

文章编号: 1000-3851(2003) 05-0022-06

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P 增强 6061Al

## 复合材料组织与性能

于志强, 武高辉, 姜龙涛, 陈剑锋

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用液相包裹法对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉进行稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面改性, 用挤压铸造法制备表面经稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/6061Al 复合材料, 并对复合材料的显微组织及拉伸性能进行分析和研究。结果表明: 表面经稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉能均匀的分布于基体中, 界面润湿性得以改善, 复合材料组织更加均匀。TEM 观察表明: 改性粉体在制备复合材料前后表面存在颗粒状包裹层。对其表面进行 EDAX 分析, 结果显示含有 Y, Al 和 O 元素。粉体 XRD 图谱中有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的存在。拉伸性能测试表明: 改性粉体对 Al 合金增强效果明显增加, 抗拉强度提高 29.8%, 屈服强度提高 38.4%, 延伸率提高 10.3%。对拉伸断口进行 SEM 分析, 改性后复合材料断口韧窝更加均匀、丰满, 材料表现出良好的塑性。

**关键词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉表面改性; 铝基复合材料; 微观组织; 力学性能; 稀土

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A

## MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFIED-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARTICLE / 6061Al COMPOSITES

YU Zhiqiang, WU Gaohui, JIANG Longtao, CHEN Jianfeng

(School of Materials Science and Engineering, Harbin, Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The liquid encapsulated approach was used in rare-earth modification on the surface of T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro powder in this paper. Then the aluminum matrix composite reinforced by the T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles that had been modified by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was fabricated using the squeeze-casting technique. And the microstructure and tensile properties of the composites were analysed and studied. The result showed that T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro powders modified by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were distributed uniformly in the aluminum liquid. The interfacial wettability was improved. The microstructure of the composites was more even. The TEM observation showed that the T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were encapsulated homogeneously. EDAX analysis indicated that the powder surfaces included high content of Y and Al elements. And the diffraction peak of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also found in the X-ray diffraction spectrum graph. The tensile testing indicated that the strengthening effect of the modified-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Al alloy was improved obviously and the tensile strength of composites was improved 29.8%, the yield strength was increased 38.4% and the elongation was increased 10.3%. The SEM analysis of the fracture indicated that the dimples of the modified-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/6061Al composites were more even and the material embodied good plastics.

**Key words:** T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micropowder surface modification; aluminium metal matrix composites; microstructure; mechanical properties; rare-earth

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强铝基复合材料因增强体价格低廉, 基体合金选择范围广, 可热处理性好并能够使用

收稿日期: 2002-07-08; 收修改稿日期: 2002-10-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59771014 和 50071019)

作者介绍: 于志强(1972-), 男, 博士生, 主要研究方向为金属基复合材料界面。

作者通讯: 于志强, E-mail: yuzhiqiang 2001@yahoo.com.cn

通用的金属加工工艺予以成型, 由此引起人们的重视。但由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒与铝合金基体的润湿性较差, 颗粒难以分散, 导致材料的组织均匀性差, 性能远达不到理论指标。为了改善界面的润湿性, 提高界面的结合强度, 国内外做了大量的工作<sup>[1~6]</sup>, 其中增强体表面涂层改性是较为有效的一种途径<sup>[7, 8]</sup>。但大多集中在纤维、晶须上, 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒, 尤其是超细 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面改性研究尚未充分展开。特别地, 利用稀土氧化物表面涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒以改善界面润湿性从而改善材料的组织与性能的研究尚属空白。

本文作者采用液相包裹法对 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉进行表面稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性并将改性粉体用于铝合金中制备复合材料(下文简称改性复合材料)。分析了表面改性的颗粒在复合材料组织中分布状况; 研究了因组织变化而导致的材料力学性能的变化。同时对拉伸断口进行了观察和分析。

1 实验方法

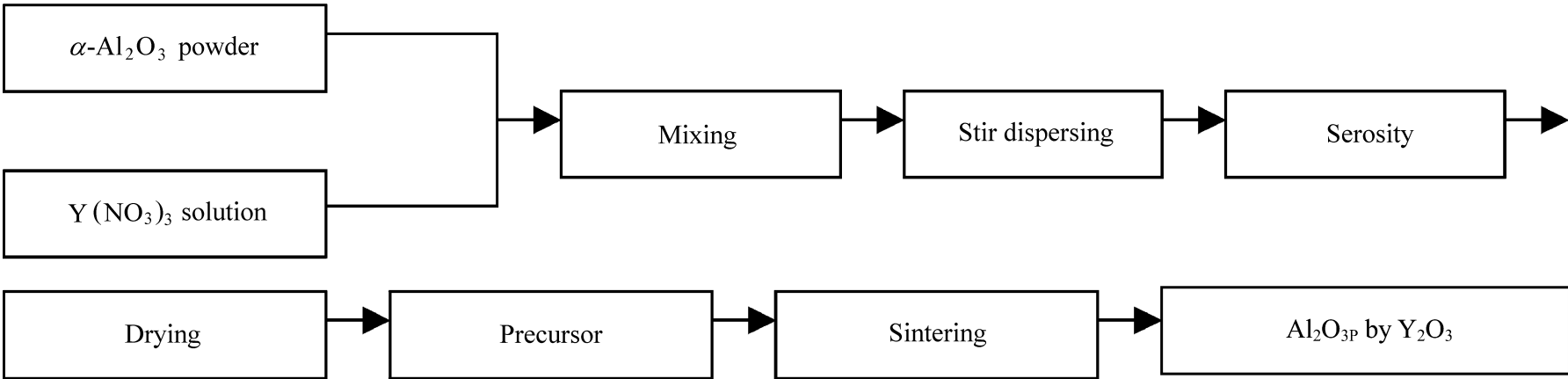


图 1 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉表面稀土改性工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the preparation of the surface modification of T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micropowder by rare earth

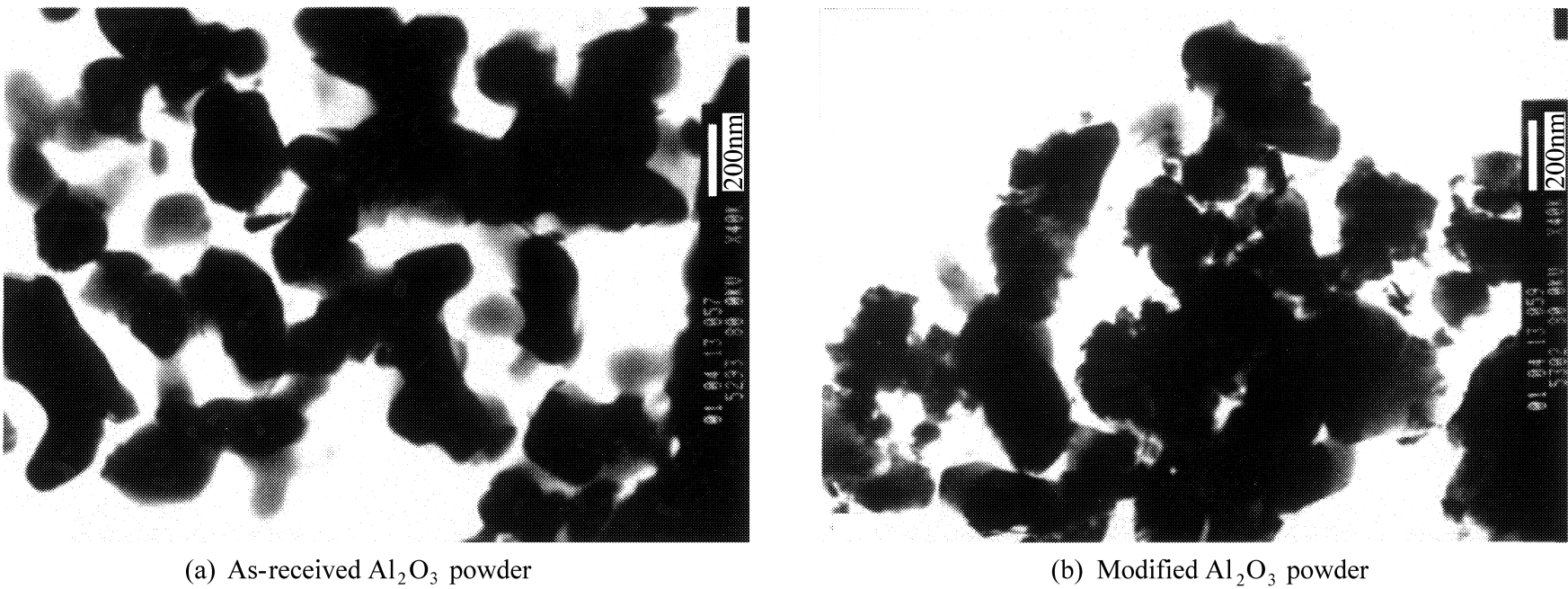


图 2 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉表面改性前后 TEM

Fig. 2 TEM micrographs of the T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro powder before and after surface modification

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉采用 T 晶型, 其粒径为 0.1 μm ~ 0.3 μm, 用液相包裹法进行稀土表面改性。具体工艺流程如图 1 所示。采用挤压铸造工艺制备表面改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3P</sub>/ 6061Al 复合材料。颗粒的体积分数为 30 %。改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体与 Al 基体间的润湿性实验采用座滴法在真空炉中进行, 升温速率为 10 /min。利用金相显微镜观察增强颗粒在基体铝合金中的分布。粉体形貌及复合材料的显微组织在日本的 JEOL-200CX 分析电镜(TEM)上进行, 加速电压为 200 kV; 用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪(XRD)对粉体进行结构测试。拉伸性能测试在 Instron-1186 万能电子拉伸机上进行, 加载速率为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 粉体的表征

图 2(a), 2(b) 是 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体表面改性前后的 TEM 照片。由图 2(b) 可以看出: T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体表面

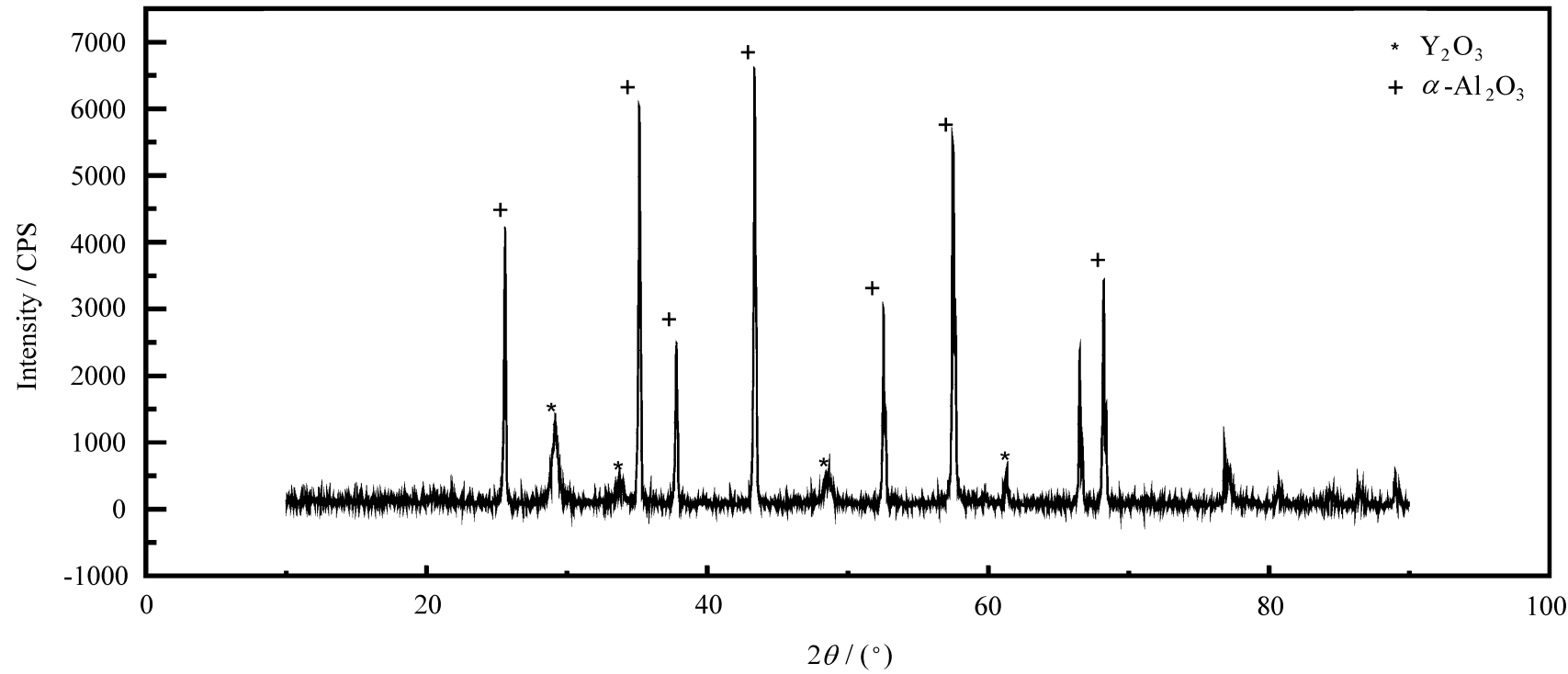
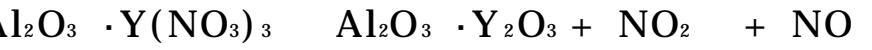


图 3 包裹粉体的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of the encapsulated T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro powder

有一包裹层, 该包裹层呈微粒状分布于颗粒的表面。

对包裹层物质分析认为: 包裹着硝酸钇的前驱体在高温下可能发生如下过程:



元素 Y 是以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在的, 即: 在高温煅烧后的粉体将是表面包裹 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体。为了证明这一点, 我们对包裹粉体进行 XRD 物相分析, 如图 3 示。从图 3 可以看出: 除有 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰外还有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的存在。说明包裹处理后的 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体物相是由 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相共同组成的。结合照片 2(b) 可知: 该 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相是以结晶形式存在于 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉的表面而没有形成游离的第二相。

2. 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3P</sub>/ 6061Al 界面润湿性

图 4 是表面改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3P</sub> 与 Al 基体间接触角随温度的变化曲线。由图可知: 随温度升高, 改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3P</sub> 与 Al 基体间的接触角都降低, 说明温度升高有利于二者润湿。而且在 750 ~ 1200 范围内, 改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al 基体间的接触角均明显小于未改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al 间接触角。这表明表面经稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Al 基体间的润湿性有明显的改善。润湿性改善的原因我们认为: 当改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒加入到 Al 合金中时, 稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也同时被引入到体系中。稀土的加入能明显降低 Al 合金的表面张力, 同时由于稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在界面的富集, 又使界面张力降低, 从而有效地降低铝合金/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的接触角<sup>[9, 10]</sup>, 使润湿性得以提高。

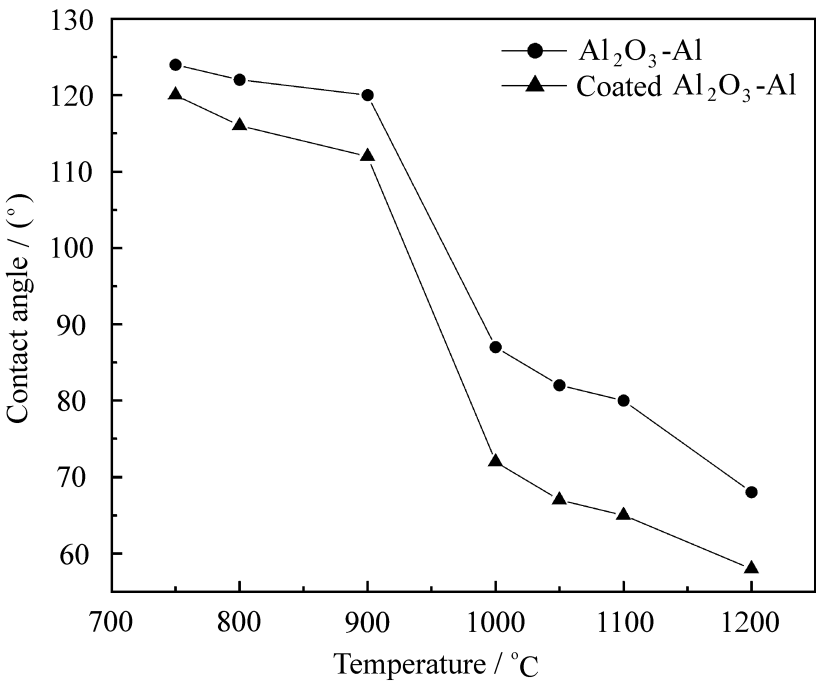
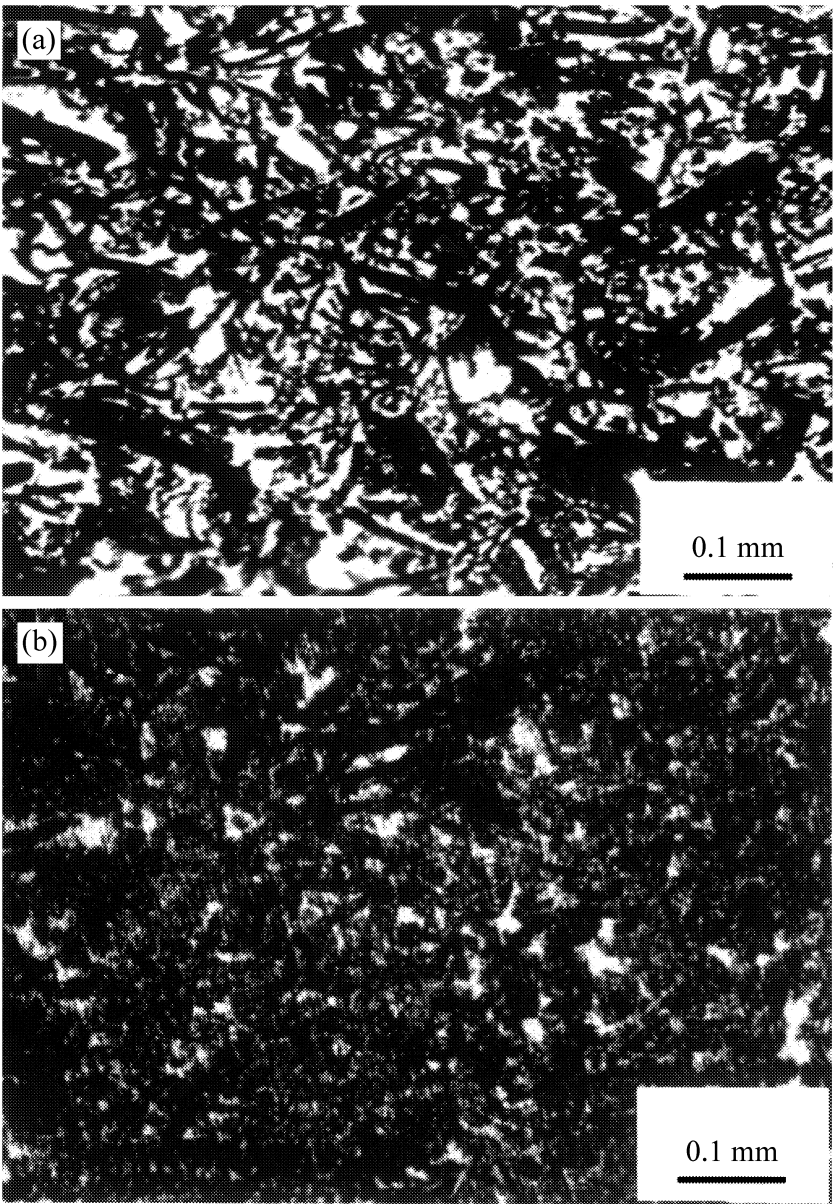


图 4 表面改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 接触角随温度的变化

Fig. 4 The variation of contact angles with temperature for the system Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined by both the as-received Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and coated powder

2. 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3P</sub>/ 6061Al 复合材料显微组织

图 5(a), 5(b) 是 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉表面稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性前后增强 6061Al 复合材料金相组织照片。照片中明亮的地方为颗粒贫乏区, 较暗的地方为颗粒密集区。这种状况的形成是由于复合材料制备过程中铝液凝固前沿对颗粒团簇集体排斥的作用引起的。比较照片 5(a), 5(b) 可以看出: 5(b) 中明亮处较 5(a) 中明显减少, 说明颗粒表面经稀土改性后在 Al 液中团聚大大降低, 分布更加均匀。分析认为: 由于 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面具有带负电的屏蔽双电层结构, 这种结构使得 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 易于团聚, 而且粉体越细, 团聚越

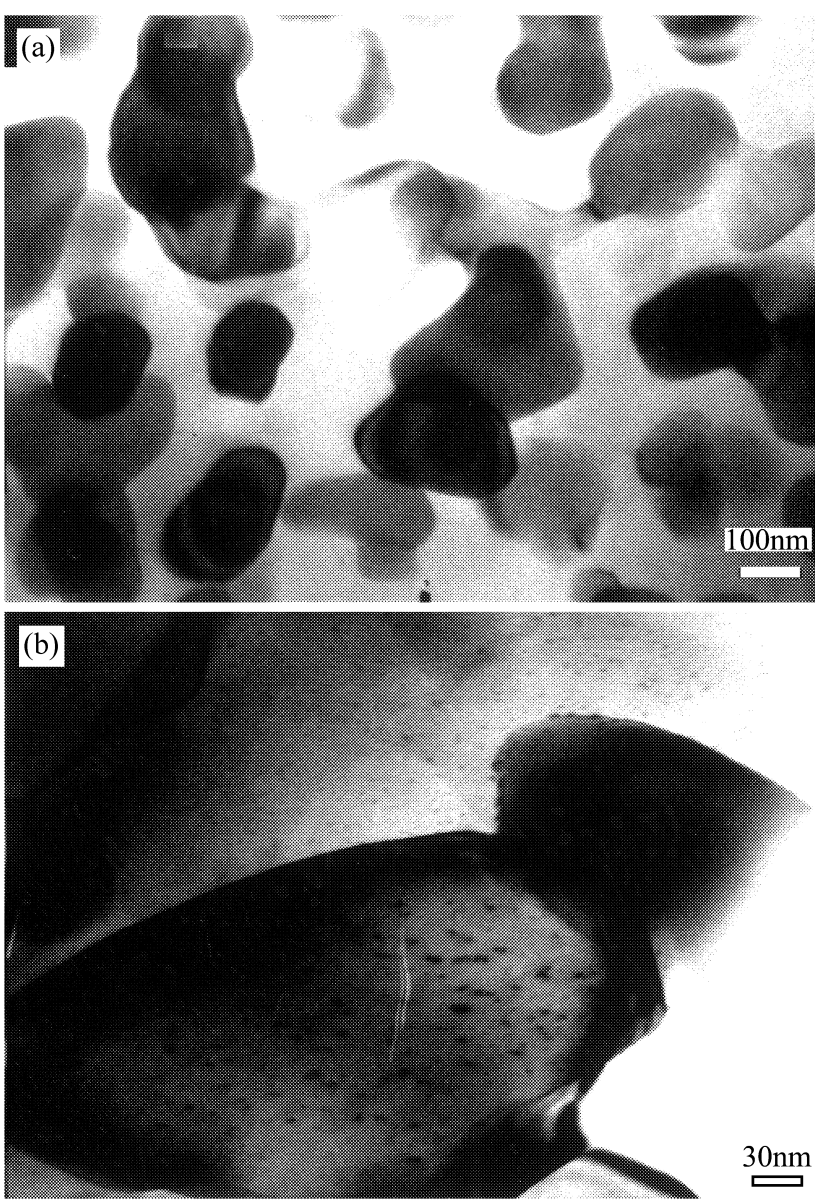


(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al; (b) Modified-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al  
图 5 表面改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al 复合材料显微组织  
Fig. 5 Microstructure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al composites before and after surface modification

严重。当 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面经稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性后能够破坏这种双电层结构时,则使粉体团聚降低,分散均匀。

图 6 为改性复合材料的 TEM 组织观察照片,其中图 6(a)为组织的低倍像,图 6(b)为界面的高倍观察像。由图 6(a)可以看出:改性后的颗粒形状为近球形,粒径在 0.1 μm~0.3 μm 之间,且均匀分布在铝基体中。高倍观察表明(如图 6(b)):颗粒与基体之间的界面结合良好,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面存在一些均匀分布的细小颗粒。为了确定其成分,我们对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面进行了 EDAX 分析,如图 7 所示。其结果显示颗粒表面含有 Al, Y, O 元素。结合上述粉体的 XRD 表征,可以得出改性后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体在复合材料中其表面微粒成分仍然是 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

关于改性粉体在复合材料中分布均匀性提高的原因,作者认为是改性粉体与 Al 基体具有更好的润湿性的结果。润湿性的改善最终导致颗粒在 Al



(a) Microstructure image; (b) Interface  
图 6 表面改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061Al 复合材料 (V<sub>f</sub>= 30 %)透射组织(TEM)

Fig. 6 TEM microstructure of modified-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/ 6061Al composites (V<sub>f</sub>= 30%)

液中的分布更加弥散。

2.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/ 6061Al 复合材料拉伸性能

将改性前后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al 复合材料的常规拉伸力学性能列于表 1。从中可以看出:表面经稀土改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强复合材料的抗拉强度、屈服强度和延伸率都较改性前有很大的提高。抗拉强度上升 29.8 %, 屈服强度上升 38.4 %, 延伸率提高 10.3 %。这说明稀土改性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对复合材料力学性能提高十分明显。

图 8 为改性前后复合材料的拉伸断口。从中可以看出:改性后复合材料断口有大量韧窝,而且韧窝分布均匀、丰满,未发现颗粒剥离现象,体现出良好的塑性,具有韧性断裂特征。而未改性复合材料断口有少量韧窝且不均匀,局部区域还存在颗粒剥离现象,断裂不均匀。

结合上述显微组织分析认为:表面经稀土改性



表 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/ 6061Al 复合材料室温拉伸性能

Table 1 Tensile properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P/ Al composites (as cast) at room temperature

Composite	Particle diameter/ $\mu\text{m}$	Volume fraction/ %	Ultimate strength $e_b$ / MPa	Yield strength $e_{0.2}$ / MPa	Elongation W%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 6061Al	0.1 ~ 0.3	30	352.5	155.9	1.07
Modified-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 6061Al	0.1 ~ 0.3	30	457.7	215.7	1.18

Full scale = 43CPS  
Spectrum 70

Cursor: 15.1275 keV

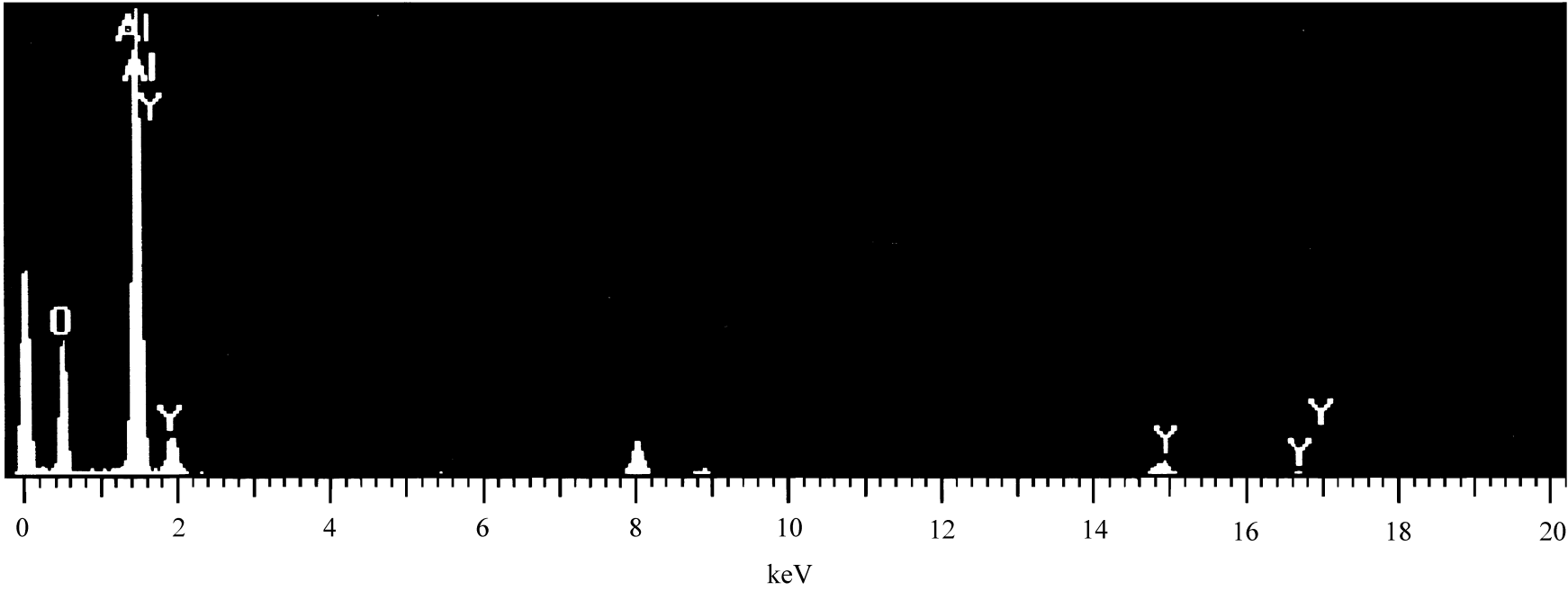
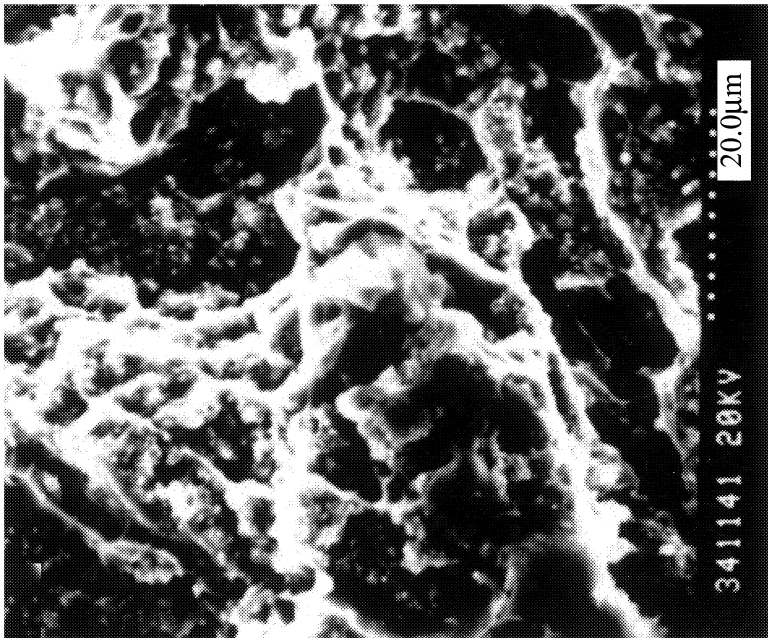
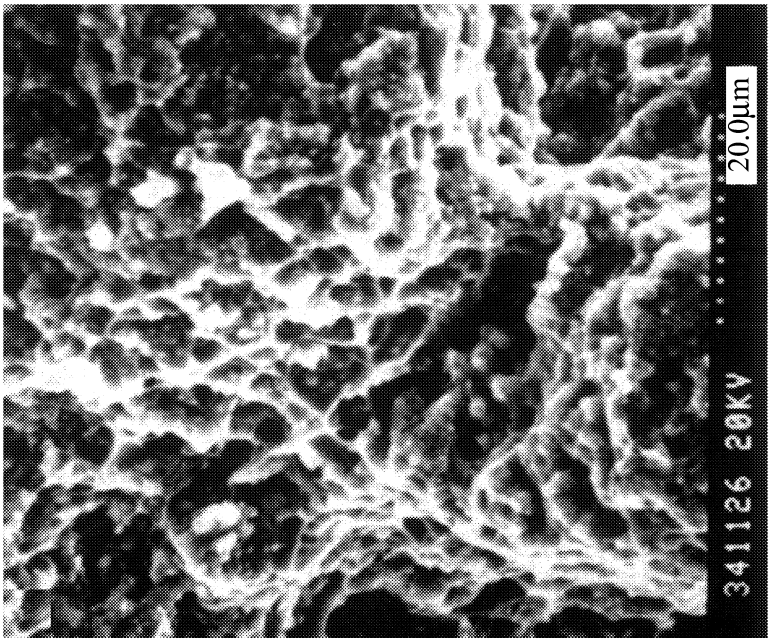


图 7 复合材料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面 EDAX 谱图  
Fig. 7 EDAX spectrum graph of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface in the composite



(a) As-received Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061Al



(b) Modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061Al

图 8 复合材料拉伸断口  
Fig. 8 Tensile fracture surface of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ 6061Al composites

的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在 Al 液中分散更加均匀, 界面润湿性得以改善, 致使当材料受到外界载荷作用时, 材料各处的应力均匀分布, 避免因颗粒团聚而产生应力集中导致材料的不均匀断裂从而使材料性能下降的现象。

3 结 论

(1) 采用液相包裹法利用稀土钇硝酸盐溶液对

亚微米 T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒进行表面包裹改性, 得到了在表面呈微粒状分布的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包裹层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉。  
(2) 复合材料中稀土的引入改善了颗粒与基体间的润湿性, 提高了颗粒在基体中的分散性, 从而使复合材料组织变得更加均匀。

(3) 经 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 6061Al 的增强效果明显增加, 抗拉强度提高 29.8 %, 屈服强度提高 38.4 %, 延伸率提高 10.3 %。拉伸断口表明: 材料

具有良好的塑性,表现出韧性断裂特征。

参考文献:

[ 1] Wang Duan-Jen, Wu Shinn-Tyan. The wettability of copper-containing aluminum melt on sapphire [ J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(8) : 2917- 2920.

[ 2] Landry K, Rado C, Eustathopoulos N. Influence of interfacial reaction rates on the wetting driving force in metal/ ceramic system [J]. Metall Trans, 1996, 27A (10): 3181- 3186.

[ 3] Kobashi M, Choh T. Effects of alloying elements on SiC dispersion liquid aluminum [J]. Mater Trans, JIM 1990, 31 (12) : 1101- 1107.

[ 4] Espie L, Drevet B, Eustathopoulos N. Experimental study of the influence of interfacial energies and reactivity on wetting in metal/ oxide systems [ J]. Metall Trans A, 1994, 25A ( 3) : 599 - 605.

[ 5] 王 蕾, 杨申涛, 徐智谋, 陈大凯. SiC 增强 Al 基复合材料浸

润性的研究 [J]. 武汉冶金科技大学学报, 1998, 21( 1) : 27- 30.

[ 6] 李戈扬, 中江秀雄, 羽根哲哉, 戴嘉维. 铝液在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上润湿性的改善 [J]. 材料工程, 2000, ( 4) : 11- 13.

[ 7] Wang Yuqing, Zhou Benlian. Effect of a fiber coating on the fabrication of fiber reinforced metal-matrix composites [ J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 1( 1) : 78- 81.

[ 8] KITAHARA AKIRA, AKIYAMA SHIGERU, UENO HIDETOSHI. Effect of alumina coating on degradation, wet-tability and bonding ability of carbon fiber with aluminum [ J]. J Jpn Inst, 1990, 40(4) : 305.

[ 9] 潘复生, 张 静, 陈 晖, 王家荫, 周鸿章. 稀土对 Al-Zn-Mg-Cu/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷界面润湿性的影响 [J]. 复合材料学报, 1998, 15( 1) : 46- 51.

[ 10] 孙伟成, 张淑荣, 侯爱芹. 稀土在铝合金中的行为 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992. 103- 301.