

热处理温度对双连续 β -氮化硅增强铝基复合材料性能的影响

鲁元^{1,2}, 李京龙¹, 杨建锋³, 李鹏¹

(1. 西北工业大学 陕西省摩擦焊接重点实验室, 西安 710072; 2. 西安特种设备检验检测院, 西安 710065; 3. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 通过常压烧结法制备了气孔率为 53.43% 的多孔氮化硅预制体, 并利用挤压铸造法制备双连续 β -氮化硅增强铝基复合材料, 并研究了热处理温度对复合材料显微组织和力学性能的影响。利用位错增殖强化理论和界面反应理论分析复合材料的显微组织和力学性能, 结果表明, 随着热处理温度的升高, 铝合金基体发生位错增殖, β -氮化硅增强体和铝合金基体的界面反应程度增强, 复合材料的显微硬度增高, 断裂韧性降低, 弯曲强度先增加后降低, 复合材料断裂模式从沿晶韧性断裂转变为沿晶脆性断裂。当热处理温度为 850 $^{\circ}\text{C}$, 复合材料的界面层厚度约为 20~50 nm, 其综合力学性能达到最佳。

关键词: 挤压铸造法; 复合材料; 界面反应; 位错增殖

中图分类号: TB331 文献标识码: A

Effects of Heat-treatment Temperature on Properties of Co-continuous β - Si_3N_4 Reinforced Al Matrix Composites

LU Yuan^{1,2}, LI Jing-Long¹, YANG Jian-Feng³, LI Peng¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Special Equipment Inspection Institute, Xi'an 710065, China; 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The co-continuous β - Si_3N_4 reinforced Al matrix composites were fabricated through squeeze casting of porous β - Si_3N_4 preforms with porosity of 53.43% which obtained by pressureless sintering. The influences of heat-treatment temperature on the microstructures and mechanical properties of co-continuous β - Si_3N_4 reinforced Al matrix composites were investigated. With the heat-treatment temperature increase, the degree of interfacial reaction, dislocation density increase, and vickers hardness increases, while fracture toughness decreases, accompanied by flexural strength increasing until 850 and then decreasing. The fracture mode of composites changes gradually from ductile intergranular rupture to brittle intergranular rupture. When being heat-treated at 850, the composites obtain the optimum mechanical properties with the reaction layer of about 20–50 nm.

Key words: squeeze casting; composites; interfacial reaction; dislocation multiplication

收稿日期: 2014-09-19; 收到修改稿日期: 2014-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(51272205, 51072157, 51071123, 51101126, A3 前瞻计划 51161140399); 863 计划(2011A-A030102); 凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究课题(43-QP-2009, 31 - TP - 2009); 国家教育部博士点专项基金(20100201110036); 中国博士后科学基金(2013M542383)
National Natural Science Foundation of China (51272205, 51072157, 51071123, 51101126, A3 Foresight Program 51161140399); High-Tech R & D Program of China (863, 2011AA030102); State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU (43-QP-2009, 31-TP-2009); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20100201110036); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2013M542383)

作者简介: 鲁元(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: luyuan19801104@163.com

随着陶瓷增强金属基复合材料研究的逐步深入,传统的陶瓷颗粒增强金属基复合材料已发展到双连续陶瓷增强金属基复合材料^[1-3],后者是近年来出现的一种具备新型组织结构的金属基复合材料,陶瓷增强体和金属基体在三维空间双连续呈交织网络结构。它具有以下优点:优良承载能力和抗冲击能力,整体增韧效果增强,增强体与基体结合得到大幅度改善,兼具陶瓷高硬度、高模量、高强度和金属韧性好等优点^[4]。

金属基复合材料的陶瓷增强体和金属基体在制备过程和使用环境中会发生润湿、溶解和界面反应等,特别是过度的界面反应导致增强体和界面之间形成强界面结合,从而严重影响复合材料的力学性能。有研究表明,制备碳化硅颗粒增强铝基复合材料,不论采用挤压铸造、无压浸渗、液态金属搅拌等液态法,还是采用热等静压、粉末冶金等固态法,都要在接近或超过铝合金熔点的温度下进行,所以熔融铝合金液和碳化硅增强体不可避免会发生界面反应,界面脆性反应产物 Al_4C_3 对复合材料的力学性能非常不利^[5-6]。有文献报道, SiC 纤维增强的钛基复合材料的强度随着界面层厚度增加而降低,如果界面层厚度超过临界值(1 μm),复合材料的力学性能就会下降^[7]。还有研究表明, Al/SiC 复合材料的界面反应产物 Al_4C_3 会严重影响复合材料的力学性能,如果界面层厚度为纳米级,有利于界面的结合,提高复合材料的力学性能;如果界面层厚度超过临界值,不利于复合材料的力学性能^[8]。因此,陶瓷增强体与金属基体的界面反应是影响金属基复合材料性能的重要因素。深入研究金属基复合材料界面的形成过程、界面层性质、界面粘合和应力传递行为对宏观力学性能的影响规律,从而获得高性能金属基复合材料^[9-10]。

本工作通过常压烧结法制备了多孔氮化硅预制体,并利用挤压铸造工艺制备了性能优异的双连续 β -氮化硅增强铝基复合材料,对 β -氮化硅增强铝基复合材料进行不同温度的热处理,通过研究复合材料的力学性能和断裂特征,寻找最佳的热处理温度和界面反应层厚度,为 β -氮化硅增强铝基复合材料的优化设计提供理论参考。

1 实验方法

1.1 原料

α - Si_3N_4 粉体为原料, Y_2O_3 为烧结助剂。起始原料的配比如表 1 所示,使用的铝合金为 ZL104 (Mg:

0.17~0.3, Si: 8.0~10.5, Al: 89.8~91.83), 抗拉强度 $\geq 195 \text{ MPa}$, 硬度 $\geq 65\text{HB}$ 。

1.2 试样制备

配好的原料中加入乙醇,以氮化硅球作为球磨介质在尼龙罐中湿磨 48 h,使粉料混合均匀。然后把混合好的浆料置于旋转蒸发器中干燥后过 425 μm 筛,模压成 46 mm \times 5 mm \times 5 mm 的长条形试样,放在涂有 BN 的石墨坩埚中,再放入多功能炉中,在 $5.06 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的氮气压力下烧结,烧结温度为 1750 $^\circ\text{C}$,烧结时间为 2 h,得到多孔氮化硅预制体。

在挤压铸造过程中,先放置好预制体,挤压装置的温度加热至 600 $^\circ\text{C}$,铝合金在空气炉中加热至 800 $^\circ\text{C}$,然后将熔化的铝合金液缓慢倒入挤压装置中,通过液压装置给铝合金液加压,当压力达到 10 MPa,保持压力 10 min,然后试样随炉冷却得到复合材料。为了考察热处理温度对复合材料性能的影响,制备好的复合材料置于真空炉内进行热处理,热处理温度分别为 750、800、850、900 和 950 $^\circ\text{C}$,保温 6 h,将试样取出水淬,然后在 180 $^\circ\text{C}$ 保温 6 h 以消除内应力。

1.3 性能测试

采用阿基米德法测试试样气孔率,用三点弯曲法测量试样的弯曲强度和单边切口梁法测断裂韧性。用 X 射线衍射仪(D/MAX-34)进行物相分析,用扫描电镜(JSM-35C)观察试样的显微结构,对样品进行能谱分析(EDS)。采用 MH-5 型显微硬度测定仪对抛光处理后的试样进行显微硬度测试。采用透射电镜(JF-2100)进行高分辨透射观察。

2 结果和讨论

2.1 多孔氮化硅预制体的性能

多孔氮化硅预制体的断口形貌如图 1 所示,多孔氮化硅预制体的失重、线性收缩率、气孔率和弯曲强度如表 1 所示。通过常压烧结法制备的 β - Si_3N_4 多孔预制体,微观上具有高长径比的 β - Si_3N_4 棒状结构,组织均匀^[11]。挤压铸造过程中,预制体需要承受高温熔融铝液的热冲击和机械压力,而棒状的 β - Si_3N_4 晶粒的拔出和桥接可以提高多孔氮化硅的弯曲强度,所以多孔氮化硅材料具有优良的力学性能和抗热震性,完全可以满足挤压铸造工艺的要求。

2.2 热处理温度对复合材料性能的影响

复合材料的气孔率为 0.459%,密度为 2.95 g/cm^3 ,在挤压铸造过程中,机械压力能够保证熔融铝合金液对预制体微小气孔的充分填充,所以与其它制备

表 1 多孔氮化硅预制体的原料配比和烧结性能

Table 1 Composition and sintering properties of the porous β - Si_3N_4 preforms

Samples	Composition/ wt%		Sintering property			
	α - Si_3N_4	Y_2O_3	Weight loss/%	Linear shrinkage/%	Porosity/%	Flexural strength /MPa
Porous β - Si_3N_4 preform	95	5	8.7%	4.3%	53.4%	152.3

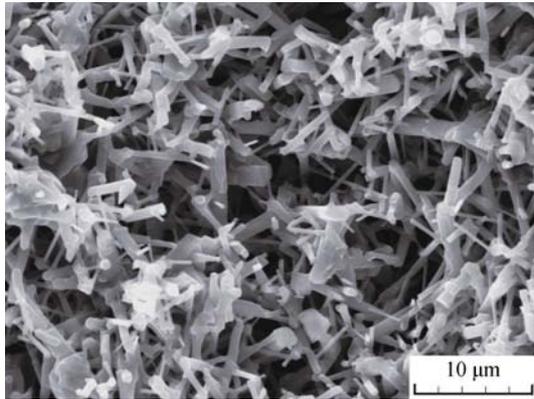


图 1 多孔氮化硅预制体的断口形貌
Fig. 1 Fracture morphology of the porous β - Si_3N_4 preform

方法相比, 挤压铸造工艺制备的复合材料致密度非常高, 这也保证了复合材料优良的力学性能, 热处理温度对复合材料的气孔率和密度没有影响。图 2 是不同温度热处理后复合材料的相组成, 从分析结果看, 复合材料试样中的主要相有 Al、 β - Si_3N_4 和 Si。各试样中 β - Si_3N_4 和 Al 相的峰值变化不大, 但没有发现生成 AlN 相。

不同温度热处理复合材料试样的断口形貌如图 3 所示。铝合金填充了 β -氮化硅晶粒间的气孔, 增强相和基体都形成了双连续结构, 复合材料的断裂模式是 β -氮化硅增强体沿晶断裂。随着热处理温度的升高, 铝合金基体的屈服强度增加, 塑性变形能力降低, 铝合金基体断裂时形成的韧窝逐渐减少, 断裂面总体上趋于平坦, 断口逐渐呈现脆性解离特征。

不同温度热处理试样的力学性能如表 2 所示, 随着热处理温度的升高, 复合材料的力学性能发生变化: 显微硬度逐渐增加, 断裂韧性逐渐下降, 弯

曲强度在(750~850 $^{\circ}\text{C}$)热处理温度范围内逐渐增加, (850~950 $^{\circ}\text{C}$) 热处理温度范围内逐渐下降, 经 850 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 复合材料的弯曲强度达到最高值。

有大量的文献报道指出, 热处理温度对复合材料力学性能的影响主要通过位错增殖和界面反应来

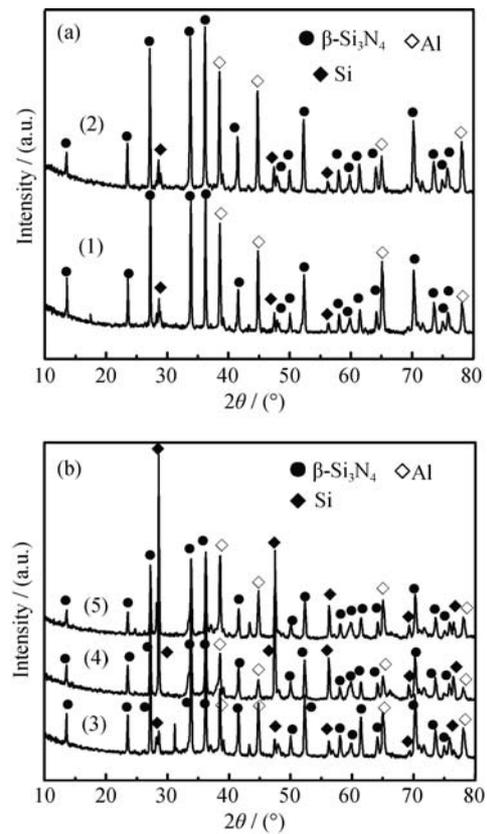


图 2 不同温度热处理复合材料的相组成
Fig. 2 XRD patterns of the composites after heat-treatment at different temperatures
(a) (1) 750 $^{\circ}\text{C}$, (2) 800 $^{\circ}\text{C}$; (b) (3) 850 $^{\circ}\text{C}$, (4) 900 $^{\circ}\text{C}$, (5) 950 $^{\circ}\text{C}$

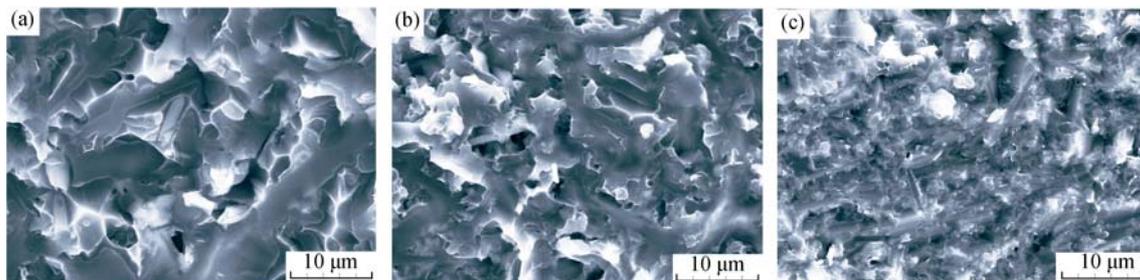


图 3 不同温度热处理的复合材料的断口形貌
Fig. 3 Fracture morphologies of the composites after heat-treatment at (a) 750 $^{\circ}\text{C}$, (b) 850 $^{\circ}\text{C}$ and (c) 950 $^{\circ}\text{C}$

表 2 不同温度热处理复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the composites after heat-treatment at different temperatures

Samples	Vickers hardness/HV	Flexural strength /MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})
Untreated	450.76	441.90	6.95
750℃	492.15	467.56	5.58
800℃	616.87	523.17	4.72
850℃	753.21	658.91	3.61
900℃	1105.99	489.05	1.88
950℃	1287.91	395.62	1.42

实现。目前,关于位错增殖对 Al/SiC 体系复合材料力学性能影响的研究较为广泛。有研究指出,当 SiC 增强体的类型、尺寸、分布和体积分数,以及界面结合强度不变时,基体的位错密度和残余应力决定了 Al/SiC 复合材料的屈服强度^[12-13]。也有研究指出,由于 SiC 增强体和 Al 基体的热膨胀系数差别大,位错增殖和残余应力是 Al/SiC 复合材料与未增强的 Al 合金的主要区别,位错增殖是 Al/SiC 复合材料的主要增强机理^[14-15]。图 4 为经过 850℃ 热处理后试样的 TEM 照片,铝合金基体中产生了大量位错,如果不考虑界面反应,随着热处理温度升高,位错增殖导致复合材料弯曲强度和维氏硬度提高,断裂韧性下降。

有研究指出界面反应能提高界面的结合性能,对复合材料的力学性能有利;也有报道指出界面反应层的厚度和形貌不同,对复合材料力学性能的影响也不同,脆性界面层对复合材料的力学性能不利。因此,目前研究工作的重点是选择合适的增强体和基体体系,改进制备工艺,控制界面反应,得到合适的界面反应层,这样既能有效地传递载荷,

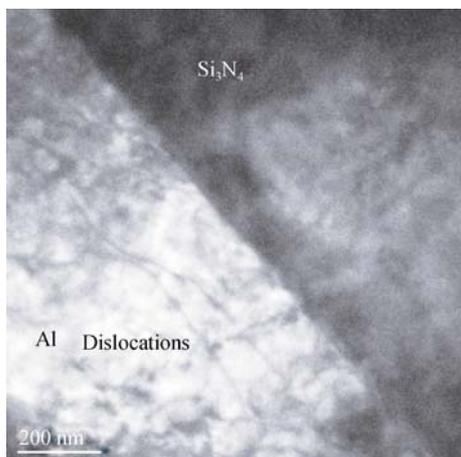


图 4 经过 850℃ 热处理的复合材料的透射电镜照片

Fig. 4 TEM image of the composite after heat-treatment at 850℃

又不会形成脆性界面层,损害复合材料力学性能,控制界面反应层的厚度在一个特定的范围内,从而使复合材料的力学性能达到最佳平衡^[16]。Si₃N₄ 相和 Al 相反应的热力学计算如下:



$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S^0 = -2038700 + 610.2T(\text{J}) \quad (2)$$

由以上反应的吉布斯自由能可知,标准状况下,反应(1)在常温下就可以发生,但是从动力学分析,反应过程由 Al 原子的扩散所控制,所以固态铝合金很难与氮化硅增强体发生反应。 β -氮化硅增强体在熔融态铝液中是不稳定的,它会与熔融态铝液发生反应。Al-Si 合金的熔点约为 700℃,只有当热处理温度高于 Al-Si 合金的熔点,熔融态铝液才能和氮化硅增强体发生明显的界面反应。

当热处理温度低于 850℃, β -氮化硅增强体和熔融态铝液发生界面反应,增强体和基体界面生成非常薄的界面层,裂纹沿着晶界扩展,需要更多的能量克服界面结合能,因此界面结合强度得到提升。由于反应轻微,界面结合强度适中,可以有效地传递载荷,所以随着热处理温度升高(750~850℃),界面反应程度增大,增强体和界面的结合增强,载荷通过界面传递给增强体的效率增大,增强体棒状晶沿着界面拔出时,需要克服更多的界面能。如果不考虑位错增加的因素,复合材料的弯曲强度、维氏硬度和断裂韧性都得到了提高,复合材料的力学性能总体上得到改善。

图 5(a) 为试样经过 850℃ 热处理后的界面反应层的 TEM 照片,图 5(b) 为试样经过 850℃ 热处理后的界面反应层的 HRTEM 照片,图 6 为试样经过 850℃ 热处理后的界面成分点的 EDS 分析。从图 5 可以明显观察到 β -氮化硅增强体和铝合金基体之间存在一个界面层,厚度约为 20~50 nm。界面成分 EDX 点扫描分析结果表明,界面层的主要元素有

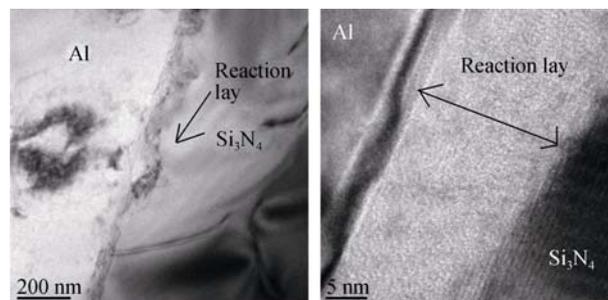
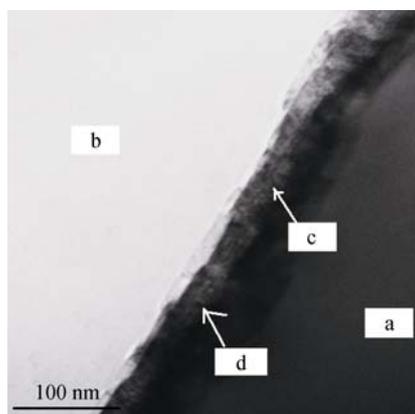


图 5 经过 850℃ 热处理的复合材料界面反应层的 TEM 照片 (a) 和 HRTEM 照片 (b)

Fig. 5 TEM (a) and HRTEM (b) images of reaction layer of the composite after heat-treatment at 850℃



	N/wt%	Al/wt%	Si/wt%
a	18.21	1.92	79.87
b	-	99.30	0.70
c	22.34	70.95	6.71
d	15.44	61.52	23.04

图6 经过850℃热处理的复合材料界面成分点EDS分析
Fig. 6 EDS analysis for reaction layer in SEM observation area of the composite after heat-treatment at 850℃

Si、Al和N,所以界面层主要有AlN、Al和Si扩散原子。可以推断界面反应的机制:铝合金基体处于熔融态,Al原子的扩散能力非常强,不断扩散进入 β - Si_3N_4 的晶体点阵取代Si原子,而被取代的Si原子经扩散逐渐进入熔融态铝中,随着 β - Si_3N_4 晶体点阵中的Al原子数量增强,氮化硅增强体和铝合金基体界面反应程度增强,这种逐渐过渡的界面层改善了界面上应力分布,有助于提高增强体承受载荷的能力,对于复合材料力学性能非常有利。

当热处理温度高于850℃, β -氮化硅增强体和熔融态铝液界面反应程度增大,反应层厚度增加,形成界面连续脆性层,破坏 β -氮化硅增强体的表面晶格结构。当裂纹到达增强体,裂纹尖端的应力作用在界面上,增强体和基体在界面发生解离,使复合材料的断裂模式从沿晶韧性断裂转变为沿晶脆性断裂,造成复合材料的弯曲强度急剧下降。

对于热处理后的 β -氮化硅增强铝基复合材料, β -氮化硅增强体和铝合金基体界面的结合强度可以通过界面反应层的厚度来表示,界面反应层的厚度过薄,界面结合太差,不能有效地传递载荷;界面反应层厚度过厚,界面结合太强,改变复合材料的断裂机制。为了兼顾有效传递载荷和避免强界面结合,界面反应层厚度必须控制在一定范围内。本实验试样经过850℃热处理后的界面层厚度为20~50 nm,复合材料的综合力学性能最佳,该界面层厚度范围应该是 β -氮化硅增强铝基复合材料界面层厚度的最佳临界值。

3 结论

利用常压烧结-挤压铸造工艺制备了双连续氮化硅增强铝基复合材料。随着热处理温度的升高,复合材料铝基体位错增殖,界面反应程度提高,反应层厚度增大,导致复合材料的维氏硬度增加,断裂韧性降低,弯曲强度先增加后降低,复合材料的断裂模式从沿晶韧性断裂转变为沿晶脆性断裂;当热处理温度为850℃时,复合材料的界面层厚度约为20~50 nm,综合力学性能达到最佳。

参考文献:

- [1] DIEGO M, MATTEO P, SARA B, *et al.* Preparation and properties of NiAl(Si)/Al₂O₃ co-continuous composites obtained by reactive metal penetration. *Comp. Sci. Tech.*, 2009, **69**(11): 1777-1782.
- [2] WU C, HAN G. Synthesis of an Al₂O₃/Al co-continuous composite by reactive melt infiltration. *Mater. Charact.*, 2007, **58**(5): 416-422.
- [3] 王倩,刘桂武,郑开宏.网络互穿型碳化硅陶瓷/铁基复合材料制备及其耐磨性能.硅酸盐学报,2012, **40**(4): 493-497.
- [4] DIEGO M, MATTEO P, SARA B, *et al.* Microstructure and mechanical properties of co-continuous metal/ceramic composites obtained from reactive metal penetration of commercial aluminium alloys into cordierite. *Composites Part A*, 2010, **41**(5): 639-645.
- [5] EDUARDO D, JAMES M, JAMES C, *et al.* Co-continuous composites for high-temperature applications. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **463**(1): 115-121.
- [6] MATTEO P, PAOLO F, MASSIMILIANO V, *et al.* Preparation of C4 ceramic/metal composites by reactive metal penetration of commercial ceramics. *Comp. Sci. Tech.*, 2006, **66**(2): 350-356.
- [7] YANG Q, DUDEK H. Interfacial reaction and stability of SCS-6 SiC Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, **246**: 213-220.
- [8] WANG X, JIANG D. Effect of Mg content on the mechanical properties and microstructure of Gr/Al composite. *Mater. Sci. Eng. A*, 2008, **497**: 31-36.
- [9] ADEM O. Mechanical and dry sliding wear properties of silicon carbide particulate reinforced aluminium-copper alloy matrix composites produced by direct squeeze casting method. *J. Alloys Compd.*, 2010, **489**(1): 119-124.
- [10] SHANG-NAN C, JOW-LAY H, DING L, *et al.* The mechanical properties of Al₂O₃/aluminum alloy A356 composite manufactured by squeeze casting. *J. Alloys Compd.*, 2006, **419**(1): 98-102.
- [11] LU YUAN, YANG JIAN-FENG, LI JING-LONG. Fabrication of porous silicon nitride with high porosity by carbothermal reduction-reaction bonding. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 469-473.
- [12] GREGOLIN N, GOLDENSTEIN H. Co-continuous silica-aluminum composite. *J. Mater. Process. Tech.*, 2004, **(157/158)**: 688-694.
- [13] LI F, HUANG L, CHANG S. The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002(2): 253-261.
- [14] JING-FENG L, GAO-HUN W, QING-BO Z. Mechanical properties of SiC/Gr/Al composites fabricated by squeeze casting technology. *Scripta Mater*, 2008, **59**(6): 619-622.
- [15] HU M, FEI W. Effect of heat treatment on dislocation states and work hardening behaviors of SiC_w/6061Al composite. *Mater. Lett.*, 2002(56): 637-641.
- [16] MITRA R, CHALAPATHI V. Stability and response to rolling of the interfaces in cast Al-SiC_p and Al-Mg alloy-SiC_p composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **379**: 391-400.