

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0120- 06

含 Si 量对 Mullite 纤维/ Al-Cu-Si 复合材料及其 基体合金时效行为的影响^①

李 伟¹, 龙剑平¹, 景 山¹, 沈保罗², 高升吉², 涂铭旌²

(1. 四川大学 制造科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学 金属材料工程系, 成都 610065)

[摘 要] 用挤压铸造方法制备了 Mullite/ Al-Cu-Si 复合材料。用硬度(HB)测试仪、差示扫描量热仪(DSC)和显微镜研究含 Si 量变化和 Mullite 纤维对 Al-Cu-Si 合金时效硬化行为的影响; 元素 Si、Mullite 纤维以及二者同时存在对 Al-Cu-Si 合金时效析出序列的影响。结果表明: Si 和 Mullite 纤维明显抑制了 Al-Cu 合金 GP 区的形成; 随着含 Si 量增加, Al-Cu-Si 合金的时效硬化过程加快; Mullite 纤维对 Al-Cu 和 Al-Cu-Si 合金的时效硬化过程都具有加速作用, 同时提高了基体合金的时效硬度, 但相对而言, Mullite 纤维对无 Si 的 Al-Cu 合金的时效硬化加速作用更为明显一些。

[关键词] Mullite 纤维; Si; Al-Cu-Si 合金; 时效硬化

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

时效处理是提高可时效强化铝合金及铝基复合材料综合力学性能的有效工艺手段。已有不少的研究文献指出^[1~7], 铝基复合材料的时效行为不同于其基体合金, 纤维或晶须、颗粒的引入, 明显地改变了基体合金的时效析出行为。多数学者认为^[1~7], 增强体的引入抑制了 GP(B)区的形成, 加速了沉淀相 θ' , S' , β' 等的析出过程。同时, 也有少数作者给出了相反的实验研究结果^[8]。然而, 迄今为止, 有关莫来石(Mullite)纤维增强铝基复合材料时效行为的文献报道还不多见。作者对 Mullite 纤维增强 Al-Cu 合金复合材料的时效行为进行了实验研究^[9], 同样发现了纤维对 GP 区的抑制作用和对 θ' 相析出过程的加速作用。

Al-Cu-Si 三元合金中的含 Si 量超过一定值后, Si 以独立相形式存在于合金中, 在组织中将造成众多的界面, 这种界面的存在对合金的时效行为将产生影响。西野直久等人^[10]在 Al-Cu-Si 合金中引入硼酸铝晶须(AB_w), 研究了含 Si 量变化对复合材料及其基体合金力学性能的影响。在涉及 Si 和晶须对合金时效行为的影响时指出, 基体中的 Si 量变化对复合材料的时效硬化行为影响不显著。本文作者用莫来石(Mullite)短纤维增强 Al-Cu-Si 合金, 研究含 Si 量变化(质量分数%: 0, 2, 5, 7)和 Mullite

纤维以及二者同时存在时对 Mullite/ Al-Cu-Si 铝基复合材料及其基体合金时效硬化行为的影响。

1 实验

莫来石纤维由洛阳耐火材料研究院生产, 为晶态硅酸铝中的莫来石(Mullite)晶型。基体合金的化学成分如表 1 所示。复合材料由挤压铸造方法制得, 其中纤维体积分数为 18%。铸态试样加工成 40 mm × 20 mm × 10 mm 供硬度测试, DSC 试样为 $d4.5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 圆片(80~ 100 mg)。硬度试样和 DSC 试样分别经 515 °C, 10 h 固溶处理, 冰水混和液淬火。随后在 190 °C 下进行等温时效处理, 测定不同时效时间的布氏硬度 HB($d5\text{ mm}$, 2.45 kN,

表 1 基体合金 Al-Cu-Si 的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of Al-Cu-Si unreinforced alloys(mass fraction, %)

Material	Cu	Si	Al
Al-4Cu	3.98	< 0.2	Bal.
Al-4Cu-2Si	4.02	2.08	Bal.
Al-4Cu-5Si	3.96	4.98	Bal.
Al-4Cu-7Si	4.10	7.05	Bal.

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59631080)

[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。

30 s 保压)。固溶淬火后的 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 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测温范围为 $\text{RT}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用光学显微镜观察复合材料中纤维的分布状态以及基体和复合材料中游离 Si 相的分布状态。

2 结果及讨论

2.1 Al-Cu-Si 合金及 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的金相组织

不同含 Si 量的 Al-Cu-Si 合金及 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的典型金相组织如图 1 和图 2 所示。随着含 Si 量的增加, 无论是在基体合金中, 还是在复合材料中, Si 相的体积分数明显增加, Si/Al 界面的数量也明显增多。容易发现, Si 相在基体合金中的分布和在复合材料中的分布存在一定的差异: 在基体中, Si 相主要分布在 α 相晶粒之间; 而在复合材料中, Si 相更多地偏聚在 Mullite 纤维附近。

2.2 含 Si 量对 Al-Cu-Si 合金及 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料时效硬化行为的影响

图 3 分别给出了不同含 Si 量的 Al-4.0Cu-Si 合金和 Mullite/Al-4.0Cu-Si 复合材料 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等温时效处理的试验结果。随着含 Si 量的增加, Al-Cu-Si 合金和 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的时效硬化过程明显加快, 达到峰值时效所需的时间逐渐缩短, 峰值硬度也随含 Si 量的增加而升高。

根据 Al-Cu-Si 三元相图^[11], Si 在 Al-Cu-Si 中的最大固溶度为 1.38%, 超过此值后, Si 便以独立相的形式分布在 Al-Cu-Si 合金中。这一结果已被实验所证实。游离的 Si 相在 Al-Cu-Si 合金中主要分布在 α 相的晶界处(图 1), 而在 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料中则更多地偏聚在纤维附近(图 2)。

众所周知, 时效是一扩散控制的过程。随着含 Si 量的增加, Al-Cu-Si 合金中的相界面从单一的 α 晶界变为由 α 晶界和 α/Si 界面混和共存的多界面体系, 且随着 Si 含量的增加, 这种相界面成倍增加。这就为 Cu 原子的扩散提供了更多的通道, 从而加速了 Al-Cu-Si 合金的时效硬化进程。峰值硬度的升高是硬质相 Si 对硬度值(HB)的直接贡献。

Mullite 纤维引入后, 如果基体合金中含 Si 量较低($< 1.38\%$), Si 完全固溶在 α 相中, 复合材料中的界面由 Mullite/ α 和 α/α 界面所构成。此时, 纤维对 Al-Cu 合金的时效硬化过程具有明显的加速作用(图 4(a)), 与文献[9]报道的情形完全相同。随着含 Si 量的增加, 复合材料中可引起时效硬化加速的因素既可来自 Si 相, 又可来自纤维, 二者综合作用的结果如图 4(b)~(d) 所示。尽管纤维对铝基复合材料具有加速时效硬化的作用, 但当基体合金中含 Si 量较高时, Si 相对时效硬化的加速作用更为显著一些。换言之, 对 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料而言, 当基体合金中含 Si 量超过一定值(最大固溶度)后, 纤维加速基体合金时效硬化的作用逐渐被 Si 相所掩盖。这意味着 Si 相的存在和均匀分布

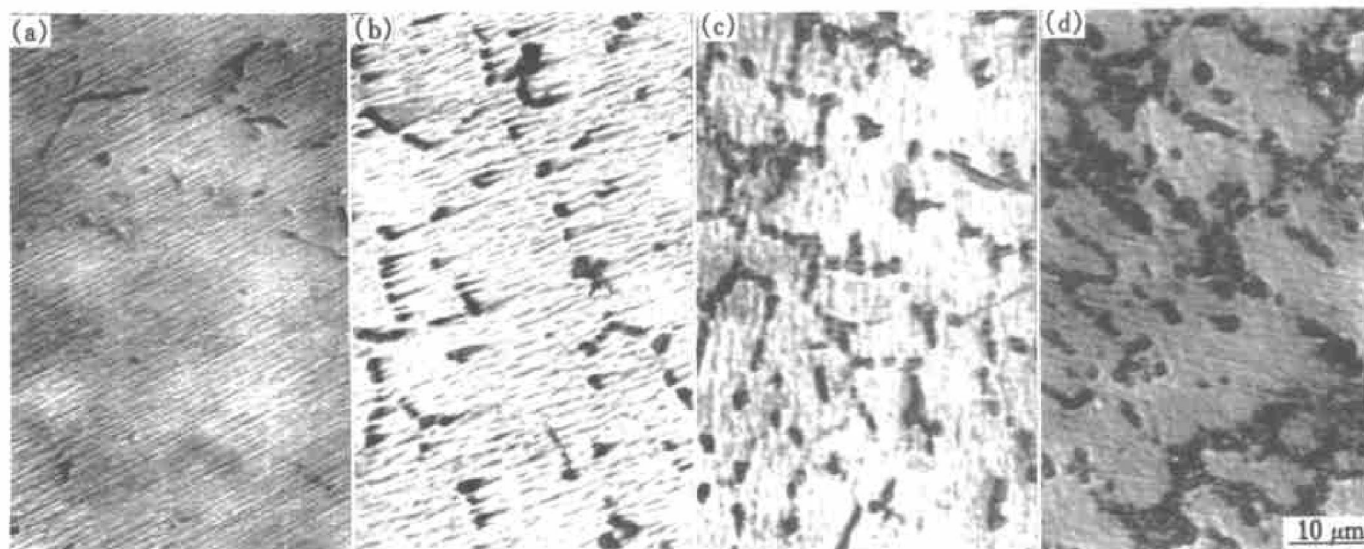


图 1 不同含 Si 量的 Al-Cu-Si 合金的典型金相组织(铸态)

Fig. 1 Optical micrographs of as-cast Al-Cu-Si alloys with different Si contents

(a) $-w(\text{Si}) < 0.2\%$; (b) $-w(\text{Si}) = 2\%$; (c) $-w(\text{Si}) = 5\%$; (d) $-w(\text{Si}) = 7\%$

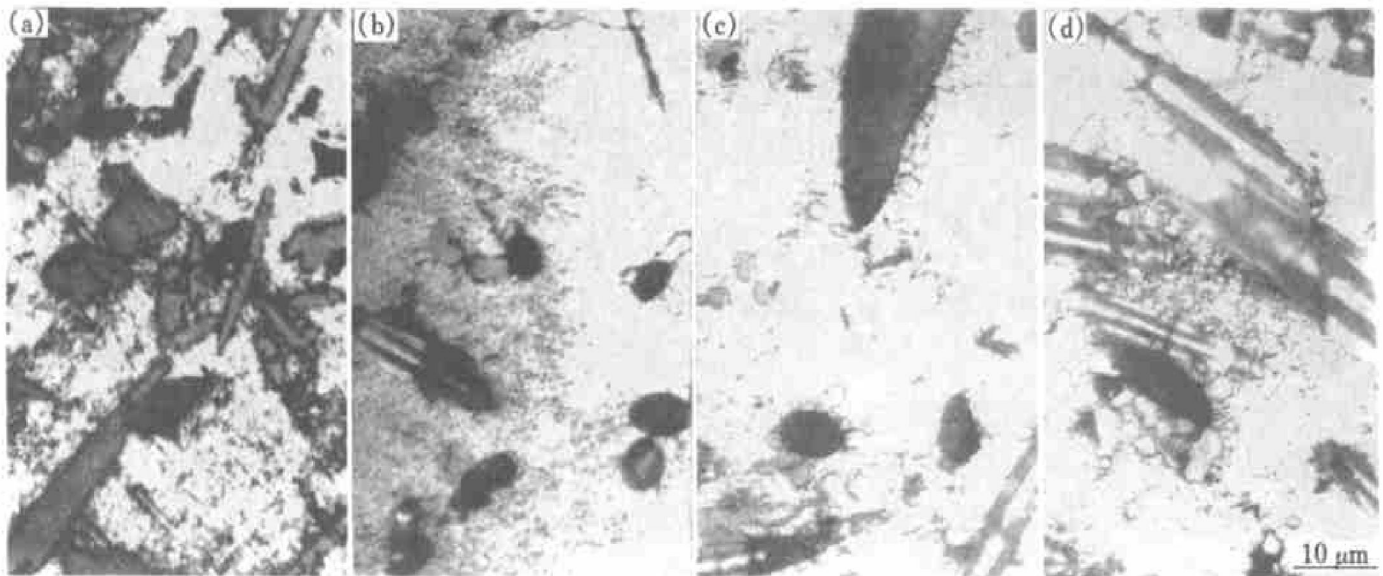


图 2 不同含 Si 量的 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的典型金相组织(铸态)

Fig. 2 Optical micrographs of as-cast Mullite/Al-Cu-Si composites with different Si contents

(a) $-w(\text{Si}) < 0.2\%$; (b) $-w(\text{Si}) = 2\%$; (c) $-w(\text{Si}) = 5\%$; (d) $-w(\text{Si}) = 7\%$

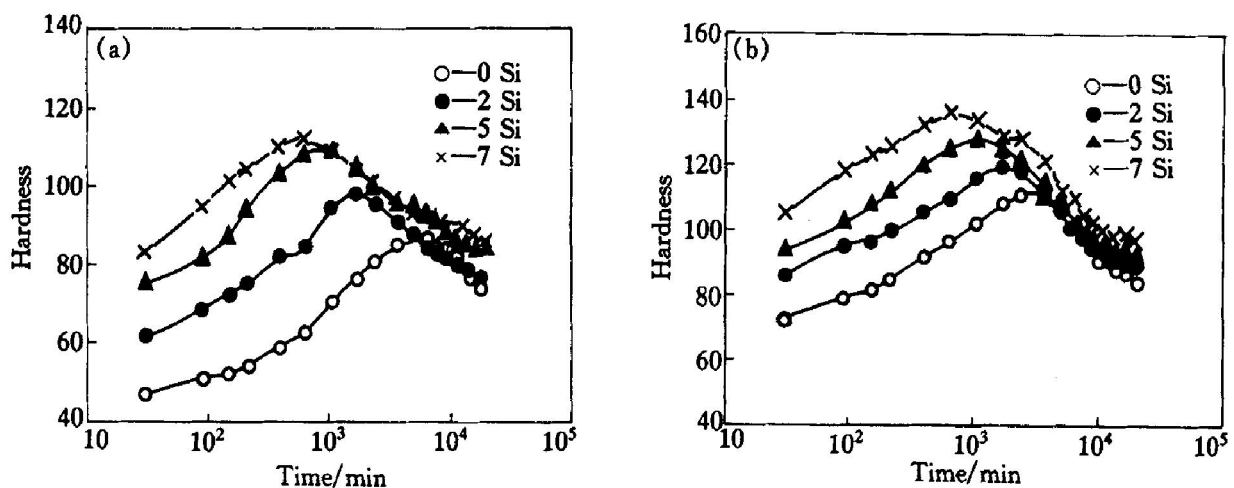


图 3 含 Si 量对基体合金(a)和复合材料(b)时效硬化行为的影响(时效处理温度 190 °C)

Fig. 3 Effects of Si addition on age-hardening behaviour of monolithic alloys(a) and composites(b) (aged at 190 °C)

(a) Al-4.0Cu-Si; (b) Mullite/Al-4.0Cu-Si

同样是加速时效硬化过程的重要因素。本文结果与文献[10]报导的情形不同, 该文指出, 160 °C时效时, 含 Si 量对 AB_w/Al-4.5Cu-Si 复合材料时效硬化曲线没有影响, 但对 Al-4.5Cu-Si 基体合金的时效硬化曲线有轻微的加速硬化影响。出现这种差异, 一方面是研究的复合材料体系不同, 另一方面还可能是硬度测试方法不同, 值得在以后的实验研究加以澄清。

2.3 DSC 研究

含 Si 量变化对 Al-Cu-Si 合金及 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料时效析出行为的影响, 还可以通过差示扫描量热仪(DSC)进行研究。此时, 由于是一连续变温过程, 因而可以获得变温时效析出的动态过程信息, 便于研究 GP 区、 θ'' 以及 θ' 和 θ 相的形成与溶解过程, 被国内外研究者广泛采用^[11~12]。图 5 (a) 是无 Si 的 Al-Cu 合金及 Mullite/Al-Cu 复合材料的 DSC 扫描曲线。正如文献[9]指出的那样, Mull-

lite 纤维抑制了 GP 区的形成, 但加速了 θ' 相的沉淀析出。这是由于复合材料淬火态试样中纤维附近基体中存在高密度位错, 吸收了较多的淬火空位, 使低温段由空位扩散控制的 GP 区的形成延缓而致。随着时效温度的升高, Cu 原子不仅可以通过空位, 而且还能通过各种界面(晶界、纤维/基体界面、位错等)扩散, 因而 θ' 相的形核提前, 时效进程得以加速。游离 Si 相的存在也能引起淬火空位的变化和界面附近位错应力场的变化^[10, 11, 13], 因而对 DSC 曲线也能产生较大的影响。如图 5(b) 所示, 无 Si ($w(\text{Si}) < 0.2\%$) Al-Cu 合金 DSC 曲线上 GP 区的形成和溶解明显可见。但随着含 Si 量增加, GP 区的形成被明显抑制, 而 θ' 相的析出则明显加快, 其作用原理与 Mullite 纤维一致。纤维和 Si 相同时存在时, GP 区的形成被完全抑制(图 5(c)), θ' 相的超前析出由于有 Si 的存在使得两类材料的差异不如图 5(a) 那么明显。这一结果与文献[10]是一致的。同样, 在 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料中, 随着含 Si 量的增加, DSC 曲线上反映出其加速 θ' 相析出的特

性(图 5(d)), 这与文献[10]的结果不同。值得注意的是, 无论是在基体合金中, 还是在复合材料中, 游离 Si 相的存在加速了稳定相 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 的形核和长大; 而同一含 Si 量的基体合金和复合材料相比较, Mullite 纤维对 θ 相的析出过程无明显的影响。

3 结论

1) 合金元素 Si 和 Mullite 纤维都能明显抑制 Al-Cu-Si 合金 GP 区的形成, 但对合金的时效析出顺序没有影响。

2) 随着含 Si 量增加, Al-Cu-Si 合金和 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的时效硬化进程都得到加快, 时效硬度升高, 达到峰值时效所需的时间缩短。

3) 无游离 Si 相存在时, Mullite 纤维对 Al-Cu 合金时效硬化的加速作用十分明显; 有游离 Si 相存在时, 复合材料与其基体合金相比较, Mullite 纤维加速时效硬化过程的作用有所减缓。这表明, 合金元素 Si 对 Al-Cu-Si 合金时效硬化行为的影响比

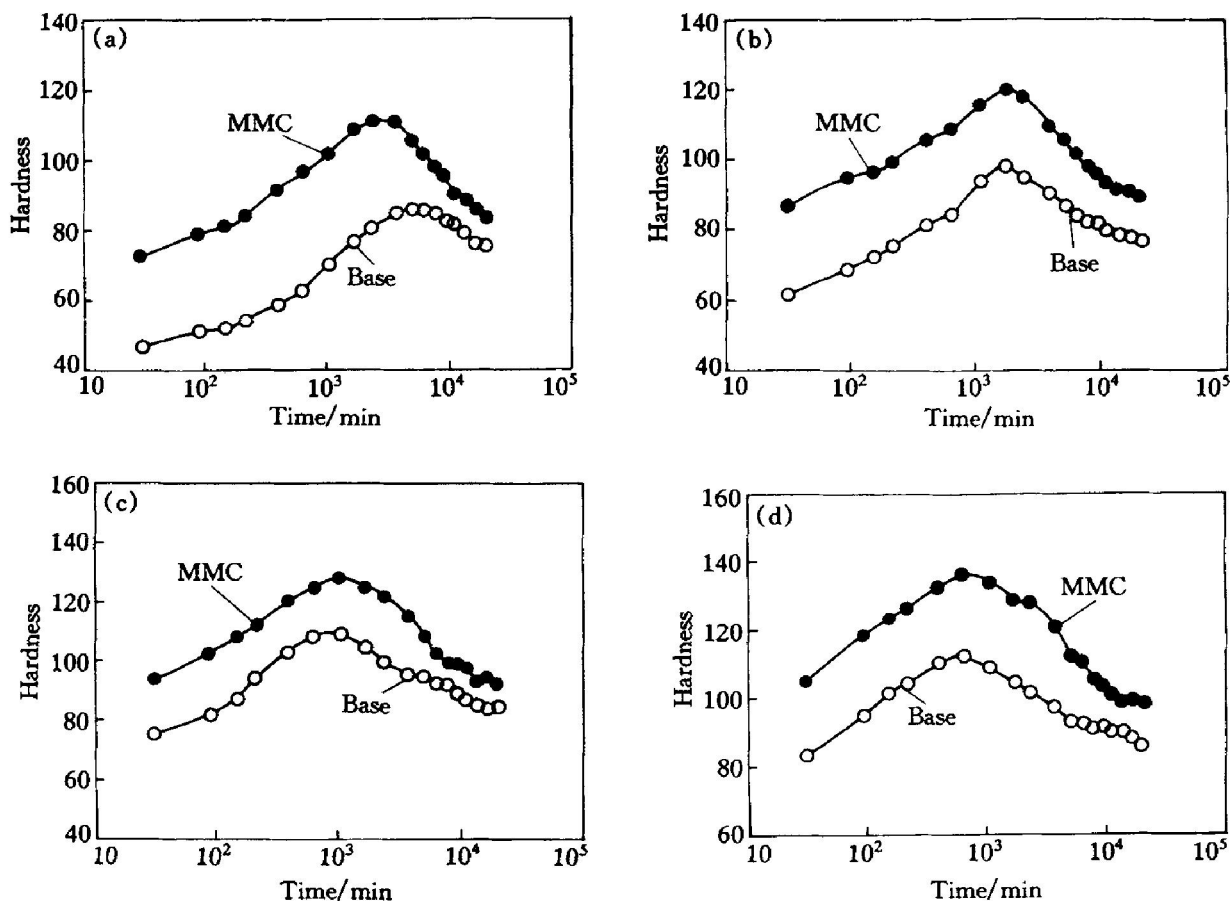


图 4 Al-4.0Cu-Si 基体合金和 Mullite/Al-4.0Cu-Si 复合材料时效硬化行为随含 Si 量变化的比较(190 °C 时效)

Fig. 4 Comparison of age-hardening behaviours of Al-4.0Cu-Si alloys and Mullite/Al-4.0Cu-Si composites with different Si contents (aged at 190 °C)

(a) $w(\text{Si}) < 0.2\%$; (b) $w(\text{Si}) = 2\%$; (c) $w(\text{Si}) = 5\%$; (d) $w(\text{Si}) = 7\%$

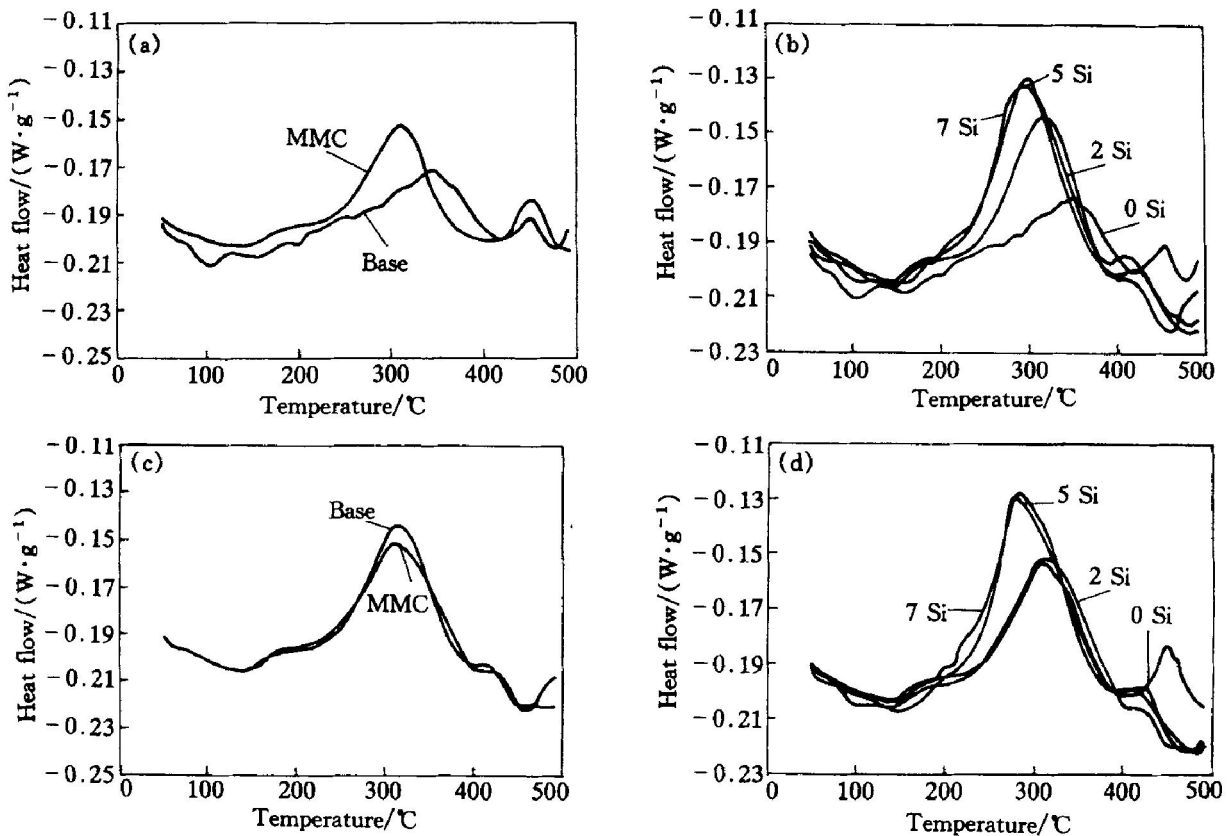


图 5 Al-Cu-Si 合金及 Mullite/Al-Cu-Si 复合材料的 DSC 扫描曲线(升温速率 10 °C/min)

Fig. 5 DSC thermograms of Al-Cu-Si alloys and Mullite/Al-Cu-Si composites (heating rate 10 °C/min)

(a) —Al-4.0Cu, base/MMC; (b) —Al-4.0Cu-Si, base; (c) —Al-4.0Cu-2.0Si, base/MMC; (d) —Al-4.0Cu-Si, MMC

外加 Mullite 短纤维的作用更大。

[REFERENCES]

- [1] Gupta M, Lu L, 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.
- [2] Dutta B, Surappa M K. Age-hardening behaviour of Al-CuSiC_p composites synthesized by casting route [J]. Scripta Metall et Mater, 1995, 32: 731.
- [3] Parrini L, Schaller R. Al-Cu-Al₂O₃ metal matrix composites studied by mechanical spectroscopy [J]. J Alloys and Compounds, 1994, 211/212: 402.
- [4] Ikeno S, Furuta K, Teraki T, et al. Age-precipitation in Al₂O₃ particle/Al-Cu alloy and SiC particle/Al-Cu-Mg alloy composite materials [J]. J Japanese Ins Light Met, 1996, 46: 9.
- [5] Massardier V, Merle P. Mechanisms of interaction controlling the kinetics of zone formation in metal matrix composites: comparison of the effect of the reinforcement in Al-Cu and Al-Mg-Si matrix composites [J]. Mater Sci Eng, 1998, A249: 109.
- [6] Fei W D, Liu Q Y, Yao C K. Accelerating effect of whiskers on the ageing process of SiC_w/Al composite [J]. J Mater Sci Lett, 1996, 15: 831.
- [7] 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.
- [8] Hong S I, Gray G T III. Microstructure and microchemistry of an Al-Zr-Mg-Cu alloy matrix-20vol. % SiC composite [J]. Acta Metall Mater, 1992, 40: 3299.
- [9] 李 伟, 沈保罗, 景 山, 等. Cu 含量对 Mullite/Al-Cu 复合材料时效硬化行为的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 253.
LI Wei, SHEN Bao-luo, JING Shan, et al. Effect of copper content on age-hardening behaviour of short mulite fibre reinforced Al-Cu composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 253.
- [10] Nishino N, Towata S I. Effect of the variation of Si content on mechanical properties of aluminum-borate whisker reinforced Al-Cu-Si alloys [J]. J Japanese Ins

- Light Met, 1997, 47: 208.
- [11] Clyne T W, Withers P J. An Introduction to Metal Matrix Composites [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [12] Das T, Bandyopadhyay S, Blairs S. DSC and DMA studies of particulate reinforced metal matrix composites [J]. J Mater Sci, 1994, 29: 5680.
- [13] 黄恢元. 铸造手册—铸造非铁合金 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1993.
- HUANG huīyuan. Foundry Handbook—Nonferrous Castings [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1993.

Effects of silicon content on ageing behaviours of Mullite/ Al-Cu-Si composite and its base alloy

LI Wei¹, LONG Jian-ping¹, JING Shan¹, SHEN Bao-luo², GAO Sheng-ji², TU Ming-jing²

(1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Department of Metallic Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] Short Mullite fibre reinforced Al-4.0Cu-Si composites and their monolithic alloys with different Si content (0%, 2%, 5%, 7%) were fabricated by squeeze casting. The effects of Si content and short Mullite fibre on the age-hardening behaviours of composites and the effects of Si, Mullite fibre and both of them on the precipitation procedure have been investigated by means of hardness (HB) measurement device, differential scanning calorimeter (DSC) and optical micrograph. It is shown that GP zone formation is heavily suppressed by either Si or Mullite fibre. With the increasing of Si content, the age-hardening response of Al-Cu-Si ternary alloys is accelerated. The acceleration of ageing is observed both in Mullite fibre reinforced Al-Cu composite and in mullite fibre reinforced Al-Cu-Si composite and the aged hardness of the testing composites is largely increased. Relatively speaking, the acceleration effect of mullite fibre in silicon free (no addition of silicon) Al-Cu based composite is greater than that in silicon containing Al-Cu-Si based composites.

[Key words] Mullite fibre; Si; Al-Cu-Si alloy; ageing

(编辑 朱忠国)