

搅拌摩擦加工制备 $\text{Al}_3\text{Ni}-\text{Al}$ 原位反应复合体

熊江涛, 张赋升, 李京龙, 钱锦文, 黄卫东

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要:通过在搅拌摩擦加工 (Friction Stir Processing, FSP) 过程中添加微米级 Ni 粉的方法, 利用 Al、Ni 在 FSP 条件下的快速原位反应, 在 Al 合金 1100-H14 表面层获得 $\text{Al}_3\text{Ni}-\text{Al}$ 复合体。采用 SEM、EDS 以及 XRD 对表面复合体微观结构及相组成进行分析, 并对其显微硬度进行评测。结果表明, 在 FSP 强烈的热、力耦合作用下, Ni 粉产生了充分碎化, 破碎后的 Ni 粒子与 Al 产生快速原位反应, 生成亚微米甚至纳米级 Al_3Ni 颗粒, 而少量微米级残留 Ni 颗粒被 Al_3Ni 包裹, 并与细小的 Al_3Ni 颗粒一同均匀分布于 Al 合金基体中, 从而使得表面复合体的硬度显著提高, 其平均值达到了 818.3 MPa, 为基体硬度的 2.4 倍。

关键词: 搅拌摩擦加工; 原位反应; Al 合金

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0139-05

Al 合金硬度较低、耐磨性较差, 制备强化是提高其耐磨性的主要手段^[1~3]。近年来, 基于搅拌摩擦焊接发展起来的搅拌摩擦加工 (Friction Stir Processing, FSP), 成为了一种极具潜力的铝、镁合金表面改性技术。FSP 过程中搅拌区内的固相金属会产生强烈的塑性变形和流动, 在动态再结晶机制的作用下, 使零件表面层 (或整个) 获得超细晶甚至纳米晶, 此外, 通过在搅拌过程中添加第二相粒子, 可制备出超细或纳米晶金属基复合层 (或材料), 从而获得高硬度、耐磨表面复合层。

FSP 最早是作为一种晶粒细化技术被提出是在 2003 年, FSP 的发明者 Mishra 通过在 Al 合金 5083 表面涂敷亚微米 SiC 颗粒, 而后通过 FSP 方法, 首次获得了 FSP 表面复合层, 且发现当 SiC 体积比为 27% 时, 复合层硬度可达 1730 MPa^[4,5]。然而, 其不足表现在: 复合层厚度较薄 (50-200 μm); 对搅拌头压入 Al 合金的深度有严格要求, 深度较小, SiC 颗粒与基体不能有效结合, 深度较大, SiC 涂敷层被完全挤出; 复合层与基体界面平直, 其在复合层内 SiC 含量较高时, 易因热失配而产生开裂。为克服上述缺点, Morisada^[6,7-10]及 Lee^[8]等人采用在铝或镁合金表面开槽, 槽内添加第二相粉体的方式, 制备出了深度 2 mm 左右的 FSP 复合层, 且复合层与基体界面曲折, 不宜开裂。但是, 由于此方法制备的复合层内所含第二相

粒子体积比 (V_f) 有限, 所以必须尽量减小第二相粒子的直径 (d), 粒子间距 (L), $[L=(d/2)(2\pi/3V_f)^{1/2}]$ 减小是影响强化效果的关键性指标^[7,11]。由于目前所选择的第二相粒子多为陶瓷或金属间化合物等高强、高硬粒子, 例如, SiC ^[4,6,12]、 Si_2O_7 ^[7]、富勒烯^[8]、 C_{60} ^[9]、多壁碳纳米管^[10]以及 NiTi ^[13]等。因此, 尽管 FSP 过程中搅拌核心区会产生强烈的热、力耦合作用, 但这些粒子仍难以碎化。所以, 尽可能减小高强、高硬粒子的初始尺寸 (例如纳米粒子) 便成为其作为第二相粒子的前提, 而这将引起工艺的复杂化 (如必须考虑粒子的分散问题) 和成本的增加。

本研究采用在 FSP 过程中添加微米级 Ni 粉的方式, 利用 Ni 粉在 FSP 过程中碎化及其与基体的原位反应, 在 Al 合金 1100-H14 表面制备出了高硬度的毫米级强化层。

1 实验

采用 Al 合金板 1100-H14 为基体, 尺寸为 280 mm×180 mm×10 mm。FSP 前, 通过机械加工在 Al 合金表面开矩形槽, 宽、深分别为 2 mm 与 4 mm。开槽后的 Al 合金板放入丙酮中, 超声波清洗 5 min, 而后冷风吹干。在 Al 合金表面槽内填装 Ni 粉, 纯度 99.9%, 粉体粒度 14~26 μm 。填装后, 采用 0.5 MPa 压力将矩形槽内的 Ni 粉压实, 压实后的 Ni 粉与 Al 合金板表面

收稿日期: 2009-01-21

基金项目: 西北工业大学科技创新基金 (2007KJ01006)

作者简介: 熊江涛, 男, 1974 年生, 讲师, 西北工业大学陕西省摩擦焊接重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88491426, E-mail: xiongjiangtao@nwpu.edu.cn

齐平。对矩形槽区域进行 FSP，FSP 制备过程如图 1 所示。矩形槽位于搅拌头的前进侧，距离搅拌区中心线 3.2 mm，所用搅拌头材料为高速钢 W18Cr4V，轴肩直径 17 mm，搅拌针为圆台形，上、下直径分别为 3、5.6 mm，高为 5 mm，并带有螺纹。搅拌头转速 1200 r/min，行进速度 60 mm/min，倾角为 2°。通过在 Al 合金表面制备多道的填粉矩形槽，而对各槽逐条 FSP，便可得到表面复合层。为了简化实验程序，本研究仅对单一槽的情况进行了试验，且搅拌道次数分别为 1、2、4 和 6 道次，进行 1 道次或多道次的第 1 道次时，FSP 搅拌头的下压量为 0.5 mm。

经 FSP 后，沿 Al 合金板厚方向剖切，将截面打磨抛光。利用扫描电镜 (SEM, SUPRA-55) 及其自带的能谱仪 (OXFORD Link ISIS300) 对表面复合区微观结构及成分分布进行分析，通过 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Highscore) 分析断面的相组成，并对 FSP 复合区内的显微硬度进行测量。

2 结果与分析

图 2 为 1 道次 FSP 所得复合区的低倍 SEM 照片。从图 2 中可以看出，Ni 粉在 FSP 复合区内的分布极不均匀，有相当部分的粉体仍然处于团聚状态，团聚体尺寸从数十微米至数百微米不等，并且在这些团聚体附近伴有明显的微观孔洞。

这些团聚粉体的典型微观结构的 SEM 照片如图 3 所示。从图中可见，多个 Ni 粉体聚集在一起，但每一个粉体已经在 FSP 强烈的搅拌过程中产生了伸长、卷曲等显著的塑性变形，甚至碎化。此外，在团聚体的卷曲粉体内出现了不同于 Ni (白色) 与 Al 合金基体 (深灰色) 的浅灰色条纹，如图 3a 中的区域 A 所示，并且这些浅灰色条纹 (厚 0.7-1 μm) 还出现在 Ni 粉的边缘，如图 3b 所示。通过能谱对位于上述灰色条纹内的点 1、2 (见图 3b) 进行成分分析可知，两点的 Al、

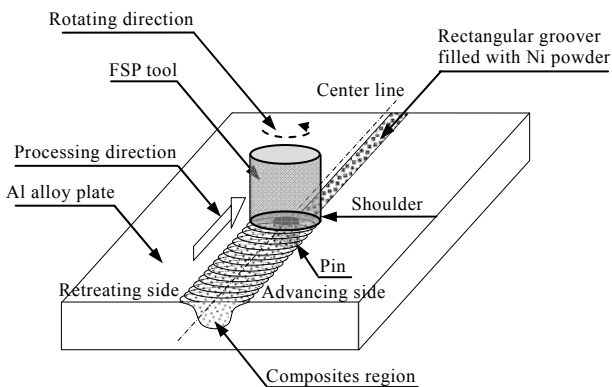


图 1 FSP 表面复合层制备过程

Fig.1 Process of surface composites layer made by FSP

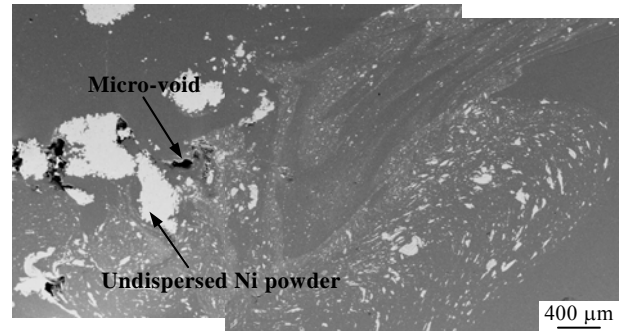


图 2 1 道次 FSP 表面复合区内 Ni 粉分布的 SEM 照片

Fig.2 Distribution of Ni powder in composites region made by 1 pass FSP

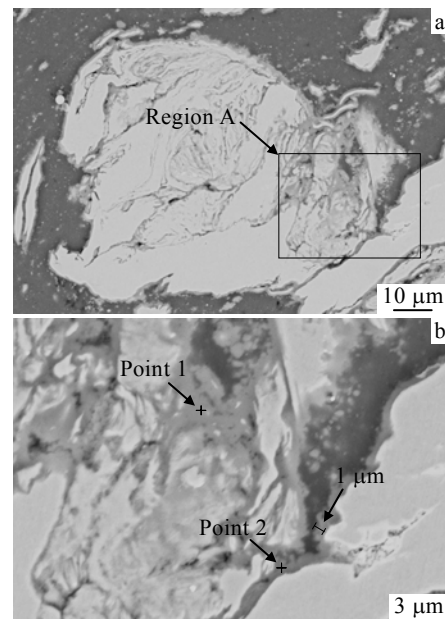


图 3 1 道次 FSP 表面复合区内 Ni 粉团聚体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of surface composites region made by 1 pass FSP: (a) congregated Ni powder and (b) region A

Ni 含量 (at%) 分别为：77.52、22.48、71.50、28.50，由此可推测浅灰色条纹为 Al-Ni 原位反应新生相 Al₃Ni。由于在所有 Al-Ni 系平衡相金属间化合物中 Al₃Ni 的摩尔生成焓的绝对值最小^[14,15]，即 Al₃Ni 作为反应初生相并不具备热力学上的优势，但是，Al₃Ni 出现的温度最低 (200~300 °C)^[16]，特别是在大变形条件下其更易产生^[17]，因此 Al₃Ni 成为初生相主要是 Al-Ni 反应动力学的结果。从图 3 中还可发现，Al 合金基体较少的微米级和亚微米级浅色粒子，它们在图 2 中表现为浅色晕带状，从这些粒子在图 3b 的灰度可以推测，它们同样为 Al₃Ni。由于初始 Ni 粉中不存在亚微米级粒子，所以这一尺度粒子的出现，表明

原微米级 Ni 粉在 FSP 的强烈搅拌作用下产生了碎化现象。

经 4 道次 FSP 后,Al 合金表面混合区已有微孔存在,其微观结构的典型情况如图 4 所示。其中图 4b 是图 4a 中区域 B 的放大。从图 4 中可以看出,此时数微米以上的 Ni 颗粒只是零星分布于 Al 合金基体中,其中最大颗粒的直径仅为 15 μm 左右,且内部已出现明显的破碎痕迹。大部分 Ni 颗粒的直径处于数微米和亚微米级。这些情况表明原始 Ni 颗粒已在多次道的 FSP 搅拌过程中充分碎化,因此颗粒尺寸细小,且分布均匀。此外,从图 4b 中可见,凡直径小于 2.8 μm 的粒子,其灰度均为介于 Ni (白色) 与 Al 合金基体 (黑色) 间的灰色,经能谱分析表明其 Al、Ni 含量 (at%) 分别为 70.6~78.3 和 29.4~21.7,因此,推测这些灰色粒子应为 Al₃Ni。图 5 为 4 道次 FSP 所得表面混合区经 keller 试剂 (HF、HCl、HNO₃ 与 H₂O 体积比为 2:3:5:190) 腐蚀 15 s 后的高倍 SEM 照片。从图 5 中可以看出,即便直径仅为 1 μm 左右的颗粒也出现了明显的碎化迹象,而且,出现了大量的直径小于 200 nm 的纳米级颗粒。由此可见,多次道 FSP 不仅使初始的微米级 Ni 粉充分碎化,产生了大量均匀分布的细小颗粒,同时由于细小颗粒的出现使得 Al-Ni 界面面积急剧增大,促使 Al-Ni 原位反应的进行,进而获得亚微米甚至纳米级高硬的 Al₃Ni 相。

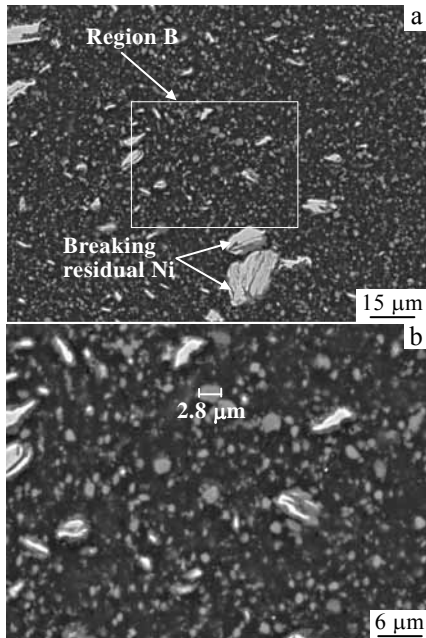


图 4 4 道次 FSP 复合区的微观结构

Fig.4 Microstructure of composites region made by 4 pass FSP: (a) low magnification SEM morphologies and (b) the amplified region B

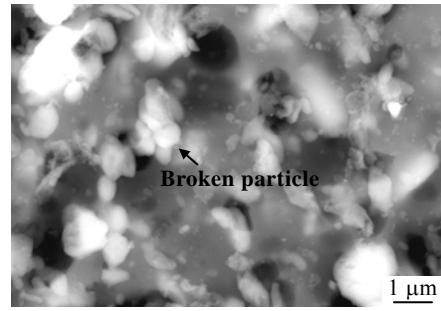


图 5 4 道次 FSP 复合区内的亚微米和纳米 Al₃Ni 粒子的高倍 SEM 照片

Fig.5 High-magnification SEM image of Sub-micron and nano Al₃Ni particles in composites region made by 4 pass FSP

6 道次 FSP 制备的复合区, Al₃Ni 或残余 Ni 等颗粒的尺寸及分布均匀程度与 4 道次 FSP 复合区内的情况相似,只是 Ni 元素的含量略有减少。在每种复合区内随机选择 3 个 250 μm×200 μm 的区域,进行能谱面扫描分析而后取平均值,求得 2、4 与 6 道次 FSP 复合区中的单位面积 Ni 元素含量分别为 18.27% (质量分数,下同) (9.02 at%);13.94%(6.88 at%) 与 12.06% (5.95 at%)。由于从 2 道次起,搅拌过程已无明显飞边 (因搅拌头无压下位移),所以上述 Ni 含量的减少,主要是由于 Ni 粉分布的区域和均匀性增加所致。

图 6 为 2、4 与 6 道次 FSP 复合区的 XRD 图谱。从图 6 中可见, 4 和 6 道次 FSP 的复合区内,出现了 Al₃Ni 相,这证明 Al-Ni 确实发生了原位反应,且以上所述 (浅) 灰色新生相为 Al₃Ni 的推测是正确的。此外,尽管在 1 道次复合区内发现了 Al₃Ni (见图 3b),但是, 2 道次复合区的 XRD 衍射谱中并未出现 Al₃Ni 的衍射峰,这可能是由于在进行 1、2 道次 FSP 时, Ni 粉尚未充分碎化,其尺寸较大, Al-Ni 界面面积有

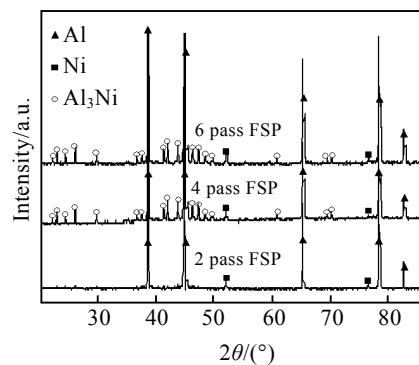


图 6 2、4 及 6 道次 FSP 复合区的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns obtained from the composites regions produced by 2, 4 and 6 pass FSP respectively

限,因而 Al-Ni 原位产生的 Al_3Ni 数量较少,不足以被 XRD 检测到。

图 7 为无 Ni 粉 2 道次 FSP 搅拌区域与加 Ni 粉不同道次 FSP 复合区的硬度,所测位置为搅拌区域或复合区中心的水平方向(即距表面 2.5 mm 位置)。从图中可以看出,随着道次数的增加,复合区宽度(图 7 中灰色区域)逐步增加,2、4 及 6 道次对应的宽度分别为 3.7、4.7 和 5.0 mm,这与上述复合区中的单位面积 Ni 元素含量分析结果相一致。FSP 复合区(或搅拌区)两侧的热力及热影响区硬度低于 Al 合金基体硬度(340 MPa),而在复合区内前进侧的硬度分布较后退侧更为均匀。未加 Ni 粉 FSP 的硬度明显低于加 Ni 粉 FSP 的硬度,前者仅为 365.3 MPa,与 Al 合金基体相当,而后者在 2、4 及 6 道次的情况下,复合区(即图中灰色区域)内的平均硬度分别达到 549.8、818.3 和 773.4 MPa。4 道次 FSP 复合区的硬度之所以最高是因为较 2 道次而言,Ni 粉在 4 道次条件下碎化的更为充分,因而 Al-Ni 原位反应进行的更为彻底, Al_3Ni 的含量增加且颗粒尺寸较小,而这两点均有利于硬度的提高^[8,16,18];另一方面,由于 6 道次 FSP 并不能使 Al_3Ni 含量进一步增加(4 道次时 Al-Ni 原位反应已经进行的较为充分),且由于复合区宽度的增加,使得单位面积内 Ni 元素或 Al_3Ni 的含量减少,所以其硬度较 4 道次时反而有所下降。

最后需要指出的是,试验发现 Al-Ni 体系之所以能在 FSP 过程这一较短的热过程中产生较为充分的原位反应,源于 Al-Ni 间异常的快速互扩散。在 1 道次 FSP 条件下,若将 Al_3Ni 厚度 x 计为 $1\ \mu\text{m}$ (见图 3b),扩散时间 t 计为 17 s(搅拌头肩部通过搅拌区中心线

某点时间),并根据抛物线-时间测定可知扩散系数 $D=x^2/t=5.88\times 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s}$,根据 Al-Ni 互扩散反应生成 Al_3Ni 的扩散数据:扩散系数 $D_0=2\times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}$ 、扩散激活能 $E=1.5\ \text{eV}^{[19]}$ 或 $D_0=50\times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s}$ 、扩散激活能 $E=1.76\ \text{eV}^{[20]}$,以及 Arrhenius 公式,可分别推算出 FSP 过程的平均温度为 520 或 539 ,同时考虑到残留 Ni 粒子周围的 Al_3Ni 层有可能因破碎而减薄,因此,通过上述方法计算出的温度有可能更高,而 Al 合金 FSP 或 FSW 的平均温度一般很难超过 430^[21,22]。这表明,FSP 的强烈热、力耦合过程使 Al-Ni 间产生了异常的快速互扩散,而这一现象在多道次轧制^[17]及超声波连接^[23]中也有所发现,但是其机制目前仍然不是很清楚^[24-26],因此是 FSP 研究中值得重视的方向。

3 结 论

1) 采用在 Al 合金 FSP 过程中添加微米级 Ni 粉的方式,利用 Ni 粉在 FSP 强烈热、力耦合条件下的碎化及其与 Al 的快速原位反应可以制备出 Al_3Ni -Al 复合体。

2) 随着 FSP 道次数的增加,复合区内的 Ni 粒子由团聚状态逐步均匀分散,并不断破碎,从而 Al-Ni 界面面积激增,原位反应进行的更为充分, Al_3Ni 含量增加且尺寸细小甚至到纳米级,这些因素导致了复合区的硬度由 2 道次时的 549.8 MPa 增至 4 道次时的 818.3 MPa,达到了 FSP 前 Al 合金基体硬度(340 MPa)的 2.4 倍。进一步增加道次数,则复合区硬度会因 Al_3Ni 密度的减小而有所下降。

3) FSP 条件下 Al-Ni 原位反应之所以较为充分,是因为此时 Al-Ni 间存在着异常原子互扩散,其速度远高于热激发扩散。

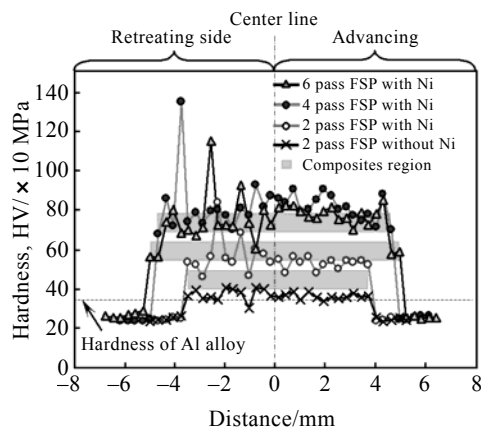


图 7 无 Ni 粉 2 道次 FSP 搅拌区与加 Ni 粉不同道次 FSP 复合区的硬度

Fig.7 Hardness of 2 pass FSP stir region without Ni and different-time composites region with Ni

参考文献 References

- [1] Zhu Minhao(朱旻昊), Cai Zhenbing(蔡振兵), Tan Juan(谭娟) et al. *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2006, 26(4): 306
- [2] Liu Hongxi(刘洪喜), Wang Langping(王浪平), Wang Xiaofeng(王小峰) et al. *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2006, 26(5): 417
- [3] Zhang Chunhua(张春华), Zhang Song(张松), Wen Xiaozhong(文效忠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, (34)5: 701
- [4] Mishra R S, Ma Z Y, Charit I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 341(1-2): 307
- [5] Mishra R S, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering R*[J], 2005, 50(1-2): 1
- [6] Morisada Y, Fujii H, Nagaoka T et al. *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2006, 433(1~2): 50
- [7] Morisada Y, Fujii H, Nagaoka T *et al. Composites: Part A*[J], 2007, 38: 2097
- [8] Lee C J, Huang J C, Hsieh P J. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(7): 1415
- [9] Morisada Y, Fujii H, Nagaoka T *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(11): 1067
- [10] Morisada Y, Fujii H, Nagaoka T *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2006, 419(1-2): 344
- [11] Hsu C J, Chang C Y, Kao P W *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(19): 5241
- [12] Wang W, Shi Q Y, Liu P *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008,
- [13] Dixit M, Newkir J W, Mishra R S. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(6): 541
- [14] Pretorius R, Vredenberg A M, Saris F W. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 70(7): 3636
- [15] Chrifi-Alaoui F Z, Nassik M, Mahdouk K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 364(1-2): 121
- [16] Sharafutdinov M R, Korchagin M A, Shkodich N F *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*[J], 2007, 575(1-2): 149
- [17] Sauvage X, Dinda G P, Wilde G. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(3): 181
- [18] Ardell A J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1985, 16: 2131
- [19] Battezzati L, Pappalepore P, Durbiano F *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(6): 1901
- [20] Michaelsen C, Barmak K. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 1997, 257(1-2), 211
- [21] Hofmann D C, Vecchio K S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 465(1-2): 165
- [22] Chen C M, Kovacevic R. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*[J], 2003, 43(13): 1319
- [23] Li M Y, Ji H J, Wang C Q *et al. Ultrasonics*[J], 2006, 45(1-4): 61
- [24] Bellon P, Averback R S, Odunuga S *et al. Physical Review Letters*[J], 2007, 99: 110602
- [25] Odunuga S, Li Y, Krasnochtchekov P *et al. Physical Review Letters*[J], 2005, 95: 045901
- [26] Bellon P. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(10): 921

In-Situ Synthesized Al_3Ni -Al Composites by Friction Stir Processing

Xiong Jiangtao, Zhang Fusheng, Li Jinglong, Qian Jinwen, Huang Weidong

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: By means of adding micron Ni powder in the Friction Stir Processing (FSP) period and the resultant rapid in-situ reaction between Al and Ni under FSP condition, Al_3Ni -Al composites were obtained on Al alloy 1100-H14 surface layer. The microstructures of the surface composites were analyzed by SEM and EDS, the phase composition was examined by XRD, and the microhardness was also measured. Results show that Ni powder was broken sufficiently under the severe thermal-mechanical coupling of FSP, and the broken Ni in-situ reacted with Al matrix rapidly to produce sub-micron or even nano particles of Al_3Ni ; while a few micron particles of residual Ni were covered by Al_3Ni layer and homogeneously distributed in Al matrix with fine Al_3Ni particles. Therefore, the microhardness of the composites increased greatly and reached to 818.3 MPa, 2.4 times of that of Al alloy 1100-H14.

Key words: friction stir processing; in-situ synthesis; Al alloy

Corresponding author: Xiong Jiangtao, Lecturer, Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88491426, E-mail: xiongjiangtao@nwpu.edu.cn