



PTFE 含量对 FSP 制备 Ni/Al 复合材料组织和性能的影响

王承剑, 黄春平, 夏 春, 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, 南昌 330063)

摘 要: 采用搅拌摩擦加工(FSP)方法对添加不同聚四氟乙烯(PTFE)含量混合粉末(PTFE+Ni)制备 Ni/Al 复合材料。采用 SEM、EDS、XRD 及 EPMA 对复合区微观组织进行分析, 采用室温拉伸试验对 Ni/Al 复合材料力学性能进行测试。结果表明: 在一定范围内, 随着 PTFE 含量的增加, Ni/Al 复合材料的均匀性逐渐提高, 且增强相生成量逐渐增加; 当 PTFE 含量达到 7% 时, 其拉伸强度达到 233 MPa, 较添加纯镍制备 Ni/Al 复合材料拉伸强度(163 MPa)提升了 42.9%; 当 PTFE 含量超过 7% 时, 部分 PTFE 裂解放出大量的热量, 使得 Al 与 PTFE 发生反应生成 AlF_3 和不同的铝化物, 导致局部 Al-Ni 反应过程中 Al 含量不足, 部分 Ni 未发生反应, 减少了 Al_3Ni 金属间化合物生成物的数量, 使得拉伸强度下降。

关键词: 搅拌摩擦加工; PTFE; 复合材料; 原位反应

文章编号: 1004-0609(2017)-09-1810-06

中图分类号: TB331

文献标志码: A

颗粒增强铝基复合材料具有密度小、比强度高、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]。搅拌摩擦加工(FSP)技术由于能解决机械合金化产物受污染和传统复合材料制备工艺中增强体润湿性差等问题, 是颗粒增强铝基复合材料的理想制备技术^[2-4]。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相两大类。相比直接加入硬质颗粒相而言, 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, 而且能够与基体金属件形成很强的结合界面从而有效的阻碍位错运动^[5-8]。

采用搅拌摩擦加工制备原位铝基复合材料时, 原位生成物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结合, 结合强度高^[9]。但是, 原位反应生成增强颗粒工艺存在容易产生颗粒团聚以及原位生成较少的缺陷^[10-13]。WANG 等^[14]用粒径 10 μm 的 SiC 颗粒制备 5A06 轧制铝合金表面复合材料层时, 发现搅拌针在板材中的旋转和行进剪切力可使颗粒在基体中流动、分散, 但由于基体和颗粒之间的物性差异, 颗粒很难像软化的基体那样流动, 导致增强相在

某些区域的团聚。强金丽等^[15]研究了粉末粒度对搅拌摩擦加工制备 Al-Ni 金属间化合物增强铝基复合材料的影响, 发现随着粉末尺寸增大, 破碎效果增强, 团聚效应减弱, 复合材料中的 Ni 团聚体依次呈近圆形结构、类椭圆结构和独特叠层状组织。张琪^[16]采用 Al 粉末和 Ti 粉末混合热压后再进行搅拌摩擦加工获得 Al-Ti 系复合材料, 结果表明随着 Ti 含量的增加复合材料的拉伸性能不断增加, Al_3Ti 金属间化合物量逐渐增加; 但是, Ti 粉与 Al 粉没能完全反应, Al-Ti 试样中未反应的 Ti 颗粒体积分数约为 4.6%。在前期的相关研究^[17]表明, 在搅拌摩擦加工过程中聚四氟乙烯(PTFE)对 Ni 粉具有一定的润滑的作用, 会阻隔 Ni 粉的团聚, 可以提高 Ni/Al 复合材料的均匀性, 最终提高 Ni/Al 复合材料的性能; 但 PTFE 添加量对搅拌摩擦加工制备复合材料的影响如何, 未进行系统的研究。

本文作者通过在原材料 Ni 粉中加入不同含量 PTFE 有机物进行搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料, 通过 SEM、XRD、EPMA、能谱分析等方法对比研究添加不同含量聚四氟乙烯对搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料组织和性能影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51465044, 51364037); 江西省研究生创新专项资金项目(YC2015S317)

收稿日期: 2016-07-15; 修订日期: 2016-11-28

通信作者: 黄春平, 副教授, 硕士; 电话: 0791-83863023; E-mail: hcp98106@163.com

1 实验

采用 1060 铝合金作为基体金属板材, 其尺寸为 $300\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。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 , 深度和间隙为 4 mm), 在盲孔内装填纯球形镍粉(粉末粒度 $2.3\text{ }\mu\text{m}$)以及不同 PTFE 含量(3%、5%、7%、9%, 质量分数)的混合粉末。将盲孔内的粉末压实, 然后沿盲孔中心线对粉末填充区进行搅拌摩擦加工。所采用搅拌头的轴肩直径为 16 mm , 搅拌针为圆台形, 其直径分别为 8 mm 、 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 , 焊接速度为 30 mm/min , 搅拌头倾角 2° , 加工道次 5 次。

搅拌摩擦加工完成后, 沿 Al 合金板厚方向截取试样。利用扫描电镜及电子探针对复合区微观结构及元素分布进行分析, 通过射线衍射仪分析复合区的相组成, 并对复合区的拉伸性能进行测试, 拉伸试样尺寸如图 1 所示, 拉伸速率为 1 mm/min , 最大载荷设置为 10 kN 。

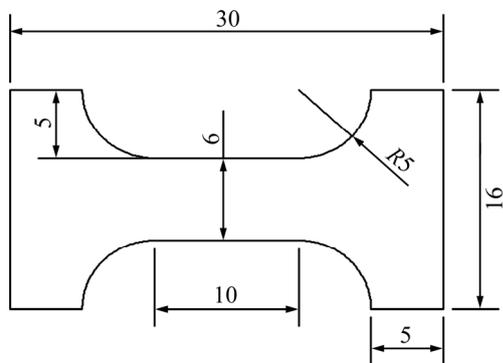


图 1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Size of tensile specimen (Unit: mm)

2 结果及分析

图 2 所示分别为添加纯 Ni 粉、Ni+3%PTFE、Ni+5%PTFE、Ni+7%PTFE、Ni+9%PTFE 进行搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料的复合区域宏观图片。从图 2(a)中可以看出, 添加纯 Ni 粉搅拌摩擦加工制备复合材料后出现了团聚现象, 形成大尺寸团聚物, 团聚物的最大尺寸达到 2 mm , 且团聚体杂乱无章的分布在复合区域。从图 2(b)~(d)可知, 添加 PTFE 后, Ni/Al 复合材料的复合区域的块状团聚物消失, 且随着 PTFE

含量的增加, 复合区域的组织均匀性逐渐提高。然而, 当 PTFE 的含量超过 9% 时, 复合材料的复合区域均匀性下降, 但并未出现块状团聚物, 如图 2(e)所示。

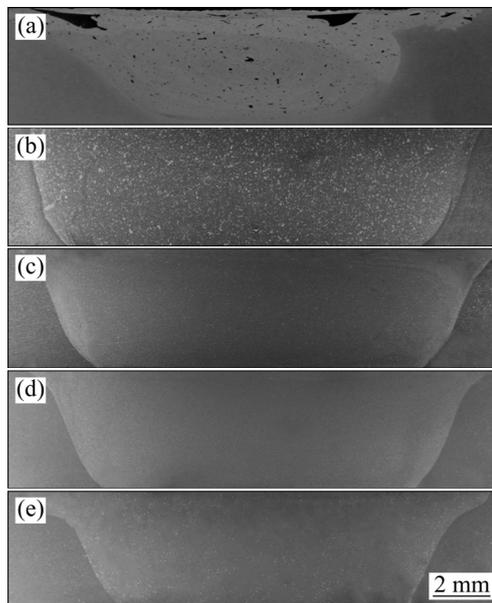


图 2 复合材料横截面宏观形貌

Fig. 2 Cross section macro-morphologies of composites: (a) Pure Ni; (b) Ni+3% PTFE; (c) Ni+5% PTFE; (d) Ni+7% PTFE; (e) Ni+9% PTFE

图 3 所示为添加不同含量 PTFE 经过 5 道次搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料复合区域的显微组织。如图 3(a)所示, 当 PTFE 含量为 3% 时, 复合区域出现杂乱无章的小尺寸团聚物, 团聚物的最大尺寸达到 $97\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 PTFE 含量增加至 7% 时, Ni/Al 复合材料复合区的团聚物大大减少, 且团聚物的最大尺寸减小到 $17.8\text{ }\mu\text{m}$, 其复合区组织均匀性得到了极大的改善, 如图 3(c)所示。从图 3(a)~(c)可以看出, 随着添加 PTFE 含量增加, Ni/Al 复合材料复合区中块状团聚物的数量、尺寸逐渐减小, 复合区组织的均匀性逐渐增加。分析认为: PTFE 为聚合物, 其熔点为 $327\text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。在搅拌摩擦加工过程中, 搅拌区的温度高于 PTFE 的熔点和沸点, 因此, 分布在复合区中的 PTFE 会因为搅拌摩擦加工过程中温度过高而熔化, 当温度进一步升高时将转变为气体; PTFE 未裂解成气体前, 其润滑作用有益于 Ni 粉的分散, 增大 Ni 与 Al 的接触面从而增大 Ni 与 Al 的反应界面, 使得反应程度增大, Al_3Ni 金属间化合物的生成数量增多; 同时, 搅拌作用使得 Al_3Ni 金属间化合物均匀分布在复合区域, 大部分 PTFE 裂解成气体逸出, 并不会降低复合区的性能。然而, 当 PTFE 含量超过 7% 时, 部分

PTFE 裂解放出的大量热能使使得 Al 与 PTFE 反应生成 AlF_3 和不同的铝化物, 导致局部 Al-Ni 反应过程中 Al 含量不足, 部分 Ni 未发生反应, 从而形成团聚, 如图

3(d)所示。

图 4 所示为添加 7%PTFE 搅拌摩擦加工制备复合材料的 EPMA 图, EPMA 图中所测试的元素含量采用

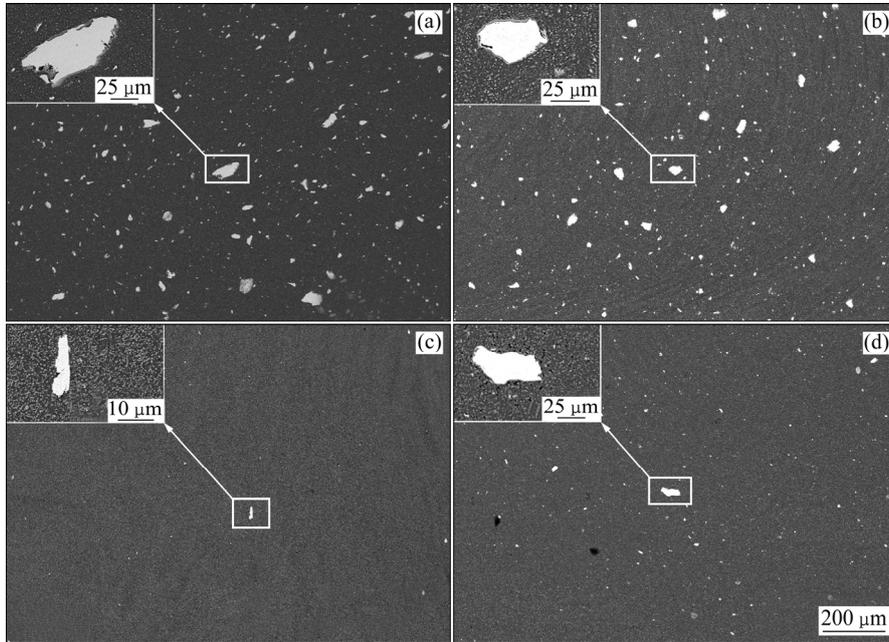


图 3 Ni/Al 复合材料复合区显微组织

Fig. 3 Microstructures of composite zone of Ni/Al composite: (a) Ni+3% PTFE; (b) Ni+5% PTFE; (c) Ni+7% PTFE; (d) Ni+9% PTFE

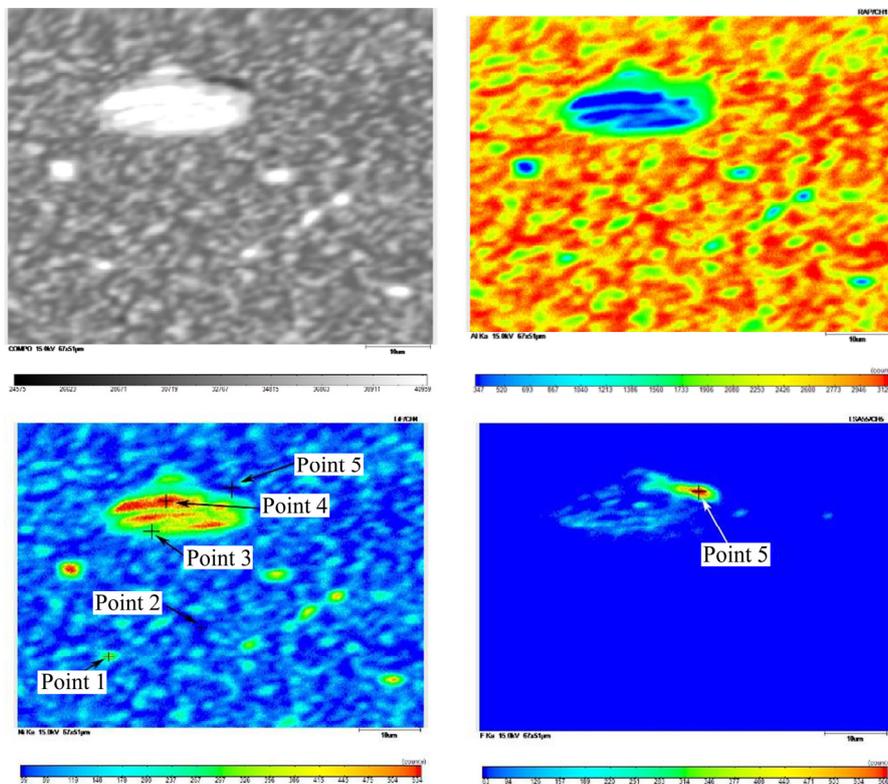


图 4 Ni/Al 复合材料横截面 EPMA 图

Fig. 4 EPMA images of cross section of Ni/Al composite: (a) Secondary electron image; (b) Element distribution of Al; (c) Element distribution of Ni; (d) Element distribution of F

不同颜色进行标定, 深蓝色最少, 深红色最多。如图 2(b)所示, Al 元素在基体组织中呈现红色, 在 Ni 粉团聚物中心呈现深蓝色; 如图 2(c)所示, Ni 元素在团聚物处呈现深红色, 在基体中呈现深蓝色。弥散分布在复合区的细小颗粒增强体在 Al 元素分布图和 Ni 元素分布图中都呈现青绿色。针对 EPMA 图中不同颜色位置进行元素成分分析, 其结果如表 1 所列。从表 1 中的数据可知, 团聚物的主要元素为 Ni, 分布在基体中的青绿色细小颗粒(见点 1)的元素成分为 Al、Ni, 且 $x(\text{Al}):x(\text{Ni})$ 约为 3:1, 结合文献可以确定该颗粒为 Al_3Ni 增强体。此外, 由图 2(d)可知, 在复合区的基体位置并未发现 F 元素的分布, 只有极少数的 F 元素存在于 Ni 粉团聚物中, 正好验证了上文 PTFE 裂解的气体在搅拌摩擦过程中逸出。

图 5 所示为不同含量 PTFE 搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料的 XRD 谱。从图 5 中可以发现, 在 FSP 复合区发现了 Al_3Ni 相, 这证明 Al-Ni 确实发生了原位反应, 且前述青绿色颗粒为 Al_3Ni 相增强颗粒的推测是正确的。随着 PTFE 含量逐渐增加至 7%, 复合区的 Al_3Ni 相衍射峰强度逐渐升高, 当 PTFE 含量超过 7%

表 1 图 4 中各点位置的化学成分

Table 1 Chemical components of points in Fig 4 by EPMA

Point	x/%				Al/Ni	C/F
	Al	Ni	C	F		
1	68.6	23.7	7.6	0	2.9	-
2	96.8	3.1	0	0	-	-
3	71.9	28	0	0	2.6	-
4	3.1	72.2	24.5	0	-	-
5	36.4	1.7	23.5	38.2	-	0.62

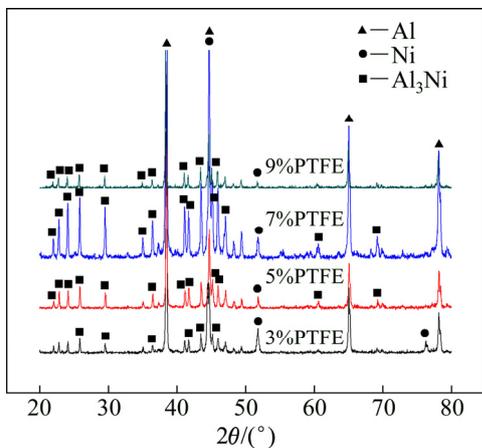


图 5 不同含量 PTFE 制备 Ni/Al 复合材料 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of Ni/Al composites with different contents of PTFE

时, Al_3Ni 相衍射峰强度有所下降。这是由于此时局部 Al-Ni 反应过程中 Al 含量不足, 致使部分 Ni 未发生反应, 导致 Al_3Ni 金属间化合物生成物的数量下降。

图 6 所示为添加不同含量 PTFE 搅拌摩擦加工制备 Ni/Al 复合材料的应力-应变曲线。从图 6 中可知, 与添加纯镍制备的复合材料相比, 添加 PTFE 的复合材料最大拉伸强度明显增加。其中, 未添加 PTFE 的复合材料的最大拉伸强度为 163 MPa, 而添加 3%PTFE 后复合材料的最大拉伸强度为 183 MPa, 而且随着 PTFE 添加量逐渐增加至 7%, 其强度逐渐提高至 233 MPa, 较纯镍复合材料的拉伸强度提升了 42.9%。当 PTFE 含量达到 9%时, 复合材料的拉伸强度虽然有所下降, 但是依然明显高于纯镍复合材料的拉伸强度。与添加纯镍制备的复合材料相比, 添加 PTFE 后复合材料的伸长率都略有下降。其中, 添加纯镍粉制备的复合材料的伸长率为 20.8%; 当 PTFE 添加量为 7%时, 复合材料的拉伸强度得到最大提升, 但是其伸长率为 15.2%, 降低了 26.9%。分析认为: 虽然高体积分数的细小增强颗粒和相对较高密度的位错可以大幅度提高复合材料的拉伸强度, 但也使材料的位错储存能力下降; 在拉伸过程中, 基体内部位错很容易达到饱和状态, 造成材料失稳断裂, 因此降低了材料的伸长率。

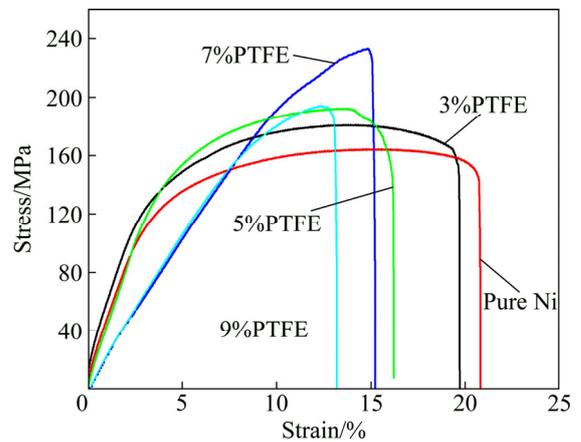


图 6 不同 PTFE 含量制备 Ni/Al 复合材料的应力-应变曲线图

Fig. 6 Tensile stress-strain curves of Ni/Al composites with different contents of PTFE

3 结论

1) 在一定范围内, 随着 PTFE 含量的增加, 复合材料的均匀性逐渐提高, 增强相生成量逐渐增加, 从

而使得复合材料的拉伸强度逐渐提高。添加 7%PTFE 时, 复合材料拉伸强度达到 233 MPa, 较纯镍复合材料拉伸强度(163 MPa)提升了 42.9%。

2) 当 PTFE 含量超过 7%时, 部分 PTFE 裂解放出大量的热量使得 Al 与 PTFE 发生反应生成 AlF_3 和不同的铝化物, 导致局部 Al-Ni 反应过程中 Al 含量不足, 致使部分 Ni 未发生反应, 导致 Al_3Ni 金属间化合物生成物的数量下降, 使得拉伸强度下降。

3) 高体积分数的细小增强颗粒和相对较高密度的位错虽然可以大幅度提高复合材料的强度, 但也使材料的位错储存能力下降, 在拉伸过程中, 基体内部位错很容易达到饱和状态, 造成材料失稳断裂, 因此降低了材料的伸长率。

REFERENCES

- [1] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2000, 29(3/4): 49–113.
- [2] 席利欢, 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.
- [3] ARORA H, SINGH H, DHINDAW B. Composite fabrication using friction stir processing—a review[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 61(9/12): 1043–1055.
- [4] 柴方, 张大童, 李元元. 热处理对搅拌摩擦加工 AZ91 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(12): 2951–2960.
CHAI Fang, ZHANG Da-tong, LI Yuan-yuan. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy prepared by friction stir processing[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(12): 2951–2960.
- [5] KE L M, HUANG C P, XING L, HUANG KE-HUI. Al-Ni intermetallic composites produced in situ by friction stir processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 503: 494–499.
- [6] QIAN J W, LI J L, XIONG J T Z, ZHANG F S, LIN X. In situ synthesizing Al_3Ni for fabrication of intermetallic-reinforced aluminum alloy composites by friction stir processing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 550: 279–285.
- [7] HSU C J, CHANG C Y, KAO P W, HO N J, CHANG C P. Al- Al_3Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(19): 5241–5249.
- [8] 李文龙, 夏春, 邢丽, 柯黎明. 搅拌针形状对搅拌摩擦加工制备 CNTs/铝基复合材料均匀性的影响[J]. *材料工程*, 2014(1): 75–78, 84.
LI Wen-long, XIA Chun, XIN Li, KE Li-ming. Influence of pin shape on homogeneity of CNTs distribution in CNTs/Al composite fabricated by friction stir processing[J]. *Materials Engineering*, 2014(1): 75–78, 84.
- [9] 魏艳妮, 李京龙, 熊江涛, 张赋升, 钱锦文, 李雪飞. 铝合金搅拌摩擦加工原位反应生成物颗粒增强机制[J]. *航空材料学报*, 2010, 30(1): 47–51.
WEI Xian-ni, LI Jin-long, XIONG Jiang-tao, ZHANG Bin-shen, QIAN Jin-wen, LI Xue-fei. Strengthening mechanism of in situ synthesized particles in friction stir processed aluminum alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2010, 30(1): 47–51.
- [10] 吴冰冰, 刘成龙, 童路, 昌霞, 黄伟九. 铝合金表面搅拌摩擦加工处理的研究进展(II)表面复合材料层的制备[J]. *材料导报 A*, 2015, 29(1): 99–105.
WU Bing-bing, LIU Cheng-long, TONG Lu, CHANG Xia, HUANG Wei-jiu. Research progress of surface Modification of Aluminum Alloy by friction stir processing II-The preparation of surface composite layer[J]. *Materials Review A*, 2015, 29(1): 99–105.
- [11] 钱锦文, 李京龙, 熊江涛, 张赋升, 林鑫. 搅拌摩擦加工原位反应制备 Al_3Ti -Al 表面复合层[J]. *焊接学报*, 2010, 31(8): 61–64.
QIAN Jin-wen, LI Jin-long, XIONG Jiang-tao, ZHANG Fu-sheng, LING Xing. In situ synthesized Al_3Ti -Al surface composites by friction stir processing[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2010, 31(8): 61–64.
- [12] 熊江涛, 张赋升, 李京龙, 钱锦文, 黄卫东. 搅拌摩擦加工制备 Al_3Ni -Al 原位反应复合体[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(1): 139–143.
XIONG Jiang-tao, ZHANG Fu-sheng, LI Jin-long, QIAN Jin-wen, HUANG Wei-dong. In situ synthesized Al_3Ni -Al composites by friction stir processing[J]. *Rare Metal materials and Engineering*, 2010, 39(1): 139–143.
- [13] CHOI Don-Hyun, KIM Yong-Hwan, AHN Byung-Wook, KIM Yong-II, JUNG Seung-Boo. Microstructure and mechanical property of A356 based composite by friction stir processing[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(2): 335–340.
- [14] WANG Wei, SHI Qin-yu, LIU Peng, LI Hong-ke, LI Ting. A novel way to produce bulk SiC_p reinforced aluminum metal matrix composites by friction stir processing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(4): 2099–2103.
- [15] 强金丽, 黄春平, 张海军, 余亮, 柯黎明, 黄斌. 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[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(7): 1763–1767.
QIANG Jin-li, HUANG Chun-ping, ZHANG Hai-jun, YU Liang,

- KE Li-ming, HUANG Bing. Influence of powder size on the Al-Ni intermetallic compound reinforced Aluminum matrix composites fabricated by FSP[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(7): 1763–1767.
- [16] 张 琪. 原位铝基复合材料的搅拌摩擦加工制备、微观组织和力学性能[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2013.
- ZHANG Qi. Fabrication, microstructure and mechanical properties of in situ aluminum matrix composites by friction stir processing[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [17] 王承剑, 黄春平, 夏 春, 张海军, 柯黎明, 刘奋成. 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[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(9): 2414–2418.
- WANG Cheng-jian, HUANG Chun-ping, XIA Chun, ZHANG Hai-jun, KE Li-ming, LIU Feng-cheng. Influence of PTFE on uniformity of Ni/Al composites fabrication with friction stir processing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(9): 2414–2418.

Influence of amounts of PTFE on microstructure and properties of Ni/Al composites fabricated by FSP

WANG Cheng-jian, HUANG Chun-ping, XIA Chun, KE Li-ming, LIU Fen-cheng

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

Abstract: Ni/Al composites were fabricated by friction stir processing (FSP) through adding different amounts of (PTFE+Ni) mixed powders to Al substrate. The microstructures of the composite zone were analyzed by SEM and EDS, the phase composition was examined by XRD, the element distributions of the composite zone were analyzed by EPMA, and the mechanical properties of the composites were tested by tensile test at room temperature. The results show that, within a certain range, the uniformity of composites increases with increasing the amount of PTFE and the number of Al₃Ni intermetallic compound will be increased. When PTFE content reaches 7%, the tensile strength of composites reaches 233 MPa, compared with the composites with pure Ni (its tensile strength is 163 MPa), the tensile strength of composites with 7% PTFE increases by 42.9%; when PTFE content exceeds 7%, the reaction degree between Al and Ni increases because the PTFE cracked will produce lots of heat, at the same time, different aluminide and AlF₃ are produced. The agglomerations of Ni are found because the amount of partial Al decreases. As the reaction degree between Al and Ni decreases, the number of Al₃Ni intermetallic compounds decreases, as well as the tensile strength.

Key words: friction stir processing; PTFE; composites; in-situ reaction

Foundation item: Projects(51465044, 51364037) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(YC2015S317) supported by the Graduate Innovation Fund of Jiangxi Province, China

Received date: 2016-07-15; **Accepted date:** 2016-11-28

Corresponding author: HUANG Chun-ping; Tel: +86-791-83863023; E-mail: hcp98106@163.com

(编辑 何学锋)