第 16 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 16 No. 4
1999 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1999

喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的界面微结构和性能

张淑英 陈玉勇 沈光骏* 曹福洋 李庆春
(哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 150001) (*东南大学分析测试中心)

摘 要 采用 TEM 技术分析了喷射共沉积态及挤压态 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的微观结构及 SiC$_P$ 与 α-Al 基体等的界面结构, 同时测定了喷射共沉积+挤压+T6 处理态下该材料的力学性能及耐磨性能。

关键词 喷射共沉积, 颗粒增强, 铝基复合材料, 界面结构, 性能
中图分类号 TB331; TG146.2

喷射共沉积工艺是一种快速凝固工艺, 由于它综合了粉末冶金及搅拌铸造的优点, 克服了含氧量大, 界面反应严重等缺点, 因而具有广阔的发展前景。采用喷射共沉积工艺制备颗粒增强金属基复合材料, 在国外已从实验室研究逐步走向商品化规模生产, 而我国在这方面还处于早期研究阶段。本文作者着重研究喷射共沉积制备的 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料界面微结构, 并讨论了它对力学性能及磨损性能的影响。

1 试验方法

1.1 实验材料

试验用基体合金为 Al-4.7Cu-1.73Mg, 另含 0.8 wt%Mn, SiC$_P$ 为哈尔滨砂轮厂生产的, 当量直径为 14 μm。SiC$_P$ 的添加量为基体合金重量的 5%～20%。

1.2 试样制备过程

将配制好的基体合金 5 kg 加入石墨坩埚, 用感应炉加热(加热前需抽真空至 10 Pa 后, 充入 N_2 气至 10^5 Pa), 待合金熔化后过热 100℃, 保温 3 min 即开始喷射共沉积, 喷射共沉积的工艺参数见表 1。

表 1 试验采用的部分工艺参数

Table 1 Some parameters used in the study

Atomization pressure /MPa	Atomization gas	Superheat temperature /℃	Flight distance /mm	Metal delivery tube diameter /mm	Particle injection distance /mm	Acceleration pressure /MPa
2.6	N_2	100	390	3.0	170	1.1

沉积采用径向环缝式雾化器, 沉积基底为钢板, 沉积之后取下沉积毛坯在中心区取样观察

收修改稿, 初稿日期: 1998-10-27, 1997-12-11
教育部博士点专项基金资助项目 (9521302)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

金相组织。

1.3 显微组织观察及性能测试

沉积坯的致密化处理采用 410℃下热挤压工艺, 挤压比为 17∶1, 挤压成直径为 ϕ12 mm 的棒材, 热处理采用 T6 工艺; 力学性能在 Instron 电子拉伸试验机上测试, TEM 在 JEM-2000EX 透射电镜上观察。耐磨性能在哈工大自制的销盘式磨损实验机上进行, 对磨盘为 45# 钢 HRB95。

2 试验结果及分析

2.1 显微组织

图 1 为 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的沉积态的显微组织, 可见其沉积态晶粒细小约 15～20 μm, SiC$_P$ 分布较均匀, 但存在一定的孔隙。

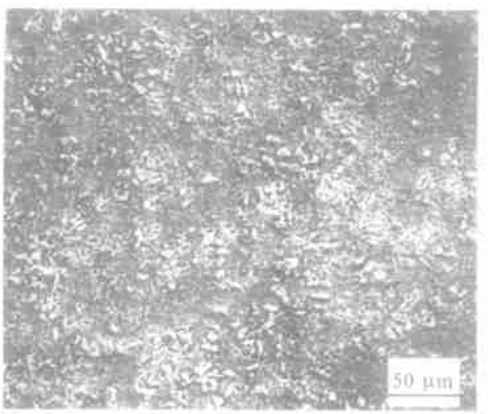

图 1 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的显微组织(沉积态)

Fig. 1 SEM photograph of Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ composite (deposition state)

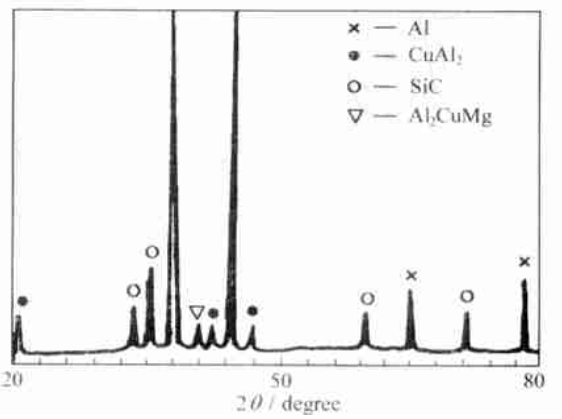

图 2 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料沉积态的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction results of Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ composite (deposition state)

2.2 X 射线衍射分析

图 2 为沉积态 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的 X 射线衍射图, 可见其中存在 α-Al 及 $CuAl_2$ 相及 SiC$_P$, 其它化合物含量极少。

2.3 TEM 分析

2.3.1 SiC 颗粒的结构及形貌

SiC 是一种典型的由密排层堆垛而形成的层状晶体, 硅原子和碳原子由共价键紧密结合在一起, 组成一层状单元, 两个层状单元的间距 d_1= 0.251 nm, 相应的倒易距离是 $\gamma^* = 11d_1$, 根据层的堆垛方式不同, 可以生成种类繁多的多型体, 最常见的多型体是 6H、15R、4H、21R 等, 迄今已发现的一百多种多型体大都可以看作是这些多型体衍生出来的[1]。由于 SiC 颗粒具有多型体, 所以研究 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料界面必须从 SiC 颗粒的结构开始。测试表明, 本实验中所用 SiC 颗粒为 6H 结构, 点阵常数 a= 0.30806 nm, c= 1.5117 nm。

2.3.2 沉积态及挤压态 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料的微观结构

通过 SEM 中的能谱分析及 X 射线衍射分析可知在喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料中存在 α-Al、SiC$_P$、$CuAl_2$ 及 Al_2CuMg 相, 而借助 TEM 及微区电子衍射又发现, 在该材料沉积态 α-Al 基体中存在着 GP 区及非晶, 图 3 为 GP 区及非晶形貌, 其 GP 区为典型的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Al-Cu 合金中析出的 GP 区, 而非晶外形为近球形, 上有不规则微坑, 尺寸约在 1.5 μm 左右, 常位于晶界处。在Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料中还发现存在一种超点阵(如图 4 所示), 初步分析认为此为氢或氧原子(按本工艺推断极有可能是氧原子)[2], 按一定规律, 固溶于 α-Al 面心立方晶体的四面体或八面体间隙中形成了有序固溶溶体所致, 此点阵极可能为类似资料[2]中所说的 Snocks 气团, 它对位错的移动起阻障及钉扎作用, 而比氢或氧原子在合金中以气孔形式存在要有利的多, 但由于有关该点阵方面的资料很贫乏, 故尚无法肯定, 这只是一种推断。

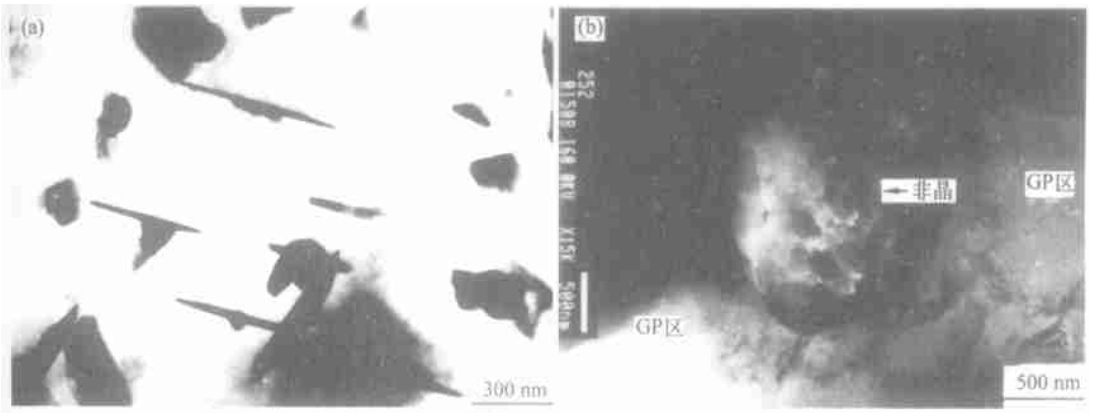

图 3　喷射共沉积Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$沉积态中的 (a) GP 区及 (b) 非晶形貌

Fig. 3　Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ composite produced by spray co-deposition (a) GP zone, (b) amorphous morphology

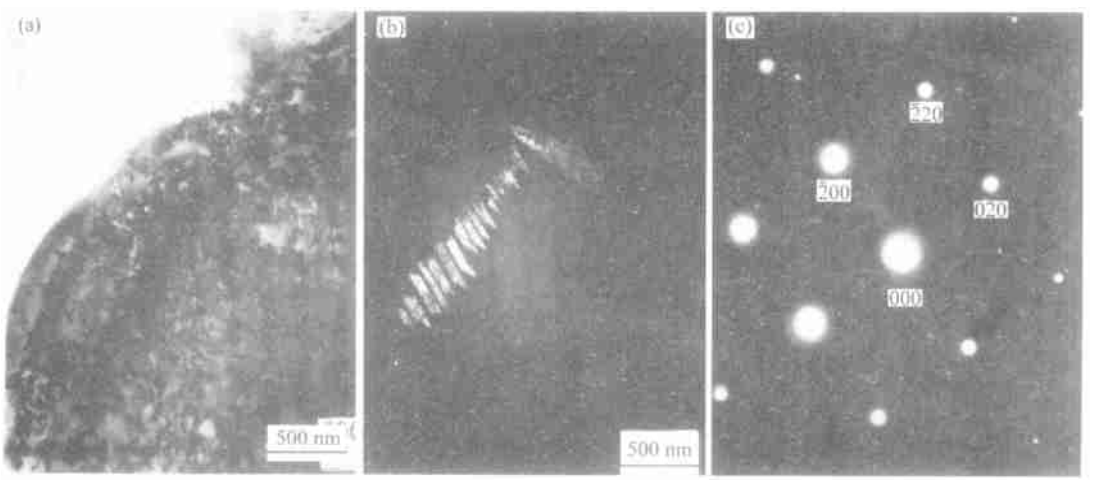

图 4　超点阵的(a) 明场相; (b) 暗场相; (c) [001]方向的电子衍射图

Fig. 4　Extra-lattice (a) DF, (b) BF, (c) the [001] zone electron diffraction pattern

利用 TEM 技术观察Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC$_P$ 复合材料挤压态组织发现, 在 SiC$_P$ 的尖角处出现了孪晶(因没有观察到孪晶界, 或应称之为畴), 图 5 为该孪晶的形貌及电子衍射图。分析认为, 该区位于 SiC$_P$ 尖角处, 在复合材料被挤压过程中受尖角剪切力的作用, 发生了如图 6 所示的孪生变形, 而使其产生了孪晶。因为一般说来, Al-4.7Cu-1.73Mg 合金的塑性很好, α-Al 基体为面心立方结构有很多滑移系, 一般不会取孪生的变形方式, 因该区位置特殊, 受硬质点 SiC$_P$ 的制约, 在滑移无法进行的情况下, 发生了孪生, 可以肯定, 这是挤压过程造成的而非

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

沉积态本身即固有。

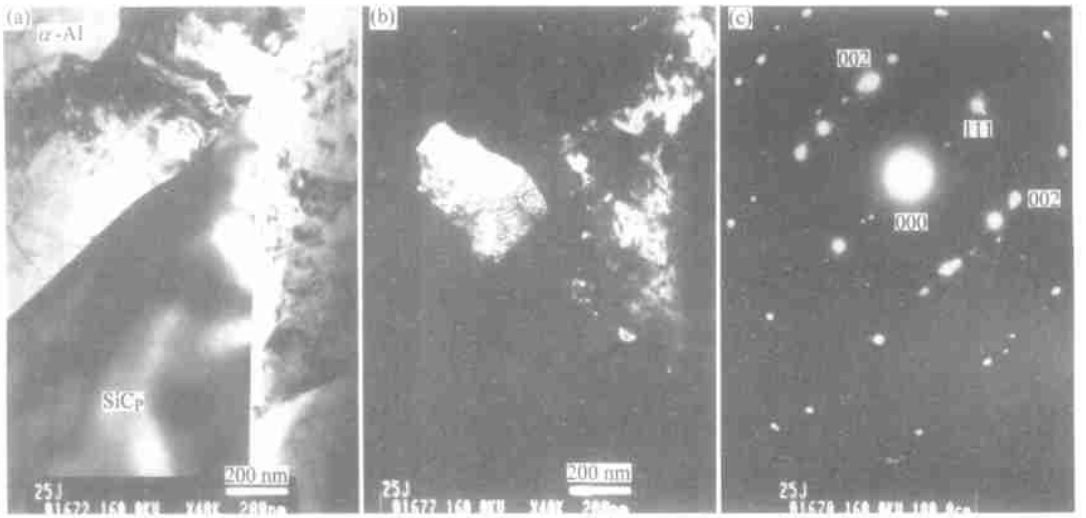

图 5 喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP 复合材料挤压态中孪晶的(a) 明场相、(b) 暗场相、(c) [001]方向电子衍射

Fig. 5 Twin crystal if Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP composite produced by spray co-deposition at extrude state

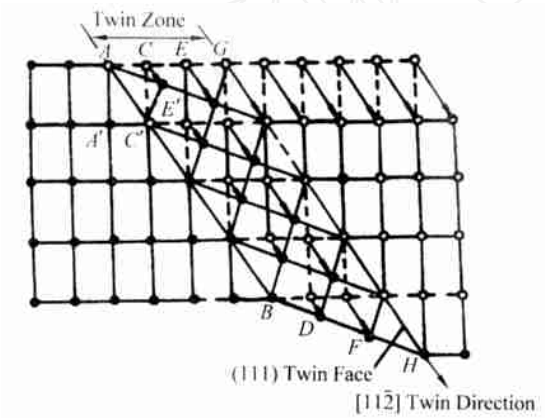

图 6 SiCP 尖角处的基体孪生变形示意图

Fig. 6 Schematic of twinborn distortion in matrix at SiCP angle

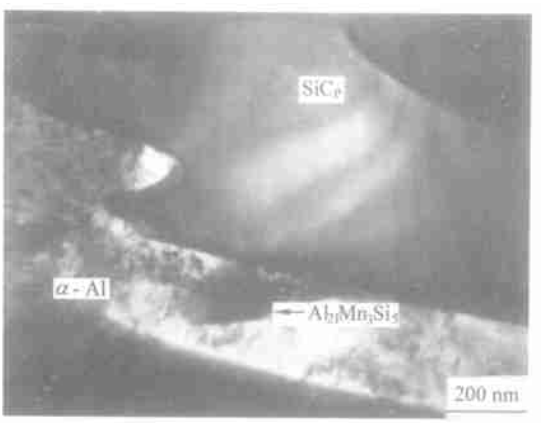

图 7 SiC 颗粒与基体界面处存在第三相的形貌

Fig. 7 Morphology of the third phase between SiCP and matrix interface

在喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP 复合材料挤压态中还发现界面处存在块状产物，该块状产物从 SiC 表面向基体中凸出，图 7 为该块状产物的形貌，图 8 为该块状产物[$\bar{1}$11]和[011]方向的电子衍射花样。标定和计算后得出，该块状产物为体心立方结构，晶格常数 a=1.26 nm，能谱分析表明该相富含 Al、Mn、Si 元素，因此确定该块状产物为 $Al_{12}Mn_3Si_5$ 相，分析认为，在喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP 复合材料沉积态中未发现该相，而只在挤压态的 SiCP 旁发现了该相，表明该相很可能是在挤压保温时析出的，此问题尚有待进一步研究。

2.3.3 SiC 颗粒 α-Al 基体的界面结构

对大量的 SiCP/α-Al 界面观察表明，SiCP/α-Al 界面光滑，无任何界面反应产物(如图 7 中所示)，但有极少量的 SiCP 周围有小孔隙(约几 nm～50 nm 不等)，如图 9(a)所示，普遍存在现象是界面处 α-Al 相内很多位错(如图 9(b)所示)，但未发现 SiCP/α-Al 之间存在位向关系，如

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

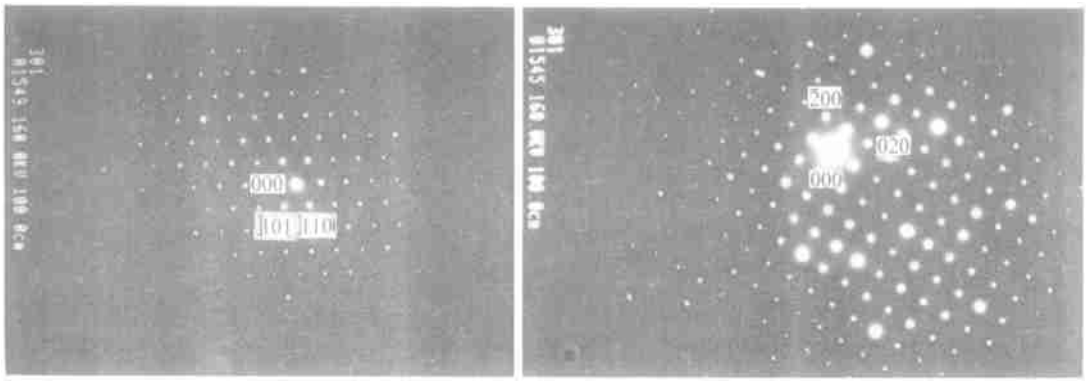

图 8　$Al_{21}Mn_3Si_5$ 相的电子衍射花样　(a) $[\bar{1}11]$; (b) [011]

Fig. 8　Electron diffraction pattern of $Al_{21}Mn_3Si_5$ phase (a) $[\bar{1}11]$ zone, (b) [011] zone

图 10 为 SiCP 与 α-Al 基体合成衍射花样, 可见此处 SiC 以高晶面指数作为终止面, 且 α-Al 与与 SiCP 的衍射斑点不重叠或平行, 所以 SiC 和 α-Al 之间仅为机械结合, 二相界面上可能有 Al 原子调整区域。这里需要注意的是, 在搅拌铸造法制备的颗粒增强铝基复合材料中有人发现 SiCP 与 α-Al 基体存在位向关系[3], 而本实验中没有发现这种关系, 分析认为这是因为喷射沉积属于快速凝固范畴, 界面上的原子来不及进行调整, 材料即已凝固, 因此 SiCP 与 α-Al 基体不存在位向关系。

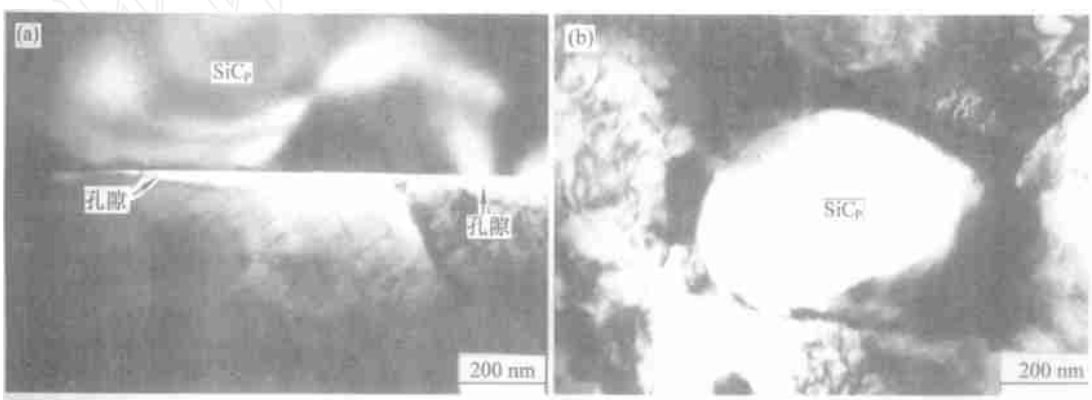

图 9　SiCP/α-Al 界面形貌　(a) 存在小孔隙; (b) 附近有位错塞积

Fig. 9　Morphology of SiCP/α-Al interface (a) porous, (b) dislocation

2.3.4　α-Al 与 $Al_{21}Mn_3Si_5$ 的界面结构

通过 TEM 观察, 仅在喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP 复合材料挤压态中发现过 $Al_{21}Mn_3Si_5$ 相, 而在沉积态中未发现此相, 如图 10 可见, 该相存在于 α-Al 及 SiCP 的界面上, 观察发现其只与 α-Al 基体有位向关系, 而与 SiCP 并无关系, 图 11 为 α-Al、$Al_{21}Mn_3Si_5$、SiCP 三相合成衍射花样, 经标定计算知: α-Al 基体与 $Al_{21}Mn_3Si_5$ 存在下述关系:

$$[013]_{\alpha\text{-}Al} // [113]_{Al_{21}Mn_3Si_5} \qquad (200)_{\alpha\text{-}Al} // (602)_{Al_{21}Mn_3Si_5}$$

但由于 $Al_{21}Mn_3Si_5$ 中的 Si 元素可能来源于 α-Al 基体中合金元素与 SiC 发生反应而获得, 所以该相位于 SiCP 及 α-Al 中间, 这方面未见报道, 这只是一种推测。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

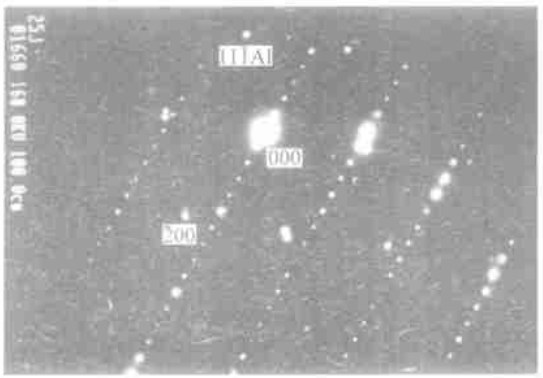

图 10 SiC_P 与 α-Al 基体合成衍射花样

Fig. 10 Electron diffraction of SiC_P/α-Al interface

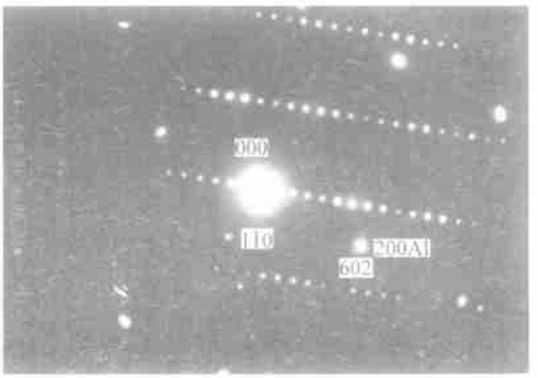

图 11 α-Al, $Al_{21}Mn_3Si_5$, SiC_P 三相合成衍射花样

Fig. 11 Electron diffraction of α-Al/$Al_{21}Mn_3Si_5$/SiC_P interface

2.4 力学性能及耐磨性能结果与分析

表 2 为采用喷射沉积工艺制备的复合材料的力学性能, 表 3 为该材料的耐磨性能, 从上述两表可以看出, 该材料的抗拉强度比基体略有提高, 但延伸率则大大降低, 弹性模量提高较大; 耐磨性能则大幅度提高。分析认为, 正如前面提到的那样大部分 SiC_P 与基体结合还是较紧密的, 因此起到了强化基体的作用, 使其弹性模量得到提高, 但有些 SiC_P 和基体之间有孔隙, 显然是拉伸时的裂纹源, 因此其强度和延伸率都不是很高, 而软基体上均匀分布着与基体结合较紧密的硬质点显然是极好的耐磨模式, 因此其耐磨性很高。

表 2 喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P 复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P composite produced by spray co-deposition

Alloy+ Reinforcement	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_b/MPa	δ/%	E/GPa	Process state
Al-4.7Cu-1.73Mg+ SiC_P	432	537	4.86	109.3	喷射沉积+ 挤压+ T6
Al-4.7Cu-1.73Mg	430	534	16.8	75	铸态+ T6

表 3 喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P 复合材料的耐磨性能

Table 3 Wear resistance of Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P composite produced by spray co-deposition

Alloy+ Reinforcement	Count of wear /mm^3	Rate of wear $\times 10^{-3}$/$mm^3 \cdot (km \cdot MPa)^{-1}$	Process state
Al-4.7Cu-1.73Mg+ SiC_P	0.01084	0.0096	喷射沉积+ 挤压+ T6
Al-4.7Cu-1.73Mg	2.43	2.15	铸态+ T6

3 结 论

(1) 喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P 复合材料中存在 GP 区、非晶及超点阵, SiC_P 与基体之间界面平直、干净无反应层。

(2) 挤压后的喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P 复合材料中存在孪晶, 极少数 SiC_P 与基体之间仍有孔隙存在这是其抗拉强度不高的主要原因。

(3) 喷射共沉积 Al-4.7Cu-1.73Mg/SiC_P 复合材料挤压态中大部分 SiC_P 与基体结合较好, 从而使其耐磨性能比基体大大提高。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

1 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨, 著. 电子衍射图在晶体学中的应用. 北京: 科学出版社, 1982. 383
2 Brandes E A, ed. Smithell's Metals Reference Book 6th. London: Butterworth's, 1983. 6～36
3 胡海明. SiCP/ZA22 复合材料组织结构、力学性能及凝固行为研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1995. 26

RESEARCH ON MICROSTRUCTURE AND INTERFACE STRUCTURE OF Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP METAL MATRIX COMPOSITES PRODUCED BY SPRAY CO-DEPOSITION

Zhang Shuying　Chen Yuyong　Shen Guangjun*　Cao Fuyang　Li Qingchun
(National Defense Precision Hot Processing Laboratory, Harbin Institute of Technology 150001)
(* South-east University, Central of Analyzing and Testing)

Abstract　In this paper, TEM technology was used to analyze the microstructure and interface structure of Al-4.7Cu-1.73Mg/SiCP composites produced by spray co-deposition; meanwhile, the mechanical properties and wear resistance ability of the materials were given.

Key words　spray co-deposition, particle reinforced, Al matrix composites, interface structure, properties

(上接第 16 页)

(4) 关于复合材料的试验评价, 没有像金属材料那样公共标准化, 现状是按各公司独自的规格进行材料特性评价、材料认定等一系列作业。为降低材料数据库整理的成本和缩短开发日程, 今后要寻求世界性协调体制下的标准化组织工作。

(5) 结构解析领域的最佳化手段处于实用化水平, 而整合了成本模型的机体形态最佳化程序等, 在为低成本化的自动设计方面尚处于着手阶段, 今后逐渐考虑也利用市售软件, 希望为实现自动设计而积极配合。为实用化, 必须积累材料数据, 还需要为达到设计容许值的标准化而努力。

(6) 在金属结构领域, 有关机体框架及主翼肋等类似的结构部件, 只要给出线图、载荷条件及物理约束条件, 就可自动生成制造图纸, 这种自动设计程序已经实用化。与此相反, 关于复合材料, 设计制造的自由度或者参数的数量很多, 自动设计尚未达到实用, 但设计开发成本和工时的削减效果很大, 是今后很有希望的领域。

(7) 复合材料结构件的模具设计及成型工艺开发现状, 主要是通过工具试验进行试验和修正。为适应复合材料扩大应用、大型复杂化或者为降低开发成本和缩短工时, 成型工艺的开发也需要引入科学的手段。特别以有希望的技术湿法工艺、纤维排放、电子束固化为主要对象, 建议进行RTM 树脂浸渍流动、热固性复合材料固化工艺、热塑性复合材料DC 的模型/模拟研究。

(8) 预固结(preconsolidate)层铺成型已经达到实用阶段, 而赋形困难是有待解决的课题。使用飞机用高性能树脂的便宜而易成型层板, 混纺纱及粉包覆丝束预浸料等柔软材料的出现, 为今后带来希望。日本也开发了独自有希望的热塑性树脂, 为更促进材料厂家与机体厂家的共同研究, 力求理顺关系。

(下转第 29 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net