

分类号: TB331

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220220112



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

石墨烯增强镁基复合材料组织与力学

性能研究

论 文 作 者

谢国文

校 内 导 师

王秒

校 外 导 师

邬佳杰

专业学位类别

材料与化工

研究方向(领域)

金属基复合材料

论文提交日期: 2025 年 05 月 15 日

分类号: TB331
密 级: 公开

单位代码: 10363
学 号: 2220220112

石墨烯增强镁基复合材料组织与力学性能研究

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIS OF GRAPHENE REINFORCED MAGNESIUM MATRIX COMPOSITES

学生姓名: 谢国文

指导教师: 王秒

专 业: 材料与化工

研究方向: 金属基复合材料

论文答辩日期: 2025 年 05 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：谢国文

日期：2025 年 05 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：谢国文

日期：2025 年 05 月 15 日

指导教师签名：王珂

日期：2025 年 05 月 15 日

石墨烯增强镁基复合材料组织与力学性能研究

摘 要

高性能镁基复合材料的研发突破对于推进先进装备轻量化进程具有重要的战略价值，将引领航空航天、新能源汽车等领域的技术革新与产业升级。石墨烯具有优异的综合性能，被学术界普遍认为是最优秀的纳米增强相之一。然而石墨烯容易发生团聚，且石墨烯与镁不易润湿且制备成复合材料后界面结合弱等缺点，严重限制了石墨烯增强镁基复合材料的应用与进展。

本文利用共沉积法实现纳米 ZnO 包覆石墨烯，然后通过搅拌铸造法将其引入镁基体合金中。首先，系统地研究了石墨烯和 ZnO 质量比对石墨烯表面 ZnO 包覆量的影响，以及包覆 ZnO 对石墨烯结构的影响。其次，采用扫描电子显微镜、透射电电子显微镜以及电子背散射衍射等表征技术，深入研究铸态与挤压态复合材料微观结构。利用 X 射线光电子能谱和 Raman 光谱分析研究了复合材料制备过程中对石墨烯结构的影响。研究了石墨烯的加入对铸态复合材料微观结构的影响并研究其摩擦磨损性能，以揭示其磨损机理。系统地解析了石墨烯的加入对挤压态复合材料微观结构的影响并研究其力学性能，以揭示其强化机制。最后，探究了石墨烯的加入对挤压态复合材料腐蚀性能的影响。

本文研究结果表明，利用共沉积法制备 ZnO 包覆石墨烯复合粉末时，当石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 时，ZnO 对石墨烯的包覆效果较好。在 ZnO 包覆石墨烯复合粉末制备过程中石墨烯的缺陷有所修复。铸态复合材料制备过程中石墨烯微观结构没有遭到明显破坏。铸态复合材料中石墨烯分散均匀，石墨烯的加入显著地细化了复合材料的晶粒尺寸。石墨烯表面包覆的纳米 ZnO 颗粒与镁在高温下发生原位反应生成了 MgO。经透射电子显微镜分析表明 MgO 颗粒位于石墨烯和镁基体的界面处，且 MgO 颗粒与石墨烯和镁基体都有良好的界面结合。摩擦磨损实验表明加入 0.5 vol.% 石墨烯可使铸态复合材料相

比于铸态镁基体硬度提高 35%，摩擦系数降低 23%，磨损率降低 59%。通过扫描电子显微镜和能谱仪推断铸态 Mg6Zn 基体磨损机制主要为氧化磨损，铸态复合材料磨损机制主要为磨粒磨损。

对石墨烯含量为 0.5 vol.% 的铸态复合材料分别在 250 °C、300 °C 和 350 °C 温度下进行挤压。挤压后复合材料中石墨烯片径显著减小，挤压不会破坏石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者之间的界面结构。复合材料经过 300 °C 挤压后，其屈服强度、抗拉强度和延伸率相比于铸态复合材料分别提高 67.7%、50.9% 和 153.1%，表明挤压处理使铸态复合材料力学性能得到显著提升。300 °C 挤压态复合材料与同等条件制备的镁基体相比，其屈服强度和抗拉强度分别提高 61.7% 和 19.4%，同时保持了 12.4% 的延伸率。石墨烯的加入有效地实现了挤压态复合材料高强度高塑性匹配，复合材料因此获得优异的力学性能。挤压态复合材料强化机制中细晶强化占主导地位，其次是载荷传递强化和热错配强化，Orowan 强化贡献很少。通过失重法与电化学测试对挤压温度为 300 °C 的复合材料与同等条件制备的镁基体进行腐蚀性能测试，两种测试结果均表明石墨烯的引入使挤压态复合材料腐蚀性能发生下降。挤压态复合材料腐蚀性能下降的主要原因是：石墨烯电极电位高于镁，对复合材料产生严重的阴极反应；石墨烯具有优异的导电性，加剧了复合材料的电偶腐蚀。

关键词：镁基复合材料，石墨烯，界面结构，力学性能，腐蚀性能

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE REINFORCED MAGNESIUM MATRIX COMPOSITES

ABSTRACT

The research and development breakthrough of high-performance magnesium-based composites has important strategic value for promoting the lightweight process of advanced equipment, and will lead the technological innovation and industrial upgrading in aerospace, new energy vehicles and other fields. Graphene has excellent comprehensive properties and is regarded as one of the best nano-reinforced phases. However, graphene is easy to agglomerate, and graphene and magnesium are not easy to wet, and the interface bonding of the prepared composites is weak, which seriously limits the application and progress of graphene reinforced magnesium-based composites.

Nano-ZnO was coated with graphene by co-deposition method, and then graphene was introduced into magnesium matrix alloy by stirring casting. Firstly, the effect of the mass ratio of graphene to zinc acetate on the effect of ZnO coating graphene and the effect of ZnO coating on the structure of graphene were systematically studied. Secondly, the microstructure and interface structure of as-cast and extruded composites were studied by means of scanning electron microscope, transmission electron microscope and EBSD. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy (Raman spectroscopy) were used to study the influence of the preparation process of composites on the structure of graphene. The effect of graphene addition on the microstructure of as-cast composites and its friction and wear properties were studied to reveal its wear mechanism. The influence of graphene addition on the microstructure

of extruded composites was systematically analyzed, and its mechanical properties were studied to reveal its strengthening mechanism. Finally, the influence of graphene on the corrosion properties of extruded composites was explored.

The results of this paper show that, When ZnO coated graphene composite powder was prepared by co-deposition method, when the mass ratio of graphene to ZnO was 1:5, the coating effect of ZnO on graphene was better. The defects of graphene were repaired during the preparation of ZnO modified graphene composite powder. During the preparation of as-cast composites, the microstructure of graphene was not obviously damaged. Graphene was uniformly dispersed in the composites, and the grain size of the composites was significantly refined by the addition of graphene. Nano-ZnO particles on graphene surface react with magnesium at high temperature to form MgO. Transmission electron microscope analysis shows that MgO particles are located at the interface between graphene and magnesium matrix, and MgO particles have good interface bonding with graphene and magnesium matrix. The wettability between graphene and magnesium matrix is good. The addition of graphene effectively improves the hardness and wear resistance of as-cast composites. Friction and wear experiments show that adding 0.5 vol.% graphene can increase the hardness of as-cast composites by 35%, reduce the friction coefficient by 23% and reduce the wear rate by 59% compared with as-cast Mg6Zn matrix. It is inferred by SEM and EDX that the wear mechanism of as-cast Mg6Zn matrix is mainly oxidation wear, and the wear mechanism of as-cast composite is mainly abrasive wear.

The as-cast composites with graphene content of 0.5 vol.% were extruded at 250 °C, 300 °C and 350 °C respectively. After extrusion, the sheet diameter of graphene in the composites is significantly reduced, and extrusion will not destroy the interface structure among graphene, nano-MgO and magnesium matrix. After extrusion at 300 °C, the yield strength, tensile strength and elongation of the composite increased by 67.7%, 50.9% and 153.1% respectively compared with the as-cast composite. The mechanical properties of the composites were obviously improved after extrusion. Compared with the magnesium matrix prepared under the same

conditions, the yield strength and tensile strength of the 300 °C extruded composite are increased by 61.7% and 19.4% respectively, while the elongation keeps a high level and 12.4%. The addition of graphene effectively achieves the matching of high strength and high plasticity of extruded composites and obtains excellent mechanical properties. Among the strengthening mechanisms of extruded composites, fine grain strengthening is dominant, followed by load transfer strengthening and thermal mismatch strengthening, and Orowan strengthening contributes little. The corrosion properties of the composites with extrusion temperature of 300 °C and magnesium matrix prepared under the same conditions were tested by weight loss method and electrochemical test. Both test results show that the introduction of graphene reduces the corrosion properties of the extruded composites. The main reasons for the decline of corrosion performance of extruded composites are as follows, the potential of graphene electrode is higher than that of magnesium, which has a serious cathodic reaction on composites; Graphene has excellent electrical conductivity, which aggravates the galvanic corrosion of composites.

Guowen Xie (Materials and chemical industry)

Supervised by Miao Wang

KEY WORDS: magnesium matrix composites, graphene, interface structure, mechanical properties, corrosion resistance

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
目 录.....	VI
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 课题背景及研究的目的和意义.....	1
1.2 石墨烯简介.....	2
1.3 石墨烯增强镁基复合材料制备方法.....	3
1.3.1 石墨烯的预分散方法.....	4
1.3.2 石墨烯增强镁基复合材料制备工艺.....	6
1.4 石墨烯增强镁基复合材料界面调控.....	9
1.4.1 石墨烯表面修饰.....	9
1.4.2 界面反应调控.....	10
1.4.3 石墨烯缺陷工程.....	11
1.5 石墨烯增强镁基复合材料性能及其强化机制.....	12
1.5.1 石墨烯增强镁基复合材料力学性能及其强化机制.....	12
1.5.2 复合材料摩擦磨损机理及磨损评估方法.....	13
1.5.3 石墨烯镁基复合材料腐蚀类型及机理.....	14
1.6 本文主要研究内容.....	15
第 2 章 实验材料及方法.....	16
2.1 实验材料.....	16
2.2 研究方案.....	16
2.3 复合材料制备流程.....	17
2.3.1 ZnO 包覆石墨烯复合粉末制备.....	17
2.3.2 复合材料制备.....	18
2.4 实验方法.....	19
2.4.1 材料分析方法.....	19
2.4.2 材料性能测试.....	20
第 3 章 ZNO 包覆石墨烯复合粉末微观结构及铸态复合材料微观结构和性能 ..	23
3.1 引言.....	23
3.2 石墨烯及 ZNO 包覆石墨烯复合粉末微观结构表征	23
3.2.1 石墨烯微观结构.....	23
3.2.2 ZnO 包覆石墨烯复合粉末微观结构	24
3.3 铸态复合材料的微观结构.....	28
3.3.1 铸态复合材料显微组织.....	28
3.3.2 铸态复合材料界面结构.....	29
3.4 铸态复合材料摩擦磨损性能与机理.....	30
3.4.1 铸态复合材料硬度及摩擦磨损性能.....	30
3.4.2 铸态复合材料摩擦磨损机理.....	32

3.5 本章小结	34
第 4 章 挤压态复合材料微观结构和性能.....	35
4.1 引言	35
4.2 挤压态复合材料的微观结构	35
4.2.1 挤压态复合材料致密度及组织.....	35
4.2.2 挤压温度对复合材料中石墨烯的影响.....	37
4.2.3 挤压态复合材料界面结构.....	41
4.3 挤压态复合材料的力学性能及其强化机制	43
4.3.1 挤压态复合材料的力学性能.....	43
4.3.2 挤压态复合材料的力学强化机制.....	44
4.4 挤压态复合材料腐蚀性能及其机理	47
4.4.1 失重法测试结果.....	47
4.4.2 电化学测试结果.....	50
4.4.3 腐蚀机理分析.....	53
4.5 本章小结	57
结论.....	58
参考文献.....	59
攻读硕士学位期间科研成果.....	66
致谢.....	67

第1章 绪论

1.1 课题背景及研究的目的和意义

随着世界上人口日益增长与工业化的迅疾发展,人类对资源的需求日趋增长,而传统资源也面临着日趋干枯和价格上涨的严肃挑战。在此背景下,为此我国已构建起系统性节能减排政策框架,着力推进经济社会发展向资源集约、生态和谐的可持续发展模式转型。这些年来许多学者致力于研发出新的高性能先进复合材料以期望能够替代性能不尽人意的传统材料。而对于用途广泛的结构材料来说,轻金属的应用无疑是关键的备选方案之一。利用先进轻金属结构材料替代传统结构材料不仅能够有效地缓解日趋严重的传统资源压力,还能够增加能源利用效率,达到节能减排的目的。

镁及其合金 (Mg) 是目前得到广泛应用的最轻的结构金属,纯镁的密度仅为 1.74 g/cm^3 。我国镁资源储量居全球前列,且矿产品种丰富,陆地镁资源储量就已达全球总量的 50%以上^[1]。自然界的镁元素一般以氧化镁及各种镁盐的形式存在。镁元素在地壳中的含量约为 2.7%,在海洋中储量约为 0.13%,镁元素在地球上储量位列第八,是重要的工业原材料^[2]。镁及其合金不仅在汽车、军工和航空航天等领域应用广泛,在电器电子、体育器材和医疗设备等产业也是合适的备选材料^[3]。此外,镁由于优异的生物相容性以及生物可降解性使其近年来在生物医学领域同样引人注目^[4, 5]。然而,镁及其合金因为较差的机械强度、延展性和腐蚀性能,严重限制了其广泛的应用。

向镁合金中引入增强体,不仅能保留镁合金轻量化的优点。还得益于增强体的强化,镁基复合材料往往表现出比镁合金更为优异的性能。陶瓷颗粒与碳材料等是制备镁基复合材料常用的增强体^[6, 7],常用的增强体从形态大致可分为纤维、晶须以及晶粒^[8, 9]。增强体的选用与复合材料的性能密切相关,既需要考虑增强体的微观尺寸与形状,也要考虑增强体与镁基体的润湿性和界面结合情况。而陶瓷与金属颗粒作为增强相仍然存在一些不足之处,比如对复合材料的力学性能提升差强人意,略微降低了复合材料的塑性等^[10]。近年来碳纳米材料的研究发展迅速,制备工艺日趋完善,石墨烯由于其优异的综合性能引起了学者们广泛的关注,将石墨烯引入镁合金中可以显著提升复合材料的性能^[10-13]。

石墨烯是目前已知综合性能最为优异的纳米增强相之一^[14]。石墨烯巨大的比表面积,导致其在范德华力作用下容易发生团聚。因此,如何实现石墨烯的均

匀分散是非常富有挑战性的。此外，石墨烯和镁在 800 °C 下不会发生化学反应且难以润湿，所以复合材料中石墨烯和镁基体界面结合往往只是机械结合，这种结合很容易被破坏，导致复合材料界面结合弱。上述问题都是提高镁基复合材料性能的重难点。

1.2 石墨烯简介

2004 年，英国科学家 Geim A K 和 Novoselov K S 利用机械剥离法首次制备出石墨烯^[14]。首先用特殊的胶带粘贴在石墨薄片的两面，撕开胶带把石墨片分离。重复上述过程，以此来减薄石墨片，达到获取石墨烯的目的。Geim A K 和 Novoselov K S 因为发现石墨烯的创新型研究共获诺贝尔物理学奖^[15]。自从石墨烯被发现后便不断涌现新的生产方法，例如氧化还原法、化学气相沉积法和 SiC 外延生长法等。

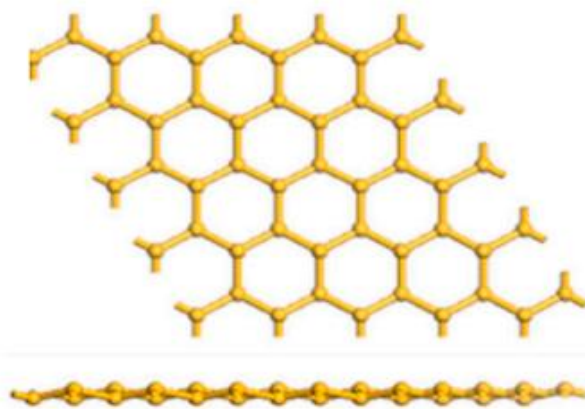


图 1-1 石墨烯微观结构示意图^[16]

如图 1-1，石墨烯理论上完全由 sp^2 杂化碳原子构成，单层石墨烯的理论厚度是 0.35 nm。石墨烯是目前已知的厚度最薄，比表面积最大的二维材料^[17, 18]。石墨烯的碳原子包含 4 个价电子，分布在 $2s^2 2p^2$ 轨道上。由于碳原子 sp^2 杂化作用，碳原子之间形成共价键 (σ 键)，键角 120° ，键长 0.142 nm。碳原子在 p_z 轨道存在一个自由电子，它可以和临近的碳原子杂化，产生一个 π 键。此外，每个碳原子垂直于层平面的 p_z 轨道可以形成贯穿全层的多原子大 π 键 (与苯环类似)，因此石墨烯的电学性能和光学性能优异^[19]。石墨烯表面存在弹性褶皱，且 σ 键的键长可以调节，以降低热扰动的影响，因此石墨烯结构具有优秀的稳定性^[20]。

石墨烯是综合性能最优秀的材料之一，理论上来说石墨烯的杨氏模量高达 1.0 TPa，屈服强度达到 130 GPa，断裂强度能够达到 42 N/m²。还原处理过的氧化石墨烯同样具有良好的强度，模量可达 0.25 TPa^[21]。石墨烯还具有较好的韧性，可以承受 25% 的弯曲形变^[22]。石墨烯的自由电子运动在常温下受到的扰动也很小，电子传输时不易发生散射，电子迁移率可达 2×10^5 cm/(V·s)^[23]。石墨烯的热

导率可达 $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[24]}$ ，具有优良的导热性。此外，石墨烯还拥有优秀的化学惰性。鉴于石墨烯具有上述诸多优秀的性能，选用石墨烯作为增强体引入复合材料中，可望显著提高复合材料的力学性能、电学性能以及腐蚀性能等。

1.3 石墨烯增强镁基复合材料制备方法

石墨烯问世七年之后，首次作为增强体用于制备金属基复合材料。然而，在 Bartolucci 等人^[25]的工作中，石墨烯与铝发生了反应导致复合材料的力学性能发生下降。后来，学者们通过调整工艺参数、改进制备方法以及更换基体等，成功制备出多个系列强化效果显著且应用前景广泛的石墨烯增强金属基复合材料。极大的推进了石墨烯增强金属基复合材料研究的发展。目前，利用石墨烯增强金属基复合材料已经成为研究热点，常用的金属基体主要有铝、镁和铜等。虽然石墨烯增强镁基复合材料的研究远少于铝基和铜基，不过近年来被 (Web of Science) 数据库收录的关于石墨烯增强镁基复合材料的文章数量也在逐年变多，如图 1-2 所示。

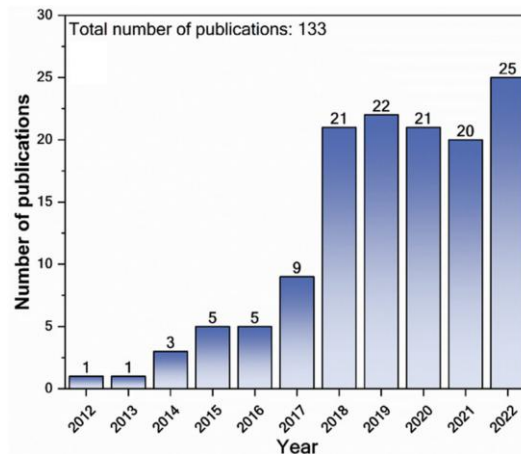


图 1-2 近年来 (Web of Science) 数据库收录的石墨烯增强镁基复合材料文章数量^[26]

Chen 等人^[27]利用液态超声搅拌结合搅拌摩擦法首次制备出石墨烯分散比较均匀的镁基复合材料。加入 1.2 vol.% 石墨烯的镁基复合材料，其显微硬度高达 $66 \text{ Kg}/\text{mm}^2$ ，相较于镁基体提高 78.4%。并计算出石墨烯的强化效率高达 64%，略高于 Al_2O_3 ，远高于 SiC 、 SiO_2 和碳纳米管等。这一结果极大的吸引了学者们对研发高性能石墨烯镁基复合材料的关注。此后，不断有学者提出和改进制备高性能石墨烯镁基复合材料的方法。Rashad M 等人主要利用球磨法结合粉末冶金及挤压对石墨烯增强镁基复合材料做出了大量的研究^[28-32]。Yuan 等人^[33]采用搅拌分散法分散石墨烯，结合真空吸铸成型方法成功制备石墨烯增强镁基复合材料。分析了石墨烯在镁棒中的三种分布状态对力学性能的贡献，表明石墨烯的不同分布状态对力学性能的贡献是不同的。即石墨烯平行试棒拉伸方向的分布状态对复合材料力学性能贡献最大，与试棒呈一定角度的分布状态贡献次之，而与拉伸方

向垂直的分布状态贡献最小。Li 等人^[34]开创了一种利用 CO_2 与镁熔体气液反应实现了原位合成高质量石墨烯的方法,并结合挤压法制备出高性能镁基复合材料。其制备的复合材料弹性模量、屈服强度和抗拉强度分别达到 52 GPa、230 MPa 和 330 MPa,较镁基体分别提高 16%、60%和 40%。

1.3.1 石墨烯的预分散方法

由于范德华力的作用,石墨烯易发生物理吸附导致团聚,这种结构缺陷相当于在复合材料内部形成孔洞,从而显著降低其性能。所以有效的石墨烯预分散方法对充分发挥石墨烯的强化作用至关重要。目前石墨烯增强金属基复合材料常用的石墨烯预分散方法主要有球磨法、湿法混合与原位合成法。

(1) 球磨法

球磨法是应用最为广泛的增强相预分散方法之一,不仅可以应用于粉末冶金,还可以用于其他材料的制备。球磨过程如图 1-3 所示,球磨过程中产生的冲击力和剪切力能够破坏石墨烯的团聚达到均匀分散的目的。还可以促进石墨烯嵌入金属粉末内或附着在金属粉末上,避免再次团聚。球磨罐的高速旋转也有利于金属粉末和石墨烯的均匀混合。Rashad M 等人^[35]利用球磨法将石墨烯引入到 AZ31 镁合金中,制备出石墨烯含量为 0.3 wt.%的镁基复合材料,其硬度、屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 78 HV、173 MPa、275 MPa 和 21.7%。相比于基体,复合材料硬度提高 22.4%,屈服强度和抗拉强度分别下降 11.3%和 3.5%,延伸率提高 49.7%。

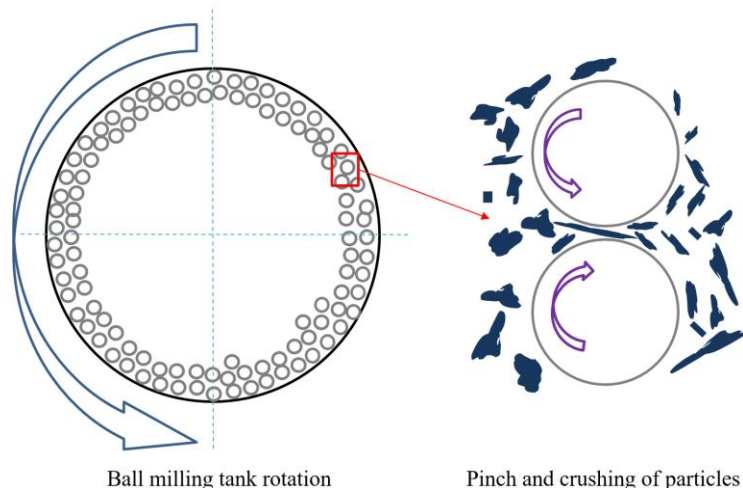


图 1-3 球磨法示意图

由于球磨能量过高,石墨烯在球磨过程中会遭到一定程度的破坏,主要体现在尺寸减小和结构完整性的破坏^[36]。由于球磨过程中磨球与磨球或球罐之间的摩擦与冲击,难免会掉落杂质颗粒混入粉末中,而且难以去除。球磨过程中能量较高,而镁的化学性质非常活泼且易燃易爆,所以镁粉球磨时非常危险。因此,

大量镁基复合材料的制备应避免采用球磨法。

(2) 湿法混合

湿法混合一般采用液体介质来分散石墨烯，湿法混合过程如图 1-4。湿法混合过程中通常会施加超声或搅拌以改善石墨烯的分散情况，湿法混合过程中石墨烯吸附于金属载体上，随后将混合液烘干得到复合粉末。湿法混合时提供的外部能量较少，一般不会破坏石墨烯的完整性。也正因为此，其粉碎团聚石墨烯的效果也难以理想。石墨烯与载体之间为简单的物理吸附，导致石墨烯与载体之间的结合力较弱。近年来也有学者改进湿法混合工艺，提出“多级分散法”。Xiang 等人^[37]利用多级分散法分散石墨烯，结合分解熔体沉积法制备镁基复合材料。当石墨烯含量为 1.6 vol.% 时，复合材料屈服强度、抗拉强度和延伸率达到 122 MPa、202 MPa 和 14.5%。与基体相比，复合材料屈服强度、抗拉强度和延伸率分别提高 27.1%、23.9% 与 93.3%。其制备的复合材料力学性能强化机制主要为石墨烯的载荷传递机制，复合材料的直接增韧机制为石墨烯的桥连、撕裂与拔出。相比于球状粉末，石墨烯可以更好的吸附于片状镁屑上，所以片状镁屑更适合做石墨烯的载体。

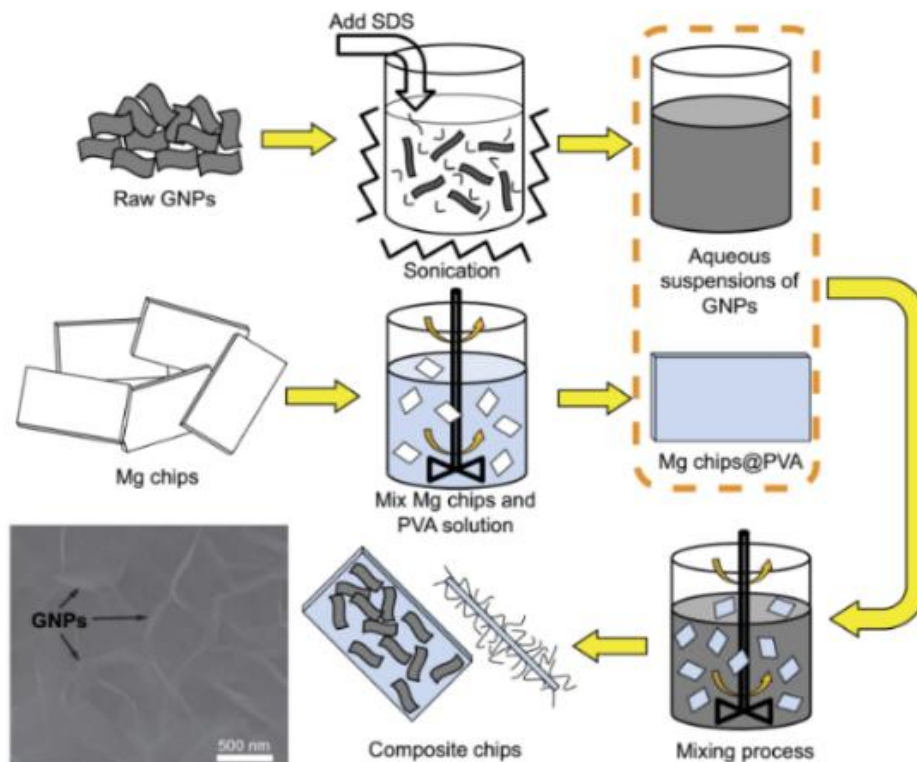


图 1-4 湿法混合示意图^[37]

(3) 原位合成法

原位合成法是近年来非常热门的一个方法。简单来说该方法就是利用化学方法在金属熔体内部、粉末或箔片上原位生长出石墨烯。此方法一般具有石墨烯质量高、预分散步骤简单或可以省略、界面结构得到改善等优点。如图 1-5 所示，Li 等人^[38]利用 CO_2 和 Mg_6Zn 熔体的气-液反应实现了在镁熔体中原位合

成石墨烯，达到纳米 MgO 颗粒修饰复合材料界面结构的目的，成功研发出一种制备高性能复合材料的方法。

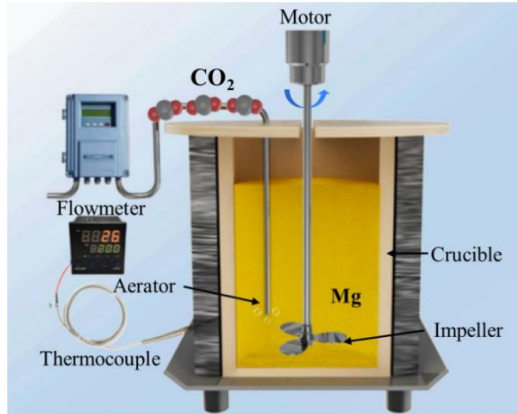


图 1-5 CO₂-Mg 气液反应示意图^[38]

1.3.2 石墨烯增强镁基复合材料制备工艺

石墨烯增强镁基复合材料的制备技术主要基于纳米颗粒增强金属基复合材料的制备基础及其优化。粉末冶金是目前使用较为广泛的方法。挤压是镁基复合材料常用的二次加工方法。半固态注射成型工艺是将半固态金属通过内浇筑孔注入模具内的一种高效率制备工艺。还有相当一部分学者采用液态冶金制备工艺，该工艺适合工业化大规模生产。以上方法并非单独使用，研究人员们往往将多种制备方法灵活结合用于制备石墨烯增强镁基复合材料。

(1) 粉末冶金法

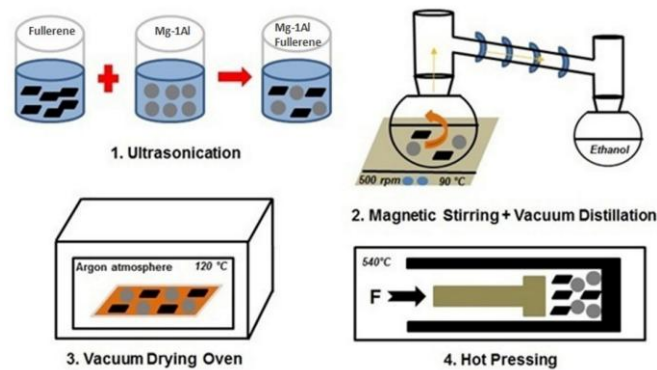


图 1-6 粉末冶金法示意图^[39]

粉末冶金法得益于其简单、灵活和材料损耗少，从而成为当前最常用的复合材料制备方法。如图 1-6 所示，粉末冶金法通常采用球磨或湿法混合达到石墨烯与基体粉末混合的目的，然后进行粉末烧结制备块体材料。此方法的优点在于^[38]：石墨烯和镁粉末混合时，可以比较精准地调控石墨烯的含量；粉末冶金法往往采用机械法混合粉末，比如球磨。球磨时引入能量较高，有利于石墨烯的均匀分散；

烧结温度较低,有利于减轻镁合金的氧化。然而粉末冶金法制备的材料往往致密度较低,一般需要对得到的块体材料进行挤压、锻造、轧制或搅拌摩擦处理等二次加工。以消除部分孔洞或偏析等缺陷,提高材料致密度。粉末冶金法因加工周期冗余与复杂构型制造瓶颈,导致其工业化推广受到显著制约。对于活泼金属镁来说,镁粉易燃、易爆且易氧化,制备过程十分严格,所以此方法难以推广。

(2) 挤压法

挤压成形工艺凭借其连续化生产特性和近净成形优势,不仅可以实现复合材料批量化制备,更通过三向压应力作用使制品十分接近材料的理论密度。^[29,31]。并且对于石墨烯增强镁基复合材料来说,挤压法还可以实现石墨烯沿挤压方向定向排列^[40]。挤压法可以消除粉末冶金和液态冶金过程中产生的一些缺陷,一般来说挤压法对改善复合材料性能有着积极作用。Gong 等人^[41]发现镁合金挤压后其第二相破碎成颗粒状并沿挤压方向分布,微观组织中可以观察到动态再结晶和变形晶粒。随着挤压温度升高,第二相含量变化较小,动态再结晶晶粒尺寸逐渐增大。挤压后,镁合金的力学性能得到提高,但腐蚀性能最终减弱。

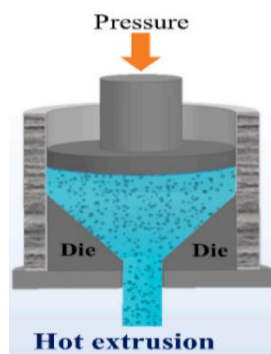
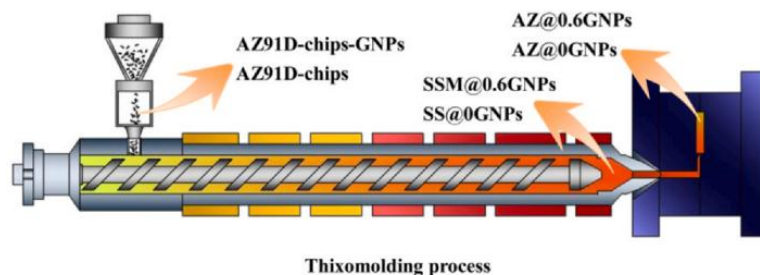


图 1-7 挤压法示意图^[34]

(3) 半固态注射成型法

半固态注射成型法是将半固态金属通过内浇筑孔注入模具内的一种高效率和高利用率的材料制备方法。其起源于注塑机工作原理,结合塑料注射成型与金属半固态触变行为。如图 1-8 半固态注射成型机将半固态浆料的制备与成型过程融为了一体。此工艺方法优点在于成型温度较低,制备的材料气孔少、夹杂少以及表层与内部性能接近;没有金属冶炼过程、效率高、相对安全且大部分废料都可以回收利用,节约了资源^[42]。Chen 等人^[43]采用半固态注射成型法成功制备石墨烯增强镁基复合材料,石墨烯含量为 0.6 wt.%时,复合材料硬度和抗拉强度分别达到 92.1 HV 和 245 MPa,比基体分别提高 29.9%和 38.4%。研究发现此工艺制备的复合材料晶粒显著细化,晶粒生长方向没有出现明显的择优取向。但是此设备生产投入较高,成本回收周期较长,后期维护费用较大,相对来说更适合工业化大规模连续生产^[44]。对于实验室少量制备、低频次使用,开发相应的小型半固态触变注射成型机有着重要意义。

图 1-8 半固态注射成型法示意图^[10]

(4) 液态冶金法

液态冶金法是是人类掌握最为古老的一种金属制备方法，是一种简单、成熟且适合大规模制造的生产工艺。液态冶金设备结构简单且应用广泛。可以按实际需要对其进行相应改造，从而提高生产效率。碳镁体系在 800 °C 下不会发生反应，而镁的熔点仅为 651 °C，因此液态冶金法比较适合石墨烯增强镁基复合材料的制备^[45]。Zhao 等人^[46]利用原位液相法制备石墨烯增强镁基复合材料，相比于基体，石墨烯含量为 0.12 vol.% 的复合材料在屈服强度提高 16.1% 的同时延伸率高达 27.6%。这对制备高强韧复合材料具有广泛应用前景。如图 1-9 所示，液态冶金法制备石墨烯增强镁基复合材料的一般工艺流程为：将镁基体与石墨烯同时加入，或待镁基体融化后再加入石墨烯。利用超声或搅拌等手段使石墨烯分散于镁合金熔体中，随后将混合熔体在模具中浇铸成型。由于石墨烯在镁合金熔体中不润湿，难以实现均匀分散，容易产生偏析和团聚等。此外，超声、搅拌以及浇铸等过程中都容易产生气泡，这会导致镁基复合材料的缺陷增加，从而影响性能。所以液态冶金法制备镁基复合材料成型后一般都会对材料进行二次加工，比如挤压。

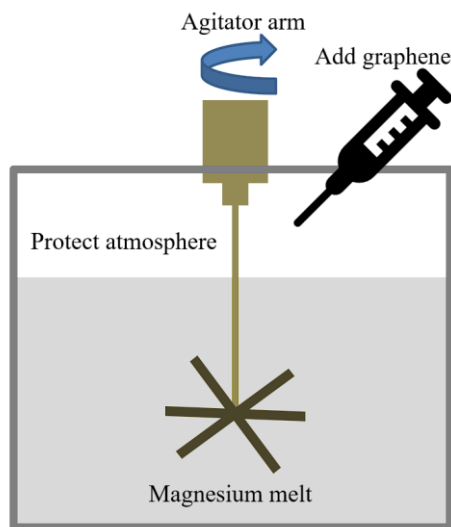


图 1-9 液态冶金法示意图

1.4 石墨烯增强镁基复合材料界面调控

在石墨烯增强镁基复合材料体系中，界面结构是石墨烯与镁基体连接的桥梁，界面结构对复合材料的性能影响很大。相比于传统的陶瓷增强体，石墨烯特有的高比表面积，意味着复合材料可以形成更多的界面面积，从而有效地提高复合材料的力学性能^[47]。石墨烯与镁基体的非反应性特征和润湿障碍，造成了以机械结合为主的弱界面结合，这种结合方式在受到应力作用时极易被破坏，使复合材料过早失效。所以石墨烯增强镁基复合材料的界面调控，对提高镁基复合材料性能至关重要。目前，石墨烯增强镁基复合材料常用的界面调控手段主要有以下三个方面：石墨烯表面修饰、界面反应调控以及石墨烯缺陷工程。

1.4.1 石墨烯表面修饰

对石墨烯表面进行颗粒或涂覆修饰是改善镁基复合材料界面结构的一种简单且有效的方法。对石墨烯表面涂覆不同修饰物可以获得不同修饰效果，修饰物可以有效地改善复合材料的界面结构。

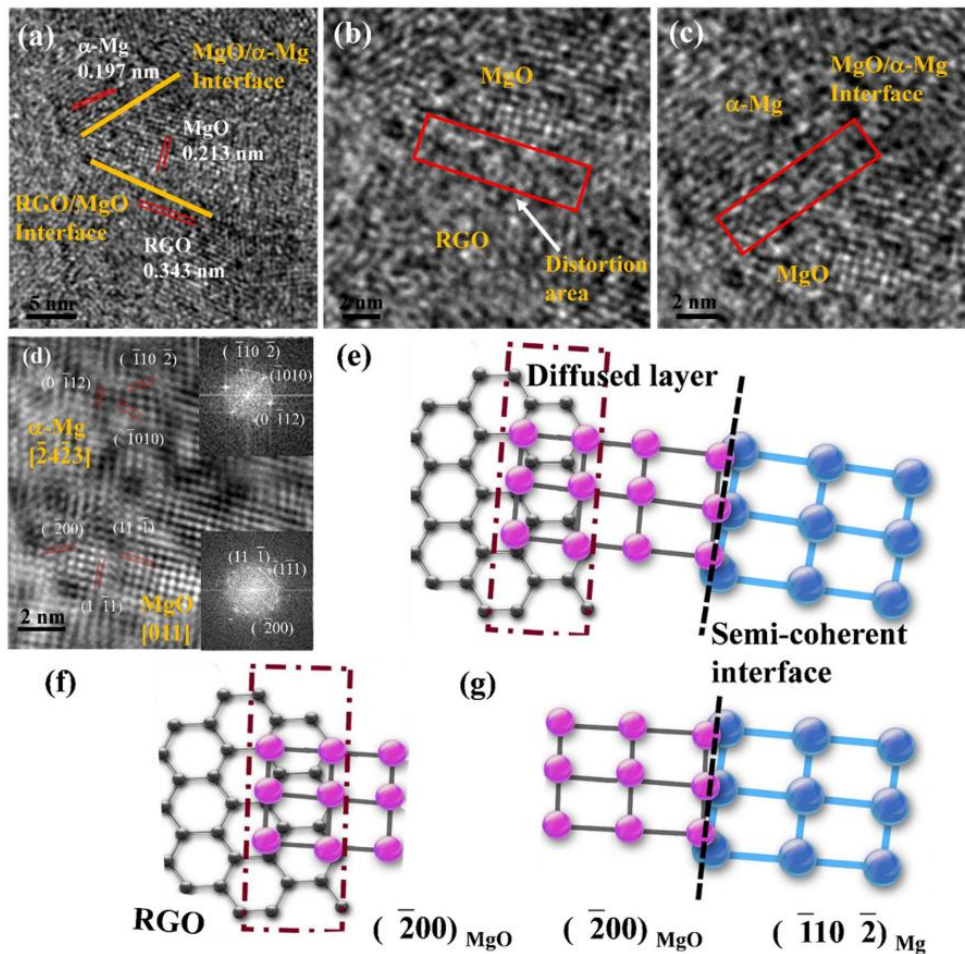


图 1-10 石墨烯/MgO/镁基体之间的界面结构^[48]

如图 1-10, Shuai 等人^[48]将纳米 MgO 颗粒涂覆在石墨烯表面, 并通过 3D 打印技术将石墨烯引入 AZ61 镁合金中, 以增强石墨烯和镁基体的界面结合。相比于基体, 石墨烯含量为 4 wt.% 的复合材料硬度提高 27.8%, 石墨烯含量为 3 wt.% 的复合材料抗压强度提高 30%。Ye 等人^[49]等人通过化学涂层技术在石墨烯表面涂覆镍纳米颗粒改善石墨烯与镁基体之间的界面结合, 采用半粉末冶金结合挤压法制备镁基复合材料。相比于基体, 复合材料屈服强度提高 21.8%, 延伸率提高 8.5%。通过计算, 相比于原始石墨烯, 涂覆镍纳米颗粒的石墨烯强化效率提高 63.4%。Wu 等人^[50]对石墨烯表面进行镀镍处理, 采用真空热压烧结法并结合挤压工艺制备镁基复合材料。含 0.5 wt.% 镀镍石墨烯的复合材料, 相比于基体硬度提高 34.7%, 抗压强度提高 17.9%。此外还改善了复合材料的摩擦磨损性能, 与基体相比摩擦系数降低 23.4%, 磨损率降低 66.5%。镀镍石墨烯的引入使基体磨损类型由磨粒磨损和黏着磨损混合转变为磨粒磨损。

1.4.2 界面反应调控

界面反应调控通过控制石墨烯与镁基体产生化学反应形成合适的界面产物, 使复合材料的界面结构由机械结合转变为更牢固的化学结合, 以达到复合材料界面调控的目的。

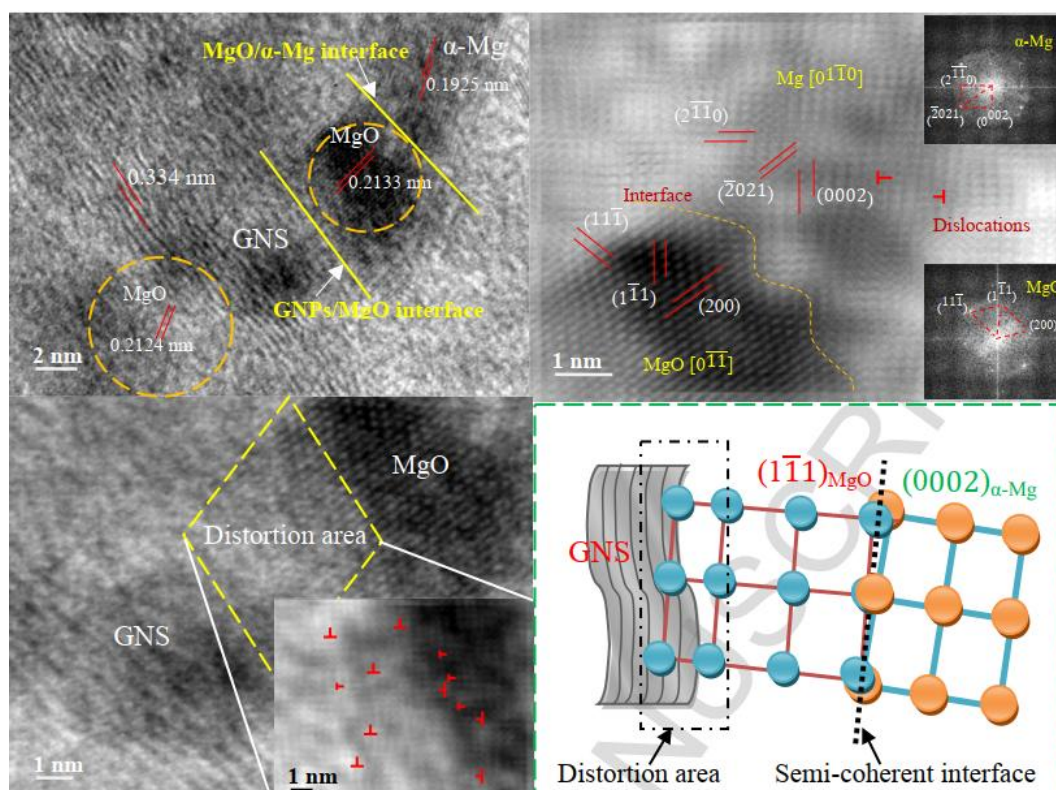


图 1-11 纳米 MgO 颗粒增强石墨烯和镁基体界面结合^[51]

Yuan 等人^[51]通过热还原法制备了含有约 12 at.% 残余氧元素的石墨烯并与 AZ91 镁合金粉末混合后进行压制、烧结和挤压制备复合材料。如图 1-11, 石墨

烯中的残余氧元素有利于复合材料界面上纳米 MgO 颗粒的形成，达到增强复合材料界面结合的目的。石墨烯含量为 0.5 wt.%的复合材料强化效果显著，屈服强度和延伸率分别比基体提高 76.2%和 24.3%，硬度则提高 22.2%。Huang 等人^[52]利用化学共沉积法在石墨烯表面合成 ZnO，然后采用液态冶金法将其引入镁熔体中。在高温下石墨烯表面的纳米 ZnO 颗粒与镁熔体发生界面反应生成 MgO 颗粒，界面产物 MgO 与镁基体具有更好的界面适配度，有效地改善复合材料的界面结构。相比于基体，其制备的复合材料屈服强度、延伸率和硬度分别提高 60.5%、36.9%和 53.4%。

1.4.3 石墨烯缺陷工程

利用石墨烯表面的缺陷也是调控复合材料界面的有效方法。石墨烯难免会存在多种缺陷，比如空位、悬空碳键、含氧官能团和褶皱等。这些缺陷活性较高，界面产物优先在此形成。因此，可以通过调控石墨烯缺陷程度，在制备复合材料过程中使这些缺陷区域发生化学反应，形成合适的界面产物。这不仅能够改善复合材料界面结合，还有可能修复石墨烯的缺陷。

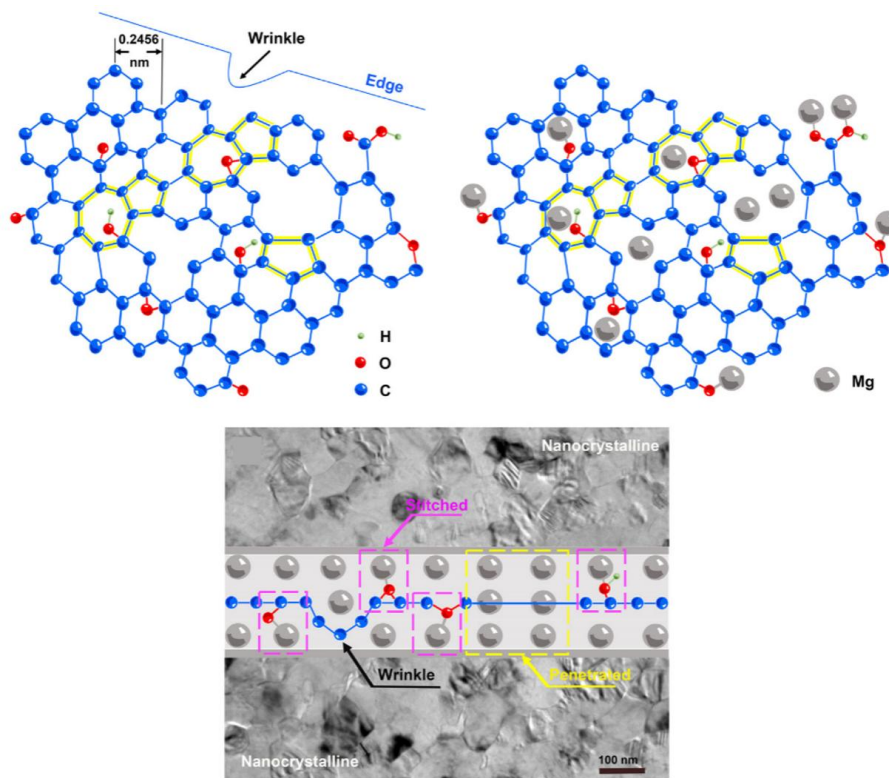


图 1-12 石墨烯和镁原子的相互作用^[53]

Du 等人^[53]利用化学剥离法制备出含多种缺陷的石墨烯。相比于基体，含 0.05 wt.%的高度缺陷石墨烯制备的复合材料，屈服强度显著提高 64.6%，抗拉强度提高 19.6%，延伸率显著提高 44.2%。如图 1-12，在制备镁基复合材料过程中，镁原子可以修复石墨烯中受损的 sp^2 杂化结构。并与石墨烯上的含氧官能团发生反

应，形成了强的界面结合。特别是对于孔位较多（平均孔径约为 3.8 nm）的石墨烯，镁原子会填充孔位并渗透到石墨烯片层中。同时，石墨烯表面缺陷在纳米尺度上促进了纳米镁颗粒和 MgO 颗粒的形核。这些纳米镁颗粒和 MgO 颗粒，可以将“硬”石墨烯和“软”镁基体连接起来，有效地实现应力传递。利用石墨烯缺陷对复合材料进行界面结构优化对提高复合材料性能具有很大的潜力，且镁的高活性对于去除氧化石墨烯中的氧原子和提供电子以修复石墨烯晶体结构方面起着重要作用^[54]。然而，关于合理利用石墨烯缺陷来设计复合材料的研究寥寥无几，对于复合材料界面电子结构和界面反应调控的微观机制还有待深入研究。

1.5 石墨烯增强镁基复合材料性能及其强化机制

镁基复合材料实际工程应用中需要考虑的性能往往是多样性的。例如，力学性能、摩擦磨损性能、腐蚀性能、生物相容性、抗菌性能和电学性能。作为结构材料应用主要考虑其力学性能、摩擦磨损性能和腐蚀性能；应用于医疗行业则更多考虑其力学性能、腐蚀性能、生物相容性和抗菌性能；而在电子产业中主要以腐蚀性能和电学性能为主。本文主要讨论镁基复合材料的力学性能和摩擦磨损性能，此外也初步探究了复合材料的腐蚀性能。

1.5.1 石墨烯增强镁基复合材料力学性能及其强化机制

复合材料中石墨烯发挥作用强化力学性能的主要机制有：细晶强化、载荷传递强化、热错配强化以及 Orowan 强化。例如，石墨烯在复合材料中可以直接承受部分应力，达到强化复合材料的目的。石墨烯可以引起复合材料晶粒尺寸和织构等组织变化，间接提高复合材料的强度。本文将结合以上四种强化机制对本文制备的复合材料屈服状态进行讨论。

(1) 细晶强化

细晶强化是金属材料最常见的强化机制。当材料中的位错移动受到晶界阻挡，需要额外的应力作用才能使位错传递到邻近晶粒中。因此，晶粒尺寸越小的金属材料往往具有更好的力学性能。

(2) 载荷传递强化

载荷传递强化是石墨烯直接强化金属基体的机制。当复合材料承受应力作用时，应力从镁基体传递到复合材料界面上，然后通过界面传递到石墨烯上。石墨烯直接承担部分应力，达到提高复合材料力学性能的目的。所以，石墨烯和基体之间界面结合的强弱及石墨烯在基体中的均匀分散是决定载荷传递强化发挥作用的关键因素。

(3) 热错配强化

由于基体和增强体的热膨胀系数 (CTE) 不同，镁约为 $28.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[55]，石

墨烯约为 $-8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[56], 两者 CTE 差异较大。在制备石墨烯增强镁基复合材料的过程中, 石墨烯和镁基体变形程度不一致。导致石墨烯周围的镁基体成为高密度位错区域, 这些高密度位错区域会阻碍位错的运动, 从而提高复合材料屈服强度。

(4) Orowan 强化

如图 1-13, 复合材料发生塑性变形时, 镁基体中的石墨烯会阻碍位错传递, 使位错发生弯曲。外力继续增大, 位错继续弯曲, 最后导致石墨烯两边位错线相交形成位错环。位错环会阻碍其它位错传递, 所以, 复合材料的进一步变形需要更大的应力。

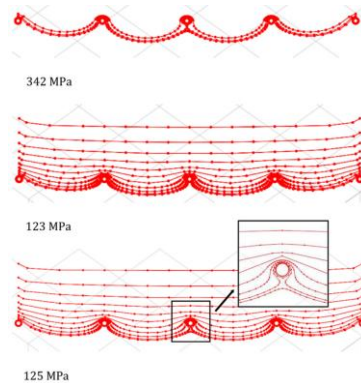


图 1-13 Orowan 强化机制示意图^[57]

1.5.2 复合材料摩擦磨损机理及磨损评估方法

材料在不同的服役环境下往往会表现出不同的磨损结果。在实际应用中, 材料摩擦表面往往会存在润滑的情况。可以根据润滑情况可以将摩擦分为: 干摩擦、边界摩擦、混合摩擦和液体摩擦四种。本文摩擦实验均在为无润滑的干摩擦环境中进行。

目前粘着摩擦理论比较完整且被广泛接受, 其理论主要包括^[58]: 材料间为塑性接触。从微观角度来说, 摩擦时材料之间接触面积很小, 当接触点应力超过材料屈服强度时材料产生塑性变形, 在此过程中材料接触点粘着与滑动交替发生。摩擦过程中接触点可能产生瞬时高温, 使材料粘着在一起。随后粘着点又发生剪切, 产生相对滑动, 粘着被破坏材料发生脱落。摩擦力等于粘着效应和犁沟效应阻力和, 并以粘着效应为主。

磨损机理

材料之间发生摩擦, 则接触部分的材料就会不断磨损。磨损按机理分类, 大致可分为:

磨粒磨损: 材料与硬质颗粒或凸出物摩擦引起表面材料去除。

粘着磨损: 材料在摩擦过程中, 发生固相焊合作用, 发生接触面材料去除。

疲劳磨损: 接触面受到交变压应力的作用, 发生疲劳而导致材料的物质损失。

微动磨损：材料接触面没有发生明显地相对运动，在交变载荷的作用下，产生小幅度的相对振动，从而在接触面产生大量的微小磨损颗粒。

腐蚀磨损：材料发生摩擦的同时与周围介质发生化学或电化学反应，出现物质损失。

不同类型的磨损机理，可能单独发生，也可能相继发生或同时发生。材料磨损性能评估方法主要有以下几种：

磨损量：磨损引起的材料损失量称为磨损量。通过测量材料损失的长度、体积或质量的多少，相应称为线磨损量、体积磨损量以及质量磨损量。

磨损率：用单位长度内单位载荷下的磨损量表示。

磨损度：以单位滑动距离材料的磨损量表示。

磨损性能：指材料抵抗磨损的性能，可用磨损率或磨损度的倒数表示。

本文仅讨论干摩擦环境下复合材料的摩擦，主要以磨损量和磨损率评估复合材料的摩擦磨损性能。

1.5.3 石墨烯镁基复合材料腐蚀类型及机理

镁电极电位极低，极易与其它电极电位高的元素或第二相等形成微电偶而发生腐蚀。为了使石墨烯增强镁基复合材料能够广泛应用于各领域，对其腐蚀性能及腐蚀机理的研究至关重要。

镁合金的腐蚀类型按照腐蚀机理可分为^[59]：高温氧化、电化学腐蚀、应力腐蚀和疲劳腐蚀。高温氧化是指镁在高温下氧化生成氧化膜。这种氧化膜疏松多孔，不能起到完全隔绝空气与内部材料接触的作用，因此氧化可以持续发生；电化学腐蚀是指镁电极电位往往低于镁合金中其它元素或第二相，镁会与材料中的其他成分形成微电偶，在腐蚀液中发生电化学反应。电化学腐蚀也是镁合金最常见的腐蚀方式，腐蚀溶液成分、溶液 PH 值、合金元素种类以及环境温度等都会影响电化学腐蚀程度；应力腐蚀是指金属在腐蚀介质中受到持续拉应力作用，导致裂纹在萌生、扩展直至材料断裂的现象；疲劳腐蚀是指在循环载荷和腐蚀介质并存时，腐蚀介质在金属材料疲劳过程中促进了裂纹的萌生和扩展。

虽然石墨烯的加入往往对提高镁基复合材料的力学性能有着积极作用，但对其腐蚀性能的影响却喜忧参半。

石墨烯提高镁基复合材料腐蚀性能的主要原因有：当复合材料不够致密时，石墨烯的加入填充了复合材料的孔隙^[60]；当复合材料内石墨烯沿晶界均匀分布^[61]或平行于腐蚀面紧密排列时^[62]，石墨烯可以有效地阻碍腐蚀液和基体的接触^[63]；对石墨烯镀膜或改性等，使其不导电或导电性大幅下降，可以阻碍石墨烯对电偶腐蚀的积极作用和削弱镁的阳极反应^[64, 65]。此外还可以增大复合材料在水中的润湿角^[65]；石墨烯通过阻碍晶粒生长使复合材料晶粒细化，晶粒细化可能提高镁

合金的腐蚀性能^[66]；合适浓度的石墨烯促进复合材料中原位形成 MgH_2 第二相，降低氢气的生成速率和腐蚀电流^[67]。

石墨烯降低镁基复合材料腐蚀性能的主要原因有：石墨烯极易团聚，若发生团聚则相当于在复合材料中产生孔洞，造成复合材料疏松^[61]；石墨烯电极电位约为 $(0.4-0.6\text{ V})$ ^[63] 高于镁 (-2.37 V) ^[68]，会与镁基体发生严重的阴极反应^[69]；此外，石墨烯导电性极佳，有利于复合材料电偶腐蚀的发展^[64]。

目前关于石墨烯镁基复合材料腐蚀机理的研究尚不够深入，还有待进一步研究。本文以电化学测试为主，失重法为辅，探究石墨烯的加入对镁基复合材料腐蚀性能的影响及其腐蚀机理。

1.6 本文主要研究内容

综上所述，经过广泛的研究石墨烯增强镁基复合材料的巨大应用潜力得到证明，然而镁基复合材料的研究还面临诸多挑战和机遇。比如，石墨烯的分散工艺研究还不充分，且主要集中于粉末冶金法的固相法。镁粉易燃易爆易氧化，粉末冶金法为代表的固态制备方法危险系数高。液态冶金法制备石墨烯增强复合材料的制备技术研究尚不完善。由于石墨烯与镁不润湿也不发生反应，且石墨烯容易团聚等问题，造成石墨烯在镁基体中分散性差与复合材料界面结合弱等问题。液态冶金法的难点主要在于解决石墨烯的分散性差和界面结合弱等问题。相比于其他成型方法，液态冶金法的优点在于可以制备形状复杂的工件，更适合工业化大规模生产，对推广镁基复合材料的工业化应用有着巨大前景。

对于不同类型的石墨烯，比如氧化石墨烯以及还原氧化石墨烯等均拥有与石墨烯类似的二维结构，仅不同于片层数、官能团的类型和缺陷的多少。为便于本文后续介绍，若没有特殊说明，均统称为石墨烯。

本课题利用 ZnO 对石墨烯进行表面包覆，达到改善石墨烯在镁基体中的分散性和界面结合的目的。采用共沉淀法制备纳米 ZnO 包覆石墨烯复合粉末，实现石墨烯表面包覆。通过搅拌铸造实现 ZnO 包覆石墨烯复合粉末与镁合金熔体的复合。利用石墨烯表面的纳米金属氧化物与镁的反应活性，以及反应浸润的原理实现石墨烯与镁基体的浸润。本文的具体研究主要包括以下内容：

- (1) 探索纳米 ZnO 包覆量对复合粉末微观结构的影响；
- (2) 研究不同石墨烯含量对铸态复合材料摩擦磨损性能的影响，揭示其微观结构与强化机理的关系；
- (3) 研究不同挤压温度对复合材料力学性能的影响，并揭示其微观结构与强化机制；
- (4) 探究石墨烯的加入对挤压态复合材料腐蚀性能的影响及其腐蚀机理；

第 2 章 实验材料及方法

2.1 实验材料

本研究镁基体选用含 6.0 wt.% 的锌元素镁合金 (Mg6Zn), 通过纯镁锭和纯锌锭熔炼获得。如图 2-1, Mg6Zn 合金固液两相温度区间范围较大, 有利于实现半固态搅拌。金属在半固态下进行搅拌可以实现熔体的均匀流动, 这是采用半固态法的主要原因。本文选择在熔体温度冷却至 600 °C 时进行半固态搅拌, 因为 Mg6Zn 合金熔体在此温度下所含固相比比例适中。此温度下熔体的粘度合适, 搅拌时可以形成流速稳定的涡流。但是, 如果搅拌温度较低, 那么熔体粘度会相应增大。导致熔体流动不均匀, 难以形成稳定的涡流^[70]。

增强体原料采用购买的商业氧化石墨烯水溶液(杭州高希科技有限公司, 石墨烯片径 10~50 μm , 浓度 10mg/mL)。

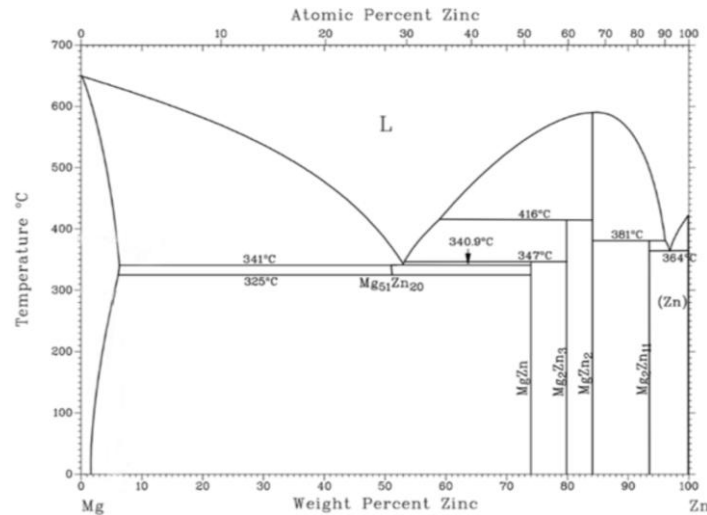


图 2-1 MgZn 二元系合金热力学平衡相图^[38]

2.2 研究方案

本文研究方案流程图如图 2-2 所示。采用共沉积法实现氧化锌包覆石墨烯复合粉末 (氧化锌包覆石墨烯, Zinc oxide coated graphene, 下文简称为 ZG 复合粉末) 制备。利用石墨烯表面的纳米氧化锌与镁的反应活性, 实现石墨烯与镁基体的反应浸润。采用搅拌铸造法实现 ZG 复合粉末在 Mg6Zn 熔体中的均匀分散。利用 EBSD, SEM, TEM 等微观分析手段研究 ZG 复合粉末及复合材料的微观结构。利用 XRD 研究 ZG 复合粉末和复合材料物相。

通过控制石墨烯和 ZnO 质量比 (1:1, 1:3, 1:5), 实现石墨烯表面 ZnO 包覆量的调控, 同时研究包覆 ZnO 对石墨烯微观结构的影响。研究铸态复合材料中石墨烯含量对铸态复合材料微观结构的影响。利用维氏显微硬度仪测量铸态复合材料硬度, 利用摩擦磨损仪获得铸态复合材料摩擦磨损性能, 研究铸态复合材料中石墨烯含量对铸态复合材料摩擦磨损性能的影响。

通过挤压制备挤压态复合材料。研究复合材料制备过程对石墨烯微观结构的影响。利用万能拉伸试验机获得挤压态复合材料的基本力学性能, 研究挤压温度对挤压态复合材料微观结构和力学性能的影响。利用失重法和电化学工作站探究石墨烯的加入对挤压态复合材料腐蚀性能的影响。

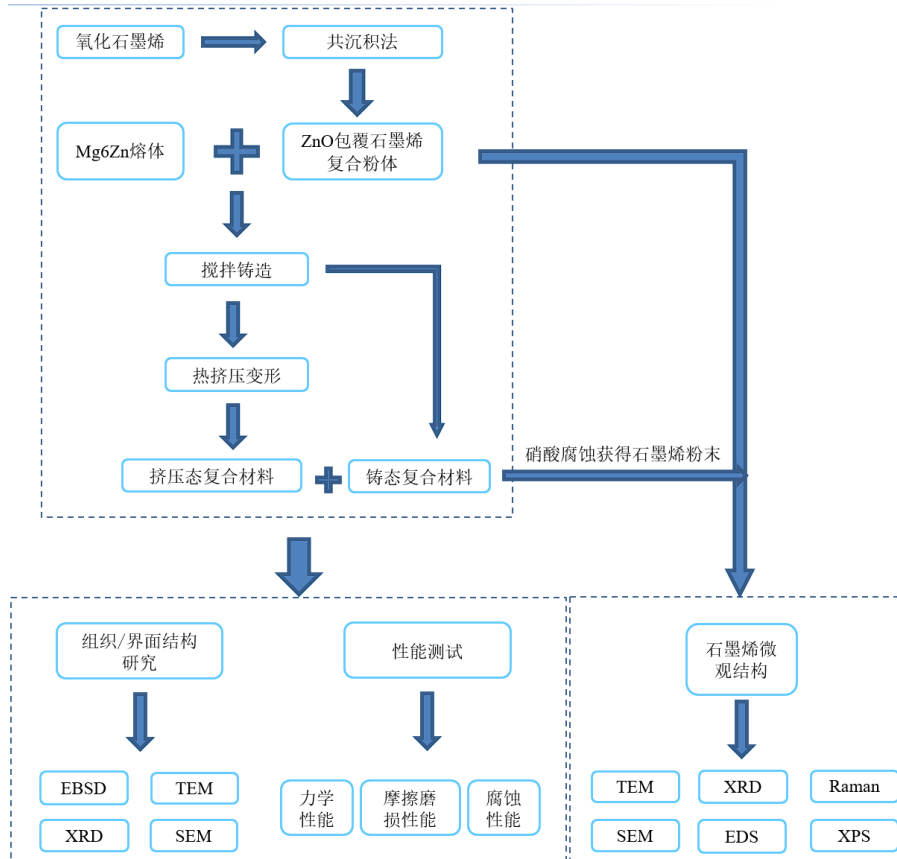


图 2-2 研究方案流程图

2.3 复合材料制备流程

本文中 ZnO 包覆石墨烯增强镁基复合材料主要经过 ZG 复合粉末制备、搅拌铸造和挤压三个步骤制备得到。具体实验方法如下:

2.3.1 ZnO 包覆石墨烯复合粉末制备

本文共制备三组不同石墨烯和 ZnO 质量比的复合粉末。为简化实验过程与

计算步骤，本文认为所有加入的 Zn^{2+} 均转化为 ZnO 包覆于石墨烯上，并以此为依据计算各化学药品的加入量。

如图 2-3 取 40 mL 氧化石墨烯溶液 (10mg/mL) 加入无水乙醇，超声处理 20 min 以形成均匀的氧化石墨烯溶液 (0.5 mg/mL)。在机械搅拌条件下将 (12、34、60 mL) 乙酸锌溶液 (0.44 M) 加入到上述溶液中。然后，在 90 °C 的水浴环境下，逐滴加入 (22、60、106 mL) NaOH 溶液 (0.5 M)。反应完成后，过滤、清洁并冷冻干燥产物。将获得的 ZG 复合粉末研磨，然后通过筛网过滤，最终分别获得 ZG1、ZG2、ZG3 复合粉末 (石墨烯和 ZnO 质量比分别为 1:1, 1:3, 1:5)。

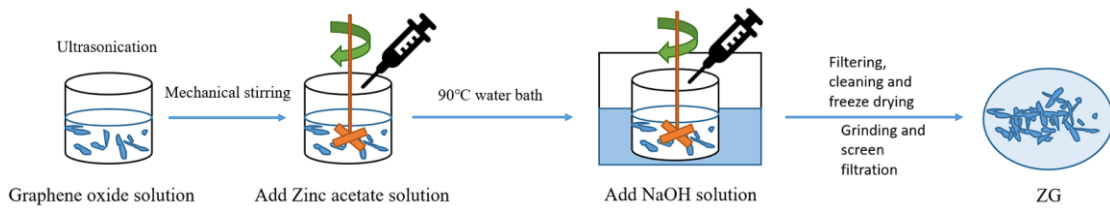


图 2-3 ZG 复合粉末制备工艺流程图

2.3.2 复合材料制备

如图 2-4 将 Mg 锭放置在坩埚中，在电阻炉中加热至 720 °C。在 Mg 锭熔化之后，加入 6.0 wt% 的 Zn 锭。参考图 2-1 MgZn 二元系合金热力学平衡相图，将其冷却至 600 °C，使合金熔体成为半固态。随后，机械搅拌 15 min 后将 ZG3 复合粉末加入合金熔体中。继续机械搅拌 15 min，将复合熔体倒入模具中进行压力铸造。为确保实验安全和材料制备的顺利进行，上述过程始终在 $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 混合气体保护气氛下进行。至此，铸态复合材料制备完成。

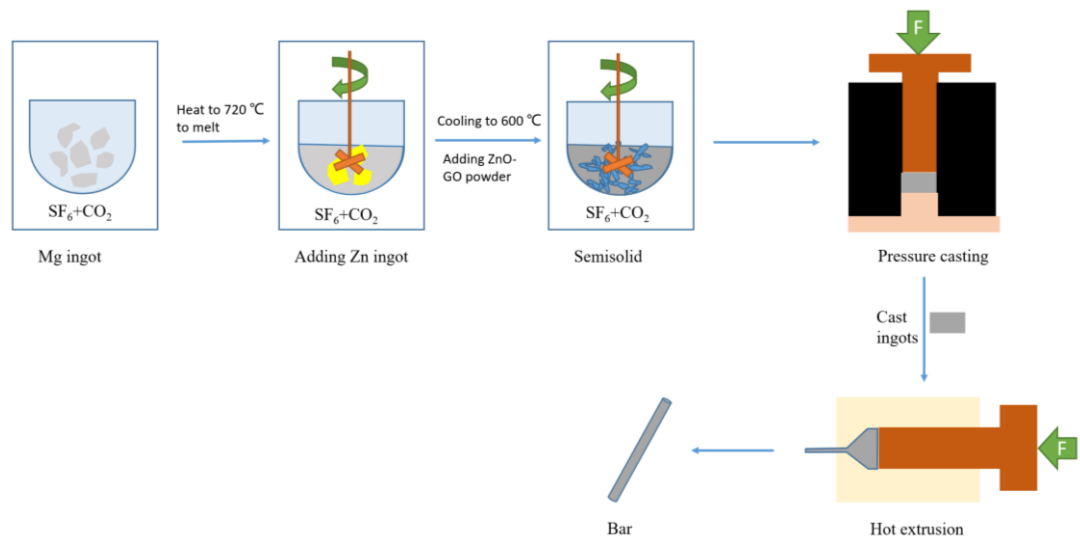


图 2-4 复合材料制备工艺流程图

最后，经挤压成型制备直径为 12 mm 的棒材。挤压成型工艺参数为：挤压温度为 250 °C、300 °C 和 350 °C，挤压比为 12:1。复合材料中石墨烯含量分别为

0.3 vol.%和 0.5 vol.%, 分别用 ZnO-0.3GO/Mg6Zn 和 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 表示。对照组镁合金基体用 Mg6Zn 表示。

2.4 实验方法

2.4.1 材料分析方法

(1) X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'Pert) 进行物相分析。采用 Cu K α 靶 ($\lambda=0.154$ nm), 扫描速度 10 °/min, 扫描范围 10~90 °。

(2) X 射线光电子能谱分析

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher) 对 ZG 复合粉末及复合材料中获取的石墨烯粉末化学键进行分析定量分析。为了能够准确的分析各化学键的相对含量, 对 XPS 各峰位均按 C1s 在 284.8 eV 的位置校准。

(3) 扫描电子显微镜

采用扫描电子显微镜 (SEM, Helios, Nanolab600i) 对原始石墨烯、ZG 复合粉末、复合材料的微观结构和拉伸断口进行观察。块体试样需要研磨与抛光获得平整的表面, 断口试样为拉伸断裂后的新鲜断口。

(4) 透射电子显微镜

采用透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F20) 观察 ZG 复合粉末和复合材料的微观结构。其中用于 TEM 观察试样的制备方法为: 先采用电火花线切割机在待观察试样上切割下 0.3 mm 厚度的薄片。接着使用 4000 目砂纸打磨薄片至约 40~60 μ m, 最后对薄片进行离子减薄和中心穿孔。

(5) 电子背散射衍射分析

电子背散射衍射技术 (EBSD, ZEISS-SUPRA55) 用于分析材料的微区晶体取向。样品要求干净平整、表面无应力及良好的导电性, 一般采用机械抛光与电解抛光结合的方法制备 EBSD 样品。依次采用 200~4000 目金相砂纸对样品进行机械研磨, 然后依次用粒度为 2 W 和 0.5 W 的金刚石研磨膏对样品进行抛光。最后对样品进行电解抛光除去样品表面的残余应力层和氧化层等。电解液采用磷酸和酒精体积比为 3:5 的混合液, 盛放电解液的烧杯需置于 0 °C 水浴环境中。调节直流稳压电源仪电流强度为 0.1 A, 抛光时间 30 s, 抛光结束用无水乙醇将试样冲洗干净。

(6) Raman 光谱分析

Raman 光谱分析 (Raman, B&W TEK) 是基于 Raman 散射效应研究出的无损检测技术。仪器发出激光使样品产生分子振动与转动, 据此变化分析材料的分子结构。Raman 光谱仪入射激光波长为 532 nm, 用于分析原料氧化石墨烯、ZG 复合粉末以及复合材料硝酸腐蚀后获取的石墨烯。

(7) 表面形貌分析

利用中图光学 3D 表面轮廓仪表征样品表面形貌 (腐蚀和摩擦磨损形貌等)。

2.4.2 材料性能测试

(1) 维氏显微硬度测试

采用维氏显微硬度仪 (HXD-1000TM/LCD) 对样品进行显微硬度测试。施加载荷为 0.5 N, 载荷保持时间为 10 s。对每个样品选取 10 个不同区域测量硬度值, 去除最大值和最小值后取剩余数据平均值作为该样品的显微硬度。

(2) 力学性能测试

对样品进行力学性能测试, 拉伸测试在万能拉伸试验机 (Instron-1186) 上进行, 拉伸速度 0.5 mm/min。拉伸试样尺寸如图 2-5 所示, 对于挤压态试样, 从棒材中间位置沿挤压方向切割试样。将试样上下表面打磨后抛光, 侧面打磨平整去除氧化层, 于室温下进行力学性能测试。

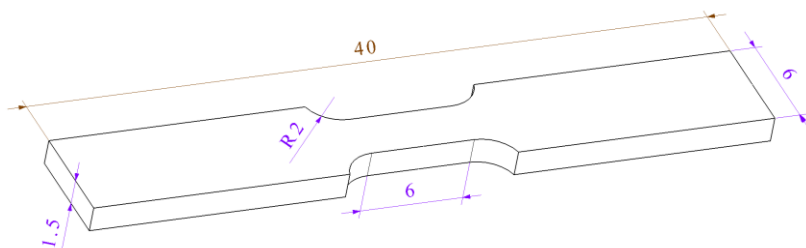


图 2-5 室温拉伸试件形状及尺寸

(3) 摩擦磨损性能测试

测试前将复合材料切成半径 5 mm 厚 1 mm 的圆形试样, 用树脂镶嵌试样, 露出一个待测端面进行研磨和抛光。采用多功能摩擦磨损试验机 (HT-1000) 在室温和无润滑条件下进行摩擦磨损实验。图 2-6 为摩擦磨损实验简化示意图, 对磨材料采用半径 3 mm 的碳化钨小球。通过加载杆对小球施加压力 F 为 3 N, 摩擦半径 r 为 3.5 mm。试样逆时针旋转, 转速 n 为 400 r/min, 摩擦时间为 30 min。

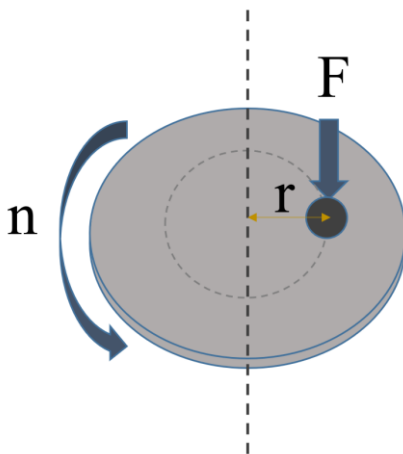


图 2-6 摩擦磨损实验示意图

(4) 失重法测试

失重法是测试镁及其合金腐蚀速率简单且准确的方法,通过失重法可以获取材料在一个时间段的平均腐蚀速率。样品浸泡在模拟海水 NaCl 浓度的腐蚀溶液 (3.5 wt.% NaCl) 中,通过计算样品腐蚀前后的质量损失与时间的关系得到腐蚀速率。

失重法测试的具体步骤如下:将样品沿挤压方向切割成 $10 \times 10 \times 2$ mm 的尺寸,去除氧化层后用砂纸打磨至 2000 目。用无水乙醇清洗试样,将样品用冷镶树脂密封,留出一个 10×10 mm 的测试面。将样品放置于腐蚀溶液中,腐蚀溶液温度为 25°C 。浸泡时间分别为 2 h、4 h、8 h、16 h、24 h、32 h、40 h、48 h、56 h、64 h、72 h,到相应时间取出样品。使用铬酸溶液 ($200\text{ g/L CrO}_3 + 10\text{ g/L AgNO}_3$) 浸泡约 2~4 min 完全去除样品表面腐蚀产物,洗去样品表面铬酸后,装入放有干燥剂和脱氧剂的塑封袋后抽真空。放入烘箱 50°C 烘干 20 min,随后对试样称重记录。

(5) 电化学测试

利用电化学工作站测试样品动电位极化曲线 (Tafel) 和电化学阻抗图谱 (EIS)。通过分析 Tafel 曲线和 EIS 数据,获得材料的腐蚀性能。电化学腐蚀符合原电池反应原理,即电极电位低的电极作为阳极发生腐蚀溶解。可用流经试样腐蚀面的电流密度计算腐蚀速率,电流流经材料时,电极电位偏离平衡电位的现象为极化现象。利用外推法对 Tafel 曲线进行拟合,可以获得材料的腐蚀电位 (E_{corr} (V)) 和腐蚀电流密度 (i_{corr} (mA/cm^2))。

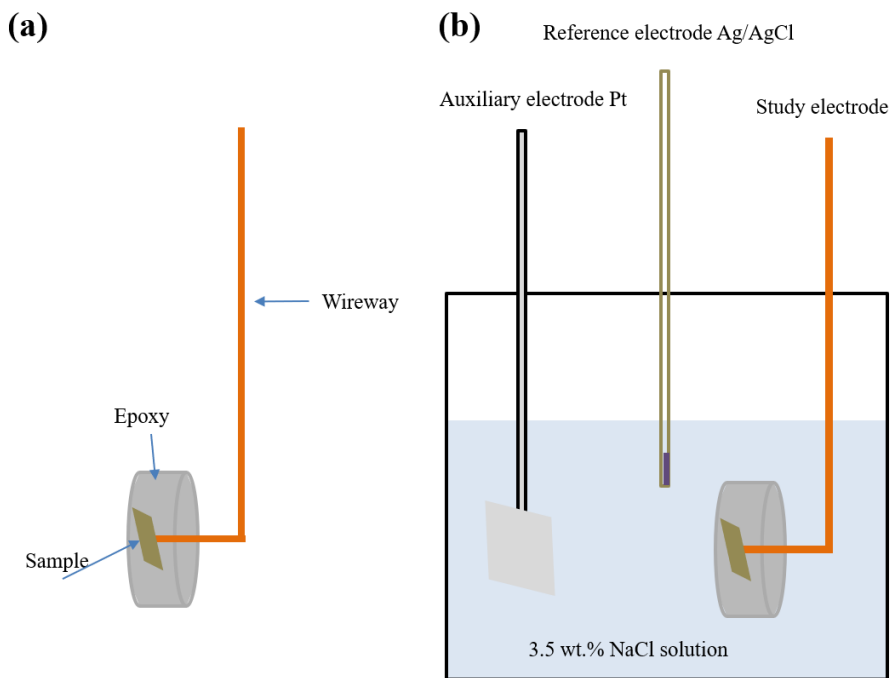


图 2-7 电化学测试示意图

(a) 工作电极示意图; (b) 三电极体系示意图

电化学测试具体实验步骤如下：将样品延挤压方向切割成 $10\times 10\times 2\text{ mm}$ 的尺寸，去除氧化层后依次用 400~2000 目砂纸打磨，然后用 2 W 金刚石研磨膏机械抛光至没有明显划痕。将样品用无水乙醇清洗后，将测试面的反面粘上铜导线。如图 2-7 (a)，用环氧树脂将样品非测试面密封，露出 $10\times 10\text{ mm}^2$ 的测试面，至此工作电极制备完成。电化学测试前使用直流稳压电流仪检测样品与导线是否接触良好，防止工作电极断路影响实验结果。使用电化学工作站（上海辰华，CHI760E）对工作电极进行测试，测试采用三电极体系，如图 2-7 (b)。此外，饱和 KCl 甘汞电极是参比电极，Pt 片是辅助电极。腐蚀液为模拟海水盐浓度的 3.5 wt.% NaCl 溶液，腐蚀液温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将所有电极浸泡在腐蚀液中，工作电极朝向辅助电极，尽量控制每次实验的工作电极与辅助电极距离大致相同，开路电压扫描 30 min。若开路电压稳定则进行 EIS 测试，完成 EIS 测试后立即进行 Tafel 曲线测试。EIS 测试频率范围为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ ，Tafel 曲线测试电压扫描范围为 $-0.8\sim -2\text{ V}$ ，扫描速率为 0.001 V/s 。电化学测试完成后，用去离子水和无水乙醇冲洗样品表面，烘干后密封以用作后续腐蚀产物和蚀坑表征。后续进行 SEM 观察表面腐蚀产物形貌的样品需要喷金处理，观察母材表面蚀坑的样品需要使用铬酸溶液去除腐蚀产物。

第 3 章 ZnO 包覆石墨烯复合粉末微观结构及铸态复合材料 微观结构和性能

3.1 引言

石墨烯容易发生团聚，这对其发挥增强效果是极其不利的。有效的石墨烯预分散方法是制备高性能镁基复合材料的关键步骤。虽然球磨法易于实现石墨烯在金属基体中的预分散与均匀混合，但是球磨产生的巨大冲击力容易破坏石墨烯的完整度。此外，镁粉化学性质活泼，球磨过程中容易引起爆炸造成严重的后果。因此，球磨法对于制备镁基复合材料有着较大的局限性。湿法混合虽然有利于保留石墨烯的完整性，但是简单的湿法混合还不能够很好的解决石墨烯与镁基体界面结合差的问题。

本文将氧化石墨烯分散于乙醇溶液中，加入乙酸锌溶液促进 ZnO 在氧化石墨烯表面非均匀形核，达到利用 ZnO 颗粒修饰石墨烯的目的。采用搅拌铸造将 ZG 复合粉末引入镁熔体中，石墨烯表面包覆的 ZnO 能够有效的改善石墨烯与镁熔体的润湿性和界面结合。本章主要研究了 ZnO 对石墨烯包覆效果、铸态复合材料界面结构以及组织与性能的关系。本章研究对象为铸态复合材料，若没有特殊强调，本章中材料状态默认为铸态。

3.2 石墨烯及 ZnO 包覆石墨烯复合粉末微观结构表征

3.2.1 石墨烯微观结构

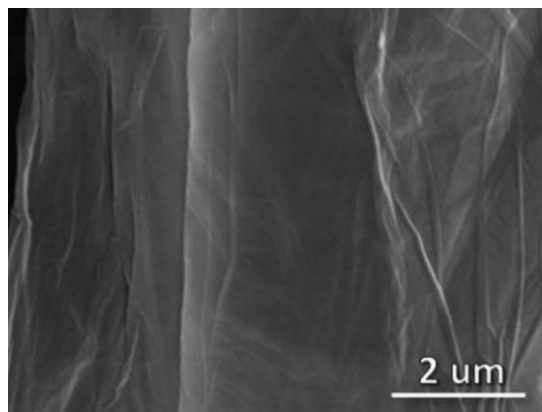


图 3-1 氧化石墨烯 SEM 图

利用 SEM 对原始氧化石墨烯进行分析。图 3-1 所示可以观察到石墨烯光滑的表面和固有的褶皱结构。本文采用含有丰富官能团的氧化石墨烯为原料，含氧官能团有助于增强石墨烯在水中的润湿性。此外，含氧官能团还可以静电吸附纳米粒子以及电荷粒子。

3.2.2 ZnO 包覆石墨烯复合粉末微观结构

本文利用共沉积法促进 ZnO 在石墨烯表面形核，制备纳米 ZnO 包覆石墨烯复合粉末。液态环境中 ZnO 于石墨烯表面自发形核，达到对石墨烯均匀包覆的目的。探究共沉积法制备工艺，确定最佳 ZG 复合粉末制备工艺。通过控制石墨烯与 ZnO 的质量比，调控 ZnO 对石墨烯的包覆效果。制备出石墨烯和 ZnO 质量比分别为 1:1、1:3 和 1:5 的 ZG 复合粉末，将上述三种 ZG 复合粉末分别简写为 ZG1、ZG2 和 ZG3。

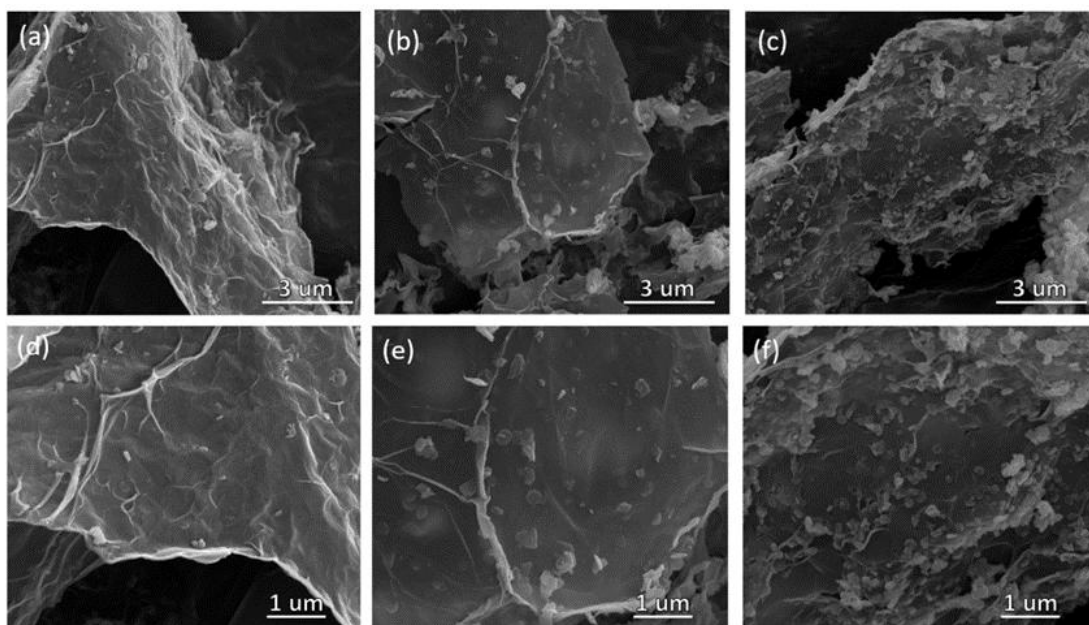


图 3-2 不同石墨烯和 ZnO 质量比的复合粉末 SEM 形貌图

(a) ZG1, (b) ZG2, (c) ZG3, (d-f) 分别对应(a-c)的高倍图

图 3-2 为不同石墨烯和 ZnO 质量比的 ZG 复合粉末 SEM 图。由图 3-2 (a)和(d)可以发现 ZG1 复合粉末石墨烯表面 ZnO 包覆量很少，石墨烯表面仅包覆少量颗粒。进一步提高 ZnO 的比例，由图 3-2 (b)和(e)可以发现石墨烯表面颗粒增多。ZnO 颗粒呈片状，直径约为 50~200 nm，片状 ZnO 颗粒和石墨烯贴合良好。但是石墨烯表面依旧有大量区域未被 ZnO 包覆，ZG2 复合粉末的 ZnO 包覆量依旧较少。当石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 时，如图 3-2 (c)和(f)所示，ZnO 均匀地包覆在石墨烯表面。此时石墨烯大部分区域被 ZnO 包覆，且没有发现 ZnO 颗粒堆叠的现象。故此，石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 是比较合适的比例。

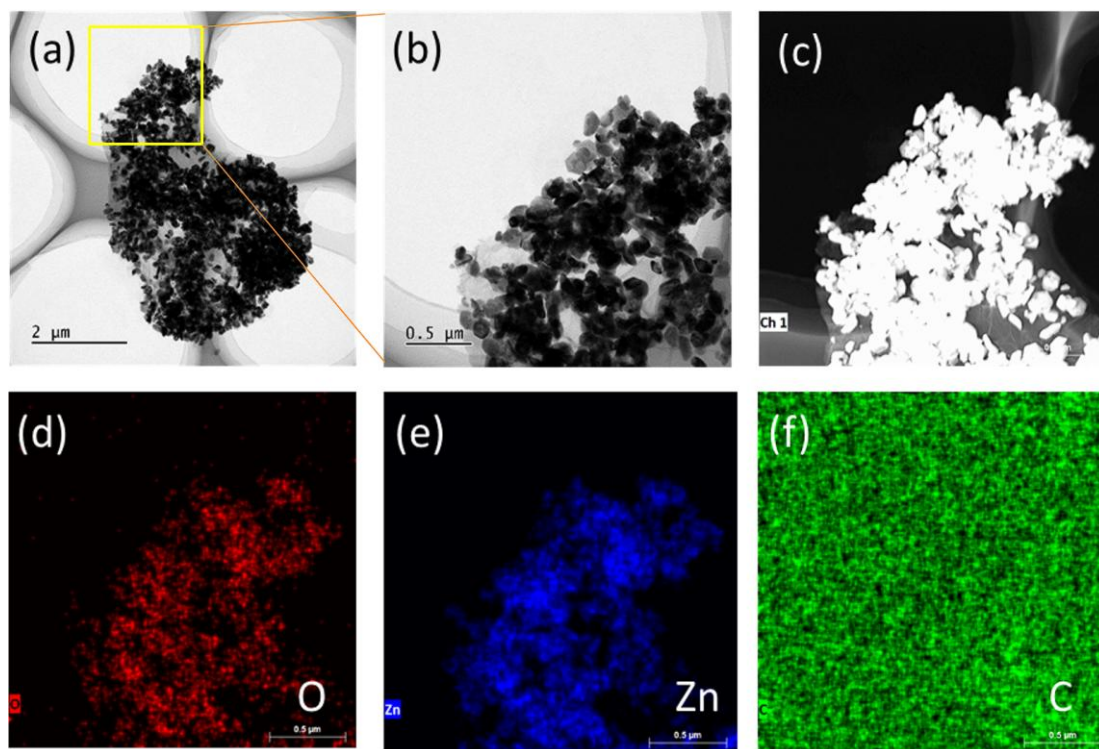


图 3-3 ZG3 复合粉末 TEM 分析图

(a) ZG3, (b) 高倍图, (c) HAADF-STEM 表征, (d-f) 关于 O、Zn 和 C 元素的分布

为了更清楚的表征 ZG3 复合粉末, 如图 3-3 对其进行 TEM 分析。图 3-3 (a) 是被 ZnO 颗粒包覆的石墨烯, ZnO 颗粒均匀地包覆石墨烯大部分区域。图 3-3 (b) 可以清晰地观察到 ZnO 颗粒形状为六边形薄片状, 与石墨烯贴合紧密。图 3-3 (c) 是 HAADF-STEM 表征, 可以清晰地观察到石墨烯的轮廓。图 3-3 (d-f) 分别是关于 O、Zn 和 C 元素的能谱。图 3-3 (d)和(e)表明 O 和 Zn 元素分布基本与 ZnO 颗粒的分布一致。图 3-3 (f)对于 C 元素分布表征不清晰, 这是因为 C 原子的原子序数较低难以表征。

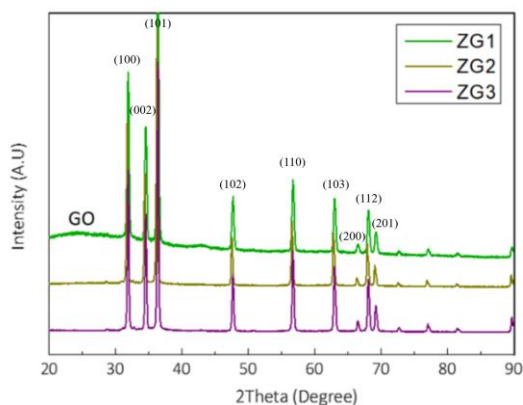


图 3-4 ZG 复合粉末 XRD 分析

如图 3-4 所示, 为了更精确的表征石墨烯表面覆盖的 ZnO 颗粒, 对 ZG 复合粉末进行 XRD 分析。从图 3-4 发现三组 ZG 复合粉末中均观察到 ZnO (JCPDS No.36-1451) 的衍射峰。其中 ZG1 的 XRD 曲线可以观察到较弱的氧化石墨烯峰。

随着石墨烯和 ZnO 质量比的增加, 在 ZG2 和 ZG3 复合粉末的 XRD 曲线中则没有发现明显的氧化石墨烯峰。

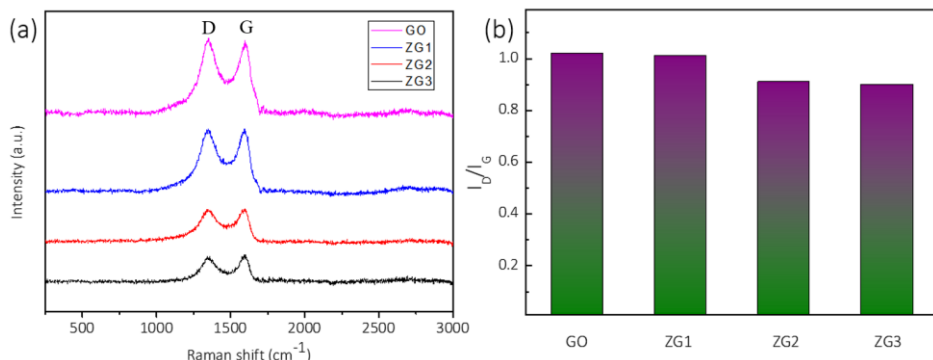


图 3-5 不同 ZnO 包覆量 ZG 复合粉末的 Raman 测试结果

(a) Raman 图谱, (b) Raman 图谱中对应的 I_D/I_G 值

如图 3-5 所示对 ZG 复合粉末进行 Raman 光谱分析, 研究 ZG 复合粉末制备过程对石墨烯结构的破坏程度。图 3-5 (a)表明 ZG 复合粉末的 Raman 光谱与氧化石墨烯相似, 在 1354 cm⁻¹ 和 1580 cm⁻¹ 位置同样存在 D 峰和 G 峰。可以用 I_D/I_G 的比值来表征石墨烯的缺陷程度, I_D/I_G 比值越大说明石墨烯中的缺陷越多^[71]。图 3-5 (b)中原始石墨烯和 ZG1 的 I_D/I_G 比值接近均略大于 1, 而 ZG2 和 ZG3 的 I_D/I_G 比值均接近 0.9。表明 ZG 复合粉末制备过程中随着 ZnO 包覆量的增加, 对石墨烯的缺陷有所修复, 石墨烯结构完整性得到较好的保留。

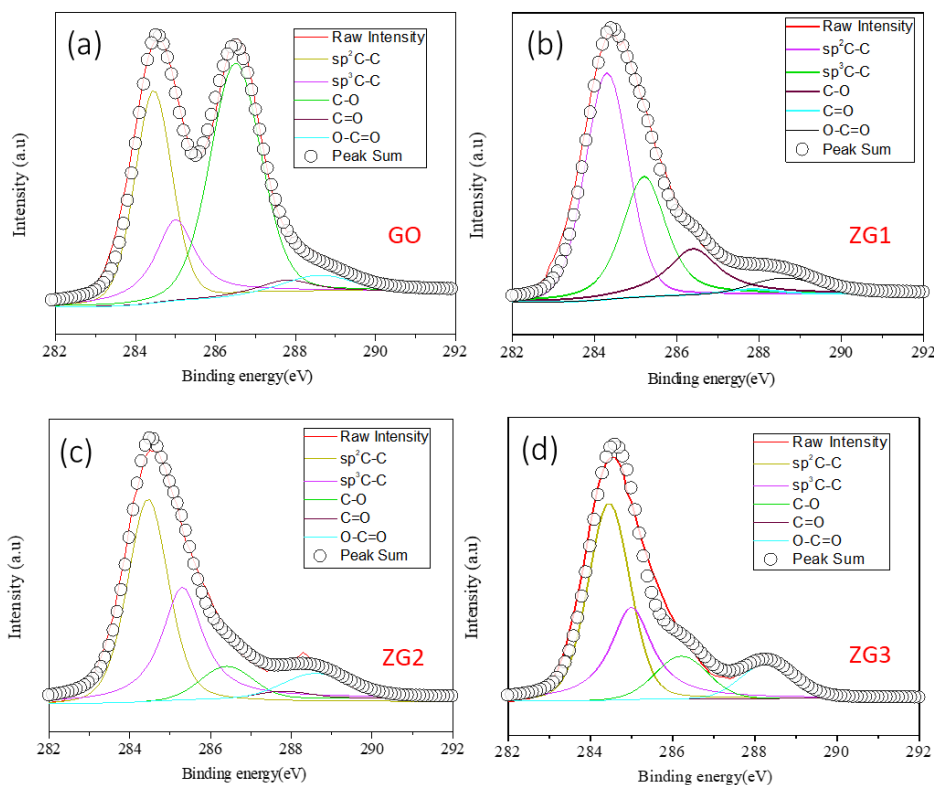


图 3-6 不同 ZnO 包覆量 ZG 复合粉末的 XPS 图谱 C1s 分峰曲线

(a) 氧化石墨烯, (b) ZG1, (c) ZG2, (d) ZG3

为了研究 ZG 复合粉末制备过程对石墨烯中各化学键含量的影响, 本文对 ZG 复合粉末进行 XPS 分析。图 3-6 为不同 ZnO 包覆量复合粉末的 C1s 精细分峰曲线, 四组分峰曲线中都可以分出 sp^2 C-C、 sp^3 C-C、C-O、C=O 和 O-C=O 键。其中 sp^2 C-C 和 sp^3 C-C 键分别代表 sp^2 和 sp^3 杂化结构, C-O、C=O 和 O-C=O 键则分别代表羟基、羰基和羧基官能团。图 3-6 (a) 中原始氧化石墨烯 C1s 分峰曲线呈现马鞍状模式, 这是石墨烯极度氧化的标志^[72]。所有 ZG 复合粉末 C1s 分峰曲线都表现出从原始氧化石墨烯的双峰转变到低结合能的单峰变化, 表明了氧化石墨烯修复 sp^2 杂化结构的趋势^[72]。与此同时, 与 C=O、C-O 键相关的峰强度下降, 这是氧化石墨烯发生还原的结果。

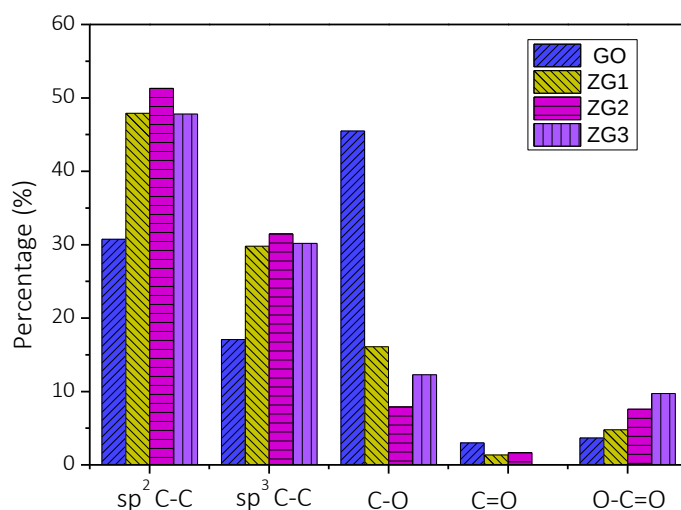


图 3-7 不同 ZnO 包覆量 ZG 复合粉末的 XPS 图谱 C1s 分峰曲线中各化学键的比例

图 3-7 是不同 ZnO 包覆量 ZG 复合粉末 C1s 中不同化学键的比例图, 可以更直观的表现出 ZG 复合粉末制备过程对氧化石墨烯不同官能团的影响。与原始氧化石墨烯相比, ZG 复合粉末的 sp^2 C-C 和 sp^3 C-C 键比例升高, 表明氧化石墨烯修复 sp^2 和 sp^3 杂化结构的趋势。而 ZG 复合粉末中的 C-O 键比例急剧下降, 这主要是制备 ZG 复合粉末的过程中, 氧化石墨烯被还原的结果。氧化石墨烯还原过程中, 相比于 C=O 键, 还原剂优先作用于 C-O 键, 而 O-C=O 键比例升高是因为 C=O 键的转化^[73]。氧化石墨烯含有大量的含氧官能团, 这对其表面 ZnO 形核至关重要。这些丰富的含氧官能团可以为 ZnO 提供形核位点, 促进 ZnO 形核与生长。从而影响 ZnO 在氧化石墨烯表面的形态、数量和分布, 进而影响复合材料的性能。

综上所述, 本文利用共沉积法成功在氧化石墨烯表面实现纳米 ZnO 包覆。通过工艺探究调控 ZnO 对石墨烯的包覆量, 实现了 ZG 复合粉末的成功制备。ZG 复合粉末的成功制备对后续复合材料中石墨烯的分散状态及机理分析提供了重要的实验基础。在后续制备复合材料的过程中, 将选取氧化石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 的 ZG3 复合粉末作为增强体。

3.3 铸态复合材料的微观结构

3.3.1 铸态复合材料显微组织

本文制备石墨烯含量为 0.3 vol.%和 0.5 vol.%的铸态复合材料,对其组织结构进行表征。图 3-8 (a)和(d)所示 Mg6Zn 基体晶粒呈等轴状且分布均匀,平均晶粒尺寸为 228 μm 。图 3-8 (b)和(e)所示 ZnO-0.3GO/Mg6Zn 晶粒发生明显细化,平均晶粒尺寸降至 145 μm 。图 3-8 (c)和(f)所示 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 晶粒进一步细化,平均晶粒尺寸降至 100 μm 。结果表明,向 Mg6Zn 基体合金中引入石墨烯可以显著地细化材料晶粒。

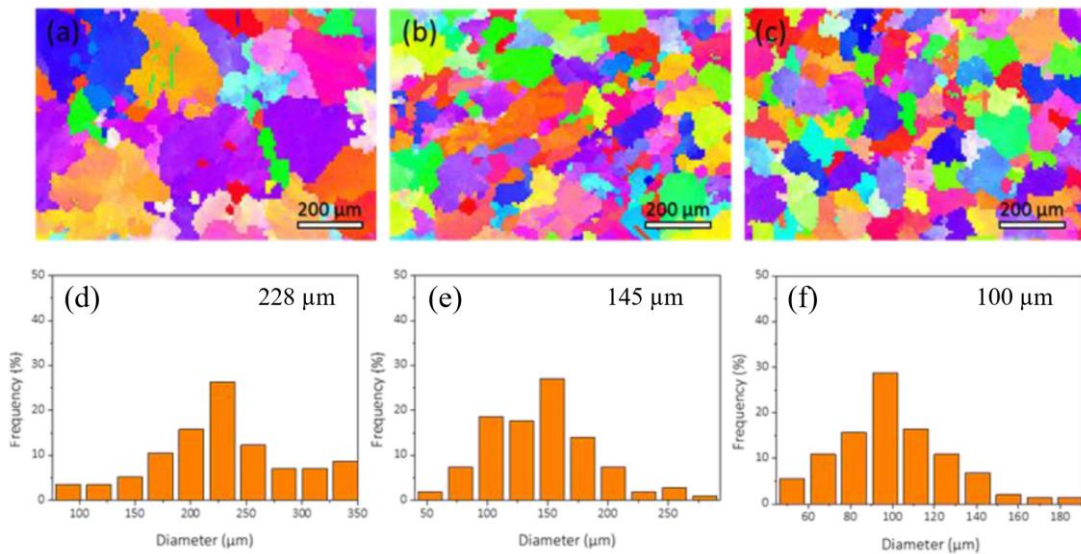


图 3-8 复合材料 EBSD 图

(a) Mg6Zn, (b) ZnO-0.3GO/Mg6Zn, (c) ZnO-0.5GO/Mg6Zn, (d-f) 分别对应于(a-c)晶粒尺寸统计图

目前,已有大量研究表明向金属基体中引入石墨烯可以显著地细化材料晶粒^[74-76]。熔体凝固过程中石墨烯可以提供丰富的非匀质形核位点,提高凝固过程中的形核率。石墨烯拥有巨大的比表面积,在凝固过程中可以作为晶界屏障有效地阻碍镁基体晶粒生长。所以,金属凝固后大部分石墨烯都位于晶界处^[48, 53, 74, 77]。根据 Hall-Petch 原理,晶粒细化可以增强材料力学性能^[78]。

为了进一步观察石墨烯在复合材料中的分布状态,对电解抛光后的 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 进行 SEM 观察。如图 3-9 所示,可以清晰地观察到石墨烯边缘,没有观察到明显的团聚,表明石墨烯得到均匀分散。

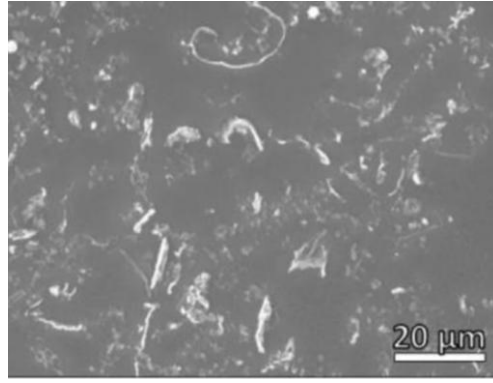


图 3-9 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 的微观结构

图 3-10 为复合材料及镁基体 XRD 图谱，在 Mg6Zn 基体的 XRD 图谱中发现了 Mg (JCPDS:No.35-0821) 和 MgZn₂ (41.304°, JCPDS:No.34-0457) 的衍射峰。而复合材料的 XRD 图谱出现了 MgO (42.916°, JCPDS:No.45-0946) 的衍射峰。这主要是因为制备复合材料过程中，石墨烯表面的纳米 ZnO 颗粒与镁高温下发生原位反应生成 MgO 颗粒，如式 (3-1) 所示。当冷却至室温时，这部分 Zn 可以与 Mg 形成固溶体或第二相。

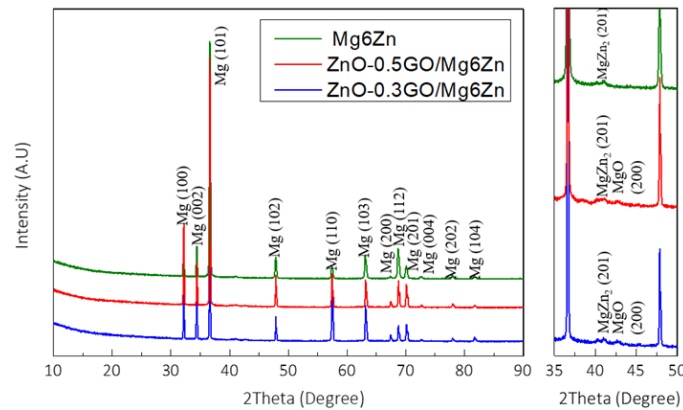


图 3-10 不同石墨烯体积分数的复合材料 XRD 图谱

3.3.2 铸态复合材料界面结构

为了深入研究铸态复合材料的界面结构，本文对铸态 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料进行 TEM 分析，如图 3-11 所示。如图 3-11 (a)所示，可以清晰地观察到纳米颗粒嵌入在石墨烯和基体之间。图 3-11 (b)为选区电子衍射图，结果表明该纳米颗粒为 MgO，这与上文 XRD 结果一致。在制备复合材料过程中，由于 Mg 在高温下具有很高活性，可以将 ZnO 中的 Zn 置换并原位形成 MgO。图 3-11 (c)为 HAADF-STEM 图像。图 3-11 (d-g)是对应于 HAADF-STEM 图的能谱图，显示了复合材料界面结构中 Mg、C、Zn 和 O 元素分布。其中氧元素分布和 MgO 颗粒分布十分吻合，表明氧元素来源于原位反应生成的 MgO。由于石墨烯的纳

米效应，HAADF-STEM 模式下 C 元素难以表征且不精确。

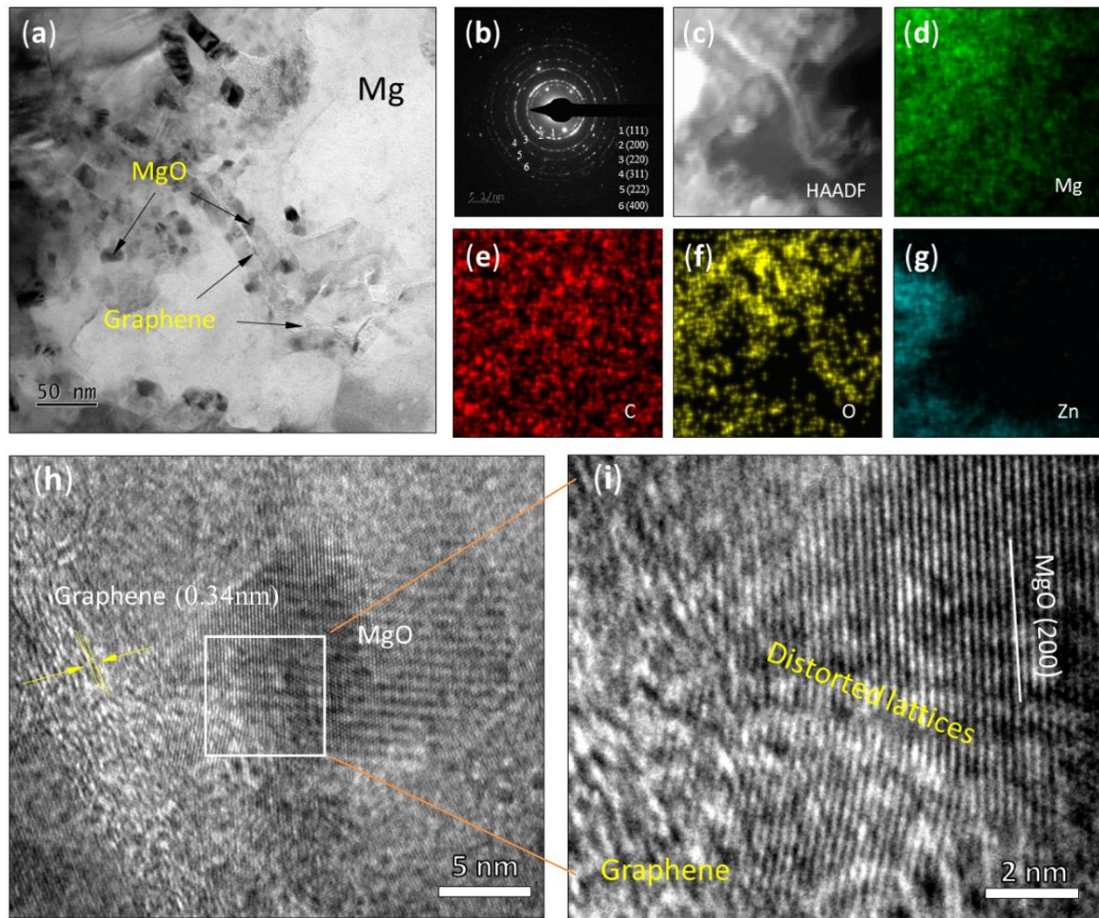


图 3-11 铸态 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料界面结构

(a) TEM 图像, (b) 选区电子衍射图, (c) HAADF-STEM 图像, (d-g) 对应 HAADF-STEM 图的能谱图, (h-i) 界面处 HRTEM 图像

图 3-11 (h)和(i)为 HRTEM 图像, 进一步展示了石墨烯的微观结构及复合材料界面结构。如图 3-11 (h)和(i)所示, 石墨烯晶格间距为典型的 0.34 nm, 表明在复合材料制备过程中石墨烯微观结构得到较好地保留。MgO 颗粒处于石墨烯和镁基体的界面之间, MgO 与石墨烯和镁基体都是纳米级接触, 表明 MgO 颗粒与石墨烯和镁基体都有良好的界面结合。在石墨烯和镁基体的界面处没有发现间隙或孔洞, 表明石墨烯与镁基体之间具有良好的润湿性。石墨烯表面分布的纳米级 MgO 颗粒可以有效地增强石墨烯和镁基体的界面结合^[48, 51, 52, 79]。

3.4 铸态复合材料摩擦磨损性能与机理

3.4.1 铸态复合材料硬度及摩擦磨损性能

如图 3-12 (a)所示, 铸态 Mg6Zn 基体、ZnO-0.3GO/Mg6Zn 和 ZnO-

0.5GO/Mg6Zn 复合材料硬度分别为 50.9、59.5 和 68.7 HV。随着石墨烯含量的增加，复合材料硬度得到显著改善。相比于 Mg6Zn 基体，加入 0.5 vol.% 石墨烯可使复合材料硬度提高 35%。硬度提高的主要因素如下：石墨烯的加入显著地细化材料晶粒，晶粒细化可以增强复合材料力学性能；其次，复合材料中石墨烯可以产生显著的第二相强化效应；此外，石墨烯的均匀分散以及石墨烯和镁基体之间良好的界面结合可以更好地发挥上述因素。

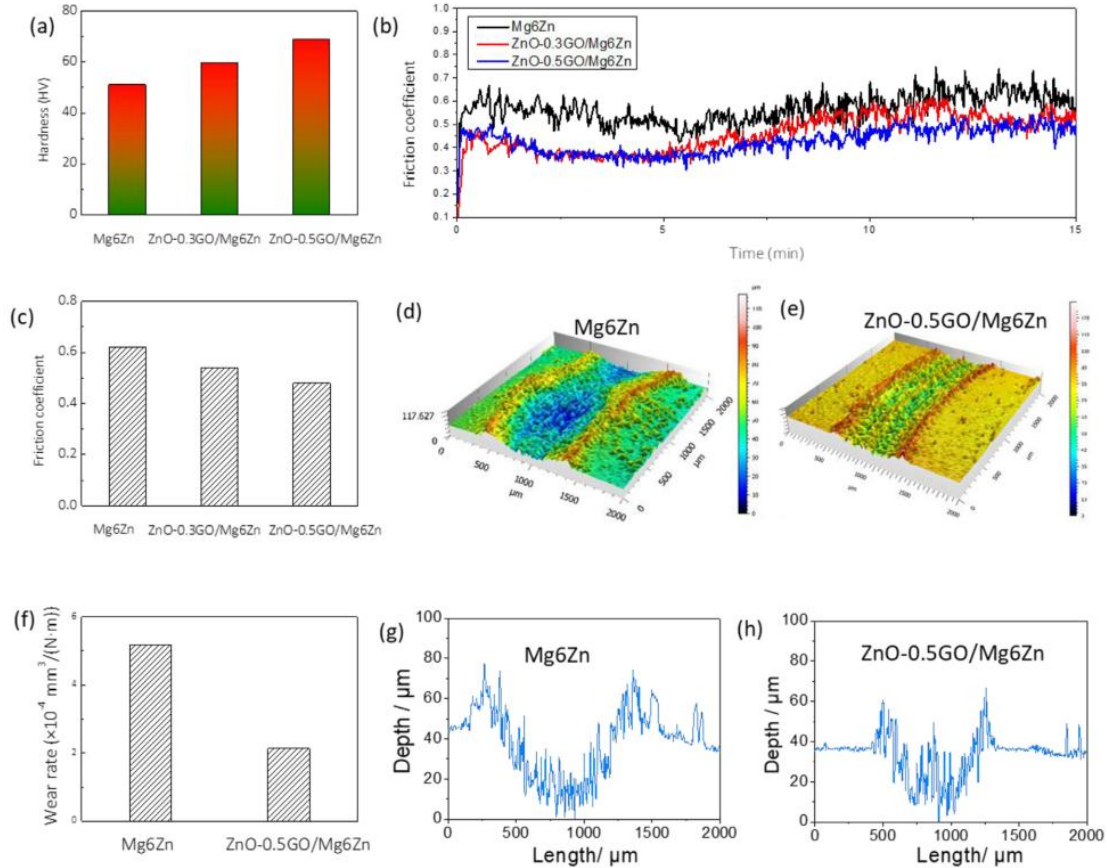


图 3-12 铸态复合材料硬度及摩擦磨损实验结果

(a) 硬度，(b) 摩擦系数曲线，(c) 平均摩擦系数，(d-e) 磨损形貌，(f) 磨损率，(g-h) 磨损横截面轮廓曲线

图 3-12 (b) 为材料摩擦系数曲线，可见复合材料摩擦系数明显小于镁基体，且 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料在摩擦后期依旧表现出更低且平稳的摩擦系数。如图 3-12 (c) Mg6Zn 基体稳定阶段的平均摩擦系数为 0.62，而 ZnO-0.3GO/Mg6Zn 和 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料平均摩擦系数分别为 0.54 和 0.48。与 Mg6Zn 基体相比，ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料中的石墨烯可使摩擦系数降低约 23%。图 3-12 (d) 和 (e) 分别为 Mg6Zn 基体和 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料三维磨损形貌，可以发现 ZnO-0.5GO/Mg 复合材料的磨损宽度和磨损深度远小于 Mg6Zn 基体。图 3-12 (f) 复合材料磨损率由式 (3-1) 计算而来，可得 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料的磨损率 ($\sim 2.14 \times 10^4 \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 明显小于 Mg6Zn 基体 ($\sim 5.19 \times 10^4 \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。相比于 Mg6Zn 基体，复合材料的磨损率降低 59%。图 3-12 (g) 和 (h)

表明 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料磨损横截面宽度和深度都明显小于 Mg6Zn 基体。且 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料磨损横截面两侧材料堆积高度也小于 Mg6Zn 基体，这是因为 Mg6Zn 基体硬度较低，磨痕边缘材料发生严重的塑性变形。上述结果表明：石墨烯的引入有效地改善复合材料的硬度和摩擦磨损性能。

磨损率的计算公式如下^[80]：

$$\omega = \frac{V}{FS} \quad (3-1)$$

式中 ω ——磨损率 ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)

V ——磨损体积 (mm^3)

F ——实验载荷 (N)

S ——摩擦总路程 (m)

摩擦总路程计算公式：

$$S = 2nt\pi r \quad (3-2)$$

式中 n ——转速 (r/min)

t ——摩擦时间 (min)

π ——圆周率 (3.14)

r ——摩擦半径 (m)

3.4.2 铸态复合材料摩擦磨损机理

为了进一步研究铸态复合材料的摩擦磨损机理，本文利用 SEM 对磨损样品表面和微观结构进行表征。如图 3-13 (a)和(f)所示，Mg6Zn 基体和 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料的磨痕宽度分别约为 $1.0 \times 10^3 \mu\text{m}$ 和 $0.75 \times 10^3 \mu\text{m}$ 。与 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料相比，Mg6Zn 基体表面更为粗糙，发现大量沟槽、塑性变形和片状黏着物。另外，图 3-13 (b)中还发现部分碎屑和裂纹。图 3-13 (e)和(b1)表明 Mg6Zn 基体表面存在大量的氧元素，这是因为摩擦时材料接触面产生高温，材料在空气中被氧化。通常氧化产物和母材的结合并不牢固，容易脱落。同时，脱落后露出的新鲜表面继续被氧化。材料表面氧化与脱落交替进行，使材料产生磨损，形成犁沟^[81]。与 Mg6Zn 基体相比，ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料磨损表面只发现小而浅的犁沟，如图 3-13 (f)所示。表明 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料存在轻微磨粒磨损。图 3-13 (g)对 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料犁沟进行放大，在磨损表面可以发现一些薄膜。图 3-13 (g1)能谱表明薄膜区域存在大量碳元素。图 3-13 (i)为 Mg6Zn 基体和复合材料摩擦磨损机理示意图。石墨烯在摩擦过程中受到反复挤压，在 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料表面形成碳膜。碳膜的存在减少了磨球与材料直接接触的面积，其良好的润滑作用也使得摩擦表面更加光滑，有效地提高材料摩擦磨损性能^[82, 83]。

复合材料摩擦磨损性能提高的主要原因有：石墨烯的加入有效地提高复合材料的硬度，材料的摩擦磨损性能和硬度关系密切相关。石墨烯受到反复挤压所形成的碳膜具有自润滑特性，显著降低了摩擦系数。磨粒磨损本质上是摩擦过程的碎屑脱落，在此，磨粒碎屑主要是石墨烯和镁碎屑的混合物。这些碎屑在脱落前发生塑性变形，产生一定程度的加工硬化，导致其比复合材料表面更硬。在磨球的碾压下，这些碎屑与复合材料表面接触，最终在磨损表面形成犁沟。石墨烯具有优异的热稳定性和化学稳定性，形成的碳膜在摩擦过程中具有优异的稳定性^[84, 85]。碳膜可以有效地隔绝空气，从而缓解材料表面的氧化程度^[86, 87]，使复合材料的主要磨损机制由氧化磨损转变为磨粒磨损。综上，由于复合材料硬度的提高和摩擦时表面形成的碳膜等因素，复合材料的摩擦磨损性能得到显著提高。

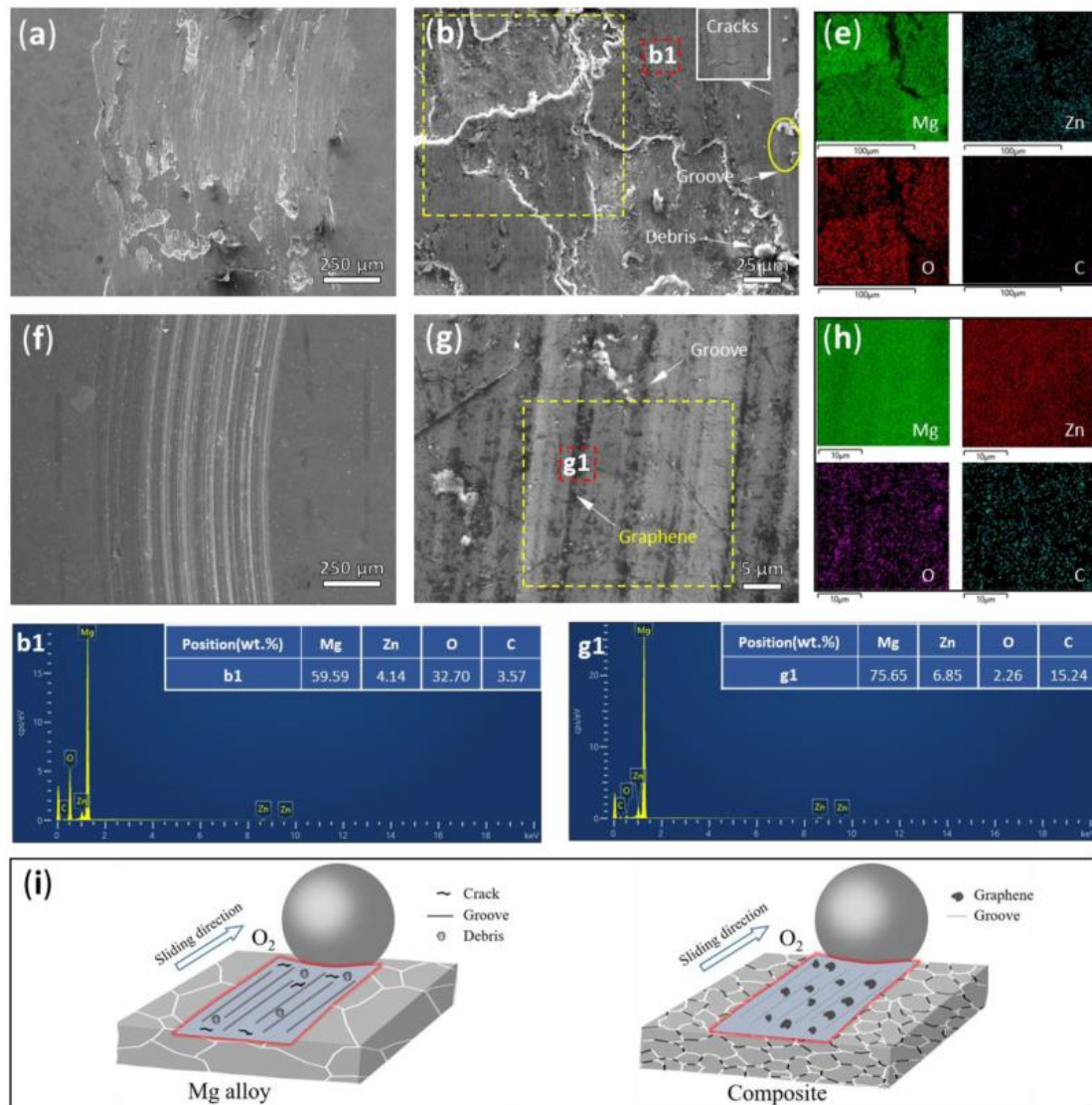


图 3-13 复合材料摩擦磨损表面及机理图

(a-b) Mg6Zn 和(f-g) ZnO-0.5GO/Mg6Zn 磨损表面的 SEM 图像

(e)和(h) 分别为(b)和(g)中黄色矩形虚线区域对应的 EDS, (b1)和(g1) 分别为(b)和(g)中红色矩形虚线对应的成分定量分析, (i) 复合材料摩擦磨损机理示意图

3.5 本章小结

本章利用共沉积法制备 ZG 复合粉末，采用搅拌铸造法将 ZG 复合粉末引入镁熔体中，成功制备铸态复合材料。探究了石墨烯和 ZnO 质量比对 ZnO 包覆石墨烯效果的影响，揭示了 ZG 复合粉末制备过程对石墨烯结构的影响。研究了石墨烯的加入对复合材料微观结构的影响，探究了石墨烯、MgO 和镁基体三者之间的界面结构。研究了石墨烯的加入对复合材料摩擦磨损性能的影响，阐明了复合材料摩擦磨损机理，最终得到以下结论：

1、石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 时，ZnO 对石墨烯的包覆效果较好。ZnO 的包覆对石墨烯的缺陷有所修复，这个过程中氧化石墨烯发生还原，有修复 sp^2 和 sp^3 杂化结构的趋势。

2、复合材料制备过程中石墨烯微观结构没有遭到明显破坏。复合材料中石墨烯分散均匀，石墨烯的加入显著地细化了复合材料晶粒尺寸。石墨烯表面的纳米 ZnO 颗粒与镁在高温下发生原位反应生成了 MgO，MgO 颗粒位于石墨烯和镁基体的界面处，MgO 颗粒与石墨烯和镁基体都有良好的界面结合。

3、石墨烯的加入有效地改善复合材料的硬度和摩擦磨损性能。加入 0.5 vol.% 石墨烯可使复合材料相对于 Mg₆Zn 基体硬度提高 35%，摩擦系数降低 23%，磨损率降低 59%。

4、Mg₆Zn 基体磨损机制主要为氧化磨损，复合材料磨损机制主要为磨粒磨损。摩擦过程中石墨烯被反复挤压，在复合材料表面形成碳膜。碳膜具有良好的自润滑作用，有效地提高复合材料的摩擦磨损性能。

第4章 挤压态复合材料微观结构和性能

4.1 引言

本文上一章成功利用共沉积法制备了 ZnO 颗粒包覆石墨烯复合粉末，并通过搅拌铸造成功制备出石墨烯均匀分散的铸态复合材料，有效地改善了复合材料界面结构。然而，铸态复合材料通常缺陷较多且不够致密，力学性能往往不够理想。通过挤压变形可以有效地改善复合材料组织，例如细化晶粒、形成织构和改变增强体的分布状态等，从而进一步提升复合材料的性能。与其它变形方法相比，挤压变形具有工艺简单、设备简单及成本较低等优点。

在实际工程应用中，材料的力学性能及腐蚀性能都是非常重要的。本章选取挤压态 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料为研究对象，对其力学性能进行测试。如未特殊强调，本章中材料状态默认为挤压态，复合材料中石墨烯含量为 0.5 vol.%。通过对复合材料的晶粒尺寸及界面结构等微观结构分析，并结合各强化机制的理论计算和复合材料的实际力学性能，研究各强化机制对复合材料强度的理论贡献。此外，本文还讨论了挤压态复合材料的腐蚀性能与机理，为提高石墨烯增强镁复合材料的腐蚀性能提供一定的理论基础与技术支持。

4.2 挤压态复合材料的微观结构

4.2.1 挤压态复合材料致密度及组织

本文分别测试了不同挤压温度 (250 °C、300 °C、350 °C) 对复合材料致密度的影响。

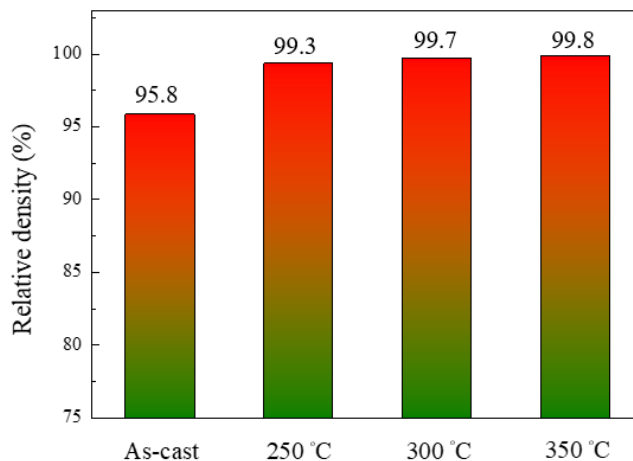


图 4-1 铸态及不同挤压温度复合材料致密度

如图 4-1 所示, 利用阿基米德排水法测得材料致密度, 铸态复合材料致密度较低仅为 95.8%, 这主要是因为铸态金属在凝固时通常会产生一些微孔等缺陷。而挤压后致密度明显提升, 均达到了 99% 以上。此外, 可以发现随着挤压温度的增加, 复合材料的致密度得到略微提升。挤压温度为 350 °C 的复合材料致密度达到了 99.8%, 已非常接近材料的理论密度。这主要得益于复合材料在挤压时受到三向压应力, 可以有效地消除铸造时产生的孔洞等缺陷。

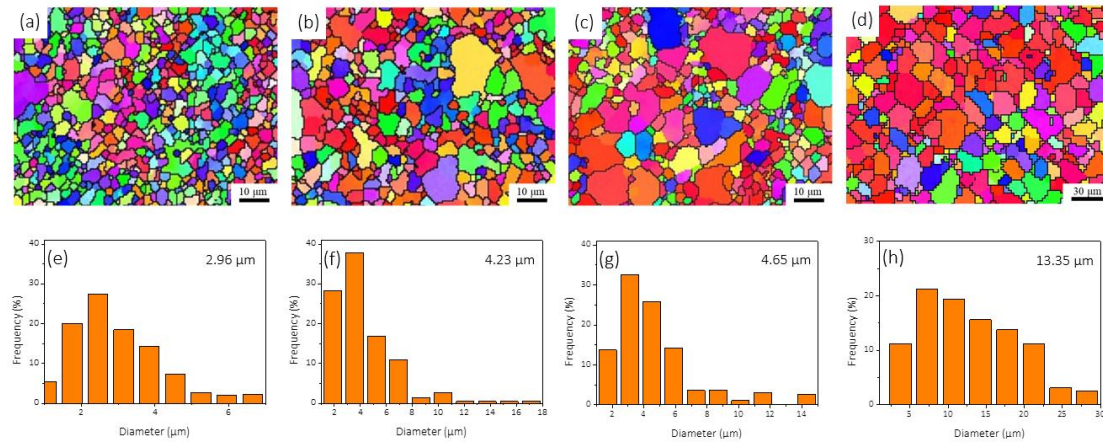


图 4-2 复合材料不同挤压温度的 EBSD 组织与晶粒尺寸统计结果

(a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) Mg6Zn 基体 300 °C 挤压态组织, (e-h) 分别为(a-d)对应的晶粒尺寸统计结果

图 4-2 是不同挤压温度下复合材料的 EBSD 与晶粒尺寸统计结果, 试样观察面垂直于挤压方向。与铸态复合材料相比 (图 3-8), 图 4-2 (a-c) 可见复合材料挤压后晶粒明显细化及等轴化。图 4-2 (e-g) 表明复合材料 250 °C、300 °C 和 350 °C 挤压后, 平均晶粒尺寸分别为 2.96 μm、4.23 μm 和 4.65 μm。结果表明, 随着挤压温度的升高, 复合材料的平均晶粒尺寸逐渐变大。随着挤压温度升高, 动态再结晶效果更加明显, 图中可以观察到一些较大的再结晶晶粒。与图 4-2 (d) Mg6Zn 基体相比, 复合材料晶粒明显细化。分布于晶界处的石墨烯对晶界产生钉扎作用, 达到显著细化复合材料晶粒的效果^[37, 38, 88]。

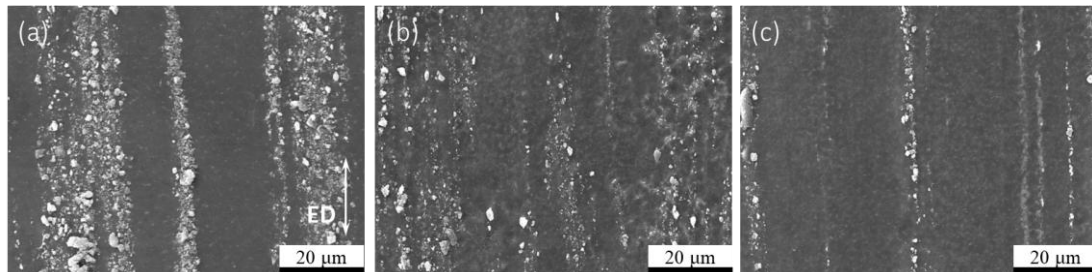


图 4-3 不同挤压温度复合材料 SEM 图

(a) 250 °C, (b) 300 °C, (c) 350 °C

图 4-3 是经电解抛光处理的不同挤压温度复合材料的 SEM 形貌。可以发现挤压后复合材料中第二相沿挤压方向流线分布。挤压温度为 250 °C 时, 第二相有

轻微团聚。在较低温度挤压时，复合材料塑性较差变形不均匀，从而使复合材料中第二相出现轻微团聚。随着挤压温度升高，这种轻微团聚得到改善。

如图 4-4 所示对 250 °C 挤压态复合材料进行 EDS 分析。图 4-4 (d)表明复合材料表面第二相中含有较多氧元素。这些氧元素来源于氧化石墨烯和 ZnO，与镁元素形成 MgO，附着于石墨烯表面^[51, 79]。虽然图 4-4 (e)碳元素分布难以表征，但是可以根据 MgO 的分布来推测石墨烯在复合材料中的分布状况。

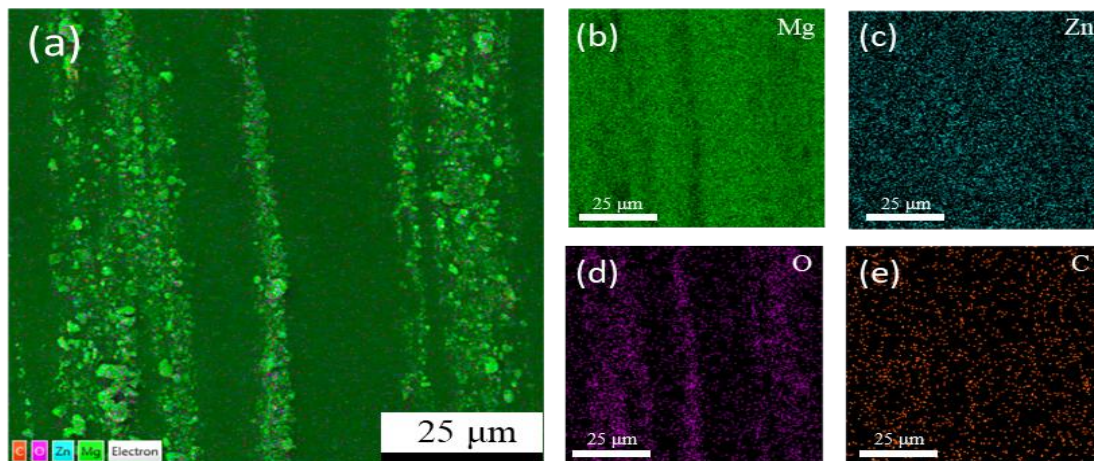


图 4-4 250 °C 挤压态复合材料 EDS 图

(a) 扫描区域, (b) Mg, (c) Zn, (d) O, (e) C

为了进一步确定复合材料中条带状组织是否由石墨烯引起，对 300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体进行 EDS 分析，如图 4-5 所示。图 4-5 (a)中可以观察到少量第二相沿挤压方向分布，进一步证明了复合材料中的条带状组织与石墨烯的引入有关。

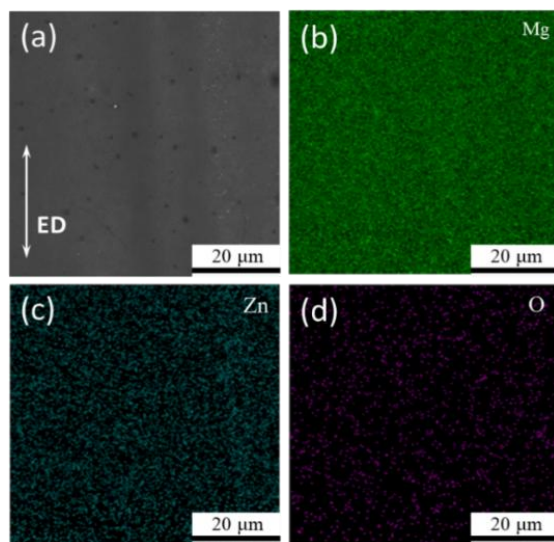


图 4-5 300 °C 挤压 Mg6Zn 基体 SEM 及 EDS 图

(a) SEM 图, (b) Mg, (c) Zn, (d) O

4.2.2 挤压温度对复合材料中石墨烯的影响

为了进一步研究复合材料制备过程中对石墨烯形貌及结构的影响，利用硝酸

对挤压态和铸态复合材料进行腐蚀，去除金属基体后得到石墨烯粉末。

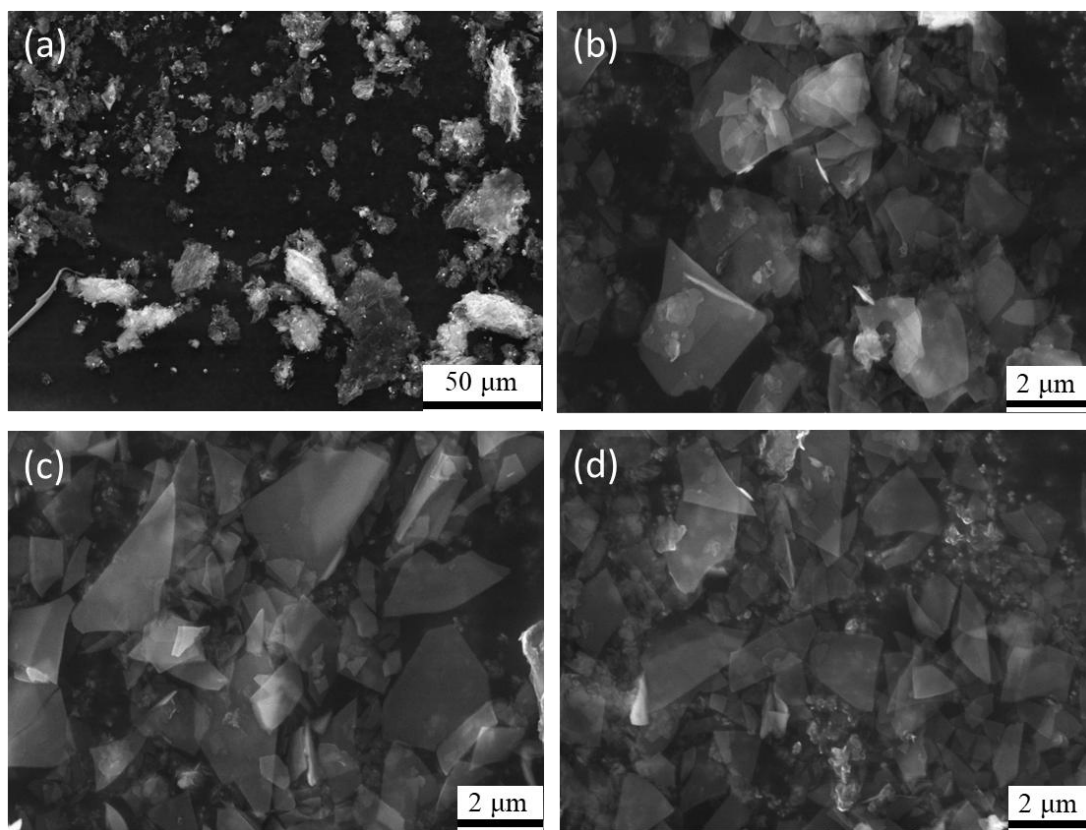


图 4-6 不同温度挤压态复合材料经硝酸腐蚀后石墨烯 SEM 形貌

(a) 铸态复合材料, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C

图 4-6 为复合材料中获得的石墨烯 SEM 形貌。可以发现相比于铸态复合材料，挤压态复合材料中的石墨烯片径尺寸显著减小，表明石墨烯在挤压过程中发生破碎。

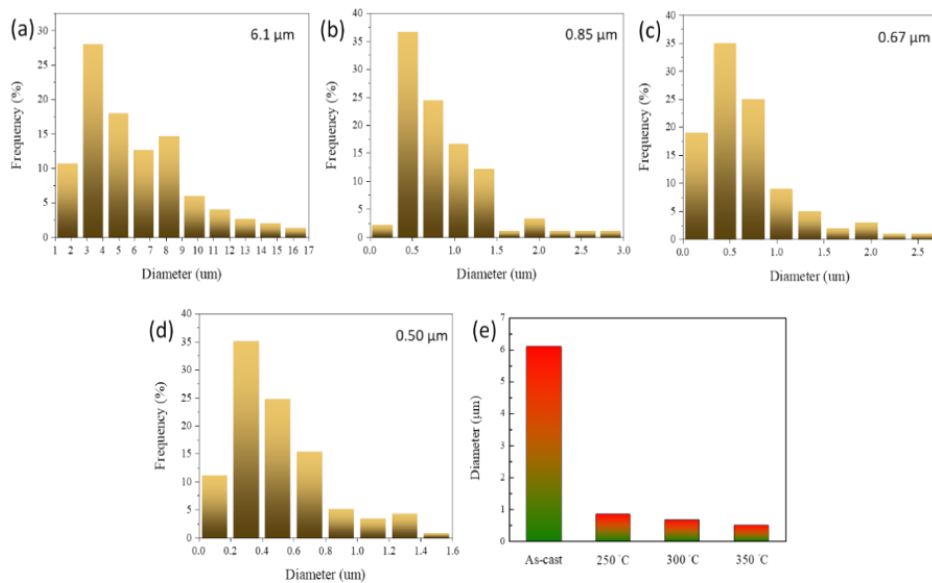


图 4-7 不同温度挤压复合材料硝酸腐蚀后石墨烯片径统计

(a) 铸态复合材料, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C, (e) 平均片径

图 4-7 是对图 4-6 石墨烯片径尺寸统计结果。铸态复合材料中石墨烯平均片径为 $6.1\ \mu\text{m}$ 。在挤压温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ 、 $300\ ^\circ\text{C}$ 和 $350\ ^\circ\text{C}$ 的复合材料中石墨烯平均片径分别为 $0.85\ \mu\text{m}$ 、 $0.67\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$ 。随着挤压温度升高，复合材料中石墨烯片径有所减小，但变化有限。复合材料挤压后，石墨烯尺寸显著减小。这主要是因为 Mg6Zn 基体与石墨烯的塑性变形能力相差较大。石墨烯本征高强度高刚度，在挤压过程中表面褶皱处易产生应力集中，使石墨烯发生不同程度的破碎。

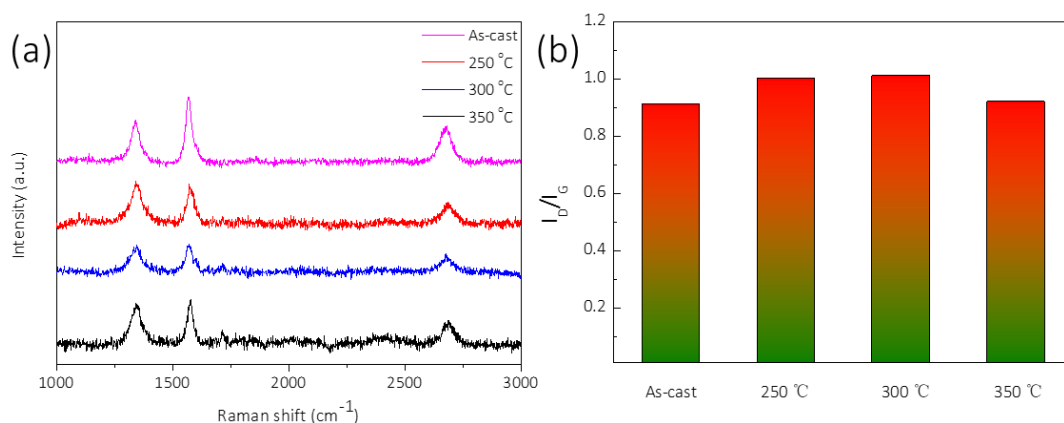


图 4-8 不同温度挤压复合材料中石墨烯的 Raman 测试结果

(a) Raman 图谱，(b) 是 Raman 图谱对应的 I_D/I_G 值

为了表征挤压对复合材料中石墨烯微观结构的影响，本文对复合材料去除金属基体后得到的石墨烯粉末进行了 Raman 光谱和 XPS 分析。图 4-8 是不同温度挤压后复合材料中石墨烯的 Raman 图谱及 I_D/I_G 值。图 4-8 (a) 中铸态复合材料中石墨烯 Raman 图谱与原始氧化石墨烯（见图 3-5 (a)）相比，出现了明显的 2D 峰。2D 峰是石墨烯的特征峰^[89]，这表明氧化石墨烯的成功还原。镁电极电位低于氧化石墨烯，任何电极电位低于氧化石墨烯的金属都可以自发还原氧化石墨烯^[90]。金属镁活性很高，能够提供电子修复石墨烯的 sp^2 杂化结构^[53, 54]。

研究表明，镁原子可以填充石墨烯缺陷孔位，并渗透到石墨烯片层中^[53]。镁原子还可以与石墨烯上的含氧官能团发生反应，形成强的界面结合^[51]。镁原子对石墨烯缺陷的修复不仅可以保持石墨烯固有的结构与性能，还可以增强石墨烯与镁之间的界面结合^[53]。图 4-8 (b) 中挤压温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ 和 $300\ ^\circ\text{C}$ 时，复合材料中石墨烯的 I_D/I_G 值比铸态略高。表明温度较低时挤压会对复合材料中石墨烯 sp^2 结构产生破坏。 $350\ ^\circ\text{C}$ 挤压态复合材料中石墨烯的 I_D/I_G 值与铸态基本持平，表明 $350\ ^\circ\text{C}$ 挤压可以较好地保留石墨烯 sp^2 结构。

图 4-9 是从复合材料中获取的石墨烯粉末 XPS 图谱的 C1s 分峰曲线。与 ZG3 复合粉末 C1s 分峰曲线（见图 3-6 (d)）相似，所有复合材料中获取的石墨烯 C1s 光谱都表现出单峰的转变，这表明石墨烯修复 sp^2 杂化结构的趋势。图 4-9 中分别出现 sp^2 C-C， sp^3 C-C，C-O，和 O-C=O 键。石墨烯中碳原子杂化方式是 sp^2 C-C，因此 sp^2 C-C 含量通常是衡量石墨烯结构完整度的重要指标。即其含量越

高，石墨烯的结晶度越好，结构越完整。

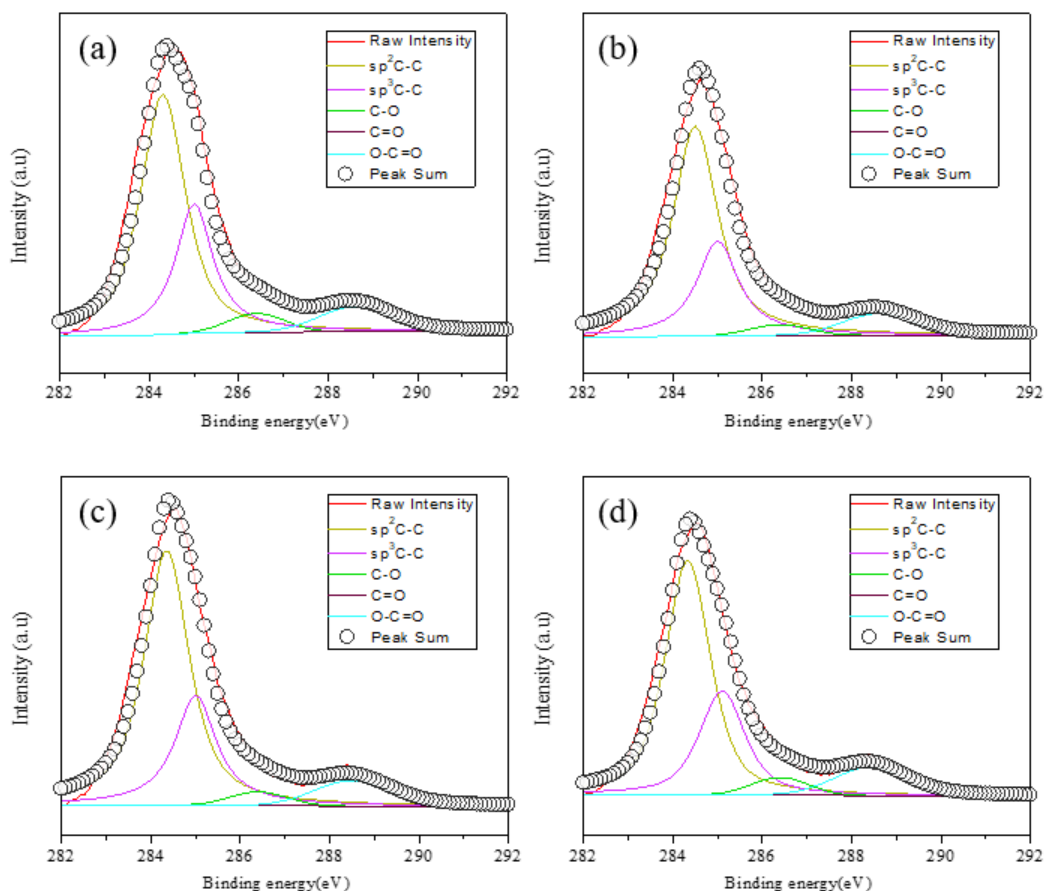


图 4-9 不同温度挤压的复合材料中石墨烯的 XPS 图谱的 C1s 分峰曲线

(a) 铸态复合材料, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C

图 4-10 是对应于图 4-9 XPS 图谱 C1s 分峰曲线中不同化学键的比例图。与 ZG3 复合粉末 (见图 3-7) 相比, 铸态复合材料中石墨烯的 sp^2 C-C 键占比升高约 1/5。这可能是制备铸态复合材料过程中石墨烯 sp^2 C-C 杂化结构的修复^[73]。此外 C-O 键占比下降, 这是由于制备复合材料的过程中镁熔体对石墨烯的还原作用导致, 至于 C=O 键消失则可能是其全部转化为 O-C=O 键^[73]。图 4-10 中铸态及不同温度挤压后的复合材料中石墨烯 sp^2 C-C 键含量相差不大, 表明挤压不会明显破坏石墨烯 sp^2 C-C 杂化结构。

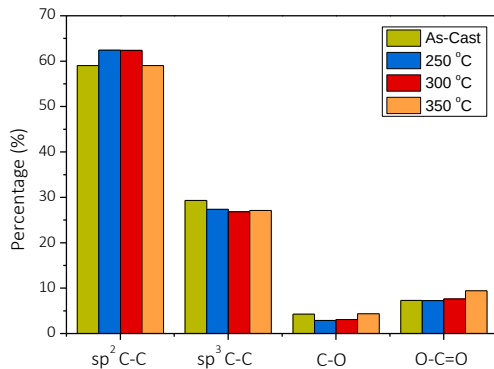


图 4-10 不同温度挤压态复合材料中石墨烯的 XPS 图谱的 C1s 分峰曲线中各化学键的含量

4.2.3 挤压态复合材料界面结构

前文铸态复合材料中已经发现石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者良好结合的界面结构。为了研究这种界面结构经过挤压后能否得到保留，本文对挤压处理后的复合材料界面结构进行 TEM 表征，如图 4-11 所示。图 4-11 (a)观察到石墨烯和镁基体之间分布大量黑色颗粒。明场模式下，暗对比度区域表明该处密度更高或原子序数更大，所以石墨烯显示出亮对比度。为确定图 4-11 (a)中黑色颗粒物相，选取颗粒较多区域进行选区电子衍射，图 4-11 (b)表明上述黑色颗粒是 MgO。图 4-11 (d-g)显示了 Mg、C、Zn 和 O 元素在挤压态复合材料中的分布，结果表明图 4-11 (c)中较亮区域富含 Mg、Zn、O 三种元素。这一区域富含的 Zn 元素来源于 ZG 复合粉末中的 ZnO。在制备复合材料的过程中，Mg 将 ZnO 中的 Zn 置换出来，冷却时这部分 Zn 元素溶于镁基体形成固溶体或第二相。由于 C 元素原子序数低及其在复合材料中含量较低，这导致 HAADF-STEM 模式下 C 元素的分布难以表征。

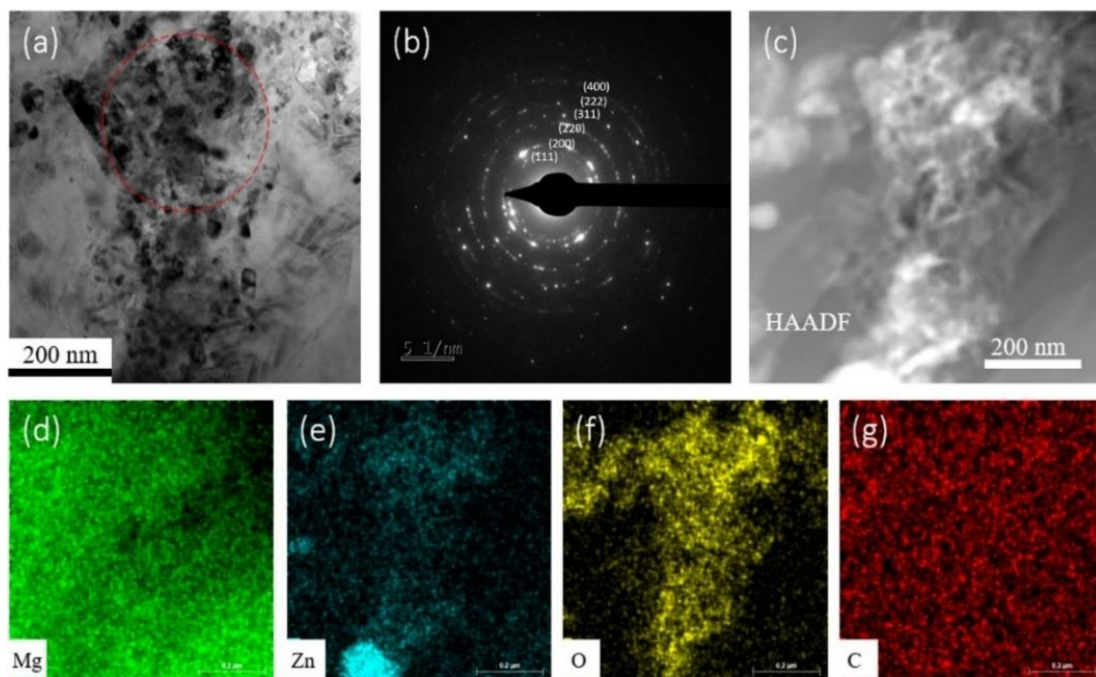


图 4-11 300 °C 挤压态复合材料界面结构 TEM 表征

(a) 界面结构 TEM 图像，(b) 是图(a)中红圈区域的选区电子衍射图，(c) HAADF-STEM，
(d-g) 对应 HAADF-STEM 中的能谱图

图 4-12 是复合材料界面结构 TEM 图像 (见图 4-11 (a)) 中 MgO 颗粒尺寸统计分布图，结果表明 MgO 颗粒平均尺寸约为 13.9 nm。

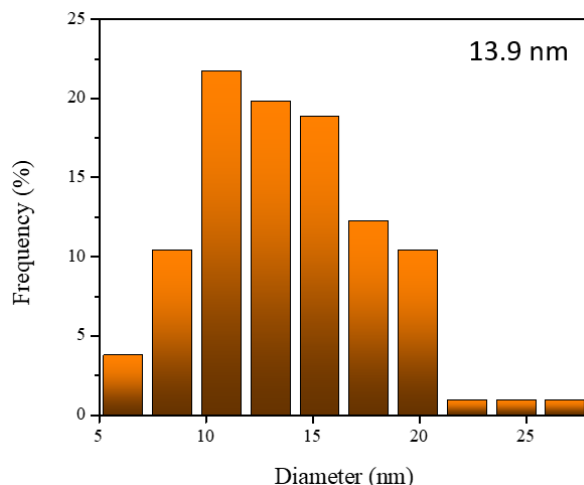


图 4-12 对应图 4-11(a)中 MgO 颗粒尺寸统计分布

本文利用 HRTEM 深入探究复合材料中石墨烯、纳米 MgO 和镁基体之间的微观结构及其界面关系。如图 4-13 (a)所示, HRTEM 图片中可以观察到 MgO 颗粒位于石墨烯与镁基体之间。挤压后复合材料的界面结构仍然由石墨烯、MgO 和镁基体三者构成。从图 4-13 (b)中可以清楚的得到石墨烯的晶格间距为典型的 0.34 nm。石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者的界面处紧密结合, 没有发现间隙或孔洞, 三者之间呈现纳米级接触状态。这表明石墨烯、纳米 MgO 和镁基体之间具有良好的界面结合。同时也表明挤压不会明显破坏石墨烯、纳米 MgO 和镁基体之间的界面结构。

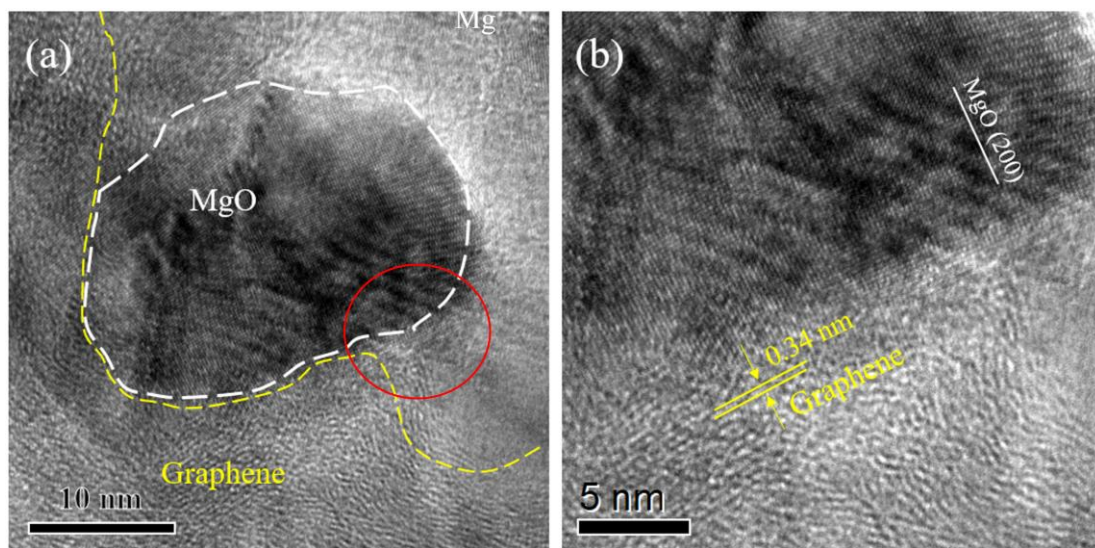


图 4-13 复合材料界面微观结构

(a) MgO 与石墨烯界面 HRTEM 图, (b) 界面高倍图

4.3 挤压态复合材料的力学性能及其强化机制

4.3.1 挤压态复合材料的力学性能

本文对铸态及不同温度挤压态复合材料和 300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体进行力学性能测试，测试结果如图 4-14 所示，具体性能参数如表 4-1 所示。300 °C 挤压态复合材料与铸态 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料相比，其屈服强度、抗拉强度和延伸率分别提高 67.7%、50.9%和 153.1%。表明复合材料挤压后力学性能得到显著提升。这主要得益于：挤压使石墨烯平行于棒材轴线定向排列^[40]，当石墨烯平行于拉伸方向排列时，可以最大程度地发挥石墨烯的强化作用^[33]；挤压显著细化复合材料晶粒并产生织构；挤压有效地改善铸态材料中的孔隙等缺陷；随着挤压温度的增加，复合材料的屈服强度和抗拉强度同步下降，而延伸率有所提升。

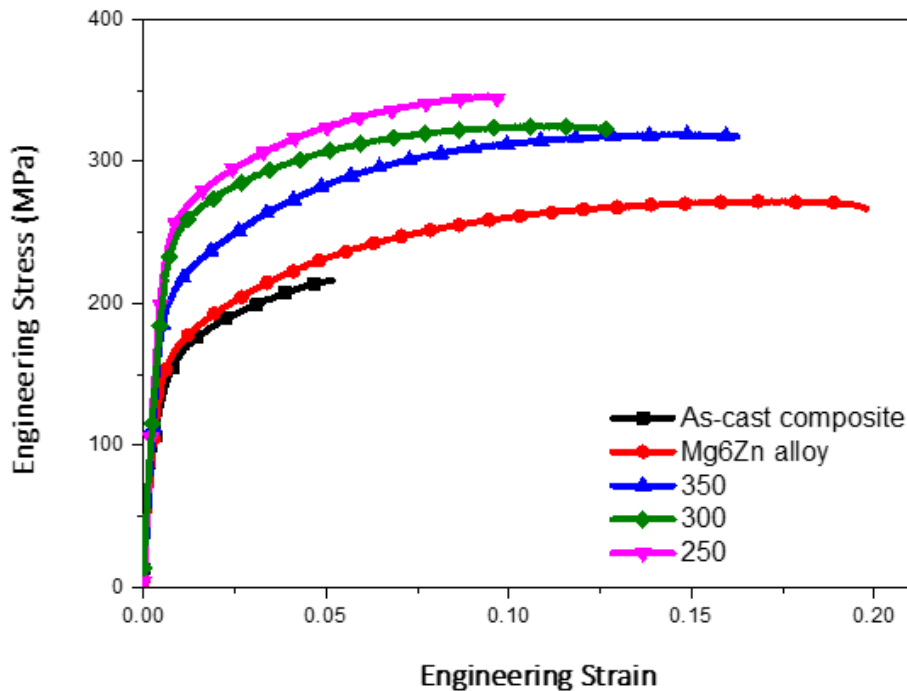


图 4-14 300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体和不同温度挤压复合材料及铸态复合材料工程应力-应变曲线

300 °C 挤压态复合材料与 300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体相比，其屈服强度和抗拉强度分别提高 61.7%和 19.4%，且依旧保持了较高的延伸率。表明石墨烯的加入有效地提高复合材料的抗拉强度和屈服强度，实现优异的强塑性匹配。这主要得益于：石墨烯在基体中的均匀分散；石墨烯对复合材料的晶粒细化；石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者界面的紧密结合，有利于载荷传递；石墨烯的加入实现了复合材料高强度高塑性匹配，使复合材料展现优异的力学性能。相比于传统陶瓷颗粒和碳纳米管等增强相，石墨烯表现出极高的强化效率^[27]。通过调控石墨烯和镁基体的界面结构，实现复合材料优异的强塑性匹配。

表 4-1 300 °C 挤压 Mg6Zn 基体和不同温度挤压态复合材料及铸态复合材料力学性能参数

样品	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)
300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体	141	273	19
铸态复合材料	136	216	4.9
250 °C 挤压态复合材料	240	345	9.5
300 °C 挤压态复合材料	228	326	12.4
350 °C 挤压态复合材料	198	317	16.2

4.3.2 挤压态复合材料的力学强化机制

图 4-15 是 300 °C 挤压态 Mg6Zn 基体和复合材料拉伸断口形貌。图 4-15 (a) 可以发现 Mg6Zn 基体断口表面存在大量韧窝，以及大量与位错滑移相关曲折交错的撕裂棱痕迹，表明其断裂方式以韧性断裂为主。这主要是因为锌元素的引入改变了锥面位错与基面位错的临界分切应力的差值。在 Mg6Zn 基体变形过程中，位错通过基面滑移与非基面滑移协同作用，有效地提高 Mg6Zn 基体的塑性^[38]。图 4-15 (b) 可以发现复合材料的断口仍然存在较多的韧窝及撕裂棱，表明其断裂方式依然以韧性断裂为主。与 Mg6Zn 基体断口不同的是，复合材料断口形貌韧窝与撕裂棱更加细小且均匀，这是引入石墨烯导致晶粒细化的结果。细小的晶粒间互相协调变形，使复合材料整体均匀变形。但是相对于周围的镁基体来说，石墨烯具有更高的强度与刚度相对来说变形比较困难。石墨烯与镁基体不协调的变形更容易促使裂纹萌生在石墨烯与镁基体的界面处。由晶粒细化所引起的复合材料塑性变形能力显著提升，有效抵消了石墨烯的引入对复合材料延展性的不利影响。因此，复合材料在石墨烯引入后仍保持了优异的塑性变形能力。随着塑性变形程度的增加，裂纹不断萌发和扩展。复合材料内部多个弥散分布的微裂纹相互连接，逐步演化成一个贯穿的大裂纹，最终引发复合材料的突发性断裂。如图 4-15 (b) 中的高倍图，断口形貌表征分析表明，复合材料界面处因局部应力集中效应优先成为裂纹形核位点，这直接导致断裂表面出现明显的石墨烯片层界面富集现象，充分印证界面结合状态对材料失效机制的调控作用。这些石墨烯在断口表面以桥连和拔出的形式存在，且均匀的分布于断口表面。石墨烯表面存在原位形成的纳米 MgO 与镁基体形成的界面结合，有利于载荷在石墨烯和镁基体界面的传递。促使复合材料在拉伸过程中发生均匀的塑性变形，有效地提高复合材料塑性。此外，复合材料界面结合强度高，也可以一定程度上抑制微裂纹的萌生与扩展。

在本文 1.5.1 节中已经讨论过石墨烯增强镁基复合材料的力学强化机制，常

用的几种强化模型包括：1.细晶强化机制、2.热错配强化机制、3.载荷传递强化机制、4. Orowan 强化机制。本文将通过总结前人现有公式计算复合材料的理论屈服强度，并结合实验所得复合材料实际屈服强度进行对比。对产生差异的可能因素进行分析。

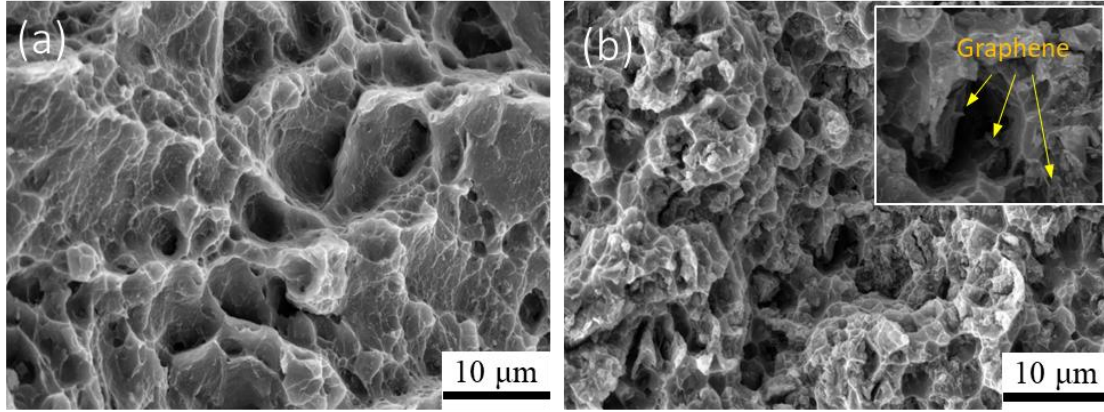


图 4-15 300 °C 挤压态材料拉伸断口 SEM 图

(a) Mg6Zn 基体, (b) ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料

复合材料的理论屈服强度可用公式 (4-1) 进行估算^[91]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} + \Delta\sigma_{H-P} + \Delta\sigma_{LT} + \Delta\sigma_{CTE} + \Delta\sigma_{Orowan} \quad (4-1)$$

式中 σ_{yc} ——复合材料的理论屈服强度 (MPa)

$\Delta\sigma_{ym}$ ——基体的屈服强度 (141 MPa, 取自表 4-1 300 °C 挤压 Mg6Zn)

$\Delta\sigma_{H-P}$ ——细晶强化贡献量 (MPa)

$\Delta\sigma_{LT}$ ——载荷传递强化贡献量 (MPa)

$\Delta\sigma_{CTE}$ ——热错配强化贡献量 (MPa)

$\Delta\sigma_{Orowan}$ ——Orowan 机制强化贡献量 (MPa)

细晶强化对石墨烯增强镁基复合材料屈服强度提升的贡献量 ($\Delta\sigma_{H-P}$) , 可用 Hall-petch 公式计算^[92]:

$$\Delta\sigma_{H-P} = K (d_c^{-1/2} - d_m^{-1/2}) \quad (4-2)$$

式中 K ——Hall-petch 强化系数 (MPa/ $\mu\text{m}^{1/2}$)

d_c ——复合材料的晶粒尺寸 (μm)

d_m ——基体的晶粒尺寸 (μm)

Hall-petch 强化系数 K 普遍认为是晶界阻碍位错滑动的能力, 本文中 K 值取 $280 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ^[93]。

载荷传递强化对石墨烯增强镁基复合材料屈服强度的贡献 ($\Delta\sigma_{LT}$) 可以用剪切滞后模型进行估算^[55]。

$$\Delta\sigma_{LT} = \frac{s}{4} V_G \sigma_{ym} \quad (4-3)$$

式中 V_G ——石墨烯体积分数 (vol.%)

s ——石墨烯片径与厚度比值

σ_{ym} ——基体屈服强度

热错配强化对石墨烯增强镁基复合材料屈服强度的贡献 ($\Delta\sigma_{CTE}$) 可以用式 (4-4) 进行计算^[94]:

$$\Delta\sigma_{CTE} = kGb \sqrt{12 \frac{V_G \Delta C \Delta T}{bd_G}} \quad (4-4)$$

式中 k ——材料常数 (镁对应 1.25^[95])

G ——镁基体剪切模量 (1.77×10^4 MPa^[37])

b ——镁基体 Burgers 矢量 (3.2×10^{-10} m^[55])

V_G ——石墨烯体积分数

ΔC ——石墨烯和镁基体 CTE 差值 (石墨烯: -8×10^{-6} K⁻¹; 镁: 28.4×10^{-6} K⁻¹)

ΔT ——复合材料冷却过程中的温度变化值 (K)

d_G ——石墨烯片径 (μm)

Orowan 强化对复合材料屈服强度的贡献 ($\Delta\sigma_{Orowan}$) 用式 (4-5) 进行计算^[95]:

$$\Delta\sigma_{Orowan} = \frac{0.13Gb}{d_G \left[\left(\frac{1}{2V_G} \right)^{1/3} - 1 \right]} \ln \left(\frac{d_G}{2b} \right) \quad (4-5)$$

式中 G ——镁基体剪切模量

b ——镁基 Burgers 矢量

V_G ——石墨烯体积分数

d_G ——石墨烯片径

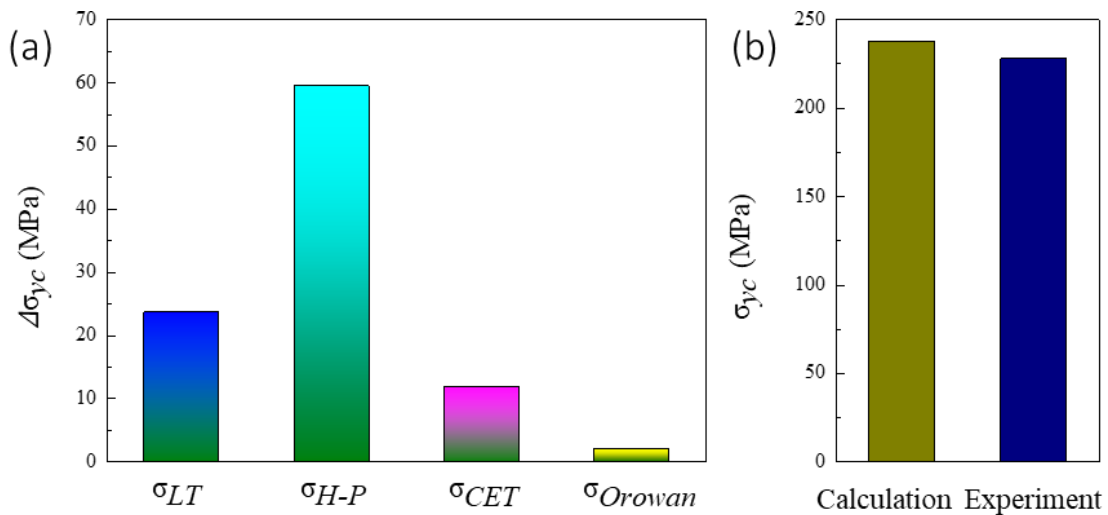


图 4-16 复合材料强化机制计算

(a) 主要强化机制计算结果, (b) 理论屈服强度和实际值

本文选择 300 °C 挤压态复合材料的力学性能来讨论复合材料的强化机制。通过公式 (4-2)~(4-5), 分别计算出四种强化机制的定量计算结果。最后采用公式

(4-1) 计算出复合材料的理论屈服强度, 计算结果如图 4-16 所示。由于挤压后复合材料中的石墨烯发生破碎且片径减小。故此, 计算中石墨烯片径取 $0.67\ \mu\text{m}$, 见图 4-7 (c)。图 4-16 (a)表明四种强化机制中细晶强化贡献量最多, 其次是载荷传递强化和热错配强化, 而 Orowan 强化贡献值很低。图 4-16 (b)表明复合材料的实验值略低于理论屈服强度计算值, 造成这一结果的可能因素有: 复合材料挤压过程中可能会出现一些动态析出或存在一定的织构弱化; 载荷传递强化模型假定所有石墨烯的片径都是平行于拉伸方向, 但实际情况下并非所有石墨烯都是平行于拉伸方向; 计算模型本身或许存在一些不可避免的系统误差; Orowan 强化假定增强体是纳米级且均匀分布于晶粒内部, 但实际上大部分石墨烯片径并非纳米级且主要分布于晶界处。分布于晶界处的石墨烯不能有效地阻碍位错运动, 故此 Orowan 强化理论值远大于实际贡献值。而 MgO 颗粒体积分数过低且主要附着于石墨烯表面, 其分布状态受石墨烯影响较大。而且 MgO 颗粒的强化效果与均匀分布时显著不同, 故此难以准确计算其强化效果。因此, MgO 颗粒对力学性能强化的贡献本文不予计算。

4.4 挤压态复合材料腐蚀性能及其机理

本文选取 $300\ ^\circ\text{C}$ 挤压态复合材料及同等条件制备的 Mg6Zn 基体为实验对象, 研究石墨烯的加入对复合材料腐蚀性能及机理的影响。

4.4.1 失重法测试结果

图 4-17 是复合材料和 Mg6Zn 基体浸泡在模拟海水盐浓度腐蚀液 (3.5 wt.% NaCl) 中的失重法测试结果, 利用公式 (4-6) 计算得出材料腐蚀速率和时间的关系。从图 4-17 中可以发现浸泡 2 h 后复合材料腐蚀速率迅速变快, 然后趋于稳定, 浸泡 8 h 后平均腐蚀速率为 $35.8\ \text{mm/y}$ 。而 Mg6Zn 基体腐蚀速率在浸泡 2 h 后略微变慢, 这可能是因为镁金属表面在腐蚀初期形成了保护膜, 对镁的溶解起到了一定的阻挡作用。Mg6Zn 基体腐蚀速率同样在浸泡 8 h 后趋于稳定, 浸泡 8 h 后平均腐蚀速率为 $11.2\ \text{mm/y}$ 。失重法测试结果初步表明复合材料腐蚀速率在任何时间段都大于 Mg6Zn 基体。失重法腐蚀速率 $C_t\ (\text{mm/y})$ 计算公式^[96]如下:

$$C_t = \frac{87.6W}{DAT} \quad (4-6)$$

式中 W ——试样质量损失 (mg)

D ——试样密度 (g/cm^3)

A ——试样腐蚀面积 (cm^2)

T ——腐蚀时间 (h)

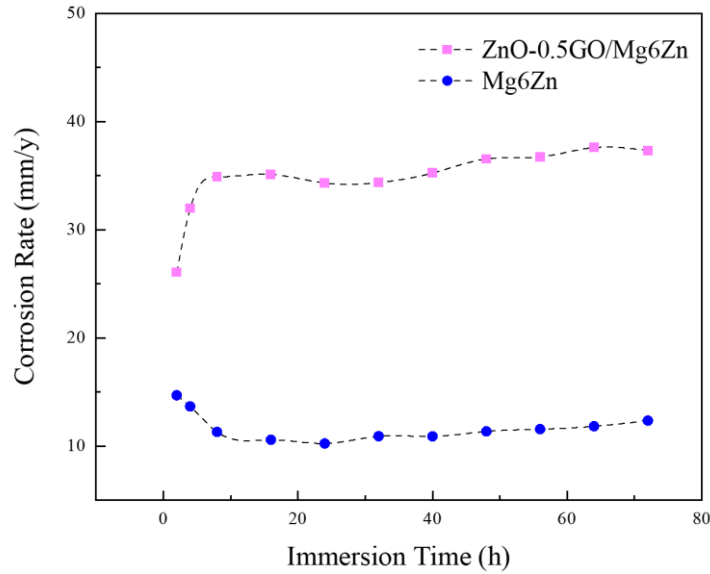


图 4-17 复合材料和 Mg6Zn 基体腐蚀速率与时间的关系

图 4-18 动态呈现了 Mg6Zn 基体在腐蚀液浸泡过程中无腐蚀产物的表面三维形貌的演变规律。从图中可以发现浸泡 4 h 后 Mg6Zn 基体表面开始出现较深的条状沟壑和突起，这些沟壑和突起的出现可能和镁锌合金的金属间化合物 (可能有 MgZn 、 MgZn_2 等^[97-101]) 的分布有关。挤压使镁合金中的金属间化合物呈条状分布，这些金属间化合物电极电位高于镁^[102]，充当阴极加快了周围镁基体的腐蚀^[103-105]。浸泡 32 h 后可以发现 Mg6Zn 基体表面开始出现较小的蚀坑，但是继续浸泡到 72 h 也没有出现蚀坑相连或蚀坑明显变大的情况。可以发现蚀坑的发展在条状突起处受阻，这可能是金属间化合物的存在对蚀坑的发展起到阻碍作用^[103]。

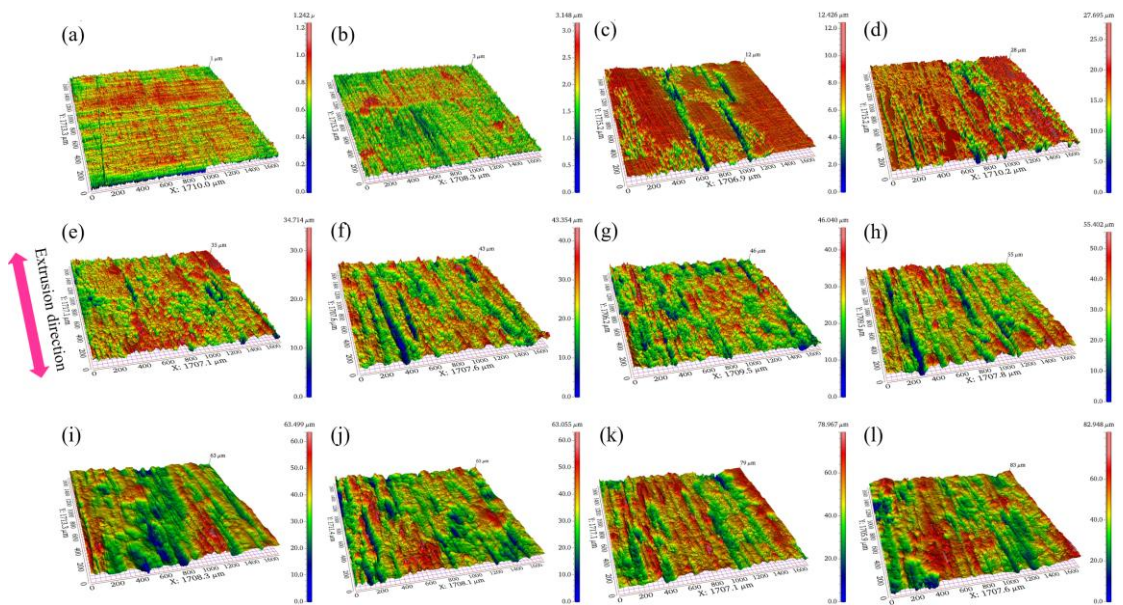


图 4-18 Mg6Zn 基体浸泡不同时间后去除腐蚀产物的表面形貌演化

(a-l) 依次为浸泡 0、2、4、8、16、24、32、40、48、56、64 和 72 h

图 4-19 动态呈现了复合材料在腐蚀液浸泡过程中无腐蚀产物的表面三维形貌的演变规律。从图中可以发现前 4 h 浸泡复合材料的腐蚀形貌和 Mg6Zn 基体相似沿挤压方向呈现沟壑形貌，而从浸泡 8 h 开始复合材料表面开始出现少量大蚀坑以及数量较多的小蚀坑。这可能是因为石墨烯阴极反应对蚀坑发展的促进作用。可以发现随着时间推移，蚀坑不断地相连、扩大和加深。然后，在原有大蚀坑的基础上出现新的小蚀坑。新的小蚀坑不断地相连、扩大和加深，周而复始。最终，复合材料表面以一个相对稳定的形貌继续腐蚀。复合材料和 Mg6Zn 基体腐蚀后的三维形貌演变表明：在腐蚀液中浸泡相同时间，复合材料的腐蚀程度明显大于 Mg6Zn 基体。

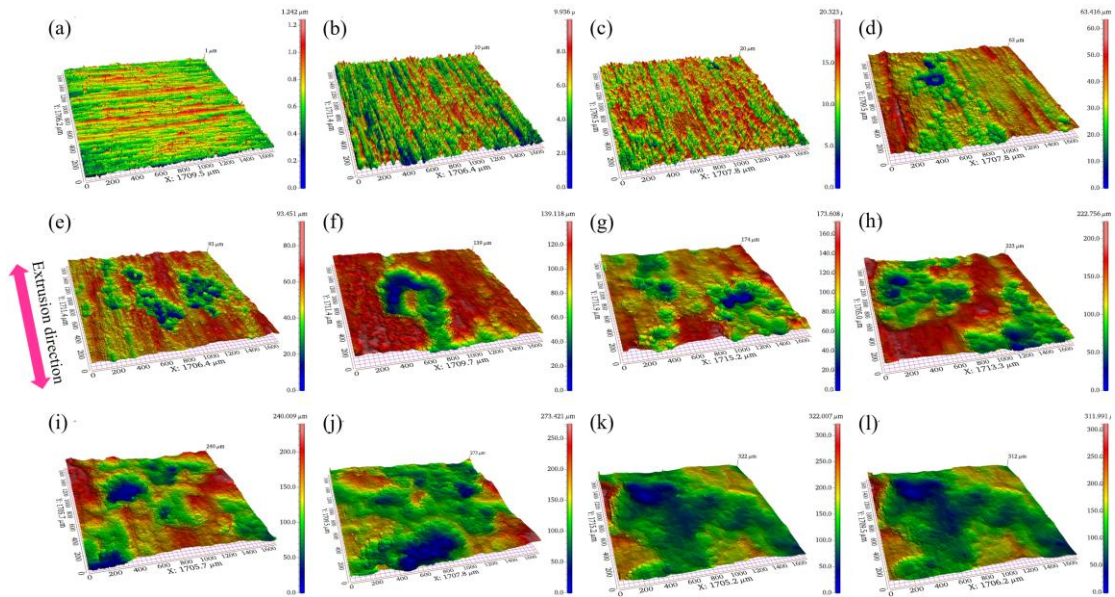


图 4-19 复合材料浸泡不同时间后去除腐蚀产物的表面形貌演化

(a-l) 依次为浸泡 0、2、4、8、16、24、32、40、48、56、64 和 72 h

Mg6Zn 基体表面算术平均高度 S_a 和根均方高度 S_q 与浸泡时间关系如图 4-20 所示， S_a 和 S_q 数据来源于图 4-18 和 4-19。算术平均高度 S_a 代表相对于表面的平均面与各点高度差的绝对值的平均值。根均方高度 S_q 表示区域中各点高度的根均方，相当于高度的标准偏差^[106]。图 4-20 中可以发现样品的 S_a 和 S_q 变化大致相同， S_a 和 S_q 都可以表征样品的面粗糙度。浸泡前 8 h Mg6Zn 基体和复合材料的面粗糙度比较接近，浸泡 8 h 后两者的面粗糙度差距明显变大。而复合材料浸泡 8~40 h 后面粗糙度快速增大，然后逐渐平缓，而 Mg6Zn 基体的面粗糙度相对来说增长一直都比较缓慢。

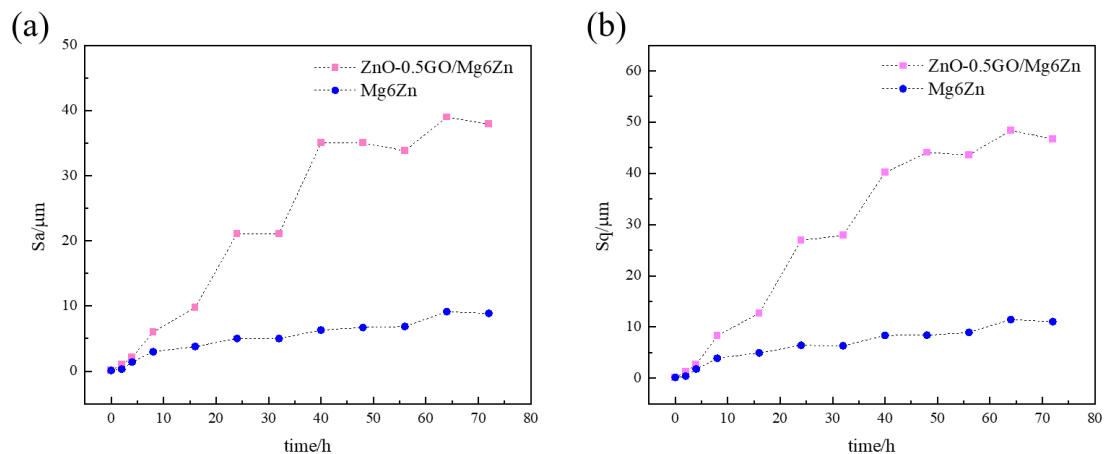


图 4-20 样品表面粗糙度和浸泡时间的关系

(a) 算数平均高度 S_a , (b) 根均方高度 S_q

4.4.2 电化学测试结果

对 Mg6Zn 基体和复合材料在 3.5 wt.% NaCl 腐蚀液中进行电化学测试, 获得开路电位曲线如图 4-21 所示。复合材料开路电位更高且稳定, Mg6Zn 基体开路电位在 1200 s 后也趋于稳定。一般来说开路电位越高, 发生腐蚀倾向越困难。但在腐蚀过程中, 影响腐蚀速率因素有很多, 需要综合考虑, 开路电位并不能完全决定材料的腐蚀性能^[107]。

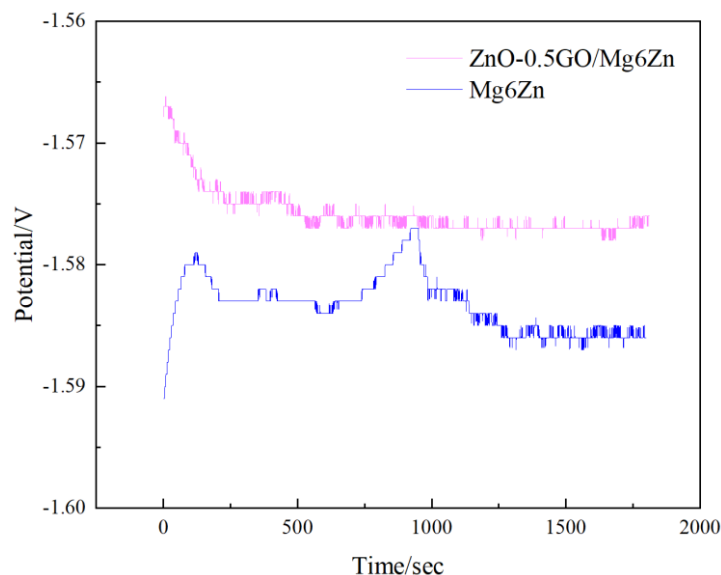


图 4-21 Mg6Zn 和复合材料开路电位与时间关系图

开路电压稳定后立即进行 EIS 和 Tafel 测试。Tafel 测试曲线如图 4-22 所示, 对 Tafel 曲线采用外推法进行线性拟合, 结果如表 4-2 所示。Tafel 曲线中 i_{corr} 值和 E_{corr} 值都是可以评判材料腐蚀性能的参数。腐蚀电位 (E_{corr})^[108]: 腐蚀体系不受外加极化条件下的稳定电位, 反应材料的热力学特性和电极的表面状态, E_{corr}

值越低则材料发生腐蚀的倾向越大。腐蚀电流密度 (i_{corr})^[108]: 从动力学角度评估材料的腐蚀性能, 反应了材料表面单位面积电化学腐蚀的速率, 与腐蚀反应速率成正相关关系。材料腐蚀速率 P_i (mm/y) 可用以下公式进行计算^[109]:

$$P_i = 22.85i_{\text{corr}} \quad (4-7)$$

式中 i_{corr} ——腐蚀电流密度 (mA/cm^2)

表 4-2 表明 Mg6Zn 基体的 i_{corr} 值为 $11.43 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$, 小于复合材料 ($45.17 \times 10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$)。然而 Mg6Zn 基体的 E_{corr} 值为 -1.505 V , 低于复合材料 (-1.465 V)。若对比两者的 i_{corr} 值, 则复合材料的腐蚀速率更快。而对比两者的 E_{corr} 值, 则是基体的腐蚀倾向更大。而在腐蚀进行的情况下, 材料腐蚀程度与腐蚀速率正相关。相较于腐蚀倾向, 腐蚀速率才能更多的表现出材料的实际腐蚀性能。只有当材料的 i_{corr} 相差不大时, E_{corr} 才是需要额外对比的一个参数^[108], 所以上述结果并不矛盾。

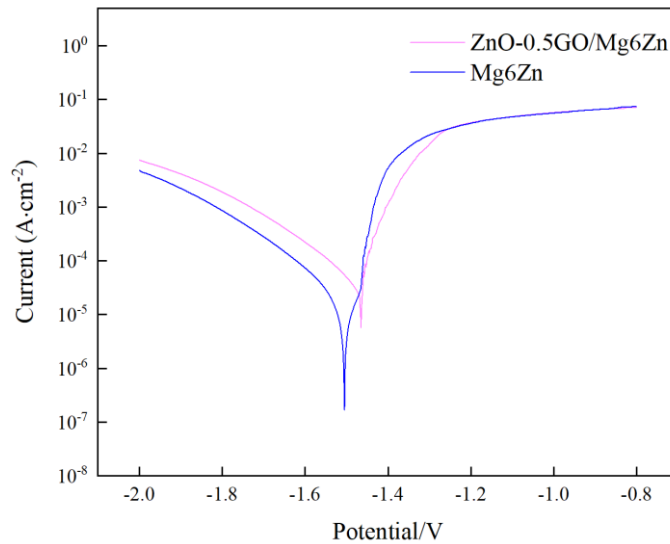


图 4-22 Mg6Zn 和复合材料 Tafel 曲线

根据公式 (4-7) 及表 4-2 拟合结果计算 Mg6Zn 基体的腐蚀速率为 26.12 mm/y , 复合材料的腐蚀速率为 103.21 mm/y 。综上, Tafel 曲线及其拟合结果表明: 相比于复合材料, 虽然 Mg6Zn 基体发生腐蚀的倾向更大。但是其腐蚀速率更慢, 因此 Mg6Zn 基体表现出更好的腐蚀性能。

表 4-2 Tafel 曲线外推法拟合结果

石墨烯含量 (Vol.%)	i_{corr} (mA/cm^2)	E_{corr} (V)
0	11.43×10^{-3}	-1.505
0.5	45.17×10^{-3}	-1.465

图 4-23 为 Mg6Zn 基体和复合材料在 3.5 wt.% NaCl 腐蚀液中电化学测试获得的 EIS 图谱及其等效电路图, 用于研究材料与腐蚀液界面处的腐蚀行为。图 4-

23 (a)本文测试样品获得的 Nyquist 图主要由一个半圆组成,半圆的半径大小与电容回路的阻抗值正相关^[110]。可见 Mg6Zn 基体的 Nyquist 半圆半径大于复合材料,即 Mg6Zn 基体的电容阻抗值更高,表现出更好的腐蚀性能。图 4-23 (b)是模量与频率的关系,随着频率增大, Mg6Zn 基体和复合材料的电化学阻抗值都随之减小。在 $10^{-2} \sim 10^2$ Hz 之间, Mg6Zn 基体的阻抗值大于复合材料,表明 Mg6Zn 基体的腐蚀性能更好。图 4-23 (c)是相角与频率的关系,可以观察到所有频率下 Mg6Zn 基体的相位角都小于复合材料,这表明 Mg6Zn 基体的腐蚀性能更好^[62]。图 4-23 (d)是根据 Nyquist 图建立的等效电路示意图。Nyquist 图表明 Mg6Zn 基体和复合材料在所有频率中主要存在一个容抗弧,可以建立只有一个时间常数的等效电路^[106]。

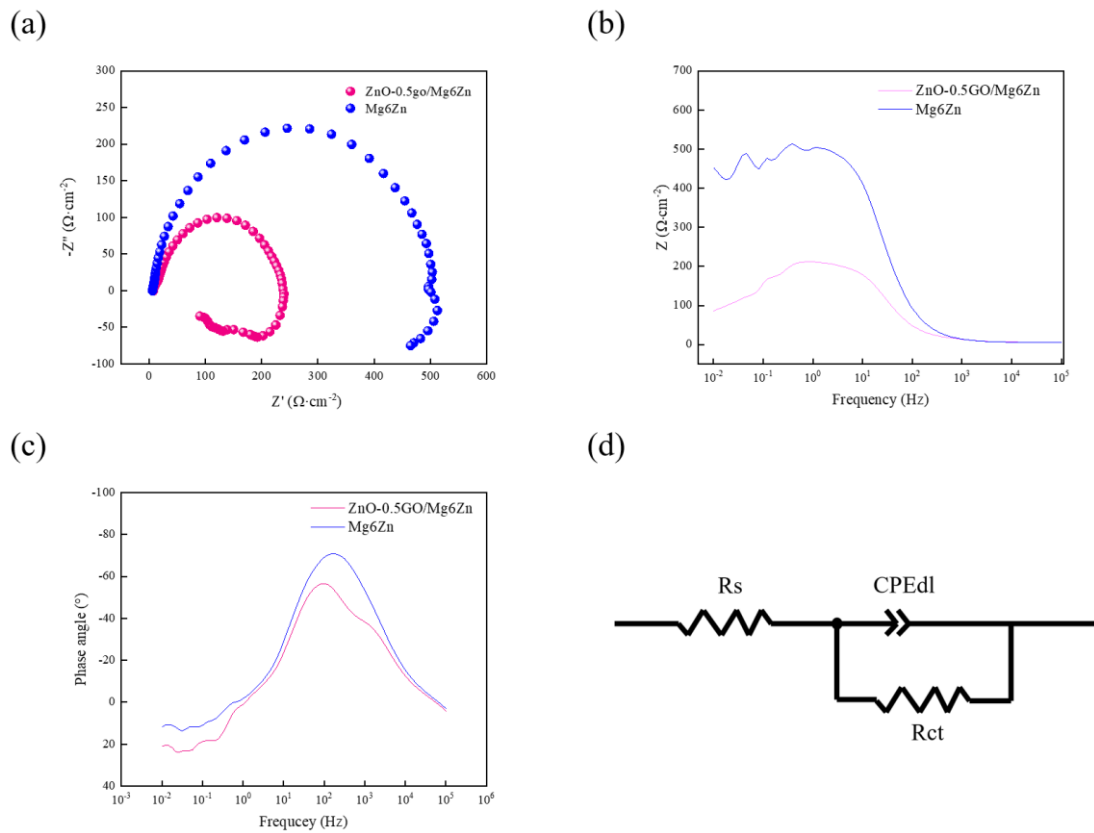


图 4-23 复合材料和 Mg6Zn 基体 EIS 图谱及其等效电路图

(a) Nyquist 图, (b) 模量, (c) 相角, (d) 等效电路示意图

利用 Zview2 软件对 nyquist 图进行拟合,所用等效电路如图 4-23 (d)所示,拟合得到的数据如表 4-3 所示。等效电路图将电化学实验过程中的不同区域等效为不同物理电器元件,最终等效成一个电路图。通过表征电路中不同参数之间的关系,可以说明材料腐蚀行为。其中 R_s 表示溶液电阻,用于表征工作电极和辅助电极之间溶液电阻^[111]。 R_{ct} 表示整个腐蚀体系中电荷转移的阻力,可以反映出法拉第过程中电荷转移受阻情况^[61, 112]。 CPEdl 表示腐蚀产物层与溶液之间的双电层容抗特性^[113],反映出溶液与工作电极间电荷聚集情况。Mg6Zn 基体的 R_{ct}

值为 $504.84 \Omega/\text{cm}^2$ ，大于复合材料 R_{ct} 值 $232.74 \Omega/\text{cm}^2$ 。EIS 等效电路元件参数 R_{ct} 值是评判材料腐蚀性能的主要指标，表明 Mg6Zn 基体在电化学腐蚀过程中电荷转移阻力大于复合材料^[114]。即 Mg6Zn 基体腐蚀性能更好，这与极化曲线测试结果一致。

表 4-3 复合材料和 Mg6Zn 基体 EIS 等效电路元件参数

石墨烯含量 Vol. %	R_s Ω/cm^2	R_{ct} Ω/cm^2	CPE_{dl} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
0	5.81	504.84	19.68
0.5	6.90	232.74	49.12

4.4.3 腐蚀机理分析

图 4-24 是复合材料腐蚀产物的 SEM 及 EDS 图。由图 4-24 (a) 可见，复合材料腐蚀产物表面凹凸不平，存在少许裂纹。图 4-24 (b) 可见腐蚀产物覆盖腐蚀面，未见明显细小裂纹。图 4-24 (c) 清晰可见长度约为 $1\mu\text{m}$ 的针状腐蚀产物密集堆叠于腐蚀表面。利用 EDS 技术对其中针状腐蚀产物进行微区成分解析，分析结果如图 4-24 (d) 所示，表明腐蚀产物主要由氧元素和镁元素组成。

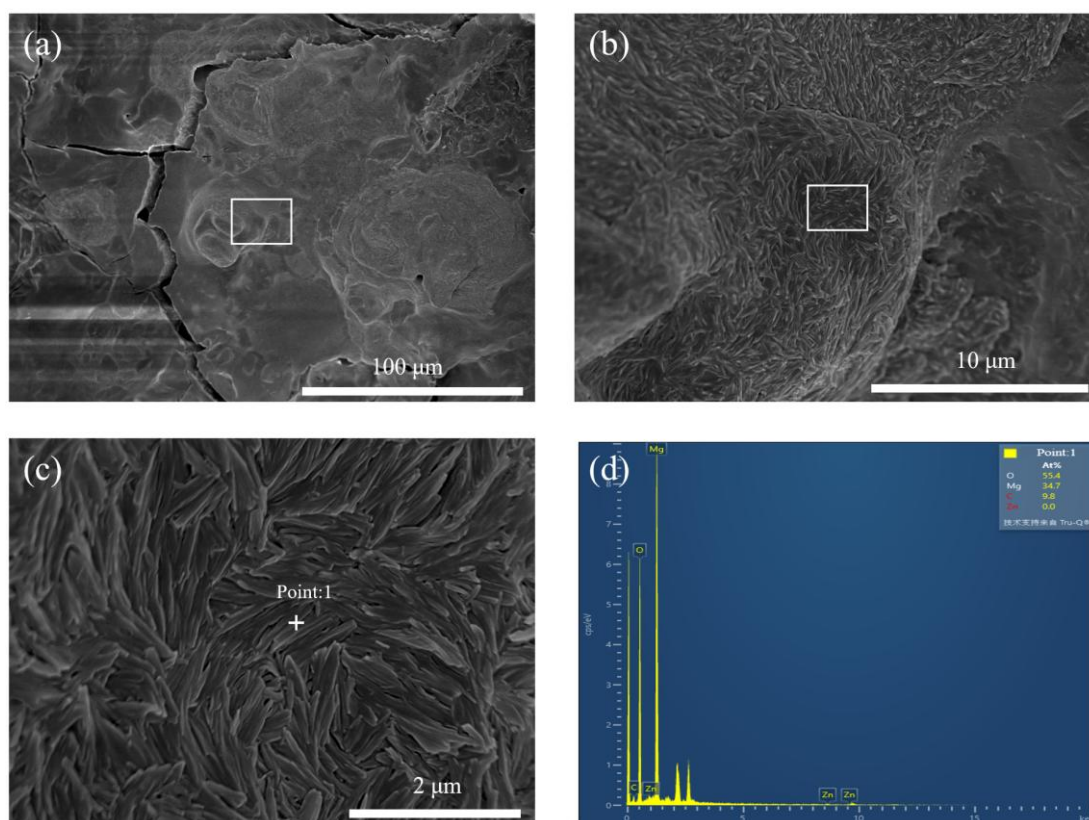


图 4-24 复合材料腐蚀产物 SEM 及 EDS 图

(a) 低倍图，(b)和(c) 依次为高倍图，(d) 能谱图

图 4-25 是 Mg6Zn 基体腐蚀产物的 SEM 及 EDS 图。由图 4-25 (a)可见, Mg6Zn 基体腐蚀产物表面存在大量裂纹, 可以观察到一些片状腐蚀产物翘起且近乎脱落。图 4-25 (b)可见腐蚀产物呈网状覆盖表面, 表面可见一些细小裂纹。图 4-25 (c)清晰可见网状腐蚀产物是由许多片状物堆积而成, 依旧可见一些更细小的微裂纹。这些片状物疏松多孔, 不能致密的覆盖腐蚀表面。利用 EDS 技术对其中片状腐蚀产物进行微区成分解析, 分析结果如图 4-25 (d)所示, 表明腐蚀产物主要由氧和镁元素组成。

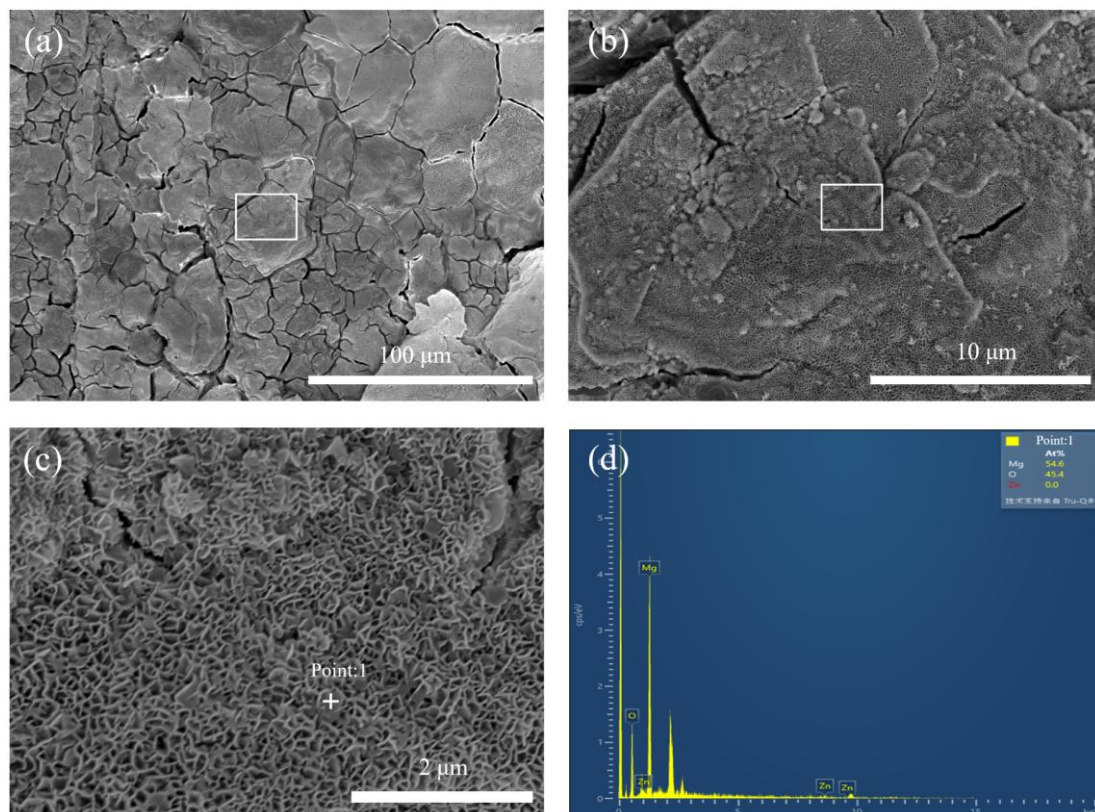
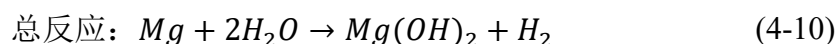
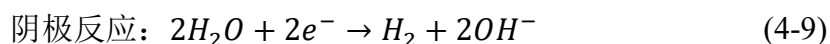
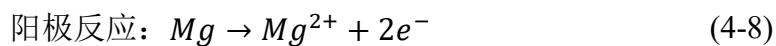


图 4-25 Mg6Zn 基体腐蚀产物 SEM 及 EDS 图

(a) 低倍图, (b)和(c) 依次为高倍图, (d) 能谱图

为了进一步确定腐蚀产物, 对电化学测试后表面覆盖腐蚀产物的样品进行 XRD 分析, 如图 4-26 所示。复合材料和 Mg6Zn 基体 XRD 衍射峰位基本一致, 但峰强度有所区别。依据 PDF 卡片 $Mg(OH)_2$ (44-1482)、图 4-24 (d)和图 4-25 (d) 的 EDS 结果, 表明复合材料和 Mg6Zn 基体腐蚀产物主要是 $Mg(OH)_2$ 。符合镁在 NaCl 溶液中的电化学反应, 如下式所示^[115]:



镁在 NaCl 溶液中会受到 Cl^{-} 的影响。 Cl^{-} 会破坏腐蚀产物, 生成可溶性盐 $MgCl_2$, 如式 (4-11) 所示。 $MgCl_2$ 溶于腐蚀液, 所以难以表征。同时 Cl^{-} 也可以和镁直接

发生反应，对镁基体产生侵蚀，如式 (4-12) 所示。反应方程式分别如下^[106]：

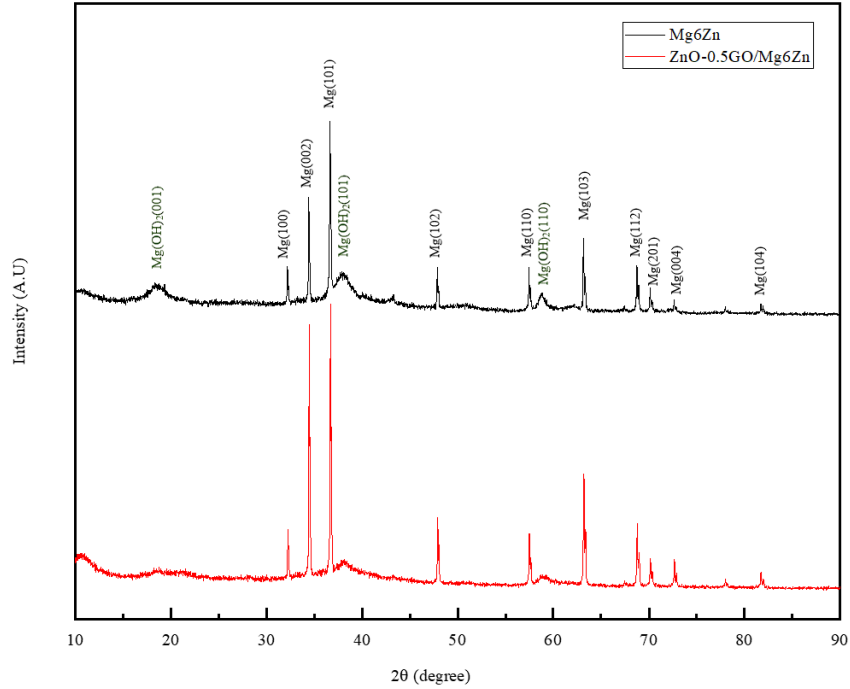
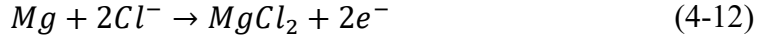
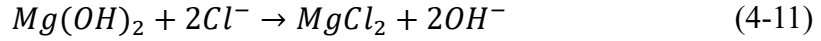


图 4-26 复合材料和 Mg6Zn 基体腐蚀产物 XRD 图谱

由于腐蚀产物将材料表面完全覆盖，无法直观的观察到样品腐蚀表面蚀坑的微观形貌。去除试样表面腐蚀产物后的 SEM 图如图 4-27 所示。图 4-27 (a)可见 Mg6Zn 基体腐蚀表面相对比较平整，未见直径较大的蚀坑。图 4-27 (b)可见 Mg6Zn 基体腐蚀表面大部分区域都均匀分布腐蚀小孔，少许区域光滑平整。图 4-27 (c)可见腐蚀小孔直径约 0.2 μm，可以观察到一些发展中的腐蚀小孔深度较浅，但直径已经接近 0.2 μm。这表明腐蚀小孔先横向发展，达到一定直径后，向深度方向发展。同时也可以发现一些腐蚀小孔相连形成的较大蚀坑，图中可以观察到蚀坑底部。这表明 Mg6Zn 基体腐蚀表面腐蚀小孔发展到一定深度后，开始横向相连，直至将这一层材料全部腐蚀。于此同时，新露出的表面也不断发生上述腐蚀过程，最终形成如图 4-27 (c)所示台阶状多孔腐蚀形貌。

图 4-27 (d)显示了复合材料腐蚀表面起伏较大，白色颗粒呈条状排列，可以发现少量的腐蚀坑。图 4-27 (e)未发现与图 4-27 (b)相似的腐蚀小孔，明显可见大量白色颗粒，其中大颗粒和颗粒聚集处普遍存在腐蚀坑。图 4-27 (f)可见该白色颗粒直径接近 2 μm，周围腐蚀坑大且深，在图中无法观察其深度。该颗粒衬度较亮，表明其导电性不佳，可能是金属氧化物。分别对图 4-27 (f)中大颗粒和基体进行 EDS 分析，分析结果如表 4-4 所示。相比于基体，该颗粒含有大量氧元素，表明其为 MgO。腐蚀过程发生以下反应^[116]：



上述结果表明复合材料腐蚀表面白色颗粒为腐蚀产物 MgO 。 MgO 颗粒镶嵌在复合材料中,不能很好的覆盖复合材料表面, MgO 周围材料仍然会发生腐蚀。所以复合材料腐蚀产物是大量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中包裹少量 MgO 。铬酸清洗后,不与复合材料接触的 MgO 便会脱落。石墨烯在镁中产生严重的阴极反应,使腐蚀优先发生在石墨烯附近的镁基体上^[117]。

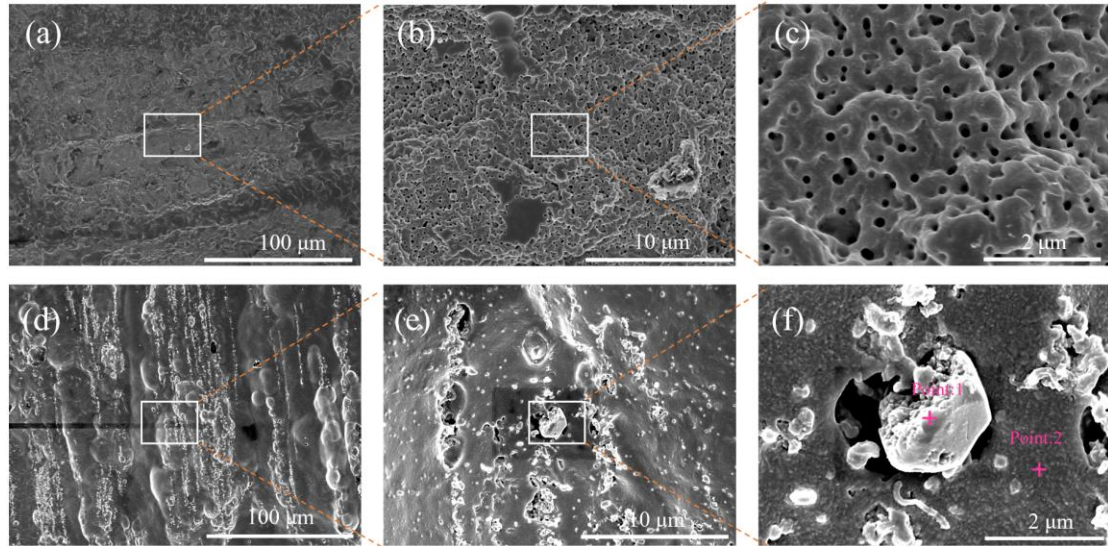


图 4-27 去除表面腐蚀产物后的 SEM 图

(a) Mg_6Zn , (b) 和(c)依次为 Mg_6Zn 的高倍图, (d) 复合材料, (e) 和(f)依次为复合材料的高倍图

本工作制备的复合材料腐蚀性能下降的因素主要有:石墨烯电极电位高于镁,对复合材料产生严重的阴极反应;石墨烯具有优异的导电性,加剧了复合材料的电偶腐蚀;挤压可以使石墨烯平行于棒材轴线定向排列^[40],但是石墨烯之间并非互相平行,石墨烯围绕轴线以任意角度分布。所以,沿挤压方向切割后,石墨烯相对于腐蚀面以任意角度排列。因此,石墨烯不能有效地阻碍腐蚀液和复合材料的接触,反而给阴极反应提供有利条件。失重法与电化学测试实验结果表明,石墨烯的引入降低了复合材料腐蚀性能。

表 4-4 图 4-27 (f)的 EDS 结果

At.%	C	O	Mg	Zn
Point:1	43.58	36.14	20.28	0.00
Point:2	48.40	5.82	44.54	1.24

4.5 本章小结

本章主要研究了挤压态复合材料的力学、腐蚀性能。讨论了挤压温度对复合材料微观结构与性能的相互关系，并揭示石墨烯在复合材料中的主要强化机制。主要结论如下：

1、相比于铸态复合材料，挤压使复合材料中石墨烯片径显著减小。350 °C 挤压可以更好的保留石墨烯 sp^2 杂化结构。复合材料经挤压处理后石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者的界面结构依旧得到很好的保留。

2、铸态 ZnO-0.5GO/Mg6Zn 复合材料经 300 °C 挤压后其屈服强度、抗拉强度和延伸率分别提高 67.7%、50.9%和 153.1%。复合材料挤压后力学性能得到明显提升。

3、300 °C 挤压态复合材料与相同条件制备的 Mg6Zn 基体相比，其屈服强度和抗拉强度分别提高 61.7%和 19.4%，同时保持了 12.4%的延伸率，石墨烯的加入有效地实现复合材料的强塑性匹配。复合材料主要强化机制为细晶强化，其次是载荷传递强化和热错配强化，Orowan 强化贡献很少。

4、石墨烯由于其电极电位高于镁及其优异的导电性，对复合材料产生严重的阴极反应，同时加剧了复合材料的电偶腐蚀。阴极反应不断扩大腐蚀坑，加快了复合材料在腐蚀液中的溶解速率，降低了复合材料的腐蚀性能。

结论

本文采用共沉淀法制备了 ZnO 颗粒包覆石墨烯复合粉末,通过搅拌铸造法制备了石墨烯增强镁基复合材料。研究了 ZnO 颗粒包覆石墨烯复合粉末微观结构。研究了复合材料制备过程对石墨烯微观结构的影响。研究了石墨烯的加入对铸态与挤压态复合材料微观结构的影响。系统地研究了铸态复合材料及挤压态复合材料的力学性能及其强化机制。探究了挤压态复合材料的腐蚀性能及机理。最后得到以下主要结论:

1、当石墨烯和 ZnO 质量比为 1:5 时, ZnO 对石墨烯的包覆效果较好。ZG 复合粉末制备过程中氧化石墨烯发生还原,有修复 sp^2 和 sp^3 杂化结构的趋势。

2、铸态复合材料制备过程中石墨烯微观结构没有遭到明显破坏。铸态复合材料中石墨烯均匀分散,石墨烯的加入显著地细化了铸态复合材料晶粒尺寸。石墨烯表面的纳米 ZnO 颗粒与镁发生原位反应生成了 MgO。MgO 颗粒位于石墨烯和镁基体的界面处,与石墨烯和镁基体都有良好的界面结合。

3、石墨烯的加入有效地提高了铸态复合材料的硬度和摩擦磨损性能。与铸态 Mg6Zn 基体相比,加入 0.5 vol.%石墨烯可使铸态复合材料的硬度提高 35%,摩擦系数降低 23%,磨损率降低 59%。铸态 Mg6Zn 基体磨损机制主要为氧化磨损,铸态复合材料磨损机制主要为磨粒磨损。摩擦过程中石墨烯被反复挤压,在铸态复合材料表面形成碳膜,碳膜的自润滑作用有效地提高复合材料的摩擦磨损性能。

4、挤压处理显著提升了复合材料的致密度,同时细化复合材料晶粒。经挤压处理后复合材料中石墨烯片径显著减小,其中 350 °C 挤压可以较好地保留石墨烯 sp^2 杂化结构。复合材料经挤压处理后石墨烯、纳米 MgO 和镁基体三者的界面结构得到很好的保留。

5、铸态复合材料经 300 °C 挤压处理后,其屈服强度、抗拉强度和延伸率分别提高 67.7%、50.9%和 153.1%,复合材料挤压后力学性能得到明显提升。300 °C 挤压态复合材料与同等条件制备的 Mg6Zn 基体相比,其屈服强度和抗拉强度分别提高 61.7%和 19.4%,同时保持了 12.4%的延伸率,石墨烯的加入有效地实现了复合材料优异的强塑性匹配。挤压态复合材料主要强化机制中细晶强化占主导地位,其次是载荷传递强化和热错配强化,Orowan 强化贡献值很低。

6、失重法与电化学测试结果均表明石墨烯的加入降低了复合材料的腐蚀性能。主要是因为石墨烯电极电位高于镁,对复合材料产生严重的阴极反应。此外,石墨烯优异的导电性可以加剧复合材料中的电偶腐蚀。

参考文献

- [1] 庾莉萍. 我国镁金属产业前景光明 [J]. 铝加工, 2008, (05): 48-52.
- [2] Kainer K U. Magnesium alloys and technology [M]. John Wiley & Sons, 2003.
- [3] Tan J, Ramakrishna S. Applications of magnesium and its alloys: A review [J]. Applied Sciences, 2021, 11(15): 6861.
- [4] Agarwal S, Curtin J, Duffy B, etc. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications [J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 68: 948-963.
- [5] Gu X N, Zheng Y F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials [J]. Frontiers of Materials Science in China, 2010, 4: 111-115.
- [6] 王晓军. 颗粒增强镁基复合材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
- [7] Lillo-Ródenas M, Guo Z, Aguey-Zinsou K, etc. Effects of different carbon materials on MgH_2 decomposition [J]. Carbon, 2008, 46(1): 126-137.
- [8] Chen L, Zhao Y, Li M X, etc. Reinforced AZ91D magnesium alloy with thixomolding process facilitated dispersion of graphene nanoplatelets and enhanced interfacial interactions [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 804: 140793.
- [9] Ibrahim I, Mohamed F, Lavernia E. Particulate reinforced metal matrix composites—a review [J]. Journal of materials science, 1991, 26: 1137-1156.
- [10] Chen L, Zhao Y, Jing J, etc. Microstructural evolution in graphene nanoplatelets reinforced magnesium matrix composites fabricated through thixomolding process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 940: 168824.
- [11] Abazari S, Shamsipur A, Bakhsheshi-Rad H. Synergistic effect of hybrid reduced graphene oxide (rGO) and carbon nanotubes (CNTs) reinforcement on microstructure, mechanical and biological properties of magnesium-based composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 301: 127543.
- [12] Kandemir S, Yöyler S, Kumar R, etc. Effect of Graphene Nanoplatelet Content on Mechanical and Elevated-Temperature Tribological Performance of Self-Lubricating ZE10 Magnesium Alloy Nanocomposites [J]. Lubricants, 2024, 12(2): 52.
- [13] Tiwari A, Kumar N, Banerjee M. Applications of genetic algorithm in prediction of the best achievable combination of hardness and tensile strength for graphene reinforced magnesium alloy (AZ61) matrix composite [J]. Results in Control and Optimization, 2024, 14: 100334.
- [14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, etc. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [15] Geim A, Novoselov K. The nobel prize in physics 2010 [J]. Nature Physics, 2010, 6: 836.
- [16] Mazumder J T, Pandey S, Jha R K. Homoatomic flatlands beyond graphene: A new avenue for gas sensors [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 507: 215747.
- [17] Kong X, Liu Q, Zhang C, etc. Elemental two-dimensional nanosheets beyond graphene [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(8): 2127-2157.
- [18] Kumar V, Kumar A, Lee D J, etc. Estimation of number of graphene layers using different methods: a focused review [J]. Materials, 2021, 14(16): 4590.

- [19] 龙威, 黄荣华. 石墨烯的化学奥秘及研究进展 [J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2012, 22(01): 1-4+12.
- [20] 陈永胜. 纳米科学与技术:石墨烯----新型二维碳纳米材料 [M]. 北京:科学出版社, 2015.
- [21] 曹宇臣, 郭鸣明. 石墨烯材料及其应用 [J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1149-1159.
- [22] Lee C, Wei X, Kysar J W. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [23] Moon I K, Lee J, Ruoff R S, etc. Reduced graphene oxide by chemical graphitization [J]. Nature communications, 2010, 1(1): 73.
- [24] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, etc. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [25] Bartolucci S F, Paras J, Rafiee M A, etc. Graphene-aluminum nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(27): 7933-7937.
- [26] Pillari L K, Lessoway K, Bichler L. Carbon nanotube and graphene reinforced magnesium matrix composites: a state-of-the-art review [J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023.
- [27] Chen L Y, Konishi H, Fehrenbacher A, etc. Novel nanoprocessing route for bulk graphene nanoplatelets reinforced metal matrix nanocomposites [J]. Scripta Materialia, 2012, 67(1): 29-32.
- [28] Rashad M, Pan F, Hu H, etc. Enhanced tensile properties of magnesium composites reinforced with graphene nanoplatelets [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 630: 36-44.
- [29] Rashad M, Pan F, Tang A, etc. Effect of graphene nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2014, 24(2): 101-108.
- [30] Rashad M, Pan F, Tang A, etc. Synergetic effect of graphene nanoplatelets (GNPs) and multi-walled carbon nanotube (MW-CNTs) on mechanical properties of pure magnesium [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 603: 111-118.
- [31] Rashad M, Pan F, Tang A, etc. Improved strength and ductility of magnesium with addition of aluminum and graphene nanoplatelets (Al+GNPs) using semi powder metallurgy method [J]. Journal of Industrial and engineering chemistry, 2015, 23: 243-250.
- [32] Rashad M, Pan F, Tang A, etc. Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) addition on strength and ductility of magnesium-titanium alloys [J]. Journal of Magnesium and alloys, 2013, 1(3): 242-248.
- [33] 袁秋红, 曾效舒, 吴俊斌, 等. 石墨烯纳米片/AZ91 镁基复合材料制备与力学性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 2016, 36(03): 282-286.
- [34] Li X, Shi H, Wang X, etc. Achieving high strength and modulus in graphene reinforced Mg matrix composites via an in-situ process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 852: 143713.
- [35] Rashad M, Pan F, Zhang J, etc. Use of high energy ball milling to study the role of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes reinforced magnesium alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 223-232.
- [36] 华振虎. 石墨烯增强镁基复合材料微结构与力学性能的关系研究 [D]. 广西; 广西科技大学, 2023.
- [37] 向抒林. 石墨烯纳米片增强镁基复合材料微观组织与力学性能研究 [D]. 哈尔滨;

- 哈尔滨工业大学, 2018.
- [38] 李雪健. CO₂-Mg 气液反应合成石墨烯增强镁基复合材料组织与力学性能 [D]. 哈尔滨; 哈尔滨工业大学, 2022.
- [39] Turan M E, Sun Y, Akgul Y. Mechanical, tribological and corrosion properties of fullerene reinforced magnesium matrix composites fabricated by semi powder metallurgy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 1149-1158.
- [40] Rashad M, Pan F, Asif M. Exploring mechanical behavior of Mg-6Zn alloy reinforced with graphene nanoplatelets [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 649: 263-269.
- [41] 龚圆, 贺俊光, 文九巴, 等. 热挤压对铸态 Mg-1Zn-0.3Zr-1Y-2Sn 镁合金组织和性能的影响 (英文) [J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(02): 508-516.
- [42] 张春风, 韦城杰. 镁合金成型技术及设备分析 [J]. *机电工程技术*, 2016, 45(07): 70-73.
- [43] 陈利文. 半固态注射成型铸造法制备石墨烯纳米片/AZ91D 镁基复合材料工艺及性能研究 [D]. 太原; 中北大学, 2019.
- [44] 张小明. 镁合金材料开发与注射成型技术 [J]. *稀有金属快报*, 2002, (03): 11.
- [45] 王晓军, 向烨阳, 胡小石, 等. 碳纳米材料增强镁基复合材料研究进展 [J]. *金属学报*, 2019, 55(01): 73-86.
- [46] Zhao P, Li X, Shi H, etc. Fabrication, microstructure and mechanical properties of in situ GNPs reinforced magnesium matrix composites [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2024, 37(3): 561-569.
- [47] Nieto A, Bisht A, Lahiri D, etc. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review [J]. *International Materials Reviews*, 2017, 62(5): 241-302.
- [48] Shuai C, Wang B, Bin S, etc. Interfacial strengthening by reduced graphene oxide coated with MgO in biodegradable Mg composites [J]. *Materials & design*, 2020, 191: 108612.
- [49] Ye J, Chen X, Li J, etc. Microstructure and compressive properties of Mg-9Al composite reinforced with Ni-coated graphene nanosheets [J]. *Vacuum*, 2020, 181.
- [50] Wu L, Wu R, Hou L, etc. Microstructure, mechanical properties and wear performance of AZ31 matrix composites reinforced by graphene nanoplatelets (GNPs) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 750: 530-536.
- [51] Yuan Q-H, Zhou G-H, Liao L, etc. Interfacial structure in AZ91 alloy composites reinforced by graphene nanosheets [J]. *Carbon*, 2018, 127: 177-186.
- [52] 黄瑞民, 王斌, 查春梅, 等. ZnO 改性石墨烯-镁基复合材料微观组织与性能 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2024, 44(03): 344-348.
- [53] Du X, Du W, Wang Z, etc. Defects in graphene nanoplatelets and their interface behavior to reinforce magnesium alloys [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 414-423.
- [54] Sohn M, Park E, Yoo B M, etc. Metal-assisted mechanochemical reduction of graphene oxide [J]. *Carbon*, 2016, 110: 79-86.
- [55] Xiang S, Wang X, Gupta M, etc. Graphene nanoplatelets induced heterogeneous bimodal structural magnesium matrix composites with enhanced mechanical properties [J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 38824.
- [56] Yoon D, Son Y-W, Cheong H. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy [J]. *Nano letters*, 2011, 11(8): 3227-3231.
- [57] Barnett M R, Wang H, Guo T T. An Orowan precipitate strengthening equation for mechanical twinning in Mg [J]. *International Journal of Plasticity*, 2019, 112: 108-122.

- [58] 秦臻. GW103 系列镁合金摩擦磨损性能的系统化研究 [D]. 上海; 上海交通大学, 2014.
- [59] 邱六, 朱胜, 王晓明, 等. 镁合金腐蚀与防护的研究现状 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(16): 31-36.
- [60] Saberi A, Bakhsheshi-Rad H R, Karamian E, etc. Magnesium-graphene nano-platelet composites: Corrosion behavior, mechanical and biological properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821.
- [61] 张露露. 石墨烯复合镁基材料腐蚀降解行为研究 [D]. 太原; 中北大学, 2023.
- [62] 王伟豪, 王秒, 刘大钊, 等. 石墨烯-金刚石/铜复合材料的电化学腐蚀性能研究 [J]. *表面技术*, 2023, 52(07): 177-185.
- [63] Chu J H, Tong L B, Wen M, etc. Inhibited corrosion activity of biomimetic graphene-based coating on Mg alloy through a cerium intermediate layer [J]. *Carbon*, 2020, 161: 577-589.
- [64] Chu J H, Tong L B, Wen M, etc. Graphene oxide film as a protective barrier for Mg alloy: Worse or better is dependent on a chemical reduction process [J]. *Carbon*, 2019, 145: 389-400.
- [65] Shang W, Wu F, Wen Y, etc. Corrosion Resistance and Mechanism of Graphene Oxide Composite Coatings on Magnesium Alloy [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 58(3): 1200-1211.
- [66] Alvarez-Lopez M, Pereda M D, Del Valle J, etc. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids [J]. *Acta biomaterialia*, 2010, 6(5): 1763-1771.
- [67] Munir K, Wen C, Li Y. Graphene nanoplatelets-reinforced magnesium metal matrix nanocomposites with superior mechanical and corrosion performance for biomedical applications [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 269-290.
- [68] Atrens A, Song G L, Liu M, etc. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(4): 400-453.
- [69] Turan M E, Sun Y, Akgul Y, etc. The effect of GNPs on wear and corrosion behaviors of pure magnesium [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 14-23.
- [70] 李成栋. 超声辅助搅拌铸造制备 CNTs/Mg-6Zn 镁基复合材料及其组织性能 [D]. 哈尔滨; 哈尔滨工业大学, 2014.
- [71] Nguyen T T, Bandyopadhyay P, Li X, etc. Effects of grafting methods for functionalization of graphene oxide by dodecylamine on the physical properties of its polyurethane nanocomposites [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 108-119.
- [72] Ganguly A, Sharma S, Papakonstantinou P, etc. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(34): 17009-17019.
- [73] Guex L G, Sacchi B, Peuvot K F, etc. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27): 9562-9571.
- [74] Xiang S, Gupta M, Wang X, etc. Enhanced overall strength and ductility of magnesium matrix composites by low content of graphene nanoplatelets [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 183-193.
- [75] Wang M, Wang L-D, Sheng J, etc. Direct synthesis of high-quality graphene on Cu powders from adsorption of small aromatic hydrocarbons: A route to high strength and electrical

- conductivity for graphene/Cu composite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 798: 403-413.
- [76] Xiang Y, Wang X, Hu X, etc. Achieving ultra-high strengthening and toughening efficiency in carbon nanotubes/magnesium composites via constructing micro-nano layered structure [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 225-234.
- [77] Li X, Shi H, Wang X, etc. Direct synthesis and modification of graphene in Mg melt by converting CO₂: a novel route to achieve high strength and stiffness in graphene/Mg composites [J]. *Carbon*, 2022, 186: 632-643.
- [78] Hansen N. Hall–Petch relation and boundary strengthening [J]. *Scripta materialia*, 2004, 51(8): 801-806.
- [79] Wang M, Zhao Y, Wang L-D, etc. Achieving high strength and ductility in graphene/magnesium composite via an in-situ reaction wetting process [J]. *Carbon*, 2018, 139: 954-963.
- [80] 汪坤. 二硫化钼微纳复合物的制备及摩擦学性能研究 [D]. 合肥; 合肥学院, 2023.
- [81] Liu Y, Liu X, Zhang X, etc. Tribological properties and self-lubrication mechanism of in-situ grown graphene reinforced nickel matrix composites in ambient air [J]. *Wear*, 2022, 496: 204308.
- [82] Zhao R, Zhao Z, Bai P, etc. Research on tribological behavior of graphene with in-situ MgO nanoparticles reinforced AZ91 alloy composite [J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101086.
- [83] Arab M, Marashi S P H. Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) content on improvement of mechanical and tribological properties of AZ31 Mg matrix nanocomposite [J]. *Tribology International*, 2019, 132: 1-10.
- [84] Zhai W, Srikanth N, Kong L B, etc. Carbon nanomaterials in tribology [J]. *Carbon*, 2017, 119: 150-171.
- [85] Ollick K, Lieder M. Review of the application of graphene-based coatings as anticorrosion layers [J]. *Coatings*, 2020, 10(9): 883.
- [86] Jin B, Xiong D-B, Tan Z, etc. Enhanced corrosion resistance in metal matrix composites assembled from graphene encapsulated copper nanoflakes [J]. *Carbon*, 2019, 142: 482-490.
- [87] Alvarez-Fraga L, Rubio-Zuazo J, Jimenez-Villacorta F, etc. Oxidation mechanisms of copper under graphene: the role of oxygen encapsulation [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(7): 3257-3264.
- [88] 庄永. 还原氧化石墨烯增强镁基复合材料制备及组织性能研究 [D]. 北京; 北京工业大学, 2020.
- [89] Li X, Liu Y, Zeng Z, etc. Investigation on tip enhanced Raman spectra of graphene [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 190: 378-382.
- [90] Cao X, Qi D, Yin S, etc. Ambient fabrication of large-area graphene films via a synchronous reduction and assembly strategy [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(21): 2957-2962.
- [91] 孙雪宇. 石墨烯原位增强镁基复合材料的制备与性能研究 [D]. 河北; 河北工业大学, 2021.
- [92] Cordero Z C, Knight B E, Schuh C A. Six decades of the Hall–Petch effect—a survey of grain-size strengthening studies on pure metals [J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(8): 495-512.

- [93] Habibi M K, Joshi S P, Gupta M. Hierarchical magnesium nano-composites for enhanced mechanical response [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(18): 6104-6114.
- [94] Du X, Du W, Wang Z, etc. Ultra-high strengthening efficiency of graphene nanoplatelets reinforced magnesium matrix composites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 711: 633-642.
- [95] Zhang Z, Chen D. Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength [J]. *Scripta materialia*, 2006, 54(7): 1321-1326.
- [96] Chelliah N M, Padaikathan P, Kumar R. Evaluation of electrochemical impedance and biocorrosion characteristics of as-cast and T4 heat treated AZ91 Mg-alloys in Ringer's solution [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(1): 134-143.
- [97] Gao X, Nie J F. Characterization of strengthening precipitate phases in a Mg-Zn alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(8): 645-648.
- [98] Jain J, Cizek P, Poole W, etc. Precipitate characteristics and their effect on the prismatic-slip-dominated deformation behaviour of an Mg-6 Zn alloy [J]. *Acta materialia*, 2013, 61(11): 4091-4102.
- [99] Yan K, Liu H, Xue X, etc. Enhancing mechanical properties of Mg-6Zn alloy by deformation-induced nanoprecipitation [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 34: 217-226.
- [100] 李士明, 张启富, 邱肖盼, 等. 基于第一性原理的锌镁合金相计算 [J]. *材料保护*, 2022, 55(S1): 9-12+26.
- [101] 毛萍莉, 于波, 刘正, 等. Mg-Zn-Ca 合金中 AB₂ 型金属间化合物电子结构和弹性性质的第一性原理计算 [J]. *金属学报*, 2013, 49(10): 1227-1233.
- [102] Dong X, Wei B, Legut D, etc. Electrochemical Pourbaix diagrams of Mg-Zn alloys from first-principles calculations and experimental thermodynamic data [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(35): 19602-19610.
- [103] Hong X, Zhang X, Zhang K, etc. Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy [J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(3): 315-327.
- [104] Zeng R, Kainer K U, Blawert C, etc. Corrosion of an extruded magnesium alloy ZK60 component—The role of microstructural features [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(13): 4462-4469.
- [105] Zhang T, Shao Y, Meng G, etc. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1960-1968.
- [106] 霍瑾翔. 超声滚压 AZ31B 镁合金在含尿酸模拟体液中的腐蚀行为研究 [D]. 西安; 西安工业大学, 2023.
- [107] Zhang Y, Gore P, Rong W, etc. Quasi-in-situ STEM-EDS insight into the role of Ag in the corrosion behaviour of Mg-Gd-Zr alloys [J]. *Corrosion Science*, 2018, 136: 106-118.
- [108] 周颖, 马晓录, 高顺. Tafel 外推法测定镁电极材料腐蚀速率 [J]. *科技展望*, 2016, 26(05): 88.
- [109] Shi Z, Liu M, Atrens A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 579-588.
- [110] Li X, Bandyopadhyay P, Nguyen T T, etc. Fabrication of functionalized graphene oxide/maleic anhydride grafted polypropylene composite film with excellent gas barrier

- and anticorrosion properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 547: 80-92.
- [111] 房豪杰, 曲华, 杨黎晖, 等. 9C 系列粉末冶金高耐蚀铝合金腐蚀行为研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(06): 775-785.
- [112] 余翠兰, 张钰柱, 宋斌杰. 2507 双相不锈钢在海水脱硫环境中的腐蚀行为 [J]. *材料热处理学报*, 2023, 44(01): 95-107.
- [113] 曹京宜, 方志刚, 冯亚菲, 等. 国产镀锌钢在不同水环境中的腐蚀行为: II 反渗透水和调质水 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(02): 178-186.
- [114] 邓日求. 镁基纳米复合材料在不同溶液中的腐蚀行为研究 [D]. 广东; 广东工业大学, 2021.
- [115] Wang L, Zhang B-P, Shinohara T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions [J]. *Materials & Design*, 2010, 31(2): 857-863.
- [116] Song G-L, Unocic K A. The anodic surface film and hydrogen evolution on Mg [J]. *Corrosion Science*, 2015, 98: 758-765.
- [117] Rashad M, Pan F, Asif M, etc. Corrosion behavior of magnesium-graphene composites in sodium chloride solutions [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2017, 5(3): 271-276.

攻读硕士学位期间科研成果

- [1] Wang M, **Xie G**, Liu D, etc. Microstructure and tribological properties of Mg matrix composite reinforced with modified graphene [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 6542-6549.

致谢

时光荏苒、白驹过隙，我的研究生生涯将要结束，这三年充实的生活里有收获、有欢乐、有辛苦、也有迷惑。毕业论文已接近了尾声，我仿佛有千言万语，却又不知从何说起。在此，我要向这三年来给予我帮助、支持和陪伴的老师、同学、朋友以及家人表达最真诚的感谢。

本文是在导师王秒副教授的悉心指导下完成的，首先向王老师致以衷心的感谢。感谢王老师给我一个攻读硕士学位的机会，让我有机会开拓创新、提升自我。王老师博物多闻的学识以及对学术一丝不苟的态度和虚怀若谷的胸怀，是我终生学习的榜样。能够顺利完成毕业论文，离不开王老师百忙之中抽出时间来悉心的指导、热忱的关怀和不遗余力的修改与建议。

其次向异构金属开发及应用研究中心课题组的老师、同学、师兄和师弟们表示感谢。感谢课题组老师李建生、利助民、杨钊、陈静、陈明、姜伟实验设备的支持。感谢课题组同学成威、邓文龙、石红利、薛往洋等指导实验仪器的使用和交流实验上的细节，这对实验的成功必不可少。感谢师弟陆乾宝、谢轲勇的陪伴和关心。

感谢室友戴必胜、云飞虎和吴俊杰，三年来对我生活习惯上的包容与理解。大家一起干饭、玩乐和交流，使我的研究生生涯多点欢乐和精彩。

最后特别感谢我的家人对我读研的鼓励和支持，让我能够安心完成学业。