

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0120- 03

Al₂O₃/AC8A 复合材料制备工艺的热力学与动力学分析^①

刘宏伟, 刘江文, 罗承萍, 欧阳柳章
(华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640)

[摘 要] 对原位生成法制备 Al₂O₃/AC8A 复合材料的工艺进行了较深入的热力学与动力学计算及分析, 结果表明: 原位反应满足热力学条件; 在反应温度下, 熔体中 Al 的浓度以及决定物质配分函数的各物质微观运动状态是影响反应速度的主要因素。

[关键词] 原位反应; 金属基复合材料; 热力学; 动力学

[中图分类号] TG 111.3

[文献标识码] A

金属基复合材料在 20 世纪 60 年代才有较快的发展^[1]。最初采用连续纤维增强体, 后来逐步发展到采用非连续增强体。其中, 颗粒增强的复合材料又以 SiC 或 Al₂O₃ 为增强体的复合材料发展较快。铝基复合材料既有铝合金的密度小, 韧性、延展性、导电和导热性好的特点, 也有陶瓷的强度高、刚度大、耐磨性好和高温性能优良等特点, 因此是很理想的新型结构材料^[2]。根据制备复合材料的过程中基体的温度可以将制备工艺分成液相工艺、固相工艺和液固两相工艺。目前, 金属基复合材料的原位复合技术受到普遍的重视^[3], 如利用 Cu/Al 体系的反应制得 Al₂O_{3(p)}/Al-Cu 复合材料^[4], 利用金属-金属之间或金属-氧化物之间发生的放热反应在金属熔体中原位生成新的金属间化合物-陶瓷增强相^[5, 6]。

用 Al₂(SO₄)₃ 粉末原位制取 Al₂O₃/AC8A 复合材料是一种较为新颖的制备方法, 本课题的前期工作已经部分介绍了该工艺以及所制得的复合材料的组织与性能特征^[7~10]。本文中作者将进一步探讨该工艺的热力学及动力学问题, 以加深对原位反应制备复合材料工艺的认识。

1 实验

基体材料采用 AC8A 工业铝合金, 相当于 ZL109, 其化学成分(质量分数, %)为 Si 12.15, Cu 1.13, Mg 1.09, Ni 1.02, Fe 0.14, Mn 0.01, Ti 0.01, Al 余量。增强相有两种, 一种为国产绿色

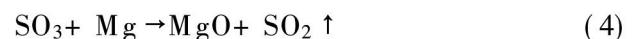
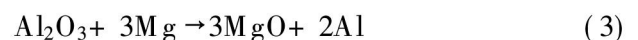
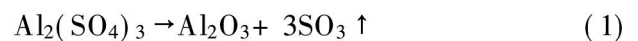
SiC(粒度小于 50 μm), 另一种是 Al₂O₃, 其中前者直接搅拌加入, 后者利用反应生成法制备, 反应原料为化学纯 Al₂(SO₄)₃。原料均经过 600 ℃干燥脱水处理。

实验中采用漩涡搅拌法向 AC8A 熔体中加入 SiC 预处理颗粒, 继续加热使 Al 液温度升高至 950 ℃, 再加入 Al₂(SO₄)₃ 无水粉末, 使之平铺于铝液表面, 盖上炉盖, 待分解反应进行完毕后, 再对浆料搅拌 10 min 左右, 在 100 MPa 左右的比压下挤压凝固成型, 得到 $d 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的圆柱形复合材料铸件。所制得的复合材料的组织与性能特征以及原位生成的增强相 Al₂O₃ 的相鉴定参见文献 [7, 8]。

2 热力学及动力学分析

2.1 制备工艺的热力学分析

在反应体系 Al₂O₃/Al 中, 与制备材料密切相关的相反应如下:



为了判断反应的热力学可行性, 可以按照下式计算反应的自由能变化:

$$\Delta G_T = \Delta G_f^\ominus + RT \ln a \quad (5)$$

式中 a 为活度, T 为绝对温度, $\Delta G_f^\ominus$ 为化学反

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(950282)

[收稿日期] 2001- 10- 15; [修订日期] 2001- 11- 23

[作者简介] 刘宏伟(1974-), 男, 博士研究生。

应的标准生成自由能变化, ΔG_T 为化学反应在温度为 T 时的生成自由能变化, R 为气体常数, G 为自由能。但是, 一般情况下, 对于化学反应, 其反应生成自由能可由下式计算:

$$\Delta G_T^\ominus = H_{298\text{ K}}^\ominus - TS_{298\text{ K}}^\ominus \quad (6)$$

利用上述数据计算各反应的生成焓, 可以求得实际反应温度下的热力学数据, 结果见表 1(各反应物及生成物的热力学数据根据文献[11])。

表 1 部分化学反应的热力学数据计算结果

Table 1 Calculating results of thermodynamic data for some chemical reactions

Chemical reaction	$H_{298\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T / K	$\Delta G_T^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1)	572.50	-0.58	980	-148.50
(2)	-178.42	0.03	45 764	-141.58
(3)	-128.45	0.01	11 150	-11 436
(4)	-502.29	0.012	5 064	-490.16

计算结果表明上述各项反应在实验温度下的生成焓均远小于零, 因而热力学上是可行的, 这从制备过程制得的材料可以获得证实。在制备复合材料时, 熔融的铝液将按照式(1)发生化学反应^[12], 此时已实现向基体中添加 Al_2O_3 的目的。分解反应借助铝液的热量迅速进行, 生成的 SO_3 则进一步与基体中的各物质发生如式(1)~(4)的氧化-还原反应。与此同时, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 界面上有可能生成一些其它物质, 如 MgO 、尖晶石 MgAl_2O_4 等。

2.2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的分解反应

经过脱水干燥处理的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉末覆盖在 950°C 铝液表面上, 吸收铝液的热量, 使铝液表面温度稍微降低的同时, 自身按照反应(1)发生分解反应。

根据化学反应的动态平衡原理, 一切自发进行的过程都是有限度的, 这个限度就是平衡态。从微观角度来看, 平衡具有动态的本质。对于化学反应(1), 平衡常数可以表示为:

$$k = \frac{c_{\text{Al}_2\text{O}_3} p_{\text{SO}_3}^3}{c_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}} \quad (7)$$

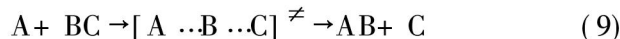
随着反应的进行, SO_3 逐渐消耗, 打破平衡, 促使反应朝正反应方向进行。生成的 Al_2O_3 会迅速结晶长大; 与此同时, 分解产物 SO_3 又会与铝液反应, 被大量消耗, 促使分解反应进行迅速而充分, 尾气 SO_2 逸出。这些因素使得整个反应进行得非常彻底, 这与实验过程观察到的现象是一致的。

2.3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 SO_3/Al 化学反应体系的动力学分析

根据文献[13]关于化学反应的过渡状态理论, 活化分子从相互碰撞到发生化学反应, 并非在瞬间完成。必须经过旧键的逐渐削弱以至断裂和新键的渐次生成与加强的复杂过程。在此过程中, 首先要经过一个过渡状态, 形成中间产物, 即活化络合物。若以一个涉及 3 个原子的基元反应为例:



则此过程为

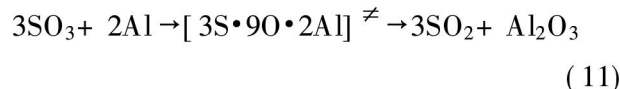


文献[13]给出的过渡状态速度系数 K_r 的理论公式:

$$K_r = L \frac{Z^\ddagger}{Z_A^* Z_{\text{BC}}^*} \frac{kT}{h} \exp(-\Delta U_m^\ominus / RT) \quad (10)$$

式中 L 为阿伏加德罗常数, Z_A^* , Z_{BC}^* , $Z^\ddagger$ 分别为 A, BC 以及介稳物质 $[\text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{C}]^\ddagger$ 的配分函数, k 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, $\Delta U_m^\ominus$ 为标准状态下的摩尔能的变化。

由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解生成的 SO_3 气体与铝液在 900°C 以上的温度发生反应, 这是典型的氧化-还原反应。依据过渡状态理论, 该化学反应可以看成下述过程:



式中 $[3\text{S} \cdot 9\text{O} \cdot 2\text{Al}]^\ddagger$ 是反应中的亚稳中间产物。

这个反应大致包括以下几个过程: 1) 生成的 SO_3 向铝液中扩散; 2) SO_3 与 Al 发生氧化-还原反应, 生成 Al_2O_3 和 SO_2 ; 3) 生成的 Al_2O_3 结晶长大, SO_2 逸出反应体系。根据上面引用的过渡状态理论, 该反应的速度为

$$\frac{dc_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{dt} = K_r c_{\text{Al}}^2 p_{\text{SO}_3}^3 = K_r c_{\text{Al}}^2 \quad (12)$$

$$K_r = L \frac{Z^\ddagger}{(Z_{\text{Al}}^*)^2} \frac{kT}{h} \exp(-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}) \quad (13)$$

从(12)和(13)两式可知, 反应温度、熔体中 Al 的浓度以及决定各配分函数的物质微观运动状态是影响反应速度的主要因素。 SO_3 的浓度越低或者 Al 的浓度越高, 反应越快。

[REFERENCES]

- [1] 吴人洁. 金属基复合材料研究进展 [J]. 金属学报, 1997, 33(1): 78.
WU Renjie. The progress on the research of metal matrix composites [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33

- (1): 78.
- [2] Schuster D M, Skibob M D, Hoover W R. Production and semi-fabrication of an aluminum composite material [J]. *Light Metal Age*, 1989: 15– 19.
- [3] Lloyd D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites [J]. *Inter Mater Reviews*, 1994, 39 (1): 1– 22.
- [4] 陈 刚, 孙国雄. 反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})/\text{AlCu}$ 复合材料的研究 [J]. *特种铸造及有色合金*, 1997(3): 1– 4.
CHEN Gang, SUN Guo-xiong. The research on $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})/\text{AlCu}$ composites prepared by reaction combining technique [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 1997(3): 1– 4.
- [5] Jiang W H, Song G H, Han X L, et al. Synthesis of TiC/Al composites in liquid aluminum [J]. *Mater Letters*, 1997, 32(2– 3): 63– 65.
- [6] 陈小勇, 陈玉勇, 舒 勇, 等. 原位反应法制备 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ 复合材料的组织和性能 [J]. *复合材料学报*, 1997, 14(2): 66– 70.
CHEN Xiao-yong, CHEN Yu-yong, SHU Yong, et al. The microstructure and properties of $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ti}$ composites prepared by in situ reaction technique [J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 1997, 14(2): 66– 70.
- [7] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. 原位生成制备 Al_2O_3 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 Xian-dong, et al. Preparing $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})$ reinforced aluminum matrix composites by in situ reaction technique [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(2): 159– 162.
- [8] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应生成 Al_2O_3 弥散增强铝基复合材料组织与性能研究 [J]. *机械工程材料*, 2000, 24(3): 27.
OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping, SUI Xian-dong, et al. The research on the microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})$ dispersing reinforced aluminum matrix composites by decomposition reaction of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [J]. *Mechanical Materials*, 2000, 24(3): 27.
- [9] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{p}$ 和 SiC_p 多元增强铝基复合材料 [J]. *铸造技术*, 1999, 6: 40.
OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping, SUI Xian-dong, et al. $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{p}$ and $(\text{SiC})_\text{p}$ multi-phases reinforce aluminum matrix composites [J]. *Foundry Technology*, 1999, 6: 40.
- [10] 欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 等. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应在制备铝基复合材料中的应用 [J]. *材料工程*, 2000, 4: 14.
OUYANG Liu-zhang, LUO Cheng-ping, SUI Xian-dong, et al. The application of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ decomposition reaction in preparing aluminum matrix composites [J]. *Materials Engineering*, 2000, 4: 14.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册, 第一版 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. *A Handbook of Inorganic Matter Thermodynamic Data*, the First Edition [M]. Shenyang: Northern Eastern University Press, 1993.
- [12] 李荣久. 陶瓷—金属复合材料(第一版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
LI Rong-jiu. *Ceram-Metal Matrix Composites*, the First Edition [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [13] 章燕豪. 物理化学(第一版) [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1988.
ZHANG Yan-hao. *Physical Chemistry*, the First Edition [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1988.

Thermodynamic and kinetic analysis of preparing technology of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AC8A}$ composite

LIU Hong-wei, LIU Jiang-wen, LUO Cheng-ping, OUYANG Liu-zhang
(College of Mechanic Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China)

[Abstract] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AC8A}$ composites was prepared by squeezing casting with in situ reaction technique. Thermodynamic and kinetic analysis indicates that the reactions in this system meet the requirement of thermodynamics. The main effecting aspects of speed are reaction temperature, the solution of melted aluminum and those object microcosmic moving state that could affect arranging functions.

[Key words] in-situ reaction; metal matrix composite; thermodynamics; kinetics

(编辑 杨 兵)