

纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料的研究进展

马思源, 郭强, 张荻

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘要: 纳米 Al_2O_3 颗粒具有优异的力学性能, 加入金属中可以大幅提高材料的拉伸强度、屈服强度、硬度等常温力学性能及高温性能。在目前的实验室及工业生产中, 制备纳米 Al_2O_3 应用最广泛的是液相法, 包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水解法、微乳液法等。纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料可以通过外加法或原位法制备。外加法是在制备复合材料之前单独合成纳米 Al_2O_3 颗粒, 结合粉末冶金、熔铸等方法引入金属基体, 但往往容易出现纳米增强体团聚及增强体与基体界面结合不好。适当的加工工艺, 如机械合金化、摩擦搅拌工艺, 能在一定程度上弥补这些缺点。原位法是使金属 Al 发生氧化反应, 或基体中其他元素的氧化物与金属 Al 发生铝热反应生成 Al_2O_3 , 再通过热压、挤出等致密化手段来制备纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料。原位法制备的复合材料往往增强相与基体界面结合更好, 且纳米 Al_2O_3 在基体中分布更均匀、分散。纳米 Al_2O_3 在金属基复合材料中增强机制主要有两方面, 一是 Orowan 机制, 弥散在金属晶粒内部的纳米 Al_2O_3 颗粒起到阻碍位错通过的作用; 二是部分纳米 Al_2O_3 分布在金属晶界附近, 阻止晶界移动, 从而阻止晶粒长大。最后展望了纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料的发展前景, 指出显微组织结构的构型设计是进一步提高这类材料综合力学性能的有效途径。

关键词: 纳米 Al_2O_3 ; 金属基复合材料; 制备过程; 力学性能; 增强机制

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)06-0577-11

Research Progress on Nano- Al_2O_3 Reinforced Metal Matrix Composites

MA Siyuan, GUO Qiang, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Nano-alumina particles have excellent mechanical properties. When they are incorporated into metals, they can greatly improve the tensile strength, yield strength, hardness at room temperature and high-temperature properties of the matrix metals. At present, the most widely-used preparation method of nano-alumina in laboratory and industry are liquid phase methods, including precipitation method, sol-gel method, hydrolysis method, micro-emulsion method. Metal matrix composites (MMCs) reinforced by nano-alumina can be produced by *ex-situ* methods or *in-situ* methods. *Ex-situ* method is to add as-existing nano-alumina particles into the metal matrix by powder metallurgy or casting. *Ex-situ* method is prone to generate agglomeration of the nano-particles and the interface adhesion between the reinforcement and the matrix may not be very strong. Appropriate processing techniques, such as mechanical alloying and friction stir processing, can mitigate these shortcomings. *In-situ* method is to synthesize the nano alumina particles during the process through the chemical reaction between oxygen-containing contents with the aluminum matrix, followed by subsequent densification steps such as hot pressing and hot extrusion. MMCs prepared by *in-situ* methods tend to have better adhesion between the reinforcement phase and the matrix, and the nano-alumina is more uniformly distributed in the matrix. There are two main enhancement mechanisms of nano-alumina in MMCs, one is the Orowan mechanism, the other is some nano-alumina particles are distributed near grain boundaries, which can prevent grain boundary to move. At last, we provide some outlook on the future development of nano-alumina reinforced MMCs and suggest that careful architecture design on the microstructure of the composites may lead to the attainment of composites with superior mechanical properties.

收稿日期: 2018-11-19 **修回日期:** 2018-12-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51771111)

第一作者: 马思源, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 郭强, 男, 1982 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: guoq@sjtu.edu.cn

张荻, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201811011

is some nano-alumina particles are distributed near grain boundaries, which can prevent grain boundary to move. At last, we provide some outlook on the future development of nano-alumina reinforced MMCs and suggest that careful architecture design on the microstructure of the composites may lead to the attainment of composites with superior mechanical properties.

Key words: nano-alumina; metal matrix composites; preparation methods; mechanical properties; enhancement mechanism

1 前言

金属材料具有非常优异的综合力学性能和理化性能,是最重要的结构材料之一。在现代工业中,为了减轻重量、增大结构效益,轻质、高强度、高模量的金属在结构材料中得到了广泛的应用。为进一步满足高科技领域对高性能材料的需求,金属材料复合化的手段日益受到重视,即在金属基体中人为地引入“增强体/功能体”,在材料组分本征性能的基础上,通过均匀分散和界面控制等方式使基体和增强体之间产生协同耦合效应、界面效应,从而提高复合材料的综合性能^[1]。由于金属基复合材料(metal matrix composites, MMCs)具有高比强度、耐高温、高比模量等优异性能,在陆上运输、电子热控、航天航空、能源、基础建设、制造业等领域实现了大规模的应用^[2-6]。

金属基复合材料按不同的增强体种类,可分为颗粒、晶须和纤维增强3种。颗粒增强金属基复合材料由于成本低、制备简单、各向同性等优点,是研究和应用最广泛的一类。常见的颗粒增强体有 Al_2O_3 、 SiC ^[7-10]、 TiC ^[11-14]、 B_4C ^[15-17]等,其中 Al_2O_3 因为具有强度高、硬度高、弹性模量高、抗磨损、耐热性及化学稳定性好等优异性能^[18],且能与金属基体较好地界面结合,来源广泛、价格低廉,被认为是金属基复合材料的良好增强体。

一般情况下,随着 Al_2O_3 颗粒体积分数的增加,复合材料的强度、模量会提升,但同时也会出现材料塑、韧性下降的现象^[19, 20]。根据 Orowan 理论,在相同增强相体积分分数下,复合材料的强度会随增强体粒径的减小而提高^[21]。大量的研究也表明,在体积分分数相同的情况下,弥散分布的纳米 Al_2O_3 较微米 Al_2O_3 颗粒对复合材料的增强效率更高,且可以在明显提升复合材料强度的同时保留一定的塑性^[22]。国内外学者对纳米 Al_2O_3 的制备方法及本征性能进行了深入的研究,并就如何制备纳米 Al_2O_3 均匀分布的金属基复合材料开展了大量研究工作。本文将综述纳米 Al_2O_3 制备方法、本征性能及纳米 Al_2O_3 增强金属复合材料的研究进展。

2 纳米 Al_2O_3 的性能与制备

纳米 Al_2O_3 除了可在金属基复合材料中作为增强体,还由于其高比表面能、高化学活性、独特的光吸收性能等优异性能,在催化、光吸收、医药等领域有广泛的应用前景。纳米 Al_2O_3 的制备方法可以分为固相法、液相法、气相法。

2.1 纳米 Al_2O_3 本征性能

Al_2O_3 是一种两性氧化物,在自然界中的存在形式包

括刚玉(Al_2O_3)、一水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、三水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),最常见的是以铝土矿形式存在,铝土矿是一种不纯净的三水铝石矿^[23]。 Al_2O_3 有很多同质异形体,除了热力学稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)之外, Al_2O_3 还存在许多晶体结构,例如 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等。除稳定相外的亚稳相通常又称为“过渡氧化铝”相,可通过热处理或羟基化处理不可逆地转化为结晶度更高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[24, 25]。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由于具有优异的综合力学性能,是外加法纳米 Al_2O_3 增强中最常用的增强相。图 1 是在热处理过程中,不同存在形式的 Al_2O_3 向结晶度最高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型转化的过渡途径^[23]。如图 2 所示, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构包括六方和八面体结构^[26]。

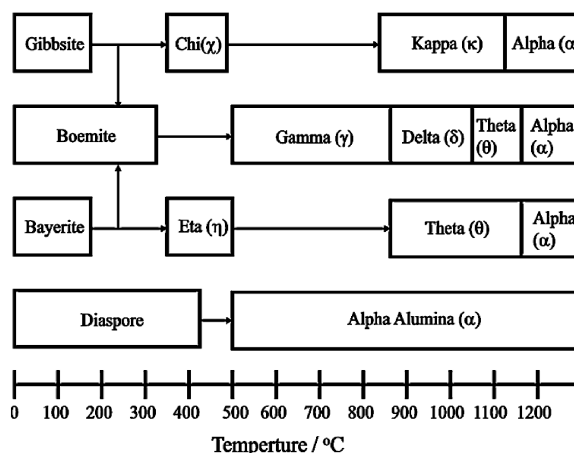


图 1 Al_2O_3 和 Al_2O_3 水合物的结构转化^[23]

Fig. 1 Structure transformation of alumina and aluminum hydroxides^[23]

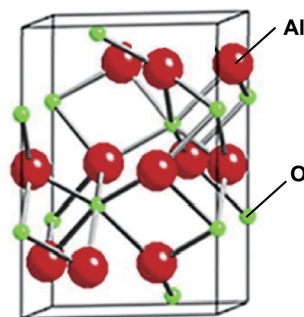


图 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构^[23]

Fig. 2 Crystal structure of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[23]

除了结晶态 Al_2O_3 之间的转化,人们还对非晶态 Al_2O_3 的结晶过程进行了大量研究。在无定形转换为晶态的过程中,大量研究表明,由不同方法制备的 Al_2O_3 , 从无定形态发生晶型转化变成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变温度相差较大。根据 Chou 等^[27] 的报道,最低在 500 °C 下就可以在

反应溅射生成的 Al_2O_3 薄膜中看到出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 Li 等^[28]用粉末冶金法制备的铝基复合材料中, 铝粉在空气中自然氧化生成 Al_2O_3 , 经过 540 °C 热压后仍然是无定形态。Dirras^[29]对纳米铝粉进行热等静压, 发现铝粉表面的无定形 Al_2O_3 在 550 °C 下结晶、破裂。而有较多研究已经表明, 无定形 Al_2O_3 转变成结晶相可以改善纯铝和铝合金的机械性能^[29, 30], 因此为了利用晶态 Al_2O_3 的增强效果, 现在铝制品的热加工温度多在 500~660 °C^[31]。

亚稳态的纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 虽然硬度和模量低于稳态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[32], 但其具有孔隙体积大^[33]、表面积大^[34]、吸附能力良好等优异的特性, 被广泛应用于光学材料^[35]、湿度传感器、催化^[36]等领域。稳态的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物理性能如表 1 所示, 因其具备高强度、高硬度、抗磨损、耐高温、高电阻率^[37-39]等优点, 被广泛应用于航天工业、磨料、精细陶瓷、表面防护、耐火材料、半导体等领域^[23, 40], 在纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料中, 其也是最常用的增强相。

表 1 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的物理性能^[23]

Table 1 Physical properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles^[23]

Property	Condition	Unit	Value
Density	20 °C	g/cm^3	3.96
Tensile strength	20 °C	MPa	220
Elastic modulus	20 °C	GPa	375
Hardness	20 °C	kg/mm^2	14
Thermal conductivity	20 °C	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	28
Dielectric constant	1 MHz	—	9.7

2.2 纳米 Al_2O_3 的制备工艺

纳米 Al_2O_3 的制备方法可以分为固相法、液相法、气相法。气相法制备纳米 Al_2O_3 是使反应物在气态下发生物理或化学反应, 然后使产物在冷却过程中凝聚形成微粒的方法^[41], 其优点主要是反应易控制、产物粒径小且易分散、产物易精制等^[42]。Ananthapadmanabhan 等^[43]将氩气和氮气加热, 使之变成等离子体, 然后使高压的空气和铝粉在高温的等离子体气氛中反应, 最后骤冷使产物凝聚成纳米级颗粒, 制备得到了几纳米到三十纳米的 γ 晶型的纳米 Al_2O_3 。气相法的缺点主要在于对设备的密闭性要求很高、收集产物较为困难, 因此不利于工业生产应用。

固相法是将铝金属或铝盐磨细, 然后直接使其发生固相反应来制备纳米 Al_2O_3 。固相法主要有机械化学法^[44, 45]、燃烧法、爆炸法^[46, 47]、热解法等。其中热解法是将提纯后的 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 加热至分解, 得到纳米 Al_2O_3 。

顾峰等^[48]报道了通过聚乙二醇作为改性剂, 用硫酸铝铵热解制备得到平均粒径 25 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这种方法工艺简单, 在工业中已有应用, 但会产生 SO_2 、 SO_3 等有毒气体。为了避免环境污染, 研究者们研究使用碳酸铝铵热解来取代硫酸铝铵热解^[49, 50]。

在目前的科研及工业生产中, 制备纳米 Al_2O_3 应用最广泛的是液相法。液相法主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、水解法、微乳液法等。沉淀法是在溶液中使反应物反应生成沉淀, 然后将沉淀干燥、烧结制备得到超细颗粒产物。Du 等^[51]以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、氨水为原料, 加入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶种, 制备出了粒径在 11~18 nm 范围的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。沉淀法工艺简单、成本低、产物纯度高, 因此在生产中大量应用。溶胶-凝胶法(sol-gel synthesis)的工艺是把金属无机盐或醇盐溶解在液相中, 发生水解、聚合形成溶胶, 经过陈化形成凝胶, 然后经干燥、煅烧得到超细粉末^[52]。Macêdo 等^[53]报道了以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 在尿素溶液中控制水解, 在 90 °C 下加热, 溶液 pH 值从初始的 2.0 上升至 6.0, 得到 Al_2O_3 溶胶, 然后进一步加热, 最终达到恒定的 pH 值 8.0, 此时产生透明凝胶, 再将 Al_2O_3 凝胶在 300 °C 下干燥消除残余的尿素和硝酸盐, 最终得到了粒径为 86~206 nm、多孔的非晶态、 γ 晶态 Al_2O_3 粉末。除了以铝无机盐做原料, 还有以铝醇盐为原料的制备工艺, 例如, Yan 等^[54]开创性地以异丙醇铝为反应物, 加入葡萄糖使其水解生成溶胶, 干燥后在 1000 °C 下煅烧, 得到粒径小于 50 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。虽然以醇盐为原料成本较高, 但相较 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料不会产生对环境有污染的氮氧化物。水解法通常是通过使铝醇盐在水中分解来制备超细 Al_2O_3 , 常玉芬等^[55]报道了以异丙醇代替有毒的甲苯作为铝醇盐的溶剂, 经水解、超声分散、干燥、干烧得到尺寸为 3~100 nm 的 Al_2O_3 粉体, 他们通过在反应物中加入不同的改性剂及控制反应温度, 能够使产物的形貌控制为球形、针状、片状等, 还可以得到无定形 Al_2O_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等结晶度不同的产物。微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、油相、水溶液组成的稳定体系^[56], 在 W/O 型微乳液中, 直径可小至 10~100 nm 的水溶液相被表面活性剂/助表面活性剂组成的分子层包裹, 形成微乳液滴彼此分离, 制备反应就在这些微小而独立的微乳液滴中进行。朴玲钰等^[57]在环己烷/聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)/正丁醇/水溶液体系中, 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为反应物用反相微乳液法制备出粒径在 20 nm 以下的 Al_2O_3 粉体。此外, 液相法还有溶液燃烧分解^[58]、液相火焰喷射热解^[59]、无水凝胶-凝胶法^[60]、真空冷冻法^[61]等新颖的制备方法。

3 纳米 Al_2O_3 增强体在金属基复合材料中的研究

本文在第 2 节中介绍了由于纳米 Al_2O_3 具备高比表面积、高化学活性、独特的光吸收性能等优点, 在光学材料、催化、医药、传感器等领域取得了广泛的应用。除此以外, 纳米 Al_2O_3 还有弹性模量高、理论强度高、耐热性及化学稳定性好等优异性能, 是复合材料的理想增强体。本节将对纳米 Al_2O_3 作为复合材料增强体在铝、铜、镁金属和高温合金、硬质合金等金属基体中的应用、研究进行介绍。

3.1 纳米 Al_2O_3 增强铝基复合材料的研究

Al 及其合金密度低、综合力学性能好、易加工、价格较低, 是良好的复合材料基体。而 Al_2O_3 增强体与 Al 基体之间又能非常好地结合, 无有害界面反应, 组成的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料能够较好地发挥两种组元的协同效应, 具有优异的强度、模量、耐磨性和耐热性, 还兼具轻量化的特点, 已在刹车材料、车辆驱动轴、连杆及发动机部件等领域实现了大规模的商业化应用。

纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料制备最简单的工艺是通过外加纳米 Al_2O_3 颗粒, 以粉末冶金法 (PM) 或熔铸法与 Al 基体结合来制备。图 3 是典型的外加法制备的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的微观结构, 图 3a 和 3b 分别为用 1% 和 4% (体积分数, 下同) 纳米 Al_2O_3 颗粒 (粒径 50 nm) 增强的常规粉末冶金法制备的铝基复合材料。从 TEM 照片中可以看出, 加入 1% 纳米 Al_2O_3 颗粒的铝基复合材料, 纳米 Al_2O_3 颗粒基本分布在基体晶粒内, 一部分纳米 Al_2O_3 颗粒团聚也是发生在铝晶粒内部; 当纳米 Al_2O_3 含量增加到 4% 时, 纳米 Al_2O_3 颗粒的团聚变得非常严重, 且不仅发生在铝基体的晶粒内, 还出现在了晶界处^[62]。

常规的外加法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料往往无法解决纳米增强相团聚的问题, 因此难以制备高纳米 Al_2O_3 含量的复合材料。而诸多研究证明了机械合金化 (MA) 可以在微米和纳米级晶粒的复合材料中实现纳米增强相很好地分散^[63-67], 因此机械合金化在外加法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中有很大的应用潜力。机械合金化在制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料时, 是将雾化的 Al 粉体和纳米 Al_2O_3 颗粒的混合粉末进行高能球磨。在球磨过程中存在着两个过程: 一是复合粉末的冷焊, 二是冷焊后复合粉末的粉碎, 两个过程不断进行, 最终到达平衡。在不断的冷焊和粉碎过程中, 增强体纳米 Al_2O_3 颗粒就会弥散分布于基体粉末中, 且使得 Al 基体的晶粒尺寸减小^[66]。机械合金化粉末通常再通过结合传统粉末冶金工艺 (如热压、热等静压、热挤出) 致密化来制备块体材料。

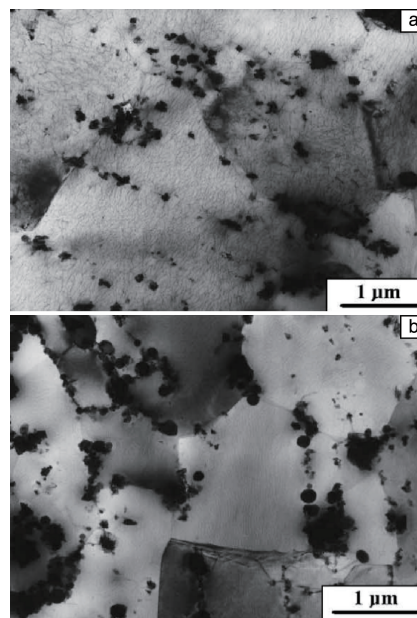


图 3 体积分数 1% (a) 和 4% (b) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料 TEM 照片^[62]

Fig. 3 TEM images of 1vol% (a) and 4vol% (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ nano-composites^[62]

Prabhu 等^[68]采用机械合金化的方法, 制备了含纳米 Al_2O_3 体积分数分别为 20%, 30%, 50% 的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料。通过 X 射线断层扫描照片 (图 4) 可以看出, 当加入的纳米 Al_2O_3 体积分数高达 50% 时, 纳米 Al_2O_3 颗粒依然能均匀分散于 Al 基体内。Mobasherpour 等^[66]用机械合金化结合粉末冶金的工艺, 制备了 Al_2O_3 含量分别为 1%, 3%, 5% 的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/7075\text{Al}$ 复合材料, 各样品性能如表 2 所示。该团队的研究也证实了机械合金化可以使外加的纳米 Al_2O_3 颗粒弥散分布于基体内。他们还发现, 随着纳米 Al_2O_3 含量的增加, 基体晶粒变得更细、晶格畸变程度增大。纳米 Al_2O_3 增强体的加入大幅度提高了复合材料的硬度和强度, 7075Al 合金的硬度、强度分别为 60 HB、276 MPa, 加入 5% 纳米 Al_2O_3 的复合材料硬度、强度分别提升至 204 HB、443 MPa, 但是同时塑性下降。

表 2 不同增强体含量的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/7075\text{Al}$ 复合材料的性能^[66]

Table 2 Properties of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/7075\text{Al}$ composites with different reinforcement content^[66]

Content of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{vol}\%$	0	1	3	5
Density/(g/cm^3)	2.795	2.816	2.828	2.836
Grain size of MMCs/nm	—	42.30	36.25	32.22
Hardness/HB	60	128	164	204
Ultimate tensile strength/MPa	276	317	365	443
Total elongation/%	9	3.2	3.1	2.1

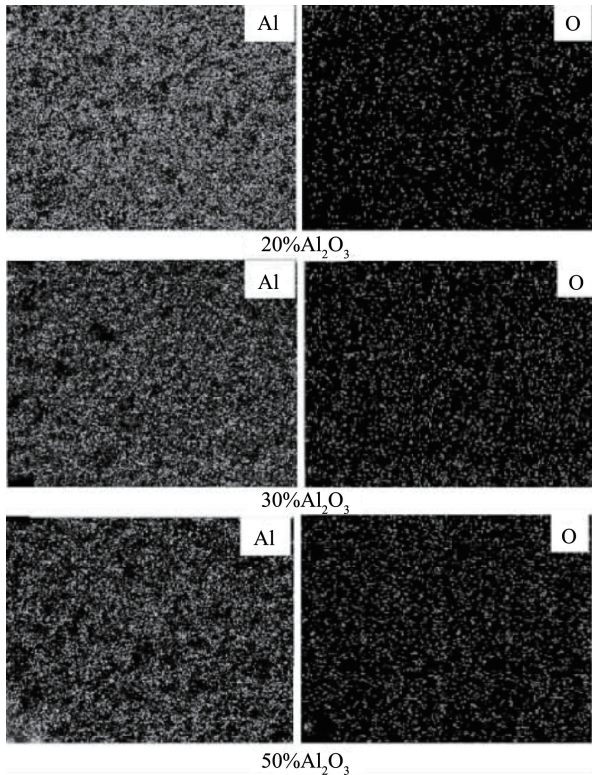


图 4 经 20 h 高能球磨的纳米 Al₂O₃/Al 复合粉体的 X 射线断层扫描照片^[68]

Fig. 4 X-ray tomography maps of nano-Al₂O₃/Al composite powders by high energy milled for 20 h^[68]

与外加法相比，原位法制备的纳米 Al₂O₃/Al 复合材料增强体与基体之间的界面结合更好。原位纳米 Al₂O₃ 可以由 Al 基体发生氧化反应，或基体中 Al 金属与其他元素氧化物发生铝热反应形成。大量通过反应热压、燃烧合成、直接氧化等原位法制备纳米 Al₂O₃/Al 复合材料的工作已经被报道^[69]，原位生成的 Al₂O₃ 颗粒尺寸很大程度上取决于温度、时间、外加压力等几个工艺参数。Jiang 等^[70]用自组装叠层粉末冶金法，把表面自然氧化的 Al 粉制成了仿贝壳结构的叠层纳米 Al₂O₃/Al 复合材料，制备工艺如图 5 所示，Al 粉经球磨、管式炉加热、致密化等工艺制得叠层结构的原位 Al₂O₃/Al 复合材料。经力学测试，这种复合材料的拉伸强度达到了 262 MPa，且仍保留了很好的塑性，均匀延伸率高达 16.5%。层状纳米 Al₂O₃ 在复合材料中除了能够阻碍位错运动，还起到了抑制 Al 晶粒长大的作用。此外，搅拌摩擦加工(工艺如图 6 所示)、机械合金化等二次加工技术的应用，使原位生成的纳米 Al₂O₃ 能更均匀地分散在基体中，从而使复合材料呈现更好的综合力学性能^[71]。Kai 等^[17]采用片状粉末冶金法制备了 B₄C/Al (Al₂O₃) 分级构型复合材料，在粉末冶金过程中，通过机械合金化的方法使片状 Al 粉表面自然氧化生成的纳米 Al₂O₃ 弥散分布于 Al 晶粒内部，从而提高了纳米晶基体对位错的储存能力和加工硬化的能力。

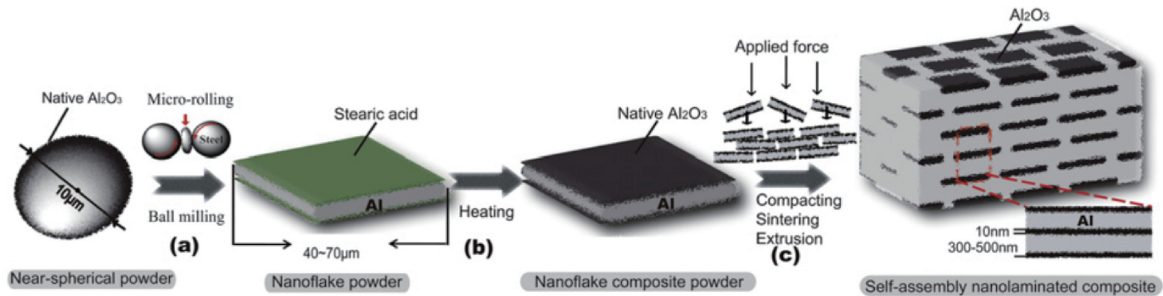


图 5 仿生叠层 Al₂O₃/Al 复合材料的制备工艺^[70]：(a)球磨制备 Al 片，(b)原位生成 Al₂O₃，(c)致密化

Fig. 5 Fabrication of Al₂O₃/Al biomimetic laminated composites^[70]：(a) flake powder preparation, (b) *in-situ* introduced Al₂O₃, (c) consolidation

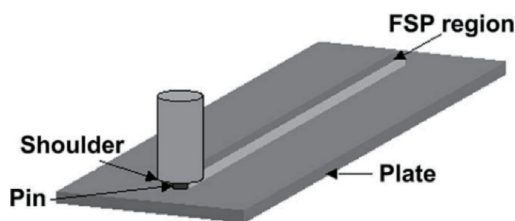


图 6 摩擦搅拌加工示意图^[71]

Fig. 6 Schematic of the FSP^[71]

由于增强相与基体结合较好，纳米 Al₂O₃/Al 复合材料的力学性能主要受两方面的影响，一是基体晶粒尺寸，二是增强相的粒径。对于基体晶粒尺寸，纳米晶金属的变形行为与微米晶金属明显不同，这一点已经得到了广泛认识。纳米晶金属内部有大量晶界，晶界活动是其力学性能的主要影响因素。当晶粒尺寸低于一个临界值时，晶粒内就不能形成位错堆积，力学强度随基体晶粒尺寸的变化就不再遵从 Hall-Petch 关系。对于增强相，相同体积分数的纳米颗粒对金属基复合材料的增强效果远优

于微米级颗粒增强体。据 Kang 等^[21]报道, 添加 1% 纳米 Al₂O₃ (粒径 25 nm) 的 Al 基复合材料拉伸强度能达到与添加了 10% 的 SiC_p (粒径 13 μm) Al 基复合材料的相同水平, 前者屈服强度甚至还强于后者 (如图 7)。从图 7 中还能看出, 随着纳米 Al₂O₃ 颗粒含量增加, 复合材料屈服强度和抗拉强度提高、塑性下降, 但纳米 Al₂O₃ 颗粒体积分数达到 4% 后, 由于纳米 Al₂O₃ 颗粒的团聚 (如图 3b), 加入更多的增强体也不能再提升复合材料力学性能了。他们还指出, 在纳米 Al₂O₃/Al 复合体系内, 主要的强化机制是 Orowan 强化, 然而当纳米 Al₂O₃ 体积分数过高时, 其团聚削弱了 Orowan 强化 (如图 3 所示)。Orowan 强化机制可由公式 (1) 计算^[72]:

$$\tau = \frac{0.84MGb}{(L-d)} \quad (1)$$

其中, τ 是剪切屈服应力, G 是剪切模量, M 是泰勒因子 (3.06), b 是伯格矢量, d 是平均粒径, L 为平均的颗粒间距, L 的计算公式如式 (2):

$$L = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{-1/3} d \quad (2)$$

其中, V 是增强体体积分数。从图 8 可以看出, 计算得到复合材料的屈服强度随着纳米增强体含量的增加显著提升, 且远高于实验测得值, 这是由于纳米 Al₂O₃ 颗粒在 Al 基体中出现了聚集, 特别是在体积分数较高时。

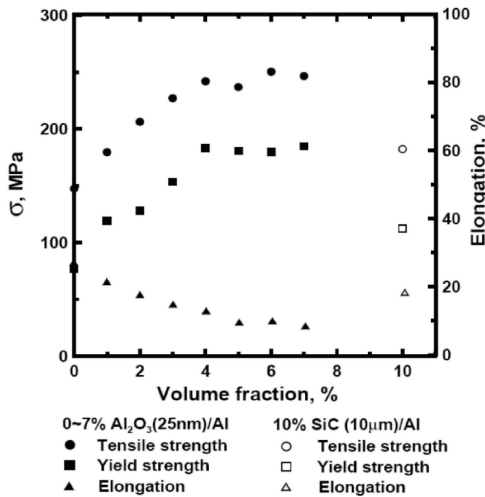


图 7 不同增强体含量的纳米 Al₂O₃/Al 复合材料的力学性能^[21]
Fig. 7 Mechanical properties of Al₂O₃/Al composites vs filler volume fraction^[21]

3.2 纳米 Al₂O₃ 增强铜基复合材料的研究

与纯铜相比, 纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料 (俗称弥散强化铜) 具有强度高、硬度高、耐磨性好、导电导热性好等优点, 引起了学术界和工业界的研究兴趣, 并且在微波管、IC 电路、转换开关、点焊接电极等领域取得了大规

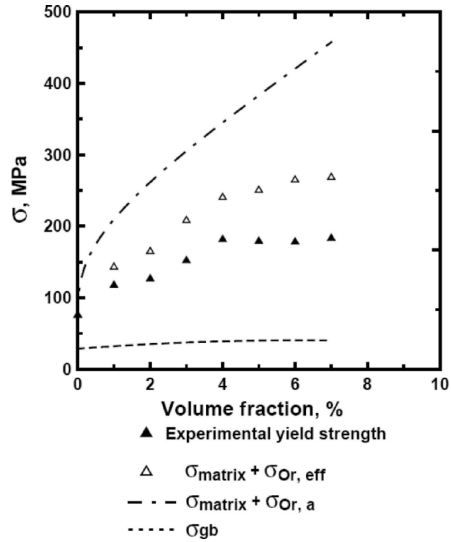


图 8 纳米 Al₂O₃/Al 复合材料屈服强度的计算值与实验值比较^[21]
Fig. 8 Comparison of the calculated yield strength of Al₂O₃/Al nano-composites with experimental values^[21]

模的应用。当前, 研究者们已经可以通过多种方式制备出 Al₂O₃/Cu 复合材料, 研究的重点是改善纳米 Al₂O₃ 与 Cu 基体之间的界面结合及增强体的分布^[73]。

按增强相的引入方式, 制备纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料的方法也可大致分为外加法和原位法。外加法包括粉末冶金法、机械合金化法、复合电沉积法、混合铸造法等。由于 Al₂O₃ 颗粒与铜基体的润湿性很差, 导致用外加法制备纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料较为困难, 且界面结合较差导致复合材料的综合性能难以进一步提升。因此, 现在制备纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料主要使用原位法。

原位法又可分为共沉淀法、溶胶-凝胶法、热化学喷雾沉积法、内氧化法等。共沉淀法^[74]是以 CuSO₄、NH₄Al(SO₄)₂ 为原料制成母液, 加入沉淀剂 NH₄HCO₃ 溶液, 得到沉淀的 Cu₂(OH)₂CO₃ 和 NH₄Al(OH)₂CO₃ 前驱体, 前驱体经煅烧、选择性还原后得到 Al₂O₃/Cu 复合粉末, 热压烧结即得纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料。Ji 等^[75]采用溶胶-凝胶法制得了纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料。他们先将 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O 和柠檬酸溶液混合, 发生水解反应得到 Al(OH)₃、Cu(OH)₂ 溶胶。烘箱干燥将溶胶转化为凝胶, 凝胶再经煅烧得到纳米 Al₂O₃/CuO 复合粉末。将该粉末在 200 °C 的纯氢气中处理 2 h, 得到 Al₂O₃/Cu 复合粉末, 复合粉末压制、烧结得到块状复合材料。经 SEM 观察, 复合材料中纳米 Al₂O₃ 颗粒均匀分布在铜基体中, 没有出现团聚现象。通过力学性能和导电性测试, 发现纳米 Al₂O₃ 含量越高的样品硬度越高, 但密度和电导率降低 (如图 9 所示)。对于硬度提升的机理, 该团队认为有两方面, 一方面是根据 Orowan 机

制，具有高硬度的纳米 Al₂O₃ 弥散分布在基体中，当基体发生塑性变形时，弥散的纳米 Al₂O₃ 能够阻碍位错运动；另一方面，纳米 Al₂O₃ 在晶界的分布可以阻碍晶界的移动，阻碍晶粒生长、细化铜晶粒，从而提高复合材料的硬度。然而，作为分散相的 Al₂O₃ 对导电性具有负面影响，如图 9 所示，随着 Al₂O₃ 含量的增加，复合材料的电导率下降。该研究组认为，随着基体中 Al₂O₃ 含量增加，分散颗粒与基体之间的界面增多，可能大大增加了电子的散射，从而使导电性降低。另一方面，较低压实密度也是低电导率的原因。笔者认为，溶胶-凝胶法虽然可以获得分散度很好的纳米级粉体，但并没有解决增强相 Al₂O₃ 与基体铜结合性差的问题，这可能也是 Al₂O₃ 含量越高的样品密度越低的原因，而且溶胶-凝胶法工艺较为复杂，不适用于大批量生产。Lee 等^[76, 77] 以 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O 为原料，水解得到 Al(OH)₃、Cu(OH)₂ 溶胶，然后将溶胶喷雾干燥沉积得到纳米 Al₂O₃/CuO 复合粉末，然后还原得到 Al₂O₃/Cu 复合粉末，复合粉末压实、烧结得到棒状复合材料。然后将烧结后的棒材进行热挤压，将一组样品再进行冷挤压。经热挤压加工的不同 Al₂O₃ 含量的样品及进一步冷加工的样品测得的硬度值和电导率如图 10 所示，并将其与已经商业化的内部氧化法生产的纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料进行比较。从图 10 中可以观察到，在大部分 Al₂O₃ 含量范围内，热化学喷雾干燥法生产的样品硬度均低于内部氧化法生产的样品，而通过增加纳米 Al₂O₃ 的含量可以提高复合材料的硬度，甚至热化学喷雾干燥法生产的挤出棒的硬度可以提高到比商业化生产的内氧化法 Al₂O₃/Cu 复合材料更高。另一方面，Lee 等^[77] 以热化学喷雾干燥法制备的所有样品，甚至加工硬化的样品，其电导率较商业化生产

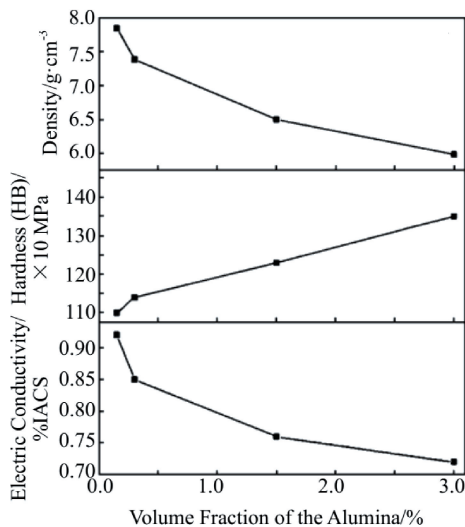


图 9 不同 Al₂O₃ 含量的 Al₂O₃/Cu 复合材料性能^[75]

Fig. 9 Properties of Al₂O₃/Cu composites with various Al₂O₃ content^[75]

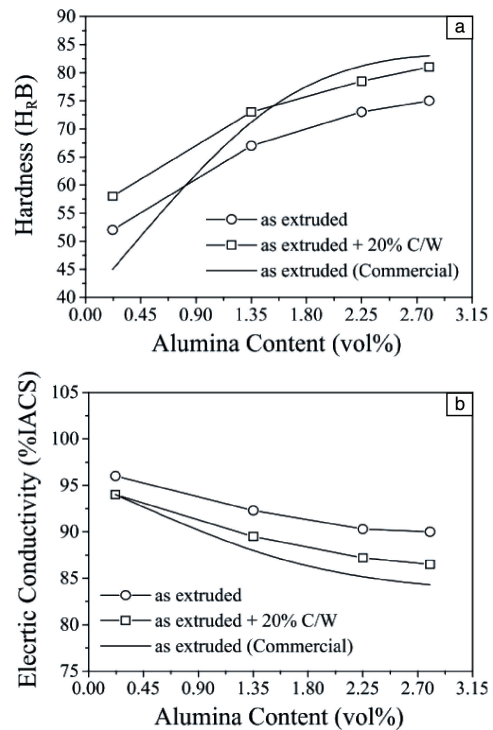


图 10 不同 Al₂O₃ 含量 Al₂O₃/Cu 复合材料的硬度(a)和电导率(b)^[77]

Fig. 10 Comparison of hardness (a) and electric conductivity (b) of

Al₂O₃/Cu composites with various Al₂O₃ content^[77]

的 Al₂O₃/Cu 复合材料都更高。这是由于热化学喷雾干燥法制得的复合材料中 Cu 基体的纯度更高，纯度高达 99.94%，而一般常规方法制备的 Cu 粉纯度只能到 99.5%，此外还有一个重要原因是，该研究组制备的复合材料中 Al₂O₃ 颗粒分散度非常好且颗粒细小(20 nm)、粒度分布均匀。

原位法中的内氧化法是目前商业化生产纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料最常用的方法，采用这种方法制得的复合材料中纳米 Al₂O₃ 增强体颗粒细小而弥散，与基体铜能较好地结合，从而使得复合材料表现出优异的室温力学性能、导电导热性以及高温力学性能。自美国 SCM 公司发明了操作便利、成本经济的供氧工艺后，内氧化法开始大规模生产应用，是当今商业化生产纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料的最佳工艺。内氧化法的工艺流程为：熔炼 Cu/Al 合金→水雾化/氮气雾化制得 Cu/Al 合金粉末→与 Cu₂O(供氧剂)混合→高温下降低氧分压发生内氧化→氢气还原多余氧→热挤压成型。国内高校和科研单位也对内氧化法制备纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料的工艺进行了研究，北京科技大学李美霞等^[78] 以内氧化法制备了纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料，并与 T3 纯铜、SCM 公司生产的牌号为 C15715 和 C15760 的纳米 Al₂O₃/Cu 复合材料相应的性能进行了对比，结果如表 3 所示。从表中可以看出，内氧化法制备

的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料抗拉强度及高温力学性能较纯铜大幅度提升, 李美霞等制备的复合材料已不逊色于 SCM 公司的产品, 抗拉强度和软化温度这两项指标甚至更优异。西安交通大学的 Song 等^[79] 也以内氧化法制备了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料, 并在不同温度下测试了其高温性能, 结果如表 4 所示, 可以看出用内氧化法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料高温性能非常优异, 在 400 °C 的高温下抗拉强度还高于常温下的纯铜。

表 3 铜基材料的性能^[78]

Table 3 Properties of copper-based materials^[78]

Material	Tensile strength/MPa	Softening temperature/°C	Conductivity /%IACS
Ref. [78]	450	850	87.0
T3 Cu	230~290	150	100.6
C15715	393	800	92.0
C15760	—	910	78.0

Note: The softening temperature is the heating temperature when the alloy is kept for 1 h and the hardness is decreased by 20%.

表 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料的高温力学性能^[79]

Table 4 Elevated temperature tensile properties of the fabricated $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ ^[79]

Temperature/°C	300	400	500	600	700	800
Ultimate tensile strength/MPa	319	253	207	157	142	107
Yield strength/MPa	316	248	211	153	128	95

3.3 纳米 Al_2O_3 增强其他金属基体的研究

除了在纳米 Al_2O_3 应用最多的铝基和铜基复合材料领域, 纳米 Al_2O_3 增强镁、高温合金、硬质合金等金属基体的研究也吸引了学者们越来越多的注意。

例如, 王开东^[80] 采用搅拌摩擦加工技术 (FSP), 在 AZ31 镁合金表面上制备出了结合良好的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AZ31}$ 复合层。其在 AZ31 镁合金基体中分别加入颗粒尺寸为 15 nm 的 Al_2O_3 (加入量为 5%) 和颗粒尺寸为 250 nm 的 Al_2O_3 (加入量为 15%) 作为增强相。经维氏硬度测试, 添加纳米 Al_2O_3 增强相的复合层在硬度上均有大幅度增长, 从基体的 55 HV 提高到了 82~85 HV。拉伸测试表明, 两种纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AZ31}$ 复合层的抗拉强度也有较大提升, 尤其是 Al_2O_3 粒径为 15 nm、含量为 5% 的样品, 复合层抗拉强度高达 220 MPa, 较基体提升了 60 MPa; 而 Al_2O_3 粒径 250 nm、含量 15% 的样品复合层抗拉强度也提升了 30 MPa。对于加入粒径 15 nm Al_2O_3 的复合层, 不仅强度有大幅度提升, 其延伸率较基体也有大幅度提高, 在常温下复合层延伸率为 13%, 而基体为 8%。王开东的

研究证明了均匀分布、结合良好的纳米 Al_2O_3 可以在显著提升复合材料强度的同时使材料表现出良好的塑性, 但搅拌摩擦加工这种复合方法仅能在材料表面上形成几毫米的复合层, 不能使整个基体强韧化。Hassan 等^[81] 用分解熔融沉积与热挤压相结合合成了纳米 Al_2O_3 颗粒增强镁基复合材料。力学性能表征结果表明, 随着镁基体中纳米 Al_2O_3 颗粒含量的增加, 复合材料的硬度、弹性模量、0.2% 屈服强度、抗拉强度、延展性和断裂功都出现显著提升, 其中屈服强度和添加纳米 Al_2O_3 的体积分数的关系如图 11b 所示。在理论研究方面, Zhang 等^[82] 建立了一个分析模型来预测纳米颗粒增强镁基复合材料的屈服强度, 在他们的模型里, 考虑的增强机制包括: Orowan 机制、由基体和增强体热膨胀系数不同引起的位错密度提高、承载效应。根据该模型得到的复合材料屈服强度和纳米 Al_2O_3 颗粒含量之间的理论关系如图 11a 所示, 表明

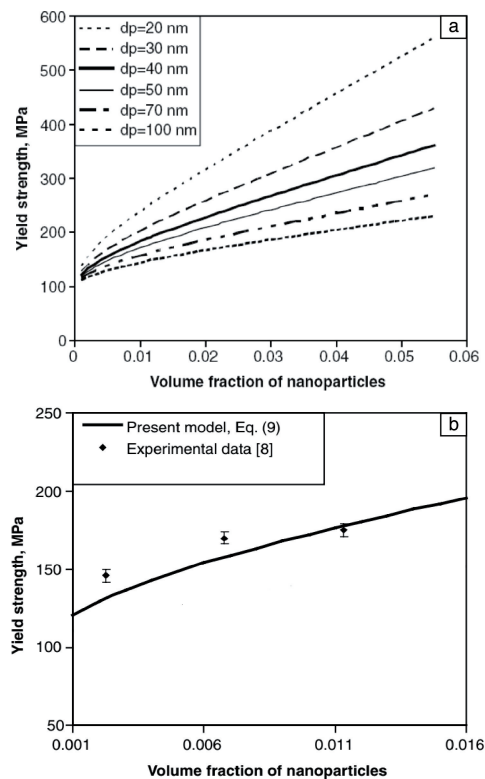


图 11 20 °C 下不同粒径的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 复合材料理论屈服强度与纳米颗粒体积分数的关系 (a); Zhang 和 Chen 的模型 (实线) 与 Gupta 在 20 °C 下测试的纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ 复合材料的实验数据比较 (b)^[82]

Fig. 11 Theoretical yield strength vs nanoparticle volume fraction for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ nanocomposite having different particle sizes at 20 °C (a); A comparison of Zhang and Chen's model (solid curve) with the experimental data of Gupta for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mg}$ nanocomposite tested at 20 °C (b)^[82]

纳米颗粒尺寸对屈服强度具有很大影响, 纳米颗粒体积分数越高, 复合材料的屈服强度也越高。他们的研究还表明, 100 nm 的粒径是提高纳米颗粒复合材料屈服强度的关键值。颗粒粒径低于 100 nm, 复合材料的屈服强度随着增强相粒度的减小而明显增加。该模型与 Hassan 及其同事的实验结果非常吻合(图 11b)。Zhang 等认为, 在增强纳米 Al₂O₃/Mg 复合材料中起主要作用的是 Orowan 机制, 而不是承载效应。

多孔的耐热合金由于具有高比表面积, 其高温力学性能、抗氧化性受到影响, 可以通过添加高强度、高硬度的纳米 Al₂O₃ 增强相改善其高温力学性能和抗氧化性。Travitzky 等^[83, 84]以机械混合的 Al/Fe₂O₃/Fe/Cr/Ni 粉为原料, 用快速原位短程渗透过程制备出了结构非常精细的 Al₂O₃ 增强金属基复合材料。该研究组在 900 °C 的温度及 20 MPa 的峰值压力下, 保持施加温度 5 min, 使 Al 与 Fe₂O₃ 发生反应。这种热处理引发了原料中已融化的 Al 粉和 Fe₂O₃ 之间剧烈的铝热反应, 进而导致液态 Fe-Cr-Ni 合金和 Al₂O₃ 的快速形成。XRD、SEM 和 TEM 分析证实, 化合物形成的化学反应在 900 °C 的热处理过程中快速完成(未检测到残留的未反应的 Al 或 Fe₂O₃)。最终得到由细晶粒 Fe/Cr/Ni (≤ 5 μm) 基体和与基体互穿的 α-Al₂O₃ 增强体(粒径为几百纳米)组成的致密复合材料, Al₂O₃ 增强相的独特形态被归因于压力促使下熔融 Al₂O₃ 在整个样品中的扩散。这种复合材料经压力退火后, 进行三点弯曲试验得到断裂强度和断裂韧性的平均值分别达到 1100 MPa 和 18 MPa · m^{1/2}。

为了解决物探钻头用硬质合金脆性大、加工软化的问题, 晶粒细化是一个很好的方向, 但人们发现在微纳晶硬质合金用粉末冶金法制备过程中, 往往会出现团聚、晶粒长大等现象。进一步的研究发现, 只要在单一微纳硬质合金颗粒中掺杂纳米 Al₂O₃ 颗粒, 就可以降低硬质合金单一微纳颗粒的团聚现象、抑制晶粒长大, 从而大幅度提高材料的综合力学性能。例如, 杨眉等^[85]在 WC-8Co 中添加了粒径为 60~80 nm 的纳米 Al₂O₃ 颗粒, 经混料、压制、烧结等工序后制得纳米 Al₂O₃/WC-8Co 复合材料。通过三点弯试验、冲击试验、摩擦磨损试验等宏观力学测试发现, 在 WC-8Co 粉末中掺入 3% 的纳米 Al₂O₃, 使得复合材料较基体材料综合力学性能大大提升, 抗弯强度由 1932 提升至 2983 MPa, 冲击韧性由 0.25 提高到 0.54 MJ/m², 磨损失重由 126.9 减少至 24.7 kg。对烧结素坯表面研磨抛光后进行 SEM 观察(如图 12), 发现 WC-8Co 材料中 WC 呈长条状, 部分晶粒出现长大, 还出现少量穿晶裂纹, 而添加了 Al₂O₃ 的复合材料中 WC 晶粒之间纳米 Al₂O₃ 颗粒分布较均匀, 晶粒尺寸较不添加

Al₂O₃ 的 WC-8Co 有所减小, Al₂O₃ 抑制了 WC 晶粒的长大, 同时还对显微裂纹的萌生和扩展起到了阻止作用, 使材料综合力学性能大大提升。

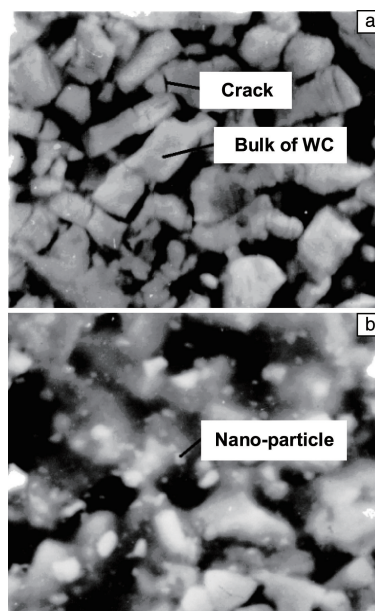


图 12 WC-8Co (a) 和纳米 Al₂O₃/WC-8Co (b) 的 SEM 照片^[85]

Fig. 12 SEM images of WC-8Co (a) and Al₂O₃/WC-8Co (b)^[85]

4 结 语

纳米 Al₂O₃, 特别是稳态的纳米 α-Al₂O₃, 具有高强度、高硬度、抗磨损、耐高温等优点, 加入到金属中可以大幅度提高材料的抗拉强度、屈服强度、硬度等常温力学性能及高温力学性能。纳米 Al₂O₃ 的制备方法可以分为固相法、液相法、气相法。目前在实验室及工业生产中, 制备纳米 Al₂O₃ 应用最广泛的是液相法, 包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水解法、微乳液法等。

大多数研究表明, 纳米 Al₂O₃ 在金属基复合材料中的增强机制主要有两方面, 一方面是 Orowan 机制, 弥散在金属晶粒内部的纳米 Al₂O₃ 颗粒起到阻碍位错运动的作用; 另一方面是纳米 Al₂O₃ 分布在金属基体晶界附近, 起到阻止金属晶粒长大的作用。基于纳米 Al₂O₃ 增强机制的研究, 近年来纳米 Al₂O₃ 增强金属基材料的应用、研究围绕 3 条思路展开: 其一是应用机械合金化、搅拌摩擦工艺等二次加工技术使纳米 Al₂O₃ 颗粒在基体内, 特别是在基体晶粒内部弥散均匀分布, 以更好地发挥 Orowan 增强效应; 其二是片状粉末冶金等工艺的开发, 实现了纳米增强体空间分布的有效调控, 使其能抑制基体晶粒长大、细化晶粒尺寸, 获得以超细晶、纳米晶为基体的纳米颗粒增强金属基复合材料; 其三是对复合材料进行非均匀复合构型的设计, 使复合材料中不同组元间的协同、耦

合及多功能响应机制最大程度地发挥作用。这些研究为纳米 Al_2O_3 增强金属基复合材料的构型调控和强韧化设计提供了指导思想和制备技术, 也使纳米 Al_2O_3 增强金属基材料有望在未来得到更广泛的研究和应用。

参考文献 References

- [1] 郭强, 李志强, 赵蕾, 等. 中国材料进展[J], 2016, 35(9): 641-650.
GUO Q, LI Z Q, ZHAO L, *et al.* Materials China[J], 2016, 35(9): 641-650.
- [2] 张荻, 张国定, 李志强. 中国材料进展[J], 2010, 29(4): 1-7.
ZHANG D, ZHANG G D, LI Z Q. Materials China[J], 2010, 29(4): 1-7.
- [3] CHAWLA N, CHAWLA K K. Journal of Metals[J], 2006, 58(11): 67-70.
- [4] YOSHIDA K, MORIGAMI H. Microelectronics Reliability[J], 2004, 44(2): 303-308.
- [5] ALLISON J E, COLE G S. Journal of Metals[J], 1993, 45(1): 19-24.
- [6] RAWAL S P. Journal of Metals[J], 2001, 53(4): 14-17.
- [7] SONG J, GUO Q, OUYANG Q, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 644: 79-84.
- [8] GUO X, GUO Q, LI Z, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 114: 56-59.
- [9] DENG K K, WU K, WU Y W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 504(2): 542-547.
- [10] YANG Y, LAN J, LI X. Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 380(1-2): 378-383.
- [11] YANG B, WANG F, ZHANG J S. Acta Materialia[J], 2003, 51(17): 4977-4989.
- [12] WANG H Y, JIANG Q C, LI X L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2003, 48(9): 1349-1354.
- [13] LIU W, DUPONT J N. Scripta Materialia[J], 2003, 48(9): 1337-1342.
- [14] GU D, MENG G, LI C, *et al.* Scripta Materialia[J], 2012, 67(2): 185-188.
- [15] GUO J, GOUGEON P, CHEN X. Materials Science and Engineering: A[J], 2012, 553: 149-156.
- [16] GUO J, GOUGEON P, CHEN X. Composites Part B: Engineering[J], 2012, 43(5): 2400-2408.
- [17] KAI X, LI Z, FAN G, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(8): 555-558.
- [18] 潘浩, 范根莲, 谭占秋, 等. 材料导报[J], 2015(01): 36-42.
PAN H, FAN G L, TAN Z Q, *et al.* Materials Review[J], 2015(01): 36-42.
- [19] PARK B G, CROSKY A G, HELLIER A K. Journal of Materials Science[J], 2001, 36(10): 2417-2426.
- [20] CHAWLA N, SHEN Y L. Advanced Engineering Materials[J], 2001, 3(6): 357-370.
- [21] KANG Y C, CHAN L I. Materials Chemistry & Physics[J], 2004, 85(2): 438-443.
- [22] SU H, GAO W, FENG Z, *et al.* Materials & Design[J], 2012, 36: 590-596.
- [23] MALLAKPOUR S, KHADEM E. Progress in Polymer Science[J], 2015, 51: 74-93.
- [24] AKTAS C, LEE J, MÍRO M M, *et al.* Applied Surface Science[J], 2013, 278: 82-85.
- [25] MA J, WU B. Advanced Powder Technology[J], 2013, 24(1): 354-358.
- [26] CAVA S, TEBCHERANI S M, SOUZA I A, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2007, 103(2-3): 394-399.
- [27] CHOU T C, ADAMSON D, MARDINLY J, *et al.* Thin Solid Films[J], 1991, 205(2): 131-139.
- [28] LI Z, GUO Q, LI Z, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(12): 8077-8083.
- [29] DIRRAS G. Materials Letters[J], 2010, 64(10): 1163-1165.
- [30] BILLARD S, FONDÈRE J P, BACROIX B, *et al.* Acta Materialia[J], 2006, 54(2): 411-421.
- [31] NIEH T G, LUO P, NELLIS W, *et al.* Acta Materialia[J], 1996, 44(9): 3781-3788.
- [32] CHOU T C, NIEH T G, MCADAMS S D, *et al.* Scripta Metallurgica Et Materialia[J], 1991, 25(10): 2203-2208.
- [33] BLETA R, ALPHONSE P, PIN L, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2012, 367(1): 120-128.
- [34] WANG W, ZHANG K, YANG Y, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2014, 193: 47-53.
- [35] AL-BAYER R, ZIHLIF A, LAHLOUH B, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2013, 24(8): 2866-2872.
- [36] AKARMAZYAN S S, PANAGIOTOPOULOU P, KAMBOLIS A, *et al.* Applied Catalysis B Environmental[J], 2014, 145(1): 136-148.
- [37] KATHIRVEL P, CHANDRASEKARAN J, MANOHARAN D, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 590: 341-345.
- [38] IANOȘ R, LAZĂU I, PĂCURARIU C. Journal of Materials Science[J], 2009, 44(4): 1016-1023.
- [39] ZHANG Z, LEI H. Microelectronic Engineering[J], 2008, 85(4): 714-720.
- [40] KASPRZYK-HORDERN B. Advances in Colloid and Interface Science[J], 2004, 110(1-2): 19-48.
- [41] YE R, ISHIGAKI T, JUREWICZ J, *et al.* Plasma Chemistry and Plasma Processing[J], 2004, 24(4): 555-571.
- [42] 孙跃军, 荀冬雪, 刘民. 中国材料进展[J], 2017, 36(06): 455-460.
SUN Y J, XUN D X, Liu M. Materials China[J], 2017, 36(06): 455-460.
- [43] ANANTHAPADMANABHAN P V, THIYAGARAJAN T K, SREEKUMAR K P, *et al.* Scripta Materialia[J], 2004, 50(1): 143-147.
- [44] 路富亮. 机械化学合成超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒[D]. 兰州: 兰州大学, 2012: 24.
LU F L. Mechanochemical Synthesis of Ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particles

- [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012: 24.
- [45] WU J M. *Materials Letters*[J], 2001, 48(6): 324-330.
- [46] LYAMKINA N, CHIGANOVA G, SLABKO V, *et al.* *Inorganic Materials*[J], 2005, 41(8): 830-835.
- [47] CHIGANOVA G. *Inorganic Materials*[J], 2005, 41(5): 468-475.
- [48] 顾峰, 沈悦, 徐超, 等. *功能材料*[J], 2005, 6(2): 318-320.
GU Fe, SHEN Y, XU C, *et al.* *Journal of Functional Materials*[J], 2005, 6(2): 318-320.
- [49] LI Z, FENG X, YAO H, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(6): 2267-2269.
- [50] 申小清, 李中军, 要红昌, 等. *无机化学学报*[J], 2003, 19(6): 650-654.
SHEN X Q, LI Z J, YAO H C, *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2003, 19(6): 650-654.
- [51] DU X, ZHAO S, LIU Y, *et al.* *Applied Physics A*[J], 2014, 116(4): 1963-1969.
- [52] FARAHMANDJOU M, GOLABIYAN N. *Transport Phenomena Nano Micro Scales*[J], 2015, 3(2): 100-105.
- [53] MACÉDO M I F, OSAWA C C, BERTRAN C A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2004, 30(3): 135-140.
- [54] YAN T, GUO X, Zhang X, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2016, 73: 21-28.
- [55] 常玉芬, 沈国良, 宁桂玲, 等. *材料科学与工程学报*[J], 2004, 22(2): 172-174.
CHANG Y F, SHEN G L, NING G L, *et al.* *Journal of Materials Science and Engineering*[J], 2004, 22(2): 172-174.
- [56] SCHULMAN J H, HOAR T P. *Nature*[J], 1943, 152(3847): 102-103.
- [57] 朴玲钰, 刘祥志, 毛立娟, 等. *物理化学学报*[J], 2009, 25(11): 2232-2236.
PIAO L Y, LIU X Z, MAO L J, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2009, 25(11): 2232-2236.
- [58] PATHAK L C, SINGH T B, DAS S, *et al.* *Materials Letters*[J], 2002, 57(2): 380-385.
- [59] HINKLIN T, TOURY B, GERVAIS C, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2004, 16(1): 21-30.
- [60] ZHOU T Q, Chen T, Jiang W H, *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2015, 1104: 3-8.
- [61] 刘祥志, 朴玲钰, 毛立娟, 等. *物理化学学报*[J], 2010, 26(4): 1171-1176.
LIU X Z, PIAO L Y, MAO L J, *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2010, 26(4): 1171-1176.
- [62] TJONG S C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2007, 9(8): 639-652.
- [63] JIA D C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2000, 289(1): 83-90.
- [64] TANG F, HAGIWARA M, SCHOENUNG J. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(6): 619-624.
- [65] ALEXANDRESCU R, BORSELLA E, BOTTI S, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1997, 32(21): 5629-5635.
- [66] MOBASHERPOUR I, TOFIGH A A, EBRAHIMI M. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2013, 138(2-3): 535-541.
- [67] RAZAVI TOUSI S S, YAZDANI RAD R, SALAHI E, *et al.* *Powder Technology*[J], 2009, 192(3): 346-351.
- [68] PRABHU B, SURYANARAYANA C, AN L, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2006, 425(1-2): 192-200.
- [69] TJONG S C, MA Z Y. *Materials Science & Engineering R Reports*[J], 2000, 29(3): 49-113.
- [70] JIANG L, LI Z, FAN G, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 65(5): 412-415.
- [71] MISHRA R S, MA Z Y, CHARIT I. *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 341(1): 307-310.
- [72] KOCKS U F. *Acta Metallurgica*[J], 1966, 14(11): 1629-1631.
- [73] 国秀花, 宋克兴, 郜建新, 等. *材料开发与应用*[J], 2006, 21(4): 41-46.
GUO X H, SONG K X, GAO J X, *et al.* *Development and Application of Materials*[J], 2006, 21(4): 41-46.
- [74] 符学龙, 丁红燕, 戴起勋, 等. *机械工程材料*[J], 2007, 31(5): 30-32.
FU X L, DING H Y, DAI Q X, *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*[J], 2007, 31(5): 30-32.
- [75] YI J, XUEBIN Z, YAJUN Z, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013(S2): 414-417.
- [76] LEE D W, HA G H, KIM B K. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8/9): 2137-2140.
- [77] LEE D W, KIM B K. *Materials Letters*[J], 2004, 58(3/4): 378-383.
- [78] 李美霞, 罗骥, 郭志猛, 等. *北京科技大学学报*[J], 2010, 32(2): 230-233.
LI M X, LUO J, GUO Z M, *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2010, 32(2): 230-233.
- [79] SONG K, XING J, DONG Q, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2004, 380(1-2): 117-122.
- [80] 王开东. 搅拌摩擦加工制备 Al_2O_3 、Ti 颗粒增强 AZ31 镁基复合材料及其力学性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 44.
WANG K D. *Mechanical Properties of Friction Stir Processed Mg-AZ31 Based Composites with Al_2O_3 Particles and Ti Particles*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 44.
- [81] HASSAN S F, GUPTA M. *Materials Science and Technology*[J], 2004, 20(11): 1383-1388.
- [82] ZHANG Z, CHEN D. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(7): 1321-1326.
- [83] TRAVITZKY N, KUMAR P, SANDHAGE K H, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2003, 5(4): 256-259.
- [84] TRAVITZKY N, KUMAR P, SANDHAGE K H, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 344(1-2): 245-252.
- [85] 杨眉, 刘清才, 黄志强, 等. *煤炭学报*[J], 2010, 35(3): 494-497.
YANG M, LIU Q C, HUANG Z Q, *et al.* *Journal of China Coal Society*[J], 2010, 35(3): 494-497.