

混杂增强铝基复合材料的研究进展

张雪囡 耿林

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

文 摘 从制备方法、力学性能、热物理性能、高温性能综述了国内外对混杂增强铝基复合材料的研究现状,提出了混杂增强复合材料目前存在的问题和今后的发展方向。

关键词 混杂增强, 铝, 复合材料, 性能, 制备方法

Research on Aluminium-based Hybrid Composites

Zhang Xuenan Geng Lin

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Present research on the fabrication methods, mechanical properties, thermo-physical characterization and elevated temperature properties of aluminium-based hybrid composites is reviewed. The problems and development trends of the hybrid composites are proposed.

Key words Hybrid, Aluminium, Composite, Property, Fabrication method

1 前言

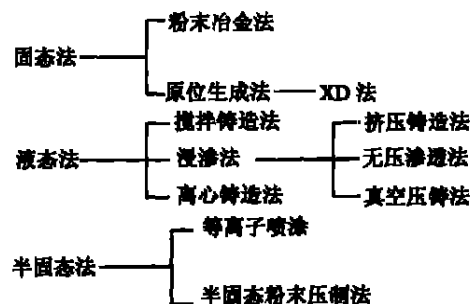
混杂增强复合材料最早出现于 20 世纪 70 年代初,主要是混杂增强树脂基复合材料,其目的在于保持各组元材料优点的同时,获得优良的综合性能,既降低了成本,又提高了材料的实用性。近年来,材料研究者也逐渐把目光投向了金属基复合材料的混杂^[1~5],以广泛地满足设计与结构形式的需要。铝基复合材料是金属基复合材料中最受注意的一类材料,向铝及铝合金中添加陶瓷增强体可以显著提高材料的强度和模量^[2],尤其是非连续增强铝基复合材料,其增强体价格较长纤维要低得多,而且可以利用现有的金属材料加工方法和设备,因此材料的成本大为降低。

混杂复合材料由于各种增强材料不同性质的相互补充,特别是由于产生混杂效应将明显提高或改善原单一增强材料的某些性能,同时也大大降低复

合材料的原料费用^[1,3]。

2 混杂增强铝基复合材料的制备方法

铝基复合材料的制备方法很多,对于混杂增强铝基复合材料则以非连续增强复合材料居多,也有少部分长纤维和颗粒混杂增强铝基复合材料,其制备方法基本可以概括为以下几种:



收稿日期:2003-07-23;修回日期:2003-09-18

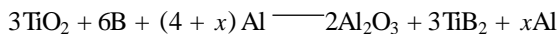
张雪囡,1976 年出生,博士研究生,主要从事金属基复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2004 年 第 4 期

2.1 粉末冶金法

粉末冶金法是最早用来制造金属基复合材料的方法,是将两种或两种以上的增强体与金属粉充分混合后冷压成型,真空加热到固液两相区内热压,热压后的坯料可以进行热挤压或轧制变形制成零部件。Byung-Chul Ko 和 Yeon-Chul Yoo^[3,4]采用粉末冶金法制备了 SiC 晶须和 SiC 颗粒混杂增强 2124Al 复合材料。他们在用球磨法对 SiC 颗粒和 2124Al 粉混合的基础上把 SiC 晶须加入到 SiC 颗粒和铝粉的混合溶液中用超声波湿混,把混粉干燥后在真空条件下热压。由于设备和工艺复杂,而且冷热压必须在真空或保护气氛下进行,所以粉末冶金法的成本高,同时增强体与基体尺寸的差异易导致增强体分布不均匀,需要通过热挤压改善不均匀性。

2.2 原位反应复合法

原位反应复合法(XD法)是利用两种或两种以上元素在基体中相互反应生成硬质相,达到强化基体的目的。增强体的尺寸可以控制在 0.1 μm ~ 3.0 μm 范围内,微细的增强体对基体有弥散强化的作用,从而提高了复合材料的室温和高温力学性能。XD法是一种固相反应自生成法,把增强材料与一定比例的基体粉末均匀混合,然后加热到反应温度以上,发生化学反应,生成粒径在 1 μm 以下、均匀分布的弥散颗粒。C. F. Feng 等人^[5]把 Al 和 TiO₂、B 粉混合,为了生成适量的 TiB₂,B 的加入量按照化学配比加入。经冷压法压制出的预制块烘干后,在氩气保护下随炉加热到反应温度,发生如下化学反应:



利用 XD 法制备金属基复合材料可以防止增强体表面的污染,易于控制增强体的体积分数、形貌以及尺寸大小。

2.3 挤压铸造法

挤压铸造法是指液态的金属在压力作用下,以合适的速度填充模腔,并在高压下快速凝固成型的方法。王玉庆等在碳纤维表面涂覆 SiC 颗粒^[6],万红等则用泥浆法将 SiC 颗粒混杂于 SiC 纤维预制块中^[7]制备出颗粒与长纤维混杂连续增强的铝基复合材料。颗粒的加入不仅起到分离纤维的作用,还可以对纤维起到一定的固定作用,从而减少纤维的不

均匀性,改善了复合材料的强度。碳纤维表面涂覆 SiC 颗粒,可以改善增强体与基体之间的润湿性并阻止界面反应;而适当大小颗粒的加入避免了纤维之间的相互接触。X. N. Zhang^[8]的研究表明,通过选用合适的有机溶剂和超声分散可以较好地实现两种增强体之间的均匀混合,并用挤压铸造法制备出混合均匀的 SiC 晶须和纳米级 SiC 颗粒混杂增强的 2024Al 基复合材料。

挤压铸造法具有增强体与熔融金属接触时间短、可以减少界面反应等优点,且生产效率高、质量好、材料的致密性好。

2.4 低压浸渗法

于家康等^[9]设计了混杂 C/SiC_p 预制块中 SiC 颗粒的尺寸及体积分数,并用低压浸渗技术制备了非润湿体系 2D - C/SiC_p 电子封装材料。采用超声法将 SiC 颗粒混杂到碳纤维束中,把混杂好的连续碳纤维按照预定的体积分数进行正交排布,放入模具中预热、抽真空,到预定温度和真空度后在 1 MPa 气压下将铝液渗入混杂预制块。采用低压浸渗法制备的复合材料的综合性能优于高压法,而且混入的颗粒可以有效地防止纤维之间的接触,改善纤维的分布。

2.5 搅拌铸造法

搅拌铸造法是将增强体加入到基体熔液中,通过以一定的速度搅拌熔液以达到均匀混合和相互浸润的目的,从而使增强体与基体熔液复合,然后浇铸成锭坯、铸件等。S. Wilson 等^[10]把石墨颗粒加入混有 SiC 颗粒的 Al 液中搅拌制备出复合材料,并研究了温度对其磨损性能的影响。搅拌铸造往往需要对部分增强体的表面进行预处理,以增强其与 Al 液的浸润性。

搅拌铸造法具有工艺过程简单、成本低廉、能一次成型等优点,是适合于工业规模生产非连续增强复合材料的主要方法。

2.6 离心铸造法

离心铸造法是借助离心力的作用把增强体分布于材料的内表面或外表面,获得表层有一定厚度的复合材料。其材料设计思想一反常规材料追求成分、组织等均匀化,而是在制备过程中,连续地控制微观结构要素,使成分、组织连续变化,不存在明显的界面,从而大大缓和了热应力。

Yoshimi Watanabe^[11]制备了片状 Al₃Ti 和 Al₃Ni 颗粒混杂增强 Al 功能梯度材料。由于铸造时 Al₃Ti 的熔点高于 Al 液温度,在用离心法制备复合材料时,Al₃Ti 粒子在液态溶液中仍然保持固态。另一方面,Al₃Ni 的熔点低于 Al 液温度,由于离心力作用,Al₃Ni 在结晶过程中在复合材料中组分呈梯度分布,由外至内密度减小,并且在磨损抗力上也呈梯度分布,即外部的磨损抗力要比心部的高。

2.7 等离子喷涂

等离子喷涂是将熔融状态的喷涂材料用高速气流使之雾化,并喷射在基体表面形成涂层的一种表面加工方法。Manchang Gui^[12]把铝粉、SiC 颗粒与石墨颗粒混杂,把混合粉注入到 A356 铝合金基片上。在等离子喷涂之前对基片表面进行喷丸预处理,再把混合粉放入到等离子靶中,用等离子靶把基片预热后进行等离子喷涂。

等离子喷涂不能直接制成复合材料零件,只能制造预制片,且组织不够致密,必须进行二次加工,但是可以制造耐热和耐磨的复合材料涂层,显著提高复合材料的耐热性和耐磨性。

2.8 半固态粉末压制法

半固态粉末压制法是结合粉末冶金和半固态成型工艺把混合粉直接压制成近终成型产品的方法。M.L. Ted Guo^[13]把 6061Al 粉、SiC 颗粒和表面涂覆的石墨粉混合并加热到 6061Al 的半固态温度范围内,然后通过适当的压力把混合粉压实并直接成型。增强体的添加量可以根据需要按比例加入到混合粉中。

3 混杂增强铝基复合材料的性能

3.1 室温力学性能

Gaohui Wu 等人^[1,2]通过实验和分析,对 SiC_w·Al₂O_{3p}/6061Al 复合材料的强化行为进行了研究。当保持增强体总体积分数不变,调整 SiC 晶须与 Al₂O₃ 颗粒的比例可以使混杂增强复合材料的拉伸强度达到 507 MPa,与 SiC_w/6061Al 和 Al₂O_{3p}/6061Al 相比较,其拉伸强度有较大的提高。颗粒的加入提高了晶须的分散性,减少了晶须的折断,从而使复合材料的拉伸强度得到提高。表 1 是纳米 SiC 颗粒含量对 SiC_w·SiC_p/2024Al 复合材料室温拉伸性能的影响^[14]。结果表明, SiC 颗粒的加入有效地提高了复合材料的拉伸强度和弹性模量。

宇航材料工艺 2004 年 第 4 期

表 1 复合材料的室温拉伸性能

Tab. 1 Tensile properties of the composites at room temperature

材 料	拉伸强度 / MPa	弹性模量 / GPa	最大伸长率 / %
20 % SiC _w /Al	452.1	112.10	0.83
(20 % SiC _w + 2 % SiC _p)/Al	464.0	128.80	0.72
(20 % SiC _w + 5 % SiC _p)/Al	470.2	124.10	0.85
(20 % SiC _w + 7 % SiC _p)/Al	612.8	126.60	0.80

3.2 耐磨性能

在原有复合材料的基础上添加第三相粒子以提高复合材料的耐磨性^[15,16],或者利用“混杂效应”将耐磨增强体和具有减摩性的增强体混杂,是当今金属基复合材料发展的一大趋势^[17],目前对混杂增强复合材料的耐磨性研究较多,对其磨损机制也进行了较深入的探讨。

图 1 表明随着增强体体积含量的增加,复合材料的磨损量下降^[18],(11 % Al₂O_{3f} + 20 % SiC_p)/6061Al 复合材料的抗磨损性能要分别优于 20 % SiC_p/6061Al 和 20 % Al₂O_{3f}/6061Al 复合材料,并与 60 % SiC_p/6061Al 复合材料相近。

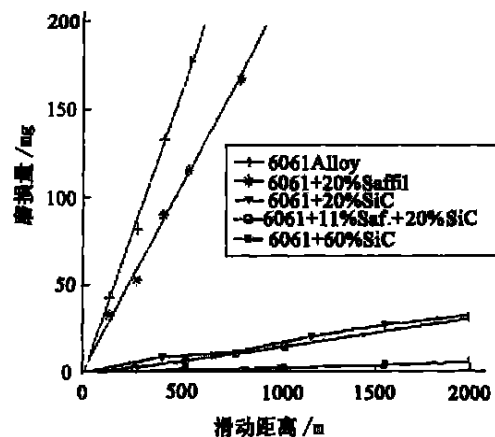


图 1 复合材料磨损量与滑动距离的关系 (摩擦副为 P400SiC)

Fig. 1 Relation between weight loss and sliding distance of the composites (P400 SiC grit)

从图 2 可以看出,由于碳纤维的加入,混杂增强复合材料的抗磨损性能比 Al₂O_{3f}/Al 复合材料的抗磨损性能提高 20 % ~ 30 %^[19,20]。在中速滑动时 (1.14 m/s ~ 1.97 m/s),碳纤维体积分数为 8 % 时混

杂增强复合材料的耐磨性最好。这是由于碳纤维的加入,复合材料与摩擦副之间出现了固态润滑层,从而降低了复合材料与摩擦副之间的摩擦力,复合材料的耐磨性得到提高^[21]。

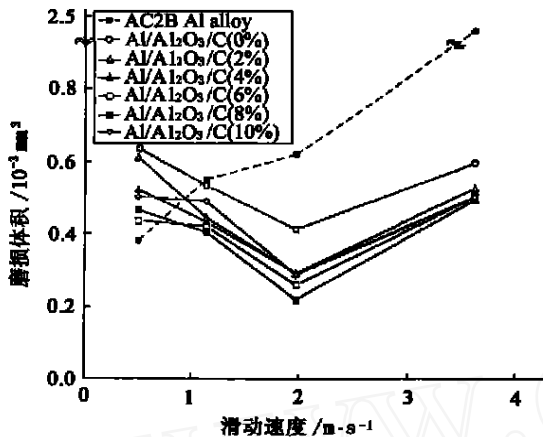


图2 滑动速度对复合材料磨损量的影响
Fig. 2 Effect of sliding speeds on wear behavior of various composites

Du Jun 等人^[22]研究了纤维的取向对 Al_2O_3 纤维和碳纤维混杂增强 $\text{AlSi}_{12}\text{CuMgNi}$ 复合材料摩擦磨损性能的影响,结果表明:与纤维垂直于磨损方向的复合材料相比,当纤维平行于磨损方向时,混杂增强复合材料的磨损率较高,摩擦系数较低。

3.3 热物理性能

铝基复合材料既保持基体铝的导热性能,又具有增强体线膨胀系数小的优点,也可以通过选择不同增强体或调整增强体的体积分数来实现热物理性能的设计。由表2可以看出混杂增强复合材料既保持了较低的线膨胀系数,又具有比单一增强复合材料好的导热性能^[9]。

表2 材料的物理性能

Tab. 2 Physical properties of the composites

材 料	线膨胀系数 $/ 10^{-6} \text{K}^{-1}$	热导率 $/ \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	弹性模量 $/ \text{GPa}$
6061Al	23.0	201	69
50 % C_f /6061Al	5.68	102	112.10
(50 % C_f + 1 % SiC_p)/6061Al	5.55	152	128.80

3.4 高温性能

金属基复合材料具有较好的高温性能,更适合

于在高温下使用,所以探索其在高温条件下服役时的变形规律对研究复合材料在高温下的力学性能、扩大复合材料工作温度范围以及为材料的二次加工成型工艺都提供了可靠的理论依据。

由图3可见,在450、应变速率为 $7.97 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时,晶须增强复合材料具有最高的流变应力,混杂增强复合材料的流变应力随 SiC 晶须含量的增加而增加,而且 SiC 晶须比 SiC 颗粒能更有效地增强材料的强度和流变应力^[4]。

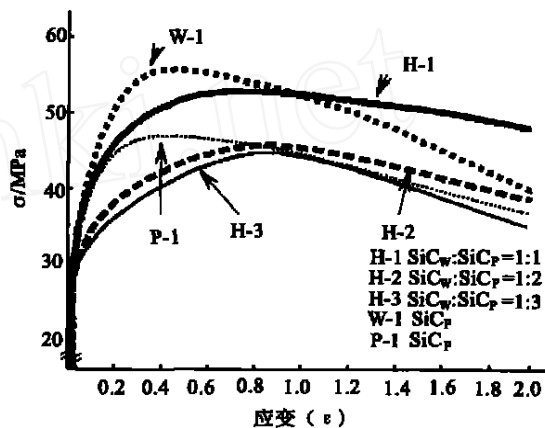


图3 混杂增强复合材料应力—应变关系曲线
Fig. 3 Effective stress vs effective strain curve of the hybrid composites

S. Wilson^[10]研究了复合材料从轻微磨损到严重磨损的转变温度。从图4温度对复合材料磨损性能的影响来看, Al_2O_3 颗粒和 SiC 颗粒的加入分别把

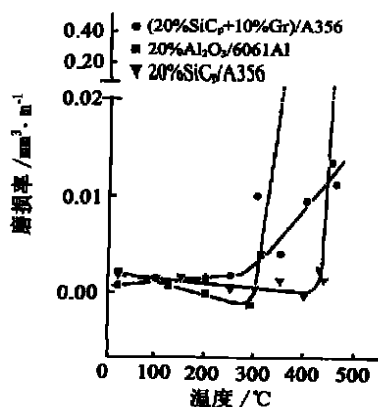


图4 复合材料的磨损率与温度变化的关系曲线
Fig. 4 Wear rate vs temperature curve of the composites

6061Al 和 A356 合金的转变温度提高到了 310 ~ 350 和 440 ~ 450 ,而 $\text{SiC}_p \cdot \text{Gr}_p / \text{A356}$ 在 460 时,仍然能够保持轻微磨损。单一增强复合材料从轻微磨损到严重磨损的温度转变点时摩擦系数发生跃升,而混杂增强复合材料的摩擦系数在温度转变点则表现出优异的稳定性。

4 混杂增强铝基复合材料存在的问题

4.1 制备上存在的问题

无论是用固态法还是液态法,在制备混杂增强复合材料时,最不易解决的就是增强体均匀分布的问题。尺寸和形貌差距大的两种增强体之间的混合更为制备成分均匀的复合材料带来了一定难度。粉末冶金法和原位生成法制备复合材料常选用机械混合混粉。机械混合分散法的不足是不能保证两相组分分散的均匀性,特别是球磨本身不能完全避免颗粒,尤其是细小颗粒间的团聚。在球磨之后的干燥过程中,还由于已分散颗粒的团聚和沉降进一步造成不均匀性。而用湿成型法制备预制块时,可以采用在机械混合的基础上辅以超声波振动从而破坏颗粒间的团聚,或者调整体系的 pH 值使两种粉末分散后的悬浮颗粒的双电层结构具有静电稳定性,也可以使用适当的有机溶剂和分散剂,以改善增强体表面的润湿性。

另外,现有制备技术还不够成熟,大部分已取得的研究成果仅停留在实验室和小规模生产阶段,对生产规模扩大时将涉及到的问题还没有全面考虑。

4.2 力学上存在的问题

增强体组成和成分的复杂导致复合材料的结构复杂化,以往建立的很多模型不能很好地描述混杂增强复合材料的力学行为。由于组分的复杂,要想建立严格的力学模型和数学模型困难很大,只能采取根据实验结果寻找经验关系的方法来进行研究,或者通过有限元法对复合材料的力学行为进行分析,从而达到预测混杂增强复合材料力学性能的目的。

4.3 界面研究存在的问题

界面结构对复合材料性能有很大的影响,为此追求最佳的界面结合成为复合材料研究者研究的目标之一。当前的工作主要是借助于各种先进的分析手段,如透射电镜、高分辨率电镜、X 射线衍射分析等方法表征界面结构。解决增强体与基体金属的界

面问题是制备组织均匀和性能优良的复合材料的重要环节,需要加强建立完善的基体—增强相界面对性能影响的理论模型,从而有利于实现大规模的工业化生产^[23]。

5 混杂增强铝基复合材料的应用前景

由于混杂增强复合材料在降低成本的同时还具有较高的比模量、比强度,而且密度较低,所以在结构质量上有限制的航空航天材料,可以取代铝合金、钛合金及合金钢等,显著降低结构质量。

在航空机载设备等一些要求尺寸精确的零部件和仪器,可以选择低线膨胀系数的混杂增强铝基复合材料以保证零部件的尺寸稳定性。增强体的高热导率、低线膨胀系数、高弹性模量及低密度与高导热率的金属基体结合,可制出综合性能优异的电子封装材料^[9]。

混杂增强复合材料的耐磨性好,在较高的温度下也能保持较高的强度、模量,可以作为火箭的箭体、飞机和汽车发动机中耐热耐磨零部件材料。 Al_2O_3 和碳短纤维混杂增强 ZL109 合金复合材料具有优异的耐磨减摩特性以及高的比强度、比模量和较低的线膨胀系数,日本丰田公司在 20 世纪 90 年代已率先将这种材料应用在轿车发动机上,大幅度提高了发动机的寿命,成为当今世界最先进发动机的代表^[24]。

6 结束语

目前制备混杂增强复合材料已取得了一系列研究成果,但仍然属于技术探索和经验积累的起步阶段,尤其在如何制备成分均匀的混杂增强复合材料、力学模型的建立以及界面研究等很多方面尚有待于进行深入的研究。虽然混杂增强复合材料在工业上尚未得到广泛的实际应用,但是基于其优异的性能,必将在高科技新材料应用领域占有一席之地。

参考文献

- 1 Wu Gaohui, Kono N, Takahashi T, Watanabe H. Microstructure and mechanical properties of $\text{SiC}_w \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / 6061$ composites. Scripta Metall. Mater., 1993;28(3):683~690
- 2 Wu G, Zhao Y, Kono N, Watanabe H, Takahashi T. Strengthening mechanism of $\text{SiC}_w \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 / 6061$ aluminum alloy composites: a study on SiC whisker and Al_2O_3 particle mixing reinforced 6061 aluminum alloy matrix composite. Key Eng. Mater., 1995; (104~107):647~654

- 3 Ko Byung-chul, Yoo Yeon-chul. The effect of aging treatment on the microstructure on the mechanical properties of AA2124 hybrid composites reinforced with both SiC whiskers and SiC particles. *Composites Science and Technology*, 1999; 59:775 ~ 779
- 4 Ko Byung-chul, Yoo Yeon-chul. Hot-deformation. Behaviour of AA2124 composites reinforced with both particle and whiskers of SiC. *Composites Science and Technology*, 1998; 58(3, 4):479 ~ 485
- 5 Feng C F, Froyen L. In-situ synthesis of Al₂O₃ and TiB₂ particulate mixture reinforced aluminium matrix composites. *Scripta Materialia*, 1997;36(4):467 ~ 473
- 6 王玉庆,郑久红,唐风军,周本濂. 挤压铸造铝基复合材料. *稀有金属材料与工程*,1994;23(2):64 ~ 68
- 7 万红,潘进,杨德明. 铝基混杂复合材料的制备. *宇航材料工艺*,1996;26(3):41 ~ 45
- 8 Zhang X N, Geng L, Wang G S. Microstructure and tensile properties of Al hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles. *Key Engineering Materials*, 2003;249:277 ~ 282
- 9 于家康,周尧和. 混杂 2D-C/Al 电子封装复合材料的设计与制备. *中国有色金属学报*,2002;(10):1 ~ 5
- 10 Wilson S, Alpas A T. Effect of temperature on the sliding wear performance of Al alloys and Al matrix composites. *Wear*, 1996;196:270 ~ 278
- 11 Watanabe Yoshimi, Nakamura Tatsuru. Microstructure and wear resistance of hybrid Al-(Al₃Ti + Al₃Ni) FGMs fabricated by a centrifugal method. *Intermetallics*, 2001;(9):33 ~ 43
- 12 Gui Manchang, Suk Bong Kang. Aluminum hybrid composite coatings containing SiC and graphite particles by plasma spraying. *Materials Letters*, 2001;51(12):396 ~ 401
- 13 Ted Guo M L, Tsao Chi Y A. Tribological behavior of aluminum/SiC/nickel-coated graphite hybrid composites. *Materials Science and Engineering*, 2002;A333:134 ~ 135
- 14 张雪因. 晶须与纳米颗粒混杂增强铝基复合材料的制备与高温变形. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2002: 22 ~ 24
- 15 Tjong S C, Lau K C, Wu S Q. Wear of Al-based hybrid composites containing BN and SiC particulates. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 1999;30(9):2 551 ~ 2 555
- 16 Park H C. Wear behavior of hybrid metal matrix composite materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992; 27(4): 465 ~ 470
- 17 Ames W, Alpas A T. Wear mechanisms in hybrid composites of graphite-20 pct SiC in A356 aluminum alloy (Al-7 pct Si-0.3 pct Mg). *Metall Mater Trans* 1995;(26):85 ~ 98
- 18 Gurcan A B, Baker T N. Wear behaviour of AA6061 aluminium alloy and its composites. *Wear*, 1995;188:185 ~ 191
- 19 Song J I, Bong H D, Han K S. Characterization of mechanical and wear properties of Al/Al₂O₃/C hybrid metal matrix composites. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995;33(8):1 307 ~ 1 313
- 20 Song J I, Han K S. Effect of volume fraction of carbon fibers on wear behavior of Al/Al₂O₃/C hybrid metal matrix composites. *Composite Structures*,1997;39(3,4):309 ~ 318
- 21 Song J I, Han K S. Mechanical properties and solid lubricant wear behavior of Al/Al₂O₃/C hybrid metal matrix composites fabricated by squeeze casting method. *Journal of Composite Materials*, 1997;31(4):316 ~ 344
- 22 Du Jun, Liu Yaohui, Yu Sirong, Dai Handa. Effect of fibre-orientation on friction and wear properties of Al₂O₃ and carbon short fibers reinforced AlSi12CuMgNi hybrid composites. *Wear*, 2003;254:164 ~ 172
- 23 谭敦强,黎文献,余琨. SiC 铝基复合材料的制备技术和界面问题. *铝加工*, 2000;23(3):39 ~ 42
- 24 代汉达,刘耀辉,高印寒,杜军,文世河. Al₂O₃ 和 C 短纤维混杂增强铝基复合材料钻削加工性的研究. 见:第十二届全国复合材料学术会议论文集,2002:373 ~ 377