

粉末液相模锻法制备 BN 增强 Al-Cu 基复合材料

陈存广, 郭志猛, 罗 骥, 曹慧钦, 郝俊杰, 叶安平

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 采用粉末液相模锻技术制备出近全致密 Al-5.3% Cu-3.0% h-BN (质量分数, 下同) 复合材料, 研究了该技术制备的复合材料的致密化及界面结合状况。采用 SEM、XRD、TEM 等分析手段对球磨前后粉末形貌、复合材料显微结构及物相组成进行表征, 利用布氏硬度计对复合材料硬度进行测试。结果表明: 在大量液相存在的情况下, 施加外力可有效促进复合材料的致密化。粗铝粉 (35 μm) 制备的复合材料晶粒呈细条状, 具有方向性, T6 热处理后发生原位再结晶; 细铝粉 (2 μm) 制备的复合材料晶粒细小, 晶粒形貌不明显。复合材料界面由 Al/Al₂O₃/BN 组成, 清晰可见, 结合紧密。复合材料与基体合金相比, 硬度提高近 15%, 细铝粉制备的复合材料硬度比粗铝粉略高。

关键词: 粉末; 液相模锻; 氮化硼; 铝基复合材料

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0165-06

目前, 粉末冶金铝合金及复合材料表现出比熔铸法制备的铝基材料更优异的物理、化学及力学性能, 在航空航天、军工、民用各领域备受关注^[1]。由于铝及铝合金粉末表面不可避免地会包覆一层超薄致密氧化膜, 且不可还原, 在常规粉末冶金工艺成形和烧结过程中氧化膜会阻碍颗粒间形成冶金结合, 难以获得高致密度、界面洁净的铝合金及复合材料。尤其是在制备铝基复合材料方面, 还要考虑增强相与基体的匹配性问题。因此, 以粉末冶金技术为基础, 开发与铁基制品相似的压-烧工艺, 短流程、近净成形制备高性能铝合金及复合材料, 是国内外学者长期以来追求的目标^[2-4]。

六方氮化硼 (h-BN), 与石墨是等电子体, 有“白色石墨”之称, 具有类似石墨的层状结构, 有良好的润滑性、电绝缘性、导热性、耐化学腐蚀性以及低的热膨胀系数, 还具有中子吸收能力, 良好的可加工性^[5]。同时, h-BN 的密度只有 2.25 g cm⁻³, 低于纯铝 (2.7 g cm⁻³), 也低于常用增强颗粒 SiC (3.22 g cm⁻³)、Al₂O₃ (3.97 g cm⁻³)。因此, h-BN 在制备轻质高性能铝基复合材料方面表现出十分广阔的应用前景。但由于 h-BN 对金属的润湿性较差, 所以很少用作金属基复合材料的增强相。目前, 国内外主要采用机械合金化^[6,7]与无压浸渗^[8,9]的方法来解决 h-BN 与基体的润湿性问题。

粉末液相模锻技术, 与粉末半固态轧制技术^[10,11]类似, 是新近发展起来的一种粉末半固态成形技术^[12,13], 其基本原理是将粉末加热到一定温度形成一定量液相时, 施加压力使其致密化。工艺过程简单, 流程短。本工作将粉末液相模锻技术应用到 h-BN 增强铝基复合材料的制备中, 考察了增强相 h-BN 与基体 Al 的结合状况及复合材料的致密化程度。

1 实 验

实验材料为气雾化铝粉 (平均粒度 35 μm , 活度 99%; 平均粒度 2 μm , 活度 98.5%); 电解铜粉 (平均粒度 43 μm , 纯度 99.5%); h-BN 粉 (平均粒度 5 μm , 纯度 99%); 正己烷 (分析纯)。

首先, 按 Al-5.3%Cu-3.0%h-BN 的化学计量比分别配备 35 μm 铝粉与 2 μm 铝粉为基体的原料粉末。采用滚动球磨方式将上述原料粉末湿磨混合, 转速为 200 r/min; 球料比为 4:1, 球磨时间为 5 h; 正己烷为球磨介质, 加入量以没过钢球与粉末为宜。球磨混合完成后, 将料浆自然风干, 备用。称取一定量干燥的混合粉末放入石墨模具中, 将模具置于电阻炉中, 通入高纯氩气作为保护气氛, 当炉温升至 640 $^{\circ}\text{C}$ 时, 缓慢施加轴向压力 10 MPa, 保温保压 60 min 后卸压力, 随炉降温。按照以下热处理规范进行 T6 热处理: 固溶处理工艺为 537 $^{\circ}\text{C}/10\text{h}$, 淬火介质为室温水; 时

收稿日期: 2015-01-16

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2013AA031104)

作者简介: 陈存广, 男, 1984 年生, 博士生, 北京科技大学新材料技术研究院粉末冶金研究所, 北京 100083, 电话: 010-62334376, E-mail: chencunguang@126.com

效处理工艺为 175 °C/5 h, 空冷。按照相同实验条件与参数, 制备 Al-5.3% Cu 作为平行样品。这里将 Al-Cu (35 μm Al) 记为样品 A, Al-Cu-BN (35 μm Al) 记为样品 B, Al-Cu (2 μm Al) 记为样品 C, Al-Cu-BN (2 μm Al) 记为样品 D, 以上标记样品均为模锻态, 下同。

采用丹麦 LEO-1450 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉末形貌与块体材料微观组织, 采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM) 对 h-BN 与基体的结合状态深入观察与分析, 采用能谱分析仪 (EDS) 对块体材料进行元素成分分析, 采用日本理学公司 TTRIII 多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 对块体材料进行物相分析。采用 DHB-3000 型布氏硬度计测量块体材料硬度, 压头为硬质合金球 (直径 Φ5 mm), 载荷为 2.452 kN, 加载时间为 30 s, 取 3 个测试点平均值作为其 HB 硬度值。利用阿基米德原理, 采用排水法测量块体材料的密度。

2 结果与讨论

图 1 是不同粒度 Al 粉与球磨混合粉的 SEM 形貌照片。结果表明, 平均粒度为 35 μm 与 2 μm 的原料铝粉为球形度较高的球形粉末, 前者经球磨后变成不规则形状, 部分粉末呈片状; 后者仍然保持圆整形貌。这是因为, 在球磨过程中, 较大颗粒 (35 μm) 铝粉与钢球不断碰撞产生的能量较高, 使其发生塑性变形, 而较小颗粒 (2 μm) 铝粉与钢球碰撞产生的能量较小, 未能引起变形, 基本保持原貌。

图 2 是 Al-Cu-BN 复合材料模锻态的显微组织背

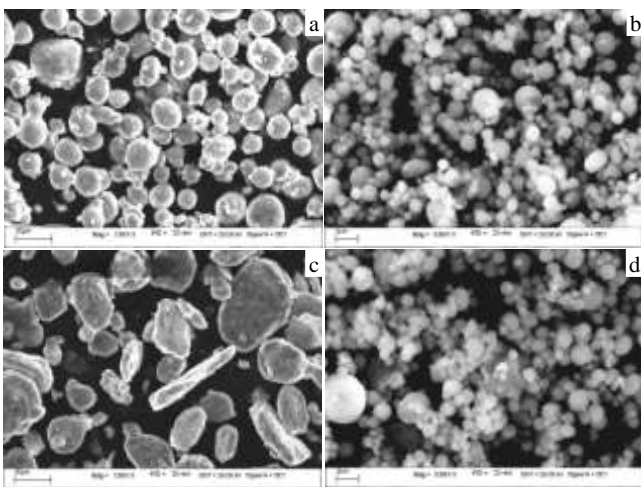


图 1 不同粒度 Al 粉与球磨混合粉的 SEM 形貌照片
Fig.1 SEM micrographs of Al powder of 35 μm (a) and 2 μm (b); ball-milling powder from 35 μm (c) and 2 μm (d) Al powder

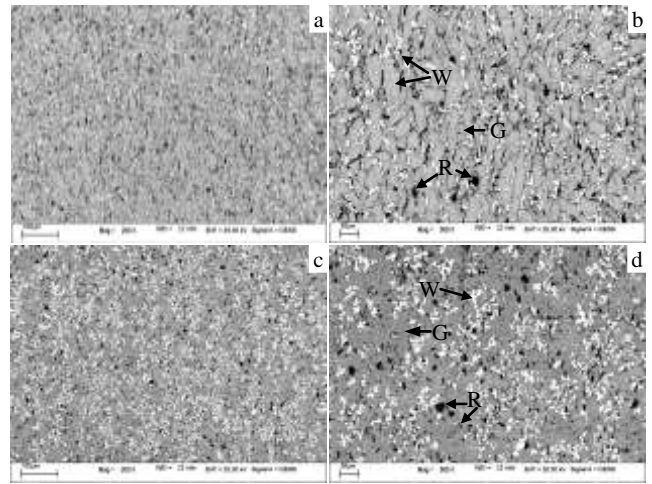


图 2 Al-Cu-BN 复合材料模锻态 QBSD 照片
Fig.2 SEM backscattered electron micrographs of as-forged Al-Cu-BN composite: (a, b) with 35 μm Al powder; (c, d) with 2 μm Al powder

散射电子照片 (QBSD)。在样品 B 与样品 D 显微组织中均未观察到明显的孔洞, 获得了近全致密的铝基复合材料, 密度数据见表 1。Al-5.3%Cu 合金理论密度为 2.803 g cm⁻³, Al-5.3%Cu-3.0%h-BN 复合材料理论密度为 2.782 g cm⁻³。复合材料密度的提高与粉末液相模锻过程中液相的产生、流动及填充孔隙密切相关。根据 Al-Cu 二元相图可知, Al-5.3Cu 液相开始形成温度为 548 °C, 本研究模锻温度为 640 °C, 超出液相开始形成温度接近 100 °C, 材料体系中会出现大量液相, 在毛细管力和外加载荷的作用下, 液相加速流动并填充孔隙, 使材料最终实现致密化。由表 1 中材料密度数据可以看出, 2 μm 铝粉制备的合金与复合材料的相对密度比 35 μm 铝粉的略高, 这是由于粉末颗粒越细, 比表面越大, 本征表面驱动力就越大, 在大量液相存在的情况下, 细颗粒粉末容易在液相中发生转动和移动, 调整至最佳填充位置, 致密化程度提高。相同粒度铝粉制备的 Al-Cu-BN 复合材料的相对密度比 Al-Cu 合金略低, 可见 BN 对致密化过程有一定的阻碍作用。但总的来说, 在大量液相存在的情况下, 施加外力可促进复合材料的致密化。

表 1 Al-Cu 合金及 Al-Cu-BN 复合材料的密度及相对密度
Table 1 Density and relative density of as-forged Al-Cu alloy and Al-Cu-BN composite

| Sample | Density/g cm ⁻³ | Relative density/% |
|--------|----------------------------|--------------------|
| A | 2.778 | 99.1 |
| B | 2.752 | 98.9 |
| C | 2.792 | 99.6 |
| D | 2.763 | 99.3 |

样品 B 与样品 D 的显微组织形貌明显不同。样品 B 的晶粒呈细条状，具有明显的方向性，原因有三点：其一，在较高实验温度下（640 °C），粉末颗粒处于软化状态，变形抗力大幅降低，在外加载荷作用下（10 MPa）极易发生变形，呈现锻态组织形貌；其二，由于 h-BN 在高温下具有良好的润滑性，在粉末颗粒发生变形时，h-BN 能够减小颗粒重排时的摩擦阻力；其三，球磨过程导致粉末颗粒自身发生变形，呈片状。样品 D 的晶粒形貌不明显，这是由于晶粒细小造成的。此外，样品 B 的晶界与晶内断断续续分布着白色相质点，晶界处还存在黑色蠕虫状和片状相；样品 D 也存在有白色相和黑色相，较均匀地分布在基体中，局部存在团聚现象。

总的来说，根据显微组织中相衬度分辨得知，样品 B 与样品 D 都由 3 相构成：一是白色相（图中标记为 W），二是黑色相（图中标记为 R），三是灰色相（图中标记为 G）。分别对 3 种相进行 EDS 能谱分析，其结果见图 3。可以看出，白色颗粒（W 相）中含有 Al、Cu 元素，结合图 4 的 XRD 图谱，可知该白色颗粒为 Al₂Cu 相。黑色相（R）中含有 B、N 元素，结合图 4

的 XRD 图谱，可确认 R 相为 h-BN。灰色相（G）中基本全是 Al，可视其为基体 Al 相。

图 5 是样品 B 与样品 D 经过 T6 热处理后的显微组织。与图 2b 相比，可以明显看出，样品 B 经过 T6 热处理后的晶界得到优化，晶界相 Al₂Cu 分布连续、均匀（图 5a）。在高倍显微组织中发现，被拉长的大晶粒（30 μm 左右）内部包含 7 个 5~10 μm 的小晶粒（图 5b），推断这种现象是由于经 T6 热处理后发生原位再结晶产生的。由于第二相粒子（Al₂Cu、BN）及铝粉表面氧化膜中 Al₂O₃ 粒子的钉扎效应，使模锻过程中形成的亚晶界无法移动，也无法突破母晶粒晶界的束缚，持续吸收位错，位错缠结逐渐消除，角度逐渐增大，最终由小角度晶界转变为大角度晶界，即亚晶成为真正的晶粒，使亚晶以聚合粗化模式“分割”母晶粒，从而在母晶粒内部形成诸多小晶粒^[14]。与图 2d 相比，样品 D 经过 T6 热处理后，白色第二相 Al₂Cu 更加细小、均匀地分布于整个基体中（图 5d）。在高倍显微组织中可以看出，亚微米尺寸的 Al₂Cu 分布在 1~2 μm 的晶粒周围（图 5e）。由图 5c 和图 5f 可以看出，T6 热处理后，复合材料 B 和 D 中的 h-BN 主要分布在晶界处。

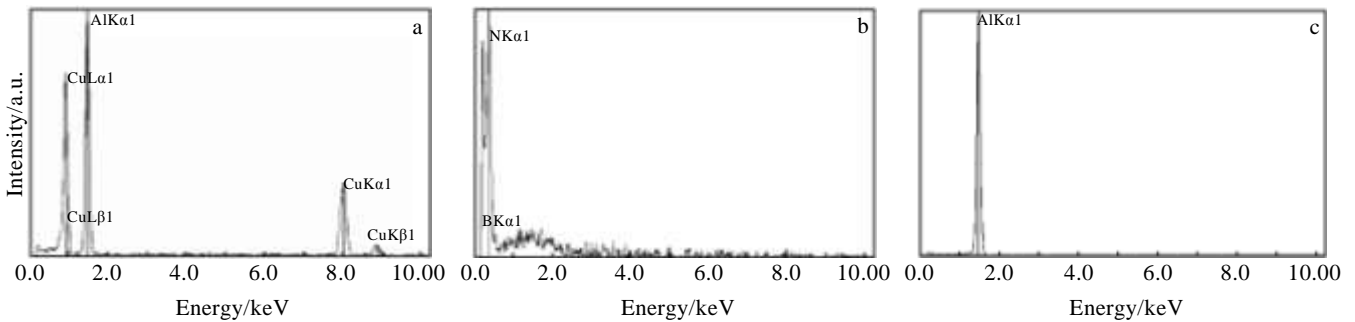


图 3 图 2 中各相的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectra of phase W (a), phase R (b) and phase G (c) in Fig.2

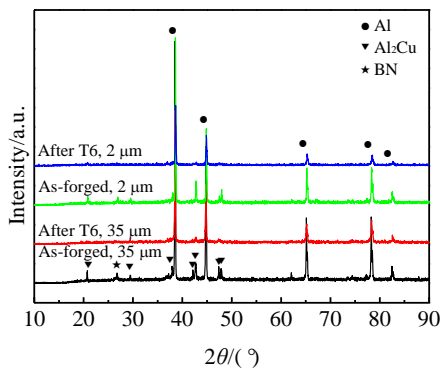


图 4 Al-Cu-BN 复合材料模锻态与 T6 热处理态的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Al-Cu-BN composite as-forged and after T6 heat treatment

为探明粉末液相模锻技术对 h-BN 与基体 Al 结合状况的影响，将经过固溶处理的样品 B 与样品 D 进行 TEM 分析。图 6 是对应的 TEM 明场像照片及 h-BN 与基体的界面高分辨像（HRTEM）。结果表明，样品 B 与样品 D 的界面由 Al/Al₂O₃/BN 组成，清晰可见，结合紧密。样品 B 中的 Al₂O₃ 厚度约为 2 nm，样品 D 中的 Al₂O₃ 厚度约为 20 nm，即细铝粉（2 μm）的 Al₂O₃ 膜比粗铝粉（35 μm）厚，由此推断，细铝粉（2 μm）中的 Al₂O₃ 含量比粗铝粉（35 μm）高，这与原材料中 Al 粉活度结果是一致的。

图 7 是经固溶处理的样品 B 与样品 D 基体 Al 与增强相 h-BN 的 TEM 选区衍射花样以及 h-BN 粉末的 SEM 形貌照片与 XRD 图谱。结果表明，基体 Al 表现

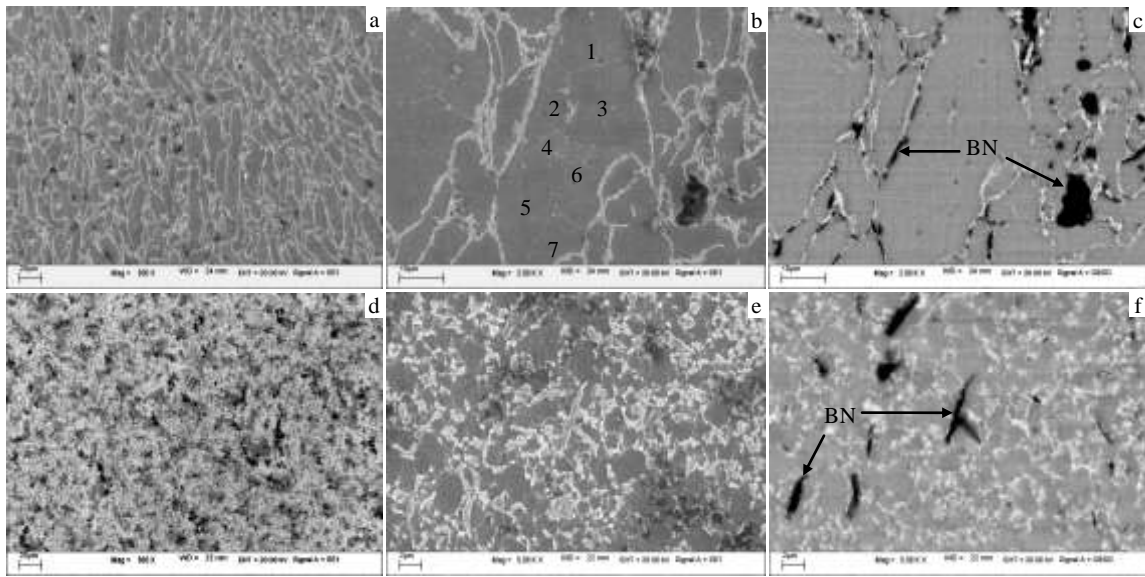


图 5 Al-Cu-BN 复合材料 T6 热处理态的 SEM 与 QBSD 照片

Fig.5 SEM and backscattered electron micrographs of Al-Cu-BN composite with 35 μm Al powder (a, b, c) and 2 μm Al powder (d, e, f) after T6 heat treatment

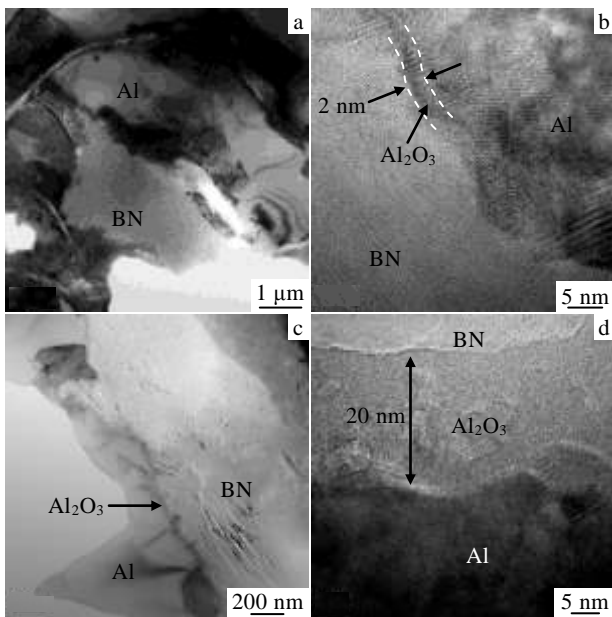


图 6 Al-Cu-BN 复合材料固溶态 TEM 与 HRTEM 照片

Fig.6 TEM (a, c) and HRTEM (b, d) micrographs of Al-Cu-BN composite with 35 μm Al powder (a, b) and 2 μm Al powder (c, d) after solid solution

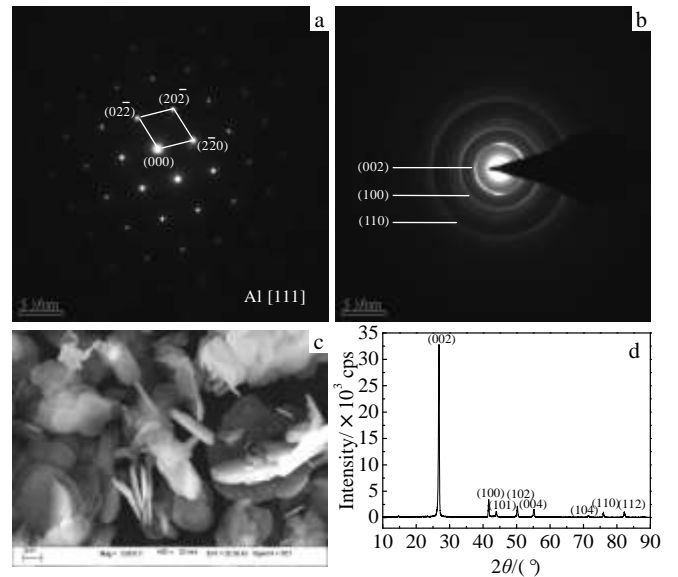


图 7 Al-Cu-BN 复合材料的 TEM 选区电子衍射花样及 h-BN 粉末 SEM 照片与 XRD 图谱

Fig.7 SADP of Al-Cu-BN composite: (a) Al and (b) h-BN; SEM micrograph (c) and XRD pattern (d) of h-BN powder

出典型的单晶衍射斑点，见图 7a；h-BN 则为多晶衍射环，见图 7b。由图 7c 可以看出，h-BN 粉末呈片状结构，直径 1~5 μm，厚度 0.2~0.5 μm，与图 5、图 6 中 h-BN 形貌一致。图 7d h-BN 的 XRD 图谱中出现 h-BN 的(002)、(100)、(110) 3 个衍射峰，与图 7b h-BN

的 TEM 选区电子衍射结果一致。

图 8 是 A、B、C、D 4 种样品在模锻态、固溶态、时效态的硬度值比较。结果表明，在 T6 热处理态，样品 B 与样品 A 相比，硬度提高 14.4%，样品 D 与样品 C 相比，硬度提高 14.8%，样品 D 比样品 B 硬度略

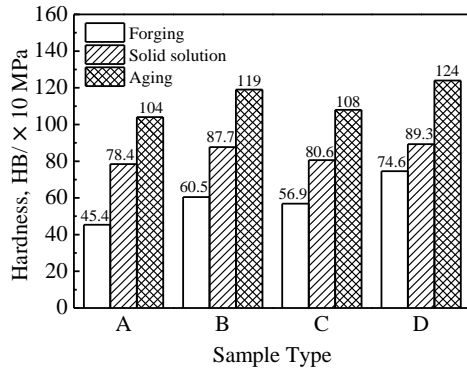


图 8 4 种样品在不同处理状态下的布氏硬度

Fig.8 Hardness of four types of samples with different treatment

高 (4.2%)。实践证明,金属材料硬度值与强度值之间具有近似的对应关系,这是因为硬度值是由起始塑性变形抗力和继续塑性变形抗力决定的,材料的强度越高,塑性变形抗力越高,硬度值也就越高^[15]。因此,4 种样品之间的硬度对比关系也可定性反映出其间的强度对比关系。

图 8 表明,对于同一种样品,固溶态、时效态的硬度均比模锻态的高,这是 Al_2Cu 相固溶强化与时效硬化的结果。其次,对于样品 A 与样品 B、样品 C 与样品 D 来说,由于 h-BN 的存在,同一状态材料的硬度均有明显提高,说明即使加入少量 (3.0%) 硬质相颗粒形成复合材料,对基体材料宏观性能的提高也是较为突出的,同时从侧面也反映出粉末液相模锻技术制备的 BN 增强铝基复合材料致密化程度高。

此外,对于不同粒度 Al 粉制备的复合材料,在同一状态下的硬度值也不同。细铝粉 ($2\ \mu\text{m}$) 制备的复合材料硬度值较粗铝粉 ($35\ \mu\text{m}$) 为高,分析其原因可能是:第 1,从材料微观组织可以看出,样品 D 中的 Al_2Cu 相、h-BN 相呈细小、弥散状均匀分布于基体中,而样品 B 中的 Al_2Cu 相、h-BN 相主要沿晶界分布;第 2,由 TEM 分析可知,细铝粉表面氧化膜比粗铝粉厚,即样品 D 中的 Al_2O_3 含量比样品 B 的高, Al_2O_3 作为一种陶瓷硬质相,也会对硬度值的提高做出贡献;第 3,由图 5 可以看出,细铝粉较粗铝粉制备的复合材料晶粒细小,推断其硬度的提高与细晶强化作用存在一定的关系。

3 结 论

1) 粉末液相模锻法制备的复合材料,在毛细管力和外加载荷作用下,大量液相加速流动并填充孔隙,实现致密化。

2) 粗铝粉 ($35\ \mu\text{m}$) 制备的复合材料在模锻态的

晶粒呈细条状,具有方向性;经 T6 热处理后,原始晶粒内部发生原位再结晶,形成若干小晶粒。细铝粉 ($2\ \mu\text{m}$) 制备的复合材料在模锻态的晶粒细小,晶粒形貌不明显,经 T6 热处理后, Al_2Cu 相分布于亚微米尺寸的晶粒周围,整体分布均匀。

3) 采用粉末液相模锻技术制备的 Al-Cu-BN 复合材料界面由 Al/ Al_2O_3 /BN 组成,清晰可见,结合紧密。 $35\ \mu\text{m}$ 铝粉制备复合材料的表面氧化膜厚约 2 nm, $2\ \mu\text{m}$ 铝粉制备复合材料的氧化膜厚约 20 nm。

4) 加入 3.0% h-BN 制备的复合材料与基体合金相比硬度提高近 15%。细铝粉 ($2\ \mu\text{m}$) 制备的复合材料硬度比粗铝粉 ($35\ \mu\text{m}$) 高。

参考文献 References

- [1] Balog M, Simancik F, Walcher M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 131
- [2] Chen Feng(陈 锋), Yan Zhiqiao(闫志巧), Cai Yixiang(蔡一湘). *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2014, 8(1): 1
- [3] Zhang Qiang(张 强), Jiang Longtao(姜龙涛), Chen Guoqin(陈国钦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 525
- [4] Lü Peng(吕 鹏), Ru Hongqiang(茹红强), Yue Xinyan(岳新艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 536
- [5] Ge Lei(葛 雷), Yang Jian(杨 建), Qiu Tai(丘 泰). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2008, 27(6): 22
- [6] Du Y, Li S, Zhang K *et al. Scripta Materialia*[J], 1997, 36(1): 7
- [7] Xia Z, Li Z, Lu C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 399(1-2): 139
- [8] Lee K, Sim H, Heo S *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2002, 33(5): 709
- [9] Feng Y, Li Z. *Journal of Materials Science & Engineering*[J], 2004, 22(3): 337
- [10] Luo X, Liu Y, Gu C *et al. Powder Technology*[J], 2014, 261: 161
- [11] Liu Y, Luo X, Li Z *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(2): 165
- [12] Wu Y, Kim G. *Powder Technology*[J], 2011, 214: 252
- [13] Wu Y, Kim G, Anderson I *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(13): 4398
- [14] Jazaeri H, Humphreys F. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(11): 3251
- [15] Feng Zhengqing(冯正清). *Foundry*(铸造)[J], 1985(6): 34

Fabrication of Al-Cu Composite Reinforced with BN by Powder Liquid-Phase Forging

Chen Cunguang, Guo Zhimeng, Luo Ji, Cao Huiqin, Hao Junjie, Ye Anping

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Al-5.3wt%Cu composite reinforced with 3.0wt% h-BN with nearly full densification was fabricated by the process of liquid-phase forging. The powder morphology and comparative structural characteristics were analyzed using X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and the composite hardness was measured by Brinell tester. Special attention was paid to the effects of the technique on the densification and the interface bonding of as-forged composites. Results reveal that the composite densification can be promoted effectively with plenty of embedded liquid phase under pressure. The composites fabricated using aluminium powder with different granularity show different grain characteristics, and in situ recrystallization occurs inside the original grains of 35 μm aluminium powder. Moreover, a good interface consisting of Al/Al₂O₃/BN is apparent in the composite. Compared with the basis alloy, the composite hardness increases nearly by 15%, and the composite with 2 μm aluminium powder shows better performance.

Key words: powder; liquid-phase forging; boron nitride; aluminum matrix composite

Corresponding author: Guo Zhimeng, Ph. D., Professor, Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334376, E-mail: zmguo@ustb.edu.cn