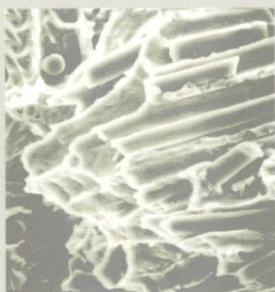
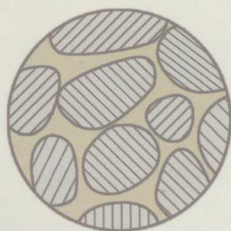


复合材料固-液成形 理论与工艺

赵祖德 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

复合材料固-液成形 理论与工艺

赵祖德 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2008

内 容 简 介

本书系统论述了复合材料固-液成形基础理论和工艺方法。基础理论部分重点阐述了复合材料在固-液成形过程中的物理、化学和力学本质以及复合材料固-液加工理论；工艺方法部分详细介绍了金属基复合材料固-液模锻、金属基复合材料固-液挤压、金属基复合材料半固态成形以及延性颗粒增韧陶瓷基复合材料伪半固态成形等。

本书可供从事复合材料的研究人员和工程技术人员阅读，也可供大专院校的有关师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

复合材料固-液成形理论与工艺/赵祖德编著. —北京：
冶金工业出版社，2008.3

ISBN 978-7-5024-4568-3

I. 复… II. 赵… III. 复合材料—固体—液体混合物
—成型 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 074900 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张登科 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 卿文春 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4568-3

北京鑫正大印刷有限公司印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2008 年 3 月第 1 版，2008 年 3 月第 1 次印刷

148mm×210mm；11.625 印张；343 千字；360 页；1-3000 册

35.00 元

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100711) 电话：(010)65289081

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前 言

复合材料的出现，填补了自然界现存材料的诸多不足。自然界的单一材料，经过组合加工，可设计成多元、多相的复合材料，使其满足特种使用条件下所要求的物理和力学性能。金属基复合材料，以美国 1959 年采用钨丝增强铜合金为标志而出现。从轻质高强的原则出发，在周期表上寻找符合条件元素，不论单质还是它们彼此能组成的化合物，几乎都试探过。

金属基复合材料分为连续纤维增强和非连续纤维增强两种类型。连续纤维增强，与其说是强化基体，倒不如说是利用纤维本身强度。它是利用基体将线与线连接、组合起来使用的一种方法。对基体，只要求它与纤维润湿性好，剪切强度高，能耐使用温度就可以了。迄今为止，基体金属有铝及铝合金、镁合金、钛及钛合金、铜、铅、钢和高温合金。长纤维有玻璃纤维、碳和石墨纤维等。金属基连续纤维复合材料研究已有半个世纪了，但由于制造工艺复杂，纤维价格昂贵，至今仍未作为结构材料而被广泛使用，而金属基不连续纤维却应运而生，获得快速发展。

金属基不连续纤维，包括短纤维、晶须和颗粒，在某些性能方面不如连续纤维，但它除了具有高强度和高模量外，还有许多优点性能：如耐磨、绝热、减振、轻质、导电、导热、隔声和导磁，材料成本低，这是人们转向关注它的原因。

大多数不连续纤维与金属基体不润湿、不互溶、不形成合金，极难加入基体，并均匀保留其中。因此，不连续纤维复合材料的制备，首先要解决增强体与基体的润湿性问题。最初采用给粒子

镀层的方法，但增加了成本，不可取。为此，广大材料加工者经过多年探索，推出了多项各具特色的不连续纤维增强金属基复合材料的制备方法，其中固-液加工技术备受人们关注。这种方法可改善固-液界面的润湿性，特别是基体经受塑性变形后，其与增强体结合更紧密，可大幅度提高力学性能。为此，作者在液态模锻基础上，研究了复合材料管、型材及其各种机械零部件的成形加工理论与工艺。

复合材料制备与成形应该是两个不同的阶段。本书所涉及的方法，有的将制备与成形阶段分开，例如搅融混合和内生成等；有的表现为制备与成形一体化。制备与成形一体化对简化工艺、节省能源是有积极意义的。

本书分6章，第1章复合材料总论，第2章复合材料固-液加工原理，第3章金属基复合材料固-液模锻工艺，第4章金属基复合材料固-液挤压，第5章金属基复合材料半固态成形，第6章延性颗粒增韧陶瓷基复合材料伪半固态成形。

本书在编写过程中，始终得到罗守靖教授、陈强博士、康凤和王艳彬工程师的帮助。尤其是在完成本书初稿后，罗守靖教授审阅了全稿，提出了许多宝贵的修改意见，这对本书的定稿起到了重要的作用，对他们的支持与帮助，表示衷心的感谢。另外，需要指出的是，书中参考或引用了一些中外文献资料，在此对这些资料的作者致以诚挚的谢意。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

赵祖德

2007年10月

目 录

1 复合材料总论	1
1.1 复合材料出现背景	1
1.2 复合材料基本特征	1
1.3 复合材料的性能特点	2
1.3.1 复合材料的性能可设计性	2
1.3.2 材料制备与成形同步性	2
1.3.3 优异的力学和物理化学特性	2
1.4 复合材料分类	3
1.5 复合材料组成	4
1.5.1 复合材料基体	4
1.5.2 复合材料的增强体	5
1.5.3 复合效应	5
1.6 金属基复合材料研究进展	8
1.6.1 研究背景	8
1.6.2 金属基复合材料性能	10
1.6.3 我国研究进展	12
1.6.4 金属基复合材料发展趋势	15
1.6.5 金属基复合材料的制备与成形技术	16
参考文献	19
2 复合材料固-液加工理论	20
2.1 复合材料制备理论	20
2.1.1 压力浸渗	20
2.1.2 搅融混合	27
2.1.3 固相混合	42
2.2 复合材料成形理论	44

2.2.1	流变学充填理论	44
2.2.2	高压下凝固理论	58
2.2.3	复合材料固-液塑性成形理论	65
2.2.4	粉末固-液成形烧结理论	79
参考文献		90
3	金属基复合材料固-液模锻工艺	91
3.1	工艺原理及过程	91
3.1.1	工艺原理	91
3.1.2	工艺过程	91
3.2	关键技术	92
3.2.1	预制件制备技术	92
3.2.2	搅融混合技术	101
3.2.3	液态模锻工艺参数及控制	102
3.3	典型复合材料液态模锻件成形与组织性能	106
3.3.1	碳纤维增强铝基复合材料	106
3.3.2	混合增强铝基复合材料	129
3.3.3	颗粒增强铝基复合材料	145
3.4	应用实例	150
3.4.1	压力浸渗固-液模锻复合成形铝活塞	150
3.4.2	搅融复合固-液模锻法制备履带板	155
3.4.3	耐磨圈与负重轮本体固-液复合工艺	157
3.4.4	汽车连杆局部液态模锻成形工艺	159
参考文献		161
4	金属基复合材料固-液挤压	162
4.1	固-液挤压过程建立要素	162
4.1.1	固-液挤压过程的金属流动	162
4.1.2	固-液挤压压力曲线	164
4.1.3	固-液挤压的压下速度	168
4.1.4	固-液挤压变形力	169

4.1.5	管材固-液挤压模具温度场	175
4.1.6	各要素的协调关系	179
4.2	$\text{SiC}_p/2\text{A12}$ 复合材料搅融混合后固-液挤压成形	180
4.2.1	搅融混合过程的实验研究	180
4.2.2	搅融混合后固-液挤压	183
4.3	$\text{SiC}_p/2\text{A12}$ 与 $\text{TiC}_p/2\text{A12}$ 复合材料性能分析	185
4.3.1	复合材料的物理性能	185
4.3.2	复合材料的力学性能	187
	参考文献	194
5	金属基复合材料半固态成形	195
5.1	引言	195
5.2	基本原理	195
5.3	金属基复合材料半固态坯(浆)料制备方法	196
5.3.1	电磁搅拌法	196
5.3.2	原位反应-电磁搅拌法	197
5.3.3	喷射沉积法	197
5.3.4	粉末法	197
5.4	电磁搅拌制备颗粒增强金属基复合材料	198
5.4.1	混合机制	198
5.4.2	$\text{SiC}_p/\text{Fe-Cr-Ni}$ 复合材料半固态制备	200
5.5	碳化物颗粒/ Cu 复合材料半固态制备	205
5.5.1	颗粒强化 Cu 基复合材料的半固态制备方法	205
5.5.2	微观组织	205
5.5.3	材料特性	206
5.6	粉末冶金制备金属基复合材料半固态坯及挤压成形	209
5.6.1	基体合金 2A12 半固态下变形行为	209
5.6.2	2A12 铝合金粉末与 SiC_p 混合及半固态挤压成形	223
5.6.3	混合粉末预制坯的半固态挤压工艺	230
5.6.4	$\text{SiC}_p/2\text{A12}$ 复合材料的组织与性能	234
5.6.5	$\text{SiC}_p/2\text{A12}$ 复合材料半固态下变形力学行为及	

变形机制研究	240
5.7 应用实例	254
5.7.1 SiC _p /2A12 复合材料角框件半固态触变成形	254
5.7.2 SiC _p /2A12 汽车活塞半固态成形	259
参考文献	260
6 延性颗粒增韧陶瓷基复合材料伪半固态成形	263
6.1 陶瓷基复合材料	263
6.1.1 概述	263
6.1.2 颗粒增韧陶瓷基复合材料的补强增韧机制	263
6.1.3 延性颗粒增强陶瓷基复合材料的制造	264
6.1.4 颗粒增强陶瓷基复合材料的性能	267
6.1.5 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态成形	268
6.2 伪半固态触变成形基本过程及特征分析	269
6.2.1 伪半固态触变成形基本工艺过程	269
6.2.2 伪半固态坯料的网络结构与触变性	270
6.2.3 伪半固态坯料界面分析	277
6.2.4 伪半固态与半固态触变模锻工艺对比分析	279
6.3 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态坯料制备及微观网络结构的生成	283
6.3.1 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态触变模锻工艺过程	283
6.3.2 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态坯料的制备	284
6.3.3 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态坯料性能测试	294
6.4 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态等温压缩下力学行为研究	298
6.4.1 等温压缩试验	298
6.4.2 试验结果分析	300
6.4.3 伪半固态等温压缩试样的微观组织	311
6.5 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态触变模锻及强韧化研究	315
6.5.1 试验工装设计及二次加热	315
6.5.2 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料触变模锻工艺参数的选择	318
6.5.3 Al/Al ₂ O ₃ 复合材料触变模锻充型行为分析	319

6.5.4	Al/Al ₂ O ₃ 复合材料杯形件力学性能测试方法	323
6.5.5	Al/Al ₂ O ₃ 复合材料杯形件微观网络结构观察	325
6.5.6	Al/Al ₂ O ₃ 复合材料杯形件力学性能结果及分析	327
6.6	Al/Al ₂ O ₃ 复合材料伪半固态触变模锻杯形件摩擦磨损 实验研究	345
6.6.1	实验方法	345
6.6.2	试验结果及分析	346
6.6.3	磨损表面的观察与分析	353
参考文献.....		357

1 复合材料总论

1.1 复合材料出现背景^[1]

现代科学技术发展对于材料要求日益提高，而所使用的单一材料在一定程度上达到了它本身所具有的结构强度极限，很难适应在恶劣使用环境下对材料的需求。因此，除了向大自然寻找新的高性能材料外，采用人工设计和合成的当代新型工程材料就应运而生了。

复合材料的发展大致可以分为早期复合材料和现代复合材料两个阶段。现代复合材料是材料发展中合成材料时期的产物。学术界开始使用“复合材料”（Composite Materials, CM）一词大约是在 20 世纪 40 年代，当时出现了玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂，开辟了现代复合材料的新纪元。20 世纪 60 年代以后开始陆续开发出多种高性能纤维。20 世纪 80 年代以后，进入高性能复合材料的发展阶段。

目前复合材料的技术特点是用原有的金属材料、无机非金属材料和高分子材料等作为组分，通过一定的工艺方法将它们复合在一起，制成既能保留原有材料组分的特性，又可以克服组分材料的不足，还能显示出某些新性能的材料。

1.2 复合材料基本特征

复合材料应具备以下特征：在自然界中不存在，是用人工方法合成，具有人为的特征；是由各不相同组分构成，内部有明显的边界，即界面；微观上不均匀，宏观上均匀；组分的成分、形状和分布是预先设计好的；其性能是由各组分相的协同，为其中任一组分所不具有的新特性；在复合材料整个体积中，连续相称为基体，非连续相称为增强体，增强相在复合材料中起着增加强度、改善性能的作用^[2,3]。

1.3 复合材料的性能特点

1.3.1 复合材料的性能可设计性

材料设计指基于材料科学和经验，按预定性能要求，确定材料构成及其随后的实现工艺及参数。第一步就是选材，确定增强材料和基体的种类（即确定复合材料体系），并根据复合体系初步确定增强体在复合材料的体积分数（即各组元之间的体积比例）。

1.3.2 材料制备与成形同步性

所谓材料制备与成形同步性，即材料制备与制件终成形一次完成，实现制备与成形一体化。这点在长纤维增强基体的复合材料中表现最为典型。即根据构件（终成形件）形状设计模具，再根据铺层设计来敷设增强材料，最后注入液态基体，使其渗入增强材料的间隙中，使基体材料与增强材料组合、固化后直接获得复合材料构件，无须再加工就可使用。

1.3.3 优异的力学和物理化学特性

1.3.3.1 力学性能

(1) 轻质高强是复合材料最主要的力学性能。例如玻璃纤维增强树脂基复合材料的密度为 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ ，只有普通碳钢的 $1/4 \sim 1/5$ ，比铝合金还要轻 $1/3$ 左右，而抗拉强度超过普通碳钢的水平。

(2) 抗疲劳性好，其机制是界面能阻止裂纹扩展，其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始逐渐扩展到结合面上，破坏前有明显征兆。

(3) 减振性好，其界面具有吸振能力，振动阻尼高。

1.3.3.2 物理化学性能

复合材料能耐化学腐蚀，有很好的绝缘、导电、导热和耐热性。例如：玻璃纤维增强塑料是一种优良的电气绝缘材料；金属基复合材料具有良好的导电和导热性能，可以使局部的高温热源和集中电荷很快扩散消失，有利于解决热气流冲击和雷击问题；碳化硅纤维、氧化铝纤维与陶瓷复合，在空气中能耐 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 高温，要比所有超

高温合金的耐热性高出 100℃ 以上。

1.4 复合材料分类

复合材料依据金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料的不同形态组合,可构成各种不同的复合材料体系。其分类方法有如下几种:

(1) 按使用要求,分结构和功能复合材料。

(2) 按基体材料,分树脂基、金属基和无机非金属基复合材料,如图 1-1 所示。

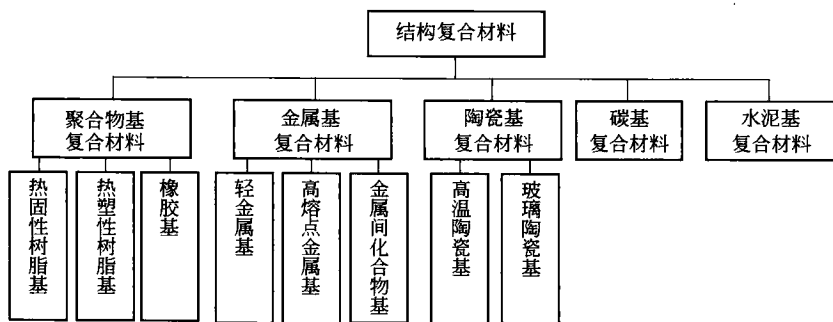


图 1-1 结构复合材料按不同基体分类^[1]

(3) 按增强体的几何形态,分纤维增强复合材料、颗粒增强复合材料、片材增强复合材料和层叠式复合材料,如图 1-2 所示。

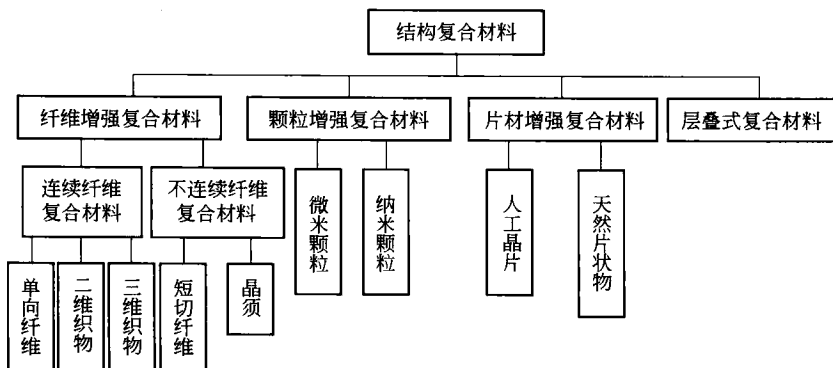


图 1-2 结构复合材料按不同增强体形式分类^[1]

1.5 复合材料组成

1.5.1 复合材料基体

复合材料基体即复合材料整个体积内的连续相。其主要作用是增强体连接成一整体,传递和承受载荷;决定复合材料一些性能,如耐热性、层间剪切性能、耐介质性能;决定制备与成形方法等。

1.5.1.1 聚合物基体

聚合物基体可分为热固性和热塑性两类。传统的聚合物基体是热固性的,其最大优点是具有良好的工艺性。热固性树脂固化前黏度很低,易于常温常压下浸渍纤维,为连续增强树脂基复合材料所青睐。其中不饱和聚酯树脂、酚醛树脂主要用于玻璃增强塑料,而环氧树脂用作耐腐蚀性或先进复合材料基体。热塑性基体的优点在于其高断裂韧性,因熔体或溶液黏度高,纤维浸渍困难,预浸料制备及制品成形需要在高温高压下进行,其应用受到限制。

1.5.1.2 金属基体

金属基体有铝、镁、钛、铜、镍及其合金,不锈钢和金属间化合物。其使用温度大致划分为:铝、镁及其合金在 450°C 以下,钛合金在 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之间,金属间化合物、镍基和铁基耐热合金在 $650 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间。

1.5.1.3 陶瓷基体

陶瓷基复合材料大多以航空发动机为应用背景。它的优势在于耐高温、密度低、比模量高,有较好的抗氧化性和耐磨性。选择耐高温陶瓷基体应使基体具有较高熔点、较低的高温挥发性、良好的抗蠕变性和抗热振性,以及良好的抗氧化性能。常用陶瓷基体性能数据见表1-1。

表 1-1 常用陶瓷基体基本性能

类 型	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点 $/^{\circ}\text{C}$	弹性模量 $/\text{GPa}$	热导率 $/\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	线膨胀系数 $/^{\circ}\text{C}^{-1}$	莫氏硬度
氧化铝	3.99	2053	435	5082	8.8×10^{-6}	9
氧化锆	6.10	2677	238	1067	$(8 \sim 10) \times 10^{-6}$	7
莫来石	3.17	1860	200	3083	5.6×10^{-6}	6~7

续表 1-1

类 型	密度 /g · cm ⁻³	熔点 /℃	弹性模量 /GPa	热导率 /W · m ⁻¹ · K ⁻¹	线膨胀系数 /℃ ⁻¹	莫氏硬度
碳化硅	3.21	2545	420	41.0	5.12×10^{-6}	9
氮化硅	3.19	1900	385	30.0	3.2×10^{-6}	9

1.5.2 复合材料的增强体

增强体在复合材料中是分散相。对于结构复合材料，增强体的主要作用是承载；对于多功能复合材料，增强体的主要作用是耐热、耐磨、耐腐蚀和抗振等其中的一种或多种功能；对于结构陶瓷复合材料，增强体的主要作用是增韧。

增强体材料大致可分为无机增强材料和有机增强材料两大类。

(1) 无机增强材料。如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、晶须、粒子、纳米超微粒子等。

(2) 有机增强材料。如芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维和聚酯纤维等。

1.5.3 复合效应

复合材料的复合效应表现为物理功能复合和力学性能复合，如图 1-3 所示。

1.5.3.1 混合定律

设 y_c 为复合材料物性值， $x_1, x_2, \dots$ 分别为各组分物性值，当它们是 y_c 函数时，则

$$y_c = f(x_1, x_2, \dots) \quad (1-1)$$

若 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ 分别为各组分的体积分数时，则

$$y_c = \varphi_1 x_1 + \varphi_2 x_2 + \dots \quad (1-2)$$

若复合材料粒子或纤维与基体的连接界面是完整的，则有：

$$y_c^n = \varphi_a x_a^n + \varphi_b x_b^n + \dots + \varphi_i x_i^n \quad (1-3)$$

式中，下标 $a, b, \dots, i$ 分别表示组分； n 为指数幂，当 $n=1$ 时，基体

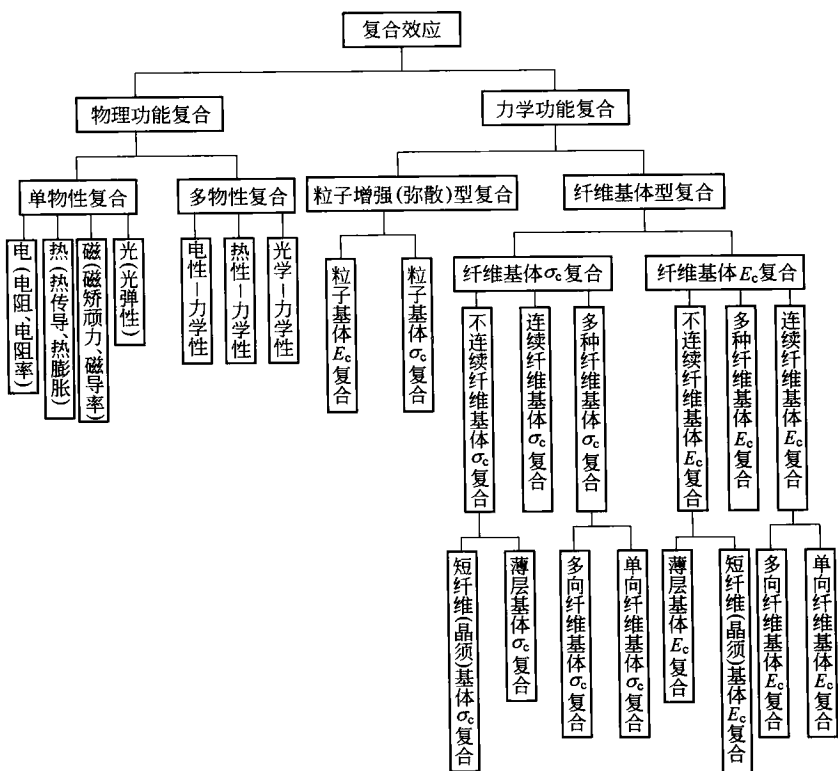


图 1-3 复合材料复合效应图 (σ_c : 屈服强度; E_c : 弹性模量)

与纤维（粒子）为并联模型；当 $n = -1$ 时，基体与纤维（粒子）为串联模型。

若 E_c 为复合材料纵向弹性模量； E_f 、 E_m 分别为纤维、基体弹性模量； φ_f 、 φ_m 分别为纤维和基体的体积分数，则混合定律为

$$E_c = E_f \varphi_f + E_m \varphi_m \quad (1-4)$$

若考虑纤维排列不平行，间距不均匀，纤维本身不直且界面有空穴，式 (1-4) 可改为

$$E_c = a E_f \varphi_f + E_m \varphi_m + E_v \varphi_v \quad (1-5)$$

式中, a 为纤维不平行、不平直修正系数; E_v 为界面空穴处弹性模量; φ_v 为界面空穴体积分数。对于其他物理参量如密度 ρ , 热导率 λ , 电导率 γ 等均可写成式 (1-5) 类似的表达式。

1.5.3.2 增强系数

增强系数 F 值等于纤维 (粒子) 增强后平均屈服强度与未增强基体的屈服强度之比。

在粒子弥散金属中, 增强系数 F 与粒子体积分数 φ_p 、粒子分布情况、粒子直径 d_p 和粒子间距 D_p 等有关。 d_p 为 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 时, F 值为 $4 \sim 15$; 如果粒子再细, 弥散材料成为固溶体或凝固 (时效) 硬化, F 值为 $10 \sim 30$ 。反之, 粒子直径为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 时, F 值只有 $1 \sim 3$ 。

在纤维增强复合材料中, F 和 φ_f 、 L_f/d_f (纤维长径比)、纤维排列情况、纤维平均抗拉强度 σ_f 、基体黏结强度和基体抗拉强度等有关。当 $L_f/d_f = 1 \sim 10$, 即纤维越短或纤维直径越粗时, F 值降低得很快, 此时纤维既难于阻止基体位错运动, 又极易成为应力集中源; 当 $L_f/d_f > 10$ 时, 对于 F 影响小, F 可达 $30 \sim 50$ 。

1.5.3.3 平均应力与平均应变

复合材料质量 M_c 为

$$M_c = M_f + M_m \quad (1-6)$$

复合材料体积 V_c 为

$$V_c = V_f + V_m \quad (1-7)$$

式中, M_f 、 V_f 分别为纤维质量和体积; M_m 、 V_m 分别为基体质量和体积。

令 M_c 和 V_c 分别除以式 (1-6) 和式 (1-7), 得

$$1 = \frac{M_f}{M_c} + \frac{M_m}{M_c} \quad (1-8)$$

$$1 = \varphi_f + \varphi_m \quad (1-9)$$

由定义, 复合材料密度 ρ_c 为

$$\rho_c = \frac{M_c}{V_c} = \frac{\rho_f V_f + \rho_m V_m}{V_c} = \rho_f \varphi_f + \rho_m \varphi_m \quad (1-10)$$