

文章编号: 1004-0609(2004)10-1723-06

$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ 复合材料的制备和力学性能^①

赵德刚¹, 刘相法¹, 边秀房¹, 刘相俊¹, 张永昌²

(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. 临沂恒源热电有限公司, 临沂 276000)

摘 要: 采用原位熔体反应合成法制备了 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ 复合材料。用电子探针对复合材料的微观组织进行观察。结果表明: 增强相 TiB_2 颗粒主要分布于晶界上, 与 CuAl_2 相交织在一起, 尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 呈现圆球形, Al_2O_3 颗粒约在 $3\ \mu\text{m}$ 左右, 呈现规则的颗粒或圆球状, 且彼此分离, 界面干净。对铸态复合材料室温抗拉强度和硬度的测试发现, 两相颗粒增强的复合材料都较单一颗粒增强复合材料要高。经过 T6 处理后, $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ 复合材料的抗拉强度由 221.0 MPa 提高至 339.6 MPa, 提高幅度达 53.67%, 其延伸率降低至 2.60%。

关键词: 原位合成; 金属基复合材料; 力学性能; TiB_2 ; Al_2O_3 ; 颗粒

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Fabrication and mechanical properties of $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ composites

ZHAO De-gang¹, LIU Xiang-fa¹, BIAN Xiur-fang¹,

LIU Xiang-jun¹, ZHANG Yong-chang²

(1. The Key Laboratory of Materials Liquid Structure and Heredity,
Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Linyi Hengyuan Thermoelectricity Co. LTD, Linyi 276000, China)

Abstract: Fabrication technology of $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ composites by in situ reaction synthesis process was fabricated. The electron probe microanalyses of the composites reveal that TiB_2 particles distribute along the grain boundaries, which interweave with CuAl_2 phases. TiB_2 particle is about $1\ \mu\text{m}$ in size, with nearly spherical form. Al_2O_3 particles are about $3\ \mu\text{m}$ in size, which are separated and its interfaces are clean. From the results of hardness tests and tensile experiments at room temperature, it is found that the hardness of the composites reinforced cooperatively by both TiB_2 and Al_2O_3 is obviously higher than that of composites reinforced by one kind of particle. After T6 treatment, the tensile strength of $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2) / \text{ZL202}$ composite increases from 221.0 MPa to 339.6 MPa, which is raised by 53.67%. The ductility of composites is 2.60%.

Key words: in situ reaction; metal matrix composites; mechanical properties; TiB_2 ; Al_2O_3 ; particles

近年来, 对以 Al_2O_3 、 TiC 、 SiC 等颗粒为增强相的金属基复合材料的研究逐渐增多, 但大部分是单一增强相^[1-3], 制备方法多采用液-气反应^[4]、液-固反应^[5]、液-液反应^[6]、混合盐反应^[7]、直接氧化法^[8]、自蔓延高温合成法^[9]、离子反应合成法^[10]

等, 而对于两相或多相颗粒增强^[11, 12]的金属基复合材料国内外研究尚不多。本文作者主要研究通过熔体原位反应的方法制备 Al_2O_3 、 TiB_2 两相颗粒协同增强的 Al-Cu 基复合材料, 并对其微观组织和力学性能作了探讨性研究。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171037)

收稿日期: 2004-03-26; 修订日期: 2004-06-18

作者简介: 赵德刚(1981-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 刘相法, 教授, 博士; 电话: 0531-8395414; 传真: 0531-8395414; E-mail: xfliu@sdu.edu.cn

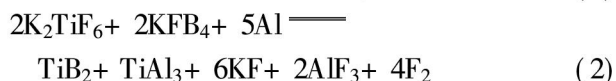
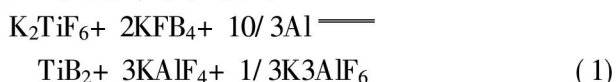
1 实验

1.1 制备工艺

首先制备基体 Al-Cu 合金, 为便于设计复合材料的成分, 采用含铜量在 9% ~ 11% 的二元合金 ZL202 为基体合金。在中频感应炉中, 将基体合金 ZL202 熔化并过热至 870 °C 左右, 将按 TiB₂ 的化学计量比 ($x(\text{Ti}):x(\text{B})=1:2$) 配好的 KFB₄, K₂TiF₆ 混合盐混合均匀, 用铝箔包好加入到铝合金基体熔体中, 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 730 °C 左右, 再将一定量混合均匀的 CuO 粉、Al 粉用铝箔包好加入到熔体中, 待完全反应后保温 15 min 左右, 加入 DSG-3 精炼剂进行精炼和除气, 在 700 °C 左右将合金液浇入抗拉试样模具中, 即制备出 Al₂O₃、TiB₂ 两相颗粒增强 Al-Cu 基复合材料, 同时对部分试样进行 T6 处理。

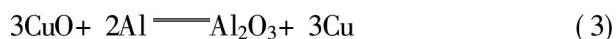
1.2 实验原理

加入的 KFB₄、K₂TiF₆ 混合盐之间发生原位反应生成 TiB₂ 颗粒, 反应如下:



反应(2)还形成了 TiAl₃ 颗粒, 但是 TiB₂ 颗粒比 TiAl₃ 稳定, 只有在适当的动力学条件下, TiAl₃ 相才会出现在最终的复合材料凝固组织中, 否则 TiAl₃ 会发生分解, 与熔体中的 B 反应形成更稳定的 TiB₂ 颗粒。本实验严格控制 Ti 与 B 的比例, 抑制了 TiAl₃ 的生成^[13]。

另外, 第 2 次加入的 CuO 粉与 Al 粉发生反应:



反应(3)的标准吉布斯能为: $\Delta G^0 = -1\,186\,970 + 38.33\,T$, 在 730 °C 时, 该反应的吉布斯能为 $-1\,148\,371.7\text{ kJ/mol}$, 故反应能够自发进行, 同时反应生成的 Cu 也正好熔于基体中作为合金的一种元素。但该反应非常剧烈, 故加入过量 Al 粉以起到稀释剂的作用, 且并不引入其他杂质。

2 结果与分析

2.1 复合材料的相分析

图 1 所示为 (Al₂O₃ + TiB₂) / Al-Cu 复合材料的 X 射线衍射谱。对 XRD 谱的物相分析结果表明: 图中

存在 Al、CuAl₂、TiB₂、Al₂O₃ 4 种相, 没有 TiAl₃ 的衍射峰, 也没有出现其他可分辨的衍射峰, 说明通过原位反应法制备了 TiB₂、Al₂O₃ 两相颗粒协同增强的 Al-Cu 基复合材料。

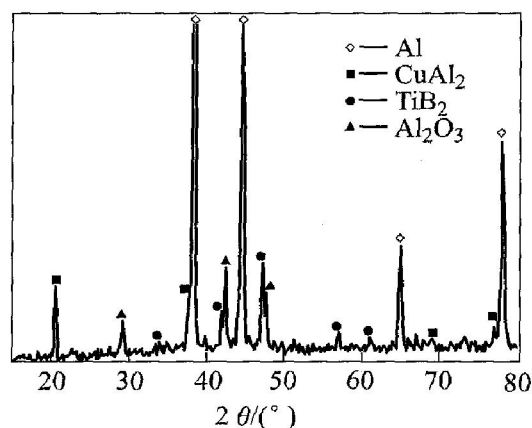


图 1 Al-Cu 基复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of Al-Cu matrix composites

2.2 复合材料的微观结构

图 2 所示为复合材料的微观组织。可见, θ-CuAl₂ 相呈现出间断的枝晶状, 不连续的 θ 相构成

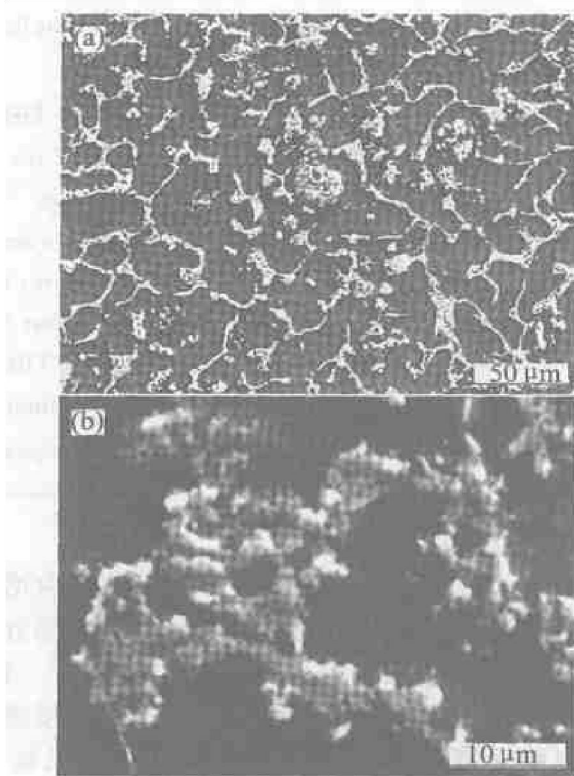


图 2 (Al₂O₃ + TiB₂) / Al-Cu 复合材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of

(Al₂O₃ + TiB₂) / Al-Cu composites

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

了较为明显的网状结构, 将基体分割为小块状, 原位生成的 Al_2O_3 颗粒多集中在 θ 相周围, 有些甚至在 θ 相上分布, 而增强颗粒大部分集中在晶粒的边界处, 并且多呈现聚集团簇状。这主要是由于 TiB_2 粒子的导热系数与合金的导热系数之比小于 1, 根据颗粒增强金属基复合材料凝固时颗粒分布的热传导依据, 粒子将被固液界面所排斥, 这就导致 TiB_2 颗粒多集中于晶粒的晶界处, 至于 TiB_2 颗粒存在聚集现象的原因应该与 Al-Si 合金基体的复合材料中发现的 TiB_2 颗粒存在偏聚现象^[14] 的原因类似, 都是小部分 TiB_2 颗粒在基体合金的凝固过程中被 $\alpha\text{-Al}$ 的结晶前沿推到边界处而造成的局部聚集现象。

图 3 所示为 Al_2O_3 颗粒和 TiB_2 团簇形貌的 SEM 形貌。可以看出, 通过原位反应生成的 Al_2O_3 颗粒约在 $3\ \mu\text{m}$ 左右, 呈规则颗粒或圆球状, 且彼此分离, 基本上没有出现粘连或者聚集现象, 其界面上较为干净, 没有其他夹杂物。而单个的 TiB_2 大都在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, TiB_2 团簇多与 θ 相交织在一起, 共同分布在 $\alpha\text{-Al}$ 晶界周围。

另外从图 3 中还发现在晶粒中间存在着尺寸大小从 $5\sim 6\ \mu\text{m}$ 到几十微米不等的不同于 TiB_2 团簇的大型团簇, 大团簇元素面分布的电子探针结果如图 4 所示。可以看出, 大型团簇由一些尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以下的小颗粒紧密排列组成, 占据整个晶粒的大半部分, 元素的面扫描显示大型团簇主要包含 B、Ti、Cu 3 种元素, 并没有 K、F 等杂质元素。亚微米级的小颗粒可能为 Al、Ti、Cu 元素组成的三元过渡相。作者认为这些过渡相的形成原因是铝热反应(3)中置换出来的活性铜原子迅速与熔体中的 Ti、Al 结合而成, 如果制备时保温时间继续延长, 这些过渡相会逐步分解(由团簇尺寸的大小不一可以看出), 并最

终会聚集在 $\alpha\text{-Al}$ 晶界处形成 θ 相和 TiAl_3 相。当然不排除是两相 CuAl_2 和 TiB_2 混合, 关于这一点, 还有待于实验的进一步证实。

2.3 复合材料的力学性能

为对比所制备的 ($\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/ZL202 复合材料(颗粒含量的质量分数分别为 2% Al_2O_3 、2% TiB_2) 的力学性能, 同时制备了基体相同的单一 Al_2O_3 颗粒及单一 TiB_2 颗粒增强的复合材料, 其中各种增强相含量与 ($\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/ZL202 复合材料中颗粒含量是相同的, 然后测试了室温和 T6 处理后其硬度以及拉伸性能, 测试结果如表 1 和图 5 所示。由表中数据可看见, 单一 Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒增强的 ZL202 复合材料铸态下其抗拉强度和硬度值都得到不同程度的提高, 其最大抗拉强度分别提高 9.03% 和 14.68%, 而两相颗粒协同增强的 ZL202 复合材料铸态下其最大抗拉强度达到 220 MPa, 比基体的 180.5 MPa 提高了 22.44%, 其布氏硬度值则提高了 38.46%, 也远远超过单一颗粒增强的复合材料, 另外, ($\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/ZL202 复合材料的塑性较低, 延伸率只有 2.67%。

T6 处理后各种复合材料的强度都得到了不同程度的提高(图 5), 其中 ($\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)/ZL202 复合材料的最大抗拉强度和硬度值在 T6 处理后分别增长了 53.67% 和 54.44%, 远远高于基体 ZL202 和单一 Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒增强的 ZL202 复合材料在热处理后抗拉强度和硬度的增长率, 而其延伸率变化不明显。

Al_2O_3 、 TiB_2 颗粒的加入提高了材料铸态的抗拉强度, 这应该从以下几个方面来考虑:

首先材料中引入了弥散分布的第二相 TiB_2 和

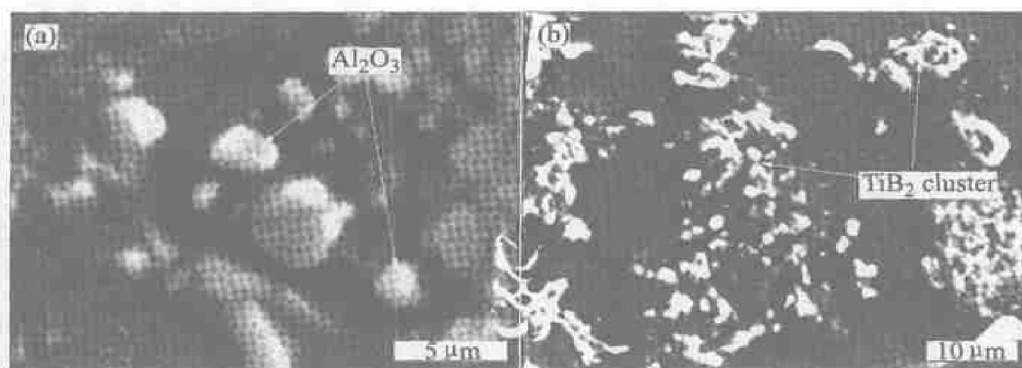


图 3 复合材料中 Al_2O_3 颗粒和 TiB_2 团簇的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of Al_2O_3 reinforcement and

TiB_2 clusters in composites

(a) — Al_2O_3 ; (b) — TiB_2 clusters

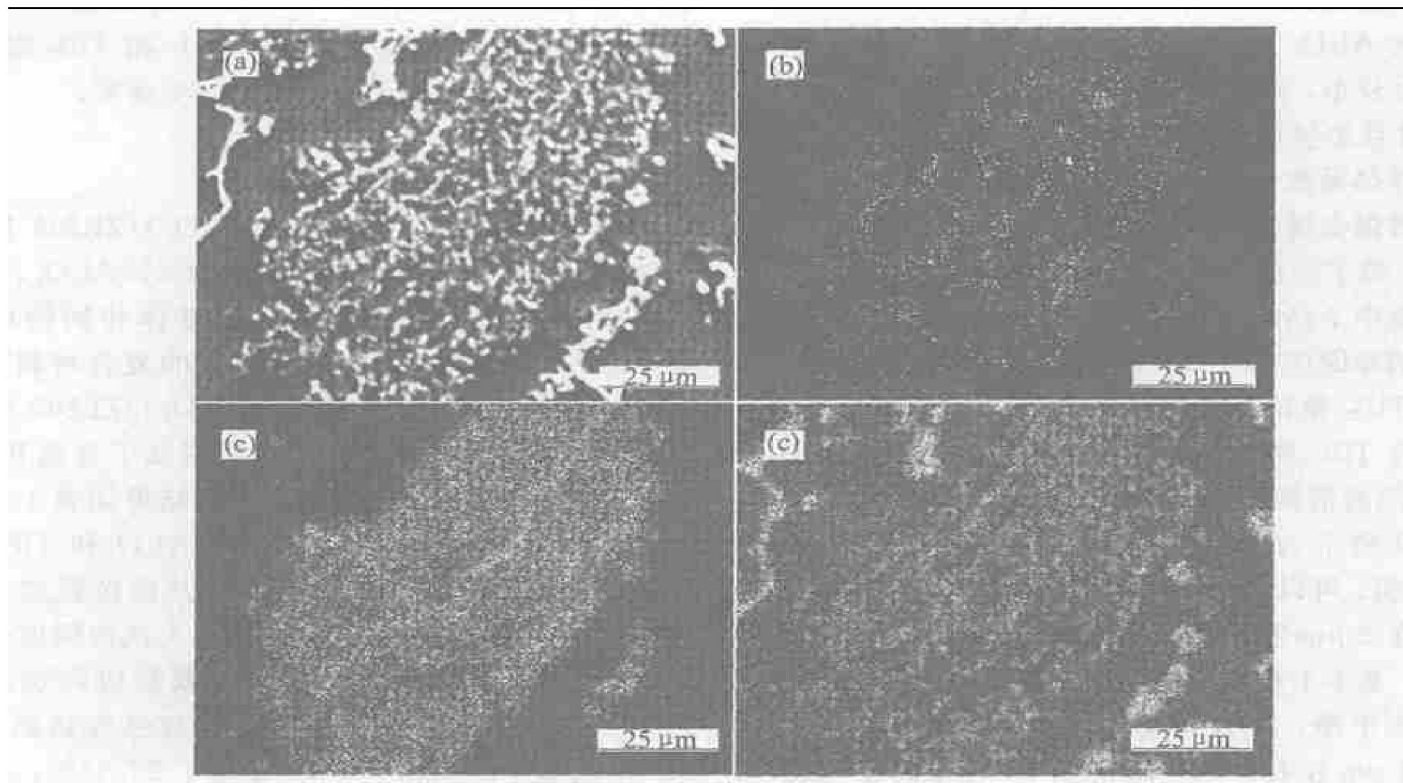
图 4 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$ 复合材料的电子探针分析Fig. 4 EPMA analysis of $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$ composites
(a) —SEM micrograph; (b) —B; (c) —Ti; (d) —Cu

表 1 复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of composites

Material	State	σ_b/MPa	$\delta/\%$	HB
ZL202	Cast	180.5	4.20	65
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZL202}$	Cast	196.8	3.12	71
$\text{TiB}_2/\text{ZL202}$	Cast	207.0	4.53	84
$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$	Cast	221.0	2.67	90
ZL202	T6	225.0	4.80	96
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZL202}$	T6	228.6	3.62	101
$\text{TiB}_2/\text{ZL202}$	T6	302.8	3.37	117
$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$	T6	339.6	2.60	139

Al_2O_3 颗粒阻碍了位错的运动, 根据 Orowan 模型, 第二相粒子对位错产生钉扎力, 位错运动时需要克服的临界切应力为

$$\sigma^* = \frac{Gb}{4\pi L} \ln \frac{R}{b} \cos \frac{\phi^*}{2}$$

式中 L 为硬粒子间距; G 为基体切变模量; b 为柏氏矢量; R 为粒子半径; ϕ^* 为位错脱离粒子时的临界角度。

由此可见, 第二相粒子越小, 分布越均匀, 间距越小, 复合材料的力学性能就越高。本研究所制

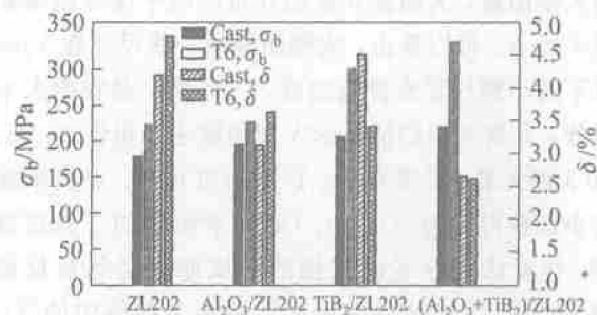


图 5 T6 处理前、后复合材料的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of composites before and after T6 heat treatment

备的复合材料 TiB_2 颗粒在尺寸 $1\ \mu\text{m}$ 左右, Al_2O_3 颗粒在尺寸 $3\ \mu\text{m}$ 左右, 分布较为均匀, 故强化效果明显。

其次是由于加入 TiB_2 颗粒使得晶粒细化^[15]。根据 Hall-Petch 关系 $\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$, 其中 σ_y 为材料屈服强度; σ_0 等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。由于晶粒变小而使得材料的屈服强度得到提高。另外, 由于 TiB_2 和 Al_2O_3 颗粒的热膨胀系数分别为 6.39×10^{-6} 和 $6.8 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 与 Al 基体的热膨胀系数差别较大, 由于热配错应力的原因, 颗粒周围形成高密度的位错区, 而根据 Arsenault 等的研究^[16], 由粒子

周围高密度位错引起的位错增强为

$$\Delta\delta_{\text{dis}} = \alpha G b \rho^{1/2}$$

式中 ρ 为位错密度; G 为基体切变模量; α 为小于 1 的常数。

而 ρ 与基体合金和增强相热膨胀系数之间存在的关系为

$$\rho = \frac{12\Delta T(\alpha_f - \alpha_m)\varphi_f}{bd}$$

式中 φ_f 为增强体的体积分数; d 为增强颗粒直径; α_m α_f 分别为基体合金与 TiB_2 粒子的热膨胀系数; ΔT 为温度变化。

由此可见, 在增强相周围由于高密度的位错会引起诱导屈服增强, 这也有利于强化基体合金。

经 T6 处理后, $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZL202}$ 复合材料强度和硬度提高的主要原因在于固溶处理引起的沉淀强化与增强相 TiB_2 粒子和 Al_2O_3 颗粒起到的弥散强化共同作用。经过热处理过程中的加热和保温阶段的时效处理后, 复合材料原先组织中呈现尖角状的 CuAl_2 相在热处理加热保温阶段时固溶到基体组织中, 在随后的时效过程中又以弥散相的形式析出, 且会呈现出圆球状或者短杆状 (如图 6 所示), 短杆状或圆球状的 CuAl_2 相不再像热处理前呈现针尖状对基体还产生一定的不利影响, 而是对复合材料产生了一定的强化作用, 这样热处理后 Cu 元素的固溶析出强化机制与 TiB_2 , Al_2O_3 颗粒引起的弥散强化机制共同作用从而大大提高了复合材料材料的力学性能。

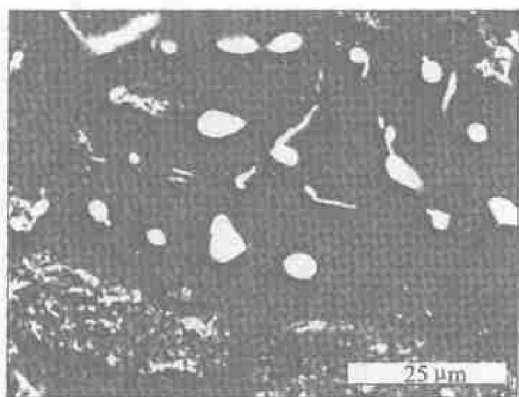


图 6 T6 处理后 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$ 复合材料的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2)/\text{ZL202}$ composites after T6 heat treatment

3 结论

1) 常压下, 采用原位反应与铸造工艺结合的

方法制备了 $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZL202}$ 复合材料, 增强相 TiB_2 颗粒尺寸在 1 μm 左右, 其团簇多与 θ 相交织在一起, Al_2O_3 颗粒尺寸在 3 μm 左右, 界面干净, 彼此分离。

2) Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒的存在使材料的室温抗拉强度明显得到提高, 提高的幅度远远超过单一颗粒增强的复合材料。

3) 经 T6 处理后, $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{ZL202}$ 复合材料的抗拉强度由 221.0 MPa 提高至 339.6 MPa, 提高幅度达 53.67%, 其延伸率降低至 2.60%。

REFERENCES

- [1] 姜龙涛, 武高辉, 孙东立, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中颗粒粒径与形态对组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 516 - 520.
JIANG Long-tao, WU Gao-hui, SUN Dong-li, et al. Effect of particle size and morphology on microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites[J]. 2002, 12(6): 516 - 520.
- [2] QIN Shu-ri, LIU Cheng, SUN Dong-li, et al. Microzone mechanical properties of $\text{SiC}_p/\text{LD2}$ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 1999, 9(4): 748 - 751.
- [3] Ibrahim I A. Particulate reinforced metal matrix composites: A review[J]. Mater Sci, 1991, 26(1): 1137 - 1156.
- [4] Kiczak M J, Kumar K S. Formation of TiC in in-situ processed composites via liquid-gas reaction[P]. USA Patent 4880372, 1989 - 03 - 04.
- [5] Odegard C, Bronson A. The reactive liquid processing of ceramic-metal composites[J]. 1997, 49(6): 52 - 54.
- [6] Subramanian R, Schneibel J H. Processing in-situ aluminide composites containing carbides or borides[J]. JOM, 1997, 49(8): 50 - 55.
- [7] Davies P, Shell J. Development of cast aluminum MMCs[J]. Key Engineering Materials, 1993, 77 - 78: 357 - 361.
- [8] Rogers K A, Kumar P. The DCP method for fabricating dense oxide metal composites at modest temperatures with small dimensional changes[A]. Nagelberg A S. Processing Science and Advanced Ceramic[C]. Pittsburgh, USA: MRS, 1998. 275 - 282.
- [9] Yang W C, Weatherly G C. A study of combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds[J]. J Mater Sci, 1996, 31(14): 3707 - 3714.
- [10] Koczak M J, Premkumark M K. Emerging technologies for the in-situ production of MMCs[J]. JOM, 1993, 162(1): 44 - 48.
- [11] 吕维洁, 张小农, 张 荻, 等. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料的微观结构和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 163 - 168.

- LU Wei-jie, ZHANG Xiao-nong, ZHANG Di, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB+ TiC)/Ti matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 163 - 168.
- [12] 王桂松, 耿林, 王德尊, 等. 反应热压($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{TiAl}_3$)/Al 复合材料的组织形成机制[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 228 - 232.
- WANG Gu-song, GENG Lin, WANG De-zun, et al. Microstructure formation mechanism of ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites fabricated by reaction hot pressing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 228 - 232.
- [13] HAN Yan-feng, LIU Xiang-fa. In situ TiB_2 reinforced near eutectic Al-Si alloy composites [J]. Composite Part A, 2002, 33(8): 439 - 444.
- [14] 方信贤, 孙国雄. 熔体直接反应生成 TiB_2 /ZL101 硅相形貌及变质剂效果的影响[J]. 铸造, 2000, 51(5): 272 - 275.
- FANG Xin-xian, SUN Guo-xiong. Effect of TiB_2 fabricated by direct reaction method on silicon morphology of ZL101 alloy and efficiency of modifier for ZL101 alloy[J]. Foundry, 2000, 51(5): 272 - 275.
- [15] 赵芳欣, 张瑛洁, 尹绍奎, 等. 原位生成铸造 TiB_2 /Al-Si 复合材料的微观特征及弹性模量[J]. 铸造, 1998, 49(12): 13 - 16.
- ZHAO Fang-xin, ZHANG Ying-jie, YIN Shao-kui, et al. Microfeature and Young's modulus of cast TiB_2 /Al-Si composite fabricated by in situ reaction[J]. Foundry, 1998, 49(12): 13 - 16.
- [16] Arsenault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion[J]. Mater Sci Eng A, 1986, 81(8): 175 - 187.

(编辑 陈爱华)