

高性能铝基复合材料的颗粒分布及界面结合^{*}

樊建中 徐 骏 桑吉梅 左 涛 石力开

(北京有色金属研究总院国家有色金属复合材料工程技术研究中心 北京 100088)

文 摘 采用常规粉末冶金和高能球磨粉末冶金法制备了 B_4C_p/Al 复合材料,研究了 B_4C 颗粒分布与界面结合特点、形成机制以及对材料性能的影响。结果表明,17% (体积分数) $B_4C_p/6061Al$ 复合材料的屈服和抗拉强度分别为 415 MPa 和 470 MPa,比常规粉末冶金复合材料分别提高了 69% 和 70%。微观分析表明,高能球磨粉末冶金复合材料中 B_4C 颗粒均匀分布,颗粒与基体之间存在近百纳米厚度的界面层,界面层由呈带状且有序分布的微细铝晶粒和弥散分布的纳米颗粒组成。高能球磨过程中,铝粉末在钢球表面形成冷焊层, B_4C 不断被挤入而均匀化是实现颗粒均匀分布的主要机制;球磨过程中铝粉末表面氧化层破碎暴露出新鲜铝表面且与镶嵌在铝粉末中的 B_4C 颗粒形成界面结合是获得良好界面结合复合材料的重要条件。

关键词 高能球磨粉末冶金,复合材料,颗粒分布,界面结合,性能

Distribution of Particles and Interfacial Bonding of Advanced Aluminium Matrix Composites

Fan Jianzhong Xu Jun Sang Jimei Zuo Tao Shi Likai

(National Engineering & Technology Research Center for Non-ferrous Metals Composites,
Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals Beijing 100088)

Abstract B_4C particles reinforced aluminium matrix composites were successfully fabricated by traditional powder metallurgy (CPM) and high energy ball milling powder metallurgy (HEBM PM) respectively. The characteristics and forming mechanism of B_4C particle distribution and interfacial bonding and the effect of particle distribution and interfacial bonding on the HEBM PM composites were investigated. Test results indicated that, the yield and ultimate tensile strength of 17vol % $B_4C_p/6061Al$ composites fabricated by the HEBM PM were 415 MPa and 470 MPa, increased by a factor of 69% and 70% respectively compared with that of 17vol % $B_4C_p/6061Al$ composites fabricated by the CPM. Microstructural analysis showed that, spatial distribution of B_4C particles in composites made by the HEBM PM was uniform, and there was an interface zone between B_4C particles and Al matrix, which was composed of superfine Al grains in ordered banding distribution and particle-like substances of nano-metre size. The chief mechanism of particle even distribution is that aluminium particles form a cold weldings zone on steel balls and B_4C was squeezed into cold welding zone constantly during the high energy ball milling process. Forming an interfacial bonding between B_4C particles embedded in matrix and aluminium with fresh surface during the milling is an important requirement for obtaining composites with good interfacial bonding.

Key words High energy ball milling powder metallurgy, Composites, Distribution of particles, Interfacial bonding, Property

收稿日期:2001-08-26

*国家 863 计划资助项目:715-005-0100

樊建中,1969 年出生,博士,主要从事金属基复合材料的研究及应用开发工作

1 前言

增强体与基体之间良好的界面结合是获得高性能复合材料的必要条件之一。颗粒增强铝基复合材料的制备方法主要有两种:铸造法和粉末冶金法。对于铸造法而言,由于陶瓷颗粒与铝熔液之间润湿性较差,因此难以形成良好的界面结合,如果铸造温度较高(700℃),增强体与基体之间极易发生化学反应,从而导致界面结合强度下降^[1];对于常规粉末冶金法而言,界面结合状况通常取决于热压温度和压力,大量试验表明,仅依靠热压工艺参数的优化难以保证形成高结合强度的界面;同时,铝粉末表面的氧化物也不利于界面的结合^[2]。

增强体颗粒的分布均匀性是影响复合材料力学性能的另一重要因素。对于铸造法而言,同样受陶瓷颗粒与铝熔液之间润湿性较差的影响,实现增强体颗粒均匀分布十分困难。文献^[1]表明,只有当增强体颗粒粒度大于10 μm,通过优化搅拌工艺参数,才能实现增强体颗粒的均匀分布。对于常规粉末冶金法而言,混合物的均匀性很大程度上取决于两种粉末粒度的差别,其中增强体粉末平均粒度的选择取决于复合材料强化机制的要求,一般选取平均粒度在几微米范围内的增强体粉末;相反,铝合金粉末受雾化技术和成本的限制,只能选取平均粒度在几十微米甚至上百微米的粉末。大量试验结果表明,二者平均粒度较大的差别决定了粉末混合物的均匀性较差,即增强体颗粒通常发生聚集现象,很难实现在铝基体中的均匀分布^[3]。

本文采用常规粉末冶金和高能球磨粉末冶金技术制备了B₄C_p/Al复合材料,系统研究了增强体颗粒分布、界面结合的特点及形成机制。比较了高能球磨和常规粉末冶金复合材料中增强体颗粒分布与界面结合对材料性能的影响。

2 试验方法

复合材料的增强体颗粒选用了B₄C粉末,体积分数为17%,基体选用6061Al合金。复合材料的制备方法采用高能球磨粉末冶金技术。首先对-30/+60目的原始B₄C颗粒破碎并改善形貌(破碎后粉末平均粒度为0.49 μm),然后把处理后的B₄C粉末与铝粉末机械混合,混合物经高能球磨后形成复合

粉末(高能球磨能量可通过球磨机转速调节,本文采用了中速高能球磨和高速高能球磨,分别记为HEBM-MV和HEBM-HV),随后把复合粉末冷等静压成形,冷压坯料装纯铝包套、焊接、加热抽真空,并在510℃、真空度达 2×10^{-2} Pa时将包套封死。坯料在800 t挤压机上进行挤压,挤压温度为490℃,挤压比为36。复合材料的固溶温度为520℃,时效温度为165℃,时间为12 h。

为了比较,本文采用常规粉末冶金法(包括粉末机械混合、冷等静压、加热抽真空、热挤压及热处理)分别制备了17%B₄C_p/6061Al复合材料和6061Al合金,其中B₄C颗粒的平均粒度值为3.5 μm。

复合材料的拉伸试样按照GB6397-86给出的5 mm试样标准尺寸加工,拉伸试验在MTS810试验机上进行。采用金相显微镜、JEOL-2000分析型透射电镜以及JSM-840扫描电镜分析材料的微观组织结构。

3 试验结果与讨论

3.1 复合材料的力学性能

表1和表2分别示出了采用不同工艺制备的挤压态和T6态B₄C_p/6061Al和6061Al的力学性能,从表1中可以看出,挤压态复合材料的弹性模量、强度均高于6061Al,其中常规粉末冶金复合材料性能略高于6061Al,而高能球磨复合材料性能不仅远高于6061Al,而且远大于常规粉末冶金复合材料,并且HEBM-HV复合材料的性能最高。

从表2中比较T6态材料性能发现,常规粉末冶金复合材料除了弹性模量大于6061Al外,屈服强度和抗拉强度均低于6061Al;高能球磨复合材料弹性模量远高于6061Al和常规粉末冶金复合材料,但HEBM-MV复合材料强度与6061Al基本接近,只有HEBM-HV复合材料强度远大于6061Al、常规粉末冶金以及HEBM-MV复合材料,比常规粉末冶金复合材料分别提高了69%和70%,比HEBM-MV复合材料屈服强度和抗拉强度分别提高了38%和30%。

从以上分析可知,采用不同粉末冶金工艺制备的由相同基体、相同体积分数增强体组成的复合材料的力学性能存在较大差别,其中HEBM-HV粉末

冶金复合材料力学性能最高。

表 1 挤压态 $B_4C_p/6061Al$ 复合材料及 6061Al 的力学性能

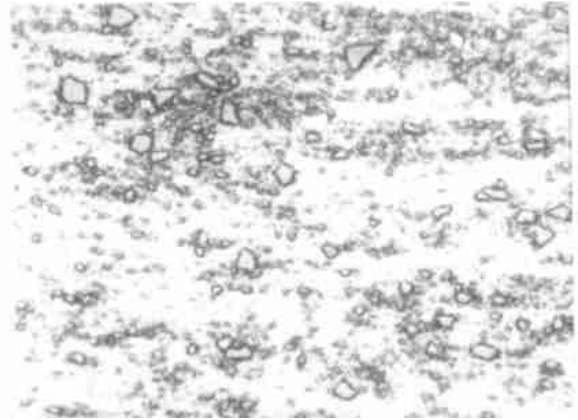
Tab. 1 Mechanical properties of as-extruded $B_4C_p/6061Al$ composites and 6061Al

材料类型	制备工艺	$E/$ GPa	$\sigma_{0.2}/$ MPa	$\sigma_b/$ MPa
6061Al	常规粉末冶金	73	86	160
	常规粉末冶金	82	125	180
$B_4C_p/6061Al$	HEBM-MV	-	-	325
	HEBM-HV	105	390	425

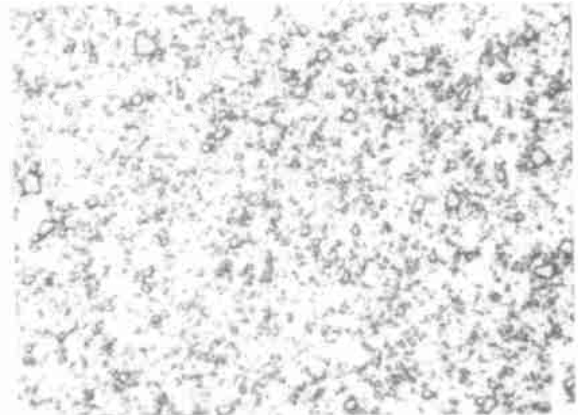
表 2 T6 态 $B_4C_p/6061Al$ 复合材料及 6061Al 的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of $B_4C_p/6061Al$ composites and 6061Al in T6 condition

材料类型	制备工艺	$E/$ GPa	$\sigma_{0.2}/$ MPa	$\sigma_b/$ MPa
6061Al	常规粉末冶金	74	310	350
	常规粉末冶金	86	245	275
$B_4C_p/6061Al$	HEBM-MV	105	300	360
	HEBM-HV	108	415	470



(b) HEBM-MV



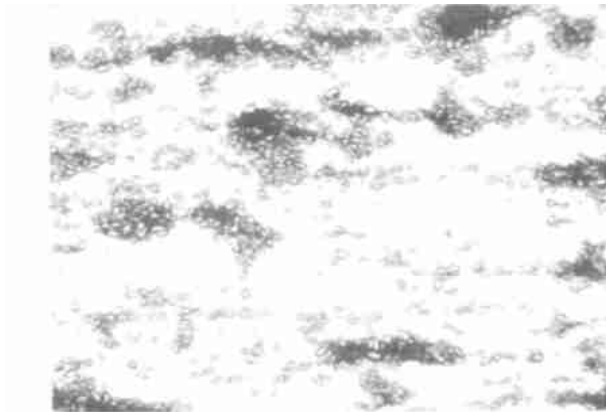
(c) HEBM-HV

图 1 $B_4C_p/6061Al$ 复合材料的金相照片 200 ×

Fig. 1 Metallographs of $B_4C_p/6061Al$ composites

3.2 挤压态复合材料 B_4C 颗粒的分布均匀性

图 1 给出了常规粉末冶金、HEBM - MV 和 HEBM - HV $B_4C_p/6061Al$ 复合材料的金相照片。



(a) 常规粉末冶金

从图 1 中可以明显看出:HEBM - HV 复合材料中 B_4C 颗粒均匀分布;HEBM - MV 复合材料次之;常规粉末冶金复合材料最差,存在严重的 B_4C 颗粒聚集现象。这一结果与表 1 和表 2 示出的三种复合材料性能相一致。由此可见,颗粒分布均匀性是决定复合材料性能的重要因素,颗粒分布越均匀,材料性能越高,或者说获得高性能复合材料的必要条件之一是实现增强体颗粒的均匀分布。

实现颗粒均匀分布是复合材料制备过程中混粉工艺的主要目的,采用常规机械混合 B_4C 和 Al 粉末时,由于低能量混合机制决定了两种粉末只能以分离形式在所占据位置上的均匀混合,而并不能实现 B_4C 颗粒进入铝基体粉末中,因此混合物的均匀性主要取决于两种粉末平均粒度的差别^[4]。大量试验表明,大粒度的铝粉末和小粒度的 B_4C 颗粒的尺寸

差别决定了铝粉末之间的间隙中偏聚了大量 B_4C 颗粒,因此复合材料中存在大量的 B_4C 颗粒偏聚现象,见图 1(a)。

采用高能球磨法混合 B_4C 与 Al 粉末时,由于高能量混合决定了 B_4C 颗粒可粘附在 Al 粉末表面或进入粉末内部。究其原因,高能球磨是使铝合金粉末在钢球的碾压、冲压下发生形变,在球表面产生了冷焊层,脆性的 B_4C 颗粒破碎的同时被挤入冷焊层。图 2 示出了高能球磨球表面冷焊层的金相照片。

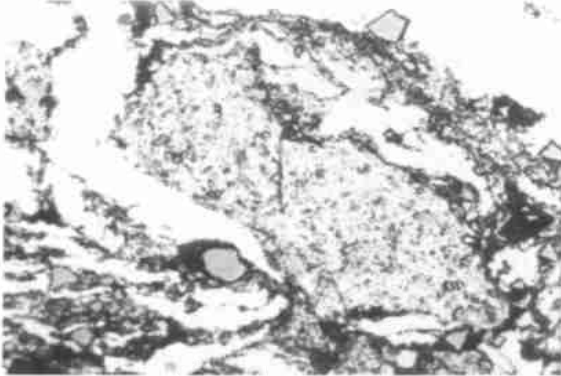


图 2 HEBM - HV 的球表面冷焊层的金相照片 200 ×
Fig. 2 Metallographs of cold-welding zone on surface of steel balls during HEBM-HV

从图 2 中可以看出,铝合金基体具有明显的变形条纹, B_4C 颗粒沿着条纹分布,随着球磨过程的进行,由于一定厚度的冷焊层不断的加工硬化并从球表面脱落,接着又被破碎、冷焊,如此过程反复进行,细小的 B_4C 颗粒机械地被镶嵌在铝粉末中,而且逐渐形成弥散分布^[5],图 3 示出了 HEBM - HV B_4C_p /Al 复合粉末的金相照片。

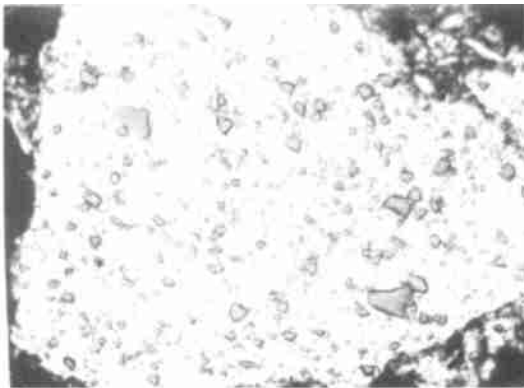


图 3 HEBM-HV B_4C_p /Al 复合粉末的金相照片 400 ×
Fig. 3 Metallographs of the B_4C_p /Al composite powders fabricated by HEBM-HV

宇航材料工艺 2002 年 第 1 期

从图 3 中可见,复合粉末中 B_4C 颗粒已实现均匀分布,该粉未经压制成形后可制备出颗粒分布均匀的复合材料,见图 1(c)。

当然,如果采用 HEBM - MV 时,由于球磨能量较低,大部分颗粒只能均匀粘附于铝粉末表面,因此该类复合粉末压制成形的复合材料中 B_4C 颗粒分布较次,见图 1(b)。

3.3 复合材料的界面结合

图 4 示出了 HEBM - HV B_4C_p /Al 复合材料的界面结构。从图 4 中可以看出,基体与 B_4C 颗粒之间存在上百纳米的界面层,界面层中分布着弥散的小颗粒,界面层中铝晶粒极其微细,晶粒呈带状且有序分布,这显然是由于高能球磨混合导致的。能谱分析发现,界面层中存在较高含量的镁元素。分析认为,界面层中存在镁元素富集和弥散的纳米级 Al_2O_3 颗粒。



图 4 B_4C_p /Al 复合材料 TEM 照片 35 000 ×
Fig. 4 TEM micrograph of the B_4C_p /Al composites

采用高能球磨粉末冶金法制备 B_4C_p /Al 复合材料过程中,基体与 B_4C 颗粒形成良好的界面结合需要三个阶段。首先是对原始 B_4C 颗粒的碎化获得干净活化的表面。其次,在上述 B_4C 颗粒与铝合金粉末高能球磨混合过程中; B_4C 颗粒逐渐进入并镶嵌在铝粉末中;与此同时,在钢球的碾压和冲击作用下很容易使铝粉末表面氧化层破碎,暴露出新鲜、无氧化物的铝表面,有利于基体与 B_4C 颗粒的结合,而且破碎后的细小氧化物颗粒可作为第二类增强体,可进一步提高复合材料的力学性能。最后,在上述界面结合的基础上,通过坯料热压过程可进一步改善界面结合状况,最终形成高结合强度的界面。由此可见,经 B_4C 颗粒的表面活化和随后的高能球磨及热压过程产生的界面,明显优于普通粉末冶金法只依赖于热压过程形成的界面。

从界面层形貌看,高能球磨粉末冶金法制备的 B_4C_p/Al 复合材料界面,属于轻微反应型界面,该界面是由表面活化的 B_4C 颗粒经机械研磨过程逐渐镶嵌在铝基体中后经热压过程形成的;因此,从界面组织特点和界面形成过程分析,该界面具有高结合强度。图 5 示出了 HEBM - HV B_4C_p/Al 复合材料拉伸断口 SEM 照片。



图 5 HEBM - HV B_4C_p/Al 复合材料
拉伸断口 SEM 照片 5 000 ×

Fig. 5 SEM fractographs of the HEBM-HV B_4C_p/Al
composite tensile specimen

从图 5 中可以看出,近界面附近的铝基体发生断裂,而并未发生界面脱开现象。这一现象表明 B_4C 颗粒与铝基体之间形成了高结合强度的界面。此外,从表 1 和表 2 给出的常规粉末冶金、HEBM - MV 和 HEBM - HV 制备的复合材料的力学性能的差别足以进一步证实高能球磨粉末冶金法制备的复合材料的界面具有高的结合强度。

4 结论

(1) 高能球磨粉末冶金法是制备高性能 B_4C_p/Al 复合材料的有效方法,高能球磨混合法是集 B_4C 颗粒碎化、均匀分布并与基体实现良好界面结合等特点于一身的制备颗粒增强复合材料的关键技术。

(2) 高性能 B_4C_p/Al 复合材料中 B_4C 颗粒均匀分布在铝基体中。高能球磨过程中铝粉末在钢球表面形成冷焊层, B_4C 不断被挤入而均匀化是实现颗粒均匀分布的主要机制。

(3) 三种制备方法中,HEBM - HV 粉末冶金复合材料的力学性能最高。

(4) 高性能复合材料中 B_4C 颗粒与 Al 基体之间存在近百纳米厚度的界面层,界面层由呈带状且有序分布的微细铝晶粒和弥散分布的纳米颗粒组成。球磨过程中铝粉末表面氧化层破碎暴露出新鲜铝表面且与镶嵌在铝粉末中的 B_4C 颗粒形成界面结合是获得良好界面结合复合材料的重要条件。

参考文献

- 1 Lloyd. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *Int. Mater. Rev.*, 1994;39(1):1
- 2 Andrew F. Materials and processing technology for PM MMCs. *MPR*, 1992;10:40
- 3 Liu YB, Lim S C. Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques. *J. of Materials Science*, 1994;29:1 999
- 4 樊建中. 粉末冶金 SiC_p/Al 复合材料的界面状况与变形行为. 哈尔滨工业大学工学博士学位论文,1997:33
- 5 Michael S Z. Aluminium based metal matrix composites. *USP4 946 500*, 1990

(编辑 马晓艳)

新型胶粘剂

本成果研制的新型胶粘剂系由合成橡胶、橡胶硫化促进剂及异氰酸酯等有机物组成的双组分改性异氰酸酯胶粘剂,该胶粘接强度高,耐湿性好,性能优良,工艺简便,原材料立足国产,适用范围广。可用于除硅、氟橡胶外的其它多种橡胶,如丁苯、顺丁、丁基等未硫化橡胶与金属如钢、铝等通过硫化进行粘接。

外观:A 组分为黑色粘稠状液胶,粘度 $\leq 180 Pa \cdot s$,不挥发物含量 14% ~ 18%;B 组分为棕色均匀粘稠液,粘度 $\leq 90 Pa \cdot s$,异氰酸含量 29.5% ~ 30.5%,180 剥离强度 $\geq 15 kN/m$ (检测用橡胶—45# 钢板)。

本胶粘剂性能优于国内同类产品,接近进口产品,价格仅为进口产品 1/3 左右,因而国内、国际市场前景广阔,产值高,可创汇和节约外汇,经济效益可观。该胶已在国内橡胶行业和设计院所广泛应用,反映良好,并成功地用于 1990 年亚运会工程。

·李连清·