

SPS 工艺对石墨烯增强铝基复合材料 拉伸性能的影响

赵双赞, 燕绍九, 陈翔, 洪起虎, 李秀辉, 戴圣龙

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 利用放电等离子烧结 (SPS) 技术在不同烧结温度及烧结时间下制备了石墨烯纳米片增强铝基复合材料 (GNFs/Al), 并对其微观组织及拉伸性能进行分析。结果表明, 较低温度 (500 °C) 烧结时, GNFs/Al 复合材料界面结合力较弱, 其拉伸性能差; 较高温度 (560 及 590 °C) 烧结可增强界面结合力, 此时快速烧结能抑制界面反应的发生, 有利于获得拉伸性能良好的 GNFs/Al 复合材料。560 °C 快速烧结制备的 GNFs/Al 依靠铝基体晶粒的细化及应力转移, 其抗拉强度比纯铝提高了 31%。

关键词: 石墨烯增强铝基复合材料; 放电等离子烧结; 拉伸性能; 界面特征

中图分类号: TG333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0632-06

铝及铝合金具有密度低、比强度高、韧性好等优点, 其作为轻质结构材料在航空航天、轨道交通及装甲防护等领域得到了广泛的应用。航空航天及武器装备技术的进一步发展, 对材料的性能提出了更高要求。复合材料时代的到来, 为金属材料性能的提高提供了更多的可能性。具有低密度和优异强韧特性的铝及铝合金则成为金属基复合材料的首选基体材料。石墨烯以其超高的强度、模量及低密度特性^[1], 在增强铝基体的同时还能降低铝基体的密度。因此石墨烯/铝基复合材料有望成为新一代高强度复合材料, 满足航空飞行器及轻质防护装甲既强又轻的需求。

目前, 石墨烯/铝基复合材料的制备已取得一定进展, 石墨烯在强化纯铝^[2-4]及 Al-Cu^[5]、Al-Mg^[6]、Al-Mg-Si^[7-9]、Al-Zn^[10]合金方面均有突出表现。相对铝合金, 以纯铝为基体可排除石墨烯与其它合金元素反应带来的影响, 这有利于石墨烯/铝基复合材料的强韧化机理研究。见诸报道的以纯铝为基体的石墨烯/铝基复合材料制备工艺及拉伸性能见表 1。可以看出, 石墨烯添加量与复合材料强度之间没有明显的规律性, 这可能与不同研究者使用的材料制备工艺不同有关。影响复合材料性能的主要因素包括石墨烯在基体中的分散情况、界面状态, 二者均与制备工艺有关。目前常采用混粉+烧结成型的粉末冶金工艺制备复合材料, 如表 1 所示。该类工艺流程虽然能较好地解决大比表面积石墨烯的团聚问题, 但目前多采用传统的

表 1 已报道的石墨烯/纯铝复合材料的制备工艺及其拉伸性能
Table 1 Reported process and tensile property of graphene reinforced pure aluminum matrix composites

Content of GNFs	Preparation technique	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Ref.
0.3%*	Mechanical stirring			
	Sintering Hot extrusion	249	13	[11]
0.3%*	Mechanical stirring			
	Sintering Hot extrusion	280	9.53	[12]
1.5%#	Mechanical stirring			
	Hot pressing Hot rolling	302	5.3	[13]
0.5%*	Cold ball milling			
	Hot extrusion	173	19.9	[14]
0.7%#	Ball milling			
	Hot rolling	440	3.5	[15]
1.0%*	Ball milling			
	Hot pressing	199	99	[16]
0.25%*	Ball milling			
	Hot pressing	164	15	[17]

Note: *-mass fraction, #-volume fraction

烧结成型工艺, 如热等静压、热挤压技术, 存在效率低, 成本较高等问题, 在一定程度上影响了石墨烯/铝基复合材料的工业化应用。

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 是近年发展起来的新型烧结技术之一, 具有升温速度快、烧结时间短、加热均匀、生产效率高等优点^[18]。学者

收稿日期: 2018-02-25

基金项目: 北京航空材料研究院创新基金

作者简介: 赵双赞, 女, 1984 年生, 博士, 北京航空材料研究院石墨烯及应用研究中心, 北京 100095, 电话: 010-62496426, E-mail: 187215842@qq.com

们利用 SPS 技术已成功制备出碳纤维、碳纳米管增强铝基复合材料^[18-20]。本实验利用 SPS 技术制备高性能石墨烯/铝基复合材料,并系统研究了烧结温度、保温时间等 SPS 工艺条件及石墨烯添加量对复合材料界面特征和拉伸性能的影响。

1 实验

所用原材料为球磨工艺制备的石墨烯/纯铝复合粉体,其中所用的原始铝粉为气雾化工艺制备的纯铝粉,纯度 $\geq 99.9\%$;石墨烯为经高温还原处理的氧化石墨烯纳米片(graphene nanoflakes, GNFs),直径约 20 μm ,厚度在 3 nm 以内。复合粉体形貌如图 1 所示,可以看到球磨后铝粉呈片状,其直径小于 40 μm ,厚度约 2 μm ,GNFs 包裹在片状铝粉上。所用复合粉体中 GNFs 添加量(质量分数,下同)为 0.5%,其余均为纯铝粉。

烧结实验在 SPS-3.20MK-IV 型设备上进行,采用内径为 $\Phi 30$ mm 的硬质合金模具。烧结时,先将复合粉体装入模具中再装炉加热,加热速率均为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,到达设定烧结温度及烧结时间后停止加热,随炉冷却至室温,得到 $\Phi 30$ mm \times 8 mm 的复合块体,标记为 GNFs/Al。为进行对比,亦采用相同球磨和烧结工艺制备了无任何添加的纯铝块体,标记为 Al。

利用阿基米德原理测试烧结材料的密度。拉伸性能测试在 INSTRON-1185 型万能材料试验机上进行。采用薄片型拉伸试样,测试段尺寸为 10 mm \times 3 mm \times 2

mm,拉伸速率为 0.5 mm/min,每种材料加工 3 个拉伸试样进行测试,取平均值。利用 ZEISS Axio Observer A1m 型光学显微镜(OM)观察材料的金相组织;利用 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察拉伸断口形貌;利用 F20 透射电镜(TEM)观察材料微观组织及界面特征,试样采用离子减薄法制备;利用 HORIBA LabRAM HR800 激光拉曼光谱(Raman)表征复合材料中石墨烯的结构特征。

2 结果与分析

2.1 烧结块体的致密度

前期探索实验发现,致密度越高,烧结复合块体的拉伸性能越好。影响烧结块体致密度的主要因素是烧结温度和烧结压力,烧结时间达到为 4 min 后继续延长烧结时间对烧结块体的致密度改变很小。图 2 为烧结时间为 4 min 时,不同烧结温度下获得致密(密度接近理论值)GNFs/Al 块体所需的烧结压力。可以看出,烧结温度不同,所需加载的压力不同,烧结温度越低,获得致密烧结复合块体所需的压力越大。

2.2 烧结块体的拉伸性能

为研究烧结工艺对复合材料性能的影响规律,本研究对 500、560 及 590 $^{\circ}\text{C}$ 3 个温度分别在图 2 曲线中对应烧结压力、4 和 8 min 2 个烧结时间制备的试样进行室温拉伸性能测试。不同 SPS 工艺制备的 Al 和 GNFs/Al 的拉伸性能见表 2。拉伸应力-应变曲线如图 3 所示。可以看出,烧结工艺对 Al 的拉伸性能的影响主要表现为其抗拉强度随烧结温度的升高而降低。烧结工艺对 GNFs/Al 的拉伸性能的影响则更复杂:500 $^{\circ}\text{C}/4$ min、500 $^{\circ}\text{C}/8$ min、560 $^{\circ}\text{C}/8$ min 及 590 $^{\circ}\text{C}/8$ min 工艺烧结制备的 GNFs/Al 拉伸性能均较 Al 差;560 $^{\circ}\text{C}/4$ min 和 590 $^{\circ}\text{C}/4$ min 工艺烧结制备的 GNFs/Al 则

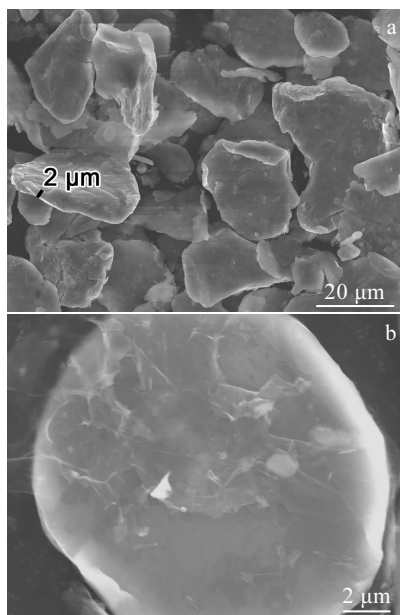


图1 球磨制备的复合粉体的形貌

Fig.1 Morphology of composite powder fabricated by ball milling: (a) low magnification and (b) high magnification

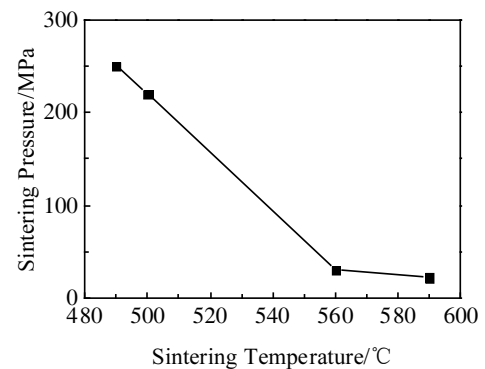


图2 不同烧结温度下制备致密 GNFs/Al 所需的烧结压力
Fig.2 Required sintering pressure for dense bulk GNFs/Al at different sintering temperatures

表 2 不同烧结工艺制备的 2 种材料的拉伸性能
Table 2 Average tensile properties of pure Al and GNFs/Al under different sintering processes

Sintering parameter	Materials	Tensile strength/MPa	Elongation/%
500 °C/4 min	Al	119	22
	GNFs/Al	112	4.5
500 °C/8 min	Al	115	21.8
	GNFs/Al	110	3.5
560 °C/4 min	Al	108	26
	GNFs/Al	142	18.5
560 °C/8 min	Al	104	25
	GNFs/Al	100	6.8
590 °C/4 min	Al	104	26.7
	GNFs/Al	133	16.5
590 °C/8 min	Al	101	24
	GNFs/Al	112	5.2

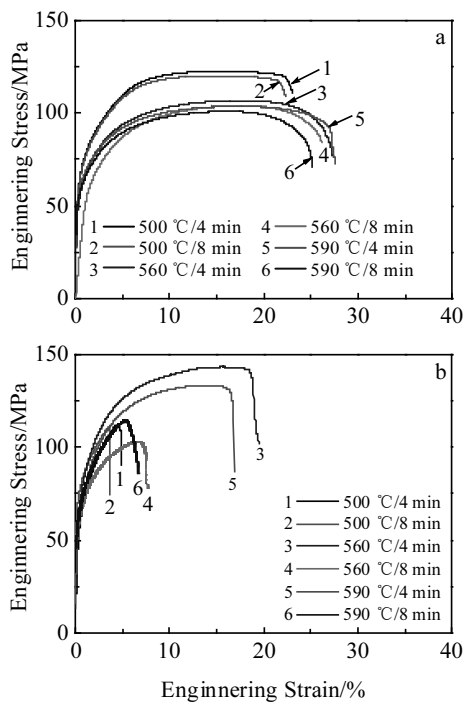


图 3 不同烧结工艺条件下制备的 2 种材料的拉伸应力-应变曲线

Fig.3 Tensile stress-strain curves of samples under different sintering processes: (a) Al and (b) GNFs/Al

均具有良好的拉伸性能, 其抗拉强度较 Al 分别提高了 31%和 28%, 并均具有较优的延伸率。

烧结工艺对 GNFs/Al 的拉伸性能影响的复杂性体现在烧结温度及烧结时间均对 GNFs/Al 的拉伸性能有较大影响。烧结时间对其拉伸性能影响较大主要表现在较高温度烧结时: 在 560 和 590 °C 烧结时, 烧结时间为 4 min 所得复合材料的强度和塑性均较烧结时间

为 8 min 的明显高。这表明, 较高温度烧结时, 快速烧结有利于获得高性能的 GNFs/Al 复合材料。

以烧结时间 4 min 为例, 探索烧结温度对 Al 和 GNFs/Al 拉伸性能的影响。当烧结温度从 500 °C 提高到 560 °C 时, GNFs/Al 的抗拉强度从 112 MPa 提高到 142 MPa, 且延伸率大幅提高了 3.1 倍; 且当烧结温度从 560 °C 提高到 590 °C 时, GNFs/Al 的拉伸性能略有下降, 但仍较 Al 明显提高。这表明较高的烧结温度有利于获得高性能的 GNFs/Al 复合材料。另外, 烧结温度为 560 和 590 °C 所得复合材料的拉伸性能差别很小, 表明在较高的温度烧结时, 温度的变化对复合材料性能的影响很小。

综合上述分析可知, 在纯铝中添加 0.5%GNFs 后, 其 SPS 工艺较纯铝大为不同: 较低的烧结温度 (500 °C) 很难获得拉伸性能良好的 GNFs/Al 复合材料, 尽管较低的烧结温度有利于纯铝获得较高强度; 但只有在较高的烧结温度 (560 和 590 °C)、较短的烧结时间 (4 min) 才能获得拉伸性能良好的 GNFs/Al 复合材料, 实现 GNFs 对纯铝基体的强化目的。

2.3 微观组织分析

拉伸性能测试结果表明, 560 和 590 °C 烧结温度对 GNFs/Al 拉伸性能的影响一致, 故微观组织分析时仅选取 560 °C 烧结材料进行展示。图 4 所示为 Al 和 GNFs/Al 的金相照片。可以看出, Al 的晶粒随烧结温度升高而明显长大(图 4a 和 4b), 这是导致其强度下降的重要原因之一。另一方面, GNFs/Al 的晶粒长大不明显(图 4c 和 4d), 这说明 GNFs 能很好地抑制铝基体晶粒的长大, 从而降低复合材料因高温烧结组织粗化导致其性能下降的程度。

图 5 所示为 Al 及 GNFs/Al 的拉伸断口形貌。可以看出, 烧结温度对二者的断口形貌影响很大。经 500 °C/4 min (图 5a)及 560 °C/4 min (图 5b)烧结制备的 Al 的拉伸断口均未出现明显的分层形貌, 这表明 SPS 制备的 Al 的界面结合力均较强。此外, 560 °C 烧结时, Al 拉伸断口中的韧窝形貌更为明显(图 5b), 这与升高烧结温度后 Al 的延伸率亦有所提高相吻合。经 500 °C/4 min 和 560 °C/4 min 烧结制备的 GNFs/Al 的断口均呈现层片状形貌。其中, 500 °C 烧结材料断口(图 5c)的层片间隙较大, 表明此时 GNFs/Al 的界面结合力较弱, 拉伸时裂纹易沿界面扩展导致材料提前断裂, 故 500 °C/4 min 烧结制备的 GNFs/Al 力学性能很差。当烧结温度升高到 560 °C 时, 断口(图 5d)处的层片更为致密且存在较均匀的横向连接。表明此时 GNFs/Al 界面的结合力显著增强。对比图 5c 和图 5d 可以看出, 烧结温度越高, 复合材料的 GNFs/Al 界面结合越强。

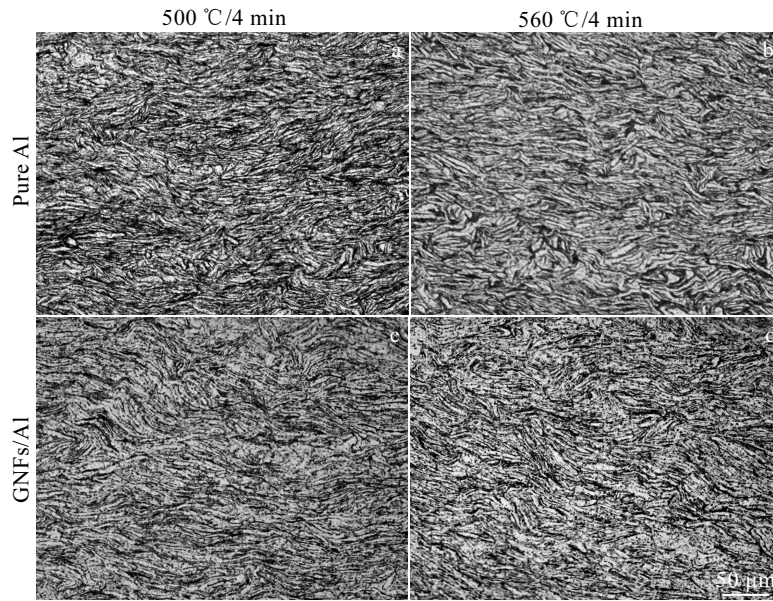


图 4 不同烧结温度下制备的 Al 和 GNFs/Al 的金相照片

Fig.4 Optical micrographs of Al and GNFs/Al sintered at different temperatures

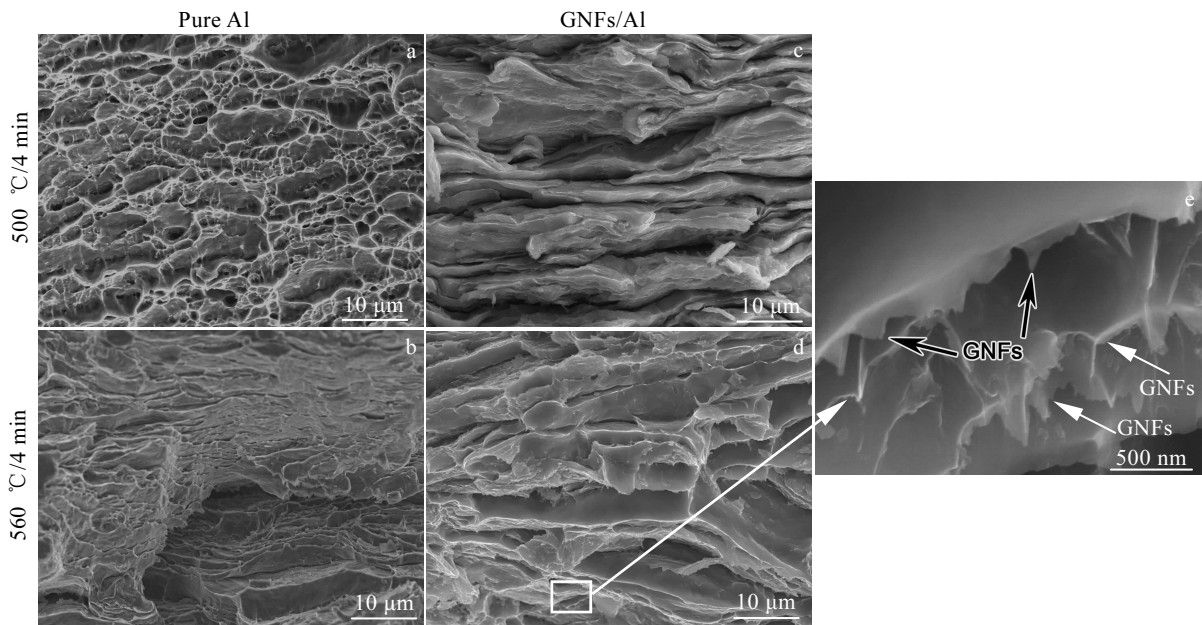


图 5 不同烧结温度下制备的 Al 和 GNFs/Al 块体材料的拉伸断口形貌

Fig.5 Fractographs of pure Al and GNFs/Al sintered at different temperatures

图 5e 所示为 560 °C/4 min 烧结制备的 GNFs/Al 的拉伸断口的高倍 SEM 像。可以看出，GNFs 沿铝片边缘拔出（箭头所示）。被拔出的 GNFs 表面光滑，不再具有原始石墨烯的褶皱结构，同时 GNFs 的边缘呈锯齿状。这表明，由于 GNFs/Al 界面结合良好，拉伸过程中外应力得以从铝基体转移到增强相 GNFs 上，具有高强度和韧性的 GNFs 在断裂前能吸收大量能量，从而显

著提高铝基体的强度。

图 6 所示为 560 °C 烧结时，不同保温时间条件下 GNFs/Al 的 TEM 照片。由图 6 可知，石墨烯/铝基复合材料呈层片状结构，且该温度下烧结时其界面结合致密，未发现微孔洞等缺陷。本实验所用原材料为球磨制备的 GNFs/Al 混合粉体，在 SPS 过程中施加的压应力及自身重力作用下，铝片及包裹其上的 GNFs 均

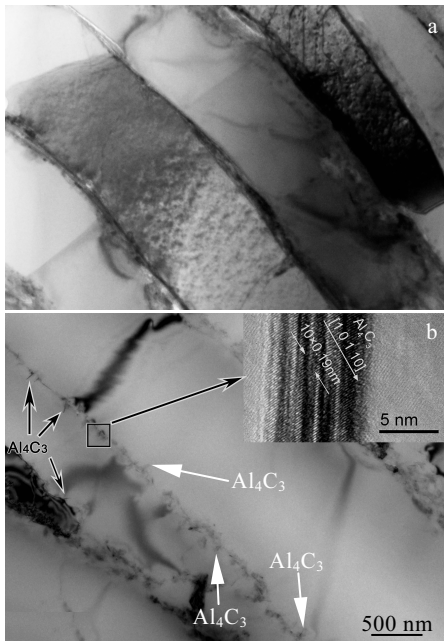


图 6 560 °C 下不同烧结时间制备的 GNFs/Al 的透射电镜照片
Fig.6 TEM micrographs of GNFs/Al sintered at 560 °C for 4 min (a) and 8 min (b)

沿垂直于压应力方向平行排列，故呈现出 GNFs 和铝交替排列的片层组织。另外，图 6b 所示界面处有针状 Al₄C₃ 相^[21] (箭头所示)生成。通过大量 TEM 观察还发现，Al₄C₃ 相还出现在 590 °C/8 min 工艺下制备的 GNFs/Al 中，而由其它工艺烧结制备的复合材料中均没有发现。这表明在较高的温度烧结时，延长烧结时间将导致 GNFs/Al 界面发生反应。Al₄C₃ 为脆性相，其大量存在将会降低材料的拉伸性能^[21,22]，因此 560 及 590 °C 在 8 min 烧结制备的复合材料的拉伸性能出现明显下降(表 2)。

综合图 5 和图 6 可知，在 SPS 过程中，较高的烧结温度和较短的烧结时间有利于制备高性能的 GNFs/Al 复合材料。

图 7 所示为 560 °C/4 min 烧结的 GNFs/Al 界面处 GNFs 的 Raman 光谱测试及高分辨 TEM 表征结果。图 7a 中的 Raman 图谱显示，复合材料中检测到明显的石墨烯特征峰，其与原材料中 GNFs 的 D 峰与 G 峰位置相同，且二者峰强比值差别不大，表明 SPS 烧结工艺没有造成石墨烯结构的破坏。图 7b 所示为界面附近的高分辨 TEM 照片。可以看出，不同区域的原子排布不同。通过测量发现，中间具有水纹状结构的区域为 GNFs 层，两侧具有晶格结构的区域为铝基体，二者之间存在约 5 nm 厚的无定型 Al₂O₃ 层^[13]。在烧结过程中，该致密的 Al₂O₃ 膜扩散进入非连续的 GNFs 层中

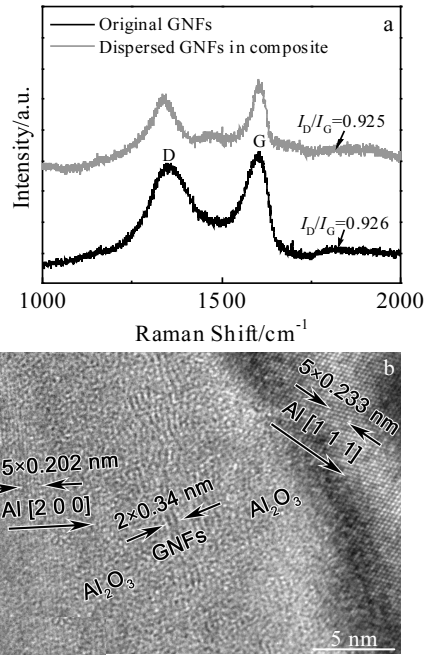


图 7 560 °C/4 min 烧结制备的 GNFs/Al 界面处石墨烯的特征
Fig.7 Characteristic of GNFs at the interface of GNFs/Al sintered at 560 °C/4 min: (a) Raman spectra and (b) high resolution TEM image

并与其紧密结合，从而提高了复合材料的界面强度。同时，Al₂O₃ 膜还可作为碳/铝的扩散阻碍层阻止 Al₄C₃ 有害相的生成，进一步改善界面性能。

综上所述，利用 SPS 技术制备的石墨烯/铝基复合材料其性能的提高是依靠铝基体的晶粒细化及应力转移实现的，而良好的界面结合是实现应力从铝基体向 GNFs 增强相有效转移的前提。通过改变 SPS 工艺可调控石墨烯/铝的界面特征及晶粒尺寸，进而影响复合材料的拉伸性能。较低温度 (500 °C) 烧结时，所得复合材料中铝基体晶粒细小，但石墨烯/铝界面结合力较弱而使其力学性能差；较高温度 (560 及 590 °C) 烧结时，石墨烯/铝界面结合力明显增强，但长时间 (8 min) 烧结会导致界面反应而破坏复合材料的拉伸性能，此时可通过快速烧结 (4 min) 对界面反应进行有效控制，获得具有良好拉伸性能的复合材料。

3 结 论

1) 通过 SPS 烧结工艺参数的调整，可制备力学性能良好的石墨烯/铝基复合材料。560 °C/4 min 烧结制备的 GNFs/Al 具有良好的拉伸性能，其抗拉强度为 142 MPa，较纯铝提高了 31%，并具有良好的延伸率。

2) 较低温度 (500 °C) 烧结时，所得复合材料中铝基体晶粒细小，但石墨烯/铝界面结合力较弱而使其

拉伸性能差; 较高温度(560及590℃)烧结时, 石墨烯/铝界面结合力明显增强, 但长时间(8 min)烧结会导致界面反应而破坏复合材料的拉伸性能, 此时可通过快速烧结(4 min)对界面反应进行有效控制, 获得具有良好拉伸性能的复合材料。

3) 石墨烯纳米片对纯铝基体的强化作用是依靠铝基体晶粒的细化及应力转移实现的, 良好 GNFs/Al 界面结合是实现应力从铝基体向 GNFs 增强相的有效转移的前提。

参考文献 References

- [1] Lee C, Wei X, Kysar J W *et al. Science*[J], 2008, 321(5887): 385
- [2] Guan Renguo(管仁国), Lian Chao(连超), Zhao Zhanyong(赵占勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 607
- [3] Feng S, Guo Q, Li Z *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 125: 98
- [4] Ju J M, Wang G, Sim K H. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 704: 585
- [5] Yan S J, Dai S L, Zhang X Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 612(33): 440
- [6] Jeon C H, Jeong Y H, Seo J J *et al. International Journal of Precision Engineering & Manufacturing*[J], 2014, 15(6): 1235
- [7] Bastwros M, Kim G Y, Zhu C *et al. Composites Part B Engineering*[J], 2014, 60(1): 111
- [8] Kumar H G P, Xavier M A. *Materials Today: Proceedings*[J], 2017, 4: 3308
- [9] Liu G, Zhao N, Shi C *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2017, 699:185
- [10] Tian W, Li S, Wang B *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2016, 23(6): 723
- [11] Wang J, Li Z, Fan G *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 594
- [12] Rashad M, Pan F, Yu Z *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2015, 25(5): 460
- [13] Li Z, Guo Q, Li Z *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(12): 8077
- [14] Li J L, Xiong Y C, Wang X D *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 626: 400
- [15] Shin S E, Choi H J, Shin J H *et al. Carbon*[J], 2015, 82(63): 143
- [16] Li Duosheng(李多生), Wu Wenzheng(吴文政), Qin Qing-hua *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2015, 25(6): 1498
- [17] Li G, Xiong B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 697: 31
- [18] Wu J, Zhang H, Zhang Y *et al. Materials & Design*[J], 2012, 41: 344
- [19] Yang Q, Liu J, Li S *et al. Materials & Design*[J], 2014, 57(5): 442
- [20] Nayan N, Shukla A K, Chandran P *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 682: 229
- [21] Lalet G, Kurita H, Miyazaki T *et al. Materials Letters*[J], 2014, 130(8): 32
- [22] Li S H, Chao C G. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(7): 2153

Effect of SPS Process on Tensile Properties of Graphene Nanosheet Reinforced Aluminum Matrix Composites

Zhao Shuangzan, Yan Shaojiu, Chen Xiang, Hong Qihu, Li Xiuhui, Dai Shenglong
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Graphene nanosheet reinforced aluminum composites (GNFs/Al) containing 0.5wt% GNFs were fabricated by spark plasma sintering (SPS) with different temperatures and holding time. The microstructure and tensile properties of the composites were investigated. The results show that the composites sintered at lower temperatures (500 °C) possess weaker interfacial bonding, which results in lower tensile properties. When sintered at higher (560 and 590 °C) temperatures, the interfacial bonding of the composites is obviously enhanced. To avoid interfacial reactions at higher temperatures, rapid sintering is essential. Therefore, the composites sintered at 560 °C /4 min exhibit a tensile strength of 142 MPa, which is 31% higher than that of pure Al. The enhanced tensile properties of the GNFs/Al composites in this study can be ascribed to the refinement and stress transfer of the aluminum matrix grains.

Key words: graphene nanosheet reinforced aluminum composites; SPS; tensile properties; interface characteristic

Corresponding author: Yan Shaojiu, Ph. D., Researcher, Research Center of Graphene Applications, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496426, E-mail: shaojiuyan@126.com