

TiB₂+SiC 混杂颗粒增强的 ZL109 复合材料

吕映宾, 马乃恒, 王浩伟

(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: 在原位合成工艺制备 TiB₂ 颗粒增强 ZL109 复合材料基础上, 通过加入 SiC 颗粒增强铝基复合材料, 制备了 TiB₂+SiC 混杂颗粒增强 ZL109 复合材料。结果表明: TiB₂ 颗粒在铝合金熔体中具有良好的悬浮稳定性, 而且在 TiB₂+SiC 混杂颗粒增强铝基复合材料中, 由于 TiB₂ 颗粒的存在, 有效抑制了 SiC 颗粒的沉降行为, 熔体经 45 min 静置即可获得颗粒分布均匀的复合材料, 这使得制备高模量复杂形状零件的直接铸造成型成为可能; 在 TiB₂+SiC 混杂颗粒增强铝基复合材料中, 颗粒的混杂作用对复合材料弹性模量的提高具有协同作用, 能够大幅度提高复合材料的弹性模量, 其弹性模量较计算值提高 14.7%; 对于(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 混杂增强铝基复合材料, 经 T6 热处理后, 材料抗拉强度可达到 275 MPa, 弹性模量提高到 105.8 GPa。

关键词: ZL109 复合材料; 原位合成; 搅拌铸造; 混杂增强

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

ZL109 composite reinforced by hybrid particles of TiB₂ and SiC

LÜ Ying-bin, MA Nai-heng, WANG Hao-wei

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composite, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Based on in-situ preparation of TiB₂ particle reinforced ZL109 composite, hybrid particles of TiB₂ and SiC reinforced ZL109 composite were fabricated by adding SiC particle reinforced ZL109 composite. The result shows that TiB₂ particles have excellent deposition resistance in the melt aluminum and the deposit velocity of SiC particles is reduced in melt (TiB₂+SiC)/ZL109 composite with addition of TiB₂ particles. As the hybrid particles have synergetic effect on raising the elastic modulus of composite, the elastic modulus of hybrid particles reinforced composite is much higher than that of the composite reinforced by one kind of particle, and the actual value of elastic modulus is 14.7% higher than calculated value. After T6 heat treatment, the tensile strength of (10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 composite can reach 275 MPa and the elastic modulus increases to 105.8 GPa.

Key words: ZL109 composite; in-situ reaction; stir casting; hybrid reinforcement

近年来, SiC 颗粒增强铝基复合材料发展十分迅速, 由于 SiC 颗粒的加入使得铝基复合材料兼有高热导率、低热膨胀系数、低密度、高比强度和比模量等优点, 在电子封装、航空航天、光学仪器等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。目前, 人们大多采用粉末冶金法、喷射沉积法、压力浸渗法等来制备 SiC 颗粒增强铝基复合材料, 这些制备方法都存在制造工序多、工

艺较复杂、对设备要求高等缺点, 故生产成本较高, 而且零件的结构和尺寸也受到限制。本文作者尝试采用搅拌铸造法来制备 SiC 颗粒增强铝基复合材料。然而, SiC 颗粒增强铝基复合材料在液态成型过程中存在明显的颗粒沉降现象, 严重影响所制备材料性能的稳定性, 进而无法实现复杂零件的直接铸造成型^[4-5]。

原位自生铝基复合材料是近十几年发展起来的一

种新的复合材料制备技术, 由于增强体颗粒的原位自生形成, 增强体颗粒与基体材料具有良好的界面相容性, 可获得性能稳定的材料^[6-8]。易宏展^[9]的研究表明, 反应盐法制备的原位自生 TiB₂/Al 复合材料颗粒细小(约 500 nm), 颗粒在熔体中具有良好的悬浮稳定性, 使得采用铸造方法直接成型大型复杂复合材料构件成为可能。但是, 由于该法制备的原位自生铝基复合材料颗粒含量少^[10], 无法实现更高弹性模量($E > 100$ GPa)复合材料的制备, 从而限制了这种材料的应用范围。

为此, 本作者在具有良好亚微米颗粒悬浮稳定性的原位自生铝基复合材料中, 加入 SiC 颗粒增强铝基复合材料, 制备出高稳定性、高弹性模量的 TiB₂+SiC 混杂颗粒增强铝基复合材料, 为制备高弹性模量复合材料提供新的途径。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用基体合金为 ZL109 合金, 其成分如表 1 所示。混合盐法反应合成 TiB₂/ZL109 复合材料的原材料为 K₂TiF₆ 和 KBF₄(纯度>99%), 反应助剂 Na₃AlF₆ 和变质剂 Sb 等; 另一种复合材料为颗粒质量分数为 30%、平均颗粒直径为 20 μm 的商用 SiC/ZL109 复合材料。

表 1 ZL109 合金基体成分

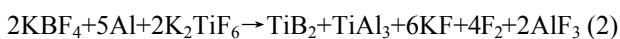
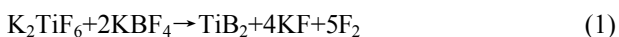
Table 1 Chemical composition of ZL109 alloy (mass fraction, %)

Si	Cu	Ni	Mg	Al
12.0	1.2	1.0	1.0	Bal.

1.2 实验方法

将 ZL109 合金在电阻炉中熔化, 当熔体温度上升到 850 °C 后, 再将按 Ti 与 B 摩尔比 1:2 比例混合的 K₂TiF₆ 和 KBF₄ 合成反应盐加入到高温合金熔体中, 同时加入少量 Na₃AlF₆ 和 Sb 作为反应助剂和变质剂, 用搅拌机以 600 r/min 的速度搅拌 15~20 min 以促进反应充分完成, 制备出 16%TiB₂/ZL109 复合材料。

混合盐法反应生成 TiB₂ 的反应方程式如下^[11]:



式(3)中的 Na₃AlF₆ 除了对铝合金熔体起精炼作用

外, 还起还原 Al₂O₃ 的作用。其它反应产物 KF、AlF₃ 和 F₂ 可以在浇注前通过扒渣或自然挥发除去。

在原位自生的 16%TiB₂/ZL109 复合材料熔体中按计算量加入 30%SiC/ZL109 复合材料, 同时通入氩气进行保护。待复合材料全部熔化后, 对熔体进行充分搅拌, 浇入铸型即得 10%TiB₂+10%SiC 混杂颗粒增强 ZL109 复合材料。

复合材料结构分析在 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪上进行(CuK_α); 组织观察分别在 4XB-H0477 光学显微镜和 S-520 扫描电子显微镜上进行; 材料力学性能测试在岛津万能实验机上进行, 拉伸速率为 0.5 mm/min。

2 结果及分析

2.1 复合材料的结构与组织

在高温制备复合材料过程中, SiC 颗粒与铝基体会发生如下界面反应:



反应产物 Al₄C₃ 是一种脆性相, 会严重降低材料力学性能, 并会使熔液粘度增大, 流动性变差, 影响铸造性能。研究表明^[12], 当基体合金中 Si 含量在 10% 以上时, 可有效地防止上述反应的发生, 本研究中选用的 ZL109 基体合金 Si 含量为 11.0%~13.0%。此外, 为避免界面反应的发生, 在 SiC/Al 复合材料加入到熔体后, 严格控制熔体温度不超过 750 °C, 并尽可能减少高温停留时间。

(TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在所制备的 TiB₂+SiC 增强 ZL109 复合材料中, 其增强相为 SiC 和 TiB₂, 没有出现 TiAl₃ 和 Al₄C₃ 等可分辨的其他衍射峰谱线, 这说明在原位反应生成 TiB₂ 颗粒的同时, 外加 SiC 颗粒进入基体合金中, 并且 SiC 的界面反应得到了抑制, 从而制得 (TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料。

对于颗粒增强金属基复合材料来说, 增强相粒子的形状、尺寸和空间分布很大程度上影响到复合材料的力学性能。图 2 所示为 (TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料的扫描电镜照片(SEM 像)。从图 2(a)和(c)可以看出, SiC 和 TiB₂ 颗粒在基体中分布均匀, 无明显偏聚现象。

从图 2(b)可以看出, SiC 颗粒与基体结合良好, 界面洁净, 无夹杂和气孔等缺陷。

2.2 复合材料的颗粒沉降行为

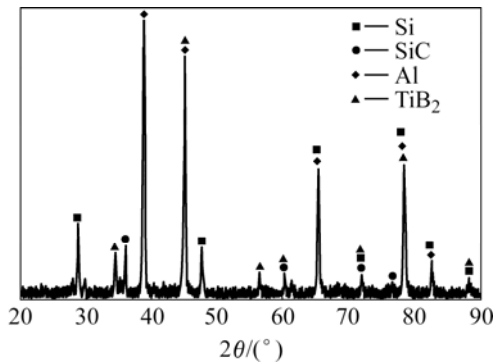


图1 (TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD pattern of 9TiB₂+SiC/ZL109 composite

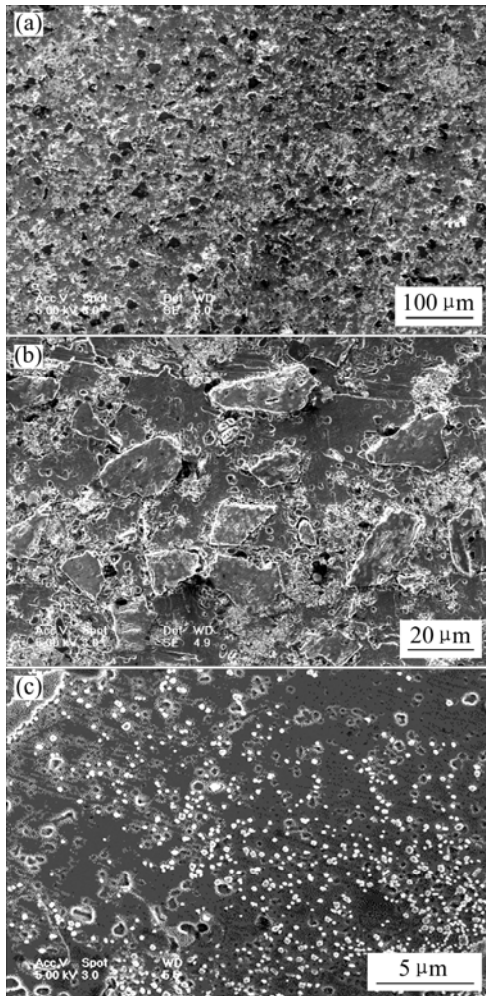


图2 (TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料组织(SEM)

Fig.2 SEM microstructures of (TiB₂+SiC)/ZL109 composite

实验对(TiB₂+SiC)/ZL109 和 SiC/ZL109 复合材料的颗粒沉降行为进行了对比研究。实验中分别将熔化至 730 °C 的(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 和 10%SiC/ZL109 复合材料浇入经预热的陶瓷管中(长度为 150 mm, 直径为 20 mm, 预热温度为 730 °C), 然后将陶瓷

管置入 730 °C 的保温炉中(陶瓷管竖直放置), 静置 45 min 后, 迅速从炉内取出试样淬入水中。实验在经济水的试样上分别从上、下两个端面截取金相试样, 观察复合材料经液态静置后的颗粒分布情况。

图 3(a)和(b)所示分别为 10%SiC/ZL109 复合材料上、下端面的增强体颗粒的分布情况。图 3(c)和 3(d)所示分别为(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 复合材料上、下端面的增强体颗粒的分布情况。

由图 3(a)和 3(b)可以看出, 对于 10%SiC/ZL109 复合材料, 当液态静置 45 min 后, 试样顶部几乎无 SiC 颗粒存在, 而在试样的底部存在大量聚集的 SiC 颗粒, 说明在没有 TiB₂ 颗粒存在的情况下, SiC 颗粒在 ZL109 合金中存在严重的沉降现象; 从图 3(c)和 3(d)可以看出, SiC 颗粒在上下两个端面上的分布十分均匀, SiC 颗粒的数量基本相同。结果表明, TiB₂ 颗粒的存在对 SiC 颗粒的沉降产生了明显的约束作用, 延缓了 SiC 颗粒的沉降。

在蠕流状态下($Re \ll 1$), 颗粒在熔体中的沉降速度可用 Stokes 公式描述为^[13]:

$$v_0 = \frac{1}{18}(\rho_p - \rho_m) \frac{gd^2}{\eta}$$

式中 v_0 为颗粒沉降速度, m/s; ρ_p 为颗粒的密度, kg/m³; ρ_m 为液体的密度, kg/m³; g 为重力加速度, m/s²; d 为颗粒直径, m; η 为动力学粘度, Pa·s。

在单一 SiC 颗粒增强铝基复合材料熔体中, 已知铝合金熔体和 SiC 颗粒的密度分别为 2.4 和 3.2 g/cm³, SiC 颗粒直径为 20 μm。根据文献[14], 在 730 °C 时, 铝合金熔体的动力学粘度约为 2.5×10^{-3} Pa·s, 计算得出 SiC 颗粒的沉降速度(v_0)为 6.97×10^{-5} m/s。文献[11]指出, 在原位自生 TiB₂ 颗粒增强铝基复合材料中, 增强体颗粒具有明显的抗沉降能力, 复合材料熔体静置 60 min 还可保持稳定均匀的颗粒分布。根据文献[9], 在 730 °C 时, 原位自生 TiB₂/ZL101 复合材料的动力学粘度为 0.174 Pa·s, TiB₂ 颗粒的密度为 4.5 g/cm³, 计算得出存在于稳定状态原位自生铝基复合材料熔体中的 SiC 颗粒的沉降速度为 1.00×10^{-6} m/s。仅基于以上原因, 存在于稳定状态原位自生铝基复合材料熔体中的 SiC 颗粒的沉降速度降低了约两个数量级。另外, 由于 TiB₂ 颗粒的存在, 对 SiC 颗粒的沉降亦会产生一定的阻碍作用, 从而进一步抑制 SiC 颗粒的沉降。

从上述实验及计算结果可以看出, 虽然 TiB₂ 颗粒的密度比 SiC 颗粒的密度大, 但是 TiB₂ 颗粒的沉降速度比 SiC 颗粒小得多, 这说明颗粒的尺寸对颗粒的沉降速度影响最大, 而且当颗粒的尺寸足够小(亚微米级)时, 颗粒的沉降可以忽略不计; 另外, 虽然熔体的粘

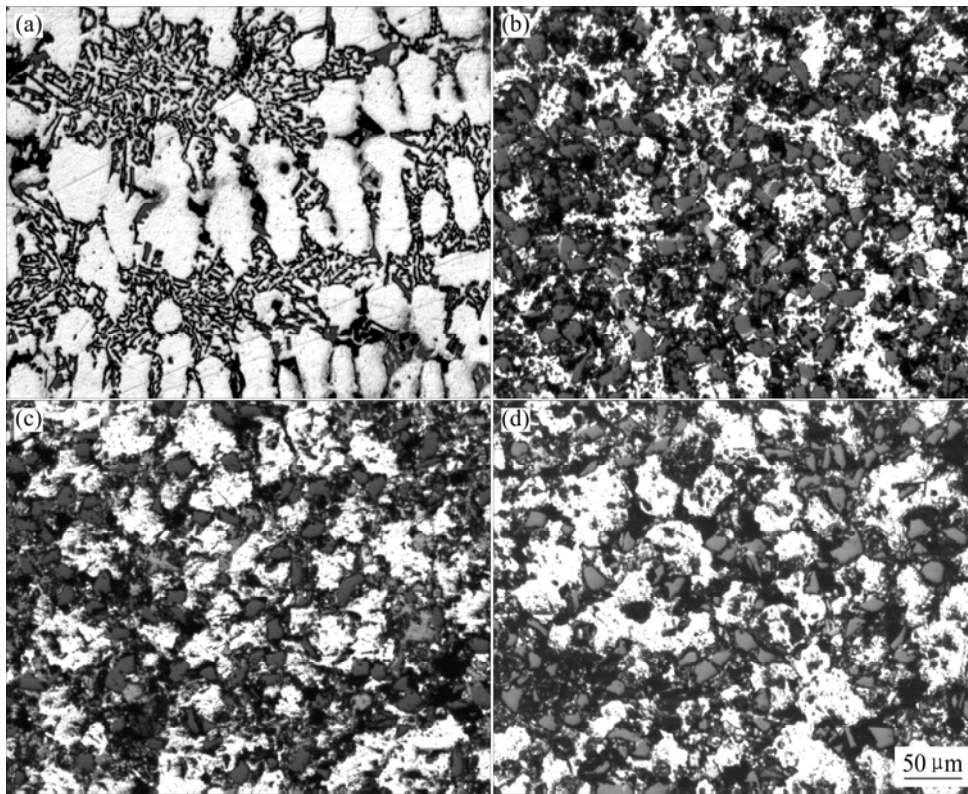


图 3 沉降实验后 SiC/ZL109 和 (TiB₂+SiC)/ZL109 复合材料的光学显微镜照片

Fig.3 Metallographs of SiC/ZL109 and (TiB₂+SiC)/ZL109 after deposit experiment: (a) Top surface of SiC/ZL109; (b) Bottom surface of SiC/ZL109; (c) Top surface of (TiB₂+SiC)/ZL109; (d) Bottom surface of (TiB₂+SiC)/ZL109

度对颗粒的沉降速度影响较小,但是在增强体颗粒确定的情况下,要改变颗粒沉降速度的唯一方法就是改变熔体的粘度。因此,在熔体中加入亚微米的颗粒是一种抑制大颗粒快速沉降的好方法。

2.3 复合材料的力学性能测试

为了衡量(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 复合材料的力学性能,同时制备了 10%SiC/ZL109, 10%TiB₂/ZL109 和(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 这 3 种复合材料,并测试它们经 T6 热处理后的力学性能,为确保数据的可靠性和实验的可重复性,每种材料取 6 根试棒进行测试,最后取它们的平均值作为这种材料的力学性能,见表 2。

由表 2 可以看出,(10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 复合

材料的强度比 10%SiC/ZL109 复合材料的强度高,但是比 10%TiB₂/ZL109 复合材料的强度低,这主要是由于复合材料中使用的 SiC 颗粒存在尖锐的边角,这些尖锐的边角前沿内应力很大,在拉伸变形过程中,尖角部位很容易划伤产生微裂纹,使得复合材料在较小应力下萌生裂纹并扩散^[15-16]。

利用 Rajinder Pal 所提出的复合材料弹性模量计算公式^[17]:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{5\phi}{2} \frac{2(E_d/E_m) - 2}{2(E_d/E_m) + 3}$$

式中 E_c 、 E_d 和 E_m 分别是复合材料、颗粒和基体的弹性模量, ϕ 为颗粒的体积分数。

对实验所制备复合材料的弹性模量进行计算,所得结果如见表 3。从表 3 可以看出,原位自生 TiB₂/ZL109 复合材料的弹性模量的测试值要较其计算值高出 5.84%;当 TiB₂ 与 SiC 颗粒混杂增强时,其弹性模量要较计算值高出 14.7%。分析认为,对于亚微米颗粒增强铝基复合材料的弹性模量计算,不能用简单的混合原则,其颗粒对弹性模量的贡献要较大颗粒(微米级)的贡献更为显著;当两种颗粒混杂增强铝基复合材料时,除亚微米颗粒的特有贡献之外,大小颗

表 2 复合材料的力学性能对比

Table 2 Comparisons of mechanical properties in composites

Material	σ_b /MPa	E /GPa	δ /%
10%SiC/ZL109	270.5	81.4	0.19
10%TiB ₂ /ZL109	337.2	83.9	0.67
(10%TiB ₂ +10%SiC)/ZL109	275.6	105.8	0.12

表3 实验所制备复合材料的弹性模量

Table 3 Elastic module of synthesized composites

Material	E/GPa		
	Measured	Calculated	Error/%
10%SiC/ZL109	81.4	81.3	0.12
10%TiB ₂ /ZL109	83.9	79	5.84
(10%TiB ₂ +10%SiC)/ZL109	105.8	90.3	14.7

Elastic module of ZL109, SiC and TiB₂ are 71 GPa, 435 GPa and 550 GPa, Volume fractions of SiC and TiB₂ are 8.6% and 6.2%.

粒的混杂还会产生相应的协同作用, 进而导致复合材料弹性模量的大幅度提高。

3 结论

1) 混杂 TiB₂+SiC 颗粒增强铝基复合材料中, 由于 TiB₂ 颗粒的存在, 有效抑制了 SiC 颗粒的沉降行为, 熔体经 45 min 静置也可获得颗粒分布均匀的复合材料, 这使得高模量复杂形状零件的直接铸造成型成为可能。

2) 在大、小颗粒混杂增强铝基复合材料中, 颗粒的混杂对复合材料弹性模量的提高具有协同作用, 能够大幅度提高复合材料的弹性模量。

3) (10%TiB₂+10%SiC)/ZL109 混杂增强铝基复合材料, 在 T6 热处理后, 其强度可达到 275 MPa, 弹性模量为 105.8 GPa。

REFERENCES

- [1] Kim S W, Lee U J, Han S W, et al. Heat treatment and wear characteristics of Al/SiC_p composites fabricated by duplex process [J]. *Composites*, 2003, 34: 737-745.
- [2] Zhang F, Sun P, Li X, et al. An experimental study on deformation behavior below 0.2% offset yield stress in some SiC_p/Al composites and their unreinforced matrix alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A300: 12-21.
- [3] Acilar M, Gul F. Effect of the applied load, sliding distance and oxidation on the dry sliding wear behaviour of Al-10Si/SiC_p composites produced by vacuum infiltration technique [J]. *Materials and Design*, 2004, 25: 209-217.
- [4] Drenchev L, Sobczak J, Sobczak N. Sedimentation phenomenon and viscosity of water-SiC suspension under gravity conditions—a water model study for composites synthesis [J].

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 197: 203-211.
- [5] Ourdjini A, Chew K C, Khoo B T. Settling of silicon carbide particles in cast metal matrix composites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 116: 72-76.
- [6] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructures and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, A29: 49-113.
- [7] Fan T, Zhang D, Yang G, et al. Fabrication of in situ Al₂O₃/Al composite via remelting [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142: 556-561.
- [8] Tjong C, Wang G S, Mai Y W. Low-cycle fatigue behavior of Al-based composites containing in situ TiB₂, Al₂O₃ and Al₃Ti reinforcements [J]. *Mater Science and Engineering*, 2003, A358: 99-106.
- [9] 易宏展. 原位自生 TiB₂/Al 复合材料及其反重力成型研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2006.
- YI Hong-zhan. Research of the In-situ Synthesized TiB₂/Al Composite and Its Molding Under Antigravity [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006.
- [10] Wang J, Guo Q, Nishio M, et al. The apparent viscosity of fine particle reinforced composite melt [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 136: 60-63.
- [11] 王鹏, 马乃恒, 李险峰, 等. 原位合成铝基复合材料中颗粒沉降的研究[J]. *特种铸造及有色合金*, 2004, 2: 30-33.
- WANG Peng, MA Nai-heng, LI Xian-feng, et al. Study of particle sedimentation on in situ aluminum matrix composite [J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2004, 2: 30-33.
- [12] 任德亮, 齐海波, 丁占来, 等. SiC_p/Al 复合材料搅拌铸造制备工艺的研究[J]. *铸造技术*, 1999(2): 41-43.
- RENG De-liang, QI Hai-bo, DING Zhan-lai, et al. Study on the stirring casting technology of SiC/Al composite [J]. *Casting Technology*, 1999(2): 41-43.
- [13] Kolsgaard A, Brusethaug S. Settling of SiC particles in an AlSi7Mg melt [J]. *Mater Sci Eng A*, 1993, A173(1/2): 213-219.
- [14] Geiger G H, Poirier G R. *Transport Phenomena in Metallurgy* (1) [M]. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1980: 22.
- [15] CHEN Chang-yon, CHAO Chuen-guang. Effects of particle size distribution on the properties of high-volume-fraction SiC_p-Al-based composites[J]. *Metall Mater Trans A*, 2000, A31(9): 2351-2359.
- [16] Nan C W, Clarke D R. Influence of particle size and particle fracture on the elastic/plastic deformation of metal matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(9): 3801-3811.
- [17] Pal R. New models for effective Young's modulus of particulate composites [J]. *Composites*, 2005, 36: 513-523.

(编辑 龙怀中)