

纳米粉末、切屑的固态成型方法研究与发展

吴春凌, 刘霞, 陈斌

(湖北工业大学 机械工程学院, 湖北 武汉 430000)

摘要:综合目前金属纳米粉末和细小碎屑固态成型方法的研究现状,介绍了压制法、剧烈塑性变形法的原理及特点;分析了材料经变形后微观组织的细化以及力学性能的变化,并展望了剧烈塑性变形方法在粉末、切屑固态成型中的应用。

关键词:固态成型;纳米块体;压制;剧烈塑性变形

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2017.22.003

中图分类号: TG306;TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2017)22-0009-04

Research and Development of Solid Forming Methods for Nano Powders and Chips

WU Chunling, LIU Xia, CHEN Bin

(School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: Combining with the research status of solid forming methods for metal nanometer powder and chips, the principle and characteristics of pressing method and severe plastic deformation method were introduced. The refinement of the microstructure and the changes of the mechanical properties were also analyzed. The application of severe plastic deformation method in the solid forming of powders and chips was prospected.

Key words: solid forming; nano meter-bulk; pressing; severe plastic deformation

纳米块体材料由于晶粒细小至纳米量级、晶粒缺陷密度高、晶界所占体积百分数大等特点导致其在力学、电学、光学和磁学等方面具有优于常规材料的性能。其制备方法也广受关注,纳米块体常用制备方法之一压制法,传统的压制法是将纳米粉末或颗粒通过烧结和压制等工艺转变成纳米块体。剧烈塑性变形法(Severe Plastic Deformation, SPD)通过向材料内部引入剧烈应变而细化组织,在较低温度下获得具有超细晶甚至纳米结构的块体材料,确保了变形材料性能的稳定性,因而成为一种行之有效的固态成型方法。许多研究学者利用真空温压、真空热压、冷压+热复压以及 SPD 等工艺将 Cu、Fe、Al、Mg、Ti 和 W 粉末或切屑制备成超细晶或纳米结构金属块体材料。本文主要从压制法和剧烈塑性变形法对纳米粉末、切屑的固态成型的研究与发展进行论述。

1 压制法

压制法是将试样放在特定模具中,通过调节压力、温度、挤压比等参数从而将纳米粉末或切屑压制成为高致密度细晶块体材料。Hamid^[1]、胡进程^[2]分别采用机械合金化+热压、真空温压技术将 Al 及 2024Al/Cr/SiC 复合材料制备成致密的块体材料。Allwood^[3]、M Samue^[4]等分别通过冷挤压和轧制、热压等工艺压实 Al 屑, Yoshiaki^[5]和肖宏^[6]等将 Fe 屑压制成具有一定强度和塑性的致密铁棒。

楚广^[7]采用自悬浮真空温压技术在 1.5 GPa, 200 °C 条件下将纳米金属 Cu 粉压制成致密度达 96.15% 的纳米 Cu 块体,其平均晶粒度为 25.3 nm,硬度高达 2.27 GPa,是常规粗晶 Cu 的 5 倍,且温度由 59 °C 上升到 644 °C 时晶粒尺寸仅长大了 7.5 nm,体现了纳米金属材料高硬度特性和良好的热稳定性。赵祖德^[8]、A R^[9]、陶鹏^[10-11]、Hiroyuki^[12]等采用冷热挤压的方法将 Mg 合金切屑压制成为致密的块体材料。赵祖德研究了温度和挤压率对晶粒尺寸、硬度、伸长率和屈服强度的影响。结果显示:当挤压速率为 16 时,随着温度的升高(280~360 °C),试样组织由大量平均尺寸为 21 μm 的非动态再结晶晶粒逐渐转变为等

收稿日期:2017-08-40

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51505135);湖北工业大学高层次人才科研启动经费项目(233)

作者简介:吴春凌(1976-),女,湖北人,副教授,博士研究生,主要从事纳米晶切屑的制备与块体成型的研究;电话:15623988602;
E-mail:chunling_wu@126.com

轴完全的平均尺寸为 $28\text{ }\mu\text{m}$ 的动态再结晶晶粒,其屈服强度由 162.7 MPa 升高至 196.5 MPa ;抗拉强度极限由 272.2 MPa 升高至 315 MPa ,断裂伸长率由 24.8% 升高至 27.6% ;而挤压率的增加,使晶粒明显细化,力学性能显著提高,超过一定的挤压率,屈服强度和极限抗拉强度升高幅度不大。AR 对比了 Mg 切屑和 Mg 块体的压制结果。研究表明:相比块体材料,由于切屑边界对晶粒增长的抑制作用,其成型块体晶粒更小,抗拉强度和屈服强度分别提高 15.6% 和 11.8% ,且温度从 $694\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $844\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,切屑成型块体的晶粒增长了 107% ,而挤压块体增长了 208% 。这说明切屑成型块体具有更细化的组织,更高的强度和更好的热稳定性。陶鹏将平均晶粒尺寸为 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的 Mg 切屑首先在温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力为 200 MPa 的预热条件下压制成低密度的块体,再通过循环热挤压(CEC)工艺在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 压制温度下 6 道次压制致密的棒材。研究结果表明:CEC 多道次的剪切变形更易将氧化膜破碎成小颗粒分布在晶粒或晶界上,在高压下不易产生空洞。

2 剧烈塑性变形法(SPD)

等通道转角挤压(Equal Channel Angular Pressing, ECAP)和高压扭转(High Pressure and Torsion, HPT)是两种广泛用于将粉末或切屑制备成超细晶或纳米结构金属块体材料的主要剧烈塑性变形方法,其中等通道转角挤压(Equal Channel Angular Pressing and Torsion, ECAPT)作为一种复合工艺,具有更大的应用潜力。

2.1 等通道转角挤压(ECAP)

ECAP 可使粉末材料在较低温度,不改变试样横截面积条件下发生均匀的大剪切塑性变形,有效地使材料颗粒破碎、晶粒细化,而其变形过程产生的高静水压力,能使粉末材料内部孔隙有效收缩和快速固化、合成、熔合,从而致密,其工作原理图见文献[13]。许多研究者以 Cu、Al、Ti、Mg 等研究对象,采用 ECAP 工艺,将粉末颗粒和切屑制备成致密的超细晶或纳米块体材料,并对 ECAP 工艺参数(挤压温度、道次及路径)、块体致密性、材料微观结构、力学性能、热稳定性以及形成机理进行研究。

Xia^[11]、李凌风等^[12]采用 BP-ECAP、ECAP($\Phi=90^{\circ}$, $\Psi=37^{\circ}$)工艺将 Al 颗粒进行固化,得到致密度高达 97% 的纳米块体,SE^[10]采用 ECAP 对 $\text{ZrO}_2\text{AA7075}$ 粉

末进行固化,在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,其致密度达 98% ,比烧结($400\text{ }^{\circ}\text{C}$)和热挤压工艺($500\text{ }^{\circ}\text{C}$)获得的 95% 致密度具有更高的固化水平。Lauri Kollo^[17]、文献[18]等在 Al 颗粒中混入 SiC 和 C,以期获得晶粒更细化以及性能更优良的纳米块体。

Karaman 等^[13]研究表明:晶粒大小为 130 nm 的铜粉室温下经过 ECAP2 道次 C 路径挤压获得了致密度高达 96% 的纳米铜块体,其微观组织为相对均匀的大角度晶界的等轴晶,晶粒平均尺寸小于 80 nm 。李萍等^[19]采用 A、C 和 Bc 挤压路径挤压纯铝粉末,研究表明:Bc 路径综合效果最佳,初始平均粒径为 $46.8\text{ }\mu\text{m}$,其粗大等轴晶粒组织经过 Bc 路径 4 道次挤压后得到平均粒径为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 的大角度晶界超细晶组织,同时其硬度、屈服强度分别由 240.10 、 41 MPa 升至 498.82 、 120 MPa ,分别提高了 108% 、 192% 。

Kim 等^[20]将 Ti 棒经 ECAP($\Phi=120^{\circ}$)工艺在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 8 道次 Bc 路线细化后,其平均晶粒尺寸细化为 $0.28\text{ }\mu\text{m}$,屈服强度为 640 MPa 。Luo 等^[21]通过 BP-ECAP($\Phi=90^{\circ}$,背压 50 MPa)工艺在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下经 C 路线 2 道次挤压将 Ti 切屑合成为致密的 $\Phi 10\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ 的棒材,其平均晶粒尺寸细化至 $1.9\text{ }\mu\text{m}$,屈服强度高达 650 MPa 。应韬^[22]采用 ECAP($\Phi=90^{\circ}$, $\Psi=37^{\circ}$)对比 AZ91Mg 合金切屑和 AZ91Mg 合金块体的挤压结果也表明:切屑成型块体的拉伸强度、屈服强度均高于块体细化材料的强度,而伸长率低于块体细化材料。

2.2 高压扭转(HPT)

高压扭转能提供很大的静水压力以及强烈剪切变形作用,使得组织内部大量晶粒发生剪切破碎,颗粒间孔隙得到有效的闭合,晶粒可明显细化,可在较低温度下实现粉末颗粒的固结。研究者采用 HPT 工艺对 Ni、Co、Al、Mg、W 及 Ti 粉末进行固化,获得致密度高达 99% 的块体。

Valiev^[23]将晶粒度为 $21\text{ }\mu\text{m}$ 的 Ti 粉经 HPT 固化后获得致密度为 97% 的纳米 Ti 块,其晶粒细化至 75 nm ,且内部具有高位错密度及大角度非平衡晶界。田野^[24]采用 HPT 在 $440\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 GPa , 5 圈时将平均晶粒尺寸为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的 W 粉固化成 $\Phi 14\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 试样,其致密度高达 96.25% ,比粉末烧结达到的 93.36% 有更高的致密效果; 4 GPa , 扭转 10 圈后,其晶粒尺寸在 $171\sim 392\text{ nm}$,与粉末压制烧结 W 粉的晶粒尺寸 $10\text{ }\mu\text{m}$ 相比,高压扭转细晶效果显著,其最大显微硬度是烧结的 3 倍。Mohamed^[25]采用 HPT

在 8 GPa、10 圈、室温下对 AlSi8Cu3 切屑进行固化, 获得致密度高达 99.6% 的块体, 相比经冷压工艺得到的 95.8% 有所提高。AlSi8Cu3 铸钛合金、AlSi8Cu3 切屑以及 HPT 对其进行压制所获得的基体晶粒平均尺寸、Si 颗粒平均尺寸和硬度如表 1 所示, 相比其他三种合金, 切屑经 HPT 挤压之后具有更加细化的组织和更高的硬度。

表 1 不同试样的平均晶粒尺寸、Si 颗粒尺寸及硬度

Tab.1 Average grain size, Si particle size and hardness of different samples

参数	铸态	切屑	铸态高压扭转	切屑高压扭转
基体晶粒尺寸 / μm	39	0.75	0.094	0.061
Si 颗粒尺寸 / μm	5.4	4.8	3.2	2.4
硬度(HV)	79	138	187	209

2.3 等通道转角挤压(ECAPT)

鉴于单一 SPD 方法的局限性和纳米粉末和切屑固态成型对其成型块体高致密度、晶粒细化能力、优异的性能和良好热稳定性的要求, 研究者采用 SPD 复合工艺, 通过多重大变形在较低温度下满足纳米粉末和切屑的固态成型要求。

ECAPT 是在 ECAP 和 TE 两种工艺上发展而成的一种新型复合大塑性变形工艺, 其原理图见文献[26]。它采用 A 路径 4 道次变形使坯料完成一个周期 360° 的旋转, 通过转角 + 螺旋通道两重剧烈的双重剪切变形, 使颗粒不断破碎, 细化和旋转, 充分接触, 最终固结形成致密的块体材料。

李萍、王晓溪等^[26-27]采用 ECAPT 工艺(其中 $\Phi=90^\circ$, $\Psi=37^\circ$, 螺旋通道长度 15 mm, 旋转角 90° , 倾斜角 36.5°), 将粒度为 $40.6\mu\text{m}$ 的纯 Al 粉末经 200°C , A 路径, 4 道次变形, 获得致密度高达 99.7% 的纳米块体。结果表明: 1 道次变形后平均晶粒细化至 $5.2\mu\text{m}$, 但晶粒尺寸不均匀, 位错密度较高且组态紊乱, 晶界在 $5^\circ\sim 15^\circ$ 附近出现峰值。4 道次变形后, 由于剧烈变形和点阵位错不断累积, 通过亚晶界吸收位错, 逐渐变成平均位错角为 28.36° 的大角度晶界, 比例超过了 70%, 平均晶粒为 600 nm; 与粉末烧结和 Al 原块体相比, 其硬度、屈服强度、抗拉强度极限分别提高 98%、155%、200% 和 66%、86%、40%。相比 ECAP, ECAPT 制备的材料具有更加大而均匀的有效应变, 晶粒细化能力更强、孔隙更小。

Zhilyaev 等^[28]研究表明, 采用 ECAP+HPT 的复合工艺, 对 Cu 切屑进行固态成型, 获得的 Cu 块体晶粒尺寸更小, 其位错密度和硬度最高。

3 展望

(1) 通过压制以及 SPD 工艺已经成功将纯金属和复合材料纳米粉末、颗粒或碎小切屑固化成超细晶纳米结构块体; 但复合工艺等径角挤压仅限于对铝的固化, 而对其它复合工艺的研究很少, 在变形中出现的粉末、切屑晶粒细化机理以及工艺参数对最终材料组织影响方面的研究仍需系统化。

(2) 相比粉末和块体材料, 以切屑为研究对象更易获得晶粒细小、力学性能优良的超细晶或纳米结构块体材料。然而, 在热压作用下, 切屑成型块体致密性的提高与超细晶或纳米结构和优异性能缺失之间的矛盾有待进一步深入的研究。所以, 剧烈塑性变形复合工艺的研究和参数的优化是纳米粉末、切屑固态成型方法的发展方向。

参考文献:

- [1] Ashrafi H, Emadi R, Enayati M H. Fabrication and characterization of nanocrystalline Al/Al12 (Fe,V)₃Si alloys by consolidation of mechanically alloyed powders[J]. 矿物冶金与材料学报, 2014, 21(7): 711-719.
- [2] Cheng H U, Yan H G, Chen J H, et al. Microstructures and mechanical properties of 2024Al/Gr/SiC hybrid composites fabricated by vacuum hot pressing [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(5): 1259-1268.
- [3] Allwood J M, Huang Y, Barlow C Y. Recycling scrap aluminium by cold-bonding [C]//Advanced Technology of Plasticity, 2005- Proceedings of the 8th International Conference on Technology Plasticity, Edizioni Progetto, 2005.
- [4] Samuel M. A new technique for recycling aluminium scrap [J]. Journal of Materials Processing Tech, 2003, 135(1): 117-124.
- [5] Osawa Y, Takamori S, Minagawa K, et al. Advanced processing for recycling of iron scrap with impurities [J]. Nukleonika, 2006, 51(4): 113-119.
- [6] 肖宏, 高亚男, 赵铁勇. 铁屑材料压制工艺及性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(1): 65-70.
- [7] 楚广, 刘伟, 唐永建. 用真空温压技术制备纳米金属铜块体材料[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(5): 873-879.
- [8] Zhao Z D, Chen Q, Yang L, et al. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y-Zr alloy prepared by solid state recycling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(2): 265-271.
- [9] Anilchandra A R, Surappa M K. Microstructure and tensile properties of consolidated magnesium chips [J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 560: 759-766.
- [10] Peng T, Wang Q, Han Y, et al. Microstructure and high tensile strength of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr alloy by solid-state recycling[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 528(2): 715-720.

- [11] Peng T, Wang Q D, Han Y K, et al. Consolidation behavior of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr chips during solid-state recycling [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 503(1):253-259.
- [12] Watanabe H, Moriaki K, Mukai T, et al. Consolidation of machined magnesium alloy chips by hot extrusion utilizing superplastic flow [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(20):5007-5011.
- [13] Karaman I, Haouaoui M, Maier H J. Nanoparticle consolidation using equal channel angular extrusion at room temperature [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(5):1561-1576.
- [14] Xia K. Consolidation of oarticles by severe plastic deformation: mechanism and applications in processing bulk ultrafine and nanostructured alloys and composites[J]. Advanced Engineering Materials, 2010, 12(8):724-729.
- [15] 李凌风, 巩子天纵, 李萍. 纯铝粉末等径角挤压固结模拟及实验研究[J]. 精密成形工程, 2014, 6(4):24-30.
- [16] Hernandez-Martinez, Cruz-Rivera, Martinez-Sanchez, et al. Consolidation of AA 7075-2wt% ZrO₂ Composite Powders by Severe Plastic Deformation via ECAP [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 29(10):1-7.
- [17] Kollo L, Kallip K, Gomom J K, et al. Hot consolidation of a-luminium and aluminium nano-MMC powders by equal channel angular pressing[J]. Materials Science, 2012, 18(3):234-237.
- [18] Goussous S, Xu W, Wu X, et al. Al-C nanocomposites consolidated by back pressure equal channel angular pressing[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(11/12):1997-2001.
- [19] 李萍, 黄科帅, 薛克敏, 等. 纯铝粉末多孔烧结材料等通道转角挤压[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5):881-886.
- [20] Kim I, Kim J, Shin D H, et al. Effects of equal channel angular pressing temperature on deformation structures of pure Ti [J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 342 (1/2): 302-310.
- [21] Luo P, Xie H, Paladugu M, et al. Recycling of titanium machining chips by severe plastic deformation consolidation [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(17):4606-4612.
- [22] Tao Y, Zheng M Y, Xiao H U, et al. Recycling of AZ91 Mg alloy through consolidation of machined chips by extrusion and ECAP[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2010, 20(S2):604-607.
- [23] Valiev R Z, Mishral R S, Grozal J, et al. Processing of nanostructured nickel by severe plastic deformation consolidation of ball-milled powder [J]. Scripta Materialia, 1996, 34(9):1443-1448.
- [24] 田野, 孙大智, 李萍, 等. 高压扭转对难熔金属粉末钨致密固结及强韧化的影响研究 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2016, 44(5):37-42.
- [25] Aal M I, Yoon E Y, Kim H S. Recycling of AlSi8Cu3 alloy chips via high pressure torsion [J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 560:121-128.
- [26] L I P, Xue K M, Wang X X, et al. Refinement and consolidation of pure Al particles by equal channel angular pressing and torsion [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(5):1289-1294.
- [27] 王晓溪, 薛克敏, 李萍. 采用等径角挤压工艺制备块体超细晶铝[J]. 中国有色金属学报, 2014(6):1414-1421.
- [28] Zhilyaev A P, Gimazov A A, Raab G I, et al. Using high-pressure torsion for the cold-consolidation of copper chips produced by machining [J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 486(1/2):123-126. 

(上接第 8 页)

- [20] Sing S L, An J, Yeong W Y, et al. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs [J]. Journal of Orthopaedic Research, 2015, 34(3):369-385.
- [21] Zhang X Y, Fang G, Zhou J. Additively Manufactured scaffolds for bone tissue engineering and the prediction of their mechanical behavior: a review[J]. Materials, 2017, 10(1):1-28.
- [22] 周梦, 成艳, 周晓晨, 等. 基于增材制造技术的钛合金医用植入物[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(11):1097-1115.
- [23] Balla V K, Bodhak S, Bose S, et al. Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(8): 3349-3359.
- [24] Wauthle R, Van Der Stok J, Amin Yavari S, et al. Additively manufactured porous tantalum implants[J]. Acta Biomaterialia, 2015, 14:217-225.
- [25] 叶雷. 一种采用三维打印成型制备多孔钽医用植入材料的方法: 中国, CN201210022122.1[P]. 2012-01-31.
- [26] 陈长军, 张敏. 多孔钽的制备方法及其装置: 中国, CN 201110395892.6[P]. 2012-04-11.
- [27] Tekna. Spherical Tantalum Powder 2017[EB/OL], <http://www.tekna.com/spherical-powders/tantalum>.
- [28] Biemond J E, Hannink G, Verdonschot N, et al. Bone ingrowth potential of electron beam and selective laser melting produced trabecular-like implant surfaces with and without a biomimetic coating [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2013, 24(3):745-753.
- [29] Heinel P, Müller L, Körner C, et al. Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(5):1536-1544.
- [30] Mazzoli A, Germani M, Raffaelli R. Direct fabrication through electron beam melting technology of custom cranial implants designed in a PHANTOM-based haptic environment [J]. Materials & Design, 2009, 30(8):3186-3192.
- [31] Simoneau C, Terriault P, Jetté B, et al. Development of a porous metallic femoral stem: design, manufacturing, simulation and mechanical testing [J]. Materials & Design, 2017, 114: 546-556. 