

原位 TiC 颗粒增强 Al-Cu 复合材料 的组织及性能^①

刘金水 肖汉宁 舒 震 项品峰
(湖南大学机械与汽车工程学院, 长沙 410082)

摘 要 以 Ti, Al 和 C 粉末为原料, 采用接触反应法制备原位 TiC 颗粒增强的铸造 Al-Cu 复合材料, 研究了反应温度对反应产物的影响, 探讨了 TiC 颗粒的形成机制。结果表明, 随着反应温度的升高, 副产物 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 生成的可能性减小; 当反应温度为 900 °C 时, 反应副产物全部转变为 TiC, 且原位反应生成 0.5~1.5 μm 的 TiC 颗粒均布于 α-Al 基体中; TiC 的加入能显著提高基体的强度, 特别是高温强度, 但使其延伸率有所下降。

关键词 原位反应 TiC 颗粒 金属基复合材料 铸造铝铜合金

中图法分类号 TB323

颗粒增强金属基复合材料, 由于其制备工艺较简单, 价格相对低廉, 吸引了不少研究工作者的注意^[1]。金属基复合材料的原位复合工艺基本上能克服其它工艺中通常出现的一系列问题, 如基体与增强相浸润不良、界面反应产生脆性层、增强相分布不均匀等, 作为一种具有突破性的新工艺方法而受到普遍重视。原位复合工艺按原始反应相的状态可分为气-液反应、液-固反应、液-液反应等^[2-4]。TiC 具有高硬度、高模量、较高抗弯强度等特点, TiC 陶瓷颗粒作为轻金属的增强相愈来愈受到重视^[5]。本文用原位接触反应法制取了 TiC 颗粒增强 Al-Cu 复合材料, 并对其显微结构和力学性能进行了系统研究。

1 试验方法

将 Al 粉(纯度 99.6%, 29 μm)、Ti 粉(纯度 99.4%, < 44 μm) 和高纯石墨(< 44 μm) 按 Al 含量 50% 及 Ti/C 原子比 1:1 的比例配制混

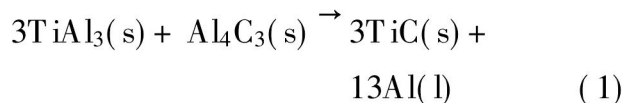
合料, 在滚筒式球磨机上混合 24 h, 球磨后的粉末在 100 MPa 压力下压制成预制块。电阻炉内熔制 Al-4% Cu 合金, 在不同温度(800, 850, 900 和 950 °C) 下, 分别将 Al-Ti-C 粉末预制块用钟罩压入 Al-Cu 合金液中。随着 Al-Ti-C 预制块温度升高, Al-Ti-C 预制块发生热爆反应生成 TiC 颗粒, 保温 20 min。在 750 °C 时用六氯乙烷精炼除气后, 用石墨棒搅拌, 然后浇注金属型试样。用万能材料试验机测试力学性能, 用 Gleeble 1500 型热模拟机测试高温力学性能, 用金相显微镜观察 TiC 颗粒在 α-Al 基体中的分布, 用扫描电镜观察 TiC 颗粒的尺寸及拉伸断口形貌, 用差热分析仪(氩气气氛、升温速度 15 °C/min) 测定 Al-Ti-C 系热爆反应过程的热效应, 用 X 射线衍射仪(XRD) 测定复合材料的相组成。

2 试验结果

2.1 反应生成物的预测

① 机械工业部资助项目 9686

预制块 Al-Ti-C 压入合金液后, Al , Ti 和 C 在一定条件下能相互反应, 可能产生的化合物有 TiC , Al_4C_3 和 TiAl_3 等^[6], 其中 Ti 与 C 反应生成 TiC 的自由能最低, 这说明形成 TiC 的能力比形成 Al_4C_3 和 TiAl_3 的能力强。副产物 TiAl_3 与 Al_4C_3 有可能进行如下反应:



反应(2)属放热反应, 而反应(1)为吸热反应。热力学计算表明, 反应(2)的标准自由能在所有温度下均为负值, 故从热力学上讲, 反应能自发进行; 反应(1)的标准自由能在一定温度(780℃左右)以下是正值, 高于该温度, ΔG° 变为负值, 故反应(2)亦能进行。因此, 控制反应温度可使 TiAl_3 和 Al_4C_3 全部转变为 TiC , 获得 TiC 颗粒增强的 Al-Cu 复合材料。

2.2 反应温度对反应产物的影响

图1为不同反应温度下复合材料的显微组织。当反应温度为800℃和850℃时, 反应产物中存在副产物 Al_4C_3 , 呈规则的块状(图1a,

b); 当反应温度大于900℃时, 块状 Al_4C_3 消失, 获得 TiC 颗粒增强的 Al-Cu 复合材料, 细小的 TiC 颗粒均匀分布在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中, 未发现 TiC 颗粒的聚集或长大(图1c, d)。X射线衍射相分析与金相分析的结果一致, 图2为反应温度为900℃时, TiC/Al-Cu 复合材料的X射线衍射图。

2.3 性能

表1是 TiC/Al-Cu 复合材料的常温力学性能。由表1可见, TiC 颗粒强化基体的效果显著, 当 TiC 颗粒的体积分数达到10%时, 基体的抗拉强度提高50%以上。表2为复合材料的短时高温力学性能, 可见 TiC 颗粒显著增加基体材料的高温强度。

3 讨论

3.1 TiC 颗粒的形成机制

图3为 Al-Ti-C 系混合粉末的DTA分析结果。由图3可见, Al-Ti-C 系在660℃附近出现一个吸热峰, 而 Al 的熔点为660℃, 说明该

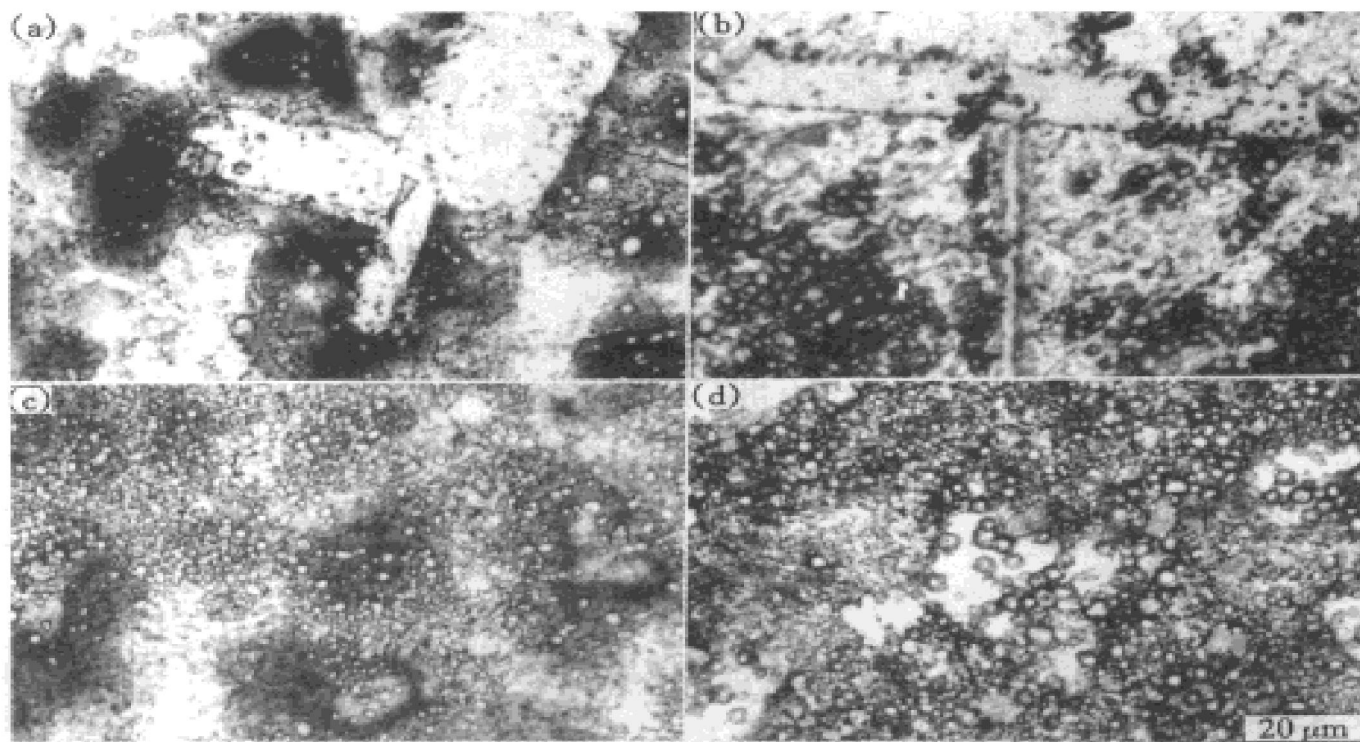


图1 反应温度对 TiC/Al-Cu 复合材料组织的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on microstructures of TiC/Al-Cu composite

(a) —800℃; (b) —850℃; (c) —900℃; (d) —950℃

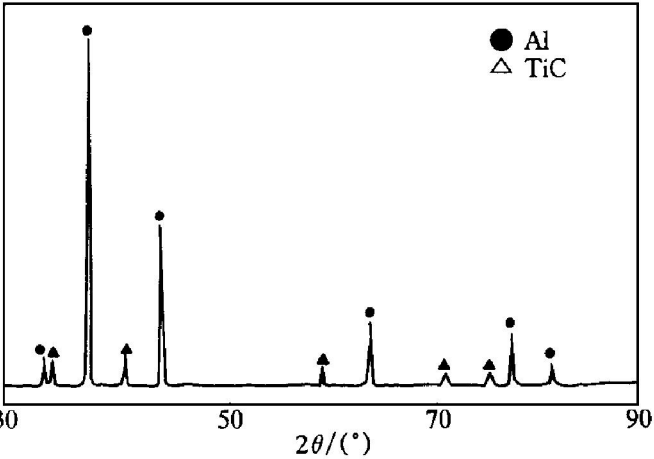


图 2 TiC/Al-Cu 复合材料 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of TiC/Al-Cu composite

表 1 TiC/Al-Cu 复合材料的室温力学性能

Table 1 Mechanical properties of as-cast TiC/Al-Cu composites at room temperature

Alloy	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
5% TiC/Al-4.5Cu	328	295	3.1
10% TiC/Al-4.5Cu	369	346	2.5
Al-4.5Cu	240	115	7

表 2 不同温度下 TiC/Al-Cu 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of as-cast TiC/Al-Cu composites at elevated temperatures

t /°C	10% TiC/Al-4.5Cu		Al-4.5Cu	
	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa
100	356	335	210	105
150	342	328	180	90
200	323	295	130	80
250	301	268	90	50

吸热峰对应于 Al 的熔化; DTA 曲线在 780~820 °C 附近出现强烈的放热峰, 该放热峰对应于 Ti 与 C 的热爆反应及 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 转变为 TiC 的反应。

当 Ti-Al-C 系粉末预制块压入合金液后, 预制块急剧升温, Al 迅速熔化, 熔融 Al 在 Ti 和 C 粉表面铺开, 使 Ti 和 Al 及 Al 和 C 间的反应迅速进行。Ti-Al 界面反应($Ti + 3Al \rightarrow$

TiAl₃) 为放热反应, 反应所释放的热量加速了 TiC 的合成反应($Ti + C \rightarrow TiC$), TiC 热爆反应所释放的大量热量促使 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 在短时间内按反应式(1)和(2)转变为 TiC。当接触反应的温度低于 900 °C 时, 由于热量不足, 在试验工艺内有部分 Al₄C₃ 还未能转变为 TiC, 存在于复合材料中(图 1a, b)。熔融 Al 由于对 TiC 粒子良好的润湿性^[7], 阻碍了 TiC 粒子的聚集长大, 从而可获得微细的 TiC 颗粒(0.5~1.5 μm)(图 4)。复合材料显微组织的观察结果表明, TiC 颗粒弥散分布于 α-Al 中, 其机理是: 在凝固过程中, TiC 颗粒可作为 α-Al 异质形核核心^[8], 其表面有 Al 原子沉积, 随着凝固不断进行, 一部分长大速度较快的 α-Al 吞食

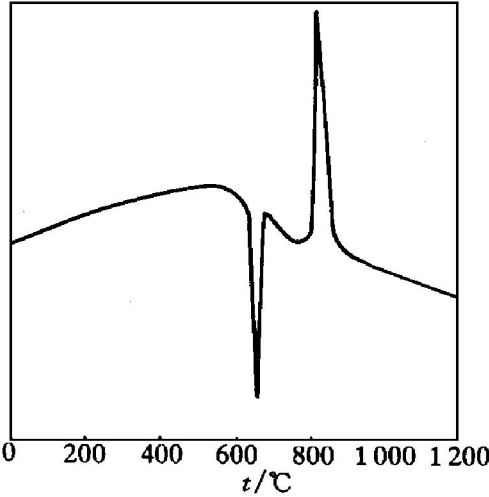


图 3 Al-Ti-C 系的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curve of Al-Ti-C system

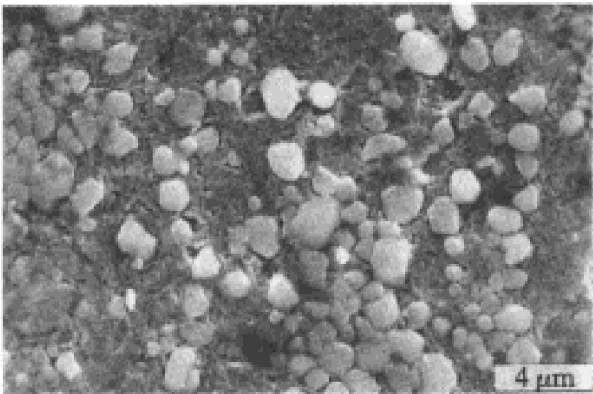


图 4 TiC/Al-Cu 复合材料的 SEM 显微组织

Fig. 4 SEM microstructure of TiC/Al-Cu composite

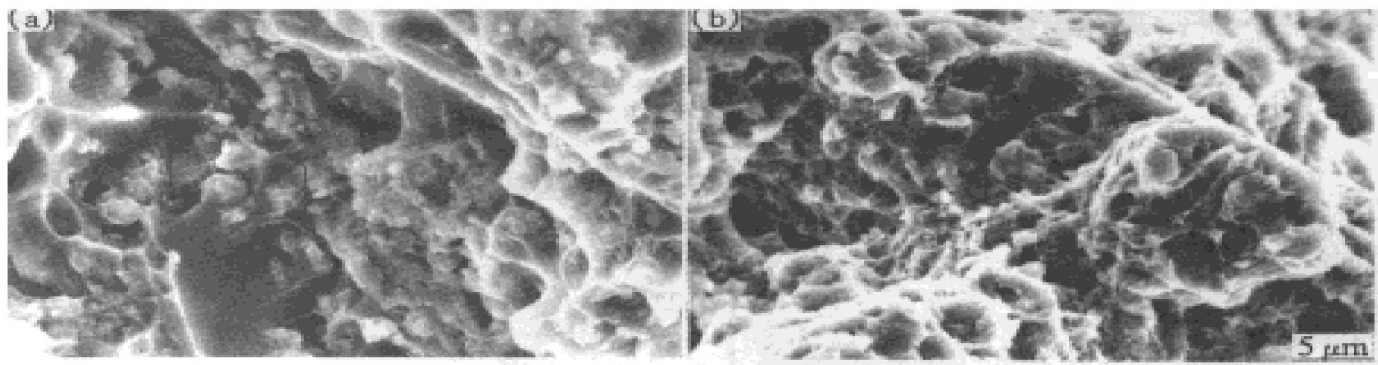


图5 TiC/Al-Cu 复合材料拉伸断口的 SEM 显微图像

Fig. 5 SEM images of tensile fractures of TiC/ Al-Cu composite

(a) $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$

了另一部分表面沉积有 Al 原子的 TiC 颗粒, 从而获得弥散分布的原位 TiC 颗粒增强的 Al-Cu 复合材料。

3.2 TiC/Al-Cu 组织与性能的关系

原位反应形成的 TiC/Al-Cu 复合材料中的 TiC 颗粒在熔融 Al 液中直接反应生成, TiC 与 Al 液润湿性好, 增强体与基体的界面结合力较强。从表 1 和表 2 可知, 复合材料的室温和高温强度比基体合金显著提高, 强度的提高与 TiC 的弥散强化、TiC 颗粒阻碍基体晶粒长大及细化晶粒有关。

图 5 为 10% TiC/Al-4.5Cu 复合材料拉伸断口的显微形貌。从图 5a 可以看出, 拉伸断口呈韧窝状, 在某些部位有 TiC 颗粒显露出来。这可能是由于基体相对于 TiC 颗粒太软, 拉伸过程中在基体与 TiC 颗粒的结合界面上首先出现裂纹, 裂纹在界面的扩张使颗粒与基体分离, 致使 TiC 颗粒的强化效果未得到充分发挥。故增加基体的强度将有利于提高复合材料的力学性能。图 5b 表明 TiC/Al-Cu 复合材料在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拉伸时, 断口由大量细小的韧窝组成, 呈典型的韧性断裂。

4 结论

(1) 利用 Al-Ti-C 系的原位反应制备了

TiC/Al-Cu 复合材料, 反应温度高于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应副产物 TiAl_3 和 Al_4C_3 全部转变为 TiC。

(2) 利用直接接触法成功地制备了原位 TiC 颗粒增强的铸造 Al-Cu 复合材料。当 TiC 颗粒的含量为 10% 时, 其抗拉强度提高 50% 以上, 延伸率相应有所下降。

(3) 所研制复合材料中的 TiC 颗粒尺寸为 $0.5\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$, 弥散分布于基体中, 有效地强化基体, 提高材料的力学性能。

REFERENCES

- 1 Wu Renjie(吴人洁). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33(1): 78.
- 2 Koczak M J and Premkumar M K. JOM, 1993, (1): 44.
- 3 Mohanty P S, Samuel F H and Gruzleski J E. Metall Mater Trans, 1995, 26B: 103.
- 4 Sahoo P and Koczak M J. Mater Sci Eng, 1991, 144A: 37.
- 5 Wang Zidong(王自东), Hu Hanqi(胡汉起) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1995, 31(1): 40.
- 6 Nukami T and Flemings M C. Metal Trans, 1995, 26A(7): 1877.
- 7 Muscat D, Shanker K and Drew R A L. Mater Sci Tech, 1992, 8(11): 971.
- 8 Fine M E, Mitra R and J R Weertman. Z Metallkd, 1993, (4): 282.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF IN-SITU SYNTHESIZED TiC PARTICULATE REINFORCED Al-Cu COMPOSITE

Liu Jinshui, Xiao Hanning, Shu Zhen and Xiang Pinfeng
*Institute of Mechanical and Automotive Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, P. R. China*

ABSTRACT The TiC reinforced Al-Cu composite was prepared by in-situ contact-reaction. The effect of temperature on in situ reaction and formation mechanism of TiC particles have been studied. It is shown that the formation possibility of TiAl_3 and Al_4C_3 decreases with the increase of the reaction temperature and all reaction by-products change into TiC at 900 °C. TiC (0.5~1.5 μm) particles formed by in-situ reaction are dispersed in α -Al matrix homogeneously. The addition of TiC particles improves the mechanical properties of matrix at room temperature and especially at elevated temperatures. However, the elongation decreases somewhat.

Key words in-situ reaction TiC particles metal matrix composite as-cast Al-Cu alloy

(编辑 彭超群)