

## 脉冲磁场下原位合成 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$ 复合材料的 微观组织及力学性能

许 可, 赵玉涛, 陈 刚, 张松利

(江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘 要:** 采用熔体反应法, 以 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 为反应体系, 在反应过程中施加脉冲磁场, 原位合成 Al<sub>3</sub>Zr 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强铝基复合材料。X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)分析表明: 脉冲磁场作用下, 原位合成的颗粒细小, 尺寸为 1~3 μm, 且弥散分布于基体中; 随外加脉冲磁场强度的增大, 反应生成的增强颗粒变得更加细小, 分布更均匀。拉伸实验结果表明: 脉冲磁场作用下原位合成复合材料的抗拉强度随着脉冲磁场强度的增大而升高, 当磁场强度为 0.05 T 时, 复合材料的抗拉强度比未施加脉冲磁场的复合材料提高 28%; 伸长率随磁场强度的增大略微下降。拉伸断口形貌分析表明: 脉冲磁场作用下复合材料断口形貌中的韧窝和撕裂纹大大减少, 但仍属于塑性断裂。

**关键词:** 铝基复合材料; 脉冲磁场; 原位合成; 凝固组织; 力学性能

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

## Microstructure and mechanical properties of $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$ composites in-situ synthesized under pulsed magnetic field

XU Ke, ZHAO Yu-tao, CHEN Gang, ZHANG Song-li

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In-situ Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles reinforced aluminum matrix composites were synthesized by direct melt reaction method under pulsed magnetic field in Al-ZrSiO<sub>4</sub> system. It is found by XRD, SEM and EPMA that the particles in-situ synthesized under pulsed magnetic field are fine and well distributed in the Al matrix, the size of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles is in the range of 1–3 μm. With increasing pulsed magnetic intensity, the size and distribution of in-situ particles in the matrix become finer and more homogenous. It is found that the ultimate tensile strength of  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$  composites is improved with increasing pulsed magnetic intensity, whereas the elongation of these composites goes down. Compared with the composites synthesized under zero pulsed magnetic field, the tensile strength of the composites synthesized is increased by 28% when the pulsed magnetic intensity is 0.05 T. The fracture morphology indicates that the dimple and torn grain of the composites synthesized under pulsed magnetic field are less than those under zero magnetic field, but it still belongs to plastic fracture.

**Key words:** Al-based composites; pulsed magnetic field; in-situ synthesis; solidification microstructure; mechanical property

颗粒增强铝基复合材料因其具有高比强度和比刚度、低热膨胀系数、耐磨性好、成本低等优点, 近年

来获得迅速发展。原位反应内生颗粒增强复合材料克服了传统外加颗粒法存在的颗粒尺寸大、颗粒表面有

基金项目: 江苏省科技成果转化资助项目(BA2005054); 江苏省高新技术研究资助项目(BG2005026); 教育部科学技术研究重点资助项目(207038); 江苏省“六大人才高峰”资助项目(06-D-021)

收稿日期: 2006-10-13; 修订日期: 2007-01-13

通讯作者: 赵玉涛, 博士, 教授; 电话: 0511-8791919; E-mail: zhaoyt@ujs.edu.cn

污染、界面结合差、且易生成脆性副产物等一系列缺点,因而被誉为具有突破性的新技术而倍受重视<sup>[1-6]</sup>。颗粒粒度大小、分布均匀性是影响复合材料力学和耐磨性能的重要因素<sup>[7-8]</sup>。在凝固组织中获得细小、分布均匀、体积分数高的颗粒能够显著改善复合材料的质量,因此控制复合材料的凝固组织受到了广泛的关注。

近几年发展起来的在金属熔体凝固过程中施加直流或交流磁场的方法可以明显改善材料的组织,提高其性能,且具有设备简单、无污染等优点。Johnson等<sup>[9]</sup>首先发现交变磁场可以减小等轴晶尺寸和减小柱状晶区的相对体积。Bassyouni<sup>[10]</sup>研究发现,只有当磁感应强度为0.027~0.033 T时,交变磁场才能够明显细化铝合金组织。訾炳涛<sup>[11]</sup>发现,脉冲磁场能将铝合金的凝固组织从粗大的树枝晶细化成等轴晶,而且磁场愈强,细化效果愈显著。然而目前的研究仅局限于合金的凝固组织和性能,关于在磁场作用下进行原位合成颗粒增强复合材料的研究还鲜见报道。因此,本文作者以Al-ZrSiO<sub>4</sub>为反应体系,在脉冲磁场作用下原位合成了(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr)<sub>p</sub>/Al复合材料,并对其微观组织及力学性能进行研究。

## 1 实验

脉冲磁场作用装置原理图如图1所示,其主要组成部分为:高频磁场发生装置,WY32000脉冲信号发

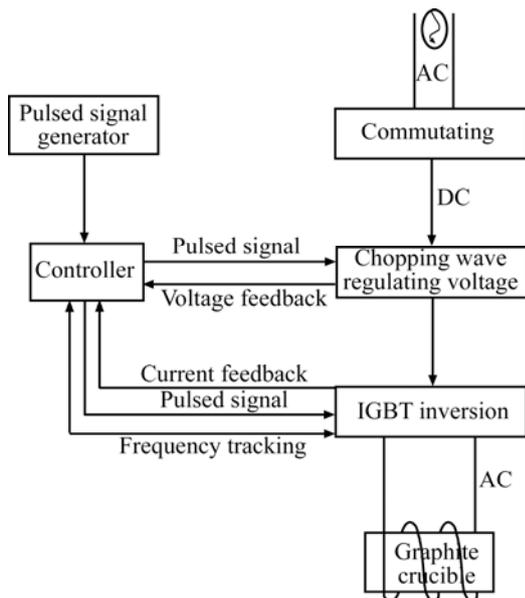


图1 脉冲磁场作用装置的原理图

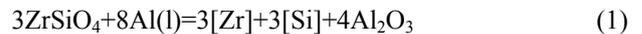
Fig.1 Schematic diagram of application of pulsed magnetic field

生器,高压匹配开关,螺线管感应线圈和石墨坩埚。实验用基本材料为工业纯铝(99.85%),反应物是ZrSiO<sub>4</sub>粉剂。复合材料制备工艺:先将ZrSiO<sub>4</sub>粉末在250℃下烘烤3h,除去结晶水,得到粒度<250μm的粉末添加剂;将工业纯铝锭放入石墨坩埚中,利用高频磁场感应加热至850℃,然后将ZrSiO<sub>4</sub>粉剂按铝液质量的15%分批加入到铝熔体中;在反应过程中对熔体施加不同强度的脉冲磁场,待反应结束后,将熔体在磁场下静置10min,扒渣,浇入金属型中,制得标准铸态内生颗粒增强铝基复合材料试棒。用D/MAX-rC型X射线衍射仪进行复合材料的相分析,用带有电子探针的JEOL-JXA-840A型扫描电镜观察复合材料微观组织中颗粒的形貌、大小和分布,用ESH-50型万能材料实验机进行拉伸实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生成相的组成、形貌及大小

图2所示为脉冲磁场下ZrSiO<sub>4</sub>粉剂与纯Al原位反应合成复合材料的XRD谱。由图可见,XRD谱线上除有Al峰外,还有Al<sub>3</sub>Zr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Si峰,这表明反应生成了Al<sub>3</sub>Zr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及Si。熔体中进行的化学反应为



根据式(1)和(2),生成的Al<sub>3</sub>Zr与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的理论体积分数之比为1.23:1。

利用文献[12]的数据计算了反应式(1)的反应Gibbs自由能ΔG<sup>0</sup>为:

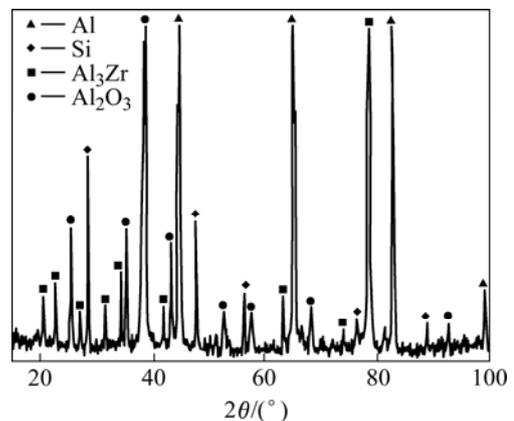


图2 脉冲磁场下Al-ZrSiO<sub>4</sub>反应生成复合材料的XRD谱  
Fig.2 XRD pattern of composites formed from Al-ZrSiO<sub>4</sub> system under pulsed magnetic field

$$\Delta G^0 = 3\Delta G_{Zr}^0 + 3\Delta G_{Si}^0 + 4\Delta G_{Al_2O_3}^0 - 3\Delta G_{ZrSiO_4}^0 - 8\Delta G_{Al}^0$$

$$= -609\,437.6 + 253.75 T \quad (3)$$

令  $\Delta G^0=0$ , 由式(3)得出  $T=2\,401.7\text{ K}$  时。可见, 在铝熔炼温度低于  $2\,401.7\text{ K}$ , 即在  $660\sim 2\,128\text{ }^\circ\text{C}$  范围内, 式(1)能自发进行。

图 3 所示为 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系在起始反应温度为  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应物 ZrSiO<sub>4</sub> 粉末的加入量为 Al 液质量的 15%, 反应时间为 25 min, 脉冲磁场强度 0.05 T 时所得复合材料的微观组织。由图可见, 脉冲磁场下熔体反 应 生 成的颗粒弥散分布于基体中, 颗粒形貌主要为圆形、矩形和短棒状。经电子探针能谱分析(图 4(a)), 呈矩形或短棒状的颗粒为 Al<sub>3</sub>Zr 颗粒, 尺寸为  $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ ; 另外, 在基体中分布了许多形状圆整, 颗粒也更加细小的颗粒, 经电子探针能谱分析为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒(图 4(b)), 粒径小于  $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

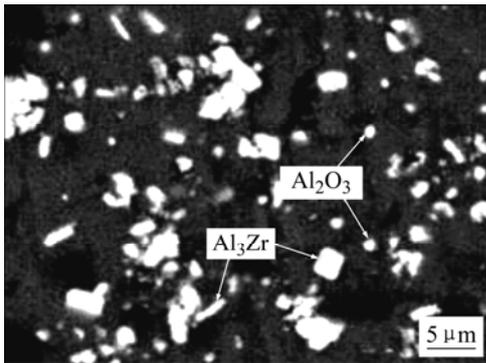


图 3 脉冲磁场下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系反应合成复合材料的微观组织

Fig.3 Microstructure of composites formed from Al-ZrSiO<sub>4</sub> system under pulsed magnetic field

### 2.2 磁场强度对凝固组织的影响

图 5 所示为 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系在不同脉冲磁场强度下所得复合材料的凝固组织。由图 5(a)可见, 在相同的反应时间下(25 min), 未加磁场条件时, 基体中颗粒体积分数明显的减少, 颗粒粗大且团聚, 分布也不均匀。由图 5(b)可见, 在较小的脉冲磁场强度下(0.03 T), 由于微观的熔体涡流作用, 宏观上的电磁振荡与搅拌作用较小, 液面看不到明显的变化, 因此反应程度较低, 导致颗粒显得略微粗大, 分布不太均匀; 由图 5(c)可见, 在较大磁场强度下(0.05 T), 外力场对铝熔体的作用力较强, 因此化学反应程度较高, 同时复合材料组织中颗粒明显细化和球化, 且分布均匀。根据分析可知: 当对复合材料熔体进行脉冲磁场处理

时, 熔体内部产生脉冲涡流  $J_e$ , 涡流  $J_e$  和脉冲磁场

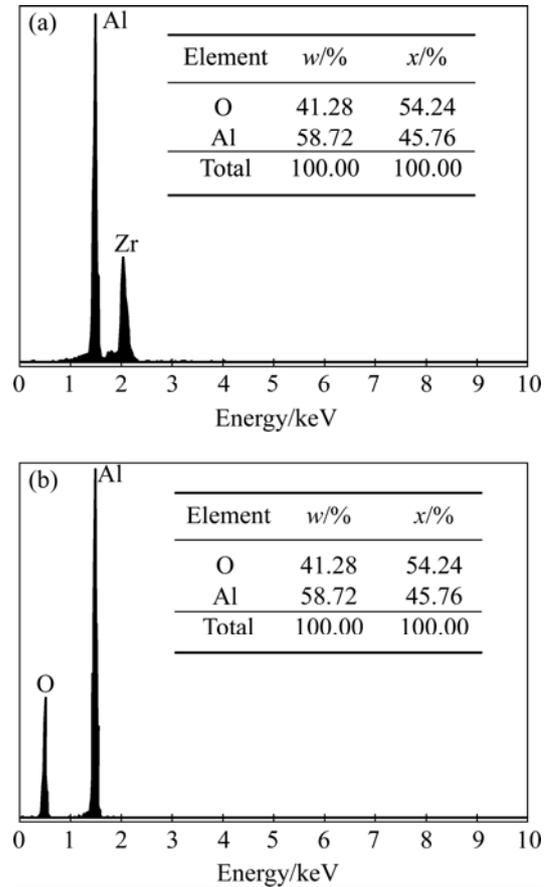


图 4 脉冲磁场下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系反应合成复合材料的微观组织中颗粒相能谱分析

Fig.4 ED analysis of particulate phase in composites synthesized in Al-ZrSiO<sub>4</sub> system under pulsed magnetic field: (a) Al<sub>3</sub>Zr; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$B$  之间的相互作用产生洛仑磁力  $f^{[13]}$

$$f = J_e \times B \quad (4)$$

式中  $f$  是体积力, 根据麦克斯韦方程  $\nabla \times B = \mu_0 J_e$ , 可得

$$f = \frac{1}{\mu_0} \left[ (B \nabla) B - \frac{1}{2} \nabla B^2 \right] \quad (5)$$

对式(5)进行积分, 并根据高斯定理可得

$$\int f dV = \frac{1}{\mu_0} \int (B^2 b \cos \theta - \frac{B^2}{2} n) dS \quad (6)$$

式中  $B$  为磁场的单位矢量;  $n$  为积分面元的外法向单位矢量;  $\theta$  为与  $n$  的矢量夹角, 式中右边两项表明洛仑磁力由两部分组成: 前一部分是沿磁场方向的力, 后一部分是垂直磁场方向的力。由于磁场作用的熔体

为圆柱体，相对于磁场中心对称，且  $\theta$  为  $90^\circ$ ，所以

强度越大，磁压强就越大，在复合材料熔体中就会产生更剧烈的振荡，这就越有利于化学反应中原子的迁移和交换，最后使得凝固组织中颗粒更细小，分布更均匀。

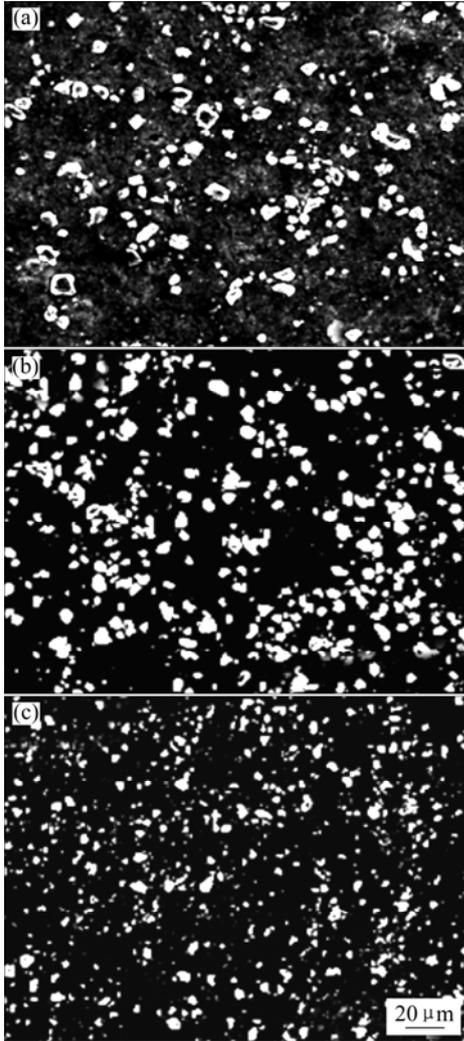


图 5 不同脉冲磁场强度下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系反应合成复合材料的凝固组织

Fig.5 Microstructure of composites formed by in-situ reaction of Al-ZrSiO<sub>4</sub> under pulsed magnetic field with different intensities: (a) 0 T; (b) 0.03 T; (c) 0.05 T

脉冲磁场对熔体的力主要是作用在圆柱面的力，可得

$$p = -\frac{B^2}{2\mu_0} \quad (7)$$

式中 “-”表示此力为压力。

由于  $B$  是高速变化的脉冲磁场，则磁压强  $p$  是剧烈变化的，且其强度远大于金属熔体的动力压强，因而使金属熔体产生强烈振荡，这种振荡使得熔体产生剧烈的强迫对流。在原位反应中，化学反应的进行来自组元原子的迁移与交换，扩散是化学反应的重要控制环节<sup>[14]</sup>。由于磁压强  $p$  和磁场强度  $B$  成正比，磁场

### 2.3 脉冲磁场下原位复合材料的力学性能

不同脉冲磁场强度下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系原位合成的 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr)<sub>p</sub>/Al 复合材料的力学性能如图 6 所示，由图 6 可以看出，复合材料的抗拉强度随着脉冲磁场强度的增大而升高，但是伸长率随着脉冲磁场强度的增大略微下降。当脉冲磁场强度为 0.03 T 时，复合材料的抗拉强度达 140.5 MPa，伸长率为 11.6%；当脉冲磁场强度为 0.05 T 时，复合材料的抗拉强度达 163.6 MPa，比未施加脉冲磁场时的 127.9 MPa 提高 28%，复合材料的伸长率为 10.8%，较未施加脉冲磁场时的 12.1%略有降低。

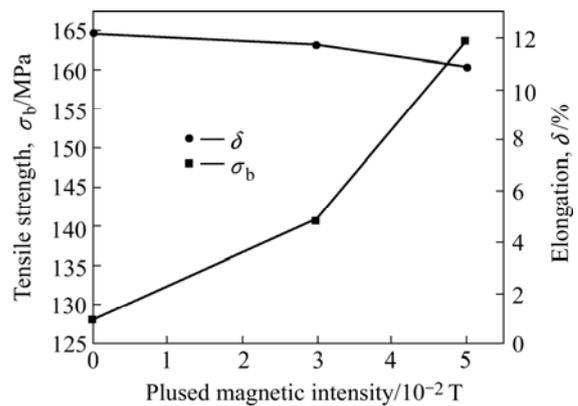


图 6 不同脉冲磁场强度下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系原位合成的 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr)<sub>p</sub>/Al 复合材料的力学性能

Fig.6 Mechanical properties of (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr)<sub>p</sub>/Al composites formed by in-situ reaction of Al-ZrSiO<sub>4</sub> under pulsed magnetic field with different intensities

原位合成的 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>3</sub>Zr)<sub>p</sub>/Al 复合材料的抗拉强度随着脉冲磁场强度的增大而升高，这主要是由 Orowan 强化作用引起的。Orowan 强化是由靠得很近的硬粒子阻碍位错通过时引起的强化作用，它与颗粒间距成反比关系，颗粒间距越小，则位错线绕过颗粒时的曲率越大，从而导致位错移动的阻力增加，因而材料表现出更高的强度。脉冲磁场下 Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系原位反应生成的 (Al<sub>3</sub>Zr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>p</sub>/Al 复合材料随脉冲磁场强度的增加，复合材料组织中的内生颗粒数量增加，且颗粒变得更加细小，颗粒分布更加均匀，相应地颗粒间距就减小。当复合材料承受载荷发生塑性变形时，颗粒对邻近位错运动的阻碍所引起的强化作用

就会变大,并且凝固组织中颗粒质量分数越高,Orowan 强化作用就越显著。

图6所示为 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$ 复合材料的拉伸断口形貌,其中图6(a)所示为未施加脉冲磁场制备复合材料的拉伸断口,图6(b)所示为脉冲磁场强度为0.05 T下原位合成复合材料的拉伸断口。由图6(a)可见,断口上存在着许多韧窝,属于塑性断裂,韧窝中分布着一些颗粒。从图6(b)可以看出,在脉冲磁场下,复合材料拉伸断口中的韧窝和撕裂棱大大减少,同时韧窝也变大,即塑性变形区减少,伸长率降低,但其断口性质仍属塑性断裂。

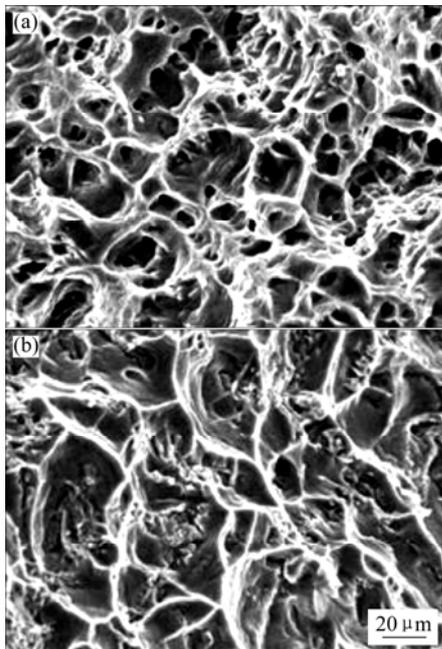


图7  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$ 复合材料的室温拉伸断口形貌

Fig.7 Tensile fracture morphologies of  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$  composites at room temperature: (a) 0 T; (b) 0.05 T

### 3 结论

1) 在脉冲磁场下, Al-ZrSiO<sub>4</sub> 体系反应原位合成的 Al<sub>3</sub>Zr 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒尺寸为 1~3 μm, 且弥散分布于基体中。

2) 在原位合成复合材料过程中,随着外加脉冲磁场强度的提高,促使铝熔体发生震荡与强迫对流,促进了原位化学反应中原子的迁移和交换,使得凝固组织中增强颗粒变得更加细小,分布更均匀。

3) 脉冲磁场下原位合成的 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}_3\text{Zr})_p/\text{Al}$ 复合材料的抗拉强度随着磁场强度的增大而升高,伸长率随着磁场强度的增大略有降低。在脉冲磁场作用下原位合成的复合材料的断口形貌中,韧窝和撕裂棱大大

减少,但断口性质仍属于塑性断裂。

### REFERENCES

- [1] Wood J V, Davies P, Kellie J L F. Properties of reactively cast aluminum-TiB<sub>2</sub> alloys[J]. Mater Sci Technol, 1993(9): 833-840.
- [2] Nakata H, Choh T, Kanetake N. Fabrication and mechanical properties of in-situ formed carbide particulate reinforced aluminum composite[J]. J Mater Sci, 1995(30): 1719-1727.
- [3] ZHAO Yu-tao, CHENG Xiao-nong, DAI Qi-xun, et al. Crystal morphology and growth mechanism of reinforcements synthesized by direct melt reaction in the system Al-Zr-O[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A360(1/2): 315-318.
- [4] ZHAO Yu-tao, DAI Qi-xun, CHENG Xiao-nong, LIN Dong-yang, CAI Lan. Microstructure characterization of reinforcements in in-situ synthesized composites of the system Al-Zr-O[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(1): 108-112.
- [5] Kokako M J, Premkumar M K. Emerging technologies of the in-situ productions of MMCs[J]. JOM, 1993, 45(1): 44-48.
- [6] 付高峰, 姜澜, 刘吉, 孙宇飞, 张景新. 反应自生氧化铝颗粒增强铝基复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 853-857.  
FU Gao-feng, JIANG Lan, LIU Ji, SUN Yu-fei, ZHANG Jing-xin. In situ decomposed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles reinforced aluminum matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 853-857.
- [7] 肖伯律, 毕敬, 赵明久, 马宗义. SiC<sub>p</sub>尺寸对铝基复合材料拉伸性能和断裂机制的影响[J]. 金属学报, 2002, 38(9): 1006-1008.  
XIAO Bo-lu, BI Jing, ZHAO Ming-jiu, MA Zong-yi. Effect of SiC<sub>p</sub> size on tensile property of aluminum matrix composites fabricated by powder metallurgical method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(9): 1006-1008.
- [8] Pagounis E, Talvitie M, Lindroos V K. Influence of reinforcement volume fraction and size on the microstructure and abrasion wear resistance of hot isostatic pressed white iron matrix composites[J]. Metall Mater Trans, 1996, 27A(12): 4171-4181.
- [9] Asai S. Birth and recent activities of electromagnetic processing of materials[J]. ISIJ International, 1989, 29(12): 981-992.
- [10] Bassyouni T A. Effect of electromagnetic forces on aluminum cast structure[J]. Light Metal, 1983, 33(12): 733-742.
- [11] 訾炳涛, 巴启先. 强脉冲电磁场对金属凝固组织影响的研究[J]. 物理学报, 2000, 49(5): 1010-1013.  
ZI Bing-tao, BA Qi-xian. Effects of strong pulsating electromagnetic field on solidified microstructure of metals[J]. Acta Physica Sinica, 2000, 49(5): 1011-1013.
- [12] Barin I, Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substance[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1973: 792.
- [13] Purcell E M. 电磁学(伯克利物理学教程, 第二卷)[M]. 南开大学物理系译. 北京: 科学出版社, 1979.  
Purcell E M. Electricity and magnetism(Berkeley Physics Course, Vol.2)[M]. Department of Physics of Nankai University transl. Beijing: Science Press, 1979.
- [14] 廖恒成, 张春燕, 孙国雄. 铝原位合成复合材料的反应模式与机理[J]. 铸造, 1999(1): 43-47.  
LIAO Heng-cheng, ZHANG Chun-yan, SUN Guo-xiong. Reaction pattern and mechanics of in-situ synthesized Al matrix composites[J]. Foundry, 1999(1): 43-47.

(编辑 龙怀中)