

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1184-05

Al-K₂ZrF₆ 反应体系生成 Al₃Zr_p/Al 复合材料的界面结构^①

赵玉涛, 李忠华, 戴起勋, 程晓农
(江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

[摘要] 借助于透射电镜(TEM)研究了 Al-K₂ZrF₆ 体系熔体反应生成 Al₃Zr_p/Al 复合材料中 Al₃Zr 颗粒晶体形貌及 Al₃Zr/Al 界面结构。结果表明: 原位生成的 Al₃Zr 颗粒以多面体和长方体为主, 颗粒晶体表面存在生长小面(facet), 其晶体为四方结构, 密排面为(1 1 4); Al₃Zr/Al 界面光滑、洁净, 无界面反应物。电子衍射图及界面原子排列分析表明, Al₃Zr 颗粒与 Al 在界面处存在位向关系: $[\bar{2} \bar{2} 1]_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel [1 0 0]_{\text{Al}}$, $(0 1 2)_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel (1 \bar{1} 0)_{\text{Al}}$, 其点阵错配度仅为 10.87%。此外, 熔体反应法制备的 Al₃Zr_p/Al 复合材料不仅凝固组织均匀, 而且具有良好的力学性能。

[关键词] 界面结构; 熔体反应; 铝基复合材料; Al₃Zr

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

界面是复合材料中极其重要的组成部分。铝基复合材料的力学性能在很大程度上取决于基体/增强相界面的结构。良好的界面结合可以使载荷由基体传递和分配给增强相, 从而提高材料的弹性模量和强度。迄今有关外加法制备的铝基复合材料的界面结构研究报道较多^[1~4], 而对原位合成的铝基复合材料的界面结构研究较少, 且不同研究者的结果存在争议。Mitra 等^[5]观察了用 XDTM 制备的 Al-TiC 中 TiC 与 Al 的界面情况, 发现界面由一系列的小刻面及界面位错组成, 与基体没有一定的位向关系。马宗义等^[6]用真空热等静压法(RHIP)制备 Al/TiB₂, 发现增强体 TiB₂ 为结构完整的晶体, 无点阵缺陷, 且原位合成的 TiB₂ 与基体 Al 没有晶体学取向关系。陈子勇等^[7]采用 TEM 研究了熔体直接反应法生成的 TiB₂ 颗粒与 Al 基体存在界面晶体学位向关系: $[0 \bar{3} 3 2]_{\text{TiB}_2} \parallel [1 1 0]_{\text{Al}}$, $(0 1 \bar{1} 1)_{\text{TiB}_2} \parallel (0 0 2)_{\text{Al}}$ 。

Al₃Zr 具有高的熔点、硬度和弹性模量, 但长期以来仅作为细化剂使用, 而作为复合材料的增强相尚未见报道。作者在前期 Al-Zr 及 Al-Zr-O 系制备内生颗粒增强 Al 基复合材料研究的基础上^[8~10], 应用透射电镜(TEM)研究了 Al₃Zr 颗粒的晶体形貌以及 Al₃Zr 与 Al 基体的界面结构, 分析了 Al₃Zr/Al 界面区晶体学位向关系及界面原子排列, 并对复合材料的凝固组织和力学性能进行研究。

1 实验方法

将工业纯铝锭(纯度为 99.85%) 在电阻炉中熔化, 并过热至 800 ℃, 向铝熔体中加入经过脱水处理的 K₂ZrF₆ 粉剂(250 ℃烘烤 3 h), 用钟罩压入熔体中, 待反应结束后, 用熔剂除渣, 静置 10 min, 720 ℃时将熔体浇注金属型中, 制得 Al₃Zr_p/Al 复合材料。

透射电镜样品的制备方法为: 首先将复合材料样品用线切割切取 $d = 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的试样, 然后机械砂磨至 60 μm, 再用特制模具冲成直径 3 mm 的薄圆片, 最后进行双喷离子减薄, 双喷液为 10% HClO₄+ 90% C₂H₅OH(均为体积分数), 操作电压 5 kV, 电流 0.4 mA。界面观察是在 JEOL-2000EX 透射电镜上进行, 用选区衍射分析确定颗粒与基体的相互关系。

2 结果及讨论

2.1 Al₃Zr 颗粒的晶体形貌与微观结构

图 1 所示为原位合成 Al₃Zr 颗粒的形貌及电子衍射花样。在 Al-K₂ZrF₆ 体系熔体反应生成 Al₃Zr_p/Al 复合材料中, Al₃Zr 颗粒的晶体外表面有一种“小面化(faceted)”的趋势, 如图 1(a) 所示。颗粒的晶体形貌一般以多面体和长方体出现的机会较多, 且颗粒近界面区基体中的位错密度明显高于远离界面区基体中的位错密度。这是由于 Al 与 Al₃Zr 颗粒的

① [基金项目] 国家教育部重点资助项目(2000156); 国家机械局资助项目(992B0007)

[收稿日期] 2002-04-18; [修订日期] 2002-06-28

[作者简介] 赵玉涛(1964-), 男, 教授, 博士。

热膨胀系数不同, 因此复合材料在凝固过程中将使 Al 相在界面附近产生应力, 从而看到界面处 Al 基体内有很多位错存在, 且多面体颗粒周围的位错多于长方体周围的位错。这可能由于多面体颗粒的比表面积大于长方体颗粒的比表面积所致。从图 1(b) 电子衍射花样分析, 证实了 $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6$ 熔体反应生成了 Al_3Zr 晶体, 而且生成的晶体为四方结构。根据文献[11]报道: Al_3Zr 晶体属 DO_{23} 型, 单位晶胞中有 16 个原子, 晶胞尺寸为 $a = 0.4014 \text{ nm}$, $c = 1.735 \text{ nm}$, $z = 4$, 其结构模型如图 2(a) 所示, 密排面的原子排列如图 2(b) 所示。由图 2(a) 可以看出, Al_3Zr 晶体晶胞 c 方向上的高度相当于 4 个伪面心立方晶胞。在理想的平衡状态下, Al_3Zr 晶体应以长方体生长(图 1(b))。但在杂质和过冷存在的非平衡状态下, 则以多面体粒状生长为主(如图 1(a))。

2.2 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 的界面形貌与结构

对大量的 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 界面观察表明, $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 界面光滑、洁净, 无界面生成物, 其形貌如图 3(a)

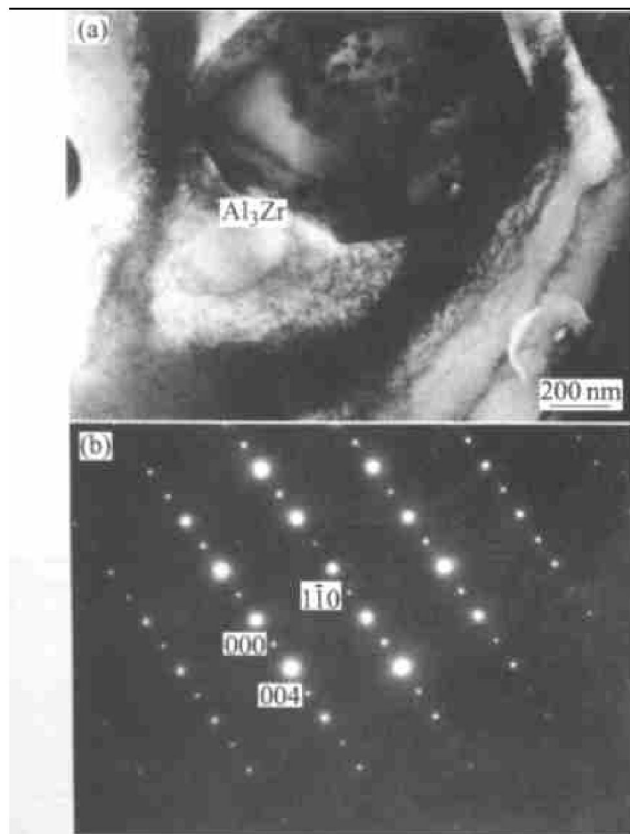


图 1 Al_3Zr 颗粒的晶体形貌及电子衍射花样

Fig. 1 Crystal morphology and electron diffraction pattern of Al_3Zr particulates

(a) —Polyhedral Al_3Zr crystal ;

(b) —Electron diffraction pattern along $[110]$

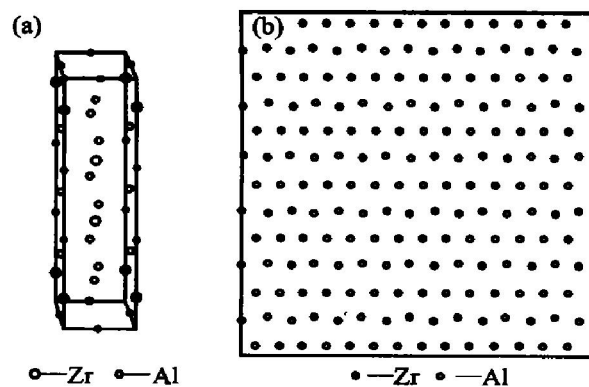


图 2 Al_3Zr 晶体的结构模型及原子排列

Fig. 2 Structure model and atomic arrangement of Al_3Zr crystal

(a) —Structure model;

(b) —Atomic arrangement on $(1\bar{1}\bar{4})$ close packed plane

所示。图 3(b) 为 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 界面两相合成衍射花样, 标定后得出 Al_3Zr 颗粒与 Al 之间存在位向关系:

$$[001]_{\text{Al}} \parallel [\bar{2}\bar{2}1]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$$

$$(1\bar{1}0)_{\text{Al}} \parallel (012)_{\text{Al}_3\text{Zr}}$$

$\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 界面的原子排列及匹配如图 4 所示。

由图 4 可见, Al_3Zr 颗粒与基体 Al 在界面处的原子存在较好的匹配关系, $[\bar{2}\bar{2}1]_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel [001]_{\text{Al}}$ 。图 5 为 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 复合材料中 Al 相在 Al_3Zr 颗粒表面形核生长的典型形貌。从图中可见, 小块状颗粒上长有絮状物, 经标定后得出颗粒为 Al_3Zr , 絮状物为 Al。为了从理论上解释这一现象, 通过对 Al 相和 Al_3Zr 相不同晶面之间原子错配度的计算来进行讨论。根据 Bramfitt^[12] 建立的二维点阵错配度模型, 其计算公式为

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d[uvw]_s^i \cos \theta - d[uvw]_n^i|}{d[uvw]_n^i} \times 100\%$$

式中 $(hkl)_s$ 为基底的低指数晶面; $[uvw]_s$ 为 $(hkl)_s$ 上的低指数晶向, $(hkl)_n$ 为形核固体的低指数晶面, $[uvw]_n$ 为 $(hkl)_n$ 上的低指数晶向, $d[uvw]_s$ 为沿 $[uvw]_s$ 晶向的原子间距, $d[uvw]_n$ 为沿 $[uvw]_n$ 晶向的原子间距, θ 为 $[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 方向的夹角。

将相应的 Al_3Zr 与 Al 的参数代入上式, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 当 Al_3Zr 颗粒的 (012) 晶面和 Al 的 $(1\bar{1}0)$ 晶面相重合, 出现 $[\bar{2}\bar{2}1]_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel$

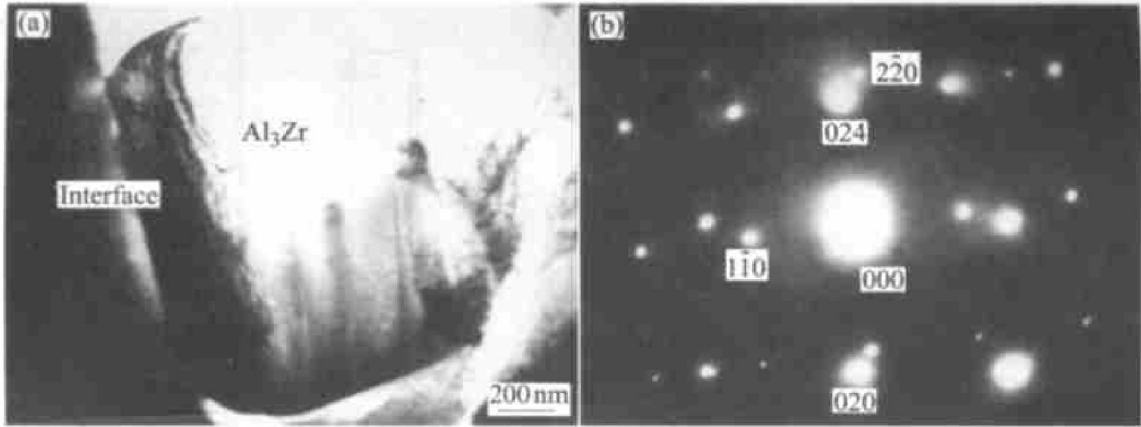


图 3 Al₃Zr/Al 界面形貌及界面合成电子衍射花样

Fig. 3 Interfacial configuration and composite electron diffraction pattern of Al₃Zr/Al
(a) —Interfacial configuration of Al₃Zr/Al; (b) —Composite electron diffraction pattern of Al₃Zr/Al

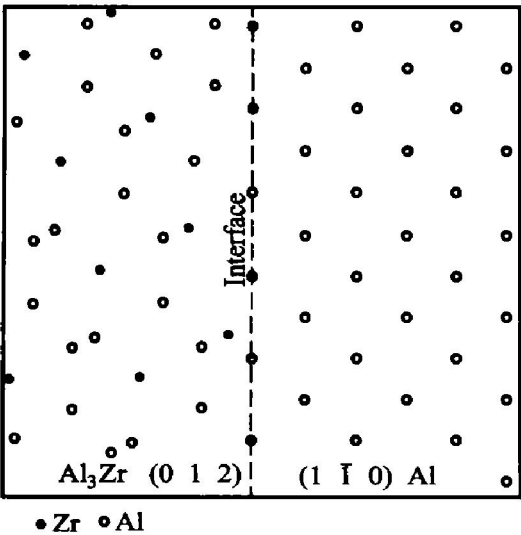


图 4 Al₃Zr/Al 界面原子排列及匹配

Fig. 4 Atomic arrangement and match on interface of Al₃Zr/Al

表 1 Al₃Zr 颗粒的(0 1 2)晶面与 Al 的(1 1 0)晶面的匹配参数

Table 1 Matching parameter of plane (0 1 2)_{Al₃Zr} and (1 1 0)_{Al}

$[uvw]_{\text{Al}_3\text{Zr}}$	$[uvw]_{\text{Al}}$	$d_{[uvw]_{\text{Al}_3\text{Zr}}}$	$d_{[uvw]_{\text{Al}}}$	θ	$\delta/\%$
[100]	[110]	4.014	2.850	22.20	
[2 1 1]	[1 1 2]	5.170	4.948	10.38	10.87
[2 2 1]	[0 0 1]	5.170	4.050	0	

[001]_{Al}时,点阵错配度为 10.87%,因此 Al 与 Al₃Zr 之间满足界面共格对应原则,即 Al 相能在 Al₃Zr 颗粒表面形核生长,从而使复合材料晶粒尺寸得到较大细化,这一事实已在以前研究^[8]中被证

实。

2.3 复合材料的凝固组织和性能

图 6 所示为 Al-K₂ZrF₆ 体系在起始反应温度为 750 ℃、K₂ZrF₆ 粉剂加入量为 Al 液的 20% (质量分数) 时熔体反应生成的 Al₃Zr/Al 复合材料凝固组织。由图 6 可见,生成的 Al₃Zr 呈细小粒状 ($d < 3 \mu\text{m}$), 且弥散分布于基体中。根据冶金反应式: $3 \text{K}_2\text{ZrF}_6 + 13\text{Al} = 4\text{AlF}_3 + 6\text{KF} + 3\text{Al}_3\text{Zr}$ 计算,生成的 Al₃Zr 颗粒理论体积分数为 8.7%。表 2 为 Al₃Zr/Al 复合材料的力学性能。由表 2 可见, 8.7% Al₃Zr/Al 复合材料的抗拉强度较基体 Al 提高了 81.3%, 且随 Al₃Zr 颗粒体积分数增加, Al₃Zr/Al 复合材料的抗拉强度显著提高, 而其延伸率呈下降趋势。

表 2 Al₃Zr/Al 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Al₃Zr/Al composites

$\varphi_{\text{theory}}(\text{Al}_3\text{Zr})/\%$	$w(\text{K}_2\text{ZrF}_6)/\%$	Tensile strength/ MPa	Elongation/ %
0	0	76.8	30.2
6.4	15	124.5	32.3
8.7	20	139.2	21.7
11.2	25	148.7	13.6

3 结论

1) 铝熔体中原位生成 Al₃Zr 颗粒的晶体形貌以多面体和长方体为主, 晶体外表面存在“小面化 (faceted)”生长趋势, Al₃Zr 晶体近界面处基体中的

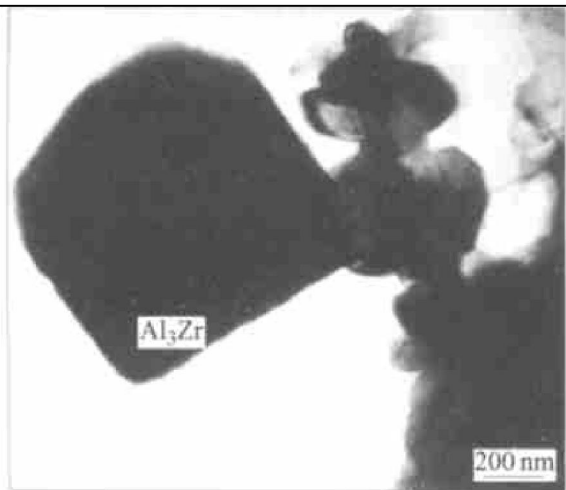


图 5 Al 在 Al_3Zr 颗粒表面的形核生长

Fig. 5 Nucleation and growth of Al on Al_3Zr particles

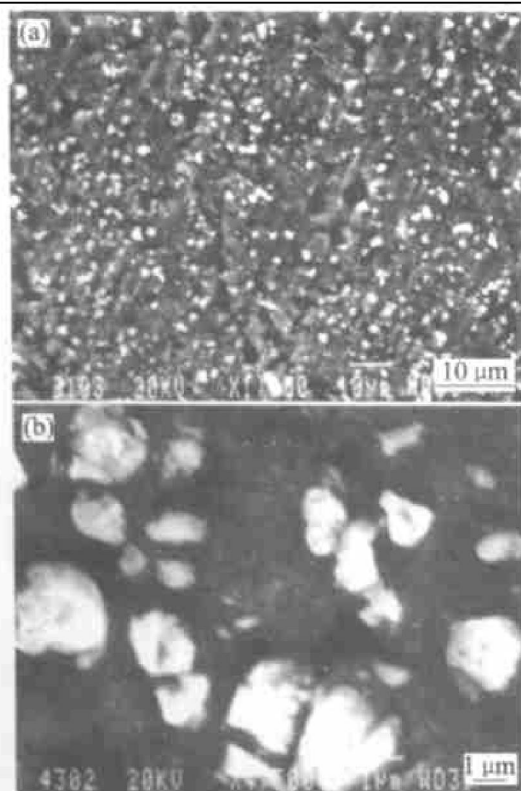


图 6 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 复合材料的凝固组织

Fig. 6 Solidification structures of $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ composites

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

位错密度高于远离界面处基体中的位错密度。 Al_3Zr 晶体为四方结构, 密排面为 $(1\bar{1}\bar{4})$ 。

2) $\text{Al}_3\text{Zr}_p/\text{Al}$ 复合材料中 Al_3Zr 颗粒与 Al 的界面光滑、洁净, 无界面生成物。 $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ 界面原子排列具有较好的位向关系: $[\bar{2}\bar{2}1]_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel$

$[100]_{\text{Al}}$, $(012)_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel (1\bar{1}0)_{\text{Al}}$, 其点阵错配度为 10.87%, 因此, Al 相能在 Al_3Zr 颗粒表面非自发形核生长。

3) 熔体反应法制备的 $\text{Al}_3\text{Zr}_p/\text{Al}$ 复合材料凝固组织中, Al_3Zr 颗粒不仅细小 ($d < 3\text{ }\mu\text{m}$), 而且分布均匀。该复合材料具有良好的力学性能, 其抗拉强度随 Al_3Zr 颗粒体积分数增加而提高。

[REFERENCES]

- [1] Luo A. Processing, microstructure, and mechanical behavior of cast magnesium metal matrix composite [J]. Metall Trans, 1995, 26A(9): 2445 - 2455.
- [2] Kuntz T A, Wadley H N G. Residual strain gradient termination on metal matrix composites by synchrotron X-ray energy dispersive diffraction [J]. Metall Trans, 1993, 24A(5): 1117 - 1124.
- [3] Laurent V, Jarry P, Regazzoni G. Processing-microstructure relationships in compocast magnesium/SiC [J]. J Mater Sci, 1992, 27 (16): 4447 - 4459.
- [4] Kobashi M, Choh T. The wettability and the reaction for SiC particle/Al alloy system [J]. J Mater Sci, 1993, 28 (3): 684 - 690.
- [5] Mitra R, Chiou W A, Weertroan J R, et al. Relaxation mechanisms at the interfaces in XDTM Al/TiCp metal matrix composites [J]. Scripta Metall Mater, 1991, 25 (6): 2689 - 2694.
- [6] 马宗义, 毕敬, 吕毓雄. 原位生长 TiB_2 增强 Al 复合材料的研究 [J]. 金属学报, 1992, 28(9): B419 - 422.
MA Zong-yi, BI Jing, LU Yu-xiong. In-situ formed TiB_2 particulates reinforced aluminum matrix composites [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 28(9): B419 - 422.
- [7] 陈玉勇, 张淑英, 陈子勇, 等. 喷射沉积法制备原位 $\text{Al-5.5Cu}/\text{TiB}_2$ 的微观组织和性能 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 579 - 584.
CHEN Yu-yong, ZHANG Shu-ying, CHEN Zi-yong, et al. Microstructure and properties of $\text{Al-5.5Cu}/\text{TiB}_2$ in-situ prepared by spray deposition [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8 (4): 579 - 584.
- [8] Zhao Y T, Sun G X. In situ synthesis of novel composites in the system Al-Zr-O [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20(20): 1859 - 1862.
- [9] 赵玉涛, 孙国雄. Al-ZrOCl_2 体系原位生成 Al_3Zr 孪晶生长 [J]. 材料研究学报, 2001, 15(4): 420 - 424.
ZHAO Yu-tao, SUN Guo-xiong. Twin growth of in-situ formed Al_3Zr in the system Al-ZnOCl_2 [J]. Chinese Jour-

- nal of Materials Research, 2001, 15(4): 420 - 424.
- [10] 赵玉涛, 孙国雄. Al-ZrOCl_2 反应体系制备 $\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})/\text{Al}$ 复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 41 - 46.
- ZHAO Yu - tao , SUN Guo - xiong . $\text{ZrAl}_3(\text{p}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{p})/\text{Al}$ composites fabricated by reaction in the system Al-ZrOCl_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 41 - 46.
- [11] Branders E A. Smithell's Metals Reference Book [M]. 6th ed. London: Pergamon Press, 1983. 135 - 148.
- [12] Bramfitt B L. Calculation for the disregistry of nucleant planes [J]. Metall Trans, 1971, 2(6): 1258 - 1262.

Interfacial structure of $\text{Al}_3\text{Zr}_\text{p}/\text{Al}$ composites formed by $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6$ reaction system

ZHAO Yu-tao, LI Zhong-hua, DAI Qi-xun, CHENG Xiao-nong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

[Abstract] The interfacial structure of $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ and crystal morphology of Al_3Zr particulates in $\text{Al}_3\text{Zr}_\text{p}/\text{Al}$ composite formed by $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6$ reaction in the melt were studied by transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that the crystal morphology of in-situ formed Al_3Zr particulate is mainly polyhedron or rectangle. There are the facets on the surface of Al_3Zr particles. The close packed plane of Al_3Zr crystal with a tetragonal structure is $(1\ \bar{1}\ 4)$. The interface between Al_3Zr particulate and aluminum matrix, where there is no reaction product, is smooth and clean. According to the analysis of electron diffraction pattern and the atomic arrangement at the $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ interface, there is a crystallographic orientation relationship of $[\bar{2}\ \bar{2}\ 1]_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel [1\ 0\ 0]_{\text{Al}}$ and $(0\ 1\ 2)_{\text{Al}_3\text{Zr}} \parallel (1\ \bar{1}\ 0)_{\text{Al}}$. Therefore, it may be concluded that aluminum can nucleate on Al_3Zr particles with a small lattice mismatch 10.87%. Moreover, $\text{Al}_3\text{Zr}_\text{p}/\text{Al}$ composites fabricated by direct melt reaction have not only well-distributed solidification microstructure but also excellent mechanical properties.

[Key words] interfacial structure; reaction in melt; aluminum matrix composite; Al_3Zr

(编辑 陈爱华)