

# 颗粒增强金属基原位复合材料的制备技术回顾与展望

汪涛 鲁玉祥 祝美丽 张俊善

(大连理工大学材料系 大连 116024)

**摘 要** 综述了国内外制备颗粒增强金属基复合材料的各种原位合成方法、工艺原理,并基于原位合成技术实现产业化的关键是优化工艺、降低成本的分析,对各种工艺的特点进行了探讨,在此基础上介绍了一种原位合成新工艺——反应稀释法。

**关键词** 金属基复合材料,原位合成,颗粒增强

## Review and Prospect for Fabricating Techniques of Particle Reinforced Metal Matrix In-situ Composites

Wang Tao Lu Yuxiang Zhu Meili Zhang Junshan

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology Dalian 116024)

**Abstract** According to the understanding that the greatest need of materials is reliability and economical feasibility, a wide variety of in-situ synthesizing methods of particle reinforced metal-matrix composites (MMC<sub>p</sub>) are reviewed. Basing on the previous, a novel technique in-situ MMC<sub>p</sub>, the reactive diluting process, is promoted.

**Key words** Metal matrix composites, In-situ fabricating techniques, Particle reinforced

### 1 引言

颗粒增强金属基复合材料(简称 MMC<sub>p</sub>) 由于具有制造成本相对较低、材料各向同性、可二次加工等优点,其开发和研制日益成为材料科学与工程领域中极为活跃的研究热点<sup>[1,2]</sup>。但因为制备技术的原因,MMC<sub>p</sub> 的应用受到很大限制。其中急待解决的问题有两点,即材料性能的可靠性和其成本的经济性<sup>[3]</sup>。

MMC<sub>p</sub> 可以按照增强颗粒的来源,分为非原位(Ex-situ)和原位(In-situ)颗粒增强金属基复合材料两种,与此相应 MMC<sub>p</sub> 的制备技术可分为非原位合成技术(Ex-situ Synthesis)和原位合成技术(In-situ Synthesis)两类<sup>[4]</sup>。所谓非原位合成技术是指把增强体以一定的方法外加加入基体中形成复合材料的方法,主要有以铸造法为代表的液态复合工艺和以粉

末冶金法为代表的固态复合工艺,以及由这两种传统工艺派生的新工艺。Duralcan USA 公司利用其搅拌铸造法的专利大规模生产铸造铝基复合材料及二次加工产品,使颗粒增强铝基复合材料的价格降低到 5 \$/kg 的水平<sup>[5]</sup>。比较而言,在传统非原位合成法中,搅拌铸造是最具有 MMC<sub>p</sub> 规模化生产能力,但是颗粒/基体界面反应始终是影响搅拌铸造合成 MMC<sub>p</sub> 质量的技术难题。

原位合成法也称为反应自生法,原位合成的 MMC<sub>p</sub> 的增强颗粒是在金属基体内通过各种反应而形成的。总的来说,相对于非原位合成工艺,原位合成有许多独到之处:由于颗粒更细小,因而具有更高的强度和疲劳、蠕变抗力;可获得清洁的颗粒/基体界面,具有更高的界面强度;增强颗粒是热力学稳定的,可铸、焊、时效;而且颗粒中不存在反应层,所以

收稿日期:1999-01-07

汪涛,1971 年生,博士研究生,主要从事金属基复合材料的研究工作

具有较高的界面强度、抗蚀性和长期稳定性。正是因为原位合成法有望解决常规非原位合成的复合材料中颗粒/基体界面问题,因而发展很快。原位合成也有诸多不足:增强颗粒只限于特定基体中的热力学稳定的粒子;颗粒大小、形状受形核、长大过程的动力学控制,而且工艺性差,制备成本较现有工艺高,不适于规模化生产<sup>[4]</sup>。显然,原位合成技术实现产业化的关键是优化工艺、降低生产成本。

## 2 原位合成方法

按照原位合成的反应原料物态的不同,可以很直观地将已有原位合成法分为气-液、液-液、液-固、固-固四大类。

### 2.1 气-液反应

气-液反应法是指向合金熔液中注入反应气体,通过反应气氛与熔液中的合金元素发生原位反应,生成增强相颗粒的原位合成方法,主要有以下几种工艺。

VLS法(Vapor-liquid-solid Reactions Synthesis)是Koczak<sup>[6~9]</sup>申请的美国专利,其工艺是将含[C]或[N]的气体(通常为 $\text{CH}_4$ 和 $\text{N}_2$ )注入熔融合金液中,与合金元素反应生成细小的碳化物、氮化物陶瓷颗粒,冷却后便可获得碳化物、氮化物陶瓷 $\text{MMC}_p$ 。该工艺有其局限性:反应中常会出现诸如 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 和 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 等有害脆性相;增强相种类、体积分数受限制(一般小于15%),且易偏聚;过量注入的气体或分解产生的不参与反应的气体都会导致气孔产生,需二次加工。

80年代中期,Lanxide公司利用气液反应的原理开发出直接氧化法(Directed Metal Oxidation)制备金属/陶瓷复合材料的新工艺,并注册为 $\text{DIMOX}^R$ 工艺。其工艺过程是将含有Ti、Zr元素的高温( $>900$ )Al合金液直接暴露在氧化气氛中,通过氧化析出 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等陶瓷增强相。在Al基体中添加微量的Mg、Si元素,既可以通过氧化形成结构松散的镁尖晶石相 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 而引发反应,同时又利用毛细管作用使Al液沿氧化膜孔隙向上移动,使氧化反应得以顺利进行。采用该方法制备 $\text{MMC}_p$ 时,通常使用铝及其合金作为基体,空气作为氧化性气氛,必须加入Mg、Si等元素以促使其反应,其增强颗粒的浓度、形态以及分布均匀性难以控制<sup>[7,10]</sup>。

Lanxide公司<sup>[7]</sup>又利用毛细现象与气液反应原

理开发出无压浸渗法(Pressureless Infiltration),并注册为 $\text{PRIMEX}^R$ 。 $\text{PRIMEX}^R$ 与 $\text{DIMOX}^R$ 的不同之处在于使用气氛为非氧化性气氛,即用含Mg的Al合金液在 $\text{N}_2$ 气氛下,无压浸渗陶瓷预制块制备 $\text{MMC}_s$ 的。在制备过程中,液态金属在毛细现象作用下向多孔陶瓷预制块内浸渗,同时与 $\text{N}_2$ 气氛反应生成细小的AlN陶瓷颗粒。Lee等人<sup>[11]</sup>的研究结果表明,用 $\text{PRIMEX}^R$ 法制备 $\text{MMC}_s$ 时,Al合金液与构成预制块的SiC陶瓷粒子间存在界面反应。

### 2.2 液-液反应

80年代,美国Sutek公司<sup>[12]</sup>申请了合金混合工艺(Mixalloy process)的美国专利。工艺概况如下:两股或多股高速熔融金属流在混和反应室中交汇,反应析出稳定的第二相颗粒,含颗粒的混合熔体可浇铸或雾化、拉丝。Lee等人<sup>[13]</sup>将一股含Ti的铜液和另一股含B的铜液,用上述工艺制备出具有良好热稳定性和导电性的 $\text{TiB}_2/\text{Cu}$ 原位复合材料。Liu等人<sup>[14]</sup>利用Fe-Ti和Fe-C合金液间的反应,制备出了 $\text{TiC}_p/\text{Fe}$ 复合材料。

### 2.3 液-固反应

液-固反应是指向熔融基体合金熔液中加入增强相形成元素的固体物质,通过液态扩散而原位反应析出增强颗粒的原位合成工艺。

LSM法(也称Mixed-salt Reaction混盐反应法)由英国LSM公司在其已有的铝合金晶粒细化技术基础上开发出来的一种铝基复合材料的制备方法。具体工艺是,将 $\text{KBF}_4$ 和 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ 的混和物投入Al液中,混合盐在高温分解出[Ti]和[B],它们反应原位生成 $\text{TiB}_2$ ,去除浮于液面的反应副产物后,可将含 $\text{TiB}_2$ 的Al液浇铸成铝锭。该工艺有个非常严重的缺陷,即由于混盐反应的副产物附着在 $\text{TiB}_2$ 颗粒表面,致使其颗粒/基体界面不清洁,复合材料性能降低<sup>[7,15]</sup>。

接触反应法是王自东等人<sup>[16,17]</sup>开发的一种制备 $\text{MMC}_s$ 的新工艺,并申请了中国专利。其工艺步骤主要是取Al、Ti、C粉末按比例混匀压成预制块,用钟罩将预制坯压入Al-Si合金液中,Ti和C直接原位反应生成TiC颗粒,再采用机械搅拌,使颗粒分布均匀,然后将合金液浇铸得到 $\text{TiC}_p/\text{Al}$ 复合材料。刘金水等人<sup>[18]</sup>研究发现,接触反应法由于反应温度较低( $<900$ ),会不可避免地生成一些非热力学稳

定的中间产物(如  $Al_3Ti$ 、 $Al_4C_3$  等)。

小桥真等人<sup>[19]</sup>用氧化物还原法,制备金属氧化物 MMC<sub>p</sub>。该工艺是利用自由能高于  $Al_2O_3$  的氧化物(如  $CuO$ 、 $ZnO$ 、 $SnO$ 、 $Cr_2O_3$  和  $SiO_2$  等)加入 Al - Mg 合金中,温度升到 1 000 ,使 Al 还原成氧化物,生成  $Al_2O_3$  颗粒。其中  $CuO - Al$  反应最为激烈,而  $Cr_2O_3 - Al$  的反应困难。利用该方法可制取  $Al_2O_3$  的 MMC<sub>p</sub>,而且成本很低,但材料中组织不均匀,可制备材料种类有限。

## 2.4 固-固反应

固-固反应是以固体原料(多为粉末)原位合成复合材料的,较常见的有燃烧合成和 XD 法等。

燃烧合成是利用燃烧反应放热,原位合成 MMC<sub>p</sub> 的一种低成本快速制备工艺,燃烧合成有两种:自蔓燃高温合成模式和热爆合成模式。两种反应模式均是利用物质间自身化学反应所释放的反应热,在极短的时间内合成所需的化合物,其差别仅在于所用工艺的不同<sup>[20]</sup>。

自蔓燃高温合成法(简称 SHS)是前苏联科学家 Merzhanov 等人发明的,是苏联解体后,美国从俄罗斯最优先引进的两项技术之一。这种工艺适合制备生成焓高的化合物<sup>[21]</sup>,即将能强烈放热反应生成增强相的粉末原料和基体粉末混匀压成坯,在坯一端高能点火,由于熔融金属覆盖未熔粉末,使反应界面显著增大并且放出极高的热量,反应便自发地向另一端蔓延燃烧,直至反应全部完成,同时增强相形成元素在熔融金属中扩散原位反应析出增强相颗粒<sup>[22]</sup>。SHS 法最初用来制备细微陶瓷颗粒,80 年代末开始被应用于陶瓷 MMC<sub>p</sub> 的制备<sup>[7]</sup>。

热爆反应或称反应烧结,与 SHS 法相比较,前者是利用高能点火,引燃粉末坯体一端局部,使反应自发向另一端蔓延;而后者是将粉末坯放在加热炉中加热至一定温度,使燃烧反应在整个坯体中同时爆发,称为“热爆”<sup>[20]</sup>。热爆反应较适合于生成焓低的弱放热反应体系。由于大多数金属间化合物的生成焓较低,属弱放热反应类型,因此大多数金属间化合物及其复合材料的合成均采用该方法<sup>[21]</sup>。

根据燃烧波的传播方式,可将燃烧反应分为自蔓燃和热爆两种方式。而自蔓燃根据燃烧波的稳定性又可分为稳态和非稳态两种方式。Munir 等人<sup>[23]</sup>通过对燃烧方式的研究,建立了 SHS 图(如图 1 所

示),并从理论上给出了图中各个区域的边界。SHS 图可以为实际生产工艺的制定提供理论指导,如生产磨料时,为了获得大尺寸颗粒,工艺参数就应选择在 SHS 图中热爆与稳态 SHS 交界处靠 SHS 一侧的高温区域;生产烧结用粉末时,在保证转化率的前提下,为了获得尺寸细小的颗粒,应选择稳态 SHS 和非稳态 SHS 交界处的非稳态 SHS 的低温区域<sup>[24]</sup>。

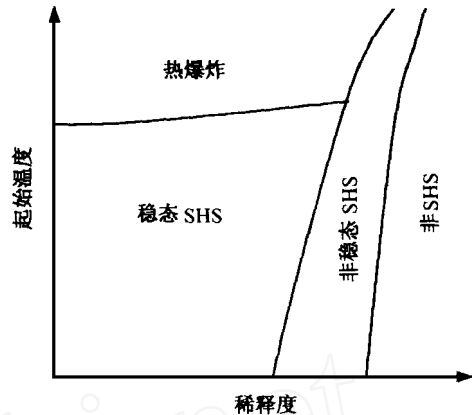


图 1 SHS 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SHS

放热弥散法(简称 XD<sup>TM</sup>)是在燃烧合成法的基础上,发展起来的一种制备 MMC<sub>p</sub> 的新工艺,是美国 Martin Marietta 公司于 1983 年开发的,并申请了美国专利<sup>[25]</sup>。XD<sup>TM</sup>法的原理是将含增强相形成元素的混合粉末和基体粉末混匀、压坯、除气后,加热至基体熔点温度以上,增强相形成元素在基体熔液中扩散,原位反应析出增强相颗粒。鲁玉祥等人<sup>[26]</sup>认为 XD 合成是无数个点火源引燃的,许多局部自蔓燃(SHS)过程产生的燃烧波的迭加过程,各处的燃烧波各自迅速蔓延整个粉坯,在短时间内急剧放出大量的热,足以引发陶瓷增强相(如  $TiC$ 、 $TiB_2$  等)的合成反应,形成十分细小弥散的陶瓷颗粒。

虽然燃烧合成法和 XD<sup>TM</sup>法所采用的原料均为固态粉末,但就其反应机理而言,却是以基体熔液为介质的增强相形成元素的液态扩散、原位反应以及颗粒的形核长大过程,增强颗粒的形貌、大小都是由原位反应动力学控制的<sup>[4,7]</sup>。SHS 和 XD<sup>TM</sup>法不仅能原位合成颗粒与基体界面干净、亚微米级、高体积分数、热力学稳定的陶瓷颗粒,而且反应省时、节能、设备简单、生产成本较低。它们的不足之处在于高温反应时,毛坯内部产生许多气孔,需要二次加工(如

热压、热等静压、重熔铸造等)。

### 3 非平衡态工艺在原位合成中的应用

在原位合成中应用的非平衡态制造技术主要有机械合金化(MA)和喷射沉积成型技术。

#### 3.1 机械合金化中的原位反应

最近的研究结果表明,用 MA 法可以实现在室温下由于动力学原因难以进行的固态反应<sup>[27]</sup>。对于有固相反应的合金系,在高能球磨过程中粉末颗粒在钢球冲击碾压下产生强烈塑性变形,缺陷密度急剧增加,颗粒和亚结构不断细化,原子扩散激活能和扩散自由程急剧下降,完全能依靠固态扩散而发生原位合成金属间化合物或陶瓷粒子的反应,从而制备出较一般原位合成工艺更为细小弥散的金属间化合物或陶瓷增强颗粒,再将制得的 MMC<sub>p</sub> 粉经热等静压或热压便可成形。机械合金化工艺在原位合成领域的应用,被命名为反应机械合金化(Reaction Mechanical Alloying 简称 RMA)<sup>[28]</sup>。

##### 3.1.1 RMA 的固—固原位反应

Schaffer 等<sup>[27]</sup>在室温下球磨元素 X(X 为 Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Fe, Ni)与 CuO 粉末的混合物,发现由 MA 可实现室温下的固态单质—氧化物置换反应,反应机制如下:在 MA 的初期,通过高能球磨导致的重复冷焊与断裂作用形成了众多的单质—被置换氧化物间的细微反应偶,增大了反应面积。同时,在高能球磨过程中粉末颗粒在钢球冲击碾压下产生强烈塑性变形,缺陷密度迅速增加,颗粒和亚结构不断细化,原子扩散激活能和扩散自由程急剧下降,在室温下可以显著地进行原子和/或离子的扩散。由于单质与 CuO 之间的置换反应是强放热反应,一旦反应开始,便可将反应区的温度提高到某一点火温度以上而引发可以自维持的燃烧合成反应,反应可在燃烧的瞬间完成。Ye 等人<sup>[29]</sup>对 Al-Ti-C 燃烧反应体系的 RMA 工艺进行了研究,并用该工艺制备出 TiC/Al 的 MMC<sub>p</sub> 粉末。

##### 3.1.2 RMA 的固—液原位反应<sup>[30]</sup>

金属氢化物一般是由气体带电法生成的。Tokumisu 将金属元素粉与 C、H 化合物(如酒精、煤油等)混合球磨,发现生成了 TiH<sub>2</sub>、NbH、TaH 等金属氢化物。

##### 3.1.3 RMA 的固—气原位反应<sup>[30]</sup>

Calka 等人将金属元素粉末在 N<sub>2</sub> 气氛下球磨,宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

发现 Ti、V、Zr、W、Hf、Ta、Mo 等金属元素粉末可与 N<sub>2</sub> 原位反应形成金属氮化物。这种金属氮化物可采用烧结成块。如球磨的同时加入碳,还可以形成多种金属碳氮化物。

RMA 工艺制备的原位合成颗粒可达纳米级,而且组织均匀、高温稳定性好,设备造价及维护费用较低,所以,虽有粉末原料成本较高,需要二次加工多缺点,仍具有很高的研究和应用价值。

#### 3.2 喷射成型中的原位反应<sup>[7,31]</sup>

反应喷射成型法(简称 RSF)是喷射成型技术和原位反应复合技术相结合的产物。在喷射过程中金属液流被雾化成很小的液滴,它们具有很大的体表面积,同时具有一定的高温,这就为喷射过程中的化学反应提供了动力学条件。借助于液滴飞行过程中与雾化气氛间的反应或在基体沉积凝固过程中与外加反应剂粒子之间的化学反应而生成尺寸细小、分布均匀的陶瓷颗粒或金属间化合物颗粒增强相。

##### 3.2.1 RSF 的液—液原位反应

将含有增强相形成元素的合金液在雾化时共喷射冲撞混合,从而引发液—液原位反应。用 Cu-Ti 合金液和 Cu-B 合金液雾化共喷,便可以获得 TiB<sub>2</sub>/Cu 的 MMC<sub>p</sub> 沉积坯。

##### 3.2.2 RSF 的气—液原位反应

Zeng 等人利用 Ni-Al-B-Y 熔液在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气体中反应,雾化沉积制备了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒弥散分布的 Ni<sub>3</sub>Al 基复合材料。Lawley 等人<sup>[32]</sup>利用 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的混合反应气氛,雾化 Fe-2%(质量分数)Al 合金,获得了分布着细小弥散的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原位颗粒的沉积坯。

##### 3.2.3 RSF 的固—液原位反应

Lawley 等人<sup>[32]</sup>在雾化 Fe-Ti 合金时,注入 Fe-C 合金粒子,通过 Ti 和 C 之间的反应,得到含粒度小于 0.5 μm 的 TiC 和 Fe<sub>2</sub>Ti 增强相颗粒的沉积坯。

原则上,通过选择合金成分和反应气氛,可以制备包含各种碳化物、氮化物、氧化物的复合材料,不会产生颗粒偏析,还可以制备近终形零件,以减少昂贵的制备和机械加工费用。即便如此,该技术成本仍较高、工艺较复杂、尚处于实验室研究阶段。

除了上述方法以外,还有利用上述反应原理,结合高能束技术来引发、加强原位反应的例子<sup>[33,34]</sup>,在此不再赘述了。

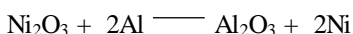
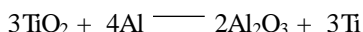
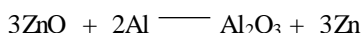
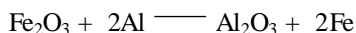
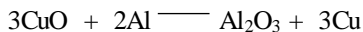
## 4 原位合成工艺回顾

### 4.1 原位反应的反应类型

从化学反应的角度来看,原位合成所涉及的反应有如下三大类。

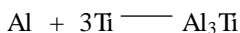
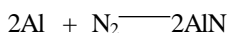
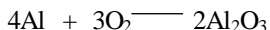
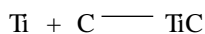
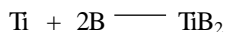
#### (1) 氧化—还原反应

##### 典型反应



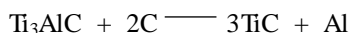
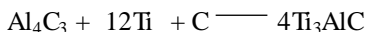
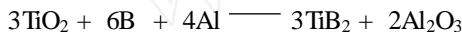
#### (2) 化合反应

##### 典型反应



#### (3) 混合型反应

##### 典型反应



以上列举的化学方程式都是原位合成 MMC<sub>P</sub> 时可能遇到的,既有生成中间过度相(如 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>AlC、Al<sub>3</sub>Ti 等)的中间反应式,又有制备碳化物、氮化物、氧化物等增强相的化学反应式。

### 4.2 原位反应的反应机制

任何化学反应都需要一定的热力学和动力学条件。从热力学来看,研究者设计的各个原位反应体系的增强相生成自由能均大大低于其中间过度相的,但往往由于原位反应工艺或工艺参数的原因,没有满足动力学条件,从而未能获得预期的反应产物。

通过对反应动力学的研究,发现固态反应时,由于颗粒间的有限接触和固态扩散激活能过高的原因,限制了反应物之间的物质交换,使得原位反应难以进行。故无论是气—液、液—液、液—固或固—固原位反应类型,为了使原位反应得以进行,一般在反

应物中都有液相存在,熔化的液相充当传热、传质的载体,使增强相形成元素之间进行原位反应合成增强相;或者在毛细作用下铺展到高熔点颗粒上,通过液态扩散引发预反应放出大量的热,以克服动力学障碍合成所需增强相颗粒。所以固—固原位反应燃烧波中出现的液相,在其反应过程中起着决定性的作用。

但液相的出现并非原位合成得以进行的必要条件,采用 RMA 工艺即可实现低温固态原位反应合成 MMC<sub>P</sub>。这是由于粉末颗粒在钢球冲击碾压下产生强烈塑性变形,缺陷密度急剧增加,颗粒和亚结构不断细化,原子扩散激活能和扩散自由程急剧下降,依靠固态扩散便能发生原位合成金属间化合物或陶瓷粒子的反应。

以较常见的 Al - Ti - C 原位合成体系为例,该体系可以通过多种原位工艺合成 TiC<sub>P</sub>/Al 的 MMC<sub>P</sub>,如:气—液反应中的 VLS 法、液—固反应中的接触反应法、固—固反应中的热爆或 XD 法以及反应机械合金化等。由 Al - Ti - C 三元相图<sup>[35]</sup>可知,Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ti<sub>x</sub>AlC、Al<sub>3</sub>Ti 等中间过度相都可能产生,而以上三种脆性相的出现会大大恶化复合材料的性能。Mohanty 等人<sup>[36]</sup>研究发现,在低于 1 000 °C 时石墨粉会不可避免地与 Al - Ti 熔液反应生成 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ti<sub>x</sub>AlC 相;而金属间化合物 Al<sub>3</sub>Ti 的熔点为 1 350 °C<sup>[37]</sup>。故采用气—液反应中的 VLS 法<sup>[9]</sup>、液—固反应中的接触反应法<sup>[18]</sup>时,即使提高铝熔液温度,也会出现 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ti<sub>x</sub>AlC、Al<sub>3</sub>Ti 等脆性相。而采用固—固反应中的热爆或 XD 法时情况则有所不同,在 Al - Ti - C 体系升温过程中,约 650 °C 时 Al 开始熔融,在 Ti 粉表面铺展,使 Ti - Al 间的化合反应迅速进行,放出大量的热,使粉末压坯内局域温度急剧上升。在 Al 熔点附近发生的 Ti - Al 反应,其最大绝热温度约为 1 682 ~ 1 698 °C<sup>[38]</sup>,该温度足以引发形成 TiC 的反应,放出大量的热,促使 Ti - Al 中间过度相完全分解,其最终产物只有亚微米级的 TiC 颗粒和 Al 基体两相存在<sup>[39,40]</sup>。

### 4.3 原位反应的生产应用

原位合成法在生产中应用最成功、工艺最成熟的是 SHS 法和 XD<sup>TM</sup>法,前苏联 1990 年的 SHS 制品总产量高达 1 500 t,美国 Martin Marietta 公司已采用宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

XD<sup>TM</sup>法生产出了含硼化物、碳化物、氮化物、硅化物的 MMC<sub>p</sub><sup>[7]</sup>。

## 5 展望

比较诸多 MMC<sub>p</sub> 制备方法发现,只有搅拌铸造法能实现产业化和生产形状复杂的零件,但为获得高质量的复合材料,尚需解决非原位合成固有的界面问题。而原位合成的颗粒与基体界面结合良好,但工艺性较差、制备成本较高,不适于规模化生产。若把搅拌铸造法和原位合成法结合起来,便可同时兼顾材料的可靠性和经济性。

鲁玉祥等<sup>[41]</sup>曾做了 XD 法 + 复合铸造稀释制备 NiAl 合金基复合材料的研究工作。具体步骤是先用 Ni、Al、Ti、C 元素粉末经 XD 法制成 35 % (体积分数) 的 TiC<sub>p</sub>/NiAl 原位中间复合材料,其中 TiC 颗粒尺寸分布在 0.2 μm ~ 5 μm 之间,平均为 3 μm,颗粒与基体相容性较好,并且由于反应燃烧波前面温度可达 1 640 °C,因而没有低温反应中常有的热力学不稳定的中间产物。然后再将中间复合材料和 Ni、Al、Fe 块一起熔解稀释成 20 % (体积分数) TiC<sub>p</sub>/NiAl (Fe) 原位复合材料熔液。最后在 1 450 °C 下进行半固态复合铸造,获得了颗粒分布均匀、力学性能良好的 20 % (体积分数) TiC<sub>p</sub>/NiAl (Fe) 原位复合材料。同样,也可以将这种反应稀释工艺推广到 MMC<sub>p</sub> 中,即用原位合成的含高体积分数、热力学稳定的陶瓷颗粒的 MMC<sub>p</sub> 作为中间复合材料,再加入基体合金块重熔稀释,配成含所需体积分数原位增强相的 MMC<sub>p</sub> 熔液,最后采用铸造工艺成型。如此便既可以解决 MMC<sub>p</sub> 的颗粒/基体相容性问题,又可大大减少粉末原料的用量,还能浇铸形状复杂零件,从而大幅降低生产成本。由此可见,反应稀释法有望同时满足性能和成本的要求,便于实现 MMC<sub>p</sub> 的产业化。

在该工艺中,原位合成和铸造成型分别是两个独立的工序,通过中间复合材料的重熔稀释工序相联系。反应稀释法是一种很有前途的制备 MMC<sub>p</sub> 的新工艺,但是该工艺开发时间较短,许多内容还须进行深入系统地研究。作者相信,随着反应稀释工艺的不断成熟,在不远的将来,原位复合材料的大规模产业化将成为可能。

## 参考文献

1 Liu H et al. An overview on ceramic particles reinforced aluminum composites. 材料研究学报, 1995 增; 9(12): 561  
宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

2 Srivatsan T S et al. Processing techniques for particulate-reinforced metal aluminum matrix composites. J. Mater. Sci., 1991; 26: 2 965  
3 Scala E Pete. A brief history of composites in the U. S. — the dream and the success. JOM, 1996; 48 (2): 45  
4 Aikin Jr. R M. The mechanical properties of in situ composites. JOM, 1997; 49(8): 35  
5 黄泽文. 金属基复合材料的大规模生产和商品化发展. 材料导报, 1996; 10(增): 18  
6 Lloyd D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites. Int. Mater. Rev., 1994; 39(1): 1  
7 Koczak M J, Premkumar M K. Emerging technology for the in situ production of MMCs. JOM, 1993; 45 (1): 44  
8 Koczak M J, Kumar K S. U. S. Patent 4 808 372  
9 Khatri S, Koczak M J. Formation of TiC in situ processed composites via solid-gas, solid-liquid and liquid-gas reaction in molten Al-Ti. Mater. Sci. and Eng., 1993; 162A: 153  
10 Khatri S et al. Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al - Si composites fabricated by directed oxidation of aluminum alloys. Cer. Eng. Sci. Proc., 1992; 13: 485  
11 Lee KonBae et al. Interfacial reaction in SiC<sub>p</sub>/Al composite fabricated by pressureless infiltration. Scripta. Materialia, 1997; 36(8): 847  
12 Gessen BC U S. Patent 4 540 546 1985  
13 Lee A K et al. Multicomponent ultrafine microstructures. Pittsburgh, PA: MRS, 1989: 87  
14 Liu Z, Fredriksson H. On the reaction between Fe - Ti and Fe - Ti liquids under microgravity. Metal. Mater. Trans., 1996; 27: A407  
15 Davies P, Kellie J L F, Wood J V. UK Patent 2 257 985A, 1992  
16 王自东, 李春玉, 李庆春等. 中国专利, 申请号 93 104 841.1  
17 王自东. 接触反应法制造 2024/TiC 颗粒增强 Al 基复合材料的研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1992  
18 刘金水, 肖汉宁等. 原位 TiC 颗粒增强 Al - Cu 复合材料的组织及性能. 中国有色金属学报, 1998; 8(2): 259  
19 小桥真, 长隆郎. 熔融铝自身氧化制取粒子分散强化复合材料. 轻金属, 1992; 42(3): 138  
20 Lebrat J P et al. Combustion synthesis of Ni<sub>3</sub>Al - matrix composites. Metallurgical Transactions, 1992; 23A(1): 69  
21 Munir Z A et al. Self-propagation exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. Mater. Sci. Rep., 1989; 3(7): 277  
22 佐多延博. 自蔓延合成技术 SHS 工艺及其在材料

23 Munir Z A et al. Inter. J. SHS, 1992;1(3) : 235  
24 Lee Wei-chang et al. Inter. J. SHS, 1992;1(2) : 211  
25 Martin Marietta Corp. U S Patent 4 915 908,1990  
26 鲁玉祥,杨德庄,陶春虎等. XD 合成 NiAl 及其复合材料的反应机制. 航空学报, 1997;(6) :747  
27 Schaffer G B , McCormick P G. Mechanical alloying. Mater. Forum, 1992; 16(2) : 91  
28 Arzt E , Schults L eds. New mechanical alloying techniques. Calw Hirasu(FRG) , 1989  
29 Ye L L , Liu Z G et al. Thermochemistry of combustion reaction in Al - Ti - C system during mechanical alloying. J. Mater. Res. , 1997; 12(3) : 616  
30 沈同德,全明秀,王景唐. 机械合金化合成的新材料(二). 材料科学与工程,1993;11(3) :17  
31 严红革,陈振华,黄培云. 反应合成原位复合材料制备技术展望. 材料科学与工程,1997;15(1) :6  
32 Lawley A , Apelian. In:Proc. 2nd Int. Conf. On Spray Forming, Swansea, U. K. , 1993: 267  
33 Smith R W et al. Thermal plasma materials processing applications and opportunities. J. Plasma Chem. , 1989; 9(1) :

34 Smith R W et al. The structure and properties of thermally sprayed TiC particulate reinforced prealloyed powders. In: The 12th International Thermal Spray Conference, London: 1989  
35 Jarfors A et al. On the thermodynamics and kinetics of carbides in the aluminum-rich corner of Al - Ti - C phase diagram. Mater. Sci. And Eng. ,1991; A135:119  
36 Mohanty P S et al. Grain refinement of aluminum by TiC. Scripta Metallurgica et Materialia , 1994; 31(2) : 179  
37 Skinner D J et al . Elastic modulus versus melting temperature in aluminum based Intermetallics. Scripta Metall. , 1988; 22:1 783  
38 Choi Y, Rhee S W . Effect of aluminum addition on the combustion reaction of titanium and carbon to form TiC. J. Mater. Sci. , 1993; 28: 6 669  
39 孙晓东,梅炳初,袁润章,廖国胜. Ti - C - Al 体系热爆合成过程. 金属学报,1998;32(10) :1 102  
40 姜文辉,Badini C. XD 法合成 TiC/Al 复合材料的机制. 复合材料学报,1998;15(1) :52  
41 鲁玉祥. NiAl(Fe)基复合材料的反应铸造原位合成及力学性能. 哈尔滨工业大学博士学位论文,1997

(上接第 11 页)

6 闫联生等. 高温处理对碳纤维及其复合材料性能的影响. 宇航材料工艺,1998;13(1) :18  
7 Bender et al. Effects of thermochemical treatments on the strength and microstructure of SiC fiber. J. Mater. Sci. ,1991;26: 970  
8 闫联生等. 制备工艺对碳纤维增强碳化硅基复合材料性能的影响. 新型炭材料,1998;13(3) :7  
9 Kerans R T et al. The role of fiber-matrix interface in ceramics matrix composites. J. Am. Cer. Soc. Bull. ,1989;68(2) :429  
10 王兴业等. 碳纤维三维编织陶瓷基复合材料的材料设计与成型工艺研究. 见:第九届全国复合材料学术会议论文集,北京,世界图书出版社,1996:397  
11 Singh R N et al. Effect of BN coating on fiber-matrix interactions. Adv. Ceram. Mater. ,1988; 3(3) : 235  
12 Cholet V et al. CVD of BN interphase in ceramic fiber preforms: discussion of some aspects of the fundamentals of the ICVI process. J. Am. Cer. Soc. , 1993;76(11) :2 846  
13 Rice R W et al. The effect of ceramic fiber coatings on the room temperature mechanical behavior of ceramic-fiber composites. Ceram. Eng. Sci. Proc. , 1984;5:614  
14 Droillard C et al. Fracture toughness of composite with multilayered interphase. J. Am. Cer. Soc. ,1996;79(4) :849

15 Inghels E,Lamon J. Approach to mechanical behavior of SiC/SiC and C/SiC ceramic matrix composites, Part : Experimental Results. J. Mater. Sci. ,1991;26:5 403  
16 徐永东等. CVI法制备碳纤维增韧碳化硅复合材料性能. 硅酸盐学报,1996;24(5) :485  
17 闫联生等. ICVI工艺对混合工艺制备 C/SiC 复合材料性能的影响. 见:第十届全国复合材料学术会议论文集,上海,湖南科学技术出版社,1998:376  
18 王晓军等. 聚碳硅烷化学转化法制备 C/SiC 复合材料. 玻璃钢/ 复合材料,1989;(6) :1  
19 王涛等. 压力对先驱体转化法制备 C/SiC 性能影响. 见:第十届全国复合材料学术会议论文集,上海,湖南科学技术出版社,1998:372  
20 Lamouroux F et al. Structure/oxidation behavior relation in 2D C(T-300)/PyC/SiC(CVI) composites. Carbon , 1993; 31(8) :1 273  
21 Kodama H et al. Silicon carbide monofilament reinforced silicon nitride or silicon carbide matrix composites. J. Am. Cer. Soc. ,1989;72(4) :551  
22 Hongyu Wang ,Rajn Singh. Effects of postdeposition treatments on the mechanical properties of a CVD SiC. J. Am. Cer. Soc. , 1995;78(9) :2 437