

无压浸渗法制备高体积分数 SiC/Al 复合材料的研究

刘秋元^{1,2}, 王 峰², 贺智勇², 张启富², 谢志鹏¹, 王晓波²

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

摘 要: 以 SiC 粉体及铝合金 (7%Mg, 10%Mg, 质量分数) 为主要原料, 采用无压浸渗工艺制备得到了两种 SiC/Al 复合材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及万能试验机等检测手段对 2 种 SiC/Al 复合材料的物相组成、显微结构及机械性能进行了表征研究。结果表明, 制备得到的 SiC/Al 复合材料的主晶相均为 SiC、Al, 同时含有少量的 Si、Mg₂Si 和 MgAl₂O₄ 等相。10%Mg 样品显微结构中存在气孔, 7%Mg 样品则相对致密。通过对比, 7%Mg 样品性能更优, 其气孔率为 0.15%, 抗弯强度为 373 MPa, 界面反应区的显微硬度为 2230 MPa。

关键词: SiC/Al 复合材料; 微观结构; 无压浸渗; 镁

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-315-04

高体积分数 ($\geq 55\%$) 碳化硅颗粒增强铝基复合材料 (SiC/Al) 综合了 SiC 及 Al 的优良性能, 同时具有高比强度、良好的导热性、低热膨胀系数等特点, 在电子封装、航空航天、军事、汽车等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。

当前制备 SiC/Al 复合材料的主要工艺有粉末冶金法、搅拌铸造法、放电等离子烧结法、挤压铸造法、气压浸渗法和无压浸渗法。其中无压浸渗工艺是 20 世纪 80 年代末由美国 Lanxide 公司提出以来的, 由于该工艺具有方法简单、便于操作、可近终成形地制造复杂零件等特点, 而成为国内外当前研究的重点。同时无压浸渗工艺较传统的压力熔渗、粉末冶金等工艺相比, 具有在一定范围内体积分数可控, 无需专用压力设备、投入成本较低、可制备大尺寸复合材料等优点, 因而该工艺在制备 SiC/Al 复合材料具有其独特的优势^[4-12]。但目前而言, 无压浸渗技术还未成熟, 其关键技术尚被国外垄断, 工程应用很少, 制备过程中还有诸多问题需要解决。本实验采用无压渗透法制备 SiC/Al 复合材料, 研究材料的物相组成、显微结构、机械强度, 并探讨 Mg 对 SiC/Al 复合材料性能的影响。

1 实 验

实验用原料为工业级碳化硅 (99.7%), 铝 (99%)、镁 (99%) 及自配铝合金 (主要元素是 Si、Mg, 7%Mg, 10%Mg 2 种规格, 以 7Mg 与 10Mg 表示)。选用 SiC 颗

粒大多为不规则尖角形, 典型颗粒的 SEM 照片如图 1 所示。

采用无压浸渗制备 SiC/Al 复合材料工艺过程如下: 首先将 SiC 颗粒、造孔剂与粘结剂 (PVA 溶液) 混合均匀, 然后采用机械加压的方式制备 SiC 颗粒预制品 (气孔率体积分数约 45%), 然后于 500 °C 保温 1 h 进行脱脂, 再加热到 1100 °C 保温 4 h 对预制品进行预氧化处理, 使其表面形成一层致密的 SiO₂ 层; 然后将预氧化样品放入刚玉坩埚内, 铝合金放置于样品上面, 在氮气氛围下加热到 900 °C, 并保温一定的时间进行自发浸渗。保温结束后随炉冷却至室温, 得到 SiC/Al 复合材料样品。

采用 X 射线衍射仪 (D8 Focus, Bruker, Germany)

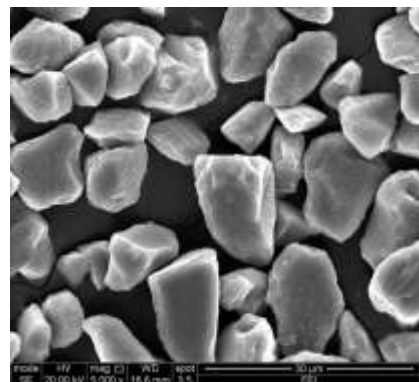


图 1 SiC 颗粒形貌

Fig.1 SEM image of SiC particles

收稿日期: 2017-07-09

基金项目: 国家科技重大专项资助项目 (2013ZX02104)

作者简介: 刘秋元, 男, 1984 年生, 博士生, 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62187958, E-mail: lqydt2011@163.com

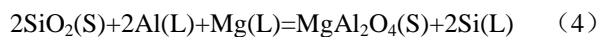
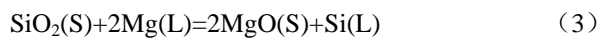
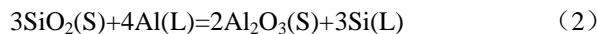
对样品的物相组成进行分析, Cu 靶, K α 波长为 0.15418 nm, 2θ 为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 步长为 0.02° ; 采用扫描电子显微镜 (S-4300, Hitachi, Japan) 对样品的显微结构进行观察; 依据阿基米德原理, 采用沸煮法对样品的气孔率及体积密度进行测定。依据国标 GB/T5593-1996, 采用万能试验机(AG-2000A, 岛津, 日本)对样品的抗弯强度进行测定, 其样品尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 36\text{ mm}$, 跨距为 30 mm , 加载速率为 0.5 mm/min 。试样表面抛光后, 在维氏显微硬度仪上进行压痕试验, 实验载荷是 0.1 kg , 负载时间 15 s , 每个试样取 8 个测试点, 求其平均值作为复合材料硬度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用无压浸渗工艺制备 SiC/Al 复合材料时, 在浸渗过程中 SiC 与 Al 合金中各元素之间不可避免会发生界面化学反应, 不同化学反应会对制备得到复合材料的结构及性能产生不同的影响。

在无压浸渗 SiC/Al 复合材料过程中, 可能会发生如下反应:



其中, 反应式中的反应物 Mg, 产物 SiO₂ 及 Si 均有助于高温下铝液在碳化硅粉体中的渗透, 有利于制备得到高致密度的 SiC/Al 复合材料; 而产物 Al₄C₃ 是一种不稳定的脆性相, 对于 SiC/Al 复合材料的性能不利, 因此在制备过程中应尽可能避免 Al₄C₃ 相的生成。

图 2 是 SiC/Al 复合材料的 X 射线衍射图谱。从图

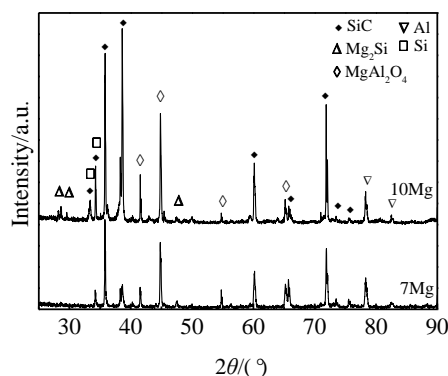


图 2 SiC/Al 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the SiC/Al composites

2 中可以看出, 制备得到的两种 SiC/Al 复合材料物相组成基本一致, 主晶相均为 SiC、Si 和 Al, 另外还有少量的 Mg₂Si、MgAl₂O₄ 相生成, 未检测到有害相 Al₄C₃ 存在。

2.2 Mg 含量对 SiC/Al 复合材料显微结构的影响

在无压浸渗制备 SiC/Al 复合材料的过程中, 合金中 Mg 的存在可以降低铝合金熔体的表面张力^[13,14]、降低铝基碳化硅系统的固液界面能, 减小铝基碳化硅系统的润湿角, 有助于促进铝液的渗透。另外, 铝合金中的 Mg 还会与 SiC 颗粒表面的 SiO₂ 氧化层及 Al 发生反应 (4) 生成 MgAl₂O₄, 此诱发界面的化学反应^[15-17] 也能起到反应润湿的效果, 促进了自发浸渗。因此这对制备连续、致密的 SiC/Al 复合材料具有重要的作用。

图 3 为制备得到的 2 种 SiC/Al 复合材料的显微结构。从图 3 中可以看出, 2 种复合材料中的 SiC 颗粒分布均匀, SiC 颗粒与铝合金之间的灰色界面清晰, 结合良好。通过对比还可以发现, 10Mg 铝合金制备得到的样品中尚能观察到有少量气孔的存在(见图 3b), 而 7Mg 样品则相对致密, 未发现气孔存在。这表明合金中 Mg 元素的添加有助于实现对碳化硅颗粒的润湿与渗透, 但过量 Mg 的存在会在界面反应处导致过多含镁第二相的生成, 则不利于铝液的渗透。

2.3 力学性能

表 1 为制备的 2 种 SiC/Al 复合材料的体积密度和孔隙率。从表 1 中可以看出, 7Mg 与 10Mg 铝合金制备得

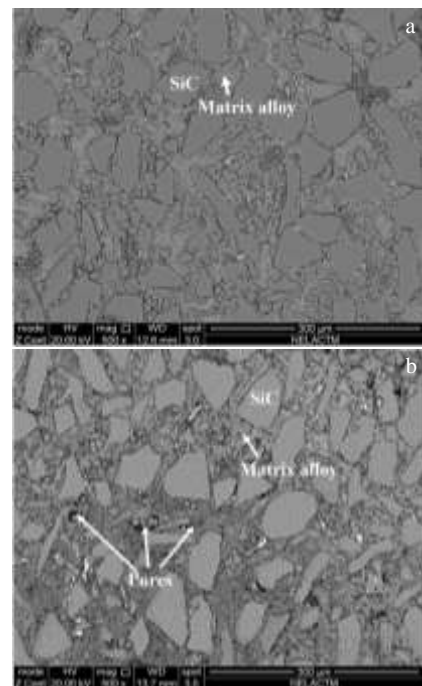


图 3 SiC/Al 复合材料的显微结构

Fig.3 Microstructures of SiC/Al composites: (a) 7Mg and (b) 10Mg

表 1 SiC/Al 复合材料密度与气孔率

Table 1 Density and porosity of SiC/Al composite materials

Mg content, $\omega/\%$	Density/g cm ⁻³	Porosity/%
7	2.93	0.15
10	2.89	0.46

表 2 SiC/Al 复合材料抗弯强度

Table 2 Bend strength of SiC/Al composite materials

Mg content, $\omega/\%$	Bending strength/MPa
7	373
10	326

表 3 SiC/Al 复合材料不同区域的显微硬度值

Table 3 Microhardness value in different regions of SiC/Al composites

Mg content, $\omega/\%$	Hardness, HV/MPa	
	Region of SiC	Region of interfacial reaction
7	25340	2230
10	23270	1340

到复合材料样品的密度分别为 2.93、2.89 g/cm³; 7Mg 样品的气孔率明显低于 10Mg 样品的气孔率, 这与显微结构分析结果一致。

表 2 为制备得到 2 种样品的抗弯强度。可以看出, 7Mg 样品的抗弯强度为 373 MPa, 高于 10Mg 样品的抗弯强度 (326 MPa), 其原因在于 7Mg 样品比 10Mg 样品内部的气孔率低, 显微组织结构更加致密, 从而使 7Mg 样品的抗弯强度更优。

表 3 为 SiC/Al 复合材料 SiC 颗粒区域与界面反应区的显微硬度数值。从表 3 中可以看出, 复合材料各个区域的显微硬度有着明显的差异, 其中 7Mg, 10Mg 样品 SiC 区域硬度相差不大, 但界面反应区域硬度 7Mg 样品明显高于 10Mg。

Mg 是铝合金主要的元素之一。Mg 元素含量对复合材料的组织和性能有很大的影响。Mg 元素含量的提高, 使基体合金中的 Mg₂Si 的数量增加。另外, 过量 Mg 元素还易发生偏聚, 这对复合材料的硬度产生不利影响。

3 结 论

1) 采用无压浸渗法制备得到了浸渗完全的 SiC/Al 复合材料。制备得到的样品组织结构均匀, 无偏聚现象;

物相组成为 SiC、Si、Al、Mg₂Si 及 MgAl₂O₄。

2) 铝合金中添加适量的 Mg 可以提高铝液的浸润性; 过量的 Mg 会反应生成过多的第二相则不利于铝液渗透。

3) 7Mg 样品性能最优, 其中气孔率为 0.15%, 抗弯强度为 373 MPa, 界面反应处的显微硬度为 2230 MPa。

参考文献 References

- [1] Lloyd D J. *International Materials Reviews*[J], 1994, 39(1): 1
- [2] Fox R T, Newman R A, Pyzik A J *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2010, 7(6): 837
- [3] Garcia-Cordovilla C, Louis E, Narciso J. *Acta Materialia*[J], 1999, 47(18): 4461
- [4] Rawal S P. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2001, 53(4): 14
- [5] Shen X, Ren S, He X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 468(1): 158
- [6] Ye Bin, He Xinbo, Ren Shubin *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2006, 03: 269
- [7] Yan C, Li F W, Jianyue R. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2008, 21(6): 578
- [8] Cui Yan(崔岩), Guo Shun(郭顺), Zhao Huiyou(赵会友). *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2010, 30(6): 5
- [9] Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T *et al. Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(2): 447
- [10] Zhong Gu(钟鼓), Wu Shusen(吴树森), Wan Li(万里). *Materials Review(材料导报)*[J], 2008, 22(2): 13
- [11] Lee H S, Jeon K Y, Kim H Y *et al. Journal of Materials Science*[J], 2000, 35(24): 6231
- [12] Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T *et al. Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(2): 447
- [13] Yang Dixin(杨涤心). *Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)*[J], 2001, 04: 42, 57
- [14] Garcia-Cordovilla C, Louis E, Pamies A. *Journal of Materials Science*[J], 1986, 21(8): 2787
- [15] Pech-Canul M I, Katz R N, Makhlof M M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2000, 108(1): 68
- [16] Lee K B, Kim Y S, Kwon H. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(12): 3087
- [17] Luo Z P, Song Y G, Zhang S Q. *Scripta Materialia*[J], 2001, 45(10): 1183

Pressureless Infiltration Preparation of High SiC/Al Ceramic Matrix Composites

Liu Qiuyuan^{1,2}, Wang Feng², He Zhiyong², Zhang Qifu², Xie Zhipeng¹, Wang Xiaobo²

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Two kinds of SiC/Al composites were fabricated by a pressureless infiltration technique using the silicon carbide powder and aluminum alloy (7Mg%, 10Mg%) as the starting materials. The phase, microstructure and mechanical properties of both samples were characterized by SEM, XRD and universal testing machine. The results show that the major phases of both samples are SiC and Al. Other weak XRD characteristic peaks such as Si, Mg₂Si and MgAl₂O₄ phase are also observed in SiC/Al composites. Obvious pores could be detected in 10%Mg sample. The microstructure of the 7%Mg sample are much denser than that of 10Mg sample. Comparing properties of both samples, 7%Mg samples are much better. The obtained 7%Mg sample has the porosity of 0.15%, the bend strength of 373 MPa and micro-hardness of 2230 MPa in the region of interfacial reaction.

Key words: SiC/Al composites; microstructure; pressureless infiltration; Mg

Corresponding author: Liu Qiuyuan, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62187958, E-mail: lqydt2011@163.com