

体育设备用 $TiAl_3/ADC12$ 复合材料的力学性能及耐腐蚀性能研究

田浏阳^{1, 2}, 韩延歌², 马 力³

(1. 河南质量工程职业学院 基础部, 河南平顶山 467000; 2. 河南质量工程职业学院 人文艺术学院, 河南平顶山 467000; 3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315250)

摘要: 采用超声振动法制备体育设备用 $TiAl_3/ADC12$ 复合材料, 利用光学显微镜、X射线衍射仪、扫描电镜、能谱分析仪和万能试验机研究了超声时间对复合材料的微观组织、力学性能和耐腐蚀性能的影响。结果显示, 适当的超声时间使得复合材料的微观组织更细化, $TiAl_3$ 增强相的尺寸较小, 分布均匀, 呈现为沿一定方向生长的长条状。增大超声时间, 复合材料的密度、硬度、拉伸强度先增大后减小, 伸长率先减小后增大。在超声时间为90 s时, $TiAl_3/ADC12$ 复合材料的微观组织细化最明显, 初生 $\alpha-Al$ 颗粒尺寸最小、形貌最圆整, 复合材料的密度、硬度、伸长率和拉伸强度达到最大值, 腐蚀面的腐蚀坑变小, 腐蚀面积和腐蚀产物减少。

关键词: $TiAl_3/ADC12$; 复合材料; 微观组织; 力学性能; 耐腐蚀性能

作者简介:

田浏阳(1975-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事大学体育教育训练学工作。
E-mail: liuyt75@126.com

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)04-0437-06

基金项目:

2020年度浙江省重点研发计划立项项目(2020A01036)。

收稿日期:

2021-08-24 收到初稿,
2021-10-11 收到修订稿。

铝合金由于其良好的机械加工性能、强度高、塑性好等特点, 在各行业中得到广泛的应用^[1-3]。作为一种高性能轻质材料, 铝合金逐渐在体育设备领域得到了应用^[4-6]。但由于发展的需要, 对铝合金的要求也越来越高, 不断有新兴的材料制备方法来制备铝合金, 以提高其性能, 例如机械搅拌法^[7]、超声振动法^[8-10]等。近年来, 由于对材料性能的大幅度提升, 金属基复合材料受到了大量的关注^[11-13], 在各行业得到了应用。Wang等人^[14]研究了La改善A356-2.5wt% TiB_2 复合材料的力学性能, 发现其伸长率达到基体的两倍。朱晓波^[15]通过锻造法制备汽车用石墨烯增强铝基复合材料, 研究了锻造工艺对其影响, 优化了锻造工艺参数。随着材料的始锻温度、终锻温度和锻造比的增加, 材料的冲击吸收功先增大再减小, 而磨损体积先减小再增大。然而, 对铝基复合材料的研究大部分还是有关其力学性能的提升, 改性处理后铝基复合材料的腐蚀行为在很大程度上仍未得到研究。由于体育设备常年暴露在户外, 容易遭受酸雨的腐蚀, 短时间内就会因腐蚀而失效, 导致其使用寿命较短。本研究除了研究利用超声时间对 $TiAl_3$ 增强铝基复合材料的微观组织、力学性能的影响之外, 还研究了耐腐蚀性能的影响, 探讨了其腐蚀机理, 为户外体育器材延长使用寿命提供理论依据。

1 试验材料与方法

本试验是以ADC12铝合金为原料, 各组试样处理工艺及化学成分如表1所示。在真空干燥箱中100℃下干燥Ti晶须(丝径50 μm , 长度100 μm , 纯度99.3%)1h, 以去除粉末中的结晶水。同时, 将用砂纸去除了表面氧化物的ADC12铝合金置于石墨坩埚中, 放入电阻炉中加热至780℃, 待铝合金完全熔化后, 将Ti纤维用铝箔纸包裹好分批次加入到铝合金熔体中去(Ti纤维含量占总体的4.0%), 同时施加超声振动, 超声时间分别为30、60、90、120s。然后将熔体在780℃等温保持约半小时, 以确保反应的充分进行。待反应完全后, 将熔体倒入预热好的拉伸金属模具内(200℃)。

表1 试样化学成分
Table1 Chemical compositions of the samples $w_B/\%$

合金	Ti	Si	Cu	Fe	Mn	Zn	Al
ADC12	-	11.02	3.21	0.43	0.38	0.71	余量
TiAl ₃ /ADC12	4.00	11.08	3.18	0.41	0.45	0.73	余量

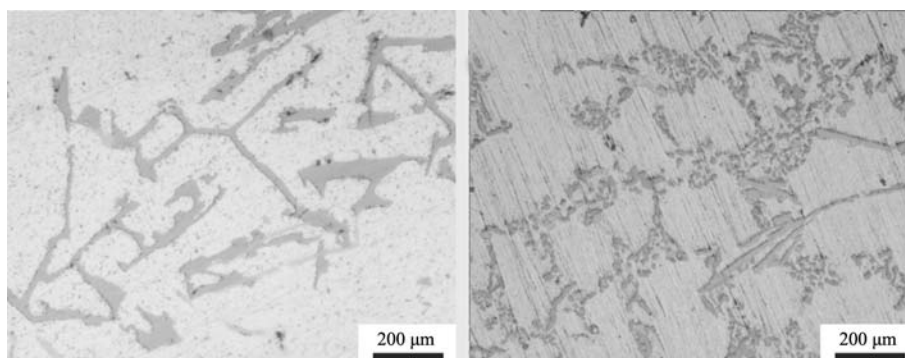
首先, 将铸锭样品切割成小块, 镶嵌制成金相试样, 再进行研磨、抛光、清洁和干燥。然后, 用0.7%的氢氟酸溶液腐蚀样品, 并利用光学显微镜和自带能谱仪的扫描电镜观察其微观结构。利用万能试验机对复合材料拉伸棒在室温下以0.5 mm/min的速度进行拉伸试验, 测试其力学性能。在进行腐蚀试验之前, 将复合材料的腐蚀测试面切割成10 mm × 10 mm大小, 研磨、抛光、清洁和干燥制成试样, 并用乙醇脱脂, 只预留一个面积为10 mm × 10 mm的平面作为腐蚀面, 其他面用无机胶水封住, 然后将试样沉入在pH值为5.6的H₂SO₄溶液中, 每隔3 h测量腐蚀样品的质量。在每组试验中, 使用电子天平进行测量, 三次测量取平均值。最后使用扫描电镜与能谱仪观察和分析腐蚀表面形貌。在相同的腐蚀参数下, 根据试样的重量损失来确定试样的平均腐蚀速率。

2 试验结果与分析

2.1 基体和复合材料的微观组织

图1是基体和复合材料在光学显微镜下的微观组织图, 图1a中可以看出基体ADC12铝合金的Si相呈现出长针状结构, 尺寸较大, 且初生 α -Al相没有明显的晶界。图1b是TiAl₃/ADC12复合材料的微观组织图, 复合材料的微观组织得到了明显细化, Si相由长针状转变为颗粒状, 长径比和尺寸明显变小。

对复合材料进行XRD测试分析, XRD分析结果如图2a所示, 发现除了Al峰、Si峰和Al₂Cu峰之外, 复合材料中还有TiAl₃峰的存在, 这就证明有TiAl₃新相生成。图2b中, TiAl₃相呈现为长棒状颗粒, 且分布较均匀, 主要是由于TiAl₃纵向存在的大量台阶为原子迁移提供了位置, 比横向上克服热力学阻碍更小, TiAl₃相纵向生长快于横向生长, 而且Al原子和Ti原子发生反应, 以共格或半共格方式优先生成TiAl₃相, 并在超声振动引起的声流效应下, 沿着涡流的方向生长, 纵向生长速度大于横向生长速度, 形成具有一定长径比的长条状TiAl₃相。

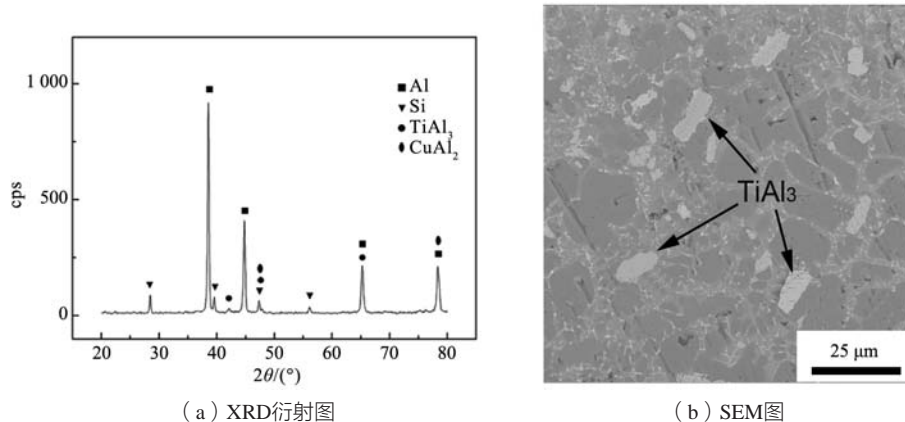


(a) ADC12铝合金

(b) TiAl₃/ADC12复合材料

图1 基体和复合材料微观组织

Fig. 1 Microstructures of the matrix and composite



(a) XRD衍射图

(b) SEM图

图2 复合材料XRD衍射图和SEM图

Fig. 2 XRD result and SEM image of the composite

2.2 超声时间对复合材料微观组织的影响

图3是不同超声时间处理下复合材料的微观组织,同时利用IPP图像分析软件对晶粒细化进行定量分析。当超声时间为30 s时,复合材料微观组织虽有晶界但不明显,如图3a所示,但初生 α -Al颗粒粗大,平均晶粒尺寸为102 μm ,这主要是由于超声时间较短,超声作用在熔体中的效果不明显。如图3b所示,超声时间为60 s时,复合材料微观组织明显细化,平均晶粒尺寸为83 μm ,超声振动产生空化效应和声流效应,空化效应产生的微气泡破裂使得局部产生瞬时高温高压,声流效应使破碎的粗大晶粒分布均匀,最终使得微观组织细化。当超声进行了90 s时,如图3c所示,超声振动对复合材料微观组织的细化效果更明显,平均晶粒尺寸细化到46 μm 。当增大超声时间至120 s时,从图3d中可看出,复合材料微观组织变化不大,平均晶粒尺寸为52 μm ,可能是由于超声振动对复合材料的细化效果达到极致。这说明适当的超声时间对复合材料的微观组织细化最明显^[16]。

2.3 超声时间对复合材料力学性能的影响

表2是不同超声时间下复合材料密度、硬度和力学性能。从表中可知,随着超声时间的增加,复合材料密度、硬度、拉伸强度和伸率先增大后减小,并在超声时间为90 s时达到极值。证明最佳的超声时间为

90 s,此时复合材料的力学性能达到最佳,密度和硬度最大。

2.4 超声时间对复合材料腐蚀性能的影响

为分析不同超声时间制备的复合材料的耐腐蚀性能,使用腐蚀失重法来计算腐蚀速率。图4显示了复合材料在腐蚀液中浸没不同时间的腐蚀速率,可以明显看出,随着腐蚀时间的增加,不同超声时间制备的复合材料腐蚀速率均不断增大,但在腐蚀相同的时间时,超声时间为90 s的复合材料的腐蚀速率均最小。当腐蚀时间达到24 h时,基体ADC12铝合金的腐蚀速率为0.178 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,超声时间为90 s时复合材料的腐蚀速率为0.09 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,耐腐蚀性能大幅度提升。这证明超声时间为90 s时,复合材料的耐腐蚀性能最佳。

图5为不同超声时间下复合材料在腐蚀24 h后的腐

表2 不同超声时间下复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of the composites with different ultrasonic vibration times

超声时间/s	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	硬度HV	拉伸强度/MPa	伸长率/%
30	2.65	88.1	196.3	2.14
60	2.74	94.7	217.2	2.36
90	2.89	104.4	228.5	2.64
120	2.75	101.2	221.2	2.53

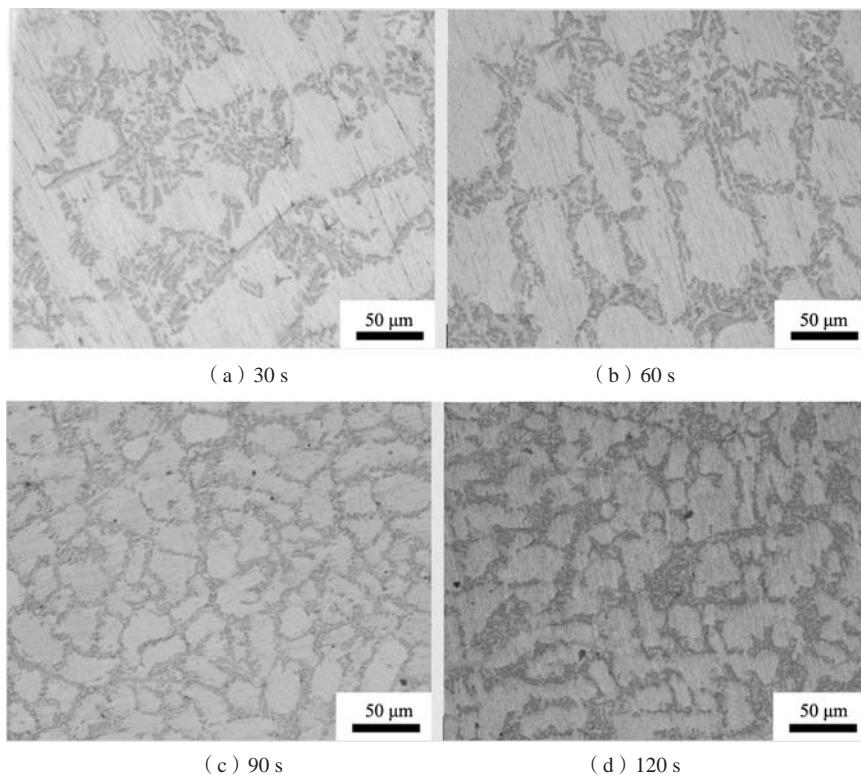


图3 不同超声时间下复合材料的微观组织

Fig. 3 Microstructures of the composites with different ultrasonic vibration times

蚀表面SEM图。图5a中显示的超声时间为30 s时,复合材料腐蚀表面有较大较深的腐蚀坑、较厚的剥落层和较多的亮白色腐蚀产物。从图5b中可以看出,超声时间为60 s时,复合材的腐蚀表面有较小的腐蚀坑、较薄的剥落层和较少的亮白色腐蚀产物。如图5c所示,超声时间为90 s时,复合材料腐蚀表面腐蚀坑更小,发生腐蚀面积更小,腐蚀产物也更少。图5d中,超声时间为120 s的复合材料腐蚀表面相比于图5c,腐蚀坑较大较深,腐蚀产物也更多。这进一步证明超声时间为90 s时,复合材料的耐腐蚀性能最佳。

2.5 腐蚀机理研究

当将试样浸没在pH值为5.6的 H_2SO_4 溶液中时,在试样表面发生了腐蚀。如图6a所示,基体的微观组织较粗糙, H^+ 离子很容易侵入到基体内,与Al发生反应,生成 H_2 ,此时腐蚀坑较大。如图6b所示,腐蚀坑变小,复合材料微观组织细化, α -Al相有了明显的晶界,阻碍了 H^+ 离子的扩散和深入,且 α -Al的表面积相与阴极相Si的表面积比发生变化,正是这种晶粒细化使得复合材料的耐腐蚀性相比基体有所提升,致密的结构起到了有效地耐腐蚀晶界强化作用。而且,晶粒细化导致局部电位增大和阴极阳极面积的变化,阳极相初生 α -Al的表面积与作为阴极的Si相表面积比增大,

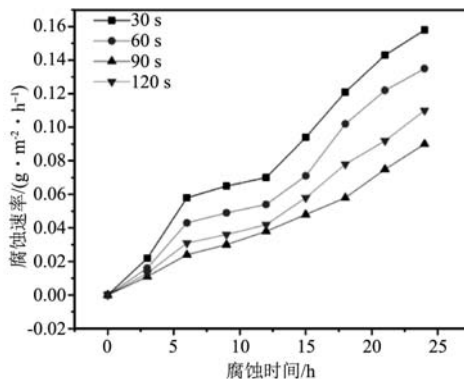


图4 复合材料腐蚀速率

Fig. 4 Corrosion rate of the composites

形成了一种大阳极-小阴极的电化学腐蚀^[17],最终导致腐蚀电流密度减小。法拉第腐蚀电流密度 I_F^g 可由公式得出:

$$I_F^g = \frac{(E^c - E^a)}{\frac{a}{c} \rho^c + \rho^a + \rho_s} \quad (1)$$

式中: E^c 表示阴极开路电位, E^a 表示阳极开路电位, a 、 c 分别表示阳极和阴极的表面积, ρ^c 、 ρ^a 和 ρ_s 分别为阴极极化、阳极极化和腐蚀液电阻率。超声时间变化使微观组织发生变化,阳极相 α -Al的表面积相与阴极相Si的表面积比值先变大后减小,导致腐蚀电流密度先

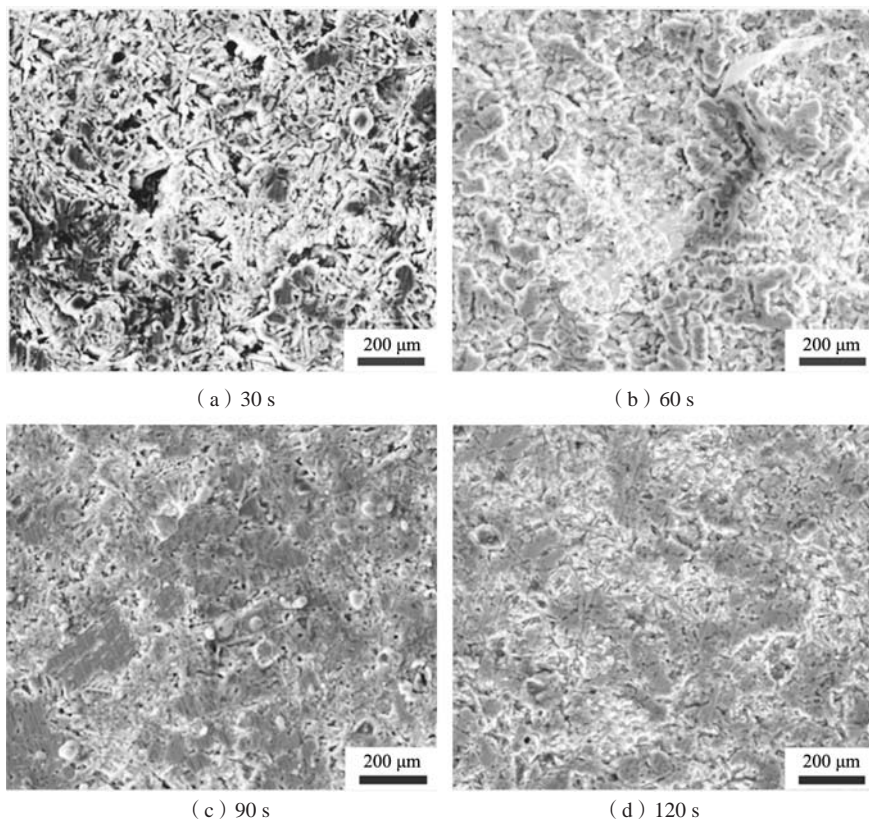


图5 不同超声时间下复合材料腐蚀表面SEM图

Fig. 5 SEM images of corrosion surfaces of the composites with different ultrasonic vibration times

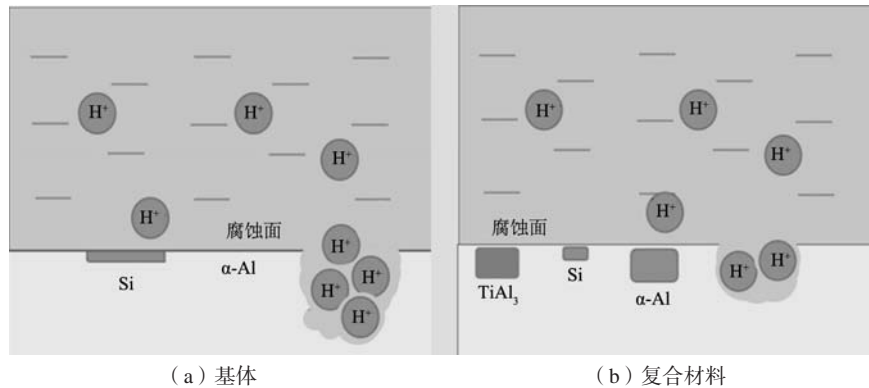


图6 腐蚀机理图

Fig. 6 The diagram of the corrosion mechanism

变小后变大，复合材料的耐腐蚀性能先变强再变弱。

3 结论

(1) 相比于基体，超声振动制备TiAl₃/ADC12复合材料的微观组织更细化，初生α-Al颗粒尺寸更小、形貌更圆整，TiAl₃颗粒尺寸较小，且分布均匀，呈现为沿一定方向上生长的长条状。

(2) 随着超声时间的增加，复合材料微观组织更细化，当超声时间到90 s时，微观组织细化最明显，平

均晶粒尺寸为46 μm，继续增大超声时间，微观组织几乎不变化。复合材料密度、硬度和拉伸强度先增大后减小，伸长率先减小后增大。当超声时间为90 s时，复合材料力学性能和耐腐蚀性能提升最明显。

(3) 超声振动制备TiAl₃/ADC12复合材料的腐蚀表面腐蚀坑变小，腐蚀面积减小，腐蚀产物变少，这都是细晶强化的作用，阻碍H⁺离子扩散至材料内部，同时形成一种大阳极-小阴极的现象。

参考文献:

- [1] 何芳, 庄林忠, 何国元, 等. 汽车轮毂用A356铝合金合金化的研究进展 [J]. 铸造, 2021, 70 (4): 431-437.
- [2] 冀进, 石利军, 胡杨, 等. 变形次数对LC4合金T6态组织与性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2012, 41 (6): 144-146.
- [3] 王萍, 金晓杰, 李辉, 等. 7A75铝合金热加工图及微观组织演变规律 [J]. 塑性工程学报, 2020, 27 (11): 182-187.
- [4] 刘欣, 秦宇. 加热方式对体育器材用5052铝合金锻压件性能的影响 [J]. 轻合金加工技术, 2017, 45 (2): 42-46.
- [5] 王道君. 体育器材用镁合金/铝合金异质FSW接头的疲劳性能研究 [J]. 热加工工艺, 2015, 44 (9): 228-230.
- [6] 刘献国, 李文龙. 热处理过程中体育器材用3104铝合金的再结晶行为分析 [J]. 铸造技术, 2015, 36 (5): 1164-1166.
- [7] 许朋朋, 王连登, 陈晓, 等. 内冷式搅拌法制备不同铝合金半固态浆料工艺研究 [J]. 铸造, 2016, 65 (2): 141-145.
- [8] 李军文, 桃野正, 付莹. 超声波功率对铸锭内的气孔及组织细化的影响 [J]. 铸造, 2007, 56 (2): 152-152.
- [9] 王永飞, 赵升吨, 樊晓光, 等. 超声振动法制备铝合金半固态坯料的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49 (10): 3569-3575.
- [10] 孙勇辉, 闫洪, 陈小会, 等. 超声振动法制备半固态TiAl₃/A356复合材料浆料的微观组织演变 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48 (1): 39-43.
- [11] 王波, 徐颖梅, 赵东宏. 汽车活塞用铝基复合材料的组织与力学性能 [J]. 铸造, 2021, 70 (1): 79-85.
- [12] 沈玲莉, 陆宝山, 季业益, 等. 基于摩擦搅拌法的镍颗粒增强铝基复合材料的强化机制与力学性能 [J]. 材料热处理学报, 2020, 41 (11): 11-21.
- [13] 张强, 蔡璋文, 董兰静, 等. Ti₂AlC陶瓷弥散增强Al基复合材料的制备及剪切性能 [J]. 材料导报, 2020, 34 (20): 20086-20090.
- [14] WANG T, ZHAO Y, CHEN Z, et al. The bimodal effect of La on the microstructures and mechanical properties of in-situ A356-TiB₂ composites [J]. Materials & Design, 2015, 85 (15): 724-732.
- [15] 朱晓波. 锻造工艺参数对汽车用石墨烯增强铝基复合材料的影响 [J]. 热加工工艺, 2020, 49 (23): 80-83.
- [16] 李军文, 付莹, 桃野正. 超声波处理时间对铝合金铸锭内的气孔生成及细化的影响 [J]. 铸造技术, 2006, 27 (10): 1063-1066.
- [17] 杨青, 朱立群, 李卫平, 等. 不同厚度铝合金试样的应力腐蚀开裂特性研究 [J]. 稀有金属, 2014, 38 (4): 581-588.

Study on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of TiAl₃/ADC12 Composites Used for Sports Equipments

TIAN Liu-yang^{1,2}, HAN Yan-ge², MA Li³

(1. Foundation Department, Henan Quality polytechnic, Pingdingshan 467000, Henan, China; 2. College of Humanities and Art, Henan Quality polytechnic, Pingdingshan 467000, Henan, China; 3. Chinese Academy of Sciences, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Ningbo 315250, Zhejiang, China)

Abstract:

TiAl₃/ADC12 composites for sports equipment were prepared by ultrasonic vibration method. The effects of ultrasonic vibration time on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the composites were studied by optical microscope, X-ray diffractometer, scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer and universal testing machine. The results showed that the microstructure of the composite was refined with appropriate ultrasonic time, and the size of TiAl₃ was smaller and the distribution was uniform, and the morphology of the TiAl₃ was a long strip shape growing along a certain direction. With the increase of the ultrasonic time, the density, hardness and tensile strength of the composites first increased and then decreased, and the elongation first decreased and then increased. When the ultrasonic time was 90 s, the microstructure of the TiAl₃/ADC12 composite was the most refined and the primary α -Al phase was the smallest and roundest. The density, hardness, elongation and tensile strength of the composites reached the maximum. The corrosion pits on the corrosion surface became smaller and the corrosion area and corrosion products decreased.

Key words:

TiAl₃/ADC12; composites; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance
