

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0342-05

亚微米 Al_2O_3 颗粒的微观结构 及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1070Al}$ 复合材料的界面^①

姜龙涛¹, 武高辉¹, 孙东立¹, 张强¹, 河野纪雄²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 日本千叶工业大学 金属工学科)

[摘要] 利用透射电镜和高分辨电镜对直径为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的球形 Al_2O_3 颗粒增强相及其增强 1070Al 复合材料的界面进行了观察, 结果表明: Al_2O_3 颗粒是由一些角度相差较小的晶面构成的多面体, 多面体的各晶面是由密排面沿着密排晶向形成的台阶式结构; $0.15\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1070Al}$ 复合材料界面结合良好, 没有发现任何界面反应物; 由于颗粒的台阶式结构导致铝基体与 Al_2O_3 颗粒存在一定的位相关系。

[关键词] 界面; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; 金属基复合材料; Al_2O_3

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

目前, 金属基复合材料所用的颗粒增强体的尺寸大都为微米级, 这些颗粒通常是采用机械粉碎的方式制备的^[1], 常常带有尖角^[2]。本实验所用的 Al_2O_3 颗粒为溶胶凝胶法生成, 平均直径约为 $0.15\ \mu\text{m}$, 对于利用该粒度的颗粒制备高体积分数金属基复合材料的研究尚未充分展开, 因此, 深入分析亚微米级 Al_2O_3 颗粒的微观结构特征, 揭示其微观结构对复合材料界面行为影响规律是十分必要的。

金属基复合材料界面问题一直是研究的热点^[3~7]。复合材料增强体颗粒的尺寸以及表面性状对界面特性将有一定的影响, 当颗粒尺寸由 $5\ \mu\text{m}$ 减小到 $0.15\ \mu\text{m}$ 时, 在体积分数相同的情况下, 单位体积的表面积增加 600 倍以上, 而且这种界面属于晶体学不完整界面, 表面活性高, 大量活性界面的引入, 导致亚微米级复合材料的强塑性增加, 时效析出行为不同于微米级复合材料^[8~11]。到目前为止, 尚未见到有关亚微米级 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料界面研究的报导。本文作者制备了体积分数为 30%, 颗粒粒径为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 增强 1070 纯铝复合材料, 并研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的界面结合状态及增强体与基体之间的位向关系。

1 实验方法

实验采用粒度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 用挤压

铸造法^[9]制成体积分数 30% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1070Al}$, 基体材料化学成分为(质量分数, %): $\text{Al} > 99.7$, $\text{Si} < 0.20$, $\text{Fe} < 0.25$, $\text{Mn} < 0.03$, $\text{Zn} < 0.04$, $\text{Ti} < 0.03$ 。 Al_2O_3 颗粒粉体的透射电镜试样是以日本日新公司喷碳铜网作为载体制备而成的, 复合材料分析试样用线切割切成 $1\ \text{mm}$ 的薄片, 经机械减薄至 $50\ \mu\text{m}$, 在日立 E-300 型离子减薄机上用 $4\ \text{kV}$, $0.7\ \text{mA}$ 的氩离子束减薄, 离子束的掠射角为 $7^\circ \sim 15^\circ$, 减薄过程使用了低温台。用于微观组织观察的透射电镜为 JEOL-200CX, 加速电压为 $200\ \text{kV}$, 用于高分辨电镜观察的透射电镜为日立 H-9000 型和 JEOL-2010F 型透射电镜, 加速电压分别为 $300\ \text{kV}$ 和 $200\ \text{kV}$ 。

2 结果与分析

2.1 Al_2O_3 颗粒的微观结构

实验中对 Al_2O_3 颗粒增强体的粉体直接进行透射电镜的观察。图 1 所示为 Al_2O_3 颗粒的显微组织照片。可以看出该种 Al_2O_3 颗粒的尺寸较为均匀, 约 $0.08 \sim 0.3\ \mu\text{m}$, 形状为近球形或哑铃形, 颗粒边缘处过渡圆滑。这种形貌与机械粉碎制备的微米级颗粒的平直表面和明显的尖角形状显著不同。

图 2(a) 所示为该颗粒的低倍像, 图 2(b) 所示为 Al_2O_3 的 $[\bar{5}504]$ 晶向平行于入射电子束方向的高分

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771014; 50071019)
[作者简介] 姜龙涛(1972-), 女, 助理研究员, 博士研究生。

[收稿日期] 2001-05-21; [修订日期] 2001-07-27

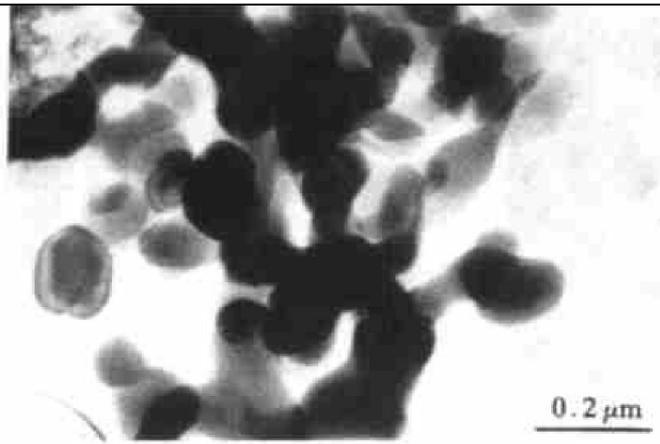


图 1 Al_2O_3 颗粒的显微组织照片

Fig. 1 TEM micrograph of Al_2O_3 particles

辨像, 该颗粒的电子衍射花样如图 2(c) 所示。观察表明, 在颗粒的中心部位的点阵排列整齐, 而在颗粒的边缘处排列错乱, 这与边缘处的厚度变化不满足晶体衍射条件有关, 也与颗粒的边缘处缺陷较多且不连续有关。这一结果可以看出在颗粒表面存在大量晶体缺陷, 为颗粒带来较大的表面活性, 这种活性有利于基体合金与颗粒的复合。

图 3 所示是亚微米复合材料中一个 Al_2O_3 颗粒的显微组织照片。其中图 3(a) 所示为其形貌像, 其长轴约为 $0.17 \mu\text{m}$, 短轴约为 $0.1 \mu\text{m}$ 。颗粒的晶格像十分完整(颗粒边缘处的缺口为成分测试时电子

束入射所致)。标定为沿着 Al_2O_3 颗粒的 $[11\bar{2}6]$ 晶向的衍射。虽然 Al_2O_3 颗粒在低倍下为近球形, 但在高分辨电镜下观察可以看到其边缘是由一些短线构成的, 每一个短线为一个晶面, 对各个晶面的标注如图 3(a) 所示, 这些晶面的角度差在 $15^\circ \sim 30^\circ$ 之间, 每个晶面的宽度大约是在 $30 \sim 80$ 个原子面间距。

从 Al_2O_3 颗粒形成的过程上分析, 颗粒的外表面总是倾向于具有最小的表面能, 晶体中各个晶面原子排列的密度不同造成了晶体表面能具有各向异性的特点。因此, 晶体为了达到能量最低的平衡形貌, 其表面由低指数的密排面构成的趋势较大; 另外, 在相同体积下, 球形是所有形状中表面积最小的形状, 因此, 形成球形是晶体在生长过程中的趋势。这就造成了实际晶体的表面往往不与密排面重合, 而是由呈一定角度的晶面组成的情况, 此时为了降低总表面能, 在表面上有形成台阶式结构的倾向。图 3(b) 所示为图 3(a) 局部的高分辨照片, 在图 3(c) 中示意地画出了由 $(\bar{1}100)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 两个晶面构成台阶状结构形成的 $(\bar{2}021)$ 晶面, 虽然对于六方结构的晶体, $(\bar{1}100)$ 晶面并不是原子密度最大的密排面, 但它却是仅次于 (0001) 的密排面, 由它和 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 晶面构成的一系列小台阶状结构有利于表面能量降低。

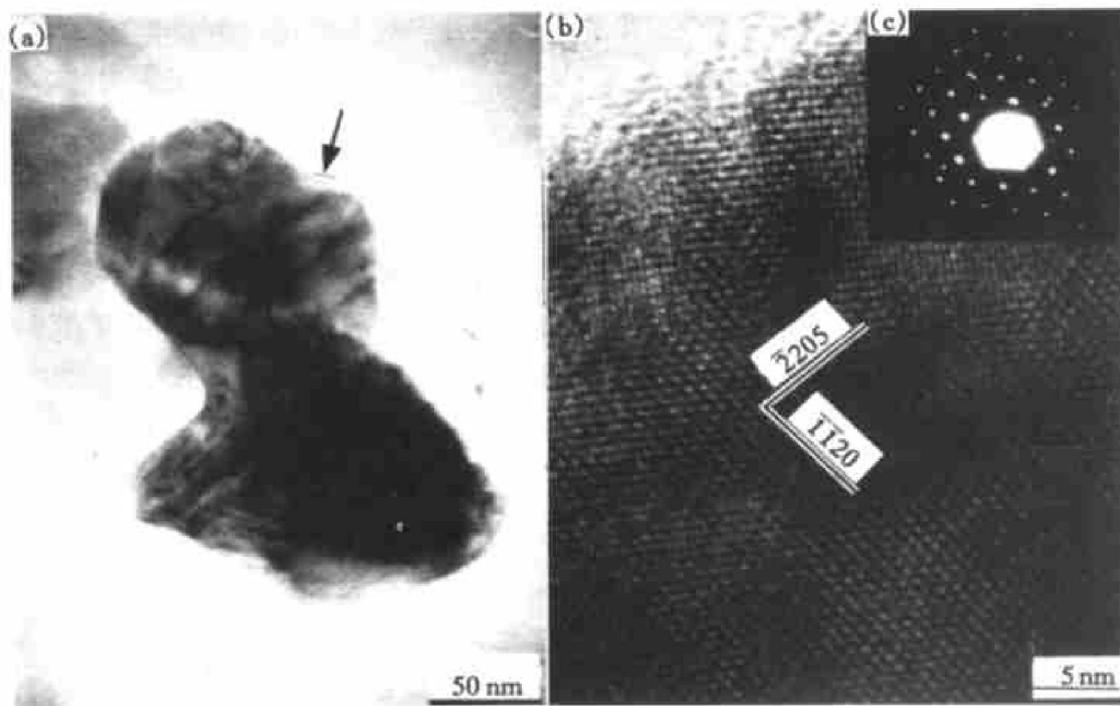


图 2 Al_2O_3 粉体的显微组织照片

Fig. 2 Microstructures of Al_2O_3 powders

(a) —Low-magnification TEM micrograph; (b) —HREM image; (c) —Electron diffraction pattern

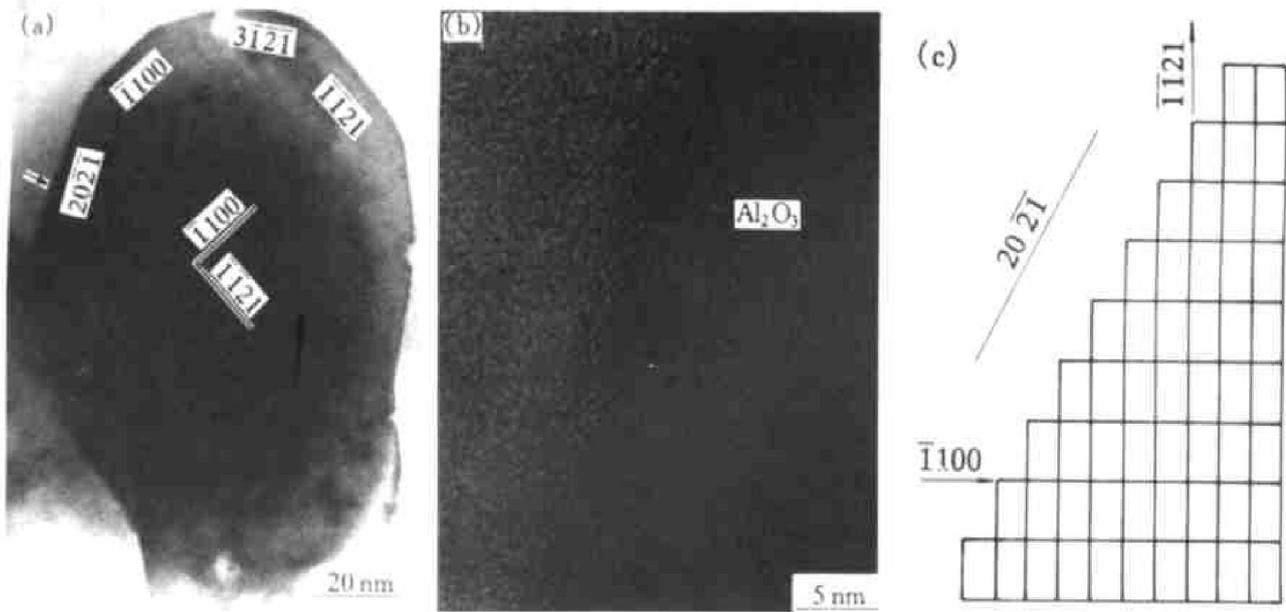


图 3 Al₂O₃ 颗粒的显微组织照片

Fig. 3 Microstructures of Al₂O₃ particles

(a) —Low-magnification TEM micrograph; (b) —HREM image; (c) —Schematic diagram showing stepped structure

2.2 亚微米级 Al₂O_{3p}/1070Al 复合材料的界面

大量透射电镜观察表明，体积分数为 30% 的 0.15 μm 的 Al₂O_{3p}/Al 复合材料中颗粒在基体中的分布很均匀，且由于颗粒细小弥散，体积分数较高，复合材料中颗粒间距很小，大约为 80~150 nm，颗粒与铝基体之间的结合状况良好，如图 4 所示。

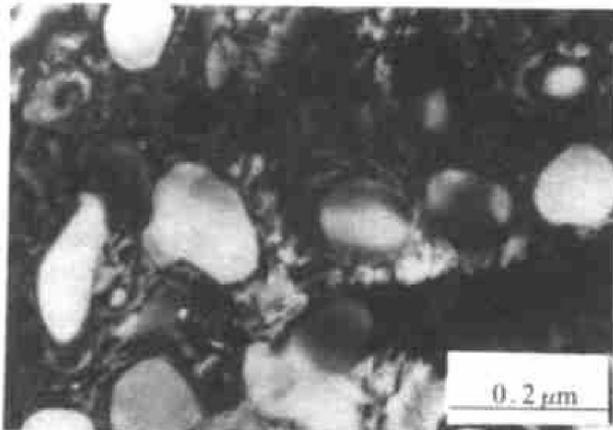


图 4 0.15 μm Al₂O_{3p}/Al (φ_f= 30%) 复合材料的显微组织照片

Fig. 4 TEM micrograph of 0.15 μm Al₂O_{3p}/Al (φ_f= 30%) composites

图 5 所示为 Al₂O_{3p}/1070Al 复合材料沿着铝基体的 <110> 晶向和 Al₂O₃ 颗粒的 <1126> 晶向的 HREM 相，可以看到较好的界面结合。通常，金属基复合材料的界面上，除了弥散分布的界面相之外，大部分是不含任何界面相的干净界面，即增强

体和基体合金直接结合的界面，实验中 Al₂O_{3p}/1070Al 复合材料即为这种直接结合界面。从图 5 (b) 电子衍射花样的标定可知，在亚微米复合材料的增强体和基体中存在下述位向关系：

$$\{110\}_{Al} \parallel \{\bar{1}100\}_{Al_2O_3}; \langle 110 \rangle_{Al} \parallel \langle 11\bar{2}6 \rangle_{Al_2O_3}$$

由于 Al 的 {220} 晶面间距为 0.143 1 nm，而 Al₂O₃ {1100} 晶面间距为 0.412 1 nm，前者的 3 倍面间距与后者的错配仅为 4%，从晶体学结构来看这是一种非常有利的晶体学位向关系。

对 Al₂O₃ 颗粒的微观结构的观察与分析表明，颗粒的表面是一个多面体，而每一个晶面上几乎都可以看成是由较为密排的晶面拼成的台阶状的结构形成的，这种台阶式结构为铝液的形核创造了极为有利的能量条件。在金属-陶瓷构成的系统中，存在大量的金属/陶瓷界面，通常，为使界面能最小，金属和陶瓷的低能密排面和密排方向在界面两侧互相结合。而在压铸法制备 Al₂O_{3p}/Al 复合材料过程中，由于颗粒十分细小，且体积分数较高，使得颗粒之间的间距狭窄，不利于铝液独立形核；又由于亚微米颗粒表面活性较大，易于成为异质形核的核心，因此如果液态铝在 Al₂O₃ 颗粒表面，非匀质形核将大大降低形核功。

按晶体生长理论来推断液态铝在 Al₂O₃ 颗粒表面形核时首先形成一条铝原子列，该原子列在颗粒表面的形成位置可以从能量角度来确定。一般地，根据能量最低原则，首先结晶的原子列应该是原子

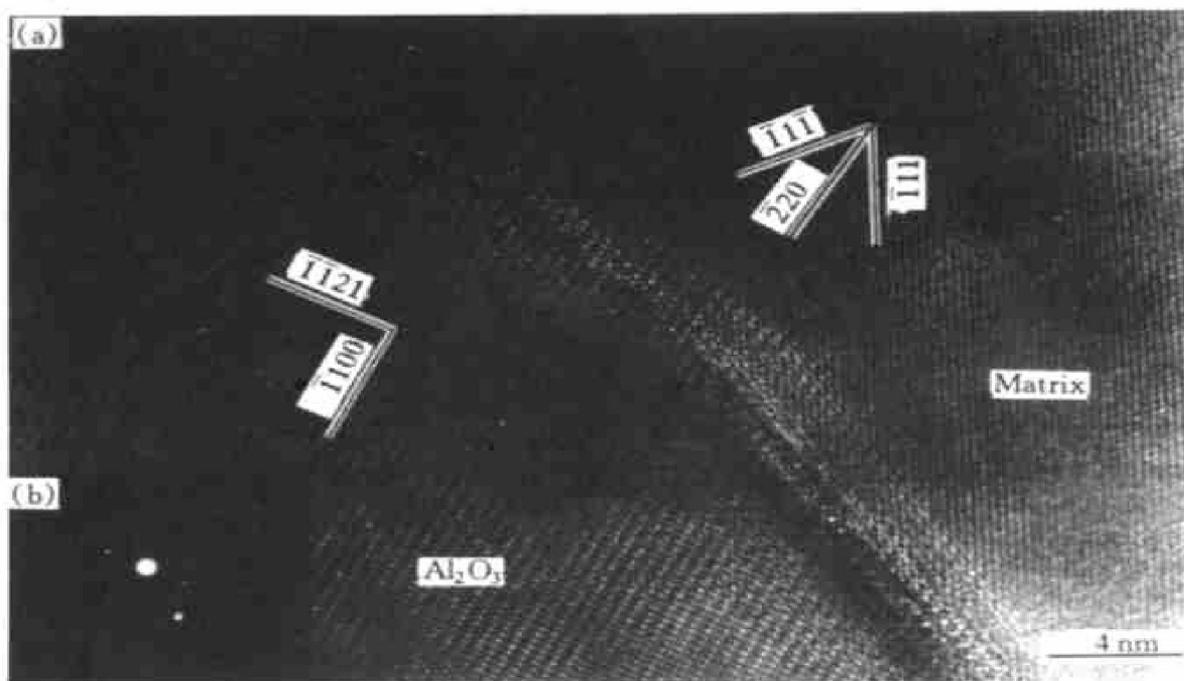


图 5 亚微米级 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的界面 HREM 相

Fig. 5 HREM image at interface of sub-micron $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites

(a) —HREM image at interface; (b) —Corresponding electron diffraction pattern

密排晶向, 首先形成的面应该是原子密排晶面。 Al_2O_3 是六方结构, 点阵常数为 $a = 0.4758 \text{ nm}$, $c = 1.2991 \text{ nm}$; 铝是面心立方结构, 点阵常数为 $a = 0.404 \text{ nm}$, 两者在 a 轴的点阵常数相差不大。对于铝而言, 原子比较密排的晶面有 $\{111\}$, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 。由此, 图 5 中界面形成的过程遵循以下规律: 首先铝以氧化铝为基底形成一个原子列, 从上述分析可知, 所观察到的 Al_2O_3 界面是以 $(\bar{1}100)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 晶面构成的台阶, 这两组晶面中 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 晶面能量相对较高, 高能量的外表面更易吸附外来原子, 以使其表面能降低, 所以铝原子优先在 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 上堆积。因此, 该界面的形成过程为: 铝原子以 Al_2O_3 的 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 晶面为基底, 首先沿着与 Al_2O_3 的 $[11\bar{2}6]$ 晶向平行的 $[01\bar{1}]$ 晶向形成一个原子列, 接着平行于 Al_2O_3 的 $(\bar{1}\bar{1}21)$ 晶面形成 $(00\bar{1})$ 晶面。铝液在 Al_2O_3 表面形核、长大是亚微米级 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料出现位向关系的主要原因。

3 结论

1) 粒径在 $0.08 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 之间近球形的 Al_2O_3 颗粒表面是由一些小角度差的晶面拼成的多面体, 多面体的各个小晶面可以近似看作是由密排面沿着密排方向形成的台阶构成的, 颗粒内部的晶格点阵

完整。

2) 体积分数为 30% 的 $0.15 \mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1070Al}$ 复合材料的界面结合良好, 为直接结合型; $0.15 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 与铝的界面存在的位相关系为:

$$\{110\}_{\text{Al}} \parallel \{\bar{1}100\}_{\text{Al}_2\text{O}_3}; \langle 110 \rangle_{\text{Al}} \parallel \langle 11\bar{2}6 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

[REFERENCES]

- [1] Clyne T W, Withers P J. An introduction to metal matrix composites [Z]. Cambridge: The Press syndicate of University of Cambridge, 1993. 243– 246.
- [2] 秦蜀懿, 张国定. 改善颗粒增强金属基复合材料塑性和韧性的途径与机制 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 621– 629.
QIN Shuyi, ZHANG Guoding. Methods and mechanisms to improve ductility and toughness of particle reinforced metal composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2000, 10(5): 621– 629.
- [3] Baik K H, Lee G C, Ahn S. Interface and tensile behavior of squeeze cast AC8A- Al_2O_3 composite [J]. Scr Metall et Mater, 1994, 30(2): 235– 239.
- [4] Lee J C, Lee J I, Lee H I. Methodologies to observe and characterize interfacial reaction products in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ and SiC_p/Al composites —using SEM, XRD, TEM [J]. Scripta Materialia, 1996, 35(6): 721– 726.
- [5] Mogilevsky R, Bryan S R, Wolbach W S, et al. Reactions at the matrix/reinforcement interface in aluminum alloy matrix composites [J]. Materials Science and Engi-

- neering, 1995, A191: 209– 222.
- [6] Hong S K, Won C W, Shin D H, et al. Interfacial microchemistry and microstructure of AlMg-Si alloy matrix composites reinforced with Al₂O₃ particulates [J], Scripta Materialia, 1997, 36(8): 883– 889.
- [7] Fan T, Shi Z, Zhong D, et al. The interfacial reaction characteristics in SiC_p/Al composite above liquidus during remelting [J]. Mater Sci Eng A. 1998, 257: 281– 286.
- [8] WU Gao-hui, Norio N, Takahashi T, et al. Fabrication of Al₂O_{3p}/6061 particles composite materials by squeeze exhaust casting [J]. J Japan Institute of Light Metals, 1994, 44(8): 421– 426.
- [9] WU Gao-hui, MA Serlin, ZHAO Yong-chun, et al. Suppression effect of fine Al₂O₃ particulates on aging kinetics in a 6061 matrix composite material [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 8: 818– 821.
- [10] 赵永春, 武高辉. 亚微米级 Al₂O_{3p}/6061Al 复合材料的断裂行为 [J]. 复合材料学报, 1998, 15(3): 27– 31.
- ZHAO Yong-chun, WU Gao-hui. Fracture behavior of 6061Al alloy matrix composites reinforced with sub-micron Al₂O₃ Particulates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 15(3): 27– 31.
- [11] 武高辉. 亚微米颗粒与铝合金的复合工艺 [P]. CN 94114284. X.
- WU Gao-hui. A Technology Compounding the Sub-Micro Particles and Aluminum Alloy [P]. CN 94114284. X.

Microstructural of sub-micron Al₂O₃ particles and interfacial characteristic of Al₂O_{3p}/1070Al composites

JIANG Long-tao¹, WU Gao-hui¹, SUN Dong-li¹, ZHANG Qiang¹, Norio Kouno²

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Chiba Institute of Technology, Narashino-shi, Chiba, Japan)

[Abstract] The microstructure of 0.15 μm spherical Al₂O₃ particles and the interface of Al₂O_{3p}/1070Al composites were investigated by TEM and HREM. The results show that Al₂O₃ particles are polyhedrons constructed by planes between which angles are small. And the planes of polyhedrons exhibit stepped structure formed by the closed-packed planes along the closed-packed direction. The interface between the 1070Al matrix and Al₂O₃ reinforcements is well bonded and free from interfacial reaction products. Because of the stepped structure of Al₂O₃ particles, some preferential crystallographic orientation relationships between aluminum matrix and Al₂O₃ particles were observed.

[Key words] interface; Al₂O_{3p}/Al; metal matrix composites; Al₂O₃

(编辑 龙怀中)