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_{3D}/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(10⁻³~10 s⁻¹),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 10⁻³ s⁻¹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

SiC/Al 双连通复合材料(简称 SiC_{3D}/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 SiC_{3D}/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 Al₄C₃相,因其硬而脆的特性会降低复合材料的力 学性能^[8],而且 Al₄C₃相可与水发生化学反应降低材料 在潮湿环境下的稳定性^[9]。因此,避免有害相 Al₄C₃ 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^[9,10]: SiC 在空气中经过高温氧化, 会在其表面形成 一定厚度的 SiO₂相。而 SiO₂相会与液态 Al 发生反应 生成 Al₂O₃相,这些 Al₂O₃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 Al₄C₃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_{3D}/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_{3D}/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^[9,14], 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%~7.5%; Mg 0.25%~0.45%; Ti≤0.2%; Fe≤0.12%; Mn≤0.05%; Cu≤0.1%; Zn≤0.05%。

采用 ZYQ250/400-2.1000 型真空压力浸渗炉制备 SiC_{3D}/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 Al₄C₃ 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(10⁻³~10 s⁻¹)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^[17],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_{3D}/Al 复合材料压缩断口进行形貌观察。

2 结果与讨论

SiC_{3D}/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 SiC_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/Al 复合材料其强度增幅最为显著, 抗压 缩强度从 876 MPa(10⁻³ s⁻¹)提高到 1094 MPa(10 s⁻¹), 增幅约为 25%。经氧化处理后的 SiC3p/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_{3D}/Al 复合材料的强度随着氧化时间的增长 而提高,氧化6h的复合材料的抗压缩强度最高,相 比于未经氧化处理的 SiC_{3D}/Al 复合材料其强度提升约 10% (应变率为 10⁻³ s⁻¹)。但随着氧化时间进一步延长 至9h, SiC_{3D}/Al 复合材料的强度反而有所下降,这就 说明对于 SiC_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/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⁻¹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。





Fig.2 Strain rate-compressive strength curves of SiC_{3D}/Al composites with different oxidation time



图 3 不同氧化时间的 SiC_{3D}/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_{3D}/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_{3D}/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 Al₂O₃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 Al₂O₃颗粒之间的 界面开裂所致,这些细小 Al₂O₃颗粒呈不规则形状且 边缘锐利,其形貌如图 6 所示。这些 Al₂O₃颗粒是在 制备过程中由 Al 液和 SiC 骨架表面的 SiO₂反应生成 的。Al₂O₃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 Al₂O₃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 Al₂O₃颗粒清晰可见。由此推断,裂纹可能在 Al 和 Al₂O₃两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 Al₂O₃颗粒细小且分布均匀,Al/Al₂O₃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 Al₂O₃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_{3D}/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 Al₂O₃颗粒附着在界面附近,而与氧化 3 h 的样品中的 Al₂O₃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 Al₂O₃颗粒的出现意味着 Al/Al₂O₃两相界面面积进一 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/Al₂O₃界 面处扩展受阻,使得 SiC_{3D}/Al 复合材料的压缩强度进 一步提高。





Fig.4 Fracture morphologies of SiC_{3D}/Al composites at 10^{-3} s⁻¹ with different oxidation time: (a) 0 h, (b) 3 h, (c) 6 h, and (d) 9 h



图 5 应变率为 10⁻³ s⁻¹时 SiC_{3D}/Al 复合材料 SiC/Al 界面特征 Fig.5 Characteristics of SiC/Al interfaces in SiC_{3D}/Al composites at 10⁻³ s⁻¹ with different oxidation time:

(a) 0 h and (b) 6 h

图4d为氧化9h的SiC_{3D}/Al复合材料的断口形貌。 反应层的厚度平均增加到800nm。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/Al₂O₃界面比Al/Al₂O₃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9h的复合材料强度与 氧化6h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_{3D}/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SiO₂层与Al熔体反应,在复合材 料界面处形成对应的Al₂O₃反应层,使得复合材料中 SiC/Al界面转变成SiC/Al₂O₃/Al界面,由于Al₂O₃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_{3D}/Al 复合材料中典型的 Al₂O₃ 颗粒形貌 Fig.6 Typical morphology of Al₂O₃ particles in the SiC_{3D}/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 Al₂O₃ 颗粒附着在 SiC 陶瓷一侧,由于 Al/Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 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/Al₂O₃ 的界面剥离现象,细小的 Al₂O₃ 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)Al₂O₃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 Al₂O₃界 面反应层(达到 800 nm)却促进了裂纹在 Al₂O₃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

- 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(梁字恒). 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⁻¹ to 10 s⁻¹. Furthermore, the compressive strength of the SiC_{3D}/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_{3D}/Al composite without surface oxidation modification at 10^{-3} s⁻¹, which suggests that the surface oxidization modification for SiC preforms can play an important role in the fracture behaviours of the SiC_{3D}/Al composites due to the improvement of SiC/Al interfacial characteristics. But the three-point bending strengths of SiC_{3D}/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