

高温反应烧结制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 原位复合材料^①

程秀兰

(上海交通大学信息存储中心, 上海 200030)

潘复生 汤爱涛

(重庆大学冶金与材料工程系, 重庆 400044)

陈凤初

(西南铝加工厂, 重庆 401326)

摘 要 以 Al-TiO_2 反应体系为基础, 添加适量石墨粉, 压制后在不同温度下进行反应烧结, 从而确定了获得反应完全的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 铝基复合材料的烧结工艺参数, 并对该复合材料的组织性能及反应机理进行了分析讨论。结果表明: 碳的加入可完全抑制条状和大块状 Al_3Ti 相的形成; $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系在 1200°C 反应烧结后, 可制得硬度较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 原位复合材料, 其显微组织中 Al_2O_3 和 TiC 颗粒尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 。

关键词 原位反应合成 反应烧结 铝基复合材料 显微组织

中图法分类号 TB331

金属基复合材料的原位反应合成是指借助合金设计, 在一定条件下在基体金属内原位反应形核生成一种或几种热力学稳定的增强相的一种复合方法。它与金属基复合材料传统的复合工艺相比, 具有增强体表面无污染、与基体结合良好、其大小和分布较易控制、工艺简便、成本低等特点, 是一种有发展前途的工艺之一^[1]。

近年来, Al-TiO_2 反应体系作为合成高性能新材料的新型体系, 得到了中外不少材料科学家的青睐, 其主要工艺方法有反应铸造^[2-4]、反应烧结^[5,6]、自蔓延高温合成^[7-10]等。Ma *et al*, Krishan *et al* 的研究发现^[5,6], 如果 Al-TiO_2 反应完全, 并且铝量足够, 则除了在铝基体中原位生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒外, 还有粗大的块状或长条状的 Al_3Ti 相出现, 该相在铝基体中呈明显的各向异性生长, 是一种不利的硬脆相。为此, 本文拟在 Al-TiO_2 反应烧结粉

末体系中添加一定量的石墨粉, 以期消耗 Al-TiO_2 反应产生的活性 Ti 原子, 一方面避免各向异性的不利硬脆相 Al_3Ti 的出现, 另一方面原位生成另一种增强效果更好的增强颗粒 TiC , 从而获得综合性能较佳的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 原位复合材料。

1 实验材料与方法

将表1中的A、B两种粉末分别按比例研磨均匀后, 用小型油压机压制成圆柱形的坯块, 然后将这些由粉末压制成形的坯块分别放入普通箱式炉中烧结, 再出炉空冷。将所制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC/Al}$ 复合材料制成金相和电镜样品, 分别在光学显微镜和 KYKY1000B 扫描电子显微镜下观察, 并用 D/MAX-1000 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 用维氏硬度计测试硬度。

① 原国家教委资助项目 93360 收稿日期: 1998-04-20; 修回日期: 1998-08-01
程秀兰, 女, 27岁, 博士研究生, 工程师

表 1 反应体系及烧结工艺

Table 1 Reaction systems and sintering parameters

Group	Reaction system	Raw powder size/ μm	Proportion/%	Sintering parameters
A	Al-TiO_2	$\text{Al} < 47, \text{TiO}_2 < 1$	80: 20	700~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 0. 25~ 3. 00 h
B	$\text{Al-TiO}_2\text{-C}$	$\text{Al} < 47, \text{TiO}_2 < 1$ $\text{C} < 30$	77: 20: 3	800~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 1. 00 h

2 实验结果与分析

2. 1 Al-TiO_2 体系的反应合成

图 1 分别为不同烧结温度下获得典型样品的 X 射线衍射谱。比照图 1 和 SEM 显微组织 (图 2) 可以发现: 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下烧结时, Al-TiO_2 反应极其微弱, 只有极少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和细长的 Al_3Ti 长条, 主要物相仍是 $\alpha\text{-Al}$ 和沿晶呈网状分布的 TiO_2 聚集体; 当温度升高至 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, Al_3Ti 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量明显增多, TiO_2 逐渐减少; 当温度升至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_2 基本消失, 其中大量粗大的条状和块状 Al_3Ti (10~ 30 μm) 沿晶界向晶内生长, 有明显的生长方向, 而原位生成白色的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 (约

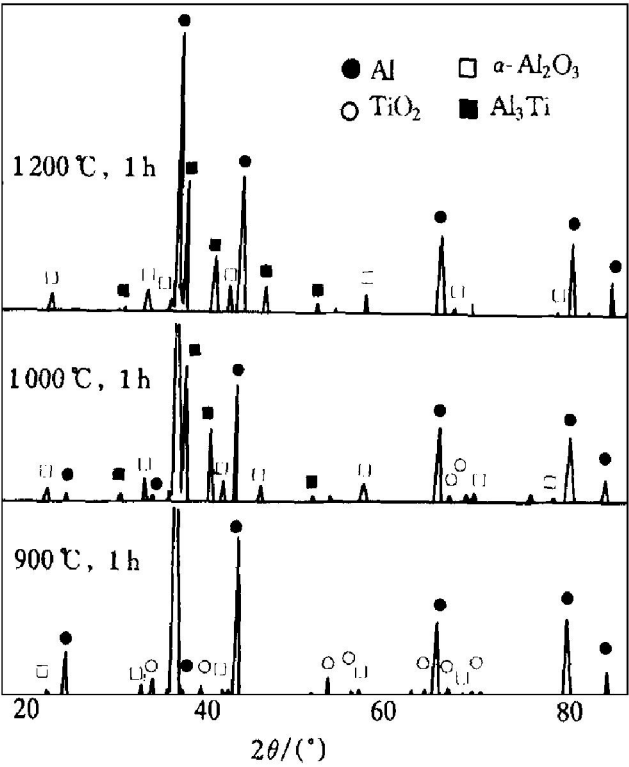


图 1 典型 Al-TiO_2 系统烧结复合材料的 X 射线衍射谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of typical Al-TiO_2 sintering composites

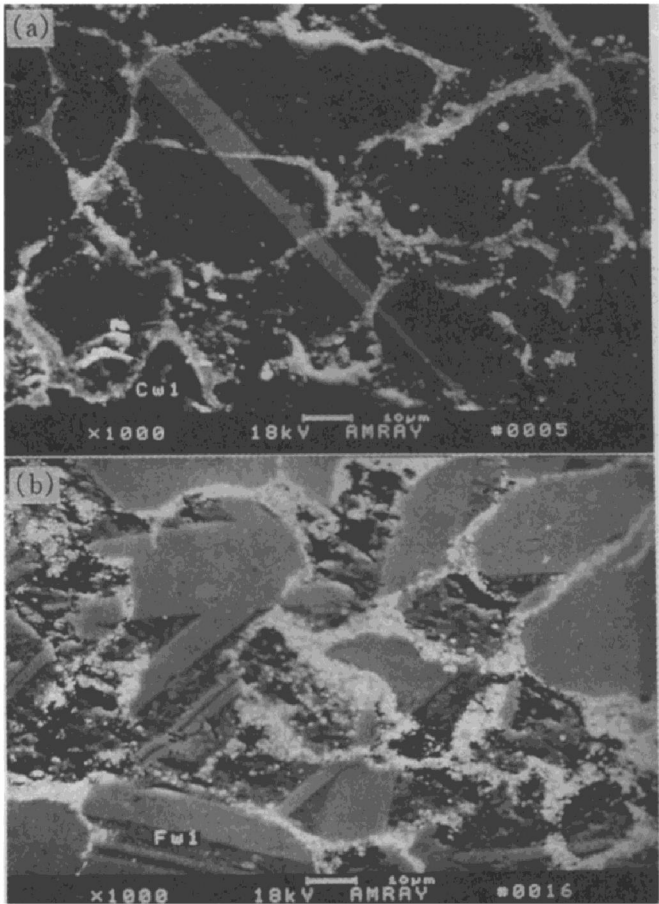


图 2 典型 Al-TiO_2 系统烧结复合材料的 SEM 显微组织
Fig. 2 SEM micrographs of typical Al-TiO_2 sintering composites
(a) —900 $^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) —1 200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h

0. 2~ 1. 0 μm) 分布于剩余的铝基体中, 其中大部呈网状分布, 尤其偏聚于 Al_3Ti 靠晶界边缘附近, 另外还有极少量的 Al_2O_3 颗粒分布在 Al_3Ti 块中。

2. 2 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 体系的反应合成

图 3 为 Al-TiO_2 粉末压坯在 900~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 分别烧结保温 1 h 后所得样品的 X 射线物相分析结果。图 4 为部分样品的 SEM 显微组织。研究表明: 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下烧结后, 组织仍以 Al , TiO_2 和石墨为主, 只有极少量的 Al_3Ti 条

状相存在 (如图 4 (a)), 这说明反应不明显, 并且石墨粉并未与活性 Ti 原子反应生成 TiC; 在 1000 ℃以上烧结时, 随着温度的升高, 石墨峰逐渐降低, 直到 1200 ℃基本消失, 而 TiC 峰却逐渐上升, Al_3Ti 被大量的 TiC 所取代, 温度越高反应越趋于完全。研究表明, 1200 ℃烧结后可以获得完全由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($< 1\ \mu\text{m}$) 和 TiC 颗粒复合增强的原位铝基复合材料。其中 TiC 颗粒呈球形或椭球形, 尺寸约为 0.5~2.0 μm , 表面光滑洁净, 相互间没有粘接 (如图 4 (b)); TiC 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒相混杂沿晶网状原位形成, 并且有向铝晶粒内弥散的趋势。从理论上讲, 如果反应完全, 复合材料中可以获得体积分数分别为 13.4% 的 Al_2O_3 和 9.5% 的 TiC。

2.3 烧结过程中的反应率和复合材料的硬度

不同烧结温度下反应率测试结果如图 5, 烧结样品的硬度如图 6。综合分析表明: 在 900 ℃以下, Al-TiO_2 反应微弱, 最高反应率仅为 5.7%, 温度和时间对反应的影响都很小。由

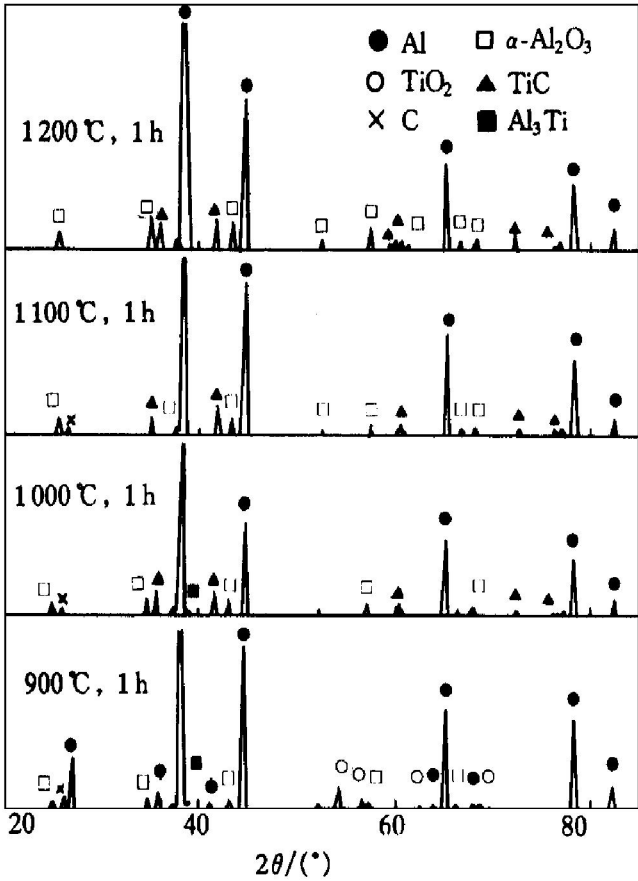


图 3 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 系烧结复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ sintered composites

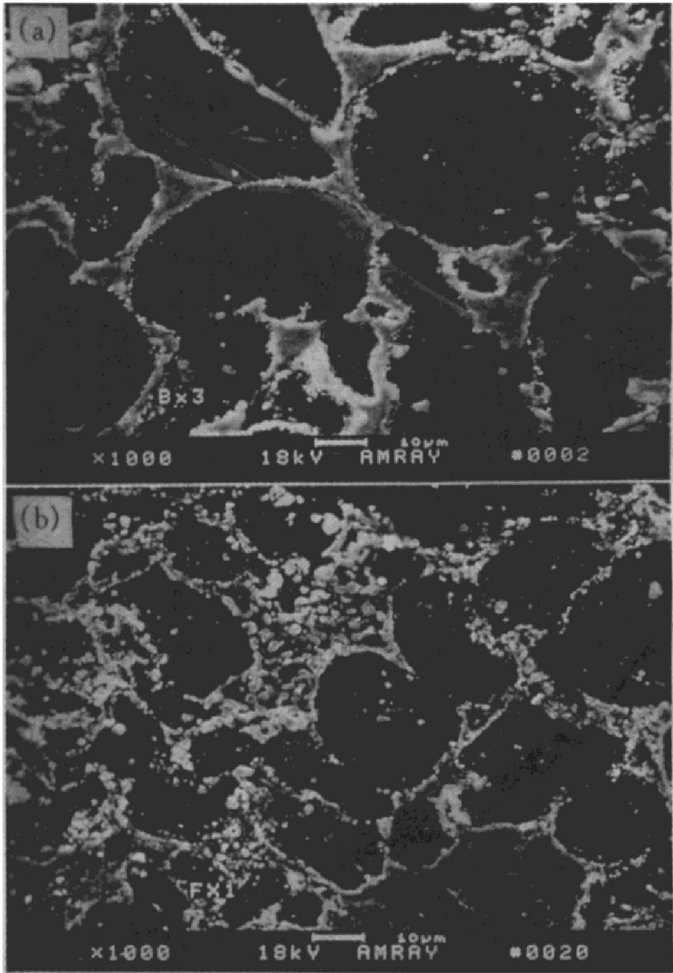


图 4 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 系烧结复合材料的 SEM 像

Fig. 4 SEM micrographs of $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ sintered composites

(a) —900 ℃, 1 h; (b) —1200 ℃, 1 h

于 TiO_2 颗粒的强化效果显然不如原位生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 Al_3Ti , 故硬度一般为 HV30~35, 其硬度增幅并不大。而在 900~1000 ℃之间存在一个反应率的突变, 但反应并不完全, 相应地硬度也出现一个飞跃区; 在 1000 ℃以上烧结时, 随着温度的升高, 由于未反应的 TiO_2 继续与 Al 反应, 反应率由 1000 ℃的 63% 向 1200 ℃的 100% 逼近。当组织中存在的条块状硬脆相 Al_3Ti 和细小颗粒增强体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进一步增多时, 硬度也明显地上升 (HV 68~97, 为纯铝的 6~8 倍)。研究表明, 在 1000 ℃以上烧结时, 延长烧结时间, 反应率变化较小, 这说明此时时间对反应的影响已变得很小。

对 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 烧结复合材料的硬度进行了测试, 结果表明, 在 900 ℃以下, 因温度对反应

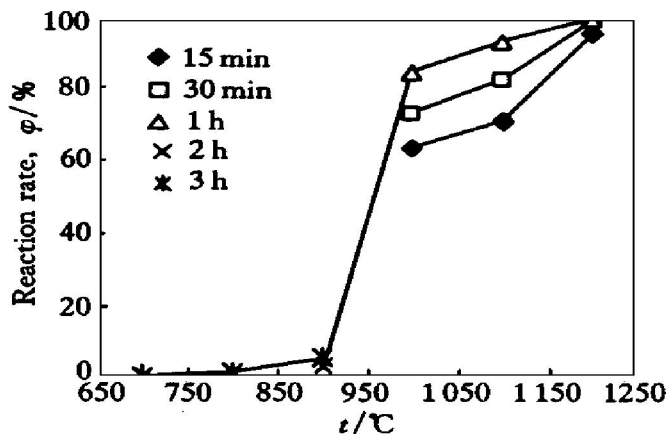
图5 烧结工艺参数对 AlTiO_2 系反应率的影响

Fig. 5 Effect of sintering process parameters on reaction rate

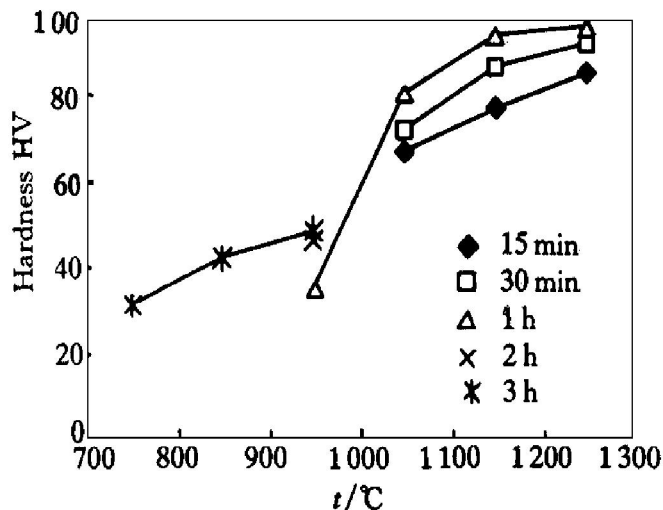
图6 烧结工艺参数对 AlTiO_2 系
烧结样品硬度的影响

Fig. 6 Effect of sintering process parameters on hardness of sintered composites

的影响颇小, 组织变化也不大, 硬度只是随着温度的升高略有升高; 而在 900 °C 以后因反应剧烈, 复合材料的硬度几乎呈线性增强, 即从 1000 °C 开始反应的 HV61 增至 1200 °C 完全反应后的 HV89 (约为纯铝的 8 倍), 增强效果主要来自原位形成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiC 颗粒。

3 分析与讨论

3.1 烧结温度对 AlTiO_2 反应的影响

由上面的实验结果可知, AlTiO_2 粉末压

坯在 900 °C 以下烧结时反应极其微弱, 而在 900 °C 以上烧结时反应加剧; 当温度上升到 1200 °C 时, 反应趋于完全。文献 [7] 在自蔓延高温合成过程中也发现 900 °C 左右的反应速率突变现象。这是因为 AlTiO_2 粉末压坯是在空气中进行高温烧结的缘故。在 900 °C 以下, 虽然铝粉已完全熔化, 但因坯块中和炉中空气的存在, 铝液滴表面极易氧化形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜^[11], 它的存在一方面阻止了铝液继续氧化, 另一方面也阻止了铝液与 TiO_2 之间的接触反应。所以, 只有局部区域的 Al, O 和 Ti 原子通过 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的相互扩散、接触相遇生成极少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和 Al_3Ti 条。也就是说, 只有在局部区域有 AlTiO_2 反应发生, 但此种间接反应毕竟很慢, 反应极其微弱。而当烧结温度高于 900 °C 时, 一方面 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho = 3.47 \text{ g/cm}^3$) 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\rho = 3.93 \text{ g/cm}^3$) 转化^[6], 氧化膜体积收缩, 致密氧化膜破裂, 虽铝液氧化有所加重, 但大量的铝原子与 TiO_2 接触而较剧烈地发生原位反应; 另一方面, Al_2O_3 膜在温度高于 900 °C 时将 Al 液发生反应形成气相产物而逸失 (反应式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{Al} (\text{l}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O} (\text{g})$), 这种现象已在 Al/ Al_2O_3 体系中得到证实^[12]。后一方面的因素可能是 900 °C 以上反应加剧的主要原因, 其机理还有待进一步研究。

3.2 $\text{AlTiO}_2\text{-C}$ 反应烧结中 TiC 的形成机制

在反应烧结时, 首先 $\text{AlTiO}_2\text{-C}$ 粉末体系中 TiO_2 与熔融铝液接触反应, 原位生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒和活性 Ti 原子, 活性 Ti 再与 C 反应形成 TiC 颗粒。可以认为 TiC 颗粒的形成有两种机制:

(1) 在反应烧结时, AlTiO_2 反应生成的 Ti 原子在铝液中有一定的溶解度, 即部分 Ti 原子溶于铝液中, 通过扩散逐渐富集于石墨粒子的四周, 形成 Ti 富集层 (如图 7 (a)), 并与 C 原子接触发生预期的原位反应, 生成 TiC 颗粒;

(2) AlTiO_2 反应生成的大量的活性 Ti 原子并不能完全溶解于铝液中, 大部分仍从 Al

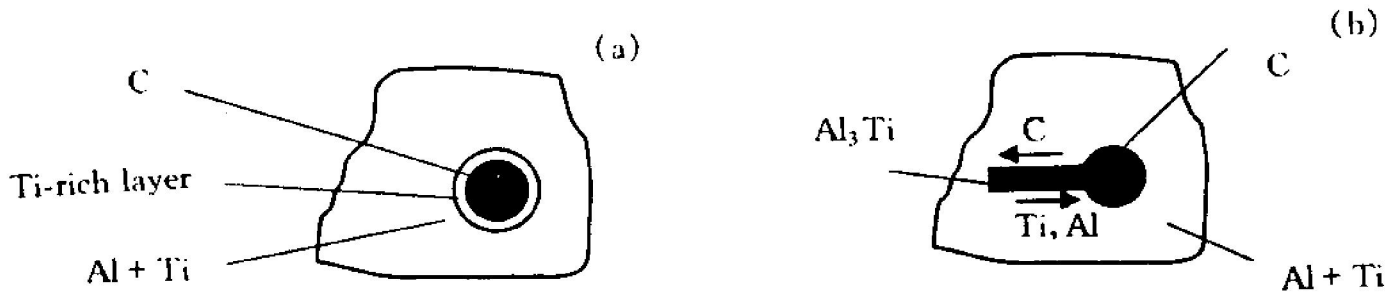


图7 $\text{Al-TiO}_2\text{-C}$ 反应中 TiC 形成的示意图

Fig. 7 An outline of formation of TiC in Al-TiO₂-C system

(a) —Reaction between C and Ti; (b) —Reaction between C and Al₃Ti

TiO₂ 反应界面向晶内生成 Al₃Ti 条块, 在这种情况下 Al₃Ti 中的 Ti 原子和石墨粒子中的 C 原子可以通过扩散相遇而原位生成 TiC 颗粒 (如图 7 (b))。文献 [13] 已经证实了 Al₃Ti 和 C 发生反应形成 TiC 是完全可能的。

复合材料中较细的 TiC 颗粒是由于在原料配比时严格控制了 TiC: C = 1: 1 (摩尔比)。当反应结束时, 铝液中 Ti 和 C 含量已很低, 不会导致 Ti 和 C 原子向已反应生成了的 TiC 颗粒表面有更多的扩散, 所以反应后就获得了微细的 TiC 颗粒。

4 结论

(1) Al-TiO₂ 粉末压坯在 1200 °C 高温烧结后, 可以原位形成 Al₂O₃-Al₃Ti/Al 铝基复合材料。Al₃Ti 呈粗大条状或块状, 由晶界向晶内生长; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒沿晶原位形成。

(2) Al-TiO₂-C 粉末压坯在 900 °C 以下烧结时, 因铝液表面致密 Al₂O₃ 薄膜的存在, 反应极其微弱; 而在 1000 °C 以上烧结时, 反应明显加剧; 当烧结温度达到 1200 °C, Al₃Ti 已基本被 TiC 所取代。

(3) Al-TiO₂-C 完全反应后可得到 Al₂O₃-TiC/Al 原位复合材料, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 (< 1 μm) 和 TiC 颗粒 (0.5~2.0 μm) 相混杂沿晶网状原位生成, 并且有向铝晶粒内弥散的趋势。该复合材料的硬度为 HV89, 约为纯铝

的 8 倍。

REFERENCES

- 1 Cheng Xiulan (程秀兰) and Pan Fusheng (潘复生). Materials Review (材料导报), 1995, 9 (5): 61.
- 2 Maity P C, Panigrahi S C and Chakraborty P N. Scr Metall Mater, 1993, 28: 549.
- 3 Balsubramanian P K, Scinivasa R P, Sivadarani K G *et al.* J Mater Sci Letts, 1989, 8: 799.
- 4 Fukunaga H, Wang X and Aranaki Y. J Mater Sci Letts, 1990, 9: 23.
- 5 Ma Z Y, Lie J H, Lou M *et al.* Scr Metall Mater, 1994, 31: 635.
- 6 Krishnan P, Costa A, Silva E *et al.* Scr Metall Mater, 1995, 32: 839.
- 7 Hu Wenbin (胡文彬), Liu Yexiang (刘业翔) and Wang Wenzhang (王文章). Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy (中南矿冶学报), 1993, 24 (5): 657.
- 8 Feng H J, John J M and Wirth D G. Metall Trans, 1992, 23A: 2373.
- 9 Chrysanthou A, Saidi A, Aylott E W *et al.* J Alloys and Compounds, 1994, 203: 127.
- 10 Barry H R, Gary E K and Williamson R L. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 2156.
- 11 Li Longsheng (李隆盛). Casting Alloys and Melting Process. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989: 271.
- 12 Porter R F, Schissel P and Inghram M G. J Chem Phys, 1955, 2: 239.

- 13 Liu Jinshui (刘金水), Xiao Hanning (肖汉宁), Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8
Shu Zhen (舒震) *et al.* The Chinese Journal of (2): 259.

Al₂O₃-TiC/Al IN-SITU COMPOSITES PREPARED BY HIGH-TEMPERATURE REACTION SINTERING

Cheng Xiulan

Center of Information Storage,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, P. R. China

Pan Fusheng and Tang Aitao

Department of Metallurgy and Materials Engineering,

Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China

Chen Fengchu

Southwest Aluminium Fabrication Plant, Chongqing 401326, P. R. China

ABSTRACT An Al₂O₃-TiC/Al in-situ composites prepared by high-temperature reaction sintering of the Al-TiO₂-C system was investigated, and the effects of process parameters on the microstructure of the Al₂O₃-TiC/Al composites were discussed. The results showed that the formation of the coarse lath or block Al₃Ti compound in the composites can be completely inhibited by carbon additions, and the size of the Al₂O₃ and TiC particles in the composites is normally less than 2 μm after Al-TiO₂-C samples are sintered at 1200 °C.

Key words in-situ reaction synthesis reaction sintering aluminum matrix composites microstructure

(编辑 黄劲松)