

TiC_p/ZA 43 复合材料的热膨胀行为研究

Study of Thermal Expansion Behavior

of TiC Particulate Reinforced ZA 43 Matrix Composite

谢贤清¹, 张 荻¹, 蔡建国², 刘金水²

(1 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030;

2 湖南大学机械与汽车工程学院, 长沙 410082)

XIE Xian-qing¹, ZHANG Di¹, CAI Jian-guo², LIU Jin-shui²

(1 State Key Laboratory for MMCs, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

2 College of Mechanical & Automotive Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

摘要: 采用 XDTM法与搅拌铸造法相结合的工艺制备了 TiC_p/ZA 43 复合材料, 研究了 TiC_p/ZA 43 复合材料的微观组织, 测定了 TiC_p/ZA 43 复合材料 50~250 °C 间的热膨胀系数值, 并运用理论模型对该温度区间的热膨胀系数进行了计算, 分析了热膨胀性能的影响因素。结果表明, TiC 颗粒增强相的加入使 ZA 43 合金的微观组织和热膨胀性能显著改善。运用 Kerner 模型和 Turner 模型对 TiC_p/ZA 43 复合材料的热膨胀系数的计算值与实测值能很好地吻合。研究发现 TiC_p/ZA 43 复合材料的界面热应力随温度的升高而显著地增加, 但随 TiC 颗粒含量的增加只稍有增长。应力状态引起热膨胀系数的变化随温度的不同而不同。

关键词: 热膨胀性能; TiC_p/ZA 43 复合材料; 理论模型; 热应力

中图分类号: TG115.211 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0003-04

Abstract: TiC_p/ZA43 composite was fabricated by XDTM and stirring-casting techniques. The microstructure was investigated, and the coefficient of thermal expansion (CTE) of TiC_p/ZA43 composite was measured in the range of 50 ~ 250 °C with a dilatometer. Theoretical models were employed to calculate the CTE of TiC_p/ZA43 in the same temperature range. The influence factors on thermal expansion property were analyzed. It is shown that TiC particles can improve microstructure and thermal expansion property of ZA 43 alloy, and the CTE of the composites decreases with the increase of particle volume fraction. The theoretically calculated CTEs are very close to the experimental values. Interfacial thermal stress of TiC_p/ZA43 increases rapidly with temperature and slightly with TiC particles content increasing. The influence of thermal stress on CTEs depends on temperature range.

Key words: thermal expansion property; TiC_p/ZA43 composites; theoretical model; thermal stress

新型铸造锌合金以其优良的铸造性能、力学性能以及价廉、丰富的原材料和简便的熔铸工艺引起了材料工作者的广泛重视。同时 TiC 具有高硬度、高模量、高熔点等特性, 能够较大幅度地提高材料的高温强度。TiC 陶瓷颗粒作为轻金属的增强相愈来愈受到重视^[1-3]。

作为复合材料的增强相, 陶瓷颗粒具有比基体合金低许多倍的热膨胀系数。同时复合材料通常是在高温下制备, 且有些在高温下服役, 要求具有良好的尺寸稳定性。热膨胀性能的差异在材料中会产生热应力。这是复合材料制备和应用的一大障碍。本研究通过对 TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀性能的研究, 探讨了 TiC 颗粒含量及温度对热膨胀性能的影响, 为

其在工业中的应用及性能的进一步完善提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验材料的制备

将 Al 粉 (纯度 99.6%, 粒径 < 147 μm), Ti 粉 (纯度 99.4%, 粒径 < 50 μm) 和工业高纯石墨按一定比例配制, 在球磨机上混合研磨 24h, 球磨后的粉末在 100 MPa 压力下压制成块, 再在烧结炉内烧结 (氮气保护), 制备 Al-TiC_p 预制块。电阻炉内熔制 Al-4wt% Cu 合金, 在 900 °C 时将 Al-Ti-C 预制块用钟罩压入 Al-Cu 合金液中, 搅拌后将 Zn 加入到含 TiC 的

Al-Cu 合金液中, 在 750 ℃ 时用六氯乙烷精炼除气后, 用石墨棒搅拌, 然后浇铸金属型试样。基体合金成分为 (wt%): 43% Al, 2.5% Cu, 0.02% Mg, 其余为 Zn。用扫描电镜 (SEM) 观察 TiC 的形貌尺寸, 用金相显微镜观察材料的铸态组织。

1.2 实验过程

将所制备的复合材料加工成 $\phi 5\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的试样。在 FUJI (富士) 电机株式会社生产的热模拟检测仪器上测定了复合材料及其基体的热膨胀系数, 升温速度为 5 ℃/min, 探头压力为 12g, 最高温度为 250 ℃, 此温度范围包括了 TiC_p/ZA43 复合材料在实际应用中主要工作温度范围。

2 实验结果及讨论

2.1 TiC_p/ZA43 复合材料的微观组织

图 1 所示为 Al-TiC 预制块中 TiC 颗粒的 SEM 形貌, 可见 TiC 呈较规则的球状或椭球状粒子。试样的铸态组织形貌如图 2 所示。研究表明^[4], 基体 ZA43 合金的铸态组织为发达的树枝晶 α 相和少量的非平

衡共晶组织。TiC 颗粒的加入使基体合金的凝固过程发生改变。TiC 颗粒和基体合金初生相 α 均为面心立方晶格, TiC 的晶格常数为 0.43189nm^[5], 而 α 的晶格常数为 0.400nm^[6], 点阵失配度 $\delta=7.97\%$ 。因此, 原子之间的失配度符合共格对应原则的要求, 可作为树枝晶 α 结晶时有效的异质晶核。另外, TiC_p 表面存在的缺陷、熔体中存在的能量、温度和浓度起伏造成在局部微区内有利于 TiC_p 起到异质晶核的作用, 在凝固过程中促进液态基体的形核, 并有效地抑制晶粒的长大。从图 2 可看出, TiC_p/ZA43 复合材料的铸态组织几乎完全由等轴晶组成, 发达的树枝晶量则很少。

2.2 TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀系数

图 3 示出了 TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀系数与温度及 TiC 颗粒的含量的关系。可以看出, 基体 ZA43 合金和 TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀系数均随温度的升高而增大, 但 TiC_p/ZA43 的增长速度明显低于基体 ZA43 合金, 即 TiC_p 的加入使合金的高温稳定性增强。同时, 随着增强相 TiC 颗粒含量的增加, 各个温度区间的热膨胀系数均降低, 但下降的速率不一样, TiC 颗粒含量越高, 下降速度越小, 这与增强相较好的高温性能有关。

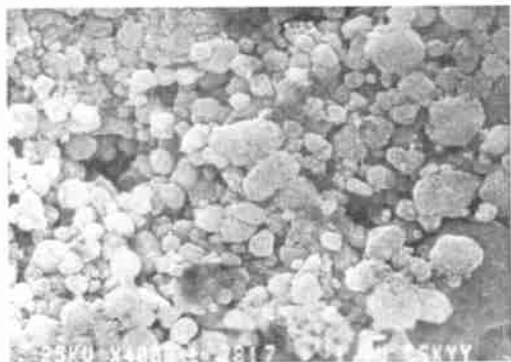


图 1 Al-TiC 预制块中 TiC 的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of TiC in Al-TiC preform

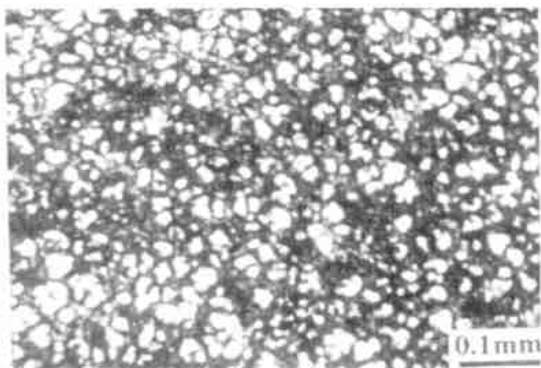


图 2 TiC_p/ZA43 复合材料的微观组织

Fig. 2 Microstructure of TiC_p/ZA43 composite

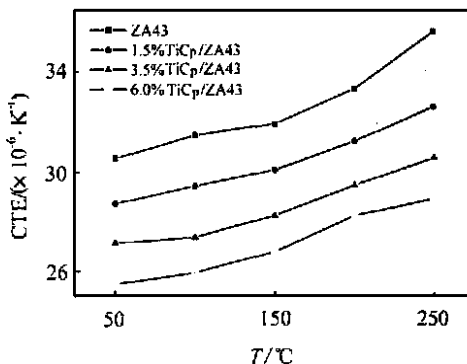


图 3 热膨胀系数与温度及增强相含量的关系

Fig. 3 Variation of thermal expansion coefficient in TiC_p/ZA43 composites

2.3 TiC_p/ZA43 复合材料热膨胀系数的理论计算

复合材料的热膨胀行为极为复杂。热膨胀将使材料内部产生复杂的应力, 反过来, 这些复杂的应力分布又将约束和抑制进一步的热膨胀, 并有可能使基体材料发生一定的弹塑性变形。对于由各向同性组分构成的复合材料热膨胀系数的计算, Kerner 和 Turner 分别作了研究。Kerner 运用热弹性能量极值原理推导出复合材料的热膨胀系数为^[7]:

$$\alpha_c = V_1\alpha_1 + V_2\alpha_2 + \left[\frac{4G_2}{K_c}\right]\left[\frac{(K_c-K_1)(\alpha_1-\alpha_2)V_1}{4G_2 + 3K_1}\right]$$
 (1)

Turner 模型的计算公式为:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_1 V_1 K_1 + \alpha_2 V_2 K_2}{V_1 K_1 + V_2 K_2}$$
 (2)

其中, $K_c = \frac{V_1 K_1}{\frac{3K_1 + 4G_2}{V_1} + \frac{V_2 K_2}{\frac{3K_2 + 4G_2}{V_2}}}$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - \nu)}$$

式中, 脚标为 1 表示增强相的物理量, 脚标为 2 表示基体的物理量。α 为热膨胀系数; ν 为泊松比; V 为体积分数; E 为杨氏模量; K 为压缩模量; G 为剪切模量。

基体和增强相的相关参数列于表 1。将数据代入 (1), (2) 式, 便可计算出 100 时不同增强相含量的情况下, TiC_p/ZA 43 复合材料的热膨胀系数, 计算结果示于图 4。

如图 4 所示, 两种预测模型的预测值都与实测值接近, 比较而言, Turner 模型预测值更接近一些。

表 1 TiC_p/ZA43 复合材料组成物的物理参数

Table 1 Physical parameter of TiC_p/ZA 43 composite constituent

Parameter	Unit	ZA43	Reference	TiC	Reference
α	K ⁻¹	31.469 × 10 ⁻⁶ (100)	Present work	7.4 × 10 ⁻⁶	[9]
E	GPa	75	[8]	379	[9]
ν	-	0.33	[10]	0.25	[10]

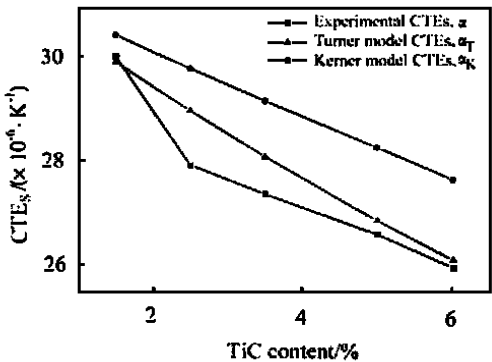


图 4 100 时 TiC_p/ZA43 复合材料 CTEs 的实验值与理论值比较

Fig. 4 Comparison between experimental and theoretical CTEs of TiC_p/ZA 43 composite at 100

Turner 模型仅考虑加热过程中每个均匀区域中相邻相之间的均匀应力, 认为复合材料组成相中只存在均匀静应力; 而 Kerner 模型既考虑均匀区域中相邻相间的均匀应力, 又考虑了内部晶界或相界的切变效应。增强相含量相同的情况下, (α_r-α) 小于 (α-α), 表明 TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀过程中, 晶界和相界的切变效应不明显。

2.4 TiC_p/ZA43 复合材料热膨胀性能的影响因素

对于 TiC 颗粒增强的 ZA43 复合材料, 当复合材料的温度有一 Δt 的变化时, 基体中某点受力状态分析如图 5 所示^[11]。

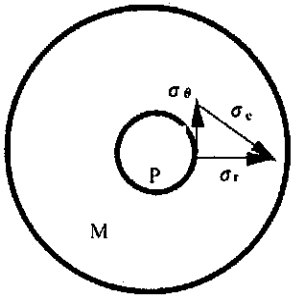


图 5 TiC 粒子附近基体中热应力简图
Fig. 5 Diagram of thermal stress in matrix

$$\sigma_r = P[(a/r)^3 - V_2]/(1 - V_2)$$
 (3)

$$\sigma_\theta = P[0.5(a/r)^3 + V_2]/(1 - V_2)$$
 (4)

$$P = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \Delta t}{\frac{0.5(1 + \nu_1) + (1 + 2\nu_1)}{E_1(1 - V_2)} + \frac{V_2(1 - 2\nu_2)}{E_2}}$$
 (5)

式中: σ_r 为径向应力; σ_θ 为环向应力; V_p 为增强粒子的体积分数; a 为粒子半径; r 为基体受力点到粒子中心的径向距离; P 为界面应力; α 为热膨胀系数; ν 为泊松比; E 为弹性模量; Δt 为温度差。

从 (3), (4), (5) 式可看出, 应力随着 r 的减小而增大, 在基体与增强相的界面处达到最大, 塑性变形最有可能开始于界面。当粒子附近基体某点的应力满足 σ_r-σ_θ > σ 时, 此点将有产生塑性变形的倾向^[11]。σ 为基体的抗拉强度。以界面处的计算为例。

$$\sigma_c = \sigma_r - \sigma_\theta = \frac{\sigma_r^2 + \sigma_\theta^2}{1 + \left(\frac{0.5 + V_2}{1 - V_2}\right)^2} P$$

利用表 1 的数据, 分别计算出不同的 TiC 颗粒含量和不同的温度下 σ_c 之值, 列于表 2。

表 2 TiC_p/ZA43 中 TiC_p 与 ZA43 界面热应力 (MPa)
Table 2 Thermal stress at the interface between
TiC_p and matrix in TiC_p/ZA43 composite (MPa)

$\frac{T}{T_f}$	1.5%	3.5%	6%
50	20.704	20.622	20.358
100	64.662	64.408	63.352
150	109.845	109.412	107.974
200	162.565	161.924	159.797
250	227.780	226.902	223.921

从表 2 看出, 界面热应力随着温度的升高而显著地增加, 增长速度随温度的升高而降低; 在增强相含量较低时, 随着基体中 TiC 颗粒含量的增加, 界面应力逐渐减小, 但减小的幅度不大。

表 3 为基体 ZA 43 合金在不同温度下的屈服强度。

表 3 ZA43 合金的屈服强度 (MPa)^[8]
Table 3 Yield strength of ZA43 alloy (MPa)

$T/$	50	100	150	200	250
$\sigma_{0.2}$	278	210	164	128	97

比较表 2 和表 3, 可知当 $T < 200$ 时, 复合材料基体与增强物界面处大部分的 σ_e 小于基体 ZA43 合金在该温度下的屈服强度 $\sigma_{0.2}$, 因此在此温度区间内的加热和冷却不引起基体的塑性变形。此温度范围内虽然基体中有应力存在, 但由于塑性变形较小, 根据热膨胀系数的定义式:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \Delta T} \tag{6}$$

所以在低温加热区时应力对膨胀量的改变影响不大, 应力状态的变化引起热膨胀系数的变化不明显。

当 $T > 200$ 时, 复合材料基体与增强物界面上的 σ_e 大于基体 ZA43 合金在该温度时的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 。虽然 TiC 颗粒对基体产生的拉应力对膨胀产生的阻碍作用, 引起了的膨胀量的减小, 但可能远小于其所引起的基体塑性变形量, 因而最终导致了此阶段复合材料变形量的增加, 使 (6) 式中 ΔL 值增加, 从而使热膨胀系数增加。所以在高温加热区时应力对膨胀量的改变有很大的影响, 应力状态的改变引起了热膨胀系数较大的改变。

3 结论

(1) TiC_p 的加入能够显著改善 ZA 43 合金的微观

组织及热膨胀性能。随着 TiC 含量的增加, TiC_p/ZA43 复合材料的热膨胀系数明显降低。

(2) 对于不同含量的 TiC_p 增强的 ZA43 复合材料在不同的温度下, 运用 Kerner 模型和 Turner 模型预测的热膨胀系数值与实测值很接近, 复合材料膨胀时切变效应不明显。

(3) TiC_p/ZA43 复合材料的界面热应力随温度的升高而显著地增加, 增长幅度随温度的升高而减小, 随 TiC 颗粒含量的增加而稍有增长。

(4) 在低温加热区时, 应力因素对热膨胀系数变化的贡献不明显。在高温加热区时, 应力的改变能引起热膨胀系数较明显的改变。

参考文献

[1] A B Pandey, R S Mishra, Y R Mahajan. Effect of isothermal heat treatment on the creep behavior of an Al-TiC_p composite [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A206: 270-278.

[2] Liu Jinshui, Xiao Hanning, Shu Zhen, Xie Xianqing. Fabrication and tensile properties at elevated temperature of TiC particulate reinforced ZA43 composite [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1998, 27 (5): 214-217.

[3] X C Tong and H S Fang. Al-TiC Composites in situ-processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29A: 875-902.

[4] 舒震, 刘金水, 袁斌, 张福全. 提高高铝锌合金高温性能及耐磨性的研究 [J]. 湖南大学学报, 1995, 4: 70-76.

[5] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 58.

[6] 刘金水, 舒震, 李传平. Ti 对高 Al-Zn 合金组织性能的影响 [J]. 金属学报, 1993, 11A: 487-491.

[7] D K Balch, T J Fitzgerald. Thermal expansion of metals reinforced with ceramic particles and microcellular foams [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1996, 27A: 3700-3717.

[8] 刘金水. TiC/ZA43 复合材料的制备及其性能研究 [D], 长沙: 湖南大学机械与汽车工程学院, 1999.

[9] 周玉. 陶瓷材料学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995: 379.

[10] N H Macmillan. The influence of Poisson's ratio on Hertzian contact stresses [J]. J Mat Sci Let, 1989, 8 (3): 340-342.

[11] Rajendra U Vaidya, Chairla K K. Thermal Expansion of Metal Matrix Composites [J]. Composites Science and Technology, 1994, 50 (1): 13-22.

基金项目: 机械工业部资助项目 (9686)
收稿日期: 2000-06-12
作者简介: 谢贤清 (1972-), 男, 博士生, 研究方向为结构功能一体化复合材料, 联系地址: 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 (200030), E-mail: xiexqsh@263.net