

# 无压渗透法制备铝基复合材料的研究现状\*

王芬 林营 罗宏杰

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳 712081)

**文 摘** 介绍了当今国内外利用无压渗透法制备铝基复合材料的研究现状及工艺原理,详细归纳总结了通过此种方法制备的几种典型铝基复合材料的性能、应用与具体工艺过程,并对利用无压渗透法制备铝基复合材料的研究发展方向作了探讨性总结。

**关键词** 无压渗透法, 铝基复合材料, 性能, 应用, 工艺过程, 发展方向

## Current Status of Aluminium Matrix Composites by Pressureless Infiltration Technique

Wang Fen Lin Ying Luo Hongjie

(Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 712081)

**Abstract** The current status and technique principle of pressureless infiltration technique at home and abroad are reviewed, and the properties, applications and actual technological process of several typical aluminium matrix composites made by this way are also presented in detail. The technological process and development trends of this technology are also summarized.

**Key words** Pressureless infiltration technique, Aluminium matrix composite, Property, Application, Technological process, Development

### 1 前言

无压渗透法是美国 Lanxide 公司 M. K. Aghaianian 等人于 1989 年在直接金属氧化法(DIMOX)工艺基础上发展而来的又一种制备复合材料的新方法<sup>[1]</sup>,该法使用特殊的渗透气氛(如氮、氩和氢混合气等),使得铝液能自动渗入填料预制体中而形成兼有基体和增强体综合优良性能的复合材料。

无压渗透法因其具有工艺简单、成本低廉、产品性能优良、增强体的体积可控等优点<sup>[2,3]</sup>,在短短的数年内得到了飞速的发展<sup>[4~6]</sup>,不仅是产品系列得到了扩展<sup>[7~9]</sup>,制备技术也从单体材料的生长拓展为基体与预制体的复合技术<sup>[10~13]</sup>,即铝合金熔液

渗入到各种相容的金属及非金属颗粒、晶须和纤维等预制件中(尤其是 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)制备出多成分的复合材料。从研究现状来看,目前利用无压渗透法所研究的复合材料主要集中在下列几种:SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料、B<sub>4</sub>C/Al 复合材料和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料。

### 2 无压渗透法制备铝基复合材料的工艺原理

无压渗透法充分利用了熔融金属铝液与环境气氛之间的反应,消耗有限空间内的氧或特殊气氛,在增强颗粒间或预制件中形成局部真空,自行生成增强相的同时使熔融金属的润湿液面不断向未渗透的区域推进,直至完全渗透<sup>[14]</sup>。

实现无压渗透须具备下列条件。

收稿日期:2003-08-28

\*国家杰出青年科学基金资助:50025208

王芬,1959年出生,教授,主要从事特种陶瓷的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第4期

— 7 —

(1) 反应前沿的通道是开放形的,且为毛细管状。微观通道越大,合金熔液向界面的供应越容易,渗透也越容易进行。当合金中含有 Si 元素时有助于扩大渗透所需的微观通道。

(2) 要实现无压渗透状态下的自发渗透,必须克服陶瓷颗粒与铝液间的不润湿性,并在毛细管中(或通道内)形成局部的真空,造成吸渗的现象。Mg 元素是保证基体与增强体间的润湿与渗透过程顺利进行的必要因素。实验证明, Mg 是一种活性元素,将其加入铝液中,会形成界面处的局部聚集,其高的蒸气压会破坏  $Al_2O_3$  层,改变界面处的氧化状态,故而一方面可以降低熔融铝合金的表面张力,另一方面可以降低固液表面能,使得润湿角减小,自发渗透得以进行。另外,添加一定量的 Si 对改变陶瓷颗粒与铝液的润湿性也起着一定作用,较高温度下,两者的润湿角随 Si 含量增加会逐渐减小,从非浸润向浸润的温度也随之降低。

(3) 在渗透过程中,通道内的气体必须充分消耗或推出,才能形成满渗状态<sup>[15]</sup>。

### 3 无压渗透法制备的几种典型铝基复合材料

#### 3.1 $SiC_p/Al$ 复合材料

##### 3.1.1 性能与应用

$SiC_p/Al$  复合材料具有介于陶瓷和金属之间的力学性能,它既保持了金属特有的、良好的延展性及导电、传热等特点,又具有陶瓷的耐高温、耐腐蚀性等优点,目前已成为国内外学者研究的热点之一。

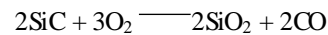
$SiC_p/Al$  复合材料因其具有上述优点而被应用于航空航天、汽车、仪器仪表及体育用品等诸多方面。美国在此材料的研究及应用处于世界领先地位,已将此种复合材料在实际中得以应用<sup>[16~19]</sup>,如用 30%~35%(体积分数)  $SiC_p/Al$  复合材料代替 Al、Ti 合金等制造的各种飞机构件,用  $SiC_p/359Al$  复合材料制造的已应用于福特和丰田汽车公司的汽车制动盘等。在兵器工业上美国已用  $SiC_p/Al$  复合材料成功地制造了导弹壳体、轻型坦克履带板、雷达天线等军工用品。另外基于其线膨胀系数低、密度小、导热性能良好等优点已用来制造电子器材的封装材料、散热片等电子器件和光学元件。

##### 3.1.2 制备方法及原理

###### (1) 预制体的制备

在预制体制备之前,首先需要利用热氧化法对

$SiC$  颗粒进行预处理,使其表面生成  $SiO_2$  层<sup>[20]</sup>,即将  $SiC$  粉末放在普通箱式电阻炉中高温氧化几个小时,使其表面发生如下反应:



$SiO_2$  具有比  $SiC$  低的表面能,当  $SiC$  颗粒与熔融铝液接触时, $SiO_2$  与铝液发生还原反应,生成的 Si 溶于铝液,从而促进了铝液向  $SiC$  颗粒中的渗透。 $SiC$  增强体表面处理的方法还有镀金属涂层、硼砂、氟酸盐处理,溶胶-凝胶(Sol-Gel)处理等。由于热氧化法较其他方法简单,故而采用此种方法<sup>[21]</sup>。

预制体的成型方法有几种,可以用冷压机将混有石蜡的  $SiC$  粉末压制成型后进行排腊、烧结,以确保预制体在高温下的强度;也可利用注浆成型法将  $SiC$  粉末制成上述形状,再在高温下氧化数小时而制得预制体<sup>[22]</sup>,另外还可以利用凝胶注膜法来成型<sup>[23]</sup>。

###### (2) 基体合金的制备

基体合金所采用的原料为一级工业纯 Al、Mg、Si 粉。合金中 Mg 为 1%~10%,Si 为 5%左右。熔炼合金时,首先将氧化铝坩埚在 800 左右焙烧一段时间,除去挥发物后,首先放入 Si 粉,待其熔化后加入 Al 粉,当两者熔化并混合均匀后,降温至 650 左右,加入 Mg 粉,Mg 粉最好用铝箔包裹后加入,这样可以减少 Mg 的挥发并降低其氧化程度;当 Mg 熔入合金后将温度升至 700 以上以确保合金的均匀混合,最后将熔炼好的合金在石墨模具中浇铸成圆柱形合金棒。

基于高纯 Si 粉的熔点很高(1410),熔制困难,某些学者采用铝硅中间合金,此合金熔点很低(约 560),易于熔制,但仍需按照实验所用合金中各成分的比例添加其他成分进行熔炼,熔炼过程中须考虑铝硅中间合金和 Mg 的烧损量。

###### (3) 复合材料的制备

将  $SiC$  预制体放在熔制好的铝合金锭上,将整个装置放入瓷舟中,为了阻止材料向坩埚中生长并防止两者粘连在一起,须在合金与坩埚之间填充  $Al_2O_3$  或  $CaSO_4$  粉,实验装置原理如图 1 所示<sup>[24]</sup>。

实验选用管式炉,首先将其加热到所需温度,并调节  $N_2$  到适当流量,然后将装好  $SiC$  预制体及 Al 试条的瓷舟推入管式炉中部的恒温区开始保温。而后切断管式炉的电源,使其自然降温至 700 后取出瓷

舟,在空气中自然冷却,即可得到  $\text{SiC}_p/\text{Al}$  复合材料。

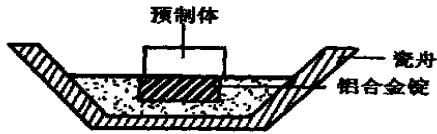


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Principle plot of the experimental set-up

### 3.2 $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$ 复合材料

#### 3.2.1 性能与应用

$\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$  复合材料的密度小,具有轻质、高强及高韧的特点,主要应用于军事、电子领域,如以减重为首要前提的军事装甲系统中的首选材料、计算机硬盘材料及信息贮存磁盘的基片等。目前该复合材料已在美国国家航空和宇宙航行局(NASA)所研制的航天飞机上作为飞机起落架等得以应用<sup>[25,26]</sup>。

由于碳化硼与铝基体复合后仍具有中子吸收的性能,可以广泛地用作核反应堆用容器填充料。此复合材料还具有一个显著特点,即其线膨胀系数随  $\text{B}_4\text{C}$  含量的增加而减小,因此调整复合材料中  $\text{B}_4\text{C}$  的含量可使其与其他材料(如钢或钛)达到适宜的匹配性,并且可采用普通铝合金的焊接技术进行方便地焊接,焊接中  $\text{B}_4\text{C}$  不与熔融的铝产生粘附作用,从而形成高强度焊接。而其他增强材料可能会与铝反应形成脆性的铝的碳化物或者与基体中的其他元素反应形成脆性相,从而降低复合材料的性能。

#### 3.2.2 制备方法及原理

##### (1) 碳化硼预制体的制备

首先将碳化硼粉末与 2%~3% (质量分数) 的 PVA 溶液混合,然后在 40 MPa 下将混合物压制成药块状,破碎、过筛,将粉粒粒度控制在 60~140 目之间。造粒后的粉末置于冷压模具中,缓慢升压至 100 MPa 后保压 2 min,缓慢降压出模,即得到冷压坯体。此预制体的致密度随压力的增加和保压时间的加长而增大,但压力超过 100 MPa,保压时间大于 2 min 时,预制体密度增加不再明显,故而选择上述最佳压制参数<sup>[27]</sup>。

压制好的块体还需要在含碳的氩气氛中进行高温短时间煅烧,使之成为多孔的碳化硼陶瓷预制体。对碳化硼预制体进行预烧还可以改变碳化硼表面化学状态,使碳化硼表面反应活性降低,以避免在渗透过程中碳化硼与铝发生剧烈的界面反应。此过程中

宇航材料工艺 2004 年 第 4 期

去除粘接剂时,要控制预烧过程的升温速率,以免引起预制体开裂和微观缺陷的增加。

##### (2) 渗透合金的制备

利用无压渗透法制备复合材料,其合金成分的确定也是十分重要的,既要保证合金的液态流动性又要使金属与预制体之间具有良好的润湿。金属液态的流动性和润湿性越好,对润湿过程越有利。硅含量的增加是使合金的润湿角降低的主要因素,但当硅的含量高于 9% 以后,硅对润湿角的降低作用不再明显,故硅含量不必太高。

一般所选合金中, Mg 为 3% 左右, Si 小于 9%, 有时含有少量的 Zn, 其作用和 Mg 一样, 都是促进金属和预制体间的渗透和润湿。其熔炼工艺与  $\text{SiC}_p/\text{Al}$  复合材料制备过程中的合金熔炼工艺基本一致, 并且金属粉熔化均匀后可用六氯乙烷精炼去气、静置、扒渣后按实验需求浇制成所需尺寸的合金锭。

##### (3) $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$ 复合材料的制备

按图 2 所示将装有碳化硼和浸渗金属的氧化铝坩埚置于炉内, 抽至 10 Pa 以下真空, 然后在氩气保护下迅速升温至 1 200 , 保温 0.5 h 后随炉冷却<sup>[28]</sup>, 即可得到  $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$  复合材料。

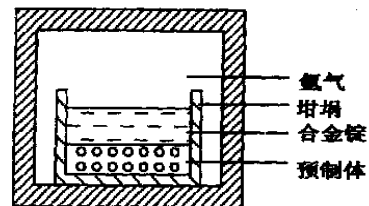


图 2 实验装置原理图

Fig. 2 Principle plot of the experimental set-up

### 3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料

#### 3.3.1 性能与应用

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料性能优异,但其具体应用尚未有所报道,只能从生产应用角度来综述此种复合材料在各方面的应用。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料的极限强度和屈服强度高,而且其弹性模量远远高于所有的铝合金,因此适合于高比强度、高比模量的结构部件<sup>[29]</sup>;其次,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  复合材料比一般铝合金的耐热性好,可以在 400 ~ 500 的高温下长期工作,且其热导率、线膨胀系数都小于常用的铝

合金,因此可以用此种复合材料代替常用的钢材或其他金属材料作为新型的固体发动机的喷管扩散段等结构部件,以降低构件的结构质量<sup>[30,31]</sup>;另外因为有高硬度的氧化铝颗粒分布于铝基体内,使得此种复合材料的硬度较高、耐磨性很好、不易划伤、不易变形,因而可用于发动机及各种连接件,防止其划伤、变形等事故发生<sup>[32]</sup>;除了上述几种用途外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料还可以用作梯度功能材料及精密成型部件<sup>[33]</sup>。

### 3.3.2 制备方法及原理

#### (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 预制体的制备

首先将增强相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在电炉中 600 ℃ 下保温 3 h,除去颗粒表面污染物和吸附的气体、水分等;然后采用酸性硅溶胶作为无机粘接剂,其加入量为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的 10%~20% (质量分数),用以保证预制体的高温强度;还需用石墨粉作为此预制体的填充剂,使预制体在高温焙烧气化时生成一定量的孔隙。实验中采用有机粘接剂来保持常温下预制体的湿态强度和刚度。

一般采用球磨法将粘接剂和其他附加物与增强体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒混合,过筛,而后模压成型,150 ℃ 烘干后于电炉中 1 200 ~ 1 300 ℃ 焙烧 2 h 即成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒预制体<sup>[34]</sup>。预制体经焙烧后一般 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒所占体积分数大约为 40%。

#### (2) 基体合金的冶炼

一般的基体合金成分为 6.0%~8.0% (质量分数)的 Si,3%左右的 Mg。合金配置具体工艺过程为:把纯 Al、纯 Si 及 ZL102 合金(Al-Si 二元合金)按要求的比例放入坩埚中,然后放入炉中升温至 850 ℃,保温一定时间,待全部熔化后用钟罩法压入 4%的 Mg(Mg 有一定的烧损量),再保温一段时间,出炉浇铸即成母体合金。

#### (3) 复合材料的制备

按图 3 所示首先将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 预制体置于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚里面,再在其上覆盖一层适量的助渗剂粉末[市购 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O 在 600 ℃ 加热处理 3 h],然后在其上面放置 Al 合金块,于 N<sub>2</sub> 保护气氛下将整个装置入炉升温到浸渗温度,保温一定时间后,随炉冷却。研究表明,采用 N<sub>2</sub> 保护气氛制备的复合材料要比没有保护气氛制备的材料组织致密、界面结合好。在渗透过程中,熔体在毛细管力的驱动下自上而下

自发渗入多孔预制体中,渗入前沿呈简单几何面向前推进,预制体内的残余气体随渗入前沿合金液的推进而不断排出。Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 粉末在铝锭熔化的同一温度范围内分解放出大量气体冲破 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜,起到了促进渗透的作用。

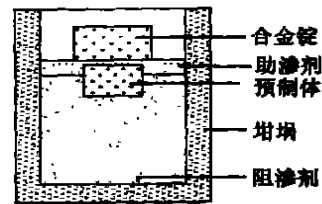


图 3 实验装置原理图

Fig. 3 Principle plot of the experimental set-up

### 4 无压渗透法的研究发展方向

无压渗透铝基复合材料具有优良的综合性能,目前已受到国内外材料研究者的普遍关注,但现有资料表明,只有美国 Lanxide 公司已制备出具有一定形状且可供应用的材料,控制材料成型的关键工艺参数及助渗剂等处于保密状态,因此对其成型方法及工艺、渗透过程进行的机制等加以研究势在必行。综合国内外的资料来看,我们现需进行的研究工作应着手于以下几个方面。

(1) 对所制备的复合材料的微观组织、界面形貌与性能之间的关系进行详尽的分析,尤其是预制体与增强体之间的微观界面结构和界面反应,确定出温度、气氛等对材料最终性能的影响,优化工艺参数。

(2) 改变系统的润湿性,选择合理的助渗剂。目前,较佳的助渗剂有 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Ti、Mg、Zn 和 NaHCO<sub>3</sub> 等,机理均是利用其较高的蒸气压或者分解放出的大量气体冲破合金基体表面的氧化膜来达到促渗的作用,研究确定高效复合助渗剂和添加剂的化学组成、比例是改善润湿性的必要途径。

(3) 寻找控制增强相体积分数的工艺措施,能够制备出增强相体积分数较小的铝基复合材料,同时保证增强颗粒分布的均匀性。

(4) 设计合适的无压渗透设备及生产装置,稳定渗透工艺,针对复合材料的不同组成,采用合理的保护气氛以保证材料组织致密及良好的界面结合程度。

#### 参考文献

- 1 Vrhuhart A W. Molten metals MMCs, CMCs. *Advanced Materials and Process*, 1991; 33(7) :26 ~ 28
- 2 Aghajanian M K, Rocazella M A, Burkeu J T et al. The fabrication of metal matrix composites by pressureless infiltration technique. *J. Mater. Sci.*, 1991; 26(2) :447 ~ 454
- 3 李崇俊, 马伯信, 王抗利等. 无压渗透制备  $(Al_2O_3)_p/Al$  复合材料的结构及渗透机理. *固体火箭技术*, 1996; 16(4) : 51 ~ 57
- 4 Li Chongjun, Ma Boxin, Wang Kangli. Preparation of aluminum matrix composite by pressureless infiltration process. *Rare metals*, 1998; 17(1) :5 ~ 9
- 5 Aghajanian M K, Macmillan N H, Kennedy C R. Properties and microstructures of lanxide  $Al_2O_3/Al$  ceramic composites. *J Mater. Sci.*, 1989; 24(3) :659 ~ 676
- 6 Eliasson J, Sandstrom R. Applications of aluminium matrix composites. *Metal Matrix Composites*, 1995; 12(1) :3 ~ 36
- 7 Wood J V, Dabies P, Kellie J L F. Properties of reactively cast aluminum  $TiB_2$  alloys. *Material Science and Technology*, 1993; 9(6) :833 ~ 842
- 8 王群, 王文忠, 高钦等. Lanxide 技术合成  $AlN$  材料的反应过程及组织特征. *无机材料学报*, 1997; 12(1) :105 ~ 109
- 9 Lee K B, Sim H S, Cho S Y et al. Reaction products of  $Al - Mg/B_4C$  composite fabricated by pressureless infiltration technique. *Materials Science and Engineering*, 2001; A302:227 ~ 234
- 10 Newkirt M S, Vrhuhart A W, Zwicker H R et al. Formation of lanxide<sup>TM</sup> ceramic composite materials. *Journal of Material Research*, 1986; 1(1) :81 ~ 89
- 11 崔岩, 张少卿.  $SiC$  颗粒粒度对熔铝氧化渗透合成  $SiC_p/Al_2O_3 - Al$  复合材料微观断裂机制的影响. *材料工程*, 2000; (6) :3 ~ 6
- 12 Gordon S, Hillery M T. A review of the cutting of composite materials. *Journal of Materials*, 2003; 217(1) :35 ~ 46
- 13 Edwards M R. Materials for military helicopters. *Journal of Aerospace Engineering*, 2002; 216 (2) :77 ~ 89
- 14 Vrhuhart A W. Novel reinforced ceramics and metals: review of lanxides composite technologies. *Material Science and Engineering*, 1991; A131(1) :75 ~ 81
- 15 石锋, 钱端芬. 无压渗透法制备  $SiC_p/Al$  复合材料. *轻合金加工技术*, 2001; 29(2) :40 ~ 42
- 16 崔岩. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料的航空航天应用. *材料工程*, 2002; (6) :3 ~ 6
- 17 Linh, Mnguyen, Thanh et al. Influence of oxide coating on chemical stability of  $SiC$  particles in liquid aluminum. *Sci. Metall et Mater.*, 1991; 25(3) :2 781 ~ 2 192
- 18 Guermazi M, Raldre. Microstrural evolution of silicon carbide/ aluminum oxide composites processed by melt oxidation. *Journal of Material Science*, 1998; 33(3) :5 081 ~ 5 093
- 19 Clyne T W. An Introduction to metal matrix composites. Cambridge University Press, 1993 :254
- 20 Rajan T P D, Pillai R M, Pai B C. Review reinforcement coatings and interfaces in aluminum metal matrix composites. *Journal of Material Science*, 1998; 33(3) :3 491 ~ 3 501
- 21 梅志, 崔昆, 吴人洁等. 颗粒增强体的表面处理方法. *材料开发与应用*, 1997; 12(4) :32 ~ 34
- 22 崔岩, 宋颖刚, 张少卿. 熔铝氧化渗透合成  $SiC_p/Al_2O_3 - Al$  复合材料的微观结构分析. *航空材料学报*, 2001; 21(4) :23 ~ 27
- 23 张少卿, 崔岩, 宋颖刚. 无压浸渗制备的  $SiC/Al$  复合材料的微观组织研究. *材料工程*, 2000; (10) :3 ~ 6
- 24 石锋, 钱端芬, 谢建国等. Lanxide<sup>TM</sup>法制备  $SiC_p/Al$  复合材料. *陶瓷工程*, 2001; (8) :5 ~ 9, 23
- 25 Eugene Medvedovski. Alumina ceramics for ballistic protection. *American Ceramic Society Bulletin*, 2002; 81(3) :27 ~ 32
- 26 Ding Jeff. Materials and processes for NASA 'S SHUTTLE Program. *Advanced Materials & Processes*, 2003; 161(1) :69 ~ 72
- 27 Kaufmann Christian, Cronin Duane, Worswick Michael et al. Influence of material properties on the ballistic performance of ceramics for personal body armour. *Shock & Vibration*, 2003; 10(1) :51 ~ 59
- 28 李青. 无压浸渗法制备  $B_4C$  复合材料工艺研究. 北京航空材料研究院研究生学位论文, 2001
- 29 桂满昌. 颗粒增强铝基复合材料的制备和应用. *材料导报*, 1996; (3) :65 ~ 69
- 30 吴人洁. 金属基复合材料的进展. *复合材料学报*, 1996; 4(1) :10 ~ 15
- 31 Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforce metal matrix composites a review. *J. Mater. Sci.*, 1991; 26(2) :1 137 ~ 1 156
- 32 马伯信. 新型铝基复合材料的研究与应用展望. *固体火箭技术*, 1995; 18(3) :54 ~ 61
- 33 Kon Bae Lee, Youn Su Kimk, Hoon Kwon. Fabrication of  $Al - 3\% Wt Pct Mg$  matrix composites reinforced with  $Al_2O_3$  and  $SiC$  particulates by the pressureless infiltration technique. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1998; 29(4) :3 087 ~ 3 095
- 34 赖悦, 李秉哲, 吴逸贵等.  $Al_2O_3_p/Al$  复合材料无压渗透制备反应加工机制的探讨. *复合材料学报*, 1997; 14(1) : 22 ~ 26