

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0077- 04

半固态复合熔铸过程中 SiC 与 2A11 合金的润湿性^①

孟宪云, 张峻巍, 陈彦博, 温景林

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 研究了 SiC 增强铝基复合材料的半固态法制备, 分析了 SiC 颗粒与基体金属之间的润湿性, 提出了解决 SiC 颗粒与基体金属之间润湿的措施。结果表明: 将 SiC 颗粒进行高温处理, 在其表面涂覆 K_2ZrF_6 , 在 2A11 合金熔体中添 Mg 元素, 可改变 SiC 与铝基体的浸润性。

[关键词] 半固态; 电磁搅拌; 润湿性; 金属基复合材料

[中图分类号] TB 331; TG 249.9

[文献标识码] A

SiC 颗粒增强铝基复合材料^[1, 2]具有高比强度、高比刚度、高耐磨性、低热膨胀等特点, 它主要用于航天航空工业、兵器工业、汽车工业等领域。

制备颗粒增强铝基复合材料常用的方法有粉末冶金法、搅拌铸造法、预制件浸制法以及喷射沉积法等方法。其中搅拌铸造法又分为液相法和半固态法^[3]两类。液相法利用电磁或机械搅拌, 在基体金属完全是液相的状态下加入增强颗粒(如 SiC, Al_2O_3 等)来制备复合材料; 半固态法则利用基体金属在液固共存的状态下, 边搅拌边加入颗粒来制备复合材料。

本文作者研究采用半固态法制备 SiC 颗粒增强 2A11 合金复合材料。由于 SiC 和 2A11 合金不互溶, 而且密度相差较大, 采用液相法难于制备。其主要原因是 SiC 颗粒在熔炼和成形过程中, 大的颗粒极易沉淀, 而微小的颗粒易上浮, 使 SiC 在 2A11 合金中分布不均匀或产生积聚。为了获得 SiC 在基体金属中分布均匀、无宏观偏析与缺陷的复合材料, 我们首先对半固态法制备复合材料熔铸过程中 SiC 颗粒与 2A11 合金的润湿性问题进行了实验研究。

1 实验方法

1.1 电磁搅拌实验装置

实验采用自行设计与制造的外置式电磁搅拌实验装置, 如图 1 所示。由于实验装置的各种部件为自行购买与组装, 为了保证实验正常、稳定和安全

地进行, 对实验装置的搅拌系统、加热系统、冷却系统及电控系统进行了全方位的调试和检验。

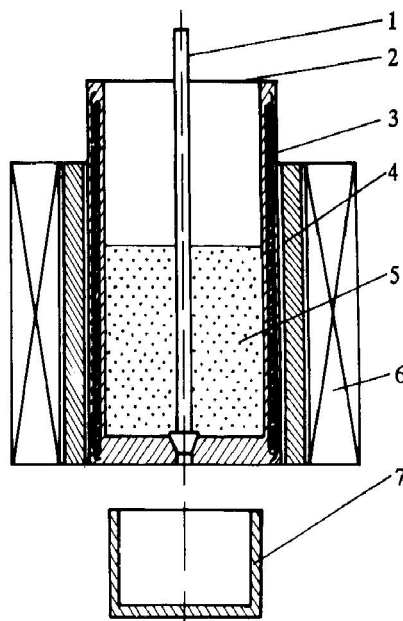


图 1 电磁搅拌实验装置示意图

Fig. 1 Electromagnetic stirring equipment of semi-solid experiment

1—Stopper; 2—Stirring furnace; 3—Resistance line;
4—Insulating layer; 5—Solution; 6—Electromagnetic stick; 7—Cooling mold

电磁搅拌器的磁场强度与搅拌速度可调, 有保温和温度自动检测系统, 且冷却水流量可调, 可基本满足小型实验要求。

主要参数: 炉膛内径 $d 80\text{ mm}$; 加热功率 4.5 kW ; 工作电压 $0\sim 220\text{ V}$; 磁场功率 18 kW ; 工作电流 $0\sim 10\text{ A}$; 冷却水流量 1.50 L/min 。

① [收稿日期] 2000- 12- 06; [修订日期] 2001- 03- 12

[作者简介] 孟宪云(1971-), 男, 博士研究生。

1.2 SiC 和 2A11 材料

本实验以 2A11(2017) 合金为复合材料的金属基体, 选用黑色 SiC 粉末为增强材料, 其平均直径为 2 μm。

1.2.1 SiC 颗粒的预处理

为了改善 SiC 颗粒与金属基体之间的浸润性, 在 SiC 颗粒加入半固态铝液之前, 对 SiC 颗粒进行了如下表面预处理。

1) 高温处理

将 SiC 颗粒盛入耐高温容器中, 加热至 1 200 ℃, 保温 1 h。

2) 表面涂覆 K₂ZrF₆

将 SiC 颗粒倒入盛有 K₂ZrF₆ 溶液的容器中, 搅拌均匀, 然后加热将 SiC 颗粒烘干。

1.2.2 2A11 合金的预处理

在 2A11 合金熔体中添加适量金属元素 Mg。由于 Mg 有利于改善铝合金与 SiC 颗粒之间的浸润性, 故预备了纯镁块。

1.3 复合材料制备工艺

将 2A11 合金熔体在炉中进行电磁搅拌。当熔体温度达到 2A11 合金液相线温度以下进入液固两相区时, 边搅拌边加入处理过的 SiC 颗粒。当熔体达到一定固相率时, 将半固态金属浇入铸模中, 并快速冷却。

主要工艺参数为: 合金熔炼温度 760 ℃; 熔体除气温度 720 ℃; 熔体搅拌温度 700 ℃; 2A11 合金液相线温度 641 ℃; 半固态复合材料搅拌时间 12 min; 半固态复合材料铸造温度 639 ℃。

1.4 实验方案

为了研究 SiC 与 2A11 熔体的润湿性, 在半固态复合铸造中采用表 1 所示的 6 种不同的实验方案。

表 1 不同处理条件下的润湿性实验方案

Table 1 Wettability scheme at different condition of SiC particle pre-treatment

No.	SiC particle pre-treatment		Addition of Mg
	Smearred with K ₂ ZrF ₆	Heat treatment at high temperature	
1	No	No	No
2	No	No	Yes
3	No	Yes	No
4	Yes	No	No
5	No	Yes	Yes
6	Yes	Yes	No

2 实验结果

铝金属基体与 SiC 颗粒之间的浸润性的重要判据, 就是看 SiC 颗粒在基体中所占的体积分数。

在实验中, 每次向 2A11 合金熔体中加入 10% (体积分数) 的 SiC 颗粒, 并取铸造试样, 利用 IAS-4 型图像分析仪, 根据灰度反差原理定量测量 SiC 颗粒在试样中的体积分数^[4, 5], 各组实验数据见表 2。

表 2 SiC 在 2A11 合金中不同部位的体积分数(%)

Table 2 Volume fraction of SiC at different parts in 2A11 alloy (%)

No.	1	2	3	4	5
2 [#]	2.621	2.191	1.231	1.395	1.366
3 [#]	2.915	2.943	3.440	1.683	1.432
4 [#]	8.316	7.350	7.689	7.533	8.500
5 [#]	8.619	10.15	8.908	8.607	9.055
6 [#]	5.817	6.250	6.900	6.442	6.341

No.	6	7	8	9	Average value
2 [#]	1.916	1.810	1.486	1.170	1.687
3 [#]	1.518	3.289	2.713	2.360	2.477
4 [#]	6.024	6.158	4.482	4.501	6.728
5 [#]	8.623	9.408	8.735	9.599	9.078
6 [#]	5.186	5.507	6.974	7.561	6.331

1, 2, 3—Top part; 4, 5, 6—Middle part; 7, 8, 9—Bottom part

由表 2 可以看到:

1) 2[#], 3[#] 试样的铝熔体中添加了金属元素 Mg 或高温加热处理过的 SiC 颗粒, 在复合材料中 SiC 颗粒的体积分数非常少, 仅有 1.687% 或 2.477%。这说明在此情况下 SiC 颗粒与铝基体间的浸润性很差。

2) 4[#] 试样的实验数据表明, 采用 SiC 颗粒表面涂覆 K₂ZrF₆ 的处理方法, 要比 2[#] 和 3[#] 的实验效果好, 但 SiC 颗粒在材料中的体积分数也仅有 6.728%, 效果不甚理想。这主要是因为: 对于一定数量的 SiC 颗粒(假设颗粒形状为近似球形, 直径为 2 μm), 其表面积约是一根等质量的 SiC 纤维 (d 10 μm) 的表面积的 7.5 倍。而 K₂ZrF₆ 在水中的溶解度又是有一定限度的, 因此, 在 SiC 颗粒表面所能涂覆的 K₂ZrF₆ 的量非常少, 影响了这种方法的实际作用效果。

3) 5[#] 试样的实验效果最好。SiC 颗粒在材料中

的体积分数为 9.078%, SiC 颗粒的分布均匀。这说明向铝熔体中添加金属元素 Mg, 同时采用高温加热处理过的 SiC 颗粒, 可较好地改善 2A11 合金与 SiC 颗粒的润湿性。

4) 在一定范围内, 提高搅拌功率、改变搅拌方式对增加 SiC 颗粒在复合材料中的体积分数具有明显作用。

5) 从全部实验数据来看, 向铝熔体中添加金属元素 Mg, 同时采用高温加热处理过的 SiC 颗粒, 是一种较为理想的改善金属基体铝与 SiC 颗粒之间浸润性的措施。对采用该法得到的材料进行金相分析表明, SiC 颗粒在基体中分布均匀、弥散。

3 结果分析

用搅拌法制备 SiC 颗粒增强铝基复合材料遇到的最大难题就是 SiC 颗粒与铝熔体不互相浸润, 使颗粒难以加入和均匀分散。改善金属基体与 SiC 颗粒的浸润性的措施有多种多样。本实验以简便、经济和有效为原则, 采取添加金属元素 Mg, SiC 颗粒高温处理以及 SiC 颗粒表面涂覆 K_2ZrF_6 等措施来改善 SiC 与 2A11 基体金属之间的浸润性。

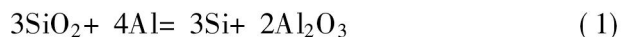
1) 添加金属元素 Mg

在不影响合金的组织性能的条件下, 添加金属元素是一种经常使用并比较有效的改善润湿性的措施。由各种元素对铝表面张力的影响(见图 2)可知, 向 2A11 铝熔体中添加金属元素 Mg, 能够降低铝熔体与固体颗粒的界面张力, 从而改善 Al 对 SiC 颗粒的润湿性。特别是对于 Al-Cu-Mg 合金, 合金的表面张力的降低主要取决于表面活性成分 Mg 的含量^[6]。

2) SiC 颗粒的高温加热处理

SiC 颗粒表面在使用前往往被各种有机物污染或吸附了水分, 这对复合过程的混合、浸润有害, 并增加了熔体中的气体。因此, 在复合前, 应对颗粒表面进行处理, 以去除颗粒表面吸附的气体和水分子。

经过适当的高温加热处理, 一方面, 有害物质挥发除去; 另一方面, SiC 颗粒经高温氧化, 在其表面形成连续致密的 SiO_2 层。在复合过程中, SiO_2 与 Al 液发生如下反应^[7, 8]:



Si 的生成抑制了 Al_4C_3 的产生, 有利于改善金属基体与 SiC 颗粒之间的化学相容性。同时, 这种

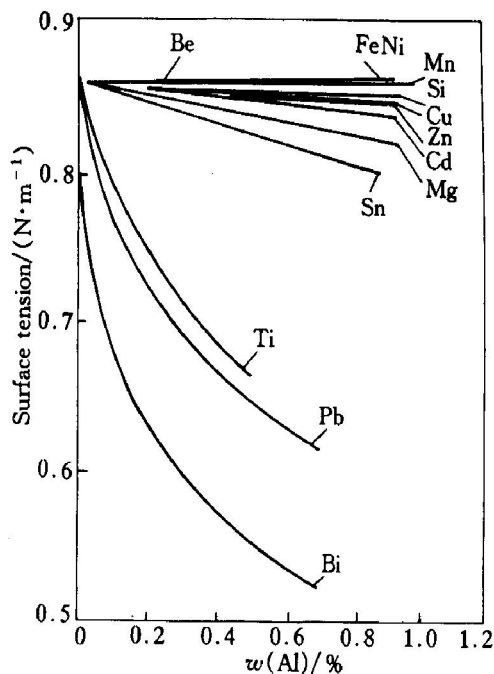


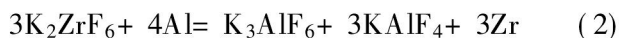
图 2 铝中加入合金元素后的表面张力

Fig. 2 Surface tension after adding alloy elements in Al

适量的界面反应能够促进基体 Al 与 SiC 颗粒之间的界面结合, 改善浸润性。

3) SiC 颗粒表面涂覆 K_2ZrF_6

Rocher 等^[9, 10]研究发现, SiC 纤维(或颗粒)表面经 K_2ZrF_6 溶液处理, 能够大大改善基体 Al 与 SiC 纤维(或颗粒)的浸润性。沉积在 SiC 纤维(或颗粒)表面的 K_2ZrF_6 与铝熔体发生如下反应:



这些反应可以改善铝与 SiC 颗粒的润湿性, 机理为:

① 清洁 SiC 颗粒的表面;

② 由于反应(2)属于放热反应, 造成颗粒表面温度升高, 从而降低接触角 θ ;

③ 由于反应使 SiC 颗粒表面生成 Al_3Zr , 而在颗粒周围引起了不均匀形核。

在实验中, 用 K_2ZrF_6 溶液处理事先高温加热过的 SiC 颗粒, 其目的就是希望两种机制共同作用, 从而更为有效地改善 SiC 颗粒与铝基体之间的浸润性。

4) 添加金属元素 Mg 与高温加热处理过的 SiC 颗粒共同使用

基于上述同样的目的, 在实验中, 事先向铝熔体中加入金属 Mg, 然后将高温加热处理过的 SiC 颗粒加入旋转的半固态金属浆体中。当 SiC 颗粒表

面包覆的 SiO_2 与 Al 作用生成 Al_2O_3 后, Mg 与包覆的 Al_2O_3 层的 SiC 颗粒发生界面反应:



由式(1)和式(4), 又可得到



最后, 在固液界面形成尖晶石和硅。当界面反应适度时, 可明显改善 SiC 颗粒与基体 Al 的浸润性。另外, 这类界面反应轻微, 颗粒不会受到损伤而使其性能下降, 不生成大量界面反应产物; 界面结合强度适中, 从而可制备高性能的 SiC_p/Al 复合材料^[11]。

4 结论

1) 降低 SiC 颗粒与 Al 熔体之间的表面张力, 可增强 SiC 颗粒与 2A11 基体金属之间的润湿性。

2) 将 SiC 颗粒进行表面处理或者在 2A11 合金熔体中添加 Mg 元素均可以改善 SiC 与 Al 的润湿性。

3) 将 SiC 颗粒进行表面处理, 同时向 2A11 熔体中添加 Mg 元素, SiC 与 2A11 合金的润湿性可得到明显改善。

[REFERENCES]

- [1] YUAN Guang-jiang(袁广江), ZHANG Wen-feng(章文峰). SiC 颗粒增强铝基复合材料制备及加工性能研究 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2000(5): 38– 41.
- [2] QIN Shu-yi(秦蜀懿), ZHANG Guo-ding(张国定). 改善颗粒增强金属基复合材料塑性和韧性的途径和机制 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(5): 621– 629.
- [3] Flemings M C. Behavior of metal alloys in the semisolid state [J]. Metallurgical Transactions A, 1991(5): 957– 981.
- [4] YU Yong-ning(余永宁), LIU Guo-quan(刘国权). Stereology-Principles and Application of Microstructure Analysis(体视学—组织定量分析的原理和应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989.
- [5] Pellissier G E, Purdy S M. Stereology and Quantitative Metallography(体视学和定量金相学) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1982.
- [6] Banderlif B E. Refine Treatment of Deformable Aluminum Alloy(变形铝合金的细化处理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.
- [7] ZHANG Shou-kui(张守魁), WANG Dan-hong(王丹虹). 铝液与 SiO_2 反应原位形成 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_{3(p)}$ 复合材料的研究 [J]. Foundry(铸造), 1996(7): 4– 7.
- [8] Lloyd D J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites [J]. International Materials Reviews, 1994, 39(1): 1– 22.
- [9] Rocher J P, Quenisset J M, Naslain R. A new casting processing for carbon(or SiC-based) fibre-aluminium matrix low-cost composite materials [J]. Journal of Materials Science Letters, 1985(4): 1527– 1529.
- [10] Rocher J P, Quenisset J M, Naslain R. Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on a K_2ZrF_6 surface treatment: application to composite material casting [J]. Journal of Materials Science, 1989(24): 2697– 2703.
- [11] ZHANG Guo-ding(张国定). 金属基复合材料界面问题 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1997, 11(6): 649– 656.

Wettability of SiC and 2A11 alloy in semi-solid casting process

MENG Xian-yun, ZHANG Jun-wei, CHEN Yan-bo, WEN Jing-lin

(College of Materials and Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110004, P. R. China)

[Abstract] The 2A11 matrix composite reinforced by SiC was studied, which was fabricated by semi-solid casting. The influence factor of wetting between SiC and matrix metal was analyzed, and the way was supplied to solve this problem. The results show that the wettability can be improved by treating SiC in high temperature, coating K_2ZrF_6 on it, and adding Mg in 2A11 alloy.

[Key words] semi-solid; electromagnetic stirring; wetting; metal matrix composites

(编辑 袁赛前)