

文章编号: 1000-324X(2003)06-1250-05

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉的表面改性及表征

于志强, 武高辉, 孙东立, 姜龙涛

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉为基体, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液为包裹相, 采用液相包裹法进行加钇颗粒表面改性, 获得了表面均匀包裹 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体. 将此粉体与 Al 合金复合制备复合材料. 复合材料组织更加均匀. 对材料进行力学性能测试, 结果表明: 改性粉体对 Al 合金增强效果明显增加, 抗拉强度提高 27.2%, 屈服强度提高 33.1%, 延伸率提高 10.3%.

**关 键 词:** 表面改性; 液相颗粒包裹; 微粉; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料; 组织性能

**中图分类号:** TB 331 **文献标识码:** A

### 1 引言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒作为增强体加入到铝合金中形成复合材料可以大大提高铝合金的比刚度、比强度, 是一种很有发展前途的复合材料. 但由于这种陶瓷颗粒与 Al 基体的润湿性较差, 复合质量不高, 材料的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, 国内外作了大量的工作<sup>[1~4]</sup>. 其中利用金属涂层来改善润湿性的研究较多. C.A.LEON<sup>[3]</sup> 等人对表面涂覆 Ni 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒进行了详细的研究, 指出了涂 Ni 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒与 Al 液间有更好的润湿性. R.RAJ<sup>[4]</sup> 等人采用化学镀的方法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面直接镀 Pd, 制备出性能优异的复合材料. 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面的氧化物涂层尤其是利用稀土氧化物涂层来改善界面润湿性的研究尚未充分展开. 因此, 研究陶瓷颗粒表面稀土氧化物改性, 对推动陶瓷颗粒在金属基复合材料领域中的应用和发展具有重要意义.

本文采用液相包裹法<sup>[5]</sup>对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉进行表面稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性并对改性粉体加以表征. 同时将改性粉体用于铝合金中制备复合材料, 对复合材料的显微组织与力学性能进行了分析和研究.

### 2 实验

#### 2.1 实验原料

硝酸钇 (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粉本实验室自制, 颗粒粒径 0.15~0.3  $\mu$ m. 铝合金采用 6061Al, 其成分为 Cu0.43, Mg0.75, Mn0.22, Si1.26, Fe0.36, Zn<0.15, Ti<0.05, Ni<0.05, 余量 Al.

#### 2.2 实验过程

收稿日期: 2002-09-23, 收到修改稿日期: 2002-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50071019)

作者简介: 于志强 (1972-), 男, 博士研究生. E-mail: yuzhiqiang2001@yahoo.com.cn

首先, 配制一定浓度的硝酸钇水溶液, 备用. 按加入一定百分比  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的比例将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉与硝酸钇水溶液混合. 采用磁力搅拌或超声分散的方式, 使  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉较均匀地分散在硝酸钇水溶液中. 然后将混合均匀的料浆干燥制成包裹硝酸钇的前驱体. 最后经高温煅烧处理, 便获得颗粒表面加钇改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉.

将上述改性粉体通过挤压铸造法与铝合金复合制备复合材料. 颗粒体积分数为 30%.

用日本的 JEOL-200CX 分析电镜 (TEM) 观察粉体形貌, 加速电压为 200kV; 用 X 射线分析仪测定粉体的相组成; 粉体的高分辨观察在 JEOL-2010CF 型透射电镜上进行; 改性粉体表面的俄歇能谱 (AES) 在法国的 LAS-3000 上分析得到; 利用金相显微镜观察改性颗粒在基体铝合金中的分布; 复合材料的拉伸性能在 Instron-1186 万能电子拉伸机上进行, 加载速率为 0.5mm/min.

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 粉体的表征

图 1(a),(b) 分别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉表面包裹前后的 TEM 照片. 由图可知: 未经处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉表面光滑, 近球形; 而经处理的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉由于其表面有一均匀分布的呈微粒状的包裹层而变得粗糙.

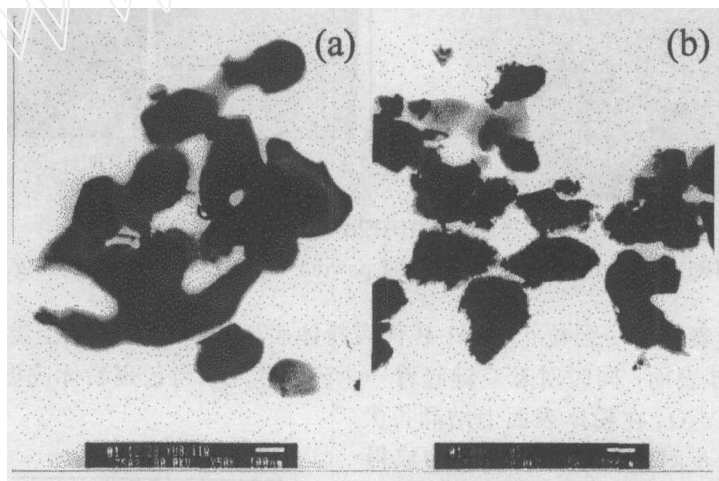


图 1  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉表面改性前后 TEM 照片

Fig. 1 TEM micrographs of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  micro powder before and after surface modification

(a) As-received  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder; (b) Modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder

图 2 为改性粉体的 XRD 谱图. 由图可以看出, 包裹处理后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体相组成没有变化, 仍然只有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相, 没有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及其它物相的衍射峰出现. 这说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  有可能只存在于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的表面而没有形成单独的第二相.

这一点可以通过粉体的高分辨观察得到进一步证实. 图 3 为包裹粉体的高分辨形貌像和包裹层的能谱分析图. 可以看出包裹层是以小颗粒的形式且以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉表面缺陷为形核中心结晶在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体表面的. 界面是清晰可见且结合良好. 对包裹层进行 EDAX 分析表明该包裹层为一含 Y 量很高的物质.

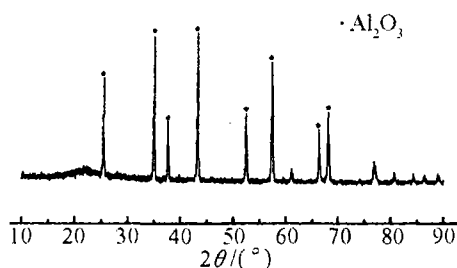


图 2 包裹粉体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of the coated  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  micro powder

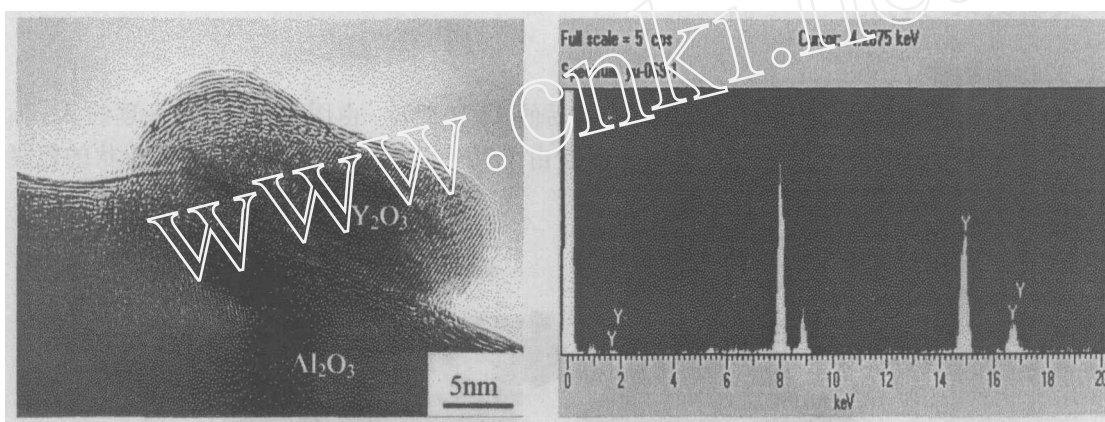
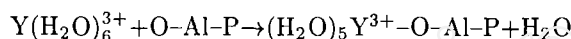


图 3 包裹粉体 HREM 和涂层物质 EDAX

Fig. 3 HREM micrograph of the coated powder and EDAX of the coating material

其中, P 代表  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒; O-Al-P 代表粉体表面的金属-氧悬空键. 这样  $\text{Y}^{3+}$  就吸附在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体表面. 同时对悬空键起着破坏作用. 当包裹粉体高温煅烧后, 钇盐将转化为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 则  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在粉体表面上结晶长大.

为了更进一步对包裹粉体的组分构成得以确认, 我们对包裹粉体进行了 AES 谱分析. 图 4 的包裹粉体的 AES 谱表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面由于有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  包裹层, 其表面的化学成分反映出  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的特征, 即出现 127eV Y 的特征电子峰. 同时也出现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰且俄歇信号较强. 这说明  $\text{Y}_2\text{O}_3$  是以小颗粒不连续的方式结晶在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的. 另外在高端还发现了 Al 的 1396eV 电子峰, 与标准谱对照 (Al: 1378eV) 产生了  $\Delta E > 0$  的化学位移. 这可能是由于包裹层 Y 进入到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶格中使 Al 原子的氧化价数降低的结果.

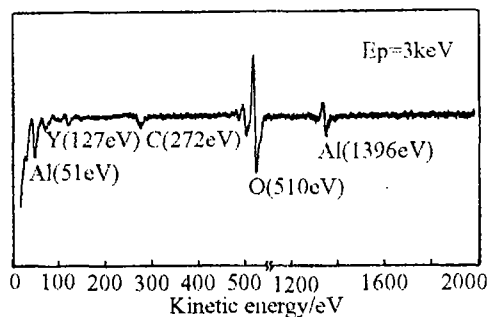


图 4 包裹粉体表面 AES 谱图

Fig. 4 AES spectra of the coated powders

### 3.2 包裹 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒 /Al 组织与力学性能

图 5(a,b) 是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粉表面稀土  $\text{Y}_2\text{O}_3$  改性前后增强 6061Al 复合材料组织照片. 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推斥的作用引起的. 比较照片 (a,b) 可以看出 b 中明亮处较 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  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面具有带负电的屏蔽双电层结构, 这种结构使得  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  易于团聚, 而且粉体越细, 团聚越严重. 当  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面经稀土  $\text{Y}_2\text{O}_3$  改性后能够破坏这种双电层结构, 从而使粉体团聚降低, 分散均匀. 另一方面当改性粉体加入到铝合金中后, 由于稀土  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的引入使铝液的表面张力降低,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒与铝液的接触角减小, 从而提高了铝液与颗粒之间的润湿性. 润湿性的改善最终导致颗粒在 Al 液中的分布更加弥散.

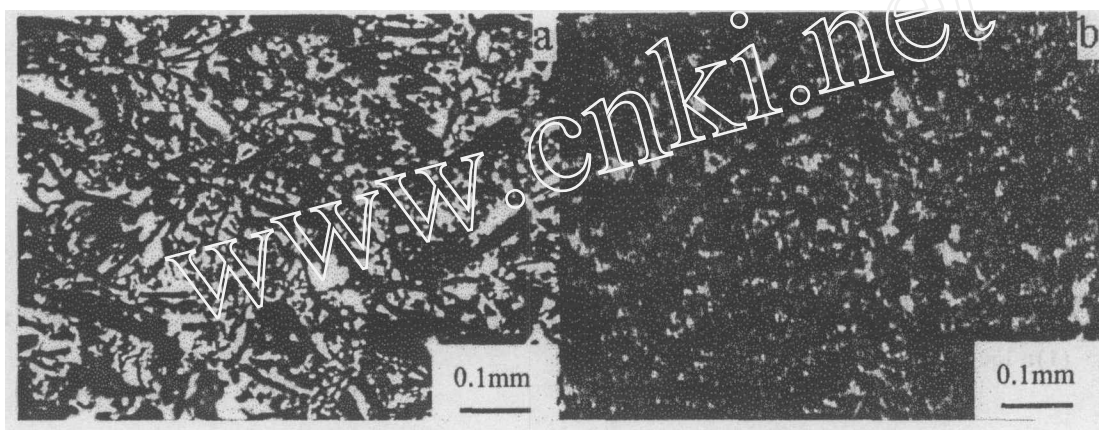


图 5 表面改性前后  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /6061Al 复合材料显微组织

Fig. 5 Microstructure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /6061Al composites before and after surface modification

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /6061Al; (b) Modified- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /6061Al

表 1 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面稀土改性前后增强复合材料的室温拉伸性能. 从表中可以看出, 表面经稀土改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 27.2%, 屈服强度上升 33.1%, 延伸率提高 10.3%. 分别达到 511.5、264.3MPa 和 1.18%. 这说明稀土改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒对复合材料力学性能提高十分明显. 结合上述显微组织分析认为, 材料性能的提高主要是由于改性颗粒与铝基体间有良好的润湿性, 材料组织变得更加均匀的结果.

表 1  $\text{Al}_2\text{O}_{3p}$ /6061Al 复合材料室温拉伸性能 (时效态)

Table 1 Tensile properties of  $\text{Al}_2\text{O}_{3p}$ /Al composites at room temperature(aging)

Composite	Particle diameter/ $\mu\text{m}$	Volume fraction/%	Ultimate strength, $\sigma_b$ /MPa	Yield strength, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Elongation $\delta$ /%
$\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al(T6)	0.1~0.3	30	402.1	198.5	1.07
Coated- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Al(T6)	0.1~0.3	30	511.5	264.3	1.18

## 4 结论

1. 用液相包裹法制备出了  $Y_2O_3$  包裹  $Al_2O_3$  颗粒的复合粉体. 包裹层  $Y_2O_3$  是以小颗粒的形式均匀且不连续分布在  $Al_2O_3$  颗粒表面.  $Y_2O_3$  是以  $Al_2O_3$  微粉表面缺陷为形核中心, 在其表面结晶生长的, 二者界面清晰可见且结合良好.

2. 包裹粉体加入到 Al 合金中后, 由于界面润湿性得以改善使得颗粒在 Al 液中的分散性得以提高, 从而使复合材料组织更加均匀.

3.  $Y_2O_3$  包裹  $Al_2O_3$  颗粒对 Al 合金的增强效果明显增加, 抗拉强度上升 27.2%, 屈服强度上升 33.1%, 延伸率提高 10.3%. 分别达到 511.5、264.3MPa 和 1.18%.

## 参考文献

- [1] Wan Y Z, Wang Y L, Cheng G X. *Powder Metall.*, 1998, **41** (1): 59-63.
- [2] Munitz A, Metzger M, Mehrabian R. *Metall. Trans.*, 1979, **10A**: 1491-1498.
- [3] Leon C A, Drew R A L. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35** (12): 4763-4768.
- [4] Raj R, Pearce A, Keneffick C M. *Acta. Metall. Mater.*, 1991, **39**: 3187-3199.
- [5] 李承恩, 倪焱亮, 赵梅瑜, 等 (LI Cheng-En, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1993, **8** (2): 189-195.
- [6] 李 强, 高 濂, 严东生 (LI Qiang, et al), 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 150-154.

## Surface Modification and Characterization of $Al_2O_3$ Micropowder

YU Zhi-Qiang, WU Gao-Hui, SUN Dong-Li, JIANG Long-Tao

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

**Abstract:**  $\alpha-Al_2O_3$  micropowder with the even coating of  $Y_2O_3$  was obtained in such an experiment by using  $\alpha-Al_2O_3$  powder as base material and  $Y(NO_3)_3$  solution as coating phase through the liquid phase coating method. The aluminium matrix composite reinforced by  $\alpha-Al_2O_3$  particles modified by  $Y_2O_3$  was fabricated. The microstructure of the composite is more even. The mechanical properties testing indicates that the strengthening effect of the modified- $Al_2O_3$  porticles on the Al alloy is improved obviously and the tensile strength of the composites increases by 27.2%, yield strength increases by 33.1%, and the elongation increases by 10.3%.

**Key words** surface modification; liquid phase particle coating; micropowder;  $Al_2O_3$ /Al composite; microstructure and mechanical properties