

文章编号: 1004-0609(2004)07-1228-06

Al-Zr(CO₃)₂ 体系反应合成复合材料的 力学性能与断裂行为^①

孙建祥¹, 赵玉涛¹, 戴起勋¹, 程晓农¹, 蔡 兰²

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013)

摘 要: 利用 Al-Zr(CO₃)₂ 原位反应体系, 采用熔体反应法制备了 (Al₃Zr + Al₂O₃)_p/Al 复合材料。XRD 及 SEM 分析显示: 原位反应生成的颗粒为 Al₃Zr 和 Al₂O₃, 颗粒细小并均匀分布在基体中。拉伸实验表明: (Al₃Zr + Al₂O₃)_p/Al 复合材料的抗拉强度和屈服强度随颗粒含量的增大显著提高, 当颗粒体积分数为 10% 时, 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别为 148.3 MPa 和 110.5 MPa, 但延伸率先上升后下降。原位拉伸研究表明: 复合材料拉伸过程中裂纹的萌生及扩展机制可从两方面得到解释: 滑移过程中的位错作用机制以及颗粒脱粘和破碎形成的“孔洞”成核与长大机制。

关键词: 原位熔体反应法; 拉伸实验; 裂纹; 位错

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Mechanical properties and crack behavior of in-situ composites synthesized in Al-Zr(CO₃)₂ reaction system

SUN Jian-xiang¹, ZHAO Yu-tao¹, DAI Qi-xun¹, CHENG Xiao-nong¹, CAI Lan²

(1. School of Materials Science & Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A new in-situ reactive system of Al-Zr(CO₃)₂ is used to prepare (Al₃Zr + Al₂O₃)_p/Al composites by melt method reaction. The XRD and SEM analysis indicate that the particles formed are fine Al₃Zr and Al₂O₃, which are well distributed in the aluminum matrix. The ultimate tensile strength and yield strength are improved by increasing the volume fraction of the particle. The tensile properties are $\sigma_b = 148.3$ MPa and $\sigma_s = 110.5$ MPa when the particle volume fraction is 10%. But the elongation goes up firstly but then decreases. Crack initiation and propagation were observed by in-situ tensile experiment. The crack initiation and propagation can be interpreted with dislocation action mechanism and voids nucleation and growth mechanism.

Key words: in-situ melt reaction method; tensile test; crack; dislocation

颗粒增强铝基复合材料由于具有高的比强度和比刚度、耐高温、耐磨损和良好的导热和导电性及尺寸稳定性等优点, 被普遍认为是一种先进的结构材料, 将在航空航天、汽车、电子等工业上得到广泛的应用^[1-5]。原位反应合成技术是当前较为新型

的制备方法, 主要包括 XD 法、SHS 法、LSM 法、VLS 法和熔体反应法等^[6-9]。其制备体系主要集中在 Al-Ti-X, 而对其他体系涉及甚少。此外, 对内生颗粒增强铝基复合材料而言, 由于高强度、高硬度的脆性粒子的引入, 使复合材料在强度增加的同

① 基金项目: 教育部重点基金资助项目(2000156); 江苏省教育厅基金资助项目(01KJB430003); 江苏省科技攻关资助项目(BE2002039); 江苏省高校高新技术产业发展资助项目(JH02-039); 江苏大学高级人才基金项目资助

收稿日期: 2003-10-21; 修订日期: 2003-12-22

作者简介: 孙建祥(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 赵玉涛, 教授, 博士生导师; 电话: 0511-8791919; E-mail: zhaoyt@ujs.edu.cn

时, 韧性下降, 这表明内生颗粒的存在严重干扰了原基体的微裂纹的产生和扩展。目前, 原位拉伸观察实验主要集中在外加颗粒增强铝基复合材料方面^[10-13], 对内生颗粒增强铝基复合材料的原位拉伸研究还鲜见报道。

本文作者开发了一种新的 Al-Zr-O 反应体系, 用熔体反应法以 $\text{Al-Zr}(\text{CO}_3)_2$ 体系来制备 Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒增强铝基复合材料, 对其微观组织进行分析。为在细观尺度上观察复合材料的损伤破坏过程, 对该复合材料进行宏观拉伸实验和原位拉伸实验, 以探索该复合材料的断裂机制。

1 实验

实验用原材料为工业纯铝(纯度为 99.85%), 工业用 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ (纯度为 99.2%)。首先将铝锭在石墨坩埚中用电阻炉熔化, 然后升温到 850 °C, 用钟罩压入不同量的 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ (理论生成颗粒体积分数分别为 2.5%, 5% 和 10%), 充分反应后, 搅拌均匀。在 720 °C 下浇入金属型中, 制得复合材料。微观组织在 JEOL-JXA-840A 电镜上观察, 在 D/MAX-rC 型 X 射线衍射仪上进行颗粒成分分析。将浇注后的复合材料加工成试棒, 在 WE-10 型液压式试验机上进行拉伸实验。最后在安装有附件 S-6552 样品拉伸装置的 HITACHI X-650 扫描电镜上观察原位拉伸过程。

2 实验结果

2.1 复合材料的微观组织

图 1 所示为 $\text{Al-Zr}(\text{CO}_3)_2$ 体系反应生成的复合材料的 SEM 组织。从图 1(a) 中可以看到颗粒呈细小粒状, 且在基体中弥散分布, 但进一步从微观上观察, 也存在着不均匀, 如图 1(b) 所示。

在熔体中进行的冶金反应为:

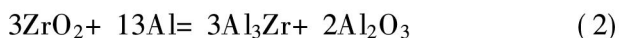
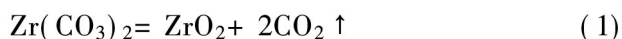


图 2 所示为复合材料的 XRD 分析结果。由图可见反应后生成的颗粒相为 Al_3Zr 和 Al_2O_3 。

2.2 复合材料的力学性能

图 3 所示为 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料在室温下的拉伸性能随反应生成颗粒体积分数变化的关系曲线。随着生成的 Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒体积分

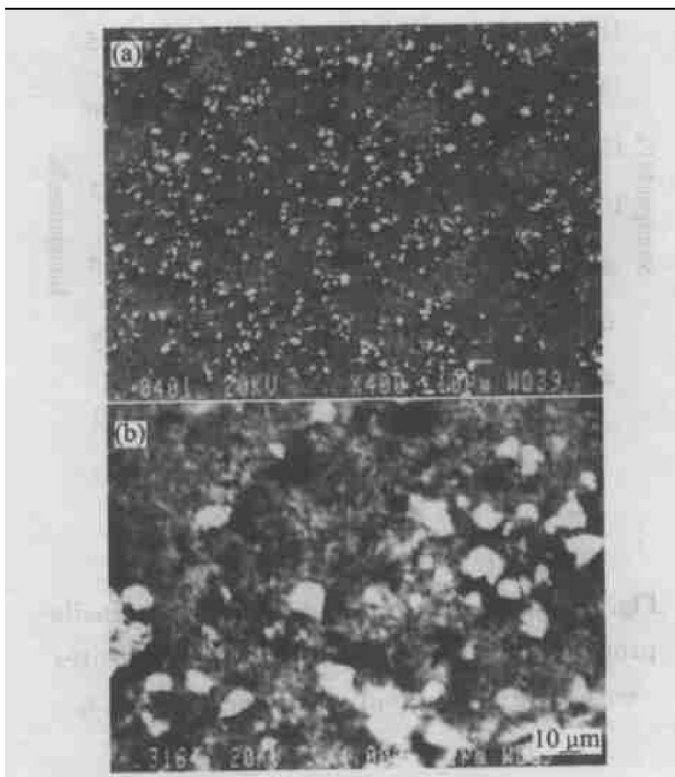


图 1 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料的 SEM 组织

Fig. 1 SEM microstructures of $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ composites

(a) —Distribution of particles;
(b) —Morphology of particles

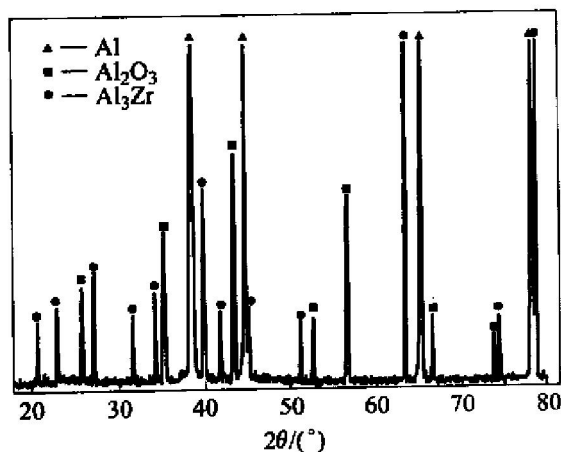


图 2 $\text{Al-Zr}(\text{CO}_3)_2$ 体系
反应生成相的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectrum of reactants of $\text{Al-Zr}(\text{CO}_3)_2$ system

数增大, 复合材料的抗拉强度和屈服强度显著提高, 当 $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒体积分数为 10% 时, 复合材料的抗拉强度为 148.3 MPa, 较铝基体的抗拉强度 (78.0 MPa) 提高了 90.1%; 复合材料的屈服强度为 110.5 MPa, 较铝基体的屈服强度 (42.0

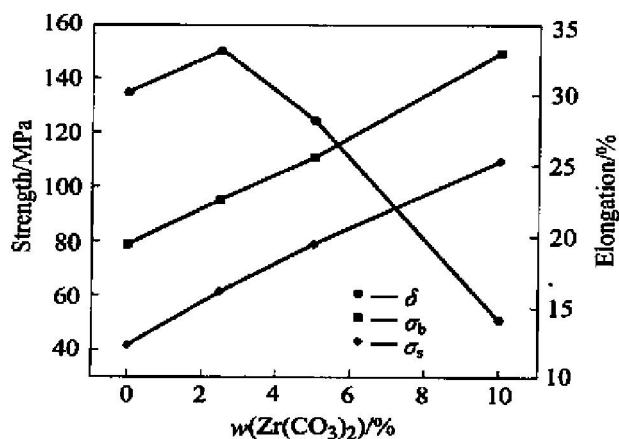


图3 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料的
室温拉伸性能与初始 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 含量的关系

Fig. 3 Relations of room temperature tensile
properties of $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ composites
with volume fraction of original $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$

MPa) 提高了 163.1%。但延伸率先升后降, 当 $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒体积分数为 2.5% 时, 复合材料的延伸率为 33%, 比基体 Al 的延伸率(30.0%)提高了近 10%, 但随着颗粒体积分数的进一步增大, 复合材料延伸率明显下降。

2.3 复合材料的原位拉伸观察

2.3.1 裂纹的萌生

$(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料原位拉伸的原始组织如图 4(a) 所示。在加载初期, 首先出现细密的滑移带; 随载荷加大, 则出现交错滑移, 如图 4(b) 所示, 对滑移带区进行高倍显微观察发现, 存在多个裂口, 如图 4(c) 中 A (滑移带交汇处)、B (颗粒脱粘)、C (颗粒与滑移线交汇处) 所示; 当继续加载时, 这些裂口变大, 且连接起来, 形成裂纹, 裂口的长大及连接路线有的沿颗粒边缘, 有的则穿过颗粒, 使颗粒破碎, 如图 4(d) 所示。这表明, 当

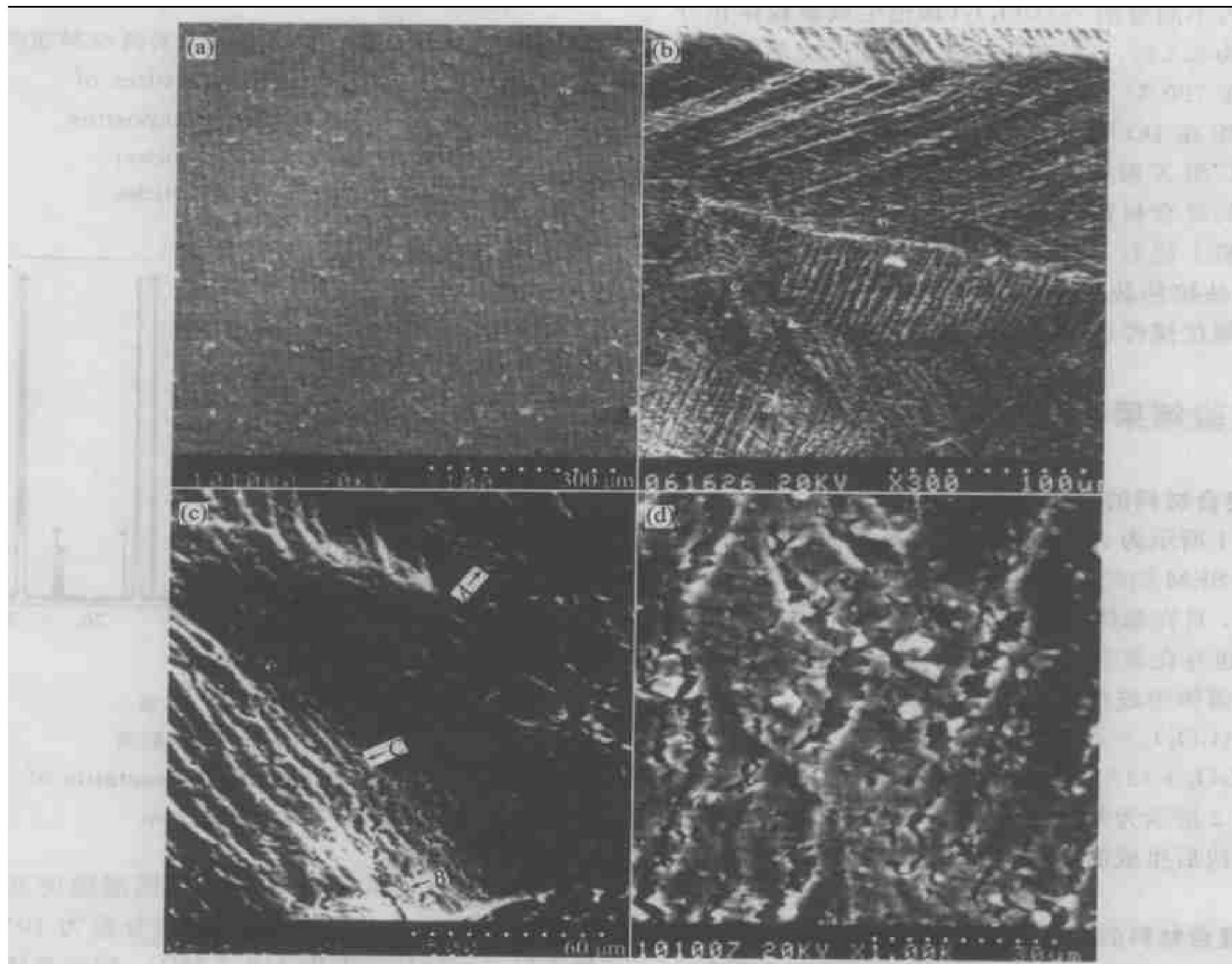


图4 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料原位拉伸过程中的裂纹萌生过程

Fig. 4 Crack initiation process in $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ composites during in-situ tensile test

(a) —Before tension; (b) —Inter-slipping of dislocation; (c) —Micro-crack; (d) —Crack formation

颗粒/基体界面粘结力强时, 裂纹长大穿过颗粒; 当颗粒/基体界面粘结力弱时, 裂纹沿颗粒与基体界面扩展。

2.3.2 裂纹的扩展

对 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料原位拉伸过程中裂纹扩展途径进行观察(如图 5 所示)。由于复合材料在微观组织上的不均匀性, 当萌生的裂纹前方遇到颗粒密集区时, 扩展将发生偏转(如图 5(a)所

示), 偏向颗粒较少的区域, 使裂纹产生“瓶颈”, 并沿颗粒富集区与贫化区的界面向前扩展(如图 5(b)所示)。

在原位拉伸过程中, 当主裂纹扩展前方遇到与裂纹扩展方向接近垂直的高应变区(图 6(a)中白色带状区), 裂纹扩展受阻, 裂纹尖端钝化, 且停止扩展(图 6(a)); 而在白色带状区的下方萌生新裂纹, 随着载荷继续加大, 主裂纹变宽, 新的裂纹向上扩

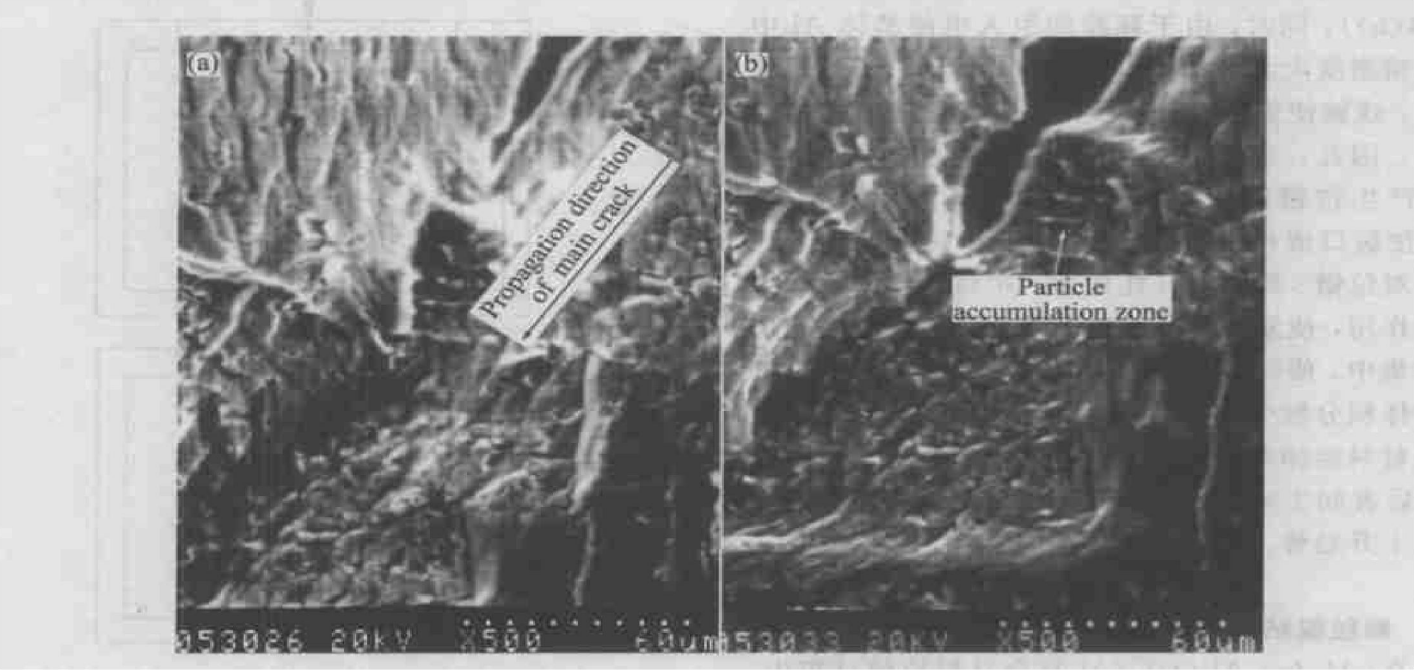


图 5 主裂纹扩展前方遇到颗粒密集区的扩展过程

Fig. 5 Main crack growth route encountering particle accumulation zone
(a) —Particle compact district before crack extension; (b) —Bottleneck in crack



图 6 新裂纹萌生与主裂纹贯通

Fig. 6 New crack initiation connected with main crack
(a) —Hindrance of main crack propagation; (b) —New crack connected with main crack

展;当载荷增大到一定程度时,主裂纹与新裂纹连接(图 6(b))。

3 分析讨论

3.1 滑移过程中的位错作用机制

对 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料而言,当 $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒体积分数 $\leq 10\%$ 时,仍表现出较好的塑性,承受拉力时,产生明显的滑移带(图 4(b)),同时,由于颗粒的引入也使基体 Al 中的位错密度大大增加^[14, 15],尤其是颗粒/基体界面附近,这就使复合材料的拉伸强度随颗粒的增加而增大。因此,当滑移带被颗粒阻挡或被晶界阻碍时,产生位错塞积,塞积的位错所引起的应力集中,使裂口成核、生长。由此可见,颗粒的引入一方面对位错、裂纹起钉扎作用,并和基体一起产生协同作用,使复合材料不能断裂;另一方面引起应力的集中,使裂纹成核、生长。当 $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒体积分数少于 2.5% 时,前者起主要作用,使复合材料延伸率提高;当颗粒体积分数进一步提高时,后者起主要作用,延伸率反而下降,但强度总是呈上升趋势。

3.2 颗粒脱粘和破碎形成的孔洞成核与长大机制

在 $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料拉伸过程中,通常基体 Al 的塑性变形量大,而 Al_3Zr 和 Al_2O_3 硬度高、脆性大,难以变形。由于内生颗粒尺寸细小,因此在变形初期,颗粒能随基体一起产生协同作用,表现出较大的塑性,产生明显的滑移带;但变形到一定程度,由于位错塞积和晶界阻碍,使颗粒的协同运动受阻,因而在颗粒与界面处产生较大的应力集中。当滑移的切应力大于颗粒与基体的界面结合力时,则出现颗粒界面脱粘(图 4(c)中 B 处);当滑移的切应力大于颗粒的剪切强度,则出现颗粒破碎(图 4(d)),从而在颗粒处形成“孔洞”。“孔洞”的长大、连接,则形成裂纹,其模型如图 7 所示。当载荷进一步加大,裂纹将随之长大,裂纹的长大方向具有选择性,这是由于制备的复合材料在微观组织上的不均匀性,当裂纹前方为颗粒密集区或是高应变区时,该区域产生的位错强化较颗粒稀疏区显著,裂纹将会偏转,只有当载荷足够高,才会通过这一区域,使裂纹扩展或连接。

4 结论

1) 用熔体反应法制备了 Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒

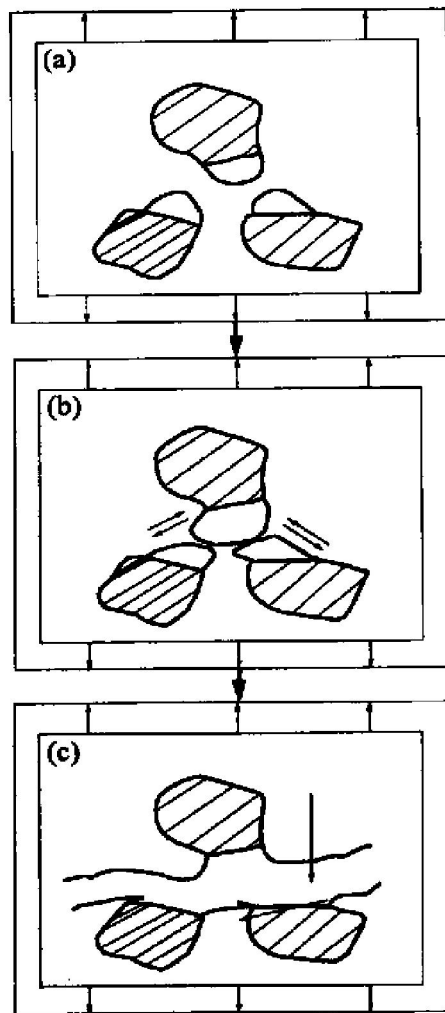


图 7 颗粒处孔洞的成核、长大而引起的裂纹萌生、长大模型

Fig. 7 Schematic diagram of crack initiation and propagation caused by nucleation and growth of voids near particles

- (a) —Nucleation process of voids near particles;
(b) —Growth of voids near particles;
(c) —Formation of crack

增强铝基复合材料, Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒在基体中弥散分布,但微观上存在着局部颗粒分布不均匀的现象。

2) $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{Al}$ 复合材料的室温拉伸强度随 Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒体积分数的增加而增大,但延伸率先升后降,这是由于颗粒的引入产生两个相反的作用,它一方面对裂纹起钉扎作用,另一方面产生应力集中,引发裂纹。随着颗粒体积分数的增加,颗粒的主要作用由前者转向后者。

3) 采用原位拉伸实验观察了复合材料裂纹的萌生和长大过程, Al_3Zr 和 Al_2O_3 颗粒产生的位错引起颗粒和界面处的应力集中,裂纹随载荷增大而

形成、长大。裂纹的长大是有选择性的, 由于增强颗粒微观分布上的不均匀, 使裂纹沿贫颗粒区偏转。

REFERENCES

- [1] Koczak M J. Reactive processing of MMC[J]. Proceeding of TMS, 1993, 3(2): 223 - 228.
- [2] Gotman I, Koczak M J, Shtessel E, et al. Fabrication of Al matrix in-situ composites via self-propagating synthesis[J]. Mater Sci & Eng A, 1994, 187(2): 189 - 199.
- [3] Iordanoval. Characterization of flame sprayed and plasma sprayed pure metallic and alloyed coatings[J]. Surface and Coating Technology, 1995(12): 23 - 29.
- [4] Clyne T W, Withers P J. An Introduction to Metal Matrix Composites[M]. London: Cambridge University Press, 1993. 321 - 345.
- [5] Feest E A, Kyoung R M. Who can profit from the use of metal matrix composites[J]. Metallurgy, 1996(3): 113 - 119.
- [6] Asanuma H. Advancement in synthesis and processes [A]. Proc Conf Toronto[C]. Canada, 1993. 20 - 22.
- [7] 赵玉涛, 李忠华, 戴起勋, 等. $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6$ 反应体系生成 $\text{Al}_3\text{Zr}_p/\text{Al}$ 复合材料的界面结构[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1184 - 1188.
ZHAO Yu-tao, LI Zhong-hua, DAI Qi-xun, et al. Interfacial structure of $\text{Al}_3\text{Zr}_p/\text{Al}$ composites formed by $\text{Al-K}_2\text{ZrF}_6$ reaction system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1184 - 1188.
- [8] 陈子勇, 张淑英, 陈玉勇, 等. 喷射沉积法制备原位 Al-5.5Cu/TiB_2 的微观组织和性能[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 579 - 584.
CHEN Zi-yong, ZHANG Shu-ying, CHEN Yu-yong, et al. Microstructure and properties of Al-5.5Cu/TiB_2 in-situ prepared by spray deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(4): 579 - 584.
- [9] Aghajanian M K, Macmillan N H, Kennedy C R, et al. Properties and microstructures of lanxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ ceramic composite materials[J]. J Mater Sci, 1989, 24(2): 658 - 670.
- [10] 王 俊, 杨汉国, 赵华庭, 等. $\text{Al}_2\text{O}_3_p/\text{ZA22}$ 复合材料拉伸时的原位观察[J]. 实验力学, 1998, 13(1): 47 - 51.
WANG Jun, YANG Han-guo, ZHAO Hua-ting, et al. The in-situ observation of tension deformation for $\text{Al}_2\text{O}_3_p/\text{ZA22}$ composite[J]. Journal of Experimental Mechanics, 1998, 13(1): 47 - 51.
- [11] 秦蜀懿, 刘世楷, 张国定, 等. $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-12Si-Cu}$ 复合材料断裂过程原位观察[J]. 机械工程材料, 1998, 22(4): 1 - 3.
QIN Shu-yi, LIU Shi-kai, ZHANG Guo-ding, et al. In-situ observation of fracture of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-12Si-Cu}$ composite[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1998, 22(4): 1 - 3.
- [12] 孔常静, 尚嘉兰, 汪海英, 等. 铸态 SiC_p/Al 复合材料原位拉伸细观损伤的研究[J]. 材料科学与工程, 1998, 16(2): 56 - 58.
KONG Chang-jing, SHANG Jia-lan, WANG Hai-ying, et al. In-situ tensile study of meso-damage in a casted SiC_p/Al composite material[J]. Materials Science and Engineering, 1998, 16(2): 56 - 58.
- [13] 张绪虎, 曾凡文, 关盛勇, 等. $\text{SiC}_p/\text{LD10}$ 复合材料原位拉伸断裂行为研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(1): 36 - 41.
ZHANG Xu-hu, ZENG Fan-wen, GUAN Sheng-yong, et al. Study on the fracture behavior of $\text{SiC}_p/\text{LD10}$ composites by means of in-situ SEM[J]. Aerospace Materials and Technology, 1999, 29(1): 36 - 41.
- [14] Mitra R, China W A, Weertman J R, et al. Relaxation mechanisms at the interfaces in $\text{XD}^{\text{TM}} \text{Al/TiC}_p$ metal matrix composites[J]. Scripta Metall Mater, 1991, 25(6): 2689 - 2694.
- [15] Mary Vogelsang, Aresenault R J, Fisher R M. An in-situ HVEM study of dislocation generation at Al/SiC interfaces in metal matrix composites[J]. Metall Trans, 1986, 17A: 379 - 383.

(编辑 杨 兵)