DOI: 10.3901/JME.2015.02.058

多孔 Cu-Ni-Al 合金的高温压缩变形行为及本构关系*

李微 梁慧 陈荐 杨嘉伟 李贤泽

(长沙理工大学能源与动力工程学院 长沙 410076)

摘要: 采用雾化法制备 Cu-Ni-Al 粉末, 对其进行真空热压烧结制取多孔 Cu-Ni-Al 合金, 研究该材料的微观组织、高温压缩变形行为及其影响因素, 分析压缩变形机理。结果表明, 多孔 Cu 合金的抗压强度、弹性模量以及屈服强度随着变形温度的增加、应变速率的减小而减小; 多孔 Cu 合金的压缩变形过程分为初始的线性弹性变形、孔壁的塑性变形、弯曲或断裂的屈服平台区以及孔洞密实化后的塑性变形三个阶段; 在高温压缩变形过程中, 多孔 Cu 合金容易在孔洞比较集中, 孔壁较薄的地带出现应力集中, 发生变形。采用回归分析方法建立多孔 Cu 合金的高温压缩变形本构方程, 得出的计算曲线与试验曲线在压缩变形的第一、二阶段非常吻合, 在第三阶段, 计算曲线稍微高于试验曲线, 分析原因认为可能是多孔 Cu 合金中的孔隙分布不均有关。

关键词: 多孔 Cu-Ni-Al 合金; 高温压缩变形; 变形行为; 本构关系

中图分类号: TG115; TG146

High Temperature Deformation Behaviors and Constructive Relation of the Porous Cu-Ni-Al Sintered Alloys

LI Wei LIANG Hui CHEN Jian YANG Jiawei LI Xianze

(School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076)

Abstract: The Cu-Ni-Al powders are prepared by atomization method, are hot pressing sintered in the vacuum furnace to prepare the porous Cu-Ni-Al alloy. The microstructure, high-temperature compressive deformation behavior and its effect factors are investigated, respectively. The deformation mechanism of the porous Cu alloy is also analyzed and discussed. The results show that the compression strength, elastic modulus and yield strength decrease with increasing temperature and decreasing strain rate. The compression deformation process is classified in terms of three stages of linear elastic deformation, yield platform area with pore wall buckling, collapse, and plastic deformation with pore densification. In the high temperature compression deformation process, stress concentration and deformation are preferred to occur at the areas with pore concentration and thinner pore walls. The compressive mechanical model of the porous Cu alloy is established using the method of linear regression. It is obvious that the calculation curves is in accordance with the experimental curves in the first and second stages of the deformation process, however, at the third stage, the former is above the experimental curves, which is possibly attributed to the inhomogeneous pore distribution of the porous Cu alloy.

Key words: Cu-Ni-Al porous alloy; high temperature compressive deformation; deformation behavior; constitutive relation

0 前言

熔融碳酸盐燃料电池(Molten carbonate fuel cell, MCFC)是一种直接将燃料气体的化学能通过电化

学反应转化为电能的装置, 有着发电效率高、无污染、高温排气能余热回收利用等优势^[1-3]。

阳极是组成 MCFC 的重要构件, 孔隙为燃料气体、自由电子等的移动提供了通道。目前 MCFC 阳极大多是由多孔 Ni-Cr 和 Ni-Al 合金材料制备而成。但是 Ni 资源匮乏、成本较高, 是阻碍 MCFC 大规模普及的主要原因之一。与 Ni 类似, Cu 对 H₂ 的氧化也具有良好的催化活性, 而 Cu 导电性和抗渗碳

* 国家自然科学基金(51075044, 51205030, 51471036)和能源高效清洁利用湖南省高校重点实验室开放基金(2011NGQ006, 12K079)资助项目。20140228 收到初稿, 20140722 收到修改稿

能力比 Ni 更优, 且 Cu 比 Ni 成本更低。有研究表明 Cu-35%Ni 阳极与纯 Ni 阳极的电化学性能相近, Al 元素的加入, 能改善材料的高温性能, 提高阳极材料的抗蠕变烧结能力^[4]。因此, 多孔 Cu-Ni-Al 合金被认为是 MCFC 多孔 Ni 合金阳极潜在的替代材料。

作为一种阳极材料, 多孔 Cu-Ni-Al 合金在 MCFC 的工况下要承受压缩载荷, 因此研究其在高温下的压缩性能并建立多孔材料在压缩载荷下的力学响应本构关系有着实际意义^[5-6]。目前, 关于多孔材料静态力学性能大多集中在常温下, 并从宏观唯象的角度上建立其本构关系。胡玲玲等^[7]将金属的黏塑性模型应用到泡沫铝中, 建立了泡沫铝一维黏塑性本构模型。CHEN 等^[8]采用应力势和屈服流动准则, 建立了可压缩和不可压缩泡沫材料宏观唯象弹塑性模型。田杰等^[9-10]指出泡沫材料是一种应变率敏感材料。由此可见, 多孔材料的基体属性、孔隙率、孔隙形貌以及变形方式(应变速率、变形温度)对其力学行为影响显著。现有的关于多孔材料的本构关系的研究还不太明确, 需要进行系统深入的分析。因此, 本文通过采用雾化法制备 Cu-Ni-Al 粉末, 并对其进行真空烧结, 研究多孔 Cu-Ni-Al 合金的显微组织、不同温度和应变速率下的压缩变形行为及其机制, 建立其压缩变形本构关系, 以待为后续的多孔阳极材料的工程应用提供有益参考。

1 试验

1.1 试验材料

试验用的 Cu-Ni-Al 合金选用的化学成分如下(质量分数): 10%Al, 35%Ni, 其余为 Cu。将原材料铜块、镍块、铝块按上述质量分数比进行配料, 并投入到中频炉中的石墨坩埚内, 在 1 600 °C 下进行熔炼, 熔融金属液经雾化装置^[11], 在高压 N₂ 压力作用下雾化成 Cu-Ni-Al 粉末。取一定质量的 Cu-Ni-Al 雾化粉末, 填满整个石墨磨具, 放入真空烧结炉中, 并在粉末的上端一直保持 5 600 Pa 的压力, 在 1 050 °C 下进行烧结, 烧结时间为 2 h, 烧结气氛为高纯氢气, 升温速度为 5 °C/min, 降温速度为 5 °C/min, 降温至 400 °C 以下随炉冷却。根据 GBT3075-1982 给出的标准试样尺寸(直径为 6 mm), 采用线切割方法从铜镍铝烧结体上制取 $\phi 6$ mm $\times$ 9 mm 的圆柱形试样。

1.2 试验方案

压缩试验在 RDL05 电子蠕变疲劳试验机进行。考虑到熔融碳酸盐燃料电池工作时温度区间为

600~700 °C, 因此设定试验温度分别为 600 °C、650 °C、700 °C。通过对文献[6-10]中的加载速度区间(10^{-1} s⁻¹~ 10^{-4} s⁻¹)分析, 设定试验加载速度分别为 10^{-2} s⁻¹、 10^{-3} s⁻¹、 10^{-4} s⁻¹。在压缩变形机理分析基础上, 综合考虑应力应变形状曲线、应变速率、变形温度的影响, 采用回归分析法建立多孔 Cu-Ni-Al 的高温压缩变形的本构关系。

采用称量和体积测量法确定所制试样的密度, 然后通过计算得到试样的孔隙率。采用 Quanta2000 环境扫描电镜及能谱分析仪附件观察试样压缩前后的显微组织演变过程。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

图 1 为多孔 Cu-Ni-Al 合金烧结后的显微组织。该样品的相对密度为 67%, 其孔隙率约为 33%。结合图 1 以及能谱分析可知, 合金主要由灰色的富镍相(其中 Cu 相原子百分比为 66.18%, Ni 相原子百分比为 17.44%, Al 相原子百分比为 16.39%), 白色圆角化的富铜相(Ni 相原子百分比为 42.35%), 以及不规则形状的孔隙组成。

(a) 低倍

(b) 高倍

(c) 图 1b 中 A 处能谱分析

(d) 图 1b 中 B 处能谱分析

图 1 多孔 Cu-35Ni-10Al 合金的 SEM 显微组织及能谱分析

2.2 多孔 Cu-Ni-Al 合金高温压缩变形过程与变形机理

图 2 为多孔 Cu-Ni-Al 合金在不同温度、不同应变速率下的真应力-真应变曲线。由图 2 可知,不同温度、不同应变速率下的多孔 Cu 合金的应力-应变曲线形状相同。多孔 Cu 合金的抗压强度、弹性模量以及屈服强度随变形温度的提高而降低,随应变速率的增大而提高。与多孔材料的应力-应变曲线类似^[12-13],多孔 Cu 合金的应力应变曲线主要由三个阶段组成,即线性弹性区、屈服平台区和致密化区。当压缩应变较小(≤ 0.03)时,应力随应变线性增长,处于弹性变形阶段;当应变约为 0.03~0.30 时,应力随应变先以较快速度增大,随后增大的速度变缓,曲线开始由弹性变形阶段平滑的向屈服平台阶段过渡;随应变增加(0.05),应力随应变的增大的程度加剧,此时,孔隙发生塑性压扁、坍塌等以孔隙结构改变为主的塑性变形;当应变大于 0.3 时,应力-应变曲线的斜率快速增大,其形状与致密合金的相同,此时,孔隙基本闭合;当应变大于 0.6 时,该合金发生与致密铜合金压缩变形相同的塑性变形。

为了更加深入地研究多孔铜合金的压缩时的变形行为,对处于不同变形阶段的压缩试样的孔隙结构进行了扫描电镜分析。图 3 为多孔铜合金试样

(a) 600 °C

(b) 650 °C

(c) 700 °C

图 2 多孔 Cu-35Ni-10Al 合金在不同温度、不同应变速率下的真应力-真应变曲线

在不同变形阶段的纵截面照片。对比图 3a 和图 3b 可知,当曲线进入应力平台阶段,较薄的孔壁已经开始发生弯曲、坍塌,此种变形不可恢复,这个阶段在应力-应变曲线图上跨度很大,主要反映了孔结构被压垮屈服的过程;随着应变的继续增加,孔结构进一步塌陷,当压缩应变继续增加时(>0.3),结合图 3c 可以看出越来越多的孔发生坍塌,合金的即时密度不断增加,大量的孔棱、孔壁发生塑性坍塌,进入密实化阶段;最终当应变达到 0.60 时(图 3d),在大压缩应变条件下试样孔棱和孔壁被挤压在一起,相互接触,孔壁自身也受到压缩,使得应力随应变的增加迅速上升。从图 3d 中可知,除了少量的孔洞没有完全闭合以外,其他孔已经完全坍塌和折

叠, 这些孔的孔壁比较厚, 此时的合金已经接近致密化合金, 其内部残留的一些孔洞与多孔合金内部的流体和其自身塑性变形有一定的关系^[12-13]。此时, 对压缩变形后的合金进行能谱分析, 发现压缩变形后多孔合金的相成分没有发生变化, 白色的富铜相以及灰色富镍相有随压缩方向分布的趋势, 形成明显的变形带, 尺寸变小。

(a) $\varepsilon=0$ (b) $\varepsilon=0.15$ (c) $\varepsilon=0.3$ (d) $\varepsilon=0.6$

图3 多孔铜合金在不同压缩变形量下的纵截面扫描电镜形貌

观察微观组织随应变增加发生的演变过程可知, 孔洞的原始形貌及其分布对材料的局部的应力应变分布影响显著。高温压缩过程中, 多孔 Cu 合金容易在孔洞比较集中, 孔壁较薄的地带发生变形, 较薄的孔壁处容易出现应力集中, 此时孔壁发生弯曲变形, 随着应变量的逐渐增加, 较薄的孔壁处应力集中更加显著, 该处的孔壁发生更为严重的弯曲、折叠, 导致孔洞最先发生坍塌, 乃至孔洞完全闭合; 应变继续增加, 孔壁较厚的孔洞也开始发生弯曲变形最终也坍塌闭合。

2.3 本构方程

材料的力学性能是应变强化效应、应变率效应以及温度效应等因素共同作用的结果, KIM 等^[4]提出了多孔材料的通用模型, 见式(1)

$$\sigma = H(T)G(\rho)M(\varepsilon, \dot{\varepsilon})f(\varepsilon) \quad (1)$$

式中 $H(T)$ ——温度相关函数;

$G(\rho)$ ——密度相关函数;

$M(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$ ——应变速率相关函数;

$f(\varepsilon)$ ——形状函数。

大量的研究表明将 Johnson-Cook 本构模型^[15]以及式(1)结合起来并根据试验结果进行修正能够很好地描述多孔材料的力学特性^[16-17]。本文多孔铜合金的密度一定, 其高温压缩变形行为是应变、应变率效应与温度效应等共同作用的结果, 可在 Johnson-Cook 本构模型基础上建立描述多孔 Cu 合金高温压缩力学行为的本构模型, 具体公式如式(2)所示

$$\sigma = f(\varepsilon)(1 + C \ln \dot{\varepsilon}^*)(1 - T^{*m}) \quad (2)$$

式中, 第一项为与应变相关的形状函数, 第二项是应变率强化项, 第三项是温度软化项。

在式(2)中的第一项,即形状函数,通常采用级数形式来描述,如式(3)所示

$$f(\varepsilon) = \sum_{i=1}^n A_i \varepsilon^i \quad (3)$$

式(3)描述金属材料在某一参考温度、参考应变速率下的曲线的形状, n 值越大拟合得越精确。胡时胜等^[9-10]选用 $n=6$ 时,发现该 n 值满足曲线的精度要求。MEINECKE等^[18]和SHERWOOD等^[14]选用 $n=10$ 时, n 值满足曲线精度要求。基于此,本试验选取 $n=10$ 对函数 $f(\varepsilon)$ 进行拟合,其中选定参考温度 $T_{\text{room}}=873\text{ K}(600\text{ }^{\circ}\text{C})$,参考应变速率 $\dot{\varepsilon}=0.0001\text{ s}^{-1}$,拟合曲线如图4所示,拟合的参数值见表1。由图4可知,温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变速率 $\dot{\varepsilon}=0.0001\text{ s}^{-1}$ 时的计算出来的曲线与试验曲线形状基本吻合。

图4 形状函数 $f(\varepsilon)$ 的拟合曲线与试验曲线比较

表1 形状函数 $f(\varepsilon)$ 的拟合参数值($n=10$)

参数	数值
A_0	2.158 2
A_1	$-4.190\ 9 \times 10^3$
A_2	$4.744\ 6 \times 10^5$
A_3	$-1.199\ 6 \times 10^7$
A_4	$1.533\ 2 \times 10^8$
A_5	$-1.161\ 9 \times 10^9$
A_6	$5.533\ 0 \times 10^9$
A_7	$-1.674\ 0 \times 10^{10}$
A_8	$3.129\ 4 \times 10^{10}$
A_9	$-3.294\ 7 \times 10^{10}$
A_{10}	$1.495\ 9 \times 10^{10}$

对式(2)中的第二项,即应变速率强化项进行拟合,式中 $\dot{\varepsilon}_0$ 为参考应变速率,通常取试验中的准静态应变速率为参考应变速率,所以本文取试验中的最小应变速率 0.0001 s^{-1} 为参考应变速率进行拟合,得到变形温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,应变速率为 0.001 s^{-1} 时应力-应变曲线对应的参数 $C=0.172\ 15$,其拟合曲线见图5所示,由图5可知,变形温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,

应变速率为 0.001 s^{-1} 时的计算的应变速率强化曲线与试验曲线基本吻合。

图5 应变速率函数拟合曲线与试验曲线

最后,对式(2)中的第三项,即温度软化项进行拟合,式中 $T^*=(T-T_{\text{room}})/(T_{\text{melt}}-T_{\text{room}})$,其中选定 $873\text{ K}(600\text{ }^{\circ}\text{C})$ 为参考温度 T_{room} ; T_{melt} 为铜合金的熔点,取值为 $1\ 357\text{ K}$; m 为参数。本文对 $T=923\text{ K}(650\text{ }^{\circ}\text{C})$,应变速率为 0.0001 s^{-1} 时的应力-应变曲线进行拟合,得到对应的参数 $m=0.663\ 05$,其计算的温度软化曲线与试验曲线见图6。

图6 温度软化函数拟合曲线与试验曲线

通过拟合后最终获得的本构方程,如式(4)所示

$$\sigma = \left[1 - \left(\frac{T - T_{\text{ref}}}{T_{\text{melt}} - T_{\text{ref}}} \right)^{0.663\ 05} \right] \times \left(1 + 0.172\ 15 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \sum_{i=0}^n A_i \varepsilon^i \quad (4)$$

将获得的本构方程的计算值与试验数值进行比较获得的曲线如图7所示。由图7a和7b可知,通过本构方程计算不同温度($650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$)、不同应变速率下的计算曲线与试验曲线比较,计算曲线与试验曲线在压缩变形的第一、二阶段非常吻合,在第三阶段,计算曲线稍微高于试验曲线,分析原因认为可能是多孔Cu合金中的孔隙分布不均有关。

图 7 不同温度和应变速率下的试验曲线和拟合曲线

3 结论

(1) 多孔 Cu-Ni-Al 合金的抗压强度、弹性模量以及屈服强度随着变形温度的增加而增大, 随应变速率的降低而减小。

(2) 多孔 Cu-Ni-Al 合金的压缩变形过程分为初始的线性弹性变形、孔壁的塑性变形、弯曲或断裂的屈服平台区以及孔洞密实化后的塑性变形三个阶段; 高温压缩过程中, 多孔 Cu 合金容易在孔洞比较集中, 孔壁较薄的地带发生变形, 较薄的孔壁处容易出现应力集中, 此时孔壁发生弯曲变形, 随着应变量的逐渐增加, 较薄的孔壁处应力集中更加显著, 该处的孔壁发生更为严重的弯曲、折叠, 导致孔洞最先发生坍塌, 乃至孔洞完全闭合; 应变继续增加, 孔壁较厚的孔洞也开始发生弯曲变形最终也坍塌闭合。

(3) 利用线性回归法对多孔铜合金的本构方程进行拟合, 获得其本构方程, 其相应的计算曲线与试验曲线在压缩变形的第一、二阶段非常吻合, 在第三阶段, 计算曲线稍微高于试验曲线, 分析原因认为可能与多孔 Cu 合金中的孔隙分布不均有关。

参 考 文 献

- [1] STEPHEN J M, AARVA A, HARY D, et al. SOFC and MCFC: Commonalities and opportunities for integrated research[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 10337-10345.
- [2] ERMETE A. The stability of molten carbonate fuel electrodes: A review of recent improvements[J]. Applied Energy, 2011, 88(12): 4274-4293.
- [3] PAREZANOVIC I, STRAUCH E, SPIEGEL M. Development of spinel forming alloys with improved electronic conductivity MCFC applications[J]. Journal of Power Sources, 2004, 135(1-2): 52-61.
- [4] KIM Y S, LEE K Y, CHUN H S. Creep characteristics of porous Ni/Ni3Al anodes for molten carbonate fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2001, 99(1-2): 26-33.
- [5] 王冬梅, 王志伟. 纸蜂窝压缩密实化应变评估[J]. 机械工程学报, 2009, 45(5): 285-289.
WANG Dongmei, WANG Zhiwei. Evaluation of compressive densification strain of paper honeycombs[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(5): 285-289.
- [6] 冯颖, 李益民, 何浩, 等. Cu-Ni-Al 粉末合金的烧结膨胀行为及其机理[J]. 中南大学学报, 2010, 41(1): 108-113.
FENG Ying, LI Yimin, HE Hao, et al. Sintering expansion behavior and expansion mechanism of Cu-Ni-Al powder alloy[J]. Journal of Central South University, 2010, 41(1): 108-113.
- [7] 胡玲玲, 黄小清, 张红, 等. 泡沫铝材料的一维粘塑性本构关系[J]. 华南理工大学学报, 2004, 32(4): 87-91.
HU Lingling, HUANG Xiaoqing, ZHANG Hong, et al. One-dimension viscous-plastic constitution of aluminum foam[J]. Journal of South China University of Technology, 2004, 32(4): 87-91.
- [8] CHEN C, LU T J. Aphenomenological framework of constitutive modeling for incompressible and compressible elastoplastic solids[J]. Int. J. Solids Structures, 2000, 37: 7769-7786.
- [9] 胡时胜, 王悟, 潘艺, 等. 泡沫材料的应变率效应[J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(1): 13-18.
HU Shisheng, WANG Wu, PAN Yi, et al. Strain rate effect on the properties foam materials[J]. Explosion and Shock Waves, 2003, 23(1): 13-18.
- [10] 田杰, 胡时胜. 基体性能对泡沫铝力学行为的影响[J]. 工程力学, 2006, 23(8): 168-176.
TIAN Jie, HU Shisheng. Effect of matrix properties on

- the mechanical behavior of aluminum foams[J]. *Engineering Mechanics*, 2006, 23(8): 168-176.
- [11] 陈振华. 多层喷射沉积技术及应用[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 2003.
- CHEN Zhenhua. Multi-Layer spray deposition technology applications[M]. Changsha: Hunan University Press, 2003.
- [12] GIBSON L, ASHBY M F. Cellular solid: Structure and properties[M]. London: Cambridge University Press, 1997.
- [13] 刘新华, 姚迪, 刘雪峰, 等. 藕状多孔铜沿垂直于气孔方向的压缩变形行为与本构关系[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(7): 1237-1243.
- LIU Xinhua, YAO Di, LIU Xuefeng, et al. Deformation behaviors and constructive relation of lotus-type porous copper under compressive direction perpendicular to pores[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(7): 1237-1243.
- [14] SHERWOOD J A, FROST C C. Constitutive modeling and simulation of energy absorbing polyurethane foam[J]. *Polymer Engineering Science*, 1992, 2(16): 1138-1146.
- [15] JOHNSON G R, COOK W H. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures[C]//*Proceedings of the Seventh International Symposium on Ballistics*, The Hague, The Netherlands, 1983, 983: 541-547.
- [16] HOLMQUIST T J, JOHNSON G N. Determination of constants and comparison of results for various constitutive models[J]. *Journal of Physique IV*, 1991, C3: 853-860.
- [17] RULE W K, JONES S E. A revised form for the Johnson-Cook strength model[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 1998, 21(8): 609-624.
- [18] MEINECKE E A, SCHWABER D M. Energy absorption in polymeric foams. I. Prediction of impact behavior from instron data for foams with rate-dependent modulus[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14(9): 2239-2248.
-
- 作者简介: 李微, 女, 1982 年出生, 博士研究生。主要研究方向为高温材料变形行为。
E-mail: lwzzgjajie@126.com
- 陈荐(通信作者), 男, 1967 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为高温材料蠕变与疲劳行为。
E-mail: chenjian_513@126.com