

# Si对铝基复合材料中Ti<sub>p</sub>芯-壳结构形成的影响

仝云奇, 陈体军

(兰州理工大学, 有色金属先进材料加工与再利用省部级共建国家重点实验室, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 采用Miedema生成热模型分析了Al-Ti-Si体系可能析出的热力学平衡相。研究了随Si含量变化的Ti<sub>p</sub>芯-壳结构形态的变化及反应壳层相的变化情况, 并探讨了反应壳层裂纹形成机理。结果表明, 当Si含量不大于7%时, 壳层厚度随着Si含量的增加而增大, 致密的τ<sub>1</sub>壳层是在Si含量为9%时获得的; 随着Si含量的增加, 壳层中相的变化过程为(Al, Si)<sub>3</sub>Ti→(Al, Si)<sub>3</sub>Ti+τ<sub>1</sub>→τ<sub>1</sub>; 反应壳层裂纹的形成主要是由体积膨胀产生的应力引起的。

**关键词:** Si元素; Ti<sub>p</sub>芯-壳结构; Miedema模型; 相转变; τ<sub>1</sub>相

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2017) 07-0715-04

## Effects of Si Element on the Formation of Ti Particle Core-Shell Structure in Al Matrix Composite

TONG Yun-qi, CHEN Ti-jun

(Lanzhou University of Technology, State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Metal Materials Processing and Reuse, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** The possible thermodynamics equilibrium phases of Al-Ti-Si system were analyzed by computing program of Miedema model. The change of Ti<sub>p</sub> core-shell morphology and phase with different Si addition were researched, in addition, the mechanism of formation of cracks in the shell was researched. The results show that, reaction shell thickness increased with the increase of Si addition when the Si addition was less than 7wt.%. A composite τ<sub>1</sub> shell was obtained with the addition of 9wt.% Si. The phase evolution can be summarized as follows: (Al, Si)<sub>3</sub>Ti→(Al, Si)<sub>3</sub>Ti+τ<sub>1</sub>→τ<sub>1</sub> as the Si addition varied from 2wt.% to 9wt.%. The presence of cracks in the shell was mainly due to stress that generates from volume expansion.

**Key words:** Si element; Ti<sub>p</sub> core-shell structure; miedema model; phase transformation; τ<sub>1</sub> phase

粒子增强铝基复合材料综合性能优异, 广泛应用于航空、汽车、军工和电子科技等领域<sup>[1]</sup>。其增强体常采用SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>C等陶瓷颗粒<sup>[2-4]</sup>。但是陶瓷颗粒与基体的热膨胀系数差别大, 二者的接触界面处存在较大应力, 降低了复合材料的力学性能。相比之下, 与基体有着相近热膨胀系数的金属间化合物更有利于获得具有优异性能的复合材料。自生复合材料因增强体颗粒分布均匀, 界面结合强度高, 热力学稳定, 增强效果优于人工复合材料<sup>[5]</sup>。对于铝基复合材料来说, Al<sub>3</sub>Ti金属间化合物因其熔点高(1 610 K), 密度小(3.4 g/cm<sup>3</sup>), 弹性模量高(216 GPa), 与铝合金复合不会在界面上产生大的残余应力, 且可自生的特点, 是铝基复合材料理想的增强体<sup>[6]</sup>。

目前, 关于Al<sub>3</sub>Ti/Al基复合材料已经进行了大量研究<sup>[5-7]</sup>, 但是Al<sub>3</sub>Ti是一种脆性相, 在提高基体强度的同时也会使其韧性下降。断裂理论认为, 在外界应力作

用下, 只有当裂纹的尺寸达到一定长度时才会失稳、扩展<sup>[8]</sup>。因此, 减小颗粒尺寸是保持材料韧性的一种方法。但是, 要想获得小尺寸的自生Al<sub>3</sub>Ti, 则需要有小尺寸的Ti颗粒, 这会大幅度增加制备难度和制造成本。基于此, 本研究提出采用Ti颗粒芯-壳结构颗粒替代单纯的Al<sub>3</sub>Ti颗粒作为铝基复合材料的增强相。当原位反应生成的反应壳层达到一定厚度时, 这种芯-壳结构的颗粒可以具有与全部Al<sub>3</sub>Ti颗粒相同或相近的增强作用, 但是由于在外力作用下裂纹仅仅在壳层上出现, 尺寸大大减小, 且裂纹两端软的Al基和Ti芯可以使裂纹尖端钝化, 从而在保证增强效果的同时, 不降低材料的韧性。

研究发现, Al与Ti在不同基体(A356基和2024基)中原位反应差异明显<sup>[9-10]</sup>, 说明合金元素对于Al<sub>3</sub>Ti形成影响很大, 可以推测合金元素对于Ti-Al<sub>3</sub>Ti芯-壳结构同样会产生影响。因此, 研究铝合金中常见合金元素

**基金项目:** 粉末触变成形制备Ti@Al<sub>3</sub>Ti芯-壳结构粒子增强铝基自生复合材料的研究(51564035)。

**收稿日期:** 2017-04-05收到初稿, 2017-05-18收到修订稿。

**作者简介:** 仝云奇(1991-), 男, 硕士, 主要研究方向为半固态成形。电话: 18893494857, E-mail: 18893494857@163.com

**通讯作者:** 陈体军, 男, 教授, 博士, 博士生导师。电话: 0931-2976573, E-mail: chentj1971@126.com

Si对Ti-Al<sub>3</sub>Ti芯-壳结构形成的影响对于最终获得增强效果良好的Ti-Al<sub>3</sub>Ti芯-壳结构有重要意义。本研究从热力学角度分析了Al-Ti-Si体系中可能存在的相,并通过试验研究了不同Si含量对Ti-Al<sub>3</sub>Ti芯-壳结构的影响。

## 1 试验材料及方法

本试验所用的材料分别是由雾化法制得的纯Al粉、纯Ti粉以及由机械破碎法制得的纯Si粉。纯Ti粉的名义化学成分(质量分数,下同)为2.8%O,余量为Ti,其形貌如图1所示。通过粒度分析检测,纯Al粉和纯Ti粉的平均粒径为11.817 μm和17.192 μm。纯Si粉为不规则颗粒,名义化学成分为3.2%O,余量为Si,其平均粒径为325 μm。

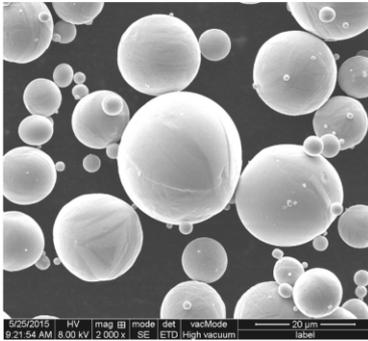


图1 初始Ti颗粒形貌SEM照片

Fig. 1 SEM micrograph of initial Ti particle morphology

Ti粉的加入量按完全反应生成Al<sub>3</sub>Ti的体积分数为10%进行配比, Si分别按混合粉末质量的2%、4%、5.5%、7%和9%加入,其余为Al粉。将配置好的混合粉末分别用ND7-21型行星式球磨机均匀混合。球磨混合工艺为:球料比为5:1,转速为100 r/min,球磨时间为40 min。将球磨后的各组粉末分别在XH-300KN型压样机上在室温(25 ℃)压制成Φ22 mm×5 mm的试样,压强为190 MPa,保压时间为5 min。将不同Si含量的冷压块分别放置于管式真空炉内进行加热,加热温度为720 ℃,加热时间为10 min。加热后将试样迅速取出水淬。将水淬试样沿中心轴线截开,截面经预磨、抛光后腐蚀。用QUANTFEG450扫描电子显微镜对加入不同Si含量的试样截面进行扫描,分别随机选取三张照片(放大1 000倍)进行统计分析,然后选取具有代表性的Ti颗粒(放大3 000倍)对比分析。用SEM自带能谱仪(EDS)对反应产物元素分布情况进行分析,利用D/MAX-2400型X射线衍射仪(XRD)对反应产物进行分析。另外,热力学分析采用Miedema生成热模型进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 Miedema生成热模型热力学计算及分析

作为近年来合金化理论的一项重要成果,

Miedema生成热模型实用性广泛。它可利用组元的基本性质计算出了除了O、S、Se和Te外的任何二元合金的生成热。用这种方法计算的值与试验标准偏差一般不超过8 kJ/mol<sup>[1]</sup>,已成功预测了500多种二元合金的生成热符号。Miedema模型表达如下<sup>[2]</sup>:

$$\Delta H_{ij} = f_{ij} \cdot \frac{x_i [1 + \mu x_j (\varphi_i - \varphi_j)] x_j [1 + \mu x_i (\varphi_j - \varphi_i)]}{x_i V_i^{2/3} [1 + \mu x_j (\varphi_i - \varphi_j)] + x_j V_j^{2/3} [1 + \mu x_i (\varphi_j - \varphi_i)]} \quad (1)$$

其中

$$f_{ij} = 2p V_i^{2/3} V_j^{2/3} \cdot \frac{\{q/p[(n_{ws}^{1/3})_j - (n_{ws}^{1/3})_i]^2 - (\varphi_j - \varphi_i)^2 - \alpha(r/p)\}}{(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}} \quad (2)$$

式中:  $\varphi$ 为原子的电负性;  $n_{ws}$ 为原子的电子密度参数;  $V$ 为原子的摩尔体积;  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $\alpha$ 和 $\mu$ 分别为Miedema经验参数;其中 $q/p=9.4$ ,液态合金 $\alpha=0.73$ ,固态合金 $\alpha=1$ 。 $p$ 的取值:  $i$ 和 $j$ 两元素均为过渡元素时,  $p=14.1$ ;  $i$ 和 $j$ 分别为过渡元素和非过渡元素时,  $p=12.3$ ;  $i$ 和 $j$ 均为非过渡元素时,  $p=10.6$ 。 $r/p$ 的取值:  $i$ 和 $j$ 均为过渡元素或非过渡元素时,  $r/p=0$ ; 否则 $r/p$ 的取值为两元素各自 $r/p$ 的乘积。表1列有Al、Ti和Si的基本参数。在相同条件下,将公式(1)借助计算机编程计算Al-Ti、Al-Si和Si-Ti合金的生成热,具体生成热与成分间的关系如图2。通过比较生成热的大小,可以判断出三种元素之间的亲和力大小。

表1 Al、Ti和Si的Miedema参数<sup>[2]</sup>

元素	$\varphi/V$	$n_{ws}^{1/3}/du^{1/3}$	$V^{2/3}/cm^2$	$\mu$	$r/p$
Al	4.20	1.39	4.6	0.07	1.9
Ti	3.65	1.47	4.8	0.04	1.0
Si	4.70	1.50	4.2	0.04	2.1

从图2可以看出, Al-Ti、Al-Si和Si-Ti体系的生成热均为负值。在相同条件下, Si-Ti体系生成热最小,小于Al-Ti体系的生成热,且二者生成热数值均远小于Al-Si体系。即Si与Ti间的亲和力大于Al与Ti的亲和力,而Al与Si间的亲和力最小。从热力学来讲,在Al-Ti-Si体系中,虽然Si会优于Al与Ti结合得到金属间化合物,但是考虑到Si-Ti和Al-Ti的生成热均很小,当Al含量较多时, Si和Al会同时与Ti结合,形成Al-Si-Ti三元相<sup>[3]</sup>,或者Al与Ti优先接触形成Al-Ti二元相,随着扩散的进行,由于Si与Ti亲和力更大, Si部分取代已经形成的Al-Ti金属间化合物中的Al,形成Al-Si-Ti三元相。

### 2.2 Si元素对于Ti芯-壳结构形态的影响

为了更加清晰的观察各组Ti颗粒的形貌,对经统计后具代表性的Ti颗粒进行高倍观察。图3为不同Si含量的Al-Ti-Si体系在720 ℃加热10 min后的Ti颗粒形貌。可以看出,当体系中无Si时, Ti颗粒表面局部发生反应,出现少量羽绒状产物(图3a)。起初,随着Si含量的不断增大,反应产物逐渐增厚,当Si含量为4%时,反应层形成外层为松散的小块状产物,内层为相对致

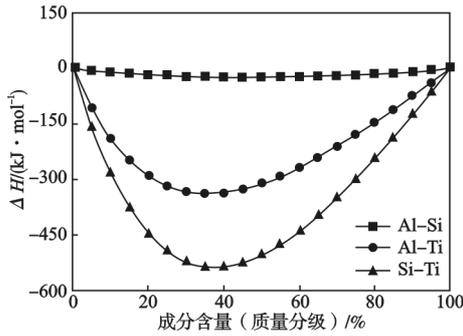


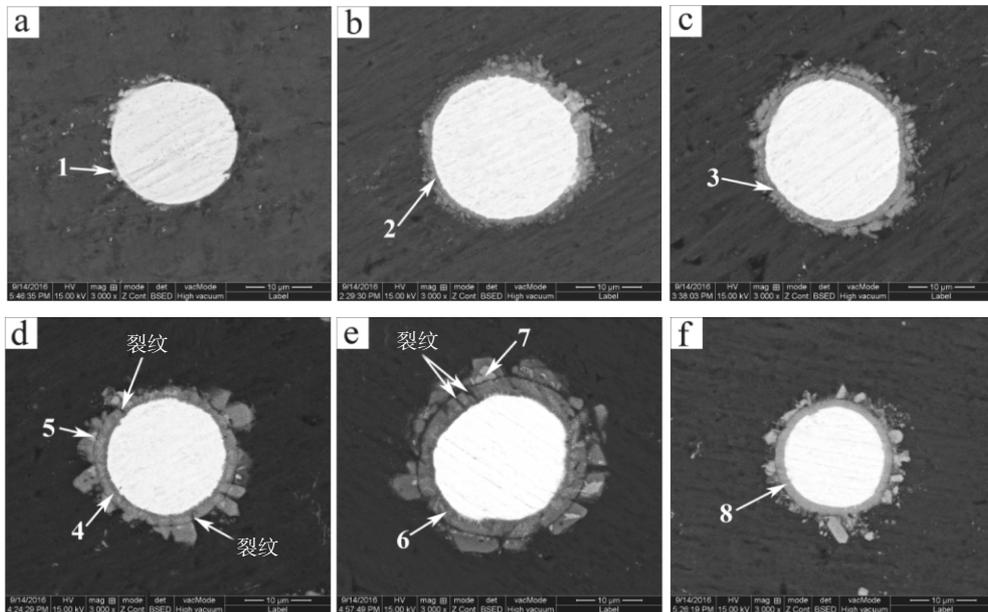
图2 Al-Ti、Al-Si和Si-Ti三种体系成分与生成热的关系  
Fig. 2 Relationship between components and formation heat of products of Al-Ti, Al-Si, Si-Ti system

密的壳层的双层结构。当Si含量增大到5.5%，外层小块状的产物粗化成大块状，且在外层大块状灰色相中

出现了灰白相 (图3中箭头5处), 此时内层致密层局部出现裂纹 (图3d)。进一步增加Si含量到7%, 灰白相增多, 壳层破裂更加明显 (图3e)。当Si的加入量为9%时, Ti颗粒表面形成了一层致密无裂纹的灰白色壳层, 但壳层厚度小于Si含量为7%时的壳层厚度 (图3e、f)。壳层的破裂与壳层中的应力状态有关, 而本质上是由于相变引起了应力状态的变化。

### 2.3 Si对于Ti<sub>p</sub>芯-壳结构中相的影响

图4为加入不同Si含量的试样的X射线衍射分析。当Si含量为2%时, 多元相仅有 (Al, Si)<sub>3</sub>Ti相; 当Si含量为5.5%时, 多元相为 (Al, Si)<sub>3</sub>Ti和τ1 (Al<sub>5</sub>Si<sub>12</sub>Ti<sub>7</sub>) 两相; 当Si含量增加为9%时, 多元相仅有τ1相。有文献报道<sup>[4]</sup>, τ1的通用表达式为 (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)(Al<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>, 其中



(a)无Si; (b)2%Si; (c)4%Si; (d)5.5%Si; (e)7%Si; (f)9%Si  
图3 不同Si含量的Al-Ti-Si体系在720 °C加热10 min后的Ti颗粒

Fig. 3 Ti particle of Al-Ti-Si system heated at 720 °C for 10 min with different Si contents

$x \leq 0.12, 0.06 \leq y \leq 0.25$ , 该金属间化合物中的Al含量为8at.%~20at.%, Si含量为62.6at.%~50at.%, Ti含量在29.3at.%.表2为加入不同Si含量反应壳层反应产物的EDS点扫描分析。结合图3可以得出, 当不加入Si时, 反应壳层产物为Al<sub>3</sub>Ti (Al与Ti的原子百分比为3:1); 当加入Si含量为2%和4%时, 反应壳层产物为 (Al, Si)<sub>3</sub>Ti (Al和Si总量与Ti的原子百分比为3:1); 当Si含量为5.5%和7%时, 反应壳层产物有两种, 一种为深灰色的 (Al, Si)<sub>3</sub>Ti (图3中4、6点), 另一种为灰白色的τ1相; 当Si含量为9%时, 反应壳层产物仅有τ1相。EDS点扫描结果与XRD的试验结果相吻合, 且随着加入Si含量的不断增加, 反应壳层中Si含量也呈现增长趋势(表2)。

其中, 图3d、e壳层中裂纹的形成主要是由于Ti颗粒表面反应生成的化合物体积大于原有参与反应Ti的体积 (Al<sub>3</sub>Ti密度为3.38 g/cm<sup>3</sup>, τ1密度为3.87 g/cm<sup>3</sup>, Ti的密度为4.51 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[10]</sup>, 体积膨胀致使反应物外层形成

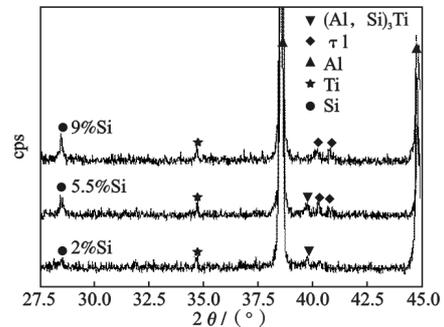


图4 不同Si含量体系的X-射线衍射物相分析  
Fig. 4 X-ray diffraction analyses of Al-Ti-Si system with different Si contents

沿着Ti颗粒表面的拉应力, 同时在Ti颗粒表面形成压应力 (图5)。随着壳层的增厚, 表层拉应力不断增大, 当大于生成物的抗拉强度时, 在生成物表层会产生径向裂纹; 一旦产生裂纹, Al液在毛细作用下浸入裂纹, 减小断口的临界断裂强度, 加速裂纹扩展, 符合液体

表2 不同Si含量反应产物的EDS点扫描  
Table 2 EDS analysis results of reaction product

位置	with different Si contents /at. %		
	Al	Ti	Si
1	76.5	23.5	0
2	63.8	23.4	12.8
3	59.1	23.3	17.6
4	57.0	21.6	21.4
5	21.2	29.6	49.2
6	52.2	25.3	22.5
7	20.4	29.0	50.6
8	22.9	27.3	49.8

金属诱导脆化理论<sup>[15]</sup>。当Si含量为9%时,所形成的反应壳层厚度变小是由于此时在Ti表面形成一层致密的 $\tau_1$ 壳层(图3f),致密壳层的形成会阻隔元素的相互扩散,从而阻碍反应的进一步进行,最终导致在相同加热条件下壳层厚度小于Si含量为7%时壳层厚度。

综上所述,随着Si含量的增加,反应壳层的产物由单一的 $(Al, Si)_3Ti$ 到 $(Al, Si)_3Ti$ 和 $\tau_1$ 两相,再到单一的 $\tau_1$ 相。反应后体积膨胀产生应力是裂纹形成的主要原因。当壳层为致密的 $\tau_1$ 时,致密的壳层会阻碍Si、Al、Ti元素的扩散,从而阻碍反应进一步进行。

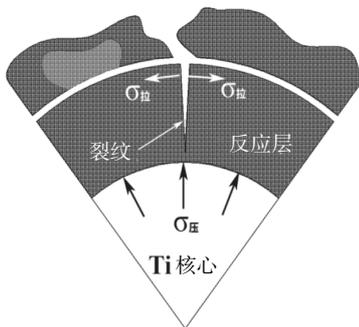


图5 Ti颗粒反应层受力示意图

Fig. 5 Ti particles reaction layer stress sketch

### 3 结论

(1) Miedema热力学分析可得:在同等条件下, Si与Ti间的亲和力大于Al与Ti的亲和力,且二者均远大于Al与Si间的亲和力;在Al-Ti-Si体系中,当Al含量较多时, Si和Al会同时与Ti结合,形成Al-Si-Ti三元相。

(2) Si的加入会显著影响反应壳层中的相组成。随着Si含量的增加,反应壳层的相变化过程:由单一的 $(Al, Si)_3Ti$ 到 $(Al, Si)_3Ti$ 和 $\tau_1$ 两相,再到 $\tau_1$ 相。当Si的加入量为9%时,可以获得致密的 $\tau_1$ 壳层。

(3) Si的加入会显著影响反应壳层中Al与Ti间的反应速度。同等条件下,随着Si含量的增加,反应壳层的厚度先增加后减小,壳层中的Si含量呈增加趋势, Si会参与并促进Al与Ti反应,直到反应形成致密的 $\tau_1$ 壳层,阻碍反应进一步进行。反应层裂纹的形成主要是由体积膨胀产生的应力而引起。

### 参考文献:

- [1] Chen Y S, Chen T J, Zhang S Q, et al. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical properties of powder-thixoforged 6061 aluminum alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25 (3): 699-712.
- [2] Demir A, Altinkok N. Effect of gas pressure infiltration on microstructure and bending strength of porous  $Al_2O_3/SiC$ -reinforced aluminum matrix composites [J]. Composites Science & Technology, 2004, 64 (13-14): 2067-2074.
- [3] Ipek R. Adhesive wear behaviour of  $B_4C$  and  $SiC$  reinforced 4147 Al matrix composites( $Al/B_4C-Al/SiC$ ) [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 162-163: 71-75.
- [4] 陈兴禹, 郭明海, 刘俊友, 等. 半固态触变成形制备 $SiC_p/Al$ 电子封装复合材料的组织与性能 [J]. 铸造, 2013, 62 (12): 1151-1155.
- [5] Wang X, Jha A, Brydson R. In situ fabrication of  $Al_3Ti$  particle reinforced aluminium alloy metal-matrix composites [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 364 (1-2): 339-345.
- [6] Chianeh V A, Hosseini H R M, Nofar M. Micro structural features and mechanical properties of Al- $Al_3Ti$  composite fabricated by in-situ powder metallurgy route [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 473 (1&2): 127-132.
- [7] Chen T, Jian L, Yuan H. Casting fabrication of in situ  $Al_3Ti$ -Al composites and their wear behaviors [J]. China Foundry, 2009, 6 (4): 319-327.
- [8] Akbari M K, Baharvandi H R, Shirvanimoghaddam K. Tensile and fracture behavior of nano/micro  $TiB_2$ , particle reinforced casting A356 aluminum alloy composites [J]. Materials & Design, 2015, 66: 150-161.
- [9] 秦亚红, 陈体军. Ti-Al-2024Al混合粉末压块在部分重熔过程中的组织演变 [J]. 铸造, 2016, 65 (5): 411-415.
- [10] Wang Y J, Chen T J, Zhang S Q, et al. Effects of partial remelting on microstructure of Al-Si-Ti bulk alloy prepared by cold pressing mixed powders [J]. Materials Transactions, 2016, 57 (7): 1124-1133.
- [11] Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A, et al. MTDATA- thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory [J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2002, 26 (2): 229-271.
- [12] Miedema A R, De Chatel P F, De Boer F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model [J]. Physica B+ C, 1980, 100 (1): 1-28.
- [13] Zha M, Wang H Y, Li S T, et al. Influence of Al addition on the products of self-propagating high-temperature synthesis of Al-Ti-Si system [J]. Materials Chemistry & Physics, 2009, 114(2-3): 709-715.
- [14] Gröbner J, Mirković D, Schmid-Fetzer R. Thermodynamic aspects of grain refinement of Al-Si alloys using Ti and B [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 395 (1): 10-21.
- [15] Reynolds A P, Stoner G E. Cleavage crystallography of liquid metal embrittled aluminum alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22 (8): 1849-1855.

(编辑: 曲学良, [qxl@foundryworld.com](mailto:qxl@foundryworld.com))