

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0139- 04

反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的显微组织及界面结构^①

马明臻¹, 曾松岩²

(1. 燕山大学 材料科学与化学工程学院, 秦皇岛 066004; 2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150006)

[摘 要] 通过扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM), 研究了 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的显微组织及反应合成 TiC 颗粒与 Al 基体的界面结构。发现反应合成的 TiC_p 为面心立方, 其形状细小圆整, 多为近球形。 TiC_p 与 Al 基体的晶体学关系为: $(\bar{2}20)_{\text{Al}} \parallel (0\bar{2}\bar{2})_{\text{TiC}}$ 及 $[0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Al}} \parallel [011]_{\text{TiC}}$ 。力学性能测试结果表明: 反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别比基体 LY12 铝合金提高了 30% 和 47%; 而延伸率仍能达到 4.3%, 表现出良好的综合力学性能。

[关键词] $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料; 反应合成; 显微组织; 界面结构; 力学性能

[中图分类号] TG 240

[文献标识码] A

金属基复合材料的组织形态、微观结构、界面结合状况等对材料内载荷的传递、微区应力和应变分布、增强机制和断裂过程, 以及导电、导热、热膨胀等物理性能存在极为重要的作用和影响; 同时微观结构和界面又是影响基体和增强体性能是否得到充分发挥、形成最佳综合性能的关键^[1]。

以往的颗粒增强铝基复合材料, 其增强相是以外加方式与铝基体进行复合, 存在润湿性差、发生界面反应等诸多弊端。因此, 在最近的几年里, 许多材料科学工作者将注意力集中在低成本的反应合成技术的开发研究上。关于利用反应合成技术进行颗粒增强铝基复合材料的制备, 已有多篇报道^[2~6]。但到目前为止, 对其微观结构及界面的研究, 远不及对外加颗粒增强铝基复合材料研究的深入。因此, 进一步研究反应合成颗粒增强铝基复合材料的微观结构, 弄清增强相的强化机制, 以揭示其微观结构对力学性能的影响, 对确定有效的颗粒增强铝基复合材料制备方法和颗粒增强铝基复合材料的使用都是十分重要的。本文基于上述思想, 研究了反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料显微组织及界面结构特征, 以便能深入挖掘增强相的潜力, 使反应合成的优势得到充分的发挥。

1 实验方法

先将钛粉、碳粉和 LY12 铝粉按 $50\text{Al}+25\text{Ti}+25\text{C}$ 的摩尔比进行混合, 并挤压成具有 50% 理论密

度的($d40\text{ mm} \times 25\text{ mm}$) 预制块。再将 LY12 铝合金熔化, 在 $760\sim 820\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 将预制块迅速压入到铝合金液中使之进行剧烈的合成反应, 然后在真空中搅拌 30 min, 经热挤压成型, 详细方法参见文献[7~9]。最后, 用 XRD, 扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)等先进的测试技术, 对复合材料的微观组织和界面结构进行分析和研究, 同时测试复合材料的力学性能。

2 实验结果与分析

2.1 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的显微组织

图 1 是 TiC 颗粒含量(质量分数)分别为 5% 和 25% 的反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料在 SEM 下的显微组织。

由图 1 可以看到, 反应生成的 TiC 颗粒细小圆整, 几乎都是近球形颗粒, 其平均尺寸为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。颗粒在基体合金中分布均匀, 不存在聚集状态。从图 1 还可以看到, 除基体和 TiC 颗粒外不存在其他相, 表明反应合成进行得彻底。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 是 TiC 颗粒含量(质量分数)分别为 5% 和 25% 的反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的 XRD 分析结果。从图 2 仅能看到基体铝合金和 TiC 的衍射峰, 表明 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料中仅由基体铝合金和 TiC 两相组成, 随着 TiC 颗粒含量的增加其衍射

① [收稿日期] 2000- 07- 28; [修订日期] 2000- 12- 11

[作者简介] 马明臻(1955-), 男, 副教授, 博士。

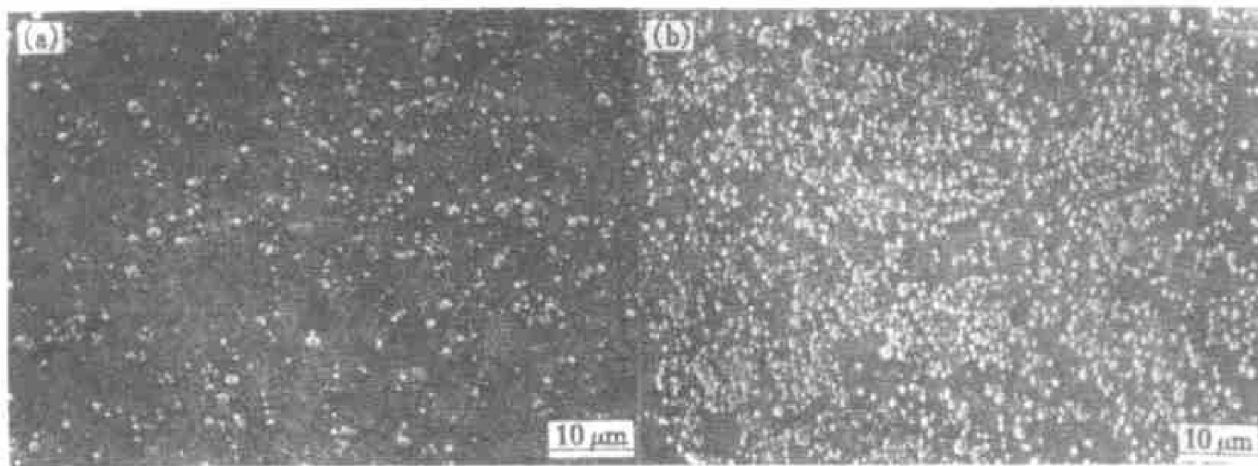


图 1 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的显微组织(SEM)

Fig. 1 Microstructure of $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ composites (SEM)

(a) $-w(\text{TiC}) = 5\%$; (b) $-w(\text{TiC}) = 25\%$

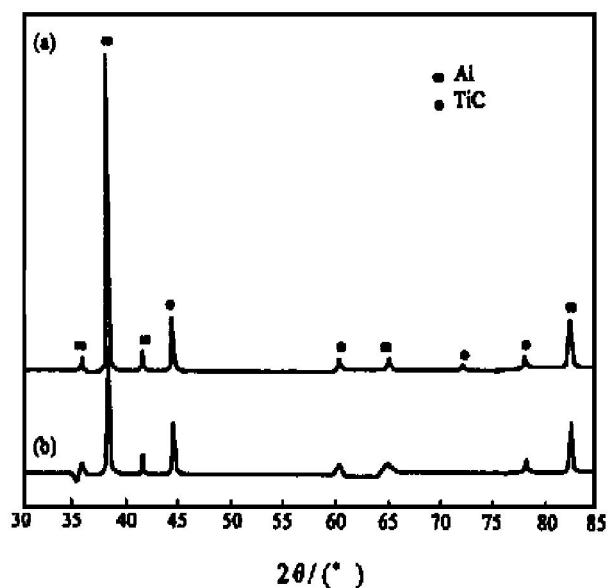


图 2 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的 XRD 分析结果

Fig. 2 XRD results of $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ composites

(a) $-w(\text{TiC}) = 5\%$; (b) $-w(\text{TiC}) = 25\%$

峰也逐渐增强。

2.3 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料的微观结构

2.3.1 TiC 颗粒的形貌及结构

图 3 是反应合成 $\text{TiC}_p/\text{LY12}$ 复合材料在透射电镜(TEM)下观察到的 TiC 颗粒形貌及其电子衍射花样。由图 3(a) 可以看到, 反应生成的 TiC 颗粒近于球形, 尺寸为 $2.5\mu\text{m}$ 左右。其晶体结构属立方晶系, 晶格常数 $a = 4.32\text{Å}$ 为面心立方晶体。由于 C 的原子半径 r_{C} 与 Ti 的原子半径 r_{Ti} 之比 $r_{\text{C}}/r_{\text{Ti}} < 0.59$, 故 C 与 Ti 之间能形成简单结构的间隙相, Ti 具有面心立方结构, 其中八面体间隙都为非金属原子 C 所占据^[10]。图 3(b) 是在 TiC 的 $[01\bar{1}]$ 方向

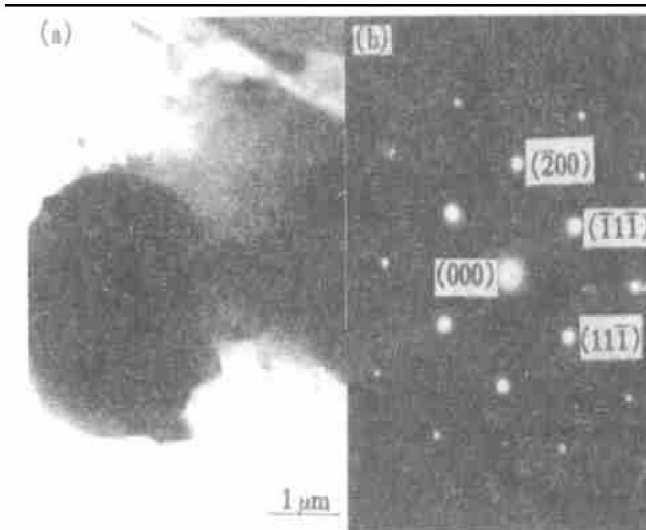


图 3 TiC 颗粒的形貌和结构

Fig. 3 Structure and appearance of TiC particle

(a) —Appearance; (b) —Electron diffraction pattern

上的电子衍射花样及其指数化。

2.3.2 TiC 与 Al 的界面结构

由以上分析可知, 反应合成 TiC 颗粒的尺寸很小, 平均为 $1.5\mu\text{m}$ 左右, 同时还有大量的亚微米和纳米级颗粒存在, 复合材料在凝固过程中以这些细小颗粒为异质核心长大, 可形成结合牢固的界面。图 4(a) 是通过透射电子显微镜观察到的 TiC 颗粒与 Al 的界面, 可见 Al 与 TiC 颗粒的界面结合良好。图 4(b) 是 TiC 和 Al 在界面处的电子衍射合成花样, 指数化后得出 TiC 颗粒与 Al 之间的晶体学关系为 $(\bar{2}20)_{\text{Al}} \parallel (02\bar{2})_{\text{TiC}}$, $[0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Al}} \parallel [011]_{\text{TiC}}$ 。

由上述晶体学关系可以推测 TiC 与 Al 在晶体结构上存在良好的对应关系。这可通过 Bramfitt^[11] 二维点阵错配度模型给出解释, 其计算公式为

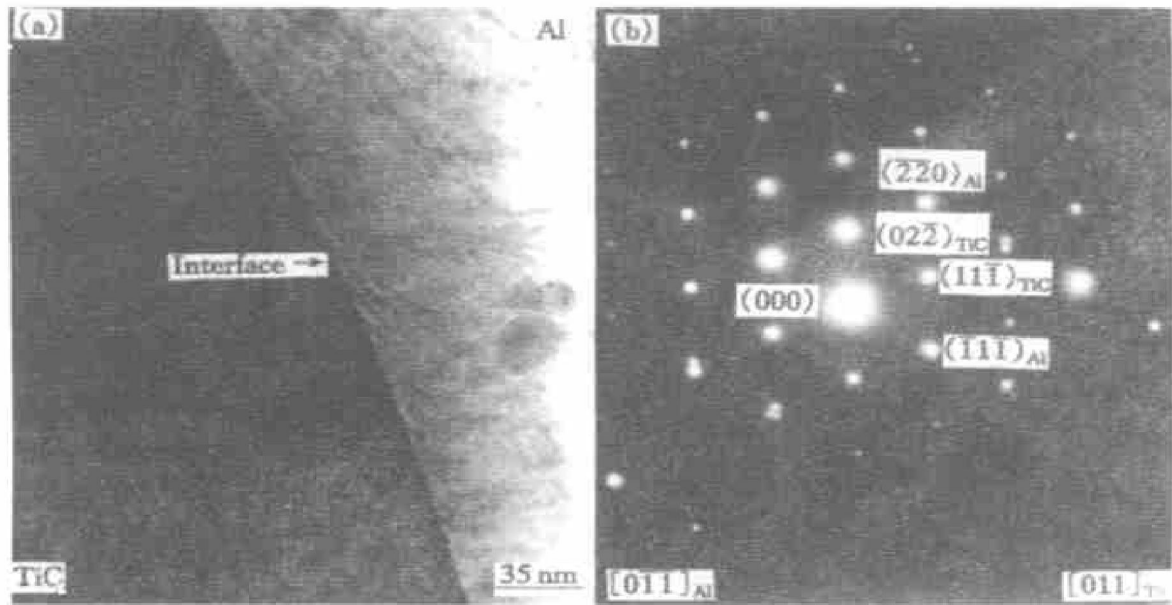


图 4 TiC_p 与 Al 的界面(a) 及电子衍射花样(b)

Fig. 4 Interface of TiC and Al (a) and electron diffraction patterns (b)

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{\sum_{i=1}^3 |d[uvw]_s^i \cdot \cos \theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \cdot 100\%$$

式中 $(hkl)_s$ ——基底的低指数晶面; $(hkl)_n$ ——形核固体低指数晶面; $[uvw]_s$ —— $(hkl)_s$ 上的低指数晶向; $[uvw]_n$ —— $(hkl)_n$ 上的低指数晶向; $d[uvw]_s$, $d[uvw]_n$ ——沿晶向的原子间距; θ —— $d[uvw]_s$ 和 $d[uvw]_n$ 之间的夹角。

根据上式计算出的 TiC 颗粒的 $(\bar{2}20)_{TiC}$ 晶面与 $(02\bar{2})_{Al}$ 晶面的错配度如表 1 所示。由表 1 可以看出, 当 TiC 颗粒的 $(\bar{2}20)_{TiC}$ 晶面与 $(02\bar{2})_{Al}$ 晶面重合并出现 $[0\bar{1}\bar{1}]_{Al} \parallel [011]_{TiC}$ 时, 点阵错配度为 6.23% < 15%, 表明 Al 与 TiC 颗粒的界面满足良好的对应关系。因此, TiC 颗粒的上述晶面可以成为形核衬底, 使初生 α -Al 能在其表面生长, 从而起到细化组织的作用。

表 1 $(\bar{2}20)_{TiC}$ 晶面与 $(02\bar{2})_{Al}$ 晶面的匹配参数

Table 1 Matching parameters of $(\bar{2}20)_{TiC}$ and $(02\bar{2})_{Al}$

$[uvw]_{TiC}$	$[uvw]_{Al}$	$d[uvw]_{TiC}$	$d[uvw]_{Al}$	θ	$\delta/\%$
$[0\bar{1}0]_{TiC}$	$[\bar{1}00]_{Al}$	4.32	4.05	0	6.23
$[01\bar{1}]_{TiC}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{Al}$	3.05	2.86	0	
$[00\bar{1}]_{TiC}$	$[0\bar{1}0]_{Al}$	4.32	4.05	0	

2.4 TiC_p/LY12 复合材料的力学性能

表 2 是经过 T6 处理的 TiC_p/LY12 复合材料的力学性能, 可见, 当 TiC_p 含量(质量分数)由 5% 增加到 20% 时, 复合材料的 σ_b , σ_s 和 E 随 TiC_p 含量

的增加而提高, δ 则随 TiC_p 含量的增加而降低。当 TiC_p 含量(质量分数)为 20% 时, σ_b 和 σ_s 分别为 546 MPa 和 463 MPa, 延伸率则明显下降, δ 为 4.3%。弹性模量 E 随 TiC_p 含量的增加呈线性提高。当 TiC_p 含量为 20% 时, E 高达 93 GPa, 较基体材料提高 29%。由上述分析可知, 反应合成的 TiC_p/LY124 复合材料具有良好的综合力学性能。

表 2 TiC_p/LY12 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of TiC_p/LY12 composites

Sample	$w(TiC)$ / %	σ_b / MPa	σ_s / MPa	δ / %	E / GPa
LY12 alloy	0	421	316	12.3	70
TiC _p /LY12	5	510	352	10.2	77
TiC _p /LY12	10	535	400	8.9	83.5
TiC _p /LY12	15	540	430	5.2	88
TiC _p /LY12	20	546	463	4.3	93

3 结论

1) 反应生成 TiC 的晶体结构属面心立方, 为细小圆整的近球形颗粒, 在基体中分布均匀; 通过透射电镜观察发现 TiC 与 LY12 Al 基体结合良好, 界面洁净无反应物; TiC 与 Al 在界面处具有下述晶体学关系: $(\bar{2}20)_{Al} \parallel (02\bar{2})_{TiC}$, $[0\bar{1}\bar{1}]_{Al} \parallel [011]_{TiC}$ 。

2) 经过 T6 处理后, 复合材料的力学性能显著提高。当 TiC 颗粒的含量(质量分数)为 20% 时, 复合材料的 σ_b , σ_s 和 E 分别比基体合金提高 30%,

47% 和 29%。延伸率随颗粒含量的增加而降低, 但此时仍能达到 4.3%, 显示了良好的综合力学性能。

[REFERENCES]

- [1] ZHANG Guo-ding(张国定). 金属基复合材料界面问题[J]. Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 1997, 11(6): 649– 657.
- [2] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YANG Bo, et al. Formation mechanism of TiC in Al/Ti composites prepared by direct reaction synthesis [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(1): 92– 96.
- [3] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YANG Bo, et al. Microstructure and mechanical properties of semi-solid extruded in-situ Al-4.5Cu-0.8Mg/TiC composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(2): 292– 296.
- [4] MA Ming-zhen, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, et al. Damping of in-situ TiC_p/2024 composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 408– 410.
- [5] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YANG Bo. A study on kinetic process of reaction synthesis of TiC: Part I. Experimental research and theoretical model [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 4: 1147– 1151.
- [6] ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, YANG Bo. A study on kinetic process of reaction synthesis of TiC: Part II. Theoretical analyses and numerical calculation [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 4: 1153– 1162.
- [7] MA Ming-zhen(马明臻), ZENG Song-yan(曾松岩), ZHANG Er-lin(张二林), et al. Al 含量对自生 TiC_p/LY12 复合材料的影响[J]. Journal of Materials Engineering (材料工程), 1999, 8: 12– 14)
- [8] MA Ming-zhen(马明臻), ZENG Song-yan(曾松岩), ZHANG Er-lin(张二林), et al. 真空热爆- 加压法制备高粒子 TiC_p/2024 复合材料[J]. Aerospace Materials & Technology (宇航材料工艺), 2000, 30(1): 59– 63.
- [9] MA Ming-zhen(马明臻). TiC_p/LY12 复合材料的制备及组织和性能研究[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1999, 12.
- [10] WANG Zhi-dong(王自东). 接触反应法制 2024/TiC 复合材料的显微组织及力学性能[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1994. 4.
- [11] Bruce L B. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1987– 1995.

Micro and interface structures of reaction synthesized TiC_p/LY12 composites

MA Ming-zhen¹, ZENG Song-yan²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006, P. R. China)

[Abstract] The microstructure of TiC_p/LY12 composites and the interface structure of TiC particles synthesized by reaction and Al matrix were studied by XRD, SEM and TEM, and the TiC particles is of the face-centred cubic fine-grained and conglobulation structure. Interface microstructure of the composites has been observed, which indicates that there exists following crystallization relationship between Al and TiC: $(\bar{2}20)_{Al} \parallel (022)_{TiC}$, $[0\bar{1}1]_{Al} \parallel [011]_{TiC}$. The results of mechanical properties tested showed that the ultimate strength and the yield strength of TiC_p/LY12 composites are respectively increased by 30% and 47% than that of the LY12 matrix alloy, and the elongation of composites can still reach 4.3%. All of these indicate that the composites are of good mechanical properties.

[Key words] TiC_p/LY12 composites; microstructures; interface structure; mechanical properties

(编辑 朱忠国)