

## CeO<sub>2</sub> 在镀镍碳纤维增强铝合金基复合材料中的作用

罗天骄, 姚广春, 吴林丽, 刘宜汉, 韩变华

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 以稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 为添加剂, 研究 CeO<sub>2</sub> 对镀镍碳纤维增强铝合金基复合材料碳纤维的分布、气孔率以及力学性能的影响, 利用扫描电镜分析和拉伸力学性能检测等探讨了 CeO<sub>2</sub> 在镀镍碳纤维增强铝合金基复合材料中的行为。结果表明: CeO<sub>2</sub> 能够使碳纤维均匀分布在复合材料中, 而不产生分层及团聚; 而且能够降低复合材料的气孔率, 使轧制态复合材料的抗拉强度、屈服强度分别提高 23% 和 26%。

**关键词:** 铝合金; 碳纤维; 镀镍; CeO<sub>2</sub>

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

## Behavior of CeO<sub>2</sub> addition in nickel-plated carbon fiber reinforced aluminium alloy matrix composites

LUO Tian-jiao, YAO Guang-chun, WU Lin-li, LIU Yi-han, HAN Bian-hua

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** The influence of CeO<sub>2</sub> as the addition agent on the distribution of carbon fiber, porosity and mechanics of the aluminium alloy matrix composites reinforced with Ni-coated carbon fibers was investigated. The behavior of CeO<sub>2</sub> in the aluminium alloy matrix composites reinforced with Ni-coated carbon fibers was discussed by scanning electron microscopy (SEM) and tensile test. The results show that CeO<sub>2</sub> can make the distribution of carbon fiber even in the composites, not laminated, not agglomerated, and can reduce the porosity of composites, and increase the tensile strength by 23% and the yield strength by 26% of the composites in the rolling form.

**Key words:** aluminium alloy; carbon fiber; nickel plating; CeO<sub>2</sub>

金属基碳纤维复合材料因具有高比强度、高比模量和韧性好等优良性能, 在航空、航天、生物材料和民用工业领域具有广泛的应用前景<sup>[1-2]</sup>。其制备方法主要有固态法和液态法两大类, 由于液态法较固态法工艺简单, 成本低, 因而备受世人关注<sup>[3-4]</sup>。但是在使用液态搅拌铸造法制备碳纤维复合材料过程中, 碳纤维在铝合金基体中会出现分层现象, 而且复合材料的气孔率明显偏高, 对材料性能产生不良影响。目前, 国内外围绕使用搅拌铸造法制备复合材料过程中容易出

现分层、气孔率高的问题展开的研究很少。如果能够解决分层和气孔率高的问题, 开发出性能优良的复合材料则具有重要意义。

研究表明, 稀土对铝合金具有细化晶粒、防止偏析、除气及除杂等作用, 从而在一定程度上能够改善合金的机械性能、物理性能、加工性能与综合使用性能<sup>[5-8]</sup>, 但研究稀土氧化物对铝合金, 尤其是铝基复合材料性能的影响的文献很少。本文作者通过添加一定量的 CeO<sub>2</sub>, 以液态搅拌铸造法制备出镀镍碳纤维增强

2024 铝合金基复合材料。

## 1 实验

实验所采用的原料为 2024 铝合金, 成分列于表 1, 添加剂为分析纯 CeO<sub>2</sub>。在电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 750 °C。当 2024 铝合金完全熔化后, 加入 CeO<sub>2</sub> 粉末, 并用机械搅拌浆搅拌, 使 CeO<sub>2</sub> 粉末在铝合金中分散均匀, 搅拌速度为 1 000 r/min, 搅拌 3 min, 再保温 10 min, 然后通过液态搅拌的方式加入镀镍碳纤维(镀镍层厚度为 0.3~2.5 μm, 如图 1 所示, 碳纤维长度为 1~3 mm, 碳纤维的质量分数为 4%), 同时通入氩气保护。然后在 80 mm×30 mm×150 mm 的铸模中浇铸成锭。复合材料铸锭退火温度为 400 °C, 保温时间为 1 h, 以 30 °C/h 的速度降到 250 °C, 然后空冷<sup>[9]</sup>。并在双辊轧机上进行板材轧制, 将复合材料铸锭轧制成 2 mm 厚的板材。

表 1 2024 合金的化学成分

Table 1 Compositions of 2024 aluminium alloy (mass fraction, %)

Cu	Mg	Mn	Ti	Zn
3.8-4.9	1.2-1.8	0.3-0.9	≤0.15	≤0.3
Fe	Si	Ni	Al	
≤0.5	≤0.5	≤0.1	Bal.	

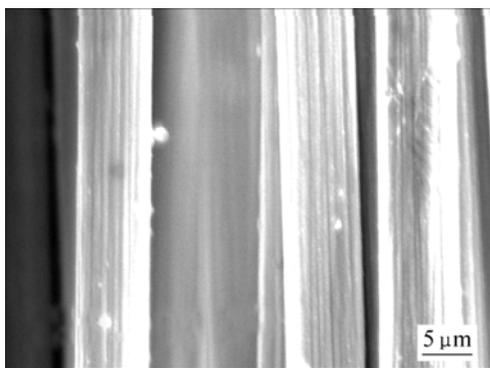


图 1 镀镍碳纤维的 SEM 像

Fig.1 SEM image of nickel-plated carbon fibers

按照 GB6397-86 加工成拉伸试样, 在 CMT5105 微机控制电子万能试验机上测试了复合材料的力学性能, 并对复合材料试样进行了扫描电子显微镜(SSX-550)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CeO<sub>2</sub> 对碳纤维均匀分布的影响

对冷却后的铝基复合材料纵向切开, 分别从试样的底部取样, 进行磨样、抛光, 并进行扫描电镜分析, 结果如图 2 所示。

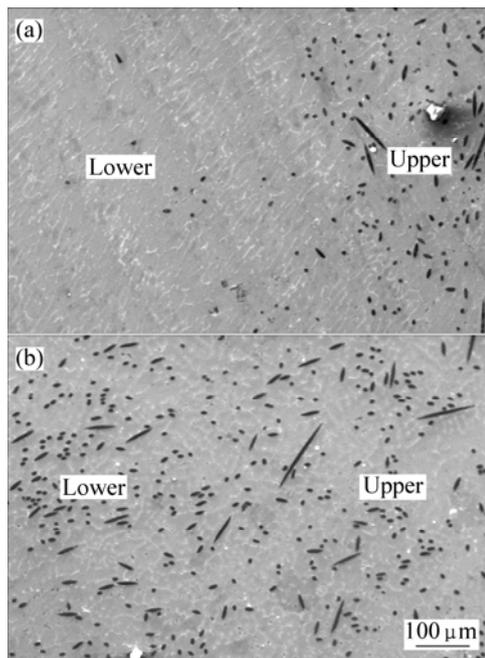


图 2 复合材料试样不同部位的 SEM 照片

Fig.2 SEM photos in middle and bottom of composites: (a) Sample without CeO<sub>2</sub>; (b) Sample with 0.25% CeO<sub>2</sub>

由图 2(a)可知, 在未添加 CeO<sub>2</sub> 时, 碳纤维增强铝基复合材料出现明显的分层现象, 上部碳纤维分布均匀, 下部几乎没有碳纤维。这说明虽然在搅拌时, 碳纤维能均匀地分散在铝合金熔体中, 但搅拌一旦停止, 分散在铝熔体中的碳纤维会朝着一个方向运动, 其运动速度由镀镍碳纤维的密度、铝合金熔体的密度、熔体粘度、碳纤维在熔体中所受的浮力以及碳纤维所受的重力决定。

如果将短碳纤维近似地看成颗粒, 则由文献[10]可知, 按照流体流动的规律, 当搅拌器停止转动后, 颗粒与铝熔体形成的复合材料也停止转动, 可以被当作是静止熔体, 即雷诺数  $Re < 0.2$ 。诸如颗粒增强金属基复合材料溶液这样的悬浮液, 其运动粘度  $\eta_c$  与溶液中颗粒的体积分数( $\phi_f$ , %)有关, 即

$$\eta_c = \eta_M (1 + 2.5\phi_f + 10.25\phi_f^2), \quad \phi_f < 0.25 \quad (1)$$

式中  $\eta_M$  为无颗粒时基础溶液的动力粘度。

悬浮液中颗粒的沉降速度  $v_h$  与沉降终速  $v_t$  有如下关系:

$$v_h = v_t(1 - \phi_f)^n \quad (2)$$

$$v_t = \frac{2r_p^2}{9\eta_c}(\rho - \rho_p)g \quad (3)$$

式中  $\rho$  为金属溶液的密度;  $\rho_p$  为颗粒的密度;  $r_p$  为颗粒的半径;  $n$  为常数。 $n$  的值只取决于管径  $D$  与粒径  $d$  之比, 当  $Re < 0.2$  时,  $n = 4.65 + 19.5d/D$ 。

由式(1)~(3)可见, 增加悬浮液的运动粘度, 能够降低短碳纤维上浮的速度。本研究通过添加一定量的  $CeO_2$ , 提高复合材料悬浮液的运动粘度, 从而使短碳纤维上浮的速度减小, 其结果如图 2(b)所示, 碳纤维均匀地分布在复合材料中。

另外, 可能由于铝合金熔体对碳纤维的润湿性差, 碳纤维出现局部聚集成团, 更容易上浮。

由于氧化铈与金属铝反应的标准自由焓可表示为<sup>[11]</sup>

$$\Delta G_T^\ominus = -51\,963.7 + 15.28T \quad (4)$$

由式(4)可知, 当  $\Delta G_T^\ominus \leq 0$ , 即温度  $T \leq 3\,400\text{ K}$  时, 氧化铈就能和金属铝发生如下反应:



所以, 当  $t = 750\text{ }^\circ\text{C}$  时, 加入的氧化铈会被铝直接还原成铈。稀土元素是表面活性元素, 可以降低金属液体的表面张力, 从而降低形成临界尺寸晶核所需的功, 增加结晶核心, 另一方面, 生成的  $Al_2O_3$  粒子, 可以作为非自发结晶核心, 而这些粒子的存在可以阻止晶粒长大<sup>[6]</sup>。而且当稀土元素较多地聚集在固液界面前沿的液相中时, 会增大该处液体的成分过冷度, 从而使二次枝晶间距缩小<sup>[5]</sup>。这些都使得碳纤维在上浮过程中阻力增加, 上浮速度减小。研究表明<sup>[12]</sup>, 稀土氧化物  $CeO_2$  的加入能够改善铝熔体与固体增强相的润湿性, 稀土元素容易向液固界面吸附, 从而促进铝基体与碳纤维的润湿, 减少碳纤维的团聚现象。所以碳纤维在复合材料中能够均匀分布。

## 2.2 $CeO_2$ 对复合材料气孔率的影响

基体铝在熔炼时, 铝液可溶解一些气体, 铝液在冷却和凝固过程中, 这些气体析出形成气泡, 来不及上浮排出就会在凝固的合金中形成细小、分散的气孔, 增加了复合材料的孔隙率<sup>[13]</sup>, 并且在加入碳纤维时也

会带入大量气体, 图 3 所示为添加  $CeO_2$  前后复合材料铸锭纵向剖面图。

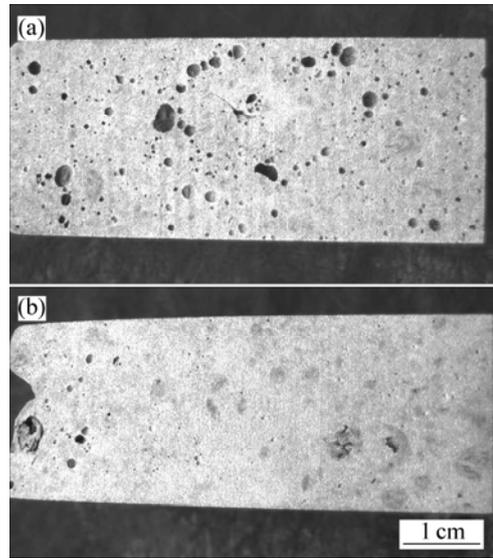


图 3 添加  $CeO_2$  前后复合材料铸锭纵向剖面图

Fig.3 Photos of longitudinal profile of composites: (a) Sample without  $CeO_2$ ; (b) Sample with 0.25%  $CeO_2$

由图可以看出, 当加入 0.25% 的  $CeO_2$  时, 复合材料铸锭的气孔明显减少。文献[12]指出, 添加一定量  $CeO_2$ , 能够降低铝熔体的表面张力, 减小铝熔体与固相之间的接触角, 提高铝熔体与固相之间的润湿性。在本实验中, 由于随着熔体温度的降低, 碳纤维所带入的气体以及熔体析出的气体首先聚集在固相表面, 尤其是碳纤维的表面, 如果铝熔体与碳纤维的润湿性差, 则附着在碳纤维表面的气体将很难被排挤出去, 所以铝液冷却和凝固过程中复合材料很容易形成气孔; 而添加了一定量  $CeO_2$  后, 铝熔体与碳纤维的润湿性得到明显提高, 铝液与碳纤维润湿过程中, 就能够把碳纤维表面聚集的气体排挤出去, 所以形成气孔的几率也就相应减小。

另外, 加入  $CeO_2$  之所以能够减少气孔的产生, 也可能是因为稀土元素与铝液中的氢作用, 减少了氢的析出。在高温条件下, 铝合金液中溶解的气体成分有 85% 以上是氢<sup>[5]</sup>, 而在合金凝固过程中, 由于溶质再分配原理<sup>[14]</sup>, 氢在固液界面前富集, 当超过该温度下氢在铝液中的饱和溶解度时, 原子氢自铝液中析出变成分子氢, 从而形成气泡。但由文献[15]可知, 稀土 Ce 具有固氢作用, 即认为稀土 Ce 与氢有较强的亲合能力, 稀土 Ce 与氢相互作用生成稳定的氢化铈( $CeH_2$ ), 改变了氢在铝液中的状态, 从而降低了铝液中游离氢的含量, 因而导致铝合金中的气孔率明

显降低。

### 2.3 $\text{CeO}_2$ 对轧制复合材料力学性能的影响

复合材料经过热轧和冷轧, 制成 2 mm 厚的复合材料板材, 分别对其硬度、拉伸性能进行了测试, 图 4(d)所示为的添加量与复合材料板材硬度的关系。从铸态和轧制态的复合材料硬度比较可以看出, 经过热轧和冷轧的复合材料板材的硬度比铸态复合材料的硬度平均提高了 60%。而添加  $\text{CeO}_2$  对复合材料硬度有一定的影响, 但影响不是很明显。

图 4(a)~(c)所示为  $\text{CeO}_2$  的添加量与复合材料板材伸长率、屈服强度和抗拉强度的关系。由图可知, 轧制态复合材料的抗拉强度、屈服强度明显得到提高, 而伸长率下降。另外, 相比未添加  $\text{CeO}_2$  的复合材料而言, 添加  $\text{CeO}_2$  对复合材料的抗拉强度、屈服强度和伸长率的影响很明显, 当加入 0.25% $\text{CeO}_2$  时, 轧制态复合材料的抗拉强度、屈服强度达到最高, 分别比未添加  $\text{CeO}_2$  的复合材料提高了 23%和 26%, 而伸长率随着  $\text{CeO}_2$  添加量的增加而减小。

由前面分析可知, 稀土元素可以增加结晶核

心, 起到细化晶粒的作用, 宏观上表现为复合材料强度的提高; 同时研究表明<sup>[7]</sup>, 稀土元素由于原子半径大, 溶解在晶内造成的畸变能远大于溶解在晶界的畸变能, 因而大部分稀土元素聚集在晶界和相界处, 起强化晶界和相界的作用, 而且还能抑制杂质元素在晶界的有害行为, 提高晶界强度。而且, 由前面分析可知,  $\text{CeO}_2$  的加入能够使增强相均匀地分散在铝合金基体中, 有利于提高复合材料的强度。所以添加适量的  $\text{CeO}_2$ , 能够提高复合材料的强度。但是, 当  $\text{CeO}_2$  过量时, 二次枝晶间距变大, 晶粒粗化, 所以力学性能明显下降。

轧制成形是非连续增强金属基复合材料应用中的重要技术之一<sup>[16]</sup>。由于添加了一定量的  $\text{CeO}_2$ , 基体合金元素与 Ce 形成新相  $\text{Al}_3\text{Ce}$ 、 $\text{CeCu}_2$ , 这些相都属于异相颗粒。轧制过程中<sup>[17]</sup>, 由于异相颗粒的阻碍, 弥散分布在合金基体中的第二相粒子与位错、增强相与位错以及位错与位错之间的交互作用, 使位错运动的阻力增大, 引起变形抵抗力的增加, 从而使基体合金的塑性变形变得困难, 如果要继续变形就必须增大外力, 因此就提高了复合材料的强度。

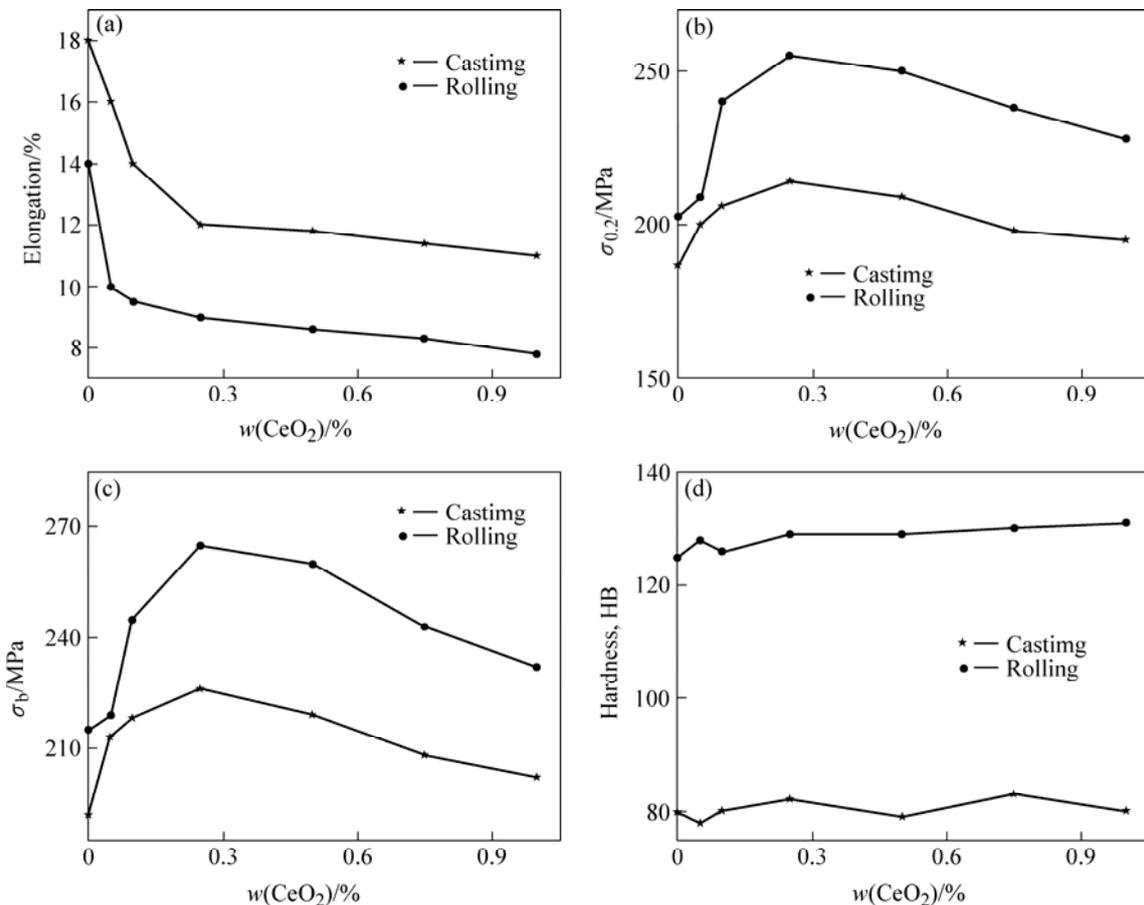


图 4  $\text{CeO}_2$  添加剂对复合材料力学性能的影响

Fig.4 Effects of  $\text{CeO}_2$  on mechanical properties of composites

### 3 结论

1) 添加适量的  $CeO_2$ ，能够使碳纤维在上浮过程中阻力增加，上浮速度减小，同时能够促进铝基体与碳纤维的润湿，减少碳纤维的团聚现象，从而使复合材料中碳纤维分布均匀。

2) 添加适量的  $CeO_2$ ，能够使复合材料气孔率相应减小。

3) 添加适量的  $CeO_2$  能够提高复合材料的抗拉强度、屈服强度，但降低了复合材料的塑性，而对复合材料的硬度基本不影响。

### REFERENCES

- [1] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与发展 [J]. 金属学报, 1997, 33(1): 78-84.  
WU Ren-jie. The present condition and prospects on metal matrix composites [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 78-84.
- [2] JU C P, CHEN K I, LIN J H. Process, microstructure and properties of squeeze-cast short-carbon-fibre reinforced aluminium-matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29: 5127-5134.
- [3] Hikosaka T. The trend in development of the preparation of ODS alloy by casting method[J]. Metal, 1992, 5: 48-55.
- [4] Stefanescu D M. Issues in liquid processing of particulate metal matrix composites [J]. Key Engineering Materials, 1993, (79-80): 75-90.
- [5] 司乃潮, 郭毅, 李国强. 稀土 Ce 对 Al-Cu4.5%合金热疲劳性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 606-611.  
SI Nai-chao, GUO Yi, LI Guo-qiang. Effect of RE cerium on thermal fatigue property of Al-0.45%Cu alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 606-611.
- [6] WANG S H, ZHOU H P, KANG Y P. The influence of rare earth elements on microstructures and properties of 6061 aluminum alloy vacuum-brazed joints [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, (352): 79-83.
- [7] SUN Yang-shan, YAO Zheng-jun, ZHANG Zhong-hua, et al. Mechanical properties of  $Fe_3Al$ -based alloys with cerium addition [J]. Scripta Metallurgica et Materiala, 1995, 33 (5): 811-817.
- [8] 倪红军, 孙宝德, 蒋海燕, 等. 稀土熔剂对 A356 合金二次枝晶臂间距的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(10): 940-944.  
NI Hong-jun, SUN Bao-de, JIANG Hai-yan, et al. Effect of rare earth flux on secondary dendrite arm spacing of A356 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(10): 940-944.
- [9] 王祝堂, 田荣璋, 顾景诚, 等. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1989: 433-435.  
WANG Zhu-tang, TIAN Rong-zhang, GU Jing-cheng, et al. Aluminum Alloys and Handbook of Processing [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1989: 433-435.
- [10] 吴树森. 材料加工冶金传输原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 74-77.  
WU Shu-sen. Principle of Transfer in Materials Processing Metallurgy [M]. Beijing: China Machine Press, 2001: 74-77.
- [11] 张敬东. 铝电解体系中 Al-RE 中间合金的制取及其电化学过程研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1988.  
ZHANG Jin-dong. Research on Preparation and Electrochemical Process of Al-RE Intermetallic in Aluminum Cell System [D]. Shenyang: Northeastern University, 1988.
- [12] LIU You-ming, LI Wen-yi, XU Bo-fan. The behavior and effect of rare earth  $CeO_2$  on in-situ TiC/Al composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35A (8): 2511-2515.
- [13] 陈国桢, 肖柯则, 姜不居, 等. 铸件缺陷和对策手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996: 100-158.  
CHEN Guo-zhen, XIAO Ke-ze, JIANG Bu-ju, et al. Handbook of Casting Defect and Countermeasure [M]. Beijing: China Mechanical Industry Press, 1996: 100-158.
- [14] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 185-168.  
MIN Nai-ben. Physical Fundamental of Crystal Growth [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 1982: 165-168.
- [15] Kober V I. Thermodynamic properties of aluminium alloy (Ce-Al)[J]. CCCP Metals, 1973(2): 217.
- [16] Stanford-Beale C A, Clyne T W. Extrusion and high-temperature deformation of fiber-reinforced aluminum[J]. Composites Science and Technology, 1989, 35: 121-157.
- [17] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994: 184-186.  
CUI Zhong-qi. Metallics and Heat Treatment [M]. Beijing: China Machine Press, 1994: 184-186.

(编辑 陈爱华)