

石墨烯增强金属基复合材料研究进展

杨玄依¹, 陈彩英², 杜金航¹, 钦兰云¹, 杨光¹, 孟庆实², 王维¹

(1. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 沈阳航空航天大学 航空宇航学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 本文综述了石墨烯及其衍生物等增强相的应用范畴及适用区别, 比较了金属基复合材料的不同制备方法, 分析传统的制备方法之间的分类特点及应用方向, 重点提出了工艺步骤灵活、可控性极高的新型制备石墨烯增强金属基复合材料的方法——激光增材制造技术。深入讨论了石墨烯及其衍生物作为增强相, 给金属基复合材料中带来的力学、摩擦学、电学、金属耐腐蚀等性能方面的改变, 比较了石墨烯及衍生物作为增强相对铝、镁、镍、铜、钛等金属基复合材料性能提高及改善程度以及在不同金属基复合材料中仍存在的增强相各种团聚、分散问题与金属基体的界面结合等及目前提出的处理方案, 最后提出制备石墨烯金属基复合材料未来发展方向及新型制备技术仍存在的实际问题。

关键词: 石墨烯; 金属基复合材料; 制备方法; 性能

中图分类号: V257; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3408-09

随着国家对航空航天、电气电子和新型军事科技等领域的重视, 对性能优异的金属材料的需求日益增多, 金属基复合材料成为主要发展研究的战略性新材料^[1]。目前主要靠加入增强相来实现金属基复合材料性能的提高, 增强相本身独特结构和性能及其与金属基体的交互结合共同影响着复合材料的综合性能^[2]。石墨烯 (graphene, GR) 不仅拥有特殊的 sp^2 杂化轨道连接的结构, 而且是厚度仅为0.34 nm的二维纳米材料, 十分适宜作增强相材料^[3]。当下石墨烯金属基复合材料的传统制备工艺比较成熟。增材制造法是最近新兴的制备工艺, 但目前还有报道。而石墨烯优异的综合性能必须基于自身完美的二维构造, 这就对未来新型方法制备石墨烯金属基复合材料提出了更高的挑战。

全球大量科研成果表明, 以石墨烯及其衍生物作为增强相的金属基复合材料在某种性能方面均有一定的改善和变化。其中, 石墨烯/铝基复合材料较于其他金属基材料在抗拉强度方面有着明显的优势, 石墨烯/铜基复合材料的导电性有了质的飞跃。本文详细综述了石墨烯及衍生物增强金属基的复合材料研究的最新进展, 并对其发展方向进行研讨。

1 石墨烯增强相

碳基材料作为一种增强相能够有效提高一些金属及其合金的机械性能。最初研究人员的工作主要聚焦于碳纤维及碳纳米管作为金属基增强相的开发与研讨。而随着石墨烯作为新型材料的出现, 石墨烯及其衍生物被逐渐开发应用为增强相材料。

1.1 石墨烯

研究人员发现 GR 在强度、比表面积和延伸性能方面均好于富勒烯球、碳纳米管。GR 是独特的二维蜂窝状结构, 相互键合成蜂窝状晶格网络, 可以延伸到二维空间, 因此能稳定存在于室温中, 这些特性给予了 GR 作为增强相材料优秀的力学性能及极高的导电导热性能^[4]。

1.2 氧化(还原)石墨烯

石墨烯表面具有疏水性, 因此很少直接利用纯石墨烯制备复合材料。而氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨烯的一类衍生物, 其表面吸附着含氧官能团, 具有良好的亲水性和柔性, 可分散于水及溶剂中, 因此氧化(还原)石墨烯或改性的 GO 作为石墨烯金属基复合材料的增强相比较常见。我国制备 GO 最主要的方法是 Hummers 法^[4]。

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB1104002)

作者简介: 杨玄依, 女, 1995 年生, 硕士生, 沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89723852, E-mail: 740153073@qq.com

澳大利亚的 Li 等^[5]以天然石墨为原料采用改良的 Hummers 方法, 合成氧化石墨后悬浮在水中, 得到棕色分散体, 然后透析去除残留的盐和酸, 发现肼与 GO 的最佳质量比约为 7:10 时, 可得到稳定的 GR 分散体。

1.3 石墨烯纳米片

石墨烯纳米片(graphene nano-platelets, GNPs)是石墨烯的另一个衍生物, 由 5~30 层的石墨烯层叠组成, 层层之间存在着弱范德华力, 因此可以互相粘结^[6]。与 GR 相比, GNPs 的制备与处理工艺更容易, 也被认为是较好的增强相材料。

2 石墨烯金属基复合材料主要制备方法

激发石墨烯材料在电、热、力学等方面的性能优势, 制备出拥有高机械性能的石墨烯金属基复合材料, 有可能打破金属材料的传统界限。石墨烯密度小、分散性差等缺点会导致不易于金属界面结合, 石墨烯和金属很难实现真正完全的相融。所以为克服以上的缺点研究人员探讨出许多不同的制备石墨烯金属基复合材料的方法, 目前依照制备过程中金属基体的形态, 可将制备技术分为固态法和液态法。前者是经由过程烧结金属和增强相的混合粉末制备的块体复合材料, 后者是将增强相添加到液态或熔融状况金属中后冷却取得复合材料。

2.1 传统粉末冶金法(固态法)

传统粉末冶金法原理是先预压成型增强相与金属基体的混合粉末, 通过热压烧结(hot-pressing, HP)、放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)等工艺得到金属基复合材料, 2 个基本步骤是增强相与金属基体粉末混合(混粉)和混合粉末预压和生坯的烧结成形加工(成形工艺)^[6]。制备步骤如图 1 所示。

杨怀等^[7]在 2019 年利用传统粉末冶金法原理先球磨 2 h 纯铝粉与石墨烯粉末, 利用分散机将混合粉末均匀分散在丙酮中, 分离并进行干燥, 最后将干燥的混合粉末倒入模具内成形。2019 年王忠勇等^[8]利用改性的 Hummer 法制备 GO 溶液, 采用传统粉末冶金法先是有用地用球磨分散了石墨烯, 发现石墨烯能够很好地包覆铜粉颗粒, 然后用 HP 工艺得到石墨烯/铜基复合材料。粉末冶金法具有低温热压烧结、组织分布均匀、快速完美成形等优点。然而此法仍存在着参数复杂、模具单一、成形块体局限、后续仍需热处理进一步强化等缺陷^[9]。

2.2 新型粉末冶金法

为解决传统粉末冶金法缺点和改善增强相与金

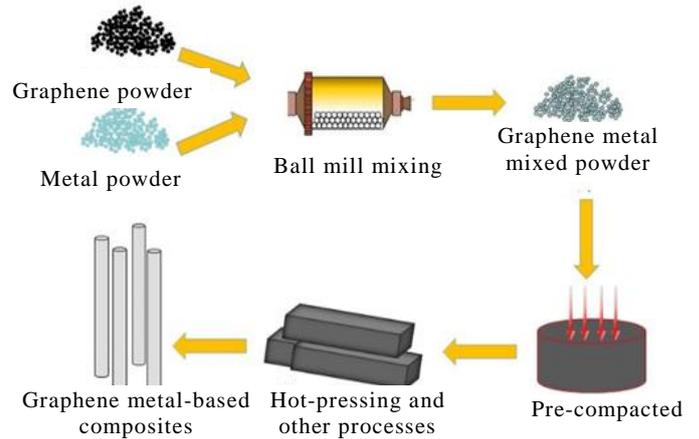


图 1 粉末冶金挤压制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of powder metallurgy and extrusion^[7]

属基体的界面结合, 研究人员提出新型粉末冶金法的概念, 并在试验过程中取缔了先球磨后成形的传统工艺步骤。

Wang 等^[10]利用片状粉末冶金法, 将片状铝粉包裹一层聚乙烯醇(PVA)后在溶液内吸附 GO, 还原、压实 GO 包覆铝的混合粉末, 最后成形得到符合要求的复合材料。Chen 等^[11]在 2011 年改进了传统的混粉方式, 采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为石墨烯前驱体, 经过原位反应获得了石墨烯/铜的复合粉末, 并利用 HP 工艺成形。发现这种化学原位生长石墨烯的方式能够有效地避免使用氧化石墨烯和球磨过程中产生的结构损伤。Hwang 等^[12]在 2013 年还原 GO 与铜盐的混合液体, 最后利用 SPS 工艺成形得到复合材料。发现通过化学反应原位生成的混合粉末中石墨烯分散得更加均匀, 明显好于通过传统粉末冶金法得到的混合粉末。Cao 等^[13]在 2018 年也通过先还原 PMMA、后 HP 成形方式制备出高质量石墨烯增强铜基复合材料, 实验发现, 石墨烯可以均匀地分散到基体中且大大削减了增强相的结构损伤。

新型粉末冶金法不仅避免了传统球磨工艺过程中可能产生的结构缺陷, 且能完成增强相与基体之间的均匀结合, 现已有更多的学者投入此领域的研究。相较于传统的热烧结等成形工艺, 新研发的快凝粉末冶金法, 其成型温度要远低于传统的熔炼工艺, 防止有害杂质相的引入, 解决了金属基体与石墨烯的界面结合问题并且金属基体的晶粒尺寸得到了较好的控制, 是另一种新型的理想成形方法, 目

前新型粉末冶金法已经有了很大的进步和提升。

2.3 搅拌熔铸法（液态法）

搅拌熔铸法的原理是向液态或熔融的金属中加入增强相，经过搅拌使增强相能在金属基中均匀分散^[9]。杨怀等^[7]将 Al 99.85 铝锭熔化，经一系列处理雾化成铝液滴；同时匀速引入石墨烯粉末，二者粘附结合，最后成形得到石墨烯/铝基复合材料。具体步骤如图 2 所示。

2015 年，Rashad 等^[9]利用搅拌铸造技术，均匀搅拌 GNPs 粉末与液态镁合金混合溶液，冷却后坯料经 HP 工艺成形得到 GNPs/AZ31 复合材料。同年邹君玉^[14]利用搅拌熔铸原理通过高能球磨与压力浸渗的方法制备出石墨烯铝基复合材料。首先经过高能球磨均匀混合石墨烯和铝粉，混合粉体预压成块；利用水平压力机混合熔融纯铝液后成形。管仁国等^[15]采用精密增力电动搅拌器搅拌铝熔体，同时不断加入自制 GO，制备了石墨烯铝基复合材料。

搅拌熔铸法可使石墨烯分散均匀，熔体冷却速度快，是由于外部机械能的作用，因此搅拌熔铸法可用于制备较大尺寸的零件，石墨烯密度小，会出现少量石墨烯漂浮于熔融金属液表层的现象，但是当金属基体密度较小时这种现象会有所改善^[14]。

2.4 搅拌摩擦法

搅拌摩擦（friction stir processing, FSP）其工艺原理是：利用搅拌头使加工区金属材料发生热塑性变形进而与填料混合，并通过晶粒的破碎和焊合实行微观结构的均匀致密化、细化。利用搅拌摩擦二次加工复合材料，更有利于增强相的分散。但是 FSP 工艺在促进石墨烯剥离的过程中也会引起石墨烯自身晶体构造的变化。

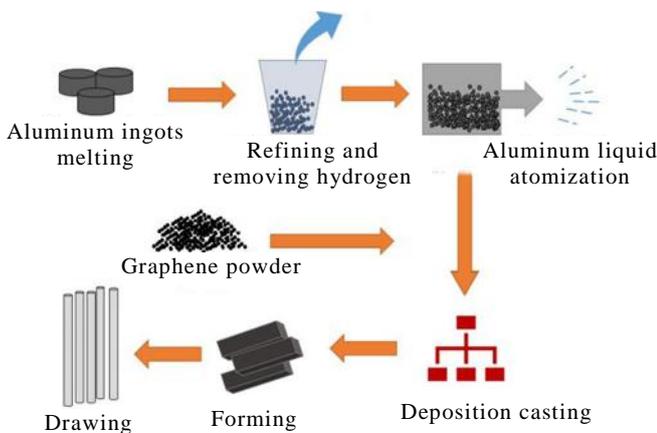


图 2 搅拌熔铸法制备工艺流程

Fig.2 Preparation process of stir casting^[7]

2014 年，Jeon 等^[16]以 GO 胶体悬浮液和铝合金片为原料，在铝板上开沟槽并在沟槽内注入氧化石墨烯/水胶体，利用 FSP 工艺，制备出石墨烯/铝基复合材料。热重分析发现，在 FSP 过程中 GO 的含氧官能团已经还原成为 CO、CO₂ 和水，其加工原理图如图 3 所示。

缪宇等^[17]采用两步法 FSP 制备复合材料：（1）石墨烯与铝粉的混粉，采用湿法混粉的方式，添加有机物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯醇(PVA)用来改善石墨烯和铝粉在去离子水中的溶解性，得到不同比例的石墨烯/铝复合粉末；（2）在铝板外表开沟槽并加入复合粉末压实。将 2 块添加复合粉末的铝板以开沟槽的平面法向对接层叠，搅拌头旋转速度 950 r/min，搅拌头倾角 2°，移动速度 30 mm/min，在铝板背面加工，避免在制备过程中损失粉末，共进行 4 道次 FSP。结果发现，搅拌摩擦加工过程可使石墨烯与铝基体之间有较紧密的界面结合。

由搅拌摩擦焊开展而来的 FSP 技术，克服了制备工艺繁琐、制备周期过长的问题，还具有高温停留时间短，界面反应少、再结晶充分可获得强塑性配合良好的复合材料等优点，虽然通过搅拌摩擦双重加工的方式，有效地处理了石墨烯在金属基体不能完全均匀分散的缺陷，但成本也会有所增加。

2.5 增材制造法

增材制造技术也称 3D 打印技术，基本原理是以计算机预先设计好的三维实体图为基础，利用专用软件对实体图切片分层，用逐层变化的切面来构造组织致密的三维实体，每一层切片在构造完成时都自动相联前一片的切片，形状结构自由无需专用的模具或夹具，削减了工艺流程，明显提高了制造效率。金属增材制造若以热源类型的不同可分为激光增材制造、电子束增材制造、电弧增材制造等^[18]。目前制备石墨烯增强金属基复合材料发展最成熟的是选区激光熔化（selective laser melting, SLM）技

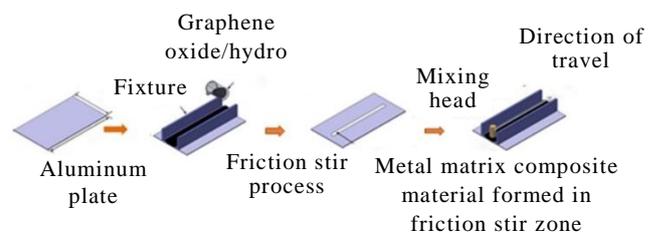


图 3 搅拌摩擦加工铝复合材料原理图

Fig.3 Schematic diagram of aluminum composite by friction stir machining^[17]

术。SLM 是一种高能束冶金成型工艺,它以金属粉末为原料,利用高能激光作为能量源,按照预定的加工路线逐层熔化金属粉末,快速固化并逐层沉积,不断送粉、沉积相配合最终可完成工件的成型,工艺如图 4 所示。而激光沉积制造工艺(laser deposition manufacturing, LDM)是以激光熔覆技术为基础,激光、粉末和熔池三者交互作用构成沉积层。但目前来看还没有发现利用 LDM 技术制备石墨烯金属基复合材料的先例,在此领域仍需继续努力与攻克。常规粉末冶金的流程为:混粉—预压成型—烧结—再处理,而激光增材流程则为:建立三维模型—混粉—送粉/铺粉—成形,循环往复后 2 步即可制备出金属复合材料^[17]。

2017 年 Wang^[19]首次使用行星球磨机与 SLM 成形结合的方法制备石墨烯/AlSi10Mg 复合材料,将 AlSi10Mg 粉末和 GNPs 与适量的乙醇混合作为混合剂。密封在行星式球磨罐中,球粉比 3:0,真空条件下球磨持续 4 h,最后利用 SLM 工艺成形。此方法填补了利用 SLM 工艺生产大块 GNPs 增强轻质金属的空白。同年 Wang 又与 Xiao 等^[20]采用 SLM 制备石墨烯/Inconel718 复合材料,首先在超声波作用下,将 GNPs 加入乙醇中然后搅拌、超声处理 Inconel 718 粉末和 GNPs 的混合悬浮液,最后烘干蒸发乙醇,获得准备用于 SLM 加工的金属复合粉末的混合物,实验发现采用 SLM 制备石墨烯/Inconel 718 复合材料是合理可行的。2018 年苏州大学胡增荣团队^[21]利用机械球磨法分散混合了不同含量的石墨烯于铝基体中,通过改进的 SLM 工艺制备了 0.5%、1%、2.5%(质量分数)的石墨烯铝基复合材料,该复合材料硬度有所提高。2019 年,挪威大学 Zhao 等^[22]利用

有机铝化学还原法在石墨烯上包覆铝,真空球磨将纳米铝包覆的石墨烯进一步加工成石墨烯/铝复合粉末,最后通过 SLM 工艺,制备出石墨烯分布均匀的铝包覆石墨烯/AlSi10Mg 复合粉末。

电子束选区熔化技术(electron beam selective melting, EBSM)原理是选择性熔化成形平台上的金属粉末,电子束在粉末层上不断扫描模型的某个截面,并同时使之与完成扫描的截面结合,如此反复工作使三维模型的所有截面被熔化并相互结合在一起后就可形成三维实体零件^[23]。

电弧增材制造技术(wire arc additive manufacture, WAAM)以电焊技术为基础,不断加强智能化、数字化的连续堆焊工艺,其原理是使用焊接工艺中的气体保护焊技术,热源是高温电弧,熔化作为原材料的丝材,再进行一层一层堆叠,最后形成所需的零件^[24,25]。

增材制造技术作为新工业时代最具发展潜力的工业制造技术之一,是一种基于精确物理复制和速度成型的工艺,基于先离散后沉积成形的技术。石墨烯诸多特性如在宏观大工业方面的应用和多功能化逐步拓展的挑战,具有代表意义的增材制造法打开了制备石墨烯金属基复合材料的另一扇大门。目前增材制造石墨烯金属基材料仍是一个新型的课题,只有激光增材制造涉及了这个内容。电子束和电弧增材制造法制备石墨烯金属基复合材料还需要进一步研究。相比粉末冶金法、搅拌熔铸法和搅拌摩擦法,激光增材技术可以制备出任意形状的零件,设计与制造一体化,生产效率高,所以有较为广泛的应用市场。但是目前激光增材制造仍存在巨大的挑战如目前大量的方法都是基于 GO,限制了复合材料的结构和大批量的工业化生产问题。所以在未来对于增材制造技术和石墨烯材料设计本身之间还有很大的空间值得去拓展。

3 石墨烯金属基复合材料力学性能及耐腐蚀性

大量研究数据表明,不管石墨烯在金属基体中的分布程度如何,石墨烯的加入均能使材料的力学、疲劳特性等较原基体金属材料有不同程度的提高。

3.1 抗拉强度和应变

石墨烯增强铝基复合材料较其他金属基在抗拉强度方面有着明显的优势,Wang 等^[26]在 2012 年通过粉末冶金和热挤压得到 0.3%(质量分数)石墨烯/铝基复合材料,抗拉强度为纯铝的 2.6 倍。Liu 等^[27]在 2017 年获得了 0.7%(质量分数)石墨烯/铝基复合

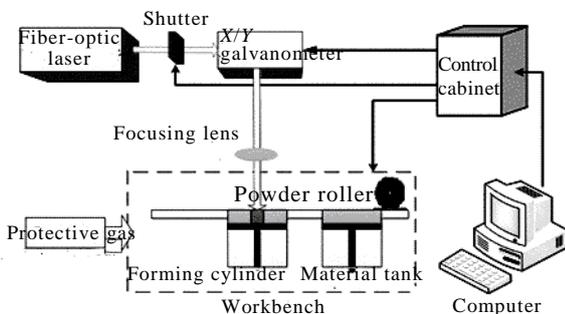


图 4 选区激光熔化工艺原理图

Fig.4 Process schematic diagram of selective laser melting^[18]

材料, 抗拉强度是纯铝的 0.7 倍。王禹等^[28]利用粉末冶金及 SPS 技术得到 0.2%(质量分数)表面镀铜的石墨烯/铝基复合材料, 抗拉强度提升了 149.48%。

高鑫^[29]发现随着石墨烯含量的增多材料的抗拉强度先上升再下降, 见图 5a。原因可能是石墨烯纳米片表面积较大, 数量较多, 使得低温球磨过程中出现了团聚同时包覆界面减少, 载荷无法传递到纳米片上。从图 5b 中可以看出, 材料的抗拉强度随着石墨烯的增多而提高, 但是其延伸率却明显下降。

在理论上, 石墨烯可以通过晶粒细化、位错强化和应力传递 3 种机制来提高抗拉强度。不可忽视的是: 在 GNP/Al 界面形成的碳化铝 (Al_4C_3) 对强度的提高也有很大的影响, 复合材料的界面反应和结合不易得到更好的优化, 石墨烯的分散方法和有害的界面反应称为制约石墨烯增强相金属基复合材料的关键要素。

3.2 抗压强度和硬度

Latief 等^[30]在 2012 年采用粉末冶金法 (加入不同含量的石墨烯及采用不同的烧结温度) 制备的石墨烯铝基复合材料结果表明, 随着 GR 含量增加到

5% (质量分数) 时, 其抗压强度和硬度逐步提升。Chen 等^[31]在 2012 年采用氧化还原法和固态搅拌相结合的新型纳米加工方法制备了 (GR/Mg) 复合材料, 其硬度提高了 78%。Ponraj 等^[32]在 2017 年制备了含有 2% (质量分数) 石墨烯/铜基复合材料, 该材料的抗压强度相比纯铜提高 23%, 达到 234 MPa, 其 HRC (洛氏硬度) 提升了 25%, 达到 75。贾天琪等^[33]在 2018 年通过改进的 Hummer 法并采用低温球磨混粉制备石墨烯/7075 铝合金复合材料, 其硬度 (HV) 提高了 56%, 达到 1400 MPa。另外, 王禹等^[28]在 2019 年利用粉末冶金和 SPS 技术结合制备了含有 0.2% 镀铜石墨烯/铝基复合材料, 其硬度提升了 48.95%。

较高的制备温度是提高抗压强度的一个因素, 原子在高温下易扩散, 促使结构内可用的粒子之间形成化学键, 有效地提高了抗压强度, 增强粒子之间的距离减小, 位错运动更加困难。石墨烯对金属基硬度的强化作用可能包括应力传递和位错运动受限。复合材料的晶粒尺寸减小, 基体的晶界面积增多, 晶界能抵抗位错的滑移, 减少表面因外力施加的变形, 因而复合材料的硬度提高。液态超声和固态搅拌相结合的新型纳米加工方法粉末冶金法使硬度增加的原因可能是 GNPs 后产生热错配, 使位错的运动受阻, 组织材料得以细化。值得注意的是: 纯石墨烯/铝基复合材料中, 石墨烯具有疏水性直接分散于铝基体会导致界面发生一定反应产生裂缝使硬度下降, 但石墨烯表面镀铜后会改善石墨烯的疏水性, 避免了界面反应。此外, 铜元素会向基体分散并相融可持续强化, 因而镀铜石墨烯/铝基复合材料的硬度将高于纯石墨烯作为增强相的铝基复合材料^[24]。因此, 若能将 GNPs 与高性能金属基复合, 凭借石墨烯的高杨氏模量, 可能会突破目前金属基复合材料的极限。

3.3 断裂韧性

研究人员用不同的制备方法制备出石墨烯金属基复合材料的强度都有明显的提高, 但是在强度提高的同时断裂韧性和塑性通常会下降, 通过采用不同的工艺方法来研究塑性下降这一问题。其中, Kim 等^[34]在 2014 年利用低压烧结方法得到未氧化的石墨烯/氧化铝复合材料, 在高载荷 (25 N) 条件下, 复合材料的弯曲强度提升了 25% 的情况下断裂韧性也并没有降低, 反而提升了 75%。

断口处的形貌特征对于断裂韧性的提高很有帮助, 断口中往往存在尺寸大小各异的韧窝与撕裂棱。韧窝的数量和形态变化与石墨烯含量的多少也有着密不可分的关系。

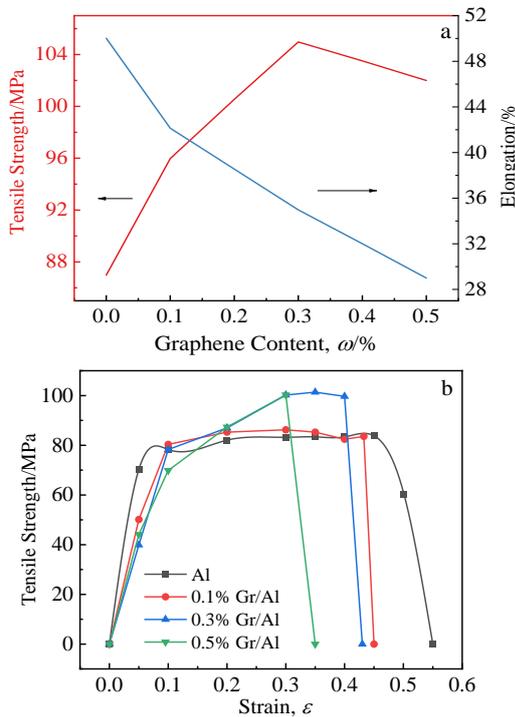


图 5 不同石墨烯含量对复合材料抗拉强度和延伸率的影响及不同石墨烯含量的石墨烯铝基复合材料的拉伸曲线

Fig.5 Effect of different graphene contents on the tensile strength and elongation of graphene aluminum matrix composite(a); tensile strength-stain curves of graphene aluminum matrix composite with different graphene contents (b)^[29]

3.4 疲劳特性

疲劳因其应力状况的复杂多变, 在工程中无所不在。复合材料的综合性能跟增强相在复合材料中结构的多样化有着明显的关系。一般来说, 疲劳发生在应力集中的地方, 如表面、持久的滑移带、复合材料成分的界面和金属的晶界。为了继续研讨石墨烯含量不同对复合材料力学性能的影响, 凌自成^[35]利用机械球磨均匀混合石墨烯与铜粉, 并用SPS技术成形, 发现复合材料的抗拉强度为183 MPa, 较纯铜提高52.5%; 抗压缩强度也由纯铜的150 MPa提高到365 MPa, 提升近1.4倍; 石墨烯含量控制在零点几百分数之内, 可以被有效地分散, 在范围之内增加, 使更多的石墨烯代替铜承担了主要的载荷, 可以抑制晶粒的长大, 从而提高石墨烯的屈服强度。

在纳米级疲劳中, 微观结构中的界面位错起着重要的作用, 其中一种主要变形形式是剪切力的加载。Liu等^[36]研究了石墨烯/铜纳米复合材料在循环剪切载荷作用下的低周疲劳(LCF)响应, 发现剪切应力的振幅随着时间的推移而减小, 表明位错成核后软化, 这是位错作用的结果, 而塑性流动阶段的剪切应力主要由多晶铜中最弱的剪切面决定。

3.5 摩擦磨损性能

石墨烯及衍生物作为增强相在摩擦界面形成转移膜, 产生自润滑效应扩散应力, 阻碍了由应力集中引起的摩擦磨损, 从而有效提升材料的耐磨性能。

在众多合金中, 铝基复合材料因其高的强度质量比、优异的摩擦学性能和良好的耐腐蚀性而被广泛应用于各个行业。铝合金在滑动接触过程中屈服应力低, 变形严重, 而铝/石墨烯复合材料通过在短磨合期后在接触表面形成连续的结合膜, 改善了表面和次表面的变形和破碎。石墨烯金属基复合材料虽然具有良好的耐磨性能, 但其力学性能较差。

根据实验研究表明, 石墨烯增强金属基复合材料力学性能的同时, 可以在摩擦界面形成自润滑膜, 起到润滑剂的作用。Algul等^[37]在2015年制备了Gr/Ni复合材料, 该材料的摩擦磨损性能得到提升, 如图6所示。张丽萍等^[38]制备了石墨烯增强镁基复合材料, 与AZ31镁合金相比, 该材料的耐磨损性能大大的提高, 甚至超过80%。

石墨烯能有效改善复合材料的摩擦磨损性能, 是因为石墨烯也能均匀地分散在金属基材料中, 及其良好自润滑性。然而, 石墨烯分散不均匀时, 容易发生团聚和增加裂纹的扩展, 从而降低摩擦磨损性能。

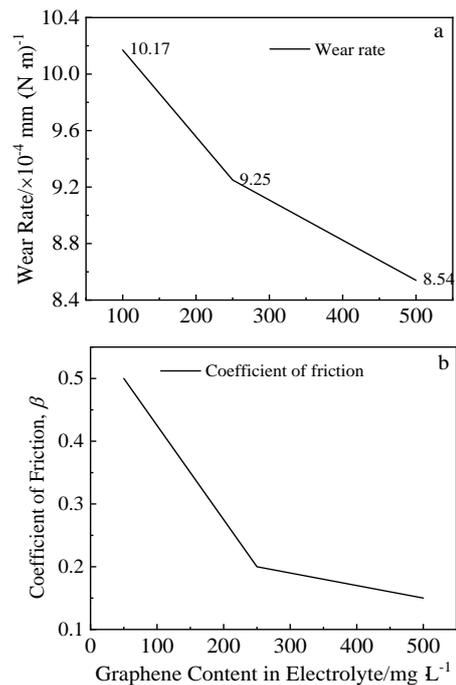


图6 石墨烯含量对镍石墨烯复合材料磨损率和摩擦系数的影响

Fig.6 Effect of graphene content on wear rate (a) and friction coefficient (b) of Ni graphene composite^[37]

3.6 耐腐蚀性能

研究金属材料的耐腐蚀性能对材料的综合性能起到优化作用, 石墨烯具有化学惰性强优势, 加入石墨烯能在材料表面形成一层致密的钝化膜, 可以在一定程度上减缓金属的腐蚀时间。

在抗腐蚀性能方面, 有研究发现在金属中加入石墨烯会使腐蚀更严重。Zhou等^[39]在2013年发现石墨烯铜基复合材料在短期内可抵抗腐蚀, 长期却氧化严重。王禹等^[28]在2019年研究石墨烯铝基复合材料的耐腐蚀性能。实验发现, 复合材料的耐腐蚀性能低于纯铝, 并会随着石墨烯或者镀铜石墨烯的持续加入而不断降低。然而, 也有研究表明, 即使长时间大量暴露在空气中, 石墨烯仍然有防止腐蚀的作用。在石墨烯表面镀层金属, 可产生钝化作用, 可提高金属复材的耐腐蚀性能^[40]。

不难看出, 增强相对耐蚀性的影响各异。在铝基中添加石墨烯后, 在表面形成一个优于未添加增强相时的保护性钝化膜, 但是钝化膜不连续, 不连续的界面中形成的碳化物会使耐腐蚀性急剧降低。而铝在空气中形成的氧化铝保护膜的耐腐蚀性高于

表面形成的钝化膜；铜、镍在空气中形成的非氧化物保护膜碱式碳酸铜、氧化镍耐腐蚀性低于表面形成的钝化膜。但是，石墨烯对铜、镍的保护原理并不相同，表面沉积石墨烯后，铜表现为阴极极化作用，而镍表现为阳极极化作用，同时铜的自腐蚀电位和腐蚀电流密度下降，推测这种现象可能与金属基体本身的导电率、石墨烯表面涂层的方向性、表面缺陷有关。

4 石墨烯的导电导热性

石墨烯具有优异的导电导热性能，石墨烯的添加能在一定程度上改善金属基体的微观结构从而提高复合材料的导电导热性能。

张在玉等^[41]在 2019 年发现复合材料的电导率与晶粒大小、石墨烯质量分数相关。当石墨烯的质量分数为 0.4% 时复合材料电导率会达到最大 $432 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而纯钛电导率在同样条件下只有 $158 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

石墨烯由于其优异得导热性能（高度的各向异性），在金属基复合材料中具有潜在的高导热系数（TC）、可调整的热膨胀系数（CTE），是目前研究较热的导热材料。导热系数方面：从整体来看，石墨烯在复合材料中的均匀程度及界面结合影响复合材料的 TC；从各向异性（有向性）来看，高取向的石墨烯是提高复合材料 TC 的重要因素。掺入增强相可能会降低复合材料的 CTE。同时具有高导热系数（TC）和低膨胀系数（CTE）的石墨烯/金属基复合材料尚未实现。

2014 年，Jeon 等^[16]在 2014 年通过 FSP 方法制备了石墨烯/铝基复合材料，该材料的导热性能较原材料提高了 15%。Jaganandham 的课题组^[42]在 2016 年研究了石墨烯/镍基复合材料的导热性，该材料的宏观热导性具有各向同性，并且导热性提高了接近 2 倍。Wejrzanowski 等^[43]在 2016 年发现复合材料的热导率与多层石墨烯薄片的质量分数、分布位置均有关联，进一步发现，导热性在垂直于片层的方向上时最佳，且单层石墨烯薄片的加入反而会使复合材料的热导率降低。

石墨烯微片在金属基复合材料中形成连贯、有序的网络对于提高其导电性显得尤为重要，石墨烯片整体的分布方向、排列的密度和顺序，以及相近排列或在某一体积范围内的表面积大小的差异与导热性能密切相关，石墨烯优异的各向异性在导热过程中实现高度取向仍是一个挑战。

5 结果与展望

本论文综述了性能优异的增强相石墨烯材料来开展复合材料的研究，分析发现：解决现有制备工艺中的缺陷和不断尝试新的制备方法是未来研究的总趋向。其中对于石墨烯均散分布问题，目前主要通过改善传统球磨的方法使石墨烯在金属基体中分布得更加均匀；对于复合材料，科研工作者利用不同制备方法的不同工艺特点来特定的提高某一性能。随着科研工作者的不断努力，石墨烯及衍生物作为金属基复合材料的增强相的工艺会愈发成熟。

然而仍然存在一些核心问题亟待解决：（1）目前已有的方法制备的石墨烯，其微观构造都会有所改变和破坏，严重影响石墨烯性能，急需一种制备方法完美的提取石墨烯；（2）石墨烯做为增强相，采用何种复合成形方法能够解决与部分金属基体间界面结合力弱的问题；（3）目前的操作技术无法控制石墨烯在金属基体中易团聚的现象进而不能控制石墨烯的形貌及分布；（4）激光增材制造技术是制备石墨烯增强金属基的新选择，但此技术仍然不够成熟，针对一些关键参数（如三维石墨烯孔径、打印层数、打印速度等）及石墨烯含量、形态的研究仍需改进。

石墨烯是近年来的热门纳米材料，并已经证实其与金属基材料复合可以有效地增强金属基材料的机械性能和力学性能。然而要想使石墨烯金属基复合材料产品化、工业化仍需深入研究得到高质量的复合材料。因此认为当下最有潜力的是利用高能球磨使石墨烯与金属粉体充分复合，采用激光送粉/铺粉方式打印复合材料块体，不断探索新的工艺参数，从而解决石墨烯在金属基体中的团聚问题。未来可用 SLM/LDM 工艺大批量工业化制备性能优异的石墨烯/铝基复合材料、石墨烯/钛基复合材料等并可以应用到特殊要求的航空材料中。

参考文献 References

- [1] Chu Shuangjie(储双杰), Wu Renhao(吴人浩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(6): 1
- [2] Zheng Maosheng(郑茂盛), Zhang Gengsheng(赵更申). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1996, 25(5): 16
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al. Science*[J], 2004, 306(5696): 666
- [4] Wang Yazhen(王雅珍), Qing Yingbo(庆迎博), Meng Shuang(孟爽) *et al. Chemical World*(化学世界)[J], 2019, 60(7): 38

- [5] Li D, Müller M B, Gilje S *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2008, 3(2): 101
- [6] Zhou Haitao(周海涛), Kong Fantao(孔凡涛), Chen Yuyong(陈玉勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2466
- [7] Yang Huai(杨怀), Ye Kai(叶恺), Ju Lin(鞠霖) *et al.* *Wire & Cable*(电线电缆)[J], 2019(4): 24
- [8] Wang Zhongyong(王忠勇), Gao Wenli(高文理). *Hot Working Process*(热加工工艺)[J], 2019, 48(18): 76
- [9] Rashad M, Pan F S, Tang A T *et al.* *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2015, 23: 243
- [10] Wang J Y, Li Z Q, Fan G L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 594
- [11] Chen Y L, Hu Z A, Chang Y Q *et al.* *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115(5): 2563
- [12] Hwang J, Yoon T, Jin S H *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(46): 6724
- [13] Cao H J, Xiong D B, Tan Z Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 771(15): 228
- [14] Zhou Junyu(邹君玉). *The Preparation and Properties of Graphene Reinforced Pure Aluminum Composites*(石墨烯/纯铝复合材料的制备及其性能研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [15] Guan Renguo(管仁国), Lian Chao(连超), Zhao Zhan-yong(赵占勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 607
- [16] Jeon C H, Jeong Y H, Seo J J *et al.* *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*[J], 2014, 15(6): 1235
- [17] Mao Yu(缪宇), Fu Qiang(傅强), Xia Chun(夏春) *et al.* *Special Casting and Nonferrous Alloy*(特种铸造及有色合金)[J], 2020, 40(1): 83
- [18] Wang Ren(王仁), Yang Weiqun(杨伟群). *Modern Manufacturing Engineering*(现代制造工程)[J], 2018(12): 24
- [19] Wang Y C, Shi J, Lu S Q *et al.* *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*[J], 2018, 6(1): 010 902
- [20] Xiao W H, Lu S Q, Wang Y C *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(10): 1958
- [21] Hu Z R, Chen F, Xu J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746: 269
- [22] Zhao Z Y, Bai P K, Misra R D K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 203
- [23] Yang Xin(杨鑫), Xi Zhengping(奚正平), Liu Yong(刘咏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1272
- [24] Li Chengde(李承德), Gu Huimin(顾惠敏), Wang Wei(王伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2917
- [25] Zhang Jikui(张纪奎), Chen Baihui(陈百汇), Zhang Xiang(张向). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 920
- [26] Wang J, Li Z, Fan G *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 594
- [27] Liu G, Zhao N, Shi C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 699: 185
- [28] Wang Yu(王禹), Zhu Chuanping(朱传平). *Powder Metallurgy Materials Science and Engineering*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2018, 23(5): 518
- [29] Gao Xin(高鑫). *Preparation and Mechanical Properties of Graphene Reinforced Aluminum Composites*(石墨烯增强铝基复合材料的制备及力学性能研究)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015
- [30] Latief F H, Sherif E S M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2012, 18(6): 2129
- [31] Chen L Y, Konishi H, Fehrenbacher A *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(1): 29
- [32] Ponraj N V, Azhagurajan A, Vettivel S C *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2017, 6: 190
- [33] Jia Tianqi(贾天琪), Yang Bin(杨斌), Du Gengxin(杜更新) *et al.* *Special Casting and Non-ferrous Alloy*(特种铸造及有色合金)[J], 2018, 38(12): 1348
- [34] Kim H J, Lee S M, Oh Y S *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014, 4(1): 385
- [35] Ling Zicheng(凌自成), Yan Cuixia(闫翠霞), Shi Qingnan(史庆南) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 207
- [36] Liu X Y, Cai J, Luo S N. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2018, 20(11): 7875
- [37] Algul H, Tokur M, Ozcan S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 359: 340
- [38] Zhang Liping(张丽萍). *Hot Working Process*(热加工工艺)[J], 2015, 44(12): 140
- [39] Zhou F, Li Z, Shenoy G J *et al.* *Acs Nano*[J], 2013, 7(8): 6939
- [40] Wang Jianqiao(王剑桥), Lei Weining(雷卫宁), Xue Ziming(薛子明) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(12): 18

- [41] Zhang Zaiyu(张在玉), Liang Yilong(梁益龙). *Journal of Yunnan University, National Science Edition*(云南大学学报, 自然科学版)[J], 2019, 41(3): 551
- [42] Jagannadham K. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(2): 907
- [43] Wejrzanowski T, Grybczuk M, Chmielewski M *et al. Materials & Design*[J], 2016, 99: 163

Research Progress of Graphene-reinforced Metal Matrix Composites

Yang Xuanyi¹, Chen Caiying², Du Jinhang¹, Qin Lanyun¹, Yang Guang¹, Meng Qingshi², Wang Wei¹

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process,

Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. College of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: The application scope and applicable difference of graphene and its derivatives were reviewed in detail, and different preparation methods of metal matrix composites were compared. Through analyzing the classification of the characteristics and application direction between the traditional preparation methods, a flexible, controllable new preparation method of graphene-reinforced metal matrix composites, known as laser additive manufacturing technology, was put forward. The effect of graphene and its derivatives, as strengthening phase, on the performance of mechanics, tribology, electricity, and corrosion resistance was investigated. The improvement degree in performance of aluminum, magnesium, nickel, copper, titanium matrix composites with graphene and its derivatives as strengthening phase was compared. And then the remained problem of agglomeration and dispersion of strengthening phase and the interface bonding of metal substrate, and the corresponding treatment scheme were put forward. Finally, the future development direction of preparation of graphene reinforced metal matrix composites and practical problems of new preparation technology were proposed.

Key words: graphene; metal matrix composites; preparation method; performance; review

Corresponding author: Meng Qingshi, Ph. D., Professor, College of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89326568, E-mail: mengqingshi@hotmail.com