

单向纤维增强铝复合材料的基体合金化^①

张国立 邹龙飞

(上海交通大学金属基国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要

为了得到高性能的复合材料, 选择适当的基体合金是很有必要的。本文研究了基体合金成分对复合材料界面和性能的影响。结果表明, 工业铝合金并非理想的复合材料基体, 而含有能稳定界面结构的合金元素同时又具有单相显微组织和良好延性的基体可使单向纤维增强铝复合材料获得优良的机械性能, 并使之稳定。

关键词: 基体合金 纤维增强铝 复合材料

对单向碳纤维(石墨纤维)增强铝复合材料界面和性能已进行了大量研究。由于所用的制备手段在不断地变化, 制备过程中各个工艺因素对界面及性能的影响也有所不同。但界面结合及其对性能的影响却有着普遍的意义。现在都认为复合材料界面结合存在一个最佳值, 结合过强或过弱均不利于获得高性能的复合材料^[1]。界面结合的强弱直接决定了复合材料的断裂方式^[2-4]。因此, 通过控制界面的结构和成分, 可以有效地提高复合材料的性能。

影响界面结合的因素包括纤维表面状态、基体成分、工艺因素及使用环境等^[5]。由于纤维是承载的主体, 基体的作用主要是通过其对界面结合的影响来反映的。另外, 在复合材料中由于纤维含量较高, 纤维间距正好与基体合金中晶粒、第二相粒子的直径处于相同或相近的数量级, 因此基体的显微组织也会和界面一起对复合材料的失效和失效方式产生影响。

基体合金化的研究目的便是提出既能建立适度的界面结合并使之稳定、又能使基体显微组织满足复合材料要求的基体合金体系, 并初步探讨合金元素影响界面结合和材料性能的机理。

1 材料与实验方法

纤维采用上海碳素厂生产的中强碳纤维、日本的 T300 和 M40。基体除了选用一些典型的工业铝合金和纯铝以外, 还自制了一些含 Ti、Zr 和 Ce 等元素的二元或三元合金。复合丝采用化学气相沉积 Ti-B 涂层法来处理纤维随后经液相浸渍制成。浸渍温度比基体熔点高 10~20℃, 浸渍时间不超过 2s, 在空气中快冷。复合丝的热暴露在真空中进行。拉伸强度采用 XLL-50 型试验机测试, 并采用多次试验的统计平均值。复合丝中纤维的体积含量为 50%。

2 实验结果

2.1 工业铝合金为基的碳铝复合丝性能

为了考察选择复合材料基体的必要性, 对几种以典型工业铝合金和工业纯铝为基的复合丝性能进行了评价。这些复合丝在制造态及 650℃热暴露后所得到的结果见图 1。

可以看到, 复合材料的抗拉强度依纯铝、LF6、LC4、LD2 和 LD10 的顺序递降, 而经 650℃处理之后, 各种复合丝的强度接近。其中以

^① 国家自然科学基金资助项目; 收稿日期: 1993年7月16日

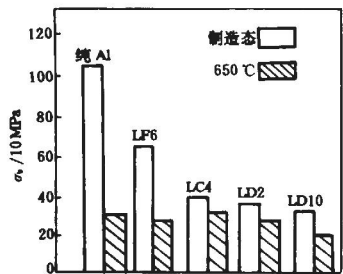


图1 各种基体与T300的复合丝强度

纯铝基复合丝的降幅为最大；复合丝拉伸断口均呈齐平状，纤维周边覆有一层反应生成物，见图2。这层生成物比较脆，在拉伸过程中会碎裂落在纤维断口上。联系到表1给出的各铝合金和纯铝在典型状态下的性能就可以发现，要想充分发挥纤维的增强作用，选择合适的基体是必要的。此外，虽然有些常规铝合金通过合金化强化和热处理化可以获得较高的强度，但作为基体并不能使复合材料取得高的强度，实验结果表明基体的强度越高，其对应的复合材料强度越低。

复合丝直径均在0.5 mm左右，制造态下的复合丝是经空冷得到的，因而可得到较大冷

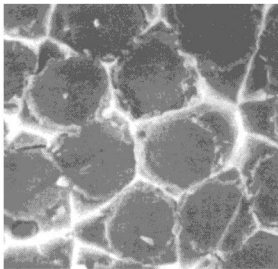


图2 T300/LD2 复合丝拉伸断口
扫描照片，×4 000

速。但以工业铝合金为基的复合丝，由于含有较多的合金元素，基体中仍有部分第二相析出，而且有些元素如Cu，倾向于在界面富集^[5]。这些在界面或界面附近析出的脆性第二相(如CuAl₂)对强度的影响与碳铝界面反应生成物Al₄C₃对复合材料强度的影响是类似的，即均使复合材料强度下降。而第二相的存在也降低了基体的韧性，不利于阻止裂纹在基体中的扩展。所以，选择合适的基体除了选择合金元素的类型，还要控制合金元素的含量。

表1 不同合金的屈服强度和断裂伸长

性 能	纯铝	LF6	LD2	LD10	LC4
		热轧	淬火时效	淬火时效	淬火时效
$\sigma_{0.2}$ /MPa	30	160	280	380	460
δ %	35	20	16	10	8

2.2 铝基体中Ti、Zr和Ce元素对复合丝性能的影响

Ti、Zr均为强碳化物形成元素，Ce也是很活泼的合金元素。这些元素加入Al中，均能细化晶粒，有利于提高合金的综合性能。Ti和Zr还能提高铝的再结晶温度^[7]。这些元素还有一个共同点，即在Al中固溶度很小。各种含Ti复合丝在制造态下的强度见表2。

表2 Ti、Zr含量对各种状态下复合丝
强度(σ_t)的影响(MPa)

复合丝类型		制造态	(400℃ 1h)	(500℃ 1h)	(600℃ 1h)
纤维	基体				
上碳	Al-0.4Ti	844			
M40	Al-0.4Ti	953			
上碳	Al-0.73Ti	1 025			
M40	Al-0.73Ti	920			
T300	Al-0.73Ti	1 112			
M40	Al-0.1Zr	1 120	1 090	1 120	880
M40	Al-0.5Zr	1 250	1 250		1 130
M40	Al-0.9Zr	1 190	1 130	1 150	800

在制造态下，这些含Ti复合丝均有较高的强度。Ti含量对C/Al-Ti复合丝的强度影响较大，而M40/Al-Ti复合丝受Ti含量变化的影响较小。更高Ti含量时基体中会出现TiAl₃等金属间化合物。考察T300/Al-0.73Ti和M40/

Al-0.73Ti 复合丝经热暴露以后强度的变化,就可以发现,含 Ti 复合丝经热暴露后强度开始下降的温度较之纯铝基的复合丝提高了 100~130℃,见图 3。结果同时也表明,虽然以纯铝为基和以含 Ti 铝合金为基的复合丝中的纤维均覆有一层 Ti-B 涂层,但在纯铝基的情况下,Ti-B 涂层仍不能有效地阻止碳铝在较高温度下的界面反应。而基体中若含有 Ti 元素,则可对界面反应起一定的抑制作用,使热暴露后的界面结合强度保持制造态下的水平,复合材料强度没有明显下降。

Zr 元素及其含量对复合丝强度的影响也在表 2 中给出。适当含量的 Zr 可使复合丝 600℃热暴露 1h 后强度仍为制造态强度的 90% 以上。Zr 含量较低或较高时 600℃热暴露后强度下降幅度较大。

Ce 含量对 C/Al-Ce 和 M40/Al-Ce 复合丝强度的影响见图 4。和含 Ti 复合丝情况相类似,Ce 含量对 M40/Al-Ce 复合丝性能的影响比对 C/Al-Ce 复合丝性能的影响要小得多。由于 Ce 在铝中固溶度很小,即使在含 Ce0.5 wt.-% 的铝合金基体中也会出现 CeAl_3 相,见图 5。因此当基体中含 Ce 量更高时 CeAl_3 相的数量也会增加,从而使复合丝在制造态下就不能得到较高的强度。

从 Ti、Zr 和 Ce 三种元素加入铝基体后对复合丝性能的影响来看,复合丝界面和性能与

基体中合金元素含量有关。合金元素的最佳含量应使复合丝在制造态和热暴露状态都有较高的强度,这个最佳含量一般较低,尽量使基体中不会出现过多的第二相,同时最大限度地发挥元素对界面反应的抑制作用。

2.3 Al-Cu-Mg 和 Al-Zr-Si 合金为基的复合丝性能

多组元合金由于集中了数种元素的作用或其间的相互作用,有时会对合金的某一特性产生很好的影响,有时也会出现不利影响。Cu 与 Mg 均是工业铝合金中常用的合金元素,且都是对改善碳纤维与熔融铝之间润湿性有利的元素,在这里通过控制 Cu (2.20 wt.-%)、Mg (0.48 wt.-%) 的含量,试图解释这种合金作为基体与常规铝合金有何不同。Si 是对改善 C 与 Al 润湿性有利的合金元素。Zr 元素的加入则提高含 Zr 铝合金的稳定性;而 Si 加入以后,会抑制一部分 Zr 的有益作用。分别选用 Al-0.5Zr-0.5Si 和 Al-Cu-Mg 两种合金为基制备的复合丝在制造态及高温处理态的性能如图 6 所示。结果表明,控制 Cu、Mg 和 Si 等元素的含量,可获得较高的制造态强度(比工业铝合金为基的复合丝强度高),但经 650℃热暴露后,却不能保持制造态强度,说明在较高温度下不能有效地阻挡界面反应,或者合金元素在基体中分布不稳定,导致这些元素在界面附近偏聚甚至析出第二相。与表 2 的结果相比,Si 的加

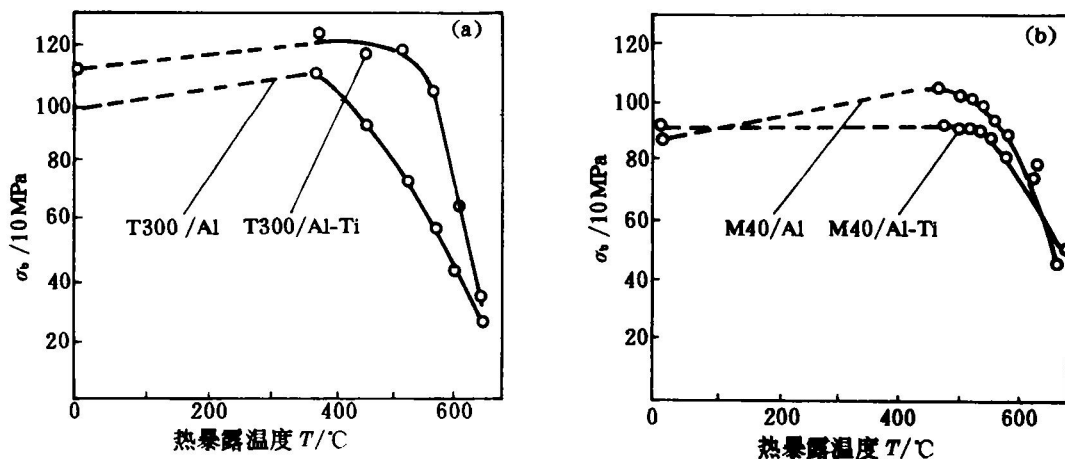


图 3 复合丝强度与热暴露温度的关系

入, 消除了适量 Zr 维持较高温下界面和性能稳定性的作用。因此, 合金元素对复合材料界面结合状态及性能的稳定性所起的作用应是考虑复合材料基体合金化的一个重要因素。

3 分析与讨论

3.1 合金元素类型的影响

在铝的熔点附近, 碳纤维或石墨纤维与铝不相容, 也不会被熔融铝润湿, 因此对于复合材料的制备来说, 润湿性很重要。虽然有 Ti-B 涂层, 但熔融基体与纤维相容性的改善显然有助于复合丝质量的提高。Cu、Mg、Si、Ti 和 Zr 等元素的加入对于碳纤维与铝相容性的改善均是有益的。在纤维被熔融基体润湿的最初一段时间里就建立了纤维与基体之间的界面, 这个初始界面对于复合材料性能而言是至关重要的。由于合金元素在 Al 中的溶解度不同, 各自与纤维和涂层的作用机制也不同, 因此在制造态下建立的界面会有所变化。

另外, 在热暴露过程中, 一些在 Al 中溶解度较大的元素容易发生迁移和偏聚, 其结果是析出第二相, 同时也削弱了合金元素的作用, 因此不利于复合材料界面和性能的稳定。而那些在 Al 中固溶度较小的元素, 在热暴露过程中不发生偏聚, 有利于维持制造态下的强度。

Ti 的存在有助于建立良好的界面结合。仅有 Ti-B 涂层的纯铝基复合丝在制造态下有较高的强度即说明了这一点。但由于涂层中的 Ti 多以价态出现(见图 6), 因此比较稳定, 对复合丝界面和性能的影响较小, 在较高热暴露温度下不能有效地阻挡界面反应。若在基体中添加少量的 Ti 或 Zr, 则大大提高界面稳定性, 从而更有效地抑制界面反应。但有时不同种类的合金元素加入基体后, 其对界面和性能的影响会相互消长。更明确的合金元素作用机制有待于进一步的研究。

3.2 合金元素含量的影响

合金元素在 Al 中含量的变化, 会使复合丝基体性能发生变化, 如改变第二相的数量、

改变基体的韧性等。由于复合材料中含一定量的增强纤维, 纤维间距较小, 与基体中第二相的尺寸较为接近, 因此过多的第二相易使纤维“桥结”; 另外纤维增强作用的发挥, 要求基体有一定的韧性, 在纤维拔出时, 与断裂纤维相

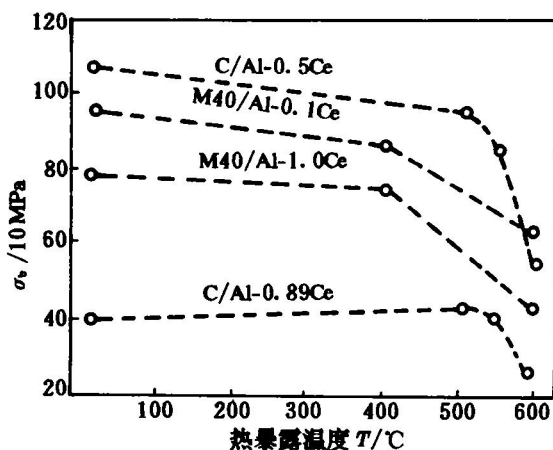


图 4 Ce 含量对复合丝强度的影响

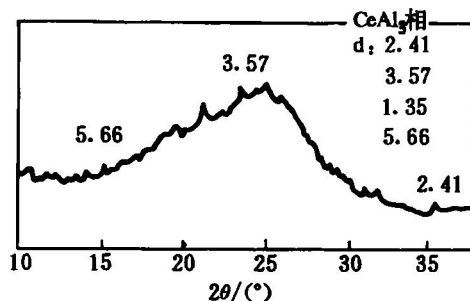


图 5 C/Al-0.5Ce 复合丝的 X 射线衍射谱

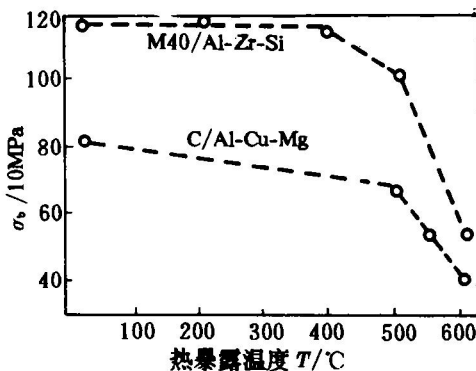


图 6 三元系合金为基的复合丝强度与热暴露温度的关系

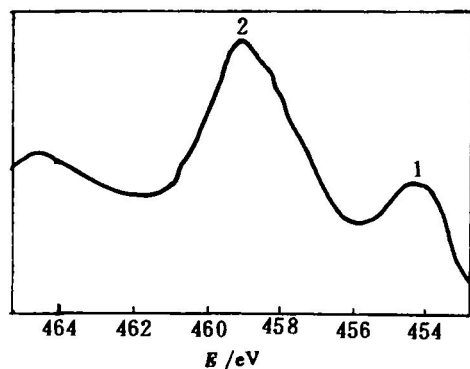


图7 M40/Al、M40/Al-0.4Ti 复合丝脱铝以后纤维表面 XPS 谱

峰1—454.4 eV, 为 TiB_2 ; 峰2—459.1 eV, 为 TiO_2

邻的基体能承受较大的变形。更重要的是, 合金元素含量的变化直接影响到合金元素对界面的作用。从 Ti、Zr 含量对复合丝性能的影响就可以看出, 要想抑止界面反应, 维持界面的适度结合状态, 合金元素有一较为适当的含量。

4 结 论

(1) 工业铝合金虽经合金化强化和热处理

强化可获得较高强度, 但并不适合于作复合材料的基体; 纯铝基复合丝虽有较高的制造态强度, 但并不稳定。

(2) 适当含量的 Ti、Zr 和 Ce 元素加入铝基体中, 既能获得较高的制造态强度, 又能使复合丝制造态的强度在经较高温度热暴露之后也保持稳定。同时适当含量的合金元素加入铝基体中还会避免产生过多的第二相, 使基体保持较好的韧性。

参考文献

- 1 李华伦, 梁晓宏, 毛志英, 商宝禄. 复合材料学报, 1992, 9(2): 105.
- 2 陈 荣, 张国定, 吴人洁. 材料工程, 1988, (4): 22.
- 3 陈 荣, 张国定, 吴人洁. 复合材料学报, 1987, 4(3): 40.
- 4 Chen R, Zhang G D. J of Material Letters, 1992, 14: 135.
- 5 Diwanji A P, Hall I W. J of Material Science, 1992, 27: 2093.
- 6 邹龙飞, 张国定. 稀土, 1991, 12(1): 7.
- 7 蒙多尔福 LF(著), 王祝堂, 张振录, 郑 璇(译). 见: 铝合金的组织与性能, 北京: 冶金工业出版社, 1988, 328.

(上接 54 页)

状组织, 没有粗大亚结构。这种马氏体片的二个变体, 与母相的共格性是一致的。

IV 型(图 4): 马氏体向母相转变, 以母相在中脊成核及从 M/P 界面转变同时进行。母相在中脊成核、长大的同时, 马氏体片的二个变体也均匀缩小, 从外层不断的向母相转变。这与常见的 $M \rightarrow P$ 转变过程较吻合。

以上图例说明: 马氏体的构成是多样的, 其内部应力状态是不均匀的, 甚至一个马氏体片的二个变体与母相的共格性、热稳定性也可以不等。这说明马氏体相变的实际情况, 比以

往^[1-5]从多晶材料所看到的要复杂得多。

参考文献

- 1 Delaey L, Kvishan R V et al. J Mat Sci, 1974, 9: 1521.
- 2 Wayman C M. In: Shape Memory Effect in Alloys, Jeff Perkins(ed), 1975, 1.
- 3 Wayman C M. In: Proc of 1st JIM Inter Symp on New Aspects of Martensitic Transformation, 1976, 159.
- 4 Shimizu K, Otsuka K. In: Shape Memory Effect in Alloys, Jeff Perkins(ed), 1975, 59.
- 5 Takazawa K, Shindo T, Sato S. Scr Metall, 1976, 10: 13.