

低浸渗压力制备短纤维增强铝硅合金复合材料

刘小梅 刘政
(南方冶金学院, 赣州 341000)

文 摘 利用液态浸渗技术制备了氧化铝纤维增强铝基复合材料。结果表明,在低压下使液态合金浸渗纤维预制件制备铝基复合材料是可行的,在浸渗过程中,液态合金的温度对浸渗压力有较大影响。所制备的复合材料组织均匀,基体中的共晶组织可依附在纤维表面形核生长。

关键词 氧化铝纤维, 低压, 浸渗, 复合材料

Short Fiber Reinforced Aluminum-silicon Alloy Matrix Composite Prepared by Low Infiltrating Pressure

Liu Xiaomei Liu Zheng
(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou 341000)

Abstract Alumina fiber reinforced Al matrix composites are fabricated by means of liquid infiltration techniques. The results indicate that it is feasible to fabricate Al matrix composites by infiltrating liquid alloy into fiber preform at low pressure. The temperature of liquid alloy has greater effect on infiltrating pressure during infiltration. The composites fabricated have uniform microstructures and the eutectic structures in the matrix may be attached to surface of the fiber to nucleate and to grow.

Key words Alumina fiber, Low pressure, Infiltration, Composite

1 引言

在金属基复合材料的制备方法中,液态浸渗法被认为是最理想和最成功的^[1]。这种方法是在液态合金上施加一个额外压力,使液态合金渗透到纤维预制件、纤维束或粒子团中,并促进纤维、粒子与液态合金的润湿、结合。这不但可克服增强体(纤维、粒子等)与液态合金润湿性差的不足,同时由于浸渗时间短,凝固速度快而避免有的增强体(碳纤维等)在制备复合材料的过程中与基体合金发生不良反应。为保证液态合金充分地浸渗增强体,并与之复合完好,一般认为浸渗时的压力应为 50 MPa ~ 100 MPa^[2]。浸渗压力高,可有效地克服纤维预制件、纤维束或粒子团造成的毛细现象以及浸渗时液态合金与增强体之间的摩擦力,细化基体晶粒,消除基体内

部的气孔并可减少合金元素的偏析^[3],有利于提高材料的性能。但是,浸渗压力过高也可能带来一些不利影响,如纤维与基体结合过强,导致断口上纤维拔出现象下降,增加了纤维的损伤,纤维预制件在高压下变形严重^[4],同时设备损耗也加剧。利用液态浸渗法制备金属基复合材料时,在保证材料性能的前提下,降低浸渗时的压力,寻求经济简便的复合材料制备工艺,则是一项极具挑战性的任务^[5]。作者以氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料为对象,从理论和实验上研究了在低浸渗压力下制备复合材料的可行性,并分析了所制备复合材料的组织。

2 浸渗压力的分析与计算

纤维预制件因其孔径足够小,可看作多孔体。当液态合金浸渗预制件时,由于毛细现象的影响,浸

收稿日期:2002-12-27

刘小梅,1960年出生,副教授,主要从事金属基复合材料制备工艺的研究工作
宇航材料工艺 2003年 第3期

— 29 —

渗前沿的液态合金形成弯曲液面,产生一个附加压力阻止液态合金渗入到预制件中。预制件的孔隙越小,即毛细半径越小,由此引起的附加压力亦越大。因此,需要有一个足够大的外加压力来克服毛细现象所产生的附加压力,以保证液态合金充分浸渗预制件。

从热力学上来说,如果浸渗时附加压力为负,则说明液态合金润湿纤维,而且能够缓慢地自发浸渗预制件,这个过程中的自由焓增量 $G < 0$;如果不能自发浸渗,那么就有 $G > 0$,必须施加压力。由此可看出毛细现象所产生的“附加压力”的大小在一定程度上反映了合金与纤维之间润湿性能的好坏。固体受液体润湿的性能可由接触角 θ 来表示。由 Young 方程可知,与固气界面张力 σ_{sg} ,固液界面张力 σ_{sl} 和液气界面张力 σ_{lg} 有关^[6]:

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (1)$$

通常,当 $\cos \theta > 0$ ($\theta < 90^\circ$) 时,液体和固体润湿;当 $\cos \theta < 0$ ($\theta > 90^\circ$) 时,液体不润湿固体。所以,若要 $\cos \theta > 0$,则有 $\sigma_{sg} > \sigma_{sl}$ 。

液态合金浸渗预制件时,假设预制件是由无数圆柱形的毛细管组成,而液态合金必须浸渗这些毛细管。浸渗时,在毛细管内的液—气界面上(见图 1),液态合金沿着毛细管等温地 ($dT = 0$) 移动浸渗前沿(即界面)。最小压力差 $P = P_l - P_g$ 可根据具有表面张力的界面所分隔的两相系统的 Gibbs 自由焓的全微分形式中得出:

$$dG = -P_l dV_l - P_g dV_g - S dT + \sigma_{sl} dA_{sl} + \sigma_{sg} dA_{sg} + \mu_l^s dn_l^s + \mu_g^s dn_g^s \quad (2)$$

式中, P_l 、 P_g 分别是两相的压力; V_l 、 V_g 分别是两相的体积; S 、 T 分别是系统的熵和温度; μ_l^s 、 μ_g^s 是元素 i 分别在两相中的化学位; n_l^s 、 n_g^s 是元素 i 分别在两相中的摩尔数; μ_i^s 、 n_i^s 分别是元素 i 在界面上的化学位和摩尔数; A 为两相界面的面积。

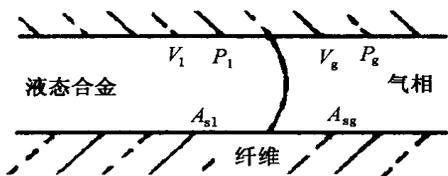


图 1 液态合金浸渗毛细管

Fig. 1 Liquid metal infiltrating capillary

假设在浸渗过程中,液态合金的浸渗前沿在毛细管内移动迅速,相和界面间不存在组元传递,即 $dn_i = dn_l = dn_g = 0$ 。那么,在等温条件下 ($dT = 0$),系统中的自由焓的变化是:

$$dG = -P_l dV_l - P_g dV_g + \sigma_{sg} dA_{sg} + \sigma_{sl} dA_{sl} = 0 \quad (3)$$

如毛细管的半径为 r ,则

$$dV_l = -dV_g \quad (4)$$

$$dV_l = \frac{\pi}{2} dA_{sl}, dV_g = \frac{\pi}{2} dA_{sg} \quad (5)$$

将(4)式和(5)式代入(3)式,可得:

$$P_l - P_g = P \frac{2}{r} (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) \quad (6)$$

由(6)式可看出,在热力学上,浸渗时最小压力只与两个热力学参数 σ_{sl} 和 σ_{sg} 有关。但是,(6)式在使用过程中仍有不便, r 的大小与使用的陶瓷增强体的种类有关(纤维或粒子),还与增强体在复合材料中的体积分数 V_f 有关。

(6)式作为液体浸渗多孔介质的基本表达式,为使其具有实用性且简便,文献[4]假设浸渗过程中是可逆的,即不存在摩擦力的影响,且重力影响也可忽略。从能量的观点来看,液态合金浸渗预制件,对预制件来说,是用浸渗后的纤维/液态合金界面代替浸渗前的纤维/大气界面。那么,在这个过程中,单位体积液态合金所放出的能量 W 为:

$$W = (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) S_f \quad (7)$$

式中, S_f 为浸渗后单位体积复合材料中所含有增强体的表面积。

对于纤维增强金属基复合材料

$$S_f = \frac{4V_f}{d_f(1 - V_f)} \quad (8)$$

式中, d_f 为增强体的直径; V_f 为增强体的体积分数。

在浸渗预制件的过程中,外部压力强迫液态合金渗入预制件中所做的功 W 为:

$$W = -P V \quad (9)$$

式中, V 表示液态合金浸渗预制块时所迁移过的体积,对于单位体积的复合材来说, $V = 1$ 。这样就可由(7)式和(9)式得到:

$$P = (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) S_f \quad (10)$$

将(8)式代入(10)式,就能得到浸渗预制件所需要的最小压力为:

$$P = \frac{4V_f}{d_f(1 - V_f)} (\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) \quad (11)$$

与(6)式相比,(11)式与其有相同的形式,并且用 $\frac{4V_f}{d_f(1-V_f)}$ 代替了(6)式中的 $\frac{2}{r}$,这就使浸渗压力直接与预制件的参数(d_f 、 V_f)联系起来,且计算方便。由(11)式可看出,在液态合金与增强体的润湿性不好的情况下,液态合金浸渗预制件时,必须施加足够的压力,以克服毛细现象引起的“附加压力”。这个压力只与增强体的体积分数 V_f 和直径 d_f 有关,与增强体在预制件中的取向及分布无关。增强体的体积分数愈大,直径愈小,即形成的毛细管愈细小,那么需要施加的压力就愈大。

根据文献[7]的数据,在720左右时铝液浸氧化铝预制件的最小压力为:

$$P = \frac{2.368V_f}{d_f(1-V_f)} \quad (12)$$

当 $d_f = 4 \mu\text{m}$, V_f 分别为20%和30%时,可计算出浸渗预制件的最小压力分别是0.148 MPa和0.254 MPa,从理论上来说,在低压下浸渗预制件制备氧化铝/铝基复合材料是可行的。

3 实验过程

所用氧化铝短纤维的直径为 $3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$;纤维组成为80% Al_2O_3 和20% SiO_2 。所用基体为铝硅系ZL108合金,其成分(质量分数)为:12.1%Si,1.6%Mg,1.6%Cu,0.8%Mn,其余为Al。

将氧化铝短纤维制成圆柱形预制件,高度为30 mm。这种预制件是一个多孔物体,其孔隙率可控制在60%~95%,相当于纤维在复合材料中占5%~40%的体积。液态合金在一定压力作用下就可浸渗到预制件内,凝固后就实现了与氧化铝短纤维的复合。

浸渗前,预热模具和预制件,然后将预制件置入模具中,浇入过热的液态铝合金,并施加一定压力,使铝液浸渗预制件。凝固、冷却后,即获得氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料。实验中,保持其它工艺参数不变,只改变浸渗压力,就可获得不同浸渗压力下制备的复合材料试样。利用金相显微镜、扫描电镜对所得试样进行分析和研究。

4 结果与讨论

表1是液态铝合金温度为720时,浸渗 $V_f = 22\%$ 的预制件的试验结果。由表1可看出,当浸渗压力在2 MPa左右时,液态铝合金能够完全浸渗预制件。

当浸渗压力降低时,浸渗效果开始变差,预制件不能被液态铝合金完全浸渗,在预制件的底部约有2 mm~3 mm厚的部位未能被浸渗;当浸渗压力降至1.3 MPa时,预制件只能被液态铝合金浸渗三分之一左右;当浸渗压力降至1 MPa以下,液态铝合金不能渗入到预制件内部。从以上结果来看,试验结果与计算结果尚有差距。

表1 浸渗结果

Tab. 1 Infiltrating results

| 浸渗压力/MPa | 浸渗效果 |
|----------|------|
| 3.1 | 完全 |
| 2.4 | 完全 |
| 1.9 | 完全 |
| 1.6 | 不完全 |
| 1.3 | 很不好 |
| 0.9 | 不能 |

在试验中,把液态铝合金的浸渗温度降至680,发现液态铝合金完全浸渗预制件的最低压力为2.6 MPa。计算结果表明,由于液态合金过热度的降低,680时液态铝合金浸渗预制件所需的压力只比720时的浸渗压力增加了2.8%^[7],但是实验结果表明,680时的浸渗压力比720时增加了36.8%,这说明液态合金的过热度对浸渗压力有很大的影响。

液态合金浸渗预制件时,过热的液态合金遇上了相对温度较低的预制件,液态合金与纤维迅速进行热交换,在纤维表面或预制件内部的空隙处产生大量固体质点或初晶组织^[3,8]。虽然一部分固体质点或初晶组织被后续渗入的液态合金重熔,但仍有部分固体质点或初晶组织保留下来,分布在预制件的空隙处或依附在纤维表面,使浸渗通道变窄,液态合金的流动受阻。由于液态合金浸渗预制件时,不断地与纤维进行热交换,使浸渗前沿的液态合金大量失热,温度下降较快,粘性增加。这就需要有更大的外加压力使液态合金克服阻力浸渗预制件,否则由于液态合金降温较大,凝固结壳,且外加压力不足,液态合金不能完全或无法浸渗预制件。若浸渗时,液态合金具有较大过热度,在相同散热条件下,由开始浸渗至液态合金完全凝固的时间间隔长,液

态合金有足够的过热度和时间使浸渗前沿在预制件中产生的固体质点或初晶组织重熔,保持了浸渗通道畅通,那么,液态合金就可在较低压力下浸渗预制件。

可见,液态合金浸渗制预件的的压力不完全是(11)式所表示的那样只取决于增强体的尺寸、体积分数和浸渗时的热力学参数 v_{sl} 、 v_{sg} ,还与浸渗时的温度条件有很大关系,须同时考虑浸渗过程中液态合金的热量传输和凝固特点。因此,作者认为在计算和分析液态合金浸渗预制件的的压力时,还需在(11)式的基础上加上一个温度项函数 $f(T_i)$,即

$$P = \frac{1}{f(T_i)} \frac{4V_f}{d_f(1 - V_f)} \left(v_{sl} - v_{sg} \right)$$

式中, $f(T_i)$ 是温度 T 的函数,与液态合金的温度、传热特性、凝固特点等有关。当 $f(T_i)$ 增大时,浸渗压力 P 将减小。

图2是氧化铝纤维在复合材料凝固组织中的分布($P=1.9\text{ MPa}$)。由图2可见,氧化铝纤维在铝合金基体中分布均匀,复合材料内部无缩松。通过测量试样复合部分高度,发现浸渗前后预制件高度几乎没有变化,这说明在浸渗时预制件没有变形。低压浸渗预制件,不但可制备具有均匀组织的复合材料,而且还能保证增强体分布均匀,复合部分具有规定的尺寸与形状。

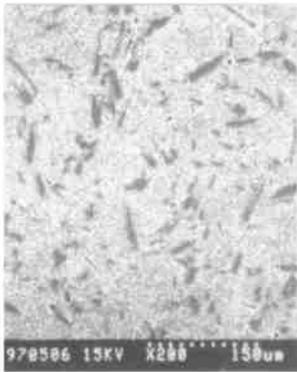


图2 纤维在复合材料中的分布

Fig.2 Distribution of the fibers in the composite

利用扫描电镜对复合材料试样做了进一步观察,发现在复合材料的凝固组织中,纤维与基体接触紧密,硅相可依附在氧化铝纤维表面形核长大,见图3。氧化铝纤维在铝硅合金凝固过程中为硅相提供

非自发形核衬底文献[6]已有报道,但作用机制尚不十分清楚。不过已有研究^[2,3,8,9]表明,若增强体在铝硅合金凝固时可作为硅相非自发形核衬底,那么两者之间应有共格界面,或在界面上还有其它因素影响硅相非自发形核。



图3 复合材料的凝固组织

Fig.3 Structure of the composite

在所研究的氧化铝/铝硅系统中,硅是面心立方晶体,晶格常数 $a = 5.428 \times 10^{-10}\text{ m}$;氧化铝短纤维由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和莫来石组成, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是密排六方晶体,晶胞大小为 $a = 5.12 \times 10^{-10}\text{ m}$, $c = 55.97 \text{ [10]}$;莫来石的晶格一般可看成是由4个硅线石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)晶格组成^[11],硅线石属于三斜晶系,晶胞常数 $a = 7.09 \times 10^{-10}\text{ m}$, $b = 7.72 \times 10^{-10}\text{ m}$ 和 $c = 5.56 \times 10^{-10}\text{ m}$ 。硅相晶格常数与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及莫来石 c 轴晶格常数的失配度分别为 5.7% 和 2.3%。分析计算表明,氧化铝短纤维与硅相间存在一定共格界面。另外,由于基体中的镁、铝等元素与氧的亲合力比硅的要大,氧化铝纤维中的 SiO_2 在高温下能被镁或铝还原:



反应的结果使得部分硅保留在纤维表面,并以纤维中的某些特定位置作为非自发形核衬底,优先形核长大。当温度降至共晶温度,剩余熔体将发生共晶转变,则铝相又可依附已领先生长的硅相形核长大,整个共晶组织按“搭桥”机制生长。

5 结论

(1)在低压下液态合金浸渗预制件制备纤维增强铝硅合金复合材料是可行的;由于浸渗压力低,预

(下转第41页)

铝合金必须满足以下两个条件:保温时间不能小于临界时间 t_m 、保温温度不能小于临界温度 T_m 。

参考文献

- 1 Aghajanian M K, Rocazella M A, Burke J T et al. The fabrication of metal matrix composites by a pressureless infiltration technique. *J. Mat. Sci.*, 1991; 26(2): 447
- 2 Aghajanian M K, Burke J T, White D R et al. A new process for the fabrication of metal matrix composites. *SAMPE Q*, 1989; 20(4): 43
- 3 范同祥. SiC_p/Al 复合材料界面反应程度的测定. *材料导报*, 1999; 13(4): 65
- 4 杨遇春. 高新材料中异军突起的金属复合材料. *材料科学与工程*, 1991; 9(2): 7
- 5 Lewandowski J J. Processing and mechanical properties of light weight structural composites. *SAMPE Q*, 1989; 20(1): 33
- 6 马宗义. 不连续 SiC 增强铝基复合材料. *材料科学与工程*, 1991; 9(1): 33
- 7 石锋. 无压渗透法制备 SiC_p/Al 复合材料的研究. 湖南大学硕士论文, 2001
- 8 陈康华, 包崇玺等. 金属/陶瓷润湿性. *材料科学与工程*, 1997; 15(4): 27
- 9 Banerji A, Rohatgi P K, Reif L W. Role of wettability in the preparation of metal-matrix composites. *Mittallwiss. Technik*, 1984; 38(2): 656
- 10 Garcia-cordovilla C, Louis E, Pamies A. The surface of

liquid pure aluminum and aluminum-magnesium alloy. *J. Mat. Sci.*, 1986; 21(6): 2 787

- 11 Laurent V. Wettability of SiC by aluminum and Al-Si alloy. *J. Mat. Sci.*, 1987; 22(1): 244
- 12 张永俐. Si 对 $SiC-Al$ 系统浸润行为的影响. *材料科学与工程*, 1994; 12(2): 16
- 13 Nagelberg A S. Observations on the role of Mg and Si in the directed oxidation of Al-Mg-Si alloys. *J. Mater. Res.*, 1992; 7(2): 265
- 14 Liel F, Nachtegal E, Achwaiger. Wettability of graphite to liquid aluminium and the effect of Al alloying elements on it. *Z. Metallkunde*, 1968; 59(1): 213
- 15 Martins G P, Olson D L, Edwards G R. Modeling of infiltration kinetics for liquid metal processing of composites. *Metall trans.*, 1988; 19B(1): 95
- 16 郭宏, 李义青, 石力开等. 原始 SiC 颗粒表面及 SiC_p/Al 复合材料界面化学状态的研究. *复合材料学报*, 1997; 14(4): 42
- 17 Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. Wettability of SiO_2 and oxidized SiC by aluminium. *Mat. Sci. Eng.*, 1991; A135(1): 89
- 18 Delanney F, Froyen L, Deruytere A. The wettability of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites. *J. Mat. Sci.*, 1987; 22(1): 1

(编辑 李洪泉)

(上接第 32 页)

制件几乎不变形。

(2) 低压浸渗预制件时, 液态合金的温度或过热度的高低对浸渗压力的大小影响较大; 液态合金的温度高, 浸渗压力明显下降。

(3) 低浸渗压力制备的氧化铝短纤维增强铝硅合金复合材料具有均匀的显微组织, 基体中的共晶组织可依附在氧化铝纤维的表面形核长大。

参考文献

- 1 Mehan R L. Fabrication of metal matrix composites. *J. Compos. Mater.*, 1970; 4(1): 90~97
- 2 Mortensen A, Cornie J A, Flemings C. Solidification processing of metal matrix composites. *J. of Metals*, 1998; (2): 12~19
- 3 周彼德, 刘政. $Al_2O_3/Al-Si$ 合金复合材料凝固组织的研究. *复合材料学报*, 1990; 7(2): 31~36
- 4 Mortensen A, Cornie J A. On the infiltration of metal matrix

composites. *Metall Trans.*, 1987; 18A: 1 160~1 163

- 5 王广欣, 刘惠民. 金属基复合材料的制备及力学性能. 杭州: 浙江大学出版社, 1995: 10
- 6 于春田. 金属基复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 33
- 7 Smithells C J. *Metals reference book*. Butterworths, 1976: 368
- 8 Clyne T W, Mason J F. The squeeze infiltration process for fabrication of metal matrix composites. *Metall. Trans.*, 1987; 18A: 1 519~1 532
- 9 隋贤栋, 罗承萍. 铸造 $SiC_p/Al-Si$ 复合材料中的“界面 Si ”行为. *中国有色金属学报*, 1998; 9(1): 21~24
- 10 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1962: 65
- 11 饶东生. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 29

(编辑 李洪泉)