

预制块制备对挤压铸造

SiC_w/ZM5 复合材料性能的影响^①

郑明毅 吴 昆 张 巍 赵 敏 姚忠凯 赵连城
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要 制备了含不同粘结剂的 SiC 晶须预制块, 并采用挤压铸造法制备出含不同粘结剂的 SiC_w/ZM5 镁基复合材料, 对其组织结构和力学性能进行了研究。结果表明, 采用含酸性磷酸铝粘结剂制备的 SiC_w/ZM5 镁基复合材料的性能最佳, 这可能和粘结剂与晶须以及基体合金的界面反应有关。

关键词 碳化硅晶须 镁合金 复合材料 预制块 粘结剂 制备工艺 性能

中图法分类号 TG323

不连续增强铝基复合材料的研究已相当成熟, 各种制备工艺及性能研究以及显微结构、界面分析等已形成一定的体系, 且已有较大规模的商业化应用。与之相比, 不连续增强镁基复合材料的研究还很不完善^[1-3], 由于镁的活性较大, 容易氧化、燃烧, 镁基复合材料的制备工艺比铝基复合材料复杂, 且镁合金的成本较高, 故限制了其发展。但是, 镁合金是密度最低的结构合金, 镁基复合材料具有高比强度、比刚度, 在航空、航天和汽车工业中有广泛的应用前景^[4, 5], 是高新技术领域中最有希望采用的金属基复合材料之一。探讨不同的制备工艺对镁基复合材料性能的影响, 优化复合材料的制备工艺, 对镁基复合材料的实用化具有广泛的工程意义。本文将采用含不同粘结剂的预制块, 采用挤压铸造法制备 SiC_w/ZM5 镁基复合材料, 并研究其对复合材料性能的影响。

1 材料及试验方法

增强体为上海硅酸盐所制备的 β-SiC_w, 基

体合金为国产 Mg-Al-Zn 系铸造镁合金 ZM5, 合金成分如表 1 所示, 与美国牌号的 AZ91 铸造镁合金成分相当。

表 1 ZM5 镁合金的成分
Table 1 Chemical composition of ZM5 magnesium alloy (%)

Alloying element						
Al		Zn		Mn		Mg
7.5~ 9.0		0.2~ 0.8		0.15~ 0.5		Bal.
Impurity						
Si		Fe		Ni	Cu	Be Others
0.25		0.08		0.01	0.1	0.002 0.10

采用挤压铸造法制备 SiC_w/ZM5 镁基复合材料, 为进行比较还采用同样的工艺制备了 ZM5 镁合金。

采用 Instron 1186 万能材料试验机对 SiC_w/ZM5 进行拉伸性能测试, 每种材料至少测试 3 个试样, 取其平均值。拉伸试样为片状, 其标距长度为 15 mm, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 并采用加载-卸载法测定弹性模量。

① 国家自然科学基金重点资助项目及黑龙江省自然科学基金资助项目
收稿日期: 1997- 09- 29; 修回日期: 1997- 12- 11 郑明毅, 男, 28 岁, 博士研究生

采用 Hitachi S-570 扫描电镜对 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 组织形貌及拉伸断口进行分析。

采用流体静力法测定 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料的密度。

2 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料的制备

挤压铸造法制备 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料分为预制块制备及镁合金浸渗预制块两个阶段,其中预制块的制备相当重要,因为预制块中出现的任何缺陷(裂纹、晶须缠结、晶须折断等)都会出现在最终制备的复合材料中,而且在后续的二次加工中也很难消除。为使预制块在压铸过程中能够承受大的压力而不发生变形开裂,制备出近净成形镁基复合材料,预制块中必须加入少量的粘结剂,以增加预制块的强度。另外为了制备低体积分数的复合材料也需要采用粘结剂。因此,研究不同的粘结剂对复合材料性能的影响具有重要的实际意义。

2.1 预制块的制备

采用湿滤法制备碳化硅晶须预制块,它可分为晶须浸泡和分散、添加粘结剂、晶须过滤、模压成形、烘干处理、高温烧结等阶段。

为消除国产品须表面的杂质和附着物,首先将晶须在 HF 酸溶液中进行酸洗。

粘结剂种类及加入量的选择要考虑到合金及增强体的种类及具体的制备工艺参数。制备碳化硅晶须预制块时,一般采用硅胶粘结剂或硅胶+有机胶混合粘结剂^[6],本文除采用以上两种常规粘结剂外,还选用了一种在制备耐火材料时广泛使用的磷酸铝(AlPO_4)粘结剂^[7],其 P: Al(原子比) = 23: 1, 故为酸性磷酸铝粘结剂。每一种预制块中粘结剂的含量均为 3% ~ 5%。为进行对比,还制备了不含粘结剂的碳化硅晶须预制块。

预制块压制成形后,先在室温下自然干燥,然后 100 °C 烘干 24h,最后在 800 °C 烧结 3 h,得到具有一定强度的碳化硅晶须预制块。

2.2 镁合金的浸渗

在 1 MN 压力机上进行 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的压铸,模具和预制块的预热温度为 500 °C,镁合金的熔化浇铸温度为 800 °C,浸渗压力为 100 MPa,保压时间为 2 min。为防止镁合金的烧损和燃烧,在熔化和浇铸过程中采用覆盖剂和氩气保护。

3 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的组织与性能

3.1 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的 SEM 组织

图 1(a), (b), (c) 和 (d) 分别为含 AlPO_4 粘结剂、硅胶粘结剂、硅胶+有机胶粘结剂以及不含粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的压铸态 SEM 显微组织形貌。复合材料中,晶须分布都较均匀,不存在明显的晶须缠结和未渗透区;在不含粘结剂的复合材料中,可发现复合材料中有微裂纹存在,还可看到一些较长的晶须发生折断。这表明,粘结剂增加了预制块的强度。

3.2 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的性能

表 2 为含不同粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的拉伸性能。与基体合金 ZM5 相比, $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 的屈服强度、抗拉强度和刚度均大大提高,而延伸率下降。粘结剂对 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的性能有显著影响,在含不同粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料中,含 AlPO_4 粘结剂的复合材料具有最高的屈服强度、抗拉强度和延伸率,含 SiO_2 粘结剂的复合材料的性能较差,不含粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料的性能也比含 AlPO_4 粘结剂的复合材料的性能低。此外,为进行比较,还测定了由日本东海碳素公司提供的不含粘结剂的商业 SiC_w 预制块制备的 $\text{SiC}_w/\text{AZ91}$ (与 ZM5 成分相当)镁基复合材料的拉伸性能,其抗拉强度与不含粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 相似,而延伸率大大降低。

含不同粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的应力-应变曲线的形状基本相似,仅强度不同,这是由于复合材料中增强体的类型和体积

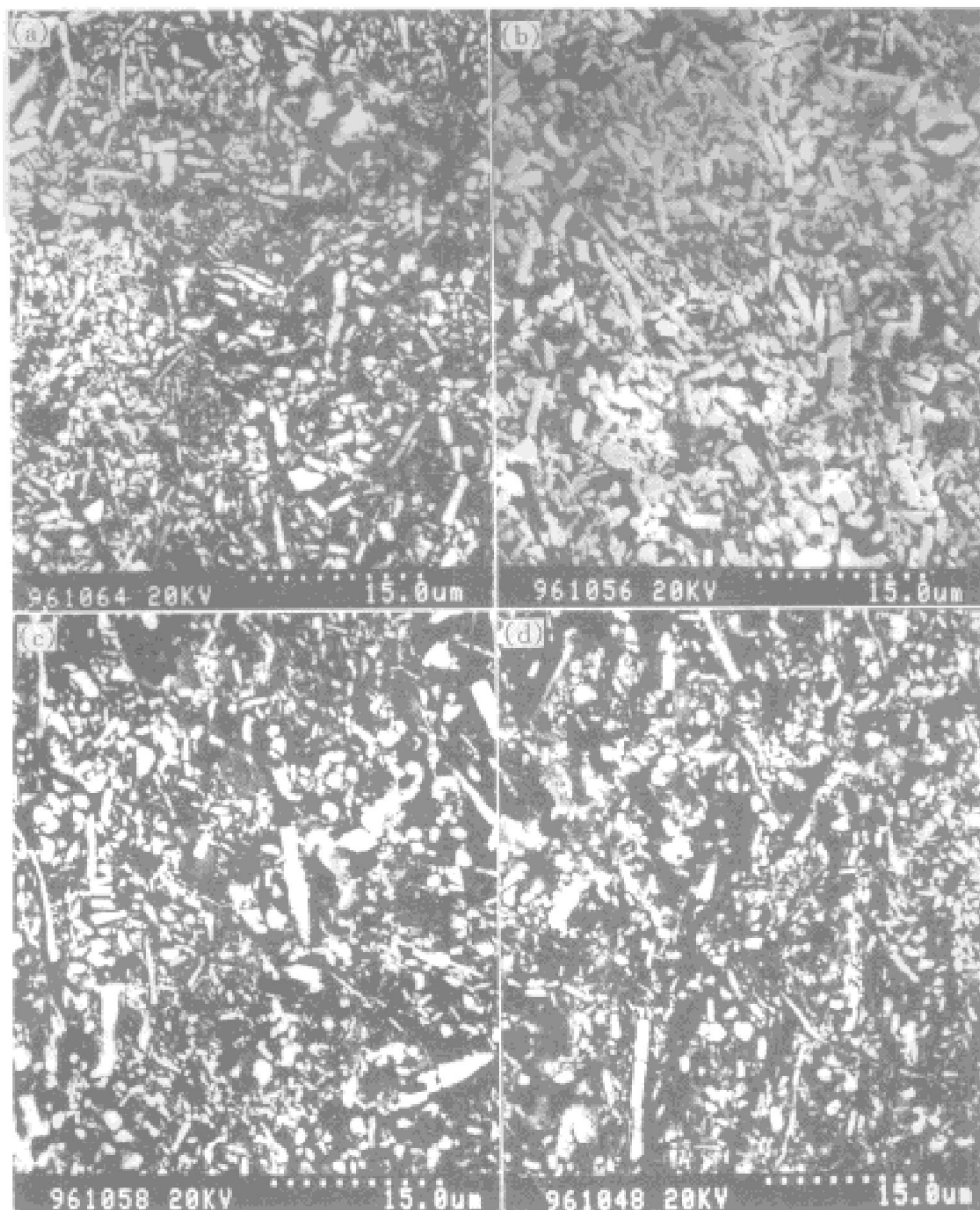


图1 压铸 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrographs of microstructure of squeeze cast $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ magnesium matrix composites

(a) —With AlPO_4 binder; (b) —With silica binder; (c) —With silica+ organic binder; (d) —Without binder

分数相同, 基体合金也相同, 仅所含粘结剂种类不同, 导致复合材料的界面结构发生变化的缘故。

弹性模量基本不随粘结剂种类不同而发生显著变化, 这是由于弹性模量是在较低载荷下, 采用加载-卸载法测定的。在较低载荷下, 界面(包括晶须、基体、粘结剂、反应物等)结合强度足以起到传递载荷的作用, 故弹性模量对粘结剂种类不敏感。

含酸性磷酸铝粘结剂的 SiC 晶须预制块中, 粘结剂分布较均匀, 预制块强度较高; 而含硅胶粘结剂的预制块中, 粘结剂分布不均匀, 大多位于晶须预制块的表面处。另外硅胶粘结剂仅起到将晶须结合在一起的作用, 而酸性磷酸铝粘结剂不仅起到结合作用, 而且粘结剂与晶须、基体的反应进一步提高了复合材料的性能。酸性磷酸铝粘结剂中过量的磷酸可与 SiC 晶须等含硅物质反应生成磷酸硅^[8] (SiP_2O_7),

表 2 挤压铸造 ZM5 合金及 SiC_w/ZM5 复合材料的拉伸力学性能

Table 2 Mechanical properties of squeeze cast ZM5 alloy and SiC_w/ZM5 composites

Material	φ _f / %	σ _{0.2} / MPa	σ _b / MPa	ε/ %	E/ GPa	Notes
ZM5	0	93	203	6.90	47	
SiC _w /ZM5 (Silica+ organic binder)	20	211	321	1.19	82	Domestic wisker
SiC _w /ZM5 (AlPO ₄ binder)	20	260	385	1.40	85	Domestic wisker
SiC _w /ZM5 (Silica binder)	20	236	278	0.80	85	Domestic wisker
SiC _w /ZM5 (No binder)	20	223	305	1.33	81	Domestic wisker
SiC _w /AZ91 (No binder)	20	249	305	0.61	61	Japanese preforms

增加碳化硅晶须预制块的压缩强度;此外,含磷酸盐粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料高的抗拉强度还可能与磷酸盐粘结剂与基体合金元素 Mg 和 Al 反应生成 AlP 等反应产物有关,这些都还有待进一步研究。

图 2(a), (b) 和(c) 分别为含不同粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料的拉伸断口 SEM 形貌。含酸性磷酸铝粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料的断口上晶须拔出较少,而且拔出晶须表面附着一层镁合金,碳化硅晶须与基体合金结合较好;基体合金中的韧窝及撕裂棱较多,基体合金的塑性变形能力得到较大程度的发挥,故延伸率较高。含硅胶粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料的断口上可看到有较多的晶须被拔出,晶须表面较光滑,故硅胶粘结剂的粘结效果相对较差,复合材料界面的结合相对较弱,不含粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料的断口形貌介于两者之间。

图 2(d) 为采用由日本东海碳素公司提供

的商业碳化硅晶须预制块所制备的 SiC_w/AZ91 镁基复合材料的拉伸断口 SEM 形貌,可以看到复合材料中存在未渗透区,这可能是由于商业预制块分散不好,存在较多晶须缠结。复合材料中还存在明显的裂纹及晶须拔出。这也从另一方面说明本文采用的 SiC_w/ZM5 复合材料的制备工艺是一种较成功的工艺。

表 3 为含酸性磷酸铝粘结剂的 SiC_w/ZM5 复合材料与 SiC_w/6061Al 复合材料性能^[9] 的比较,采用流体静力法测得 SiC_w/ZM5 的密度为 2.08 g/cm³, 仅为 SiC_w/6061Al 密度的 74%, 所以虽然其强度和刚度比 SiC_w/6061Al 低,但其比强度和比刚度均却比 SiC_w/6061Al 高。

4 结论

(1) 采用含酸性磷酸铝粘结剂的预制块所制备的 SiC_w/ZM5 镁基复合材料的性能良好,这可能与粘结剂和晶须、基体合金的界面反应

表 3 SiC_w/ZM5 与 SiC_w/6061Al 的力学性能

Table 3 Mechanical properties of SiC_w/ZM5 and SiC_w/6061Al composites

Material	φ _f / %	E/ GPa	σ _{0.2} / MPa	σ _b / MPa	E _p / 10 ³ m	σ _p / 10 ³ m	ε/ %
SiC _w /ZM5 (AlPO ₄ binder)	20	85	260	385	4.19	18.5	1.4
SiC _w /6061Al	20	110	300	500	3.83	17.9	2.5

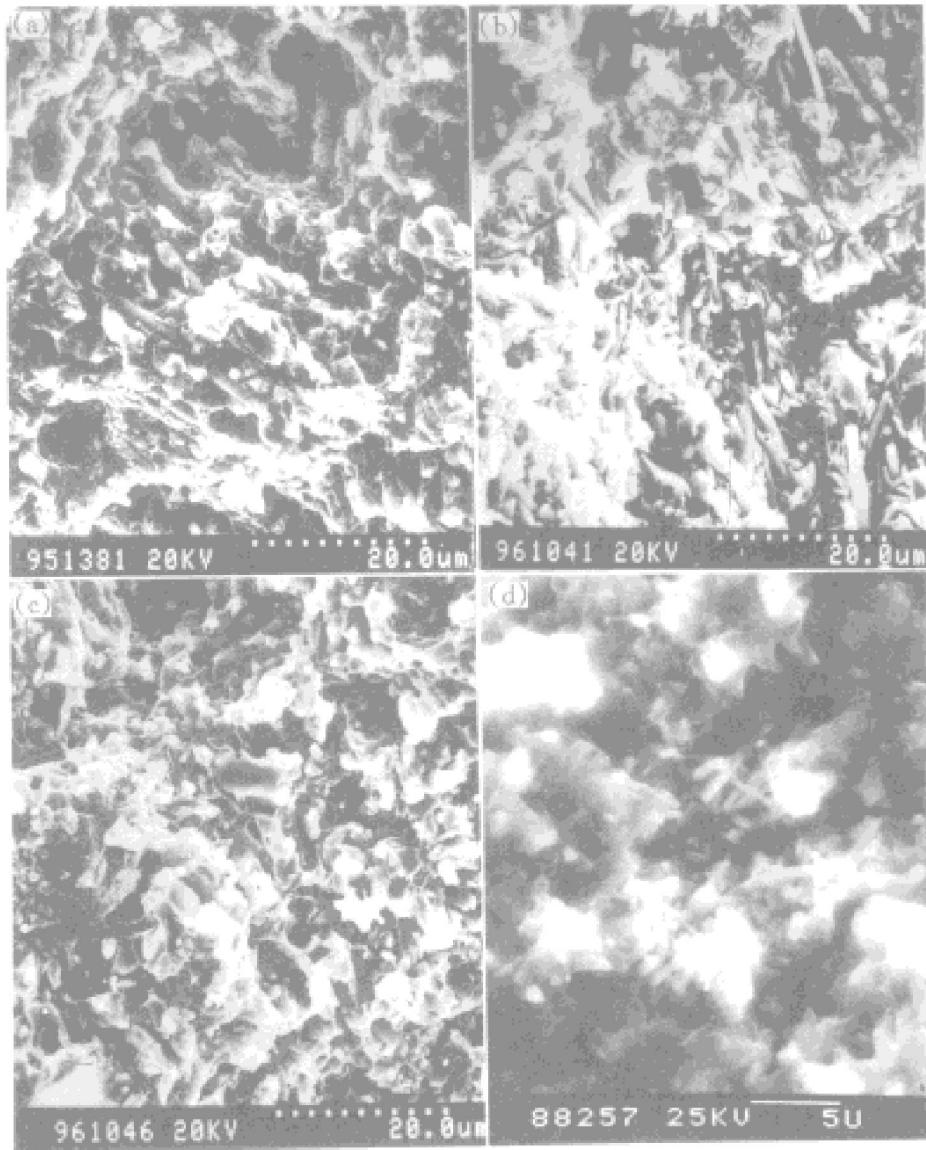


图2 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 复合材料的拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM tensile fractographs of SiC_w/Mg composites

(a) — $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ with AlPO_4 binder; (b) —With silica binder;
(c) —Without binder; (d) — $\text{SiC}_w/\text{AZ91}$ without binder

有关。在采用压铸法制备 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料时, 预制块中加酸性磷酸铝粘结剂是一种较成功的制备工艺。

(2) 含酸性磷酸铝粘结剂的 $\text{SiC}_w/\text{ZM5}$ 镁基复合材料的密度大大低于 $\text{SiC}_w/6061\text{Al}$ 复合材料, 比强度和比刚度均较 $\text{SiC}_w/6061\text{Al}$ 复合材料高。

REFERENCES

- 1 Oakley P, Cochrane R F and Stevens R. Key Engineering Materials, 1995, 104– 107: 387.
- 2 Luo A. Metall Mater Trans A, 1994, 26A: 2445.
- 3 Wu K, Zheng M Y, Zhao M *et al.* Scr Mater, 1996, 35(4): 529.
- 4 Pekguleryuz M O. In: Proceedings of 1st Canadian International Composites Conference and Exhibition. Montreal, 1991: 278.
- 5 Duffy L. Materials World, 1996, 3: 127.
- 6 Abuzin J A, Gribkov A N and Romanovich I V. In: Proceedings of Moscow International Composites Conferences. Moscow, 1990: 811.
- 7 Birchall J D, Alford N M and Kendall K. J Mater Sci Lett, 1987, 6: 1456.
- 8 Kingery W D. J Amer Ceram Soc, 1950, 33(8):

239.

9 Geng Lin (耿 林). PhD Dissertation. Harbin:
Harbin Institute of Technology, 1990.

FABRICATION OF PREFORM AND ITS EFFECT ON PROPERTIES OF SiC_w/ZM5 MAGNESIUM MATRIX COMPOSITES

Zheng Mingyi, Wu Kun, Zhang Wei, Zhao Min, Yao Zhongkai and Zhao Liancheng
*School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China*

ABSTRACT Several kinds of SiC whisker preforms with different binders were prepared, SiC_w/ZM5 magnesium matrix composites from different preforms were fabricated with squeeze casting method, the microstructure and mechanical properties of the composites were studied. The results show that the SiC_w/ZM5 magnesium matrix composites with acid phosphate binder obtained the best mechanical properties, which may be due to the reaction between the binder and whisker and matrix alloy.

Key words SiC whisker magnesium alloy composites preform binder fabrication properties

(编辑 彭超群)