

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0159- 04

原位生成制备 Al_2O_3 增强铝基复合材料^①

欧阳柳章, 罗承萍, 隋贤栋, 骆灼旋

(华南理工大学 机电工程系, 广州 510641)

摘 要: 研究了综合搅拌铸造法和原位反应制备 Al_2O_3 增强铝基复合材料, 向熔体中直接加入制备高纯 Al_2O_3 的原料 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 粉体, 由反应分解的 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料。用该方法制备复合材料, 既可节约成本, 同时由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解的 SO_3 可以对熔体进行精炼、除气。结果表明: Al_2O_3 颗粒和基体结合良好, 没有发现气孔、团聚、集聚、偏析, 克服了传统搅拌铸造所带来的铸造缺陷; Al_2O_3 弥散增强铝基复合材料具有良好的冲击韧性和耐磨损性能; 分解的 SO_3 对熔体进行精炼、除气被认为是颗粒增强铝基复合材料走向实用化的关键。

关键词: 反应分解; 复合材料; 铸造缺陷; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

中图分类号: TG115. 21; TB331

文献标识码: A

自上世纪 80 年代中期以来, 颗粒增强金属基复合材料得到了迅速的发展。其中, 颗粒增强铝基复合材料由于具有重量轻、比强度与比刚度高、剪切强度大、热膨胀系数低、热稳定性高等优点, 并具有良好的导热性和导电性、卓越的抗磨性、对有机液体如燃料和溶剂的耐侵蚀性, 以及可用常规工艺和设备进行成型与处理, 被广泛用于航空航天领域和汽车配件、体育用品等行业^[1, 2]。

目前正在发展、应用的金属基复合材料制造方法大体归为两大类: 一类是固态法, 另一类是液态法^[3, 4, 5]。但是, 不论使用哪种方法, 对复合材料的制造有其基本要求, 即尽量使增强材料在基体中分布均匀, 尽量使材料在加工过程中具有较高的利用率及小的工程消耗, 制造出的复合材料的后处理及加工应尽可能少, 生产成本应尽可能低。

在上述两类方法中, 液态搅拌铸造法最为经济。该法的工程消耗较小、不受零件形状的限制, 因此成为近年来研究较多^[6~ 8]、发展最快的复合材料制造方法; 其实质是在高速搅动的铝熔液中逐渐加入颗粒等增强体, 待增强体得到润湿并分散均匀后浇入金属模型, 用挤压铸造等方法加压成型。原位反应合成是近年来迅速发展的另一种新的复合工艺^[8, 9], 这种方法的基本原理是通过元素间或元素与化合物之间的放热反应实现陶瓷相的原位生成。制备原位铝基复合材料目前一般都采用 Ti-Al-B 、 Ti-Al-C 和 $\text{TiO}_2\text{-Al-B}$ 等体系^[10~ 13]。但非金属增强体与金属液通常是不润湿的^[14], 二者相互排斥, 从

而使增强体分散不均匀、集结和偏聚, 致使材料内部形成大量铸造缺陷^[15~ 17]。

作者对搅拌铸造法制备 Al_2O_3 颗粒增强的铝基复合材料工艺进行改良, 采用直接加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (制备高纯 Al_2O_3 的原料), 由反应分解的 Al_2O_3 原位合成颗粒增强铝基复合材料。用该方法制备复合材料, 可节约成本, 且其分解的 SO_3 可以对熔体进行精炼、除气。实验结果表明, Al_2O_3 颗粒和基体结合良好, 没有发现气孔、团聚、集聚、偏析等现象, 克服了传统搅拌铸造所带来的铸造缺陷。分解的 SO_3 对熔体进行精炼、除气被认为是颗粒增强铝基复合材料走向实用化的关键。

1 实验方法

实验原料为铸铝 AC8A 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。AC8A 的化学成分(质量分数)为 Si12. 15%, Cu1. 13%, Fe0. 14%, Mn 0. 01%, Mg1. 09%, Ti0. 01%, Zn < 0. 01%, Cr< 0. 01%, Sn< 0. 01%, Pb< 0. 01%, Ni1. 02%。粉体 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 含量不少于 99%, 经 600 °C 预热处理。将 AC8A 在电阻炉内熔化, 将预热处理后的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 缓缓加入熔体 AC8A 中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 急剧分解, 加入量为 5%; 当熔体中不再有气泡产生时反应结束, 再搅拌 15 min 后浇注, 浇注温度为 700~ 750 °C, 模具温度为 200~ 250 °C。对铸态试样进行显微组织观察、性能测试和断口形态分析。

① 收稿日期: 1999- 06- 23; 修订日期: 1999- 10- 05

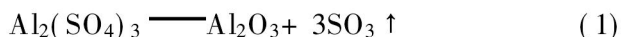
作者简介: 欧阳柳章(1971-), 男, 博士

2 结果与讨论

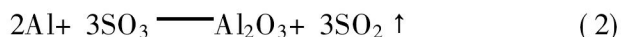
2.1 理论分析

对复合材料而言,粒子的加入使得流动性显著降低, Al_2O_3 存在铝液中,使溶液粘度提高,流动性降低,铸造时充填性能变差,当颗粒含量增加至 20% 或在较低温度 ($< 730\text{ }^\circ\text{C}$) 时,流动性降低很多。经对比铝硅共晶合金发现, AC8A 接受粒子能力最强,这是由于镁、铜的加入改善了 Al_2O_3 与基体界面的结合^[18]。

铸造所带来的铸造缺陷如气孔、团聚、集聚、偏析等是普遍存在的现象,具有这些缺陷的铝基复合材料被称为 Duralcan 铝复合材料^[19]。本文所采用的改良铝基复合材料制造过程,其合金熔化、增强体加入、搅拌、浇注成型,均在真空下进行;采用低压铸造工艺,并保证有足够的保压时间,以解决空隙与颗粒间的耦合问题;采用受专利保护的直接水冷工艺,使合金中的熔质偏析减少到最小程度。所有这些措施的目的都是为了将铸造缺陷降低到尽可能低的程度,但是将成本却提高了将近 10 倍。反应原理为



950 $^\circ\text{C}$ 时反应自发进行,且反应速度快。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 是制备高纯 Al_2O_3 的原料,来源广泛,价格便宜,且由于原位生成陶瓷粒子。严格说来,这种分解反应生成的陶瓷粒子尺寸细小(一般为亚微米尺寸),奥罗万强化机制起主要作用,且与基体界面的相容性好,因而较传统的外加颗粒增强复合材料具有更高的强度和模量以及良好的高温性能,更重要的是分解的 SO_3 继续与熔融铝液发生反应:



生成物 SO_2 可对熔体进行精炼、除气,消除了颗粒增强体中颗粒分布不均匀、气孔率高、性能不稳定等缺点。用此方法重熔金属基复合材料,并加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对熔体进行精炼、除气后可直接浇注成型,重熔铸造是 MMC 推广应用的一条重要途径,它解决了陶瓷增强复合材料成型的技术难题,为金属基复合材料可持续发展奠定了基础。

以颗粒增强的金属基复合材料是金属基复合材料的发展趋势^[5, 8]。目前主要用于航天航空领域,民用上用得很少,其成本太高一直是阻碍其进一步发展、应用,特别是民用领域应用的一个关键问题^[20, 21]。解决这一问题可以从提高加工工艺的效

率及减少辅助设施上来考虑。反应分解的 SO_2 可以对熔体进行精炼、除气,可以作为解决这一问题的一种尝试。

颗粒增强的金属基复合材料含有硬而脆的陶瓷颗粒,属于难切削材料,其主要表现之一是刀具易于磨损。经切削试验证明,反应分解的 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料用普通的硬质合金刀具即可进行加工,这是因为原位生成的颗粒细小,在加工过程中与刀具接触的硬质颗粒被压入基体,同时基体变形较小,刀具承受的冲击也相对较小,颗粒切削行为相对简单。

2.2 Al_2O_3 增强铝基复合材料微观结构

图 1(a), (b) 分别为反应分解的 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料的电子显微照片。由图 1(a) 可见基体由共晶铝硅组织、少量初晶硅(图中六边形所示)及初晶 α 铝(图中黑色区域)组成,组织得到细化,这是搅拌和 SO_2 对熔体进行精炼、除气、变质共同作用的结果。由图 1(b) 可见,反应分解的 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料中, Al_2O_3 在基体中分布均匀,颗粒大小一致,无团聚现象。同时可观察到基体与颗粒结合紧密,颗粒与颗粒之间的距离较为接近,颗粒形状接近球形,这些因素都有利于反应分解的 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料缓和应力集中,有利于载荷的传递。

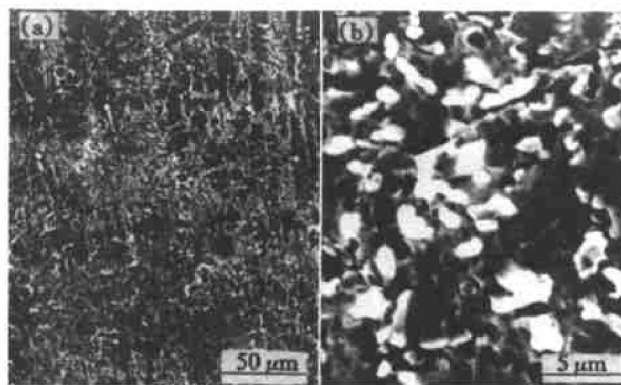


图 1 搅拌铸造 Al_2O_3 原位合成铝基复合材料的微观组织
Fig. 1 SEM micrographs of squeeze casting in situ Al_2O_3 (decomposed from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) reinforced aluminum matrix composites

2.3 Al_2O_3 增强铝基复合材料的磨损性能

在载荷分别为 150 N、转速 400 r/min, 20[#] 机油润滑条件下,将材料磨到磨痕宽度变化不大为止,磨损时间为 30 min 左右。ZL109 基体材料磨损体积为 0.613 mm³,摩擦系数为 0.025; ZL109+

$(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料磨损体积 0.175 mm^3 , 摩擦系数 0.014。在负荷 50 N 及干磨条件下 ZL109 基体材料磨损体积 26.27 mm^3 , 摩擦系数 0.23, ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料磨损体积 3.76 mm^3 , 摩擦系数为 0.13。由此看出, ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料与基体相比, 材料的摩擦系数大为降低, 耐磨性能提高, 为基体材料的 4~7 倍, 耐磨性的提高归结于基体合金组织的细化和 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 颗粒的弥散增强。由于颗粒细小且弥散分布, 奥罗万强化机制起主要作用, 强化颗粒使复合材料硬度增加的同时, 也增加了硬质点的比例, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 有较高的强度和弹性模量, 既限制了基体材料的变形, 也减少了铝基体可能被粘着的区域, 从而使得材料的磨损机制发生改变。材料磨损表面的扫描电镜观察结果如图 2 所示, 由图可见复合材料和基体合金的磨面形貌差异较大。AC8A 的磨损表面比较粗糙, 磨损线条粗大, 很多部位出现鳞状裂纹而呈典型的粘着磨损特征。复合材料的磨痕较浅较细, 分布均匀, 只有局部区域有塑性流动特征, 这表明复合材料的抗粘着磨损能力明显优于基体。润滑条件下, ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料磨面光滑, 没有发现互相粘着的迹象。ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料将成为高性能活塞的首选材料, 也可考虑用它来制造汽车的刹车膜及制动毂, 用它作耐磨材料具有广阔的应用前景。

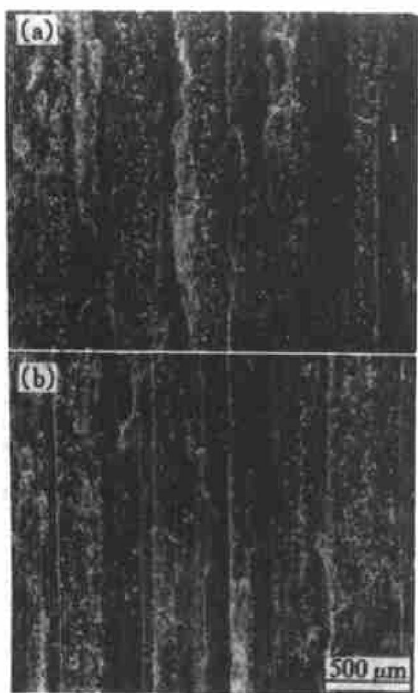


图 2 干磨条件下基体及复合材料的磨面形貌(400 r/min)

Fig. 2 SEM micrographs of worn surfaces of matrix and composite(400 r/min)
(a) —AC8A; (b) —AC8A+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$

2.4 Al_2O_3 增强铝基复合材料冲击韧性及气孔率

实验测得 ZL109 抗冲击韧性 0.50 kgm/cm^2 , ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 抗冲击韧性 0.48 kgm/cm^2 。由于硬质颗粒加入铝基体后, 基体在变形时受到制约, 使 MMC 的塑性下降, 冲击韧性也就下降。颗粒增强复合材料有变脆的倾向。与未加 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 的基体材料相比, 所吸收的冲击功仅降低 4%, 气孔率也降低 0.8%。

断口形态观察也表明, 对于较小尺寸的 Al_2O_3 颗粒, 界面不是优先发生断裂的地方, 断面上没有发现 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 或是未变质好的硅块, 大量的韧窝表明 ZL109+ $(\text{Al}_2\text{O}_3)_p$ 复合材料在承受冲击时, 界面的连接强度高, 界面应力发生有效传递, 未导致沿界面开裂, 且在断裂前发生了较大的塑性变形。基体与颗粒结合强度高, 位错引起的应力集中及处于高应变条件下的第二相(此处即为增强颗粒 Al_2O_3) 与基体塑性变形不协调而产生分离, 微孔形成于临界界面处, 然后聚集长大。

REFERENCES

- [1] Mikucki B A, Mercer II WE, William G Green, et al. Extruded magnesium alloy reinforced with ceramic particles [J]. Light Metal Age, 1990, 48(6): 12.
- [2] Laurent V, Jarry P, Regazzoni G, et al. Processing microstructure relationships in compocast magnesium/SiC [J]. J Mater Sci, 1992, 27(15): 4447.
- [3] SUI Xian-dong(隋贤栋), LUO Cheng-ping(罗承萍) and LUO Zhuo-xuan(骆灼旋). 陶瓷粒子增强的铝基复合材料的摩擦学特性 [J]. Journal Of South China University Of Technology(华南理工大学学报), 1996, 24(7): 17.
- [4] SUI Xian-dong(隋贤栋), LUO Cheng-ping(罗承萍) and LUO Zhuo-xuan(骆灼旋). 石墨陶瓷颗粒增强的铝基复合材料的研究 [J]. Foundry(铸造), 1995, 7: 10.
- [5] OUYANG Liu-zhang(欧阳柳章), LUO Cheng-ping(罗承萍), SUI Xian-dong(隋贤栋), LUO Zhuo-xuan(骆灼旋). $\text{SiC}_p/\text{ZL109}$ 复合材料界面研究 [J]. Foundry(铸造), 1999, 3: 9.
- [6] Flinn B D. Fracture resistance characteristics of a metal toughened ceramic [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 369.
- [7] Sigl L S. On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase [J]. Acta Metall, 1988, 36: 945.
- [8] Aghajanian M K. Properties and microstructures of lanxid $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ceramic composite materials [J]. J Mat

- Sci, 1989, 24: 658.
- [9] ZHANG Xing-hong(张幸红), HAO Xia-dong(郝晓东), WANG Hua-bin(王华彬). TiC-Ni-Mo 金属陶瓷的 SHS 法合成 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 86.
- [10] MA Zong-yi(马宗义), LÜ Yur-xiong(吕毓雄) and BI Jing(毕敬). 反应物形态对原位生成陶瓷粒子增强铝基复合材料微观结构和拉伸性能的影响 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1999, 35(1): 98.
- [11] Sahoo P and Koczak M. Microstructure-property relationship of in situ reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites [J]. J Mater Sci Eng, 1991, A131: 69.
- [12] Prekumar M K and Chu M G. Al-TiC particulate composite produced by a liquid state in situ process [J]. Mater Sci Eng, 1995, A202: 172.
- [13] MA Zong-yi(马宗义), LÜ Yur-xiong(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.
- [14] LIU Ya-hui(刘耀辉), HE Zhen-ming(何镇明), YU Si-rong(于思荣), et al. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}-4.5\text{-Cu-Ce}$ 合金复合材料的界面现象 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1992, 9(2): 89.
- [15] ZHANG Jian(张健), YANG Liu(杨柳), ZHU De-gui(朱德贵), et al. 直接氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料与 45 钢滑动干磨损特性研究 [J]. Materials For Mechanical Engineering(机械工程材料), 1998, 22(2): 31.
- [16] Stanisav Antolin, et al. Formation of Al_2O_3 /metal composites by the directed oxidation of molten Al-Mg-Si alloys: part 1, microstructural development [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 447.
- [17] CHU Shuang-jie(储双杰), WU Ren-jie(吴人洁), YANG Chun-sheng(杨春生), et al. 定向凝固 Al/ Al_2O_3 -4.5Cu 复合材料显微组织与合金元素的分布 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1998, 34(4): 438.
- [18] QU Ning(仇宁), ZHONG Li-jun(钟黎君) and WU Jin-bo(吴锦波). 氧化铝-铝合金的润湿现象及其机理 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1990, 7(1): 24.
- [19] Hoover W R. Fabrication of particules reinforced metal composites [A]. Proceedings of an International Conference [C]. 1990, 115.
- [20] Clyne T W. An introduction to metal matrix composites [J]. Cambridge University Press, 1993.
- [21] William C and Harrigan Jr. Commercial processing of metal matrix composites [J]. Materials Science and engineering, 1998, A244: 75.

Mechanical properties and microstructure of in-situ Al_2O_3 reinforced aluminum matrix composites

OUYANG Li-zhang, LUO Cheng-ping, SUI Xian-dong, LUO Zhuo-xuan

Department of Electromechanical Engineering,

South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China

Abstract: In-situ processed aluminum matrix composites reinforced by Al_2O_3 particles decomposed from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was made through stir casting by adding $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ to the molten alloy. Not only production cost is reduced, but also SO_3 decomposed from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ can refine and remove the gas from the molten composites. As a result, Al_2O_3 and the matrix bonded well, thus improving the properties of ductility and wear behavior considerably, and eliminating the defects such as porosity and particles segregation as well. It is considered that the prerequisite to produce particulate reinforced aluminum matrix composites industrially is that SO_3 decomposed from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ can refine and remove the gas from the molten composites.

Key words: decompose; metal matrix composite; cast defects; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

(编辑 龙怀中)