

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0041-06

Al-ZrOCl₂ 反应体系制备 ZrAl₃(p) + Al₂O₃(p)/Al 复合材料^①

赵玉涛^{1, 2}, 孙国雄¹

(1. 东南大学 机械工程系, 南京 210096; 2. 江苏理工大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

[摘 要] 从 Al-ZrOCl₂ 体系利用熔体直接反应法制备了原位 ZrAl₃ 和 Al₂O₃ 颗粒增强铝基复合材料。Al-Zr-O 体系中原位形成的 ZrAl₃ 具有四方结构, 其最大尺寸为 4 μm, 纵横长度比小于 2.0。此外, 还有一定数量的亚微米级 Al₂O₃ 颗粒生成, 其晶体为六方结构, 纵横长度比大于 2.0。ZrAl₃(p), Al₂O₃(p)/Al 复合材料凝固组织中, 随 ZrOCl₂ 加入量的增加, 生成的颗粒尺寸更小, 分布更均匀。拉伸试验表明: Al-ZrOCl₂ 体系制备的复合材料具有高的强度和塑性, 断口组织中存在大量韧窝, 韧窝中镶嵌着细小颗粒, 属韧性断裂。

[关键词] 铝基复合材料; ZrOCl₂; ZrAl₃; Al₂O₃

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

陶瓷颗粒增强铝基复合材料(MMC_p)因具有高的比强度、比模量、优越的抗蠕变性能和耐磨性, 而受到广泛关注, 特别是原位反应内生颗粒增强复合材料的问世, 由于克服了传统外加颗粒法存在的颗粒尺寸大, 颗粒表面有污染, 界面结合差, 且易生成脆性副产物等一系列缺点, 因而被誉为具有突破性的新技术而倍受重视。目前原位合成技术主要有 SHS 法、XD 法、DIMOX 法、VLS 法、LSM 法和熔体直接反应法等^[1~3]。尤其是熔体直接反应法是在 SHS 和 XD 法的基础上, 利用铝合金的熔炼工艺, 在熔体中直接形成增强相颗粒, 可直接浇注形状复杂的铸件, 因而具有工艺简单、成本低、周期短, 易于工业化生产等优点, 而被认为是最有希望实现工业化的新技术^[4]。Murthy^[5]和 Premkumar^[6]用此法制备了 Al/TiC_p 复合材料。Johnson^[7]利用此法制备了 Al/TiB₂ 复合材料。Asanuma^[8]也用此法制备了 Al/TiAl₃ 复合材料。然而上述研究均集中在 Al-Ti 反应体系, 而对其它体系涉及甚少。

本文作者研究一种新的反应体系 Al-Zr 系, 通过 ZrOCl₂ 粉剂与纯铝熔体反应, 生成 ZrAl₃ 和 Al₂O₃ 颗粒, 即采用熔体直接反应法, 制备了 ZrAl₃ + Al₂O₃/Al 复合材料, 并对该复合材料的组织和性能进行了分析。

1 试验材料及方法

试验用原材料为工业纯铝(纯度为 99.85%), 工业纯氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)粉剂及高效复合熔剂。

复合材料制备工艺: 先将工业纯 ZrOCl₂·8H₂O 在 250 °C 下烘烤, 保温 3 h, 除去结晶水。与此同时, 将工业纯铝锭在电阻炉中熔化, 并过热至 800 °C, 向铝熔体中加入经过脱水处理的 ZrOCl₂, 并用钟罩压入熔体中, 待反应结束后, 静置 10 min, 扒渣, 将熔体浇入金属铸型中, 制得复合材料。

从制备的复合材料上取样, 在 D/MAX-rC 型 X 射线衍射仪上进行相分析, 以 ESH-50 型万能材料试验机进行拉伸试验, 在 JXA-840 型电镜上进行形貌观察, 在 JEOL-2000EX 透射电镜上分析微观结构。

2 结果及讨论

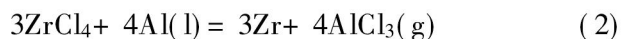
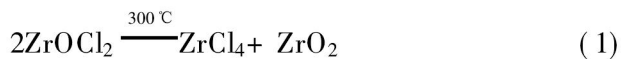
2.1 生成相的组成和形貌

图 1 为纯铝熔体与 ZrOCl₂ 反应生成的复合材料的 X 射线衍射图。从图中可见, 生成相为 ZrAl₃ 和 Al₂O₃。在熔体中进行的冶金反应如下:

① [基金项目] 江苏省应用基础资助项目(BJ97062)

[收稿日期] 2000-06-14; [修订日期] 2000-08-30

[作者简介] 赵玉涛(1964-), 男, 副教授, 博士。



将方程(1) + (2) + (3) + (4), 得到总反应方程:

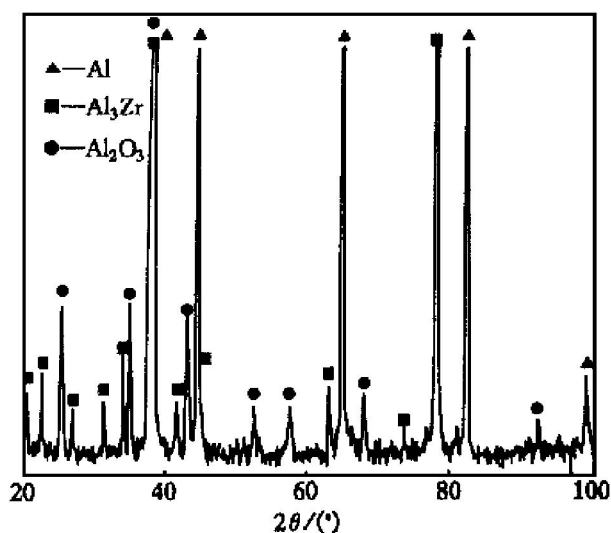
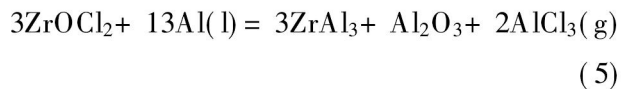


图1 复合材料的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of composite formed by Al-ZrOCl_2 reaction system

图2为根据文献[9]的数据绘制的 Al_2O_3 和 ZrO_2 标准生成自由能图。从图中可知,在同一温度下, ZrO_2 的自由能高于 Al_2O_3 的自由能,从热力学

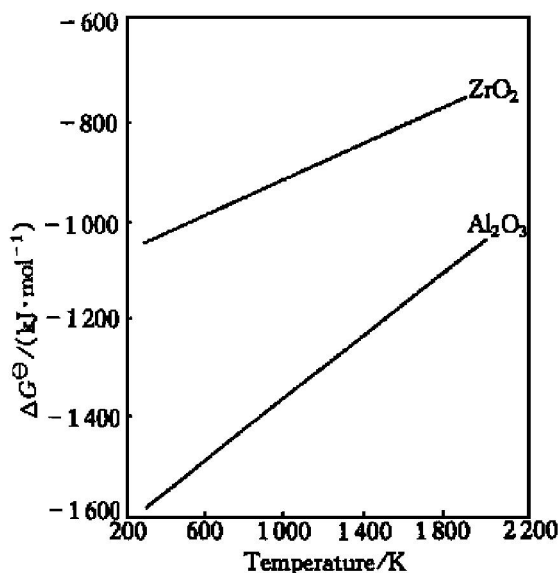


图2 ZrO_2 和 Al_2O_3 的标准生成自由能

Fig. 2 Free energy of formation of ZrO_2 and Al_2O_3

角度讲, Al_2O_3 要比 ZrO_2 稳定。根据资料^[10]的数据计算方程(3)的反应自由能为

$$\Delta G^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -106602.8 + 74.64 T$$

$$\text{令 } \Delta G^\ominus = 0, \text{ 得 } T = 1428.4 \text{ K}$$

这表明,在铝的熔炼温度600~1000℃范围内,方程(3)的反应 $\Delta G^\ominus < 0$,即在一定条件下, ZrO_2 可与铝反应生成 Al_2O_3 ,从 Al-ZrOCl_2 反应生成的复合材料XRD分析(图1)也证实了 Al_2O_3 相的存在,且无 ZrO_2 存在,表明在本实验研究中,方程(3)的反应能充分进行。

为了进一步考察 Al-ZrOCl_2 反应体系生成相的形貌及微观结构。进行SEM和TEM观察。图3为 ZrAl_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的SEM组织,图4为 ZrAl_3 颗粒的TEM组织及其衍射图,图5为 Al_2O_3 颗粒的TEM组织及其衍射图。从图3可见,在铝基体中弥散分布着白色颗粒(图3(a)),颗粒尺寸大部分为2~4 μm,小部分为小于1 μm(图3(b))。根据方程(5)计算,若反应进行完全,生成的 ZrAl_3 与 Al_2O_3 的理论体积百分数之比为4.89:1。从图4可见, ZrAl_3 晶体的尺寸为2.8 μm左右,其纵横比不超过2.0, ZrAl_3 与铝基体的界面清洁,未见界面反应产物,结合良好。从图5可见, Al_2O_3 晶体的尺寸为0.8 μm左右,其纵横比超过2.0,颗粒表面粗糙不平,与铝基体的界面呈锯齿形。

2.2 复合材料的凝固组织和性能

图6为不同颗粒体积分数时生成的复合材料的凝固组织。从图6可知,随着 ZrOCl_2 的加入量增加,反应生成的 ZrAl_3 和 Al_2O_3 颗粒的体积分数逐渐增大,分别为4%,8%和12%,而且颗粒的尺寸更细小,分布更均匀。分析其原因,主要由于随 ZrOCl_2 的加入量增加, ZrAl_3 和 Al_2O_3 在基体中的形核速度远大于其生长速度。当 ZrOCl_2 的加入量较少时,由于形成的 ZrAl_3 和 Al_2O_3 颗粒少,生成的 AlCl_3 气体也较少,铝液翻腾不剧烈, ZrOCl_2 只能在熔体的局部区域发生反应,使形成的颗粒发生偏聚,出现颗粒吞并现象。随着 ZrOCl_2 加入量的增加,一方面反应由局部向整体发展,生成的 ZrAl_3 和 Al_2O_3 颗粒增加,另一方面反应生成的 AlCl_3 气体量大,铝液翻腾、搅动更剧烈,这使形成的 ZrAl_3 和 Al_2O_3 颗粒更均匀的分布熔体中。本实验研究中,铝熔体无需精炼,也不需机械搅拌,主要依靠反应副产物 AlCl_3 气体的析出起精炼和搅动铝液的作用,工艺简单,操作方便。此外,由于 ZrOCl_2 加

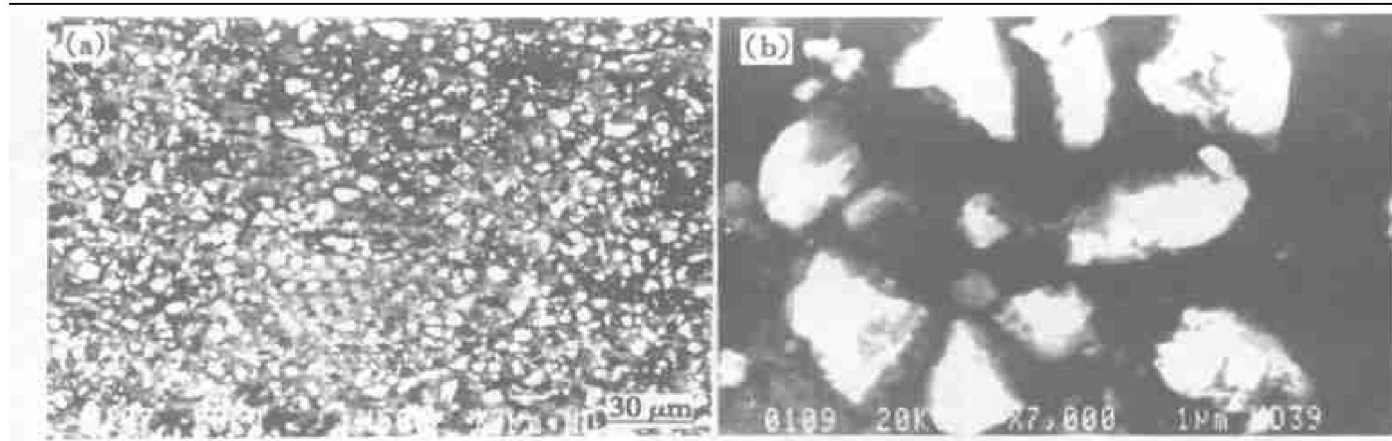


图 3 $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite

(a) —Distribution of particulates; (b) —Morphology of particulates

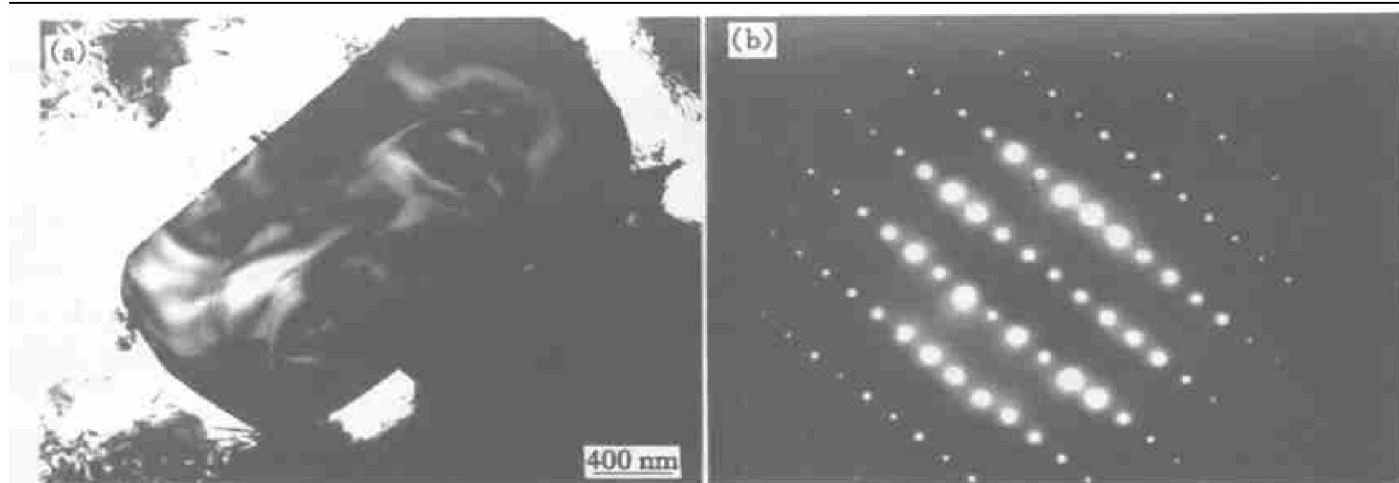


图 4 ZrAl_3 四方晶体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photographs of ZrAl_3 crystal with a tetragonal structure

(a) —Morphology of ZrAl_3 crystal; (b) —Diffraction pattern of ZrAl_3 crystal in $[100]$

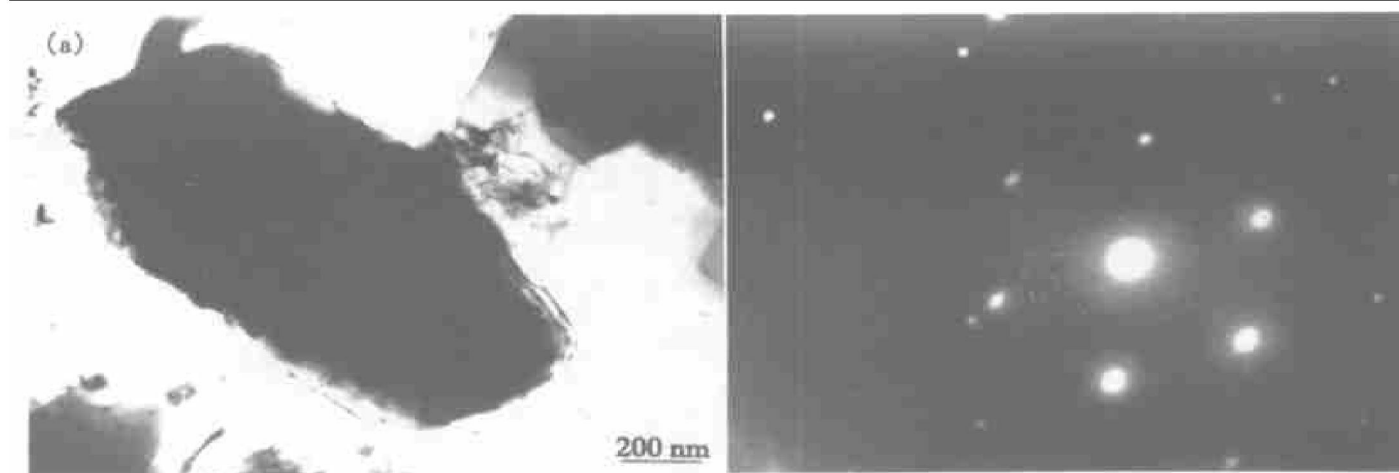
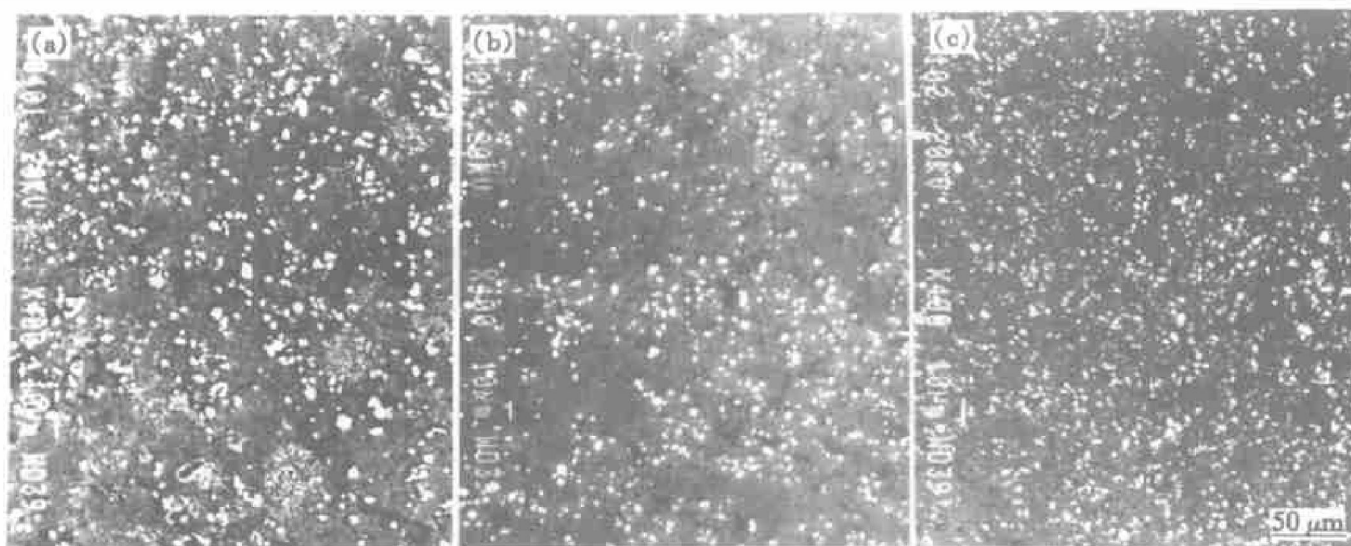


图 5 Al_2O_3 六方晶体的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of Al_2O_3 crystal with a hexagonal structure

(a) —Morphology of Al_2O_3 crystal; (b) —Diffraction pattern of Al_2O_3 crystal in $[111]$

图6 ZrAl₃+ Al₂O₃/Al 复合材料的凝固组织Fig. 6 Solidification structures of ZrAl₃+ Al₂O₃/Al composites

(a) —Volume fraction of particles 4%; (b) —Volume fraction of particles 8%; (c) —Volume fraction of particles 12%

入量的增加,生成ZrAl₃颗粒的数量也增加,而ZrAl₃的正方晶格与铝的面心立方晶格类型相近,与铝有一定的共格对应关系,如

$$(001)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\text{ZrAl}_3}$$

$$[100]_{\text{Al}} \parallel [100]_{\text{ZrAl}_3}$$

根据Bramfitt^[11]的二维点阵错配度计算 a 和 b 方向点阵错配度仅为0.76%。这使得铝更容易在ZrAl₃外来核心上外延生长,使 $\alpha(\text{Al})$ 树枝晶细化,这种细化作用同时又改善了ZrAl₃的分布。

图7所示为ZrAl₃+ Al₂O₃/Al复合材料的拉伸性能。结果表明:随着生成的ZrAl₃和Al₂O₃的颗粒总体积分数增大,ZrAl₃+ Al₂O₃/Al复合材料的抗拉强度显著提高,当颗粒总体积分数12%时,复

合材料的抗拉强度较铝基体提高了93.7%,而延伸率则先升后降,当颗粒体积分数为4%时,复合材料的延伸率为32.5%,比基体Al的延伸率30.2%提高了近8%,但随着颗粒体积分数的进一步增大,复合材料延伸率呈明显下降趋势。ZrAl₃+ Al₂O₃/Al复合材料的强化机理在于:

1) Orowan 强化

Al-ZrOCl₂反应体系生成的ZrAl₃和Al₂O₃颗粒通常既分布于基体中,又存在于晶粒边界,如图6所示。当复合材料承受载荷发生塑性变形时,ZrAl₃和Al₂O₃硬颗粒通过对邻近位错运动的阻碍而引起强化。ZrAl₃和Al₂O₃颗粒体积分数越高,则Orowan强化越显著。

2) 晶粒细化强化

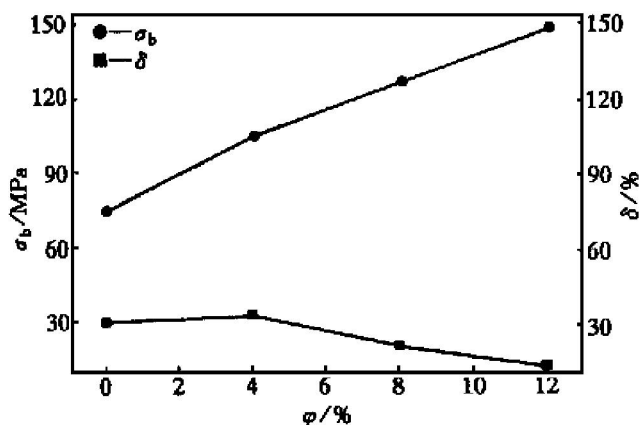
Al-ZrOCl₂反应体系生成的ZrAl₃为四方晶格,与铝的面心立方结构晶格类型相近,晶格常数相近(ZrAl₃的 $a = 4.01 \text{ \AA}$, Al的 $a = 4.04 \text{ \AA}$)可作为 $\alpha(\text{Al})$ 的异质核心,从而使铝晶粒细化,使得基体得以强化。

3) 固溶强化

Zr原子固溶于 $\alpha(\text{Al})$ 中,由于Zr原子体积为 $23.272 \text{ \AA}^3$,Al原子体积为 $16.603 \text{ \AA}^3$,Zr与Al原子体积不同,产生晶格畸变,产生固溶强化。

这3种强化共同作用,使基体强度明显提高,如图7所示。

图8为ZrAl₃, Al₂O₃/Al复合材料的拉伸断口组织。从图中可见,断口上存在许多韧窝,韧窝中分布着细小的颗粒,属韧性断裂。当颗粒体积分数

图7 ZrAl₃+ Al₂O₃/Al复合材料的拉伸性能Fig. 7 Tensile properties of ZrAl₃+ Al₂O₃/Al Composites

由 4% 增加到 12% 时, 断口上的塑变区大大减少。即颗粒体积分数低时, 塑性变形区域大(图 6(a)), 颗粒体积分数高时, 塑性变形区域小(图 6(b)), 即便如此, 当颗粒体积分数为 12% 时, 延伸率其值仍有 12.6%, 因此, 拉伸断口仍为韧性断裂。

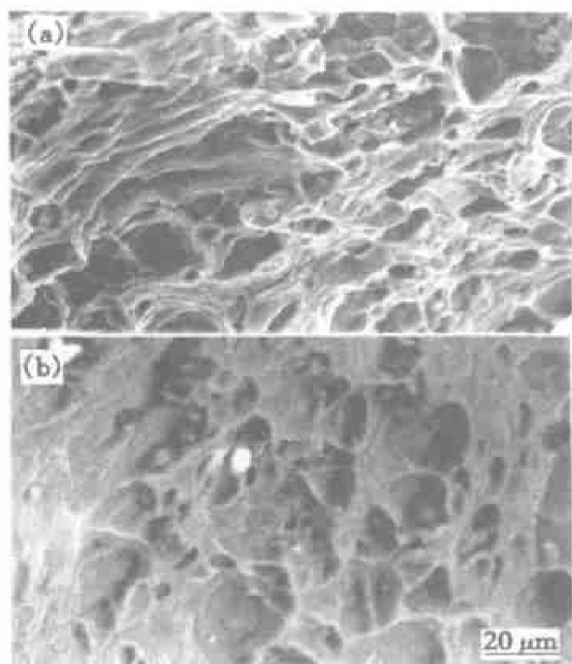


图 8 $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的拉伸断口 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs on tensile fracture of $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites

- (a) —Volume fraction of particles 4% ;
(b) —Volume fraction of particles 12%

3 结论

1) 用 ZrOCl_2 与铝熔体直接反应, 能成功制备 $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料, 且铝熔体无需精炼和机械搅拌, 工艺简单。

2) 生成的 ZrAl_3 为四方晶体, 最大尺寸为 $4\ \mu\text{m}$, 其纵横比小于 2.0 颗粒, 与铝基体的界面清洁, 未见界面反应产物。生成的 Al_2O_3 为六方晶体, 尺寸 $< 1\ \mu\text{m}$, 其纵横比大于 2.0, 颗粒表面粗糙不平, 与铝基体的界面呈锯齿形。

3) $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料凝固组织中, 随 ZrOCl_2 的加入量增加, 生成的颗粒尺寸更细小, 分布更均匀。

4) 这种复合材料具有较高的抗拉强度和良好的塑性。在断口组织中, 颗粒分布于韧窝中, 属韧性断裂。

[REFERENCES]

- [1] Subrahmanyam J and Vijayakumar M. Review self propagating high temperature synthesis [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 6249– 6273.
- [2] LÜ Weirjie(吕维洁), ZHANG Xiaonong(张小农), ZHANG Di(张荻), et al. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料的微观结构与力学性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(2): 163– 169.
- [3] MA Zong-yi(马宗义), LU Yuxiong(吕毓雄) and Bi Jing(毕敬). 原位 Al_2O_3 和 TiB_2 粒子增强 Al-Cu 合金基复合材料的制备和性能 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 101– 105.
- [4] Koczak M J. Reactive Processing of MMC [J]. Proceedings of TMS, 1993, 3(2): 223– 228.
- [5] Murthy V S R and Rao B S. Microstructural development in the directed melt-oxidized (DIMOX) Al-Mg-Si alloys [J]. J Mater Sci, 1995, 30: 3091– 3097.
- [6] Premkumar M K and Koczak M J. Emerging technologies of the in-situ productions of MMCs [J]. JOM, 1993, 1: 44– 48.
- [7] Johnsson M, Backerud L and Sigworth G K. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti and B-containing master alloys [J]. Metall Trans, 1993, 24A(2): 481– 491.
- [8] Asanuma H. Advancement in synthesis and processes [J]. Proc Conf Toronto (in Canada), 1993, M581: 20 – 22.
- [9] LIN Chuangxian(林传仙), BAI Zheng-hua(白正华) and ZHANG Zhe-ru(张哲儒). Handbook of the Thermodynamic Data for Minerals and the Corresponding Compounds(矿物及有关化合物的热力学数据手册) [M]. Beijing: Science Press, 1985. 97– 102.
- [10] Barim I and Knache O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances [M]. New York: Springer-verlag, Berlin Heidelberg, 1973. 792– 800.
- [11] Bramfitt B L. Calculation for the disregistry of nucleant planes [J]. Metall Trans, 1971, 6: 1258– 1266.

ZrAl₃(p) + Al₂O₃(p) / Al composites fabricated by reaction in system Al-ZrOCl₂

ZHAO Yu-tao^{1, 2}, SUN Guo-xiong¹

- (1. Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China;
2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology,
Zhenjiang 212013, P. R. China)

[Abstract] In-situ ZrAl₃ and Al₂O₃ particulates reinforced aluminum composites were fabricated by the direct melt reaction (DMR) method from Al-ZrOCl₂ system. In-situ ZrAl₃ particulates with a tetragonal structure, a length/width ratio lower than 2.0 and a maximum size of 4 μm were formed in the system Al-Zr-O. In addition, a certain number of submicron Al₂O₃ particles with a hexagonal structure and a length/width ratio larger than 2.0 were also generated in this system. In the microstructure of ZrAl₃(p) + Al₂O₃(p) / Al composite, in-situ formed particulates are finer and well-distributed with the increasing of ZrOCl₂ addition. Tensile tests indicate that composites fabricated by the system Al-ZrOCl₂ exhibit high strength and ductility. There are a lot of ripples with fine particulates on the fracture. The fracture of (ZrAl₃ + Al₂O₃)_p / Al composites belongs with toughness.

[Key words] Al matrix composite; ZrOCl₂; ZrAl₃; Al₂O₃

(编辑 朱忠国)