

特约专栏

# 石墨烯增强镁基复合材料研究进展

池方瀚, 李雪健, 施海龙, 徐超, 王晓军

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

**摘要:** 石墨烯具有特殊的二维结构及优良的力学、热学和电学性能, 被认为是金属基复合材料理想的增强相之一。石墨烯与镁合金的复合化, 能够解决镁合金强度及弹性模量低、导热性差的问题, 从而满足航空航天、军工、汽车等领域的性能需求。然而, 由于石墨烯与镁的润湿性差、无界面反应, 石墨烯在镁基体中的分散和界面结合情况是镁基复合材料制备的关键。此外, 镁合金粉末的高化学活性也限制了粉末冶金方法的使用, 难以采用其他复合材料的制备方法作为参考。因此, 主要探讨了石墨烯镁基复合材料的制备技术、主要的界面设计方法及变形行为, 总结了石墨烯镁基复合材料目前面临的主要问题, 并对石墨烯镁基复合材料的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 镁基复合材料; 制备方法; 界面设计; 变形行为

**中图分类号:** TB333.1<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)12-0929-13

**引用格式:** 池方瀚, 李雪健, 施海龙, 等. 石墨烯增强镁基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(12): 929-941.

CHI F H, LI X J, SHI H L, *et al.* A Review of Graphene Reinforced Magnesium Matrix Composites[J]. Materials China, 2023, 42(12): 929-941.

## A Review of Graphene Reinforced Magnesium Matrix Composites

CHI Fanghan, LI Xuejian, SHI Hailong, XU Chao, WANG Xiaojun

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

**Abstract:** Graphene has a special two-dimensional structure, excellent mechanical, thermal and electrical properties. It was considered to be one of the ideal reinforcement for metal matrix composite. The composite of graphene and magnesium alloy could solve the problems of low strength, low elastic modulus and poor thermal conductivity of magnesium alloy, thereby meeting the property requirements of aerospace, military, automotive and other fields. However, due to the poor wettability and lack of interfacial reaction between graphene and magnesium, the dispersion and interfacial bonding of graphene in the magnesium matrix are the key to the preparation of magnesium-based composites. The high chemical reactivity of magnesium alloy powder also limits the use of powder metallurgy methods, making it difficult to use other composite material preparation methods as a reference. Therefore, this article mainly explored the preparation technology, main interface design methods and deformation behavior of graphene reinforced magnesium matrix composites, summarized the main problems currently faced by graphene reinforced magnesium matrix composites, and prospected the development trend of graphene reinforced magnesium matrix composites.

**Key words:** graphene; magnesium matrix composite; preparation method; interface design; deformation behavior

### 1 前言

当今, 我国的菱镁矿储量居世界前列<sup>[1]</sup>。丰富的镁资源储量意味着未来镁及镁合金巨大的发展前景。在金属结构材料中, 镁及镁合金具有低密度、高比强度和比刚度的特点, 同时还具有电磁屏蔽、生物相容性好等功能性优势, 在航空航天、兵器等军用领域及汽车、计算机、医疗<sup>[2]</sup>等民用领域均有重要应用, 其中产出的镁及镁合

收稿日期: 2023-06-04 修回日期: 2023-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971078)

第一作者: 池方瀚, 男, 1998 年生, 博士研究生

通讯作者: 王晓军, 男, 1981 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xjwang@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202306003

金约 70% 应用于汽车行业, 剩下约 30% 用于军工和航空航天用途。近几年来, 由于镁合金的高比强度、低模量、铸造性能优异, 使得越来越多的车辆部件采用镁合金进行制造<sup>[3]</sup>。在医疗领域, 镁合金的生物亲和性以及与人骨弹性模量相近的特点, 使得医用镁合金得到了蓬勃发展<sup>[4]</sup>。而从环境保护的观点来看, 相关领域的发展也对镁合金的轻量化、比强度提出更高要求, 以实现低能耗的需求。

而耐腐蚀性差、高温性能差、强度及弹性模量低的特性限制了镁合金的进一步应用。目前主要通过镁基体的合金化和复合化来提高镁合金的性能。其中镁及镁合金的复合化是通过在镁基体中添加合适的增强相并使增强相实现特定的分布来设计复合材料, 以满足复杂多变的性能需求。在过去的研究中常采用碳化硅、碳化钛、钛等多种增强相颗粒<sup>[5-7]</sup>, 以实现复合材料强度和模量的显著提升。但随着增强相含量提高, 镁合金展现的强度模量-塑性倒置关系限制了复合材料的应用。同时, 各类纳米增强相则表现出比微米级增强相更好的强化效果, 在较低添加量的基础上可获得令人满意的强塑性, 引起了广泛关注。

石墨烯及石墨烯纳米片作为一种新兴的二维纳米材料, 具有高强度、高模量、高导电等性能<sup>[8-10]</sup>, 近年来广泛应用于金属基复合材料领域。石墨烯的二维结构具有极高的表面积, 能够有效提高复合材料的载荷转移效率, 近年来关于石墨烯对于金属基复合材料强塑性同时提升的研究时有报道<sup>[11-13]</sup>。因此, 石墨烯被认为是一种理想的复合材料增强相, 以石墨烯为增强相的金属基复合材料也是近年来的研究热点之一。

而对于石墨烯增强镁基复合材料, 由于层间范德瓦尔斯力导致的石墨烯团聚问题、石墨烯与镁基体的低润湿性及石墨烯与镁基体之间无化学反应导致的界面问题, 成为镁基复合材料进一步发展的关键点。同时由于镁合金二次成型困难的特点, 石墨烯的添加对镁合金变形过程的影响也有待研究。本文主要简单梳理和讨论石墨烯增强镁基复合材料的制备方法、界面设计、变形问题, 并对石墨烯增强镁基复合材料的未来发展进行展望。

## 2 石墨烯增强镁基复合材料的制备

在结构金属中, 镁合金具有最低的弹性模量和强度。石墨烯由于其优良的力学性能和二维结构被引入镁基体, 用于提高镁基复合材料的强度及弹性模量。受益于石墨烯高强度和高模量的特点, 早期研究中的报道显示, 复合材料的力学性能均随石墨烯的添加而获得明显改善<sup>[14-18]</sup>。Parsegian 等<sup>[19]</sup>给出的片层状材料之间的范德瓦

尔斯拉力公式表明, 由于具有的二维结构以及各类溶剂、金属熔体之间的低润湿性等特点, 使得石墨烯的层间范德瓦尔斯力较高, 易于发生团聚。这些因素使得石墨烯在金属基体中的分散效果、石墨烯与金属基体的界面结合状况成为制备石墨烯增强镁基复合材料乃至石墨烯增强金属基复合材料的关键<sup>[18, 20-24]</sup>。而在具体的制备方法上, 石墨烯增强镁基复合材料的制备方法主要有: 搅拌铸造及半固态铸造<sup>[20, 25-36]</sup>、分离熔体沉积<sup>[37-39]</sup>、粉末冶金及半粉末冶金<sup>[15-18, 20, 22, 40-42]</sup>和原位合成法<sup>[30, 43, 44]</sup>等。

### 2.1 铸造

对于石墨烯增强金属基复合材料, 铸造法主要用于石墨烯增强镁基复合材料和石墨烯增强铝基复合材料的制备中<sup>[25, 32, 34, 45-47]</sup>, 这可归因于上述 2 种金属具有较低的熔点。同时熔融状态的镁熔体与石墨烯无界面反应, 在加热过程中石墨烯的结构不会被破坏, 因此铸造等液相冶金法在镁基复合材料中得到了广泛应用。石墨烯的团聚与界面结合问题在石墨烯增强金属基复合材料中普遍存在, 石墨烯与金属熔体的润湿性差以及两者的密度差使得石墨烯易浮于金属熔体表面, 同时在铸造过程中, 石墨烯与镁基体的润湿性差不但会导致石墨烯与镁基体之间脆弱的界面结合<sup>[20, 40]</sup>, 还会在凝固过程中因凝固界面推移作用, 最终导致石墨烯在晶界处发生团聚<sup>[31]</sup>。这一问题加剧了石墨烯在金属熔体中的分散难度, 使石墨烯的增强效果得到限制<sup>[30, 32, 37, 48]</sup>。

纳米颗粒及以碳纳米管、石墨烯及石墨烯纳米片为代表的一维二维增强相具有高比表面积, 在范德瓦尔斯力的作用下, 易于发生团聚。因此需要合适的分散方法将这些增强相均匀分散在金属熔体中。在铸造制备纳米颗粒增强镁基复合材料过程中, 使用周期性的高强度超声波使金属熔体中产生大量微气泡并爆裂, 从而冲击并分解聚集的纳米颗粒团聚<sup>[49]</sup>, 能够有效改善纳米颗粒与基体的润湿性<sup>[50]</sup>。同时使用超声辅助机械搅拌能够有效地将被冲散的纳米颗粒均匀分散均匀在金属熔体中, 并用于制备大尺寸复合材料<sup>[44, 51]</sup>, 图 1 展示了超声搅拌方法对镁熔体中纳米 SiC 的分散效果。机械搅拌与超声波振动这 2 种分散方法在石墨烯与镁合金熔体的复合过程中被普遍采用<sup>[30, 31, 44, 46]</sup>。然而对于碳纳米管或石墨烯等增强相, 高比表面积使其界面能随之提高, 在金属熔体中增强相的团聚问题更为严重<sup>[52]</sup>, 机械搅拌和超声的效果均不理想。

相较于在金属熔体中直接加入石墨烯进行混合, 在熔融前先进行金属粉末与石墨烯的预分散可能是实现石墨烯均匀分散更好的方案之一, 目前已被用于碳纳米管增强镁基复合材料的制备中。通过使用分散剂对镁合金

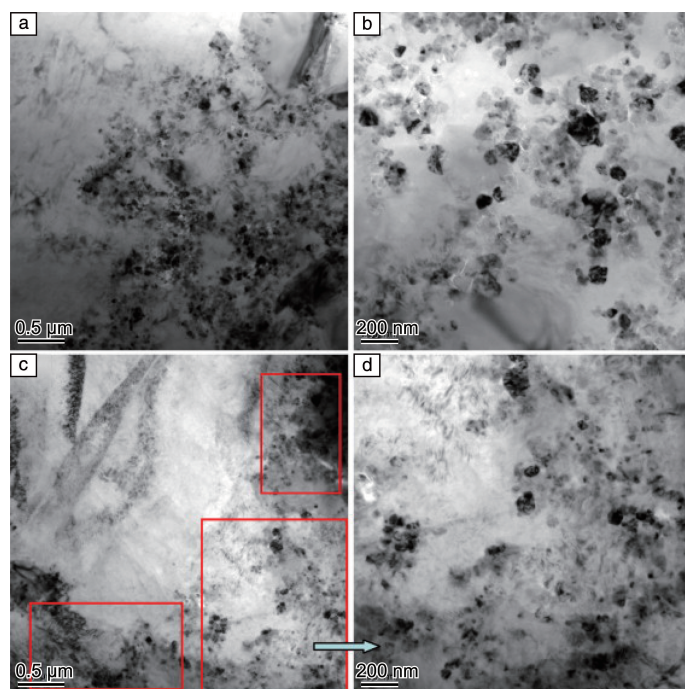


图 1 纳米 SiC 颗粒增强 AZ91 复合材料的 TEM 照片<sup>[51]</sup>: (a, b) 超声搅拌 5 min, (c, d) 超声搅拌 10 min

Fig. 1 TEM images of SiC/AZ91 nanocomposites<sup>[51]</sup>: (a, b) ultrasound stirring for 5 min, (c, d) ultrasound stirring for 10 min

片状粉末与碳纳米管进行预先分散, 实现大团聚体的初步分散, 而后将混合后的粉末压坯重新熔融并搅拌铸造<sup>[36]</sup>。类似的制备方法也被用于石墨烯增强镁基复合材料中<sup>[26, 31, 32, 46]</sup>, 在前期利用预分散方法对金属粉末与石墨烯进行预先混合, 从而在最终的熔铸阶段改善石墨烯在镁合金熔体中的分散效果。

凝固过程中凝固界面对石墨烯等增强相的推移问题由来已久。对于纳米粒子增强金属基复合材料, 纳米粒子具有较高的比表面积, 使得纳米粒子相较于大尺寸增强相颗粒在凝固过程中更容易被凝固界面推动, 从而聚集在晶界处<sup>[35, 53-55]</sup>。针对这一问题, 可通过改善纳米粒子在金属熔体中的凝固条件, 在凝固过程中使纳米粒子更容易被凝固界面捕获, 从而实现纳米粒子的均匀分散。而对于非颗粒状的石墨烯、碳纳米管等增强相, 由于具有更高的比表面积, 在凝固过程中, 凝固界面推移致使的团聚问题更为突出。因此参考凝固界面对纳米粒子的捕获问题的相关研究, 对于解决非颗粒状的纳米增强相的团聚问题同样有帮助。凝固界面对纳米粒子的影响主要通过范德瓦尔斯力、分离压力、界面力、粘滞力等许多作用力的综合作用实现<sup>[54, 56-60]</sup>, 许多相关的研究就凝固界面对纳米粒子的捕获问题给出了理论模型<sup>[53, 54, 61, 62]</sup>。其中纳米粒子与金属基体的范德瓦尔斯力、复合材料的凝固速率是凝固界面对纳米粒子捕获模式变化的关键。有相关研究根据范德瓦尔斯力作用的变化提出了 3 种捕

获模式<sup>[61]</sup>: ① 当纳米粒子与金属熔体之间的范德瓦尔斯力相互排斥时, 需要固液界面的推移速度(即凝固速率)达到某一临界值, 使纳米粒子的运动速率小于凝固速率, 从而发生粘性捕获; ② 当纳米粒子与金属熔体之间的范德瓦尔斯力相互排斥但是能垒较小时, 纳米粒子布朗势即可克服能垒, 发生布朗捕获; ③ 当纳米粒子与金属熔体之间的范德瓦尔斯力相互吸引时, 纳米粒子自发与固液界面结合, 发生自发捕获。

其中固液界面与纳米粒子的相对推移速度和布朗运动的剧烈程度是粘性捕获、布朗捕获和自发捕获这 3 种捕获模式发生变化的关键。随着相对推移速度的增加, 其捕获模式由自发/布朗捕获转变为粘性捕获<sup>[62]</sup>。而对于大部分纳米粒子, 与金属熔体之间具有相互排斥的范德瓦尔斯力且能垒较高。在这种情况下需要使凝固界面推移速度大于一定临界值实现粘性捕获, 或者调节金属熔体与纳米粒子之间的范德瓦尔斯力作用, 实现布朗捕获或自发捕获。

具体的复合材料制备主要采用以下 3 种方法, 通过提高固液界面对增强相颗粒的捕获情况来实现纳米粒子的均匀分散。对于粘性捕获这一模式: ① 提高金属熔体的凝固速率, 从而提高固液界面的推移速度, 实现捕获; ② 在凝固过程中提高熔体的粘度, 从而降低粘性捕获发生需要的临界速率。对于自发/布朗捕获这一模式: ③ 对添加的纳米粒子增强相进行表面改性或者调节金属熔

体成分,从而调节金属熔体与纳米粒子的范德瓦尔斯力作用,实现自发/布朗捕获。

上述方法对于石墨烯、碳纳米管等非颗粒状纳米增强相同样适用<sup>[31, 35, 48]</sup>。其中快速凝固法的应用领域相对广泛,也被用于铸造制备金属基复合材料的凝固过程,以改善增强相/填料的分散问题<sup>[31, 48, 63, 64]</sup>。如 Li 等<sup>[48]</sup>通过提高镁基体凝固速率实现了碳纳米管在镁基体中的均匀分散。同时还有相关报道表明,当凝固速率达到一定程度时,同样有助于金属熔体中石墨烯的均匀分散<sup>[31]</sup>。然而随着铸件厚度的提高,铸件的冷却时间随之增加,难以实现大尺寸铸件的快速凝固,因此快速凝固法一般仅适用于尺寸较小的铸件。

对于通过提高熔体粘度实现增强相均匀分布这一方法,同样有报道表明适用于石墨烯与碳纳米管<sup>[29, 31, 65]</sup>。在金属基复合材料中,金属熔体中纳米粒子的含量与熔体的粘度呈正相关<sup>[66, 67]</sup>。有研究指出,通过添加高含量的纳米颗粒能够有效提高金属熔体的粘度,可改善固液界面推移导致的增强相分散不均,实现增强相的均匀分散<sup>[35]</sup>。但是对于石墨烯这类具有高比表面积增强相,还没有类似报道出现。使用铸造法制备石墨烯增强金属基复合材料时,金属熔体对石墨烯的容纳能力往往存在上限。有研究表明,使用超声辅助铸造制备石墨烯增强铝基复合材料时,当石墨烯纳米片的质量分数大于 0.7% 时,能够观察到石墨烯在晶界处的团聚<sup>[46]</sup>。金属熔体对石墨烯的容纳能力有限,但是石墨烯、碳纳米管这类非颗粒状增强相的添加对于熔体的粘度具有更明显的提升效果。几位研究人员对基于含有颗粒的熔体的粘度公式进行改进,增加了颗粒形状的相关因素,并给出拟合公式如下<sup>[68]</sup>:

$$[\eta] \approx \frac{1012 + 2904A_f - 1855A_f^{1.5} + 1604A_f^2 + 80.44A_f^3}{1497A_f + A_f^2} \quad (1)$$

其中,  $[\eta]$  为混合体固有粘度,  $A_f$  为增强相颗粒长径比。而对于具有长径比过高或过低的悬浮添加物,通过添加少量的增强相就能够显著提高熔体的粘度<sup>[69]</sup>。因此,对于石墨烯这类具有低长径比的增强相,能够显著提高金属熔体粘度。

添加其他合金元素同样能够有效提高金属熔体的粘度。Shi 等<sup>[63]</sup>研究了 TiC 颗粒增强铝基复合材料的凝固过程,探究了不同凝固速率、添加 Ni 对 TiC 颗粒捕获情况的影响。研究表明, Ni 的加入使得合金熔体的粘度明显提高,降低了 TiC 在熔体中活动的最大速率,从而改善 TiC 颗粒的分布。这一方法与提高石墨烯的添加量相比具有更高的可行性,但是需要通过高通量的实验或者

一定的模拟计算来确定不同合金元素及其添加量对金属熔体粘度的影响,同时探究对基体合金性能产生的影响。

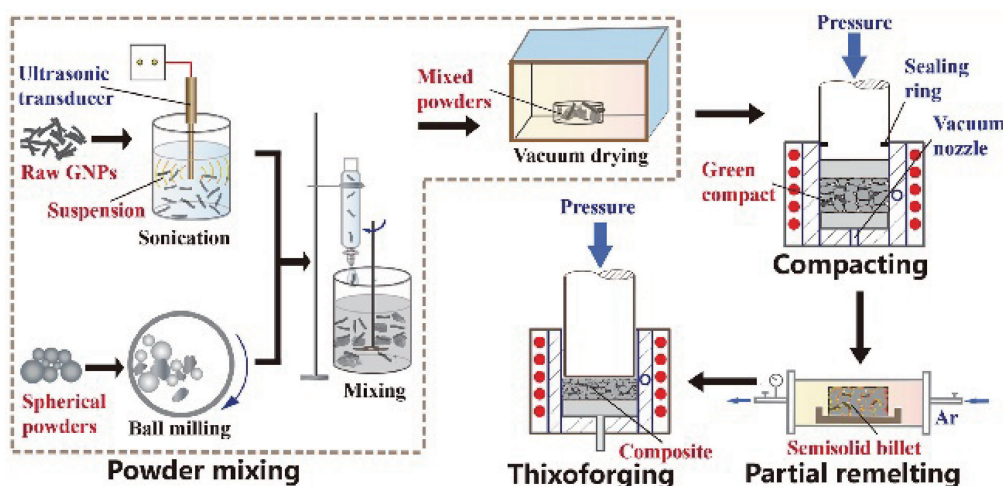
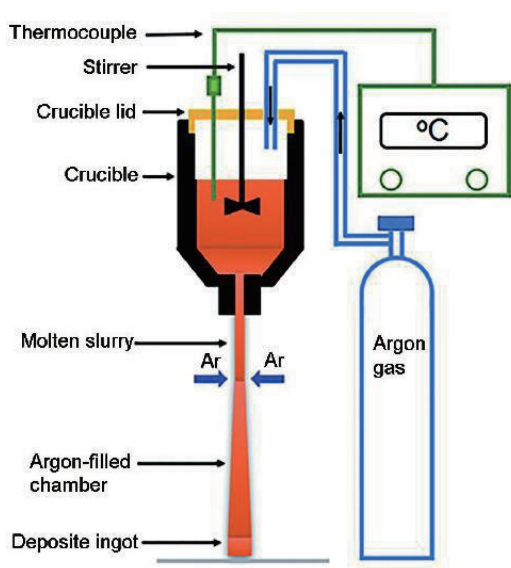
另一方面,半固态铸造法也是提高复合材料熔体粘度的直观方法,广泛应用于金属基复合材料、合金的制备中<sup>[51, 70]</sup>。在纳米碳材料增强镁基复合材料的制备中,基于半固态搅拌的方法主要包括流变铸造<sup>[29]</sup>、触变铸造<sup>[71-73]</sup>。半固态铸造是指对于具有固液两相区的合金,在凝固过程中首先在两相区进行半固态搅拌获得半固态金属液,再进行后续的压铸等处理。在两相区的剧烈搅拌会打碎凝固过程中得到的枝晶网络,形成颗粒状的晶粒。在两相区剧烈搅拌得到的半固态金属液由于含有极高含量的固相金属颗粒,复合材料的熔体粘度明显提高,能够改善由固液界面推移导致的石墨烯分散不均匀的问题<sup>[29, 71-73]</sup>。而在两相区进行半固态搅拌也能够通过固相颗粒之间的摩擦混合,改善石墨烯在熔体表面的悬浮并实现石墨烯在熔体内的均匀分散,从而提高机械搅拌的效果<sup>[31]</sup>,其中先将增强相与金属熔体进行半固态搅拌形成预制坯,再后续重熔成型的方法被称为触变成型,在工业生产和研究中广泛使用,如图 2 所示<sup>[71]</sup>。

## 2.2 分离熔体沉积

分离熔体沉积结合了搅拌铸造和喷射沉积 2 种成型技术的优点,工艺流程如图 3 所示<sup>[74]</sup>。在制备复合材料时,先将金属熔体与增强相在坩埚中进行机械搅拌,实现增强相在金属熔体中的均匀分散。随后将含均匀分散的增强相的金属熔体从坩埚底部的小口中流出,经高压的惰性气体雾化和冷却形成液态乃至半固态的颗粒,并最终在基底上沉积成形<sup>[75]</sup>。分离熔体沉积技术的成型过程类似于喷射沉积技术,沉积在基底的半固体颗粒在下一排颗粒落下前就完成了冷却,从而避免了由于凝固界面推移导致的增强相聚集,同时也避免了传统铸造的宏观成分偏析。近期,分离熔体沉积技术也用于制备石墨烯增强镁基复合材料,以期改善石墨烯在镁熔体的悬浮以及团聚等问题<sup>[38, 39]</sup>。

## 2.3 粉末冶金

粉末冶金工艺制备金属基复合材料是指使用镁合金粉末和增强体进行混合得到复合粉体,而后将粉体在模具中冷压,通过高温高压及热加工手段实现复合材料的制备与成形。粉末冶金工艺相对简单,易于实现增强相的分散,在石墨烯金属基复合材料的制备中得到了广泛应用<sup>[15, 76-80]</sup>。增强相在金属粉体中的分散技术是粉末冶金制备金属基复合材料研究的重点。其中,球磨工艺最先应用于石墨烯金属基复合材料的制备中,通过磨球与金属粉末及石墨烯的碰撞和切削作用以及金属粉末之间的冷焊,实现石墨烯在金属粉末中的分散。在球磨过程中,

图 2 触变成型法制备 ZK60-GNPs 复合材料过程示意图<sup>[71]</sup>Fig. 2 Schematic illustration of the preparation process for ZK60-GNPs composites by powder thixoforging<sup>[71]</sup>图 3 分离熔体沉积法示意图<sup>[74]</sup>Fig. 3 Schematic illustration of disintegrated melt deposition<sup>[74]</sup>

石墨烯的分散效果随球磨时的能量、转速的提高而改善,同时伴随着粉末的活化和石墨烯缺陷密度的提高。对于较为活泼的镁合金,需要在高纯度的惰性气体保护下才能进行高能球磨,同时复合粉末在球磨罐中取出的过程需要经过复杂的陈化过程,避免镁合金粉末发生爆炸和燃烧,这些问题限制了干法球磨在镁基复合材料中的应用。另外,球磨过程被认为会切削石墨烯片层,并在石墨烯层中引入缺陷并破坏石墨烯的结构<sup>[81, 82]</sup>,使得石墨烯的优良性能难以发挥。因此,湿法球磨代替干法球磨应用于石墨烯金属基复合材料的制备。湿法球磨通过有机溶剂对石墨烯进行预分散,将带有液相的石墨烯与金

属粉末进行球磨。根据对石墨烯的拉曼光谱表征可知,使用湿法球磨能够有效降低磨球对石墨烯结构的破坏<sup>[83]</sup>。此外,化学预分散方法也应用于石墨烯与金属粉末的分散,由于化学预分散方法在分散过程中无机械作用,能够避免分散过程对石墨烯结构的破坏以及在烧结和成形过程中石墨烯与金属粉末的过度反应。在这类方法中,首先石墨烯一般使用乙醇、丙醇等有机溶剂进行预分散<sup>[22, 78, 84]</sup>,然后与金属粉末混合一同进行机械搅拌、抽滤、超声和烘干等物理辅助手段处理,使石墨烯分布于金属粉末表面并与有机溶剂分离。在化学预分散过程中,石墨烯的氧化还原过程常常用于辅助实现石墨烯在金属粉末表面的均匀分散。如上海交通大学的张荻院士课题组<sup>[85]</sup>利用金属粉末在水中的自发电离,使金属粉末与氧化石墨烯相互吸引,最终使氧化石墨烯自发分散、吸附在金属粉末表面。

而采用粉末冶金法制备石墨烯金属基复合材料时,还有一个问题值得关注,即金属粉末对石墨烯的容纳存在阈值。金属粉末对石墨烯的容纳能力往往受限于金属粉末的粒径大小<sup>[86]</sup>:

$$V_m = \frac{S_m t}{S_m t + 1/\rho_m} \quad (2)$$

其中,  $V_m$  为碳增强体含量阈值,  $S_m$  为金属粉末的比表面积,  $t$  为石墨烯纳米片厚度,  $\rho_m$  为金属基体的密度。

如公式(2)所示,由于石墨烯本身所具有的高比表面积,使得金属粉末尤其是大颗粒金属粉末对石墨烯的容纳能力有限。当石墨烯的添加量超出金属粉末的容纳能力,就会使石墨烯发生叠层乃至团聚,从而影响石墨烯在金属基体中的均匀分散及界面结合。因此,在现有

的研究中,石墨烯的添加量受到限制,高石墨烯添加量的复合材料往往伴随着塑性的显著降低。为了提高金属粉末对石墨烯的容纳能力,一方面,在各类研究中采用具有细粒径分布的金属粉末,以增加金属粉末的比表面积。另一方面,则选择采用片状粉末,通过改变粉末的形状来获取具有高比表面积金属粉末,从而提高金属粉末中石墨烯的添加量<sup>[26, 87-90]</sup>。通过采用各类分散及表面改性方法、调整原料粉末的形状系数与粒径分布以及进行后续的热加工变形,粉末冶金能够灵活调整石墨烯在金属基体中的分布,设计石墨烯与金属基体的界面关系。这使得粉末冶金法广泛应用于石墨烯在金属基体中的有序化分布<sup>[90, 91]</sup>、石墨烯金属基复合材料的界面设计等研究<sup>[24, 77, 92, 93]</sup>。如李赞<sup>[91]</sup>将片状金属粉末与石墨烯混合,通过石墨烯的构型化设计,使得复合材料在应变过程中颈缩倾向被抑制,通过提高复合材料的均匀塑性变形能力,同时提高了复合材料的强度与塑性。Liu 等<sup>[24, 92]</sup>通过将  $\text{TiB}_2$  引入钛基体,在烧结过程中使石墨烯与钛基体界面原位自生成形成  $\text{TiB}$  晶须来加固界面,从而获得苍耳状的界面结构。通过这种三维界面结构,改善了石墨烯与基体之间的载荷传递效果,避免了强度-塑性倒挂的瓶颈。但是,受限于烧结过程中由于模具、压力机等导致的压力限制,粉末冶金法难以制备大尺寸的构件。而对于石墨烯增强镁基复合材料,在各类分散方法处理过程中镁合金粉末的氧化也难以避免。

#### 2.4 原位自生法

尽管原位自生法在本文中单列为一类,但它并不是一种单独的复合材料制备方法。原位自生法的核心理念在于添加增强相的前体,通过前体与基体、前体自身的反应生成所需的增强相。而对于石墨烯增强金属基复合材料而言,相较于以往使用原位自生法合成颗粒、晶须增强相,原位自生法合成石墨烯具有独特的优势,因此在这一部分单独讨论。

当使用外加法添加纳米增强相时,避免增强相表面氧化以及吸附带入的杂质是获得良好的复合材料界面的关键。由于原位自生法中增强体由添加的前体反应得到,因此避免了增强体暴露于外界环境而产生的污染。而对于石墨烯增强镁基复合材料,这种洁净的界面有助于改善石墨烯与镁基体的界面结合效果。同时各类纳米粉末、高质量石墨烯的制备成本较高,如果使用原位自生法制备同尺寸的增强相,能够有效降低增强相的材料成本。而对于石墨烯增强金属基复合材料,使用原位自生法生成石墨烯能够有效改善石墨烯在金属基体中的分散效果。如前文所述,石墨烯的团聚与分散问题主要源于石墨烯的二维结构和与金属基体的低润湿性。使用原位自生法

制备石墨烯增强金属基复合材料时,由于前体材料的形状及润湿性,相较于直接加入石墨烯,原位生成更易于实现石墨烯在金属基体中的均匀分散,而不存在石墨烯的团聚问题。因此,相较于制备颗粒、晶须增强金属基复合材料,原位自生法在制备石墨烯增强金属基复合材料中的应用更具优势。故此原位自生法能够有效改善石墨烯增强镁基、铜基复合材料界面结合效果。此外,原位自生法的使用也存在许多限制,原位自生法所引入的增强相种类往往取决于基体材料及制备方法,化学反应的介入使得原位自生法往往只能用于少数几种增强相的引入。此外,原位自生法对增强相尺寸分布的控制不如外加法直接,需要通过合适的反应条件来获得理想的增强相尺寸分布。

对于原位自生法合成石墨烯,如何使碳材料沿二维方向定向生长是制备复合材料首先需要思考的问题。使用粉末冶金法制备复合材料时,增强相分布于金属粉末表面,这一结构能够有效限制原位自生法中碳材料的生长方向,从而原位合成石墨烯。Zhang 等<sup>[94]</sup>将蔗糖作为石墨烯的前体,形成表面包裹有蔗糖的球形铜粉,最后通过快速热退火工艺原位合成石墨烯,制备具有三维网状结构的石墨烯增强铜基复合材料(图 4)。对于原位自生石墨烯增强铜基复合材料,已经形成了以蔗糖等有机物为前体,以固液体系为框架的相对成熟的制备流程。

对于石墨烯-镁体系,同样存在采用  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  或葡萄糖等为碳源,以镁为还原剂合成石墨烯的报道<sup>[95]</sup>。如前文所述,以粉末冶金为主的原位自生法并不适用于镁基复合材料的制备。而使用铸造等液相冶金方法原位合成石墨烯增强镁基复合材料核心在于合理利用液相与前体的界面,如气液反应中的气液界面能够有效约束石墨烯的二维生长,使用以  $\text{CO}_2/\text{Mg}$  为核心的气液反应,原位反应制备了  $\text{MgO}$  修饰的石墨烯增强镁基复合材料。石墨烯表面的  $\text{MgO}$  作为空间位阻,改善了石墨烯在镁熔体中的分散效果,并在凝固过程提高了石墨烯和镁基体的结合效果,如图 5 所示<sup>[96]</sup>。

### 3 石墨烯增强镁基复合材料的界面设计

石墨烯的团聚问题可归因于石墨烯的层间范德瓦尔斯力。而对于经过表面改性的石墨烯,石墨烯的团聚问题往往会得到改善。这是由于通过表面改性在石墨烯表面添加的官能团、纳米粒子等修饰物可行成空间位阻,阻隔了石墨烯层间的相互吸引<sup>[20, 43, 97]</sup>。因此,表面改性能有效改善石墨烯在金属基体中的分散效果。

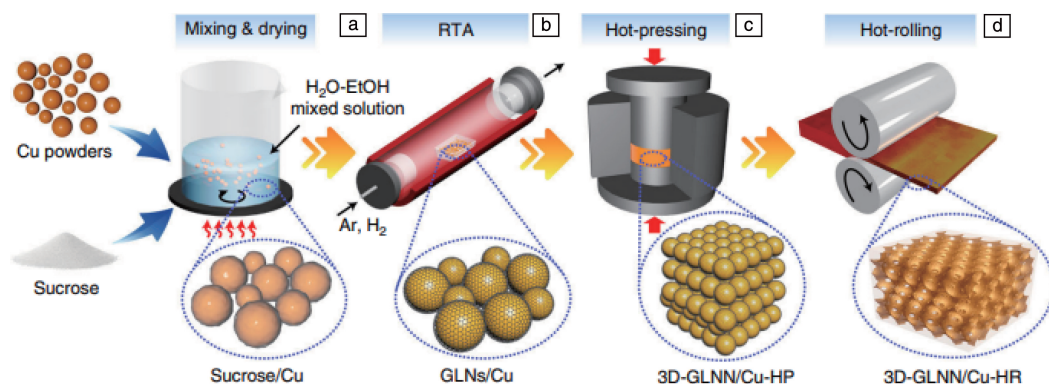


图 4 原位自生石墨烯增强复合材料整体的制造过程示意图<sup>[94]</sup>: (a) Cu 粉末首先涂覆蔗糖作为杂化前体, (b) 杂化前体随后进行环境压力快速热退火工艺以生长类石墨烯纳米片网络(GLNN), (c) 使用热压法将类石墨烯纳米片互连成 Cu 基质中的连续网络结构, (d) 采用热轧法制备全致密化的 3D-GLNN/Cu 块状复合材料

Fig. 4 Schematic illustration of overall fabrication processes for *in-situ* formed graphene reinforced Cu composites<sup>[94]</sup>: (a) the Cu powders were first coated with sucrose as a hybrid precursor; (b) the hybrid precursor was then subjected to rapid thermal annealing (RTA) process to form graphene-like nanosheet network (GLNN); (c) the GLNN were interconnected into a continuous network structure in the Cu matrix by using hot-pressing; (d) the fully-densified 3D-GLNN/Cu bulk composites were fabricated by hot-rolling

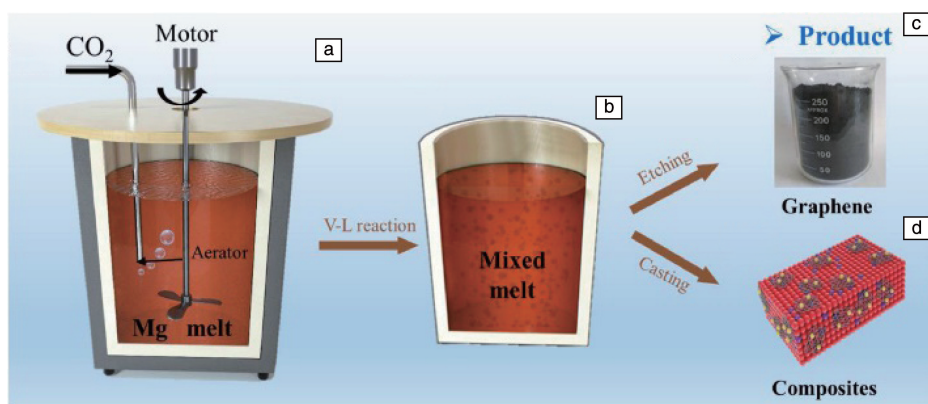


图 5 气液界面反应原位自生制备石墨烯及其复合材料<sup>[96]</sup>: (a) CO<sub>2</sub> 与镁熔体的气液界面反应体系, (b) 反应后含有石墨烯的熔体; (c, d) 气液反应法产物(石墨烯和石墨烯/镁复合材料)

Fig. 5 Fabrication of graphene and its composite by vapor-liquid interface reaction method<sup>[96]</sup>: (a) vapor-liquid interface reaction system of CO<sub>2</sub> and Mg melt; (b) the melt containing graphene after the reaction; (c, d) products by vapor-liquid reaction method (graphene and graphene/Mg composites)

除此以外, 界面设计的主要目的在于改善金属基体和石墨烯的界面结合效果。众所周知, 石墨烯金属基复合材料的主要强化机制为载荷转移。Shin 等<sup>[98]</sup> 修改的剪切滞后模型显示, 高比表面积的特点使得石墨烯在较小的添加量下能够获得显著的强化效果。石墨烯与金属基体之间的界面结合强度决定了载荷转移效率。然而, 石墨烯金属基复合材料普遍存在界面问题。其中, 铜、镁等金属基体与石墨烯之间在烧结和成形过程中无界面产物, 同时石墨烯与金属基体的润湿性较差。这类金属基体和石墨烯之间存在界面结合效果差、界面强度低的特点。因此针对石墨烯增强镁基复合材料的界面设计, 可通过对石墨烯进行表面改性来提高石墨烯与镁基体的润

湿性并促进界面反应, 从而提高镁基体与石墨烯的界面强度。

### 3.1 基体合金化

选用合适的金属基体是复合材料界面设计的首要问题。如石墨烯铜基复合材料, 铜基体与石墨烯几乎不发生反应, 学者们在铜基体中加入了少量铬元素, 通过铬与石墨烯反应生成碳化铬加固界面<sup>[66, 89, 90]</sup>。当铬元素加入铜基体时, 铬元素倾向于偏析到晶界上取代铜元素, 从而促进了铬元素和石墨烯的界面反应<sup>[89, 90]</sup>。而类似的结果同样在镁铝合金的晶粒细化研究中观察到。如 Du 等<sup>[99]</sup> 讨论了在 Mg-3Al 系合金中添加碳, 钙元素对晶粒细化的影响。实验结果表明熔体中生成了 Al-C-O 乃至

Al-C-O-Ca 金属间化合物。近年来的研究认为,碳元素的添加使金属熔体中生成了以  $\text{Al}_4\text{C}_3$  为代表的富含铝、碳元素的颗粒<sup>[100]</sup>。在压铸制备的  $\text{C}_f/\text{Ti}/\text{AZ91}$  层状复合材料中同样观察到了类似的现象,纳米尺度的针状  $\text{Al}_4\text{C}_3$  相在碳纤维界面处生成,如图 6 所示<sup>[101]</sup>。因此选用含有

铝元素的镁合金可能有助于改善镁基体与石墨烯的界面结合。同时,额外合金元素的添加还会改变金属基体的性质,如铜铬合金相较于铜基体的导电性显著降低。因此,在确定选用特定金属作为基体时,石墨烯的表面改性及表面镀膜可能是更好的选择。

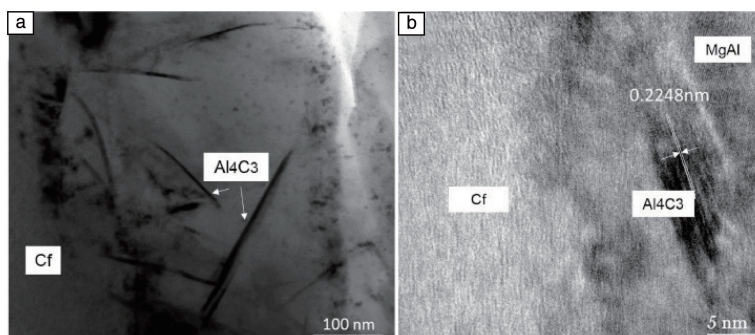


图 6  $\text{C}_f/\text{AZ91}$  复合材料的 TEM 照片<sup>[101]</sup>: (a)  $\text{Al}_4\text{C}_3$  相的形貌, (b)  $\text{Al}_4\text{C}_3$  的高分辨照片

Fig. 6 TEM images of  $\text{C}_f/\text{AZ91}$  composites<sup>[101]</sup>: (a) morphology of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  precipitates, (b) high-resolution TEM image of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  precipitates

### 3.2 石墨烯的表面改性

石墨烯表面的缺陷被认为能够促进界面反应的进行,但是在石墨烯增强镁基复合材料的研究中,石墨烯的缺陷对界面结合效果的影响往往被人忽略,这是由于石墨烯与镁基体之间几乎不发生反应。同时,学者们倾向于采用结构完整、少缺陷的石墨烯作为镁基体的强化相,以避免由于结构不完整导致的石墨烯强度的弱化。但近年来有研究提出了相反的观点。Li 等<sup>[102]</sup>通过纳米压痕实验对比了石墨烯铜基复合材料中高质量石墨烯(低缺陷含量)和低质量石墨烯(高缺陷含量)在微柱压缩过程中的力学行为。结果表明,低质量石墨烯具有更好的剪切应变适应性和应变刚度,能够抵抗石墨烯的层间剪切,因此具有较低表面质量的石墨烯能够有效提高复合材料的宏观力学性能。同时,石墨烯表面的缺陷能够通过影响界面反应来调节界面结合效果。如在石墨烯增强铜铬基复合材料中,界面反应产生的碳化铬倾向生成于石墨烯片层的边界处,在石墨烯的二维面上碳化铬的生成量较小。因此,Chu 等<sup>[77]</sup>对石墨烯进行辐照损伤,使得石墨烯层上产生大量孔状缺陷。透射电子显微镜的表征结果表明碳化铬分布在生成的缺陷处,从而加固了石墨烯与铜基体的界面,实现了复合材料强度和塑性的提高。石墨烯与铜、镁等金属基体无界面反应,但是缺陷的存在可以辅助改善石墨烯表面改性效果从而提高界面结合效果。有关石墨烯与钛合金薄膜的第一性原理研究也得出了类似的结论,石墨烯的边界、空位等类型的缺陷能够促进钛原子向石墨烯层的扩散,反之结构完整的石墨烯层能抑制这一扩散倾向<sup>[103]</sup>,通过控制石墨烯表面的缺陷含量能够有效控制界面反应程度和调节表面改性产生

的结合位点。因此,对于石墨烯的表面改性,石墨烯的缺陷密度等因素会直接影响表面改性获得的官能团、纳米粒子。

对于石墨烯的表面改性,石墨烯的氧化还原是最先采用的方案。由于氧化还原导致的含氧官能团的引入,在纳米碳增强镁基复合材料中,氧化镁对界面结合的改善作用被普遍报道<sup>[43, 104, 105]</sup>。早期的各种研究中,氧化物的生成并非经过特意设计,但是由于镁合金粉末的表面氧化,使得制备得到的复合材料界面往往存在少量的氧化物<sup>[23, 104]</sup>。如 Kondoh 等<sup>[104]</sup>报道了制备的 CNT/镁基复合材料界面存在少量氧化镁,并讨论了氧化镁对界面的强化作用及作用机制。氧化镁对界面结合改善作用的报道使得更多相关研究得以展开。石墨烯与氧化镁的第一性原理研究表明,氧化镁与石墨烯存在电子交换,因此相较于氧化镁与金属基体,氧化镁与石墨烯的界面结合强度更高<sup>[105, 106]</sup>。石墨烯的氧化还原过程会使石墨烯表面附带大量羧基、羟基和羰基等含氧官能团<sup>[107]</sup>。在此基础上,Yuan 等<sup>[43]</sup>将通过氧化还原制备的具有 12% (质量分数) 氧含量的石墨烯作为增强相与镁基体反应制备了氧化镁修饰石墨烯增强镁基复合材料,通过由含氧官能团与镁基体反应得到的氧化镁来改善复合材料的界面结合。采用石墨烯氧化还原引入氧元素的技术路线制备流程相对简单,但是引入的含氧量受石墨烯的片层大小、结构完整度等因素影响较大,氧化镁的生成量难以控制。因此不同来源的氧元素被用于复合材料的制备。如在使用 ZnO 修饰的石墨烯纳米片 (graphene nanoplates, GNPs) 制备镁基复合材料时,界面处生成的 MgO 的含量能够通过控制 ZnO 的含量进行调整,如图 7 所示<sup>[30]</sup>。如前文所

述, 通过在镁熔体中通入  $\text{CO}_2$ , 使用搅拌铸造法原位反应制备  $\text{MgO}$  修饰 GNP/s/镁基复合材料, 复合材料的界面

结构如图 8 所示, 可以看到  $\text{Mg}$  基体与石墨烯在  $\text{MgO}$  的作用下获得了良好的界面结合<sup>[44, 96, 108]</sup>。

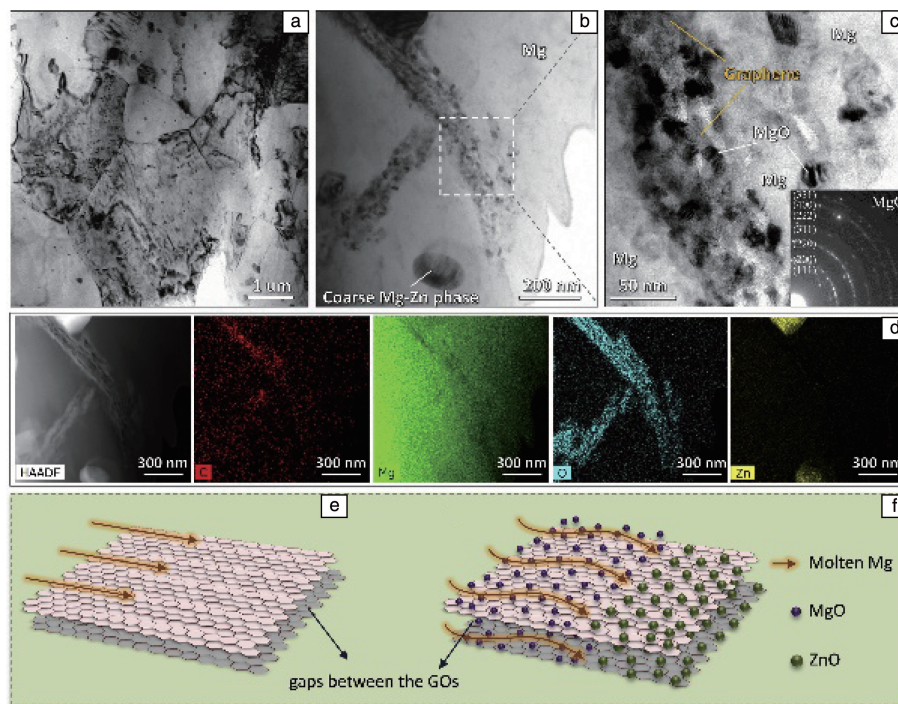


图 7 GO 体积分数为 0.3% 的  $\text{GO@ZnO/Mg}$  复合材料的 TEM 分析及原位反应示意图<sup>[30]</sup>: (a~d) 复合材料的微观界面及元素分布, (e, f) 原位反应润湿过程形成机理示意图

Fig. 7 TEM analysis of 0.3vol%  $\text{GO@ZnO/Mg}$  composite and schematic illustration of the *in-situ* reaction<sup>[30]</sup>: (a~d) microscopic interface and elements mappings, (e, f) the illustration describing the formation mechanism for *in-situ* reaction wetting process

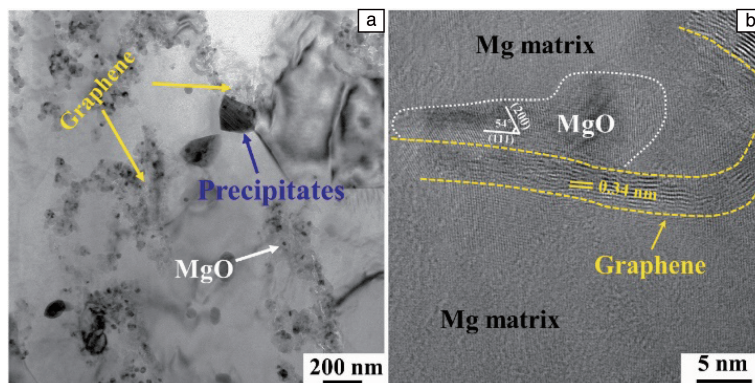


图 8 原位反应制备  $\text{MgO}$  修饰石墨烯增强镁基复合材料的界面结构<sup>[44]</sup>: (a) TEM 明场照片, (b) 高分辨率 TEM 照片

Fig. 8 Interface microstructure of *in-situ* reaction prepared of  $\text{MgO@graphene/Mg}$  composites<sup>[44]</sup>: (a) TEM bright field image, (b) HRTEM image

### 3.3 石墨烯的表面镀膜

此外, 使用金属粒子对石墨烯进行修饰也是常用的表面改性方案。通过金属粒子对石墨烯进行掺杂, 最终形成石墨烯-金属粒子-基体的界面结构, 从而改善石墨烯与金属基体的结合效果, 提高界面强度。同时, 金属粒子的掺杂也能改善掺杂石墨烯与金属基体的润湿性,

在使用铸造法制备石墨烯增强镁基复合材料时, 也能改善由于固液界面推移导致的石墨烯团聚问题<sup>[20]</sup>。纳米金属粒子修饰石墨烯主要通过有机化学还原法制备。如 Zhao 等<sup>[20]</sup>就以有机镁的形式使镁以离子形式分布在溶液中, 而后在还原过程中加入石墨烯, 使纳米镁颗粒沉积在石墨烯表面。值得注意的是, 纳米粒子在石墨烯表面

的沉积行为与石墨烯的缺陷密度等因素密切相关。Dong 等<sup>[109]</sup>通过球磨在石墨烯中引入大量缺陷,而后进行电容性能测试,并与未经球磨处理的石墨烯比较,可知经过球磨处理的石墨烯的电容性能大大提高。而使用表面具有多孔结构的石墨烯制备的锂离子电池同样表现出了良好的电池容量<sup>[110]</sup>。这主要归因于石墨烯表面的缺陷能够作为离子吸附的活性位点,提高离子吸附能力。在纳米粒子的选择上,纳米粒子与石墨烯的润湿性、纳米粒子与基体的相容性都是需要考虑的要点。第一性原理研究表明,石墨烯与几种常见金属纳米粒子的润湿性排序为:  $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Mg}$ <sup>[106, 111]</sup>。其中 Ni 和 Cu 等纳米粒子修饰石墨烯的研究在各类金属基复合材料中均有报道<sup>[17, 23, 112]</sup>。同时考虑到纳米粒子与金属基体的相容性,在镁基复合材料中也常选用镁作为纳米粒子修饰石墨烯<sup>[20]</sup>。纳米粒子与石墨烯的润湿性能够直接决定复合材料的力学性能。Zhang 等<sup>[23]</sup>对比了 Ni 修饰石墨烯、Cu 修饰石墨烯以及原始石墨烯对铜基体的强化效果,结果表明润湿性更好的 Ni 修饰石墨烯制备的复合材料表现出了更高的强度。

#### 4 石墨烯增强镁基复合材料的热加工

在通过粉末冶金、铸造等方法制备石墨烯增强镁基复合材料时,往往会在后续引入热加工,从而使复合材

料致密化,孔隙率降低。在热变形过程中,石墨烯作为增强相会在变形过程中影响复合材料基体的再结晶行为,并且阻碍热加工时的塑性变形与流动。对于复合材料及多相合金,基体中添加的增强相在变形过程中会阻碍位错的移动。而对于尺寸较大的增强相颗粒(粒径大于  $1\ \mu\text{m}$ ),在变形过程中位错会堆积在增强相颗粒周围形成粒子变形区。而在热加工过程中,这些粒子变形区中所储存的畸变能将促使基体再结晶形核,这一现象被称为粒子刺激成核机制<sup>[113]</sup>。Ghazanlou 等<sup>[114]</sup>对比了碳纳米管、GNPs、碳纳米管+GNPs 和对照组 4 个组分别热轧制备的 Al7075 复合材料的再结晶情况,电子背散射衍射结果表明碳纳米管和 GNPs 的添加使得复合材料中再结晶晶粒含量由 8.6% 分别提高到了 28.2% 和 18.6% (质量分数)。相较于碳纳米管,添加石墨烯获得的更高的再结晶含量可能归因于石墨烯所具有的二维结构,通过粒子刺激成核机制促进再结晶,从而在热加工过程中能够有效削弱变形织构。在石墨烯增强镁基复合材料中能够观察到石墨烯的添加对镁基体变形织构的削弱作用,如图 9 所示<sup>[44]</sup>。石墨烯对变形织构的弱化作用意味着石墨烯的添加能够有效改善镁合金二次成型能力。但令人遗憾的是,石墨烯等增强相的二维结构对于粒子变形区生成和粒子刺激成核过程的影响仍需要进一步的讨论。

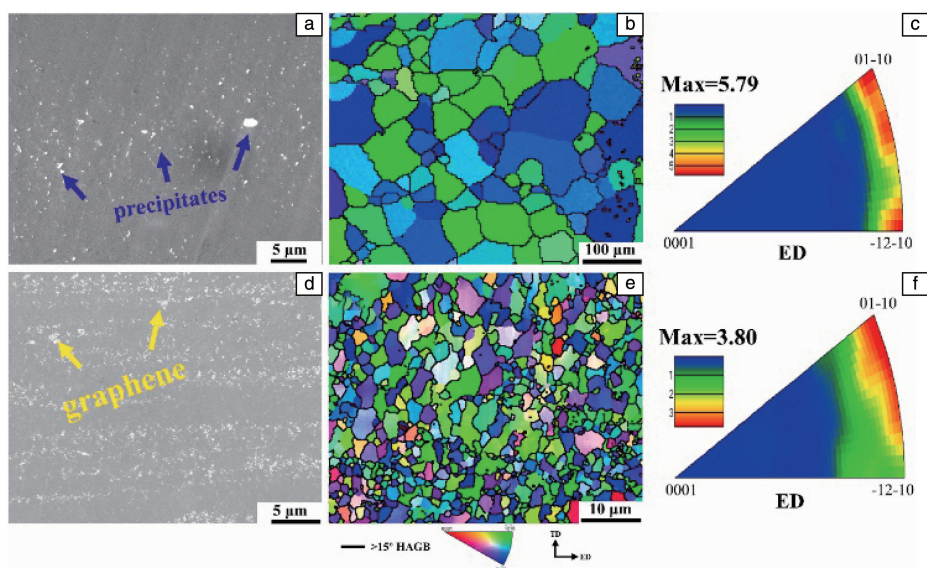


图 9 镁合金基体(a~c)和 GNPs 体积分数为 0.5% 的复合材料(d~f)的石墨烯分布、晶粒尺寸和反极图<sup>[44]</sup>

Fig. 9 Distribution of GNPs, grain size and inverse pole figures of Mg alloy matrix (a~c) and composites with 0.5vol%GNPs (d~f)<sup>[44]</sup>

同时塑性加工工艺还能够有效改善石墨烯在金属基体中的分散效果。Wu 等<sup>[115]</sup>使用累积挤压-粘合工艺制备了石墨烯铝基复合材料。在混粉阶段加入的石墨经过多次循环挤压,复合材料中石墨的片层随之减小,直至在

石墨中剥离出 10~15 层的多层石墨烯。在挤压、轧制、高压扭转等其他塑性加工工艺中,同样能够表征到多层石墨烯层数的降低。同时当使用热挤压对石墨烯纳米片增强铝基复合材料进行成形,能够观察到基体中的石墨

烯存在层间滑动现象<sup>[116]</sup>。在石墨烯增强镁基复合材料中, 能够提供剧烈塑性变形的搅拌摩擦焊工艺也被用于改善石墨烯的分散效果。Chen 等<sup>[117]</sup>使用搅拌摩擦焊对铸造制备的石墨烯增强镁基复合材料进行了剧烈塑性变形, 结果表明石墨烯纳米片的分散效果得到了显著改善。

## 5 结 语

近年来, 有关石墨烯增强金属基复合材料的研究不断开展, 石墨烯增强镁基复合材料相关领域研究仍方兴未艾。本文主要讨论了石墨烯增强镁基复合材料的制备方法、界面设计和变形问题。但是由于镁合金低熔点、难变形以及与石墨烯的低润湿性、无界面反应的特点, 使得该复合材料的发展仍然面临许多问题。如何最大限度地利用石墨烯的机械性能和二维结构, 获得轻质高强的镁基复合材料; 石墨烯的存在如何影响以镁合金为代表的密排六方金属的变形过程; 如何获得稳定可靠的界面设计改善石墨烯与镁基体的界面等等, 已经成为石墨烯增强镁基复合材料亟待解决的问题。此外, 石墨烯增强金属基复合材料的构型化设计也是目前的研究热点之一。这些问题的相关研究必将推进石墨烯增强镁基复合材料的进一步发展, 也为未来各类新型增强相在镁基复合材料中的应用奠定了基础。

## 参考文献 References

- [1] 邸素梅. 非金属矿[J], 2001(01): 5-6+39.  
DI S M. Non-Metallic Mines[J], 2001(01): 5-6+39.
- [2] SHI H, XU C, HU X, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(8): 2009-2024.
- [3] KAWAJIRI K, KOBAYASHI M, SAKAMOTO K. Journal of Cleaner Production[J], 2020, 253: 119805.
- [4] CHEN J X, TAN L L, YU X M, *et al.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials[J], 2018, 87: 68-79.
- [5] 蒲冬梅, 陈先华, 叶俊穆, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(12): 4436-4445.  
PU D M, CHEN X H, YE J L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(12): 4436-4445.
- [6] LIU W, WANG X, HU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 683: 15-23.
- [7] WANG X, WANG X, HU X, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2020, 8(2): 421-430.
- [8] LEE C, WEI X, KYSAR J W, *et al.* Science[J], 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] SAKHAEI-POUR A. Solid State Communications[J], 2009, 149(1): 91-95.
- [10] REINA A, JIA X, HO J, *et al.* Nano Letters[J], 2009, 9(1): 30-35.
- [11] YANG M, WENG L, ZHU H, *et al.* Carbon[J], 2017, 118: 250-260.
- [12] ZHANG X, LIU Y, LIU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 828: 142118.
- [13] PILLARI L K, LESSOWAY K, BICHLER L. Journal of Magnesium and Alloys[J], 2023, 11(6): 1825-1905.
- [14] NIETO A, BISHT A, LAHIRI D, *et al.* International Materials Reviews[J], 2017, 62(5): 241-302.
- [15] RASHAD M, PAN F, ASIF M, *et al.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2014, 20(6): 4250-4255.
- [16] RASHAD M, PAN F S, HU H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 630: 36-44.
- [17] RASHAD M, PAN F S, ASIF M, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2015, 31(12): 1452-1461.
- [18] RASHAD M, PAN F, TANG A, *et al.* Journal of Composite Materials[J], 2014, 49(3): 285-293.
- [19] PARSEGAN V A. van der Waals Forces: a Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [20] ZHAO Z, ZHAO R, BAI P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 902: 163484.
- [21] YUAN Q H, ZENG X S, LIU Y, *et al.* Carbon[J], 2016, 96: 843-855.
- [22] RASHAD M, PAN F, ZHANG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 646: 223-32.
- [23] ZHANG D, ZHAN Z. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 658: 663-671.
- [24] LIU L, LI Y, ZHANG H, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2021, 216: 108851.
- [25] GANGULY S, CHAUBEY A K, SAHOO R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 938: 168640.
- [26] XIAO H, MA G, YE J, *et al.* Vacuum[J], 2021, 191: 110281.
- [27] DU X, DU W, WANG Z, *et al.* Applied Surface Science[J], 2021, 536: 147791.
- [28] AJAY K P, MADHU H C, PARIYAR A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 769: 138517.
- [29] TORABI P M, EBRAHIMI G R, EZATPOUR H R. Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 742: 373-389.
- [30] WANG M, ZHAO Y, WANG L D, *et al.* Carbon[J], 2018, 139: 954-963.
- [31] KANDEMIR S. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2018, 27(6): 3014-3023.
- [32] DU X, DU W, WANG Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 711: 633-642.
- [33] TORABI P M, HABIBOLAHZADEH A, EBRAHIMI G R, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 690: 313-322.
- [34] RASHAD M, PAN F, LIU Y, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2016, 4(4): 270-277.
- [35] CHEN L Y, PENG J Y, XU J Q, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 69(8): 634-637.

- [36] ZENG X, ZHOU G, XU Q, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2010, 527(20): 5335–5340.
- [37] XIANG S L, GUPTA M, WANG X J, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2017, 100: 183–193.
- [38] RASHAD M, PAN F S, LIN D, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 89: 1242–1250.
- [39] RASHAD M, PAN F S, ASIF M. Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 649: 263–269.
- [40] LI M, GUO Q, CHEN L, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 21: 4138–4150.
- [41] FAN Y, YE L, TIAN Q, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 801: 140417.
- [42] RASHAD M, PAN F S, TANG A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 603: 111–118.
- [43] YUAN Q H, ZHOU G H, LIAO L, *et al.* Carbon[J], 2018, 127: 177–186.
- [44] LI X, SHI H, WANG X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 852: 143713.
- [45] LENG J F, WU G H, ZHOU Q B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2008, 59(6): 619–622.
- [46] ALIPOUR M, KESHAVAMURTHY R, KOPPAD P G, *et al.* International Journal of Metalcasting[J], 2023, 17: 935–946.
- [47] VENKATESAN S, ANTHONY X M. Materials Research Express[J], 2019, 6(12): 126542.
- [48] LI C D, WANG X J, LIU W Q, *et al.* Materials & Design[J], 2014, 58: 204–208.
- [49] BROTCHE A, GRIESER F, ASHOKKUMAR M. Physical Review Letters[J], 2009, 102(8): 084302.
- [50] CAO G, CHOI H, OPORTUS J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 494(1): 127–131.
- [51] NIE K B, WANG X J, WU K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(35): 8664–8669.
- [52] MOHANTY P, MAHAPATRA R, PADHI P, *et al.* Nano-Structures & Nano-Objects[J], 2020, 23: 100475.
- [53] WANG Y, SHI J. Applied Physics A[J], 2019, 125(6): 449.
- [54] AKBARI M K, SHIRVANIMOGHADDAM K, HAI Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 682: 98–106.
- [55] ROHATGI P K, AJAY K P, CHELLIAH N M, *et al.* JOM[J], 2020, 72(8): 2912–2926.
- [56] KAPTAY G, BÁRCZY P, SZIGETI F, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids[J], 1996, 205–207: 742–747.
- [57] HYERS R W. Measurement Science and Technology[J], 2005, 16(2): 394.
- [58] KOLBE M, LIU X R, VOLKMANN T, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 375–377: 524–527.
- [59] WILDE G, PEREPEZKO J H. Materials Science and Engineering: A[J], 2000, 283(1): 25–37.
- [60] PÖTSCHKE J, ROGGE V. Journal of Crystal Growth[J], 1989, 94(3): 726–738.
- [61] XU J Q, CHEN L Y, CHOI H, *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter[J], 2012, 24(25): 255304.
- [62] FERGUSON J B, KAPTAY G, SCHULTZ B F, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2014, 45(10): 4635–4645.
- [63] SHI R, MEIER J M, LUO A A. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2019, 50(8): 3736–3747.
- [64] SCHULTZ B F, FERGUSON J B, ROHATGI P K. Materials Science and Engineering: A[J], 2011, 530: 87–97.
- [65] MEGALINGAM A, AHMAD A H B, MAAROF M R B, *et al.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2022, 119(3): 1435–1459.
- [66] HOSSEINI M, GHADER S. Journal of Molecular Liquids[J], 2010, 153(2): 139–145.
- [67] KUNNEN J. Rheologica Acta[J], 1984, 23(4): 424–434.
- [68] BICERANO J, DOUGLAS J F, BRUNE D A. Journal of Macromolecular Science, Part C[J], 1999, 39(4): 561–642.
- [69] DOUGLAS J, GARBOCZI E J A I C P. Advances in Chemical Physics[J], 1995, 91: 85–153.
- [70] CHANG Z, SU N, WU Y, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 195: 108990.
- [71] WANG P, SHEN J, CHEN T, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2022, 10(11): 3113–3132.
- [72] WANG L, CHEN T. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2022, 161: 107097.
- [73] CHEN L, ZHAO Y, HOU H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 778: 359–374.
- [74] 王晓军, 向抒林, 胡小石, 等. 金属学报[J], 2019, 55(1): 73–86.  
WANG X J, XIANG S L, HU X S, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2019, 55(1): 73–86.
- [75] GUPTA M, WONG W L E. Materials Characterization[J], 2015, 105: 30–46.
- [76] RASHAD M, PAN F, TANG A, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2013, 1(3): 242–248.
- [77] CHU K, WANG J, LIU Y P, *et al.* Carbon[J], 2019, 143: 85–96.
- [78] WANG J, LI Z, FAN G, *et al.* Scripta Materialia[J], 2012, 66(8): 594–597.
- [79] XU Z, SHI X, ZHAI W, *et al.* Carbon[J], 2014, 67: 168–177.
- [80] MU X N, ZHANG H M, CAI H N, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 687: 164–174.
- [81] YU Z, YANG W, ZHOU C, *et al.* Carbon[J], 2019, 141: 25–39.
- [82] ZHOU Y, DONG L, YANG Q, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2021, 23(6): 2001411.
- [83] CHI F, HOU J, CUI G, *et al.* Surfaces and Interfaces[J], 2023, 36: 102553.
- [84] RASHAD M, PAN F, TANG A, *et al.* Progress in Natural Science: Materials International[J], 2014, 24(2): 101–108.
- [85] LI Z, FAN G, GUO Q, *et al.* Carbon[J], 2015, 95: 419–427.
- [86] 李建超. 粉末冶金 GNP/Al 复合材料的组织调控与强化机理[D].

- 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- LI J C. Microstructure Regulation and Strengthening Mechanism of Powder Metallurgy Fabricated GNPs/Al Composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [87] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Composites Part A-Applied Science and Manufacturing[J], 2019, 123: 86–96.
- [88] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 725: 541–548.
- [89] VAROL T, CANAKCI A. Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 649: 1066–1074.
- [90] CHU K, WANG X H, WANG F, *et al.* Carbon[J], 2018, 127: 102–112.
- [91] 李赞. 仿生构型石墨烯/铝基复合材料制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- LI Z. Investigation on Fabrication and Mechanical Properties of Graphene/Al Composites with a Biomimetic Microstructure[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.
- [92] LIU L, LI Y, ZHANG H, *et al.* Materials Characterization[J], 2021, 181: 111447.
- [93] LIU Z Y, WANG L H, ZAN Y N, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2020, 199: 108268.
- [94] ZHANG X, XU Y, WANG M, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 2775.
- [95] VOZNIAKOVSKII A, VOZNYAKOVSKII A, KIDALOV S, *et al.* Journal of Structural Chemistry[J], 2020, 61: 826–834.
- [96] LI X, WANG X, HU X, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2021, 11(4): 1206–1212.
- [97] KWON H, MONDAL J, ALOGAB K A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 698: 807–813.
- [98] SHIN S E, CHOI H J, SHIN J H, *et al.* Carbon[J], 2015, 82: 143–151.
- [99] DU J, YANG J, KUWABARA M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 470(1): 134–140.
- [100] LI C, YANG S, DU J, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2020, 8(4): 1090–1101.
- [101] HU X, SUN Z, ZHANG C, *et al.* Journal of Magnesium and Alloys[J], 2018, 6(2): 164–170.
- [102] LI Z, FU X, GUO Q, *et al.* International Journal of Plasticity[J], 2018, 111: 253–265.
- [103] LIU J, JIANG W, LIU J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2021, 367: 137514.
- [104] KONDOH K, FUKUDA H, UMEDA J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2010, 527(16): 4103–4108.
- [105] WANG W C, LIU J L, ZHAO H H, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2022, 32(2): 472–482.
- [106] DU X M, ZHENG K F, CHEN R Q, *et al.* Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures[J], 2017, 12(2): 463–471.
- [107] LERF A, HE H, FORSTER M, *et al.* The Journal of Physical Chemistry B[J], 1998, 102(23): 4477–4482.
- [108] LI X J, SHI H L, WANG X J, *et al.* Carbon[J], 2022, 186: 632–643.
- [109] DONG Y, ZHANG S, DU X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(24): 1901127.
- [110] WEI S, SHI H, LI X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 902: 163700.
- [111] XU Z, BUEHLER M J. Journal of Physics Condensed Matter[J], 2010, 22(48): 485301.
- [112] WANG Y, LI J, GUAN B, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 856: 144017.
- [113] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Chapter 9-Recrystallization of Two-Phase Alloys[M]//HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition). Oxford: Elsevier, 2004: 285–319.
- [114] GHAZANLOU S I, EGHBALI B, PETROV R. Materials Chemistry and Physics[J], 2021, 257: 123766.
- [115] WU G, YU Z, JIANG L, *et al.* Carbon[J], 2019, 152: 932–945.
- [116] SHAO P, CHEN G, JU B, *et al.* Carbon[J], 2020, 162: 455–464.
- [117] CHEN L Y, KONISHI H, FEHRENBACHER A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2012, 67(1): 29–32.

(编辑 费蒙飞)