

# 特种加工技术在某新型 微叠层复合材料中的应用\*

## Application of Special Processing Technology in Microlaminate Composites

山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室 李亚江 魏守征  
国立莫斯科鲍曼技术大学材料科学系 U. A. Puchkov



李亚江

教授、博士生导师。主要从事先进材料特种焊接技术的研究。

先进复合材料继铝、钢、钛之后,其用量成为衡量航空航天结构先进性的标志之一。将先进复合材料用于航空航天结构上可相应减重 20%~30%,并具有特殊的优异性能,这是其他先进技术很难达到的效果。美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, 简称 NASA)的 Langley 研究中心在

目前航空航天领域采用的微叠层复合材料主要集中在 Fe、Ni、Ti 和 Al 的合金或金属间化合物上。这类金属的金属间化合物具有熔点高、密度低、热导率好及抗高温性能好等优点,可被用作航空飞行器或航空发动机的高温结构材料。但是这类金属间化合物具有其本征脆性,导致其室温下的断裂韧性很差,因而应用受到限制。为解决这一问题,采用特种加工技术制备出具备微叠层结构的金属/金属间化合物复合材料是理想的手段之一。

航空航天用先进复合材料发展报告中指出,各种先进技术的应用可以使亚音速运输机获得 51% 的减重<sup>[1]</sup>。先进复合材料的运用不仅大大提高了航空航天飞行器的推重比,对飞行器承载能力和机动性的提高也具有重要的战略意义。

目前应用于航空航天工业中的先进复合材料按其用途可分为结构复合材料、功能复合材料和智能复合材料。结构复合材料主要用做承力和次承力结构,要求质量轻、强度高、能够承受一定的温度等。特殊情况下,要求复合材料具有较高的耐高温性能,比如应用于航空发动机涡轮叶

片的复合材料一般采用高温结构复合材料,如钛、镍基复合材料等。为了获得超轻结构,近年来发展了新型的叠层(或微叠层)复合材料、先进格栅增强结构复合材料和点阵结构复合材料,其中微叠层复合材料是一个重要发展方向。目前叠层复合材料已在航空飞行器蒙皮制造中获得了应用。

### 微叠层复合材料的提出

航空发动机推重比的提高,对航空发动机涡轮叶片的高温性能提出了更高的要求。金属间化合物因为其优良的耐高温性能,从 20 世纪 80

\* 国家自然科学基金项目(51175303)资助。

年代至今越来越受到航空工业界的重视。但是金属间化合物作为单体材料脆性大,难以适用于制造航空发动机的关键部件。为改进这一状况,美国通用电气公司(General Electric Company,简称GE公司)在美国空军实验室材料指导部资助下,开展了将金属间化合物与韧性金属组成微叠层复合材料这一新方案的研究,从事这一研究的还有洛克希德·马丁公司、橡树岭国家实验室、加州大学等。研究旨在依靠耐高温金属间化合物提供高温强度和蠕变抗力,利用高温金属作韧化元素,从而很好地克服了金属间化合物脆性这一弱点<sup>[2]</sup>。

微叠层复合材料是通过对自然界贝壳结构的仿生学研究,设计制备的超细层状结构材料,是将2种或2种以上的具有不同物理、化学性能的材料按一定的层间距及层厚比交互重叠形成的多层材料,一般是由基体和增强相制备而成,其结构不同于梯度材料,各层之间具有明显的界面<sup>[3]</sup>。微叠层复合材料的组分可以是金属、金属间化合物、聚合物或陶瓷等。层厚不同的微叠层复合材料(steel/Fe-3Si)如图1所示<sup>[4]</sup>。

微叠层复合材料与其他材料的最大不同之处在于多界面特征。层间距小及多界面效应使得微叠层复合材料在性能上明显优于相应的单体材料,尤其是应用于航空航天领域的金属/金属间化合物微叠层复合材料具有更为优异的高温韧性、抗蠕

变能力、低温断裂强度、断裂韧度、热循环过程中的抗氧化性、较高温度的微结构热力学稳定性等<sup>[5]</sup>,这些特点使微叠层复合材料成为各国研究的热点。例如一些航空飞行器机身蒙皮采用的是铝基叠层复合材料。

目前航空航天领域采用的微叠层复合材料主要集中在Fe、Ni、Ti和Al的合金或金属间化合物上。这类金属的金属间化合物具有熔点高、密度低、热导率好及抗高温性能好等优点,可被用作航空飞行器或航空发动机的高温结构材料。但是这类金属间化合物具有其本征脆性,导致其室温下的断裂韧性很差,因而应用受到限制。为解决这一问题,采用特种加工技术制备出具备微叠层结构的金属/金属间化合物复合材料是理想的手段之一。

微叠层复合材料的设计制备主要包括2个方面:

- (1) 原材料的选择要保证化学组成相相容,物理力学性能相匹配;
- (2) 确定层数和层厚比以保证材料获得最优性能<sup>[6]</sup>。

不论研究和制备哪一种微叠层复合材料,都离不开界面研究问题,要制备性能良好的微叠层复合材料,必须克服脱层、断裂性能等问题。如何改进制备工艺以获得良好的界面性能是研究的重点。目前用于制备金属/金属间化合物微叠层复合材料的特种加工工艺有:热压扩散成形(HD)、激光沉积(PLD)、电子束物

理气相沉积(EB-PVD)、自蔓延高温合成(SHS)、磁控溅射沉积(MSP)等方法,这些方法各有其优势和特点。

## 微叠层复合材料的特种加工制备

微叠层复合材料的特种加工方法一般分为以下几种:

- (1) 热压扩散和热等静压扩散。

热压扩散工艺是将交替叠置的材料置于密闭容器中。在真空条件下,向被交替叠置材料施加压力,使受压材料界面处发生原子间的相互扩散而形成界面连接的过程。在制备微叠层复合材料时,将异种金属箔片交替叠置于真空室中,在高温下施加压力进行扩散连接,使层与层之间产生金属键结合。结合强度受压力、解热温度、保温时间及合金成分等因素的影响。这种方法的优点是:对于相同或异种材料箔片,容易制备成整体大块材料,能产生很强的界面连接,不需要熔化母材,界面的力学性能能够达到或接近母材力学性能。但是这种方法只能进行金属-金属叠层材料的制备,制品层间距较大,制品尺寸受到真空室的限制,在制备大尺寸微叠层复合材料方面受到限制。

美国加利福尼亚大学Aashish Rohatgi<sup>[7]</sup>等采用热压扩散法制备出了Ti/Al<sub>3</sub>Ti微叠层复合材料,并对叠层复合材料的断裂韧性进行了研究。Ti/Al<sub>3</sub>Ti微叠层复合材料的层间距约为300~550 μm,界面结合良好,如图2所示。在微叠层复合材料的断裂过程中,由于韧性金属Ti层的加入,提高了微叠层复合材料的韧性。

热等静压(Hot Isostatic Pressing,简称HIP)工艺是将制品放置到密闭的容器中,向制品施加各向同等压力的同时施以高温,在高温高压的作用下,使制品得以烧结或致密化。图3为热等静压设备及系统工作原理示意图。热等静压技术在研发初期因

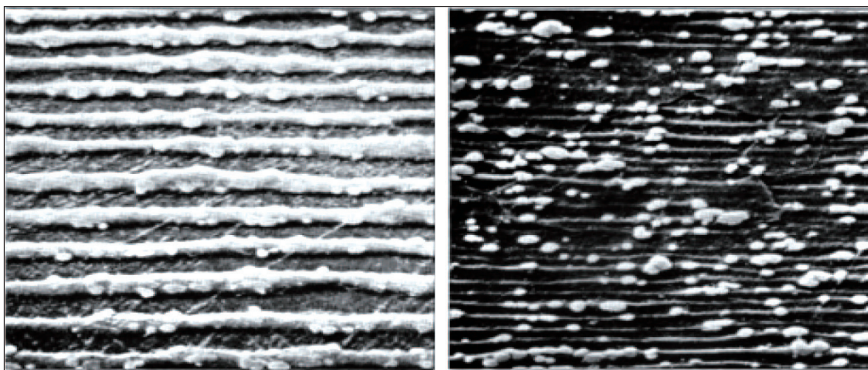
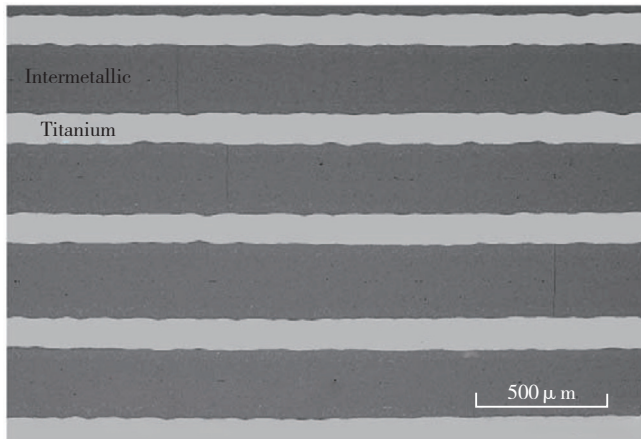
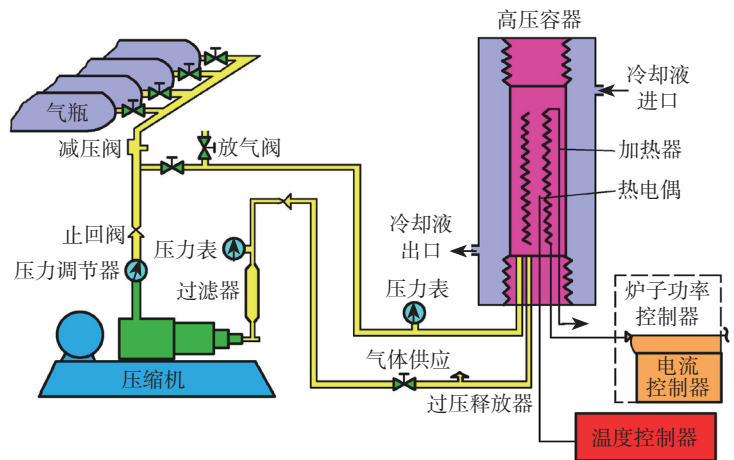


图1 层厚不同的微叠层复合材料steel/Fe-3Si

图2 Ti/Al<sub>3</sub>Ti叠层复合材料微观结构

(a) 热等静压设备



(b) 系统工作原理

图3 热等静压设备及系统工作原理示意图

为设备整体成本较高,发展一直较为缓慢,应用也仅集中在军工、核反应等领域。近年来,随着科学技术的不断进步,各领域对材料使用要求也越来越苛刻,热等静压技术在制备具有高密度、高纯度、高均匀性、高韧性等优良综合性能的材料方面占据优势,已成为高性能新材料开发不可缺少的一种新技术。

热等静压扩散连接是将2种或2种以上的不同材料,在高温高压作用下进行热等静压扩散连接的一种新技术,涉及到的材料可以是金属-金属、金属-非金属、非金属-非金属等。近年来,一些工业发达国家(特别是美国)逐渐将热等静压覆层和热等静压复合扩散连接技术推广应

用到包括航空航天等许多工业领域。

热等静压覆层和热等静压复合扩散连接技术的特点是:

- 对于相同或不同的材料,能产生很强的连接界面;
- 界面结合紧密,弥散均匀;
- 界面力学性能可达到母材的性能,产生均匀的显微组织;
- 不需熔化母材,连接温度一般为母材熔点的50%~70%,同时不产生由母材熔化所引起的其他缺陷;
- 可处理几何形状复杂的零件<sup>[8]</sup>。

这项技术在制备超轻多孔微叠层复合材料方面具有良好的发展前景。

## (2) 激光沉积。

激光沉积工艺(PLD)一般采用

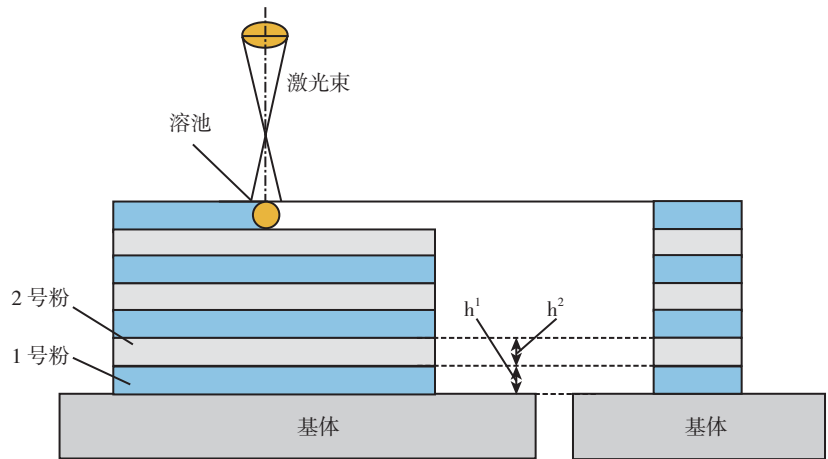
激光逐点原位熔化粉末状材料来实现各层材料的沉积合成。激光沉积制备及微叠层复合材料的激光沉积过程示意如图4所示。首先制备异种粉末材料,并将粉末置于不同的送粉器中。开启激光器,高功率激光束作用于基体金属上,使基体材料局部熔化形成熔池,然后打开1号送粉器,将1号粉末材料均匀注入熔池中,使其熔化并随着激光束的移动发生冷却凝固,形成第一薄层。将1号送粉器关闭并打开2号送粉器,将2

号粉末材料注入,并形成第二薄层。如此反复交替沉积,最终形成具有多层结构特征的微叠层复合材料。

激光沉积过程具有设计柔性、加工快速、精确控制、材料性能优异、原材料利用率高等特点。清华大学钟敏霖等<sup>[9]</sup>利用脆-韧相间层层叠加方法用激光沉积法制备出不同层厚比的脆-韧相间的Al<sub>15</sub>-Nb<sub>3</sub>Al/B<sub>2</sub>微叠层结构金属间化合物基复合材料,发现叠层结构Nb基金属间化合物复合材料具有良好的室温和高温强度,并且具有各向异性的特点;随着脆-韧层厚比的增大,微叠层复合材料的强度增加,在水平、垂直两方向的室温屈服强度分别可达到1030MPa和871MPa。



(a) 激光沉积设备



(b) 微叠层复合材料制备过程示意图

图4 激光沉积设备及微叠层复合材料示意

美国伊利诺伊大学 H.L.Chung<sup>[10]</sup> 等采用激光沉积方法在 Si 基体上制备出 NbAl<sub>3</sub>/Al 微叠层复合结构材料。研究发现：在无氮分压条件下，微叠层复合材料呈现非晶结构特征；随着氮分压的增大，微叠层结构出现有序结晶结构，Al 叠层结晶的尺寸约为 30nm。激光沉积方法制备的微叠层材料每层厚度约为 80nm，在 NbAl<sub>3</sub> 层和 Al 层之间未发现明显的成分相互扩散。

(3) 电子束物理气相沉积。

电子束物理气相沉积(EB-PVD)是以电子束为热源的一种蒸镀方法，电子束气相沉积设备及工作原理示意如图 5 所示。电子束通过磁

场或电场聚焦在蒸发源钨丝上，使材料熔化，然后在真空环境下蒸发源材料的气相原子以直线形式从熔池表面运动到基片表面沉积成膜。电子束气相沉积方法制备微叠层复合材料时，应分别将不同的材料进行熔化蒸发，逐层沉积到基体材料表面，从而制备出单层厚度小、结合性能良好的微叠层复合材料<sup>[11]</sup>。

电子束物理气相沉积技术的工艺特点：

- 工艺过程在真空状态下进行，有利于防止材料的污染和氧化，可以获得结合质量较高的微叠层复合材料；
- 不同材料交替叠层之间具有较

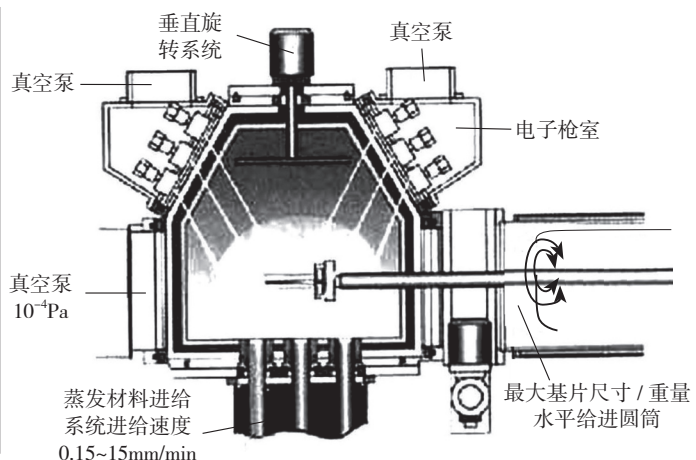
高的结合力；

- 具有较高的沉积速率和良好的工艺可重复性；
- 由于电子束具有很高的能量密度，可熔化蒸发难熔及蒸气压很低的材料(如金属钽、钨、钼等)。

同磁控溅射法相比，电子束物理气相沉积速率高，特别是大功率电子束物理气相沉积技术的发展，使制备大尺寸微叠层复合材料成为可能。电子束物理气相沉积技术不仅可以制备出各种层厚、体积分数以及组分的金属间化合物基叠层复合材料，而且间隙元素污染程度低，具备良好的结构完整性<sup>[12]</sup>。这些因素使电子束物理气相沉积技术成为制备微叠层



(a) 电子束气相沉积设备



(b) 电子束气相沉积的工作原理

图5 电子束物理气相沉积设备及工作原理示意

复合材料最具发展潜力的工艺方法之一。

哈尔滨工业大学韩杰才等<sup>[13]</sup>采用电子束气相沉积法制备了单层厚度为0.2mm的Nb/TiAl微叠层复合材料,发现叠层材料界面清晰,层间距约为8 $\mu$ m。与TiAl金属间化合物单体材料相比,Nb/TiAl微叠层复合材料具有更好的韧性。

哈尔滨工业大学马李等<sup>[14]</sup>采用电子束气相沉积法制备了大尺寸Ti/TiAl微叠层复合材料,发现随着层间距的减小或TiAl层厚的增加,叠层复合材料的硬度增加;而且Ti/TiAl微叠层复合材料对改善TiAl的室温脆性具有明显的作用。微叠层复合材料在500~800 $^{\circ}$ C之间受到TiAl的反常强化作用,强度降低不明显。

北京航空航天大学张志刚等<sup>[15]</sup>采用电子束气相沉积技术制备了总厚度为0.3mm的NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微叠层复合材料。复合材料由纳米级NiAl微晶层和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层交替叠加而成,叠层界面清晰且无明显混合现象。这种微叠层复合材料具有很高的室温硬度(约800HV)和良好的高温抗氧化性,但当温度高于900 $^{\circ}$ C时,微叠层复合材料的晶粒急剧长大,多层结构特征消失。

除以上3种特种加工工艺外,有的研究者还采用磁控溅射沉积(MSP)、自蔓延高温合成(SHS)等方法进行了微叠层复合材料的制备研究。例如加利福尼亚大学N.A.Mara等<sup>[16]</sup>采用真空磁控溅射方法制备了Cu/Nb微叠层复合材料,采用该方法还可以制备Nb/Nb<sub>3</sub>Al微叠层复合材料;韩国昌原理工学院Dong-Seok chung<sup>[17]</sup>等采用自蔓延高温合成(SHS)法制备了Nb/NbAl微叠层复合材料,并取得良好的效果。

### 微叠层复合材料的增韧机制

近年来,许多研究者对微叠层复合材料的增韧机理进行了探索。加

利福尼亚大学D.R.Bloyer等<sup>[18-19]</sup>对微叠层复合材料Nb/Nb<sub>3</sub>Al的断裂韧性进行研究认为,由于韧性材料Nb的加入,微叠层复合材料中韧性层能够通过塑性变形有效地阻止裂纹扩展路径,屏蔽裂纹之间的桥接,改善了材料的断裂韧性。与单体材料和颗粒增强的复合材料相比,这种微叠层状复合材料Nb/Nb<sub>3</sub>Al的断裂韧性大大提高了。但同时也发现随着层厚的减小,微叠层复合材料的韧性和塑性变形能力有不同程度的降低。

郑州大学王海龙等<sup>[20]</sup>对ZrB<sub>2</sub>基微叠层复合材料的增韧机理进行了研究。认为微叠层复合材料中,提高材料韧性的原因除ZrB<sub>2</sub>内部SiC颗粒和晶须的拔出和桥联作用外,一是塑性层材料的本征韧性;二是主裂纹扩展到塑性层的边界时,由于隔层较弱、强度较低,而且在间隔层内部存在着大量的微裂纹,主裂纹将优先沿界面扩展,造成裂纹尖端的偏转与分叉;三是由于这种叠层界面结构,造成主层间裂纹的大幅度偏转。裂纹在微叠层复合材料中的扩展路径如图6所示<sup>[8]</sup>。

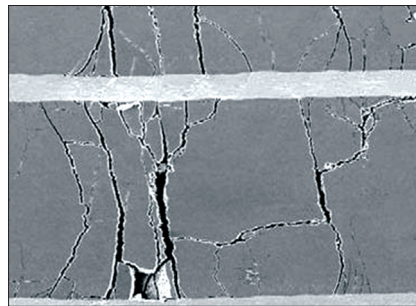


图6 叠层复合材料裂纹的扩展路径

航空工业用金属/金属间化合物微叠层复合材料的制备一般是采用脆性的金属间化合物与韧性好的纯金属叠合而成。因此,类似于叠层复合材料,微叠层复合材料在应力场中是一种能量耗散结构,这种耗散结构能够克服脆性金属间化合物突发断裂的缺点。当材料在受到弯曲或冲击时,韧性层与脆性基体之间的界

面对微裂纹起到偏转作用,裂纹尖端频繁偏转,不仅造成了裂纹扩展路径的延长,而且导致裂纹从应力状态有利方向转向不利方向,导致裂纹扩展阻力增大,基体因而得到韧化。同时当微叠层复合材料整体发生变形与断裂时,韧性层发生塑性变形,从而降低了裂纹尖端的应力强度因子,增大了裂纹的扩展阻力,使抗裂性增强。

### 结束语

随科学技术的发展,航空工业对耐高温、高强度及高韧度的航空材料提出了更高的要求。在航空飞行器的机体及航空发动机耐热材料方面,通过特种加工技术制备的性能优异的微叠层复合材料是一个重要的发展方向。它们不仅具有高的强度和耐高温性能,而且质量比单体合金轻,在今后航空航天飞行器的制造中,将会起到举足轻重的作用。国内对微叠层复合材料的研究起步比较晚,缺乏系统性,对于微叠层复合材料的理论和试验研究还存在很大的欠缺,制备工艺和性能方面的研究还不够深入,仍需要研究者对这种微叠层复合材料的制备工艺、界面结合机理等进行深入的研究。

### 参考文献

- [1] 杜善义. 先进复合材料与航空航天. 复合材料学报,2007,24(1):1-12.
- [2] 陈亚莉. 未来航空发动机涡轮叶片用材的最新形式—微叠层复合材料. 航空工程与维修,2001(5):10-12.
- [3] 易剑,郝晓东,李垚. 微叠层材料及其制备工艺研究进展. 宇航材料工艺,2005,5:16-21.
- [4] Jeffrey W, Donald R L. Ancient and modern laminated composites—from the Great Pyramid of Gizeh to Y2K. Materials Characterization, 2000, 45: 289-313.

本文共有参考文献20篇,因篇幅有限,未能全部列出,如有需要,请向本刊编辑部索取。(责编 亦非)