

文章编号: 1004-0609(2004)12-2079-06

压力下浸渗-半固态致密法 制备 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}} \cdot \text{SiC}_\text{p}$ /Al 复合材料^①

杜之明, 程远胜, 罗守靖

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 在分析了各种传统金属基复合材料制备方法的基础上, 提出了金属基复合材料压力下浸渗-半固态致密制备的新工艺, 并利用该工艺成功地制备了 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}} \cdot \text{SiC}_\text{p}$ /Al 复合材料。结果表明: 新工艺制备的复合材料的界面结合良好、组织致密、性能优异; 新工艺为金属基复合材料压力下浸渗-半固态模锻成形一体化工艺奠定了研究基础。

关键词: 金属基复合材料; 浸渗; 半固态致密

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}} \cdot \text{SiC}_\text{p}$ /Al composites by infiltration-semi-solid densification under pressure

DU Zhi-ming, CHENG Yuan-sheng, LUO Shou-jing

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A new technology for metal matrix composites infiltration-semi-solid densification under pressure based on the analyses of kinds of conventional metal matrix composites preparation methods was proposed. $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}} \cdot \text{SiC}_\text{p}$ /Al was prepared successfully by this new technology. The results show that the interface bonding is very good, the structure is very dense and the performance is excellent. It establishes the study foundation for metal matrix composites prepared by infiltration-stamp forging in semi-solid state integral technology.

Key words: metal matrix composites; infiltration; semi-solid densification

随着对金属基复合材料的研究, 基于各种不同增强材料、基体合金和材料的应用背景, 发展了多种多样的金属基复合材料的制备与成形方法, 例如喷射共沉积法^[1~6], 粉末法, 扩散连接^[7~9], 搅拌铸造^[10~13], 自浸渗法, 原位反应法^[14~17]等。各种方法不仅有其自身的特点, 而且也各自具有一定适用范围。

本文作者在总结上述金属基复合材料各种制备与成形方法的优缺点和纤维与颗粒混杂增强的优点的基础上, 提出了压力下浸渗-半固态致密法制备

混杂增强 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}} \cdot \text{SiC}_\text{p}$ /Al 复合材料。压力下浸渗-半固态致密制备复合材料的方法是在压力下液态浸渗制备基础上提出的一种新的复合材料制备方法, 是对压力下液态浸渗制备后仍处于固-液区间的复合材料继续施加大的压力, 进行半固态加压, 提高复合材料的致密度, 从而改善其组织和力学性能。该工艺方法主要分为 2 个阶段: 1) 在压力下液态金属向非连续物预制体的浸渗过程; 2) 对固-液区间的坯料进行半固态加压致密。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59675050)

收稿日期: 2004-05-13; 修订日期: 2004-09-01

作者简介: 杜之明(1963-), 男, 副教授, 工学博士。

通讯作者: 杜之明, 工学博士; 电话: 0451-86418723; E-mail: duzm@263.net

1 实验

1.1 材料

实验所用基体金属材料为 2A14, 其化学成分列于表 1。增强颗粒为碳化硅, 尺寸分别为 4、7、14 μm , 增强纤维为多晶氧化铝短纤维, 其性能指标分别列于表 2 和 3。

1.2 方法

1.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}$ 预制增强体的制作

预制增强体的制作是制备复合材料的关键工序。预制体中增强体的分布是否均匀, 直接决定浸渗能否顺利完成和复合材料的性能。其制作过程分 2 个阶段, 即湿混、定型; 烧结。

1) 湿混、定型

①根据增强体体积分数和混杂比例确定 SiC_p 和 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 的质量;

②配置溶液, 即将蒸馏水、室温粘结剂、高温粘结剂和悬浮液按一定比例放入容器中并搅拌均匀;

③把配置好的胶倒入容器, 分多次加入 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 纤维, 以一定的速度(本实验用 900 r/min)充分搅拌后, 加入 SiC_p 再搅拌大约 0.5 h, 使其均匀分散于纤维之间;

④搅拌完毕后, 将其倒入模具(图 1)中渗水, 渗水一定量后, 再用压头加压, 以保证预定高度,

(本实验预制体尺寸为 $\varnothing 58\text{ mm}\times 40\text{ mm}$);

⑤干燥, 定型。

2) 预制体的烧结

低温烧结阶段:

①加热到 50 $^{\circ}\text{C}$, 保温 10 min;

②加热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 保温 10 min;

③加热到 90 $^{\circ}\text{C}$, 保温 5 min。

高温烧结阶段:

①从 90 $^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热到 300 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min;

②从 300 $^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热到 500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min;

③从 500 $^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热到 800 $^{\circ}\text{C}$, 保温 60 min。

低温烧结的目的是烧掉有机酸。高温烧结的目的有 2 个: 1) 高温胶固化, 使增强预制体具备一定的强度; 2) 可以去除 SiC_p 表面吸附的 O_2 、 CO_2 、 CO 等气体, 改善 SiC_p 和 Al 液的润湿性。高温烧结可使 SiC_p 和 O_2 反应, 在 SiC_p 表面生成一层 SiO_2 薄膜, 当 SiC_p 和 Al 液接触时, 实际上是 SiO_2 和 Al 液接触。一般情形下, SiO_2 在高温下与液态合金中的 Al、Mg 元素发生反应生成镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 , 改善了 SiC_p 和与液相基体合金的润湿性, 同时, 可防止 SiC_p 和 Al 液直接接触生成脆性相 Al_4C_3 。

1.2.2 装置

复合材料压力下浸渗-半固态致密的实验装置如图 2 所示, 该装置的主要特点是可由调压弹簧调整压力, 弹簧根据所需浸渗压力选取。在液态浸渗阶段, 浸渗压力随着弹簧压缩的行程而线性增加, 当

表 1 2A14 的化学成分

Table 1 Composition of 2A14(mass fraction, %)

Cu	Mg	Si	Mn	Ti	Fe	Zn	Impurities	Balance
3.9~ 4.8	0.4~ 0.8	0.6~ 1.2	0.4~ 1.0	≤ 0.15	≤ 0.7	≤ 0.3	≤ 0.1	Al

表 2 SiC_p 的性能指标

Table 2 Performance indexes of SiC_p

Elastic ratio/GPa	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Linear expansibility/ K^{-1}	Poisson ratio
400~ 500	3.18~ 3.20	4.30×10^{-6}	0.17

表 3 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 的性能指标

Table 3 Performance indexes of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ short fiber

Composition		Physical characteristics				
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	Diameter/ μm	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tensile strength/MPa	E/GPa	Main phases
72.3	27.7	5~ 8	3.4	600	240	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$

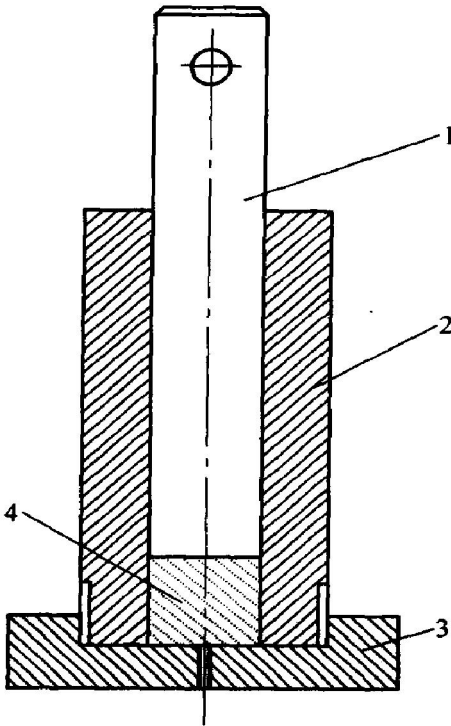


图 1 预制体制模

Fig. 1 Pressing dies for precasts

1—Squeeze head; 2—Lower die;
3—Multihole lower head; 4—Precast

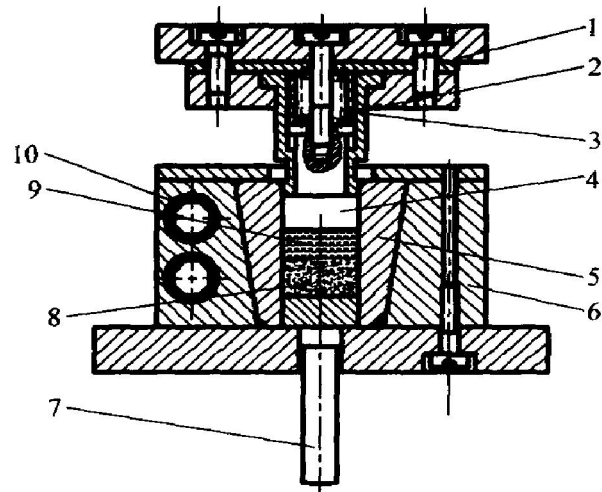


图 2 复合材料制备的实验装置

Fig. 2 Experimental devices of composite preparation

1—Upper die; 2—External punch;
3—Pressure regulation spring; 4—Inner punch;
5—Lower die; 6—External form;
7—Roof bar; 8—Precast;
9—Molten Al; 10—Resistance wire

一体, 继续施压完成半固态致密。

1. 2. 3 过程

实验在 2000kN 液压机上进行, 将 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}$ 颗粒和纤维混杂预制体置于金属模腔中, 并随模具预热到 250~ 450 ℃。然后在预制体上方浇入液态金属, 借助冲头的下行, 对液态金属施加压力, 液态金属在压力下渗入预制体中, 继续加大压力完成半固态致密。压力下浸渗-半固态致密的工艺参数的确定原则为: 1) 保证液态基体金属在半固态致密前完全渗入预制体中; 2) 液态浸渗完成后, 复合材料变形区内的金属始终处于半固态区间或部分凝固, 其主要工艺参数如表 4 所示。图 3 所示为 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 压力下浸渗-半固态致密件照片。

2 结果与讨论

图 4 所示为 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料的微观组织。图 5 所示为压力下浸渗-半固态致密制备的

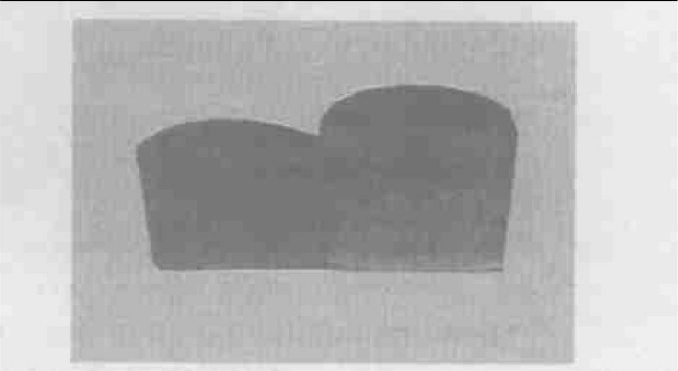


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 压力下浸渗-半固态致密件照片

Fig. 3 Photograph of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ by infiltration semi-solid densification under pressure

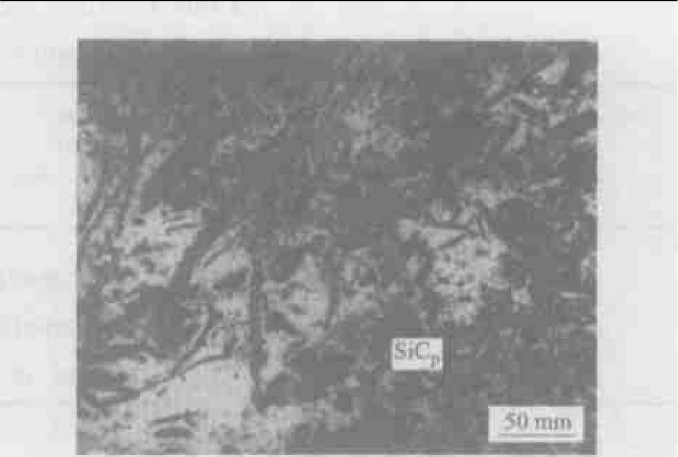


图 4 压力下浸渗-半固态致密制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料的微观组织

Fig. 4 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}\cdot\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ composites prepared by infiltration semi-solid densification under pressure

浸渗完成时, 弹簧力达到所需浸渗压力最大值。弹簧的作用: 1) 保证浸渗压力和浸渗速度的匹配; 2) 避免加压速度过快造成浸渗过程的紊流和压力过大使预制体变形。浸渗阶段结束时, 内、外冲头合成

$\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料的背散射电子像和硅元素面扫描像。从图 4 和 5 可以看到, 制备的复合材料其基体组织致密, 无任何显微孔洞和其它铸造缺陷存在, SiC_p 和 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 分布均匀, 不存在纤维间的搭桥呈束和颗粒堆积现象, 且纤维和颗粒呈三维随机分布。 SiC_p 颗粒将 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 纤维有效地隔开, 防止了纤维的粘结。

图 6(a) 所示为通过 TEM 观察到的 SiC_p 和 Al 基体形成的复合材料的界面形貌。由图可见, 界面较为干净、平直, 无析出相, 几乎观察不到化学反应物。采用压力下浸渗-半固态致密法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$, 由于冷却速度快, 反应时间短, 正常情况下保温时间小于 1 min。另外, 增强预制体

经过高温预处理, 在 SiC_p 表面氧化生成 SiO_2 , 在制备过程中避免了 SiC_p 和 Al 的直接接触。因此, 在 SiC_p 同 Al 基体的界面上见不到 Al_4C_3 , 即使在材料制备后的一段冷却过程中可能有一定量的 Al_4C_3 生成, 在界面上也是轻微反应, 有利于界面结合。图 6(b) 所示为通过 TEM 观察到的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 和 Al 基体形成的复合材料的界面形貌。从图中可以看到 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 和 Al 亦是干净、平直, 在界面上能够看到很薄的反应层, 应是镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 , 但由于反应层太薄, 无法进行能谱分析。

通过密度和力学性能比较(表 5)可知, 压力下浸渗-半固态致密制件比仅进行压力下液态浸渗制件更加致密且具有更好的力学性能。

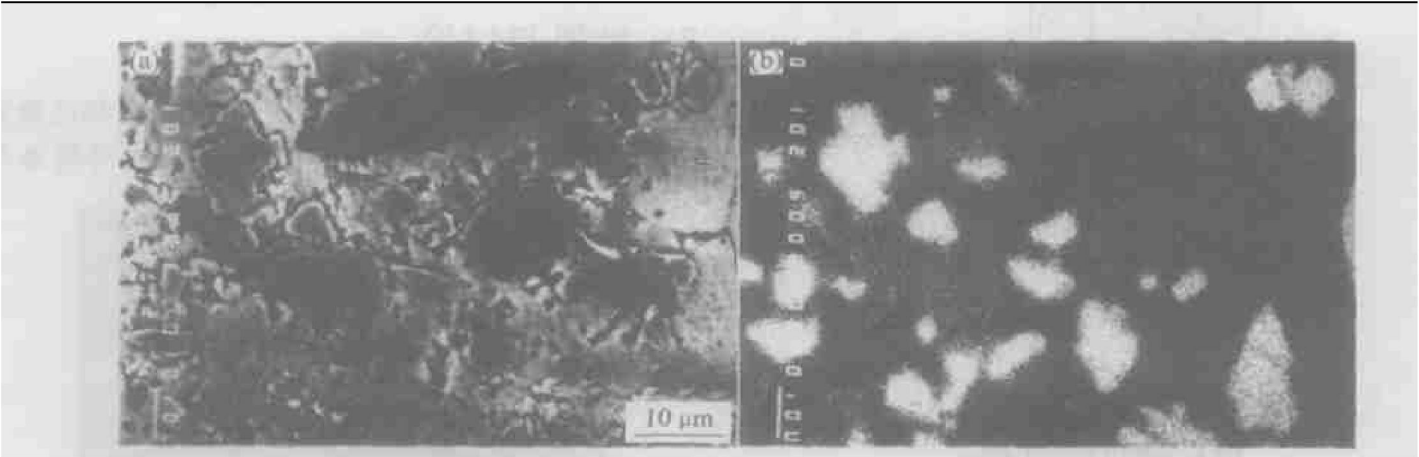


图 5 压力下浸渗-半固态致密制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料的背散射电子像(a)和硅元素面扫描像

Fig. 5 Backscattered electron image(BEI) (a) and element surface scanning image of Si(b) of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ composites prepared by infiltration-semi-solid densification under pressure

表 4 压力下浸渗-半固态致密的主要工艺参数

Table 4 Main technological parameters of infiltration-semi-solid stamp forging under pressure

Preheat temperature of dies/ $^{\circ}\text{C}$	Infiltration temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Infiltration pressure/ MPa	Pressure of semi solid densification/ MPa	Depressed velocity/($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Dwell time/s
200~ 300	780~ 800	2~ 5	70~ 100	2~ 3	30~ 40

表 5 压力下浸渗-半固态致密制备的复合材料的密度和室温力学性能

Table 5 Density and mechanical properties at room temperature of composites fabricated by infiltration and direct semi-solid densification under pressure

Material	Infiltration pressure/ MPa	Semi-solid specific pressure/ MPa	Heat treatment	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tensile strength/ MPa	Specific elongation/ %
15% $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}$ (1: 1) / 2A14	4. 5	0	T6	2. 778 59	475	2. 9
15% $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}$ (1: 1) / 2A14	4. 5	70	T6	2. 837 25	510	4. 1

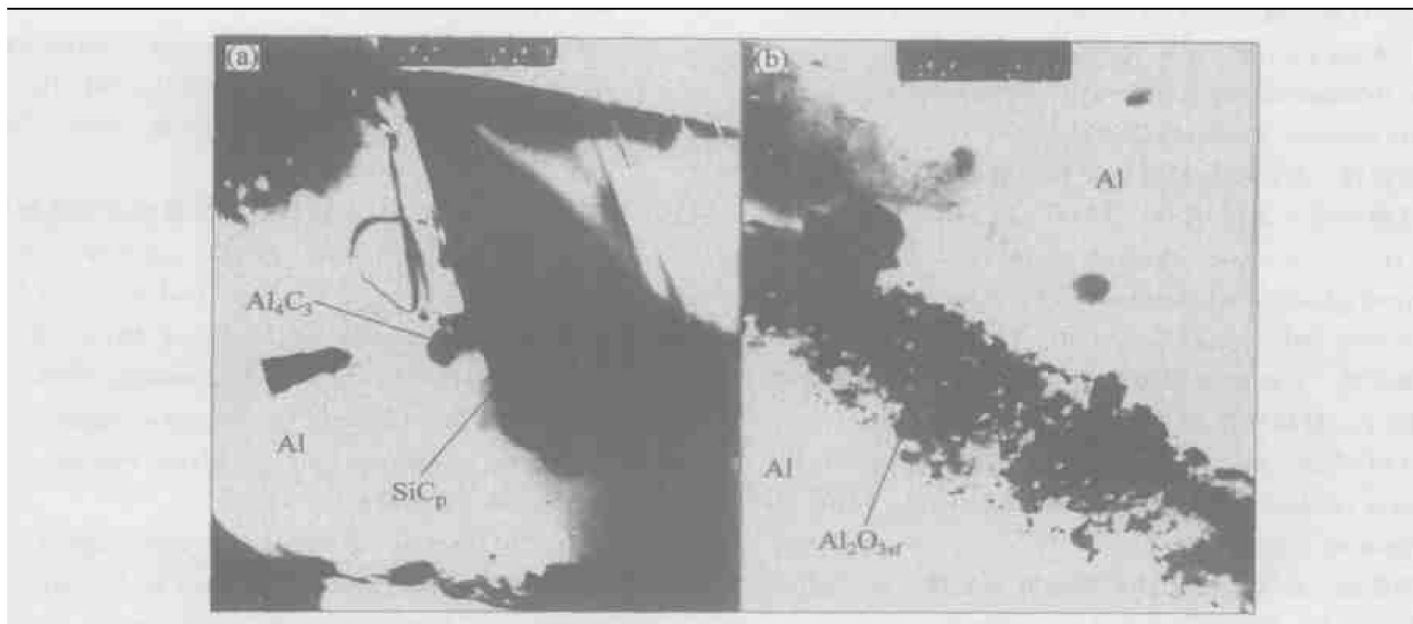
图 6 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料的界面形貌

Fig. 6 Interface morphologies of $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ composites
(a) —Interface between SiC_p and Al; (b) —Interface between $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ and Al

3 结论

1) 压力下浸渗-半固态致密制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料, 增强体分布均匀, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 纤维没有明显的方向性, 基体致密, 无显微孔洞。该法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}/\text{SiC}_\text{p}/\text{Al}$ 复合材料具有良好的界面结合, SiC_p 和 Al 的界面没有发现不稳定相 Al_4C_3 的生成, $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{sf}}$ 和 Al 有轻微的界面反应物可能是镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 , 但有待进一步探查。

2) 压力下浸渗-半固态致密法制备的复合材料较压力下液态浸渗法制备的复合材料有更加致密和更好的力学性能。该制备方法不仅具有生产效率高、质量稳定、成本低等优点, 而且既可制备整体复合材料又可和常规的液态模锻(挤压铸造)工艺、压铸工艺结合制备局部增强复合材料, 这一工艺特点对于国防装备和汽车行业中耐磨零部件采用局部增强金属基复合材料轻质合金有着重要意义, 具有广阔的应用前景。

REFERENCES

- [1] 吴人洁. 复合材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
WU Ren-jie. Composites[J]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000.
- [2] Pietrzak aczmar J W, Wlosinski K W. The production and application of metal matrix composite materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 106 (1): 58 - 67.
- [3] Andrianopoulos N P, Kourkoulis S K, Saragas S C. Measurements and optimum exploitation of metal matrix composites for aerospace applications[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1997, 57 (5): 565 - 576.
- [4] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 78 - 84.
WU Ren-jie. Present status and prospect of metal matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 78 - 84.
- [5] 吴人洁. 参加第十届国际复合材料学术会议[J]. 复合材料学报, 1996, 13(11): 24 - 65.
WU Ren-jie. The attendance of 10th international academic conference of internet composites[J]. Acta Material Composite Sinica, 1996, 13(11): 24 - 65.
- [6] 高静微, 屈树岭. 金属基复合材料(MMC)的应用现状与市场前景[J]. 稀有金属, 1997, 21(4): 277 - 296.
GAO Jing-wei, QU Shu-ling. Present status and market prospect of metal matrix composites[J]. Rare Metals, 1997, 21(4): 277 - 296.
- [7] 甄华生. 复合材料在航天器中的应用近况[J]. 航天材料工艺, 1997(4): 14 - 16.
ZHEN Hua-sheng. Current state of composites applied in spacecraft[J]. Aerospace Materials & Technology, 1997 (4): 14 - 16.
- [8] Hooker J A, Doorbar P J. Metal matrix composites for aeroengines[J]. Mater Sci and Tech, 2000, 16: 725 - 734.
- [9] 黄泽文. 金属基复合材料的大规模生产和商品化发展

- [J]. 材料导报, 1996, 17(Supplement): 18-25.
- HUANG Ze-wen. Mass production scale and commercial development of metal matrix composites[J]. Materials Review, 1996, 17(Supplement): 18-25.
- [10] 赵稼祥. 先进复合材料的现状与发展趋势[J]. 兵器材料科学与工程, 1994, 17(4): 34-39.
- ZHAO Jia-xiang. Present status and development trend of advanced composites[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1994, 17(4): 34-39.
- [11] 郝元恺. 非连续增强轻金属复合材料研究现状及展望[J]. 材料导报, 1994, 10(5): 67-71.
- HAO Yuan-kai. Present status and prospect of discrete reinforced light metal composites[J]. Materials Review, 1994, 10(5): 67-71.
- [12] 李成功. 金属基复合材料的研究与发展[J]. 宇航材料与工艺, 1995, 12(4): 1-5.
- LI Cheng-gong. Study and development of metal matrix composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 1995, 12(4): 1-5.
- [13] 吴树森. 日本金属基复合材料的研究与应用[J]. 宇航材料与工艺, 1999, 22(2): 56-60.
- WU Shu-sen. Study and application of Japanese metal matrix composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 1999, 22(2): 56-60.
- [14] 胡连喜. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料液态浸渗后直接挤压新技术的研究[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 525-528.
- HU Lian-xi. Study of new technology of direct extrusion after liquid infiltration of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 525-528.
- [15] 胡连喜. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料液态浸渗后直接挤压新技术的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1994.
- HU Lian-xi. Study of the New Technology of Direct Extrusion after Liquid Infiltration of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1994.
- [16] Lindroos V K, Talvitie M J. Recent advances in metal matrix composites[J]. J Mater Process Tech, 1995, 53: 273-284.
- [17] Terry B, Jones G. Metal Matrix Composites-Current Development and Fracture Trends in Industrial Research and Application [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers Ltd, 1990. 234-256.
- [18] 杜之明. $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiC}_p/\text{Al}$ 复合材料半固态模锻制备及热挤压变形行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.
- DU Zhi-ming. Semi-Solid Die Forging Fabrication and Hot Extrusion Forming of $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiC}_p/\text{Al}$ Composites [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2003.
- (编辑 李向群)