

文章编号: 1004-0609(1999)04-0752-07

原位合成铝基复合材料凝固组织中 TiB₂ 粒子的特征^①

杨 平

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 分析了原位合成制备的 TiB₂ 粒子强化铝基复合材料不同凝固组织中 TiB₂ 粒子的分布规律和形貌特征。研究表明, TiB₂ 在该复合材料中细化晶粒的作用较弱, 但有明显的聚集倾向, 其聚集程度与熔炼方式和加热温度有关; 经半固液成型处理的组织中 TiB₂ 的分布特征未改善; 六边形和长条形 TiB₂ 可以是同一形态的粒子在空间不同方位的表现, 六边形 TiB₂ 的侧面为 {12 $\bar{1}$ 0} 面; 测定了 TiB₂ 粒子的尺寸分布。

关键词: 原位合成; TiB₂ 粒子强化; 铝基复合材料

中图分类号: TG146.2

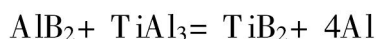
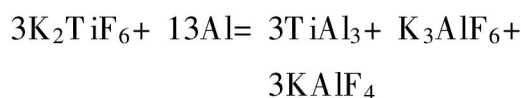
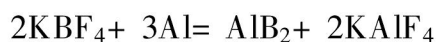
文献标识码: A

为提高铝合金在较高温度下的强度、刚度和耐磨性, 常加入一定量的陶瓷粒子如 TiC, SiC, Al₂O₃ 和 TiB₂ 等, 用于制备铝基复合材料。这些材料的研制水平均已达到商品化生产的程度。目前的主要目标是改善生产工艺, 降低成本。为此, 英国 London & Scandinavian Metallurgical (LSM) 公司于 1993 年提出原位合成 TiB₂ 粒子强化铝基复合材料的方法^[1]。这种方法利用传统的铸造设备, 在铝熔体中按一定比例加入 K₂TiF₆/KBF₄ 盐, 经搅拌后浇铸成复合材料。用此法强化的 2014 铝合金的抗压强度 σ_b 可达 520 MPa^[2], 且生产成本低。为推广此方法, 欧共体决定资助由欧洲 3 所大学研究机构和包括 Daimler Benz, FIAT, Aerospatiale 公司在内的生产厂家提出的研究计划 (In-Situ processing of aluminium matrix composites, 简称 ISPRAM), 在初步研究^[1~3]基础上, 进一步系统研制开发该材料, 对用此技术生产的半成品、成品, 进行全面的组织分

析和性能测试。本文首先对铸造组织中的 TiB₂ 粒子分布及形态特征进行分析。

1 实验材料及方法

试样由 ISPRAM 项目成员——德国亚琛工业大学金属所提供。生产过程中铝熔体内的 TiB₂ 按下列反应原位生成^[4]:



原始材料为 LSM 公司用沙型铸造的 A356 + 8% (mass fraction) TiB₂ (名义成分: Al-7Si-0.3Mg-0.2Fe)。德国 EFU 公司对 A356 + TiB₂ 进行了重熔连铸和半固液成型 (Thixofforming)。德国亚琛工业大学铸造所提供了经电阻炉熔炼, 不同加热温度处理的 A356 + 8% TiB₂

① 国家教委留学回国人员启动基金资助项目 97-832 及北京科技大学资助项目 980007ZX

收稿日期: 1998-09-14; 修回日期: 1998-11-27 杨 平(1959-), 男, 副研究员, 博士

试样。使用光学镜、SEM 及图象分析仪(Quant600)作定量组织分析; 在 TEM (JEM-2000EX, H-800) 下对 TiB₂ 粒子进行了衍射及能谱分析。标定 TiB₂ 所用的点阵常数为: $a = 3.030 \text{ \AA}$, $c = 3.232 \text{ \AA}$ 六方结构^[5]。

2 实验结果及分析

2.1 TiB₂ 粒子的分布特征

图 1 所示为原始材料(沙型铸锭) A356+TiB₂ 的组织。可看出, 铝枝晶近似为等轴状, 平均尺寸 $41 \mu\text{m}$, 形状因子 1.44。相对于前期得到的组织^[1,2] 已有改善。反应生成的 TiB₂ 粒子均匀分布在初生铝晶粒之间(Al+Si 共晶区内), 说明它们通过促进铝枝晶非均匀形核而细化晶粒的能力很弱。此外, 凝固组织中有少量铸造组织中常见的孔洞, 肉眼可观察到孔洞为圆形, 孤立分布在基体上。这类缺陷会降低材料的拉伸性能。图象分析定出试样截面上孔洞的面积百分比平均为 2.7% (变化范围 0.27% ~ 9.27%, $50\times$ 下)。

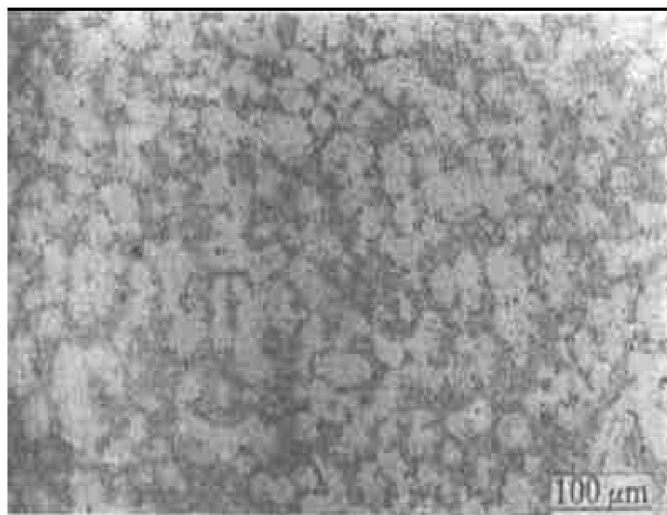


图 1 A356+ 8% TiB₂ 沙型铸锭原始组织

Fig. 1 Initial microstructure cast in sand mold, A356+ 8% TiB₂

原始试样重熔连铸后, 经电磁搅拌, 孔洞消失。由于冷速较快, 形成大量细枝晶。晶粒细化明显(晶粒尺寸由原 $41 \mu\text{m}$ 降到 $17 \mu\text{m}$)。主要的组织缺陷是在连铸棒的边缘出现 TiB₂ 不均匀分布区, 见图 2(a)。在 A 区域, 基本没

有 TiB₂ 粒子, 而在 B 区域出现 TiB₂ 的聚集。这说明 TiB₂ 粒子有明显的聚集倾向。图 2(b) 所示为这两类区域内 Al 晶粒的尺寸分布。可看出无 TiB₂ 区域内的晶粒比含 TiB₂ 区域内的晶粒虽大得不多($25 \mu\text{m}$ 与 $17 \mu\text{m}$), 但该区域内枝晶明显, 晶粒较长, 说明 TiB₂ 对铝枝晶的发展有一定的几何限制作用。

经电阻炉重熔, 人工搅拌的试样中出现 TiB₂ 粒子严重聚集, 形成一块块的“黑斑”, 与图 2(a) 中箭头所示的 TiB₂ 团类似, 但尺寸更大。图 3 所示为试样截面上这类 TiB₂ 聚集团的面积百分数与加热温度的关系。可以看出, 经电阻炉熔炼的试样都有明显的 TiB₂ 聚集团, 但聚集程度与加热温度没有单调的对应关系。曲线中出现低加热温度($730 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 试样中 TiB₂

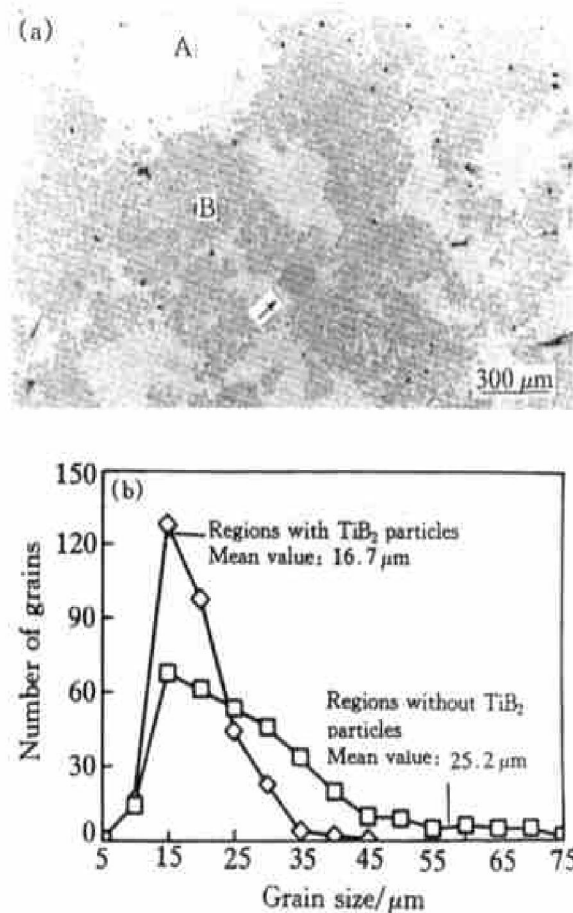


图 2 重熔后的连铸组织

Fig. 2 Structure after continuous casting (a) —Region A: fine dendrite and Al+Si eutectic; Region B: TiB₂, fine dendrite and Al+Si eutectic; (b) —Grain size distributions in different regions

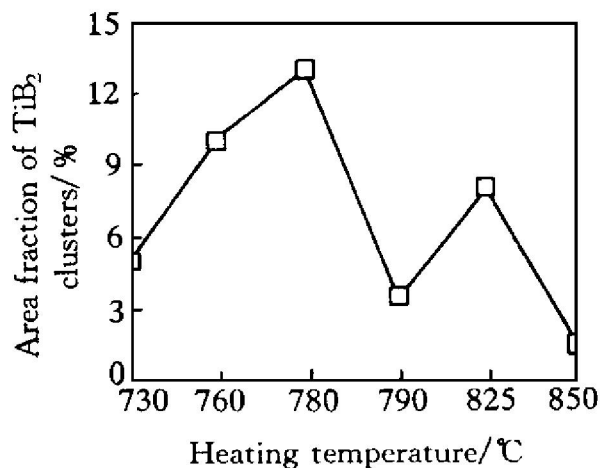


图3 TiB₂ 聚集程度与加热温度的关系

Fig. 3 Relation between agglomeration degree of TiB₂ and heating temperature

聚集程度反而低于高加热温度试样(780 °C)的现象。这可能是由于低加热温度下熔体粘度大,已搅拌均匀的TiB₂粒子难以运动,从而不能聚集的缘故。中等加热温度范围的样品加热温度只差10 °C,但TiB₂聚集程度相差很大,这可能是由于人工搅拌难于稳定控制所致。作参考的2个在感应炉中加热(780 °C及880 °C,电磁搅拌)的样品,基本不存在TiB₂聚集团,与感应炉熔炼的重熔连铸样品相同。TiB₂粒子的这2种不良特征,即不明显促进非均匀形核和聚集成堆,文献[7, 8]也有报道。

图4给出A356+8%TiB₂经半固液成型后的组织。从总体看,铝枝晶的球化效果不很好,晶粒大小不均匀,工件不同部位的组织略有差异。此外,有些铝枝晶的内部有灰色聚集团,如箭头处所指。在不含TiB₂的A356半固液成型时,若处理不当,会出现空洞^[8]或Si的聚集^[9]。而本材料中的灰团经SEM观察及能谱分析证明是TiB₂聚集团(图4(b), (c))。除Ti及来自基体的Al外,还测出Si,说明TiB₂粒子周围或下面还有Si粒子。这又一次说明, TiB₂易出现聚集而引起组织不均匀。

2.2 对TiB₂粒子的观察

TiB₂粒子的尺寸分布状况见图5。它是通过SEM的TiB₂高倍照片(见图5(c))图象分析测出的。虽然Si粒子尺寸与TiB₂相似,在

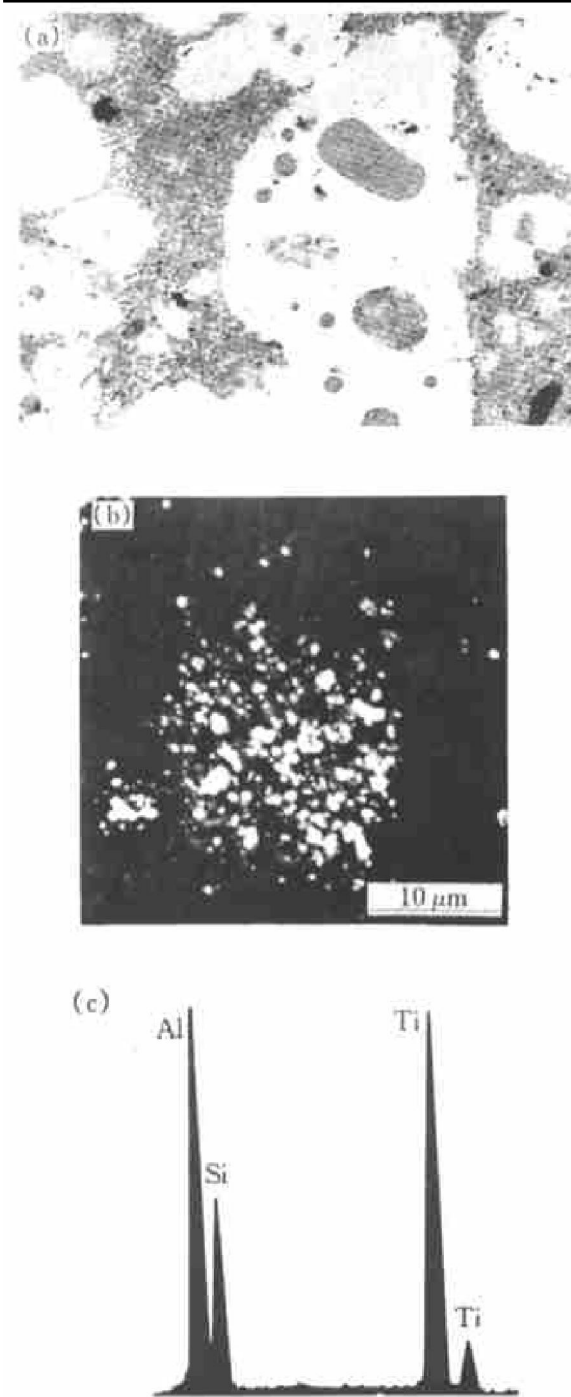


图4 半固液成型后的组织

Fig. 4 Microstructures of thixoforming (a), TiB₂ cluster in SEM (b) and EDAX analysis (c)

SEM的二次电子作用下, TiB₂粒子为白色, Si粒子为黑色,所以,在图象分析仪上很容易将两种粒子分开。图5(b)同时给出Si粒子的分布状况。有两点需要说明:一是在TEM下,少量TiB₂粒子尺寸只有约0.05 μm, SEM无法准确测出,因此,真实的平均尺寸要略低于测出的平均尺寸0.77 μm;二是共晶Si在三维空

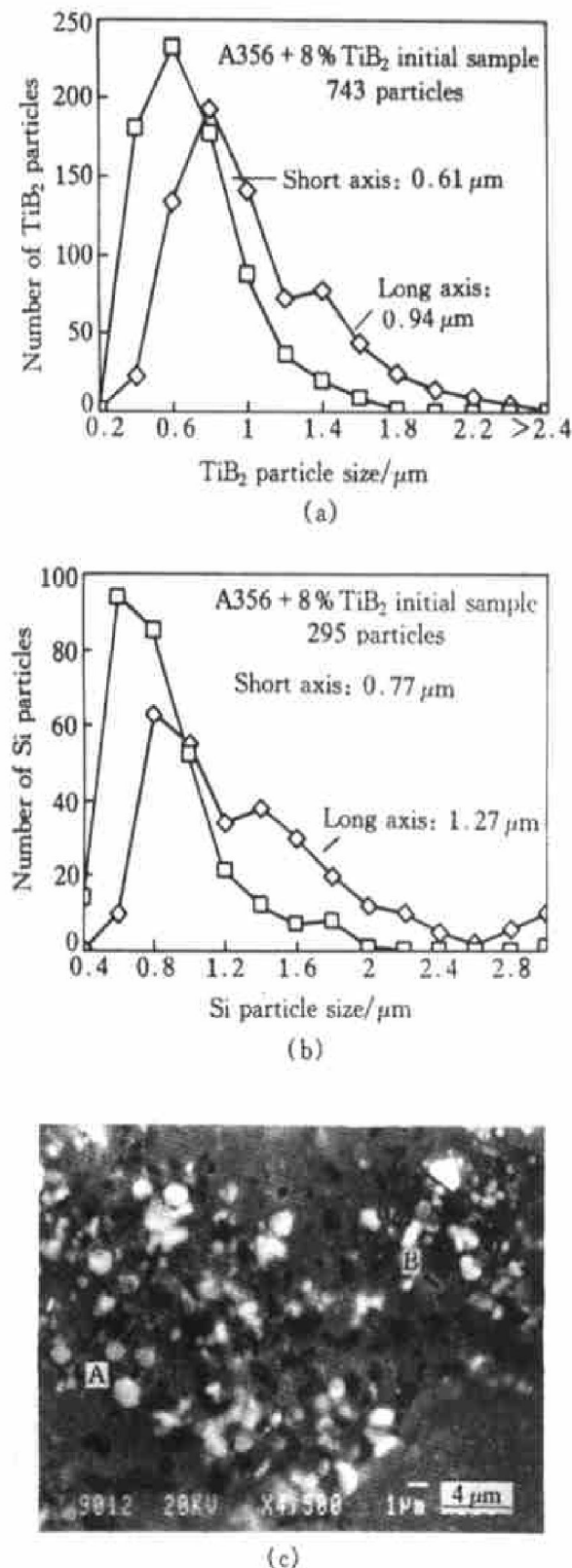


图5 TiB₂(a), Si (b) 粒子的尺寸分布以及它们在 SEM 下的形态(c); TiB₂ 粒子: 白色; Si 粒子, 黑色(二次电子像)

Fig. 5 Distributions of TiB₂(a), Si particles (b) and their morphologies in SEM (c)

间是连续的, 而不是真正的粒子。从图 5(c) 还可看出, TiB₂ 粒子多为不规则形状, 但有些为

六边形(见 A 处), 这反映了 TiB₂ 的六方结构特征。另一些为长条形(见 B 处)。

图 6 给出 TEM 下三个粒子的形貌及衍射斑。从标出的衍射斑可知, 长条形粒子(图 6(c), (e))的侧面为基面(0001), 可认为是六方形粒子(图 7(a))绕平行于纸面的轴转 90°后的位置, 所以, 长条形粒子与六方形粒子可以是同一形态的粒子在空间的不同表现, 如图 6(g)所示。

多数不规则形状可以是同一粒子在空间不同方位的不同表现, 也可以是因强烈搅拌所致; 当然, 也不能排除真正的长方形 TiB₂ 粒子的存在。从图 6(a), (b)的对应关系可知, 六方形 TiB₂ 粒子的侧面为 $\{1\bar{2}10\}$ 面而不总是 $\{10\bar{1}0\}$ 面。

铝合金中通常有一定量的内生粒子, 它们一般不与 TiB₂ 发生反应。然而, 在 7075+ 8% TiB₂ 试样中观察到内生粒子与 TiB₂ 在一起的现象(见图 7)。图 7 中两粒子 A, B 的能谱成分分析表明, 大粒子 A 为 TiB₂; 另一相 B 中除 Al 外, 还含少量的 Mg, Cu, Zn。它与用能谱定出的, 尺寸较大的 T 相(AlZnMgCu)在成分、粒子颜色上都相似。由于具有这种特征的粒子较少, 还不能完全排除另一粒子在 TiB₂ 粒子之下(不直接接触)的可能性。类似地, 在 6061+ 12% TiB₂ 中也观察到 TiB₂ 处在 Mg₂Si 中的现象。需要提到的是, 图 6(e) 及图 7 中所示的两个 TiB₂ 粒子上都有一条直线(箭头所示)。图 6(f) 的衍射斑表明, 它不是两个 TiB₂ 粒子的界面, 而可能是在一定程度上反映 TiB₂ 粒子生长的特性, 例如图 7 中长条形粒子的端部就有生长台阶。

3 讨论

3.1 TiB₂ 细化晶粒的能力与聚集倾向

虽然含 TiB₂ 粒子的 AlTiB 预合金广泛用于铝的晶粒细化, 但有文献报导, TiB₂ 本身没有明显的细化晶粒能力^[6,7]。TiB₂ 帮助非均匀形核的本质是它能作为有效形核剂 Al₃Ti 的形

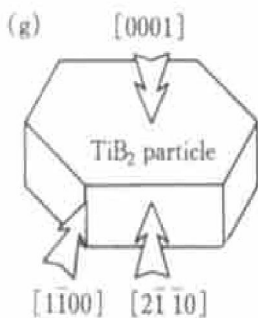
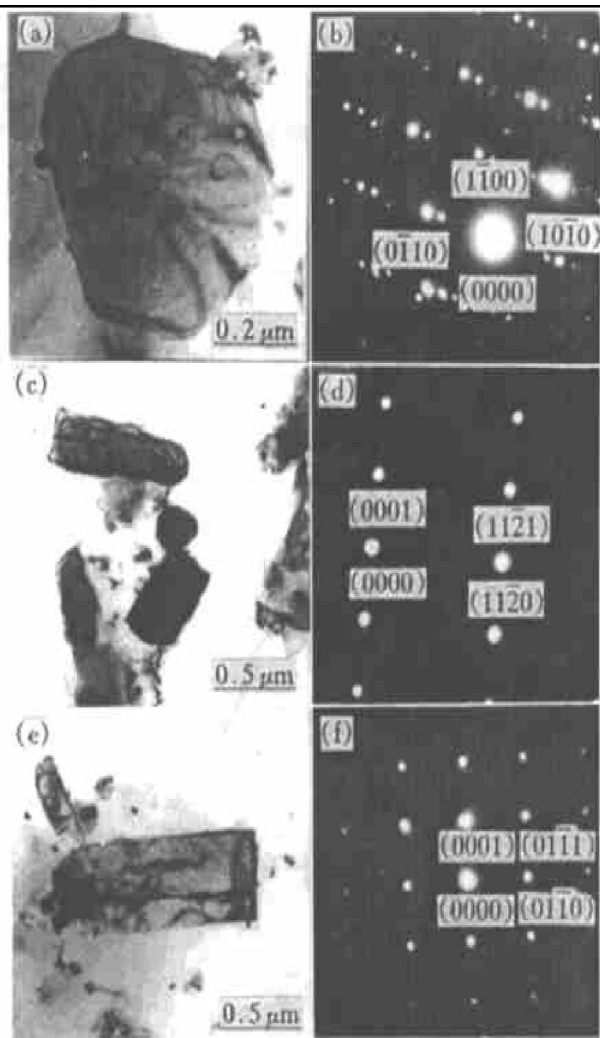


图6 TiB_2 粒子形貌与取向的关系

Fig. 6 Morphologies of TiB_2 and their orientations

- (a), (b) —Electron beam $\parallel [0001]$;
 (c), (d) —Electron beam $\parallel [\bar{1}100]$;
 (e), (f) —Electron beam $\parallel [2110]$;
 (g) —Scheme of different observing directions toward a particle

核基底^[10], 即: 铝熔体中的Ti原子在 TiB_2 粒子前沿富集, 与Al在 TiB_2 上形成 Al_3Ti , 或铝原子取代 TiB_2 中的Ti, 而在 TiB_2 上形成 Al_3Ti



图7 7075+ 8% TiB_2 合金中的 TiB_2 与其它粒子在一起的情形

Fig. 7 Particles of different types

时, 由于 Al_3Ti 促进非均匀形核, 从而细化了晶粒。虽然微观机理不很清楚, 但熔体中应满足Ti/B原子比 $> 1/2$ (或重量比大于2.2/1)^[11]。在制备本复合材料时, Ti/B的重量比是按约2.2/1加入的, 因而, TiB_2 促进形核的能力没有表现出来。

从热加工的角度看, TiB_2 是否能细化晶粒并不重要, 因为后续大变形量的热加工可以改善粒子的分布并细化晶粒。从 TiB_2 的较高的聚集倾向推测, 它难以被铝液浸润, 只能通过聚集降低系统的能量, 以及通过电磁搅拌使 TiB_2 均匀分布, 才能充分发挥其在铸造合金中的强化作用。

不含 TiB_2 的A356合金在半固液温度加热时易出现Si的离异共晶, 即共晶Al附着在先期形成的共晶Al上, Si则聚集成团。原始组织中枝晶越发达, 半固液态加热时, 同一枝晶上的分枝由于取向相同而致合并, 越容易将Si裹在其中^[8]。然而, 含 TiB_2 的A356半固液成型的原始组织, 如图1所示, 枝晶并不发达, 晶粒也较细小。这些都有利于重熔时Al晶粒的球化。半固液成型后Si的聚集成团并不严重, 也说明 TiB_2 的聚集主要是本身的聚集倾向较大造成的。由于半固液成型位于固-液两相区, TiB_2 总是处在液相内, 此时液体的流动

性差,虽不会出现大范围的TiB₂聚集,但易出现小规模聚集。

3.2 不同粒子强化效果的比较

在选择复合材料的强化相时,一般是比较它们的弹性模量、强度、密度、熔点、热稳定性、热膨胀系数、形状、与基体的相容性及成本。综合考察铝基复合材料中常用的几种陶瓷粒子,如TiC, SiC, Al₂O₃, TiB₂, TiB₂,各有其独特的优势^[1, 12],这里仅比较它们的形貌和与基体的相容性。SiC粒子有尖锐的棱角^[13],容易造成应力集中,并且SiC/Al界面会出现反应,生成Al₄C₃,放出Si^[14]; Al₂O₃粒子可为长方形,它与含Mg的Al液(如6061合金)有反应,生成MgAl₂O₄^[15]; TiC为等轴形状,可促进Al液的形核而细化晶粒^[6, 16],但由于它既分布在铝晶粒内部,也分布在晶界上^[16],说明其促进Al液形核的能力并不很强。另外, TiC本身强度较低^[12]。TiB₂的形态似乎不止一种。经K₂TiF₆/KBF₄处理反应生成的TiB₂主要为六边形小片状(文献[1, 2~4]及本实验)或由于液体运动造成的退化形态(圆片状),而用粉末法制备的TiB₂(Al, Ti, B之间直接进行反应)只有方形,长条形或多边形^[17, 18]。这可能是由于反应过程不同所致。虽然不能肯定长条形与六边形TiB₂间的必然联系,但还未见到测到长条形粒子的表面是六方结构基面的报导。

4 结论

(1) 在铝液中反应合成的TiB₂粒子总是分布在最后凝固的区域,其促进非均匀形核细化铝晶粒的作用不明显;

(2) TiB₂有明显的聚集倾向,其聚集程度和熔炼方式与加热温度有关。电磁搅拌可有效防止聚集。经半固液成型的组织中, TiB₂的分布特征没有得到改善。

(3) TiB₂粒子尺寸分布较均匀。典型的形态为六边形小片状,该形状反映其本身的晶体

结构。观察到六边形TiB₂的侧面为 $\{12\bar{1}0\}$ 。长条形TiB₂与六边形TiB₂可以是同一粒子在空间的不同表现。介于其间的不规则形态可以是同一粒子在空间不同位置所致或是由于搅拌等原因导致液体运动的干扰所致。

致谢 德国亚琛工业大学金属所Dipl. C. Bartels为本研究提供样品,北京科技大学材料专业98届杨慧丽同学参加了部分实验,谨此一并致谢。

REFERENCES

- 1 Davies P, Kellie J L F and Parton D P. Patent WO 93/05189, 1993.
- 2 Wood J V, Davies P and Kellie J L F. Mat Sci & Tech, 1993, 9(10): 833.
- 3 Carpenter G J C, Lo S H J and Goodwin F E. J Mat Sci Lett, 1994, 13(1): 30.
- 4 Bartels C, Raabe D and Gottstein G. Mat Sci & Eng, 1997, A237: 12.
- 5 Villars D and Calvert L P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (2 Ed). ASM, Ohio: Metals Park, Vol. 2, 1991, 1373.
- 6 Karantzalis A E and Kennedy A R. Mat Sci Forum, 1996, 217~222: 253.
- 7 Xiao Yunzhen(孝云祯), Ma Hongsheng(马宏声), Lu Guimin(路贵民) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(3): 137.
- 8 Bergsma S C, Tolle M C and Kassner M E. Mat Sci & Eng, 1997, A237: 24.
- 9 Loué W and Suréy R. Mat Sci & Eng, 1995, A203: 1.
- 10 Mohanty P S and Gruzleski J E. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 2001.
- 11 Marcantonio J A and Mondolfo L F. Metall Trans, 1971, 2(2): 465.
- 12 Ibrahim I A, Mohamed F A and Lavernia E J. J of Mat Sci, 1991, 26(5): 1137.
- 13 Karnezis P A, Durrant G and Cantor B. Mat Sci & Tech, 1998, 14(2): 97.
- 14 Lee J C, Park S B, Seok H K et al. Acta Met, 1998, 46(8): 2635.

- 15 Lee J C, Kim G H and Lee H I. *Mat Sci & Tech*, 1997, 13(3): 182.
- 16 Premkumar M K and Chu M G. *Mat Sci & Eng*, 1995, A202: 172.
- 17 Yang Bin(杨 滨), Wang Yuqing(王玉庆) and Zhou Benqian(周本濂), *Acta Metall Sinica*(金属学报), 1998, 34: 100.
- 18 Ma Z, Bi J, Lu Y, Shen H *et al.* In: Arnberg L *et al* eds. *Proc eedings of the 3rd international conference on aluminum alloys*, Trondheim, Norway, 1992, 435.

Characterization of TiB_2 particles in solidification structures of in situ processed aluminum matrix composites

Yang Ping

Materials Science and Engineering School,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China

Abstract: Analysis was performed on the cast microstructures of in situ processed aluminum matrix composites reinforced by TiB_2 particles with the emphases on their distribution and morphology. TiB_2 particles have no remarkable grain-refining effect, but a strong tendency of agglomeration, which depended on melting methods as well as heating temperatures. No improvement of particle distribution was observed in the thixoformed structure. It is shown that rectangular and hexagonal morphologies of TiB_2 can stem from a same plate-like particle in different spatial positions. It was observed that the lateral planes of a plate-like TiB_2 particle can be $\{\bar{1}210\}$. The size distribution of TiB_2 was measured with imaging analyzer.

Key words: in situ processing; TiB_2 particle reinforcement; aluminum matrix composites

(编辑 张曾荣)