

真空搅拌铸造制备 SiC 颗粒增强 ADC12 铝基复合材料及其力学性能表征

Preparation and Mechanical Properties of SiC
Particulate-reinforced ADC12 Aluminum Matrix
Composite by Vacuum Stir Casting

吴星平^{1,2}, 石锦罡^{1,2,3}, 吴昊^{1,2}, 陈名海², 刘宁¹, 李清文²

(1 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123;

3 中国船舶重工集团公司 第十二研究所, 陕西 兴平 713102)

WU Xing-ping^{1,2}, SHI Jin-gang^{1,2,3}, WU Hao^{1,2},

CHEN Ming-hai², LIU Ning¹, LI Qing-wen²

(1 School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology,

Hefei 230009, China; 2 Suzhou Institute of Nano-tech and Nano-bionics,

Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, Jiangsu, China;

3 No. 12 Research Institute, China Shipbuilding Industry Corporation,

Xingping 713102, Shaanxi, China)

摘要: 以 SiC/Cu 复合包裹粉体为增强相, 采用真空搅拌铸造技术制备 SiC/ADC12 铝基复合材料, 研究制备工艺条件对复合材料力学性能的影响, 同时借助 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)等测试分析手段对其物相结构进行表征。结果表明: SiC/Cu 复合粉体显著改善了 SiC 颗粒在熔融铝合金基体中的润湿性和分散性。当搅拌温度为 580℃, 搅拌时间为 30min, 复合粉体添加量为 4%(质量分数)时, 复合材料获得最佳的力学性能, 拉伸强度 283MPa, 硬度 HB133, 较基体合金分别提高 24.1%和 77.3%, 较普通 SiC 增强复合材料提高 15.5%和 26.7%。

关键词: SiC/Cu 复合包裹粉体; 真空搅拌铸造; 力学性能

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.01.002

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)01-0006-06

Abstract: SiC/Cu composite powders were adopted to fabricate SiC particulate-reinforced ADC12 aluminum alloy matrix composite by vacuum stir casting technique, and the influence of preparation process on the mechanical properties of composite was investigated and optimized. The composites were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that dispersity and wetting ability of SiC particles in molten aluminum alloy matrix are significantly improved by SiC/Cu composite powders. At the condition of $T=580^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{min}$, and SiC content ($w=4\%$), the composite attains the best mechanical properties. Its tensile strength and hardness reach 283MPa and HB133, respectively, which are improved by 24.1% and 77.3%, compared with ADC12 alloy matrix. It also shows obvious increase by 15.5% in tensile strength and 26.7% in hardness, respectively, compared to the composite with only bare SiC addition.

Key words: SiC/Cu composite powder; vacuum stir casting; mechanical property

颗粒增强铝基复合材料具有质量轻、强度硬度高、热膨胀系数低、耐磨性好等优点, 被广泛应用于航空航天、交通运输以及电子封装等行业^[1-4]。其制备方法主要有搅拌铸造法、粉末冶金法、喷射沉积法等^[5]。其中, 搅拌铸造法具有生产效率高、工艺简单、成本低廉

等优势, 是最适合于大规模工业化生产的一种方法。

碳化硅因其具有较高的性价比被广泛应用于制备颗粒增强铝基复合材料。搅拌铸造法制备碳化硅颗粒增强铝基复合材料主要面临两大难题^[6,7]: (1) 碳化硅为陶瓷相, 与铝合金基体界面结合较差, 易产生诸如晶

格失配、润湿性差等问题;(2) 碳化硅颗粒与铝合金基体密度相差较大,在熔融铝液中极易产生偏析和团聚现象,因此,大量研究集中在对碳化硅颗粒改性和对搅拌铸造工艺的改进方面,以解决碳化硅颗粒的界面结合和分散问题。Amirkhanlou 等^[8]采用球磨工艺将碳化硅粉末和铝粉进行机械合金化制备(Al-SiC_p)复合粉体,以此作为添加粉体,显著提高碳化硅与熔融铝合金的润湿性。Geng 等^[9]在半固态温度区间加入 SiC 颗粒,并且采用压力铸造的方法使材料成型,获得了力学性能良好的复合材料。高飞鹏等^[10]对加入 SiC 粉末的铝液进行超声处理,取得了较好的分散效果。但迄今如何实现低成本、高效复合及良好界面特性,依然还需要大量探索和优化,以期提升碳化硅增强铝基复合材料的力学性能。

研究表明^[11,12],Cu 和 SiC 颗粒具有良好的界面亲和性,且 Cu 与大多数金属均有良好的润湿性能。因此,本工作采用 Cu 包裹 SiC 粉体作为添加相,制备

SiC/ADC12 复合材料,研究在半固态温度区间,搅拌温度、搅拌时间以及复合粉体添加量对复合材料力学性能的影响^[13,14]。

1 实验材料与方法

1.1 复合粉体的制备

实验所用绿色碳化硅粉体购于河南醒狮高技术股份有限公司,纯度为 99.1%,;平均粒径为 $10\mu\text{m}$,其形貌如图 1(a)所示。采用文献^[15]所述方法制备 SiC/Cu 复合包裹粉体,在氧化的碳化硅表面原位沉积金属 Cu 包裹层,其中图 1(b)为 1200°C 煅烧表面氧化后的碳化硅颗粒 SEM 形貌。所制得的 SiC/Cu 复合粉体形貌如图 1(c)所示,X 射线衍射图谱如图 1(d)所示。

1.2 真空搅拌铸造制备复合材料

倾斜式真空搅拌熔炼设备由上海晨华电炉有限公司设计制造。首先将 ADC12 铝锭放入真空熔炼炉中,

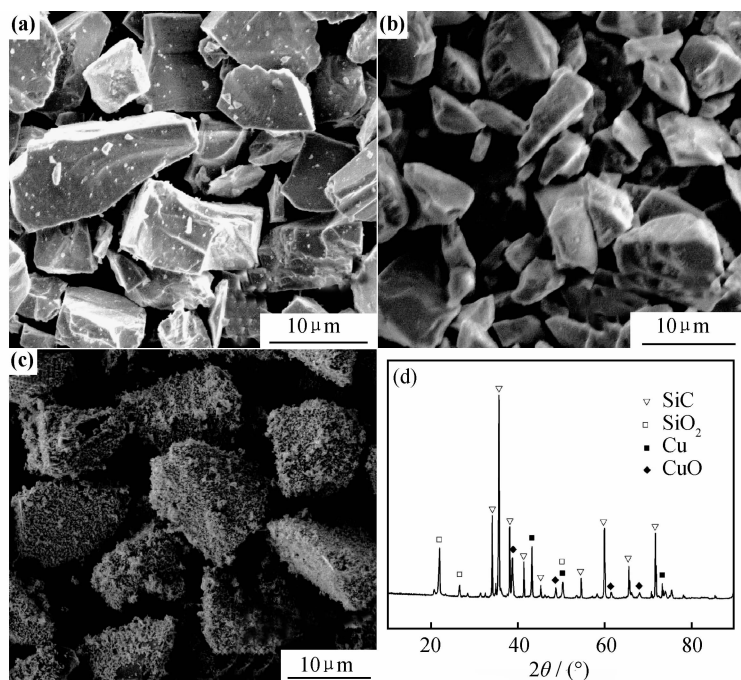


图1 原料粉体与复合粉体 SEM 形貌照片及 XRD 图谱

(a)原始碳化硅;(b)表面氧化后碳化硅;(c)SiC/Cu 复合粉体;(d)复合粉体 XRD 图谱

Fig. 1 SEM images of raw SiC powders (a), pre-oxidated SiC powders (b), SiC/Cu composite powders (c) and XRD pattern of composite powders (d)

升温至铝锭熔化,除渣除气处理后,抽真空至 0.1Pa,将复合粉体在搅拌状态下由加料口缓慢加入铝合金熔体中,在 300r/min 转速下搅拌 15~45min。最后卸除真空开炉,拔渣之后浇入预热到 250°C 的金属模具铸造成型。

1.3 测试表征

采用 Quanta 400 FEG 场发射环境扫描电子显微

镜进行断口形貌观察和表征;采用 Rigaku, D/max-rB 型旋转阳极 X 射线衍射仪进行 XRD 物相分析;采用 INSTRON3365 万能材料试验机进行拉伸强度测试,拉伸速率为 2mm/s;采用 HB-S3000 数显布氏硬度计测试样品的硬度,实验载荷 7350N,保压时间为 30s,选用压头直径为 5mm。

2 结果与分析

2.1 搅拌温度对复合材料显微组织及力学性能的影响

图 2 所示为不同搅拌温度下复合材料断口 SEM 照片。可以看出,当搅拌温度为 560℃(图 2(a))时, SiC 团聚趋势非常明显,材料基体中出现因 SiC 颗粒团聚而形成的孔洞。这主要是由于铝液温度过低,大量固体悬浮物阻碍了 SiC 颗粒的扩散,导致 SiC 颗粒的团聚。当搅拌温度为 580℃(图 2(b))时,铝液温度恰好在液相线以下,此时 SiC 颗粒具有最佳的润湿性

和分散性。当搅拌温度达到 600℃(图 2(c))时,由于铝液温度已经高出 ADC12 的液相线, SiC 颗粒与铝合金基体润湿的难度开始加大,因而材料中所含 SiC 颗粒数量有所减少。因此,搅拌温度 580℃下制得的复合材料具有良好的分散性和较高的 SiC 含量。

图 2(d)所示为不同搅拌温度下复合材料的力学性能。可以看出,当搅拌温度为 580℃时,复合材料具有最佳的强度和硬度;而当搅拌温度为 560℃和 600℃时,材料的力学性能均有所下降,这与图 2 所示断口照片结果相吻合。

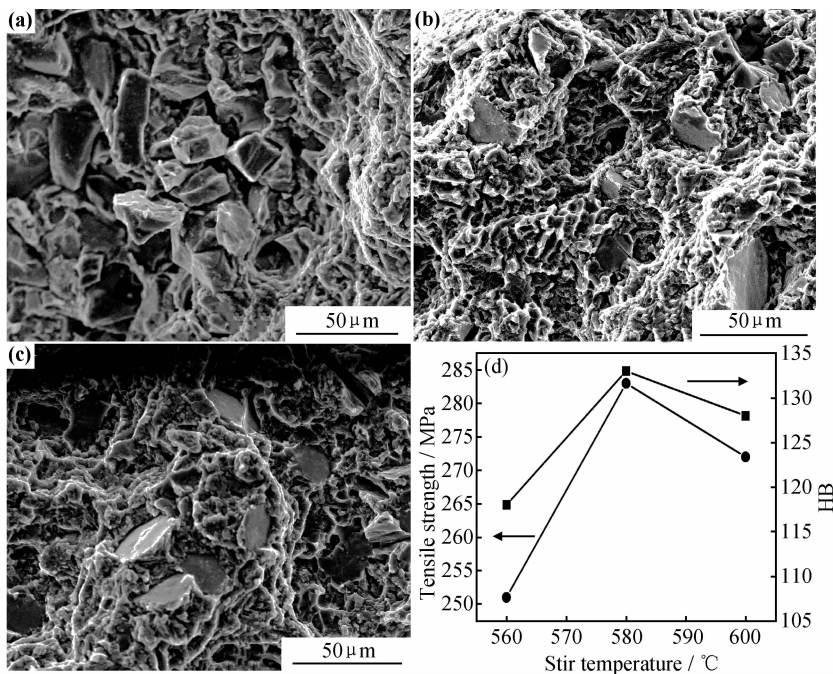


图 2 不同搅拌温度下复合材料 SEM 断口照片及力学性能曲线 (a)560℃; (b)580℃; (c)600℃; (d)力学性能曲线

Fig. 2 SEM fracture images of the samples prepared at different stir temperatures and their mechanical properties curves

(a)560℃; (b)580℃; (c)600℃; (d)mechanical properties curves

2.2 搅拌时间对复合材料显微组织及力学性能的影响

图 3 所示为 580℃下不同搅拌时间复合材料断口 SEM 照片。由图 3(a)可以看出,当搅拌时间为 15min 时,材料基体中仅含有少量的 SiC 颗粒,这是由于搅拌时间过短,大量 SiC 未能与基体形成有效复合;图 3 (b)所示,当搅拌时间为 30min 时,铝合金基体中的 SiC 颗粒开始增多,且分布较为均匀;从图 3(c)可以发现,当搅拌时间达到 45min 时, SiC 颗粒并未有明显的增加,且粗大的 Al-Si 相开始增多,说明过长的搅拌时间并不能有效增加 SiC 陶瓷体的含量,反而会促进晶粒长大,最终导致铝合金综合性能的下降。

图 3(d)所示为不同搅拌时间复合材料的力学性能。可以看出,当搅拌时间为 15min 时,材料的强度和硬度值处于一个较低的水平,之后随着搅拌时间的延长而逐渐增大;当搅拌时间达到 30min 时,材料的

力学性能达到最大值;而当搅拌时间达到 45min 后,材料的力学性能又出现了略微下降。这说明 30min 为最佳搅拌时间,搅拌时间过短将导致材料性能的下降,而过长的搅拌时间对提升材料性能并无明显帮助,反而会促进有害相的产生,同样降低材料的力学性能。

2.3 SiC/Cu 复合粉体添加量对复合材料显微组织及力学性能的影响

图 4 所示为不同 SiC/Cu 复合粉体添加量复合材料的 SEM 断口照片。当 SiC/Cu 复合粉体添加量在 6% (质量分数,下同)以下时, SiC 颗粒在基体中分布较为均匀;而当 SiC/Cu 复合粉体添加量增加到 8%时,基体中的 SiC 颗粒开始出现大量团聚。这是由于随着 SiC/Cu 复合粉体加入量的增加,铝液变得极为黏稠,大量悬浮的 SiC 颗粒阻碍了后续加入 SiC 的扩散,最终导致 SiC 颗粒团聚现象的产生。图 5 给出了不同 SiC/Cu 复合粉

体添加量复合材料力学性能的变化,可以清晰地看到, SiC/Cu 复合粉体添加量从 0% 上升到 4%, 材料的拉伸强度和硬度也随之增大, 并在 SiC/Cu 复合粉体添加量

为 4% 时拉伸强度达到最大值; 而当 SiC/Cu 复合粉体添加量从 4% 增至 8%, 虽然材料的硬度略微上升, 但材料的拉伸强度却呈现出急剧下降的趋势。这说明当

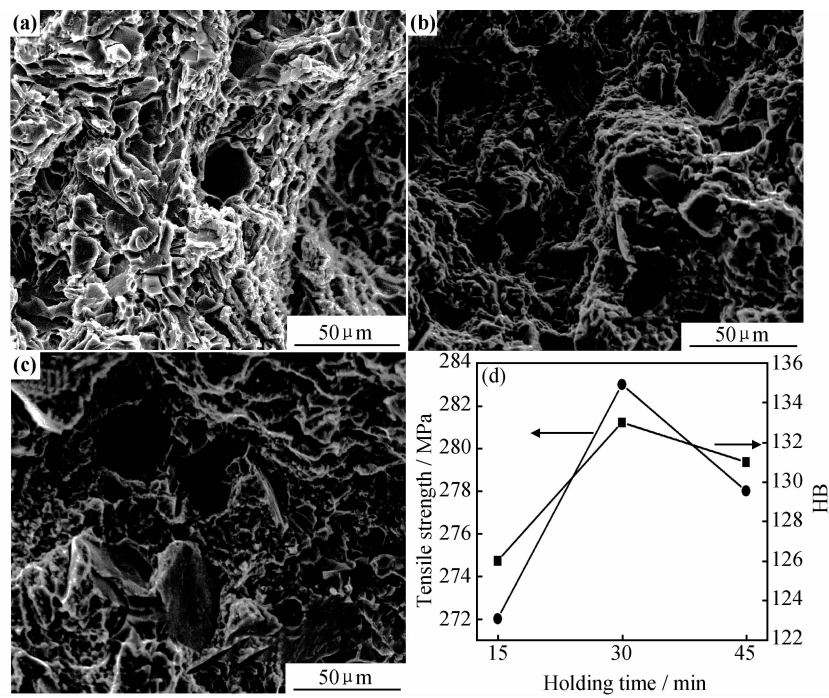


图 3 不同搅拌时间复合材料 SEM 断口照片及力学性能曲线
(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) 力学性能曲线

Fig. 3 SEM fracture images of the samples prepared at 580°C with different holding time and their mechanical properties curves
(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) mechanical properties curves

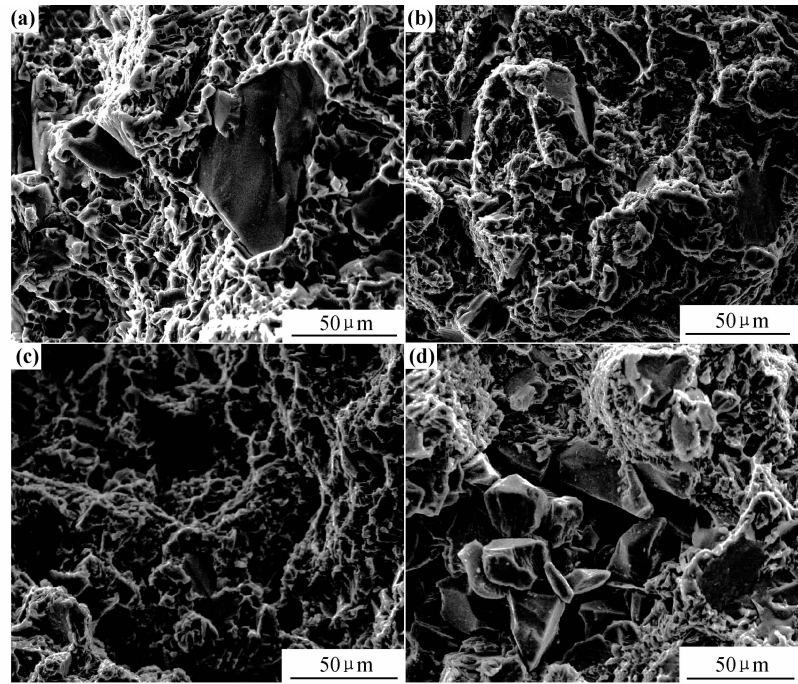


图 4 不同 SiC/Cu 添加量复合材料断口 SEM 照片
(a) 2%; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%

Fig. 4 SEM fracture images of the samples with different SiC/Cu content
(a) 2%; (b) 4%; (c) 6%; (d) 8%

SiC/Cu 复合粉体添加量超过 4% 时,基体中的 SiC 含量仍在增加,但开始出现团聚现象,产生的团聚物在材料基体中形成细小的孔洞,破坏了材料基体的连续性,导致材料的力学性能大幅下降。

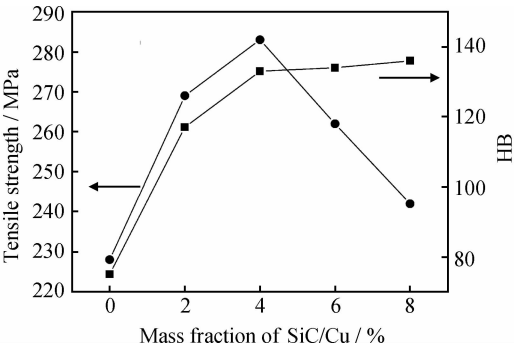


图 5 SiC/Cu 复合粉体含量对复合材料力学性能的影响
Fig. 5 The effect of SiC/Cu content on the mechanical properties of the composite

2.4 不同粉体对复合材料力学性能的影响

表 1 为在制备工艺和粉末添加量相同的情况下,添加 4% 的不同粉末制得的复合材料与铝合金基体的力学性能对比。可以发现, SiC/Cu 复合粉体对于材料力学性能的提升幅度要远高于原始 SiC 颗粒对于材料力学性能的提升。当 SiC/Cu 复合材料综合性能达到最佳时,与原始铝合金基体相比,其拉伸强度提高了 24.1%,硬度提高了 77.3%;而原始 SiC 颗粒增强复合材料综合性能达到最佳时,拉伸强度和硬度提升 15.5% 和 26.7%。由于 SiC 与铝合金基体的润湿性较差,难以与基体形成有效的结合,因而 SiC 难以有效提高材料的力学性能。而当添加 SiC/Cu 复合粉体时,表面包裹的金属铜与基体能形成良好的合金相,有效改善陶瓷相与基体合金的界面润湿性^[11],复合材料的力学性能大幅度提高;并且真空环境下能进一步改善陶瓷颗粒与基体合金的浸润效果,克服大气环境搅拌的卷气夹杂等不足,使 SiC 颗粒均匀分散在基体中,并和基体形成有效的界面结合。

表 1 添加不同粉体复合材料的力学性能对比
Table 1 The comparison of the mechanical properties of composite with different kinds of powders addition

Mechanical property	ADC12 matrix	ADC12 with different particles	
		Pristine SiC	SiC/Cu
Tensile strength/MPa	228	245	283
HB	75	105	133

3 复合材料增强机理与断裂机制

颗粒增强铝基复合材料的增强机理主要有细晶强

化、位错强化、增强颗粒的载荷传递等,当颗粒尺寸在 0.1 μm 以上时复合材料以位错强化机制为主^[16]。在塑性变形过程中,增强相颗粒通过阻碍位错滑移,形成位错堆积实现对基体合金的强化。本实验中所用 SiC 颗粒平均粒径为 10 μm ,因此复合材料的主要强化方式为位错强化;同时复合材料所受的应力通过晶界传递到增强颗粒上,增强颗粒是承受应力的主要载体,因此增强颗粒和基体的界面结合对复合材料的强度有重要影响^[17]。本研究中采用 SiC 颗粒表面包裹 Cu,由于 Cu 元素与基体 ADC12 合金具有良好的亲和性,以此作为界面改性手段能够改善陶瓷相与基体合金的界面结合强度。

复合材料的强度还与增强颗粒的尺寸有关^[18]。小尺寸的增强颗粒本身缺陷较少,不易产生断裂,因此晶界处的沿晶断裂成为复合材料的主要失效方式;而对大尺寸的增强颗粒而言,由于晶界面积较大,使得通过晶界传递到颗粒上的应力也较大,加之大尺寸的增强颗粒本身就具有较多的缺陷,因而材料具有明显的解理断裂趋势。因此当 SiC 颗粒介于 1.5~20 μm 之间^[18],材料断裂方式将同时呈现沿晶断裂和解理断裂特征。图 6 是本实验所制备的复合材料拉伸断口照片,可以看出部分 SiC 颗粒完全暴露在基体之外,说明这部分 SiC 颗粒界面处铝合金基体被撕裂,断裂方式为沿晶断裂;另有一部分 SiC 颗粒断口较为平滑锐利,属于明显的解理断裂,进一步显示出 Cu 包裹在 SiC 表面显著改善了增强相与基体合金的界面结合。

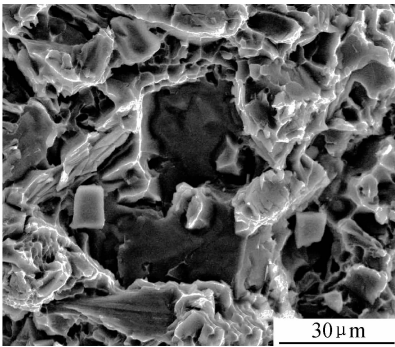


图 6 复合材料断口 SEM 照片
Fig. 6 SEM fracture image of composite

4 结论

(1) 搅拌温度 580 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间 30min, SiC/Cu 复合粉体添加量为 4% 时,复合材料的综合力学性能达到最大值,材料的拉伸强度为 283MPa,硬度为 HB133,较基体合金分别提高 24.1% 和 77.3%。

(2) 相比于普通 SiC 复合材料, SiC/Cu 复合材料拉伸强度提高了 15.5%, 硬度提高了 26.7%, SiC/Cu 复合粉体能够有效改善 SiC 在基体中的分散性和润湿性。

(3) 断口分析表明, 复合材料的断裂方式为解理断裂和沿晶断裂的混合断裂模式。

参考文献

- [1] LLOYD D J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites[J]. International Materials Reviews, 1994, 39(1): 1—23.
- [2] ZHANG H W, GENG L, GUAN L N, et al. Effects of SiC particle pretreatment and stirring parameters on the microstructure and mechanical properties of SiC_p/Al-6.8Mg composites fabricated by semi-solid stirring technique[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(1): 513—518.
- [3] BINDUMADHAVAN P N, CHIA T K, CHANDRASEKARAN M, et al. Effect of particle-porosity clusters on tribological behavior of cast aluminum alloy A356-SiC_p metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 315(1—2): 217—226.
- [4] 李晓, 李萍, 薛克敏, 等. 高压扭转法对 SiC_p-Al 基复合材料颗粒分布的影响[J]. 材料工程, 2012, (2): 50—54.
LI X, LI P, XUE K M, et al. Effect of high-pressure torsion on particle distribution of SiC_p-Al composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (2): 50—54.
- [5] KACZMAR J W, PIETRZAK K, WLOSINSKI W. The production and application of metal matrix composite materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 106(1—3): 58—67.
- [6] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: R, 2000, 29(3—4): 49—113.
- [7] HASHIM J, LOONEY L, HASHMI M S J. Particle distribution in cast metal matrix composites-part I[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 123(2): 258—263.
- [8] AMIRKHANLOU S, NIROUMAND B. Synthesis and characterization of 356-SiC_p composites by stir casting and compocasting methods[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(Suppl 3): 788—793.
- [9] GENG L, ZHANG H W, LI H Z, et al. Effects of Mg content on microstructure and mechanical properties of SiC_p/Al-Mg composites fabricated by semi-solid stirring technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 1851—1855.
- [10] 高飞鹏, 刘世英, 张琼元, 等. 纳米 SiC 颗粒增强 ADC12 铝基复合材料的制备及性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 29(12): 1140—1143.
- GAO F P, LIU S Y, ZHANG Q Y, et al. Preparation and properties of nano-sized SiC particles reinforced ADC12 aluminum matrix composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2009, 29(12): 1140—1143.
- [11] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Preparation and characterization of coated nanoscale Cu/SiC_p composite particles[J]. Ceramics International, 2004, 30(3): 401—404.
- [12] HASHIM J, LOONEY L, HASHMI M S J. The wettability of SiC particles by molten aluminum alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 119(1—3): 324—328.
- [13] QUAACK C J, KOOL W H. Properties of semisolid aluminum matrix composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 1994, 188(1—2): 277—282.
- [14] PRABU S B, KARUNAMOORTHY L, KATHIRESAN S, et al. Influence of stirring speed and stirring time on distribution of particles in cast metal matrix composite[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 171(2): 268—273.
- [15] 石锦罡, 姚辉, 陈名海, 等. 铜包裹碳化硅颗粒复合粉体的化学原位沉积制备与表征[J]. 无机材料学报, 2012, 27(8): 795—799.
SHI J G, YAO H, CHEN M H, et al. Preparation and characterization of Cu coated SiC composite powders by in-situ chemical deposition[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(8): 795—799.
- [16] 赵玉涛, 戴起勋, 陈刚. 金属基复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [17] 陈尚平, 解念锁, 苏建璋, 等. 非连续增强铝合金复合材料的力学性能[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 72—78.
CHEN S P, XIE N S, SU J Z, et al. The mechanical properties of Al alloys matrix composites based upon discontinuous reinforcement[J]. Materials Science and Engineering, 1997, 15(4): 72—78.
- [18] 金鹏, 刘越, 李曙, 等. 碳化硅增强铝基复合材料的力学性能和断裂机制[J]. 材料研究学报, 2009, 23(2): 211—214.
JIN P, LIU Y, LI S, et al. Effect of SiC particle size on tensile property and fracture behavior on particle reinforced aluminum metal matrix composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(2): 211—214.

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合创新项目(BY2009129); 苏州市科技项目(ZXG2012007, SWG0905)

收稿日期:2012-04-29; **修订日期:**2013-07-15

作者简介:吴星平(1987—), 男, 硕士研究生, 从事金属基复合材料研究, 联系地址: 江苏省苏州市苏州工业园区若水路 398 号中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所(215123), E-mail: xpwu2011@sinano.ac.cn

通讯作者:陈名海(1978—), 男, 博士, 副研究员, 从事金属基复合材料研究, 联系地址: 江苏省苏州市苏州工业园区若水路 398 号中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所(215123), E-mail: mhchen2008@sinano.ac.cn