

原位合成铝基复合材料

In-situ Synthesized Aluminum Matrix Composites

赵玉涛 著



科学出版社

原位合成铝基复合材料

赵玉涛 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

近年来,随着能源环境问题日益凸显和轻量化设计制造的需求日益迫切,航空航天、轨道交通、节能汽车等高新技术领域对原位铝基复合材料的需求潜力巨大,且对其综合性能的要求也越来越高。本书较系统、详细地介绍了原位铝基复合材料的体系设计、材料开发、制备技术、凝固组织、塑变加工及性能。全书共九章,主要内容包括:原位反应体系的设计与开发、电磁法合成原位铝基复合材料、高能超声法合成原位铝基复合材料、声磁耦合法合成原位铝基复合材料、原位铝基复合材料的凝固组织及界面结构、塑变加工对原位铝基复合材料组织的影响、原位铝基复合材料的力学性能、原位铝基复合材料的磨损性能。内容丰富、新颖,具有系统性和前瞻性,反映了作者团队二十余年来在原位铝基复合材料领域的科研成果。

本书可供从事金属基复合材料研究与应用的科技人员参考阅读,也可作为高等院校材料学科研究生的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

原位合成铝基复合材料/赵玉涛著. —北京:科学出版社,2016.8

ISBN 978-7-03-049545-7

I. ①原… II. ①赵… III. ①原位-合成-铝基复合材料-介绍
IV. ①TB33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第188004号

责任编辑:胡 凯 李涪汁 孙 静/责任校对:张怡君

责任印制:张 倩/封面设计:许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年8月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2016年8月第一次印刷 印张:16 3/4

字数:390 000

定价:99.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着现代科学技术的快速发展,对材料性能的要求不断提高,材料复合化已成为新材料发展的必然趋势之一。金属基复合材料是 21 世纪发展潜力巨大的高性能结构材料之一,尤其是颗粒增强铝基复合材料,不仅具有高比强度和比刚度,而且具有耐磨性高、导热性好、膨胀系数低、可设计性强等优点,在航空航天、国防及先进制造等高新技术领域具有广阔的应用前景。

原位铝基复合材料是通过先进的原位合成技术制备的新型金属基复合材料,由于其增强体是从铝基体中原位形核、长大的热力学稳定相,因此增强体表面无污染,增强体/基体相容性好、界面结合强度高,具有高的比强度、比刚度以及较好的韧性、抗疲劳、抗蠕变,阻尼性能好、热膨胀系数低,已成为金属基复合材料中应用潜力巨大的发展方向,备受材料界和工业界广泛关注,对推动铝合金产业的转型发展和供给侧改革将产生重大影响。

虽然国内外关于原位合成铝基复合材料的研究成果较多,但大都以期刊和会议论文的形式发表,尚未形成系统的专著。本专著是作者及其科研团队在承担国家自然科学基金,国家“863”计划,教育部重点和博士点基金,江苏省自然科学基金、高技术及成果转化专项等 30 余项课题研究基础上的最新成果总结。

本书由江苏大学赵玉涛、陈刚、李桂荣、张松利、焦雷、张振亚、怯喜周等老师撰写。具体分工如下:赵玉涛教授负责本书的总体构思并撰写第 1 章和第 2 章;第 3 章由李桂荣教授撰写;第 4 章和第 6 章的部分由张松利副教授撰写;第 5 章和第 6 章的部分由怯喜周撰写;第 7 章由焦雷副教授撰写;第 8 章由张振亚撰写;第 9 章由陈刚教授撰写。全书由赵玉涛和陈刚统稿。本书内容新颖、体系全面、实践性强,在金属基复合材料研究领域具有前瞻性,既可供从事铝基复合材料研究与应用的专业技术人员和高校教师参考使用,又可作为高等院校材料学科研究生的教材或参考书。

本书采用或引用了部分国内外有关学者、专家公开出版物中的相关数据和资料(见本书各章的参考文献),在此一并表示由衷的谢意。

由于研究水平和撰写经验有限,书中难免存在不妥之处,敬请广大读者批评指正。

赵玉涛

2016 年 7 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 金属基复合材料的发展史	1
1.2 原位反应合成制备技术	2
1.3 原位铝基复合材料的现状	8
参考文献	11
第 2 章 原位反应体系的设计与开发	14
2.1 反应体系的热力学和动力学基础	15
2.2 原位铝基复合材料的新体系开发	16
参考文献	32
第 3 章 电磁法合成原位铝基复合材料	34
3.1 电磁场对金属熔体及化学反应的作用	34
3.2 电磁法合成铝基复合材料的规律	41
3.3 电磁法合成铝基复合材料的机理	46
参考文献	58
第 4 章 高能超声法合成原位铝基复合材料	60
4.1 高能超声对金属熔体及反应的作用	60
4.2 高能超声法合成铝基复合材料的规律	64
4.3 高能超声作用下原位合成铝基复合材料的机理	80
参考文献	85
第 5 章 声磁耦合法合成原位铝基复合材料	87
5.1 声磁耦合法对金属熔体及反应的作用	87
5.2 声磁耦合法合成原位铝基复合材料的规律	88
5.3 声磁耦合法合成铝基复合材料的机理	100
参考文献	109
第 6 章 原位铝基复合材料的凝固组织及界面结构	110
6.1 原位铝基复合材料的凝固组织	110
6.2 原位增强体/基体的界面结构	136
参考文献	153
第 7 章 塑变加工对原位铝基复合材料组织的影响	156
7.1 原位铝基复合材料的热挤压	156
7.2 原位铝基复合材料的锻造与轧制	159
7.3 原位铝基复合材料的搅拌摩擦加工	176

参考文献	190
第 8 章 原位铝基复合材料的力学性能	192
8.1 原位铝基复合材料的室温力学性能	192
8.2 原位铝基复合材料的高温力学性能	199
8.3 原位铝基复合材料的拉伸断裂行为	211
参考文献	219
第 9 章 原位铝基复合材料的磨损性能	221
9.1 原位铝基复合材料的室温磨损性能	221
9.2 原位铝基复合材料的高温磨损性能	243
9.3 原位铝基复合材料磨损机理	250
参考文献	258

第1章 绪 论

1.1 金属基复合材料的发展史

当今世界科学技术高速发展,其中材料科学领域十分活跃,理论上的新概念、技术上的新构思、工艺上的新方法不断出现,材料复合化是材料科学发展最显著的趋势之一。复合材料(composites)是将两种或两种以上性质截然不同的材料加以优化组合后所得到的一种新的材料。复合材料的发展已经历了从自然材料到人工材料、从简单结构材料到复杂结构功能材料的各个阶段,逐渐进入更高、更精、更快的发展阶段,它将与航空航天、交通、信息、生物等技术结合起来,带动高科技进入崭新的、高速的发展阶段^[1]。

金属基复合材料(metal matrix composite, MMCs)是以金属或合金为基体,以纤维、晶须、颗粒为增强体的复合材料。由于该材料兼有金属或合金的性能(塑性、韧性)和陶瓷的优点(高强度、高刚度),因而具有强度和弹性模量高、高温性能好、耐磨性优异等优点,在航空航天、汽车、电子封装以及体育产业等领域具有重要的应用价值和广阔的应用前景。随着能源和环境问题对人类生存的威胁日益加剧,交通运输、航空航天、电子信息、国防、军工以及体育产业等领域的深入发展,对兼具多种结构和功能于一身的轻质高强 MMCs 的需求越来越大^[2]。

对金属基复合材料的研究和应用目前处于世界领先地位的国家主要是美国和日本。美国把金属基复合材料作为国防部的关键技术核心来实施,投入了大量的资金和人力,并在该领域取得了重大的进展,处于世界领先地位。美国从 20 世纪 60 年代就开始对金属基复合材料进行了研究,70 年代转入实用化阶段,到了 80 年代就开始大量在航空航天工业中应用。例如碳纤维增强铝基复合材料,美国在 1987 年发射的“哥伦比亚号”航天飞机上的货舱桁架使用的就是 MMCs。美国的 MMCs 工业在 20 世纪 90 年代后有了较快的发展,2000 年美国先进 MMCs 的生产总值已达到了 200 亿美元^[3]。

日本在金属基复合材料上的研究和发展起步较晚,日本工业界大约在 20 世纪 80 年代初期才开始对 MMCs 的研究投入兴趣。但发展速度却很快,只用了 20 年左右的时间就迅速在世界金属基复合材料的生产和应用研究领域占据了非常重要的地位。日本不仅成功地大规模制造出了长纤维、晶须等多种类型的 MMCs 的增强体,而且仅在美国实际应用金属基复合材料 2 年后,日本的本田汽车公司就首先在汽缸体活塞上应用了 Al_2O_3 短纤维增强铝合金复合材料,并实现了大规模工业化生产,从而使日本在 90 年代末期迅速地走到了 MMCs 领域的前列。目前,据不完全统计,日本至少有 40 家左右的公司在进行金属基复合材料的开发与研究^[4-5]。

根据美国商业资讯公司(BCC)最新的商业调查结果,2014 年全世界的 MMCs 市场总量达到 10000 吨以上。目前,全球有百家各具特色的 MMCs 公司,它们或拥有独家

技术(如 DWA 公司的粉末冶金),或以某种材料(如 Alcan 公司的铝基 MMCs)见长,或专注于特定产品类型(如 CPS 公司的热封装基板)。据预测,2016 年全球 MMCs 市场将保持 8% 的年增长率。根据应用领域不同,MMCs 市场可细分为陆上运输、电子/热控、航空航天、工业、消费产品 5 个部分。其中,陆上运输(包括汽车和轨道车辆)和高附加值散热组件仍然是 MMCs 的主导市场,用量占比分别超过 60% 和 30%。

1.2 原位反应合成制备技术

金属基复合材料根据增强相产生方式可分为外生型(*ex-situ*)和内生型(*in-situ*)两大类,外生型即增强相直接从外部加入到基体中,通过适当的工艺、流程,使增强相与基体均匀混合,一般的制备工艺如粉末冶金、挤压铸造或液态搅拌法、压力或无压浸渗法、喷射沉积法等,这类方法不仅工艺复杂,成本较高,而且存在增强体与基体之间相容性较差、结合不良等问题,一直制约着金属基复合材料的发展和应用。内生型又称自生型,不是直接从外部加入增强相,而是将增强相的组分原料与基体混合,在一定的环境和温度条件下,通过原位化学反应,形成热力学稳定的增强相弥散分布于基体中,其特点是增强相尺寸细小,可达亚微米级,甚至纳米级;与基体相容性好,界面结合强度高,表面无污染,克服了外生型的不足,使复合材料的性能进一步提高。自从 20 世纪 80 年代以来,原位反应合成技术由于具有明显的技术优势和经济优势而成为当今金属基复合材料研究领域中的前沿课题和新热点。

原位复合材料(*in-situ* composites)的概念,早在 1967 年苏联科学家 A. G. Merzhanov 等^[6]在用 SHS 法合成 TiB_2/Cu 功能梯度材料时就提出,但当时尚未引起人们的重视,直到 20 世纪 80 年代后期,美国 Lanxide 公司^[7]和 Drexel 大学的 M. J. Koczak 等^[8]先后报道了各自研制的原位 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 和 TiC/Al 复合材料及其相应的制备工艺后,才真正开始原位反应复合材料的大规模研究。MMCs 原位反应合成技术的基本原理是在一定条件下,通过元素之间或元素与化合物之间的化学反应,在金属基体内原位生成一种或几种高硬度、高弹性模量的陶瓷增强相,从而达到强化金属基体的目的。与 MMCs 传统复合工艺相比,该工艺具有如下特点:①增强体是从金属基体中原位形核长大的热力学稳定相,因此,增强体表面无污染,避免了与基体相容性不良的问题,因而与基体结合良好;②通过合理选择反应元素(或化合物)的类型、成分及其反应性,可有效地控制原位生成增强体的种类、大小、分布和数量;③可省去单独合成、处理和加入增强体等工序,工艺简单,成本低,易于推广;④在保证材料具有较好的韧性和高温性能的同时,可较大幅度地提高材料的强度和弹性模量。因此,采用该技术制备的复合材料的综合性能比较好,生产工艺简单,成本较低。从液态金属基体中原位形成增强体的工艺,可用铸造方法制备形状复杂、尺寸较大的近净成型零件。目前,金属基复合材料的原位制备方法主要有自蔓延高温合成法(SHS 法)、放热弥散法(XDTM法)、接触反应法(CR 法)、气液反应合成法(VLS 法)、混合盐反应法(LSM 法)、直接熔体氧化法(DIMOXTM法)、反应喷射沉积法(RSD 法)、熔体直接反应法(DMR 法)等。

1.2.1 自蔓延高温合成法(SHS 法)

SHS(self-propagating high temperature synthesis)法是苏联科学家 A. G. Merzhanov 等^[6]在研究 Ti 和 C 混合压实燃烧时提出的,其原理是将增强相的组分原料与金属粉末混合,压坯成型,在真空或惰性气体中预热引燃,使组分之间发生放热化学反应,放出的热量引起未反应的邻近部分继续反应,直至全部完成。反应生成物即为增强相,呈弥散分布于基体中,颗粒尺寸可达亚微米级。常规 SHS 反应模式示意图如图 1-1 所示。

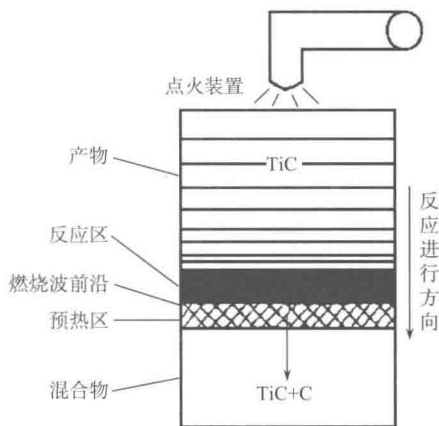


图 1-1 常规 SHS 法反应模式示意图

自蔓延高温合成法与传统的方法相比,其主要优点是:①工艺设备简单、工艺周期短、生产效率高;②能耗低、物耗低;③合成过程中极高的温度可对产物进行自纯化,同时,极快的升温 and 降温速率可获得非平衡结构的产物,

因此产物质量良好。该法的主要缺点是:①孔隙率高、密度低,需经二次加工才能获得最终产品;②反应过程速度快,难以控制;③产品中易出现缺陷集中和非平衡过渡相;④较难直接合成颗粒含量低的复合材料。

1.2.2 放热弥散法(XDTM法)

XDTM(exothermic dispersion)法^[9]是美国 Martin Marietta Laboratory 于 1983 年提出的,是在 SHS 法的基础上改进而来的,其基本原理是:将增强相组分物料与金属基粉末按一定的比例均匀混合,冷压或热压成型,制成坯块,以一定的加热速率预热试样,在一定的温度(通常是高于基体的熔点而低于增强相的熔点)下,增强相各组分之间进行放热化学反应,生成增强相,增强相尺寸细小,呈弥散分布。XDTM法制备金属基复合材料的示意图如图 1-2 所示。

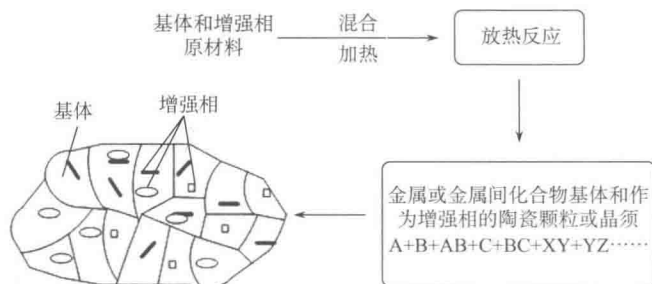


图 1-2 XDTM法制备金属基复合材料示意图

XDTM法与 SHS 法相比具有下列优点：①致密度高，这是由于反应是在液态基体中进行的；②无点火引燃器，设备简化，成本低；③铝基体的熔点低(670℃左右)，一般加热到 700℃ 以上即可。但该法也存在一些不足之处：①合成反应所需的原材料均为粉末，受粉末供应品种的限制；②工序多、周期长，需经球磨混粉、真空除气、压坯成型、反应烧结等过程；③不能直接浇注成型，只能制得一些形状简单的产品。

1.2.3 接触反应法(CR 法)

CR(contact reaction)法^[10]是在 SHS 法、XDTM法的基础上发展而来的。其基本原理是将增强相的组分元素或含有增强相组分元素的化合物进行充分混合制成压坯，再放入基体合金液中，压坯在高温基体合金液中直接接触进行化学反应，生成增强相，再通过机械搅拌，使增强相进一步弥散，然后静置浇注成试样。其工艺流程如图 1-3 所示。

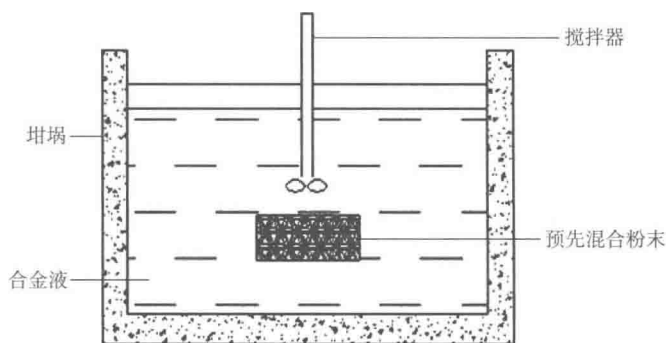


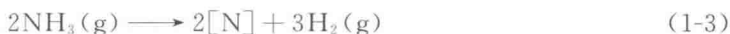
图 1-3 CR 法工艺流程图

目前 CR 法已成功制备了 TiC/Al、TiC/Al-Si、TiB₂/Al 等复合材料。V. S. R. Murthy 和 B. S. Rao^[11]以及 M. K. Premkumar 和 M. G. Chu^[12]用 CR 法制备了 TiC_p/Al 复合材料，前者制备的材料增强相尺寸仅为 0.3~0.7 μm，分布均匀，界面结合良好。M. I. Johnson 等将钛粉、硼粉混合预压后置入铝液中制得 TiB₂/Al 复合材料，并发现反应生成的 TiB₂微粒极易成为铝液凝固结晶形核的核心，从而细化晶粒，提高了机械性能。H. Asanuma 等利用钛粉、铝粉直接接触反应制成了 Al₃Ti/Al 复合材料，并发现硬而脆的 Al₃Ti 的形貌随冷却速度、钛的含量而改变。降低冷却速度和钛的含量时，其耐磨性明显提高，甚至强于同体积分数的 SiC_p/Al 复合材料。

1.2.4 气液反应合成法(VLS 法)

VLS(vapour liquid synthesis)法是由 Koczak 等^[8]发明的专利技术，其装置简图如图 1-4 所示。其原理是：将含碳或含氮惰性气体通入到高温金属熔体中，利用气体分解生成的碳或氮与合金中的 Ti 发生快速化学反应，生成热力学稳定的微细 TiC 或 TiN 粒子。反应原理可由下面方程说明：





式中, M 为金属; X 为合金元素; M-X 为基体合金。

目前用此技术已成功地制备了 AlN/Al、TiN/Al、SiC/Al-Si 及 HfC/Al、TaC/Al、NbC/Al 的 MMCp。在该技术中使用的载体惰性气体为 Ar, 含碳气体一般用 CH₄, 也可以采用 C₂H₆ 或 CCl₄; 含氮气体一般采用 N₂ 或 NH₃。不同的气体需要不同的分解温度, 但都能在 1200~1400℃ 充分分解。美国 Lanxide 公司^[7]将 N₂(或 NH₃) 通过铝钛合金液中, 制成 AlN、TiN 颗粒增强的铝基复合材料, 并发现在添加

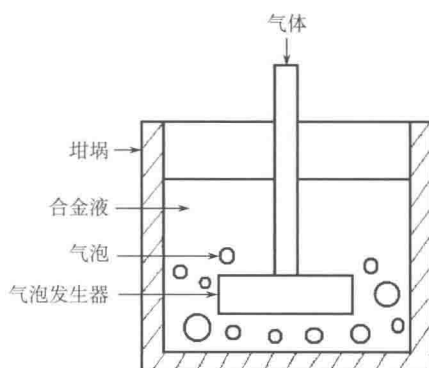


图 1-4 VLS 装置简图^[8]

适量的镁、锂元素时可降低铝液表面能, 提高增强相与基体液的界面相容性。VLS 法的优点是: ①生成粒子的速度快、表面洁净、粒度细(0.1~5μm); ②工艺连续性好; ③反应后的熔体可进一步近净形成型; ④成本低。但也存在一些不足之处: ①强化相的种类有限; ②颗粒体积分数不够高(一般小于 15%); ③需要的处理温度很高, 一般在 1200~1400℃。

1.2.5 Lanxide 法

由美国 Lanxide 公司开发的 Lanxide 法^[13], 也利用了上述气液反应法的原理, 它由金属直接氧化法(DIMOX™法)和金属无压浸渗法(PRIMEX™法)两者组成。Lanxide 法制备复合材料示意图如图 1-5 所示。

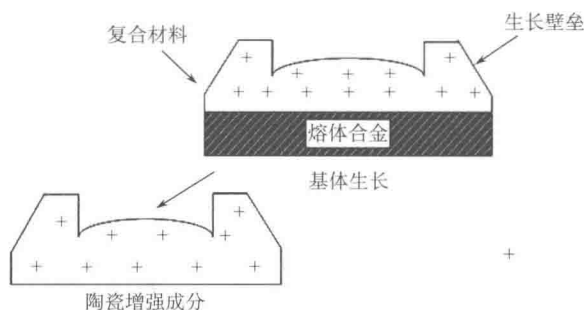


图 1-5 Lanxide 法制备复合材料示意图

1.2.5.1 DIMOX™法

DIMOX™(directed metal oxidation)法^[14]的原理是: 让高温金属液(如 Al、Ti、Zr 等)暴露于空气中, 使其表面首先氧化生成一层氧化膜(如 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂等), 里

层金属再通过氧化层逐渐向表层扩散,暴露于空气中后又被氧化,如此反复,最终形成金属氧化物增强的 MMCs 或 CMCs。V. S. R. Murthy 等运用该法制备了 Al_2O_3 增强 Al-Mg-Si 合金的复合材料,并通过阶段性生长实验研究了微观结构的演化过程。S. P. Dhandapani 和 J. Narciso 利用 DIMOXTM 法制备了 Al_2O_3 、SiC 增强的铝基复合材料。为了保证金属的氧化反应不断进行下去, M. S. Newkirk 等^[15]研究了在 Al 中加入一定量的 Mg、Si 等合金元素,可破坏表层 Al_2O_3 膜的连续性,以保持铝液与已形成的 Al_2O_3 之间的显微通道畅通,并可降低液态铝合金的表面能,从而增强生成的 Al_2O_3 与铝液的相容性,这样使得氧化反应能不断地进行下去。

1.2.5.2 PRIMEXTM 法

PRIMEXTM (pressureless metal infiltration) 法^[16]与 DIMOXTM 法的不同之处在于使用的气氛是非氧化性的。其工艺原理为:基体合金放在可控制气氛的加热炉中加热到基体合金液相线以上温度,将增强相陶瓷颗粒预压坯浸在基体熔体中,在大气压力下,同时发生两个过程:一是液态合金在环境气氛的作用下向陶瓷预制体中渗透;二是液态合金与周围气体反应生成新的粒子。M. Hunt^[16]将含有 3%~10% Mg 的铝锭和 Al_2O_3 陶瓷预制件一起放入 ($\text{N}_2 + \text{Ar}$) 混合气氛炉中,当加热到 900℃ 以上并保温一段时间后,上述两个过程同时发生,冷却后即获得了原位形成的 AlN 粒子与预制件中原有的 Al_2O_3 粒子复合增强的铝基复合材料。研究发现,原位形成的 AlN 的数量和大小主要取决于铝液渗透速度,而铝液的渗透速度又与环境气氛中 N_2 分压、熔体的温度和成分有关,因此,复合材料的组织和性能容易通过调整熔体的成分、 N_2 的分压和处理温度而得到有效的控制。

目前, Lanxide 法主要用于制备铝基复合材料或陶瓷基复合材料,强化相的体积分数可达 60%,强化相种类有 Al_2O_3 、AlN、SiC、MgO 等粒子,工艺简单、原材料成本低、可近净形成型,其制品已在汽车、燃气涡轮机和热交换机上得到应用。

1.2.6 混合盐反应法 (LSM 法)

LSM 法是英国 London & Scandinavian Metallurgical (LSM) 公司的专利技术^[17]。其基本原理是:将含有 Ti 和 B 的盐类(如 KBF_4 和 K_2TiF_6)混合后,加入到高温的金属熔体中,在高温作用下,所加盐中的 Ti 和 B 就会被金属还原出来而在金属熔体中反应形成 TiB_2 增强粒子,扒去不必要的副产物,浇注冷却后即获得原位 TiB_2 增强的金属基复合材料。LSM 法原理图如图 1-6 所示。

J. V. Wood 等^[18]在 Al-7%Si-0.3%Mg 合金液中,加入 KBF_4 和 K_2TiF_6 ,在基体中获得

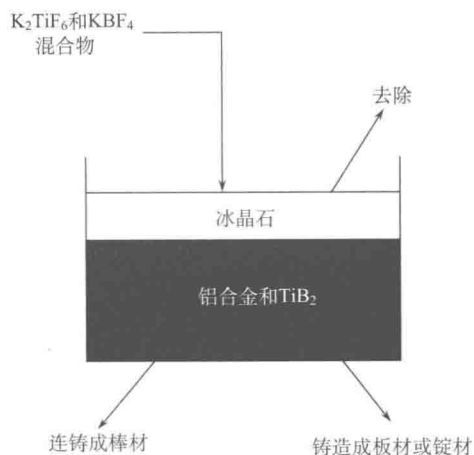


图 1-6 混合盐反应原理图^[17]

了尺寸为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 、含量为 $4\% \sim 8\%$ 且分布均匀的原位 TiB_2 粒子, 所获得的 TiB_2/Al 复合材料与外加相同百分含量的 SiC/Al 复合材料相比, 具有更高的力学性能和耐磨性能。P. Davies 等^[19]研究表明: LSM 法制备的 $9\% \text{TiB}_2/2021\text{Al}$ 和 $8\% \text{TiB}_2/\text{A356}$ 复合材料的抗拉强度、屈服强度和弹性模量均高于基体, 但延伸率均低于基体。LSM 法的主要优点是: ①工艺简单, 周期短, 无须真空和惰性气体保护系统, 也无须球磨混粉和压坯成型等工序; ②可直接浇注成型, 易于批量生产和推广; ③原材料为盐类, 来源广泛且成本低。但也存在一些缺点: ①生成的 TiB_2 常被盐膜包覆, 削弱了 TiB_2 的增强效果; ②反应过程中有大量气体逸出, 需良好的通风装置; ③制备的颗粒体积分数较低, 且形成的液态渣清除困难, 并对坩埚及操作工具有腐蚀作用。

1.2.7 熔体直接反应法(DMR 法)

熔体直接反应(direct melt reaction, DMR)法^[20], 又称熔体反应法, 是综合了接触反应法(CR 法)和混合盐反应法(LSM 法)的特点发展而成的一种新的原位复合材料制备技术。其基本原理是: 将含有增强相颗粒形成元素的固体颗粒或粉末在某一温度下加入熔融的铝合金表面, 然后搅拌使反应充分进行, 从而制备内生颗粒增强的复合材料。与其他制备工艺相比, 熔体直接反应工艺的特点是: ①该工艺以现有的铝合金熔炼工艺为基础, 在熔体中直接形成增强颗粒, 并且可以直接铸造成各种形状的复合材料铸件。因此, 工艺简单、工期短, 复合材料制备成本低, 易于推广。②增强体颗粒大小和分布易于控制, 并且其数量可在较大范围内调整。③该工艺可同时获得高强度、高韧性的复合材料。

H. Nakata 等^[21]利用熔体直接反应法制备了 TiC_p/Al 复合材料。采用含稳定碳化物形成元素的 Al-Ti 合金锭和不稳定碳化物 SiC 或 Al_4C_3 颗粒作为原材料, 首先在氩气保护下, 将 Al-Ti 合金置于 MgO 坩埚中熔化, 并过热至 1200°C , 然后加入经过干燥的 SiC 或 Al_4C_3 颗粒, 搅拌使之充分反应, 在熔融铝中形成 TiC 颗粒, 最后将熔体浇入金属型中制得 TiC_p/Al 复合材料。用该工艺合成的 TiC 颗粒细小, 接近于 $1 \mu\text{m}$, 体积分数可达 10% 。研究还发现, 向原位形成的 TiC_p/Al 熔体中加入 Mg 或 Cu 可进一步提高材料的极限抗拉强度、屈服强度和弹性模量。

1.2.8 其他方法

S. C. Tjong 等^[22]对反应热压(reaction hot pressing, RHP)法进行了一系列的研究, 并采用该法制备了 $(\text{Al}_3\text{Ti} + \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ 、 $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ 等复合材料。研究表明: $(\text{Al}_3\text{Ti} + \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ 复合材料中 Al_3Ti 颗粒含量越高, 拉伸强度增大的同时延伸率降低; 而 $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ 复合材料中由于不含 Al_3Ti 颗粒, 拉伸强度和延伸率更大, 低周疲劳寿命与高周疲劳寿命均高于 $(\text{Al}_3\text{Ti} + \text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ 复合材料。杨滨等^[23]采用喷射成型技术制备了 $\text{TiC}/7075$ 复合材料, 并研究了 Ti/C 比例对增强相的影响。H. Asgharzadeh 等在 Ar/O_2 的环境下, 采用反应机械合金化技术(reaction mechanical alloying, RMA)制备了 $\text{Mg}_2\text{Si}/6063\text{Al}$ 复合材料, 材料显微硬度值较高, 颗粒尺寸达 $40 \sim 100 \text{nm}$ 。

综上所述,原位反应合成复合材料技术较多,且各有千秋。其中熔体直接反应法在现有的铝合金熔炼工艺的基础上,在铝熔体中直接原位反应形成颗粒增强相,并且可直接铸造成各种形状的复合材料铸件,工艺简单,成本低,易于推广,具有广阔的应用前景。然而,采用该法制备的复合材料存在增强相粗大、分布均匀性较差等问题,因而如何通过不同途径(如:外加电磁场、超声场、声磁耦合场等)优化其凝固组织,改善颗粒增强相的分布情况,从而提高复合材料的力学性能等问题,成为目前的研究热点。

1.3 原位铝基复合材料的现状

铝基复合材料由于具有低密度、高比强度、高比模量以及良好的耐磨损性能等优异的综合性能而被誉为 21 世纪最具有竞争力的绿色工程材料之一,特别是原位反应合成技术(*in-situ reactive synthesis*)制备的原位铝基复合材料,由于增强颗粒是从基体中形核长大的,具有热稳定性好、颗粒细小、分布均匀、与基体结合良好等优点,弥补了外加增强颗粒尺寸大、界面结合性差等一系列缺点,因此日益受到国内外研究的重视,在航空航天、国防及先进制造业等高新技术领域展现出广阔应用前景。国外已出现工业化生产的铝基复合材料,并成功应用于 F-16 战斗机腹鳍、波音 777 和空客 A380 等大型客机的发动机风扇导流叶片,压气机静子的叶片,高速列车的制动盘,轻型高效节能汽车发动机缸体、缸盖、轮毂以及高性能计算机热控元件的芯片等。我国开展铝基复合材料的研究工作开始于 20 世纪 80 年代初,目前,在基础理论方面取得了不少成果,但在实际应用方面还处于试验阶段。未来 10~30 年是我国大飞机、高铁以及轻型节能汽车等制造业的高速发展时期,对高性能、低成本原位铝基复合材料的需求十分迫切和巨大。目前国内外原位铝基复合材料的研究主要集中在以下方面。

1.3.1 原位铝基复合材料的体系设计与模拟计算

高性能原位铝基复合材料的体系设计与模拟计算,涉及颗粒的种类、形状、尺寸、含量和在基体中的分布以及颗粒/基体界面结构特征等。由于原位铝基复合材料是通过适当的反应剂(气相、液相或粉末态固相),在适当的温度下,借助于基体铝合金和它们之间的化学反应而制备的,因此,反应体系是决定原位复合材料性能、制备难易程度及成本的重要因素。其选取准则包括以下几方面:①生成增强体的性能;②增强体的形态控制难易程度;③增强体与基体的界面情况;④反应的剧烈程度及起始反应温度;⑤反应物来源及价格等。原位反应合成所产生的增强相主要为氧化物、氮化物、碳化物、硼化物和金属间化合物,常见的几种为 Al_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 TiC 、 ZrC 、 TiB_2 、 ZrB_2 和 Al_3Ti 、 Al_3Zr 等。铝基原位合成反应主要分为直接合成反应、氧化物还原反应、无机盐反应及催化反应四类,目前原位铝基复合材料的合成体系主要有 Al-Ti-B 、 Al-Ti-C 、 Al-Ti-B-O 、 Al-Zr-B 、 Al-Zr-O 、 Al-Zr-B-O 等^[24]。

由于原位铝基复合材料中增强体的空间配置模式、增强体/基体界面结构涉及多组元、多尺度,十分复杂,目前还没有建立原位铝基复合材料的设计理论与模拟计算方法。已有研究表明:增强体的种类、尺寸、含量和分布是原位铝基复合材料设计的关键

因素,减小增强体尺寸或增加其含量均有利于提高复合材料的屈服强度,其机理可用 Ashby 的应变梯度理论进行解释^[25]。随着铝基复合材料的应用向重要承载结构推广,延伸率与断裂韧性成为研究工作的重点。复合材料在受载过程中,在界面附近产生应力集中导致颗粒开裂,之后裂纹向基体中扩展并相互连接,成为制约复合材料塑韧性提高的关键因素。Song 等利用 Weibull 分布与 Eshelby 模型,建立了颗粒尺寸和含量与延伸率及断裂韧性模型,可较好地描述颗粒与性能的关系。

1.3.2 原位铝基复合材料的制备与成型加工技术

近二十年来,国内外关于原位铝基复合材料已有大量的研究报道,原位合成制备技术发展迅速,总结概括起来主要有放热弥散法(XDTM法)、气液反应合成法(VLS法)、自蔓延高温合成法(SHS法)、混合盐反应法(LSM法)、机械合金化合成法(MA)和熔体直接反应法(DMR法)等。其中,熔体直接反应法因具有工艺简单、成本低、周期短、易于工业化生产等优点,而被认为是最有希望实现工业化应用的新技术。但是,目前这种新技术还很不完善,主要表现在以下方面:①反应体系少,大多集中在 Al-Ti-X (Al-Ti-O、Al-Ti-B、Al-Ti-C)系;②起始反应温度高,常常高于 900℃,甚至超过 1000℃,恶化铝液;③颗粒的形成与生长机制涉及甚少,主要集中在颗粒的相鉴别及形貌观察上;④颗粒与基体界面结构的研究还不全面,大多文献集中在界面形貌观察上,而对颗粒与基体是否存在一定的位向关系、界面原子的模拟排列与匹配计算及界面区附近位错的定量分析等问题研究甚少;⑤超塑性及高温蠕变性能的研究还很少,多数集中在室温拉伸性能的研究上;⑥耐磨性的研究还鲜见报道。

在高性能原位铝基纳米复合材料制备方面仍存在尚未突破的国际性难题:①生成的颗粒形态和大小不易控制,亚微米级尚能达到,纳米级难以达到;②生成的纳米颗粒体积分数大于 3%时,纳米颗粒易团聚;③反应时间较长,反应不彻底,中间相多。因此,原位反应制备技术尚需进一步完善和创新。针对传统反应合成技术制备原位铝基复合材料存在的问题及上述国际性难题,作者所在课题组寻求新思路,从基于交变电磁场、高能超声场及声磁耦合场调控和促进原位合成反应出发,深入探讨磁场或超声场作用与原位增强体的形成和生长规律、原位铝基复合材料的微观组织和性能的关系;同时,建立相关模型和动力学方程,具有重要的理论意义和工程应用价值。

此外,原位铝基复合材料的成型与加工也是决定其应用的关键技术之一。原位铝基复合材料由硬度的增强体分布于软基体铝上而构成,其塑性成型加工性差,形状复杂的构件难以成型加工,这在很大程度上限制了它的应用。为解决这一问题,用近终成型方法来生产原位铝基复合材料构件,不但可节省原材料,还可大幅度降低成本。近终成型方法的关键是超塑性变形,但传统超塑性成型时应变速率太低($10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$),不利于批量生产,发展应变速率大于 10^{-2} s^{-1} 的高应变速率超塑(HSRS)成型可大幅度地提高生产效率。因此,高应变速率($> 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)超塑性成型是近年来解决铝基复合材料因塑性差而难以成型加工及克服传统超塑性成型中因应变速率低($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)而生产率低这一缺点的最佳捷径,并成为原位铝基复合材料和先进制造交叉的高科技前沿领域中的研究热点^[26]。

原位铝基复合材料的凝固过程由于增强体的存在而使基体铝的凝固过程变得更加复杂,现有的金属凝固理论显然并不适用;增强体的产生,其凝固过程中的温度场和浓度场、晶体生长的热力学和动力学过程都会发生变化;流体的流动行为、溶质的再分配规律以及凝固体的组织形态也有相应的变化。对于内生颗粒增强铝基复合材料,其凝固过程中颗粒与基体铝固/液界面之间的相互作用一直是研究者们关注的焦点。H. Nakae 和 S. Wu^[27]在考虑颗粒与凝固界面接触时固相的实际生长形态的基础上,结合固相/液相/颗粒间的润湿性,提出了界面能模型。Uhlmann 等^[28]通过理论分析得出固/液界面推进速度存在一个临界值 v_c 。Han 和 Hunt 定义了颗粒在复合材料凝固过程的分配系数 k ,其模型较好地解决了颗粒在常规凝固过程中的再分配问题。

1.3.3 原位铝基复合材料界面、微结构与性能调控

由于界面结构和性能对原位铝基复合材料的应力与应变分布、导热、导电及热膨胀性、载荷传递、断裂都起决定性作用,故用现代分析方法深入研究界面微结构及性能、界面演化规律对复合材料各种性能的影响、界面结构和性能优化与控制途径以及界面结构的稳定性成为研究的重要方向。利用高分辨率电子显微(HRTEM 与 HRSEM)分析可得到界面的直观图像,再与成分分析(EDS 与 nano-Prob)的信息配合,可很好地研究界面的原子结构、化学键合、缺陷结构,分析界面几何结构与界面能量的关系;阐明界面的原子结构、物理化学特性与材料性能之间的关系等,并为复合材料的研究、改善材料性能及延长材料的使用寿命提供理论依据。Kostka 等用 HRTEM 研究了 TiC/Al 与 TiB₂/Al 复合材料,发现两种材料均有较高的位错密度,而且界面附近区域位错密度更大,随距离界面距离的变化晶格常数发生变化。H. Heinrich 等^[29]利用大角度集束电子衍射(LACBED)技术研究了短纤维增强铝基复合材料的界面应变场。S. Scudino 等^[30]对粉末冶金铝基复合材料的研究发现,第二相通过位错钉扎改善材料的机械性能。Y. Li 等^[31]采用 HRTEM 和 EELS 等研究了 B₄C/5083Al 超细晶复合材料中的晶界与相界面特性及其成分偏析,发现这些界面特性与复合材料的总体强度紧密关联。研究界面处增强相与颗粒之间的位向关系及其原子排列,可进一步阐明界面的原子结构、物理化学特性与材料性能之间的关系等。白朴存等^[32]用 TEM 研究了挤压铸造 Al₂O₃/2024Al 复合材料的界面结构,表明 Al 基体与 Al₂O₃ 颗粒之间存在一定的位向关系,在 Al₂O₃ 颗粒近界面区观察到位错,而在基体中仅出现伯格矢量 $b = 1/3[111]$ 的弗兰克不全刃位错,这在一定程度上使得其塑性下降。

近年来,新的分析手段已用于研究金属基纳米复合材料^[33-35]。Inkson 等用三维聚焦等离子束(3DFIB)X 射线照相分析法观测到挤压 FeAl 纳米复合材料中单个晶粒的三维形态,每个 2DFIB 交叉部分的微结构通过几个角度成像去定位晶粒的边界,利用穿过晶粒的许多平行的 2D 切片成像和计算机重建可确定亚微米级单个晶粒的 3D 形态。S. M. Xia 等^[33]采用纳米压痕仪并与有限元分析相结合标定了 A356 合金中 Al/Si 界面强度,其测量值与原子模型拟合在同一数量级。在铝基纳米复合材料性能调控和应用基础方面,主要涉及铝基纳米复合材料微观组织在制备与成型加工中的演变规律及其与性能的关系规律,精确控制微观组织,才能调控性能。铝基纳米复合材料的性能设计主要包

括静态性能、功能特性(如阻尼、导热性等)以及服役环境下的服役行为与机理、组织演变和性能可靠性评价等。研究表明,原位纳米增强可以显著提高铝基复合材料的力学性能,包括强度、抗蠕变、抗疲劳和阻尼性等,在航空航天、国防军事、交通运输、电子信息、精密仪器等领域具有广阔的应用前景^[36]。

1.3.4 原位铝基复合材料在模拟环境下服役行为与损伤失效机制

原位铝基复合材料在航空航天、国防等高新技术领域的服役环境大都比较特殊,直接在服役条件下进行材料实验,不仅无法获得演变过程的信息和控制因素,而且风险大、试验费用高且难以实现。开展原位铝基复合材料在模拟服役环境下服役行为与服役寿命研究,将成为其工程化应用的重要基础^[37]。当前,由于原位铝基复合材料是新兴高性能金属基复合材料,国际上尚未见该材料在模拟服役环境下服役行为与服役寿命的研究报道,但可借鉴航空材料模拟服役环境下的可靠性强化试验进行研究。

在服役过程中,材料的损伤失效是重要的研究内容。对于原位颗粒增强铝基复合材料,一个关键性的问题就是如何确定原位颗粒的尺寸大小以及体积分数,以使增强后的复合材料达到最佳的材料特性。因为一方面原位颗粒极大地提高了材料的杨氏模量、屈服强度等参数;另一方面,原位颗粒充当了材料中空洞成核的中心,在材料变形过程中极大地加速了材料的损伤演化,从而又降低了材料的延展性和断裂韧性。因此许多研究者非常重视复合材料损伤理论的研究,以改善材料的延展性和断裂韧性。但是到目前为止,损伤演化定量描述的模型尚不能令人满意,主要问题是以应力为基础或以应变为基础的模型不能较好地评价细观损伤演化,也没有建立细观损伤与颗粒断裂之间的定量关系,对微孔形成的细观损伤机理与宏观损伤判据研究相互脱节。因此,把断裂理论建立于细观损伤演化的动力学基础上,是研究者关注的热点课题。在研究损伤演化时,有必要将细观尺度下的损伤萌生与宏观尺度下的材料性能的降低结合起来考虑,将细观损伤过程与宏观损伤特性结合起来,建立一个合理、可靠而又实用的本构模型对于原位颗粒增强铝基复合材料的发展和应用意义重大^[38]。

参 考 文 献

- [1] Sharifi E M, Karimzadeh F, Enayati M H. Fabrication and evaluation of mechanical and tribological properties of boron carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites. *Materials and Design*, 2011, 32(6): 3263-3271.
- [2] Li Y, Zhao Y H, Ortalan V, et al. Investigation of aluminum-based nanocomposites with ultra-high strength. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 527(1-2): 305-316.
- [3] Louzguine-Luzgin D V, Inoue A. Investigation of a rapidly solidified Al-based nanocomposite with extremely high number density of precipitates. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449(13): 1026-1028.
- [4] Witkin D B, Lavernia E J. Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryo-milling. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(1): 1-60.
- [5] Emamy M, Mahta M, Rasizadeh J. Formation of TiB_2 particles during dissolution of TiAl_3 in Al-TiB₂ metal matrix composite using an *in-situ* technique. *Composites Science and Technology*,