

溶解法测定铝基复合材料中碳化硅 增强体体积含量

姚强, 王琼, 王燕, 吴齐伟, 路通, 朱宇宏

(江苏省产品质量监督检验研究院, 江苏南京 210007)

摘要:对于金相显微镜下难以区分增强体和基体组织的铝基复合材料而言, 国家标准方法 GB/T 32496—2016 难以准确测量铝基复合材料中的增强体体积含量。实验以 HCl(1+1)、HF 和 H₂O₂ 为溶解液消解铝基体, 再采用砂芯坩埚和滤纸两种方法收集 SiC, 采用溶解法测定铝基复合材料中 SiC 增强体体积含量。实验探讨了溶解液对 SiC 增强体的腐蚀行为。结果表明: 依次加入 10~20 mL HCl(1+1)、3~5 mL HF 和 3~6 mL H₂O₂ 可将 Al 基体组织溶解完全。精密度试验表明, 待测 SiC 体积分数的相对标准偏差(RSD)均不大于 0.1%(n=9), 能满足铝基复合材料中 SiC 体积分数的检测要求。相比砂芯坩埚抽滤法, 滤纸法较经济且结果稳定。推荐采用滤纸法进行铝基复合材料中 SiC 体积分数的测试。采用滤纸法分析铝基复合材料样品, 测定值与理论值吻合良好。

关键词:溶解法; 铝基复合材料; 碳化硅; 增强体; 体积分数

文献标志码:A **文章编号:**1000-7571(2018)04-0027-05

金属基复合材料是近年来迅速发展起来的一种新材料, 是我国战略性新兴产业重点产品目录产品, 也是我国现阶段重点发展的行业。铝基复合材料是金属基复合材料中应用最广泛的一种, 在航空航天、汽车、电子等工业领域具有十分广泛的应用前景^[1-10]。对金属基复合材料而言, 增强体体积分数是一个重要的参数, 它直接影响复合材料的性能。

目前, 测定金属基复合材料中增强体体积分数的经典方法是采用国家标准 GB/T 32496—2016《金属基复合材料增强体体积分数试验方法 图像分析法》所规定的方法。该方法适用于增强体粒径大于 1 μm 的颗粒增强或直径大于 1 μm 的单向连续纤维增强金属基复合材料中的颗粒或纤维体积分数测定。GB/T 32496—2016 中规定的方法是以金相法为基础, 依据体视学原理, 通过测量增强体的面积比推导出体积分数。该标准使用的前提条件是在金相显微镜下须清晰区分出增强体和基体组织的边界, 以便通过图像分析软件统计增强体的面积比, 这对试样的制备提出了较高的要求。由

于铝基复合材料的基体用材牌号较多, 部分牌号的基体组织在金相显微镜下与增强体较难区分, 导致无法准确地测出增强体的面积比。另外, 对于 SiC 体积分数超过 50% 的铝基复合材料而言, 采用 GB/T 32496—2016 方法较难准确测量 SiC 体积分数。魏勤等^[11-12]在采用内耗法研究 SiC 颗粒增强铝基复合材料阻尼性能的基础上, 提出一种用超声波探伤仪测定材料超声衰减系数确定铝基复合材料中 SiC 体积分数的方法。该方法与传统的金相法相比具有简单快捷的优点, 但由于复合材料的组成和结构比较复杂, 该方法难以推广应用。除了图像分析法和超声法之外, 溶解基体法也可用于测定金属基复合材料中增强体的体积分数。溶解基体法的基本原理是选择易溶解金属基复合材料基体但不易侵蚀增强体的溶解液溶解基体, 收集增强体并称重, 根据质量-体积转换公式计算待测增强体体积分数。本文以 SiC 颗粒增强铝基复合材料为研究对象, 采用溶解基体法测定 SiC 增强体的体积分数, 以便探索一种操作简便、准确度高, 能作为 GB/T 32496—2016 国家标准测试方法的补充方法。

收稿日期:2017-08-24

基金项目:江苏省质量技术监督局科技项目(KJ133801)

作者简介:姚强(1981—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事金属材料理化测试技术研究; E-mail: yaoqiangjszj@163.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AL204 分析天平(梅特勒托利多有限公司); Quantax 200 XFlash6 能谱仪(德国布鲁克仪器有限公司); 马弗炉; 砂芯坩埚; 陶瓷坩埚; 定量滤纸; 盐酸(分析纯); 氢氟酸(分析纯); 硼酸(分析纯); 质量分数 30% 的过氧化氢(分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 坩埚预处理

将洗净的陶瓷坩埚置于 800 °C 马弗炉中灼烧至恒重后, 置于干燥器中备用。将洗净的砂芯坩埚置于 150 °C 鼓风干燥箱中干燥至恒重后, 置于干燥器中备用。

1.2.2 基体溶解

称取 SiC 颗粒(平均尺寸不小于 5 μm) 增强铝基复合材料屑状试样, 精确至 0.0001 g。将试样置于聚四氟乙烯烧杯中, 先后加入 HCl(1+1)、HF 和 H₂O₂, 盖上表面皿, 低温加热至基体完全溶解, 确认基体溶解反应结束 30 min 后取下烧杯, 先后向烧杯中加入足量饱和硼酸溶液和 100 mL 蒸馏水, 冷却至室温。对于采用滤纸过滤收集 SiC 沉淀的方法, 可不加入饱和硼酸溶液。

1.2.3 增强体收集

本研究采用两种不同的增强体收集方法, 具体方案如下。

方法 1: 用已恒重的砂芯坩埚抽滤 SiC 沉淀, 彻底洗净烧杯, 用蒸馏水洗涤沉淀, 之后用丙酮洗净。将表面皿盖在回收洗净沉淀后的砂芯坩埚上, 在 150 °C 的干燥箱内干燥 2 h。取出砂芯坩埚, 移入干燥器中冷却至室温, 称重, 结果精确到 0.1 mg。重复干燥至恒重。

方法 2: 用慢速定量滤纸过滤 SiC 沉淀, 彻底洗净烧杯, 用蒸馏水充分洗涤沉淀, 把沉淀和滤纸放入已恒重的陶瓷坩埚中, 在 500 °C 以下灰化完全后, 移入 800 °C 马弗炉中灼烧 2 h。取出陶瓷坩埚, 放入干燥器中冷却至室温, 称重, 结果精确到 0.1 mg。重复灼烧至恒重。

1.2.4 体积含量换算

按公式(1)计算碳化硅的体积含量 V_v (%):

$$V_v = \frac{\rho_s}{\rho_r} \times \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: V_v 为碳化硅的体积含量, %; ρ_r 为碳化硅的密度, kg/m³; ρ_s 为铝基复合材料试样的密度, kg/m³;

m_0 为铝基复合材料试样的质量, kg; m_1 为砂芯坩埚的质量, kg; m_2 为过滤后含增强体的砂芯坩埚的质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 称样量

铝基复合材料中 SiC 颗粒添加的体积含量一般在 5%~75% 之间。因此, 对于含不同 SiC 体积含量的铝基复合材料试样, 其称样量也不同。通过试验确定称样量范围如下: SiC 体积含量在 1%~5% 时, 称样量为 1 g; 体积含量在 5%~30% 时, 称样量为 0.3~0.5 g; 体积含量大于 30% 时, 称样量为 0.1~0.2 g。

2.2 基体溶解试验

铝基复合材料样品基体溶解的关键点在于选取合适的铝基体溶解液。铝及铝合金化学分析方法(GB/T 20975)系列标准中提及多种铝合金溶解液, 如 HCl 和 H₂O₂、H₂SO₄ 和 H₂O₂、HCl 和 HNO₃、NaOH 等。本文采用 HCl、HF 和 H₂O₂ 来溶解铝基复合材料中的铝合金基体。在样品消解过程中, 如单次加入 HCl 过多, 则会导致溶解反应剧烈, 发生飞溅, 直接影响后续测量结果。通过试验, 最优的基体溶解方案确定为: 分次加入 10~20 mL HCl(1+1), 待剧烈反应停止后再滴加 3~5 mL HF, 待剧烈反应停止后再滴加 3~6 mL H₂O₂, 缓慢加热至基体完全溶解, 煮沸分解过量的 H₂O₂, 冷却。

2.3 SiC 收集试验

分别采用砂芯坩埚和慢速定量滤纸来进行 SiC 的收集。砂芯坩埚是配合抽滤方法开展, 所需收集时间较滤纸法短。需要指出的是, 收集过程中最重要的步骤是 SiC 颗粒的清洗。收集的 SiC 颗粒的形貌见图 1。采用能谱仪对 SiC 颗粒进行成分分析表明: SiC 颗粒表面不含 Al 元素, 这说明基体溶解很彻底。试验结果还表明: 如果 SiC 颗粒清洗不彻底,

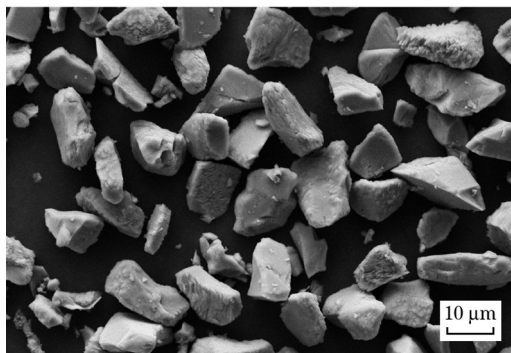


图 1 SiC 形貌图

Fig. 1 Morphology of SiC

将最终导致试验结果偏大。相比砂芯坩埚法,清洗过程对滤纸法尤为重要,对 SiC 和滤纸清洗不彻底,将带来 30% 以上的试验误差。

2.4 空白试验

对两种不同的增强体收集方法进行空白试验,结果表明空白值可忽略不计。需要指出的是,新砂芯坩埚在使用前的清洗过程对空白值影响较大,如坩埚清洗不干净,则会引入较大误差。

2.5 SiC 腐蚀试验

采用 SiC 标样 ZBN432 进行 SiC 腐蚀试验,以确定溶解液(HCl(1+1)、HF 和 H₂O₂)是否对 SiC 产生腐蚀,试验数据见表 1。表 1 试验结果表明溶解液对 SiC 颗粒没有明显的腐蚀现象。

表 1 SiC 腐蚀试验
Table 1 SiC corrosion test

试验序号 Test No.	腐蚀前 SiC 质量 SiC mass before corrosion/g	腐蚀后 SiC 质量 SiC mass after corrosion/g
1	0.2949	0.2945
2	0.2945	0.2938
3	0.2942	0.2936

2.6 精密度试验

按照制定的两种试验方法,对同一铝基复合材料试样在相同条件下分别连续测定 9 次,并求出 SiC 体积分数的平均值和相对标准偏差(RSD),计算结果见表 2。从表 2 可知:SiC 体积分数的相对标

表 2 按照不同方法测定铝基复合材料体积分数的精密度试验结果

Table 2 Precision results of volume fraction of aluminum matrix composites by different method

方法 Method	测定值 Found V _r /%	平均值 Average V _r /%	相对标准偏差 RSD/%
1	12.24,12.47,12.39,12.36,12.54,12.49,12.29,12.49,12.38	12.41	0.10
2	12.47,12.45,12.47,12.39,12.52,12.49,12.39,12.38,12.36	12.44	0.06

准偏差为 0.06%~0.10% 之间,表明两种试验方法稳定性均良好,能满足铝基复合材料中 SiC 体积分数的检测要求。综合比较方法 1 和方法 2 可知:方法 1 较方法 2 耗时略短;由于方法 1 需抽滤装置且砂芯坩埚无法重复使用,造成了试验成本较方法 2 高。因此,推荐采用方法 2 进行铝基复合材料的 SiC 体积分数测试。

3 样品分析

采用滤纸法(方法 2),对铝基复合材料样品 1#、2# 和 3# 中的 SiC 体积分数进行测定。将检测结果与研制单位提供的理论值进行比较,结果见表 3。从

表 3 可见:测定值和理论值吻合良好,符合实际生产中铝基复合材料体积分数的分析要求。

4 结语

本文采用基体溶解法准确测定了铝基复合材料中 SiC 增强体的体积分数。该方法弥补了国家标准 GB/T 32496—2016 中规定检测方法的不足,实现了在金相显微镜下难以区分增强体和基体组织的铝基复合材料中增强体体积分数的准确测定。试验结果表明:采用 HCl(1+1)、HF 和 H₂O₂ 溶液能完全溶解铝基体。过滤后 SiC 颗粒的清洗过程直接决定了试验结果的准确性。相比砂芯坩埚抽滤法,滤纸法较经济且结果较稳定。因此,推荐采用滤纸法进行铝基复合材料中 SiC 体积分数的测试。

参考文献:

- [1] 王祝堂.汽车铝基复合材料的制备与性能[J].轻合金加工技术,2012,40(1):1-11.
WANG Zhu-tang.Manufacture and performances of aluminum matrix composites used for automobile[J].Light Alloy Fabrication Technology,2012,40(1):1-11.
- [2] 曾星华,徐润,谭占秋,等.先进铝基复合材料研究的新进展[J].中国材料进展,2015,34(6):417-424.

表 3 铝基复合材料样品的体积分数分析结果
Table 3 Determination results of volume fraction of aluminum matrix composites

样品编号 Sample No.	SiC 尺寸 SiC size/ μm	项目 Item	体积分数 Volume fraction/%
1#	10	理论值	12.50
		测定值	12.44
2#	15	理论值	14.59
		测定值	14.62
3#	60	理论值	60.00
		测定值	59.87

- ZENG Xing-hua, XU Run, TAN Zhan-qi, et al. Progress of advanced aluminum matrix composites research[J]. Materials China, 2015, 34(6): 417-424.
- [3] 郑喜军, 米国发. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料的研究现状及发展趋势[J]. 材料热处理技术, 2011, 40(12): 92-96.
- ZHENG Xi-jun, MI Guo-fa. Research status and development trend of SiCp/Al composite[J]. Material & Heat Treatment, 2011, 40(12): 92-96.
- [4] 尧利鹏, 王爱琴, 谢敬佩, 等. 铝基复合材料在汽车领域的应用研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(2): 44-48.
- YAN Li-peng, WANG Ai-qin, XIE Jing-pei, et al. Research progress on application of aluminum-based composites in automotive field[J]. Rare Metal and Cemented Carbides, 2013, 41(2): 44-48.
- [5] 肖荣林, 郑化安, 付东升, 等. 铝基复合材料的制备及应用进展[J]. 铸造技术, 2015, 36(5): 1118-1121.
- XIAO Rong-lin, ZHENG Hua-an, FU Dong-sheng, et al. Preparation and application progress of aluminum matrix composites[J]. Foundry Technology, 2015, 36(5): 1118-1121.
- [6] 乔文明, 李颖. 铝基复合材料的制备及应用[J]. 热加工工艺, 2013, 42(4): 126-130.
- QIAO Wen-ming, LI Ying. Preparation process and application of aluminum matrix composite[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(4): 126-130.
- [7] 金鹏, 刘越, 李曙, 等. 颗粒增强铝基复合材料在航空航天领域的应用[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 24-27.
- JIN Peng, LIU Yue, LI Shu, et al. Aerospace applications of particulate reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Review, 2009, 23(6): 24-27.
- [8] 樊建中, 石力开. 颗粒增强铝基复合材料研究与应用发展[J]. 宇航材料工艺, 2012(1): 1-7.
- FAN Jian-zhong, SHI Li-kai. Development and application of particulate reinforced aluminum matrix composites[J]. 2012(1): 1-7.
- [9] 华波, 朱和国. 颗粒增强铝基复合材料强化机制的研究现状评述[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(1): 151-156.
- HUA Bo, ZHU He-guo. State of the art of particle reinforced aluminum matrix composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2015, 33(1): 151-156.
- [10] 杨佼源, 韦习成, 洪晓露, 等. 高含量 SiC 颗粒增强铝基复合材料的增摩特性研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(4): 446-451.
- YANG Jiao-yuan, WEI Xi-cheng, HONG Xiao-lu, et al. Dry friction coefficient of high content SiC particle reinforced aluminum matrix composite against commercial friction material[J]. Tribology, 2014, 34(4): 446-451.
- [11] 魏勤, 张迎元, 尤建飞. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料的 SiC 体积比测定[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(6): 15-18.
- WEI Qin, ZHANG Ying-yuan, YOU Jian-fei. Research on testing SiC volume fraction of particle reinforced aluminium matrix composite[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2004, 27(6): 15-18.
- [12] 魏勤, 张迎元. 超声法测定铝基碳化硅复合材料的 SiC 体积比[J]. 实验力学, 2005, 20(3): 393-397.
- WEI Qin, ZHANG Ying-yuan. Research on testing SiC volume fraction of Al/SiCp composite by ultrasonic methods[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2005, 20(3): 393-397.

Determination of volume fraction of silicon carbide reinforcement in aluminum matrix composites by dissolution method

YAO Qiang, WANG Qiong, WANG Yan, WU Qi-wei, LU Tong, ZHU Yu-hong
(Jiangsu Provincial Supervising & Testing Research Institute for Products' Quality, Nanjing 210007, China)

Abstract: For aluminum matrix composites that are difficult to distinguish between reinforcements and matrix structures by metallographic microscope, it is difficult to accurately measure the volume fraction of reinforcements in aluminum matrix composites by national standard method (GB/T 32496—2016). Dissolution method was applied to the determination of volume fraction of SiC reinforcement in aluminum matrix composites. The aluminum matrix was firstly digested with HCl (1+1), HF and H₂O₂. Then SiC reinforcement was collected by glass filter crucible and quantitative filter paper, respectively. The corrosion behavior of the dissolving solution on SiC reinforcement was investigated. The results showed that aluminum matrix could be completely dissolved by adding 10-20 mL HCl (1+1), 3-5 mL HF and 3-6 mL H₂O₂ sequentially. The precision results showed that the relative standard deviation (RSD) were not more than

0.1% ($n=9$), which could satisfy the determination demand of SiC volume fraction in aluminum matrix composites. The result of filter paper method was more economical and stable than that of glass filter crucible suction method. The filter paper method was recommended to determine SiC volume fraction in aluminum matrix composites. The analytical values of the aluminum matrix composite sample analyzed by filter paper method were in agreement with the theoretical values.

Key words: dissolution method; aluminum matrix composites; silicon carbide; reinforcement; volume fraction

广告目次

封面	德国斯派克分析仪器有限公司	内 7	湖南省醴陵市万财坭坭瓷业有限公司
封二	岛津企业管理(中国)有限公司	内 8	钢研纳克检测技术股份有限公司
封三	南京和澳机电实业有限公司	内 9	钢研纳克检测技术股份有限公司
封底	醴陵市金利坭坭瓷厂	内 10	第十九届国际冶金及 材料分析测试学术报告会
内 1	株式会社理学	内 11	北京万联达信科仪器有限公司
内 2	天津市耀安金属制品有限公司	内 12	洛阳特耐实验室设备有限公司
内 3	北京海光仪器有限公司	内 13	布鲁克(北京)科技有限公司
内 4	德国 OBLF 分析仪器公司	内 14	弗尔德(上海)仪器设备有限公司
内 5	醴陵市金利坭坭瓷厂		
内 6	四川新先达测控技术有限公司		