

交变电流频率对原位合成 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料组织及性能的影响

闫俞廷, 牛立斌, 安玉姣, 王圣雅, 党利娟, 闫梦婷, 付哲

(西安科技大学, 陕西 西安 710600)

摘要: 以金属铝为基体, 以钛纤维为反应源制得铸态的钛铝预制复合体, 通过对其施加不同频率的交变电流, 在外场作用下促进铝、钛原子间的反应, 以期获得 Al_3Ti 颗粒增强铝基复合材料。通过差热分析(DTA)预判钛铝间反应温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 通过 XRD、SEM 和磨损测试对所得复合材料进行分析表征。结果表明: 原位反应最佳参数为: 频率 7 kHz 、电流 8 A 、反应时间 5 min 。此参数下, 钛纤维反应完全, 主要相 Al_3Ti 分散性较好, 颗粒细化至 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右; 在 10 N 载荷条件下, 随着频率的增大, 摩擦系数先降后升, 在频率的 7 kHz 时摩擦系数最低, 为 0.2 , 磨损量最少, 耐磨性能最优。

关键词: 钛纤维; 感应加热; 原位反应; 耐磨性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2175-07

颗粒增强铝基复合材料, 由于其耐磨损、质量轻等特性在航空、航天、建材等行业应用较为广泛。其中, Al_3Ti 颗粒因具有低密度(3.4 g/cm^3)、高熔点(1613 K)、高硬度、与金属铝相近的热膨胀系数等优点, 有望成为满足上述领域需求的耐磨新材料^[1]。

外加颗粒法和内生颗粒法是现今颗粒增强金属基复合材料的主要制备方法。前者由于表面污染、增强体与基体润湿性差等问题, 难以达到工业应用的要求。但内生颗粒法中增强相是通过内部化学反应得到的, 能够克服外加颗粒法中所存在的缺陷^[2]。近年来, 许多学者提出了获得高性能 Al 基复合材料的新方法, 但仍存在反应时间长、颗粒粗大、颗粒扩散能力弱、耐磨性能差等问题, 而通过感应加热来优化反应进程, 可以很大程度地解决以上问题^[3]。

感应加热是通过施加某一频率的交变电流, 使线圈周围产生交变磁场, 处于交变磁场中的金属试样会产生感生电动势, 出现涡流现象同时伴随热量产生, 从而达到加热金属试样的目的。但随着频率的变化, 感应磁场以及所产生的温度场均有所变化, 金属试样的显微组织以及性能也存在差异。为此, 作者提出一种新型制备 Al 基复合材料的方法, 探究了交变电流频率对原位生成 Al_3Ti 颗粒的影响, 为制备 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料提供依据。

1 实验

本实验以钛纤维(丝径 $200\text{ }\mu\text{m}$, 纯度 99.3%)和纯铝(纯度 99.6%)作为原材料, 将纯铝在坩埚内熔化后, 浇注至固定有钛纤维的铸型(提前预热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$)中, 如图 1a 所示。

待试样冷却后, 分别线切割为 $\Phi 2\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 单丝复合预制体(图 1b)用于显微组织观察, $\Phi 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 多丝复合预制体(图 1c)用于物相分析、磨损测试。将预制体放入图 1d 所示的装置内, 按表 1 所示的参数进行实验, 整个过程均有红外测温仪对熔体中心温度进行实时测温。

本实验采用差热分析来预判反应温度, 使用的仪器型号为法国塞塔拉姆公司 Setsys Evo 超高温热重分析仪, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高温度 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

利用 PW1730 型 X 射线衍射仪分析试样物相组成; 采用 Vega II LMU 型扫描电镜(SEM)观察试样的组织形貌以及磨损形貌, 并用其自带的能谱仪(EDS)分析试样内元素的分布。

采用 MFT-400 高速往复摩擦磨损试验机对不同试样的耐磨性能进行对比测试。测试条件为: 温度为室温($20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$), 对磨材料为 AISI52100 钢(62 HRC), 其直径为 3 mm , 机器所设置的频率为 2 Hz , 试验时间

收稿日期: 2019-08-14

基金项目: 科技部国际合作项目(2015DFR50990-01); 陕西省纳米材料重点实验室开放课题(18JS060, 18JS075)

作者简介: 闫俞廷, 男, 1994 年生, 硕士生, 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710600, 电话, 029-85587373, E-mail: 18829345717@163.com

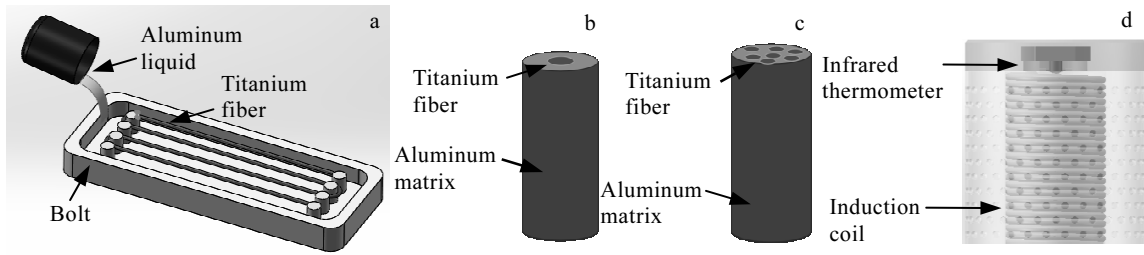


图 1 浇铸装置、复合预制体(单丝)、复合预制体(多丝)及实验设备示意图

Fig.1 Schematic diagrams: (a) casting equipment, (b) composite perform (single fiber), (c) composite perform (multiple fibers), and (d) experimental equipment

表 1 感应加热工艺参数

Table 1 Process parameters of induction heat

| <i>t</i> /min | <i>I</i> /A | <i>f</i> /kHz | <i>T</i> /°C |
|---------------|-------------|---------------|--------------|
| 5 | 8 | 5 | 805±3 |
| | | 6 | 820±3 |
| | | 7 | 830±3 |
| | | 8 | 800±3 |

为 10 min，摩擦长度为 10 mm，摩擦介质为空气。为了保证试验的准确性，在精度为 0.0001 g 的电子天平上称量磨损量，每个试样测量 3 次且磨损时间相同，以平均值为最终的磨损量数值。

2 结果与分析

2.1 差热分析

从 DTA 曲线可看出(图 2)，在升温阶段，存在 2 个吸热峰和 1 个放热峰：在 503.1 °C 时的吸热峰较弱，可以认为是 Ti 纤维表面微弱的 TiO₂ 薄膜与 Al 基体发生反应，由于 TiO₂ 含量较低，因此吸热峰较弱^[4]；曲线中第 2 个吸热峰出现在 639.9 °C，为铝基体熔化反应；而在 891.3 °C 处的既强又宽的第 1 个放热峰归因

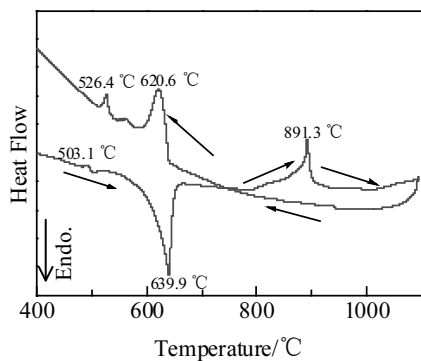


图 2 试样的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curve of the sample

于 Al 基体与 Ti 纤维之间发生的放热反应^[5]。在降温曲线中，存在 2 个放热峰：1 个放热峰出现在 620.6 °C，对应于 Al 基体的凝固点；另 1 个出现在 526.4 °C，分析为一些氧化物杂质的凝固放热，因其对实验无影响，暂且对此不进行分析。

较电阻加热而言，感应加热所产生的涡流现象使金属熔体产生大量的能量起伏，能降低钛铝间反应的吉布斯自由能^[6]，作为反应的驱动力，促进反应的进一步发生。因此，本实验将原位反应的温度降低为 800 °C 左右。

2.2 XRD 分析

图 3 为不同频率下 Al₃Ti/Al 复合材料的 X 射线衍射图谱。5 kHz 时，试样主要由 Al 基体、Ti 以及少量 Al₃Ti 组成。此频率下 Ti 纤维已与 Al 基体发生反应，生成 Al₃Ti，但生成量较少，大部分 Ti 纤维未反应，表明反应程度较弱。随着频率增加至 6 kHz，熔体温度升高，反应程度加剧，且 Al₃Ti 含量大大增加。谱线中无 Ti 峰的存在，说明 Ti 纤维完全反应。

继续增加频率至 7 kHz，与 6 kHz 时存在少量差异：Al₃Ti 颗粒含量无明显变化，但存在 Al₃Ti 不同晶

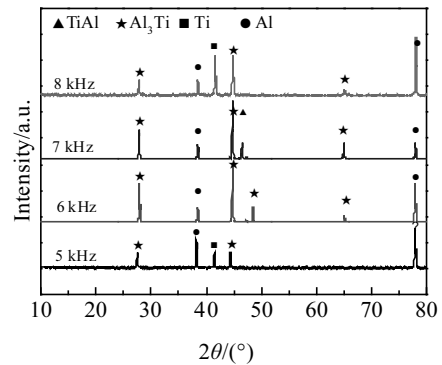


图 3 不同频率下 Al₃Ti/Al 的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Al₃Ti/Al at different frequencies

体结构的相互转变^[7]; 另外, 出现新相 TiAl, 其原因(如图 4 所示): Ti 纤维(图 4a)完全反应为 Ti 原子进入熔体后, 导致熔体中心微区 Ti 原子含量高。此时, 生成的 Al₃Ti 颗粒周围充斥着 Ti 原子(图 4b), 而 Al 原子比

例相对较少。当温度升高至反应温度时, 发生 Al₃Ti+Ti→TiAl, 但仅在微区内存在(图 4c), 故 TiAl 含量较低, 所对应的峰较小^[8]。

当频率增加至最大值 8 kHz 时, 此时的谱线与

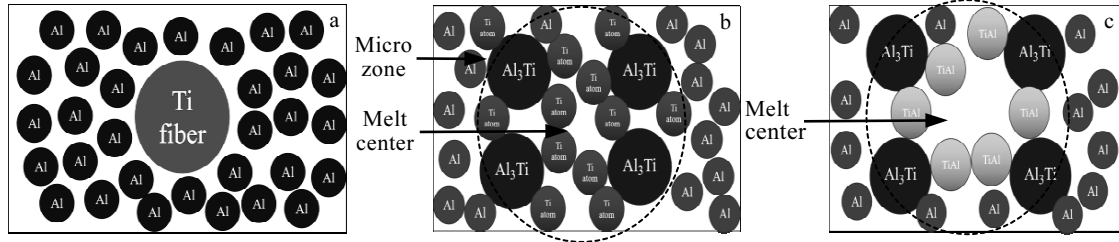


图 4 TiAl 反应机理

Fig.4 TiAl reaction mechanism: (a) initial stage, (b) no residual Ti fiber, and (c) formation of TiAl phase

5 kHz 类似, 由 Al、Ti 以及 Al₃Ti 峰组成。由于频率过高, 集肤效应显著, 根据透入深度计算公式(1)^[9]:

$$\delta = 5030 \sqrt{\frac{\rho}{f\mu}} \quad (1)$$

其中, δ 为透入深度, ρ 为工件的电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$); f 为电源频率 (Hz); μ 为工件的相对磁导率。

可知, 同等工况下, f 越大, 透入深度越浅, 电流更趋向于熔体表面分布, 从而使加热层减薄, 导致熔体中心温度降低, 金属试样达不到预计温度, 因此反应程度最弱, Al₃Ti 含量最少。

2.3 SEM 分析

电流 8 A、频率 5 kHz 下加热 5 min 后得到的显微组织如图 5 所示。此频率下熔体温度达到 805 ± 3 °C, 少量 Ti 纤维发生反应(图 5a), 且右侧反应产物大量移动至左侧, 所有颗粒均朝同一方向(涡流方向)漂移。但颗粒扩散距离短, 因此需继续增大频率来增加熔体的流动。

颗粒形态主要由长条状(图 5b)颗粒组成, 对其进行 EDS 点分析, 结果表明(表 2): 点 1 处长条状颗粒的铝/钛原子比接近 3:1, 可以判断点 1 处长条状组织为 Al₃Ti; 点 2 处铝基体中钛元素占 1.8 at%, 未达到此时 Ti 在 Al 中的最大溶解度。通过放大各不同形状的颗粒(图 5b)可以看出: 长条状颗粒纵向生长程度明显大于横向。从热力学的角度分析^[10]可知: Al₃Ti 相的纵向面存在大量台阶, 这些表面台阶为迁移的原子提供了位置, 被反弹出的概率很低, 因此克服热力学的障碍就会很小, 而横向面却不存在这些存储原子的台阶。因此, Al₃Ti 颗粒纵向面的生长速率远大于横向面的生长速度。

另一方面, 从动力学的角度^[10]可知: Al₃Ti 属于正

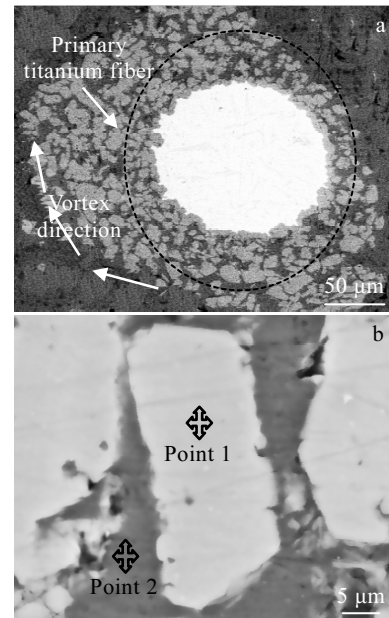


图 5 频率 5 kHz 下 Al₃Ti/Al 的显微组织

Fig.5 Microstructures of Al₃Ti/Al at current frequency of 5 kHz: (a) overall and (b) long strip particles

表 2 图 5 和图 7 中标识点的 EDS 分析
Table 2 EDS analysis of different points in Fig.5 and Fig.7 (at%)

| Element | Point 1 | Point 2 | Point 3 | Point 4 |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| Al | 74.2 | 98.2 | 75.2 | 96.5 |
| Ti | 25.8 | 1.8 | 24.8 | 3.5 |

方晶格, 在铝原子与钛原子发生反应时, 会以共格或半共格方式优先生成具有正方晶格的 Al₃Ti 相。在电磁场的单向涡流作用下, 便转而沿着与热流相平行的

方向生长，从而抑制了邻边方向的生长，发展成纵向生长程度明显大于横向生长程度的颗粒形状，这也能从另一方面解释了在电磁场作用下 Al_3Ti 颗粒总朝着某一共同方向(涡流方向)运动的原因。但是， Al_3Ti 的纵向面并不是无限生长，当晶体的纵向长度超过极限数值时，纵向生长的快慢只由所发生碰撞的情况控制。此时，横向的生长速度开始增加。最终，形成了具有一定纵、横比的颗粒形状。

当频率增大至 6 kHz 时，熔体温度达到 820 ± 3 °C。颗粒出现了尖角球化现象，宏观上(图 6a)呈现出倾向性分布：外部颗粒大，内部颗粒细小。由以下两点原因造成：

(1) 频率增大导致反应程度变大，大量 Ti 原子进入熔体，在涡流的作用下，Ti 原子均匀扩散。初生的 Al_3Ti 颗粒获得 Al、Ti 源，继续长大并处于一个相对均匀的生长环境中，此时 Al_3Ti 自身的位置不断变化，抑制颗粒的择优生长^[11]。另外，频率增大意味着颗粒碰撞作用增强，最终颗粒尖角消失，形成相对圆滑的 Al_3Ti 大颗粒。

(2) Al_3Ti 大颗粒在涡流的作用下向周围运动的过程中，运动速度大于小颗粒，提高了吞并小颗粒的概率^[12]，导致颗粒间互相粘接(图 6b)。随着颗粒尺寸的增大，大颗粒惯性作用大，在涡流的作用下导致沿熔体外侧分布，后期生成的细小 Al_3Ti 颗粒则分布于熔体内侧。

当频率继续增大至 7 kHz 时，温度达到 830 ± 3 °C。

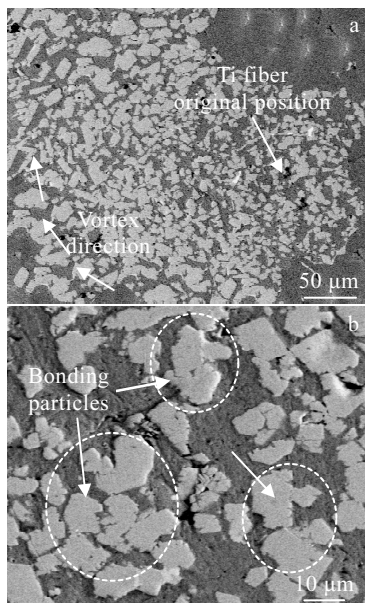


图 6 频率 6 kHz 下 Al_3Ti/Al 的显微组织

Fig.6 Microstructures of Al_3Ti/Al at current frequency of 6 kHz

颗粒弥散分布在铝基体中(图 7a)，颗粒平均尺寸细化至 2~3 μm (图 7b)。反应初生的 Al_3Ti 颗粒呈细小块状，这是由于电磁波作用于熔体时，使熔体内部的能量起伏和结构起伏现象明显，降低了颗粒的临界形核功，增加了颗粒的形核数量，并且随着频率的增加，熔体内的传热速度增大， Al_3Ti 颗粒在较大的过冷度下结晶，不能继续生长，颗粒得到细化。而随着频率由 6 kHz 增加至 7 kHz 时，电磁场的剪切力增大，颗粒间团聚所需的连接力小于涡流产生的剪切力，枝状颗粒被剪切^[13]。至此，颗粒大小随频率的变化如图 8 所示。

另外，随着频率的增加，浇铸时夹杂的气孔在剧烈的振动下将会破碎产生瞬间的高压冲击波，破碎颗粒^[14]，进一步促进了 Al_3Ti 的细化。对图 7b 中白色颗粒的化学成分进行 EDS 分析(表 2)，其结果为 75.2 at% Al 和 24.8 at% Ti，因此可判断颗粒为 Al_3Ti 化合物，与 XRD 分析结果一致。但在颗粒与颗粒间的基体区域，Ti 元素的含量为 3.50 at%，远远超过 Ti 在

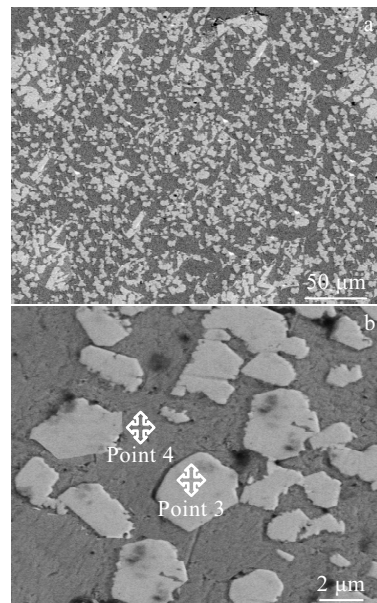


图 7 频率 7 kHz 下 Al_3Ti/Al 的显微组织

Fig.7 Microstructures of Al_3Ti/Al at current frequency of 7 kHz

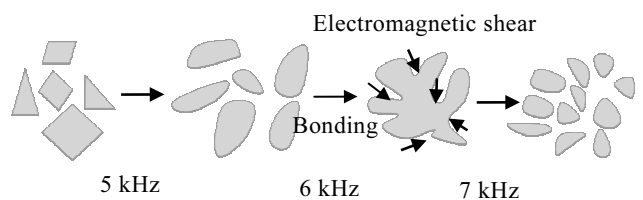


图 8 颗粒细化过程

Fig.8 Process of particle refinement

Al 中的 2 at%的溶解度，可以认为形成了 Al 和 Ti 的过饱和固溶体。

当频率进一步提高至 8 kHz 时，集肤效应显著，温度集中在熔体外侧，导致中心温度低(800±3 °C)，反应程度弱，Ti 纤维未完全反应(图 9a)。由于频率的增大，已生成的颗粒扩散性较好，但反应程度差，导致大量基体没有被颗粒覆盖(图 9b)，说明并不能一味地增大频率来获得更好的组织。

2.4 摩擦磨损性能

图 10 为载荷 10 N 时，Al₃Ti/Al 复合材料摩擦系数的测试结果。可以看出：当频率为 5 kHz 时，摩擦系数最大，在 1.0 左右波动，且波动振幅最大，依据文献[15]，较大的波动，表明存在较严重的粘着磨损。当频率升高至 6 kHz 时，摩擦系数有了显著的下落，由 1.0 下降至 0.5，且波动较少。当频率继续升高至 7 kHz 时，摩擦系数最低，为 0.2，且最终趋于稳定。但当频率升高至 8 kHz 时，摩擦系数不降反升，由 0.2 升高至 0.8。

结合组织形貌可知：当频率为 5 kHz 时，大量 Ti 纤维尚未完全反应，且分布不均匀。较软的 Ti 纤维并不能起到硬质相以及抵抗形变的作用，试样摩擦系数最大，耐磨性能最差。当频率提高至 6 kHz 时(图 6)，Ti 纤维与 Al 基体完全反应，生成的 Al₃Ti 覆盖住大量 Al 基体，试样的耐磨性能得到提高。当频率提高至 7 kHz 时，摩擦系数降到最低，结合图 7 可知，Al 基体与 Ti 纤维完全反应，且 Al₃Ti 颗粒在磁场作用下弥散分布，

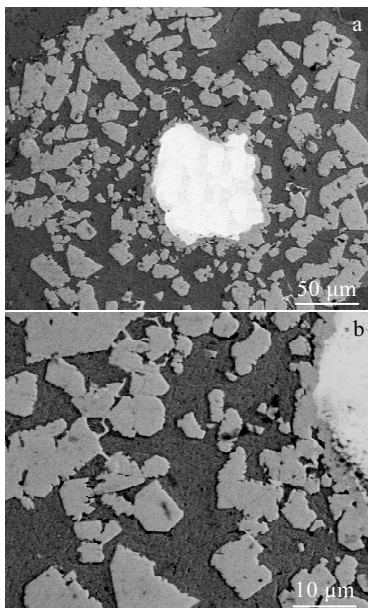


图 9 频率 8 kHz 下 Al₃Ti/Al 的显微组织

Fig.9 Microstructures of Al₃Ti/Al at current frequency of 8 kHz

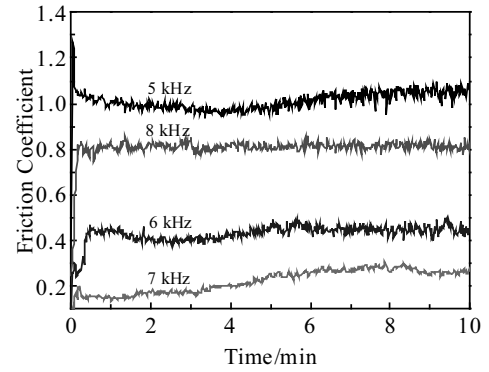


图 10 频率对 Al₃Ti/Al 材料摩擦系数的影响

Fig.10 Effect of frequency on friction coefficient of sample

Al 基体完全被覆盖。虽然此时存在硬度低、耐磨性差的 TiAl 相，但由于其含量较少，因此本实验不对此进行讨论。频率为 8 kHz 时，摩擦性能较差，结合组织形貌(图 9)可知，8 kHz 结果与 5 kHz 时类似，不过多讨论。

图 11 为不同频率下复合材料的磨损量。结果表明：频率为 5 kHz 时，Al₃Ti 复合材料磨损量最大，频率为 6 kHz 的磨损量次之，而频率为 7 kHz 的磨损量最少，而频率为 8 kHz 时磨损量又增加。得出的耐磨性结果与摩擦系数所得相同。

表面磨损形貌如图 12 所示。由图 12a 可以看出，频率 5 kHz 时，试样磨痕较深，且犁沟比较宽，并伴随有严重的粘着磨损痕迹。另外，可以看出表面颗粒存在有明显的脱落现象，在摩擦过程中，磨屑夹杂在复合材料与对偶件之中，造成更大程度的磨损。因此，5 kHz 时材料耐磨性能最差。频率为 6 kHz 下(图 12b)，磨痕表面犁沟变窄、变浅，磨损程度明显减轻，表面颗粒存在轻微的脱落。图 12c 为频率为 7 kHz 下复合

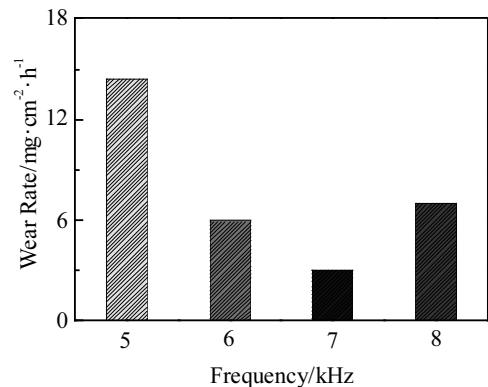
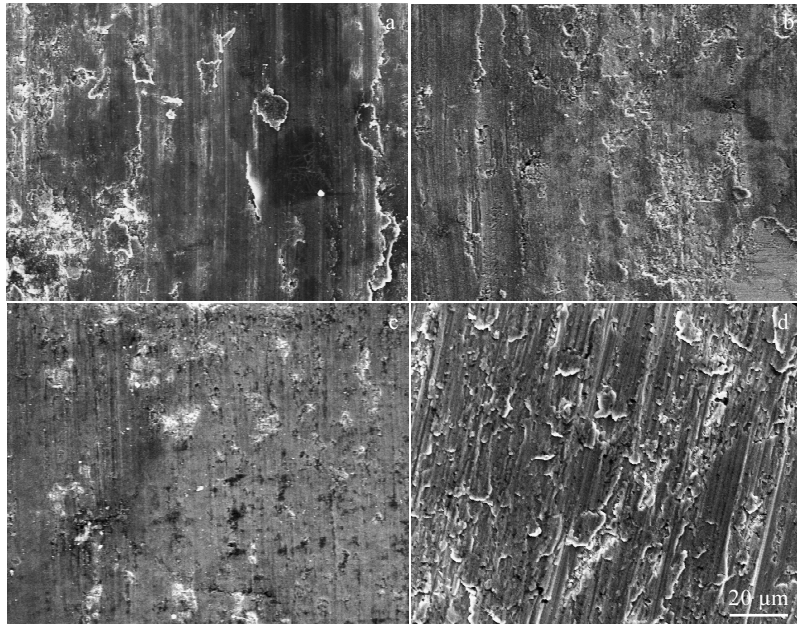


图 11 频率对 Al₃Ti/Al 复合材料磨损量的影响

Fig.11 Effect of frequency on wear of Al₃Ti/Al composites

图 12 Al₃Ti/Al 复合材料的磨损形貌Fig.12 Surface wear morphologies of Al₃Ti/Al composites: (a) 5 kHz, (b) 6 kHz, (c) 7 kHz, and (d) 8 kHz

材料的磨损形貌。磨痕表面平整、光洁，表面犁沟进一步变浅、变窄。颗粒的脱落以及粘着磨损现象消失，此时复合材料的耐磨性能最优，与摩擦系数所得结论吻合。随着频率继续增加至 8 kHz (图 12d)，材料的耐磨性能下降，犁沟变深且变宽，表面剥落痕迹明显，材料耐磨性能较差。

3 结 论

1) 以钛纤维为反应源，以金属 Al 为基体，通过施加感应加热产生的电磁场来加快铝钛原位反应速率，可制备出尺寸细小、分布均匀的 Al₃Ti 颗粒增强 Al 基复合材料。

2) 施加感应加热后，预判反应温度在 800 °C 左右，在频率 5 kHz 至 8 kHz 范围内，熔体均达到反应温度。随着频率增大，反应程度先增大后减小，颗粒先团聚，后经剪切力作用细化至 3 μm。

3) 钛/铝间反应的最佳工艺参数为频率 7 kHz、电流 8 A、反应时间 5 min。在此参数下，颗粒均匀分布，摩擦系数最低为 0.2，磨损量最小，耐磨性能最优。

参考文献 References

[1] Heim F M, Zhang Y Y, Li X D. *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 20(1): 1 700 605
 [2] Wang Hongtao(王洪涛), Chen Xiao(陈 巢), Bai Xiaobo(白小波) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1082

[3] Chen G, Song X G, Hu N et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 694: 539
 [4] Shi Wei(施 伟), Wang Shuqi(王树奇), Cui Xianghong(崔向红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 105
 [5] Lu Z C, Guo C H, Li P et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 708: 834
 [6] Niu Libin(牛立斌), Wang Xiaogang(王晓刚), Fan Zimin(樊子民). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1214
 [7] Abdollah S, Chen X, Claudio B et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(3): 657
 [8] Wu Qingjie, Yan Hong, Liu Yuan et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(3): 742
 [9] Lazurenko D V, Bataev I A, Mali V I et al. *Materials & Design* [J], 2018, 151: 8
 [10] Chen Hua(陈 华), Zhao Zhankui(赵占奎). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 301
 [11] Zhang Yuehong(张月红). *Dissertation for Master*(硕士论文) [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008
 [12] Xu Bingtong(徐柄桐), Zhang Rongxia(张荣霞), Wu Wei(吴为) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2017, 37(5): 15

- [13] Huang Kehui(黄科辉), Ke Liming(柯黎明), Xing Li(邢 丽) 2019, 285: 290
et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料
与工程)[J], 2011, 40(10): 1812
- [14] Nafari N, Yekani F, Aashuri H. *Solid State Phenomena*[J],
[15] Li Wei(李 微), Zhao Junwen(赵君文), Luo Qinglai(罗庆来)
et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料
与工程)[J], 2016, 45(10): 2664

Effect of Alternating Current Frequency on Microstructure and Properties of In-situ Synthesized Al₃Ti/Al Composites

Yan Yuting, Niu Libin, An Yujiao, Wang Shengya, Dang Lijuan, Yan Mengting, Fu Zhe
(Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China)

Abstract: Using metal Al as matrix and titanium fiber as reactive source, an Al₃Ti/Al composite was fabricated by applying induction heating, and the inductive magnetic field generated by the coil was used to promote the in-situ reaction rate of aluminum and titanium. The reaction temperature was preliminarily judged by differential thermal analysis (DTA) to be about 800 °C, and the obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and wear testers. The results show that when the alternating current frequency is 7 kHz, the current is 8 A, and the time is 5 min, the titanium fiber reacts with Al completely, and the dispersed distribution of Al₃Ti particles are in-situ obtained, and the average size of the particles reaches 3 μm. Under the condition of 10 N load using air as a medium, the friction coefficient decreases first and then increases with the increase of alternating current frequency. The friction coefficient at the frequency of 7 kHz is the lowest value of 0.2, the wear amount is the least, and the wear resistance is optimal.

Key words: titanium fiber; induction heating; in-situ reaction; wear resistance

Corresponding author: Niu Libin, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, P. R. China, Tel: 0086-29-85587373, E-mail: dy059@126.com