

石墨烯与钛元素复合作用对铝基复合材料组织及性能的影响

吴舒凡¹, 郭锦涛², 杨昌一¹, 马朝利^{1, 2}, 肖文龙^{1, 2}

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191; 2. 天目山实验室, 浙江杭州 311115)

摘要: 石墨烯被认为是铝及铝合金良好的增强体, 但由于石墨烯与铝容易反应生成有害的 Al_4C_3 相, 阻碍了石墨烯增强铝基复合材料的研究及应用。本研究以Al粉、Ti粉和氧化石墨烯(GO)为原料, 将粉末预制体在铝熔体中制备成中间合金, 对比研究了粉末预制体和中间合金的分别加入对Al-6.5Cu-0.3Mn-0.15Sc-0.15Zr合金的微观组织及性能的影响。研究发现, 添加粉末预制体和中间合金的复合材料均可以明显细化晶粒尺寸, 同时在组织中引入了少量的亚微米级TiC颗粒和石墨烯。TiC的存在可以作为 α -Al的有效形核质点, 因此使得晶粒尺寸减小。此外, 由于Ti元素的存在, 在复合材料中形成了较为粗大的块状 $Al_3(Sc, Zr, Ti)$ 相, 而且石墨烯更倾向于与Ti元素发生反应, 在复合材料中并未检测到 Al_4C_3 有害相的形成。拉伸测试结果表明, 添加粉末预制体和中间合金均可以使复合材料的抗拉强度和伸长率明显提高, 比较而言, 添加中间合金的效果更明显, 其屈服强度、抗拉强度和伸长率分别由基体合金的292 MPa、384 MPa和4.6%提高到了298 MPa、413 MPa和8.3%。

关键词: 铸造铝合金; 石墨烯; 钛元素; 微观组织; 力学性能

作者简介:

吴舒凡(1998-), 男, 博士生, 主要研究方向为石墨烯增强铝基复合材料。

E-mail: wushufan1998@buaa.edu.cn

通信作者:

肖文龙, 男, 副教授, 博士生导师。E-mail: wlxiao@buaa.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)02-0185-09

基金项目:

浙江省“尖兵领雁+X”项目支持(2024SSYS0079)。

收稿日期:

2024-09-17 收到初稿,

2024-11-19 收到修订稿。

铸造铝合金因具有高比强度、耐腐蚀性和优良的铸造工艺性等特点, 被广泛应用于航空航天和汽车等领域^[1-3]。为了进一步提升铝合金的力学性能, 研究人员对 TiB_2 ^[4-7]、 SiC ^[8-9]和 TiC ^[10-12]等陶瓷颗粒增强铝基复合材料进行了大量的研究与开发。这些陶瓷增强体可以一定程度上改善铝合金的强度和弹性模量等力学性质, 但由于它们与铝基体的润湿性差, 通过熔炼铸造方法添加容易发生增强体团聚, 导致强化效果有限和塑韧性恶化^[10]。与陶瓷增强体相比, 石墨烯具有更高的强度和弹性模量^[13], 被认为铝基复合材料的理想的增强体。然而, 石墨烯的比表面积大, 与铝基体的润湿性较差, 在制备过程中极易发生团聚, 而且石墨烯与铝容易发生界面反应形成 Al_4C_3 相, 使其在铝基复合材料中的应用受到了限制^[14]。

目前, 科研人员对基于粉末冶金制备石墨烯增强铝基复合材料进行了广泛关注^[15-19]。与粉末冶金方法相比, 铸造法具有成本低、流程短、制备工艺简单且能够大规模制备等优点。然而, 石墨烯在铝熔体中仍然存在均匀分散困难、界面反应等问题^[20]。而且, 石墨烯与铝的密度相差大, 在熔炼过程中容易悬浮于铝熔体表面。针对上述问题, 研究人员采取了一系列措施以减少其影响。管仁国等通过向氧化石墨烯胶体中加入 Cu_2SO_4 并进行还原, 制备了石墨烯-Cu复合粉末, 将所得粉末加入纯铝熔体中, Cu的修饰作用显著提升了润湿性, 同时复合材料的硬度较纯铝提高约40%^[21]。张哲采用将铝粉和石墨烯进行预球磨, 随后将复合粉末加入铝熔体中进行搅拌铸造, 由于球磨过程中石墨烯被冷焊在铝粉内部避免了石墨烯与铝液的直接接触, 最终获得的 Al_4C_3 含量相对较少, 但石墨烯仍然存在团聚现象^[22]。崔松等人通过运用静电吸附作用, 并结合氧化石墨烯的热还原方法成功制备Al-石墨烯预制块, 该预制块作为在铸造过程中引入石墨烯的中间体, 减少了石墨烯的漂浮和团聚现象^[23]。

综上,对于采用铸造法制备石墨烯增强铝基复合材料而言,石墨烯的改性修饰和预处理对于改善石墨烯的最终均匀分散和解决有害相生成问题至关重要。本研究以Al-6.5Cu-0.3Mn-0.15Sc-0.15Zr合金为基体^[24-25],将石墨烯与Al粉、Ti粉混合压制成预制体,然后直接加入到铝合金中;另一方面,首先将上述预制体加入到熔融的纯铝液中进行预先分散铸造成中间体,然后将中间体加入到铝合金中。对比分析了两种石墨烯的引入方式对合金微观组织与力学性能的影响。需要指出,预制体中加入Ti元素的目的是使石墨烯优先与Ti反应,从而抑制与Al反应产生有害相。

1 试验材料与方法

1.1 试验原材料

本研究所采用的原材料为纯Al粉、纯Ti粉以及氧化石墨烯(graphene oxide, GO),具体的纯度及粒度见表1。

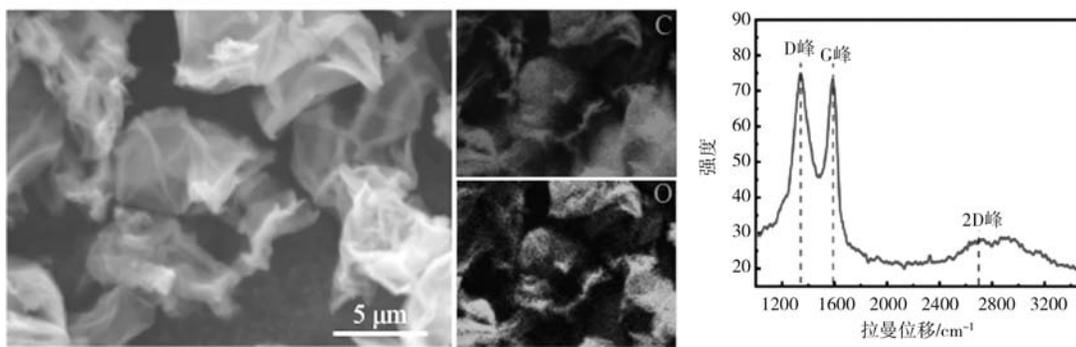
表1 所用粉末原材料
Tab. 1 Powder raw materials used in the test

原材料	粒度/ μm	纯度/%
Al粉	15~20	99.9
Ti粉	<30	99.5
氧化石墨烯	~10	99.9

图1为所用氧化石墨烯的扫描电镜图片(SEM)及拉曼图谱。从图1(a)可以看出,石墨烯呈现透明薄纱状,其成分主要为81.1%C、18.9%O,尺寸约为10 μm 。氧化石墨烯的层数大约为10层,因此2D峰不再是尖锐的,而是呈现一种宽化和蓝移的形态,同时由于氧化石墨烯引入了含氧集团,因此缺陷峰较高,ID/IG=1.02。

1.2 预制体的制备

将Al粉、Ti粉及氧化石墨烯加入V型粉末混合机,



(a) SEM图

(b) 拉曼图谱

图1 氧化石墨烯的SEM图及拉曼图谱

Fig. 1 The SEM image and Raman spectra of the graphene oxide

以50 r/min的速率搅拌12 h使其混合均匀,其中Al粉含量为50%,Ti粉与石墨烯原子比为1:1.3。图2为经过混合后Al-Ti-GO粉末的SEM图片。可以看出,Al粉大多呈现规则圆球状,Ti粉多呈较不规则的颗粒状,粒度略大于Al粉,氧化石墨烯呈现透明片层状,均匀分散在混合粉末之中。将均匀混合的粉末在40 MPa的压力下冷压成直径40 mm、高度20 mm的预制块。

1.3 合金制备

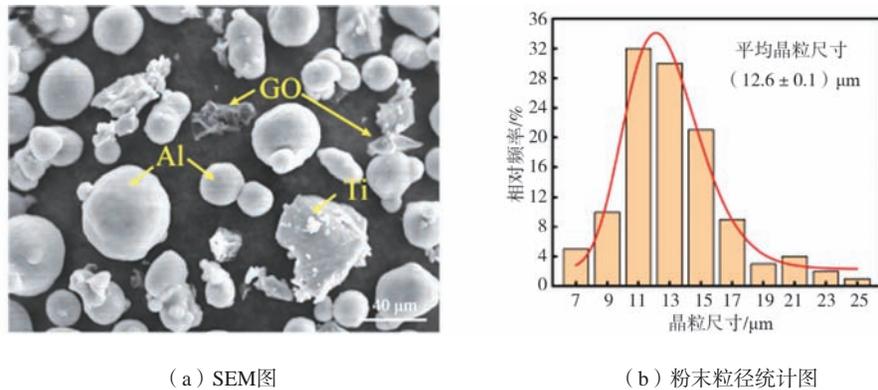
利用Al-Ti-GO预制体制备Al-4Ti-1GO中间合金。在中频感应炉中进行合金熔炼,先将纯铝锭在中频炉中完全熔化,提高炉温至铝液内温度约为1 100 $^{\circ}\text{C}$,加入提前预热干燥后的Al-Ti-GO预制体,用石墨棒将其压入铝液内部,确保反应完全并搅拌均匀。经过静置、扒渣后浇注到铁制模具中,得到Al-Ti-GO中间

合金。

分别采用Al-Ti-GO预制块和中间合金制备0.3%GO增强Al-6.5Cu-0.3Mn-0.15Sc-0.15Zr复合材料。首先将纯铝锭在720 $^{\circ}\text{C}$ 下熔化,升温至750 $^{\circ}\text{C}$ 依次加入Al-10Mn、Al-2Sc、Al-5Zr和Al-50Cu中间合金,待熔化完全后再分别加入粉末预制体或中间合金。最后,进行精炼后通入高纯Ar气进行除气,静置20 min降温至720 $^{\circ}\text{C}$,除渣后浇注到铁制模具中。参照文献对基体合金和复合材料进行热处理,具体为:250 $^{\circ}\text{C}$ 保温24 h,升温至450 $^{\circ}\text{C}$ 保温12 h,再升温至535 $^{\circ}\text{C}$ 保温18 h,温水淬火,190 $^{\circ}\text{C}$ 时效3 h。

1.4 测试方法

采用X射线衍射仪对材料的相组成进行分析,靶材为Cu-K α ,工作电压40 kV,扫描速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,



(a) SEM图

(b) 粉末粒径统计图

图2 Al-Ti-GO混合粉末的SEM图及粉末粒径统计图

Fig. 2 The SEM image and particle size statistics of the Al-Ti-GO mixed powder

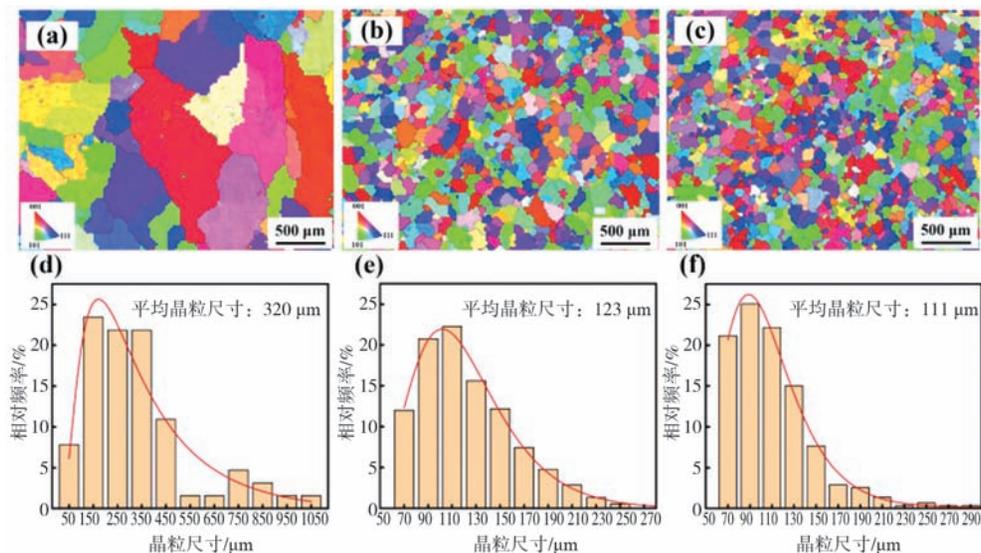
测量范围 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用蔡司Primotech Mat型光学显微镜对复合材料进行金相观察。为确保试验结果的对比性,所有金相样品均取自不同铸锭的同一位置。采用SU3800型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观组织进行观察,并利用ULTIM-MAX型能谱仪(EDS)对基体及第二相的元素组成进行分析。在二次电子(SE)模式下进行复合材料拉伸断口的形貌观察。采用电子背散射衍射仪(EBSD)进行晶粒统计及取向分析。

采用Lab RAM HR Evolution型拉曼光谱仪对氧化石墨烯进行表征,测试条件为室温,激光波长532 nm,测量范围为 $1\ 000\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪(XPS)检测复合材料中的碳元素,并采用Avantage软件对C1s精细谱进行拟合分析,得到碳元素的不同化学态。

采用EUT5105型电子万能试验机测试材料的室温拉伸性能,试样标距段长度为18 mm,宽度为5 mm,厚度为2 mm,拉伸应变速率为 $5\times 10^{-4}/\text{s}$,每种材料进行3次拉伸试验。

2 试验结果与讨论

图3为铸态基体合金及添加Al-Ti-GO中间合金及粉末预制块复合材料的EBSD图及晶粒尺寸统计图。铸态组织中晶粒呈随机取向分布,并没有明显的择优取向与织构。基体合金的晶粒尺寸较为粗大,平均晶粒尺寸达到 $320\ \mu\text{m}$ 。当添加中间合金或粉末预制体后,铸态合金的晶粒均有明显的细化。经过统计,添加中间合金复合材料平均晶粒尺寸约为 $123\ \mu\text{m}$,减小了61%,而添加粉末预制体复合材料平均晶粒尺寸减小到 $111\ \mu\text{m}$,减小了65%。



(a, d) 基体合金; (b, e) 添加中间合金复合材料; (c, f) 添加粉末预制体复合材料

图3 铸态基体合金及复合材料的EBSD及晶粒尺寸统计图

Fig. 3 The EBSD analysis and grain size statistics of as-cast matrix alloy and composites

图4为铸态及T6态基体合金及添加中间合金和粉末预制体复合材料的XRD图谱。铸态基体合金主要由 α -Al和 θ -Al₂Cu ($a=b=6.607$ Å, $c=4.877$ Å, 空间群为I4/mcm^[26])组成, 加入中间合金和粉末预制体后, 铸态复合材料的相组成没有发生变化。经过T6热处理, θ -Al₂Cu的衍射峰基本消失, 取而代之的是 θ' -

Al₂Cu ($a=b=4.04$ Å, $c=5.80$ Å, 空间群为I4/mmm^[27])和W-AlCuSc ($a=b=8.6$ Å, $c=5.1$ Å, 空间群为I4/mmm^[28])的衍射峰。 θ' -Al₂Cu是AlCu系合金中一种典型的纳米级时效析出相, 而W-AlCuSc相通常在含Sc的AlCu合金的均匀化或者高温退火过程中出现^[29], 其中W相通过Sc元素扩散进入 θ -Al₂Cu相中形成^[30]。

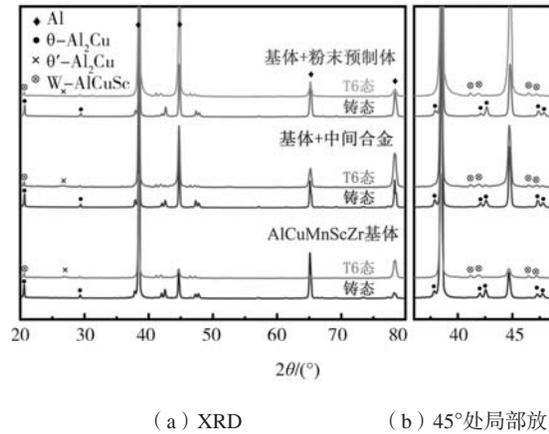


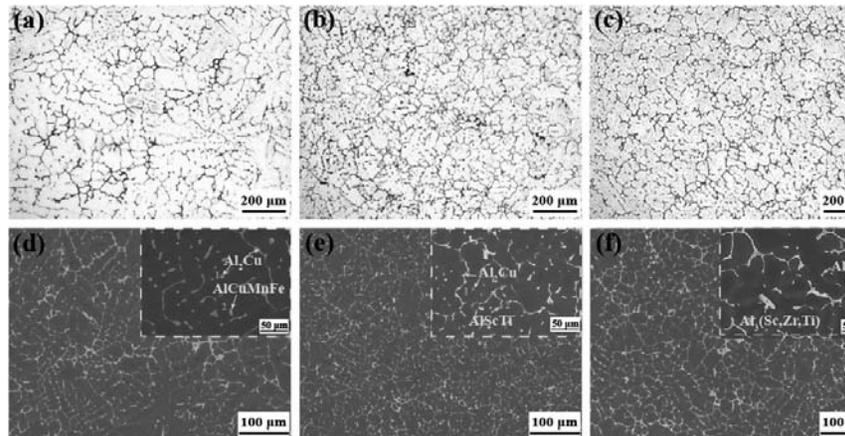
图4 铸态及T6态基体合金及其复合材料的XRD图谱

Fig. 4 The XRD patterns of the as-cast and T6 matrix alloys and their composites

图5 (a) - (c) 为三种材料的金相组织, 与基体合金相比, 如图5 (a), 加入中间合金或粉末预制体后, 枝晶组织变得发达, 二次枝晶臂间距减小。经过统计, 基体合金以及添加中间合金和粉末预制体复合材料的二次枝晶臂间距依次为28.5 μm、19.5 μm和24.5 μm。图5 (d) - (f) 为铸态合金的SEM图像。结合XRD结果 (图4) 可知, 基体合金中 θ -Al₂Cu相呈现连续条带状分布在枝晶界, 同时存在少量的块状AlCuMnFe、AlCuSc相组成。当加入中间合金或粉末预

体制后, 可以发现, Ti元素倾向与Sc、Zr元素组合形成棒状Al₃(Sc, Zr, Ti)相。而且, 添加粉末预制体的复合材料形成Al₃(Sc, Zr, Ti)相的数量增加。

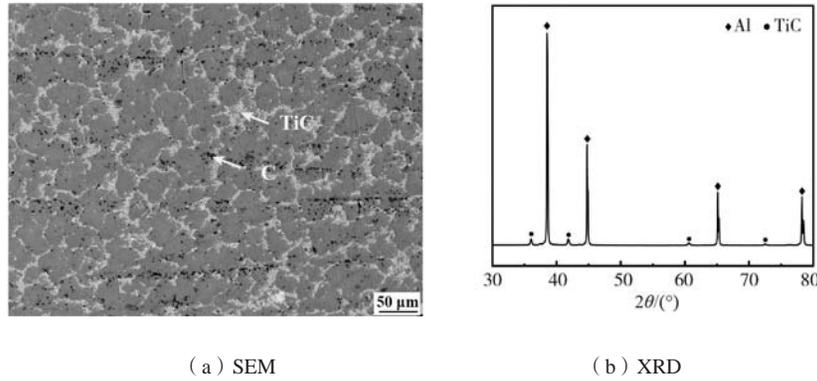
添加中间合金和直接添加粉末预制块导致的复合材料组织差异可能和制备过程中Ti元素和石墨烯的熔体反应相关。图6为制备的中间合金的组织 and XRD结果。可以发现, 经过1 100 °C的高温熔体反应后, 中间合金组织中主要存在沿着晶界分布的大量细小第二相, 平均尺寸约为150 nm, 以及黑色衬度的第二相。结合



(a, d) 基体合金; (b, e) 添加中间合金复合材料; (c, f) 添加粉末预制体复合材料

图5 铸态基体合金及复合材料的金相组织及SEM图像

Fig. 5 The metallographic microstructures and SEM images of the as-cast matrix alloy and composites



(a) SEM (b) XRD

图6 Al-Ti-GO中间合金的SEM图像和XRD结果

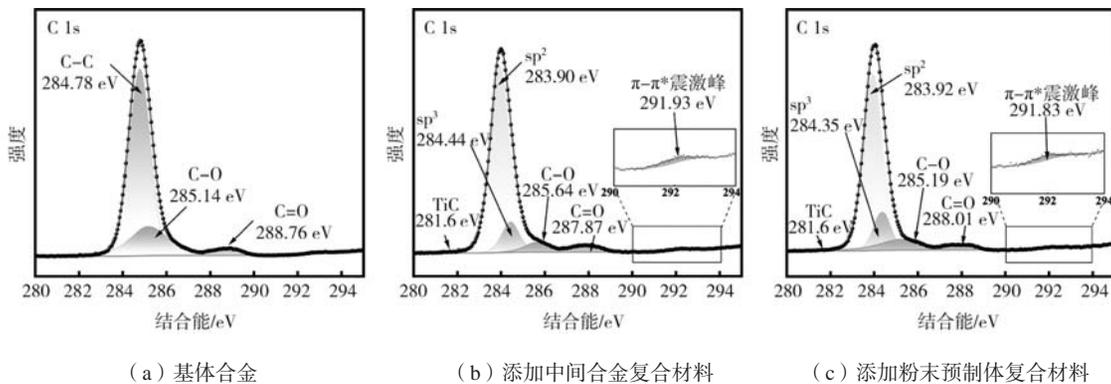
Fig. 6 SEM image and XRD results of the Al-Ti-GO master alloy

XRD和能谱分析, 推测白色衬度第二相为TiC, 黑色第二相为未反应的石墨烯。前期研究发现^[11], 将Al、石墨粉和Ti粉预制体加入到铝熔体中会形成亚微米级的TiC粒子, 与本研究结果一致。

采用XPS对复合材料中碳元素的存在形式进行了分析。由于C与Ti的亲合力比Al更强, 在复合材料中未能检测到有Al₄C₃相的形成, 在两种复合材料中均可以检测到少量TiC的存在。如图7所示, TiC中C 1s电子的结合能位置在281.6 eV, 添加中间合金复合材料的峰强积分约为1 300 /s, 而添加粉末预制体复合材料的峰强积分约为1 100 /s, 说明添加中间合金的复合材料中TiC含量略高于添加粉末预制体的复合材料。由于TiC与α-Al均为FCC结构, 且晶格常数相近 (a_{TiC}=0.432 nm,

a_{α-Al}=0.404 nm), 错配度仅为6.4%, 可作为α-Al有效的异质形核位点^[10-12], 因此从图5可以看出, 复合材料的晶粒尺寸明显细化。采用直接添加粉末预制体, 由于熔体反应温度相对更低, 部分Ti元素以原子的形式存在于熔体中, 一方面会导致在随后的凝固过程中形成相对更多的Al₃(Sc, Zr, Ti)相, 另一方面Ti元素会增加凝固过程的成分过冷, 因此添加粉末预制体的复合材料晶粒尺寸最小。此外, 从图7可以看出, 添加粉末预制体复合材料的π-π*震激谱峰占比大于添加中间合金复合材料, 这说明粉末预制体的添加方式能够保留更多的石墨烯, 石墨烯也被证明在一定程度上起到晶粒细化的作用^[23]。

合金元素之间形成化合物的倾向性可以用反应吉



(a) 基体合金 (b) 添加中间合金复合材料 (c) 添加粉末预制体复合材料

图7 铸态基体合金及复合材料的XPS C1s图谱

Fig. 7 XPS C1s spectra of the as-cast matrix alloy and composites

布斯自由能变化来衡量, 反应吉布斯自由能由式(1)表达:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1)$$

式中: ΔH_T^0 为温度T下的标准反应生成热, ΔS_T^0 为温度T下的标准反应熵变。考虑当前体系条件, Al、C、Ti之间主要存在以下三种反应:



ΔH_T^0 、 ΔS_T^0 的值可通过室温条件下 ΔH_{298}^0 、 ΔS_{298}^0 的值以及物质随温度变化的定压热容C_p计算得来^[31], 最终通过上述三种反应形成化合物的生成自由能(ΔG_m)计算结果如图8所示。可以发现, 在所计算的温度范围内(298~1 613 K), 三种反应在热力学上都是可以自

发进行的，同时TiC的生成自由能最负，说明在该体系中TiC的形成是最有可能的，而Al₄C₃的生成倾向不如TiC，这和XPS的结果一致（图7），换言之，Ti元素的存在一定程度上能够抑制Al₄C₃的生成。另一方面，Al₃Ti的反应生成自由能随着温度的降低迅速减小，反

映了Al₃Ti的生成倾向随着温度降低会显著升高，这也解释了在熔炼温度直接添加粉末预制块的复合材料中形成了较多的Al₃(Sc, Zr, Ti)相（图5）。

经过固溶处理后，铸态基体合金和复合材料中的Al₂Cu相都基本回溶到基体，晶界处除了有少量θ-Al₂Cu相之外，存在大量半连续分布的W-AlCuSc相，同时还可以观察到少量的块状第二相，如图9所示。能谱分析显示，块状第二相主要含有Al、Sc、Zr、Ti元素，推测为凝固过程中形成的Al₃(Sc, Zr, Ti)初生相，其熔点较高，热处理无法回溶。

图10为基体合金及复合材料经过T6热处理后的拉伸曲线及性能对比图。Al-6.5Cu-0.3Mn-0.15Sc-0.15Zr基体合金的平均屈服强度、抗拉强度以及断裂伸长率分别为292 MPa、384 MPa及4.6%。无论添加中间合金还是粉末预制块，获得的复合材料的抗拉强度和塑性相较于基体均有一定程度的提升。从图10（b）可以看出，添加中间合金的复合材料屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为298 MPa、413 MPa和8.3%，相较于基体

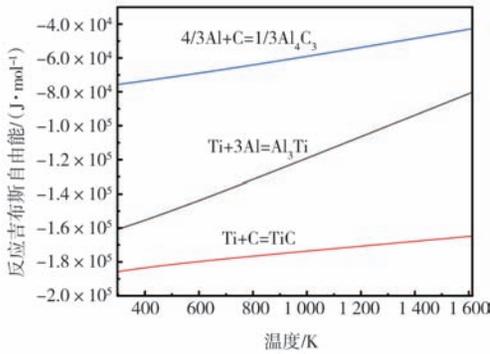
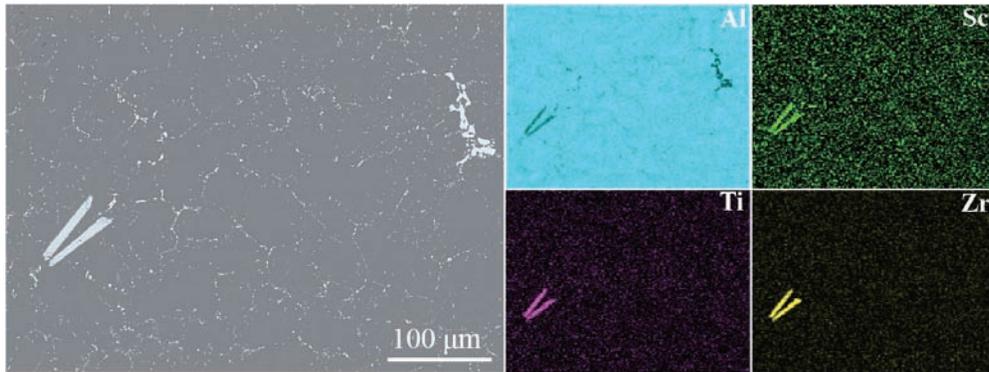


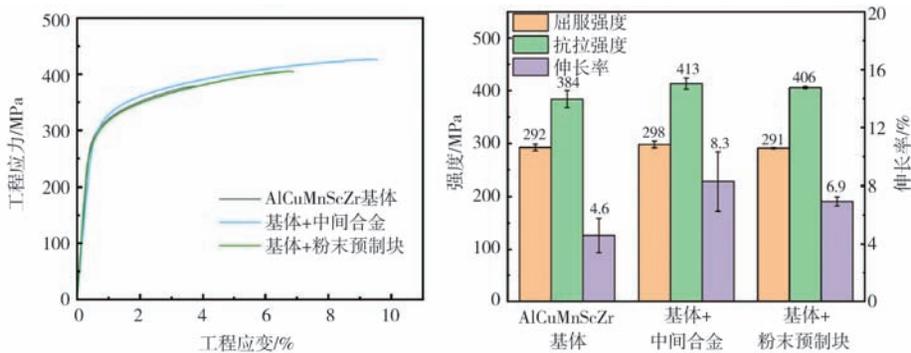
图8 Al-Ti-C体系不同温度下反应吉布斯自由能
Fig. 8 Reaction Gibbs free energy of the Al-Ti-C system at different temperatures



(a) SEM图像 (b) EDS面扫图

图9 添加粉末预制体复合材料T6态的SEM图像及EDS面扫图

Fig. 9 The SEM image and EDS mapping scan of the T6 state of the powder preform composite material



(a) 室温拉伸工程应力-应变曲线 (b) 力学性能对比图

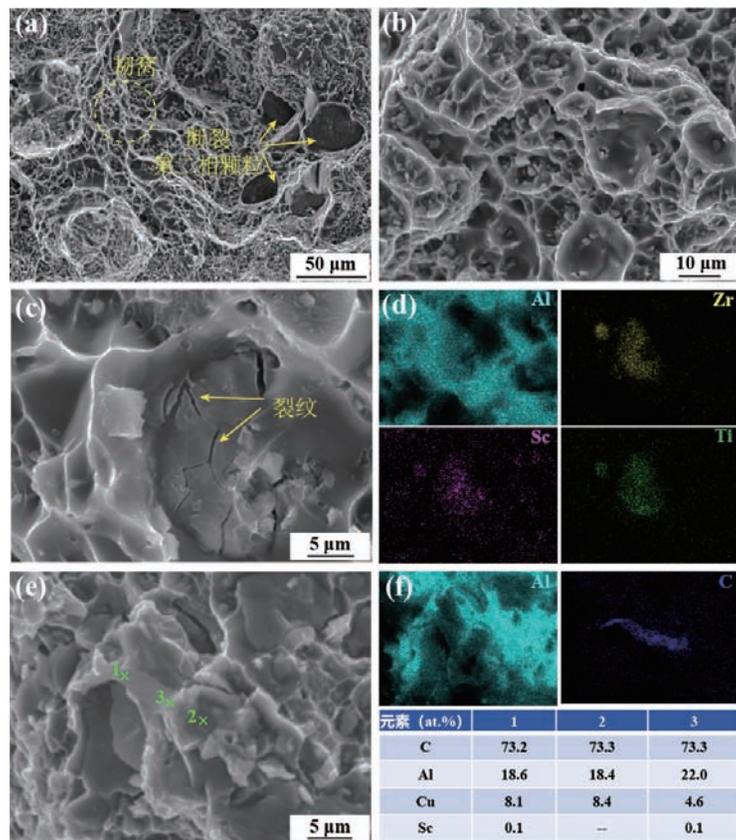
图10 T6态基体合金及复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线和力学性能对比图

Fig. 10 Tensile engineering stress-strain curves at room temperature and Comparison of mechanical properties of the matrix alloys and composites after T6 heat treatment

分别提升了2.0%、7.6%和80.4%。添加粉末预制块的复合材料屈服强度基本无变化，但抗拉强度和伸长率与基体合金相比也有较大程度增加。分析认为，添加中间合金的复合材料强度和塑性的提高主要归因于晶粒细化、TiC粒子强化以及少量石墨烯带来的强化作用。而添加粉末预制体的复合材料虽然具有更小的晶粒尺寸和较高的石墨烯含量，但由于TiC粒子数量减少，而且较多的长棒状 $Al_3(Sc, Zr, Ti)$ 初生相降低了Sc、Zr元素的固溶强化和析出强化作用，在塑性变形过程中容易引起微裂纹，降低塑性，因此使得材料的屈服强度基本不变，抗拉强度和伸长率有所提升。

图11为添加粉末预制体的复合材料T6态室温拉伸断口。如图11(a)所示，除了观察到连续分布的韧

窝，还存在部分第二相断裂的特征。如图11(b)所示，韧窝由尺寸不同的两种类型组成，其中大韧窝直径超过 $20\ \mu m$ ，而小韧窝的直径不足 $5\ \mu m$ ，同时可以观察到，在小韧窝的内部存在直径在 $2\ \mu m$ 左右的第二相，这些第二相主要为未溶解 $AlCuSc$ 相(图9)。图11(c)为断裂第二相区域的放大图像，可以发现，在此区域存在大量的微裂纹，能谱面扫结果图11(d)显示含有Al、Zr、Sc、Ti元素，为未溶解的 $Al_3(Sc, Zr, Ti)$ 初生相。裂纹容易在粗大第二相界面处萌生并扩展，导致材料塑性的降低。此外，在断口的部分区域存在明显的碳富集，同时扫描图中能明显观察到透明薄层状物质，推测此处为石墨烯纳米片，进一步证实添加粉末预制块的方法能够在铸造铝合金中保留部分石墨烯。



(a) 低倍断口；(b、c、e) 高倍断口；(d) 图c区域EDS面扫结果；(f) 图e区域面扫结果及点扫成分

图11 添加粉末预制体复合材料T6态拉伸断口的SEM图像及EDS分析

Fig. 11 SEM images and EDS analysis of the T6 tensile fracture of the composites with powder preforms

3 结论

(1) 基体合金的铸态组织呈现典型的枝晶形貌，第二相主要由 $\theta-Al_2Cu$ 相以及少量的 $AlCuMnFe$ 相组成。添加中间合金或粉末预制块后，复合材料的组织明显

细化，且添加粉末预制体的细化效果更佳，与基体合金相比平均晶粒尺寸减小了65%。此外，组织中可以观察到块状的 $Al_3(Sc, Zr, Ti)$ 初生相，且添加粉末预制体的初生相数量更多。

(2) Al-Ti-GO粉末预制体加入到铝液中凝固后,中间合金形成了大量沿晶界分布的TiC粒子,同时在基体中能够观察到有少量的石墨烯纳米片。XPS分析显示,无论是添加粉末预制体还是中间合金,复合材料中均存在少量的TiC和石墨烯。TiC的存在可以作为 α -Al的有效形核位点,因此明显细化了复合材料的晶粒尺寸。

(3) 经过T6热处理后,复合材料中Al₂Cu相基本溶解,组织中存在大量的AlCuSc第二相以及难溶的Al₃(Sc, Zr, Ti)初生相。与基体合金相比,添加中间合金和粉末预制体复合材料的抗拉强度和伸长率均有明显提升,添加中间合金的复合材料抗拉强度和断裂伸长率分别提高了7.8%和80.4%。

参考文献:

- [1] LI S S, YUE X, LI Q Y, et al. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 944-983.
- [2] 程志强, 张远东, 韦升财, 等. 高强韧铝铸件铸锻一体技术及其应用 [J]. *铸造*, 2023, 72 (4): 447-450.
- [3] HIRSCH J. Recent development in aluminium for automotive applications [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24: 1995-2002.
- [4] 薛彦庆, 郝启堂, 魏典, 等. 原位自生TiB₂/Al-4.5Cu复合材料微观组织和力学性能 [J]. *材料工程*, 2021, 49 (2): 97-104.
- [5] 黄凯, 蒋日鹏, 李晓谦, 等. 超声外场对原位TiB₂/2A14铝基复合材料的摩擦磨损性能的影响 [J]. *材料工程*, 2019, 47 (12): 78-84.
- [6] KARBALAEI Akbari M, BAHARVANDI H R, Shirvanimoghaddam K. Tensile and fracture behavior of nano/micro TiB₂ particle reinforced casting A356 aluminum alloy composites [J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2015, 66: 150-161.
- [7] OÑORO J. High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with titanium diboride (TiB₂) particles [J]. *Rare Metals*, 2011, 30: 200-205.
- [8] 吕书林, 郭文波, 陈露, 等. 颗粒增强铝基复合材料的制备方法及其热处理研究 [J]. *铸造*, 2024, 73 (6): 727-737.
- [9] RANA R S, PUROHIT R, SONI V K, et al. Characterization of mechanical properties and microstructure of aluminium alloy-SiC composites [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2: 1149-1156.
- [10] XI H L, XIAO W L, LI H, et al. Effects of submicron-sized TiC particles on the microstructure modification and mechanical properties of Al-Si-Mg alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968:
- [11] YI G, LI H, ZANG C Y, et al. Remarkable improvement in strength and ductility of Al-Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles [J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2022, 855: 143903.
- [12] PANDEY U, PUROHIT R, AGARWAL P, et al. Effect of TiC particles on the mechanical properties of aluminium alloy metal matrix composites (MMCs) [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4: 5452-5460.
- [13] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442: 282-286.
- [14] KHANNA V, KUMAR V, BANSAL S A. Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: Advancement, opportunities and perspective [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 138: 111224.
- [15] HAO X. N, LIU X. Molecular dynamics study on microscale residual stress of graphene/aluminum nanocomposites by selective laser sintering [J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 3677-3683.
- [16] 常庆明, 李宗伦, 许芳宇. 石墨烯增强铝基复合材料的制备及性能研究 [J]. *热加工工艺*, 2022, 51 (14): 70-73, 77.
- [17] ZHENG Zhong, YANG Xiaoxia, LI Jianchao, et al. Preparation and properties of graphene nanoplatelets reinforced aluminum composites [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31 (4): 878-886.
- [18] 鞠渤宇, 宋义伟, 赵博阳, 等. 片状粉末冶金的石墨烯/铝基复合材料制备过程控制与力学性能 [J]. *航空材料学报*, 2021, 41 (2): 45-52.
- [19] 赵双赞, 燕绍九, 陈翔, 等. 石墨烯纳米片增强铝基复合材料的动态力学行为 [J]. *材料工程*, 2019, 47 (3): 23-29.
- [20] 王昌福, 朱磊. 挤压态GNS/7075复合材料组织及性能研究 [J]. *铸造*, 2024, 73 (3): 371-376.
- [21] 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 (S2): 607-611.
- [22] 张哲. 搅拌铸造GNPs/2024Al复合材料制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [23] 崔松, 邵国森, 张柯, 等. 搅拌铸造法制备石墨烯增强铝基复合材料的组织和力学性能研究 [J]. *有色金属材料与工程*, 2022, 43 (2): 19-29.
- [24] CAI Z Y, LIU H J, WANG R C, et al. Microstructure and mechanical properties of the extruded Al-Cu-Mn-Sc-Zr alloy during single-stage

- and two-stage aging [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, 32: 185–198.
- [25] JIANG L, ROUXEL B, LANGAN T, et al. Coupled segregation mechanisms of Sc, Zr and Mn at θ' interfaces enhances the strength and thermal stability of Al-Cu alloys [J]. *Acta Materialia*, 2021, 206: 116634.
- [26] MEETSMA A, DE BOER J L, VAN Smaalen S. Refinement of the crystal structure of tetragonal Al_2Cu [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, 83: 370–372.
- [27] SILCOCK J M, HEAL T J, HARDY H. K. Structural ageing characteristics of binary aluminium-copper alloys [J]. *J. Inst. Metals*, 1954, 82: 239–248.
- [28] NORMAN A F, PRANGNELL P B, MCEWEN R. S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46: 5715–5732.
- [29] HUANG L, HUANG J, LIU W, et al. Effect of minor Sc additions on precipitation and mechanical properties of a new Al-Cu-Li alloy under T8 temper [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927: 166860.
- [30] QIN J, DAI W, REN X, et al. Investigation of W phase crystal structure and evolution mechanism based on Al-Cu-Sc alloy during homogenization [J]. *Materials Characterization*, 2024, 207: 113536.
- [31] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

Effects of Graphene and Titanium on the Microstructure and Properties of Aluminum Matrix Composites

WU Shu-fan¹, GUO Jin-tao², YANG Chang-yi¹, MA Chao-li^{1,2}, XIAO Wen-long^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Tianmushan Laboratory, Hangzhou 311115, Zhejiang, China)

Abstract:

Graphene is regarded as an effective reinforcement for aluminum and its alloys. However, the development and utilization of graphene-reinforced aluminum matrix composites have been constrained by the fact that graphene readily reacts with aluminum, leading to the formation of the detrimental Al_4C_3 phase. This study employed aluminum powder, titanium powder, and graphene oxide (GO) as raw materials, with the powder compaction prepared as master alloys in an aluminum melt. The effects of adding powder compaction and master alloys, respectively, on the microstructures and properties of Al-6.5Cu-0.3Mn-0.15Sc-0.15Zr alloys were comparatively investigated. It was discovered that the addition of both powder compaction and master alloys resulted in a notable reduction in grain size, accompanied by the introduction of a modest quantity of submicron TiC particles and graphene into the structure. The presence of TiC was observed to act as an effective nucleation site for α -Al, thereby contributing to a decrease in grain size. Furthermore, the presence of Ti elements resulted in the formation of a coarser $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr}, \text{Ti})$ phase in the composites. Additionally, the graphene exhibited a greater propensity to react with Ti elements, and the formation of the deleterious Al_4C_3 phase was not observed in the composites. The tensile test results demonstrated that the incorporation of both powder compaction and master alloy led to a notable enhancement in the tensile strength and elongation of the composites. The influence of the master alloy was particularly pronounced, with the yield strength, tensile strength, and elongation increasing from 292 MPa, 384 MPa, and 4.6% of the matrix alloy to 298 MPa, 413 MPa, and 8.3%, respectively.

Key words:

casting aluminum alloy; graphene; titanium element; microstructure; mechanical properties