

钛颗粒增强镁基复合材料的力学性能¹

丁浩, 师春生, 赵乃勤

天津大学材料科学与工程学院, 天津 (300072)

E-mail: wadxr@163.com

摘 要: 本文采用粉末冶金方法制备了钛颗粒增强镁基复合材料, 并对得到的复合材料的孔隙和硬度、拉伸强度、弹性模量、压缩强度等进行了分析、比较。得出了初压压力、质量分数、复压、合金化等对复合材料力学性能影响的规律。实验表明, 用等静压方法压制的复合材料布氏硬度可达 265HB, 模压法制备的复合材料的抗拉强度可达到 112MPa, 优于基体的硬度和拉伸性能。此外, 钛颗粒加入及粉末冶金的方法使复合材料的塑性降低, 通过实验得到了复合材料的抗压强度 40MPa。

关键词: 粉末冶金, 复合材料, 镁, 钛颗粒, 力学性能

中图分类号: TG1

1. 引言

镁是近来金属研究的热点之一。镁的储量丰富, 密度小, 比强度、比刚度、比模量都优于钢铁、铝、铜等金属材料, 甚至超过很多聚合物材料^[1]。但是镁的耐蚀性能和抗氧化性能很差, 电极电位低, 绝对强度、刚度、硬度及耐磨性都很低。所以, 工程上常用 Al、Zn 等金属与其构成合金, 或与增强相复合形成复合材料, 达到改善镁的性能的目的。近年来, 纯镁除了小部分用于化学功能外, 大部分镁以镁合金或复合材料的形式应用于门窗、轮毂、自行车构件、汽车配件、仪表等。此外, 镁合金作为生物材料已经成功地应用于人造骨骼、人造器官等人体植入材料, 性能已基本符合人体需求^[2, 3]。在未来的生物材料领域, 镁合金或复合材料将以其优异的性能发挥更多的功能^[4]。

当前, 常用于增强镁合金基体的增强相从形态上可分为颗粒(如: SiC 颗粒、TiC 颗粒)、晶须(如 Al₂O₃ 晶须, Mg₂B₂O₅ 晶须)以及纤维(如碳纤维、NiTi 纤维)等。按照加入相的尺寸, 可以分为纳米相(如纳米碳管)、微米相等^[1]。常用的增强相为陶瓷相, 陶瓷相一方面会增镁基复合材料近来受到了人们的关注。

P Perez和G Garcesa使用粉末冶金的方法探索了金属Ti与金属Mg的复合材料^[6, 7]。Lu和Froyen等制备、研究了Ti增强镁铝合金的复合材料的显微组织和力学性能^[8]。郝雨林等用钛合金增强MB15镁铝合金取得了很好的效果^[9]。这些研究表明镁与钛的相容性很好。加之钛的诸多优点, 如强度、硬度高, 抗腐蚀性能极好, 与镁不互溶, 故能形成复合材料(镁钛二元相图见图1)等, 选择钛增强镁及镁合金容易达到预定的效果。本文主要采用粉末冶金法制备金属Ti颗粒增强镁及镁合金基复合材料研究复合材料的组织结构对其力学性能的影响。

¹本课题得到天津市科技发展基金(043186211)的资助。

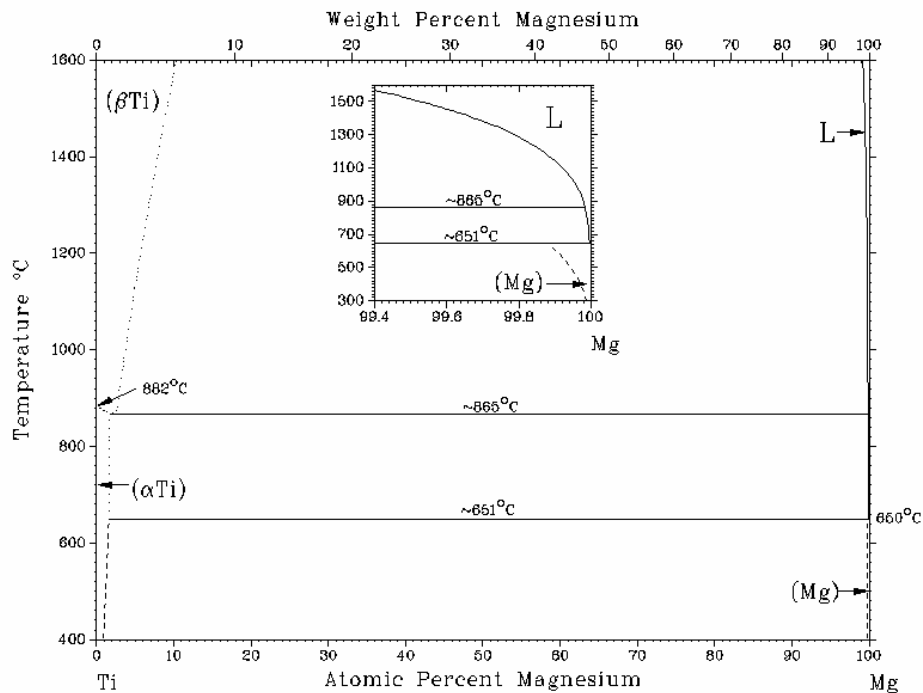


图 1 Mg-Ti 二元相图
Fig. 1 Mg-Ti binary phase diagram

2. 实验材料及方法

2.1 实验材料

实验选用二种基体，其一是纯镁，纯镁颗粒选用天津大学科威公司提供的镁粉，粒径小于40 μm ，镁含量大于或等于99.5%。其二是用镁、铝、锌、锰（质量分数为90%、9%、0.7%、0.3%，颗粒尺寸均小于45 μm ）粉末配置的AZ91合金。

增强体选用Ti颗粒。宝鸡市华秦钛粉有限公司生产的钛粉，粒径小于35 μm ，含量大于99.99%。增强体的质量分数为5%，10%，15%，20%。

2.2 实验方法

预制样品粉末混合后在 WL—I_A 型微粒球磨机中进行球磨，球料比为 20: 1，球磨时间 20 小时。球磨均匀后的粉末采用模具压制（压力 350MPa）成形与等静压（压力 200MPa）成形两种工艺压制成形，粉末压制成形后，得到的预制块在 450~600℃进行烧结，经过前期的实验研究，烧结温度为 525℃时得到的烧结样品效果最理想，性能最稳定。因此本实验均采用 525℃烧结。烧结时间 2.5 小时，氩气气氛保护。之后进行复压（复压压力为初压的 2 倍）得到试样，尺寸为 12mm×12mm×70mm。分别记为钛颗粒增强镁基复合材料及钛颗粒增强 AZ91 基复合材料。所得样品用阿基米德排水法测出密度并计算出孔隙率。利用 OLYMPUS BX51M 型金相显微镜和 PHILIPS XL30 扫描电镜观察拉伸断口的形貌，利用山东掖县材料试验机厂生产的 HVI—10A 型底复合维氏硬度仪测试测出试样的显微硬度及广州试验器厂生产的 HR150—A 型洛氏硬度计测出洛氏硬度并相互比较。样品的拉伸与压缩性能在 CSS-44100 型万能试验机上进行测试。

3. 实验结果与分析

3.1 复合材料的显微组织

试样虽然基体和成份不同,但是只要压力相同,即成型工艺相同,那么试样的孔隙率基本保持一致。如表1所示:

表 1 钛颗粒增强镁基复合材料试样密度及孔隙率
Table1 Density and porosity of Ti particles reinforced Mg based composite

	Mass percent of Ti	Real density/g·cm ⁻³	Theoretical density/g·cm ⁻³	Porosity
Die stamping	5%	1.65	1.805	0.086
	10%	1.72	1.864	0.077
	15%	1.83	1.927	0.050
	20%	1.88	1.994	0.057
Isopressing	5%	1.77	1.805	0.017
	10%	1.83	1.864	0.019
	15%	1.89	1.927	0.021
	20%	1.96	1.994	0.016

其中孔隙率计算公式 $P=1-\rho/\rho_{th}$, ρ 是实际测量出的试样密度, ρ_{th} 是理论密度。用模具压制得到的样品孔隙率保持在0.05~0.08, 用等静压压制得到的样品孔隙率保持在约0.02, 这说明压力和工艺对孔隙率的控制是至关重要的。通过金相组织的观察和断口的形貌分析, 可以清楚地看到镁与钛的结合情况。如图2、图3及图4所示。

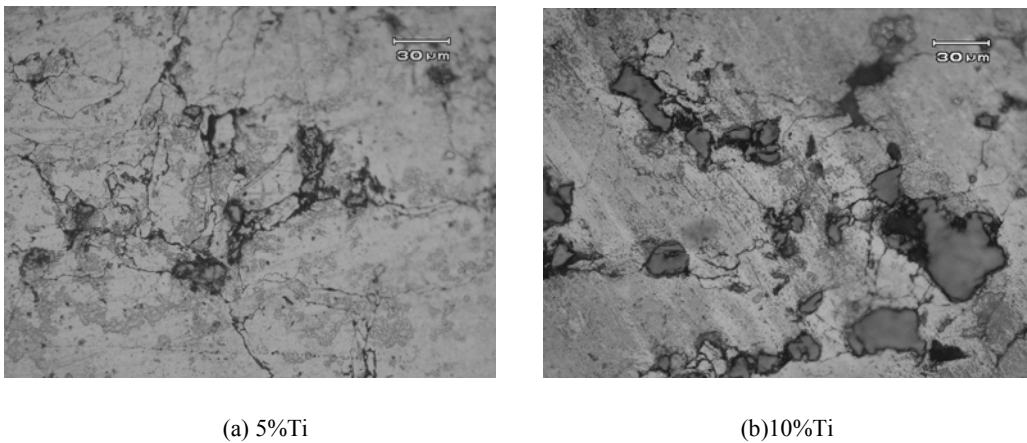
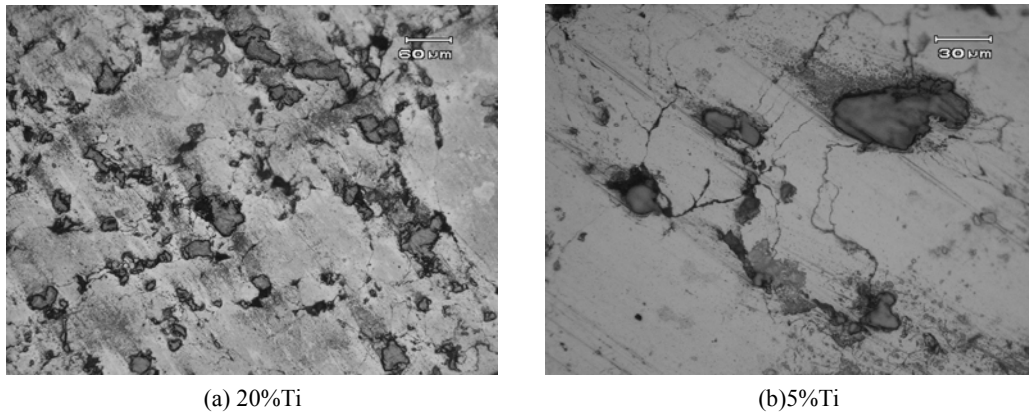


图 2 模具压制试样金相图

Fig. 2 Metallographs of die stamping sample surface



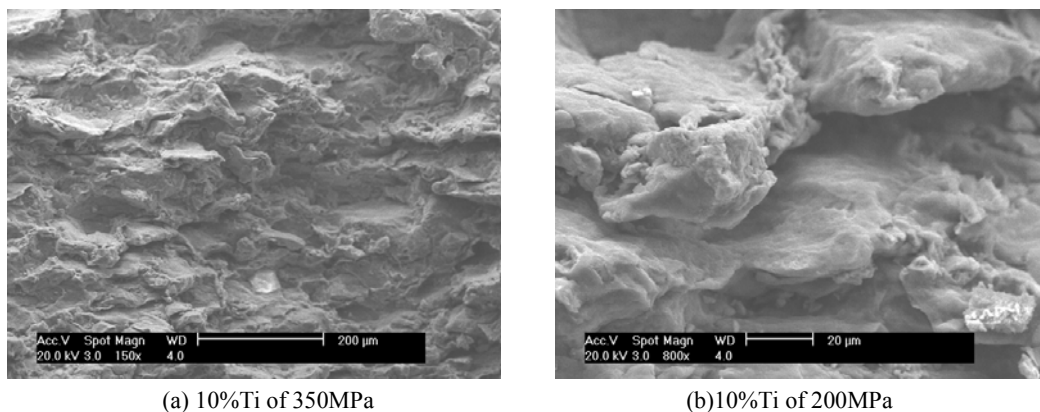
(a) 20%Ti

(b) 5%Ti

图3 等静压压制试样金相图

Fig. 3 metallographs of isopressing sample surface

图2为模具压制的试样的金相显微镜下的图,可以明显看出材料的部分孔洞。图3为等静压压制的试样金相显微镜的图,材料孔洞减少。这与压力和工艺有关。在压力较大的情况下,材料结合致密,烧结时,气体不易挥发,造成烧结后的试样出现小的气孔。压力较小时,材料结合虽然不够致密,但是气体易挥发,再复压后就会形成孔隙较少的试样,从而获得更好的性能^[10]。另外,等静压压制方法虽然压力小于模具压制方法,但是这种方法压制的试样各向受力一致,试样致密且受力分布均匀;而模具压制方法压制的试样承受单向压力,受力不均匀,同一试样各点致密度不一致,这也是导致模具压制压力大而孔隙率大的一个重要原因。



(a) 10%Ti of 350MPa

(b) 10%Ti of 200MPa

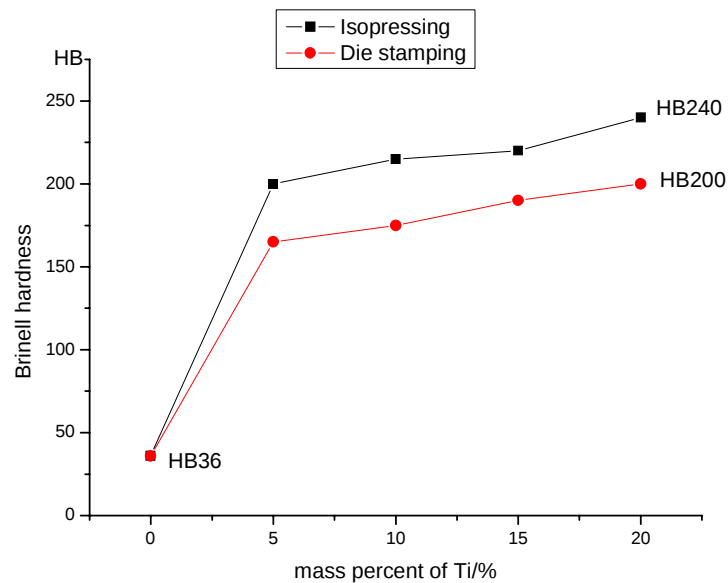
图4 两种压制方法试样拉伸断口形貌

Fig.4 SEM photos of tensile fracture

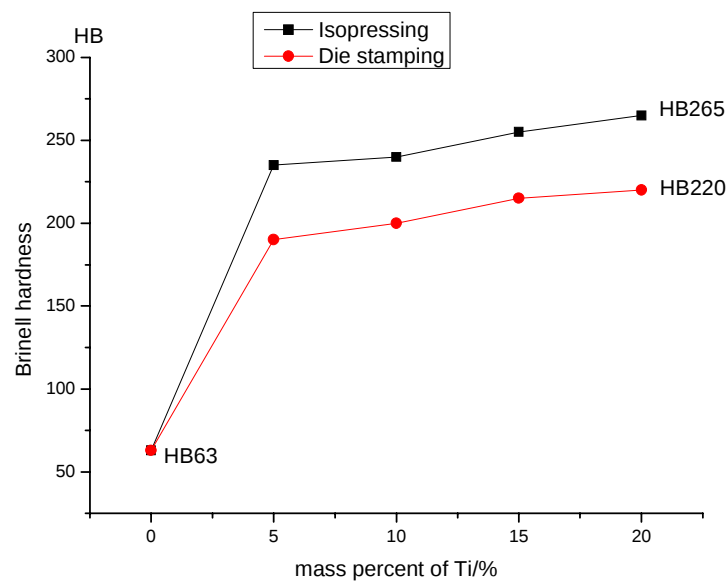
在扫描电镜照片中,两种压制方法的拉伸断口形貌(图4)都不同程度的观察到孔洞,无明显的熔融现象,材料基本属于脆性断裂,塑性差^[11],复合材料基体结合晶粒之间有明显缺陷。

3.2 复合材料的硬度

纯镁的硬度很低,甚至测不出洛氏硬度。为了表征复合材料的硬度,本实验将测得的洛氏硬度转换为布氏硬度以便于进行比较(图5)。



(a) Ti reinforce Mg



(b) Ti reinforce AZ91

图 5 布氏硬度测试
Fig.5 Brinell hardness testing

从数据对比中可以看出,纯镁的硬度在粉末冶金后得到了很大的提高,尤其是增强相加入量较少时,硬度值增加很快,在增强相继续增多时,硬度变化趋于平缓并逐渐与 Ti 颗粒含量呈线性关系。等静压试样缺陷少,从而硬度也相对较高。因此,采用等静压方法对于提高复合材料的硬度具有重要的意义。

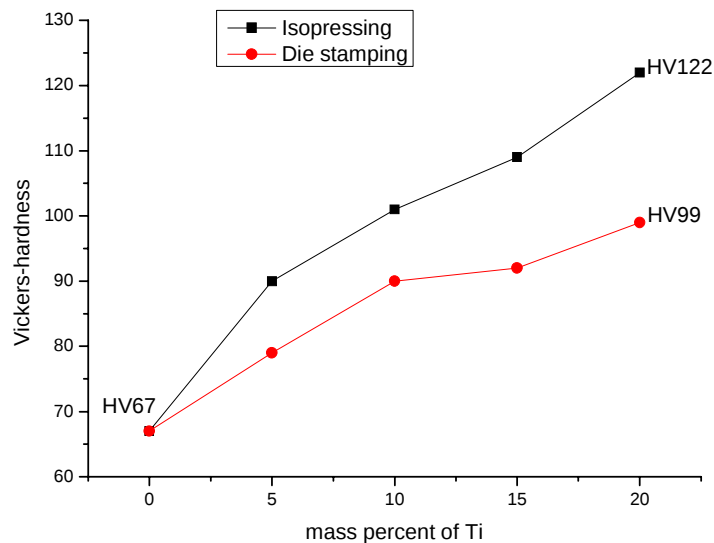


图 6 钛增强 AZ91 基复合材料的维氏硬度
Fig. 6 Vickers-hardness of Ti reinforce AZ91

复合材料的显微硬度测试结果如图 6 所示。材料的显微硬度增大速度较缓，不如宏观硬度增速明显，这与材料微观上孔洞较多，不易测量有关。但是我们仍然可以获得硬度大幅提升的镁及镁合金基复合材料。宏观硬度是反应了复合材料的平均硬度值，其初期突然的变化与二次挤压有关，二次挤压会使复合材料界面上产生微区的应力集中，产生大量位错，进而带来位错强化，硬度值明显提高^[12]。

当然，由于基体的不同，材料硬度初始值也不同，进而导致最高值也会有所区别。在图 5 中，a 图与 b 图中相同工艺而不同基体的初始布氏硬度相差许多，各采样点硬度值相差也与之接近。这说明硬度值的大小受基体影响，但硬度的变化值，即增强相加入基体后形成复合材料与基体硬度的差值，并不受基体影响，只与工艺有关。

3.3 拉伸性能

常温下，铸造纯镁的抗拉强度仅有 90MPa，AZ91 合金也只有 128 MPa。经过热轧、锻造后的镁抗拉强度可达 200 MPa，AZ91 更可高达 260 MPa，这个值接近未经热处理的钢的强度。由于镁合金的密度小，因此镁合金的比强度很高。本实验采用粉末冶金的方法，使钛颗粒分布于镁合金基体中，经过模具压制与等静压压制两种工艺，所得的试样抗拉强度如表 2 所示：

表 2 粉末冶金制备钛颗粒增强镁基复合材料的抗拉强度
Table2 The tensile strength of powder metallurgy composites

Composites	Ti content/%	5	10	15	20
Mg based (die pressing)	Tensile strength/MPa	82	88	92	97
AZ91 based (die pressing)		90	98	103	112

模具压制镁基复合材料的试样抗拉强度并不理想，这主要是由于冷压粉末冶金本身工艺

性能决定的。其密度小于热挤压工艺所制备的试样，因此界面结合紧密程度稍差。P Perez 和 G Garcesa 通过加入高含量的钛颗粒，使用的基体和增强相的颗粒粒径为 $1\mu\text{m}$ ，在热压条件下获得了较好的力学性能^[6]。等静压压制由于其工艺特点，制备的拉伸试样有一定的弯曲，不适于作为拉伸试样，因此等静压压制的试样的拉伸性能无法测试。

3.4 弹性模量

颗粒增强复合材料可以通过Halpin Tsai公式来预测弹性模量值^[13-17]：

$$E = E_m (1 + 2sqV_p) / (1 - qV_p)$$

$$\text{其中: } q = (E_p - E_m) / (E_p + 2s E_m)$$

式中: E 、 E_m 和 E_p 分别代表复合材料、基体和颗粒的弹性模量值, s 和 V_p 分别为增强颗粒的长径比和体积分数。钛含量不同时，可将质量分数转换为体积分数。实际测试结果连同预测结果如表3所示：

表 3 钛颗粒增强镁基复合材料的弹性模量理论值
Table 3 Theoretical elastic modulus of powder metallurgy composites

Mass percent of Ti/%	5	10	15	20
Elastic modulus of Ti reinforced Mg	44.0	43.6	43.2	42.5
Elastic modulus of Ti reinforced AZ91	43.8	43.7	42.8	42.1
Theoretical elastic modulus/GPa	45.8	46.7	47.6	48.7

钛拉伸性能好，弹性模量103GPa。由于纯镁和AZ91的弹性模量十分接近，所以各个试样的弹性模量数值基本接近，范围在42~44GPa。实测数值与理论预测值比较接近，但还存在着一定的误差。实际操作中，试样的致密度并没有达到100%，弹性模量值也不能完全达到理论值。此外，理论预测弹性模量值时，将基体和增强体认为是绝对规则的多面体或球体，这样也容易产生一定的误差。因此，实际值与理论值可以认为是符合的。

目前，对于镁合金弹性模量的研究较少，绝大多数镁合金的弹性模量都很接近，不容易进行比较^[18]。与其他金属相比，镁合金的弹性模量小于铝合金（70~75GPa），远小于普通钢（207GPa）。

3.5 压缩性能

纯镁是典型的塑性材料，本身没有抗压强度^[19]。粉末冶金复合材料往往脆性较大，无法用拉伸试验评价其塑性。因此本实验对模具压制的钛颗粒增强纯镁基体的压缩性能进行了测试。试验样品尺寸和方法执行 GB6596，试样为棒料压缩试样，原始直径为 20.21mm，原始长度为 35.86mm。实验结果表明，加入钛颗粒后，复合材料的塑性降低（应与纯镁烧结样品对比），产生了一定的脆性，在压缩变形时出现断裂，并产生了一定的抗压强度。本实验中，最高抗压强度值达到 40MPa。如图 7 所示。

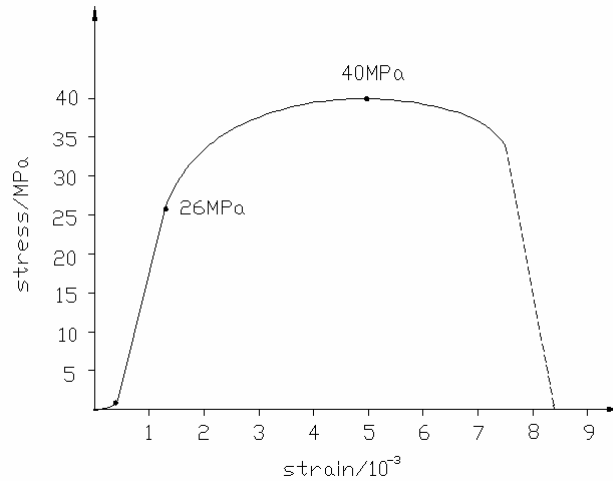


图 7 钛颗粒增强镁基复合材料的抗压曲线
Fig. 7 Compression curve of Ti particles reinforced Mg based composite

在材料中出现的孔隙,压缩初期逐渐变小,使复合材料体现出一定塑性。压缩后期,孔隙越来越少,复合材料呈现出微弱的弹性。在弹性消失后,复合材料呈现金属颗粒变形塑性,在界面结合力小于压力的时候,材料出现断裂。材料的断裂是与界面分不开的,本实验制备的钛增强镁基复合材料界面存在孔隙,结合力较小。这种界面在较大外力作用下必然遭到破坏,宏观上表现为断裂。

钛颗粒的加入对于基体塑性的影响,主要是由颗粒分布状态和颗粒形状决定的。有限元法计算结果^[20~22]表明,颗粒的加入很大程度上限制了基体的变形,而颗粒的聚集会使聚集区内的基体塑性变形加剧,导致基体处于很高且很复杂的三轴应力状态,宏观上表现为塑性降低。此外,增强体颗粒的形状也影响着复合材料的塑性。不规则的尖锐颗粒会导致颗粒尖角附近基体塑性应变的集中和颗粒尖角上严重的应力集中,从而降低材料的塑性^[23]。

4. 结论

(1) 采用等静压工艺方法有助于降低粉末冶金复合材料的孔隙率,减少缺陷,进而提高复合材料的性能。

(2) Ti 颗粒的加入可以使大幅度提高材料的硬度,硬度值随着增强相的增多而逐渐增大。改变基体,即通过尝试镁合金的变化,复合材料的硬度值也可以获得较大的改善。

(3) 冷压条件下的钛颗粒增强镁基复合材料力学性能较基体有一定的改善,如拉伸性能、弹性模量、压缩性能等。但是,变化范围不如硬度那样明显,其力学性能的增加还有很大的空间。

参考文献

- [1] 王殊. 粉末冶金法制备硼酸镁晶须增强镁基复合材料的研究[D]. 天津市: 天津大学, 2007.
- [2] Haydee Y. Lopez, Dora A. Cortes, Sergio Escobedo, et al. In Vitro Bioactivity Assessment of Metallic Magnesium[J]. Key Engineering Materials, 2006, 309-311(18): 453-456.
- [3] 黄晶晶, 杨柯. 镁合金的生物医用研究[J]. 材料导报, 2006, 4 (20): 67-69.
- [4] 李龙川. 医用镁合金的腐蚀行为与表面改性[J]. 材料导报, 2003, 10 (17): 29-32.

- [5] Jinhai Gu, Xiaonong Zhang, Mingyuan Gu. Mechanical properties and damping capacity of (SiCp+Al₂O₃:SiO₂) /Mg hybrid metal matrix composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385: 104-108.
- [6] P Perez, G Garces, P Adeva. Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%)Ti composite[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64: 145-151.
- [7] P Perez, G Garces, P Adeva. Thermal stability of metastable Mg-30% Ti-2% Al-0.9% Mn (wt. %) alloy synthesised by PVD[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387: 115-120.
- [8] L.Lu, M.O.Lai, L.Froyen. Effects of mechanical milling on the properties of Mg-10.3% Ti and Mg-5% Al-10.3% Ti metal-metal composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387: 260-264
- [9] 郝雨林, 柴东朗, 张文兴, 等. 钛合金颗粒增强镁基复合材料的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 2 (34): 308-311.
- [10] 邓承继, 白晨, 顾华志, 等. Ti-Mg系复合材料的致密化及其梯度材料的制备[J]. 钢铁研究, 2005, 10 (5): 1-4.
- [11] 杨光昱, 郝启堂, 介万奇, 等. 微量Ti对Mg-9Al合金显微组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 3(3): 381-384.
- [12] P Perez, G Garces, P Adeva. Mechanical properties of amorphous and crystallised Mg-35 wt.% Ni[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 396: 175-181.
- [13] 胡海萍, 戎豫, 刘振光, 等. SiCp / Al 复合材料组织结构、力学性能研究[J]. 机械工程材料, 1999, 23 (6): 39-41.
- [14] Ganesh V V, Chawla N. Effect of particle orientation anisotropy on the tensile behavior of metal matrix composites: experiments and micro structure-based simulation[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 391(1-2): 342-353.
- [15] 樊建平, 邓泽贤. 颗粒增强复合材料机械性能细观分析模型研究[J]. 华中科技大学学报, 2003, 31 (9): 34-36.
- [16] Lima W M, Velasco F J, Abenojar J, et al.. Numerical approach for estimating the elastic modulus in MMCs as a function of sintering temperature[J]. Mater Proc Techn. 2003, 143: 698-702.
- [17] Jiang Zhonghao, Lian Jianshe, Yang Dezhuang, et al. An analytical study of the influence of thermal residual stresses on the elastic and yield behaviors of short fiber-reinforced metal matrix composites[J]. Mater Sci Eng A. 1998, 248 (122): 256-275.
- [18] 徐映坤, 徐坚. 陶瓷颗粒增强 Mg-(65)Cu-(20)Zn-5Y-(10)块体金属玻璃复合材料[J]. 金属学报, 2004, 7 (40): 726-730.
- [19] 陈亚军, 黄天佑. 镁合金应用现状及铸造技术研究进展[J]. 铜业工程, 2005, 1: 45-49.
- [20] Jaroslav Pokluda, Reinhard Pippan. Analysis of roughness-induced crack closure based on asymmetric crack-wake plasticity and size ratio effect[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 462: 355-358.
- [21] Fabrice Barbe, Romain Quey, Lakhdar Taleb. Numerical modelling of the plasticity induced during diffusive transformation. case of a cubic array of nuclei[J]. European Journal of Mechanics A/Solids, 2007, 26: 611-625.
- [22] A.R. Khoei, H. DorMohammadi, A.R. Azami. A three-invariant cap plasticity model with kinematic hardening rule for powder materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187: 680-684.
- [23] 秦蜀懿, 张国定. 改善颗粒增强金属基复合材料塑性和韧性的途径与机制[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 622-629.

Mechanical properties of Ti particles reinforced Mg based composites

Ding Hao, Shi Chunsheng, Zhao Naiqin

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin (300072)

Abstract

Powder metallurgy method was used to fabricate titanium particles reinforced Magnesium as well as its alloy in this research. The porosity, hardness, tensile strength, Young's modulus and compression strength of acquired composites were analyzed and compared. Besides, the effects of initial pressure, mass percent, secondary compression, alloying on the mechanical properties were discussed. The highest Brinell hardness of the sample by isopressing can reach 265 HB, as well as the tensile strength of 112MPa by die pressing is better than the base. In addition, Ti particles reinforce Mg based composite presents lower plasticity and get the compression strength of 40MPa.

Keywords: Powder metallurgy, composite, Magnesium, Ti particles, mechanical properties