

(AlN+ZrB₂+Al₂O₃)/6061Al 复合材料的制备及其力学性能

刘玲玉¹, 卞一涵¹, 刘桂亮², 高通¹, 刘相法¹

(1. 山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东济南 250061;

2. 山东吕美熔体技术有限公司, 山东济南 250061)

摘要: 采用搅拌铸造法制备了(AIN+ZrB₂+Al₂O₃)/6061Al复合材料, 对热挤压后复合材料中的物相组成进行了分析, 力学性能进行了测试, 并研究了热处理工艺对其力学性能的影响。结果表明: ZrB₂、Al₂O₃和AlN微纳米粒子沿挤压方向呈流线状分布, 显著提高了6061合金的室温与高温强度; 随着热暴露时间的延长, 复合材料的抗拉强度表现出先升高后降低的趋势; 制备的复合材料在160 °C的极限抗拉强度可达325 MPa, 300 °C时仍可保持在165 MPa。

关键词: 复合材料; 颗粒增强; 6061合金; 力学性能; 高温强度

金属基复合材料具有高强度、高刚度、耐磨及耐高温等优良特性, 在航空、航天和汽车领域具有巨大的应用潜力^[1-2]。铝合金本身具有质量轻、密度小、易加工等特点, 是金属基复合材料中常用的基体材料之一, 而颗粒增强铝基复合材料以其成本低、易于生产、性能优异而受到广泛关注^[2-3]。Al₂O₃、ZrB₂、AlN等陶瓷颗粒常作为铝基复合材料的增强相。Al₂O₃粒子在室温和高温下都具有优异的强度、良好的耐磨性和化学稳定性; ZrB₂粒子具有良好的高温性能和导热性能, 对铝基体具有增韧作用; AlN粒子的热膨胀系数小, 导热性能和热稳定性好, 是理想的高温强化相^[4-6]。

颗粒增强铝基复合材料的制备技术有多种, 其中搅拌铸造法具有制造成本低、工艺简单、产品质量好等特点, 故而被广泛应用^[1, 3]。6061铝合金耐蚀性好, 近年来在某地下油气勘探部件上的应用得到了行业关注, 该部件稳定工作温度为160 °C左右。因此, 本研究采用搅拌铸造法制备了(AIN+ZrB₂+Al₂O₃)/6061Al复合材料并对其进行了热挤压变形, 分别对其室温强度及160 °C、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C下的高温强度进行了测试。同时, 与6061合金相对比, 研究了热暴露时间对其力学性能的影响。

1 材料与方法

试验所用原料为99.7%工业纯铝、99.9%的结晶硅、99.9%的电解锰、99.95%的紫铜、99.9%的纯铁和Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃中间合金^[7]。首先, 用中频炉将工业纯铝加热熔化, 依次向熔体中加入Si、Cu、Fe、Mn等原料, 待熔体均匀后, 向其中加入10wt.%的Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃中间合金, 控制熔体温度在720 °C, 用六氯化乙烷(C₂Cl₆)进行精炼处理, 并于清理浮渣后进行浇注。模具温度控制在300 °C, 铸件尺寸为Φ100 mm×500 mm, 试样标记为6061-AZA。为对比Al₂O₃、AlN和ZrB₂粒子引入前后6061合金组织与性能的变化, 用上述工艺同时制备了对照组的6061合金, 其名义成分为Al-1Mg-0.6Si-0.3Fe-0.2Cu-0.15Mn-0.1Cr-0.1Zn, 表为1所制备的6061和6061-AZA的实际成分。

将6061和6061-AZA铸锭置于箱式热处理炉中进行均匀化处理, 均匀化处理温度

作者简介:

刘玲玉(1996-), 女, 硕士生, 主要研究方向为耐热高强铝合金组织性能及成形性。电话: 18804623286, E-mail: liulingyu1996@163.com
通讯作者:
高通, 男, 博士, 副教授。电话: 13583183371, E-mail: tgao@sdu.edu.cn

中图分类号: TB331;TG249
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2020)11-1151-07

基金项目:

国家自然科学基金重点项目(51731007)。
收稿日期:
2020-05-29 收到初稿,
2020-07-15 收到修订稿。

表1 6061和6061-AZA铝合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of 6061 and 6061-AZA aluminum alloys

合金	Mg	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	B	Zr	其他	Al
6061	1.17	0.69	0.39	0.18	0.07	0.05	0.13	0.01	0.004	—	≤0.2	余量
6061-AZA	0.97	0.68	0.37	0.23	0.13	0.08	0.11	0.04	0.713	≥0.25	≤1	余量

为550 ℃，时间为10 h。均匀化处理后，在500 ℃下将铸锭挤压成 $\Phi 14$ mm的棒材。挤压后棒材的T6热处理工艺为：550 ℃固溶处理8 h+175 ℃时效处理24 h。

宏观金相的观察和图像采集利用LEICA DM 2700M式光学显微镜，为显示基体中第二相的分布状态，利用ImageJ软件对图像进行了处理。复合材料性能测试采用WDW-100D微机控制电子式万能试验机，扫描电镜采用日本日立HitachiSU-70型场发射扫描电镜（FESEM，Field Emission Scanning Electron Microscope）。

根据GB/T 228—2010要求，将热处理后的棒材加工成如图1a所示的室温拉伸试棒和图1b所示高温拉伸试棒，拉伸速率设定为2.0 mm/min。为获得6061和6061-AZA合金的瞬时高温强度，将试棒分别加热至160 ℃、200 ℃、250 ℃、300 ℃和350 ℃，待温度稳定后保温30 min，进行拉伸测试。此外，为探究热暴露过程对材料性能的影响，选取热暴露温度为160 ℃，试验在大气氛围下的8401-1AX型高温箱中进行，热暴露时间分别设置为50 h、100 h、200 h和400 h，并对试棒进行高温拉伸。每组样品至少测试3根试棒，取其平均值作为测试结果。

2 结果与分析

2.1 微观组织分析

选用的Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃中间合金FESEM微观组织如图2a所示，结合图2b所示的面扫描结果可知：合金中的粒子尺度大小不等，ZrB₂和Al₂O₃平均尺寸在300 nm左右，Al₂O₃颗粒呈灰色，形状为不规则球形，ZrB₂粒子呈白色，形状为规则球形；而AlN颗粒相互连接形成絮状颗粒团，粒子尺寸在100 nm以下。

图3a、b分别是6061合金挤压杆的横向和纵向截面组织。可以看出，6061合金中的第二相在横截面上均

匀分布，而在纵截面上呈现流线状分布，这是由挤压过程所造成的。图3c是挤压后6061-AZA复合材料横截面的微观组织：AlN、ZrB₂和Al₂O₃聚集成了粒子团，其中，小粒子团分布相对均匀，大粒子团数目较少且主要分布在挤压杆的心部，直径在200 μ m左右，这是挤压过程中心部位变形程度较小所致。图3d是该复合材料纵截面的微观组织，粒子团在纵向截面上沿着挤出方向呈流线状分布，且流线的长度和宽度不同。

图4为两种合金经ImageJ软件处理后的微观组织。从第二相的分布可以看出，两种合金的晶粒尺寸在同一数量级，这是由于两种合金均经过了挤压变形，相比于大变形工序对晶粒尺寸的影响作用，粒子团的影响不再明显。

图5a为上述6061-AZA复合材料纵截面典型区域的FESEM图，清晰展现了粒子线的形态，图5b为粒子线内部的微观组织图。可以看出，尽管粒子线呈现出不同宽度，材料整体组织表现出不均匀性，但粒子团内部的粒子依然保持了原始的尺寸和形态，说明了中间合金中AlN、ZrB₂和Al₂O₃粒子在加入到6061合金中后，保持了较好的稳定性。

图6a、b分别为未经热处理的6061和6061-AZA挤压杆横截面典型区域的面扫描结果。从图中可以看出，6061合金中第二相主要为Mg₂Si相和AlSi（Fe，Mn，Cr）相。其中，Mg₂Si相呈现短棒状分布在晶界上（图6a），这是由于其铸态下的蠕虫状形态在挤压过程中发生破碎^[8]；AlSi（Fe，Mn，Cr）相则是由于Mn和Cr元素参与到了AlSiFe相的形成过程中^[9]。从图6b可知，6061-AZA合金中除了引入的纳米粒子团外，其主要强化相的形态、尺寸与6061无明显差别。

2.2 力学性能分析

图7为室温和160 ℃下6061和6061-AZA合金的拉伸

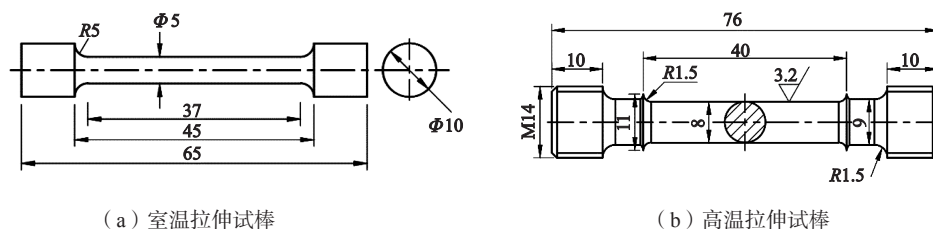
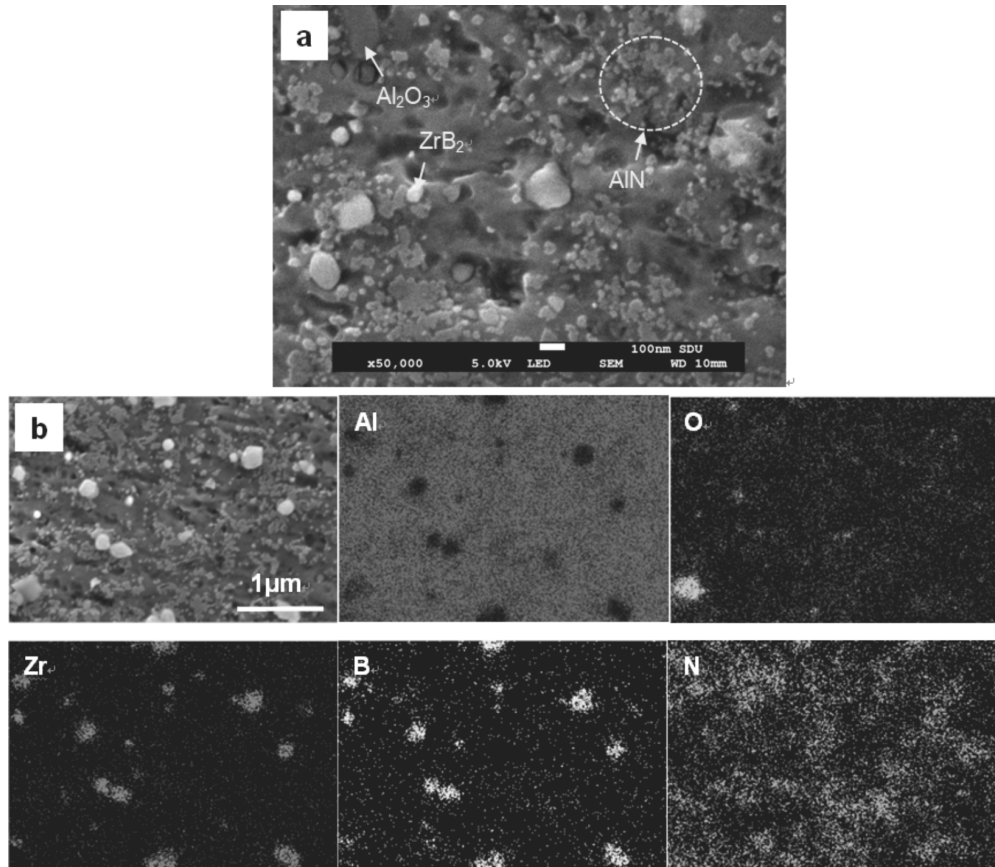


图1 拉伸试棒示意图

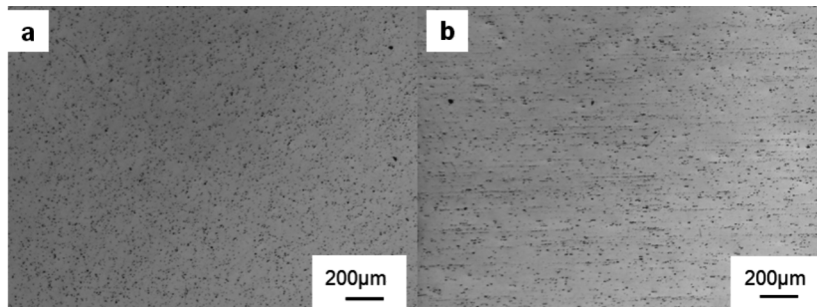
Fig. 1 Schematic diagram of tensile test bar



(a) Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃中间合金的微观组织；(b) 典型区域的面扫描结果

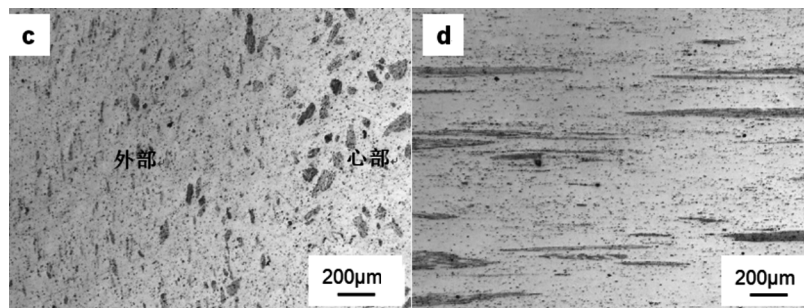
图2 Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃中间合金微观组织

Fig. 2 Microstructure of Al-16.5AlN-4.8ZrB₂-4.2Al₂O₃ master alloy and its map scanning results



(a) 6061合金挤压后横截面

(b) 6061合金挤压后纵截面

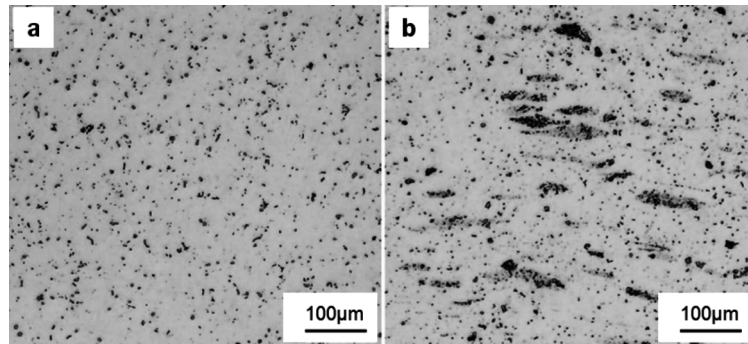


(c) 6061-AZA挤压后横截面

(d) 6061-AZA挤压后纵截面

图3 6061与6061-AZA复合材料的微观组织

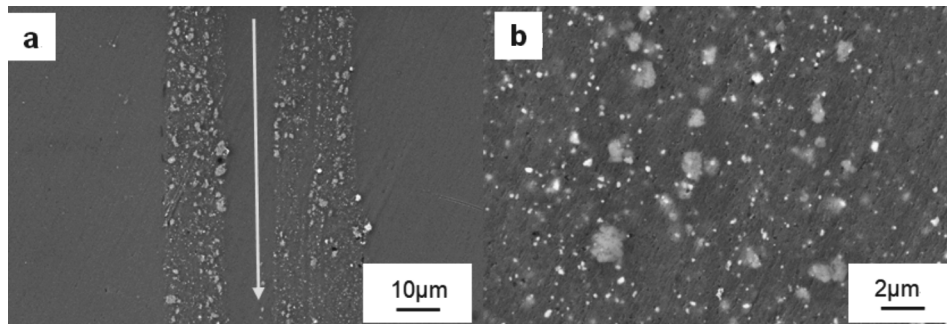
Fig. 3 Cross-sectional and longitudinal microstructure of 6061 and 6061-AZA alloys



(a) 6061合金挤压后横截面 (b) 6061-AZA挤压后纵截面

图4 6061与6061-AZA经ImageJ软件处理后的微观组织

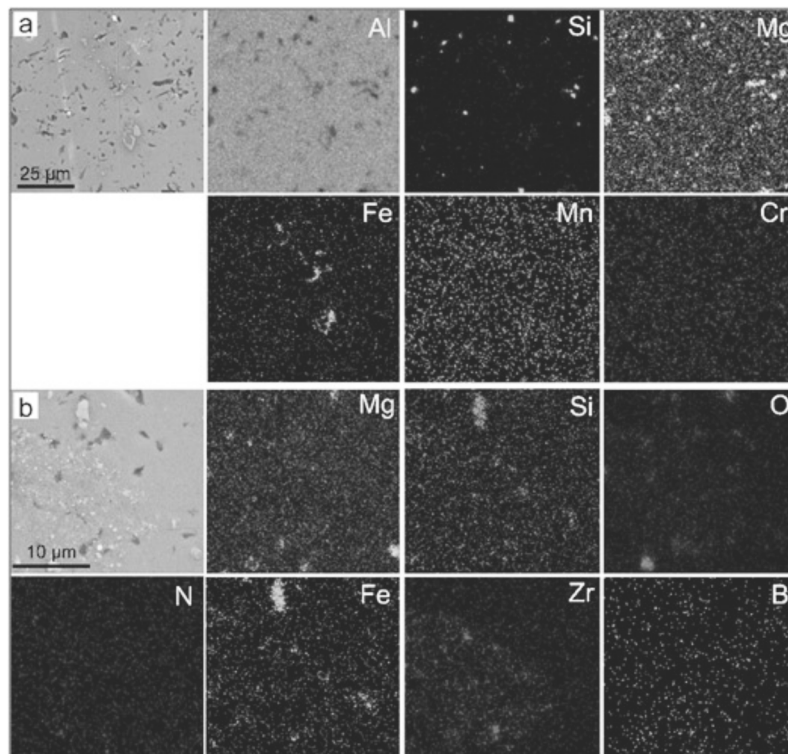
Fig. 4 Microstructure of 6061 and 6061-AZA composites (images have been modified by ImageJ software)



(a) 6061-AZA挤压后纵截面 (b) 6061-AZA合金粒子区域组织

图5 6061-AZA复合材料的FESEM图

Fig. 5 FESEM image of 6061-AZA composite material



(a) 6061; (b) 6061-AZA

图6 6061和6061-AZA挤压杆横截面扫描结果

Fig. 6 Map scanning results of 6061 and 6061-AZA

数据。相比于6061合金，添加了AlN、ZrB₂和Al₂O₃粒子的6061-AZA合金的室温抗拉强度得到明显提升，其伸长率相应地有一定程度的下降，但依旧保持在12%以上。在160℃拉伸时，复合材料的极限抗拉强度可达325 MPa，相比于6061合金提高了14%。6061合金在添加强化粒子前后的性能变化，初步证明了AlN、ZrB₂和Al₂O₃粒子的复合强化效果。

为进一步探究AlN、ZrB₂和Al₂O₃粒子高温强化效果的稳定性，对6061和6061-AZA合金开展了热暴露试验。如图8所示，在160℃下，随着热暴露时间的延长，两种材料的抗拉强度和伸长率都呈现先增加后减少的趋势，对于该试验条件下的6061和6061-AZA来说，其强度达到峰值的时间不同，分别约为50 h和100 h；随着热暴露时间的继续增加，材料的强度持续降低。相比于6061合金，6061-AZA在各热暴露条件下表现出更高的强度。

为进一步评定AlN、ZrB₂和Al₂O₃粒子对6061合金高温强度的影响，在上述研究基础上，将6061-AZA分别在200℃、250℃、300℃、350℃进行高温拉伸，结果如图9所示。从图中可以看出，随着拉伸温度的上升，材料的抗拉强度不断下降，但在300℃时还能保持在165 MPa，表现出优异的高温强化效果。

2.3 分析与讨论

由6061和6061-AZA合金的微观组织分析可知，两种合金热处理前的第二相均为Mg₂Si和AlSi(Fe, Mn, Cr)相，不同的是6061-AZA合金中还存在纳米粒子团。图10为6061合金固溶处理后的微观组织分析结果，可以看出合金中仅剩呈流线分布的AlSi(Fe, Mn, Cr)相(图10a)，而Mg₂Si相已溶解到基体中(图10b)。6061合金固溶处理过程导致Mg₂Si相溶解入α-Al晶粒中而形成过饱和固溶体，其在随后的时效过程中可析出β'沉淀相，这些弥散分布于基体中的沉淀相可起到阻碍位错运动、晶界滑移的作用，从而使材料的室温和高温强度得到提高^[10-13]。然而，如果温度过高，沉淀相会发生粗化或相变，且铝合金基体会发生软化，导致材料的力学性能下降，因而其性能伴随着时效时间往往表现出显著的“先增加后降低”的趋势。

上述结果表明：在6061合金的基础上，以Al-AlN-ZrB₂-Al₂O₃中间合金的形式向合金中加入微纳米强化粒子，该思路是可行的。由于中间合金中的粒子本身与基体Al有良好的界面结合，将其引入到6061熔体中，可有效避免颗粒增强体与基体之间难润湿的问题。分析认为，纳米粒子的引入不仅对材料的强度产生直接贡献，还可能与沉淀相产生交互作用，从而改变材料

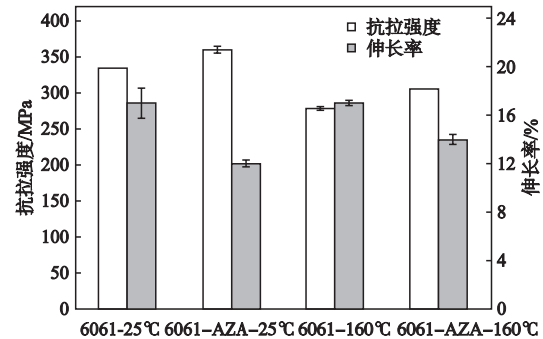


图7 6061和6061-AZA的室温和160℃拉伸性能
Fig. 7 Tensile properties of 6061 and 6061-AZA at room temperature and 160℃

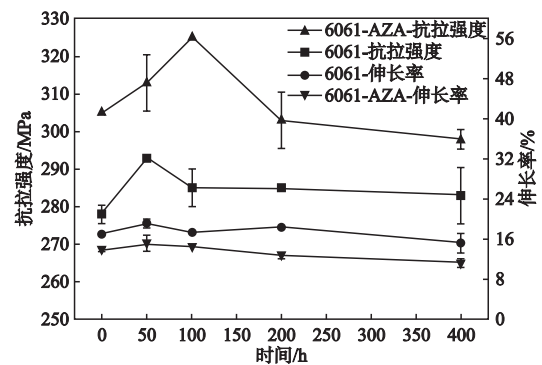


图8 160℃热暴露后6061和6061-AZA的拉伸性能
Fig. 8 Tensile properties of 6061 and 6061-AZA after thermal exposure at 160℃

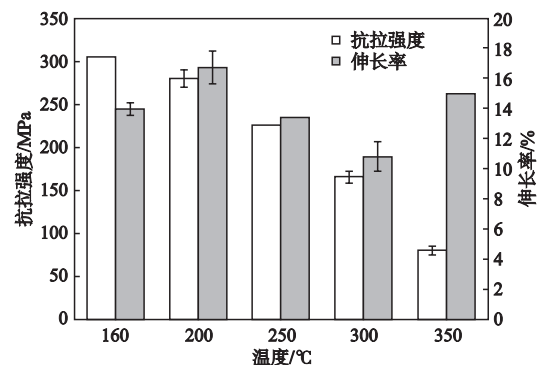
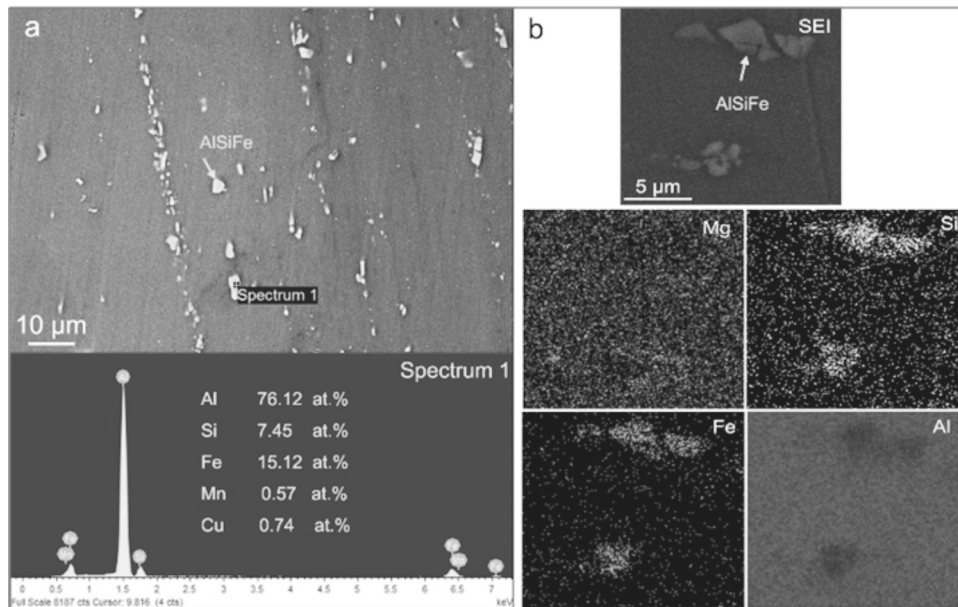


图9 6061-AZA不同温度下的拉伸性能
Fig. 9 Tensile properties of 6061-AZA at different temperatures

的时效动力学，比如纳米TiC粒子可以通过影响基体中的位错密度而改变θ'相的析出行为^[14]。关于本研究中纳米粒子团对沉淀相的影响机制，尚需进一步的分析与表征。

需要指出的是，由于微纳米粒子具有高的比表面积，往往表现出较严重的聚集倾向，如图3所示。进一步，通过改变中间合金中粒子分布状态及对熔体施加



(a) 富Fe相粒子成分与分布; (b) 面扫描分析结果

图10 固溶处理后6061挤压杆微观组织分析

Fig. 10 Microstructure of solution treated 6061 rod and its map scanning results

外场等方法, 或可为复合材料微观组织调控提供有效途径, 也是后续研究需关注的重点。

3 结论

(1) 采用搅拌铸造法制备了 $(\text{AlN}+\text{ZrB}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/6061\text{Al}$ 复合材料。经挤压变形后的 $(\text{AlN}+\text{ZrB}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/6061\text{Al}$ 复合材料中, 增强粒子表现出较强的聚集倾向, 沿挤压方向呈现不均匀的流线状分布特征。

(2) 对6061合金和 $(\text{AlN}+\text{ZrB}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/6061\text{Al}$ 复合材料进行拉伸性能测试, 在室温、高温以及不同热暴露的条件下, 复合材料的强度优于6061合金, 其中, 160 °C 极限抗拉强度可达325 MPa。

参考文献:

- [1] 张志强. 金属基复合材料制备技术及发展 [J]. 机械工程师, 2006 (2): 36-39.
- [2] MAHESH K V, VENKATESHA C V. Effect of ceramic reinforcement on mechanical properties of aluminum matrix composites produced by stir casting process [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5 (1): 2466-2473.
- [3] 薛阳, 宋皎, 肖代红. 颗粒增强铝基复合材料的制备及力学性能 [J]. 自然杂志, 2015 (1): 41-48.
- [4] 徐广平, 何江荣, 魏赛, 等. ZrB_2 对 Al_2O_3 - ZrB_2 - SiC 复相陶瓷室温力学性能影响 [J]. 中国陶瓷工业, 2013 (1): 27-29.
- [5] CORROCHANO J, CERECEDO C, VALCÁRCEL V, et al. Whiskers of Al_2O_3 as reinforcement of a powder metallurgical 6061 aluminum matrix composite [J]. Materials Letters, 2008, 62 (1): 103-105.
- [6] KUMAR N, SOREN S. Selection of reinforcement for Al/Mg alloy metal matrix composites [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 1605-1609.
- [7] BIAN Y H, GAO T, LIU G L, et al. Design of an in-situ multi-scale particles reinforced $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrB}_2+\text{AlN})/\text{Al}$ composite with high strength, elasticity modulus and thermal stability [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 775: 138983.

- [8] YüCEL B. The effect of homogenization practice on the microstructure of AA6063 billets [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 148: 250–258.
- [9] GAO T, HU K Q, WANG L S, et al. Morphological evolution and strengthening behavior of α -Al (Fe, Mn) Si in Al-6Si-2Fe-xMn alloys [J]. Results in Physics, 2017, 7: 1051–1054.
- [10] SHA G, TUGCU K, LIAO X Z, et al. Strength, grain refinement and solute nanostructures of an Al-Mg-Si alloy (AA6060) processed by high-pressure torsion [J]. Acta Materialia, 2014, 63: 169–179.
- [11] 孙德勤, 陈慧君, 文青草, 等. 耐热铝合金的发展与应用 [J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9 (3): 65–69.
- [12] 宁康琪, 彭北山, 盛志敬, 等. 高强铝合金的强化机制 [J]. 邵阳学院学报 (自然科学版), 2012, 9 (4): 46–50.
- [13] 贾祥磊, 朱秀荣, 陈大辉, 等. 耐热铝合金研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2010, 32 (2): 108–113.
- [14] YANG H B, GAO T, LIU G L, et al. Simultaneously improving strength and ductility for Al-Cu-Mg alloy via threadiness array of TiC nanoparticles [J]. Materialia, 2019, 6: 100333.

Preparation and Mechanical Properties of (AlN+ZrB₂+Al₂O₃)/6061Al Composites

LIU Ling-yu¹, BIAN Yi-han¹, LIU Gui-liang², GAO Tong¹, LIU Xiang-fa¹

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China; 2. Shandong Al & Mg Melt Tech. Co., Ltd., Jinan 250061, Shandong, China)

Abstract:

The (AlN+ZrB₂+Al₂O₃)/6061Al composite was prepared by using the stirring casting method. After the hot extrusion, the microstructure was observed and the mechanical properties were tested. Furthermore, the effect of heat treatment process on the mechanical properties was also studied. The results show that ZrB₂, Al₂O₃ and AlN micro-nano particles are distributed like streamline along the extrusion direction, which significantly improves the room temperature and high temperature strengths of 6061 alloy. With the extension of heat exposure time, the tensile strength of the composite shows a trend of increasing first and then decreasing. The ultimate tensile strength of the prepared composite can reach 325 MPa at 160 °C and still maintain 165 MPa at 300 °C.

Key words:

composite; particle reinforcement; 6061 alloy; mechanical properties; high-temperature strength