

La₂O₃ 含量对搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料组织和性能的影响

汪云海, 夏 春, 黄春平, 刘奋成, 柯黎明

(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: 采用搅拌摩擦加工方法在 Al 基体中添加不同 La₂O₃ 含量的混合粉末(Ni+La₂O₃), 制备 (Ni+La₂O₃)/Al 复合材料。采用 SEM、EDS、EPMA 及 XRD 对复合区微观结构及相组成进行分析, 采用室温拉伸试验对 (Ni+La₂O₃)/Al 复合材料力学性能进行了测试。结果表明, 随着 La₂O₃ 含量的增加, (Ni+La₂O₃)/Al 复合材料的组织和性能先变好后变差。当 La₂O₃ 添加量达到 5% (质量分数, 下同) 时, 复合材料中 Al₃Ni 增强颗粒分布均匀、颗粒数量最多, 块状的 Ni 粉团聚减少, 其抗拉强度达到最大值 215 MPa, 相比 Ni/Al 复合材料(抗拉强度 176 MPa), 其抗拉强度提高了 22%; 当 La₂O₃ 的添加量为 7% 时, 复合材料中 Al₃Ni 增强颗粒含量减少, 块状 Ni 粉团聚重新出现, 抗拉强度下降至 201 MPa。

关键词: La₂O₃; 搅拌摩擦加工; 复合材料; 组织; 性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3829-06

颗粒增强铝基复合材料由于具有高比强度、高比模量、低密度、良好的耐磨损和抗冲击等优异的力学性能, 在航天航空、汽车、电子以及国防等诸多领域有广泛的应用前景^[1-4]。作为新型的结构材料, 可靠的制备方法是其工程应用的重要前提, 但传统的高能球磨法^[5]、反应热压法^[6]、放热弥散法^[7]、以及自蔓延高温合成法^[8]等制备技术均存在一定程度上的不足。而新型的固相制备技术-搅拌摩擦加工 (friction stir processing, FSP) 为原位颗粒增强铝基复合材料的制备提供了新的途径^[9-11]。

搅拌摩擦加工 (FSP) 制备颗粒增强铝基复合材料的过程中, 搅拌区材料经历了短时间热作用和剧烈的塑性变形, 使得所添加金属粉末颗粒与基体元素相互反应生成金属间化合物增强相, 该增强相在搅拌加工过程中被碎化并弥散分布到铝合金基体中去, 且增强相与基体之间的相界面可以达到孪晶结合, 即形成很强的金属键, 具有非常显著的颗粒增强效果^[12-15]。与传统复合材料制备方法相比, 它有独特的优势: 它是在固态下进行的, 可以避免界面反应和有害相的形成; 还可显著细化晶粒、改善母材显微组织结构^[16]。钱锦文等^[17]通过在 1100-H14 铝合金矩形凹槽中添加 Ti 粉, 采用 FSP 制备出了 Al₃Ti/Al 复合材料层, 复合材料层的硬度较母材提高了 2.1 倍, 但是复合区原位反应程度有限, 依旧存在

一定量未反应的 Ti 粉。张琪等^[18]发现 Cu、Mg 的添加能够强化 FSP 过程中的 Al-Ti 反应, 导致了更多的增强相生成, Al-Ti、Al-Ti-Cu、Al-Ti-Mg 复合材料中增强相的体积分数分别为 29.4%、33.3%、41%, 使原位复合材料室温强度大幅度提高, 却严重降低了材料的塑性。王芬等^[19]在原位合成 Al₂O₃/TiAl 复合材料的过程中引入稀土氧化物, 发现稀土氧化物能参与体系的反应, 促进原位反应并提高增强相颗粒在基体中的分散性, 也会同时使晶粒细化, 且材料的抗弯强度比未掺杂时提高了 160% 以上。作者之前的研究表明^[20]在 FSP 制备 Ni/Al 复合材料的过程中加入 La₂O₃, 能够强化原位反应, 生成更多的增强相, 从而提高复合材料的性能。但 La₂O₃ 添加量对 FSP 制备颗粒增强铝基复合材料组织、性能变化的相关研究鲜见报道。

本研究在 Al-Ni 反应体系中添加不同含量的 La₂O₃ 进行 FSP 制备复合材料, 通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、电子探针(EPMA)、能谱分析(EDS)等方法, 进行微观组织观察、元素分布测试、物相分析, 研究不同含量的 La₂O₃ 对 FSP 制备 Ni/Al 复合材料组织和性能影响。

1 实 验

采用 5 mm 厚的 1060Al 板为基体。通过机械加工

收稿日期: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51465044, 51364037); 江西省自然科学基金 (20142BAB216019); 江西省教育厅科技项目 (GJJ160690)

作者简介: 汪云海, 男, 1989 年生, 硕士生, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83953312, E-mail: 499683663@qq.com

的方法在 Al 合金表面加工盲孔（直径和深度分别为 4 mm，4 mm，孔间隔为 1 mm），在 Al 合金表面盲孔内填充纯 Ni 粉（粉末粒度小于 1.5 μm）及不同 La₂O₃ 含量（1%、3%、5%、7%，质量分数，下同）的混合粉末。将盲孔内的粉末压实。沿盲孔中心线对填粉区进行 FSP，实验设备为 X53K 型铣床改装的搅拌摩擦焊机，所用搅拌头轴肩直径 16 mm，搅拌针为圆台形，上下直径分别为 8 mm、6 mm，高为 3.7 mm，并带有左螺纹。搅拌头转速为 950 r/min，行进速度 30 mm/min，倾角为 2°，搅拌道次数为 5 道次。

FSP 完成后，沿 Al 合金板厚方向取样，利用扫描电镜(SEM)及电子探针(EPMA)对复合区微观结构、元素浓度分布进行分析，通过 X 射线衍射(XRD)对复合区的物相结构进行测定，并对 FSP 复合区的拉伸性能进行测试，拉伸试样的尺寸如图 1 所示，拉伸速率为 1 mm/min，最大载荷设置为 10 kN。

2 结果与分析

2.1 Ni/Al 复合材料的组织结构和相组成

图 2a~2e 分别为添加纯 Ni 粉、Ni+1%La₂O₃、Ni+3%La₂O₃、Ni+5%La₂O₃、Ni+7%La₂O₃ 混合粉末进行 FSP 所制备的 Ni/Al 复合材料横截面宏观形貌图。从图 2a 中可以看出，加入纯 Ni 粉制备的 Ni/Al 复合材料出现了大小不一、形状各异黑色团聚体，团聚体最大尺寸可达 2 mm，且团聚体杂乱无章的分布在整个横截面上。从图 2b~2e 可以看出加入 La₂O₃ 后，复合材料的复合区并未出现大块的黑色团聚体，组织分布均匀，截面成形效果好，说明 FSP 过程中的原位反应得到了强化。且随着 La₂O₃ 含量的增加，复合区 Ni 粉的尺寸和体积分数逐渐减小，但是当 La₂O₃ 含量超过 7%时，其效果会有所减弱，如图 2e 所示。

图 3 为添加不同含量 La₂O₃ 经过 5 道次 FSP 制备的 Ni/Al 复合材料复合区 SEM 图片，从图 3a 中可以看出，当不添加 La₂O₃ 时，复合区出现了大小不一、

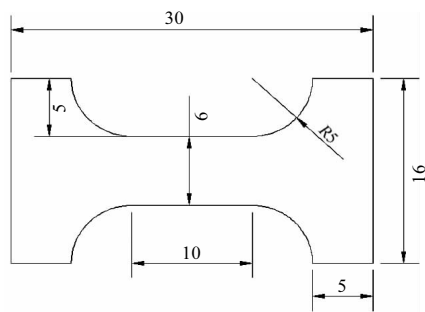


图 1 拉伸试样的尺寸

Fig.1 Dimension of the tensile specimen

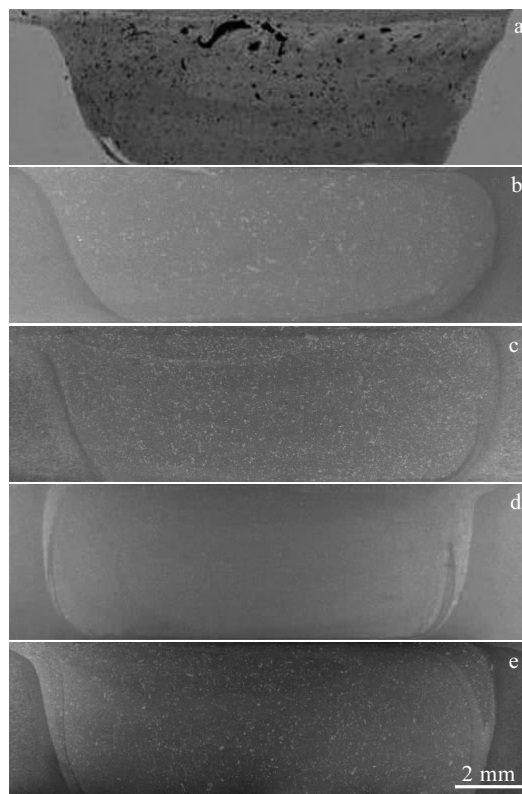


图 2 Ni/Al 复合材料横截面宏观形貌

Fig.2 Macroscopic photographs of cross section for the Ni/Al composites by adding different contents of La₂O₃: (a) 0%, (b) 1%, (c) 3%, (d) 5%, and (e) 7%

形状各异的白色团聚物，有相当部分的粉体处于团聚状态，且白色团聚物的体积较大，其最大尺寸可达 375 μm。且在白色团聚物的边缘没有出现明显的强化层，这说明 FSP 过程中的原位反应程度不高。当加入 1% 的 La₂O₃ 后，复合区白色团聚体的尺寸明显减小，并弥散分布在复合区，在白色团聚物的外围出现了 3 μm 厚度的灰色强化层，如图 3b 所示，通过能谱对上述灰色组织进行成分分析，推测浅灰色强化层为 Al-Ni 原位反应新生相 Al₃Ni。从图 3b~3d 中可以看出，随着 La₂O₃ 含量的增加，复合区白色团聚物尺寸和体积分数逐渐减小，从白色团聚物的高倍 SEM 图可以看出，白色团聚物外围的强化层厚度逐渐增加，且当 La₂O₃ 含量为 5%时，部分白色团聚物与 Al 基体发生了较高等度的原位反应，整个白色团聚物只有中心存在少量未反应的 Ni 粉团聚物，其外围已经全部形成了灰色强化层，并且强化层有碎化的现象，形成了增强体颗粒，团聚现象得到了一定程度的改善，复合区组织较为均匀，如图 3d 所示。分析认为：当 La₂O₃ 的含量低于 5%时，其主要作用为阻隔 Ni 粉颗粒的团聚行

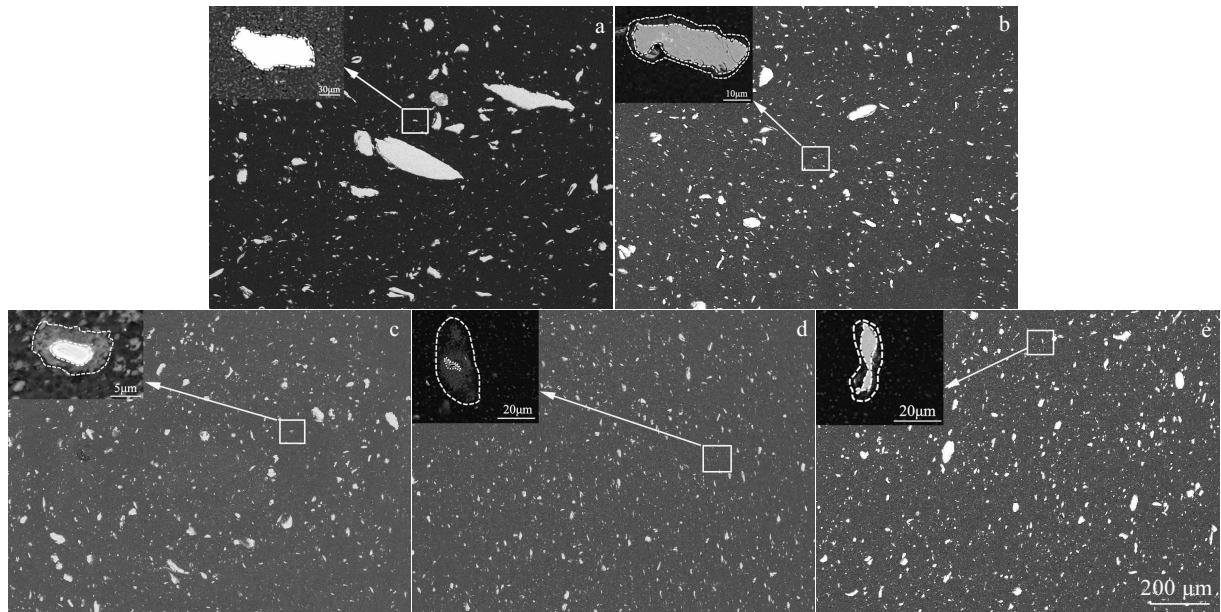


图 3 Ni/Al 复合材料复合区微观结构

Fig.3 Microstructures of the composite zone of Ni/Al composites: (a) Ni/Al, (b) (Ni+1% La_2O_3)/Al, (c) (Ni+3% La_2O_3)/Al, (d) (Ni+5% La_2O_3)/Al, and (e) (Ni+7% La_2O_3)/Al

为,使 Ni 粉颗粒在热压的作用下无法聚合在一起,当 Ni 粉末焊接在一起时,会使 Al-Ni 界面的接触面积急剧增大,这将有利于 Al-Ni 反应的进行,生成更多的增强相 Al_3Ni 。当 La_2O_3 含量增至 7%时,复合区团聚体的尺寸和体积分数并未得到进一步减小,如图 3e 所示。分析认为:当 La_2O_3 含量达到一定程度时,其会与 Al 基体发生反应生成 Al_4La 等金属间化合物^[17],这就使 Al-Ni 原位反应过程中的 Al 含量不足,导致原位反应没有充分发生,未发生反应的 Ni 粉会以一定的作用力结合形成团聚体。

图 4 为添加 5% La_2O_3 经 FSP 制备的 Ni/Al 复合材料的 EPMA 元素分布图,元素分布图片中所测试元素含量的高低采用不同的颜色进行标定,深蓝色含量最少,红色含量最多。从图 4b~4d 中可以看出,Al 元素在基体中呈现橘红色,在 Ni 粉团聚物内部呈现蓝色,在强化层及强化颗粒处呈现青色,这说明 Al 元素在基体中含量最高,其次是在强化层及强化颗粒处,在团聚体内部含量最少。而 Ni 元素和 Al 元素的分布情况相反,Ni 元素在团聚物内部呈现橘红色,在 Al 基体中呈现深蓝色,在强化层及强化颗粒处呈现青色,即 Ni 元素在团聚物内部含量最高,其次是在强化层及强化颗粒处,在 Al 基体中含量最少。通过对元素分布图中不同颜色的位置进行点分析,其结果如表 1 所示。由表 1 可知,团聚体内部为团聚的 Ni 粉;分布在基体中的青色颗粒及青色强化层的组成元素为 Al 和 Ni,其

原子比接近 3:1,可以确定该颗粒为原位反应生成的 Al_3Ni 增强体。根据图 4d 中 La 元素的分布可以发现,发生较高程度原位反应并出现碎化解体的 Ni 分团聚物中弥散分布着一定含量的 La 元素,这说明在加入 La 元素后,强化了 FSP 过程中的 Al-Ni 原位反应, Ni 粉团聚体进一步与 Al 发生反应,生成了更多的增强相。

图 5 为添加不同含量 La_2O_3 经 FSP 制备的 Ni/Al 复合材料复合区的 XRD 图谱。从图中可以看出,当 La_2O_3 含量为 5%时,主要的波峰为 Al 峰、Ni 峰、 Al_3Ni 峰,其中 Al 峰最为明显。这说明添加制备的 (Ni+ La_2O_3)/Al 复合材料复合区的主要成分为 Al、FSP 过程中 Ni 粉与 Al 基体发生原位反应生成的 Al_3Ni 增强相、未能发生原位反应留下的 Ni 粉;这与图 4 中 EPMA 点分析的结果相符,其青色颗粒及青色强化层为 Al_3Ni 增强相。对比添加纯 Ni 及 (Ni+ La_2O_3) 混合粉末所制备复合材料的 XRD 图谱可知, (Ni+ La_2O_3)/Al 复合材料中 Al_3Ni 增强相含量是要高于添加纯 Ni 粉的,这说明 La_2O_3 在 FSP 过程中强化了 Al-Ni 间的原位反应,生成了更多的强化相。且随着 La_2O_3 含量的增加(1%~5%), Al_3Ni 增强相的峰值逐渐增加,当 La_2O_3 的含量超过 7%时, Al_3Ni 增强相的峰值会有所下降,复合区出现了新的相 Al_4La 。分析认为:这是由于 FSP 过程中加入的 La_2O_3 (1%~5%)主要对 Ni 粉颗粒的团聚行为起到阻隔作用,当 Ni 粉末焊接在一起时,会使 Al-Ni 界面的接触面积急剧增大,这将有利于 Al-Ni

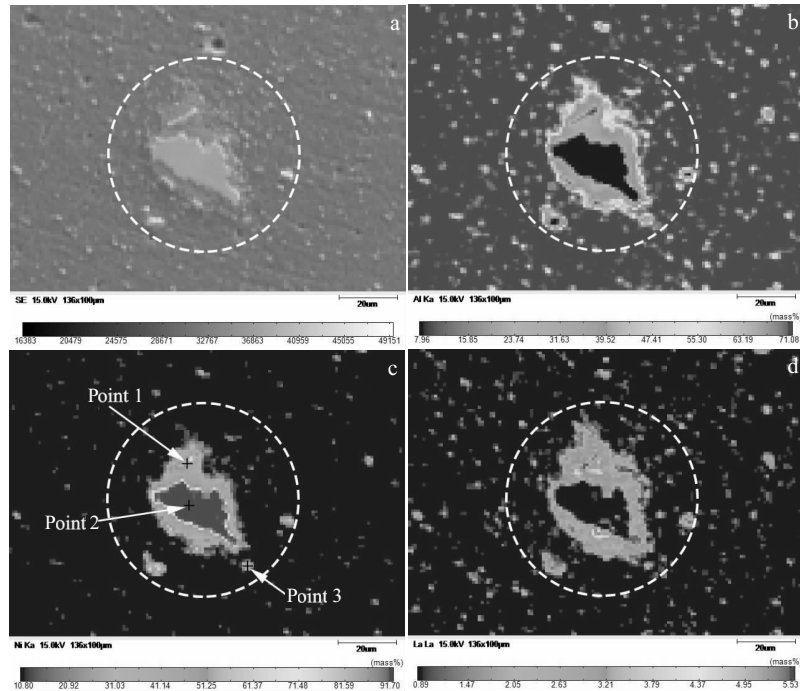


图 4 (Ni+5%La₂O₃)/Al 复合材料复合区二次电子像及元素分布图

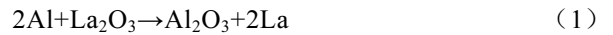
Fig.4 Secondary electron image (a) and element distribution (b-d) of the composite zone of (Ni+5%La₂O₃)/Al composites: (b) Al, (c) Ni, and (d) La

表 1 图 4c 中不同位置的 EPMA 点分析结果

Table 1 EPMA point analysis of different positions in Fig.4c

Element	Point 1	Point 2	Point 3
Al content/at%	77.75	1.24	71.9
Ni content/at%	22.25	97.69	28.0
La content/at%	0	1.07	0.1
Al/Ni	3.3	-	2.6

时, 其会与 Al 基体发生反应生成 Al₄La 稀土相:



Al₄La 的生成使 Al-Ni 原位反应中 Al 含量不足, 导致部分 Ni 粉无法发生原位反应, 进而使生成的 Al₃Ni 增强相含量有所下降。

2.2 Ni/Al 复合材料的拉伸性能

图 7 为添加不同含量 La₂O₃ 制备的 Ni/Al 复合材料的应力-应变曲线。从图中可以看出, 在 FSP 过程中加入 La₂O₃ 后, 复合材料的抗拉强度较添加纯 Ni 粉制备的复合材料有明显提高, 呈现先增加后减小的趋势。添加纯 Ni 粉制备的复合材料的抗拉强度为 176 MPa, 低于添加 La₂O₃ 制备的复合材料抗拉强度最小值 188 MPa。当 La₂O₃ 的添加量为 5% 时, 复合材料的抗拉强

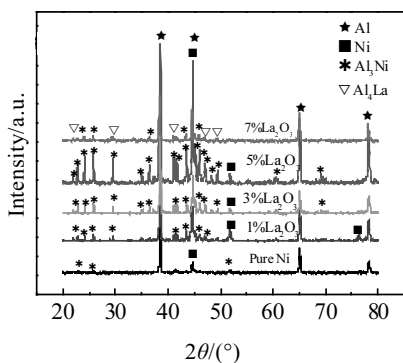


图 5 添加不同 La₂O₃ 含量所制备 Ni/Al 复合材料的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of Ni/Al composites prepared by adding different contents of La₂O₃

反应的进行, 生成更多的增强相 Al₃Ni, La₂O₃ 对 Al-Ni 反应的作用模型如图 6 所示。当 La₂O₃ 的含量超过 7%

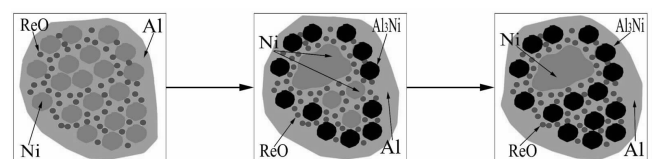


图 6 La₂O₃ 对 Ni 粉团聚行为的阻隔模型

Fig.6 Barrier model of La₂O₃ to the behavior of Ni powder agglomeration

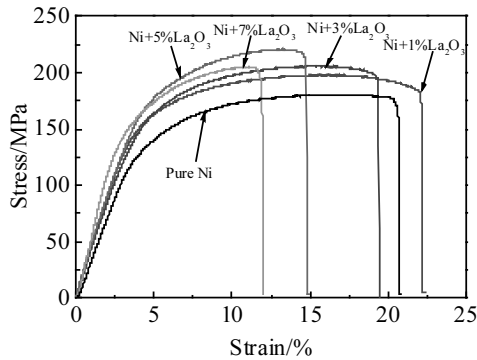


图 7 添加不同含量的 La_2O_3 制备的 Ni/Al 复合材料的应力-应变曲线

Fig.7 Tensile stress-strain curves of Ni/Al composites prepared by adding different contents of La_2O_3

度达到最大值 215 MPa, 相比添加纯 Ni 粉, 其抗拉强度提高了 22%; 当 La_2O_3 的添加量为 7% 时, 其抗拉强度下降至 201 MPa。但是在提高抗拉强度的同时, (Ni+ La_2O_3)/Al 复合材料延伸率下降明显: Ni/Al 复合材料的延伸率为 20.8%, (Ni+5% La_2O_3)/Al 复合材料的延伸率只有 11.8%, 延伸率下降了 43%。分析认为: Al_3Ni 颗粒作为增强相, 在 Al 基体中是弥散分布的, 对位错的滑移具有阻碍作用, 使得位错难以运动。当复合区进行塑性变形时, 随着滑移的进行, 位错难以越过增强相而在晶界处发生堆积, 位错密度增加, 使复合材料的变形趋于困难, 宏观上表现为复合材料强度的提高。虽然较高的位错密度提高了复合材料的强度, 但是也使材料的位错存储能力降低, 在拉伸过程中, 基体内部位错比较容易达到饱和状态, 造成材料的失稳断裂, 从而降低了材料的延伸率。

3 结 论

1) 在 FSP 制备 Ni/Al 复合材料的过程中加入 La_2O_3 后, 可以促进 Al-Ni 原位反应, 增加强化层厚度, 生成更多的 Al_3Ni 增强相, 改善 Ni 粉的团聚现象。

2) 复合材料的组织随着 La_2O_3 含量的增加先变好后变差。当 La_2O_3 添加量为 5% 时, 复合材料中 Al_3Ni 增强颗粒分布均匀、颗粒数量最多, 块状的 Ni 粉团聚减少。当 La_2O_3 添加量为 7% 时, 复合材料中 Al_3Ni 增强颗粒含量减少, 块状 Ni 粉团聚重新出现。

3) 复合材料的性能也随着 La_2O_3 含量的增加先变好后变差。当 La_2O_3 含量为 5% 时为最佳添加量, 复合材料的抗拉强度达到 215 MPa, 相比添加纯 Ni 制备的复合材料, 其抗拉强度提高了 22%; 当 La_2O_3 的添加

量为 7% 时, 抗拉强度下降至 201 MPa。

参考文献 References

- [1] Zhong L H, Zhao Y T, Zhang S L et al. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(9): 2502
- [2] Tian K L, Zhao Y T, Jiao L et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 594: 1
- [3] Tjong S C, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering R*[J], 2000, 29(3-4): 49
- [4] Miacle D B. *Composites Science & Technology*[J], 2005, 65: 2526
- [5] Ying D Y, Zhang D L, Newby M. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2004, 35(7): 2115
- [6] Ma Zongyi(马宗义), Lv Yuxiong(吕毓雄), Bi Jing(毕敬). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1999, 35(1): 98
- [7] Zhu Heguo(朱和国), Wang Hengzhi(王恒志), Sun Qiangjin(孙强金) et al. *Journal of Materials Science & Engineering (材料科学与工程学报)*[J], 2005, 23(1): 8
- [8] Xu Kai(胥楷), Liu Huiping(刘徽平), Wang Fu(王甫) et al. *Nonferrous Metals Processing(有色金属加工)*[J], 2008, 37(6): 14
- [9] Mishra R S, Mahoney M W, Mcfadden S X et al. *Scripta Materialia*[J], 2000, 42: 163
- [10] Hsu C J, Kao P W, Ho N J. *Materials Letters*[J], 2007, 61(6): 1315
- [11] Hsu C J, Chang C Y, Kao P W et al. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(19): 5241
- [12] Wei Yanni(魏艳妮), Li Jinglong(李京龙), Xiong Jiangtao(熊江涛) et al. *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2010, 30(1): 47
- [13] Xiong Jiangtao(熊江涛), Zhang Fusheng(张赋升), Li Jinglong(李京龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(1): 139
- [14] 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
- [15] Qiang Jinli(强金丽), Huang Chunping(黄春平), Zhang Haijun(张海军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(7): 1763
- [16] Ma Z Y. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 39(3): 642
- [17] Qian Jinwen(钱锦文), Li Jinglong(李京龙), Xiong Jiangtao(熊江涛) et al. *Transactions of the China Welding Institution (焊接学报)*[J], 2010, 31(8): 61
- [18] Zhang Qi(张琪). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Hefei:

- University of Science and Technology of China, 2014
- [19] Wang Fen(王芬), Ai Taotao(艾桃桃), Fan Zhikang(范志康) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)[J]*, 2007, 31(2): 179
- [20] Wang Yunhai(汪云海), Huang Chunping(黄春平), Xia Chun(夏春) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)[J]*, 2016, 33(9): 2067

Influence of La_2O_3 Content on the Microstructure and Properties of Ni/Al Composites Fabricated by Friction Stir Processing

Wang Yunhai, Xia Chun, Huang Chunping, Liu Fencheng, Ke Liming

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract: The $(\text{Ni}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ composites were fabricated by adding the mixed powder of $(\text{Ni}+\text{La}_2\text{O}_3)$ with different La_2O_3 content to the Al substrate in the friction stir processing (FSP) period. The microstructures of the composite zone were analyzed by SEM and EDS, the element distribution of the composite zone were analyzed by EPMA, the phase composition was examined by XRD, and the mechanical properties of the composites were tested by tensile test at room temperature. Results show that the microstructure and properties of $(\text{Ni}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Al}$ composites trend to be better firstly and then worse with the increasing of La_2O_3 contents. When the content of La_2O_3 is 5% (mass fraction), the contents of Al_3Ni particles increase and the distribution of particles becomes uniform, the massive Ni agglomerates decrease, so the tensile strength of the composites is the highest with 215 MPa, which increases by 22% than that of Ni/Al composites (176 MPa); when the content of La_2O_3 is 7%, the contents of Al_3Ni particles decrease and the massive Ni agglomerates reappear, and the tensile strength of the composites decreases to 201 MPa.

Key words: La_2O_3 ; friction stir processing; composites; microstructure; properties

Corresponding author: Xia Chun, Ph. D., Associate Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83953312, E-mail: xiachun2002@163.com