

颗粒增强铝基复合材料的制备和组织分析

宋永刚^{1,3}, 郑 晶², 谭梅凤³

(1. 装甲兵工程学院 技术保障工程系, 北京 100072 2 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016

3 解放军总装备部 汽车试验场, 江苏 南京 210028)

[摘要] 应用流体力学和拉普拉斯方程的基本原理建立压力熔渗法制备颗粒增强金属基复合材料的熔渗模型; 讨论在制备复合材料过程中颗粒与金属基体之间的润湿性、温度控制以及压力等因素对制备工艺的影响. 结合 Al/Si 复合材料压力熔渗法制备工艺, 通过理论计算与实际实验相结合, 确定了制备工艺的参数. 制备的复合材料内的自由孔隙和硅颗粒的分布均匀, 基体中的共晶组织可依附在颗粒表面形核生长. 同时研究了 Al/Si 复合材料的特性和断裂行为, 通过金相组织分析和断口观察表明, 复合材料的断裂行为主要是由于硅颗粒的脆裂性引起的, 并且由此向材料内部延伸, 最后导致复合材料断裂失效.

[关键词] 流体力学, 金属基复合材料, 断裂, 熔渗, 颗粒增强

[中图分类号] TB331; TG146.2⁺1 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2006)04-0053-06

Preparation and Fabric Analysis of Particle Reinforced Al Composites

SONG Yonggang^{1,3}, ZHENG Jing², TAN Meifeng³

(1. Department of Technical Support Engineering Academy of Armed Force Engineering Beijing 100072, China

2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016 China

3. Automobile Proving Ground, General Armament of PLA, Nanjing 210028 China)

Abstract Infiltration pressure models fabricating MMC by the squeeze infiltration method are established according to the basic principle of hydromechanics and Laplace equation. Such factors are discussed as the wetability between particle and the metal system, the control of the infiltration temperature and the pressure to have influence on the technological process for preparation. According to the high reinforced content Al/Si composites fabricated by pressure infiltration technology, theory concerned and the experimentation, the parameters for technical preparation are worked out. The composites fabricated have uniform microstructures and the eutectic structures in thematrix can be attached to surface of the particle to nucleate and grow. The composites are free of porosity and silicon particles distributed uniformly in the composites. The properties of composites and the fracture behavior of the composites are studied. From the analysis of metallurgical structure and the fracture, it follows that the composites fracture attribute to the brittle silicon and will extend to the composites inward.

Key words hydromechanics; metal matrix composites; fracture; infiltration; particle reinforced

0 引言

科学技术的发展, 对材料性能提出了更高的要求, 除要求材料具有一些特殊的性能外, 还要求具有优良的综合性能. 单一的金属、陶瓷、高分子等工程材料难以满足这些迅速增长的综合性能的要求, 这就促进了复合材料的发展. 颗粒增强金属基复合材料具有比强度高、比弹性模量高、比刚性强、耐磨损、耐高温、导电导热性好、高韧性以及各向同性等优点^[1], 近些年来国内外学者对这类复合材料的研究尤为重视.

颗粒增强金属基复合材料的制备方法主要有粉末冶金法、挤压铸造法、喷射沉积法、熔体浸渗法、原位反应合成法等^[2]. 本文着重对压力熔渗法制取金属基复合材料进行探讨. 采用压力熔渗法制作颗粒增强金属基复合材料, 其关键在于工艺参数的精确控制. 这些参数包括预制体的预热温度、颗粒分布的均匀性、

收稿日期: 2006-06-02

作者简介: 宋永刚(1977-), 硕士研究生, 工程师, 主要从事智能材料的研究与应用. E-mail: sygang@sina.com

颗粒与基体界面的结合强度、金属液的熔渗温度以及所加熔渗压力等. 其中熔渗压力是一个重要的参数, 压力太小, 则熔渗不完全; 压力太大, 增加设备投资及能源浪费. 因此, 熔渗压力的合理选择对制备结构完整、性能优良的金属基复合材料具有重要意义.

1 压力模型的建立和分析

在压力熔渗法制备颗粒增强金属基复合材料的过程中, 颗粒预制体因其孔径足够小, 可看作多孔体. 当液态金属熔渗入预制体时, 由于毛细管现象的影响, 熔渗前沿的液态金属形成弯曲液面, 产生一个附加压力, 阻止液态金属渗入到预制体中. 预制体的孔隙越小, 即毛细管半径越小, 由此引起的附加压力越大. 因此, 需要有一个足够大的外加压力, 来克服毛细管现象所产生的附加压力, 以保证液态金属充分熔渗入预制体中^[3]. 这就是在制备过程中的临界熔渗压力^[4].

根据拉普拉斯方程, 对非润湿体系起临界熔渗压力为:

$$P_c = \sigma_k \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$
 (1)

式中, σ_k 为液态金属表面张力; R_1 、 R_2 分别为金属液体弯月面的两个主曲率半径.

对于预制体来说, 颗粒呈三维随机取向分布, 空隙呈不规则形状, 因此有必要要求其等价毛细管半径. 设预制体由 n 颗半径为 R_f 的球状颗粒组成, 每个颗粒的体积为:

$$V = \frac{4}{3} \pi R_f^3$$
 (2)

则预制体的总体积为:

$$V_p = \frac{nV}{V_f}$$
 (3)

式中, V_f 为预制体中颗粒的体积分数.

预制体空隙体积 (V_s) 与颗粒总表面积 (S_f) 之比为:

$$\frac{V_s}{S_f} = \frac{V_p (1 - V_f)}{2 \pi n R_f^2} = \frac{2 R_f (1 - V_f)}{3 V_f}$$
 (4)

若每根等价毛细管的半径为 R , 长为 l_c , 则 n 根毛细管的体积和表面积之比为:

$$\frac{V_c}{S_c} = \frac{\pi n R^2 l_c}{2 \pi n R l_c} = \frac{R}{2}$$
 (5)

若 (4) 式和 (5) 式等价, 则 $\frac{V_c}{S_c} = \frac{V_s}{S_f}$, 由此可得毛细管半径 R 为:

$$R = \frac{4 R_f (1 - V_f)}{3 V_f}$$
 (6)

可见, 增强颗粒的体积分数 V_f 越大, 其等价毛细管半径 R 越小, 预制体就越致密.

如果金属液体与增强颗粒之间润湿角为 θ 则将 $R_1 = R_2 = \frac{-R}{\cos \theta}$ 与 (6) 式代入 (1) 式中, 可得临界熔渗压力为:

$$P_c = \frac{-3 \sigma_k V_f \cos \theta}{2 R_f (1 - V_f)}$$
 (7)

由 (7) 式可知, 外加压力只有高于临界压力 P_c 时, 金属液体才能渗入预制体中.

综上所述, 可以得出以下结论:

- (1) 当 σ_k 、 θ 、 R_f 一定时, 随着 V_f 的增大, 临界熔渗压力随之减小.
- (2) 对于预制体内球状颗粒的半径 R_f , 要求适中. R_f 太大, 则颗粒分布不均匀, 同时也降低了复合材料的韧性. R_f 太小, 则难以制备, 且增大了临界熔渗压力.
- (3) 对于润湿角 θ 当 $\theta < 90^\circ$ 时, $\cos \theta > 0$ 毛细管力与熔渗压力同向, 有利于液体金属的渗透; 当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\cos \theta < 0$ 熔渗压力受到削弱, 不利于液体金属的渗透. 应改善金属液体与颗粒表面的湿润性, 尽量减小湿润角 θ

2 润湿性的分析

润湿性是指液体在固体上的铺展能力^[5]. 通常用液滴在固体表面达到力学平衡时液滴与固体表面的接触角 θ 来表示, 如图 1 所示.

- (1) 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 完全润湿.
- (2) 当 $\theta = 180^\circ$ 时, 完全不润湿.
- (3) 当 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 时, 部分润湿.

2.1 影响润湿性的几个因素

- (1) 氧化膜的存在影响金属基体与加入颗粒的润湿性.
- (2) 增强颗粒表面的吸附气体是影响润湿性的另外一个重要因素.

由于吸附气体的存在, 增强颗粒有向金属液面浮动发生团聚的倾向, 不但降低液态金属与颗粒之间的润湿性, 还会降低加入颗粒的体积分数上限.

- (3) 温度对润湿性也有很大的影响. 表 1 是 B_4C 颗粒与铝液在不同温度下的接触角.

表 1 B_4C 颗粒与铝液在不同温度下的接触角

温度 / $^\circ C$	1 000	1 100	1 150	1 200
接触角 θ	145	129	33	28

2.2 改善润湿性的方法

2.2.1 添加合金元素

添加一定的合金元素, 有助于改善熔融金属与增强颗粒之间的润湿性, 增强两者之间的结合. 对于颗粒熔渗法制备铝基复合材料, 可以添加的合金元素有 Mg、Ti、Cr、Ni、Zr 等.

2.2.2 增强颗粒表面预处理

增强颗粒在加入熔融金属之前, 进行一定的预热处理, 可以有效改善基体与颗粒之间的润湿性. 另外, 超声法、电化学抛光法都可以对增强颗粒进行有效的预处理, 清除表面杂物, 增强其与液态金属基体的润湿性.

2.2.3 增强颗粒表面涂敷

通常情况下, 非金属颗粒与液态金属基体之间的润湿性很差. 但是, 如果在增强颗粒表面涂敷一层可以和液态金属基体很好润湿的金属层, 就可以使增强颗粒与金属基体之间达到很好的润湿性. 通常用化学气相沉积 (CVD)、等离子气相沉积 (PVD)、电镀、黏结、等离子喷涂和溶胶-凝胶 (sol-gel) 法涂敷. 镍、铜与许多合金能很好的润湿, 常常用作涂敷材料. 银与铬也可以用作涂敷材料. 在铝基复合材料增强颗粒的涂敷中, 镍使用得最频繁.

3 温度影响的分析

3.1 控制温度

要获得致密复合材料, 温度控制至关重要. 熔渗温度过低, 金属液黏性大, 流动性差, 破坏了助渗剂中改善润湿性和氧化膜元素的作用, 不利于渗入颗粒间孔隙中. 而熔渗温度过高, 往往又会使助渗剂的有效成分 (特别是可燃成分) 烧损, 难以达到预期效果. 因此, 熔渗温度应针对不同的熔渗金属基体做不同的选择. 在压力熔渗法制备 SiC_p/Al 复合材料的实验中, 发现保温温度以 $850\sim 950^\circ C$ 为宜^[6].

3.2 保温时间

保温时间主要影响渗透深度和材料的致密性. 实验发现, 在渗透过程中, 开始存在一个渗透孕育期, 当渗透孕育期结束后, 渗透过程开始. 图 2 是 $800^\circ C$ 浇注、 $900^\circ C$ 保温, 保温时间与渗透深度的关系曲线^[7].

4 实验方法和过程

4.1 主要材料与仪器

实验用材料为 ZL102 (含硅 12%) 和市售 200 目铝、硅粉 (粒度在 $50\sim 80\mu m$), 0.5% 氢氟酸水溶液. 实验用仪器为

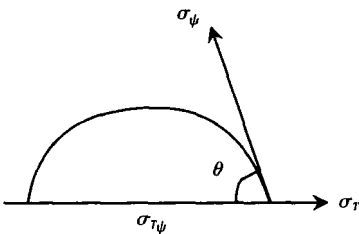


图 1 液体对固体表面的润湿现象

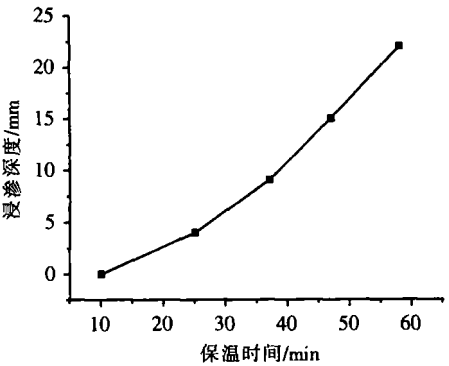


图 2 保温时间与渗透深度的关系

NEOPHOT-21大型卧式金相显微镜, JSM-6700F 型扫描电镜, CCS-220型电子万能拉伸实验机.

4.2 试验过程

按一定比例将 S 粉、A 粉通过 V 型混料机混合, 混料机的转速为 100 r/m in 干燥过筛后将混合粉末冷压成型, 制成预制体并置于预热过的金属模具中 (预热温度为 200℃) 压实, 并升温至 650℃. 同时, 将 ZL102 合金放入热电阻炉中加热熔化, 并升温到 750℃. 将具有一定过热度的液态 ZL102 浇入上述金属模具中, 通过自制小型压力机加压, 使合金液体浸渗到预制体中, 保压 15~ 30 s 凝固后即可获得直径为 26.9 mm 的呈圆柱形的硅颗粒增强铝基复合材料.

将试样沿其轴线剖开, 通过粗磨、细磨、抛光后, 制成金相试样. 用 0. 5% 氢氟酸水溶液对金相进行腐蚀, 腐蚀后即可在金相显微镜下进行组织观察, 并有选择地照相. 图 3 所示为复合材料压铸材和挤压材试样尺寸.

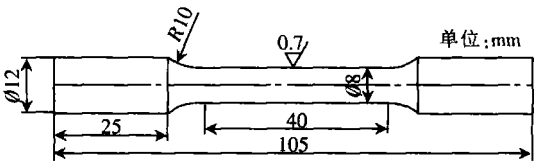


图 3 复合材料拉伸试样形状与尺寸

5 实验结果和分析

5.1 浇入温度对材料制备的影响

浇入温度过低, 合金流动性不足, 合金液入模后将很快凝固, 形成一个较厚的硬壳层, 而未凝的液体已很少. 当实验机压头下行时, 所施加的压力几乎全部由硬壳层所承担, 因此合金液很难浸渗到预制体内部. 浇入温度过高, 过热度很大, 加上在压力的作用下合金液体很快渗入到模内, 很大的过热量会得到粗大的晶粒, 易出现偏析、缩孔、气孔等缺陷, 从而导致材料性能的下降^[8].

在本次实验中, 考虑到粉末体高度、增强体体积分数、模具预热温度以及绝热保温情况的影响, 参考相关文献^[9] 最终确定浇入温度为 ZL102液相线温度 (600℃) 以上 150℃, 即 750℃.

5.2 理论浸渗压与实际压力的比较

在不考虑空气阻力的情况下可得理论临界浸渗压: 临界浸渗压 $P = 3.22 \text{ MPa}$
根据计算出的理论临界浸渗压, 开始浸渗压力采用 5 MPa 通过实验发现浸渗效果不是很理想, 预制体并没有被液态 ZL102完全浸渗 (如图 4所示). 将压力升高到 8 MPa 时, 发现合金液能完全浸渗预制体 (如图 5所示). 理论压力与实际压力存在一定偏差的原因是在进行理论计算时, 将预制体假设成理想模型, 而实际的预制体通道曲折多变, 另外, 由于未能完全除气, 导致存在一定的空气阻力. 然而通过理论浸渗压的计算为确定实际浸渗压起到了很好的参考作用.

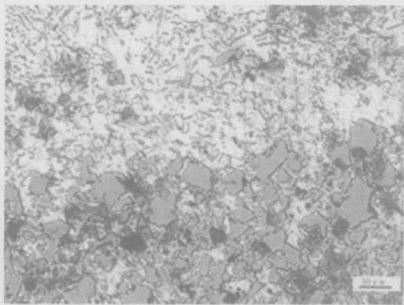


图 4 未能完全浸渗(5MPa, 100 倍)

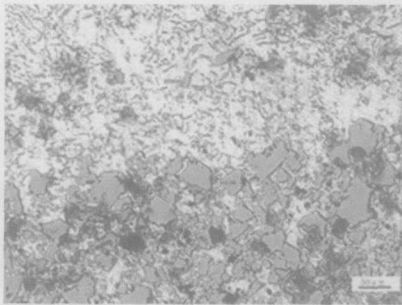


图 5 完全浸渗(8MPa, 100 倍)

图 4和图 5为硅颗粒增强铝基复合材料的光学金相组织. 图中灰色多角形为硅颗粒, 白色连续相为基体铝合金. 从图 5可以看出, 硅颗粒的分布比较均匀, 无明显的富集或贫化现象, 基本上呈单个颗粒分开分布, 界面结合较紧密. 通过测量制得材料的高度, 发现浸渗前后材料高度几乎没有什么变化. 这表明, 在外加压力较小的情况下, 预制体未发生明显变形现象.

5.3 组织分析

由图 6和图 7可以看出复合材料基体的凝固组织为 α 固溶体 + Si 共晶体, 其中 α 固溶体呈枝晶状, 共晶体的硅呈针状, 基体中没有形成粗大的块状初生硅. 这是因为一方面, 当合金液渗入预制体中时, 预制体中的 A 粒也有一小部分会熔解到合金液中, 从而提高了液体中 A 的含量, 使原先的过共晶合金成分有向亚共晶合金方向转变的趋势.

另一方面, 在凝固过程中, 液态金属析出的初生硅相会吸附在预制体中的颗粒上形核长大. 根据 Al-Si 二元合金相图可知, ZL102 合金液体析出少量的初生硅相, 由于预制体中存在大量的硅颗粒, 因此, 在图 6 和图 7 上观察不到初生硅, 同时预制体中的硅颗粒也没有出现明显的长大现象. 在凝固过程中, 析出的初生硅相, 会优先吸附在硅颗粒上. 当温度降低至共晶温度时, 剩余熔体会发生共晶转变. 先析出的领先相会吸附在增强体颗粒上, 而其它相又通过领先相长大, 从而细化了共晶组织.

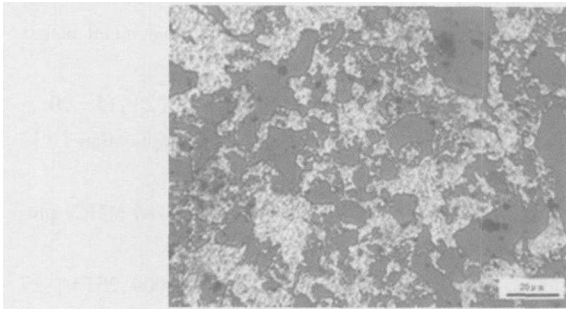


图 6 微观组织 A(400 倍)

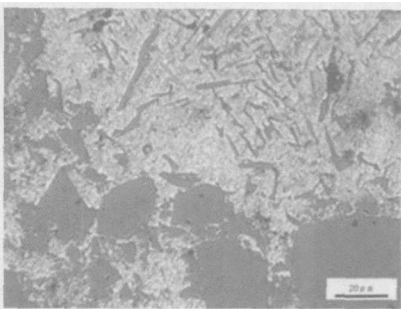
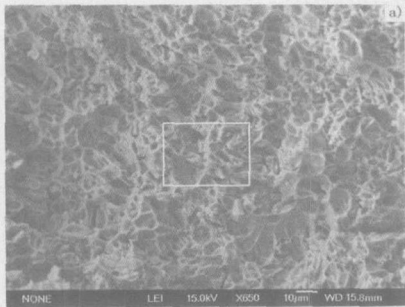


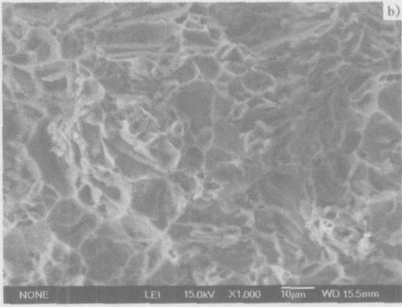
图 7 微观组织 B(400 倍)

5.4 Al/Si 复合材料的断裂机制

图 8 是 Al/Si 复合材料断口组织的扫描电镜照片. 从 Al/Si 复合材料的表面断裂组织上可以看出, 这种复合材料是一种典型易断裂材料. 正如图 8(a) 所示, 大多数硅颗粒在断裂表面明显开裂, 这表明裂纹传播是通过颗粒的剪切模型来实现的. 当具有延展性的金属铝基体受到一个特殊的张力, 它就会有一个特殊的塑性变形. 而增强颗粒的变形要保持其弹性, 则完全取决于愈来愈高的屈服强度, 所以颗粒内部的应力集中就会很高. 在复合材料中, 所有的负载都转移到硅颗粒上. 对于好的界面结合来说, 如果负载转移超过了格里菲思标准, 那么负载转移将会导致硅颗粒的断裂. 图 8(b) 所显示的是在高倍镜下断裂表面的形貌. 它表明在室温下, 硅颗粒易脆, 而且在裂缝尖端并没有断层的活动.



(a) 低倍



(b) 高倍

图 8 Al/Si 复合材料断口形貌

图中表明了 Al/Si 复合材料断裂裂纹沿着硅颗粒的分布走向. 在铝基体和硅颗粒的结合接触界面上, 几乎不存在松散的硅颗粒和断裂裂纹. 因此, 复合材料的断裂行为主要取决于硅颗粒的脆性断裂, 并且裂纹由此向材料内部延伸扩散, 最后导致材料的失效.

6 结论

采用压力熔渗法制备的 Al/Si 复合材料. 所得到的复合材料组织致密, 颗粒分布均匀. 理论分析计算和实验研究结果表明, 实际浸渗压力大于理论浸渗压力计算值, 产生偏差的主要原因是计算模型理想化, 且忽略了压力熔渗过程中预体制内气体阻力的作用. 复合材料的微观组织为细小的 α 固溶体 + Si 共晶体和小块状颗粒组成. 材料的断裂行为主要是由于硅颗粒的脆裂性引起的, 并由此向材料内部延伸, 最后导致复合材料断裂.

[参考文献] (References)

- [1] 郝元恺, 肖加余. 高性能复合材料学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004 210-237.
HAO Yuankai XIAO Jiayu High Performance Composites[M]. Beijing Chemical Industry Press, 2004 210-237. (in Chinese)
- [2] 王基才, 尤显卿, 郑玉春, 等. 颗粒增强金属基复合材料的研究现状及展望 [J]. 硬质合金, 2003, 20(1): 51-55.
WANG Jicai YOU Xianqing ZHENG Yuchun et al Research and development status of particulate reinforced metal matrix composites [J]. Cemented Carbide 2003, 20(1): 51-55. (in Chinese)
- [3] 于思荣, 何镇明. 挤压浸渗金属基短纤维复合材料浸渗压的理论分析及应用 [J]. 复合材料学报, 1995, 12(2): 15-20
YU Si rong HE Zhen ming Theoretical analysis of the infiltration pressure of squeeze infiltration MMCs and application [J]. Acta Material Composite Sinica 1995, 12(2): 15-20. (in Chinese)
- [4] CARRENO-MORELLIE, CUTARD T, SCHALLER R, et al Processing and characterization of aluminum-based MMCs produced by gas pressure infiltration [J]. Materials Science and Engineering 1998(A251): 48-57.
- [5] 黄永攀, 李道火, 王锐, 等. 改善铸造法制造 MMC_p 中铝基体与增强颗粒间润湿性的方法 [J]. 铸造技术, 2004 25(1): 17-18
HUANG Yongpan, LIDAOHUO, WANG Rui et al A improvement way of the wet ability between particles and aluminum matrix among MMC_p produced by casting [J]. Foundry Technology 2004, 25(1): 17-18 (in Chinese)
- [6] AKBULUTH, DURMAN M. Temperature dependent strength analysis of short fiber reinforced Al-Si metal matrix composites [J]. Materials Science and Engineering 1999(A262): 214-226
- [7] 张建云, 华小珍, 周贤良. 电子封装用 SiC_p/Al 复合材料渗透法制备及渗透机理 [J]. 金属功能材料, 2002, 9(1): 26-28
ZHANG Jianyun, HUA Xiaozhen, ZHOU Xianliang The fabrication of SiC_p/Al composite for electronic packaging by infiltration technique and its mechanism [J]. Metallic Functional Materials 2002 9(1): 26-28 (in Chinese)
- [8] 马泗春, 张强. 挤压铸造对 Al₂O₃/Al-Si 合金复合材料组织与性能的影响 [J]. 西安理工大学学报, 1995, 11(2): 106-110
MA Sichun ZHANG Qiang Influence of squeezing casting technique on microstructure and mechanical property of the Al₂O₃/Al-Si alloy composite [J]. Journal of Xi'an University of Technology 1995, 11(2): 106-110 (in Chinese)
- [9] 林晓棠, 储双杰. 金属基复合材料差压浸渗凝固装置的设计 [J]. 中国机械工程, 1996, 7(3): 52-55
LIN Xiaotang CHU Shuangjie Design of counter pressure infiltration and solidification equipment of metal matrix composite [J]. China Mechanical Engineering 1996, 7(3): 52-55 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]