

挤压浸渗中的包抄现象及气孔形成机制^①

赵 平 高升吉 陈 睿 董 斌 沈保罗 涂铭旌

(四川联合大学金属材料系, 成都 610065)

摘 要 用中断挤压铸造法研究了 ZL109 合金液在莫来石纤维预制块中的流动状况。发现微观上流动前沿存在许多合金液的“包抄”，这种包抄可能导致孔洞的形成；讨论了复合材料中孔洞的形成模型，分析了预制块中纤维间最小间隙在形成孔洞中的作用。

关键词 挤压浸渗 合金液包抄 孔隙

中图法分类号 TB333

关于基体合金液在预制块中的浸渗过程，已有许多人^[1-9]进行了研究，并得到了许多结果与结论。如采用毛细管中流动模型^[3, 7, 8, 10]对浸渗过程进行了描述与模拟并建立了计算浸渗压的数学模型以及对浸渗压进行了计算^[8, 11]。

不过，关于合金液体在纤维增强体尤其是在预制块中的流动行为，在 1995 年以前的报导都将其假设为：流动中的合金液体的流动前沿在宏观和微观上都是平坦的^[12-15]。在浸渗过程中，合金液在往前流动时，占据所有的纤维间空间，纤维增强体对合金液流动的阻力被描述为合金液流动前沿对纤维表面所施加的摩擦力。

这种模型不能反映不均匀的纤维分布对传输现象的作用，不能解释浸渗材料微观组织的形成，尤其是不能解释各种制备缺陷的形成，而这些都是对 MMC 材料的力学行为起主要危害作用的因素。

Long S 等^[16, 17]描述了合金液在 Saffil 预制块中的真实流动行为与浸渗过程，并对浸渗过程中预制块内部的应力分布、浸渗压与预制块等价毛细管半径的关系、不充满型缺陷(包括气孔)的形成等进行了详细的分析和描述。

但上述文献对于合金液在预制块中的真实流动行为的描述还不够详细，对气孔等缺陷的形成机制与浸渗压的关系还没有进行必要的描述，因而缺乏对于其形成机制的描述。因此，本文作者进行了中断挤压铸造试验，以求对预制块中气孔的形成机制作较详细的描述，从而为采取减少气孔类缺陷措施提供理论依据。

1 试验方法

在用挤压铸造法制取莫来石纤维/ZL109 复合材料的过程中的浸渗阶段中止施压，让基体合金液中断在预制块中的浸渗，将其流动前沿状态保留下来，在扫描电镜下进行观察和分析。预制块预热温度为 500 °C，模具温度为 400 °C，基体合金液浇注温度为 720 °C。

2 试验结果与分析

将中断挤压铸造试样从中间剖开，分别在不同的倍数下观察合金液流动前沿剖面 and 表面(即流动前沿的正切面和正面)，图 1~ 3 为所观察到的现象。在图 1, 2 中，浸渗方向从左向右，图 3 中浸渗方向为垂直于图面向外。

① 国家自然科学基金资助项目 59631080 收稿日期: 1998- 02- 01; 修回日期: 1998- 04- 27

赵 平, 男, 44 岁, 硕士, 副教授

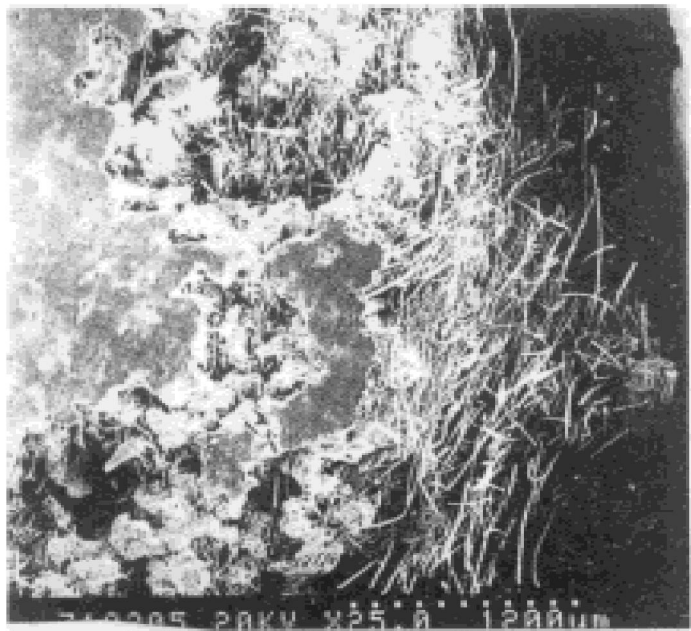


图1 流动前沿的“包抄”SEM 形貌

Fig. 1 Morphology of outflanking in flow front

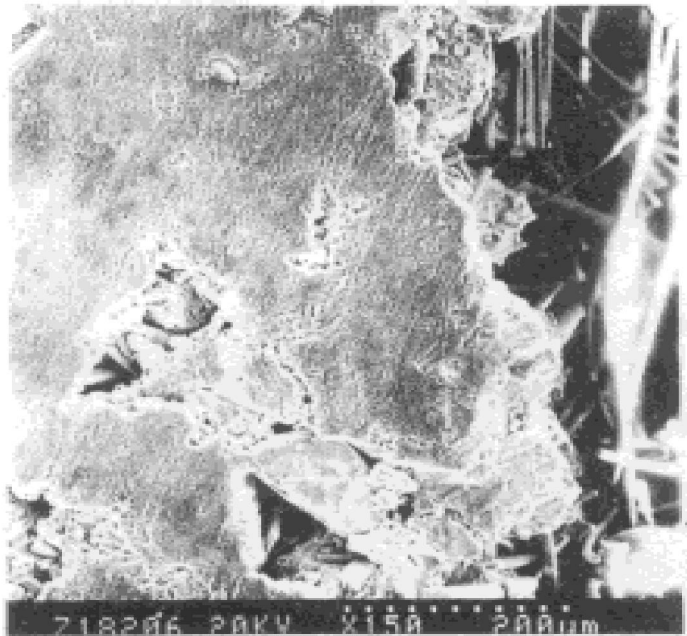


图2 流动前沿的“包抄”SEM 形貌

Fig. 2 Morphology of outflanking in flow front

将试样剖面放大观察,可以看到流动前沿以及接近前沿的区域内存在许多“包抄”(outflanking),图1中部就是一处典型的“包抄”,即离开流动前沿一定距离处已经有合金液进入纤维的间隙,形成了合金液对一个微小空间的包围,这个微小空间里存在着纤维。图2显示的也是一种“包抄”现象。与图1中现象不同的是,从图2中可以看到“包抄”的合金液同后面

的合金液连在一起,合金液所包围的空间里没有纤维。图3则是在流动前沿法线方向将要形成的“包抄”。

3 讨论

3.1 流动前沿“包抄”现象分析

流动前沿在微观上的不平直说明合金液的浸渗有明显的先后差别而形成“包抄”,其形成原因是纤维分布在微观上不均匀致使预制块中的间隙尺寸有差别,合金液优先从大的(因流动阻力较小)间隙中挤入形成“包抄”。图4描述了这种“包抄”的形成过程。图4(a)为浸渗过程中某一时刻的流动前沿状况,此时流动前沿的纤维间隙的大小顺序为 a, b, c 。其中 a 和 c 之间的间隙最小,即合金液在 a 和 b 处所受到的阻力较小,所以优先进入 a 和 b 处间隙并较顺利地向前浸渗(如(a), (b)中箭头所示)。在经过了依次如(b), (c)所示的过程,最后形成了如(d)中所示的封闭空间 d ,与图2中部的看起来已全被合金液包围的封闭空间相似。如果其它方向上没有被封闭,则合金液能够较顺利地向这个空间里继续浸渗而将其完全填充(图1中部的微小空间就是一个这样的例子);



图3 合金液的优先浸渗

Fig. 3 Prior infiltration of melt

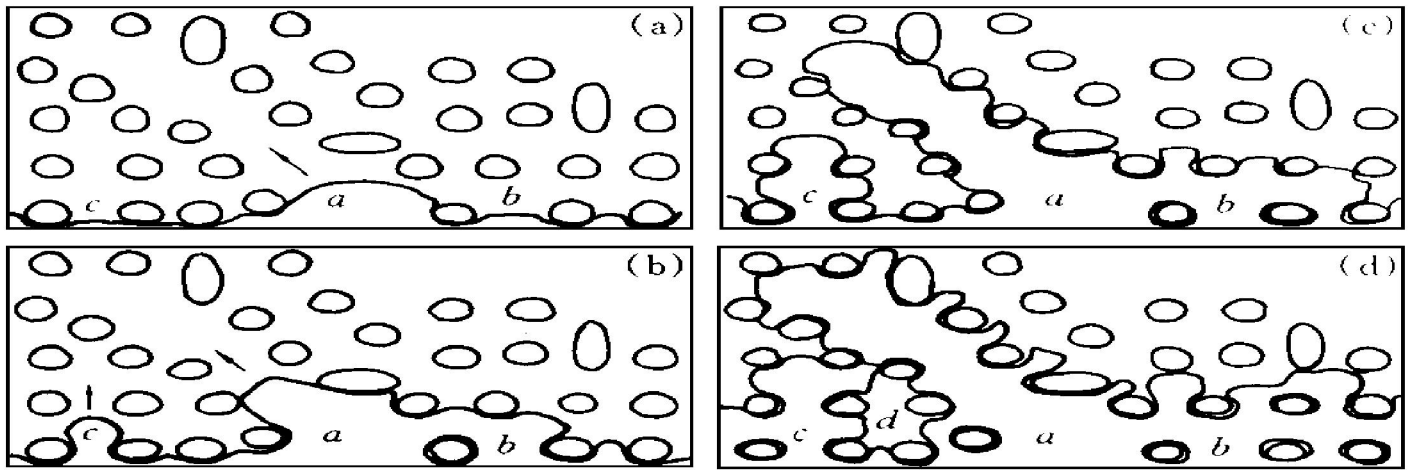


图4 “包抄”的形成过程

Fig. 4 Formation of outflanking

如果该空间被完全封闭, 就会保留下来, 成为一个孔洞。

图3也从流动前沿法线方向显示了合金液的浸渗存在先后差别的现象, 图中的台阶状突出物就是合金液优先浸渗的证明。这是一小股合金液刚刚优先伸入一处间隙, 仅仅开始显示出准备绕过旁边的纤维的趋势。

由此可知, 浸渗过程中流动前沿的“包抄”现象, 是生成气孔类孔洞的原因之一。

3.2 浸渗压与合金液在预制块中能渗入的最小孔隙的关系

根据 Laplace 方程, 对于非润湿的多孔体系, 合金液渗入其间所需克服的由合金液表面张力形成的阻力即临界浸渗压为^[8]

$$P_c = \sigma_{lg} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

式中 σ_{lg} 为液态金属表面张力, R_1 和 R_2 分别为液体凸面的两个主曲率半径。

如果金属液与纤维润湿角为 θ , 式(1)中

$$R_1 = R_2 = \frac{-R}{\cos \theta}, \text{ 则临界浸渗压 } P_c \text{ 为}$$

$$P_c = -2\sigma_{lg} \frac{\cos \theta}{R} \quad (2)$$

式中 R 为预制块中等价毛细管半径, 由预制块中纤维的体积分数 V_f 决定:

$$R = R_f \frac{1 - V_f}{V_f} \quad (3)$$

外加压力只有高于 P_c , 金属液才能渗入预制块的孔隙中。当 σ_{lg} 和 θ 一定时, 临界浸渗

压只与毛细管等价半径 R 值的大小有关。按照文献[18]关于金属液渗入毛细管状孔隙的分析, 把式(2)中 R 换为 $R_{\min}$, P_c 换为 $P_{\min}$, 可得

$$P_{\min} = -2\sigma_{lg} \frac{\cos \theta}{R_{\min}} \quad (4)$$

式(4)的物理意义在于: 对应于一个浸渗压, 存在一个金属液能够渗入的等价毛细管最小半径。观察发现, 试验所用 ZL09 合金液与纤维之间呈不润湿状态, 如图5所示。图6为当 $t = 660^\circ\text{C}$ (铝液的 σ_{lg} 为 0.914N/m ^[18]), 设 θ 分别为 120° 和 180° ($\cos \theta$ 分别等于 -0.5 和 -1 , 而 $-2\sigma_{lg} \cos \theta$ 分别等于 0.914 和 1.828) 时, 根据式(4)所绘制的浸渗压 $P_{\min}$ 与 $R_{\min}$ 的关系图。

从图6可以看到, 随着金属液和纤维之间润湿角的增大, 最小浸渗压与最小渗入半径的关系曲线位置升高, 即在同一浸渗压作用下金属液能够渗入的间隙尺寸增大。另外, 在不润湿的条件下, 最小浸渗压和最小半径之积为一常数说明, 随着最小浸渗压的增高, 最小半径 $R_{\min}$ 不会为零, 即永远有小于 $R_{\min}$ 的间隙在浸渗过程中不会被金属液渗入。也就是说, 在浸渗过程中不会被金属液渗入的孔隙是必然存在的。

3.3 气孔存在的实验验证

从前面的分析可看到, 合金液在浸渗过程

中的“包抄”将会导致复合材料中存在气孔，同时由于不会被金属液渗入的孔隙也会导致气孔，即可认为，由挤压浸渗得到的 M/ZL109 复合材料内部必然存在气孔。为了证实这个结论，本文作者从气孔中空气大部分是基本上不和铝反应^[19] 的氮气这一事实出发，对由挤压浸渗并经 156 MPa 保压的 M/ZL109 复合材料与基体合金试块中的氮含量进行了氮量分析。

分析方法如下：

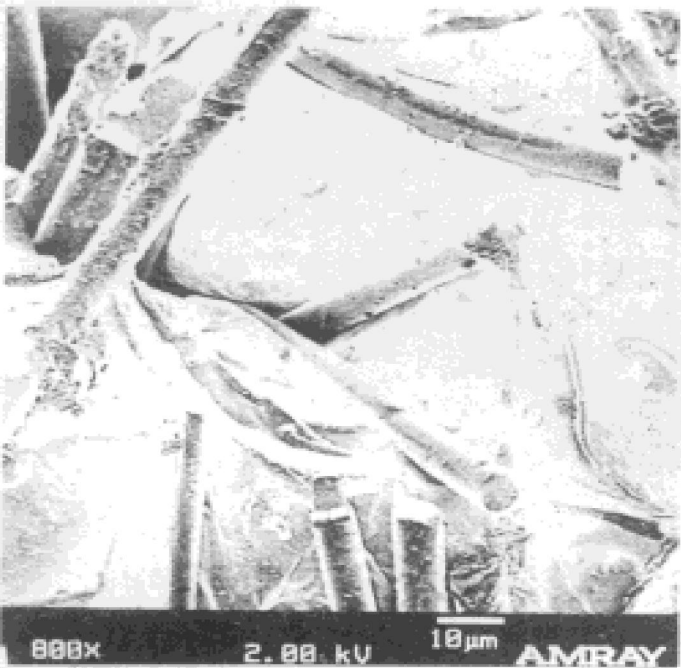


图 5 纤维与合金液不润湿形貌

Fig. 5 Morphology of nonwetting between fibres and melt

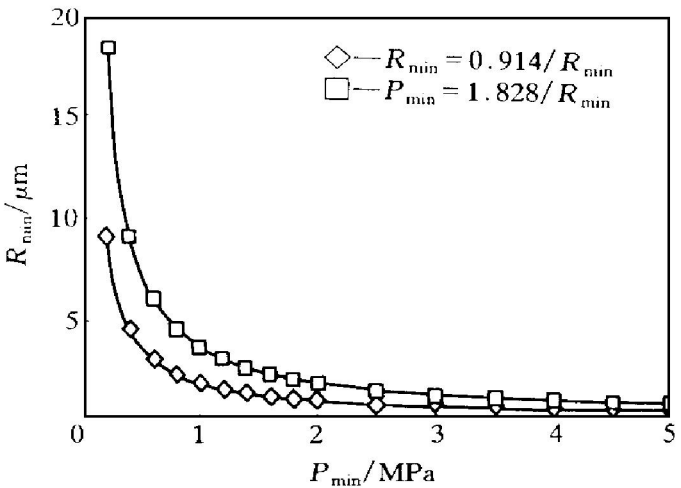


图 6 最小浸渗压与最小半径的关系

Fig. 6 $P_{\min}$ vs $R_{\min}$

在同一试块的基体合金中和复合材料中按

图 7 所示位置取样，其中上部为基体合金部分，所取 4 个样品用 m 代表；下部为复合材料部分，在复合材料中靠近基体合金的 6 个样品用 c 代表，远离基体合金的 5 个样品用 d 代表)，取样尺寸为 $d3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。然后将所取样品在美国 LECO 公司产 TC- 136 氮氧测定仪中用燃烧还原法测定总氮量(化合氮和气体氮之和) 。所得结果如表 1 所示。

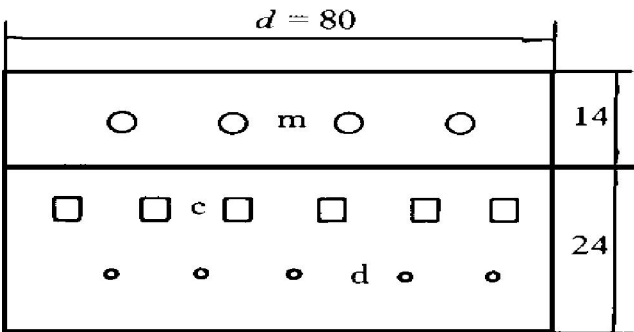


图 7 分析氮量位置

Fig. 7 Schematic showing the place where N content is analyzed

表 1 氮量分析结果($10^{-4}\%$)

Table 1 Results of N content analyzing($10^{-4}\%$)

No.	1	2	3	4	5	6
m	3	5	3	2	—	—
c	26	55	37	62	40	49
d	28	30	15	43	26	—

由表 1 中数据可以看到，在基体合金中的氮含量很低，而在复合材料中的氮含量都比基体合金中的氮含量大，复合材料中氮量是基体合金中氮量的 3~ 31 倍，即合金液在经过浸渗后，其氮含量增加了 2~ 30 倍。这样的事实说明，复合材料中存在大量的氮。而在有氧存在的条件下，对铝来说氮气基本上可以看作惰性气体^[19]，也就是说，复合材料的氮中绝大部分应该是氮气。所以，对基体合金和复合材料中氮量分析的结果可以证明复合材料中存在气孔。

3.4 保压压强对气孔尺寸的影响

如前所述，在浸渗过程结束时，复合材料中存在气孔。其后所进行的保压过程中，远高

于浸渗压的保压压强对气孔尺寸的影响, 也值得探讨。

对于在浸渗过程中未被金属液渗入的孔隙, 在提高压强进行保压过程中的变化, 可进行如下的分析:

在浸渗结束后, 即空气压缩阶段, 合金液中的空气承受着很高的压强, 如图8所示^[17], 其中 p_{ex} 为外加压强, p_i 为被包围的空气中压强, 两者在保压中达到平衡, r_{eq} 为纤维间合金液前沿的当量半径。其中占空气中总量 79% 的 N_2 基本不与铝发生化学反应^[19]。而氧气将使尚未凝固的铝合金液表面氧化生成氧化膜而消耗掉一部分, 剩余的氧气因氧化膜的隔离不再与铝合金液发生化学反应。这样, 绝大部分气体将仍然保留在合金液中; 同时, 在讨论其在压力下的行为时, 因其不与合金液反应而可以视作理想气体, 即其体积随压力的变化满足理想气体方程:

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \quad (5)$$

即在温度不变的前提下, 理想气体的体积与压强之乘积为一常数。

因被合金液包围的气体在浸渗过程中所承受的压强为约 0.1 MPa(大气压) 加上 0.064 MPa(浸渗压)^[8], 则当浸渗压 $p_{min} = 0.164$ MPa, $\theta = 120^\circ$ 时, 根据式(4), 可以计算出, (为计算方便, 将间隙视为球形) R_{min} 等于 5.7 μm , 即未浸渗间隙的最大半径为 5.7 μm 。

在保压阶段, 设温度没有降低, 被合金液包围的气体所承受的压强为 156 MPa(本文作者所用的参数) 加上 0.1 MPa, 则其初始体积将是保压阶段体积的 $(156.1 \div 0.164 =)$ 950 倍。也就是说, 经保压后气孔的体积为初始阶段体积的 1/950, 而其尺寸将是初始阶段的 1/9.8, 即 R_{min} 约为 0.57 μm , 或最大气孔的半径约为 0.57 μm 。

这样的微小气孔, 在金相显微镜下不容易观察到, 而在热处理过程中会长大, 表现为试样表面鼓泡。作者将复合材料试样在 510 $^\circ C$ 下长时间保温, 观察到了表面鼓泡现象。其长大原因为(以前面的计算为例): 凝固后的复合材

料中气孔中压强为 156.1 MPa, 即在气孔周围的基体中存在 156.1 MPa 的应力。当温度由室温升高到 510 $^\circ C$ 时, 基体材料 ZL109 的强度低于 156.1 MPa, 同时也没有外加压力, 所以接近表面的基体材料向外变形以缓减应力, 即气孔中空气压力, 导致鼓泡。表面鼓泡现象也说明材料中存在气孔并且其中压力很高。

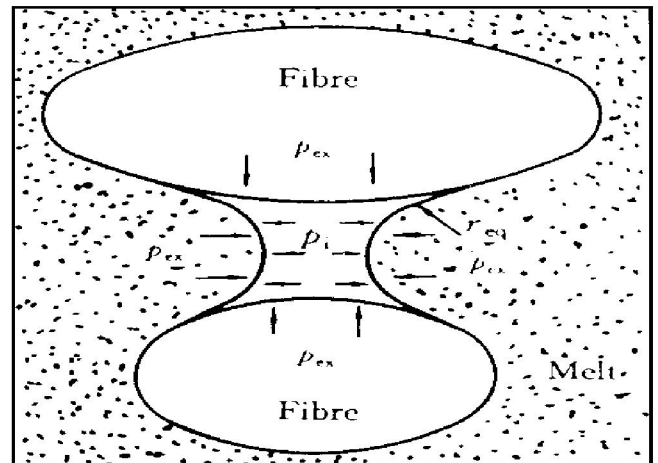


图8 被合金液包围的空气所受压力^[17]

Fig. 8 Schematic showing force equilibrium in the micro non-infiltration defect^[17]

在浸渗过程中被流动前沿所包围住的充满空气的空间, 如图4(d)中的区域 d , 其初始尺寸可能远远大于上述未浸渗空间的初始尺寸, 因而在经受保压以后的尺寸也会较大, 但其尺寸在保压过程中的变化规律应该和前面所分析的一致。

以上的讨论说明, 存在于复合材料中的微小气孔, 一因其中的高压气体在凝固后的合金材料中造成较高的应力, 二因它们往往存在于纤维与基体之间界面上, 无疑会妨碍基体合金与纤维的结合。所以, 在浸渗过程中保留在预制块中的空气, 将以高压气体的状态存留于复合材料中基体和纤维的界面上, 成为削弱材料机械性能的因素之一。

4 结论

(1) 微观上, 合金液流动前沿形貌存在许多“包抄”, 由于其包住空气而可能导致孔洞的形成。

(2) 浸渗过程中合金液体中必然有一些孔隙不被浸渗, 因而成为未浸渗缺陷。

(3) “包抄”包住的空气和未浸渗孔隙中的空气被压缩成体积很小而压力很高的孔洞存留于基体和纤维之间的界面上。

REFERENCES

- 1 Quigley B F, Abbaschian G J, Wunderlin B *et al.* Metall Trans, 1982, 13A: 93.
- 2 Williams G. Foundry Trade Journal, 1984, 2: 66.
- 3 Andrews R M and Mortensen A. Metall Trans, 1991, 22A: 2903.
- 4 Rohatgi P and Asthana R. JOM, 1991, 5: 35.
- 5 Lacoste E, Danis M, Girot F *et al.* Mater Sci and Eng, 1991, A135: 45.
- 6 Chadwick G A. Mater Sci and Eng, 1991, A135: 23.
- 7 Lacoste E, Aboulfatah M, Danis M *et al.* Metall Trans, 1993, 24A: 2667.
- 8 Yu Sirong(于思荣) and He Zhengming(何镇明). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1995, 6(2): 15.
- 9 Ren Xiangqian(任向前), Hu Lianxi(胡连喜), Sun Xiaomei(孙晓梅) *et al.* Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1996, 32(5): 545.
- 10 Martins G P, Olson D L and Edwards R. Metall Trans, 1988, 19B: 95.
- 11 Nourbakhsh S, Liang F and Margolin H. Metall Trans, 1989, 20A: 1861.
- 12 Clyne T W and Mason J F. Metall Trans, 1987, 18A: 1519.
- 13 Calhoun R B and Mortensen A. Metall Trans, 1992, 23A: 2291.
- 14 Mortensen A, Masur L J and Cornie J A *et al.* Metall Trans, 1989, 20A: 2535.
- 15 Xia Z, Zhou Y, Mao Z *et al.* Metall Trans, 1995, 23B: 295.
- 16 Long S, Zhang Z and Flower H M. Acta Metall Mater, 1995, 43(9): 3489.
- 17 Long S, Zhang Z and Flower H M. Acta Metall Mater, 1995, 43(9): 3499.
- 18 Hu Hanqi(胡汉起). Metal Solidification(金属凝固). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 29.
- 19 Zhang Chengfu(张承甫) *et al.* Refine and Modification of Melting Metal(液态金属的净化与变质). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1989: 70.

ANALYSIS OF OUTFLANKING PHENOMENON DURING MELT INFILTRATION BY SQUEEZE AND FORMATION MECHANISM OF PORES IN MMCs

Zhao Ping, Gao Shengji, Chen Rui, Dong Bin, Shen Baoluo and Tu Mingjing

Department of Metal Materials, Sichuan Union University, Chengdu 610065, P. R. China

ABSTRACT The flow front of ZL109 melt in mullite chopped fibre preform during melt infiltration was investigated with a method called stopping squeeze casting. It was found that there are a number of “outflankings” in the flow front, which can result in the formation of pores in the composite. A modeling of pore forming and the influence of the minimum interspaces on pore forming was analyzed and discussed also.

Key words infiltration by squeeze casting outflanking of melt pore in composite

(编辑 朱忠国)