

# 微叠层复合材料的制备现状及连接难点讨论

## Preparation Process and Welding Difficulty of Microlaminate Composites

山东大学材料科学与工程学院 魏守征 李亚江

**[摘要]** 本文阐述了微叠层复合材料的增韧机理、制备工艺和连接难点。微叠层复合材料通过韧性层的塑性变形拦截裂纹扩展路径,屏蔽裂纹之间的桥接,改善材料的断裂韧性。目前,制备微叠层复合材料的方法主要有热压扩散成形、自蔓延高温合成、磁控溅射沉积及电子束物理气相沉积等。熔焊时,微叠层复合材料的连接难点在于焊缝组织的不均匀性,可能会造成部分熔合及其他缺陷;钎焊时微叠层复合材料的连接难点在于钎料的选择。微叠层复合材料具有高的强度和耐高温性能,而且质量较单体合金轻,在航空制造中将会起到举足轻重的作用。

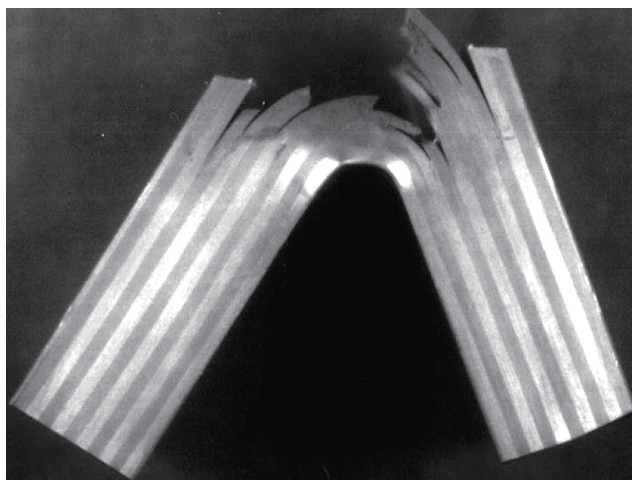
**关键词:** 微叠层复合材料 增韧机理 熔焊 钎焊

**[ABSTRACT]** Toughening mechanism, preparation technology of microlaminate composites are reviewed. The difficulty in joining microlaminate composites is discussed briefly. Microlaminate structure is most effective in promoting crack path interception and realizing the benefit of shielding from crack bridging and plastic deformation within the ductile phase. The preparation method of microlaminate commonly employed are hot pressing diffusion forming, selfpropagating hightemperature synthesis, magnetron sputtering and ebook physical vapor deposition and so on. The inhomogeneous of the weld could lead to lack of penetration or other metallurgical defects in fusion welding. The select of the filler metal is the main problem during brazing process. High strength, high temperature performance and low density make microlaminate the potential material in aviation industry.

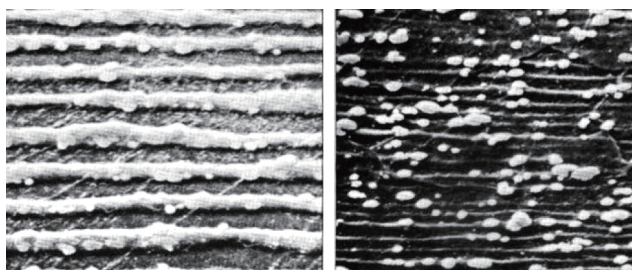
**Keywords:** Microlaminate composites Toughening mechanism Fusion welding Brazing

微叠层复合材料是通过对自然界贝壳结构的仿生学设计制备的超细层状结构材料,是将两种或两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>[1]</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。叠层复合材料和微叠层复合材料如图1所示。



(a) 冲击试验后的叠层复合材料



(b) 层厚不同的微叠层复合材料 steel/Fe-3Si<sup>[2]</sup>

图1 叠层复合材料

Fig.1 Laminate composites

微叠层复合材料与其他材料的最大不同之处在于多界面。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、断裂韧性、热循环过程中的抗氧化性、较高温时的微结构热力学稳定性等<sup>[3]</sup>。这些特点使微叠层复合材料成为各国研究的热点,将来可能应用于飞行器蒙皮的制造。目前,一些飞机机身蒙皮采用的是铝基叠层复合材料,如图2所示。

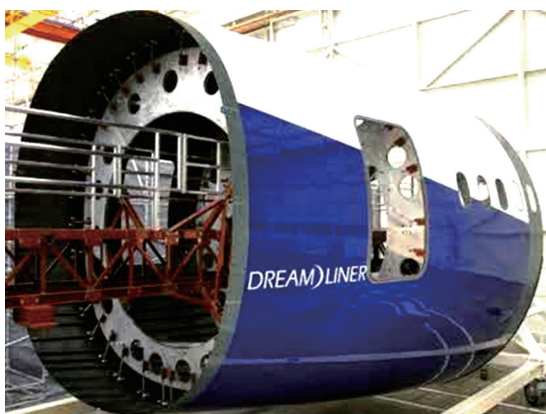
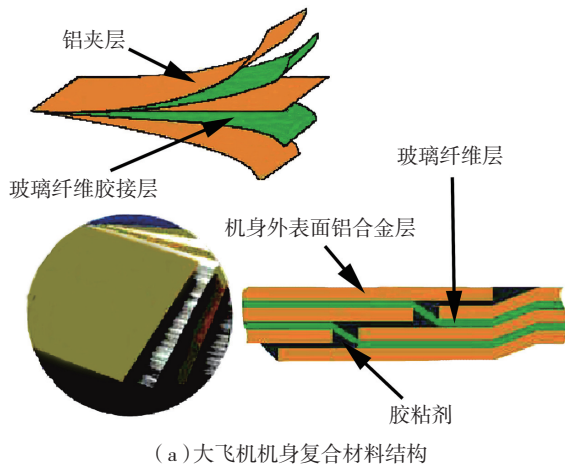


图2 叠层复合材料在飞机上的应用

Fig.2 Application of laminate composites in aircraft

## 1 微叠层复合材料的增韧机理

目前,航空航天领域采用的叠层复合材料主要集中在 Fe、Ni、Ti 和 Al 的合金上。这类金属的金属间化合物具有熔点高、密度低、热导率好及抗高温腐蚀等优点,被用作航空工业中的高温结构材料。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,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。迄今为止,研究微叠层复合材料增韧机理的报告较少,但许多专家学者对叠层复合材料的增韧机理进行了初步探索。

D.R. Bloyer<sup>[4-5]</sup> 等对叠层复合材料 Nb/Nb<sub>3</sub>Al 的断裂韧性进行了研究认为,由于韧性材料的加入,叠层复合材料中韧性层能够通过塑性变形有效地拦截裂纹扩展路径,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,这种叠层状复合材料 Nb/Nb<sub>3</sub>Al 的断裂韧性大大提高了。但是,同时

也发现随着层厚的减小,叠层复合材料的韧性和塑性变形能力都有不同程度的降低。

贾普荣<sup>[6]</sup> 等对钢/铝双金属复合板材软化界面的止裂与分层机理进行了研究,认为由于存在软界面层,裂纹尖端接近界面时的扩展速率下降。软界面层易发生塑性变形改变了裂纹前沿的应力状态,使裂纹扩展应力迅速降低,而分层应力相应提高,对疲劳裂纹的扩展起着抑制作用。软界面层塑性变形是这种叠层复合材料增韧的主要途径。

王海龙<sup>[7]</sup> 等对 ZrB<sub>2</sub> 基叠层复合材料的增韧机理进行了研究。认为叠层复合材料中,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,一是软层材料的本征韧性;二是主裂纹扩展到软层的边界时,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;三是由于这种界面结构,造成主层间裂纹的大幅度偏转。裂纹在叠层复合材料中的扩展路径如图 3 所示。

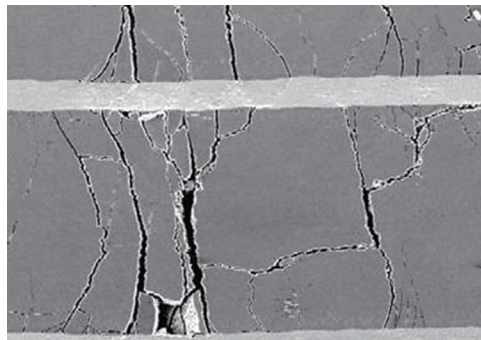


图3 层状复合材料裂纹扩展路径<sup>[8]</sup>

Fig.3 Propagation path of crack in laminate composites<sup>[8]</sup>

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金属间化合物与韧性很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裂纹起到偏转作用,裂纹频繁偏转,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。

## 2 金属-金属间化合物微叠层复合材料的制备

微叠层复合材料的设计主要包括 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>[9]</sup>。微叠层复合材料与其他材料的最大不同之处就是多界面,因此,不论研究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工艺有:热压扩散成形(FD)、激光沉积(PLD)、自蔓延高温合成(SHS)、磁控溅射沉积(MSP)、电子束物理气相沉积(EB-PVD)等方法<sup>[10]</sup>,这些方法各有其优势和特点。

### 2.1 热压扩散成形

该方法是将金属箔片通过热压直接进行扩散连接,层与层之间产生金属键。结合的强度受压力、温度、形成速率、合金的选择等因素的影响。该方法的优点是金属箔片容易制备,也不使用昂贵的设备,但主要缺点是层间距较大。张佼<sup>[11]</sup>等采用原位扩散反应法制备了叠层复合材料 Ni/Al; S.M. Pickard<sup>[12]</sup>采用此法制备了 Mo/NiAl 叠层复合材料并对其增韧机理进行了研究; Aashish Rohatgi<sup>[8]</sup>等采用此法制备出了 Ti/Al<sub>3</sub>Ti 叠层复合材料。

### 2.2 激光沉积

激光沉积工艺一般采用激光逐点原位融化粉末状材料来实现各层材料的合成。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、原料利用率高等特点。钟敏霖<sup>[13]</sup>等利用激光沉积逐点原位合成法制备出 Al<sub>15</sub>-Nb<sub>3</sub>Al/B<sub>2</sub> 叠层复合材料; H.L. Chung 等用激光熔融合成法制备出了 Al/NbAl<sub>3</sub> 微叠层复合材料<sup>[14]</sup>。

### 2.3 自蔓延高温合成

自蔓延高温合成工艺是先将金属箔片按一定的方式交替层叠,在真空条件下加热到一定温度后,施加一定的压力进行反应,反应到一定时间后,再在一定的温度和压力下进行扩散退火。其优点是工艺简单、生产效率高,缺点是难于合成高致密度的产品。介万奇<sup>[15]</sup>等采用 SHS 法制备了叠层复合材料 Al/Al<sub>3</sub>Ti; Hee Y. Kim<sup>[16]</sup>等采用 SHS 法成功地制备了 Ni/NiAl 叠层复合材料; Alman<sup>[17]</sup>等以 Ni 箔、Al 箔为原料,采用 SHS 法制备了 Ni/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 叠层复合材料; Dong-Seok chung<sup>[18]</sup>等采用 SHS 法制备了 Nb/NbAl 微叠层复合材料。

### 2.4 磁控溅射沉积

磁控溅射沉积法是目前制备纳米尺寸的微叠层复合材料常用方法之一。该方法与传统的沉积方法相比具有如下特点:(1)宽的膜层均匀性;(2)膜层与基片结合紧密;(3)可以通过调节靶的组分、溅射参数、溅射器的机械结构等来改善膜层的性质;(4)不受基片性质影响等。制备叠层复合材料具有材料体系广、制备过程易

于控制、成膜质量高等优点。但是溅射速率较低,难以制备大尺寸的材料,而且不利于获得界面清晰、明锐的叠层复合材料。N.A. Mara<sup>[19]</sup>等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 等微叠层复合材料。

### 2.5 电子束物理气相沉积

电子束物理气相沉积是以电子束为热源的一种蒸镀方法。电子束通过磁场或电场聚焦在蒸发源锭子上,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从熔池表面运动到基片表面沉积成膜。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、体积分数以及层组分的金属间化合物叠层复合材料,而且间隙元素污染程度低,具备良好的结构完整性。韩杰才<sup>[20]</sup>等采用电子束物理气相沉积法制备了 Nb/TiAl 微叠层复合材料;马李<sup>[21]</sup>等采用电子束物理气相沉积法制备了大尺寸 Ti/TiAl 微叠层复合材料。

除上述制备方法外,一些其他的方法也可制备出微叠层复合材料,如 L.M. Peng<sup>[22]</sup>等采用真空高温烧结法制备了 Ti/Al<sub>3</sub>Ti 微叠层复合材料等。目前在叠层复合材料的制备中应用较多的是热压扩散成形、自蔓延高温合成、磁控溅射沉积及电子束物理气相沉积等方法;在微叠层复合材料方面,磁控溅射沉积和电子束物理气相沉积方法发展前景较好。

## 3 微叠层复合材料的连接难点

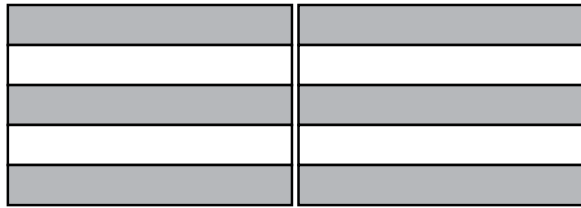
微叠层复合材料应用于航空工业中,就需要与其他材料进行组合而得到满足要求的构件。不可避免地涉及到微叠层复合材料之间或者微叠层复合材料与其他材料之间的连接,这种连接通常是通过焊接或钎焊来实现的。

### 3.1 微叠层复合材料之间的连接

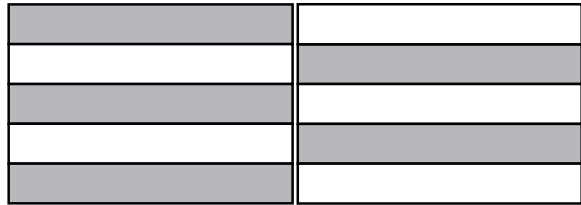
#### 3.1.1 微叠层复合材料的熔焊连接

微叠层复合材料之间的连接可以采用两种接头形式,如图 4 所示。

图 4(a)采用同质微叠层材料对接的方式,图 4(b)采用异质微叠层材料对接的方式。在熔焊过程中两侧材料将发生强烈的混合,焊缝成分复杂化,容易导致焊缝组织偏析,降低焊缝的性能;异种材料的强烈混合同样会造成焊缝内部杂质偏析,导致焊接接头具有较高的热裂纹敏感性;而且由于加热温度高,焊后冷却过程中焊接热影响区会产生较大的 Z 向残余应力,可能导致微叠层复合材料的界面脱层。



(a) 同质微叠层对接



(b) 异质微叠层对接

图4 微叠层复合材料之间的焊接示意图

Fig.4 Diagram of butt welding of microlaminated composites

### 3.1.2 微叠层复合材料的钎焊连接

采用两种接头形式进行微叠层复合材料的钎焊连接时,最主要的问题在于钎料与微叠层复合材料的润湿性,包括钎料与基层、钎料与韧性层材料之间的润湿。微叠层复合材料一般是由两种成分和热物理性能相差较大的材料相互叠合而成,因此钎料和钎剂的选择需加以考虑(真空钎焊不需要考虑钎剂)。

在微叠层复合材料的两种单体材料热物理性能相差较小的情况下,钎料选择相对较容易,只要选择一种熔点稍低、与两种单体材料润湿性较好的钎料即可。但是在复合材料的两种单体材料热物理性能相差较大的情况下,若所选钎料的熔点过低,钎焊部件整体可能不再满足高温、高强度工作环境的要求。可以考虑采用熔-钎焊连接,熔-钎焊是采用熔点比低熔点材料高的填充金属,进行高温连接,接头金属与低熔点金属一侧为熔焊连接,而与高熔点金属一侧为钎焊连接。但这样可能会造成低熔点母材的部分熔化烧损,导致钎缝两侧叠层复合材料出现界面脱层及钎缝熔合不良等缺陷。因此在选择钎焊材料之前,要充分考查微叠层复合材料的钎焊性。

## 3.2 微叠层复合材料与单体材料的连接

### 3.2.1 微叠层复合材料与单体材料的熔焊连接

微叠层复合材料与其他材料焊接示意图如图5所示。

这种接头形式的微叠层材料进行熔焊时,主要存在以下几个问题:(1)焊缝凝固时会出现杂质的偏析,存在热裂纹敏感性;(2)焊缝金属由于成分复杂化,出现组织偏析,使焊缝的塑性、韧性降低;(3)复层的金属首先受热熔化,易脱离基层,使基层的熔合性变差<sup>[23]</sup>等。

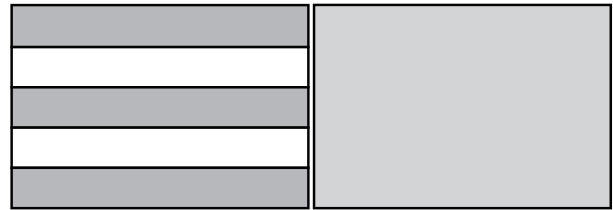


图5 微叠层复合材料与单体材料之间的焊接示意图

Fig.5 Diagram of butt welding of microlaminated composites to monomer material

夏春智<sup>[24]</sup>等对 Super-Ni 叠层复合材料与 18-8 钢的焊接性及焊接接头的微观组织进行了研究。发现 Super-Ni 叠层复合材料与 18-8 钢焊接时主要存在 Ni 复层的烧损、NiCr 基层的熔合性较差以及焊缝中间组织弱化等问题。具体表现为:(1) Super-Ni 复层金属与焊缝金属熔合良好,而且由于焊接电弧温度梯度的作用,靠近熔合区的焊缝金属组织晶粒细小, Ni80Cr20 基层与焊缝金属的熔合较弱,界面形成部分熔合;(2) 焊缝中奥氏体增长及低熔点偏析杂质的存在,可能发生组织弱化,增加热裂纹的敏感性;(3) 焊缝中出现了不同程度的热裂纹。

### 3.2.2 微叠层复合材料与单体材料的钎焊连接

微叠层复合材料与单体材料的钎焊连接时,涉及2种或3种材料的钎焊连接及润湿性问题,钎料及钎剂的选择有较大的难度。尤其是3种不同的材料钎焊连接时,它们的物理、化学性能完全不同,要找到与3种材料的润湿性均达到要求的钎料是很困难的。在这种情况下,可以考虑采用特殊的熔-钎焊方法进行连接。以 Ti/Al/Ti 微叠层复合材料与钛合金(或铝合金)的钎焊为例,可选用熔点比 Al 高的,能够充分润湿钛合金,且与 Al 熔合良好的钎料进行微叠层复合材料的熔-钎焊。

## 4 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。在飞行器的壳体材料方面,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,而且质量较单体合金轻,在航空材料方面是一项重大的突破,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。

微叠层复合材料若要应用于航空工业中,必然涉及到微叠层复合材料与其他材料的连接问题,这些连接一般是通过焊接和钎焊来实现的。由于国内对微叠层材料的研究起步比较晚,所以缺乏系统性;对于微叠层复合材料的理论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;而且关于微叠层复合材料的连

接研究报道较少,需要研究者对这种叠层复合材料进行广泛而深入的研究。

### 参考文献

- [1] 易剑,郝晓东,李焱. 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.
- [2] Wadsworth J, Lesuer D R. Ancient and modern laminated composites— from the great pyramid of gizeh to Y2K. *Materials Characterization*, 2000 (45): 289-313.
- [3] 马李,孙跃,郝晓东. EB-PVD 工艺制备 Ti/Ti-Al 超薄多层复合材料的微观结构与性能研究. 北京:航空材料学报,2008,28(1): 5-8.
- [4] Bloyer D R, Rao K T, Ritchie R O. Resistance-curve toughening in ductile/ brittle layered structures: behavior in Nb/Nb3Al laminates. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 216: 80-90.
- [5] Bloyer D R, Rao K T, Ritchie R O. Laminated Nb/Nb3Al composites: effect of layer thickness on fatigue and fracture behavior. *Materials Science and Engineering A*, 1997, 239-240: 393-398.
- [6] 王海龙,汪长安,张锐,等. ZrB<sub>2</sub> 基层状复合材料的制备与性能研究. 稀有金属材料与工程,2007,增刊 1:841-843.
- [7] 贾普荣,矫桂琼,何家文,等. 双金属板软化界面的止裂与分层机理. 机械科学与技术,2001,20(增刊):46-48.
- [8] Rohatgi A, Harach D J, Vecchio K S, et al. Resistance-curve and fracture behavior of Ti-Al3Ti metallic-intermetallic laminate (MIL) composites. *Acta Materialia*, 2003, 51: 2933-2957.
- [9] 马李,孙跃,郝晓东,等. 电子束物理气相沉积工艺制备超薄高温结构材料的研究. 重庆:材料导报,2006,20(11):100-103.
- [10] 王瑞刚,潘伟,蒋蒙宁,等. 层状结构陶瓷材料结构和应用. 材料工程,2003(1):45-47.
- [11] 张佼,夏振海,尹怡民,等. Ni-Al 系金属/金属间化合物层状复合材料的扩散制备研究. 河北工业大学学报,1999,28(5):36-40.
- [12] Pickard S M, Zhang H, Ghosh A K. Interface shear properties and toughness of NiAl/Mo laminates. *Acta Mater*, 1997, 45(10): 4333-4350.
- [13] 钟敏霖,何金江,刘文今,等. 中国激光,2007,34(12):1694-1699.
- [14] Chung H L, Jiavi M H, Duffey T P, et al. NbAl<sub>3</sub>/Al microlaminated thin films deposited by UV laser ablation. *Thin Solid Films*, 2001, 388: 101-106.
- [15] 介万奇, Kandalova E G, 张瑞杰,等. SHS 法制备 Al<sub>3</sub>Ti/Al 复合材料的研究. 稀有金属材料与工程,2000,29(3):145-148.
- [16] Kim H Y, Chung D S, Hong S H. Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 396: 376-384.
- [17] Alman D E, Dogan C P, Hawk J A, et al. Processing, structure and properties of metal - intermetallic layered composites. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 192/193: 624-632.
- [18] Chung D S, Enoki M, Kishi T. Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, 3(2): 129-135.
- [19] Mara N A, Tamayo T, Sergueeva AV, et al. The effects of decreasing layer thickness on the high temperature mechanical behavior of Cu/Nb nanoscale multilayers. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 3241-3245.

[20] 韩杰才,章德名,陈贵清,等. 用 EB-PVD 法制备 Ti-Al/Nb 层板复合材料的研究. 稀有金属材料与工程,2006,35(10):1665-1668.

[21] Ma L, Sun Y, Hao X. Preparation and performance of large-sized Ti/Ti-Al microlaminated composite. 稀有金属材料与工程,2008,37(2):325-329.

[22] Peng L M, Li H, Wang J H. Processing and mechanical behavior of laminated titanium-titanium tri-aluminide (Ti-Al<sub>3</sub>Ti) composites. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 406: 308-318.

[23] 李亚江,夏春智, Puchkov U A, 等. Super-Ni/NiCr 叠层复合材料与 18-8 钢的焊接性. 哈尔滨:焊接学报,2010,31(2):13-16.

[24] 夏春智,李亚江, Puchkov U A, 等. Super-Ni 叠层复合材料与 18-8 钢 TIG 焊接头区的显微组织. 中国有色金属学报,2010,20(6):1149-1154.

(责编 日午)

(上接第 92 页)

(2) 对楔形接触区压力场数学模型进行求解,得到流体动压力的分布曲线图,分析结果可以得出:流体动压力随硬质合金棒转速的增大而增大,随硬质合金棒与工件之间间隙的增大而减小,随磨粒流动力粘度系数的增大而增大。压力峰值发生在最小间隙区域,当间隙逐渐变大时,峰值区域逐渐前移并且变宽。在硬质合金棒浸入磨粒流深度方向,除边缘处有侧泄外,流体动压力相同。

(3) 本文在推导压力场数学模型时做了一些简化,将磨粒流简化为牛顿流体,但在实际加工中,磨粒流体为非牛顿流体,而在真实的条件下分析所得结论能更好地反应流体速度和压力分布规律,因此在接下来的工作中会进一步去研究非牛顿流体方程。本文主要对压力场进行了研究,影响磨粒流加工效果的另一个重要因素——速度场有待于我们进一步去研究。

### 参考文献

- [1] 马季. 模具自由曲面超声磁力复合研磨机理及试验研究[D]. 吉林:吉林大学,2007.
- [2] 芦亚萍,张军强. 模具自由曲面的超声磁粒复合研磨研究. 电加工与模具,2007,3(13):59-62.
- [3] 王晓明. 脉冲电化学及其复合光整加工机理和表面特性的研究[D]. 大连:大连理工大学,2002.
- [4] 张学成,戴一帆,李圣怡. 磁射流抛光中磁场的分析与设计. 航空精密制造技术,2006,42(1):12-15.
- [5] 李长河,丁玉成,蔡光起,等. 砂轮约束磨粒喷射精密光整加工表面特性的实验研究. 制造技术与机床,2009(6):102-105.
- [6] 李长河. 砂轮约束磨粒喷射精密光整加工机理及表面特性的研究[D]. 沈阳:东北大学,2005.
- [7] 谭援强,李艺,Sheng Yong. 磨粒流加工的固液两相流模型及压力特性模拟. 中国机械工程,2001,12(9):1033-1036.

(责编 日午)