

熔体反应内生 Al 基复合材料的制备和凝固组织控制 *

陈子勇 陈玉勇 舒群 安阁英

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 采用一种新型的金属基复合材料制备工艺——熔体反应法, 制备了二种内生颗粒增强 Al 基复合材料: 一种为 Al/TiAl₃, 另一种为分别采用混合盐体系和氧化物体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂. Al/TiAl₃ 复合材料中的 TiAl₃ 随熔体反应时间增加和反应温度的升高, 由细小的颗粒 (<3 μm) 长成粗大的短棒状组织. 混合盐体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料中的 TiB₂ 颗粒细小 (<2 μm), 但被熔盐包覆, 削弱了其对基体的增强效果. 氧化物体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料中的 TiB₂ 颗粒的平均尺寸为 0.93 μm, TiB₂ 颗粒表面洁净, 与基体结合好, 该复合材料的力学性能优越, $\sigma_b=416.7$ MPa, $\sigma_{0.2}=316.9$ MPa, $\delta=3.3\%$, HV 153.

关键词 颗粒增强复合材料, 熔体反应, Al, 凝固组织

中图法分类号 TB331, TG13

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)08-0874-05

PROCESSING OF *IN SITU* ALUMINUM-MATRIX COMPOSITES AND CONTROLLING OF THE SOLIDIFICATION MICROSTRUCTURES

CHEN Ziyong, CHEN Yuyong, SHU Qun, AN Geying

Materials Science & Technology College, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: CHEN Ziyong, Tel: (024)23843531-55377

Manuscript received 1998-07-17, in revised form 1999-03-24

ABSTRACT A novel *in situ* reaction process — reaction technique in melt was developed. The two kinds of *in situ* particle reinforced composites were fabricated by it. They are Al/TiAl₃ and Al-4.5Cu/TiB₂. The Al-4.5Cu/TiB₂ composites were made from K₂TiF₆-KBF₄-Na₃AlF₆-Al-4.5Cu system and TiO₂-H₃BO₃-Na₃AlF₆-Al-4.5Cu system, respectively. TiAl₃ particle in Al/TiAl₃ composite is influenced by reaction temperature and time, its size and shape vary from small particle shape (<3 μm) to short coarse bar shape. TiB₂ particle in Al-4.5Cu/TiB₂ composite is very small (<2 μm) and covered with molten salts, which reduces the reinforced effect of the matrix. TiB₂ particle in Al-4.5Cu/TiB₂ composite is about 0.93 μm in size and combines with the matrix of the composite well. The interface between TiB₂ particle and Al-4.5Cu matrix is clean. The properties of Al-4.5Cu/TiB₂ composite are excellent: $\sigma_b=416.7$ MPa, $\sigma_{0.2}=316.9$ MPa, $\delta=3.3\%$, HV 153.

KEY WORDS particle reinforced composite, reaction in melt, aluminum, solidification microstructure

随着航空航天和汽车等工业对材料性能要求的提高, 传统的合金已不能满足使用要求. 目前, 材料研究已进入先进的金属基复合材料的研究和开发领域. Al 基复合材料作为一种新型的宇航材料和高性能的结构材料, 比传统的 Al 合金具有更优异的性能, 在某些方面可以取代高成本的 Ti 合金^[1]. 然而, 长期以来, 金属基复合材料制备工艺侧重于外加颗粒、晶须或纤维的复合法, 如铸造复合 (机械搅拌与液

态金属渗入), 粉末冶金 (PM) 复合等工艺技术^[2]. 这类工艺存在许多问题, 如工艺复杂、成本昂贵, 增强体颗粒粗大、易偏聚, 增强体与基体结合不良, 二者之间存在界面反应, 产生脆性化合物, 严重降低复合材料的力学性能, 特别是降低复合材料的塑性. 这在一定程度上阻碍和限制了先进的金属基复合材料的发展和应用.

针对这些问题, 在本世纪 80 年代中期, 产生了一种新型的金属基复合材料制备工艺——原位反应法^[3]. 由于在原位反应中增强颗粒是从基体内形核和长大的, 因此通过反应可以形成非常细小、分布均匀、与基体结合良好的陶瓷颗粒, 用该颗粒增强复合材料能显著地提高复合材料的抗拉强

* 收到初稿日期: 1998-07-17, 收到修改稿日期: 1999-03-24

作者简介: 陈子勇, 男, 1966 年生, 副教授, 博士

度和断裂韧性, 而复合材料仍然具有很高的延伸率。

尽管原位反应工艺尚存在许多争议, 但它在工业应用上具有很大吸引力。本文在 Al 合金熔炼工艺基础上利用一种新型的原位反应——熔体反应法, 用其制备内生颗粒增强的 Al 基复合材料。该材料的组织和性能的研究对复合材料的应用具有重要的现实意义。

1 实验方法

1.1 原材料

本实验共采用三个体系原材料进行熔体反应, 它们是:

- (1) TiO_2 - Na_3AlF_6 -Al 体系;
- (2) K_2TiF_6 - KBF_4 - Na_3AlF_6 -(Al-4.5Cu)(质量分数, %, 下同), 即混合盐体系;
- (3) TiO_2 - H_3BO_3 - Na_3AlF_6 -(Al-4.5Cu) 体系, 即氧化物体系。

其中, 含 Ti 和 B 的化合物以及冰晶石粉末均为化学分析纯, 粒度 $<0.42 \mu\text{m}$, Al-4.5Cu 是合金锭。

1.2 熔体反应合成工艺

将这三种体系的反应粉末分别按一定的化学计量配比混合均匀, 放入烘干炉中烘干, 以使混合物中的水分挥发, 从而得到无水反应添加物料。与此同时, 在电阻炉中将 Al 或 Al-4.5Cu 合金锭熔化, 并过热至 900°C 以上, 将经过烘干的混合物分批加入熔体液面上, 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°C , 并静止 10 min, 撇去熔体表面的浮渣, 将熔体倒入石墨铸型中凝固, 即制得铸态内生颗粒增强的复合材料。实验装置原理如图 1 所示。

整个反应过程不超过 1 h, 该工艺可以充分发挥原材料价格低廉、来源广泛的特点, 具有很强的经济优势, 而其它工艺大多采用单质粉末或外加陶瓷颗粒作为增强相, 原材料昂贵, 使得复合材料的制备成本居高不下, 限制了复合材料的发展。

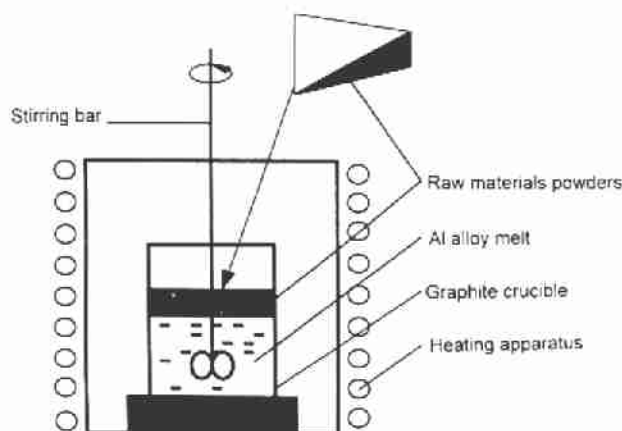


图 1 熔体反应法制备内生颗粒增强复合材料的装置简图

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

2 实验结果与分析

2.1 工艺参数对熔体反应内生复合材料的影响

2.1.1 反应温度的影响 采用相同的反应时间, 在 TiO_2 加入 20Al(质量分数, %) 时, 考察 TiO_2 - Na_3AlF_6 -Al 体系在 880°C , 920°C 和 950°C 三个实验温度的反应结果, 图 2a, b 和 c 分别为其凝固组织。

由图可见, 反应温度为 880°C 时, 其凝固组织中没有出现 TiAl_3 相和 TiO_2 颗粒, 为纯 Al 组织, 这是由于温度低, 反应未能进行。未反应的 TiO_2 呈固体状态, 浇注前随渣一起扒出。 920°C 时, 其凝固组织中有很多细小的呈暗灰色的 TiAl_3 颗粒 ($<3 \mu\text{m}$) 弥散分布于基体中, 图 3 为该

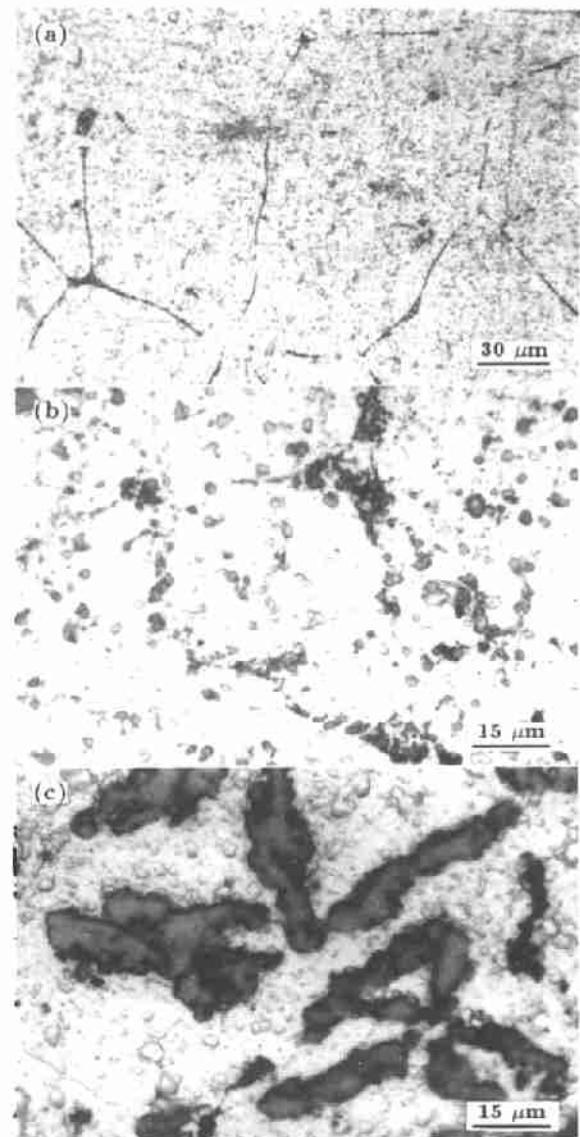


图 2 不同反应温度下 Al/ TiAl_3 复合材料凝固组织
Fig.2 The solidification microstructures of Al/ TiAl_3 composite at the different reaction temperatures
(a) 880°C (b) 920°C (c) 950°C

温度下的 X 射线衍射图谱, 充分证明了材料中生成了 $TiAl_3$ 组织。

冰晶石的加入促进了 TiO_2 的还原, 而且使还原反应生成的 Al_2O_3 和未反应的 TiO_2 形成渣料, 随扒渣除去, 因此图 3 中没有出现 Al_2O_3 和 TiO_2 峰。当反应温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 凝固组织中的 $TiAl_3$ 转化为暗色短棒状, 这是由于反应温度越高, $TiAl_3$ 形核和生长的速度越快, 结果在液相中长成了短棒状。

由此可见, 采用熔体反应法通过 $TiO_2-Na_3AlF_6-Al$ 体系合成 $Al/TiAl_3$ 复合材料比较适宜的反应温度为 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.2 反应时间的影响 在反应过程中, 当反应时间超过 1 h 时, $TiAl_3$ 颗粒发生偏聚粗化现象, 如图 4 所示。此时 $TiAl_3$ 颗粒表面附有杂质, 颗粒缺乏完整性。

实验证明, 采用熔体反应法可成功地将 $TiO_2-Na_3AlF_6-Al$ 体系合成 $Al/TiAl_3$ 复合材料, 但 $TiAl_3$ 颗粒的大小和形态难以控制, 使得复合材料重熔性不好, 这对该复合材料的开发和应用造成了障碍。

尽管 Chen 等人^[4] 用该工艺已成功地制备了 $Al/TiAl_3$ 复合材料, 但 $TiAl_3$ 组织的不确定性, 难以得到性能优良的内生复合材料。

2.2 不同的原材料对 $Al-4.5Cu/TiB_2$ 复合材料合成的影响

以 $K_2TiF_6-KBF_4-(Al-4.5Cu)$ 合金为原材料, 采用熔体反应法合成了 $Al-4.5Cu/TiB_2$ 复合材料, 图 5 为其凝固组织, 图 6 为其 X 射线衍射图谱。

图 5a 中细小的颗粒为 TiB_2 , 尺寸小于 $2\text{ }\mu\text{m}$, 均匀分布于基体之中, 暗白色片状组织中含有 $TiAl_3$ 相, 多数 TiB_2 颗粒被熔盐包覆, 如颗粒周围黑色眼眶组织, 该组织尚不能由 X 射线衍射测定, 只能根据原始物料为混合盐推论得出为熔盐^[6], 从而削弱了 TiB_2 与基体界面结合强度。图 5b

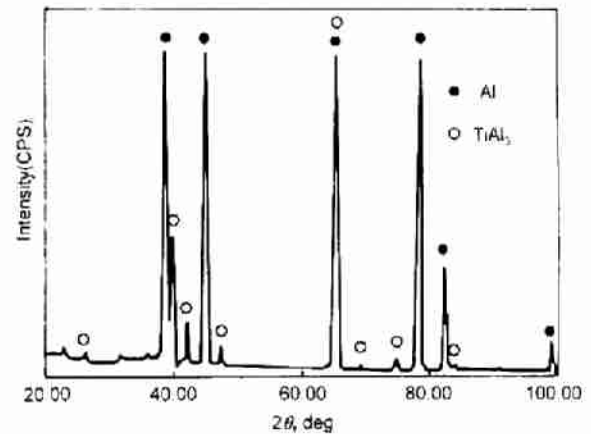


图 3 $Al/TiAl_3$ 复合材料 X 射线衍射图谱
Fig.3 X-ray diffraction pattern of $Al/TiAl_3$ composite

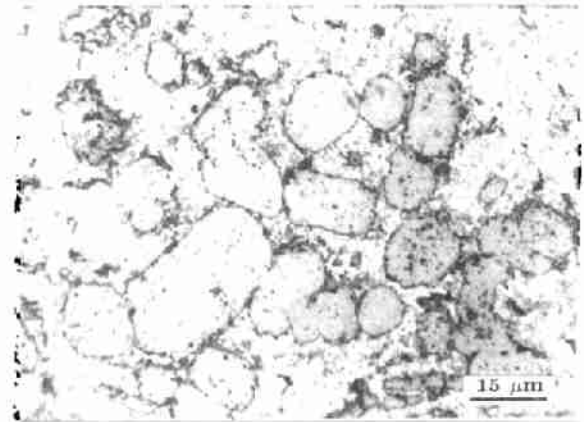


图 4 反应时间为 1 h 的 $Al/TiAl_3$ 复合材料凝固组织
Fig.4 The solidification microstructure of $Al/TiAl_3$ composite for 1 h reaction

为高放大倍数的显微组织, TiB_2 颗粒几乎与基体脱附。因此, 尽管通过 $K_2TiF_6-KBF_4-(Al-4.5Cu)$ 合成

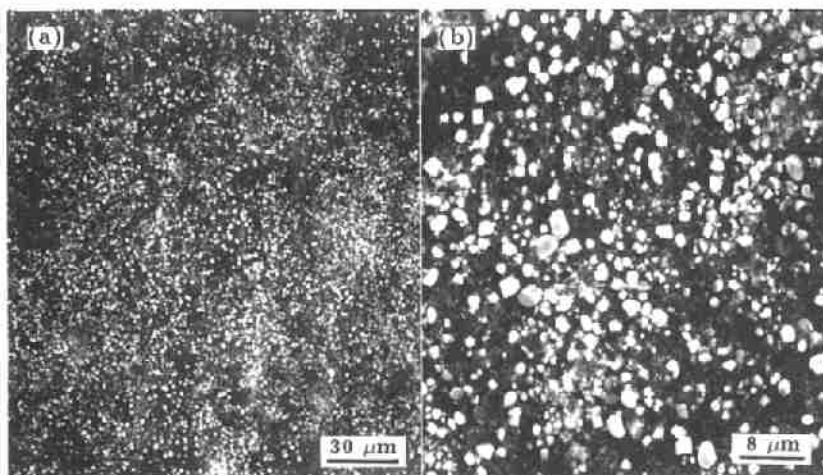


图 5 以混合盐为原材料制备的 $Al-4.5Cu/TiB_2$ 复合材料的凝固组织
Fig.5 The solidification microstructure of $Al-4.5Cu/TiB_2$ composite by mixed salts reaction, (b) being magnification of (a)

了 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料, 但复合材料中 TiB₂ 颗粒与基体结合不好, 复合材料的性能不能大幅度提高。

另外, 用该体系作原材料反应速度很慢, 反应时在熔体表面总是形成一层液膜, 不利于反应发生, 因此, 难以通过该体系一次制备 TiB₂ 颗粒体积分数超过 8% 的复合材料, 但可以将该复合材料萃取, 制备高体积分数的复合材料。

图 7 和 8 分别为采用 TiO₂-H₃BO₃-Na₃AlF₆-(Al-4.5Cu) 体系合成的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料凝固组织和对应的 X 射线衍射图。图 7b 为图 7a 的放大组织, 其中细小颗粒为 TiB₂, 与图 5 相比, TiB₂ 颗粒的体积分数明显增加, TiB₂ 颗粒周围洁净, 无杂质包覆现象, 这大大增强了 TiB₂ 颗粒对基体的强化效果。

3 复合材料的力学性能

表 1 为本文所采用的三种体系制备的复合材料及其它

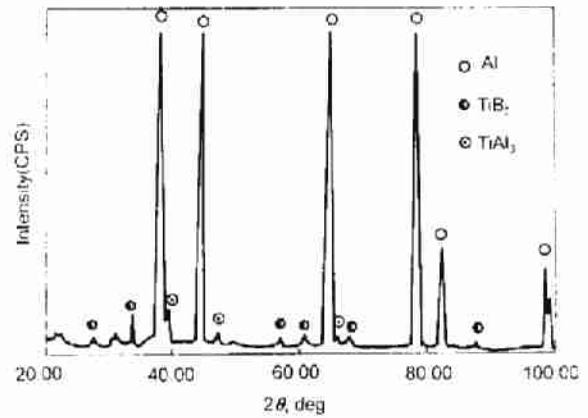


图 6 对应图 5 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the sample corresponding to Fig. 5

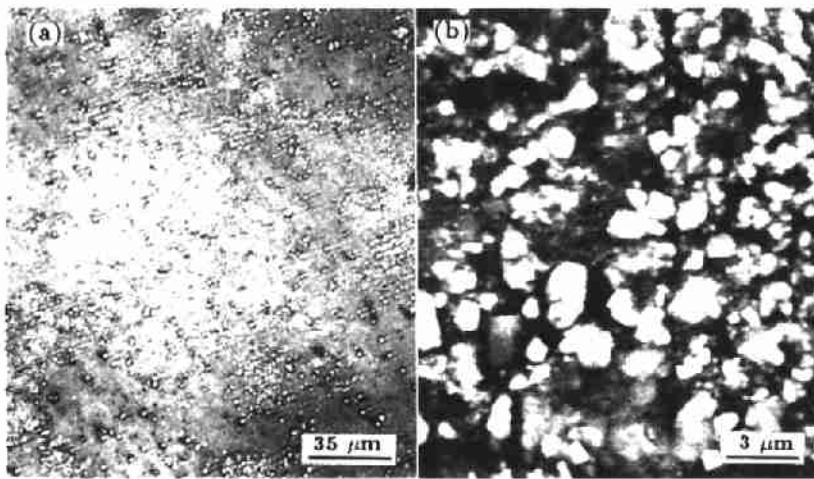


图 7 以 TiO₂ 和 H₃BO₃ 为原材料制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料的凝固组织

Fig. 7 The microstructure of Al-4.5Cu/TiB₂ composite prepared by TiO₂ and H₃BO₃ reaction, (b) being magnification of (a)

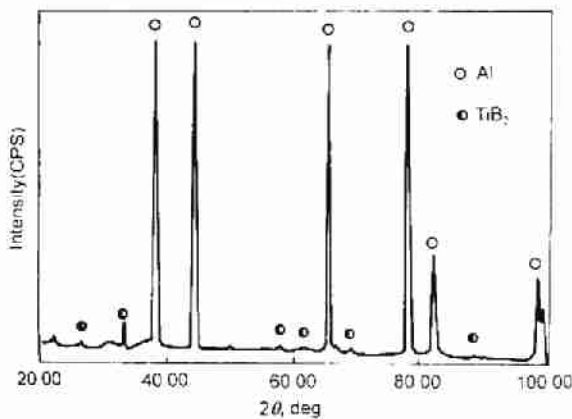


图 8 对应图 7 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the sample corresponding to Fig. 7

表 1 金属基复合材料的力学性能

Table 1 The mechanical properties of metal matrix composites

Materials	σ_b , MPa	$\sigma_{0.2}$, MPa	δ , %	HV	Ref.
Pure Al	80	—	25	29.30	This text
Al/6TiAl ₃	137.2	63.9	20.4	68.8	This text
Al-4.5Cu	298	215.7	4	80	This text
Al-4.5Cu/8TiB ₂ ⁽¹⁾	352	—	4.4	141	This text
Al-4.5Cu/7TiB ₂ ⁽²⁾	387.5	283.3	2.8	130	This text
Al-4.5Cu/10TiB ₂ ⁽²⁾	416.7	316.9	3.3	153	This text
2024/8Al ₂ O ₃ ⁽³⁾	207	—	0.3	—	[4]
A356/8TiB ₂	330	316	0.8	—	[5]
6061/10Al ₂ O ₃ ⁽³⁾	338	297	7.6	—	[6]
A356/10SiC	303	283	0.6	—	[6]

(1) mixed salts system

(2) oxides system

(3) extruded state

复合材料的力学性能。从表中看到,通过氧化物体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料铸态性能优于某些由挤压态基体和外加陶瓷颗粒制备的复合材料如 6061/Al₂O₃^[6] 和 2024/Al₂O₃^[4] 复合材料的性能,而且远大于 Davies^[5] 采用混合盐制备 A356/8TiB₂(体积分数, %,下同)和本文采用混合盐制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料的性能。

TiO₂ 和 H₃BO₃ 与 K₂TiF₆ 和 KBF₄ 相比,其价格便宜,来源广泛,从而为以氧化物体系为原材料采用熔体反应法制备 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料及其应用提供了有利的条件。

以 TiO₂ 和 H₃BO₃ 为主要原材料、采用熔体反应法制备 Al/TiB₂ 复合材料少见报道。该工艺不需专用设备,工艺简单,并且复合材料可以一次铸造成型和重复使用,因此为制备低成本高强度复合材料开辟了新途径。

4 结论

(1) 提出了一种新型的金属基复合材料制备工艺——熔体反应法,用其制备了内生颗粒增强的 Al/TiAl₃ 和 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料。

(2) TiAl₃ 颗粒受反应温度和时间影响很大,其大小和形态难以控制,因此 Al/TiAl₃ 复合材料组织和性能不稳定,重熔性不好。

(3) 以混合盐体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料中的 TiB₂ 颗粒多数被熔盐包覆,削弱了 TiB₂ 与基体的界面结合强度,因此复合材料的性能难以有大幅度的提高。

(4) 以氧化物体系制备的 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料中的 TiB₂ 颗粒周围洁净,无杂质包覆现象,这大大增强了 TiB₂ 颗粒对基体的强化效果。该复合材料具有较高的强韧性能,铸态 $\sigma_b=416.7$ MPa, $\sigma_{0.2}=316.9$ MPa, $\delta=3.3\%$, HV 153。

参考文献

- [1] Ghosh A K. In: Trivedi R ed, *Principles of Solidification and Materials Processing*, Vol.2, India: Proceedings of Iudo - US Workshops, 1985: 585
- [2] Mckimpson M G, Pohlenz E L, Steven R. *JOM*, 1993; 1: 26
- [3] Koczak M J, Premkumar M K. *JOM*, 1993; 1: 44
- [4] Chen Y Y, Chung D D L. *J Mater Sci*, 1995; 30: 4609
- [5] Davies P. *Key Eng Mater*, 1993; 77-78: 357
- [6] Ibrcohim I A, Mcheil G H. *J Mater Sci*, 1991; 26: 1137