复合材料学报 第17卷 第1期 2月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 17 No. 1 February 2000

文章编号: 1000-3851(2000)01-0076-05

铸态Al-4.5Cu/TiB_2复合材料组织和性能的研究

陈子勇 陈玉勇 舒 群 孙剑飞 安阁英 李 东 刘羽寅

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001) (*中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要: 提出一种新型的原位反应合成工艺——熔体反应法, 以TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6和Al-Cu合金为原材料, 采用熔体反应法制备了低成本的内生颗粒增强Al-4.5Cu/TiB_2复合材料。TiB_2颗粒细小, 平均尺寸为0.93 μm, 均匀分布于基体之中, 与基体结合良好。当TiB_2的含量为10 vol%时, 复合材料的抗拉强度为416.7 MPa, 屈服强度为316.9 MPa, 延伸率为3.3%。

关键词: 金属基复合材料; 原位反应; 铝; TiB_2

中图分类号: TB331; TG115 **文献标识码**: A

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF AS-CAST Al-4.5Cu/TiB_2 COMPOSITE

CHEN Zi-yong CHEN Yu-yong SHU Qun SUN Jian-fei AN Ge-ying

(Materials Science & Technology College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

LI Dong LIU Yu-yin

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

Abstract: A novel in-situ reaction synthesis process, reaction technique in melt, was developed. An in-situ particle reinforced Al-4.5Cu/TiB_2 composite was fabricated with low cost TiO_2, H_3BO_3, Na_3AlF_6 powders and Al-Cu alloy. TiB_2 particle is very small, about 0.93 μm in size, and it has spheric shape in the solidification microstructure of the composite. The distribution of TiB_2 particle in the matrix is uniform. The interface between TiB_2 particle and the matrix is combining well. The tensile strength, yield strength and elongation of the composite are 416.7 MPa, 316.9 MPa and 3.3%, respectively, when TiB_2 particle content in the matrix is 10 vol%.

Key words: metal matrix composite; in-situ reaction; aluminum; titanium diboride

金属基复合材料具有优良的综合性能, 是未来的主要结构及功能材料之一。然而, 金属基复合材料制备工艺复杂, 成本昂贵, 在一段时间内其发展速度一直落后于树脂基复合材料。自八十年代初日本丰田汽车公司首次将陶瓷纤维增强铝基复合材料试用于制造柴油发动机活塞以来, 金属基复合材料的研制和开发获得了飞速的发展。特别是原位反应内生颗粒增强金属基复合材料的问世, 可望能降低复合材料制造成本。

目前通过原位反应制备金属基复合材料的方法主要有: 液-气反应[1], 液-固反应(XD™)[2], 液-液反应[3], 混合盐型反应[4,5], 直接氧化法或氮化法[6], 自蔓延高温合成法[7], 喷射反应成型及等离子反应合成法[8]等, 这些方法尚存在着制备工艺复杂、工期长, 反应温度高, 不易控制等缺点。因此说工艺复杂和成本居高不下仍是目前金属基复合材料发展和应用的两大障碍, 急待解决。

本研究立足于应用开发一种新型原位反应, 称为熔体反应法, 通过廉价的TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6和Al-Cu合金液的反应制备低成本、高强韧的Al-4.5Cu/TiB_2复合材料。该方法以现有的铝合金熔炼为基础, 极易推广应用, 并形成批量生产, 因此该方法极具市场和经济竞争能力。

收稿日期: 1998-07-13; **收修改稿日期**: 1999-01-14
基金项目: 黑龙江省杰出青年基金(黑科函76号); 国家教委博士点基金(9521302)
作者介绍: 陈子勇(1966), 男, 博士, 副教授, 研究方向为金属基复合材料的凝固及组织控制

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 复合材料的制备工艺

1.1 原材料

本研究选用TiO_2-H_3BO_3-Na_3AlF_6-Al-4.5Cu体系作为原材料, 其中TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6为化学试剂粉末, Al-4.5Cu为合金铸锭。

1.2 制备工艺

将原材料中的粉末试剂按一定的化学计量配比混合, 并经过40目标准筛筛分, 得到试验用粉末粒度(<0.42 mm), 然后将混合物充分摇匀, 放入烘干炉中烘干, 以使混合物中的水分挥发, 从而得到均匀混合的无水反应添加物料。与此同时, 在电阻炉中将Al-4.5Cu合金熔化, 并过热至950℃, 将经过烘干的混合物分批加入Al-4.5Cu合金液面上, 并用石墨棒搅拌, 此时溶液表面会发生剧烈反应。待反应结束, 再将炉温升至900℃, 并静止10 min, 撇去熔体表面的浮渣, 将熔体浇入石墨铸型中凝固, 即制得铸态内生颗粒增强的Al-4.5Cu/TiB_2复合材料。试验装置如图1所示。

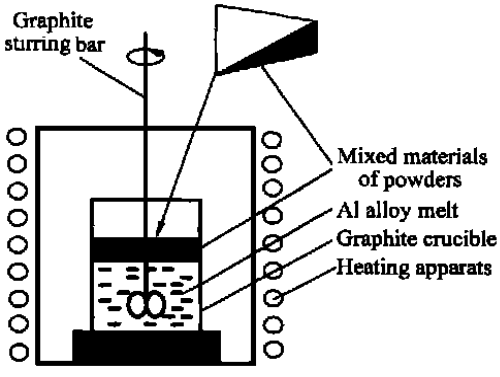

图1 熔体反应法制备内生颗粒增强复合材料的装置简图

Fig.1 Schematic diagram of an apparatus for fabricating in-situ particle reinforced composite

2 试验结果及分析

2.1 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的相分析

将制备的复合材料试样进行X射线衍射分析(如图2所示)。衍射曲线中除Al峰外, 还有TiB_2峰, 说明基体中生成了TiB_2颗粒, 并制备出了Al-4.5Cu/TiB_2复合材料。原材料中的TiO_2、B_2O_3并没有出现在最终的复合材料中, 表明TiO_2、B_2O_3与Na_3AlF_6、Al的反应比较彻底。即使剩余也会在浇注前的扒渣除去。而反应中生成的Al_2O_3会与反应副产物Na_2O形成渣料除去, 因此复合材料中没有Al_2O_3相, 反映在图2中即是没有Al_2O_3峰。图3是将试样萃取后所得粉末的衍射曲线。萃取后得到的粉末为TiB_2粉末。

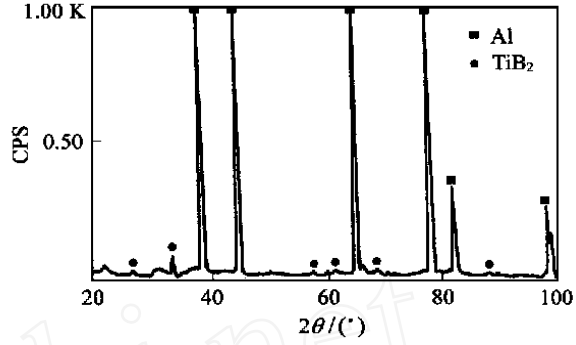

图2 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料X射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of Al-4.5Cu/TiB_2

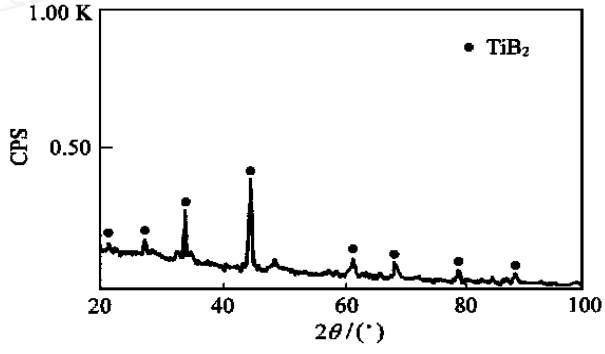

图3 复合材料萃取后得到的粉末衍射

Fig.3 X-ray diffraction pattern of the powders extracted from the composite

在上面两个X射线衍射图中, 没有出现Al_2Cu相, 原因可能是细小的Al_2Cu被NaOH萃取溶液溶掉。

图4是采用分析电镜摄像得到的能谱图, 颗粒上没有Al, 证明了复合材料组织中颗粒相为TiB_2。

综合以上分析可知, Al-4.5Cu/TiB_2复合材料由基体Al-4.5Cu和增强相TiB_2颗粒组成。当然基体Al-4.5Cu在时效时会析出Al_2Cu, 但该强化相十分细小, 只有在透射电镜下才能观察到。

2.2 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的显微组织

图5~图7是TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6混合物中TiO_2加入量分别为Al熔体的20 wt%, 15 wt%, 10 wt%时复合材料的凝固组织。随着原材料混合物粉末加入量的增加, 复合材料中的TiB_2体积分数逐渐增大。经图像分析可知, 此时TiB_2颗粒含量分别为10 vol%, 7 vol%, 5 vol%。而TiB_2颗粒的尺寸及形状几乎没有变化, 颗粒呈近球形, TiB_2颗粒的平均尺寸为0.93 μm, 出现几率最大的尺寸为0.5 μm,

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

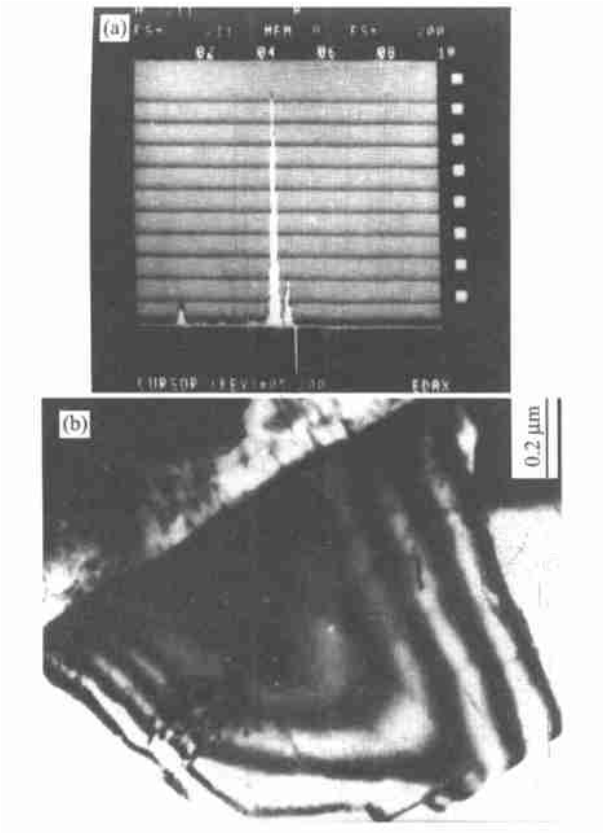

图 4 透射电镜下 TiB_2 颗粒的能谱分析

Fig. 4 EDAX analysis of TiB_2 particle by TEM

这是由于随混合物加入量的增加, TiB_2 在基体中的形核速率增大, 而且远远大于 TiB_2 的生长速度, 因此形成非常细小的 TiB_2 颗粒。此外, 随着混合物加入量的增加, TiB_2 颗粒的分布越加均匀, 原因是混合物加入量越多, 反应放出的热量越多, 在搅拌作用下, 熔体会发生沸腾现象, 有利于 TiB_2 颗粒的均匀化(图 5), 而混合物加入量较少, 反应放出的热量就少, 熔体不能产生沸腾现象, 冶金反应只能在局部发生, 从而使生成的 TiB_2 颗粒发生局部偏聚现象(图 7)。在图 6 和图 7 中还看到复合材料有微量气孔存在, 可能是在混合物加入量偏低时, 因反应温度低, 使得熔体中的气体在复合材料凝固时来不及上浮溢出造成的。

值得注意的是混合物的加入量不能无限增加。试验证明, 当混合物中 TiO_2 的加入量高于 20 wt% 时, 熔体铝烧损非常严重, 熔体的粘度增大, 无法实现熔体的浇注。因此可以认为用熔体反应法制备的 Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料中 TiB_2 的适宜体积分数为 10 vol%, 此时的复合材料凝固组织均匀。

图 8 为混合物加入量未按化学计量配比(其中 Na_3AlF_6 低于平衡配比)的复合材料凝固组织。组织

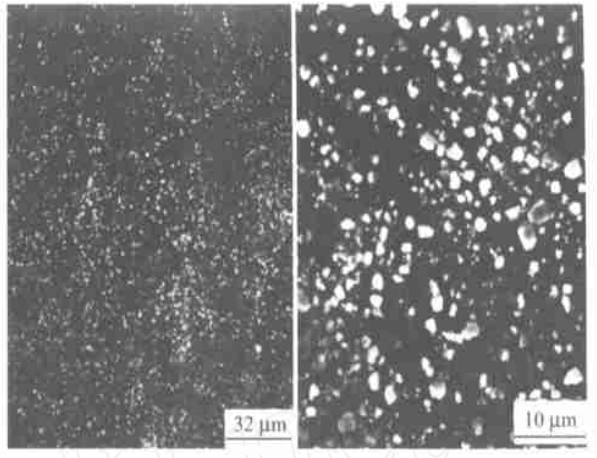

图 5 Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 复合材料的凝固组织

Fig. 5 The solidification microstructure of Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 composite

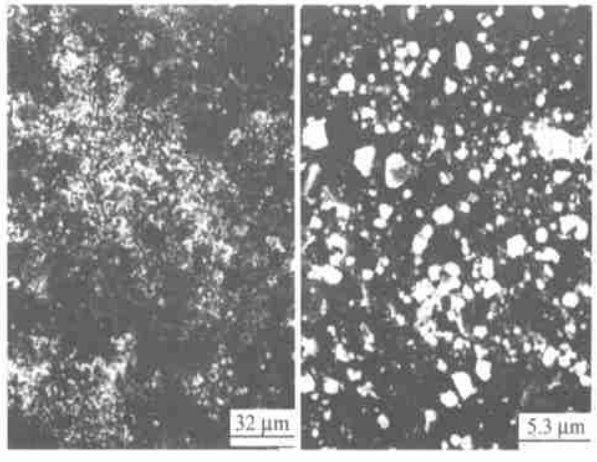

图 6 Al-4.5Cu/7 vol% TiB_2 复合材料的凝固组织

Fig. 6 The solidification microstructure of Al-4.5Cu/7 vol% TiB_2 composite

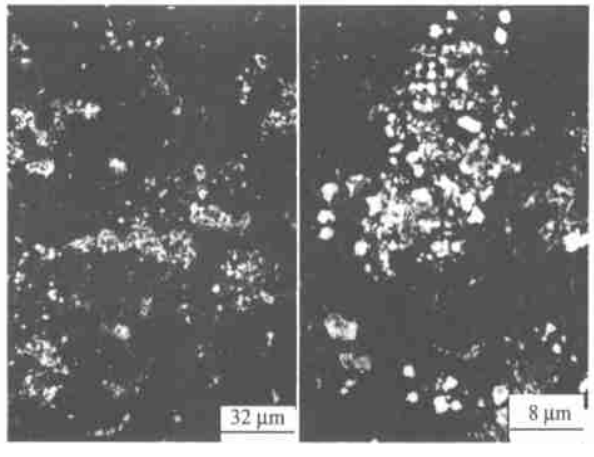

图 7 Al-4.5Cu/5 vol% TiB_2 复合材料的凝固组织

Fig. 7 The solidification microstructure of Al-4.5Cu/5 vol% TiB_2 composite

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

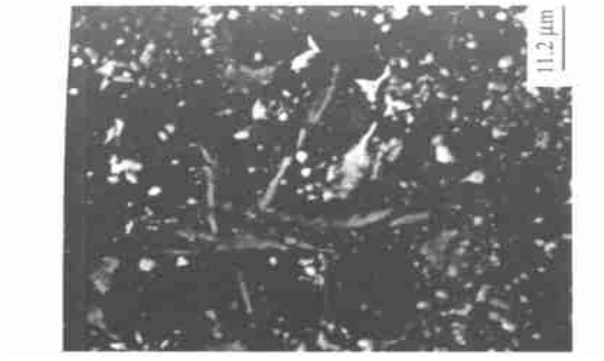

图8 Na_3AlF_6用量不足时Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2复合材料的凝固组织

Fig. 8 The solidification microstructure of Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 composite when short of the amount of Na_3AlF_6

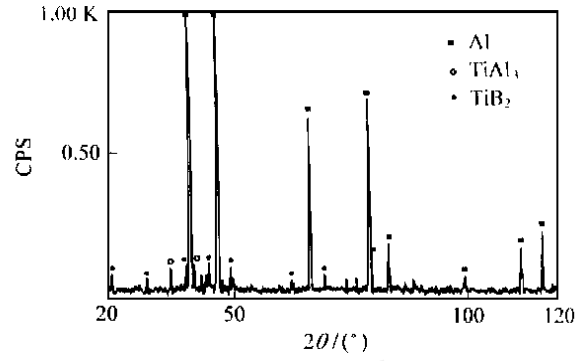

图9 Na_3AlF_6用量不足时Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2复合材料的X射线衍射

Fig. 9 X-ray diffraction pattern for Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 composite when short of the amount of Na_3AlF_6

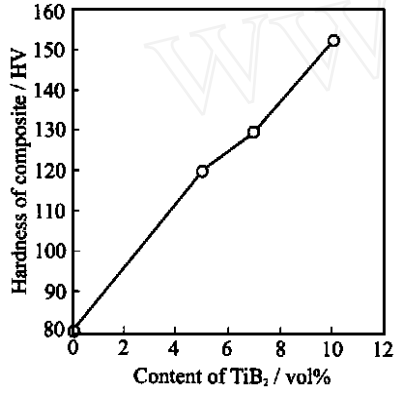

图10 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的维氏硬度

Fig. 10 Vickers hardness of Al-4.5Cu/TiB_2 composite

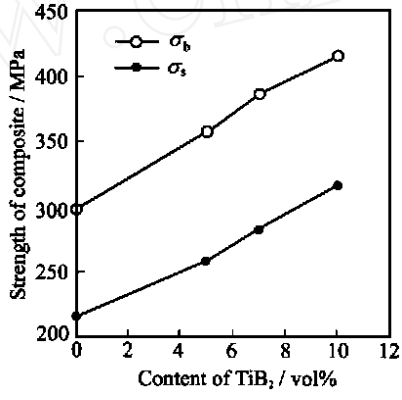

图11 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的强度

Fig. 11 The strength of Al-4.5Cu/TiB_2 composite

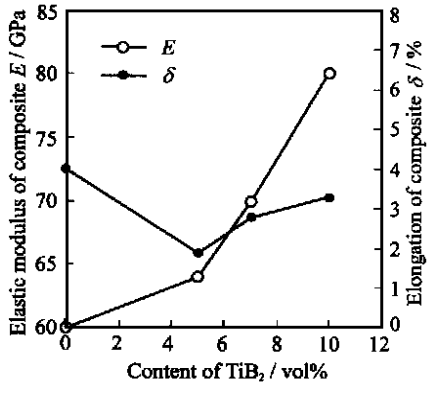

图12 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的弹性模量和延伸率

Fig. 12 The elastic modulus and elongation of Al-4.5Cu/TiB_2 composite

中除了生成颗粒状的TiB_2相外, 还出现了针状组织。对该复合材料进行X射线衍射分析得知, 该相为$TiAl_3$, 如图9中出现的$TiAl_3$峰。原因是在Na_3AlF_6不足时, B_2O_3得不到充分反应, 使得熔体中的B量不足、Ti量过剩, 熔体凝固时形成了$TiAl_3$组织。

3 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的维氏硬度

图10为不同TiB_2体积分数的Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的维氏硬度曲线。从中可知, 随着TiB_2含量的增加, 复合材料的硬度逐渐升高, 在TiB_2的含量达10 vol%时, 硬度最高, 为HV 153, 比基体增大91.5%。

4 Al-4.5Cu/TiB_2复合材料的拉伸性能

图11是复合材料强度随TiB_2含量的变化。可见, 复合材料的抗拉强度、屈服强度随TiB_2含量的增加迅速增加。当TiB_2含量为10 vol%时, 分别为416.7 MPa和316.9 MPa, 较基体分别提高39.8%和46.9%。

图12是复合材料弹性模量和延伸率随TiB_2含量的变化。复合材料的弹性模量随TiB_2含量的增加而增加, 当TiB_2含量为10 vol%时, 复合材料的弹性模量为80 GPa, 较基体提高33.3%。相反, 复合材料的延伸率却随TiB_2的加入而下降, 当TiB_2含量为5 vol%时, 复合材料的延伸率最低达1.89%, 此后, 随TiB_2含量的增加, 材料的延伸率又有所提高, 当TiB_2含量为10 vol%时, 材料的延伸率为3.3%, 较基体略有降低, 显示出复合材料仍然具有相当的塑性。

复合材料的强度、弹性模量随TiB_2含量增加的原因是TiB_2颗粒本身的弹性模量很高, 为550 GPa, 再加上TiB_2颗粒是从熔体内生成的, TiB_2尺

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

寸很小, 与基体结合强度高, 根据混合律定律可知, TiB_2 颗粒生成越多, 复合材料的强度、弹性模量越高。复合材料的延伸率随 TiB_2 含量的增加而降低的变化规律同其它复合材料是一致的。当 TiB_2 含量超过 5 vol%, 复合材料延伸率反而增加的原因是复合材料凝固组织中 TiB_2 颗粒的分布随其含量的增加越来越均匀, 生成 TiB_2 颗粒的反应越加剧烈, 并且产生沸腾作用, 对复合材料熔体产生强烈的精练作用, 从而除去复合材料中的气体和夹渣, 提高复合材料的塑性。

通过以上分析可知, Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 复合材料的综合机械性能较好, 分别是 σ_b = 416.7 MPa、$\sigma_{0.2}$ = 316.9 MPa、E = 80 GPa、δ = 3.3%、HV = 153。

表 1 列出了 Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料与其它复合材料的力学性能, 由表 1 可见本研究中制备的 Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料的铸态综合性能要优于外加颗粒增强的 A356/SiC 复合材料的性能, 而且也比表中列出的挤压态 6061/Al_2O_3 和 2024/Al_2O_3 复合材料的高。

表 1 复合材料的力学性能对比

Table 1 Properties comparison of composites

Material	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ/%	State	References
Al-4.5Cu/5 vol% TiB_2	358	258.3	1.89	as-cast	this work
Al-4.5Cu/7 vol% TiB_2	387.5	283.3	2.8	as-cast	this work
Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2	416.7	316.9	3.3	as-cast	this work
A356/10 vol% SiC	303	283	0.6	as-cast	9
A356/15 vol% SiC	331	324	0.3	as-cast	9
A356/20 vol% SiC	352	331	0.4	as-cast	9
A356/10 vol% SiC	223	—	4.5	as-cast	10
2024/20 wt% Al_2O_3	207	—	0.3	as-cast	10
6061/10 vol% Al_2O_3	338	297	7.6	as-extruded	9
6061/20 vol% Al_2O_3	379	359	0.1	as-extruded	9
2024/5 wt% Al_2O_3	345	249	8.2	as-extruded	11

5 结 论

(1) 本研究提出一种新型的原位反应工艺-熔体反应法, 制备了低成本的铸造内生颗粒增强 Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料。该复合材料的相组成主要为 α-Al 和 TiB_2。

(2) Al-4.5Cu/TiB_2 复合材料中 TiB_2 的体积分数随原材料中的 TiO_2 加入量的增加而增大, 与此同时, TiB_2 的分布也愈加均匀。TiB_2 颗粒的平均尺寸为 0.93 μm, 呈近球形。

(3) 当 TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6 混合物加入量很低时, 生成的 TiB_2 会发生微观偏聚现象; 而混合物加入量又不能无限增加, 因为当混合物中的 TiO_2 的加入量高于 20 wt% 时, 熔体铝的烧损严重, 熔体粘度增大, 无法实现复合材料的浇注。

(4) 当 TiO_2、H_3BO_3、Na_3AlF_6 混合物加入量没有按化学计量配比加入铝熔体时, 制备的复合材料中除生成 TiB_2 颗粒, 还生成了 $TiAl_3$ 针状组织。

(5) 随 TiB_2 含量的增加, 复合材料的硬度、强度逐渐升高, 而延伸率稍有降低, 当 TiB_2 含量达 10 vol% 时, 铸态复合材料具有较高的综合机械性能, 其硬度 HV 为 153, 抗拉强度为 416.7 MPa, 屈服强度为 316.9 MPa, 延伸率为 3.3%。Al-4.5Cu/10 vol% TiB_2 复合材料具有较高的强韧性能。

参 考 文 献

[1] Kiczak M J, Kumar K S. U S Pat: 4880372, 1989.

[2] Odegard C, Bronson A. The reactive liquid processing of ceramic-metal composites [J]. *JOM*, 1997, 49(6): 52～54.

[3] Subramanian R, Schneibel J H. Processing iron-aluminide composites containing carbides or borides [J]. *JOM*, 1997, 49(8): 50～55.

[4] Davies P, Shell J. Development of cast aluminum MMCs [J]. *Key Engineering Materials*, 1993, 77～78: 357～361.

[5] 陈子勇, 陈玉勇, 舒 群, 等. 盐类反应制备 TiB_2/Al-4.5Cu 复合材料的研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 1997, 6: 1～4.

[6] Nagelberg A S. In: Aksay I A, *et al*, eds. Processing Science and Advanced Ceramic [C]. PA: MRS, Pittsburgh, 1989. 275～282.

[7] Yang W Y, Weatherly G C. A study of combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31(14): 3707～3714.

[8] Koczak M J, Premkumar M K. Emerging technologies for the in-situ production of MMCs [J]. *JOM*, 1993(1): 44～48.

[9] Ibrcohim I A, McHeil G H, Merch P P. Particulate reinforced metal matrix composites——a review [J]. *J Mater Sci*, 1991, 26: 1137～1156.

[10] Chen Y Y, Chung D D L. Ductile and strong aluminum-matrix titanium dioxide and sodium hexafluoroaluminate [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 4609～4616.

[11] Hosking F M, Folgar Porlillo F, *et al*. Composites of aluminum alloys: fabrication and wear behavior [J]. *J Mater Sci*, 1982, 17: 477～498.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net