

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0253-05

Cu 含量对 Mullite/Al-Cu 复合材料 时效硬化行为的影响^①

李伟¹, 沈保罗¹, 景山¹, 高升吉¹, 涂铭旌¹, 王鸿华², 吴桢干², 张荻², 吴人洁²

(1. 四川大学金属材料工程系, 成都 610065; 2. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

[摘要] 用挤压铸造方法制备了 Mullite/Al-Cu 复合材料。用硬度测试仪、差示扫描量热仪(DSC)和透射电镜(TEM)等设备研究了铝基复合材料及其基体合金中 Cu 含量变化对时效硬化行为的影响, 同时还研究了增强纤维对时效相的析出序列、析出相和位错结构的影响。结果表明, 无论是在复合材料中还是在基体合金中, 随着 Al-Cu 合金中 Cu 含量的增加, 时效硬化过程均有不同程度的加速; Mullite 纤维的引入提高了 Al-Cu 合金的时效硬度, 明显加速了 Al-Cu 合金的时效硬化过程, 对 GP 区的形成有抑制作用, 但不影响基体沉淀相的析出顺序。

[关键词] Mullite 短纤维; Al-Cu 合金; 时效; 位错

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

莫来石(Mullite)短纤维是一种价廉的硅酸铝纤维, 用其增强铝合金可获得非连续纤维增强的铝基复合材料, 该复合材料具有比强度高、比刚度高、耐磨耐高温性能好等特点, 近年来受到复合材料界的重视^[1~4]。由于纤维呈非连续分布, 此类复合材料中基体部分的性能对复合后整体材料的性能影响很大, 因而一般选用可时效硬化的 Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si 等合金, 希望通过时效处理优化铝基复合材料的性能, 更好地发挥材料内各个组成部分的作用。已有不少作者对 SiC, Al₂O₃ 等晶须(颗粒、纤维等)增强铝基复合材料时效行为做过比较详细的研究^[5~8], 他们指出, 增强体的引入推迟和延缓了复合材料中 GP 区(或 GPB 区)的形成, 加速了中间沉淀相 θ' , S' 等的沉淀析出。然而, 也有少数作者给出了相反的结果^[9]。迄今为止, 国内外有关 Mullite 纤维增强 Al 基复合材料时效问题研究的文献报道还不多见。张茂勋等人^[10, 11]研究了非晶态硅酸铝纤维(Al₂O₃·SiO₂)增强 ZL109, ZL108 合金的时效行为; 陈睿等人^[12]研究了莫来石(Mullite)短纤维增强 ZL109 铝基复合材料的时效行为。关于用 Mullite 短纤维增强二元 Al-Cu 合金的研究成果至今未见公开报道。本文作者用硬度测试仪(HB)、差示扫描量热仪(DSC)以及透射电镜(TEM)等设备, 对 Cu 含量不同的二元 Al-Cu 合金及其复合材料

Mullite/Al-Cu 的时效硬化行为进行了系统的研究, 以期揭示其时效析出行为(时效动力学、析出序列、析出相和位错的微观结构等)和溶质原子 Cu 的浓度变化对时效行为的影响。

1 实验

莫来石短纤维由洛阳耐火材料研究院生产, 为晶态硅酸铝中的莫来石(Mullite)晶型。基体合金成分为(质量分数, %): Al-3.45Cu, Al-4.05Cu 和 Al-4.45Cu, Fe ≤ 0.3 。复合材料由挤压铸造方法制得, 其中纤维体积分数为 18%, 复合材料的典型金相组织如图 1 所示。铸态试样加工成 40 mm × 20 mm × 10 mm 供硬度测试, DSC 试样为 $d 4.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆片。硬度试样和 DSC 试样分别经 515 °C, 12h 和 515 °C, 10h 固溶处理, 冰水混和液淬火。随后在 250 °C 下对 Cu 含量不同的试样作等温时效处理, 测定不同时效时间的布氏硬度 HB($d 5 \text{ mm}$ 钢球, 载荷 2.45 kN, 保压 30 s; 取 3~5 个测点的平均值)。水淬后的 DSC 圆片试样经快速超声清洗后, 在 TA2910 差示扫描量热仪上进行连续升温测试, 升温速度为 10 °C/min, 测温范围为室温~500 °C。TEM 样品按常规工艺预减薄, 最后在 Gatan Model 600-TMP 离子减薄仪上减薄到穿孔。透射电镜选用 Philips CM12 型会聚束 TEM 和 JEM-200CX, 前

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59631080); 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室资助项目

[收稿日期] 2000-07-03; [修订日期] 2000-10-31

[作者简介] 李伟(1961-), 男, 副教授, 博士研究生。

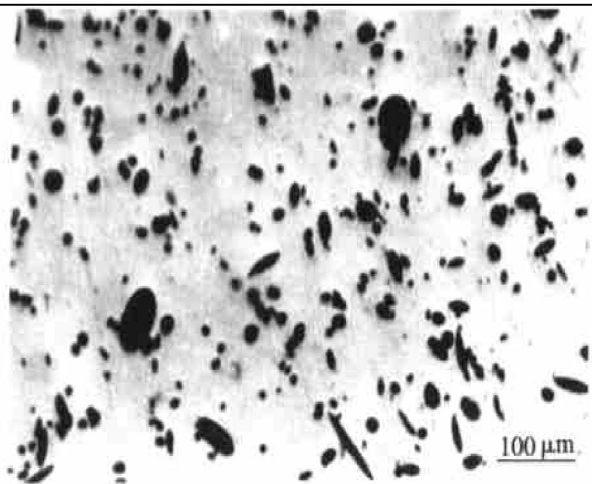


图 1 Mullite/Al-Cu 复合材料的金相组织

Fig. 1 Optical morphology of Mullite/Al-Cu composite

者电压为 100 kV, 后者电压为 160 kV。

2 结果及讨论

2.1 Cu 含量对 Mullite/Al-Cu 及其基体合金时效硬化行为的影响

图 2 和图 3 所示分别为 Cu 含量不同的 Al-Cu 合金和 Cu 含量不同的 Mullite/Al-Cu 复合材料的时效硬化曲线。在整个时效过程中, 复合材料的时效硬度始终高于其基体合金(Cu 含量相同者作比较)。无论是 Al-Cu 合金还是 Mullite/Al-Cu 复合材料, 随着材料中 Cu 含量的升高, 时效硬化效果越明显。事实上, 当基体合金中 Cu 以固溶形式存在时, Cu 含量越高, 淬火后 Cu 的过饱和程度就越大, 时效析出的驱动力也就越大。如果没有外来增强体的影响, 时效析出过程将随 Cu 含量的增加而加速(见图 2)。引入 Mullite 纤维后, 复合材料的时效硬化过程明显加快。如 Al-3.45Cu 合金的时效峰值约在 27.5 h 时出现, 而 Mullite/Al-3.45Cu 复合材料的时效峰值则在 2.5 h 时便出现, 提前了 25 h。值得注意的是, 图 3 中所示的 Mullite/Al-4.05Cu 和 Mullite/Al-4.45Cu 两种复合材料达到峰值硬度所需的时间相差不明显(但比相应基体合金出现峰值硬度的时间都短), 这表明此时 Cu 原子数量变化的影响已被纤维的作用所掩盖, 纤维的加入明显加速了复合材料的时效硬化过程。

2.2 时效析出序列研究

时效硬化曲线只能反映固定温度(如 250 °C)时合金及复合材料的等温时效情况, 因而具有一定的

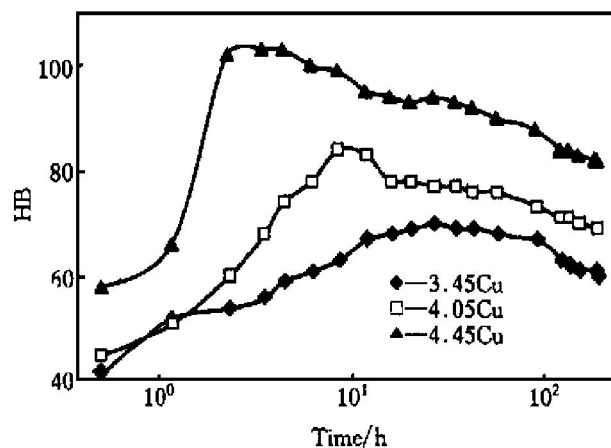


图 2 Cu 含量不同的 Al-Cu 合金在 250 °C 下的时效硬化曲线

Fig. 2 Age-hardening curves of Al-Cu alloys at 250 °C with various Cu content

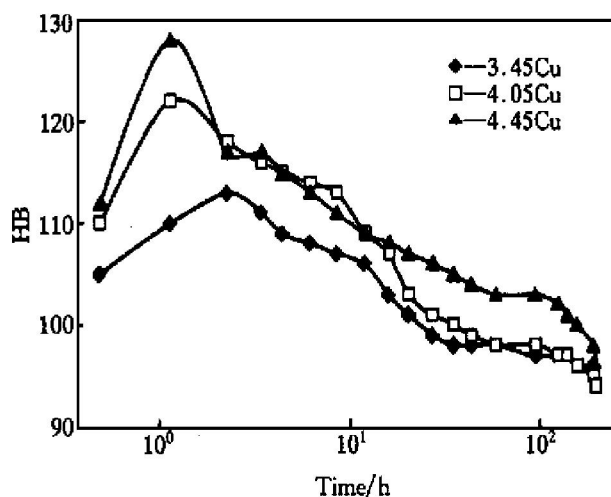


图 3 Cu 含量不同的 Mullite/Al-Cu 复合材料在 250 °C 下的时效硬化曲线

Fig. 3 Age-hardening curves of Mullite/Al-Cu composites at 250 °C with various Cu content

局限性。差示扫描量热仪(DSC)能够跟踪时效硬化合金及复合材料在连续加热(或降温)过程中, 过饱和固溶体溶解、GP(B)区形成与溶解、中间沉淀相析出与溶解, 以及最终沉淀相析出与溶解等全过程。如果仪器精度高, 相的形核与长大以及溶解等信息, 都可在 DSC 扫描线上显示。因而, 国内外学者在研究合金材料和金属基复合材料的时效析出序列时, 常常选用 DSC 方法^[12]。为此, 本文作者选择 Mullite/Al-3.45Cu 和 Mullite/Al-4.45Cu 及其基体合金, 在相同条件下进行了 DSC 测试, 结果如图 4 和图 5 所示。

将复合材料与其基体合金的 DSC 曲线进行比较, 发现二者在相的析出顺序上没有本质的区别, 但具体的析出过程则存在较大的差异。

1) 低温时效阶段(室温~150 °C), 基体合金

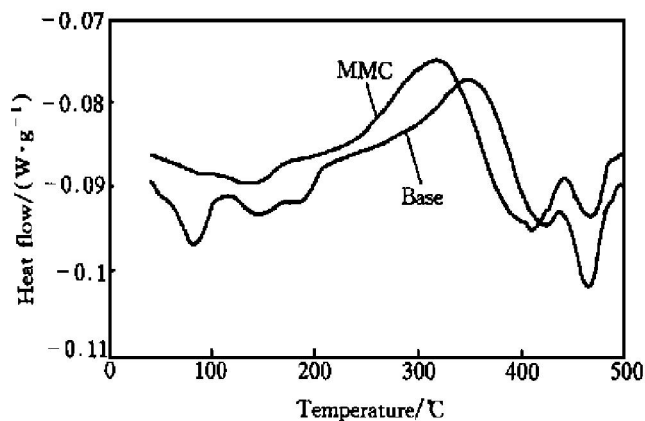


图 4 Mullite/Al-3.45Cu 及其基体合金的 DSC 曲线(升温速度 10 °C/min)

Fig. 4 DSC curves of Mullite/Al-3.45Cu and its base alloy (rate 10 °C/min)

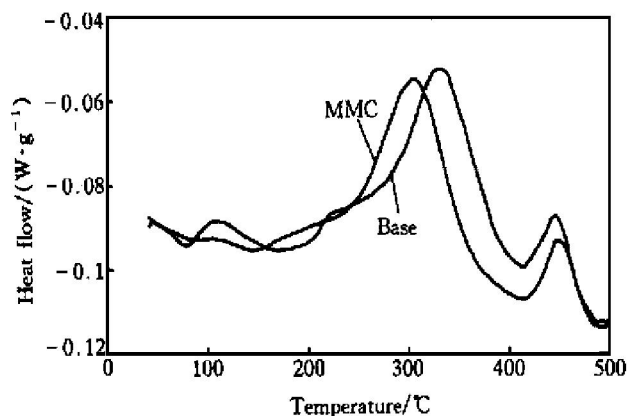


图 5 Mullite/Al-4.45Cu 及其基体合金的 DSC 曲线(升温速度 10 °C/min)

Fig. 5 DSC curves of Mullite/Al-4.45Cu and its base alloy (rate 10 °C/min)

GPI 区形核时对应的吸热峰和长大时对应的放热峰明显可见,但复合材料 GPI 区形核滞后(吸热峰向高温区延伸),长大也不明显(放热峰值极小),可见纤维明显抑制了 GPI 区的形成。

2) 随着温度的升高(150 °C~ 250 °C),基体合金和复合材料都发生了 GP II 区(或 θ'' 相)的形核与长大(后者的热效应不如前者显著),但此时复合材料 θ'' 相的形核早于基体合金。

3) 温度进一步升高(200 °C~ 350 °C), θ' 相的形核与长大在两类材料中都十分明显,复合材料中 θ' 相的形成明显快于基体合金。超过最大放热峰后, θ' 相逐渐溶解,而 θ 相(Al_2Cu)逐渐形成,复合材料与其基体合金之间的差异不太显著。

总之, Mullite 纤维的引入没有引起 Al-Cu 二元合金时效析出顺序的改变,但对析出相的析出动力

学产生了明显的影响。这与用硬度测试跟踪的时效硬化曲线一致,同时也与大多数学者在其他体系铝基复合材料中获得的结果一致^[5~ 8, 10~ 12]。

图 6 和图 7 所示分别为 Cu 含量不同的 Al-Cu 合金和 Cu 含量不同的 Mullite/Al-Cu 复合材料的 DSC 曲线随 Cu 含量变化而偏移的情形。从图中可看到,随着 Cu 含量的增加, θ'' 和 θ' 相的析出加快,这一结果与时效硬化曲线也是一致的。

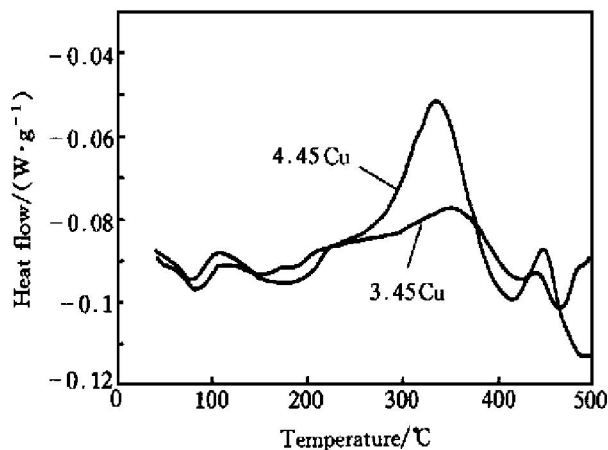


图 6 Cu 含量不同 Al-Cu 合金 DSC 曲线(升温速度 10 °C/min)

Fig. 6 DSC curves of Al-Cu alloys with different Cu content (rate 10 °C/min)

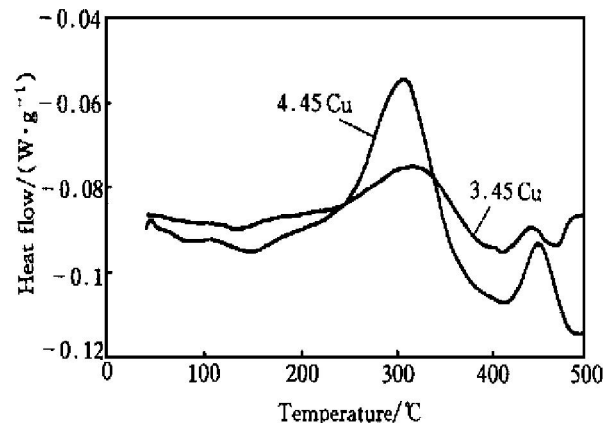


图 7 Cu 含量不同 Mullite/Al-Cu 复合材料 DSC 曲线(升温速度 10 °C/min)

Fig. 7 DSC curves of Mullite/Al-Cu composites with different Cu content (rate 10 °C/min)

2.3 析出相及位错组织的微观形貌

图 8 所示分别为 Mullite/Al-4.45Cu 复合材料及其基体合金 Al-4.45Cu 在 250 °C 经过 60 min 时效的 θ' 析出相的透射电镜照片,从中可明显看到复合材料中 θ' 沉淀相的超前析出和长大。

图 9 所示是 Mullite/Al-4.45Cu 复合材料中纤维附近基体中高密度位错的 TEM 照片。由于纤维



图 8 Mullite/Al-4.45Cu 复合材料 (a) 及 Al-4.45Cu (b) 中 θ' 析出相的 TEM 像 (250 °C 时效 60 min)

Fig. 8 TEM images of θ' precipitates in Mullite/Al-4.45Cu composite (a) and its base alloy (b), aged at 250 °C for 60 min

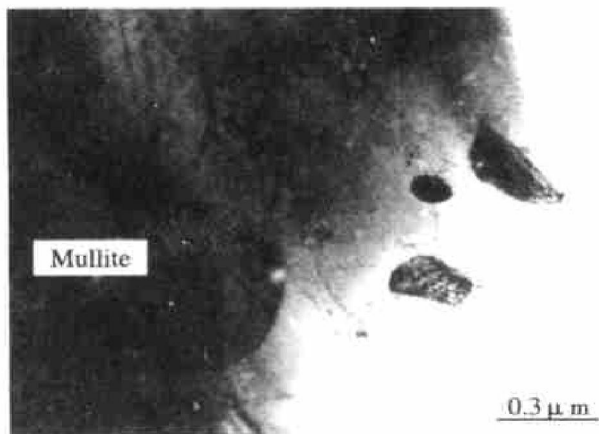


图 9 Mullite/Al-4.45Cu 复合材料中纤维附近高密度位错 TEM 像

Fig. 9 TEM image of densified dislocation near by fibre in Mullite/Al-4.45Cu composite

与 Al 基体线膨胀系数相差较大, 固溶淬火使得复合材料中纤维附近基体一侧产生了大量的空位、应力及应变, 从而诱发产生了大量的位错^[4~8, 13]。正是这种高密度位错的存在, 使淬火空位部分地被“位错陷阱”所吸收, 抑制了由空位扩散控制的 SSS $\rightarrow$ GPI 反应。随着时效温度升高或溶质原子浓度

增加, Cu 原子的活性提高, 同时, 位错、界面以及晶界等的大量存在 (复合材料中基体晶粒度更为细小), 使溶质原子的扩散变得更为容易, 从而加速了 θ'' 和 θ' 相的形核和长大。

3 结论

1) Mullite 短纤维对 Al-Cu 二元合金 (3.45Cu, 4.05Cu 和 4.45Cu) 具有明显的强化 (硬化) 作用, 在整个时效处理过程中, 复合材料的硬度始终高于基体合金的硬度。

2) 无论是 Mullite/Al-Cu 复合材料, 还是 Al-Cu 二元合金, 随着材料中 Cu 含量的升高, 时效硬化效果越明显。但相对而言, 纤维对时效行为的影响比 Cu 含量变化对时效的影响要明显得多。

3) Mullite 纤维的引入使 Al-Cu 基复合材料中 GPI 区的形成受到明显的抑制, 但对 θ'' , θ' 相的析出则具有明显的加速作用, 从而使复合材料的时效硬化过程加速, 达到峰值时效所需的时间缩短。

4) Mullite 短纤维对 Al-Cu 二元合金的时效析出顺序没有影响。

[REFERENCES]

- [1] Canumalla S, Dynan S A, Green D J, et al. Mechanical behavior of mullite fiber reinforced aluminum alloy composites [J]. J Composite Mater, 1995, 29: 653.
- [2] CHEN Rui (陈睿), ZHAO Ping (赵平), DONG Bin (董斌), et al. 莫来石短纤维增强 ZL109 铝基复合材料的时效行为 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8 (Suppl. 1): 181.
- [3] ZHAO Ping (赵平), GAO Sheng-ji (高升吉), SHEN Bao-luo (沈保罗), et al. 残余孔洞对莫来石短纤维/ZL109 复合材料强度的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9 (4): 743.
- [4] Kavecky S and Sebo P. Short aluminosilicate fibre reinforced aluminium [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 757.
- [5] Gupta M, Lu L and Ang S E. Effect of microstructures on the ageing behaviour of Al-Cu/SiC metal matrix composites processed using casting and rheocasting routes [J]. J Mater Sci, 1997, 32: 1261.
- [6] Dutta B and Surappa M K. Age-hardening behaviour of Al-Cu-SiC_p composites synthesized by casting route [J]. Scripta Metall et Mater, 1995, 32: 731.
- [7] Parrini L and Schaller R. Al-Cu-Al₂O₃ metal matrix com-

- posites studied by mechanical spectroscopy [J]. *J Alloys and Compounds*, 1994, 211/212: 402.
- [8] Juarez-Islas J A. Characterization of a solid solution of Cu in Al-Cu-SiC_p metal matrix composites processed by spray atomization and co-deposition [J]. *J Mater Sci*, 1998, 33: 259.
- [9] Hong S I and Gray III G T. Microstructure and micro-chemistry of an Al-Zr-Mg-Cu alloy matrix-20vol. % SiC composite [J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 3299.
- [10] ZHANG Mao-xun(张茂勋), CHEN Xiao(陈晓), QIAN Kuang-wu(钱匡武), et al. Al₂O₃-SiO₂ 系纤维增强 ZL109 合金复合材料的时效特性 [J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 1997, 33: 891.
- [11] ZHANG Mao-xun(张茂勋), CHEN Xiao(陈晓), QIAN Kuang-wu(钱匡武), et al. Al₂O₃-SiO₂ 系纤维增强 ZL108 合金复合材料的时效特性 [A]. *Proc of 9th National Conf on Composite Mater China(第九届全国复合材料会议论文集)* [C]. Beijing: The Aviation Association of China, The Chinese Association of Astronauts, 1996. 238.
- [12] Clyne T W and Withers P J. An introduction to metal matrix composites [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [13] ZHANG Bao-chang(张宝昌), *Nonferrous Metals and Their Heat Treatment(有色金属及其热处理)* [M]. Xi'an: Northwest University of Technology Press, 1993.

Effect of copper content on age-hardening behaviour of short mullite fibre reinforced Al-Cu composites

LI Wei¹, SHEN Bao-luo¹, JING Shan¹, GAO Sheng-ji¹, TU Ming-jing¹,
WANG Hong-hua², WU Zhen-gan², ZHANG Di², WU Ren-jie²

(1. Department of Metallic Materials Engineering, Sichuan University,
Chengdu 610065, P. R. China;

2. State Key Lab of MMCs, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] Short mullite fibre reinforced Al-3.45Cu, Al-4.05Cu and Al-4.45Cu composites and their base alloys were fabricated by squeeze casting. The effect of variable Cu content on the age-hardening behaviour of the composites and the base alloys, the precipitation procedure and the microstructure of dislocation and precipitates have been studied by means of hardness measurement(HB), differential scanning calorimetry(DSC) and transmission electron microscope(TEM). It is shown that the age-hardening progress is accelerated apparently whether for the composites or the base alloys with increasing the content of copper in the testing materials. The aged hardness of Al-Cu alloys is increased when synthesized with the short mullite fibres, which obviously accelerates the age-hardening progress of Al-Cu alloys and suppresses the formation of GP zones. But the sequence of precipitates has not been changed in the testing composites.

[Key words] mullite fibre; Al-Cu alloys; ageing; dislocation

(编辑 何学锋)