

陶瓷基复合材料伪半固态触变成形及其在卫星角框件中的应用

Ceramic Matrix Composite Thixoforming in Pseudo-solid and Its Application to Satellite Angle-frames

罗守靖, 程远胜, 杜之明

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

LUO Shou-jing, CHENG Yuan-sheng, DU Zhi-ming

(School of Materials Science & Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 提出了陶瓷基复合材料伪半固态成形工艺, 并应用该工艺制备了 30% (体积分数) Al_p/SiC_p 复合材料卫星角框件。通过金相分析、拉伸等实验方法验证该工艺的可行性。结果表明, 该工艺成形的零件微观组织比较均匀; 硬度较高, HV 可达到 6.43GPa; 应变(ϵ)约为 0.5%; 抗拉强度(σ_t)约为 300MPa。

关键词: 复合材料; 伪半固态触变成形; 可行性

中图分类号: TG376 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)01-0045-05

Abstract: Ceramic matrix composite thixoforming process in pseudo-solid state was proposed. The satellite angle frames with 30% (volume fraction) Al_p/SiC_p composite were prepared by the thixoforming in pseudo-solid state. The feasibility of process was tested by the metallographic analysis and tensile test. The results showed that the microstructure was homogeneous and the hardness could reach 6.43GPa (HV). The strain was about 0.5%. The tensile strength was about 300MPa.

Key words: composite; thixoforming in pseudo-solid state; feasibility

陶瓷基复合材料的制备中, 由于有增强相材料的处理如纤维的处理、分散、烧结等问题, 对复合材料的性能影响很大, 因此其制备技术在传统的陶瓷制备上又有了很多新的工艺。例如, 浆液渗透与混合、化学气相渗透(CVI)和化学气相沉积涂覆(CVD)纤维等。由于增强颗粒一般不用或很少用特殊处理, 因此颗粒增强复合材料多沿用传统陶瓷的制备工艺, 即粉体制备、成型和烧结^[1]; 传统的粉末冶金成形技术具备很多的优点(节约金属、劳动生产率高等), 但是同时它也存在一定的弊端(添加剂、粘合剂等对制件性能和人体的影响, 因烧结而变形等)。本工作在粉末冶金^[1,2]基础上, 结合最近发展比较快的半固态金属加工(应用范围广、充型平稳、成形件表面平整光滑、可成形十分复杂的零件等)^[3-10], 参考 21 世纪陶瓷成形工艺的发展方向(低粘度高固含量浆料的制备、避免脱脂问题、净尺寸原位凝固技术、降低成本)^[11,12] 提出一种陶瓷基复合材料成形的新工艺——陶瓷基复合材料伪半固态触变成形。

首先, 利用粉末冶金技术制备出一定技术规格的

高纯、超细、组分均匀分布和无团聚的粉体。然后将一定比例的金属微粒和陶瓷粉体均匀混合, 以实现增强(增塑)体体积分数可随意调节的特点。随后依据“半固态”金属加工技术的特点, 将混合粉料在一定的压力作用下成型为具有一定形状、内部比较致密的坯料(一般来说是棒料), 最后二次加热使温度达到基体的固态和增强(增塑)体液态区间, 借助一定的压力作用而制备出所要求的零件, 这就是陶瓷基复合材料伪半固态触变成形技术^[8-12]。图 1a, b 分别为半固态金属成形与伪半固态成形的组织特征示意图。

1 实验材料

实验所采用的材料为 2024 铝合金粉末, 粒度为 14 μm , 其化学成分见表 1。

该合金熔化区间由差热分析(DTA)确定, 从而确定 2024 铝合金的熔化起始温度为 505.4 $^{\circ}\text{C}$, 熔化结束温度为 638.3 $^{\circ}\text{C}$ 。

基体材料为 SiC 颗粒, 平均尺寸为 14 μm 。SiC 颗粒的性能指标如表 2 所示。

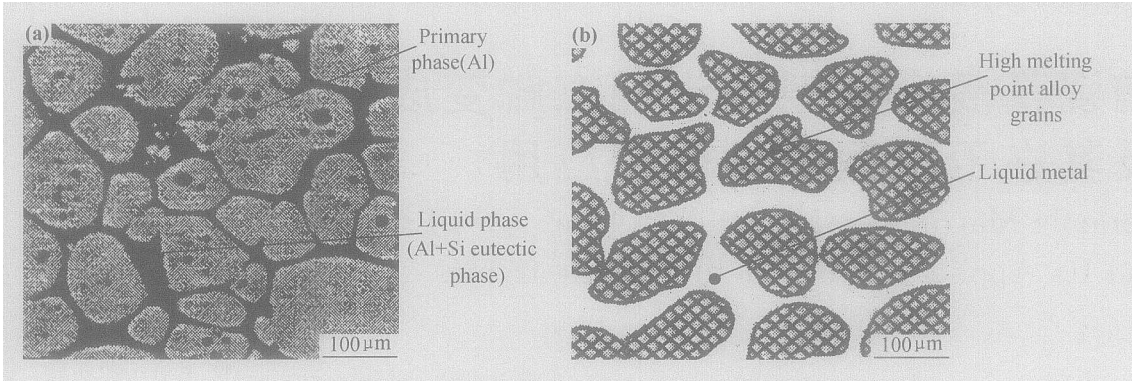


图 1 半固态金属成形(a)及伪半固态成形(b)微观组织特征

Fig. 1 Microstructure character of the semi-solid metal forming (a) and pseudo-semi-solid forming (b)

表 1 2024 铝合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 The composition of 2024 aluminum alloy (mass fraction/%)

Element	Cu	Mg	Mn	Cr	Fe	Zn	Si	Ti	Al
Content	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	≤0.1	≤0.5	≤0.25	≤0.5	≤0.01	Bal

表 2 SiC 颗粒的性能参数

Table 2 The performance parameters of SiC particle

Material	Elastic modulus /GPa	Density /(g · cm ⁻³)	Linear expansion coefficient /K ⁻¹	Poisson's ratio (ν)
SiC	400~450	3.18~3.20	4.30 × 10 ⁻⁶	0.17

2 实验方法

本工作采用基于半固态金属成形工艺和 21 世纪陶瓷成形的发展方向而提出的伪半固态触变成形工艺来制备 Al_p/SiC_p 陶瓷基复合材料卫星角框件,其中 2024 铝合金粉体和基体 SiC 粉体的体积分数按 3 : 7 比例混合。其主要工艺流程如图 2 所示。

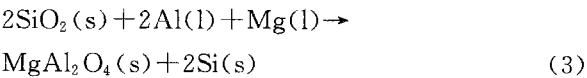
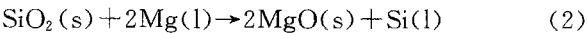
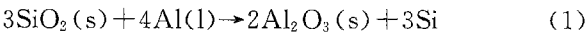
2.1 基体粉体预处理

SiC 粉末一般含有一定量的杂质元素。为了减少杂质元素对该试验可能起到一定的影响,因而采用稀盐酸处理的方法来除去一些杂质,从而达到净化的目的。其工艺流程如图 3 所示。

2.2 基体粉体的表面处理

由于 SiC 基体与 2024 颗粒在伪半固态成形过程中,2024 铝合金处于液态,因此 SiC 颗粒将不可避免与熔融的铝合金接触,为了改善液态铝合金与 SiC 颗粒之间的润湿性,以防止复合材料界面处发生反应生成有害的 Al₄C₃ 脆性相,从而对 SiC 颗粒进行高温预处理。因为高温处理时 SiC 颗粒与 O₂ 发生反应,在表面生成一层 SiO₂ 薄层,当 SiC 颗粒与铝液接触时,实际上是 SiO₂ 与铝液直接接触。Salvo 等人的研究表

明^[13,14],SiO₂ 可在高温下与液态合金中的 Al,Mg 元素发生如下反应:



由于存在以上化学反应,可使 SiC 颗粒与液态铝合金之间的润湿性得到进一步改善。同时,可防止 SiC 颗粒与液态铝合金直接接触反应生成 Al₄C₃ 脆性相。因此,在混粉前需要对 SiC 颗粒进行高温处理。同时,由于 SiC_p 表面常常吸附 O₂,CO₂,CO 等气体,对 SiC_p 进行高温处理可去除这些表面吸附气体,改善 SiC_p 与铝液的润湿性。

根据以上分析,选用以下预处理方法:对 SiC 先进行 800℃ 高温培烧 1h,然后 300℃ 时保温 3h。

2.3 2024 铝合金粉体的预处理

2024 铝合金粉体在与空气长时间的接触过程中,表面会吸附大量的水分,其中既包括物理吸附也包括化学吸附,为了获得性能优良的复合材料,必须对

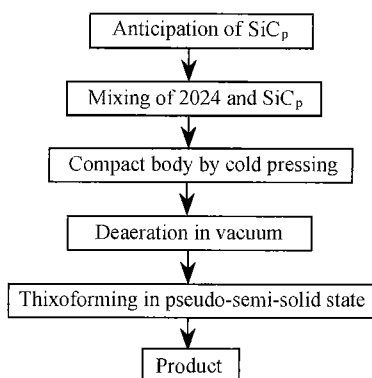


图2 伪半固态触变成形工艺流程图

Fig. 2 The flowchart of pseudo-semi-solid thixoforming

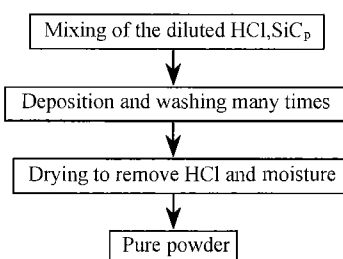


图3 基体粉末预处理流程图

Fig. 3 The flowchart of the matrix powders anticipation

2024 铝合金粉末进行真空脱气处理。本实验选择真空脱气工艺参数为:真空度大于 10^{-2} Pa,脱气温度为 450°C ,脱气时间 1.5h。

2.4 粉体的机械混合

SiC 颗粒与 2024 铝合金粉末经预处理后应尽快进行混合,以避免 SiC 颗粒与 2024 铝合金粉末再次在存放过程中吸附大量气体。SiC 颗粒与 2024 铝合金粉末的混合使用滚筒式混粉机进行,并使用镀铬钢促进粉体的均匀化。根据多次工艺实验,最后确定比较理想的工艺参数,结果如表 3 所示。

与机械合金化相比,在本实验的混合过程中,由于滚筒转速低,钢球含量少,因此很难引起 2024 铝合金

粉体的组织结构变化,所以,2024 铝合金粉末在混合过程中主要在颗粒间相互作用下,以及钢球的剪切与压缩作用下,发生比较小的形状和尺寸变化,这一点明显不同于机械合金化过程^[14-17]。

2.5 混合粉末冷压致密化

为了减少冷压致密化过程中由于摩擦力影响而产生的密度不均匀效应,同时考虑到尽量操作简单、实用,因此采用双向加压装置,如图 4 所示。同时在模具的内部涂上一层润滑剂,从而达到更好的压实条件,得到理想的压实坯料。

图 5 为从冷压致密的坯料中部取样而得到的内部组织,从图 5 可以看出,压实坯料内部组织比较均匀。其中黑色部分为 SiC 基体,白色部分为增塑相 2024 铝合金。

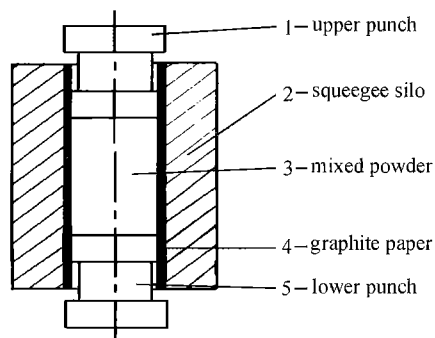


图4 混合粉末双向加压致密化装置

Fig. 4 The device of mixed powder two-ways bidirection forcing

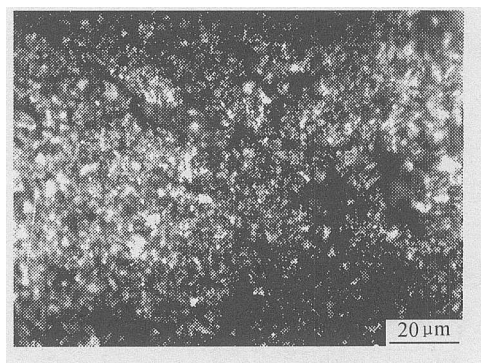


图5 压实坯料内部组织

Fig. 5 The inner microstructure of the compacted block

表3 SiC_p 与 2024 铝合金粉末混合的合理工艺参数Table 3 Suitable parameters for the mixing of SiC_p and 2024 alloy powders

Material	Mixing time /h	Rotational speed of rolling drum /($r \cdot \text{min}^{-1}$)	Mass ratio between the powders and iron balls
SiC _p + 30% Al (volume fraction)	70	20	1.5 : 1

2.6 角框件伪半固态触变成形

本实验所采用的是经过压实所得到的预制坯,然后经过加工从而制成 $\phi 54\text{mm}$ 的圆柱形 30%(体积分数,下同) Al_p/SiC_p 试件坯料。伪半固态触变成形工艺具有简便、易于操作的特点,根据这些特点,从而设计出如图 6 所示的模具结构。将上述毛坯料放入电阻

炉中进行二次加热,加热至伪半固态温度 640°C 并保温约 30min,从而使坯料中的 2024 铝合金完全熔化。然后用夹持钳夹持到预先加热的模具的模腔内,在约 700MPa 压力下成形。该实验的触变成形过程是在 2000kN 液压机上进行。

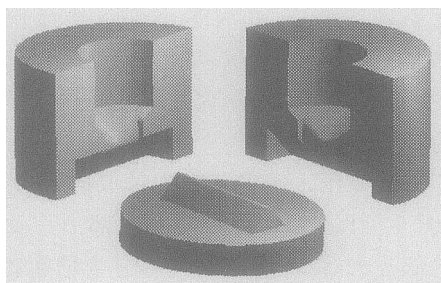


图 6 2024Al/SiC_p 复合材料角框件成形模具

Fig. 6 2024Al/SiC_p composites satellite angle frames dies

3 实验结果及分析

3.1 微观组织分析

图 7a, b 分别为 30%2024Al/SiC_p 伪半固态触变成形零件中的中部和边缘部分的微观组织照片。从图 7 可以看出, SiC_p 颗粒分布比较均匀,熔化了了的 2024 铝包围在 SiC 颗粒的周围,颗粒与颗粒之间结合得也比较良好。

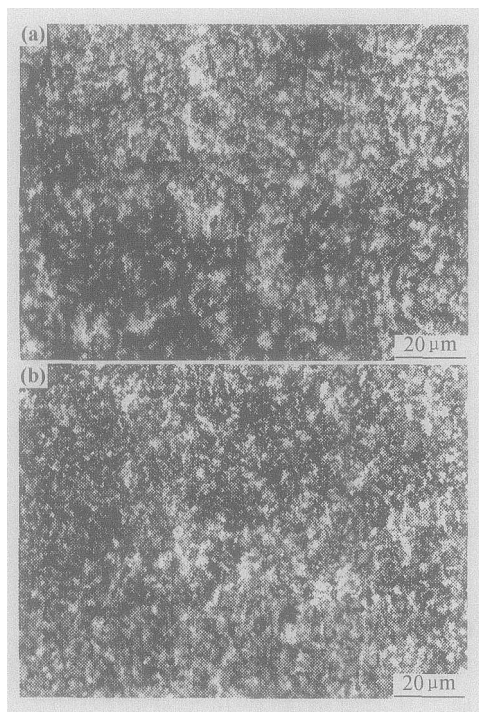


图 7 卫星角框件微观组织

(a)中部;(b)边缘部分

Fig. 7 The microstructure of the satellite angle frames

(a) in the central part; (b) in the limbic part

从图 7 还可以看出,试件的微观组织中存在少量的疏松和缩孔,这主要是由于保压时间比较短,在保压结束时,伪半固态复合材料中的液相还没有完全凝固,随后在没有外加压力的条件下,液相继续凝固收缩引起的。

3.2 拉伸性能实验

从角框件上截取材料并利用线切割的方法加工成拉伸试样,在 Instron 标准试验机上进行拉伸实验。拉伸试样的形状尺寸(单位:mm)如图 8 所示。

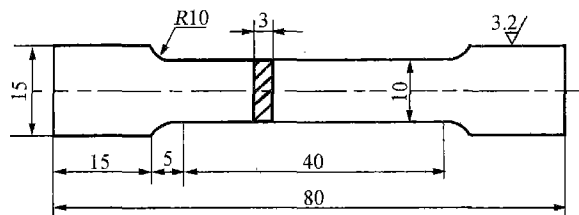


图 8 卫星角框件拉伸试样尺寸

Fig. 8 The size of the satellite angle frames tensile sample

由于陶瓷属于脆性材料,脆性材料内部和表面含有很多裂纹和缺陷,这是在受载荷的条件下容易开裂或脆性破坏的原因之一。同时在微小尺寸上压缩或冲击时也容易产生压缩损伤或微裂。而陶瓷材料对这些裂纹和缺陷的敏感性很强,因此给陶瓷性能的精确测试带来了很大的困难。另外,试样表面的粗糙度等对材料的拉伸性能结果也有很大的影响。

普通陶瓷材料只有在 1000°C 以上温度条件下,应变速率 $< 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时才表现出一定的塑性。图 9 为 30%Al/SiC_p 角框件试样在常温下的拉伸应力-应变曲线。从图 9 可以看出,伪半固态触变成形的 30%Al/SiC_p 的角框件试样在室温拉伸过程中就存在一定的塑性变形,应变(ϵ)约为 0.5%。抗拉强度(σ_t)约为 300MPa。

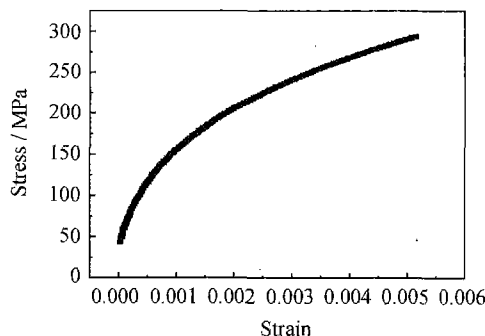


图 9 30%Al/SiC_p 角框件应力-应变曲线

Fig. 9 The stress-strain curve of 30%Al/SiC_p satellite angle frames

3.3 角框件的硬度

陶瓷材料的硬度常用维氏硬度和显微硬度来评价。本实验是利用维氏硬度来评价该材料的硬度性能。分别选取 4 个试样(试样 1,2 为制件的中央部分,试样 3,4 为制件的边缘部分),分别测量其平均维氏硬度值,其结果见表 4。

表 4 30%Al/SiC_p 角框件试样维氏硬度
Table 4 HV of 30%Al/SiC_p satellite angel frames

Sample	1	2	3	4
HV /GPa	6.30	6.27	6.43	5.96

从表 4 可以看出,30%Al/SiC_p 角框件试样的平均硬度值比较高,最高维氏硬度可达 6.43GPa。造成个别部位硬度比较低的原因主要是由于试样内部某些缺陷造成。

4 结论

(1) 伪半固态触变成形技术成形陶瓷基复合材料是可行的。

(2) 伪半固态触变成形制备的 Al/SiC_p 陶瓷基复合材料微观组织比较均匀,硬度较高,抗拉强度高。成形的 Al/SiC_p 陶瓷基复合材料具备一定的塑性变形能力。

(3) 为纳米粉成形提供一种可能。纳米粉获得并不困难,困难在于粉末烧结过程中结块、低密度的烧结母体和晶粒长大问题。采用该工艺,伪半固态成形温度大大低于高熔点相纳米粉体熔化温度,上述三种不利倾向均可避免,且成形容易并获得所要求的形状和性能制件。

(4) 伪半固态触变成形的提出为陶瓷材料、金属间化合物和高温金属材料提供一条简捷高效之路。上述三种材料为高温材料,一般采用粉末烧结成形。但存在成形设备昂贵、工艺流程长、制件形状不能太复杂并存在一定孔隙等不足。采用该工艺,由于成形过程中存在压力,粘结体充填后的凝固缺陷容易在压力下消除,可获得无孔隙制件。

参考文献

- [1] 贾成厂. 复合材料导论[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [2] 张长瑞,郝元恺,等. 陶瓷基复合材料[M]. 长沙:国防科技大学出版社,2001.
- [3] 谢水生,黄声宏. 半固态金属加工技术及其应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.

- [4] 谢水生. 半固态金属加工技术的工业应用及发展[A]. 第二届半固态金属加工技术研讨会论文集[C]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [5] DU Zhi-ming, LUO Shou-jing, SUN Jia-kuan. Deformation mechanism of tension of 2024 Al alloy at semi-solid state [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (5): 666 — 670.
- [5] 罗守靖,田文彤,谢水生. 半固态加工技术及应用[J]. 中国有色金属学报,2000,10(6):765—773.
- [7] 樊刚,程钢. 半固态材料成形应用[J]. 铸造技术,2001,(3):26—29.
- [8] 程钢,樊刚. 半固态成形技术的研究和应用[J]. 兵器材料科学与工程,2001,24(5):66—68.
- [9] 唐靖林,曾大本. 半固态加工技术的发展和现状[J]. 兵器材料科学与工程,1998,21(3):56—60.
- [10] 蒋鹏,贺小毛. 半固态成形工艺的基本类型与应用[J]. 锻压机械,1998,(3):5—8.
- [11] 刘学建,古宏晨. 21 世纪陶瓷成型技术发展趋势[J]. 江苏陶瓷,2000,(6):42.
- [12] 刘学建,黄莉萍,古宏晨. 陶瓷成型方法研究进展[J]. 陶瓷学报,1999,20(4):230—234.
- [13] LI Jin-wang, TIAN Jie-mo, DONG Li-min. Synthesis of SiC precursors by a two-step sol-gel process and their conversion to SiC powders[J]. Journal of the European Ceramics Society, 2000,77:1853—1857.
- [14] SHI Zhong-liang, YANG J M, LEE J C, ZHANG Di, LEE H I, WU Ren-jie. The interfacial characterization of oxidized SiC_(p)/2014Al composites[J]. Materials Science and Engineering A,2001,303:46—53.
- [15] YUICHI IKUHARA, HIDEHIRO YOSHIDA, TAKETO SAKUMA. Impurity effects on grain boundary strength in structural ceramics[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 321:24—30.
- [16] MARCO ANTONIO SCHIAVON, EDUARDO RADOVANOVIC, INEZ VALERIA PAGOTTO YOSHIDA. Microstructural characterization of monolithic ceramic matrix composites from polysiloxane and SiC powder[J]. Powder Technology,2002,123:232—241.
- [17] BARABANENKOV YU N, IVANOV V V, IVANOV S N, TARANOV A V, KHAZANOV E N. The scattering of non-equilibrium phonons in Al₂O₃ nanoceramics[J]. Physica B, 2002, 317: 269 — 272.
- [18] BENITO G, MORALES M P, REQUENA J, RAPOSO V, VAZQUEZ M, MOYA J S. Barium hexaferrite monodispersed nanoparticles prepared by the ceramic method[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2001,234:65—72.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50375035)

收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2004-08-01

作者简介: 罗守靖(1939—), 男, 工学博士, 教授, 从事金属塑性加工, 联系地址: 黑龙江哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 435# (150001)。