

La 对原位 A356-3wt%TiB₂ 金属基复合材料 微观组织及冲击性能的影响

赵玉飞, 陈宗宁, 郑远平, 曹志强, 李廷举, 王同敏

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116024)

摘要: 本文通过重熔—稀释法制备原位 A356-3wt%TiB₂ 金属基复合材料, 研究了 La 对 A356-3wt%TiB₂ 金属基复合材料微观组织及冲击性能的影响。通过对 Si 颗粒尺寸的计算以及复合材料冲击吸收功的检测来评估 La 的变质效果。结果表明: La 的加入可以有效地改善 A356-3wt%TiB₂ 复合材料的微观组织, 使粗大的片状 Si 变成细小的纤维状组织, 并且能有效地提高复合材料的冲击性能。A356-3wt%TiB₂ 复合材料冲击性能的提高主要是因为 Si 颗粒形貌的改变以及 T6 热处理过程中中间相的形成。

关键词: 原位反应; 微观组织; 冲击性能; La 变质

The Effect of La on the Microstructure and Impact Property of In-situ A356-3wt%TiB₂ Composites

ZHAO Yu-fei, CHEN Zong-ning, ZHENG Yuan-ping, CAO Zhi-qiang, LI Ting-ju, Wang Tong-min
(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning)

Abstract: In-situ A356-3 wt% TiB₂ composites were fabricated via a re-melting and diluting (RD) method, to investigate the effect of La on the microstructure and impact property of A356-3 wt.% TiB₂ composites. Two parameters of eutectic Si (mean area and aspect) were calculated to evaluate the modification efficiency of La. The results demonstrated that the addition of La could availably improve the microstructure of A356-3 wt% TiB₂ composites, changing the big lamellar eutectic Si to globular-fibrous structure, which greatly enhances the impact property. The improvement in impact property of A356-3 wt% TiB₂ composites is mainly attributed to the modification of eutectic Si particles and the formation of intermetallics during T6 temper.

Key words: in-situ reaction; microstructure; impact property; modification of La

A356 (Al-7Si-0.3Mg) 由于其优良的铸造性能, 热处理性能以及力学性能, 被广泛应用于汽车及航空航天领域。A356 是一种亚共晶合金, 经 T6 热处理后, Mg₂Si 和共晶 Si 的析出可以产生时效强化作用^[1-3]。为了得到更加优良的性能, 通过原位反应生成陶瓷颗粒 (SiC^[4]、Al₂O₃^[5]、TiC^[6]) 增强体, 得到了广泛关注。在众多的陶瓷颗粒中, TiB₂ 由于其高硬度、高模量、高热导率以及优良的抗腐蚀性能, 具有广泛的应用前景。氟盐反应法工艺简单, 价格低廉, 是制备原位 A356/TiB₂ 金属基复合材料最流行的方法。原位反应制备的增强颗粒与基体具有良好的润湿关系, 解决了非原位法增强颗粒与基体结合不良的问题, 而通过重熔—稀释可以有效地提高熔体的洁净度。

A356 的性能不仅取决于基体的枝晶结构, 而且与共晶 Si 颗粒的尺寸和形貌也息息相关^[7-8]。通常在 A356 合金中, 共晶 Si 颗粒成粗大的板片状, 这严重影响了合金的性能。为了得到更好的性能, 钠、锶、钙^[9]以及稀土元素^[10-11]被加入到 A356 合金中进行变质, 把粗大的板片状 Si 颗粒转化为细小的纤维组织。在稀土元素中, La 的含量仅次于铈, 但其价格低廉, 应用前景广泛。众所周知, La 是一种除气、细化和变质剂。允^[12]等人研究发现当 Al 合金中 La 的加入量超过 0.3wt% 时, 熔体

基金项目: 得到国家自然科学基金(Nos. 51274054, U1332115, 51271042, 51375070)、教育部科学技术研究重大项目(No. 313011)、大连市科技计划项目(No. 2013A16GX110)、中央高校基本科研业务费的资助。

中的氢含量会明显增加。Hosseinifar^[13]等人在研究 Ce 和 La 对一种 6xxx 系铝合金微观组织和性能的研究中发现,当合金中加入 0.2wt% 的 La 时,可以得到更加细小的晶粒。蔡^[14]等人研究发现在 A356 合金加入 1.0wt%La 与加入 0.01%Sr 的变质效果相近。

现阶段,也有一些关于 La 对 Al—Si 复合材料作用的研究。毕^[15]等人在研究稀土元素对 Al₃Ti/A356 复合材料的影响时发现,0.3% 的 La 可以使 Al₃Ti 的形貌更加规则并且分布更加均匀。刘^[16]等人在研究 La 对 Al₂O₃-SiO₂/A356 复合材料凝固过程中溶质偏析的影响时发现,La 可以细化复合材料的晶粒,而且提高了纤维增强相与基体之间的润湿性。然而,对于 La 对原位 A356/TiB₂ 金属基复合材料的研究却是相对较少。本文以 Al-5wt.%TiB₂ 为中间合金,通过重熔—稀释的方法制备 A356-3wt.%TiB₂。重熔—稀释法不仅可以更加准确的控制 TiB₂ 的含量,更重要的是可以有效地提高熔体的洁净度,尤其是对余盐的消除^[17, 18]。研究了 La 的加入对 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料微观组织和冲击性能的影响。

1 试验过程及方法

采用改进的氟盐反应法制备 Al-5wt.%TiB₂ 中间合金。将工业铝锭 (99.7wt.%) 在石墨坩埚中用电阻炉融化。K₂TiF₆ 和 KBF₄ 按一定的 Ti: B 比混合均匀球磨 60min 后 250℃ 保温 2h, 去除水分。把烘干后的混合盐研磨均匀加入到 Al 熔体中 850℃ 保温 1h, 除渣后机械搅拌 (240r/min) 90s, 静置, 720℃ 浇注。

A356-3wt.%TiB₂ 复合材料通过重熔—稀释法进行制备。把 Al-5wt.%TiB₂ 中间合金在 750℃ 进行重熔, 然后加入 Si (99.7wt.%) 和 Mg (99.8wt.%) 进行稀释制备出 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料。不同含量的 La (0、0.3wt%、0.6wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.5wt%) 以 Al-10La 合金的形式加入到熔体中 770℃ 保温 30min。用 Ar 起除气后, 720℃ 浇注。

铸锭在中轴线处切分成两半, 一半进行 T6 热处理: 540℃ 固溶 12h 后淬火, 154℃ 时效 10h。在铸锭底部切取 12×12×12 的金相样, 磨样、抛光后用 Keller's 溶液进行腐蚀。用光学显微镜和电子扫描显微镜对金相样品进行观察分析。对于 Si 颗粒形貌的表征, 则使用 Image-Pro Plus 6.0 analyzer 软件进行平均面积和圆度比的计算。分别将铸态和 T6 热处理的铸锭加工成 10×10×50 的冲击试样进行冲击试验, 测得其冲击功。

2 结果与分析

2.1 微观组织

铸态 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料经过不同成分的 La 变质后的微观组织如图 1 所示。如图 1a 所示, 未经 La 变质的共晶 Si 呈粗大的板片状组织, 这种组织会割裂基体, 严重影响材料的性能。加入 La 进行变质后, 随着 La 含量的增加 (图 1b 至图 1d), 共晶 Si 则逐渐被细化, 由原来的板片状变为细小的纤维状组织。当 La 加入量为 0.3wt% 和 0.6wt% 时, 仍然有不少的薄片状 Si 的存在。当 La 加入量达到 0.8wt%, 粗大的板片状 Si 完全变为细小的纤维状组织, 已经达到了完全变质的效果。这说明, 当加入到 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料 La 含量达到 0.8wt% (图 1c) 时, La 可以作为一种很好的变质细化剂。然而, 进一步增加 La 的加入量 (1.0wt% 和 1.5wt%), Si 颗粒则开始逐渐变得粗大 (图 1e、图 1f), 这说明加入的 La 已经产生了过变质, 反而不利于性能的提高。不仅如此, 图 1d-图 1f 中出现了与共晶 Si 颗粒不同的两种颗粒。经 EPMA 分析, 这两种中间相为 AlSiLa 和 AlSiTiLa 相, 两者对于材料的性能都是有害的, 并且经 T6 热处理后依然存在, 并不能固溶于 Al 基体。

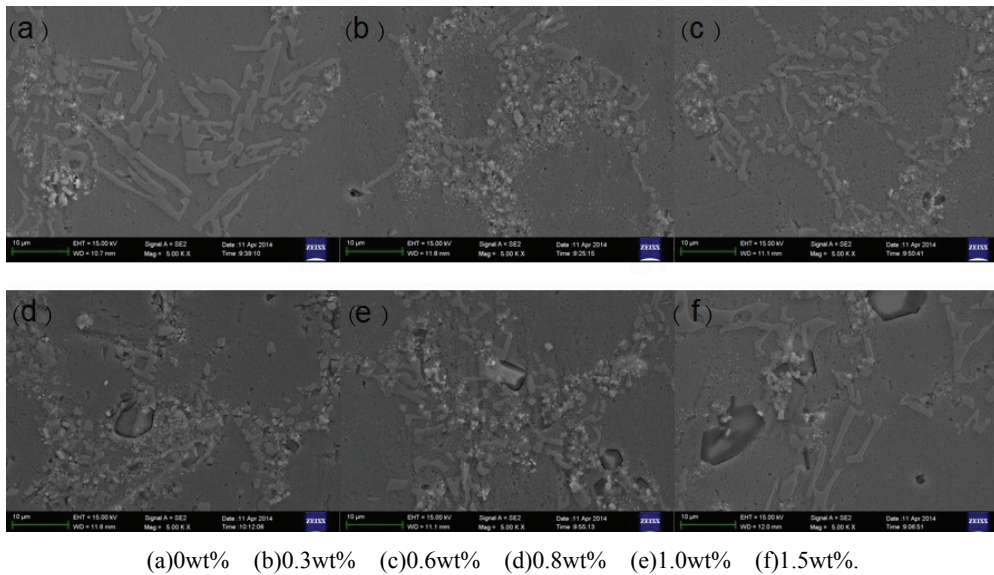


图 1 不同成分 La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料扫描图片

经 Image-Pro Plus 6.0 analyzer 软件计算所得的平均面积和圆度比如图 2 所示。La 加入量达到 0.8wt% 完全变质后，Si 颗粒的平均面积和圆度比分别为 $1.64\mu\text{m}^2$ 和 1.49，比未经变质的分别减少了 66.3% 和 50.5%。经过 La 变质后的 Si 颗粒在平均面积和圆度比上都比未变质的要小，当 La 的加入量超过 0.8wt% 时，平均面积和圆度比则又开始上升，这说明已经达到了过变质。由此可以看出，对 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料合适的变质 La 的加入量应该在 0.8wt% 左右。

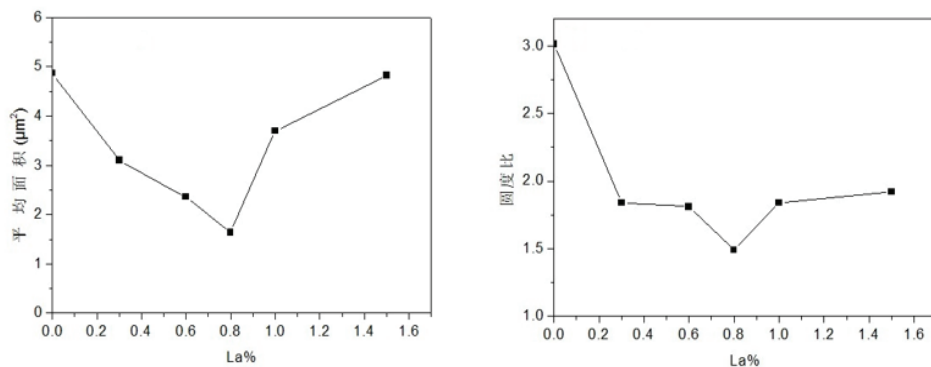
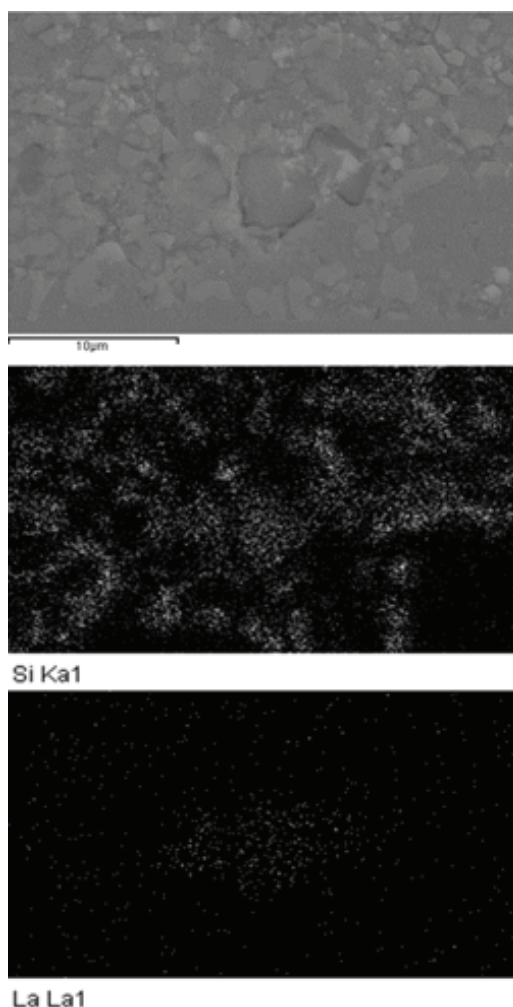


图 2 不同成分 La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料共晶 Si 平均面积及圆度比

如图 3 所示为，A356-3wt.%TiB₂ 复合材料经 0.8wt%La 变质后的 EDX 光谱分布图中共晶 Si 和 La 元素的分布。不难看出 La 元素的分布大致上与共晶 Si 的分布是一致的。关于 La 的变质原理，目前大概有两种：杂质诱发孪晶机制（IIT）^[19]和孪晶凹角边缘机制（TPRE）^[20]。然而，图 3 所示的 Si 及 La 元素的分布并不完全符合其中的任何一种机制。La 变质可能同时存在两种变质机理：La 原子吸附于共晶 Si 固液界面前沿的生长台阶边缘（IIT）或凹角处（TPRE），阻碍共晶 Si 的生长。

2.2 冲击性能

据前面的研究^[18-22]分析，对含 Si 量在 3~15wt% 的合金来说，冲击性能是所有力学性能中对 Si 形貌最为敏感。不同成分 La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料铸态的冲击性能如表 1 所示。很明显，不同成分 La 变质后的冲击吸收功的变化规律与材料的微观组织（Si 的平均面积和圆度比）变化是一致的。

图 3 0.8wt%La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料部分区域 EDX 元素分布图表 1 不同成分 La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料铸态冲击吸收功

La%	0	0.3	0.6	0.8	1.0	1.5
冲击吸收功/J	7.25	7.5	7.25	10.5	7.75	6.5

T6 热处理可以有效地提高 Al-Si-Mg 合金的性能。在 T6 热处理过程中，铸态组织发生均匀化和元素再分布。共晶 Si 会稍微长大并球化，T6 热处理工程中 Mg₂Si 的析出也有助于 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料性能提高。表 2 为 T6 热处理后材料的冲击性能。热处理后，材料的冲击吸收功都有增加，且变化规律与铸态相吻合。0.8wt%La 变质后，A356-3wt.%TiB₂ 复合材料的冲击吸收功达到了 16.9J，比未变质的增加了 82.7%。

表 2 不同成分 La 变质 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料 T6 热处理后冲击吸收功

La%	0	0.3	0.6	0.8	1.0	1.5
冲击吸收功/J	9.25	10.5	10.8	16.9	15.25	15

3 结论

通过本文所得到的结果，可以得出以下结论：

(1) La 对 A356-3wt.%TiB₂ 复合材料具有变质效果。0.8wt%La 可以把粗大的板片状 Si 变质为细小的纤维状组织，达到完全变质效果。

(2) A356-3wt.%TiB₂ 复合材料经 La 变质后, 铸态和 T6 热处理后的冲击吸收功都有明显的提高。尤其是 T6 热处理态, 冲击吸收功提高了 82.7%。

参考文献:

- [1] Y. Birol, Materials Science and Engineering: A, 559 (2013) 394-400.
- [2] H. Liao, Y. Wu, K. Ding, Materials Science and Engineering: A, 560 (2013) 811-816.
- [3] F.S. S. G. SHABESTARI, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 2023-2032.
- [4] Seyed Reihani SM. Processing of squeeze cast Al6061-30vol% SiC composites and their characterization. Mater Des 2006;27:216-221.
- [5] Singh J, Alpas AT. Elevated temperature wear of Al6061 and Al6061-20%Al₂O₃. Scripta Metall Mater 1995;32:1099-105.
- [6] Jerome S, Ravisankar B, Kumar Mahato P, Natarajan S. Synthesis and evaluation of mechanical and high temperature tribological properties of in-situ Al-TiC composites. Tribol Int 2010;43:2029-36.
- [7] Dahle AK, Nogita K, McDonald SD, Dinnis C, Lu L. Eutectic modification and microstructure development in Al-Si Alloys. Mater Sci Eng A 2005;413-414:243-8.
- [8] Cruz KS, Meza ES, Fernandes FAP, Quaresma JMV, Casteletti LC, Garcia A. Dendritic Arm Spacing Affecting Mechanical Properties and Wear Behavior of Al-Sn and Al-Si Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. Metall Mater Trans A 2010;41:972-84.
- [9] Ludwig TH, Schonhove Dæhlen E, Schaffer PL, Arnberg L. The effect of Ca and P interaction on the Al-Si eutectic in a hypoeutectic Al-Si alloy. J Alloys Compd 2014;586:180-90.
- [10] Tsai YC, Chou CY, Lee SL, Lin CK, Lin JC, Lim SW. Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys. J Alloys Compd 2009;487:157-62.
- [11] Li Q, Xia T, Lan Y, Zhao W, Fan L, Li P. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al-20%Si alloy. J Alloys Compd 2013;562:25-32.
- [12] Yu Yun, Shu Da, Xu Zhenming, Li Jianguo. Effects of hydrogen in lanthanum on hydrogen content in Al-alloy. Materials Science and Engineering A 357(2003) 406-411.
- [13] Mehdi Hosseini, Dmitri V. Malakhov. Effect of Ce and La on microstructure and properties of a 6xxx series type aluminum alloy. J Mater Sci (2008) 43:7157-7164.
- [14] Yu-Chou Tsai, Cheng-Yu Chou, Sheng-Long Lee. Effect of trace La addition on the microstructures and mechanical properties of A356 (Al-7Si-0.35Mg) aluminum alloys. Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 157-162.
- [15] Bi JH, Zhao YT, Jia ZH, Zhang SL, Chen G. Effect of Mg, Si and multiple rare earth addition on microstructures of Al₃Ti/Al composites. Advanced Materials Research. 557(2012)244-248.
- [16] Zheng Liu, Xiaomei Liu. Effect of La on solute segregation during solidification of Al₂O₃-SiO₂/A356 Alloy Composite. Advanced Materials Research. 284(2011)98-101.
- [17] Wang T, Chen Z, Zheng Y, Zhao Y, Kang H, Gao L. Development of TiB₂ reinforced aluminum foundry alloy based in situ composites-Part II: Enhancing the practical aluminum foundry alloys using the improved Al-5wt.%TiB₂ master composite upon dilution. Mater Sci Eng A 2014;605:22-32.
- [18] Chen Z, Wang T, Zheng Y, Zhao Y, Kang H, Gao L. Development of TiB₂ reinforced aluminum foundry alloy based in situ composites-Part I: An improved halide salt route to fabricate Al-5wt.%TiB₂ master composite. Mater Sci Eng A 2014;605:301-9.
- [19] Hamilton RD, Seidensticker RG. J Appl Phys 1960;31:1165.
- [20] Hellawell A. The growth and structure of eutectics with silicon and germanium. Oxford: Pergamon Press; 1970: 72.