

# 工艺参数对原位自生 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$ 复合材料组织结构的影响

胡明 张继堂 郑小红 陈秋华

(佳木斯大学, 佳木斯 154007)

**文 摘** 借助 DSC、SEM、EDS、XRD 等测试技术,对  $\text{Al} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  体系合成的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料的组织结构进行了详尽的分析,讨论了工艺参数对该复合材料微观组织结构的影响规律。结果表明,反应初始温度对复合材料的制备影响显著。当铝液温度为 1100 时, $\text{Al} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  体系反应结束后经石墨棒充分搅拌,可获得细小、弥散且均匀分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiC}$  颗粒增强的铝基复合材料。

**关键词** 组织结构,工艺,原位, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$

## Effects of Process Parameters on Microstructures of In-Situ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$ Composites by MC Technique

Hu Ming Zhang Jitang Zheng Xiaohong Chen Qiu Hua

(Jiamusi University, Jiamusi 154007)

**Abstract** The in situ  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  composites were successfully fabricated by melting and casting technique in the  $\text{Al} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  system. The thermodynamic mechanisms of the composites were investigated by means of DSC, SEM, EDS and XRD techniques et al. The results show that the initial temperature has a great influence on the fabrication of the composites. After the reaction of  $\text{Al} - \text{TiO}_2 - \text{C}$  system is finished and the system is stirred enough, the homogeneous and densified and evenly distributed microstructures can be obtained at 1100 .

**Key words** Microstructure, Process, In-Situ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$

### 1 引言

原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料之所以具有优良的综合性能,是因为它具有优良的微观组织结构<sup>[1~3]</sup>。利用熔铸法(MC)制备原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料具有成本低、工艺简单、增强相与基体结合良好、增强相的尺寸和数量便于控制以及易于实现材料构件的近终形等特点。但研究发现,未经搅拌而制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料颗粒偏聚十分严重,如果搅拌设备选择不当,不仅起不到优化组织的作用,反而会引入其他有害的副产物<sup>[4]</sup>。因此选择合适的搅拌技术对利用 MC 合成工艺获得颗粒均匀分布、组织致密的原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料显得十分重要。此外,反应物的加入方式对  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料组织和性能也具有很大的

影响。由于石墨粉与铝液的密度差别较大<sup>[5]</sup>,且两者的润湿性较差,导致石墨在 Al 液中的溶解度较低。如何将石墨加入到铝液内也成为难以解决的问题之一<sup>[6~7]</sup>。因此选择合理的工艺参数对获得具有优良微观组织结构的原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料是十分重要的。

本文主要研究利用成本低廉、操作简便的 MC 制备原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料,并分析工艺参数(反应初始温度、搅拌方式、反应物的加入方式等)对原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p / \text{Al}$  复合材料组织结构的影响规律。

### 2 实验

#### 2.1 材料

工业纯铝锭(质量分数 99.8%)、铝粉(质量分

收稿日期:2008-02-01;修回日期:2008-02-20

基金项目:国家教育部重点科学技术项目(206046)以及黑龙江省博士后科研启动基金项目(LHK039)资助

作者简介:胡明,1962年出生,教授,主要从事金属基复合材料的研究工作。E-mail:minghu02@yahoo.com.cn

数 99%, 粒径 40 μm); TiO<sub>2</sub>粉 (质量分数 98%, 粒径 45 μm); 石墨粉 (质量分数 99%, 粒径 40 μm); 覆盖剂和除渣剂。

## 2.2 方法

将预热后由 Al、TiO<sub>2</sub>和石墨粉组成的预制块加入熔液 5 min 后, 用石墨棒等搅拌工具对铝液进行搅拌, 待温度降至 750 时浇注到模具内, 冷却后即得欲制备的复合材料。

XRD 实验是在 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪上进行的。实验条件为: Cu 靶 K 衍射, 扫描速度为 4 °/min, 步长为 0.02 °, 工作电压和电流分别为 50 kV 和 125 mA。利用配有能谱仪的 JSM - 6360LV 型扫描电镜进行组织结构分析和微区成分分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 温度对组织结构的影响

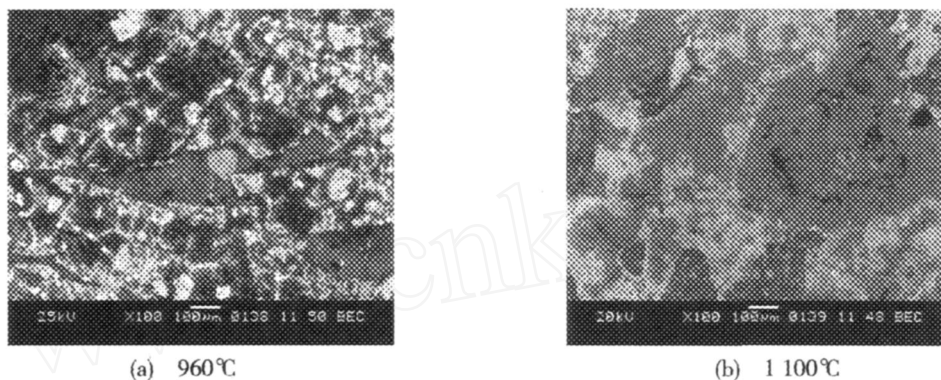


图 1 不同温度下制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料的显微组织

Fig 1 Microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al composites by MC at different temperature

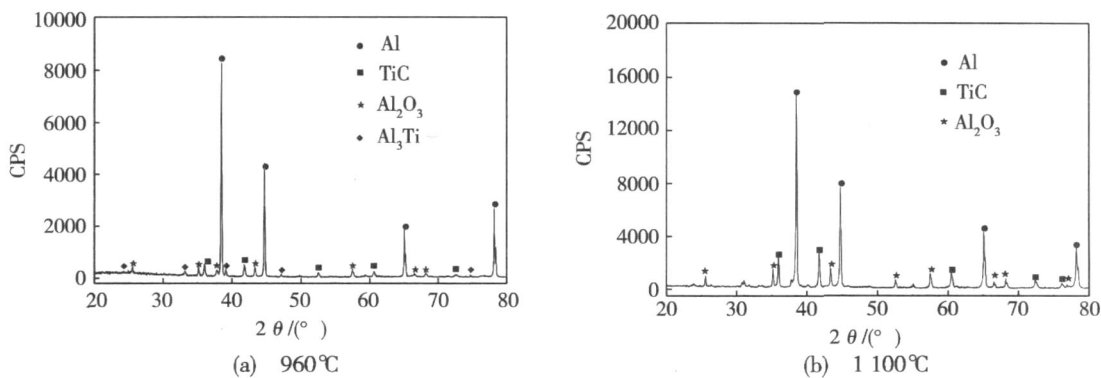


图 2 不同温度下制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料的 XRD 谱

Fig 2 XRD pattern of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al composites by MC at different temperature

图 3 为在 1100 制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料的高倍显微组织。可以看出, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiC 颗粒细小, 它们的尺寸在亚微米级或微米之间, 且均匀地分布在基体上。EDS 分析可知, 图中白色椭圆形或球形颗粒为 TiC 粒子, 灰色多边形颗粒为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子。

上述实验表明, 在铝液温度为 1100 时 TiC 形

图 1 为 MC 在不同温度下制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料的显微组织。从图 1(a) 可以看到一定量的白色块体。经 EDS 分析: 白色块体中 Al 与 Ti 的原子比为 3:1。由此可推断该块状组织应是 Al<sub>3</sub>Ti。从图 1(b) 未看见硬而脆的块状 Al<sub>3</sub>Ti 相的存在。

图 2 为 MC 法在不同温度下制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料的 XRD 谱。从图 2(a) 中可以判断有一定量的金属间化合物 Al<sub>3</sub>Ti 存在。显然, Al<sub>3</sub>Ti 是 Al 与 TiO<sub>2</sub> 发生反应而产生的。由于块状的 Al<sub>3</sub>Ti 自身易于断裂, 从而阻碍复合材料拉伸强度的进一步提高, 因此在制备原位自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> / Al 复合材料时应避免 Al<sub>3</sub>Ti 的产生。由图 2(b) 可以分析得出, 在该温度下制备复合材料由 Al、TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成, 未发现 Al<sub>3</sub>Ti 存在。

成易于 960, 并且在较高温度下得到的 TiC 具有球状、尺寸小、分布均匀和数量多等特点。这主要是由于当反应成分配比固定时, 反应初始温度对绝热温度的影响很大。提高反应温度使体系的绝热温度提高, 有利于 TiC 的形成, 同时避免了 Al<sub>3</sub>Ti 的产生<sup>[7-8]</sup>。另外, 通过提高温度可以提高 Ti 离子和溶解在 Al 中

的其他元素的扩散速度,还可以改善 Al和增强颗粒之间的润湿性,有利于 Ti离子和 C反应生成 TiC<sup>[9]</sup>。

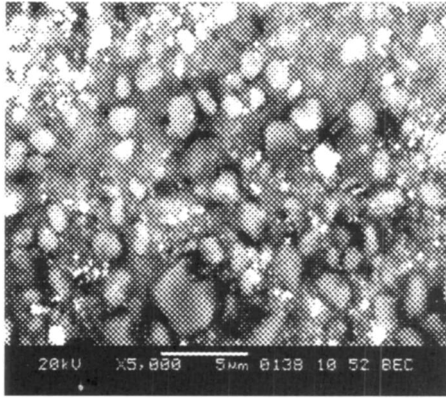


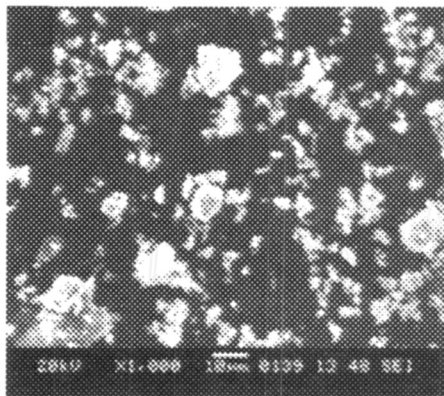
图 3 1100 MC制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al 复合材料的高倍显微组织

Fig 3 Microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al composites by MC at 1100

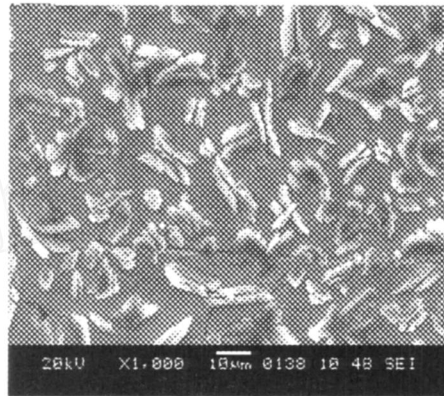
### 3.2 搅拌对组织结构的影响

不同搅拌技术制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al复合材料的显微组织见图 4。从图 4(a)中可以看到,白色 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子尺寸相差较大,呈不规则形状,比较均匀地分布在基体上,但未见到 TiC粒子的存在。从图 4(b)中可以看到一些白色条状组织。从图 4(c)中可以看出,TiC颗粒和 C颗粒偏聚严重,且复合材料中孔洞较多。由于该复合材料的制备过程是在大气中进行的,气体很容易随不均匀搅拌而卷入铝熔体之中,因而导致气孔的存在和增强相的偏聚。此外,在加入大量颗粒粉末后熔体的黏度迅速增加,也将导致复合材料气孔率升高<sup>[8]</sup>。

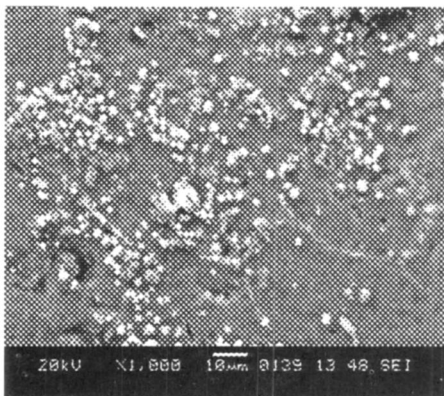
由图 4(d)可见,复合材料组织致密,增强相体积分数较图 4(c)有所增加。增强相颗粒均匀细小,弥散分布于 Al基体上。



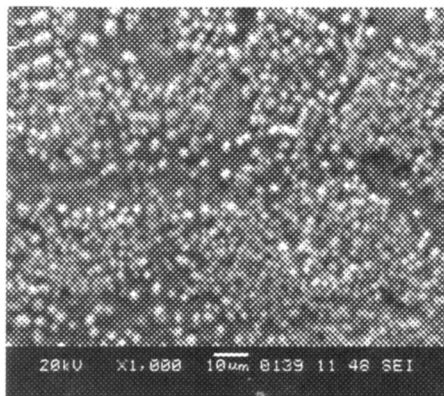
(a) 未经搅拌



(b) 铁棒搅拌



(c) 石墨棒不均匀搅拌



(d) 石墨棒均匀搅拌

图 4 不同搅拌技术制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al复合材料的显微组织

Fig 4 Microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al composites by MC with different stirring methods

图 5为利用 Al - TiO<sub>2</sub> - C体系通过 MC法经不同搅拌措施制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub>/Al复合材料的 XRD 图谱。从图 5(a)中可以判断,该复合材料的主要相为 Al和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,未发现 TiC相。这是由于熔炼时 TiC

和铝液的密度相差较大,形成的 TiC粒子就可能沉入到坩埚底部形成炉渣所致。

从图 5(b)中可知,该复合材料的主要相组成为 AlFe和 TiC。AlFe的形成机制如下:Al粉与 TiO<sub>2</sub>发

生置换反应后形成了很多个高温局部熔池。此时,利用铁棒进行搅拌,在高温作用下,铁棒中 Fe原子迅速变为游离态进入铝液中,并迅速与其周围的铝原子相互结合,形成了 AlFe。

从图 5(c)和 (d)中可以看到,Al- TiO<sub>2</sub> - C体系

通过 MC石墨棒搅拌制备的复合材料主要由 Al, TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相组成。比较两图可知,采用石墨棒均匀搅拌制备的复合材料的 XRD 谱线图中各相的峰值明显大于石墨棒不均匀搅拌时相应相的峰值。这说明均匀搅拌有利于反应进行。

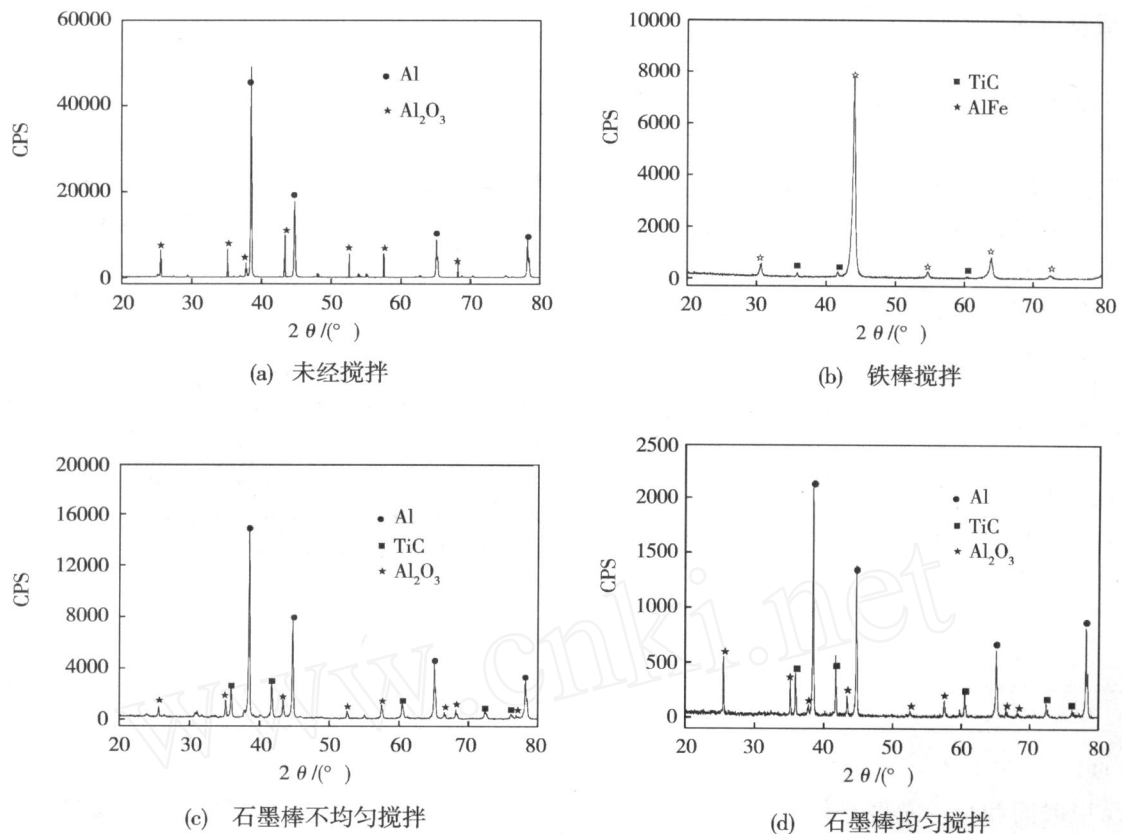


图 5 不同搅拌技术制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> /Al复合材料的 XRD 谱图

Fig 5 XRD pattern of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> /Al composites by melting and casting technique with different muddler

### 3.3 加入方式对组织结构的影响

图 6为反应物不同加入方式下制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiC<sub>p</sub> /Al复合材料的显微组织。如果反应物以混合粉末状态直接加入铝液中,在复合材料中仅形成少量

的增强相颗粒,且分布严重不均匀,见图 6(a)。这主要是由于石墨粒子无法与 TiO<sub>2</sub>、Al和 Ti充分接触,且 Al与 C的润湿性较差,因而 C难以发生反应,从而保留下来。

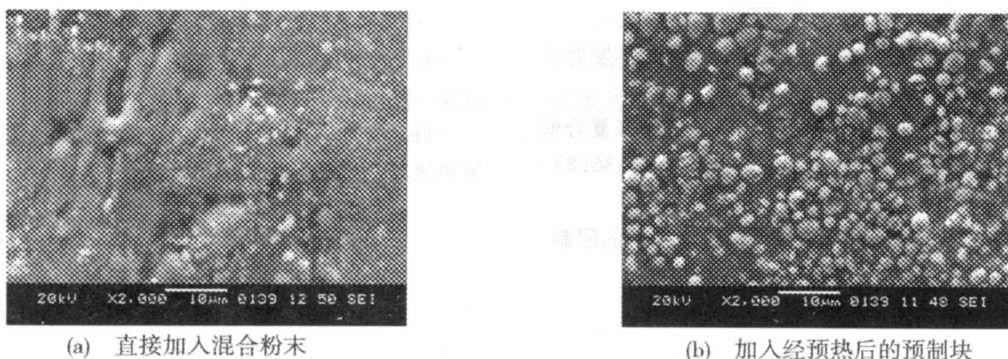


图 6 不同加入方式制备复合材料的显微组织

Fig 6 Microstructures of composites by melting and casting technique with different adding

从图 6(b)中可以看出,该复合材料的组织颗粒细小而均匀、数量多。这是由于熔化温度的升高和预制块的预热,一方面,增加 Al液与 C颗粒之间的接触润湿性,使该体系的反应充分进行,另一方面,为上述反应的进行提供更多的自由能,使体系的反应物活性得到显著提高,有利于固液界面化学反应的发生,更能促进合成反应的彻底性。

#### 4 结论

(1)反应初始温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p/\text{Al}$  复合材料的制备影响很大。

(2)在铝液为 1:100 下加入经预热处理后的预制块,待反应结束后结合石墨棒充分搅拌,能够获得增强相颗粒均匀细小、体积分数高的原位自生  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}_p/\text{Al}$  复合材料。

#### 参考文献

- 1 李江田,孙康宁,赵萍等. 反应合成  $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料烧结过程热力学分析. 稀有金属材料与工程, 2005; 34(3): 1 443
- 2 Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristic of in situ metal matrix composites Materials Science and Engineering, 2000; 29: 49 ~ 113
- 3 Tjong S C, Wang G S, Geng L et al. Cyclic deformation

behavior of in situ aluminum matrix composites of the system  $\text{Al} - \text{Al}_3\text{Ti} - \text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Composites Science and Technology, 2004; (64): 1 971 ~ 1 980

4 王振卿.  $\text{Al} - (\text{Ti}, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2) - \text{C}$  体系的反应机理及其材料的熔体原位反应合成. 山东大学博士学位论文, 2005

5 Peng Yu, Zhi Mei, Tjong S C. Structure, thermal and mechanical properties of in situ Al-based metal matrix composite reinforced with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and TiC submicron particles Materials Chemistry and Physics, 2005; (9): 109 ~ 116

6 Cho C H, Kim D K. Microstructure evolution and isothermal compaction in  $\text{TiO}_2 - \text{Al} - \text{C}$  combustion reaction Materials Synthesis and Processing, 2002; 10(3): 127 ~ 134

7 Kou Sheng zhong. Effect of carbon content on microstructure of in situ  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}/\text{Al}$  composites Trans Nonferrous Met Soc, 2001; 11(5): 756 ~ 759

8 Nakata H, Chon T, Kane N. Fabrication and mechanical properties of in situ formed carbide particulate aluminium composites Journal of Materials Sciences, 1995; 30: 1 719 ~ 1 727

9 Mark Eston, David Stjohn. Grain refinement of aluminium alloys part 1, the nucleant and solute paradigm—a review of the literature Metallurgical and Materials Transaction A, 1999: 1 613 ~ 1 633

(编辑 李洪泉)

(上接 61页)

(2)反应时间和反应温度是影响薄膜表面形貌的关键性因素。TEOS和氯化铁的添加量直接影响到材料的可见与红外光学性能。填料的最佳制备工艺参数为: Al粉 3 g, TEOS量 15 mL, 反应时间 6 h, 温度 60 , 氯化铁 3 g

(3)利用光谱改性后的片状 Al粉填料制得的涂层其红外发射率最低为 0.48。

#### 参考文献

- 1 庄海燕,郑添水,任润桃等. 红外隐身涂料的研究现状及发展趋势. 材料开发与应用, 2006; 21(3): 43 ~ 46
- 2 王自荣,于大斌,孙晓泉. 红外隐身涂料颜料发射率研究. 红外技术, 2000; (1): 24 ~ 26
- 3 汪小舟,周钰明,韩凤俊等. 胶原 -  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米复合低红外发射率涂料的制备及性能研究. 涂料工业, 2006; 36(8): 40 ~ 42
- 4 翁小龙,张捷,刘孝会. 热红外低辐射率涂料的研制. SURFACE TECHNOLOGY, 2001; 30(4): 36 ~ 38

5 任卫,魏美玲,程之强等. 红外隐身材料及相关技术研究进展. 材料导报, 2000; 6(10): 153 ~ 154

6 王庭慰,程从亮,张其土. 8 ~ 14  $\mu\text{m}$  波长低红外发射率涂料的研究. 光学技术, 2005; 31(4): 597 ~ 600

7 徐国跃,王函,翁履谦等. 纳米硫化物半导体颜料的制备及其红外发射率研究. 南京航空航天大学学报, 2005; 37(1): 125 ~ 129

8 董延庭,张捷,翁小龙等. 高透明红外隐身涂料粘合剂的研制. 中国涂料, 2005; 21(3): 14 ~ 17

9 宋兴华,於定华,马新胜等. 涂料型红外隐身材料研究进展. 红外技术, 2004; 26(2): 9 ~ 12

10 张帆,王建营,杜海燕等. 红外隐身涂料研究进展. 化学与粘合, 2004; 2(1): 87 ~ 89

11 宋兴华,於定华,马新胜等. 涂料型红外隐身材料研究进展. 红外技术, 2004; 26(2): 9 ~ 12

(编辑 任涛)