

粉末粒度对 FSP 制备 Al-Ni 金属间化合物增强铝基复合材料的影响

强金丽¹, 黄春平¹, 张海军¹, 余亮², 柯黎明¹, 黄斌¹

(1. 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)

(2. 中国人民解放军 91172 部队, 海南 海口 570100)

摘要: 采用搅拌摩擦加工法在 Al 基体中添加粒度 30~40 μm , 8~10 μm , 2~3 μm 的 Ni 粉, 制备 $\text{Ni}_{(400)}/\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_{(1500)}/\text{Al}$ 及 $\text{Ni}_{(6500)}/\text{Al}$ 复合材料。采用 SEM、EDS 以及 XRD 对复合区微观结构及相组成进行分析。结果表明, Ni 粉粉末粒度对生成的产物形态有较大影响, 随着粉末尺寸增大, 团聚效应减弱, 破碎效果增强, $\text{Ni}_{(6500)}/\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_{(1500)}/\text{Al}$ 和 $\text{Ni}_{(400)}/\text{Al}$ 中 Ni 团簇依次呈独特叠层状组织、类椭圆形结构和近圆形结构; 粉末尺寸的增大对金属间化合物的生成更有利; 与基体相比, $\text{Ni}_{(6500)}/\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_{(1500)}/\text{Al}$ 和 $\text{Ni}_{(400)}/\text{Al}$ 的抗拉强度依次提高了 50%、59% 和 71.9%。

关键词: 粉末粒度; 搅拌摩擦加工; Al-Ni 金属间化合物

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1763-05

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, 发展最快且成为当前复合材料发展和研究的主流^[1]。原位合成铝基复合材料的增强体是由材料内部反应合成的, 相比于外加的增强体, 其可选择的种类较少, 以粒子形态的增强相为主, 其中主要增强体之一便是金属间化合物增强体^[2]。利用金属间化合物为超硬性材料的这一性能特点, 通过制备金属间化合物增强铝基复合材料, 可使其各自的缺点通过彼此的优点来弥补, 克服了金属间化合物本身固有的脆性缺陷, 又能进一步提高铝合金基体材料的强度和耐磨损性能。

搅拌摩擦加工 (FSP) 是在搅拌摩擦焊的基础上发展而来的, 在金属微观组织细化、超塑性材料、纳米相增强金属基复合材料及原位合成复合材料制备等方面获得了应用, 被认为是制备颗粒增强金属基复合材料的理想方法^[3,4]。但近年来的研究成果主要集中在探讨如何利用搅拌摩擦加工方法制备出金属间化合物增强铝基复合材料, 并研究了制备工艺参数对复合材料的增强相含量和分布及材料性能的影响^[5,6], 鲜少以改变初始粉末尺寸为着手点寻求性能的提高。

因此, 本研究采用搅拌摩擦加工原位合成金属间化合物增强铝基复合材料, 通过添加不同粒度的 Ni

粉, 研究粉末粒度对复合材料组织及性能的影响, 为搅拌摩擦加工原位合成金属间化合物增强铝基复合材料工业化应用提供理论基础。

1 实验

实验前将经精确分级的粒度为 2~3 μm (6500 目)、8~10 μm (1500 目) 及 30~40 μm (400 目) 的 Ni 粉 (见图 1) 分别添加到尺寸为 300 mm×150 mm×5 mm 的 1060Al 板中。沿铝板中心线钻一道直径 4 mm、间距 5 mm、深 4 mm 的盲孔, 于孔内填满 Ni 粉并压实。搅拌头轴肩直径 16 mm, 左旋螺纹锥形搅拌针长 3 mm、根部直径 6 mm、底部直径 4 mm。以转速 950 r/min、行进速度 30 mm/min、倾斜角 2° 的优选实验参数对盲孔区进行 5 道次 FSP, 加工过程如图 2 所示。

将复合区沿前进方向的法平面剖切, 并将截面打磨抛光, 利用 keller 试剂对表面进行腐蚀。用扫描电镜 (SEM, SUPRA-55) 及能谱 (OXFORD Link ISIS300) 仪对复合区微观结构及成分分布进行分析, 运用 X 射线衍射 (XRD, X'pert High score) 仪分析断面的相组成。在 WDW-50 型微机控制电子万能试验机上进行室温 (20 °C) 拉伸试验, 沿试样纵向拉伸, 拉伸速率为 1 mm/min。

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51465044); 江西省自然科学基金 (20142BAB216019); 江西省研究生创新专项资金 (YC2013-S205)

作者简介: 强金丽, 女, 1989 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, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863023

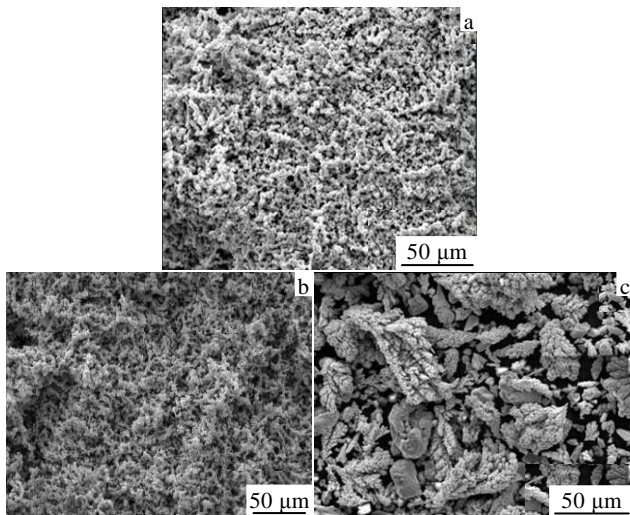


图 1 不同尺寸镍粉的原始形貌

Fig.1 Original morphology of nickel powder with different dimensions: (a) 2~3 μm, (b) 8~10 μm, and (c) 30~40 μm

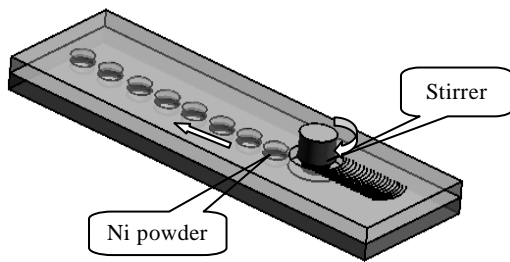


图 2 搅拌摩擦加工示意图

Fig.2 Schematic diagram of friction stir processing

2 结果与分析

2.1 复合材料组织特征

图 3 和图 4 分别为 FSP 制备的 $Ni_{(6500)}/Al$ 及 $Ni_{(1500)}/Al$ 复合区的金相照片。观察图 3 发现, $Ni_{(6500)}/Al$ 中除存在亚微米级亮灰色球状颗粒外, 还发现有被拉长的两端尖扁的粗大颗粒, 最大颗粒尺寸大于 $90 \mu m$, 远超其原始尺寸 ($2\sim 3 \mu m$), 即 $Ni_{(6500)}$ 大团体在 FSP 过程中是以团聚为主要特征的。分析认为, $Ni_{(6500)}$ 颗粒尺寸过小, 粉末表面具有相当高的表面能, 粒子为了降低表面能, 则通过聚集达到稳定状态, 因而极易团聚。 $Ni_{(6500)}$ 团体被拉长的现象表明粉末团体有可能随基体金属在往复的 FSP 运动下发生了整体“塑性”流动。图 4 中显示 $Ni_{(1500)}/Al$ 中既存在较大尺寸的团聚颗粒 ($46 \mu m$), 亦有较小尺寸的轻微破碎颗粒 ($8.5 \mu m$), 表明搅拌针的破碎作用与粒子间的团聚效应相互制衡。与 $Ni_{(6500)}$ 相比, $Ni_{(1500)}$ 的原始尺寸更大, 对

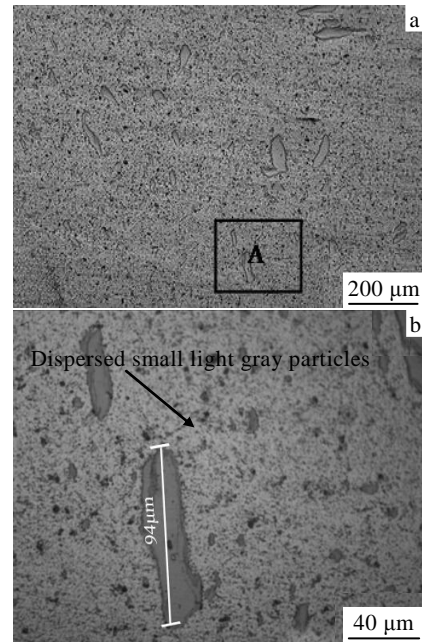


图 3 FSP 复合区内 $Ni_{(6500)}$ 团聚体分布的金相照片

Fig.3 OM images of composite region with congregated $Ni_{(6500)}$ powder made by FSP: (a) low magnification morphologies and (b) the amplified region A in Fig.3a

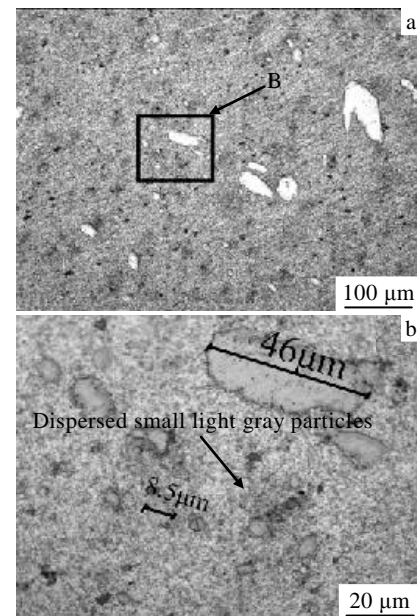


图 4 FSP 复合区内 $Ni_{(1500)}$ 粉分布的金相照片

Fig.4 Images of composite region with congregated $Ni_{(1500)}$ powder made by FSP: (a) low magnification morphologies and (b) the amplified region B in Fig.4a

比而言破碎作用增强了, 团聚效应减弱了。分析发现, 粒子尺寸增大, 一方面粉末的比表面能减小, 不利于

团聚，另一方面搅拌针与粉末粒子本身的接触面积增大，破坏力加大，粉末破碎机率增加。图 5 中 Ni₍₄₀₀₎/Al 显微组织显示，细小的亮灰色球状颗粒处于亚微米级，弥散分布于基体中，最大的 Ni₍₄₀₀₎ 团体尺寸小于 20 μm，而 Ni₍₄₀₀₎ 原始尺寸为 30~40 μm，由此表明原始颗粒在搅拌针剧烈的搅拌作用下充分破碎。可见，FSP 使 Ni₍₆₅₀₀₎、Ni₍₁₅₀₀₎ 和 Ni₍₄₀₀₎ 均发生不同程度的破碎，但三者尺寸差异导致最终成形差异巨大。

对复合区进行 XRD 分析，如图 6 所示，图谱中除发现 Al, Ni 的衍射峰之外，还检测到新的衍射峰 Al₃Ni 及 Al₃Ni₅ 金属间化合物相，3 种材料中 Al₃Ni 峰均清晰可辨，但 Al₃Ni₅ 峰形却起伏微小、峰强微弱。此外，Al₃Ni 及 Al₃Ni₅ 衍射峰随着合金粉末尺寸的增大而变得更尖锐、更突出。蒋淑英^[7]等应用固体与分子经验电子理论，计算出 Al/Ni 扩散偶界面反应生成焓，如表 1 所示。文中提到 Al-Ni 扩散偶体系将经历 Ni/Al, Al/Ni₂Al₃, Ni₂Al₃/Ni, NiAl/Ni, NiAl/Ni₃Al 等 5 个反应界面。据文献[7]所指，在 Ni/Al 界面上，Ni₂Al₃ 的生成焓最小，Ni₂Al₃ 相本应该最先形成，但此相并未在图 6 的 XRD 检测图谱中出现，因此有理由认为 Ni₂Al₃ 相在后续的扩散反应中作为反应物被消耗，即 Ni₂Al₃ 与 Al 进一步反应生成成为 Al₃Ni^[7]，其他未能在 XRD 检测出的 Al-Ni 化合物相也可能同样经历了作为反应物被重新消耗的过程。对未团聚的 Ni 粉来说，Ni 颗粒小到可以认为只存在 Ni/Al 一层界面，将直接

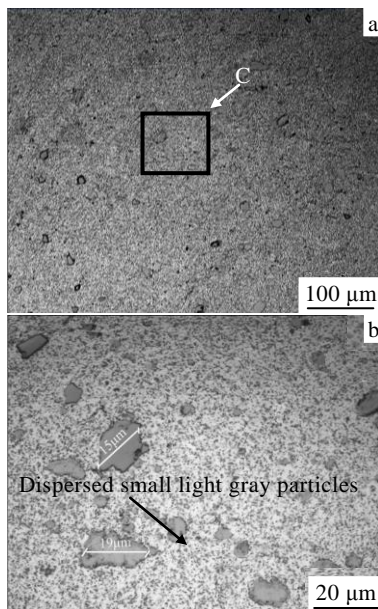


图 5 FSP 复合区内 Ni₍₄₀₀₎粉分布的金相照片

Fig.5 OM images of composites region with congregated Ni₍₄₀₀₎ powder made by FSP: (a) low magnification morphologies and (b) the amplified region C in Fig.5a

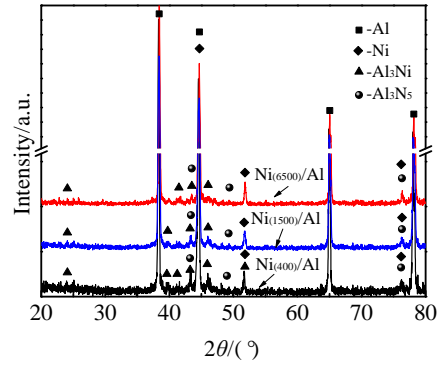


图 6 Al-Ni 金属间化合物 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Al-Ni intermetallic compounds

反应生成 Al₃Ni 颗粒^[8]。因此 XRD 图谱中可以检测到清晰的 Al₃Ni 衍射峰。

依据上述 XRD 测试结果还可以发现，经历一系列界面反应之后仅保留下 Al₃Ni 相及 Al₃Ni₅ 相。表 1 显示 Al₃Ni₅ 相只可能在 NiAl/Ni₃Al 界面上反应产生，而 NiAl 及 Ni₃Al 均为反应过程的中间相，即 Al₃Ni₅ 需经历多步反应才能生成。由此可见，由于 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^[9]并为 Al₃Ni₅ 提供了充分的反应动力，在短暂的 FSP 过程中，扩散反应进行彻底，在极短时间内就完成了形成 Al₃Ni₅ 的若干步扩散反应。另外，因为 Al₃Ni₅ 反应生成焓绝对值极小，故生成金属间化合物所需要的时间较长，并且是由中间产物转化而来，只可能生成极少的量，因此在 XRD 图谱中观察到的 Al₃Ni₅ 衍射峰极其微弱。

图 7 为搅拌摩擦加工复合区的 SEM 照片，因粉末粒度不同，最终生成物形态也差异巨大。如图 7a 所示，Ni₍₆₅₀₀₎/Al 中存在灰色层与亮灰色层交替出现的叠层状^[8]结构。由表 2 的 Al/Ni 原子比和图 6 中检测出的物相可知该灰色相为 Al-Ni 化合物，亮灰色相为 Ni 的团体。灰色相的 Al, Ni 原子比为 3.14，与 Al₃Ni 的 Al, Ni 原子比十分相近，又由于上述 XRD 的确检测出 Al₃Ni，因此判定该灰色相即是 Al₃Ni。然而，在 XRD

表 1 Al/Ni 扩散偶界面反应生成焓

Table 1 Phase forming enthalpy of intermetallic compounds in Al-Ni^[7] ($\Delta H/kJ mol^{-1}$)

Phase	Al/Ni	Al/ Ni ₂ Al ₃	Ni ₂ Al ₃ /Ni	NiAl/Ni	NiAl/Ni ₃ Al
Al ₃ Ni	-33.76	-2.92	-	-	-
Ni ₂ Al ₃	-66.94	0	0	-	-
NiAl	-59.50	-	-11.50	0	0
Al ₃ Ni ₅	-51.23	-	-9.40	-6.61	-1.79
Ni ₃ Al	-44.76	-	-3.72	-9.64	0

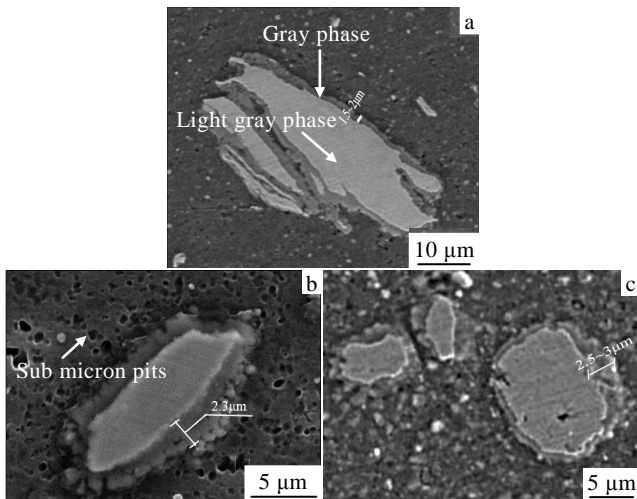


图 7 5 道次 FSP 复合区的微观结构

Fig.7 Microstructure of composites region made by 5 pass FSP:

(a) Ni₍₆₅₀₀₎/Al, (b) Ni₍₁₅₀₀₎/Al, and (c) Ni₍₄₀₀₎/Al

表 2 图 7a 中团聚体不同区域能谱分析结果

Table 2 Average chemical compositions of different regions corresponding to Ni aggregation of Fig.7a analyzed by EDS (at%)

Element	Gray phase	Light gray phase
Al	75.85	1
Ni	24.15	99
Al/Ni	3.14	-

测试结果中虽然可以检测出 Al₃Ni₅ 相，但在能谱分析中很难找到与之原子比相匹配的点。分析认为，Al₃Ni₅ 在 Ni 层与 Al₃Ni 层之间的 NiAl/Ni₃Al 界面上生成，反应层极小，超出能谱分析的测试精度范围，故检测结果存在一定的误差。

对比图 7a, 7c 发现，与 Ni₍₄₀₀₎/Al 相比，Ni₍₆₅₀₀₎/Al 中团聚体更容易出现拉长的“叠层状”结构，测量该结构的灰色层厚度，约 1.5 μm，结合上述分析认为，来回往复的 FSP 令金属发生往复变形，间接带动粉末团体来回交叠，最终形成独特的叠层状组织。而 Ni₍₄₀₀₎/Al 中团聚体结构无明显拉长变形，也没有交替堆叠的“叠层状”结构，整体呈规则的近圆形，其最外围灰色层最大厚度可达 2.5~3 μm。观察图 7b，除发现 Al-Ni 化合物颗粒在金相制备过程中剥离留下的亚微米级凹坑^[8]之外，Ni₍₁₅₀₀₎/Al 中的团聚体带有轻微的拉长现象，但“塑性变形”程度明显弱于 Ni₍₆₅₀₀₎/Al，整体呈类椭圆状。Ni₍₁₅₀₀₎/Al 中的灰色层平均厚度也恰恰介于 Ni₍₄₀₀₎/Al 及 Ni₍₆₅₀₀₎/Al 之间，约为 2.3 μm。由此可见，反应层厚度随粉末粒度变化发生了规律性渐

变，Ni₍₄₀₀₎在 FSP 作用下以颗粒破碎为主要表现，经搅拌破碎后立即产生大量新鲜界面，与 Al 基体接触面积增大，促进了元素快速互扩散，反应层厚度迅速增加。Ni₍₆₅₀₀₎在 FSP 过程中则以互相吸附，聚拢为主要特征，并在团聚后随基体金属“塑性”流动，一定程度上缩小了与铝基体的反应接触面积，使整体的反应物量降低。Ni₍₆₅₀₀₎原始粉末很容易因暴露在空气中而发生表面氧化，氧化层对元素扩散起到一定的阻碍作用，因此反应层薄于 Ni₍₄₀₀₎/Al 的反应层。对于粉末尺寸处于 30~40 μm 及 2~3 μm 之间的 Ni₍₁₅₀₀₎来说，既有破碎，又有团聚的组织特征令其反应程度也介于以破碎为主的 Ni₍₄₀₀₎和以团聚为主的 Ni₍₆₅₀₀₎之间，故而反应层厚度薄于 Ni₍₄₀₀₎/Al，却厚于 Ni₍₆₅₀₀₎/Al。

2.2 复合材料抗拉强度

图 8 为不同材料的抗拉强度变化曲线。经 5 道次 FSP 后，Al 基体、Ni₍₆₅₀₀₎/Al、Ni₍₁₅₀₀₎/Al 和 Ni₍₄₀₀₎/Al 的抗拉强度值依次升高。Ni₍₆₅₀₀₎/Al、Ni₍₁₅₀₀₎/Al 与 Ni₍₄₀₀₎/Al 的抗拉强度分别比基体提高了 50%、59%、71%。分析认为，复合材料中大量弥散细小且均匀分布的亚微米级球状颗粒是促使复合材料强度提高的主要原因，基体组织和金属间化合物颗粒的双重细化起到了细晶强化和弥散强化的效果，根据 Hall-Petch 关系式： $\sigma_s = \sigma_b + kd^{-1/2}$ ，可知晶粒越细，屈服强度就越高。因此三者与基体比较，断裂强度有了很大提高。

结合图 3，图 4，图 5 分析认为，Ni₍₆₅₀₀₎/Al 中团聚体的平均尺寸大于 90 μm，粒径较大，在外加拉应力的作用下，由于团聚体断裂而导致复合材料整体断裂可能性大大增加。对于 Ni₍₄₀₀₎/Al 复合材料则不然，Ni₍₄₀₀₎/Al 中最大的 Ni₍₄₀₀₎团体尺寸也只有 30 μm 左右，首先，由于破碎后颗粒细小，在拉伸过程中颗粒断裂的因素几乎是不存在的；其次，颗粒细化使得界面增多，导致裂纹扩展途径的随机性大大增加；再有，近圆形颗粒周围的基体中应力分布均匀，应变变小。因此，

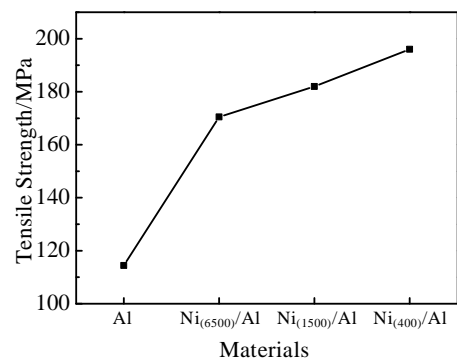


图 8 不同材料的抗拉强度变化曲线

Fig.8 Tensile strength curve of different materials

Ni₍₄₀₀₎/Al 复合材料的断裂强度在 Ni₍₆₅₀₀₎/Al 基础上进一步提高。对于 Ni₍₁₅₀₀₎/Al 而言, 破碎后的小尺寸颗粒促使其强度高于 Ni₍₆₅₀₀₎/Al, 但其中亦存在团聚后的大尺寸颗粒, 则令其强度低于 Ni₍₄₀₀₎/Al。

3 结 论

1) Ni 粉颗粒度对生成产物形态有重要影响, 搅拌针的破碎作用与粉末间的团聚效应相互制衡, 随着粉末尺寸增大, 团聚效应减弱, 破碎效果增强, Ni₍₆₅₀₀₎/Al、Ni₍₁₅₀₀₎/Al 和 Ni₍₄₀₀₎/Al 中 Ni 团体依次呈独特叠层状组织、类椭圆形结构和近圆形结构。

2) 在 FSP 过程中, 原始尺寸较大的 Ni 粉对金属间化合物的生成更有利, 以破碎为主并带有大量新鲜界面的 Ni₍₄₀₀₎与 Al 反应程度高; 与 Ni₍₄₀₀₎相比, 团聚与破碎兼具的 Ni₍₁₅₀₀₎与 Al 反应程度下降; 以团聚为主致使大量反应物被包覆的 Ni₍₆₅₀₀₎与 Al 之间的反应程度在三者之中最低。

3) 粉末粒度对 FSP 制备的 Al-Ni 复合材料的增强效果有显著影响。Ni₍₆₅₀₀₎/Al、Ni₍₁₅₀₀₎/Al 及 Ni₍₄₀₀₎/Al 的抗拉强度与基体相比分别提高了 50%、59% 和 71.9%。

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] Tjong S C, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering R*[J], 2000, 29(3-4): 49
- [3] Mishra R S, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering R*[J], 2005, 50(1-2): 1
- [4] Arora H, Singh H, Dhindaw B. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2012, 61(9-12): 1043
- [5] Huang Kehui(黄科辉), 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(10): 1812
- [6] 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
- [7] Jiang Shuying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1355
- [8] Ke L M, Huang C P, Xing L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 503: 494
- [9] Qian J W, Li J L, Xiong J T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 550: 279

Influence of Powder Size on the Al-Ni Intermetallic Compound Reinforced Aluminum Matrix Composites Fabricated by FSP

Qiang Jinli¹, Huang Chunping¹, Zhang Haijun¹, Yu Liang², Ke Liming¹, Huang Bin¹

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Chinese People's Liberation Army 91172 Troops, Haikou 570100, China)

Abstract: Ni₍₄₀₀₎/Al, Ni₍₁₅₀₀₎/Al and Ni₍₆₅₀₀₎/Al composite materials were fabricated by adding 30~40 μm, 8~10 μm and 2~3 μm Ni powder to the Al substrate in the friction stir processing (FSP) period. The microstructures of the surface composites were analyzed by SEM and EDS, while the phase composition was examined by XRD. Results show that Ni powder particle size has a great influence on morphological characteristics of their products. As the powder size increases, the aggregation effect becomes weaker while the crushing effect is enhanced. And Ni aggregation in Ni₍₆₅₀₀₎/Al, Ni₍₁₅₀₀₎/Al and Ni₍₄₀₀₎/Al present an unique laminated structure, a nearly elliptic structure and a nearly circular structure, respectively. The increase of powder size is more conducive to the intermetallic compound reaction. Moreover, compared with the matrix, the tensile strength of Ni₍₆₅₀₀₎/Al, Ni₍₁₅₀₀₎/Al and Ni₍₄₀₀₎/Al is increased greatly by 50%, 59% and 71.9%, respectively.

Key words: powder size; friction stir processing; Al-Ni intermetallic compounds

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