第7卷 第1期
1990年3月

复合材料学报
ACTA MATERIAE CONPOSITAE SINICA

Vol.7 No.1
March 1990

α氧化铝-铝合金的润湿现象及其机理

仇 宁　　钟黎君　吴锦波

（南京航空学院）　　（浙江大学）

摘　要

通过座滴法（Sessile drop method）测定了真空条件下几种铝合金与α氧化铝多晶的润湿角，研究了温度和Mg,Cu等合金元素对α氧化铝-铝润湿性的影响，并通过金相观察、电子探针能谱分析、X射线衍射测试，原子吸收光谱定量分析等手段，探讨了润湿机理和实验过程中出现的一些现象。

一、引　言

α氧化铝纤维增强铝复合材料，比强度高，冲击性能好，疲劳性能好，特别是高温性能，更是普通铝合金所不及。制备这种复合材料要求纤维与基体良好结合，即纤维与基体相互润湿。然而许多研究结果表明[1-4]，各种形式的氧化铝晶态与铝在铝的熔点附近都不润湿。随着温度的升高，润湿性有所改善。Brennan[3]等人对高温下（1200℃）已经润湿了的纯铝与α氧化铝晶体界面进行观察，发现在被铝覆盖过的氧化铝片表面出现腐蚀环，因而认为纯铝在高温下与α氧化铝的润湿是由于氧化铝片表面被铝液浸蚀所致。另有一些研究结果表明[5-7]，在铝中加入Mg，Cu等元素，在界面处分别产生$MgAl_2O_4$，MgO和$CuAl_2O_4$，CuO等新相，这些新相被认为是增强铝-α氧化铝界面结合的根本原因。

对铝-α氧化铝润湿性的研究，国内开展很少，而国外的一些研究也主要针对纯铝和α氧化铝单晶。为了更接近于生产实际，使其有直接的指导作用，笔者对铝合金与α氧化铝多晶的润湿现象进行了一些探索和研究。

二、实验过程和内容

1. 样品制备

试验用铝合金采用工业纯铝和高纯合金元素（Mg,Cu,Ni,Mn,Si≥99.999%），分析

本文1988年8月31日收到，1989年9月29日收到修改稿

纯合金元素（Zn,Fe≥99.9%）熔炼而成，配料时不计烧损。表1是试样经熔炼后的分析成分。试验用α氧化铝多晶陶瓷园片由上海第二耐火材料厂研制。其尺寸为 φ20×3mm，气孔率<1%，表面光洁度▽7～▽8。

表1　熔炼后合金试样分析成份

合金元素% / 试样编号	Si	Fe	Mg	Cu	Zn	Ni	Mn
纯 Al	0.25	0.15					
AM1	0.16	0.17	0.81				
AM2	0.25	0.15	2.50				
AM3	0.25	0.17	4.33				
AM4	0.15	0.16	6.22				
AM5	0.51	0.16	9.37				
AC1	0.16	0.17		1.84			
AC2	0.25	0.15		3.87			
AC3	0.25	0.17		5.64			
AZ1	0.07	0.16			0.57		
AZ2	0.09	0.15			1.81		
AZ3	0 07	0.16			4.20		
AZ4	0.06	0.16			7.10		
AN1	0.16	0.19				1.02	
AN2	0.14	0.18				3.02	
AMN	0.09	0.15					1.08
AF1	0.09	0.74					
AF2	0.09	1.68					
ASI	9.68	0.19					
ZL106	8.01	0.19	0.22	1.40			0.30
LY₁	0.25	0.19	1.62	4.37			0.45
AL—多元	0.09	0.18	3.66	6.01	10.91		

2．润湿角测定

铝合金-α氧化铝的座滴实验是在浙江大学材料系的真空座滴装置上进行的，装置示意图见图1。实验真空条件为1.5×10^{-5}托。试样熔化后在每个设定温度点保温20分钟，以达到平衡态。摄取平衡态液滴形状，在工具显微镜下直接用切线法测得润湿角，测量误差为±2°。

3．材料界面测试分析

分别从座滴实验后试样的界面和试样中铝合金的合金元素分布出发，对样品进行了界面金相观察，电子探针能谱分析，X衍射相分析和扫描电镜观察等。

三、实验结果和分析

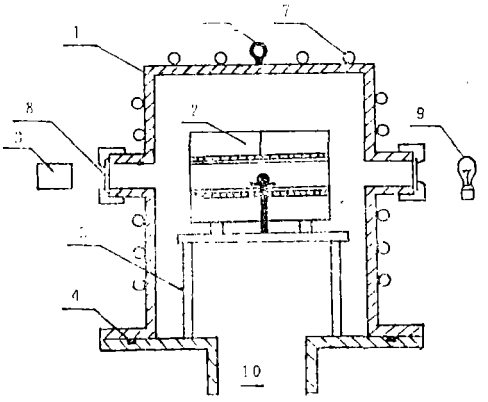
1．润湿角-温度曲线

表2是各铝合金与α氧化铝在不同实验温度下的润湿角，表中数据为6次以上测量结果的平均值。润湿角与温度关系曲线如图2-4。从表2及图2-4可知，铝合金与α氧化铝的润湿角—温度曲线可以分为三个阶段。即为700～900℃的不润湿阶段，此时润湿角呈大钝角；900～1000℃润湿角快速下降阶段和高于1100℃的润湿阶段。镁的加入大大改善了铝在低温(700～

表2　几样铝合金与α氧化铝的润湿角

试样编号＼温度	700°C	800°C	900°C	950°C	1000°C	1100°C
纯 Al	152	151	151	135	121	87
AM 1	147	144	135	123	103	83
AM 2	122	121	121	121	108	81
AM 3	112	111	111	98	88	79
AM 4	115	115	113	113	99	82
AM 5	119	118	118	117	110	82
AC 1	144	144	143	136	118	82
AC 2	149	146	143	126	101	81
AC 3	145	146	140	115	96	79
AZ 1	142	140	135	122	106	83
AZ 2	149	149	144	130	109	82
AZ 3	44	141	133	122	108	82
AZ 4	148	143	139	132	108	82
AN 1	145	145	138	127	104	85
AN 2	147	147	144	127	97	83
AMN	150	148	143	128	102	81
AF 1	149	146	138	134	106	87
AF 2	148	147	146	144	109	88
ASI	152	150	145	140	117	79
ZL 103	151	145	143	136	118	81
LY_2	138	137	133	116	89	79
Al—多元	110	109	105	102	85	78

900℃）的润湿性，使曲线的第一阶段的特征不明显。铜的加入改善了铝在高温（900～1000℃）的润湿性，即铜主要在第二阶段起作用。由表2可见，合金元素Zn，Mu、Ni对润湿性有一定的改善作用，而Si、Fe则作用不大。从图4还可看到，元素对润湿性的改善作用具有叠加性。



1.真空罩2.炉子3.摄象机4.密封圈5.水平调节螺杆
6.吊环7.冷却管8.观察窗9.光源10.真空系统

图1　真空座滴装置示意图

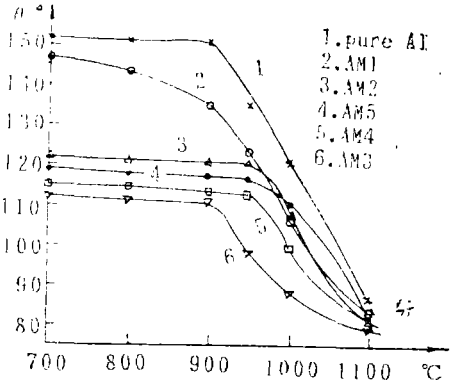


图2　Al-Mg合金/α-Al_2O_3
润湿角-温度关系

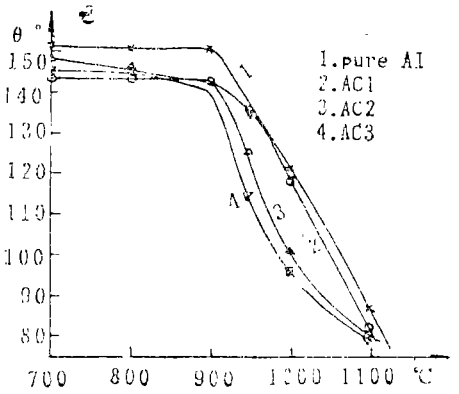


图3 Al-Cu合金/α-Al_2O_3润湿角-温度曲线

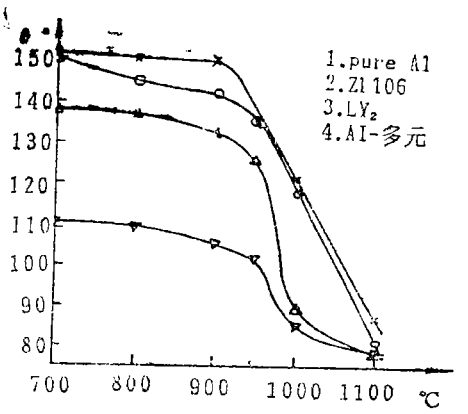


图4 Al～二元，Al-多元/α-Al_2O_3润湿角-温度关系

2. 铝-α氧化铝界面的金相观察

观察经纯铝700℃，900℃，1100℃座滴实验后α氧化铝陶瓷片的表面形貌，发现在去除700℃试样表面凝固态铝后，氧化铝陶瓷片表面未留下任何痕迹。座滴温度超过900℃以后，氧化铝陶瓷片表面被侵蚀，显示出排列整齐的抛光"条纹"（见图5）。温度上升到1100℃时，除显示出更深的"条纹"外，晶界也被明显浸蚀（见图6）。

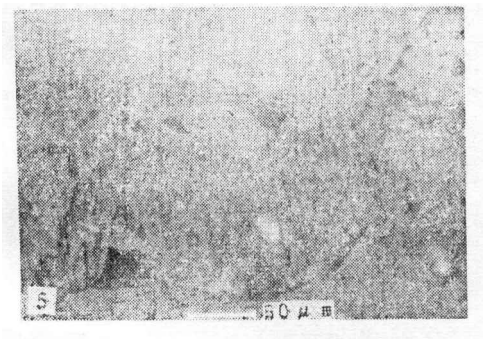


图5 座滴温度900°C

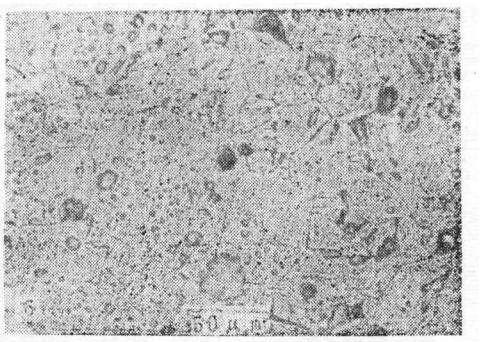


图6 座滴温度1100°C

纯铝/α氧化铝座滴试样，经铝覆盖过的α氧化铝表面

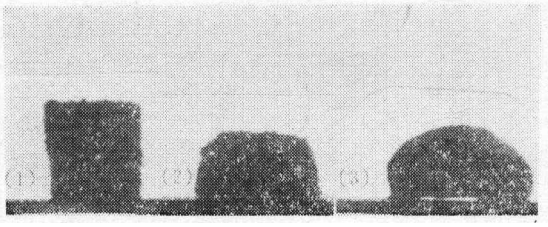
这些现象表明，对于非超高真空条件，铝表面总存在一层氧化铝膜[8]，这层氧化铝膜在温度为700～900℃范围内阻碍了液、固两相的直接接触，因而氧化铝片表面未受到铝液的侵蚀。温度超过900℃以后，由于铝表面氧化铝膜在铝液中的溶解度增高[3]，氧化铝膜破损甚至消失，使"新鲜"铝液与α氧化铝片直接接触，并浸蚀α氧化铝片，反应：

$4Al + Al_2O_3 — 3Al_2O(g)$ 得以发生[9]。

3. 镁对铝-α氧化铝润湿性的影响

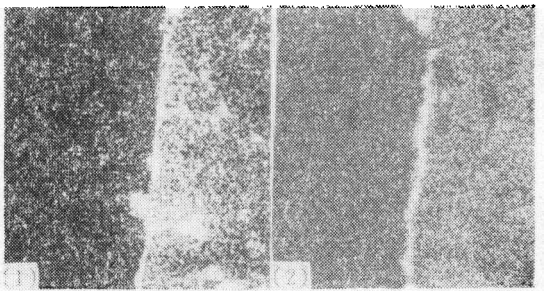
实验表明，合金元素镁在低温下（700～900℃）改善了Al/α-Al_2O_3的润湿性，这一点与其它的合金元素不同，为理解这个现象，观察700℃的座滴实验过程，发现当Al-Mg合金熔化时，镁即挥发，铝合金表面出现许多毛刺。图7是AM2试样/α氧化铝700℃座滴实验保温时的一组照片，表3是对应座滴试样铝合金中的镁含量定量分析数据。可见镁的挥发在试样熔化过程的2～3分钟内就完成了。显然，毛刺物是由于镁在挥发过程中引起合金飞溅而形

成的，毛刺物破坏了包覆在铝合金表面的氧化铝膜，使铝(AM3)/α氧化铝的润湿角在700℃时降低了40℃，而在800℃到900℃，几乎不再变化。



(1)刚出现毛刺(2)出现毛刺后1分钟(3)出现毛刺后2分钟

图7　AM2/α-Al_2O_3，700°C保温时座滴形状



(1)950°C，计数率5K(2)1100°C计数率10K×100

图8　AC3座滴试样界面处铜的富集

表3　AM2试样表面毛刺与试样内部含镁量

试样状态	实验前	刚出现毛刺 图7-(1)	出现毛刺后1分钟 图7-(2)	出现毛刺后2分钟 图7-(3)	出现毛刺后2.5分钟
Mg%	2.50	2.41	1.44	0.51	PPm量级

4.　铜对α氧化铝/铝润湿性的影响

对含铜座滴试样进行电子探针能谱分析表明，铜在950℃及1100℃座滴实验后富集在合金与陶瓷的界面处。图8是AC3/α-Al_2O_3的面扫描图。将座滴试样上的铝铜合金锯掉，并仔细研磨后，做X衍射定性界面相分析，发现在950℃时界面上主要富铜相为$CuAl_2O_4$，1100℃时界面相主要是$CuAl_2O_4$和CuO。根据文献[5]，界面上$CuAl_2O_4$主要通过：

$$Cu+1/2O_2+Al_2O_3\rightarrow CuAl_2O_4 \text{或} Cu+2Al+O_2\rightarrow CuAl_2O_4$$

生成，而1100℃时出现的CuO，则是由于$CuAl_2O_4$在高温时不稳定，分解而生成的。从理论上讲，$CuAl_2O_4$在800℃就能在界面处生成[10]，由于铝合金表面氧化膜的存在，铝铜合金只有在900℃以后才能与α氧化铝片开始直接接触，形成界面相。因此铜对铝-α氧化铝润湿性的改善在900℃以后才表现出来。

5.　α氧化铝内部裂纹的产生

将含铜7%的，1200℃座滴试样中的铝合金去除后，在α氧化铝表面出现一圈裂纹（见图9）。将座滴试样沿纵向对切开后进行扫描电镜观察，发现座滴温度高于950℃以后，陶瓷内部出现园弧状裂纹（图10），而纯铝或铝镁合金的座滴试样，陶瓷内部不出现这种裂纹，这

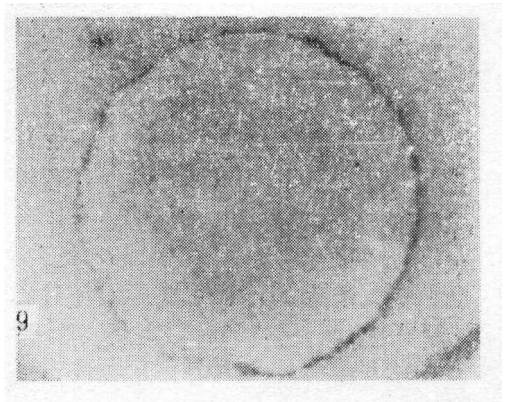


图9　经Al-7Cu，1200°C座滴实验后陶瓷表面出现的裂纹圈×50

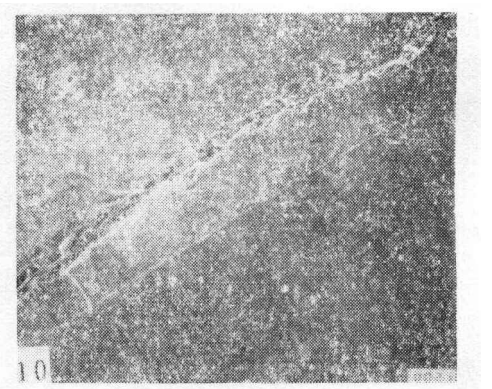
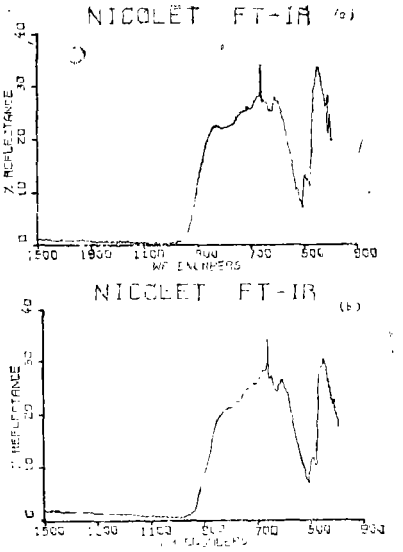


图10　AC2，1100°C座滴试样陶瓷内部出现的裂纹

就说明裂纹的出现不是因外力冲击引起的。将陶瓷沿裂纹剥开后，分别对两边进行红外反射光谱测试，发现两图谱的峰值大小及峰位几乎完全一样（见图11）。这说明裂纹的出现也不是因为铜元素改变了陶瓷结构引起的。在排除以上两种可能性后，陶瓷内部的裂纹由热应力引起。当试样从高温冷却时，由于陶瓷的热膨胀系数比铝合金小，在冷却过程中产生热应力，由于铝铜合金是一种耐热高强度合金，变形能力小，应力难以借助于铝合金的变形得到松驰，而且铝铜座滴试样在界面处有中间相，加强了金属与陶瓷之间的粘合力，因而界面处也不容易因滑移或分离使应力松驰，当应力超过陶瓷本身的抗破坏能力时，陶瓷内部就出现裂纹。由于铝合金的形状呈半球状，根据应力理论，它对陶瓷施加的力在陶瓷内部的圆弧状处最大，因而裂纹也呈圆弧状出现。



(a)未经铝合金覆盖 (b)经铝合金覆盖

图11 经Al-7Cu,1200℃座滴实验后,α-Al_2O_3片红外反射光谱

四、结　　论

1. 铝合金/α氧化铝润湿角-温度曲线可分为三个阶段：700℃～900℃润湿角呈大钝角阶段；900～1000℃，铝液对α氧化铝的侵蚀而引起的润湿角快速下降阶段；高于1100℃，α氧化铝陶瓷片被铝液严重侵蚀引起的润湿阶段。

2. 对铝/α氧化铝润湿性的改善，合金元素中Mg、Cu效果最明显，Zn,Mu,Ni较差，Si,Fe几乎不起作用；元素对润湿性的改善具有叠加性。

3. 在真空条件下，镁对铝/α氧化铝润湿的改善是通过其在铝合金熔化时的快速挥发，破坏铝液表面氧化膜所致。

4. 铜对铝/α氧化铝润湿性的改善是通过在铝合金/α氧化铝界面处形成$CuAl_2O_3$等界面产物。主要改善的范围在950—1000℃之间。

5. 含铜铝合金座滴试样中，陶瓷内部呈圆弧状裂纹的产生是由铝与α氧化铝不同的热膨胀系数引起的。

参 考 文 献

〔1〕R.D.Carnanam, er al, J.Amer.Ceram.Soci., 40(1958), 343
〔2〕S.M.Wolf, ertal, Chem.Eng.Prog., 62(1966)74
〔3〕J.J.Brennan, er al, J.Amer.Ceram.Soci., 51(1968)569
〔4〕J.A.Champion, er al, J.Mater.Sci., 4(1969)39
〔5〕C.G.Levi, er al, Metall.Trans A.9A May.1978, 697
〔6〕A.Munitz, er al, Metall.Trans A.10A Oct.1979, 1497
〔7〕B.F.Quigly, er al, Metall.Trans A.13A.1982, 93
〔8〕F.Delannay, er al, J.Mater. Sci., 22(1987)1-16
〔9〕Janaf. "Thermochemical Tables" , 2nd end., 1971, D.R.Stull., er, al.NS-RDS
〔10〕S.K.Misra, er al, J.Amer.Ceram.Soci., Oct.1963, 509

WETTING PHENOMENA AND ITS MECHANISM OF ALUMINA/AI ALLOY SYSTEM

Qiu Ning

Nanjing Institute of Aeronautics

Zhong Lijun and Wu Jinpo

Zhejiang Univerity, Hongzhou, China

ABSTRACT

The contact angles of molten Al and several Al alloys on polycrystalline α-Alumina were measured by sessile drop method in vacuum. The effects of temperature and currently used alloying elements such as Mg, Cu, Si and Fe on the wettability of Alumina/Al system were investigated. The wetting phenomena and interfacial reactions were observed and analyzed with metallographic microscope, microprobe X-ray diffraction, atom absorption spectroscopy qualitative analysis, etc.

CF/Cu COMPOSITE MATERIALS CONTAINING Fe OR Ni

Sun Shoujin, Wan Zuoming and Zhang Mingda

Institute of Metal Research, Academia Sinica

ABSTRACT

The unidirectional and random CF/Cu-Fe, CF/Cu-Ni composites were fabricated by hot press with duplex coated CF which were made by electroplating CF with Cu prior to with Fe or Ni. The electrical resistivities are larger than those of CF/Cu composites at approximate V_f. The linear thermal expansion coefficients of composites can be drastically reduced by increasing V_f.

From the SEM photos of fracture surfaces, the matrix emerges obvious plastic deformation in CF/Cu-Ni and there are discontinuous nodes on the CF surface in CF/Cu-Fe, but CF have not been pulled out long.

The interface structure of composites were examined by TEM. The CF surface in CF/Cu-Fe composites is covered with discontinuous Fe_3C grains and the interface zone between CF and Cu in CF/Cu-Ni composites