中图分类号:　TG146　　**文献标识码:** A

6; -@6AB PROCESSING AND PROPERTIES OF TiB_2/ZA27 COMPOSITES

CUI Feng[1,2], GENG Haoran[2,*], QIAN Baoguang[1], TIAN Xianfa[1], YU Ke[3]

(1. The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,
Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China;
3. School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract:　In-situ TiB_2 particles reinforced ZA27 composites were produced by two steps. As beginning, the reaction of creating TiB_2 was processed in melting Al. After that, the second step, as a master alloy, TiB_2/Al material was used to fabricate TiB_2/ZA27 composites. It is found that the TiB_2 particles whose size is less than 3 μm distribute in ZA27 matrix uniformly and the shape of them is equiaxed. The test results show that the tensile strength and hardness of the composites are enhanced observably following the refinement of matrix grain with the increase of TiB_2 particles. For example, the tensile strength of the 2.1% TiB_2/ZA27 composite is as high as 472 MPa when the hardness is 126 HB. The thermal expansion coefficient of 2.1% TiB_2/ZA27 decreases compared with that of ZA27 alloy while the elastic modulus increases. At the same time, the ductility of the composites has not deteriorated and the elongation is also raised slightly.

Keywords:　in-situ reaction; TiB_2; ZA27 composites

与众多黑色及有色合金相比，锌-铝合金具有低能耗、原材料丰富、铸造性能和机加工性能好等优点，另外，还以其良好的力学性能和耐磨性能使其作为滑动轴承和模具材料得到广泛的应用[1,2]。为了进一步改善锌-铝合金的性能，特别是高温性能，世界各国的研究人员对纤维、晶须或颗粒增强如碳纤维、Al_2O_3纤维、SiC晶须、TiC_p、硅、石墨、金刚砂等增强锌基复合材料进行了研究[3~8]，并取得了一定的进展。

本文中选用TiB_2颗粒作为ZA27锌合金增强相进行了研究。TiB_2是一种高熔点(2790℃)、高硬度(960 HV)、高弹性模量(530×10^3 GPa)的陶瓷材

收稿日期: 2003-04-24; 收修改稿日期: 2003-03-08
通讯作者: 耿浩然，博士，教授，研究方向为有色金属及复合材料　E-mail: haorang@sdu.edu.cn

料[9]，具有稳定的化学特性，在1000℃以下很难氧化，不易与熔融的Zn、Al、Cu等金属反应。因此，TiB_2颗粒是一种理想的增强材料。但是许多研究结果表明，陶瓷颗粒与多数金属基体之间存在着润湿性差的问题[10]，一方面，陶瓷颗粒难以直接加入金属液；另一方面，即使加入，在凝固过程中，增强颗粒可能被固液界面所排斥，形成颗粒的偏聚而难以达到增强的效果。因此，在锌-铝合金中，TiB_2颗粒的加入工艺、颗粒分布及形态均需进行试验研究。

1　试验材料及检测设备

试验所用材料为纯铝(A-00)，纯锌(Zn-1)，铜重量比为50%的铝铜中间合金，纯镁(Mg-1)，纯度为99.0%的K_2TiF_6，纯度为98.0%的KBF_4。

按比例配置的合金采用SG-5-12型电阻炉熔化，浇注金属型标准抗拉试样，为保证实验数据的可靠性，性能对比实验中采用相同的浇注温度、速度及冷却时间，所有金相试样均取自不同抗拉试样的相同位置。

采用KH-2200高倍视频光学显微镜和牛津LinkISIS300型X射线衍射仪进行组织观察及分析，强度测试和硬度测试采用60吨万能材料实验机及HB-3000型硬度计(载荷为1000 kg，停留时间为30 s)，在INSPRON8502电液伺服疲劳试验机上测量弹性模量，利用GXZ-2型金属线膨胀测定仪测量材料的线膨胀系数。

2　试验结果及分析

2.1　复合材料的制备工艺

由于TiB_2颗粒直接制取困难，且加入到金属中也很困难，因此采用原位生成原理，制备TiB_2颗粒相，一般来说，原位生成的陶瓷颗粒细小均匀，基体组织界面纯净，颗粒容易与基体结合，生产成本低。

Zn-Al合金的熔点范围为376～493℃，采用K_2TiF_6和KBF_4原位反应生成TiB_2颗粒的温度一般需要在800℃以上，若让反应直接在熔融的ZA27合金中顺利进行，则必须把合金液过热到800℃以上，在这个温度上将会造成Zn的大量氧化和操作的困难，因此，采用间接加入的方式，让生成TiB_2相的原位反应在纯Al中进行，再将熔炼产物以中间合金的形式按相应比例配置，熔炼成一定TiB_2含量的ZA27复合材料。

首先将纯铝过热到一定温度，将按化学计算比例配制好的K_2TiF_6、KBF_4及助剂混合盐按生成8% TiB_2(质量分数，下同)的量分批加入到Al熔体中，用石墨棒充分搅拌，待没有火星冒出时停止搅拌，降温至720℃，进行精练处理，保温20 min，扒渣，浇注金属型。试验结果表明，采用合理的制备工艺可制取含8% TiB_2的中间合金。

试验用ZA27基体合金的成分见表1。

表1　ZA27基体合金成分

Table 1　Compositions of ZA27 alloy (Mass fraction/%)

Al	Cu	Mg	Zn
25～28	2.0～2.5	0.03～0.05	Others

将配制好的全部的Al、Al-Cu合金、TiB_2/Al中间合金及70%的Zn加入坩埚中，待合金熔化后，用钟罩压入所需Mg，加入剩余的Zn，适当搅拌以保证合金成分混合均匀并防止TiB_2沉淀，在720℃保温20 min，除净熔渣进行浇注。该方法可制得TiB_2颗粒含量在2.1%以内的TiB_2/ZA27复合材料。

2.2　Al中TiB_2相的控制

K_2TiF_6和KBF_4在Al液中的反应方程式和自由能表达式可用下式表述：

$$[Ti] + 2[B] = TiB_2(s) \quad (1)$$

$$\Delta G_1^0 = -73381 + 38.996T$$

$$3Al(l) + [Ti] = TiAl_3(s) \quad (2)$$

$$\Delta G_2^0 = -18227 + 38.712T$$

$$Al + 2[B] = AlB_2(s) \quad (3)$$

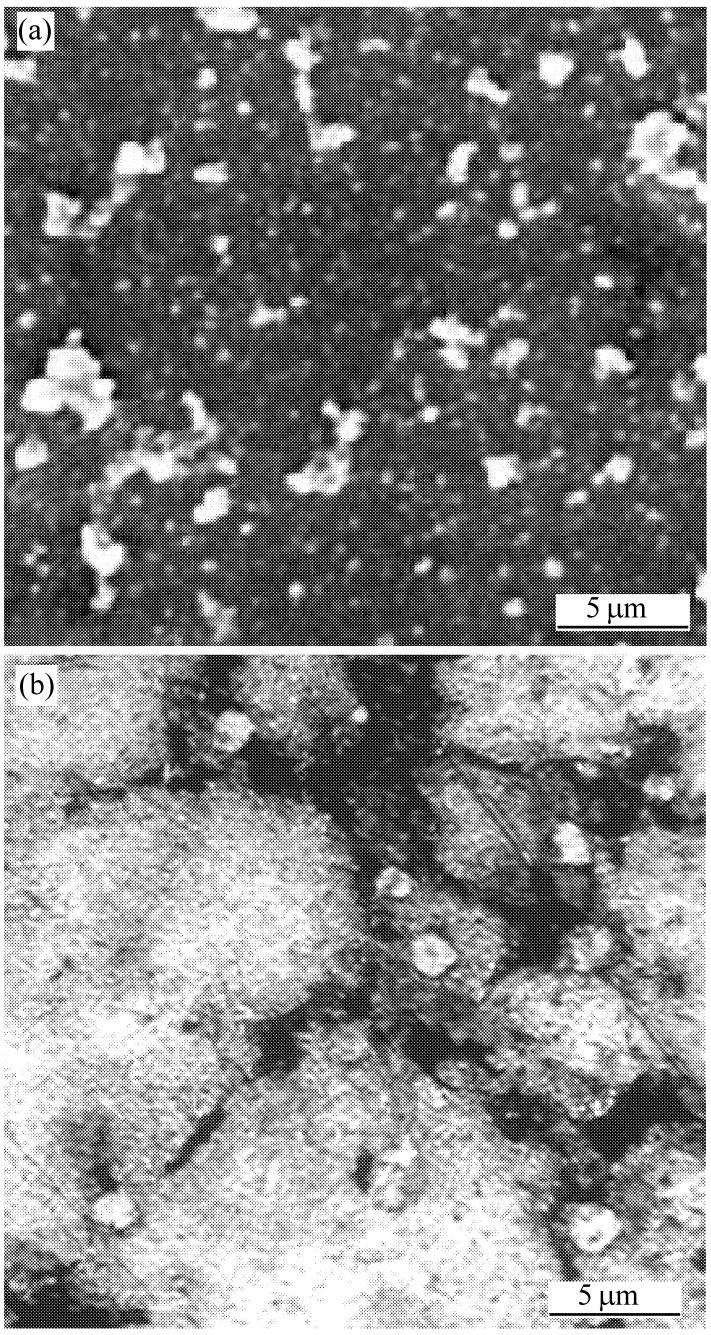
$$\Delta G_3^0 = -48072 + 36.363T$$

从式(1)～式(3)可以看出，反应可能生成产物有TiB_2、$TiAl_3$和AlB_2，三种产物的自由能值各不相同，通过严格控制混合盐加入量和反应温度，抑制$TiAl_3$和AlB_2的产生，完全可以单独生成TiB_2[11]。本试验中，通过原位反应生成的TiB_2颗粒呈细小等轴状，尺寸在3 μm以下，如图1(a)所示，经过进一步X衍射分析未发现有$TiAl_3$和AlB_2生成物。

2.3　TiB_2颗粒的分布

ZA27合金的铸态组织主要由先析出富铝T相、共析T+Z相和X相($CuZn_5$)组成。在对试验制备的TiB_2/ZA27复合材料的X衍射测试表明，复合材料中除上述组成相外，TiB_2颗粒作为独立相存在于材料中，说明在熔融ZA27合金中，TiB_2颗粒作为难熔质点，难以再同其它相发生反应，通过对合金液的

适当搅拌，能够使之均匀分布于熔液中。研究认为，熔液结晶顺序为富铝 T 相首先形核长大，并随着熔液温度下降，T 相与剩余液相发生包晶反应并在 T 相边缘生成 U 过渡相。温度继续下降过程中，U 相经过共析反应转变成层片状 T+ Z 相。对浇注试样的金相观察及成分分析表明，TiB_2 颗粒的分布主要有两种情况：一种是镶嵌在共析相中；另一种是分布在晶界间的非平衡组织中。由于合金液的凝固时间很短，在被生长的晶粒不断推移或吞噬的过程中，TiB_2 颗粒并没有发生偏聚，而是比较均匀地分布在晶粒内部或晶界边缘，颗粒尺寸保持在 3 μm 以下，形状规则，如图 1(b) 所示。

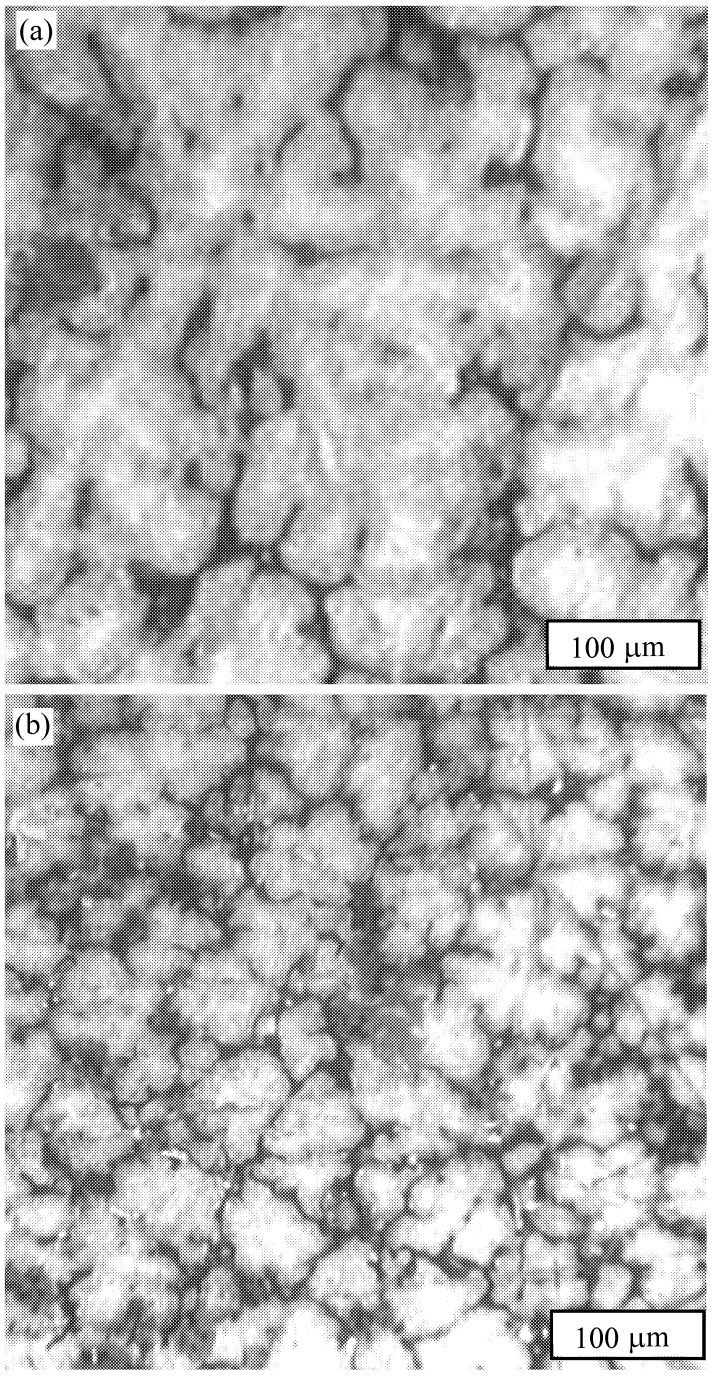


(a) Distribution of TiB_2 in Al
(b) Distribution of TiB_2 in ZA27 matrix

图 1　TiB_2 颗粒在材料基体中的分布

Fig. 1　Distribution of TiB_2 in matrix

TiB_2 颗粒在初生 T 相周围的弥散分布，使 T 相枝晶自由生长的空间受到限制，另外也为更多的 T 相形核创造了条件，因此，TiB_2 颗粒对细化晶粒起到重要作用（见图 2）。



(a) ZA27 alloy;　(b) 2.1 % TiB_2 / ZA27 composite

图 2　TiB_2 颗粒对 ZA27 微观组织的影响

Fig. 2　The influence of TiB_2 on the microstructures of ZA27 composites

2.4　TiB_2 颗粒对 ZA27 复合材料机械性能的影响

由于基体晶粒生长过程中受到 TiB_2 颗粒的阻碍，以及合金冷却过程中基体与 TiB_2 颗粒之间热膨胀系数存在的较大差异（TiB_2 的热膨胀系数为 8.1×10^{-6}/K，ZA27 的热膨胀系数为 28×10^{-6}/K[12]），都会在 TiB_2 颗粒周围产生一定的位错集中，这些位错和弥散细小的 TiB_2 颗粒的交互作用，阻碍了变形过程中位错的运动，从而提高了材料的塑性变形抗力，使得材料的强度及硬度均有所提高。晶粒的细化也是强度提高的一个重要因素，从霍尔-配奇公式可以看出强度与晶粒大小的关系[13]为

$$e_s = e_0 + K d^{-1/2} \qquad (4)$$

式中：e_s 为材料的屈服强度；e_0 为常数，大体相当于单晶体金属的屈服强度；d 为晶粒的平均直径；K 为表征晶界对强度影响程度的常数。

另外，TiB_2 颗粒本身作为硬质点在材料受到压力载荷时也可承受一定的载荷，对材料硬度的提高具有一定的增强作用。从图3(a)、3(b)中可以看出，随着 TiB_2 颗粒含量的增加，材料的硬度和抗拉强度均得到了明显提高，其中，相对于未加 TiB_2 颗粒的ZA27合金，加入2.1% TiB_2 颗粒的ZA27复合材料的抗拉强度提高了13%，硬度提高了21%。

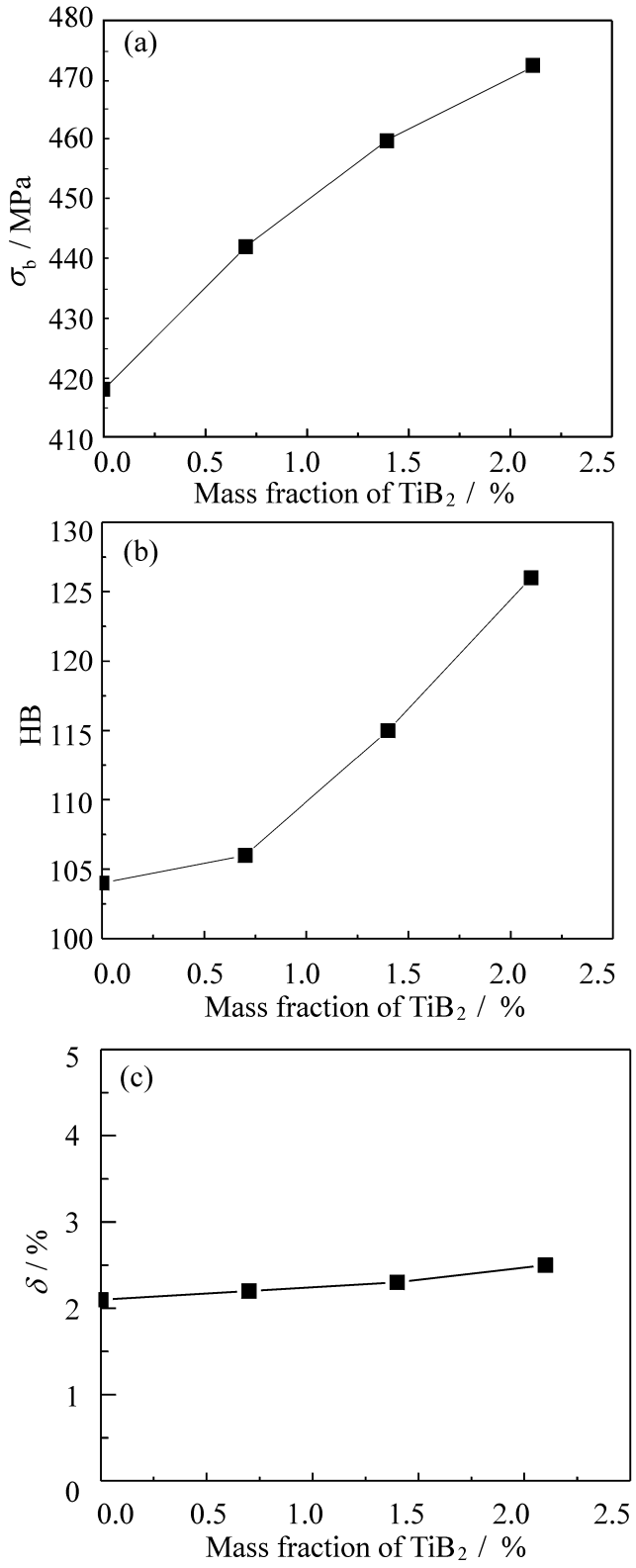


图3　TiB_2 颗粒对复合材料性能的影响

Fig. 3　The influence of TiB_2 particles on the mechanical properties of TiB_2/ ZA27 composites

脆性 TiB_2 颗粒相在基体中的分布可能会对基体的塑性和韧性产生不利影响，但是从图3(c)中看出，TiB_2 颗粒的增加不但没有降低ZA27合金的塑韧性，反而使材料的延伸率还有一定的提高，一方面是由于 TiB_2 相细化T相的效果，另一方面也可能是 TiB_2 与基体具有较好的结合强度。

上述因素同样对ZA27合金的弹性模量和热膨胀系数均有一定影响，如表2所示，加入2.1% TiB_2 颗粒的ZA27复合材料与ZA27合金相比，弹性模量提高了7%，热膨胀系数降低了7%。这说明选用 TiB_2 颗粒作为Zn-Al合金增强相具有一定合理性。

表2　TiB_2 颗粒对复合材料弹性模量及热膨胀系数的影响

Table 2　The influence of TiB_2 particles on the elastic modulus and thermal expansion coefficient of the TiB_2/ZA27 composites

Properties	TiB_2 particle	ZA27 alloy	2.1% TiB_2/ZA27 composite
Elastic modulus/GPa	530×10^3	79	85
Thermal expansion coefficient/ $(10^{-6}\cdot K^{-1})$	8.1	28	26

3　结　论

(1) 利用 KBF_4、K_2TiF_6 混合盐及助剂在一定温度下与纯铝熔体反应可以得到 TiB_2 含量为8%的铝基中间合金材料，TiB_2 颗粒平均直径在3 μm以下，呈细小等轴状。

(2) TiB_2 颗粒随铝基中间合金加入到ZA27合金中，仍保持其在 TiB_2/Al 中间合金中的生成尺寸与形貌，并对ZA27复合材料有明显的细化效果。

(3) TiB_2 颗粒提高了ZA27复合材料的抗拉强度、硬度和弹性模量，2.1% TiB_2 颗粒含量的ZA27复合材料的室温抗拉强度可达到472 MPa，比基体强度提高了13%，布氏硬度达到126 HB，比基体硬度提高了21%，而且加入 TiB_2 颗粒后材料的延伸率有所提高，热膨胀系数有所降低。

参考文献:

[1]　翟启杰，王勤甫. 锌铝铸造合金 [J]. 机械工程材料，1994，18(5):1-3.

[2]　Altorfer K J. Zinc alloys compete with bronze in bearing and bushing [J]. Metal Progress, 1982, 122(6): 29-31.

[3]　赵浩峰，王　玲. 铸造锌合金及其复合材料 [M]. 北京：中国标准出版社，2002. 139-142.

[4]　刘金水，舒震，项品峰，等. TiC_p/ZA43 复合材料的制备及其拉伸性能 [J]. 中国有色金属学报，1998，8(4):585-589.

[5]　Sharma S C, Girish B M, Kamath R, et al. Graphite particles reinforced ZA-27 alloy composite materials for journal bearing applications [J]. Wear, 1998, 219(2): 162-168.

[6]　Ranganath G, Sharma S C, Krishna M. Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites

[J]. Wear, 2001, 251(1-12): 1408-1413.

[7] Sharma S C, Girish B M, Somashekar D R, et al. Sliding wear behaviour of zircon particles reinforced ZA-27 alloy composite materials [J]. Wear, 1999, 224(1): 89-94.

[8] Sharma S C, Girish B M, Kamath R, et al. Effect of SiC particle reinforcement on the unlubricated sliding wear behaviour of ZA-27 alloy composites [J]. Wear, 1997, 213(1-2): 33-40.

[9] Tee K L, Lu L, Lai M O. In situ processing of Al-TiB_2 composite by the stir-casting technique [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 89-90: 513-519.

[10] 王　香，曾松岩，张二林，等. TiC_p 对 Zn-10Al 合金凝固行为的影响 [J]. 中国有色金属学报，2001，11(1): 36-40.

[11] 边秀房，刘相法，马家骥. 铸造金属遗传学 [M]. 济南：山东科技出版社，1999. 50-55.

[12] 赵浩峰，王　玲. 铸造锌合金及其复合材料 [M]. 北京：中国标准出版社，2002. 170-171.

[13] 崔忠圻. 金属学与热处理 [M]. 北京：机械工业出版社，1996. 183-184.

(上接第 76 页)

11. 语言要简练，但不得使用电报型语言；

如 Adsorption nitrobenzene on copper chromite investigation.

应为 Adsorption of nitrobenzene on copper chromite was investigated.

12. 文词要纯朴无华，不多姿多态的文学性描述手法；

13. 组织好句子，使动词尽量靠近主语；例如：

不用：The decolorization in solutions of the pigment in dioxane, which were exposed to 10 hr of UV irradiation, was no longer irreversible.

而用：When the pigment was dissolved in dioxane, decolorization was irreversible after 10hr of UV irradiation.

14. 删繁从简；

如用 increased 代替 has been found to increase

用 the results show 代替 from the experimental results, it can be concluded that

15. 文摘中涉及其他人的工作或研究成果时，尽量列出他们的名字及文献出处；

16. 文摘词语拼写，用英美拼法都可以，但在每篇文章中须保持一致。

17. 文摘中不能出现“图××”、“方程××”和“参考文献××”等句子。

其它几点注意事项：

1. 不要用 home made 表示“国产”这个概念，home made 实际上表示的是“家庭制造”这一概念。

2. 如果不会引起误解，可数名词尽量用复数。

3. 注意中英文不同的表达方法。不要简单地逐字直译。例如，不要将 because 放在句首表达“因为”这一概念，because 表示原因语气用在文摘中过强。不要用“XX are analyzed and studied (discussed)”。来直译“分析研究(讨论)”这一中文概念。用“XX are analyzed”就可以了。尽量不要使用 not only…but also 直译中文“不但”…“而且”这一概念，用 and 就行了。

(三). 文摘中的特殊字符

特殊字符主要指各种数学符号、上下脚标及希腊字母，它们无法直接输入计算机，因此都需转成键盘上有的字母和符号。Ei 对此有专门规定。希望在文摘中尽量少用特殊字符及由特殊字符组成的数学表达式。因为它们的输入极为麻烦，而且极易出错，影响文摘本身的准确性和可读性，应尽量不用，改用文字表达或文字叙述. 更复杂的表达式几乎难以输入，应设法取消。

(四). 缩写字及首字母缩写词 (Abbreviations and Acronyms)

对那些已经为大众所熟悉的缩写词，如 radar、laser、CAD 等，可以直接使用。对于那些仅为同行所熟悉的缩略语，应在题目、文摘或关键词中至少出现一次全称。

复合材料学报编辑部

孙丽娟