## 界面改性对 SiC/Al 双连通复合材料力学性能的影响

## 朱静波,王扬卫,王富耻,罗度均

(北京理工大学 冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081)

摘 要:采用真空气压浸渗技术制备 SiC/Al 双连通复合材料,研究了 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料压缩强度的应变率效应,以及 SiC 骨架表面氧化时间对复合材料压缩和弯曲强度的影响规律。结果表明: SiC/Al 双连通复合材料抗压缩强度有显著的 应变率硬化效应(10<sup>-3</sup>~10 s<sup>-1</sup>),最高增幅可达 25%。SiC 骨架表面氧化可以进一步提高复合材料抗压缩强度,SiC 骨架 1200 ℃氧化 6 h 后所对应的复合材料具有最高的抗压缩强度,在应变率为 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>时,其抗压缩强度相比于未氧化处理 的复合材料提升幅度达 10%;其原因是,氧化处理改变了 SiC/Al 的界面特征,从而影响了复合材料的断裂行为。但是,SiC 骨架氧化处理几乎没有改变复合材料的抗弯强度。

关键词: SiC/Al 双连通复合材料;表面氧化;力学性能

中图法分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-430-05

SiC/Al 双连通复合材料(简称 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材 料),因其特殊的三维网络连通空间结构[1-3],可使得 两相分布均匀, 避免了复合材料力学和物理性能的各 向异性[4,5]。这些优势使得 SiC3D/Al 复合材料在电子封 装及军事工业等领域有广阔的应用前景[6,7]。SiC/Al 界面作为影响 SiC/Al 复合材料性能的重要因素之一已 经受到了科研工作者的广泛重视。在复合材料制备过 程中,液态 Al 会与 SiC 发生界面反应,其界面反应产 物 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相, 因其硬而脆的特性会降低复合材料的力 学性能<sup>[8]</sup>,而且 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相可与水发生化学反应降低材料 在潮湿环境下的稳定性<sup>[9]</sup>。因此,避免有害相 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的生成及改善SiC/Al界面结合一直是该领域的研究热 点之一。其中, SiC 的表面氧化作为一种较为廉价和 有效的界面改性工艺而备受关注。前人的实验结果表 明<sup>[9,10]</sup>: SiC 在空气中经过高温氧化,会在其表面形成 一定厚度的 SiO<sub>2</sub>相。而 SiO<sub>2</sub>相会与液态 AI 发生反应 生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,这些 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的出现不仅能有效地改 善 SiC 和 Al 两相的界面结合情况,而且能阻止有害界 面反应物 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>相的生成,进而提高 SiC/Al 复合材料 的力学性能[11,12]。

目前,国内外对于 SiC/Al 界面改性的研究多数是针对传统的 SiC 颗粒或纤维增强型铝基复合材料,但是对这种新型的双连通 SiC/Al 复合材料的应变率效应及其界面改性提高复合材料力学性能的机理鲜有报道。本工作以 ZL101A 铝合金为浸渗合金,用真空压力浸渗技

术制备 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料,并应用 SiC 骨架表面氧化方法改性 SiC/Al 界面;系统地研究了复合材料压缩强度的应变率效应,深入分析了界面反应层厚度对 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料力学性能和断裂特征的影响规律。

## 1 实验

应用真空气压浸渗技术制备 SiC/Al 双连通复合材料,选取 100 mm×100 mm×8 mm 的多孔 SiC 骨架作为浸渗原料,其表观孔隙率为 17.2%,其中盲孔的体积分数小于 0.3%,准静态抗压缩强度为 233 MPa,其具体制备工艺参见文献[13]。采用 SiC 表面氧化做为复合材料界面改性工艺,将 SiC 骨架放置在空气气氛箱式电炉中 1200 ℃保温一定时间(0、3、6 和 9 h),使得骨架表面形成一定厚度的 SiO₂ 改性层<sup>[9,14]</sup>,SiO₂ 改性层的厚度通过调整氧化时间来控制。

选用铸造性能较好的 ZL101A 合金(河北立中有色金属集团有限公司)作为浸渗合金。其中合金成分为: Si  $6.5\%\sim7.5\%$ ; Mg  $0.25\%\sim0.45\%$ ; Ti $\leq 0.2\%$ ; Fe $\leq 0.12\%$ ; Mn $\leq 0.05\%$ ; Cu $\leq 0.1\%$ ; Zn $\leq 0.05\%$ 。

采用 ZYQ250/400-2.1000 型真空压力浸渗炉制备 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料,为避免铝液与 SiC 骨架接触时间 过长生成有害的界面产物 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 相影响复合材料力学性能,采用了如图 1 所示的模具减少液态 Al 与 SiC 骨架的接触时间。ZL101A 在一定温度下熔化并充分保温,通过高压高纯氩气将 Al 液压入多孔的 SiC 骨架中,

收稿日期: 2017-07-15

基金项目: 北京理工大学科技创新基金 (2015CX02024)

作者简介: 朱静波, 男, 1988 年生, 博士, 北京理工大学冲击环境材料技术重点实验室, 北京 100081, E-mail: 169850@bit.edu.cn

复合材料具体制备过程参见文献[9]。利用阿基米德法对复合材料的表观密度进行测量。采用 Gleeble 3500试验机测试不同应变率(10<sup>-3</sup>~10 s<sup>-1</sup>)复合材料的压缩强度,样品尺寸为 5 mm×5 mm×12.5 mm,测试要求详见文献[15,16]。复合材料的三点弯曲强度试验参照国家标准 GB/T 9569-2006<sup>[17]</sup>,其样品尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm。为保证复合材料压缩强度和弯曲强度测试的准确性和可靠性,每组试验的样品数量不少于 10个。通过日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜对不同氧化时间的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料压缩断口进行形貌观察。

### 2 结果与讨论

SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的表观密度均达到 99%以上,这表明真空气压浸渗技术可以制备出致密的复合材料。

#### 2.1 力学性能

不同氧化时间的 SiC3D/Al 复合材料的应变率-压 缩强度曲线如图 2 所示。由图可知,总体上所有的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的抗压缩强度随着应变率的增大而 提高,具有明显的应变率硬化效应。其中,未经氧化 处理的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料其强度增幅最为显著, 抗压 缩强度从 876 MPa(10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)提高到 1094 MPa(10 s<sup>-1</sup>), 增幅约为 25%。经氧化处理后的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料抗 压缩强度的增幅也均在20%左右。在实验的应变率范 围内, SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的强度随着氧化时间的增长 而提高,氧化 6 h 的复合材料的抗压缩强度最高,相 比于未经氧化处理的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料其强度提升约 10% (应变率为 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)。但随着氧化时间进一步延长 至9h, SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的强度反而有所下降,这就 说明对于 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的压缩强度而言,氧化时 间有最优值,即对应的 SiC/Al 界面反应层的厚度有最 优值。

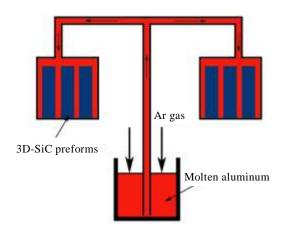


图 1 浸渗过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of infiltration process

而 SiC 骨架的氧化时间对 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的三点弯曲强度没有产生显著的影响,即 4 种 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料三点弯曲强度几乎没有变化,变化幅度均在其实验误差范围内,如图 3 所示。这说明界面氧化改性在提高 SiC<sub>3D</sub>/Al 抗压缩强度的同时不会造成其抗弯曲强度的下降。

上述结果表明,SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的应变率强化特征显著,其抗压缩强度随着应变率的提高而增加。同时,SiC 骨架的氧化改性可以提高复合材料的抗压缩强度;SiC 骨架氧化处理 6 h 的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料有最高抗压缩强度。但是,复合材料的弯曲强度对于SiC 骨架表面氧化改性不敏感。

#### 2.2 断口形貌特征

应变率为  $10^3$  s<sup>-1</sup>时,不同氧化时间的  $SiC_{3D}/Al$  复合材料其抗压缩强度差异较为显著,所以选择该应变率下的  $SiC_{3D}/Al$  复合材料的压缩断口进行形貌观察,研究不同的氧化时间对  $SiC_{3D}/Al$  复合材料压缩断口形貌的影响。

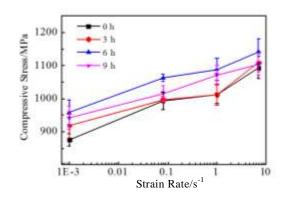


图 2 不同氧化时间的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料应变率-压缩强度曲线 Fig. 2 Strain rate-compressive strength curves of SiC<sub>3D</sub>/Al composites with different oxidation time

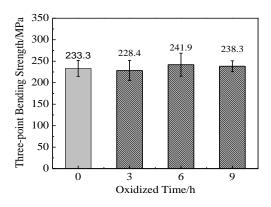


图 3 不同氧化时间的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料三点弯曲强度

Fig.3 Three-point bending strength of  $SiC_{3D}/Al$  composites with different oxidation time

图 4 为不同氧化时间的 SiC<sub>3D</sub>/Al 压缩断口形貌特征,从图中可知,SiC 相均为典型的脆性断裂,有明显的解理面出现;而 Al 相则出现了韧窝和韧性撕裂棱等显著的塑性变形特征。经氧化处理后,界面反应层的厚度可由断口形貌照片直接测量,经氧化 3、6 和 9 h 的界面反应层厚度分别约为 350、500 和 800 nm。

图 4a 为 SiC 骨架氧化 0 h 即未经氧化处理的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的断口形貌: SiC/Al 两相的界面开 裂现象普遍存在,部分裂纹在靠近 SiC/Al 界面处 SiC 相中出现,表明裂纹很可能在此位置萌生,沿着 SiC 相扩展至 SiC/Al 界面处导致界面开裂,然后进一步扩展至 Al 相致使其发生塑性变形,最终多处裂纹互相连接且失稳扩展导致复合材料的失效。对 SiC/Al 界面位置进一步放大观察,如图 5a 所示,可见 SiC/Al 界面相对平直且洁净,没有观察到界面反应产物出现。

氧化 3 h 的  $SiC_{3D}/Al$  复合材料的断口形貌如图 4b 所示。在复合材料断口的部分区域,观察到了大量细小的  $Al_2O_3$  颗粒(300~400 nm)附着在界面处靠近 Al 相一侧,这是由于 Al 和界面反应层中  $Al_2O_3$  颗粒之间的界面开裂所致,这些细小  $Al_2O_3$  颗粒呈不规则形状且边缘锐利,其形貌如图 6 所示。这些  $Al_2O_3$  颗粒是在制备过程中由 Al 液和 SiC 骨架表面的  $SiO_2$  反应生成的。 $Al_2O_3$  颗粒的出现能避免 SiC/Al 两相的直接接触,抑制有害界面反应的发生[11]。断口形貌表明,反应层中  $Al_2O_3$  颗粒与 SiC 相有很高的结合强度,反应层和 SiC 相的界面剥离现象几乎没有出现。反而,Al 相和

反应层的结合相对较弱,在部分区域两相界面脱离后,裸露的  $Al_2O_3$  颗粒清晰可见。由此推断,裂纹可能在 Al 和  $Al_2O_3$  两相的界面处优先萌生,并由此界面分别 扩展至 Al 和 SiC 两相,最终造成复合材料断裂失效。由于  $Al_2O_3$  颗粒细小且分布均匀, $Al/Al_2O_3$  界面呈现锯齿状增加了两相界面面积,这就使得裂纹在两相界面扩展时,裂纹易发生偏折,增加了裂纹扩展路径,从而提高裂纹扩展所需能量。此外,复合材料界面反应层中  $Al_2O_3$  颗粒的形成可以进一步改善 SiC 和 Al 两相之间的协调变形能力,从而抑制裂纹的萌生和扩展,提高复合材料的压缩强度。

氧化 6 h 的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的断口形貌如图 4c 所示,其断口形貌特征与氧化 3 h 的复合材料的断口形貌特征相似,此时,界面反应层的厚度已由 350 nm 增加至 500 nm。断口形貌显示,SiC/Al 的界面开裂情况得到有效抑制,裂纹可以穿过两相界面由 SiC 相扩展至 Al 相中而不会导致界面开裂,如图 5b 所示。同时,细小的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒附着在界面附近,而与氧化 3 h 的样品中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒相比,其颗粒更加细小(200~300 nm),但其形状仍不规则。更加细小的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的出现意味着 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相界面面积进一步增加,两相界面的不平整程度进一步加剧,裂纹偏折的倾向加大,这些因素都会导致裂纹在 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面处扩展受阻,使得 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的压缩强度进一步提高。

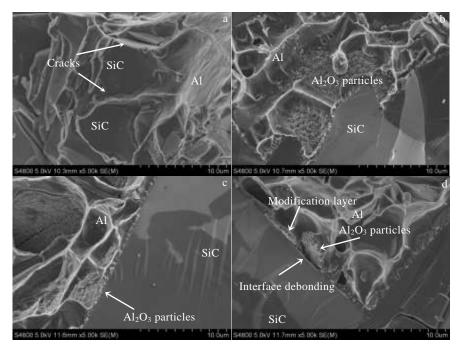


图 4 应变率为 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> 时 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料断口形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of SiC<sub>3D</sub>/Al composites at 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> with different oxidation time: (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 6 h, and (d) 9 h

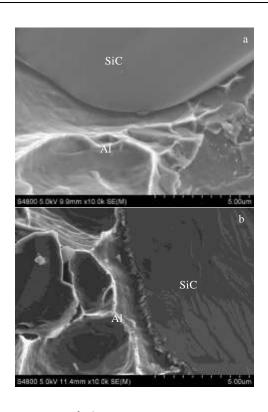


图 5 应变率为 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> 时 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料 SiC/Al 界面特征 Fig.5 Characteristics of SiC/Al interfaces in SiC<sub>3D</sub>/Al composites at 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> with different oxidation time: (a) 0 h and (b) 6 h

图 4d 为氧化 9 h 的 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料的断口形貌。 反应层的厚度平均增加到 800 nm。但随着反应层厚度 的增加,由于反应层脆性增加,使得裂纹在反应层中 萌生扩展的倾向增加。同时,在复合材料断口形貌中 出现了反应层与 SiC 相直接的剥离情况,如图中箭头 所示。而此时反应层与 Al 的界面仍能保持完整。界面 反应层中,SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面比 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更加平直,裂纹 扩展路径短且不易发生偏折,导致裂纹在此界面扩展 所需能量降低,裂纹比较容易达到失稳扩展条件。上 述两个因素共同作用致使氧化 9 h 的复合材料强度与 氧化 6 h 的复合材料相比较有所下降。

由断口的形貌特征可知,界面反应层及其厚度对SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材的裂纹萌生和扩展有重要影响。SiC 骨架氧化后,其表面的 SiO<sub>2</sub> 层与 Al 熔体反应,在复合材料界面处形成对应的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应层,使得复合材料中 SiC/Al 界面转变成 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 界面,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相是由界面反应生成的,具有界面纯净的特点,因此可以有效提高两相结合强度。此外,复合材料中 SiC/Al 界面起到传递载荷的重要作用,随着界面结合强度的提高,外界宏观载荷可以通过复合材料内部两相间微界面而实现有效传递,实现两相的协调变形的同时充分发挥两

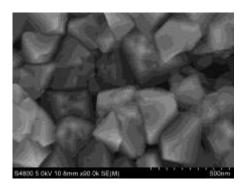


图 6 氧化 3 h 后 SiC<sub>3D</sub>/Al 复合材料中典型的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒形貌 Fig.6 Typical morphology of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in the SiC<sub>3D</sub>/Al composites with surface oxidization for 3 h

相互相约束的特征,使得复合材料表现出更高的压缩强度。在氧化时间较短时,也就是反应层的厚度相对较薄(500 nm 以下)时,SiC/Al 两相的界面开裂能有效地被抑制,但是在某些区域出现 Al 和反应层的界面剥离,反应层中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒附着在 SiC 陶瓷一侧,由于Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相界面面积增大且不平整度加剧,增加了裂纹的偏折倾向和扩展路径,致使裂纹的扩展受阻,从而提高复合材料强度。然而复合材料界面反应层中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相是硬而脆的陶瓷相,当反应层厚度过厚(达到800 nm)时,在外界载荷作用下反应层界面上局部应力难以协调,造成局部应力集中,进而引起界面裂纹萌生和扩展,使得界面反应层本身脆裂,复合材料的压缩强度有所下降。

## 3 结 论

1)  $SiC_{3D}/Al$  复合材料压缩强度表现出显著的应变率硬化效应。其中,未经氧化处理的  $SiC_{3D}/Al$  复合材料抗压缩强度提高最为显著,从 876 MPa ( $10^{-3}$   $s^{-1}$ ) 提高到 1094 MPa (10  $s^{-1}$ ),增幅约为 25%。

2) SiC 骨架氧化也可进一步提高复合材料抗压缩强度,当界面反应层厚度为 500 nm 左右时对应的复合材料有最高的抗压缩强度,相比于为未经氧化处理的复合材料提高约 10%。但是, SiC 骨架表面氧化改性对复合材料的弯曲强度几乎没有影响。

3) SiC 骨架表面氧化对复合材料压缩断口形貌有显著影响。未经氧化改性的复合材料有明显的 SiC/Al 界面剥离; 界面反应层厚度在 500 nm 以下时,出现了 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的界面剥离现象,细小的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒附着在界面附近; 当改性层厚度增加至 800 nm 左右时,SiC 相和反应层的界面出现剥离现象,复合材料的抗压缩强度有所降低。

4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反应层的出现提高了界面结合强度,改善了 SiC 和 Al 两相间协调变形。但过厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反应层(达到 800 nm)却促进了裂纹在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面反应层中萌生扩展,降低了复合材料的抗压缩强度。

#### 参考文献 References

- [1] Pavese M, Fino P, Valle M et al. Composites Science and Technology[J], 2006, 66(2): 350
- [2] Wegner L D, Gibson L. International Journal of Mechanical Sciences[J], 2001, 43(8): 1771
- [3] Vaucher S, Kuebler J, Beffort O et al. Composites Science and Technology[J], 2008, 68(15-16): 3202
- [4] Zhang Zhijin(张志金), Wang Yangwei(王扬卫), Yu Xiaodong(于晓东) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 499
- [5] Pavese M, Fino P, Valle M et al. Composites Science and Technology[J], 2006, 66(2): 350
- [6] Li S, Xiong D G, Liu M et al. Ceramics International[J], 2014, 40(5): 7539
- [7] Forquin P, Tran L, Louvign é P F et al. International Journal of

- Impact Engineering[J], 2003, 28(10): 1061
- [8] Xue Liaoyu(薛辽豫), Wang Fuchi(王富耻), Wang Yangwei(王 扬卫) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1908
- [9] Xue L Y, Wang F C, Ma Z et al. Applied Surface Science[J], 2015, 332: 507
- [10] Hughes A E, Hedges M M, Sexton B A. *Journal of Materials* Science[J], 1990, 25(11): 4856
- [11] Rodr guez-Reyes M, Pech-Canul M I, Rendón-Angeles J C et al. Composites Science and Technology[J], 2006, 66(7-8): 1056
- [12] Xue C, Yu J K. Materials and Design[J], 2014, 53: 74
- [13] Liang Yuheng(梁宇恒). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015
- [14] Xue Liaoyu, Wang Fuchi, Ma Zhuang et al. Applied Surface Science[J], 2015, 356: 795
- [15] GB/T 8489-2006[S], 2006
- [16] Zhu J B, Wang Y W, Wang F C et al. Applied Composite Materials[J], 2016, 23(5): 1015
- [17] GB/T 6569-2006[S], 2006

# Effect of Interfacial Modification on Mechanical Properties of the Co-continuous SiC/Al Composites

Zhu Jingbo, Wang Yangwei, Wang Fuchi, Luo Dujun

(National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The novel co-continuous SiC/Al composites were prepared by a vacuum-infiltration technique. The effects of strain rates and surface oxidation modification of 3D-SiC preforms on the mechanical properties of co-continuous SiC/Al composites were investigated. The results show that the strain rate hardening effect of the co-continuous SiC/Al composites is obvious, and there is the maximum increment of 25% in compressive strength at strain rate from  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup> to 10 s<sup>-1</sup>. Furthermore, the compressive strength of the SiC<sub>3D</sub>/Al composites are also improved by surface oxidation modification of SiC preforms, and the maximum increment is observed in the composite with 3D-SiC preform at 1200 °C for 6 h. Its compressive strength is about 10% higher than that of the SiC<sub>3D</sub>/Al composite without surface oxidation modification at  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup>, which suggests that the surface oxidization modification for SiC preforms can play an important role in the fracture behaviours of the SiC<sub>3D</sub>/Al composites due to the improvement of SiC/Al interfacial characteristics. But the three-point bending strengths of SiC<sub>3D</sub>/Al composites are not sensitive to surface oxidization modification.

Key words: co-continuous SiC/Al composites; surface oxidization; mechanical properties

Corresponding author: Wang Yangwei, Ph. D., Associate Professor, National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68911144-867, E-mail: wangyangwei@bit.edu.cn