

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0961-06

SiC 颗粒氧化行为及 SiC_p/ 铝基复合材料界面特征^①

刘俊友^{1, 2}, 刘英才^{2, 3}, 刘国权¹, 尹衍升³, 施忠良⁴

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050054;

3. 山东大学 材料液态结构及遗传性国家重点实验室, 济南 250061;

4. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

[摘 要] 界面反应和界面产物对 SiC_p/Al 基复合材料的性能具有重要影响。对 SiC_p 的高温氧化行为进行了试验研究。结果表明: SiC_p 氧化起始温度为 800~850 °C, 其氧化增量和氧化产物 SiO₂ 的体积分数及厚度与高温氧化处理的保温时间呈抛物线关系。以氧化处理的 SiC_p 为增强体, 含 Mg 铝合金为基体, 通过挤压铸造工艺制备复合材料。利用 TEM 和 FE-TEM 对所得的复合材料界面进行观察, 结果表明, 在 SiC_p 表面形成了一定数量的尖晶石 (MgAl₂O₄), 其数量和尺寸与 Mg 含量有关。由此, 通过控制 SiC_p 的氧化处理工艺参数和基体合金成分, 可以实现对 SiC_p/Al 基复合材料界面反应及产物的控制。

[关键词] SiC 颗粒增强金属基复合材料; SiC 颗粒氧化处理; 界面

[中图分类号] TB 331; TG 111

[文献标识码] A

无论是 SiC 纤维还是颗粒增强金属基复合材料, 在高温制备过程中很难抑制其与铝合金基体发生如下反应:



该反应将使 SiC 纤维或颗粒受到损伤, 从而影响复合材料的力学性能。为了有效抑制该反应, 通常采用的方法主要有: ①选用含硅的合金基体, 如 A356, A357 以及 A359 等, 基体合金中的硅可以抑制上述界面反应, 并改善复合材料的力学性能^[1~4]; ②控制工艺参数, 如温度、压力、凝固或冷却速度等, 抑制发生反应(1)的动力学条件^[5, 6]; ③对 SiC 纤维或颗粒表面进行预处理, 如高温氧化, PVD, CVD, 溶胶凝胶以及电镀法等, 其中最简单的预处理是表面氧化。SiC 经高温氧化后, 表面形成一层致密的非晶 SiO₂ 层, 能有效阻止高温下 Al 对 SiC 的侵蚀。有关 SiC 的氧化行为及其增强的铝基复合材料的组织特征已有一些报道^[7~13], 其中文献[7~9]给出了 SiC 在被动氧化下与高温保温时间和温度之间的关系, 文献[10~13]研究了其增强的不同铝合金基体的复合材料组织。目前有关 Mg 对 SiC 氧化层界面反应的影响还没有深入报道。本文首先通过试验验证 SiC 颗粒的高温氧化特征, 然后选择经氧化处理的 SiC 颗粒为增强体制备含 Mg 的 Al 基复合材料, 并对其界面微观结构进行观察和分析。

1 实验

1.1 SiC 颗粒的氧化过程及计算

根据方程(2a)~(2c), 由 1 mol SiC 转变成 1 mol SiO₂, 由于相对分子质量的差异, 理论上将增量 20 g。SiC 氧化形成的 SiO₂ 层为非晶态。



假设参与氧化反应的 SiC 的质量为 x , 相应形成的 SiO₂ 的量为 y , 则 $y = 1.5x$, 氧化后质量增量 (Δw) 为 $\Delta w = y - x$ 。 Δw 随着氧化温度和时间而变化, 由此可求得 SiC 转化成 SiO₂ 后的体积分数, 如方程(3)所示。SiC 和形成的非晶 SiO₂ 的密度分别为^[14]: $\rho(\text{SiC}) = 3.16$ 和 $\rho(\text{SiO}_2) = 2.196 \text{ g/cm}^3$, m 是氧化处理前 SiC 的质量。

$$\begin{aligned} \varphi(\text{SiO}_2) &= \frac{\frac{y}{\rho(\text{SiO}_2)}}{\frac{m-x}{\rho(\text{SiC})} + \frac{y}{\rho(\text{SiO}_2)}} \times 100\% \\ &= \frac{\frac{3\Delta m}{\rho(\text{SiO}_2)}}{\frac{m-2\Delta m}{\rho(\text{SiC})} + \frac{3\Delta m}{\rho(\text{SiO}_2)}} \times 100\% \quad (3) \end{aligned}$$

假设 SiC 颗粒粒度相同且为规则球状, 其氧化

① [基金项目] 河北省自然科学基金资助项目(501249)

[收稿日期] 2001-10-17; [修订日期] 2002-02-04

[作者简介] 刘俊友(1963-), 男, 教授, 博士。

前颗粒半径为 r_1 , 氧化后残留 SiC 的半径为 r_2 , 形成 SiO_2 层后颗粒半径为 r_3 , 如图 1 所示, 则 SiC 颗粒氧化后转化成 SiO_2 的体积分数 $\varphi(\text{SiO}_2)$ 为

$$\varphi(\text{SiO}_2) = [1 - (r_2/r_1)^3] \times 100\% \quad (4)$$

式中 r_2 是 SiC 颗粒氧化后残留的颗粒半径。根据方程(3)和(4), 可以计算出 SiO_2 氧化层的厚度 t :

$$t = r_3 - r_2 = 1.29r_1 \left[1 - \sqrt[3]{1 - \varphi(\text{SiO}_2)} \right] \quad (5)$$

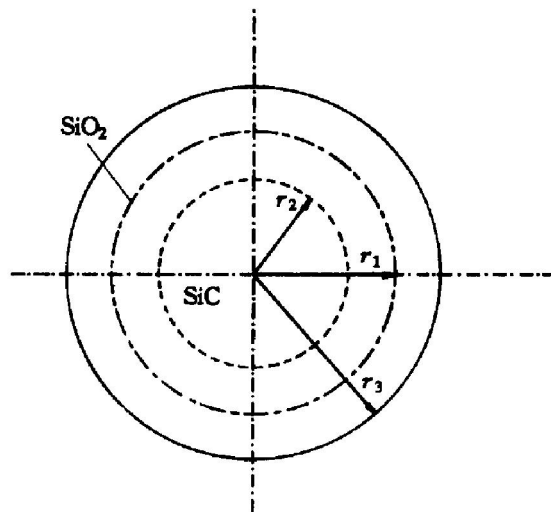


图 1 SiC 颗粒氧化后颗粒直径变化示意图

Fig. 1 Diagram for size change of SiC particle after oxidation

实验用 SiC 为 $\alpha\text{-SiC}(6\text{H})$, 平均粒度 $5\ \mu\text{m}$, 氧化测试过程如下: 将 $m \approx 10.000\ 0\ \text{g}$ SiC 颗粒置于刚玉坩锅中, 用细 Pt 丝悬挂在高温钼丝炉中(相当于干燥大气中), 一端直接联在光电天平(精度为 $0.000\ 1\ \text{g}$)底部。从室温开始记录, 设定的高温氧化温度分别为 $1\ 100$, $1\ 200$ 和 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 。加热速度为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 数据采集为每 $4\ \text{min}$ 一次, 高温保温时间为 $0\sim 40\ \text{h}$ 。每一测试重复两次, 确保实验的精确和重复性。实验发现 SiC 颗粒氧化起始温度为 $800\sim 850\ ^\circ\text{C}$ 。根据所采集的氧化增量 Δm (其中从室温到指定温度的升温过程的氧化增量已考虑并加到后续测试的有关数据中, 所以绘制的曲线均从“0”开始) 绘制出氧化增量与氧化时间的关系, 如图 2(a) 所示。结合方程(3)~(5) 进行计算和绘图, SiC 颗粒氧化后形成的 SiO_2 体积分数变化和 SiO_2 层厚度的计算结果如图 2(b) 和(c) 所示。

1.2 SiC_p/Al 复合材料的制备和界面观察

采用 2014Al(其成分经化学分析为 $\text{Al}\ 3.9\%$ $\text{Cu}\ 0.54\%$ $\text{Si}\ 0.32\%$ $\text{Mg}\ 0.56\%$ Mn) 和 $\text{Al}\ 2\text{Mg}$ 合金为基体合金, 选用粒度为 $5\ \mu\text{m}$ 经 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 分别氧化 $2\ \text{h}$ 和 $6\ \text{h}$ 的 SiC 颗粒为增强体, 氧化处理过程

同上。SiC 颗粒氧化处理后进行研磨, 并用网格为 $70\ \mu\text{m}$ 的筛子过筛。采用挤压铸造工艺制备研究所需的复合材料, 具体工艺如下: 将准备好的 SiC 颗粒, 置于 $d\ 25\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ 耐热钢模中, 并一起预热至 $600\ ^\circ\text{C}$, 然后将在电阻炉中熔化并过热至 $750\ ^\circ\text{C}$ 的基体合金铝液浇入经预热的钢模中, 快速施加 $100\ \text{MPa}$ 的压力进行成型, 然后经切割加工成试样进行分析。为了清楚地观察复合材料的界面反应产物, 对所制得的复合材料在 $600\ ^\circ\text{C}$ 或 $610\ ^\circ\text{C}$ 进行 $2\ \text{h}$ 热处理, 然后利用电化学方法将颗粒从复合材料中萃取出来。电解液为 $33\%\ \text{HNO}_3 + 67\%\ \text{H}_2\text{O}$, 电压和电流分别为 $10\sim 15\ \text{V}$ 和 $5\sim 10\ \text{A}$ 。萃取后的复合材料表面用 FE-SEM(Hitachi S-4200 Field Emission Scanning Electron Microscopy) 进行分析和观察, 同时对萃取的颗粒用 X 射线衍射(扫描速率 $0.01(^{\circ})/4\ \text{s}$) 进行分析。此外, 上述复合材料经金刚石切割机切片后, 制成透射电镜试样, 利用 TEM(JEOL-2010 Transmission Electron Microscope) 在电压为 $200\ \text{kV}$ 下对复合材料的界面微结构进行观察和分析。

2 结果与分析

2.1 SiC 颗粒的氧化特征

图 2 所示为平均粒度为 $5\ \mu\text{m}$ 的 SiC 颗粒在 3 种不同氧化温度下的氧化特征。其中图 2(a), (b) 和(c) 分别反映了 SiC 颗粒氧化过程的增量、形成的 SiO_2 体积分数以及 SiC 的氧化层 SiO_2 的平均厚度, 可以看出这 3 者随高温保温时间延长, 递增的速率逐渐减缓, 呈抛物线形状。这与文献[7, 8] 报道一致。因为这一反应受扩散控制, 氧化初期反应速度快, 随保温时间延长, 在 SiC 表面形成的 SiO_2 层本身也将影响扩散反应过程的进行, 阻止其进一步氧化。根据图 2(c), 得出在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 高温氧化 $2\ \text{h}$ 和 $6\ \text{h}$, 其氧化层 SiO_2 的厚度分别为 $40\sim 50\ \text{nm}$ 和 $110\sim 120\ \text{nm}$, 这一结果与 TEM 观察一致。

图 2(d) 表明了 SiC 表面 SiO_2 氧化层厚度随时间在指数级坐标下的变化关系, 经拟合后呈线性关系。这一结果与文献[9] 给出的 SiC 氧化行为是一致的。图 2(e) 所示是对图 2(b) 一次微分后的曲线, 由图 2(e) 可知, 形成的 SiO_2 体积变化率随保温时间延长基本趋于一致。也就是说, 随高温保温时间的延长, SiO_2 的体积变化率将与所选定的高温氧化温度关系不大。图 2(e) 表明, 选择氧化温度和高温

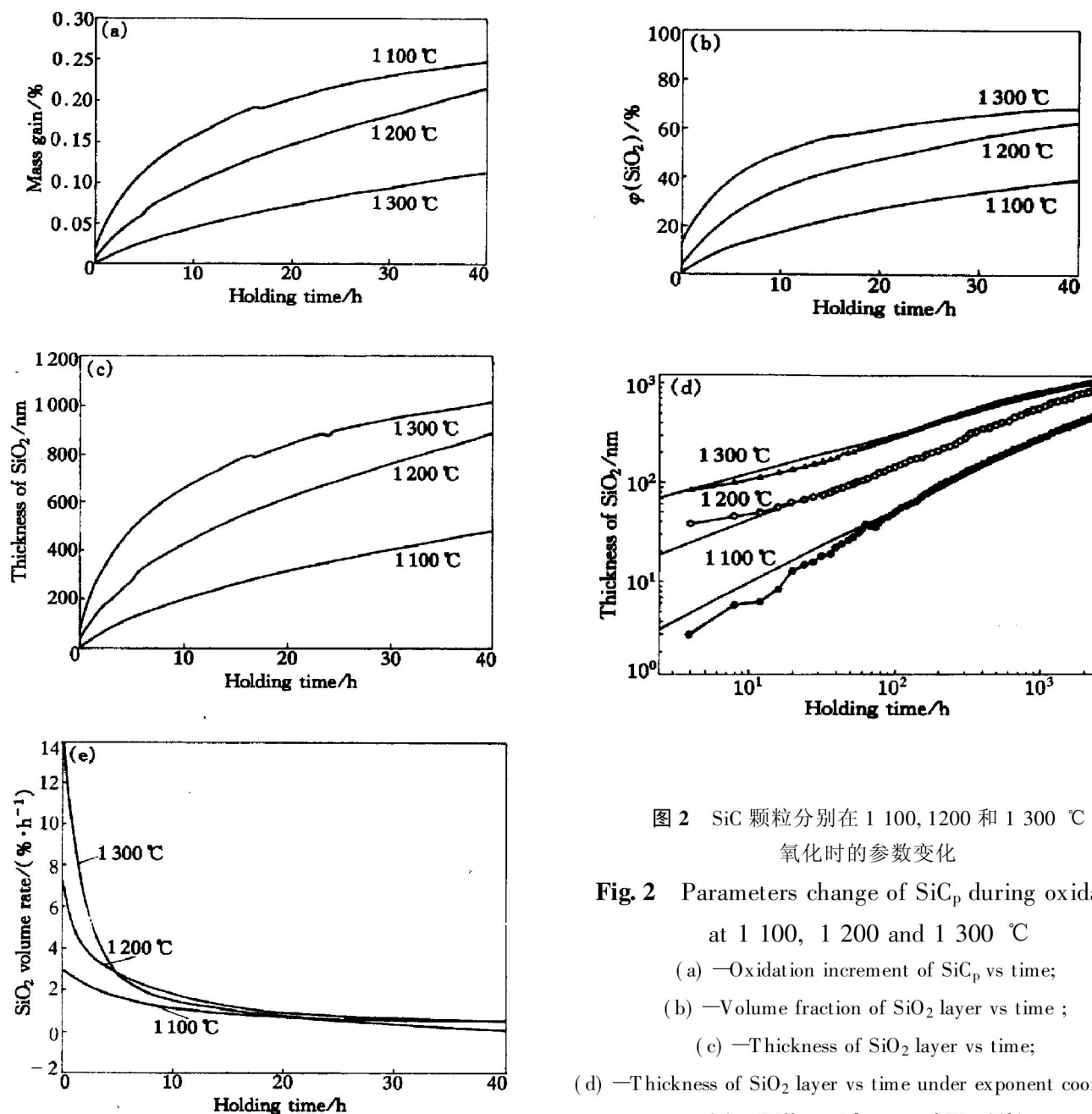


图 2 SiC 颗粒分别在 1 100, 1200 和 1 300 °C 氧化时的参数变化

Fig. 2 Parameters change of SiC_p during oxidation at 1 100, 1 200 and 1 300 °C

- (a) —Oxidation increment of SiC_p vs time;
 (b) —Volume fraction of SiO₂ layer vs time ;
 (c) —Thickness of SiO₂ layer vs time;
 (d) —Thickness of SiO₂ layer vs time under exponent coordinate;
 (e) —Differential curve of Fig. 2(b)

保温时间的原则应是: 根据所需氧化层厚度, 选择合适的氧化温度, 控制氧化时间在 1~ 6 h 之内。

2.2 复合材料的界面反应及其微观结构

图 3(a), (b) 和(c), (d) 所示分别是在 1 100 °C 氧化 2 h 的 SiC 颗粒增强的 2014Al 基复合材料和 1 100 °C 氧化 6 h 的 SiC 颗粒增强的 Al-2% Mg 基复合材料通过电化学萃取后颗粒的表面组织特征, 从中可以看出, 在氧化的 SiC 颗粒表面形成了弥散分布的 MgAl₂O₄。这是由于基体合金中含有 Mg, Mg 与氧化层 SiO₂ 及铝液发生以下化学反应:



反应形成八面体 MgAl₂O₄, 但其数量和尺寸明显不同。2014Al 中 Mg 含量较低, 形成的 MgAl₂O₄ 数量

少, 但尺寸大, 图示尺寸在 400~ 500 nm, 而基体为 Al-2% Mg 时, MgAl₂O₄ 几乎覆盖了整个表面, 其尺寸约为 150~ 200 nm。这是因为 MgAl₂O₄ 晶体的形成数量取决于形核率, 当氧化表面形核数量较多时, 晶体的长大将受到制约, 由此, 可以通过选择基体合金 Mg 的含量来控制界面形成的 MgAl₂O₄ 的数量和尺寸。

图 4(a) 和(b) 所示是 TEM 观察下经氧化处理的 SiC 颗粒增强 Al-2% Mg 复合材料的界面微观组织的明场像和暗场像。从图 4 可以看出, SiC 颗粒表面的 SiO₂ 氧化层厚度均匀致密, 其厚度约为 110~ 120 nm。界面区的精细结构如图 5 所示, 从中可看出氧化处理的 SiC_p/ 2014Al 复合材料的界面反应及其凝固后的组织, 它们分别为 B: θ-CuAl₂ 相, C:

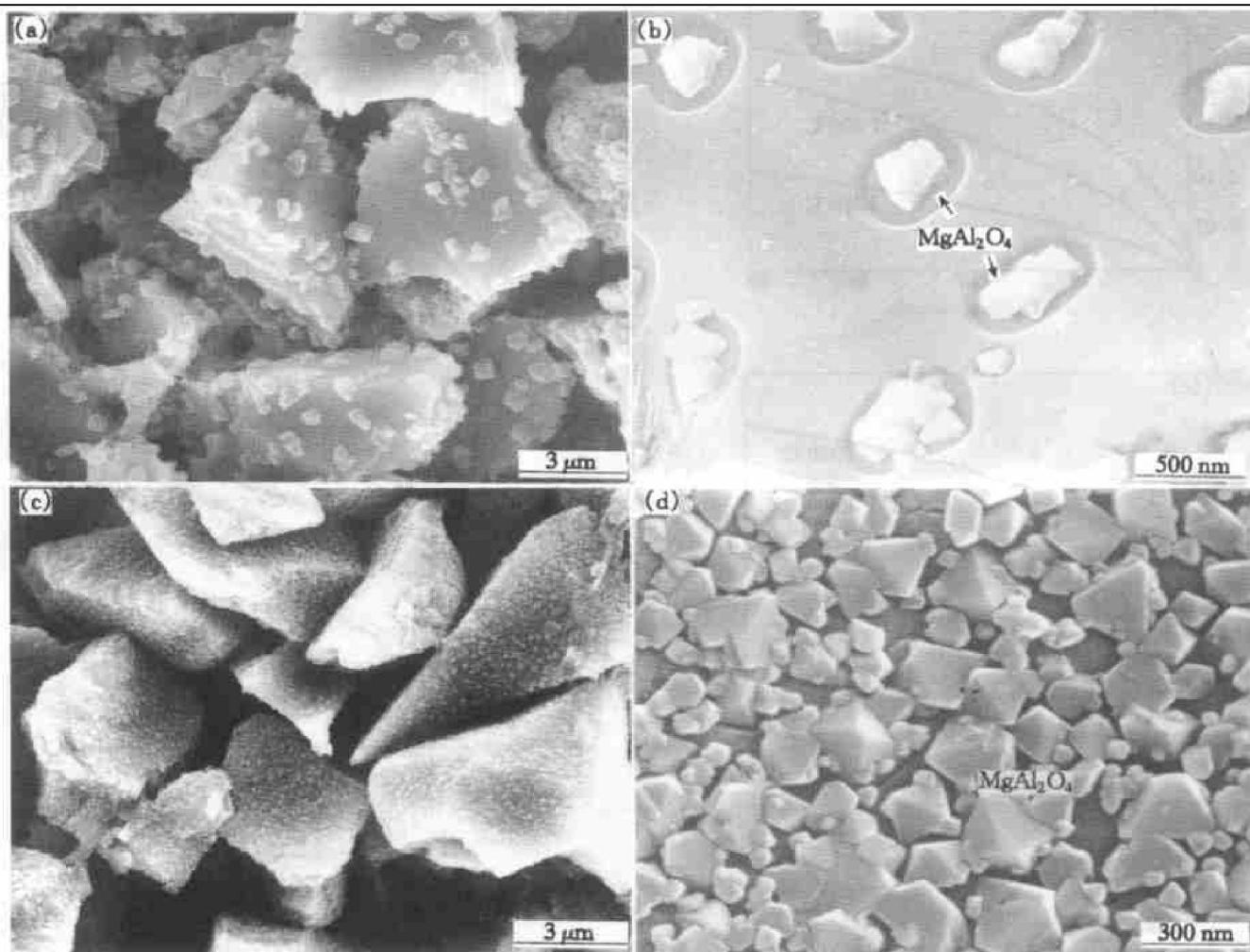


图 3 复合材料电化学萃取后 SiC 颗粒表面形成的界面反应产物 MgAl_2O_4 的 FE-SEM 像

Fig. 3 FE-SEM micrographs showing surfaces of oxidized SiC particles covered with MgAl_2O_4 for composites after electrochemical extraction

(a), (b) —Particles from oxidized $\text{SiC}_p/2104\text{Al}$; (c), (d) —Particles from oxidized $\text{SiC}_p/\text{Al}-2\% \text{ Mg}$

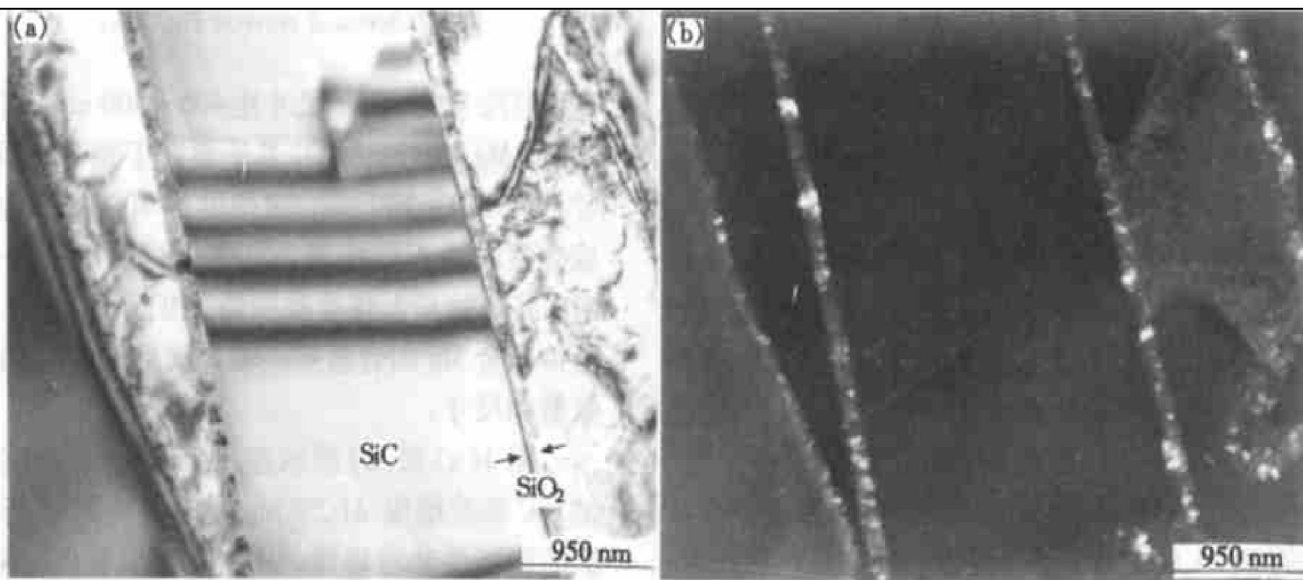


图 4 氧化处理的 $\text{SiC}_p/2014\text{Al}$ 复合材料界面微观组织的 TEM 观察

Fig. 4 TEM bright and dark field images showing interfaces between oxidized SiC and 2014Al matrix

(a) —Bright field image; (b) —Dark field image

MgAl₂O₄ 相, D: 氧化层 SiO₂。

图 6 所示为氧化处理的 SiC 颗粒增强 Al-2% Mg 复合材料电化学萃取后颗粒的 X 射线测试结果。其中图 6(a) 是复合材料在 800 °C 热处理 1 h 后的测试结果, 发现由于高温反应时间长, 氧化层被消耗和反应后, Al 液将进一步与 SiC 反应, 形成 Al₄C₃; 图 6(b) 给出的不同热处理温度或时间下复合材料电化学萃取后颗粒的 X 射线衍射结果进一步表明, 在高温重熔和热处理下, 1 100 °C, 2 h 氧

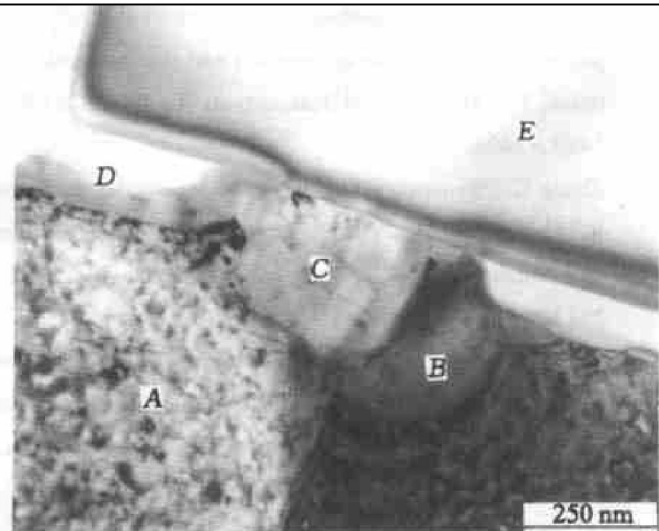


图 5 复合材料界面反应组织的 TEM 像

Fig. 5 TEM bright field image showing interfacial reaction products between oxidized SiC and 2014Al matrix

A: Al matrix; B: θ -CuAl₂;

C: MgAl₂O₄; D: SiO₂; E: SiC

化所形成的 40~50 nm SiO₂ 层阻挡不了 Al 液及其合金元素 Mg 的长时间反应与侵蚀, 将进一步形成 Al₄C₃。但如果增加氧化层的厚度和基体合金中 Mg 的含量, 在氧化层表面形成稳定的较为致密的 MgAl₂O₄ 层, 将有利于抑制铝液对 SiC 的高温侵蚀。由此可知, 增强体 SiC 颗粒的氧化能够抑制内层 SiC 与 Al 液的直接接触和反应, 抑制效果取决于氧化层厚度和基体合金中 Mg 的含量。

3 结论

1) SiC 颗粒高温氧化的起始温度在 850 °C 左右, SiC 的氧化增量及其氧化层的体积分数和厚度与高温保温时间呈抛物线关系。控制高温氧化温度和保温时间, 可实现对 SiC 颗粒氧化程度的控制。

2) 对氧化处理的 SiC 颗粒增强的 2014Al 和 Al-2% Mg 基复合材料的界面观察发现: 八面体

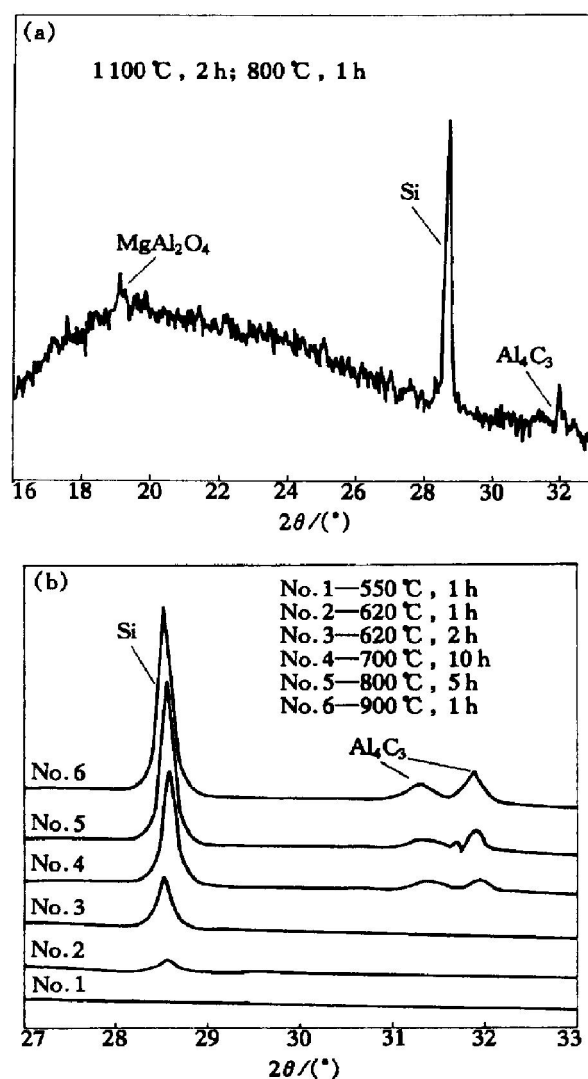


图 6 氧化处理的 SiC_p/2014Al 复合材料电化学萃取后 SiC 颗粒的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction profiles for electrochemically extracted SiC particles from oxidized-SiC / 2014Al matrix composites

(a) $-2\theta = 16^\circ \sim 33^\circ$; (b) $-2\theta = 27^\circ \sim 33^\circ$

MgAl₂O₄ 晶体在氧化表层形成并均匀分布, 其数量和大小与基体合金中 Mg 的含量有关。MgAl₂O₄ 的形成有利于阻止有害界面反应产物 Al₄C₃ 的产生。调节 SiC 颗粒的氧化程度和基体合金中 Mg 的含量, 可以在一定程度上对 SiC / Al 基复合材料的界面反应和产物进行控制。

[REFERENCES]

- [1] SHI Zhong-liang, FAN Tong-xiang, GU Ming-yuan, et al. The analysis of reclamation mechanism of discontinuously reinforced aluminum matrix composite [A]. Imam M A, DeNale R, Hanada S, et al. Advanced Materials and Processing-PRICM 3 [C]. A publication of The Min-

- erals, Metals & Materials Society, Hawaii, July, 1998. 401– 406.
- [2] FAN Tong-xiang, ZHANG Di, SHI Zhong-liang, et al. The effect of Si upon the interfacial reaction characteristics in SiC/Al composites during multiple remelting[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 5175– 5180.
- [3] Lee Jae-chul, Byun Ji-Young, Park Sung-Bae, et al. Prediction of Si contents to suppress the formation of Al_4C_3 in the SiC_p/Al composite[J]. Acta Mater, 1998, 46(5): 1771– 1780.
- [4] Lee Jae-Chul, Seok Hyur-Kwang, Lee Ho-In. Alloy design of thixoformable wrought SiC/Al alloy composites, Materials Research Bulletin, 1999, 34(1): 35– 42.
- [5] Lin R Y. Interface evolution in aluminum matrix composites during fabrication[J]. Key Engineering Materials, 1995, 104: 507– 522.
- [6] Lee Jae-Chul, Park Sung-Bae, Seok Hyur-Kwang, et al. Prediction of Si contents to suppress the interfacial reaction in the SiC_p/2014Al composites[J]. Acta Mater, 1998, 46(8): 2635– 2643.
- [7] Costello J A, Tressler R E. Oxidation Kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen. J Am Ceram Soc, 1986, 69(9): 674– 681.
- [8] Luthra K L, Park H D. Oxidation of silicon carbide reinforced oxide matrix composites at 1 375 °C to 1 575 °C [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(4): 1014– 1023.
- [9] Schneider B, Guette A, Naslain R. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 535– 547.
- [10] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium[J]. Materials Science and Engineering, A135, 1991: 89– 94.
- [11] Ribes H, Suery M, 'Esperance G, et al. Microscopic examination of the interface region in 6061-Al/SiC composites reinforced with as-received and oxidized SiC particles[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(9): 2489– 2498.
- [12] Zhong G. 'Esperance L, Suery M. Interfacial reactions in Al-Mg (5083)/SiC_p composites during fabrication and remelting[J]. Metallurgical Transactions A, 1995, 26(10): 2637– 2648.
- [13] GU Ming-yuan, MEI Zhi, JIN Yan-ping et al. Structure and amorphization of the oxide on the silicon carbide surface in an SiC_p/Al composite[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(9): 985– 991.

Oxidation behavior of silicon carbide particulates and their interfacial characterization in aluminum matrix composites

LIU Jun-you^{1, 2}, LIU Ying-cai^{2, 3}, LIU Guo-quan¹, YIN Yan-sheng³, SHI Zhong-liang⁴

(1. School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. School of Materials Science and engineering,

Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054, China;

3. Key Laboratory of Education Ministry for Liquid Structure &

Heridity of Materials, Shandong University, Ji'nan 250061, China;

4. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

[Abstract] Interface actions and their products are critical to composite materials. Investigation on SiC_p oxidation at elevated temperatures shows that the oxidation increment of SiC_p, the dependence of the volume fraction and that of the thickness of SiO₂ layer on temperature are both parabolic. Investigation on the interfacial microstructure of the oxidized SiC_p/Al-Mg alloy composites made up by squeeze casting shows that MgAl₂O₄ forms on the surface of SiC_p, the quantity and size of MgAl₂O₄ are related to Mg content in the matrix. The interface actions and their products of SiC_p/Al-Mg composites can be controlled via SiC_p oxidation technical parameters and Mg content.

[Key words] SiC_p reinforced Al-matrix composite; oxidation of SiC_p; interface

(编辑 彭超群)