复合材料学报 第17卷 第2期 5月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 2 May 2000

文章编号: 1000-3851(2000)02-0034-04

硼酸铝晶须增强6061铝复合材料的界面改性

丁冬雁, 张文龙, 王德尊, 姚忠凯
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用溶胶凝胶 γ-Al_2O_3 涂层涂覆硼酸铝晶须方法来改善硼酸铝晶须增强6061Al复合材料的界面性能。结果表明: 试验采用的涂覆工艺可以在硼酸铝晶须表面获得40 nm 厚的氧化铝涂层。硼酸铝晶须与铝合金基体在压铸过程中生成的几乎连续的脆性尖晶石产物使晶须连续性结构损伤严重。γ-Al_2O_3 涂层虽然不能完全阻止界面反应的发生, 但是却有效地抑制了尖晶石界面反应, 保持了硼酸铝晶须的结构完整性。

关键词: 铝基复合材料; 硼酸铝晶须; 氧化铝涂层; 界面反应
中图分类号: TB331; TG151 **文献标识码**: A

INTERFACE MODIFICATION OF THE ALUMINUM BORATE WHISKER REINFORCED 6061Al COMPOSITE

DING Dong-yan, ZHANG Wen-long, WANG De-zun, YAO Zhong-kai
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: In the present paper a sol-gel γ-Al_2O_3 coating method was employed to modify the interface properties of the aluminum borate whisker reinforced 6061Al composites. Results indicate that an alumina coating with a thickness of about 40nm can be obtained on the aluminum borate whiskers. And due to the nearly continuous brittle spinel product by aluminum borate whisker and the matrix, the structure continuity of the whiskers has been greatly destroyed after the squeeze-casting process. Although γ-Al_2O_3 coating can't totally hinder the interfacial reaction, it effectively constrains the spinel reaction and preserves the structure integrity of the aluminum borate whisker.

Key words: aluminum matrix composite; aluminum borate whisker; alumina coating; interfacial reaction

以碳化硅(硼酸铝)晶须增强铝合金为代表的非连续增强金属基复合材料, 由于具有高比强度和比刚度、较高的耐温性和较低的热膨胀系数等优点而得到广泛的研究[1~3]。其中, 硼酸铝晶须因其相对低廉的制造成本和相应复合材料在某些方面较好的应用价值而引起材料工作者的重视。目前, 硼酸铝晶须增强铝基复合材料的制造工艺多采用挤压铸造方法。研究[4~5]发现: 大多数含镁铝合金在高温压铸过程中与硼酸铝晶须发生界面反应生成脆性尖晶石($MgAl_2O_4$)。这种脆性相虽然可以在压铸过程中改善增强体与基体合金的润湿性, 但是对复合材料的后续热处理(如T6处理)以及力学性能来讲往往是有害的。因此, 控制硼酸铝晶须增强铝镁基复合材料的界面反应成为一个必须解决的问题。然而到目前为止, 除了采用较低的压铸温度这一方法外尚未找到有效的途径。本文研究正是基于上述问题, 通过采用溶胶凝胶氧化铝涂层涂覆硼酸铝晶须的方法来实现一定程度上的三体界面设计, 以最终改善复合材料的界面性能。

1 试验方法

1.1 复合材料制备

采用挤压铸造法制备复合材料(合金铝液温度为800℃, 压力150 MPa, 保压3 min)。基体材料为6061Al合金; 硼酸铝晶须(简记为AlBOw)由日本四国化成工业株式会社提供, 其长度和直径分别为10~30 μm 和0.5~1.0 μm。对溶胶-凝胶氧化铝涂层技术的研究已经比较深入, 但是这些研究多集中

收稿日期: 1998-09-19; 收修改稿日期: 1999-01-25
作者介绍: 丁冬雁(1973), 男, 博士研究生, 从事金属基复合材料、表面防护等研究工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

于采用异丙醇铝先驱体聚合法制备 Al_2O_3 涂层[6~8]。本文则采用相对工艺简单、成本较低的硝酸铝水解法制备 Al_2O_3 涂层。具体的涂覆工艺为: (1) 用 NH_4HCO_3 调硝酸铝溶液 pH 值水解一定时间后, 得到铝溶胶。(2) 将硼酸铝晶须以 200 g/L 的比例加入铝溶胶, 在磁力搅拌器上搅拌 2h。(3) 低温烘干、高温煅烧即得到氧化铝涂层涂覆硼酸铝晶须。(4) 研磨或球磨分散后备用。

1.2 微观测试

用 X-ray 衍射仪 (RIGAKU D/max-rB)、扫描电镜 (HITACHI S-570) 和透射电镜 (CM 12 及 JEOL-2000EX) 等手段研究了硼酸铝晶须表面 Al_2O_3 涂层的工艺和显微结构, 以及压铸 Al_9BO_{w}/6061Al 复合材料和 Al_9BO_{w}/Al_2O_3/6061Al 复合材料的界面结构。其中, 复合材料里的晶须经 10% 盐酸萃取, 并在乙醇溶液内超声波分散后, 用微栅铜网捞取供 JEOL-2000EX 透射电镜观察表面形貌; 复合材料透射试样线切割薄片, 先经机械研磨到 30 μm, 然后在 GATAN 离子减薄机上低角度减薄后制得。

2 试验结果及讨论

2.1 氧化铝涂层

用硝酸铝水解法制取铝溶胶来涂覆硼酸铝晶须时, 胶粒依靠一定的化学作用吸附在硼酸铝晶须表面, 然后凝胶形成高分子空间网络。在凝胶煅烧形成氧化铝涂层的过程中伴随着水分、水解产物硝酸盐的分解挥发。

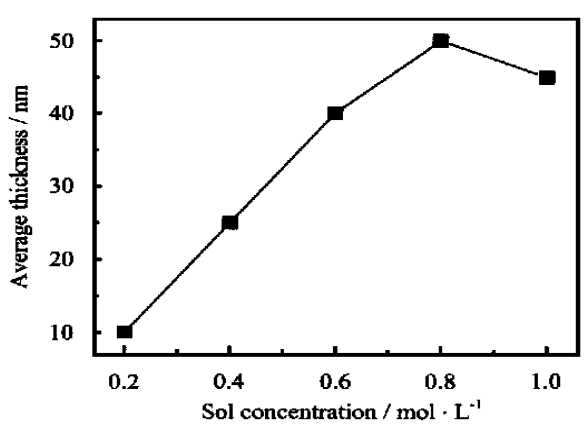


图 1 溶胶浓度对晶须表面涂层厚度的影响

Fig. 1 Effect of sol concentration on the average coating thickness

上述特点决定了铝溶胶浓度是影响涂层厚度和质量的重要因素。如图 1 所示, 在正常的升温速度下, 由低浓度 (0.2 mol/L) 溶胶制备的氧化铝涂层平均厚度 (经 TEM 观察估算结果) 大约为 10 nm; 煅烧后晶须粘结不严重, 因而只需短时间研磨或球磨分散。随着溶胶浓度 (< 0.8 mol/L) 的增加, 涂层厚度也增大; 晶须粘结程度略有增大, 球磨时间延长。当溶胶浓度超过 0.8 mol/L 时, 由于挥发产物过多造成涂层开裂, 晶须之间的涂层不均匀, 粘结很严重, 使球磨时间更长等原因, 实际测量的平均涂层厚度减小; 涂层质量下降, 晶须损伤严重。为了得到较大的涂层厚度, 而避免采用易引起晶须损伤的多次涂

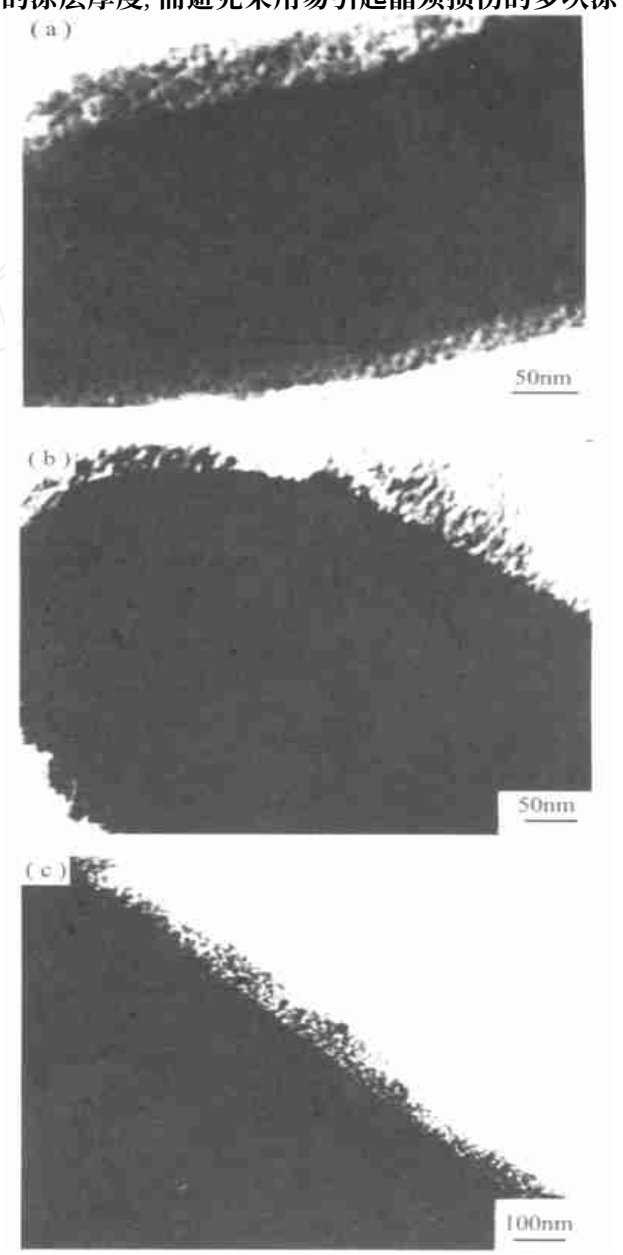


图 2 晶须表面涂层的透射电镜形貌像

(a) 非晶涂层; (b) γ-Al_2O_3 涂层; (c) α-Al_2O_3 涂层

Fig. 2 TEM micrographs of the

(a) amorphous coating; (b) γ-Al_2O_3 coating; (c) α-Al_2O_3 coating

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

覆方法, 同时也为了获得较好的涂层质量, 本文采用的溶胶浓度为 0.6 mol/L。

由不同工艺制备的溶胶-凝胶涂层的显微组织结构常常受溶胶成分、涂覆温度、加热制度(如加热速度、保温时间、煅烧温度)等条件的影响。其中凝胶煅烧温度是影响溶胶-凝胶涂层相变过程的主要因素。将 Al_2O_3 涂覆的硼酸铝晶须, 在不同温度经 2h 煅烧后进行 X 射线显微结构分析结果表明: 非晶涂层在 800℃以上转变成 γ-Al_2O_3 涂层; 在 950℃时即可实现不可逆相转变 γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$。

图 2 为非晶涂层、γ-Al_2O_3 涂层和 α-Al_2O_3 涂层的透射电镜表面形貌(TEM 观察厚涂层时, 三种涂层的电子衍射花样分别具有非晶环、面心立方和六方相特征, 这与 XRD 谱线标定结果一致)。与 γ-Al_2O_3 涂层相比, α-Al_2O_3 涂层较为致密, 其相结构比较稳定。但考虑到铝基复合材料的压铸温度只有 800℃, 本文仅采用 γ-Al_2O_3 涂层涂覆硼酸铝晶须。

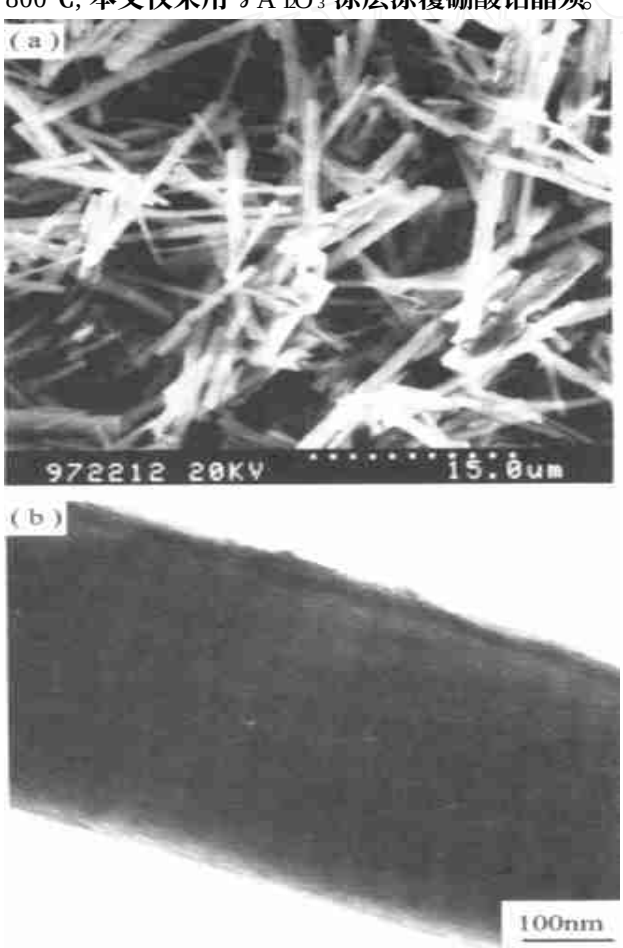


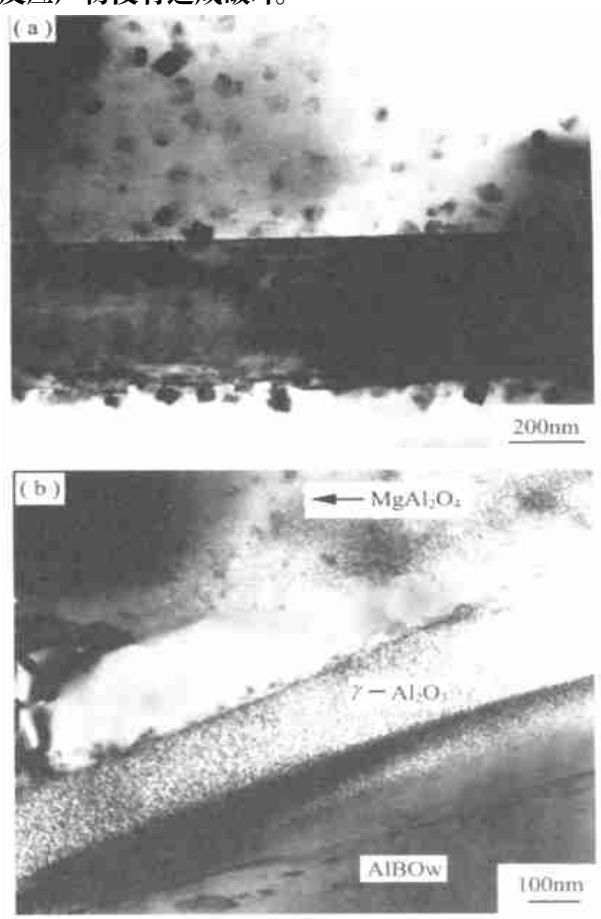
图 3 氧化铝涂层涂覆的硼酸铝晶须(a) SEM 形貌、(b) TEM 形貌

Fig. 3　Alumina coated whiskers on (a) SEM; (b) TEM

图 3 为经过 γ-Al_2O_3 氧化铝涂层涂覆、轻微研磨的硼酸铝晶须, 在扫描电镜与透射电镜中的微观形貌像。可以看出, 硼酸铝晶须表面光滑平直; γ-Al_2O_3 涂层均匀涂覆在晶须表面, 硼酸铝晶须之间的粘接现象较轻微; 氧化铝涂层过程对晶须连续性结构没有影响。

2.2　复合材料的界面

图 4 是压铸 AlBOw/Al_2O_3/6061Al 复合材料以及未涂层 AlBOw/6061Al 复合材料的透射电镜照片。图 5 则是从上述复合材料萃取的硼酸铝晶须形貌像。在晶须萃取过程中, 盐酸对氧化铝涂层和界面反应产物没有造成破坏。



(a) AlBOw/6061Al; (b) AlBOw/Al_2O_3/6061Al

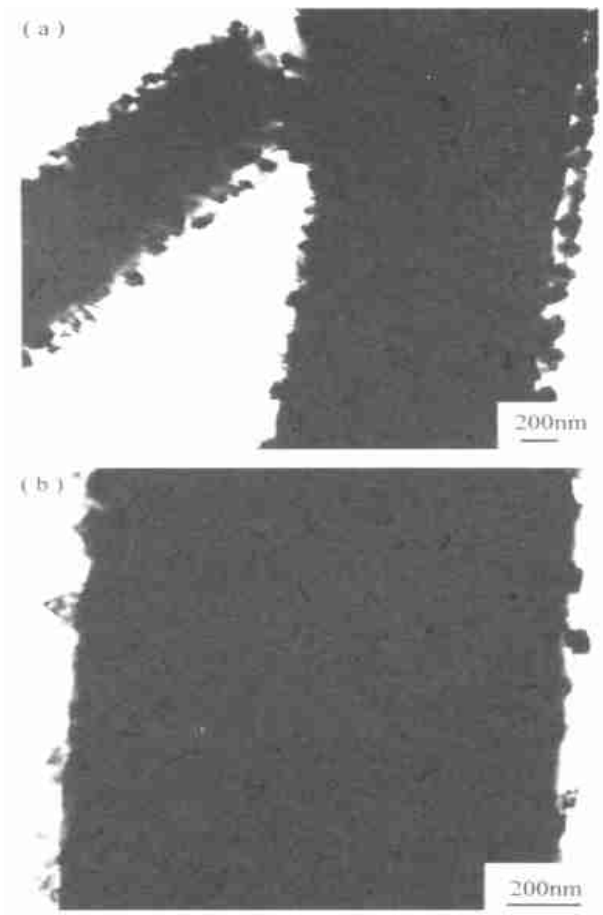
图 4　复合材料中的界面反应

Fig. 4　Interfacial reaction in composites

图 4(a) 和图 5(a) 中大量的几乎连续的 $MgAl_2O_4$ 尖晶石界面反应产物(经 XRD 分析证实)表明: 硼酸铝晶须增强 6061 铝复合材料在高温压铸过程中发生了严重的界面反应, 该界面反应使晶须的结构受到破坏, 其损伤程度足以抵消界面反应物

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对硼酸铝晶须所起的机械镶嵌作用。



(a) ABOw/6061Al; (b) ABOw/Al_2O_3/6061Al

图 5 萃取晶须的形貌像

Fig. 5 Morphologies of extracted whiskers from (a) and (b)

对于氧化铝涂层界面改性的硼酸铝晶须增强复合材料, 虽然界面反应物仍然存在, 但是界面反应由于 γ-Al_2O_3 涂层的存在而得到了有效抑制。由图 4(b) 和图 5(b) 可以看出, 尖晶石产物仍然呈块状分布, 但其尺寸和数量明显减小。另外, 硼酸铝晶须的结构并未受到损伤, 这对于该种复合材料最大程度发挥硼酸铝晶须增强作用具有十分重要的意义。在透射电镜观察过程中可以发现: 随着氧化铝涂层厚度的增加, 涂层与基体界面处尖晶石产物也随之减少。这一现象表明, γ-Al_2O_3 涂层对于尖晶石界面反应来讲是一种障碍涂层; 在 γ-Al_2O_3 涂层中应该存在着离子或原子的高温扩散运动, 这种扩散运动是导致界面反应的根源。

3 结 论

(1) 本文成功地在硼酸铝晶须表面涂覆了一层约 40 nm 厚的 γ-Al_2O_3 涂层。

(2) 硼酸铝晶须与铝合金基体在压铸过程中发生严重的界面反应, 晶须表面生成了几乎连续的脆性尖晶石产物, 晶须连续性结构损伤严重。

(3) 将硼酸铝晶须表面涂覆氧化铝涂层, 虽然不能完全阻止界面反应的发生, 但是却能有效抑制尖晶石反应, 尖晶石的数量和尺寸明显减小; 硼酸铝晶须的结构完整性得以保持。

参 考 文 献

[1] Arsenault R J. The strengthening of aluminum alloy 6061 by fiber and platelet silicon[J]. *Mater Sci Eng*, 1984, 64(1): 171.

[2] Wang D Z, Ye F. Fatigue crack propagation of extruded-19V_f%-SiC$_W$/6061Al composites under mixed mode (Ⅰ+Ⅱ) loading[J]. *Scripta Metall Mater*, 1995, 32(10): 1637.

[3] Suganuma K, Fujita T. Aluminium composites reinforced with a new aluminium borate whisker[J]. *Mater Sci Lett*, 1990, 9(6): 633.

[4] 潘 进, 宁小光 胡魁毅, 等. 硼酸铝晶须增强Al 复合材料的性能及界面结构[J]. 金属学报, 1993, 29(6): B280.

[5] Suganuma K, Fujita T. Mechanical properties of aluminum borate whisker reinforced aluminum alloys and interface structure [C]. Proc ICCM 1991, 19D1.

[6] Iseki T, Kameda T, Maruyama T. Interfacial reactions between SiC and aluminium during joining[J]. *J Mater Sci*, 1984, 19(5): 1692.

[7] Liden E, Bergstrom L, Persson M. Surface modification and dispersion of silicon nitride and silicon carbide powders[J]. *Eur Ceram Soc*, 1991, 11(7): 361.

[8] 张宗涛, 黄 勇, 胡晓清, 等. 晶须表面涂覆Al_2O_3的溶胶-凝胶工艺及机理[J]. 硅酸盐学报, 1991, 19(6): 572.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net