

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2021.02.005

体积分数为 65%SiCp/A356 复合材料的 微观结构和界面反应研究

朱万波¹, 张正贵¹, 王全兆², 肖伯律²

(1. 沈阳大学 机械工程学院材料科学系, 沈阳 110044;

2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要:采用粉末冶金法制备出不同保温时间(6、12 h)的 65%(体积分数,下同)SiCp/A356 复合材料。利用光学金相显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等对 65%SiCp/A356 复合材料的微观结构与界面反应进行研究。结果表明:在 630 °C 热压温度下,保温 12 h 的材料致密度优于保温 6 h 的材料,孔洞少,有明显 Si 相析出;发生轻微的界面反应,反应产物以 $MgAl_2O_4$ 为主,未发现有害相 Al_4C_3 。保温 12 h 材料弹性模量、热导率和热膨胀系数分别为 210 GPa、216 W/(m·K)和 $7.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ (50~300 °C)。

关键词:粉末冶金;铝基复合材料;微观结构;界面反应;SiC

中图分类号:TB33

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)02-0031-07

Study on the Microstructure and Interface Reaction of SiCp/A356 Composite with a Volume Fraction of 65%

ZHU Wanbo¹, ZHANG Zhenggui¹, WANG Quanzhao², XIAO Bolyu²

(1. Department of Materials Science, School of Mechanical Engineering,

Shenyang University, Shenyang 110044, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110066, China)

Abstract: 65% (volume fraction, the same below) SiCp/A356 composites with different holding time (6, 12 h) were prepared by powder metallurgy. The microstructure and interfacial reaction of 65% SiCp/A356 composites were characterized by Optical Microscopy (OM), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results show that at 630 °C hot pressing temperature, the density of the material after holding for 12 h is better than that of holding for 6 h, and there is obvious precipitation of Si phase; slight interfacial reaction occurs, the reaction product is mainly $MgAl_2O_4$, and no harmful phase Al_4C_3 is found. The elastic modulus, thermal conductivity and thermal expansion coefficient of the material were 210 GPa, 216 W/(m·K) and $7.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ (50—300 °C) respectively.

Key words: powder metallurgy; aluminum matrix composite; micro structure; interface reaction; SiC

收稿日期:2020-07-12

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0703100)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Project (2017YFB0703100)

作者简介:朱万波(1995—),男,硕士研究生,主要从事 SiC 颗粒增强铝基复合材料研究。

通信作者:张正贵(1964—),男,教授,主要从事材料结构取向表征及材料疲劳等研究。

引用格式:朱万波,张正贵,王全兆,等. 体积分数为 65%SiCp/A356 复合材料的微观结构和界面反应研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(2): 31-37.

ZHU Wanbo, ZHANG Zhenggui, WANG Quanzhao, et al. Study on the Microstructure and Interface Reaction of SiCp/A356 Composite with a Volume Fraction of 65% [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(2): 31-37.

SiC 含量为高体积分数时, SiC 增强铝基复合材料具有高比模量、导热系数高、低热膨胀系数等特点, 使其尺寸稳定性能更优异, 因此被广泛应用于航天航空等光机结构或功能部件, 具有较好的应用前景^[1-3]。对于复合材料而言, 界面是其独特的微观结构, 是传递载荷应力的重要“桥梁”, 可减缓应力集中, 阻止裂纹扩展, 同时还可提高传热等性能^[4-6]。然而, Al 和 SiC 之间可能会发生有害的界面反应: $4\text{Al} + 3\text{SiC} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$, 形成的脆性相 Al_4C_3 会降低界面传递载荷的作用, 并且易水解。特别是对于高体分、大尺寸坯锭制备时需要在高温高压下进行, 其界面的结合处更多, 微观结构更为复杂, 因此, 对高体分的 SiC 颗粒增强 Al 基复合材料界面进行研究, 控制界面反应是目前复合材料研究的热点问题之一。

目前, 控制界面反应通常有两大途径: 一是对 SiC 颗粒表面进行处理; 二是选择合理的制备工艺和参数^[7]。崔霞等^[8]对 SiC 颗粒进行预氧化处理制备高体分 α -SiCp/Al, 发现虽能减少 Al_4C_3 的形成, 但不能完全抑制。根据化学平衡原理, Si 为反应生成产物, 当 Si 的含量足够多时, 会降低正向进行的反应速率, 可有效抑制 Al_4C_3 的生成, FANG^[9]和郭建等^[10]已经证实加入 Si 元素会一定程度上抑制 Al_4C_3 , 因此本文采用 A356 作为基体。当 SiC 颗粒的表面状态和基体成分确定, 工艺参数是影响界面反应的主要因素, 茅学志等^[11]研究了不同温度对 50% SiCp/6061Al 的影响, 发现在 660、680、700 °C 温度下, 680 °C 下材料性能最佳。大量

资料文献^[12-14]都对温度的影响考虑较多, 但对时间的因素研究较少, 其原因在于目前制备 SiCp/Al 材料主要为尺寸小、重量轻的结构件, 保温时间最多也不超过 6 h。但随着现在工业的快速发展需求, 需要大尺寸的结构越来越多, 为使材料更加致密, 意味着在制备时需更长的保温时间, 至少需要 10 h 以上。基于此, 本文选用 6 h 和 12 h 两段的保温时间, 研究时间对大尺寸结构件 SiCp/A356 界面反应的影响, 并得出长时间的保温有利于提高材料致密度。

1 实验

采用自制混料机, 机械普通混料方式对 SiC 颗粒粉末与 A356 铝合金粉末进行混粉 6 h, 球料比为 1 : 1, 利用油压机对混合粉末在模具内进行 30 MPa 冷压成形, 然后放到自制真空热压炉中在温度 630 °C 下进行热压, 分别保温 6、12 h, 热压压力 50 MPa, 工艺流程如图 1 所示。

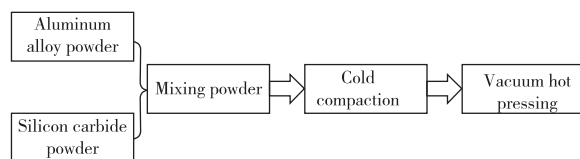


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart

SiC 粉末平均粒径为 20、60 μm , 两者重量比为 1 : 1, 基体为 A356 铝合金球形粉末, 最大粒径为 44 μm , 化学成分如表 1 所示。

表 1 A356Al 粉末化学成分

Table 1 A356Al powder chemical composition

	Si	Mg	Fe	Cu	Ti	Zn	Mn	Al
A356								
Content	6.5~7.5	0.2~0.4	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤0.1	≤0.1	Bal.

采用 Axiovert 200 MAT 光学金相显微镜 (OM) 和 Quanta 600 扫描电子显微镜 (SEM) 分析显微组织和表面微观形貌; 采用 D/max 2400 X-ray 衍射仪 (XRD) 定性分析物相, 扫描角度为 20~80°, 扫描步长 10°/min; 采用 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜 (TEM) 分析界面反应情况。

2 结果与讨论

2.1 65% SiCp/A356 显微组织

图 2 是保温 6 和 12 h 的 65% SiCp/A356 复合材料的显微组织, 图 2(a)、(b) 为保温 6 h 下材料的

显微组织, 从图 2(a) 可以看出, 暗灰色的不规则状颗粒为 SiC 颗粒, SiC 颗粒在铝基复合材料中整体的分布较为均匀, 有利于复合材料在承载时缓和应力集中, 也没有出现明显的颗粒团聚现象, 可提高材料的力学性能, 但在个别处有孔洞, 从图 2(b) 进一步放大后的组织可看出, SiC 与基体结合较好, 界面较为平整, 无明显杂质颗粒; 图 2(c)、(d) 为保温 12 h 下材料的显微组织, 从图 2(c) 可见, SiC 颗粒分布较为均匀, 颗粒也没有团聚, 与图 2(a) 对比观察发现, 保温 12 h 时材料的孔洞相比保温 6 h 时材料的孔洞少, 组织更为致密, 进一步放大如图 2(d) 所

示,保温 12 h 时材料在 SiC 颗粒周围处形成灰白色的新相,对比图 2(b)保温 6 h 下却没有发现,通过 XRD 分析,这新相为单质 Si,因为在烧结过程中 SiC 分解形成 Si 原子,随着保温时间的延长,分解形成的 Si 原子越来越多,在冷却阶段,这些 Si 原子从 A356 Al 合金中结晶出来,形成了 Si 单质。同时利

用阿基米德排水法对其进行了密度测试,测试结果如表 2 所示。由表 2 可见,保温 12 h 的 65%SiCp/A356 复合材料密度为 2.990 g/cm^3 ,大于保温 6 h 材料的 2.983 g/cm^3 ,保温 6 h 的材料孔隙较多,这是造成密度低的主要原因,保温时间较短, SiC 颗粒与铝基体没有充分结合,没有实现致密化。

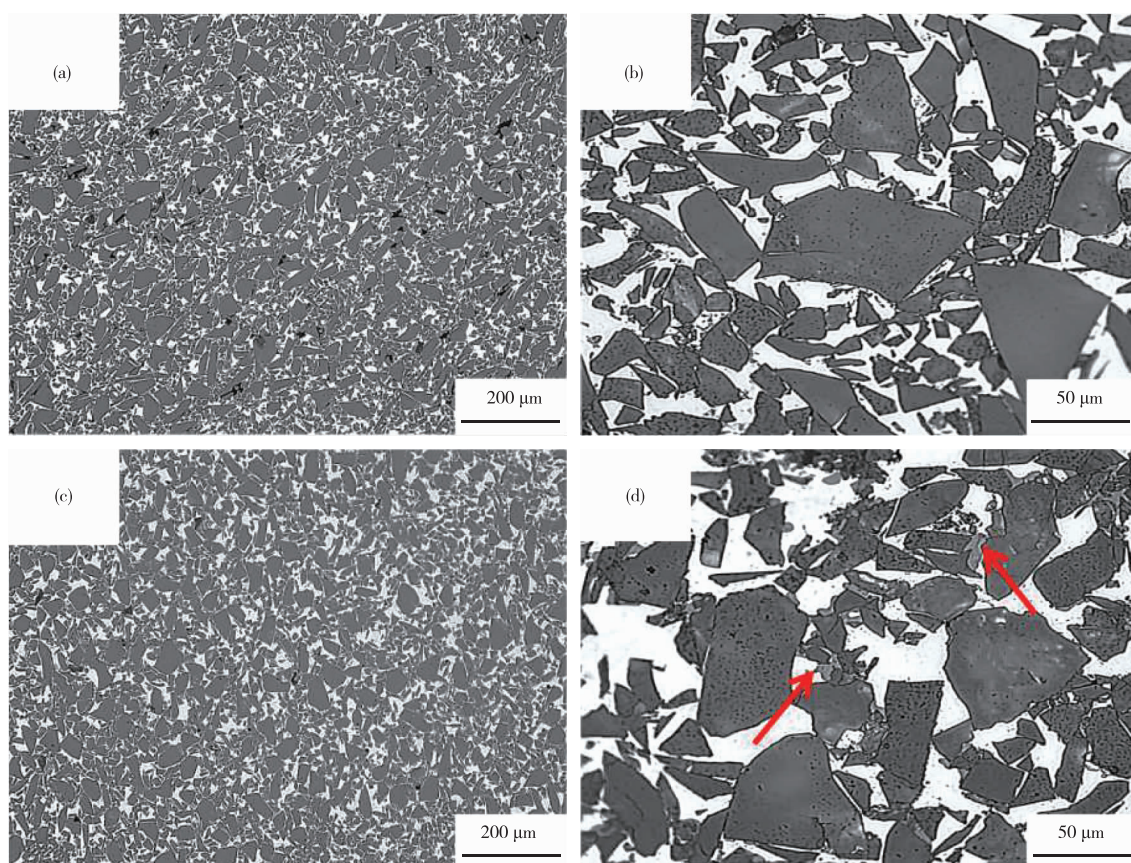


图 2 不同保温时间 65%SiCp/A356 的微观组织图像:(a)、(b)保温 6 h;(c)、(d)保温 12 h

Fig. 2 Microstructure images of 65%SiCp/A356 at different holding time(a), (b) holding time of 6 hours; (c), (d) holding time of 12 hours

表 2 65 % SiCp/A356 密度

Table 2 65% SiCp/A356 density test

$/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$

Number of times	Holding time	
	12 h	6 h
1	2.996	2.982
2	2.991	2.984
3	2.984	2.983
Average value	2.990	2.983

2.2 65%SiCp/A356 物相分析

图 3 为不同保温时间下 65%SiCp/A356 的 XRD 图谱,从图 3 可见,二者物相主要由 SiC 与 Al 的衍射峰所组成,但保温 12 h 还存在明显 Si 单质的衍射峰,二者都未发现 Al_4C_3 相的衍射峰,

说明没有发生有害界面反应或反应生成的 Al_4C_3 很少,因此 TEM 需要进一步分析 SiCp/Al 的界面是否发生反应;图 3 中还存在微弱的 SiO_2 衍射峰,分析原因是 SiC 颗粒被氧化导致 SiO_2 的出现。

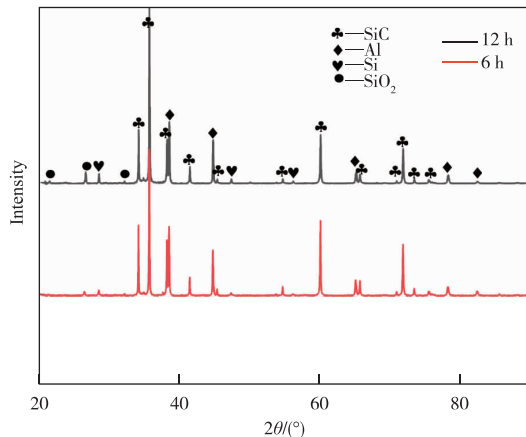


图3 不同保温时间 65%SiCp/A356 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of 65%SiCp/A356 at different holding time

2.3 65%SiCp/A356 表面形貌

图4(a)、(b)分别为保温6、12 h的65%SiCp/A356的表面形貌。图4(a)可见,保温6 h的材料, SiC颗粒表面形貌较好,组织均匀,基本呈均匀随机分布,

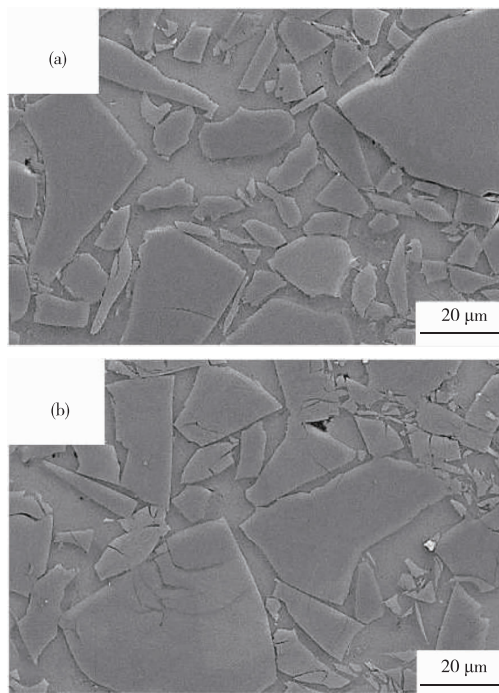


图4 不同保温时间 65%SiCp/A356 的表面形貌:
(a)保温6 h;(b)保温12 h

Fig. 4 Surface morphology of 65%SiCp/A356 at different holding time: (a) holding time of 6 hours; (b) holding time of 12 hours

无明显缺陷;图4(b)可见,保温12 h材料中个别处的颗粒表面会出现明显裂纹并伴随有颗粒破碎的现象,破碎的颗粒随机地分布在基体中,这是由于 SiC 含量高,长时间的保温热压下,引起了 SiC 颗粒之间互相挤压,造成裂纹和破碎。

2.4 65%SiCp/A356 界面反应

界面反应程度直接影响着复合材料中的界面结合状态,最终对复合材料的性能产生重大影响^[15-16]。图5为 SiC 与 Al 的界面,图5(a)~(c)表示为保温12 h后 65%SiCp/A356 的界面,图5(d)~(f)为保温6 h后材料的界面。从图5(a)可以看出,在保温12 h后, Al 与 SiC 界面之间存在明显的界面层,说明 Al 与 SiC 之间发生了界面反应,但界面结合良好,未发现与基体的脱粘现象,从图5(b)、(c)可见,界面层之间存在着明显的粒状多面体,呈现不连续分布于基体侧,对界面产物进行元素分析,如图5(g)所示,发现主要元素为 Mg、Al、O,且 Mg 元素含量较高,可达 24.2%,定量计算发现 Al、Mg、O 的相对原子百分比基本符合 MgAl_2O_4 化学计量式,判断其是 MgAl_2O_4 (俗称尖晶石),但未发现长条针状的脆性相 Al_4C_3 ,相关的文献^[17]也发现类似结果;图5(d)发现保温6 h的 Al 与 SiC 界面之间,大部分的界面为干净界面,在图5(e)、(f)发现只有在个别处发生了轻微的界面反应, Al 与 SiC 之间未发生有害的界面反应。在保温12 h后,界面产物仅发现了 MgAl_2O_4 ,发生的反应是 $2\text{SiO}_2 + 2\text{Al} + \text{Mg} = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Si}$ 。形成的镁铝尖晶石可降低界面自由能,增加润湿性、有利于材料致密化,提高材料强度^[18],表明形成的 Si 单质中有极少一部分来源于反应生成。

对于之前 XRD 的物相分析未检测出 MgAl_2O_4 ,分析原因可能是扫描速度太快或 MgAl_2O_4 的含量太少,不足检测出。对此,将扫描速度由 $10^\circ/\text{min}$ 改为 $5^\circ/\text{min}$ 进行物相分析,结果如图6所示,发现 MgAl_2O_4 微弱的衍射峰,为更好的观察,将 MgAl_2O_4 的衍射峰区域段放大处理,如图6(b)、(c)所示,发现即使放大后, MgAl_2O_4 的衍射峰依然比较微弱,含量较低,但可以说明材料存在 MgAl_2O_4 相。

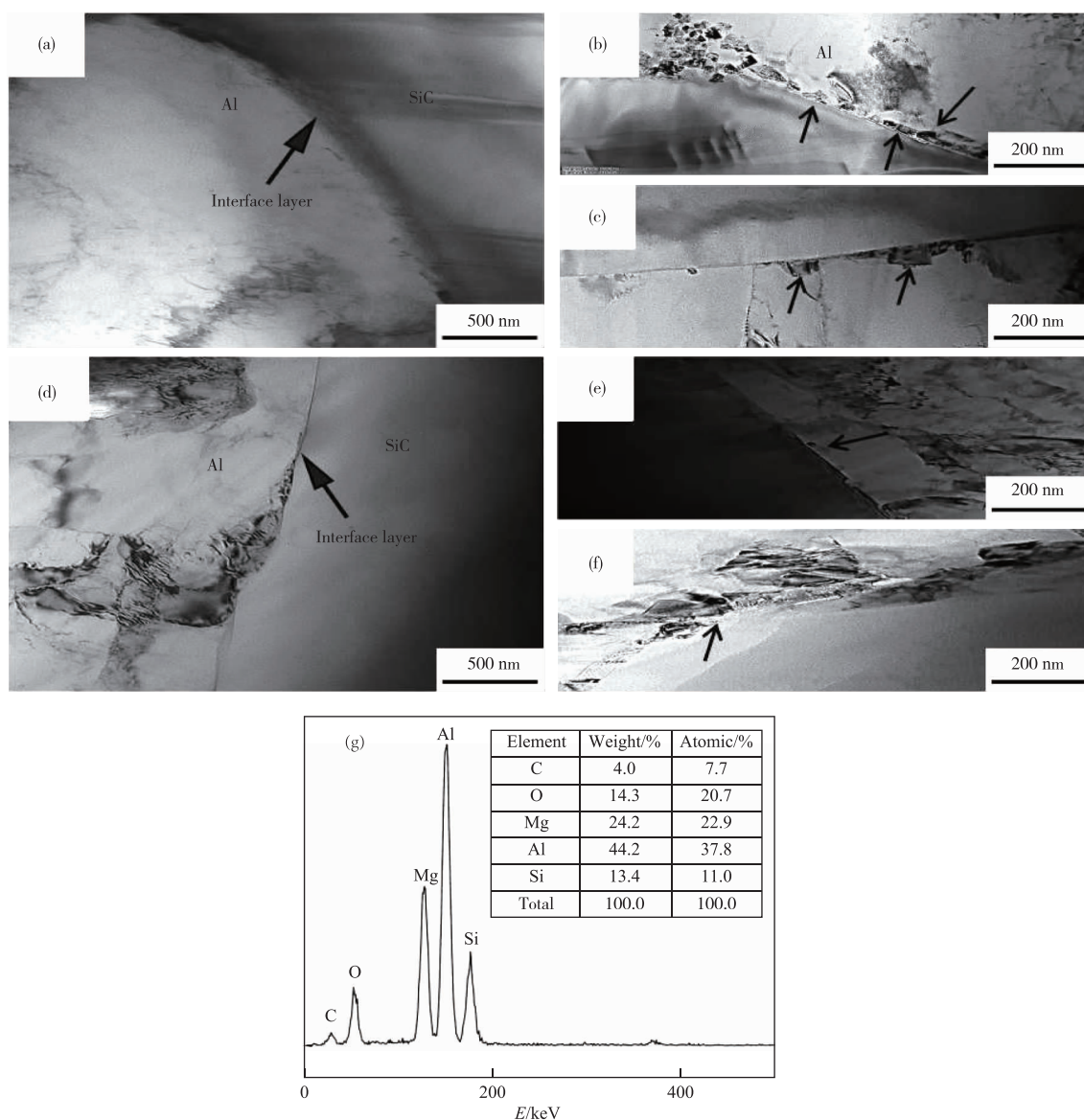


图 5 不同保温时间 65%SiCp/A356 的界面和 EDS: (a)、(b)、(c) 保温 12 h 的界面; (d)、(e)、(f) 保温 6 h 的界面; (g) 保温 12 h 的能谱图

Fig. 5 Interface of 65%SiCp/A356 with different holding time and EDS analysis: (a), (b), (c) interface picture holding time of 12 hours; (d), (e), (f) interface picture holding time of 6 hours; (g) energy map holding time of 12 hours

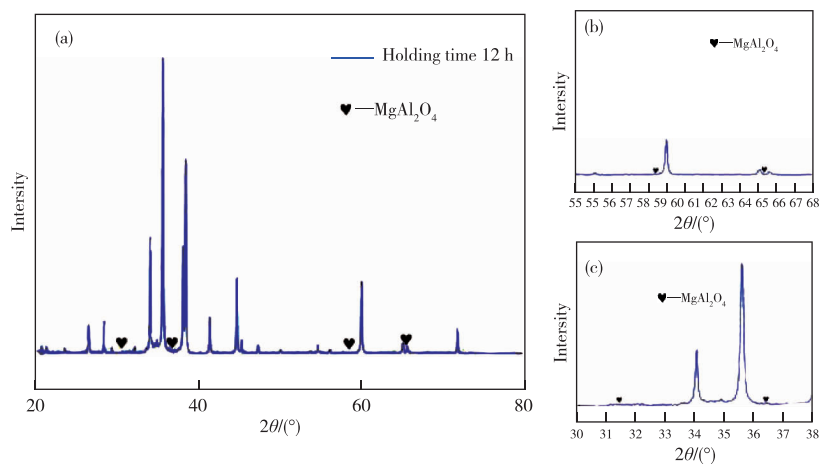


图 6 保温 12 h 65%SiCp/A356 的 XRD 图谱: (a) MgAl₂O₄ XRD 图谱; (b)、(c) 局部放大

Fig. 6 XRD pattern of 65%SiCp/A356 at holding 12 hours: (a) MgAl₂O₄ diffraction peak pattern; (b), (c) Partial magnification

2.5 65%SiCp/A356 的性能

对保温 12、6 h 的材料进行弹性模量、热导率和热膨胀系数的测试。弹性模量采用共振法进行测试,根据公式(1)计算出弹性模量,实验设备为 RFDA HTVP 1750-C。在 FlashlineTM5000 激光热导仪上测试热导率,采用 Unitherm TM Model 1252 热膨胀仪测试热膨胀系数,测温范围 50~300 ℃。实验结果如表 3 所示,可以发现,保温 12 h 材料弹性模量要高于 6 h,分析是由于 SiC 陶瓷颗粒的弹性模量远高于铝合金基体的弹性模量,材料在受到外加应力时,6 h 的材料孔隙较多,作为承载体 SiC 而不能有效承担应力。热

导率方面,保温 12 h 材料也高于 6 h 的,分析是因孔隙增强了对铝合金中的电子和 SiC 陶瓷颗粒的声子的散射作用和运动阻碍,使热导率下降。二者的热膨胀系数相差不大,当铝基体受热发生膨胀时,SiC 通过界面作用会对铝基体的膨胀进行阻碍,降低其热膨胀量。

$$E = k \times \frac{mf^2l^3T}{bt^3} \quad (1)$$

式中: E —样品弹性模量(GPa); k —常数; m —样品质量(g); f —共振频率(Hz); l —样品长度(mm); b —样品宽度(mm); t —样品厚度(mm); T —修正系数。

表 3 65% SiCp/A356 性能
Table 3 65% SiCp/A356 performance

Material	Holding time/h	Elastic modulus/GPa	Thermal conductivity/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	Thermal expansion coefficient/℃
65%SiCp/A356	12	210	216	7.3×10 ⁻⁶
	6	199	211	7.5×10 ⁻⁶

3 结论

采用粉末冶金法在 630 ℃热压温度下制备出保温 6、12 h 的高体分 65% SiCp/A356 复合材料,对其微观结构与界面反应的表征与分析,可得出以下结论:

1)制备的保温 12 h 的材料的致密度比保温 6 h 的致密度要高,孔洞较少,有明显单质 Si 的形成,二者都没发现颗粒团聚的现象。

2)对于界面反应,保温 6 h 的材料界面较为干净,保温 12 h 的界面反应程度相对更大,但未发生有害界面反应,只是发生了轻微界面反应,形成了 MgAl₂O₄,并形成一定含量的 Si 相,弹性模量可达 210 GPa,热导率 216 W/(m · K),热膨胀系数 7.3×10⁻⁶/℃(50~300 ℃)。

3)长时间的保温有利于提高材料致密度,未形成有害界面反应,为工业生产工程中尺寸坯锭制备的工艺制度提供理论依据,在生产实践中有一定的意义。

参考文献:

[1] 李书志,王铁军,王玲. SiC 颗粒增强铝基复合材料的研究进展[J]. 粉末冶金工业,2017,27(1):64-70.
LI Shuzhi, WANG Tiejun, WANG Ling. Research progress of SiC particle reinforced aluminum matrix composites[J]. Powder Metallurgy Industry, 2017, 27(1):64-70.

[2] LEE J M, LEE S K, HONG S J, et al. Microstructures and thermal properties of A356/SiCp composites fabricated by liquid pressing method[J]. Materials and Design, 2012, 37:313-316.
[3] WU G H. Development challenge and opportunity of metal matrix composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(5):1228-1237.
[4] 刘桐宇,孙宇菲,张正贵,等. Ce 孕育剂作用下的 Al-20%Mg₂Si 复合材料微观组织和力学性能的变化规律[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2019, 31(5):367-371.
LIU Tongyu, SUN Yufei, ZHANG Zhenggui, et al. Changes of microstructure and mechanical properties of Al-20%Mg₂Si composites under the action of Ce inoculant[J]. Journal of Shenyang University(Natural Science), 2019, 31(5):367-371.
[5] 朱鹏飞,谢敬佩,王爱琴,等. 粉末冶金法制备 SiCp/Al 复合材料的研究现状[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(5):48-56.
ZHU Pengfei, XIE Jingpei, WANG Aiqin, et al. Research status of SiCp/Al composites prepared by powder metallurgy[J]. Powder Metallurgy Industry, 2016, 26(5):48-56.
[6] AGHDAM M M, FALAHATGAR S R. Micromechanical modeling of interface damage of metal matrix composites subjected to transverse loading[J]. Composite Structures, 2004, 66:415-420.
[7] 李敏,王爱琴,谢敬佩,等. SiC 颗粒增强 Al 基复合材料的研究现状与进展[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(3):

- 55-60.
- LI Min, WANG Aiqin, XIE Jingpei, et al. The present research situation and progress of SiC particle reinforced aluminum matrix composites [J]. Powder Metallurgy Industry, 2015, 25(3): 55-60.
- [8] 崔霞, 周贤良, 欧阳德来, 等. 不同 SiCp 预处理的 SiCp/Al 复合材料界面特征及耐蚀性[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(6): 5-9.
- CUI Xia, ZHOU Xianliang, OUYANG Delai, et al. Interfacial characteristics and corrosion resistance of SiCp/Al composites under different surface treatment of SiC particle[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(6): 5-9.
- [9] FANG X, FAN T X, ZHANG D. Work of adhesion in Al/SiC composites with alloying element addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(11): 5192-5201.
- [10] 郭建. 合金元素及增强体表面状况对 SiCp/Al 复合材料界面的影响及其交互作用[D]. 郑州: 郑州大学, 2003.
- GUO Jian. The effects and mutual action of alloy elements and SiC particulate surface condition on the interface of SiCp/Al composites [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2003.
- [11] 茅学志, 洪雨, 张玉君, 等. 粉末冶金制备 50%SiCp/Al 复合材料的结构及性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2493-2500.
- MAO Xuezhi, HONG Yu, ZHANG Yujun, et al. Microstructures and properties of 50%SiCp/Al composites fabricated by powder metallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2493-2500.
- [12] 金鹏, 肖伯律, 王全兆, 等. 热压烧结温度对 SiC 颗粒增强铝基复合材料微观组织及力学性能的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(3): 298-304.
- JIN Peng, XIAO Bolyu, WANG Quanzhao, et al. Effect of hot pressing temperature on microstructure and mechanical properties of SiC particle reinforced aluminum matrix composites [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(3): 298-304.
- [13] HONG Y, WANG W J, LIU J Q, et al. Effect of porosity and interface structures on thermal and mechanical properties of SiCp/6061Al composites with high volume fraction of SiC [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29: 941-949.
- [14] 马国楠, 王东, 刘振宇, 等. 热压烧结温度对 SiC/Al-Zn-Mg-Cu 复合材料微观结构与力学性能的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(10): 1319-1328.
- MA Guonan, WANG Dong, LIU Zhenyu, et al. Effect of hot pressing temperature on microstructure and tensile properties of SiC/Al-Zn-Mg-Cu composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(10): 1319-1328.
- [15] 邱丰, 佟昊天, 沈平, 等. 综述: SiC/Al 界面反应与界面结构演变规律及机制[J]. 金属学报, 2019, 55(1): 87-100.
- QIU Feng, TONG Haotian, SHEN Ping, et al. Overview: SiC/Al interface reaction and interface structure evolution mechanism[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(1): 87-100.
- [16] 武高辉, 姜龙涛, 陈国钦, 等. 金属基复合材料界面反应控制研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(7): 51-58.
- WU Gaohui, JIANG Longtao, CHEN Guoqin, et al. Research progress on the control of interfacial reactions in metal matrix composites [J]. Materials China, 2012, 31(7): 51-58.
- [17] ZHANG Q, MA X Y, WU G H, et al. Interfacial microstructure of SiCp/Al composite produced by the pressureless infiltration technique [J]. Ceramics International, 2013, 39: 4893-4897.
- [18] 叶宇. SiCp/Al-Cu-Mg 复合材料增强相分散性及界面行为研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- YE Yu. Research on reinforced phase dispersion and interface behavior of SiCp/Al-Cu-Mg composite[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.