

文章编号:1673-9981(2007)01-0019-04

# SiCp 的氧化行为及其对 SiCp/Al 复合材料力学性能的影响\*

方 玲, 陈康华

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 以氧化处理的 SiCp 为增强体, Al-10Si-0.5Mg 为基体, 采用压渗法制备 SiCp/Al 复合材料, 对复合材料预氧化的研究表明: 在相同的保温时间下, SiC 颗粒的氧化量和氧化层厚度都随氧化温度升高而增加, 并且适度的预氧化可以提高界面结合强度, 复合材料抗拉强度可达 645MPa, 但其韧性稍有下降。

**关键词:** SiCp/Al 复合材料; SiC 氧化处理; 界面  
**中图分类号:** TG111 **文献标识码:** A

碳化硅颗粒增强铝基复合材料因具有密度小、比强度和比模量高、抗蠕变性和耐磨损性优异等优点, 而成为理想的最具前途的新型结构材料, 在航空航天、军事领域及汽车、电子仪表、体育器材等行业中显示出巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>, 是近年来备受瞩目的科技新技术。但其突出的缺点是: 材料保持高强度高模量的同时延性低及断裂韧性差, 极大地限制了其应用。因此, 改善 SiCp/Al 复合材料的综合力学性能成为近年来的研究热点。

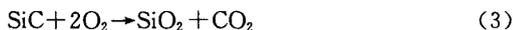
界面是影响复合材料性能的关键因素, 通过界面的优化与控制可实现对复合材料性能的设计, 满足对材料的不同要求。以 SiCp/Al 复合材料为例, 控制其界面反应, 形成最佳的界面结构是生产该种材料的关键技术, 目前的控制工艺主要有防止 SiC 与 Al 之间发生直接界面反应的涂层工艺<sup>[4]</sup>。另有报道<sup>[5]</sup>, SiC 和 Al 界面之间适量的界面反应可以提高材料的强度, 这是由于界面存在 Al 元素的扩散, 扩散结合的界面 SiC 颗粒与基体之间能够形成良好的浸润, 使结合强度增强, 传载效率提高。本文目的在于, 通过研究 SiC 颗粒的氧化行为及其对 SiCp/Al 复合材料力学性能的影响, 为复合材料的设计提供

依据。

## 1 实验部分

### 1.1 SiC 颗粒的氧化过程及计算

根据 SiC 氧化的化学反应方程(1)~(3)可知, 2M 克 SiC 氧化转变成 3M 克 SiO<sub>2</sub>, 质量增加 M 克。



假设 SiC 颗粒粒度相同且为规则球状, 氧化前颗粒直径为  $d$  (颗粒粒度), 氧化后残余 SiC 的直径为  $d_1$ , 氧化后颗粒的直径为  $d_2$ , 形成的 SiO<sub>2</sub> 层厚度为  $w$ 。

已知 SiC 和非晶 SiO<sub>2</sub> 的密度分别为 3.16g/cm<sup>3</sup> 和 2.196g/cm<sup>3</sup>, 如果 SiC 氧化后增加的质量分数为  $m$ , 氧化前 SiC 颗粒的体积为  $V_s$ , 则氧化前 SiC 颗粒质量为  $V_s \cdot \rho(\text{SiC})$ , 氧化后颗粒质量为  $V_s \cdot \rho(\text{SiC}) \cdot (1+m)$ , 颗粒中有  $2m \cdot V_s \cdot \rho(\text{SiC})$  克 SiC 颗粒氧化形成了  $3m \cdot V_s \cdot \rho(\text{SiC})$  克 SiO<sub>2</sub>。由此可推知:

$$d_1 = \sqrt[3]{1-2m} \times d, \quad (4)$$

收稿日期: 2006-07-26

\* 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0752)

作者简介: 方玲(1978-), 女, 江西弋阳人, 硕士。

$$d_2 = \sqrt[3]{\frac{3m\rho(\text{SiC})}{\rho(\text{SiO}_2)} + 1 - 2m} \times d, \quad (5)$$

$$w = \left( \sqrt[3]{\frac{3m\rho(\text{SiC})}{\rho(\text{SiO}_2)} + 1 - 2m} - \sqrt[3]{1 - 2m} \right) \times \frac{d}{2}. \quad (6)$$

试验中所用的 SiC 颗粒的平均粒度为 10 $\mu\text{m}$ , 在测 SiC 颗粒质量之前, 将其在 100 $^\circ\text{C}$  干燥 12h. 在不同氧化温度下保温 2 h, 再测量 SiC 颗粒的质量, 绘出氧化增量与氧化温度的关系曲线. 按式(6)计算

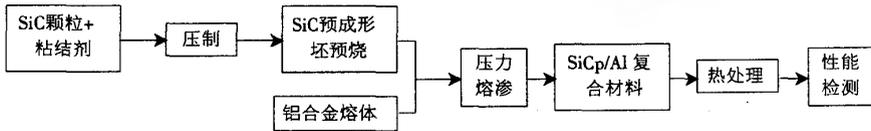


图 1 制备 SiCp/Al 复合材料的工艺流程图

Fig. 1 Process flowsheet of SiCp/Al composite

### 1.3 SiCp/Al 复合材料的检测

在 LJ300A 型机械式拉力试验机上测定材料的抗拉强度及最大抗弯力. 按标准 JISR1607 测量样品的断裂韧性, 样品形状如图 2 所示.

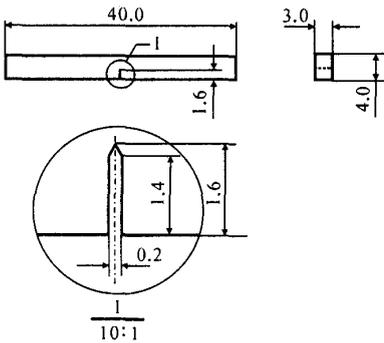


图 2 断裂韧性测试试样示意图

Fig. 2 Schematic of the fracture toughness measurements

按式(7)计算断裂韧性:

$$K_{Ic} = \frac{3PL}{2BW^2} Y a^{1/2}, \quad (7)$$

式(7)中 Y 的表达式为:

$$Y = 1.964 - 2.837 \left( \frac{a}{W} \right) + 13.711 \left( \frac{a}{W} \right)^2 - 23.250 \left( \frac{a}{W} \right)^3 + 24.129 \left( \frac{a}{W} \right)^4, \quad (8)$$

式(7)中: a 为开口的深度, W 为厚度, P 为最大抗弯力, L 为长度, B 为宽度.

出氧化层厚度, 绘出氧化层厚度与氧化温度的关系曲线.

### 1.2 SiCp/Al 复合材料的制备

选取粒度 10 $\mu\text{m}$  的 SiC 颗粒为增强体, 选用 Al-10Si-0.5Mg 合金作基体, 另加质量分数 3% 的聚乙烯醇溶液作为粘结剂, 按图 1 所示的工艺流程, 采用在 528 $^\circ\text{C}$  固溶 4h 后淬火、170 $^\circ\text{C}$  时效 6h 的热处理工艺制备 SiC 颗粒体积分数为 50% 的 SiCp/Al 复合材料.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 SiC 颗粒的氧化特征

图 3 和图 4 为平均粒度 10  $\mu\text{m}$  的 SiC 颗粒在不同氧化温度下保温 2h 的氧化特征, 它反映了 SiC 颗粒氧化过程中的氧化量、形成的 SiO<sub>2</sub> 层平均厚度与氧化温度之间的关系. 由图 3 和图 4 可知, 在相同的保温时间下, 随着氧化温度升高, 氧化量及氧化层厚度增加; 温度高于 1000 $^\circ\text{C}$  以后, 其氧化量及氧化层厚度迅速增加. 当氧化温度为 1150 $^\circ\text{C}$  时, 其氧化层厚度达到 230 nm.

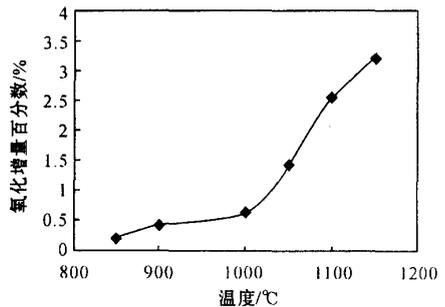


图 3 氧化温度与氧化增量的关系曲线

Fig. 3 The influence of preoxidation temperature on the oxidation increment

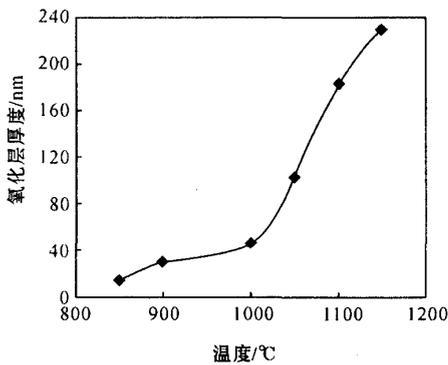


图4 氧化温度与氧化层厚度的关系曲线

Fig. 4 The influence of preoxidation temperature on the thickness of the oxidation layers

## 2.2 氧化层厚度对界面状态的影响及与力学性能的关系

表1为三种预渗坯经氧化预处理的SiCp/Al复合材料的氧化层厚度及其力学性能的检测结果.由表1可知,不同的预氧化对SiCp/Al复合材料力学性能的影响较大.经1000℃预氧化的复合材料的氧化层厚度为45 nm,抗拉强度达645 MPa,比无预氧化的复合材料的抗拉强度提高15%左右,但韧性降低.当预氧化温度达1150℃时,氧化层的厚度达230 nm,但其强度、延性及韧性都较低.

表1 不同预处理的SiCp/Al复合材料的力学性能  
Table 1 Mechanical properties of SiCp/Al composite with different preoxidation

预处理方式	氧化层厚 /nm	抗拉强度 /MPa	断裂韧性 /MPa·m <sup>1/2</sup>	延伸率 /%
无预氧化	—	565	12.5	0.35
1000℃预氧化	45	645	10.6	0.3
1150℃预氧化	230	395	9	0.17

SiCp/Al复合材料中载荷的传递依赖于界面,界面是基体与增强相载荷传递的“枢纽”,是载荷传递的“桥梁”,复合材料机械性能的好坏与界面状况密切相关.适当的界面反应可使界面处有一定量的细小生成物,并使界面形貌变得粗糙,以机械镶嵌的形式更有效地约束了基体的变形,有利于基体与增强体之间载荷的传递,从而提高了复合材料的机械性能.

经预氧化的复合材料,其基体合金中的Mg与氧化层中的SiO<sub>2</sub>及铝液发生化学反应  $Mg + 2Al + 2SiO_2 \rightarrow MgAl_2O_4 + 2Si$ ,生成八面体MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[6]</sup>,从

而使复合材料中的SiC颗粒和铝基体的界面上形成了弥散分布的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.这些生成物的机械镶嵌作用以及部分界面很强的化学结合(其结合能远高于界面的物理结合),使颗粒和基体的界面结合增强,有利于载荷在基体与增强体之间传递,而有利于裂纹的扩展.如果界面反应过大,界面生成物MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>过多,会恶化复合材料的界面,从而对其机械性能产生不利的影响.MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相的强度和韧性都比SiC颗粒低,当MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量过多时,材料的强度和韧性会明显降低.

经1000℃预氧化的SiC颗粒表面的氧化层厚度只有45 nm,该复合材料界面上分布的MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>并不多,这样在提高传递载荷效率的同时又无恶化材料的界面,从而提高了复合材料的强度.但由于其界面结合强度高,大于基体强度,在外加载荷下界面有效地传递载荷,造成某些存在缺陷的SiC颗粒首先断裂,增加了颗粒断裂分数,从而使其韧性比无预氧化的复合材料(界面反应很少,界面较为平直,结合较弱)低.

图5和图6分别是无预氧化的SiCp/Al复合材料和经1000℃预氧化的SiCp/Al复合材料的断口形貌.由这两张形貌照片可以看出,经1000℃预氧化的SiCp/Al复合材料的断口中,断裂的SiC颗粒较多,并以被基体韧性断裂包围为主,而铝基体的失效形式为撕裂模式;而无预氧化的SiCp/Al复合材料的SiC颗粒断裂数量较少,大部分颗粒为脱粘,且在脱粘的SiC颗粒表面存在一些切窝.这表明该复合材料的断裂失效机制是沿基体或增强体的表面断裂,且SiC颗粒附近的铝合金基体失效为空洞形核和长大机制.由断口形貌分析可知,未经预氧化处理的复合材料,其界面反应极少,界面附近的铝基体在断裂过程中可充分变形,吸收断裂功,从而使其断裂韧性比界面结合强度较高的复合材料的断裂韧性强.

经1150℃预氧化的SiCp/Al复合材料的SiC颗粒表面的氧化层厚度达到230 nm,但其界面反应过多,当SiC颗粒表面的氧化层很厚时,参于反应的Mg量也随之增加,使基体中的Mg量减少,时效过程中的析出相也会随之减少,降低了复合材料固溶时效的强化作用.由于MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的强度和韧性都比SiC颗粒低,易萌生裂纹,成为裂纹源,从而降低复合材料的强度及韧性.因此该复合材料的强度和韧性都比较低.

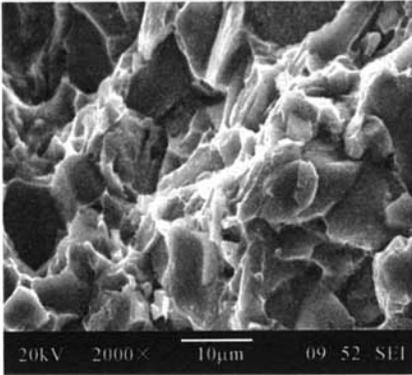


图5 无预氧化的复合材料断口形貌

Fig. 5 Fracture surface of composite reinforced with nonpreoxidation SiC particles

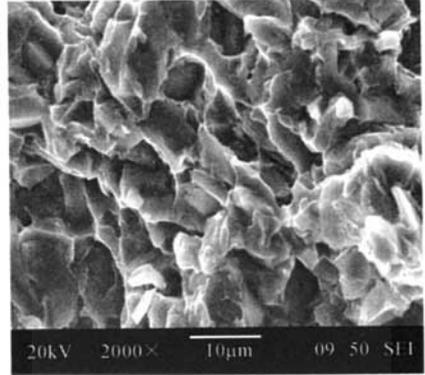


图6 经 1000°C 预氧化的复合材料断口形貌

Fig. 6 Fracture surface of composite reinforced with the SiC particles preoxidated at 1000°C

### 3 结论

(1) 在相同保温时间下,随着氧化温度升高,SiC 颗粒的氧化量增加,且温度高于 1000°C 以后,其氧化量及氧化层厚度迅速增加。

(2) 经 1000°C 预氧化处理的 SiCp/Al 复合材料,SiC 颗粒和铝基体的界面上分布适量的  $MgAl_2O_4$ ,界面以机械镶嵌的形式结合,提高了材料的强度,抗拉强度达 645MPa;断裂的 SiC 颗粒较多,其韧性稍有下降。

(3) 未预氧化的 SiCp/Al 复合材料,其界面结合强度不高,材料的断裂模式主要是 SiC 颗粒的脱粘,且脱粘的 SiC 颗粒表面存在一些初窝,而断裂的 SiC 颗粒较少。

(4) 经 1150°C 预氧化处理的 SiCp/Al 复合材料,其 SiC 颗粒表面的氧化层厚度达到 230 nm,界

面上存在大量的  $MgAl_2O_4$  相,严重恶化了材料的界面性质,其强度和韧性都较低。

#### 参考文献:

- [1] 王晓虹,冯培忠,强颖怀. SiCp/Al 增强铝基复合材料的制备与应用的研究进展[J]. 轻合金加工技术,2002,30(12):9-11.
- [2] 黄金昌. 铝基复合材料的新应用[J]. 稀有金属快报,1999(5):24-25.
- [3] 邢绍美,马建平. 碳化硅铝基复合材料的应用与加工[J]. 航天返回与遥感,1998,19(2):45-49.
- [4] LIU Y L, KINDL B. Coated and uncoated SiC in modern aluminum reactivity of commercial particulates [J]. Scr Metall Mater, 1992,27:1367-1372.
- [5] 樊建中. 粉末冶金 SiCp/Al 复合材料的界面状况与变形行为[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,1997.
- [6] 崔岩,耿林,姚忠凯. SiCp/6061Al 复合材料的界面优化与控制[J]. 中国有色金属学报,1997,7(4):159-162.

## Oxidation behavior of silicon carbide particulates and its influence on the mechanical performance in SiCp/Al composites

FANG Ling, CHEN Kang-hua

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Investigation on the SiCp oxidation at elevated temperature and the mechanical properties of the preoxidation SiC reinforced Al-10Si-0.5Mg Aluminum composites produced by pressure infiltration process shows that the oxidation increment of SiCp, the dependence of the volume fraction and that of the thickness of  $SiO_2$  layer increase with the oxidation temperature at the same oxidation time; and the ultimate tensile strength of the composites can be improved as a result of the appropriate thickness of the oxidation layer, however the toughness will be fall some little.

**Key words:** SiCp/Al composite; SiC oxidation; interface