

稀土对 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}/Al_2O_3$ 陶瓷界面润湿性的影响

潘复生 张 静 陈 晖 王家荫 周鸿章*

(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆 400044) (*西南铝加工厂, 重庆 401326)

摘要 采用真空座滴法和熔铸法研究了在 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}$ 合金中加入稀土(Ce, Y)对 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}/Al_2O_3$ 陶瓷界面润湿性的影响。结果表明, $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}$ 合金中加入稀土可有效降低铝合金/ Al_2O_3 界面的接触角, 改善界面结合状态; 稀土改善界面润湿性存在一最佳含量范围, 添加 Ce 的最佳含量约为 0.5wt%, Y 约为 0.7wt%。稀土改善润湿性的作用主要是稀土与 Al_2O_3 膜/ Al_2O_3 陶瓷发生反应。 Mg 、 Zn 、 Cu 等合金元素在界面富集并参与界面反应对润湿性有利; 稀土与 Mg 、 Zn 、 Cu 等合金元素适当组合改善润湿性的效果比单一稀土明显。

关键词 稀土, 界面润湿性, 铝合金, 金属基复合材料

中图分类号 TB 331

由于复合材料中增强体和基体的界面结合情况主要取决于界面润湿性, 而且, 界面润湿性的好坏又直接影响着复合材料的制备工艺和制造成本, 因此, 界面润湿性研究具有重要的理论意义和应用价值。

Al_2O_3/Al 基复合材料是具有广阔发展前景的一种复合材料, 但是由于 $Al_2O_3\text{-}Al$ 之间润湿性很差, 限制了广泛使用。由于稀土元素与氧的亲和力大于铝与氧的亲和力, 按照最新的理论模型^[1], 通过稀土与 $Al\text{-}Al_2O_3$ 发生反应来改善 $Al\text{-}Al_2O_3$ 润湿性是可能的。目前, 国内外对稀土元素影响 $Al\text{-}Al_2O_3$ 润湿性的研究还很少, 长隆郎^[2]、刘耀辉^[3]等人在这方面只是做了初步的研究, 前者并未发现稀土在界面富集, 而后者则认为稀土只是吸附和扩散在界面上, 没有形成界面反应产物, 界面属直接结合界面。作者在文献[6]中已研究了稀土对工业纯铝/ Al_2O_3 界面润湿性的影响, 发现了稀土在一定范围内的良好作用, 本文通过在金属铝合金($Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}$)液中加入稀土元素, 进一步探求稀土影响 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}$ 界面润湿性的基本规律和内在机理, 以改善 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}/Al_2O_3$ 界面结合状态。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验用基体材料是工业纯铝(L3)和 $Al\text{-Zn}\text{-Mg}\text{-Cu}$ 合金(7075)。实验材料在小工业炉上采用半连铸工艺生产, 先烧铸成 $\Phi 12\text{mm}$ 的铸锭, 然后在 480 $^{\circ}\text{C}$ 左右挤压成 $\Phi 14\text{mm}$ 的棒材。稀土的添加采用中间合金法加入。各组分如表 1 所示。 α -氧化铝陶瓷片的纯度大于 93%。

表1 实验用基体材料的成份

Table 1 Chemical compositions of matrix materials (wt%)

Materials	No.	RE	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Ti, Mn (Single)
Al-Zn-Mg-Cu+Ce	A1	/	/	/	/	0.19	0.12	<0.05
	E1	0	5.60	2.78	1.64	0.37	0.18	<0.05
	E2	0.25	5.47	2.72	1.64	0.40	0.17	<0.05
	E3	0.50	5.36	2.52	1.64	0.44	0.17	<0.05
	E4	0.90	5.13	2.36	1.53	0.41	0.17	<0.05
Al-Zn-Mg-Cu+Y	F1	0	5.60	2.56	1.65	0.36	0.16	<0.05
	F2	0.36	5.59	2.80	1.63	0.37	0.18	<0.05
	F3	0.71	5.49	2.65	1.55	0.42	0.16	<0.05
	F4	1.34	5.08	2.38	1.47	0.44	0.18	<0.05

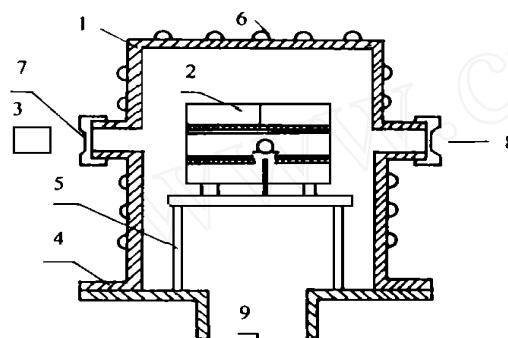


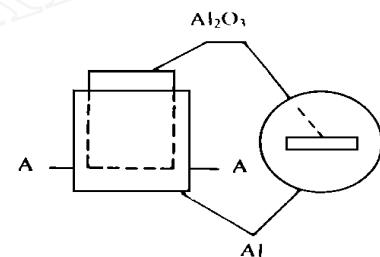
图1 真空座滴装置示意图

图2 熔铸法取样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum sessile drop apparatus

Fig. 2 Schematic diagram of sampling position

图1中: 1—vacuum chamber 2—furnace 3—camera 4—O-ring seal 5—horizon adjusting bolt
6—cooling coils 7—observing window 8—natural light 9—to vacuum system



1.2 测量接触角的座滴实验及X-射线物相分析

铝- α 氧化铝接触角用真空座滴装置测定。真空座滴装置示意图如图1所示。将铝合金样加工成 $\Phi 9 \times 9\text{mm}$ 的小圆柱, 经处理后, 放在Al₂O₃陶瓷片正中, 一起送入真空座滴装置的炉腔内。抽真空后充氩气。然后分别在700、800、900、1000、1100 保温半小时后测出接触角。将铝合金/Al₂O₃样品适度研磨至Al-Al₂O₃界面, 对界面做X射线物相分析。

1.3 研究界面结构的熔铸实验

实验采用熔铸法进一步研究Al-Zn-Mg-Cu/Al₂O₃界面结合状态。在箱式炉中熔化小坩埚内的铝合金, 先升温至900 使氧化膜破裂, 然后降温至800, 充分保温使铝合金熔化, 取出内装铝液的小坩埚, 将陶瓷片尽量竖直地插入铝液正中, 之后迅速放回炉内, 在800 保温半小时, 随炉冷却后取出。取样位置如图2所示。从A端锯切, 打磨使Al₂O₃片现出其横截面, 制成金相样和扫描电镜样品, 用光学显微镜和扫描电镜研究Al-Zn-Mg-Cu与Al₂O₃片之间的界面组织和结构细节。

2 实验结果

2.1 稀土对Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角的影响

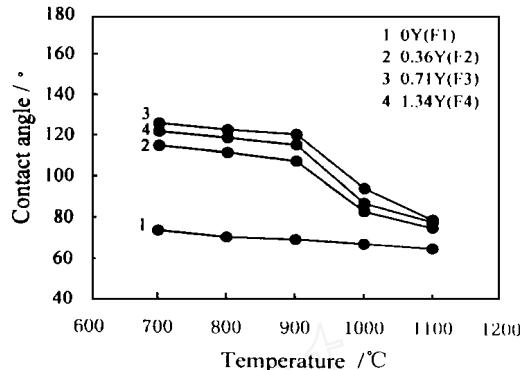
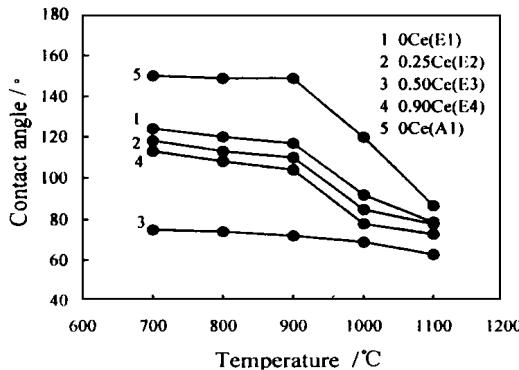


图3 稀土Ce对Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角的影响 图4 稀土Y对Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角的影响

Fig. 3 Effect of Ce on contact angles

of Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃

Fig. 4 Effect of Y on contact angles

of Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃

稀土对Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角的影响如图3和图4所示。结果表明,在700~1100的温度范围内,合适的稀土含量能明显改善Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面的润湿性。从图3和图4可以看出,对不加稀土的Al-Zn-Mg-Cu合金样品(E1, F1),在700时,其铝合金/A₂O₃接触角高达124°;而在铝液中加稀土Ce和Y的样品,其铝合金/A₂O₃接触角已分别降到75~118和74~122°。随着温度升高到800和900,稀土的影响更为明显。在这两个温度下,不加稀土的Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角仍高达120°;而加0.50%Ce的Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角已分别降到74和72°;加0.71%Y的Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面接触角已分别降到71°和70°。随着温度的进一步升高(≥1000),由于Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面的润湿性已明显被改善,稀土的影响变弱。从图3和图4还可以看出,稀土改善润湿性有一最佳含量,对Y约为0.7%,对Ce约为0.5%。从图3还可以看出,在700~1100的温度范围内,不加稀土的Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃接触角均小于纯铝/A₂O₃接触角,这说明Zn、Mg、Cu等合金元素的共同加入同样能改善铝合金/A₂O₃的润湿性,其结果和文献[4][5]的报道是一致的。

2.2 稀土对Al-Zn-Mg-Cu/A₂O₃界面结合状态及显微组织的影响

图5为Al-Zn-Mg-Cu+RE/A₂O₃界面的显微组织照片。金相和扫描电镜观察表明,不论添加稀土与否,界面处均有一定厚度的过渡区,分析认为是界面反应所致。不含稀土Ce的E1/A₂O₃界面(如图5(a))虽然有一定厚度的过渡区,但界面处有明显的孔洞和大的裂缝,晶粒粗大,界面结合得很疏松。含Ce 0.25wt%的E2/A₂O₃界面处晶粒明显细化,结合较致密,界面结合比E1/A₂O₃界面要好。含Ce 0.50wt%的E3/A₂O₃(如图5(b))界面过渡区组织更加致密细小,而且界面相当平整,界面结合更好。含Ce 0.90wt%的E4/A₂O₃界面由于过渡区与基体结合处存在明显的缝隙和裂纹,界面结合状态反而不如E3/A₂O₃界面好。由以上分析可见,对Al-Zn-Mg-Cu合金,改善界面结合状态的最佳稀土Ce含量约为0.5wt%。Al-Zn-Mg-Cu+Y/A₂O₃界面结合状态的变化规律与Al-Zn-Mg-Cu+Ce/A₂O₃界面结合状态的变化规律大体相似,改善界面结合状态的最佳稀土Y含量约为0.7wt% (如图5(c))。

X射线物相分析和能谱分析表明,含镁锌量很高的Al-Zn-Mg-Cu+0.50wt%Ce合金与A₂O₃陶瓷复合时,界面上发生反应生成了新相。界面上出现最多的化合物是MgAl₂O₄、ZnO,

其次是 Ce_2O_3 , 另外还有少量 $Al_{11}Ce_3$, $Al_{10}CeFe_2$, MgO , Al_4Zn_{11} 。这说明稀土、Mg、Zn 和 Al_2O_3 发生了化学反应。

图5 稀土对 $Al-Zn-Mg-Cu/Al_2O_3$ 界面结合状态的影响

Fig. 5 Effect of rare earths on the structure of $(Al-Zn-Mg-Cu+RE)/Al_2O_3$

3 讨 论

由前面的实验结果可以看出, 在铝合金中加入稀土元素, 不同程度地减小了接触角, 改善了 Al/Al_2O_3 界面润湿性。结合现有文献, 可以认为稀土影响润湿性(接触角)主要是两方面的作用: (1) 稀土偏聚在界面。这是因为稀土在铝中的溶解度很小, 并且稀土是表面活性元素, 有强烈吸附和富集在铝液滴表面和 Al/Al_2O_3 界面的倾向, 所以即使含量不高, 它在铝液滴表面和 Al/Al_2O_3 界面的偏聚也会达到相当的程度, 通过改变界面张力来影响润湿性。(2) 稀土在界面发生了化学反应, 这些界面反应包括生成 Ce_2O_3 , $Al_{11}Ce_3$, $Al_{10}CeFe_2$ 等化合物的反应, 其中, 主要反应为:



这是因为稀土元素化学性质极为活泼, 活泼性仅次于碱金属和碱土金属, 其正常化合价为 +3 价, 能与氧、氢等元素生成相应的稳定化合物以及与 Al 、 Fe 、 Si 等元素组成二元或多元化合物。由于稀土元素对氧的亲和力大于铝与氧的亲和力, 稀土能够通过(1)反应破坏铝液滴表面的氧化膜(Al_2O_3), 然后进一步与 Al_2O_3 陶瓷发生相同反应。这两个阶段的反应对改善润湿性都是有利的。

反应(1)可能对稀土改善润湿性起最主要的作用。具体分析如下: 在铝合金中加入稀土元素后, 稀土元素首先与氧化铝膜发生(1)反应, 该反应的发生会给改善 Al/Al_2O_3 润湿性带来一连串有益作用。首先该反应有助于在温度作用的基础上加速 Al/Al_2O_3 之间氧化铝膜的破裂, 使得同一温度下加稀土的铝合金与 Al_2O_3 陶瓷的接触角比不加稀土的铝合金与 Al_2O_3 陶瓷的接触角有所减小。并且该反应随着稀土含量的增加而加速, 使得氧化膜破坏面积增大, 接触角进一步减小。其次, 在氧化铝膜破裂的同时, 铝液从裂缝中渗出与 Al_2O_3 陶瓷直接接触, 这时不仅使铝液相与 Al_2O_3 陶瓷开始直接接触, 而且铝液中的稀土元素也与 Al_2O_3 陶瓷发生了式(1)的反应, 这两个过程才是实现 Al/Al_2O_3 润湿的真正动力。稀土元素与 Al_2O_3 陶瓷发生反应起到了直接改善 Al/Al_2O_3 润湿性的作用。同时, 这两个过程反过来又加速氧化膜的破裂, 这样便形成改善润湿性的良性循环。正是由于加入稀土元素后, 界面上会发生了(1)反应, 因此加稀土元

素的铝合金试样比起不加稀土的铝合金来, 界面氧化膜会提前消失, Al 液与 Al_2O_3 陶瓷会更早实现完全直接接触, 进而导致界面张力减小幅度较大, 从而导致接触角小。稀土的这一作用结果在图6中表现为曲线1。

但是, 稀土改善润湿性的作用并非是稀土越多越好。这是因为稀土反应产物 Ce_2O_3 、 $Al_{11}Ce_3$ 、 $Al_{11}Y_3$ 、 $Al_{10}CeFe_2$ 等在界面的形成和数量的增加将阻碍液体铝和 Al_2O_3 的直接接触, 从而形成新的浸润阻力。很显然, 稀土反应产物越多, 新的浸润阻力就越大。稀土的这一表现方式在图6中表现为曲线2。

当稀土含量较少时, 由于稀土反应产物很少, 稀土的作用主要表现为第一种形式(曲线1)。随着稀土反应产物的增多, 稀土的第二种作用变得明显(曲线2)。两种作用的共同结果使稀土改善润湿性存在一最佳稀土添加量。当稀土含量小于最佳添加量时, 总结果是稀土起改善润湿性的作用, 并且这种作用是随稀土含量的增加而增强的; 当稀土含量达到最佳添加量时, 这种改善作用最为显著或者说处于改善润湿性和削弱润湿性的动态平衡点; 而当稀土含量超过最佳添加量时, 由于反应产物过多, 总结果是稀土改善润湿性的效果反而开始减小, 也就是说, 在大于最佳添加量的稀土含量范围稀土改善润湿性的作用是随稀土含量的增加而削弱的。不管是对纯 Al , 还是 $Al-Zn-Mg-Cu$ 合金, 稀土影响润湿性的规律应该是一致的。不同的是, 对合金 $Al-Zn-Mg-Cu$ 而言, Mg 、 Zn 等合金元素也可能和 Al_2O_3 发生反应, 这点从金相观察、扫描电镜观察和 X 射线衍射分析结果都可以得到证实。因此 $Al-Zn-Mg-Cu-RE$ 合金/ Al_2O_3 界面润湿性要比 $Al-RE/Al_2O_3$ 界面润湿性好。

4 结 论

- (1) $Al-Zn-Mg-Cu$ 合金中加入稀土 Ce 和 Y 可有效降低接触角, 改善润湿性。
- (2) 稀土改善 $Al-Zn-Mg-Cu/Al_2O_3$ 润湿性有一最佳含量范围。添加稀土 Ce 的最佳量约为 0.5wt% ; Y 的最佳量约为 0.7wt% 。
- (3) 在 $Al-Zn-Mg-Cu-RE/Al_2O_3$ 界面, 稀土可和 Al_2O_3 、 Fe 等发生反应形成 Ce_2O_3 、 $Al_{11}Ce_3$ 、 $CeFe_2$ 、 $Al_{11}Y_3$ 等化合物。
- (4) 稀土与 Mg 、 Zn 、 Cu 等合金元素的适当组合改善润湿性的效果比单一稀土明显。

参 考 文 献

- 1 Chidambaram P R, Edwards G R, Olson D L. Metall Trans, 1992, 23B: 215
- 2 长隆郎, 冲猛雄 日本金属学会志, 1987, 51: 1024
- 3 刘耀辉, 何镇明, 于思荣 复合材料学报, 1992, 9(2): 89
- 4 刘政 复合材料学报, 1991, 8(4): 1
- 5 Ray S. J Mater Sci, 1993, 28: 5397
- 6 张静, 潘复生, 陈晖, 等 材料研究学报, 1997

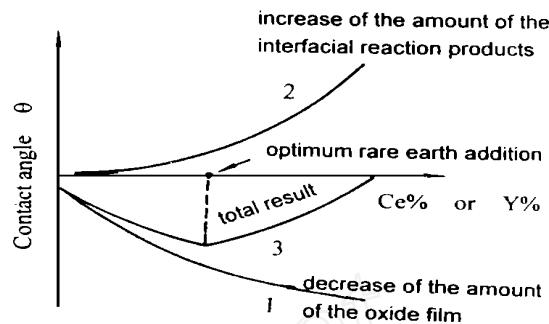


图6 接触角 θ 随稀土主要界面反应变化示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the variation of contact angle θ vs interfacial reaction

EFFECT OF RARE EARTH ADDITIONS ON THE WETTABILITY OF AN Al-Zn-Mg-Cu/Al₂O₃ SYSTEM

Pan Fusheng Zhang Jing Chen Hui Wang Jiayin
(Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Zhou Hongzhang
(Southwest Aluminum Fabrication Plant, Chongqing 401326)

Abstract The Effect of rare earth additions (Ce or Y) on the wettability of an Al-Zn-Mg-Cu/Al₂O₃ system is investigated by vacuum sessile drop method and casting processing in this paper. The results show that rare earth additions into Al-Zn-Mg-Cu alloy can decrease the contact angles effectively and improve interfacial structure with optimum rare earth content being about 0.5wt% for Ce and 0.7wt% for Y. The behaviour of Ce and Y is considered to be the results of interaction between rare earths and the oxide film of the Al alloys or/and α -Al₂O₃ plaque. The rare earth compounds, Ce₂O₃, Al₁₁Ce₃, etc, in the interface of Al alloys/Al₂O₃, have been identified. The suitable combination of rare earths and alloying elements (Mg, Zn, Cu) improves wettability much more remarkably than a single rare earth element.

Key words wettability, Al alloys, rare earth element, metal matrix composites

【新书报道】

《双剪理论及其应用》

俞茂宏著, 科学出版社出版

本书是作者对材料强度理论和结构强度理论长达36年研究的系统总结。书中包含了作者和天津大学、清华大学、东北大学、浙江大学、中国科学院岩土力学研究所以及总参工程兵科研三所等学者的有关的一系列创新的研究成果, 其中很多内容是首次发表。这些成果形成了独创性的全新的理论体系, 它融合世界各国学者100多年来的有关理论和作者的理论于一体, 可以广泛应用于各类工程材料和结构的强度潜力, 具有巨大的经济意义和深远的社会意义。目前, 已被200多种文献应用于土木、水利、机械、岩土工程、压力加工, 以及力学、材料科学等广泛领域。

《双剪理论及其应用》由中国科学院科学出版基金资助, 科学出版社出版。科学出版社力学丛书主编张维院士作序, 序中指出: “俞茂宏教授将他多年研究成果写成专著, 以供广大读者参考, 是十分值得欢迎的。相信此书的出版定会推动我国学术界和工程界在强度理论及其应用方面的进一步发展, 并使这一达到国际先进水平的研究成果更快地转化为生产力, 在我国经济建设中发挥出巨大的经济效益。”

《双剪理论及其应用》分材料强度、结构强度和断裂、损伤、工程应用等三大部分共26章、72万字。可供土木、水利、机械、航空航天、冶金矿业、岩土工程、压力加工、计算机应用, 以及力学、材料科学、地球科学等有关专业的研究人员、教师、工程技术人员及研究生、大学生阅读和参考。

本书将于1998年3月出版, 估计定价58.00元, 欢迎订购。需购此书者请于1998年2月25日前将购书款寄到: 100717, 北京东城区东黄根北街16号, 科学出版社第11室, 陈菊华收。汇款单中写清地址、单位、姓名、邮编, 附言中写上作者、书名、购书册数(或来信告知)。收到款后寄发票, 1998年3月出书后寄书。

(科学出版社 杨 岭、陈菊华)