



旋转摩擦挤压制备 MWCNTs/Al 复合材料的 界面微观结构

林毛古¹, 徐卫平¹, 柯黎明^{1,2}, 刘 强²

(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, 南昌 330063;

2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用旋转摩擦挤压法制备多壁碳纳米管增强铝基(MWCNTs/Al)复合材料, 通过高分辨透射电镜观察 MWCNTs/Al 复合材料的界面结构, 并对界面反应进行研究。结果表明: 在 MWCNTs/Al 复合材料中 Al-C 之间发生界面反应, 两者之间的反应产物为 Al_4C_3 , 其晶面间距为 0.827nm, 为(003)晶面; Al 基体的(111)晶面与 MWCNTs 的(002)晶面及 Al_4C_3 的(003)晶面的界面结合良好, 界面存在 MWCNTs(002)// Al_4C_3 (003)的晶体学位相关系。

关键词: MWCNTs/Al 复合材料; 旋转摩擦挤压; 界面; Al_4C_3

中图分类号: TB331

文献标志码: A

Interface microstructures of MWCNTs/Al composites prepared by rotational friction extrusion

LIN Mao-gu¹, XU Wei-ping¹, KE Li-ming^{1,2}, LIU Qiang²

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

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced Al matrix composites were prepared by rotational friction extrusion (RFE). The interface microstructures of MWCNTs/Al composites were observed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The interface reaction was analyzed. The results show that the interface reaction occurs between the Al-C in MWCNTs/Al composites. The reaction product is Al_4C_3 , with spaced interplanar of 0.827nm, which as (003) crystal plane of Al_4C_3 . The interface combination among Al(111) planes, MWCNTs(002) planes and Al_4C_3 (003) planes is well. There is crystallographic orientation relationship of MWCNTs(002) parallel to Al_4C_3 (003) at the interface.

Key words: MWCNTs/Al composite; rotational friction extrusion; interface; Al_4C_3

碳纳米管增强铝基复合材料(Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al matrix, MWCNTs/Al)具有耐磨损、导电导热性好、密度低、制造工艺灵活多样及成本相对较低等特点, 已成为金属基复合材料中最常用的、最重要的材料之一, 在航空、航天和交通运输工具等方面有着重要的应用前景^[1]。

近年来用搅拌摩擦加工法(Friction stir processing, FSP)制备 MWCNTs/Al 复合材料成为国内外研究的热

点, 但 FSP 存在如下缺点: 复合材料只在搅拌摩擦区生成, 其余均为母材, 复合材料的宽度受到搅拌头轴肩的大小限制, 需经过多次的 FSP 才能得到组织均匀的复合材料, 工序繁琐^[2]。旋转摩擦挤压法(Rotational friction extrusion, RFE)是由南昌航空大学柯黎明教授团队独创的一种新型的制备复合材料的方法^[3], 是在搅拌摩擦焊技术(Friction stir welding, FSW)基础上演变而来的一种固态加工技术, 主要通过摩擦挤压

产生的热和塑性变形来细化晶粒^[1-12], 均匀化微观组织^[13], 从而大幅提高合金的力学性能^[14]。其制备过程的示意图如图 1 所示。其工作原理如下: 将原材料 1 送入挤压型腔 4, 在压力 p_1 的作用下原材料 1 与高速旋转的搅拌针 6 接触后, 将产生摩擦热, 使接触处的金属温度升高而塑性化, 塑性化的金属在搅拌针 6 和挤压力 p_1 的共同作用下, 晶粒破碎、混合, 并经过高速塑性挤压变形, 依靠搅拌针 6 对塑化金属的下压力迫使塑化金属向下挤压, 在后撤顶杆压力 p_2 的作用下形成棒状产物从下型腔中退出。与 FSP 相比, RFE 除了具备 FSP 的加工优点外, 还可使所制备的复合材料整个基体与 MWCNTs 复合, 不再像 FSP 局部的复合, 且仅一次加工即可成形良好, 可以提高生产效率, 降低成本。

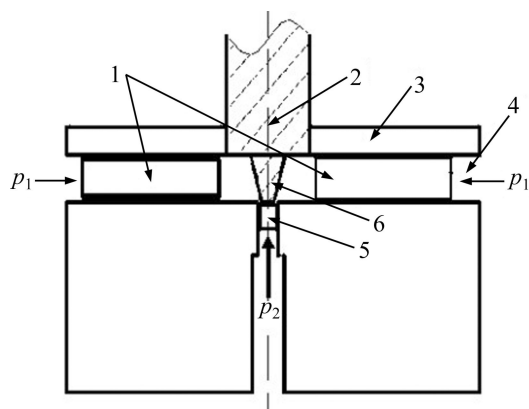


图 1 RFE 制备方法原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram showing principle of RFE: 1—Basic material; 2—Stir tool; 3—Pressplate; 4—Squeeze cavity; 5—Jacking block; 6—Pin

由于 MWCNTs 自身表面能极高而容易发生团聚, 且与铝基体润湿性差而导致界面结合不理想, 而复合材料的界面是影响复合材料综合性能的重要因素之一, 所以, 应加强对 MWCNTs/Al 复合材料的界面研究, 充分挖掘其潜力以获得性能优良的 MWCNTs/Al 复合材料^[15-17]。为此, 本文作者采用旋转摩擦挤压法制备 MWCNTs/Al 复合材料, 利用高分辨透射电镜技术对 MWCNTs/Al 复合材料的界面结构进行了观察, 并对界面反应进行了分析研究。

1 实验

试验材料为工业纯铝 1060 板材, 试样尺寸为 100 mm×15 mm×5 mm, 表 1 为其化学成分。增强相为

深圳市纳米港有限公司制备的 MWCNTs, 直径为 10~50 nm, 长度为 5~15 μm, 纯度>98%, 其 TEM 形貌如图 2 所示。

表 1 纯铝 1060 化学成分

Table 1 Chemical composition of pure aluminum 1060 (mass fraction, %)

Mg	Ti	Zn	Mn	Fe	Cu	Si	Others	Al
0.03	0.03	0.05	0.03	0.35	0.05	0.25	0.03	Bal.

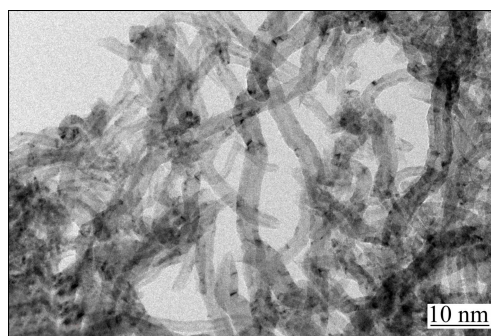


图 2 MWCNTs 的 TEM 形貌

Fig. 2 TEM morphology of MWCNTs

在 1060 板材的表面打盲孔, 添加 MWCNTs, 并压实。将 6 块已添加 MWCNTs 的 Al 板分为两组, 每组 3 块重叠在一起, 并分别放入自制的旋转摩擦挤压设备左右型腔中进行加工。本试验中搅拌头的旋转速度为 750 r/min, 倾斜角为 0°。

金相组织观察在 4XB-TV 型倒置光学显微镜上进行。用线切割方法沿着棒状复合材料纵截面方向截取 TEM 试样, 截取的试样尺寸为 16 mm×10 mm×0.5 mm, 然后将截取好的薄片用酒精除去表面的油污物, 利用粗砂纸将其粗磨至厚度约为 100 μm, 然后再用 2000 号细砂纸磨至厚度小于 50 μm, 利用冲孔机冲成直径大小为 3 mm 的小圆片。用 GL-6960 型离子减薄仪对试样进行减薄, 当试样出现微孔时, 即制备成 TEM 试样, 并将其放入干燥皿中保存, 防止试样被氧化。用 JEM 2100F 型透射电镜观察 MWCNTs/Al 复合材料的界面微观结构以及界面反应产物的形貌。

2 结果与分析

图 3 所示为 RFE 制备的棒状复合材料的宏观形貌。由图 3 可见, 采用 RFE 可制备出表面成形较好、无明显宏观缺陷的 MWCNTs/Al 棒状复合材料。

图 4 所示为复合材料横截面的金相显微组织照



图 3 棒状复合材料宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphology of composites rod

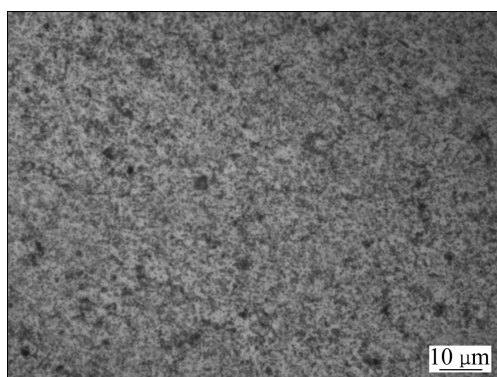


图 4 复合材料横截面的金相照片

Fig. 4 Cross-sectional metallograph of composites

片。可见，复合材料的组织较均匀、晶粒细小，且未观察到明显的缺陷，为经过搅拌头的剪切和挤压作用下而发生动态再结晶后的细小的晶粒，但在局部区域有较小的黑色物相出现，为 MWCNTs 在此处团聚。

从铝碳相图可以看出， Al_4C_3 相从室温至 2200 °C 的范围内均可稳定存在于 Al-C 体系中，并且与 C 在 Al 基体中的含量无关，均会有 Al_4C_3 相的存在。因此，在本研究中利用 RFE 制备 MWCNTs/Al 复合材料的过程所涉及的温度范围内，均可能存在稳定的 Al_4C_3 相。事实上根据 XRD 的结果也证实发生了上述反应，但

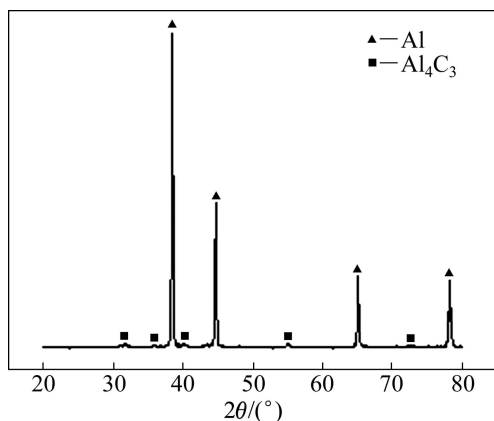
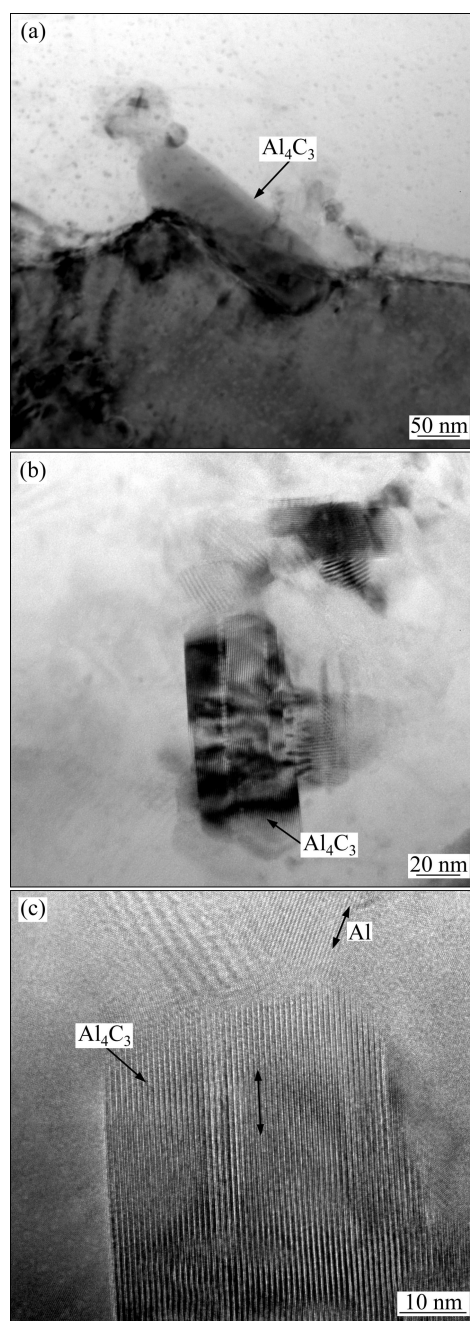


图 5 MWCNTs/Al 复合材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of MWCNTs/Al composites

反应速率很慢，并没有生成大量的 Al_4C_3 相，说明 MWCNTs 与 Al 之间只发生了微弱的界面反应。

图 6 所示为 Al_4C_3 相的 TEM 像。图 6(a) 为位于晶界处的 Al_4C_3 ，由此可知，MWCNTs 与 Al 基体经过旋转摩擦挤压后，MWCNTs 穿插在晶界处与 Al 基体发生了界面反应生成了 Al_4C_3 相。图 6(c) 所示为图 6(b) 图的局部放大图，箭头方向表示其取向。Al-C 反应多发生在 MWCNTs 表面无定形碳处、缺陷处和开口的端部，即使反应温度低于 Al 熔点(660 °C)，也会有少

图 6 Al_4C_3 相的 TEM 像Fig. 6 TEM images of Al_4C_3 phase: (a),(b) Morphologies of Al_4C_3 phase; (c) Partial enlarged morphology of Fig. 6(b)

量 Al_4C_3 在这些位置生成。

图 7 所示为 MWCNTs-Al 界面的高分辨透射电镜 (HRTEM) 像。图 7(a) 中 A 区为 Al 基体的高分辨像, B 区为 MWCNTs 的高分辨像, C 区为 Al_4C_3 相的高分辨像, 取向清晰可见。采用 Digital Micrograph 软件测得 Al 基体的晶面间距为 0.241 nm, 这与 Al 的 (111) 晶面间距相近, 测得 MWCNTs 的晶面间距为 0.343 nm, 这与石墨的 (002) 晶面间距相近, 测得 Al_4C_3 的晶面间距为 0.827 nm, 与 Al_4C_3 的 (003) 晶面间距相近。依据界面错配度(δ)公式:

$$\delta = \frac{d_2 - d_1}{d_2} \quad (1)$$

式中: d_1 、 d_2 为晶面间距, 且 $d_2 > d_1$, 经计算知 Al 基体和 MWCNTs 间界面的错配度为 0.297 (> 0.25 , 错配度大于 0.25 时, 为非共格界面), 错配度较大, 故结合界面为非共格界面。从图 6(a) 中可以看出, 界面处 Al 原子和 MWCNTs 结合存在错排, 0 点阵理论认为两者界面上出现的晶格错配应该通过“错配位错”来进

行协调, 并且错配位错发生滑移后可以释放界面处的部分残余应力, 从而迫使界面达到一定的稳定状态。而 Al 基体与 Al_4C_3 间界面的错配度为 0.709 (> 0.25), 故结合界面应为非共格界面; 同理可知, MWCNTs 与 Al_4C_3 间界面的错配度为 0.585 (> 0.25), 故其结合界面也为非共格界面。说明 Al 基体、MWCNTs 和 Al_4C_3 的晶化程度均良好。

MWCNTs 和铝基体间适量的 Al_4C_3 相的形成在一定程度上有利于改善 MWCNTs-Al 间的界面浸润性, 从而有利于复合材料的荷载传递, 可以提高界面结合强度, 从而提高复合材料的性能。为了确定三者之间是否存在位相关系, 分别对图 7(a) 中的 A 区、B 区和 C 区进行傅立叶变换, 其结果如图 7(b)~(d) 所示。

从图 7(b)~(d) 中的傅立叶变换图像的结构关系可以看出, MWCNTs 的 (002) 晶面与 Al_4C_3 的 (003) 晶面平行, Al 的 (111) 晶面与其它两个位向部分平行。因此, 从图 6 可以发现, MWCNTs 和 Al_4C_3 相存在如下的位向关系: $\text{MWCNTs}(002) // \text{Al}_4\text{C}_3(003)$ 。

图 8 所示为图 7(a) 局部的傅立叶逆变换照片, 由图 8 可清晰地观察到 Al 基体、MWCNTs 及 Al_4C_3 之间各界面处原子并没有直接结合, 而是大约由几个原子层厚的原子排列混合而成, 其错配度均较大, 三者之间的界面均为非共格界面, 如图 8 白色方框所示。

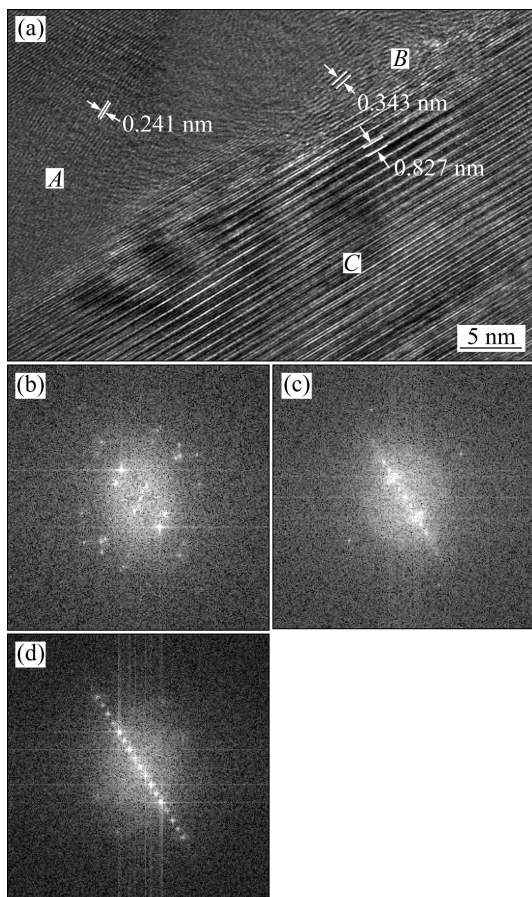


图 7 MWCNTs-Al 界面的 HRTEM 像

Fig. 7 HRTEM images of MWCNTs-Al interface: (a) MWCNTs-Al interface; (b) Al matrix; (c) MWCNTs; (d) Al_4C_3 phase

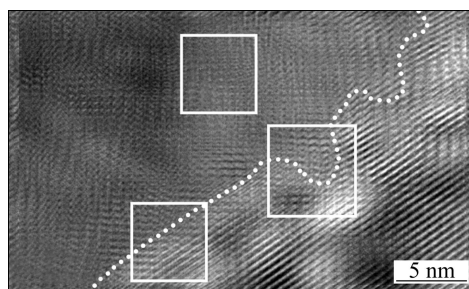


图 8 MWCNTs-Al 界面高分辨透射电镜形貌的傅立叶逆变换

Fig. 8 HRTEM morphology of MWCNTs-Al interface of inverse Fourier transform

3 结论

1) 旋转摩擦挤压制备的 MWCNTs/Al 复合材料界面发生了界面反应, 界面反应产物为 Al_4C_3 , 其晶面间距为 0.827 nm, 为 (003) 晶面。

2) Al 基体的 (111) 晶面与 MWCNTs 的 (002) 晶面及 Al_4C_3 的 (003) 晶面的界面结合良好, 其结合界面均为非共格界面, 界面存在 $\text{MWCNTs}(002) // \text{Al}_4\text{C}_3(003)$ 的

晶体学位相关关系。

REFERENCES

- [1] 赵 霞, 柯黎明, 徐卫平, 刘鸽平. 搅拌摩擦加工法制备碳纳米管增强铝基复合材料[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 185-190.
ZHAO Xia, KE Li-ming, XU Wei-ping, LIU Ge-ping. Friction stir processing preparation of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 185-190.
- [2] 林毛古. 旋转摩擦挤压法制备 CNTs/Al 复合材料工艺和性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
LIN Mao-gu. Study on process and properties of CNTs/Al composites by rotational friction extrusion[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2014.
- [3] 柯黎明, 刘鸽平, 黄永德, 邢 丽, 陈玉华. 旋转挤压复合材料的装置. 中国: CN101637786A[P]. 2011-05-18.
KE Li-ming, LIU Ge-ping, HUANG Yong-de, XING Li, CHENG Yu-hua. Device for rotating and extruding composite material. China: CN101637786A[P]. 2011-05-18.
- [4] 刘峰超, 马宗义. 搅拌摩擦加工对铸态 7075 铝合金显微组织的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(3): 319-324.
LIU Feng-chao, MA Zong-yi. Effect of friction stir processing on the microstructure of as-cast 7075 aluminum alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(3): 319-324.
- [5] MA Z Y, SHARMA S R, MISHRA R S, MAHONEY M W. Microstructural modification of cast aluminum alloys via friction stir processing[J]. Materials Science Forum, 2003, 426: 2891-2896.
- [6] MISHRA R S, MA Z Y, CHARIT I. Friction stir processing: A novel technique for fabrication of surface composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 341(1/2): 307-310.
- [7] 涂文斌, 柯黎明, 徐卫平. 搅拌摩擦加工制备 MWCNTs/Al 复合材料显微结构及硬度[J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 142-147.
TU Wen-bin, KE Li-ming, XU Wei-ping. Microstructure and hardness of MWCNTs/Al composite by friction stir processing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 142-147.
- [8] KWON Y, SAITO N, SHIGEMATSU I. Friction stir process as a new manufacturing technique of ultrafine grained aluminum alloy[J]. Journal of Materials Science Letter, 2002, 21(19): 1473-1476.
- [9] BENAVIDES S, LI Y, MURR L E, BROWN D, MCCLURE J C. Low-temperature friction-stir welding of 2024 aluminum[J]. Scripta Materialia, 1999, 41: 809-815.
- [10] 席丽欢, 徐卫平, 柯黎明, 李蒙江, 李 科. 搅拌摩擦加工制备的 MWCNTs/Mg 复合材料的阻尼性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(8): 2163-2168.
XI Li-huan, XU Wei-ping, KE Li-ming, LI Meng-jiang, LI Ke. Damping capacity of MWCNTs/ Mg composites prepared by friction stir processing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(8): 2163-2168.
- [11] XU Wei-ping, XING Li, KE Li-ming. On the influence of carbon nanotubes on the wear performance and hardness of aluminum matrix composites[J]. Materials Science and Engineering Technology, 2011, 42(5): 375-378.
- [12] 黄科辉, 柯黎明, 邢 丽, 陈玉华, 黄春平. 旋转摩擦挤压合金化法制备 Al_3Ti 金属间化合物[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1812-1816.
HUANG Ke-hui, KE Li-ming, XING Li, CHEN Yu-hua, HUANG Chun-ping. Al_3Ti intermetallic compounds fabricated by rotational extrusion alloying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10): 1812-1816.
- [13] MONOROE R W, BATES C E, PEARS C D. Metal flammability and sensitivity of materials in oxygen-enriched atmospheres[C]//Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1983: 126-149.
- [14] 黄进峰, 赵光普, 焦兰英, 冯 涤. 火箭发动机用合金 GH202 和 GH586 燃烧事故分析[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(3): 68-69.
HUANG Jin-feng, ZHAO Pu-guang, JIAO Lan-ying, FENG Di. Combustion failure analysis of GH202 and GH586 superalloys for rocket engine[J]. Journal of Iron and Steel research, 2005, 17(3): 68-69.
- [15] 黄玉东, 魏月贞. 复合材料界面研究现状(上)[J]. 纤维复合材料, 1993, 10(3): 1-9.
HUANG Yu-dong, WEI Yue-zhen. Interfacial research status on composite[J]. Fiber Composites, 1993, 10(3): 1-9.
- [16] 汤金金, 李才巨, 朱心昆. 碳纳米管增强铝基复合材料的界面研究进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(6): 149-152.
TANT Jin-jin, LI Cai-ju, ZHU Xin-kun. Progress of the current interface research on carbon nanotubes reinforced aluminum-matrix composites[J]. Materials Review A, 2012, 26(6): 149-152.
- [17] 杨树青, 刘慧敏, 卢海军, 侯小虎. 原位 TiC/7075Al 基复合材料的界面结构特征[J]. 材料热处理学报, 2012, 33: 29-32.
YANG Shu-qing, LIU Hui-min, LU Hai-jun, HOU Xiao-hu. Interface structural characteristics of in-situ TiC/7075 Al composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33: 29-32.

(编辑 龙怀中)