

网络互穿结构复合材料的制备及其性能*

方 玲, 陈康华

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要:网络互穿结构复合材料的基体与增强相在整个材料中形成各自的三维连续网络并且互相缠绕, 该结构可充分发挥各组成相各自的优势, 以获得最佳的综合性能, 它已成为最新的研究热点. 本文总结了网络互穿结构复合材料及其预制件的制备工艺方面的研究现状, 并且指出了各种工艺的特点. 评述了网络互穿结构复合材料的组织特征; 着重介绍了网络互穿复合材料在力学性能、热学性能、摩擦学性能等方面的研究成果.

关键词:复合材料; 网络互穿结构; 制备工艺; 组织特征; 性能特征

中图分类号: TG113

文献标识码: A

网络互穿结构复合材料(Interpenetrating Phase Composite)简称 IPC 材料, 是一类具有特殊细观结构的新型材料, 各组分相在细观尺度上形成各自的三维空间连续网络结构, 互相交织缠绕在一起. 它可以不包含独立存在的颗粒状组分相, 因而在细观结构上没有传统意义上的夹杂与基体之分. 即使将材料中任意的组分相去掉, 剩下的组分相仍能构成一个可承受外载的开孔孔隙结构. 网络互穿结构复合材料在生物体中比较常见, 例如哺乳动物的骨骼、植物的树干和树枝, 但在合成材料领域中却不多见.

网络互穿结构复合材料可容纳高体积分数的增强相, 且由于其特殊的制备方法使得在生产中能够基本达到净终成形, 降低生产成本; 另外由于其具有特殊的网络交织结构, 使它具有传统的颗粒或纤维增强复合材料所没有的某些性质, 例如可以利用陶瓷和金属合成网络交织复合材料, 陶瓷相可以提高耐磨性或断裂强度, 并可以降低热膨胀系数, 而金属相可以改进导电性或塑性. 所以, 它正在成为研究热点. 本文就网络互穿结构复合材料的研究现状及发展趋势作一综述, 为开展相关研究提供一定的文献背景.

1 制备方法

Clarke^[1]认为, 制备网络互穿结构复合材料的主要困难在于, 精确控制各相的连通性以及组成相的空间分布. 一般来说, 最常用的制备方法是向多孔预制件浸入第二相材料. 因此, 无论从制备工艺的角度还是从结构性能的角度来看, 预制件的制备是制备互穿结构复合材料的前提.

1.1 多孔预制件的制备工艺

各种多孔预制件的制备工艺列于表 1.

1.1.1 烧结法

首先将预制件骨架的颗粒在压力机上挤压成块或者用粉体浇注法辅以特定的粘接剂加工成形, 然后在烧结炉内以适当温度烧结. 这种方法简单易行, 成本低, 但压实程度和孔隙尺寸分布不易控制. R. M. de Souza^[3]用烧结法成功制备出了 Al_2O_3 预制件. M. X. Gao^[4]采用先冷等静压再烧结的工艺制取了 TiC 预制件, 这种预制件可通过调整烧结工艺参数控制其致密度.

收稿日期: 2006-04-23

* 基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0752); 国防科工委民口配套研制项目(MKPT2004-22ZD)

作者简介: 方玲(1978-), 女, 江西弋阳人, 在读硕士.

表 1 多孔预制件的制备工艺^[2]

Table 1 Manufacturing technologies of porous performs

工艺名称	工艺介绍	特点
烧结法	先粉体(颗粒)成形,然后烧结	成本低,孔隙尺寸分布不易控制
烧蚀法	聚合物内浇注陶瓷,氧化加热烧蚀	适用于批量生产,浸渍金属时易坍塌
陶瓷发泡法	陶瓷加入发泡剂,然后加热挥发	现已基本不用
腐蚀法	先 Spinodal 分解,然后腐蚀	适用于制备小孔径材料
溶胶—凝胶法	进行溶胶—凝胶化学处理	孔径分布窄,空隙率大
生物遗态法	木或竹浸渍树脂碳化	孔隙遗传生物微观结构

调整烧结温度和时间,可以控制烧结制品的气孔率和强度,烧结多孔陶瓷无法兼顾气孔率和强度。烧结温度太高,会使部分气孔封闭或消失;温度太低,制品的强度也低。在陶瓷配料中添加造孔剂,利用造孔剂在坯体中占据一定的空间,经烧结后造孔剂离开基体而成气孔的方法可避免这种缺点,使烧结的制品既具有高的孔隙率,又有很好的强度。用该法制备的多孔陶瓷,孔隙率一般在 50% 以下^[5]。

1.1.2 烧蚀法

用粉体浇注的方法在多孔聚合物内浇注一层陶瓷,干燥后放入氧化炉中加热,烧蚀掉其中的聚合物,留下形貌与聚合物相对应的多孔陶瓷。这种方法适用于大批量生产,但所制得的多孔陶瓷强度不高,在浸渍金属时易坍塌。

目前,国内常用的烧蚀法是有机泡沫浸渍法。聚合物泡沫塑料浸渍泥浆后,经高温处理后可获得具有三维网络骨架结构,且气孔相互连通的多孔陶瓷。用这种多孔陶瓷作为增强相能保证增强相三维网络结构的连续性,同时改善复合材料的性能。赵敬忠等人^[6]用这种工艺成功制备了 SiC 预制件,其抗弯强度大于 2.5 MPa。尧军平等人^[7]用此工艺制成了由约 55% 的通孔组成的各向同性的三维网络结构多孔碳化硅。

1.2 网络互穿结构复合材料的制备工艺

制备成形的预制件需要干燥以去掉制备过程遗留的液态物质,然后致密化以去掉过多的孔隙。一旦合适的预制件制备成功了,就可以进行浸渍。R. M. de Souza^[3]认为,在高压或高温下浸渍金属,不仅使孔隙中充满韧性金属,而且一些易导致脆性断裂的烧结缺陷(如微裂纹等)也会因韧性金属的浸渍而愈合,从而提高材料的力学性能。

1.2.1 原位法

在这类方法里,复合材料组成相的一部分或全部在浸渍过程中由液态金属与增强相发生原位反应或自身分解生成,其特点是反应生成相与复合材料其它相的相容性好,界面结合稳定。

(1)氧化法:这种方法的特点是熔融金属浸渍预制件和金属的氧化同时进行。此法称为 DIMOXTM 工艺^[8],已在 Lanxide 公司率先采用。

(2)置换法:预制件与熔融金属在浸渍过程发生置换反应,从而生成陶瓷/金属复合材料。

(3)分解法:一些能够进行 Spinodal 分解的物质(如 Vycor 玻璃),分解后可形成具有网状结构的含有晶界相的多晶陶瓷复合材料。

(4)混合法:原位混合法是将两种可聚合的网状分子原位混合并交联在一起而生成网络状结构的聚合复合材料。由于聚合物具有网链状的分子结构,所以该法在高分子材料中有相当广泛的研究。用这种方法所制备的复合材料的各种性能尤其是力学性能都较好。

1.2.2 挤压铸造法

用挤压机将液态金属强行压入预制件中,并在压力下凝固,最终制成复合材料。它要求预制件具有一定的机械强度,避免在压渗液态金属的过程中变形甚至垮塌。挤压铸造法适用于批量生产,该方法现已用于制造复合材料活塞。谢素菁等人^[9]在 1200℃ 和 50 MPa 的条件下,通过压铸制得三维网络 SiC 增强铜基复合材料,该材料表现出良好的干摩擦磨损性能。邢宏伟^[10]用这种工艺制备出了三维网络 SiC/Cu 金属基复合材料,并研究了制备工艺参数对复合材料凝固显微组织的影响。

1.2.3 浸渍法

(1)无压浸渍法:该工艺由 Lanxide 公司研制开发,称为 PRIMEXTM^[11]。其特点是浸渍过程不需要外加压力,在预制件孔隙毛细管力的作用下,熔融金

属自发地浸入预制件中。这种方法受合金成分、浸渍温度、浸渍时间、大气成分的影响。赵敬忠等人^[6]用这种工艺制备了三维碳化硅结构增强铝基复合材料,并发现在金属熔体中引入 Si 和 Mg 能破坏氧化铝膜,缩短无压浸渗过程的孕育期,且温度越高,浸渗速度越快。

(2)真空压力浸渍法:该法采用高压惰性气体将金属液体压入抽成真空的预制件中,在内外压力差的作用下凝固生成复合材料。用这种方法制备的复合材料组织致密。该法是一种适合于批量生产、易于控制、适用性广的制备方法。周伟^[12~13]用高温自蔓延反应制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 多孔网络陶瓷骨架进行真空压力浸渍 Al 液,制备出了结构性能良好的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 杂化增强的 Al 基复合材料,其陶瓷相约为 17%。尧军平等人^[14]用该法制备了网络结构 SiC/Al 复合材料,其中陶瓷相与基体相结合紧密,边界分明,未见反应层,且耐磨损性比基体 Al 合金提高了约 6 倍。

2 组织特征

网络互穿结构复合材料中的每一种组分相在各个方向上都是连续的,且相互缠绕在一起。尽管网络互穿结构复合材料组织在宏观上具有拓扑均匀性,但现有的制备方法都会造成其微观组织上不同程度和不同形式的紊乱。微观组织紊乱是互穿相复合材料组织最本质的特征,这种紊乱或表现为一相附近另一个的晶粒的配位数的变化,或表现为多孔材料孔的尺寸变化,或表现为骨骼状构架尺寸的变化,或表现为其中一相在局部区域内体积分数的变化。组织紊乱度的评价是互穿结构复合材料组织表征的重要内容^[1]。

网络互穿结构复合材料的组成相中,除基体相和增强相外,一般还包括一些非连通孔或缩孔。这些孔的存在降低了复合材料的综合力学性能。G. Goller^[15]在研究 C/Cu-Si 复合材料时发现,用 Cu-6Si 合金浸渍碳预制件时,增加预制件中的石墨含量会提高复合材料组织中缩孔的比例。要消除这些孔洞,一方面应增加浸渍压力以及提高预制件和熔体的温度;另一方面应选择合适的合金体系和预制件种类。但有些研究者却发现,在一定的条件下,这些孔反而会优化材料的某些性能,如热学性能^[2]。所以在材料设计中对材料结构中孔洞的处理应根据具体

的要求而定。

D. French^[16]的研究结果表明,复合材料的网络互穿结构可阻碍晶粒的粗化和生长。如果这是这类材料的共性的话,可用它来防止晶粒长大,如保持纳米材料晶体的结构以及超塑性变形的稳定性。互穿结构复合材料阻碍晶粒长大的原因可能是由于界面的表面曲率处处接近于零而具有最小的表面积,是一种具有最低能量面的形状,由于没有纯弯曲的驱动力来驱动界面迁移,所以难以使晶粒粗化和长大。

3 性能特点

近年来,网络互穿结构复合材料引起了人们的重视,并得到了快速发展,其主要原因是,在这种复合材料中,每一种组成相的特性都能够得到保留,因而具有单相材料所不能具备的优良的综合性能。

3.1 力学性能

纤维增强的复合材料在平行于纤维方向的都很高,但在垂直于纤维方向的强度和韧性较差。而网络互穿结构复合材料组织由于具有宏观均匀性,因而能在三维方向上阻碍裂纹的扩展。另外,复合材料中的陶瓷相在失效前提供较高的弹性刚度,而金属韧性相由于具有较高的失效应变而在裂纹产生后起到裂纹桥接作用。网络互穿结构复合材料的力学性能较之其基体有较大幅度的提高。H. Prielipp^[17]认为影响网状结构复合材料力学性能的因素主要包括韧性相的体积分数和韧性相有效直径。当金属含量大于 20% 时,复合材料以穿晶断裂方式断裂;当金属含量小于 10% 时,复合材料以混合方式(包括沿晶断裂和穿晶断裂)断裂。文献^[18]认为,强界面结合更有利于复合材料性能的提高,认为在强界面结合时,复合材料组成相之间相互作用力更大,不易发生界面脱粘,增加了单向屈服强度和金属韧性相对陶瓷相的闭合力。M. Chadwick^[19]发现复合材料的网络互穿结构在高温时能形成互锁态,这有助于增强材料的高温蠕变抗力。

M. X. Gao^[4]通过无压浸渗制备出了 NiAl/TiC 网络互穿结构复合材料。该材料的弯曲强度有较大提高。研究表明,两相的显微连通性有利于提高材料性能,且观察到材料脆断中,细 NiAl 带存在一定的塑性变形,说明它在断裂的情况下起到了裂纹桥接作用。谢贤清^[2,20]发现通过浸渍金属制备木质陶瓷

(ECMs)/金属复合材料可较大幅度地提高生态陶瓷的力学性能。ECMs/金属复合材料的强化增韧途径有韧性相桥接、增韧裂纹偏转及组成相互锁等方式。赵敬忠等人^[6]研究表明三维碳化硅增强金属基复合材料的弯曲强度高于氧化硅结合碳化硅的强度,与铸造铝硅合金的抗弯强度接近,符合复合材料混合法则的计算结果。

3.2 热学性能

陶瓷/金属复合材料以其较低且可设计的热膨胀系数,在电子元器件封装方面的应用已成为研究重点,由此,对其热学性能的研究显得尤为重要。

S. Skirl 等人^[21]对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 网络互穿结构复合材料的研究结果是,在热膨胀过程中,Al 以高于 Al_2O_3 的膨胀速度膨胀,所以 Al 的膨胀量高于 Al_2O_3 。Al 在通孔里流动时所受到的切应力随着温度的升高而减小,温度越高,Al 溶液施加给复合材料的应力越小,铝对复合材料热膨胀行为的影响越小,复合材料表现出与 Al_2O_3 相同的热膨胀系数,并且复合材料的热膨胀性能有明显的滞后现象。周伟^[13]的研究结果是,网络互穿结构复合材料的热膨胀系数高于混合法则的理论计算值,明显偏向金属韧性相的相应值。Y. L. Shen^[22]的研究结果则是网络互穿结构复合材料的热膨胀系数介于金属基和陶瓷基复合材料之间,但接近于陶瓷基复合材料。M. Hofman^[23]指出 Kerner 模型和 Turner 模型应用于预测网络互穿结构复合材料的热膨胀性能时缺乏对复合材料形貌的考虑。

谢贤清^[2]对木质陶瓷/金属网络互穿结构复合材料的热膨胀系数的研究发现,生态陶瓷/金属复合材料的热膨胀系数随测试温度的升高而增加,且大于混合法则的理论计算值。这类复合材料的热循环曲线的升温段位于降温段的下部,并且在加热段的曲线上出现拐点。随着循环次数的增加,试样伸长量减小,封闭性提高,拐点消失。界面闭孔有助于降低热膨胀系数和热膨胀率。生态陶瓷/金属三维网络互穿结构复合材料热膨胀的实质是,试样表层金属挤入挤出机理。

3.3 摩擦学性能

目前,对网络互穿结构复合材料的摩擦磨损性能的研究较活跃。M. Stenitzke^[24]研究 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 网络互穿结构复合材料的摩擦性能后发现,在干摩擦条件下这种复合材料的摩擦系数随滑动速度的增加

而下降,而磨损率几乎保持恒定;摩擦系数和磨损率均随陶瓷相含量的增加而降低。另外,磨损面的粗糙度与摩擦副和复合材料的成分有关,在摩擦副相同的情况下,陶瓷相含量越高磨损面越平滑。G. Goller^[17]研究了预制件中含有石墨和无定形碳的 C/Cu6Si 网络互穿结构复合材料,发现滑动距离增加,其摩擦系数保持恒定;载荷增加摩擦系数升高,并且预制件中的无定形碳含量的增加有助于降低摩擦系数和磨损率。

谢素菁等^[9]研究三维网络 SiC 增强 Cu 基复合材料时发现,由于三维网络 SiC 在磨损表面形成硬的微突体并起承载作用,抑制了基体合金的塑性变形和高温软化,减少了偶件同基体合金的接触,减轻了粘着磨损,有利于氧化膜在磨损表面的留存,使复合材料的抗磨性能随着温度和载荷的增加而明显提高,因此,该复合材料具有良好的干摩擦磨损性能,随着三维网络 SiC 体积分数的增加,材料的摩擦系数增大,但磨损率仍可保持较低的水平。尧军平等^[7,14]以压渗法制备出碳化硅网络增强铝复合材料,发现该复合材料中的陶瓷颗粒暴露于磨损表面并起承载作用,从而保护基体不发生严重的磨损。

4 结 语

网络互穿结构复合材料与传统的复合材料相比,具有更高的机械强度和韧性及综合性能,显示出网络互穿结构复合材料的优势。但目前对其的研究还不多,材料的制备工艺有待进一步探索和优化,其微观结构及各项性能有待进一步深入研究,同时还需加强对该材料在实际应用方面的研究。

参考文献:

- [1] CLARKE D R. Interpenetrating phase composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75: 739-759.
- [2] 谢贤清. 生态陶瓷/金属网络互穿结构复合材料的制备及性能研究[D]. 上海:上海交通大学, 2002.
- [3] DE SOUZA R M, YOSHIMURA H N, AVIER C X, et al. Strengthening porous ceramics by molten metal in filtration[J]. Key Engineering Materials, 1997, 127-131:439-446.
- [4] GAO M X, PAN Y, OLIVEIRA F J, et al. Interpenetrating microstructure and fracture mechanism of NiAl/TiC composites by pressureless melt infiltration[J]. Materials Letters, 2004, (58):1761-1765.

- [5] 朱时珍,赵振波,刘庆国.多孔陶瓷材料的制备技术[J].材料科学与工程,1996,14(3):33-39.
- [6] 赵敬忠,高积强,金志浩.三维碳化硅结构增强铝基复合材料的制备[J].兵器材料科学与工程,2004,11:11-14.
- [7] 尧军平,王薇薇.网络陶瓷增强铝基复合材料的摩擦磨损特性[J].南昌航空工业学院学报:自然科学版,2002,16(2):10-13.
- [8] NEWKIRK M S, URQUHART A W, ZWICKER H R, et al. Formation of Lamside TM ceramic composite materials[J]. Journal of Materials Research, 1986, 1(1): 81-89.
- [9] 谢素菁,曹小明,张劲松,等.三维网络 SiC 增强铜基复合材料的干摩擦磨损性能[J].摩擦学学报,2003,23(2):86-90.
- [10] 邢宏伟,曹小明,胡宛平,等.三维网络 SiC/Cu 金属基复合材料的凝固显微组织[J].材料研究学报,2004,18(6):597-605.
- [11] AGHAJANIAN M K, BURKE J T, WHITE K R, et al. New infiltration process for the fabrication of metal matrix composites[J]. SAMPE Quarterly, 1989, 20(4): 43-46.
- [12] 周伟,胡文彬,张获.三维连续网络机构增强金属基复合材料及其制备[J].科学通报,1999,44(6):608-612.
- [13] 周伟. Al/Al₂O₃-TiC 系三维网络连续结构增强金属基复合材料的研究[D].上海:上海交通大学,1999.
- [14] 尧军平,王薇薇,马新生,等.压渗法制备陶瓷网络复合材料摩擦行为研究[J].机械工程学报,2003,39(1): 93-96.
- [15] GOLFER G, PKOTY D, TEWARI S N, et al. Wear and friction behavior of metal impregnated microporous carbon composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(11): 3727-3738.
- [16] FRENCH J D, PHANN M M, CHAN H M, et al. Coarsening-resistant dual-phase interpenetrating microstructures [J]. J Amer Ceram Soc, 1990, 73 (8): 2508-2510.
- [17] PRIELIPP H, KNECHTEL M, CLAUSSEN N, et al. Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 197: 19-30.
- [18] KNECHTEL M, PRIELIPP H, MULLEJANS H, et al. Mechanical properties of Al/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ composites with interpenetrating networks[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(8): 1085-1090.
- [19] CHADWICK M, WILKINSON D S. Creep mechanisms in glass-containing ceramics [J]. Journal of physics, 1991, 1(6): 1131-1139.
- [20] 谢贤清,张获,范同祥,等.具有网络互穿结构的木质陶瓷复合材料[J].材料研究学报,2002,16(3):22-25.
- [21] SKIRL S, HOFMAN M, BOWMAN K, et al. Thermal expansion behavior and Al₂O₃/Al composites with interpenetrating networks[J]. Acta Mater, 1998, 46(7): 2493-2499.
- [22] SHEN Y L. Thermal expansion of metal-ceramic composites: a three-dimensional analysis[J]. Materials Science and Engineering, 1998, (A252): 269-275.
- [23] HOFMAN M, SKIRL S, POMPE W, et al. Thermal residual strains and stresses in Al₂O₃/Al composites with interpenetrating networks[J]. Acta Mater, 1999, 47(2): 565-577.
- [24] STERNITZKE M, KNECHTEL M, HOFMAN M, et al. Wear properties of alumina/aluminum composites with interpenetrating networks[J]. J Amer Ceram Soc, 1996, 79(1): 121-128.

Manufacture processes and the properties of interpenetrating phase composites

FANG Ling, CHEN Kang-hua

(State Key Laboratory for powder metallurgy, Central south university, Changsha 410083, China)

Abstract: (IPCs)-composites in which each phase forms a completely interconnected network-are becoming an important class of materials. The properties of IPCs are better than common composites' because of its interpenetrating microstructure that can help each phase give full play to its own advantages. In this paper, research status at home and abroad on manufacturing techniques of composites with interpenetrating networks and their preforms were summarized, with focus on the special feature of every one. Microstructures and their characterization of composites with interpenetrating networks were reviewed. Research findings on mechanical, thermal and tribology properties of these composites were introduced, rendering valuable guidance on the research and development of interpenetrating phase composites.

Key words: composites; interpenetrating networks; manufacturing techniques; microstructure characters; property characters