

非连续增强 Zn-23Al-2Cu 基复合材料的 DSC 研究

Thermal Analyses of Zn-Al Alloy Matrix Composites

金燕苹, 顾明元, 施忠良

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

JIN Yan-ping, GU Ming-yuan, SHI Zhong-liang

(State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiaotong

University, Shanghai 200030, China)

摘要: 采用示差扫描量热法 (DSC) 研究了 SiC 晶须、SiC 颗粒和短碳纤维混杂对 Zn-23Al-2Cu 合金的时效动力学及熔融过程的影响。研究表明, 增强体的加入改变了基体合金的时效动力学, 使时效析出温度提前, 同时又减少了时效析出相的数量, 在两种复合材料中, SiC 晶须的影响最大。增强体的加入对共析转变温度和 β -相的固相线温度影响不大, 但它使复合材料的基体中出现了在纯基体合金中没有的共晶相。

关键词: 锌铝合金基复合材料; SiC 晶须; 碳纤维; 时效; 热分析

中图分类号: TG115.25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000) 02-0022-03

Abstract: The differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the aging and melting behavior of Zn-23Al-2Cu alloy and its composites. The results show that due to the addition of reinforcements the aging kinetics of the alloy is accelerated and the quantity of the precipitate is decreased. The eutectoid point and the liquidus temperatures are almost not affected. Some eutectic phase is found in the composites. The reasons for the above effects are discussed.

Key words: Zn-Al metal matrix composit; SiC whisker; carbon fiber; aging; thermal analysis

锌铝合金是 20 世纪 70 年代末作为模具以及耐磨材料发展起来的新型合金, 由于其熔点低、铸造性能好、比重小以及比强度大而得到许多应用。但是, 锌铝合金还存在硬度偏低、热膨胀系数较大、抗高温蠕变性能差等缺点, 因而限制了它的更广泛应用。金属基复合材料 (MMCs) 通常比基体合金具有更高的硬度和抗蠕变能力。近十年来, 国内外相继报道了以晶须、颗粒和纤维来增强锌铝合金基体的研究^[1~3]。这些研究大多着重在复合材料的制备方法、力学性能和组织结构方面, 对时效特性报道较少。而复合材料的时效特性是材料的重要性质, 也是材料设计必需的基本参量。另外增强体对复合材料熔融过程的影响也未见诸报道。本文目的是研究不同的增强体对复合材料时效、共析转变以及熔融的影响。

1 实验方法

本试验采用的基体材料是锌铝合金 (ZAM), 由能谱仪 (EDS) 测得的其成分为: $(23.37 \pm 0.79) \text{ wt\% Al}$; $(2.17 \pm 0.11) \text{ wt\% Cu}$; 其余为锌。

实验用的二种复合材料分别是:

(1) ZAW: 20vol% SiC 晶须增强 ZAM 复合材料, 晶须直径为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$, 其长度为 $30 \sim 100 \mu\text{m}$;

(2) ZAS: 10vol% 短碳纤维和 10vol% SiC 颗粒混杂增强 ZAM 复合材料, 碳纤维的直径为 $7 \mu\text{m}$, 平均长度为 0.07mm , 碳化硅颗粒的平均尺寸为 $7 \mu\text{m}$ 。

以上三种材料都是通过真空压力浸渍方法制备成圆柱锭, 再经过 $380^\circ\text{C}/24\text{h}$ 固溶处理和 $260^\circ\text{C}/0.5\text{h}$ 预热后, 以 $12:1$ 的挤压比挤压成直径为 12mm 的圆棒。

热分析研究是在美国 PE 公司的 DSC7 示差扫描量热计上进行。温度精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 量热精度为 $\pm 0.1\%$ 。实验前先将试样小圆片在 390°C 下固溶处理 0.5h , 然后用液氮淬火。实验在氮气保护下进行, 加热速度为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果和讨论

2.1 显微组织

图 1 是两种复合材料的金相组织照片。表明增强体与基体之间无明显铸造缺陷, 增强体分布较均匀; 图 1a 中长条的是短碳纤维, 它的长度方向基本上是

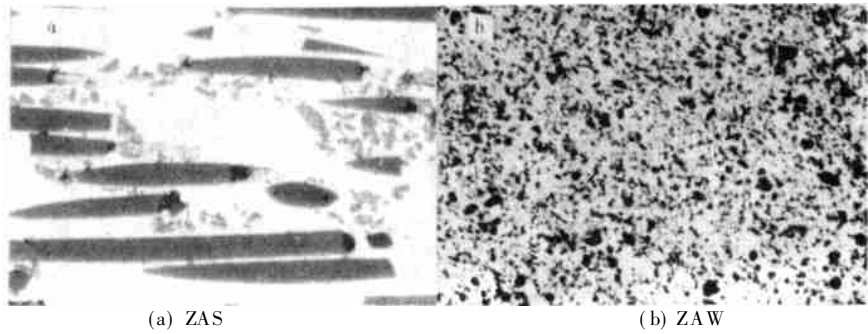


图 1 复合材料的金相组织照片 (500×)
Fig.1 Metallographs of two composite materials

与挤压方向一致的，图中小黑点为 SiC 颗粒。

2.2 增强相对复合材料时效的影响

图 2 为基体和复合材料 (ZAM, ZAS, ZAW) 经固溶淬火后的 DSC 曲线。从图中可以看出，在室温到 350 间，基体和复合材料的 DSC 曲线都具有相似的形状特征。它们都有两个峰。第一个峰 (A 峰) 为一放热峰，根据文献报导^[4]，该合金时效初期的主要反应为 (一种成分的过饱和铝固溶体) 分解为 (另一种成分的过饱和铝固溶体) + (CuZn₄) + (富锌固溶体)，该反应的激活能为 52.3kJ/mol，这与检志的博士论文^[5]中采用多种加热速度法在 ZAM 中测得的 A 峰的激活能 52.87kJ/mol。基本相等，因此 A 峰所代表的即是脱溶反应 + + 。第二个峰 (B 峰) 是一个吸热峰，它代表的是共析反应 + 。A 峰和 B 峰下的面积分别表示脱溶反应和共析反应引起的焓变 (H)。两个峰的峰值温度 (T_p)、反应焓变 (H) 列于表 1 中。

从表 1 可以看出增强剂的加入改变了峰值温度和反应焓变。复合材料 A 峰的峰温都比基体的低，其中 ZAW 的峰温最低，仅为 56.9，说明增强剂的加入使时效的脱溶反应提前，表中的反应焓变 H 已经规一化处理，它表示每克质量基体反应中的热焓变化。从表中可以看出增强剂的加入不仅使时效析出温度提前，而且时效析出时所放出的热量也减少，而反应热与反应产物的体积分数成正比^[6]，反应热量减小

表明反应产物数量减少。增强体对锌铝合金的这些影响与对铝合金的十分相似^[7~9]。

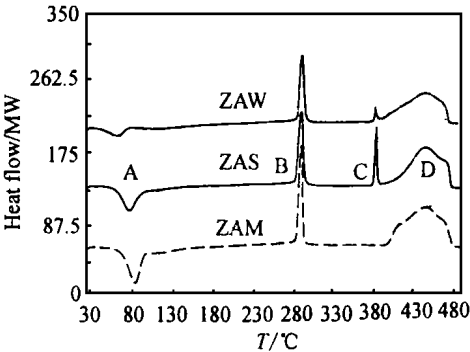


图 2 三种材料的 DSC 曲线
Fig.2 DSC thermograms of three materials

增强体的加入使复合材料的时效过程加快，这是由于增强体加入到基体材料中，一方面大量地增加了材料的界面，这些界面可以作为新相非均匀形核的场地。另一方面由于增强体和基体的热膨胀系数差别很大(如 SiC 与铝相差 10 倍)，在加热和冷却过程中，由于界面的约束作用，在增强体和基体界面附近造成残余应变，使晶体晶格畸变，混乱度增大，由此产生的畸变能可以使过饱和固溶体更容易越过反应的能垒而迅速进行分解反应，同时，由于在基体中，尤其是在界面附近，形成了高密度的位错，其密度随增强体体积分数的增加而增加^[10]，不仅增加了新相非均匀形核的位置，而且增加了合金元素的扩散速度，促进了时效速度的提高。增强体的加入还使脱溶反应产物的数量减少，这可能是由于基体中的合金元素 Al 和 Cu 在增强体表面的偏聚，造成界面附近及内部基体中合金元素贫乏，抑制或降低了反应相的生成^[7]。从图 2 中还可以看出 ZAW 时效温度提前得最多，并且析出时放出的热量最少，这可能是因为 SiCw 的晶须的直径最细，相同体积的晶须要比颗粒和纤维具有更多表面积的缘故。

从表 1 的 B 峰峰温结果可以看出增强体的加入对共析反应温度影响不大。ZAM 的共析反应温度为

表 1 三种材料的 A 峰和 B 峰的峰温及焓变数据

Table 1 Temperatures and enthalpies of peak A and peak B for three materials

材料	A 峰		B 峰	
	T _p /	H / (J · g ⁻¹)	T _p /	H / (J · g ⁻¹)
ZAM	81.4	- 37.1	289.0	44.4
ZAS	73.4	- 30.5	290.2	37.6
ZAW	56.9	- 16.1	287.9	40.2

289 , 这比 Al-Zn 二元相图^[11] 中的共析温度(277) 高出 12 (严格地说, 应该用 C 峰的起始温度来与相图中的共析温度进行比较, 那样的话, 二者的差别是 7), 这可能是由于 ZAM 中含有 2. 17% Cu 引起的, 它使 Zn-Al-Cu 三元共析温度升高, 同时也使共析温度不再恒定, 而成了成分的变量。与 ZAM 相比, ZAS 的共析温度提高了 1. 2 , 而 ZAW 的则降低了 1. 1 , 这些差别除仪器本身的误差外, 还可能是因为基体合金本身存在的成分偏析 (DSC 试样的体积很小) 或是由于不同增强体引起合金元素偏聚程度不同, 从而使三元共析反应的温度不同。

2. 3 增强相对复合材料熔融温度的影响

图 2 的 DSC 曲线还表明, 在 350 ~ 500 的温度范围内, 基体材料只有一个峰 (D 峰), 而复合材料都有两个峰 (C 峰和 D 峰), 它们的峰值温度和熔融热见表 2。据分析, D 峰是 相的熔融峰, 因为 相的熔融过程包括从固相线至液相线间的很宽的温度区间, 所以 D 峰非常宽大。C 峰是 (+) 共晶相的熔融峰。虽然 ZAM 不在共晶反应的成分范围内, 但由于增强体的加入, 引起 Al, Cu 等元素在增强体/基体界面处偏聚, 从而使界面附近的基体成分改变, 以致出现在纯基体中没有出现的共晶相。图 3 的透射电镜照片证明了在 ZAS 复合材料中共晶相的存在。从熔化热的大小可以看出, 在 ZAW 中形成的共晶体的量比在 ZAS 中的少, 这可能是因为 SiC 颗粒特别是短碳纤维与铝元素的亲和力大于 SiC 晶须与铝的亲和力^[12], 以及相同体积的颗粒和纤维比晶须具有更小的比表面积, 从而在 ZAS 中 Al 的偏聚程度大于在 ZAW 的缘故。



图 3 ZAS 中短碳纤维间共晶相的 TEM 照片
Fig. 3 TEM micrograph of the entectic phase between carbon fibers in ZAS

从表 2 中可以看出, 三种材料的 D 峰峰温差别不大, D 峰的起始温度对应于 相的固相线温度。由于 D 峰太宽且与 C 峰连接, 使 D 峰的起始温度很难准确测定。尽管如此, 粗略估测可见, 正如峰温一样, 三

种材料的 D 峰起始温度差别也不大。这就是说, 增强体对 相的固相线温度影响不大, 产生的较小差别与共析转变温度一样, 是由于成分偏析而引起的。

表 2 三种材料的 C 峰和 D 峰的峰温及焓变数据
Table 2 Temperature and enthalpies of peak C and peak D for three materials

材料	C 峰		D 峰	
	$T_p/$	$H/ (J \cdot g^{-1})$	$T_p/$	$H/ (J \cdot g^{-1})$
ZAM	—	—	445. 6	138. 1
ZAS	382. 3	15. 5	443. 4	140. 2
ZAW	380. 6	6. 6	444. 3	118. 7

3 结论

- (1) 在锌铝合金中加入 SiC 晶须、SiC 颗粒与碳纤维增强相, 改变了基体合金的时效动力学, 使时效析出温度提前, 同时又减少了时效析出相的量。
- (2) 增强相对复合材料的共析转变温度和 相的固相线温度影响不大。
- (3) DSC 曲线还显示增强相的加入使复合材料组织中出现了在纯基体材料中所没有的共晶体。

参考文献

[1] 金俊洙, 金子纯一, 管又信. 日本金属学会志 (日), 1991, 55 (9): 986
[2] 王俊. 复合材料学报, 1995, 12 (1): 56
[3] J. P. Keustermans, F. Delannay and J. Wegria. Mater. Sci. Eng, 1991, A135: 253
[4] Zhu Yao Hua. Chin. J. Mat. Sci. Technol., 1990, 6: 125
[5] 梅志. 上海交通大学博士论文, 1996, 71
[6] R. P. Delasi and P. N. Adler. Metall Trans., 1977, 8A: 1177
[7] 林君山, 李鹏兴, 吴人洁. 金属学报, 1992, 28 (10): B465
[8] 刘钧, 王德尊, 姚忠凯. 复合材料学报, 1992, 9 (2): 111
[9] 李义春, 邵文柱, 安希堉. 复合材料学报, 1993, 10 (1): 47
[10] R. J. Arsenault, L. Wang C. R. Feng. Acta Metall Mater. 1991, 39 (1): 47
[11] Thaddeus B. Massalski. Editor-in-chief, Binary Alloy Phase Diagrams [C]. American Society for Metals, 1986, 185
[12] T. Shinoda, HuaLiu, Y. Mishima. Materials Science and Engineering, 1991, A146: 91

收稿日期: 1999-03-23; 修订日期: 1999-11-18
作者简介: 金燕苹 (1946-), 女, 高工, 1987 ~ 1990 年在美国里海 (Lehigh) 大学材料科学及工程系进修, 现从事金属基复合材料制备及材料的热分析研究。联系地址: 上海交大金属基复合材料国家重点实验室 (200030)

本文编辑: 孙常青