

Effects of Graphene on Microstructure and Properties of 3003 Aluminum Alloy

Jiangyu Li^{1*}, Shourong Zhao², Wei Zhang^{1,2}, Yunlai Deng², Keda Jiang²

¹Guangxi Liuzhou Yin Hai Aluminum Co., Ltd., Liuzhou Guangxi

²Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha Hunan

Email: ¹lijiangyu@alzco.com.cn

Received: Jun. 6th, 2019; accepted: Jun. 20th, 2019; published: Jun. 27th, 2019

Abstract

The effect of graphene on microstructure and mechanical properties of 3003 aluminum alloy were studied by Raman Spectrum Analysis, Electron Back-Scattered Diffraction (EBSD) and room temperature tensile etc. Results show that, by adding graphene the skeleton like phases containing C will precipitate in the material, which is tough and hard to be broken in rolling. The phases make the deformation uneven, thus, the crystallization is improved in the following annealing process and the crystallized grains are also refined. Hence, graphene addition improves both mechanical and electrical properties. In the same processing condition, the ultimate tensile strength is improved from 95.7 MPa to 116.3 MPa, 21.5% higher than the metals without adding graphene; the conductivity is improved from 33.2% IACS to 34.7% IACS, also 4.5% higher.

Keywords

Graphene, Aluminium, Microstructure, Mechanical Properties

石墨烯对3003铝合金组织与性能的影响

李江宇^{1*}, 赵寿荣², 张伟^{1,2}, 邓运来², 姜科达²

¹广西柳州银海铝业股份有限公司, 广西 柳州

²中南大学轻合金研究院, 湖南 长沙

Email: ¹lijiangyu@alzco.com.cn

收稿日期: 2019年6月6日; 录用日期: 2019年6月20日; 发布日期: 2019年6月27日

摘要

本文通过拉曼光谱分析、电子背散射衍射(EBSD)和室温拉伸等方法, 研究了添加石墨烯对3003铝合金*通讯作者。

组织与性能的影响。结果表明, 石墨烯在合金中会生成“骨架状”的含C相, 这种粗大的含C相具有较强的韧性, 在轧制过程不会完全破碎, 使其周围的变形非常不均匀, 从而大幅提高了该合金在后续退火过程中的再结晶程度, 并细化了再结晶晶粒。因此, 添加石墨烯可同时大幅提高3003合金的力学性能和导电性能, 相同的工艺条件下, 抗拉强度从95.7 MPa提高至116.3 MPa, 提高了21.5%; 电导率从33.2% IACS提高至34.7% IACS, 提高了4.5%。

关键词

石墨烯, 铝合金, 组织, 力学性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铝基金属基复合材料(MMC)可以通过固相法或液相法在金属铝中扩散增强颗粒来获得。在过去的十年中, 碳纳米管、碳化硼等被广泛用作铝的增强材料, 以满足日益增长的对结构强度的高要求[1] [2] [3]。石墨烯是碳材料的新成员, 自2004年在英国曼彻斯坦大学由K. S. Novoselov和A. K. Geim首次通过机械剥离法制备出结构近乎完美的石墨烯[4], 石墨烯具有极高的强度、弹性模量和较低的密度[5], 且石墨烯相较于碳纳米管相比具有更低的生产成本和更高的强化效率[6]。将石墨烯作为纳米增强材料加入金属基体中以期获得超常的性能成为近年来的研究热点。

杨斌等[7]采用球磨混粉 + 半固态烧结制得0.5 wt%石墨烯/7075铝合金。结果表明, 石墨烯纳米片均匀地分散在铝基体中, 与未添加石墨烯的7075合金相比, 复合材料的强度和硬度都有所提升, 而延伸率并没有明显变化。Khodabakhshi等[8]采用多道次搅拌摩擦工艺(FSP)将石墨烯以石墨烯纳米片(GNPS)的形式在Al-Mg合金中。结果表明, 石墨烯纳米片经5道次搅拌后均匀分布在铝合金基体的搅拌区内, 复合材料的搅拌区硬度相较于同种工艺下Al-Mg合金的硬度提高了53%, 在保持延伸率的同时, 屈服强度提高了3倍以上。Zhang等[9]采用粉末冶金(PM) + 搅拌摩擦工艺(FSP)制备出1 wt%的石墨烯铝合金。结果表明, 石墨烯纳米片(GNPS)经两道次搅拌后, GNPS分散均匀与基体结合良好, 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别提高了23.3%和30.5%。P. Bhanu等[10]在搅拌铸造法制备出石墨烯/7075铝合金, 结果表明, 石墨烯与铝基体表现出良好的界面结合, 但在搅拌铸造过程中某些区域会发生石墨烯团聚。石墨烯复合材料的断面收缩率很低, 表现出高脆性和高拉伸强度。

然而, 目前制备石墨烯铝基复合材料的方法, 对试验设备要求高, 工艺复杂, 只适合实验室小试, 难于实现工业化生产。本文主要研究了采用三种熔炼法将石墨烯直接加入到3003铝合金中对其组织与性能的影响, 以期高性能铝合金中添加石墨烯来提高材料的性能提供思路, 并对制备大规格石墨烯增强铝合金材料进行探索。

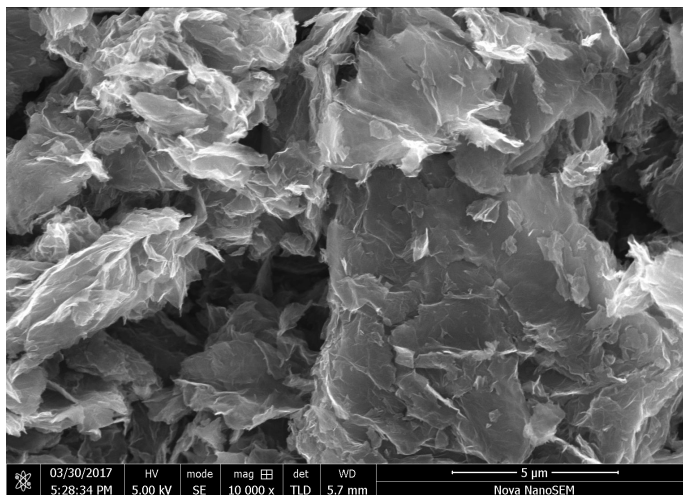
2. 试验材料和方法

本文以3003合金为基体合金, 合金成分见表1所示。增强体采用常州第六元素材料科技股份有限公司提供的石墨烯纳米片。图1为试验所用原始石墨烯纳米片的扫描照片。

本研究采用3003铝合金研究添加石墨烯对铝合金组织性能的影响, 采用三种方法制备石墨烯增强

Table 1. Chemical composition of 3003 Aluminum Alloy**表 1.** 3003 铝合金的化学成分

试样编号	Fe	Si	Cu	Mn	C	Al
3003	0.28	0.097	0.066	1.20	0.0002	余量

**Figure 1.** Scanning photographs of graphene**图 1.** 石墨烯的扫描照片

3003 铝合金, 制备工艺与试样编号如表 1 所示。其中, 0Z 为真空熔炼制备的不含石墨烯的 3003 铝合金, 为对比样品。后续采用摩擦搅拌配合真空熔炼(1JZ)、普通熔炼(1P)和不同含量石墨烯(1 wt%和 2 wt%)的真空熔炼(1Z 和 2Z)等方法制备的石墨烯增强铝合金将与 0Z 样品进行对比, 以确定不同方法制备含量的石墨烯铝合金组织与性能的变化。具体的工艺流程如下所示:

0Z: 材料准备→真空熔炼→轧制→退火

1JZ: 材料准备→钻孔填充石墨烯→摩擦搅拌→真空熔炼→轧制→退火

1P: 材料准备→普通熔炼→轧制→退火

1Z: 材料准备→真空熔炼→轧制→退火

2Z: 材料准备→真空熔炼→轧制→退火

拉曼光谱(Raman)分析在 Lab RAM HR-800 型显微激光拉曼光谱仪上进行, 主要用于检测复合材料中石墨烯的结构完整性和进一步验证石墨烯的存在。扫描样品经粗磨、精磨、机械抛光后采用 ZEISS-EVOM10 扫描电镜对第二相进行扫描。EBSD 样品经粗磨、精磨、机械抛光和电解抛光(电解抛光液配比为高氯酸(HClO₄):乙醇(C₂H₅OH) = 1:9, 电压 25 v, 时间 10 s)后, 在扫描电镜中采用电子背散射 (EBSD)观察试样的微观组织特征。室温拉伸试验在 DDL-100 万能电子试验机上进行拉伸性能测试, 试验过程中拉伸速率为 2 mm/min。

3. 试验结果及讨论

3.1. 试样的成分分析

由于石墨烯与铝液间的润湿性较差, 采用普通直接熔炼的方法难以将石墨烯熔入铝合金中。表 2 为几种试样制备方法的化学成分, 可见, 采用直接熔炼的方法投入 1 wt%的石墨烯, 实际可熔入铝合金中的 C 含量非常低, 仅 0.0005 wt%。采用真空熔炼的方法, 最终制成的合金中 C 含量也不高, 加入 1 wt%

和 2 wt% 的石墨烯的 C 含量也仅为 0.009 wt% 和 0.026 wt%。而采用摩擦搅拌再配合真空熔炼的方法制备的石墨烯增强 3003 铝合金的 C 含量可达 0.21 wt%，表明，采用摩擦搅拌配合真空熔炼制备石墨烯增强铝合金的方法可行。

Table 2. Chemical composition of samples (wt%)

表 2. 试样的化学成分(wt%)

试样编号	Fe	Si	Cu	Mn	C	Al
0Z	0.28	0.097	0.066	1.20	0.0002	余量
1JZ	0.30	0.083	0.065	1.22	0.21	余量
1P	0.29	0.090	0.065	1.23	0.0005	余量
1Z	0.28	0.085	0.070	1.19	0.009	余量
2Z	0.27	0.088	0.063	1.24	0.026	余量

3.2. 石墨烯增强 3003 铝合金的拉曼光谱

拉曼光谱是表征石墨烯的手段之一，因此，当石墨烯熔入铝合金时，拉曼光谱也成为表征铝合金是否含有石墨烯的有效手段之一。图 2 为五个样品的拉曼光谱，可见，在 1JZ 样品中存在两个明显的特征峰，峰值分别位于波数为 1320 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 左右。这两个峰值与石墨烯的两个特征峰基本一致，表明，1JZ 铸锭样品中含有石墨烯。而其他样品，由于 C 含量较低，其特征峰非常不明显，样品中的石墨烯含量应很小。

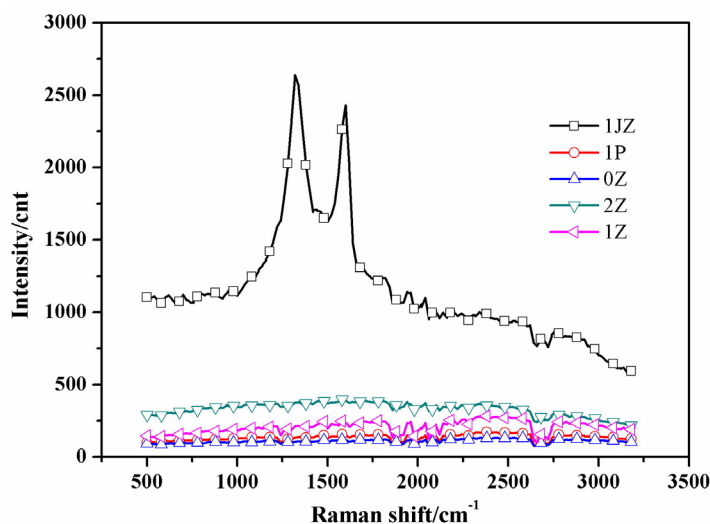


Figure 2. Raman spectra of the samples

图 2. 试样的拉曼光谱

3.3. 石墨烯对 3003 铝合金扫描组织的影响

图 3 是两种合金均匀化态的 SEM 组织。3003 合金经均匀化退火后的主要第二相为 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 相，如图 3(a) 所示合金经均匀化处理后，3003 铝合金内存在大量弥散的 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 相，这些相主要为圆形和椭圆形。随石墨烯的加入，在含石墨烯的 1JZ 样品中，出现大量与 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 相形态不同的含 C 相，这种相与富 Mn、Fe 相纠缠在一起。这些含 C 相大小不同、呈弥散分布，形状均为各不相同的“骨架状”。

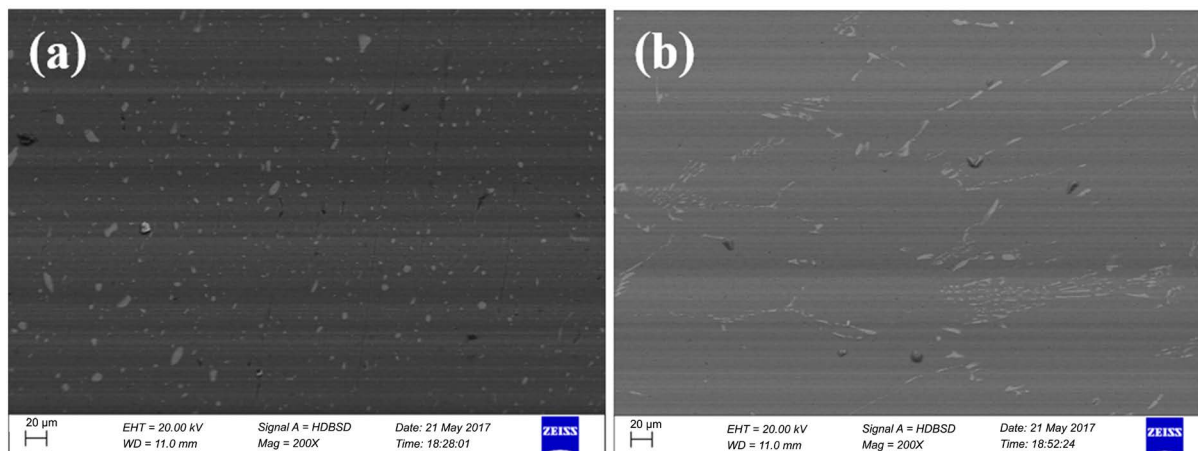


Figure 3. The SEM microstructure of as homogenized alloy, (a) 0Z; (b) 1JZ

图 3. 样品均匀化态的 SEM 组织 (a) 0Z; (b) 1JZ

石墨烯在 3003 合金中的形貌与石墨烯的物理结构有关。石墨烯纳米片具有独特的褶皱状，具有良好的韧性并自然弯曲。在熔铸过程中，高熔点的石墨烯不会熔于铝合金，其在铝合金中始终保持自然弯曲、褶皱状态，在 SEM 图像中呈现出“骨架状”。

3.4. 石墨烯对 3003 铝合金再结晶组织的影响

图 4 为两种合金经轧制、退火后的 EBSD 组织。由图 4(a)可知，未加入石墨烯的 3003 合金中，经退火处理，仅发生部分再结晶，合金中依然残留大量的沿轧制方向分布的变形组织和亚晶。而在加入石墨烯的 1JZ 石墨烯增强 3003 铝合金中，如图 4(b)中，合金经退火处理，变形组织均转化为无取向的等轴晶，发生了完全再结晶。从晶粒尺寸来看，添加了石墨烯的 3003 铝合金的晶粒尺寸也小的多。

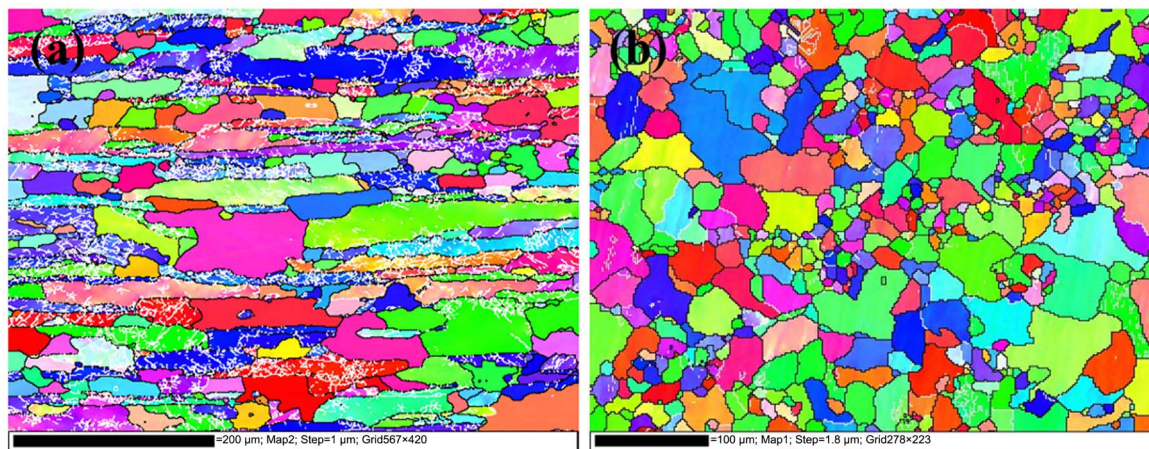


Figure 4. The EBSD photographs of annealed alloys. (a) 0Z; (b) 1JZ

图 4. 合金的退火态的 EBSD 组织 (a) 0Z; (b) 1JZ

可见，石墨烯的添加可以促进 3003 合金轧制后退火过程的再结晶。均匀化后呈“骨架状”在合金中大量分布的石墨烯相粗大且极具韧性，在轧制过程中也不会完全破碎、分散。这些粗大第二相周围的变形极不均匀，在其周围容易形成超过临界再结晶尺寸的亚晶粒，这些亚晶粒将成为再结晶形核的核心同时石墨烯在再结晶后钉扎晶界抑制晶粒长大。大量的亚晶粒同时形核，不仅提高了合金的再结晶程度同

时降低了再结晶晶粒尺寸。

3.5. 石墨烯对合金力学性能及电导率的影响

表 3 所示为各样品的室温拉伸性能、硬度和电导率。可见，添加石墨烯使 3003 铝合金的硬度、电导率和强度均大幅提高。随石墨烯的含量的增加，各样品的硬度、电导率和强度均呈现上升趋势。

Table 3. The tensile mechanical properties, hardness and conductivity of metals

表 3. 合金退火态的室温拉伸性能、硬度和电导率

试样编号	硬度/HV	电导率%IACS	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率
0Z	35.8	33.2	95.7	73.0	26.4%
1JZ	39.1	34.7	116.3	92.8	22.9%
1P	35.9	33.2	103.3	82.8	26.3%
1Z	37.7	34.3	108.2	85.7	25.7%
2Z	38.5	34.3	111.2	85.8	25.4%

不含石墨烯的 0Z 样品的抗拉强度仅为 95.7 MPa，而石墨烯含量最高的 1JZ 样品的抗拉强度达到了 116.3 MPa，提高百分比达到 16.1%。同时，3003 的电导率为 33.2% IACS，而石墨烯增强 3003 铝合金 1JZ 的电导率提高到 34.7% IACS，也提高了 4.5%。可见，石墨烯的添加可以同时提高合金的力学性能和导电性能。

由于各试样的轧制、热处理工艺均相同，所以其力学性能和导电性能的同时提高必然来自于石墨烯添加的影响。由上述分析可知，石墨烯添加可以生成“骨架状”的强化相并且提高后续退火过程中的再结晶程度、降低再结晶晶粒尺寸。可见，石墨烯添加带来的细晶强化是提高 3003 合金力学性能的主要原因。同时，由于再结晶程度提高进一步消除了合金中的缺陷，使点阵电场的不均匀程度进一步降低，也提高了合金的导电性能。

4. 结论

1) 添加石墨烯的 3003 铝合金，力学性能和导电性能同时提高，抗拉强度可从 95.7 MPa 提高至 116.3 MPa，提高了 21.5%；电导率从 33.2% IACS 提高至 34.7% IACS，提高了 4.5%。采用摩擦搅拌和熔铸相结合的方法可以将石墨烯熔入到 3003 铝合金中，在 3003 铝合金中，石墨烯加入形成的含 C 相呈“骨架状”。

2) 石墨烯形成的“骨架状”相使周围的轧制变形非常不均匀，有利于形成超过临界再结晶尺寸的亚晶，提高合金在后续退火过程的再结晶程度。采用摩擦搅拌和熔铸相结合的方法可以将石墨烯熔入到 3003 铝合金中，在 3003 铝合金中，石墨烯加入形成的含 C 相呈“骨架状”。

基金项目

柳州市科技计划项目(2017BF20201)。

参考文献

- [1] 李铮, 蔡晓兰, 周蕾, 易峰, 余明俊, 张文忠, 郭鲤. CNTs/Al5083 复合材料力学性能及增强机制[J]. 材料工程, 2015, 43(8): 1-6.
- [2] Khan, M., Rehman, A., Aziz, T., Shahzad, M., Naveed, K. and Subhani, T. (2018) Effect of Inter-Cavity Spacing in Friction Stir Processed Al 5083 Composites Containing Carbon Nanotubes and Boron Carbide Particles. *Journal of*

Materials Processing Technology, **253**, 72-85. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.11.002>

- [3] Khan, M., Rehman, A., Aziz, T., *et al.* (2017) Cold Formability of Friction Stir Processed Aluminum Composites Containing Carbon Nanotubes and Boron Carbide Particles. *Materials Science and Engineering: A*, **696**, 552-557. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.074>
- [4] Novoselov, K.S. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [5] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., *et al.* (2008) Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- [6] Shin, S.E., Choi, H.J., Shin, J.H., *et al.* (2015) Strengthening Behavior of Few-Layered Graphene/Aluminum Composites. *Carbon*, **82**, 143-151. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.044>
- [7] 杨斌, 杜更新, 程福来, 贾天琪, 安家托, 赵紫薇, 肖亚姣, 张再苗. 半固态烧结制备石墨烯/7075 铝基复合材料与性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36(4): 303-307.
- [8] Khodabakhshi, F., Arab, S.M., Švec, P. and Gerlich, A.P. (2017) Fabrication of a New Al-Mg/Graphene Nanocomposite by Multi-Pass Friction-Stir Processing: Dispersion, Microstructure, Stability, and Strengthening. *Materials Characterization*, **132**, 92-107. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.08.009>
- [9] Zhang, Z.W., Liu, Z.Y., Xiao, B.L., *et al.* (2018) High Efficiency Dispersal and Strengthening of Graphene Reinforced Aluminum Alloy Composites Fabricated by Powder Metallurgy Combined with Friction Stir Processing. *Carbon*, **135**, 215-223. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.029>
- [10] Bhanu Prakash, P., Brahma Raju, K., Venkata Subbaiah, K. and Mani Kandan, N. (2018) Microstructure Analysis and Evaluation of Mechanical Properties of Al 7075 GNP's Composites. *Materials Today: Proceedings*, **5**, 14281-14291. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.03.010>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org