

# 原位 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiB}_2$ 粒子增强 Al-Cu 合金基 复合材料的制备和性能<sup>①</sup>

马宗义 吕毓雄 毕敬

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

**摘要** 由  $\text{TiO}_2\text{-Al-B-CuO}$  体系制备了原位  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子增强 Al-3.2% Cu 和 Al-6.0% Cu 合金基复合材料。X 射线衍射分析表明, 在两种复合材料中均有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  生成, 没有发现  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相产生。原位生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子为尺寸小于  $2\mu\text{m}$  的等轴状粒子, 在 Al 基体中均匀分布。室温拉伸试验表明两种 Al-Cu 合金基原位复合材料具有很高的强度, 并且随着基体合金中 Cu 含量的增加复合材料的强度增加。动态压缩试验表明, 这种 Al-Cu 合金基原位复合材料的强度对应变速率是不敏感的, 这可由不同应变速率变形后的复合材料基体中位错密度大致相同来解释。高温压缩蠕变试验表明, 两种复合材料均表现出高的显态应力指数。随基体合金中 Cu 含量的增加复合材料的蠕变抗力明显提高。

**关键词** 复合材料 原位 陶瓷粒子  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{TiB}_2$

**中图法分类号** TG146.2

金属基复合材料由于具有高的比强度和比刚度、良好的高温性能和耐磨损性能, 近年来得到广泛的重视。为进一步提高这种复合材料的力学性能, 材料科技工作者积极探索各种新的制备工艺方法。原位反应合成就是一种近年来得到迅速发展的新复合工艺。这种方法的基本原理是通过元素之间或元素与化合物之间的放热反应实现陶瓷增强相的原位生成。由于原位生成陶瓷粒子的尺寸细小(一般为亚微米尺寸)、与基体界面相容性好, 因而这种复合材料较传统的外加增强相复合材料具有更高的强度、模量, 以及良好的高温性能<sup>[1-7]</sup>。

制备原位 Al 基复合材料目前一般都采用  $\text{Ti-Al-B}$  和  $\text{Ti-Al-C}$  体系<sup>[2-7]</sup>, 作者采用  $\text{TiO}_2\text{-Al-B}$  体系利用反应热压方法成功地制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子复合强化 Al 基复合材料<sup>[8]</sup>, 这种复合材料表现出优异的力学性能。本文在此基础上, 在  $\text{TiO}_2\text{-Al-B}$  体系中加入 CuO 以制

备原位 Al-Cu 合金基复合材料, 对复合材料的室温拉伸性能、动态压缩性能和高温蠕变性能进行了研究。

## 1 实验方法

原材料为  $40\mu\text{m}$ (平均)尺寸的微晶 Al 粉(纯度 99.6%),  $3\mu\text{m}$  的  $\text{TiO}_2$  粉(纯度 98%),  $2\mu\text{m}$  的 B 粉(纯度 99%),  $5\mu\text{m}$  的 CuO 粉(纯度 98%)。粉末按在两个复合材料样品中原位生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiB}_2$  粒子总含量 20%(体积分数), 基体中 Cu 含量分别为 3.2% 和 6.0% 进行配比(详见表 1)。配比好的粉末在行星式球磨机上球磨 8 h, 球磨后的粉末冷压实后在真空中加热到  $800\text{ }^\circ\text{C}$  保持 10 min, 然后降到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热压, 热压锭在  $420\text{ }^\circ\text{C}$  以 20:1 的挤压比挤压成棒材。挤压材料机械抛光后经 X 射线衍射分析并进行扫描电镜观察。从挤压棒中加工

① 收稿日期: 1998-03-24; 修回日期: 1998-08-14 马宗义, 男, 36 岁, 副研究员

出标距段长 10 mm 和直径 4 mm 的棒状拉伸试样, 在 Instron 材料试验机上进行拉伸试验, 应变速率为  $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

表 1 复合材料中生成相的体积分数 (假定体系中 Ti 和 B 优先反应)(%)

**Table 1** Volume fraction of formed phases in composites(assuming that reaction between Ti and B in systems takes place preferentially) (%)

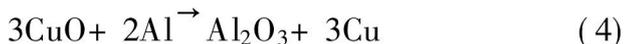
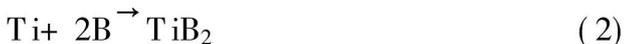
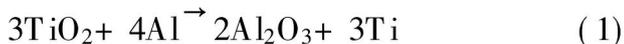
Sample No.	Reinforcer		Matrix
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiB <sub>2</sub>	
1	11.0	9.0	Al 3.2% Cu
2	11.4	8.6	Al 6.0% Cu

准静态压缩试验在 Instron 材料试验机上进行, 应变速率为  $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。动态压缩性能使用 Split Hopkinson Pressure Bar 测定, 应变速率在  $10^2 \text{ s}^{-1}$  到  $10^3 \text{ s}^{-1}$ 。所有压缩试验均采用长 10 mm, 直径 10 mm 的柱状样品。对压缩变形后的复合材料进行透射电镜分析, 薄膜样品采用离子减薄法制备。

压缩蠕变试验在恒应力条件下进行, 采用长 8 mm 和直径 4 mm 的棒状试样。试验前所有试样进行 T<sub>6</sub> 处理(803 K 固溶 2h, 水淬, 443 K 时效 7h)。试样温度由放在试样中部的一个热电偶来监控, 温度的波动控制在  $\pm 1 \text{ K}$  内, 加载前试样在试验温度保温 1 h。复合材料的蠕变数据采用线性数字位移计 (LVDTs) 和记录仪来采集。

## 2 实验结果与讨论

对于 TiO<sub>2</sub>-Al-B-CuO 体系, 在制备工艺条件下, 可能出现如下 4 个化学反应:



第一个反应为铝热反应, 发生在 738 ~ 825 °C<sup>[9]</sup>, 反应生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并置换出 Ti。置换

出的 Ti 可能按反应式(2)与 B 反应生成 TiB<sub>2</sub>, 或按反应式(3)与 Al 反应生成 Al<sub>3</sub>Ti。按 TiB<sub>2</sub> 和 Al<sub>3</sub>Ti 生成的热力学数据, TiB<sub>2</sub> 的生成反应比 Al<sub>3</sub>Ti 更容易进行, 这样在体系中 B 含量充分的情况下, 如果不考虑动力学因素的影响, 反应后体系中应不含有 Al<sub>3</sub>Ti。

X 射线衍射分析表明, 在两个复合材料样品中均有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 生成, 没有可分辨的 Al<sub>3</sub>Ti 峰出现(图 1)。这表明两个体系的反应基本上按热力学所指示的方向进行, Al<sub>3</sub>Ti 的生成被抑制。两个复合材料样品中出现的 Al<sub>2</sub>Cu 衍射峰表明, CuO 已被还原, 置换出的 Cu 在体系降温时与 Al 反应形成 Al<sub>2</sub>Cu 相。

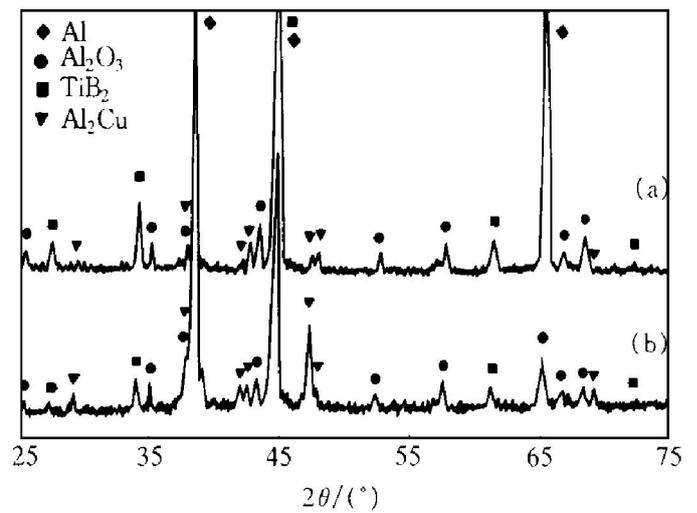


图 1 复合材料样品的 X 射线衍射分析谱

**Fig. 1** Diffractographs of samples 1 (a) and 2 (b)

抛光样品的扫描电镜观察表明, 原位形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 为细小等轴状粒子, 在 Al 基体中呈均匀分布, 粒子的尺寸小于 2 μm(图 2)。

表 2 给出复合材料的室温拉伸性能, 作为对比, 原位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子增强纯 Al 基复合材料的性能也在表 2 中给出。可以看到, 这种原位复合材料表现出很高的强度, 在体系中加入 CuO 形成 Al-Cu 合金基体后, 复合材料的强度得到明显的提高, 并随着基体合金中 Cu 含量的增加而进一步提高(图 3)。

图 4 给出 1<sup>#</sup> 样品在不同应变速率下的压

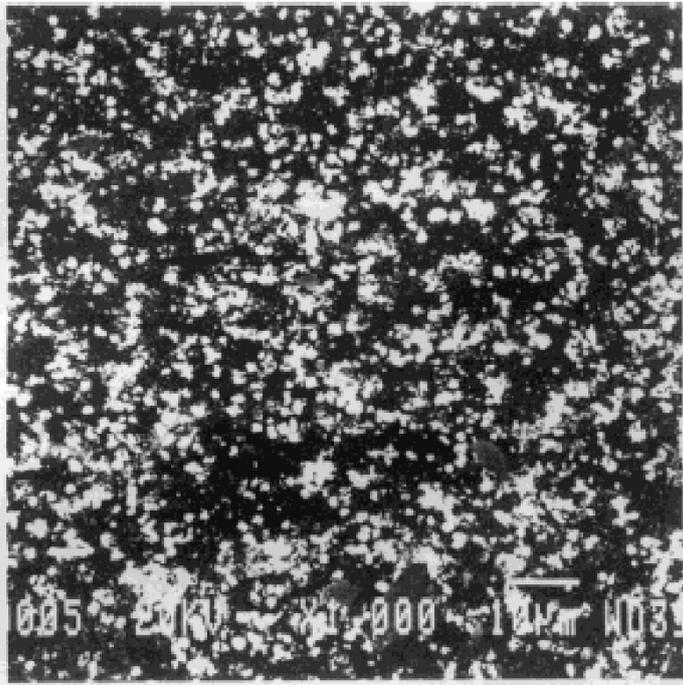


图2 2# 复合材料样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM photograph of sample 2

表2 复合材料的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of composites

Matrix	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta$ /%
Al	353	320	6
Al+3.2% Cu	478	427	2
Al+6.0% Cu	618	588	2

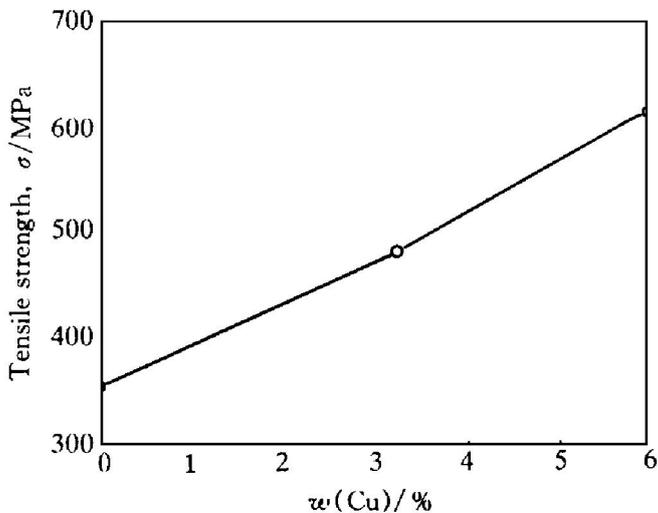


图3 基体合金中 Cu 含量对复合材料拉伸强度的影响

Fig. 3 Effect of Cu content in matrix alloy on tensile strength of composites

缩应力-应变曲线。随着应变速率的提高, 复合

材料的初始加工硬化率增加, 这与原位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子增强纯 Al 基复合材料是一致的<sup>[10]</sup>。然而, 随着应变速率的提高, 1# 样品的强度并没有明显的变化, 这与纯 Al 基原位粒子复合材料完全不同<sup>[10]</sup>。1# 样品的透射电镜观察表明, 经不同应变速率压缩变形后的复合材料基体具有类似的位错密度(图5), 这也与纯 Al 基复合材料是完全不同的<sup>[10]</sup>。这种 AlCu 合金基复合材料的压缩强度对应变速率不敏感可由复合材料基体中位错密度的相似性来解释。目前, 关于 AlCu 合金基复合材料的位错密度对应变速率不敏感的确切原因尚不清楚, 有赖于进一步的工作来解决这一问题。

图6 给出两种 AlCu 合金基复合材料在 623K 的稳态蠕变速率随外加应力的变化曲线。与纯 Al 基原位复合材料在拉伸蠕变条件下的结果类似<sup>[10]</sup>, AlCu 合金基原位复合材料在压缩蠕变条件下也表现出高的显态应力指数。复合材料所表现出的高的显态应力指数一般认为是由于复合材料的蠕变必须克服一个门

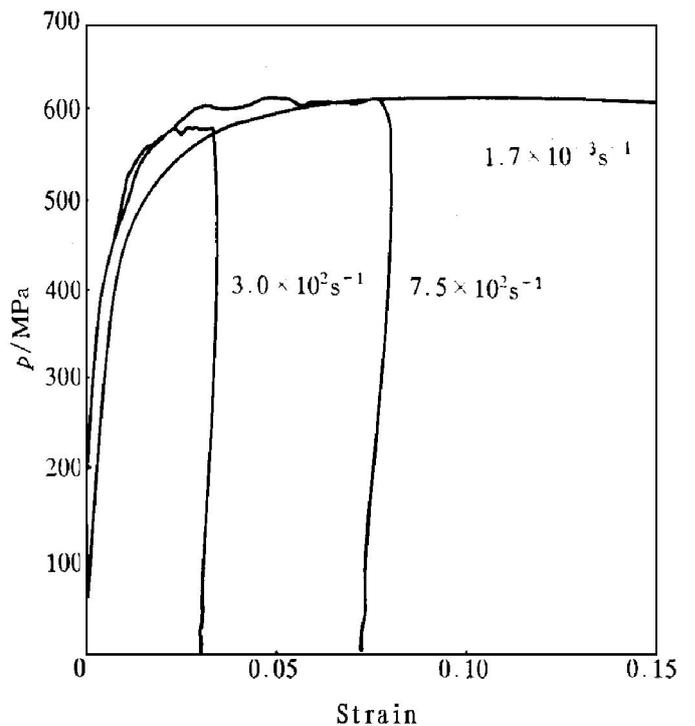


图4 1# 复合材料样品在不同应变速率下的压缩应力-应变曲线

Fig. 4 Compressive stress-strain curves of sample 1 at different strain rates

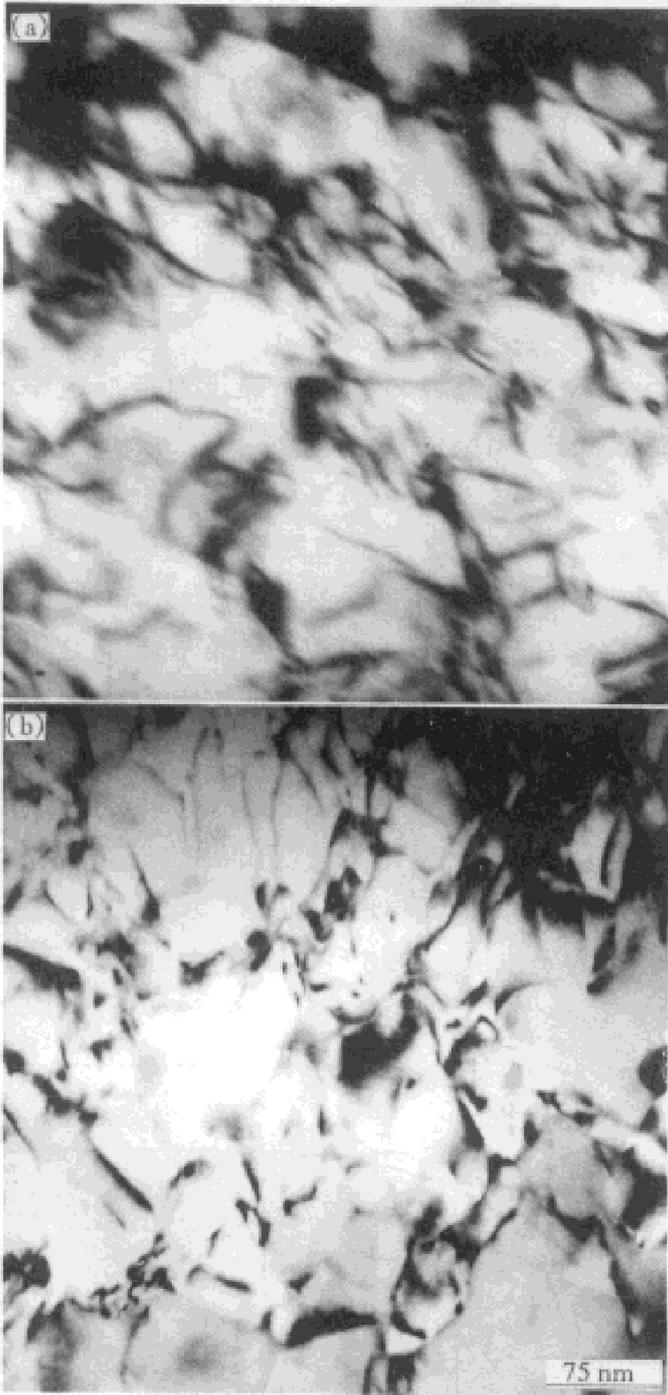


图5 不同应变速率变形后1#复合材料基体中的位错

Fig. 5 Dislocations in matrix of sample 1 deformed at different strain rates (a)  $-1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$ ; (b)  $-7.5 \times 10^2 s^{-1}$

槛应力的缘故<sup>[11-15]</sup>。可以看到, 两种 AlCu 合金基复合材料的显态应力指数是基本相同的, 即两种复合材料的稳态蠕变速率对应力的依赖性 is 类似的。然而两种复合材料的蠕变抗力具有明显的差别, 基体中 Cu 含量由 3.2% 增加到 6.0%, 复合材料的蠕变抗力提高大约

两个数量级。这表明在这种粒子复合材料中, 除原位粒子贡献于复合材料的蠕变强度外, Al<sub>2</sub>Cu 沉淀相也可以明显提高复合材料的蠕变强度。

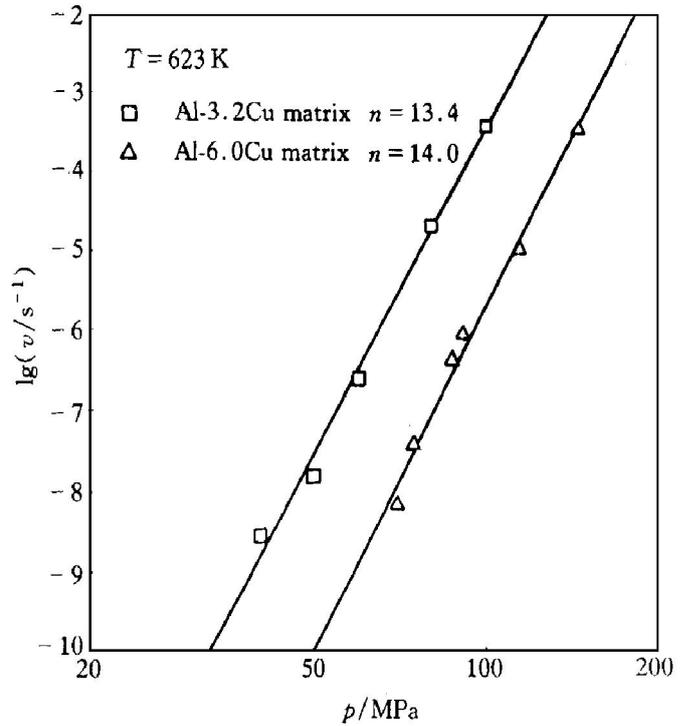


图6 复合材料稳态蠕变速率随外加应力的变化曲线

Fig. 6 Variations of steady creep rates (v) with applied stress for composites

### 3 结论

(1) 采用 TiO<sub>2</sub>-AlF-CuO 体系利用反应热压方法成功地制备了原位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子增强 AlCu 合金基复合材料, 原位生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiB<sub>2</sub> 粒子为尺寸小于 2 μm 的等轴状粒子, 没有发现 Al<sub>3</sub>Ti 金属间化合物的生成。

(2) AlCu 合金基原位复合材料的拉伸强度高, 并且随着基体中 Cu 含量的增强复合材料的强度进一步提高。然而, 这种复合材料的塑性低。

(3) AlCu 合金基原位复合材料的压缩强度对应变速率不敏感, 这可由不同应变速率变形后复合材料基体中位错密度大致相同来解释。

(4) 在压缩蠕变条件下, AlCu 合金基原

位复合材料表现出高的显态应力指数。基体中的 Cu 含量基本上不影响复合材料的蠕变应力指数, 但可明显提高复合材料的蠕变抗力。

## REFERENCES

- Westwood A R C. Metall Trans, 1988, 19A: 749.
- Kuruvilla A K, Prasad K S, Bhanuprasad V V *et al.* Scripta Metall Mater, 1990, 24: 873.
- Sahoo P and Kozak M J. Mater Sci Eng, 1991, A131: 69.
- Ma Zongyi(马宗义), Bi Jing(毕敬), Lu Yuxiong(吕毓雄) *et al.* Acta Metall Sinica(金属学报), 1992, 28: B419.
- Luo Shoujing and Sun Jiakuan. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(2): 113.
- Zhang Erlin, Yang Bo, Zeng Songyan *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(1): 92.
- Long Chunguang(龙春光), Xu Yiheng(徐移恒), Li Songrui(李松瑞) *et al.* The Chinese Journal of Non-ferrous Met (中国有色金属学报), 1997, 7(1): 162.
- Ma Z Y, Li J H, Luo M *et al.* Scripta Metall Mater, 1994, 31: 635.
- Wang Dezun(王德尊), Liu Zongrong(刘宗荣), Yao Zhongkai(姚忠凯) *et al.* Mater Sci Progress(材料科学进展), 1993, 7: 457.
- Ma Zongyi(马宗义), Lu Yuxiong(吕毓雄) and Bi Jing(毕敬). Acta Metall Sinica(金属学报), 1999, 35: 93.
- Park K T, Lavernia E J and Mohamed F A. Acta Metall Mater, 1990, 38: 2149.
- Pandey A B, Mishra R S and Mahajan Y R. Acta Metall Mater, 1992, 40: 2045.
- Mohamed F A, Park K T and Lavernia E J. Mater Sci Eng, 1992, A150: 21.
- Pandey A B, Mishra R S and Mahajan Y R. Mater Sci Eng, 1994, A189: 95.
- Gonzalez-Doncel C and Sherby O D. Acta Metall Mater, 1993, 41: 2797.

# FABRICATION AND PROPERTIES OF IN-SITU $\text{Al}_2\text{O}_3$ AND $\text{TiB}_2$ PARTICLES REINFORCED Al-Cu ALLOY COMPOSITES

Ma Zongyi, Lu Yuxiong and Bi Jing

*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,  
Shenyang 110015, P. R. China*

*State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University,  
Shanghai 200030, P. R. China*

**ABSTRACT** In-situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiB}_2$  particles reinforced Al-3.2% Cu and Al-6.0% Cu alloy composites were fabricated from  $\text{TiO}_2$ -Al-B-CuO system. X-ray diffraction analyses indicate that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiB}_2$  are formed in two composites and no  $\text{Al}_2\text{Ti}$  appears, in-situ formed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiB}_2$  particles with a size of less than  $2\mu\text{m}$  are equiaxed and well-distributed in Al matrix. Tensile tests at room temperature indicate that two Al-Cu alloy matrix composites exhibit high strength, which increases with increasing Cu content of matrix alloy. Dynamic compression tests demonstrate that the strength of the Al-Cu alloy matrix composites is insensitive to the strain rates, which can be explained by approximately identical dislocation density in the matrix of the composites deformed at different strain rates. Compressive creep tests at high temperature show that both composites exhibit high apparent stress exponents and the creep resistance of the composites is obviously increased with increasing Cu content of the matrix alloy.

**Key words** composites in-situ ceramic particle  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{TiB}_2$

(编辑 黄劲松)