高压条件下Al_2O_3/Al-10Si组织演变及力学性能

张艳衡[1]　朱冬冬[2]　王　刚[1]　董　多[2]　王晓红[2]

（1　安徽工程大学材料科学与工程学院，芜湖　241000）

（2　衢州学院机械学院，衢州　324000）

文　摘　采用热压烧结与高压凝固分别制备了不同压力下Al_2O_3/Al-10Si复合材料，研究了高压对Al_2O_3/Al-10Si复合材料的组织演变规律及力学性能的影响。结果表明，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料由α相，β相和Al_2O_3强化相组成，其中α相呈胞状，在α相晶界处存在少量粒径约为0.1 μm的颗粒状β相；对于不同压力下制备的复合材料性能研究发现，凝固压力增加，α相中Si的固溶度增加，显微硬度及拉伸强度也随之提高，显微硬度由热压烧结时的55.3 HV，增加到了5 GPa时的128.1 HV，提高了133 %，拉伸强度由热压烧结时的126 MPa，增加到了5 GPa时的702 MPa，这是由于高压导致α相中Si固溶度增加，形成了固溶强化。

关键词　高压凝固，组织形貌，凝固压力，显微硬度

中图分类号：TG394　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2020.04.013

Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Al_2O_3/Al-10Si Composites Under High Pressure

ZHANG Yanheng[1]　ZHU Dongdong[2]　WANG Gang[1]　DONG Duo[2]　WANG Xiaohong[2]

（1　School of Material Science and Engineering，Anhui Polytechnic University，Wuhu　241000）

（2　School of Mechanical Engineering，Quzhou University，Quzhou　324000）

Abstract　Al_2O_3/Al-10Si composites solidified with different pressures were prepared by hot pressing and high pressure solidification. The effects of high pressure on the microstructure evolution and mechanical properties of Al_2O_3/Al-10Si composites were investigated. The results show that the high pressure solidified Al_2O_3/Al-10Si composite consists of α phase，β phase and Al_2O_3 strengthening phase，and α phase is cell-like. There is a small amount of fine granular β phase with a particle size of about 0.1 μm at α phase grain boundary. The solid solubility of Si in α phase and the microhardness increases with the increasing solidification pressure. The microhardness of the hot pressed sintered material is 55.3 HV. When solidification pressure is 5 GPa，the microhardness is 128 HV and has increased by 133%，and the compressive strength has increased from 126 MPa to 702 MPa at 5 GPa，which is due to the high pressure causing an increase in the solid solubility of Si in α phase to form a solid solution strengthening.

Key words　High pressure solidification，Microstructure，Solidification pressure，Microhardness

0　引言

Al_2O_3/Al-Si复合材料，具有比强度高、热稳定性[1-3]良好等特点，被广泛应用于航空航天、汽车和轨道交通等领域[4-6]。随着使用范围的扩大，Al_2O_3/Al-Si复合材料的强度和硬度不能满足日益增长的使用需求。目前的研究主要集中在改善Al-Si合金的组织形貌或进行固溶处理[7-9]，从而获得细小均匀的显微组织和过饱和固溶体[10-11]，以此提高力学性能来满足工业需求。

凝固反应在极端高压环境下进行，材料的熔点、密度、元素扩散系数和分配系数均发生极大改变[12-15]，导致凝固组织相的构成和微观形貌发生变化，形成亚稳态结构[16-17]。因此，高压可通过影响凝固过程改变凝固组织的分布和状态，最终达到改善

收稿日期：2019-11-14

基金项目：国家自然科学基金（51801112，51501100，51704001）；浙江省自然科学基金（LY18E010003，LQ20E010003）；安徽省领军人才计划（Z175050020001）；安徽工程大学拔尖人才计划

第一作者简介：张艳衡，1995年出生，硕士研究生，主要研究方向为材料加工。E-mail：zhangyh716@126.com

通信作者：王刚，1985年出生，博士，副教授，主要研究方向为材料连接。E-mail：gangwang@ahpu.edu.cn

材料性能的目的。近年来，高压凝固已经成为一项研究热门。LI等[18]在4、5 GPa的压力制备了不同成分的Al-Si合金，发现高压虽然没有导致Al-Si生成新的相，但是Al-Si相图的共晶点随着压力升高向Si方向移动。MA等[19]研究了分别在1、2、3 GPa压力下凝固的Al-20Si的力学性能和强化机制，认为高压形成过饱和固溶体，从而产生固溶强化是主要强化机理。LIU等[20]采用高压凝固的方法制备了Al-7Si，并通过时效处理将硅相细化到纳米级，发现硅相细化可以同时提高铝硅二元合金的强度和延展性。MA等[21]研究了高压凝固SiC_p/Al-20Si，发现SiC和高压的共同作用下，初生Si由片状转变为细纤维状。

研究表明，常压条件下，液态Al对于Al_2O_3的润湿性差[22]，随着熔体流动，复合材料中的Al_2O_3颗粒容易偏聚，导致常压条件制备Al_2O_3/Al复合材料工艺复杂。增加凝固压力可以提高材料界面润湿性[23]，且抑制熔体流动[24]，有利于获得成分均匀的复合材料。本文主要研究高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料的凝固过程及组织形貌，不仅对探索高压凝固复合材料材料组织演变规律具有重要意义，还可以开发颗粒强化铝基复合材料的应用潜力，拟为制备高性能的Al_2O_3/Al-10Si复合材料提供理论基础。

1　实验

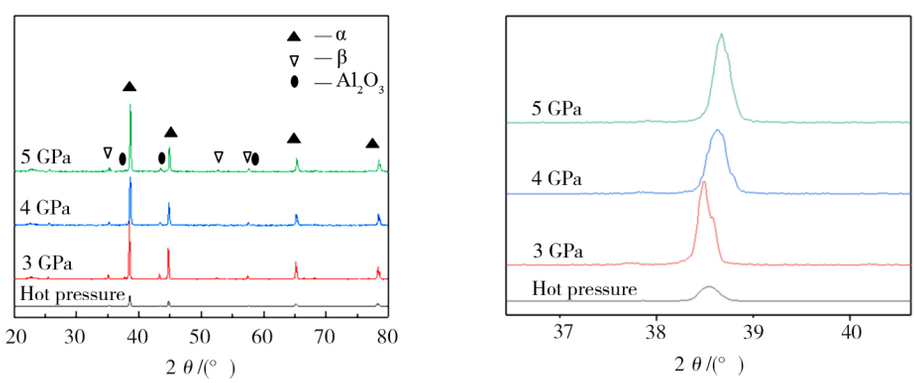
采用铝粉(99.9%、80 μm)、硅粉(99.9%、80 μm)和α-Al_2O_3颗粒(20 μm)，配成名义为Al_2O_3/Al-10Si复合材料粉末(α-Al_2O_3颗粒为占总体积的10%)，加入酒精放入球磨机内混粉6 h，转速为200 r/min，蒸干后得到的均匀粉末通过液压机在冷压模具内制得Φ9.6 mm×10 mm的素坯，包裹上绝缘圈放入叶腊石模具中密封。高压实验在HTDS-032F型六面顶压机上进行，压力到达设定值(3、4、5 GPa)后升温至1 000 ℃，保温30 min后冷却至室温，卸压得到高压凝固试样；热压烧结试样采用JVLF211实验室真空热压烧结炉制备，真空度为1 mPa，烧结温度为555 ℃。热压与高压试样经打磨抛光后使用0.5 %的HF腐蚀20 s制得金相试样。

采用布鲁克D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)和Hitachi SU8010扫描电子显微镜(SEM)分别分析不同压力下凝固试样的物相及显微组织形貌；通过阿基米德排水法测试材料的密度；使用DUH-211S岛津动态显微硬度仪测量材料的显微硬度，为了提高结果的准确性，显微硬度值取5次结果的平均值，并将试样切割成2 mm×2 mm×4 mm的压缩试样进行压缩实验，压缩速率为0.5 mm/min，通过测试材料的显微硬度和抗压强度研究材料的力学性能。

2　结果与讨论

2.1　Al_2O_3/Al-10Si复合材料组织形貌

图1(a)给出了不同压力下凝固的Al_2O_3/Al-10Si复合材料的XRD图谱。结果显示，Al_2O_3/Al-10Si复合材料由α-Al相、β-Si相和Al_2O_3强化相组成，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相衍射峰的强度增高，且随着凝固压力的升高，α相衍射峰的强度继续提高，衍射峰面积随之增大，即α相含量增加。高压凝固并没有使Al_2O_3/Al-10Si复合材料物相组成发生改变，但改变了α相的体积分数。



(a)　整体　　(b)　α相衍射峰

图1　Al_2O_3/Al-10Si复合材料XRD图

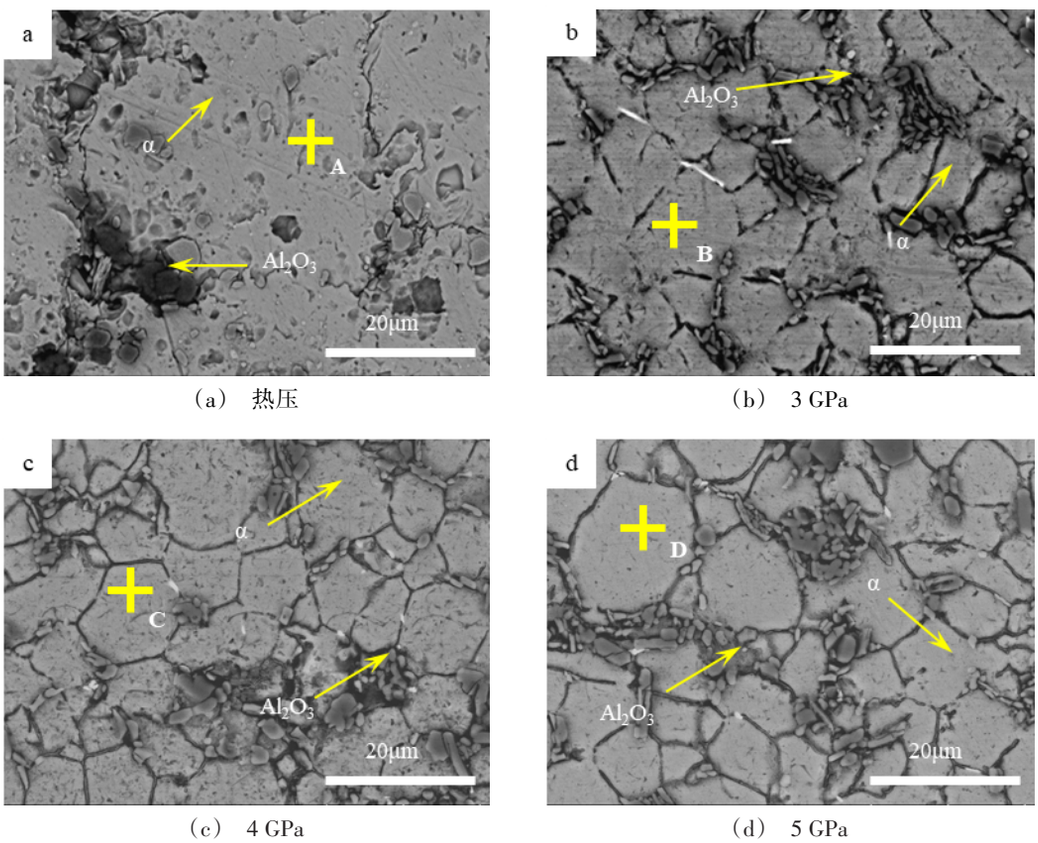
Fig. 1　XRD spectra of Al_2O_3/Al-10Si composite

为了进一步研究高压凝固对于α相中Si固溶度的影响，采用步进扫描对Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相的衍射峰进一步分析，结果如图1(b)所示，随着压力的增加，α相的衍射峰向高角度偏移。由布拉格方程可知，波长不变的情况下，衍射角增加是由于晶体的晶面间距减小所造成的，从而说明晶格常数减小[25-26]。而Si原子的半径小于Al原子半径，晶格常数减小，说明了更多的Si原子替换了α相中的Al原

子，即α相中Si的固溶度增加。

图2为不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料的组织形貌。由图2(a)看出，热压烧结Al_2O_3/Al-10Si复合材料由α相和Al_2O_3强化相组成，且Al_2O_3颗粒大多弥散分布于α相晶界处。由图2(b)~图2(d)可看出，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料基体组织为胞晶状的α相，无明显的(α+β)共晶组织，Al_2O_3颗粒分布于α相晶界。Al_2O_3颗粒具有强度高、稳定性好的特点，在基体受力变形时，可承受部分载荷并抑制变形，从而提高材料力学性能。

对于亚共晶Al-10Si合金，在常规凝固条件下，随着凝固反应进行，液相中首先析出少量初生α-Al相，随着初生相的增加，合金到达共晶成分，液相中形成大量的(α+β)共晶相。同时在α相生长，熔体多余的Si元素在固-液界面前沿形成溶质堆积，导致凝固界面失稳，α相最终凝固形态呈枝晶状。而凝固压力变为高压，Si元素的扩散激活能增加，扩散速率减小，使α相生长时Si的析出受到抑制，凝固界面趋于稳定，晶体的生长方式逐渐等轴化，最终导致Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相呈胞状生长的趋势。



(a) 热压　(b) 3 GPa　(c) 4 GPa　(d) 5 GPa

图2　Al_2O_3/Al-10Si复合材料组织形貌

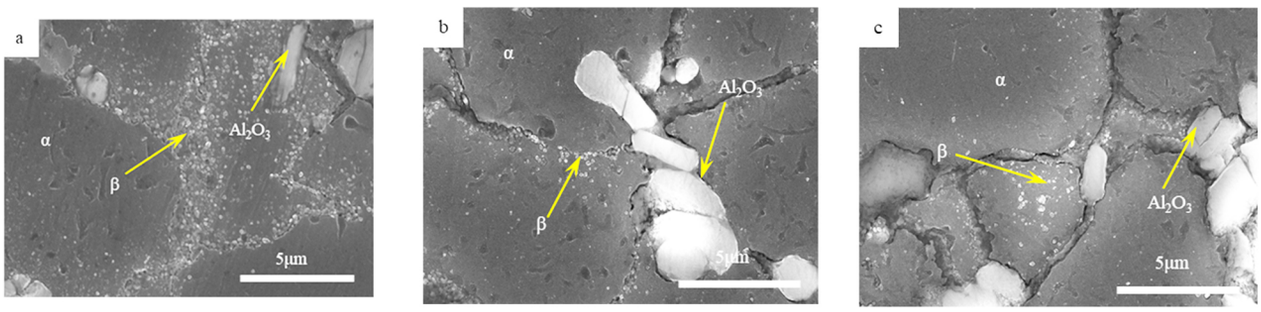
Fig. 2　Al_2O_3/Al-10Si composite microstructure

在分析高压下凝固的Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相粒径时，发现随凝固压力增加，α相晶粒尺寸无明显变化。比较不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相粒径，相对于热压烧结，明显发现在3、4、5 GPa压力下凝固的Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相晶体粒径较小[图2(b)~图2(d)]。高压可以降低晶体形核能，从而促进晶体形核，增加晶体数量；同时，压力升高抑制原子的长程扩散，从而降低晶体的生长速度。在高压的综合作用下，Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相晶粒细化。

图3为不同压力下凝固的Al_2O_3/Al-10Si复合材料β相形貌，由图3(a)看出，凝固压力为3 GPa时，Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相边界处弥散分布着细小颗粒状的相，粒径约为0.1 μm，长径比基本为1∶1，经XRD与EDS分析确定为β-Si。由图3(b)、图3(c)看出，随着凝固压力增加，β相颗粒尺寸不变，但整体所占体积比减少，说明高压对于β相晶粒的析出起到了抑制作用。

不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料的能谱分析结果如表1所示。热压烧结Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度为1.22%，凝固压力为3 GPa时，Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度为5.22%，当凝固压力增加到4 GPa时α相中Si的固溶度达到了5.76%，5 GPa时为6.51%。结果表明，高

压凝固会导致Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度大幅增加，与常压相比形成过饱和固溶体。



(a) 3 GPa　　(b) 4 GPa　　(c) 5 GPa

图3　高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料β相形貌

Fig. 3　β phase morphology of high pressure solidified Al_2O_3/Al-10Si composites

由于Al与Si的晶体结构不共格，导致热压烧结的Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度极低。常规凝固条件下，随着凝固反应的进行，α相生长导致Si元素偏析，固-液界面前沿的Si固溶度升高逐渐达到共晶点，最终凝固组织出现(α+β)共晶相。凝固压力上升达到GPa级后，元素扩散受到抑制，Si元素扩散速率减小，而凝固反应进行时固-液界面的推进速度变化不大，逐渐导致更多的Si元素滞留在α相内，Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度随压力的增加而增加，逐渐接近熔体中的Si含量，α相生长时析出的Si元素总量减小，最终导致β相体积分数随凝固压力升高而减小。

表1　Al_2O_3/Al-10Si复合材料的EDS能谱分析结果

Tab. 1　EDS analysis results of Al_2O_3/Al-10Si composites

position	element/%(w)	
	Al	Si
A	98.78	1.22
B	94.77	5.23
C	94.17	5.83
D	93.67	6.33
E	51.45	48.55
F	53.36	46.64
G	54.96	45.04

2.2　Al_2O_3/Al-10Si复合材料力学性能

图4为不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度。可以看出，热压烧结Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度为55.3 HV，随着凝固压力升高，达到5 GPa时，Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度达到128.1 HV，与热压烧结相比，α相显微硬度显著增加，提高了133%。随着压力的升高，α相中Si含量增加，更多的Si原子代替了晶胞中的Al原子，α相晶格畸变增大，阻碍位错运动，导致Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度增加。

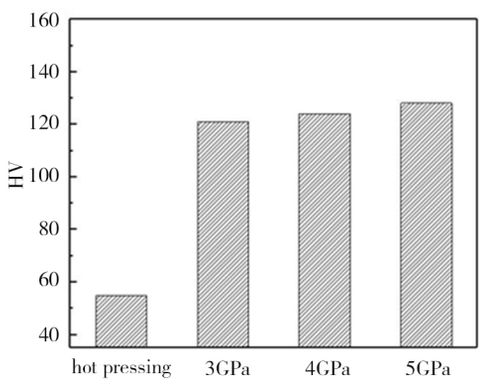


图4　Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度

Fig. 4　Micro-hardness of α phase of Al_2O_3/Al-10Si composite

图5为不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料压缩应力-应变曲线。可以看出，Al_2O_3/Al-10Si复合材料的拉伸强度和压缩率均随着压力的增加而增加。热压烧结制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料拉伸强度仅为126 MPa。凝固压力为3 GPa时，材料的拉伸强度为458 MPa，且随着凝固压力增加，Al_2O_3/Al-10Si复合材料拉伸强度继续增加，4 GPa为514 MPa，凝固压力增加为5 GPa，拉伸强度达到了702 MPa。

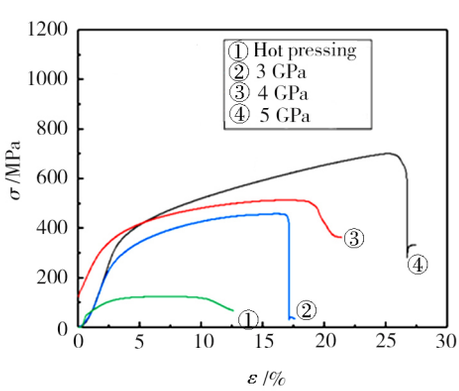


图5　Al_2O_3/Al-10Si复合材料应力-应变曲线

Fig. 5　Stress-strain curves of Al_2O_3/Al-10Si composite

不同方法制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料的密度如表2所示。根据计算，Al_2O_3/Al-10Si复合材料的理论密度为2.78 g/cm^3，热压烧结制备的材料致密度为92.4%，压力增加到GPa级后，材料密度已经基本接近理论密度，致密度增加，有利于Al_2O_3/Al-10Si复合材料力学性能提升。

表2 Al_2O_3/Al-10Si复合材料密度

Tab. 2 Density of Al_2O_3/Al-10Si composite

preparation method	ρ/g·cm^{-3}	D/%
hot pressing	2.57	92.4
3 GPa	2.70	97.1
4 GPa	2.74	98.5
5 GPa	2.76	99.2

随着压力增加，Al_2O_3/Al-10Si复合材料拉伸强度和压缩率均大幅度增加。一方面，高压导致Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相中Si的固溶度增加，形成固溶强化，增加了材料的拉伸强度；另一方面，就热压烧结而言，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料施加的凝固压力大量增加，导致材料致密度增加，逐渐接近1，从而提高材料的力学性能。

3 结论

通过在凝固过程中施加不同压力制备出Al_2O_3/Al-10Si复合材料，研究了压力对于复合材料形貌的演变及力学性能的影响，得出下列结论。

(1)高压抑制Si元素的扩散析出，提高晶体生长的界面稳定性，导致Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相等轴化，逐渐呈现出胞状生长的趋势。

(2)随着凝固压力的增加，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料β相体积分数减小。

(3)与烧结相比，高压凝固Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相粒径明显减小，且Si的固溶度随着凝固压力增加而增加，显微硬度随之增加，凝固压力达到5 GPa时，α相中Si的固溶度为6.33 %，显微硬度达到128.1 HV，比热压烧结Al_2O_3/Al-10Si复合材料α相显微硬度提高了133%。

(4)随着压力的增加，Al_2O_3/Al-10Si复合材料拉伸强度大幅度增加，压力为5 GPa时制备的Al_2O_3/Al-10Si复合材料拉伸强度达到了702 MPa。

参考文献

[1] ASHWAT P, JOEL J, PRASHANTHA H G, et al. Processing and characterization of extruded 2024 series of aluminum alloy[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(5): 12479-12483.

[2] LU J, SONG Y L, HUA L, et al. Thermal deformation behavior and processing maps of 7075 aluminum alloy sheet based on isothermal uniaxial tensile tests[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 787(1): 856-869.

[3] 徐通，张宇飞，李咏凯. 高性能亚共晶铝硅合金的研究[J]. 材料研究与应用，2017，11(4)：236-239.

XU T, ZHANG Y F, LI Y K. The study of high performance hypo-eutectic aluminum silicon alloy [J]. Materials Research and Application, 2017, 11(4): 236-239.

[4] XU H, ZHANG G Z, CUI W, et al. Effect of $Al_2O_{(3sf)}$ addition on the friction and wear properties of [SiC_p+$Al_2O_{(3sf)}$]/Al2024 composites fabricated by pressure infiltration [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2018, 25(3): 375-382.

[5] 白彩盛，赵立杰. 金属材料在汽车轻量化中的应用探讨[J]. 世界有色金属，2019，13：291-293.

BAI C S, ZHAO L J. Application of metal material in automotive lightweight[J]. World Nonferrous Metals, 2019, 13: 291-293.

[6] JOEL J. ANTHONY X M. Aluminum alloy composites and its machinability studies: a review [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(5): 13556-13562.

[7] BI J, Zhao C C, DU B, et al. Formability and strengthening mechanism of AA6061 tubular components under solid granule medium internal high pressure forming [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(2): 226-234.

[8] 张冰，赵宇宏，王鸿，等. Al-Si合金枝晶形貌的三维相场模拟[J]. 稀有金属材料与工程，2019，48(9)：2835-2840.

ZHANG B, ZHAO H Y, WANG H, et al. Three-dimensional phase field simulation of dendritic morphology of Al-Si alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(9): 2835-2840.

[9] LI R X, LI R D, BAI Y H, et al. Effect of specific pressure on microstructure and mechanical properties of squeeze casting ZA27 alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1): 59-63.

[10] 付莉超，赵鑫，郭洋，等. 5 GPa超高压凝固Al-1Ni-3Y合金的凝固组织及相分析[J]. 铸造技术，2015，36(3)：712-715.

FU L C, ZHAO X, GUO Y, et al. Microstructure and phase analysis of Al-1Ni-3Y alloy solidified at 5 GPa [J]. Foundry Technology, 2015, 36(3): 712-715.

[11] 赵鑫，徐瑞. Al-Ni-Y三元共晶合金高压凝固组织[J]. 中国稀土学报，2012，30(02)：181-185.

ZHAO X, XU R. Solidification microstructure of ternary eutectic Al-Ni-Y alloy under high pressure [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012, 30(2): 181-185.

[12] JIAO X Y, WANG J, LIU C F, et al. Characterization of high-pressure die-cast hypereutectic Al-Si alloys based on microstructural distribution and fracture morphology [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(6): 1099-1107.

[13] DONG Y, LIN X P, XU R, et al. Microstructure and

compression deformation behavior in the quasicrystalreinforced Mg-8Zn-1Y alloy solidified under super-high pressure [J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(11): 1048-1055.

[14] 李全, 马琰铭. 高压下轻元素单质的结构相变[J]. 化学进展, 2011, 23(5): 829-841.

LI Q, MA Y M. Phase transitions in light elements under pressure[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(5): 829-841.

[15] 于溪凤, 张国志, 肖汉杰, 等. 高压凝固亚共晶Al-Si合金的组织变异及生长机制[J]. 材料研究学报, 2000, 14(S1): 141-144.

YU X F, ZHANG G Z, XIAO H J, et al. Microstructure changes and growth mechanism of hypoeutectic Al-Si alloy solidified at high pressure [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(S1): 141-144.

[16] 张国志, 于溪凤, 张雅静, 等. Al-Si合金超高压凝固过饱和固溶体的时效组织与性能[J]. 材料与冶金学报, 2006, 5(1): 61-63.

ZHANG G Z, YU X F, ZHANG Y J, et al. Precipitated structure and properties of Al-Si alloy extended solution solidified at high pressure [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2006, 5(1): 61-63.

[17] 朱冬冬, 董多, 贺庆, 等. 高压凝固Ti-48Al合金片层组织失稳机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(S1): 217-220.

ZHY D D, DONG D, HE Q, et al. Instability mechanism of lamellar structures of Ti-48Al alloy solidified under high pressure [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(S1): 217-220.

[18] LI L X, LI M, ZHANG L W. Effects of high pressure on the solidification microstructure of Al-Si alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 320: 14-19.

[19] MA P, WEI Z J, JIA Y D. Effect of high pressure solidification on tensile properties and strengthening mechanisms of Al-20Si[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 88-93.

[20] LIU M W, ZHENG R X, XIAO W L, et al. Concurrent enhancement of strength and ductility for Al-Si binary alloy by refining Si phase to nanoscale[J]. Materials Science, 2019, 751: 303-310.

[21] MA P, ZOU C M, WANG H W, et al. Effects of high pressure and SiC content on microstructure and precipitation kinetics of Al-20Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586: 639-644.

[22] KSIAZEK M, SOBCZAK N, MIKULOWSKI B, et al. Wetting and bonding strength in Al/Al_2O_3 system[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 324(1): 162-167.

[23] SARINA B, TANG K, KVITHILD A, et al. Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al_2O_3 in aluminium filtration [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1930-1938.

[24] 徐畅, 黄铎, 林小娉, 等. Cu对高压凝固Mg-9Al-1Zn合金显微组织及力学性能的影响[J]. 铸造, 2019, 68(8): 860-866.

XU C, HUANG D, LIN X P, et al. Effect of Cu addition on microstructure and mechanical properties of high pressure solidified Mg-9Al[J]. Foundry, 2019, 68(8): 860-866.

[25] 吴建鹏, 张波, 王若兰. XRD在固溶体固溶度测定中的应用[J]. 陕西科技大学学报, 2005, 23(1): 35-37.

WU J P, ZHANG B, WANG R L. The application of XRD analysis on the measuring of the solubility of solid solution [J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2005, 23(1): 35-37.

[26] 王振玲, 张涛, 李莉, 等. 常压及高压凝固Al-Mg及Al-Mg-Zn合金中Al相的固溶体结构[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1006-1012.

WANG Z L, ZHANG T, LI L, et al. Solid solution structure of Al phase in Al-Mg and Al-Mg-Zn alloys solidifying under normal pressure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1006-1012.