

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C22C 23/00

C22C 1/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127091.3

[43] 公开日 2004年1月28日

[11] 公开号 CN 1470662A

[22] 申请日 2003.6.20 [21] 申请号 03127091.3

[71] 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前卫路10号

[72] 发明人 姜启川 王慧远 李新林 赵峰

赵宇光 赵玉谦 王金国 关庆丰

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司

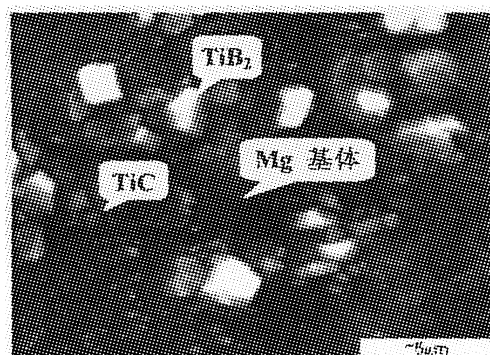
代理人 朱世林

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称 双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法

[57] 摘要

本发明是一种制备  $TiB_2$  和  $TiC$  双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的新工艺。本发明的技术方案是：采用  $Al-Ti-B-C$  体系反应预制块在真空或惰性气体保护下发生化学合成反应，制得  $(TiB_2 + TiC)/Al$  中间相载体，再将此中间相载体加入到镁合金熔体中进行溶解扩散，经搅拌促使其均匀分布于镁合金熔体中，从而制备出  $TiB_2$  和  $TiC$  双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料，增强相颗粒尺寸细小， $TiB_2$  呈块状， $TiC$  呈球状，表面干净，无污染，与基体的润湿性好，从而与基体界面结合良好。本发明可以充分发挥  $TiB_2$  和  $TiC$  双相混杂增强颗粒的优点，显著提高了复合材料的综合性能，具有广阔的应用前景。



ISSN 1008-4274

1. 一种双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法, 其特征在于工艺过程包括反应预制块的制备、含有双相混杂增强颗粒的中间相载体的制备和中间相载体在镁合金熔体中的溶解扩散及双相混杂增强颗粒的弥散分布:

1) 反应预制块的制备:

a. 预制块组成: 预制块由粒度范围在 0.5~80 微米的 Al、Ti、C 和 B 四种粉末组成, Al 粉含量重量百分比为 28~62%、原子比(B+C):Ti=2.8~3.2,

b. 混料: 将上述配制好的粉末装入球磨机内, 球磨 4~30 小时, 混合均匀,

c. 压制成型: 把混合均匀的粉末放入模具中, 在室温下压制成型, 压制块密度为该混合粉料理论密度的 60~88%;

2) 含有双相混杂增强颗粒的中间相载体的制备:

将反应预制块放入真空或有高纯氩保护气氛的加热装置内, 以 5~30°C/min 的加热速率加热至 600~800°C, 引发化学合成反应, 反应产物为含有增强颗粒 TiB<sub>2</sub>、TiC 和 Al 的中间相载体;

3) 中间相载体在镁合金基体中的溶解扩散及双相混杂增强颗粒的弥散分布:

a. 基体合金的熔炼: 将装有适量基体镁合金的坩埚放入电阻炉中加热, 为防止熔炼过程中镁合金的氧化燃烧, 可以采用熔剂加以保护或高纯氩气进行保护, 熔体温度保持在 690~850 °C,

b. 中间相载体在镁合金基体中的溶解扩散: 按 TiB<sub>2</sub>+TiC 占复合材料总量的重量百分比为 2~16% 的量计算出相应的中间相载体的质量, 并将此中间相载体放入 690~850°C 的镁合金熔体中, 待其溶解扩散后进行搅拌,

c. 熔体搅拌工艺: 搅拌温度为 590~700°C, 搅拌时间为 15~60min, 经搅拌促使双相混杂增强颗粒 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 均匀弥散分布于镁合金熔体中,

d. 精炼除气后浇注得到 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法, 其特征在于在反应预制块制备过程中, 其成分配比为: Al 含量重量百分比为 30~60%、原子比(B+C):Ti=2.9~3.1, 粉末粒度为 3~74 微米。

3. 根据权利要求 1 所述的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法, 其特征在于粉末压制成型时压制块密度为该混合粉料理论密度的 70~85%。

4. 根据权利要求 1 所述的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法, 其特征在于制备中间相载体时要在真空或有高纯氩保护气氛的加热装置内以 10~25°C/min 的加热速率加热至 620~780°C, 引发化学合成反应, 反应产物为双相颗粒 TiB<sub>2</sub>、TiC 和 Al 的中

间相载体。

5. 根据权利要求1所述的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法，其特征在于制备 3.0~15% (TiB<sub>2</sub>+TiC)/Mg 复合材料，将含有相应的双相混杂增强颗粒 TiB<sub>2</sub>、TiC 和 Al 的中间相载体放入 720~800℃的镁合金熔体中溶解扩散。

6. 根据权利要求1所述的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法，其特征在于搅拌温度为 615~680℃，搅拌时间为 20~40min。

## 双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法

### 技术领域

本发明涉及镁合金基复合材料的制备方法，特别是涉及双相颗粒混杂增强方式的镁合金基复合材料的制备方法。

### 背景技术

镁合金复合材料由于具有质量轻、比强度高、耐磨性和高温性能好等优良的综合性能，越来越受到汽车、航空和航天领域的关注。目前，镁合金基复合材料的增强方式主要有纤维增强和颗粒增强两种。由于纤维增强工艺复杂，成本高，与基体润湿性差，且连续纤维增强的机械加工性能差等缺点，大大限制了纤维增强镁合金基复合材料的推广和应用，难以实现规模化商业生产。直接外加颗粒增强方式，由于外加颗粒表面容易受到污染，因此增强相与基体润湿性差，导致增强颗粒与基体的界面接合不良，易发生界面反应等一系列问题，而且颗粒一般都较粗大，易于偏聚于晶界，因而增强效果不理想，该方法中以 SiC 颗粒增强镁合金基复合材料的研究较多。

此外，颗粒增强镁合金基复合材料的制备方法中还有两种新兴的工艺：一种是采用 Al-Ti-C 体系的预制块，通过自蔓延反应制成 TiC/Al 中间合金，然后将该中间合金加入到镁合金熔体中，从而制备出 TiC 颗粒增强镁合金基复合材料（中国专利申请号：02109102.1）；另外一种是采用 Al-Ti-C 体系，或者是 Al-Ti-C-Mg 体系的预制块，将未反应的预制块生坯经过预处理后直接加入到镁合金熔体中，在镁熔体中发生反应，从而内生形成陶瓷颗粒 TiC，制备出 TiC 颗粒增强镁合金基复合材料（中国专利申请号 01128168.5 和 02132648.7）。但是，采用上述工艺制备的复合材料中 TiC 往往以 C 缺位的形式存在，缺位形式的 TiC 硬度下降，不能充分发挥其增强效果；并且制备过程中如果工艺控制不当，容易生成脆性相  $TiAl_3$ ，从而导致复合材料的性能下降。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种工艺相对简单、可靠，易于规模化商业生产的具有良好综合性能的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料的制备方法。

本发明的技术方案是：采用 Al-Ti-B-C 体系反应预制块在真空或惰性气体保护下发生化学合成反应，制得  $(TiB_2+TiC)/Al$  中间相载体，再将此中间相载体加入到镁合金熔体中进行溶解扩散，经搅拌促使其均匀分布于镁合金熔体中，从而制备出  $TiB_2$  和 TiC 双相颗粒混

杂增强镁合金基复合材料，其工艺过程包括反应预制块的制备、含有双相混杂增强颗粒的中间相载体的制备和中间相载体在镁合金熔体中的溶解扩散及双相混杂增强颗粒的弥散分布。其工艺过程如下：

1) 反应预制块的制备：

- a. 预制块组成：预制块由粒度范围在 0.5 ~ 80 微米的 Al、Ti、C 和 B 四种粉末组成，Al 粉含量重量百分比为 28 ~ 62 %、原子比(B+C):Ti=2.8 ~ 3.2，
- b. 混料：将上述配制好的粉末装入球磨机内，球磨 4 ~ 30 小时，混合均匀，
- c. 压制成型：把混合均匀的粉末放入模具中，在室温下压制成型，压制块密度为该混合粉料理论密度的 60 ~ 88 %；

2) 含有双相混杂增强颗粒的中间相载体的制备：

将反应预制块放入真空或有高纯氩保护气氛的加热装置内，以 5 ~ 30 °C/min 的加热速率加热至 600 ~ 800 °C，引发化学合成反应，反应产物为含有增强颗粒 TiB<sub>2</sub>、TiC 和 Al 的中间相载体；

3) 中间相载体在镁合金基体中的溶解扩散及双相混杂增强颗粒的弥散分布：

- a. 基体合金的熔炼：将装有适量基体镁合金的坩埚放入电阻炉中加热，为防止熔炼过程中镁合金的氧化燃烧，可以采用熔剂加以保护或高纯氩气进行保护，熔体温度保持在 690 ~ 850 °C，
- b. 中间相载体在镁合金基体中的溶解扩散：按 TiB<sub>2</sub>+TiC 占复合材料总量的重量百分比为 2 ~ 16 % 的量计算出相应的中间相载体的质量，并将此中间相载体放入 690 ~ 850 °C 的镁合金熔体中，待其溶解扩散后进行搅拌，
- c. 熔体搅拌工艺：搅拌温度为 590 ~ 700 °C，搅拌时间为 15 ~ 60min，经搅拌促使双相混杂增强颗粒 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 均匀弥散分布于镁合金熔体中，
- d. 精炼除气后浇注得到 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料。

本发明与目前已有的技术相比具有以下特点：

1) 工艺简单，易于在生产上推广应用。本发明的特征在于 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 双相混杂增强颗粒是经过化学合成反应在金属铝中生成的，由于铝的熔点低，仅为 660 °C，适合于作为中间载体，工艺稳定可靠。增强颗粒细小，表面干净，无污染，与基体的润湿性好，从而与基体界面结合良好，因而提高了复合材料的综合性能。克服了外加增强颗粒表面易氧化污染、与基体的润湿性差、颗粒一般都比较粗大且分布不均匀以及易偏聚于晶界等问题。中间相载体中的金属铝是镁合金的主要强化元素，在镁中有较大的固溶度，因此中间相载体易于溶解扩散，经适当搅拌后，增强相在基体中分布均匀，增强效果显著。

2) 本发明方法制得的双相混杂增强颗粒中 TiB<sub>2</sub> 尺寸约为~3 微米，形状多为块状；TiC

尺寸约为~1.5 微米，形状为近球状。由于  $TiB_2$  和  $TiC$  具有不同的晶格点阵结构，如  $TiB_2$  为密排六方结构，晶格常数为  $a=3.03034$ ， $c=3.22953$ ，而  $TiC$  为面心立方结构，晶格常数  $a=3.33883$ ，以及不同的物理化学性质，如密度、硬度、膨胀系数等均有差异，因此在镁合金基体凝固过程中具有不同的作用。因此，双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料既不同于单相  $TiC$  颗粒增强镁合金基复合材料，也区别于单相  $TiB_2$  颗粒增强镁合金基复合材料。本发明可以分发挥  $TiB_2$  和  $TiC$  双相混杂增强颗粒的优点，显著提高复合材料的综合性能。

3) 本发明方法制备的双相颗粒混杂增强镁合金基复合材料中的  $TiB_2$  和  $TiC$  在基体中分布均匀，不易产生偏析，而且可以进行多次重熔。

#### 附图说明

图 1 是中间相载体(50% $TiB_2$ +10% $TiC$ )/40%Al 的微观扫描组织

图 2 是中间相载体(50% $TiB_2$ +10% $TiC$ )/40%Al 的 X 射线衍射分析

图 3 是复合材料 10%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 的微观扫描组织

图 4 是复合材料 10%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 的 X 射线衍射分析

图 5 是中间相载体(25% $TiB_2$ +25% $TiC$ )/50%Al 的微观扫描组织

图 6 中间相载体(25% $TiB_2$ +25% $TiC$ )/50%Al 的 X 射线衍射分析

图 7 是复合材料 5%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 的微观扫描组织

图 8 是复合材料 5%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 的 X 射线衍射分析

#### 具体实施方式

##### 实施例 1

##### 制取 10%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 复合材料

取~29 微米的 Al 粉、~15 微米的 Ti 粉、~3 微米的 B 粉和~38 微米的 C 粉，基体镁合金采用 AZ91 锭、纯镁锭和纯锌、Al-Mn 中间合金配料。将以上四种粉末按 Al 含量重量百分比为 40%，原子比(B+C):Ti=3.0，且原子比 B:Ti=2，重量比 B+Ti 为 50%的比例，在滚筒式小型球磨机中混合 8 小时，然后在 20 吨压力机上压制成  $\phi 55 \times 30$  的圆柱形反应预制块，压坯紧实率为混合粉料理论密度的 75%。将反应预制块放置在真空加热装置中，以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速率升温至  $680^\circ\text{C}$ ，引发化学合成反应，产物为(50% $TiB_2$ +10% $TiC$ )/40%Al 中间相载体，其微观扫描组织和 X 射线衍射分析如图 1、图 2 所示。然后将含有相应  $TiB_2$  和  $TiC$  双相颗粒的中间相载体加入有高纯氩气保护的  $750^\circ\text{C}$  的镁合金液中，待中间相载体熔解后，降温至  $620^\circ\text{C}$  进行搅拌，搅拌时间为 20min。搅拌完毕后，升温至  $750^\circ\text{C}$ ，精炼除气，浇入金属型模具中，制得 10%( $TiB_2$ + $TiC$ )/AZ91 复合材料，其微观扫描组织和 X 射线衍射分析如图 3、图 4 所示。

### 实施例 2

#### 制取 15%(TiC+TiB<sub>2</sub>)/ZM5 复合材料

取~74 微米的 Al 粉、~25 微米的 Ti 粉、~3 微米的 B 粉和~74 微米的 C 粉，基体镁合金采用 ZM5 锭、纯镁锭 Al-Mn 中间合金和纯锌配料。将以上四种粉末按 Al 含量重量百分比为 60%，原子比(B+C):Ti=3.1，且原子比 B:Ti=2，重量比 B+Ti 为 10%，在滚筒式小型球磨机中混合 24 小时，然后压制成  $\phi 55 \times 30$  的圆柱形反应预制块，压坯紧实率为混合粉料理论密度的 82%。将反应预制块放置在有高纯氩气保护下的加热装置中，以 25°C/min 的加热速率升温至 765°C，引发化学合成反应，制得(30%TiC+ 10%TiB<sub>2</sub>)/60%Al 中间相载体，随后将此含有相应 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 双相混杂陶瓷颗粒的中间相载体加入有熔剂保护的 800°C 的镁合金液中，待中间相载体溶解后，降温至 680°C 搅拌，搅拌时间为 40min。搅拌完毕后，升温至 760°C，精炼除气，浇入金属型模具中，制得 15%(TiC+TiB<sub>2</sub>)/ZM5 复合材料。复合材料铸态硬度为 HB82，较基体 AZ91 镁合金的硬度提高了 36%；耐磨性较基体镁合金提高了 90%。

### 实施例 3

#### 制取 5%(TiB<sub>2</sub>+TiC)/AZ91 复合材料

取~29 微米的 Al 粉、~15 微米的 Ti 粉、~3 微米的 B 粉，~38 微米的 C 粉，基体镁合金采用 AZ91HP 锭、纯镁锭、Al-Mn 中间合金和纯锌配制。将以上四种粉末按 Al 含量重量百分比为 50%，原子比(B+C):Ti=3，且原子比 B:Ti=2，重量比 B+Ti 为 25%的比例，在滚筒式小型球磨机中混合 16 小时，然后在 20 吨压力机上压制成  $\phi 55 \times 30$  的圆柱形反应预制块，压坯紧实率为混合粉料理论密度的 75%。将反应预制块放置在真空加热装置中，以 18°C/min 的加热速率升温至 640°C，引发化学合成反应，产物为(25%TiB<sub>2</sub>+25%TiC)/50%Al 中间相载体，其微观扫描组织和 X 射线衍射分析如图 5、图 6 所示。随后将此含有相应 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 双相颗粒的中间相载体加入有熔剂保护的 700°C 的镁合金液中，待中间相载体溶解后，降温至 650°C 进行搅拌，搅拌时间为 30min。搅拌完毕后，升温至 780°C，精炼除气，浇入金属型模具中，制得 5%(TiB<sub>2</sub>+TiC)/AZ91 复合材料，其微观扫描组织和 X 射线衍射分析如图 7、图 8 所示。

### 实施例 4

#### 制取 3%(TiB<sub>2</sub>+TiC)/AM50 复合材料

取~74 微米的 Al 粉、~15 微米的 Ti 粉、~3 微米的 B 粉，~0.5 微米的 C 粉，基体镁合金采用 AM50 锭、纯镁锭、Al-Mn 中间合金和纯锌配制。将以上四种粉末按 Al 含量重量百分比为 60%，原子比(B+C):Ti=3.2，且原子比 B:Ti=2，重量比 B+Ti 为 35%的比例，在滚筒式小型球磨机中混合 16 小时，然后在 20 吨压力机上压制成  $\phi 55 \times 30$  的圆柱形反应预制

块，压坯紧实率为混合粉料理论密度的 75%。将反应预制块放置在真空加热装置中，以 25 °C/min 的加热速率升温至 680 °C，引发化学合成反应，产物为(35%TiB<sub>2</sub>+5%TiC)/60%Al 中间相载体。随后将此含有相应 TiB<sub>2</sub> 和 TiC 双相颗粒的中间相载体加入有熔剂保护的 750 °C 的镁合金液中，待中间相载体溶解后，降温至 650 °C 进行搅拌，搅拌时间为 30min。搅拌完毕后，升温至 800 °C，精炼除气，浇入金属型模具中，制得 3%(TiB<sub>2</sub>+TiC)/AM50 复合材料。



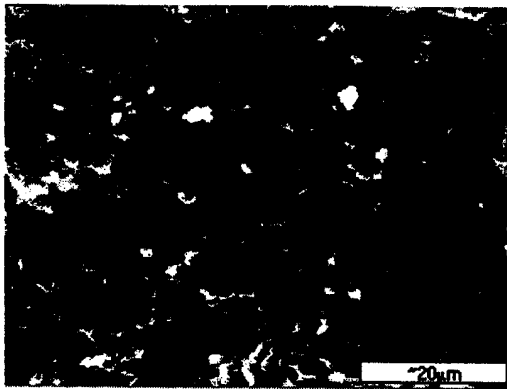


图 1

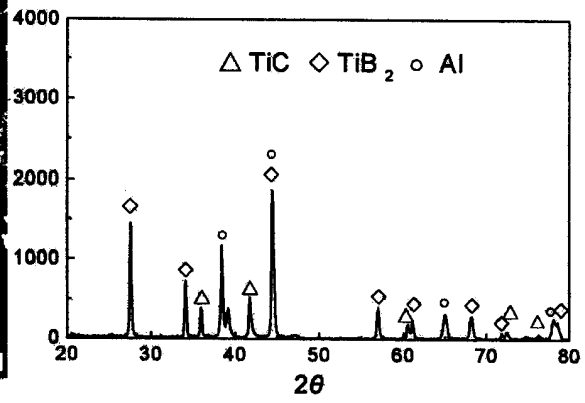


图 2

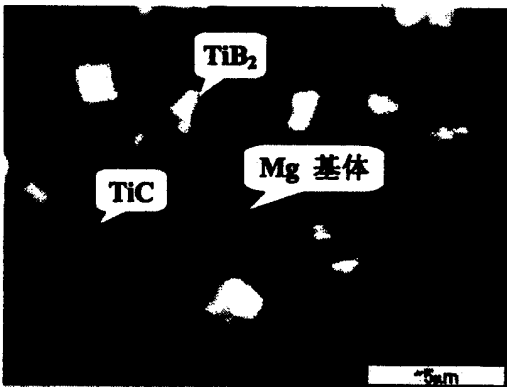


图 3

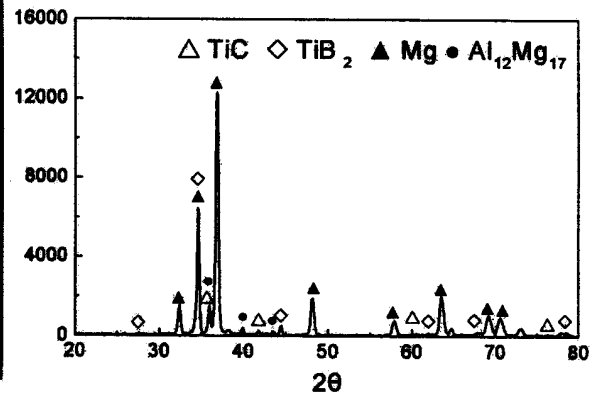


图 4

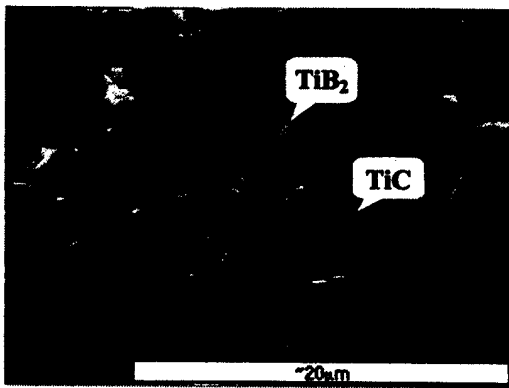


图 5

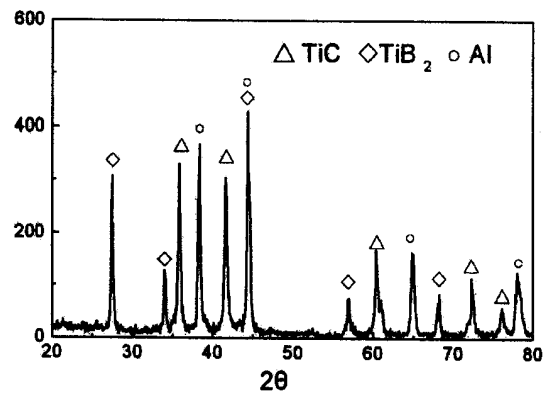


图 6

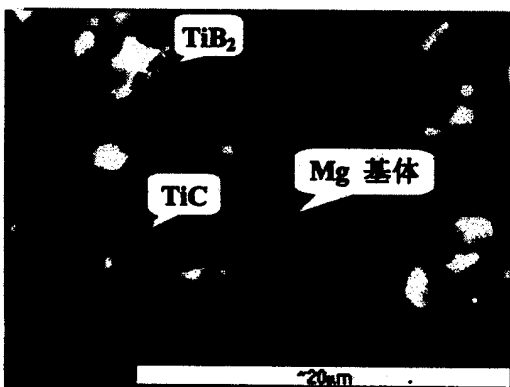


图 7

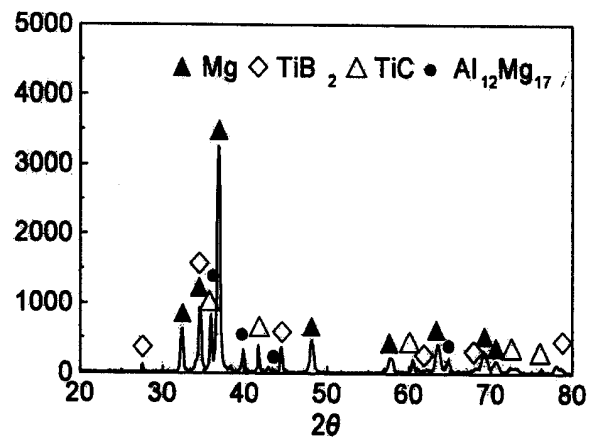


图 8