

# 利用自渗透原理制备铝基非长纤维 增强复合材料的新工艺研究<sup>①</sup>

重庆大学 何宗彦 史莅靖

本文提出了制备铝基非长纤维增强复合材料的几种新工艺,其主要特点:在空气气氛下,通过助渗剂的作用,不用外加压力或真空,使铝和铝合金液体自动渗入非长纤维填料或自支撑体内部,所形成的金属基复合材料具有良好的综合力学性能。

**关键词** 自渗透, 助渗剂, 润湿性, 自支撑体, 金属基复合材料

## The Research of New Techniques on Making Aluminium Matrix Non-long Fiber Composite by Auto-soak

He Zongyan Shi Lijing  
(Chongqing University)

This article describes the new techniques of making aluminium matrix non-long fiber composites. The main characteristic is that the melted aluminium or its alloys soak into the non-long fiber fillers or self-supporters by using soak aid in air without the additional pressure or vacuum. The composites made by those methods have good integrative mechanical properties.

**KEYWORDS:** auto-soak, soak aid, wettability, self-supporter, metal matrix composite

### 一、引言

铝基非长纤维增强复合材料既具有增强相的部分硬度、刚度、耐磨性和高温性能,又具有近于铝合金基体的韧性和延伸率,同时还有很小的比重和良好导电性。制备的方法通常有热压法、真空吸铸、粉末冶金烧结、涡旋法、半固态铸造以及利用涂敷或表面沉积改善润湿性的方法等。这些方法都有各自的局限性或缺点,如热压法或真空吸铸,需要特殊的设备以提供高压或真空;涡旋法或半固态法虽然工艺简单,但不易控制且相界面的结合常常不理想,增强相的比例也受到限制。长期以来,人们希望找到一种更加简单实用而效果良好的工艺。60年代末,N.Reding等人提出了自真空吸铸的方法,主要步骤是:提供一种严格密封的惰性模,因金属液体与模内截留气体的固态反应物体积很小,从而形成自真空将金属吸入模内填料之中,凝固后形成金属基包络填料的复合材料。该方法的局限在于必须寻找与模内截留气体能彻底反应的金属或合金。对于空气而言,这种金属或合金的可选择范围不大;此外,惰性模的严格密封也不易做到。80年代中期,美国Lanxide公司公布了利用铝合金与气相氧化剂(如空气)反应形成多晶自生长 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al复合材料的方法,并通过在其形成方向添加填料使之包络于金属和自生长氧化物之中的方法制备了一系列铝基复合材料,根据作者的实验及有关报道,认为该方法的主要缺点是:由于氧化自生

长主要是基于大气压下的毛细管作用而不是扩散,因而过程进行的程度和生成材料的厚度均十分有限,材料内部容易留下气孔和空隙,致使性能难以提高。

近年来该公司进一步发展了这一方法,使在特殊的渗透气氛(如氮、氢或氩的混合气体)下,铝合金液体能自动渗入填料或自支撑体中形成性能优良的复合材料。

作者几乎与美国人同时找到了这种方法,又在此基础上进行了改进,使之在空气气氛下也可自渗透,避免了为提供特殊配比、压力和流速的渗透气氛所必须的一整套设备、控制装置和防氧化性气体混入的措施,同时大大缩短了自渗透时间和降低了自渗透温度。由该方法制成的复合材料具有良好的综合力学性能。

### 二、自渗透凝固法

制备金属基复合材料的难点之一在于大多数增强相材料与金属液体不相润湿,通过测量陶瓷材料平板上金属液滴的接触角可知,950℃以下的铝或铝合金对碳、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的润湿性均不佳,这主要是因为铝液表面存在一层氧化铝,使金属与增强相不能直接接触。对一定的金属而言,润湿和非润湿的过渡温度主要取决于环境氧气分压,而与增强相种类基本无关。这说明润湿在很大程度上受金属表面氧化层的影响。另一方面润湿角的实验数据经常随时间而变化,这一现象可归结为金属与增强相界面处的化学反应,并说明金属要与增强相真正接触必须穿透

<sup>①</sup>国家自然科学基金和国家教委博士点资金资助项目。

氧化层。

为改善润湿性,人们的努力包括三个方面:增强相的预处理和覆膜处理以及金属基体的合金化。试验表明,大多数合金化元素都可能影响金属熔体与增强材料的润湿角,这些合金元素可分为两类:一类是促进增强相与金属之间反应的,比如锂可以促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维和  $\text{SiC}$  纤维与铝液的反应;另一类添加剂不能促进这种反应但能有效改善金属表面氧化层性质,如钙、锶、锂、镁、钠、稀土等均可使铝液与大多数增强材料的润湿角降低。反之,如加入铍将增加铝液表面氧化层的致密性,从而润湿性大为下降。对于覆膜处理法,也可按上述分类法分类。文献表明,大多数覆盖层之所以在  $900^\circ\text{C}$  下具有活性,主要因为它们能破坏金属表面的氧化层。

基于上述原理,作者设计了几种既能通过破坏氧化层提高铝合金液体的润湿能力,又能有效避免不必要的氧化燃烧的新工艺。以下是称为“自渗透凝固法”工艺的主要内容。

### 1. 实验

用能耐所用铝合金熔点以上高温的惰性材料(如石墨、钢或石英砂等)制作模子。模内腔可具有所需的形状和尺寸,以便从中直接获得试件或零件毛坯。模内腔也可不具特殊形状,但能使生成材料容易取出进行重熔加工或热压等后继处理,这种模可以多次使用,普通石墨粘土坩埚即属此类。填料(增强相)可选自金属质或陶瓷质的粉、粒、微珠、丝、短纤维、晶须以及石墨或耐火材料中的一种或数种。根据填料的种类和量选择好所用助渗剂的种类、配比和量。助渗剂是一种或几种物质的混合物,如果呈粉状,可让其与填料均匀混合;如果呈糊状,则可以涂于填料表面或混入其中;如果呈块状则一般应放在填料表面。总之,应使之先与或至少同时和金属液相接触。再准备一块与模中填料表面开关大小基本相同的缓冲层片,其主要作用是减缓金属液注入时的冲刷以及由此产生的燃烧。缓冲层最好选用较薄的铝板,其它低熔点的金属或易挥发反应的材料(如有机物)也可以,但它们或它们的反应产物溶入铝中应不致产生明显的不良影响。已预先干燥好的填料和助渗剂放入干燥的模内,尽可能压紧,再放上缓冲层片。将已熔化并进行了常规处理(如除气精炼和变质等)的铝或铝合金液平稳而迅速地浇入模中,随着缓冲层的熔化、分解或挥发,金属液体将与填料、填料中的空气以及助渗剂相接触并产生自发渗透,大量受热膨胀和反应生成的气体冒出液面,随温度的迅速下降,金属液体很快变粘而凝固,整个过程仅在数秒到数十秒内结束。完全冷却后,可从模中取出生成的材料并进行后继加工。但最好先放入模中入炉升温到原合金熔点以上保温一段时间,使材料内部的少量残留的气体逸出,同时成分偏析也得以减轻。图1为浇注过程示意图。

本实验的关键之一在于浇注温度的控制。温度过低,缓冲层不能熔化或虽熔化但金属液凝固过早,不能达到所需的渗入深度。温度过高,将造成与空气直接接触的助渗剂和填料中的可燃性部分达到燃点迅速燃烧。合适的温度选择取决于多种因素,如金属组分、填料种类、缓冲层材

质和厚度、模的材质以及模与金属液接触的面积等。尤其还与填料层的厚度和表面积相关。换言之,即使其它条件

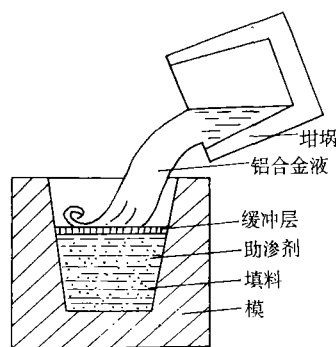


图1 浇注过程示意图

完全相同,但模的内腔形状和尺寸不同(因而填料层的厚度和表面积也就不同),也会影响正确的温度选择。所以这是一个十分复杂的传热计算问题(对化学反应的吸热和放热还未予考虑)。从理论上给出正确的浇温和浇铸量有一定困难,但在各种条件基本固定,只是个别因素(如填料量等)改变的情况下容易取得经验数据。图2所示为下列条件下,浇铸温度与填料量的经验关系曲线:石墨模取自炼钢电炉用电极,灰分含量  $0.5\sim 1.0\%$  (wt),模尺寸和形状如图3所示。填料为分析纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉( $150\sim 250$ 目,上海五四化学试剂厂产品),1号配方助渗剂按与填料重量比  $45\%$  加入。缓冲层选用工业纯铝,层片厚  $0.5\text{mm}$ ,直径  $\Phi 25\sim 33\text{mm}$ 。金属基体为  $\text{ZL102}$  合金,浇入量按金属液柱高度等于填料层厚度(包括助渗剂)计算。工艺条件:一个大气压,空气气氛,模与填料在浇铸前的温度与室温相同,为  $18\sim 25^\circ\text{C}$ 。

本实验的另一个关键是助渗剂的配比和量。它取决于填料的种类和量,以及填料和助渗剂本身的颗粒大小。表1所示为不同种类及目数的陶瓷或石墨粉末所需1号配方助渗剂的重量百分比(下限)。对于  $\text{SiC}$  颗粒,该助渗剂配方效果不佳,选用2号配方则有所改善。

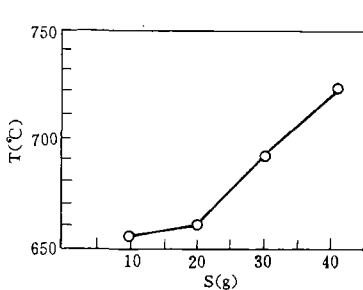


图2 浇温与填料的经验的关系

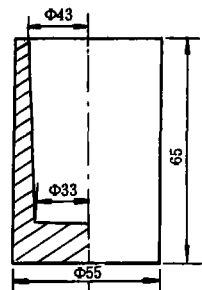


图3 模形状尺寸图

### 2. 机理

根据生成材料中微区成分的分析,提出如下自渗透机理:随着缓冲层的熔化、分解或挥发,金属液与空气和助渗剂将相互接触而反应。反应产物和助渗剂的挥发物能够有效地破坏铝合金液体表面的氧化层,从而改善了它与填料的润湿性,并沿着后者的毛细管间隙被吸入。由于与空气、填料、助渗剂和模壁的接触,金属液体温度下降,粘

性增加,促进了它与填料的结合。另外,远离金属液前沿的助渗剂虽与空气接触但达不到燃点,前沿附近的助渗剂虽能达到燃点但来不及燃烧已被溶入金属或连带周围的空气被粘稠的金属液所包围与大气相隔开,也不能完全燃烧。如果浇铸时温度过高,将引起金属液前沿以外的助渗剂挥发并首先燃烧,燃烧热将促使剩下的助渗剂以及可燃性填料达到燃点,而大量的燃烧产物并不能改善润湿性,反而导致实验失败。这就是前述 Lanxide 公司要采用特殊渗透气氛的原因。

表 1 各种填料所需助渗剂重量百分比(下限)

填料种类	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	空心玻璃微珠	石墨粉	SiC	短玻璃纤维
填料颗粒主筛	400 目	200 目	200 目	200 目	150 目	400 目	100 目	
所需助渗剂比例	40%	30%	35%	35%	30%	40%	效果不理想	35%

3. 材料的微观结构及性能

图 4 为制得的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 复合材料的金相,图 5 为该材料拉伸断口的扫描电镜照片。可以看出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒分布基本均匀,与金属基体的界面结合良好,没有脱开和空隙等缺陷。由于韧窝明显,因而认为基本属于韧性断裂。从图 5 可以看到被拉断的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒断面,故认为界面强度

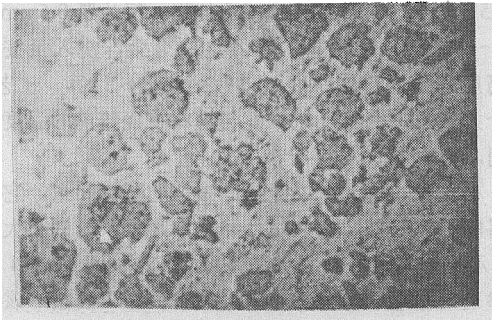


图 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 复合材料金相

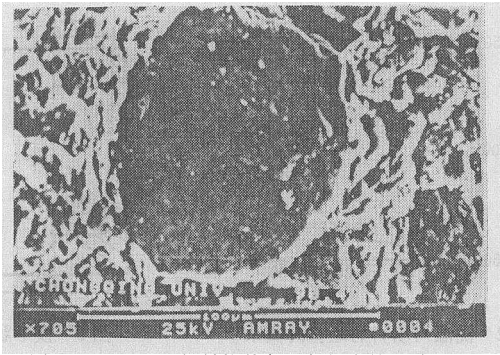


图 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al 材料拉伸断口扫描电镜照片

高于增强相本身。图 6 为同样方法制得的空心玻璃微珠-Al 复合材料的金相。可以看出,由于良好的润湿性,金属液已通过珠壁上的破缺完全充填其内腔,形成一种极独特的结构,这在用半固态法生产的类似材料中是看不到

的。图 7 为该材料的扫描电镜照片。图 8 和图 9 为同样方法制出的另两种材料的金相。表 2 所示为空心玻璃微珠

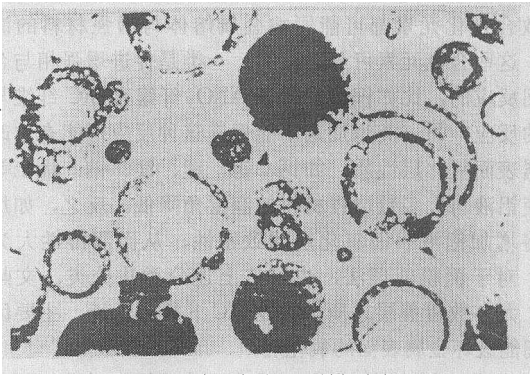


图 6 玻璃微珠-Al 材料金相

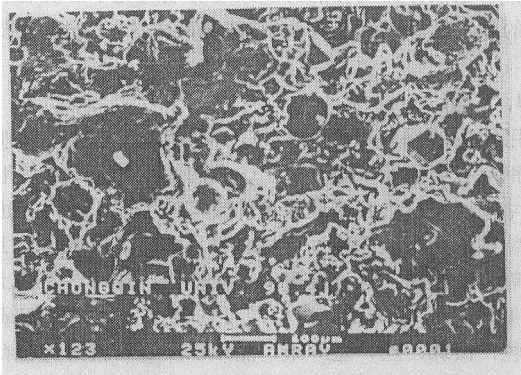


图 7 玻璃微珠-Al 材料拉伸断口扫描电镜照片

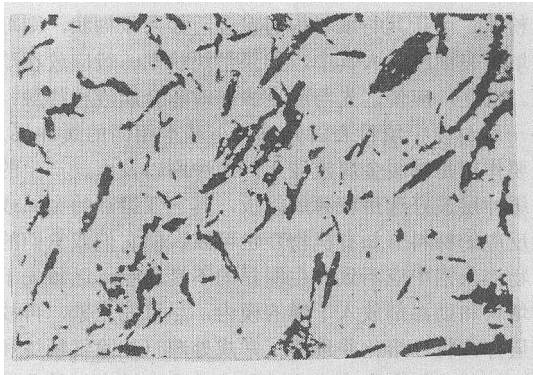


图 8 短玻璃纤维-Al 材料金相

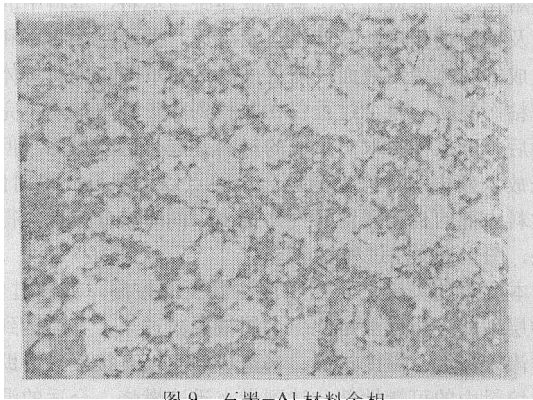
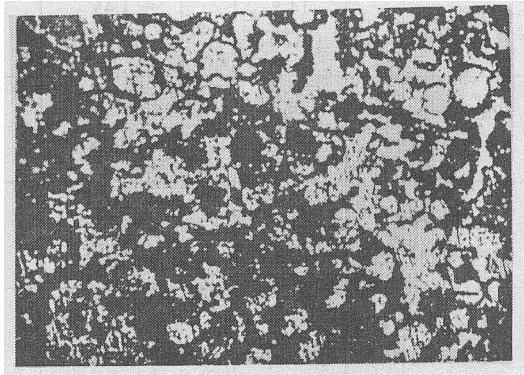


图 9 石墨-Al 材料金相

-Al 复合材料与其金属基体的部分力学性能对照。可以认为其综合力学性能是比较理想的。有关高温性能和耐磨性能的研究工作将另文报道。填料中加入与金属液组分相同或相近的金属粉可减小复合材料中增强相的比例。图 10 所示为填料中加入铝粉（150~200 目）后留下了铝颗粒界面的情况。

表 2 玻璃微珠-Al 材料与基体材料性能对照

性能 材料	$\sigma_b$ kgf/mm <sup>2</sup> (MPa)	$\delta, \%$	$a_k$ kg·m/cm <sup>2</sup> (kJ/m <sup>2</sup> )	HB kg/mm <sup>2</sup>
工业纯铝	8.5 (83.3)	17.3	1.89 (186.3)	28
纯铝-微珠(8%)	12.7 (124.5)	10.1	1.80 (176.5)	32
ZL102	14.5 (142.2)	3.8	1.45 (142.2)	50
ZL102-微珠(12%)	20.1 (197.1)	2.0	1.31 (128.4)	68
ZL102-微珠(35%)	15.4 (151.0)	1.3	0.66 (64.7)	85



× 125

图 10 铝粉加入填料生成材料金相

#### 4. 其它形式

按前述自渗透凝固法原理，还可采取其它的工艺形式，一种是将浇铸过程倒过来进行，即将装好填料和助渗剂的模直接放入金属液体中，待自发渗透后很快凝固。模材质最好选用薄铝板，使之能迅速熔化。生成材料可直接在坩锅中与原金属液一道升温，在高于其熔点的温度下保温重熔，搅拌均匀后浇铸成型。所得材料中填料的比例可通过预先增减金属液的量进行调整。另一种方法是，将填料和助渗剂混合后粘结并彻底干燥制成有孔隙的自支撑体，直接放入液体中；也可将液体浇向自支撑体使之自发渗入。为避免助渗剂燃烧，应严格控制金属液体的温度。

### 三、液下密封自渗透法

与前述方法一样，这一方法仍然是设法在有空气存在的环境下通过助渗剂的作用改善润湿性以达到自渗透的目的，只是为避免燃烧采用了所谓“液下密封”的措施。即将填料或自支撑体直接压入金属液面之下，使其内部仅含有限的空气，产生有限的燃烧，损耗少量的助渗剂使氧气用

尽而达到目的。

#### 1. 实验

本实验可以采用前述耐温惰性模具，其上应有开口，使金属液体可通过它与内腔的填料和助渗剂相接触，填料和助渗剂的选择类似前一方法，但考虑到助渗剂的氧化烧损，其比例应提高 5%~10% 左右。模的材质还可选择铝或其它低熔点金属，使其进入金属液中能很快熔化让后者迅速接触模内填料和助渗剂。如前所述，还可选择有机材料制模。无论采用哪种方法或材质，都应使助渗剂先与（至少同时）金属液相接触。干燥后的填料和助渗剂放入模中应尽可能压紧，使所含空气较少。将其迅速压入已进行了精炼和变质处理的铝合金液下，使之固定不能浮起。大量气体将冒出液面，但很短时间（几秒到几十秒）就平静下来。根据填料层的种类和厚度确定所需的保温时间，时间一到即可取出已生成的材料和惰性模，让前者随炉冷却以免骤冷开裂。由这种方法制得的材料有时可能会含有未反应完的气体造成的孔洞（如果填料未充分干燥，则气孔将更多），性能不会太好。因此，最好将其与原金属液或其它的金属一道加热升温到较高温度，使残留气体逸出，然后用机械方法搅拌均匀后作浇铸用。

本实验的控制因素是金属液体的温度、保温时间和助渗剂的量，由于合适的范围较宽，因此比第一类方法容易控制而且在大部分影响因素固定的情况下也易于取得经验数据。下面举一实例说明（图 11 为该例工艺示意图）。

取 ZL102 合金 680g，在 GB<sub>2</sub>-7.5-12 电阻坩锅炉内熔化，750℃ 下用 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>（0.4%wt）进行除气精炼，5min 后扒去表面浮渣，在同样温度下加入三元变质剂进行变质处理，10min 后去掉表面变粘的熔剂，在 780~800℃ 下保温。取分析纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉（150~250 目）20g 和 1 号配方助渗剂 17g 相混合，充分干燥后放入用工业纯铝薄板（0.5mm）制的模内（20×22×27mm<sup>3</sup>），压紧后用铝板封口，迅速压入前述铝合金液面之下。12min 后取出坩锅，倒掉原合金液的三分之二，将生成材料与剩下合金液入炉升温到 900℃ 后用石墨棒尽可能压碎材料块，再出炉降温至 750℃ 左右用无极调速搅拌机（螺旋叶片材质为钢）搅拌 2min（300rot/min）。再入炉升温到 780~800℃，保温 30min 后出炉浇入砂型，可得 Φ15mm×60mm 的试棒毛坯。

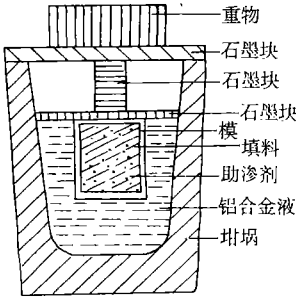


图 11 实例工艺示意图

#### 2. 机理

根据生成材料的成分和残留气孔中气体的分析，提出

下述自渗透机理：助渗剂随模进入金属液体中之后将挥发并与模内截留空气中的氧首先反应燃烧，当氧基本耗尽之后即与氮在较高温度下反应。助渗剂的挥发物和反应物能有效破坏金属液表面的氧化层，从而改善其润湿性，使之能沿着填料间隙形成的毛细管自渗入。另一方面，金属液和助渗剂与截留气体反应生成体积很小的固态物，形成一定的真空，促进了这种渗透过程。

3. 材料微观结构及性能

图 12 为前述实例制得材料的金相照片，材料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒分布基本均匀，体积比可达 15~18%，图 13~图 15 为用该方法生产的其它类似材料的金相照片。从这些照片上看不到界面反应物和残留气孔以及其它细观结构缺陷。

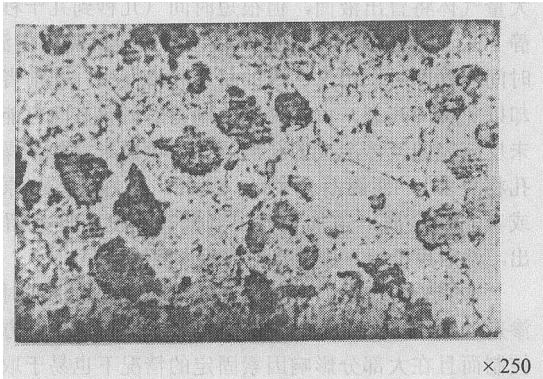


图 12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料金相

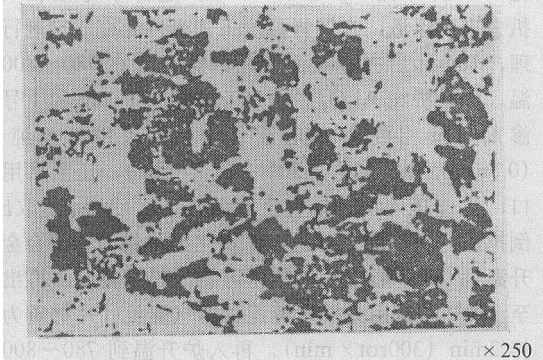


图 13  $\text{SiO}_2$ -Al 复合材料金相

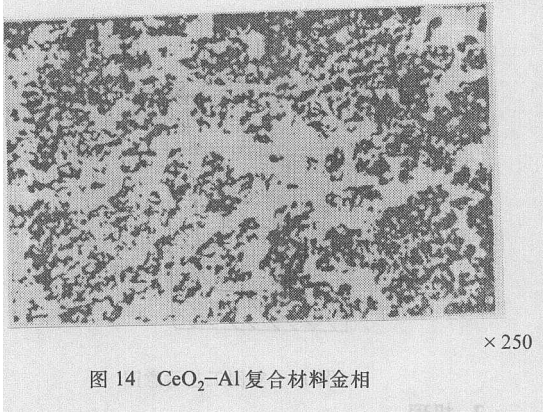


图 14  $\text{CeO}_2$ -Al 复合材料金相

表 3 为不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的铝基复合材料的部分力学性能。

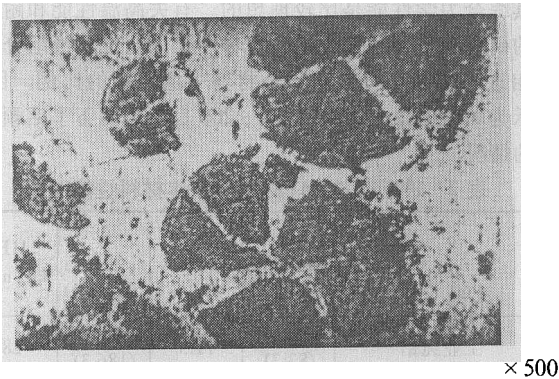


图 15 耐火材料粉-Al 复合材料金相

表 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al 复合材料与基体性能

性能 材料	$\sigma_{\Delta}$ kgf / mm <sup>2</sup> (MPa)	$\delta, \%$	$a_k$ kg · m / cm <sup>2</sup> (kJ / m <sup>2</sup> )	HB kg / mm <sup>2</sup>
ZL102	14.5 (142.1)	3.8	1.45 (142.1)	50
ZL102- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (15%)	15.5 (152.0)	2.1	1.10 (107.8)	64
ZL102- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (27%)	11.9 (116.6)	1.7	0.91 (89.2)	73
ZL102- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (42%)	12.1 (118.6)	1.1	0.85 (83.3)	85

将填料与助渗剂预制成的自支撑体直接压入金属液面之下也能制得所需材料而不必另用模具。自支撑体制法同第一类方法一样。对于严格密封的惰性模，也可将高温金属液注入模上的开口并始终密封，使在自真空和润湿的基础上被吸入模内填料中之形成复合材料。

四、液下浸渍自渗透法

该方法的主要特点是将普通的人造或天然硅酸盐材料（如日用瓷、建筑瓷、电瓷、鹅卵石或混凝土等）浸入含有特殊助渗剂的铝合金液体中，经过一段时间保温，金属液将自动渗入这些材料的内部并充填绝大多数的空隙和孔洞形成陶瓷和金属相互包络的致密材料。由于自渗透的机理与前两类方法有一定区别，其工艺特点、材料微观结构和性能等将另文报道。图 16 和图 17 为该法制出的部分材料的金相，图 18 为扫描电镜照片。

(下转第 43 页)


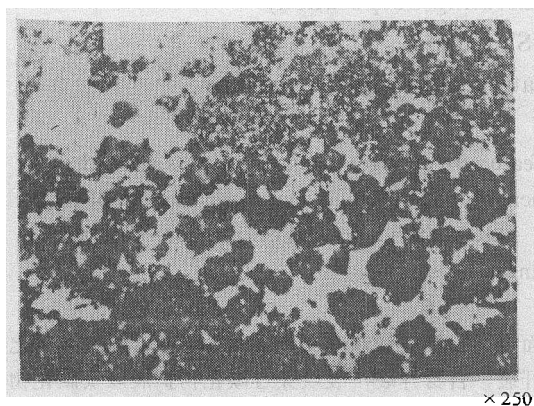


编号	本文方法		GB1456 方法	
	D $\times 10^5(\text{kN})$	G (GPa)	D $\times 10^5(\text{kN})$	G (GPa)
1	1.31	0.117	1.39	0.113
2	1.53	0.0967	1.37	0.103
3	1.52	0.106	1.33	0.115
4	1.60	0.0888	1.40	0.0944
5	1.52	0.101	1.42	0.104
6	1.58	0.104	1.53	0.106
7	1.54	0.113	1.52	0.113
8	1.41	0.101	1.33	0.0927
9	1.61	0.0974	1.38	0.103
10	1.59	0.101	1.48	0.105
11	1.63	0.0974	1.42	0.105
$\bar{X}$	1.53	0.102	1.42	0.105
$C_v$	6.2%	7.7%	4.8%	6.8%

RT		60℃		100℃		-55℃	
刚度	模量	刚度	模量	刚度	模量	刚度	模量
1.53	0.102	1.18	0.0801	1.30	0.0655	1.51	0.119
6.2%	7.7%	8.0%	7.5%	4.9%	6.6%	9.6%	12.5%

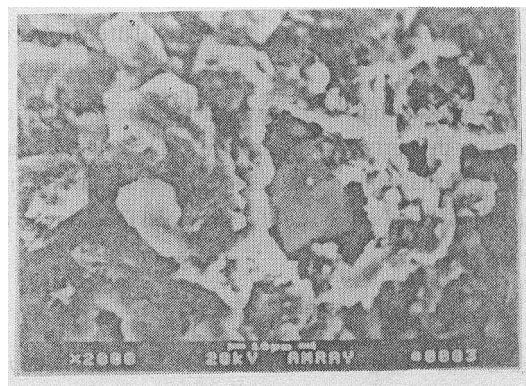
(4) 所有的讨论基于薄面板不影响试验的应力分布且面板不承受剪切载荷, 对于面板厚度较大的夹层结构, GB1456 提出了修正公式, 考虑到面板厚度增厚会影响应力的分布, 使得方法更复杂, 这里暂不讨论。

※  
(上接第 28 页)



× 250

上述三类方法的主要优点是：工艺简单，操作方便，不需复杂设备，渗透和保温时间短，保温温度低，原料来源丰富，成本低廉，生成材料细观结构良好，具有较理想的综合力学性能等等。但每一种方法有值得改进的地方，如自渗透凝固法浇注温度的控制问题，液下密封自渗透法材料的气孔排出问题和后一种方法保温时间较长的问题



## 五、结 论

2.通过渗透后的迅速凝固或液下密封有限空气的方法可以较好地克服助渗剂的燃烧问题,避免了需要特殊的渗透气氛所带来的不便。

3.金属液体的温度和助渗剂的量与多种因素相关,在固定一些参数的情况下容易取得所需的经验数据。

4. 自渗透过程是各种机理共同作用的结果, 其中最主要的是由于助渗剂的挥发物和它与空气的反应物有效地破坏了铝合金液表面的氧化层使其对填料或自支撑体的润湿性大为改善所致。

5.由上述方法制成的复合材料具有良好的细观结构和综合力学性能。

• 43 •