

粉末冶金制备 SiCp/2009Al 复合材料的相组成和元素分布 *

张琪^{1,2)} 王全兆¹⁾ 肖伯律¹⁾ 马宗义¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

摘要 采用粉末冶金法制备 SiCp/2009Al 复合材料热压锭, 并对热压锭进行了热挤压, 分析了热压态和挤压态复合材料的相组成和元素分布。结果表明: 热压锭存在轻微的元素偏析, 下部 Cu 和 Mg 含量略高于上部。热压态复合材料组成相主要为 Al, SiC, Al₂Cu 和 Mg₂Si, 另外还含有少量的 Al₇Cu₂Fe 和 Mg 的氧化物。经固溶处理后, Al₂Cu 和 Mg₂Si 溶解, Cu 在基体中均匀分布, 但 Mg 仍偏聚于原始铝颗粒边界和 SiC 团聚处。挤压变形不改变复合材料的相组成, 但使 SiC 分布更均匀并破碎了铝颗粒表面的氧化膜。挤压态复合材料经固溶处理后, Cu 和 Mg 均在基体中均实现了均匀分布。

关键词 粉末冶金, 铝基复合材料, 相组成, 挤压、元素分布

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)02-0135-07

PHASES AND ELEMENTAL DISTRIBUTIONS IN SiCp/Al–Cu–Mg COMPOSITE FABRICATED BY POWDER METALLURGY

ZHANG Qi^{1,2)}, WANG Quanzhao¹⁾, XIAO Bolü¹⁾, MA Zongyi¹⁾

1) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Correspondent: XIAO Bolü, professor, Tel: (024)83978630, E-mail: blxiao@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2012CB619600)

Manuscript received 2011-7-20, in revised form 2011-11-09

ABSTRACT SiCp/2009Al composites were fabricated through powder metallurgy and subsequent extrusion. The phases and elemental distributions in the hot pressed and extruded composites were studied. The slight macro-segregation was found in the hot pressed composite billet. The concentrations of Cu and Mg in the bottom of the billet are somewhat higher than those in the top of the billet. The hot pressed composite contains Al, SiC, Al₂Cu, Mg₂Si and a small quantity of Al₇Cu₂Fe and oxide of Mg. After solid solution treatment, Al₂Cu and Mg₂Si dissolved into the matrix and Cu was distributed uniformly in the matrix. However, Mg was still preferentially distributed near the boundaries of the Al particles and in the clusters of SiC. No change of the phases types in the composites was found, however, the extrusion resulted in uniformly distribution of the SiC particles and broke up the oxide shell of the initial Al particles, thus Cu and Mg were distributed homogeneously in the extruded composites after solid solution treatment.

KEY WORDS powder metallurgy, aluminum matrix composite, phase, extrusion, elemental distribution

真空热压是粉末冶金法制备非连续增强铝基复合材

料坯锭的主要方法^[1,2]。真空热压使陶瓷颗粒或晶须与铝合金混合粉末实现致密化, 并通过扩散、界面反应等实现陶瓷增强相与基体合金复合, 因此是粉末冶金中的重要工艺环节。研究^[3-5]表明, 真空热压工艺对复合材料组织与性能有重要影响。Hong 等^[3]研究了真空热压温度对 20%SiCw/2124Al(体积分数, 下同) 复合材料力学性能

* 国家重点基础发展计划资助项目 2012CB619600

收到初稿日期: 2011-07-20, 收到修改稿日期: 2011-11-09

作者简介: 张琪, 男, 1982 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00472

和微观组织的影响,结果表明,较低温度下热压容易产生孔洞,而界面处的孔洞降低了 SiCw 与 2124Al 基体之间的载荷传递效果;适当提高温度可使复合材料致密度提高,同时可降低致密化压力,由此可减小对 SiCw 的损伤。Song 等^[4]研究了压力对 20%SiCp/Al 复合材料微观组织及性能的影响,结果表明,随着压力的增大,复合材料的孔洞减少,使复合材料的力学性能得到改善。金鹏等^[5]研究了不同热压温度对 15%SiCp/2009Al 复合材料性能的影响,结果表明,热压温度在 580 ℃时,复合材料真空热压坯锭具有最高的强度和延伸率;但热压温度高于 620 ℃时,在复合材料界面将形成 MgAl₂O₄ 和 Al₄C₃ 等脆性相,降低了复合材料的力学性能。

除了界面反应,合金中的第二相粒子的含量、尺寸及分布等微观组织特征对复合材料性能也有显著影响^[6],因此了解真空热压后基体中的合金元素分布、相组成等特征,是揭示复合材料组织形成过程并由此进行组织调控的基础。但现有研究主要集中在真空热压工艺与致密度、界面反应物的关系方面,而真空热压工艺对合金元素分布及第二相等微观组织的影响却鲜见报道。本文以常见的 SiCp/Al-Cu-Mg 复合材料为对象,研究从热压态到挤压态、热处理态下复合材料基体中第二相组成及元素分布,由此加深对复合材料组织形成过程的理解,以期为优化复合材料后续热加工和热处理工艺提供参考。

1 实验材料及方法

实验所用原材料为 2009Al 粉末和 α -SiC 颗粒。基体合金名义成分(质量分数)为: Cu 4.2—4.5, Mg 1.5—1.8, 余量为 Al, 粉末尺寸为 13 μm 。SiC 体积分数为 15%, 尺寸为 3.5 μm 。采用双轴混料机将铝合金粉末和 SiC 粉末混合 8 h, 混料机转速为 50 r/min。将混合粉末装入模具中冷压,然后置于真空热压炉中以 5 ℃/min 的升温速率升至 580 ℃, 保温 1 h 后进行热压,压力约为 80 MPa, 热压后随炉缓冷至室温。复合材料热压坯锭直径为 60 mm, 高度为 58 mm。由于本文采用的热压温度为 580 ℃, 根据文献[7]和[8]给出的研究结果,热压时 Al 颗粒边界会产生一定量的液相,液相化学成分对分析热压锭的相组成具有一定参考价值。为了获得热压时复合材料液相的化学成分及凝固组织,本实验在下压头的边缘采用线切割加工了宽度为 0.5 mm 的方形沟槽,在热压时液相由于具有较好的流动性可从沟槽中挤出,如图 1 所示。

复合材料热压锭在 (470±10) ℃下进行热挤压,挤压比为 9 : 1。复合材料的固溶处理工艺为: 510 ℃保温 2 h 后水淬。为了对比研究,采用相同工艺制备基体合金坯锭。

用立式钻床在复合材料热压锭的上、下及中部分别取 3—5 g 钻屑,采用电感耦合等离子发射光谱仪法(ICP, IRIS Intrepid) 对热压锭钻屑及热压流出液相进行化学

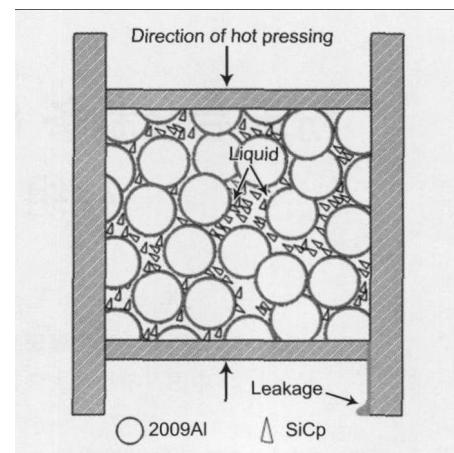


图 1 热压过程示意图

Fig.1 Schematic of preparing SiCp/2009Al composite by hot pressing at 580 ℃

分析。采用金相显微镜(OM)和配备能谱(EDS)的 quanta 600 扫描电子显微镜(SEM)分析复合材料热压态、挤压态以及热压流出液相随炉缓冷的微观组织。利用 D/max 2400 型 X 射线衍射仪(XRD)和 TECNAI20 透射电子显微镜(TEM)分析相组成。透射电镜试样采用离子减薄法制备。采用 EPMA-1610 电子探针(EPMA)分析复合材料微观元素分布,金相显微镜和电子探针分析试样沿热压方向和挤压方向切取。

2 实验结果与分析

2.1 复合材料热压锭的宏观元素分布

复合材料热压锭的不同部位的化学成分如表 1 所示。由表 1 可以看出,复合材料热压锭存在轻微的宏观偏析,Cu 含量上下部相差 8%,Mg 含量相差 2.4%。由于本文的热压温度为 580 ℃,因此在热压保温过程中将有一定量的液相形成^[7,8]。另外由于热压锭中 SiC 一般呈链式分布^[9],且在保温期间热压锭未实现完全致密,因此液相可能通过 SiC 的间隙沿着 SiC “链”从上部流向底部,造成热压锭下部的液相体积分数高于上部。根据相图^[10],在固/液两相区,液相中溶质元素含量明显高于固相,因此导致热压态复合材料上下部溶质元素的差异,并且由于液相中 Cu 含量相对较高,因此 Cu 的偏析程度大于 Mg。由此可见,真空热压复合材料坯锭在高温下热压时,也存在轻微的类似铸锭的宏观偏析。这可能会造成塑性变形加工过程中变形的不均匀性,并可能会导致零件不同部位的组织性能差异。

2.2 复合材料热压锭的相组成和元素微观分布

图 2 给出了复合材料和基体合金的 XRD 谱。可以看出,复合材料中的第二相主要为 Al₂Cu (tetragonal, body-centered, $a=b=6.066 \text{ nm}$, $c=4.874 \text{ nm}$) 和 Mg₂Si (cubic, face-centered, $a=b=c=6.351 \text{ nm}$),而基体合金的第二相主要为 Al₂Cu 和 Al₂CuMg (orthorhombic, end-centered, $a=4.000 \text{ nm}$, $b=9.250 \text{ nm}$,

$c=7.150\text{ nm}$)。复合材料热压时流出液相的化学成分为(质量分数, %): Al 77.01, Cu 18.41, Mg 2.98, Si 1.29, Fe 0.31, 图3给出了其随炉缓冷的凝固组织,从EDS结果判断,热压液相的凝固组织主要由Al, Al₂Cu和Mg₂Si组成,与复合材料坯锭相同。图3中深灰色块状相为Al相,浅白色块状相为Al₂Cu相,黑色颗粒状和棒状相为Mg₂Si相。

复合材料的热压液相中的Si可能来自于:(1)SiC颗粒表面的游离Si^[11];(2)SiC颗粒中夹杂的SiO₂与基体中的Al和Mg反应生成单质Si^[11,12];(3)SiC颗粒与Al发生轻微反应生成单质Si^[12]。而Fe可能与铝合金粉末和SiC粉末中的夹杂,以及粉末混合时与钢罐摩擦造成的污染有关。

根据Al-Cu-Mg三元合金相图^[10],当Cu/Mg质量比为2.86—7.4时,合金熔体的凝固组织由Al, Al₂Cu和Al₂CuMg组成;当Cu/Mg比大于7.4时,合金的凝固组织主要由Al和Al₂Cu组成^[10]。对于Al-Cu-Mg-Si四元合金,由于Al与Mg₂Si的共晶温度相对较高,因此在凝固过程中,Mg₂Si在熔体中优先析出。由热压流出液相的化学成分可以看出,Si的质量分数比为1.29%,Mg为2.98%,说明Mg₂Si的形成消耗了液相中的大部分Mg,从而增加了熔体中的Cu/Mg比,抑制了Al₂CuMg的形成^[8],因此在复合材料流出的液相凝固组织中未发现Al₂CuMg相,相应的在复合材料热压锭的XRD谱中也未发现Al₂CuMg相,这与采用SiCp未增强的基体合金明显不同(图2)。

表1 复合材料热压锭不同部位化学成分

Table 1 ICP results of compositions of hot pressed SiCp/2009Al composite billet at different locations

Location	(mass fraction, %)				
	Cu	Mg	Fe	Si	Al
Top	4.20	1.63	0.032	0.11	Bal.
Middle	4.45	1.66	0.033	0.13	Bal.
Bottom	4.54	1.67	0.039	0.15	Bal.

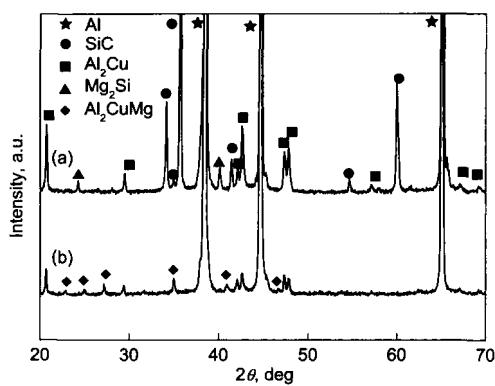


图2 热压态复合材料与基体合金的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of the hot pressed SiCp/2009Al composite (a) and matrix alloy 2009Al (b)

在凝固过程中Fe可与Cu和Al形成Al₇Cu₂Fe^[13]。但由于Fe含量较低(质量分数为0.31%),因此在热压流出液相的凝固组织以及复合材料热压锭的XRD谱中均未发现Al₇Cu₂Fe。TEM观察发现基体中存在尺寸为300—500 nm的椭圆形颗粒,结合形貌^[14]和能谱分析(图4)可知,该颗粒相为Al₇Cu₂Fe。由于Al₇Cu₂Fe相

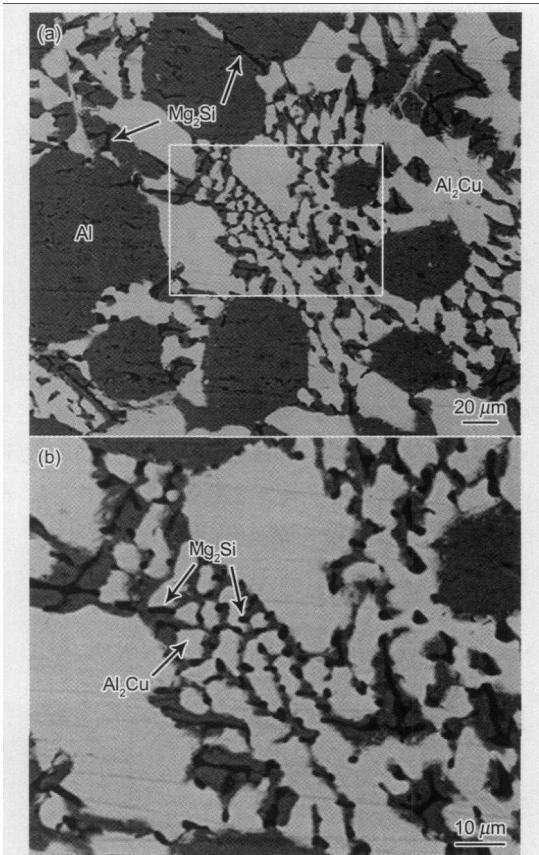


图3 复合材料热压流出液相随炉缓冷凝固组织

Fig.3 The solidified structure of the hot pressing leakage liquid after furnace cooling (a) morphologies of the phases (b) magnified image of the framed region in Fig.3a

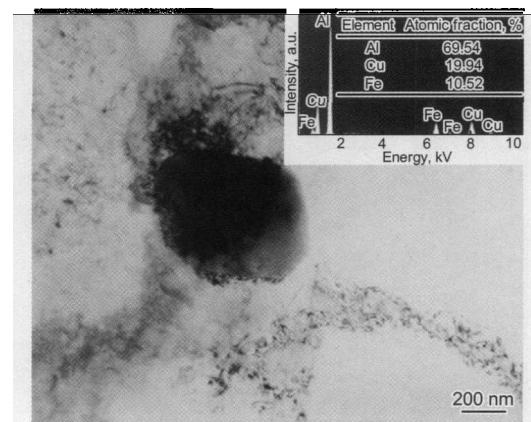


图4 热压态复合材料中的Al₇Cu₂Fe

Fig.4 Al₇Cu₂Fe phase in the hot pressed SiCp/2009Al composite (the inset is its EDS)

在固溶处理时难以溶解^[13], 因此 Al₇Cu₂Fe 的存在将会降低固溶处理后基体中的 Cu 含量, 进而减少复合材料时效后强化相的数量, 因此在材料制备过程中应该严格控制 Fe 元素的混入。

图 5 给出了热压态复合材料的金相照片、背散射电子像以及元素的分布图。由金相照片和背散射电子像可以看出, SiC 颗粒呈链式分布在铝粉末边界^[9], 背散射像中白色颗粒为含 Cu 相(箭头 A)。这些尺寸较大的含 Cu 相主要分布在 SiC 颗粒的团聚和铝粉末边界处。另外, Cu 元素在铝粉末内部也有一定数量的分布。与 Cu 不同, 基体中的 Mg 元素除形成少量较大尺寸的富 Mg 相颗粒以外, 主要分布在 SiC 颗粒团聚处和铝粉末边缘, 而铝粉末内部则几乎不存在 Mg 元素。从 Si 和 O 的元素分布图可知, 富 Mg 相颗粒主要含 Si 元素(箭头 B), 另外少量较大尺寸的富 Mg 相颗粒则含有 O 元素(箭头 C)。

从复合材料的 XRD 图可推断, 图 5 中的含 Cu 相颗粒应为 Al₂Cu, 箭头 B 所指含 Si 富 Mg 相则主要为 Mg₂Si, 而箭头 C 所指含 O 富 Mg 相可能为 Mg 的氧化物(MgO 或 MgAl₂O₄)。其主要是热压过程中 SiC 表面残留的 SiO₂ 与 Al, Mg 等通过以下反应生成^[11,12]:

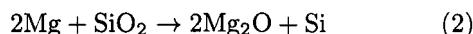
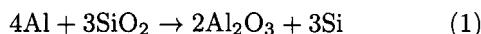


图 6 给出了热压态复合材料固溶处理后的背散射电子像和元素的分布图。从背散射电子像和 Cu 分布图可以看出, 经过固溶处理后, 含 Cu 相几乎完全溶解, Cu 均匀分布于铝基体中。而经过固溶处理后, 仍有部分富 Mg 相颗粒未发生溶解, 此外 Mg 元素仍主要分布于原始 Al 颗粒的边界及 SiC 团聚处, 结合 Si 和 O 元素的分布可知, 未溶解的富 Mg 相颗粒(箭头 D 所指)主要为 Mg 的氧化物。

Mcleod 等^[15]的研究表明, MgO 或 MgAl₂O₄ 等化合物可以在 827 °C 以下稳定存在, 而本文的固溶温度为 510 °C, 因此固溶处理过程中含 O 的富 Mg 相未发生溶解。固溶处理可使 Al₂Cu 和 Mg₂Si 溶解, 并形成溶质原子均匀分布的固溶体^[10]。但在本实验中, 固溶处理后, Cu 元素实现了均匀分布, 而 Mg 仍偏聚在原始 Al 颗粒的边界及 SiC 团聚处。

首先, Al/SiC 界面对 Mg 存在一定的吸附作用^[16,17]。Strangwood 等^[16]研究发现, 对于 20%SiCp/7xxx Al 复合材料, Mg 在距 Al/SiC 界面 40 nm 范围内存在偏聚。而在本实验中, SiC 颗粒存在团聚现象, 大量 Al/SiC 界面对 Mg 的吸附导致 Mg 在 SiC 团聚处偏聚。这种吸附作用导致 Mg 与 SiC 颗粒表面的 Si 反应生成 Mg₂Si, 抑制了 Al₂CuMg 的生成。另外, 原始 Al 颗粒表

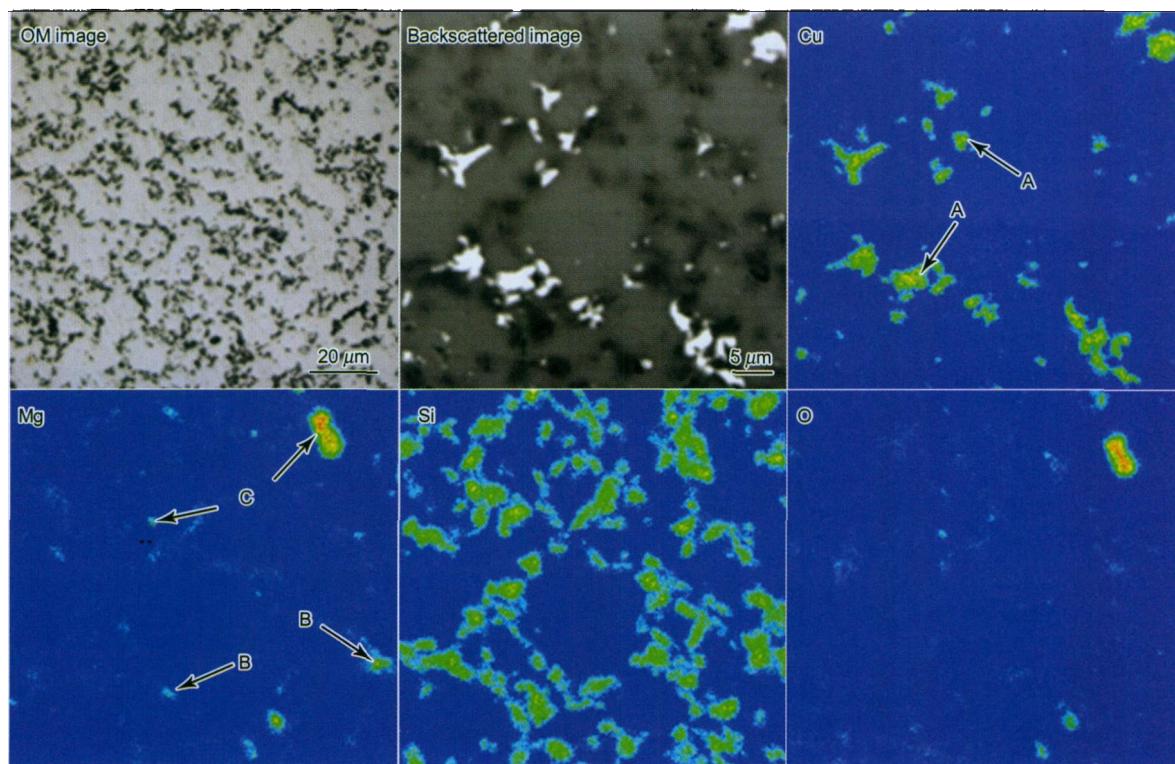


图 5 热压态复合材料金相, 背散射电子像和元素分布图

Fig.5 OM image, backscattered image and elemental distribution maps of hot pressed SiCp/2009Al composite (arrows A: Cu rich phase; arrows B: Mg phase containing Si; arrows C: Mg phase containing O)

面的氧化膜也可能对 Mg 存在吸附作用^[18]。图 7 给出了基体合金热处理后的背散射电子像和元素面分布图,与复合材料类似,Cu 在基体合金组织中分布均匀,而 Mg 仍偏聚于原始颗粒边界处。同时在 Mg 偏聚的位置同时发现了 O 的偏聚。由于原始 Al 颗粒表面存在氧化膜,而 Mg 在相同位置的偏聚则说明氧化膜对 Mg 元素具有吸附作用,由此也将导致少量的 MgO 或 MgAl₂O₄ 生成。值得注意的是,复合材料中的富 Mg 相颗粒较粗大,而基体合金中则未发现类似现象。这说明 SiC 表面的 SiO₂ 对含 Mg 相尺寸的影响远大于 Al 颗粒表面氧化物的影响。

2.3 挤压态复合材料的相组成和微观元素分布

图 8 给出了挤压态复合材料的 XRD 谱。可以看出,

与热压态复合材料相同,挤压态复合材料中的第二相主要为 Al₂Cu 和 Mg₂Si。由于本文采用的挤压温度为 470 ℃,低于复合材料基体的固相线,因此复合材料的相组成在挤压过程中未发生改变。复合材料的相组成对于复合材料后续热处理工艺的制定起着决定性的影响。对于 Al-Cu-Mg 合金,由于其主要相为 Al₂CuMg 和 Al₂Cu,因此如果其固溶温度超过 507 ℃则会引起过烧^[10],导致材料性能下降。而复合材料的第二相组成为 Mg₂Si 和 Al₂Cu,由于 Al₂Cu 和 Mg₂Si 与铝基体发生共晶反应出现液相的温度分别为 548 ℃和 595 ℃^[10],因此复合材料的最佳固溶温度可以超过 507 ℃。例如, Ma 等^[19]发现粉末冶金法制备的 15%SiCw/2024Al 的最佳温度为 540 ℃。金

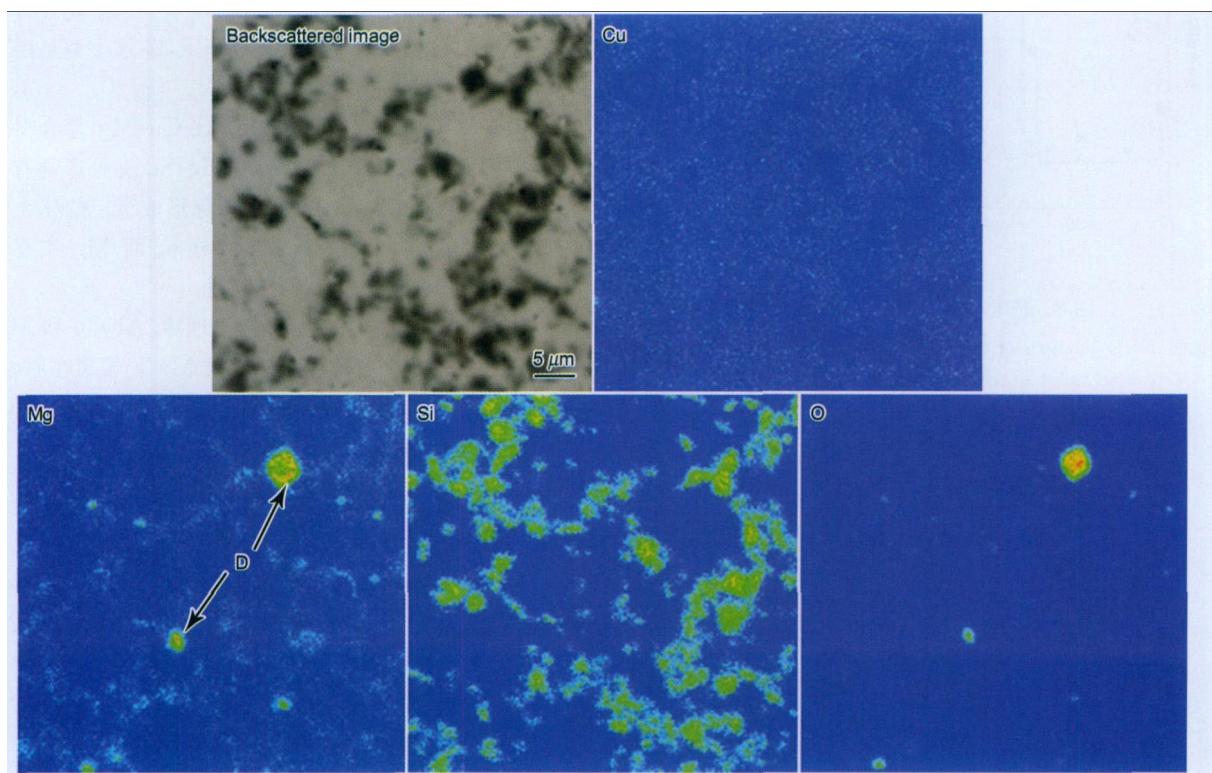


图 6 热压态复合材料固溶处理后背散射电子像和元素分布图

Fig.6 Backscattered image and elemental distribution maps of hot pressed SiCp/2009Al composites after solid solution treatment at 510 ℃ for 2 h (arrows D: oxides containing Mg (MgO or MgAl₂O₄))

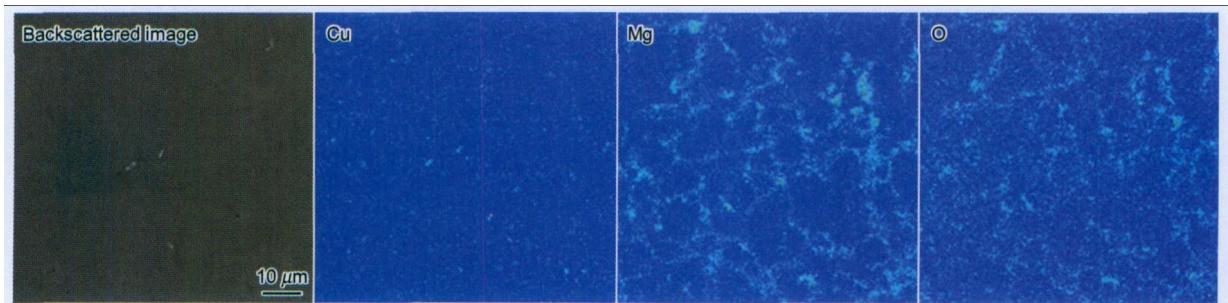


图 7 基体合金热压锭固溶处理后的背散射电子像和元素分布

Fig.7 Backscattered image and elemental distribution maps of hot pressed matrix alloy after solid solution treatment, showing segregations of Mg and O at the surface of the primary particles

鹏等^[6]发现粉末冶金法制备的 15%SiCp/2009Al 最佳固溶温度为 530 °C.

图 9 给出复合材料挤压棒材 510 °C 固溶处理后金相组织、背散射电子像和相应的元素分布图。可以看出，经挤压后复合材料中 SiC 颗粒分布变均匀。固溶处理后，Cu 在基体中呈均匀分布，这与热压态复合材料是类似的；同时 Mg 在基体中也实现较均匀的分布。但结合 Si 和 O 的面分布可以看出，挤压态复合材料经固溶处理后仍存在尺寸较大的含 Mg 氧化物相（图 9 箭头所指）。

挤压变形对复合材料微观组织的影响主要体现在两个方面：(1) 在挤压过程中 SiC 颗粒随着基体的塑性流动而发生相对运动，并最终实现均匀分布^[4,9,20]；(2) 挤压过程中的大塑性变形可以破碎原始铝颗粒表面的氧化膜，并使氧化膜均匀分布于基体中^[4,21]。SiC 颗粒的均匀分布以及铝颗粒表面氧化膜的破碎减弱了 Mg 的偏聚。因此经热处理后 Mg 在铝粉末内部实现了较均匀的分布。但前已述，MgO 或 MgAl₂O₄ 等 Mg 的氧化物可以在 827 °C 以下稳定存在，因此挤压态复合材料经固溶处理后仍存在较大尺寸的含 Mg 和 O 的化合物。

3 结论

(1) 真空热压制备的 SiCp/Al-Cu-Mg 复合材料坯锭的下部 Cu 和 Mg 元素含量高于上部，这主要是由于热压保温过程中液相的流动造成的。

(2) 真空热压制备的 SiCp/Al-Cu-Mg 复合材料组成相主要为 Al, SiC, Al₂Cu 和 Mg₂Si, 另外还含有少量的 Al₇Cu₂Fe 和 Mg 的氧化物。除形成稳定的化合物以外，Cu 在基体中也有一定数量的分布，而 Mg 主要分布在原始 Al 颗粒边界及 SiC 团聚处。

(3) 热压态复合材料经固溶处理后，Al₂Cu 和 Mg₂Si 溶解，Cu 在基体中呈均匀分布，但 Mg 仍偏聚在原始 Al 颗粒边界和 SiC 团聚处。Mg 的偏聚主要是由于 SiC 表

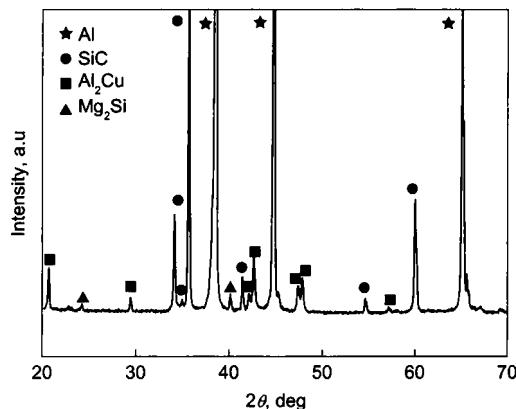


图 8 挤压态复合材料的 XRD 谱

Fig.8 XRD pattern of the hot pressed SiCp/2009Al composite billet extruded at 470 °C and extruded ratio of 9 : 1

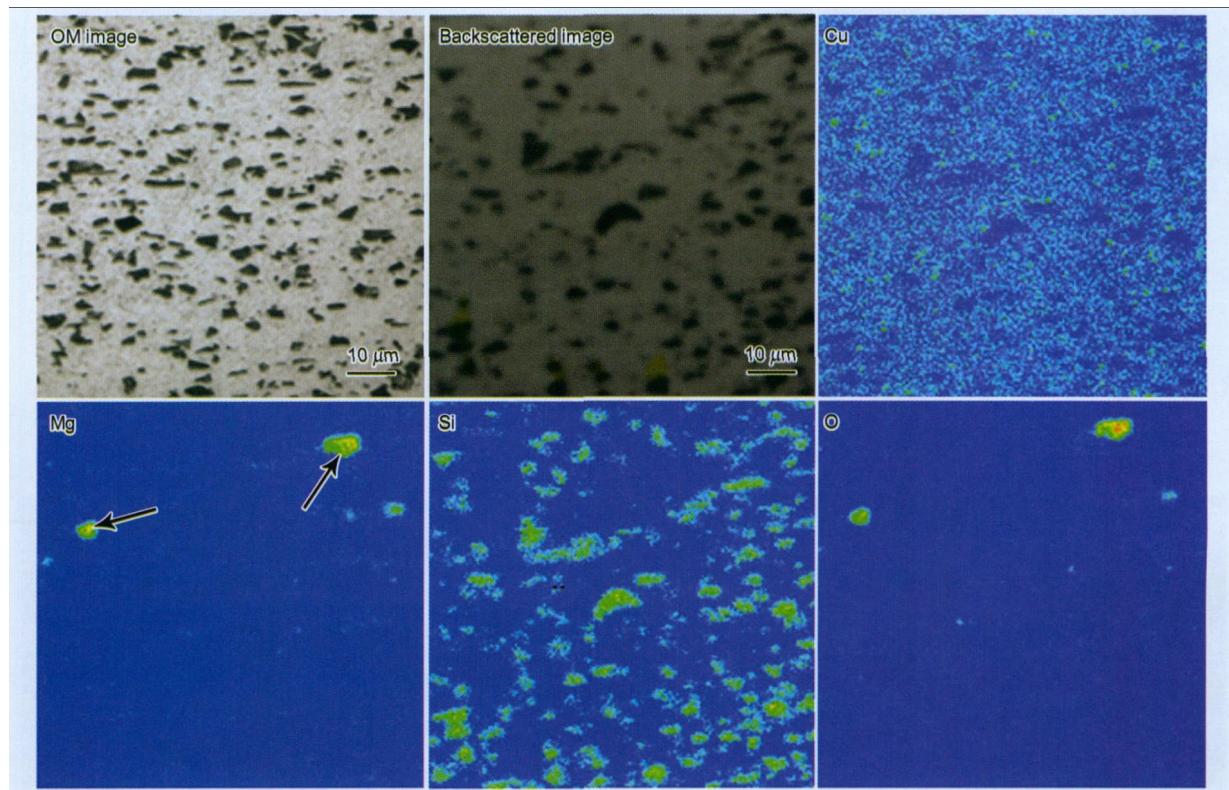


图 9 挤压态复合材料固溶处理后的金相、背散射电子像和元素分布图

Fig.9 OM image, Backscattered image and elemental distribution maps of extruded SiCp/Al composite after solid solution treatment (arrows denote oxide particles containing Mg)

面和Al颗粒表面的氧化膜的吸附造成的。

(4) 挤压不改变复合材料的相组成,但使SiC分布均匀并打碎了铝颗粒表面的氧化膜,因此挤压态复合材料经固溶处理后,Cu和Mg均在基体中均实现了均匀分布,但仍存在较大尺寸的含Mg和O的化合物。

参考文献

- [1] Lloyd D J. *Int Mater Rev*, 1994; 39: 1
- [2] Geiger A L, Walker J A. *JOM*, 1991; 43: 8
- [3] Hong S H, Chung K H. *Mater Sci Eng*, 1995; A194: 165
- [4] Song M, He Y H. *Mater Des*, 2010; 31: 985
- [5] Jin P, Xiao B L, Wang Q Z, Ma Z Y, Liu Y, Li S. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 298
(金鹏,肖伯律,王全兆,马宗义,刘越,李曙.金属学报,2011;47:298)
- [6] Jin P, Xiao B L, Wang Q Z, Ma Z Y, Liu Y, Li S. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 1504
- [7] Ogel B, Gurbuz R. *Mater Sci Eng*, 2001; A301: 213
- [8] Zhou J, Duszczak J. *J Mater Sci*, 1999; 34: 545
- [9] Liu Z Y, Wang Q Z, Xiao B L, Ma Z Y, Liu Y. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 5582
- [10] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, London: Butterworths, 1976: 1
- [11] Kiourtsidis G E, Skolianos S M, Litsardakis G A. *Mater Sci Eng*, 2004; A382: 351
- [12] Urena A, Martinez E E, Rodrigo P, Gil L. *Compos Sci Technol*, 2004; 64: 1843
- [13] Li Y, Li P, Zhao G, Liu X T, Cui J Z. *Mater Sci Eng*, 2005; A397: 204
- [14] Rodrigo P, Poza P, Utrilla V, Urena A. *J Alloys Compd*, 2009; 479: 451
- [15] Mcleod A D, Gabryel C M. *Metall Trans*, 1992; A23: 1279
- [16] Strangwood M, Hippesley C A, Lewandowski J J. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1483
- [17] Nutt S R, Carpenter R W. *Mater Sci Eng*, 1985; 75: 169
- [18] Kimura A, Shibata M, Kondoh K, Takeda Y, Katayama M, Kanie T, Takada H. *Appl Phys Lett*, 1997; 70: 3615
- [19] Ma Z Y, Lu Y X, Luo M, Bi J. *J Mater Sci Technol*, 1995; 11: 291
- [20] Liu Z Y, Wang Q Z, Xiao B L, Ma Z Y, Liu Y. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 1121
(刘振宇,王全兆,肖伯律,马宗义,刘越.金属学报,2010;46:1121)
- [21] Gutin S S, Panov A A, Khlopin M I. *Powder Metall Met Ceram*, 1972; 11: 280