

搅拌铸造法制备 TiC 增强纯镁复合材料的组织与性能

赵玉玺¹, 郭瑞臻¹, 乐启炽¹, 赵大志¹, 李小强¹, 任良¹, 李洪运¹, 胡文鑫²

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 包头稀土研究院, 内蒙古包头 014020)

摘要: 通过搅拌铸造的方法制备了碳化钛 (TiC) 颗粒增强纯镁基复合材料 (TiC/Mg), 研究了向纯镁基体中添加不同含量碳化钛 (TiC) 对复合材料组织与力学性能的影响。结果表明: 纳米TiC加入到纯镁中未观察到明显的反应产物, TiC能够稳定地存在于镁基体中; 随着碳化钛 (TiC) 添加量的增加, 复合材料的力学性能显著增加, 添加量为5%时, 材料的抗拉强度增加了25.45 MPa, 较基体提升了14.0%, 抗压强度增加了29.6 MPa, 较基体增强了9.2%。

关键词: 镁基复合材料; 搅拌铸造; 力学性能; TiC颗粒增强

作者简介:

赵玉玺 (1996-), 男, 硕士, 主要研究方向为新型镁基复合材料的设计和制备。E-mail: 2513799199@qq.com

通讯作者:

乐启炽, 男, 教授, 博士, 硕士生导师。电话: 024-83683312, E-mail: qichil@mail.neu.edu.cn

中图分类号: TG292

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

09-1144-06

基金项目:

国家自然科学基金 (51974082); 内蒙古自治区科技计划项目课题 (2020GG0175); 高等学校学科创新引智计划 2.0 (BP0719037)

收稿日期:

2022-01-25 收到初稿,

2022-03-01 收到修订稿。

由于镁的密度低, 又具有高的比强度和比刚度, 且镁又是地球上储量最丰富的轻质元素之一, 这使镁成为21世纪极具应用潜力的工程材料, 在交通运输、通讯设备、航空航天等领域得到广泛应用^[1-2]。然而由于镁具有硬度低、模量低以及磨损抗力较低等缺点, 限制了镁合金在工业上作为结构材料的应用^[3]。通过向镁基体中加入长纤维、短纤维和颗粒状的增强体产生的复合强化可以有效改善以上缺点。

镁基复合材料的成本主要由两个方面构成: 即制备工艺成本与增强体成本。首先考虑制备工艺成本, 制备工艺成本主要为制备方法的选择。镁基复合材料的制备方法有很多, 例如: 搅拌铸造法、粉末冶金法、挤压铸造法、原位生成法等。其中采用搅拌铸造法制备复合材料具有制备工艺较为简单、生产成本较低、能够生产大型产品等优点, 因此本研究选择的镁基材料的制备工艺为搅拌铸造法。其次为增强体的选择。镁基复合材料按照增强体种类可以分为连续纤维增强镁基复合材料及非连续纤维增强镁基复合材料, 但由于连续纤维增强镁基复合材料制作工艺复杂且成本高昂限制了其应用, 因此选用价格相对较低的陶瓷颗粒作为增强体来制备镁基复合材料。颗粒增强镁基复合材料常用的增强体为SiC、TiC、TiB₂、B₄C、Al₂O₃、Mg₂Si^[4-9]等。TiC具有模量高、硬度大、化学性质稳定等优点, 因此, 选用TiC陶瓷颗粒作为复合材料的增强体。

本研究采用纳米级TiC陶瓷颗粒作为增强体, 纯镁作为基体, 通过搅拌铸造的方法来制备TiC增强镁基复合材料, 研究纳米级TiC陶瓷颗粒添加对纯镁基复合材料组织和性能的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及熔炼设备

采用纯镁作为镁基复合材料的基体, 以TiC为镁基复合材料的增强体, TiC陶瓷颗粒的平均粒度为500 nm。制备不同质量分数TiC的镁基复合材料, TiC陶瓷颗粒的质量分数分别为: 0 (纯镁)、1%、3%及5%。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 预制块的制备过程

称取适量的TiC (500 nm) 陶瓷颗粒与纯镁粉 (74 μm) 放入到装有酒精的烧杯中, 超声分散20 min, 并伴随机械搅拌。待完成后, 将烧杯放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥, 直至酒精完全蒸发。然后将干燥后的粉末在温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为450 MPa的条件下压制成直径为46 mm的预制块体。

1.2.2 复合材料的制备过程

将干燥后的纯镁锭放入坩埚中, 在镁表面撒上适量的RJ-2, 盖上坩埚盖, 放入电阻炉中升温至730 $^{\circ}\text{C}$ 精炼熔体, 然后继续保温至730 $^{\circ}\text{C}$, 加入由TiC与纯镁粉压制成的预制块体。保温10 min后搅拌5 min, 保温至700 $^{\circ}\text{C}$ 浇注到预先预热至200 $^{\circ}\text{C}$ 的铸铁模具中, 得到直径为60 mm、高为100 mm的复合材料铸锭。将制备的复合材料在挤压温度为300 $^{\circ}\text{C}$, 挤压速度为0.5 mm/s的条件下, 将铸锭挤压成直径为10 mm的棒材。

1.2.3 组织和性能测试

对制备成的TiC增强镁基复合材料挤压态棒材进行微观组织和力学性能分析。采用日本岛津的SSX-550型扫描电子显微镜 (SEM), 型号为Finder 1000 X射线能谱分析仪 (EDS) 对复合材料的微观组织进行分析。采用型号为AG-X100KN的电子万能试验机进行拉伸试验。

2 试验结果与讨论

2.1 复合材料的 XRD 分析

图1所示为挤压态 $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg复合材料的XRD

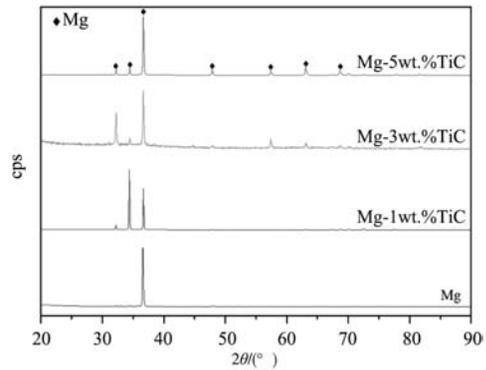


图1 $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg复合材料的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg composites

图。从图1中可以看出, 在复合材料中除纯镁外, 未发现TiC的存在, 且无其他衍射峰存在, 说明无其他产物产生, 从而证明TiC未与纯镁基体发生反应。复合材料中无TiC衍射峰的存在其可能原因为: 虽然通过搅拌铸造法可以将TiC加入到镁熔体中, 但是通过此方法制备出的复合材料的增强体收率很低, 且Mg的衍射峰也会对TiC的衍射峰产生一定的影响, 从而使XRD无法检测出TiC的存在, 在Rashad M等人的研究中有类似情况^[10]。

2.2 复合材料的微观组织观察

图2、3分别为挤压态 $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ 和5) 复合材料的金相显微组织图和统计的晶粒尺寸分布图。从图2、3可以看出, 随增强体的含量增加, 复合材料的平均晶粒尺寸减小, 其中, 添加5% TiC颗粒的复合材料的平均晶粒尺寸与基体相比, 减小了6.27 μm , 说明在其他条件一致的情况下, 挤压态复合材料晶粒

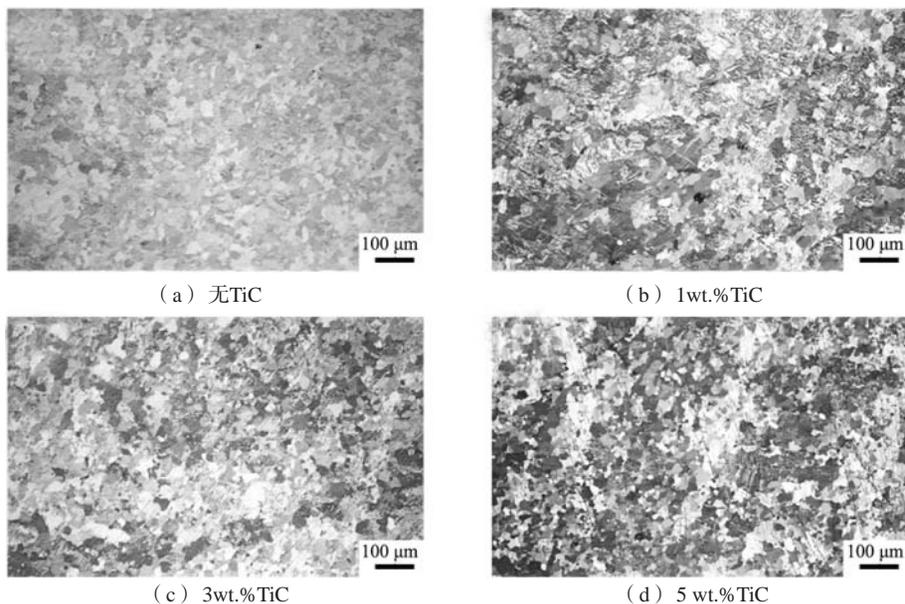


图2 $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ 和5) 复合材料的光学显微组织

Fig. 2 Optical microstructures of the $x\text{wt.}\%$ TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ and 5) composites

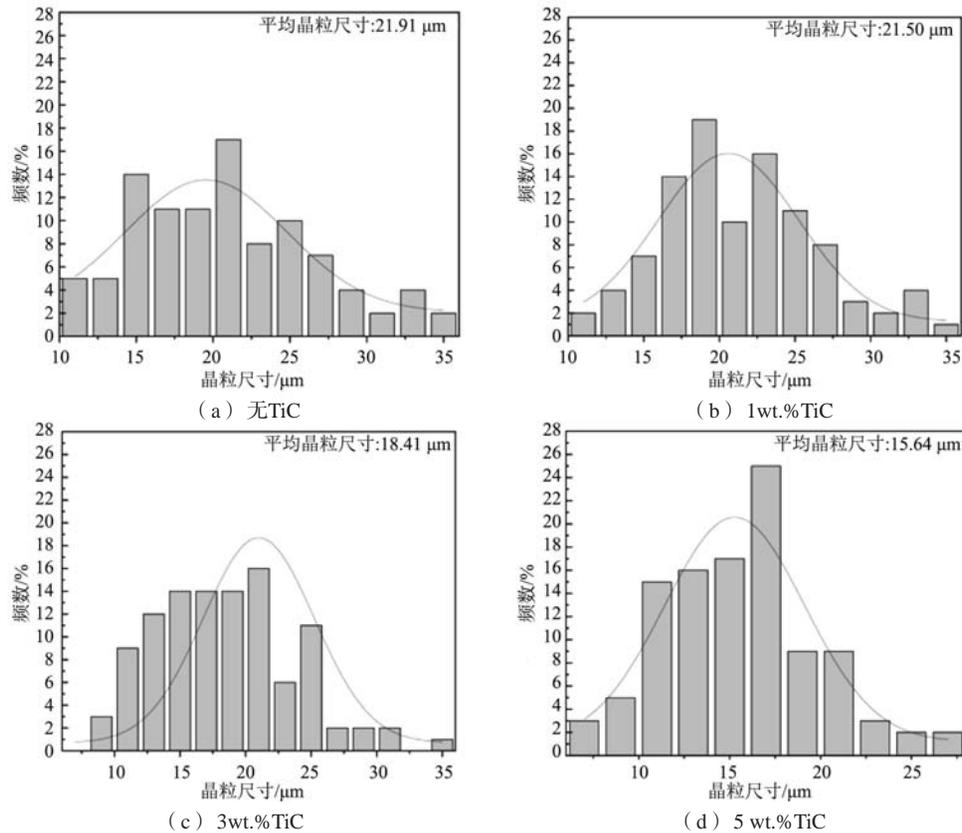


图3 x wt.% TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ 和5) 复合材料的晶粒尺寸频数分布图
Fig. 3 Grain size frequency distribution diagrams of x wt.% TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ and 5) composites

大小的影响因素为铸态组织的原始晶粒大小。说明了随着TiC的添加，复合材料铸态组织的晶粒越来越小，TiC陶瓷颗粒的添加起到了细化晶粒的作用。

2.3 复合材料的SEM分析

为证明TiC颗粒加入到镁基体中且观察TiC的分布情况，采用扫描电子显微镜对复合材料进行了进一步的微观组织分析及成分分析。图4为在扫描电子显微镜下 x wt.% TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ 和5) 复合材料微观组织。图5为3wt.% TiC/Mg复合材料SEM图像及EDS分析。从图4与图5可以看出，通过压块法可以将TiC陶瓷颗粒加入到镁基体中，但由于TiC陶瓷颗粒为纳米级颗粒，其表面能比较大，因此，除部分TiC颗粒能够均匀分布外，还有一部分TiC颗粒团聚现象严重。

2.4 TiC/Mg复合材料的力学性能分析

图6a、b为573 K下挤压态纯镁及挤压态复合材料的拉伸和压缩应力-应变曲线。表1为在573 K下挤压态纯镁及复合材料的拉伸屈服强度(TYS)、抗拉强度(UTS)、压缩屈服强度(CYS)及抗压强度(UCS)。从图6b、c及表1可以看出，在573 K下，相比于纯镁，添加5%TiC增强体的镁基复合材料表现出了

良好的抗拉/压力学性能，拉伸屈服强度与抗拉强度与纯镁相比分别增加了39.03 MPa、25.45 MPa，压缩屈服强度与抗压强度与纯镁相比最大值增加了15.82 MPa、29.57 MPa。然而，根据拉伸及压缩曲线可知，随着增强体含量的增加，复合材料的塑性均降低。

增强体的体积含量对复合材料的强度有重要影响。一般认为强化效果随着体积分数的增加而单调增加，而且体积分数必须超过一定值才能起到增强效果^[11]。从图6a、b可以看出，复合材料的力学性能随TiC的含量的增加而显著增加。

TiC颗粒加入到纯镁基体中，抗拉/压强度提升的原因主要有以下几个方面：其一，根据文献[12]，在镁合金中添加TiC颗粒时，TiC颗粒在复合材料内部起载荷传递的作用，每当有外力作用到复合材料时，载荷先传递到基体中，然后再通过TiC/Mg界面传递到TiC颗粒上，从而使材料的力学性能提高。TiC颗粒承载强化应力 σ_i 的计算公式如式(1)^[13]所示：

$$\sigma_i = 0.5 f \sigma_m \quad (1)$$

式中： f 为增强体颗粒体积分数； σ_m 为未加增强体的基体的屈服强度。

可以看出，在一定增强体体积分数之下($f \leq 14\%$)时，提高TiC陶瓷颗粒体积分数可以使颗粒承载强化应

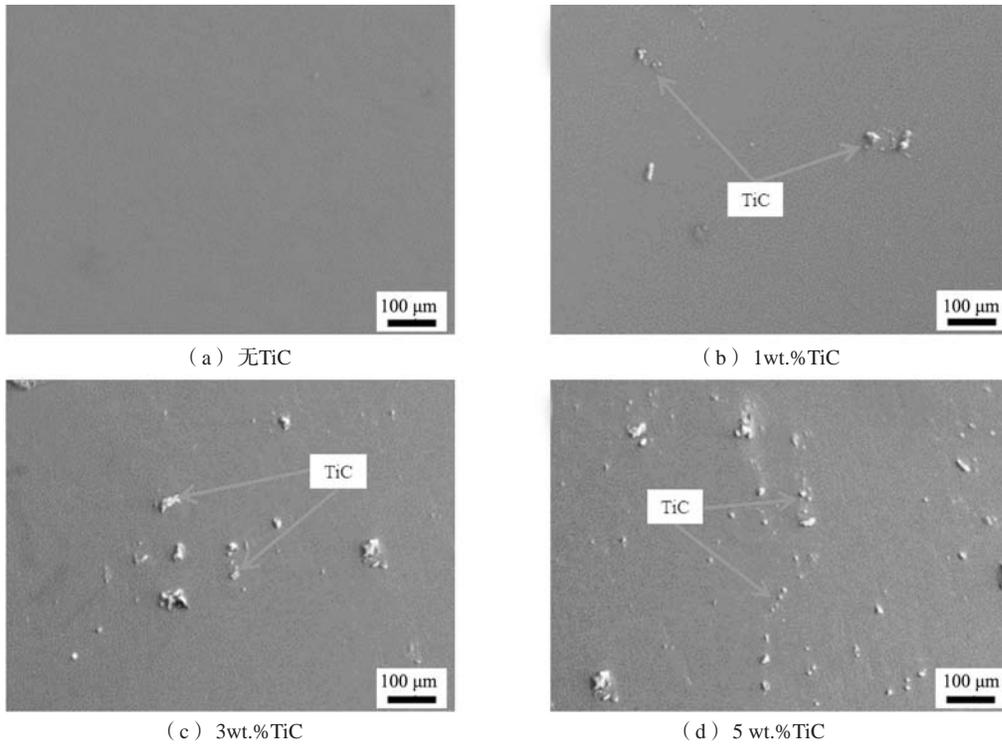


图4 x wt.%TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ 和 5) 复合材料的SEM图像

Fig. 4 SEM images of x wt.%TiC/Mg ($x=0, 1, 3$ and 5) composites

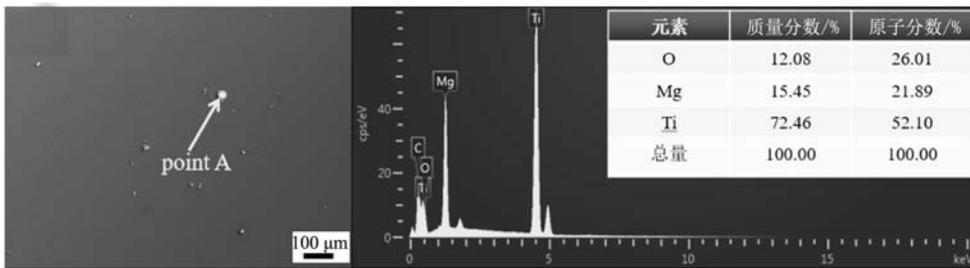


图5 3wt.%TiC/Mg 复合材料SEM图像及EDS能谱

Fig. 5 SEM image and EDS analysis of 3 wt.%TiC/Mg composite

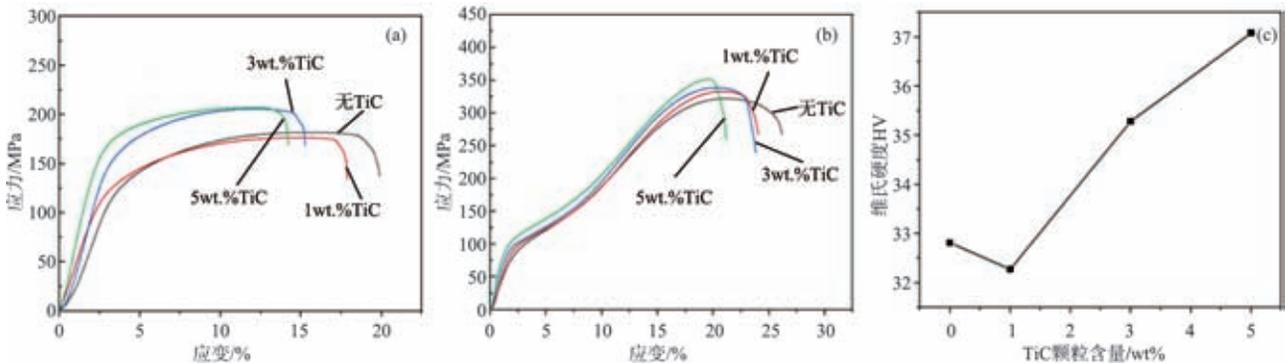


图6 不同TiC含量TiC/Mg复合材料的拉伸曲线 (a)、不同TiC含量TiC/Mg复合材料的压缩曲线 (b) 以及不同含量TiC的硬度曲线 (c)
Fig. 6 Tensile curves of TiC/Mg composites with different TiC contents (a), compression curves of TiC/Mg composites with different TiC contents (b) and hardness curves of different contents of TiC (c)

力提高。

其二，Orowan强化应力也是复合材料性能提升的主要原因之一^[14]。根据文献[15-16]，在镁合金基体中

添加TiC颗粒时，镁合金基体中的位错在运动过程中遇到TiC颗粒时，发生弓变平衡外部载荷，当外部载荷进一步增加以后，滑移位错以绕行的方式通过TiC颗粒，

容易在TiC颗粒周围产生堆积,形成位错环,阻碍位错运动,有助于提高TiC/Mg复合材料的强度,从而使材料的力学性能提高。

其三,细晶强化也是复合材料性能提升的原因之一。根据霍尔佩奇公式可知,晶粒的平均值越小,材料的屈服强度就越高。根据不同含量复合材料金相的晶粒尺寸分布可以知道,随着TiC添加量的增加,复合材料的晶粒尺寸逐渐减小,因此,随着复合材料中增强体TiC的增加,材料的力学性能逐渐增加。

图6c显示了不同含量TiC对TiC/Mg复合材料硬度影响的变化规律,TiC的质量分数分别为0(纯镁)、1wt%、3wt%、5wt%。可以看出,随着TiC含量的增加,TiC/纯Mg复合材料的维氏硬度先减小后增大,其

先减小的原因在文献[17]中有所解答,当复合材料中增强体的体积分数超过一定的临界值后才会起到强化效果,添加1%TiC时,未达到临界值,所以硬度先降低,而随着TiC添加量的增加,其体积分数超过临界值,导致复合材料的硬度逐渐提高。当TiC的添加量为5%时,TiC/Mg复合材料的硬度最高。TiC陶瓷颗粒的添加使纯镁的硬度提高,原因有两点:其一,作为增强体的TiC,其硬度为HV 3 200,远超纯镁的硬度,TiC颗粒可作为质点起到承载和传递载荷的作用。其二,TiC陶瓷颗粒分布在纯镁中,破坏了纯镁基体的连续性、均匀性,并形成TiC/Mg界面,提高基体的位错密度,从而使复合材料的硬度提高。

表1 TiC/Mg复合材料的力学性能
Table 1 Mechanical properties of TiC/Mg composites

材料	拉伸屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	压缩屈服强度/MPa	抗压强度/MPa	硬度HV
纯Mg	115.6	181.9	19.9	80.3	322.3	32.8
Mg-1wt.%TiC	115.9	176.4	17.9	90.0	333.0	32.3
Mg-3wt.%TiC	150.1	205.6	15.2	94.2	339.0	35.3
Mg-5wt.%TiC/Mg	154.6	207.3	14.3	96.1	351.9	37.1

3 结论

(1) 通过搅拌铸造法成功将亚微米TiC加入到纯镁中,TiC未与Mg基体发生反应,TiC能够稳定存在于基体中,但TiC的收率很低。

(2) 复合材料的平均晶粒尺寸随TiC增强体含量的增加而减小,当TiC的添加量为5wt.%时,复合材料

的平均晶粒尺寸相比于基体降低了6.27 μm 。

(3) TiC/Mg复合材料的力学性能随TiC陶瓷颗粒的含量增加而增加,当TiC的含量为5%时,达到最佳值。

(4) TiC增强体对纯镁的强化机理主要分为载荷传递强化机理、Orowan强化机理及细晶强化机理。

参考文献:

- [1] 谢耀,康跃华,李新涛,等. 搅拌铸造金属Ti颗粒增强AZ91D复合材料的组织与力学性能[J]. 铸造, 2021, 70(7): 793-799.
- [2] SATHISHKUMAR P, DEEPAKARAVIND V, GOPAL P, et al. Analysis the mechanical properties and material characterization on magnesium metal matrix nano composites through stir casting process [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46(17): 7436-7441.
- [3] 王晓军,吴昆. 颗粒增强镁基复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018: 1-2.
- [4] 吴金珂,王裕民,侯华,等. 挤压铸造SiC_p/AZ91D镁基复合材料的试验研究[J]. 铸造, 2014, 63(4): 336-340.
- [5] ANBUCHAZHIYAN G, MOHAN B, KATHIRESAN S, et al. Influence of microstructure and mechanical properties of TiC reinforced magnesium nano composites [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27(2): 1530-1534.
- [6] QI Guohong, FANG Canfeng, BAI Yun, et al. Effect of hot extrusion on microstructures and properties of TiB₂ effect of hot extrusion on microstructures and properties of TiB₂/AZ31 magnesium based composites/AZ31 magnesium based composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(8): 1339-1343.
- [7] PITCHAYAPILLAI G, JINNAH S M M, DHANRAJ G, et al. Influence of B₄C on mechanical properties of AZ91 magnesium matrix composites [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 59(2): 1438-1441.
- [8] DAREINI M, JABBARI A H, SEDIGHI M. Effect of nano-sized Al₂O₃ reinforcing particles on uniaxial and high cycle fatigue behaviors of hot-forged AZ31B magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(5): 1249-1266.
- [9] 殷黎丽,高平,狄石磊. Mg₂Si颗粒增强镁基复合材料组织和力学性能的研究[J]. 铸造, 2011, 60(5): 466-468.
- [10] RASHAD M, PAN F, HU H, et al. Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets [J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 630(10): 36-44.
- [11] 金培鹏. 轻金属基复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.

- [12] DENG Kunkun, SHI Juyan, WANG Cuiju, et al. Microstructure and strengthening mechanism of bimodal size particle reinforced magnesium matrix composite [J]. *Composites Part A*, 2012, 43 (8) : 1280-1284.
- [13] RAMAKRISHNAN N. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites [J]. *Acta Materialia*, 1996, 44 (1) : 69-77.
- [14] HAMMER E W. Symposium on internal stresses in metals and alloys [J]. *Nature*, 1949, 247 (5) : 526-527.
- [15] ZHENG Ruixiao, CHEN Jing, ZHANG Yitan, et al. Fabrication and characterization of hybrid structured Al alloy matrix composites reinforced by high volume fraction of B₄C particles [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 601: 20-28.
- [16] HUSKINS E L, CAO B, RAMESH K T. Strengthening mechanisms in an Al-Mg alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2009, 527 (6) : 1292-1298.
- [17] 陈凯, 俞蒙槐, 胡上序, 等. ZA22/Al₂O₃ (F) 复合材料室温拉伸强度的模拟研究 [J]. *金属学报*, 1997 (4) : 437-442.

Microstructure and Properties of TiC Reinforced Pure Magnesium Composites Prepared by Stir Casting

ZHAO Yu-xi¹, GUO Rui-zhen¹, LE Qi-chi¹, ZHAO Da-zhi¹, LI Xiao-qiang¹, REN Liang¹, LI Hong-yun¹, HU Wen-xin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang110819, Liaoning, China; 2. State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract:

TiC/Mg composite was fabricated by stirring casting. The effect of adding different contents of Titanium Carbide (TiC) to the pure magnesium matrix on the microstructure and mechanical properties of the composites was studied. The research indicated that no obvious reaction products were observed when the nano-TiC was added to the pure magnesium, and the TiC exist stably in the magnesium matrix; with the addition of 5% TiC, the mechanical properties of the composites increased significantly. When the addition of 5% TiC, the tensile strength of the composites increased by 25.45 MPa, which was 14.0% higher than that of the matrix. The compressive strength of the composite was increased by 29.6 MPa, 9.2% higher than that of the matrix.

Key words:

magnesium matrix composites; stirring casting; mechanical properties; TiC particle reinforced