

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0662 - 05

多种氧化物原位反应制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料^①

王辉虎, 许伯藩, 吴新杰, 张细菊
(武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081)

摘 要: 提出了多种氧化物与 Al 原位反应制备陶瓷颗粒增强铝基复合材料的新方法, 并通过 3 种反应体系 CuO/Al , $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$, $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 制备了 3 种铝基复合材料。对原位反应过程进行了热力学分析。对复合材料的显微组织、硬度和力学性能进行了分析和研究。结果表明, 多种氧化物与 Al 的原位反应能发生并自动进行下去, 其反应状况良好。 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$, $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 原位反应所获得的增强相颗粒分别是 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Ti}$, 增强相颗粒在复合材料中均匀分布, 并且其所制得的复合材料的硬度与力学性能明显好于单一氧化物 CuO 所制得的复合材料。

关键词: 铝; 复合材料; 原位反应; 硬度; 力学性能

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

金属基复合材料原位反应合成技术与传统的复合材料制备工艺相比, 原位反应生成陶瓷颗粒的方法能有效克服外加颗粒制备方法所存在的颗粒偏聚、润湿性差、界面结合强度低、颗粒尺寸大等问题。目前, 在原位法制备铝基复合材料的研究中, 用来增强基体的陶瓷颗粒主要有 $\text{TiC}^{[1, 2]}$ 以及 Al_2O_3 2 大类。生成 TiC 的原位反应为 $\text{Ti} + \text{C}$ 反应体系, 而生成 Al_2O_3 颗粒的反应为金属氧化物 $\text{MO} + \text{Al}$ 反应体系。相比于 Ti 昂贵的成本, 采用氧化物等廉价原料来获得原位增强颗粒的方法更有实际意义。

与 Al 发生还原反应生成陶瓷颗粒的金属氧化物主要有 CuO , TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 等^[3~9]。从反应的热力学条件上看, CuO/Al , TiO_2/Al , SiO_2/Al , ZnO/Al 等反应体系均能生成 Al_2O_3 颗粒。目前的研究主要集中于单一氧化物与 Al 发生还原反应的方法上^[3~5], 而有关研究表明^[6], 只有 CuO/Al 反应体系在 Al 熔点以上不高的温度范围能稳定生成颗粒, 但同时 CuO/Al 反应过于剧烈, 属于燃爆反应, 不易控制, 而且生成大量的网状相 CuAl_2 破坏材料性能。因此, 作者采用多种氧化物 CuO , SiO_2 和 TiO_2 同时与 Al 发生原位反应来制备陶瓷颗粒增强铝基复合材料, 一方面通过减少 CuO 的含量达到减少 CuAl_2 的量来优化材料的性能; 另一方面试图控制剧烈的铝热反应, 扩充原位反应的反应热力学体系。

1 实验

1.1 材料

采用的材料主要有: 铝锭; 纯 Al 粉(纯度 $\geq 99.98\%$), 粒度为 74 μm ; CuO 粉、 SiO_2 粉和 TiO_2 粉(均为分析纯)。

1.2 实验方法

采用 A, B 和 C 3 种反应体系, 分别是 CuO/Al , $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ 和 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 。各种配比如表 1 所示。将称量好的粉末在球磨机上球磨 2 h, 然后在压力机上冷压成圆柱形预制块, 预制块在 673 K 下预热 2 h。称取一定量的铝锭, 使得金属氧化物粉末占总质量的 10%。将铝锭熔化, 温

表 1 实验粉末之间的配比

Table 1 Mass ratio of powders

Sample	Reaction system	Mass ratio of MO to Al	Mass ratio of MO
A	CuO/Al	$m(\text{CuO}): m(\text{Al}) = 1: 1$	
B	$(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$	$m(\text{CuO} + \text{SiO}_2): m(\text{Al}) = 1: 1$	$m(\text{CuO}): m(\text{SiO}_2) = 3: 1$
C	$(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$	$m(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2): m(\text{Al}) = 1: 1$	$m(\text{CuO}): m(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) = 3: 1,$ $m(\text{SiO}_2): m(\text{TiO}_2) = 1: 1$

① 收稿日期: 2002 - 07 - 15; 修订日期: 2002 - 11 - 05

作者简介: 王辉虎(1978 -), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 许伯藩, 教授; 电话: 027 - 86844560; E-mail: xubofan@yahoo.com.cn

度升至 1 223 K 时保温。把预制块用钟罩压入铝熔体中, 待反应完成后, 静置 10 min, 然后扒渣, 用电动搅拌机搅拌 10 min, 最后用 C_2Cl_6 除气, 在 1 053 K 时浇注、脱模后获得复合材料样。用 XRD 和 SEM 分析所制备的复合材料的物相与组织, 在拉伸试验机上检测 3 种材料的力学性能, 在布氏硬度仪上测量复合材料的宏观硬度。

2 结果与分析

2.1 反应的热力学基础

本实验的 3 种反应实际上是氧化物的置换还原反应, 由于铝和氧的亲合力非常大, 常常能将其他金属从其氧化物中置换出来。本实验所发生的原位反应主要有以下 3 种:



A 反应体系只发生反应(1), B 反应体系则发生(1)和(2)2种反应, 而 C 反应体系则所有 3 种反应均能发生。

Merzharov 等^[10]认为, 只有当反应绝热温度大于 1 800 K 时, 反应才能自动维持进行。对于一个化学反应, 其反应热可以表示为

$$\Delta Q = \sum V_j \Delta H_{fj} - \sum V_i \Delta H_{fi}$$

式中 V_i , V_j 分别为反应物和生成物的摩尔系数; ΔH_{fj} , ΔH_{fi} 分别为反应物和生成物的标准焓。化学反应所放出的反应热在忽略热散失的条件下, 反应放出的热量全部用来使反应产物的温度升高, 产物所能达到的最高温度, 即为绝热温度 T_{ad} 。因此, 在 298 K 发生反应时, 对绝热体系, 有以下平衡方程:

$$\Delta Q = \int_{298}^{T_{\text{ad}}} \sum V_j C_{p,m} dT$$

式中 ΔQ 为反应在常温下的热效应, $C_{p,m}$ 为产物的平均摩尔定压热容。由文献[11]所提供的数据计算反应(1)~(3)的绝热温度分别为: $T_{\text{ad}}(1) = 5\,545\text{ K}$, $T_{\text{ad}}(2) = 2\,009\text{ K}$, $T_{\text{ad}}(3) = 1\,660\text{ K}$ 。可见反应(1)为高放热反应体系, 能自动维持进行, 反应(2)与(3)属弱放热体系, 其中(2)反应自动维持进行比较困难, 而反应(3)则不能自动维持进行。在本实验中, 对于 B 反应体系为多种氧化物反应体系, 因而反应(1)与(2)会同时发生, 按照质量比 3:1 转换为摩尔比大约为 2:1, 则有:

$$\Delta Q_{\text{B}} = 2/3 \Delta Q_1 + 1/3 \Delta Q_2$$

式中 ΔQ_{B} 为 B 反应体系的摩尔反应热; ΔQ_1 为反

应体系(1)的摩尔反应热; ΔQ_2 反应体系(2)的摩尔反应热。同理, 产物的平均摩尔热容也可以按摩尔反应热的方式处理, 最终其绝热温度 $T_{\text{ad}}(\text{B}) = 3\,992\text{ K}$ 。对于 C 反应体系, 同样有 $T_{\text{ad}}(\text{C}) = 3\,891\text{ K}$ 。

从以上分析可以知道, 多种氧化物与 Al 的原位反应不仅能发生而且能自动维持下去。 SiO_2 与 TiO_2 的加入起到了反应(1)稀释剂的作用, 使反应(1)易于控制, 同时反应(1)可作为反应(2)和反应(3)的引燃剂。从本实验的反应现象来看, 多种氧化物与 Al 的原位反应的反应状况良好, 持续时间也较长。

2.2 复合材料的组织

复合材料 A, B, C 的低倍 SEM 形貌如图 1 所示。3 种材料共同的组织特征是: 黑色的基体, 晶界处有网状白色相, 但是白色相的形貌和分布不同。材料 A 的白色相形成连续网状, 基体组织粗大; 材料 B 晶界处白色相分散, 不构成连续的网状; 材料 C 的网状白色相更加分散且细小。除了晶界处白色相以外, 材料 B 和材料 C 还有均匀分散的白色小颗粒, 而且材料 C 中还有细小、弥散分布的白色小棒状颗粒, 而材料 A 中难以观察到其他相的形态。从 EDS 能谱分析知(见图 2), 这种构成网状的白色相为 CuAl_2 相, 而白色小颗粒为 Al_2O_3 相, 白色小棒状颗粒为 Al_3Ti 颗粒。材料 A, B, C 的 X 射线衍射图如图 3 所示。由于材料 A 形成的 Al_2O_3 颗粒含量较少, 所以 Al_2O_3 相的峰值很低, 但 CuAl_2 相的峰值较明显。材料 B, C 的 X 射线衍射图证明了复合材料中除铝基体外分别存在着 CuAl_2 , Al_2O_3 相和 CuAl_2 , Al_2O_3 , Al_3Ti 相, 而且 Al_2O_3 相的峰值明显提高, CuAl_2 相的峰值较材料 A 的要低。表明多种氧化物反应体系生成的 Al_2O_3 相增多, 而 CuAl_2 相减少。这与显微组织中所观察到的结果是一致的。

原位反应 $\text{Al} + \text{MO}$ (金属氧化物) 中被置换出来的金属 M 一部分固溶于 Al 基体中, 一部分与 Al 形成金属间化合物。金属 Cu 与 Al 形成 CuAl_2 相。材料 B, C 中 CuAl_2 相由于加入的 CuO 量降低而降低, 而无法形成连续的网状相。材料 C 除了 CuAl_2 含量降低而无法形成连续的网状相外, 同时, 被置换出来的金属 Ti 不仅细化了基体组织, 而且生成了弥散分布的增强相 Al_3Ti 颗粒。

在实验中, 压块浸入铝液后, 压块中的铝粉开始熔化, 铝热反应也随之发生, 生成的 Al_2O_3 颗粒

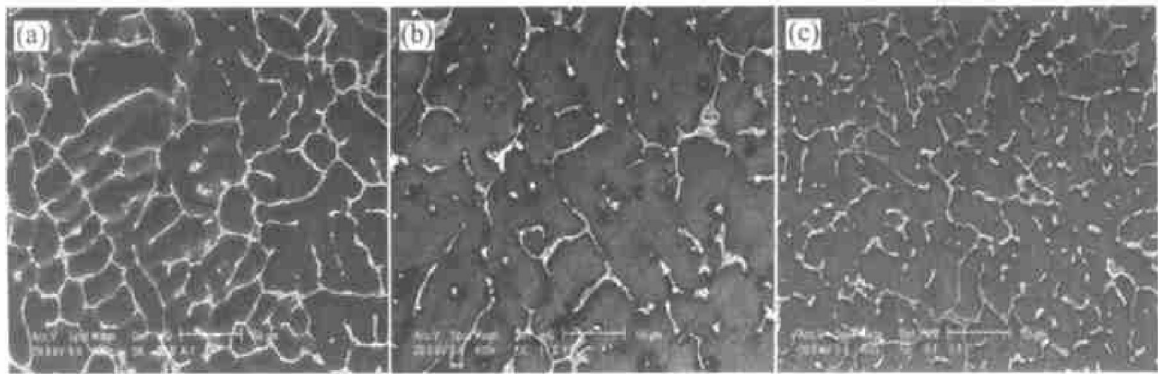


图 1 复合材料的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrographs of composites

(a) —Composite A; (b) —Composite B; (c) —Composite C

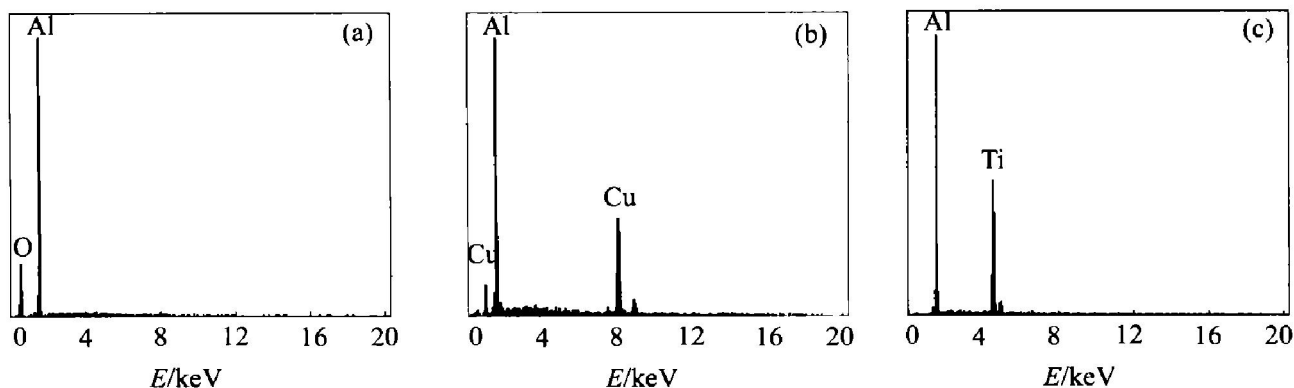


图 2 图 1 中各相的 EDS 图谱

Fig. 2 EDS patterns of different phases in Fig. 1

(a) —Small white particles in grains; (b) —White phases on grain boundaries; (c) —Small white rod particles in grains

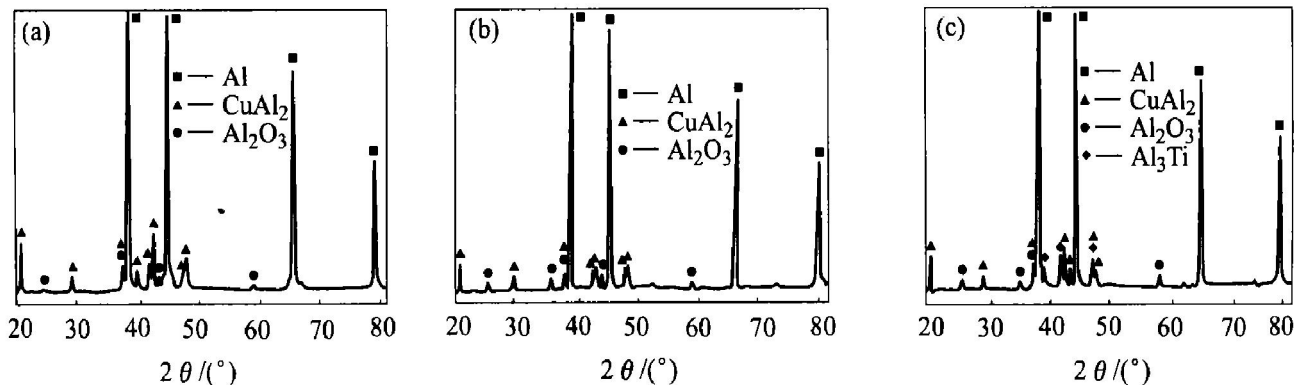


图 3 3 种复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of three kinds of composites

(a) —Composite A; (b) —Composite B; (c) —Composite C

溶于铝液中。在材料 B、C 的铝液中，由于各处进行原位反应不同，其所放出的热量不同，因而在铝液内部形成无数个瞬间高温和低温区，这就为生成的 Al_2O_3 颗粒的分散创造了条件，所以 Al_2O_3 颗粒在铝液中的分布是比较均匀的。随后，在凝固过程中，原位 Al_2O_3 颗粒被捕捉进入晶粒内部^[12]。由图 1 (b), 1(c) 可以看到 Al_2O_3 颗粒是均匀分布于 Al 基体晶粒内部的。

2.3 复合材料的硬度与力学性能

复合材料的硬度与力学性能如表 2 所示。可见，材料 B、C 的布氏硬度与力学性能均明显好于复合材料 A 的。材料 B 中增强相为 Al_2O_3 颗粒，而材料 C 中为 Al_2O_3 与 Al_3Ti 颗粒共同强化铝基体。由于细小的 Al_2O_3 颗粒在形变过程中阻碍位错运动，起到了弥散强化的作用。

由于材料 B、C 中生成的 Al_2O_3 的体积分数要

表 2 复合材料硬度与力学性能

Table 2 Hardness and mechanical properties of composites

Sample	HB	σ_b/MPa	$\delta/\%$
Pure aluminium	18.0	88	20.0
Composite A	50.7	155	4.0
Composite B	57.3	167	3.2
Composite C	63.6	200	3.0

比材料 A 中的多, 因而其强度要明显提高。同时, 材料 C 中存在 Al_3Ti 相, Al_3Ti 相呈棒状, 与铝基体具有较高的晶格匹配, 在形变过程中, 位错在棒与基体的界面处塞积, 阻碍了位错的运动, 因而材料 C 中不仅有 Al_2O_3 颗粒以奥罗万机制强化基体, 而且有 Al_3Ti 靠位错塞积强化基体, 使得复合材料的强度得到明显的提高。

3 结论

1) 采用多种氧化物原位反应法合理调配了不同反应的绝热温度, 成功制备了陶瓷颗粒增强铝基复合材料, 而且该方法易于控制原位反应过程。

2) 由 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ 和 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 原位反应制备的复合材料的组织细小, 减少了 CuAl_2 相的含量, 使其无法构成连续的网状, 增强颗粒 Al_2O_3 和 Al_3Ti 均匀弥散分布于晶内, 起到了强化铝基体的效果。

3) 由 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ 和 $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 原位反应制备的复合材料的布氏硬度和力学性能明显优于单一氧化物 CuO 所制备的复合材料。

REFERENCES

- [1] 刘金水, 肖汉宁, 舒震, 等. 原位 TiC 颗粒增强 Al-Cu 复合材料的组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 259 - 263.
LIU Jinshui, XIAO Hanning, SHU Zhen, et al. Microstructure and properties of in situ synthesized TiC particulate reinforced Al-Cu composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 259 - 263.
- [2] 刘金水, 舒震, 项品峰, 等. $\text{TiC}_{(p)}/\text{ZA43}$ 复合材料的制备及其拉伸性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 585 - 589.
LIU Jinshui, SHU Zhen, XIANG Pinfeng, et al. Fabrication and tensile properties of TiC particles reinforced ZA43 composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,

1998, 8(4): 585 - 589.

- [3] 寇生中, 丁雨田, 许广济, 等. CuO/Al 自生复合材料的反应动力学[J]. 金属学报, 1995, 31(10): 465 - 467.
KOU Shengzhong, DING Yutian, XU Guangji, et al. Dynamics of CuO/Al in situ composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(10): 465 - 467.
- [4] 张守魁, 王丹虹, 高洪吾. 铝液与 SiO_2 反应原位形成 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ 复合材料的研究[J]. 铸造, 1996, 45(7): 4 - 7.
ZHANG Shoukui, WANG Dairong, GAO Hongwu, et al. Study on the preparation of $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ particle composition in situ reaction process (addition SiO_2 in aluminium melt) [J]. Foundry, 1996, 45(7): 4 - 7.
- [5] 程和法, 黄笑梅, 苏勇. 固液原位反应生成 $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}/\text{Al}$ 复合材料的研究[J]. 热加工工艺, 2001(1): 34 - 35.
CHENG Hefa, HUANG Xiaomei, SU Yong. Study on $\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}/\text{Al}$ composites fabricated by in situ oxidation reaction between solid and molten Al [J]. Hot Working Technology, 2001(1): 34 - 35.
- [6] Makoto Kobashi, Takao Choh. The fabrication of particulate composite by in situ oxidation process [J]. Light Metals, 1992, 42: 138 - 142.
- [7] Hanabe M R, Aswath P B. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ particle reinforced aluminium matrix composites by displacement reaction [J]. J Mater Res, 1996, 11: 1562 - 1568.
- [8] CHEN Gang, SUN Guoxiong. Study on in situ reaction processed $\text{Al-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ composites [J]. Mater Sci Eng, 1998, A244: 291 - 295.
- [9] Maity P C, Panigrahi S C, Chakraborty P N. Mechanical properties of hot worked Al-5Cu particulate composite [J]. J Mater Process Tech, 1999, 94: 179 - 182.
- [10] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 56 - 60.
YING Sheng. Combustion Synthesis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 56 - 60.
- [11] 梁英教, 车萌昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994. 49 - 380.
LIANG Yingjiao, CHE Yingchang. Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compound [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1994. 49 - 380.
- [12] 黄赞军, 扬滨, 崔华, 等. 原位铝基复合材料的制备及微观组织[J]. 材料研究学报, 2001, 15(4): 43 - 46.
HUANG Zanjun, YANG Bin, CUI Hua, et al. Fabrication and microstructure of Al matrix composite strengthened by in situ particulate [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 15(4): 43 - 46.

In situ processed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites with several oxides reaction systems

WANG Hui-hu, XU Bo-fan, WU Xir-jie, ZHANG Xi-ju

(College of Materials and Metallurgy,

Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A new method to fabricate aluminium matrix composites by in situ reaction between several oxides and pure aluminium powder was proposed. Three kinds of aluminium matrix composites were obtained through three different in situ reaction systems CuO/Al , $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ and $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$. The thermal analysis of in situ reaction was given. Microstructure, hardness and mechanical properties of composites were researched and discussed. The experiment shows the results of in situ reaction between several oxides and pure aluminium powder are very good. In situ particulates of $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ and $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ systems are Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Ti}$ respectively. The hardness and mechanical properties of composites fabricated with $(\text{CuO} + \text{SiO}_2)/\text{Al}$ and $(\text{CuO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)/\text{Al}$ systems are much better than those of the composite fabricated with CuO/Al system.

Key words: aluminium; composites; in situ reaction; hardness; mechanical properties

(编辑 陈爱华)