

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0036-05

TiC_p 对 Zr-10Al 合金凝固行为的影响^①

王 香¹, 曾松岩¹, 张二林¹, 王丽萍²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

[摘 要] 利用 XDTM法与搅拌铸造技术相结合的工艺制备了 TiC_p/Zr-10Al(%) 复合材料, 采用定向凝固技术研究增强粒子 TiC_p 在凝固界面的行为及对复合材料凝固速度的影响。结果表明: TiC 颗粒被凝固的界面前沿所排斥, 造成界面前沿 TiC 颗粒富集, 但当 TiC 颗粒含量超过 6% 后, 富集现象已不显著。同时发现随着 TiC 颗粒含量的增加, 复合材料的凝固速度降低。

[关键词] TiC_p/Zr-10Al; 复合材料; 定向凝固; 凝固速度

[中图分类号] TG 148

[文献标识码] A

在颗粒增强金属基复合材料中, 陶瓷颗粒在固液界面的行为直接影响颗粒在固相中能否均匀分布, 进而影响材料的性能^[1]。大量研究结果表明^[2~4], 大多数颗粒在凝固过程中被固液界面所排挤, 而偏聚于最后凝固的晶界上, 或者是被机械地嵌入固相中, 形成不均匀组织。如何能够人为地控制颗粒与凝固界面的相互作用, 使颗粒能够被成长的固相所捕捉并均匀分布, 成为颗粒增强复合材料发展与研究的关键问题之一^[5]。

TiC 颗粒增强铝基复合材料的研究和生产处于起步阶段^[6, 7]。对于模用 TiC_p/Zr-10Al 复合材料, 起主要作用的是材料表面的抗磨损能力, 如果 TiC 颗粒分布不均匀, 则会严重削弱其抗磨损能力, 因此对该复合材料中 TiC 颗粒在凝固界面行为的研究便显得尤为重要。而在这方面的研究报道很少^[8]。另外, 由于 TiC 颗粒的加入, 必定会改变 Zr-10Al 熔体的热物理性能, 进而影响复合材料的凝固行为, 这方面的研究至今尚未见报道。

本文作者利用定向凝固的方法, 研究了 TiC_p 与 Zr-10Al 合金凝固界面的相互作用及复合材料的凝固行为。

1 实验方法

将高纯的钛粉(99.2%, 45 μm), 铝粉(99.6%, 29 μm) 和碳黑(99.8%, < 0.05 μm) 按一定的配比干混 24 h, 冷压成致密度为 50%~60% 的预制块, 并将其置于真空自蔓延加压装置中加热使之反应生

成 Al/TiC_p 合金, 然后将这种合金与锌及铝锭在自制的熔体搅拌装置中熔化, 并搅拌均匀。在 650 °C 时将铝基复合材料熔液浇入事先预热的定向凝固装置中(如图 1 所示), 同时在距冷端 2, 7, 12 及 17 mm 处测温。这种定向凝固装置可以避免普通定向凝固方法中颗粒飘浮现象, 且能够始终保持粒子的供给及获得稳定的凝固状态。凝固 5 min 后将试样取出, 沿纵向剖开, 表面抛光后, 用 50 mL HCl+ 50 mL 水腐蚀剂进行轻度腐蚀, 在扫描电镜下观察不同试样的凝固组织, 同时沿着定向凝固方向进行 Ti 含量能谱微区分析。由测得的 Ti 计算这些部位 TiC 含量。试验所用材料是 TiC 体积分数分别为 0, 2%, 4%, 6% 及 8% 的 Zr-10Al 复合材料。

2 实验结果与分析

2.1 TiC 颗粒在凝固界面的行为

图 2 为 4% TiC_p/Zr-10Al 复合材料凝固前端的组织(图中白色亮点为 TiC 颗粒)。可见, 在凝固界面前沿存在一明显 TiC_p 富集区。说明 TiC 颗粒被凝固的界面所排斥。进一步沿凝固方向对 Ti 含量进行微区能谱分析。能谱分析面分布示意图如图 3 所示。各个小分析面的面积均为 300 μm × 300 μm, 所测 Ti 元素的含量均是其相应分析面内的平均 Ti 含量。从观测结果看, 距冷端 5 mm 处, 各复合材料中的颗粒已呈现均匀分布的状态, 故而能谱分析只选取了 15 个小区域。图 4 为几种 TiC_p 含量不同的复合材料沿凝固方向 Ti 元素的能谱分析情况。从

① [收稿日期] 2000-04-18; [修订日期] 2000-07-11

[作者简介] 王 香(1972-), 女, 博士生。

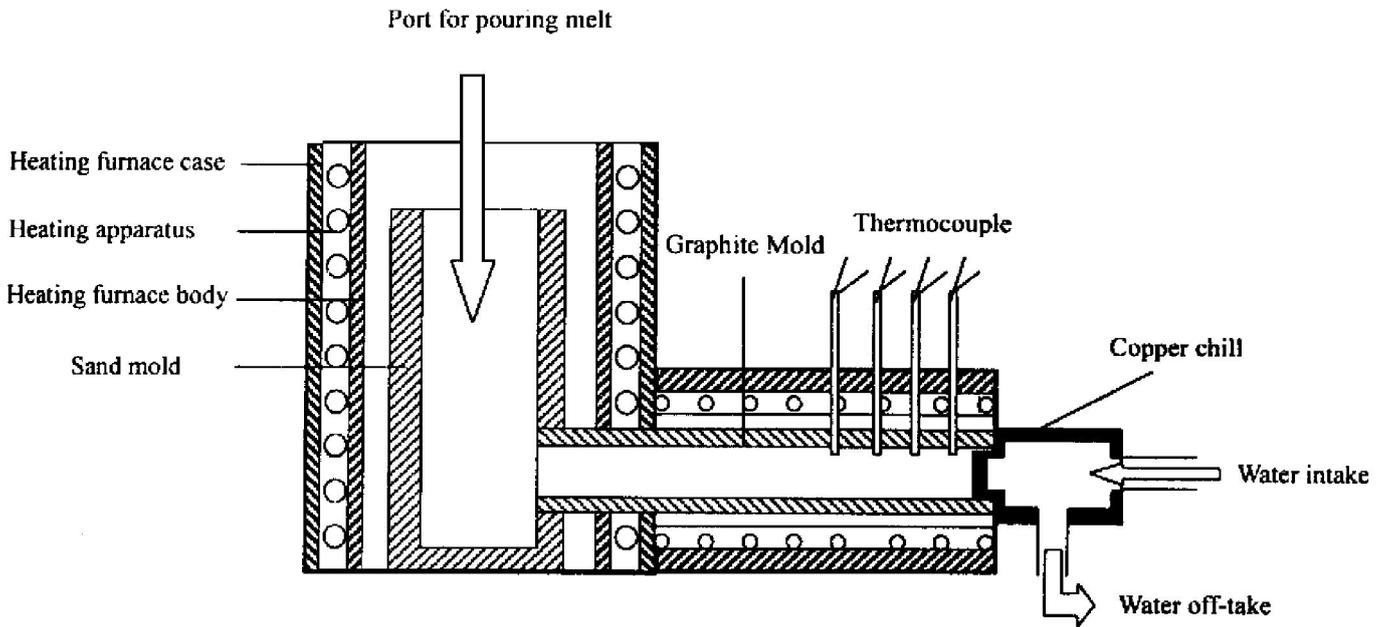


图 1 定向凝固装置图

Fig. 1 Equipment of directional solidification



图 2 4% TiC_p/Zr-10Al 复合材料凝固前端组织

Fig. 2 Micrography of solidification front of 4% TiC_p/Zr-10Al composites

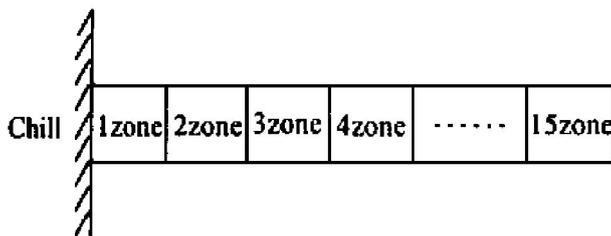


图 3 能谱分析面分布示意图

Fig. 3 Schematic of area of EDAX

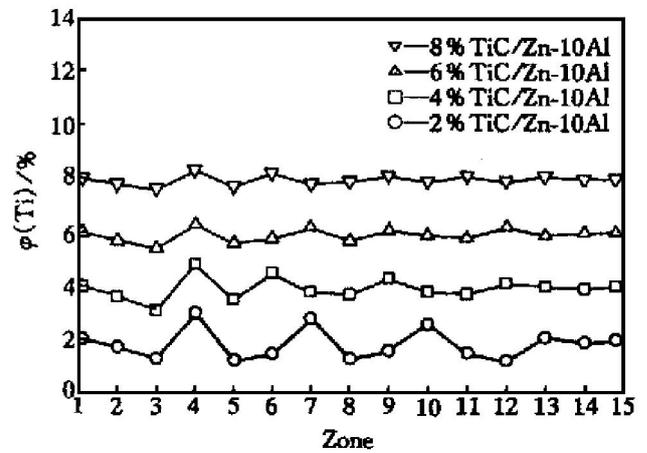


图 4 几种复合材料沿凝固方向 Ti 元素的含量

Fig. 4 Ti content along solidification direction of different composites

图 4 明显看出, 在靠近冷端处, Ti 元素含量皆为复合材料中 Ti 的平均含量, 这是由于此处的冷速相

当高, TiC 粒子还来不及被固液界面所排斥, 便被机械地嵌入固相中。而随着到冷端的距离增大, Ti 元素含量开始出现高低交替的变化趋势, 即形成了带状组织, 固液界面对粒子的排斥发挥了作用。另外, 由于结晶器的冷速不够大及受凝固层导热性的限制, 在与冷端的距离达到一定程度后, 凝固速度便开始降低, 此时固液界面对颗粒的排斥力已不足以使颗粒受到推移, Ti 元素含量变化已不明显。另从含 TiC_p 为 2%~8% 的几种复合材料的 Ti 元素含量变化程度上看, 随着 TiC_p 含量的逐渐增大, Ti 元素变化达到平衡的时间逐渐变短, 说明随着 TiC_p 含量的增大, 界面前沿 TiC 颗粒富集程度减小, 当 TiC 颗粒含量超过一定范围(6%) 后, 富集现象已

不明显。

2.2 颗粒被排斥的原因分析

影响颗粒被凝固界面排斥或捕捉的因素很多,如颗粒与固相、液相之间的界面能,颗粒的大小及密度,液体的粘度,导热系数、液体的对流、界面前沿的温度梯度等等。而对于金属/陶瓷这样的高界面能系统,其界面能比低温下的水或有机溶液/颗粒系统的界面能大得多,此时界面能的作用占主导地位,结合凝固界面与颗粒相接触时的实际生长状态,有如图5所示的相互作用模型。

由于本实验是横向凝固,故而可忽略重力的影响,而认为作用于小颗粒的力仅与界面能有关,此时接触角 θ 与界面能之间有如下关系:

$$\cos \theta = (r_{pl} - r_{sp}) / r_{sl} \quad (1)$$

式中 r_{sp} , r_{pl} , r_{sl} 分别表示固相/颗粒、颗粒/液相、固相/液相之间的界面能。

由式(1),当 $\theta < 90^\circ$ 时,颗粒被捕捉,因为此时,颗粒与固相的结合更容易发生;反之,当 $\theta > 90^\circ$ 时,颗粒被凝固界面所排斥。而由文献[9]可知,纯锌与 TiC 的接触角为 120° ,铝与 TiC 的接触角为 118° ,二者均大于 90° ,故而锌铝基体合金与 TiC 的接触角必然大于 90° ,这也说明了 TiC 颗粒与基体不润湿,即被固液界面所排斥的原因。复合材料在凝固过程中 TiC_p 被界面排斥,因此 TiC_p 富集在界面前沿的液相中,而当界面前沿的粒子富集到一定程度时便阻碍界面的运动而被机械地嵌入固相中,从而形成了带状组织。

2.3 TiC 颗粒对合金凝固速度的影响

图6为4% TiC_p/Zr-10Al 复合材料的冷却曲线。经计算距冷端7mm处液相区的最大凝固速度为 $203^\circ\text{C}/\text{min}$,而两相区的凝固速度为 $38^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

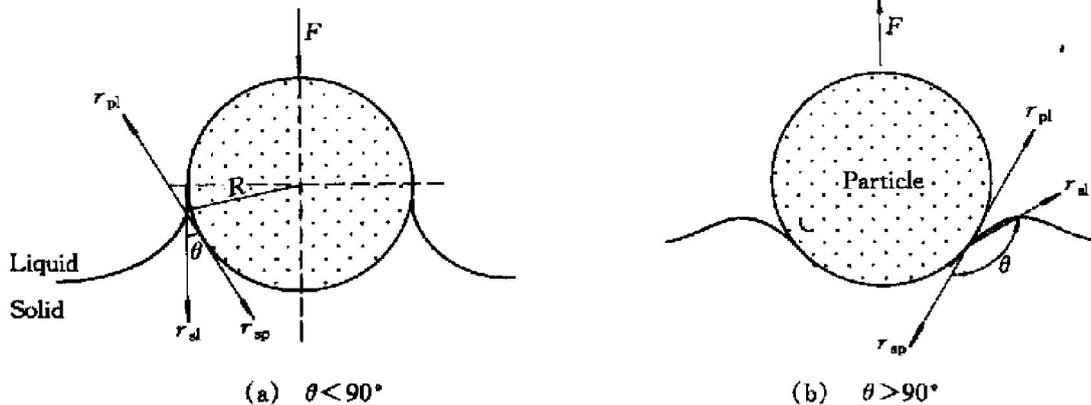


图5 固液界面与球形颗粒的相互作用模型

Fig. 5 Interaction model of solid/liquid interface and spheroid particle

其它几种复合材料的凝固速度如表1。由表1可见,与基体合金相比,复合材料的凝固速度随着颗粒的加入而减慢。图7为距冷端7mm处局部凝固时间与 TiC_p 体积分数的关系曲线。局部凝固时间是复合材料从液相线温度到固相线温度的时间间隔,从图7看出,由于 TiC 颗粒的加入,复合材料的凝固时间明显增加,但随着 TiC_p 含量的继续增加,这种变化趋势在逐渐减弱。这是由于 TiC 颗粒的加入引起了基体合金的有效导热系数降低的原因,由于基体合金与 TiC 颗粒的比热容及密度也不同,故而更适于用热扩散系数进行比较,根据混合定律原则,复合材料的热扩散系数可表示成

$$\alpha_c = \varphi_p \lambda_p + (1 - \varphi_p) \lambda_m / \{ [\varphi_p \rho_p + (1 - \varphi_p) \rho_m] \cdot [\varphi_p c_{pp} + (1 - \varphi_p) c_{pm}] \} \quad (2)$$

式中 φ_p —TiC 颗粒的体积分数; λ_p , λ_m —TiC 颗粒、基体的导热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ρ_p , ρ_m —颗粒、基体的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; c_{pm} , c_{pp} —基体、颗粒的比热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

表1 几种复合材料的凝固速度*

Table 1 Solidification velocity of composites

Composite	Solidification velocity/($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	
	Liquid zone	Mushy zone
Zr-10Al	250	50
2% TiC/Zr-10Al	220	42
6% TiC/Zr-10Al	190	35
8% TiC/Zr-10Al	180	33

* 7mm away from the chill

通过设定等式(2)等于基体的热扩散系数,便可计算出 TiC 颗粒的临界导热系数。若 TiC_p 的导热系数高于临界值, TiC_p 的加入将会提高合金的有效热扩散系数;若等于或低于临界值,那么合金的

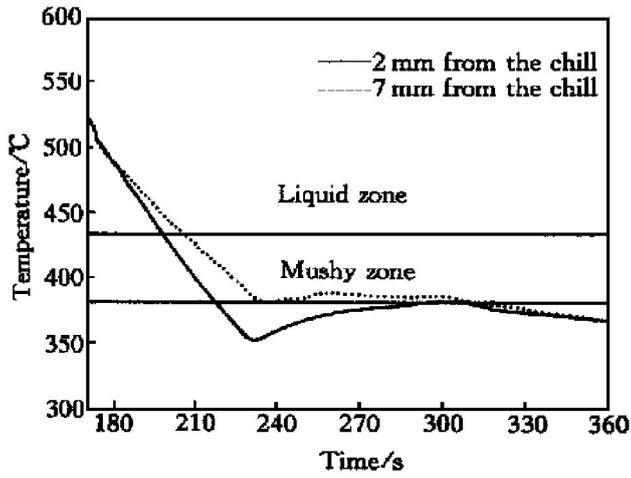


图 6 4% TiC_p/Zr-10Al 不同位置处冷却曲线

Fig. 6 Cooling curves at different location of 4% TiC_p/Zr-10Al

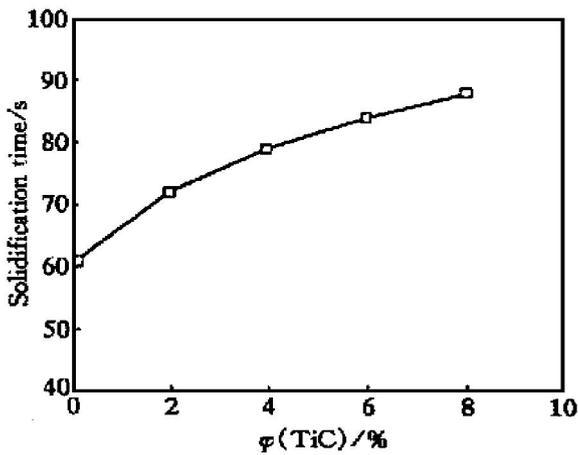


图 7 局部凝固时间(距冷端 7 mm 处)与 TiC_p 体积分数关系曲线

Fig. 7 Relationship curve (7 mm away from chill) between local solidification time and TiC_p volume fraction

表 2 材料的物理性能^[10]

Table 2 Physical properties of materials

Material	Density ρ / (kg·m ⁻³)	Specific heat capacity c_p / (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
Matrix	6300	552.47
TiC _p	4250	890
Thermal conductivity λ / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Liquidus temperature θ_l / °C	Solidus temperature θ_s / °C
115	430	380
32		

有效热扩散系数便会保持不变或降低。根据表 2 计算 TiC 的临界导热系数是 134 W·m⁻¹·K⁻¹, 明显高于 TiC 的实际导热系数。故而 TiC 颗粒的加入降低了合金的有效热扩散系数, 从而使凝固速度减慢。

3 结论

1) 在 TiC 颗粒增强铝基复合材料的凝固组织中, 存在明显的带状组织。这是由于 TiC 颗粒被凝固界面所排斥, 造成界面前沿 TiC 颗粒富集。

2) TiC 颗粒在凝固界面前沿的富集程度与 TiC_p 含量有关, TiC_p 含量增加, 富集程度减小, 当 TiC_p 含量大于 6% 后, 富集现象已不明显。

3) TiC 粒子的加入降低了铝基复合材料的凝固速度。这是由于 TiC 颗粒的加入减小了复合材料的有效热扩散系数。

[REFERENCES]

- [1] Shangguan D and Ahuja S. An analytical model for the interaction between an insoluble particle and an advancing solid/liquid interface [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A(2): 669- 680.
- [2] YU Si-rong(于思荣) and HE Zhen-ming(何镇明). Al₂O₃ 短纤维/ZA22 合金复合材料凝固的方式及组织 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl. 1): 106- 110.
- [3] WU Shu-sen(吴树森) and Nakae Hideo. 铝基复合材料中颗粒在凝固界面的行为 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1998(9): 939- 944.
- [4] Asthana R and Tewari S N. Review the engulfment of foreign particles by a freezing interface [J]. Journal of Materials Science, 1993(28): 5414- 5425.
- [5] LIU Zheng(刘政) and ZHU Ying-lu(朱应禄). 氧化铝纤维对铝基复合材料凝固组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(1): 155- 158.
- [6] Lo S H J and Sahoo M. Mechanical and tribological properties of zinc-aluminum metal-matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1992(27): 5681- 5691.
- [7] LIU Jin-shui(刘金水) and SHU Zhen(舒震). TiC_p/ZA43 复合材料的制备及其拉伸性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(4): 585- 589.
- [8] Sasikumar R and Ramamohan T R. Distortion of the temperature and solute concentration fields due to the presence of particles at the solidification front-effects on particle pushing [J]. Acta Metall Mater, 1991, 39(4): 517- 522.
- [9] LU Jun-sheng and David D. Analysis of damping in particle reinforced syoerokastuc zinc composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 27A(9): 2565- 2572.

Influence of TiC_p on solidification behavior of Zn-10Al alloy

WANG Xiang¹, ZENG Song-yan¹, ZHANG Er-lin¹, WANG Li-ping²

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150080, P. R. China)

[Abstract] $\text{TiC}_p/\text{Zr-10Al}$ (%) composites was fabricated by XDTM and stirring-casting techniques. The behavior of reinforcement TiC particle in the solidification interface and its effect on the solidification velocity of composites were studied by the directional solidification. The results show that TiC particle is pushed by the solidification front, which results in the accumulation of TiC in the front. However this phenomenon is not obvious when the particle extent is more than 6%. Meanwhile, the solidification velocity of composites decrease with the increasing of the TiC particle content.

[Key words] $\text{TiC}_p/\text{Zr-10Al}$; composites; directional solidification; solidification velocity

(编辑 朱忠国)