

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0111-04

高强度 TiN-AIN_p/Al-Si 复合材料的制备^①

申玉田, 崔春翔, 徐艳姬, 孟凡斌, 王 如
(河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130)

[摘 要] 提出一种新型的熔体搅拌铸造工艺, 解决了 Al-Si 合金对 10 μm 级以下高体积分数 TiN, AlN 陶瓷的非真空无压浸润问题, 并在此基础上成功制备了高强度低成本的 TiN-AIN_p/Al-Si 复合材料。研究表明, 细小 TiN, AlN 颗粒在铝熔体中已经实现了润湿, 平均尺寸在 2~3 μm, 基本呈均匀分布, 与基体结合良好。当 TiN, AlN 的含量为 10% (体积分数) 时, 复合材料的抗拉强度为 335 MPa, 屈服强度为 240 MPa, 延伸率为 2.4%。

[关键词] 铝基复合材料; TiN; AlN; 润湿性

[中图分类号] TB 331; TG 146.2

[文献标识码] A

外加陶瓷增强铝基复合材料由于重量轻、比强度比刚度高及耐磨性好等一系列优越性能而成为航天航空工业、汽车工业和运动器材等领域最具应用前景的新型材料之一^[1~3], 其主要制备方法有^[4~6]液态金属浸渗法、弥散混合工艺(包括熔体搅拌铸造、流变铸造)、喷射法、粉末冶金法、挤压熔铸法、溶胶-凝胶法等多种制造方法。但以熔体搅拌铸造法的工序最简单、制造成本最低。陶瓷增强体的存在形式可以是粒子、纤维, 也可以是晶须。目前在制备技术方面遇到的困难主要有两个: 一是陶瓷颗粒与铝熔体之间润湿性差, 尤其是弥散强化效果好的 10 μm 级以下的陶瓷颗粒很难加入和分散; 二是有不利的陶瓷-基体界面反应。

作者拟在合理选择陶瓷增强体, 避免不利界面反应的基础上, 采用熔体搅拌铸造方法, 并辅以多种技术手段, 解决 Al-Si 合金对 10 μm 级以下高体积分数 TiN, AlN 陶瓷的非真空无压浸润问题, 制备高强度 TiN-AIN_p/Al-Si 复合材料, 并对铸态复合材料的组织和性能进行研究。

1 实验材料与方法

1.1 成分设计

陶瓷增强体的选择不受润湿性的限制, 优先考虑较小的粒径和无有害界面反应, 为此选择如下两种亚微米级增强体: AlN 粒径 0.1~10 μm, 具有较好的热传导性(是 Al₂O₃ 的 10 倍)、小的热膨胀系

数(是 Al₂O₃ 的一半)、相当低的密度(体积密度为 3.3 g/cm³)、高的弹性模量; TiN 粒径 0.1~10 μm, 密度 4.9 g/cm³, 具有高硬度、高强度、高耐磨性、高弹性模量。Si 的加入量为 8%~13% (质量分数), 其作用除了改善润湿性外, 还提高熔体流动性, 避免铸造缺陷。

1.2 制备工艺

Al 熔体对陶瓷增强体的润湿是制备的关键。为了实现润湿, 外加第二相陶瓷增强体的粒径多局限于 10~30 μm 或以上^[7,8], 这样强化效果不佳, 材料性能较低。目前润湿性的改善以超高温、高真空、加压浸渗和合金化等传统手段的综合利用为主, 有时也对增强相进行表面处理。作者采用高纯石墨作坩埚, 设计最理想的负载匹配, 实现超高功率电磁感应超快速加热和热循环, 熔炼过程中用再结晶 SiC 或高纯石墨搅拌器进行搅拌, 最终实现 TiN, AlN 陶瓷粒子在 Al 熔体中的非真空无压润湿。试验装置如图 1 所示。复合材料的显微组织观察与相组成分析分别在 PHILIPS XL30W/TMP 扫描电子显微镜和 PHILIPS X'Pert MPD X 射线衍射仪上进行。

2 结果与分析

2.1 TiN-AIN_p/Al-Si 复合材料的显微组织特征

图 2 所示是 5% TiN-5% AlN/Al-Si (体积分数)

① [基金项目] 中韩国际合作研究项目(CJ99-07)和河北省自然科学基金资助项目(598030)

[收稿日期] 2001-10-17; [修订日期] 2002-01-23

[作者简介] 申玉田(1970-), 男, 讲师, 博士研究生。

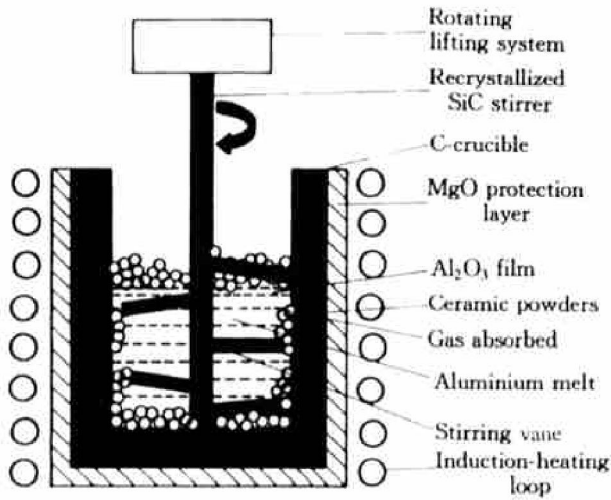


图1 熔体加热搅拌装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of melt heating and stirring equipment

衍射分析图谱。分析结果表明搅拌熔炼及凝固过程中没有明显的新相生成。TEM 进一步观察分析表明, TiN, AlN 与 Al-Si 熔体间在熔炼温度下没有发生界面反应, 复合材料中的陶瓷粒子与基体间界面结合良好。

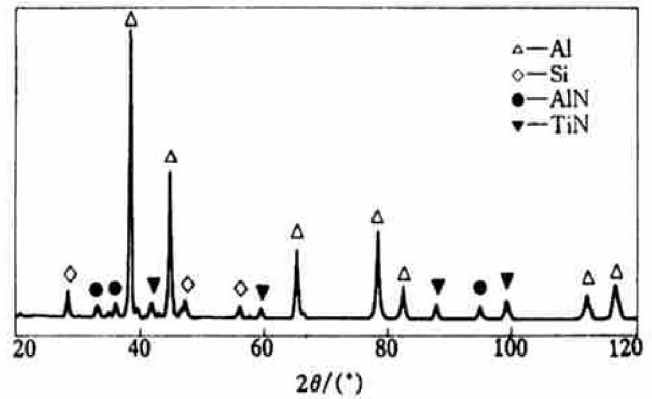


图3 铸态复合材料 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of as-cast composite

根据修正的 Einstein 方程计算复合材料流体粘度为^[9]

$$\eta_s = \eta_0(1 + 2.5\phi + 10.52\phi^2)$$

式中 η_0 为铝溶液的粘度, ϕ 为颗粒体积分, $\phi < 0.25$ 。

由上式计算可知颗粒每增加5.5%, 粘度增加15%, 因此陶瓷粉末的加入量不能无限增加。实验表明, 当复合材料中的陶瓷粉末加入量高于20% (体积分) 时, 由于大量陶瓷颗粒及界面的存在, 大大降低材料的流动性, 增加材料的粘度。这直接影响到铸件的补缩能力和能否获得轮廓完整的铸件 (如汽车用活塞)。此时可适当提高 Si 的加入量, 以确保熔体流动性, 避免铸造缺陷的产生。

2.2 TiN-AlN_p/Al-Si 复合材料的拉伸性能

表1列出了复合材料在不同增强体体积分下的室温拉伸性能。可见, 由于陶瓷增强体显著的弥散强化作用, 复合材料的抗拉强度、屈服强度随

表1 不同体积分增强体复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of composites with different volume fraction of reinforcements

Composite	Tensile strength/MPa	Yield strength /MPa	Elongation coefficient/ %
2.5% TiN-2.5% AlN/AlSi	185	105	4.5
5% TiN-5% AlN/AlSi	335	240	2.4
10% TiN-10% AlN/AlSi	482	398	0.72

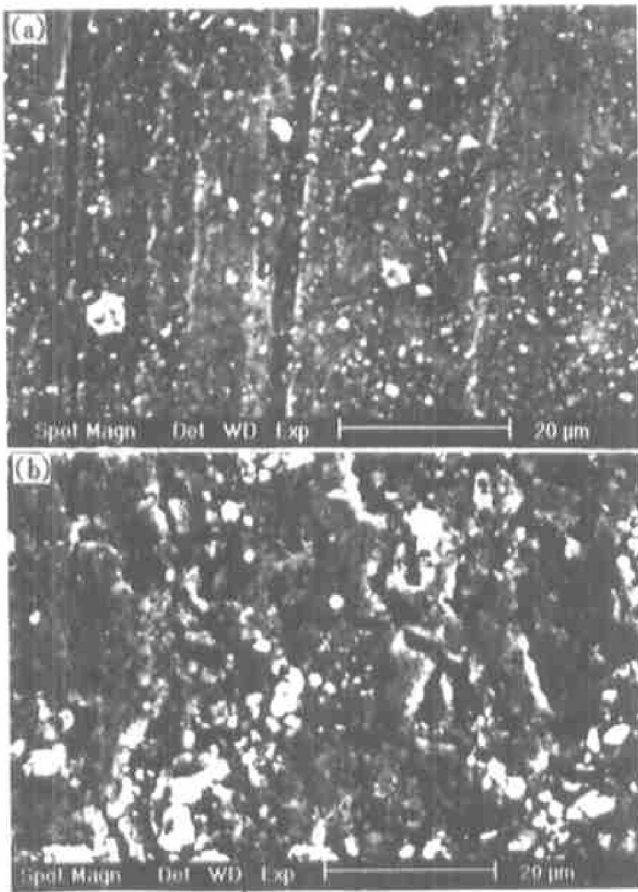


图2 复合材料的铸态凝固组织

Fig. 2 Microstructures of as-cast composites

(a) -10% TiN-AlN; (b) -20% TiN-AlN

复合材料的铸态凝固组织。TiN, AlN 颗粒的形状均呈近球形, 从外形上无法区分两种颗粒。颗粒出现几率最大的尺寸为 2~3 μm, 在搅拌作用下两种陶瓷增强体基本呈均匀分布。但随着陶瓷粉末加入量的增多, 局部出现了颗粒偏聚现象 (如图 2(b))。

图3所示是复合材料铸态凝固组织的 X 射线

TiN, AlN 含量的增加迅速增加, 而延伸率则随之相应降低。考虑到与熔体流动性相关的铸件成型能力, 5% TiN-5% AlN/AlSi 复合材料的综合性能较好。

3 讨论

陶瓷颗粒在铝熔体中难以浸渍润湿是材料制备技术方面遇到的主要困难。已有的研究^[10]认为, 铝基复合材料中铝表面氧化铝膜的存在阻碍了液固二相直接接触, 从而严重影响着铝基复合材料的润湿性。作者认为除了氧化铝膜的阻碍作用外, 还有两个重要因素应当予以考虑, 即: 超细陶瓷粒子的表面气体吸附量和 Al 熔体的溶气量, 两者均为温度的函数, 其中气体吸附量随温度的提高而减小, 而熔体溶气量则随温度的提高而迅速增加(有相变时溶气量会突增)^[11], 两者互逆的变化趋势可能是影响润湿性的关键因素之一。极细的 AlN 和 TiN 粒子具有很高的比表面能, 为了降低能量, 其表面吸附了大量气体, 而 AlN 和 TiN 粒子与 Al 熔体的浸渍润湿过程实质是液态 Al 将气体从 AlN 和 TiN 粒子表面排挤开, 使原有的固-气界面消失, 而代之以固-液界面。因此润湿过程必然涉及到 AlN 和 TiN 粒子表面吸附气体的排出。提高温度时, 原子振动和分子运动加剧, 吸附力减弱, 是促进粒子表面吸附气体排出的有效手段。

基于上述分析, 可以采用超快速短时加热(150~200 °C/min)、热循环和机械搅拌等方法实现 TiN, AlN 与 Al 熔体的润湿。超快速加热剧烈升温的主要目的是造成 Al₂O₃ 变体间的剧烈转变(γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃ 转变, 密度由 3.47 g/cm³ 升至 3.97 g/cm³, 体积收缩 13%^[12], 使氧化膜不再连续)、Al/Al₂O₃ 体系的热膨胀严重失配及粒子气体吸附量和 Al 熔体溶气量的剧烈变化。这 3 种剧烈变化可有效打破和扰乱非润湿态平衡, Al₂O₃ 变体转变和热膨胀的失配可产生强大的应力, 从而击碎 Al₂O₃ 膜; 同时随温度升高, 粒子表面气体吸附量的减少将在粒子周围形成正高压, 而熔体溶气量的剧烈增大将使得熔体内形成负高压, 有效的促进 AlN 和 TiN 粒子吸附气体向 Al 熔体的排出, 从而实现固气界面让位于固液界面, 顺利实现非润湿向润湿转变。当一次升温未能顺利实现润湿时, 热循环将使上述 3 种剧烈变化反复正、逆向进行, 从而为非润湿-润湿转变提供更有利的条件。机械搅拌

器专门设计了特殊的叶片, 上部叶片对熔体和陶瓷粉末产生向下的作用力, 下部叶片则产生向上的作用力, 然后与感应炉本身的电磁搅拌共同作用, 实现 AlN 和 TiN 粒子在 Al 熔体中分布的均匀化, 加速润湿进程。试验结果表明, 上述 3 种手段综合作用, 可有效改善 TiN 和 AlN 与 Al 的润湿性, 最终实现增强体的非真空无压浸润, 制备高性能低成本 Al 基复合材料。此外 Si 的加入不仅提高流动性, 还可降低陶瓷粉末与 Al 的接触角^[13], 有利于润湿, 因此高体积分数增强体复合材料的制备可首先预制高 Si 含量的中间合金。

4 结论

- 1) 提出了一种新型的熔体搅拌铸造设备和工艺, 制备了低成本的 TiN 和 AlN 增强 AlSi 基复合材料, 该工艺简单、易行。
- 2) 超快速加热、热循环和机械搅拌的综合作用可有效改善 TiN 和 AlN 与 Al 的润湿性, 实现增强体的非真空无压浸润。
- 3) 复合材料中的 TiN, AlN 颗粒细小, 平均尺寸在 2~3 μ m 左右, 基本呈均匀分布。
- 4) 当 TiN, AlN 的含量为 10% (体积分数) 时, 复合材料具有较高的综合性能, 其抗拉强度为 335 MPa, 屈服强度为 240 MPa, 延伸率为 2.4%。

[REFERENCES]

- [1] Lloyd D J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites [J]. *Int Mater Rev*, 1994, 39(1): 1 - 23.
- [2] CUI Chunxiang, Seuk Bong Kang, SHEN Yurtian et al. Review on fabrication methods of in situ metal matrix composites [J]. *J Mater Sci Technol*, 2000, 16(6): 619 - 626.
- [3] Ray S. Synthesis of cast metal matrix particulate composites [J]. *J Mater Sci*, 1993, 28: 5397- 5413.
- [4] 崔春翔, 申玉田. 原位 TiC-AIN/Al 复合材料增强体体积分数的测定 [J]. *材料工程*, 1999, 7: 12- 16.
CUI Chunxiang, SHEN Yurtian. Measurement of reinforcement volume fraction for in-situ TiC-AIN/Al composite [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1999, 7: 12- 16.
- [5] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望 [J]. *金属学报*, 1997, 33(1): 78- 84.
WU Renjie. The present condition and prospects on

- metal matrix composites [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, 33(1): 78– 84.
- [6] SUN Xiang-cheng, YANG Ming-chuan, YE Feng, et al. Synthesis and characterization of mixed Al+ AlN nanoparticles [J]. *J Mater Sci Technol*, 1997, 13: 309– 311.
- [7] 于化顺, 闵光辉, 赵生旭, 等. 复合材料凝固过程颗粒推移距离及其影响因素[J]. *金属学报*, 1999, 35(7): 781– 784.
YU Hua-shun, MIN Guang-hui, ZHAO Sheng-xu, et al. Study on particle pushing distance during solidification of particulate reinforced composites [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(7): 781– 784.
- [8] 罗承萍, 隋贤栋, 欧阳柳章, 等. SiC_p/Al-Si 复合材料中 SiC/Al 的晶体学位向关系[J]. *金属学报*, 1999, 35(4): 343– 347.
LUO Cheng-ping, SUI Xian-dong, OUYANG Liuzhang, et al. Crystallographic orientation relationship between SiC and Al in SiC_p/Al-Si composites [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(4): 343– 347.
- [9] Surappa M K, Rohatgi P K. Heat diffusivity criterion for the entrapment of particles by a moving solid-liquid interface [J]. *J Mater Sci Lett*, 1981, 16: 562– 564.
- [10] 陈建, 潘复生. 氧化铝膜对铝基复合材料润湿行为的影响[J]. *材料科学与工程*, 1999, 17(2): 85– 90.
CHEN Jian, PAN Fu-sheng. Effects of aluminum film on the wetting progresses of aluminum matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, 17(2): 85– 90.
- [11] 安阁英. 铸件形成理论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 172.
AN Ge-ying. *Theory of Cast Forming* [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1992. 172.
- [12] 李隆盛. 铸造合金及熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989. 271.
LI Long-sheng. *Cast Alloy and Melting* [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1989. 271.
- [13] 张永俐. Si 对 SiC-Al 系统浸润行为的影响[J]. *材料科学与工程*, 1994, 12(2): 10– 14.
ZHANG Yong-li. Effect of Si on the Wetting Behavior of SiC-Al System [J]. *Materials Science and Engineering*, 1994, 12(2): 10– 14.

Preparation of TiN-Al_p/Al-Si composites with high strength

SHEN Yur-tian, CUI Chun-xiang, XU Yan-ji, MENG Fan-bin, WANG Ru

(School of Materials Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

[Abstract] A new technology of melt stirring and casting was presented to improve the wettability of TiN and AlN particles less than 10 μm with high volume fraction in Al-Si alloy melt at non-vacuum and free pressure condition. Based on this technology the TiN-AlN_p/Al-Si composites with high strength and low cost were fabricated successfully. The results indicate that fine TiN and AlN ceramic particles with the size of 2~ 3 μm have realized wetting with Al-Si melt. The particles basically assume an even distribution and a well bonding with the aluminum matrix. The main properties of the composite with 10% (volume fraction) TiN and AlN are as follows: ultimate tensile strength is 335 MPa, yield strength 240 MPa and elongation coefficient 2.4%.

[Key words] aluminum matrix composite; titanium nitride; aluminum nitride; wettability

(编辑 吴家泉)