

鳞片石墨/铝复合材料的力学性能研究

孙振东, 杜晓明, 刘凤国, 马 明

(沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘要: 为研究石墨体积分数对复合材料显微组织、力学性能的影响规律, 采用真空热压烧结技术制备不同石墨体积分数的石墨/铝复合材料, 并对其性能进行测试。结果表明: 石墨片在复合材料中分布均匀、取向高度集中; 随着石墨体积分数的增加, 复合材料的硬度从 45.01 HV 降低至 35.64 HV, 拉伸强度从 150 MPa 降低至 5 MPa, 抗弯强度从 192.12 MPa 降低至 25.04 MPa; 通过拉伸和弯曲试件的断口形貌观察发现, 随着石墨片体积分数的增多, 鳞片石墨/铝复合材料的断裂由韧性和脆性混合断裂转变为完全脆性断裂。随着石墨体积分数的增加, 鳞片石墨在压力作用下聚集并相互挤压, 导致鳞片石墨/铝复合材料的力学性能下降。

关键词: 鳞片石墨; 复合材料; 力学性能; 断口形貌

中图分类号: TB331

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2024.06.006

Study on Mechanical Properties of Graphite Flake/Aluminum Composites

SUN Zhendong, DU Xiaoming, LIU Fengguo, MA Ming

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to study the effect of volume fraction of graphite on microstructure and mechanical properties of composites, graphite flake/aluminum composites with different volume fraction of graphite were prepared by vacuum hot pressing sintering technology and perform performance tests on it. The results show that the graphite flake are uniformly distributed in the composites, and the orientation is highly concentrated. With the increase of graphite volume, With the increase of graphite flake volume, the hardness of the composites decreased from 45.01 HV to 35.64 HV; the tensile strength decreased from 150 MPa to 5 MPa; the bending strength decreased from 192.12 MPa to 25.04 MPa; and the fracture of the tensile and bending specimens was observed morphologically, and with the increase of volume fraction of graphite sheet, the fracture of graphite flake /aluminum composite changes from a mixture of toughness and brittleness to a complete brittleness fracture. Due to the increase of graphite volume and the gradual aggregation of squamous graphite extruding each other under pressure resulted in the decrease of mechanical properties of squamous graphite/aluminum composites.

Key words: graphite flake; composite materials; mechanical properties; fracture morphology

随着5G时代的到来、电子科技的高速发展和电子设备的更新换代, 电子封装对材料的性能要

求越来越高。金属基复合材料可以赋予材料一定的机械性能和导电性, 尤其是铝基和铜基复合材

料有广泛的应用前景^[1]。将石墨颗粒掺入金属基体中制备石墨/铝复合材料,由于其摩擦系数低、密度低、热膨胀系数低和导热性能好^[2],广泛应用于车辆、航空航天、电子封装等领域。Chen 等^[3]通过热压技术研究了石墨含量及其取向对石墨/铝复合材料性能的影响,结果表明,随着铝基体中石墨体积分数的增加,其导热系数增加,热膨胀系数和密度降低。

石墨/铝复合材料制备有液态加工和固态加工两种方法。液态加工方法中,Barekar 等^[4]使用熔体调节高压压铸工艺,提高铝熔体填充模具的速度,借助双螺杆高剪切分散混合作用使石墨在铝熔体中分散良好。固态加工方法中,放电等离子烧结 (SPS) 成本较高^[5]。Chang 等^[6]使用 SPS 技术烧结出不同质量分数的纳米级石墨片/6061 铝基复合材料,探究不同烧结压力和纳米石墨片对复合材料组织性能的影响。Li 等^[7]采用超高压烧结制备纳米铝颗粒包裹石墨复合材料,在超高压、高温综合作用下烧结出具有较高力学性能的复合材料。Seleman 等^[8]通过粉末冶金法制备了 AA6016 铝合金/石墨复合材料,先混料冷压成型,再通过烧结和热挤压制备出具有良好力学性能的复合材料。曾凡坤等^[9]通过高频震荡工艺对基体和增强体进行混合,制备出碳化硅颗粒增强石墨/铝复合材料,碳化硅和石墨体积分数分别为 15% 和 50%,复合材料的抗弯强度达到 102 MPa。

在提升石墨/铝基复合材料导热性能的同时,也要关注其在使用过程中所能承受的各种载荷。鳞片石墨在平面方向具有导热性能好、密度低和成本低等优点,且以其为增强体制备的复合材料具有良好的机械加工性能。本文采用真空热压烧结法制备鳞片石墨/6061Al 基复合材料,探究不同体积分数的鳞片石墨对复合材料的显微组织、力学性能的影响,揭示鳞片石墨含量对铝基复合材料力学性能的影响规律。

1 试验部分

1.1 试验材料

采用 6061 铝合金(粒径 2 ~ 10 μm ,北京宏宇材料有限公司)作为基体材料。采用鳞片石墨(粒度 50 目,南京格瑞发碳素材料有限公司)作为增强体,纯度 $\geq 99.9\%$ 。

图 1(a)为鳞片石墨(Gf)经过表面喷金处理后的扫描电镜(SEM)图,鳞片石墨尺寸均匀,表

面光洁,有微细纹路。图 1(b)为鳞片石墨的 X 射线衍射(XRD)图,鳞片石墨的(002)衍射峰强度很高,说明选用的鳞片石墨具有较高的纯度和结晶度。

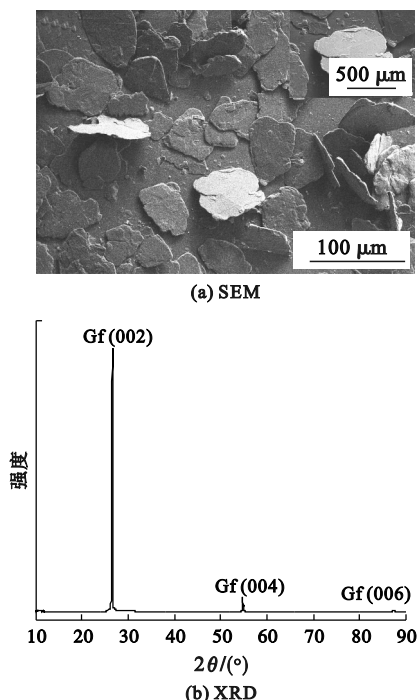


图 1 鳞片石墨的 SEM 图及 XRD 图

Fig. 1 SEM image and XRD pattern of graphite flake

1.2 复合材料的制备

首先按照设计的体积分数(10% ~ 70%)将鳞片石墨与 6061 铝合金在充满氮气环境的手套箱中进行配料;在三维混料机(TURBULA-T2F 型,瑞士华尔宝公司)中混制,混料机转速设为 30 r/min,时长为 6 h;随后将混制后的粉末放入模具中,用石墨纸与定制石墨块封装;最后将封装好的模具放入真空钨丝热压炉(ZR-6-8Y 型,上海晨华科技股份有限公司)内热压烧结成型^[10]。烧结工艺为以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 610 $^{\circ}\text{C}$,加压至 50 MPa,保温 60 min,保温完成后炉体处于真空环境下降温,样品随炉冷却至室温后取出,制备得到鳞片石墨/铝复合材料。

1.3 性能测试与表征

使用光学显微镜(奥林巴斯 200MAT 型,卡尔蔡司光学有限公司)观察复合材料的微观显微组织。使用维氏硬度计(HVS-50 型,上海高精密仪器有限公司)测量样品的维氏硬度,负载为 50 N,停留时间为 10 s。使用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV 型,日本理学)对复合材料进行物相分析,扫描角度为 10 $^{\circ}$ ~ 90 $^{\circ}$,扫描速度为

10(°)/min。使用万能试验机(UTM4304型,济南科盛试验设备有限公司)对鳞片石墨/铝复合材料的拉伸强度、弯曲强度进行测试。拉伸试样尺寸如图2所示,在室温条件下,拉伸速度为0.5 mm/min。三点式弯曲测试试样尺寸为45 mm × 22 mm × 3.5 mm,跨距为35 mm。使用热场发射扫描电子显微镜(MAIA3型,TESCAN)对拉伸和弯曲试样的断口形貌进行观察分析。

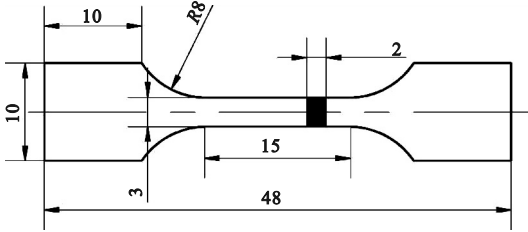


图2 拉伸试样尺寸(单位:mm)

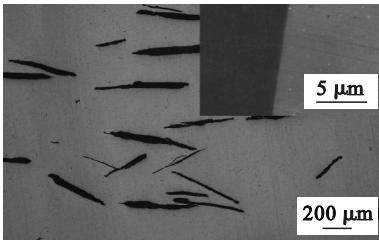
Fig. 2 Dimensions of tensile specimen (unit: mm)

2 结果与分析

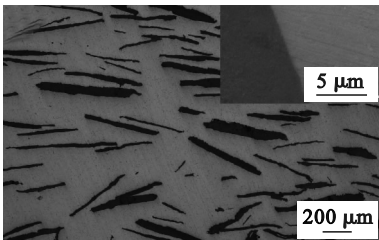
2.1 复合材料显微组织与成分

2.1.1 显微组织

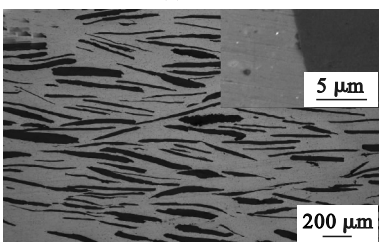
图3为复合材料X-Y方向显微结构(石墨体积分数为10%~70%)。



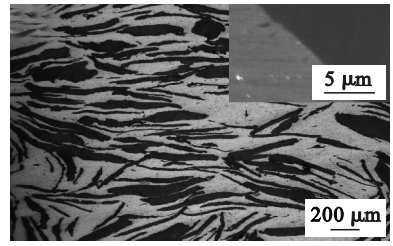
(a) 10%



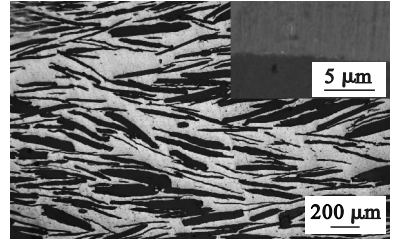
(b) 20%



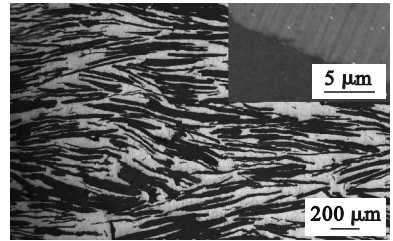
(c) 30%



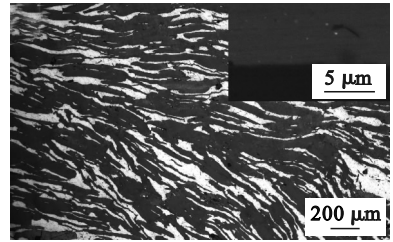
(d) 40%



(e) 50%



(f) 60%



(g) 70%

图3 复合材料X-Y方向显微结构

Fig. 3 Micro structure of the composites in X-Y direction

由图3(a)可见,银白色相为6061铝合金基体,黑色相为鳞片石墨增强相,在石墨和铝相结合的位置没有明显的孔洞和缝隙,采用低于铝合金熔点的烧结温度为界面提供了良好的润湿性,使鳞片石墨和6061铝合金能较好地结合。随着石墨体积分数从10%增加到20%,鳞片石墨的排列优先于X-Y面,有少部分鳞片石墨排列失去取向,如图3(b)所示。当石墨体积分数为30%~70%时,鳞片石墨定向排列的X-Y取向更高,有更多的鳞片石墨团聚。由此可得,混料时的球形6061铝合金粉末并不能强化对石墨片的定向取向,从而导致石墨含量低时复合材料中的鳞片石墨失去取向。在热压烧结时,随着鳞片石墨的体积分数增多,鳞片石墨之间相互作用且铝合金热压过程发生塑性变形,鳞片石墨相也随着发生偏转,优先于X-Y面排列,产生相互“搭桥”的现象。

图4为复合材料Z方向金相显微结构(石墨体积分数为10%、30%、50%),从图4(a)~4(c)可以看出,石墨在热压烧结时石墨片的取向各异,当鳞片石墨体积分数逐渐增加时,鳞片石墨在烧结时更容易平铺。由图4(c)可知,在烧结保温过程中,随着压力逐步升高,石墨片会被压力破坏,细小的石墨呈颗粒状分散于复合材料中。由于鳞片石墨自身的各向异性,所制备的复合材料也是各向异性。

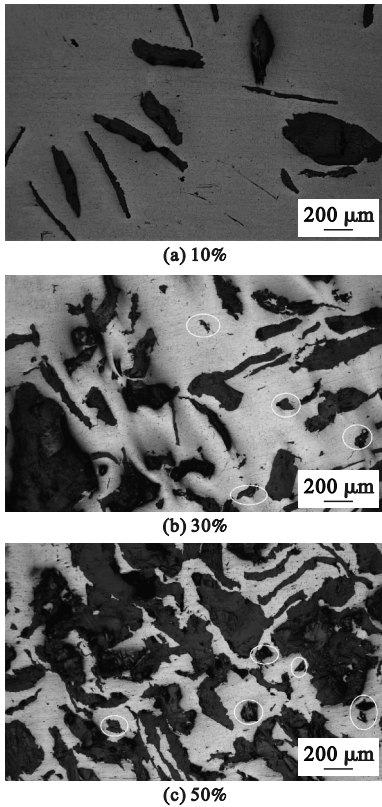


图4 复合材料Z方向显微金相结构

Fig.4 Micro metallographic structure of the composites in Z-direction

图5为鳞片石墨/铝复合材料SEM形貌(石墨体积分数为10%、30%)及能谱(EDS)分析结果(石墨体积分数为30%)。

由图5(a)可见,在铝基体中存在发亮的第二相小颗粒,由文献[11]可知这些第二相颗粒为富铁相,由于在铝合金粉末生产过程会引入一些Fe元素,Fe与Al反应生成富铁相,与鳞片石墨本身无关。由图5(b)可知,在鳞片石墨/铝复合材料的界面上均发现了细小的灰色第二相,呈不连续分布。对图5(b)方框处使用EDS能谱分析发现,除了存在Al和C元素外,还有Mg元素的峰值,如图5(c)所示。由文献[12]可知,该物质为基体6061铝合金烧结过程中产生的强化相

Mg_2Si 。铝合金和鳞片石墨的界面处能量较高,强化相 Mg_2Si 易在界面形长大,形成富Mg、Si的界面化合物。从图5(a)和图5(b)可以看出,鳞片石墨与铝合金基体结合紧密,界面处无裂纹、孔洞等缺陷^[13]。

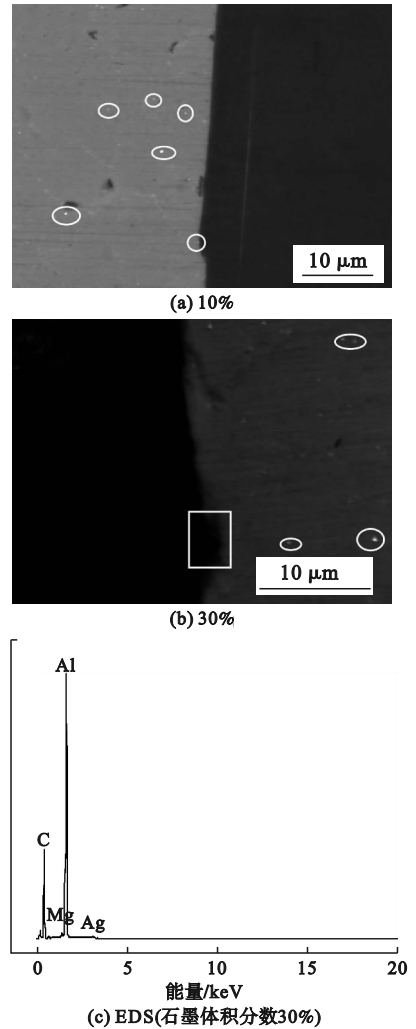


图5 鳞片石墨/铝复合材料SEM形貌及EDS分析结果
Fig.5 SEM images and EDS analysis of graphite flake/aluminum composites

2.1.2 复合材料的XRD图谱分析

Al_4C_3 是脆性且易水解的材料,会导致鳞片石墨和6061铝合金的界面结合强度下降,进而引起复合材料的机械性能大幅降低。为了检测在热压烧结过程中是否会产生 Al_4C_3 化合物,对鳞片石墨/铝复合材料进行XRD分析,结果如图6所示。

由图6可知,X射线衍射图谱中出现Al、Gf的衍射峰,未发现 Al_4C_3 的衍射峰。复合材料的烧结温度不足以促进固态反应,即使有缺陷 Al_4C_3 生成,其数量也非常少,因此很难通过X射线检测到与 Al_4C_3 对应的峰值。

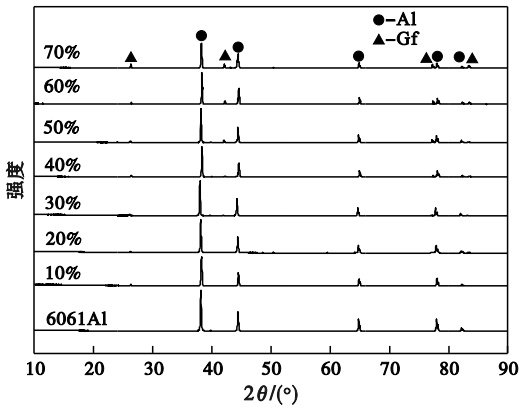


图6 鳞片石墨/铝复合材料的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of graphite flake /aluminum composites

2.2 复合材料力学性能

2.2.1 复合材料的硬度

图7为鳞片石墨/铝复合材料的维氏硬度值。由图可知,随着鳞片石墨体积分数增加,复合材料的硬度由45.01HV下降到35.64HV。从硬度值上分析可知,当鳞片石墨体积分数逐渐大于铝基体时,石墨会存在于被测量部位的下方位置,在施加测试力时,硬度值会随鳞片石墨的体积分数增加而逐渐降低。

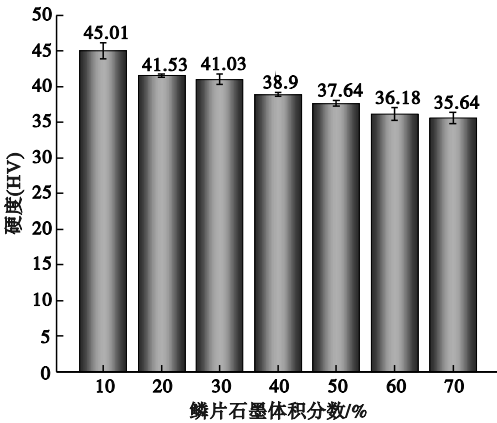


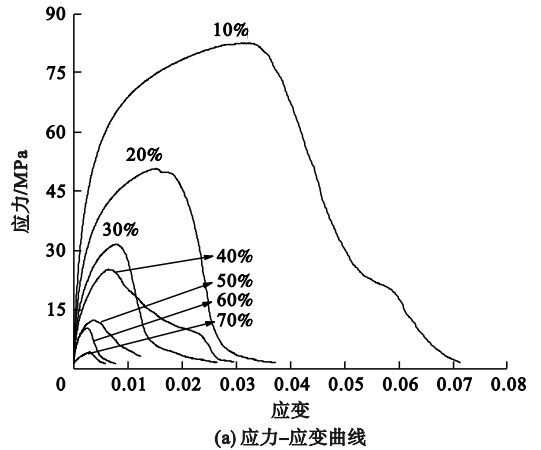
图7 鳞片石墨/铝复合材料的维氏硬度值

Fig. 7 Vickers hardness values of graphite flake /aluminum composites

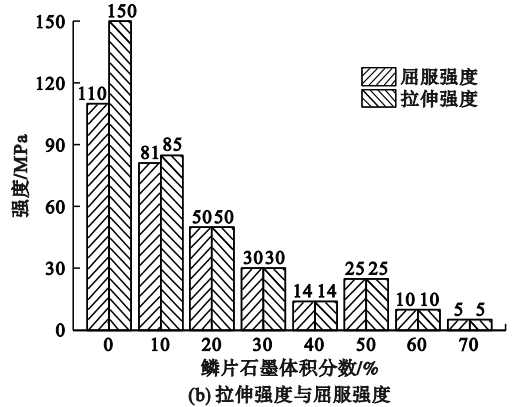
2.2.2 复合材料的拉伸强度

图8为鳞片石墨/铝复合材料的拉伸性能对比。由图8(b)可知,随着鳞片石墨体积分数的增多,鳞片石墨/铝复合材料极限抗拉强度和屈服应力逐渐降低,复合材料在应力达到屈服应力后会发生轻微变形即断裂,因此屈服应力和极限拉伸应力相同。鳞片石墨体积分数为10%时,复合

材料的断后延伸率为3%,随着鳞片石墨体积分数增大,复合材料的断后延伸率在0.5%~1.0%之间。



(a) 应力-应变曲线



(b) 拉伸强度与屈服强度

图8 鳞片石墨/铝复合材料的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of graphite flake /aluminum composites

图9为鳞片石墨/铝复合材料拉伸断口形貌。由图9(a)可知,鳞片石墨体积分数为10%时,复合材料的拉伸断口包括铝基体的韧性断裂和石墨增强相的脆性断裂,属于混合断裂形式。随着鳞片石墨体积分数增加,如图9(b)所示,脆性断裂模式的面积逐渐增多,这主要与石墨和复合材料中含有破碎游离的石墨断裂相关。由于鳞片石墨的质地柔软且容易聚集,当鳞片石墨在复合材料中团聚时,对其力学性能和断裂形式表现极为不利。由图9(c)可见,高体积分数的鳞片石墨/铝复合材料有微裂纹,且复合材料大部分在拉伸试验时直接拉出,呈深沟状。由此可知,复合材料的拉伸强度主要取决于基体铝合金与鳞片石墨增强相的界面结合强度,随着鳞片石墨体积分数的增加,鳞片石墨之间挤压作用增强,铝基体在界面之间的作用力逐渐减弱。

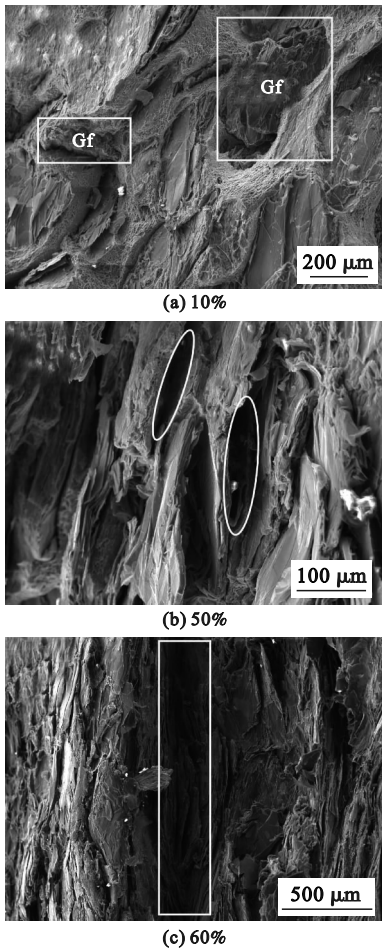


图 9 鳞片石墨/铝复合材料拉伸断口形貌

Fig. 9 Tensile fracture morphology of graphite flake/aluminum composites

2.2.3 复合材料的弯曲强度

图 10 为鳞片石墨/铝复合材料的弯曲强度。由图可知,基体 6061 铝合金具有很高的抗弯强度(495.79 MPa)且未发生断裂,而随着鳞片石墨体积分数的增多,复合材料的弯曲性能逐步下降,弯

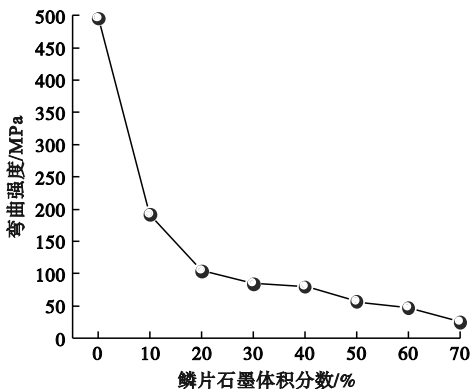


图 10 鳞片石墨/铝复合材料的弯曲强度

Fig. 10 Bending strength of graphite flake/aluminum composites

曲强度由 192.12 MPa 降低至 25.04 MPa。

鳞片石墨/铝复合材料的弯曲断口形貌如图 11 所示。

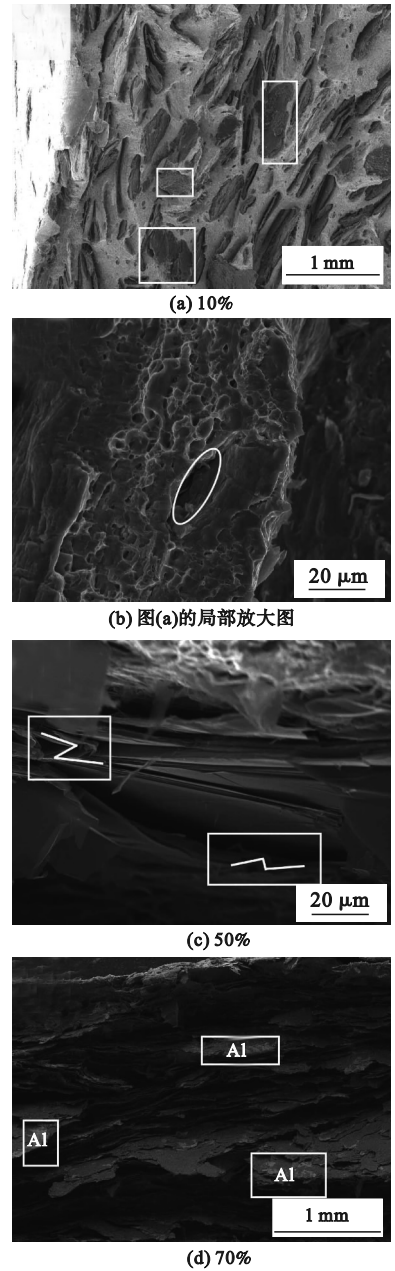


图 11 鳞片石墨/铝复合材料的弯曲断口形貌

Fig. 11 Bending fracture morphology of graphite flake/aluminum composites

鳞片石墨/铝复合材料热压烧结时,随着鳞片石墨体积分数的增加,鳞片石墨之间交互作用逐渐加强,最终出现相互“搭桥”。在烧结压力的作用下,鳞片石墨体积分数为 10% 时,在大量铝基体的包围下只有少部分鳞片石墨出现机械性破碎,铝基体和鳞片石墨结合界面由于受力的作用,可以看到分离的缝隙,如图 11 (a) 和 11 (b) 所示。随着鳞片石墨体积分数增加到 70%,鳞片石墨之

间的铝基体逐渐在烧结压力的作用下被“挤压”出石墨层,出现了很大程度的鳞片石墨机械性破碎、弯曲、变形,引起复合材料的弯曲强度降低,如图11(c)和图11(d)所示。

鳞片石墨的强度远小于铝基体的强度,在界面结合较弱的情况下,当载荷通过铝基体传递到鳞片石墨时,裂纹容易沿鳞片石墨的层间扩展,易在断口中观察到鳞片石墨剥离现象。在鳞片石墨体积分数较低时(图11(a)),在断口处看到有与图4(a)中相对应排列的鳞片石墨,鳞片石墨与铝基体之间黏结性太差,也是导致弯曲强度下降的原因之一。由图11(c)和11(d)可见,随着石墨体积分数的增加,越来越多的鳞片石墨汇聚为层状,石墨片在热压烧结过程中的压力作用下呈“Z”字折叠后形状,有的鳞片石墨层之间会夹杂少量的铝合金。

3 结论

本文采用真空热压烧结方法制备了体积分数为10%~70%的鳞片石墨/铝复合材料,并研究了石墨体积分数对复合材料显微组织、力学性能的影响,得出如下结论。

1)随着鳞片石墨体积分数的增加,鳞片石墨沿着复合材料的X-Y面呈现高度取向排列,复合材料界面处无明显空隙、裂纹等缺陷。

2)随着鳞片石墨体积分数的增加,复合材料的硬度、拉伸强度、弯曲强度逐渐降低。鳞片石墨体积分数越大,其越容易从基体中剥离,与铝合金基体结合强度下降,造成复合材料的性能降低。

3)随着鳞片石墨体积分数的增加,复合材料的断裂形式由脆性和韧性混合断裂转变为脆性断裂,鳞片石墨之间的聚集挤压会降低复合材料的力学性能。

参考文献(References):

- [1] 蔡志勇,文璟,王日初,等.增强体表面改性在高导热金属基复合材料中的应用[J/OL].有色金属科学与工程,2023:1-26[2024-01-21].<https://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20230428.1529.002.html>.
CAI Z Y, WEN J, WANG R C, et al. Application of surface modification of reinforcing phase in metal matrix composites with high thermal conductivity[J/OL]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023: 1-26[2024-01-21]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20230428.1529.002.html>. (in Chinese)
- [2] 陈贞睿,刘超,谢炎崇,等.高导热金属基复合材料的制备

与研究进展[J].粉末冶金技术,2022,40(1):40-52.

CHEN Z R, LIU C, XIE Y C, et al. Preparation and research process of high thermal conductivity metal matrix composites[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(1): 40-52. (in Chinese)

- [3] CHEN J K, HUANG I S. Thermal properties of aluminum-graphite composites by powder metallurgy[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 44(1): 698-703.
- [4] BAREKAR N, TZAMTZIS S, DHINDAW B K, et al. Processing of aluminum-graphite particulate metal matrix composites by advanced shear technology[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 18(9): 1230-1240.
- [5] DUROWOJU M O, SADIKU E R, DIOUF S, et al. Spark plasma sintering of graphite-aluminum powder reinforced with SiC/Si particles[J]. Powder Technology, 2015, 284: 504-513.
- [6] CHANG H, SUN J, CHEN G H, et al. Microstructure and properties of high-fraction graphite nanoflakes/6061Al matrix composites fabricated via spark plasma sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(6): 1550-1560.
- [7] LI C Y, WANG Y S, XU L, et al. Microstructure and mechanical property of compact graphite/6061Al composite prepared by ultra-high pressure sintering[J]. Applied Sciences, 2020, 10(15): 5107.
- [8] SELEMAN M M E S, AHMED M M Z, ATAYA S. Microstructure and mechanical properties of hot extruded 6016 aluminum alloy/graphite composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1580-1591.
- [9] 曾凡坤,孟正华,郭巍.碳化硅颗粒增强石墨/铝复合材料的热物理性能[J].复合材料学报,2022,39(10):4918-4926.
ZENG F K, MENG Z H, GUO W. Thermophysical properties of SiC particles reinforced graphite flakes/Al composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4918-4926. (in Chinese)
- [10] 李岳,杜晓明,刘凤国.石墨增强6061铝基复合材料的组织与力学性能研究[J].沈阳理工大学学报,2023,42(2):49-55.
LI Y, DU X M, LIU F G. Microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced 6061 aluminum matrix composites[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2023, 42(2): 49-55. (in Chinese)
- [11] WANG D, XIAO B L, WANG Q Z, et al. Friction stir welding of SiCp/2009Al composite plate[J]. Materials & Design, 2013, 47: 243-247.
- [12] 刘晓云,王文广,王东,等.片层石墨尺寸对片层石墨/Al复合材料的强度和热导率的影响[J].金属学报,2017,53(7):869-878.
LIU X Y, WANG W G, WANG D, et al. Effect of graphite flake size on the strength and thermal conductivity of graphite flakes/Al composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(7): 869-878. (in Chinese)
- [13] 刘园,崔岩,杨宇坤,等.高效热管理用鳞片石墨/铝复合材料的研究进展[J].功能材料,2022,53(1):1025-1032.
LIU Y, CUI Y, YANG Y K, et al. Progress of graphite flakes/aluminum composites for efficient thermal management applications[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(1): 1025-1032. (in Chinese)

(责任编辑:徐淑姣)