

搅拌摩擦加工碳纳米管增强 7075 铝基复合材料的疲劳性能

刘奋成^{1,2}, 熊其平¹, 刘强², 毛育青², 柯黎明¹

(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: 采用搅拌摩擦加工方法制备了碳纳米管增强 7075 铝基复合材料, 研究了复合材料显微组织和疲劳性能。结果表明: 复合材料晶粒细小, 增强相碳纳米管在基体中分散均匀。随碳纳米管体积分数的增加, 碳纳米管在基体中的分散程度降低。复合材料的疲劳性能高于基材, 且随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的疲劳性能逐渐提高, 但发现其抗拉强度呈现逐渐减小的趋势。复合材料中存在少量的大尺寸金属间化合物、非金属夹杂、片状氧化物等缺陷对复合材料的疲劳性能造成不利影响。

关键词: 搅拌摩擦加工; 碳纳米管; 复合材料; 疲劳性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1786-05

7075 铝合金是一种超高强度铝合金, 该合金不但具有高的比强度、高的比模量和断裂韧性, 还具有良好的成形性, 是航空航天领域应用最为广泛的结构材料。随着航空航天科技的发展, 对于飞行器材料综合性能的要求越来越高, 要求材料具有良好力学性能的同时还要具有良好的蠕变和疲劳等性能, 而综合性能的获得仅靠单一材料已经无法实现, 而以各种金属材料为基体的各种复合材料的研制逐渐成为航空材料发展的趋势^[1]。

以铝合金为基体的各种铝基复合材料成为发展的重要方向, 各种以纤维、颗粒和碳纳米管等为增强相材料的铝基复合材料相继得到研发, 其中碳纳米管由于具有独特物理结构和超强的力学性能成为理想的纳米增强相。与其他铝基复合材料相比, 以碳纳米管为增强相的铝基复合材料具有更为优异的导热、导电和耐腐蚀等性能, 这极大推动了研究者的热情, 扩展了其应用前景。就复合材料的制备方法来看, 研究者也提出了如搅拌铸造法^[2]、粉末冶金法^[3]、反应浸渗法^[4]和喷射沉积法^[5]等, 各种方法在具有自身优势的同时又都存在局限性, 例如制造设备昂贵、工艺复杂、不能实现大体积分数增强相增强的均匀分布等, 很难实现高性能金属基复合材料的快速制备。相比于传统方法, 搅拌摩擦加工(Friction Stir Processing, FSP)是在搅拌摩擦焊接技术的基础上发展起来的一种可用于颗粒增强复合材料制备新技术, 该方法

是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^[6-8], 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实现碳纳米管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。例如 Liu 等^[9]采用 FSP 方法制备了 CNTs/Al 复合材料, 碳纳米管均匀分散在铝基体中, 并且随着碳纳米管含量的增加, 其极限抗拉强度也逐渐增大, 但发现复合材料的塑性逐渐变差。涂文斌等^[10]利用 FSP 技术成功制备了 CNTs/Al 复合材料, 并对复合材料显微组织和硬度等进行了研究。

由以上分析可知, 目前有关 FSP 制备的复合材料相关研究大多是关于复合材料制备工艺、组织和常规力学性能的特征, 有关复合材料疲劳等动载力学性能的研究还未见报道, 而作为重要的航空材料其疲劳性能是衡量材料的重要指标。本研究采用搅拌摩擦加工方法制备了碳纳米管增强 7075 铝基复合材料, 研究了复合材料显微组织、显微硬度和疲劳性能, 并对材料疲劳失效机理进行了讨论。

1 实验

实验中所用的 7075 铝合金母材为尺寸 300 mm×100 mm 12 mm 的 7075-O 态铝合金板材, 材料的化学成分

收稿日期: 2014-07-15

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)

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

为: Zn 5.5, Mg 2.4, Cu 1.22, Si 0.4, Fe 0.5, Mn 0.3, Al 余量(质量分数, %)。增强相为多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNCTs), 直径为 10~20 nm, 长度为 5~15 μm , 纯度大于 98%。

复合材料的制备在自制的搅拌摩擦加工设备上, 设备包括 X53K 型铣床、FSP 专用工装和搅拌头。搅拌头轴肩直径为 30 mm, 选用圆锥型搅拌针, 搅拌针的根部直径和端部直径分别为 10, 8 mm, 搅拌针上加工右旋螺纹。复合材料的搅拌摩擦加工工艺参数固定为: 搅拌头旋转速度 600 r/min, 搅拌头前进速度 23.5 mm/min, 搅拌针偏转角度为 3°; 对同一区域进行往复 4 道次加工。其他工艺参数及材料的准备和加工过程见文献[9]。分别加工碳纳米管体积分数为 3.7%、4.5% 和 5.3% 的复合材料试样各 1 块。

复合材料制备完成后用线切割截取各种尺寸小块铝基复合材料试样若干, 分别用于金相组织观察和室温疲劳性能测试。金相试样经粗磨、精磨和抛光后用 1 mL HF+1.5 mL HCl+2.5 mL HNO₃+24 mL H₂O 混合液腐蚀, 并用 ZEISS Axio Lab Al Mat 型金相显微镜观察。显微硬度测试在 4XB-TV 型显微硬度计上进行, 所用载荷为 100 g, 载荷保持时间 10 s。用于疲劳性能测试的试样尺寸如图 1 所示, 试样轴线平行于搅拌摩擦加工过程中搅拌针的移动方向。疲劳试验采用 INSTRON-8801 电液伺服疲劳试验机, 实验中所用最大载荷 $\sigma=180$ MPa, 正弦波, 应力比为 $R=-1$, 频率为 30 Hz。疲劳测试中同一组测试 3 个试样, 所测的结果的平均值作为该试样的疲劳性能数据。利用 TESCAN VEGA-II LMH 型扫描电子显微镜对疲劳断裂试样进行断口分析。

2 结果与分析

2.1 显微组织

实验用 7075 铝合金基材的显微组织为明显的条带状轧制组织, 且腐蚀后晶界区域有明显的粗大沉淀相颗粒, 如图 2a 所示。经过 4 道次搅拌摩擦加工后, 搅拌摩擦加工 MWCNTs/7075 铝基复合材料组织明显细化, 且复合中心区域组织致密, 无气孔、夹杂和裂纹等宏观缺陷, 且与图 2a 比较可见材料中粗大沉淀相颗粒的数量明

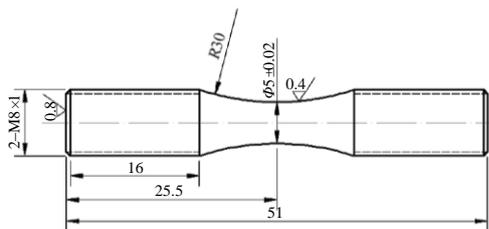


图 1 MWCNTs/Al 复合材料疲劳试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of high cycle fatigue testing (unit: mm)

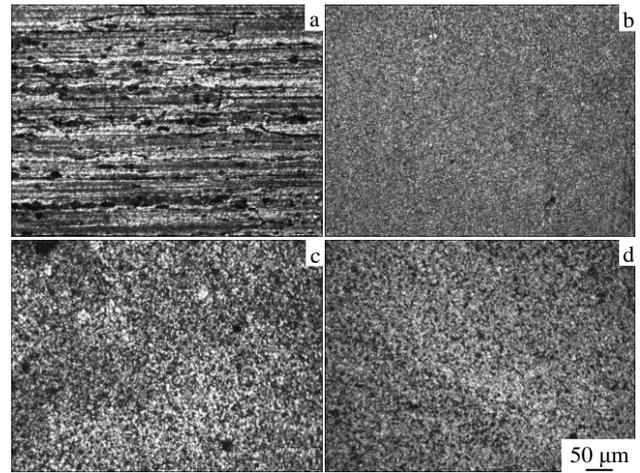


图 2 复合材料显微组织照片

Fig.2 Optical microscopy images of annealed 7075 sample (a) and MWCNTs/7075 composite samples containing different volume fraction of 3.7% (b), 4.5% (c) and 5.3% (d)

显减少, 说明搅拌摩擦加工不仅细化了晶粒, 在搅拌头力和摩擦热的作用下部分粗大沉淀相颗粒回溶, 组织的成分均匀性得到提高。同时, 由于碳纳米管对晶粒长大阶段晶界迁移的阻碍作用, 复合材料的晶粒尺寸减小, 且随着碳纳米管体积分数的增加, 复合材料的晶粒尺寸也呈减小趋势。但是, 从腐蚀后金相试样表面颜色分布来看, 不同区域颜色的差异表明碳纳米管分布的差异, 即碳纳米管体积分数增加后碳纳米管的分布均匀性变差。

2.2 显微硬度

图 3 为搅拌摩擦加工 MWCNTs/7075 铝基复合材料显微硬度随碳纳米管体积分数的变化, 图中同时给出了退火态 7075 铝合金母材的显微硬度值。从图中可见退火态 7075 铝合金母材的显微硬度数值较低, 约为 900 MPa, 而添加了碳纳米管的复合材料试样显微硬度值较高, 在碳纳米管体积分数为 3.7% 时复合材料显微硬度值约为 1290 MPa, 且随碳纳米管体积分数的增加呈逐渐增加的趋势, 但是增加的幅度不大, 在碳纳米管体积分数为 5.3% 时复合材料显微硬度值约仅为 1340 MPa。然而, 从图 4 所示的复合材料显微硬度的分布曲线来看, 复合材料中所含的碳纳米管体积分数越高, 则显微硬度的变化幅值略微增大, 例如碳纳米管体积分数为 5.3% 时复合材料显微硬度值波动范围在 1120~1540 MPa 之间, 这也是造成图 3 中所示的显微硬度平均值较低的原因。

2.3 高周疲劳性能

MWCNTs/7075 铝基复合材料的疲劳性能不仅受所添加的 MWCNTs 体积分数的影响, 同时也与复合材料

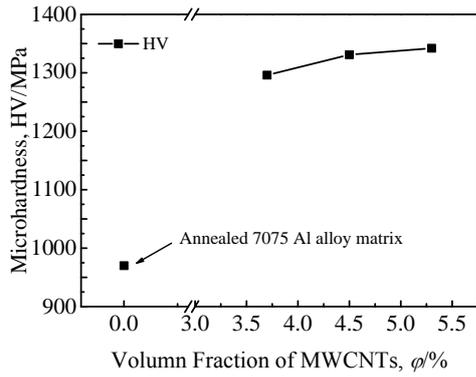


图 3 复合材料显微硬度随 MWCNTs 含量的变化

Fig.3 Average microhardness of MWCNTs/7075 composite samples for different volume fractions of MWCNTs

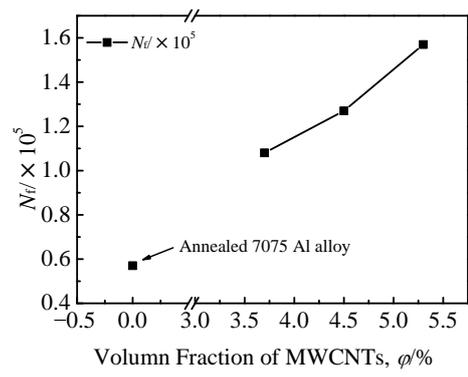


图 5 复合材料疲劳寿命随 MWCNTs 含量的变化

Fig.5 Fatigue lifetimes of MWCNTs/7075 composite samples for different volume fractions of MWCNTs

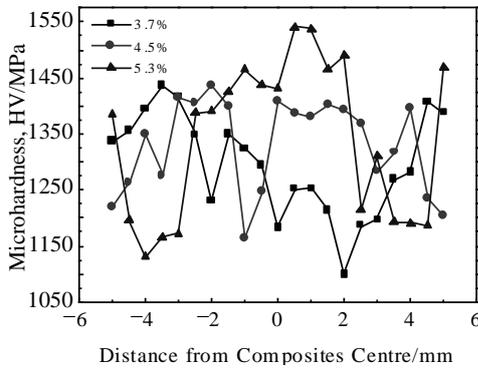


图 4 不同体积分数 MWCNTs/7075 复合材料显微硬度分布曲线

Fig.4 Microhardness variations of MWCNTs/7075 composite samples containing different volume fractions of MWCNTs

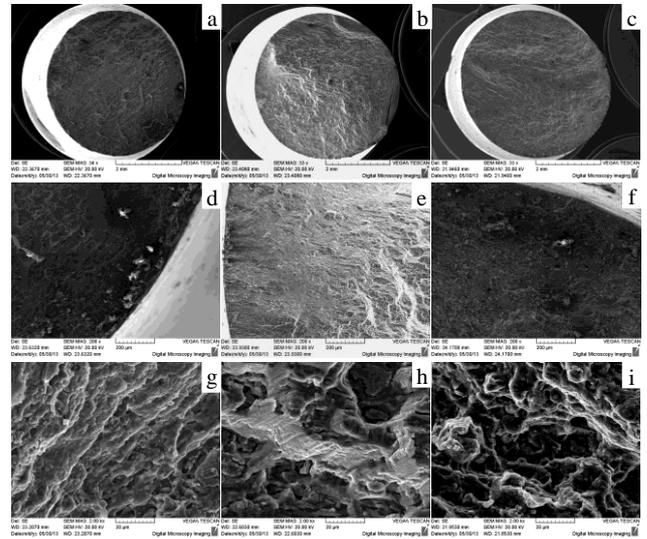


图 6 MWCNTs/7075 复合材料试样高周疲劳断口形貌

Fig.6 Fractographs of MWCNTs/7075 composite samples containing a MWCNTs volume fraction of 3.7 vol% (a, d, g), 4.5 vol% (b, e, h) and 5.3 vol% (c, f, i) after high cycle fatigue (180 MPa, 25 °C): (a, b, c) macro morphologies; (d, e, f) crack initiation site; (g, h, i) crack extension area

晶粒尺寸、MWCNTs 与基体铝合金的界面状态有关、复合材料中 MWCNTs 的形貌和分布等因素有关。图 5 给出了不同体积分数 MWCNTs/7075 铝基复合材料疲劳寿命随 MWCNTs 体积分数的变化规律。可见，在本实验条件下，MWCNTs/7075 铝基复合材料的疲劳性能表现为随 MWCNTs 体积分数的增加而增加的趋势。分析认为，搅拌摩擦加工 MWCNTs/7075 铝基复合材料疲劳性能的提高一方面是由于增强相 MWCNTs 的强化作用，另一方面搅拌摩擦加工过程中搅拌针对基材金属的剧烈作用产生的晶粒破碎及动态再结晶过程造成的晶粒进一步细化也对复合材料的疲劳性能产生积极影响。随 MWCNTs 体积分数的增加，金属塑化后的粘度增大，搅拌针运动的阻力增加，造成搅拌摩擦加工后复合材料中的应力增大，再结晶进行更充分，加之由于 MWCNTs 对晶界迁移的阻碍作用，晶粒更细小，而晶粒尺寸的减小会显著提高材料的疲劳性能^[11-13]。

图 6 给出了疲劳断裂后各复合材料试样的断口形貌。从图 6a、6b 和 6c 断口宏观形貌看出 3 个 MWCNTs

体积分试样断口平整，裂纹源均位于试样近表面的尺寸较大缺陷，如图 6d、6e 和 6f 所示。对疲劳裂纹扩展区观察发现此区域无明显疲劳裂纹（图 6g、6h 和 6i），这与材料细小的晶粒组织及较高强度有关。根据 Murakami^[14]给出的材料中非金属夹杂等缺陷对高强度疲劳性能的影响公式，材料中的夹杂、气孔等缺陷会在疲劳载荷作用下加速微裂纹的形成和聚集，形成裂纹源，减少材料的疲劳寿命。比较所制备的复合材料疲劳寿命，与航空标准中 7075 铝合金材料相比较，发现复合材料的疲劳寿命仍明显低于同应力水平下 7075-T76 和 7075-

T7351 铝合金水平^[15]。这可能是由于搅拌摩擦加工过程为固相材料加工过程, 加工过程中材料未达到熔化而仅处在塑化状态, 温度较低, MWCNTs 和基体间的界面未形成牢固连接, 在疲劳载荷作用下容易相互剥离, 降低了 MWCNTs 的强化效果, 造成复合材料的疲劳强度未达到热处理状态的水平。

对复合材料中存在的各类缺陷进行分析, 如图 7 所示, 虽然搅拌摩擦加工制备的复合材料组织致密, 但是局部仍有各种粒状或片状缺陷存在。图 7a 为复合材料内部尺寸较大的金属间化合物, 分析认为是母材中原有的大尺寸沉淀相在热处理及搅拌摩擦加工过程中未完全溶解后的残留, 由于这些沉淀相脆性大, 在疲劳载荷作用下容易破碎, 成为可能的疲劳裂纹源 (如图 7a 所示)。图 7b 为复合材料内部的非金属夹杂, 夹杂物形状不规则, 与基体金属界面结合薄弱, 是疲劳裂纹最经常的起源位置。与搅拌摩擦焊接过程类似, 复合材料的搅拌摩擦加工过程中基材表面的氧化膜在搅拌头作用下可能会进入复合区域, 形成图 7c 所示的片状氧化物夹杂。片状氧化物夹杂往往尺寸较大, 当其平面垂直于疲劳载荷时

会对材料的疲劳性能造成很大影响。

3 结论

1) 搅拌摩擦加工制备的 MWCNTs/7075 铝基复合材料晶粒细小, 增强相碳纳米管在基体中分散均匀。随碳纳米管体积分数的增加, 碳纳米管在基体中的分散程度降低。

2) 复合材料的疲劳性能高于基材, 且随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的疲劳性能逐渐提高, 但发现其抗拉强度呈现逐渐减小的趋势。

3) 复合材料内部存在少量的大尺寸金属间化合物、非金属夹杂和片状氧化物等缺陷, 对材料的疲劳性能有不利影响。

参考文献 References

- [1] Li Xiaobin(李晓宾), Chen Yue(陈跃). *Hot Working Technology* (热加工工艺)[J], 2006, 35(6): 71
- [2] Habibnejad-Korayem M, Mahmudi R, Poole W J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 519 (1-2): 198
- [3] Jiang Q C, Wang H Y, Ma B X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 386(1-2): 177
- [4] Dong Q, Chen L Q, Zhao M J *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58(6): 920
- [5] Yao J P, Li W, Zhang L *et al.* *Tribology Letters*[J], 2010, 38(3): 253
- [6] Mishra R S, Mahoney M W. *Material Science Forum*[J], 2001, 357-359: 507
- [7] Huang Chunping(黄春平), Ke Liming(柯黎明), Xing Li(邢丽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 183
- [8] Wang Kuaishe(王快社), Kong Liang(孔亮), Wang Wen(王文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1053
- [9] Liu Q, Ke L M, Liu F C *et al.* *Materials and Design*[J], 2013, 45: 343
- [10] Tu Wenbin(涂文斌), Ke Liming(柯黎明), Xu Weiping(徐卫平). *Acta Materialis Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2011, 28(6): 142
- [11] Yamaguchi K, Kanazawa K. *Metallurgical Transactions A*[J], 1980, 11: 1691
- [12] Merrick H F. *Metallurgical Transactions B*[J], 1974, 5: 891
- [13] Kobayashi K, Yamaguchi K, Hayakawa M *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [J], 2004, 17: 345
- [14] Murakami Y. *Metal Fatigue*[M]. Oxford: Elsevier, 2002: 75
- [15] Editor Committee of Chinese Aerospace Material Manual(《中国航空材料手册》编辑委员会). *Chinese Aerospace Material Manual: Aluminum and Magnesium Alloy*(中国航空材料手册第3卷)[M]. Beijing: Standards Press of China, 2001: 30

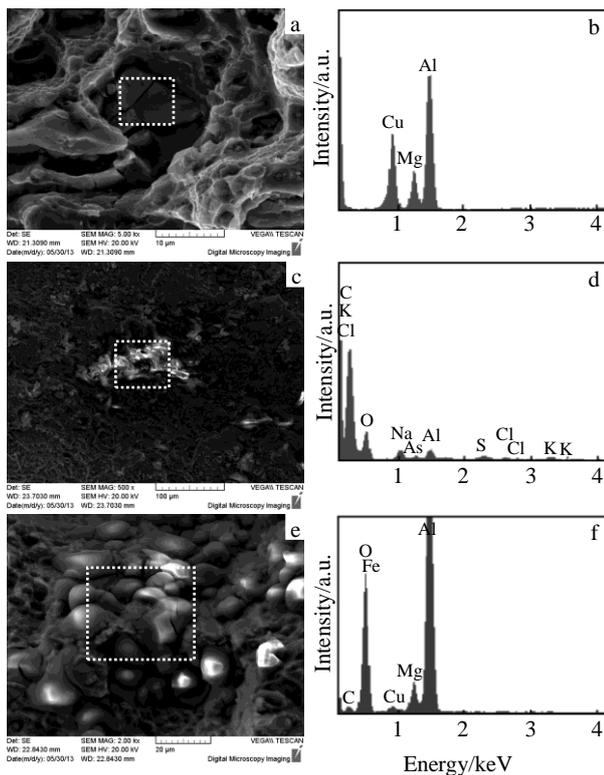


图 7 搅拌摩擦加工 MWCNTs/7075 复合材料中缺陷的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.7 SEM images (a, c, e) and EDS spectra (b, d, f) for the defects in the FSPed MWCNTs/7075 composite: (a, b) large size intermetallics, (c, d) non-metallic inclusion, and (e, f) chip-like metal oxide

Fatigue Property of Carbon Nanotubes Reinforced 7075 Al Alloy Composite Prepared by Friction Stir Processing

Liu Fencheng^{1,2}, Xiong Qiping¹, Liu Qiang², Mao Yuqing², Ke Liming¹

(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: Carbon nano-tubes (CNTs) reinforced 7075 aluminum alloy matrix composite was prepared by friction stir processing, and the microstructure and fatigue properties of the composite were investigated. The results show that the grain size of the composite is much finer and MWCNTs (multi-walled carbon nano-tubes) are uniformly distributed in matrix material. Along with the increase of volume fraction of MWCNTs, the dispersion becomes worse and the fatigue property of the composite is higher than that of the annealed 7075 aluminum alloy matrix. Meanwhile, the fatigue property increases with the increase of MWCNTs content, but the tensile strength decreases gradually. Defects of large size intermetallics, non-metallic inclusion and chip-like metal oxide are observed in the composite which could strongly reduce the fatigue of the composite.

Key words: friction stir processing; carbon nanotubes; composite; fatigue property

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