

热处理及 SiC_p 表面改性对 60SiC_p/6061 复合材料性能的影响

杨 飞^{1,2} 阎峰云^{1,2} 江海霞^{2,3} 缪 欢^{2,3} 汪 洋²

(1.兰州理工大学有色金属先进加工与再利用省部级共建国家重点实验室;

2.兰州理工大学材料科学与工程学院;3.甘肃省有色金属及复合材料工程技术研究中心)

摘 要 采用直接电热法真空触变成形工艺制备体积分数为 60% 的 SiC_p 增强 6061 铝基复合材料,研究了固溶-时效处理对复合材料抗弯强度及硬度等力学性能的影响,探讨了 SiC_p 表面改性对复合材料微观组织和热膨胀性能的影响。研究表明,复合材料在 530 ℃×11 h 固溶、175 ℃×15 h 时效工艺下,获得最高的硬度和抗弯强度;高温氧化和搅拌酸洗能使 SiC_p 尖角产生钝化,提高增强颗粒在基体中分布的均匀性,使 SiC_p 与铝基界面结合得到改善,孔隙率减少,抗弯强度提高,热膨胀系数提高,且酸洗态性能优于相应氧化态性能。

关键词 6061 铝基复合材料;SiC_p;固溶时效;表面改性;力学性能

中图分类号 TG146.21;TB331

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2017.12.025

Effects of Heat Treatment and Surface Modification of SiC Particles on Properties of 60SiC_p/6061 Al Composites

Yang Fei^{1,2}, Yan Fengyun^{1,2}, Jiang Haixia^{2,3}, Miao Huan^{2,3}, Wang Yang²

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Ministry of Science and Technology, Lanzhou University of Technology;2.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology;3.Gansu Nonferrous & Composite Materials Engineering Technology Research Center)

Abstract: 60% SiC particles(volume fraction) reinforced 6061 aluminum alloy composites were fabricated by direct electro thermal vacuum forming process. The effects of solid solution and aging treatment on flexural strength and hardness of the composite prepared were investigated, and the optimized heat treatment process parameters were presented. The influences of surface modification of SiC particles on the mechanical properties of the composites were analyzed. The result reveal that with the solid solution, the mechanical properties of the composites can be improved, where the maximum hardness and flexural strength can be obtained at 530 ℃ for 1 h and aging at 175 ℃ for 15 h. Due to high temperature oxidation and mixing pickling pretreatment, SiC particles are passivated, which can improve uniformity of particle distribution in the matrix and improve the interfacial bonding of SiC particles and aluminum matrix interface, so the porosity is decreased, and the flexural strength and coefficient of thermal expansion are increased. In addition, the performance of the composites with SiC particle after pickling is better than that of the corresponding oxidation state.

Key Words: 6061 Aluminum Alloy Composites, SiC_p, Solid Solution and Aging Treatment, Surface Modification, Mechanical Properties

随着微电子器件向大容量、高性能、轻量化和小型化方向发展,微电子对封装材料提出越来越苛刻的要求,主要是封装、机械支持和散热等要求^[1,2]。传统封装金属材料如 Al、Cu 的热膨胀系数都较大,同器件匹配性能差,而 Fe-Ni 等合金热导率低、密度大,均存在一

定缺陷。高体积分数的 SiC_p 增强铝基复合材料因其具有低密度、低热膨胀系数、高强度和高热导率等优势,在大容量电子器件中的应用前景广阔^[3~5]。

目前,制备高体积分数颗粒增强铝基复合材料的方法主要有粉末冶金法和压力浸渗法,具有工艺繁琐及生

收稿日期:2017-06-25;修改稿收到日期:2017-08-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51564035,51061010);甘肃省重大科技专项资助项目(ZX1406)

第一作者简介:杨飞,男,1993 年出生,硕士研究生,兰州理工大学材料科学与工程学院,兰州(730050),电话:0931-2976688, E-mail: yangchenze93@163.com

产周期长等缺陷。压力浸渗法的 SiC_p 泡沫陶瓷与铝液的润湿性差,导致浸渗时间长,在高温下易生成杂质相和 Al₄C₃ 等脆性相^[6~10],这些问题均限制了其在 SiC_p/Al 复合材料方面的应用。本课题结合了粉末冶金和触变成形的技术特点,采用自主设计的直接电热法真空触变成形工艺及装备,制备出了 SiC_p 体积分数达 60% 的 6061 铝基复合材料。对 6061 铝合金固溶后时效处理,合金强度、硬度显著提高^[11],本课题通过对复合材料进行固溶时效处理,讨论不同时效时间对复合材料强度及硬度的影响,同时考察了颗粒表面改性对 60SiC_p/Al 复合材料的微观组织、热物理性能与力学性能的影响。

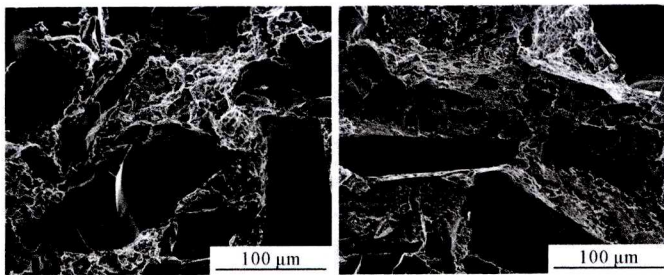
1 试验材料与方法

基体材料为 6061 铝合金粉末,平均粒径为 75 μm,其成分见表 1。增强颗粒为 α-SiC,呈不规则多棱角状,选用粒径为 5 μm 和 150 μm,其粒径配比为 0.5 : 9.5。

表 1 6061 铝合金的化学成分 %

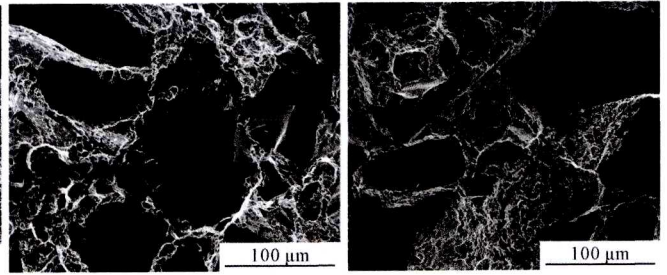
wt%							
Mg	Si	Fe	Ti	Zn	Mn	Cu	Al
0.8~1.2	0.4~0.8	0.7	0.15	0.25	0.04~0.35	0.15~0.4	余量

把 SiC_p 置于真空干燥箱中在 200 ℃ 加热 2 h,除去表面水分;再氧化处理:置于箱式电阻炉中 1 100 ℃ × 4 h;酸洗态处理:在 10% 氢氟酸中酸洗搅拌 1 h,静置过滤后烘干^[9]。将处理过的 SiC_p 按粒径配比与铝粉混合后放入行星磨磨机中混料 1 h。然后将复合粉体放入石墨模具中烧结成形。其过程分为预压密实、持续升温、加压成形、保压冷却 4 个步骤。试验用成形压力为 40 MPa,烧结温度为 600 ℃,保压时间为 4 min,最终制得试样尺寸为 φ200 mm × 15 mm。将所制备的复合材料试样在 530 ℃ × 1 h 固溶,室温水淬后在 175 ℃ 下进行人工时效,保温时间分别为 5、10、15、20 h。



(a) 5 h

(b) 10 h



(c) 15 h

(d) 20 h

图 3 530 ℃ × 1 h 固溶后在 175 ℃ 下时效不同时间 SiC_p/Al 复合材料的断口形貌

时的抗弯强度最大。

2.2 表面改性对颗粒形貌的影响

图 4 为不同表面处理条件下的 SiC_p 形貌。原始态 SiC_p 边角多而尖锐,同时表面杂质较多(见图 4a),氧化处理过的 SiC_p 相较原始态表面洁净,尖角处得到明显钝化,使颗粒整体更加圆润(见图 4b)。因为高温氧化

2 试验结果与分析

2.1 时效时间对复合材料力学性能的影响

选择原始态 SiC_p/6061 铝基复合材料进行固溶时效处理。图 1 和图 2 分别为复合材料硬度和抗弯强度随时效时间变化的曲线。可以看出,复合材料硬度和抗弯强度均显示随时间先增大后减小,在时效 15 h 时达到最大值,硬度(HB)和抗弯强度分别由未处理时的 130 和 187.45 MPa 增至 219.8 和 232.81 MPa,随后开始出现过时效现象。所不同的是硬度的增大速度要略快于抗弯强度的增大速度。原因可能是在时效初期复合材料基体中强化相 Mg₂Si 的析出量较小时对硬度的贡献值较显著,当 Mg₂Si 的析出量随时效时间延长,析出相达到一定的数量后,才对抗弯强度的提高起显著作用。当时效时间继续延长,强化相粗化和在晶界处聚集^[12],使材料的硬度和强度下降。

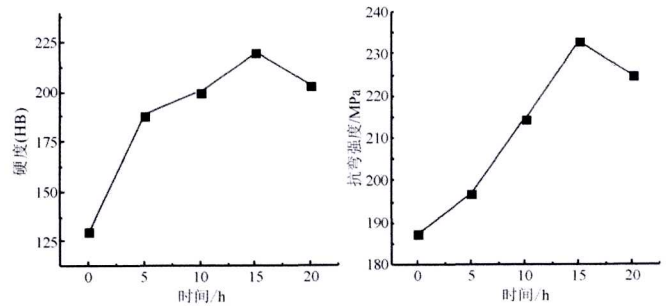
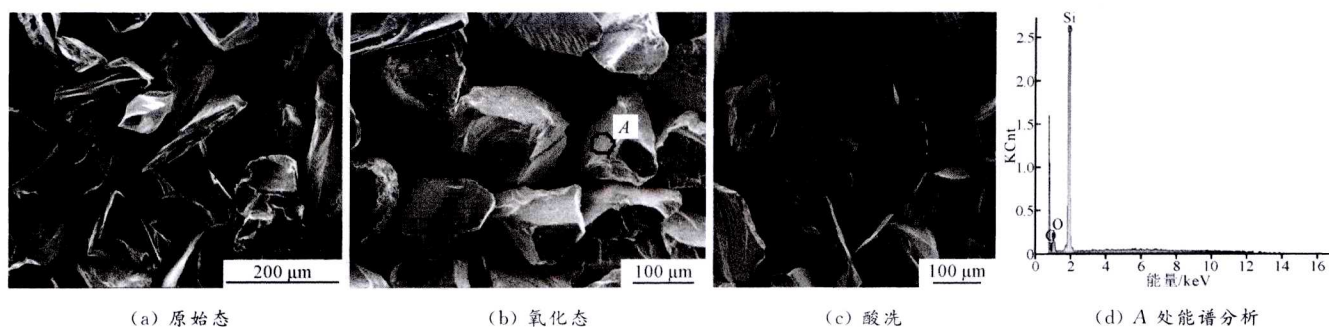


图 1 不同时效时间的硬度值 图 2 不同时效时间的抗弯强度

图 3 为复合材料在不同时效时间下的断口形貌。从图 3 看出,经时效处理后复合材料的断口形貌多以颗粒的断裂为主,断口层次不齐且有撕裂的痕迹,表明经时效处理后颗粒的断裂比未处理状态下颗粒的断裂要困难,图 3c 中基体铝合金表面出现了许多撕裂纹理,此

时颗粒尖角处的表面能相对较高,氧化反应优先从尖角开始发生,且氧化时间越长,棱角处的钝化效果越明显。从图 4d 看出,表面元素为 Si 和 O,且 C 含量为 0,可以确定颗粒表面形成了一层致密的 SiO₂ 薄膜,氧化膜覆盖比较均匀^[13,14]。酸洗搅拌处理过的 SiC_p 尖角处有所钝化,表面干净且平直,从图 4c 可以看出, SiC_p 表面因

图4 不同表面处理条件下的SiC_p颗粒形貌

HF刻蚀而出现锯齿状,实现了颗粒表面的粗化。

2.3 复合材料界面特征

图5为SiC_p经不同预处理工艺下复合材料的表面微观组织形貌。未处理SiC_p与铝基界面结合处杂质较多(见图5a),原始SiC_p是由石英砂、石油焦、木屑等原料通过电阻炉高温冶炼而成的SiC结晶块经粉碎制成,表面存在一定的杂质相和Si⁴⁺等化合价不饱和离子, Si⁴⁺离子易吸附气体,热压烧结时阻碍SiC_p与铝熔体的接触,导致界面结合处存在一定的孔洞和间隙。由图5b可见, SiC_p经高温氧化处理后制出的复合材料界面结合致密、平滑、孔隙少,颗粒尖角处得到明显钝化,高

温氧化不仅可以消除颗粒棱角使之变得圆润,同时可以去除颗粒表面附着的有机杂质。SiC_p经高温氧化反应,在颗粒表面生成一层致密的SiO₂薄膜,起到隔离SiC_p和铝液的作用,改善颗粒和铝液的润湿性,降低颗粒表面气体的化学吸附,促进了热压过程中铝液在SiC_p间隙间的浸渗、流动,故界面结合良好,孔隙较少。SiC_p经酸洗处理的复合材料颗粒表面洁净,界面结合良好,无明显孔隙和杂质的生成(见图5c)。综合对比分析,氧化态和酸洗态SiC_p均匀分布在6061铝基中,粒径5 μm的SiC_p均匀分布在100 μm的SiC_p与Al基之间,复合材料组织较原始态SiC_p/Al均匀且致密。

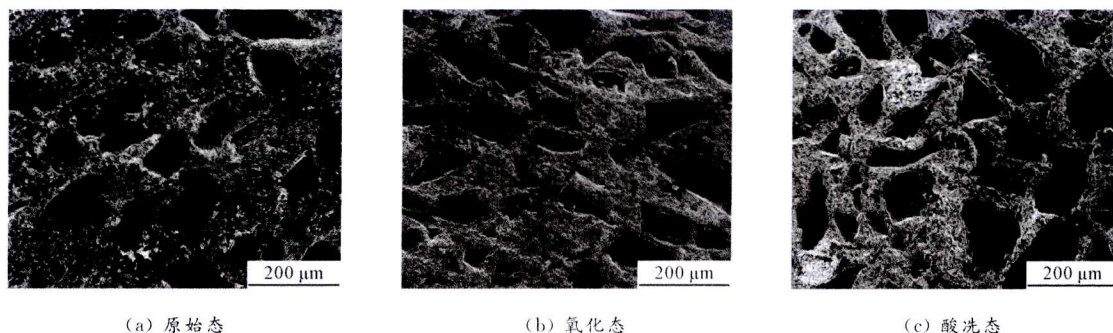
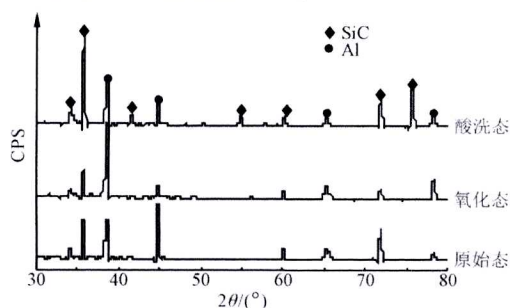
图5 不同SiC_p预处理工艺下的SiC_p/Al复合材料显微组织

图6为不同SiC_p预处理工艺下SiC_p/Al复合材料的XRD图。可以看出,3种处理SiC_p的方法所制备的复合材料中均仅含SiC和α-Al没有发现其他物相,这和文献[14]中会出现Al₄C₃等物相有所不同,这说明本制备方法是在短时间内完成的,其他物相的生成没有足够的反应时间,或者反应生成Al₄C₃的量极少,设备难以检测,对复合材料性能影响不大。

图6 不同SiC_p预处理工艺下SiC_p/Al复合材料XRD图

2.4 复合材料抗弯强度及断面形貌特征

考察复合材料的抗弯强度,发现复合材料的抗弯强度与其增强体形貌、颗粒分布及界面结合状态有很大关系。原始态SiC_p复合材料抗弯强度为170 MPa,高温氧化态SiC_p为195 MPa,酸洗态SiC_p达到了250 MPa。图7为复合材料的弯折断口形貌。由图7a可知,原始态SiC_p增强的复合材料界面结合处有许多孔洞和空隙,大粒径SiC_p在断裂过程中发生了剥落,表现为增强相从基体中直接拔出,表面具有较多的裸露SiC_p,界面结合状态不好。而氧化态的和酸洗态的复合材料断口组织致密(见图7b和图7c),孔洞和空隙明显减少,铝合金基体呈现塑性变形的特点,撕裂棱上有韧窝的产生且形状规则, SiC_p经表面改性后与铝基界面结合性较好,断裂时载荷由基体向增强体传递,断口主要为大尺寸的SiC_p穿晶解理的脆性断裂,这主要是因为颗粒尺寸较大难以与基体材料协同变形,抗弯过程中

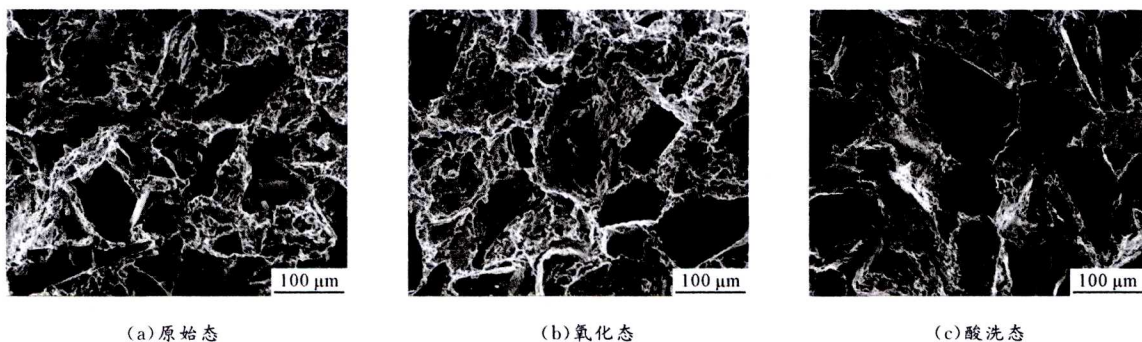


图 7 不同 SiC_p 预处理工艺下的 SiC_p/Al 复合材料弯折断口形貌

易产生应力集中。

2.5 复合材料热膨胀性能分析

热膨胀过程中材料内部会应力分布复杂,反过来这些复杂分布的应力又会对材料进一步的热膨胀产生约束和抑制,使基体材料发生一定的弹塑性变形,因此对复合材料的热膨胀行为的研究较为困难。本课题以颗粒粒径为 150 μm 和 5 μm 的 SiC,制成体积分数为 60% SiC_p 的 SiC_p/6061Al 复合材料,取温度区间 100~250 °C 测试线膨胀系数,对比分析了 SiC_p 预处理工艺对复合材料热膨胀性能的影响,见图 8。

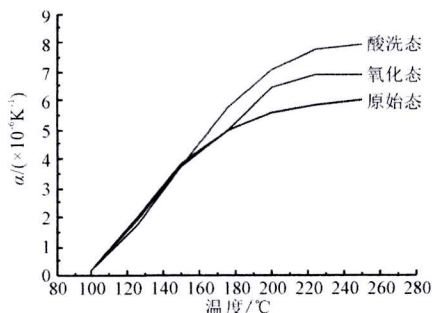


图 8 SiC_p 不同预处理工艺对 SiC_p/Al 复合材料热膨胀系数的影响

在制备复合材料时由于各组元热膨胀系数不同,热压烧结后冷却至室温的过程中,复合材料内部产生巨大应力,基体中存在残余拉应力, SiC_p 增强相中存在残余压应力,对材料热膨胀性能产生影响。另外, SiC_p 与铝基体之间因润湿性差,铝液不能完全渗透到增强相之间,导致材料界面结合处产生微孔。当温度升高时,铝基的体积膨胀被微孔吸收,实测时复合材料的热膨胀系数会低于理论值,且微孔越多,所测得的热膨胀系数越低^[15~17]。

通过阿基米德排水法测得原始态 SiC_p 增强 6061Al 复合材料密度为 2.70 g/cm³,对应氧化态复合材料密度为 2.76 g/cm³,酸洗态为 2.84 g/cm³,致密度分别提高了 2.2% 和 5.2%,可以看出 SiC_p 表面改性可明显提高复合材料致密度,这与颗粒预处理对复合材料热膨胀性能影响相匹配。

3 结 论

(1)通过直接电热法触变成形制出的原始态复合材

料,材料抗弯强度达到 187.45 MPa,硬度(HB)为 130,热膨胀系数为 $6.023 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

(2)530 °C 固溶处理+175 °C 时效处理能有效消除 60SiC_p/6061 铝基复合材料内部残余应力,提高其强度和硬度,时效 15 h 时性能最佳,抗弯强度相较未处理态提高了 24.2%,达到了 232.81 MPa,硬度(HB)提高了 69% 达到了 219.8。

(3)高温氧化和酸洗搅拌 SiC_p 能有效改善颗粒表面形貌,制得 60SiC_p/6061 铝基复合材料界面结合良好,与原始态相比,氧化态和酸洗态抗弯强度分别提高了 14.7% 和 47.1%;致密度分别提高了 2.2% 和 5.2%,酸洗性能更佳。

参 考 文 献

- [1] ZHU X M, YU J K, WANG X Y. Microstructure and properties of Al/Si/SiC composites for electronic packaging[J]. Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 2012, 22(7): 1 686-1 692.
- [2] OMYMA E K, FATHY A. Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites[J]. Materials and Design, 2014, 54: 348-353.
- [3] GERMAN R M, HENS K F, JOHNSON J L. Powder metallurgy processing of thermal management materials for microelectronic applications[J]. Int. J. Powder Metall., 1994, 30: 205-214.
- [4] CHUNG D L. Materials for thermal conduction[J]. Appl. Therm. Eng., 2001, 21(16): 1 593-1 605.
- [5] HYO S L, KYUNG Y K, SOON H H. Fabrication process and thermal properties of SiC/Al metal matrix composites for electronic packaging applications[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 6 231-6 236.
- [6] LAI S W, CHUNG D L. Fabrication of particulate aluminium-matrix composites by liquid metal infiltration[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 3 128-3 150.
- [7] 张强, 修子扬, 宋美惠, 等. 电子封装用 SiC_p/Al 复合材料的组织与性能[J]. 功能材料, 2004, 35(S1): 1 073-1 076.
- [8] LEE J C, LEE J I, LEE H I. Methodologies to observe and characterize interfacial reaction products in (Al₂O₃)_p/Al and SiC_p/Al composites using SEM, XRD, TEM[J]. Scripta Materialia, 1996, 35 (6): 721-726.
- [9] LEE J C, LEE J I, LEE H I. Observation of three-dimensional interfacial morphologies in SiC_p/Al composites and its characterization[J]. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15: 1 539-1 542.

AZ31B 镁合金表面 Al-80Mg₃Sb₂ 涂层的腐蚀磨损性能

韩婷婷 龙 威 周小平

(湖北工业大学材料与化学工程学院, 绿色轻工材料湖北省重点实验室)

摘 要 采用热喷涂技术,在 AZ31B 表面制备 Al-80Mg₃Sb₂ 复相涂层。采用 XRD、SEM、电化学工作站和电化学腐蚀磨损试验仪对涂层进行物相、微观组织、极化曲线和腐蚀磨损性能的测试。结果表明,涂层主要物相为 Mg₃Sb₂ 和 Al,组织均匀,自腐蚀电位为 -0.98 V,自腐蚀电流密度为 $0.048 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$;磨损腐蚀时,AZ31B 的开路电位始终为一条直线;而涂层开路电位则是加载后下降,卸载后上升;在往复磨损的一个周期内(约 0.008 s),AZ31B 和涂层的开路电位都呈微“W”形;涂层的平均摩擦因数(0.10)小于 AZ31B 的(0.14)。

关键词 AZ31B 镁合金;Al-80Mg₃Sb₂ 涂层;极化曲线;磨损腐蚀

中图分类号 TG146.22

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2017.12.026

Tribocorrosion of Al-80Mg₃Sb₂ Composite Coating on AZ31B Magnesium Alloy

Han Tingting, Long Wei, Zhou Xiaoping

(Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry,

College of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology)

Abstract: Al-80Mg₃Sb₂ composite coating was prepared on the surface of magnesium alloy AZ31B by thermal spraying. XRD, electro-chemical experiment and SEM, electrochemical corrosion tribometer were employed to analyze the phase composition, microstructure, polarization curves and corrosion resistance under abrasion condition of the coating. The results reveal that the main phases are composed of Al and Mg₃Sb₂ with uniform distribution in the coating. The free corrosion potential of the coating is -0.98 V, and the free corrosion current density reaches $0.048 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. In tribocorrosion test, the open circuit potential of AZ31B keeps always constant, however, the open circuit potential of coating is decreased with loading then increased with unloading. The open circuit potential of AZ31B and coating presents micro “W” shape in a reciprocating wear period (about 0.008 s). In addition, the average frictional coefficient of the AZ31B and coating reaches about 0.10 and about 0.14, respectively.

Key Words: AZ31B Magnesium Alloy, Al-80Mg₃Sb₂ Coating, Polarization Curve, Tribocorrosion

收稿日期:2017-07-26;修改稿收到日期:2017-08-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51171062)

第一作者简介:韩婷婷,女,1991 年出生,硕士研究生,湖北工业大学材料与化学工程学院,武汉(430068),电话:13294186742,E-mail:1670906077@qq.com

通信作者:周小平,男,1963 年出生,教授,湖北工业大学材料与化学工程学院,武汉(430068),电话:13476114713,E-mail:zxp_zhn@163.com

- [10] 刘心丹.直热法粉末触变成形 SiC_p/Al 复合材料的工艺及性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2016.
- [11] 陈剑虹,李明娥,余江瑞,等.热处理工艺对 6061 铝合金显微组织及力学性能的影响[J].兰州理工大学学报,2010,36(2):15-17.
- [12] WANG D M, ZHENG Z X, JUN L V, et al. Enhanced thermal conductive 3D-SiC/Al-Si-Mg interpenetrating composites fabricated by pressureless infiltration[J]. Ceramics International, 2017, 43:1 755-1 761.
- [13] LEE J C, AHN J P, SHI Z L. Modification of the interface in SiC/Al composites[J]. Metallurgical and Materials Transaction, 2000, A31:2 361-2 368.
- [14] LIU P, WANG A Q, XIE J P, et al. Characterization and evaluation of interface in SiC_p/2024 Al composite[J]. Trans. Nonferr. Met. Soc. China, 2015, 25:1 410-1 418.
- [15] ELOMARI S, SKIBO M D, SUNDARRAJAN A, et al. Thermal expansion behavior of particulate metal-matrix composites[J]. Composites Science Technology, 1998, 58:369-376.
- [16] HANADA K, MATSUZAKI K, SANO T. Thermal properties of diamond particle-dispersed Cu composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153-154:514-518.
- [17] CHIEN C W, LEE S L, LIN J C, et al. Effect of Sip size and volume fraction on properties of Al/Si_p composites[J]. Materials Letters, 2002, 52:334-341.

(编辑:刘卫)