

文章编号: 1004-0609(2004)07-1101-05

SiC_w 和纳米 SiC_p 混杂增强铝基复合材料的制备与评价^①

张雪因, 耿 林, 郑镇洙, 王桂松

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用湿成型法制备了体积分数可以调节的碳化硅晶须与纳米碳化硅颗粒混杂的预制块, 确定了挤压铸造法制备混杂增强铝基复合材料的工艺参数。通过扫描电镜和透射电镜分析发现: 复合材料中晶须与纳米颗粒分布均匀, 并与基体合金的界面结合良好, 无界面反应物和孔洞; 与基体合金相比, 混杂增强复合材料的抗拉强度和弹性模量明显增高, 延伸率降低; 在晶须体积分数一定时, 随纳米 SiC 颗粒体积分数的增加, 复合材料的抗拉强度升高。

关键词: 复合材料; 挤压铸造; 晶须; 纳米颗粒; 混杂

中图分类号: TG 323

文献标识码: A

Fabrication and evaluation of Al-based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles

ZHANG Xue-nan, GENG Lin, ZHENG Zhen-zhu, WANG Gui-song

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Hybrid performs with a controllable volume fraction of SiC whiskers and nanoscale SiC particles were made by wet blending. Manufacturing process of Al matrix hybrid composites reinforced with whiskers and nanoparticles by squeeze casting route were studied. SEM and TEM observation results show that the reinforcements distribute homogenously in the matrix, and the interfacial bonding between matrix and reinforcement is well. Compared with the matrix alloy, tensile strength and elastic modulus of the hybrid composites increase obviously, while the elongation decreases. When the volume fraction of SiC whiskers is a constant, tensile strength of the hybrid composites increases with the increasing content of SiC particles.

Key words: composites; squeeze casting; whisker; nanoparticle; hybrid

碳化硅晶须(SiC_w)和碳化硅颗粒(SiC_p)与铝及铝合金具有良好的相容性。SiC 晶须和 SiC 颗粒增强铝基复合材料具有比刚度和比强度高、耐磨性好、热膨胀系数低且可以调整等优点, 是具有广泛应用前景的新型结构与功能材料^[1-3]。SiC 颗粒价格低, 用其增强的铝基复合材料弹性模量和耐磨性都很高, 但强度和塑性偏低^[4-6]。SiC 晶须价格较高, 但 SiC 晶须增强铝基复合材料的强度和韧性比

较好。所以, 利用各自的优势制备混杂增强铝基复合材料是实现复合材料高性能低成本的重要途径^[2, 7]。纳米材料的诞生为常规的复合材料的研究增加了新的内容^[8, 9]。极小的纳米颗粒尺寸造成了较高的平均位错密度, 同时晶粒的均匀与细小也使纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料具有较大的变形抗力, 表现为硬度的明显提高^[10, 11]。

为了发挥晶须与纳米颗粒各自的优点, 制备性

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50071018)

收稿日期: 2003-09-16; 修订日期: 2004-03-08

作者简介: 张雪因(1976-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 耿 林, 教授; 电话: 0451-86418674; 传真: 0451-86413922; E-mail: genglin@hit.edu.cn

能更加优异的铝基复合材料，本文作者采用成熟的挤压铸造法探索制备 SiC 晶须和纳米 SiC 颗粒混杂增强 2024Al 复合材料。

1 实验

采用日本东海碳素公司产 β -SiC 晶须和上海硅酸盐研究所提供的纳米 SiC 颗粒作为增强体，其主要性能参数见表 1。选择 2024Al 作为基体合金。

表 1 SiC 晶须与 SiC 颗粒的参数性能

Table 1 Geometrical parameters and properties of SiC whisker and SiC particle

Material	Length/ μm	Diameter/ μm	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Thermal expansion coefficience/ $10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
SiC _w	10~ 28	0.3~ 0.6	3.19	2 316	5.0
SiC _p		0.035	3.21	2 700	4.0

采用挤压铸造法在相同的压铸工艺条件下制备出 $d\ 56\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的 SiC 晶须与纳米 SiC 颗粒混杂增强的 2024Al 复合材料。为了研究纳米颗粒的含量对复合材料性能的影响，选择 SiC 晶须的体积分数为 20%，纳米 SiC 颗粒的体积分数分别为 2%，5% 和 7%。

利用日立 S-570 扫描电子显微镜对原始晶须、颗粒以及预制块进行观察，并在扫描电镜和 Philips CM-12 透射电镜下观察混杂增强复合材料微观组织结构。室温拉伸性能在 Instron Series 5569 材料试验机上进行测定，并用引伸计测定材料的应变。

2 结果与讨论

2.1 混杂增强体预制块的制备

为完善预制块的制备技术，本实验探索了晶须与纳米陶瓷颗粒混杂增强预制块湿成型法的制备方法。对于单纯的颗粒增强的铝基复合材料，在用湿法制备预制块时，往往需要加入有机粘结剂或无机粘结剂来保证预制块的成型性。混杂增强体的预制块中由于晶须所占的百分比较大，所以预制块的成型性较好，且晶须的存在有利于颗粒的分散。在混杂预制块的制备过程中，最不易解决的就是晶须与颗粒均匀分布的问题。本实验通过选用适当的有机溶剂和分散剂，使分散后的悬浮颗粒的双电结构具有静电稳定性，改善了增强体表面的润湿性，并且

在机械混合的基础上辅以适当周期的超声波振动以破坏增强体之间的团聚，促进纳米颗粒在晶须中的均匀分布。预制块受压成型后需保压后再退模，并把预制块置于烘干箱中烘干。

图 1 和图 2 所示分别为 SiC 晶须和纳米 SiC 颗粒原始形貌的扫描电镜照片。可见，晶须表面光滑而且干净。纳米 SiC 颗粒由于未经分散处理，团聚成块状或球状。图 3 所示为晶须与颗粒混杂预制块

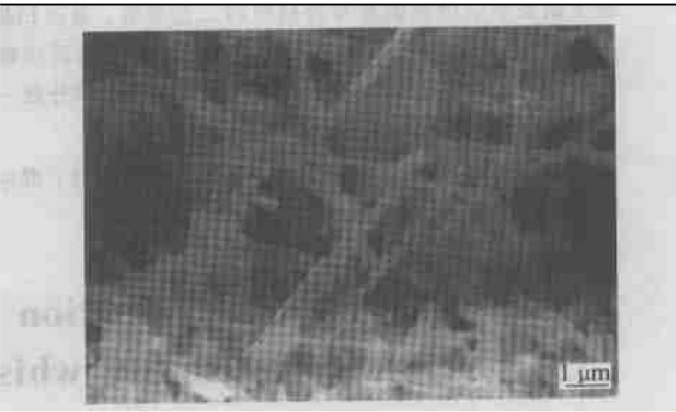


图 1 SiC 晶须原始形貌的 SEM 像
Fig. 1 SEM image of SiC whisker

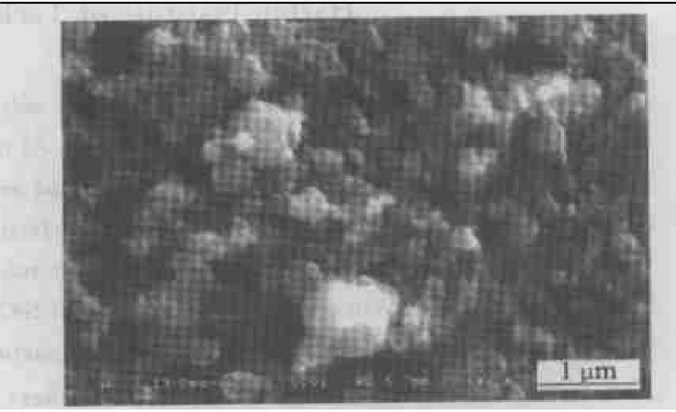


图 2 SiC 颗粒原始形貌的 SEM 像
Fig. 2 SEM image of SiC nanoparticle

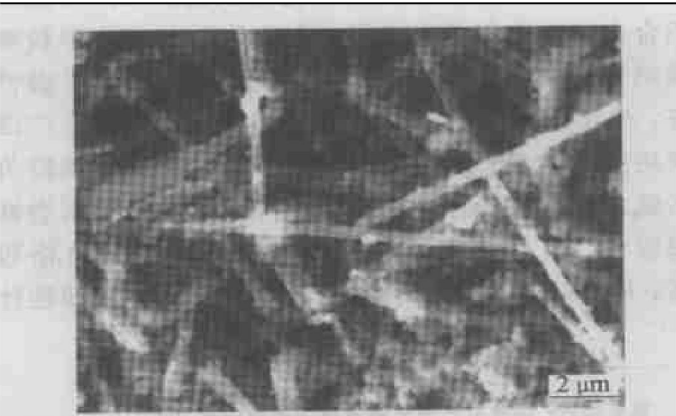


图 3 混杂增强预制块的 SEM 像
Fig. 3 SEM image of hybrid perform

的扫描电镜照片。大部分纳米 SiC 颗粒粘附在 SiC 晶须表面, 部分颗粒偏聚在一起。所以虽然采用超声波分散增强体, 但是由于纳米颗粒细小以及纳米颗粒与亚微米级晶须尺寸差异的原因, 微观上必然会产生颗粒团聚和偏聚的现象。

2.2 压铸工艺参数的选择

2.2.1 预热温度与浇注温度

预制块和压铸模具的预热温度(t_p)应该低于铝合金的熔点, 而铝合金的浇注温度(t_m)应该在铝合金液相线之上有一个较大的过热度, 以保证液态铝合金完全渗入预制块之前不发生凝固。就渗透过程而言, t_p , t_m 越高渗透过程越容易进行, 但是温度过高则容易引起晶粒的长大、界面反应加剧和压铸过程中铝合金的飞溅等; 而温度过低, 则铝不能很好地渗入到预制块中去。目前对挤压铸造法制备 SiC/Al 复合材料的温度工艺参数的研究已经比较成熟^[12~14], 对于本实验制备的混杂增强复合材料选择 t_p 在 500~ 520 °C, t_m 在 750~ 800 °C 为宜。

2.2.2 临界渗入压强

对于临界渗入压强, 其值取决于增强体的形状、尺寸、体积分数以及液态合金的温度及性质。假设铝合金与基体不润湿, 对于单一增强体的复合材料可以用式(1)来粗略估算临界渗入压强^[15, 16]:

$$p_c = 4 \varphi_f \gamma / [d_f (1 - \varphi_f)] \tag{1}$$

式中 φ_f 为增强体的体积分数; γ 为液态合金的表面能(本文取 0.8 J/m²), d_f 为颗粒或晶须的平均直径。

由于本实验增强体组成复杂, 为简化计算, 假设若增强体都为 SiC 晶须, 则 p_c 在 1.8~ 2.4 MPa; 若增强体都为 SiC 颗粒, 则 p_c 在 25~ 32 MPa。所以对于混杂增强复合材料来说, 由于纳米颗粒尺寸的细小而引起颗粒之间间距的减小, 进而增大了液态金属渗入预制块的阻力。理论上混杂增强复合材料的临界渗入压强应高于单一晶须增强的复合材料。

实验结果表明, 采用压强 ≥ 2 MPa 就可以渗透 50 mm 高的预制块。这比理论值要低, 且与制备晶须增强复合材料的临界渗入压强基本相等。主要有两方面的原因: 一方面, 公式假定增强体与基体合金不润湿, 实际上如果发生润湿, 就存在一定的润湿角 θ , 实际的临界渗入压强值等于式(1)与 $\cos \theta$ 的乘积。另一方面, 由于本实验所加纳米颗粒体积分数较小, 且均匀分散在晶须表面, 对液态合金渗入的阻力贡献不明显。另外, Cardinal 等^[17]对盘状

α -Al₂O₃ 颗粒与 δ -Al₂O₃ 短纤维混杂预制块的压缩应力—应变曲线的研究表明, 在压应力作用下混杂增强预制块的变形行为与短纤维增强预制块的相似, 且与含相同体积分数的颗粒增强预制块的变形抗力相差较大。所以, 对于本文所制备的混杂增强预制块, 其临界渗入压强在 2~ 3 MPa 就可以使液态合金顺利渗入预制块。二级压强主要是降低复合材料的孔隙率, 而对于纳米复合材料来说, 目前普遍认为致密的纳米材料才能真正反映其独特的性能。挤压铸造法的优点之一就是选择适当的压强就可以得到组织致密的复合材料, 但是二级压强不宜过高, 否则会提高界面反应程度。实验表明二级压强在 50~ 60 MPa, 可以达到较好的效果。

2.3 复合材料的制备

将预制块和专用石墨模具一同放入压铸模具中, 预热至 500~ 520 °C 并保温。与此同时, 将铝合金加热到 750~ 800 °C, 使之熔化并保温, 以备浇注。压铸时将液态铝合金浇入下模, 在上模施加压强的同时尽量控制压头下降速率。液态铝合金在压强的作用下自上而下地渗入预制块, 同时将预制块中的空气从石墨垫块的孔隙排出。本实验采用的是两级加压方法, 即在不同的压铸阶段采用不同的压强。制备工艺条件如表 2 所示。

表 2 (SiC_w+ SiC_p)/2024Al 复合材料挤压铸造工艺参数

Table 2 Processing parameters of squeeze casting process for fabricating (SiC _w + SiC _p)/2024Al composite				
t_p / °C	t_m / °C	Infiltration velocity/ (mm•s ⁻¹)	Final pressure/ MPa	Holding time/ min
500~ 520	750~ 800	2	60	5

2.4 工艺效果评价

图 4 所示为混杂增强复合材料的扫描电镜照片。铸态复合材料中 SiC 晶须与 SiC 颗粒是随机并均匀分布在基体上的, 不存在 SiC 晶须搭桥成束分布。由于复合材料中晶须与纳米颗粒在三维空间内是混乱均匀分布的, 因而材料各向同性。尽管采用超声波对纳米颗粒进行了分散处理, 但是在铸态材料中, 仍然存在一些颗粒团聚的现象。从渗透与复合的角度来看, 本文制备的 50 mm 高的预制块能够被完全渗透, 复合前后预制块高度基本可以保证。在预制块底部, SiC 晶须与 Al 也复合良好。图 5 可以从微观角度证实, SiC 晶须与基体合金的界

面结合良好,在扫描电镜下没有观察到界面反应物,无孔洞和裂纹存在。但是由于纳米颗粒的尺寸细小,在基体合金中存在纳米颗粒的富集区和贫化区。由于基体为 2024 铝合金,在晶须附近有 Al_2Cu 析出。



图 4 混杂增强复合材料的 SEM 像

Fig. 4 SEM micrograph of (20% SiC_w + 5% SiC_p) / Al composite showing distribution of reinforcements

2.5 力学性能

(SiC_w + SiC_p) / 2024Al 复合材料的室温拉伸性能示于表 3。由于 SiC 晶须和纳米 SiC 颗粒的加入,混杂增强复合材料的抗拉强度与基体相比显著提高,并且随纳米 SiC 颗粒体积分数的增加而升高,其弹性模量比基体提高 70% 左右,但是塑性下降。

表 3 材料的室温拉伸性能

Table 3 Tensile properties of composites at room temperature

Material	Tensile strength/ MPa	Elastic modulus/ GPa	Elongation/ %
2024Al	296	70	17.10
20% SiC_w / Al	452	112	0.83
(20% SiC_w + 2% SiC_p) / Al	464	126	0.72
(20% SiC_w + 5% SiC_p) / Al	470	124	0.85
(20% SiC_w + 7% SiC_p) / Al	612	126	0.80

混杂复合材料强度提高的原因,一方面是晶须可以起到承担载荷的作用,并能够阻止裂纹扩展;另一方面是纳米颗粒的加入,不仅使复合材料基体中晶粒形核部位增多,同时颗粒还限制基体晶粒的

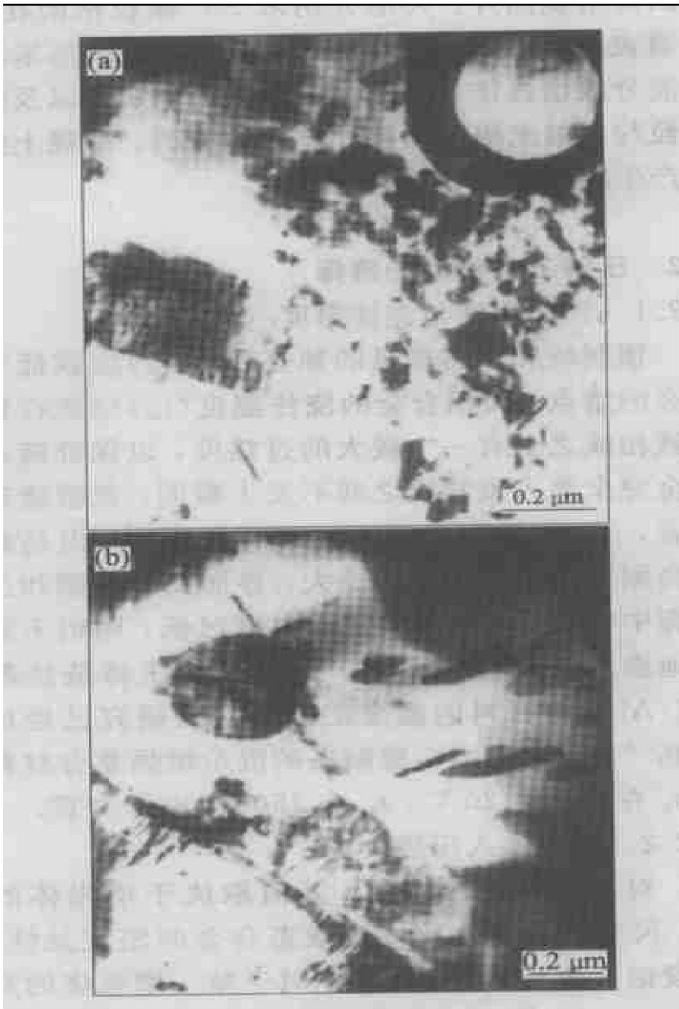


图 5 混杂增强复合材料的 TEM 像

Fig. 5 TEM image of (20% SiC_w + 5% SiC_p) / Al composite

(a) —Distribution of reinforcements;
(b) —Morphology of Al_2Cu precipitates

长大,使基体晶粒及亚晶结构细化,从而造成复合材料强度增高。另外,由于弥散的第二相粒子对金属中的晶界运动、位错组态及位错运动都有影响,并具有阻碍基体位错运动的作用,使位错线不能直接切割第二相粒子,引起 Orowan 强化效应。增强体越细小,其强化效应越明显。

3 结论

1) 用超声波与机械搅拌相结合分散增强体为湿法成型法制备混杂增强复合材料的预制块提供了可能。选择合适的工艺参数用挤压铸造法可以制备出缺陷少,组织致密,增强体体积分数可以选择的混杂增强铝基复合材料。

2) 从微观角度来看,混杂增强复合材料中,晶须与颗粒分布均匀,且与基体合金的界面结合良好,无界面反应物和孔洞。

3) 与基体合金相比, 混杂增强复合材料的抗拉强度和弹性模量明显增高, 延伸率降低。在晶须体积分数一定时, 随纳米 SiC 颗粒体积分数的增加, 复合材料的抗拉强度升高。

REFERENCES

- [1] WANG G S, GENG L, ZHENG Z Z, et al. Investigation of compression of SiC_w/6061Al composites around the solidus of the matrix alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(2): 164 - 167.
- [2] Jung S W, Lee J H, Nam J B, et al. Analysis of strengthening mechanism in hybrid short fiber/particle reinforced metal matrix composites[J]. Key Engineering Materials, 2000, 183: 1297 - 1302.
- [3] ZHANG X N, GENG L, WANG G S. Microstructure and tensile properties of Al hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles[J]. Key Engineering Materials, 2003, 249: 277 - 282.
- [4] 赵明久, 肖伯律, 刘 越, 等. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料(SiC_p/2024Al)的热变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 137 - 141.
ZHAO Ming-jiu, XIAO Bo-lü, LIU Yue, et al. Hot deformation behavior of silicon carbon particulate reinforced 2024 aluminum composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 137 - 141.
- [5] 丁占来, 樊云昌, 齐海波. SiC_p/Al 合金基复合材料的室温拉伸性能[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(Suppl 1): 265 - 269.
DING Zhan-lai, FAN Yun-chang, QI Hai-bo. Tensile properties of SiC_p/Al alloy composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 265 - 269.
- [6] Xu H, Palmiere E J. Particulate refinement and redistribution during the axisymmetric compression of an Al/SiC_p metal matrix composites[J]. Composites(part A), 1999, 30(3): 203 - 211.
- [7] Ko B C, Yoo Y C. Hot-deformation behaviour of AA2124 composites reinforced with both particles and whiskers of SiC[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58(3-4): 479 - 485.
- [8] Haber J A, Gunda N V, Buhro W E. Nanostructure by design: solution phase processing routes to nanocrystalline metals, ceramics, intermetallics, and composites[J]. J Aerosol Sci, 1998, 29(5-6): 637 - 645.
- [9] 龚荣洲, 沈 翔, 张 磊, 等. 金属基纳米复合材料的研究现状和展望[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1311 - 1320.
- [10] 肖永亮, 李亚利, 梁 勇, 等. 纳米 SiC 颗粒增强铝基复合材料研究[J]. 金属学报, 1996, 32(6): 658 - 662.
XIAO Yong-liang, LI Ya-li, LIANG Yong, et al. Nanometer sized SiC particulates reinforced Al base composite material[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(6): 658 - 662.
- [11] El-Eskandarany M S. Mechanical solid state mixing for synthesizing of SiC_p/Al nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 279(2): 263 - 271.
- [12] 张 强, 陈国钦, 武高辉. 高体积分数 SiC_p 的铝基复合材料制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1180 - 1183.
ZHANG Qiang, CHEN Guo-qin, WU Gao-hui. Fabrication and property of SiC_p/Al composites with high content of SiC_p[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1180 - 1183.
- [13] 王玉庆, 郑久红, 唐风军, 等. 挤压铸造铝基复合材料[J]. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(2): 64 - 68.
WANG Yu-qing, ZHENG Jiu-hong, TANG Feng-jun, et al. Al-matrix composites fabricated by squeeze casting[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1994, 23(2): 64 - 68.
- [14] 崔 岩. SiC_p/6061Al 复合材料的制备及界面研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1997.
CUI Yan. Fabrication and Interfacial Investigation of SiC_p/6061Al Composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1997.
- [15] Yamauchi T, Nishida Y. Infiltration kinetics of fibrous performs by aluminum with solidification[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43(4): 1313.
- [16] Geng L, Ochiai S, Peng H X. Fabrication of nanocrystalline ZrO₂ particle reinforced aluminum alloy composite by squeeze casting route[J]. Script Materialia, 1998, 38(4): 551 - 557.
- [17] Cardinal S, R' Mili M, Merle P. Improvement of high pressure infiltration behaviour of alumina platelet preforms: manufacture and characterization of hybrid preforms[J]. Composites(part A), 1998, 29(11): 1433 - 1441.

(编辑 陈爱华)