

多道次轧制对石墨烯/铝基复合材料组织性能影响

倪哲^{1,2} 杨博皓^{1,2} 张晋^{1,2}

(1. 大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028; 2. 辽宁省轻质金属近净成形重点实验室, 大连 116028)

摘要 针对石墨烯/铝基复合材料制备中石墨烯团聚、界面结合薄弱及塑性不足的问题,通过优化石墨烯包覆铝粉工艺,结合球磨、热压烧结与多道次轧制技术,制备了高性能石墨烯/铝基复合材料。采用初生氢辅助原位热还原技术实现氧化石墨烯(GO)高效还原与铝粉均匀包覆,同时通过多道次轧制协同改善界面结合与晶粒结构。结果表明,多道次轧制后复合材料内部颗粒边界基本消除,致密化程度显著提升。热压烧结态复合材料的密度及维氏硬度(HV)分别为2.196 g/cm³和41.10。经6道次轧制后,密度和维氏硬度分别提升至2.817 g/cm³和59.41。此外,复合材料的抗拉强度和伸长率同步提升,由3道次轧制态的122.91 MPa和0.62%增至147.67 MPa和2.60%。同时,添加0.20%的石墨烯能显著提升纯铝的力学性能,复合材料的抗拉强度和屈服强度相较于纯铝分别提高了51.9%和37.9%。

关键词 铝基复合材料;还原氧化石墨烯;多道次轧制;界面结合

中图分类号 TB331;TG146.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.H20250035

Influence of Multi-pass Rolling on Microstructure and Properties of Graphene/Aluminum Matrix Composites

NI Zhe^{1,2}, YANG Bohao^{1,2}, ZHANG Jin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028; 2. Key Laboratory of Near-Net Forming of Light Metals of Liaoning Province, Dalian 116028)

Abstract: To address the issues of graphene agglomeration, weak interfacial bonding, and insufficient ductility during preparation of graphene/Al matrix composites, meanwhile graphene/Al matrix composites with high-performance were fabricated by optimizing graphene-coated Al powder process and integrating ball milling, hot pressing sintering, and multi-pass rolling technologies. The primary hydrogen-assisted in-situ thermal reduction technology was employed to achieve efficient reduction of graphene oxide (GO) and uniform coating on Al powder. Meanwhile, multi-pass rolling leads to collaborative improvement of interfacial bonding and grain structure. The results indicate that the interparticle boundaries inside the composites are basically eliminated after multi-pass rolling, and the densification degree is significantly enhanced. The density and Vickers hardness of hot-press sintered composites are 2.196 g/cm³ and 41.10 HV, which are increased to 2.817 g/cm³ and 59.41 HV, respectively, after six-pass rolling. In addition, the tensile strength and elongation of composites are enhanced simultaneously, which are increased from 122.91 MPa and 0.62% in the three-pass rolling state to 147.67 MPa and 2.60%. Meanwhile, the addition of 0.20% graphene can significantly enhance the mechanical properties of pure aluminum, where the tensile strength and yield strength of composites are increased by 51.9% and 37.9%, respectively, compared with those of pure aluminum.

Key Words: Aluminum Matrix Composites, Graphene Oxide Reduction, Multi-pass Rolling, Interfacial Bonding

金属基复合材料(Metal matrix composites, MMCs)通过在传统金属基体中引入高性能增强相,显著提升了材料的综合性能。凭借其优异的力学性能^[1-2](轻质高强、高弹性模量)及卓越的热学性能^[3-4](热膨胀

系数、导电导热性能), MMCs在航空航天、汽车工业和电子器件等领域展现出广阔的应用前景。其中,铝基复合材料(Aluminum matrix composites, AMCs)在保留铝合金固有优势(轻质、耐腐蚀等)的基础上,显著提高

收稿日期:2025-07-10;修订日期:2025-11-20

基金项目:大连市高层次人才创新支持计划资助项目(2024RY018)

第一作者:倪哲,男,1999年出生,硕士研究生,E-mail:15045966657@163.com

通信作者:张晋,女,1989年出生,教授,E-mail:jinzhang@djtu.edu.cn

引用格式:倪哲,杨博皓,张晋.多道次轧制对石墨烯/铝基复合材料组织性能影响[J].特种铸造及有色合金,2026,46(10):1486-1494.

NI Z, YANG B H, ZHANG J. Influence of multi-pass rolling on microstructure and properties of graphene/aluminum matrix composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(10): 1486-1494.

了强度、硬度等关键性能,成为实现结构“轻量化”目标的理想材料之一^[5]。

随着铝基复合材料研究的深入,石墨烯(Graphene, Gr)及其衍生物正作为新型增强相被引入铝基复合材料体系。相较于传统增强相,石墨烯独特的二维片层六元环状结构赋予其极高的比表面积和优异的界面相互作用能力,因此具备极高的强度和良好的韧性^[6-7],兼具出色的耐磨性以及卓越的导电导热等性能,被认为是极具潜力的复合材料增强相^[8-9]。国内外研究者已围绕石墨烯/铝基复合材料的制备工艺与性能展开相关研究。YAN S J等^[10]通过球磨法结合挤压的方式制备了(质量分数,下同)含量为0.5%的石墨烯/铝基复合材料,抗拉强度相对基体提高了25%。BASTWROS M等^[11]研究了球磨时间对石墨烯增强6061Al复合材料的影响,发现随着球磨时间的延长,石墨烯微片越薄,缺陷逐渐增多,导致增强效果受限。YANG Z等^[12]通过毛细管辅助自组装的方法,在铝箔构建的狭缝中填充氧化石墨烯悬浮液,利用毛细管力驱动氧化石墨烯薄片逐层组装在铝箔上,在铝和石墨烯界面间构筑了C-O-Al键,实现了界面结合力和耐腐蚀性的综合提升,但该方法仅适用于铝箔基体,对块体复合材料的适用性有限,且未解决塑性不足的问题。

目前,石墨烯/铝基复合材料的制备面临几个关键问题:①石墨烯极高的比表面积导致其在铝基体中极易发生团聚而形成石墨烯团簇,这不仅无法充分发挥石墨烯的增强作用,还会因局部应力集中而降低材料的整体性能。②石墨烯与铝基体之间存在显著的润湿性差异(接触角可达140°),导致两者之间的界面结合较弱^[13-14]。③在界面处易发生化学反应生成脆性相 Al_4C_3 ,显著降低复合材料的塑性和韧性,并可能成为裂纹萌生与扩展的源头,从而削弱材料的力学性能^[15]。

因此,本研究以石墨为原料制备氧化石墨烯(GO),通过初生氢辅助原位热还原技术制备还原氧化石墨烯(rGO)包覆铝粉的复合粉末。采用热压烧结结合多道次轧制工艺,优化界面结合与晶粒结构,旨在通过工艺创新,实现石墨烯/铝基复合材料强度与塑性的协同提升,为高性能石墨烯增强铝基复合材料的制备提供参考。

1 试验材料及方法

采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO)粉末。将石墨粉(2 g, 325目)和 $NaNO_3$ (1 g)置于三口烧瓶(冰水浴),缓慢加入 H_2SO_4 (46 mL, 质量分数为98%,下同),磁力搅拌(300 r/min)45 min。随后缓慢

加入 $KMnO_4$ (9 g),维持冰水浴并搅拌5 h,升温至35℃继续搅拌30 min,继续升温至98℃,缓慢滴加超纯水(92 mL),搅拌30 min后停止加热,缓慢加入超纯水(280 mL);待冷却至50℃以下后,加入 H_2O_2 (30 mL, 30%),搅拌10 min,静置30 min后吸除上清液中杂质。剩余液体经离心(4 000 r/min, 5 min)处理并移除上清液,加入体积分数为4%的HCl溶液分散后再次离心处理(4 000 r/min, 5 min)。随后用超纯水重复离心洗涤4次(4 000 r/min, 5 min),最终冷冻干燥获得GO粉末。将GO粉末分散于超纯水中,配制成质量浓度为0.3 mg/mL的GO分散液,室温超声处理1 h后呈棕黄色(pH≈4)。取纯铝粉(300目)加入不同体积的GO分散液中。在70℃下磁力搅拌(800 r/min)反应30 min,反应过程中有无色气体逸出,溶液变为无色透明,铝粉由银白色变为黑色,反应后上层清液pH值升至约8。静置后移除上清液,用无水乙醇搅拌洗涤3次去除水分,60℃真空干燥10 h。将干燥后的复合粉末与纯铝粉按质量比2:1混合,并以3:1的球料比进行球磨(300 r/min, 3 h)。球磨过程中,为防止铝粉的氧化和石墨烯结构损伤,采用间歇式的球磨策略,即每运行15 min后暂停5 min,使体系散热并减少局部温升对材料性能的影响。将混合粉末装入石墨型($\phi 40$ mm),置于FHP-828快速热压烧结炉(<10.0 Pa)中,在45 MPa压力和560℃下进行热压烧结。将烧结坯料置于箱式气氛炉中,经3次抽真空并通高纯氩气循环以降低氧含量,随后升温至500℃保温45 min进行轧前热处理。热处理后的坯料在双辊冷轧机($\phi 260$ mm $\times$ 300 mm)上进行轧制,单道次压下率为50%。重复上述热处理和轧制过程6次,最终获得6道次轧制的石墨烯/铝基复合材料板材。

采用场发射扫描电镜(SEM, Zeiss Supra 55)观察铝粉、复合粉末及复合材料微观形貌;利用X射线光电子能谱(XPS, K-Alpha)和拉曼光谱仪(Raman, Thermo Fisher Scientific DXR)对GO粉末、复合粉末及复合材料进行分析;在Neophot-32金相显微镜下观察复合材料的显微组织;使用维氏硬度计(P-800型)测试硬度,加载载荷为1 N,保载时间为10 s,每个试样取5个不同位置测试并取平均值;在电子万能材料试验机(INSTRON 5969, USA)上进行室温拉伸试验,按标准尺寸加工试样示意图见图1,拉伸速率为0.1 mm/min,

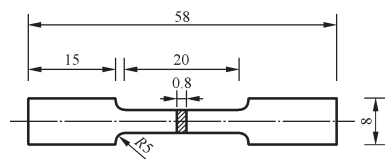


图1 标准拉伸试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of standard tensile specimen

使用标距为 12.5 mm 的引伸计记录拉伸试样的应变。

2 试验结果与分析

2.1 复合粉末的表征

图 2 为原始铝粉、复合粉末以及球磨后的复合粉末的 SEM 形貌及 EDS 元素分布线扫描分析。可以看出，原始铝粉呈现典型圆球形，表面较为光滑，平均粒径为 45 μm 。图 2c 中清晰可见还原氧化石墨烯(rGO)附着于铝粉表面(黄色虚线框)。在球磨过程中，由于受到玛瑙磨球的机械冲击和剪切作用，球形铝粉颗粒发生显著塑性变形，形成扁平状结构，粉末具有更大的比表面积和更短的导热路径，在烧结过程中能够促进热量的快速传递，有利于提高烧结效率和材料的致密化。表 1 为 EDS 扫描结果。可以看出，C 含量(摩尔分数)为 19.69%，显著高于 O 含量(摩尔分数，10.41%)，进一步证实了铝粉表面存在 rGO 包覆。

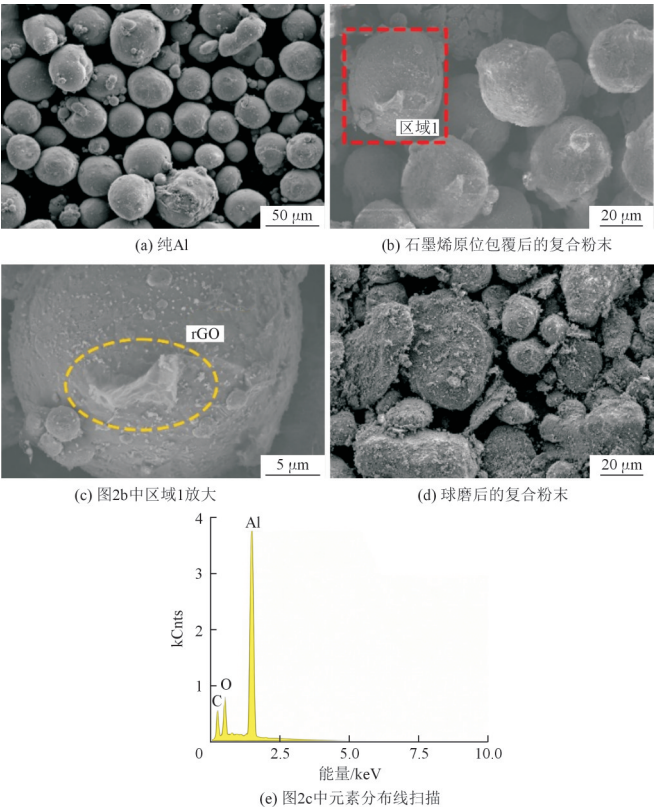


图 2 各阶段粉末的 SEM 图及 EDS 面扫描分析
Fig.2 SEM images and EDS mapping of powders at different stages

表 1 图 2c 中的元素 EDS 分析

Tab.1 EDS results of elements in Fig.2c			%		
w_B			x_B		
C	O	Al	C	O	Al
10.33	7.27	82.39	19.69	10.41	69.90

对原始 GO 粉末和石墨烯/铝基复合粉末(即含 rGO 的复合粉末)进行 XPS 高分辨率 C 1s 精细谱分析，并采用分峰拟合方法处理数据，结果见图 3。从图 3a 可知，该光谱可解卷积为 4 个特征峰，其结合能分别位于 284.0、286.9、288.4 和 289.2 eV，分别归属于 sp^2 杂化碳($\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$)、羟基($\text{C}-\text{O}$)、羰基($\text{C}=\text{O}$)和羧基($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)^[16-17]。从图 3b 中虽然观察到与 GO 相同的 4 个特征峰位，但其相对峰强度发生了显著变化。

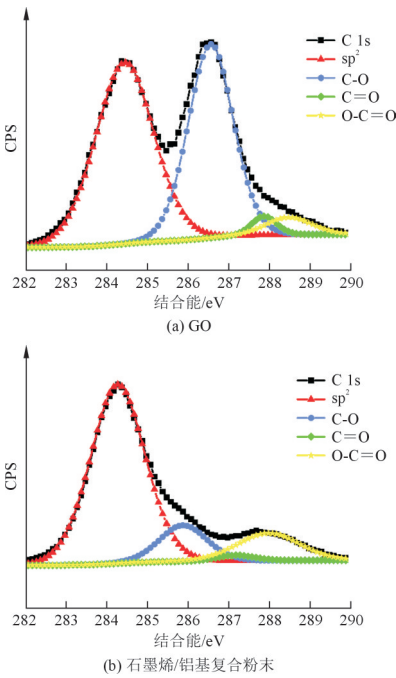


图 3 C 1s 光谱的 XPS 曲线拟合图
Fig.3 Fitted XPS curves of C 1s spectra

表 2 为不同化学键在 GO 和石墨烯/铝基复合粉末的 C 1s 光谱中的相对含量。可以看出，GO 粉末中 sp^2 C 峰面积分数为 51.31%，而含氧官能团($\text{C}-\text{O}$ ， $\text{C}=\text{O}$ ， $\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的面积分数达 48.69%，表明其氧化程度较高。复合粉末中 sp^2 C 峰面积分数显著增加至 72.74%，而含氧官能团峰的面积分数则大幅降低。 sp^2 C 峰强度的显著增强表明 GO 的 sp^2 碳网络结构在初生氢辅助热还原过程中得到有效恢复。同时，含氧官能团峰面积分数的大幅下降进一步证实了 GO 上的含氧官能团在还原过程中的有效脱除。

表 2 XPS C 1s 光谱中拟合的每种化学键的面积分数

Tab.2 Area fraction of each chemical bond fitted in XPS C 1s spectrum

试样	面积分数/%			
	sp^2C	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{C}=\text{O}$
GO	51.31	42.58	2.25	3.86
石墨烯/铝基复合粉末	72.74	12.78	1.59	12.89

图 4 为 GO 粉末和复合粉末中 rGO 的拉曼光谱。两种试样均在约 1 350 cm^{-1} (D 峰)和 1 580 cm^{-1} (G 峰)

处出现特征峰。 D 峰源于石墨烯晶格结构缺陷(sp^3 杂化碳、空位等)诱导的散射,其强度与缺陷密度成正比^[18]。 G 峰则对应于 sp^2 碳域中 E_{2g} 声子模式的面内伸缩振动,反映结构的完整性和有序程度^[19]。此外, I_D/I_G 为表征石墨烯的一个重要结构参数,其比值越高表明结构无序度越大。在本试验中,GO粉末的 I_D/I_G 值约为0.55,表明其存在一定的结构缺陷。复合粉末中rGO的 I_D/I_G 值显著升高至约1.53。 I_D/I_G 值的显著增加表明,在初生氢辅助热还原过程中,含氧官能团的脱除以及 sp^2 碳网络重构引入了更多的结构缺陷,导致碳原子晶格无序度明显增大,这种变化趋势正是氧化石墨烯成功被还原的重要特征^[20]。

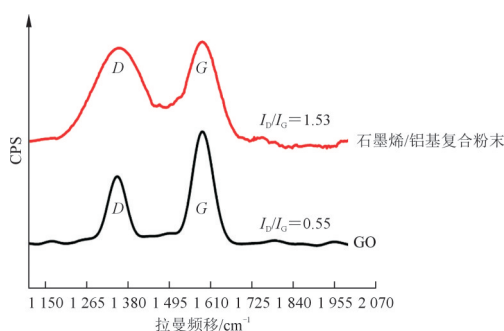


图4 GO和石墨烯/铝基复合粉末的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of GO and rGO/Al composite powder

2.2 复合材料的表征

图5为热压烧结态和经6道次轧制处理后的石墨烯/铝基复合材料的XRD谱图。两种状态复合材料均在 $2\theta \approx 38.47^\circ$ 、 44.72° 、 65.12° 、 78.23° 和 82.43° 处出现特征衍射峰,分别对应面心立方结构(FCC)铝的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(JCPDS卡片号:004-0787),表明复合材料基体主要为铝相。与热压烧结态相比,多道次轧制后的复合材料XRD谱图呈现显著变化:(200)晶面衍射峰强度显著增强,而(111)晶面

衍射峰相对强度则明显减弱。这表明轧制过程诱导了强烈的晶体学择优取向,形成了典型的轧制织构。同时,观察到轧制后复合材料的XRD衍射峰半高宽增大,表明材料晶粒发生了细化。

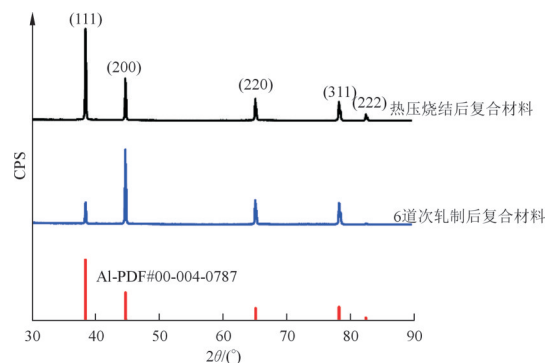


图5 560℃热压烧结后和6道次轧制后石墨烯/铝基复合材料的X射线衍射能谱图

Fig.5 X-ray diffraction patterns of graphene/aluminum composites after hot-pressing sintering at 560℃ and six-pass rolling

图6为不同烧结温度(520、540、560和580℃)下制备的石墨烯/铝基复合材料的微观组织形貌。可以看出,在520~560℃下,复合材料中保留了源自复合粉末的典型扁平状颗粒轮廓。颗粒界面清晰洁净,无明显污染或杂质,见图6a~图6c。然而,颗粒边界及内部可观察到明显的黑色区域(孔隙)和弥散分布的黑色斑点(微小孔隙),表明材料致密化程度不足,存在显著孔隙缺陷,这对材料性能不利。随着烧结温度升高至580℃(图6d),孔隙数量有所减少,但铝基体颗粒发生了明显变形。分析认为,在达到设定温度后的保温阶段,由于电流持续下降导致实际温度可能超出设定值,可能引发基体晶粒的局部过烧或晶界局部熔化现象,进而损害微观组织的稳定性。因此,为避免局部过烧风险的同时获得相对较高的致密度,后续试验选定560℃作为优化的热压烧结温度。

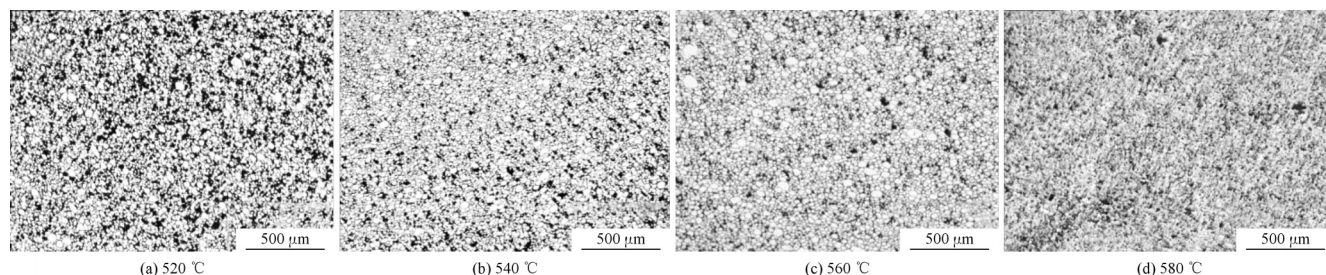


图6 不同温度下复合材料的微观形貌图

Fig.6 Micro morphologies of composites under different temperatures

图7为不同石墨烯添加量(0.15%、0.20%、0.25%和0.30%)的石墨烯/铝基复合材料经3道次轧制后的SEM图像。可以看出,当石墨烯添加量为0.25%时,组织中出现具有明显衬度差异的白色团聚区域(图7c);

随着石墨烯添加量增加至0.30%(图7d),白色团聚物的数量和尺寸显著增大。基于其形貌特征和衬度差异,推测其为未充分分散或还原的氧化石墨烯团聚体。这表明初生氢辅助原位热还原工艺对氧化石墨烯的还

原和分散能力存在上限。当添加量超过约 0.25% 时, 易导致增强相团聚。因此, 后续试验选定 0.20% 作为最佳的石墨烯添加量。

图 8 为添加 0.20% 石墨烯的复合材料在不同状态下的 SEM 图像。由图 8a 可见, 复合粉末在热压过程中实现了初步的固结致密化, 这主要归因于高温和高压的协同作用促进了粉末颗粒间的冶金结合。同时, 石墨烯在基体中的原始分布状态得以较好保持。图 8d 显示 rGO 主要富集于铝粉颗粒边界, 与界面氧化层共同形成厚度约 $3\ \mu\text{m}$ 的连续网状包覆层。该网状结构物理分隔了相邻铝颗粒, 减少了其直接接触。然而, 材料内

部仍存在较多孔隙(图 8a 红色圆圈区域), 这些孔隙缺陷将作为应力集中源, 损害材料的致密性和力学性能。由图 8b 可见, 轧制过程显著促进了颗粒间的结合, 形成了均匀致密的微观结构, 基本消除了孔隙和松散结构。由图 8d 显示, 颗粒边界处的 rGO 网状包覆层厚度显著减薄至约 $1.5\ \mu\text{m}$, 但其连续性仍得以维持。进一步观察 6 道次轧制后的复合材料(图 8c), 发现铝晶粒边界处的层带状结构几乎完全消失。这表明多道次轧制过程通过持续的剪切变形和金属表面的反复暴露更新, 有效促进了复合材料的重新固结, 可能抑制了界面氧化并显著改善了界面结合质量。

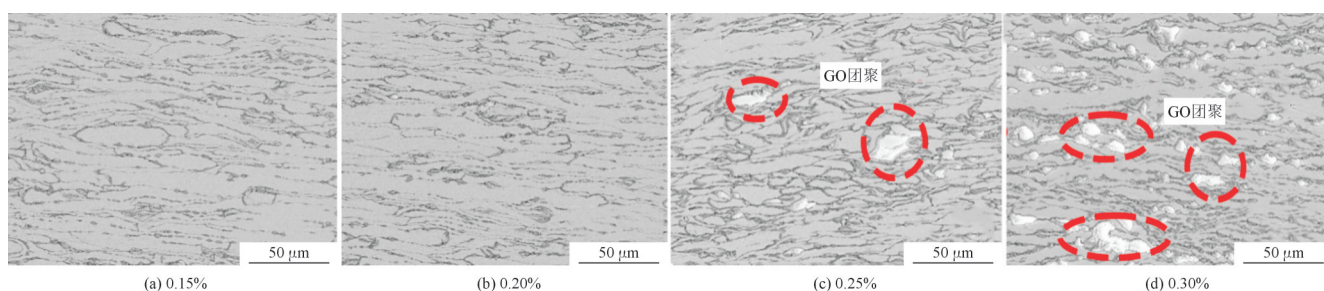


图 7 3道次轧制后不同石墨烯添加量复合材料的 SEM 图

Fig.7 SEM images of composites with different graphene additions after three-pass rolling

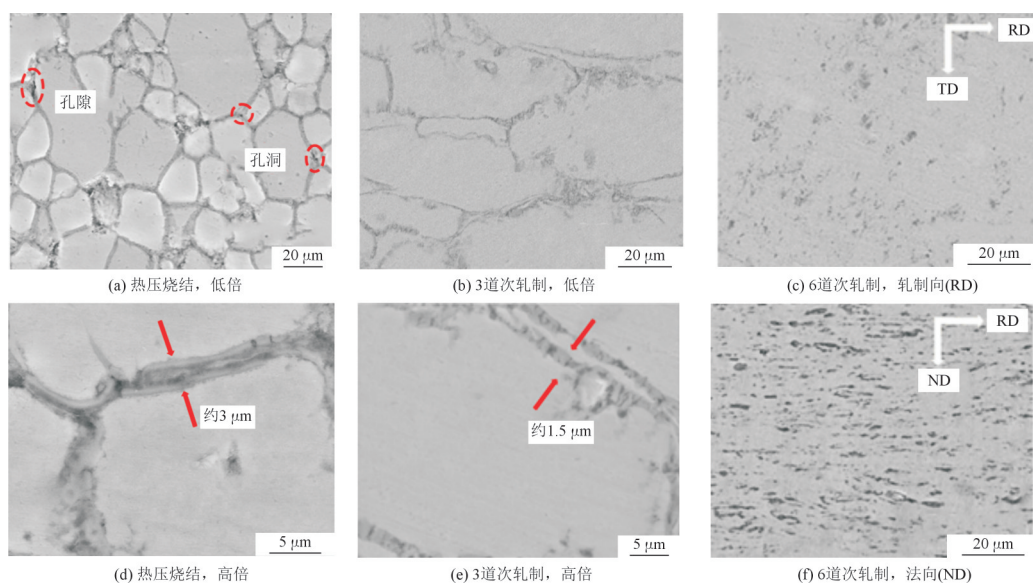


图 8 不同阶段的复合材料 SEM 图

Fig.8 SEM images of composites at different stages

添加 0.20% 石墨烯的复合材料 EBSD 分析结果见图 9。由图 9a 可知, 复合材料内部的 Al 基体晶粒沿轧制方向拉长, 形成典型的板条状组织, 这与金相显微组织图以及 SEM 形貌特征一致, 表明轧制过程中强烈的塑性变形导致晶粒沿受力方向发生定向排列。由图 9b 可知, 等效圆直径最小仅为 $0.2\ \mu\text{m}$, 最大为 $12.5\ \mu\text{m}$, 平均尺寸相比初始铝粉(300 目 $\approx 48\ \mu\text{m}$) 大幅减小至 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

图 10 为添加 0.20% 石墨烯的复合材料 TEM 图。由图 10a 可以观察到白色圆圈区域内存在半透明、弯曲的细条状结构, 具有典型的褶皱特征, 为氧化石墨烯。然而, 在尽量避免氧化的前提下仍然检测到少量 Al_2O_3 的存在, 这会在一定程度上削弱增强体的强化效果。由图 10b 显示, 石墨烯与铝基体界面结合紧密, 且石墨烯沿铝基体晶界均匀分布。界面区域未见明显空隙、微裂纹等缺陷, 表明石墨烯与铝基体之间形成了致密

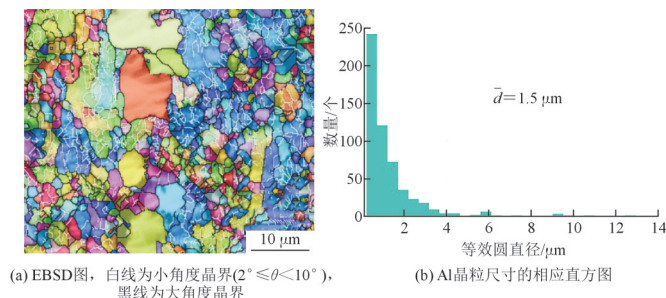


图9 石墨烯/铝基复合材料的EBSD分析图

Fig.9 EBSD images of rGO/Al composites

的物理接触,界面结合质量良好。此外,观察到石墨烯与铝之间存在一条白亮带,这是由于石墨烯和铝之间存在巨大的热膨胀系数差异,在材料制备的冷却过程中,界面区域会产生显著的残余应力。这种应力场会使通过该区域的电子发生异常衍射,从而在TEM图像中形成明暗衬度的变化,表明了二者之间存在强烈的机械互锁作用,是形成致密物理结合的证据之一。

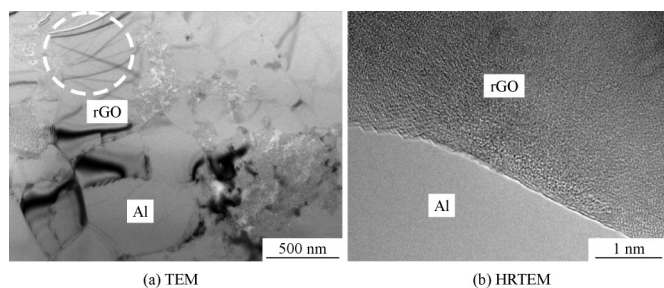


图10 复合材料的透射显微组织图

Fig.10 TEM images of the composites

2.3 复合材料的性能测试

采用静水法分别测定了热压烧结态、三道次轧制态及六道次轧制态石墨烯/铝基复合材料的密度(ρ)。根据下式计算试样密度:

$$\rho = \frac{m}{\Delta m} \times \rho_0 \quad (1)$$

式中, ρ_0 为测试温度下水的密度, 1.0 g/cm^3 ; m 为试样质量,g; Δm 为试样浸入水中前后去离子水的质量差,g。测试结果见图11。可以看出,热压烧结、三道次轧制、六道次轧制后的石墨烯/铝基材料密度分别为2.196、2.494和2.817 g/cm^3 ,其中三道次和六道次轧制后的材料密度相较热压烧结材料分别提升了13.59%和28.30%。需要注意的是,经剧烈塑性变形的轧制试样,采用排水法测得的密度值可能因表面极细微封闭孔隙的影响而略高于理论值。密度测试结果表明,轧制处理有效促进了复合材料的致密化进程,随轧制道次增加,材料密度显著提高。这直接证实轧制工艺能够显著消除热压烧结复合材料中的孔隙,提高其致密度,并间接反映了轧制对改善材料微观结构的积极作用。

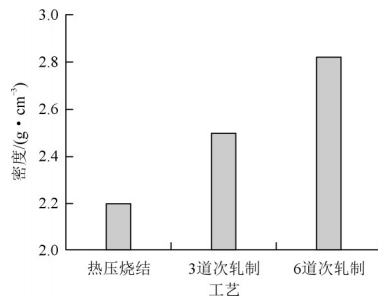


图11 不同工艺下复合材料的密度

Fig.11 Density of composites under various processes

对热压烧结态和六道次轧制态的复合材料分别进行维氏硬度测试,其平均维氏硬度(HV)分别为41.10和59.41。轧制工艺显著提高了复合材料的硬度,这是由于轧制压力促使材料中的残余孔隙闭合,有效减少了孔隙等缺陷,并提高了材料的致密度,与密度的变化规律一致。硬度的显著提升表明轧制态复合材料抵抗塑性变形的能力增强,即其屈服强度得到提高。然而,这种加工硬化效应通常伴随着材料塑性的降低,可能导致其伸长率下降。

三道次轧制及六道次轧制态的纯铝和石墨烯/铝基复合材料的拉伸应力-应变曲线见图12。可以看出,对于石墨烯/铝基复合材料,六道次轧制态相较于三道次轧制态,其抗拉强度(σ_b)、屈服强度($\sigma_{0.2}$)和伸长率(δ)均得到显著提升, σ_b 从122.91 MPa增至147.67 MPa(提升了约20.2%), $\sigma_{0.2}$ 从110.53 MPa增至126.83 MPa(提升了约14.8%),而 δ 则从0.62%大幅提高至2.60%(提升了约319.3%)。因此,增加轧制道次不仅能有效提高复合材料的强度,还能显著改善其塑性。这种强度与塑性的协同提升主要归因于多道次轧制有效消除了材料内部的孔隙缺陷并改善了石墨烯与铝基体间的界面结合,从而减小了应力集中,促进了更均匀的塑性变形。此外,在相同的六道次轧制工艺下,石墨烯/铝基复合材料的 σ_b 和 $\sigma_{0.2}$ 相较于纯铝材料分别提高了51.9%和37.9%,进一步凸显了石墨烯的强化效应。

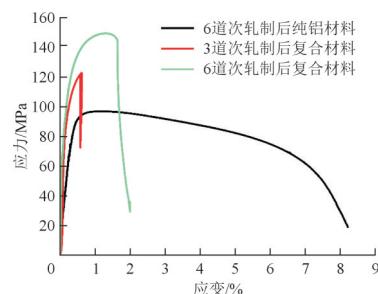


图12 不同复合材料的应力-应变曲线图

Fig.12 Stress-strain curves of different composites

2.4 复合材料的断口分析

图13~图15为三道次和六道次轧制态的纯铝和石

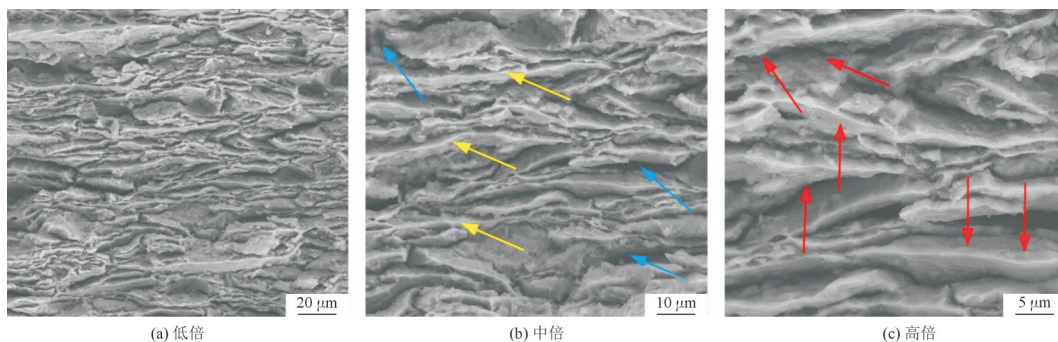


图 13 3道次轧制态的复合材料的拉伸断口 SEM 图

Fig.13 SEM images of tensile fracture of three-pass rolled composites

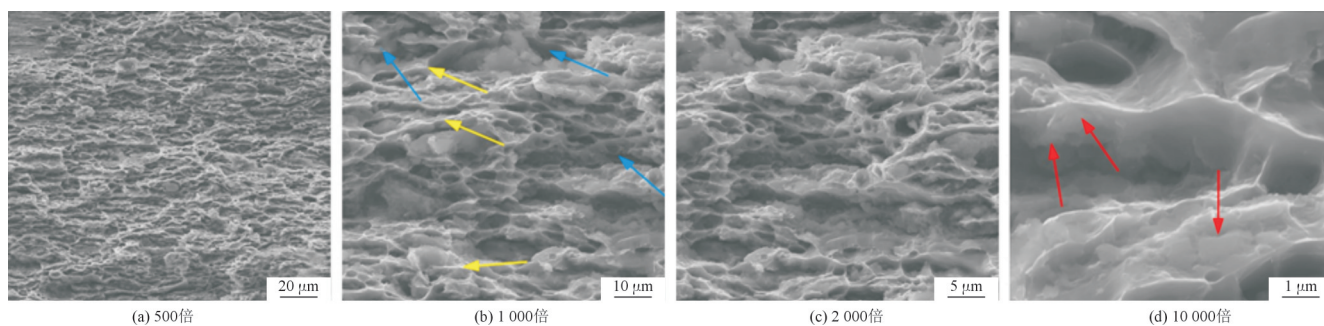


图 14 6道次轧制态的复合材料的拉伸断口 SEM 图

Fig.14 SEM image of tensile fracture of six-pass rolled composites

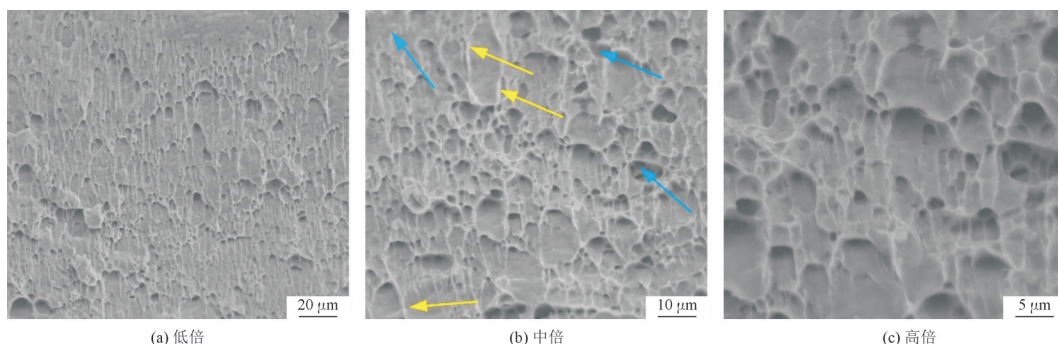


图 15 6道次轧制态的纯铝材料的拉伸断口 SEM 图

Fig.15 SEM image of tensile fracture of pure aluminum material in six pass rolling state

石墨烯/铝基复合材料的拉伸断口 SEM。可见大量撕裂棱(黄色箭头)和韧窝(蓝色箭头),呈现典型的韧性断裂形貌。韧窝的形成主要源于铝基体在拉伸应力下的塑性变形,界面处的应力集中引发微孔萌生,随着载荷增加,微孔长大、聚结,最终导致沿薄弱区断裂。与3道次轧制态相比,6道次轧制态复合材料的断口中撕裂棱(黄色箭头)和韧窝(蓝色箭头)更为细小。这种形貌变化表明增加轧制道次产生的剧烈塑性变形促进了铝颗粒表面石墨烯层及薄氧化层的破碎,暴露出新鲜的活性铝表面,从而显著改善了石墨烯与铝基体的界面结合——这是实现载荷有效传递的关键前提。

对比相同工艺制备的纯铝与石墨烯/铝复合材料拉伸断口发现,纯铝的颈缩更为严重。这表明石墨烯的引入虽然提高了材料强度,但其固有的高刚度和低

延展性在一定程度上抑制了铝基体的塑性流动,导致复合材料的塑性(断裂伸长率)低于纯铝。

进一步对比纯铝与复合材料(同工艺)的微观断口,发现纯铝断口的韧窝分布均匀。引入石墨烯后,复合材料断裂面更为粗糙,韧窝均匀性下降,出现更深的韧窝和较大的波状撕裂棱。这进一步证实了石墨烯增强虽提升强度,但也降低了材料的塑性。在复合材料断口处,可观察到被拉出并断裂的石墨烯片层(红色箭头),表明在拉伸过程中外部载荷有效地从铝基体传递到了石墨烯增强相上。石墨烯的高强度使其能承受较大应力,从而提升复合材料整体的力学性能。同时,断口表面及韧窝内部残留的石墨烯仍保持片层状结构,表明其在球磨、烧结、多道次轧制及拉伸断裂等过程中结构稳定性良好。值得注意的是,与3道次轧制态相

比,6道次轧制态复合材料断口韧窝中的片层状物质减少。推测是由于轧制剪切力克服了石墨烯片层间的范德华力,使其发生滑移并更均匀地分散于基体中。此外,轧制还可能在基体中诱导石墨烯沿轧制方向发生一定程度的准定向排列,从而进一步增强复合材料。

2.5 强化机制分析

复合材料最终力学性能的提升源于多种强化机制的协同作用。需要明确指出的是,这些机制主要来源于石墨烯增强相的引入和多道次轧制加工工艺。本研究制备的石墨烯/铝基复合材料的强化机制主要包括载荷传递强化^[21]、位错强化^[22]及晶粒细化强化^[23]。

(1)载荷传递强化 石墨烯作为增强相最核心、最直接的强化机制。石墨烯具有极高的本征强度和模量,其与铝基体形成良好的界面结合时,外部施加的载荷能够有效地从较软的铝基体传递到刚性的石墨烯上,从而使复合材料整体承载能力显著提高。本研究中,6道次轧制后复合材料断口表面观察到被拉出并断裂的石墨烯片层(图12),为该机制的有效运行提供了最直接的证据。这部分强度增量是复合材料相较于同工艺纯铝性能提升的主要原因。

(2)位错强化 位错密度的增加主要源于石墨烯与铝基体之间存在巨大的热膨胀系数(CTE)差异(石墨烯 $CTE \approx -6 \times 10^{-6} / K$,铝基体 $CTE \approx 23.6 \times 10^{-6} / K$)。在复合材料冷却过程中,铝基体的收缩程度远大于石墨烯,导致界面区域产生残余热应力。该残余应力引发位错增殖,在石墨烯周围形成高密度位错环。这些位错环阻碍晶内位错的运动,使得塑性变形需要更高的外部应力来激活相邻晶粒中的新位错源,从而提升材料强度^[20]。

(3)晶粒细化强化 该机制的主要动力来源于多道次轧制工艺。轧制过程中的大塑性变形和动态再结晶效应显著细化了铝基体的晶粒组织,这已由轧制态复合材料XRD衍射峰的明显宽化以及EBSD测试所证实。根据Hall-Petch关系^[24]:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, σ 为屈服强度,MPa; σ_0 为位错滑移的摩擦应力,MPa,冷轧态纯铝 $\sigma_0 = 15 \sim 20$ MPa; k 为应力集中系数, $90 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$; d 为基体的晶粒尺寸, μm 。可计算出晶粒细化贡献的强度约为93.48 MPa,对复合材料强度的贡献占比约为73.70%。此外,引入的石墨烯能够通过钉扎晶界和亚晶界,有效地抑制变形晶粒的回复与再结晶过程,从而稳定和优化了由轧制带来的细晶组织。

3 结 论

(1)氧化石墨烯(GO)成功还原为还原氧化石墨烯(rGO)并均匀包覆于铝粉表面。经热压烧结后,复合粉末形成致密块体,但仍存在显著孔隙与孔洞。显微组织观察进一步发现,烧结体中存在一层厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 的连续网状层结构,该结构将原始铝粉颗粒分隔形成网络状组织,减少了铝颗粒间的直接接触。多道次轧制工艺有效改善了石墨烯与铝基体的界面结合。在6道次轧制态复合材料中,晶粒发生明显塑性变形,原始粉末颗粒边界显著减小甚至难以分辨。同时,试样内部孔洞数量大幅减少,残留孔洞尺寸显著细化,颗粒间结合致密性显著提高。

(2)对烧结和轧制后的材料进行密度、硬度和强度测试,热压烧结后的材料密度及维氏硬度(HV)分别为 2.196 g/cm^3 和41.10,轧制后的材料为 2.817 g/cm^3 和59.41,分别提升了28.30%和44.55%。力学性能方面,抗拉强度(σ_b)和伸长率(δ)由热压烧结态的122.91 MPa和0.60%提升至轧制态的147.67 MPa和2.60%。强度与塑性的同步提升有力证实了多道次轧制工艺显著改善了复合材料的粉末结合状态,并有效增强了石墨烯/铝基体界面结合。同时,引入0.20%的石墨烯能显著提升相同轧制工艺下纯铝的强度,复合材料的抗拉强度和屈服强度相较于同工艺纯铝(97.22 MPa和91.99 MPa)分别提高了51.9%和37.9%,但伸长率有所降低。

(3)复合材料的断口呈现典型的韧性断裂,伴有明显的颈缩现象,同时轧制态材料的断口形貌均出现大量的撕裂棱和韧窝。相比3道次轧制态,6道次轧制态复合材料的撕裂棱和韧窝更为细小。复合材料的强化机制主要为细晶强化、位错强化和载荷传递强化的协同作用,拉伸断口表面观察到的被拉出并断裂的石墨烯片层,证明石墨烯与铝基体间形成了足够牢固的界面结合,能够实现有效的载荷传递。

参 考 文 献

- [1] BHARAT N, BOSE P S C. An overview of production technologies and its application of metal matrix composites[J]. Advances in Materials and Processing Technologies, 2022, 8(2): 1 946-1 962.
- [2] GÜLER Ö, BAĞCI N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6 808-6 833.
- [3] LEI L, BOLZONI L, YANG F. High thermal conductivity and strong interface bonding of a hot-forged Cu/Ti-coated-diamond composite[J]. Carbon, 2020, 168: 553-563.
- [4] JIA S Q, BOLZONI L, LI T, et al. Unveiling the interface charac-

- teristics and their influence on the heat transfer behavior of hot-forged Cu-Cr/Diamond composites [J]. Carbon, 2021, 172: 390-401.
- [5] 赵乃勤, 刘兴海, 蒲博闻. 多维度碳纳米相增强铝基复合材料研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(1): 1-15.
- [6] LEE C G, WEI X D, KYASR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [7] 管仁国, 连超, 赵占勇, 等. 石墨烯铝基复合材料的制备及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 607-611.
- [8] YAM K M, GUO N, JIANG Z L, et al. Graphene-based heterogeneous catalysis: Role of graphene [J]. Catalysts, 2020, 10(1): 53.
- [9] JIANG Y Y, TAN Z Q, FAN G L, et al. Reaction-free interface promoting strength-ductility balance in graphene nanosheet/Al composites [J]. Carbon, 2020, 158: 449-455.
- [10] YAN S J, DAI S L, ZHANG X Y, et al. Investigating aluminum alloy reinforced by graphene nanoflakes [J]. Materials Science and Engineering, 2014, A612: 440-444.
- [11] BASTWROS M, KIM G Y, ZHU C, et al. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering [J]. Composites, 2014, B60: 111-118.
- [12] YANG Z, ZHANG J, WANG C F, et al. Capillary assisted self-assembly and nascent hydrogen reduction of graphene oxide on Al: Formation of C-O-Al bonds under mild condition [J]. Carbon, 2023, 215: 118-147.
- [13] BRUTIN D, STAROV V. Recent advances in droplet wetting and evaporation [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(2): 558-585.
- [14] MU X N, ZHANG H M, CHEN P W, et al. Achieving high performance in graphite nano-flakes reinforced titanium matrix composites through a novel reaction interface design [J]. Carbon, 2021, 175: 334-351.
- [15] BRUTIN D, STAROV V. Recent advances in droplet wetting and evaporation [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(2): 558-585.
- [16] LI H M, SINGH A, BAYRAM F, et al. Impact of oxygen plasma treatment on carrier transport and molecular adsorption in graphene [J]. Nanoscale, 2019, 11(23): 11145-11151.
- [17] CHEN X N, WANG X H, FANG D. A review on C 1s XPS spectra for some kinds of carbon materials [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28(12): 1048-1058.
- [18] BIANCO G V, SACCHETTI A, INGROSSO C, et al. Engineering graphene properties by modulated plasma treatments [J]. Carbon, 2018, 129: 869-877.
- [19] KONDRATOWICZ I, NADNLSKA M, ŞAHIN S, et al. Tailoring properties of reduced graphene oxide by oxygen plasma treatment [J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 651-659.
- [20] LU X B, YANG X, TARIQ M, et al. Plasma-etched functionalized graphene as a metal-free electrode catalyst in solid acid fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2020, A8(5): 2445-2452.
- [21] SU Y S, LI Z, YU Y, et al. Composite structural modeling and tensile mechanical behavior of graphene reinforced metal matrix composites [J]. Science China Materials, 2017, 61(1): 112-124.
- [22] GUAN B, XIN Y C, HUANG X H, et al. Quantitative prediction of texture effect on Hall-Petch slope for magnesium alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 173: 142-152.
- [23] TAHREEN N, ZHANG D F, PAN F S, et al. Strengthening mechanisms in magnesium alloys containing ternary I, W and LPSO phases [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(7): 1110-1118.
- [24] YU H H, XIN Y C, WANG M Y, et al. Hall-Petch relationship in Mg alloys: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(2): 248-256.

(编辑:彭瑾)

《特种铸造及有色合金》征订启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管、中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,INSPEC、CA、MA、AJ、JST、Scopus等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国60年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然科学期刊等。

本刊主要报道各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料成形的理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,并报道各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术研究和最新技术信息以及上述内容的国内外发展动向、行业活动、学术会议、消息动态等。

本刊诚征国内外广告,业务范围:铸造及有色合金材料、辅助材料、铸造及相关设备、铸造生产线、测控与控制设备、仪器仪表、计算机应用软件、铸造展会等。

本刊为月刊,标准(大)16开,邮发代号38-109。邮发订价每期20元,全年240元。全国各地邮局均可订阅,也可直接向本刊编辑部邮购,本刊还提供过刊、压铸宝典和年会专刊邮购服务。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司

地址:武汉市江岸区建设大道融玺1001大厦11楼

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024,

85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

