

无压渗透法制备 SiC_p/Al 复合材料中影响润湿与渗透的因素及分析*

石 锋^{1,2} 钱端芬² 吴顺华¹

(1 天津大学电子信息工程学院,天津 300072)

(2 湖南大学材料学院,长沙 410082)

文 摘 分析了无压渗透法制备 SiC_p/Al 复合材料中影响 SiC_p/Al 系统润湿与渗透的因素。指出 Mg、Si 元素的存在有利于渗透; SiO_2 膜的存在可改善润湿性; 当过程时间、过程温度不小于临界时间 t_m 、临界温度 T_m 时, 渗透会自发进行。

关键词 无压渗透法, SiC_p/Al 复合材料, 润湿, 渗透, 影响因素

Factors Affecting Wettability and Infiltration of SiC_p/Al Composite Prepared by Pressureless Infiltration Technique

Shi Feng^{1,2} Qian Duanfen² Wu Shunhua¹

(1 School of Electronics Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

(2 School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Abstract The factors affecting wettability and infiltration of SiC_p/Al composite prepared by pressureless infiltration technique is analyzed. Experimental results show that the elements of Mg and Si can improve infiltration and the existence of SiO_2 film can better the wettability of SiC_p/Al system. Moreover, spontaneous infiltration will come true when process time and process temperature are no less than critical time (t_m) and critical temperature (T_m).

key words Pressureless infiltration technique, SiC_p/Al composite, Wettability, Infiltration, Influential factor

1 前言

SiC_p/Al 复合材料由于密度小、耐腐蚀等优良的性能受到人们越来越广泛的关注, 国内外已对其进行了大量的研究报道^[1~6]。 SiC_p/Al 复合材料既保持了金属特有的良好的延展性与导电、传热等特点, 又具有陶瓷的耐高温、耐腐蚀性, 适应了轻质量、低成本、高强度、耐腐蚀、耐磨损的要求, 可被应用于航空航天、汽车、内燃机、国防及体育、医疗、光学仪器、精密仪器、电子器件等方面。

SiC_p/Al 复合材料的制造方法很多, 根据铝基或铝基合金状态的不同, 其制造方法大致可分成固态法和液态法两种。传统的粉末冶金法属于固态法, 而铸造法、无压渗透法(LanxideTM法)等属于液态法, 其特点是金属基体在制备复合材料的过程中处于液态。

LanxideTM法是由美国 Lanxide 公司于 1986 年开发出来的, 从 1989 年开始, 用该法生产的制品进入市场销售。在该工艺中, 基体合金放在可控制气氛

收稿日期: 2002-06-13; 修回日期: 2002-07-22

* 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题资助

石锋, 1975 年出生, 博士研究生, 主要从事无机非金属材料、信息功能材料的研究工作

的加热炉中加热到基体合金液相线以上温度,在不加压力的情况下合金熔体自发渗透到颗粒层或预制块中,最终形成 SiC_p/Al 复合材料(增强体也可为 Al₂O₃ 颗粒、B₄C 颗粒等)。

Lanxide™ 技术工艺简单,不需要昂贵的设备,具有比固态法和传统的液态法潜在的经济性,故而成本较低;另一个突出优点是可以利用材料设计的方法来设计最终形成的复合材料性能及其界面结构,生产出来的制品尺寸精确,不会因致密化而收缩或变形,能够用于制造大尺寸及形状复杂的制品,这就克服了粉末冶金法制品尺寸和形状受到限制的不足。

2 实验

增强材料采用市售黑色 SiC 粉末(200 目~220 目),在 400 °C 保温处理 2 h(氧化态 A),在 800 °C 下保温处理 4 h(氧化态 B),以除去 SiC 颗粒表面杂质,并生成一层 SiO₂ 膜。基体合金为自行熔制,采用由一级工业纯铝(99.6%)和工业纯镁(99.6%)熔制成不同镁含量[1%~10%(质量分数,下同)]的铝镁合金。为了对比,在相同镁含量的基础上添加 5% 的 Si,熔制成 Al-Mg-5Si 合金。

实验仪器为自行组装^[7]。将 SiC_p 增强体及铝合金基体装在陶瓷容器中(Al 基体放在 SiC_p 增强体的上部,质量比约为 1:1),在流动的 N₂ 环境中加热至一定温度并保温一定时间。断电冷却至 700 °C 后取出容器并自然冷却至室温,脱模。

3 结果与讨论

3.1 影响 SiC_p/Al 系统润湿及渗透的因素与分析

实验中选择 5 个参数研究其对润湿及渗透的影响:Mg 含量、Si 含量、过程时间、过程温度及 SiC_p 表面处理状态;这五个参数各有其不同变量。Mg 含量分别为:10%、6%、3%、1%;Si 含量分别为:0、5%;过程温度分别为:1000、900、800、700 °C;过程时间分别为:12 h、9 h、6 h、4 h;SiC_p 有两种表面处理,即氧化态 A 和氧化态 B。

所谓渗透,既是指一个过程,又是指一个结果;就渗透这种过程来说是指从铝合金完全熔化逐渐与 SiC_p 增强体结合为组织结构均匀致密的复合材料的过程;而就渗透这种结果来说,则是指熔融铝液与 SiC_p 增强体相结合,成为组织结构均匀致密的复合材料。

通过合理控制过程条件,可使熔融铝液向 SiC_p 增强体中自发渗透,从而制备出 SiC_p/Al 复合材料。

3.1.1 铝合金中 Mg 含量对润湿及渗透的影响

合金中 Mg 含量的多少对 SiC_p/Al 系统的润湿和渗透有着非常重要的影响;不同温度下,Mg 含量对渗透的影响见表 1。

表 1 不同温度下 Mg 含量对渗透的影响¹⁾

基体合金	渗透温度/°C			
	700	800	900	1000
Al-1Mg	-	-	不渗透	渗透
Al-3Mg	-	不渗透	渗透	渗透
Al-6Mg	不渗透	渗透	渗透	-
Al-10Mg	渗透	渗透	-	-
Al-1Mg-5Si	-	-	不渗透	渗透
Al-3Mg-5Si	不渗透	不渗透	渗透	-
Al-6Mg-5Si	渗透	渗透	-	-
Al-10Mg-5Si	渗透	-	-	-

注:1) 工艺条件为相应温度下保温 12 h,所用 SiC_p 为氧化态 A。

由表 1 可知,随着合金中 Mg 含量的升高,渗透所需的温度(合金熔点温度以上)随之降低。图 1 是 Al-10Mg 的 XRD 图。

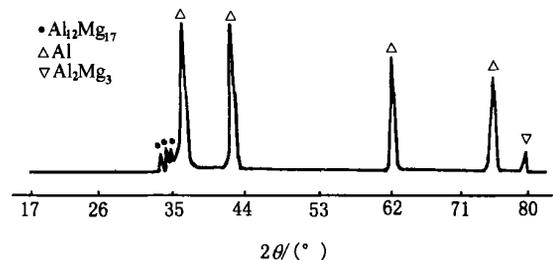


图 1 Al-10Mg 基体合金的 XRD 图

Fig.1 The XRD analysis of Al-10Mg matrix alloy

Mg 是一种活性元素,它加入到 Al 中,由于会形成界面处的局部聚集,破坏了 Al₂O₃ 层,改变了界面处的氧化状态,故一方面可以降低熔融铝合金的表面张力,另一方面可以降低固液界面能^[1,8~10]。SiC_p/Al 系统的润湿性差,基体合金中 Mg 的加入,使 σ_{SL} (固液界面能)、 σ_{LV} (液相表面张力)降低;根据杨格尔公式 $\theta = \arccos\left(\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}\right)$, σ_{SV} 为固气界面能。

σ_L 、 γ_{LV} 降低,使得润湿角 θ 也减小,渗透越易于进行。在合金熔化时,Mg 元素会富集于液体表面。在 660 时,纯 Al 的表面张力 γ_{LV} 为 760 mN/m,纯 Mg 的表面张力 γ_{LV} 是 559 mN/m,而 Al - 3%Mg 表面张力则为 620 mN/m^[9],这个值比起纯 Al 的表面张力来已是大大降低,故而以显著降低润湿角 θ ,使 SiC_p/Al 系统的润湿性提高,渗透易于进行。

3.1.2 铝合金中 Si 含量对润湿及渗透的影响

铝合金中 Si 含量对渗透的影响见表 2、表 3。

表 2 800 下铝合金中含 5%Si 对渗透的影响
(SiC_p 为氧化态 A)

Tab.2 The effect of 5% Si on infiltration at 800
(oxide A SiC_p)

过程时间/h	Al - 3Mg	Al - 5Si - 3Mg
6	不渗透	渗透
4	不渗透	渗透

表 3 700 下铝合金中含 5%Si 对渗透的影响
(SiC_p 为氧化态 A)

Tab.3 The effect of 5% Si on infiltration at 700
(oxide A SiC_p)

过程时间/h	Al - 6Mg	Al - 5Si - 6Mg
12	不渗透	渗透
9	不渗透	渗透

文献[10~12]表明:Si 元素的加入在低温下(< 900),虽然对 SiC_p/Al 系统的润湿性并无很大的影响;但表 2 和表 3 表明它可促进熔融 Al 液向 SiC_p 中的渗透。图 2 是 Al - 5Si - 10Mg 的 XRD 图。

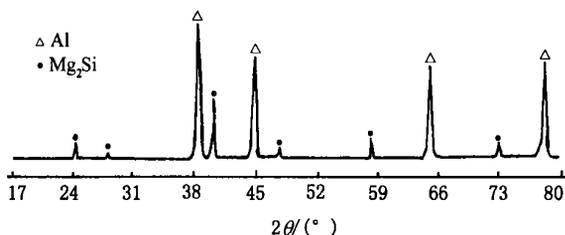


图 2 Al - 5Si - 10Mg 基体合金的 XRD 图

Fig.2 The XRD analysis of Al-5Si-10Mg matrix alloy

合金中 Si 元素的存在有助于扩大渗透所需的微观通道,合金溶液正是通过这些微观通道才源源

不断供应到界面层;微观通道越大,合金熔液的供应越容易,渗透也越易于进行^[13]。

文献[14]表明, Si 元素的存在可以降低合金液体的粘度;900 时,纯 Al 液的粘度是 9.1×10^{-4} Pa·s,而 Al - 5Si 的粘度是 8.5×10^{-4} Pa·s。根据 Martins 等人^[15]提出的渗透速度参数(v)公式

$$v = (r \cdot \gamma_{LV} \cos \theta) / 2\mu$$

式中, r 为增强相毛细管半径; μ 为熔体粘度。

Si 元素的加入增大了增强相毛细管(微观通道)的半径 r ,同时使熔体粘度 μ 减小。根据渗透参数公式可知,正比于 r ,反比于 μ ; r 的增大及 μ 的减小同时增大了 v ,故而使渗透易于进行。

3.1.3 SiC 不同表面处理对润湿及渗透的影响

未经高温处理的 SiC 颗粒表面吸附着少量 Si、C、O 等杂质元素,含少量水分并有一层极薄的 SiO₂ 膜^[16]。在经表面处理,少量 Si 等杂质会被氧化掉(见图 3)。

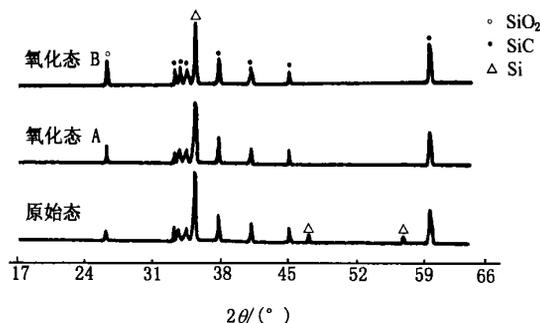
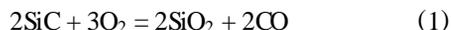


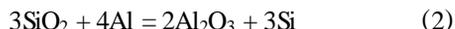
图 3 SiC 不同表面处理的 XRD 图

Fig.3 The XRD analysis of SiC after heat treatment

由图 3 可知,经表面处理, SiC 颗粒变得清洁且 SiO₂ 膜的厚度增加,热处理温度越高,时间越长,氧化膜越厚。SiC 的氧化反应式为:



SiO₂ 膜的存在可在一定程度上改善润湿,促进渗透^[17]; SiO₂ 膜愈厚,润湿及渗透越容易进行(表 4)。SiO₂ 具有比 SiC 低的表面能,较高的表面活性^[17],当 SiC 颗粒与熔融铝液接触时, SiO₂ 与铝液发生还原反应^[18]:





生成的 Si 又溶于铝液,通过扩大渗透所需的微观通道并降低铝液的粘度,促进了铝向 SiC_p 中的渗透; SiO₂ 膜愈厚,生成的 Si 量愈多,渗透越易于进行。

表 4 SiC_p 不同表面处理对渗透的影响

Tab. 4 The effect of different heat treatment of SiC_p on infiltration

基体合金	过程条件 ¹⁾	SiC(氧化态 A)	SiC(氧化态 B)
Al - 6Mg	700 保温 12 h	不渗透	渗透
Al - 3Mg	800 保温 9 h	不渗透	渗透
Al - 1Mg	1 000 保温 9 h	不渗透	渗透
Al - 5Si - 6Mg	700 保温 6 h	不渗透	渗透
Al - 5Si - 3Mg	700 保温 12 h	不渗透	渗透
Al - 5Si - 1Mg	1 000 保温 9 h	不渗透	渗透

注:1)过程条件均为临界状态。

3.1.4 过程时间、过程温度对润湿和渗透的影响

过程时间、过程温度对渗透均有着重要的影响,如表 5 所示。

表 5 过程时间、过程温度对渗透的影响

Tab. 5 The effect of processing time and temperature on infiltration

基体合金	过程温度/	过程时间/h	渗透情况
Al - 1Mg	1 000	12	渗透
		9	不渗透
Al - 3Mg	800	12	渗透
		9	不渗透
Al - 5Si - 6Mg	700	9	渗透
		6	不渗透
Al - 5Si - 3Mg	800	4	渗透
	700	12	不渗透

由表 5 可见,对于 Mg 含量一定的合金,一定温度下保温时间有一个临界值 t_m :(1) Al - 1Mg 为 12 h $> t_m > 9$ h;(2) Al - 3Mg 为 12 h $> t_m > 9$ h;(3) Al - 5Si - 6Mg 为 9 h $> t_m > 6$ h。同样,一定 Mg 含量的合金有保证形成渗透所需的最低温度 T_m 。Al - 5Si - 3Mg 在 800 下保温 4 h 即可对增强相为氧化态 A 的 SiC_p 形成润湿并发生渗透,而在 700 保温 12 h 却不能发生渗透;该种合金的临界温度介于 700 和 800 之间。

3.2 SiC_p/Al 系统的渗透机制及作用原理

液态铝合金向 SiC_p 增强体中的渗透可用毛细管理论来解释,见图 4。

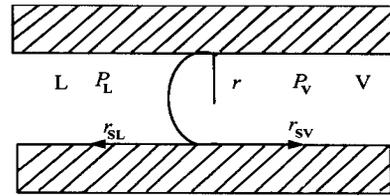


图 4 Al 液通过毛细管的渗透

Fig. 4 The infiltration of Al liquid through capillary

SiC_p 增强体是由晶体状毛细管构成。在液相与气相之间存在一个压力差 $P = P_L - P_V$, P_L 为液相压力, P_V 为气相压力。这个差值有几种估算方法。Delannay 等人^[18]根据吉布斯模型通过计算体系的吉布斯自由能变 (G),得到:

$$P = P_L - P_V - 2D_f / r \quad (5)$$

式中, D_f 为润湿推动力。

而 Lane^[18]等人利用 Washburn 公式来计算渗透所需的压力差:

$$P = (2 \gamma_{LV} \cos \theta) / r \quad (6)$$

这两个估算式在本质上完全相同。由此可知,通过改变液体表面张力 γ_{LV} 、润湿角 θ 以及毛细管半径 r 便可影响渗透压力 P , Mg 元素即是通过降低 γ_{LV} 、减小 θ 而发挥作用的。Si 元素则是通过扩大毛细管(微观通道)半径 r 来减小所需压力(由于 P 与 r 成反比, r 的增大使得 P 减小),从而使渗透易于发生,这是 Si 元素的主要作用机制。

4 结论

(1) 合金中 Mg 的存在可以促进渗透,它的作用机制为:降低铝合金熔体的表面张力、降低 SiC_p/Al 系统的固液界面能,从而减小 SiC_p/Al 系统的润湿角。

(2) Si 元素的存在可以显著促进渗透的进行,其作用机理为:扩大铝合金熔体向 SiC_p 增强体渗透所需的微观通道;降低铝合金熔体的粘度。

(3) SiC_p 增强体表面 SiO₂ 膜的存在可在一定程度上改善润湿,促进渗透;且随着 SiO₂ 膜厚度的增加,这种作用也愈明显。

(4) 为了保证渗透的自发进行,一定 Mg 含量的

铝合金必须满足以下两个条件:保温时间不能小于临界时间 t_m 、保温温度不能小于临界温度 T_m 。

参考文献

- 1 Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T et al. The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique. *J. Mat. Sci.*, 1991; 26(2): 447
- 2 Aghajanian M K, Burke J T, White D R et al. A new process for the fabrication of metal matrix composites. *SAMPE Q*, 1989; 20(4): 43
- 3 范同祥. SiC_p/Al 复合材料界面反应程度的测定. *材料导报*, 1999; 13(4): 65
- 4 杨遇春. 高新材料中异军突起的金属复合材料. *材料科学与工程*, 1991; 9(2): 7
- 5 Lewandowski J J. Processing and mechanical properties of light weight structural composites. *SAMPE Q*, 1989; 20(1): 33
- 6 马宗义. 不连续 SiC 增强铝基复合材料. *材料科学与工程*, 1991; 9(1): 33
- 7 石锋. 无压渗透法制备 SiC_p/Al 复合材料的研究. 湖南大学硕士论文, 2001
- 8 陈康华, 包崇玺等. 金属/陶瓷润湿性. *材料科学与工程*, 1997; 15(4): 27
- 9 Banerji A, Rohatgi P K, Reif L W. Role of wettability in the preparation of metal-matrix composites. *Mitallwiss. Technik*, 1984; 38(2): 656
- 10 Garcia-cordovilla C, Louis E, Pamies A. The surface of

liquid pure aluminum and aluminum-magnesium alloy. *J. Mat. Sci.*, 1986; 21(6): 2 787

- 11 Laurent V. Wettability of SiC by aluminum and Al-Si alloy. *J. Mat. Sci.*, 1987; 22(1): 244
- 12 张永俐. Si 对 $SiC-Al$ 系统浸润行为的影响. *材料科学与工程*, 1994; 12(2): 16
- 13 Nagelberg A S. Observations on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloys. *J. Mater. Res.*, 1992; 7(2): 265
- 14 Liel F, Nachtegal E, Achwaiger. Wettability of graphite to liquid aluminium and the effect of Al alloying elements on it. *Z. Metallkde*, 1968; 59(1): 213
- 15 Martins G P, Olson D L, Edwards G R. Modeling of infiltration kinetics for liquid metal processing of composites. *Metall trans.*, 1988; 19B(1): 95
- 16 郭宏, 李义青, 石力开等. 原始 SiC 颗粒表面及 SiC_p/Al 复合材料界面化学状态的研究. *复合材料学报*, 1997; 14(4): 42
- 17 Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. Wettability of SiO_2 and oxidized SiC by aluminium. *Mat. Sci. Eng.*, 1991; A135(1): 89
- 18 Delanney F, Froyen L, Deruytere A. The wettability of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites. *J. Mat. Sci.*, 1987; 22(1): 1

(编辑 李洪泉)

(上接第 32 页)

制件几乎不变形。

(2) 低压浸渗预制件时, 液态合金的温度或过热度的高低对浸渗压力的大小影响较大; 液态合金的温度高, 浸渗压力明显下降。

(3) 低浸渗压力制备的氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料具有均匀的显微组织, 基体中的共晶组织可依附在氧化铝纤维的表面形核长大。

参考文献

- 1 Mehan R L. Fabrication of metal matrix composites. *J. Compos. Mater.*, 1970; 4(1): 90~97
- 2 Mortensen A, Cornie J A, Flemings C. Solidification processing of metal matrix composites. *J. of Metals*, 1998; (2): 12~19
- 3 周彼德, 刘政. $Al_2O_3/Al-Si$ 合金复合材料凝固组织的研究. *复合材料学报*, 1990; 7(2): 31~36
- 4 Mortensen A, Cornie J A. On the infiltration of metal matrix

composites. *Metall Trans.*, 1987; 18A: 1 160~1 163

- 5 王广欣, 刘惠民. 金属基复合材料的制备及力学性能. 杭州: 浙江大学出版社, 1995: 10
- 6 于春田. 金属基复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 33
- 7 Smithells C J. *Metals reference book*. Butterworths, 1976: 368
- 8 Clyne T W, Mason J F. The squeeze infiltration process for fabrication of metal matrix composites. *Metall. Trans.*, 1987; 18A: 1 519~1 532
- 9 隋贤栋, 罗承萍. 铸造 $SiC_p/Al-Si$ 复合材料中的“界面 Si”行为. *中国有色金属学报*, 1998; 9(1): 21~24
- 10 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1962: 65
- 11 饶东生. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 29

(编辑 李洪泉)