

热处理对 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料组织和力学性能的影响

刘奋成^{1,2}, 贺立华¹, 柯黎明^{1,2}, 简晓光¹, 刘强²

(1. 南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用搅拌摩擦加工法制备了不同体积分数碳纳米管增强 AZ80 镁基复合材料, 考察了固溶+时效热处理对复合材料的微观组织和力学性能的影响。结果表明: 镁基复合材料组织致密, 晶粒细小, 其中的碳纳米管均匀分布; 热处理导致碳纳米管与 AZ80 基体界面上有 Al_3Ni_2 化合物生成, 改善了界面结构; 复合材料的抗拉强度随碳纳米管体积分数的增加逐渐增加, 固溶+时效处理后的复合材料的抗拉强度有所提高, 影响 MWCNTs/AZ80 复合材料力学性能的主要因素是碳纳米管与镁基体之间的界面结合情况。

关键词: 搅拌摩擦加工; 碳纳米管; 复合材料; 热处理

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-0989-06

镁合金密度小、比强度和比刚度高, 具有优异的阻尼性能、高温蠕变性能、尺寸稳定性和良好的冷热加工性能, 在航空航天、军事领域、电子电器及汽车等行业得到了广泛的应用^[1,2]。此外, 镁基复合材料能够满足环保和可持续发展的要求, 成为继铝基复合材料之后又一具有极强竞争力的轻金属基复合材料^[3], 在某些方面其性能甚至超过了铝基复合材料。然而, 由于镁及镁合金具有熔点比较低、化学活性高、易燃、易氧化等特点, 在一定程度上增加了制备镁基复合材料的难度^[4]。

搅拌摩擦加工 (Friction Stir Processing, FSP) 是在搅拌摩擦焊技术基础上发展而来的一种新型固相材料制备技术^[5-7], 依靠搅拌摩擦产生的热和剧烈的塑性变形来细化晶粒并得到均匀化微观组织, 从而大幅度提高材料的力学性能。相比于传统的复合材料制备方法, FSP 技术可以更好更方便地实现碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNTs) 在铝基体中的均匀分布, 实现高性能碳纳米管增强铝基复合材料的快速制备, 并且具有操作简单, 无污染, 对设备要求低等特点。赵霞等^[8]采用 FSP 方法制备了 CNTs/Al 铝基复合材料, 实现了碳纳米管与基体之间的良好结合, 所制备的复合材料不存在明显缺陷, 碳纳米管对基材有明显的强化作用, 当 CNTs 体积分数为 7% 时, 其抗拉强度达到 201 MPa。Liu 等^[9]

采用 FSP 方法制备 CNTs/Al 铝基复合材料, 碳纳米管均匀分散在铝基体中, 并且发现随着碳纳米管含量的增加, 其抗拉强度也逐渐增大, 但塑性逐渐变差。简晓光等^[10]利用搅拌摩擦加工技术成功制备了 CNTs/AZ80 镁基复合材料, 并对复合材料加工态试样的显微组织和力学性能进行了研究。由以上分析可知, 目前有关 FSP 制备的金属基复合材料相关研究主要是关于制备工艺和材料加工态组织和性能表征, 而有关热处理过程中复合材料组织的变化以及由此带来的材料性能变化的相关研究还未见报道。

本工作对 FSP 制备的镀镍 MWCNTs/AZ80 复合材料进行固溶+时效处理, 并进行微观组织观察、力学性能测试和拉伸断口形貌观察, 研究固溶+时效处理对复合材料组织和力学性能的影响, 为更好地实现 MWCNTs/AZ80 复合材料的性能提高提供实验数据和理论依据。

1 实验

实验选用退火态挤压 AZ80 镁合金板材为基体材料, 镁板尺寸为 300 mm×90 mm×5 mm, 其化学成分如表 1 所示。增强体为镀镍多壁碳纳米管 (Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs), 其外径为 10~20 nm,

收稿日期: 2014-04-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51201087, 51265043, 51364037); 江西省自然科学基金 (20132BAB216013); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金项目 (SKLSP201306); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ13493); 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室开放基金资助项目 (GF201301003)

作者简介: 刘奋成, 男, 1981 年生, 博士, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863023, E-mail: fencheng999@163.com

内径为 5~10 nm，长度为 10~30 μm，纯度大于 98%。图 1 为镀镍 MWCNTs 的扫描电子显微镜照片。

在 AZ80 镁板中间位置按一定排列和间距钻盲孔，孔深 3.5 mm，通过调整孔的直径调整所添加的碳纳米管含量。将经 100 °C 保温 30 min 烘干后的镀镍 MWCNTs 填充到镁板上已钻好的盲孔内，填满并压实，再将 2 块已填充好镀镍 MWCNTs 的镁板以盲孔法向相对的方向叠加在一起后，使镀镍 MWCNTs 包裹在镁板中，以防止 FSP 过程中镀镍 MWCNTs 的溢出。复合材料的 FSP 加工工艺参数为：搅拌头与垂直方向倾斜角度为 3°；旋转速度为 375 r/min，搅拌头移动速度为 23.5 mm/min。复合材料制备过程中搅拌头沿填充了镀镍 MWCNTs 盲孔的中心线方向进行 5 道次的往返加工，整个过程的示意图如图 2 所示。多道次 FSP 可使镀镍 MWCNTs 与 AZ80 镁合金基体混合得更均匀。分别制备碳纳米管含量为 0vol%、6vol%、8.5vol% 和 10.6vol% 的 MWCNTs/AZ80 复合材料。

对制备的各体积分数 MWCNTs/AZ80 复合材料进行固溶+时效热处理。热处理前采用 NETZSCH STA 409C 型示差扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 分析测定复合材料的固溶温度和时效温度。首先使用加工态试样测定复合材料的固溶温度，选定温度范围为 20~525 °C，升温阶段加热速率为 5 °C/min；再使用固溶后的试样测定固溶后复合材料试样的时效温度，选定温度范围为 20~250 °C，升温阶段加热速率为 5 °C/min。

表 1 AZ80 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ80 magnesium alloy

(wt%)							
Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Mg
8.92	0.62	0.18	0.0034	0.015	0.0016	0.00051	Bal.

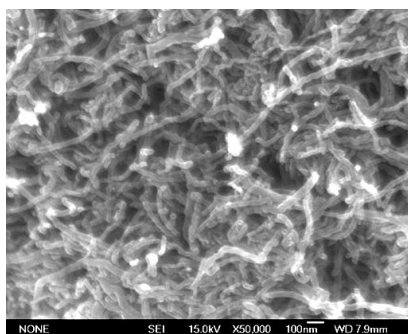


图 1 镀镍 MWCNTs 的扫描电子显微镜照片
Fig.1 SEM image of Ni-coated MWCNTs

对热处理前后的复合材料试样进行显微组织观察和物相鉴定。用 4% 草酸添加少量的硝酸腐蚀液进行金相试样腐蚀，用 4XB-TV 型倒置光学显微镜观察复合区横截面的微观组织；采用 BRUKERXS-D8 型 X 射线衍射仪对加工态和固溶+时效态复合材料进行物相分析。对热处理前后的复合材料进行拉伸性能测试，沿复合区的纵向中心取样，利用线切割加工成矩形横截面拉伸试样，试样尺寸如图 3 所示，厚度为 4 mm。利用 WDS-100 型电子万能试验机进行室温拉伸试验，拉伸速率为 1.5 mm/min，每组试样沿复合区加工方向截取 3 个试样进行拉伸，3 个试样测试数据平均值作为试验结果。采用 FEIQUANTA200 型场发射扫描电镜对拉伸断口进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs/AZ80 复合材料微观组织

图 4 所示为 AZ80 镁合金及各体积分数 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料的微观组织。退火态 AZ80 镁合金试样中存在大量的片状 β-Mg₁₇Al₁₂ 相分布于 α-Mg 基体中，如图 4a 所示，这保证了材料具有较高的强度，但降低了材料的塑性。图 4b 所示为未添加碳纳米管的 FSP 加工 AZ80 镁合金试样金相组织，从图中可见

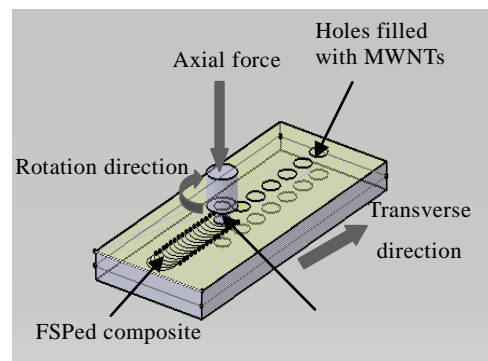


图 2 MWCNTs/AZ80 复合材料搅拌摩擦加工示意图

Fig.2 Diagrammatic sketch for the FSP of MWCNTs/AZ80 composite

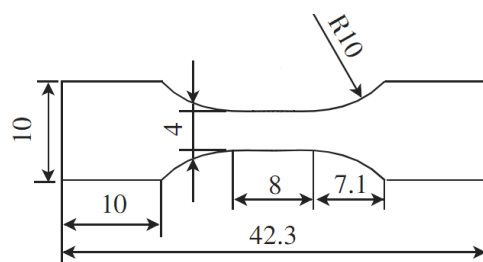


图 3 复合材料拉伸试样示意图

Fig.3 Diagrammatic sketch for the tensile test samples

FSP 后试样晶粒尺寸较退火态 AZ80 合金试样有所减小, 但是 5 道次的 FSP 加工后晶粒尺寸明显增大。在添加了碳纳米管后, FSP 后 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料试样的晶粒组织明显细化, 晶粒尺寸在如图所示的金相照片中不可分辨, 如图 4c 至 4e 所示。同时, 与未添加碳纳米管的 FSP 试样比较可知, 碳纳米管的加入有效的抑制了 FSP 过程中晶粒尺寸的长大, 这说明 FSP 技术在实现碳纳米管有效分散的同时, 可以实现晶粒细化, 得到超细晶组织。

2.2 MWCNTs/AZ80 复合材料的固溶时效处理

对碳纳米管体积分数为 10.6vol% 的复合材料试样进行 DSC 分析, 确定复合材料的固溶温度。图 5a 是加工态 MWCNTs10.6/AZ80 复合材料的 DSC 分析结果。可见在 340 °C 至 431.7 °C 间, 存在 1 个吸热峰, 这表明在该温度范围内, 基体 AZ80 镁合金中的析出相发生溶解。温度超过 431.7 °C 时, 基体 AZ80 镁合金开始出现液相。由此认为, 复合材料的固溶处理温度应该选择在 340 °C 至 431 °C 之间, 同时固溶温度选择太低则固溶效果较差, 固溶温度选择过高则容易出现晶粒组织过分长大。因此, 结合常规 AZ80 镁合金常用热处理制度, 可以选择 420 °C 作为复合材料的固溶处理温度, 固溶时间设定为 4 h。

对经 420 °C 固溶处理 4 h 后水淬的 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料进行 DSC 热分析, 确定复合材料的时效温度, 测试结果如图 5b 所示。可以看出, 在 152.6 °C 至 192.7 °C 温度范围内存在 1 个吸热峰, 说明在此温度范围内 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 可以在复合材料中析出。考虑到过高时效温度可能会造成 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相过度长大, 可选择 160 °C 为复合材料的时效温度, 保温时间选择 12 h。

2.3 热处理前后 MWCNTs/AZ80 复合材料的物相分析

图 6 给出了退火态 AZ80 镁合金和不同体积分数 MWCNTs/AZ80 复合材料的 X 射线衍射分析结果。从图中可知, 退火态 AZ80 镁合金中有大量 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相存在, 而其经过 FSP 后材料中未测得 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相

存在。原退火态的 AZ80 镁合金存在一定数量的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 这些 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相作为合金的强化相对合金起到了一定的强化作用, 但是镁合金 FSP 过程中的热作用和搅拌力的作用使得 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相破碎并快速溶解于 $\alpha\text{-Mg}$ 基体中, 且 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的析出需要满足一定的温度和保温时间条件, 而在 FSP 过程中热量散失快, 降温迅速, 造成 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相来不及充分析出。从 X 射线衍射结果中也可以看出添加了 MWCNTs 后的复合材料中有一定量的 Al_3Ni_2 相生成, 且经过固溶时效之后, Al_3Ni_2 的量增加, 这说明碳纳米管表面的镀镍层与合金中的 Al 元素发生了反应, 生成了金属间化合物相 Al_3Ni_2 。同时, MWCNTs/AZ80 镁基复合材料试样在时效处理后仍未检测到大量 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 这说明 160 °C 保温 12 h 的时效处理不能实现 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的大量析出。

通过 XRD 分析结果可知, 体积分数为 10.6 % 的 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料中有 Al_3Ni_2 化合物生成。由 Al-Ni 二元相图可知 Al 与 Ni 可形成 AlNi 、 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 Al_3Ni_5 和 AlNi_3 共 5 种金属间化合物。 Al_3Ni_5 形核较难, 需要在较高温度 (1000 °C 以上)、保温很长时间才可能形成^[11-13]。根据热力学公式, 计算得到 4 种铝镍化合物的标准生成吉布斯自由能 ΔG^\ominus 与温度的关系如图 7 所示^[11]。结果表明, 4 种铝镍化合物的 ΔG^\ominus 均小于零, 因此, 在 MWCNTs 与镁基体界面上均可能生成。在相同温度下, 通常 ΔG^\ominus 越小的化合物, 最先生成。图中表明 Al_3Ni_2 的 ΔG^\ominus 最小, 因此在 MWCNTs 与镁基体界面上 Al_3Ni_2 最先生成。在复合材料的 FSP 制备过程中, 基体 AZ80 镁合金塑化, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在热和力的共同作用下固溶, 基体 Mg 中 Al 的溶解量较为充足。MWCNTs 表面镍熔点高, 固态的 Ni 与基体材料中 Al 发生界面反应, 随着 FSP 的进行, 界面反应逐渐进行, 在复合材料界面上生成 Al_3Ni_2 。而后继续热处理更可促进 Al-Ni 元素的扩散, 促进 Al_3Ni_2 相形成, 因此热处理后 Al_3Ni_2 的量有所增加。

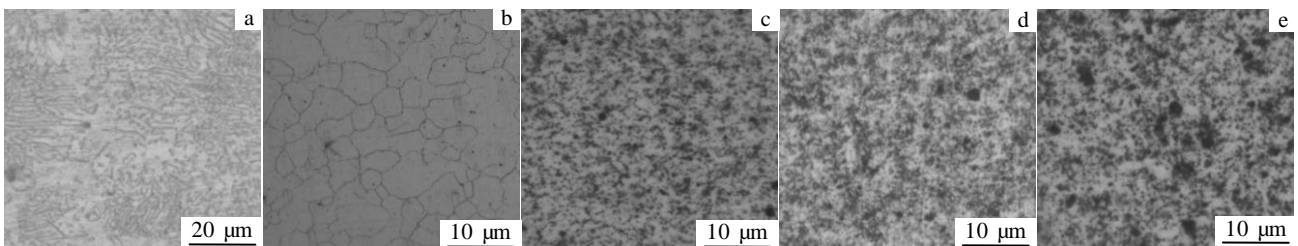


图 4 AZ80 镁合金及不同体积分数 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料试样的微观组织照片

Fig.4 Microstructures of AZ80 matrix and MWCNTs/AZ80 composites with different additions of MWCNTs: (a) annealed AZ80, (b) FSPed AZ80, (c) MWCNTs/AZ80 with 6vol% CNTs, (d) MWCNTs/AZ80 with 8.5vol% CNTs, and (e) MWCNTs/AZ80 with 10.6vol% CNTs

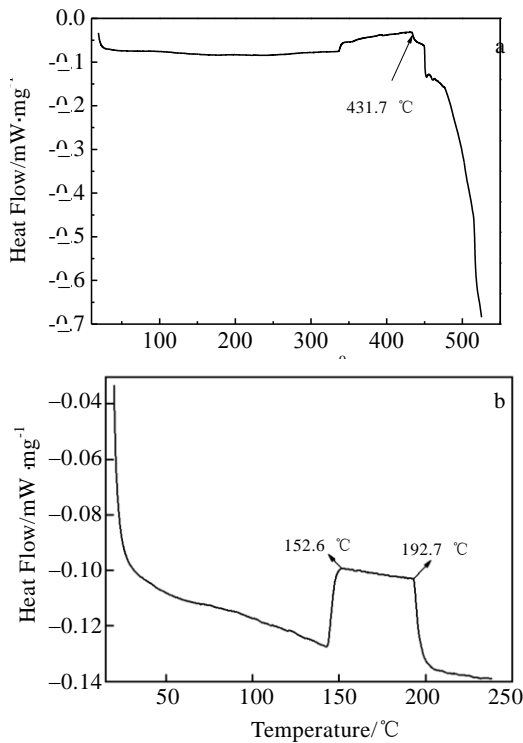


图 5 MWCNTs10.6/AZ80 镁基复合材料 DSC 分析结果
Fig.5 DSC analysis of MWCNTs10.6/AZ80 composites: (a) as-FSPed sample and (b) after heat treated at 420 °C for 4 h followed by water quenching

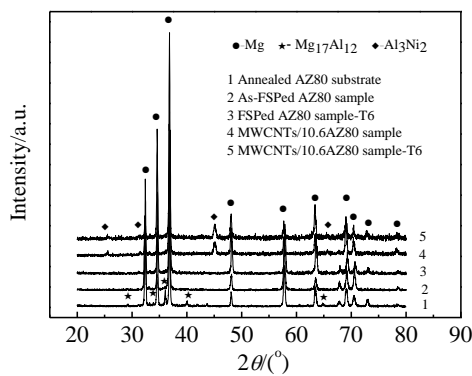


图 6 退火态 AZ80 镁合金及热处理前后 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of annealed AZ80 alloy magnesium and MWCNTs/AZ80 composites before and after heat treatment

2.4 MWCNTs/AZ80 复合材料的力学性能

图 8 为加工态和固溶+时效态的块体复合材料的抗拉强度的比较。从图中可以看出，随着 MWCNTs 体积分数的增加，镁基复合材料的抗拉强度呈上升的趋势，且经固溶+时效处理后，各体积分数 MWCNTs/

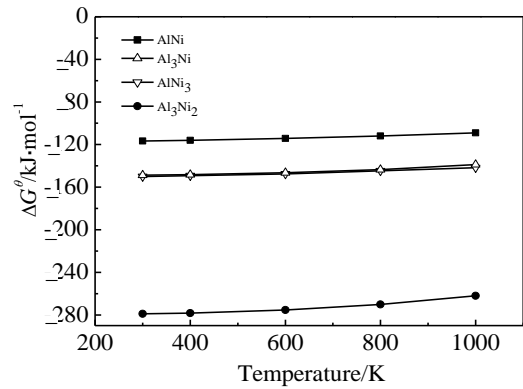


图 7 铝镍化合物的标准生成吉布斯自由能与温度的关系
Fig.7 Relationship between standard Gibbs free energy and temperature for Al-Ni compounds

AZ80 复合材料的抗拉强度都显著提高。未添加 MWCNTs 经 FSP 后的 AZ80 镁合金后试样的抗拉强度提高了 54.5 MPa，提高幅度为 28.8%。含 10.6vol% MWCNTs 的复合材料试样的抗拉强度最大达到了 310 MPa，抗拉强度相比未热处理态提高了 43.1 MPa，提高幅度为 16.1%，且相对于未添加 MWCNTs 经 FSP 的 AZ80 镁合金，其抗拉强度则提高了 63.9%。结合图 6 中关于热处理前后复合材料物相分析可知，在固溶+时效处理过程中，由于 MWCNTs 比较稳定，其形态不会发生变化，但 β -Mg₁₇Al₁₂ 相发生了固溶，并在后续的 160 °C 保温 12 h 的时效处理中重新析出。而在本实验中 XRD 物相分析结果显示时效处理后所有试样中均无明显的 β -Mg₁₇Al₁₂ 相析出，即在本实验中 β -Mg₁₇Al₁₂ 相对材料抗拉强度的影响较小。由此认为，由于 Al₃Ni₂ 相在 MWCNTs 与镁基体界面上形成，提高了界面结合强度，从而提高了合金的抗拉强度。

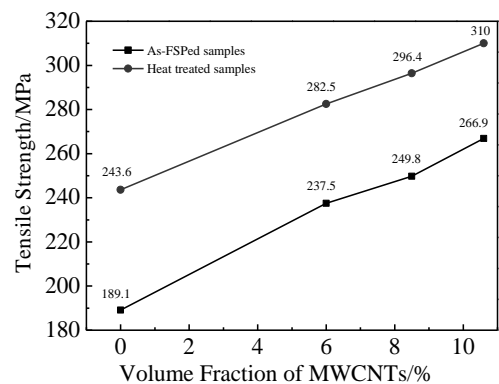


图 8 MWCNTs 体积分数对复合材料抗拉强度的影响
Fig.8 Variations of tensile strengths with the volume fraction of MWCNTs

图9为体积分数为10.6vol%的MWCNTs/AZ80镁基复合材料热处理前后试样拉伸断口形貌。从图9a中可以看出,未热处理试样断口比较平整,没有明显的孔洞缺陷存在,呈宏观脆性断裂特征。而经过固溶+时效热处理后断口上有台阶形成,小台阶是在屈服过程中产生的,裂纹沿小台阶扩展,最终导致复合材料断裂,呈宏观脆性断裂特征,如图9b所示。图9c和图9d分别给出了热处理前后两试样断口组织微观形貌。

根据对基体、增强体和界面结构的分析,复合材料的断裂机制大致可分为3种:界面脱粘机制、基体撕裂机制和增强体断裂机制^[14]。碳纳米管的力学性能很高,不易断裂,而且MWCNTs和基体间有良好的界面结合,所以碳纳米管增强的复合材料的拉伸断裂主要是以MWCNTs与基体之间的界面脱粘和基体撕裂为主。图10为碳纳米管体积分数10.6vol%的MWCNTs/AZ80复合材料未热处理试样拉伸断口的高倍SEM照片。对断口微区观察发现有碳纳米管拔出现象,碳纳米管一端被拔出,而另一端仍在镁基体内部,说明MWCNTs在复合材料中起到了连接桥的作用,其在塑性变形过程中与镁基体之间发生界面脱粘。其过程可做如下描述:在拉应力的作用下复合材料发生了变形,位错开始运动,当位错运动到碳纳米管周边时,由于MWCNTs的高强度,位错会按照绕开机制在MWCNTs的周围形成位错环,这些位错环在外加拉应力的作用下不断的在MWCNTs与镁基体之间的界面处聚集起来,当位错环聚集产生的应力大于界

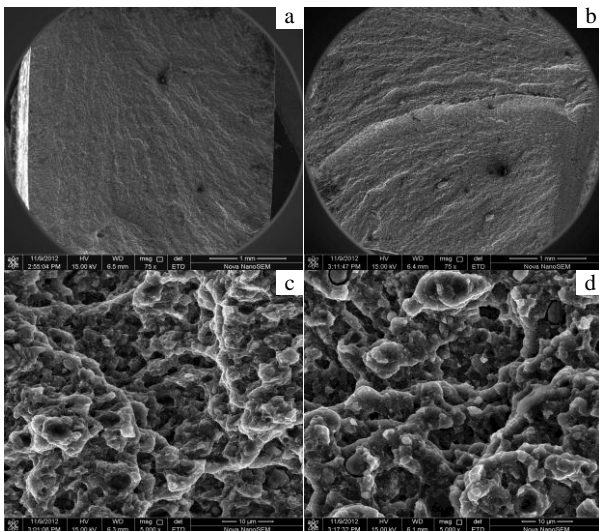


图9 MWCNTs10.6/AZ80 镁基复合材料拉伸断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of MWCNTs10.6/AZ80 composite samples with (a, c) and without (b, d) heat treatment

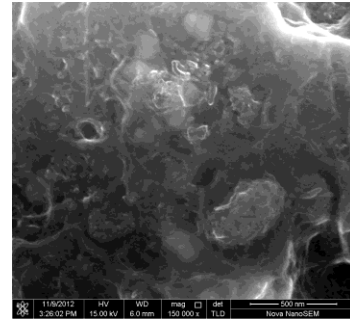


图10 未热处理 MWCNTs/AZ80 镁基复合材料试样拉伸断口中的MWCNTs脱粘现象

Fig.10 Interfacial debonding of MWCNTs and AZ80 matrix in MWCNTs/AZ80 sample without heat treatment

面强度时,界面就会脱粘,形成孔洞和微孔,进而孔洞和微孔在外加拉应力的作用下不断的长大,最终导致MWCNTs与镁基体材料的脱粘。由此可以认为,影响MWCNTs/AZ80复合材料力学性能的主要因素是碳纳米管与镁基体之间的界面结合情况。

3 结论

- 1) 采用搅拌摩擦加工方法制备出高体积分数的MWCNTs/AZ80复合材料,材料组织致密,在搅拌摩擦复合中心区MWCNTs均匀分布。
- 2) 420 °C固溶处理过程中在MWCNTs与基体的界面间形成 Al_3Ni_2 金属间化合物,界面结构得到改善。
- 3) 固溶+时效处理后的复合材料的抗拉强度有所提高,影响MWCNTs/AZ80复合材料力学性能的主要因素是碳纳米管与镁基体之间的界面结合情况。

参考文献 References

- [1] Aghion E, Bronfin B. *Materials Science Forum*[J], 2000, 350-351(1): 19
- [2] Chen Zhenhua(陈振华). *Magnesium Alloy(镁合金)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [3] Ye H Z, Liu X Y. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(20): 6153
- [4] Trojanova Z, Mielczarek A, Riehemann W *et al. Composites Science and Technology*[J], 2006, 66(3-4): 585
- [5] Kwon Y, Saito N, Shigematsu I. *Journal of Materials Science Letter*[J], 2002, 21(19): 1473
- [6] Mishra R S, Ma Z Y, Charit I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 341(1-2): 307
- [7] Sato Y S, Park H C, Matsunaga A *et al. Journal of Material*

- Science*[J], 2005, 40(3): 637
- [8] Zhao Xia(赵霞), Ke Liming(柯黎明), Xu Weiping(徐卫平) *et al. Acta Material Composite Sinica*(复合材料学报)[J], 2011, 48(2): 185
- [9] Liu Q, Ke L M, Liu F C *et al. Materials and Design*[J], 2013, 45: 343
- [10] Jian Xiaoguang(简晓光), Ke Liming(柯黎明), Liu Fencheng(刘奋成) *et al. Journal of Nanchang Hangkong University, Natural Sciences*(南昌航空大学学报 自然科学版)[J], 2013, 27(1): 8
- [11] Xu Fujia(徐富家), Zhang Lixia(张丽霞), Feng Jicai(冯吉才) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(3): 463
- [12] Jiang Shuying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1355
- [13] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Hand Book of Inorganic Thermodynamic Data*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [14] Qiu Xin(邱鑫). *Microstructures and Mechanical Properties of SiCp/AZ91 Magnesium Matrix Composites Fabricated by Squeeze Casting*(挤压铸造 SiCp/AZ91 镁基复合材料的显微结构与性能)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Property of MWCNTs/AZ80 Composite

Liu Fencheng^{1,2}, He Lihua¹, Ke Liming^{1,2}, Jian Xiaoguang¹, Liu Qiang²

(1. National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: AZ80 magnesium based composites strengthened by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of different volume fractions were fabricated by friction stir processing (FSP) and the effect of heat treatment on microstructure and mechanical property of MWCNTs/AZ80 were investigated. The results show that the Mg-based composites are dense with fine grains, in which MWCNTs distribute uniformly. Al₃Ni₂ intermetallic compounds are formed on the interface between the MWCNTs and the magnesium matrix, leading to a sound bonding condition. The tensile strength of the composites increases with the increase of volume fraction of the MWCNTs, and it is also improved by the post heat treatment of solid solution and aging. The major factor affecting the mechanical property of the MWCNTs/AZ80 is the interface structure between the MWCNTs and the magnesium matrix.

Key words: friction stir processing; carbon nanotubes; composite; heat treatment

Corresponding author: Liu Fencheng, Ph. D., School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863023, E-mail: fencheng999@163.com