

预制体浸渗法苧麻纤维织物遗态结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料的制备及其性能研究

李笑然¹ 王俊勃^{1*} 胡新煜¹ 姜凤阳² 王 蒙¹

(1.西安工程大学材料工程学院,西安 710048;2.西北工业大学材料科学学院,西安 710072)

摘 要 采用预制体浸渗法制备苧麻纤维织物遗态结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱分析仪研究复合材料的物相组成及微观形貌,并进行拉伸试验研究。结果表明: Al_2O_3 陶瓷预制体完整地保留了苧麻纤维织物遗态结构,经氧化浸渍形成了由 CuO 和偏铝酸亚铜(CuAlO_2)包覆 Al_2O_3 为组织特征的柱状铆接结构。经 1020°C 还原烧结,Cu 相与本体 Al_2O_3 相和析出 CuAlO_2 相共融互渗,形成了由 Cu 保护层覆盖、以交叉片状组织($\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CuAlO}_2$)为内衬的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料,其拉伸强度为 10.73MPa。

关键词 预制体浸渗法,苧麻纤维织物,遗态结构, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$

Preparation and property of ramie fiber fabric legacy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ with preform infiltration

Li Xiaoran¹ Wang Junbo¹ Hu Xinyu¹ Jiang Fengyang² Wang Meng¹

(1.School of Materials Engineering,Xi'an Polytechnic University,Xi'an 710048;
2.School of Materials Science,Northwestern Polytechnical University,Xi'an 710072)

Abstract The phase composition and microstructure of ramie fiber fabric legacy structure $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ composite materials with preform infiltration method were investigated by means of XRD, SEM and EDS. Tensile tests were conducted. The results showed that Al_2O_3 preform retained the complete ramie fiber fabric heritage structure. Oxidation impregnation samples formed a columnar riveted structure which tissue feature was CuO and CuAlO_2 coated Al_2O_3 . After reduction and sintering at 1020°C , the Cu phase co-melted with the bulk Al_2O_3 phase and the precipitated CuAlO_2 phase. The outer surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ was covered by Cu protective layer and the inner core was cross-sectioned ($\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CuAlO}_2$). And its tensile strength was 10.73MPa.

Key words preform infiltration method, ramie fiber fabric, heritage structure, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料力学性能和物理性能优异,其强度高、导电导热性与纯铜接近且具有良好的抗磨损和抗电弧侵蚀能力,是应用前景广阔的新型功能材料^[1-4]。按照增强相的引入方式, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料的制备方法可分为外加增强颗粒和内生增强颗粒 2 种,其中,内氧化法工艺、冷压烧结工艺和放电等离子烧结 (SPS) 工艺较为成熟,但普遍存在制备周期长、成本高的缺点^[5-10]。本研究利用苧麻纤维模板来源广泛、环境友好的特点^[11-12],采用生物模板法制备具有苧麻纤维织物遗态结构的 Al_2O_3 陶瓷预制体^[13],通过氧化浸渍和还原烧结使 Cu 与 Al_2O_3 陶瓷预制体发生浸渗反应,制备出具有苧麻

纤维织物遗态结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料^[14-15],研究了复合材料的物相组成和微观形貌,并进行了拉伸性能测试。

1 实验部分

1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料的制备

配制浓度为 0.9mol/L 的聚合氯化铝溶液,将 $100\text{mm}\times 20\text{mm}\times 3\text{mm}$ 的苧麻纤维织物骨架在室温下浸渍 12h,在干燥箱中于 60°C 干燥 24h,制得苧麻纤维织物骨架/聚合氯化铝前驱体。将该前驱体置于氧化炉在 1200°C 保温 6h,随炉冷却,通过生物模板法制得具有苧麻纤维织物遗态结构的 Al_2O_3

基金项目:国家自然科学基金(21603169);陕西省科技攻关项目(2016-GY014);西安工程大学研究生创新基金项目(CX201704)

作者简介:李笑然(1992-),男,硕士研究生,研究方向为电触头材料。

联系人:王俊勃(1966-),男,教授,硕士生导师,从事纳米电触头材料、高温钛合金研究工作。

陶瓷预制体^[13]。以质量比 $m(\text{Al}_2\text{O}_3):m(\text{Cu})=1:2.5$ 计算并称取 Cu 粉,平铺于 Al_2O_3 陶瓷预制体表面,放入氧化炉于 1130°C 保温 30min,得到氧化浸渍初始样;以质量比 $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}):m(\text{Cu})=1:2$ 计算并称取 Cu 粉,平铺于氧化浸渍初始样表面,放入氧化炉于 1130°C 保温 30min,制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样。以体积比 $V(\text{H}_2):V(\text{Ar})=1:1$ 向真空双向加压热压炉中通入 H_2 和 Ar ,还原烧结氧化浸渍试样,于 $940\sim 1060^\circ\text{C}$ 各保温 3h,随炉冷却,制得具有苧麻纤维织物遗传结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型,岛津工业管理有限公司)对试样进行物相分析与表征, Cu 靶辐射(波长 $\lambda=0.15418\text{nm}$)。测试条件:管压 40kV、管电流 40mA、步长 0.02° 、扫描速度 $6^\circ/\text{min}$ 、扫描角度 $20\sim 80^\circ$ 。

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型,日本电子株式会社)分析试样的微观组织结构。测试条件:电压 20kV、电流 $80\mu\text{A}$ 、信号接收 200s。

采用能谱分析仪(EDS, 日本电子株式会社)测试元素种类。

1.3 拉伸试验

采用电子万能试验机(SANS5105 型,美特斯工业有限公司)进行拉伸试验,依据 GB/T 1447—2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》进行拉伸性能测试,夹持标距 100mm,加载速度为 $1\text{mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样结构分析

图 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样的 XRD 谱图。由图可知,在 1130°C 保温 3min 后,形成的主要是具有铜铁矿结构、属菱方晶系的偏铝酸亚铜(CuAlO_2)相,主要的衍射晶面为(222)、(010)、(110)、(121)、(332)、(-110)、(343)、(231)和(020),此外还存在 CuO 相。

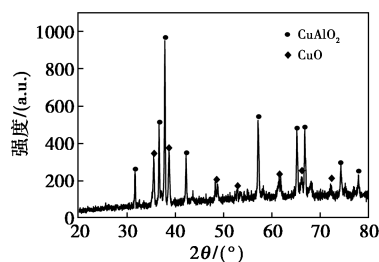


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样的 XRD 谱图

图 2 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样的物相组成图。

由图可以看出,点 A 所在区域为较暗的团块状微区,其位于苧麻纤维结构间隙,呈椭圆形、条状,分布的元素主要是 Cu、O,根据 EDS 和 XRD 分析结果确定其成分为 CuO。点 B 位于高亮的微区,分布的元素主要是 Cu、O、Al,根据 EDS 和 XRD 分析结果确定其成分为 CuAlO_2 。 CuO 充分地渗进了 Al_2O_3 陶瓷预制体,形成了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 并呈熔融状态,融合效果极好; CuO 从 Al_2O_3 陶瓷预制体上表面渗到下表面时表现为乳滴形状,在冷却过程中较好地保持了原形,浸渗效果好。中间反应产物偏铝酸铜(CuAl_2O_4)与 CuO 反应生成 CuAlO_2 ,包覆在具有苧麻纤维织物结构的 Al_2O_3 陶瓷预制体表面,佐证了氧化浸渍过程中 XRD 的分析结果。此外,在 Al_2O_3 陶瓷预制体骨架表面生成 CuAlO_2 ,有利于减少内部裂纹和间隙,增强复合材料强度。

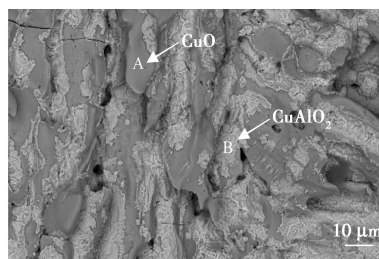


图2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样的物相组成图

图 3 为 Al_2O_3 陶瓷预制体及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样的 SEM 图。从图可以看出: Al_2O_3 陶瓷预制体较为完整地保留了苧麻纤维织物结构,纤维纹路清晰可见; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样表面存在大量规则孔隙,这有利于后续工艺中 Cu 及其氧化物的浸渗填充。从图 3(b)可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样表面为非连续织物状交织的多孔结构,氧化浸渍后 Cu 及其氧化物均匀、牢固地粘结在纤维表面,部分金属氧化物进入纤维内部孔隙,在一定程度上填充了孔隙。由于反应过程中 O_2 逸出,导致金属氧化物与 Al_2O_3 陶瓷预制体结合界面仍存在裂纹和气孔等缺陷,界面结合较弱。

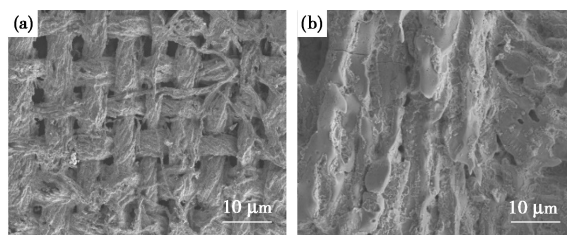


图3 Al_2O_3 陶瓷预制体(a)及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样(b)的 SEM 图

2.2 Al_2O_3 -Cu 复合材料结构分析

图 4 为 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品的 XRD 谱图。与图 1 进行对比发现,在 $940\sim 1060^\circ\text{C}$ 经 H_2 还原烧结后,样品物相组成中只有 Cu 相。说明在氧化浸渍还原烧结过程中,CuO 较充分地由样品上表面渗透至下表面,经还原反应在样品上下表面较为完整地覆盖了 Cu 保护层。经标定 Al_2O_3 -Cu 为立方晶体,其衍射面分别为(111)、(200)、(220)。随着还原烧结温度的升高,样品的衍射峰逐渐变得尖锐,Cu 晶粒的结晶度随之增加。

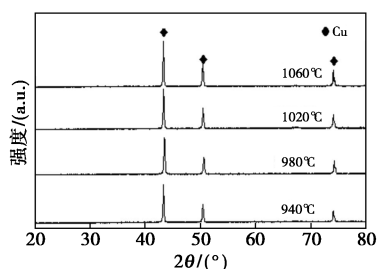


图 4 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品的 XRD 谱图

图 5 为还原烧结温度 1020°C 时, Al_2O_3 -Cu 复合材料样品(高度方向打磨减薄 0.5mm)的物相组成图。由图可以看出,晶粒呈交叉片状、椭圆状,尺寸约 $40\mu\text{m}$ 。在还原烧结过程中 CuO 较充分地被还原为 Cu,均匀地分布于纤维织物网格中。部分 Cu 与纤维织物骨架成分共融互渗,形成了以 Cu、 Al_2O_3 和 CuAlO_2 (质量分数分别为 23.33%、66.67% 和 10%)为主要成分的新骨架结构。图中白色的金属 Cu 与纤维织物骨架成分紧密接壤,界面结合性良好。结合图 4 分析结果可知,在 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品表面,内部间隙填充了 Cu 和 $(\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CuAlO}_2)$ 成分的新骨架被生成的 Cu 保护层包覆,所以只检测到 Cu 相。

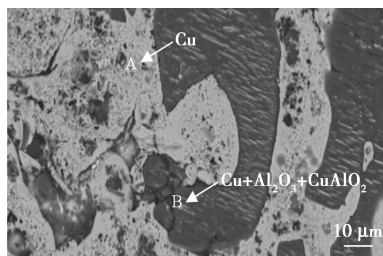


图 5 还原烧结温度 1020°C 时 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品的物相组成图

图 6 为不同还原烧结温度条件下 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品的 SEM 图。由图可以看出, Al_2O_3 -Cu 复合材料样品呈柱状铆接结构,通过对比不同还原烧结温度下的成型样品,发现还原烧结温度为

1020°C 时成型质量最佳。观察复合材料样品的低倍图[图 6(a)、图 6(c)、图 6(e)、图 6(g)]可以看出:随着还原烧结温度的升高,样品浸渍效果逐步改善,表面孔洞逐渐减少;当温度升高至 1060°C 时,样品出现浸渍效果变差、表面孔洞增多的现象。从样品的高倍图[见图 6(b)、图 6(d)、图 6(f)、图 6(h)]可以看出:随着还原烧结温度的升高,样品的微观组织形貌由疏松微小的颗粒逐步熔融粘结形成团聚在一起的整体,金属 Cu 的铺展状态越来越好;在 1060°C 进行还原烧结时,样品微观组织中 Cu 颗粒数量明显增多。在 940°C 和 980°C 进行还原烧结时,CuO 发生还原反应生成金属单质 Cu,由于还原烧结温度与 Cu 的熔点(1083°C)相差较大,此温度下(940°C , 980°C)大部分 Cu 仍以单独的颗粒存在,金属 Cu 未能得到熔融铺展,样品表面存在较多孔洞,其微观形貌整体呈松散状态。在 1020°C 进行还原烧结时,因

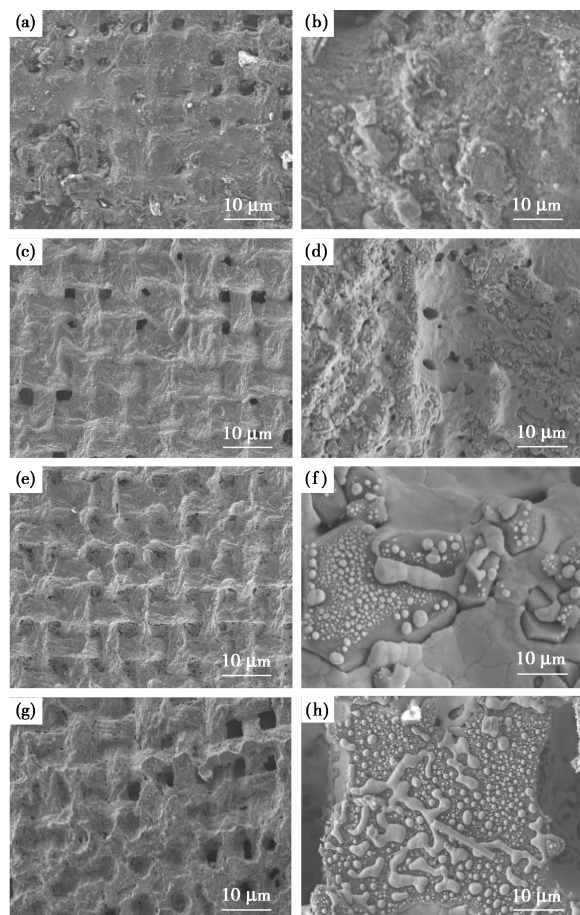


图 6 不同还原烧结温度条件下 Al_2O_3 -Cu 复合材料样品的 SEM 图

[(a) 940°C ($\times 100$ 倍);(b) 940°C ($\times 1000$ 倍);
(c) 980°C ($\times 100$ 倍);(d) 980°C ($\times 1000$ 倍);
(e) 1020°C ($\times 100$ 倍);(f) 1020°C ($\times 1000$ 倍);
(g) 1060°C ($\times 100$ 倍);(h) 1060°C ($\times 1000$ 倍)]

该温度与 Cu 的熔点相差不大,使得 Cu 具备了一定的熔融能力,受分子间作用力的影响,Cu 颗粒彼此粘结,得到了良好的铺展,样品孔洞得以填充,其微观形貌中存在大量粘结在一起的 Cu 团聚体。在 1060°C 进行还原烧结,因该温度与 Cu 的熔点相接近,Cu 发生融化,具备了一定的流动性,因此 Cu 流动脱离样品表面形成孔洞。

2.3 拉伸性能分析

表 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品的拉伸性能测试结果。氧化浸渍还原烧结增加了第二相 Cu 的含量,在复合材料样品表面形成了厚度约为 0.5mm 的 Cu 保护层,改善了样品的延展性;渗透到纤维织物骨架中的 Cu 与骨架结构成分紧密接壤、共融互渗,界面结合强度高,样品拉伸性能随着还原烧结温度的升高得到改善。随着还原烧结温度的升高,CuO 通过还原反应生成 Cu 的速率加快,且 Cu 的结晶度增加,Cu 相晶粒长大变粗形成较大颗粒,高温环境下这些颗粒均匀地铺展在纤维织物骨架表面,冷却过程中铺展状态得到了极好的保留,在拉伸样品时起到了增韧的作用,进而提高了样品的拉伸强度。

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品拉伸性能测试结果

温度/ $^\circ\text{C}$	拉伸弹性 模量/MPa	拉伸断裂 应力/MPa	拉伸强度/ MPa	拉伸屈服 应变/%
940	205.61	1.42	4.58	4.46
980	327.27	1.54	10.15	6.15
1020	366.72	1.46	10.73	5.69
1060	406.58	1.44	7.32	5.74

图 7 为不同还原烧结温度条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品的拉伸断面形貌。由图可以看出:复合

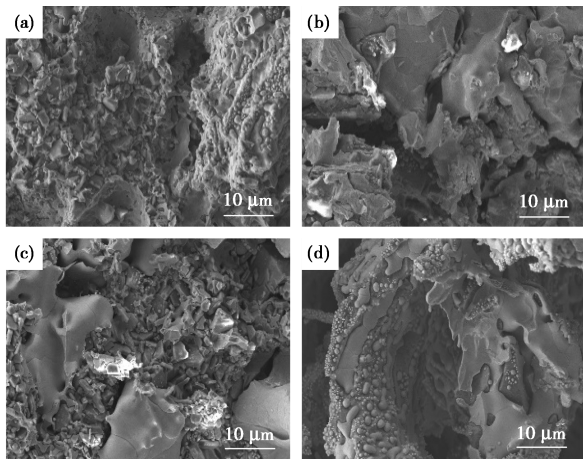


图 7 不同还原烧结温度条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品的拉伸断裂形貌图

[(a) 940°C ; (b) 980°C ; (c) 1020°C ; (d) 1060°C]

材料样品断口出现了沿晶断裂、穿晶断裂以及晶粒的拔出。出现沿晶断裂是因为样品的界面结合弱,存在孔隙等缺陷,拉伸试验中 Al_2O_3 骨架结构与附着在骨架上的 Cu 颗粒沿着界面间的孔隙断裂;除了沿晶断裂之外还出现了穿晶断裂,这主要是因为晶界的强度大于晶粒的强度;晶粒的拔出则是因为存在纤维柱状晶。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品的界面结合性好,Cu 较为完全地浸渗在织物结构网格中,样品断面处没有大的孔洞和裂纹,且浸渗到网格中的 Cu 和纤维织物骨架结合较好。

对比图 7(a)、7(b)、7(c)和 7(d)可以看出,随着还原烧结温度的升高,松散的 Cu 颗粒熔融铺展,聚合形成球形小颗粒附着于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品骨架表面。这主要是因为 Cu 颗粒受热熔融铺展的过程中,分子间引力以及毛细作用使得熔融状态的金属 Cu 具有一定的流动趋势,使得小颗粒逐步聚合呈小液滴状分布于样品骨架表面。从图 7(d)可以看出,样品骨架表面不仅附着着球形 Cu 颗粒,还发现有层片状 Cu 及其氧化物。这主要是还原烧结过程中产生 O_2 和水气,气泡混杂在熔融的金属中从样品内部逸出,到达样品表面破裂释放,导致在骨架空隙位置形成了层片状结构。

3 结论

(1) Al_2O_3 陶瓷预制体完整地保留了苕麻纤维织物遗态结构,经氧化浸渍形成了以 CuO、 Al_2O_3 和 CuAlO_2 为组成相的柱状铆接结构。

(2) 还原烧结温度为 1020°C 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料中 Cu 相与本体 Al_2O_3 相和析出 CuAlO_2 相共融互渗,形成了 $(\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CuAlO}_2)$ 为主的交叉片状组织。

(3) 随着还原烧结温度的升高, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品拉伸性能逐步改善,还原烧结温度为 1020°C 时,样品拉伸强度为 10.73MPa。

(4) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 浸渍试样为非连续织物状交织的多孔结构; CuAlO_2 作为 Cu 与 Al_2O_3 之间的粘结相,其强度较低; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合材料样品中可提高拉伸性能的柱状铆接结构比例较小,力学性能得不到充分发挥,以上 3 点导致样品拉伸性能偏低。

参考文献

- [1] Ren F, Zhi A, Zhang D, et al. Preparation of Cu- Al_2O_3 bulk nano-composites by combining Cu-Al alloy sheets internal oxidation with hot extrusion [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 633: 323-328.

(下转第 108 页)