

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

Influence of Pin Shape on Homogeneity of CNTs
Distribution in CNTs/Al Composite Fabricated
by Friction Stir Processing

李文龙, 夏 春, 邢 丽, 柯黎明

(南昌航空大学 航空制造工程学院, 南昌 330063)

LI Wen-long, XIA Chun, XING Li, KE Li-ming

(School of Aeronautical Manufacturing Engineering,

Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

摘要: 采用搅拌摩擦加工技术(FSP)制备碳纳米管增强铝基(CNTs/Al)复合材料,研究了搅拌针形状对复合材料均匀性的影响。结果表明:搅拌针形状影响到塑化材料的迁移路径和程度,导致复合材料宏观形貌和均匀性发生变化。相比柱形,锥形搅拌针周围金属温度高,挤压区易于扩张,抽吸-挤压效应较强,形成的中心区面积大且均匀性较好;双螺纹搅拌针由于在板材上下两端形成两个材料迁移通道,挤压区相互重叠,材料混合程度加强,中心区 CNTs 分布均匀性最好。

关键词: 搅拌摩擦加工;CNTs/铝基复合材料;搅拌针形状;均匀性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.01.014

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)01-0075-04

Abstract: A series of CNTs/Al composites were fabricated with friction stir processing(FSP) to investigate the effects of pin shape on the homogeneity of CNTs distribution in the composites. The results show that the paths and degree of the plasticized material flow are influenced by the pin shape, resulting in the variation of the macrographs of composites and homogeneity of CNTs distribution. Compared with cylindrical pin, a higher temperature of the metal around the conical pin promotes the formation of extruded zone more easily, and the effect of suction-extrusion on the plastic materials around pin is stronger. Therefore, the area of the central zone is expanded and the homogeneity of CNTs distribution in this zone is improved. Since double material flow paths are formed in the thickness direction of the plate and the extrusion zones are overlapped during friction stir processing, the mixing extent of the materials fabricated by the double threaded cylindrical pin is enhanced, resulting in homogeneous distribution of CNTs within the central zone.

Key words: friction stir processing;CNTs/Al composite;pin shape;homogeneity

铝基复合材料由于其优异的力学性能和物理化学性能而倍受青睐,在航空航天和汽车等领域具有广阔的应用前景。复合材料的增强体可以是颗粒、晶须、纤维等,而复合材料的性能与增强体的性质、形状、尺寸等有关。碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)以其独特的结构和优异的性能成为极具应用潜力的一维纳米材料,将它与金属材料复合后能获得各种性能特殊且优异的新型复合材料,这已成为 CNTs 研究的一个极为重要的领域。CNTs 与高分子材料结构相近,因此,近年来 CNTs 在增强高分子复合材料方面取得了很

大的进展^[1]。但对于金属基复合材料,由于 CNTs 比表面积大,比表面能高,团聚现象严重,很难在金属基体中均匀分散, CNTs 在基体中的分布均匀性已成为限制其发展的首要技术难题^[2,3]。

搅拌摩擦加工(Friction Stir Processing, FSP)是在搅拌摩擦焊(Friction Stir Welding, FSW)基础上发展而来的一种固态加工技术,通过摩擦挤压使组织均匀化且细化晶粒^[4],从而大幅度提高材料性能。利用 FSP 制备 CNTs 增强金属基复合材料很大程度地改善了传统制备方法诸如界面污染、氧化、增强相与基体

的界面反应等缺点,且设备、工艺简单,因而被誉为具有突破性的新技术而倍受重视。复合材料的 FSP 制备首先需要解决的依然是 CNTs 的分散问题。Morisada 等^[5]通过改变 FSP 工艺参数,制备了 CNTs 增强 AZ31 镁基复合材料。实验结果表明,降低加工速率,有利于 CNTs 的分散。Lim 等^[6]发现提高搅拌棒旋转速率、增大轴肩下压量均有利于改善复合区材料的塑性迁移,从而提高 CNTs 在铝基体中分布的均匀性。赵霞等^[7]发现经多道次 FSP 复合后,CNTs 在铝基复合材料中的微观分布较为均匀。

研究表明,搅拌针形状对 FSW 焊缝金属塑性迁移具有至关重要的影响^[8,9]。与 FSW 原理相同,通过改变搅拌针形状也有可能影响到塑化材料的迁移路径,从而促进搅拌摩擦区材料的塑性迁移和混合,改善材料均匀性。本研究采用 FSP 技术制备 CNTs/铝基复合材料,分析搅拌针形状对 CNTs/铝基复合材料均匀性的影响。利用开尔文探针技术(Kelvin Probe, KP)测量不同形状搅拌棒加工制备的复合材料横截面相对功函数,进而研究搅拌针形状对 CNTs/铝基复合材料均匀性的影响。

1 实验材料与方法

实验材料为 A357 铝合金板材,试板尺寸为 300mm×100mm×12mm,表 1 为其化学成分,增强相为深圳市纳米港有限公司提供的多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs),直径为 10~20nm,长度为 5~15μm,纯度大于 97%。

表 1 A357 铝合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloy A357 (mass fraction/%)

Si	Mg	Ti	Al
6.5-7.5	0.45-0.60	0.1-0.2	Bal

在 A357 铝合金板材表面钻 φ4mm×10mm 的盲孔,孔间距为 6mm,添加 CNTs 并压实、封孔后,在 FSP 设备上复合材料的制备。采用三种搅拌棒,带左旋螺纹锥形、柱形搅拌针和双螺纹(根部左旋螺纹、端部右旋螺纹)柱形搅拌针的搅拌棒,柱形和双螺纹柱形搅拌针直径为 12mm;锥形搅拌针根部直径为 12mm,端部直径为 10mm,三种搅拌棒长度均为 10mm,轴肩直径均为 30mm。制备工艺参数如下:加工速率为 30mm/min,搅拌棒顺时针旋转,旋转速率为 475r/min,偏转角设置为 2°,5 道次 FSP 加工。

将制备好的复合材料试样沿横截面截取成金相试样,用 0.5%(体积分数)HF 腐蚀后,观察复合材料横截面宏观形貌。利用 RHC020 型开尔文探针测量复合材料相对功函数,在试样横截面上选择 41×21 个点面扫描,设置步距为 0.2mm,所有测量均在室温(25℃),60%相对湿度环境下进行,利用 Surfer 软件统计相对功函数的数据变化。

2 实验结果与分析

2.1 复合材料横截面宏观形貌

图 1 为三种搅拌针所制备的复合材料横截面宏观形貌。将搅拌针周围受热和力作用而形成的区域称之为搅拌摩擦区,它可划分为三个典型的区域:搅拌摩擦中心区(Center of friction stir zone,简称 C 区)、轴肩变形区(Shoulder deformation zone,简称 S 区)和搅拌摩擦区边界(Edge of friction stir zone,简称 E 区)^[7]。从图 1 中可发现,中心区材料混合较均匀,而轴肩变形区和边界区有不同程度的 CNTs 偏聚现象,搅拌针形状对复合材料的宏观形貌具有很大影响。锥形和双螺纹柱形搅拌针制备的试样尽管中心区形状不一,但截面积基本相当,明显大于柱形搅拌针试样,而轴肩变形区的 CNTs 偏聚区面积及程度却远小于柱形搅拌针试样。

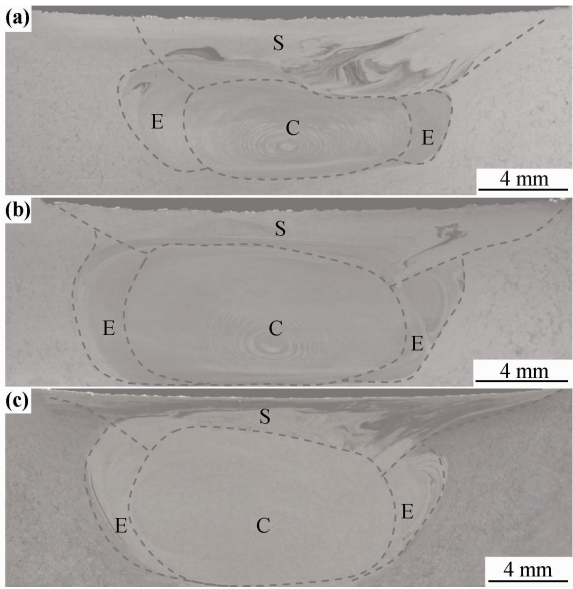


图 1 不同形状搅拌针加工的复合材料横截面宏观形貌
(a)柱形;(b)锥形;(c)双螺纹柱形

Fig. 1 Macroscopic appearances of the composites cross-sections produced by different shapes of pins

(a)cylindrical;(b)conical;(c)double threaded cylindrical pin

2.2 CNTs 在复合材料搅拌摩擦中心区分布均匀性

开尔文探针实验是用来测试复合材料表面电子功

函数(电势差)的一种方法。由于探针针尖和测量材料的费米能级不同,当针尖和测量材料接触时会产生接触电势差,其值取决于两种材料的表面功函数。

$$-V_{b0} = (\Phi_W - \Phi_T) / e \quad (1)$$

式中: V_{b0} 为探针针尖和测量材料接触电位差; Φ_T 和 Φ_W 分别为探针和测量材料的功函数; e 为电子电量。测量材料为 CNTs 和基体 A357 构成的复合材料,因此,功函数取决于二者各自的功函数及其百分含量,由理论模型公式^[10]:

$$\Phi_0 = -eV_{b0} = (\Phi_S - \Phi_T) \left(1 - \frac{S_p}{S}\right) + (\Phi_P - \Phi_T) \frac{S_p}{S} \quad (2)$$

式中: Φ_0 为复合材料相对功函数,即 $\Phi_W - \Phi_T$; Φ_S 和 Φ_P 分别为基体 A357 及 CNTs 的功函数; S_p/S 为复合材料截面中 CNTs 所占的比例。实验测得 A357 的相对功函数为 1.16eV,探针的功函数为 5.1eV,CNTs 的功函数为 4.6~4.8eV^[11]。由此可知,单位面积内的 CNTs 含量越多,复合材料的相对功函数 Φ_0 绝对值越小,表明可以用相对功函数来表征 CNTs 在复合材料中分布的均匀性。

图 2 为三种搅拌针加工的试样搅拌摩擦中心区相对功函数分布。由图 2 可见,柱形、锥形和双螺纹搅拌针形成的复合材料中心区相对功函数分别在 $-0.780 \sim -0.480$, $-0.585 \sim -0.465$, $-0.765 \sim -0.615$ eV 范围,利用标准差 σ 表征其分散程度:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2} \quad (3)$$

式中: N 为个数; x_i 为样本; μ 为样本均值。

计算可得三种搅拌针加工的复合材料中心区相对功函数分散度分别为 95.800,36.381,22.675,均匀性优劣程度依次为双螺纹柱形、锥形和柱形搅拌针。

2.3 结果与分析

FSP 所形成的搅拌摩擦中心区对应于 FSW 的焊核,可以利用 FSW 的理论进行分析。图 3 给出了柱形、锥形两种搅拌针加工时周围温度场的状况。在其他条件相同的情况下,假设板材上部温度相同,下部温度主要靠材料的热传导,因此板材上部温度较高,等温线如图 3 所示,其中 $T_1 > T_2 > T_3$ 。距搅拌针中心较远处,其温度应相近,等温线形状相似,如图 3(a),(b)中的等温线 T_3 所示;假设 T_3 以内的区域温度较高,可以发生塑性迁移。显然,两种搅拌针端部金属受力状态会有显著的不同。对于图 3(a)所示的锥形搅拌针,其端部离等温线 T_3 的距离很大,即有较大范围的金属处于热塑状态。根据“抽吸-挤压”理论^[13],当搅拌棒高速旋转时,板材中心的 CNTs 伴随着塑化金属

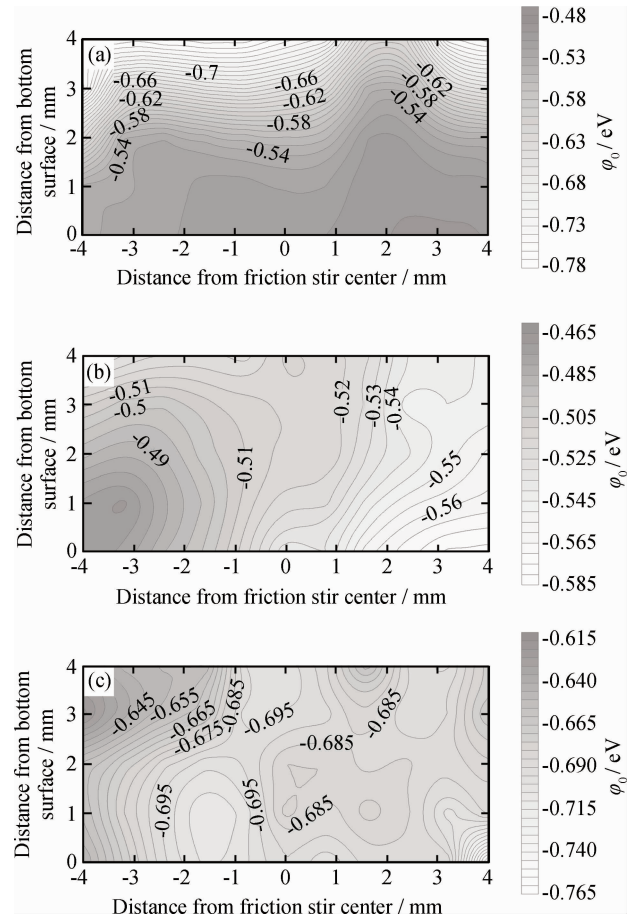


图 2 不同形状搅拌针加工的复合材料中心区相对功函数分布
(a)柱形;(b)锥形;(c)双螺纹柱形

Fig. 2 Relative work function of the center of composites fabricated by different shapes pins
(a)cylindrical;(b)conical;(c)double threaded cylindrical

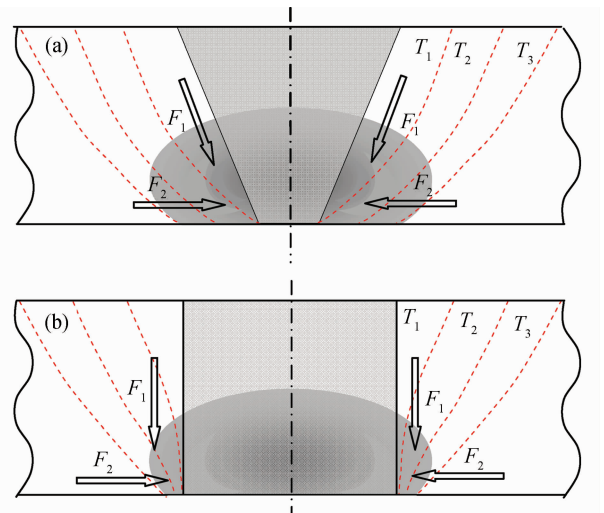


图 3 搅拌针形状与板材中温度场的相互关系^[12]

(a)锥形;(b)柱形

Fig. 3 Relationship of temperature field in pins and plate^[12]

(a)conical;(b)cylindrical

沿搅拌针表面螺纹由上向下迁移并在搅拌针端部堆积、复合,形成挤压区;由于周围金属温度高,可变形区域大,挤压区易于扩张,中心区面积大。若用柱形搅拌针,则搅拌针与温度场相对关系如图 3(b)所示,其端部离等温线 T_3 的距离很小,即金属塑化区域小。当搅拌棒高速旋转时,沿搅拌针表面螺纹由上向下迁移的金属和 CNTs 混合物也会在搅拌针端部堆积形成挤压区,但此时挤压区外围近邻的基体温度较低,挤压区不易扩张,中心区面积较小,且搅拌针端部的挤压区与根部的瞬时空腔间很难建立较大的压力,抽吸效应较弱,材料向瞬时空腔的填充能力弱,造成轴肩变形区内 CNTs 与基体混合均匀程度差。

图 4 给出了双螺纹柱形搅拌针的塑性材料迁移模型。由于搅拌针上下左旋和右旋螺纹的作用,在板材上下端分别形成两个材料迁移通道,板材中部形成两个挤压区,挤压区交汇重叠,并沿搅拌针径向以及厚度方向向上向下扩张。一方面,板材上部温度较高,挤压区向上扩展的阻力小,中心区呈上宽下窄的“心”形;其次,由于挤压区的重叠,板材上下部分材料得到更好的混合,中心区 CNTs 分布均匀性进一步改善;再次,由于左旋螺纹形成的塑化材料迁移路径缩短,相当于板材厚度减半,“抽吸-挤压”效果得到加强,在其他条件一致下,材料向搅拌针根部的瞬时空腔填充能力加强,轴肩变形区内 CNTs 偏聚区的面积及程度减小。

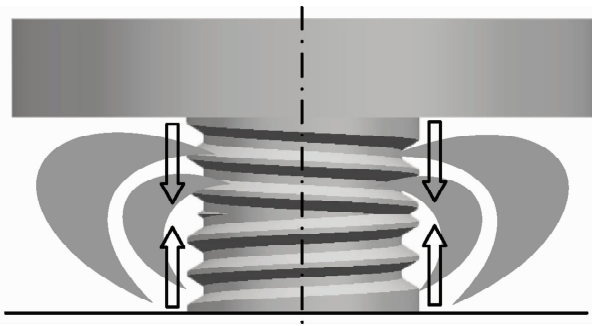


图 4 双螺纹柱形搅拌针的塑性材料迁移模型

Fig. 4 Model drawing of plasticity material of double threaded cylindrical pin

3 结论

(1)锥形和双螺纹柱形搅拌针所得的搅拌摩擦中心区截面积明显大于柱形搅拌针,轴肩变形区的 CNTs 偏聚程度小于柱形搅拌针。

(2)对不同搅拌针加工的复合材料中心区进行开尔文探针实验,均匀性优劣程度依次为双螺纹柱形、锥形和柱形搅拌针。

(3)搅拌针形状影响塑化材料迁移路径,相比柱形,锥形搅拌针由于周围金属温度高,挤压区易于扩张,抽吸-挤压效应较大,中心区面积大且 CNTs 分布均匀性得到提高;双螺纹搅拌针形成两个挤压区并在板材中部重叠,材料混合程度得到加强,中心区 CNTs 分布均匀性最好。

参考文献

- [1] 张娟玲, 崔岫. 碳纳米管/聚合物复合材料[J]. 化学进展, 2006, 18(10): 321—326.
ZHANG J L, CUI S. Carbon nanotubes/polymer composites [J]. Progress in Chemistry, 2006, 18(10): 321—326.
- [2] ABBASIPOUR B, NIROUMAND B, MONIR VAGHEFI S M. Compocasting of A356-CNT composite[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2010, 20(9): 1561—1566.
- [3] LIU Z Y, XIAO B L, WANG W G, et al. Singly dispersed carbon nanotube/aluminum composites fabricated by powder metal-lurgy combined with friction stir processing[J]. Carbon, 2012, 50(5): 1843—1852.
- [4] AZIZIEH M, KOKABI A H, ABACHI P. Effect of rotational speed and probe profile on microstructure and hardness of AZ31/Al₂O₃ nanocomposites fabricated by friction stir processing[J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 2034—2041.
- [5] MORISADA Y, FUJII H, NAGAOKA T, et al. MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 419(1—2): 344—348.
- [6] LIM D K, SHIBAYANAGI T, GERLICH A P. Synthesis of multi-walled CNT reinforced aluminum alloy composite via friction stir processing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 507(1—2): 194—199.
- [7] 赵霞, 柯黎明, 徐卫平, 等. 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 X, KE L M, XU W P, et al. Carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites by friction stir processing[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 185—190.
- [8] ELANGO VAN K, BALASUBRAMANIAN V. Influences of tool pin profile and tool shoulder diameter on the formation of friction stir processing zone in AA6061 aluminium alloy[J]. Materials & Design, 2008, 29(2): 362—373.
- [9] SCIALPIA A, De FILIPPIS L A C, CAVALIERE B. Influence of shoulder geometry on microstructure and mechanical properties of friction stir welded 6082 aluminium alloy[J]. Materials & Design, 2007, 28(4): 1124—1129.
- [10] LI W, KE L M, YANG C G, et al. A novel method for measurement of electronic work function of micro/nanostructure materials using a Kelvin probe system[J]. Philosophical Magazine Letters, 2009, 89(9): 557—564.
- [11] GAO R P, PAN Z W, WANG Z L. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(12): 1757—1759.

明硅溶胶增加了涂层中 Si—O—Si 网络结构的刚性, 提高涂层的硬度、模量及耐磨性能, 降低涂层的柔韧性。

(2) 根据硬度和模量随压入深度的变化曲线以及摩擦因数和残余深度随划痕力的变化情况可以准确定量表征涂层从近表面到体相的力学和耐磨性质。由于涂层的表面效应, 涂层近表面区的硬度、模量及耐磨性都会优于体相区。

参考文献

- [1] 杨文华, 杨霞, 郑世清. 聚碳酸酯的生产与应用[J]. 广州化工, 2010, 38(8): 76—79.
YANG W H, YANG X, ZHENG S Q. Application and production of polycarbonate [J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2010, 38(8): 76—79.
- [2] LINDA Y L W, CHWA E, CHEN Z, et al. A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(6): 1056—1062.
- [3] LEE S, KEUN O K, PARK S Y, et al. Scratch resistance and oxygen barrier properties of acrylate-based hybrid coatings on polycarbonate substrate[J]. Korean J Chem Eng, 2009, 26(6): 1550—1555.
- [4] HWANG D K, MOON J H, SHU Y G, et al. Scratch resistant and transparent UV protective coating on polycarbonate[J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 26(13): 783—787.
- [5] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [6] MALZBENDER J, WITH G. The use of the indentation loading curve to detect fracture of coatings[J]. Surf Coat Technol, 2001, 137(1): 72—76.
- [7] CAKMAK U D, SCHOBERT T, MAJOR Z. Nanoindentation of polymers[J]. Meccanica, 2012, 47(3): 707—718.
- [8] 张海霞, 张泰华, 郇勇. 纳米压痕和划痕法测定氧化硅薄膜材料的力学特性[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(7): 245—248.
ZHANG H X, ZHANG T H, HUAN Y. Nanoindentation and nanoscratch measurements on the mechanical properties of SiO₂ film[J]. Micronanoelectronic Technology, 2003, 40(7): 245—248.
- [9] LIU D, WU C. Adhesion enhancement of hard coatings deposited on flexible plastic substrates using an interfacial buffer layer[J]. J Phys D: Appl Phys, 2010, 43(17): 175301—175310.
- [10] WANG Z Z, GUA P, ZHANG Z. Indentation and scratch behavior of nano-SiO₂/polycarbonate composite coating at the micro/nano-scale[J]. Wear, 2010, 269(1—2): 21—25.
- [11] ZHANG X, ZHONG Y L, ZHANG X F, et al. Plasma and chromic acid treatments of polycarbonate surface to improve coating-substrate adhesion[J]. Surface and Interface Analysis, 2013, 45(13): 1893—1898.
- [12] ZHANG X, ZHONG Y L, ZHANG X W, et al. Assessment of aging properties of anti-scratch coatings by nanoindentation[J]. Appl Mech Mater, 2014, 456: 378—381.
- [13] CHARITIDIS C, GIOTI M, LOGOTHETIDIS S, et al. Comparison of the nanomechanical and nanoscratch performance of antiscratch layers on organic lenses[J]. Surf Coat Technol, 2004, 180—181: 357—361.
- [14] CHARITIDIS C, LASKARAKIS A, KASSAVETIS S, et al. Optical and nanomechanical study of anti-scratch layers on polycarbonate lenses[J]. Superlattices and Microstructures, 2004, 36(1—3): 171—179.
- [15] 赵宏伟, 赵宏健, 姚金玖, 等. 一种钠钙硅酸盐玻璃的纳米压痕测试分析[J]. 纳米技术与精密工程, 2009, 7(3): 205—210.
ZHAO H W, ZHAO H J, YAO J J, et al. Nanoindentation test and analysis of a kind of soda lime silica glass[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2009, 7(3): 205—210.
- [16] 吴晓京, 吴子景, 蒋宾. 纳米压痕试验在纳米材料研究中的应用[J]. 复旦学报, 2008, 47(1): 1—7.
WU X J, WU Z J, JIANG B. Application of nanoindentation tests in the research of nanomaterials [J]. Journal of Fudan University, 2008, 47(1): 1—7.
- [17] BRISCOE B J, FIORI L, PELILLO E. Nano-indentation of polymeric surfaces[J]. J Phys D: Appl Phys, 1998, 31(19): 2395—2405.

收稿日期: 2012-11-26; 修订日期: 2013-03-27

作者简介: 张旋(1983—), 女, 博士研究生, 从事透明塑料表面有机涂层方面的研究工作, 联系地址: 北京市 81 信箱 83 分箱(100095), E-mail: kaixuan1226@163.com

(上接第 78 页)

- [12] 柯黎明. 搅拌摩擦焊接头成形规律研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.
- [13] 柯黎明, 潘际銮, 邢丽, 等. 搅拌摩擦焊焊缝金属塑性流动的抽吸-挤压理论[J]. 机械工程学报, 2009, 45(4): 89—94.
KE L M, PAN J L, XING L, et al. Sucking-extruding theory for the material flow in friction stir welds[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(4): 89—94.

金资助项目(2010GZS0175)

收稿日期: 2012-12-20; 修订日期: 2013-10-16

作者简介: 李文龙(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事搅拌摩擦加工方面研究工作, 联系地址: 江西省南昌市丰和南大道 696 号南昌航空大学航空制造工程学院(330063), E-mail: lwlhehe@163.com

通讯作者: 邢丽(1959—), 女, 教授, 主要从事先进连接技术及焊接结构的教学和科研工作, 联系地址: 江西省南昌市丰和南大道 696 号南昌航空大学航空制造工程学院(330063), E-mail: xingli_59@126.com