

Al₂O₃/ Al 复合材料伪半固态下流变行为的研究

Study of the Rheological Behavior of Al₂O₃/ Al

Composites in Pseudo-semi-solid State

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: 采用等温压缩实验, 对 Al₂O₃/ Al 复合材料在伪半固态下流变行为进行了研究。结果表明, Al₂O₃/ Al 复合材料在伪半固态下压缩时的流动应力随实验温度的提高而显著下降; 并分析了复合材料伪半固态温度下的流变行为以及其影响因素。

关键词: 伪半固态; 等温压缩; 流变行为; Al₂O₃/ Al

中图分类号: TG 376 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005) 10-0009-04

Abstract: The rheological behavior of the Al₂O₃/ Al composites by isothermal compression in pseudo-semi-solid state was studied. It was shown that the flow stress decreased evidently with the increase of the temperature during the compression in the pseudo-semi-solid state. The rheological behavior and influencing factors at pseudo-semi-solid temperature was analyzed.

Key words: pseudo-semi-solid state; isothermal compression; rheological behavior; Al₂O₃/ Al

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), 然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^[1-4] (PSSP)。图 1 所示为半固态金属成形与伪半固态成形的组织特征示意图。

弄清和掌握 Al₂O₃/ Al 复合材料在伪半固态下的

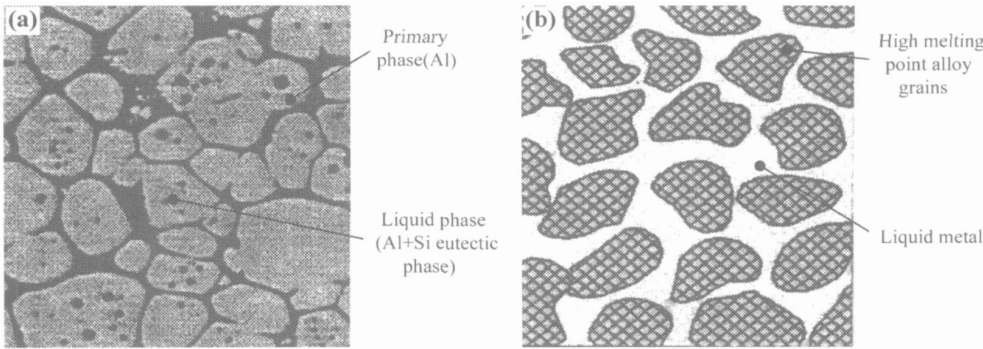


图 1 半固态金属成形及伪半固态成形微观组织特征 (a) 半固态金属成形; (b) 伪半固态成形

Fig 1 Microstructure character of the semi-solid metal forming and pseudo-semi-solid forming

(a) semi-solid metal forming; (b) pseudo-semi-solid forming

流变行为, 如流动应力、变形特点、应变速率和 Al₂O₃ 颗粒体积分数对复合材料流变行为的影响规律, 是从本质上把握伪半固态触变成形工艺、合理选择制定工

艺参数的关键。目前, 关于合金在半固态下的变形行为已经进行了大量的研究^[5-9], 但是对陶瓷基复合材料的研报导还不多。由于等温稳态实验不仅能准

确地表征为伪半固态陶瓷基复合材料的流变行为,而且也是推导本构方程的第一步。为此,本工作采用半固态等温压缩实验的手段,对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料在半固态下的流变行为进行了研究。

1 实验

等温压缩实验在 GLEEBLE 1500D 材料试验机上进行。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 混合粉末经过冷压实-热压实制的坯料。压缩试样为从压实坯料上切取的圆柱体,尺寸为 $8\text{mm} \times 12\text{mm}$ 。 Al_2O_3 颗粒体积分数为 50%, 60% 和 70%。伪半固态压缩装置示意图见图 2 所示。

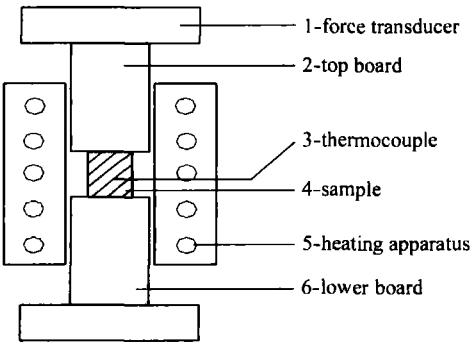


图 2 伪半固态压缩装置示意图

Fig 2 Diagrammatic sketch of device for pseudosemi solid compression

压缩实验温度分别为 500, 620 和 650。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中的 Al 体积分数为 30%, 40%, 50%。为了减小摩擦的影响,在试样两端涂上油质石墨。查阅相关资料,由 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料的成分确定以下实验参数:

- (1) 加热速率: 5°C/s ;
- (2) 保温时间: 1min (处于温度最大值 500 或 650 时);
- (3) 变形量: 30% (试样线性压缩 30%, 压缩量即为 $12\text{mm} \times 30\% = 3.6\text{mm}$);
- (4) 应变速率: $10^{-2}/\text{s}$;
- (5) 真空度: 10^{-3}Pa 。

通过实验机采集的数据有: Force, Stroke, Strain, Stress, TC_1 (温度)。按照数据生成得到应力-应变曲线和载荷-位移曲线。

2 结果与分析

图 3 和图 4 为含 Al_2O_3 体积分数分别为 50%, 60%, 70% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料在 500 和 650 下做等温压缩实验得到的应力-应变曲线图。

在图 3 中,在 500 时,由于此时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料中的 Al 没有开始熔化,整个试样处在固相阶段。此时的等温压缩应力-应变曲线呈现增加-减小趋势。这

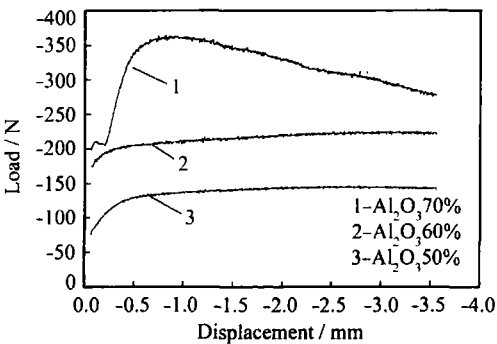
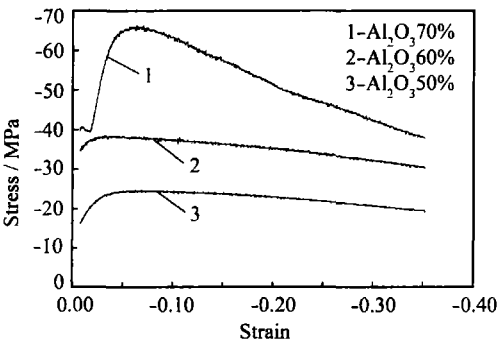


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料 500 时等温压缩实验曲线图 (a) 应力-应变曲线; (b) 载荷-位移曲线

Fig 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ isothermal compression trial curves at 500 (a) stress-strain curves; (b) load-displacement curves

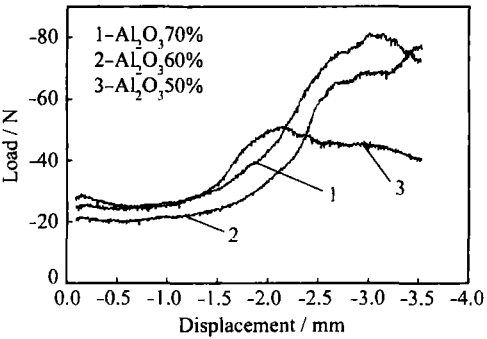
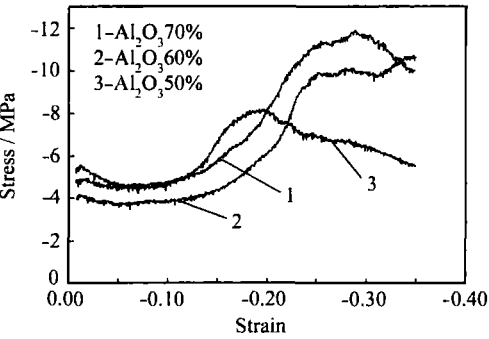


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料 650 时等温压缩实验曲线图 (a) 应力-应变曲线; (b) 载荷-位移曲线

Fig 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ isothermal compression trial curves at 650 (a) stress-strain curves; (b) load-displacement curves

主要是因为试样在该温度下没有液相存在,开始时由于固相颗粒间的相对滑动、转动较为困难,试样变形主要靠固相颗粒自身的塑性变形来完成,因而随着应变的增加,压缩应力增长较快。由于试样本身塑性较差,当试样的应力达到一定的程度时,试样开始出现宏观或微观裂纹,应力开始减少。在载荷-位移曲线中,曲线载荷呈现一直增加趋势。对于曲线 1 而言,由于所含 Al 体积分数少,因而塑性更差,从而达到一定的变形程度时,实验容易达到 压塌 的现象。故而达到一定变形程度时,载荷随着位移的增加而下降。

从图 4 可以看到,在 650 时,Al₂O₃/Al 复合材料中的 Al 已经全部熔化完全,整个试样处在伪半固态温度状态。从应力-应变曲线可以看出,这时的曲线大致可以分为三个阶段^[10-14],如图 5 所示。

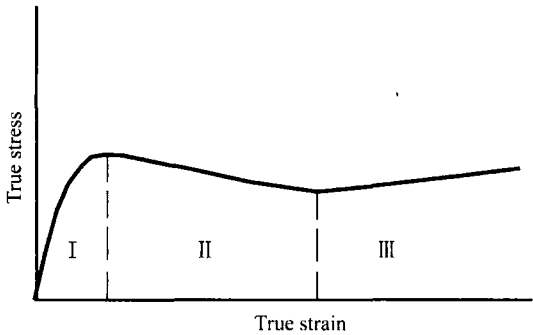


图 5 Al₂O₃/Al 复合材料伪半固态下压缩时的应力-应变规律
Fig 5 Rule of Al₂O₃/Al compression stress-strain in pseudo-solid state

第一阶段(I 区)为压缩变形的初始阶段,此阶段的变形主要是通过固相晶粒沿有液相存在的晶界的相对滑动、转动和自身的塑性变形方式来进行,且它们对试样总体变形的贡献因试样中液相体积分数的不同而不同。当液相体积分数较低时,试样中固相颗粒间的相对滑动、转动较为困难,试样变形主要靠固相颗粒自身的塑性变形来完成,因而随着应变的增加,压缩应力增长较快。当液相体积分数较高时,由于固相颗粒间有大量的液相存在,使得固相颗粒间的相对滑动、转动变得较容易,且自身的塑性变形较小,因而随着压缩应变的增加,压缩应力增长较慢。直到此阶段结束,试样的压缩应力达到最大值压缩变形量约为 1%~3%。

第二阶段(II 区)为压缩试样的均匀变形阶段,在这一过程中,由于复合材料试样中的微观及宏观裂纹扩展以及压缩试样外表层破裂,试样内部的液态金属向外流出,因此随着压缩变形的增加,压缩应力不是

增加而是下降,呈现应变软化现象。在实际的触变成形工艺中,伪半固态材料的这一变形特点对于充型是非常有利的。

第三阶段(III 区)为第二阶段的继续,也是试样变形相对稳定的阶段。在此阶段,压缩应力有所回升,这是由于试样的压缩变形量太大,出现了侧翻,夹头与试样的接触面积迅速增加,进而造成夹头与试样的摩擦力迅速增加,改变了试样内部的应力状态,表现为真应力的回升。同时,随着压缩变形量的增加,使得部分液相与固相分离,液相被排挤到试样外表面,试样内部的固相体积分数增加,相应的应力也增加了。

图 6 为复合材料在伪半固态下压缩时的峰值流动应力与压缩温度的关系。由图 6 可知,随着压缩温度的提高,复合材料的峰值流动应力呈下降趋势。这主要是由于当复合材料由固态过渡到伪半固态时,基体合金晶粒间出现的液相使得试样在经受压缩变形时,基体中的固相晶粒易于以相对晶界的滑移和自身转动的方式来适应试样变形的需要,晶粒本身不需要发生大的塑性变形。因此,当实验温度由基体合金的固相线温度提高到伪半固态温度范围内时,由于变形机制的改变,试样的压缩应力必然骤然下降。但是,在复合材料伪半固态温区内,随着实验温度的进一步提高,虽然基体合金晶粒间的液相越来越多,但是能够自由滑动和转动的晶粒数目不会有太多增加,其变形机制没有改变,故流动应力下降速度减慢。

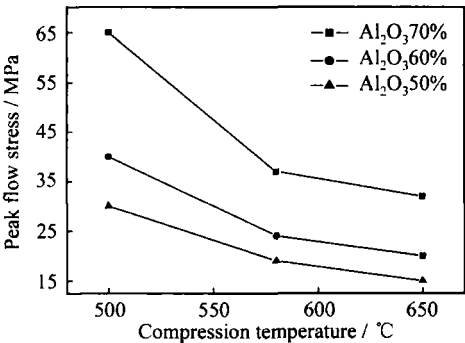


图 6 Al₂O₃/Al 复合材料半固态压缩时峰值流动应力与压缩温度的关系
Fig 6 Relationship between peak flow stress and compression temperature of Al₂O₃/Al

图 7a 和图 7b 分别为 Al₂O₃/Al 复合材料在 500 和 650 下半固态压缩时的峰值流动应力与 Al 的体积分数的关系。

由图 7 可见,压缩应力随 Al 的体积分数的减少即 Al₂O₃ 颗粒体积分数的增加而增加,在液相体积分

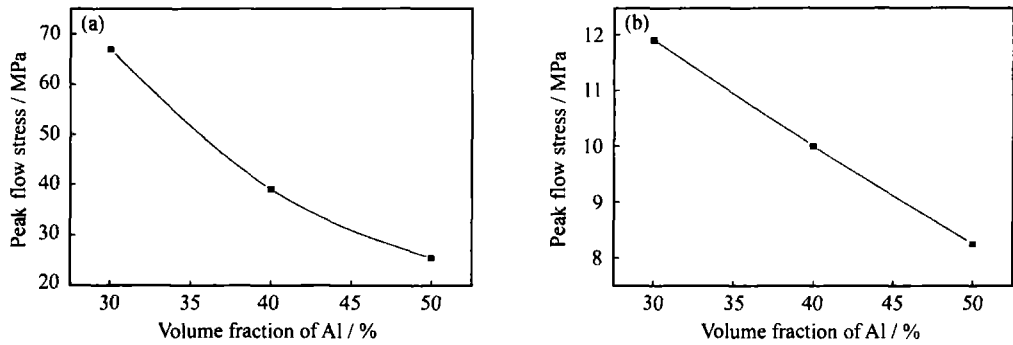


图 7 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料半固态压缩时的峰值流动应力与 Al 的体积分数的关系
Fig 7 Relationship between peak flow stress and volume fraction of Al in the process of pseudo-semi solid compression of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (a) 500 ; (b) 650

数低时尤其明显。这是由于在复合材料中, Al 颗粒主要存在于 Al_2O_3 晶界处, 当复合材料在伪半固态压缩过程中, 尤其进入稳定压缩过程时, Al_2O_3 颗粒的存在将增加晶粒相对滑移阻力, 随 Al_2O_3 颗粒体积分数的提高, 晶粒间的滑移阻力增大, 同时增大了总体固相体积分数。在温度较低时, 由于晶粒间液相较少, 基体合金中的晶粒除了相对滑动和转动外, 还需要依靠自身的塑性变形来与试样的变形相协调, 而 Al_2O_3 颗粒的存在除增加滑移阻力外还将阻碍位错运动, 从而增加了固相晶粒塑性变形抗力。因此, 在液相体积分数较低时, Al_2O_3 颗粒体积分数对压缩应力的影响尤其明显。

由于陶瓷基复合材料存在一定的空隙以及陶瓷-金属界面的结合问题, 使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料伪半固态温度下的应力-应变曲线有时呈现图 8 所示的变化趋势。这主要是在伪半固态等温压缩的第二阶段中, 一方面是由于固相颗粒 Al_2O_3 沿着含有液相 Al 的晶界滑动、偏转以及复合材料内部的微观、宏观裂纹的偏转。另一方面也是由于试样坯料内部不是非常致密, 存在一定的空隙造成的。

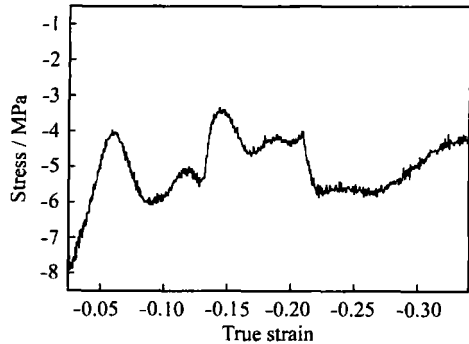


图 8 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料半固态压缩时应力-应变关系曲线
Fig 8 Stress-strain curve of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ in semi solid compression

3 结论

(1) 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料进行了伪半固态等温

压缩实验。结果表明, 复合材料在伪半固态下压缩时的流动应力随实验温度的提高而显著下降。其变形机制由固相晶粒的塑性变形逐步转变为伪半固态下的固相晶粒沿着有液相存在的晶界的相对滑动与偏转以及固相晶粒间液相的流动等方式共同完成。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料伪半固态条件下压缩应力-应变主要经过急剧增加-平稳-上升三个变化过程。

(3) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料伪半固态下的压缩应力随 Al_2O_3 颗粒体积分数的增加而增加, 在低温时尤其明显。但压缩应力仍很小, 这有利于复合材料的成形应用。

参考文献

[1] 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 89- 112
[2] 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
[3] 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
[4] MULLE ST G R, GLASS R C, HOBGOOD H M, et al The status of SiC bulk growth from an industrial point of view [J] Journal of Crystal Growth, 2000, 122(211): 325- 332
[5] IWASAKI H, MORI T, MAABUCHI M, et al Shear deformation behavior of Al-5% Mg in semi solid state [J] Acta Mater, 1998, 46(18): 351- 360
[6] GEBELIN J C, FAVIER D, SUERY M Comparison of one and two-phase approaches for numerical simulation of semi-solid processing [A] Proceedings of the 5th International Conference on Semi-solid Processing of Alloys and Composites[C] USA, Colorado, 1998, 121 (109): 309- 316
[7] 弗莱明斯 凝固过程[M] 北京: 冶金工业出版社, 1981 1- 12
[8] MARTIN C L, BROWN S B, FAVIER D, et al Shear deformation of high solid fraction (> 60) semi solid Sn-Pb under various structures[J] Mater Sci Eng, 1995, A202(121): 112- 122
[9] TZIMAS E, ZAVALIANGOS A Mechanical behavior of alloys

(下转第 51 页)

低,对纤维的直径及性能贡献不大。如何减缓沉积温差是关键。在不改变反应管总长度的情况下,采用双沉积室工艺是解决方案之一。本研究将清洗室改为第一沉积室,将原沉积室缩短为 1500mm 作为第二沉积室。这样,第一沉积室温度可调控在 1180~ 1290 范围内,第二沉积室温度可调控在 1120~ 1290 范围内,从而减缓了沉积温差并产生两个高温沉积区。初步实验表明,在上述工艺参数下双沉积室工艺可沉积出直径约 100 μ m、抗拉强度 3100~ 3400MPa 的 SiC 纤维。但双沉积室方案使工艺及参数调控变得更复杂,而且放弃了钨芯清洗室对纤维性能也不利,还需进行更深入系统的研究。

SiC 纤维的电阻加热 CVD 工艺中,作为载体钨丝在高温沉积及高温使用过程中将转化为碳化钨或硅化钨的化合物,这些化合物形成时体积增大,引起纤维内部产生残余应力,同时脆性化合物损伤了 SiC 沉积层的本体强度并可能成为纤维断裂破坏的起源,这对纤维性能及高温时使用的稳定性是不利的。采用碳单丝作为加热沉积载体将有效解决上述问题,而且由于碳的负电阻温度系数特性,用碳单丝作载体还能减缓沉积温差,但碳单丝的技术门槛较高,中国目前尚不能解决。如能在钨芯上涂覆一层阻止界面反应(或作为牺牲反应层)的保护涂层及碳涂层也将有效解决上述问题。此外,钨芯保护涂层作为热胀过渡层及裂纹扩展阻隔层也将对提高纤维性能有利。在工艺上只要将清洗室改为钨芯涂层室,并不会增加其复杂性。本工作已对在钨芯上涂 C 及 SiO₂+ C 复合涂层工艺进行了初步探索,得到了一些有益的结果,今后还将进一步研究。

3 结论

(1) 采用将两种硅烷的比例混合液体通过液体流

量计精确供液,并将所供微量液体即时完全汽化后与氢气通过加热保温管输入到反应管的进气口,同时原水银封上的进气口通入顶吹氢气方案,从而解决了反应气体冷凝问题及流量精确计量问题并简化了工艺降低了成本,该供气方案长时间运行稳定可靠。

(2) 影响纤维沉积质量的因素主要有沉积温度、反应气体组分及流量、走丝速度等工艺参数。一般沉积温度越高,纤维直径及性能也随之提高,但最高沉积温度不能超过 1300 $^{\circ}$ C。在一定范围内,随着氢含量的提高,纤维直径下降,纤维强度提高,最佳氢硅烷比为 4 : 1 至 5 : 1,同时在一定范围内随着流量的增大纤维直径及强度也随之增加。此外随着走丝速度的降低,纤维性能下降直径增大。

(3) 直流电阻加热 CVD 工艺中,1.8m 单反应管前后存在约 200 $^{\circ}$ C 的温差。采用双沉积室工艺可减缓温差。在一定的沉积参数下,单沉积室可沉积出直径达 80 μ m、抗拉强度 3500~ 4080MPa 的 SiC 纤维;双沉积室工艺可沉积出直径达 100 μ m、抗拉强度 3100~ 3400MPa 的 SiC 纤维。

参考文献

[1] 石南林,常新春 航天用新材料 CVD 法 SiC 纤维及其复合材料[J] 宇航材料工艺,1996,(1): 10- 12
[2] 郑敏,张蓬洲 化学气相沉积法制备碳化硅纤维[J] 宇航材料工艺,1996,(5): 27- 30
[3] 郑敏,张蓬洲 CVD SiC 纤维的制备、结构及性能[J] 新型碳材料,1996,(2): 9- 15
[4] 宋丽萍 化学气相沉积法制备碳化硅纤维[J] 化工时刊,1994,(11): 17- 19

收稿日期: 2005-01-13; 修订日期: 2005-07-20
作者简介: 蔡杉(1971-),男,博士生,主要从事金属基复合材料及其增强纤维的研究,联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱(100095)。

(上接第 12 页)

with equiaxed microstructure in the semi-solid state at high solid content [J] Acta Mater, 1999, 47(2): 517- 528
[10] KANG C G, YOON J H, SEO Y H The upsetting behavior of semi-solid aluminum material fabricated by a mechanical stirring process [J] J of Mater Proc Tech, 1997, 66(12): 30- 38
[11] NGUYEN T L, SUERY M Compressive behaviour of partially remelted A356 alloys reinforced with SiC particles [J] Mater Sci Tech, 1994, 10(9): 894- 901
[12] NGUYEN T L, SUERY M Compressive behaviour of partially remelted SiC reinforced Al-Cu alloys [A] Proc 2th International Conference on the Processing of Semi-solid Alloys and Composites[C] USA: MIT, 1992, 12- 20

[13] 罗守靖,祖力君 应变速率、液体体积分数和液体粘度对金属半固态成形力的影响[J] 中国有色金属学报, 2000, 10(8): 192- 197
[14] 罗守靖,程远胜,杜之明 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[J] 材料工程, 2005, (1): 45- 49

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50375035)
收稿日期: 2004-07-12; 修订日期: 2005-01-15
作者简介: 罗守靖(1939-),男,工学博士,教授,博士生导师,现从事金属塑性加工研究,联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 435# (150001)。