复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0074-05

# $SiO_2$ 玻璃原位反应合成 $Al/Al_2O_3$ 复合材料

周　正*, 陶静梅

( 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030)

**摘　要:**　利用 $SiO_2$ 玻璃具有易近成型、致密及各向同性的特点, 通过 $SiO_2$ 玻璃与铝熔体间的反应合成了 $Al/Al_2O_3$ 复合材料, 克服长期以来在合成 $Al/Al_2O_3$ 复合材料时均采用颗粒反应物的局限。反应产物是一种组织均匀致密的 Al 与 $Al_2O_3$ 互为网络的 $Al/Al_2O_3$ 陶瓷基复合材料。反应温度升高, 整个反应产物中的 Al 的体积分数上升。$Al/Al_2O_3$ 复合组织在三维空间的真实形态中存在着 Al 相被 $Al_2O_3$ 完全包围的形态, 证明了网络状 $Al_2O_3$ 组织形成的烧结机理。与合成 $Al/Al_2O_3$ 的其它工艺相比, 本工艺可在1000 ℃的较低温度进行, 并具有反应速度快、断裂韧性和抗弯强度值高的特点。

**关键词:**　原位合成; 陶瓷基复合材料; 二氧化硅; 玻璃

**中图分类号:**　TB 332　　**文献标识码:** A

## IN SITU REACTIVE SYNTHESIS OF $Al/Al_2O_3$ COMPOSITES USING SILICA GLASS

ZHOU Zheng*, TAO Jingmei

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:**　An innovative technology is presented, by which $Al/Al_2O_3$ composites could be synthesized with the reaction between silica glass and aluminum melts, because silica glass has a series of specialities, such as easy to be net-shaped, highly dense, and isotropic. This method could overcome the limitation of granular reactants, which were only used in the course of studying and synthesizing $Al/Al_2O_3$ composites up to now. The products are compact, homogeneous and network $Al/Al_2O_3$ ceramic matrix composite structures, in which Al and $Al_2O_3$ are mutually interpenetrated. The volume fraction of aluminum in $Al/Al_2O_3$ would increase with the increase of reactive temperature. Since it is found that there are some aluminum phases encompassed by $Al_2O_3$ particles existing in the $Al/Al_2O_3$ composites, the microstructure evolution of network $Al/Al_2O_3$ is confirmed to be a sintering process. Compared with that of technologies synthesizing $Al/Al_2O_3$, the process has the lower reactive temperature of 1000 ℃, faster reactive rate, and higher values of fracture toughness and bending strength.

**Keywords:**　in situ synthesis; ceramic matrix composites; silica; glass

$Al/Al_2O_3$ 陶瓷基复合材料具有高硬度、耐磨损、耐高温及耐腐蚀等优良性能, 具有良好应用前景。$Al/Al_2O_3$ 的合成方法一直受到人们关注, 但由于 Al 与 $Al_2O_3$ 润湿性差[1], 用传统的外加 $Al_2O_3$ 增强体的复合方法, 在合成 $Al/Al_2O_3$ 时非常容易出现界面结合不足、$Al_2O_3$ 分布不均、局部金属不足以及高孔隙率等缺陷, 极大地影响了 $Al/Al_2O_3$ 性能的发挥[2,3]。原位反应合成技术的出现克服或减轻了上述传统工艺中存在的问题, 因而人们对原位反应合成技术的研究非常重视, 开发出许多原位反应合成技术。在综合分析了原位反应合成 $Al/Al_2O_3$ 复合材料工艺、组织结构及性能等方面研究进展的基础上, 发现已有研究工作存在如下几个方面的特点: (1) 原位反应复合工艺都采用颗粒等分散物作为反应物[4~7]; (2) $SiO_2$ 在 $Al/Al_2O_3$ 的合成中起重要作用, 如在 Al-Mg-Si 合金直接氧化时, $SiO_2$ 对直接氧化过程起诱发作用[8], 在无压浸渗和粉末冶金工艺中, 玻璃作为浸渗助剂和烧结助剂[9]。分析发现, 上述特点也给研究工作造成了困难, 其主要表现为: (1) 颗粒反应物使得到的复合材料始终存在孔隙。在反应铸造、XD 及 SHS 等原位反应工艺中, 尽管增强体与基体间的相容性

收稿日期: 2003-07-08; 收修改稿日期:2003-10-27
基金项目: 重庆市科委应用基础项目(项目编号:7940) 及重庆大学骨干教师资助项目
通讯作者: 周　正, 博士, 副教授, 主要从事复合材料方面的研究　E-mail:zhzheng6423@hotmail.com

问题得以解决，但合成过程中仍需用传统方法添加反应物颗粒，得到的复合组织中容易出现孔隙。(2) $SiO_2$ 等颗粒状反应物不利于深入研究颗粒在合成金属/陶瓷复合材料过程中的作用。在 Al-Mg-Si 合金直接氧化过程存在 Mg 诱发作用的情况下，少量 $SiO_2$ 颗粒的诱发作用使 Al-Mg-Si 合金直接氧化机理研究更加复杂[10]。

基于对原位反应上述特点和存在问题的分析和思索，本研究采用大块 $SiO_2$ 玻璃，利用 $SiO_2$ 玻璃具有易近成型、致密及各向同性良好的特点，通过 $SiO_2$ 玻璃与金属熔体间的反应合成 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料，克服了长期以来在研究和合成金属/陶瓷复合材料时均采用颗粒反应物的局限。

## 1　实验材料与实验方法

采用工业纯铝作为反应铝熔体，石英玻璃的 $SiO_2$ 纯度为99.99%，$SiO_2$ 试样尺寸约为3.5 mm×4.5 mm×36.5 mm。将 $SiO_2$ 试样系上重物后同时浸入铝熔体进行反应，于一定温度保温一定时间后，分别取出空冷中止其反应。试样磨制、抛光后未经任何腐蚀，直接进行金相、扫描电镜及 X 射线衍射等组织结构分析。用日产 AMRAY 1000B 和 AMRAY 1845FE 型扫描电子显微镜进行组织形貌及成份分析。用日产 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪进行物相分析。透射电镜试样用 Gatan-600 型离子减薄机减薄。组织观察在 JEM200CX 型透射电子显微镜上进行。

抗弯强度试样是将反应完全的试样磨制成 $3^{\pm0.01}$ mm×$4^{\pm0.01}$ mm×36 mm 的标准抗弯试样，然后在 WE-50B 型液压式万能实验机上用三点弯曲法测定完成，跨距为30 mm，压头半径 R 为3 mm，加载速度为0.5 mm/min。断裂韧性在 Mtutoye AVK-CL 硬度计上进行，加载载荷为20 kgf，加载时间20 s。然后测试压痕对角线延长方向出现的裂纹长度，由下式换算确定 $K_{IC}$ 值。

$$K_{IC} = 0.113hc^{1/2}\left(1+\frac{a}{2c}\right)^{-3/2} \quad (MPa\cdot m^{1/2})$$

式中：h——维氏硬度(GPa)；a——压痕对角线裂纹长度(μm)；c——压痕对角线长度(μm)。

## 2　Al/$Al_2O_3$ 组织的形成

根据对 Al 与 $SiO_2$ 反应组织结构和转变动力学的研究结果[11]，可以得出 Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应形成 Al/ $Al_2O_3$ 组织的过程是：

首先，Al 向非晶 $SiO_2$ 中进行反应扩散，形成一定厚度的 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$ 晶化过渡层，当等温时间延长时，Al 与过渡层最终发生反应

$$4Al + 3SiO_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 3Si \qquad (1)$$

Al 与 $SiO_2$ 完全按(1)式反应形成 $Al_2O_3$ 和 Si 时，根据反应前后物相密度，经理论计算表明，理论上反应将产生约为38%的体积收缩。于是，在形成 $Al_2O_3$ 和 Si 的同时，在 $Al_2O_3$、Si 周围将产生空隙，由于 Al 与 $SiO_2$ 是在紧密接触情况下进行反应，因而可以认为空隙处于真空状态，Al 液便由此很容易进入空隙处而形成 Al/ $Al_2O_3$ 复合体。从图1中可以清晰地观察到 Al/ $Al_2O_3$ 形成前沿与过渡层之间始终存在一极薄的 Al 液层，这一方面表明 Al 液很快进入 $Al_2O_3$ 生成后所造成的空隙里，另一方面说明 Al 液始终保持与过渡层的接触以维持反应形成 Al/ $Al_2O_3$。根据 Al-Si 相图，Al 与 Si 之间不存在形成任何中间化合物以及在固态下相互固溶的现象。因此，经(1)式反应还原出来的 Si 在高温下将很快溶于 $Al_2O_3$ 间的 Al 液中，形成 Al-Si 合金熔体，Si 在反应界面处与纯铝熔体之间存在浓度梯度，于是，反应界面处的高浓度 Si 向纯铝熔体方向扩散，试样冷却后，残留 Si 便以质点形式析出于反应层的 Al 相中(图2)，因而最后得到以 $Al_2O_3$ 颗粒为基、其间分布一定数量 Al 相的 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织。Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应获得了近成形良好、组织均匀致密的 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织。

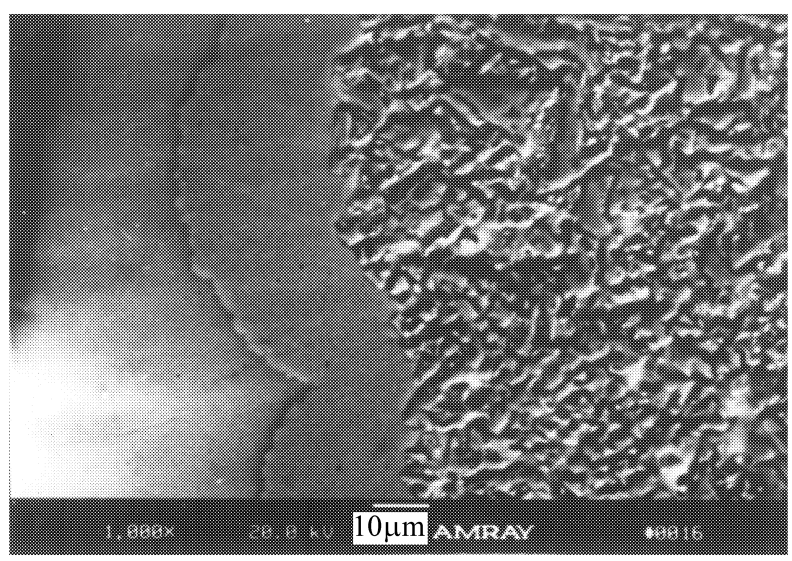



图1　Al/ $Al_2O_3$ 复合层与过渡层组织形貌
(Al 与 $SiO_2$ 于900℃反应6 h)

Fig. 1　Morphologies of Al/ $Al_2O_3$ composite and transient layer during reaction at 900℃ for 6 h

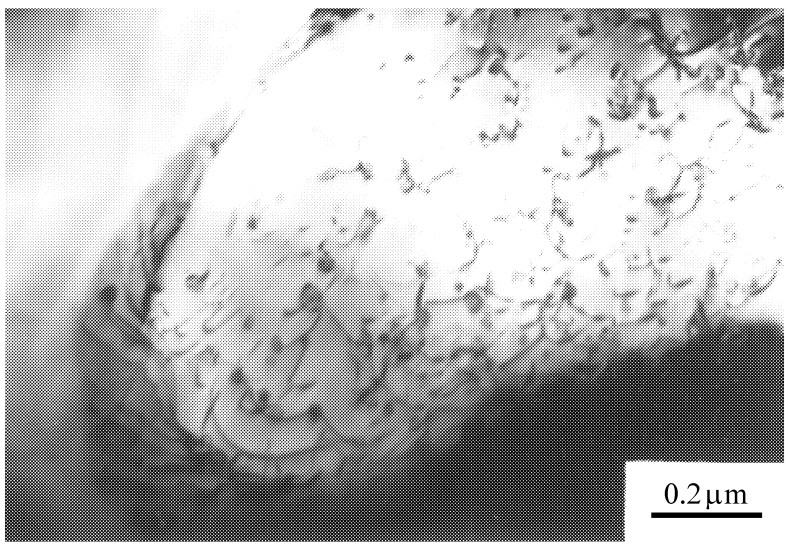



图2　Al/ $Al_2O_3$ 复合组织 Al 相中的 Si 沉淀形态
(Al 与 $SiO_2$ 于1100 ℃反应6 h)

Fig. 2　Morphologies of the precipitated silicon at the Al matrix of Al/ $Al_2O_3$ composite during reaction at 1100 ℃for 6 h

图3 是 Al 与 $SiO_2$ 玻璃于1000 ℃等温反应6h后原试样表面组织形貌的演变情况。比较图3(a)和图3(b)发现，Al/ $Al_2O_3$ 复合组织存在由粗大的 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织转变为密集的网络状 Al/ $Al_2O_3$ 组织的趋势，研究表明这种现象与粗大 $Al_2O_3$ 的进一步反应烧结有关[12]。图3(c)显示了粗大 $Al_2O_3$ 分解为细小 $Al_2O_3$ 的过程。图3(d)是由细小 $Al_2O_3$ 组成的网络组织。温度升高，Al 相尺寸增加，组织形貌仍呈网络状(图4)。

图5 显示了 Al/ $Al_2O_3$ 复合层厚度与时间的关系，近似抛物线的 Al/ $Al_2O_3$ 生长动力学反映 Al/ $Al_2O_3$ 复合层的形成受 Al 在 $SiO_2$ 玻璃中的扩散所控制。图1 中左侧可见一定厚度的反应扩散层。

## 3　网络 Al/ $Al_2O_3$ 组织与性能

研究表明：Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应的初期及后期组织形貌在二维平面存在网络结构特征，而 Al 与 $Al_2O_3$ 在三维空间的真实分布情况却不甚清楚。为此，假设 Al/ $Al_2O_3$ 中存在连续的 Al 通道，Al 通道具有不同的弯曲度，其分布示意如图6。

于是，金属 Al 通道的电阻 R 可以表示如下：

$$R_i = \frac{\rho_{Al} L_i}{A_i}$$

式中：$L_i$、$A_i$ 分别为 Al 通道的长度和横截面积，i = 1，2，…，$n$。

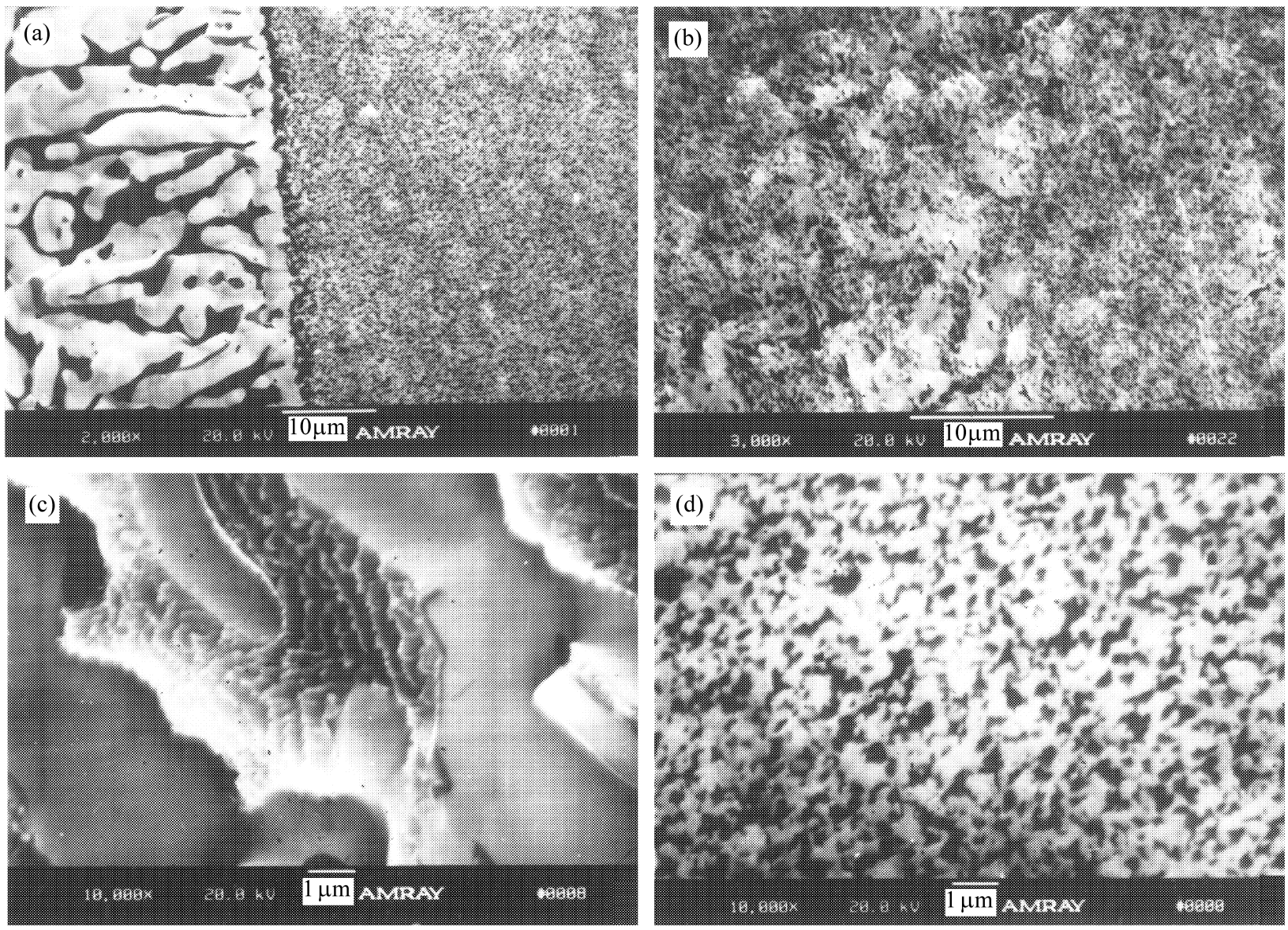



图3　1000 ℃反应6 h 的组织演变

Fig. 3　Evolution morphologies of Al/ $Al_2O_3$ at 1000 ℃for 6 h

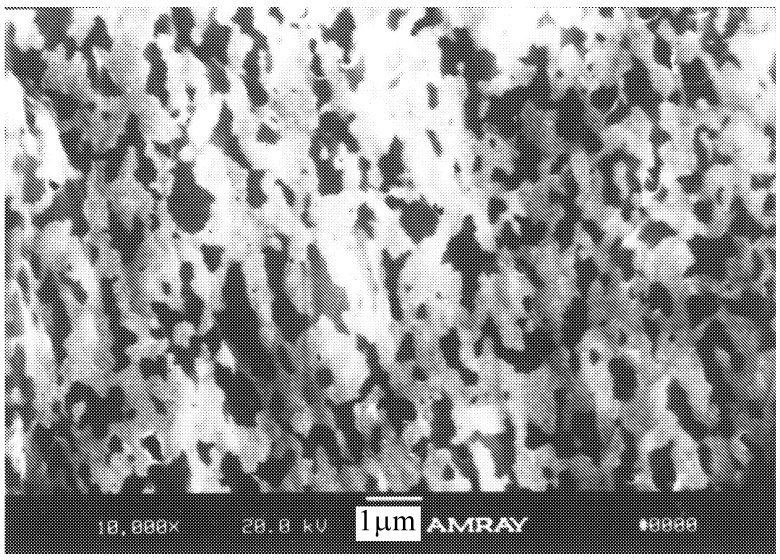



图4　1100 ℃反应 6 h 的组织形貌

Fig. 4　Morphologies of Al/ $Al_2O_3$ at 1100 ℃ for 6 h

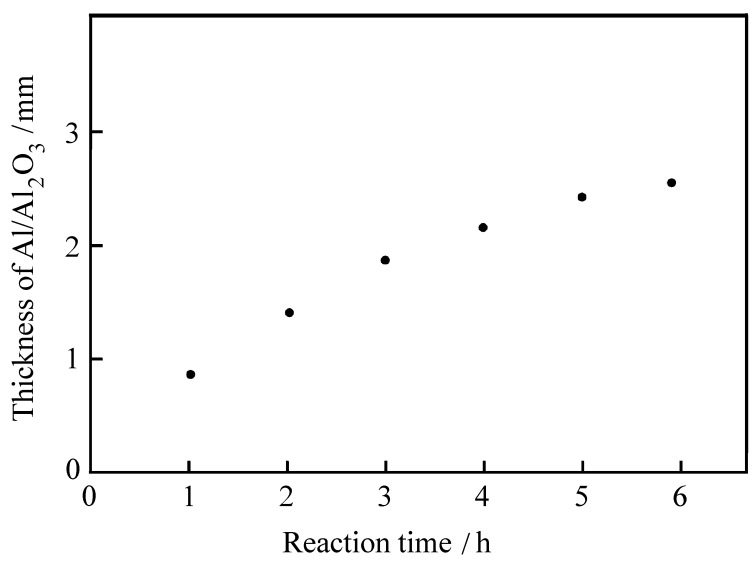



图5　1000 ℃等温反应时 Al/ $Al_2O_3$ 生长动力学

Fig. 5　Growth dynamics of Al/ $Al_2O_3$ composite layer at 1000 ℃

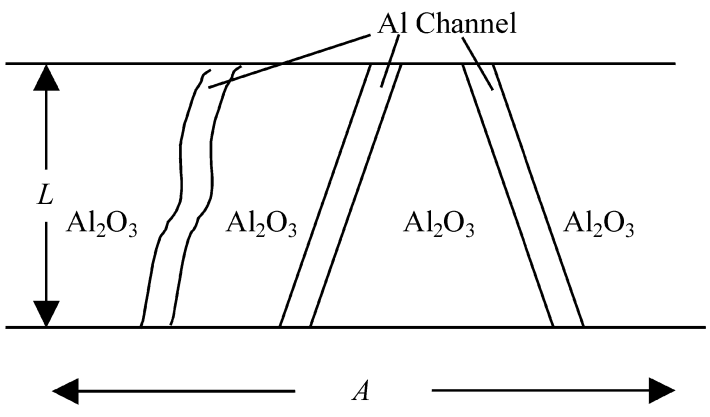



图6　Al/ $Al_2O_3$ 复合材料中的 Al 通道示意

Fig. 6　Schematic representation of metal channels in Al/ $Al_2O_3$ composite

上述电阻呈并联状态，所以，复合材料 Al/ $Al_2O_3$ 的总电阻 $R_c$ 为：

$$\frac{1}{R_c} = \frac{A_c}{\rho L_c} = \sum \frac{A_i}{L_i \rho_{Al}} \qquad (2)$$

式中：$A_c$ ——复合材料横截面积；$L_c$ ——复合材料的厚度；$\rho$ ——复合材料的电阻率。

又假设这些金属通道长度和横截面积相等，即满足 $L_1 = L_2 = \cdots\cdots = L_i \cdots\cdots = L_n$ 和 $A_1 = A_2 = \cdots\cdots = A_I \cdots\cdots = A_n$ 时，方程(2) 则变为：

$$\rho = \frac{\rho_{Al} L_i A_c}{n A_i L_c} = \frac{\rho_{Al} \tau}{V_{Al}} \qquad (3)$$

式中：$\tau = \frac{L_i}{L_c}$；　　$V_{Al} = \frac{n A_i}{A_c}$

$V_{Al}$ 表示 Al 相的体积分数；$\tau$ 表示 Al 通道的弯曲率因子，于是由(3) 式得：

$$\sigma = \frac{\sigma_{Al} \cdot V_{Al}}{\tau} \qquad (4)$$

上式中：$\sigma$、$\sigma_{Al}$ 分别为复合材料和 Al 相的电导率。

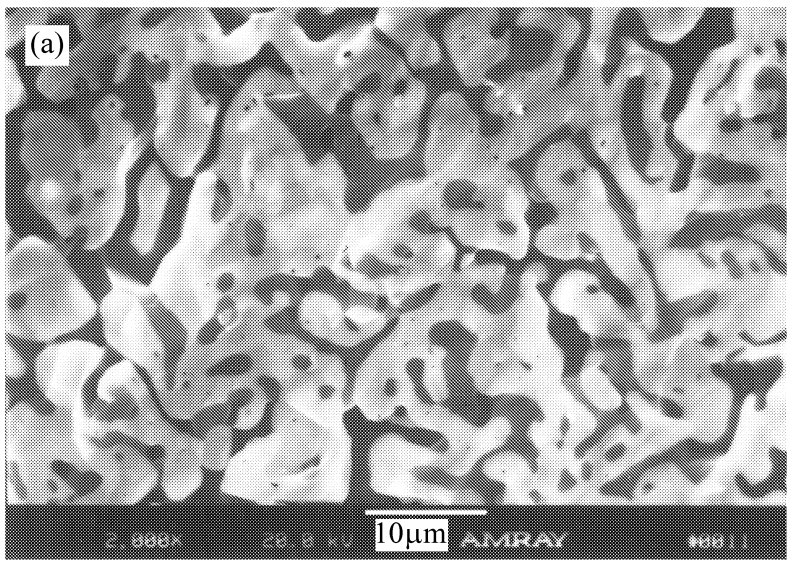
采用 QJ42 型直流双臂电桥(测试电压 2 V，温度为 25 ℃) 测得各种反应条件下 Al/ $Al_2O_3$ 材料的电导率 $\sigma$，见表 1。

表 1　各种反应条件下 Al / $Al_2O_3$ 复合组织的电导率

Table 1　Electrical conductivity of Al / $Al_2O_3$ composite in various reaction conditions

| Reaction condition | $\sigma$ / $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ | $V_{Al}$ ($\tau$ = 1) | $V_{Al}$ ($\tau$ = 100) |
|---|---|---|---|
| 1000 ℃, 6h | 342 | $9.24 \times 10^{-4}$ | 0.092 |
| 1100 ℃, 6h | 550 | $1.48 \times 10^{-3}$ | 0.148 |

Al 的电导率 $\sigma_{Al} = 3.7 \times 10^5 (\Omega \cdot cm)^{-1}$，将 $\sigma_{Al}$ 与表 1 中 Al/ $Al_2O_3$ 的 $\sigma$ 值比较可以看出：Al 与 Al/ $Al_2O_3$ 的电导率相差几个数量级。取 $\tau$ = 1，即图 6 中的 Al 相通道呈直线分布时，根据(4) 式计算出的 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织中 Al 相分数很低(表 1)，显然，这与 Al/ $Al_2O_3$ 中 Al 的实际含量不相吻合。又假设 Al 通道为弯曲情况，取很高的弯曲率值，$\tau$ = 100，此时，从表 1 中看出，$V_{Al}$ 值仍然很低。于是，用 Al 通道的弯曲率不能解释 $V_{Al}$ 低的现象，因而得出只有部分 Al 相贯穿 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料的结论。这也就意味着，Al/ $Al_2O_3$ 复合组织在三维空间的真实形态中存在着 Al 相被 $Al_2O_3$ 完全包围的形态，这个结论有力地证明网络状 Al/ $Al_2O_3$ 组织形成的烧结机理。图 7 显示了网络状 Al/ $Al_2O_3$ 组织，从图中可见被网络状 $Al_2O_3$ 封闭的 Al(图 7(a)) 以及由细小 $Al_2O_3$ 颗粒烧结组成的网络状 $Al_2O_3$(图 7(b))。从图 1、图 3、图 7 中可以发现，Al/ $Al_2O_3$ 复合组织中的 Al 相或 $Al_2O_3$ 非常细小，Al 与 $Al_2O_3$ 界面非常纯净，这对 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料的性能有很好的作用。此外，从表 1 中还可以发现，在反应时间相同时，反应温度升高，Al/ $Al_2O_3$ 电导率增加，表明 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织中的 Al 相体积分数增加。因此，提高反应温度，可以增加 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织中的 Al 相体积分数，增大 Al 相尺寸。




(a) SEM morphology

(b) TEM morphology

图7　1000 ℃反应6h 的网络状 Al/ $Al_2O_3$ 组织

Fig. 7　Mcrostructure of Al/ $Al_2O_3$ reacted at 1000 ℃for 6 h

表2　Al 熔体与 $SiO_2$ 玻璃反应获得的 Al/ $Al_2O_3$ 的部分机械性能

Table 2　Selected mechanical properties of Al/ $Al_2O_3$ by reacting Al melt alloy with silica glass

| Reaction condition | $K_{IC}$/( MPa · $m^{1/2}$) | $\sigma$/ MPa |
|---|---|---|
| 1100 ℃, 6h | 11 ～13 | 430 |
| 1050 ℃ , 6h | 8 ～9 | 360 |
| 1000 ℃ , 6h | 8 | 350 |

根据反应动力学的实验结果，实验尺寸的 $SiO_2$ 玻璃试样可在反应3h 后全部转变为 Al/ $Al_2O_3$ 组织。表2 为 Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应获得的 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料的部分机械性能。将表2 的性能数据与文献[13] 的数据对比可以看出：Al 与 $SiO_2$ 玻璃原位反应制备的 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料在 $K_{IC}$ 和 $\sigma$ 性能上比直接氧化 Al/ $Al_2O_3$ 组织的高，特别是 $K_{IC}$ 值。此外，更为重要的是，用 Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应合成 Al/ $Al_2O_3$ 时，所需反应温度更低，反应时间更短。

## 4　结　论

(1) Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应产物是一种以 $Al_2O_3$ 为基，其上分布一定的数量 Al 的 Al/ $Al_2O_3$ 陶瓷基复合组织。反应温度升高，整个反应产物中的 Al 的体积分数上升。Al/ $Al_2O_3$ 复合组织在三维空间的真实形态中存在着 Al 相被 $Al_2O_3$ 完全包围的形态，证明网络状 $Al_2O_3$ 组织形成的烧结机理。

(2) Al 与 $SiO_2$ 玻璃反应获得了近成形良好，组织均匀、细小、致密的 Al/ $Al_2O_3$ 复合组织，Al 与 $Al_2O_3$ 界面纯净，这对 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料的性能有很好的作用。与 Al-Mg-Si 合金直接氧化工艺相比，形成 Al/ $Al_2O_3$ 所需的反应温度更低，反应速度更快，其 $K_{IC}$ 和 $\sigma$ 更高。

## 参考文献:

[1] onas T R, Cornie J A, Russell K C. Infiltration and wetting of alumina particulate preforms by aluminum and aluminum-magnesium alloys [J]. Metall Trans, 1995, 26A(6): 1491 - 1497.

[2] 颜　悦, 李秉哲, 吴逸贵, 等. $\alpha$ $Al_2O_{3p}$/ Al 复合材料无压渗透制备反应加工机制的探讨[J]. 复合材料学报, 1997, 14(1): 22 - 26.

[3] 汤文明, 丁厚福, 郑治祥. Al/ $Al_2O_3$- 陶瓷基复合材料的研究[J]. 机械工程材料, 1995, 19(6): 38 - 40.

[4] Fukaura Kenzo, Sunada Hisakichi, Yokoyama Yoshihiko, et al. In situ preparation of alumina particle reinforced aluminum matrix composites by powder metallurgy [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1997, 44(2): 202 - 206.

[5] Imamura Masato, Nakajima Kiichi, Yanaqisawa Akira, et al. Direct (insitu) oxidation sintering of porous alumina-silicon composite from slurry cast aluminum alloy-mullite green compact (Promotion of internal oxidation by termit reaction of $SiO_2$-Al) [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1993, 40(5): 516 - 519.

[6] Huang Zan Jun, Zhang Ji Shan. Study on the fabrication of Al matrix composites strengthened by combined insitu alumina particle and insitu alloying elements [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 35(1 - 2): 15 - 22.

[7] 李国彬, 孙继兵, 郭全梅, 等. 20 wt % $SiO_2$/ Al-Mg 复合材料的界面反应及其微结构[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 41 - 46.

[8] 周曦亚, 沈玉辉, 陈建峰, 等. $Al_2O_3$/ Al 复合材料氧化生长的动力学研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 9 - 14.

[9] 靳正国, 王一光, 谢雅岗, 等. Al-$Al_2O_3$- 玻璃复合材料的制备与性能[J]. 材料研究学报, 1997, 11(5): 556 - 558.

[10] Nagelberg A S. Observation on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloys [J]. J Mater Res, 1992, 7(2): 265 - 270.

[11] 周　正. $SiO_2$ 玻璃在原位反应合成 Al/ $Al_2O_3$ 复合材料中的作用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2000. 32.

[12] Zhou Z, Gan Q S, Ding P D. Morphology of amorphous silica during aluminum reactive penetration [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2000, 13(4): 944 - 948.

[13] 周世权, 程　敏, 沈豫立. 工艺参数对 $Al_2O_3$/ Al 复合材料组织与性能的影响[J]. 材料研究学报, 1995, 9(5): 473 - 476.