

# AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合强化原位复合材料研究

学科：材料加工工程

研究生：田龙（签名）

田龙

指导教师：赵玉厚（签名）

赵玉厚

## 摘要

原位合成技术是一种新型的材料制备技术。本文采用高温固—液反应和气—液反应法制备了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101、AlN/ZL101 和 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 三种原位复合材料，并对原位复合材料的增强相选择、增强相形成热力学、增强相与基体材料的金属学关系及强化机制等进行了深入研究。并借助金相显微镜、扫描电镜、透射电镜、等测试方法对其进行表征，获得的主要结果如下：

- (1) 制备了三种 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料，研究结果表明：增强相 Al<sub>3</sub>Ti 尺寸的大小取决于制备工艺及合金液中 Ti 元素的扩散速度。合金液中的 Si 元素可以减小 Ti 元素的扩散速度，使 Al<sub>3</sub>Ti 的尺寸可以控制在 0.1μm 左右，无合金元素硅时，增强相 Al<sub>3</sub>Ti 的尺寸大约在 200μm 左右。增强相 AlN 尺寸的大小取决于制备工艺及合金液中 Si 元素。合金液中的 Si 元素增加氮化反应速度，加速 AlN 的形成。
- (2) 三水平四因素对正交实验表明：合金元素 Ti 在所选成分范围内使强度先增大后降低，而延伸率在所选成分范围内随含 Ti 量增加一直在增大。合金元素 Si 在所选成分范围内随含量增加使强度一直增大，但延伸率却随 Mg 含量的增加而降低。通氮时间 t 强度和延伸率增加先上升而后下降；吹氮时间以选 50 分钟时综合力学性能最佳。根据三水平四因素正交实验结果，综合考虑抗拉强度和延伸率两大性能指标，AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的成分配比为：含 Ti3.5%、含 Si7.0%，Mg 0.2%，其余为 Al；吹氮时间为 50 分钟。

- (3) 通过对对比三种复合材料，研究结果表明：AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料的强度比 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 和 AlN/ZL101 复合材料的强度分别提高 13.7%、14.3% ，延伸率无明显变化，比基体强度提高了 42.4%，延伸率提高了 6.82% 。
- (4) 金相显微组织分析表明：AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料的 $\alpha$ -Al 枝晶晶粒尺寸较 ZL101 有十分明显细化，复合材料的共晶硅尺寸也较基体中细小得多。经过热处理后，复合材料中的共晶硅完全粒化，尺寸仅为 5 $\mu\text{m}$  左右，而基体 ZL101 的共晶硅仅有部分粒化且尺寸在 15 $\mu\text{m}$  左右。TEM 分析表明，复合材料中的增强相确为 Al<sub>3</sub>Ti 和 AlN，尺寸都在 0.2 $\mu\text{m}$  左右。

**关键词：**原位复合材料；强化机制；显微组织；力学性能；正交实验

# The Study of AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 In Situ Composite

Discipline: Materials Processing Engineering

Student signature: tian long(Signature)

tian long  
zhao yuhou

Supervisor signature: zhao yuhou (Signature)

## ABSTRACT

The synthetic technology of in situ composites is that a kind of new type material prepares technology. In this paper, in situ composites Al<sub>3</sub>Ti/ZL101,AlN/ZL101 and AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 have been manufactured by the method of solid-liquid and gas-liquid reaction. The selection and formation thermodynamics of reinforcing phase, the relationship between matrix and reinforcing phase and reinforcing mechanism have been studied carefully. The morphology, microstructure have been characterized by metallography microscope, scanning electron microscope, transmission electron microscope(TEM).The main results are as follows:

- (1) Three composites have been manufactured. The experimental results show that The size of reinforcing phase Al<sub>3</sub>Ti depends on the manufacturing process and Ti diffusion speed in the alloying liquid. Si in the alloying liquid can reduce Ti diffusion speed and make size of Al<sub>3</sub>Ti remain to a level about 0.2 μ m, The grain size of Al<sub>3</sub>Ti will be remained to a level about 200 μ m if there is no Si in the alloying liquid. The size of reinforcing phase AlN depends on the manufacturing process and Si diffusion speed in the alloying liquid, The Si element in the alloy liquid increases the nitrogen reaction speed, accelerates the forming of AlN.
- (2) Three level and four factories orthogonal experiment show that within Ti composition range, the strength of the composite are increased rapidly at beginning, then these properties are reduced down with the amount of Ti increasing. Within Ti composition range, the ductility is increased with

the amount of Ti increasing. At the Si composition range, the tensile strength of the composite are increased and the ductility is decreased while increasing of Si amount. At the Blowing time range, the strength and ductility of the composite are increased at the beginning, then these properties are reduced. According to the orthogonal experimental result and considering the best combination for the properties of tensile strength and ductility, the composition of this composite is defined as Ti 3.5%, Si 7%. Blowing time is 50 minutes.

- (3) Through comparing with three kinds of composites, the experimental results show that the strength and ductility of AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 in situ composite after heat treatment have been increased to 13.7%, 14.3% respectively in comparison with those of Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 in situ composite and AlN/ZL101 in situ composite, increased to 42.4%, 6.82% respectively in comparison with those of matrix.
- (4) Microstructure analysis shows that the grain size of  $\alpha$ -Al and eutectic Si of AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 in situ composite is smaller than that of ZL101 matrix. After heat treatment, all eutectic Si grain of the composite is changed into particle and its size is about 5  $\mu$  m. But the eutectic Si grain of ZL101 matrix is partly changed in particle and its size is about 15  $\mu$  m . TEM analysis shows that the reinforcing phase of composite is Al<sub>3</sub>Ti compound and AlN compound , its size is about 0.2  $\mu$  m.

**Key words:** In situ composite; Reinforcing mechanism; Microstructure; Mechanical properties; Orthogonal experimental.

## 主要符号

$DO_{19}$	六方结构	$\Delta G_f^\theta$	标准生成吉布斯能
$\sigma_s$	材料的屈服强度	$\Delta G$	吉布斯能变量
$DO_{22}$	有序四方结构	$\Delta H$	焓变
$\sigma_b$	抗拉强度	$\Delta S$	熵变
$C$	材料(颗粒)特性的常数	$J^\theta$	反应系统物质的浓度商
$G_p$	颗粒的弹性模量	$K^\theta$	反应平衡常数
$G_m$	基体的弹性模量	$C_p$	等压热容
$b$	位错的柏矢量	$D$	衍射面间距
$I$	晶面组的衍射强度	$\theta$	衍射角
$\Delta H_f^\theta$	标准生成焓	$\lambda$	入射波波长
$WIDH$	衍射峰宽度	$R(\sigma_b)$	强度极差
$INT$	衍射强度	$R(\delta)$	延伸率极差
$F$	晶面组结构因数或结构振幅	$C$	摩尔热容
$I/I_0$	相对衍射强度	$F$	显著性
$L_9(3^4)$	三水平四因素正交	$F_{hkl}$	晶面组结构振幅
$\delta$	点阵错配度	$TG$	热重法
$G$	温度梯度	$V_p$	体积分数

# 1 绪论

## 1.1 引言

金属基复合材料 (MMCs) 由于金属基体的良好性能基础使它在复合材料 (composites) 家族中占有重要位置。而金属基复合材料是以金属为基体的复合材料, 对它的研究起步于 20 世纪 50 年代末 60 年代初, 该材料于 70 年代成功的应用于航天飞机上。由于其制造成本占总成本的 60%~70%, 研究发展高效省时地能耗设备简单能实现近似无余量成型的工艺方法乃当务之急。近代航空航天等高技术产业的发展有力地推动了这类材料的发展, 近几十年来, 汽车工业, 电子工业及娱乐业的飞速发展也促使对此类材料的研究日益全面深入<sup>[1]</sup>。一般来说, 金属基复合材料的特有优势是: 高比强, 高比模量, 耐磨等; 对它的主要兴趣还来源于对以下几种性能的开发应用: 如热膨胀系数, 热传导性, 摩擦性能, 高温稳定性等性能及所有性能均可在一定范围内加以设计等特点, 并具有一定的二次加工性能, 必定存在这充分发挥其性能优势的应用领域<sup>[2]</sup>。所以 MMCs 具有广阔的应用前景。由于金属基体可以是任何金属, 而增强相常常是其它与基体性能差异较大的陶瓷、金属或者是有机物。根据增强相的形态不同, 可以把 MMCs 分为叠层金属基复合材料、非连续 (包括颗粒, 短纤维和晶须) 增强金属基复合材料和连续纤维增强金属基复合材料三类; 如果按照增强相的获得途径不同, 则可以将 MMCs 分为外加增强物复合材料和原位增强物复合材料。

长期以来, 对金属基复合材料的研究主要侧重于外加增强体与基体复合的方法, 比如粉末冶金法, 压力浸渗法, 流变铸造法, 搅拌铸造等方法。这类方法不仅设备及工艺复杂, 而且所制备的材料中增强体与基体结合处易于产生脆性相, 结合强度低, 增强体分布不均匀, 特别是对微小的 (亚微米和纳米级) 增强体极难进行复合等一系列问题<sup>[3]</sup>。针对这些情况, 一部分研究者把注意力集中在增强体与基体之间的界面上进行研究, 提出在增强体表面进行处理以改善颗粒与金属间的润湿性, 增强结合力, 或者在金属液中添加合金元素以改善它们之间的润湿性。而另一部分研究者把注意力转向了外加增强体的反方向, 研究原位内生颗粒增强金属基体的方法。后者的研究结果令人鼓舞, 与外加法相比这是一种具有突破性的新工艺方法。

## 1.2 金属基原位复合材料的研究现状和发展趋势

### 1.2.1 原位复合材料的定义

原位复合的概念源于原位结晶。早在 1967 年，前苏联 A. G. Merzhanov 等<sup>[4]</sup>人在用自蔓延高温合成法（SHS）合成  $TiB_2/Cu$  功能梯度材料时，就提出了原位复合材料(*in situ* composites)的构想，但当时尚未引起人们的重视。直到 80 年代中后期，当美国 Lanxide 公司和 Drexel 大学的 M. J. Koczak 等人<sup>[5]</sup>先后报道了各自研制的原位  $Al_2O_3/Al$  和  $TiC/Al$  复合材料及其相应的制备工艺后，才正式在世界范围内拉开了原位 MMCs 研究工作的序幕。美国金属学会(ASM)分别于 1993 年和 1995 年两次召开了原位复合材料的国际专题研讨会。由此可见，原位 MMCs 及其制备技术已成为材料科学工作者普遍关注的研究课题。

### 1.2.2 金属基原位复合材料的特点

MMCs 原位反应合成技术的基本原理是在一定条件下，通过元素之间或元素与化合物之间的化学反应，在金属基体内原位生成一种或几种高硬度、高弹性模量的陶瓷增强相，从而达到强化金属基体的目的。与 MMCs 传统复合工艺相比，该工艺具有如下特点。

(1) 增强体是从金属基体中原位形核、长大的热力学稳定相，因此，增强体表面无污染，避免了与基体相容性不良的问题，且界面结合强度高。

(2) 通过合理选择反应元素(或化合物)的类型、成分及其反应性，可有效地控制原位生成增强体的种类、大小、分布和数量。

(3) 省去了增强体单独合成、处理和加入等工序，其工艺简单，成本较低。

(4) 从液态金属基体中原位形成增强体的工艺，可用铸造方法制备形状复杂、尺寸较大的净近形构件。

(5) 在保证材料具有较好的韧性和高温性能的同时，可较大幅度地提高材料的强度和弹性模量。

原位铝基复合材料，是利用混合体中组分之间的化学反应，生成一种或多种高硬度和高熔点增强相，均分布于铝合金基体上，以达到强化基体的作用。由于增强相是反应合成的，内生于基体中，因而具有许多外加强化相强化铝基复合材料所不具有的独特优点：

(1) 增强体在铝基体上原位形核长大具有增强界面结合良好的互容性。

(2) 通过选择反应物来控制增强相种类大小和数量，并可以通过工艺来控制其大小和分布，不易出现增强相的团聚或偏析。

- (3) 省去了增强物质的预处理, 简化了工艺流程, 成本也相对降低。
- (4) 增强相颗粒细小, 往往处于微米级或微米级以下, 能保证铝基复合材料不但有良好的韧性和高温性能, 而且有很高的强度和弹性模量。
- (5) 能与铸造工艺结合, 直接制造出形状复杂, 尺寸变化大的近终形产品。

金属基原位复合材料由于具有高强度且延伸率好, 而且具有生产设备廉价, 工艺简单, 节能高效, 产品质量高等优势。但由于原位复合材料的研究时间较短, 在制备工艺、增强机制、材料性能及应用等方面还存在一些问题, 有待于进一步研究及完善。目前, 对原位复合材料的研究主要集中地在以下几个方面:

- (1) 原位复合材料的制备工艺研究和创新;
- (2) 增强相的生成机制、尺寸控制及增强相的分布控制;
- (3) 增强体与基体的金属学关系, 显微组织与力学性能的关系;
- (4) 增强相对材料的强化机制及增韧机制;

### 1.2.3 铝基原位复合材料的制备方法

金属基原位复合材料的制备方法根据参与合成增强体的反应组分存在的状态不同, 可将该方法分为, 气—液反应, 固—液反应, 固—固反应, 液—液反应 4 种反应模式, 后三种方法主要适合于制备高温金属基或金属间化合物基原位复合材料。每种方法内又可细分, 整体关系见图 1.3。

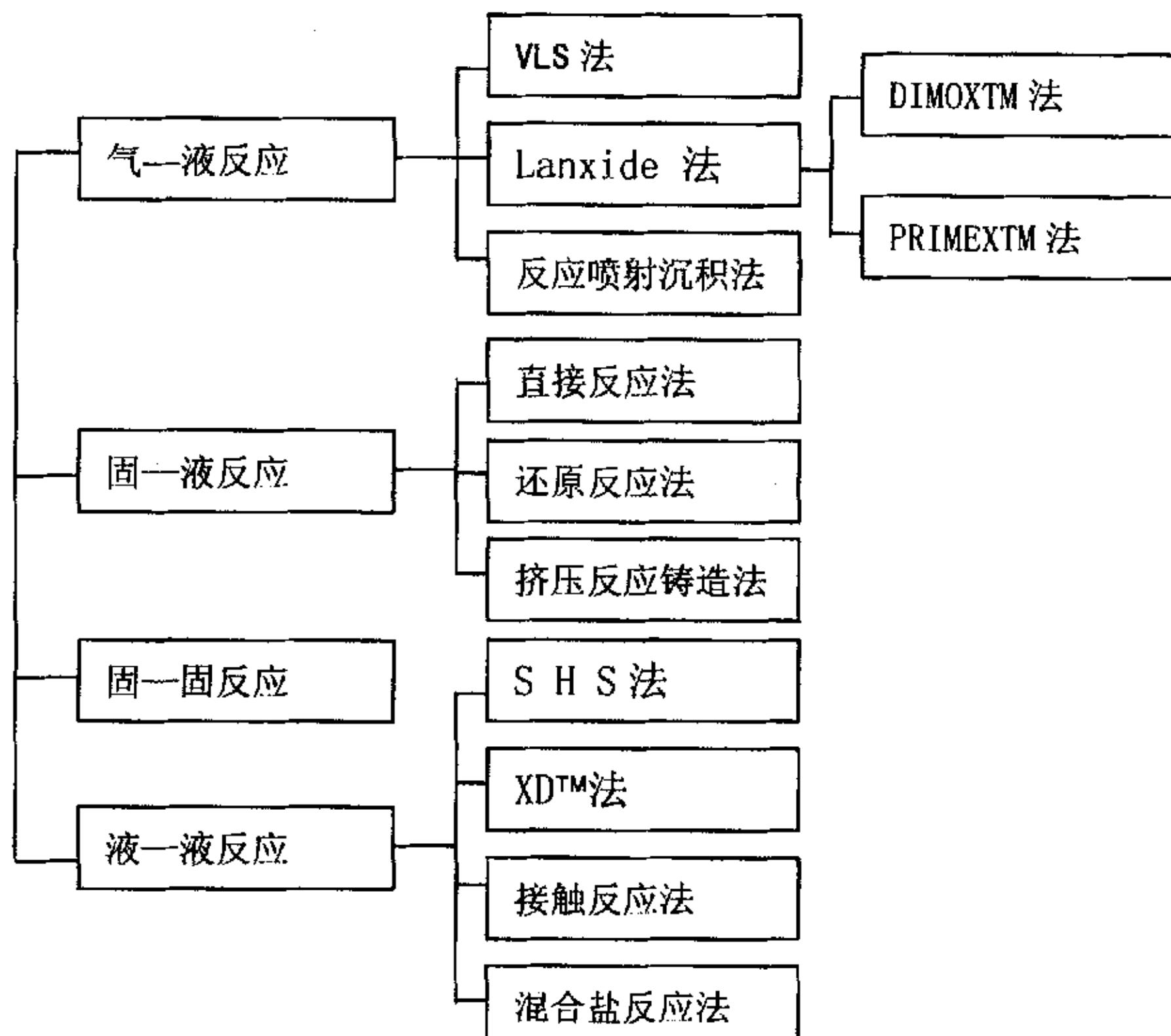


图 1.3 金属基复合材料的制备方法关系图

### (1) 气—液反应

VLS 法由 M. Joczak 等人发明并申报美国专利。其工艺是将含有 C 或 N 的气体与合金液中的个别组分反应，在合金基体中形成稳定的高硬度、高弹性模量的碳化物或氮化物，冷却凝固后即获得这种陶瓷颗粒增强的金属基复合材料。该工艺一般包括如下两个过程<sup>[6]</sup>：气体的分解， $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ ， $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ ；和气体与合金的化学反应及增强颗粒的形成， $\text{C}(\text{s}) + \text{Al-Ti}(\text{l}) \rightarrow \text{Al}(\text{l}) + \text{TiC}(\text{s})$ ， $\text{N}_2(\text{g}) + \text{Al-Ti}(\text{l}) \rightarrow \text{Al}(\text{l}) + \text{TiN}(\text{s}) + \text{AlN}(\text{s})$ 。为了保证上述过程的顺利进行，一般要求较高的合金熔体温度和尽可能大的气液两相接触面积，并应采取适当措施抑制  $\text{Al}_4\text{C}_3$  等有害化合物的产生。研究还发现，通过控制气体中  $\text{N}_2$  分压和合金熔体中 C 的活度以及加入一定量的合金元素，可抑制  $\text{Al}_4\text{C}_3$  等有害化合物的生成。

由美国 Lanxide 公司开发的 Lanxide 法，也是利用了上述气—液反应的原理，它由金属直接氧化法（DIMOX™）和金属无压力浸渗法（PRIMEX™）两者组成。<sup>[5]</sup> DIMOX™ 法是将高温金属液（如 Al, Ti, Zr 等）暴露于空气中，使其表面首先氧化生成一层氧化膜（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  等）。里层金属再通过氧化层逐渐向表层扩散，暴露空气中后又被氧化，如此反复，最终形成金属氧化物增强的 MMCs 或金属增韧的陶瓷基复合材料（CMCs）。为了保证金属的氧化反应不断进行下去，Newkir 等人研究认为，加入一定量的合金元素，可破坏表层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的连续性，以保持 Al 液与已形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的显微通道畅通，并可降低液态 Al 合金的表面能，从而增强生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与铝液的相容性，这样使得氧化反应能不断地进行下去。目前，有关 DIMOX 法的研究包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成的反应动力学分析及材料的显微组织结构分析等。在 PRIMEX 法中，同时发生两个过程：一是液态金属在环境气氛的作用下向陶瓷预制件中的渗透；二是液态金属与周围气体的反应而生成新的增强粒子。

目前，利用 laxide 法主要用于制备铝基复合材料或陶瓷基复合材料；其制品已在汽车、燃气和涡轮热交换机上得到一定的运用。

反应喷射沉积工艺是在 DIMOX™ 法和喷射沉积工艺的基础上发展起来的。它是利用一个特殊的液体喷射分散装置，在氧化性气氛中，将铝液分散成大量细小的液滴，使其表面氧化生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。这些带有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的液滴在沉积过程中，相互碰撞使表层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜破碎分散，同时内部 Al 液迅速冷却凝固，从而形成具有弥散分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子增强的 Al 基复合材料。

### (2) 固—液反应法

直接反应法是将固态碳粉或硼粉直接加入到高温合金熔体中，使 C 或 B 同合

金液中个别组元反应，从而在基体中形成了碳化物或硼化物的增强粒子。还原反应法利用了化学上的还原反应的原理，即将不稳定的化合物加入到合金熔体中，使合金熔体中的组元与加入的化合物发生热还原反应，生成所需要的更加稳定的陶瓷或金属间化合物增强相。

挤压反应铸造法是将合金液挤压渗透到预制品中，使合金液中的合金元素在高温作用下与预制品中的某一组元发生化学反应，产生新的增强相，从而达到强化基体的目的。

### (3) 液—液反应法

该工艺由美国 Sutek 公司发明并申请美国专利。它是将含有某一反应元素(如 Ti) 的合金液与含有另一反应元素(如 B) 的合金液同时注入一个具有高速搅拌装置的保温反应池中。混合时，两种合金液中的反应组分充分接触，并反应析出稳定的增强相(如  $TiB_2$ )。随后，将混合金属液铸造成形或快速喷射沉积，即可获得所需的复合材料。

### (4) 固—固反应法

自蔓延高温合成法(SHS)是苏联科学家 A. G. Merzhanov 等人 [7] 于 1967 年提出的。它是利用高放热反应的能量使两种或两种以上物质压坯的化学反应，自动持续蔓延下去，生成金属陶瓷或金属间化合物的方法。

$XD^{\text{TM}}$  法由美国 Martin Marietta 实验室发明。它是将两个固态的反应元粉末和金属基体粉末混合均匀并压实除气后，将压坯快速加热到金属基体熔点以上的温度，这样，在金属基体熔体的介质中，两固态反应元素相互扩散、接触并不断反应析出稳定的增强相，然后再将熔体进行铸造、挤压成形。

接触反应法<sup>[8]</sup>是在综合了 SHS 法和  $XD^{\text{TM}}$  法优点的基础上发展起来的又一制造原位 MMCs 的方法。首先，将反应元素粉末按一定比例混匀，并制成预制块，然后，用钟罩等工具将预制块压入一定温度的金属液中。在金属液的高温作用下，预制块中的元素发生化学反应，生成所需的增强相，搅拌后浇注成形。

混合盐反应法是英国 London Scandinavian Metallurgical 公司的专利技术。它是将含有 Ti 和 B 的盐类(如  $KBF_4$  和  $K_2TiF_6$ )混合后，加入到高温的金属熔体中，在高温作用下，所加盐中的 Ti 和 B 就会被金属还原出来而在金属熔体中反应形成  $TiB_2$  增强粒子，扒去不必要的副产品，浇注冷却后即获得了原位  $TiB_2$  增强的金属基复合材料。用此法强化的 2014 铝合金的抗压强度  $\sigma_b$  可达 520 MPa<sup>[9]</sup> 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(  $In_2Situ$  processing of aluminium matrix composites，简称 ISPRAM)。

以上各种方法虽各有特点，但具有以下两方面的共性：一是增强体都是经过反应在基体中自生的，增强体和基体界面清洁、稳定、结合强度大且增强体尺寸均小于 $1\mu\text{m}$ ；二是复合材料的强度、韧性以及其它力学性能取决于原位生长的增强体本身物理性质、几何尺寸以及其显微组织形态和基体相的含量<sup>[10]</sup>。因此，原位复合材料制备方法的研究一般集中在合金的配制、参与反应物质的设计、采用的工艺方法、原位反应的机理以及原位复合材料微观结构与性能研究等方面，并在这些方面已发表了大量的研究论文。从制备工艺的便利性上来看，混合盐反应法最为简单，它基于铝合金的熔炼技术，成本低，过程容易控制，易于批量生产，可以一步到位地制得形状复杂、尺寸大的构件，因此被认为是最有希望实现产业化的工艺技术。

#### 1.2.4 原位复合材料的实验方法

原位复合材料是由合金同其它组元在一定的温度下反应生成的，因此，该材料受制备工艺及各种制备参数的影响。为了正确反映原位复合材料应有的性能，必须选择最佳的制备工艺及参数。采用正交实验是获得最佳工艺途径的最有效的方法。正交试验是参数设计的最基本方法，是在多因素试验条件下，采用尽可能少的试验次数优选出最好的参数水平组合的科学方法。

正交设计是利用正交表所做的实验设计。实验设计包括实验的安排和实验数据的统计分析这两个部分。

(1) 实验设计 明确设计目的，提出设计指标；根据目标值，拟定因素水平表；根据因素水平表选择正交表；排表头，制定试验计划表；按试验计划表进行实验，并做好记录；对实验数据进行整理和计算。

(2) 实验数据的统计分析 实验数据的分析有三种方法：一是极差法，二是方差法，三是信噪比法。应用第一和第二种分析方法是传统的正交实验分析方法。通过实验数据的统计分析，可以得到影响材料力学性能的最显著的因素，从而为控制复合材料的制备工艺和最大限度地发挥材料的潜能打下基础。

目前常用的实验方法有逐点试验法和抽试法。逐点试验法要把所有的搭配条件都做全，不但耗时费钱，而且在因素多的情况下，试验次数太多，根本就无法办到。(例如有十三个因素，每个因素都取三个水平来做试验，则会有 $3^{13}=1594323$ 次试验)。同时，逐点试验法面对全部试验数据也缺乏科学的分析方法，找准矛盾的主次，也发现不了各个因素之间的内在联系。

抽试法是一种试试看的办法。在众多的搭配条件下，任意抽出几种搭配条件来试试看，没有科学的依据，只求试验结果及格就行，不知道什么样的水平组合

最优，往往在选定了参数水平之后，经过生产实践认为不好又要反工，造成了很大的浪费。

正交试验法不仅可以用极少量的试验来代替大量的试验，（试验数量越大，越能体显出正交设计的优越性和科学性），而且有一套科学的分析方法。该方法可以很快指明整体目标与各个因素之间，各个因素相互之间，以及各个因素水平之间的相互关系。使试验者总能抓住事物的本质，并很容易确定出影响目标质量的主要矛盾是什么，次要矛盾是什么以及各个因素的水平变化与目标值的关系。通过正交实验所选取的影响因素及成分组成更为可靠。

正交实验的两大特点是均衡搭配性和综合可比性。均衡搭配性就是每列中各号水平出现的次数是相同的；综合可比性是指按正交表取得的试验结果，经过简单的归纳和计算，就可以将复杂条件简化为一个个单因素来考虑，这样就可以综合比较各个因素对目标性能所起作用的大小、各个因素之间以及各因素的水平之间的相互关系。

### 1.3 原位增强金属基复合材料的发展现况及存在的问题

自从80年中后期，美国的Lanxide公司和Drexel大学的研究者报道了他们研究的原位 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 和 $\text{TiCp}/\text{Al}$ 复合材料及其制备工艺以来，铝基原位复合材料的研究就引起了同行的巨大兴趣。经过多年的发展，已研究出许多较成功的铝基原位复合材料制备的新技术<sup>[11-14]</sup>

(1) SHS：即自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis)。本技术最早合成 $\text{TiB}_2$ 强化Cu基复合材料，后来才被移植到原位铝基复合材料的。它利用粉状材料压块在高温点燃后自行燃烧维持反应，从而在材料中形成强化相。它所制得的材料成本高昂，难以推广，并且稀释问题也未能很好地解决。

(2) XD<sup>TM</sup>：将各种各样的强化相组元粉末与基体铝合金粉末混合，加热到基体熔点与需要的强化相熔点温度之间，进行热处理及采用促进扩散措施，使生成强化相的反应持续进行，并使强化相均匀分布于基体之中。这种工艺制备的 $\text{TiCp}/\text{Al}$ 复合材料，一般需要进行稀释处理若将混合粉末制成压坯，直接置于铝熔体中，可以直接得到所需的铝基原位复合材料。它的优点是可控制强化相体积分数及类型，可调整工艺参数，改变强化相粒子大小，并进行近终成型。

(3) VLS：是目前比较成熟的技术之一，上世纪80年代末的发明专利。普遍做法是将含氮气体或含碳气体充入铝熔体或 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金熔体中，反应生成 $\text{AlN}$ 或 $\text{SiC}$ 强化粒子。生成的强化相粒子粒度细小，工艺连续性好，可获得直接使用的

铝基复合材料铸件。

(4) RSD：即反应喷射沉积（Reaction Spray Deposition Forming）。本技术最初申请的专利不是制造铝基复合材料，在后来的研究中，才开发出来用于制造原位铝基复合材料。在低压条件下，将O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>或O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>气体混合体，通过喷嘴与喷射中的铝合金液滴混合、反应，生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al粒子，共沉积到基体上快速凝固。优点是原料成本低，强化相体积分数可调，陶瓷粒子大小可控且分布均匀，具有快速凝固的优点，可以近终成形。

(5) RMA：即反应机械合金化（Reaction Mechanical Alloying）。与机械+合金化相似，是利用机械研磨过程中微小区域出现的高温，使反应得以进行，生成强化相，形成的粉末混合体经热加工处理，得到原位铝基复合材料。优点是生成的强化相粒子表面洁净，粒度小；机械合金化过程中形成的过饱和固溶体在随后的热加工处理中将分解生成细小弥散的颗粒，弥散强化机体；得到的复合材料结构可以非常致密。

(6) RC：反应铸造（Reaction Casting）。将含有需要产生强化相元素的原材料加入熔融的铝合金基体金属液中，通过一定工艺手段使混合体中发生原位反应，生成所需强化相晶体，均匀分布于整个熔体中，然后铸造成铸件。如将Ti、Ni、Fe粉或者它们的氧化物，加入高温铝熔体中，并均匀分散，反应合成金属间化合物（如Al<sub>3</sub>Fe, Al<sub>3</sub>Ti等）或金属间化合物+氧化铝强化相，然后铸成铝基复合材料件。它是目前研究得最多的原位技术，因为可利用原有模具和试验设备进行近终型铸造，能以经济的方式获得高性能的铝基复合材料铸件。

尽管在实验室已研究开发出了多种原位铝基复合材料制备工艺，生产制备了不少种类的原位铝基复合材料，但由于研究时间较短，许多应用项目刚起步，还存在不少问题。

### (1) 增强相原位形成的机制问题

关于这一点，已有的初步研究结果不尽一致。一般存在两种学说：一是原位颗粒的形核—长大机制，二是化学元素的扩散—反应机制。因此，深入加强这方面的研究工作，对于有效地控制增强相的形态、大小、分布和数量均有十分重要的意义。

### (2) 增强相的均化问题

特别是对于那些在浇注前需保温的金属液来说，已形成的增强颗粒在金属液内容易聚结、偏析，而且，在凝固过程中，常偏析于树枝晶间或晶粒边界。因此，为了获得更理想的组织，必须从不同的角度，进一步研究合理的均化工艺（如快速凝固工艺等）。

### (3) MMCs 的凝固特点问题

目前对已形成增强颗粒的合金液的流变学特点尚不清楚，而且对这种混合液的凝固特征，如凝固过程、充型能力、颗粒在液固界面前沿的行为以及铸造缺陷产生的机理和防止措施等缺乏全面深入的研究，而这些又是获得优质复合材料的基本保证。

### (4) 有害化合物的控制问题

在反应生成所需要的增强相的同时，有时在基体中也产生一些有害化合物如  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  等，它们常以针片状割裂基体，使材料性能下降。因此，必须进一步研究能抑制这些化合物产生的各种有效措施。

### (5) 原位 MMCs 的种类问题

由于受反应条件和工艺的限制，目前所制备的原位 MMCs 主要为 Al 基或 Cu 基复合材料，而对其它金属基体（如 Mg, Ti, Fe 等）的原位复合材料研究甚少。因此，可利用上述各工艺的基本原理，开发出更多类型的复合材料，以满足实际生产中不同工况的需要。

### (6) 原位 MMCs 的性能和应用问题

目前的许多文献只报导了原位 MMCs 的简单制备工艺过程和所得材料的组织特征及常温力学性能，而有关材料的其它性能和应用情况报导不多。因此，必须进一步完善各种工艺方法，对所得材料的性能，特别是力学性能、铸造性能等均需进行全面的分析和研究，为这些材料在实际生产中的应用提供更全面的技术资料。

### (7) 增强相的强化和逆性提高机制问题

原位复合材料由于增强相尺寸细小并且与基体有良好的结合界面，因而其增强机制与外加增强体的复合材料有较大区别，对不同材料增强机制的对比研究工作还很不充分；原位复合材料的最大特点之一就是其既具有高的强度，又具有略高于基体材料的延伸率。对于原位复合材料的延伸率并不比基体材料降低这一问题的研究报导还很少，这对揭示材料的内在潜力，充分发挥材料的综合性能十分不利。因此要进一步加强对原位复合材料逆性提高机理的研究，得到延伸率提高的理论依据。

## 1.4 研究意义及研究内容

### 1.4.1 研究意义

原位复合材料由于其优异的综合性能而成为新型结构复合材料的研究方向

之一，并正在不断地开拓和发展。原位复合材料的制备工艺作为一种新的 MMCs 的制备方法也正在日益受到材料工作者的高度重视。由前述的制备方法可看出，原位复合材料制备工艺原理简单操作过程易于控制。在原位复合材料的研究过程中，材料工作者们已对材料的制备过程、材料的二次加工、材料的显微组织和力学性能及原位增强相的强化和韧化机制等方面的问题做了较为具体的研究。但原位复合材料制备工艺的一些难点问题尚未得到很好的解决，例如原位生成增强体的反应热力学研究、增强体的尺寸控制、分布控制等。要达到原位复合材料的实用化目的，其铸造性能、重熔性能等成型工艺问题也还未得到圆满解决。另外，关于原位复合材料的增强相与基体的界面微结构方面的研究、增强体作为异质晶核与基体所应具有的晶格结构特征等方面的研究也还报导很少<sup>[15]</sup>。尤其当同时有两种增强体增强时，原位复合材料的界面微结构特征、制备工艺、铸造性能、成型工艺等方面的研究尚未见有报导。

#### 1.4.2 研究内容

本文的研究目标是研制低密度、高性能、低造价、用途广并易于工业化大生产的 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料。主要研究内容为原位复合材料的制备工艺、增强相尺寸控制、原位复合材料的最佳成分选择、常温力学性能检测、增强相与基体界面的金属学特征、增强机制及增塑机制的分析和讨论。具体研究工作如下：

1 采用正交实验的研究方法优选出 Al-Si-Ti-Mg 合金系在一定温度下自反应生成原位复合材料时的最佳成分配比。

2 制备由 AlN 和 Al<sub>3</sub>Ti 复合强化的原位 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料。采用正交实验的方法确定 Al、Si、Ti、Mg 的最佳含量及吹氮气的最佳时间；研究材料的力学性能与显微组织的关系；探索材料的工业化使用性能。

3 分析讨论 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料增强相对材料的强化机制及增韧机制，采用透射电镜确定和分析增强相，采用扫描电镜分析原位复合材料的断裂机制。

本课题的研究将对原位复合材料这一新的复合材料领域进行较为深入的探讨。

## 2 热力学原理

### 2.1 引言

增强体是原位复合材料中的强化相，它能否稳定存在、它的尺寸、形貌、它本身的晶体特征及同基体材料的金属学关系，是影响复合材料综合性能的主要因素。对于一个给定的反应，在指定条件下能否自动进行，向哪个方向进行，进行到什么程度，外界条件对反应有什么影响，如何控制外界条件使反应向预定的方向进行，反应过程中能量的变化关系怎样，这些问题的研究主要以热力学理论为基础。而反应速度的快慢以及反应究竟是如何进行的，外界条件对反应速率有什么影响，如何控制反应速率等是化学动力学研究的内容。原位复合材料是复合材料家族的新成员，由于其制备工艺相对简单易于工业化大生产、材料制备成本低、所制备材料的综合性能优于外加增强体的复合材料等优点而日益受到材料工作者的高度重视。原位反应的关键在于增强相组元之间的化学反应，而化学反应需要具备一定的热力学和动力学条件。因此对 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料热力学的理论计算有利于解释反应机理、反应产物的相组成、生长形态以及工艺参数的控制，不仅可以为实验研究提供有效的理论指导，同时也可以减少实验的盲目性，所以对反应热力学的研究不仅具有重要的理论价值，而且具有实际意义。相关文献研究了 XD 合成原位复合材料的主要制备工艺有 DIMOX<sup>TM</sup>、直接氧化法、PRIMEX<sup>TM</sup> 无压力浸渗法和 XD<sup>TM</sup> 等。本文采用固—液反应法，向 Al-Si-Mg 系合金液中加入固体 TiO<sub>2</sub>，使合金液与 TiO<sub>2</sub> 发生化学反应而生成 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料。在原位复合材料生成反应进行前，首先要对反应进行的可能性进行探讨，只有在满足反应的热力学条件的前提下，才能讨论反应进行的程度及速度。<sup>[6]</sup>

### 2.2 增强相的形成热力学

#### 2.2.1 增强相 Al<sub>3</sub>Ti 的形成热力学

Ti-Al 系金属间化合物比重小，具有高的使用温度和高温强度，较好的抗腐蚀、抗蠕变和抗疲劳性能，弹性模量高，是很好的复合材料增强体材料。Ti-Al 金属间化合物主要包括 Ti<sub>3</sub>Al、TiAl 和 Al<sub>3</sub>Ti 三种。Ti<sub>3</sub>Al 晶体结构为六方相 (DO<sub>19</sub>)，属脆性相，其脆性是由于 DO<sub>19</sub> 结构独立滑移系少于五个而造成的。TiAl 具有四方的 L1<sub>0</sub> 结构，其也具有室温脆性，但它有较高的强度和断裂韧性。

$\text{Al}_3\text{Ti}$  为有序四方结构  $\text{DO}_{22}$  型，室温下为脆性相。区域密度泛函（LDF）理论研究表明， $\text{Al}_3\text{Ti}$  可通过添加合金元素转变为立方赝二元化合物而被稳定化，合金元素使  $\text{Al}_3\text{Ti}$  由  $\text{DO}_{22}$  型结构转变为  $\text{Ll}_2$  结构。由于  $\text{Ll}_2$  结构具有较多的滑移系从而合金化后使  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的室温脆性有了很大的改观。

从原位复合材料增强体材质的选择原则看， $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\text{TiAl}$  由于含钛量太高，原位反应时需要在很高的钛含量下才能形成，因而不适合于作为原位增强体材料。 $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物既含钛量较低，容易原位反应生成，而且也可通过合金化后成为立方结构，它既具有  $\text{Ti-Al}$  系金属间化合物的优点，又具有赝二元立方结构，是十分理想的原位增强体材料。<sup>[17]</sup>

表 2.1 是发生原位生成反应的  $\text{Al}$ 、 $\text{TiO}_2$  与所形成的产物  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的各项热力学参数。

表 2.1 热力学参数<sup>[18, 19]</sup>

物质	$\Delta H_f^\theta(298K)$ KJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\theta(298K)$ KJ·mol <sup>-1</sup>	$C_p$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Al	0	0	$20.67+12.38\times 10^{-3}T$
$\text{TiO}_2$	-912.11	-852.7	$75.19+1.17\times 10^{-3}T+18.20\times 10^5T^2$
$\text{Al}_3\text{Ti}$	-142.25	-46.10	$103.512+16.763\times 10^{-3}T-8.669\times 10^5T^2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1669.79	-1576.41	$109.29+18.37\times 10^{-3}T-30.41\times 10^5T^2$

表中： $\Delta H_f^\theta(298K)$ —物质在 25°C 时标准生成焓； $\Delta G_f^\theta(298K)$ —物质在 25°C 时标准生成吉布斯能； $C_p$ —摩尔热容

a. 吉布斯函数判据。吉布斯函数判据是反应系统的热力学函数之一，它是基体热力学参数的组合。给定系统的吉布氏能可表示为<sup>[20,21]</sup>：

$$G=H-TS \quad G=H \quad (2.1)$$

(2.1) 式中， $G$ —反应系统的吉布斯能； $H$ —系统的焓； $T$ —反应温度； $S$ —系统的反应熵。等温等压下，系统由第一种状态变化到第二种状态后，系统的吉布氏能变量  $\Delta G$  可表示为：

$$\Delta G=\Delta H+T\Delta S \quad (2.2)$$

(2.2) 式中， $\Delta G$  为系统由第一种状态变化到第二种状态的吉布氏能变量； $\Delta H$  为系统的焓变； $\Delta S$  为系统的熵变。热力学研究表明，系统的化学反应能否发生，向着什么方向进行可由系统的吉布氏能变量进行判定。封闭系统，恒温恒压下吉布氏能变量判据可表示为：

$$\Delta G_{T, P} \leqslant 0 \begin{matrix} \text{自发过程} \\ \text{可逆过程} \end{matrix} \quad (2.3)$$

(2.3) 式表明，在等温等压且不作非体积功的条件下，系统一切可能自动发生的变化都只能有  $\Delta G=0$ （过程是可逆的）和  $\Delta G<0$ （过程是自发的）。由于可逆过程是理想的，当  $\Delta G=0$  时系统处于平衡状态。只有  $\Delta G<0$  的过程才可能实际发

生。对于通常的化学反应  $aA+cC=yY+zZ$ , 在 298K 和一个大气压的标准状况下, 反应的标准吉布斯能变量可表示为:

$$\begin{aligned}\Delta G_m^\theta(298K) &= v_Y \Delta_y G_f^\theta(298K) + v_Z \Delta_z G_f^\theta(298K) - v_A \Delta_A G_f^\theta(298K) \\ &- v_C \Delta_C G_f^\theta(298K) = \sum v_B \Delta_B G_f^\theta(298K).\end{aligned}\quad (2.4)$$

(2.4) 式中  $\Delta G^\theta$  表示反应的标准吉布斯能变量;  $B$  代表任一反应物或生成物;  $v_B$  是物质  $B$  的系数即化学计量数, 对于生成物,  $v_B$  取正值, 而对于反应物,  $v_B$  取负值;  $\Delta_B G_f^\theta$  是  $B$  物质的标准生成吉布斯能, 对于单质, 其标准生成吉布斯能为零。化学反应的吉布斯能与标准吉布斯能之间的关系可表示为:

$$\begin{aligned}\Delta_f G^\theta(298K) &= \Delta G_m^\theta(298K) + RT \ln J^\theta \\ &= RT \ln \frac{J^\theta}{K^\theta}\end{aligned}\quad (2.5)$$

(2.5) 式中  $J^\theta$  为任一时刻反应系统中各物质的浓度商,  $K^\theta$  为反应平衡常数。

在熔融 Al 合金液中加入钛白粉, 会发生如下反应:

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= \Delta G_{(298)}^\theta + \int_{298}^T \sum_B C_p dT + \int_{298}^T \frac{\sum_B v_B C_p dT}{T} \\ &= -733.02 \times 10^3 + \int_{298}^T [(103.512 + 16.763 \times 10^{-3}T - 8.996 \times 10^5 T^{-2} + 109.29 + 18.37 \\ &\quad \times 10^{-3}T - 30.14 \times 10^5 T^2) - (20.67 + 12.34 \times 10^{-3}T + 75.19 + 1.17 \times 10^{-3}T + 18.20 \\ &\quad \times 10^5 T^{-2})] dT + \int_{298}^T [(103.512 + 16.763 \times 10^{-3}T - 8.996 \times 10^5 T^{-2}) + 2(109.29 + \\ &\quad 18.37 \times 10^{-3}T - 30.41 \times 10^5 T^{-2}) - 13(20.67 + 12.34 \times 10^{-3}T) - 3(75.19 + 1.17 \times \\ &\quad 10^{-3}T + 18.20 \times 10^5 T^{-2})] \frac{dT}{T} \\ &= -749584.37 + 34.836 \ln T + 40.011 \times 10^{-3}T - 71.21 \times 10^5 T^{-2} + 10.81 \times 10^{-3}T^2 \\ &\quad - 57.606 \times 10^5 T^{-1}\end{aligned}$$



根据表 2.1 中数据, 可计算出该反应在 298K 时的标准吉布斯能:

$$\begin{aligned}\Delta G^\theta(298K) &= \sum v_B \Delta_B G_f^\theta(298K) \\ &= 3 \times (-46.10) + 2 \times (-1576.41) - 3 \times (-852.7) \\ &= -733.02(KJ \cdot mol^{-1})\end{aligned}$$

任一温度下吉布斯能表达式为:

用上述公式计算出 780°C、1000°C 和 1100°C 时反应的吉布斯能变量分别为:

$$\Delta G(1053K) = -743.75(KJ \cdot mol^{-1})$$

$$\Delta G(1273K) = -736.76(KJ \cdot mol^{-1})$$

$$\Delta G(1373K) = -734.06(KJ \cdot mol^{-1})$$

b. 反应机理。由计算数据可看出，在780℃即1053K时，原位生成Al<sub>3</sub>Ti反应的吉布斯能变量ΔG达到了-743.75KJ·mol<sup>-1</sup>。因此，其自发进行的趋势很大。但实际操作中难以观察到反应的进行，即反应的速率极慢。热力学参数ΔG只确定反应进行的方向，而反应能否在指定温度下进行是化学反应的动力学问题。通常情况下，化学反应都与温度、浓度、催化剂以及反应过程中物质的微观状态等动力学因素有关。在1000℃~1100℃之间，反应式(2.6)的ΔG在-736.76KJ·mol<sup>-1</sup>~-734.06KJ·mol<sup>-1</sup>之间，反应的热力学推动力仍很大，而且此时物质的反应活性显著增强，反应能够很快进行。冰晶石(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)加入反应式(2.6)后，可促进TiO<sub>2</sub>还原反应的进行，这是因为冰晶石的加入改变了中间反应过程：



反应后生成的NaF、Na<sub>2</sub>O和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>随渣除去；F<sub>2</sub>逸出时起搅拌作用，还可使反应式(2.7)和(2.8)进行得更加充分。<sup>[22]</sup>

## 2.2.2 增强相AIN形成的热力学

目前，学术界对AIN的生成反应有两种观点。

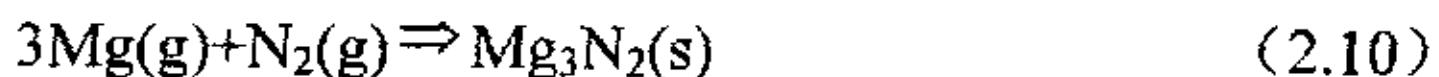
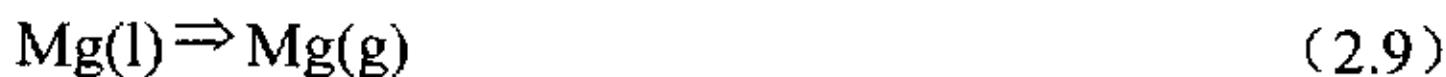
第一种观点认为，当向铝合金液中吹入氮气后会直接反应生成AIN。其反应方程式为：Al(l)+2N<sub>2</sub>(g)→AlN(s)。

D.K.Creber认为，AIN的形成机制与DIMOXTM直接铝合金液氧化反应法基体相同[63]即：4Al(l)+3O<sub>2</sub>(g)→2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。N<sub>2</sub>与Al液接触并反应，形成AIN晶核。如果AIN是高体积分数的转变，则相邻AIN晶体间存在微管道。此时，含Mg和Si的Al合金液在毛细作用下沿微管道输送到反应界面而继续与氮气反应，Mg在AIN生成反应中是个很重要的合金元素。H.Sholz和P.Greel在研究Al-Mg合金在1000℃时静置在静止的氮气中进行氮化处理时得出结论，当合金液中Mg<1wt%时，经过15小时后AIN产物的厚度小于2mm。当合金液中2wt%Mg<4wt%时，15小时AIN的转变率最多可达50%。当合金液中Mg>4wt%时，在足够的转变时间下，AIN的转变率最多可达100%。其反应机理是Al原子、N原子和Mg原子在运动和碰撞中，由Mg原子催化使Al与N反应形成AIN晶核。

对于反应2Al(l)+N<sub>2</sub>(g)→2AlN(s)，在932~1800K温度范围内，其标准吉布斯能的变量可表示为：ΔG<sub>θm</sub>=ΣvBΔBG<sub>θf</sub>=-618000+209.2T。当温度为1373K时，ΔG<sub>θm</sub>=-330.8KJ·mol<sup>-1</sup>。由于热力学推动力很大，则其反应的倾向很大，但其反应速度要靠动力学因素才能确定<sup>[23]</sup>。

第二种观点认为，当向铝合金液中吹入氮气时，不能直接形成 AlN，而是先形成中间产物  $Mg_3N_2(s)$ ，再形成最终产物 AlN<sup>[24]</sup>。

E.V.Barrera 和 S.G.Fishman 认为，在含有一定量 Mg 元素的铝合金液中，当温度达到 1000℃以上后，会发生如下的状态变化和化学反应：<sup>[25]</sup>



(2.9) 式表明，当温度较高时，液态的镁会气化成为气态的镁。气态镁的反应活性要较液态镁的反应活性强得多。

(2.10) 式反应发生后会形成中间产物  $Mg_3N_2(s)$ 。 $3Mg(g) + N_2(g) \rightleftharpoons Mg_3N_2(s)$  反应式在 1036~1500K 温度范围内的标准吉布斯能可表示为[52]:  $\Delta G\theta m = \sum v B \Delta BG\theta f = -484300 + 226.3T$ 。当温度为 1373K 时， $\Delta G\theta m = -173.6 KJ \cdot mol^{-1}$ 。由于热力学推动力很大，该反应发生的倾向也很大。

当产生了固相  $Mg_3N_2$  后，它能够降低反应 (2.11) 的反应活化能从而使反应 (2.11) 快速进行，形成产物 AlN 相。

由上述分析可看出，无论是第一种观点还是第二种观点，要使铝合金液同氮气反应生成 AlN，必须要有一定量的合金元素镁存在才能进行。

### 2.3 小结

(1) 原位生成  $Al_3Ti$  反应  $13Al(l) + 3TiO_2(s) = 3Al_3Ti(s) + 2Al_2O_3(s)$  的吉布斯能变量  $\Delta G$  为  $-743.75 KJ \cdot mol^{-1}$ ，其自发进行的趋势很大。加入冰晶石 ( $Na_3AlF_6$ ) 作为催化剂，并将反应温度设定在 1000℃~1100℃之间可加速反应。采用该工艺即可生产出含有尺寸小、热力学稳定的金属间化合物增强相  $Al_3Ti$ 。

(2) 对原位生成 AlN 体系制备内生颗粒增强 AlN/AL 复合材料进行的热力学理论计算表明，原位生成 AlN 反应的吉布斯能变量  $\Delta G$  为  $-330.8 KJ \cdot mol^{-1}$ ，其自发进行的趋势很大。加入 Mg 作为催化剂，并将反应温度设定在 1000℃~1100℃之间可加速反应。采用该工艺即可生产出含有尺寸小、热力学稳定的金属间化合物增强相 AlN。

## 3 材料的制备

### 3.1 引言

金属基复合材料由于具有高的比强度、良好的高温性能和耐磨损性能等，而受到广泛的重视。为进一步提高这种复合材料的力学性能，材料工作者从生产应用的实际出发积极探索各种新的制备工艺。原位反应合成工艺就是一种近年来迅速发展起来的新的复合工艺。这种工艺的基本原理是通过元素之间或元素与化合物之间的热反应实现增强相的原位生成。由于原位生成的颗粒尺寸细小、与基体界面的相容性好，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、弹性模量以及良好的高温性能<sup>[26]</sup>。目前通过原位反应制备金属基复合材料的方法主要有：自蔓延高温合成法(SHS)、放热弥散法(XD)、汽液反应法(VLS)、固液反应法(SLS)、直接熔体氧化法(DIMOX) 等。这些方法尚存在着制备工艺复杂、周期长、反应不易控制等缺点，这在一定程度上阻碍和限制了先进的金属基复合材料的发展和应用。本研究采用一种新型的原位反应工艺，称为熔体直接反应加气液反应法，通过TiO<sub>2</sub>粉剂与纯Al 熔体反应，生成金属间化合物Al<sub>3</sub>Ti 颗粒，然后采用气液反应生成陶瓷相ALN，搅拌铸造法制备陶瓷相+金属间化合物相AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合强化材料。本章介绍AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料的具体制备工艺。

### 3.2 复合材料的成分选择

#### 3.2.1 引言

增强物是金属基复合材料的重要组成部分，它起着提高金属基体的强度，模量、耐热、耐磨等性能的作用，增强陶瓷颗粒主要是各种碳化物、氧化物、氮化物以及C、Si、石墨等晶体颗粒。选择增强陶瓷颗粒时考虑的因素主要包括颗粒与基体的相容性、形状及尺寸、各项力学性能及物理性能，以及制备成本。应根据具体用途优先考虑其中影响重要使用性能的因素。如用作结构材料时，应在保证与基体能够相容的情况下<sup>[27]</sup>，以选取力学性能高、密度比较小的颗粒为宜，以减轻结构重量；用作功能材料时，则主要选用各项物理性能好的颗粒，主要包括热膨胀系数、导热系数以及熔点等参数。颗粒形状以球状或近球状的为佳，至于颗粒尺寸，虽从理论上讲，颗粒愈小，材料弥散强化作用愈好，性能愈高，但是过细的颗粒导致材料制备时基体熔体粘度增大，易造成颗粒混合不均，而粗大

的颗粒还会由于重力的影响易产生严重的铸造偏析，因此颗粒尺寸的选择应与基体相匹配，并考虑基体的有关参数。表3.1介绍了一些增强陶瓷颗粒及其有关性能。

增强物是金属基复合材料的重要组成部分，它起着提高金属基体的强度、模量、耐热、耐磨等性能的作用，增强颗粒的选取复合材料中，增强体起着提高基体强度、模量、耐热和耐磨性等作用。增强颗粒一般是具有高强度、高模量、耐热和耐磨性好的陶瓷、石墨等非金属颗粒。常用的增强颗粒有碳化物、氧化物、氮化物、硼化物等。选择时应考虑的因素主要包括颗粒与基体的相容性、形状和尺寸、各项物理性能和力学性能、制备成本等。同时，根据具体用途要优先考虑其中影响重要使用性能的因素。用作结构材料时，应在保证与基体能够相容的情况下，以选取力学性能高、密度比较小的颗粒为宜，以减轻结构质量；用作功能材料时，则主要选用各项物理性能好的颗粒，主要包括热膨胀系数、导热系数以及熔点等参数。颗粒的形态对复合材料的微塑性变形等性能有着重要的影响。球形粒子添加于复合材料中产生的为同向性变形；尖角形粒子致使材料微塑性变形应力集中，呈现各向异性，降低了复合材料的尺寸稳定性。因而颗粒形状以球状或近球状为佳。从理论上讲，颗粒尺寸愈细小，材料弥散强化作用愈好，性能愈佳。但过细的颗粒导致材料备时基体熔体粘度增大，界面不易控制。反之，如果颗粒粗大，则易因重力作用产生严重的铸造偏析，影响材料的力学性能。因而，应选择适宜的颗粒尺寸，以使其发挥良好的增强效用。通常，颗粒尺寸常选取在 $10\sim20\mu\text{m}$ 。对于颗粒的添加数量，如果过少，无法很好的发挥增强效果，颗粒过多，易聚集成团，使复合材料变得疏松，达不到较高的致密度，降低了材料的使用性能。制备复合材料时，应综合考虑材料性能要求及材料制备工艺等因素，从而确定颗粒的添加数量<sup>[28.29.30]</sup>。

原位铝基复合材料的增强体是由材料内部反应合成的，相比于外加的增强体，其可选择的种类较少，以粒子形态的增强相为主。目前原位合成铝基复合材料的增强体主要有三大类：单一陶瓷类增强相，单一金属间化合物增强体以及陶瓷-金属间化合物复合增强体。这类由陶瓷相+金属间化合物相复合强化的铝基复合材料由于工艺简便、原材料价廉易得等优点，将成为传统工艺强有力的竞争者<sup>[31]</sup>。

### 3.2.2 陶瓷—金属间化合物复合增强相的选择

选择颗粒增强相的参数包括弹性模量、拉伸强度、密度、熔点、热稳定性、热膨胀系数、尺寸形状、与基体材料的相容性及成本<sup>[32]</sup>。目前使用的增强材料有：

碳化物，如SiC、B<sub>4</sub>C；氮化物，如Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN；氧化物，如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>，以及C、Si等。具体选择增强相时要将其用途、复合材料的生产工艺及整个复合材料的成本等因素综合起来统筹考虑<sup>[33]</sup>。(1)用途的影响。如用作结构材料，就要选择高模量、高强度、低密度的增强相，且颗粒形状为球形或近球形者为佳。(2)生产工艺的影响。无论采用什么样的工艺生产复合材料，都希望得到增强相均匀分

表3.1 增强陶瓷颗粒及其部分性能

颗粒	性 能			
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	热膨胀系数 (10 <sup>-6</sup> /℃)	强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)
B <sub>4</sub> C	2.52	6.08	2579(24℃)	448(24℃)
SiC	3.21	5.40	-	324(1090℃)
TiC	4.93	7.60	55(1090℃)	269(24℃)
ZrC	6.73	6.66	90(1090℃)	359(24℃)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98	7.92	221(1090℃)	379(1090℃)
SiO <sub>2</sub>	2.66	<1.08	-	73
MgO	3.58	11.61	41(1090℃)	317(1090℃)
BeO	3.01	7.38	24(1090℃)	190(1090℃)
ZnO	5.89	12.01	83(1090℃)	132(1090℃)
AlN	3.26	4.84	2069(24℃)	310(1090℃)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.18	1.44	-	207
C	2.18	-1.44	-	690
Si	2.33	3.06	-	112

表3.2 常用金属间化合物增强体的特性<sup>[35]</sup>

金属间化合物	密度(g/cm <sup>3</sup> )	弹性模量 E/GPa	熔点/K
Al <sub>3</sub> Ti	3.36	166~230	1610
Al <sub>3</sub> Ni	4.00	116~140	1160
Al <sub>3</sub> Fe	3.61	130	1420
Al <sub>3</sub> Zr	4.12	196~205	1850

布的组织。因为只有这样，才能充分发挥增强相的作用。(3)成本的影响。使用颗粒增强的目的是提高复合材料的模量和强度等性能。在此前提下，要尽量降低其成本，因此选择的颗粒增强相成本应尽量等于或低于基体的成本。表3.1和表3.2是部分陶瓷--金属间化合物复合增强相的性能。从表3.1和3.2可以看出，AlN和Al<sub>3</sub>Ti都具有强度大，弹性模量高等特点，另外AlN和Al<sub>3</sub>Ti制备工艺简便，成本

低等优势。基于以上考虑，陶瓷相AlN和金属间化合物Al<sub>3</sub>Ti相是理想的增强相。

[34]

### 3. 2. 3 基体的选择

目前制备颗粒增强金属基复合材料常用基体有Al基、Mg基、Ni基、Ti基、Cu基、Zn基、Fe基及金属间化合物基等，其中Al合金因具有低密度、高导热性等特点而成为目前最常用的基体。在Al合金中用于细化晶粒的元素，如Ti加入Al/SiCp中，会促使析出弥散的Al<sub>3</sub>Ti相，从而提高热稳定性，降低扩散系数，所以Ti是Al合金复合材料中常加入的元素。另一些元素如Mn、Cr等虽然在一般的Al、Mg合金中作晶粒细化剂，但在Al、Mg基复合材料中则可能与增强相反应生成粗大的金属间化合物，而使复合材料的韧性降低，因此要避免。而在Al合金中Al和N<sub>2</sub>气反应可以生成陶瓷相AlN，弥散分布于基体中，使材料强度、硬度和弹性模量、延伸率均得到了提高。并且可以形成陶瓷相+金属间化合物相复合强化的铝基复合材料。由于制备工艺简单、价格低廉等优点，所以陶瓷相+金属间化合物相复合强化的铝基复合材料有广泛的应用前景。

上述Al基复合材料中以ZL101为基体，这种基体合金的固溶度、固溶状态的扩散系数以及界面能最小，因而可以减少铝基复合材料组织粗化和界面反应<sup>[36]</sup>可大大提高复合材料的性能，获得材料的最高强度。表3.3是基体ZL101合金的基本化学成分，表3.4是基体ZL101的力学性能。

表3. 3 ZL101合金的化学成分(wt%)

成分	Si	Mg	Cu	Mn	Zn	Ti	Sn	Al
含量	6.5-7.5	0.2-0.4	<0.2	<0.5	<0.3	<0.15	<0.01	剩余

表3. 4 ZL101合金的性能

材料状态	$\sigma_b$ (铸态)	$\sigma_b$ (热处理态)	R(δ)(铸态)	R(δ)(热处理态)
材料性能	158MPa	262MPa	3.1%	4.1%

### 3. 3 实验材料

实验用材料：纯度为99.9%的工业纯铝、纯度为99.1%的纯镁、纯度为99.6%的共晶硅、纯度为99.5%冰晶石粉(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)、含量>99.0%氮气，含量为98.0%钛白粉(TiO<sub>2</sub>)。

### 3.4 实验设备

#### 3.4.1 熔炼浇注设备

SG—5—10型 坩埚电阻炉 功率 15 千瓦

KSW—8D—11型 电阻炉温度控制器

XMZ 数字式温度显示仪，数字式热电偶

自制封闭坩埚用石墨盖，搅拌用石墨棒

氮气瓶 石英管 软管

直径 8 毫米拉伸试棒金属模具

#### 3.4.2 热处理设备

SX—0—10型实验用箱式炉功率 6 千瓦

#### 3.4.3 力学性能检测设备

WE—10型万能材料试验机

#### 3.4.4 显微分析设备

水砂纸 金相砂纸 玻璃板 抛光机

显微镜 摄影机 暗盒 底片

相纸 曝光机 显影液 上光机

裁纸刀 NEOPHOT30型显微镜

KYKY 1000B

### 3.5 实验方案

#### 3.5.1 三种 Al<sub>3</sub>Ti 原位复合材料的制备

1. 复合材料 A 的制备方法：纯铝熔化后，在冰晶石覆盖下加热到 1000~1100 °C，加入固体 TiO<sub>2</sub>，反应生成 Al<sub>3</sub>Ti，形成 Al<sub>3</sub>Ti/Al 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：Al+TiO<sub>2</sub>。

2. 复合材料 B 的制备方法 将复合材料 A 降温至 780°C，再分别加入 7% Si 和 0.3% Mg，形成 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：(Al+TiO<sub>2</sub>) +7%Si+0.3%Mg。

3. 复合材料 C 的制备方法 将含 7% Si 和 0.3% Mg 的铝合金母体在冰晶石覆盖下加热到 1050°C，加入固体 TiO<sub>2</sub>，反应生成 Al<sub>3</sub>Ti 相，形成 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料材料。制备过程中，原材料加料顺序为：(Al+7% Si+0.3%Mg) +TiO<sub>2</sub>。

图 3.1 是复合材料 A 铸态时的显微组织。由图可看出，在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$  原位复合材料的  $\alpha\text{-Al}$  基体中，存在着灰色的长针状第二相。针状第二相长度大约在 200~300  $\mu\text{m}$  之间。长针状第二相的分布具有一定的方向性，该第二相贯穿整个晶粒，对基体材料的连续性有很大的破坏作用。由于长针状第二相的存在，使该复合材料的基体晶粒也十分粗大。除长针状的第二相外，还存在少量尺寸约为 50  $\mu\text{m}$  左右的短针状第二相，该第二相即为  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。

图 3.2 (a) 和 (b) 分别是复合材料 B 铸态和热处理态的显微组织。由图

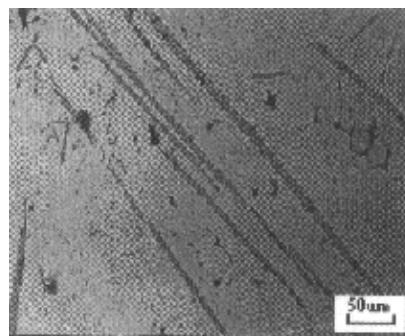
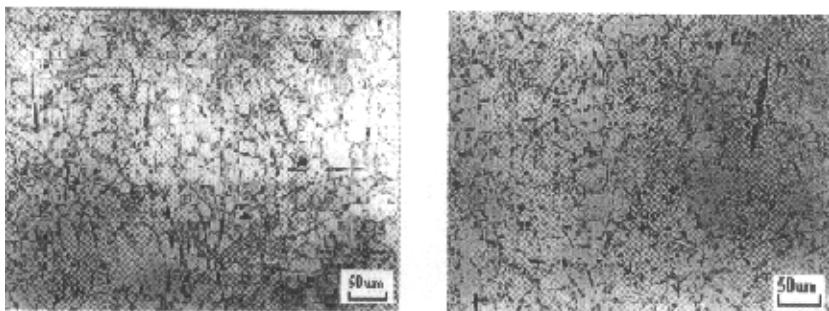


图 3.1 复合材料 A 铸态显微组织



(a) 铸态 (b) 热处理态

图 3.2 复合材料 B 的显微组织

3.2 (a) 可看出，在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的  $\alpha\text{-Al}$  基体枝晶晶界上，分布着大量的针状共晶硅。 $\alpha\text{-Al}$  的枝晶尺寸为 50  $\mu\text{m}$  左右，针状共晶硅的尺寸约为 20~40  $\mu\text{m}$ 。图中尺寸较大的棒状相仍为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相，其尺寸约为 80  $\mu\text{m}$  左右。由图 3.2 (b) 可看出，经热处理后，针状共晶硅已有很大一部分转变为颗粒状，但仍有一小部分短棒状的共晶组织。粒状共晶硅的尺寸约为 10~15  $\mu\text{m}$ ，仍分布在  $\alpha\text{-Al}$  的枝晶晶界上。其中尺寸约为 80  $\mu\text{m}$  的相仍是  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ，存在  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相的  $\alpha\text{-Al}$  枝晶尺寸较其它  $\alpha\text{-Al}$  枝晶的尺寸大。同图 2-1 比较可知，复合材料 B 中不仅  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相的长度变短，针状宽度也变小，而且其表面形状凸凹不平，有明显被细化的倾

向。

图 3.3 (a) 和 (b) 分别是复合材料 C 铸态和热处理态的显微组织。由图 3.3 (a) 可看出, 该试样的金相组织主要由  $\alpha$ -Al 枝晶和针状共晶硅组成。其中  $\alpha$ -Al 枝晶尺寸约  $40\mu\text{m}$  左右, 共晶硅尺寸约  $15\sim20\mu\text{m}$ 。由于在此条件下, 反应生成的第二相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  颗粒过分细小, 在图示的放大倍数下没有看到  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。比较图 3.3 (a) 和图 3.2 (a) 可知, 由于不同的制备工艺, 相同成分的原位复合材料有不同的晶粒尺寸。其中复合材料 C 比复合材料 B 的针状共晶硅尺寸要细小一些。由图 3.3 (b) 可看出, 通过热处理后, 原来的针状共晶硅完全转变为粒状共晶硅, 其中绝大多数共晶硅尺寸仅为  $10\mu\text{m}$  左右。比较图 3.3 (b) 和图 3.2 (b) 可得到, 相同母体材料所生产的原位复合材料经热处理后共晶硅的形貌有很大差异。复合材料 C 的共晶硅尺寸要细小得多, 且粒化程度也高, 分布也较均匀。

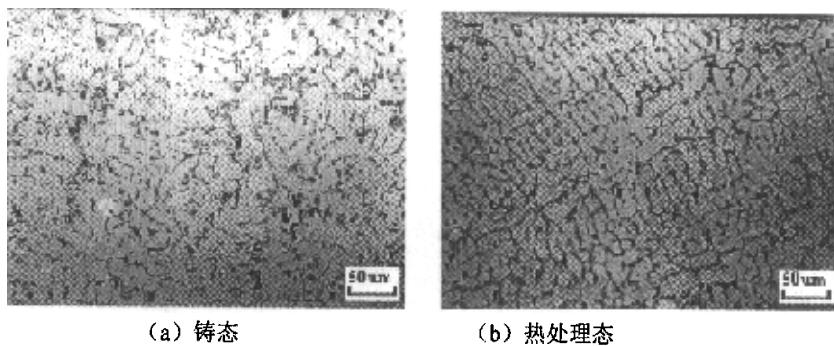


图 3.3 复合材料 C 的显微组织

图 3.4 是复合材料 C 的 TEM 观察结果 ((a) 明场 (b) 暗场)。由 3.4 中的 (a) (b) 图可看出, 第二相为棒状, 它均匀地分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内部, 其尺寸在  $0.2\mu\text{m}$  左右。

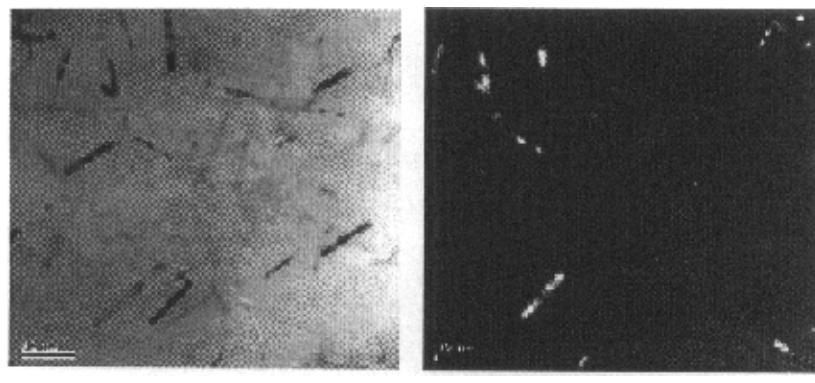


图3.4 复合材料C 的TEM照片

### 3.5.2 四种 AlN 原位复合材料的制备

1. 复合材料 A 的制备方法：纯铝熔化后，加入 Mg，密封加热到 1000~1100℃，充氮气，形成 AlN/Al 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：Al+N<sub>2</sub>。
2. 复合材料 B 的制备方法：纯铝熔化后，加入 Mg，密封加热到 1000~1100℃，充氮气，将已熔化的铝硅熔液倒入，形成 AlN/Al 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：Al+N<sub>2</sub>+(Al+Si)
3. 复合材料 C 的制备方法：纯铝熔化后，加入 Mg，密封加热到 1000~1100℃，充氮气，加入硅，继续充氮气，形成 AlN/Al 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：Al+N<sub>2</sub>+Si+N<sub>2</sub>。
4. 复合材料 D 的制备方法：纯铝硅熔化后，加入 Mg，密封加热到 1000~1100℃，充氮气，形成 AlN/Al 原位复合材料。制备过程中，原材料加料顺序为：(Al+Si)+N<sub>2</sub>。

图 3.5 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 (a) 明场像 (b) 暗场像。由 3.5 中的 (a) (b) 图可看出，第二相为颗粒状，它均匀地分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内部，其尺寸在 0.2μm 左右。AlN 多为多角形和小方形的形貌。由于颗粒尺寸小，所以形貌近似圆球形。AlN 颗粒和 Al 基体之间没有确定的位向关系，为直接的原子结合，而且界面很光滑，无中间相存在。

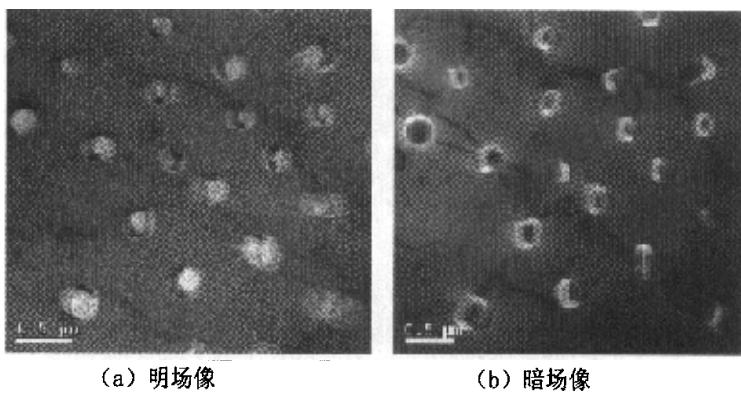
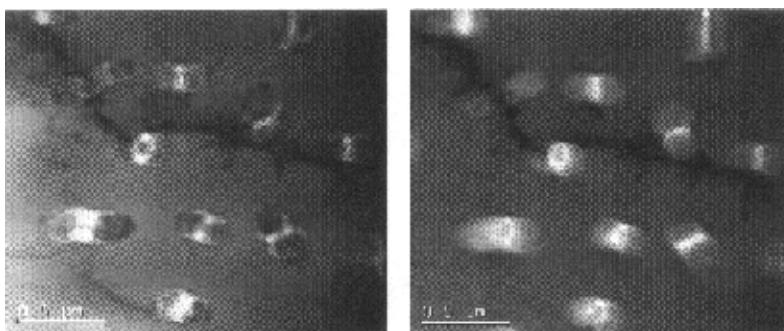


图 3.5 AlN/Al 原位复合材料的透射电镜照片

图 3.6 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 ((a) 明场像 (b) 暗场像)。由图 3.6 (a)、(b) 可看出，第二相为颗粒状，它均匀地分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内部，其尺寸在 0.2μm 左右。同图 2-3 比较，出现了两个颗粒贴连的情况，且单位面积内的颗粒数目有所减少，尺寸没有明显的变化。同基体结合良好。

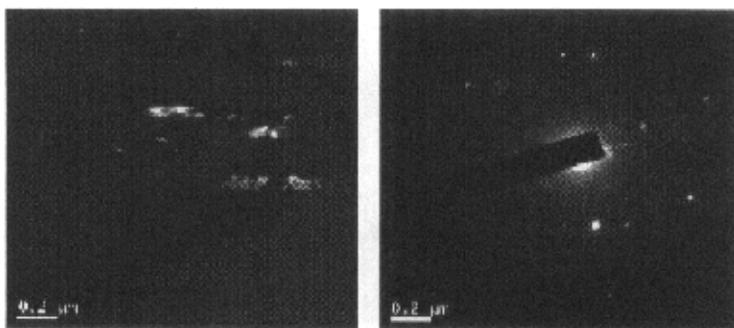


(a) 明场像

(b) 暗场像

图 3.7 6AlN/Al 原位复合材料的透射电镜照片

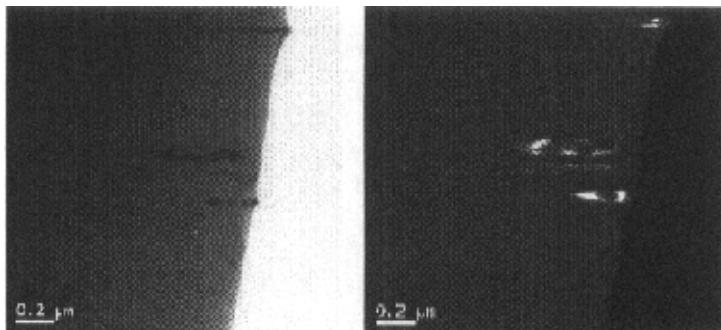
图 3.7 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 (a) 明场像、(b) 暗场像。图 3.7 (a)、(b) 可看出, 第二相为颗粒状, 它均匀分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内部, 其尺寸在 0.3-0.6 $\mu\text{m}$  左右。



(a) 明场像

(b) 衍射标点

图 3.7 AlN/ZL101 原位复合材料的透射电镜照片



(a) 明场像

(b) 暗场像

图 3.8 AlN.Al13Ti/ZL101 原位复合材料的透射电镜照片

图 3.8 是复合材料 D 的 TEM 观察结果 (a) 明场像 (b) 暗场像。由 3.8 中的 (a) (b) 图可看出, 第二相为棒状, 它均匀地分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内部, 其尺寸在 0.2-0.4 $\mu\text{m}$  左右。从中可以看出 AlN 棒状相一部分镶嵌于  $\alpha$ -Al 基体中,

一部分在制备试样时裸露于外部。从  $\alpha$ -Al 和 AlN 的结合相界面可以看出，两相界面清晰，无反应物过渡层，结合牢固。

### 3.6 实验的三个正交实验表设计

正交实验法不仅可以用极少量的试验来取得通过大量的试验才能得到的结论，而且有一套科学的分析方法。采用该方法可以很快地得出材料力学性能与各个因素之间、各个因素相互之间以及各个因素与所选水平之间的相互关系。通过正交实验很容易看清楚影响材料综合力学性能的主要矛盾是什么、次要矛盾是什么以及各个因素的水平变化与材料力学性能的关系。

本文在制备 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的过程中，通过三种材料的三个三水平四因素的正交实验，分别讨论了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料、AlN/ZL101 原位复合材料、AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料三种复合材料，分别设计了三个三水平四因素正交实验。通过对这三个三水平四因素正交实验的分析，利用方差分析和极差分讨论了三种材料的力学性能，得出在一定成分范围内的最佳成份配比，通过 TEM 分析了三种材料中增强相的微观组织，找出不同在形成 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的过程中，材料的力学性能、微观组织的变化规律。图 3.9 是制备 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的正交实验设计表。

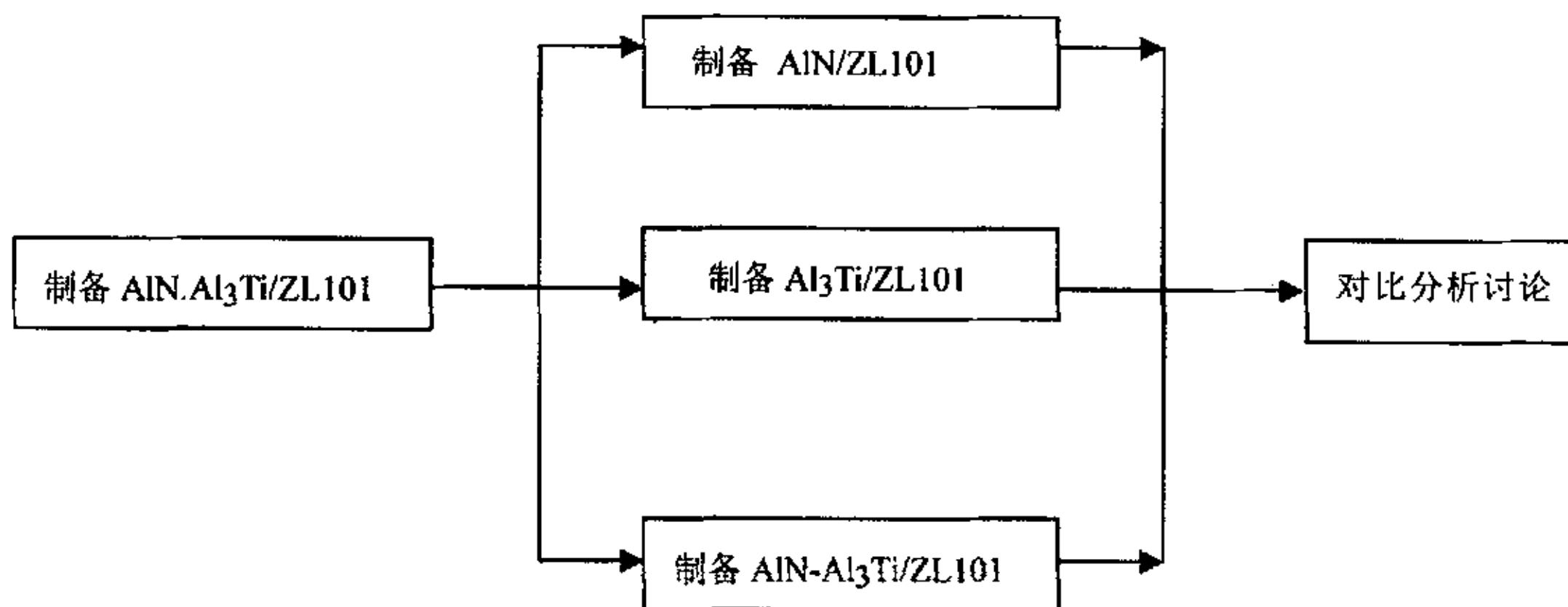


图 3.9 正交实验的设计表

### 3.7 复合材料的固熔与时效工艺

#### 3.7.1 引言

早在 1906 年，Wilm 偶然发现将淬火的 Al-Cu-Mn-Mg 合金进行时效<sup>[37]</sup> 可大

幅度提高强度。此后铝合金的脱溶分解和时效过程得到了广泛而深入的研究。但关于原位增强铝基复合材料的固溶时效过程的研究并不充分,还未见有公开文献报道原位增强铝基复合材料的固溶与时效工艺。因此,本章优化后的原位增强 Al<sub>3</sub>Ti-AlN/ZL101 复合材料进行了固溶与时效工艺的正交实验,研究了固溶温度及时间、时效温度及时间等工艺因素对复合材料力学性能的影响,并分析了其作用机理。

### 3.7.2 试验材料的热处理工艺

ZL101 合金是当前工业应用中强度较高的铸造铝合金。该合金有三种最常用的热处理状态:

T<sub>5</sub>—淬火后不完全人工时效,具有良好的综合力学性能,有较高的强度,良好的延伸率和冲击韧性;

T<sub>6</sub>—淬火后人工时效,具有最高的强度;

T<sub>7</sub>—淬火后过时效状态,具有高的强度和较好的抗腐蚀性能。

固溶温度选择在 533~543°C。固溶保温时间和淬火水温对 ZL101 合金力学性能试验表明:淬火保温时间选择 10~18 小时,淬火水温≤60°C 为合适。时效过程 T6 处理温度为:175°C 时效 4~5 小时,可获得最高强度和大于 4% 的延伸率, T5 温度为:155°C 时效 8~10 小时,能获得良好的综合力学性能<sup>[38]</sup>。

因此为了能提高材料的强度,在上述基础上确定了原位增强 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料热处理工艺为 T<sub>6</sub> 热处理。

室温下,在 WE10 型万能材料试验机上测试试棒的机械性能,用 Neophot-30 型光学显微镜观察材料的金相组织,KYKY-1000B 型电子扫描显微镜观察拉伸断口形貌。

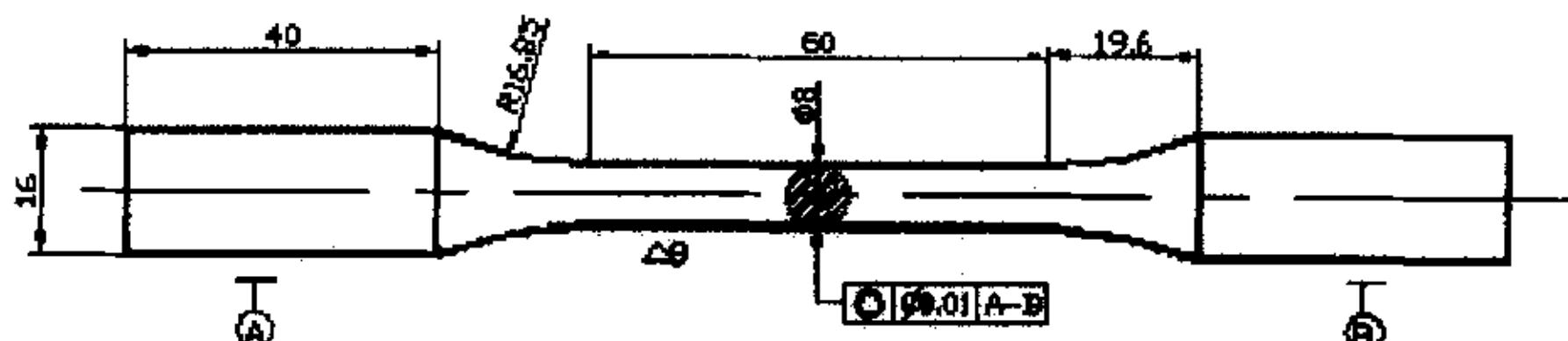


图 3.11 拉伸试样尺寸图

选用中温电阻炉(GY00-31)对基体合金以及ZL101复合材料铸态试样进行T6热处理工艺。热处理工艺如图3.12:

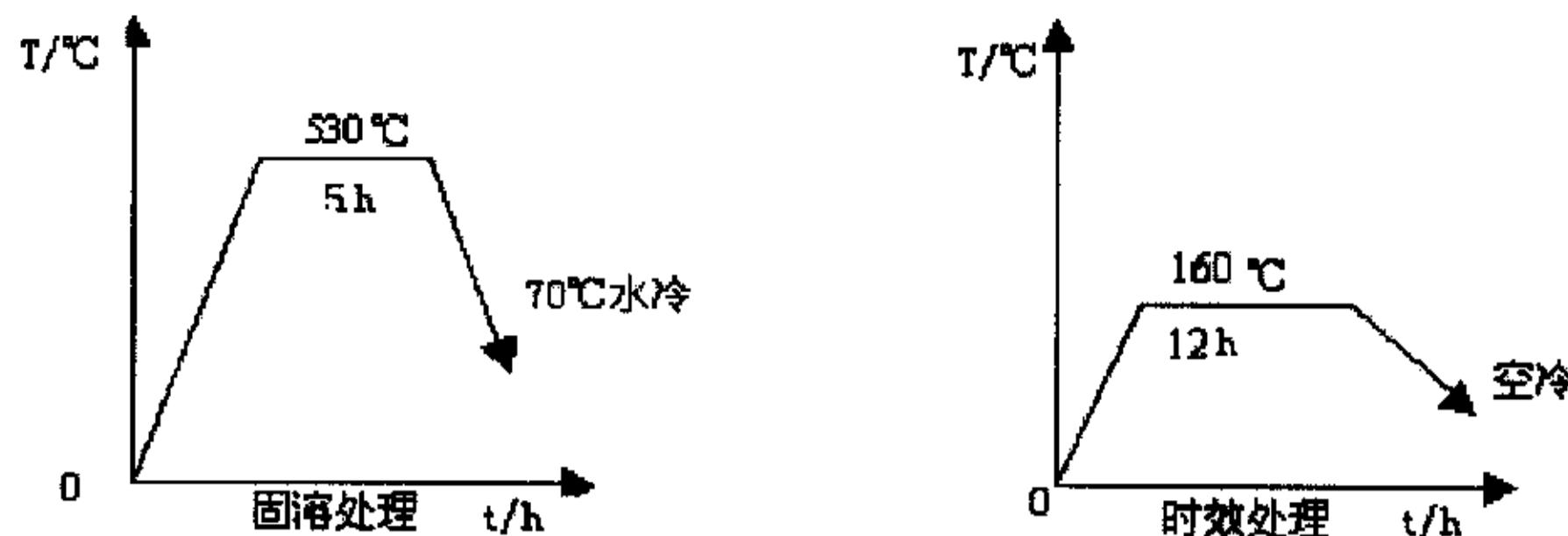


图3.12 复合材料的T6处理工艺

由图3.12可知，T6处理分两个部分，即固溶和完全人工时效两个过程。固溶处理是在530℃下对试样保温5小时后，在60~80℃水中淬火5秒，主要目的是生成过饱和固溶体。时效处理是在160℃下保温12小时后空冷，其目的是形成Mg<sub>2</sub>Si相并消除内应力，使组织均匀化。

### 3.8 小结

本章通过对金属基复合材料的增强相和基体的选择，基于经济性，实用性的原则，选择了以ZL101为基体，陶瓷相AlN和金属间化合物Al<sub>3</sub>Ti为增强相的AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料。在制备AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料之前，对实验原理进行了分析，对材料的制备工艺进行了讨论，包括了三种生成增强相Al<sub>3</sub>Ti的工艺及四种生成增强AlN的工艺。在此基础上，设计了三个三水平四因素的正交实验。并对AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料的热处理工艺进行了分析，确定了其具体的热处理工艺。

## 4 正交实验

### 4. 1 前言

原位复合材料是由合金同其它组元在一定的温度下反应生成的，因此，该材料受制备工艺及各种制备参数的影响。为了正确反映原位复合材料应有的性能，必须选择最佳的制备工艺及参数。采用正交实验是获得最佳工艺途径的最有效的方法。正交试验是参数设计的最基本方法，是在多因素试验条件下，采用尽可能少的试验次数优选出最好的参数水平组合的科学方法。

正交设计是利用正交表所做的实验设计。实验设计包括实验的安排和实验数据的统计分析这两个部分。

(1) 实验设计 明确设计目的，提出设计指标；根据目标值，拟定因素水平表；根据因素水平表选择正交表；排表头，制定试验计划表；按试验计划表进行实验，并做好记录；对实验数据进行整理和计算。

(2) 实验数据的统计分析 实验数据的分析有三种方法：一是极差法，二是方差法，三是信噪比法。应用第一和第二种分析方法是传统的正交实验分析方法。通过实验数据的统计分析，可以得到影响材料力学性能的最显著的因素，从而为控制复合材料的制备工艺和最大限度地发挥材料的潜能打下基础。而其中最常用且简便的是极差法。

目前常用的旧的实验方法有两种：一种是逐点试验法，另一种是抽试法。

逐点试验法要把所有的搭配条件都做全，不但耗时费钱，而且在因素多的情况下，试验次数太多，根本就无法办到。（例如有十三个因素，每个因素都取三个水平来做试验，则会有  $3^{13}=1594323$  次试验）。同时，逐点试验法面对全部试验数据也缺乏科学的分析方法，找准矛盾的主次，也发现不了各个因素之间的内在联系。

抽试法是一种试试看的办法。在众多的搭配条件下，任意抽出几种搭配条件来试试看，没有科学的依据，只求试验结果及格就行，不知道什么样的水平组合最优，往往在选定了参数水平之后，经过生产实践认为不好又要反工，造成了很大的浪费。

正交试验法不仅可以用极少量的试验来代替大量的试验，（试验数量越大，越能体显出正交设计的优越性和科学性），而且有一套科学的分析方法。该方法

可以很快指明整体目标与各个因素之间，各个因素相互之间，以及各个因素水平之间的相互关系。使试验者总能抓住事物的本质，并很容易确定出影响目标质量的主要矛盾是什么，次要矛盾是什么以及各个因素的水平变化与目标值的关系，通过正交实验所选取的影响因素及成分组成更为可靠。

正交实验的两大特点是均衡搭配性和综合可比性。均衡搭配性就是每列中各号水平出现的次数是相同的；综合可比性是指按正交表取得的试验结果，经过简单的归纳和计算，就可以将复杂条件简化为一个个单因素来考虑，这样就可以综合比较各个因素对目标性能所起作用的大小、各个因素之间以及各因素的水平之间的相互关系。

本章在制备 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的过程中，把制备过程分成了三部，通过对这三种材料的三个三水平四因素的正交实验，分别讨论了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料、AlN/ZL101 原位复合材料、AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料三种复合材料。通过对这三个三水平四因素正交实验的分析，利用极差分讨论了三种材料的力学性能，得出在一定成分范围内的最佳成份配比，通过 TEM 分析了三种材料中增强相的微观组织，找出不同在形成 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的过程中，材料的力学性能、微观组织的变化规律。

## 4.2 AlN/ZL101 原位复合材料的正交分析

### 4.2.1 实验用原材料及工艺方法

实验用材料：工业纯铝 Al>99.9%，纯镁 Mg>99.1%，结晶硅 Si>99.6%，工业氮气。

实验工艺方法：纯铝熔化后，在 700℃左右加入 7%的 Si 硅和镁，继续加热升温到 1050℃时，用石英玻璃管向密封溶液中通入氮气，时间控制在 35 min 至 65min。然后降温到 750℃，扒渣，金属型浇注试样。

### 4.2.2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验分析

通过三水平四因素正交实验，可以很直观地看清楚那些因子对材料综合性能指标的影响大，同时可筛选出力学性能最好的材料成分配比。表 4.1 是 L9(3<sup>4</sup>) 的三水平四因素正交实验表及实验结果。前三列分别是合金元素镁，反应温度和反应时间。第四列是空列。

表 4.1 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验表及实验结果

因素 序号	1	2	3	4	拉伸强度 (MPa)		延伸率 (%)	
	Mg (%)	T(温度℃)	t(时间)		铸态	热处理态	铸态	热处理态
1	1(1%)	1(950℃)	1(35)	1	253	290	2.6	2.9
2	1(1%)	2(1000℃)	2(50)	2	290	328	3.2	4.4
3	1(1%)	3(1050℃)	3(65)	3	265	282	1.6	1.9
4	2(1.5%)	1(1000℃)	2(50)	3	224	292.5	2.3	2.8
5	2(1.5%)	2(1050℃)	3(65)	1	223	289.8	2.1	2.7
6	2(1.5%)	3(950℃)	1(35)	2	261	294	2.3	2.4
7	3(2.5%)	1(1050℃)	3(65)	2	210	244	2.6	2.9
8	3(2.5%)	2(950℃)	1(35)	3	207	253	2.1	2.5
9	3(2.5%)	3(1000℃)	2(50)	1	248	264	2.0	2.6

#### 4.2.3 正交实验极差分析

表 4.2 中各因素的极差 R 为 I、II 和 III 中的最大值同最小值差值的绝对值。极差越大，该因子对性能指标的影响也越大。

表 4.2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验热处理态下极差分析值

因素 极差	抗拉强度 (MPa)				延伸率 (%)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Mg	T	t	空列	Mg	T	t	空列
I	900	837	826.5	826	9.2	8.6	7.8	8.2
II	876.3	884.5	870.8	901	8.2	11	9.8	9.7
III	761	815.8	840	914	8.0	6.9	7.5	7.2
R	139	68.7	44.3	75	1.2	4.1	2.3	2.5
较优水平	1	2	2	2	1	3	2	2
因子主次	1	3	4	2	4	2	3	1

由表中的极差 R (ο b) 值可看出，Mg 对抗拉强度影响最大，含 Mg 低的几组抗拉强度比其它几组要高近 90MPa，温度和通氮时间对强度影响不大；由 R (δ) 值可看出，Mg、T、t 都对延伸率有影响 Mg 对延伸率的影响最小，通氮温度对延伸率的影响最大，控制通氮气时间和温度可使延伸率提高。

根据正交实验及极差分析结果，兼顾强度和延伸率两大性能指标，选择材料最终成份为：Si 7%，Mg 1%，反应温度 1000℃，通氮时间 50min。

#### 4.2.4 原位复合材料的显微金相及透射显微分析

图 4.1 和图 4.2 分别表示的是 ZL101 基体和 AlN/ZL101 原位复合材料热处理后的金相照片。

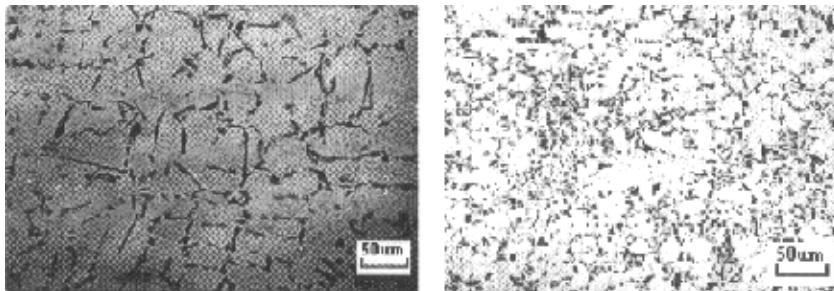


图 4.1 ZL101 基体试样的组织形貌

图 4.2 AlN/ZL101 合金试样的组织形貌

由图 4.1 可看出，基体中除一些粒状共晶 Si 外还出现了一些针状或棒状的共晶 Si。共晶 Si 沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒比较粗大。由于共晶 Si 尺寸大，对基体的连续性破坏作用大，其力学性能特别是延伸率很低。由图 4.2 可看出，原位复合材料中共晶 Si 全部以粒状形态分布且分布均匀。细小的共晶 Si 颗粒沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒十分细小。由于粒化程度高，共晶 Si 对基体的连续性破坏作用很小，因而原位复合材料的力学性能远高于基体材料。

#### 4.2.5 结论

- (1) 正交实验所得最佳成份配比为：T1000℃、Mg 1%、t 为 50min，在此配比下，原位复合材料的抗拉强度达到 328 MPa，延伸率为 4.4%。
- (2) AlN/ZL101 原位复合材料中，Mg 既能提高强度又能提高延伸率；T 和 t 可提高强度，但同时也相应地降低其延伸率。
- (3) 与 ZL101 基体相比，原位复合材料的晶粒细小，共晶硅粒化成度高。

### 4.3 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料的正交分析

#### 4.3.1 实验用原材料及工艺方法

实验用材料：工业纯铝  $\text{Al} > 99.9\%$ ，纯镁  $\text{Mg} > 99.1\%$ ，结晶硅  $\text{Si} > 99.6\%$ ，冰晶石粉( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) $> 99.0\%$ ，精炼剂六氟乙烷，钛白粉  $\text{TiO}_2 > 98.0\%$ 。

实验工艺方法：将称量好的原材料加入石墨坩埚炉内升温熔化，在冰晶石覆盖下升温至 1050℃；将钛白粉与冰晶石混合料加入到铝液上，全部加完后保持 5~10 分钟；用石墨棒将混合料压入液面下，搅拌直到反应完全，不放白烟为止；降温，在 740℃脱气精炼；浇注  $\Phi 8\text{mm}$  的拉伸试棒并制备金相试样。

#### 4.3.2 $L_9(3^4)$ 正交实验

通过三水平四因素正交实验，可以很直观地看清楚那些因子对材料综合性能指标的影响大，同时可筛选出力学性能最好的材料成分配比。表 4.3 是  $L_9(3^4)$

的三水平四因素正交实验表及实验结果。

表 4.3 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验表及实验结果

因素 序号	1	2	3	4	拉伸强度 (MPa)		延伸率 (%)	
	Ti	Si	Mg		铸态	热处理态	铸态	热处理态
1	1(2.5%)	1(5.5%)	1(0.2%)	1	216	255	3.4	3.9
2	1(2.5%)	2(7%)	2(0.3%)	2	208	326	3.2	4.0
3	1(2.5%)	3(8.5%)	3(0.4%)	3	245	300	2.9	3.23
4	2(3.5%)	1(5.5%)	2(0.3%)	3	224	297	3.5	3.37
5	2(3.5%)	2(7%)	3(0.4%)	1	223	290	4.2	3.5
6	2(3.5%)	3(8.5%)	1(0.2%)	2	231	289	6.9	7.82
7	3(4.5%)	1(5.5%)	3(0.4%)	2	210	286	4.0	3.13
8	3(4.5%)	2(7%)	1(0.2%)	3	207	317	4.5	3.6
9	3(4.5%)	3(8.5%)	2(0.3%)	1	228	281	3.98	3.3

#### 4.3.3 正交实验极差分析

表 4.4 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验热处理态下极差分析值

因素 极差	抗拉强度 (MPa)				延伸率 (%)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	Ti	Si	Mg	空列	Ti	Si	Mg	空列
I	881	838	861	826	20.93	17.2	20.63	23.05
II	876	933	904	901	21.54	19.46	21.37	17.95
III	884	870	876	914	16.24	22.05	16.71	17.71
R	8	95	43	75	4.69	4.85	3.92	4.16
较优水平	3	2	2	2	1	3	2	2
因子主次	4	1	3	2	2	1	3	4

根据正交实验的极差分析结果，兼顾强度和延伸率两大性能指标，最终选择的 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料最佳成分重量比为：Si 7%，Mg 0.3%，Ti 4.5%，其余为 Al。

#### 4.3.4 原位复合材料的显微金相及透射显微分析

图 4.3 和图 4.4 分别表示的是 ZL101 基体和 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料热处理后的金相照片。由图 4.5 可看出，基体中除一些粒状共晶 Si 外还出现了一些针状或棒状的共晶 Si。共晶 Si 沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒比较粗大。由于共晶 Si 尺寸大，对基体的连续性破坏作用大，其机械性能特别是延伸率很低。由图 4.4 可看出，原位复合材料中共晶 Si 全部以粒状形态分布且粒化均匀。细小的共晶 Si 颗粒沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒十分细小。由于粒化程度高，

共晶 Si 对基体的连续性破坏作用很小，因而原位复合材料的力学性能远高于基体材料。

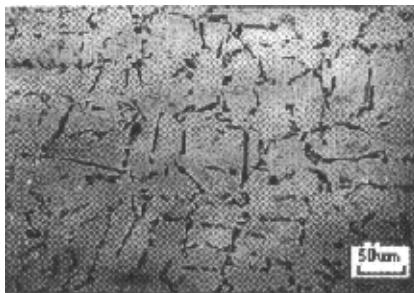
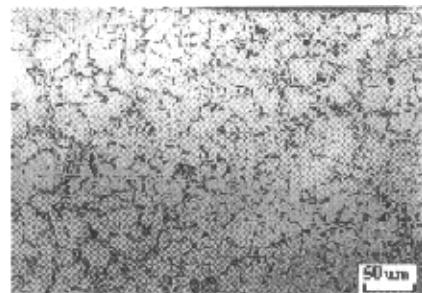


图 4.3 ZL101 基体热处理金相照片

图 4.4 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 热处理金相照片。

#### 4.3.5 结论

- (1) 通过正交实验确定了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料最佳成分，最佳成分配比为：0.3%Mg, 7%Si, 4.5%Ti。
- (2) 热处理后，复合材料的抗拉强度及延伸率都有较大提高 抗拉强度较基体提高了 24.4%，延伸率较基体提高了 70.7%。

### 4.4 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料正交分析

#### 4.4.1 实验用原材料及工艺方法

**实验用材料：**纯度为 99.9% 的工业纯铝 纯度为 99.1% 的纯镁，纯度为 99.6% 的共晶硅冰晶石粉 (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) 含量 > 99.0% 氮气，钛白粉 TiO<sub>2</sub> 含量 > 98.0%。

**实验工艺方法：**将称量好的原材料铝块加入坩埚熔化，熔化后加入硅，在以冰晶石粉覆盖下，升温到 950℃~1000℃；将钛白粉与冰晶石混合料加入到铝液上面；用石墨棒将混合料压入液面下，反复搅拌，升温至 1050℃，直至反应完全，不冒白烟为止；然后用石英玻璃管向密封溶液中通入氮气，时间控制在 35 min 至 65min。然后降温到 750℃，扒渣，金属型浇注试样。

#### 4.4.2 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 正交实验分析

通过三水平四因素正交实验，可以很直观地看清楚那些因子对材料综合性能指标的影响大，同时可筛选出力学性能最好的材料成分配比。表 4.5 是 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 的三水平四因素正交实验表及实验结果。

表 4.5  $L_9(3^4)$  正交实验表及实验结果

	1	2	3	4	拉伸强度 $\sigma_b$ (MPa)	延伸率 $\delta$ (%)
	Ti (%)	Si	t(时间)			
1	1(2.5%)	1(5.5%)	1(35)	1	270.1	3.96
2	1(2.5%)	2(7%)	2(50)	2	323.9	5.7
3	1(2.5%)	3(8.5%)	3(65)	3	330.5	1.55
4	2(3.5%)	1(5.5%)	2(50)	3	312.5	5.59
5	2(3.5%)	2(7%)	3(65)	1	317.7	1.73
6	2(3.5%)	3(8.5%)	1(35)	2	347.7	4.99
7	3(4.5%)	1(5.5%)	3(65)	2	259	4.63
8	3(4.5%)	2(7%)	1(35)	3	286.5	5.0
9	3(4.5%)	3(8.5%)	2(50)	1	308.8	4.1
I ( $\sigma_b$ )	924.5	841.6	940.3	896.6	注: I ( $\sigma_b$ ) 为三个 1 水平强度之和; II ( $\sigma_b$ ) 为三个 2 水平强度之和; III ( $\sigma_b$ ) 为三个 3 水平强度的和	
II ( $\sigma_b$ )	977.9	928.1	945.2	930.6		
III ( $\sigma_b$ )	854.3	987	907.2	929.5		
R ( $\sigma_b$ )	70.2	145.4	38	34		
I ( $\delta$ )	11.21	13.18	13.95	9.79	注: I ( $\delta$ ) 为三个 1 水平延伸率之和; II ( $\delta$ ) 为三个 2 水平延伸率之和; III ( $\delta$ ) 为三个 3 水平延伸率的和	
II ( $\delta$ )	12.30	12.43	14.39	15.32		
III ( $\delta$ )	13.73	10.64	7.91	12.14		
R ( $\delta$ )	2.25	2.54	6.48	5.53		

#### 4.4.3 正交实验极差分析

表 4.5 中各因素的极差 R 为 I 、 II 和 III 中的最大值同最小值差值的绝对值。极差越大, 该因子对性能指标的影响也越大。由表中的极差 R ( $\sigma_b$ ) 值可看出, Si 对抗拉强度影响最大, 含 Si 高的几组抗拉强度比其它几组要高近 90MPa, 含 Ti 量和通氮时间对强度影响不大; 由 R ( $\delta$ ) 值可看出, 通氮时间 t 都对延伸率有影响最大, Ti 对延伸率的影响最小, 控制含 Ti 量和通氮气时间可使延伸率提高。

#### 4.4.4 正交实验所确定的 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料成分

图 4.5、图 4.6、和图 4.7 分别表示的是 Ti 、 Si、t 含量对强度、延伸率的影响。由图 4.5 中曲线 1 可看出, 开始时随 Ti 含量的增加强度有较大程度的增加, 但当其含量进一步增大后, 强度又有所降低; 由图中曲线 2 可以看出, 在所选成份范围内, 随着含 Ti 量的增加, 延伸率一直增大。由图 4.6 中曲线 1 可看出, 随

含 Si 量的增加，强度上升且趋势较为明显；由曲线 2 可看出，延伸率随 Si 含量的增加一直下降且下降幅度较大。由图 4.7 中曲线 1 可看出，在所选取的通氮时间  $t$  范围内，强度随通氮时间  $t$  增加先上升而后下降且下降幅度较大；由曲线 2 可看出，延伸率的变化规律同强度类似。

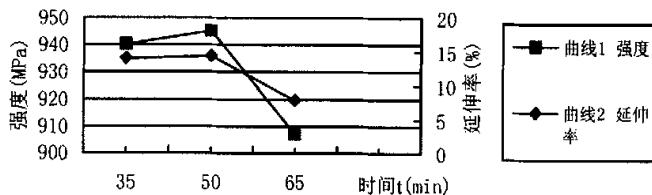
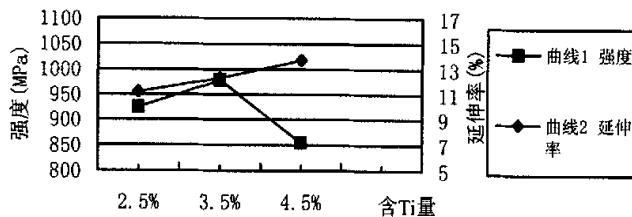
图 4.5 通氮时间  $t$  对力学性能的影响

图 4.6 含 Ti 量对力学性能的影响

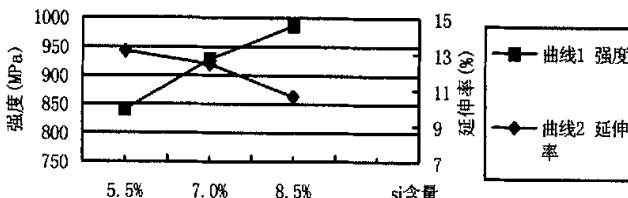


图 4.7 含 Si 量对力学性能的影响

从分析可以看出，Ti 在所选成分范围内起初使强度提高，但随着 Ti 含量增大，强度和硬度却有所下降。而在所有成分范围内 Ti 可使延伸率提高。这主要是因为内生反应生成的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  增强相细小且弥散地分布于基体中，起到弥散强化作用。当含量较高时，材料的铸造性能变差从而影响了其强度。细小的增强相作为异质晶核，使复合材料的晶粒显著细化从而使延伸率也略有提高。Si 在所选成分范围内，强度明显上升而延伸率显著下降。这是因为，做为铝硅复合材料中的主要合金元素之的 Si，是复合材料的增加相，对提高强度贡献显著，但共晶硅分分布在基体晶界上，对基体的连续性有所破坏作用。另外，复合材料在热处理后，可析出  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相起到沉淀强化的作用。但该相依赖共晶硅生长，本身对基体的连

续性就有较大的破坏作用，而且沿晶界分布，则更进一步使延伸率降低。由图 4.7 中曲线 1, 2 可看出，强度和延伸率都是先上升后下降，这是因为，这主要是因为随着充氮的进行，不断生成的 AlN 增强相细小且作为异质晶核弥散地分布于基体中，起到细化晶粒和弥散强化作用，使材料的强度和延伸率都有所提高，但随着充氮的进一步进行，不断产生 AlN 颗粒增强了材料性能，但同时气液接触时又不断损耗 Mg 的含量，特别是在高温下易产生氧化夹渣，从而使材料的各项力学性能随之下降。

根据正交实验及极差分析结果，兼顾强度和延伸率两大性能指标，选择材料最终成份为：Ti 3.5%，Si 7%，Mg 0.2%，通氮时间 50min。

#### 4.4.5 原位复合材料的显微金相及透射显微分析

图 4.8 和图 4.9 分别表示的是 ZL101 基体和 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料热处理后的金相照片。由图 4.5 可看出，基体中除一些粒状共晶 Si 外还出现了一些针状或棒状的共晶 Si。共晶 Si 沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒比较粗大。由于共晶 Si 尺寸大，对基体的连续性破坏作用大，其力学性能特别是延伸率很低。由图 4.9 可看出，原位复合材料中共晶 Si 全部以粒状形态分布且分布均匀。细小的共晶 Si 颗粒沿  $\alpha$ -Al 的晶界分布， $\alpha$ -Al 的晶粒十分细小。由于粒化程度高，共晶 Si 对基体的连续性破坏作用很小，因而原位复合材料的力学性能远高于基体材料。

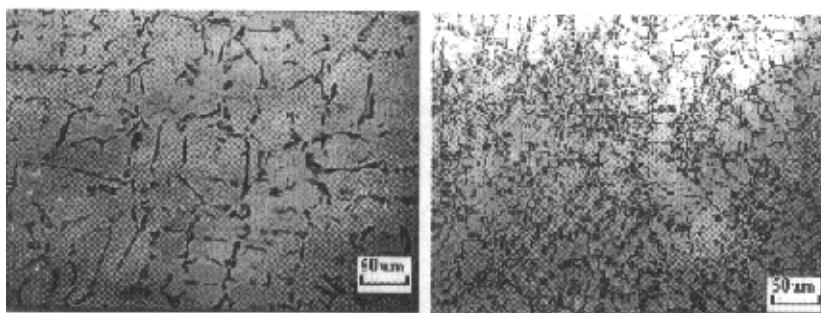


图 4.8 ZL101 基体试样的组织形貌

图 4.9 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 的金相照片(热处理)

#### 4.4.6 结论

- (1) 正交实验所得最佳成份配比为：Ti 3.5%，Si 7%，通氮时间 50min，在此配比下，原位复合材料的抗拉强度达到 373.3 MPa，延伸率为 4.38%。
- (2) AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中，控制含 Ti 量和通氮时间 t 既能提高强度又能提高延伸率；增加 Si 含量可提高强度，但同时也相应地降低其延伸率。

## 4.5 小结

1 本章利用正交实验分析，对 AlN/ZL101、Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 和 AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 三种原位复合材料进行了分析讨论，在一定范围内成份范围，分别找出了它们的最佳配比，讨论了对其组成成分对性能的不同贡献，并分别分析了它们的微观组织。

2 三水平四因素正交实验表明，在 AlN/ZL101 原位复合材料中，Mg 既能提高强度又能提高延伸率；T 和 t 可提高强度，但同时也相应地降低其延伸率。正交实验所得最佳成份配比为：Si 7%，T1000℃、加 Mg 1%、t 为 50min，在此配比下，原位复合材料的抗拉强度达到 328 MPa，延伸率为 4.4%。共晶硅粒化成度高。

3 三水平四因素正交实验表明，通过正交实验确定了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料最佳成分，最佳成分配比为：0.3%Mg，7%Si，4.5%Ti。热处理后，复合材料的抗拉强度及延伸率都有较大提高 抗拉强度较基体提高了 24.4%，延伸率较基体提高了 70.7%；与 ZL101 基体相比，原位复合材料的晶粒细小，共晶硅粒化成度高。

4 三水平四因素正交实验表明，AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的成分配比为：含 Ti3.5%、含 Mg 0.2%、含 Si 7.0%，其余为 Al；加 1%Mg 后吹氮，时间为 50 分钟。通过对正交实验所确定的原位复合材料进行力学性能验证表明，热处理后 AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的抗拉强度达到 373.3 MPa，较基体 ZL101 提高 42.4%；复合材料的延伸率为 4.38%，较基体 ZL101 提高了 6.82%。

## 5 正交实验的分析讨论

### 5.1 三种正交实验所确定的复合材料的力学比较

纯铝熔化后，在700℃左右加入7%硅和1%镁，继续加热升温到1050℃时，用石英玻璃管向密封溶液中通入氮气，时间控制在50min。然后降温到750℃，扒渣，金属型浇注试样形成正交实验所确定的最佳的AlN原位材料。其抗拉强度为328 MPa和延伸率为4.4%。

然后含7%Si、0.3%Mg的ZL101合金母体在冰晶石覆盖下加热到1050℃，加入固体TiO<sub>2</sub>，使其与ZL101母体合金反应生成Al<sub>3</sub>Ti相。形成所选范围内的最佳的Al<sub>3</sub>Ti/ZL101复合材料，然后降温到750℃，扒渣，金属型浇注试样形成AlN原位材料。其抗拉强度为335.6 MPa，延伸率为3.5%。

然后再加入4%的Mg并在1050℃下吹氮气50分钟，形成AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料材料。其抗拉强度为373.3 MPa，延伸率为4.38%，测试该复合材料的力学性能并与基体ZL101和Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料的力学性能进行比较。

表5.1是最佳成分的AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料、Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料及基体ZL101热处理态的常温力学性能。

表5.1 材料的常温力学性能

性能、状态 材料	$\sigma_b$ /MPa		$\delta /%$	
	铸态	热处理	铸态	热处理
ZL101	158	262	3.1	4.1
AlN/ZL101	290	328	3.2	4.4
Al <sub>3</sub> Ti/ZL101	302	326.6	3.1	4.3
AlN-Al <sub>3</sub> Ti/ZL101	309.6	373.3	2.3	4.38

表中数据可看出，AlN/ZL101复合材料的抗拉强度为328 MPa，较基体ZL101提高25.2%；延伸率为4.4%，较基体ZL101提高7.31%。Al<sub>3</sub>Ti/ZL101复合材料的抗拉强度为326.6 MPa，较基体ZL101提高24.7%；延伸率为4.3%，较基体ZL101提高4.87%。AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料的抗拉强度为373.3 MPa，较基体提高了42.4%；延伸率为4.38%，较基体ZL101提高6.82%。AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101原位复合材料比AlN/ZL101及Al<sub>3</sub>Ti/ZL101复合材料的强度分别提高了13.7%、14.3%，三种材料的延伸率基体相当，无明显变化。

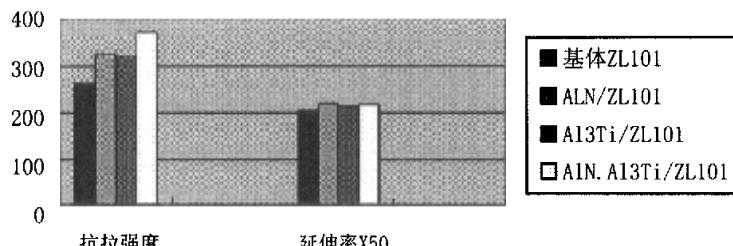


图5.1 三种复合材料和基体的力学性比较

由表5.1中的实验结果可知，通过原位复合反应生成 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料和 $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料后，复合材料的强度较基ZL101有较大幅度提高。延伸率比基体略有提高，同时可以看出， $\text{AlN}/\text{ZL101}$ 同 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料的抗拉强度和延伸率分基本相当。强度比基体有明显的提高，延伸率有一定的提高。但 $\text{AlN}/\text{ZL101}$ 和 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 材料同 $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料对比可以看出， $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 原位复合材料比单一增强相 $\text{AlN}/\text{ZL101}$ 和 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 复合材料在强度上有了显著的提高。这也是陶瓷相+金属间化合物复合强化铝基复合材料比单一陶瓷类增强相，单一金属间化合物增强体的铝基复合材料的强度优势所在。

## 5.2 三种材料的微观组织的比较

### 5.2.1 金相照片的比较

图5.2和图5.3分别是ZL101的热处理金相照片和 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 热处理态的金相照片。

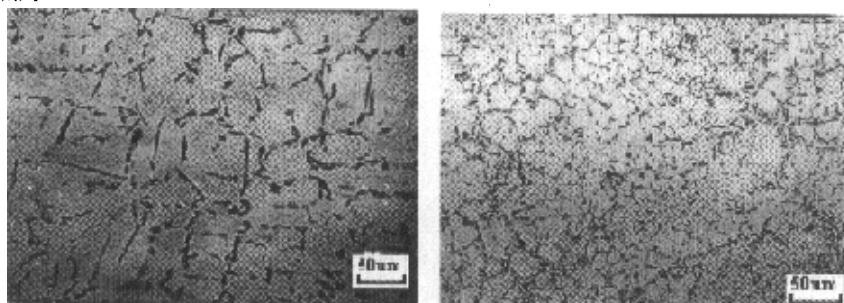


图5.2 ZL101的金相照片(热处理)

图5.3  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$ 的金相照片(热处理)

从图5.2中可以看出，ZL101经 $T_6$ 热处理后，虽然 $\alpha\text{-Al}$ 晶粒尺寸变化不大，但分布在枝晶晶界上的针状共晶硅变为棒状并有一部分转变为粒状，共晶硅的平均尺寸为 $15\mu\text{m}$ 左右，较铸态时要细小得多。热处理可使基体中共晶硅的形貌发生变化，粒化的共晶硅对基体材料的连续性破坏较小，则材料的强度和延伸率都

将提高。

$\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  经  $T_6$  热处理后，虽然  $\alpha\text{-Al}$  晶粒尺寸变化不大，但分布在枝晶晶界上的针状共晶硅完全转变为粒状，粒状共晶硅的平均尺寸仅为  $5\mu\text{m}$  左右，较铸态时要细小得多。粒化的共晶硅对基体材料的连续性破坏较小，则复合材料强度和延伸率都将提高。

图 5.4 和图 5.5 分别  $\text{AlN}/\text{ZL101}$  热处理态的金相照片和  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  热处理态的金相照片。

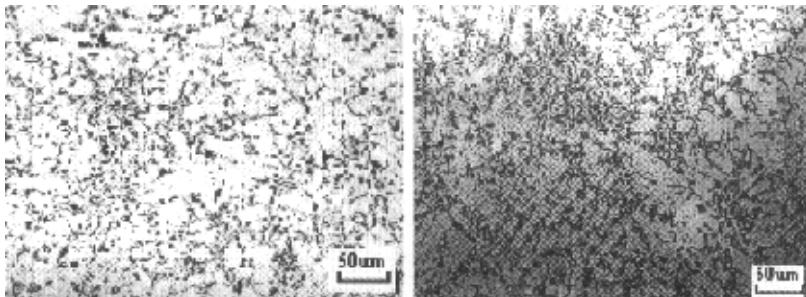


图 5.4  $\text{AlN}/\text{ZL101}$  的金相照片(热处理) 图 5.5  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  的金相照片(热处理)

图 5.4 是  $\text{AlN}/\text{Al}$  原位复合材料热处理态时的金相组织照片，是由树枝状的  $\alpha\text{-Al}$  和处于其晶界上的淡灰色、呈蜘蛛网状结构的共晶体组成的。

由图 5.4 可看出，经  $T_6$  热处理后，虽然  $\alpha\text{-Al}$  晶粒尺寸变化不大，但共晶区域中的共晶硅完全转变为细小的粒状，粒状共晶硅的平均尺寸小于  $3\mu\text{m}$ ，并均匀分布于较宽区域的  $\alpha\text{-Al}$  晶粒内。粒化的共晶硅对基体材料的连续性破坏较小，则复合材料的综合性能将提高。

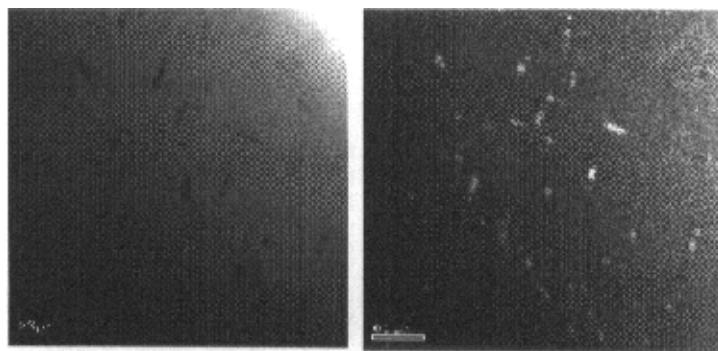
与基体图 5.2 的显微组织比较可发现，当发生原位反应后， $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的显微组织发生了明显地变化。铸态下复合材料中  $\alpha\text{-Al}$  的树枝晶晶粒有了明显的细化，同时，共晶硅尺寸的减小更为显著。由共晶硅的形貌变化可以看出，原位生成反应的产生，改变了共晶硅的形成条件及生长条件，使它由原来的形核后针状生长转变为同  $\alpha\text{-Al}$  交替共生长。热处理可使复合材料的共晶硅由细针状转变为细粒状，并由原来分布在晶界上转变为分布在晶粒内，且其颗粒尺寸仅有  $3\mu\text{m}$  左右。分布于晶界上的共晶硅使本来就由于晶粒位向不同及推移到晶界上的某些杂质而强度减弱的晶界强度更加弱化，晶界结构更加复杂。而分布于晶粒内的共晶硅由于尺寸细小，既可起到弥散强化的作用，也可起到细化  $\alpha\text{-Al}$  晶粒的作用。同时，粒状共晶硅较针状共晶硅的应力集中作用明显减小。

### 5.2.2 透射照片的比较

#### a. 不同工艺参数对增强相 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 形貌的影响

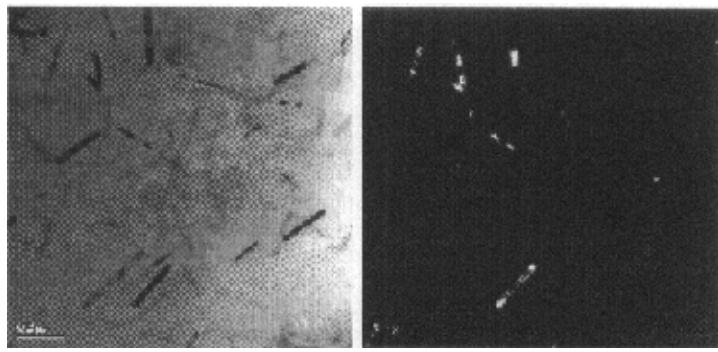
在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料和  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料中生成  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的条件是不一样的，后都同前者比较，是在生成  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的基础上加 Mg 后通氮气 40—60 分钟。

图 5.6 和图 5.7 分别是  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料和  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料中的增强相  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的透射照片。



(a) 明场像

(b) 暗场像

图 5.6  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料透射电镜照片

(a) 明场像

(b) 暗场像

图 5.7  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料透射电镜照片

图 5.6 是  $\text{Al}_3\text{Ti}$  增强相在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的透射电镜明场照片。图中棒状为原位生成的  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 。由图 6-11 可看出， $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  中的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的尺寸大约为 0.1—0.2 微米，长径比为 6:1。

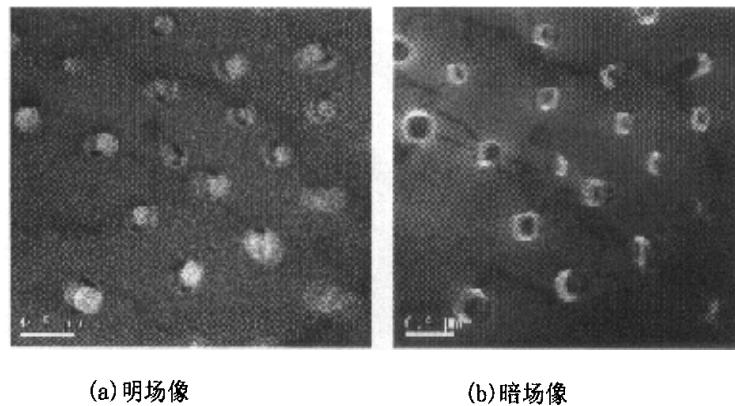
图 5.7 是  $\text{Al}_3\text{Ti}$  增强相在  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的透射电镜照片，由图 5.7 可看出， $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  尺寸大约为 0.2 微米左右，长径比为

7:1。因此，可以看出， $\text{Al}_3\text{Ti}$  在  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  中和在  $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料的数量、尺寸变化不大。这主要是因为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  呈弥散分布，颗粒较小，它与基体界面结合良好，在脱气过程中，不易被气流带走。 $\alpha\text{-Al}$  的析出是以  $\text{Al}_3\text{Ti}$  为形核基底的， $\text{Al}_3\text{Ti}$  的数量不变，浇注工艺不变，因此  $\alpha\text{-Al}$  的尺寸也变化不大。

从两种材料的制备工艺上来看，通氮气生成的  $\text{AlN}$  增强相对  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的形貌是没有影响的，影响的是时间，从这方面来分析，也就相当于对  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料进行了重熔，从力学和形貌来看，说明  $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料具有良好的重熔性。

#### b. 不同工艺参数对增强相 $\text{ALN}$ 形貌的影响

图 5.8 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 ((a) 明场 (b) 暗场)。由图 5.8 中的 (a) (b) 图可看出，第二相为颗粒状，它均匀地分布于  $\alpha\text{-Al}$  枝晶晶粒内部，其尺寸在  $0.2\mu\text{m}$  左右。 $\text{ALN}$  多为多角形和小方形的形貌<sup>[39]</sup>。由于颗粒尺寸小，所以形貌近似圆球形。 $\text{ALN}$  颗粒和 AL 基体之间没有确定的位向关系，为直接的原子结合，而且界面很光滑，无中间存在。



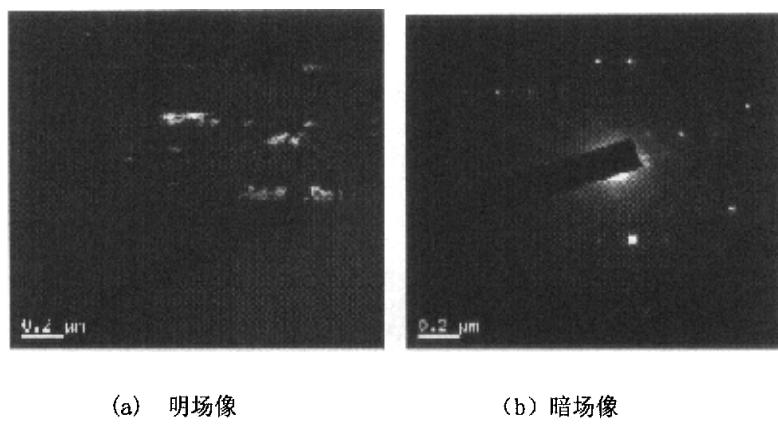
(a) 明场像 (b) 暗场像

图 5.8 图  $\text{AlN}/\text{AL}$  原位复合材料透射电镜照片

图 5.9 是复合材料 C 的 TEM 观察结果 ((a) 明场 (b) 暗场)。由 (a) (b) 图可看出，第二相为棒状，其尺寸在  $0.4\text{--}0.6\mu\text{m}$  左右。长径比为 7:1。

图 5.10 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 ((a) 明场 (b) 暗场)。由 5.10 中的 (a) (b) 图可看出，第二相为短棒状形态存在，它均匀地分布于  $\alpha\text{-Al}$  枝晶晶粒内部，其尺寸在  $0.2\mu\text{m}\text{--}0.4\mu\text{m}$  左右。

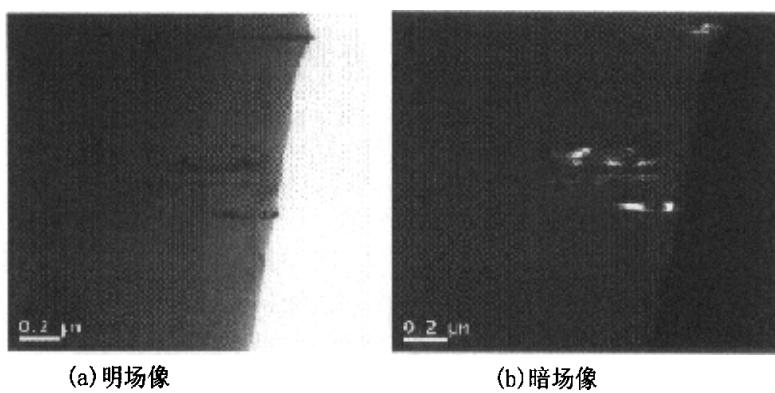
从中可以看出  $\text{ALN}$  棒状相一部分镶嵌于  $\alpha\text{-Al}$  基体中，一部分在制备试样时裸露于外部。从  $\alpha\text{-Al}$  和  $\text{ALN}$  的结合相界面可以看出，两相界面清晰，无反应物过渡层，结合牢靠。



(a) 明场像

(b) 暗场像

图 5.9 图 AlN/ZL101 原位复合材料透射电镜照片

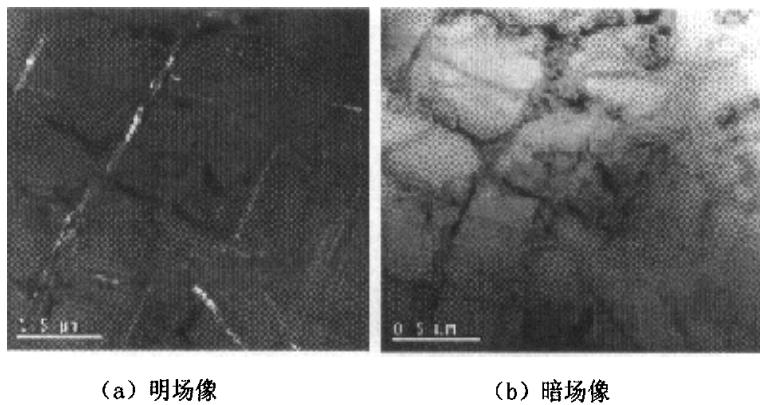


(a) 明场像

(b) 暗场像

图 5.10 AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料透射电镜照片

图 5.11 是在延长充氮气时间一倍时所产生的 AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料中的增强相 AlN 颗粒的透射照片。



(a) 明场像

(b) 暗场像

图 5.11 AlN/ZL101 原位复合材料透射电镜照片

Al-Mg-Si 合金氮化反应生成的 AlN 是沿一定宏观生长方向成纤维集束状的 AlN 晶柱，由图 5-11 可以看出，AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 中的增强相 AlN 生长有明显的

方向性，呈单向纤维状的分成，晶柱呈圆柱状，所以几条晶柱所形成的晶束间应有微孔<sup>[40]</sup>。

### 5.3 AlN 形成机制的对比分析

#### 5.3.1 AlN 形成机制的理论分析

Al-Mg-Si 合金氮化反应过程涉及熔融合金液与 N<sub>2</sub> 和微量 O<sub>2</sub> 的反应，合金液的挥发，气相反应及其生成物的沉积等具体的环节，而它们的进行情况都可以通过过程中的质量的变化得到体现，因此采用热重法(Thermogravimetry, TG)分析技术研究合金的氮化反应过程应该是一种非常科学的实验方法。TG 分析结果获得的不仅仅只是在一定温度或时间区间范围内氮化过程简单的质量变化情况，实际上形式简单的和 TG 曲线隐含了大量的实验信息，只要结合实验现象并且进行实验结果的数据处理，可以充分认识与了解整个反应过程的本质及内涵。图 5.12 是 Al-Mg-Si 合金与纯铝氮化过程的典型 TG 曲线，以其为依据结合氮化反应过程各阶段的氮化产物特征和实验现象，探讨合金氮化反应的全过程。<sup>[41]</sup>

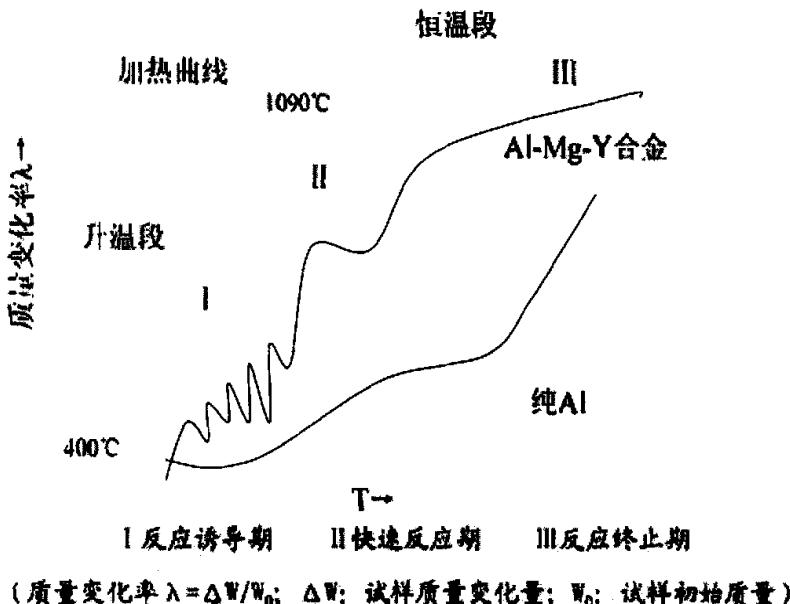


图 5.12 氮化过程的典型 TG 曲线

#### Al-Mg-Si 合金氮化过程与纯 Al 氮化过程的比较

比较图 5.12 图中 A-Mg-Si 合金与纯 Al 氮化过程的典型 TG 曲线，两者的区别可以表述如一下：

- (1) Al-Mg-Si 合金氮化 TG 曲线基本高于纯 Al 的 TG 曲线，表明合金氮化的

反应程度比纯 Al 要强烈，氮化更完全。

(2) Al 合金氮化开始，先经过一段相对缓慢的氮化阶段，然后发生快速反应，直至接近完全氮化，是一个主动反应过程。而纯 Al 反应一开始就很快进入缓滞阶段，反映的是一个非常缓慢的稳态氮化过程，原因是氮化时在 Al 液表面形成了一层致密的氮化膜或氧化膜(生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的平衡氧分压值极低致使 Al 极易发生氧化)，阻止了氮向内部扩散与新鲜 Al 液接触，因而也就阻止了氮化反应的进一步发生。此外，Al 合金氮化 TG 曲线的上升斜率大于纯 Al 氮化 TG 曲线的，显然合金元素的添加大大增强了 Al 液氮化的活性。

从上面的理论分析可以理解 AlN/Al 中的增强相 AlN 颗粒尺寸小，其尺寸在  $0.2\mu\text{m}$  左右，分布均匀，形貌近似圆球形。而图 5.10 中 AlN/ZL101 中的增强相尺寸由于合金化而明显增大，第二相为短棒状，其尺寸  $0.2\mu\text{m}-0.4\mu\text{m}$  左右。如果充氮气时间更长些，便会形成图 5.11 中的沿一定宏观生长方向成纤维集束状的 AlN 晶柱。

### 5.3.2 AlN 晶柱集束形成机制分析

从图 5.12 中可以看出，在延长反应时间 50 分钟的条件下，AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 中的增强相 AlN 生长有明显的方向性，呈单向纤维状的分成，晶柱呈圆柱状，所以几条晶柱所形成的晶束间应有微孔。

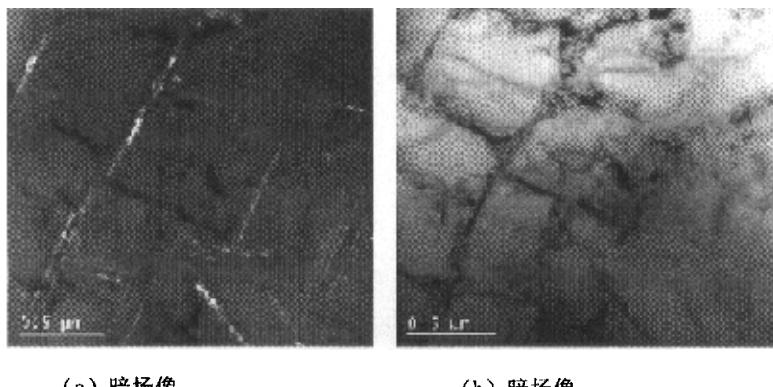


图 5.13 图 AlN/ZL101 原位复合材料透射电镜照片

Al 合金氮化反应过程中，Al 合金液存在两种传输方式：单体传输和集束传输<sup>[32]</sup>如图 5-14 所示。氮化反应过程中，生长端的合金液相不断消耗，通过 AlN 晶柱内及晶柱间的微观传质通道的毛细作用，从合金液连续向上供应，保证了 AlN 的反应生成。随着铝液的耗尽，未封闭的微观传质通道成为了氮化反应产物的孔隙。因为单体的孔隙度可以近似为零，而束束之间的孔隙较多，故控制

从合金液的集束传输是材料致密化的方法之一。<sup>[42]</sup>

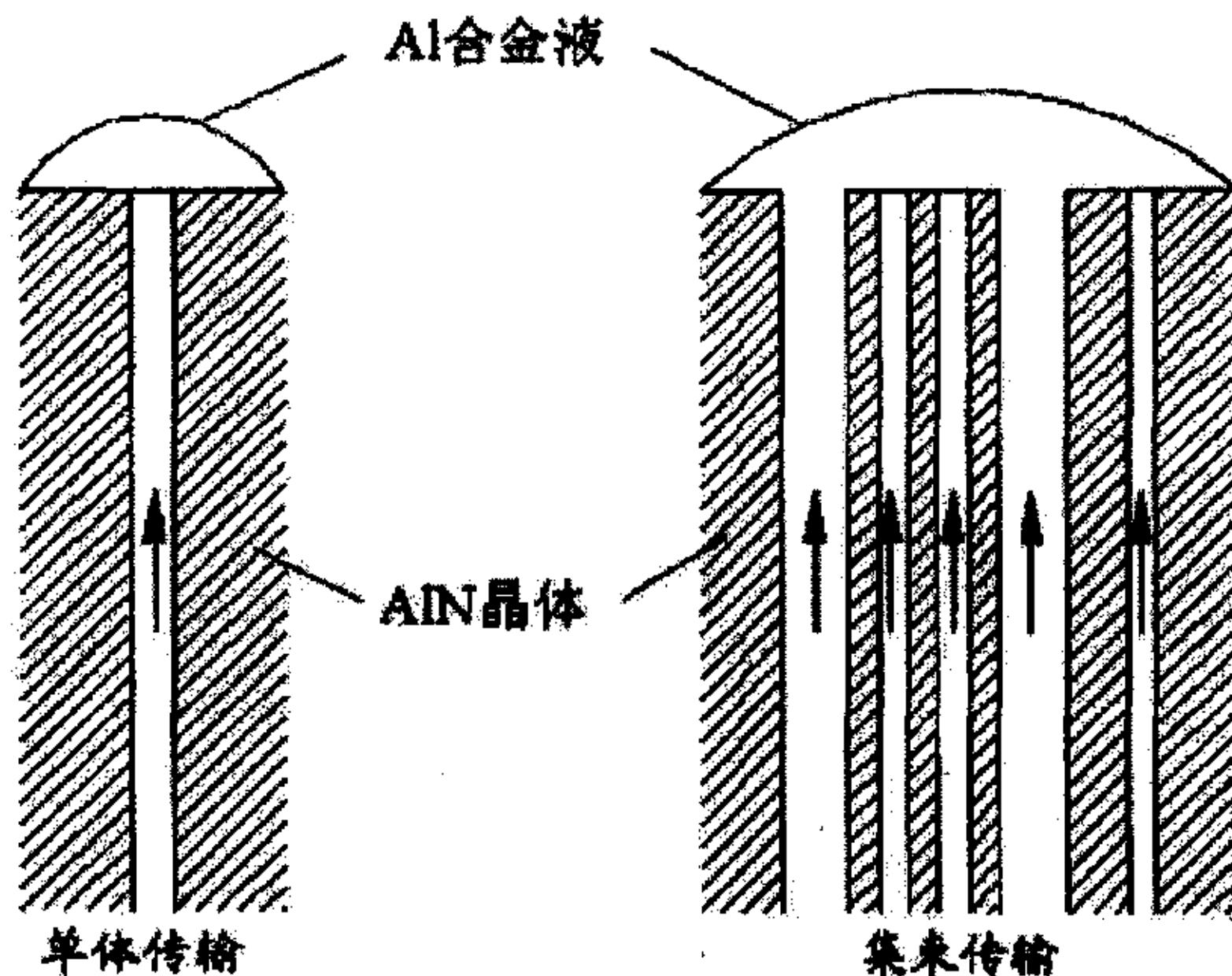


图 5.14 Al 合金液的传输方式

### 5.3.3. 不同条件下的 AlN 原位复合材料中增强相的形成机制

从图 5.12 中可以看出, Al 合金氮化 TG 曲线的上升斜率大于纯 Al 氮化 TG 曲线的, 显然合金元素的添加大大增强了 Al 液氮化的活性, 氮化更完全。所以纯 Al 反应一开始就很快进入缓滞阶段, 反映的是一个非常缓慢的稳态氮化过程, 原因是氮化时在 Al 液表面形成了一层致密的氮化膜或氧化膜, 阻止了氮向内部扩散与新鲜 Al 液接触, 因而也就阻止了氮化反应。所以 AlN/Al 中的增强相 AlN 颗粒尺寸小, 在  $0.2\mu\text{m}$  左右。而 Al-Mg-Si 合金氮化反应程度、氮化反应速率都要远高于纯铝合金, 随着反应的温度升高, 液态 Mg 的不断挥发, Mg 在短时间内大量迅速蒸发, 可能是由于液态 Mg 的快速蒸发, 严重破坏了合金液表面的表面膜, 导致大量新鲜 Al 液暴露在  $\text{N}_2$  的反应气氛中; 而大量 Mg 燃气的脱氧作用又造成液滴附近的  $\text{O}_2$  分压连续减少<sup>[43]</sup>, 保证了 AlN 形成的氧分压条件, 从而主元素 Al 迅速与 N: 反应生成 AlN, 造成所形成的 AlN 颗粒的长大, 如图 5.10 所示, 第二相为短棒状形态存在, 其尺寸在  $0.2\mu\text{m}-0.4\mu\text{m}$  左右。如果反应的时间继续延长, 则会形成如图 5.14 所示的集束传输方式的生长方式, 反应生成 AlN 的晶柱内或晶柱间存在微观传输通道, 反应过程中 Al 合金液可以通过这些通道利用毛细作用向生长端传输, 这样新鲜 Al 液会连续不断地暴露在反应气氛中, 实现 AlN 晶体由内而外快速生长。则会形成如图 5.11 所示的沿一定宏观生长方向成纤维集束状的 AlN 晶柱。

## 5.4 小结

本章通过对三种材料的力学性能、金相照片、透射照片的对比分析，分析了它们的力学性能关系，讨论了在不同工艺参数条件下增强相的显微组织的形貌，以及它们形成的机制。从力学对比分析可以看出，AlN/ZL101 同 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料比基体在强度上有较大提高，在延伸率基上有一定的提高，而 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料则比单一增强相化合物 AlN /ZL101 和 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料在强度上又有了显著的提高。通过对不同工艺条件的增强相的形貌的对比分析得出，AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料比 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 中的增强相 Al<sub>3</sub>Ti 在尺寸上变化不大，说明了增强相在延长反应时间的条件下，形貌上没有明显的变化，也说明了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料具有良好的重熔性。通过对不同工艺参数条件下增强相的形貌分析讨论，说明了合金化以及反应时间对形成增强相 AlN 的影响，分析了形成增强相 AlN 的过程，以及进一步讨论了 Al 液集束传输形成沿一定宏观生长方向成纤维集束状的 AlN 晶柱。

## 6 材料微观结构分析

### 6.1 引言

原位增强 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中，第二相颗粒自熔体内生成，其生长形貌、尺寸大小与分布取决于其自身的晶体结构和生长条件。因此，有必要分析增强相的结构，确定增强相的种类。由于原位复合材料中的增强相的尺寸十分细小，在光学显微镜下不容易观察到其形貌。前人<sup>[44]</sup>通过 TEM 对原位增强纯铝复合材料进行了增强相结构的分析。但对于 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 熔体中能否通过原位反应生成增强粒子，还缺乏有力的证据。本章对已制备出的复合材料进行 TEM 分析，试图对增强粒子衍射花样的标定，确定增强相的结构。

### 6.2 实验原理及方法

#### 6.2.1 实验原理

TEM 的最主要特点是：它既可以进行形貌分析，又可以进行电子衍射操作。通过 TEM 所得到的明场和暗场像能观察形貌，通过 TEM 的电子衍射斑点可进行相分析。在电子衍射过程中，满足布拉格方程：

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (6.1)$$

作为产生衍射的必要条件。(6.1) 式中  $\theta$  为电子束的入射角； $d_{hkl}$  为晶面间距； $\lambda$  为入射波的波长。

发生衍射时，衍射束的强度可表示为：

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (6.2)$$

式(6.2)中， $F_{hkl}$  是晶面组( $hkl$ )的结构因数或结构振幅，表示晶体的正点阵晶胞内所有原子的散射波在衍射方向上的合成振幅。 $I_{hkl}$  为( $hkl$ )晶面组的衍射强度。

晶面组的结构振幅可表示为：

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (6.3)$$

(6.3) 式中  $f_j$  是晶胞中位于  $(x_j, y_j, z_j)$  的第  $j$  个原子的原子散射振幅， $n$  是晶胞原子数。当  $F_{hkl}=0$  时，即使满足布喇格方程，也没有衍射束产生，因为每个晶胞内原子散射波的合成振幅为零，产生消光现象。

因此，能产生衍射的充要条件为： $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$  且  $F_{hkl} \neq 0$ 。

### 6.2.2 实验方法

在 JEM-200CX 型透射显微镜下进行观察复合材料中增强相的形貌，并对增强相的衍射花样进行标定，确定其相结构。

原位复合材料的制备工艺如第二章所述。当复合材料薄膜薄到  $2\mu\text{m}$  以下时，电子束可直接穿过该薄膜而成像，从而把其内部结构显示出来。

透射试样的制备工艺：从大块试样上切出厚度为  $0.8\sim1\text{mm}$  的复合材料薄片，将该金属薄片在水砂纸上进行研磨减薄，使其厚度达到  $100\mu\text{m}$  左右。经预先减薄的试样用双喷电解减薄器进行最终减薄。减薄液配比为  $\text{HCl}40\%+\text{H}_2\text{O}60\%+5\text{g/L NiCl}_2$ 。

衍射花样的标定按下述程序进行：

(1) 在花样上测出  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  ( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  是所有斑点中离中心斑点三个最短距离)；

(2) 用公式  $d=L\lambda/R^{[59]}$  ( $L$  为相机常数， $\lambda$  为入射波长) 求出相应的  $d_1$ ， $d_2$ ， $d_3$ ，本次实验中  $L\lambda=16.2\sim16.5\text{mm}\times\text{nm}$ ；

(3) 查相应晶体结构的  $d$  值表，找出与  $d$  相近  $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$  所对应的  $\{h_1k_1l_1\}$ 、 $\{h_2k_2l_2\}$ 、 $\{h_3k_3l_3\}$ ；

(4) 用相应晶系晶面夹角公式调整  $\{h_1k_1l_1\}$ 、 $\{h_2k_2l_2\}$  中  $hkl$  相对位置和符号，使其满足  $\cos\theta$  值要求，以求得具体的  $(h_1k_1l_1)$ 、 $(h_2k_2l_2)$ 、 $(h_3k_3l_3)$ 。

(5) 标出全部斑点指数并求出晶带轴。

### 6.3 增强相结构的分析

$\text{Al}_3\text{Ti}$  相为有序正方结构( $D0_{22}$ 型)<sup>[45]</sup>，晶格常数  $a=b=0.3849\text{nm}$ ,  $c=0.8610\text{nm}$ ，在单位晶胞上有 8 个原子。 $\text{Al}_3\text{Ti}$  的熔点为  $1350^\circ\text{C}$ ，密度为  $3.3\text{g/cm}^3$ <sup>[7]</sup>。 $\alpha\text{-Al}$  为面心立方结构，其晶格常数  $a=b=c=0.404\text{nm}$ 。 $\text{Al}$  的熔点为  $665^\circ\text{C}$ ，密度为  $2.8\text{g/cm}^3$ 。

图 6.1 为有序正方结构( $D0_{22}$ 型)的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  晶格点阵的立体结构， $\text{Ti}$  原子分别占据  $(0, 0, 0)$  和  $(1/2, 1/2, 1/2)$  位置。有序化结构使其硬化速率高于无序化结构，加之有序结构抑制交滑移过程并减少有效滑移系统，降低循环加载过程中的裂纹萌生，从而应具有较高的疲劳寿命<sup>[21]</sup>。

氮化铝属于二元共价化合物，具有以  $[\text{AlN}_4]$  为结构单元的六方纤锌矿晶体结构，其点阵常数为  $a=b=0.3104\text{nm}$ ,  $c=0.496\text{nm}$ ，沿 C 轴方向  $\text{Al}-\text{N}$  键长为  $0.1917\text{nm}$ ，另外三个方向的  $\text{Al}-\text{N}$  键长为  $0.1885\text{nm}$ ，其晶格结构如图 6.2 所示。氮化铝的理论密度是  $3.269/\text{cm}^3$ ，纯净的氮化铝陶瓷无色透明，而通常使用的氮化铝

材料由于混入杂质不同而呈现不同的颜色。氮化铝在 1 个大气压下，不会熔化，而在 2400K 时发生分解。

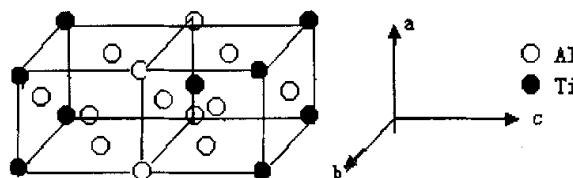


图 6.1 有序正方结构( $DO_{22}$ 型)的  $Al_3Ti$  晶格点阵结构

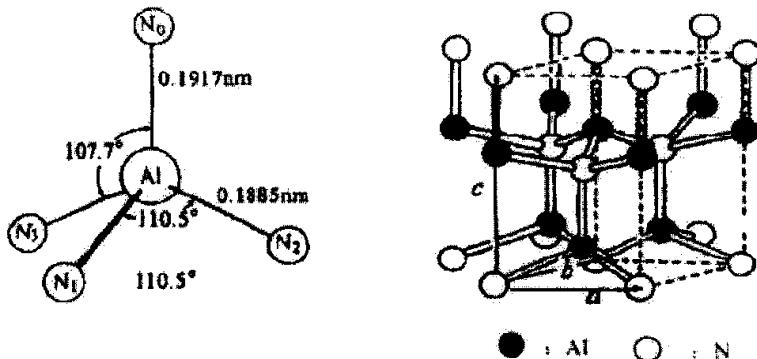
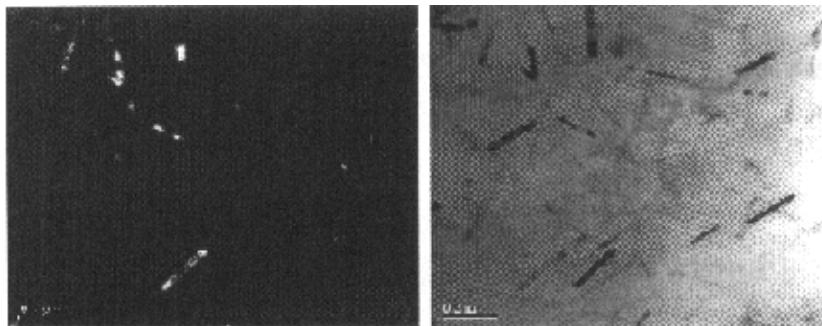


图 6.2  $AlN$  晶格点阵结构

### 6.3.1 增强相 $Al_3Ti$ 结构的分析

增强相的晶体结构是影响其与基体结合的最主要的内在因素。只有其晶格结构参数与  $\alpha$ -Al 基体的晶格结构参数相近时，两者才有牢固的结合界面。如果两种相的晶格参数相差较大，则作为增强体的第二相要么同基体结合不牢固，要么同基体易发生反应生成有害相。有害相存在于界面上时，会使增强体的增强效果大幅度降低。

图 6.3 是  $Al_3Ti$  在 TEM 暗场下的形貌。可以看出增强相  $Al_3Ti$  均匀分布于  $\alpha$ -Al 枝晶晶粒内，形状为短棒状，其长度约为  $0.2 \mu m$  左右，长径比为 7:1，宽度约为  $10nm$  左右。 $Al_3Ti$  相的端部有很光滑的过渡圆角。具有该形貌的  $Al_3Ti$  相与基体结合后，可以最大限度地减小增强相与基体间的应力集中，并改善相界面的结合结构。



(a) 明场像

(b) 暗场像

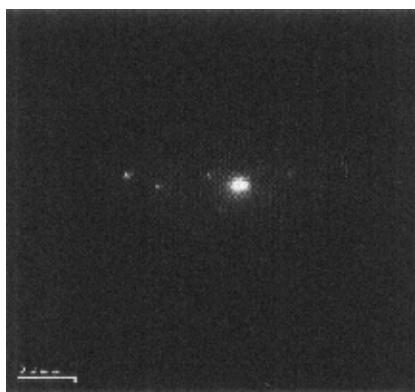
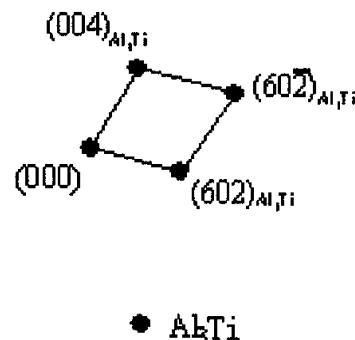
图 6.3  $\text{Al}_3\text{Ti}$  透射电镜照片图 6.4  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的衍射花样图 6.5  $\text{Al}_3\text{Ti}$  的衍射花样标定

图 6.4 是  $\text{Al}_3\text{Ti}$  局部的衍射花样，该衍射斑点是由  $\text{Al}_3\text{Ti}$  单相衍射产生的。

图 5.6 是图 5.5 的衍射样标的标定示意图。通过以上对衍射花样进行标定并查阅 ASTM 卡片后得到所标定的四个晶面指数分别是：(000) (004) (60 $\bar{2}$ ) (602)，经计算可得， $\text{Al}_3\text{Ti}$  的晶带轴为 [010]。

### 6.3.2 增强相 $\text{AlN}$ 结构的分析

$\text{AlN}$  为密排六方结构(hcp)，点阵常数为  $a=b=0.3104\text{nm}$ ,  $c=0.496\text{nm}$  与  $\text{Al}$  基体差别很大， $\text{AlN}$  颗粒与  $\text{Al}$  基体之间不存在确定的位向关系，为直接的原子结合，而且界面很光滑、平直、无中间相存在。原位反应所生成的  $\text{AlN}$  是在  $\text{Al}$  液合金内反应形成，表面没有污染， $\text{AlN}$  表层原子与液态  $\text{Al}$  原子紧密接触，液相  $\text{Al}$  合金可以以  $\text{AlN}$  作为异质形核核心而形核长大，从而提高基体的综合性能。

图 6.6 是复合材料 A 的 TEM 观察结果 ((a) 明场 (b) 暗场)。由 5.10 中 (a) (b) 图可看出，第二相为短棒状形态存在，它均匀地分布于  $\alpha\text{-Al}$  枝晶晶粒内部，其尺寸在  $0.2\mu\text{m}\text{-}0.4\mu\text{m}$  左右。

从中可以看出 ALN 棒状相一部分镶嵌于  $\alpha$ -Al 基体中，一部分在制备试样时裸露于外部。从  $\alpha$ -Al 和 ALN 的结合相界面可以看出，两相界面清晰，无反应物过渡层，结合牢靠。

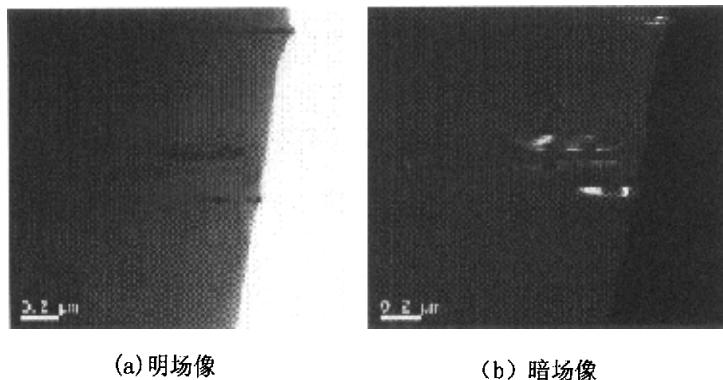


图 6.6 增强相 AlN 透射电镜照片

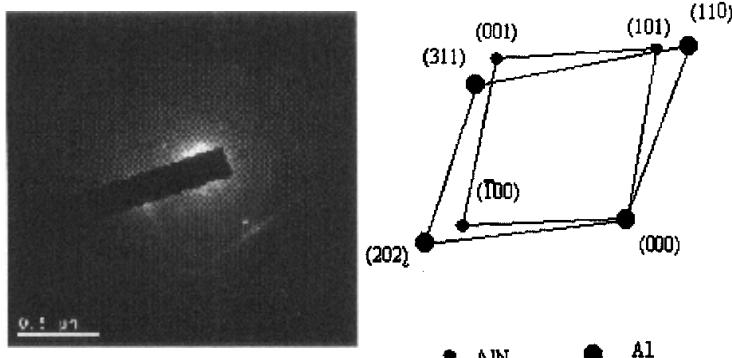


图 6.7 AlN 的衍射花样图

图 6.8 AlN 的衍射花样标定

图 6.7 是 AlN 局部的衍射花样，该衍射斑点是由 AlN 和单相衍射产生的。两组衍射斑点大，较明亮的一套斑点可能是由 Al 产生的；另一套较小的衍射斑点可能是由第二相 AlN 产生的。由衍射花样的标定结果图 6.8 可看出，通过量取由中心斑点到各衍射面间的距离  $d$  并同 ASTM 卡片相比较后发现，较明亮的一套斑点是 Al 产生的，另一套较小的斑点是 AlN 产生的。所标定 AlN 的四个晶面指数分别是：(000) (101) (001) ( $\bar{1}000$ ) 经计算  $[uvw] = g_{h_1 k_1 l_1} \times g_{h_2 k_2 l_2} = g_{311} \times g_{202} = [121]$ ，所标定的 Al 的四个晶面指数分别是：(000)、(110)、(311)、(202) 经计算  $[uvw] = g_{h_1 k_1 l_1} \times g_{h_2 k_2 l_2} = g_{311} \times g_{202} = [111]$ 。AlN 颗粒与 Al 基体之间不存在确定的位向关系。

## 6.4 复合材料断口扫描电镜分析

图 6.9 和 6.10 是复合材料的拉伸断口 SEM 下的组织形貌

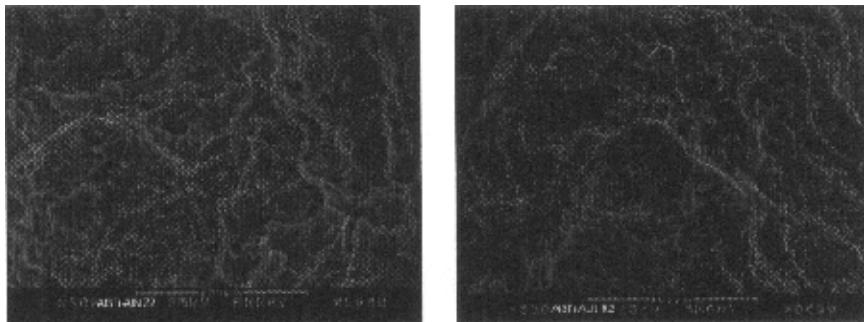


图 6.9 复合材料铸态扫描电镜照片

图 6.10 复合材料 T<sub>6</sub>热处理态扫描电镜照片

图 6.9 图 6.10 是 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的拉伸断口形貌。由图可看出, AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的断口中既有韧性断裂特征的韧窝, 又有脆性断裂特征的解理面, 属于混合断裂, 但脆性断裂的解理面较多。

AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中, 由于两种增强相的产生, 它们既细化了  $\alpha$ -Al 基体又细化了共晶体, 使复合材料的细粒显著细化, 则其强度明显提高因而, 其断口形貌中韧窝的数量增多。从试样的中心部位和边缘部位断口形貌可知, 试样边缘由于凝固时的冷却速度大, 其韧窝特征更为明显。同 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的断裂情况相比, 复合增强体强化的复合材料断口中, 韧窝比例显著提高。

## 6.5 小结

本章对原位增强 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料在 TEM 下的形貌进行分析, 并对基体和增强相所产生的衍射花样进行标定。衍射花样标定的结果表明, 原位反应生成的增强相为 Al<sub>3</sub>Ti 和 AlN。由 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的拉伸断口形貌分析可知, AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料属于脆性材料, 断口中既有韧性断裂特征的韧窝, 又有脆性断裂特征的解理面, 属于混合断裂, 但脆性断裂的解理面较多。

## 7 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料强韧化机制的讨论

### 7.1 引言

原位复合材料与外加增强体的复合材料最大不同就是其增强体是在基体合金内原位反应生成的，因而其强化机理与外加增强体的复合材料既有相同之处，又有其本身固有的特点。外加增强体复合材料的强化机制主要是弥散强化和增强体与基体材料的线膨胀系数不同，使基体材料内产生残余应力而产生加工硬化，提高强度。原位复合材料的增强因素较外加增强体的复合材料要多。本章在前几章研究的基础上，综合分析原位增强 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料力学性能提高的原因。揭示增强体对复合材料的增强机理及复合材料塑性提高的原因，为设计复合材料的性能提供科学途径。

### 7.2 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的拉伸性能

表 7.1 描述了 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料和基体 ZL101 合金的室温拉伸性能。

表 7.1 材料的常温力学性能

材料 性能、状态	$\sigma_b/\text{MPa}$		$\delta /%$	
	铸态	热处理	铸态	热处理
ZL101	158	262	3.1	4.1
AlN/ZL101	290	328	3.2	4.4
Al <sub>3</sub> Ti/ZL101	302	326.6	3.1	4.3
AlN.Al <sub>3</sub> Ti/ZL101	309.6	373.3	2.3	4.38

表 7.1 中数据可看出，AlN/ZL101 复合材料的抗拉强度为 328 MPa，较基体 ZL101 提高 25.2%；延伸率为 4.4%，较基体 ZL101 提高 7.31%。Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料的抗拉强度为 326.6 MPa，较基体 ZL101 提高 24.7%；延伸率为 4.3%，较基体 ZL101 提高 4.87%。AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的抗拉强度为 373.3 MPa，较基体提高了 42.4%；延伸率为 4.38%，较基体 ZL101 提高了 6.82%。AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料比 AlN/ZL101 及 Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料的强度分别提高了 13.7%、14.3%，三种材料的延伸率基体相当，无明显变化。

### 7.3 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的增强机制

AlN.Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中具有两种增强相，其强化机制既不同于外

加增强体复合材料的增强机制，也不同于由单相强化的原位复合材料的强化机制。外加增强体复合材料的强化机制主要是混合强化、弥散强化和增强体与基体材料的线膨胀系数不同，使基体材料内产生残余应力而产生加工硬化，提高强度；两增强相强化原位复合材料的增强因素主要表现在以下几方面。

### 7.3.1 细化晶粒强化

AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的显微组织是由基体  $\alpha$ -Al、共晶硅和增强相 AlN、Al<sub>3</sub>Ti 构成的。 $\alpha$ -Al 为面心立方结构，其晶格常数为  $a=b=c=0.404\text{nm}$ ；Al<sub>3</sub>Ti 相为有序正方结构 DO<sub>22</sub> 型，其晶格常数为  $a=b=0.3849\text{nm}$ ,  $c=0.8610\text{nm}$ ；AlN 为密排六方结构，其点阵常数为  $a=b=0.3104\text{nm}$ ,  $c=0.496\text{nm}$ ；硅为四方结构，其点阵常数为  $a=b=0.8627\text{nm}$ ,  $c=0.75\text{nm}$ 。由此可看出，在某些位向上，Al<sub>3</sub>Ti 与  $\alpha$ -Al 相的晶格常数相近。在这些位向上，两种材料的点阵常数错配度（ $\delta$ ）为： $\delta=(0.404-0.3849)/0.3849 \times 100\% = 4.9\%$ ，通过对 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料衍射花样标定可看出，AlN 的点阵常数与  $\alpha$ -Al 的差别很大，AlN 颗粒与  $\alpha$ -Al 不存在确定的取向关系因而它不能作为基体  $\alpha$ -Al 的异质晶核。在密排六方面的对角线位向上，AlN 与共晶硅相的晶格常数相近。在这些位向上，两种材料的点阵常数错配度（ $\delta$ ）为： $\delta=(0.796-0.75)/0.796 \times 100\% = 5.8\%$ ，当第二相作为异质晶核使基体在凝固过程中在异质晶核上结晶从而细化晶粒时，一定要满足点阵错配度的要求。当相应界面上原子错配度不超过 9% 时，才有可能作为异质晶核。由于 Al<sub>3</sub>Ti 与  $\alpha$ -Al 的点阵错配度很小，且具有共格对应晶面，所以 Al<sub>3</sub>Ti 可以作为  $\alpha$ -Al 的异质核心从而使复合材料的晶粒较基体材料要细小得多<sup>[46 47]</sup>；AlN 与共晶 Si 的点阵错配度很小。所以 AlN 可以作为共晶 Si 的异质核心从而使复合材料的共晶 Si 晶粒较基体材料要细小得多。

### 7.3.2 铝基体晶粒细化对强度的贡献

AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料屈服强度的增大取决于基体  $\alpha$ -Al 晶粒尺寸的减小、共晶硅尺寸的减小及增强相的弥散强化作用。增强体对铝合金的强化中，仅就晶粒细化的贡献应符合 Hall-Petch 公式<sup>[48]</sup>：

$$\sigma_s = \sigma_0 + kD^{-\frac{1}{n}} \quad (7.1)$$

(7.1) 式中， $\sigma_s$  为材料的屈服强度； $\sigma_0$  为一常数，其物理意义为单晶体的屈服强度或运动位错的磨擦阻力； $D$  为多晶体中晶粒的平均直径； $K$  为一常数，其物理意义为晶界对强度的影响程度。

通过对 (7.1) 式微分后可得到屈服强度随晶粒平均尺寸的变化率为：

$$\frac{d\sigma_s}{dD} = \left(-\frac{k}{2}\right) \frac{1}{D^{3/2}} \quad (7.2)$$

因此，对于同一种原位复合材料，其晶粒直径的变化率与屈服强度的变率量之间满足下式：

$$\Delta\sigma_s = \left(-\frac{k}{2}\right) \frac{\Delta D}{D^{3/2}} \quad (7.3)$$

由于发生原位反应后，基体材料的晶粒明显减小，则 $\Delta D$  小于零，因而，

$$\Delta\sigma_s = \left(-\frac{k}{2}\right) \frac{\Delta D}{D^{3/2}} > 0.$$

### 7.3.3 共晶硅细化对强度的贡献

在 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中，共晶硅的细化是两种因素共同作用的结果。

第一，Al<sub>3</sub>Ti 相的形成使 $\alpha$ -Al 晶粒显著细化。由于共晶 Si 是在 $\alpha$ -Al 晶界上结晶的，因而随 $\alpha$ -Al 的细化共晶 Si 也细化；

第二，AlN 增强相作为共晶 Si 的异质晶核使共晶 Si 十分显著细化。透射分析表明，AlN 相为粒状体，其尺寸约 30nm，它存在于共晶 Si 中并与共晶 Si 具有共格对应面，是 Si 的异质晶核。多相合金的变形不仅决定于基体相的性质，更决定于第二相的存在状况：如第二相本身强度、塑性、应变硬化性质；第二相尺寸大小、数量、分布；两相之间的晶体学匹配关系、界面能、界面结合等。在研究多相合金的变形时，可按第二相粒子的尺寸大小而将合金分为聚合型和弥散分布型。如果第二相的尺寸与基体晶粒尺寸属于同一数量级，则称为聚合型合金；如果第二相粒子十分细小，并且弥散地分布于基体晶粒内，则称为弥散分布型合金。AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中的共晶 Si 尺寸与基体材料的晶粒尺寸基本属于同一数量级，因而共晶 Si 与基体材料之间形成了聚合型合金材料；而 AlN 和 Al<sub>3</sub>Ti 增强相的尺寸分别为纳米级和亚微米级，因而形成弥散分布型合金。当第二相为较强的相时，对合金能够起到强化作用。如果两相中一个相是塑性相而另一相是脆性相时，合金的机械性能主要取决于硬脆相的存在情况。在 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中，第二相硅为硬脆相材料，因而 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的机械性能取决于硅相的存在情况<sup>[49]</sup>。

首先，硅相本身也满足 Hall-Petch 公式： $\sigma_s = \sigma_0 + kD^{-1/2}$ ，即随着共晶硅尺寸的减小，则复合材料的强度提高。由图 4.2 可看出，热处理态时复合材料中针状共晶硅的尺寸特别细小，由图 4.2 和图 4.1 电镜照片对比可看出，该共晶硅的尺寸大约为 5μm，较 ZL101 中共晶硅细小得多。因而，复合材料的屈服强度应高于基体材料；其次，晶界上分布的针状共晶体对基体材料的连续性有很大的破坏

作用。由图 4.2 电镜照片可看出，复合材料中的共晶硅不仅尺寸较小，而且共晶硅的形状都是蠕虫状的。因此，共晶硅对  $\alpha$ -Al 基体的连续性破坏较小，从而使铸态时 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料的强度远高于 ZL101 材料的强度。

经过热处理后，由图 4.6 可看出，AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料中共晶硅尺寸都大幅度减小并粒化，而且复合材料的共晶硅尺寸要较 ZL101 基体材料中的共晶硅细小得多且粒化程度也要高得多。由于热处理粒化，共晶 Si 呈细小弥散状微粒且大多分布于  $\alpha$ -Al 基体中， $\alpha$ -Al 晶界上分布的共晶 Si 显著减小从而使变形抗力大大增加。根据 Hall-Patch 公式，共晶硅本身细化所产生的强度使铸态时复合材料强度大大提高。粒状共晶硅对  $\alpha$ -Al 基体的连续性破坏作用减小，则  $\alpha$ -Al 基体的强度降低量也小。

### 7.3.4 增强相 Al<sub>3</sub>Ti 及 AlN 细化对强度的贡献

复合材料中的增强颗粒要起到强化作用，颗粒的直径和体积分数必须满足如下关系式：<sup>[50]</sup>

$$\sigma_{cy} = \sqrt{G_m G_p b / [c(2d_p^2 / 3V_p)^{1/2}(1 - V_p)]} \quad (7.4)$$

式（7.4）中， $\sigma_{cy}$ -屈服强度；C-表征材料（颗粒）特性的常数； $G_p$ -颗粒的弹性模量； $G_m$ -基体的弹性模量； $b$ -位错的柏格矢量； $V_p$ -体积分数。从（7.4）式可知，在  $V_p$  一定的条件下， $d_p$  越小， $\sigma_{cy}$  越大，即颗粒增强效果越显著。

在原位颗粒增强金属基复合材料中，由于界面结合强度高，界面传递载荷能力高，则基体与载荷同时承载，使强度大大提高。如果颗粒承受的载荷超过其承载能力时，颗粒将发生断裂并导致复合材料断裂<sup>[51]</sup>。因此，提高颗粒的断裂强度，则复合材料抵抗断裂的能力增强，其抗拉强度提高。复合材料中增强颗粒的断裂强度可表达为<sup>[52]</sup>：

$$\sigma_b = f_r \left[ \frac{3\pi E_2 \Gamma_s}{4(1 - \nu_2^2)} \cdot \frac{1}{\alpha} \right]^{1/2} \quad (7.5)$$

式（7.5）中， $f_r$  是由基体中三轴度和增强颗粒的泊桑比决定的函数； $E_2$  是增强相的弹性模量，对于 Al<sub>3</sub>Ti 相其弹性模量  $E_2$  为 166GPa；对于 AlN 相其弹性模量为 330GPa。 $\Gamma_s$  为增强相断裂表面功； $\nu_2$  为增强相泊桑比； $\alpha$  为增强相的曲面半径。上式表明，颗粒尺寸越大，实际断裂应力越小。由此分析可知，增强相尺寸较大时，增强效果较差，增强相尺寸越小，效果越显著。

对于 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料，增强相 Al<sub>3</sub>Ti 具有亚微米尺寸，增强相 AlN 为亚微米尺寸和纳米级尺寸，因而增强相的细晶强化也起着十分重要的作用。另外，晶粒细化可消除成分偏析，减小对基体连续性的破坏，也可起到提

高抗拉强度的作用。

### 7.3.5 弥散强化

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时，将产生显著的强化作用，该强化作用可分为沉淀强化和弥散强化。如果第二相微粒是通过对过饱和固溶体的时效处理而沉淀析出并产生强化，则称为沉淀强化或时效强化。沉淀强化是时效合金中最有效的一种强化机制，而且沉淀相的结构、大小、形状、体积分数、沉淀相间的距离及沉淀相的分布情况都对强化效果有很大影响，如果第二相微粒是在基体合金中反应产生而起强化作用，则称为弥散强化。

$\text{AlN} \cdot \text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  原位复合材料中的增强相  $\text{AlN} \cdot \text{Al}_3\text{Ti}$  是在 ZL101 铝合金中原位反应产生的相，它与沉淀强化的主要区别在于：

(1)  $\text{AlN} \cdot \text{Al}_3\text{Ti}$  相微粒一旦反应生成，则它既不溶入基体相中，也不与基体相发生化学反应，是热力学稳定相。沉淀相在固态相变中可以完全溶入基体中形成过饱和固溶体；

(2)  $\text{AlN} \cdot \text{Al}_3\text{Ti}$  微粒是在基体铝合金液中反应形成的，不是基体中过饱和析出相；

(3) 一般来说，弥散强化型合金中的第二相微粒是属不可变形的微粒， $\text{AlN} \cdot \text{Al}_3\text{Ti}$  微粒是不可变形微粒。而沉淀相的粒子多属可变形的微粒，但当沉淀粒子在时效过程中长大到一定程度后，也可起到不可变形粒子的作用；

(4) 位错理论认为，第二相对材料弥散强化的贡献主要表现为 Orowan 强化机制，即运动的位错线在靠近第二相颗粒时受阻弯曲；随着外力的增大，位错线受阻部分的弯曲更大，以致围绕着粒子的位错线在两边相遇，于是正负号位错彼此抵消，使颗粒周围留下一个位错环，而位错线的其余部分则越过粒子继续向前运动。

P.Sahoo<sup>[54]</sup>在研究  $\text{TiC}/\text{Al-Cu}$  原位复合材料的显微特性时指出，颗粒对位错运动影响的 Orowan 强化机制使材料的切应力增加值可表示为：

$$\Delta\tau = 0.81Gb / 2\pi \cdot \frac{1}{(1-\gamma)^{1/2}} \cdot \frac{1}{D_s - d_s} \cdot \ln \frac{d_s}{r_0} \quad (7.6)$$

式 (7.6) 中， $G$  为基体材料的弹性模量， $\gamma$  为泊松比， $D_s$  为粒子间距， $d_s$  为粒子平均直径， $r_0$  为位错线管道半径， $b$  为滑移方向上的原子间距。随着变形的增加，原位粒子阻碍运动位错的数量越来越多，在原位粒子周围留下的位错环越来越多，在原位粒子周围形成的应力场也越来越大。该效果相当于在这种条件下原位复合材料组织中原位颗粒质点间距越来越小，弯曲位错所需切应力越来越

大，则强化效果越来越显著。

### 7.3.6 复合强化

在复合材料中，基体材料通过向增强体传递载荷而使增强体起到承载作用。复合材料的强度可用混合定律描述：

$$\sigma_b = \sigma_p V_p + \sigma_m (1 - V_p) \quad (7.7)$$

(7.7) 式中， $\sigma_b$  为复合材料的最大拉伸强度； $\sigma_p$  为增强体材料的最大拉伸强度； $\sigma_m$  为基体材料的最大拉伸强度； $V_p$  为增强体的体积分数。由 (7.7) 式可看出，当  $\sigma_p > \sigma_m$  时，增强体的最大拉伸强度越高，体积分数越大则复合材料的强度越大。

$\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  为 160MPa， $\sigma_p$  为 220~400MPa。由该数据可知， $\text{Al}_3\text{Ti}$  对材料的强化不是通过混合法则实现的。它主要是依靠细化晶粒及弥散强化来实现其强化基体的目的。

陶瓷相  $\text{AlN}$  的屈服强度  $\sigma_{0.2}$  为 900~1000MPa， $\sigma_p$  为 1100~1300MPa。由该数据可知， $\text{AlN}$  对材料的强化既可通过混合法则来实现也可通过细化晶粒及弥散强化来实现。

## 7.4 延伸率提高机制讨论

由表 7.1 中延伸率一栏可看出，热处理后， $\text{AlN}.\text{Al}_3\text{Ti}/\text{ZL101}$  复合材料较 ZL101 基体材料的延伸率提高了 6.82%，这也是原位复合材料与外加增强体复合材料的最大区别。之所以发生原位反应后能提高延伸率，是因为以下几个因素引起的：

1 细化晶粒是提高原位复合材料延伸率的重要机制之一。晶粒尺寸的细化可提高应变速率，应变速率与晶粒尺寸  $d$  可用下式表示<sup>[54]</sup>：

$$\dot{\epsilon} = 10^8 \times \frac{D}{d^2} \left[ \frac{\sigma}{E} \right]^2 \quad (7.8)$$

式 (7.8) 中：D-有效扩散系数，是晶内与晶界扩的散综合效果； $\sigma$ -外力；E-弹性模量； $d$ -晶粒尺寸。上式表明，应变速率与晶粒尺寸的平方成反比，晶粒越小，应变速率越大。应变速率的增加将引起形变抗力的增加，宏观上表现为延伸率的增加。

晶粒越细小，在一定体积内的晶粒数目越多，则在同样的变形量下，变形分散在更多的晶粒内，这样，变形的不均匀性便越小，相对而言引起的应力集中越小，开裂的机会也就相应地减少了。此外，晶界的曲折越多，更不利于裂纹的传

播，从而使其在断裂前可以承受较大的塑性变形。即表现出较大的延伸率。由于在细晶粒复合材料中，裂纹不易产生也不易传播，因而在断裂过程中吸收了更多的能量，即表现出较高的延伸率<sup>[55]</sup>。

2.当颗粒均匀弥散分布时，颗粒间距离均匀，相对而言对基体滑移的约束减小，表现出材料的较高抗塑变能力。AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中，增强相 Al<sub>3</sub>Ti 和 AlN 颗粒均匀分布于  $\alpha$ -Al 基体晶粒内，使颗粒间距离均匀，也减少了颗粒对基体连续性的破坏，宏观上表现为延伸率的提高。

3.颗粒与基体材料协调变形的好坏反映了材料塑性的高低。原位复合材料中，由于颗粒细小，且增强相与基体有共格对应面，它作为基体的异质晶核而结晶，则增强相与  $\alpha$ -Al 界面结合牢固，有利于 Al<sub>3</sub>Ti 增强相与基体协调变形，而不易产生界面剥离，从而为复合材料提供了较高的延伸率。原位反应所生成的 AlN 是在 Al 液合金内反应形成，表面没有污染，AlN 表层原子与液态 Al 原子紧密接触，液相 Al 合金可以以 AlN 作为异质形核核心而形核长大。从而细化了晶粒，提高基体的综合性能。

4.增强相本身的几何外形对裂纹的萌生有直接影响。由前述图 5.7 中 Al<sub>3</sub>Ti 形貌衍射照片可看出，Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料中增强相 Al<sub>3</sub>Ti 的端部接近圆形，它同基体结合后不易使基体材料中产生应力集中。因而在承受外载荷变形时不易产生裂纹源，为复合材料提供了较高的延伸率。

然而，从表 7.1 中可看出，Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的延伸率相对于基体提高幅度没有强度提高的幅度大，这是由于在复合材料中存在多种对延伸率削弱的作用：

1 共晶硅对塑性的削弱。共晶硅总是在晶界上析出，使晶界间的结合强度降低，协同变形能力下降，从而使延伸率降低。

2 直杆状 Al<sub>3</sub>Ti 和 AlN 对基体的割裂。虽然 Al<sub>3</sub>Ti 相和 AlN 相的尺寸仅有 0.2μm 左右并均匀分布于基体晶粒内部，但它仍然对基体材料的连续性具有一定的破坏作用。如果 Al<sub>3</sub>Ti 相和 AlN 相能细化到纳米级，则这种对基体材料连续性的破坏作用将会消失。

3 加工形变硬化对延伸率的降低作用。

由于以上对延伸率的削弱作用与细化晶粒引起的延伸率提高的作用相当，从而使原位复合材料的延伸率提高幅度不如其强度提高幅度大。虽然延伸率提高的幅度不大，但也反映了原位复合材料的潜在特点，这是原位复合材料与外加增强相复合材料的显著不同点。在外加增强相的复合材料中，由于增强相尺寸大，增强颗粒与基体界面结合不牢，两者协调变形能力差等因素，使得复合材料的延伸

率总低于其所对应的基体材料的延伸率<sup>[56]</sup>。

## 7.5 本章小结

1. 常温力学性能测试表明, AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的抗拉强度为 373.3 MPa, 较基体提高了 42.4%; 延伸率为 4.38%, 较基体 ZL101 提高了 6.82%。无论是在铸态还是在热处理态下, 复合材料的最大拉伸强度和延伸率都较基体 ZL101 基体材料有所提高。

2. 增强机制研究表明, 复合材料的主要强化机制为细化晶粒强化(细化  $\alpha$ -Al 晶粒、细化共晶硅晶粒和细化 Al<sub>3</sub>Ti 晶粒和 ALN 晶粒)、弥散强化和基体材料与增强相弹性模量差别产生的位错增殖强化。

3. 延伸率提高机制研究表明, 原位复合材料延伸率较基体材料略有提高是几种因素共同作用的结果。其中晶粒细化、增强相均匀分布及增强相与基体协同变形能力强是延伸率提高的主要原因, 而增强相对基体材料连续性的破坏作用及形变硬化是延伸率降低的主要原因。两者共同作用的结果使原位复合材料的延伸率较基体材料有一定的增加。

## 8 全文结论

- (1) 采用高温固—液反应和气—液反应法,成功制备了亚微米级尺寸增强相的 AlN/ZL101、Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 和 AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 三种原位复合材料。
- (2) 增强相 Al<sub>3</sub>Ti 尺寸的大小取决于制备工艺及合金液中 Ti 元素的扩散速度。合金液中的 Si 元素可以减小 Ti 元素的扩散速度,使 Al<sub>3</sub>Ti 的尺寸可以控制在 0.1μm 左右,无合金元素硅时,增强相 Al<sub>3</sub>Ti 的尺寸大约在 200μm 左右。制备了四种 AlN/ZL101 复合材料,研究表明:增强相 AlN 尺寸的大小取决于制备工艺及合金液中 Si 元素。无合金元素 Si 时,可以形成 0.2μm 左右的颗粒增强相,合金液中的 Si 元素增加氮化反应速度,加速 AlN 的形成。可以形成 0.2~0.4μm 左右的 ALN 增强相,也可以形成沿一定方向宏观生长方向成纤维集束状的 AlN 晶柱。
- (3) AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的成分配比为:含 Ti3.0%、含 Mg 0.2%、含 Si 7.0%,其余为 Al;加 1%的镁后吹氮,时间为 50 分钟,在所选的范围内的最佳性能是,抗拉强度为 373.3 MPa 和延伸率为 4.38%。
- (4) AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 复合材料中的增强相确为 Al<sub>3</sub>Ti 和 ALN,且其在 α-Al 枝晶中的尺寸都在 0.2μm 左右,而在共晶硅中的 ALN 尺寸仅有 30nm 左右。复合材料的 α-Al 枝晶晶粒尺寸较 ZL101 有十分明显细化,复合材料的共晶硅尺寸也较基体共晶硅细小得多。
- (5) AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的抗拉强度为 373.3 MPa,较基体提高了 42.4%;延伸率为 4.38%,较基体 ZL101 提高了 6.82%。复合材料的主要强化机制为细化晶粒强化、弥散强化。原位复合材料延伸率较基体材料略有提高是几种因素共同作用的结果。其中晶粒细化、增强相均匀分布及增强相与基体协同变形能力强是延伸率提高的主要原因,而增强相对基体材料连续性的破坏作用是延伸率降低的主要原因,两者共同作用的结果使原位复合材料的延伸率较基体材料有一定的增加。

## 攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 田龙,赵玉厚,苗瑞.AlN-Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的正交实验研究  
西安工业学院学报, 2005 (2):
- [2] 赵玉厚, 严文, 田龙. Al<sub>3</sub>Ti/ZL101 原位复合材料的铸造性能研究.热加工, 2004 (12)

## 致谢

本论文是在导师赵玉厚教授的精心指导下完成的。在攻读硕士学位期间，对本论文完成的全过程进行了具体的正确指导，在精心选题，准确把握研究方向，深化研究内容，创新研究方法和论文撰写方面对笔者进行了关键性科学指导，赵老师在追求真理、献身科学、严以律己、宽以待人的崇高品质对学生将是永远的鞭策。更难能可贵的是，赵老师在科学研究方法、个人能力和为人处事等方面给予了言传身教，为学生今后发展将产生深远影响。赵老师渊博的知识、敏锐的思维、严谨的作风使学生受益匪浅，终生难忘。在本文完成之际，我谨向恩师的辛勤培养与教诲表示衷心的感谢，忠心祝愿恩师今后一切顺利。

感谢复合材料研究所李建平教授、董晟全副教授、张蔚宁副教授、杨通老师、郭永春老师、李高宏老师、给予的热心帮助。

感谢我的同窗好友刘键钢、苗健、张海礁、常见虎、杨忠、龙伟、张亚宁、王锋同学三年来在学习和生活上给予的关怀与帮助，他们的真诚和友爱将给我留下终身美好的回忆。

感谢实验室杨通老师、赵晞老师和王淑琴老师的关心和帮助。感谢实验室老师刘春霞所做的透射电镜分析，学习期间还得到材料与化工学院领导的帮助、支持和鼓励。在此向他们表示衷心的感谢！

感谢陕西省自然科学基金项目（2003e19）的资助。

最后深深感谢我的父母及姐姐、姐夫，正是他们无限的关爱与支持，使我在学业上能够不断前进！

感谢所有帮助我的朋友！

## 学位论文知识产权声明

本文作者完全了解西安工业学院有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读硕士学位期间的学位论文工作的知识产权属西安工业学院。本人保证毕业离校后，使用学位论文工作成果或用学位论文工作成果发表论文时署名单位仍然为西安工业学院。学院有权保留递交的学位论文的复印件，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

学位论文作者签名： 田龙

指导教师签名： 赵玉厚

日期： 2005年3月25日

## 学位论文独创性声明

秉承学校严谨的学风与优良的科学道德，本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，学位论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，不包含本人已申请学位或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

学位论文作者签字:

田龙

指导老师签字:

赵玉厚

日期:

2005年3月25日

## 参考文献

- [1] 王军, 严彪, 金属基复合材料的发展和未来, 上海有色金属, 1999, 20: 188~199
- [2] 陈体军, 郝远. 颗粒增强铝基复合材料制备工艺的现状和发展. 兵器材料科学与工程, 1996(5):12~15
- [3] 熊艳才, 刘伯操. 铸造铝合金现状及未来发展. 特种铸造及有色合金, 1998(4): 9~12
- [4] 严有为, 魏伯康, 林汉同等. 金属基原位(*In situ*)复合材料的研究现状及发展趋势(上). 特种铸造及有色合金, 1998(1):26~29
- [5] 严有为, 魏伯康, 林汉同等. 金属基原位(*In situ*)复合材料的研究现状及发展趋势(下). 特种铸造及有色合金, 1998(2):35~37
- [6] 杨霓虹. 原位生成增强体金属基复合材料及应用前景. 材料导报, 1993(1):53~54
- [7] Yi H C , Moore J J . Review self-propagating high temperature combustion synthesis (SHS) of powder compacted materials[J]. J of Materials Science, 1990, 25 :1159~1168
- [8] 陈子勇, 陈玉勇, 舒群等. 铸态 Al-4.5Cu-TiB<sub>2</sub> 复合材料组织和性能的研究 [J]. 复合材料学报, 2000(1):76~80
- [9] 杨平. 原位合成铝基复合材料凝固组织中 TiB<sub>2</sub> 粒子的特征. 中国有色金属学报, 1999 (4): 752~758
- [10] YANG B , WANG Y Q,ZHOU B L. The mechanism of formation of TiB<sub>2</sub> particles prepared by *in situ* reaction in molten aluminum [J]
- [11] 彭华新. 反应自生 Al<sub>3</sub>Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 复合材料 [J]. 材料科学与工艺, 1995, 4(3):11~16
- [12] 赵玉厚. 原位 Al<sub>3</sub>Ti 粒子增强 Z1101 铝基复合材料 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1):214~217
- [13] A R KENNEDY,D P WESTON, MIJONES, Reaction in Al-Tic metal matrix composites[J].Mater.Sci.Eng.A,2001.316(2):32~38
- [14] 杨滨. 搅拌对熔铸-原位反应 TiB<sub>2</sub>/Al 和 TiC/Al 复合材料微观组织的影响 [J]. 航空材料学报, 1999, 19(4):16~20
- [15] D.B.lee,S.H.Kim,Effect of Cr on the high temperature oxidation of Li<sub>2</sub>-type

- Al<sub>3</sub>Ti intermetallic compound, Mater.Sci.Eng.,2000,A290:1~5.
- [16] X.C.Tong,Fabrication of in situ Tic reinforced aluminummatrix composites Part 1 microstructural characterization,J.Mater.Sci.Lett.1998,33,5365~5374
- [17] ZhenBo Wang,YueLiu,Mechanical properties of Ll<sub>2</sub> structure intermetallics produced from elemental powder mixtures, Mater. Sci. Eng.,2001,20A:171~174
- [18] 蒋建清, 舒光翼, 马爱斌, 自生复合材料及进展, 材料科学与工程, 1993
- [19] 程兰征, 章燕豪, 物理化学, 上海科技出版社, 1997
- [20] 浙江大学变普通化学教研组, 普通化, 高等教育出版社, 1994
- [21] 大连理工大学无机化学教研室, 无机化学, 高等教育出版社, 1989
- [22] 陈林根, 工程化学基础, 高等教育出版社, 2001/9/20.
- [23] 程兰征, 韩世纲, 物理化学, 上海科技出版社, 1981
- [24] E V Barrera, S G Fishman,F D S Marquis, Formation of aluminum nitride-aluminum composites via magnesium nitride displacement reaction,1995
- [25] 丁汉哲, 试验技术, 机械工业出版社, 1983
- [26] 文九巴, 宋延沛, 杨永顺, 祝要民, 自生颗粒增强铝基复合材料的制备工艺热加工工艺 2001, 29 (2)
- [27] 张大童, 李元元, 龙雁. 铝基复合材料研究进展 [J], 轻合金加工技术, 2000, 28 (3) :5~7
- [28] 谢建新, 刘静安等. 颗粒强化铝基复合材料的制备与应用 [J]. 铝加工, 1996 (19) :36~41
- [29] Lloyd D J. The solidification microstructure of particulate reinforced aluminum/SiC composite (J) .Composites Sci.Techn., 1989,(35):159-179
- [30] 谢建新, 刘静安等. 颗粒强化铝基复合材料的制备与应用 (J) . 铝加工, 1996 (19) :36~41
- [31] 刘江, 彭晓东, 刘相果, 权燕燕, 原位合成铝基复合材料的研究现状 [J] 重庆大学学报, 2003, 26 (10) :3~6
- [32] 张淑英 孟繁琴 陈玉勇李 庆春,, 颗粒增强金属基复合材料的研究进展 [J] 材料导报 1996, 66 (2)
- [33] Lloyd D. J. International Materials Reviews, 1994;39 (1):1
- [34] 乐永康, 张迎元第. 颗粒增强铝基复合材料的研究现状材. 料开发与应用, 1997 , 12 (5) :3~5
- [35] Brahim I. A. et al. , J. Mater. Sci, 1991;26:11~37
- [36] 雪莹, 张洪, 席慧智. 颗粒增强铸造铝合金的研究现. 轻合金加工, 2004

53(7):1~3

- [37]桂满昌, 贾均. Al-Cu 合金液态过热处理的研究. 材料工程. 1995 (2): 16
- [38]崔忠圻. 金属学与热处理. 机械工业出版社, 1993. 165~197
- [39]崔春翔, 吴人洁, 薛秉原, 李艳春. 原位 TiC-AlN/Al 复合材料中 AlN/Al 界面的微结构的研究. 复合材料及应用技术, 1998, 17(1) : 59~63
- [40]金海波 陈克新 周和平 王群 王文, 铝合金直接氮化生长氮化铝反应机制研究 无机材料学报, 2000, 15(4) :2~6
- [41] 林志浪, 氮化铝材料的原位合成制备. 北京工业大这硕士学位论文 2001
- [42]王群, Lanxide AlN 材料的合成机理, [博士论文], 大连理工大学, 1994
- [43]海波, 邹宗树, 王文忠, Mg 在反应自生成 ALN 材料中的脱氧行为[J] 东北大学学报 1999, 20(5) :1~4
- [44]董晟全, 郭永春, 纳米 AlN 颗粒增强铝基复合材料的制备与力学性能研究 [J]. 热加工工艺, 2002(7) 43-44
- [45]赵玉厚, 周敬恩, 原位复合材料 Al<sub>3</sub>Ti/Zn101 的正交实验研究及金相分析, 热加工工艺, 2000, 35(17) :2~6
- [46]A.G.Evans,J.W.Hutchinson,Stress-strain behavior of MMCS with discontinuous reinforcements,Scripta Metall,1991,25:3~9
- [47]马宗义, 吴胜利, 宁小光, 弥散质点和碳化硅颗粒增强相铝基复合材料, 1 制备和微观结构, 金属学报, 1993, 30B:27~31
- [48]汤佩钊编, 复合材料及应用技术, 重庆大学出版社, 1998
- [49]黄余良, 铝及其合金的晶粒细化处理简述, 特别铸造及有色合金, 1997, 3
- [50]张国定, 赵昌正, 金属基复合材料, 上海交通大学出版社, 1996
- [51]C.Kawai and Jin-Joo Park,Mechanical and thermal properties of Al-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic with network,Mater.Sci.Eng.,2001,20A:385~388
- [52]克尼思 G. 克雷德, 金属复合材料, 1982
- [53]A.Orlava,subgrain size in view of the composite model of dislocation structuce,Mater.Sci.Eng.,2001,A297:281-285
- [54]I.G.Solorzavo,Interlamellar spacing indiscontinuous, precipitation, Mteall. Trans. 1984,A:1055~1061
- [55]赵玉厚, 原位金属间化合物增强铝基复合材料研究 西安交通大学博士论文, 2001, 9
- [56]M.G.Mckimpso, T.E.Scott,properties of metal matrix composites containing discontinuous reinforcements, Mater. Sci. Eng, 1989, A107:93~9