

挤压态 GNS/7075 复合材料组织及性能研究

王昌福¹, 朱 磊²

(1. 江苏安全技术职业学院, 江苏徐州 221000; 2. 中国矿业大学, 江苏徐州 221116)

摘要: 采用光学显微镜和扫描电子显微镜分析了热挤压前后GNS(石墨烯纳米片)/7075铝基复合材料的微观组织的演变, 并测试了复合材料的拉伸性能、显微硬度及摩擦磨损性能。研究表明: 在铝基体中添加GNS可以有效地细化铝基体的晶粒组织, 并且对铸态复合材料进行热挤压处理可以有效地消除晶界处元素偏析及GNS偏聚, 有利于复合材料微观形貌的改善。挤压态0.9%GNS/7075复合材料的抗拉强度、伸长率及显微硬度分别为379.1 MPa、13.5%和HV174.1, 比铸态复合材料分别提高了33.62%、181%和44%。挤压态复合材料的磨损量仅为0.012 g, 与7075基体的磨损量(0.025 g)相比减少了0.013 g。7075基体的磨面上存在大区域的犁沟状凹陷和层片状剥落, 凹坑数量较多, 而挤压态复合材料的磨面上出现了大小不一的犁沟成排分布, 犁沟的深度和宽度明显变小, 并且零星散落着面积小且深度浅的粘着坑。

关键词: 7075铝合金; GNS; 微观组织; 力学性能; 摩擦磨损性能

铝合金因比刚度、比强度高成为汽车轻量化的首选材料^[1-2]。但是传统的单一铝合金因其塑性及耐磨性能不佳而难以满足日益增长的需求^[3]。因此, 提高单一铝合金的性能是促进铝合金进一步工业应用的关键。目前, 通过添加陶瓷颗粒、碳材料及稀土元素来提高铝合金的性能是较为普遍的^[4-6]。石墨烯作为碳材料的一员, 因其优异的力学、电学及热学性能被认为是高性能金属基复合材料的增强体^[7-8]。张书维^[9]等人采用超声熔铸的方法制备了GNPs增强2024铝合金, 结果表明: GNPs可以有效细化2024合金的晶粒尺寸并均匀地分散在2024基体中, GNPs的加入同时也提高了合金的硬度和耐磨性能; GNPs的最佳添加量为0.8%, 复合材料的磨损率和摩擦系数均为最低, 分别为 $0.672 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和0.328 1, 与2024基体相比分别降低了62.71%和10.87%。但是通过铸造工艺制备的铝基复合材料因气孔、缩松和元素偏析较多而极大地降低了复合材料的强度、硬度及塑性, 为了提高铝基复合材料的力学性能, 需要对其进行二次加工处理。Zheng^[10]等人利用高能球磨、放电等离子烧结以及热挤压工艺制备含量为5.0%(体积分数)的石墨烯增强铝基复合材料, 结果表明: 5.0%(体积分数)的石墨烯分散在铝晶界上, 并且未与铝基体发生界面反应; 挤压态复合材料的屈服强度和抗拉强度高达462 MPa和479 MPa, 分别比挤压态铝基体提高62%和60%。曾敏^[11]等人通过熔融铸造工艺制备了12vol% CNTs/Al-Zn-Mg-Cu铝基复合材料, 随后对复合材料进行了热挤压变形处理, 结果表明: CNTs的加入细化了Al-Zn-Mg-Cu合金中的 α -Al晶粒并且提高了合金的力学性能。在40 N载荷作用时, 挤压态复合材料的磨损率为0.011 976 g/mm, 与铸态复合材料相比磨损率降低了80.11%。

到目前为止, 石墨烯增强xxx铝合金的研究鲜有报道。因此, 本文通过铸造工艺制备了0.9%GNS/7075铝基复合材料, 并对0.9%GNS/7075复合材料进行二次挤压变形处理, 研究了0.9%GNS/7075复合材料微观组织、力学性能及耐磨性能的演变, 为促进铝基复合材料的应用奠定基础。

作者简介:

王昌福(1981-), 男, 讲师, 研究方向为机械设计、材料力学性能分析。E-mail: wcf595@163.com

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

03-0371-06

基金项目:

国家自然科学基金资助(52171091)。

收稿日期:

2023-09-28 收到初稿,

2023-11-27 收到修订稿。

1 试验材料与方法

1.1 材料准备

本试验所制备的铝基复合材料选用的基体为商用的7075铝合金，其各元素含量如表1所示。

表1 7075基体合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of 7075 matrix alloy
w_B /%

Zn	Mg	Cu	Mn	Ti	Cr	Si	Fe	Al
5.23	2.1	1.45	0.3	0.16	0.23	0.22	0.22	余量

采用的增强材料为石墨烯纳米片 (Graphene Nanosheets, 简称GNS), 由江南石墨烯研究院生产, 其厚度小于4 nm, 平均直径在6~10 μm, 层数小于20层。图1为GNS的扫描电镜图像。平均粒径在50~150 μm的Al粉末被用作于制备Al-GNS的中间预制块。

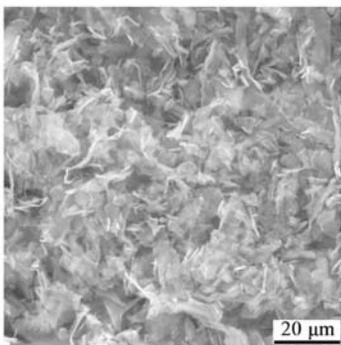


图1 GNS的微观组织形貌

Fig. 1 Microstructure morphology of GNS

1.2 试验方法

将GNS放入装有酒精的烧杯中, 然后把烧杯放入超声清洗池中进行超声分散2 h, 接着倒入Al粉末并继续超声处理1 h, 并机械搅拌100 min, 搅拌速率为50 r/min, 其中石墨烯纳米片按照占混合粉末 (石墨烯纳米片和Al粉) 质量分数7%的比例进行配比。混合粉末被置于真空干燥箱内烘干, 烘干的粉末在烧结温度为350 °C, 压强为80 MPa的真空热压烧结炉中进行烧结, 最终得到Al-GNS中间预制块, 预制块被切成小块状备用。

使用电阻炉将石墨黏土坩埚内的7075铝合金随炉加热至800 °C, 保温10 min, 熔炼过程中充入氩气予以保护。随后将Al-GNS坯料从不同的角度加入合金熔体内, 其中GNS的添加量为熔体总质量的0.9%, 待Al-GNS坯料全部加完并融化, 再施加超声波振动, 超声频率为10 kHz, 功率为2 kW, 时间为15 min。超声振动结束后将熔体浇注于预热好的钢质模具中, 待熔体空冷至室温后迅速取出铸锭。将铸锭机加工成20 mm ×

40 mm圆柱形便于热挤压, 圆柱形铸锭置于箱式热处理炉内随炉升温至440 °C, 保温1 h。同时挤压模筒及挤压炉膛均升温至440 °C, 铸锭保温结束后放入挤压机内进行热挤压处理, 挤压比为16:1, 挤压速率为0.1 mm/s, 挤压完成后棒材空冷至室温。

铸态及挤压态复合材料被机加工成Φ6 mm × 12 mm的圆柱形销钉, 在MG-200型摩擦磨损机上进行摩擦磨损试验, 对磨材料硬度为HRC52的GCr15轴承钢盘。在进行摩擦磨损试验前依次用400[#]、800[#]、1 500[#]、2 000[#]的砂纸对销钉与对磨材料进行打磨, 再使用抛光机抛光, 然后放入盛有酒精的超声波清洗机内振动5 min。外加荷载为80 N, 线速度为0.3 m/s, 测试时间为600 s。试验前后均使用精度为0.000 1 g的电子天平对销钉进行称量, 并计算其磨损量。

1.3 组织及性能检测

从试样表面截取一小块, 经砂纸打磨, 机械抛光后用Keller's试剂 (3 mLHCl+2 mLHF+190 mLH₂O+5 mLHNO₃) 浸没表面腐蚀5~8 s, 酒精冲洗后吹干。在Olympus GX71型光学显微镜 (OM) 及带有能谱分析仪 (EDS) 的JSM6701F型扫描电镜 (SEM) 下观察试样的微观组织、摩擦磨损表面及断口形貌。采用WDW-10PC型万能拉伸试验机对试样进行室温拉伸试验, 拉伸速率为1 mm/min, 三次重复试验的平均值作为试样的拉伸性能。采用HXS-1000Z型显微硬度计测试材料的7个不同位置, 然后去掉一个最大值和最小值, 剩余值取平均作为试样的显微硬度, 其中施加载荷为2.94 N, 时间为15 s。

2 试验结果与讨论

2.1 微观组织

7075铝合金基体与0.9%GNS/7075铝基复合材料的铸态组织形貌如图2所示。从图2a中可以看出7075铝合金晶粒尺寸粗大且不均匀, 晶粒尺寸约为120 μm, 铸态组织表现出典型的树枝晶结构, 在晶界处分布着大量的第二相组织, 主要是非平衡凝固产生的共晶组织。图2b为0.9%GNS/7075复合材料的金相组织形貌, GNS主要分布于晶界边缘处, 只有少量的GNS分布于晶粒内, GNS的加入使得基体合金的晶粒得到了明显细化, 复合材料的晶粒尺寸约为70 μm。

根据崔松^[12]等人的研究发现石墨烯的添加可以有效地细化铝基铸锭的晶粒尺寸, GNS在形核的过程中可以充当杂质粒子, 使得形核依附于GNS表面, 有效地降低形核能, 形核能的降低使得形核可以在较小的过冷度条件下发生, 有助于结晶形核的形成, 大大提高了形核率。并且分布于晶界处的GNS有效地阻碍了

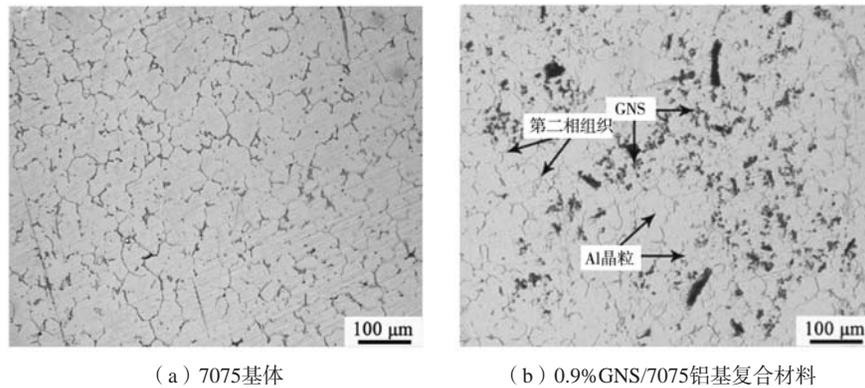


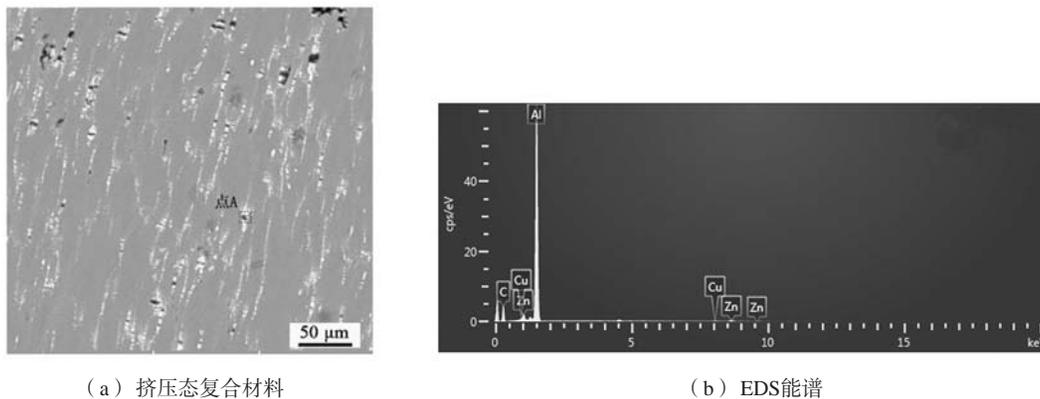
图2 7075基体与0.9wt.%GNS/7075铝基复合材料的金相组织形貌

Fig. 2 Metallographic morphology of 7075 matrix and 0.9%GNS/7075 aluminum matrix composites

晶界的迁移，进而抑制了晶粒的生长，实现了晶粒细化^[13]。

挤压态0.9%GNS/7075复合材料SEM组织形貌及点A的EDS分析能谱如图3所示。如图3a所示，复合材料经过热挤压处理之后组织形貌发生了明显的变化，基体晶粒被挤碎，没有明显的晶界轮廓，原本在晶界处偏析的共晶相在三向挤压应力的作用下呈现纤维状分

布，共晶相分布均匀，尺寸细小。为了确定SEM图片中黑色相的成分，对点A进行了EDS分析，结果如图3b所示，主要是富含C、Al、Zn、Cu等元素，根据其形貌与元素成分可以确定其为GNS增强相，增强相随着挤压方向分散于基体中，呈现颗粒或长条状，热挤压能够打散偏聚的GNS，改善了GNS的分散性，更有助于复合材料力学性能的提升。



(a) 挤压态复合材料

(b) EDS能谱

图3 挤压态0.9%GNS/7075复合材料SEM组织及EDS能谱

Fig. 3 SEM microstructure and EDS energy spectrum of as-extruded 0.9% GNS/7075 composite

2.2 室温力学性能

热挤压前后0.9%GNS/7075复合材料的力学性能如表2所示。从表中可以看出经过热挤压处理之后复合材料的拉伸性能及显微硬度均得到了显著提高。铸态复合材料的屈服强度、抗拉强度及伸长率分别为173.89 MPa、283.7 MPa及4.8%，其显微硬度也较高，为HV120.9。而挤压态复合材料的屈服强度、抗拉强

度及伸长率分别为213.50MPa、379.1 MPa及13.5%，比铸态复合材料分别提高了22.78%、33.62%和181%，其显微硬度也提高了较多，达到了HV174.1，这是因为铸件受到强烈的三向挤压应力的作用，使得挤压方向上晶粒被拉长、破碎和纤维化，减少了晶界元素偏析的现象，细化了第二相粒子，并且提高了第二相粒子及GNS的分散性。挤压变形也使得铸件的组织更加致

表2 热挤压前后GNS/7075复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of GNS/7075 composites before and after hot extrusion

材料	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	显微硬度HV
铸态复合材料	173.89	283.7	4.8	120.9
挤压态复合材料	213.50	379.1	13.5	174.1

密, 消除了铸件内部的铸造缺陷, 这也极大地提高了材料的强度、硬度及塑性。

2.3 磨面及磨屑形貌

图4为7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料的摩擦磨损表面SEM图片。根据图4a可以清楚看到7075基体合金的磨面形貌非常不好, 磨面上存在大区域的犁沟状凹陷和层片状剥落, 凹坑数量也较多, 这是因为在较高的载荷作用下合金表面发生软化, 并且合金与对磨材料的接触面积也增大, 使得对磨材料嵌

入合金表面的深度较深, 对磨材料表面的粗糙峰对合金表面产生较大地犁削作用。又因为合金内部晶界处元素偏析严重, 第二相偏聚的地方容易成为裂纹萌生处, 随着摩擦的继续进行, 金属表面温度升高, 将引发亚表面裂纹的产生和增殖, 进而发生剥层磨损, 从而使磨损面出现层片状剥落和凹坑^[14]。如图4b所示, 挤压态GNS/7075复合材料的磨面与基体磨面相比有明显改善, 大小不一的犁沟成排分布在磨面上, 犁沟的深度和宽度明显变小, 零星散落着粘着坑, 面积小且深度浅, 挤压态复合材料的抗磨损性能较好。

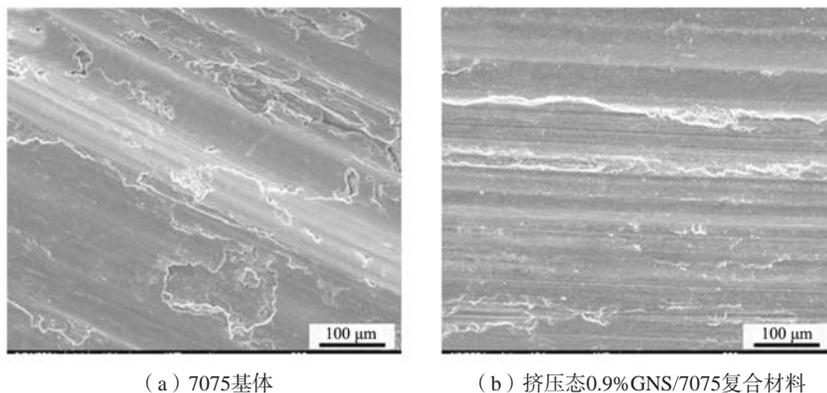


图4 7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料的摩擦磨损表面SEM图像

Fig. 4 SEM images of friction and wear surfaces of 7075 matrix and as-extruded 0.9%GNS/7075 composites

图5为7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料经过摩擦试验之后得到的磨屑形貌。图5a为7075合金的磨屑SEM图片, 长条状和板块状磨屑占多数, 尺寸大约在100~150 μm, 并且磨屑也较厚实, 这也与图4a中合金的磨损表面形貌相对应, 都表现出了较为严重的剥层磨损迹象。图5b为挤压态0.9%GNS/7075复合材

料的磨屑SEM图片, 相比于图5a而言, 挤压态复合材料的磨屑尺寸明显变小了, 细小的颗粒状磨屑变多, 粗大的磨屑变少, 这也充分证明了石墨烯的添加及热挤压工艺的引入有效地提高了合金的耐磨性能, 有利于合金的发展与应用。

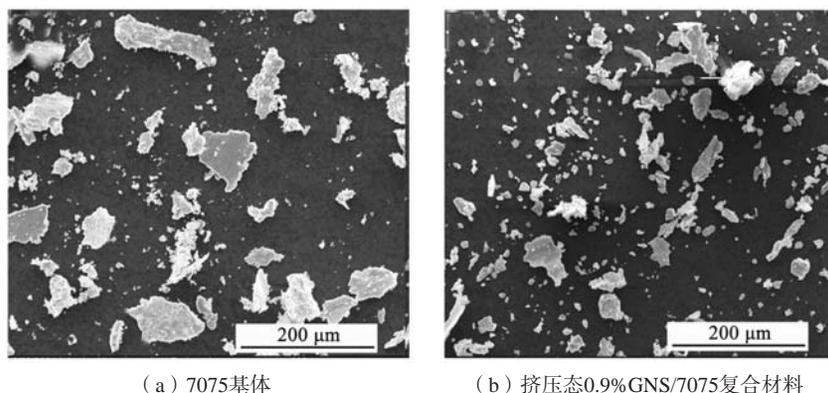


图5 7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料的磨屑SEM形貌

Fig. 5 SEM morphology of wear debris of 7075 matrix and as-extruded 0.9%GNS/7075 composite

2.4 磨损量

图6为7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料的磨损量柱状图。由图可知, 7075基体磨损量较大, 数值为0.025 g。因此, 7075合金基体表现出较差的耐磨性能。而挤压态0.9%GNS/7075复合材料的磨损量

较小, 仅为0.012 g, 这主要是因为GNS与第二相颗粒较为均匀地分散于Al基体中, 对挤压态材料起到了明显的强化作用。一般来说材料的耐磨性能与其强度、硬度成正比^[15], 挤压态复合材料拥有较高的强度与硬度, 所以其抗磨损性能也较好。另一方面, GNS由于

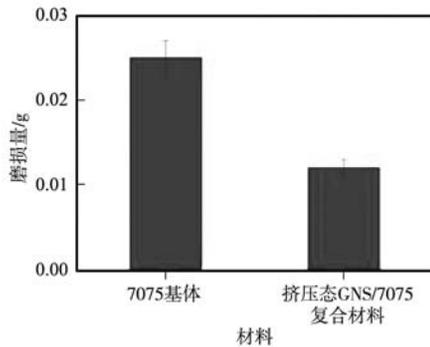


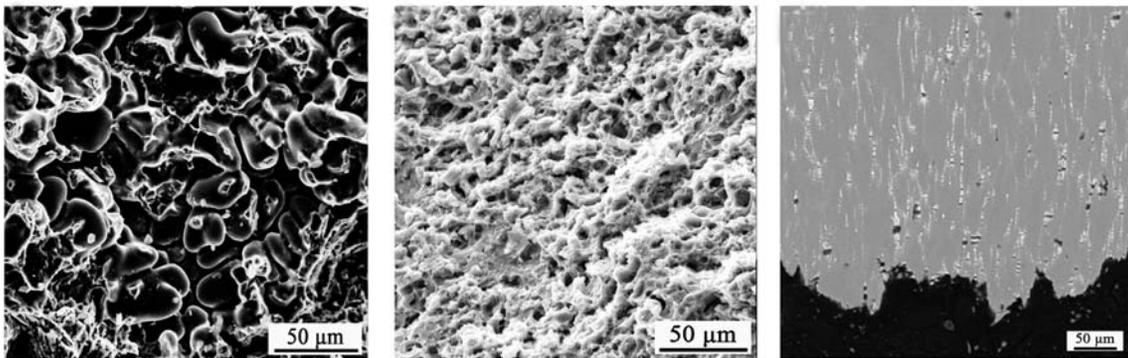
图6 7075基体与挤压态0.9%GNS/7075复合材料的磨损量
Fig.6 Wear loss of 7075 matrix and as-extruded 0.9%GNS/7075 composite

摩擦力被挤压到材料表面，在摩擦副与基体接触表面形成具有润滑作用的薄膜，能够抑制材料在摩擦过程中形成微裂纹，从而减少摩擦副对材料表面的磨损，提高耐磨性^[16-17]。

2.5 断口形貌

图7为7075基体和挤压态0.9%GNS/7075复合材料断口表面及纵向截面的SEM图片。根据图7a可知7075基体的断口主要为胞状结构，断口表面存在明显的粗大晶粒，这是典型的脆性断裂的特征形貌，因为基体材料在凝固的过程中，由于合金元素的溶解度和凝

固速率较低，使得合金熔体在凝固的过程中析出大量的第二相分布在晶界处，这意味着合金的晶界强度降低，使得材料在受外力的作用下沿晶界断裂。从图7b中可以看到挤压态复合材料的断口表面存在许多较大、较深且分布较为均匀的韧窝，但是在局部也存在明显的微裂纹，这可能是因为在第二相密集区更容易诱发微裂纹的形成和扩展。在局部区域也可以观察到许多明显的微米级的细小韧窝，根据位错理论，对于受外力影响的复合材料，当外加载荷足以使第二相周围的位错环向第二相颗粒移动时，基体与基体之间的界面会形成应力和第二相颗粒，这种现象称为位错堵塞。当位错堵塞引起的优先位错中的弹性应变能足以克服第二相颗粒与基体之间的界面强度时，在界面处产生微孔，从而粗化、延伸、扩大，最终形成韧窝^[18]。因此，挤压态复合材料表现出韧脆混合性断裂。为了进一步分析挤压复合材料的断裂机制，通过SEM观察了断裂复合材料的纵向截面如图7c所示。结合断口形貌观察，可以发现拉伸裂纹的萌生方式和扩展路径。断裂面上裂纹的萌生和扩展是由第二相的断裂引起的，这意味着第二相的拉出会导致断面上产生局部的凹坑。挤压态复合材料在拉伸过程中表现出良好的塑性，第二相沿挤出方向伸长并分散均匀，有利于提高复合材料的综合性能^[19-20]。



(a) 7075基体

(b) 挤压态0.9%GNS/7075复合材料

(c) 挤压态0.9%GNS/7075复合材料纵向截面

图7 材料的断口SEM形貌

Fig. 7 SEM morphology of material fracture

3 结论

(1) 采用铸造及热挤压加工工艺制备了铸态及挤压态0.9%GNS/7075铝基复合材料，在铝基体中添加GNS可以有效地细化铝基体的晶粒组织，并且对铸态复合材料进行热挤压处理可以有效消除晶界处元素偏析及GNS偏聚的情况，极大地优化了铝基复合材料的微观组织形貌。

(2) 通过拉伸测试及显微硬度测试表明挤压态复合材料的抗拉强度、伸长率及显微硬度分别为

379.1 MPa、13.5%和HV174.1，比铸态复合材料分别提高了33.62%、181%和44%。

(3) 通过摩擦磨损测试结果可知7075基体磨损量为0.025 g，而挤压态0.9%GNS/7075复合材料的磨损量仅为0.012 g，比7075基体的磨损量减少了0.013 g。7075合金基体的磨损表面存在大区域的犁沟状凹陷和层片状剥落，凹坑数量也较多，而挤压态复合材料的磨损表面上犁沟变窄、变浅，剥落坑减少，材料的抗磨损性能明显得到了提高。

参考文献:

- [1] 顾恒恒, 水丽. 变质处理及合金化对Al-18Si摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2016, 65 (5): 416-419.
- [2] 徐运超, 水丽. Ni对过共晶Al-20Si合金力学性能及摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (11): 1196-1200.
- [3] XIONG Junjie, YAN Hong. Microstructure and mechanical properties of ADC12 composites reinforced with graphenenanoplates prepared by ultrasonic assisted casting [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30: 3210-3225.
- [4] 颜庆华, 徐志凯, 卢德宏. 烧结工艺及热挤压对纳米Al₂O_{3p}/7075铝基构型复合材料组织与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50 (10): 3729-3738.
- [5] 徐道芬, 陈康华, 胡桂云, 等. 微量稀土Ce对Al-Zn-Mg铝合金组织和腐蚀性能的影响 [J]. 材料导报, 2020, 34 (4): 8100-8105.
- [6] 李春红, 栾佰峰, 何维均, 等. 添加CNTs对铝合金性能的影响研究 [J]. 功能材料, 2016, 47 (2): 2104-2107.
- [7] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 385-388.
- [8] 袁秋红, 曾效舒, 吴俊斌. 石墨烯增强AZ91镁基复合材料的力学性能 [J]. 机械工程材料, 2016, 40 (8): 43-48.
- [9] 张书维, 徐冬, 潘绪全, 等. GNP含量对2024铝合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2022, 71 (5): 604-609.
- [10] ZHENG Zhong, YANG Xiaoxia, LI Jianchao, et al. Preparation and properties of graphenenanoplatelets reinforced aluminum composites [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31: 878-886.
- [11] 曾敏, 张莉, 姜毅, 等. 挤压态CNTs/Al-Zn-Mg-Cu复合材料摩擦磨损性能的研究 [J]. 热加工工艺, 2022, 51 (8): 64-68.
- [12] 崔松, 邵国森, 张柯, 等. 搅拌铸造法制备石墨烯增强铝基复合材料的组织和力学性能研究 [J]. 有色金属材料与工程, 2022, 43 (2): 19-29.
- [13] 刘文义, 胡小会, 李亚鹏, 等. 石墨烯增强铝基复合材料制备技术及强化机制研究进展 [J]. 航空材料学报, 2023, 43 (1): 51-59.
- [14] SUN Z, ZHANG D, LI G. Evaluation of dry sliding wear behavior of silicon particles reinforced aluminum matrix composites [J]. Materials and Design, 2005, 26 (5): 454-458.
- [15] 刘慧敏, 杨树青, 许萍, 等. 原位Al₂O_{3p}/7075复合材料微观组织与磨损行为 [J]. 材料工程, 2012, (11): 1-5.
- [16] XIAO Yecheng, SHI Xiaoliang, ZHAI Wenzheng, et al. Tribo-logical performance of NiAlself-lubricating matrix composite with addition of graphene at different loads [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2015, 24 (8): 2866-2874.
- [17] 王伟, 周海雄, 王庆娟, 等. 石墨烯增强钛基复合材料的摩擦学性能研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2019, 42 (1): 26-31.
- [18] HERTZBERG R W, HAUSER F E. Deformation and fracture mechanics of engineering materials [M]. Wiley, 1976.
- [19] SHENG L Y, DU B N, HU Z Y. Effects of annealing treatment on microstructure and tensile behavior of the Mg-Zn-Y-Nd alloy [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8 (3): 601-613.
- [20] DU B N, HU Z Y, SHENG L Y. Microstructural characteristics and mechanical properties of the hot extruded Mg-Zn-Y-Ndalloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60 (1): 44-55.

Study on Microstructure and Properties of the As-Extruded GNS/7075 Composites

WANG Chang-fu¹, ZHU Lei²

(1. Jiangsu College of Safety Technology, Xuzhou 221000, Jiangsu, China; 2. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract:

The microstructure evolution of the GNS (graphenenanosheets)/7075 composites before and after hot extrusion was analyzed by optical microscope and scanning electron microscope, and the tensile properties, microhardness and friction and wear properties of the composites were tested. The results show that the addition of GNS to the aluminum matrix can effectively refine the grain structure of the aluminum matrix, and the hot extrusion process can effectively eliminate the element segregation and GNS segregation at grain boundaries, which is conducive to the improvement of the microstructure of the composites. The tensile strength, elongation, and microhardness of the as-extruded 0.9% GNS/7075 composite are 379.1 MPa, 13.5%, and HV174.1, respectively, which are 33.62%, 181%, and 44% higher than those of the as-cast composite. The wear amount of the as-extruded composite is only 0.012 g, which is reduced by 0.013 g compared to the wear amount of the 7075 matrix (0.025 g). There are large areas of furrow like depressions and delamination on the grinding surface of the 7075 matrix, with a large number of pits. However, on the grinding surface of the as-extruded composite, there are rows of furrows of varying sizes, with significantly reduced depth and width, and scattered small and shallow adhesive pits.

Key words:

7075 aluminum alloy; GNS; microstructure; mechanical properties; friction and wear properties