复合材料学报 第21卷 第3期 6月 2004年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 21 No. 3 June 2004

文章编号: 1000-3851(2004)03-0091-05

高体积分数挤压铸造铝基复合材料时效特征

赵 敏, 武高辉*, 姜龙涛, 孙东立
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用挤压铸造法制备40 % SiCp/LD2复合材料, 并对其在不同温度下的时效特征进行了研究。结果表明, 高体积分数SiC颗粒的加入带来的弥散强化作用, 可以大幅度提高基体合金的硬度和强度, 但区别于基体合金和低体积分数复合材料, 复合材料本身时效强化效果不明显。高体积分数复合材料峰时效时间较低体积分数缩短, 且随时效温度的提高峰时效时间缩短。低温时效时峰值硬度最高且时效动力学较基体合金提前幅度较大。在时效析出过程中, 高体积分数复合材料G. P. 区的形成受到完全抑制, 而U相热扩散激活能降低, 易于析出。

关键词: 高体积分数铝基复合材料; 挤压铸造; 碳化硅颗粒; 时效特征; DSC; 热扩散激活能
中图分类号: TB331; TG148 **文献标识码:** A

AGING CHARACTERISTICS OF A HIGH VOLUME FRACTION SiCp/LD2 COMPOSITE

ZHAO Min, WU Gaohui*, JIANG Longtao, SUN Dongli
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A 40 vol% SiCp/LD2 composite was fabricated by squeeze casting, and the effect of high volume fraction SiC particulates on aging characteristics at different aging temperatures was studied. The results show that the strengthening effect due to the addition of particles plays the leading role and aging strengthening is not the major strengthening mechanism for the high volume fraction SiCp/LD2 composite. With the increasing of temperature the precipitation processes become accelerated, and the time to reach the peak hardness is shortened. Comparatively, at low aging temperature the peak hardness of composite is the highest and the aging process is more accelerated than that of LD2 alloy. The formation of G. P. region is severely suppressed and the thermal diffusion activation energy of U′ phase is decreased due to the addition of SiC particles, which causes the precipitation of U′ phase easier and the precipitation temperature range wider than that of LD2 alloy.

Keywords: high volume fraction particle reinforced composite; squeeze casting; SiC particles; aging characteristic; DSC; thermal diffusion activation energy

铝合金的时效过程通常被认为是一种固溶扩散相变, 因此受到合金成分、晶体缺陷(空位、位错、界面)以及时效温度的影响。将颗粒加入基体合金中, 会导致基体合金的微观结构发生变化, 必然对基体合金的时效析出过程有一定影响。以往的研究[1~7]表明, 增强相的引入并没有从根本上改变基体合金的时效析出过程, 但是改变了时效动力学, 使时效过程加速。Suresh等[6]认为, 增加SiCp体积分数对SiCp/Al-Cu复合材料沉淀过程的促进作用不大, 而Lin等[8,9]的研究表明, SiCp/Al复合材料达到峰值硬度的时间随颗粒体积分数的增加(5%→20%)而线性降低。

高体积分数铝基复合材料由于具有高比模量和高抗拉强度等优点[10,11], 逐渐得到人们的普遍关注。但目前所研究的复合材料[12~15]的体积分数大多低于35%, 关于高体积分数颗粒增强复合材料时效特征的研究较少。因此, 本文中采用挤压铸造法制备40% SiCp/LD2复合材料, 利用硬度测试、示差扫描热分析(DSC)等手段对不同温度下高体积分数挤压铸造复合材料的时效特征进行了研究。

收稿日期: 2003-03-31; 收修改稿日期: 2003-09-08
基金项目: 国家自然科学基金资助(50071019)
通讯作者: 武高辉, 教授, 博导, 主要从事铝基复合材料设计及组织性能研究 E-mail: wugh@hope.hit.edu.cn

1　试验材料及方法

选用平均粒径为3.5 μm SiC颗粒为增强体，选用LD2铝合金为基体(成分见表1)，采用挤压铸造法制备体积分数为40%的SiC_P/LD2复合材料。热处理工艺为530℃固溶1 h，水淬，然后分别在130℃、160℃和190℃三种温度下进行时效。用山东莱州HBV-30A型硬度计测试材料的布氏硬度。使用Instron 5569万能电子拉伸试验机进行拉伸性能测试，位移速度为0.5 mm/min。DSC分析在PERKIN-ELMER热分析仪上进行，起始温度为室温，终止温度为400℃，分别用5℃/min、10℃/min、15℃/min和20℃/min四种升温速度。复合材料微观结构的观察在Philips T20透射电镜上进行，加速电压为200 kV。

表1　复合材料基体合金的成分

Table 1　Chemical composition of aluminum matrix (mass fraction)　%

Alloy	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Ni	Al
LD2	0.43	0.75	0.22	0.36	1.26	< 0.15	< 0.05	< 0.05	Bal

2　试验结果和讨论

2.1　时效析出过程

图1为40% SiC_P/LD2复合材料及LD2合金在不同时效温度下的硬化曲线。由图可以看出：不同时效温度下复合材料的硬化曲线形状非常相似；复合材料的硬度水平明显高于基体合金，其峰值硬度较基体合金提高49%～58%左右；但复合材料时效硬化效果不显著，峰值硬度较时效前仅提高2%～7%左右，明显低于基体合金的提高幅度。这表明高体积分数颗粒加入带来的弥散强化作用大于时效强化的作用，这一点与低体积分数复合材料[17]时效处理后硬度大幅上升的报道不同。

另外，如图1所示，40% SiC_P/LD2复合材料峰时效时间随时效温度提高而缩短：130℃峰时效时间为9 h；160℃峰时效时间为8 h；而190℃较高温度峰时效时间仅为6 h。与基体合金峰时效时间相比，复合材料在130℃较低温度下的峰时效时间提前较多，而在160℃、190℃高温下提前幅度很小。这与文献[5]所报道的低体积分数SiC_P/Al复合材料在低温时效条件下时效动力学过程滞后于基体合金或不受增强体影响的结论有所不同。与低体积分数颗粒增强复合材料[4,14]相比，高体积分数复合材料达到峰值硬度的时间缩短，且在130℃较低温度下峰时效硬度最高，与文献[17]中时效温度越高峰值硬度越高的结果有一定的区别。

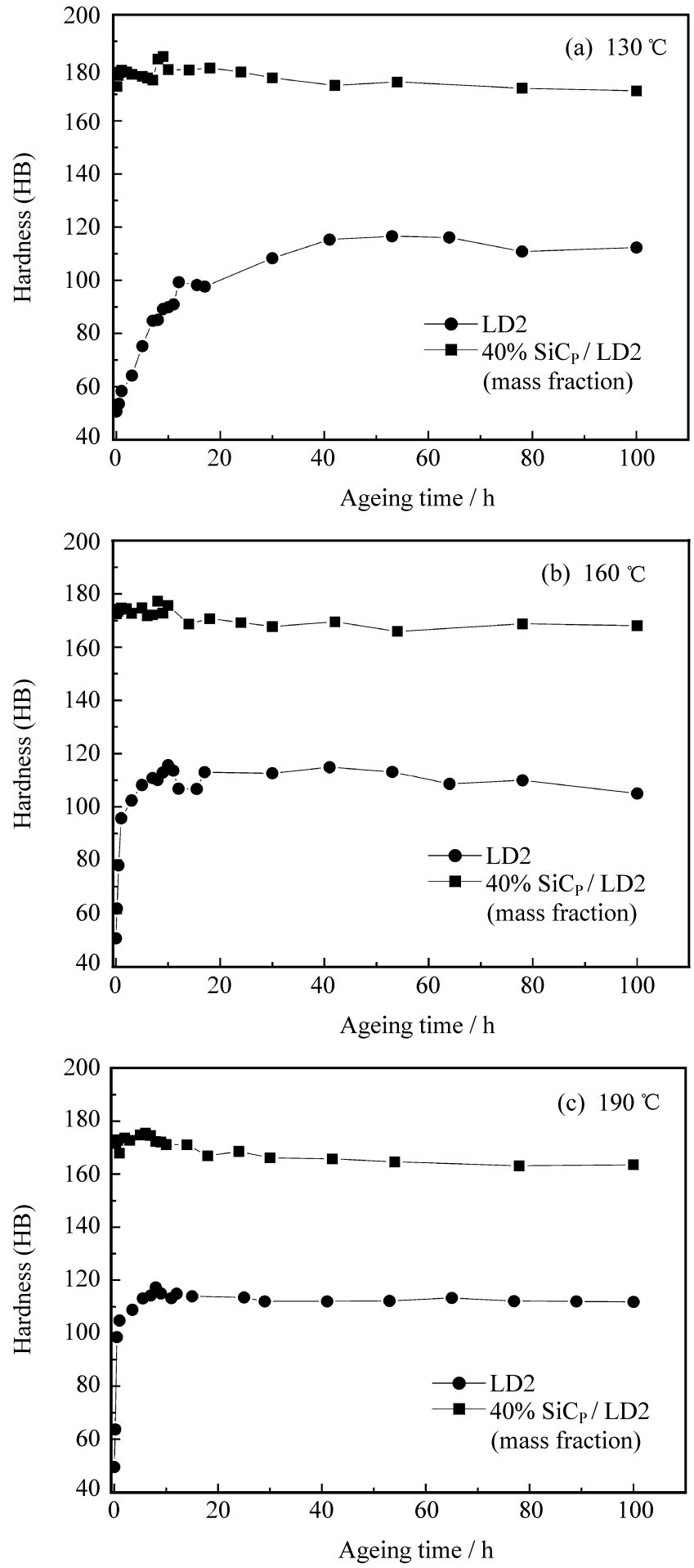

图1　SiC_P/LD2复合材料与基体合金在不同时效温度下的硬度曲线

Fig.1　Hardness curves of 40% SiC_P/LD2 composite and the matrix alloy at different aging temperatures

另外，本文中对颗粒强化和时效强化对复合材料拉伸强度的贡献进行了对比。在160℃峰时效状态

下, LD2 铝合金的拉伸强度为 285.8 MPa, 40% SiC_P/LD2 复合材料的拉伸强度为 520.7 MPa, 提高了 82%。而复合材料时效前的拉伸强度为 401 MPa, 时效处理使复合材料的强度提高了 30% 左右。可见, 高体积分数颗粒带来的弥散强化作用明显高于时效强化。

可以看出, 高体积分数 SiC 颗粒的加入对基体合金起到了显著的强化作用, 这主要是由于颗粒的弥散强化造成的。与低体积分数复合材料相比, 高体积分数复合材料的时效强化效果减弱, 峰时效时间缩短, 低温时效时峰值硬度最高且时效过程远比基体合金提前。

2.2　DSC 分析

LD2 是 Al-Mg-Si 系铝合金, 其时效脱溶过程[16]为:

球状 G.P. 区→针状 G.P. 区→杆状 U相→片状 U相 (Mg_2Si)

G.P. 区是通过淬火空位的偏聚形成的, 与基体完全共格; U 相是通过在缺陷区形核或在 G.P. 区基础上长大形成的, 与基体保持部分共格关系; U相是稳定相, 它是由 U相长大而形成, 与基体完全脱离了共格关系。

图 2 为 SiC_P/LD2 复合材料和 LD2 合金在不同升温速度下的 DSC 曲线。由图可以看出, 随着升温速度的增加, 峰的位置不断向高温推移。以往研究[3, 4]表明, 增强相的加入并不能从根本上改变复合材料中基体合金的沉淀析出顺序。因此可知图 2(b) 中 A、B 和 C 峰分别对应 G.P.(Ⅰ)区、G.P.(Ⅱ)区和 U相的形成放热峰, 而图 2(a) 中 C 峰对应 U相的形成放热峰。通常情况下基体合金 G.P. 区析出溶解的峰出现在 DSC 曲线上温度较低的区间, 而在图 2(a) 中却没有观察到。这主要是由于 G.P. 区的形成速度本来就慢, 复合材料中由于颗粒与基体的热膨胀系数不同, 淬火时造成高密度的位错, 这些位错的存在抵消了淬火时产生的部分空位, 使空位数量急剧减少, 并且高体积分数 SiC 颗粒本身也阻碍着空位的聚集, 从而阻碍主要依靠空位聚集而析出的 G.P. 区在时效中的析出, 且颗粒的加入向基体合金中引入大量的界面, 使基体中非平衡空位浓度强烈减少, 更加抑制了 G.P. 区的形成。因此可以看出, 高体积分数均匀细小颗粒的加入对以 LD2 铝合金为基体的复合材料的 G.P. 区有强烈的抑制作用, 使基体合金中 G.P. 区形成数量减少甚至在 DSC 曲线上

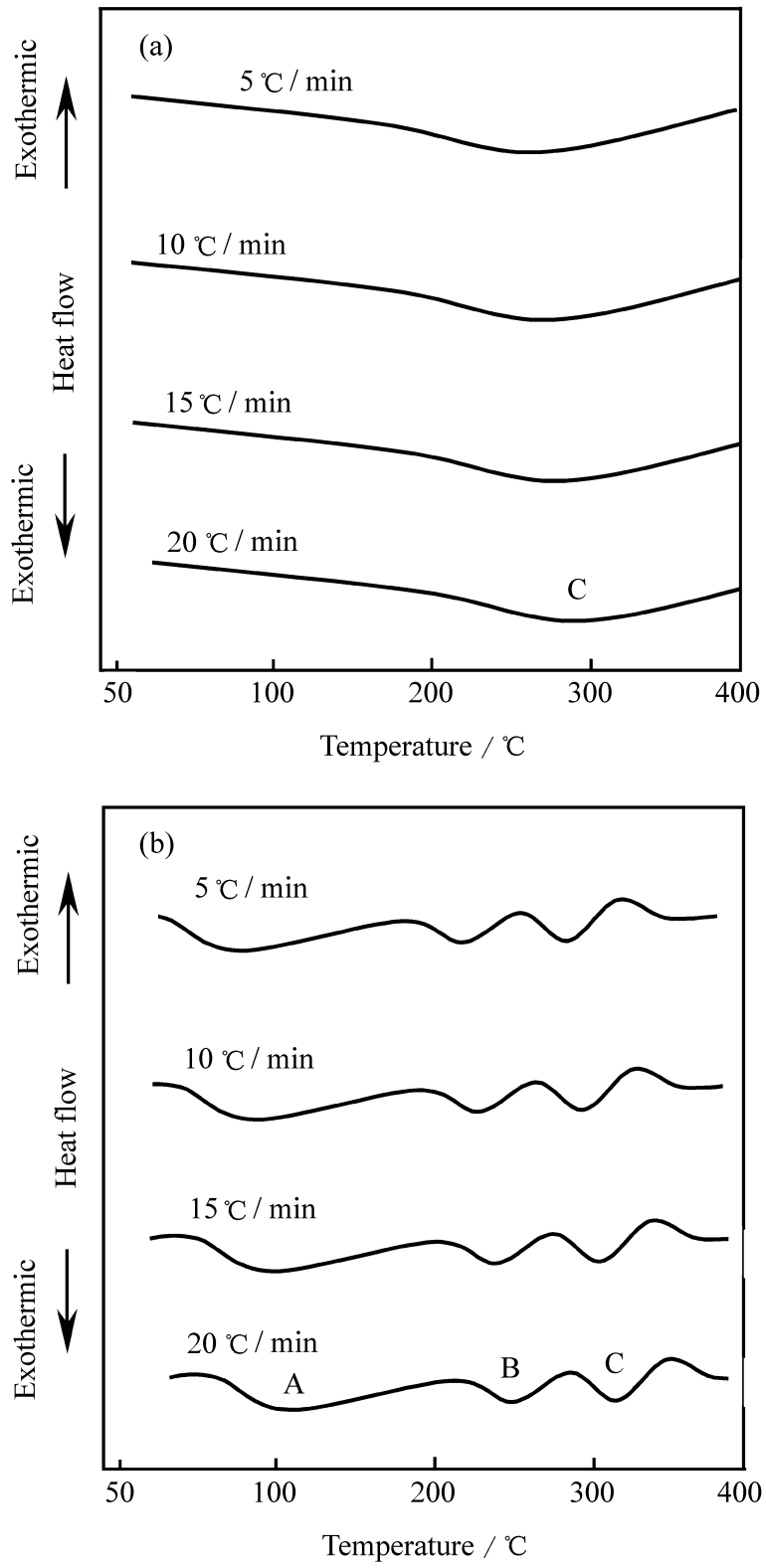

图 2　40% SiC_P/LD2 复合材料 (a) 及基体合金 LD2(b) 经固溶淬火后在不同升温速度下的 DSC 曲线

Fig. 2　DSC curves at different heating rates for SiC_P/LD2 composite(a) and LD2 alloy(b) treated by solution quenching

观察不到 G.P. 区的形成放热峰, 与低体积分数的复合材料沉淀反应过程均与未强化合金基本相同[5, 9, 13, 14]的情况不同。对比图 2(b) 还可以看到, 合金中 U相的放热峰很尖锐, 而复合材料基体合金中 U相的放热峰则较为平缓, 颗粒的加入使放热峰钝化, 表明复合材料中 U相析出的温度范围比合金中 U相的宽。

由表 2 可以看出, SiC_P/LD2 复合材料的 U相析出放热峰出现的温度较基体合金 LD2 中的提前, 表明 SiC_P/LD2 复合材料中 U相的析出较 LD2 合金的略有提前。

表 2　40% SiC_P/LD2 复合材料及基体合金在不同升温速度下的放热峰位置

Table 2　Temperature of the exothermic peak of 40% SiC_P/LD2 composite and LD2 matrix alloy at different heating rates

Materials	Heating rate /(℃·min^{-1})	Peak temperature/℃		
		G.P.(Ⅰ)	G.P.(Ⅱ)	U′
LD2	5	81.4	236.6	280.7
	10	87.0	243.6	287.4
	15	93.7	252.3	302.0
	20	103.7	262.6	315.6
SiC_P/LD2 V_f= 40%	5		-	259.3
	10	-	-	268.7
	15	-	-	278.6
	20	-	-	290.5

另外,利用 Augis 和 Bennett 推导的公式[15]

$$\ln[(T_p - T_0)/Q] = -\ln K_0 + E/RT_p \quad (1)$$

可以求出析出过程中各阶段析出相的热扩散激活能 E。其中: T_p 为析出物放热峰的温度; T_0 为开始进行测定的温度; Q 为升温速度; K_0 为反应常数; E 为热扩散激活能; R 为气体常数(8.314 J/mol)。显然,如图 3 所示,复合材料中 U 相的热扩散激活能(98.6 kJ/mol)明显低于合金中 U 相的热扩散激活能(144.9 kJ/mol),表明复合材料中形成 U 相需要的能量较基体合金中需要的低得多,颗粒的加入使复合材料中 U 相易于析出,促进了复合材料的时效析出过程。这与大多数研究者[1, 12, 14]关于颗粒的加入对复合材料时效特性影响的结论一致。

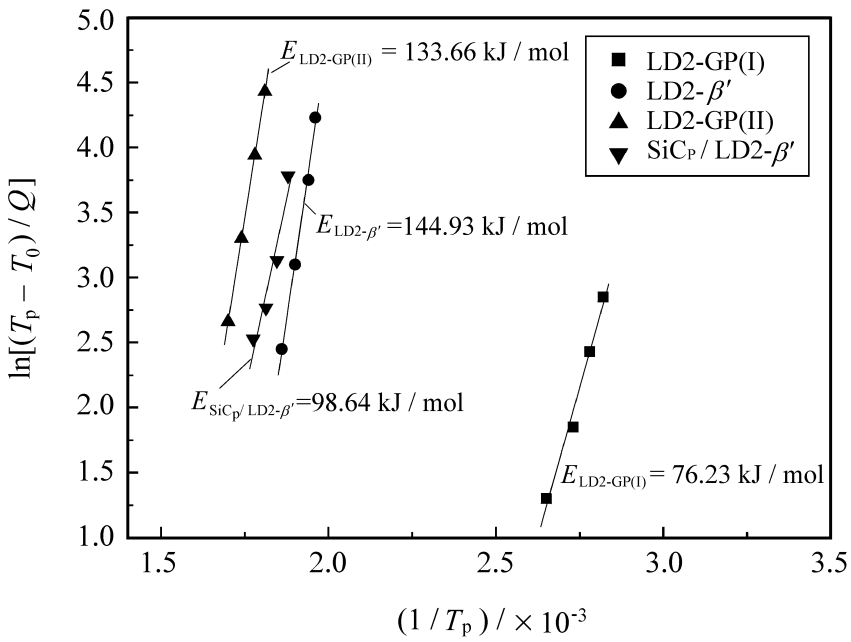

图 3　40% SiC_P/LD2 复合材料及基体合金中各种析出物的热扩散激活能比较

Fig. 3　Comparison of thermal diffusion activation energies of various precipitates in LD2 aluminum alloy and 40% SiC_P/LD2 composite (mass fraction)

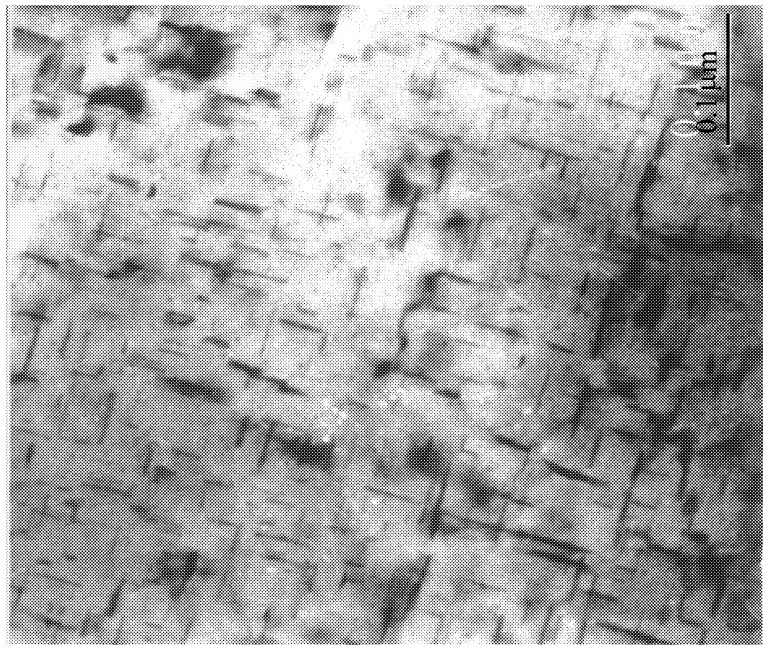

图 4　SiC_P/LD2 复合材料 160℃峰时效 U′相 TEM 照片

Fig. 4　Transmission electron micrograph of U′phase in SiC_P/LD2 composite aged at 160℃ for peak aging time

图 4 为复合材料时效组织的透射电镜照片。可以看出, SiC_P/LD2 复合材料中 U 析出相数量较多,且形态较为细密。而基体合金 LD2[7]中的 U 相则较为粗大且明显有长大的趋势。这主要是由于,虽然高体积分数 SiC 颗粒的加入使得 SiC_P/LD2 复合材料中 G.P.区的析出受到抑制,但同时高体积分数颗粒加入使热错配应力场之间的相互作用增大,位错密度增加,高密度位错的存在,一方面可以为强烈依赖于位错等缺陷形核的 U 相提供非均匀形核的有利场所,缩短形核孕育期,加速析出相的形核,使析出相的形核密度增加,尺寸减小,促进时效析出;另一方面,还能够促进溶质原子 Mg、Si 等的扩散,降低 U 相的热扩散激活能,促进其沉淀析出。另外,颗粒的加入为复合材料引入了大量的界面,界面的存在也为 U 相的析出形核提供了有利场所,也有助于促进 U 相的析出。这也与前面 DSC 分析的结果相对应。

3　结　论

(1) 对于高体积分数 SiC 颗粒增强铝基复合材料而言, SiC 颗粒加入而带来的弥散强化作用可大大提高基体合金的硬度和强度,分别提高 49%～58% 和 82%;但是复合材料本身经过时效处理所获得的强化效果并不明显,峰值硬度仅提高2%～7%,强度提高 30%。

(2) 温度对 SiC_P/LD2 复合材料的时效析出有一定的影响,随着时效温度的升高,时效析出过程加快,时效峰提前。高体积分数复合材料在130℃低温时效时峰值硬度最高且时效过程远比基体合金提前。

(3) 高体积分数颗粒的加入加速了复合材料的时效动力学, 完全抑制了复合材料中 G. P. 区的形成, 使 U相的热扩散激活能由 144. 9 kJ/ mol 降为 98. 6 kJ/ mol, 促进了 U相的析出, 使得析出相数量较多, 且形态细密, 并且析出温度范围比基体合金中 U相的宽。

参考文献:

[1] Massardier V, Pelletier L, Merle P. Influence of the introduction of ceramic particles in Al-Cu alloys on G. P. zone formation[J] . Mater Sci Eng, 1998, A 249: 121- 133.

[2] EI-Baradie Z M, EI-Shahat O A, Abd EI-Azim A N. Accelerated aging process in SiC-7020 aluminum composite[J]. J Mat Proc Tech, 1998, 79: 1- 8.

[3] 黄大千, 钟桂荣. SiC 颗粒增强 ZL105 复合材料的时效[J]. 电子显微学报, 1998, 17(2): 145- 149.

[4] Ma Wenchuan, Gu Jialin. Effect of SiC particles on aging behavior of SiC_P/ 7075 composites[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1867- 1869.

[5] 董尚利, 杨德庄. SiC 晶须和颗粒增强铝基复合材料的时效行为[J]. 材料工程, 1996(8): 45- 48.

[6] Suresh S, Christman T, Sugimure Y. Accelerated aging in a cast alloy-SiC particulate composite[J]. Scripta Metall, 1989, 23: 1599- 1602.

[7] Song Y, Baker T N. Accelerated aging process in ceramic reinforced AA6061 composites[J]. Mater Sci Tech, 1994, 10: 406- 413.

[8] Lin J S, Li P X, Wu R J. Aging evaluation of cast particulate-reinforced SiC/ Al (2024) composites[J]. Scripta Metall Mater, 1993, 28: 281- 286.

[9] 林君山, 李鹏兴, 吴人洁. 增强相体积分数对 SiC_p/ Al 复合材料基体沉淀的影响[J]. 金属学报, 1992, 28(10): B465- B469.

[10] 张洪立, 许奔荣, 周海丽. 铝基复合材料在惯性导航仪表中的应用分析[J]. 宇航材料工艺, 2001(3): 10- 14.

[11] 吴　波, 刘一薇. 复合材料在惯性器件中的应用研究[J]. 导弹与航天运载技术, 2000(3): 17- 19.

[12] Towle D J, Friend C M. The effect of particulate oxidation on the age-hardening characteristics of SiC/ 6061 MMC produced by the preform infiltration route[J]. Scripta Metall Trans, 1992, 26: 437- 442.

[13] Badini C, Marino F, Verne E. Calorimetric study on precipitation path in 2024 alloy and its SiC composite[J]. Mater Sci Eng, 1995, A 191: 185- 191.

[14] 手　裕康. SiCウィスカ强化 6061アルミニウム合金复合材料の时效析出举动[J]. 日本金属学会　, 1992, 56: 1303- 1311.

[15] 姜龙涛. 亚微米 Al2O3 颗粒增强铝基复合材料近界面区的显微结构特征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.

[16] 刘　钧, 王德尊, 姚忠凯. SiC 晶须增强 LD2 铝基复合材料的时效[J]. 复合材料学报, 1992, 9(4): 111- 113.

[17] 赵乃勤, 李家俊, 王玉林, 等. 急冷 SiC_P/ LY 12 复合材料时效特征的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(6): 32- 34.