

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0372- 05

ZrOCl₂-Al 体系熔体反应生成 Al₃Zr_(p), Al₂O_{3(p)}/Al 复合材料的反应机制^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] 利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM), 对 ZrOCl₂-Al 体系熔体反应生成的复合材料组织进行了分析, 结果表明: ZrOCl₂-Al 体系反应生成相为 Al₃Zr 和 α-Al₂O₃, 颗粒尺寸为 0.2~5 μm, 形状以多面体为主; 随反应起始温度升高, 生成的颗粒体积分数增大, 熔体温度也升高, 但当熔体温度高于 1200 °C 时, Al₃Zr 出现聚集、长大。提出了 ZrOCl₂-Al 体系的反应是气-液反应和固-液反应的复合过程, 建立了 ZrOCl₂/Al 反应中的控制环节 ZrO₂/Al 反应的动力学模型及化学反应速率的关系式。

[关键词] 反应机制; 复合材料; 熔体反应; ZrOCl₂

[中图分类号] TB331; TG146.21

[文献标识码] A

铝基复合材料的熔体反应生成法是近年来制备 MMCs 的一种新技术。该技术通过向铝熔体中加入不稳定的化合物, 使化合物与 Al 液发生化学反应生成增强相。这种方法获得的增强相尺寸一般较小, 颗粒表面无污染, 与基体界面相容性好, 且该工艺简单, 可一次成型。因此, 已成为一种有希望实现工业应用的新技术^[1~4]。

反应生成铝基复合材料的研究目前主要集中在制备方面, 生成的复合材料主要有 TiC/Al, TiB₂/Al, Al₃Ti/Al 等。从已有的研究分析, 化学反应是这类复合材料制备的关键。而化学反应涉及到反应的热力学和动力学两个方面。陈子勇等人^[5]研究了熔体反应法制备 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料的热力学, 并进行了热力学计算。Kanury 等人^[6]研究了用 SHS 法制取 TiC 过程的反应动力学, 提出了逐层反应机制, 并建立了反应动力学模型。TONG 和 FANG^[7]研究了铝熔体中 TiC 的形成过程, 认为 TiC 的合成是一个复合过程, 包含固-液反应和溶解/析出过程。

Al₃Zr 和 Al₂O₃ 均具有高的熔点、硬度和弹性模量, Al₃Zr 与 Al 存在良好的界面匹配关系, 其失配度仅 0.98%, 制备的 Al₃Zr_(p), Al₂O_{3(p)}/Al 复合材料具有较高的强度和塑性^[8,9]。本文作者在前期研究工作的基础上, 探讨了 ZrOCl₂/Al 反应过程的

动力学, 建立了动力学模型, 并分析了反应机制。

1 实验方法

试验用原材料为工业纯铝(纯度为 99.85%)、纯氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)粉剂(纯度为 99.92%)及复合熔剂。首先将 ZrOCl₂·8H₂O 在 250 °C 下烘烤 3h, 除去结晶水, 然后将工业纯铝锭在电阻炉中熔化, 并分别过热至 750, 800 和 850 °C, 向熔体中加入经脱水处理的 ZrOCl₂ 粉剂, 加入量为 Al 液的 15%(质量分数), 用钟罩压入熔体中。用热分析仪连续测定反应过程中熔体温度的变化。待反应结束后, 用熔剂除渣, 用石英玻璃管提取熔体水淬。最后将熔体在 720 °C 时浇注金属型中, 制得复合材料。制取样品后在 D/MAX-rC 型 X 射线衍射仪上进行相分析, 在 SEM-600 型扫描电镜上进行微观组织结构分析。

2 实验结果

2.1 ZrOCl₂/Al 反应生成复合材料的组织

图 1 为 ZrOCl₂-Al 反应体系生成复合材料的试样 X 射线衍射分析结果。可以看出生成相为 Al₃Zr

① [基金项目] 国家经贸委资助项目(992B0007); 江苏省自然科学基金资助项目(BK99111)

[收稿日期] 2000-09-18; [修订日期] 2000-11-28

[作者简介] 赵玉涛(1964-), 男, 副教授, 博士。

和 $\alpha-Al_2O_3$ 。生成相的分布和形貌如图 2 所示。图 2 (a) 中颗粒相(白色颗粒)有两类, 根据 EBSD 分析: 大颗粒(尺寸在 2~ 5 μm)为 Al_3Zr , 小颗粒(尺寸在 0.2~ 1 μm)为 $\alpha-Al_2O_3$ 。这两种粒子弥散分布于 Al 基体中, 且大小颗粒相间分布, Al_3Zr 的形状以多面体为主, $\alpha-Al_2O_3$ 形状为等轴状(近球形)。

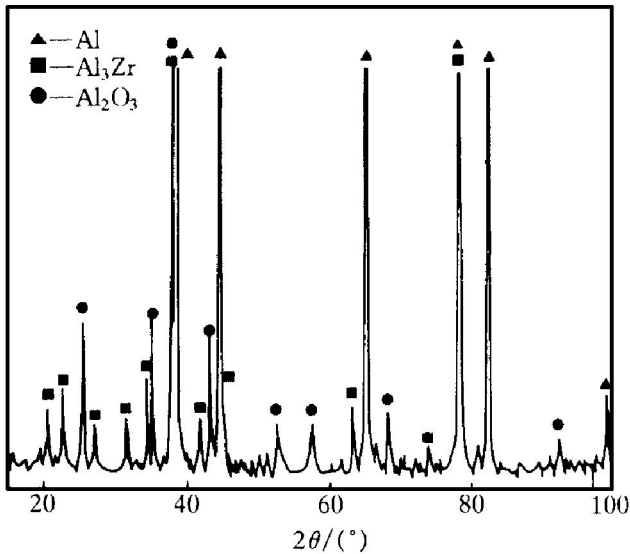


图 1 $ZrOCl_2$ -Al 体系反应生成复合材料的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of composites formed by $ZrOCl_2$ -Al reactive system

2.2 反应起始温度的影响

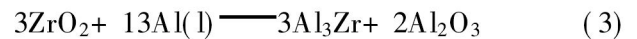
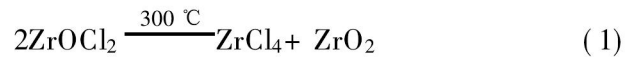
在 $ZrOCl_2$ 加入量为 Al 液的 15% (质量分数) 时, 考察 $ZrOCl_2$ -Al 反应体系在 750, 800 和 850 $^{\circ}C$ 3 种反应起始温度下熔体的合成反应, 并记录反应过程中熔体温度的变化, 其结果如图 3 和 4 所示。图 3 和 4 分别为不同反应起始温度下获得复合材料的凝固组织及熔体温度-时间曲线。由图 3(a) 可见, 反应起始温度为 750 $^{\circ}C$ 时, 其凝固组织中颗粒体积

分数约为 6%, 颗粒分布不均匀。这是由于温度低, 反应未能全部进行所致。图 4(a) 表明, 反应释放的反应热使熔体温度升高, 最高达 890 $^{\circ}C$, 反应时间为 12 min。反应起始温度为 800 $^{\circ}C$ 时(图 3(b)), 其凝固组织中颗粒体积分数约为 10%, 分布较均匀, 粒度大小也相近, 这表明化学反应较充分, 释放的反应热更多, 使熔体升温达 1 002 $^{\circ}C$, 反应时间为 15 min(图 4(b))。由图 3(c) 可见, 反应起始温度为 850 $^{\circ}C$ 时, 其凝固组织中颗粒体积分数约为 12%, 但局部区域出现颗粒集聚、长大, 这是由于温度高、反应剧烈、释放出大量的反应热, 使熔体温度迅速升高(达 1 220 $^{\circ}C$), 从而导致 Al_3Zr 颗粒聚集、长大, 整个反应时间为 20 min(图 4(c))。

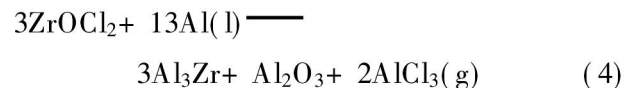
3 分析与讨论

3.1 $ZrOCl_2$ /Al 反应机制

由图 1 和 2 可知, $ZrOCl_2$ -Al 体系熔体反应生成相为 Al_3Zr 和 Al_2O_3 。根据 $ZrOCl_2$ 的化学特性, $ZrOCl_2$ 在铝熔体中进行的反应如下:



将反应(1) + (2) + (3), 得总反应方程



熔体升温时出现台阶(图 4)表明, $ZrOCl_2$ -Al 体系有两个放热反应, 即反应(2)和(3)。实验观察及分析发现: 当 $ZrOCl_2$ 加入熔体后, 首先是 $ZrOCl_2$ 分解成 $ZrCl_4$ 和 ZrO_2 , 即反应(1)立即进行; 随之反应(2)和反应(3)开始, 根据 $ZrCl_4$ 和 ZrO_2 的性质,

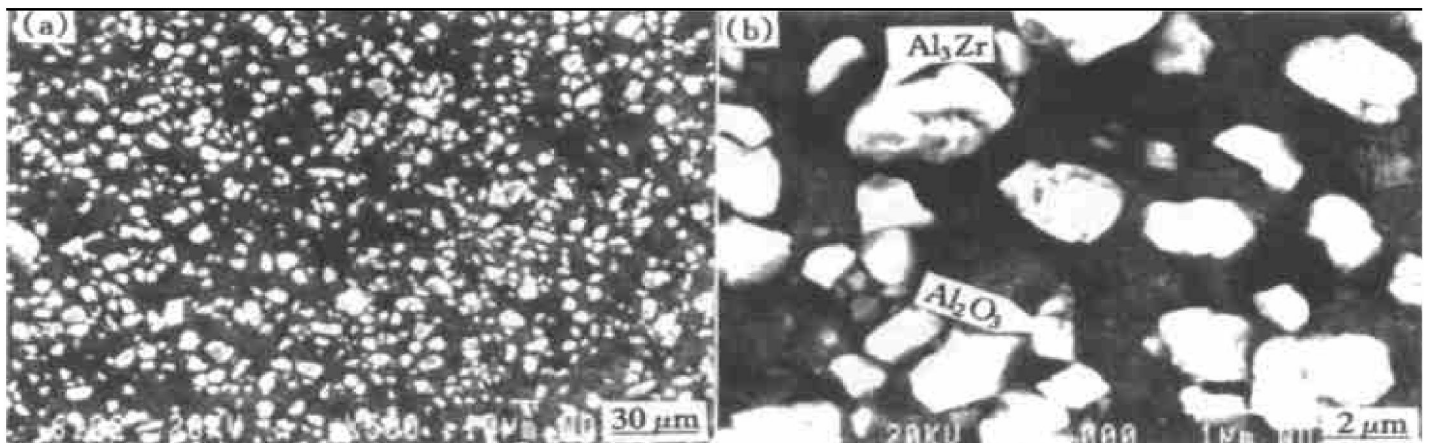


图 2 $ZrOCl_2$ -Al 体系反应生成复合材料的铸态 SEM 组织

Fig. 2 SEM photographs of cast composites formed by $ZrOCl_2$ -Al system

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

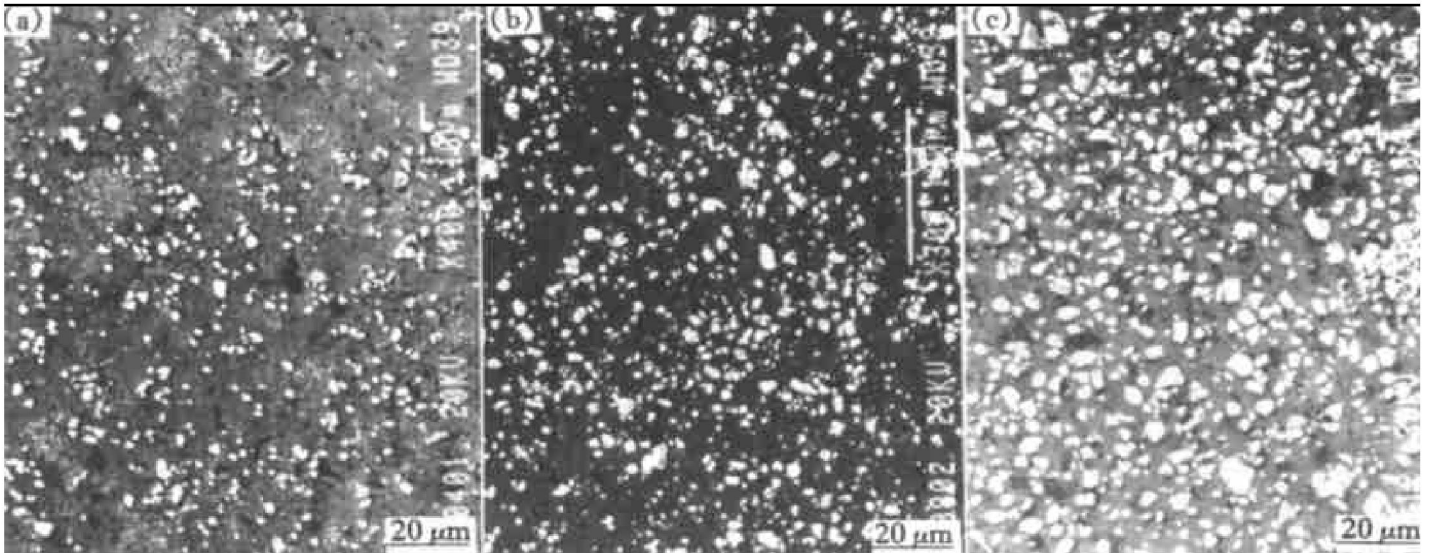


图3 不同反应起始温度下复合材料的凝固组织

Fig. 3 Solidification structures of composites under different initial reactive temperatures

(a) -750 °C; (b) -800 °C; (c) -850 °C

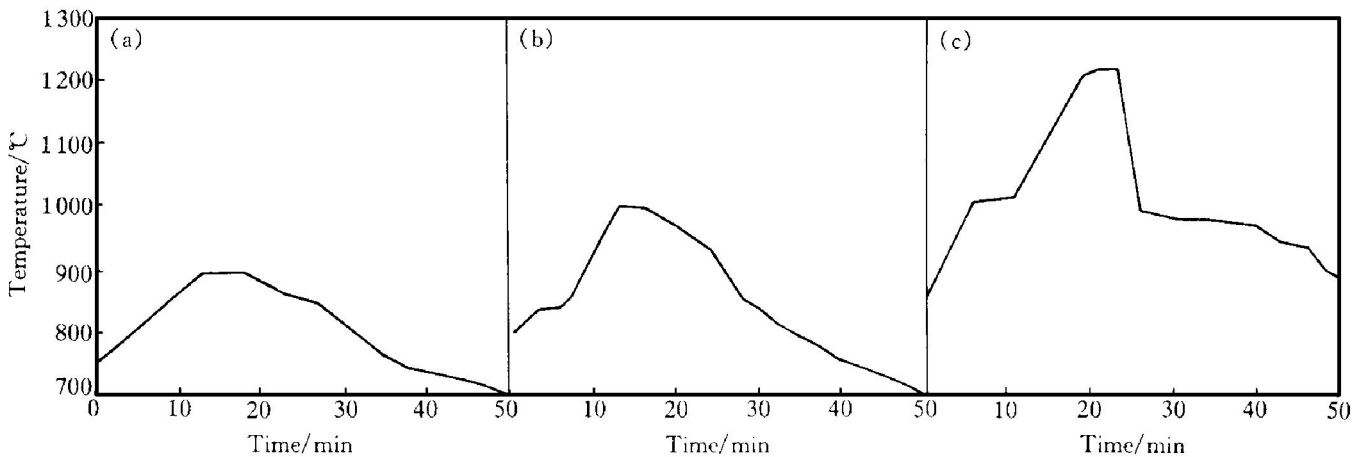


图4 不同反应起始温度下复合材料熔体的温度-时间曲线

Fig. 4 Temperature-time curves of composite melts under different initial reactive temperatures

(a) -750 °C; (b) -800 °C; (c) -850 °C

反应(2)为气-液反应,此反应在较低温度(700 °C)下即可进行,反应较剧烈,且产生大量气泡,但反应时间短,当ZrOCl₂加入量为15%时,该反应时间为4~5 min(以无气泡析出为止)。而反应(3)ZrO₂/Al为固-液反应,此反应需在相对较高温度(800 °C)下才能进行,且反应缓慢,反应时间通常为18~20 min,且温度越高,反应愈剧烈。根据多相反应动力学理论^[10,11],反应(3)是ZrOCl₂/Al总反应过程中的控制环节。因此,ZrOCl₂/Al反应是气-液反应和固-液反应的复合过程,且受ZrO₂/Al固-液反应过程控制。

3.2 ZrO₂/Al反应动力学模型

根据实验结果及上述反应机制分析,由于ZrO₂/Al反应生成的产物均为颗粒相,并经水淬试

验证实(如图5)以固态微细粒子存在于铝熔体中。因此,在反应过程中液态铝较易接触到ZrO₂表面参与反应,故假设ZrO₂/Al固-液反应速率受化学反应速率控制,其动力学模型为坚核模型(如图6所示),并作如下假设:

- 1) ZrOCl₂分解的ZrO₂粒子为球形,并在Al液中均匀分散。
- 2) 合成反应在ZrO₂/Al界面上进行。
- 3) 熔体中Al的浓度恒定不变。

根据文献[12],ZrO₂/Al的化学反应速率为

$$v = \frac{d\eta}{dt} = ksc \quad (5)$$

式中 η —ZrO₂的转化分数, s —ZrO₂的比表面积, k —反应速率常数, c —Al的浓度。

另设 m_0 为ZrO₂球粒的初始质量, m 为ZrO₂球粒在时间 t 时的质量。则有

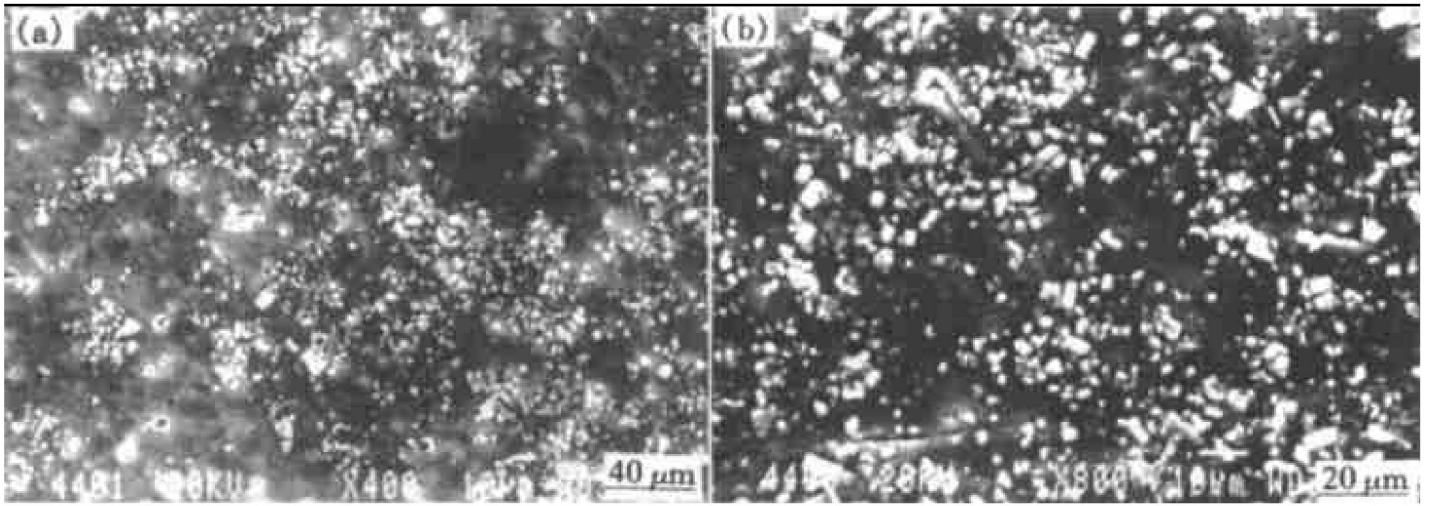


图 5 $Al_3Zr_{(p)}$, $Al_2O_{3(p)}$ /Al 复合材料熔体水淬的 SEM 组织

Fig. 5 SEM water-quenched microstructures of $Al_3Zr_{(p)}$, $Al_2O_{3(p)}$ /Al composite melts

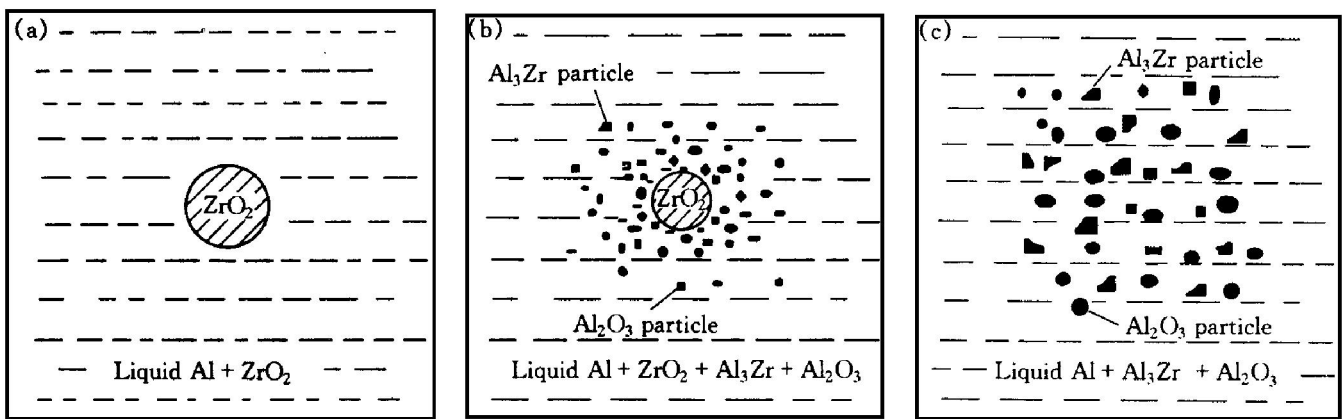


图 6 ZrO_2 /Al 反应过程的动力学模型

Fig. 6 Kinetic model of ZrO_2 /Al reactive process

(a) —Initial stage; (b) —Growth stage; (c) —Final stage

$$\eta = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi\rho(r_0^3 - r^3)}{\frac{4}{3}\pi\rho r_0^3}$$

$$= 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (6)$$

$$r = r_0(1 - \eta)^{1/3} \quad (7)$$

式中 r_0 和 r 分别为 ZrO_2 球粒的初始半径和在时间 t 时的半径。

将

$$s = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{r_0(1 - \eta)^{1/3}}$$

代入速率公式, 则

$$v = ksc = \frac{3kc}{r_0(1 - \eta)^{1/3}} \quad (8)$$

上式中的反应速率常数 k 随温度的升高而急剧增大, 由阿累尼乌斯(Arrhenius)公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (9)$$

式中 A —频率因子, E_r —反应活化能, R —气体

常数, T —反应温度。

经推导, 反应速率表达式为

$$v = \frac{3cA}{r_0(1 - \eta)^{1/3}} \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (10)$$

因此, ZrO_2 半径 r_0 的减小和反应起始温度的提高, 均有利于加快 ZrO_2 /Al 的反应速率, 其中反应起始温度的影响更大。

4 结论

1) $ZrOCl_2$ -Al 体系熔体反应生成相为 Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒, 且颗粒形成于铝液中。 $Al_3Zr_{(p)}$, $Al_2O_{3(p)}$ /Al 复合材料中, 颗粒分布均匀, 尺寸在 0.2~5 μm 范围内, 形状以多面体为主。

2) 起始反应温度对 $ZrOCl_2$ /Al 反应的影响较大。该温度越高, 则 $ZrOCl_2$ /Al 的反应越充分, 生成的颗粒体积分数越高, 反应释放的反应热越大, 熔体的升温幅度也越大。但当熔体温度高于 1 200

℃时, Al_3Zr 将迅速集聚、长大。

3) ZrOCl_2/Al 反应的过程是气-液反应和固-液反应的复合过程, ZrO_2/Al 反应是整个反应过程中的控制环节。 ZrO_2/Al 反应的反应速率受诸多因素影响, 其中反应温度的影响最大。

[REFERENCES]

- [1] Nakata H, Choh T, Kanetake N. Fabrication and mechanical properties of in situ formed carbide particulate reinforced aluminum composite [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 1719– 1727.
- [2] Koczak M J, Premkumar M K. Emerging technologies of the in-situ productions of MMCs [J]. *JOM*, 1993, 1: 44– 48.
- [3] Davies P, Kellie J L F, Wood J V. Development of cast aluminum MMC's [J]. *Key Engineering Materials*, 1993, 77(8): 357– 362.
- [4] Wood J V, Davies P, Kellie J L F. Properties of reactively cast aluminum-TiB₂ alloys [J]. *Mater Sci and Tech*, 1993(9): 833– 840.
- [5] CHEN Ziyong(陈子勇), CHEN Yuyong(陈玉勇), SHU Qun(舒群), et al. 熔体反应法制备 Al-4.5Cu/TiB₂ 复合材料的热力学[J]. *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 2000, 14(1): 68– 74.
- [6] Kanury A M. A kinetic model for metal+ nonmetal reactions [J]. *Metall Trans*, 1992, 23A: 2349– 2356.
- [7] TONG X C, FANG H S. Al-TiC composites in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part I. Microstructural evolution [J]. *Metall and Mater Trans A*, 1998, 29A: 875– 891.
- [8] ZHAO Yur-tao(赵玉涛), SUN Guo-xiong(孙国雄). Al-ZrOCl₂ 反应体系制备 $\text{ZrAl}_3(\text{p}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})/\text{Al}$ 复合材料 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2001, 10(1): 41.
- [9] Ibrahim I A, Mohamed F A, Laveria E J. Particulate reinforced metal matrix composites a review [J]. *J Mater Sci*, 1991, 26: 1137– 1156.
- [10] CHENG Lan-zheng(程兰征), HAN Shi-gang(韩世纲). *Physical Chemistry(物理化学)* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980. 253– 257.
- [11] Premkumar M K, Chu M G. Synthesis of TiC particulates and their segregation during solidification in in situ processed Al-TiC composites [J]. *Metall Trans A*, 1993, 24A: 2358– 2362.
- [12] Subrahmanyam J, Vijayakumar M. Review self-propagating high-temperature synthesis [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 6249– 6273.

Reactive mechanism of $\text{Al}_3\text{Zr}_{(\text{p})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{Al}$ composites formed by reaction between ZrOCl_2 and liquid aluminum

ZHAO Yur-tao^{1,2}, SUN Guo-xiong¹

(1. Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China;

2. School of Material Science & Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212013, P. R. China)

[Abstract] The microstructures of $\text{Al}_3\text{Zr}_{(\text{p})}$, $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{p})}/\text{Al}$ composites formed by reaction in melt from $\text{ZrOCl}_2\text{-Al}$ system were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that Al_3Zr and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particulate phases are produced by the reaction between ZrOCl_2 and liquid aluminum. The size of Al_3Zr and Al_2O_3 particles with a polyhedral shape is in the range of 0.2~ 5 μm . The volume fraction of in-situ particles and the melt temperature are both enhanced with the increasing of initial reactive temperature. The aggregation and growth of Al_3Zr particles occur when the melt temperature is higher than 1200 °C. It was proposed that the chemical reaction between zirconium oxychloride (ZrOCl_2) and liquid aluminum is a complex process including both gas-liquid reaction and solid-liquid reaction. The kinetic model and the velocity of chemical reaction for ZrO_2/Al reaction, which is the key step in $\text{ZrOCl}_2\text{-Al}$ reactive system, were established.

[Key words] reactive mechanism; composites; reaction in melt; zirconium oxychloride

(编辑 袁赛前)