

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1051- 04

纤维及界面反应对 mullite/ Al-4. 0Cu-1. 85Mg 铝基复合材料时效行为的影响^①

李 伟¹, 景 山¹, 沈保罗¹, 高升吉¹, 涂旌铭¹, 吴楨干², 王鸿华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] 采用挤压铸造方法制备 mullite/ Al-4. 0Cu-1. 85Mg 铝基复合材料, 用硬度测试(HB)、差示扫描量热仪(DSC)和分析透射电镜(ATEM)等手段, 研究了复合材料及其基体合金的时效硬化特性、时效相的析出序列、析出相和位错的微观形貌特征以及界面结构。结果表明: mullite 纤维的引入抑制了 GPB 区的形成, 提高了基体合金的时效硬度, 但纤维加速复合材料时效硬化的作用不明显。这是由于 Mg 元素在纤维/基体界面处发生了界面反应, 生成镁铝尖晶石(MgAl₂O₄), 使复合材料中非纤维区内实际 Mg 含量降低所致。

[关键词] mullite 纤维; Al-Cu-Mg 合金; 时效; 位错; 界面反应

[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陶瓷纤维, 用其增强铝基可时效硬化合金具有潜在的工程应用价值, 近年来受到复合材料界的重视^[1~3]。已有不少学者对 SiC 颗粒(或晶须)以及 Al₂O₃ 颗粒(或纤维)增强铝基复合材料做过比较详细的时效问题的研究^[4~8]。但迄今为止, 国内外有关 mullite 纤维增强 Al-Cu-Mg 合金时效问题的专门研究未见公开报导。本文作者在此研究了 mullite/ Al-4. 0Cu-1. 85Mg 铝基复合材料的时效行为以及界面反应对复合材料时效析出行为的影响。

1 实验

莫来石纤维由洛阳耐火材料研究院生产, 是一种晶化的硅酸铝纤维, 其化学成分和一些基本物性参数如表 1 所示。Al-4. 0Cu-1. 85Mg 合金由纯铝(A00)、电解铜(1[#] Cu)和工业纯镁(1[#] Mg)熔制而成, 最终化学成分为(质量分数, %) Cu4. 05, Mg 1. 85, Al 余量。

纤维按设计要求剪成短纤维, 经酸洗和清水冲洗后(pH=7)加入含硅溶胶的水溶液中, 搅拌均匀后倒入成型模具中成型。取出后烘干, 之后在 950℃下经 2~3 h 高温焙烧。用挤压铸造方法制备铝基复合材料: 预制件预热温度不低于 500℃, 模具预

表 1 Mullite 纤维的化学组成及物性参数^[8]

Table 1 Composition and properties of mullite fibres

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Morphology	Diameter / μm	Density / (kg·m ⁻³)	Tensile Strength / GPa	E / GPa
72%	27%	Crystal	3. 0	3000	0. 8	150

热温度不低于 300℃, 铝液浇铸温度为 800~850℃。

布氏硬度测试所用试块尺寸为 40 mm × 20 mm × 10 mm, DSC 试样尺寸为 d4. 5 mm × 2 mm(80~100 mg)。TEM 试样预减薄按常规工艺进行, 用 Gatan Model 600-TMP 离子减薄仪减薄至穿孔(入射角 12°~18°, 带液氮冷却)。

所用测试仪器型号分别为: HB3000 型布氏硬度计, TA2910 型 DSC 分析仪, Philips CM 12 会聚束分析透射电镜(ATEM)。

2 结果及讨论

2.1 时效硬化曲线

试样经 495℃, 8 h 固溶处理, 冰水混合液淬火后立即进行 190℃等温时效处理, 每隔一定时间, 取样冷却, 测定 HB 值(d5 mm 压头, 载荷 7. 35 kN, 保荷时间 30 s), 结果如图 1 所示。由图可知,

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] 2001- 03- 01; [修订日期] 2001- 07- 03 [作者简介] 李 伟(1961-), 男, 副教授, 博士研究生。

复合材料及其基体合金都经历了硬度上升、达到峰值以及硬度下降(软化)三个阶段,呈现出典型的时效硬化特性。在整个时效时间范围内,复合材料的硬度始终高于其基体合金的硬度。这表明 mullite 纤维对 Al-Cu-Mg 合金具有增强作用。但比较复合材料及其基体合金达到峰值时效所需的时间容易发现,二者没有明显的差异。这与许多学者在其他铝基复合材料中发现的“峰值时间缩短”现象不同^[4~6]。

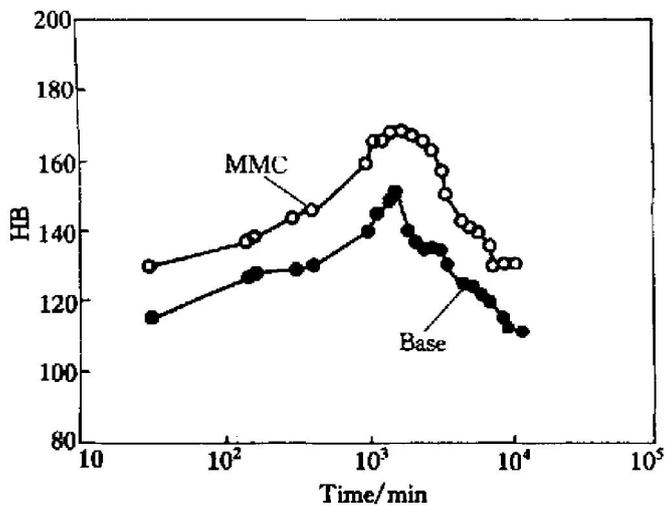


图1 Mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料及其基体合金 190 °C 时效硬化曲线

Fig. 1 Age-hardening curves of mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg composite and its base alloy aged at 190 °C

2.2 时效析出序列

为了进一步探索复合材料时效峰值提前不显著的原因,研究时效析出序列对时效行为的影响,弥补等温时效的局限性,作者对 mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料及其基体合金在相同条件下进行了 DSC 测试。试样经 495 °C, 8 h 固溶处理,冰水混合液快速淬火,快速去除表面污物(含超声清洗),立即进行 DSC 测试,结果如图 2 所示。

很明显,复合材料及其基体合金的 DSC 曲线存在一定差异。对基体合金而言,在低温时效阶段,GPB 区的形核和长大(放热峰)及溶解(吸热峰)、S''、S' 相的形核和长大等清晰可见。但对于复合材料而言,上述 GPB 区及 S'' 相析出的信息则较少,表明这两种相变反应此时不太显著。据此,多数学者认为此时复合材料中 GPB 区的形成受到了抑制^[4~6, 12]。在中温时效阶段,复合材料中半共格的 S' 相形核和长大略快于其基体合金,峰值温度由 288.63 °C 降低为 277.14 °C,降低了 11.49 °C。但这种有限的“超前”作用没有反映在时效硬化曲线上。高温时效时,热力学稳定的 S 相(Al₂CuMg)在

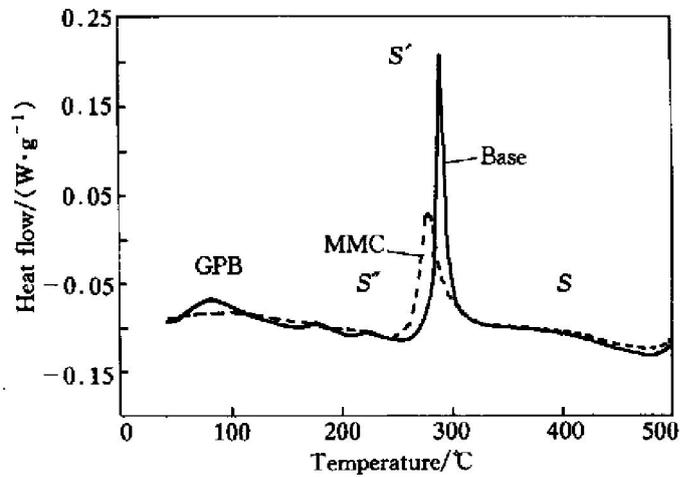
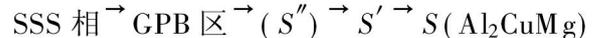


图2 Mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料及其基体合金的 DSC 曲线(升温速度: 10 °C/min)

Fig. 2 DSC curves of mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg composite and its base alloy (heating rate 10 °C/min) 复合材料及其基体合金中的析出没有差异,放热峰持续时间长,但峰高不显著。尽管复合材料及其基体合金的 DSC 曲线有一些差异,但二者析出相的析出顺序却是相同的:



2.3 析出相及位错组织的微观形貌特征

图 3(a) 所示为 mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料中纤维附近基体中高密度位错的 TEM 照片。由于增强体与基体合金线膨胀系数差异较大,高温固溶处理后的快速淬火使得复合材料中纤维附近基体内产生大量的淬火空位、淬火应力及应变,从而诱发产生大量的位错^[4~6, 13]。正是这种高密度位错的存在,使复合材料中的空位部分地被“位错陷阱”所吸收,使得由空位扩散控制的 SSS \rightarrow GPB 反应受到抑制,其形核和长大对应的放热以及溶解对应的吸热现象在 DSC 曲线上就不如基体合金那样明显。随着温度的继续升高,溶质原子 Cu 和 Mg 的活性提高,扩散机制也由低温阶段的“空位控制”转化为此时的“空位、位错管以及界面扩散”等机制。因而,高密度位错的存在以及纤维/基体界面的引入有利于 Cu 和 Mg 原子的扩散,从而加速了 S' 相的形核和长大。这反映在 DSC 曲线上便是复合材料 S' 放热峰适度超前。

图 3(b) 所示为复合材料纤维附近基体中 S' 析出相的 TEM 照片。这种针状析出相互呈 60° (或 120°) 分布,经证实为 S' 相。由于 S' 相与母相 Al 之间存在半共格的晶体学关系,因而有可能获得 S' 相与 Al 电子衍射斑点同时出现的超点阵选区电子衍射图谱。图 3(c) 所示表明,在 Al 的 (001) 晶面衍

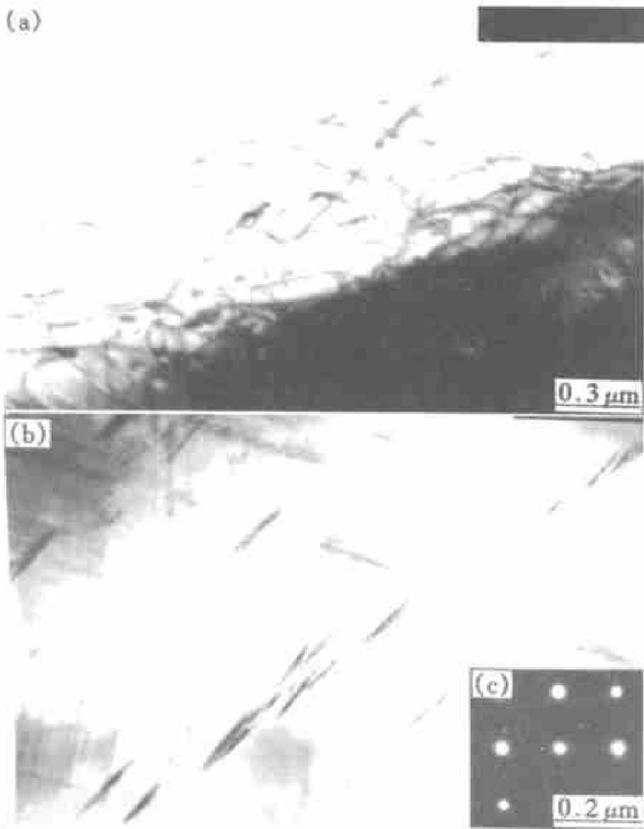


图 3 Mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料中高密度位错(a)及 S' 相的 TEM 像(b), 以及 S' 相和 Al 基体的选区电子衍射斑点(c)

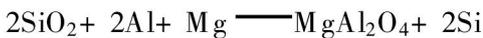
Fig. 3 TEM images of high density of dislocations(a), S' precipitates(b) and SAD patterns of S' phases and Al matrix(c)

射斑点间同时出现了小“+”字形分布的 S' 相高指数晶面的电子衍射斑点。这一结果证实了二者在晶体学上存在一定的位向关系^[9]:

$$(100)_{S'} \parallel (210)_{Al}, [010]_{S'} \parallel [120]_{Al}$$

2.4 界面反应及其对复合材料时效行为的影响

不少研究者指出, 在含 Mg 的铝基复合材料中存在着 Mg 和 Al 等元素间的界面反应^[10~12]。比较有代表性的一种观点认为, 化学反应:



在复合材料的制备(液态法)以及后续的热处理过程中, 很容易发生。在本文条件下, SiO₂ 可以来源于纤维自身, 也可来源于纤维表面残留的硅溶胶固化物。在高温(800~850 °C)铝液作用下, 上述化学反应在铸态时实际上已经发生。在后续的 495 °C, 8 h 固溶处理以及 190 °C 长时间人工时效处理过程中, 还可能加重这种反应。图 4(a) 所示为这种界面反应存在的实验证据。经能谱分析, 结合所研究的体系, 可以初步确认界面处的块状物相为镁铝尖晶石

(MgAl₂O₄, 如图 4(b) 所示)。Mg 元素过多地消耗于界面反应中, 使基体中的实际含 Mg 量降低, 减小了形成 S 相(Al₂CuMg)的 Mg 浓度, 从而使得时效析出过程受到一定程度的抑制, 反映在: 时效硬化曲线上峰值提前不明显, DSC 扫描曲线上 S' 相形核和长大超前不显著。

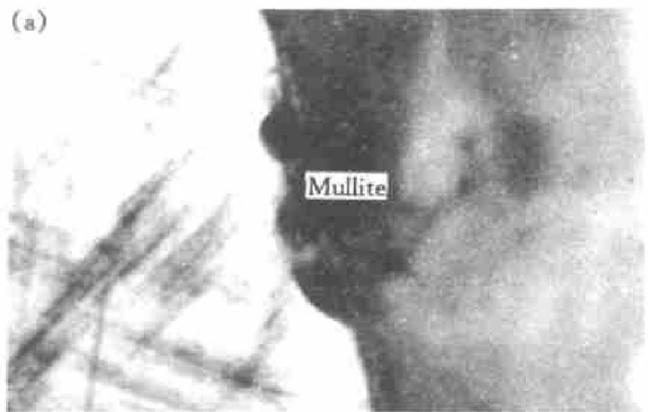
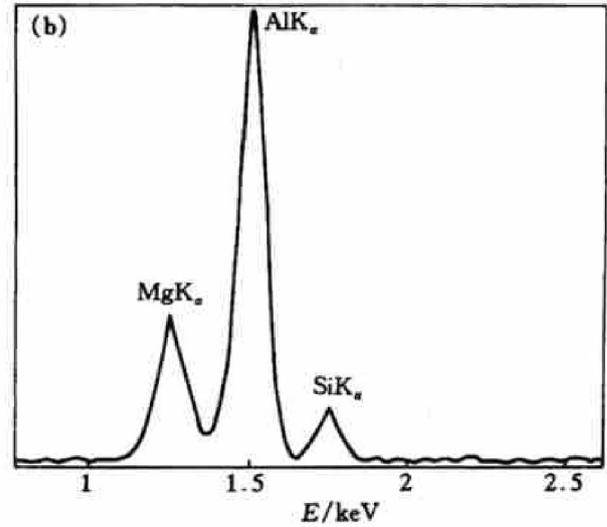


图 4 Mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg 复合材料中界面反应产物的 TEM 像(a)及其能谱分析结果(b)

Fig. 4 TEM image of interface (a) and EDAX result of interfacial product(b) in mullite/Al-4.0Cu-1.85Mg composite

3 结论

1) Mullite 短纤维对 Al-4.0Cu-1.85Mg 三元合金具有明显的强化(硬化)作用, 在时效处理的整个过程中, 复合材料的硬度始终高于基体合金的硬度。

2) Mullite 短纤维的加入, 使 Al-Cu-Mg 基复合材料中 GPB 区的形成受到明显的抑制, 这与铝基复合材料中纤维附近基体中存在高密度位错有关: 位错充当了淬火空位的“陷阱”, 使 GPB 区的形成受到抑制。但复合材料与其基体合金的时效析出顺

序相同。

3) Mg 元素易在纤维/基体界面处富集,并参与界面反应,降低了基体中的实际 Mg 含量,因而在一定程度上延缓了 S' 相的快速析出。

[REFERENCES]

- [1] Canumalla S, Dynan S A, Green D J, et al. Mechanical behaviour of mullite fibre reinforced aluminium 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] Gupta M, Lu L, Ang S E. Effect of microstructures on the ageing behaviour of AlCu/SiC metal matrix composites processed using casting and rheocasting routes [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 1261.
- [5] Dutta B, Surappa M K. Age-hardening behaviour of Al-Cu-SiC_p composites synthesized by casting route [J]. *Scripta Metall et Mater*, 1995, 32: 731.
- [6] Parrini L, Schaller R. AlCu-Al₂O₃ metal matrix composites studied by mechanical spectroscopy [J]. *J Alloys and Compounds*, 1994, 211/212: 402.
- [7] Hong S I, Gray III G T. Microstructure and microchemistry of an AlZr-Mg-Cu alloy matrix-20vol. % SiC composite [J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 3299.
- [8] Kavecky S, Sebo P. Short aluminosilicate fibre reinforced aluminium [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31: 757.
- [9] ZHANG Bao-chang(张宝昌). *Nonferrous Metals and Their Heat Treatment(有色金属及其热处理)* [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1993.
- [10] CHOU Ming-chun, CHAO Chuan-guang. Effect of magnesium on the aging behaviour of AlZr-Mg-Cu/Al₂O₃ metal matrix composites [J]. *Metall Mater Trans*, 1996, A27: 2005.
- [11] Mercier S, Ehrburger P, Lahaye J. Interfacial reactivity of aluminium/fibre systems during heat treatments [J]. *J Mater Sci Lett*, 1995, 30: 4700.
- [12] Liu Z R, Wang D Z, Yao C K, et al. Interfacial characterization of a β-SiC whisker-Al composite [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31: 6403.
- [13] LI Wei(李伟), SHEN Bao-luo(沈保罗), JING Shan(景山), et al. Cu 含量对 mullite/Al-Cu 复合材料时效硬化行为的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2001, 11(2): 253.

Effects of fibres and interfacial reactions on ageing behaviour of short mullite fibre reinforced Al-4.0Cu-1.85Mg composite

LI Wei¹, JING Shan¹, SHEN Bao-luo¹, GAO Sheng-ji¹, TU Ming-jing¹,
WU Zhen-gan², WANG Hong-hua², 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-4.0Cu-1.85Mg composite and unreinforced monolithic alloy were fabricated through squeeze casting route. The age-hardening behaviour, precipitation procedure, microstructure of dislocation and precipitates and the interfacial structure have been studied by means of hardness measurement(HB), differential scanning calorimetry (DSC) and analytical transmission electron microscope(ATEM), respectively. It is found that short mullite fibre in the composite induces high dislocation density in the near vicinity of the interface after solutionized and ice-water quenched, suppresses or delays the formation of GPB zones. The aged hardness of the composite is always higher than that of the monolithic alloy, but there appears little difference between the times needed in the composite and in the monolith to reach the peak hardness, which means that the acceleration effect of mullite fibre on the precipitation of Al-Cu-Mg alloy is not great enough. It is also found that Mg reacts with Al and SiO₂, resulting in the formation of spinel(MgAl₂O₄), hence depleting Mg in the matrix and finally hindering the ageing acceleration in the testing composite.

[Key words] mullite fibre; Al-Cu-Mg alloy; ageing; dislocation; interfacial reaction

(编辑 何学锋)