

特约专栏

累积叠轧法制备镁碳多层复合材料

李天龙^{1,2,3}, 樊建锋^{1,2,3}, 张 华^{1,2,3}, 董洪标^{1,2,3}, 许并社^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学 山西省新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘 要: 当前镁合金的研究主要集中于镁合金及其复合材料的制备与加工, 但对制备轻金属纳米多层复合材料的研究很少。通过在镁合金板之间插嵌镁粉与多壁碳纳米管(CNTS)的球磨混合粉, 然后在一定温度下采用累积叠轧(ARB)的方法, 制备镁碳多层复合材料。分别用扫描电镜和光学显微镜来表征累积叠轧过程中材料微观组织的演变。结果表明所采用的工艺制备出了层界面之间机械结合较好的镁碳多层复合材料, 由于部分镁合金层之间存在融合现象, 其理论层厚为685 nm, 实际层厚约为4 μ m。另外, 在反复动态再结晶和层界面对晶粒长大的阻碍作用的共同作用下, 材料中较薄的镁合金层具有较细小的晶粒。

关键词: AZ31 镁合金; 累积叠轧; 碳纳米管; 多层材料

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0367-04

Fabrication of Magnesium Carbon Multilayered Composites by Accumulative Roll-Bonding

LI Tianlong^{1,2,3}, FAN Jianfeng^{1,2,3}, ZHANG Hua^{1,2,3}, DONG Hongbiao^{1,2,3}, XU Bingshe^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The current studies on magnesium alloy mainly focus on the preparation of magnesium alloy and its composite materials, and the preparation of light metal nano-multilayer composites is rarely studied. In this paper, magnesium carbon multilayer of materials is prepared by applying seven cycles of accumulative roll bonding under certain temperature to magnesium sheets coated with ball-milled Mg/CNTS powders. The evolution of the microstructure on the process of accumulative roll-bonding is respectively characterized by scanning electron microscope and optical microscope. The results show that the interface bonding of the magnesium carbon multilayer of materials is mechanical bonding under the process used in this paper. The theoretical thickness of magnesium carbon multi-layer is about 685 nm, and the actual thickness is about 4 μ m due to partial magnesium alloy layer integration. In addition, in the role of repeated dynamic recrystallization and obstacles of layer interface on grain growth, the material in a thin layer of magnesium alloy has a fine grain.

Key words: AZ31 magnesium alloy; accumulative roll-bonding; carbon nanotubes; multilayer material

1 前 言

镁合金是实际应用中最轻的金属结构材料, 具有高的比刚度和比强度、理想的机加工和回收循环性能及良好的电磁屏蔽等特点, 目前在航天航空、汽车和电子产品中广泛应用^[1-2]。纳米级多层材料具有优异的机械性能, 比如很高的弹性模量及高的屈服强度^[3-5]。这些纳米级多层材料一般以多层的形式通过磁控溅射、喷射沉积、电镀等结晶成长技术制备^[6-8]。但是, 结晶成长技

收稿日期: 2014-06-26

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-1040); 国家自然科学基金(50901048, 51174143); 教育部科学技术研究重点项目(2012017); 山西省自然科学基金(2010021022-5)

第一作者: 李天龙, 男, 1989年生, 硕士研究生

通讯作者: 樊建锋, 男, 1977年生, 教授, 硕士生导师, Email: fanjianfeng77@Hotmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.07

术很难制取大量的纳米级多层材料,材料的机械性能的测定也很困难。近年来,累积叠轧工艺(Accumulative Roll-Bonding, ARB)已被用于制备各种类型的金属基复合材料^[8-12], ARB 有助于增强剂的分散和塑性流动,从而形成颗粒增强复合材料^[9],也可用于使不同材料之间互相扩散接合,从而形成金属多层复合材料^[10],因此累积叠轧工艺被认为是大塑性变形技术中唯一有希望工业化生产大块金属多层复合板材的方法。

与一般的增强材料相比,碳纳米管(CNTS)拥有更小的密度、更大的长径比、更高的强度、韧度和弹性模量,而且其高温稳定性好,不易与金属基体反应形成脆性界面,因此理论上碳纳米管是改善材料力学性能最理想的增强材料^[13-15]。由于碳纳米管不易与镁合金板材结合,本文将碳纳米管和镁粉球磨混合粉夹在两块镁板之间,然后通过累积叠轧的方法,尝试制备出一种镁碳纳米多层复合材料。

2 实验材料和方法

实验选用 AZ31 变形镁合金板材作为原始轧制材料,轧制试样的包覆材料选用厚度为 0.5 mm 的商业纯铝薄片,选用的碳纳米管为多壁碳纳米管(MWCNTS),外径为 20~30 nm,长度为 10~20 μm ,纯度 98%,比表面积 > 110 m^2 。所用 Mg 粉为纯度大于 99% 的商业 Mg 粉。为使 CNTS 和 Mg 粉混合均匀,将 10% (体积分数)的 CNTS 与 Mg 粉混合,在氩气保护下置于行星式球磨机中进行高能球磨,球磨时间为 2 h,球料比为 25:1,转速 300 r/min。试验用的 AZ31 板规格为 70 mm × 70 mm × 1.5 mm。将两块 AZ31 板进行打磨及除油脂等表面处理之后,在其中一块板上平铺一层 Mg/CNTS 球磨复合粉体,然后用另一块 AZ31 板叠起来,为使板材、包覆铝片、粉层之间结合地更好,防止轧制过程中板材之间出现错动,采用 5% NaOH 溶液清洗过的商业纯铝薄片将其包裹,然后将试样在 100 t 液压机上进行 2 h 的室温预压制,压制压力为 50 t。

将制好的试样放入箱式热处理炉,加热至 400 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 15 min 后进行轧制。轧辊转速为 10 r/min,每周期的轧制道次压下量为 10%,总变形量为 67%,每道次轧制之后将试样重新放入箱式热处理炉保温 10 min 后进行下一道次的轧制。将轧制完的试样的包覆材料从基体材料上剥离下来,剪去边裂严重的部分,然后将试样均匀三等分,再次将三块板叠在一起,同样用商业纯铝片将其包裹,然后按照之前的制样方法制样、轧制,重复 7 个周期。

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜和日本基恩士公司设计的 VHX-1000 超景深光学显微镜观察各周期轧制

板材的微观组织形貌。

3 实验结果和分析

3.1 微观组织

图 1 所示是 400 $^{\circ}\text{C}$ 累积叠轧 7 个周期过程中 AZ31 变形镁合金板的横断面的金相照片。

经过第 1 周期的轧制,如图 1a 所示,可以看到镁合金基体晶粒尺寸在 10 μm 左右,在大晶粒的周围有小晶粒析出,镁合金基体明显发生了动态再结晶。Mg/CNTS 混合粉体中的镁粉聚合呈长条状大颗粒,且在层间分散较均匀,此外经过一个周期的轧制,原始粉末中的镁粉被压扁拉长,如图 1a 放大区域箭头所指。

经过第 2 周期轧制后,如图 1b 所示,可以看到小晶粒明显增多,原始的大晶粒基本消失,组织进一步均匀化,并且出现一些长条状的晶粒,这是由于轧制时板材沿轧制方向的变形量大于垂直于轧制方向的变形量,晶粒被拉长所致。粉层中间的镁粉仍然较多且分散,呈长条状,但是部分镁粉开始与基体镁合金板结合,如图 1b 箭头所指区域所示。与包覆铝接触的最外层镁板界面处有亮白的条状物质生成,这是在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下包覆铝和镁合金板形成的扩散层。

经过第 3 周期的轧制后,如图 1c 所示,晶粒大小趋于均匀,再结晶晶粒长大;粉层变薄,层中间的镁长条状大颗粒较前两周期数量减少,可以很明显地看出其与镁合金基体融合,如图 1c 箭头所指区域所示,并且其厚度随着轧制周期的进行变细变窄。

第 4 周期轧制后,如图 1d 所示,镁合金基体中晶粒长大明显,但组织更均匀,在一些大晶粒的周围,仍然有一些小晶粒分布,可见动态再结晶伴随着累积叠轧不断进行,也就是镁合金基体依赖于累积叠轧的大塑性变形进行着反复的动态再结晶。各粉层厚度较均匀,但仍有个别地方有长条状亮白的块体镁。

经过第 5 周期的轧制后,如图 1e 所示,局部较薄的镁层中的单个晶粒可以贯穿整个镁层与两边的界面相连,粉层中间的亮白色条状镁颗粒基本消失,这是由于亮白条状镁颗粒逐渐与基体相结合的原因;局部区域可以看到 Mg/CNTS 混合层变得很薄甚至消失,这是由于随着轧制的进行,Mg/CNTS 混合层面积变大,层厚度变薄,在局部区域被基体截断。

第 6 周期轧制后,如图 1f 所示,可以明显地看到,晶粒较第 5 周期均匀且细小,较薄的镁合金层的晶粒较细小,这是因为,在较薄的层中的晶粒长大受到层界面的限制,而随着反复动态再结晶的进行,小晶粒又不断的涌现。同时在较厚层镁合金基体中有粗大的晶粒。宏观上镁合金层进一步变薄,本周期层厚理论值为 2 μm ,

而实际平均层厚约 $6.5\ \mu\text{m}$ ，这是由于中间粉层分布不均匀导致轧制时所受的力不同，而且在粉层较薄的区域有界面消失即两个镁合金板融合，造成了个别较厚的镁合金层，如图 1f 箭头所指区域所示。

经过第 7 周期的轧制，如图 1g 所示，镁合金层分层明显，理论平均层厚达到 $685\ \text{nm}$ ，实际平均层厚在 $4\ \mu\text{m}$ 左右，而在局部镁层厚度较薄区域可以达到理论值，经过 7 个周期的轧制，制备得到了多层镁碳复合材料。

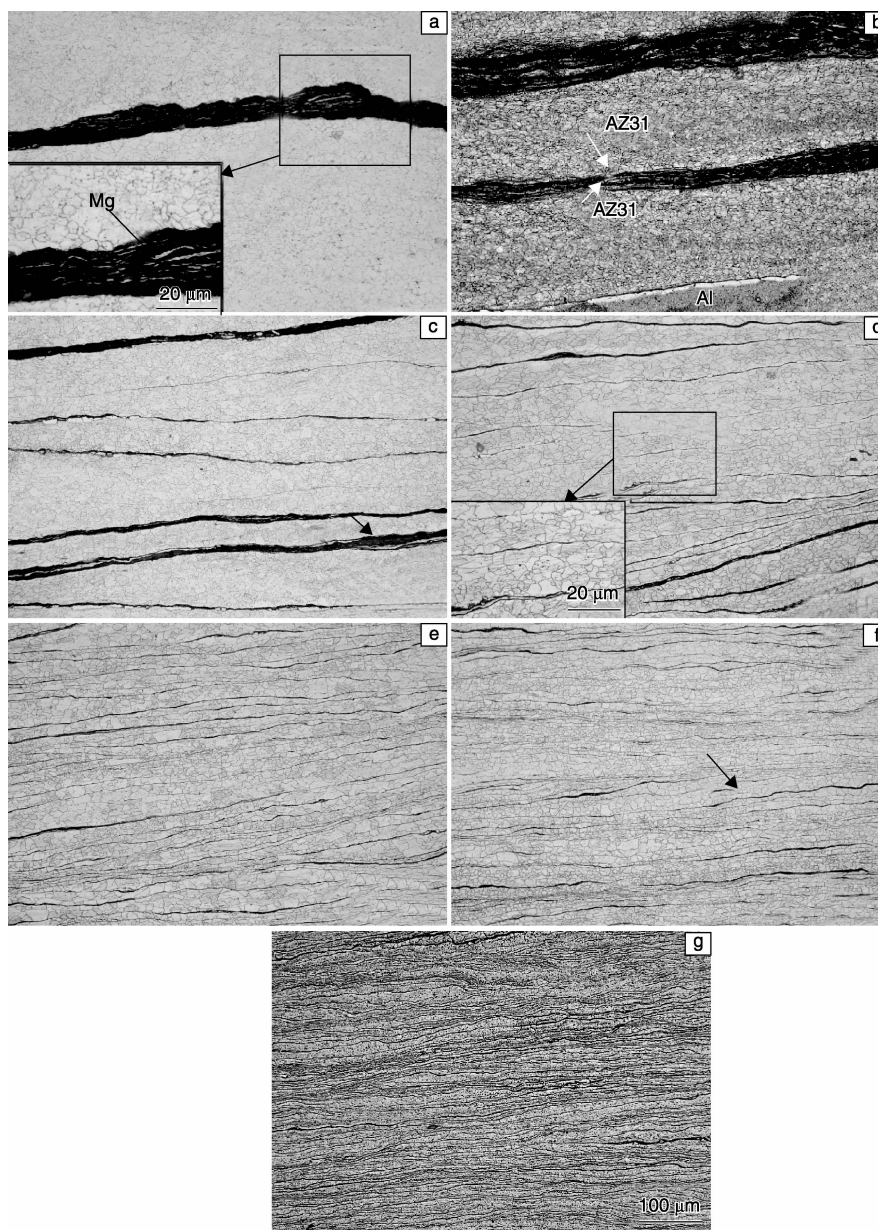


图 1 400 °C 叠轧后横断面金相照片：(a)第 1 周期；(b)第 2 周期；(c)第 3 周期；(d)第 4 周期；(e)第 5 周期；(f)第 6 周期；(g)第 7 周期

Fig. 1 Metallographs of RD-ND section after ARB1(a), ARB2(b), ARB3(c), ARB4(d), ARB5(e), ARB6(f) and ARB7(g) at 400 °C

3.2 界面结合情况

经过第 1、第 2 周期轧制，将外层包覆铝去除后，两个镁合金板会自然分离，因为第 1、2 周期轧制后，镁合金之间的 Mg/CNTS 混合层还较厚，其间机械结合力不足以使其结合；经第 3 周期轧制，在去掉外层包覆铝后，已经有部分层可以结合到一起，图 1c 显示镁合金板之间的

粉层厚度并不均匀，导致了镁合金板之间粉层较薄的地方可以结合，较厚的地方不能结合，这可能是因为制样时，将球磨后的 Mg/CNTS 混合粉铺到镁板上时厚度不均匀所致；试样经过 4 个周期的轧制之后，各层镁合金板之间在去掉外层包覆的铝片后不会自然分离，基本上已经成为一个整体，但有个别的层仍可以撕开，从微观组织可以

看出,各个 Mg/CNTS 混合层厚度较第 3 周期减小,但不均匀现象仍然存在;经过第 5 周期的轧制后,试样的结合情况明显整体变好,各镁合金层之间结合良好,受力情况下不容易被撕开,但是从微观组织上看,如图 1e 所示,仍有一些地方的 Mg/CNTS 混合层较厚;经过第 6、第 7 周期的轧制,从显微组织上看,如图 1g 所示,虽然在个别地方仍然有较厚的 Mg/CNTS 混合层存在,但是试样镁合金层和 Mg/CNTS 混合层的结合明显变好。

图 2 是第 7 周期轧制后板材横断面中 Mg/CNTS 混合层的 SEM 形貌。由于碳在镁中的固溶度很低,而且在 400℃ 的轧制温度下,镁和碳不会发生反应,生成中间相,所以界面的结合主要以机械结合为主。通过前面的横断面微观组织形貌分析可以看出,随着轧制的进行, Mg/CNTS 混合层逐渐变薄。由于碳纳米管较软,在轧制的过程中,受力容易变形被镁粉挤开,所以镁粉颗粒之间或颗粒与基体之间可以接触。在轧制力和温度的作用下接触的位置开始融合,最终镁粉颗粒与基体结合到一起,所以粉层中间的镁块随着轧制的进行逐渐减少直至消失。图 2 中白色部分为 CNTS 粉层,可以看到与镁基体之间并不存在缝隙,机械结合良好。由于 CNTS 是纳米级粉末,经过多周期的轧制,粉层中的 CNTS 团聚在一起,如图 2 箭头所指区域所示,所以并不能看到单个碳纳米管的形貌。

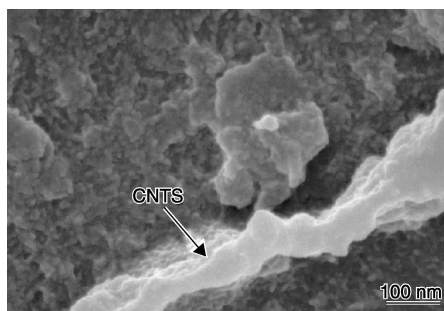


图 2 第 7 周期轧制后横断面中粉层的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of the powder layer after the seventh rolling cycle

4 结 论

(1) 通过累积叠轧法 7 个周期的轧制,成功制备出层厚度约为 4 μm 的镁碳多层复合材料。

(2) 由于反复动态再结晶和层界面对晶粒长大的阻碍作用,较薄的镁合金层的晶粒较细小。

(3) 随着累积叠轧轧制周期的增加,各层之间的结合逐渐变好,最终层界面之间可以实现较好的机械结合。

参考文献 References

[1] Kojima Y, Kamado S. Fundamental Magnesium Researches in Ja-

pan[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 9(16): 488-489.

- [2] Chen Zhenhua (陈振华), Yan Hongge (严红革), Chen Jihua (陈吉华), et al. *Magnesium Alloy* (镁合金) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [3] Kavarana F H, Ravichandran K S, Sahay S S. Nanoscale Steel-Brass Multilayer Laminates Made by Cold Rolling Microstructure and Tensile Properties [J]. *Scripta Materialia*, 2000, 42 (10): 947.
- [4] Li Y P, Zhang G P, Wang W, et al. On Interface Strengthening Ability in Metallic Multilayers [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57 (2): 117.
- [5] Alexandre G, Nguyen H H, Nora D, et al. Preparation of Microstructured and Nanostructured Magnetic Materials by Mechanical Deformation [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 242-245: 581.
- [6] Wadley H N G, Hsiung L M, Lankey R L. Artificially Layered Nanocomposites Fabricated by Jet Vapor Deposition [J]. *Composites Engineering*, 1995, 5 (7): 935-945, 947-950.
- [7] Nabirahni D M A, Tang P T, Leisner P. The Electrolytic Plating of Compositionally Modulated Alloys and Laminated Metal Nanostructures Based on an Automated Computer-Controlled Dual-Bath System [J]. *Nanotechnology*, 1996, 7 (2): 134-143.
- [8] Mozaffari A, Danesh H, Manesh K. Evaluation of Mechanical Properties and Structure of Multilayered Al/Ni Composites Produced by Accumulative Roll Bonding (ARB) Process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489 (1): 103-109.
- [9] Alizadeh M, Paydar M H. Fabrication of Nanostructure Al/SiC_p Composite by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 492: 231-235.
- [10] Yoo S J, Han S H, Kim W J. Magnesium Matrix Composites Fabricated by Using Accumulative Roll Bonding of Magnesium Sheets Coated with Carbon-Nanotube-Containing Aluminum Powders [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 67: 129-132.
- [11] Xu Rongchang (许荣昌), Tang Huo (唐 获), Ren Xueping (任学平). 累积叠轧焊工艺改善普碳钢材料性能特征 [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2005, 27 (4): 448.
- [12] Hosseini S A, Manesh H D. High-Strength, High-Conductivity Ultra-Fine Grains Commercial Pure Copper Produced by ARB Process [J]. *Materials and Design*, 2009, 30 (8): 2 911-2 918.
- [13] Yang Xiaohua (杨晓华), Dui Weizhen (兑卫真). 碳纳米管及其复合材料的机械性能 [J]. *Nonferrous Metals* (有色金属), 2004, 9 (2): 43-47.
- [14] Xin Ling (辛 玲), Zhang Rui (张 锐), Shi Guangxin (石广新), et al. 碳纳米管的性能及应用 [J]. *China Ceramic Industry* (中国陶瓷工业), 2005, 12 (3): 38-40.
- [15] Zhang Lide (张立得), Mou Jimei (牟季美). *Nanomaterials and Nanostructure* (纳米材料和纳米结构) [M]. Beijing: Science Press, 2001.

(编辑 惠 琼)