

热处理对半固态注射成形石墨烯/镁基复合材料组织及性能的影响

景舰辉 陈利文 孙晓平 赵宇宏 李沐奚 李利民 侯 华
(中北大学材料科学与工程学院)

摘 要 研究了不同固溶温度和时效时间对半固态注射成形石墨烯增强镁基复合材料组织及性能的影响。结果表明,随着固溶温度升高,复合材料硬度(HV)逐渐减小,在 200 ℃时复合材料硬度最高; β -Mg₁₇Al₁₂ 相含量先增大后减少,在 400 ℃时几乎全部消失。随着时效时间增加,复合材料硬度(HV)先增加后减少,在时效 12 h 时达到最大,为 93.17。经过固溶处理和时效处理后石墨烯在复合材料基体中稳定存在,且对复合材料的硬度产生影响。

关键词 镁基复合材料;固溶温度;时效时间;硬度;石墨烯

中图分类号 TB333.1⁺2 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Heat Treatment on the Structure and Properties of Graphene/Magnesium-based Composites Prepared by Thixmolding Process
Jing Jianhui, Chen Liwen, Sun Xiaoping, Zhao Yuhong, Li Muxi, Li Limin, Hou Hua
(School of Materials Science and Engineering, North University of China)

Abstract: The effects of different solution temperature and different aging time were investigated on the structure and properties of graphene reinforced magnesium matrix composites prepared by thixmolding process. The results reveal that hardness of the composites gradually is decreased as the solution temperature increases. The composite reaches the maximum hardness at 200 ℃ regardless of air cooling or water cooling. Meanwhile, the content of β -Mg₁₇Al₁₂ phase is increased firstly and then decreased, and the β phase almost disappears at 400 ℃. As the aging time increases, the hardness of the composites is firstly increased and then decreased, reaching a maximum of 93.17 HV at the aging time of 12 h. After solution treatment and aging treatment, the graphene exists stably in the matrix of the composites, affecting the hardness of the composites.

Key Words: Magnesium-based Composites, Solid Solution Temperature, Aging Time, Hardness, Graphene

镁合金具有密度小、比刚度和比强度高、阻尼性能和电磁屏蔽性能好、易切削加工和可二次回收等特点,在航空、航天、交通运输、电子产品、医疗器械等领域具有广阔的应用前景^[1]。但镁及其合金绝对强度、硬度低,导致制造的零件无法承受较大载荷,且在高温环境中性能下降很快,同时存在气孔、缩孔、缩松等缺陷,以及在形变过程中形成织构的影响,导致镁合金疲劳性能低,使用寿命短,这些因素阻碍了其发展与应用^[2]。在镁合金中添加强度和弹性模量高的增强体可有效提高镁合金的综合力学性能^[3,4]。目前主要将微米级陶瓷增强材料,如 Al₂O₃、SiC、TiC 和 TiB₂ 添加入金属中制备金属基复合材料来增强其力学性能。但是微米级增强材料自身的体积分数较大,会使复合材料断裂脆性增大,进而影响增强效果^[5]。

在单层石墨烯出现后^[6],引起了研究者的广泛关注。石墨烯电阻率为 10⁻⁸ Ω·m,电子迁移率为 1 500 cm²·V⁻¹·s⁻¹,热导率为 5.3×10³ W·m⁻¹·K⁻¹,弹性模量为 2 TPa,比表面积为 3 100 m²·g⁻¹,抗拉强度为 130 GPa。可见石墨烯具有优异的性能,因此成为金属基复合材料理想的纳米级增强体,且在众多金属基复

收稿日期:2020-09-25;修改稿收到日期:2020-10-25
基金项目:山西省科技重大专项资助项目(20181101014,20191102008,20191102007);国家自然科学基金资助项目(22008224,51774254,51774253,51701187,51674226,51804279,51801189);山西省平台基地和人才专项资助项目(201805D211036);中央引导地方科技发展专项资金资助项目(YDZX20191400002796);山西省科技成果转化引导专项资助项目(201804D131039);装备预研领域基金重点资助项目(61409230407);山西省青年科技研究基金资助项目(201801D221152);山西省研究生教育创新资助项目(2020SY354)
第一作者简介:景舰辉,男,1996 年出生,硕士研究生,太原(030051),E-mail:jingjianhui@163.com
通信作者:赵宇宏,女,1974 年出生,教授,太原(030051),E-mail:zhaoyuhong@nuc.edu.cn
引用格式:景舰辉,陈利文,孙晓平,等.热处理对半固态注射成形石墨烯/镁基复合材料组织及性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2021,41(1):47-50.
JING J H, CHEN L W, SUN X P, et al. Effects of heat treatment on the structure and properties of graphene/magnesium-based composites prepared by thixmolding process[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1):47-50.

合材料中都表现出良好的增强效果。

常见的镁基复合材料制备方法有热挤压^[7]及搅拌摩擦加工^[8],但这两种方法在工业生产中难度较大,不适合大批量生产。CHEN L W 等^[9]采用新的半固态触变注射成形工艺使复合材料快速成形。经过测试和表征材料的力学性能后,发现与传统工艺相比,新工艺制得复合材料的力学性能进一步提高。

本课题通过混粉、半固态注射成形 GNP s/AZ91D 镁基复合材料,并采用固溶处理与时效处理来进一步提高复合材料的硬度,重点研究了不同热处理温度以及时效时间对复合材料组织及性能的影响。

1 试验方法及过程

1.1 复合材料的制备处理工艺

基体材料选择 AZ91D 镁合金,其成分见表 1。增强体选择石墨烯纳米片(GNP s)。首先按照 GNP s 质量分数为 0.3%加入混粉机中与 AZ91D 镁合金颗粒进行混合,完成后将注射成形机料筒预热,将混合颗粒加入并升温至 628 ℃,混合颗粒被送入剪切机构,剪切螺杆不断对混合颗粒进行剪切,将所得浆料送至前端空腔内;当浆料的体积达到 459 cm³时,冲头被推动,以 2 m/s 的速度迅速射入型腔,对其施以 102 MPa 压力并保压,待浆料凝固成形后脱模,取出铸件,降温至 25 ℃待用。

表 1 AZ91D 镁合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy %							
w _B							
Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
9.0	0.6	0.2	0.05	0.025	0.001	0.001	余量

将一部分制备好的试样放入空气循环箱式炉中,在 200、250、300、350、400 ℃进行 4 h 的固溶处理,并分别采取水冷和空冷处理。再将剩余试样进行 400 ℃×8 h 的固溶处理和在 200 ℃下分别进行 4、8、12、16 h 的时效处理。

1.2 测试方法

用 THMVS-1000 型显微维氏硬度计对试样进行硬度测试。用电火花线切割机将试样截出合适的尺寸,并打上标记;用 800 目的砂纸磨去切割痕迹,再用 2 000 目的砂纸磨光,在每个试样表面均匀选取 10 个点进行硬度测试,采用 Leica DMI8 倒置显微镜观察试样金相组织。

2 试验结果分析

2.1 固溶处理温度对复合材料硬度的影响

图 1 为 GNP s/AZ91D 镁基复合材料分别在不同温

度固溶处理后的硬度变化。可以看出,在水冷条件下,在不同的温度相同的时间进行固溶处理后,其硬度随着固溶温度的升高反而下降,其中,在 200 ℃和 250 ℃下固溶 4 h 后的硬度相差不大,相比于铸态硬度提升了 15.5%。固溶温度超过 350 ℃后,热处理之后的硬度低于热处理之前的。在空冷时,随着固溶温度增加,复合材料硬度均比铸态有所提高,但总体呈下降趋势,在温度高于 320 ℃时热处理之后的硬度低于热处理之前的硬度。

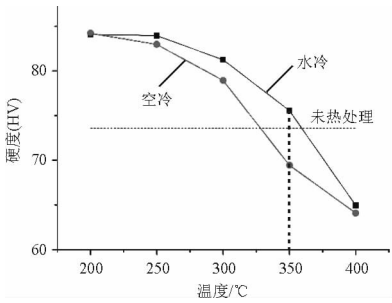


图 1 GNP s/AZ91D 复合材料经不同温度固溶处理的硬度
Fig.1 The hardness variation of GNP s/AZ91D composites after solution treatment at different temperatures

图 2 为不同固溶温度水冷处理后复合材料的显微组织。固溶处理期间的温度变化为合金元素的相变和

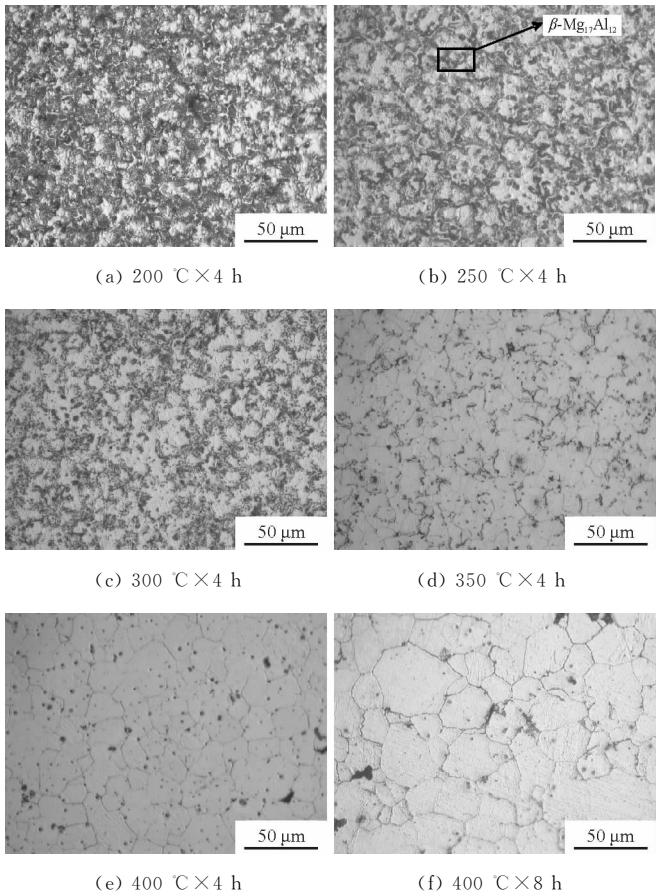


图 2 不同固溶工艺下的复合材料金相组织
Fig.2 Metallographic structure of the composites at different solution temperatures

扩散提供驱动力^[10]。在 AZ91D 镁合金中,随着固溶温度升高, β -Mg₁₇Al₁₂相含量逐渐降低,当固溶温度达到 400 ℃时复合材料中的 β 相几乎全部消失,合金组织全部由 α -Mg 基体相组成,这可能与合金中 Al 的固溶温度有关^[10,11]。当固溶温度为 200 ℃时,合金中过饱和的 Al 元素不断析出,形成 β -Mg₁₇Al₁₂ 金属间化合物,由于第二相强化使得复合材料的硬度上升。当温度高于 250 ℃时,随着固溶温度继续升高,Al 在复合材料中的固溶度不断增加,析出的 β 相又重新向基体相中溶解,导致第二相的数量减少,从而使得合金的硬度降低。

空冷相比于水冷,其温度下降慢一些,复合材料中的第二相析出更彻底或者析出量多于水冷,得到过饱和度和较小的固溶体,对下一步时效处理重新析出更加细小的 β 相不利,因此固溶处理后采用空冷效果不如水冷理想。

从图 2a 可以看出,第二相是沿着晶界分布的,形状为不规则网状,并且其析出方式为不连续析出。随着固溶温度升高,晶界处的 β 相缓慢地完全溶解到基体中,并且基体的过饱和度提高,分布在基体中的合金元素在扩散机制的作用下逐渐变得均匀,晶界移动获得足够的驱动力,因此晶粒缓慢长大。从图 2e、图 2f 可以看出,随着固溶时间的延长,合金晶粒逐渐变得更大并且更均匀。细化晶粒对提升复合材料力学性能有着显著影响,晶粒越小,力学性能越好,但由于第二相均已基本固溶入基体当中,所以几乎没有第二相强化,固溶 4 h 的试样硬度(HV)为 64.98。

2.2 时效处理对复合材料硬度的影响

固溶处理后进行时效处理,在固溶体里生成非常细小、均匀的金属化合物。这些细小均匀的金属化合物对原有的固溶体起到“弥散强化”的作用,会使合金的强度、硬度大幅度提高。随着固溶温度的提高,第二相逐渐溶入到基体当中,当 400 ℃×8 h 固溶时,合金中的第二相基本全部溶入到基体当中,所以选择400 ℃×8

h 的试样进行不同时间的时效处理,0.3 GNP_s/AZ91D 镁基复合材料试样的硬度见图 3。可以看出,随着时效处理时间的增加,复合材料的硬度先增加后降低。在时效 12 h 时,硬度(HV)达到最大为 93.17,相比于铸态的复合材料提高了 20.1%。

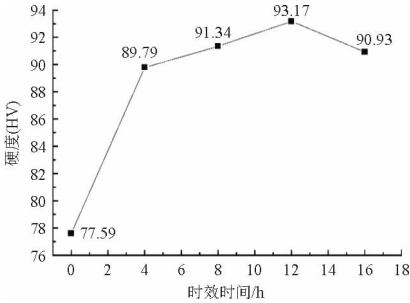


图 3 不同时效时间对复合材料硬度的影响

Fig.3 The effect of different aging time on the hardness of the composites

图 4 为不同时效时间下 GNP_s/AZ91D 镁基复合材料的显微组织。可以看出,不同时效时间处理后复合材料的显微形貌,与铸态相比,在能量波动和浓度波动两种机制^[12]下,析出相 β -Mg₁₇Al₁₂ 主要以不连续的方式在晶界处析出,呈细小的条状或片层状;在晶粒内部以连续的方式析出,呈颗粒状或短棒状。时效处理 4 h 后的晶界相比于固溶处理后的晶界更清晰(见图 4b),而且在晶界处出现了很多白色的析出相,这些就是 Mg₁₇Al₁₂ 相,由于时效时间很短,Mg₁₇Al₁₂ 析出相很少。随着时效时间延长,晶界变得越来越清晰,析出的 Mg₁₇Al₁₂ 相变多,这是由于随着时效时间延长,高温下空位数量逐渐增多,室温下的空位浓度逐渐提高,在 Mg₁₇Al₁₂ 相析出的过程中,Al 原子主要通过空位扩散,空位浓度越大,溶质原子扩散越快,因此 β 相析出的数量越多,沉淀强化的效果更好。同时过饱和度大的固溶体具有较大的时效析出驱动力。当时效时间为 16 h 时,晶界处析出相数量开始减少,晶界也变得不够清晰,说明开始发生大量晶内连续析出,因为复合材料的硬度提

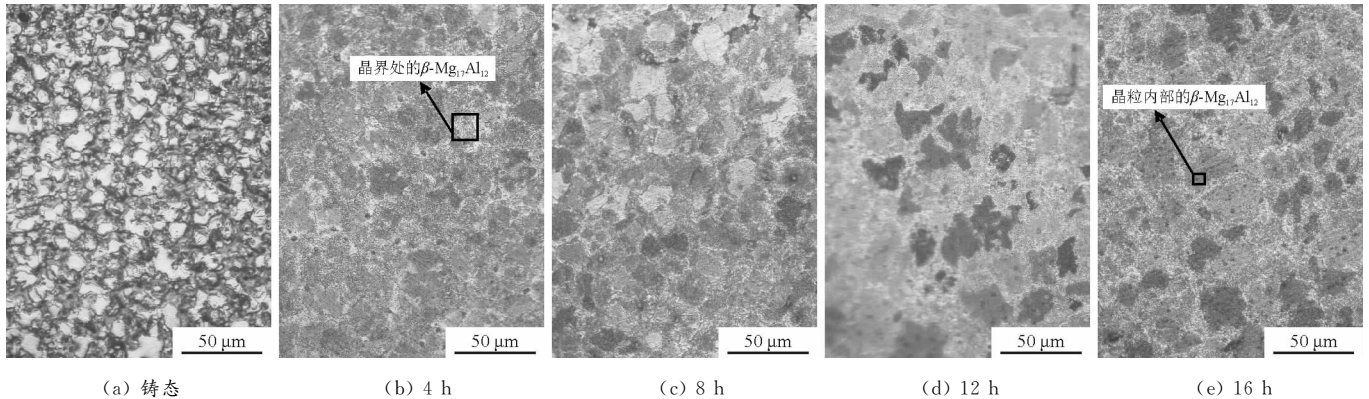


图 4 铸态及不同时效时间对复合材料显微组织的影响

Fig.4 The effect of different aging time on microstructure of the composites

升主要依靠 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相的第二相强化机制来完成,所以复合材料的硬度开始下降。

2.3 石墨烯在复合材料中的形貌特征

图5为不同状态下复合材料中石墨烯在镁基体中的形貌。从图5a看出,石墨烯与镁基体结合非常好,晶界是沿着石墨烯分布的。根据石墨烯的形貌可判断其厚度大于一层,这是由于石墨烯比表面积较大,在基体中时常会有团聚现象发生,以少量层状石墨烯的形式存

在^[13]。由图5可以看出,固溶处理与时效处理并没有影响石墨烯与基体材料的结合,界面处没有缝隙或孔洞,在热处理过程中没有与基体发生反应,稳定存在于基体当中。石墨烯周围的 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相也是沿着晶界不连续析出。石墨烯作为扩散屏障层阻挡 Al 元素析出并通过从层状转变为离析共晶而导致共晶的细化。从图5c可以发现,经过时效处理后石墨烯完全被 β 析出相包围, β 相沿着石墨烯析出,所以石墨烯周围的析出相要比其他区域多,两者可以共存。

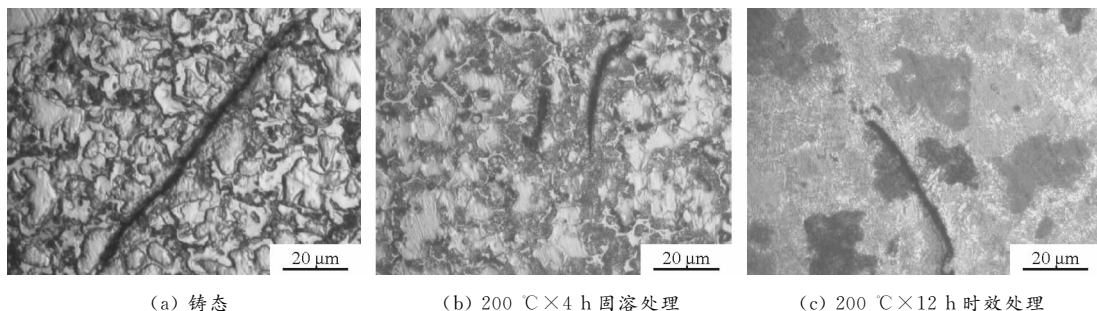


图5 不同状态下复合材料中石墨烯的微观组织形貌

Fig.5 Microstructure morphology of graphene in the composites under various conditions

石墨烯提高镁基复合材料硬度的原因主要是由于石墨烯在晶界处产生钉扎效应引起晶粒细化和其均匀分散在基体当中为压痕测试期间的塑性变形提供了强大的抵抗力^[14]。

3 结 论

(1)在 GNP_s/AZ91D 镁基复合材料中,随着固溶温度升高, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的含量逐渐减少导致复合材料的硬度下降,当固溶温度达到 400 °C 时, β 析出相几乎全部溶解到基体中,复合材料仅由基体组成,固溶效果最好。且随着固溶时间增大,晶粒尺寸随之增大。

(2)随着时效处理时间增加,GNP_s/AZ91D 镁基复合材料的硬度先增大后减小,时效时间为 12 h 时硬度(HV)达到最大值,为 93.17,相比铸态时硬度增大了 20.1%。

(3)经过时效处理后的 GNP_s/AZ91D 镁基复合材料显微组织中, $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相在晶界处以不连续析出方式析出,形状呈细条状,而在晶粒内部以连续析出方式析出,形状呈颗粒或短棒状。

(4)GNP_s/AZ91D 镁基复合材料经过固溶处理及时效处理后,石墨烯依然稳定存在于基体当中,且 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相在其周围析出,石墨烯周围的析出相明显多于其他地方,提高了复合材料的硬度。

参 考 文 献

- [1] 张从阳,李志锐,叶永盛,等.CNTs/AZ91D 镁基纳米复合材料的热处理及其力学性能[J].特种铸造及有色合金,2020,40(2):123-129.
- [2] 陈利文.半固态注射成型铸造法制备石墨烯纳米片/AZ91D 镁基复

合材料工艺及性能研究[D].太原:中北大学,2019.

- [3] 张婷.石墨烯纳米片增强 AZ91D 镁基复合材料的制备及组织性能研究[D].太原:中北大学,2019.
- [4] 韩秋华.AZ91D 热处理中 β 相的析出特征对合金组织及力学性能的影响[D].兰州:兰州理工大学,2011.
- [5] DARIUSZ M J. The impact of weak interfacial bonding strength on mechanical properties of metal matrix-Ceramic reinforced composites[J]. Composite Structures, 2018, 201: 352-362.
- [6] LI M X, ZHAO Y H, CHEN L W, et al. Research progress on preparation technology of graphene-reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Research Express, 2018(6): 1-7.
- [7] 袁秋红,曾效舒,吴俊斌,等.石墨烯纳米片/AZ91 镁基复合材料制备与力学性能[J].特种铸造及有色合金,2016,36(3):282-286.
- [8] 刘奋成,贺立华,柯黎明,等.热处理对 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料组织和力学性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(4):989-994.
- [9] CHEN L W, ZHAO Y H, HOU H, et al. Development of AZ91D magnesium alloy-graphene nanoplatelets composites using thixomolding process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 778: 359-374.
- [10] 刘正,刘重阳,王中关,等.固溶和时效对压铸 AZ91DHP 合金力学性能的影响[J].金属学报,1999,35(8):869-873.
- [11] 许娟,李鹏飞,郭锋.热处理对 AZ91D 镁合金相结构的影响[J].材料热处理学报,2011,32(4):30-33.
- [12] 田正军,卫英慧.热处理对 AZ91D 及 AZ71 镁合金组织及力学性能的影响[J].材料导报,2011,25(S2):490-491,500.
- [13] MUHAMMAD R, FU S P, MUHAMMAD A. Exploring mechanical behavior of Mg-6Zn alloy reinforced with graphene nanoplatelets[J]. Materials Science & Engineering, 2016, A649:264-271.
- [14] SINAN K. Development of graphene nanoplatelet-reinforced AZ91 magnesium alloy by solidification processing[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018(27): 3 014-3 023.

(编辑:刘卫)