

文章编号: 1004-0609(2003)01-0198-07

# 工艺参数对制备 CuO 与 Al 反应自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强铝基复合材料的影响<sup>①</sup>

马 颖, 郝 远, 寇生中, 鲁学年  
(甘肃工业大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

**摘 要:** 研究了反应温度、Al 粉含量、预制块致密度和表面活性元素 Mg 对反应过程和相组成的影响。随着反应温度的提高, 反应速度加快。温度过高, 反应物中的 CuO 会发生分解反应, 从而导致实验失败; 体系中 Al 粉含量越高, 反应速度越快。另外, 体系中 Al 粉含量的提高, 也有利于反应生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布均匀以及细小化; 在合适的预制块压坯压力时可以得到既具有较高的致密度, 又能够完全反应的材料; Mg 属于表面活性元素, 它的存在能够降低体系的反应初始温度, 但是不能解决反应物和反应产物的扩散问题。因此, 温度仍是决定反应能否完全进行的主要因素。在适当的温度(800~1 000 ℃)、压力(150~210 MPa)、Mg 加入量(2%~5%)和 Al 与 CuO 的质量比(约 6:1)等条件下能够制备出反应完全的 CuO 与 Al 反应自生复合材料。

**关键词:** 工艺参数; 自生复合材料; 氧化铜; 铝; 反应过程

**中图分类号:** TG 111.5

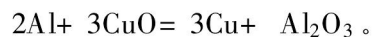
**文献标识码:** A

工艺参数的合理选择是反应制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强铝基复合材料最为关键的一步<sup>[1, 2]</sup>。它不仅关系到反应生成相的组成, 强化相的组织形态和最终使用性能, 而且关系到该方法最终应用于实际生产的可行性。针对工艺参数对体系的反应过程和相组成的影响进行研究, 可为实验和生产制备铝基复合材料的工艺参数选择提供实验依据。讨论的工艺参数包括: 反应温度, Al 粉含量, 预制块致密度和表面活性元素 Mg 的含量。研究的主要内容有: 通过 XRD 谱分析研究工艺参数对反应相组成的影响; 通过分析在不同工艺参数下获得的试样的相组成和组织组成, 来分析工艺参数对 CuO/Al 反应过程的影响; 研究工艺参数对反应生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形貌和分布的影响。

## 1 实验

采用 XD<sup>TM</sup> 法<sup>[3~7]</sup> 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强铝基自生复合材料。首先, 将 Al 和 CuO 粉末按照一定的质量比配料, 在球磨机中真空球磨 3 h, 然后在压力机上冷压成圆柱形预制块。将预制块中心钻孔, 插入热电偶并接计算机测温系统, 在真空状态下升温。

将预制块在 600 ℃保温除气, 然后在不同温度(800~1 100 ℃)、不同反应时间(10~40 min)和不同压力(150~240 MPa)下制备具有不同 Al, CuO 质量比的复合材料。采用金相显微观察和 XRD、SEM 分析所得试样的物相。CuO 与 Al 的总反应式为:



## 2 反应温度的影响

反应温度对化学反应的速率具有很重要的影响。CuO-Al 体系属于有爆炸极限的反应。只有反应温度达到 1 000 ℃时, 体系才发生剧烈反应, 而在低于此温度时, 预制块温度没有变化。

图 1(a), (b), (c) 所示分别为 800 ℃到 1 100 ℃下保温 40 min 后所得试样的 XRD 图。结合各温度下所得试样的金相组织图(见图 2)可以看出, 在 800 ℃下保温所得试样的反应产物中有 Cu 相存在。根据 CuO 与 Al 反应过程和机理可以断定, 在 800 ℃保温 40 min 的情况下, CuO 与 Al 能够发生氧化还原反应, 但由于温度低, CuO 与 Al 的润湿性差, 反应不能持续进行下去。而随着温度的提高, CuO 与 Al 的润湿性得到改善, 反应的动力学条件逐渐得到改善, 反应速度增加, 反应趋于完全。

① 基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(ZS991-A25-052-C)及甘肃工业大学优秀青年教师资助计划课题

收稿日期: 2002-01-29; 修订日期: 2002-06-16

作者简介: 马 颖(1966-), 女, 副教授, 工学硕士

通讯联系人: 郝 远, E-mail: haoyuan@gsut.edu.cn, 电话: 0931-2740272; 地址: 甘肃工业大学 材料科学与工程学院; 邮编: 730050

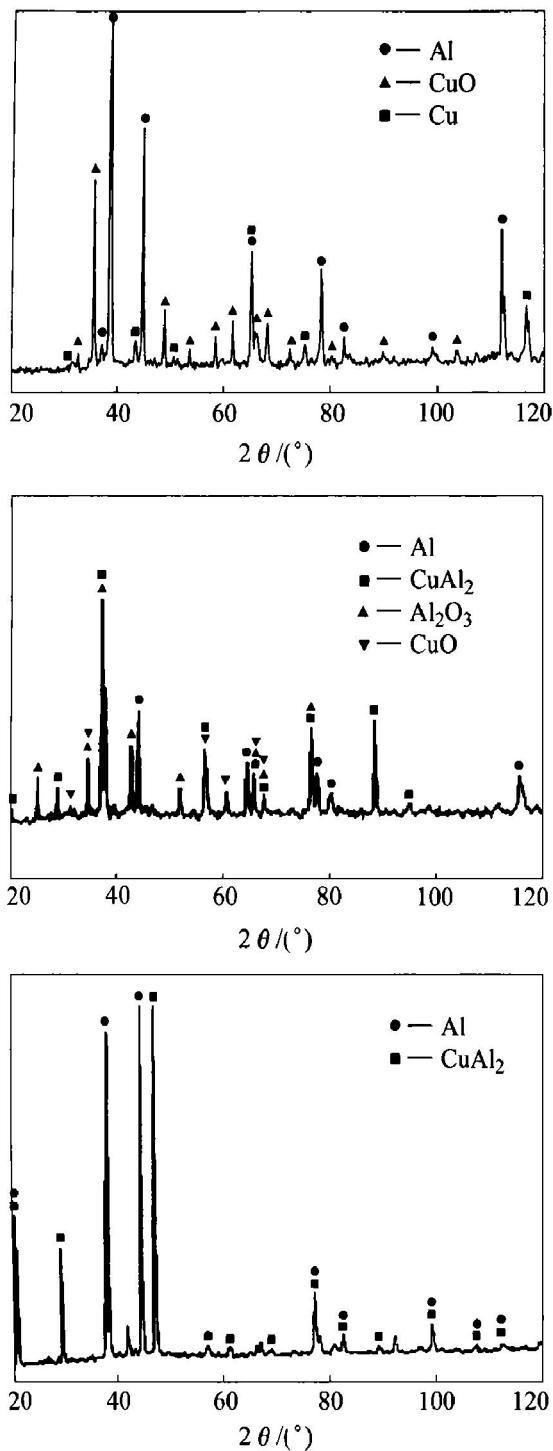


图 1 不同温度下保温 40 min 试样的 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of specimens under different temperatures holding for 40 min

(a)  $-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $-950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $-1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$

因此温度升至  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 预制块在动力学方面的因素如温度, 扩散等都逐渐达到了最佳点, 从而发生了爆发性反应, 并且能够使反应持续进行下去, 最终得到反应完全的复合材料。

从上面的实验结果中可以看出, 反应温度是影响 XD 法制备复合材料的主要因素。随着温度的升高, 粉末压坯中颗粒间的原始的点接触逐渐扩大为面接触, 因此, Al 与 CuO 粒子的润湿性就得到提

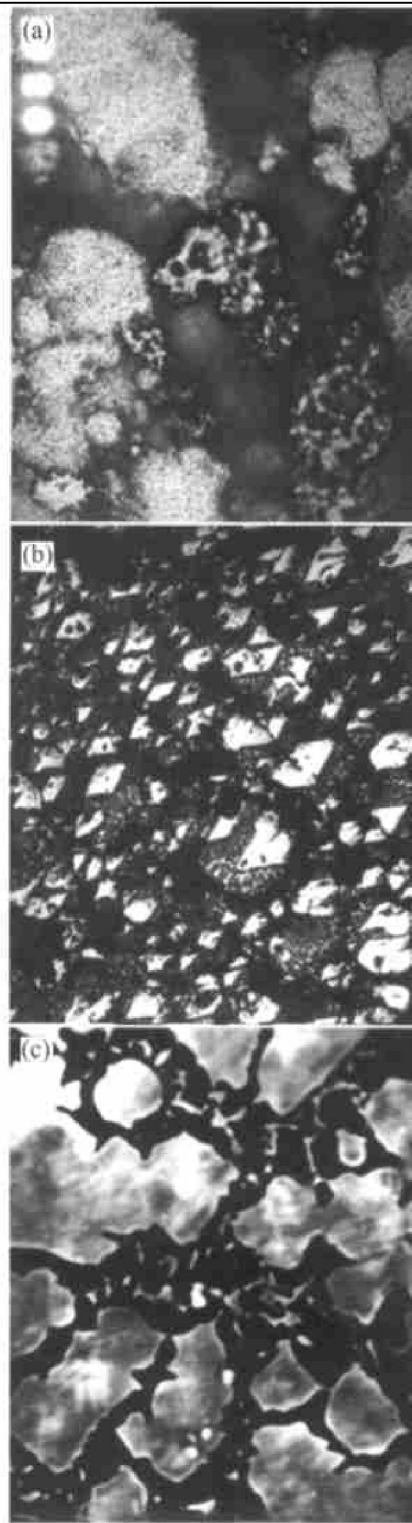


图 2 不同温度下保温 40 min 所获试样的金相组织图

Fig. 2 Microstructures of specimens under different temperatures and holding 40 min

(a)  $-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $-950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $-1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$

高, 有利于反应的进行。模型描述如图 3 所示。另外, 当温度快速升至  $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 产生了轻微的爆炸。但根据图 1(c) 的 XRD 结果, 基体中没有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子, 仅有 Al 和  $\text{CuAl}_2$  相。分析发现, CuO 的分解温度为  $1\text{ }086\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 当温度快速升至  $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以前, CuO 就发生了分解反应, 体系中即使有 CuO

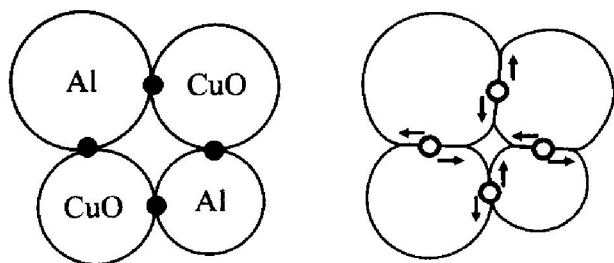


图3 加热过程中颗粒接触面的变化模型

Fig. 3 Changing model of interface of particles during heating

与 Al 发生反应, 但量仍很少。大部分 CuO 分解, 从而不能参与反应。从扫描电镜分析中也发现, 基体中存在着大量的  $\text{CuAl}_2$  相, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒很少。这充分证明了上述的分析: 大部分 CuO 发生了分解反应。

从 CuO-Al 体系的热力学分析中可以看出<sup>[8-10]</sup>, 即使在常温时, CuO 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的自由能差也非常大, 反应趋势很大。但从动力学角度来看<sup>[11]</sup>, 低温下 CuO 与 Al 反应的动力学条件(包括润湿和扩散等)难以满足, 不能发生氧化还原反应。而随着温度的升高, 动力学条件不断得到改善, 当温度升至 800 °C 以上时, 就出现了部分反应, 温度升至 1 000 °C 时, 动力学条件得到了最大满足, 因此发生激烈反应, 并且能够在较短的时间内达到完全反应。因此反应温度是决定反应能否发生的重要条件。另外温度过高(超过 1 000 °C), CuO 易发生分解反应, 导致实验失败。

### 3 Al 粉含量的影响

图 4 所示为不同 Al 粉含量的预制块的反应产物的 X 射线衍射结果。从衍射的结果中可知: 在研究的反应物的浓度范围内, 在相同的条件下, CuO-Al 体系都能够完全反应生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 另外组织中还有中间化合物  $\text{CuAl}_2$  相的存在。

图 5 所示为不同 Al 粉含量的金相组织。从图中可以看出, 随着 Al 粉含量的增加, 体系中的组织变得细小,  $\text{CuAl}_2$  相在照片中已不能清晰地显示出来。

图 6 所示分别为不同 Al 粉含量下反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的分布情况。从图中可以看出, Al 和 CuO 质量比为 1.5:1 的材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布于晶界处, 并且大都聚集在一起呈线形分布。随着 Al 粉含量的增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒逐渐分布均匀。大量  $\text{CuAl}_2$  相的存在是造成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布不均的原因之一。从图中

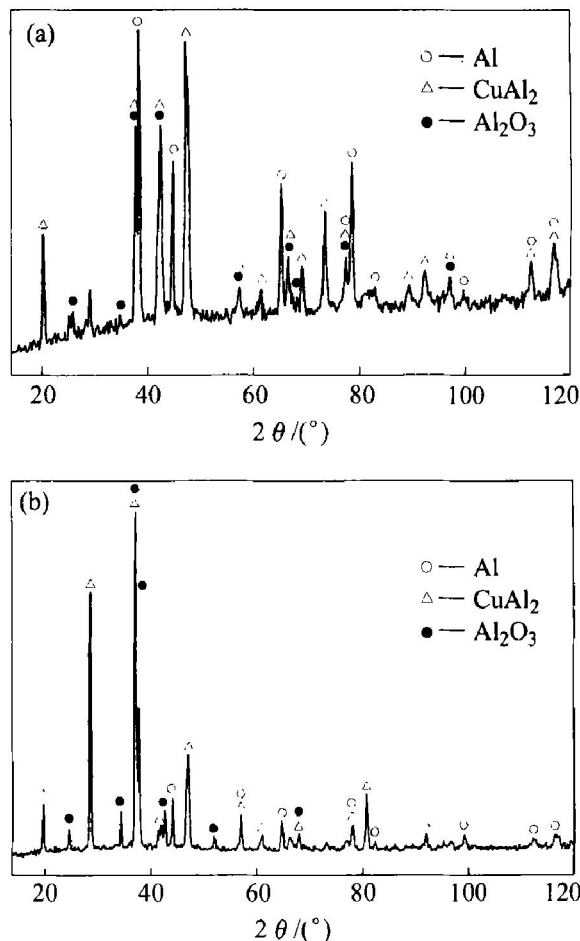


图4 不同 Al 粉含量的试样在 1 000 °C 保温 40 min 后的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of specimens with different quantity ratios of Al and CuO at 1 000 °C holding for 40 min (a) -2:1; (b) -1.5:1

可以发现, 随着体系中 Al 粉含量的提高, 相应的 CuO 含量减少, 反应生成的 Cu 量也就减少, 体系中生成的  $\text{CuAl}_2$  相含量降低并且组织变得细小, 其对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的排挤程度也就降低, 因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布比较均匀些。另外, 从图中还可以观察到, 随着体系中 Al 粉含量的增加, 反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒也逐渐变得细小。

从上面的实验结果中知道, 在 1 000 °C 下, 不同 Al 粉含量的预制块都反应完全。图 7 所示为体系中 Al 和 CuO 质量比为 6:1 的试样在 950 °C 保温 40 min 的扫描电镜形貌。从显微组织中可以看出, CuO 已反应完全, 反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀分布于基体上。而从 Al 和 CuO 质量比为 1.5:1 的试样在 950 °C 保温 40 min 的 XRD 谱(图 4 (b))和金相组织(图 6 (a))中可以看出反应没有完全进行。根据动力学分析及动力学方程知道<sup>[12]</sup>, 体系中 Al 粉含量越高, 体系的反应速度就越快, 实验结果与

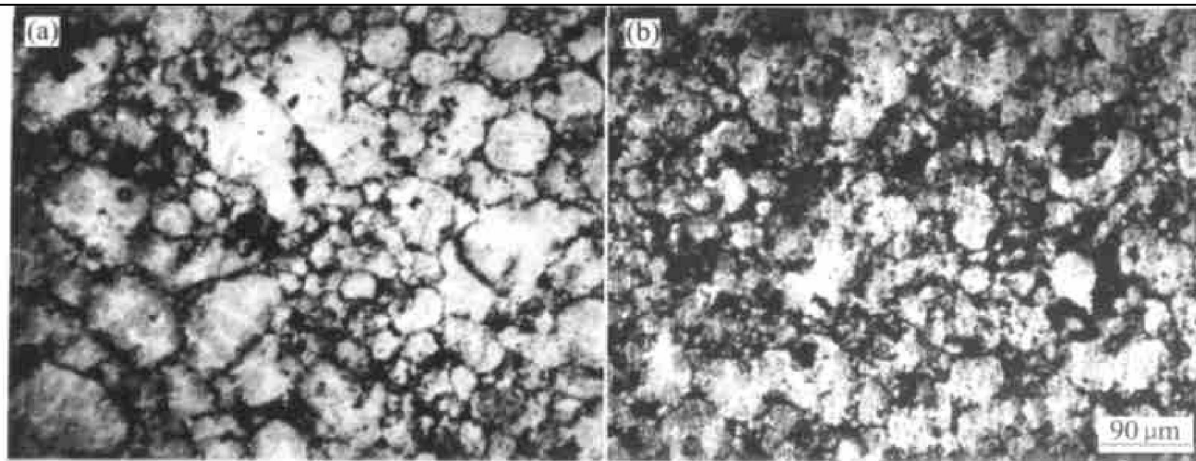
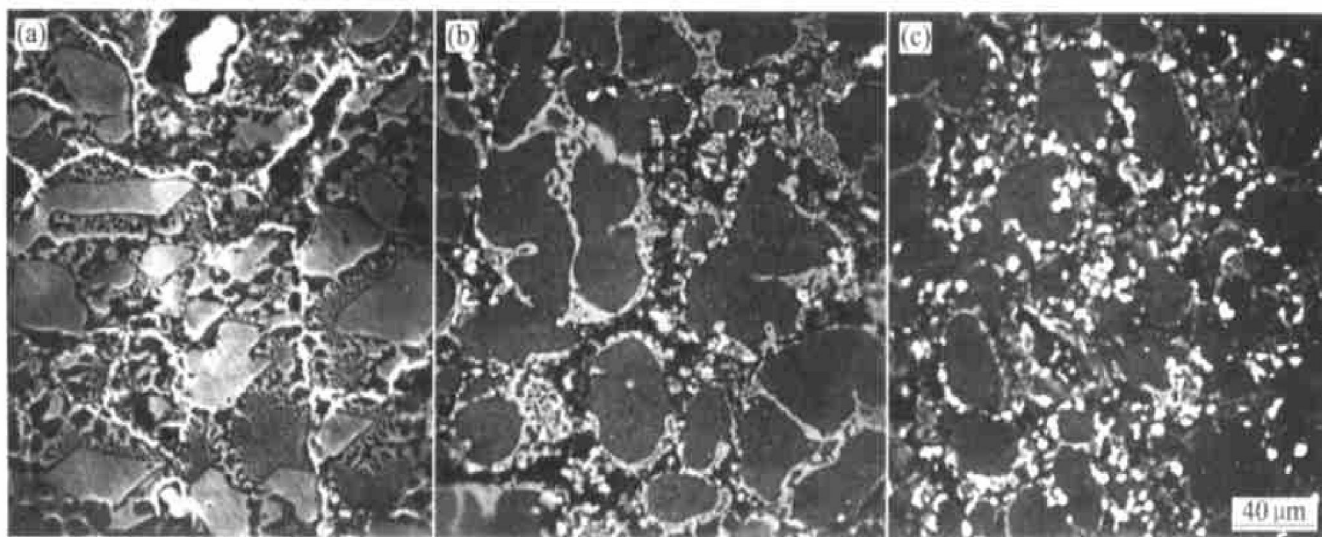


图 5 Al 和 CuO 不同质量比的试样的金相组织(1 000 °C)

Fig. 5 Microstructures of specimens with different quantity ratios of Al: CuO(1 000 °C)

(a) -4: 1; (b) -6: 1

图 6 Al 和 CuO 不同质量比的试样中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的分布(1 000 °C)Fig. 6 Distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in composites with different quantity ratios of Al and CuO(1 000 °C)

(a) -1.5: 1; (b) -4: 1; (c) -6: 1

理论相一致。即使在相对较低的温度下,高 Al 粉含量的预制块也能够反应完全。即,不同 Al 粉含量的预制块在 1 000 °C 保温 40 min 时都能够完全反应。相反,Al 粉含量低,反应速度慢,在相同温度和保温时间下,反应不完全。Al 粉含量的增加,有利于减小反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的尺寸和提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布的均匀性。

#### 4 致密度对反应过程和相组成的影响

图 8 所示为不同压力下所得试样的 XRD 谱。从实验结果可以看出,压力低于 210 MPa 的试样在 1 000 °C、40 min 的保温时间内,都完全发生反应,压力为 240 MPa 的试样中还有部分  $\text{Cu}_2\text{O}$  的存在,没有反应。

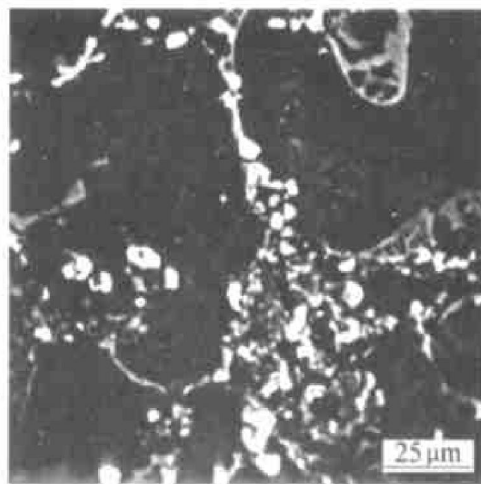


图 7 Al 与 CuO 质量比为 6: 1 的试样在 950 °C 保温 40 min 得扫描电镜形貌

Fig. 7 SEM image of specimen with quantity ratio 6: 1 of Al and CuO at 950 °C holding for 40 min

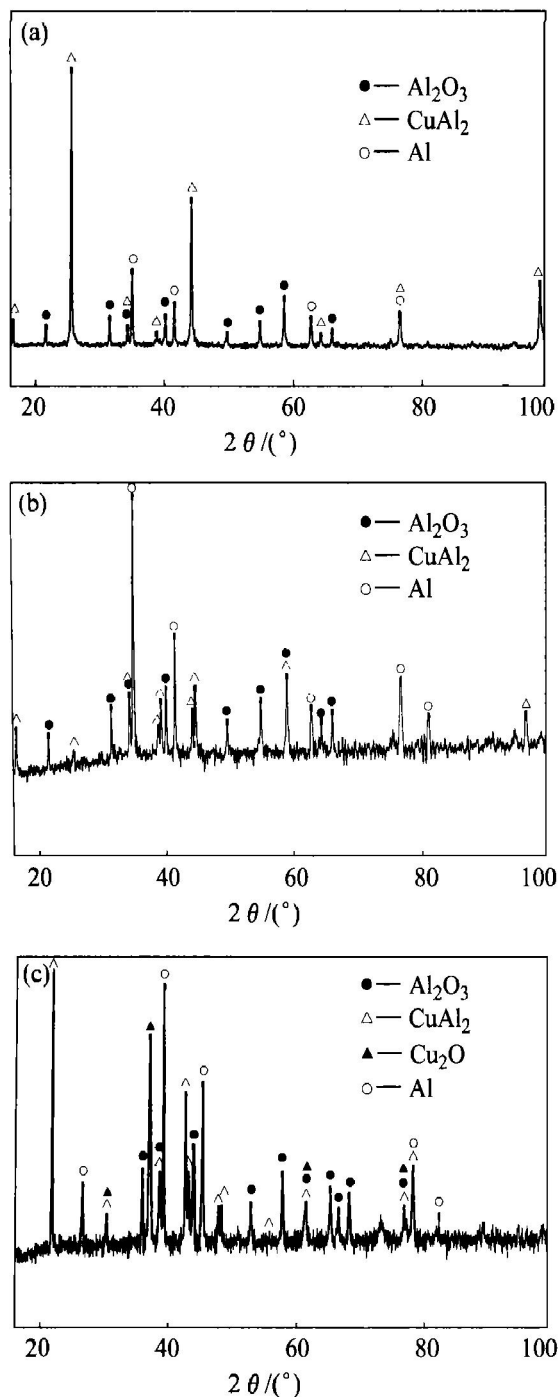


图 8 不同压坯压力下试样的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of specimens under different pressures

(a) —180 MPa; (d) —210 MPa; (C) —240 MPa

图 9 所示为不同压力下所得试样在 1 000 °C 保温 40 min 的金相组织, 从图中可以看到压力为 240 MPa 的试样的基体上有未反应的  $\text{Cu}_2\text{O}$  存在, 压力为 210 MPa 的试样基体中仍有极少量的  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 而其他的试样反应完全。

另外, 从金相组织中还可以观察到, 随着压力的升高, 体系的组织逐渐变得细小。这从基体中  $\text{CuAl}_2$  相的变化就可以看出, 随着压力的提高,  $\text{CuAl}_2$  相逐渐由大的板片状组织变成细小的组织,

在压坯压力为 240 MPa 时, 需提高放大倍数才能够观察到。

$\text{XD}^{\text{TM}}$  法制备  $\text{CuO}$ , Al 反应自生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强金属基复合材料时发现, 压坯压力影响着体系反应速度和反应产物组织的大小, 压坯压力越大, 其反应速度就越慢, 并且反应生成的组织也相对细小。根据实验, 在 1 000 °C, 40 min 的保温时间下, 压力为 210 MPa 以上的体系都没有完全反应。虽然, 可以通过延长反应时间来使反应完全进行, 但时间的延长却会使材料的致密度降低。另外, 在实际生产中, 效率也会降低。因此为了得到组织致密的复合材料, 制作预制块压坯时压力应控制在 150 MPa 到 210 MPa 之间。

## 5 表面活性剂 Mg 的影响

目前, 广泛采用的表面活性元素包括 Ni, Co, Mg 等。由于 Ni, Co 都属于重金属难溶元素, 其在粉末中的存在可能会对反应有阻碍作用, 且不易扩散固溶, 影响材料的性能。Mg 的熔点为 640 °C, 低于 Al 液的熔点, 能够溶入 Al 液中, 且对基体无损害作用。

在  $\text{CuO}$ -Al 体系中加入元素 Mg, 熔化后一方面 Mg 能够附集在  $\text{CuO}$  颗粒的周围, 另一方面随着 Al 的熔化扩散, 将有如下反应发生:



上述反应为放热反应, 局部温度的升高及界面反应产物尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的存在, 使固液界面张力降低, 因此使界面能和  $\theta$  角都减小, 从而改善了 Al 与  $\text{CuO}$  润湿性, 为进一步反应提供了条件。

图 10 为含 2% Mg 的预制块在其反应初始温度 930 °C 时保温 40 min 获得的试样的 X 射线衍射谱。从结果中可以看出有尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  存在, 另外还有部分  $\text{Cu}_2\text{O}$  没有反应完全, 这说明 Mg 的加入虽降低反应初始温度, 但同时, 低温又限制了反应产物主要是 Cu 的扩散, 使反应在一定时间内仍不能完全进行。

当预制块中 Mg 的含量超过 5% 时, 预制块在 600 °C 左右就出现了剧烈的反应现象。图 11 为该预制块在反应后升温至 800 °C 保温 40 min 后所得的试样的 XRD 谱。从图中可以看出反应产物中没有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在。分析原因, 是由于体系中 Mg 含量过高, 当到一定温度时, Mg 与  $\text{CuO}$  的反应放热及 Al/ $\text{CuO}$  界面润湿性的提高, 促进了 Al 和  $\text{CuO}$  反应的进行, 从而引起了激烈的反应。而由于 Mg 含

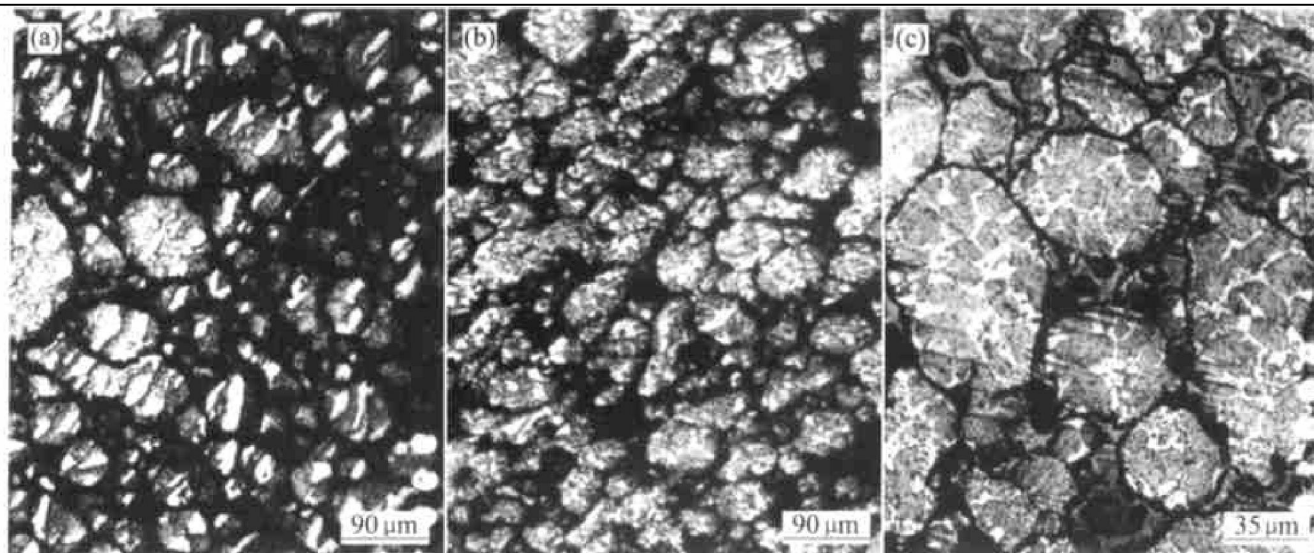
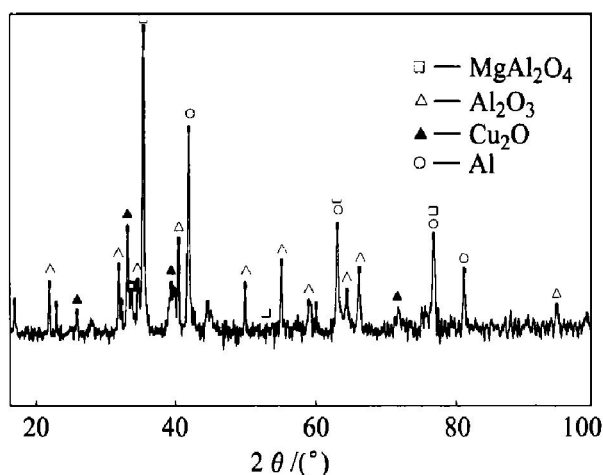


图 9 不同压力下试样的金相组织

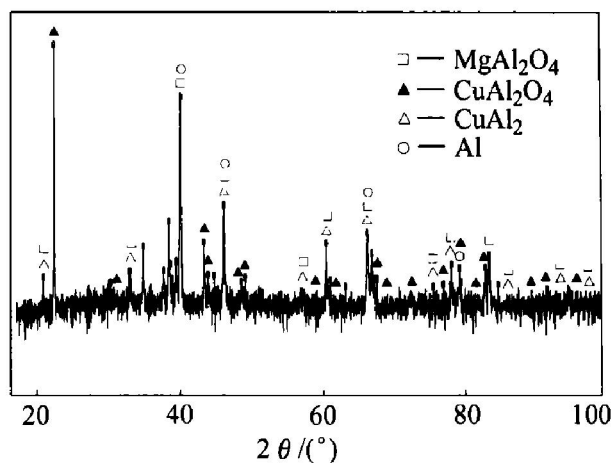
Fig. 9 Microstructures of specimens under different pressures

(a) -180 MPa; (b) -210 MPa; (d) -240 MPa

图 10 2% Mg 含量的试样在 930 °C  
保温 40 min 的 XRD 谱Fig. 10 XRD pattern of specimen with 2% Mg at  
930 °C holding for 40 min

量过高, 生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分与 Mg 或 MgO 发生反应生成尖晶石, 部分与 Cu 反应生成  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , 因此造成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量降低。

CuO-Al 体系中, Mg 的加入能够提高反应物之间的润湿性, 为反应创造条件。随着 Mg 加入量的增加, 体系的反应初始温度降低, 但若 Mg 含量过高, 又会造成反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 Mg 或 MgO 反应转变成尖晶石, 对反应结果不利。所以根据实验结果, Mg 的加入量应该控制在 5% 以内。虽然 Mg 加入能够促使反应初始温度降低, 但从加入量为 2% 的实验结果来看, 反应虽能提前进行, 但反应产物的充分扩散与否影响着反应的完全程度。因此应该在加入 Mg 的同时, 采用一定的手段促进扩散, 加快反应。

图 11 5% Mg 含量的试样在 800 °C  
保温 40 min 的 XRD 图Fig. 11 XRD pattern of specimen with 5% Mg at  
800 °C holding for 40 min

## 6 结论

1) 随着反应温度的提高, 反应速度加快。反应的最佳温度和保温时间应控制在 1 000 °C 和 40 min 左右。温度过高, 反应物中的 CuO 会发生分解反应, 从而导致实验失败。

2) 体系中 Al 粉含量越高, 反应速度越快。另外, 体系中 Al 粉含量的提高, 也有利于反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分布均匀以及细化。

3) 为了保证材料具有良好的性能, 预制块压坯压力应控制在 150 MPa 和 210 MPa 之间。这样就可以得到既具有较高的致密度, 又能够完全反应的材料。

4) Mg 属于表面活性元素, 它的存在能够降低

体系的反应初始温度,但是不能解决反应物和反应产物的扩散问题。因此,温度仍是决定反应能否完全进行的主要因素。

## REFERENCES

- [1] 寇生中, 鲁学年, 郝 远. CuO/Al 反应自生  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强 Al 及复合材料的研究[J]. 机械工程材料, 1999, 23(4): 31-34.  
KOU Sheng-zhong, LU Xue-nian, HAO Yuan. Study on CuO/Al in-situ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced Al matrix composite [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1999, 23(4): 31-34.
- [2] WU Gao-hui, MA Sen-lin, ZHAO Yong-chun, et al. Suppression effect of fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particulates on aging kinetics in a 6061 matrix composite material [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(4): 818-821.
- [3] Christodoulou L. Process for forming metal-second phase composites and product thereof [P]. US 4751048. 1988.
- [4] Brabacher J M. Rapid solidification of metal-second phase composites [P]. US 4836982. 1989.
- [5] Mitra R, Fine M E, Weertman J R. Chemical reaction strengthening of Al/TiC MMCs by isothermal heat treatment at 913 K [J]. J Mater Res, 1993, 8(9): 2380-2383.
- [6] Mitra R, Fine M E, Weertman J R. Interfaces in as-extruded XD Al/TiC and Al/TiB<sub>2</sub> MMCs [J]. J Mater Res, 1993, 8(9): 2384-2387.
- [7] Wang L, Aresenault R J. Interfaces in XD processed composites [J]. Metall Trans, 1991, 22A(11): 3013-3016.
- [8] 王自东. 接触反应法制取 2024/TiC 复合材料的显微组织及力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1994.  
WANG Zi-dong. Microstructure and mechanical properties of 2024/TiC composite made by contacted reaction method [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1994.
- [9] 王自东, 曾松岩, 李庆春. 原位接触反应法制取 TiC 颗粒增强 Al 基复合材料的研究[J]. 金属学报, 1994, 30(7): 314-316.  
WANG Zi-dong, ZENG Song-yan, LI Qing-chun. Study on Al matrix composite reinforced by TiCp made by contacted reaction in-situ [J]. Acta Metall Sin, 1994, 30(7): 314-316.
- [10] 王自东, 李庆春. 原位 TiC 粒子增强 Al-Si 合金的组织性能[J]. 金属学报, 1994, 30(1): 39-41.  
WANG Zi-dong, LI Qing-chun. Structure and properties of Al-Si alloy reinforced by TiCp in-situ [J]. Acta Metall Sin, 1994, 30(1): 39-41.
- [11] 陈 刚. 固液反应法制备  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$  复合材料的研究. 热加工工艺, 1997(4): 14-17.  
CHEN Gang. Study on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$  composite made by solid-liquid reaction method [J]. Heat Process Technology, 1997(4): 14-17.
- [12] 寇生中, 丁雨田, 郝 远, 等. CuO/Al 自生复合材料的反应动力学[J]. 金属学报, 1995, 31(10): 853-855.  
KOU Sheng-zhong, DING Yu-tian, HAO Yuan. Reaction dynamics of CuO/Al reaction composites in-situ [J]. Acta Metall Sin, 1995, 31(10): 853-855.

## Influence of technical parameters on aluminum matrix composites in-situ reinforced by $\text{Al}_2\text{O}_3$ from reaction of CuO to Al

MA Ying, HAO Yuan, KOU Sheng-zhong, LU Xue-nian

(School of Materials Science and Engineering, Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The influence of reaction temperature, resultant (Al powder) content, compactness and surface active element Mg on the reaction process and phase composition was studied. The results show that the higher the temperature and the content of aluminum, the faster the reaction speed. But too higher temperature will lead to the deposition of CuO. Magnesium can decrease the start temperature of system reaction. Under the conditions of proper temperature (800~1 000 °C), pressure (150~210 Mpa), content of Mg (2%~5%) and quantity ratio of Al and CuO (about 6:1) can be fabricated the aluminum matrix composites in-situ reinforced by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from the completing reaction of CuO to Al.

**Key words:** technical parameter; composite in-situ; CuO; Al; reaction process

(编辑 朱忠国)