

Al₂O₃/Al 纳米复合材料的强化机制*

丛洪涛 杨志卿 贺连龙 卢柯

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要 将含氢等离子蒸发法制备的 Al₂O₃/Al 纳米复合粉末冷压成直径为 25 mm、厚度为 2 mm 的块材, 并通过 620 ℃, 40 min 热烧结和变形量为 55% 的冷轧形变处理使样品的相对密度达到 99%。对高致密 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的拉伸实验表明: 其屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和断裂强度 σ_b 分别为粗晶 Al 的 12—16 倍和 5—6 倍, 延伸率 δ 比同质冷轧粗晶 Al 约高 28%。表征了 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的结构和热稳定性, 研究了晶粒细化的强化效应、非晶 Al₂O₃ 弥散增强和冷变形加工硬化等对材料强度的影响。探讨了 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的强化机制。

关键词 Al₂O₃/Al 纳米复合材料, 拉伸性能, 强化机制

中图分类号 TB331

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)03-0320-05

STRENGTHEN MECHANISM OF Al₂O₃/Al NANO-COMPOSITE

CONG Hongtao, YANG Zhiqing, HE Lianlong, LU Ke

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: CONG Hongtao, associate professor, Tel: (024)23971863, E-mail: htcong@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.59971055 and 50071059)

Manuscript received 2002-12-23, in revised form 2003-01-07

ABSTRACT Al₂O₃/Al nano-powders prepared by plasma evaporation method were compacted at room temperature into disc-shape samples with a dimension of dia. 25 mm×2 mm. The samples were sintered at 620 ℃ for 40 min and then cold-rolled, a high relative density of 99% was achieved. The results of tensile test on the Al₂O₃/Al nano-composite show a high yield strength of $\sigma_{0.2}$ and a high breaking strength of σ_b , which are 12-16 times and 5-6 times that of annealed coarse-grained Al, respectively. The microstructure and thermal stability of the composite were studied. The effects of nanocrystalline matrix, the content of amorphous Al₂O₃, and cold deformation on the mechanical properties of the composite were discussed.

KEY WORDS Al₂O₃/Al nano-composite, tensile property, strengthen mechanism

纳米相增强铝基复合材料是近年迅速发展起来的一种新型材料, 它集纳米材料和复合材料的特性于一身, 表现出优异的理化和力学性能^[1,2], 目前只做到增强相是纳米级的, 而基体仍为普通多晶体, 这无疑限制了此类材料力学性能的进一步提高。

对于普通多晶体材料, 晶粒细化是提高材料综合力学性能的有效途径。当晶粒尺寸细化至纳米量级时, 其综合力学性能是否会大幅度提高? 纳米金属 Cu 室温超塑延展性的发现更使这一问题成为研究热点^[3]。关于纳米材

料强化和变形机理已有许多报道^[4,5]。如果是晶内位错运动变形机制占主导地位, 则晶粒细化的强化可通过 Hall-Petch 关系定量估算, 变形过程中的位错塞积会产生加工硬化, 但是由于纳米材料的晶粒细小, 晶粒内位错增殖和运动困难, 大量的原子处于晶界上, 显然, 忽略晶界行为(即单一的位错理论)是不合适的; 如果是晶界滑移变形机制占主导地位, 则纳米材料极有可能存在低温超塑性。目前, 对纳米材料强度的晶粒尺寸效应相关的实验研究尚少见报道。

据文献[6—9]报道, 纳米金属 Pd, Ag, Au 的拉伸强度较普通粗晶材料约提高 3—5 倍, 但塑性很低(只有 1%—2%)。关于纳米 Al 的拉伸性能报道甚少, Bonetti 等人^[10]给出的纳米 Al(实际是一种纳米 Al/Al₂O₃ 复合材料)的拉伸强度基本相当于普通退火粗晶 Al 的强度水

* 国家自然科学基金资助项目 59971055 和 50071059

收到初稿日期: 2002-12-23, 收到修改稿日期: 2003-01-07

作者简介: 丛洪涛, 男, 1959 生, 副研究员

平，延伸率也仅为 1%。

纳米 Al 粉体极易发生钝化，从而在金属 Al 晶粒表面形成一层非晶 Al₂O₃ 膜 [11,12]。这虽然对获得纯净的纳米 Al 粉不利，但也是原位合成纳米 Al 及其 Al₂O₃ 复合材料的一种很好的方法。在由纳米 Al 粉体制得的块体纳米 Al/Al₂O₃ 复合材料中，由于包裹着金属 Al 晶粒的非晶 Al₂O₃ 膜外壳的熔点和强度远高于 Al，故使纳米 Al 具有很好的热稳定性 [13,14]，同时对纳米 Al 也可起到弥散增强作用。

本文作者 [15] 曾通过蒸发冷凝和冷压的方法制备出纳米 Al 块体材料样品，并通过适当热处理和变形处理进一步提高其致密度，获得了高致密纳米 Al 材料优异的拉伸性能，但对材料性能与微观结构的关系尚缺乏深入研究。

本文研究了高致密 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的拉伸性能以及结构与性能的关系，研究了非晶 Al₂O₃ 膜对该纳米复合材料热稳定性的影响，研究了晶粒细化的强化效应、非晶 Al₂O₃ 弥散增强和冷变形加工硬化等对材料强度的影响，以揭示 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的强化机制。

1 实验方法

1.1 样品制备

1.1.1 热烧结样品 用纯度为 99.85% 的普通纯 Al 作为原始蒸发料，用活性氢等离子蒸发法制备出 Al₂O₃/Al 纳米复合粉体。分别将纳米复合粉体和粒径为 70 μm 的市售 Al 粉体在 100 t 压机上以 1.42 GPa 压力冷压成直径为 25 mm，厚度为 2 mm 的坯料（以下简称冷压样品）。冷压纳米 Al 再经 540—635 ℃真空热处理 40 min，两面用粒度为 1 μm 的金钢石研磨膏抛光，最后线切割成总长为 25 mm 的拉伸试样，标距区长为 10 mm，宽为 4 mm，厚为 2 mm，标距区与夹头间距为 4 mm。制备纳米晶热烧结样品。

1.1.2 冷轧样品 将冷压样品经 620 ℃，40 min 热处理后，室温冷轧成厚为 1 mm，长轴直径为 40 mm 的薄板；并对铸态粗晶 Al 也进行同样的冷变形处理。对轧后样品进行不同温度的退火处理，最后线切割成狗骨形拉伸试样，其总长为 25 mm，标距长为 10 mm，宽为 4 mm，厚为 1 mm。分别制备出纳米晶 Al，粉末粗晶 Al 和铸态粗晶 Al 3 种冷轧样品。

1.2 实验方法

用 X 射线衍射峰宽化分析结合 TEM 观察确定纳米 Al 晶粒和颗粒尺寸。

用气体分析法测定氧元素含量，根据氧含量计算 Al₂O₃ 含量。

用形状 - 质量法测定冷压坯和冷变形前后的样品密度，理论密度根据 Al 和 Al₂O₃ 两相混合定律计算得到。

在 AG 5000(Shimazu) 电子拉伸机上对纳米晶和粗晶 Al 试样做单向拉伸，应变速率为 10⁻⁴ s⁻¹。

结构观察采用 JEM 2010 高分辨电镜，加速电压为 200 kV。样品用离子减薄的方法获得。用 JSM-6301F 型 SEM 电镜观察试样的断口形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 材料的组织结构与热稳定性

工业纯 Al 在 180 ℃晶粒尺寸明显长大，Al 合金在 320 ℃晶粒尺寸也开始长大。据文献 [13] 报道，由于有完整的非晶 Al₂O₃ 将 Al 晶粒包裹起来从而限制了 Al 晶粒的长大，因而 Al₂O₃/Al 纳米复合材料具有极好的热稳定性，即使在 1000 ℃以上块体材料的形状也未改变。

图 1a 是制备态 Al/Al₂O₃ 复合颗粒的透射电镜像，图 1b 是对颗粒尺寸统计的结果。图 2 是相应的高分辨像，从图 1a, 2 可见，颗粒呈球状，晶粒表面覆盖一层厚度约为 5 nm 的非晶 Al₂O₃ 膜。本工作所做的 XRD 分析表明，制备态 Al₂O₃/Al 纳米复合颗粒 Al 晶体的平均晶粒尺寸为 60 nm，与电镜观察结果 (78 nm) 基本一致。由粉体压制的块材经 620 ℃，2.5 h 热处理后，晶粒大

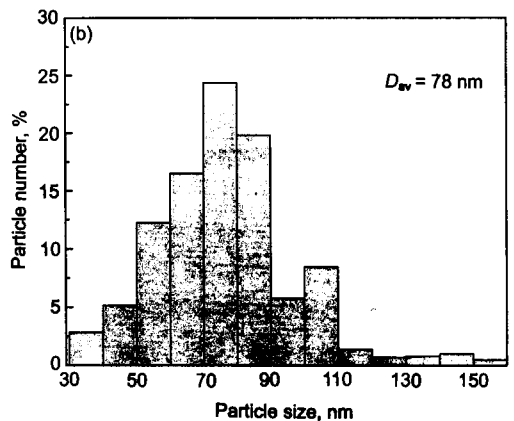
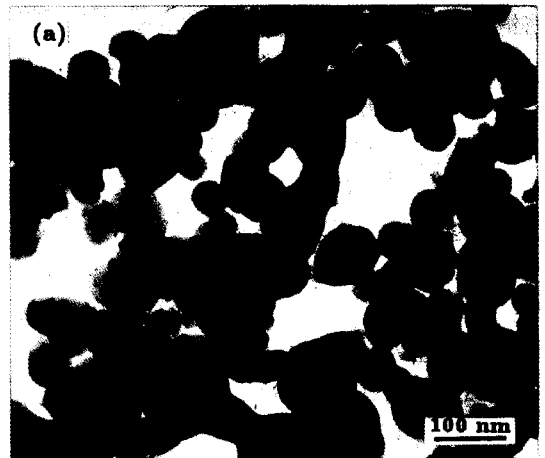


图 1 制备态 Al₂O₃/Al 复合颗粒形貌及粒度分布

Fig.1 TEM morphology (a) and particle size distribution (b) obtained from Fig.1a for as-prepared Al₂O₃/Al powders

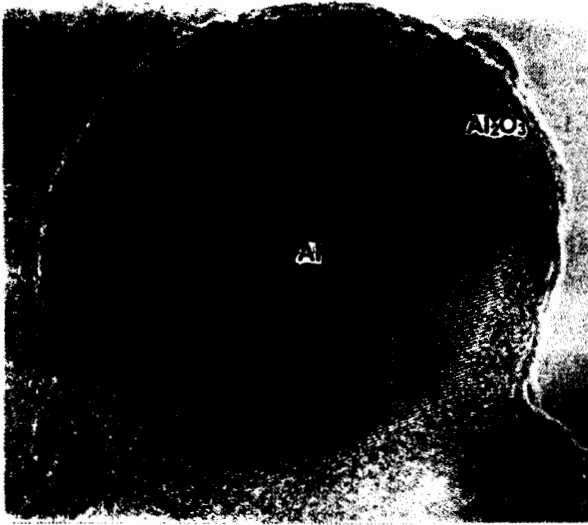


图 2 Al₂O₃/Al 复合颗粒的高分辨像
Fig.2 HREM image of Al₂O₃/Al particle

小基本保持原始粉体的晶粒尺寸。透射电镜观察和 XRD 分析结果表明, 晶粒尺寸均小于 100 nm。

Yang 等人^[14]的研究表明: 在 550 °C 退火 40 min 的样品中, 晶粒仍为球状, 表面非晶 Al₂O₃ 膜完整无损。当退火温度超过 570 °C 后, 由于金属 Al 的热膨胀率比陶瓷相 Al₂O₃ 的大, 随着温度的升高, Al₂O₃ 外壳中的拉应力越来越高, 球状晶粒基本消失, 个别 Al 晶粒尺寸增至 100—200 nm。非晶 Al₂O₃ 膜变成碎片, 阻碍了 Al 原子的扩散和晶界迁移。Al 晶粒长大的主要驱动力是界面能的降低, 当由界面减少提供的驱动力不足以克服 Al₂O₃ 碎片对 Al 晶界的钉扎作用时, Al 晶粒不再长大。另一方面, Al 原子又不能穿越 Al₂O₃, 实现 Al 晶粒的长大。与粗晶材料一样, 杂质或第二相也能阻碍纳米材料中晶粒的长大, 从而提高材料的热稳定性, Al 晶粒平均尺寸仍小于 100 nm。

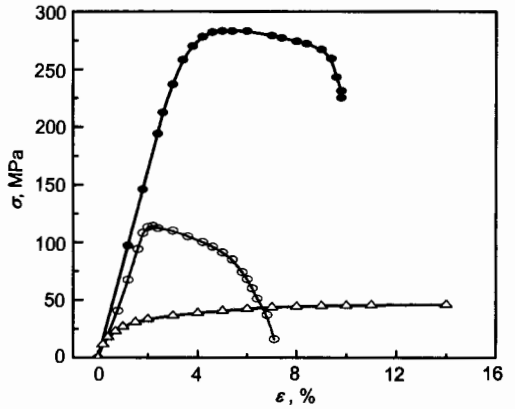


图 3 Al₂O₃/Al 纳米复合材料和粗晶 Al 的应力 - 应变曲线
Fig.3 Stress-strain (σ - ϵ) plots for cold-rolled nano Al₂O₃/Al composite (●), cold-rolled Al with coarse grain (○) and as-cast coarse-grained Al (△)

2.2 拉伸性能和断裂特征

Al₂O₃/Al 纳米复合材料拉伸试样的应力 - 应变 (σ - ϵ) 曲线, 明显存在着塑性变形过程 (图 3), 宏观断口与力轴呈 45° 角, 为典型的剪切断口 (图 4a)。SEM 观察表明断口呈韧窝状, 为典型的塑性断裂 (图 4b)。

Al₂O₃/Al 纳米复合材料室温拉伸性能见表 1。从表可见, 其冷变形纳米晶 Al 具有较高的强度和塑性: 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和断裂强度 σ_b 分别为粗晶 Al^[16] 的 12—16 倍和 5—6 倍; 延伸率 δ 为 7.7%, 比冷轧铸态粗晶 Al ($\delta=6.0\%$) 约提高 28%。

2.3 基体晶粒细化的强化效应

由图 1 可见, 虽然纳米 Al 基体的大多数晶粒尺寸在 100 nm 以下, 平均尺寸也在纳米量级, 但少数超过了 100 nm。特别是在 570—620 °C 退火处理 40 min 后, 样品的微观组织结构发生变化, 球状颗粒基本消失, 个别 Al 晶粒尺寸长大至亚微米量级。

图 4 显示的剪切断口表明, 存在由位错滑移引起的塑

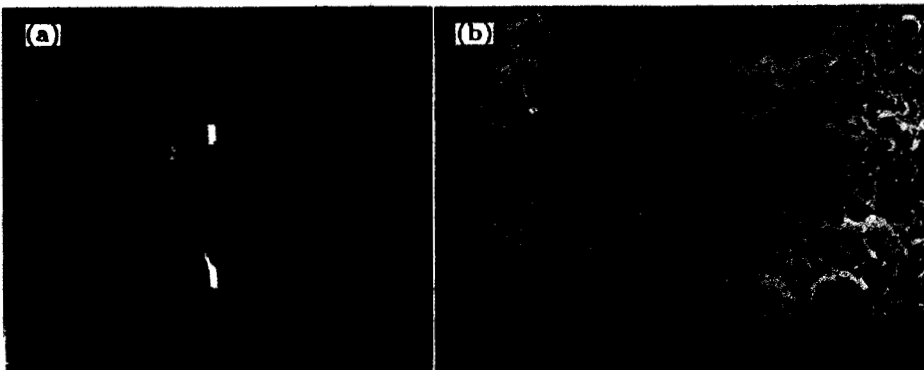


图 4 Al₂O₃/Al 纳米复合材料拉伸试样宏观断口及 SEM 断口形貌
Fig.4 Macroscopic appearance (a) and SEM image of tensile fracture surfaces (b) for nano Al₂O₃/Al composite

表 1 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的室温拉伸性能
Table 1 tensile properties of nano Al₂O₃/Al composite and coarse grain Al at room temperature

Sample	Sintering condition	Relative density, %	$\sigma_{0.2}$, MPa	σ_b , MPa	δ , %
Sintered nano-Al	540 °C, 40 min	96.5		119	1.0
	570 °C, 40 min	96.6		199	1.2
	600 °C, 40 min	96.7	257	262	1.6
	620 °C, 40 min	97.4	244	257	4.0
	635 °C, 40 min	98.0	264	275	4.0
Cold-rolled sintered nano-Al	620 °C, 40 min	99.0	250	284	7.7
As-cast coarse-grained Al	Annealed	100		53	36.4
(this work)	Cold-rolled Annealed	100		114	6.0
Coarse-grained Al [16]	Annealed	100	15—20	40—50	50—70

性变形. 在应力作用下, 位错源被激发产生位错, 当位错运动到晶界时受到阻碍产生位错塞积, 塞积的位错群对晶界产生一种应力, 当这种应力足够大时, 便可激发启动邻近晶粒的位错源使之也产生位错运动. 按照 Hall-Petch 关系 (对于尺寸大于 100 nm 的晶粒可能适用), 纳米材料的强度应远高于普通多晶材料. 在 Al₂O₃/Al 纳米复合材料中, 晶界所占的体积分数远大于普通粗晶材料, 位错在这种材料中运动受到的阻力更大, 故要使这种材料产生塑性变形, 必须施加更大的应力. 此外, 由于大量的原子处于晶界上, 忽略晶界行为的单一位错理论不再合理. 虽然, 纳米材料的强度不能用 Hall-Petch 关系定量评估, 但是纳米材料强度很高已为许多实验普遍证实. 用超细粉冷压合成的纳米金属 Cu, Pd, Ag 和 Au 样品 [6-9], 其拉伸强度较普通粗晶材料提高了 3—5 倍.

2.4 Al₂O₃ 的弥散强化

影响 Al₂O₃ 强化效果的因素有非晶 Al₂O₃ 相的强度和韧性、相含量、相形貌和相分布等.

Al₂O₃ 抗拉强度为 420 MPa, 故可推断非晶 Al₂O₃ 膜的强度远高于普通粗晶 Al 的强度. 对于 Al 基材料而言, 弥散分布的非晶 Al₂O₃ 纳米碎片是比较理想的增强材料. 采用气体分析法测定 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的氧含量 (质量分数) 为 3.0%—3.2%, 即可计算出 Al₂O₃ 的平均含量 (质量分数) 约为 6.6%.

表 1 表明, 在 570 °C 以下温度退火处理的样品拉伸性能极低, 这是因为晶粒表面的氧化壳完好, 晶粒仍为球状, 与冷压态样品的完全一致 [14]. 晶界主要是由 Al₂O₃ 或 Al₂O₃+Al 构成的脆性晶界, 晶粒之间的界面结合薄弱, 晶粒间受力和变形难以协调, 样品过早发生沿晶断裂.

620 和 635 °C 热处理样品具有良好的拉伸性能, 这与退火后非晶 Al₂O₃ 膜变成碎片, 形成了大量的 Al-Al 晶界 [14] 有关.

620 °C, 40 min 处理后的冷轧变形, 可焊合样品中孔洞、裂纹等缺陷, 使样品的相对密度提高了 1.6%. 更重要的是变形处理使非晶 Al₂O₃ 膜进一步破碎, 并弥散分

布于基体中, Al 晶粒可以相互接触形成更多的 Al-Al 晶界. 弥散分布的氧化物碎片既起到了阻碍 Al 晶粒长大的作用, 又产生弥散增强纳米 Al 基体的效果, 特别是非晶 Al₂O₃ 膜进一步碎化和弥散可显著提高 Al₂O₃/Al 纳米复合材料的塑性. 从表 1 可知: 其延伸率 δ 为 7.7%, 比冷轧粗晶 Al 提高 28%, 比未经冷变形的冷压纳米晶 Al (只进行 620 °C, 40 min 烧结) 高出近 1 倍.

2.5 冷变形强化

对于普通多晶体材料, 变形强化源于运动位错的塞积, 是强化单相金属材料 (不能通过热处理强化) 的重要途径. 由于纳米材料晶粒细小, 位错行为对变形过程的贡献减小, 故表现出较小的变形强化效应. 在特定应力条件下或对于理想纳米材料, 变形强化效应可能消失 [10].

图 5 为冷轧后经不同温度退火处理的 Al₂O₃/Al 纳米复合材料拉伸曲线. 55% 的冷形变量所造成的硬化仅使强度提高了约 8% (450 °C 回火视为完全消除加工硬化). 而同质粗晶 Al ($\sigma_b=53$ MPa) 为 115%.

2.6 晶粒细化的强化与弥散强化

Al₂O₃/Al 纳米复合材料、粉末冶金法制备的粗晶 Al (简称粉末粗晶 Al) 和铸态粗晶 Al 经过相同参数的冷变

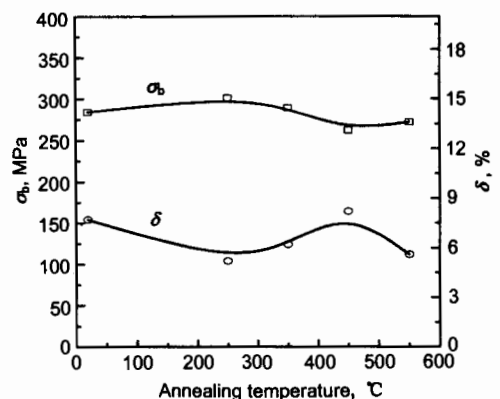


图 5 冷轧后退火处理的 Al₂O₃/Al 纳米复合材料拉伸性能
Fig.5 The tensile properties of as-rolled nano Al₂O₃/Al annealed at different temperatures

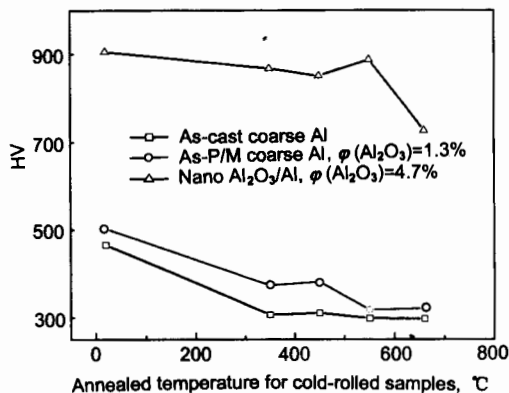


图 6 3 种冷轧铝材料的硬度 - 温度曲线

Fig.6 Hardness (HV) vs temperature for 3 kinds of Al materials cold-rolled (content of Al_2O_3 being volume fraction), $\phi(\text{Al}_2\text{O}_3)$)

形处理, 再经 660 °C, 90 min 再结晶后, 三者的致密度相近 (均大于 98%), 两种粗晶 Al 的晶粒尺寸相近. 图 6 表明, 由于粉末粗晶 Al 中含有体积分数为 1.3% 的 Al_2O_3 (氧的质量分数为 0.93%), Al_2O_3 膜的弥散强化使粉末法粗晶 Al 的硬度较铸态粗晶 Al 的硬度增加, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料中 Al_2O_3 的体积分数达到 4.7% (氧的质量分数为 3.1%), 因晶粒尺寸效应和弥散强化的双重作用, 故其硬度约为粗晶 Al 的 3 倍.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料基本符合混合定律的条件:

(1) 宏观上是均质的, 不存在内应力; (2) Al 和 Al_2O_3 是均质的各向同性及线弹性的; (3) Al 和 Al_2O_3 之间粘结牢靠无空隙, 不产生相对滑移. 因此, Al_2O_3 膜的弥散强化可参考混合定律定性评估. 粗略估算: Al_2O_3 的体积分数为 0 时, 硬度 HV 为 300; Al_2O_3 的体积分数为 1.3% 时, 硬度 HV 为 320. 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的复合材料中, Al_2O_3 的体积分数为 4.7%, 硬度 HV 应为 370 左右, 比无 Al_2O_3 的铸态粗晶 Al 的 HV 值高 73. 估算表明, Al_2O_3 膜对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料弥散强化的贡献率约为 1/7.

图 6 表明, 当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的晶粒尺寸由 200 nm (660 °C 退火) 细化到 100 nm (550 °C 退火) 时, 复合材料的硬度约提高了 20%, 可见晶粒尺寸因素对

纳米复合材料的强度有重要影响. 采用超细粉末冷压法制备的单质纳米 Pd, Au 和 Ag 样品的拉伸结果 [6-9] 亦可证明此结论.

3 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗拉强度 σ_b 分别为粗晶 Al 的 12—16 倍和 5—6 倍, 延伸率 δ 比冷轧粗晶 Al 提高 28%.

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 纳米复合材料的高强度主要源于纳米晶的尺寸效应和 Al_2O_3 的弥散增强作用, 晶粒尺寸的强化贡献率最大.

参考文献

- [1] Cui C X, Wu R J. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 101 (崔春翔, 吴人洁. 金属学报, 1996; 32: 101)
- [2] Sun X C, Sun X K, Wei W D. *Chin Sci Bull*, 1998; 43: 642 (孙向成, 孙秀魁, 魏文铎. 科学通报, 1998; 43: 642)
- [3] Lu L, Sui M L, Lu K. *Science*, 2000; 287: 287
- [4] Schiøtz J, Di Tolla F D, Jacobsen K W. *Nature*, 1998; 391: 561
- [5] Yip S. *Nature*, 1998; 391: 532
- [6] Nieman G W, Weertman J R, Siegel R W. *J Mater Res*, 1991; 6: 1012
- [7] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. *Acta Mater*, 1997; 45: 4019
- [8] Zhang H F, Wu X J, Du L G, Wang Y Q, Li Z Q. *4th Int Conf Nano, Mater*, Book of Abstracts, June, 14-19, Stockholm, 1998: 258
- [9] Lu K, Lu L. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 785 (卢柯, 卢磊. 金属学报, 2000; 36: 785)
- [10] Bonetti E, Pasquini L, Sampaolesi E. *NanoStruct Mater*, 1997; 9: 611
- [11] Sánchez-López J C, González-Elips A R, Fernández A. *J Mater Res*, 1998; 13: 703
- [12] Eckert J, Holzer J C, Ahn C C, Fu Z, Johnson W L. *NanoStruct Mater*, 1993; 2: 407
- [13] Sánchez-López J C, Fernández A, Conde C F, Conde A, Morant C, Sanz J M. *NanoStruct Mater*, 1996; 7: 813
- [14] Yang Z Q, He L I, Chen J, Cong H T, Ye H Q. *J Mater Res*, in press
- [15] Sun X K, Cong H T, Sun M, Yang M C. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 1017
- [16] Murray G T, Lograsso T A. *Metals Handbook*. Vol.2, 10th ed., Materials Park, OH: ASM International, 1990: 1100