

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0068- 04

铝/ 飞灰颗粒复合材料液相烧结过程的反应性^①

张雄飞, 王达健, 谢 刚, 陈书荣, 崔 衡

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

[摘 要] 以煤飞灰颗粒为增强相, 用液态烧结粉末冶金方法, 制备了铝/ 飞灰复合材料。用热力学数据库分析考察了液相烧结过程中的反应性和新生成相。用 XRD 分析方法结合扫描电镜, 研究发现飞灰中的部分成分与液态铝进行了反应, 形成了单质 Si, Fe, Ti 以及 Al 和 Si, Fe, Ti 的金属间化合物。反应的发生导致了飞灰颗粒的非晶态及反应特性的改变。

[关键词] 铝/ 飞灰复合材料; 反应性; 液相烧结

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

复合材料的液相烧结成本是制约其推广应用的关键所在, 较高的工艺和原料制备成本成为一个令人困扰的问题^[1]。近年来, 利用廉价原料原位合成增强体的方法获得了很大的发展^[2], Ejiofor 和 Reddy^[3]列举了一系列可利用的廉价资源, 比如椰子壳焦、云母、棕榈壳焦和锆石英, 廉价颗粒增强相包括作为副产品的 SiC, SiO₂, Al₂O₃, 煤飞灰^[4], 铝硅酸盐, 硅线石^[5, 6], 石墨等。这些原料容易获得或者能够自然再生, 作为填补材料的潜在特性非常有吸引力, 利用廉价的原料以及天然矿物是降低 Al 基复合材料成本的重要途径之一。

飞灰可以作为一种廉价的增强陶瓷颗粒用于铝基复合材料, Rohatgi 等人利用飞灰作为增强材料, 用搅拌铸造的方法制备了铝基复合材料。飞灰增强铝基复合材料组织均匀, 界面结合较好, 而且复合材料的力学性能如强度、弹性模量、耐磨性能等都较基体铝合金有所提高, 而复合材料的密度却较基体铝有所下降^[7, 8]。部分飞灰固体颗粒是中空结构, 呈球形, 与掺杂含有棱角的如 SiC 颗粒制得的复合材料相比, 大大降低了应力集中。另一方面, 飞灰颗粒为多组分氧化物的非平衡材料^[6, 7], 颗粒成分复杂, 形貌不规整, 粒径不均匀, 和高纯超细的 SiC 颗粒相比, 当采用液相处理时, 在制备工艺和性能方面具有特殊性。对材料的化学相容性设计是优化制备工艺过程的一个重要方面^[9]。作者用材料制备化学的观点并借助化学数据库分析考察了 Al/ 飞灰复合材料制备过程中的化学反应规律和相

平衡规律, 通过物相鉴别分析和对材料的形貌观察, 对材料制备过程中的化学相容性进行了全面的分析, 以优化 Al/ 飞灰复合材料的制备工艺。

1 实验

1.1 实验原料

铝粉为化学纯试剂, 粒径为 74~ 147 μm, 铝及杂质最高含量如表 1。飞灰粉末的主要化学成分如表 2 所列。

表 1 铝粉的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of aluminum powder (%)

Fe	Si	Cu	H ₂ O	Al
0.21	0.19	0.005	0.063	> 99.0

表 2 煤飞灰的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical compositions of fly ash (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
51.13~ 58.94	18.9~ 22.43	8.97~ 12.16	3.01~ 3.25	0.97~ 1.04
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	
1.78~ 1.89	0.53~ 0.78	0.06~ 0.16	0.06~ 1.12	

结合表 2 中的化学成分, 从图 1 可知, 飞灰中的 SiO₂ 是晶态的, Al₂O₃ 与过剩的 SiO₂ 结合以莫来石(3Al₂O₃•2 SiO₂) 的形态存在, 其余物质都是无定形的。

① [基金项目] 云南省自然科学基金资助项目(98E044M)

[收稿日期] 2000- 11- 20; [修订日期] 2001- 04- 20

[作者简介] 张雄飞(1971-), 男, 博士研究生。

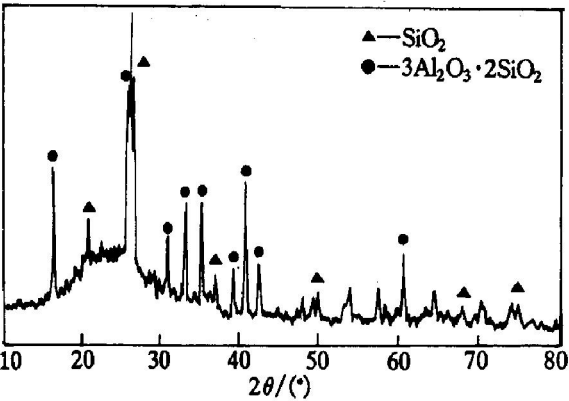


图 1 飞灰粉末的 X 射线衍射分析

Fig. 1 XRD analysis of fly ash particles

1.2 实验过程

将铝粉与飞灰按 8: 2 的质量比湿法混匀, 在约 300 MPa 压力下预压成型。控制烧结温度高于铝的熔点, 将压坯置于管式炉中, 在经干燥净化的氮气保护下于 700 ℃保温 5 h(1[#] 试样), 800 ℃保温 5 h(2[#] 试样) 和 950 ℃保温 3 h(3[#] 试样), 随炉冷却至室温取出分析检测。

2 结果与讨论

2.1 铝-飞灰体系的反应性分析

飞灰可视为以 SiO₂ 网络结构结合的非晶态颗粒。在液态加工条件下, 复杂多相 Al-飞灰体系内的反应生成相, 对制备工艺条件的控制和材料最终性能有重要影响。下面分析在 700, 800, 950 ℃下 Al-飞灰复杂体系的反应趋势和新生成相。在 Al-飞灰体系中, 在氮气环境下, 可能发生的反应和各温度下各反应的标准 Gibbs 自由能变化如表 3 所列(热化学计算由 FACT 热化学数据库^[10]完成)。

从表 3 可以看出, 各反应的标准吉布斯自由能负向变化的绝对值比较大, 即表中各反应正向进行的趋势比较大。从热力学考虑, 在 700, 800, 950 ℃下, 飞灰中的 SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 等组分都能与液态铝反应生成相应的单质 Si, Fe, Ti 等。

2.2 物相分析

为了验证前述的热力学计算和相平衡分析, 对 1[#], 2[#], 3[#] 试样分别作 XRD 分析, 结果如图 2~ 4 所示。

从图 2~ 4 可以看出, 谱中铝峰和氧化铝峰明显, 没有发现有 SiO₂, Fe₂O₃ 等其它氧化物的衍

表 3 有关温度下体系内反应的吉布斯自由能变化
Table 3 Gibbs free energy changes of reactions in systems at some temperatures

Reactions	t/ ℃	$\Delta G^\ominus$ /(J·mol ⁻¹)
2Al(l) + 3/ 2SiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Si(l)		- 236 059. 5
2Al(l) + 3/ 2Fe ₂ O ₃ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Fe(l)		- 788 326. 3
2Al(l) + 3/ 2TiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Ti(s)	700 ℃	- 211 033. 7
2Al(l) + 3/ 2MnO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Mn(l)		- 848 400. 2
Al(l) + 1/ 2N ₂ (g) = AlN(s)		- 215 089. 7
2Al(l) + 3/ 2SiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Si(l)		- 233 513. 9
2Al(l) + 3/ 2Fe ₂ O ₃ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Fe(l)		- 781 820. 4
2Al(l) + 3/ 2TiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Ti(s)	800 ℃	- 205 421. 0
2Al(l) + 3/ 2MnO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Mn(l)		- 844 059. 1
Al(l) + 1/ 2N ₂ (g) = AlN(s)		- 203 348. 5
2Al(l) + 3/ 2SiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Si(l)		- 229 436. 3
2Al(l) + 3/ 2Fe ₂ O ₃ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Fe(l)		- 771 857. 1
2Al(l) + 3/ 2TiO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Ti(s)	950 ℃	- 196 893. 6
2Al(l) + 3/ 2MnO ₂ (s) = Al ₂ O ₃ (s) + 3/ 2Mn(l)		- 837 892. 0
Al(l) + 1/ 2N ₂ (g) = AlN(s)		- 185 748. 9

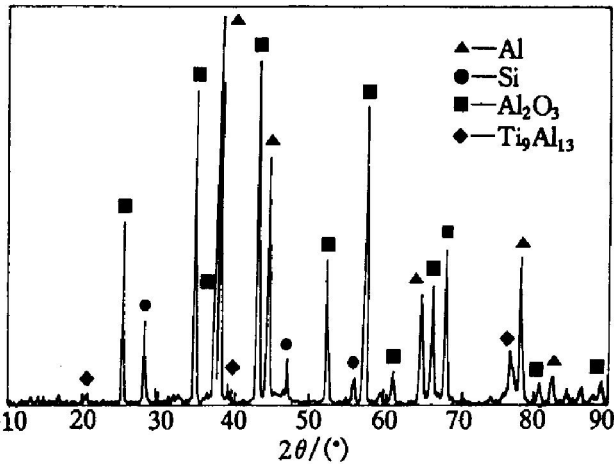
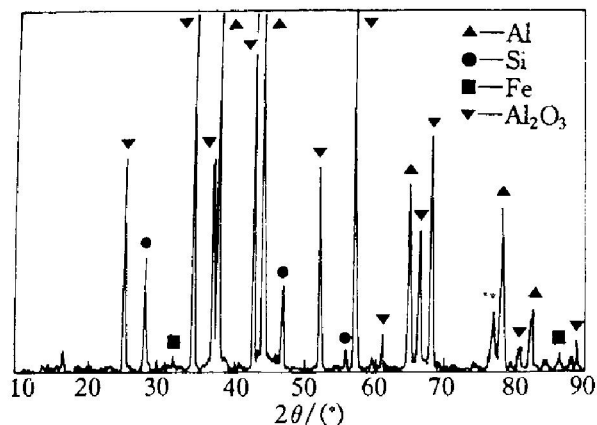
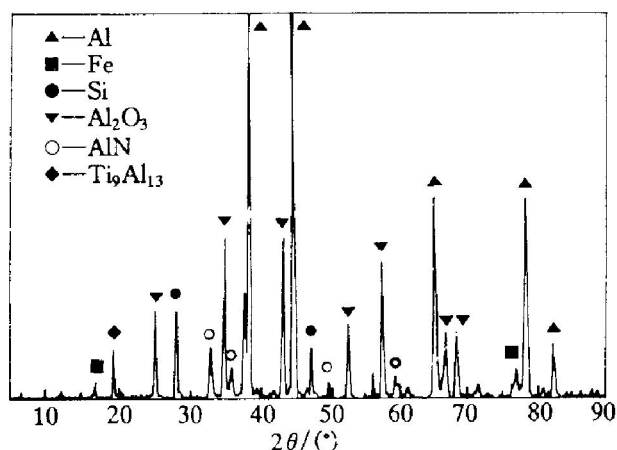


图 2 1[#] 烧结试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD analysis of sintered sample 1[#]

射峰, 同时出现了 Si, Fe 及 Si 与 Fe, Al 与 Ti 合金的衍射峰, 这说明发生了铝还原各氧化物的反应, 并且在烧结时间之内铝与各氧化物的反应比较完全。

从 3 个实验样品的截面外观来看, 1[#] 和 2[#] 样品截面均匀, 而 3[#] 样品截面内层颜色较亮而周围部分颜色较暗。从 XRD 分析图上可看出, 在 950 ℃出现了 AlN 的衍射峰(图 4), 而在 700 ℃(图 2) 和 800 ℃(图 3) 没有发现 AlN。说明在 700 和 800 ℃时

图 3 2[#] 烧结试样的 XRD 谱Fig. 3 XRD analysis of sintered sample 2[#]图 4 3[#] 烧结试样的 XRD 谱Fig. 4 XRD analysis of sintered sample 3[#]

铝和氮气的反应速度很慢, 在实验时间内生成的 AlN 极少; 而在 950 °C 时氮气和铝反应的速度较快, 在实验时间内形成了样品周围深色部分, 但样

品有颜色分层, 说明铝和氮气的反应尚在进行。铝与各氧化物的润湿性较差, 但是没有发现铝液渗出现象, 这也说明反应改善了铝与氧化物的润湿性。在图 2 中出现了硅和铝钛合金, 没有出现铁的衍射峰; 在图 3 中出现硅和硅铁合金, 而没有钛及其合金的衍射峰; 但在图 4 中出现了硅和铁及铝钛合金。这说明在不同温度下反应的产物不完全相同, 我们可根据不同的需要而设定不同的温度。以上分析说明在实验时间内, 铝已经与飞灰中的氧化物充分反应。

2.3 物相分析

2[#] 和 3[#] 烧结样的扫描电镜照片如图 5 所示。

图中白色颗粒状物质为 Al₂O₃, 周围深色部分为 Al 和 Al 与 Si, Fe, Ti 的金属间化合物。由于增强体 Al₂O₃ 都是原位反应生成, 其在 Al 和合金基体中的均匀分散性取决于原料的混合均匀性。从图中可以看出, Al₂O₃ 颗粒分散于 Al 和 Al 合金的基体中; 基体和增强体的界面结合良好, 没有发现界面脱粘现象。而 Al(合金) 与 Al₂O₃ 之间的润湿角大于 90°, 这说明 Al 与飞灰之间的反应改善了它们之间的润湿性。

3 结论

1) 通过热力学分析和利用热化学数据库计算预测, 铝与飞灰在上述烧结温度下会发生反应, 生成氧化铝和单质硅、铁、钛等。对烧结试样的 XRD 分析和扫描电镜观察检测到了 Al 与 Si, Fe, Ti 等

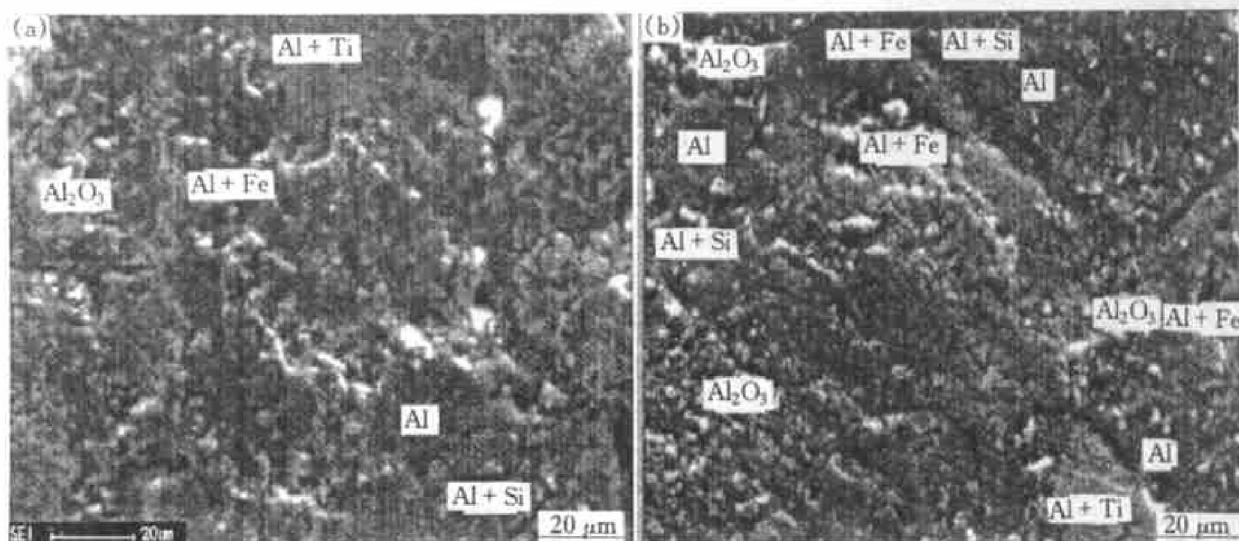


图 5 不同烧结试样的 SEM 图像

Fig. 5 SEM morphologies of samples 2[#] (a) and 3[#] (b)

金属间化合物, 而没有检测到氧化硅、氧化铁等氧化物, 这充分证明了上述反应的发生。在高于铝熔点的温度下利用铝和飞灰组分的反应烧结成功地合成了铝/飞灰复合材料。

2) 在液相烧结工艺中, 由于增强体都是原位生成, 原料的均匀混合是制得结构均匀的复合材料的前提。烧结温度是影响最终材料致密性的重要因素, 不同温度下 Al 液的流动性不一样, 流动性能好, 所制得材料的致密性就好, 因此可根据不同的需要设定不同的烧结温度。若进一步研究过程的动力学与温度及反应时间的关系, 则可在制备得到合乎要求的材料的前提下, 确定合理的烧结温度和时间, 以及其它工艺参数。

3) 对于液相烧结工艺, 润湿性是一个很重要的问题, 好的润湿性可以改善基体金属与增强相之间的界面结合强度, 从而提高复合材料的各种性能。铝和体系中的氧化物之间的润湿性较差, 但烧结过程中并没有发现有铝液渗出, 从烧结试样扫描图中看出增强体与基体之间的结合良好, 说明铝液和飞灰组分之间的反应可以改善它们之间的润湿性。

[REFERENCES]

- [1] Scala E P. A brief history of composites in the U. S. - the dream and the success [J]. JOM, 1996, 48(2): 45.
- [2] OUYANG Lir zhang(欧阳柳章), LUO Cheng-ping(罗承萍), SUI Xian-dong(隋贤栋), et al. 原位生成制备 Al_2O_3 增强铝基复合材料 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(2): 159- 162.
- [3] Ejiofor J U, Reddy R G. Developments in the processing and properties of particulate Al-Si composites [J]. JOM, 1997, 49(11): 31.
- [4] Guo R Q, Rohatgi P K. Chemical reactions between aluminum and fly ash during synthesis and reheating of Al-fly ash composite [J]. Metall Mater Trans, Process Metall and Mater Processing Sci, 1998, 29B(3): 519- 525.
- [5] Caley W F, Kiporoas G J, Kingston P W. The potential application of natural minerals in ceramic and metal-matrix composites [J]. Industrial Minerals, 1991, 86(968): 116- 121.
- [6] Spear K E, Besmann T M, Beahm E C. Thermochemical modeling of glass: application to high-level nuclear waste glass [J]. MRS Bulletin, 1999, 24(4): 37- 44.
- [7] Rohatgi P K. Aluminum-fly ash composites [J]. Foundry Management & Technology, 1995, 10: 32- 37.
- [8] Rohatgi P K. Low-cost, fly-ash-containing aluminum-matrix composites [J]. JOM, 1994, 11: 55- 59.
- [9] Guo R Q, Venuopalan D, Rohatgi P K. Differential thermal analysis to establish the stability of aluminum-fly ash composites during synthesis and reheating [J]. Materials Science and Engineering, 1998, A241: 184- 190.
- [10] Bale C W, Pelton A D, Thompson W T. FACT 2.1- User's Manual [M]. Ecole Polytechnique de Montreal/ Royal Military College, Canada, 1996.

Reactivity in liquid sintering process of Al/ fly ash particulate composites

ZHANG Xiong-fei, WANG Da-jian, XIE Gang, CHEN Shu-rong, CUI Heng
(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

[Abstract] The Al/ fly ash composites were fabricated by liquid sintering P/ M process with fly ash particles as reinforcing phases. The reactivity and newly formed phases during liquid sintering process were analyzed by thermochemical data base calculation and XRD characterization. The results show that some of constituents in fly ash react with liquid aluminum so that the elemental Si, Fe, Ti as well as some amount of intermetallic compounds form. These in-situ reactions result in the change of reactivity features of amorphous fly ash particles.

[Key words] Al/ fly ash composites; reactivity; liquid sintering

(编辑 袁赛前)