

①7
100-105

铝基玻璃微珠复合材料的 研制及形成机理分析*

THE DEVELOPMENT OF ALUMINIUM MATRIX
MICRO-GLASSBALL COMPOSITE AND THE ANALYSIS
ON ITS FORMING MECHANISMS

何宗彦 范镜泓
He Zongyan Fan Jinghong
(重庆大学工程力学系)

TB333

摘 要 采用不同于流变铸造和热挤压的特殊工艺,可以较好地克服熔融铝合金与空心玻璃微珠不润湿的困难,使前者能通过珠壁上的破缺充满后者的内腔,形成独特的细观结构,由此制得的材料具有较好的综合机械性能。此工艺可以推广到其它种类的陶瓷颗粒材料,其形成机制包括物理和化学的两个方面。

关键词 玻璃微珠;金属基复合材料;润湿能力,铝基
中国图书资料分类法分类号 TB333

ABSTRACT The problem that the micro-glassball is not wettable in molten aluminium alloys can be solved by a special technology that is different from rheocasting and squeeze casting methods. The molten metal can fill the cavity of the glass ball through the broken place on its wall, and an original micro-structure will be formed. This material has good comprehensive mechanical properties and this method can be used to other kinds of ceramic powders. The mechanisms of the formation of this materials have been discussed as well.

KEY WORDS glass microspheres; metallic matrix composites; wettability

0 引 言

热电厂废弃物和污染源的粉煤灰,正得到广泛的应用。但将粉煤灰中的空心玻璃微珠(以下简称微珠)作为增强相加入到金属中的研究尚不多见。美国霍普金斯大学在 Zn-Al 合金中加入 5%—30% 的微珠使其耐磨性提高 4 倍,可用于制刹车块、压模和装甲。在国内,东南大学^[1]采用流变铸造方法制得密度仅为 1.6 的铝基微珠复合材料。文献^[2,3]分析了由该方法制得的类似材料的组织特征。近年来高压熔浸加热挤压的工艺受到普遍重视^[4,5],制得的材料

* 收文日期 1990-12-04
国家教委基金资助项目

性能比流变铸造法好,但成本较高且需复杂设备。作者采用了不同于上述方法的特殊工艺,克服了增强相与金属液之间的不润湿性,制出包括微珠在内的一系列陶瓷颗粒增强铝基复合材料。较流变铸造,工艺更简单,效果更好,其形成机理包括物理和化学的两个方面。

1 微珠的形态和性能

微珠包括飘珠和沉珠^[6],前者壁厚与直径之比为5%~20%,比重为2.5~5.0 g/cm³。壁上有气孔、破缺和含铁夹杂物。飘珠粉料中还包括一定量的珠壁碎块(图4)。飘珠熔点可达1200℃,但1100℃时即产生晶相变化。本实验采用四川华莹电厂的产品,粒度分布100/400目,主筛150目,为保证质量,将粉料进一步筛分,使飘珠直径不大于40μm。沉珠质量较差,本实验不采用。

飘珠是以Al、Si的氧化物为主的非晶多相体系,硅酸盐玻璃相占80—85%,莫来石结构占10—15%。表1为实验用飘珠的化学组成。

表1 实验用漂珠的化学组成

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	其余
重量百分比	54.3%	28.8%	4.5%	2.3%	3.8%	2.0%	4.3%

2 实验工艺

取筛分好的飘珠粉若干,用有机溶剂冲洗后放入烘箱,在150℃下保温3小时使之彻底干燥。取出后降至室温,按一定比例加入一种含有活性元素的助渗剂,其重量比为5%~30%。飘珠和助渗剂应充分搅拌均匀。

选用工业纯铝或ZL101等合多,按常规方法先进行精炼和变质处理。有两种方法将前述的混合粉料加到合金液中。用第一种方法可以一次成型获得零件毛坯。如图1所示,将粉料倒入具有特定内腔形状的惰性模内,压实后盖上一铝质薄片以减少液流冲刷作用。将温度为660~750℃的合金液平稳注入模内并淹没粉料。这时由于受热气体上逸,液面沸腾,但不久即自动向粉料中渗入,使液面微向下凹,冷却后即可从模中取出毛坯进行后继冷热加工。材料中的飘珠含量可通过在粉料中掺铝粉或将毛坯重挤后加入铝合金的方法进行控制,体积比最高可达30%以上。该方法成功的关键在于浇温的控制,温度太低,金属液凝固过早不能充分渗透粉料,温度太高,粉料烧损严重。浇温的计算虽然困难,但容易得到经验关系式。图2所示为下列条件下浇温与助渗剂量的关系曲线:石墨模,直径55mm,平均内径40mm,高65mm,铝质盖片厚0.5mm,直径30mm,助渗剂重量比30%,ZL102合金,室温约20℃。

另一种方法如图3所示,它是将盛有混合粉料的铝质薄皮筒直接压入温度为700℃左右的合金液中,液面盖上石墨板。待液面平静之后用搅拌机充分搅拌,升至一定温度后浇铸成型。该方法的优点是温度要求不严,飘珠比例容易控制,成型方便。但工艺稍复杂一些。

上述方法亦可推广到其它的陶瓷颗粒,只是助渗剂的成分和量稍有变化。表2所示为NO. 1助渗剂相对于不同陶瓷颗粒所需的重量百分比及平均直径。

表2 No.1助渗剂比例,陶瓷种类和颗粒直径

class	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CeO ₂	SiO ₂	glass ball	graphite powder	KCl
diameter(μm)	40	40-80	20-40	40-100	50-100	40	100
proportion(wt)	35%	28%	35%	38%	32%	40%	32%

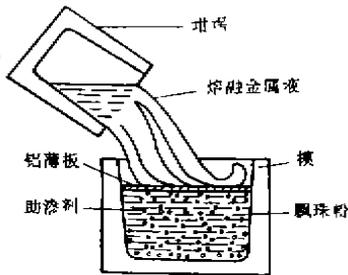


图1 工艺I示意图

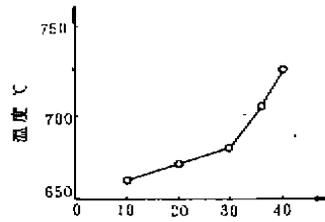


图2 助渗剂与温度的关系曲线

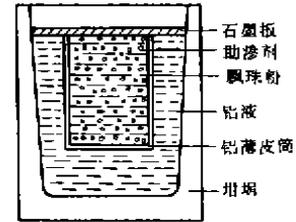


图3 工艺II示意图

3 材料细观结构及性能

图4为前述第一种方法制得的Al-微珠复合材料金相。其中白色为金属基体。由于润湿性好,铝液能通过珠壁上的破缺完全充填其内腔,甚至壁上很小的孔洞也能被充填,除非珠壁完好,才会留下黑色的空洞。相界面上看不到脱开的空隙,也没有气孔等缺陷,飘珠的分布基本均匀。相对于流变铸造生产的材料^[1],其质量较好。图5所示为该材料拉伸断口的扫描电镜照片。可以看见明显的韧窝,每一韧窝内几乎都有一颗微珠,且珠径越小韧窝即越小。所以可以推断材料首先在相界处产生剥离微裂纹,经裂纹扩展和连接最终导致断裂。整个过程中塑性变形主要由基体承担。由于珠体表面光滑,表面积相对较小,所以尽管相界面润湿性好但界面接合力仍不大,界面脱开后留下圆整的珠体。相反,如陶瓷颗粒的表面较粗糙在润湿性相同的情况下,微裂纹就可能在颗粒内部首先产生,即相界强度将高于颗粒本身强度。图6为同样方法制得的Al- α -Al₂O₃(颗粒)复合材料的拉伸断口扫描电镜照片,从中可以看到留在韧窝中被拉断的Al₂O₃颗粒的断面。图7~图10给出了用上述方法制得的其它几种复合材料的金相。

表3 Al-微珠复合材料机械性能

	Al	Al-glass (ball 8%(wt))	AL102 (Al-Si 10%)	ZL102-glass ball 12%(wt)	ZL102-glass ball 35%(wt)
δ_b (MPa)	83.5	137.5	145.1	201.7	16.8
δ (%)	17.3	10.1	3.8	2.0	1.3
ak(N·m/cm ²)	18.9	18.3	13.0	13.0	7.0
HB	28	33	68	68	85

由于细观结构良好,材料的综合机械性能令人满意。表3给出了Al-微珠复合材料的部分机械特性。



图 4 Al-微珠复合材料金相

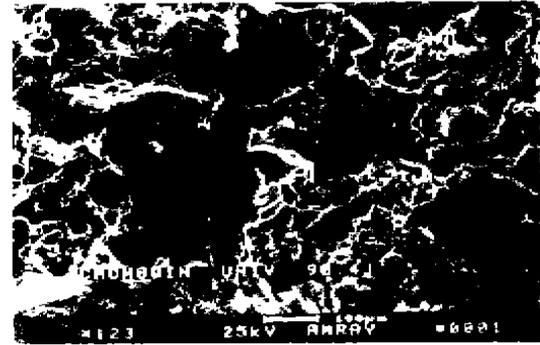


图 5 Al-微珠复合材料拉伸断口 SEM 照片



图 6 Al-Al₂O₃颗粒增强复合材料
伸断口 SEM 照片



图 7 Al-玻璃纤维复合材料

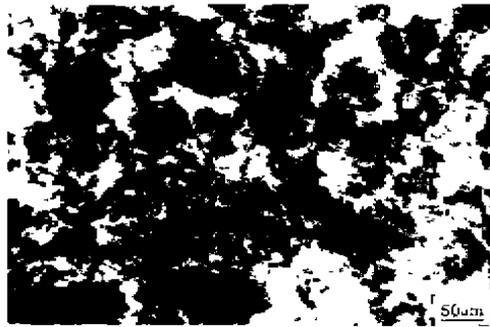


图 8 Al-石墨复合材料金相

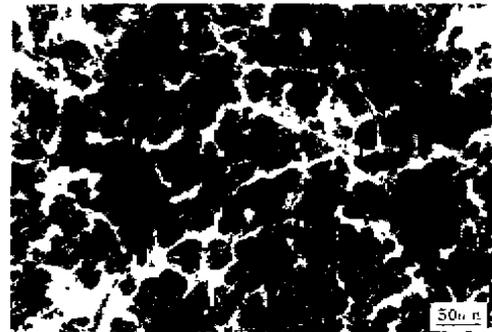


图 9 Al-CeO₂复合材料金相

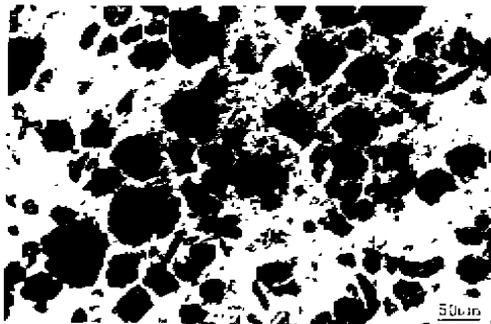


图 10 Al-Al₂O₃复合材料金相



图 11 微珠壁附近的 Si 相

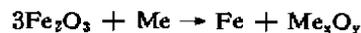
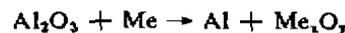
4 细观结构形式的机理分析

金属基复合材料的界面一般可分三类^[7], I类界面由原组成物形成,光滑平整,只有分子层厚度。II类为原组成物形成的溶解扩散界面,较粗糙。III类界面有亚微级的界面反应物。界面结合形式分为五种。机械结合形成I类界面,其强度主要取决于增强相的表面粗糙度。溶解和润湿形式的结合产生II类界面,其上相互作用力仅只几原子层厚,形成条件是必须破坏增强相或基体金属表面经常存在的氧化膜以发生适当的润湿过程,并希望润湿后能产生局部互溶,反应结合将产生III类界面,通过反应层的联系提高界面强度,但如果反应层过厚,其脆性和残余应力反而使界面强度下降,此外还有氧化结合和混合结合。

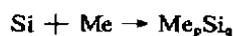
作者认为,用前述工艺制出的Al-微珠复合材料界面的形成是前三种结合形式的综合且以润湿结合为主,其理由如下:

在非超高真空条件下,任何熔融状态的铝合金表面总存在一层 Al_2O_3 膜,它严重障碍了合金与增强相的直接接解,使润湿能力很低。在温度高于 $900^\circ C$ 以上之后, Al_2O_3 膜在铝液中溶解度提高使相间润湿角有所下降,但反应层厚度也将增加。在本实验的温度范围内有两个因素引起 Al_2O_3 膜的破坏。一是助渗剂中含有的某种无机物在熔融状态下能溶解 Al_2O_3 膜,二是助渗剂中的活性元素能在高温迅速挥发,引起与之接触的合金液体前沿产生激烈扰动,使 Al_2O_3 膜遭到破坏。文献^[8]发现Mg的挥发物能使铝液与 $\alpha-Al_2O_3$ 的润湿角在 $700^\circ C$ 时降低的 $40^\circ C$ (但在 $800^\circ C$ 以上温度时这种作用甚微)。根据作者试验,其它活性元素(如Ti或稀土)也有类似作用。由于 Al_2O_3 膜的迅速破坏,使得铝液能自动渗入飘珠粉料内部与飘珠产生润湿作用。

另一方面,在实验条件下相界面附近应有下列反应产生(参见表1):



以及二次反应:

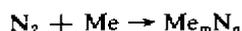
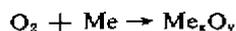


等

其中Me代表活性元素。由于飘珠中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量最高,所以反应生成物中以Si和Al为主,事实上当温度过高时,飘珠壁附近有明显的Si相出现(图11)。该反应也可能在玻璃纤维作增强相时发生,图7中可以见到呈多边形的Si相。上述反应有助于界面强度的提高,但反应过度不仅使界面脆性增加且使微珠结构遭到破坏,在正确的温度控制下,反应较弱,金相上见不到明显的反应层和反应产物(图4)。

从物理作用的角度看,界面强度的提高也有两方面的因素。一是金属进入珠体内部后产生的机械啮合作用,金属和微珠膨胀系数不同造成的收缩应力也增大了相界上的滑动摩擦力。

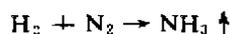
金属液体能进入珠体内部除了润湿性好以外还由于有真空抽吸作用。珠体内腔中原有的 O_2 和 N_2 在高温下与活性元素和金属液有下列反应:



反应生成物为固体,势必造成珠体内腔的负压。作者曾将未干燥的飘珠按前述方法加到铝液中,珠体内腔的含水将产生下列反应:



以及二次反应:



反应生成的气体减轻了珠内腔负压,使金属液不易进入。金相观察证实了这一结论,化学分析也证实了前述各反应生成物(包括 NH_3)的存在。

本文工艺方法的主要特点是:工艺过程简单可靠,控制操作容易,不需复杂设备。需进一步解决的问题是:寻找最佳的助渗剂配方,改进温度控制方法提高成功率以达实用化,规范化。

5 结 论

1) 采用特殊的工艺可以较好地克服不润湿的困难制出玻璃微珠或其它陶瓷颗粒增强的铝基复合材料。

2) 由该工艺制出的复合材料,其细观结构均匀,界面结合良好,无明显缺陷,微珠体积比可达30%以上。材料比重小且有较好的综合机械性能。

3) 材料细观结构的形成机理包括物理和化学的两个方面。前者指机械啮合和真空抽吸作用,后者包括助渗剂对铝液表层 Al_2O_3 膜的破坏引起的润湿过程及相界附近的反应过程,在适当的温度控制下以润湿过程为主。

参 考 文 献

- 1 杨静煜等. 半固态法生产非长纤维铝基复合材料. 第二届全国复合材料论文集. 1989
- 2 纪士辰等. 铝基铸造复合材料的组织特征. 金属学报, 1986, 22(1)
- 3 刘耀辉等. Al_2O_3 颗粒与 Al 合金固液界面的相互作用. 材料科学进展, 1991, 5(4)
- 4 吴人洁. 复合材料研究进展. 复合材料学报, 1987, 4(3)
- 5 姜汉成等. Al_2O_3 微粒强化铝基复合材料的研究. 复合材料学报, 1989, 6(3)
- 6 曹珍元. 非烧结型飘珠保温制品的无机粘结剂体系研究和应用. 重庆大学硕士论文. 1989
- 7 李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面. 北京, 清华大学出版社, 1990
- 8 仇宁, 钟黎君, 吴锦波. α 氧化铝—铝合金的润湿现象及其机理. 复合材料学报, 1990, 7(1)