

激光烧结原位合成 Cu-Al 合金组织结构及性能研究^①

水东莉¹, 李刚², 徐晓辰²

(1. 辽宁农业职业技术学院 农业装备工程学院, 辽宁 营口 115009; 2. 营口理工学院, 辽宁 营口 115014)

摘要: 针对铜铝粉末坯体, 以激光高能束为热源引发铝热放热反应, 原位合成硬质增强相 Al_2O_3 , 烧结制备了 Cu-Al 合金, 研究了铜铝成分比对合金体系微观组织和性能的影响。结果表明, Cu-Al 合金组织是由硬质增强相 Al_2O_3 和基体 CuAl_2 、 AlCu_4 、 Al_4Cu_9 等金属间化合物构成的多相结构; 合金显微组织具有丰富的树枝晶, 且随着铝含量增加, 组织均匀细化程度提高; 在一定范围内, 增加铝含量有助于提高烧结产物致密性; 当铜铝质量比为 33.2:66.8 时, 烧结产物的孔隙率最低(10.57%)、显微硬度值最高(373HV)、磨损性最佳(磨损率 0.137 g/mm^2)。

关键词: 激光烧结; 增强相; 硬质相; 原位合成; 氧化铝; Cu-Al 合金; 微观组织

中图分类号: TG139

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.035

文章编号: 0253-6099(2023)03-0156-04

Microstructure and Properties of Cu-Al Alloy Sintered by Laser-Induced Self-propagating Synthesis

SHUI Dongli¹, LI Gang², XU Xiaochen²

(1. School of Agricultural Equipment Engineering, Liaoning Agricultural Vocational and Technical College, Yingkou 115009, Liaoning, China; 2. Yingkou College of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract: With laser high-energy beam as heat source to initiate exothermic reaction, Cu-Al powder was compacted and sintered into Cu-Al alloy containing in-situ formed hard reinforcing phase Al_2O_3 by laser-induced self-propagating synthesis. The effect of Cu-Al ratio in the composition on the microstructure and properties of alloy system was explored. The results show that the microstructure of Cu-Al alloy is a multiphase structure composed of hard reinforcing phase Al_2O_3 and matrix of CuAl_2 , AlCu_4 , Al_4Cu_9 and other intermetallic compounds. The alloy has rich dendritic crystals in microstructure, and becomes more uniform and fine-grained with the increase of aluminum content. Increasing the content of aluminum to a certain range is helpful to improve the compactness of sintered products. With copper and aluminum in a mass ratio of 33.2:66.8, the sintered product has the lowest porosity (10.57%), the highest microhardness (373HV) and the best wear resistance (with wear rate of 0.137 g/mm^2).

Key words: laser sintering; reinforcing phase; hard phase; in-situ synthesis; Al_2O_3 ; Cu-Al alloy; microstructure

铝基复合材料因具有低密度、低热膨胀系数、良好的阻尼性能、可塑性、尺寸稳定性、耐磨性等优点成为现代重要的工程材料之一^[1-3], 在航空航天、汽车制造、体育用品、电子和光学仪器等领域有着极为广泛的应用^[4-5]。在制备铝基复合材料过程中通常需要添加增强相, 如 SiC 、 TiC 、 Al_2O_3 、 BN 等^[6-8], 以提高其强度、硬度、热膨胀性、耐磨性等性能。添加增强相的方法有搅拌铸造法、粉末冶金法、喷射成形法、挤压铸造法等, 这

些方法成本高、能耗高、工序复杂, 且容易引起增强体偏聚, 影响了复合材料的综合性能和应用范围^[9-11]。因此, 研究绿色低耗、低成本, 并且能够获得良好性能的铝基复合材料制备方法成为当务之急。

激光燃烧合成技术以激光高能束为热源, 局部引燃反应体系, 使其发生强烈的放热反应, 利用反应过程中自身放出的热量, 自加热自传导合成材料, 是一种制备金属基复合材料的新技术^[12]。与传统制备工艺相

① 收稿日期: 2022-11-20

基金项目: 辽宁省教育厅科技研究项目(LJKZ1195); 营口理工学院创新团队支持计划(TD202001); 营口理工学院高层次人才科研启动项目(YJRC202014)

作者简介: 水东莉(1986—), 女, 辽宁阜新, 硕士, 讲师, 主要从事激光引燃制备复合材料的研究。

通信作者: 李刚(1969—), 男(蒙古族), 辽宁阜新, 博士, 教授, 主要从事高能束材料表面改性研究。

比具有以下三方面的优点^[13]:①反应过程持续高温时间短、冷却速度快,易形成性能良好的非平衡相和增强相,且产物无污染;②反应时间极短,对周围气氛环境要求不高;③生产效率高、成本低、工艺简单、耗能低、设备简单易操作。本文利用激光燃烧合成技术,引燃具有负混合焓的 Cu-Al 粉末体系发生铝热放热反应,原位自生硬质增强相 Al₂O₃ 制备 Cu-Al 合金,并探究了成分比对合金微观组织和性能的影响。

1 实验材料与方法

实验原料包括铜粉和铝粉,其技术指标如表 1 所示。将不同配比的铜粉和铝粉(质量分数,见表 2)装入行星式球磨机(型号 QM-ISP2)混合,球磨时间 8 h,转速 150 r/min,真空保护。

表 1 铜粉、铝粉的技术指标

实验原料	粒度/ μm	纯度/%	杂质含量(质量分数)
铜粉	200	≥ 99.8	Pb $\leq 0.05\%$, As $\leq 0.025\%$, O $\leq 0.20\%$, S $\leq 0.006\%$, 硝酸不溶物 $\leq 0.05\%$, 水分 $\leq 0.05\%$
铝粉	100~200	≥ 99.0	Cu $\leq 0.01\%$, Fe $\leq 0.17\%$, Si $\leq 0.11\%$,

表 2 实验材料成分配比

试样编号	原料配比/%	
	铜粉	铝粉
1	47.15	52.85
2	33.20	66.80
3	16.02	83.98

采用自制模具,根据式(1)计算铜铝粉末倒入模具内孔的高度为 25 mm,利用液压试验机(WE-30 型)将混合粉末压制成 $\Phi 16 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆柱压坯,压制压力 110 kN,加载速度 2 kN/S。

$$H_{\text{粉}} = kh_{\text{坯}} \quad (1)$$

式中 $H_{\text{粉}}$ 为铜铝粉末倒入模具内孔高度,mm; k 为铜铝粉末压缩比,约 2.4~2.6; $h_{\text{坯}}$ 为圆柱压坯高度,为 10 mm。

采用无氨横流 CO₂ 激光加工机(型号 HL-1500)对压坯进行烧结,冷却方式为空冷。输出功率和烧结时间分别为 950 W、20 s,光斑直径 15 mm。

采用 X 射线衍射仪(型号 XRD-6000)分析烧结试样物相组成。

利用扫描电子显微镜(型号 SSX-550)和透射电镜(型号 Tecnai G220 S-Twin,加速电压为 200 kV)分析烧结试样微观组织。

根据阿基米德原理测定烧结试样的密度,试样孔隙率计算公式^[14]为:

$$\theta = \frac{\rho - \rho_s}{\rho} \times 100\% \quad (2)$$

式中 ρ_s 为试样烧结密度, g/cm^3 ; ρ 为试样理论密度, g/cm^3 ; θ 为烧结试样孔隙率, %。

采用维氏硬度计(型号 HVS-1000)测量每个烧结试样显微硬度 5 次,求其平均值。载荷为 200 g,保载时间为 10 s。

采用磨粒磨损试验机(型号 ML-10)测试烧结试样磨损量,利用式(3)计算磨损率。载荷为 1.5 kg,行程为 5 周。

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{s} \quad (3)$$

式中 m_1 为烧结试样磨损前质量, g ; m_2 为烧结试样磨损后质量, g ; s 为烧结试样磨损接触面积, mm^2 ; ε 为磨损率, g/mm^2 。

2 实验结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 3 种不同配比烧结试样物相分析结果。由图 1 可知,3 种烧结试样均无单质相,产物由 Al₂O₃ 和中间项 CuAl₂、Al₄Cu₉、AlCu₄、CuAl₂O₄ 等构成。说明在激光作用下,在压坯顶部引燃反应体系,短时间内发生了充分反应,使体系内无单质相,并且激光烧结的热量由铝热放热反应提供,高温燃烧时间维持短,快速的冷却速度使原子之间没有得到充分扩散,属于固态非平衡反应,所以有利于生成 CuAl₂、Al₄Cu₉、AlCu₄ 等主要中间相。

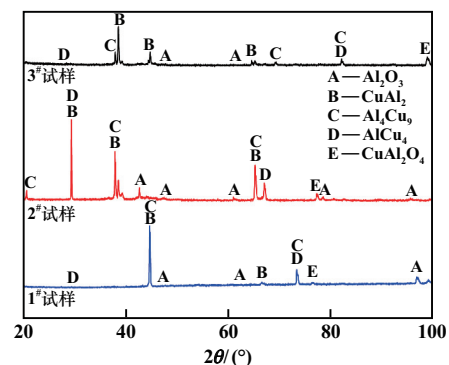
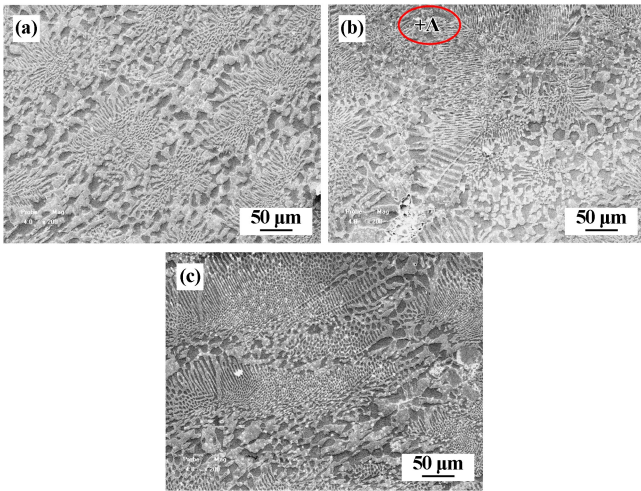


图 1 不同配比烧结试样物相分析结果

2.2 显微组织分析

图 2 为不同配比烧结试样的显微组织。由图 2 可以看出,烧结试样产生了丰富的树枝晶,且呈多相共存,随着铝含量增加,显微组织均匀细化程度提高。1# 试样中产生了粗大的条状组织,2# 和 3# 试样中产生了均匀细小的树枝晶和鱼骨状组织,主要是因为组织生

长形态受温度梯度(G)/凝固速度(V)控制,铝含量不同,体系反应放出的热量不同,冷却速度不同,所以不同体系 G/V 不同,致使显微组织形态不同。



(a) 1#试样; (b) 2#试样; (c) 3#试样

图2 烧结产物显微组织形貌

由物相分析结果可知,体系属于高温燃烧维持时间短、冷却速度快的固态非平衡反应,过冷度大,容易产生枝晶。激光烧结试样组织的枝晶不易发生偏析且组织均匀细小。

图3为图2(b)中白色颗粒A处的电子衍射图,由分析可知,A处为 Al_2O_3 硬质颗粒相。说明激光烧结过程中,基体中的铝元素和氧元素在铝热反应作用下,原位生成硬质相颗粒 Al_2O_3 ,该硬质相在烧结时作为形核剂细化合金组织,如图2(b)、(c)中所示。

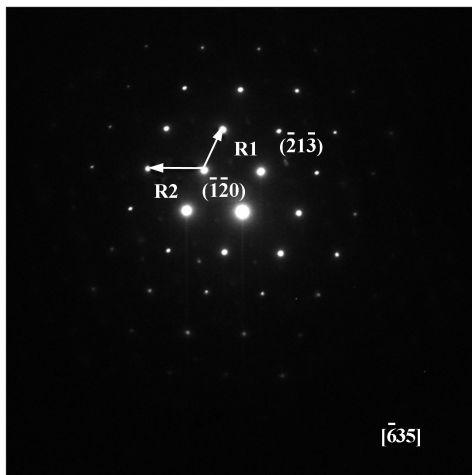


图3 烧结试样电子衍射图

结合物相分析结果可知, Al_2O_3 衍射峰值较低, CuAl_2 、 AlCu_4 、 Al_4Cu_9 等金属间化合物的衍射峰值较高,说明合金组织是由白色颗粒硬质增强相 Al_2O_3 和

基体 CuAl_2 、 AlCu_4 、 Al_4Cu_9 等金属间化合物构成的多相结构。

2.3 致密性分析

图4为不同烧结试样的孔隙率和烧结密度。可以看出,在一定范围内,增加铝含量有助于提高烧结试样致密性。以激光高能束为热源,烧结过程中铝液覆盖在未反应粉末表面,瞬间发生液相烧结,体系中固体颗粒之间的间隙被产生的液相填充,能促进体系原子的扩散,所以增加铝含量可以延长瞬间液相烧结时间,使烧结试样致密性提高。铜铝质量比 33.2:66.8 为铜铝合金的共晶成分点,此时烧结体系的孔隙率最低,为 10.57%。

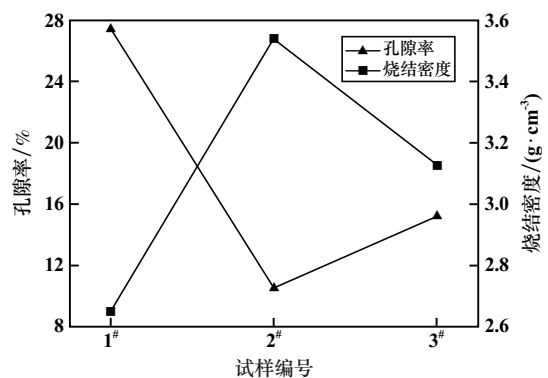


图4 烧结试样孔隙率和烧结密度变化曲线

2.4 硬度分析

图5为不同成分烧结试样的硬度柱状图。由图5可知,烧结产物硬度随着铝含量增加呈现先增加后减小的趋势,铜铝质量比为 33.2:66.8 时,显微硬度值最高,为 373HV。主要原因有以下三个方面:①由图4可知,一定范围内,随着铝含量增加,烧结试样致密性增加,孔隙率降低,材料承受载荷的有效截面积增加,使应力均匀分布。②体系为固态非平衡反应,产生了 CuAl_2 、 Al_4Cu_9 等硬质中间相。同时原位自生的 Al_2O_3 硬质颗粒相对周围基体形成弹性畸变,阻碍位错运动,从而提高烧结体硬度。成分配比不同,生成的这些硬

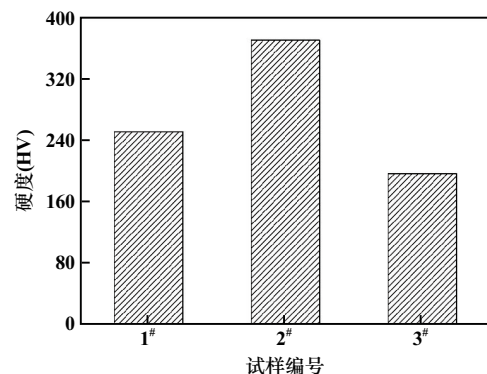


图5 烧结试样硬度柱状图

质相含量不同,对烧结试样硬度影响较大。③由图2可知,铜铝质量比 33.2:66.8 时(即共晶成分点)组织为丰富细小的树枝晶,且均匀性好。

2.5 耐磨性分析

图6为不同成分比对烧结试样耐磨性影响的柱状图。由图6可知,铜铝质量比 33.2:66.8 时烧结产物磨损率最低,为 0.137 g/mm^2 。磨损是磨粒压入试样基体的接触表面产生塑性变形,随着磨损时间增加,塑性变形区域面积逐渐扩大,同时磨粒在试样的接触面产生切削或颗粒脱落,从而在磨损区形成凹坑或者犁沟^[15]。因金属间化合物对基体具有强化作用,阻碍磨粒压入基体,减小变形量,从而增加耐磨性。由图1可知,当铜铝质量比 33.2:66.8 时,生成的 CuAl_2 、 Al_4Cu_9 等金属间化合物含量较高。同时,原位自生的 Al_2O_3 硬质颗粒在磨损过程中具有支撑作用,减少了磨粒与基体的接触,从而进一步提高烧结试样的耐磨性。此外,由图4和图6可知,耐磨性的变化趋势与致密性的变化趋势一致。这是因为孔隙率低、致密性好,使磨粒与基体的接触面积增加从而减小磨损时产生的应力。

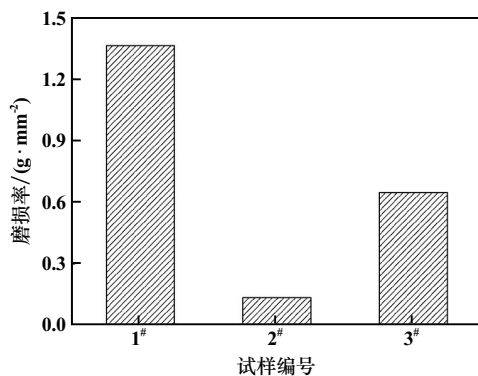


图6 烧结试样磨损率

3 结 论

1) 激光烧结原位合成 Cu-Al 合金组织是由硬质增强相 Al_2O_3 和基体 CuAl_2 、 AlCu_4 、 Al_4Cu_9 等金属间化合物构成的多相结构。

2) 烧结产物显微组织具有丰富的树枝晶,且随着铝含量增加,组织均匀细化程度提高。

3) 在一定范围内,增加铝含量有助于提高烧结产

物致密性。铜铝质量比 33.2:66.8 时,烧结产物的孔隙率最低(10.57%)、硬度值最高(373HV)、磨损性最佳(磨损率 0.137 g/mm^2)。

参考文献:

- [1] 张堃,刘晓飞,刘勇,等.激光增材制造纳米颗粒增强铝合金复合材料组织及性能研究[J].有色金属工程,2020,10(7):14-19.
- [2] 杨刚,王孟君,罗嗣林.车身用5182铝合金板成形极限研究[J].矿冶工程,2020,40(6):116-119.
- [3] Oh D J, Lee J M, Noh B J, et al. Investigation of fatigue performance of low temperature alloys for liquefied natural gas storage tanks[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C, 2015,229(7):1300-1314.
- [4] 刘牧东.低温对航空铝合金疲劳与裂纹扩展行为的影响[J].航空材料学报,2021,41(1):91-100.
- [5] 庞嘉尧,张萃,程伟.铝合金疲劳性能研究进展[J].特种铸造及有色合金,2022,42(6):717-726.
- [6] 贾建刚,刘畅,刘第强,等.碳纤维表面改性增强 $\text{Fe}_3\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备及组织性能[J].复合材料学报,2019,36(9):2155-2162.
- [7] 张报清,孙应,李亚东,等.钛粉烧结工艺参数控制研究[J].矿冶工程,2022,42(4):134-138.
- [8] 曾文明,李华成,李美娟,等.铝掺杂对高电压镍钴锰酸锂性能的影响研究[J].矿冶工程,2018,38(6):156-158.
- [9] MENG J S, SHI X P, ZHANG S J, et al. Friction and wear properties of TiN-TiB₂-Ni based composite coatings by argon arc cladding technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2019,374:437-447.
- [10] 林芳芳. WC-B-Al₂O₃ 作结合剂的聚晶立方氮化硼复合材料性能研究[J].矿冶工程,2022,42(4):164-166.
- [11] 田忠良,龚培育,辛鑫,等.铝电解阳极炭渣球磨制备 Si/C 复合材料及其电化学性能研究[J].矿冶工程,2021,41(3):110-113.
- [12] 李聪玮,刘泽,王明,等.铁基激光熔覆层的微观结构和摩擦磨损性能研究[J].矿冶工程,2021,41(5):149-152.
- [13] Singh S, Pal K. Influence of surface morphology and UFG on damping and mechanical properties of composite reinforced with spinel MgAl_2O_4 -TiB₂ core-shell microcomposites[J]. Materials Characterization, 2017,123:244-255.
- [14] 水东莉,李刚.激光烧结原位合成钨精原粉/Al-Cu 复合材料组织结构及致密性[J].有色金属工程,2022,12(7):26-32.
- [15] 史学红,李彦鑫,侯向东,等.载荷对高氮不锈钢和 304 不锈钢磨损行为的影响[J].中国冶金,2020,30(10):49-53.

引用本文:水东莉,李刚,徐晓辰.激光烧结原位合成 Cu-Al 合金组织结构及性能研究[J].矿冶工程,2023,43(3):156-159.