

文章编号: 1004-0609(2006)05-0853-05

# 反应自生氧化铝颗粒增强铝基复合材料<sup>①</sup>

付高峰<sup>1</sup>, 姜 澜<sup>1</sup>, 刘 吉<sup>1</sup>, 孙宇飞<sup>2</sup>, 张景新<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 抚顺铝厂, 抚顺 113001)

**摘 要:** 向铸铝 ADC12 熔体中添加硫酸铝铵, 由反应分解的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原位生成了颗粒增强铝基复合材料。SEM 观察表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在铝基体中细小弥散分布, 形成球形、不团聚的增强体颗粒;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强铝基复合材料中的片状共晶硅的数量比未增强合金的少, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  邻近处的针状共晶硅非常精细。与基材相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强铝基复合材料的耐磨性较基材的提高了 1~2 倍, 硬度提高了 15%, 且由硫酸铝铵反应自生成复合材料的耐磨性优于添加氧化铝形成的复合材料的。

**关键词:** 铝基复合材料; 氧化铝颗粒;  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ; 原位反应

**中图分类号:** TG 115.21; TB 331

**文献标识码:** A

## In situ decomposed $\text{Al}_2\text{O}_3$ particles reinforced aluminum matrix composites

FU Gao-feng<sup>1</sup>, JIANG Lan<sup>1</sup>, LIU Ji<sup>1</sup>, SUN Yu-fei<sup>2</sup>, ZHANG Jing-xin<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Fushun Aluminium Co., Ltd, Fushun 113001, China)

**Abstract:** A new method was developed to fabricate in situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles reinforced Al-based MMCs by adding  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  into molten ADC12 aluminum alloy. The SEM results show that the in situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles are generally spherical and they are distributed uniformly in the ADC12 matrix. In composites, the amount of flaky eutectic Si is lower than that in unreinforced Al-matrix, and in the vicinity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , fiber eutectic Si is very fine. The wear test results show that the abrasive properties of composites increase remarkably, which are 1~2 times as high as that of the base metal and the hardness increases 15%, and the abrasive property of the in-situ composites is better than that of the composites by adding  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Key words:** Al-based metal matrix composites; alumina particle;  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ; in situ reaction

氧化铝颗粒增强铝基复合材料(Al-MMCs)具有质量轻、比强度与比刚度高、耐高温性能好、抗磨性卓越,以及可用常规工艺和设备进行成型与处理等很多优良性能,除可用于航空航天工业和军事工业外,还可用于制造汽车的汽缸体、活塞、刹车摩擦件上<sup>[1~3]</sup>。

氧化铝颗粒增强 Al-MMCs 的制备方法按增强

体的加入方式可分为外加复合法和原位复合法<sup>[4]</sup>。原位复合法省去了单独合成增强相及其加入工序,由于其设备简单,故其总的成本较低。与外加增强体制备的 MMCs 相比,原位复合材料的增强体细小、界面干净、与基体结合强度高,材料具有较高的塑性和韧性等优点<sup>[5]</sup>,因而,该方法成为近年来研究较多、发展最快的复合材料制备方法<sup>[6]</sup>。

① 基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(105055)

收稿日期: 2005-10-17; 修订日期: 2006-02-18

通讯作者: 姜 澜, 副教授; 电话: 024-81139850; E-mail: JiangL@smm.neu.edu.cn

通过在复合材料制备的不同环节中引入原位反应,相继出现了各种原位复合工艺,主要包括 SHS 法、XD<sup>TM</sup> 法、机械合金化法、Lanxide 法、反应喷射沉积法、混合盐反应法、接触反应法和还原反应法等<sup>[7-12]</sup>。这些方法各有优缺点,但普遍存在原位反应生成增强体的同时产生不必要的有害杂质恶化材料性能等问题<sup>[13]</sup>。

本研究采用一种新的自生颗粒方法制备了金属基复合材料,在铝液中加入  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  粉体,发生分解反应自生成超细  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒,弥散地分散在铝液中形成颗粒增强 Al-MMCs。该法在引入增强体的同时,不会产生有害的第二相。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

采用铸铝 ADC12 作为基体材料,增强体原料为超细氧化铝和分析纯硫酸铝铵。ADC12 的化学成分为 Si 10.37, Fe 0.29, Cu 2.59, Mn 0.13, Mg 0.21, Zn 0.20, Ti 0.07, Cr 0.004, Pb 0.006, Sn 0.012, Sb 0.014 (质量分数,%)。超细氧化铝中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 99.97%, 粒径小于 100 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒大于 85%; 硫酸铝铵中  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的含量不少于 99.5%。

称取一定量的  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 破碎后装入刚玉坩埚中,放入加热炉内。先将炉温升至 80~90 °C,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  被其本身的结晶水溶解,形成透明液体状,并有大量气泡排出,充分恒温至无明显气泡产生后继续升温,将温度升至 200 °C 时,充分恒温至结晶水完全排除。再将脱水后的  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  充分研磨,作为增强体原料备用。

将处理后的  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  粉末放入加热炉内,在 300 °C 下预热。同时将盛有一定量 ADC12 的石墨坩埚放入另一加热炉中,升温至全部熔化后,继续升温至 900 °C,在此温度下对熔体进行搅拌,同时将预热的  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  粉末按 10% (占 ADC12 的含量) 比例加入到熔体中。当熔体中不再有气体产生时,反应结束,继续搅拌 10 min,停止搅拌后保温 10 min,温度降至 800 °C 后浇铸。

### 1.2 材料分析

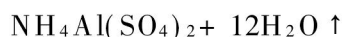
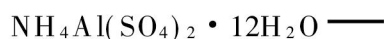
以上制备的材料经取样、常规磨制抛光后,在 SSX-550 型扫描电镜上观察试样的显微组织。滑动磨损实验在国产 MM-200 型磨损试验机上进

行。试样固定,摩擦副旋转,转速为 400 r/min。复合材料磨损试样在铸锭上切取,摩擦副材料用 GCr15 钢,尺寸为  $d40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ,硬度为 HRC62。在 HB-3000 型布氏硬度计上测试复合材料的硬度,压头为  $D=10d$  的钢球,载荷为 9.8 kN,保压时间为 30 s。在 HX-1000 型显微硬度计上测试复合材料的显微硬度,载荷为 0.45 N,保压时间为 30 s。

## 2 结果及讨论

### 2.1 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的分解特性

所用分析纯硫酸铝铵含有大量的结晶水,在 200 °C 时分解除去结晶水,其反应为



将纯铝加热熔化并继续升温至 900 °C 以上,向熔体中加入脱去结晶水后的粉体。根据  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  分解差热分析曲线(图 1)可以判断,在铝熔体中  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  发生两步分解反应:

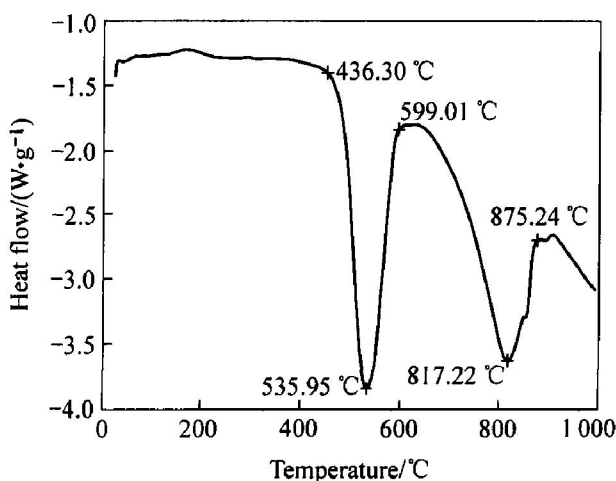
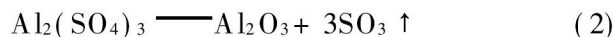
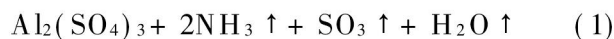
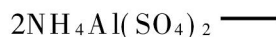


图 1  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  分解差热分析曲线

Fig. 1 DTA curve of  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  decomposing

由图 1 可见,第一步分解反应从 436.30 °C 开始,到 875.24 °C 时第二步分解反应结束,因此熔体温度控制在 900 °C 以上,  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  的分解反应能够自发进行,且反应完全。

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  是制备高纯超细  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料<sup>[14]</sup>,来源广泛且价格便宜。这种由原位分解反应

生成的陶瓷粒子尺寸细小(一般为亚微米尺寸), 弥散分布, 且与基体界面的相容性较好, 因而较传统的直接外加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强铝基复合材料具有更高的强度和耐磨性, 更重要的是分解产生的  $\text{SO}_3$  可继续与铝液反应, 生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ :



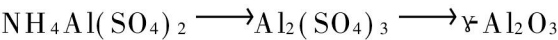
生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒尺寸细小; 生成物  $\text{SO}_2$  可对熔体进行精炼、除气<sup>[15]</sup>, 消除了复合材料颗粒分布的不均匀和气孔率高等缺点。

2.2 复合材料的微观组织

图 2 所示为复合材料和基材的微观组织。由图 2(a) 可以看出, 未增强的 ADC12 铝合金在基体中含有片状和粗大的针状共晶硅。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒增强铝基复合材料中, 片状共晶硅的数量少于未增强的合金,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  邻近处的针状共晶硅非常精细, 且分散均一(图 2(b) 和(c))。

由图 2(b) 可看出, 由  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  在铝液中自分解形成的氧化铝颗粒粒度均匀, 形貌如球形, 颗粒大小为亚微米尺寸且分布均匀。由图 2(c) 可看出, 直接添加超细氧化铝容易产生氧化铝的团聚偏析, 颗粒大小不均匀。

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  热分解生成氧化铝是获得超细氧化铝的主要方法之一。根据  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  热分解过程可以看出, 将硫酸铝铵加入到熔融铝液中的分解过程与其自身热分解过程相同。主要反应为



分解的氧化铝在 900 ℃条件下, 大部分以  $\gamma$  相存在。 $\gamma$  相氧化铝的比表面积大, 吸附能力强<sup>[16]</sup>, 与铝液的润湿性能较好, 因此, 该种氧化铝与铝液的结合能力强。且该种结构有利于缓和应力的集中及载荷的传递, 对复合材料的综合性能非常有利。

2.3 复合材料的硬度

硬度是衡量金属表面抵抗局部压入变形或刻划破裂的能力。对复合材料来说, 可以直观地反映增强体(如颗粒)与基体的复合状况。复合良好, 增强体起到增强作用, 且增强体的加入量越多, 越弥散分布, 复合材料的硬度越高; 反之, 复合材料的硬度则低。表 1 所列为复合材料和基体的硬度。表 2 所列为复合材料组成物的显微硬度。由表 1 和 2 可看出, 尽管铝合金较软, 但氧化铝颗粒的硬度很高, 与基体复合后, 复合材料的硬度较铝合金的硬度提高了约 15%, 这显示了氧化铝颗粒的增强效果。

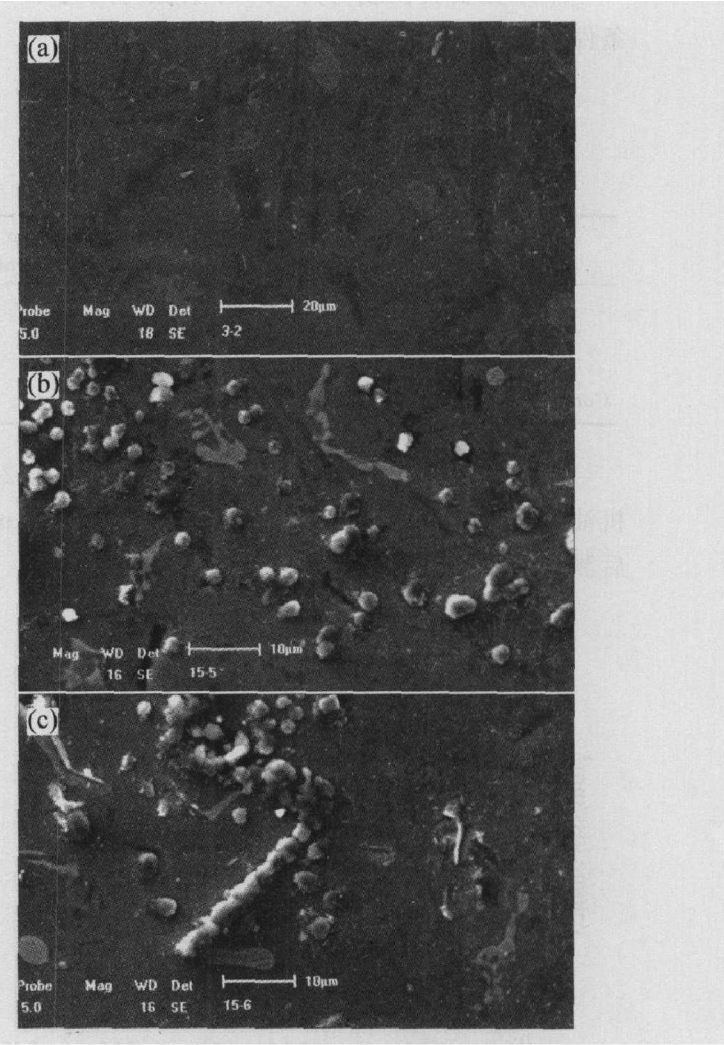


图 2 复合材料与 ADC12 基材的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of composites and ADC12 base metal  
(a) —ADC12 base metal;  
(b) —Composite by adding  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ;  
(c) —Composite by adding  $\text{Al}_2\text{O}_3$

表 1 复合材料和基体的硬度

| Table 1 Hardness of matrix and composites                 |               |
|-----------------------------------------------------------|---------------|
| Sample                                                    | Hardness (HB) |
| ADC12                                                     | 89            |
| Composite by adding $\text{Al}_2\text{O}_3$               | 101           |
| Composite by adding $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ | 104           |

表 2 复合材料组成物的显微硬度

| Table 2 Microhardness of phases in composites |                    |
|-----------------------------------------------|--------------------|
| Phase                                         | Microhardness (HV) |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ particles             | 1 261              |
| Si                                            | 1 039              |

2.4 复合材料的磨损性能

复合材料的磨损实验分为干摩擦和润滑摩擦。

干摩擦实验在载荷为 50 N、摩擦时间为 40 min 条件下进行, 材料的磨损性能如表 3 所列。

表 3 干磨条件下基体及复合材料的磨损性能

Table 3 Wear properties of matrix and composite in dry sliding test

| Sample                                                                | Volume loss/<br>mm <sup>3</sup> | Friction<br>coefficient |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| ADC12                                                                 | 27.85                           | 0.21                    |
| Composite by adding Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 12.3                            | 0.16                    |
| Composite by adding NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 10.8                            | 0.15                    |

润滑摩擦加载荷从 50~ 200 N, 润滑剂用 20# 机油, 润滑油流量为 14 mL/min, 连续摩擦 40 min 后测得的复合材料磨损性能如图 3 所示。

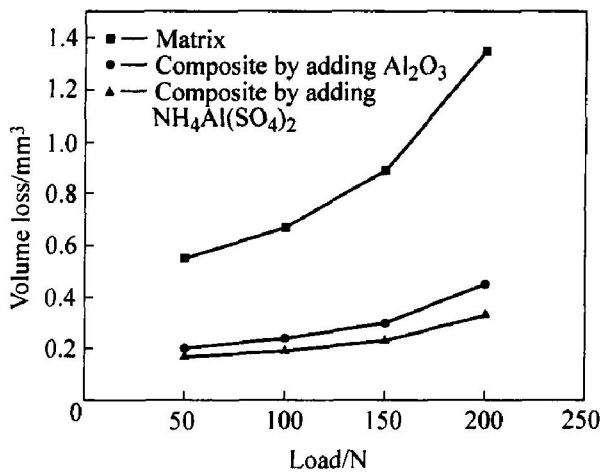


图 3 润滑条件下载荷与材料磨损性能的关系

Fig. 3 Relationships of load and wear properties of composites at lubricating sliding

从表 3 可以看出, 复合材料试样与铝合金基体相比, 复合材料的磨损体积为其基体磨损体积的 1/3~ 1/2, 复合材料的摩擦因数也较基体的明显降低, 显示其耐磨性增高。而由添加硫酸铝铵生成的复合材料耐磨性又高于直接添加氧化铝生成的复合材料。

由图 3 可见, 复合材料较基体合金具有更优良的耐磨性, 随着载荷的增加, 基体材料的磨损量迅速增大, 而无论是哪种复合材料, 其磨损量增加很缓慢。这是由于氧化铝颗粒具有很好的耐磨性, 其弥散分布于铝基体中, 能明显地提高铝材料的耐磨性。比较干摩擦和润滑摩擦实验结果可看出, 在 50 N 载荷下, 干磨的磨损量是润滑磨的 30~ 50 倍, 说明润滑是减少摩擦和磨损的重要措施, 对一定的摩擦, 便可承受较大的载荷; 在相同载荷下, 润滑摩

擦所产生的磨损要比干摩擦的磨损小。

从表 3 和图 3 均可看出, 添加硫酸铝铵形成的复合材料的磨损体积和摩擦因数均低于直接添加氧化铝形成的复合材料的, 说明由添加硫酸铝铵生成的复合材料较直接添加氧化铝生成的复合材料具有更好的耐磨性。其原因主要是由于硫酸铝铵形成的氧化铝颗粒较细且均匀, 同时氧化铝颗粒与铝基体的结合力大于直接添加的氧化铝与铝基体的结合力。

### 3 结论

1) 采用向铸铝 ADC12 熔体中添加脱水后的 NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 原位自生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒多呈球形、粒度较小, 且在铝基体中弥散分布, 没有明显的团聚现象。

2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强铝基复合材料中的片状共晶硅的数量少于未增强的合金的, 且在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 邻近处的针状共晶硅非常精细。

3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强铝基复合材料的耐磨性较基材提高 1~ 2 倍, 硬度提高 15%。由硫酸铝铵原位生成的复合材料的耐磨性优于添加氧化铝形成的复合材料的。

### REFERENCES

- [1] Meijer G, Xia Z, Ellyin F. Biaxial cyclic analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-6061 Al composite[J]. Acta Mater, 1997, 45 (8): 3237~ 3249.
- [2] Mikucki B A, Mercer W E II, Green W G, et al. Extruded magnesium alloy reinforced with ceramic particles[J]. Light Metal Age, 1990, 48(6): 12~ 14.
- [3] Xia Z, Ellyin F, Meijer G. Mechanical behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-particle reinforced 6061 aluminum alloy under uniaxial and multiaxial cyclic loading[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57(2): 237~ 248.
- [4] 王庆平, 姚 明, 陈 刚. 反应生成金属基复合材料制备方法的研究进展[J]. 江苏大学学报, 2003, 24 (3): 57~ 61.  
WANG Qing-ping, YAO Ming, CHEN Gang. Research development of reaction-processed metal matrix composites[J]. Journal of Jiangsu University, 2003, 24(3): 57~ 61.
- [5] Koczak M J, Premkumar M K. Emerging technologies for the in-situ production of MMCs[J]. JOM, 1993, 45(1): 44~ 48.
- [6] Tsunekawa Y, Suzuki H, Genma Y. Application of

- ultrasonic vibration to in situ MMC process by electromagnetic melt stirring [ J ]. *Materials and Design*, 2001, 22(6): 467 - 472.
- [ 7 ] Munir Z A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion method[ J ]. *S Am Ceram Soc Bull*, 1988, 67(2): 342 - 349.
- [ 8 ] 朱和国, 王恒志, 熊党生, 等. Al-TiO<sub>2</sub> 系 XD 合成铝基复合材料的反应机理[ J ]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 205 - 209.
- ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, XIONG Dang-sheng, et al. Reactive mechanism of composites synthesized by XD method in Al-TiO<sub>2</sub> system[ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 205 - 209.
- [ 9 ] Velasco F. Intergranular corrosion resistance of Fe<sub>3</sub>Al/2014 Al particulate MMC[ J ]. *J Mat Sci Letter*, 2000, 19: 61 - 63.
- [ 10 ] Hanumanth G S. Particle incorporation by melt stirring for the production of metal matrix composites [ J ]. *J Mater Sci*, 1993, 28(9): 2459 - 2468.
- [ 11 ] LI Yu-lan. Spraying-oxidation and deposition processing of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites [ J ]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1999, 19(2): 184 - 190.
- [ 12 ] FAN Tong-xiang, ZHANG Di, YANG Guang, et al. Fabrication of in situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al composite via remelting[ J ]. *J Mater Proc Tech*, 2003, 142(2): 556 - 561.
- [ 13 ] 黄赞军, 胡敦芜, 杨 滨, 等. 原位 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒强化铝基复合材料的研究[ J ]. *金属学报*, 2002, 38(6): 568 - 574.
- HUANG Zan-jun, HU Dun-wu, YANG Bin, et al. Study on in situ Al based composites reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles[ J ]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(6): 568 - 574.
- [ 14 ] 陈雪梅, 陈彩凤, 陈志刚. 超声沉淀法制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体[ J ]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 122 - 126.
- CHEN Xue-mei, CHEN Cai-feng, CHEN Zhi-gang. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder prepared by precipitation under ultrasonic radiation[ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 122 - 126.
- [ 15 ] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. 原位生成制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强铝基复合材料[ J ]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(2): 159 - 162.
- OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping, SUI Xiandong, et al. Mechanical properties and microstructure of in-situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced aluminum matrix composites[ J ]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 159 - 162.
- [ 16 ] 何德辉. 固体催化剂[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- HE De-hui. *Solid Catalyst* [ M ]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983.

(编辑 李艳红)