

Cu 基表面机械合金化制备 W 颗粒增强复合层的研究

沈以赴, 邓瑞翔, 陈成, 冯晓梅, 韩林轩, 田精明, 贺春锋

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 采用高能行星球磨机在纯铜基体表面制备了具有一定厚度的 W 颗粒增强复合层。采用 SEM、EDS、XRD 和显微硬度测试等分析测试技术分析了不同球磨时间下得到的复合层的沉积过程及复合层的显微组织及力学性能, 并对复合层的形成机理进行了探讨。结果表明, 颗粒增强复合层的厚度在一定球磨时间内达到最大值, 之后不再随着球磨时间的增加而增加。然而适当延长球磨时间能改善复合层内增强颗粒和基体间的结合强度, 并在一定程度上改善 W 层的致密度。

关键词: 机械合金化; 颗粒增强; 复合层; 显微组织结构

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0940-06

金属铜具有良好的延展性、导电性和导热性, 因此被广泛的应用于电力、电子和塑性成形加工等制造业领域中^[1]。然而, 铜的强度差、抗磨损性能差, 传统的铜合金已经不能满足在要求表面高性能的连铸结晶器, 氧枪喷头, 高炉风口等铜材零部件中的应用要求。钨铜复合材料因结合了钨和铜的诸多优良特性, 如钨的高熔点、低线膨胀系数和高强度, 以及铜的良好导电和导热性等, 而扩大了铜及其合金的应用领域^[2]。

钨铜复合材料的研究难点在于金属 W 和 Cu 之间的润湿性较差, 其在熔点、弹性模量和热膨胀系数等方面都有较大的差异; 同时 W 和 Cu 之间是互不相溶的, 因此制备 W-Cu 合金需要极大的能量使其远离平衡态以获得 W-Cu 过饱和固溶体, 而机械合金化是一种固态、非平衡工艺方法, 有利于非互溶体系合金的制备^[3]。近年来, 国内外学者将高能球磨技术应用到 W-Cu 复合材料的制备, 并通过改善球磨、烧结工艺技术获得了一定成效。而在仅对于铜及铜合金表面性能要求较高的情况下, 对铜基材料的整体改性不但耗费时间, 而且还会对材料内部的性能(如导电、散热性能)产生一定的影响。因此, 在这种情况下, 采用新型的表面改性技术对铜及其合金表面进行改性处理是既省时, 又合理的。机械合金化表面涂覆技术, 是在机械合金化基础上发展而来的一种新型的涂层制备技术^[4,5]。通过连续磨球碰撞在基体表层挤入脆性增强颗粒, 可提高铜基体表面机械性能, 从而在扩展铜合金的应用空间的同时, 延长其零

部件的服役时间。同时, 通过球磨工艺的调整, 机械合金化可制备出具有不同结构的表面颗粒增强复合层^[6,7]。综上所述, 机械合金化涂覆技术是一种集基体的塑形变形、颗粒机械研磨与合金化及涂层附着等过程于一身的综合工艺。

本实验基于 W-Cu 体系良好的机械特性, 利用机械合金化手段在块状工业紫铜基体表面制备钨铜复合涂层, 根据前期的研究成果确定球磨转速, 通过调整球磨时间制备表面颗粒增强复合层, 并对所得的复合层的显微结构、相组成进行表征, 确定涂层与基体之间的结合行为。

1 实验

实验采用德国生产的 Pulverisette-6 单罐行星式高能球磨机, 如图 1 所示。采用轧制退火态 T2 铜板为基体材料, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm, 实验所用试样均经过机械抛光处理。采用不锈钢磨球直径为 10 和 6 mm, 其总质量为 300 g; 并采用 30 g 纯度为 99.9%, 平均粒度为 1.5 μm 的纯 W 粉进行机械合金化表面涂覆处理。使用的球磨罐为不锈钢材质, 容积为 700 mL。设定球磨机转速为 350 r/min, 球磨时间分别为 5, 7 和 9 h。整个球磨过程在空气氛围中完成, 球磨罐用 O 型橡胶圈密封以防止来自外界环境的污染。球磨时采用球磨 30 min, 空冷 10 min 的球磨方式, 以避免连续球磨后球磨罐中所产生的高温。

收稿日期: 2015-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51475232); 2013 年国家级大学生创新基金项目(201310287041); 江苏高校优势学科建设工程资助项目
作者简介: 沈以赴, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84895940, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn

采用光学金相显微镜对试样截面进行金相组织观察分析;采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 对试样表面、截面形貌进行分析;利用扫描电镜配置的 Bruker Quantax-400 型 X 射线能谱仪 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 对试样表面部分区域进行化学成分分析,其探测器的出射窗为铍窗;采用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对涂层样品进行物相表征, $\text{Cu K}\alpha$ 衍射 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 105^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$ 。采用 HXS-1000 型显微硬度测试仪测定试样截面的硬度, 载荷为 0.05 kg, 保压 15 s 后卸载。

2 结果及分析

2.1 金相显微组织分析

图 2 为原始试样与球磨 7 h 试样截面的金相显微照片。从图 2a 中可以看到, 经过球磨处理后在试样表面获得了一层连续的颗粒植入层。由图 2b 及图 2c 可知, 原始试样含有大量的退火孪晶, 晶粒尺寸较为均匀, 呈等轴状; 而经过 7 h 的球磨处理后, 基体表面的晶粒被压扁, 晶粒形状由等轴状变为长扁状, 形成条带状晶粒排布。由于基体表面晶粒受到高能磨球剧烈而频繁的机械撞击而不断发生孪生变形, 基体表面的孪晶组织数量增多, 并最终导致晶粒细化^[8]。由基体表面至基体内层, 晶粒尺寸逐渐增大, 形状也逐渐接近等轴状。由图可以看出, 机械合金化涂覆处理后的试样被分成 3 层: 表面颗粒增强复合层, 表面变形层以及内层基体。

2.2 物相分析

图 3 所示为球磨后试样的 XRD 图谱。对比原始

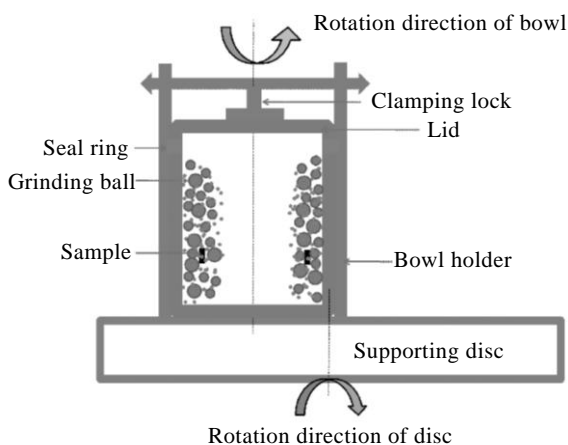


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic of experimental apparatus

粉末的 XRD 图谱可以看到, 经球磨后的样品衍射峰强度下降, 这是由于磨球对粉末的反复磨压和撞击, 使 W 粉末晶粒部分晶格产生畸变而排列紊乱。同时, 球磨后样品衍射峰出现宽化现象。这是由于球磨过程中粉末颗粒晶粒的细化^[9]。根据德拜-谢乐公式:

$$B=k\lambda/D\cos\theta$$

可知, 随着球磨过程的进行, 粉末颗粒被不同程度的碾碎细化, 晶粒垂直于晶面方向的厚度 D 降低, 使得衍射峰半高宽度 B 增大。此外, 磨球碾压撞击, 造成了粉末颗粒晶体结构的不完整, 粉末中的孪晶组织数量增多, 产生堆垛层错, 使得衍射峰高角一侧出现分叉, 如图 3c 所示。

2.3 表面形貌分析

图 4 为球磨 7 h 后试样表面的 SEM 照片。从图中可以看到, 试样表面由脆性颗粒堆积而成, 并且具有许多微观孔洞。值得注意的是, 所观察的试样在机械合金化处理后进行了一定时间的超声清洗, 附着在试样表面的颗粒已经脱落。因而可以肯定所观察到的表面颗粒组织具有一定的结合力, 其疏松多孔的结构亦可以从后文中对试样截面形貌的分析得出。

2.4 截面形貌与成分分析

图 5 为球磨 5 h 后试样横截面的 SEM 照片及其能谱。从图 5a 中可以看出经过 5 h 的球磨后, 大量 W 粉末嵌入基体表层, 在一定范围内形成较连续的表面复合层。此表面复合层的最大厚度约为 $30\ \mu\text{m}$, 表明在所采用的球磨工艺参数条件下, 硬质 W 颗粒的最大嵌入深度约为 $30\ \mu\text{m}$ 。图 5c 为图 5a 中局部区域放大图, 图中反映了复合层内部增强颗粒与基体之间的结合情况。从图中可知, 复合结构中大部分的区域表现出了

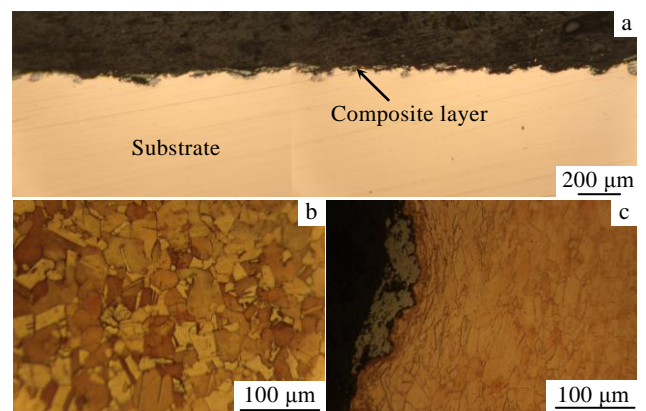


图 2 球磨前后试样横截面金相照片

Fig.2 Cross-section morphologies of the samples: (a) the macro morphology, (b) the substrate, and (c) the sample after 7 h treatment

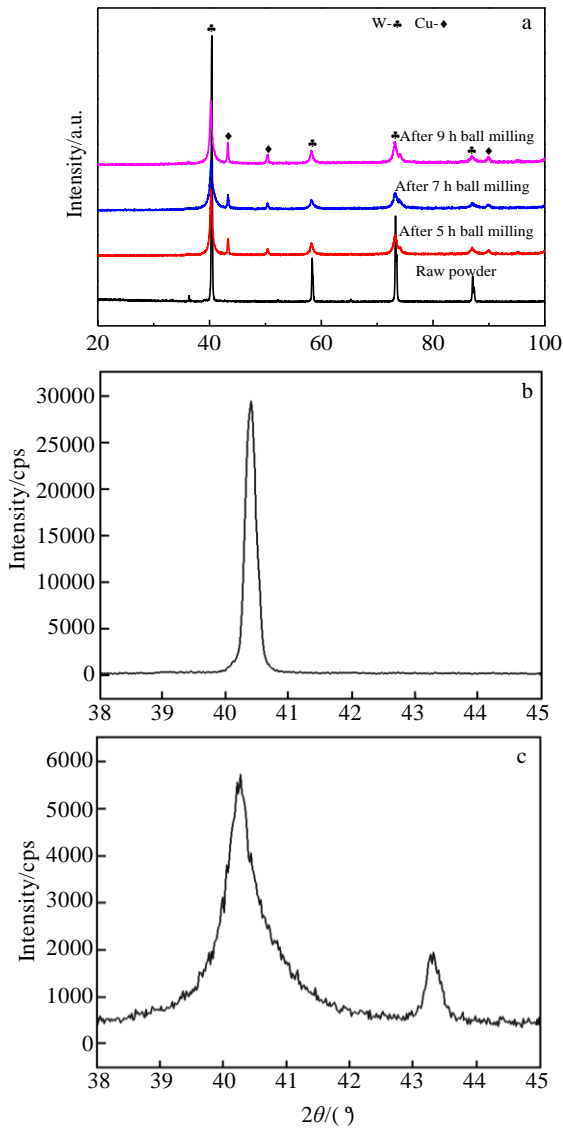


图 3 球磨前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns before and after ball milling: (a) the raw powder and the samples after 5, 7 and 9 h ball milling; (b) the raw powder over 38.0°~45.0°; (c) the sample treated at 7 h over 38.0°~45.0°

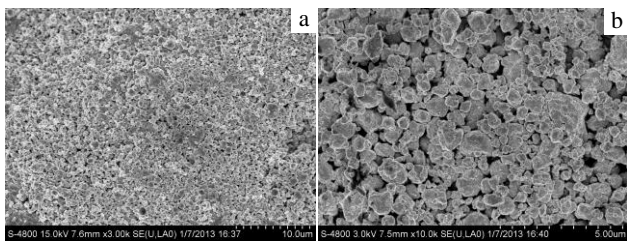


图 4 球磨 7 h 试样表面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the surface of composite layer after ball milling for 7 h: (a) surface microstructure and (b) high magnification morphology

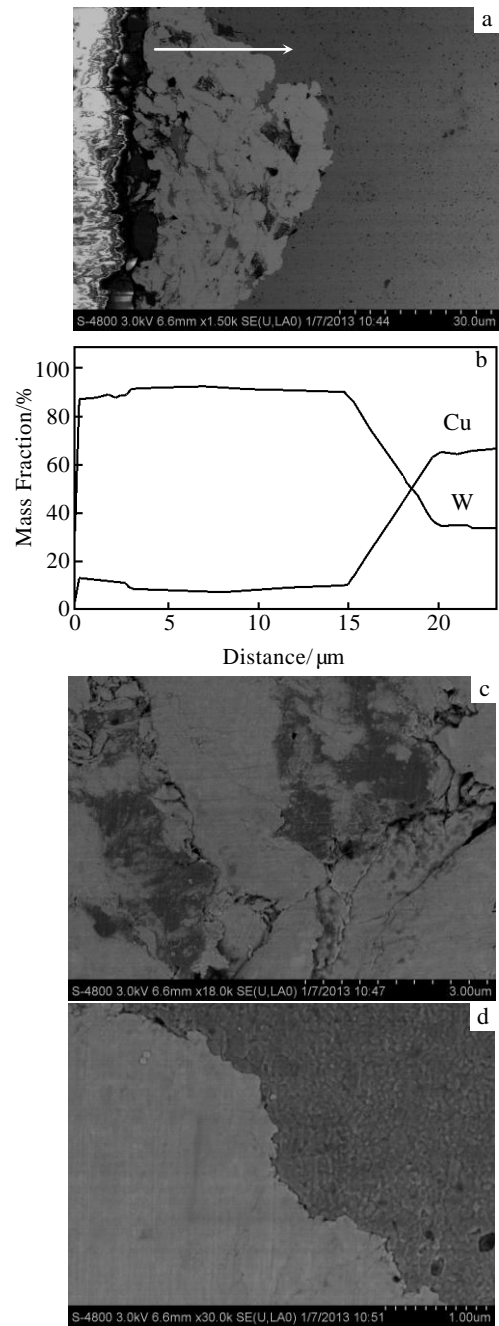


图 5 球磨 5 h 涂层横截面 SEM 照片和 EDS 线扫描

Fig.5 SEM and EDS result of the cross-section composite layer after ball milling for 5 h: (a) cross-section microstructure, (b) EDS line scan of the composite layer, (c) local magnification in the composite layer, and (d) local magnification of the interface

基体与增强颗粒间的良好结合。然而，在部分区域，可以观察到裂纹或者孔洞等缺陷。在球磨的初期，铜基体表面处于良好的塑性状态，在 高能磨球的作用下，基体表面发生一定程度塑性变形，W 粉末颗粒逐渐被

撞击、挤压进入基体表层。由于W颗粒为硬质颗粒,其塑性较差,在球磨粉体中不含塑性颗粒的条件下,无法通过冷焊作用结合到基体表面,而是高能磨球撞击到基体表面后释放的巨大动能,其中部分将硬质W颗粒直接挤入具有良好塑性状态的铜基体表面形成表面颗粒增强层。增强W颗粒与基体结合界面放大如图5c所示。从图中可以看到,球磨5h后,基体表面增强层中增强颗粒与基体的结合良好,结合界面处存在少量的微孔和裂纹,但并没有明显的大裂纹。结合沿图5a箭头方向的线扫描能谱图(图5b)可知,基体表面挤入的增强颗粒与基体本身之间发生了一定程度的原子间扩散,这一行为将有利于涂层在基体上牢固附着。

图6为球磨7h后试样横截面的SEM照片及其线扫描。通过与图5a中的表面复合层对比可以发现,球磨7h后试样表面增强颗粒挤入的最大深度与球磨5h后试样基本保持不变。不同的是,在颗粒增强层的外层沉积了一层疏松、多孔的W层。在5h球磨作用的基础上增加球磨时间,一方面,基体表面因塑性变形逐渐产生加工硬化;另一方面,表面颗粒挤入已基本达到饱和,这都在较大程度上限制了增强颗粒的继续挤入。因此,在球磨时间增加到7h后,试样表面颗粒增强复合层的厚度并未增加。同时,在球磨过程中,细小的硬质颗粒在高能磨球的反复作用下逐渐附着、沉积在基体表面,并被磨球碾压,逐渐平整、致密化。如前所述,硬质W颗粒塑性较差,基本无法通过冷焊作用在基体表面形成致密的涂层。因此,在球磨7h试样截面SEM照片中观察到的最外层为疏松、多孔的由机械结合产生的W层,这也与表面形貌的观察结果类似。图6c为复合层内部的二次电子显微组织结构,可以看出,增强颗粒组织与基体结合紧密,两者间不存在微孔和裂纹。图6d为涂层与基体结合界面放大图,该图表明,将球磨时间延长至7h后,基体与增强颗粒之间的结合变得更加牢固,结合界面处也不存在微孔和裂纹。从图6b线扫描能谱图可以看到,基体和增强颗粒之间的互扩散行为明显增强。

图7为球磨9h后试样横截面的SEM照片。通过与球磨7h试样对比,发现两者内层的颗粒增强层厚度基本一致,约30 μm 。不同的是,球磨9h后试样外层W层的厚度降低,且致密度增加。在继续球磨过程中,外层的W层由于存在大量缺陷,结合强度低,易于在高能磨球的摩擦与撞击作用下剥落。同时,磨球的挤压作用对颗粒增强复合层及W层都能起到压实效果,有利于这两层结构的致密化。因此,从图中可以观察到两层结构的致密化程度均明显提高。

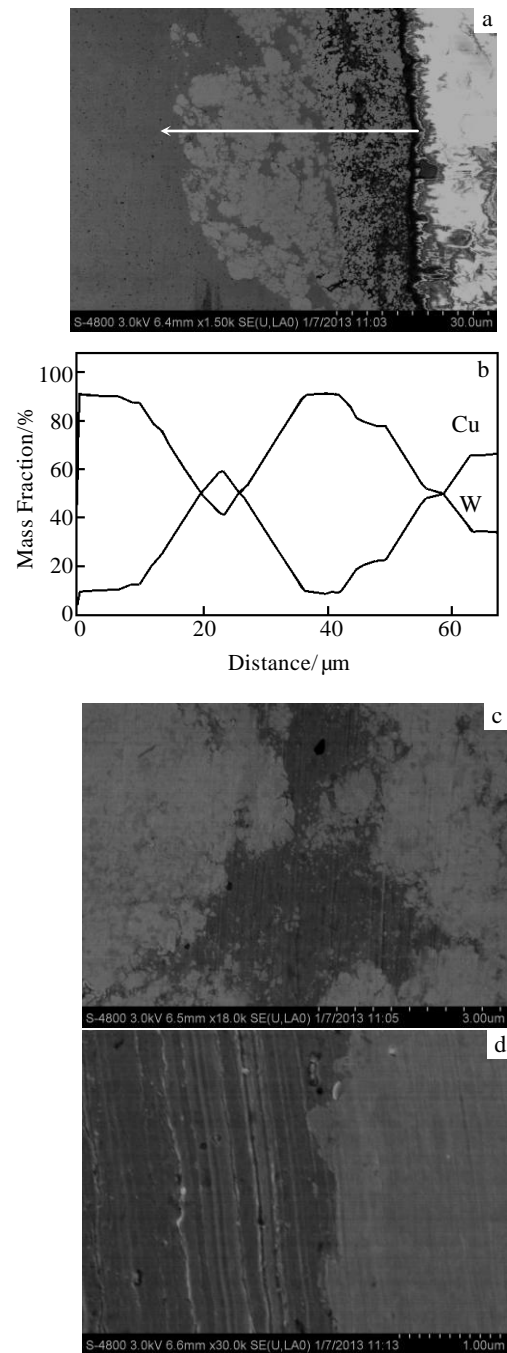


图6 球磨7h涂层横截面SEM照片和EDS线扫描

Fig.6 SEM and EDS result of the cross-section composite layer after ball milling for 7 h: (a) cross-section microstructure, (b) EDS line scan of the composite layer, (c) local magnification in the composite layer, and (d) local magnification of the interface

2.5 形成过程探讨

Cu基表面W颗粒增强复合层形成过程如图8所示。在机械合金化Cu基表面W颗粒增强复合层的制备过程中,磨球的撞击是复合层形成的主要驱动力。

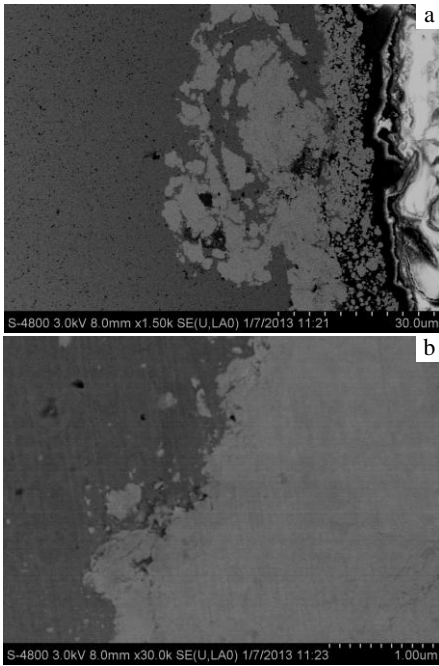


图7 球磨9 h涂层横截面SEM照片

Fig.7 SEM images of the cross-section composite layer after ball milling for 9 h: (a) cross-section microstructure and (b) local magnification of the interface

硬质颗粒的挤入主要发生在球磨初期，此时无论是颗粒的脆性状态还是基体的塑性状态都为 W 颗粒的挤入提供了充分的条件。随着球磨时间的增加，粉末颗粒的挤入达到饱和，表面复合层在磨球的作用下逐渐实现致密化。同时，粉末逐渐沉积在复合层外表面，直至粉末的沉积和剥落达到动态平衡，表面沉积层的厚度达到最大值。进一步增加球磨时间，疏松的表面颗粒剥落以及表面层被进一步压实都导致表面层厚度的降低、致密度增加。

值得注意的是，随着球磨的进行，在磨球的反复机械作用下，罐内的 W 颗粒及晶粒逐渐被细化，基体表层也逐渐通过反复的塑性变形导致晶粒细化，长时间的球磨不仅在很大程度上降低了原子的扩散距离，而且还促进了钨铜的合金化；另外基体表层由于颗粒嵌入及塑性变形产生大量的晶体缺陷，也为原子提供了更多的扩散通道；此外，磨球的动能也可能转化为热能，使球磨罐内的温度上升，为原子的扩散提供了驱动力，这都为挤入表层的细小 W 颗粒与 Cu 基体间原子的扩散提供的条件^[10]。挤入颗粒与基体间的相互扩散在一定程度上提高了复合层的结合性能。

2.6 显微硬度分析

图 9 为球磨 7 h 后试样截面显微硬度分布图。从图中可以看到，从试样表层到内层，显微硬度表现出逐

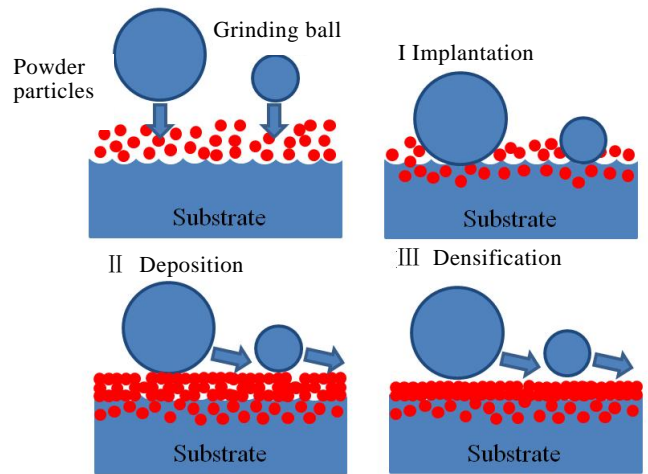


图 8 Cu 基表面 W 颗粒增强复合层形成的过程

Fig.8 Schematic of the formation mechanism of the composite layer on substrate

渐降低的趋势，复合层的最大显微硬度约 3000 MPa（考虑最外层的测试结果包含镶嵌料的因素），约为基体的 4 倍（820 MPa）。W 颗粒的挤入能在很大程度上提高纯 Cu 基体表面的硬度。同时，由图 9 中 3、4 两个压痕对应的硬度值可知，复合层与基体的截面结合性能较好，表面晶粒细化也在一定程度上提高了基体的性能。

增强颗粒与基体之间的结合以机械咬合为主，同时 W-Cu 界面部分区域的扩散结合也不可忽视。在高能球磨作用下，基体表面与粉末颗粒产生强烈的塑性变形，产生了大量的位错和晶格畸变，表面活性增大，促进了钨铜的合金化。同时，磨球的动能转化为热能，

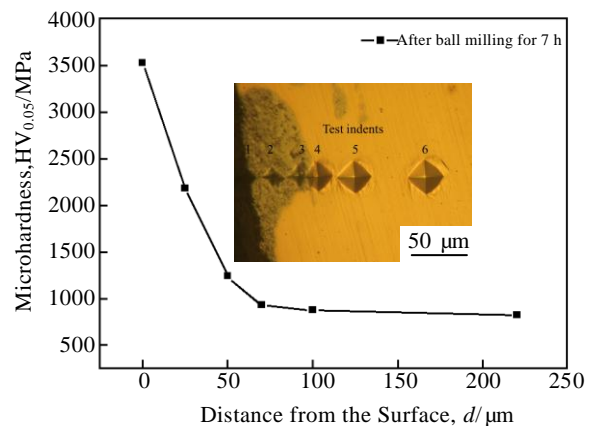


图 9 球磨 7 h 后试样截面显微硬度分布图

Fig.9 Distribution of micro-hardness of the cross-section at milling time of 7 h

可引起系统温度升高,加之磨球撞击造成的晶粒细化作用,造成晶界扩散和短路扩散作用明显,加速了增强颗粒和基体间相互扩散,在一定程度上增加了增强颗粒与基体的结合强度以及复合层的致密度。

3 结 论

1) 采用机械合金化方法,在纯铜基体表层获得了连续、致密、与基体结合良好的W颗粒增强复合层。

2) 颗粒增强复合层的厚度在一定球磨时间内达到最大值,之后不再随着球磨时间的增加而增加。然而适当延长球磨时间能改善复合层内增强颗粒和基体间的结合强度,并在一定程度上改善W层的致密度。复合层显著提高了表面的硬度。

参考文献 References

[1] Lu K. *Science*[J], 2010, 328: 319

[2] Wang Biwen(王碧文), Wang Tao(王涛), Wang Zhutang(王祝

堂). *Copper Alloy and Processing Technology* (铜合金及其加工技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1

[3] Selvakumar N, Vettivel S C. *Materials & Design*[J], 2013, 46: 16

[4] Revesz A, Takacs L. *Surf Coat Technol*[J], 2009, 203: 3026

[5] Chen C, Ding R D, Feng X M *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2013, 236: 485

[6] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528: 3455

[7] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2011, 257: 5032

[8] Tao N R, Wang Z B, Tong W P *et al.* *Acta Mater*[J], 2002, 50: 4603

[9] Hu Yongzhi(胡永志), Shen Yifu(沈以赴), Li Bo(李博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 171

[10] Suryanarayana C. *Prog Mater Sci*[J], 2001, 46: 1

Fabrication of W Particle Reinforced Composite Layer on Copper Substrate via Mechanical Alloying

Shen Yifu, Deng Ruixiang, Chen Cheng, Feng Xiaomei, Han Linxuan, Tian Jingming, He Chunfeng
(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: High-energy planetary ball mill was applied to fabricate W particle reinforced composite layer on the surface of pure copper substrate. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and micro-hardness test technique were used to investigate the microstructure and mechanical properties of the coatings prepared with different milling time, and then the mechanism of the formation of the coatings was studied. The results show that the thickness of the particle reinforced layer reaches the maximum within a certain milling time at the selected milling parameters. However, the bonding between reinforcing particles and the substrate could be enhanced through appropriate extension of milling duration, which would simultaneously facilitate the densification in the composite layer.

Key words: mechanical alloying; particle reinforcement; composite layer; microstructure

Corresponding author: Shen Yifu, Ph. D., Professor, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, College of Material Science and Technology, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84895940, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn