

石墨烯对 6063 铝合金铸锭导热性能的影响

李俊 王东涛 张海 张孝足 王瑞

(苏州大学沙钢钢铁学院高性能金属结构材料研究院)

摘要 采用混粉球磨、压制预制块及熔融铸造的方法制备出高导热的石墨烯/6063 铝基复合材料铸锭。利用扫描电镜、火花直读光谱仪、X 射线衍射以及拉曼光谱仪表征复合材料的成分含量、微观结构与缺陷等,并且分析了石墨烯的加入对于复合材料的导电、导热性能的影响。结果表明,制备的石墨烯/铝基复合材料且石墨烯在铝基体中分布较均匀。添加 0.5% 的石墨烯对于复合材料的导电、导热性能提升明显,其热导率提升到 $226.11 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,电导率提升到 $32.34 \text{ MS}/\text{m}$,相比未添加石墨烯的热导率增幅为 16.0%,电导率提高了 3.93%。

关键词 石墨烯;铝基复合材料;导热性能;导电性能

中图分类号 TB333;TG146.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.06.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Graphene on Thermal Conductivity of 6063 Alloy Ingots

Li Jun, Wang Dongtao, Zhang Hai, Zhang Xiaozu, Wang Rui

(High-Performance Metal Structural Materials Research Institute, School of Iron and Steel,
Soochow University)

Abstract: Graphene/6063 aluminum matrix composite ingots with high thermal conductivity were prepared by mixing powder ball milling, pressing prefabricated blocks and melt casting. The composition, microstructure and defects of the composites were characterized by scanning electron microscopy, spark direct reading spectroscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy, and the effects of graphene addition on the conductivity and thermal conductivity of the composites were analyzed. The results indicate that graphene can be fused into the aluminum matrix with a uniform distribution, and the electric conductivity and thermal conductivity are improved significantly. The thermal conductivity of 0.5Gr/6063 composite is increased to $226.11 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, and the electrical conductivity is increased to $32.34 \text{ MS}/\text{m}$, which are increased by 16.0% and by 3.93%, respectively.

Key Words: Graphene, Aluminum Matrix Composites, Thermal Conductivity, Electrical Conductivity

石墨烯具有独特的热学和力学性能,其杨氏模量为 1 TPa,断裂强度为 130 GPa,密度为 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$,比表面积大。此外,单层石墨烯热导率达 $5\,300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,且导电性能优异^[1,2]。相较于增强效果较好的碳纳米管,石墨烯具有独特的褶皱结构,使其在受力过程中存在褶皱先舒展再断裂的过程,可以有效地承载载荷,从而在增强效率方面具有明显的优势,是一种优良的金属基复合材料增强材料^[3,4]。而铝及其合金具有比强度高、密度低、延展性良好的性能优势,已广泛应用于汽车、航空航天等领域^[5]。将两者相结合制备的石墨烯/铝基复合材料能够在不损失强度的前提下具有较好导电、导热性能^[6,7],在高压、高导性能实现方面潜力巨大,将会是未来高压高导结构件的新型替代材料之一,具有广阔的市

场应用前景。

目前制备石墨烯增强铝基复合材料的常用方法有粉末冶金法^[8]、压力渗透法^[9]、原位反应生成法^[10]等。粉末冶金法由于硬质磨球对粉末强烈的撞击、研磨和搅拌,使粉末反复变形、冷焊和破碎,破坏石墨烯结构的完整性,同时复合材料会出现较多的孔隙、裂纹,致密性较差^[11];原位反应法制备工艺复杂,设备要求高、成本高、能耗大,制备效率较低^[12];压力渗透法在制备过程中反应物难以控制,易产生 Al_4C_3 脆性相,且由于氧化问题的存在,使得材料品质不稳定^[13]。这些方法在规模化应用上均存在一定的局限性。

6063 铝合金具有中等强度、良好的塑性及适中的导热性能,广泛用于建筑门窗、幕墙框架以及一些形状

收稿日期:2021-10-08;修改稿收到日期:2021-11-28

第一作者简介:李俊,男,1996 年出生,硕士研究生,江苏苏州(215000),E-mail:1052684360@qq.com

通信作者:王东涛,男,1991 年出生,讲师,江苏苏州(215000),E-mail:dtwang@suda.edu.cn

引用格式:李俊,王东涛,张海,等. 石墨烯对 6063 铝合金铸锭导热性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(6):700-704.

LI J, WANG D T, ZHANG H, et al. Effects of graphene on thermal conductivity of 6063 alloy ingots[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6):700-704.

复杂的散热材料等^[14],但对于一些特殊散热器件,如计算机用散热片、CPU 散热器等结构件材料,其热扩散性能并不能满足要求,并且通过传统的手段对于合金导热性能很难有较大提升^[15]。因此越来越多的研究者考虑制备 6063 铝基复合材料以提高其导热性能,满足技术要求。因此,本课题以 6063 合金为基体,采用熔融铸造法^[16]制备了 Gr/6063Al 基复合材料,研究石墨烯对 6063 合金导电、导热性能的影响,同时探索一种能规模化制备大尺寸石墨烯/铝基复合材料的方法,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料

所用纯铝粉的粒度为 1~2 μm,其化学成分见表 1。所用石墨烯(Gr)物性参数见表 2。图 1 为石墨烯粉体和铝粉、石墨烯混合后的 SEM 形貌。

表 1 纯铝粉末的化学成分

Tab.1 Chemical composition of pure aluminum powders %			
w _B			
Cu	Fe	Si	Al
≤0.05	≤0.15	≤0.1	余量

表 2 石墨烯的物性参数

Tab.2 Physical parameters for graphene				
层数	w(C)/%	片径/μm	堆积密度/(g·cm ⁻³)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
2~10	≥98	7~12	0.01~0.02	50~200

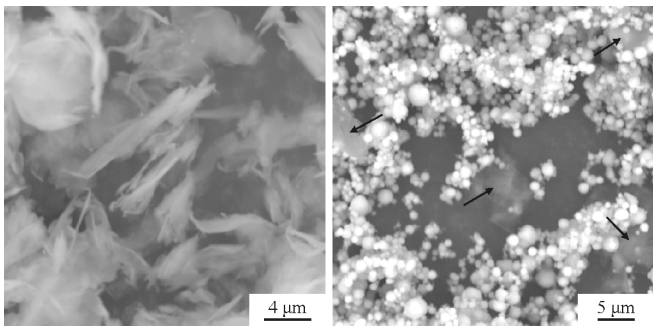


图 1 石墨烯粉体和铝粉石墨烯混合后 SEM 形貌
Fig.1 SEM morphologies of graphene and mixture of aluminum powder with graphene

1.2 试验方法

Gr/6063Al 基复合材料制备流程见图 2。将高纯 Al 粉与石墨烯粉按 Al-10Gr 混合,在真空条件下采用 QM-5 型滚筒球磨机充分球磨。将完全混合后的复合粉末用 DDL200 型电子万能试验机压制成 Al-Gr 预制块,真空保存。将已称量好的 6063 铝合金放入石墨坩埚中熔炼,待纯 Al、Al-20Si 等中间合金完全熔化后,将金属 Mg 加入到熔体中,而后用 1% 的 C₂Cl₆ 除气 10

min,加入 Al-10Gr 预制块并进行机械搅拌,待预制块完全熔化后进行表面扒渣;在 650~670 ℃下将金属液浇入水冷铜模中,得到 Gr/6063Al 基复合材料,其成分见表 3。用相同工艺制备 6063 铝合金铸锭作为对比。浇注的 6063 铝合金及复合材料锭尺寸为 25 cm×10 cm×2 cm。复合材料制备流程和取样位置见图 2。

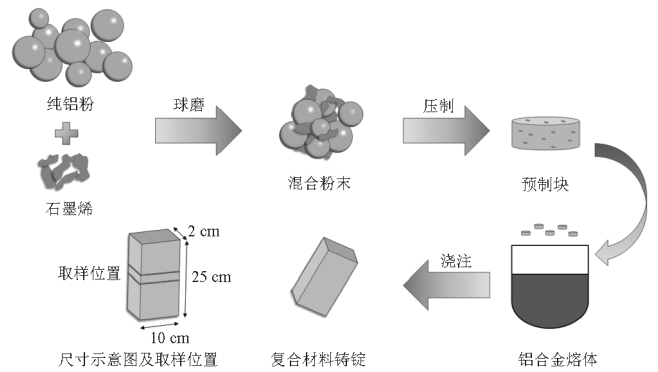


图 2 0.5Gr/6063 复合材料制备流程及取样位置

Fig.2 Flow chart of preparation of 0.5Gr/6063 composites and sampling position

表 3 0.5Gr/6063 铝复合材料的名义成分

Tab.3 Nominal composition of 0.5Gr/6063 aluminum matrix composites %				
w _B				
Si	Fe	Mg	Gr	Al
0.3	0.12	0.47	0.5	余量

1.3 测试表征

用线切割加工试样,以 Spectro LAB LACMI2 型火花直读光谱仪测试复合材料的成分;用 OLYMPUS GX53 型金相显微镜观察试样的显微组织;采用 Phenom XL 型台式扫描电镜-能谱一体机观察石墨烯纳米结构与铝基体的界面结合情况及微观结构,金相试样及电镜试样均需抛光,尺寸均为 10 mm×10 mm×5 mm;采用 LFA467 型激光导热仪测试复合材料的热导率,用线切割加工 8 个 φ10 mm×2 mm 热导率试样。采用组合型多功能水平 X 射线衍射(XRD)分析确定复合材料试样的相组成,2θ 范围为 10°~90°,扫描步进为 0.02°,采用 Cu 靶 kα 放射源。采用 inVia reflex 型共焦显微拉曼(Raman)光谱仪分析复合材料的缺陷密度,激光波长为 633 nm。使用 Fischer 型电导率测试仪测试试样的电导率,每个试样测 5 次取平均值。

2 试验结果与分析

2.1 Gr/6063 铝基复合材料的 XRD 及 Raman 检测结果

在制备 Gr/6063 铝基复合材料过程中,尤其在高温反应时,在石墨烯及铝基体的界面处容易生成脆性 Al₄C₃相,当其含量过高时会对材料的性能产生不利影

响,因此应尽量避免 Al_4C_3 脆性相的生成^[17]。两种材料的 XRD 结果见图 3。可以看出,在 XRD 衍射峰中明显发现了 C 元素特征峰,其余均为 Al 的特征峰,且在熔炼过程中 Gr/6063Al 基复合材料未发现大尺寸 Al_4C_3 化合物。说明将预制块加入到铝熔体中时石墨烯与铝熔体并未生成大量的 Al_4C_3 相。

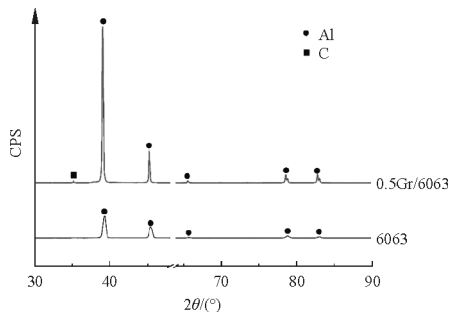


图 3 6063 铝合金及 Gr/6063Al 基复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of 6063 aluminum alloy and Gr/6063Al composites

Gr/6063Al 基复合材料和原石墨烯粉的拉曼光谱见图 4。可以看出,特征峰强度随石墨烯含量的增加而加强,在纯石墨烯的拉曼光谱中,在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 附近的 G 峰反映了材料的对称性和有序性,能表征石墨结构中 sp^2 杂化键结构的完整性;在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近会出现 D 峰,是由于取向度低,石墨微晶不完整,结构缺陷多以及边缘不饱和碳原子多引起的,反映了石墨烯的缺陷结构^[18]。相比于纯石墨烯,复合材料的 G 峰有明显的右移(纯石墨烯 G 峰波长为 $1\,577.32\text{ cm}^{-1}$,复合材料波长为 $1\,604.85\text{ cm}^{-1}$),这表明当石墨烯加入 6063 铝合金中时,在高温熔铸下石墨烯片层出现了团聚现象。

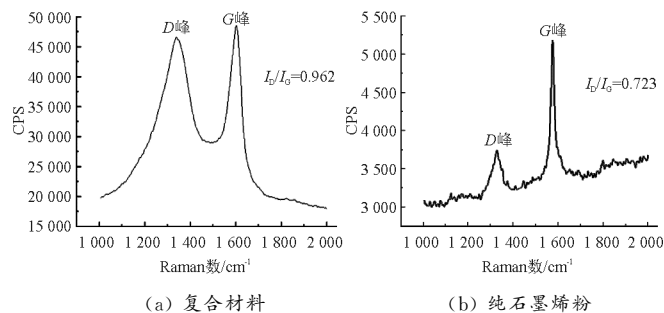


图 4 Gr/6063 复合材料和纯石墨烯粉的 Raman 光谱检测结果

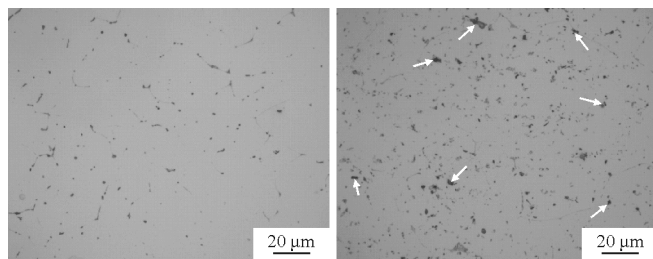
Fig.4 Raman spectrum detection results of Gr/6063 composites and pure graphene powders

拉曼光谱中 D 峰与 G 峰的强度比值(I_D/I_G)可判断石墨化程度和石墨结构完整的程度^[19],其比值越大说明缺陷度越大,通常用来衡量石墨烯的品质。从图 4 可知,纯石墨烯粉末的 I_D/I_G 值为 0.723,复合材料 I_D/I_G 的值为 0.962,说明在熔炼铸造过程中,石墨烯片层上的无序结构及缺陷数量增多。这可能是由于球磨和熔炼高温环境使石墨烯的结构被破坏,增加了石墨烯片

层上的缺陷密度。

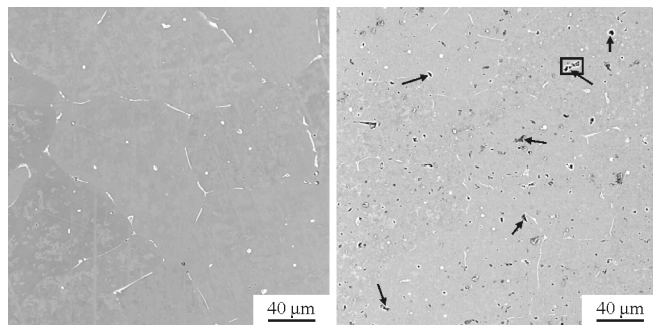
2.2 Gr/6063 铝基复合材料的微观组织

6063 铝合金及 Gr/6063 铝合金复合材料的金相组织见图 5。可以看出,相比于 6063 铝合金,复合材料中新出现了许多黑色点状相(箭头标记处),并且比较均匀地分散在铝基体周围。6063 铝合金及复合材料的 SEM 图见图 6。可以更清晰地观察到复合材料中黑色相的存在,这些新出现的黑色相大多呈现规则的圆点状、片状等,且尺寸较小。同时对图 6b 中箭头标记部位进行能谱扫描,结果见图 7。由 XRD 的检测结果可知,复合材料中并未发现大量 Al_4C_3 相的生成及其他含碳化合物特征峰,但仍可能有少量的 Al_4C_3 反应相形成。从图 7 可以看出,C 含量很高,因此,推测复合材料中分布密集的黑色片状相的为添加的石墨烯。此外,C 在基



(a) 6063 铝合金 (b) 0.5Gr/6063Al 基复合材料

图 5 6063 铝合金和 Gr/6063Al 基复合材料的金相组织
Fig.5 Metallographic structure of 6063 aluminum alloy and Gr/6063Al composites



(a) 6063 铝合金 (b) Gr/6063Al 基复合材料

图 6 6063 铝合金及 0.5Gr/6063Al 基复合材料的 SEM 图
Fig.6 SEM images of 6063 aluminum alloy and Gr/6063Al composites

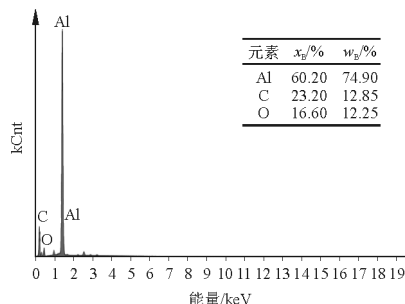


图 7 图 6b 中方框区域的 EDS 结果

Fig.7 EDS results of labeled areas in Fig.6b

体中分布均匀,证明通过此试验方法 GNP 能较均匀分布在铝合金基体中。对 6063 铝合金及其复合材料阳极覆膜,观察其晶粒尺寸的变化,结果见图 8。阳极覆膜的电流参数为 300 mA,时间为 90 s,覆膜后可以很明显地观察到 6063 铝合金及其石墨烯复合材料的晶粒尺寸。可以看出,添加石墨烯前后,晶粒尺寸大小并无明显变化,大多为 150~200 μm 。这说明微量石墨烯的加入对 6063 铝合金晶粒尺寸无明显影响。

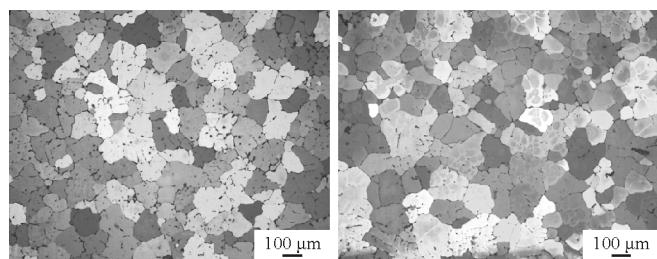


图 8 6063 铝合金及 Gr/6063Al 基复合材料阳极覆膜后的形貌
Fig.8 Anodic coating of 6063 aluminum alloy and Gr/6063Al composites

2.3 石墨烯铝基复合材料的性能

图 9 为 6063 铝合金及 0.5Gr/6063Al 基复合材料的热导率和电导率。可以看出,6063 铝合金的热导率

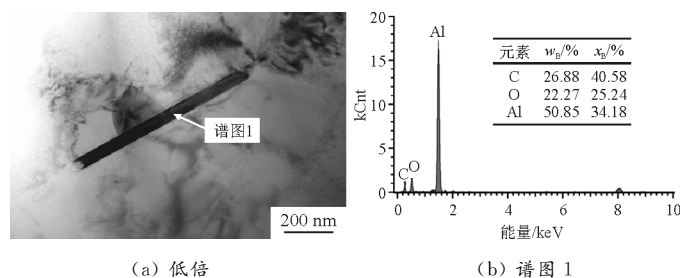


图 10 Gr/6063Al 基复合材料的 TEM 形貌

Fig.10 TEM morphologies of Gr/6063Al composite

从图 10c 和图 10d 发现,铝基体周围存在不规则褶皱片状、长条状相(箭头所示),并且添加进基体中的石墨烯能够以纳米级别尺寸存在。性能的提高主要有晶界强化、固溶强化以及由位错强化和有效载荷传递强化组成的石墨烯纳米片强化,其中,石墨烯纳米片强化对复合材料的性能提升起到主要作用,这得益于均匀分散的石墨烯纳米片和紧密的界面结合,并且石墨烯片在基体中的纳米尺寸也有利于 Orowan 强化^[20,21]。因此纳米尺寸的石墨烯片对复合材料性能提升有利。

试验中虽然只添加了 0.5% 的石墨烯,但对复合材料的导电导热性能提升明显。石墨烯的热传导方式主要依靠声子传热,声子对热导率的贡献达 95% 以上。研究表明,声子以弹道-扩散方式传递热量,而在铝基体中,热量传递主要靠自由电子运动,声子导热的作用不

为 194.92 W/(m·K),电导率为 31.11 MS/m,而 Gr/6063Al 基复合材料的热导率和电导率都明显提升,分别提升到 226.11 W/(m·K)和 32.34 MS/m,与 6063 铝合金相比,热导率增幅为 16.0%,电导率提高了 3.93%。

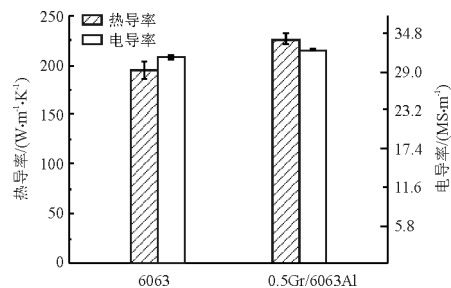
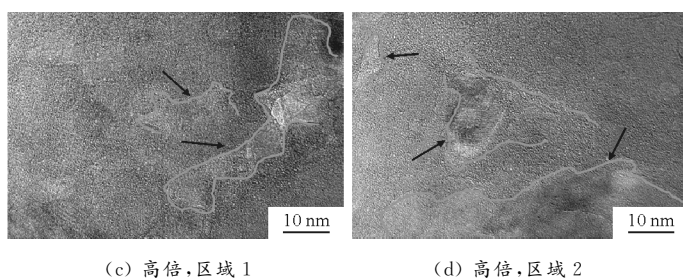


图 9 6063 及 Gr/6063Al 基复合材料的热导率与电导率
Fig.9 Thermal conductivity and electrical conductivity of 6063 and Gr/6063Al composites

图 10 为 Gr/6063Al 基复合材料的 TEM 结果。从图 10a 看出,组织中发现棒状含 C 相(箭头所示),从图 10b 看出,其中 C 含量很高,此外还有 O、Al 元素,该针状物很可能为 Al_4C_3 相^[20],但是在图 3 的 XRD 衍射峰中并未发现明显的 Al_4C_3 特征峰,说明在熔炼铸造的高温环境下,会有 C 与 Al 反应生成 Al_4C_3 相,但反应不剧烈,生成量较少。



明显^[22~24]。图 11 为复合材料热传导示意图。可以看出,在 Gr/铝基复合材料中,热量在 Gr/Al 两相间传导时,能量交换先发生在 Al 基体中的电子与自身的声子之间,随后再进行 Al 基体中的声子与 Gr 声子的能量交换,而片状石墨烯在铝基体内部的均匀分散有助于两相形成良好的热传导网络结构,对于复合材料的导热性能提升有利。材料内部的缺陷、杂质成分、石墨烯的状态以及试验温度对于材料热导率影响较大^[22]。由 XRD、SEM、EDS 及 Raman 检测分析表明,在制备复合材料过程中片状石墨烯很好地在铝基体内部均匀分布,添加 0.5% 的石墨烯未出现明显的团聚现象,并且 TEM 观察下,石墨烯纳米片与铝基体界面结合良好。这些因素都有助于石墨烯声子、Al 基体中的电子在热传导网络结构上的热量传递,从而明显提升铝合金铸锭的热导

率。

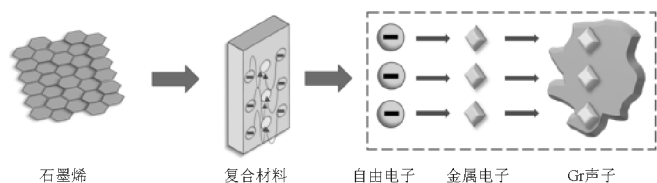


图 11 复合材料热传导过程示意图

Fig.11 Schematic diagram of heat conduction for composites

3 结 论

(1)通过熔融铸造法制备出 0.5Gr/6063Al 基复合材料,水冷铜模浇注出尺寸为 25 cm×10 cm×2 cm 的复合材料铸锭。结果表明,石墨烯能够熔于铝合金基体材料中且分布较均匀,复合材料内石墨烯尺寸能够以微米甚至纳米尺寸存在。

(2)添加 0.5% 的石墨烯对 6063Al 基复合材料的导电、导热性能提升明显。复合材料的热导率提升到 226.11 W/(m·K),电导率提升到 32.34 MS/m,其中热导率提升尤为明显,相比 6063Al 合金增幅为 16.0%,电导率提高了 3.93%。

参 考 文 献

- [1] MET T K. Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metalmatrix nanocomposites [J]. *Composites*, 2020, B183(C): 1-26.
- [2] 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.
- [3] CHEN B, KONDOH K, LI J, et al. Extraordinary reinforcing effect of carbon nanotubes in aluminum matrix composites assisted by in-situ alumina nanoparticles[J]. *Composites*, 2019, B183(C): 1-11.
- [4] 孙玮,詹科,汪田,等.石墨烯增强铝基复合材料研究进展[J].*有色金属材料与工程*, 2019, 40(5): 45-55.
- [5] PRADHAN S K, SAHOO M R, RATHA S, et al. Graphene-incorporated aluminum with enhanced thermal and mechanical properties for solar heat collectors[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(6): 065 016.
- [6] SIMSEKIN G, NISTAL A, GARCÍA E, et al. The effect of graphene nanoplatelets on the thermal and electrical properties of aluminum nitride ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 37(12): 3 721-3 729.
- [7] CAO M, LUO Y Z, XIE Y Q, et al. The influence of interface structure on the electrical conductivity of graphene embedded in aluminum matrix[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(13): 1 900 468.
- [8] WU Y, ZHAN K, YANG Z, et al. Graphene oxide/Al composites with enhanced mechanical properties fabricated by simple electrostatic interaction and powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 775: 233-240.
- [9] YU Z, YANG W, ZHOU C, et al. Effect of ball milling time on

graphene nanosheets reinforced Al6063 composite fabricated by pressure infiltration method[J]. *Carbon*, 2019, 141: 25-39.

- [10] YOLSHINA L A, MURADYMOV R V, KORSUN I V, et al. Novel aluminum-graphene and aluminum-graphite metallic composite materials: synthesis and properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663, 449-459.
- [11] PÉREZ-BUSTAMANTE R, BOLANOS-MORALES D, BONILLA-MARTÍNEZ J, et al. Microstructural and hardness behavior of graphene nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615(S1): 578-582.
- [12] 杨柳,李龙,周德敬.石墨烯铝基复合材料的研究进展[J].*轻合金加工技术*, 2017, 45(2): 12-18.
- [13] SHAO P Z, YANG W S, ZHANG Q, et al. Microstructure and tensile properties of 5083 Al matrix composites reinforced with graphene oxide and graphene nanoplates prepared by pressure infiltration method[J]. *Composites*, 2018, A109: 151-162.
- [14] 李林君.高性能热传导 6063 铝合金材料的研究[D].南宁:广西大学, 2015.
- [15] BHANU P P, BRAHMA R K, VENKATASUBBAIAH K, et al. Microstructure analysis and evaluation of mechanical properties of Al 7075 GNP's composites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(6): 14 281-14 291.
- [16] CHYADA F A, JABURA R, ALWANH A. Effect addition of graphene on electrical conductivity and tensile strength for Recycled electric power transmission wires [J]. *Energy Procedia*, 2017, 119: 121-130.
- [17] LI T J, WANG Y Q, YANG M, et al. High strength and conductivity copper matrix composites reinforced by in-situ graphene through severe plastic deformation processes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851(2):156 703.
- [18] WU J B, LIN M L, CONG X, et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(5): 1 822-1 873.
- [19] HAN T L, WANG F C, LI J J, et al. Simultaneously enhanced strength and ductility of Al matrix composites through the introduction of intragranular nano-sized graphene nanoplates[J]. *Composites*, 2021, B212: 108 700.
- [20] CHAMROUNE N, MEREIB D, DELANGE F, et al. Effect of flake powder metallurgy on thermal conductivity of graphite flakes reinforced aluminum matrix composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(11): 8 180-8 192.
- [21] 刘晓云.碳/铝复合材料的制备及热传导机理研究[D].沈阳:东北大学, 2017.
- [22] WANG C Y, SU Y S, OUYANG Q B, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity and mechanical properties of vertically aligned graphene nanoplatelet@graphite flakes reinforced aluminum composites[J]. *Diamond & Related Materials*, 2020, 108(2-3): 107 929.
- [23] LIU T T, HE X B, LIU Q, et al. Preparation and thermal conductivity of spark plasma sintered aluminum matrix composites reinforced with titaniumcoated graphite fibers[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(4): 502-511.
- [24] 廖小军.石墨烯/铝复合材料制备及导热性能研究[D].南昌:南昌航空大学, 2016.

(编辑:刘卫)