

低压浸渗法制备 Gr(C) / M g 复合材料^①

陈美怡 秦富生 王慧敏 李自德 阎兆旺
(上海交通大学材料工程系, 上海 200030)

摘 要 对用低压浸渗法制备石墨(碳)长纤维镁基复合材料进行了研究。结果表明, 制备工艺条件对复合状况、界面反应及复合材料性能均有明显影响。通过纤维表面 SiO₂ 涂层处理和优化浸渗工艺, 可成功地制备出高性能的复合材料, 拉伸断裂强度可达 509 MPa, 模量亦可达 142 GPa。

关键词 低压浸渗 纤维增强 界面反应 金属基复合材料

石墨(碳)纤维增强镁基复合材料具有优良的综合性能, 特别是比强度、比模量高, 尺寸稳定性好, 在航天领域中有广泛的应用前景。但制备技术复杂, 难度大。用低压浸渗方法则设备简单, 成本低廉, 不需经过先驱丝及热压成型等工序, 因此受到普遍的关注。

为使液体金属浸渗入纤维束中, 所需的压力与固、液、气相的界面能有如下的关系^[1]:

$$p = \frac{A V_f (\sigma_{sl} - \sigma_{sa})}{d_f (1 - V_f)} \tag{1}$$

式中 p — 浸渗压力; V_f — 纤维体积分数; d_f — 纤维直径; σ_{sl} — 固液界面能; σ_{sa} — 固气界面能; A — 常数, 对于纤维: $A = 4$ 。

由于金属镁液与纤维浸润性差, 润湿角 $\theta > 90^\circ$, $\sigma_{sl} > \sigma_{sa}$, 为使纤维与基体复合, 需要相当高的压力将液体金属挤压渗入纤维间隙中。如果采用低压浸渗, 则必须改善浸润条件, 使 $\sigma_{sl} - \sigma_{sa}$ 尽量减小。

液固相之间形成的键有物理浸润和化学浸润两种。对于具有较高表面张力的液体, 如金属液, 它对固体的浸润性能取决于化学结合力, 即为降低 σ_{sl} , 界面必须产生一定的化学反应。例如在纤维表面涂覆 SiO₂^[2], 使之与镁合金液作用。当然, 如果反应过度, 以致在界面上形成脆性相则会明显降低复合材料的强度。由于与化学结合力有关的润湿性能其显著特点

是与温度密切相关, 因此, 很好地控制温度、限制固液相在高温下反应的时间是工艺控制的一个重要方面。

1 材料试验与方法

1.1 纤维及表面处理

本试验所用的增强纤维如表 1 所示。表面处理溶液组成如下: SiCl₄ 5%, Si(OC₂H₅)₄ 5%, C₆H₅CH₃ 60%, C₂H₅OH 30%。

表 1 增强纤维的性能

纤维	根/束	单丝直径 $d_f/\mu\text{m}$	σ_b /MPa	E /GPa	品牌
碳纤维	3 000	7	2 100~ 2 500	210~ 230	上碳厂 SC
石墨纤维	3 000	7	2 740	390	日本 M 40

1.2 镁合金基体材料的选择

金属基体的成分不仅影响金属基复合材料的性能, 对能否制备出复合良好、界面状态适中且纤维分布均匀的复合材料也有重要作用。本研究先后比较了纯镁、Mg-4% Al 及商业铸造镁合金 ZM-1、ZM-5、ZM-6 等, 复合效果以宏观及显微观察相结合的方法确定。纯镁流动性很差且复合不好, 若在镁中加入 4% Al, 流动性及其他铸造性能有一定改善, 但仍未获得

① 收稿日期: 1995- 05- 30; 修回日期: 1995- 08- 31

理想的复合效果。在铸造镁合金中, ZM-1 充型能力最差, 因为 Mg-Zn 系列结晶间隔大, 枝晶在铸型内充分发展而降低了流动性, 不适合作为低压浸渗条件下的基体材料。ZM-5 和 ZM-6 作为基体材料, 均取得了较好的效果。

1.3 试验装置

图 1 为真空-低压浸渗制备纤维增强金属基复合材料的工艺装置简图。

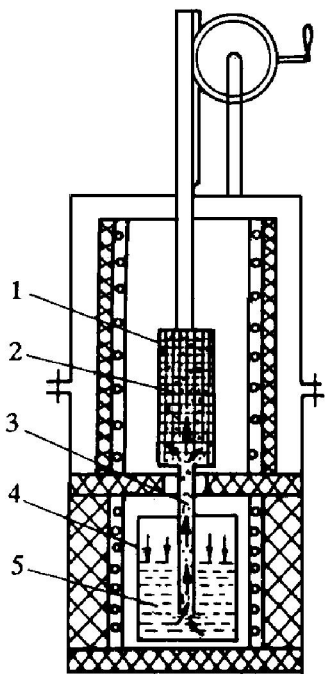


图 1 试验装置简图

1—模具; 2—纤维预制件; 3—升液管;
4—坩埚; 5—金属液

盛有金属液的坩埚与装有纤维预制件的模具都置于一密闭的炉体内。浸渗前, 升液管处于浸渗液面上方; 浸渗时, 先将炉腔内抽真空, 然后将升液管插入金属液中, 再向炉腔内通入压力可控制的惰性气体, 液体金属在压力差作用下沿升液管进入模具型腔内与纤维预制件浸渗复合。试验用模具材料为碳钢, 试样高度为 135 mm、直径 20 mm。

2 试验结果及分析

2.1 纤维涂层及充型压力对复合效果的影响

本试验采用的充型压力为 0.28~0.6 MPa。结果发现: 当压力偏低时, 试样上方离

浇口较远的部位未能良好复合; 而当压力高于 0.5 MPa 时, 试样整个高度上及至纤维束内部均浸渗复合良好, 如图 2 所示。

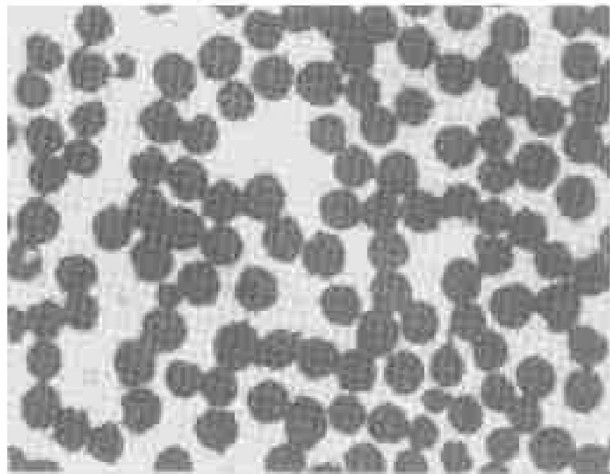


图 2 试样中部横截面显微照片 $\times 630$

试验证明, 纤维涂层是有效的, 否则低压下不可能在试样的全高度上获得良好的复合效果。使用涂层还可使纤维在基体中分布更为均匀。 SiO_2 涂层应在纤维表面均匀分布并有柔性, 可随纤维一起适度弯曲而不开裂。对纤维断面的 SEM 分析表明, 薄膜厚度为 $10^{-1} \mu\text{m}$ 数量级。XPS 分析表明, 它的 Si 与 O 相对含量介于 SiO_2 与 SiO 之间, 在硅醚键上尚有少量残留的乙氧烷基存在, 它在纤维预热时会分解逸出而不影响质量。如果处理不当, 在纤维表面将会出现不连续的块状及粒状 SiO_2 , 不能起到涂层作用。

从图 2 可见, 在纤维紧密堆积的很小缝隙处约 $1 \mu\text{m}$ 的通道(纤维直径 $d_f = 7 \mu\text{m}$)都可渗入金属。而根据 Washburn 方程的计算, 粘性液体能够对小孔道发生浸渗的最小压力远大于本试验所采用的压力。Washburn 方程如下:

$$V = \frac{dl}{dt} = \frac{(p_a + p_c) d_e^2}{32 \eta l} \quad (2)$$

式中 V —浸渗速度; l —孔长; d_e —有效孔径; η —液体粘度; p_a —充型压力; p_c —毛细管压力, 其值为 $2 \gamma_{lv} \cos \theta / d_e$ (γ_{lv} —液气界面能; θ —润湿角)。

在完全不浸润的情况下, 当 $d_e = 1 \mu\text{m}$, 最小充型压力约为 2.5 MPa。这说明纤维经过表

面处理,改善了润湿条件,明显降低了能够发生浸渗的最小压力。由于压力低,设备、模具及工艺均可大大简化,降低了成本,从而为复合材料的制备以及实用化拓宽了道路。

2.2 力学性能与浸渗温度对复合效果的影响

拉伸载荷轴线与长纤维的夹角为±10°,测试结果见表2。试验仪器为岛津DCS-2000。

表2 Gr(C)/Mg合金复合材料的力学性能

纤维	基体	V_f /%	σ_b /MPa	E /GPa	状态
SC	ZM-5	35.6	337	98	T4
SC	ZM-5	37.0	351	-	T6
SC	ZM-5	-	300	-	铸态
SC	ZM-6	-	253	-	铸态
SC	ZM-6	34.3	314	-	T4
SC	ZM-5	-	197	-	铸态
M-40	ZM-6	36.5	493	142	铸态
M-40	ZM-6	-	509	138	T4

由表可知,碳纤维复合材料的强度数值波动较大,主要受浸渗温度的影响。ZM-5合金液相线为602℃,当温度低至720℃时,由于液体通过升液管进入型腔时即与纤维表面接触,金属迅速凝固,液体金属浸渗受阻,因而复合失败;当液体温度高于760℃时,镁液大量挥发并污染熔池。原则上,液体温度在能复合的前提下应尽量偏低。对于ZM-5及ZM-6,液体温度分别以730~740℃及750~760℃为宜。可见,金属液实际上只能在较窄的范围内变化,而模具温度,即纤维温度却可以在较大范围内变化。ZM-5合金的固相线为475℃(平衡态)及428℃(不平衡态)。在本试验低压充型的条件下,当纤维温度低至520℃,只有试棒下部接近升液管出口区域才能复合。当纤维温度高达620℃以上,在显微镜下可见复合良好,但性能很差,断裂应力仅197MPa。碳纤维是一种非晶态结构,内能较高而热力学不稳定,碳纤维表面又较粗糙,在高温下及持续时间较长时,可能与金属基体发生反应,导致脆性断裂。此外,碳纤维本身在高温下受气氛中微量氧作用而受到损伤,强度也有所下降。因此,将纤维温度取在低于合金液相线20~

50℃的温度下进行浸渗,可以取得较好的复合质量及力学性能, σ_b 可达370MPa, E 接近100GPa。

与碳纤维复合材料相比,石墨纤维的强度明显优越,并且对制备加热工艺条件不那么敏感,只要保证复合良好,拉伸强度数据较稳定, σ_b 可达509MPa, E 达142GPa,这说明纤维与基体界面结合适度。在材料受力过程中,界面能较好地起到传递载荷的作用,适时脱粘,拔出适中,而当制备温度条件较高时,界面结合也不致因太强烈而失去界面强化作用。因为石墨纤维结晶发展较完整,自由能低而热力学稳定,加之晶体是沿着纤维轴向生长,因此表面光滑,孔隙率低,不易造成强界面结合状态。

2.3 断口显微分析

图3为Gr/ZM-6断口扫描照片,表示断口呈锯齿形,断口上纤维与基体的高度差甚至可达10~20mm,纤维拔出明显。当材料受力裂纹张开时,纤维从基体中拔出,部分断裂能量被纤维拉出所吸收,从而提高了强度。同时还可见基体有塑性变形及缩颈,说明裂纹前沿的应力场造成局部屈服而形成一塑性区,从而也消耗了一部分断裂能量,提高了强度。

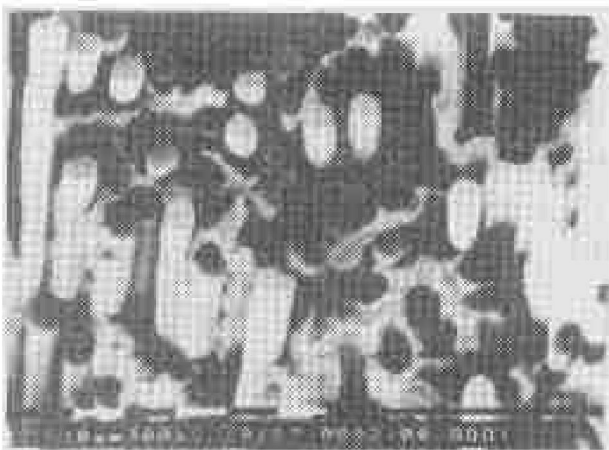


图3 Gr/ZM-6断口扫描照片

C/ZM-5制备时,如果纤维温度较低,会由于局部复合不好而发生纤维脱粘拔出的情况;当纤维温度升高,复合效果改善时,则多为强界面结合,断口平整,纤维拔出很少,如

图 4 所示。电子探针点分析表明，纤维于基体界面 1、2 处的 Al 含量较基体的要高出 2 倍左右(该基体 ZM-5 含 Al 量为 7.5%~9.0%)，而且这种偏聚程度随制备时纤维温度的提高而更为严重。界面上的硅含量表示存在 SiO₂ 涂层。

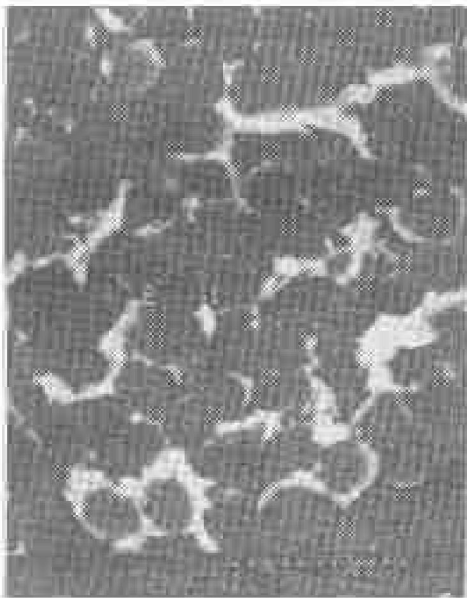


图 4 脆性断口界面扫描成分分析
1—点能谱，Al 27.3%，Si 1.16%；
2—点能谱，Al 23.2%，Si 0.31%

该试样的线扫描分析同样表明合金元素 Al 强烈地偏聚在界面区域，见图 5。同时，拉伸断口的 EDAX 分析也证明，在拔出纤维的表面及界面区基体一侧都有相当数量的 Al。

C/Mg 复合材料的 XPS 分析见图 6，图中 (a)、(b) 分别是典型的 Mg_{2p} 和 O_{1s} 谱图。图(a)表明，Mg_{2p} 峰较宽，是两个峰迭合的结果，其中一个峰的结合能为 49.5 eV，是镁；另一峰的结合能为 51.2 eV，是氧化镁。图(b)表明，O_{1s} 峰较宽，也是由两个峰迭合的结果，这可能是由于氧与其他元素的不完全结合造成的。这些结果说明，在 C/Mg 复合材料的铸造态，纤维涂层与 Mg 发生了反应，主要生成 MgO；此外，据报道还有 Mg₂Si^[3]。Al 在界面上的富集可能是形成某些碳化物^[4]和金属间化合物的结果^[5]。

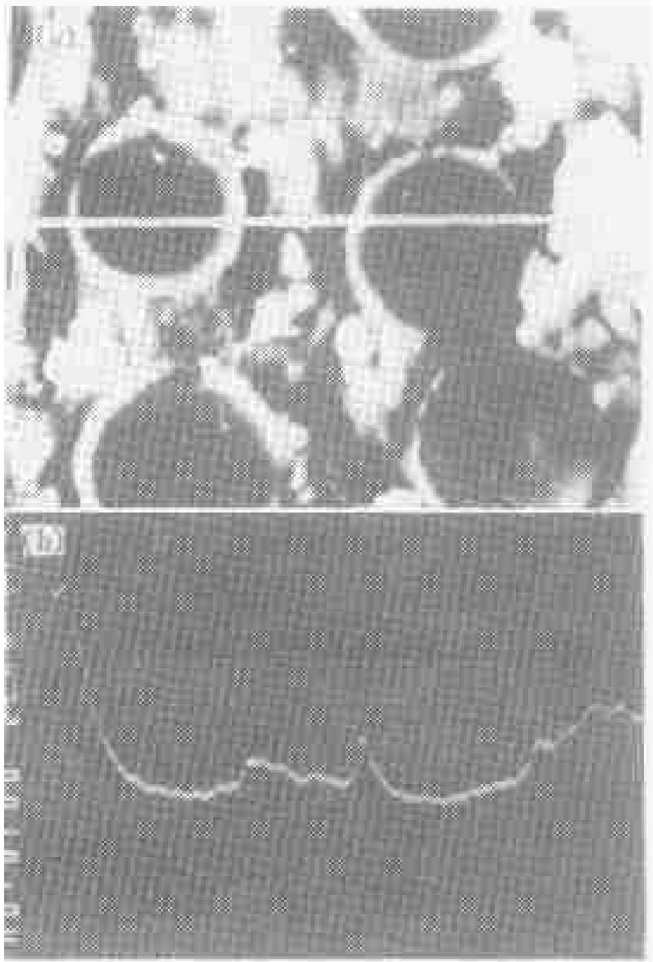


图 5 C/ZM-5 复合材料中 Al 的分布
(a) —线扫描位置；(b) —Al 的分布

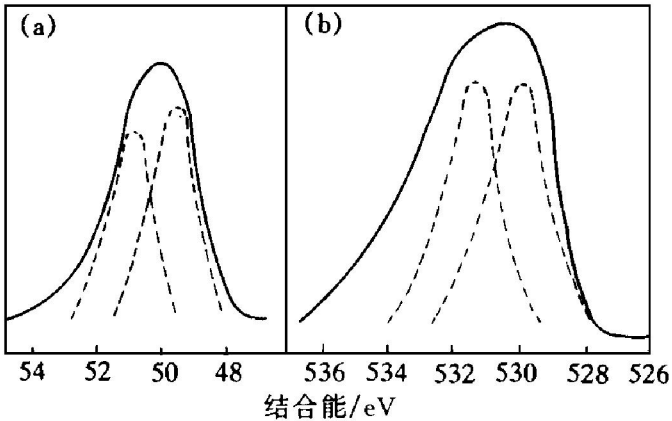


图 6 C/Mg 复合材料中 Mg_{2p} 和 O_{1s} 的 XPS 图谱
(a) —Mg_{2p} 图谱；(b) —O_{1s} 图谱

3 结论

(1) Gr(C)/Mg 合金复合材料可以在低压 (≤0.6 MPa) 条件下浸渗复合成功，为长纤维

复合材料的实用化拓宽了道路。

(2) 低压浸渗条件下, 纤维表面 SiO_2 涂层处理是保证复合成功的有效方法。

(3) 在优化工艺条件下制备的 Gr/Mg 合金复合材料的拉伸断口呈锯齿形, 纤维拔出适中, σ_b 可达 509 MPa, E 达 142 GPa。

(4) C/Mg 合金复合材料的拉伸强度受制备加热工艺条件影响很大。对于 C/ZM-5 材料, 当制备温度高时, 界面有 Al 的明显富集, 并有 MgO 生成, 试样在拉伸时发生脆性断裂而强度低下。

(5) 严格的工艺控制对复合材料的制备至

关重要, 特别是在采用碳纤维作增强剂的情况下。

参考文献

- 1 Mortensen A *et al.* Metallurgical and Materials Transaction, 1987, 18A: 1160.
- 2 Katsman N A. J of Materials Science, 1987, 22: 144– 148.
- 3 Rawal S P *et al.* In: Proceedings of International Conference on Composite Materials IV. London: 1987: 2169– 2182.
- 4 Hall I W. J of Materials Science, 1991, 26: 776– 781.
- 5 陈煜等. 见: 第三届金属和陶瓷基复合材料研讨会论文集. 宁波: 中国复合材料学会, 1995: 38– 43.

PREPARATION OF Gr(C)/Mg COMPOSITES BY LOW-PRESSURE INFILTRATION

Chen Meiyi, Qin Fusheng, Wang Huimin, Li Zide, Yan Zhaowang
*Department of Materials Science and Engineering,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030*

ABSTRACT Gr(C)/Mg composites were prepared by low-pressure infiltration. Results showed that the infiltration, interface reaction and tensile stress of composite materials were affected obviously by fabrication conditions. Through fiber SiO_2 coating and optimum infiltration processing, composite materials with high mechanical properties were produced. Its tensile strength was as high as 509 MPa and modulus of elasticity 142 GPa.

Key words low-pressure infiltration fibre reinforcement interface reaction Gr(C)/Mg composites

(编辑 李军)