

# 纳米 SiC 颗粒增强 AZ91D 复合材料的制备及性能

刘世英, 李文珍, 贾秀颖, 高飞鹏, 张琼元

(清华大学, 北京 100084)

**摘要:** 利用高能超声辅助法制备纳米 SiC 颗粒 ( $n\text{-SiC}_p$ ) 增强 AZ91D 镁基复合材料 ( $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ ), 并对其显微结构和室温力学性能进行测试分析。结果表明: 纳米 SiC 颗粒的加入能够起到细化晶粒的作用, 纳米颗粒在基体中的分布比较均匀, 超声波辅助技术能够有效地分散纳米颗粒, 在重力铸造下所制备的复合材料的抗拉强度、屈服强度和硬度均高于基体, 尤其是屈服强度较基体提高了 57%。

**关键词:** 镁基复合材料; 纳米 SiC 颗粒; 高能超声法; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0134-058

镁基复合材料的研发作为镁合金的发展方向一直是国内外材料学的难点课题, 不断有新的进展。纳米材料增强镁基复合材料具有更加优异的综合性能, 是镁基复合材料的重要发展方向之一<sup>[1~3]</sup>。但纳米级增强相要比微米级的具有更大的表面能和表面张力, 这就给制备镁基纳米复合材料带来更大的困难。镁基复合材料要求增强相与基体具有良好的润湿性, 界面结合稳定, 但纳米相的特点使其与基体的结合出现困难, 在基体内的分散性也是限制其应用的一个重要方面。

增强相在基体中的分布一直是比较关注的研究方向, 传统的搅拌铸造法存在的主要问题是增强相颗粒分布不均匀, 颗粒的偏聚和团簇现象严重。高能超声处理可实现增强体与基体的良好结合, 并能够除气、除渣, 是一种工艺简便、成本低廉的金属基复合材料制备方法, 尤其是在极细颗粒增强复合材料的研制领域有着优势<sup>[4]</sup>。对于纳米级的颗粒来说, 由于它的表面能很大, 与基体很难润湿, 通过超声作用, 可解决纳米颗粒在金属熔体中的团聚及润湿性差等问题, 还能达到除气和除渣的作用。

高能超声法在 20 世纪 80 年代研究很多, 尤其在铝基复合材料的制备上<sup>[4]</sup>, 但后续研究不是很多, 在镁基复合材料上的研究是少之又少, 尤其是采用纳米级颗粒增强的更少。因此, 本研究的目的是探寻高能超声法在镁基纳米复合材料上的应用, 为后续研究提供理论和实践积累。

本研究采用综合性能优良的 AZ91D 镁合金为基体, 纳米级 SiC 陶瓷颗粒为增强体, 利用高能超声辅助法来制备镁基纳米复合材料, 并对所制备出的材料

进行室温力学性能测试和微观结构分析。

## 1 实验

采用的基体是 AZ91D 铸造镁合金, 其化学成分是 (质量分数%, 下同): 8.5~9.5 Al, 0.45~0.90 Zn, 少量的 Mn。增强体是开尔公司生产的平均粒度 40 nm 的  $\beta\text{-SiC}$  陶瓷颗粒, 外观灰绿色, 其形貌如图 1 所示 (TEM 像)。实验中所用的超声波频率是 20 kHz, 最大输出功率是 4 kW, 变幅杆材质是钛合金, 端面直径是 40 mm, 入熔体深度 70 mm。保护气体采用  $\text{N}_2$  和  $\text{SF}_6$  的混合气体, 熔体温度通过热电偶测量和控制, 熔炼装置采用钢制坩埚。

首先将炉子升温到 350 , 然后加入合金锭并通入保护气体, 继续将炉子升温到 650 , 待合金锭熔化并保温 20 min, 加入预处理过的 SiC 颗粒, SiC 采用铝箔包裹的方式加入, 通入超声变幅杆进行超声处理一定的时间, 提升变幅杆, 将炉子快速升温到 680

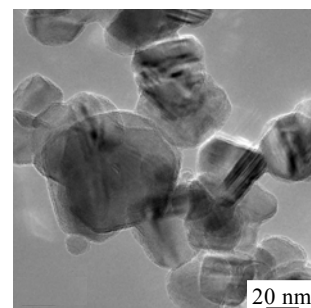


图 1 纳米 SiC 颗粒的形貌

Fig.1 Image of SiC nanoparticles

收稿日期: 2009-01-10

作者简介: 刘世英, 女, 1977 年生, 博士后, 清华大学机械工程系, 北京 100084, 电话: 010-62797010, E-mail: liusy@mail.tsinghua.edu.cn

,然后将熔体浇铸到 350 的金属型中。为便于比较,将不加入  $n\text{-SiC}_p$  也没有超声处理的基体合金在同样的条件下进行浇铸。

将所得铸件进行机械加工,加工成直径是  $\phi 10$  mm 的标准试样,在电子万能材料试验机(CNT-4105,中国)上参考 GB/T228-2002 进行室温力学性能测试,拉伸速度是 2 mm/min,取 3 次测量结果的平均值。硬度测试在维氏硬度计(HV-120,中国)上进行,测试载荷为 30 kg,将试样的测试面经机械抛光并保证上下面的平整后进行测试,每个试样上测试 3-5 个点,取其平均值。微观分析采用光学显微镜,对试样进行切割、抛光、腐蚀,观察其显微结构,并采用扫描电镜分析试样的表观形貌。

## 2 实验结果

### 2.1 微观结构

图 2 是 AZ91D 基体和不同 SiC 含量(质量分数,下同)的  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$  复合材料的金相组织。可以看出,AZ91D 合金的铸态组织是由初生的  $\alpha\text{-Mg}$  枝晶和呈不连续网状分布的  $\beta$  相( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )组成, $\alpha$  相为长柱状的树枝晶,杂乱交错,形态大小不均匀,这会影 响合金的力学性能。当加入 0.5%  $n\text{-SiC}_p$  之后,长柱状的树枝晶变成蔷薇状,晶粒尺寸开始变小,晶粒得到明显的细化,分布趋向均匀,随着  $n\text{-SiC}_p$  加入量的增多,晶粒细化的效果越来越明显;当  $n\text{-SiC}_p$  的加入量

是 2.0% 时,枝晶消失,变成蜂窝状,呈近似球状等轴晶均匀分布,这对复合材料强度和硬度的提高有很大贡献。

图 3 是  $n\text{-SiC}_p$  在基体内的分布形态。可以看出,  $n\text{-SiC}_p$  的分布总体上是均匀的,只有极少数的团聚,团聚处的尺寸也在纳米级。从图 3b 的高放大倍数下能够看到大多数  $n\text{-SiC}_p$  呈单个颗粒状分布。但  $n\text{-SiC}_p$  的弥散情况不是很好,在低倍大视场下观察整个扫描样品,能够看到纳米颗粒呈现局部偏多或局部偏少。因此,对制备的工艺参数还有待于进一步的优化,以期能够达到  $n\text{-SiC}_p$  在基体内的均匀分布和离散。

### 2.2 力学性能

表 1 为所得试样的室温拉伸性能值。可以看出,复合材料的抗拉强度和屈服强度较基体均有所提高。随着 SiC 的添加量增多,抗拉强度较基体分别提高了 31.9%、14.8%、13.0%和 19.3%,其中, SiC 的含量是 0.5% 时,抗拉强度提高的最大,超过了 30%,再增加 SiC 的含量,对抗拉强度的提高不是很明显。而复合材料的屈服强度提高也很明显,分别较基体提高了 30.2%、25.6%、57.0%和 29.7%,尤其是当 SiC 的含量是 1.5% 时,屈服强度达到了 102.5 MPa。

Cao 认为,对纳米级的颗粒,只要很少的添加量,就能达到很高的强化效果( $<1\%$ ,体积分数),而微米级的增强相要达到 10%~30% 才能起到相同的作用<sup>[2]</sup>。本研究也得到类似的结论。当纳米 SiC 的含量 1.5% (即

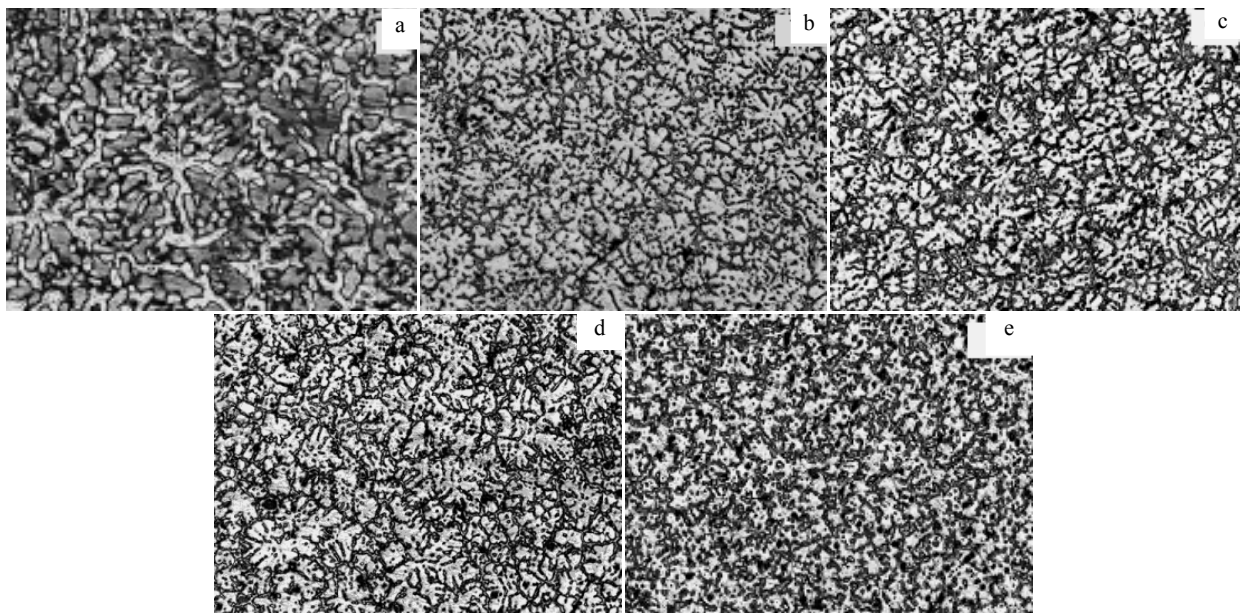
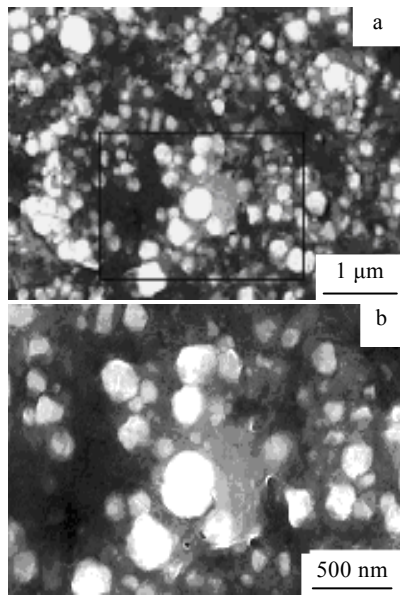


图 2 试样的金相组织 ( $\times 100$ )

Fig.2 Optical microstructures of Mg matrix composites: (a) AZ91D, (b) 0.5%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ , (c) 1.0%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ , (d) 1.5%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ , and (e) 2.0%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$

图 3 1.5%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$  的 SEM 照片Fig.3 SEM images of 1.5%  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ : (a) low magnification and (b) high magnification表 1  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$  的室温拉伸性能值  
Table 1 Tensile properties of  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ 

Materials	$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$
AZ91D	132.7	65.3	2.2
0.5% $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$	175.0	85.0	1.0
1.0% $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$	152.3	82.0	1.4
1.5% $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$	150.0	102.5	1.9
2.0% $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$	158.3	84.7	0.6

0.84%，体积分数)时，复合材料的强度很好，再提高 SiC 的添加量(如 2.0%)，复合材料的强度出现下降的趋势。

表 2 为不同 SiC 添加量试样的硬度值。可以看出，随着 SiC 含量的增加，复合材料的硬度值一直在增加。当 SiC 的含量达到 2.0%时，复合材料的硬度较基体提高了 12.6%，SiC 颗粒的硬度值是 27000 MPa，较基体高很多。因此，SiC 的加入，使复合材料的硬度得以提高。另外，SiC 的加入，能够起到细化晶粒的作用，对材料硬度的提高也有帮助。

表 2 不同 SiC 含量  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$  试样的硬度值  
Table 2 Hardness of  $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$  samples with different SiC content

Content of $n\text{-SiC}_p$ , $\omega/\%$	Hardness, HV/MPa
0	6223
0.5	6331
1.0	6458
1.5	6517
2.0	6635

由表 2 还可以看出，随着 SiC 添加量的增加，复合材料的伸长率较基体是下降的。基体 AZ91D 合金的塑性较差，断后伸长率只有 2.2%，当  $n\text{-SiC}_p$  是 2.0% 时，复合材料的伸长率只有 0.6%。镁合金极易氧化，在复合材料的制备过程中，由于实验条件有限，很难完全避免基体的氧化， $n\text{-SiC}_p$  的加入也会使氧化加重。因此，制备出来的复合材料会发生氧化物夹杂(主要是  $\text{MgO}$ )，这种氧化物与基体的结合非常弱，在材料拉伸时，就会优先产生裂纹并最终断裂。由此可见，复合材料强度及硬度的提高是以牺牲其延展性为代价的。

### 3 讨论

#### 3.1 超声波对纳米颗粒的作用机制

超声处理与传统的搅拌方式不同，在强烈搅拌过程中不可避免地会有气体和夹杂物混入，增强相的偏析和结团现象也难以完全避免，导致最终组织粗大，基体与增强相之间易发生有害的界面反应。并且传统的搅拌会发生卷气，带来大量的气泡，致使样品内有大量的孔洞，产品的性能急剧下降。超声处理能够有效地避免卷气并能够除渣。更重要的是，高能超声处理产生的声流和声空化效应能够使纳米级增强相均匀的分散到基体中，传统的搅拌法无法使纳米级的颗粒均匀分散。

在高能超声作用下，熔体内会产生许多微小的空化泡和空穴，这些空化泡或空穴在循环负压下生长并膨胀，在随后来临的循环正压下又以极高的速度闭合或崩溃，完成一个空化周期，这一过程在很短的时间内完成(小于  $10^{-6}$  s)，并循环进行<sup>[1]</sup>。当一个空化周期结束，空化泡崩溃会产生瞬时的局部高温(约 5000)和高压(约  $10^8$  Pa)<sup>[1]</sup>，改善了  $n\text{-SiC}_p$  与合金熔体的润湿性，并且空化泡的崩溃迫使  $n\text{-SiC}_p$  均匀的分布到熔体中。同时，超声波作用产生的声流效应能够形成流体的喷射，此喷流直接离开超声变幅杆的端面从而在整个流体中形成环流，这也会使  $n\text{-SiC}_p$  均匀的分布到熔体中<sup>[5]</sup>。由于熔体的液面不被搅动，所以声流效应不会卷入空气，制备的复合材料致密并不会发生夹杂。

超声波对颗粒的作用是瞬时的，这种颗粒与熔体间的润湿是短暂的。因此，在超声处理之后要马上进行浇铸，以免  $n\text{-SiC}_p$  与基体发生脱离或重新团聚。

但随着 SiC 的加入量增多，局部出现 SiC 的团簇和偏聚，使其材料的性能受到影响。超声波具有声流和声空化的作用，对极细颗粒在金属熔体中的分散作用很好。但由于超声波的作用范围有限，本研究采用

的是内径 210 mm, 深 360 mm 的大坩埚, 每炉熔炼的基体合金是 6 kg, 对于坩埚边部和底部超声波有作用不到的地方, 尤其在底部, SiC 颗粒较基体的重量大, 当加入量较多时 (2.0%), 有一部分 SiC 颗粒会下沉, 而超声波又作用不到, 因此就会发生 SiC 颗粒的团簇, 如图 4 所示。正是这种 SiC 颗粒的偏析或大的团簇存在, 当 SiC 的加入量达到 2.0% 时, 材料的室温拉伸性能不升反降 (较 1.5%*n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D)。

### 3.2 强化机制分析

抗拉强度和屈服强度的提高可归结为: (1) 晶粒细化; (2) Owrans 弥散强化; (3) 位错强化和 (4) 超声作用强化。*n*-SiC<sub>p</sub> 加入到镁合金基体中, 使基体的晶粒得到细化 (图 2 所示), 根据 Hall-Patch 关系式, 强化量与晶粒尺寸的关系为<sup>[6]</sup>:

$$\Delta\sigma_{YM} = Kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中,  $\Delta\sigma_{YM}$  是强化量,  $K$  为常数,  $d$  为晶粒的直径。由此式可以看出, 强化量与晶粒尺寸成反比, 晶粒越细小, 强化量越大。在本研究中, 经过粗测, AZ91D 基体的晶粒度是 3.1 级, 而 1.5%*n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D 的晶粒度达到 4.7 级, 晶粒度的增加很明显, 起到了很好的强化作用。2.0%*n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D 的晶粒度是 5.1 级, 大于 1.5% 的样品, 可能是由于 *n*-SiC<sub>p</sub> 的团簇, 团簇区内内部结构疏松, 没有基体或很少的基体填充, 在拉伸时, 裂纹优先在团簇区形成并迅速长大, 最终导致性能的下落。

根据 Owrans 的弥散强化理论, 当增强颗粒尺寸较小时 ( $d < 1 \mu\text{m}$ ), 位错在外力作用下运动, 除绕过颗粒外, 还会在颗粒周围留下位错环, 并随着位错的不断绕过, 这种位错环也不断的增加, 从而使位错通过的阻力加大, 进而强化基体<sup>[4]</sup>。

在 *n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D 复合材料的制备过程中, 由于基体和增强体热差异和几何差异会引起位错密度的增加。AZ91D 基体的热膨胀系数是  $26.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 而 SiC 的热膨胀系数只有  $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 二者差异很大, 因而

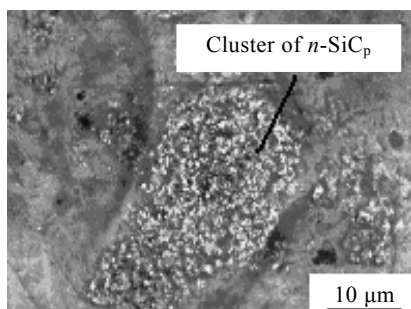


图 4 2.0% *n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D 中颗粒的团簇

Fig.4 Cluster of *n*-SiC<sub>p</sub> in 2.0% *n*-SiC<sub>p</sub>/AZ91D

在制备过程中会在 AZ91D 基体中产生较大的内应力从而形成大量的位错; 复合材料从高温到低温的冷却过程中, 也会在基体和 SiC 颗粒的界面产生新位错。同时, 由于 AZ91D 和 SiC 颗粒的弹性模量的失配会产生错配应力, 产生所谓的几何必须位错<sup>[7]</sup>, 也会增加复合材料的位错密度, 使复合材料得到强化。

为使颗粒增强复合材料达到增强目的, 选用细小颗粒的同时必须尽可能使其均匀分散。超声波对熔体中纳米颗粒的分散是声空化和声流效应协同作用的结果, 声空化效应会在变幅杆的端面和四周产生许多微小的空化泡, 在这些空化泡崩溃的瞬间, *n*-SiC<sub>p</sub> 受到强烈的冲击波作用会在微观上被打散; 而这种被打散的颗粒又会在声流的宏观搅拌作用下被带到整个熔体中, 二者一起作用使纳米级颗粒均匀的分布到基体中<sup>[8]</sup>。

## 4 结 论

1) 采用高能超声法制备的 *n*-SiC<sub>p</sub> 增强 AZ91D 镁基复合材料中, 当 SiC 含量是 0.5% 时, 其抗拉强度最大, 达到 175.0 MPa, 较基体提高 30%; 当 SiC 含量是 1.5% 时, 屈服强度最大, 达到 102.5 MPa, 较基体提高了 57%。复合材料的硬度较基体高很多, 并随着 SiC 的添加量增多而增大。

2) 高能超声对熔体作用产生声流和声空化效应, 能够有效地分散 *n*-SiC<sub>p</sub>。但当 SiC 含量较多时, 超声作用的范围有限, 在坩埚底部易形成 SiC 的团簇。

3) 在制备复合材料中, 由于存在着晶粒细化强化、Owrans 弥散强化、位错强化和超声作用强化, 这 4 种强化一起作用, 使复合材料的性能得到提高。

### 参考文献 References

- [1] Lan J, Yang Y, Li X C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 386: 284
- [2] Cao G, Kobliska J, Konishi H *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39(4): 880
- [3] Cao G, Konishi H, Li X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 486: 357
- [4] Tao Jie(陶杰), Zhao Yutao(赵玉涛), Pan Lei(潘蕾) *et al. An Introduction to New Technique of Fabricated Metal Matrix Composites*(金属基复合材料制备新技术导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 82
- [5] Wang Jun(王俊), Zhou Yaohe(周尧和), Shu Guangji(舒光冀) *et al. Foundry*(铸造)[J], 1997, 12: 40
- [6] Clyne T W, Whither P J. Translated by Yu Yongning(余永宁), Fang Zhigang(房志刚). *An Introduction to Metal Matrix Composites*(金属基复合材料导论)[M]. Beijing: Metallurgical

- Industry Press, 1996: 79
- [7] Pan Lei(潘 蕾), Tao Jie(陶 杰), Liu Zili(刘子利) *et al.* *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*(南京航空航天大学学报)[J], 2005, 37(5): 653
- [8] Ma Liqun(马立群), Chen Feng(陈 锋), Shu Guangji(舒光冀). *Journal of Southeast University*(东南大学学报)[J], 1995, 25(2): 50

## Preparation and Properties of Nano-Sized SiC Particles Reinforced AZ91D Magnesium Matrix Composites

Liu Shiyong, Li Wenzhen, Jia Xiuying, Gao Feipeng, Zhang Qiongyuan  
(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Magnesium matrix composites reinforced with nano-sized SiC particles ( $n\text{-SiC}_p/\text{AZ91D}$ ) were fabricated by high intensity ultrasonic assisted casting. The microstructure of the nanocomposites was investigated by optical microscopy, scanning electronic microscopy (SEM) methods and room-temperature mechanical properties were measured using a universal electronic material tester. The results showed that  $n\text{-SiC}_p$  addition can refine the grains, and the distribution of  $n\text{-SiC}_p$  in magnesium alloy melts is significantly improved by ultrasonic processing. Compared with the unreinforced AZ91D matrix, mechanical properties of the nanocomposites including tensile and yield strengths and hardness are remarkably improved; in particular the yield strength is increased by 57% after gravity permanent mould casting.

**Key words:** magnesium matrix composites; nano-sized SiC particles; high intensity ultrasonic processing; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Liu Shiyong, Postdoctor, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62797010, E-mail: liusy@mail.tsinghua.edu.cn