

# 高耐磨 GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料制备及其耐磨机制研究

杨燕<sup>1</sup>, 韩鑫洋<sup>1</sup>, 邱宇潇<sup>1</sup>, 林斌<sup>1</sup>, 陈俊锋<sup>1</sup>, 陈玉龙<sup>1</sup>, 陈舒健<sup>1</sup>, 邹林池<sup>2</sup>,  
池海涛<sup>3</sup>, 张伟<sup>4</sup>

- (1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350116)  
(2. 福建理工大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)  
(3. 福建省祥鑫股份有限公司, 福建 福州 350119)  
(4. 福建省特种设备检验研究院, 福建 福州 350008)

**摘要:** 通过乙基纤维素 (EC) 对石墨烯纳米片 (GNPs) 表面改性, 结合溶液超声分散和湿法球磨的方法, 既实现 GNPs 和铝基体均匀混合, 又抑制 GNPs 损伤, 然后采用放电等离子快速烧结抑制界面反应, 制备高耐磨的 GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料。通过扫描电镜、透射电镜和摩擦试验机等设备对 GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料的显微组织与耐磨性能进行表征分析, 结果表明 GNPs 适量添加能有效提升复合材料的力学性能, GNPs 添加量为 0.5wt% 时, 复合材料的磨损率和摩擦系数最低, 分别为  $7.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和 0.417, 磨损率较基体材料 ( $10.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 降低了 28.4%。GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料的磨损机制以磨粒磨损为主, 伴随着轻微氧化磨损和粘着磨损。摩擦过程中复合材料试样与对偶接触时, 在剪切力作用下 GNPs 露出表面形成薄膜, 可作为润滑剂减少对偶与基体的接触点, 防止过多的剥落和分层, 起到保护基体的作用。

**关键词:** GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料; 表面改性; 微观组织; 耐磨性能; 磨损机制

中图分类号: TB333.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-0952-12

## 1 引言

AlSi10Mg 合金具有铸造性良好、焊接性好、比强度高、热膨胀系数小、导热性好等优点, 广泛应用于航空航天和交通运输领域<sup>[1]</sup>。但是该合金制造所得的零件服役过程中暴露出耐磨性能差、磨损率高的缺点, 如何提高以 AlSi10Mg 合金所制备的零件的摩擦磨损性能一直是当前的研究热点。许多文献报道往合金内添加石墨烯纳米片 (graphene nanoplatelets, GNPs) 制备复合材料能够显著改善材料的耐磨性能<sup>[2]</sup>。石墨烯自从 2004 年被 Novoselov 等人<sup>[3]</sup>发现以来, 由于其独特的结构受到学者的广泛关注和研究。石墨烯拥有许多卓越的性能, 如高抗拉强度 (130 GPa)、高弹性模量 (1 TPa) 等优异的力学性能<sup>[4]</sup>; 作为超薄的二维材料具有出色的摩擦学性能<sup>[5-6]</sup>, 可以减小与基体间的摩擦力和粘着力, 被认为是理想自润滑材料。

石墨烯增强铝基复合材料在强度、硬度、耐磨性等方面均有突出表现, 是当前复合材料研究热点<sup>[7-8]</sup>。Ghazaly 等人<sup>[9]</sup>研究发现石墨烯铝基复合材料在磨损过程中, 表面形

成了石墨烯润滑层, 明显提升了复合材料的耐磨性。研究表明石墨烯的添加量及其在基体中分散情况、石墨烯与基体之间的界面相互作用等因素显著制约着复合材料的性能。目前已经开发了许多制备工艺来获得高质量的石墨烯增强铝基复合材料, 以获得更好的摩擦学性能, 并且越来越多的研究人员致力于探索该材料的强化理论和磨损机制。Hu 等人<sup>[10]</sup>采用搅拌铸造法制备石墨烯增强铝基复合材料, 石墨烯易于团聚且很难再次分散到熔化的铝基体中, 增强体分布不均, 产生气孔, 高温下生成硬脆相  $\text{Al}_4\text{C}_3$  显著降低了复合材料的性能。

传统铸造法中铝液不仅难使 GNPs 均匀分散, 而且过高的温度也易于引起严重的界面反应生成硬脆的第二相。近年来许多文献报道采用固相的粉末冶金方法制备石墨烯铝基复合材料有利于复合材料中石墨烯的分散<sup>[11-12]</sup>。Baig 等人<sup>[13]</sup>通过粉末冶金法制备了石墨烯增强铝基复合材料, 但在球磨和高压烧结过程 GNPs 结构会受损且会重新团聚, 复合材料的孔隙率和缺陷增加, 降低复合材料的性能。Meng 等人<sup>[14]</sup>采用热压烧结法制备了石墨烯增强铝基复合材料, 研究发现在相对较低温度烧

收稿日期: 2024-04-24

基金项目: 国家自然科学基金 (52271095, 51901044, 51871057); 福建省自然科学基金 (2022J01946)

作者简介: 杨燕, 女, 1998 年生, 硕士, 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350116, E-mail: 1064744279@qq.com

烧结后复合材料之间的结合较弱,存在许多裂纹,在高温下烧结才能形成致密的结构。另一方面,近年粉末冶金与3D打印技术的快速发展,使得铝合金粉末通过选区激光烧结<sup>[15-16]</sup>和热压烧结<sup>[17]</sup>的方式能够快速、个性化制造各种机械零件。特别是以AlSi10Mg合金粉末为基体通过固相烧结制造高耐磨铝基复合材料的需求越来越多。但是以高Si含量的铝合金<sup>[18]</sup>为基体制备石墨烯增强铝基复合材料,过量的Si容易生成Si-C化合物,降低复合材料的性能。综上所述,目前粉末冶金法制备石墨烯增强AlSi10Mg复合材料的制备与应用过程中的许多关键问题仍未有很好的解决方案,例如石墨烯的团聚、损伤,石墨烯与铝基体的界面反应等问题。

本研究基于粉末冶金的方法采用GNPs表面改性、溶液超声分散和机械球磨相结合的方法,使GNPs和铝基体均匀混合,随后通过放电等离子低温烧结调控GNPs/AlSi10Mg复合材料的显微组织和性能。设计摩擦实验,并采用扫描电镜、透射电镜等先进表征方法对GNPs/AlSi10Mg复合材料的微观结构和耐磨性能的关系展开系统研究,揭示其磨损机制。基于该研究能够为设计和制备高耐磨GNPs/AlSi10Mg复合材料提供基础数

据与理论指导。

## 2 实验

采用宁波众远新材料科技有限公司生产的AlSi10Mg铝合金粉末为基体材料,图1a所示为AlSi10Mg粉末SEM图片和粉末粒径分布图,粉末粒径平均值为83.64  $\mu\text{m}$ ,化学成分如表1所示。采用南京先丰纳米材料科技有限公司生产的石墨烯纳米片,尺寸为5~10  $\mu\text{m}$ ,厚度为3~10 nm,比表面积为31.657  $\text{m}^2/\text{g}$ ,形貌如图1c所示,呈现褶皱状特征,由于比表面积大,片层之间有聚集的倾向,拉曼光谱D带和G带的强度比( $I_D/I_G$ )值显示该石墨烯拥有良好的质量。

将GNPs和乙基纤维素(EC)加入无水乙醇中,GNPs和EC的含量均为1  $\text{mg}/\text{mL}$ ,超声分散2 h,随后对溶液进行抽滤,并在真空干燥箱中60  $^{\circ}\text{C}$ 干燥12 h,得到表面改性GNPs。将不同质量分数(0.1%,0.3%,0.5%,1%)<sup>[19]</sup>的表面改性GNPs与AlSi10Mg粉末分别分散在无水乙醇中,再将两者混合超声分散2 h得到悬浊液,接着在氩气氛围下,将悬浊液转移到球磨罐中进行机械球磨,球粉比为10:1,转速400  $\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间6 h,然后对球磨后的溶

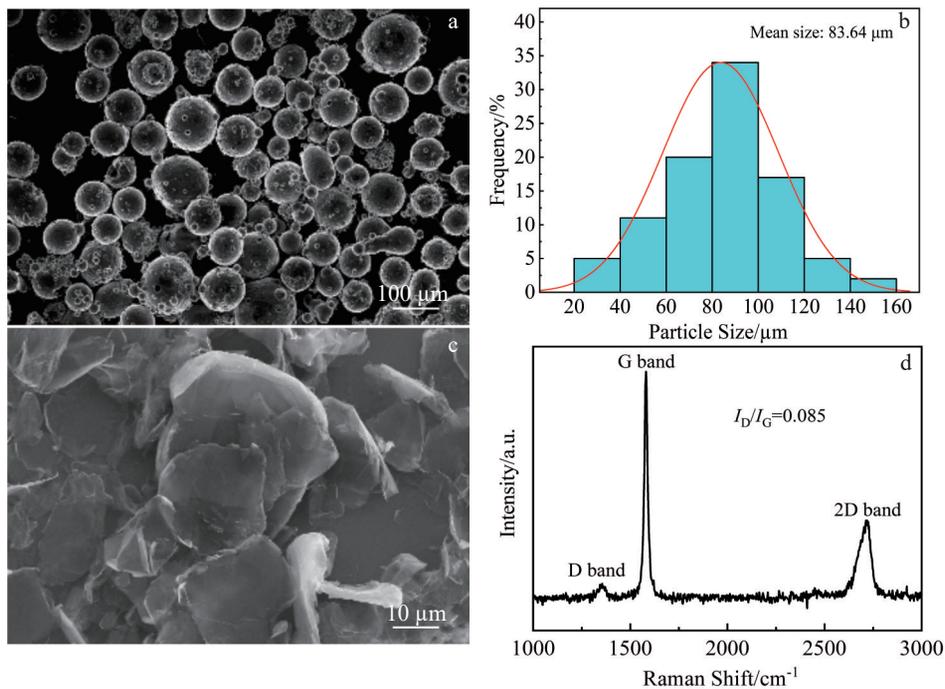


图1 AlSi10Mg粉末的SEM图片和粒径分布图与GNPs的SEM图片和拉曼光谱图

Fig.1 SEM image (a) and particle size distribution (b) of AlSi10Mg powder; SEM image (c) and Raman spectra (d) of GNPs

表1 AlSi10Mg粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of AlSi10Mg powder (wt%)

Si	Mg	Fe	Mn	Ti	Zn	Cu	Ni	Pb	Al
9.00–11.00	0.20–0.45	≤0.55	≤0.45	≤0.15	≤0.10	≤0.05	≤0.05	≤0.05	Bal.

液进行抽滤,并在真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h。将干燥的粉末在 400 °C 氩气氛围中煅烧 2 h,去除乙基纤维素。将不同质量配比混合均匀的 GNP/AlSi10Mg 粉末放入到石墨模具( $\Phi 40$  mm)中,粉末填装完成后采用预压机在 20 MPa 压力下预压 10 min,随后在放电等离子体烧结系统中进行烧结固化,烧结温度为 525 °C,升温速率 100 °C/min,分段式加压(升温阶段施加 10 MPa 压力,保温和冷却阶段施加 40 MPa 压力),烧结保温时间 10 min,随炉冷却至室温后取出脱模,得到 GNP/AlSi10Mg 复合材料。该复合材料具体制备工艺如图 2 所示。

GNP/AlSi10Mg 复合材料的摩擦性能采用兰州中科凯华科技有限公司 HRS-2M 型高速往复摩擦试验机测试。摩擦磨损实验是在室温下进行,测试试样由线切割制成尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm 的块体,测试载荷 2 N<sup>[20]</sup>,滑动速度 0.125 m/s,往复滑动距离 5 mm,测试时间 30 min,摩擦对偶采用直径为 3 mm 的 GCr15 钢球,摩擦面垂直于烧结加压方向,图 3 为测试示意图。实验过程用试验机的位移传感器测量磨痕宽度、磨痕深度、磨损体积,其中磨损体积是根据磨痕截面积计算得到,平均摩擦系数(coefficient of friction, COF)是根据每一次试验平稳阶段数据取平均值计算得到。磨损率  $\omega$  由以下公式计算<sup>[21]</sup>:

$$\omega = \frac{V}{PL}$$

其中  $V$  为磨损体积,  $P$  为加载载荷,  $L$  为滑动距离。

借助光学显微镜、扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射等手段分析表征不同 GNP 含量对制备的 GNP/AlSi10Mg 复合材料微观组织和耐磨性能的影响。具体使用 D/max Ultima III 型 X 射线衍射仪(Cu-K $\alpha$ )对复合材料进行物相分析,X 射线管电流为 30 mA,管电压为 36 kV,扫描角度为 5°~80°,扫描步长为 4°/min。采用 Thermo Scientific DXR 2xi Raman 光谱仪评估 GNP 损伤程度。

采用 ZEISS SUPRA 55 扫描电子显微镜(SEM)观察分析复合材料的显微组织与拉伸断口形貌。采用 Talos F200i 透射电子显微镜(TEM)观察复合材料内 GNP 的形貌及其与铝基体的界面结构特征。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 GNP/AlSi10Mg 复合材料中 GNP 的表面改性

众所周知,GNPs 的团聚会严重损害复合材料的力学性能,因此本研究对 GNP/AlSi10Mg 材料制备过程中 GNP 的分散性进行探索,根据文献可知,对 GNP 的表面改性有利于其分散<sup>[22]</sup>。根据反应原理,GNPs 的表面改性方法一般可以分为共价表面改性、非共价表面改性<sup>[23]</sup>。非共价表面改性是指通过  $\pi$ - $\pi$  键、氢键、静电相互作用等对 GNP 改性,从而降低表面张力,提高 GNP 的分散性<sup>[24]</sup>,与共价表面改性相比,这种方法不会形成缺陷,保持了 GNP 结构的完整性,可以保留其优越的性能。

本工作选取非离子型表面活性剂乙基纤维素为研究对象,图 4 为 GNP、EC 和 EC 附着 GNP 的红外光谱,所有光谱在 3450  $\text{cm}^{-1}$  左右有一个宽峰,这是样品粉末吸附水导致的 -OH 的伸缩振动,EC 在 2977 和 2875  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰对应 C-H 的伸缩振动,1372 和 1110  $\text{cm}^{-1}$  分别为 C-H 的弯曲振动和 C-O-C 伸缩振动的特征峰,与分子式中的烷基和醚键对应。EC 附着 GNP 相对于原始 GNP 光谱,出现了 C-H 的伸缩振动特征峰(2981 和 2871  $\text{cm}^{-1}$ ),C-H 的弯曲振动特征峰(1375  $\text{cm}^{-1}$ )和 C-O-C 伸缩振动特征峰(1112  $\text{cm}^{-1}$ ),说明 EC 成功附着在 GNP 表面。

图 5a 为 EC 附着 GNP 的 SEM 形貌,发现与原始 GNP 形貌基本一致,仍然保持片状结构和褶皱特征,尺寸上也未发生明显变化,但分散性有显著改善,未见明显堆叠、团聚现象。图 5b 显示了 GNP 和 EC 附着 GNP 的拉曼光谱,拉曼光谱都呈现出 D 带(1337  $\text{cm}^{-1}$ )、G 带

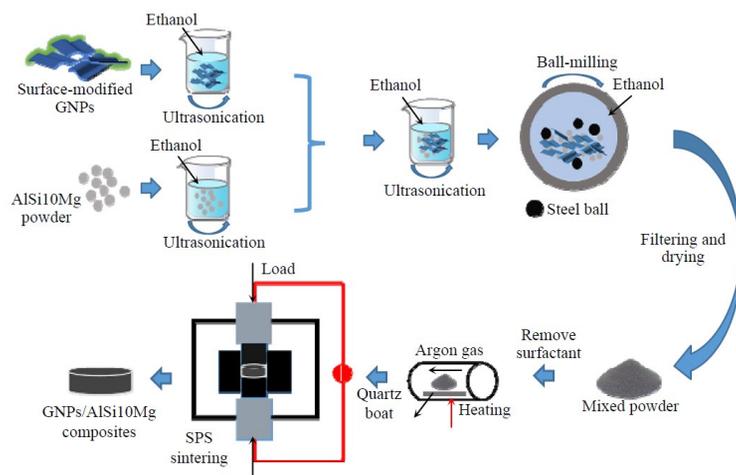


图 2 GNP/AlSi10Mg 复合材料的制备流程图

Fig.2 Flow chart of the preparation of GNP/AlSi10Mg composites

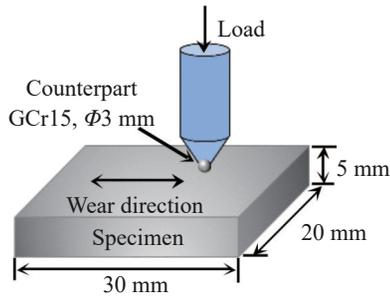


图3 摩擦磨损试验示意图

Fig.3 Schematic diagram of friction wear test

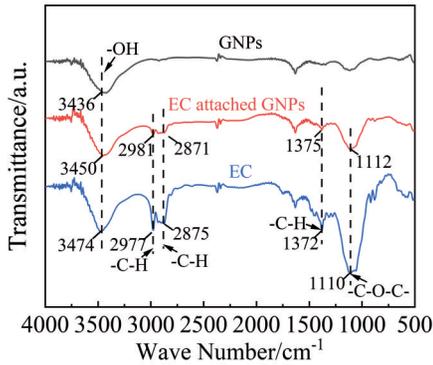


图4 GNP<sub>s</sub>、EC 和 EC 附着 GNP<sub>s</sub> 的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of GNP<sub>s</sub> as well as EC and EC attached GNP<sub>s</sub>

(1585  $\text{cm}^{-1}$ ) 和 2D 带 (2711  $\text{cm}^{-1}$ ) 的特征峰, G 峰表示石墨烯平面内 C-C 键的伸缩模式, 而 D 峰对应结构的缺陷, 2D 峰的出现代表了石墨烯的层状结构<sup>[25-26]</sup>。常用  $I_D/I_G$  来表示碳纳米管或石墨烯的结构完整性<sup>[27]</sup>,  $I_D/I_G$  值越小, 缺陷越少。EC 附着 GNP<sub>s</sub> 的  $I_D/I_G=0.089$ , 与原始 GNP<sub>s</sub> 的  $I_D/I_G=0.085$  基本持平, 说明表面改性未对 GNP<sub>s</sub> 引入明显缺陷。

图 6a、6b 为原始 GNP<sub>s</sub> 和添加 EC 的 GNP<sub>s</sub> 超声分散 2 h 的 SEM 图, 可以发现, 添加 EC 的 GNP<sub>s</sub> 比原始 GNP<sub>s</sub> 分散均匀, 图 6c 为超声分散 2 h 后静置 10 h 的宏观图, 发

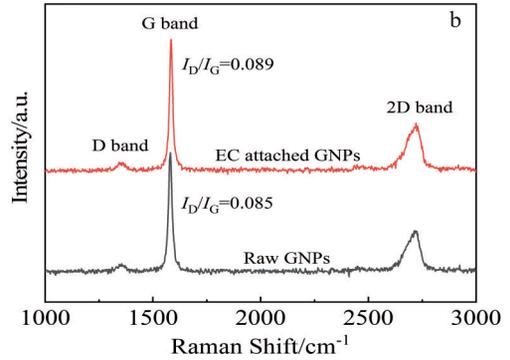
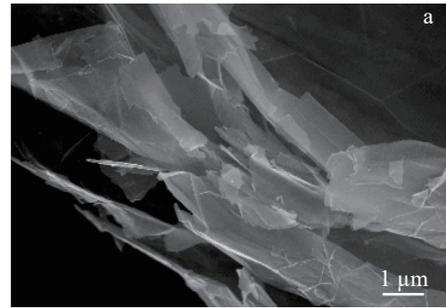


图5 EC 附着 GNP<sub>s</sub> 的 SEM 图片与 GNP<sub>s</sub> 和 EC 附着 GNP<sub>s</sub> 的拉曼光谱图

Fig.5 SEM image of EC attached GNP<sub>s</sub> (a); Raman spectra of GNP<sub>s</sub> and EC attached GNP<sub>s</sub> (b)

现未添加 EC 的 GNP<sub>s</sub> 溶液由原来均匀分散状态转为沉淀团聚状态, 而添加 EC 的 GNP<sub>s</sub> 分散溶液仍然保持着均匀分散的状态。由此可见, EC 的添加可以起到降低 GNP<sub>s</sub> 表面张力、抑制团聚的作用, 这是因为乙基纤维素表面改性能降低 GNP<sub>s</sub> 表面能、克服片层间的范德华力来抑制石墨烯团聚。

就 EC 对石墨烯分散的机制进行讨论, 示意图如图 7 所示, 非离子表面活性剂的作用原理是基于其结构中的疏水基团和亲水基团, 在溶剂环境中, 石墨烯表面与表面活性剂尾部基团存在强烈疏水吸引, 使得表面活性剂非极性头部附在石墨烯表面, 极性尾在溶液

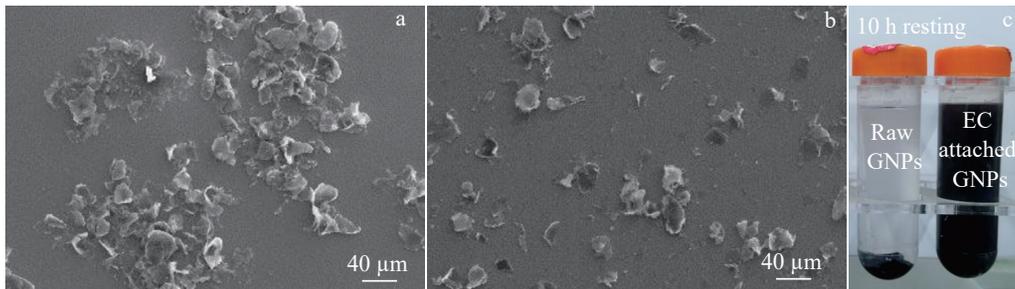


图6 GNP<sub>s</sub> 和添加 EC 的 GNP<sub>s</sub> 的 SEM 照片和分散液分散图

Fig.6 SEM images of raw GNP<sub>s</sub> (a) and EC attached GNP<sub>s</sub> (b) ultrasonically dispersed for 2 h; macrograph of raw GNP<sub>s</sub> and EC attached GNP<sub>s</sub> after resting for 10 h (c)

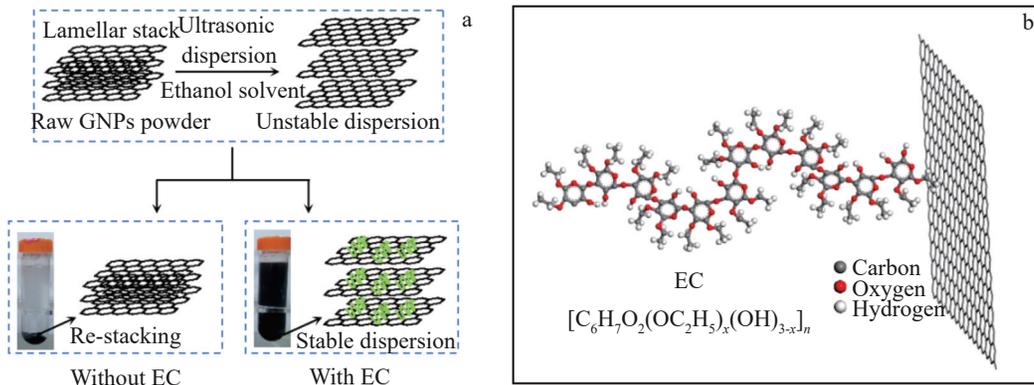


图 7 EC 对 GNPs 分散机制和 EC 结构及其与 GNPs 表面的相互作用示意图

Fig.7 Dispersion mechanism of EC on GNPs (a) and schematic diagram of EC structure and its interaction with GNPs surface (b)

中保持自由,通过  $\pi$ - $\pi$  键、范德华力等相互作用力下产生的空间位阻,与石墨烯表面物理连接<sup>[28-29]</sup>。EC 为高分子链,分子式为  $[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_x(OH)_{3-x}]_n$ , 结构中存在更多的烷基基(-CH<sub>2</sub>,-CH<sub>3</sub>),静置实验结果也表明,EC 与石墨烯表面有更强的相互作用力,有助于 GNPs 在乙醇溶液中的分散。在超声分散处理后,未添加表面活性剂的溶液,GNPs 的分散是不稳定的,随着时间的推移 GNPs 又会恢复到原来的堆叠、团聚状态;而添加表面活性剂 EC 的溶液,EC 与 GNPs 通过相互作用力达到物理连接,可以保持 GNPs 的稳定分散,有利于后续复合材料的制备加工。

### 3.2 X 射线衍射分析

图 8 为不同 GNPs 含量 GNPs/AlSi10Mg 复合材料 XRD 图谱,AlSi10Mg 基体和 GNPs/AlSi10Mg 复合材料中存在明显的 Al、Si 的衍射峰,在  $2\theta$  值为  $34.6^\circ$  处出现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,这是由于球磨过程或粉末煅烧去除表面活性剂时发生的轻微氧化。复合材料的 XRD 图谱在  $2\theta$  值为  $26.6^\circ$  处的石墨烯 C(002)峰较为微弱,只有当质量分数为 1.0% 时该峰才比较明显,这与 GNPs 含量有关。此外,XRD 中均未检测到 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的衍射峰,由此说明制备过程未发生界面反应。

### 3.3 不同含量石墨烯 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的微观组织

图 9 为球磨后不同 GNPs 含量 GNPs/AlSi10Mg 复合粉末 SEM 图片,在磨球的剪切作用下 AlSi10Mg 基体均成为片层状,未添加增强相的原始 AlSi10Mg 基体片层表面光滑平整,在 GNPs 质量分数为 0.1%~1.0% 的复合粉末中均能看到分散在片层表面的 GNPs(图中白色箭头所示)。当 GNPs 含量较低时,分散较好但是后期强化作用有限,含量过高时会出现团聚现象,也会降低复合材料的性能。由于范德华力以及 GNPs 与铝之间的润湿性差,

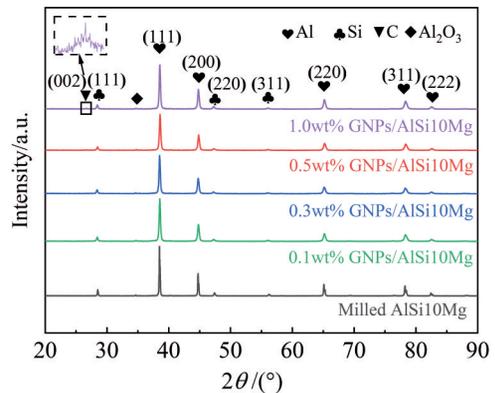


图 8 不同 GNPs 含量 GNPs/AlSi10Mg 复合材料 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of GNPs/AlSi10Mg composites with different GNPs contents

GNPs 在基体中易团聚<sup>[30]</sup>,虽然乙基纤维素表面改性降低 GNPs 表面能、克服片层间的范德华力来抑制石墨烯团聚,但由于 GNPs 比表面积非常高,很难在超过一定体积分数的前提下实现均匀分散<sup>[31]</sup>。

图 10 显示的是不同 GNPs 含量复合材料截面的光学显微组织,从整体上来看,截面显微组织表面平整、没有明显孔洞存在,呈片层状堆叠分布,但添加 GNPs 后复合材料的晶粒尺寸更加均匀,这是由于 GNPs 分散在晶界处起到了钉扎作用,在烧结时可以有效限制晶粒的长大。根据图 10 插图中晶粒尺寸分布可知,随着 GNPs 含量的增加平均晶粒尺寸呈减小的趋势,相较于基体  $38.20\ \mu\text{m}$  的平均晶粒尺寸,GNPs 质量分数为 0.5% 时对应最小的晶粒尺寸为  $27.25\ \mu\text{m}$ 。当 GNPs 质量分数增加到 1.0% 时,晶粒尺寸有所增大为  $30.57\ \mu\text{m}$ ,这是由于 GNPs 在基体内发生团聚,图 10e 显示沿晶界处黑色区域增多,有大块黑色区域,使得晶界处平均钉扎位点减少。

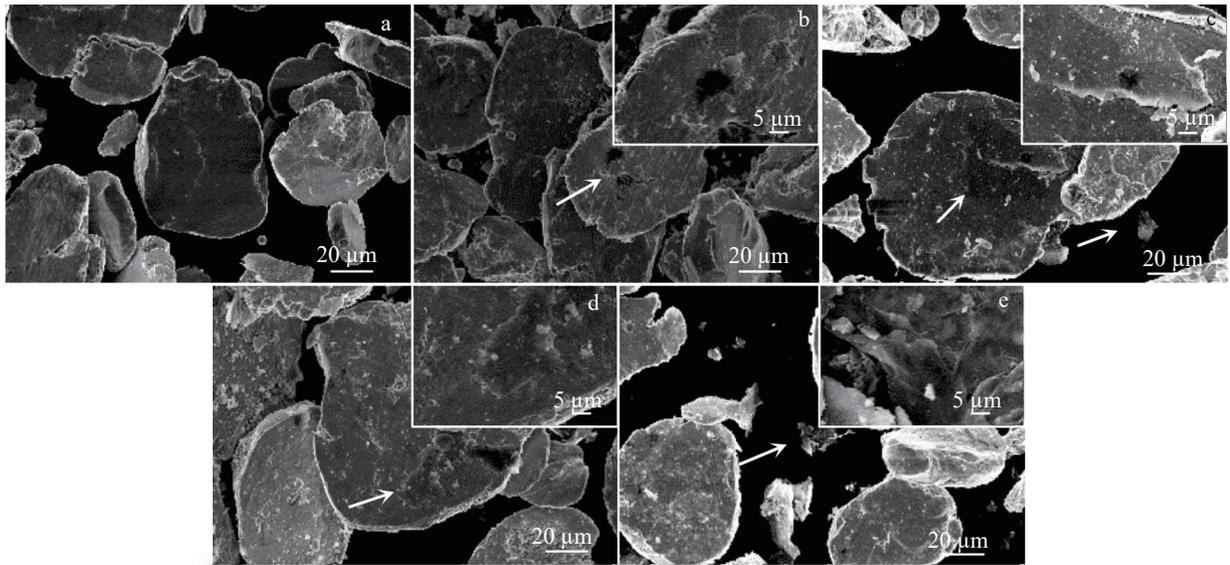


图9 不同GNPs含量GNPs/AlSi10Mg复合粉末SEM图片

Fig.9 SEM images of GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composite powder with different GNP<sub>s</sub> contents: (a) milled AlSi10Mg; (b) 0.1wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (c) 0.3wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (d) 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (e) 1.0wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg

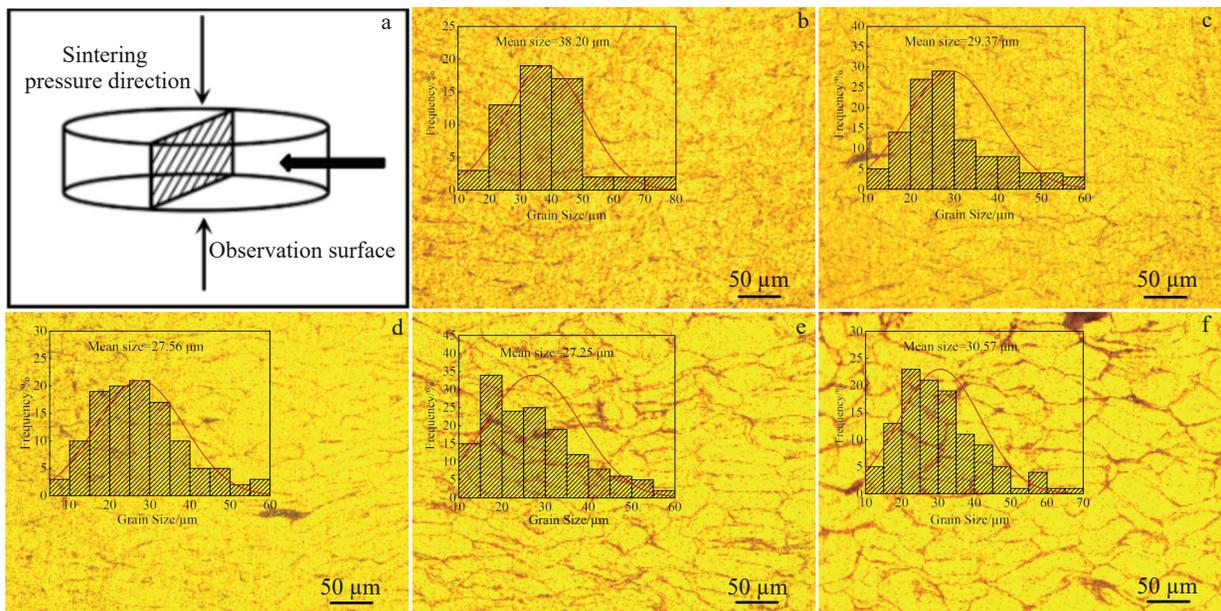


图10 OM试样观测示意图和不同GNPs含量复合材料截面的OM图片和晶粒尺寸

Fig.10 Observation diagram of OM sample (a) and OM images and grain sizes (b–f) of cross sections of composite with different GNP<sub>s</sub> contents: (b) milled AlSi10Mg; (c) 0.1wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (d) 0.3wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (e) 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (f) 1.0wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg

### 3.4 不同含量石墨烯 GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料的耐磨性能

材料硬度与耐磨性能密切相关，首先表征 GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料的硬度。图 11 为 GNP<sub>s</sub> 含量对复合材料显微硬度影响结果，发现复合材料的显微硬度随着 GNP<sub>s</sub> 含量的增加有一定幅度的提升，在 GNP<sub>s</sub> 质量分数为 0.5% 达到最大值 61.8 HV，较基体 52.9 HV 提升 16.8%，GNP<sub>s</sub> 质量分数为 1.0% 时显微硬度有所下降

为 56.6 HV，但仍比基体高。这在 Alam 等人<sup>[32]</sup>报道中也有类似结果，其研究发现添加不同含量 GNP<sub>s</sub> 的 GNP<sub>s</sub>/Al 基复合材料的硬度较基体有所提升，但 GNP<sub>s</sub> 添加 1.0wt% 时，在晶界处团聚严重，复合材料的硬度降低。复合材料的硬度得到提升主要是由于晶粒细化和 GNP<sub>s</sub> 在基体内均匀分散、具有强界面结合能力所致，当材料受外力加载时有更好的抗变形能力。

图 12 为不同 GNP<sub>s</sub> 含量复合材料摩擦系数随时间变

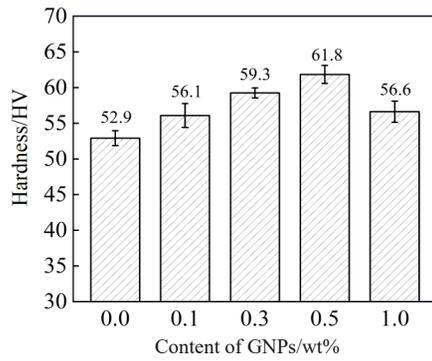


图 11 不同 GNPs 含量复合材料显微硬度

Fig.11 Microhardness of composites with different GNPs contents

化曲线,可以发现所有试样的 COF 在开始阶段均存在磨合期,先急剧增大,然后随着磨损时间的延长,COF 逐渐平稳,形成稳定的摩擦层。开始阶段 COF 较高是由于初期的粘着磨损机制,摩擦对偶与样品表面接触发生严重粘着,造成摩擦力的激增<sup>[33]</sup>。另外基体和 GNPs 质量分数较低试样(0.1% 和 0.3%)在磨损后期(25~30 min)的 COF 存在波动加剧现象,这与摩擦层的破碎有关。试样的平均 COF 是对平稳阶段的曲线取平均值得到的,记作  $\bar{\mu}$ 。随着 GNPs 的加入,添加 0.1wt%~1.0wt% GNPs 复合材料平均 COF 由基体的 0.560 分别降至 0.431、0.424、0.417 和 0.486,说明 GNPs 的加入有利于耐磨损性能的提升,GNPs 质量分数为 0.5% 的复合材料具有最低的平均 COF,具有良好的自润滑作用。

图 13a 比较了不同 GNPs 含量复合材料摩擦磨损试验后试样横截面上的磨损痕迹。基体 AISi10Mg 的磨损宽度为 1.21 mm,添加 0.1wt%~1.0wt% GNPs 复合材料的磨损宽度分别为 1.16、1.17、1.12 和 1.17 mm。0.5wt% GNPs/AISI10Mg 具有最低的磨损宽度和磨损深度,对应的磨损量也最低。图 13b 显示了磨损率的变化,添加 0.1wt%~1.0wt% GNPs 复合材料的磨损率由基体的  $10.9 \times$

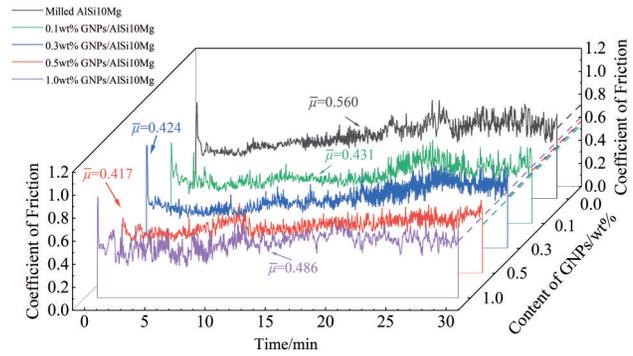


图 12 不同 GNPs 含量复合材料摩擦系数随时间变化曲线

Fig.12 Curves of coefficient of friction with time of composites with different GNPs contents

$10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$  分别降至  $8.7 \times 10^{-4}$ 、 $8.5 \times 10^{-4}$ 、 $7.8 \times 10^{-4}$  和  $9.1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ,磨损率分别降低了 20.2%、22.0%、28.4% 和 16.5%。在所研究试样中,0.5wt% GNPs/AISI10Mg 复合材料的磨损率最低,表现出良好的耐磨性。综上,可以发现 GNPs 的添加有助于降低材料的磨损率,这归因于 GNPs 的层状结构和材料硬度的提升<sup>[34]</sup>。一方面,试样与对偶接触时在剪切力作用下 GNPs 露出表面形成薄膜,可作为润滑剂减少接触点;另一方面,硬度的提高也可以有效减小磨损过程中试样与对偶的接触点,从而降低磨损率。然而,GNPs 质量分数为 1.0% 时磨损率有所增加的原因与 GNPs 的团聚、界面结合性较差有关,受外力容易产生裂纹,引起严重的剥落,导致耐磨性下降,磨损率增加。

### 3.5 高耐磨 GNPs/AISI10Mg 复合材料耐磨机制分析

复合材料中 GNPs 的含量对其磨损形式影响显著,如图 14d、14e、14g、14h 所示,随着 GNPs 的添加,发现试样磨损形貌区别明显。当 GNPs 质量分数为 0.1% 和 0.3% 时,磨痕表面存在粘着磨损形成的部分粘着区域以及粘着孔洞,同时也存在磨粒磨损形成的浅沟槽,表面还

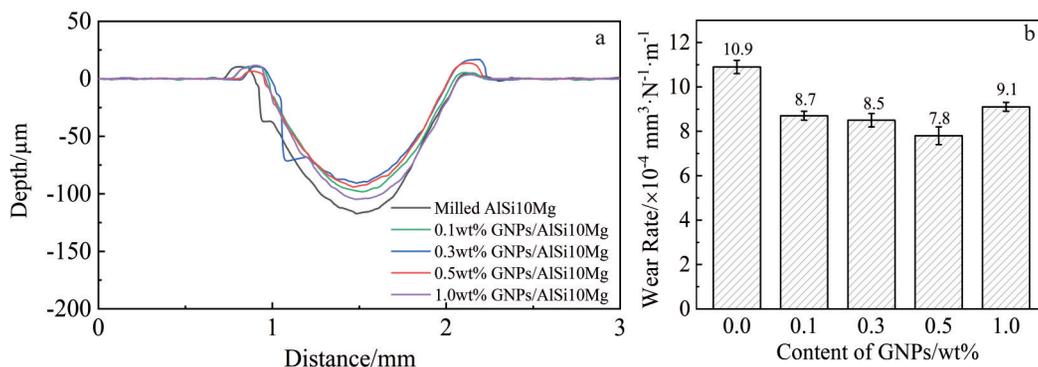


图 13 不同 GNPs 含量复合材料摩擦磨损试验后磨损痕迹和磨损率

Fig.13 Wear traces (a) and wear rates (b) of composites with different GNPs contents after friction wear test

有脱落的颗粒和微裂纹,EDS 能谱图也证明摩擦产物中存在氧化物( $Al_2O_3$ ),有研究表明氧化层的形成对材料耐磨性能提升是有利的,氧化层硬度高,可以降低对偶与基体的接触几率<sup>[35]</sup>。这2种 GNP<sub>s</sub> 含量复合材料的磨损机制是结合了粘着磨损、磨粒磨损和氧化磨损,磨痕宽度和磨痕深度较基体有所下降,这也与磨痕表面粘着区域的减少相对应。表面 EDS 元素分布图中还发现 C 元素均匀分布,说明在摩擦磨损过程中形成了 GNP<sub>s</sub> 薄膜,分散在基体中的部分 GNP<sub>s</sub> 脱落,被摩擦对偶碾压后在表面形成稳定的薄膜,作为润滑剂可以减少对偶与基体的接触点,防止过多的剥落和分层,起到保护基体的作用。同时 GNP<sub>s</sub> 的加入可以细化晶粒、提升复合材料的强度,在载荷作用下抵抗塑性变形能力变强,形成的破碎颗粒

尺寸变小,产生的沟槽深度也浅。此外,GNP<sub>s</sub> 质量分数少于 0.3% 对于抑制晶粒长大作用不明显,并且 GNP<sub>s</sub> 含量少润滑效果也不好。

对耐磨性能表现优异的 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料进行更深入地分析。图 14j、14k 是 GNP<sub>s</sub> 质量分数为 0.5% 时磨痕表面 SEM 图片,具有光滑的表面,有沿着滑动方向的划痕与沟槽,没有明显的粘着区域,只有少部分粘着磨损引起的粘着孔洞,可以判断磨损机制逐渐从粘着磨损向磨粒磨损过渡,以磨粒磨损为主导,伴随着轻微的氧化磨损。由于试样硬度的提高以及连续稳定的 GNP<sub>s</sub> 薄膜的覆盖,使得表面粘着现象减缓,降低 COF 和磨损率。值得注意的是,随着 GNP<sub>s</sub> 质量分数增加至 1.0% 后,磨痕表面状态变差,存在粘着磨损带来的大块

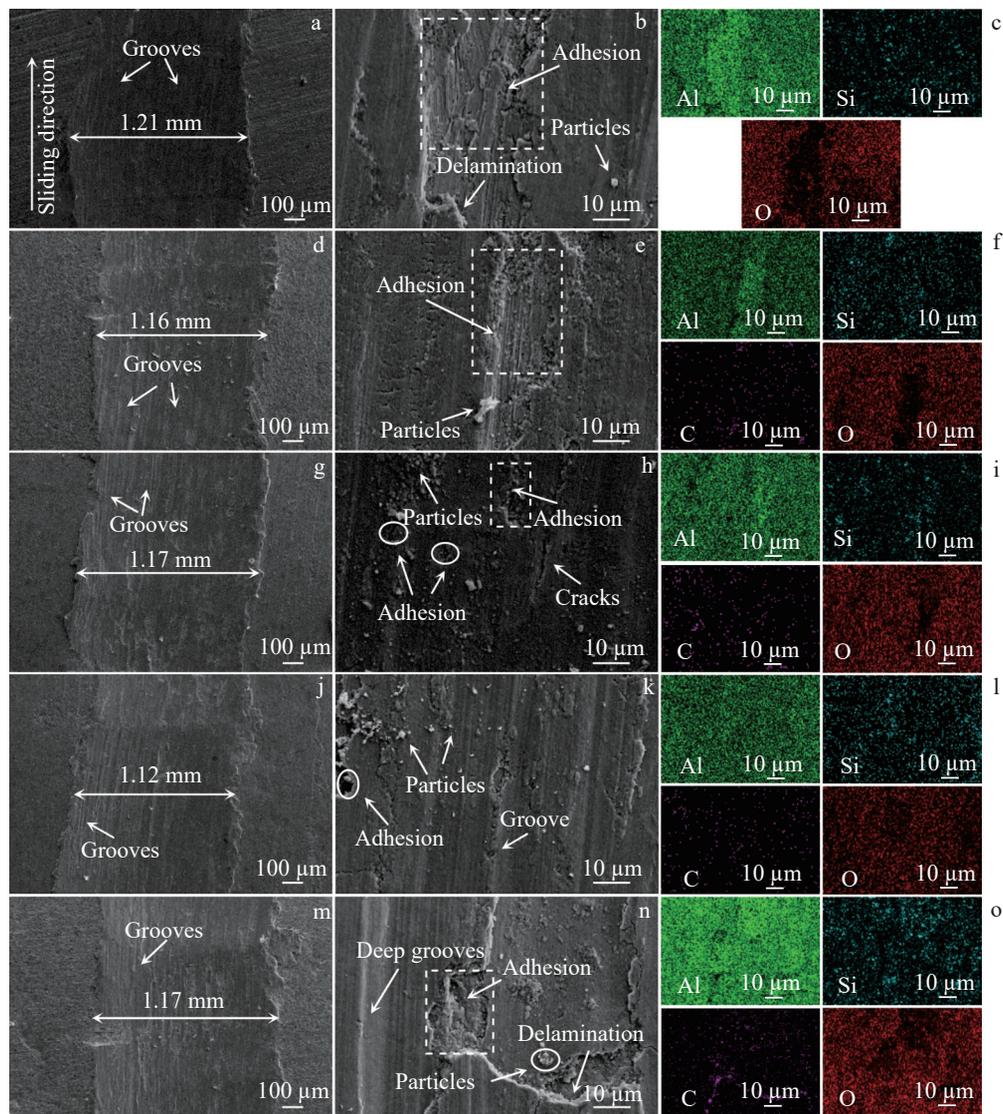


图 14 不同 GNP<sub>s</sub> 含量复合材料磨痕表面 SEM 图片和 EDS 元素面扫描

Fig. 14 SEM images (a–b, d–e, g–h, j–k, m–n) of abraded surfaces of composites with different GNP<sub>s</sub> contents: (a–c) milled AlSi10Mg; (d–f) 0.1wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (g–i) 0.3wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (j–l) 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; (m–o) 1.0wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg; EDS mappings of Fig.14b (c), Fig.14e (f), Fig.14h (i), Fig.14k (l), and Fig.14n (o)

的粘着区域和磨粒磨损形成的深沟,粘着区周围还出现分层现象,表现为分层磨损机制,对应的EDS元素分布图也可以发现C元素在分层边界处聚集,这是团聚在基体内的GNPs引起的裂纹造成的,原先表面的稳定石墨烯薄膜破碎后,表面材料重新与对偶发生相互运动,发生严重撕裂、分层现象,造成磨损率的增加。以上结果表明,GNPs添加量1.0wt%的复合材料的磨损情况比含量为0.1wt%、0.3wt%和0.5wt%的严重,但优于基体AlSi10Mg合金。结合金相组织分析,GNPs添加量为0.1wt%时,GNPs团聚会显著影响复合材料的耐磨性能。

基于以上分析可知,GNPs质量分数为0.5%的耐磨性能最好。图15为0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复合粉末表面GNPs的SEM图片和EDS能谱,GNPs呈褶皱状的形貌,与片层基体结合紧密,从EDS元素分布也可以发现C元素大致按照GNPs轮廓分布,原子分数47.99%,也可以佐证未有氧化物生成。

图16显示了0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复合材料截面TEM照片。由图16a所示,铝合金基体晶粒存在等轴晶和部分由于球磨被拉长的晶粒,在晶粒内部观察到存在大量的高密度位错(由箭头标出)。在球磨过程中GNPs在剪切力的作用下可以均匀地分散在铝合金基体中,通过高倍TEM图16b可知,在0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复

合材料中存在GNPs与基体的紧密结合区,这有利于GNPs通过钉扎晶界提高机械强度和在烧结过程中限制晶粒生长,另外观察到GNPs的一些原始特征,如堆积的层状和卷曲或褶皱的边缘,表明GNPs在球磨过程中损伤程度较低,这也与较低的 $I_D/I_G$ 值相对应,完整的GNPs可以保持其原有的特性,这有利于提高GNPs/AlSi10Mg复合材料的机械性能<sup>[36]</sup>。

进一步对0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复合材料中GNPs与基体界面结合情况进行分析,图17a为其界面处HRTEM图,对界面两侧A1和A2区域进行快速傅里叶变换-反傅里叶变换得到铝基体和GNPs的晶格衍射条纹。由图17b、17c所示,晶格衍射条纹间距分别为0.20和0.34 nm,对应了Al(200)和GNPs的C(002)晶面。HRTEM显示了GNPs与铝基体之间的界面干净,说明界面结合良好,没有观测到界面反应产物 $Al_4C_3$ ,这与XRD分析结果是一致的(图8)。在热力学上GNPs与铝基体之间的界面反应是自发进行的<sup>[37-39]</sup>,对此也有许多文献报道在石墨烯增强铝基复合材料中观测到界面反应产物 $Al_4C_3$ 相<sup>[40]</sup>。本实验中未发现界面反应的发生,主要原因是溶液超声分散和湿法球磨对GNPs损伤程度低、未引入明显缺陷,另外制备过程中放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)烧结温度较低(525 °C)、烧结保温

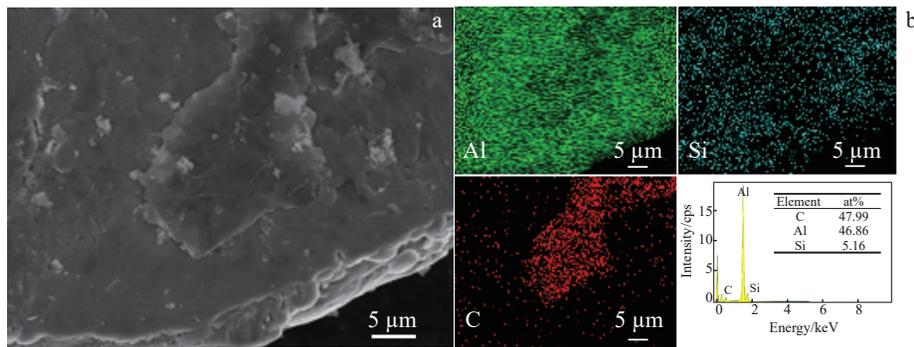


图15 0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复合粉末SEM图片和EDS能谱

Fig.15 SEM image (a), EDS mappings and EDS analysis results (b) of 0.5wt% GNPs/AlSi10Mg composite powder

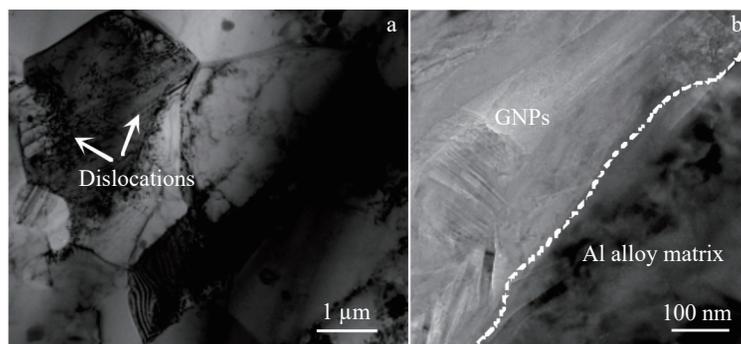


图16 0.5wt% GNPs/AlSi10Mg复合材料截面TEM照片

Fig.16 Cross-section TEM images of 0.5wt% GNPs/AlSi10Mg composite

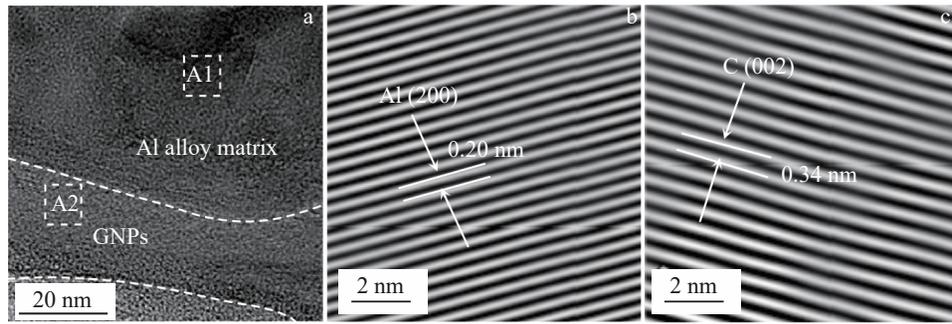


图17 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料截面界面处HRTEM图和A1、A2区域对应的晶格像的衍射条纹

Fig.17 HRTEM image of 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composite at the cross-section interface (a) and diffraction fringes of the corresponding lattice images in regions A1 (b) and A2 (c)

时间较短不足以引起GNP<sub>s</sub>与铝基体的界面反应<sup>[41]</sup>。这种干净和紧密的界面表明了铝基体和GNP<sub>s</sub>之间存在较好的润湿,有利于GNP<sub>s</sub>与基体间构建有效的载荷传递,这确保了对复合材料的强韧化作用<sup>[42]</sup>。

对0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料磨损试验后表面进行拉曼光谱分析,结果如图18所示,由磨痕沟槽处的拉曼光谱可以发现1350和1580 cm<sup>-1</sup>左右出现D峰和G峰,  $I_D/I_G$  的值为1.23 高于GNP<sub>s</sub> 初始状态,这表明GNP<sub>s</sub> 在摩擦磨损测试中产生了缺陷,通过GNP<sub>s</sub> 层间的滑动以及破碎和剥落,在磨痕上形成了自润滑的摩擦层<sup>[43-44]</sup>,有利于磨损率的降低。

根据摩擦学性能和磨损形貌的表征与分析,对GNP<sub>s</sub> 在铝合金基体中起到的作用进行分析讨论,图19为GNP<sub>s</sub> 在AlSi10Mg 合金基体中的磨损机制示意图,为了简化模型,将AlSi10Mg 合金基体晶粒视作等轴晶。对于没有添加增强相的AlSi10Mg 合金基体而言,如图19a所示,由于其硬度较低,抵抗塑性变形能力较差,材料在摩擦磨损过程出现严重的剥落和分层,表层存在裂纹和孔洞,磨痕表面形成了严重的粘着区,同时由于摩擦过程中在表面产生大量热量促使氧化物颗粒的生成,滑动过程中氧化物与基体在相互运动下在磨痕表面形成一些划痕和沟槽。所以AlSi10Mg 合金基体的磨损机制是以粘着磨损为主,同时存在部分磨粒磨损和氧化磨损,对应的磨损截面的宽度( $d_1$ )及磨痕深度较大,耐磨损性能较差。对于GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料,由图19b所示,GNP<sub>s</sub> 均匀分布在晶界处,使得复合材料晶粒尺寸减小、硬度升高,抵抗塑性变形能力加强。在摩擦磨损过程中部分GNP<sub>s</sub> 从基体中脱落,GNP<sub>s</sub> 的层状结构容易在剪切力作用下沿着摩擦滑动方向扩散,GNP<sub>s</sub> 被均匀地覆盖在材料表面,与摩擦对偶之间形成一层石墨烯保护层,具有自润滑特性的GNP<sub>s</sub> 可以减缓摩擦过程中的表面破坏,从而减轻了粘着磨损和剥落,可以减少摩擦表面的塑性变形,磨损截面的宽度( $d_2$ )和深度也相应减小<sup>[45-46]</sup>。

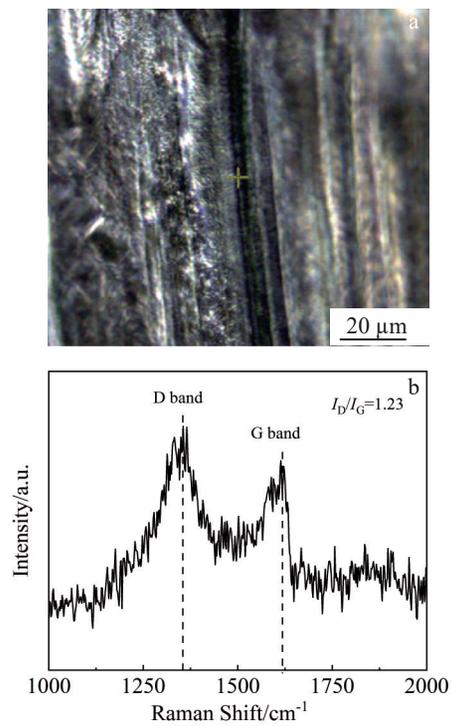


图18 0.5% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg 复合材料磨损试验后表面形貌和拉曼光谱图

Fig.18 Surface morphology (a) and Raman spectrum (b) of 0.5wt% GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composite after wear test

另外由于大量热量的产生,在表面形成氧化物颗粒,形成以磨粒磨损特征的浅沟槽。在稳定的石墨烯薄膜和氧化物颗粒的共同作用下,有效降低摩擦对偶与基体的接触几率,起到润滑和保护的作用,使得磨损率下降,此时复合材料的磨损机制主要以磨粒磨损为主,伴随轻微氧化磨损和粘着磨损。然而,随着GNP<sub>s</sub> 质量分数的增加(1.0%),GNP<sub>s</sub> 的团聚容易在摩擦亚表面处产生微裂纹,在磨损条件下裂纹逐渐沿着滑动方向扩展,早期形成的石墨烯薄层也易破碎,造成严重的分层,对应着分层磨

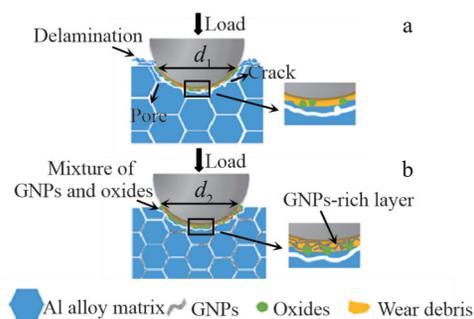


图 19 GNPs 在 AlSi10Mg 基体中的磨损机制示意图

Fig.19 Schematic diagram of the wear mechanism of GNPs in AlSi10Mg matrix: (a) AlSi10Mg alloy; (b) GNPs/AlSi10Mg composite

损机制,同时也存在部分粘着磨损特征的粘着区域,导致磨屑的尺寸也有一定增加,GNPs的自润滑作用未得到充分发挥,使得磨损率有一定增加。

## 4 结论

1)对 GNPs 进行表面处理,乙基纤维素与 GNPs 通过相互作用力形成物理连接,不仅抑制了 GNPs 片层间的团聚,保证了其在乙醇溶液中的稳定分散,而且在后续的球磨过程中能够防止石墨烯损伤,采用湿法球磨获得混合均匀的结构完整的 GNPs/AlSi10Mg 复合粉末,有助于提升复合材料的力学性能。

2)GNPs 适量添加能有效提升复合材料的摩擦磨损性能。0.5wt% GNPs/AlSi10Mg 复合材料的磨损率和摩擦系数最低,分别为  $7.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和 0.417,磨损率较基体降低了 28.4%。适量的 GNPs 添加能保证较好地分散在晶界处起到了钉扎作用,得到细小均匀分布的晶粒,并且利用 SPS 低温烧结界面的不易于发生反应生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,保持 GNPs 与基体的良好润湿有利于 GNPs 与基体间构建有效的载荷传递。

3)摩擦过程中 GNPs/AlSi10Mg 复合材料试样与对偶接触时在剪切力作用下 GNPs 露出表面形成薄膜,可作为润滑剂减少接触。磨损机制以磨粒磨损为主,伴随着轻微氧化磨损和粘着磨损。

### 参考文献 References

[1] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M *et al.* *Nature*[J], 2017, 549: 365  
 [2] Anuar N F B W, Salleh M S, Omar M Z *et al.* *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2023, 62(1): 20220326  
 [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*[J], 2004, 306(5696): 666  
 [4] Memarian F, Fereidoon A, Ganji M D. *Superlattices and Microstructures*[J], 2015, 85: 348

[5] Baradeswaran A, Perumal A E. *Composites Part B: Engineering*[J], 2014, 56: 472  
 [6] Liu J, Qi Y Z, Li Q Y *et al.* *Carbon*[J], 2019, 142: 363  
 [7] Jiang Y Y, Xu R, Tan Z Q *et al.* *Carbon*[J], 2019, 146: 17  
 [8] Askarnia R, Ghasemi B, Fardi S R *et al.* *Advanced Composite Materials*[J], 2021, 30(3): 271  
 [9] Ghazaly A, Seif B, Salem H G. *Light Metals 2013*[M]. Cham: Springer International Publishing, 2016  
 [10] Hu Z R, Wu Z K, Luo S C *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 681  
 [11] Ali A M, Omar M Z, Hashim H *et al.* *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2021, 60(1): 801  
 [12] Lazarova R, Mourjeva Y, Petkov V *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2022, 31: 10162  
 [13] Baig Z, Mamat O, Mustapha M *et al.* *Metals*[J], 2018, 8(2): 90  
 [14] Meng J S, Shi X P, Wang M Y *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(2): 026517  
 [15] Wu Liyun(吴利芸), Zhao Zhanyong(赵占勇), Bai Peikang(白培康). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2023, 50(16): 282  
 [16] Li Gang(李刚), Wen Ying(温影). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1681  
 [17] Moheimani S K, Dadkhah M, Saboori A. *Metals*[J], 2019, 9(9): 1000  
 [18] Venkatesan S, Xavier M A. *Science and Technology of Materials* [J], 2018, 30(2): 74  
 [19] Baig Z, Mamat O, Mustapha M *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2018, 25: 704  
 [20] Lei Yu, Jiang Jinlong, Bi Tiantian *et al.* *Tribology Letters*[J], 2018, 66: 129  
 [21] Van Trinh P, Lee J, Kang B *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2022, 124: 108952  
 [22] Hirsch A, Englert J M, Hauke F. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(1): 87  
 [23] Wang M Y, Zhou M, Li X *et al.* *Materials Research Express*[J], 2021, 8(4): 042002  
 [24] Hirsch A, Englert J M, Hauke F. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(1): 87  
 [25] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2006, 97(18): 187401  
 [26] Li J C, Zhang X X, Qian M F *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2023, 166: 107410  
 [27] Li X N, Liu Z Y, Dai Z X *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2022, 35(11): 1765  
 [28] Ghorabi S, Rajabi L, Madaeni S S *et al.* *Iranian Polymer Journal*[J], 2012, 21(2): 121  
 [29] Nan X, Ma J, Liu J Q *et al.* *Fibers and Polymers*[J], 2016, 17(11): 1866  
 [30] Mazaheri M, Payandehpeyman J, Hedayatian M. *Composite Structures*[J], 2024, 329: 117762  
 [31] Atif R, Inam F. *Beilstein Journal of Nanotechnology*[J], 2016, 7: 1174

- [32] Alam S N, Kumar L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 667: 16
- [33] Lin F, Wang J, Wu H *et al. Advanced Powder Technology*[J], 2021, 32(10): 3635
- [34] Kostecki M, Woźniak J, Cygan T *et al. Materials*[J], 2017, 10(8): 928
- [35] Lee T, Lee J, Lee D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 831: 154647
- [36] Xiong B W, Liu K, Yan Q S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 837: 155495
- [37] Ghasali E, Sangpour P, Jam A *et al. Archives of Civil and Mechanical Engineering*[J], 2018, 18(4): 1042
- [38] Yu Z H, Yang W S, Zhou C *et al. Carbon*[J], 2019, 141: 25
- [39] Zhang H P, Xu C, Xiao W L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 658: 8
- [40] Yu H, Zhang S Q, Xia J H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 802: 140669
- [41] Li Z, Fan G L, Guo Q *et al. Carbon*[J], 2015, 95: 419
- [42] Bhadauria A, Singh L K, Laha T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 749: 14
- [43] Zhang J S, Chen Z X, Wu H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 907
- [44] Bian D, Aradhyula T V, Guo Y X *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(15): 12466
- [45] Berman D, Erdemir A, Sumant A V. *Carbon*[J], 2013, 54: 454
- [46] Nieto A, Lahiri D, Agarwal A. *Carbon*[J], 2012, 50(11): 4068

## Preparation and Wear-Resistant Mechanism of Highly Wear-Resistant GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg Composites

Yang Yan<sup>1</sup>, Han Xinyang<sup>1</sup>, Qiu Yuxiao<sup>1</sup>, Lin Bin<sup>1</sup>, Chen Junfeng<sup>1</sup>, Chen Yulong<sup>1</sup>, Chen Shujian<sup>1</sup>, Zou Linchi<sup>2</sup>, Chi Haitao<sup>3</sup>, Zhang Wei<sup>4</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

(3. Fujian Xiangxin Co., Ltd, Fuzhou 350119, China)

(4. Fujian Special Equipment Inspection and Research Institute, Fuzhou 350008, China)

**Abstract:** Through the surface modification of graphene nanoparticles (GNPs) by ethyl cellulose (EC), combined with solution ultrasonic dispersion and wet ball milling, GNPs and aluminum matrix were uniformly mixed and GNPs damage was suppressed. Then, highly wear-resistant GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composites were prepared by the suppression of interfacial reaction through rapid sintering with discharge plasma. The microstructure and wear-resistant properties of GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composites were characterized and analyzed by scanning electron microscope, transmission electron microscope and friction testing machine. The results show that moderate addition of GNPs can effectively improve the mechanical properties of the composites. When the addition amount of GNPs is 0.5wt%, the wear rate and coefficient of friction of the composites are the lowest, which are  $7.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  and 0.417, respectively. The wear rate is reduced by 28.4% compared with that of the matrix material ( $10.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). The wear mechanism of GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composites is mainly abrasive wear, accompanied by slight oxidative wear and adhesive wear. During the friction process, when the composite specimen is in contact with the dyad, GNPs emerge on the surface to form a thin film under the action of shear force, which can be used as a lubricant to reduce the contact point between the dyad and the matrix, preventing excessive spalling and delamination and thereby protecting the matrix.

**Key words:** GNP<sub>s</sub>/AlSi10Mg composite; surface modification; microstructure; wear resistance; wear mechanism

Corresponding author: Chen Junfeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China, Tel: 0086-591-22866539, E-mail: chenjunfeng@fzu.edu.cn