

聚四氟乙烯对搅拌摩擦加工制备 Al-Ni 复合材料均匀性的影响

王承剑, 黄春平, 夏 春, 张海军, 柯黎明, 刘奋成

(南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

摘 要: 采用搅拌摩擦加工技术制备了 Al-Ni 系金属间化合物增强铝基复合材料, 通过 SEM、XRD 对复合材料的微观结构及相组成进行了分析, 研究在原材料中添加聚四氟乙烯对搅拌摩擦加工制备复合材料中增强相含量及分布均匀性的影响, 并对增强相形成的物理模型进行了探讨。结果表明: 添加聚四氟乙烯可以显著改善 Al-Ni 复合材料的均匀性; 加入聚四氟乙烯后会阻隔 Ni 粉的团聚, 致使 Ni 与 Al 的接触面增大, 从而增大了 Ni 与 Al 的反应界面, 导致反应程度增大, Al₃Ni 金属间化合物生成量增多。

关键词: 搅拌摩擦加工; 复合材料; 均匀性; 聚四氟乙烯

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2414-05

随着科技的飞速发展, 对材料的性能也提出了更高的要求。金属基复合材料的性能介于金属和陶瓷之间, 因而受到广大学者们的关注, 而金属间化合物增强铝基复合材料更是其中的佼佼者。铝基复合材料具有密度小、耐腐蚀、加工性能好以及制备工艺灵活等优点, 成为当前复合材料发展和研究的主流^[1]。由搅拌摩擦焊扩展的搅拌摩擦加工技术(简称 FSP), 是一种极具潜力的铝基复合材料制备技术, 其基本思路是利用搅拌头所造成的加工区材料的剧烈塑性变形、混合、破碎和热暴露, 实现微观结构的致密化、均匀化和细化, 从而提高复合材料的力学性能^[2,3]。

FSP 制备颗粒增强型铝基复合材料层的技术特点是利用在搅拌区内产生的强烈塑性变形和塑性金属流动, 使添加颗粒在铝合金基体中分散, 被软化部分材料覆盖、包覆, 形成第二相粒子强化, 从而获得高硬度、耐磨损的铝基复合材料。根据增强颗粒的获取方式, 可划分为原位反应生成与直接外加增强颗粒两大类。相比直接外加增强颗粒而言, 原位反应生成金属间化合物不但能在搅拌过程中碎化产生较为均匀的纳米增强颗粒, 而且能够与金属基体形成良好结合界面从而有效地阻碍位错运动、提高增强效果。但这 2 种颗粒增强方式都容易产生颗粒团聚现象, 致使复合材料组织不均匀^[4-7,8]。诸多学者对复合材料组织不均匀性进行了研究, 试图找出有效的控制措施。李文

龙^[7]等人发现在搅拌摩擦加工制备 CNTs/铝基复合材料过程中, 使用双螺纹柱形搅拌针可以明显改善复合材料的均匀性。M. Barmouz^[9]等人发现随着加工道次的增加, SiCp 在铜基体中分布更加均匀。H. Izadi 等人^[10]通过改变 SiCp 的大小以及颗粒体积分数发现, 复合材料的颗粒均匀性与材料的流动性密切相关。Q. Y. Shi 等^[11]制备金属基复合材料时, 示踪了元素 SiCp 的流动方式, 发现搅拌头逆时针旋转比顺时针时颗粒分布更加均匀。以上研究所提出的措施虽然对 FSP 制备复合材料均匀性有所改善, 但改善效果仍有待进一步提高。

本研究通过在原材料 Ni 粉中混入聚四氟乙烯(简称 PTFE)有机物进行 FSP 制备 Al-Ni 复合材料, 通过 SEM、XRD、能谱分析等方法对比研究聚四氟乙烯的添加对 FSP 制备 Al-Ni 复合材料增强相含量及分布均匀性的影响, 并对增强相形成的物理模型进行了探讨。

1 实 验

实验材料为 Ni 粉(纯度为 99.9%, 平均粒度 2.3 μm)、PTFE 粉末以及 1060 铝合金。按 Ni 粉与 PTFE 粉的质量比为 97:3 称取粉末, 采用机械搅拌的方法将其均匀混合, 并且密封保存。图 1a 是纯 Ni 粉 SEM 照片, 1b 是 PTFE+Ni 混合粉末 SEM 照片。图 1b 中圆滑的淡灰色物质是 PTFE, 凹凸不平的亮灰色物质是 Ni 粉。采用 1060 铝合金作为基体金属板材, 其尺寸为

收稿日期: 2015-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(51465044, 51364037); 江西省自然科学基金(20142BAB216019)

作者简介: 王承剑, 男, 1992 年生, 硕士生, 南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 电话: 0791-83863023, E-mail: 827941877@qq.com

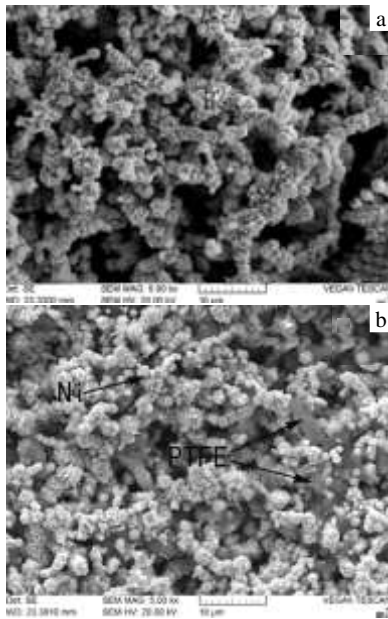


图 1 不同粉末的原始形貌

Fig.1 Original morphologies of different powder: (a) Ni powder and (b) mixed powder of (Ni+PTFE)

300 mm×50 mm×5 mm。通过机械加工的方法在基体金属板材上加工一排盲孔，孔的直径为 3 mm，深度和孔心距为 4 mm。将混合均匀的粉末填入盲孔中并且压实，对基体的粉末填充区域进行搅拌摩擦加工，其过程如图 2 所示。搅拌针的轴肩直径为 16 mm，搅拌针为圆台形，其直径分别为 8、6 mm，搅拌针的长度为 3.7 mm，并且带有左螺纹。搅拌头的旋转速度为 950 r/min，加工速度为 30 mm/min，搅拌头倾角 2°，加工道次 5 次。

经过 FSP 后，沿复合区横截面截取试样进行分析。利用扫描电镜及其自带的能谱仪对复合区微观结构及成分分布进行分析，通过 X 射线衍射仪分析断面的相组成。

2 结果及分析

图 3 是复合材料横截面宏观形貌。图 3a 为纯 Ni 粉搅拌摩擦加工复合材料横截面宏观图，图 3b 为加入

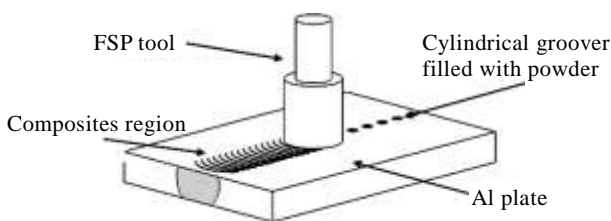


图 2 搅拌摩擦加工制备复合材料示意图

Fig.2 Schematic diagram of FSP preparation of the composites

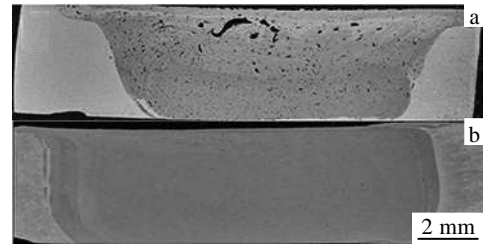


图 3 复合材料横截面宏观形貌

Fig.3 Cross-section macroscopic photographs of the composite material: (a) Ni/Al and (b) (Ni+PTFE)/Al

PTFE 制备复合材料的横截面宏观图。从图中可知，只加入 Ni 粉的试样在复合区上部出现明显的不均匀现象，有相当部分的合金粉末仍然处于团聚状态，其团聚体的尺寸从数百微米至几毫米不等。而加入 PTFE 后，试样横截面整个复合区增强相分布均匀，未观察到明显的团聚物。为了进一步验证，分别对两试样横截面复合区进行 SEM 观察。

图 4a 为纯 Ni 粉搅拌摩擦加工制备复合材料的典型微观结构的 SEM 照片。图 4 清晰地显示了 Ni 粉经 FSP 后在复合材料中的存在形式：弥散分布的增强颗粒（图 4b）、核-壳结构（图 4c）、灰白相间的叠层状组织以及纯粹增强颗粒聚集在一起的团聚体（图 4d）。针对复合区进行能谱分析发现，图中灰色颗粒（条纹）的 Al:Ni 平均原子百分比为：76.32:23.68，结合研究者前期的研究成果^[4]推测灰色相是 Al-Ni 原位自生成的 Al₃Ni。

针对实验观察到的 Ni 粉在复合材料中存在的 4 种形式建立了 Al-Ni 反应的物理模型，如图 5 所示。未团聚的 Ni 粉在搅拌摩擦加工的作用下与 Al 发生反应原位生成 Al₃Ni 增强颗粒，并且最终弥散分布在 Al 基体上，如图 5a 物理模型所示。从图 5b 物理模型可以看出，少量团聚在一起的 Ni 粉颗粒在搅拌摩擦加工的作用下，Ni 粉颗粒焊接最终形成整体。由于 Ni 粉发生团聚尺寸增大，使得边缘与 Al 发生反应而内部未参加反应形成 Ni-Al₃Ni 核壳结构。如图 5c 物理模型所示，由于 FSP 所产生的大塑性变形，使得 Ni 粉颗粒发生破碎、新鲜金属表面不断产生，当大量的存在新鲜金属表面的 Ni 粉团聚在一起时会发生焊接形成整体，在搅拌摩擦加工的作用下，团聚体发生伸长、卷曲最终被基体 Al 包裹或与 Al 形成叠层组织。此时团聚体的边缘与 Al 发生反应生成 Al₃Ni 增强体，被团聚体包裹的 Al 与 Ni 发生反应最终形成 Ni 和 Al₃Ni 相间的叠层状组织。叠层状组织在 FSP 的进一步作用下发生伸长、卷曲并且将 Al 包裹，Al-Ni 发生反应最终

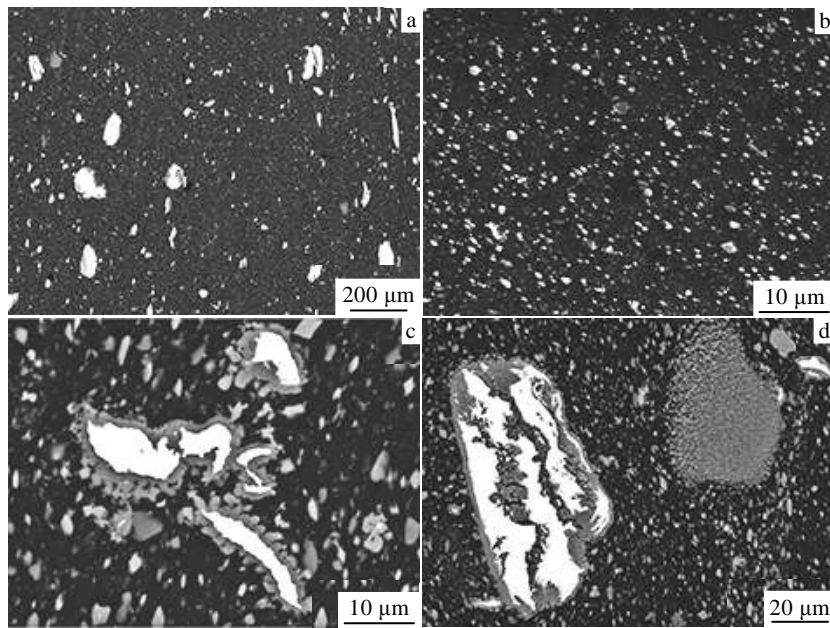


图 4 Ni/Al 复合区微观组织

Fig.4 Microstructures of composites region of Ni/Al: (a) SEM image, (b) distribution dispersion of reinforced particle, (c) core-shell structure, and (d) laminated stripy organization and the agglomeration of reinforced particles

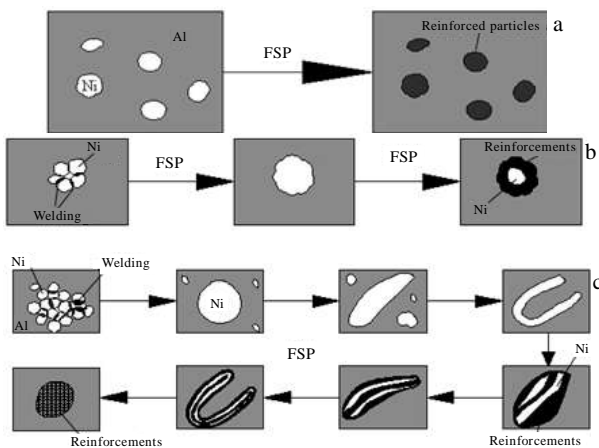


图 5 Al-Ni 反应物理模型图

Fig.5 Physical model of Ni/Al reaction: (a) distribution dispersion of reinforced particle, (b) core-shell structure, and (c) laminated stripy organization and the agglomeration of reinforced particle

形成完全金属间化合物增强颗粒聚集在一起的团聚体，如图 4d 右上角的灰色大颗粒。

加入 PTFE 后，搅拌摩擦加工制备的复合材料均匀性得到了改善，其典型的微观结构 SEM 照片如图 6a 所示。从中可以看出，只有很少的一部分 Ni 粉聚集在一起，图 6b 所示，其中最大的团聚体直径仅为 20 μm。大部分区域组织为大量的浅灰色颗粒均匀分布

在基体上，其颗粒尺寸为 2 μm 左右，如图 6c 所示。针对图 6b 区域的亮灰色块状物以及图 6c 区域的浅灰色颗粒进行能谱分析发现，亮灰色的块状物是纯 Ni 粉的聚集体，浅灰色颗粒是 Al₃Ni 原位自生成的 Al₃Ni 金属间化合物。此外，从图 6c 中发现大量的细小颗粒，其尺寸远小于 1 μm。由此可见，在搅拌摩擦加工的作用下，Ni 粉颗粒充分破碎，进而获得亚微米级的高硬 Al₃Ni 金属间化合物增强相。

对比图 4 和图 6 发现，纯 Ni 粉 FSP 复合区的团聚体的尺寸最大能达到 175 μm，加入 PTFE 后 Ni 粉团聚现象减少、团聚物尺寸及数量明显减小，团聚物尺寸最大仅有 20 μm。而且从图中可以清晰地看出加入 PTFE 后，高硬 Al₃Ni 相的形成量较纯 Ni 粉制备的复合材料更多。钱锦文，李京龙^[12]等人在搅拌摩擦加工原位反应制备 Al₃Ti-Al 表面复合层实验中发现，多道次 FSP 会使初始的微米级钛粉发生充分碎化。在本实验中，由于实验所添加的 Ni 粉的量基本相同，在多道次 FSP 的作用下初始 Ni 粉发生破碎，同时加入 PTFE 后会阻隔 Ni 粉的团聚，使得 Ni 与 Al 的接触面增大，从而增大了 Ni 与 Al 的反应界面，使得反应程度增大，进而使得 Al₃Ni 金属间化合物的数量增多。

图 7 为纯 Ni 粉以及加入 PTFE 后搅拌摩擦加工复合区的 XRD 图谱。从图中可以发现，在 FSP 复合区发现了 Al₃Ni 相，这证明 Al-Ni 确实发生了原位反应，且上述灰色颗粒（条纹）为 Al₃Ni 相的推测是正确的。

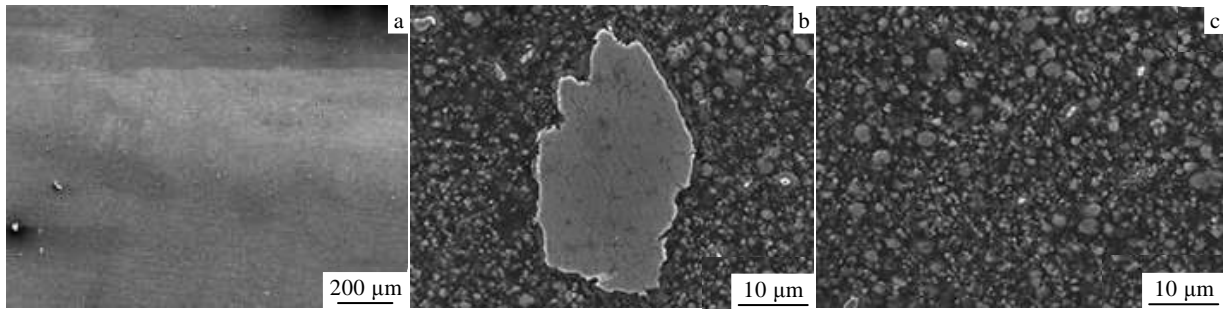


图6 (PTFE+Ni)/Al 复合区微观组织

Fig.6 Microstructures of composite region of (PTFE+Ni)/Al: (a) SEM image, (b) the agglomeration of Ni, and (c) distribution dispersion of reinforced particles

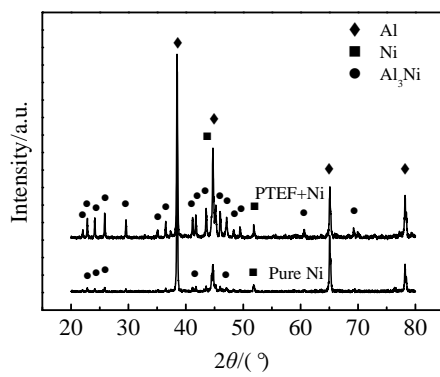


图7 Ni/Al 和(Ni+PTFE)/Al 复合区 XRD 图谱
Fig.7 XRD patterns of Ni/Al and (Ni+PTFE)/Al

此外纯 Ni 粉复合区的 Al_3Ni 的含量相较 Ni+PTFE 混合粉末复合区更少, 这可能是由于 Al-Ni 之间的接触面积不大, 因而产生的 Al_3Ni 相比较少。而加入 PTFE 粉末后, PTFE 会阻隔 Ni 粉, 减少团聚, 进而增加 Al-Ni 之间的接触面积, 从而使 Al_3Ni 相的形成量增加。

3 结论

1) 在纯 Ni 粉搅拌摩擦加工制备 Al-Ni 复合材料的过程中加入 PTFE 可以显著改善 FSP 复合区的均匀性。

3) 在多道次 FSP 的作用下, 初始 Ni 粉发生破碎, 同时加入 PTFE 后会阻隔 Ni 粉的团聚, 使得 Ni 与 Al 的接触面增大, 从而增大了 Ni 与 Al 的反应界面, 使得反应程度增大, 从而使得 Al_3Ni 金属间化合物的数量增多。

参考文献 References

- [1] Li Douxing(李斗星), Fan Zhongyun(樊中云). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2002, 38(6): 602
- [2] Mishra R S, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering R*[J], 2005, 50(1-2): 1
- [3] Huang Chunping(黄春平), Ke Liming(柯黎明), Xing Li(邢丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(1): 183
- [4] Ke L M, Huang C P, Xing L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 503(2): 494
- [5] Qian J W, Li J L, Xiong J T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 550: 279
- [6] Hsu C J, Chang C Y, Kao P W et al. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(19): 5241
- [7] Li Wenlong(李文龙), Xia Chun(夏春), Xing Li(邢丽) et al. *Material Engineering(材料工程)*[J], 2014(1): 75
- [8] Wang W, Shi Q Y, Liu P et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209: 2099
- [9] Barmouz M, Aeaee A. *Journal of Nano Research*[J], 2014, 26: 53
- [10] Lzadi H, Nolting A, Munro C et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(11): 1900
- [11] Shi Q Y, Sun K, Wang W et al. *The Mineral, Metals & Materials Society*[J], 2013, 12(3): 29
- [12] Qian Jinwen(钱锦文), Li Jinglong(李京龙), Xiong Jiangtao(熊江涛). *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2010, 31(8): 61

Influence of PTFE on Uniformity of Al/Ni Composites Fabricated by Friction Stir Processing

Wang Chengjian, Huang Chunping, Xia Chun, Zhang Haijun, Ke Liming, Liu Fencheng
(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: A series of Al/Ni composites were fabricated by friction stir processing to investigate the effect of PTFE on the homogeneity of Ni distribution in the composites. The microstructures of the composites were analyzed by SEM and EDS, and the phase composition was examined by XRD. In addition, the physical model of reinforced phases was explored. Results show that PTFE significantly improves the uniformity of the composites; it also enlarges the interface between Ni and Al, because PTFE can block Ni powder agglomeration. Then, the reaction degree between Al and Ni increases, and more Al₃Ni intermetallic compounds appear.

Key words: friction stir processing; composites; uniformity; PTFE

Corresponding author: Huang Chunping, Associate Professor, National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863023, E-mail: hcp98106@163.com