

# TiC<sub>p</sub> 在锌合金液中均匀化过程的分析

## Analysis of Uniformization Process of TiC<sub>p</sub> in Zinc Alloy Melt

王 香<sup>1</sup>, 马旭梁<sup>2</sup>, 曾松岩<sup>2</sup>, 李庆芬<sup>1</sup>

(1 哈尔滨工程大学机电工程学院, 哈尔滨 150001;

2 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

WANG Xiang<sup>1</sup>, MA Xu-liang<sup>2</sup>, ZENG Song-yan<sup>2</sup>, LI Qing-fen<sup>1</sup>

(1 College of Mechanical and Electrical Engineering,

Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2 School of Material Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**摘要:** 利用 XD<sup>TM</sup>法制备了高颗粒含量的 Al/TiC 预制合金。并采用自制的实验装置对 Al/TiC 预制合金中的 TiC 颗粒在静止锌液中的均匀化过程进行了实验研究与分析, 建立了 TiC 颗粒在锌液中均匀化过程的模型。结果表明: 当锌液温度低于铝的熔点时, Al/TiC 预制合金置于锌液后, 发生锌向 Al/TiC 合金中的扩散, 引起 Al/TiC 合金表层内液相线温度的降低, 当这层内 Al-Zn 合金的液相线温度等于或低于锌液的温度时, Al-Zn 合金便处于熔融状态, 使 TiC 颗粒从 Al/TiC 合金块上脱落, 脱落下来的 TiC 颗粒不断地向锌液内部传输, 最终将均匀分布在锌液中。

**关键词:** Al/TiC 预制合金; 锌合金; TiC 颗粒; 均匀化过程

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 11-0025-03

**Abstract:** The prepared Al/TiC alloy with high TiC particle content was prepared by XD<sup>TM</sup> method. The uniformization process of TiC particle in prepared Al/TiC alloy in the stable zinc melt was studied and analyzed using self-made experimental equipment, and the model of the uniformization process of TiC particle was built. The results show that when the prepared Al/TiC alloy is placed in the zinc melt and the temperature is below the melting point of aluminum, zinc melt diffuses into the prepared Al/TiC alloy. It results in the decrease of the liquid temperature of the surface layer of Al/TiC alloy; when the liquid temperature of Al-Zn alloy in this layer is equal or below the temperature of Zinc melt, Al-Zn alloy is melt and TiC particle drop from the Al/TiC alloy, the dropped TiC particle transfer into the zinc melt and distribute uniformly in the zinc melt finally.

**Key words:** prepared Al/TiC alloy; zinc melt; TiC particle; uniformization process

颗粒增强铝基复合材料由于在硬度、刚度、耐磨性及尺寸稳定性等方面均优于铝合金而在轴承、轴瓦及模具等方面具有广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>。在众多的制备方法中, XD<sup>TM</sup>法是近几年兴起的制备颗粒增强金属基复合材料的方法<sup>[3,4]</sup>。由这种方法所制备的复合材料增强相和基体之间的结合良好, 且颗粒尺寸一般较小, 是较为理想的复合材料制备方法<sup>[5,6]</sup>。但该方法中预制合金中增强相在液态金属中的均匀化是一个比较复杂的物理过程, 均匀化的好坏直接影响到颗粒能否在基体中均匀分布, 进而影响材料的性能。如何能够人为地使增强颗粒在基体中均匀分布, 成为颗粒增强复合材料发展与研究的关键问题之一。进行 Al/TiC 预制合金中的 TiC 颗粒在锌合金液中的均匀化过程分析, 对铝基复合材料制备工艺的优化具有重要的指导意义。为此本工作将对 Al/TiC 预制合金中

的 TiC 颗粒在静态锌液中的均匀化过程进行研究。

## 1 实验方法

将钛粉 (99.2%, 45 μm)、铝粉 (99.6%, 29 μm) 和碳黑 (99.8%, < 0.05 μm) 按一定的配比干混 24h, 冷压成致密度为 (50~60)% 的预制块, 并将其置于真空自蔓延加压装置中反应生成 Al/TiC 预制合金。然后将 Al/TiC 预制合金试样在不同工艺条件 (时间) 下在锌合金液中进行均匀化试验。实验装置如图 1 所示。实验后随炉冷却, 待锌合金完全凝固后取出, 并沿 Al/TiC 预制合金试样的纵向整体剖开, 通过扫描电镜、电子探针等进行 Al/TiC 预制合金与锌合金接触界面的组织观察, 并对界面附近 Al, Ti, Zn 等元素含量进行微区能谱分析。

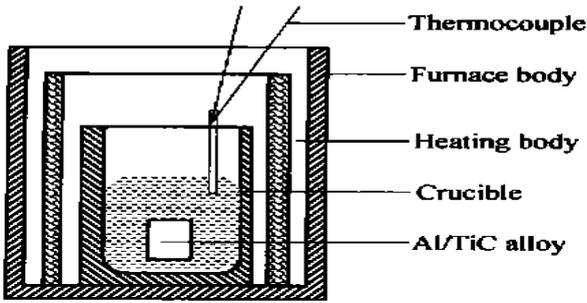


图1 均匀化实验装置图  
Fig.1 Schematic of uniformization experiment equipment

## 2 实验结果与分析

### 2.1 实验结果

图2为Al/TiC预制合金置于620℃的锌液中保温35min,凝固后Al/TiC预制合金与锌合金接触界面

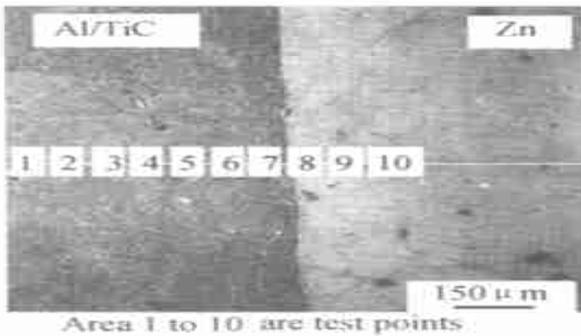


图2 Al/TiC 预制合金与锌合金界面处的SEM像  
(预制合金在620℃锌液中保温35min)  
Fig.2 SEM image for the interface of prepared Al/TiC alloy and zinc alloy (prepared alloy maintained at 620℃ for 35min)

面处的SEM像。从图2中可以看出,Al/TiC预制合金与锌合金之间存在明显的界面,对图中的位置1至

位置10进行各元素含量的微区能谱分析,各分析面的面积均为 $250\text{ m} \times 350\text{ m}$ 。图3为根据能谱分析结果计算的Al,Zn和Ti的相对含量,尽管能谱分析不能精确地测得各元素的含量,但可以半定量地表达各元素含量的变化趋势。

由图3可以看出,锌扩散进入Al/TiC预制合金中,形成了较厚的扩散层,而铝在锌合金中的扩散层较薄。

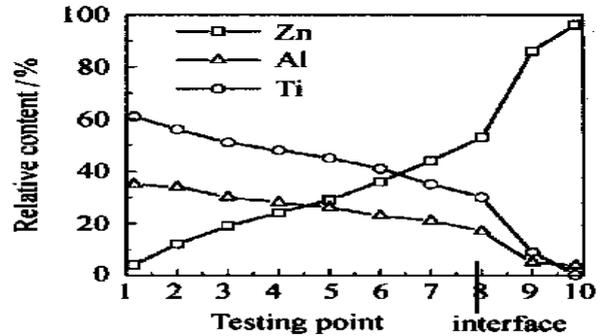
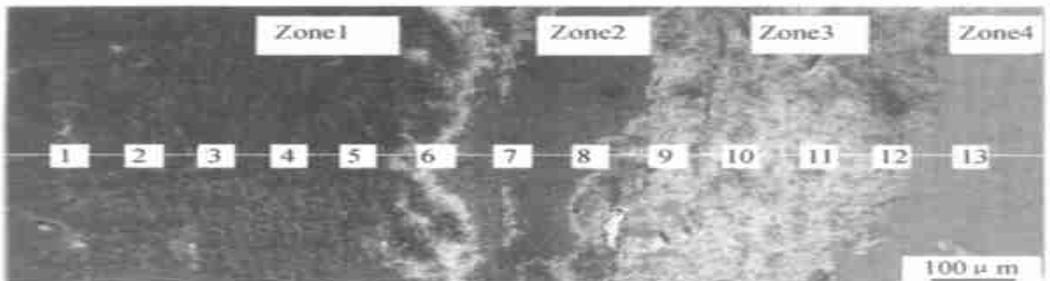


图3 图2中位置1至位置10 Al,Zn和Ti相对含量变化  
Fig.3 Varying curve of Al,Zn and Ti relative content of point from 1 to 10 of fig.2

图4为Al/TiC预制合金置于620℃的锌液中保温3h,凝固后Al/TiC预制合金与锌合金接触界面处的SEM像。从图中可以看出,Al/TiC预制合金与锌合金之间的界面已经变得比较模糊,并且在界面的前沿存在脱落下来的TiC颗粒的聚集区(图中3区)。对图4中的位置1至位置13进行微区能谱分析。各分析面的面积均为 $150\text{ m} \times 250\text{ m}$ 。图5是根据能谱分析结果计算的Al,Zn和Ti的相对含量。从图5可以看出,从位置1至位置6,Al,Zn和Ti的含量单调变化,但从位置7开始,三种元素含量均呈现高低交错的变化,这表明在Al/TiC预制合金与锌合金接触界面附近存在熔化的铝和脱落下来的TiC颗粒的聚集层。



Zone1—Al/TiC alloy; Zone2—Zinc; Zone3—Al and TiC dropping from the Al/TiC alloy; Zone4—Zinc

图4 Al/TiC 预制合金与锌合金界面处的SEM像 (预制合金在620℃锌液中保温3h)

Fig.4 SEM image for the interface of prepared Al/TiC alloy and zinc alloy (prepared alloy maintained at 620℃ for 3h)

## 2.2 均匀化过程模型的建立

根据 2.1 的实验研究结果, 可以认为当锌液温度低于铝的熔点时, Al/TiC 预制合金置于锌液后, 发生锌向 Al/TiC 预制合金中的扩散和铝向锌液中的扩散, 在 Al/TiC 预制合金的表层内形成 Al-Zn 合金。随着时间的推移, Al/TiC 合金表层内的锌浓度逐渐增加, 根据 Al-Zn 二元状态图可知, Al-Zn 合金的液相线温度将随锌浓度的增加而降低。图 6 为 Al/TiC 预制合金和锌液中的锌含量与 Al/TiC 合金块内的液相线温度分布示意图。图中  $T_0$  为铝液相线温度,  $T_1$  为锌液温度,  $T_2$  为锌液相线温度。在均匀化开始后的短时间内, 由于锌向 Al/TiC 预制合金中的扩散, 使 Al/TiC 合金中 2 区的液相线温度下降。

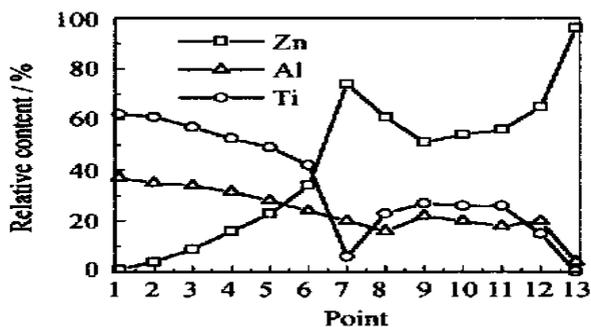
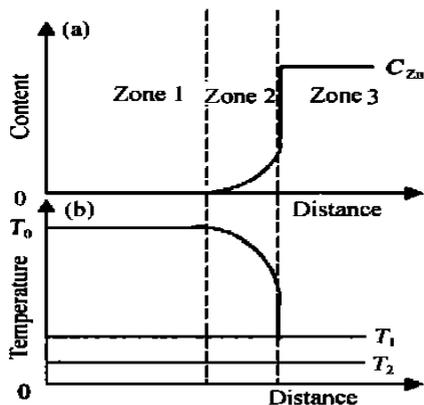


图 5 图 4 中位置 1 至位置 10 Al, Zn 和 Ti 相对含量变化

Fig. 5 Varying curve of Al, Zn and Ti relative content of point from 1 to 10 of fig. 4



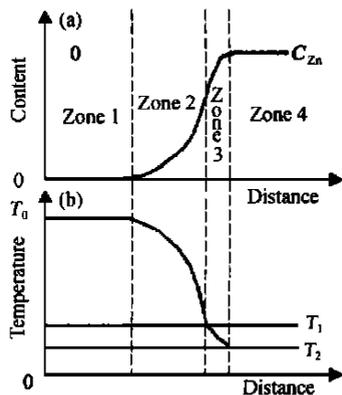
Zone 1-Al/TiC alloy; Zone 2-diiffusion layer of zinc; Zone 3-zinc melt

图 6 Al/TiC 块内锌含量和液相线温度分布示意图 (TiC 脱落前)

Fig. 6 The schematic of zinc content and liquid line temperature distribution of Al/TiC alloy (before TiC coming off) (a) zinc content; (b) liquid line temperature

随着时间的推移, Al/TiC 预制合金表层 Al-Zn 合金的液相线温度等于或低于锌液温度, 此时锌的含量与合金的液相线温度分布如图 7 所示。表层的 Al-Zn 合金处于熔融态, 与 Al/TiC 预制合金间的结合力减弱, 导致 TiC 颗粒随熔融态的 Al-Zn 合金一起脱

落。如此不断进行, 最终使 Al/TiC 预制合金全部溶解在锌液中。如此时加上搅拌就可以得到 TiC 分布均匀的 TiC/Zn-Al 复合材料, 见图 8。



Zone 1-Al/TiC alloy; Zone 2- diffusion layer of zinc; Zone 3-acumulating zone of dropped TiC and Al; Zone 4-zinc melt

图 7 Al/TiC 块内锌含量和液相线温度分布示意图 (TiC 脱落后)

Fig. 7 The schematic of zinc content and liquid line temperature distribution of Al/TiC alloy (after TiC coming off) (a) zinc content; (b) liquid line temperature

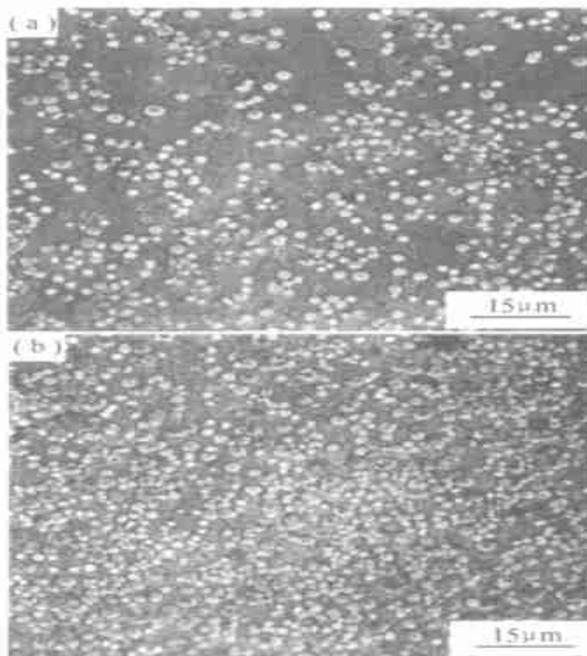


图 8 TiC<sub>p</sub>/ZA-12 复合材料的显微组织

Fig. 8 The microstructure of TiC<sub>p</sub>/ZA-12 composites (a) 5%TiC<sub>p</sub>/ZA-12; (b) 15%TiC<sub>p</sub>/ZA-12

## 3 结论

- (1) 通过实验对 TiC 颗粒在锌液中的均匀化过

(下转第 31 页)

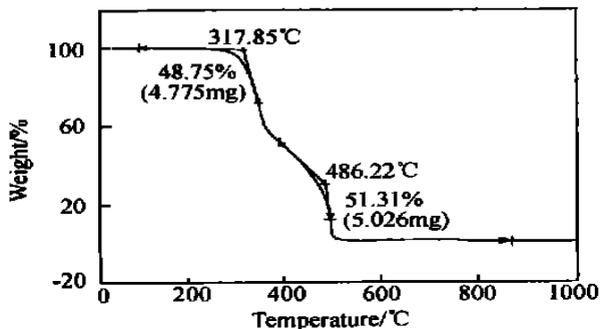


图6 未改性EB-3的TGA谱图

Fig.6 TGA spectra of unmodified EB-3

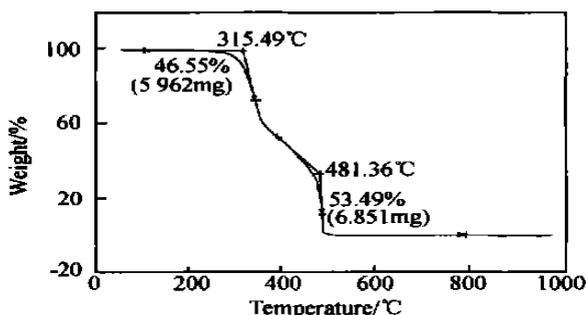


图7 EB-3/CCPAEK (4.8%) EB固化产物的TGA谱图

Fig.7 TGA spectra of EB-3/CCPAEK (4.8%) EB curing specimen

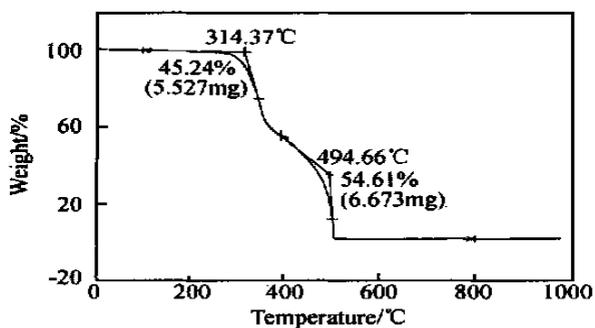


图8 EB-3/CCPAEK (9.1%) EB固化产物的TGA谱图

Fig.8 TGA spectra of EB-3/CCPAEK (9.1%) EB curing specimen

参考文献

[1] Thomas C Walton and James V Crivello. Recent Advances in Electron-Beam Rapidly Cured Composite Polymers [A] . 42nd International SAMPLE Symposium [C] . 1997. 537—547.  
 [2] P Parrot, S His, F Boursereau. Electron Beam Cured Composites [A] . 44th International SAMPLE Symposium [C] . 1999. 1354—1358.  
 [3] Anthony J Berejka, Cliff Eberle. Electron beam curing of composites in North America[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 551—556.  
 [4] C Janke. Electron Beam Curable Cationic Epoxy Resin Systems and Composites [C] . Proc Electron Beam Curing of Composites

Workshop [A] . Oak Ridge, TN1996.

[5] Li Fengmei, Bao Jianwen, Chen Xiangbao, Bao Huaying, Wang Huiliang. Factors influencing EB curing of epoxy matrix [J] . Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 557—561.  
 [6] L H 斯珀林 [美] . 互穿聚合物网络和有关材料 [M] . 北京: 科学出版社, 1987.

基金项目: 国家自然科学基金资助 (59983003)

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-09-08

作者简介: 秦明 (1976-), 男, 博士研究生, 联系地址: 浙江大学高分子复合材料研究所 (310027)。

\*\*\*\*\*

(上接第27页)

程进行分析, 并根据实验结果建立了TiC颗粒在锌液中的均匀化过程模型。

(2) 锌液温度低于铝的熔点时, Al/TiC 预制合金在静止锌液中的均匀化过程可归纳如下: Al/TiC 预制合金置于锌液后, 主要发生锌向 Al/TiC 预制合金中的扩散, 在预制合金表层内形成 Al-Zn 合金, 随着 Al/TiC 合金中锌浓度的逐渐增大, Al-Zn 合金液相线温度降低。当其液相线温度等于或低于锌液温度时, Al-Zn 合金便处于熔融状态, 引起 TiC 颗粒的脱落。脱落下来的 TiC 颗粒继续向锌液中传输, 最终均匀分布在锌液中。

参考文献

[1] CHU M G and PREMKUM ARM K. Mechanism of TiC Formation in Al/TiC In Situ Metal-Matrix Composites [J] . Metall Trans, 1993, 24A (12): 2803—2805.  
 [2] 郝远, 陈体军, 马颖, 等. SiC<sub>p</sub>/ZA27 复合材料的制备及其力学性能 [J] . 特种铸造及有色合金, 1997, (2): 25—28.  
 [3] 孙国雄, 廖恒成, 潘治, 等. 颗粒增强金属基复合材料的制备技术和界面反应与控制 [J] . 特种铸造及有色合金, 1998, (4): 12—17.  
 [4] ZBRAHIM I A, MOHAMED F A, et al. Particle Reinforced Metal Matrix Composites, A Review [J] . J Mater Sci, 1991, 26: 1137—1156.  
 [5] 刘金水, 舒震, 项品峰, 等. TiC<sub>p</sub>/ZA43 复合材料的制备及其拉伸性能 [J] . 中国有色金属学报, 1998, 8 (4): 585—589.  
 [6] 刘金水, 肖汉宁, 舒震, 等. 铸造法制备 TiC/ZA43 复合材料的试验研究. 特种铸造及有色合金, 1998, (3): 24—26.

收稿日期: 2002-06-09; 修订日期: 2003-05-08

作者简介: 王香 (1972-) 女, 哈尔滨工程大学博士后, 主要从事铝基复合材料的研究, 联系地址: 哈尔滨工程大学机电工程学院 (150001)。