

文章编号: 1004-0609(2004)10-1648-05

n -SiC_p/MB2 复合材料组织与力学性能^①

陈培生¹, 薛 烽², 李子全¹, 王 蕾¹, 孙扬善²

(1. 南京大学 物理系, 南京 210093; 2. 东南大学 材料科学与工程系, 南京 210096)

摘 要: 采用纳米级颗粒增强的镁基复合材料可望比微米级复合材料具有更好的力学性能。采用纳米 n -SiC_p 作为增强体, 复合粉体经机械合金化、真空热压和热挤压得到了致密的 n -SiC_p/MB2 镁基复合材料。进行了热挤压态组织观察, 测试了挤压态复合材料的气孔率、硬度、常温和高温力学性能。结果表明: 制备的 n -SiC_p/MB2 复合材料致密且 SiC_p 分布均匀, 增强体/基体界面结合良好, 基体中无明显的位错, 基体晶粒尺寸小于 300 nm; 复合材料的硬度、常温和高温力学性能比基体合金的高, 但塑性下降; 复合材料拉伸断口存在韧窝, 高温拉伸断口上的韧窝更深。

关键词: 镁; 碳化硅; 复合材料

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Structure and properties of n -SiC_p/MB2 magnesium matrix composites

CHEN Pei-sheng¹, XUE Feng², LI Zi-quan¹, WANG Lei¹, SUN Yang-shan²

(1. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,
Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: n -SiC_p/MB2 magnesium matrix composites are fabricated by mechanical alloying, vacuum hot-press and hot extrusion, because it is possible that the composites may have better properties for using smaller nanoparticles as reinforcement. The cavity, hardness, mechanical properties at room and elevated temperatures of the as-extruded composites were tested. Microstructural observation shows that the SiC nanoparticle is uniformly distributed, the n -SiC_p/Mg interface is bonded very well, and there are no microcavity, reactive product and dislocations in the matrix alloy near the interface area. The grain size of n -SiC_p/MB2 composites is smaller than 300 nm and also smaller than that of MB2 alloy. Hardness, tensile properties at room and elevated temperatures of the as-extruded composites are higher than those of MB2 alloy; but the plasticity decreases. Small size dimples and little amount of SiC_p are observed on the fracture surface, and the dimples become more deep with the tensile temperature increasing.

Key words: magnesium; silicon carbide; composite

镁基复合材料具有高的比强度、比刚度、阻尼性能、耐磨性及耐高温性能, 因而在对轻质高强度材料需求迫切的航空航天、汽车等高新技术领域中具有良好的应用前景。对非连续增强体增强镁基复合材

料的制备、力学性能、耐磨性、界面反应和结构等进行了较多的研究^[1~8], 大多采用微米级增强体。尺寸较大的增强体在稳定基体组织和提高性能的同时也不同程度地产生了界面应力集中现象, 易于在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50201006、59571004)

收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2004-06-21

作者简介: 陈培生(1968-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 陈培生, 电话: 025-84892860; E-mail: chenpeisheng@nuaa.edu.cn

变形过程中造成界面裂纹。纳米材料具有独特性能而成为近来的研究热点^[9], 采用纳米增强体增强的镁基复合材料可望集纳米材料和复合材料于一身, 降低复合材料界面的应力集中, 使复合材料性能得到进一步的提高, 但是纳米增强体的分散均匀性是一个关键问题。镁基储氢材料的高能球磨已有研究^[7, 10~14], 且机械合金化是制备纳米晶材料的有效方法^[15], 采用机械合金化方法制备镁基复合材料具有可行性。本文作者研究了纳米 SiC_p 增强的 $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 镁基复合材料, 复合粉体经机械合金化、真空热压和热挤压得到致密的纳米 SiC_p 增强的 $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 镁基复合材料, 对挤压态组织进行观察, 测试了挤压态复合材料的硬度、常温和高温力学性能。

1 实验

复合材料基体的主要原材料采用纯金属粉末, 纯度分别为 Mg 99.9%、 Zn 99.8%、 Al 99.5%, Mn , Cu 以合金微粒的形式加入。增强体为气相法合成的 SiC 颗粒, 纯度高、外形光顺, 平均直径为 50 nm。 SiC 颗粒的体积分数为 6% 和 10%。复合材料在 QM-1SP4 行星式球磨机上进行机械合金化, 转速为 350 r/min, 时间为 25 h。充高纯 Ar 气的真空球磨罐的容积为 500 mL, 材料为 1Cr18Ni9 不锈钢, 磨球为淬火钢球, 球料质量比为 15:1。复合粉体随后放入真空热压炉中进行压实, 压实前经过充分的真空脱气, 真空热压条件为 380 °C, 压力 210 MPa 和真空度 7×10^{-4} Pa。热压坯料再在 YX32-315F 型液压机上挤压成 d 6 mm 的圆棒, 挤压比 $\lambda = 36$, 挤压温度为 330 °C。

挤压棒精车成标距为 8 mm 的拉伸试样, 在 CSS-2202 型电子万能试验机上进行力学性能测试。高温短时拉伸采用 WT-80 可编程温度测量控制仪控温, 试样在温度为 150 °C 和 250 °C 下保温 4 min 后拉伸。硬度测量使用 HV1-10A 型低负荷维氏硬度计。采用 Olympus 金相显微镜进行金相观察, 在 Hitachi X-650 和 LEO 1530 VP 扫描电镜上进行断口形貌分析。TEM 分析试样用精密离子抛光系统 PIPS: GATAN Model 691 进行离子减薄, 由 JEOL JEM-2010 with EDS: Noran Vantage DS 透射电子显微镜进行分析, 图像结果由 CCD: GATAN 794 记录。

2 结果与讨论

2.1 $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 复合材料的组织

通过对机械合金化、真空热压和热挤压的过程参数的优化, 制备出的 $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 镁基复合材料在 SEM 下观察, SiC 颗粒分布基本均匀, 无明显团聚 (图 1 所示), 初步观察复合材料的组织均匀细小。在机械合金化过程中, 由于 Mg 不断地被粉碎焊合, 使纳米 SiC_p 逐步实现均匀分布于基体粉末中。随后的真空热压温度为 300~450 °C, 根据复合材料的硬度、致密度和基体的晶粒尺寸的关系, 优选为 380 °C。过低的热压温度使基体中存在难以焊合的微孔, 复合材料的硬度不高。随热压温度增加, 复合材料的硬度上升。但在过高的烧结温度条件下, 由于 Mg 的蒸汽压高, 出现蒸发而使复合材料的局部组织疏松, 复合材料的硬度增加不明显。在真空烧结温度为 380 °C 的条件下, 不存在液态复合材料凝固过程颗粒受到基体枝晶推挤 (Pushing) 而出现的晶界聚积, 因而复合材料中的 rrSiC_p 分布均匀。经 330 °C 的热挤压后, 复合材料中 rrSiC 颗粒分布更趋均匀。所测量复合材料的致密度都大于 99.5%, 表明热形变处理使复合材料更趋致密, 存在于热压态复合材料中的微孔得到进一步的焊合。

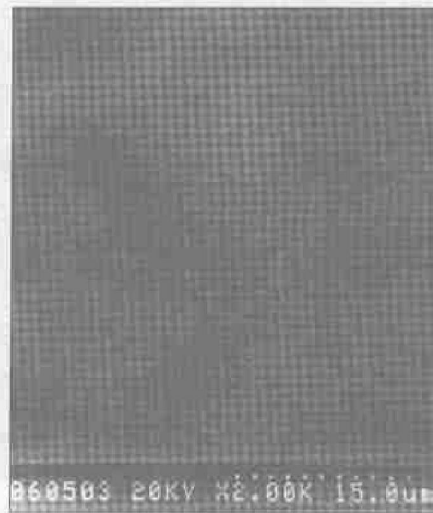


图 1 挤压态 6% $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 复合材料的显微组织

Fig. 1 Microstructure of 6% $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ composite

在透射电镜下观察复合材料中的界面表明: 挤压后的 $\text{rrSiC}_p/\text{MB2}$ 复合材料中, SiC 颗粒外形光顺, SiC 颗粒与基体的界面结合较好 (见图 2(a)), 未见微空洞及界面反应物生成, SiC 颗粒周围基体中也没有明显的位错存在。挤压态复合材料基体的晶粒尺寸不很均匀, 平均小于 300 nm (见图 2(b))。高分辨率下也未见微空洞及界面反应物生成 (见图 2(c))。

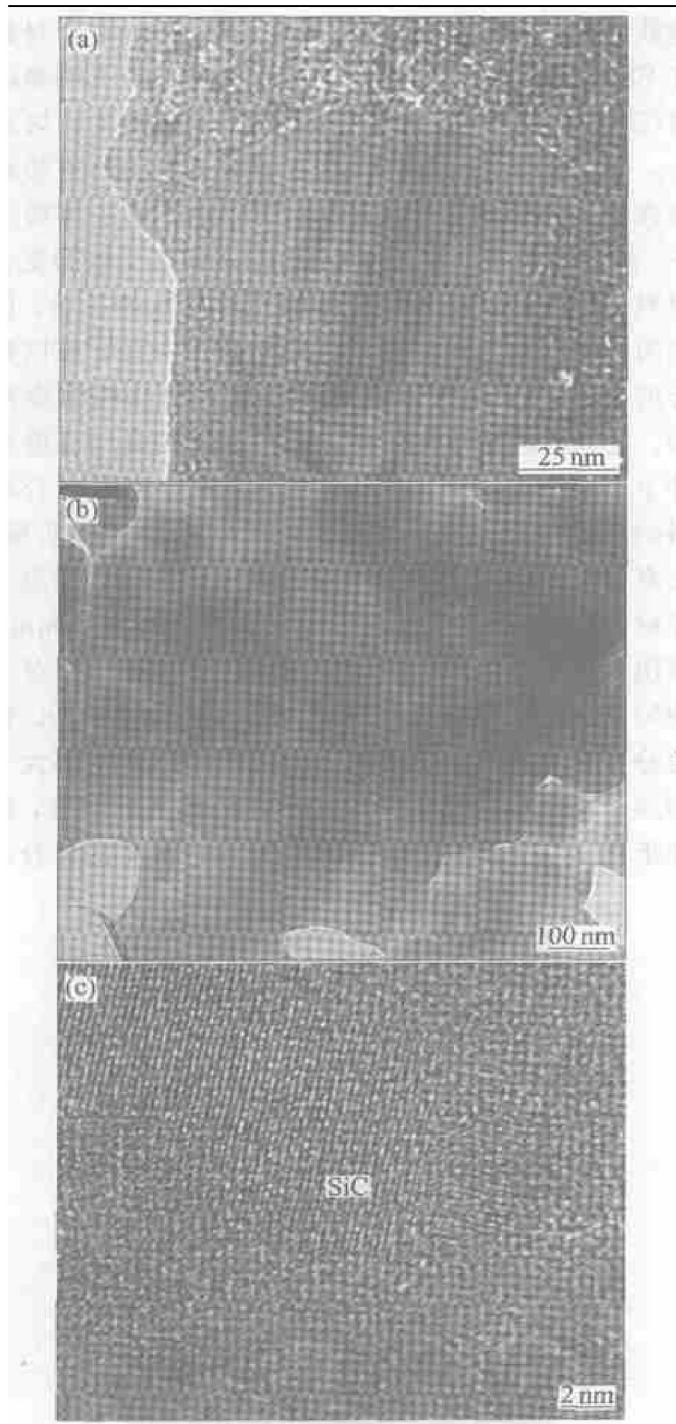


图 2 TEM 下的 6% rrSiC_p/MB2 复合材料形态
Fig. 2 TEM morphology and microstructure of as-extruded 6% rrSiC_p/MB2 composite
 (a) —Interface of 6% rrSiC_p/MB2 composite;
 (b) —Microstructure of 6% rrSiC_p/MB2 composite;
 (c) —HREM image

已有研究表明: 采用液相法制备复合材料时, SiC_p 可以作为初生相结晶晶核, SiC_p 与 Mg 具有良好的物理润湿性和相容性。界面结构的研究表明存在界面反应物^[1, 3]。机械合金化过程中纳米 SiC_p 不断受到磨球的作用, SiC_p 表面得到洁净, 对 rrSiC_p/MB2 复合材料的界面结合有利; 同时去除了 SiC_p 表

面上可能存在的能够与 Mg 反应的物质, 最终 rrSiC_p/Mg 界面上不再有界面反应物生成, 且纳米 SiC_p 与基体 Mg 的界面结合良好。

rrSiC_p 周围基体中没有明显的位错存在, 这与以往的微米级增强体周围基体中存在高密度的位错明显不同^[4]。主要是由于本研究采用较低的热压和挤压温度, 并且 rrSiC 颗粒也限制了基体晶粒的长大, 部分晶粒尺寸达到纳米尺度, 晶界密度很高, 挤压后冷却过程中产生的位错很容易消失。增强体尺寸由微米级减小到纳米级, 使得基体中的位错、基体晶粒尺寸和界面结构都发生了明显变化, 必将对复合材料的力学性能、变形机制和强化机理产生影响, 进一步的工作正在进行中。

2.2 力学性能

纳米 SiC_p 的分布、界面结合状况和基体晶粒度决定了复合材料的力学性能, 工艺条件尤其是温度对热压态 6% rrSiC_p/MB2 复合材料硬度的影响最为明显。试验表明, 热压态 6% rrSiC_p/MB2 复合材料的硬度随热压温度的增加而增加, 到 380 °C 以后, 硬度随热压温度的提高增加很小。

对经过 380 °C 真空热压和 330 °C 热挤压后的 MB2 合金和 rrSiC_p/MB2 复合材料的硬度进行测量, 结果如表 1 所示: 6% rrSiC_p/MB2 复合材料的硬度为 Hv 110.2, 明显高于基体合金硬度; 含有 10% SiC 的 rrSiC_p/MB2 复合材料的硬度更高, 这显然是 rrSiC_p 的贡献。相同材料的挤压态硬度又比热压态硬度高。挤压态复合材料硬度值的提高与挤压态所用的压力比热压时压力大, 挤压后复合材料的组织更加均匀、致密度得到提高有关。

表 1 MB2 及 rrSiC_p/MB2 的硬度值

Table 1 Hardness(Hv) of MB2 alloy and rrSiC_p/MB2 composites

Material	As hot-pressed	As extruded
MB2	71.9	76.9
6% rrSiC _p /MB2	95.0	110.2
10% rrSiC _p /MB2	110.1	122.1

表 2 所示为基体合金和复合材料的室温、150 °C 和 250 °C 拉伸性能结果。可见 rrSiC_p/MB2 复合材料的强度与基体合金相比都得到提高, 但延伸率下降; 随拉伸温度的升高, 塑性明显提高, 强度逐渐降低。250 °C 拉伸的强度仍然在 110 MPa 以上, 显示了复合材料较好的高温性能。在试验的力学性能测

试条件下复合材料的塑性明显低于基体合金的。表 2 中 10% rrSiC_p /MB2 材料的强度略低于 6% rrSiC_p /MB2 的, 表明强度并不是与纳米颗粒的含量成简单的线性关系, 这里 6% rrSiC_p 含量更适合于复合材料强度的提高。 rrSiC_p /MB2 复合材料的延伸率受 rrSiC_p 含量、温度和应变速率等变形条件的影响较大。

表 2 挤压态 MB2 及 rrSiC_p /MB2 的
室温、150 ℃和 250 ℃拉伸性能

Table 2 Mechanical properties of
extruded MB2 alloy and composites
at different temperatures

Material	25 ℃		150 ℃		250 ℃	
	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
MB2	172.1	13	113.0	34	37	70.1
6% rrSiC_p / MB2	289.4	1.2	253.2	1.9	121.5	8
10% rrSiC_p / MB2	278.2	1.1	245.7	1.8	116.5	4.8

复合材料强度的提高与 rrSiC_p 的增强作用以及具有良好的界面结合密切相关。大量纳米 SiC_p 的存在和由此引入的界面, 使得塑性变形过程中的滑移变得困难, 塑性相应下降。挤压态 rrSiC_p /MB2 复合材料中 SiC_p 分布较均匀, 组织致密, 基体晶粒得到细化, 这也促进了复合材料强度与硬度的提高。在多种复合材料强化的机理中, 根据前文的 HREM 观察认为 rrSiC_p 的弥散强化可能是 rrSiC_p /MB2 力学性能提高的主要原因。

2.3 断口分析

图 3 所示为 6% rrSiC_p /MB2 复合材料在室温、150 ℃和 250 ℃拉伸断口形貌。在低倍下观察到复合材料的室温拉伸断口(图 3(a))存在一定的塑性断裂特征。 rrSiC_p /MB2 的 150 ℃拉伸断口形貌在高倍下观察(图 3(b))发现: 基体合金经过很大的塑性变形, rrSiC_p 或存在于断面的韧窝中或嵌入处于撕裂岭的基体中, rrSiC_p 与基体的界面结合良好。 rrSiC_p /MB2 的 250 ℃拉伸断口形貌(图 3(c))在高倍下观察与 150 ℃拉伸断口形貌(图 3(b))存在明显差异, 250 ℃拉伸时基体的塑性变形与协调变形能力进一步增强, 塑性明显提高。变形区域在试样的轴向扩展, 最终的拉伸断口存在更大更深的塑性变形空洞, 在这一过程中 rrSiC_p 和基体的结合一直是紧密的。大量均匀分布的 rrSiC_p 使复合材料组织致密, 基体晶粒细化(平均晶粒尺寸约 300 nm

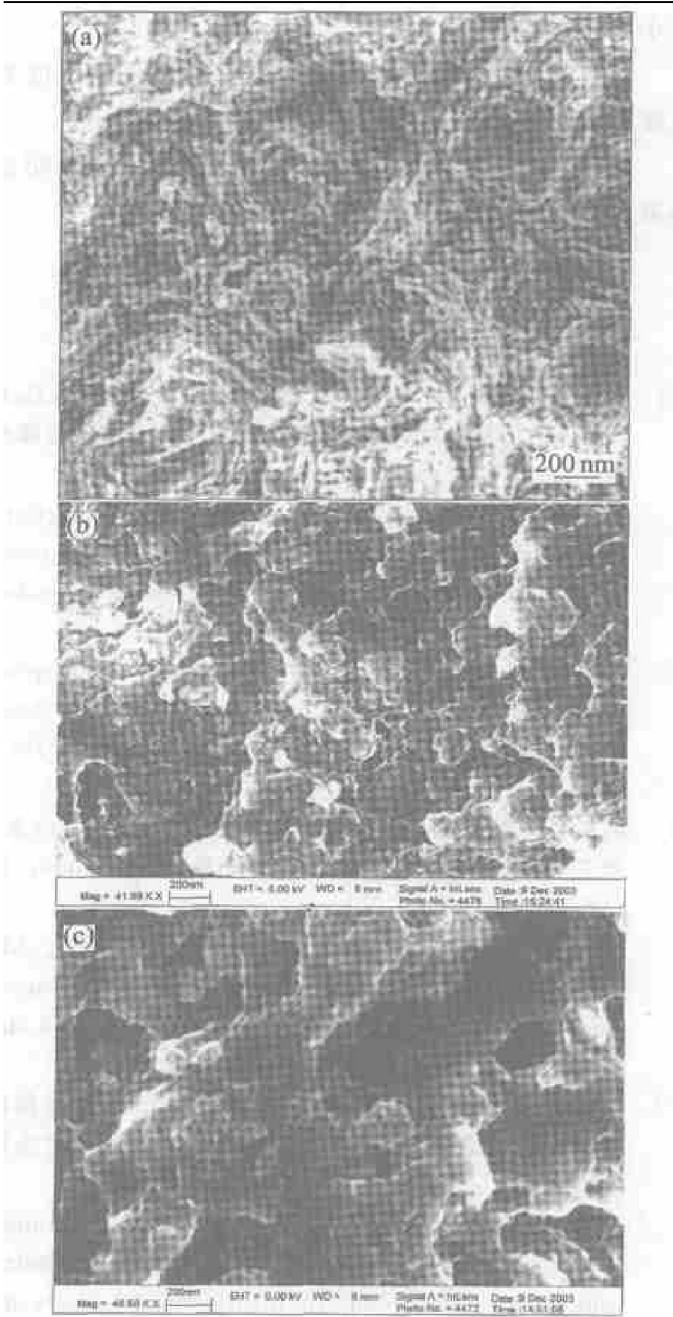


图 3 6% rrSiC_p /MB2 复合材料在
不同拉伸温度时的断口形貌
Fig. 3 Fractographs of 6% rrSiC_p /MB2
composites at various tensile temperatures
(a) -25 ℃; (b) -150 ℃; (c) -250 ℃

得到进一步的证实), 这也促进了复合材料强度与硬度的提高, 但也使得复合材料的塑性下降。

3 结论

- 1) 经机械合金化、真空热压和热挤压得到了致密的纳米 SiC_p 增强的 rrSiC_p /MB2 镁基复合材料。
- 2) 复合材料的增强体/基体界面结合良好, 无界面反应物生成, 基体中无明显的位错, 基体晶粒

度小于 300 nm。

3) 与基体相比, $\text{r-SiC}_p/\text{MB2}$ 复合材料硬度和强度均得到提高。

4) 随拉伸温度的升高, 复合材料的塑性明显提高, r-SiC_p 和基体的界面结合紧密。

REFERENCES

- [1] 金头男, 聂祚仁, 李斗星. 浸渍/挤压($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg (AZ91) 复合材料的界面特征[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 284 - 289.
JIN Tounan, NIE Zuoren, LI Douxing. Interfacial characteristic in ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/Mg (AZ91) magnesium alloy composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 284 - 289.
- [2] ZHAO Min, WU Kun, YAN Feng, et al. Superplasticity in magnesium based composite[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(Spec. issue): 195 - 197.
- [3] 陈玉喜, 李斗星, 张国定. ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/MB15 Mg 基复合材料的微观结构[J]. 金属学报, 2000, 36(11): 1229 - 1232.
CHEN Yuxi, LI Douxing, ZHANG Guosong. Microstructure studies of a ($\text{SiC}_w + \text{B}_4\text{C}_p$)/MB15 magnesium alloy matrix composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(11): 1229 - 1232.
- [4] 陈培生, 孙扬善, 蒋建清, 等. $\text{SiC}/\text{MB2}$ 复合材料高应变速率超塑性变形的空洞行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 140 - 144.
CHEN Peisheng, SUN Yangshan, JIANG Jianqing, et al. Cavity behavior of $\text{SiC}/\text{MB2}$ magnesium matrix composites during high strain rate superplasticity deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 140 - 144.
- [5] Lim S W, Imai T, Nishida Y, et al. High strain rate superplasticity of TiC particulate reinforced magnesium alloy composite by vortex method[J]. Script Metall, 1995, 32(11): 1713 - 1717.
- [6] Wang H Y, Jiang Q C, Li X L, et al. In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium[J]. Scr Mater, 2003, 48(9): 1349 - 1354.
- [7] 陈东, 陈廉, 刘实, 等. 新型复合材料 Mg/MWNTs 的储放氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 850 - 853.
CHEN Dong, CHEN Lian, LIU Shi, et al. Hydrogen adsorption/desorption property of advance composite Mg/MWNTs [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 850 - 853.
- [8] 董群, 陈礼清, 赵明久, 等. 碳颗粒尺寸对自发渗透原位制备 TiC_p/Mg 微观组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 614 - 619.
DONG Qun, CHEN Lirong, ZHAO Mingjiu, et al. Effect of carbon particle size on microstructures of TiC_p/Mg reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 614 - 619.
- [9] 卢柯, 卢磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 785 - 789.
LU Ke, LU Lei. Progress in mechanical properties of nanocrystalline materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(8): 785 - 789.
- [10] 房文斌, 张文丛, 于振兴, 等. 镁基储氢材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 853 - 862.
FANG Wenbin, ZHANG Wencong, YU Zhengxin, et al. Recent development of Mg-based hydrogen storage material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 853 - 862.
- [11] 王尔德, 胡连喜. 机械合金化纳米晶材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(2): 135 - 139.
WANG Erde, HU Lianxi. Research progress in Nanocrystalline materials by mechanical alloying [J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(2): 135 - 139.
- [12] CAO Peng, LI Lu, MAN On LAI. Fabrication and characteristics of magnesium alloys produced via powder metallurgy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 757 - 760.
- [13] Wang L, Qin X Y. The effect of mechanical milling on the formation of nanocrystalline Mg_2Si through solid-state reaction[J]. Scr Mater, 2003, 49(3): 243 - 248.
- [14] Gao Y, Zeng M Q, Li B L, et al. Solid state reaction and formation of nanophase composite hydrogen storage alloy by mechanical alloying of $\text{MmNi}_{3.5}(\text{Co MnAl})_{1.5}$ and Mg[J]. J Mater Sci, 2003, 38(11): 2499 - 2504.
- [15] 范景莲, 汪登龙, 黄伯云. MA 制备 W-Ni-Fe 纳米复合粉末工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 6 - 12.
FAN Jinglian, WANG Denglong, HUANG Baoyun, et al. Optimization on mechanical alloying process of 90W-7Ni-3Fe nanocrystalline composite powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 6 - 12.

(编辑 吴家泉)