

文章编号: 1004-0609(2004)11-1875-06

原位合成 TiC_p/Al 预制块及其在镁液中的熔化行为^①

陈 晓^{1, 2}, 傅高升², 钱匡武^{1, 2}, 陈鸿玲²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 福州大学 机械工程学院, 福州 350002)

摘 要: 采用 XD 法原位合成 TiC_p/Al 预制块, 并通过 XRD、SEM、EDAX 和 DTA 等手段研究了预制块的组织性能, 探讨了 TiC_p/Al 预制块在镁液中的熔化行为。结果表明: TiC_p/Al 预制块中, 基体 Al 的熔点约为 635.7 °C, 略低于纯铝的熔点, 但 TiC 粒子之间存在较强的结合力, 使其在高温加热时仍能保持原有形状; 未搅拌时, TiC_p/Al 预制块在 800 °C 的镁液中保温 60 min 后仍不熔化, 采用搅拌工艺有利于促进 TiC_p/Al 预制块的熔化, 并且使 TiC 粒子在熔体中均匀分布。 TiC_p/Al 预制块在镁液中熔化时, 基体 Al 通过熔化和对流扩散进入到镁液中, TiC 粒子间的较强的结合力需通过搅拌产生的剪切力才能破坏, 并随镁液流动进入到镁液中。机械搅拌可使 TiC 粒子在镁液中均匀分布。

关键词: 镁基复合材料; TiC_p/Al 预制块; 熔化行为; 原位合成

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

TiC_p/Al prefabricating alloy prepared by in-situ reaction and its melting behavior in molten Mg

CHEN Xiao^{1, 2}, FU Gao-sheng², QIAN Kuang-wu^{1, 2}, CHEN Hong-ling²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Mechanical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: TiC_p/Al prefabricating alloy was fabricated by in situ reaction, and its microstructure and mechanical properties were investigated by means of XRD, SEM, EDAX, DTA etc. It is found that the melting point of Al matrix in TiC_p/Al prefabricating alloy is about 635 °C, which is lower than that of pure Al, but there exists a kind of stronger combinational force between TiC particles, which makes the TiC_p/Al prefabricating alloy keep its shape at high temperature of 800 °C. The TiC_p/Al prefabricating alloy is melted in molten Mg with different technologies. The results show that the TiC_p/Al prefabricating alloy will not be melted after holding for 60 min at 800 °C without mechanical stirring; on the other hand, by means of mechanical stirring it can be melted in molten Mg, and therefore makes TiC distribute uniformly in molten Mg. The melting mechanism of the TiC_p/Al prefabricating alloy in molten Mg can be explained as follows: with the help of shear force of molten alloy flow produced by mechanical stirring, the combinational force between TiC particles will be destroyed, and therefore, the particles can easily distribute uniformly into the molten Mg.

Key words: Mg matrix composite; TiC_p/Al prefabricating alloy; melting behavior; in-situ synthesis

自 20 世纪 60 年代以来, 镁基复合材料因其具有高强度、高硬度、高耐磨性及耐高温等优良性能, 而引起国内外材料科学工作者的普遍关注, 现已发展成为先进复合材料的一个重要分支^[1-5]。镁

基复合材料常用的制备方法有粉末冶金法^[6, 7]、搅拌铸造法^[8, 9]、熔体浸渗法^[10-15]等。这类制备方法都是将增强相通过各种复合工艺加入到基体中, 其主要缺点是增强相的尺寸比较粗大(> 5 μm)、表面

① 基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0310008); 福建省科技三项费用资助项目(K02019)

收稿日期: 2004-05-09; 修订日期: 2004-07-06 作者简介: 陈晓(1971-), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯作者: 陈晓, 讲师, 博士研究生; 电话: 0591-87893010; E-mail: chx@fzu.edu.cn

易被污染、与基体的润湿性差、界面反应不易控制等。原位反应自生法是复合材料制备的新工艺,它通过原位反应的方法获得增强相来强化基体,具有工艺简便,操作方便,生成粒子尺寸细小,分布均匀,界面结合良好,热稳定性高等优点,已成功地应用于制备粒子增强铝基复合材料,取得良好效果^[16, 17]。将原位反应自生法制备的 TiC_p/Al 预制块加入到镁液中制备 $\text{TiC}_p/\text{Mg-Al}$ 复合材料,既保持了原位反应自生法的优点,又可避免反应合成 TiC 粒子时产生的高温对镁液的影响,是制备 $\text{TiC}_p/\text{Mg-Al}$ 复合材料的一种新方法。但在研制过程中发现要使 TiC_p/Al 预制块均匀地熔入到镁液中,还存在着不少工艺上的困难。主要是 TiC 颗粒聚集,不易分散,最后常集中沉淀于坩埚的底部。因此本实验探讨原位反应法制备出的 TiC_p/Al 预制块的熔化特性及其在镁熔体中的熔化行为,为保证其在镁液中能充分溶解,获得较均匀分布的 $\text{TiC}_p/\text{Mg-Al}$ 复合材料提供实验依据。

1 实验

采用 XD 法制备 TiC_p/Al 预制块,即将 Ti 粉、 C 粉和 Al 粉按照一定的比例(Ti 、 C 、 Al 粉的质量比为 48: 12: 40)混合均匀(在混粉机中干混 24 h),

然后在模具中将粉末压成圆块状,放到真空炉中加热到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$,通过放热反应合成 TiC_p/Al 预制块。通过热微分分析仪(DTA)对 TiC_p/Al 预制块熔化特性进行研究,采用 Instron 1185 万能电子拉伸试验机测试其高温抗压性能。通过氩气保护在电阻坩埚炉中熔化纯 Mg ,而后加入 TiC_p/Al 预制块(加入量为 20%)进行熔化实验。熔化时采用机械搅拌和不搅拌两种工艺,以了解搅拌工艺对熔化过程的影响。采用 D/MAX-C 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,用 Philips XL30 型环境扫描电镜(ESEM)对试样的组织进行分析。

2 结果与分析

2.1 TiC_p/Al 预制块的组织 and 性能

图 1(a) 所示为 TiC_p/Al 预制块的 XRD 衍射分析结果,从图中可以看出 TiC_p/Al 预制块由 Al 和 TiC 两个相组成;图 1(b)、(c) 所示为 TiC_p/Al 预制块在 ESEM 下的显微组织。从图中可以看出,预制块中有细小的颗粒。能谱分析表明,该颗粒的主要成分为 Ti 和 C ,如图 1(d) 所示,且 Ti 和 C 的摩尔比约为 1: 1,结合 X 射线衍射分析结果可知该相为 TiC 。从图中还可以看出,反应生成的 TiC 颗粒非常细小,尺寸大小分布均匀,粒径为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。

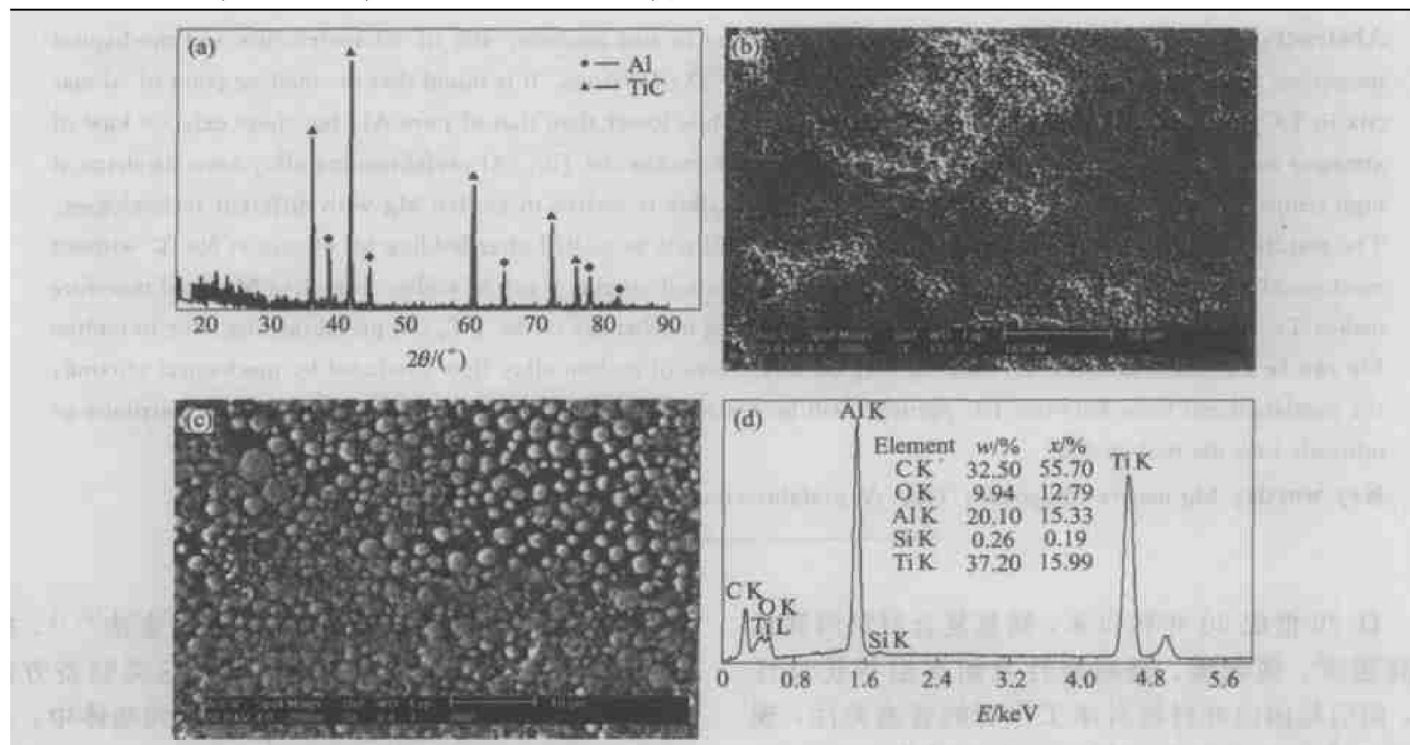


图 1 TiC_p/Al 预制块的 XRD 分析及显微组织(ESEM)和粒子的能谱分析

Fig. 1 XRD analysis and microstructures of TiC_p/Al prefabricating alloy

(a) —XRD pattern; (b) —Microstructure at low magnification;

(c) —Microstructure at high magnification; (d) —EDAX of particle in (c)

图 2 所示为 TiC_p/Al 预制块和工业纯铝的 DTA 分析结果。从图中可以看出, TiC_p/Al 预制块的开始熔化温度为 635.7°C , 比工业纯铝的 642.5°C 略低, 说明在预制块中加入 TiC_p 后, 可使铝的熔点略有下降。

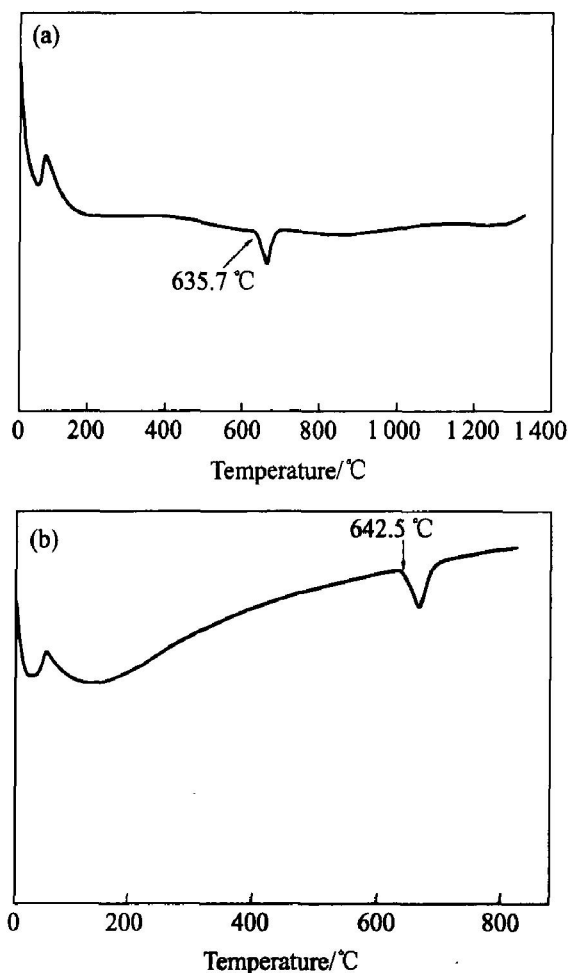


图 2 TiC_p/Al 预制块和工业纯铝的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of TiC_p/Al prefabricating alloy (a) and pure Al (b)

图 3 所示为 TiC_p/Al 预制块和工业纯铝在 800°C 箱式炉中保温 1 h 熔化后的形貌。从图中可以看出, 工业纯铝在 800°C 箱式炉中保温 1 h 后从长方体变为半球形, 这是由于铝熔化后受到表面张力作用的结果; 而 TiC_p/Al 预制块在 800°C 箱式炉中保温 1 h 后外形没有变化, 这可能是 TiC 粒子之间存在一种较强的结合力, 这种结合力在 800°C 的高温下仍能保持, 使 TiC 粒子形成的骨架保持完好, 因而铝基体虽熔化但 TiC_p/Al 预制块形状不变。将工业纯铝和 TiC_p/Al 预制块加热到 800°C 保温 0.5 h 后进行压缩实验, 工业纯铝在 800°C 保温 0.5 h 后完全熔化不能受力, 但 TiC_p/Al 预制块却能抗压, 压缩实验的结果如图 4 所示。从图中可以看出 TiC_p/Al 预制块在 800°C 保温 0.5 h 后仍可以承受

23 MPa 的压力, 这证实了 TiC 粒子之间存在较强的结合力, 这种结合力不会因为 Al 基体熔化而消失。

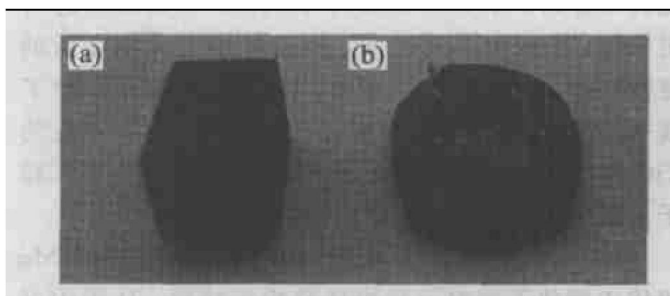


图 3 TiC_p/Al 预制块 (a) 和工业纯铝 (b) 在 800°C 箱式炉中加热 1 h 后的形貌

Fig. 3 Photos of TiC_p/Al prefabricating alloy (a) and pure Al (b) after heating at 800°C for 1 h

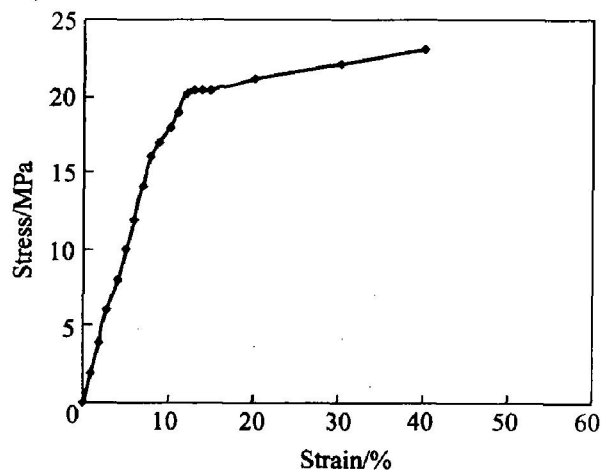


图 4 TiC_p/Al 预制块在 800°C 保温 0.5 h 后的压缩曲线

Fig. 4 Compression curve of TiC_p/Al prefabricating alloy

2.2 TiC_p/Al 预制块在 Mg 熔体中的熔化实验

图 5(a)、(b) 所示为氩气保护下在电阻炉中熔化纯 Mg 后, 于 800°C 加入 TiC_p/Al 预制块, 分别保温 30 和 60 min 后从熔体中取样浇注后的组织, 从图中可以看出在镁基体中只有极少数的 TiC 粒子。图 5(c)、(d) 为保温 60 min 后坩埚底部试样的组织, 从图中可以看出 TiC 粒子仍然呈原有的聚集状态, 只有极少量的 TiC 粒子分散到镁基体中。图 5(e)、(f) 分别为图 5(c) 中的能谱分析结果, 可见, 在未分散的 TiC 粒子中除有铝、钛、碳元素外还有镁元素存在 (如图 5(e) 所示), 而在镁熔体中也有铝元素存在。这说明, 虽然 TiC 粒子之间存在较强的结合力使 TiC 粒子仍然保持聚集状态, 但镁原子可以通过 TiC 粒子之间的铝基体通道扩散进入 TiC

粒子聚集区,同理,原 TiC_p/Al 预制块中的铝原子也能通过扩散进入到镁熔体中。

图 6(a)、(b) 所示为在电阻炉中氩气保护下熔化纯 Mg 后,于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 加入 TiC_p/Al 预制块并进行机械搅拌,保温不同时间,从熔体中取样浇注后的显微组织。从图中可以看出,搅拌 20 min 后,除了镁基体和沿晶界分布的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相外,没有明显的 TiC 粒子存在,搅拌 40 min 后,有较多的 TiC 粒子,搅拌 60 min 后, TiC 粒子数量更多。

图 7、图 8 所示分别为 TiC_p/Al 预制块在 Mg 熔体中熔化不同时间后取样分析的结果,从图中可以看出,镁熔体中钛和铝元素含量都随熔化时间的延长而增加;未搅拌时,钛元素含量随熔化时间的延长增加得很慢(图 7),而搅拌后却快速增加(图 8),这说明搅拌有助于 TiC 粒子在镁熔体中的分散,因为搅拌形成的剪切力可使 TiC 粒子之间的

较强结合力被破坏,使 TiC 粒子随镁液的流动而均匀分散。未搅拌时,镁熔体中 Ti 和 Al 元素含量都比有搅拌时低得多。

2.3 TiC_p/Al 预制块在 Mg 中的熔化行为

在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 静止的镁液中加入 TiC_p/Al 预制块后,由于预制块的密度为 3.3 g/cm^3 ,高于 Mg 熔体的密度(约为 1.78 g/cm^3),因而 TiC_p/Al 在镁熔体中快速下沉。在下沉的同时, TiC_p/Al 预制块的温度不断升高,当预制块的温度达到基体的熔点后,预制块中的铝开始熔化,熔化后的铝通过扩散很快进入镁熔体中。 TiC 粒子由于熔点高,在镁中不会熔化,仍保持原有的粒子形态。由于 TiC 粒子间存在较强的结合力,熔化的 Al 向镁中的扩散形成的液体流动力不足以使其破坏,因而在静止的镁液中即使熔化时间长达 60 min, TiC 粒子仍以原有的聚

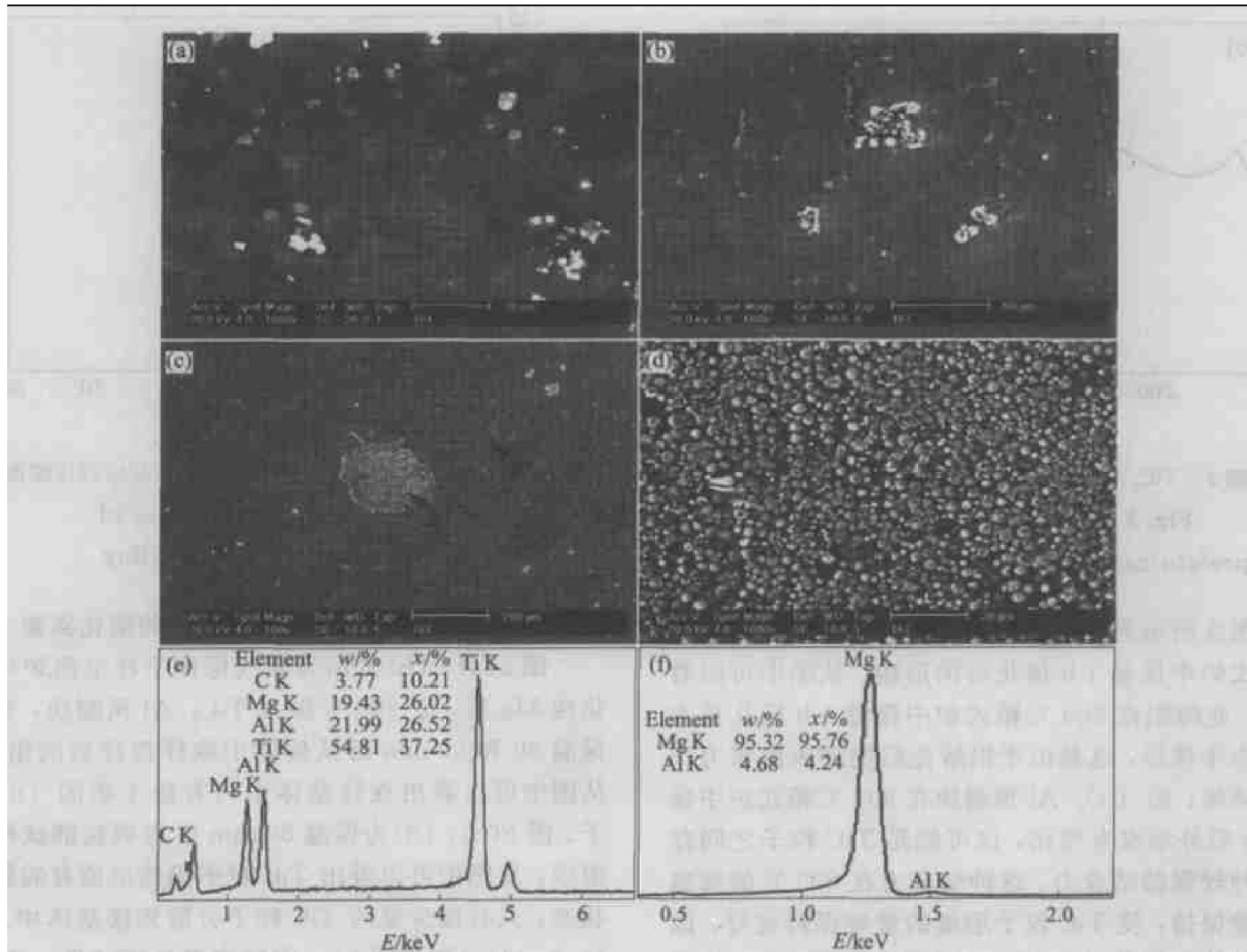


图 5 TiC_p/Al 在 Mg 中熔化后的显微组织(未搅拌)及能谱分析

Fig. 5 Microstructures of TiC_p/Al prefabricating alloy melting in magnesium alloys and EDAX analysis

(a) —30 min; (b) —60 min; (c) —At bottom of crucible after 60 min;

(d) —Enlargement of area A in (c); (e) —EDAX of area A in (c); (f) —EDAX of point B in (c)

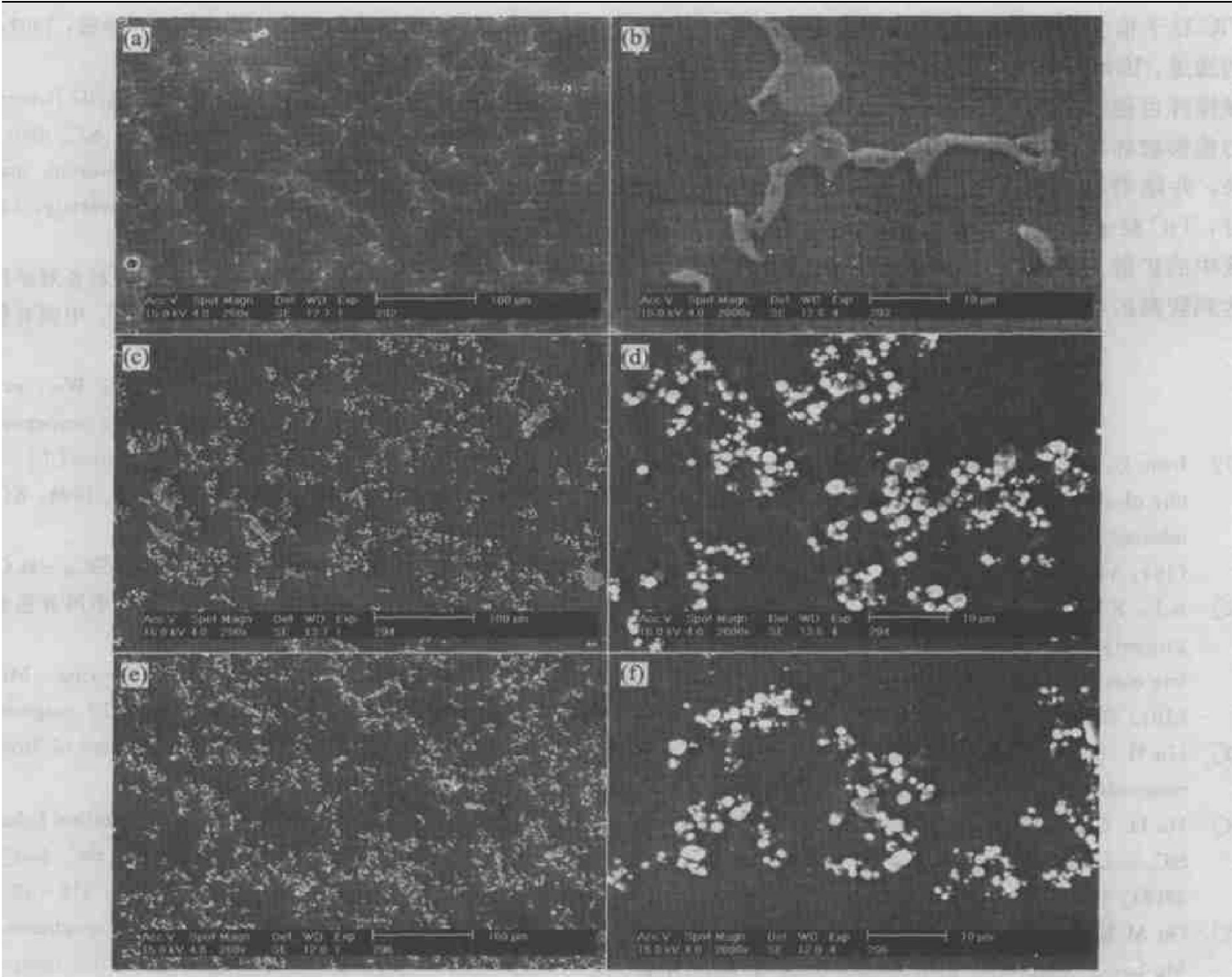


图 6 搅拌不同时间 $\text{TiC}_p/\text{Mg-Al}$ 复合材料的显微组织

Fig. 6 Microstructures of TiC_p/Al prefabricating alloy melting in magnesium alloys

(a) —20 min; (c) —40 min; (e) —60 min; (b, d, f) —Enlargements of (a), (c) and (e), respectively

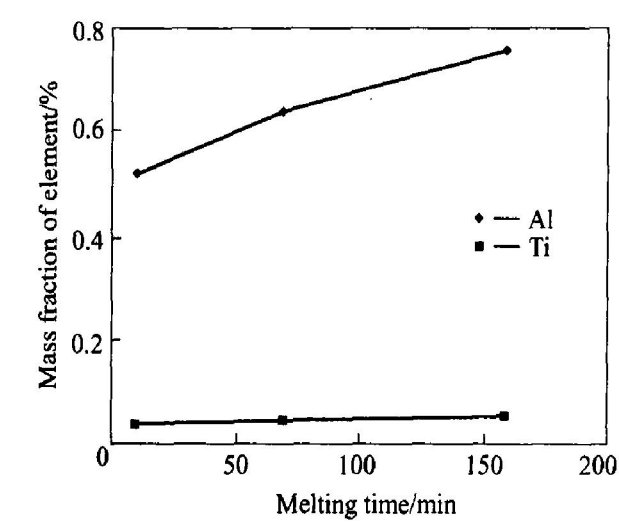


图 7 未搅拌时镁液中元素含量与熔化时间关系

Fig. 7 Relation of content of Al and Ti with melting time in molten magnesium without stirring

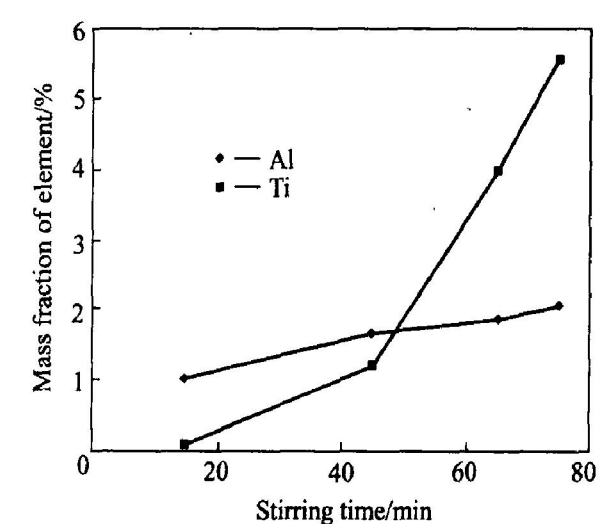


图 8 镁液中元素含量与搅拌时间的关系

Fig. 8 Relation of content of Al and Ti with melting time in molten magnesium with stirring

集状态存在并沉在坩埚底部,而在镁液中分散的 TiC 粒子很少。聚集的 TiC 粒子阻塞铝向镁中扩散的通道,因而镁液中的铝量也较少。对镁液进行机械搅拌可使镁液产生很快的流动,当其形成的剪切力能够破坏粒子间的结合力时, TiC 粒子便分散开来,并随着镁液的流动而在镁液中均匀分布。同时, TiC 粒子的分散和镁液的流动也促使 Al 向镁液中的扩散,因而在较短的时间内镁中的铝量就可达到较高的数值。

REFERENCES

- [1] Inem B, Pollard G. Interface structure and fractography of a magnesium-alloy, metal-matrix composite reinforced with SiC particles[J]. *Mater Sci*, 1993, 28(16): 4427 - 4434.
- [2] Sohn K S, Kwangjun E, Lee S, et al. Mechanical property and fracture behavior of squeeze-cast Mg matrix composites[J]. *Metall Mater Trans A*, 1998, 29A(10): 2543 - 2554.
- [3] Hu H. Squeeze casting of magnesium alloys and their composite[J]. *Mater Sci*, 1998, 33(6): 1579 - 1589.
- [4] Hu H. Grain microstructure evolution of Mg (AM50A)/SiC_p metal matrix composites [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39(8): 1015 - 1022.
- [5] Oo M K K, Ling P S, Gupta M. Characteristics of Mg-based composites synthesized using a novel mechanical disintegration and deposition technique[J]. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31A(7): 1873 - 1881.
- [6] Lee D M, Suh B K, Lee J S, et al. Fabrication, microstructures, and tensile properties of magnesium alloy AZ91/SiC_p composites produced by powder metallurgy [J]. *Mater Sci Tech*, 1997, 13(7): 590 - 595.
- [7] 郝雨林, 张文兴, 柴东琅, 等. 粉末冶金法制备 SiC 颗粒增强镁基复合材料工艺及性能的研究[J]. *热加工工艺*, 2001(5): 24 - 26.
XI Yur-lin, ZHANG Wen-xing, CHAI Dong-lang, et al. Fabricating process and mechanical properties of SiC particulates-reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy[J]. *Hot Working Technology*, 2001 (5): 24 - 26.
- [8] Saravanan R A, Surappa M K. Fabrication and characterization of pure magnesium-30vol% SiC_p particle composite[J]. *Mater Sci Eng*, 2000, A276(1): 108 - 116.
- [9] 陈培生, 孙扬善, 蒋建清. 工艺因素对 SiC_p/Mg 复合材料中颗粒分布的影响[J]. *东南大学学报*, 1997, 27(5): 17 - 23.
CHEN Pei-sheng, SUN Yang-shan, JIANG Jian-qing. Influence of process parameters on the SiC_p distribution in SiC particulate reinforced magnesium matrix composite [J]. *Journal of Southeast University*, 1997, 27(5): 17 - 23.
- [10] 郑明毅, 吴 昆, 张 巍, 等. 预制块制备对挤压铸造 SiC_w/ZM5 复合材料性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(4): 605 - 610.
ZHENG Ming-yi, WU Kun, ZHANG Wei, et al. Fabrication of perform and its effect on properties of SiC_w/ZM5 Magnesium matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(4): 605 - 610.
- [11] 金头男, 聂祚仁, 李斗星. 浸渍-挤压(SiC_w+B₄C_p)/Mg(AZ91)复合材料的微观组织[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 110 - 114.
JIN Tounan, NIE Zuoren, LI Douxing. Microstructure of (SiC_w+B₄C_p)/Mg(AZ91) magnesium alloy composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 110 - 114.
- [12] Murty B S, Thakur S K. On the infiltration behavior of Al, Al-Li, and Mg melts through SiC_p bed[J]. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31A(1): 319 - 325.
- [13] Purazrang K, Kainer K U. Fracture toughness behavior of a magnesium alloy metal-matrix composite produced by the infiltration technique[J]. *Composites*, 1991, 22(6): 456 - 462.
- [14] Wu Feng, Zhu Jing, Chen Yu, et al. The effects of processing on the microstructures and properties of Gr/Mg composites[J]. *Mater Sci Eng*, 2000, 277A(1): 143 - 147.
- [15] HU Lian-xi, WANG Er-de. Fabrication and mechanical properties of SiC_w/ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting[J]. *Mater Sci Eng*, 2000, A278: 267 - 271.
- [16] Wood J V, Davies P, Kellie J L K. Properties of reactively cast aluminium-TiB₂ alloys[J]. *Mater Sci Tech*, 1993(9): 833 - 840.
- [17] Murthy V S R, Rao B S. Microstructure development in the directed melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si alloys [J]. *Mater Sci*, 1995, 30(12): 3091 - 3097.

(编辑 龙怀中)