

激光增材技术制备金属基石墨烯复合材料研究进展

陈彩英¹, 杨玄依², 张硕程¹, 郭国吉³, 孟庆实¹

(1. 沈阳航空航天大学 航空宇航学院, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 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)

(3. 沈阳航空航天大学 民用航空学院, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 增材制造技术(3D 打印)是先进制造技术的重要发展方向,已经应用到国防、海洋、航空航天等重要领域中。自 2004 年 Geim 等剥离出单层石墨烯后,石墨烯等二维晶体材料逐渐成为了研究热点。其表现出的优良力学性能及导电导热性使其更加适用于增强相材料。石墨烯与金属合金复合,通过调整石墨烯增强相的含量和分布,有望大幅提高金属基体的力学强度、导电导热等性能,获得性能优异的结构功能一体化材料。增材制造技术和石墨烯纳米片高比表面积和各向异性的优点相结合,对石墨烯与金属粉末进一步的加工混合,再逐层打印构造 3D 结构,已成为一个全新的研究方向,正在引领着第 4 代工业革命的进展。本文以激光 3D 打印技术为主体,从 3 个角度综述激光 3D 打印技术制备金属基石墨烯复合材料的研究进展,即激光 3D 打印技术制备石墨烯铝、镍及其他金属基复合材料,对比了这些材料的性能,并分析了今后可能的发展方向。

关键词: 激光增材制造技术; 金属基石墨烯复合材料; 高性能材料; 石墨烯

中图分类号: V257; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1125-11

石墨烯因其优异的电学、力学和热学等本征性能,作为增强相在制备轻质、高强度、强韧性的优异金属复合材料方面获得广泛关注。高性能金属基石墨烯复合材料的应用广泛,既可作为结构材料使用,也可以作为超级电容器^[1]、锂电池、生物传感器^[2,3]和储氢材料。

金属基石墨烯复合材料的研究报道已经屡见不鲜^[4],然而,传统的制备金属基石墨烯复合材料的方法无法实现定制特征设计复杂结构。而其新型的制备方法——激光增材制造,是一种将“高性能材料制备”与复杂金属零件近净成形有机融为一体的数字化、绿色、变革性先进制造新技术。由于对材料结构形态的精确剪裁、结构复杂性和几何维度的可控设计,可实现石墨烯多尺度的可控构筑和功能组分材料的优化布局,采用高功率激光对金属粉末/丝材进行逐层熔化/凝固堆积,直接从零件数模完成全致密、高性能大型整体金属构件的近净成形制造。兼具工艺灵活和制备的产品性能优异的优点,引起了学者的广泛关注。

近年来,研究者们不断对激光增材制造技术制备金属基石墨烯复合材料进行研究,并取得了一定的成果。激光增材制造技术制备金属基石墨烯复合材料的方法有激光选择性烧结技术、激光选区熔化技术和激光熔化沉积技术,前 2 种方法已经有很多文献报道,

例如激光烧结石墨烯铝基复合材料和激光选区熔化制备镀铝石墨烯复合材料。激光熔化沉积技术还有待研究。本文详细阐述了激光增材制备金属基石墨烯复合材料的最新研究进展,并对其发展方向进行研讨。

1 增材制造技术概述

增材制造技术(3D 打印)正在加速发展,在 21 世纪逐渐成为一种强大的生产技术^[5]。它与传统的减材制造工艺不同^[6],可以通过材料的连续层叠直接制造三维零件,在成形原理、材料形态、制件性能上发生了根本性改变,缩短设计制造周期,提供了在按需生产过程中降低生产成本和提高制造过程的有效性^[7],从而为快速原型制造提供了几乎无限的可能性^[8,9],被认为是制造技术领域的一次重大突破^[10-12]。增材制造具有数字化、网络化、个性化和定制化等特点,它具有近乎完全的设计自由度、灵活性、设计复杂性和高度的可持续性等优点。几乎每一种材料,如金属、陶瓷和聚合物,都可以作为 3D 打印的原材料来制作各种立体结构^[13]。以其为代表的新制造技术将推动第 3 次工业革命。由美国材料试验协会的定义标准,增材制造的工艺分为 2 类,定向能沉积和粉末床熔合^[14]。定向能沉积包括集中能源产生熔池的所有过程,在熔池中

收稿日期: 2021-03-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973123); 航空科学基金(2018ZF54036); 国防重点实验室开放基金(SHSYS201905)

作者简介: 陈彩英,女,1995 年生,硕士生,沈阳航空航天大学航空宇航学院,辽宁 沈阳 110136, E-mail: 1097719745@qq.com

沉积原料。这个过程可以使用激光^[15]或电弧束热源^[16,17]。使用的原料可以是粉末或金属丝。粉末床熔合的过程中，一层薄薄的金属粉末被一个辊子均匀地分布在整个构建室中。激光穿过粉末，在移动时，熔接零件横截面的粉末水平。当生产出零件上一层形状的粉末时，下一层粉末被铺在前一层的顶部，并产生零件的下一个横截面。在建造期间和之后，零件被未凝聚的粉末包围。这种多余的粉末在印刷过程中包裹住物体，为复杂的几何图形提供支持。在这些过程中，粉末的物理特性对将粉末输送到床层和颗粒在床内的堆积起着重要的作用。粉末的许多特性，如粒径、形状、表面积和堆积密度，在粉末床层的形成中起作用。粉末层的堆积密度不仅影响最终零件的烧结密度，而且影响最终零件的机械和物理性能。在过去的 20 年里，增材制造技术金属加工技术取得了长足的进步，包括低成本可靠的工业激光器、廉价的高性能计算硬件和软件以及金属粉末进料技术，使增材制造成为一种先进的加工方法。它现在已经达到了一个关键的验收水平，商业系统销售的快速增长证明了这一点^[18,19]。金属增材制造技术，现在已经在各行各业普及，它涉及生物医学^[20-22]、机械工程^[23]、航空航天^[24]、电子^[25,26]和集成电路等多个领域^[27]。只有对原料材料、工艺、结构、性能有更透彻的了解，才能生产出无缺陷、结构合理可靠的增材制造的产品。然而目前增材制造领域的一个重要挑战是缺乏先进的聚合物材料和可用的纳米复合材料来满足性能和制造要求。因此，学术、政府和工业机构的研究工作集中在开发新的高性能材料，提高加工效率和速度，并扩大其性能和应用范围^[28]。

其中激光增材制造技术是增材技术中最具挑战的技术，是先进制造技术的重要发展方向，已经应用到国防、海洋、航空航天等重要领域中形状复杂、精度高、价格昂贵的零件^[29]。

1.1 激光增材制造技术

激光增材制造技术/激光 3D 打印技术是一种数控系统、功能材料、计算机系统集成，激光等高科技技术的综合型成形技术^[30]。与过去传统的材料减少的加工方法有很大的区别，其最大的特点是通过激光将材料进行逐层逐层堆积成形，这使得材料的利用率、成形效率得到了飞跃性的提高。除此之外，激光增材制造技术还能在产品材料挑选、形状设计、生产方式上实现自由化，其灵活度高，工艺柔性强，因此被广泛应用于航空航天、汽车制造、军工等行业。为抢占制造业制高点，提升国家工业制造能力，各国政府陆续将激光增材制造技术列为重点研发技术^[31]。激光增材技术主要包括激光选择

性烧结(selected laser sintering, SLS)、激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、和激光沉积制造(laser melted deposition, LMD)技术^[32]。

1.2 激光选择性烧结技术

激光选择性烧结技术(SLS)最早于 1989 年由美国德克萨斯大学 Carl Deckard 提出的，随后 Carl Deckard 创立了 DTM 公司并于 1992 年发布了基于激光选择性烧结技术的工业级商用 3D 打印设备。它利用激光束扫描照射包覆有机胶黏剂的金属粉末，获得具有金属骨架的零件原型，通过高温烧结、金属浸润、热等静压等后续处理，烧蚀有机胶黏剂并填充其他液态金属材料，从而获得致密的金属零件。通过专用软件对零件的三维 CAD 模型进行分层切片处理，生成 STL 文件，文件中保存着各层截面的轮廓信息^[33]。预先在工作台上铺一层粉末材料(金属粉末或非金属粉末)，激光在计算机控制下，按照界面轮廓信息，对实心部分粉末进行烧结，然后不断循环，层层堆积成型，工艺过程如图 1 所示。

SLS 技术的零件已应用的领域有航空航天、汽车、航海、建筑、医学等方面。如牛爱军等^[34, 35]采用激光选择性烧结技术制备 316L 多孔金属结构，研究了工艺参数对孔隙率的影响规律，为多孔金属材料的仿生制造研究提供可靠依据。Hong 等^[36]成功采用 SLS 技术制备了 Ag 纳米粒子金属网格透明导体材料，证明该导体器件具有良好的机械性能和导电性能，为 SLS 技术在导电材料中的应用打开了大门。

该类成型方法对制件的形状几乎没有要求。有着制造工艺简单，柔韧度高、材料选择范围广、材料价格便宜，成本低、材料利用率高，成型速度快等优点。目前已商业化的材料主要有塑料粉、蜡粉、金属粉、陶瓷粉等。然而，此方法在成形过程中材料的连接强度较低。为了解决这一问题，激光选区熔化技术随之发展而来。

1.3 激光选区熔化技术

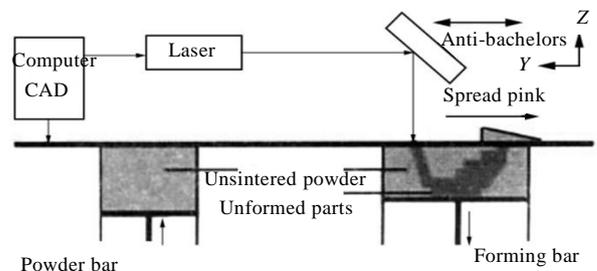


图 1 激光选择性烧结技术工艺过程

Fig.1 Laser selective sintering technology process^[33]

激光选区熔化技术(SLM)是集计算机辅助设计、数控技术、增材制造于一体的先进制造技术。采用激光选区熔化技术可直接制造精密复杂的金属零件,是增材制造技术的主要发展方向之一。激光选区熔化技术利用直径 30~50 μm 的聚焦激光束,把金属或合金粉末逐层选区熔化,堆积成一个冶金结合、组织致密的实体^[37,38]。采用激光区熔化技术,可以实现精密零件及个性化、定制化器件的制造。利用 CAD 三维软件设计三维模型,该模型文件后缀为 stl 格式,能够被三维模型切片软件识别;添加支撑和分层处理,得到三维模型的截面轮廓数据;之后利用路径规划软件将轮廓数据进行扫描路径处理,将路径规划后的数据导入激光选区熔化设备中;最后由工控机按照每层轮廓的扫描路径,控制激光束逐层熔化金属粉末,逐层堆叠成致密的三维金属零件实体^[39]。工艺原理如图 2 所示。在激光选区熔化的过程中,工艺参数包含热源的功率、金属熔体温度、扫描方式、扫描间距和扫描速度等成形参数,这些参数决定着零件的表面粗糙度、孔隙率、残余应力和力学性能^[39]。

随着科技的进步和飞快发展,SLM 技术在航空航天、医疗生物、汽车及模具、建筑等领域获得广泛的应用。汤海波^[29]等采用 SLM 技术利用钛合金制备了航空发动机整体叶盘。

该技术区别于传统的金属零件制造方法,无需制作木模、塑料模和陶瓷模等,可直接制造金属零件,大大缩短了产品开发周期,减少了开发成本。然而,与传统的制造方法相比,SLM 技术仍然存在不足。例如打印的金属产品表面质量低,具有高孔隙率、明显的不均匀性和诱导残余应力等。为了强化激光选区熔化技术制备的金属件,进一步激发激光选区熔化技术在工业上的应用潜力,我们的目的是通过引入二相粒子作为增强体来改善激光选区熔化技术金属零件的力学/物理性能^[40]。SLM

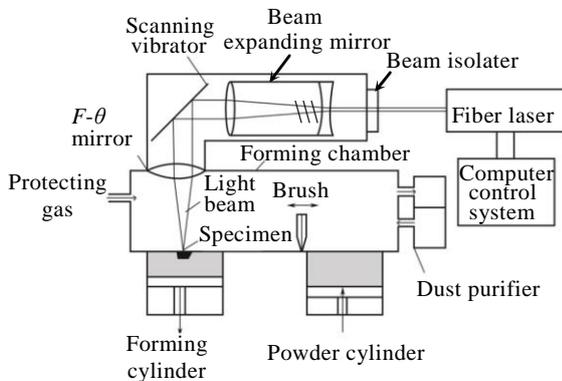


图 2 典型的双杠 SLM 工艺过程

Fig.2 Typical parallel bar SLM process^[39]

技术制备金属复合件的优势就是可制造大型件、超大型结构系统的零部件,摒弃了传统制造模式的弊端。

1.4 激光熔化沉积技术

激光熔化沉积技术(LMD)是激光近净成形的一种,激光近净成形技术以成形可直接使用的能够承载力学载荷的金属零件为目标^[38],不仅关注其三维成形特性,同时也注重成形件的力学性能,优于锻件标准,在材料的选择上也更灵活轻便。是集计算机辅助设计、计算机辅助制造、计算机数字控制、材料科学、精密伺服等技术于一体,它可以在无需任何硬质工模具或模型的情况下,不受加工零件形状和材料的限制,根据计算机三维立体模型经过单一加工过程快速制造出不同材料的全密度、高性能的复杂形状金属零件。激光金属熔化沉积成形技术经历了十多年的发展,它在制造领域内的应用也越来越广。它的工艺过程以及激光和粉末的相互作用图如图 3 所示,这里用钛合金粉末作为示意图。在成型的过程中计算机会调入一层切片,根据扫描数据计算机控制激光沿打印头轴线向下射出,聚焦在粉末喷出的汇聚点,在气体保护作用下实现熔化,即激光、气体、粉末同时相互作用实现熔化和凝固。同时,打印头会沿着扫描路径移动完成一层打印,打印头在上一层的基础上上升一个层的厚度并继续打印,由此循环直到最终完成整个零件的打印。在打印的过程中,粉末颗粒因吸收激光辐射热量而温度升高,同时粉末颗粒与射流气体之间也存在对流换热。实际上,激光光源一部分热量首先被粉末颗粒吸收,其后透过粉末的热量照在基板上被基板吸收,另外一部分被粉末和基板反射到周围环境中去。同时吸收热量后的粉末落在熔池表面,基板在此过程中也产生热量^[41]。

LMD 工艺缺点在于设备的造价较为昂贵,在成型过程中容易产生较大的内应力,尚未研发出边打印边退火的方法。此外,该技术打印的零件在尺寸精度与表面质量方面不佳,需要后续较多的机加工。因此对于 LMD 制备的石墨烯金属基材料目前还鲜有报道。

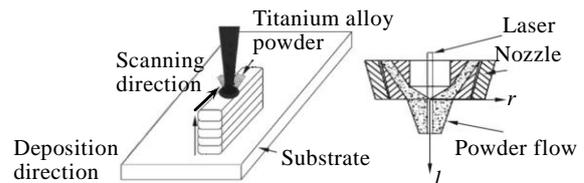


图 3 激光熔化沉积的工艺过程以及激光与粉末的相互作用

Fig.3 Process of laser melting deposition and interaction between laser and powder

2 激光增材技术制备石墨烯金属基复合材料

利用石墨烯的本征力学性能,对石墨烯和金属材料进一步混合加工,再逐层堆积材料构造三维结构,已成为一个全新的研究热点。金属粉末的制备^[42]和增强体的分散也很讲究。由于目前研究的激光增材制备金属复合材料的文章还比较少,以下主要介绍激光增材制备铝基复合材料、镍基复合材料与其他金属基复合材料。

2.1 激光增材技术制备石墨烯铝基复合材料

铝基材料具有良好的延展性和导热性以及耐腐蚀能力^[43],石墨烯的加入有助于材料在原有的基础上使性能更胜一筹。目前激光增材制备石墨烯铝基复合材料的方法主要是激光选区熔化技术。研究激光选区熔化技术制备石墨烯铝基复合材料,重中之重是要克服石墨烯易团聚且和金属材料界面结合差的问题。Wang 等^[40]和 Hu 等^[44]使用真空机械球磨的方法使石墨烯和铝合金粉末混合均匀。粉末混合形貌见图 4 和图 5。图 5 分别为纯铝和不同质量分数的石墨烯与铝粉的混合粉末的对比照片。从图中可以看出石墨烯质量分数越高,包裹的面积就越大,从而越容易观察。然后用 SLM 技术制备石墨烯铝基复合材料。然而球磨的过程可能会破坏石墨烯的内部结构,引进各种结构缺陷^[45]。Zhao 等^[46]采用烷基铝与石墨烯发生氧化还原反应,得到镀铝石墨烯,形貌如图 6 所示。使用真空球磨的方法混合镀铝石墨烯和

AlSi10Mg 粉末,获得的粉末可用于 SLM 技术成形。

综上所述,众多研究者对石墨烯在铝基体的分散和 SLM 技术成形过程中基体的凝固行为以及石墨烯与铝基体的结合进行了大量研究,对增材技术制备石墨烯铝基复合材料的进展具有推动作用。

2.2 激光增材技术制备石墨烯增强镍基复合材料

镍基复合材料在功能上可分为很多种类,有镍基耐热复合材料、镍基耐腐蚀复合材料、镍基耐磨复合材料等^[47],镍基复合材料制造高温下工作的零部件应用的最广泛。石墨烯作为增强相具有高热稳定性及低的热膨胀系数,对提高镍基复合材料的耐高温强度和耐磨性有一定帮助,研究石墨烯增强镍基高温材料有望制得高性能的耐高温合金。

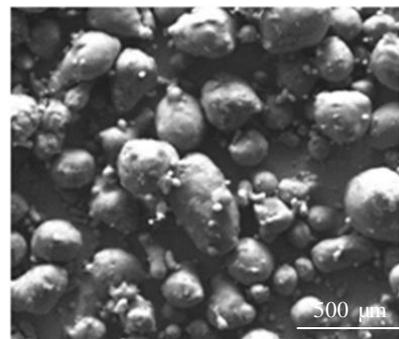


图 4 AlSi10Mg 与石墨烯的混合粉末 SEM 照片
Fig.4 SEM image of AlSi10Mg mixed powder with graphene^[40]

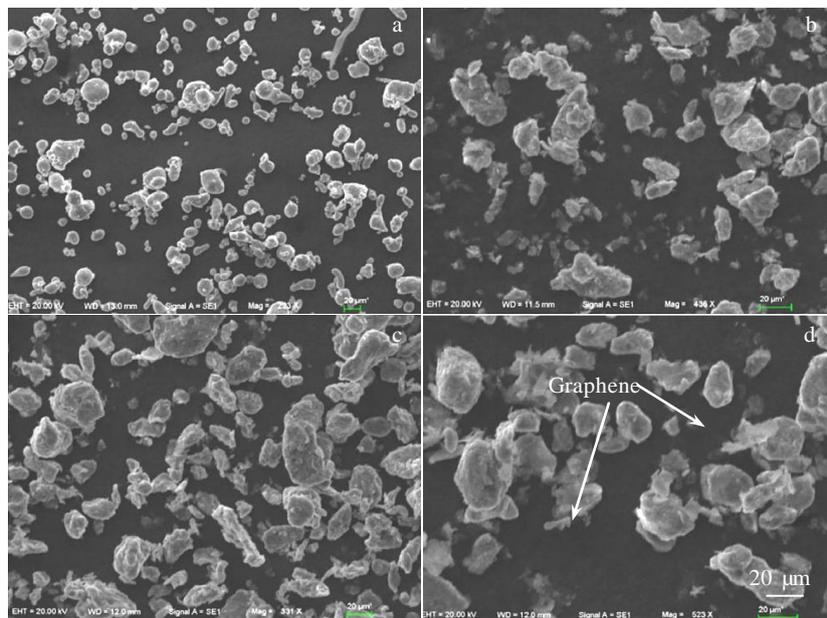


图 5 纯铝粉末、0.5% 石墨烯与铝粉混合粉末、1% 石墨烯与铝粉混合粉末及 2.5% 石墨烯与铝粉混合粉末的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of pure aluminum powder (a), 0.5% mixed graphene and aluminum powder (b), 1% mixed graphene and aluminum powder (c), and 2.5% mixed graphene and aluminum powder (d)^[41]

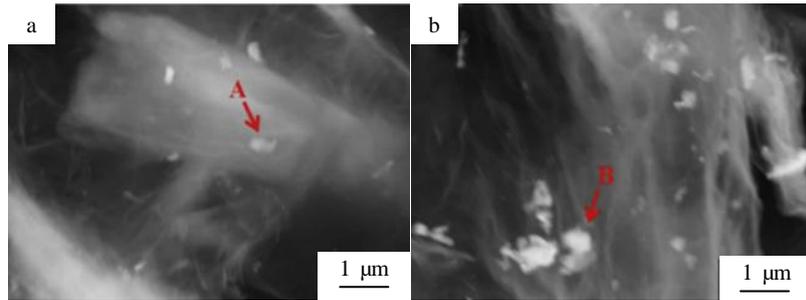


图6 镀铝石墨烯的形貌

Fig.6 Morphologies of aluminized grapheme after balling mill for 30 min (a) and 1 h (b)

Hu 等^[48]用磁力搅拌将石墨烯和镍粉混合均匀,再用 SLS 技术制备了石墨烯镍基复合材料,材料烧结之后的 SEM 形貌如图 7 所示。也有用化学镀的方法来增强石墨烯与镍的结合,可是传统的镀层是用 Ni-P 体系制备的,引进了磷元素对材料的力学性能不利。2018 年 Deng 等^[49]采用新颖的、简单的纯镍镀层方法对石墨烯进行了预处理,不仅能增强石墨烯与镍的结合还能排除磷元素的影响。之后再用真空球磨将石墨烯和镍粉混合,最后用 LDM 加工制备石墨烯镍基复合材料。在 2020 年,Chen 等^[50]用等离子体辅助球磨的方法使石墨烯与镍粉混合均匀,制备的过程示意图如图 8 所示。然后采用 LDM 成功制备了石墨烯镍基复合材料。

综上所述,采用激光增材制备石墨烯镍基复合材料对石墨烯的破坏程度较轻,能最大程度保存石墨烯

的片状结构,因此能提升材料的耐磨性和强度。

2.3 激光增材技术制备石墨烯增强其他金属基复合材料

石墨烯增强其他金属基的复合材料研究甚少。钛基材料具有很高的强度、比模量、耐腐蚀性、耐热性,广泛应用于航空航天、化工产业、汽车产业等各个领域。石墨烯的加入,能同时提高钛基复合材料的力学性能和耐腐蚀性能。目前石墨烯增强钛基复合材料的研究寥寥无几。如胡增荣等^[51]先用磁力搅拌的方法将石墨烯和钛粉混合,再用 SLS 技术制备了石墨烯钛基复合材料,该材料的维氏硬度是 4500 MPa,为纯钛的 1.5 倍。同时,其耐腐蚀性能比纯钛有明显的提高。又如 Li 等^[52]用溶剂沉淀法制备氧化石墨烯和钛合金均匀粉体,然后用 SLM 技术制备氧化石墨烯增强钛基复合材料,该材料的硬度和杨氏模量分别提高 1.2 倍和 1.15 倍。

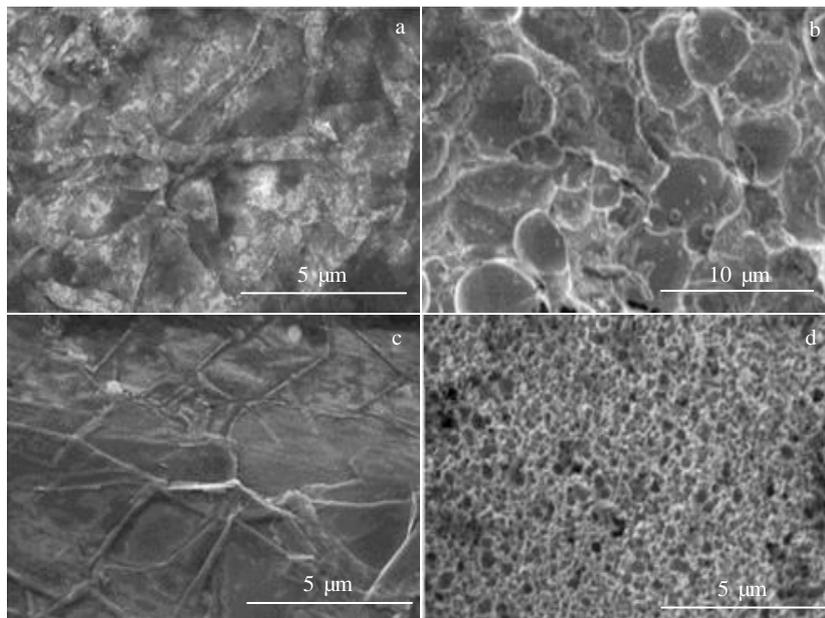


图7 激光烧结石墨烯镍基复合材料、蚀刻后的激光烧结石墨烯镍基复合材料、激光烧结纯镍及蚀刻后的激光烧结纯镍的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of laser-sintered graphene-based nickel-matrix composites (a), laser-sintered graphene-based nickel-matrix composites after etching (b), laser-sintered pure nickel (c), and laser-sintered pure nickel after etching (d)

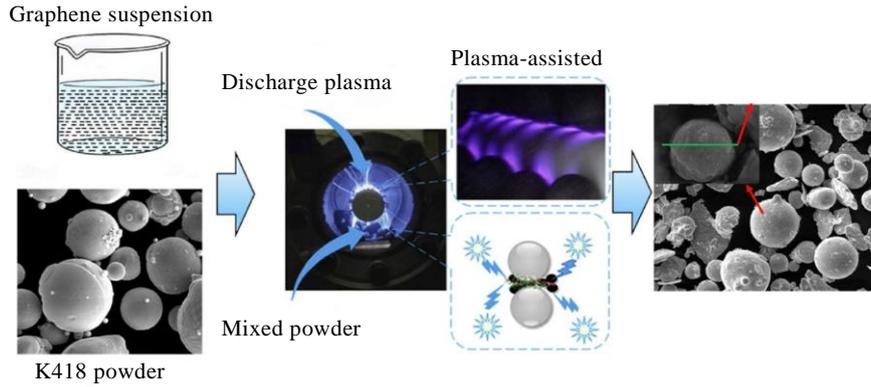


图 8 石墨烯镍基粉体的制备过程示意图

Fig.8 Schematic diagram of the preparation process of graphene nickel-based powder^[50]

铜合金具有良好的导电性、导热性、延展性和耐腐蚀性。胡增荣等^[53]用 SLS 技术制备了石墨烯铜基复合材料,该材料的硬度提高了 22%,耐腐蚀性能也有所提高。

此外,石墨烯增强铁基复合材料的研究,更多的是利用石墨烯的吸附性和导电性,因此两者组合可做吸附材料或者电极材料,如电容器、高效电催化剂等。但是目前国内外对于激光增材制造技术制备石墨烯增强铁基复合材料的研究甚少,只有 2019 年 Wu 等^[54]采用液相沉积和 SLM 相结合的方法制备了还原氧化石墨烯增强 S136 钢复合材料。该材料的硬度、抗拉强度和屈服强度呈现先增大后减小的趋势。

3 激光增材制造石墨烯金属基复合材料性能

众所周知,石墨烯作为增强相加到金属基材料中,能使材料的力学性能得到一定的提升,而制备的方法是影响制备材料性能好坏的关键。为了优化复合材料的性能,各种生产石墨烯增强材料的不同生产工艺方法应运而生,借助 3D 打印技术,科研人员对石墨烯增强金属复合材料的生产进行了大量的研究,并取得了一定的收获。其中激光增材制造技术制备的石墨烯金属基复合材料的性能得到大幅度提高。

3.1 力学性能

Wang 等^[40]用 SLM 技术制备石墨烯增强 AlSi10Mg 复合材料,材料的孔隙率显著增多,从而抗拉强度强度并没有明显提高。图 9 为该材料的断口形貌。可以看出,断裂首先在材料的内部孔隙中发生,内部存在空隙从而抑制了强度的提高。Hu 等^[44]用 SLM 技术制备了石墨烯铝基复合材料,该材料的维氏硬度提高了 75.3%。到了 2019 年,Zhao 等^[46]用 SLM 技术制备的镀铝石墨烯增强 AlSi10Mg 复合材料,其抗拉强度为

396 MPa,断裂应变为 6.2%,比 SLM 制备的 AlSi10Mg 合金(抗拉强度 357 MPa,断裂应变 5.5%)分别提高了 11%和 13% (见图 10)。

Hu 等^[48]用 SLS 技术制备的石墨烯镍基复合材料,其硬度是纯镍的 3 倍。Xiao 等^[55]用 SLM 技术制备了石墨烯/镍 718 复合材料,该材料的应力-应变曲线和抗拉强度如图 11 所示,当石墨烯含量为 1%(质量分数)时,该材料的屈服强度和极限抗拉强度比纯材料提高 42%和 53%。Chen 等^[50]用 LDM 技术制备了石墨烯镍基复合材料,该材料的抗拉强度从 912 MPa 增强到 1200 MPa,通过分析该强化机制可能是晶粒细化,基体向石墨烯的载荷传递、位错强化和奥罗万强化。

3.2 摩擦磨损性能

SLM 技术可以通过用激光束选择性熔化熔融连续粉末层,同时提高机械性能和耐磨性。Bai 等^[56]利用 SLM 技术制备了石墨烯增强 AlSi10 Mg 复合材料,分别研究 AlSi10Mg、AlSi10Mg-0.5% 石墨烯和 AlSi10Mg-1%

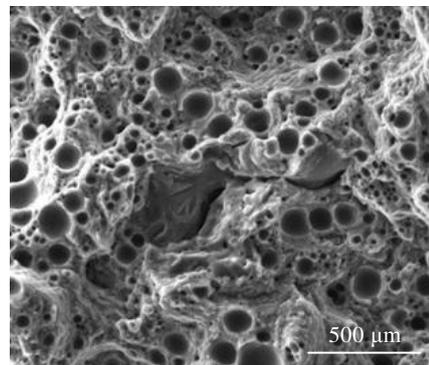


图 9 石墨烯增强 AlSi10Mg 复合材料断口形貌

Fig.9 Fracture morphology of graphene-reinforced AlSi10Mg composites^[40]

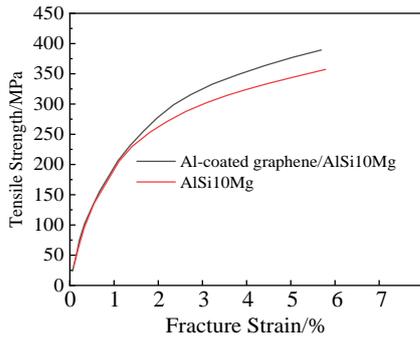


图 10 镀铝石墨烯/AlSi10Mg 复合材料的抗拉强度与断裂应变的关系

Fig.10 Tensile strength-fracture strain curves of aluminized graphene reinforced AlSi10Mg composites^[55]

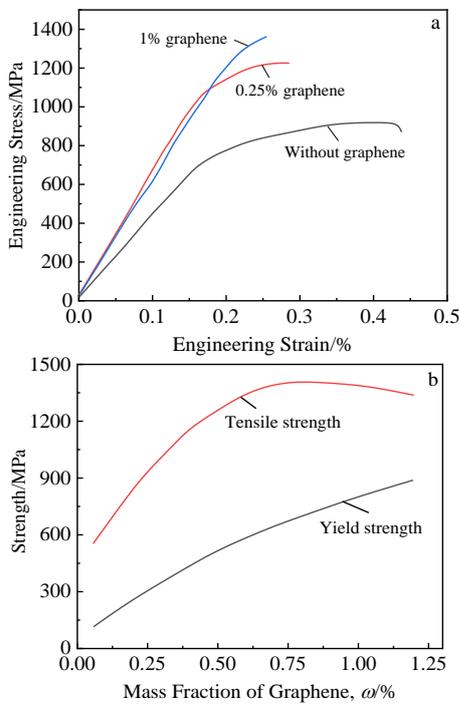


图 11 镍 718 合金和石墨烯/镍 718 复合材料的工程应力-应变曲线及抗拉强度和屈服强度与石墨烯含量的关系

Fig.11 Engineering stress-strain curves of pure nickel 718 alloy and graphene/nickel 718 composite (a); relationship between tensile strength, yield strength and graphene content (b)^[18]

石墨烯复合材料在 20 N 载荷、500 次/min 往复滑动速度和 5 mm 室温滑动距离下的磨损性能。结果表明当石墨烯含量为 0.5% 时摩擦磨损性能最好。通过分析，AlSi10Mg 合金的磨损机制主要是粘着磨损，AlSi10Mg-0.5% 石墨烯复合材料的磨损机制为轻微的

粘着磨损和轻微的磨粒磨损，AlSi10Mg-1% 石墨烯复合材料的磨损机制为磨粒磨损和疲劳磨损。饶项炜等^[57]研究 SLM 技术制备的碳纳米管增强 AlSi10Mg 复合材料的成型机制及力学性能，随着材料的致密度、硬度的提升，摩擦因数呈现下降的趋势，摩擦性能提高。2020 年，乐国敏等^[42]用 SLM 技术制备了石墨烯增强 AlSi10 Mg 复合材料，并研究了其摩擦磨损性能机制。在改变载荷和改变滑动速度 2 种摩擦磨损条件下，GNPs/AlSi10Mg 复合材料的耐磨性明显提高。随着滑动速度的增加，复合材料的磨损率降低，磨损区由中等摩擦复合磨粒磨损转变为轻微的分层磨损，这是由于形成了一个相对稳定的硬化层，减小了本身材料与磨损表面的接触面积，亚表层裂纹间的纳米石墨烯桥接提高了材料的摩擦学性能。由于石墨烯具有自润滑特性，在磨损过程中容易形成层间滑动，有效地降低了摩擦。

Deng 等^[49]用 LDM 技术制备的石墨烯镍基复合材料具有很好的耐磨性。Xiao 等^[55]用 SLM 技术制备石墨烯镍基复合材料，该材料的摩擦系数和磨损率分别比纯材料低 22.4% 和 66.8%，分析其原因是因为复合材料硬度提高和磨损表明形成石墨烯纳米板保护层。

3.3 疲劳性能

疲劳破坏是机械零件失效的主要原因之一，机械零件在工作过程中，各点的交变应力随时间做周期性的变化，在交变应力的作用下，虽然零件所承受的应力低于屈服点，但经过较长时间的工作后，依然会产生裂纹或者完全断裂。随着显微组织的演变及其对塑性变形的影响，许多研究者也对激光增材制造的镍合金材料的疲劳行为进行了研究。

如 Kim 等^[58]采用激光粉末床熔凝法制备 Inconel718 合金，并研究了其疲劳裂纹扩展行为。结果表明，用激光粉末床熔凝法制备 Inconel718 合金的拉伸性能比常规加工的 Inconel718 合金高，其疲劳裂纹扩展率明显高于常规加工的 Inconel718 合金高对照组。Watring 等^[59]采用激光粉末熔覆法制备 Inconel718 合金并研究其高周疲劳寿命的驱动机制，不同层厚下的高周疲劳寿命和体积激光能量密度关系如图 12 所示。从图中可以看出总疲劳寿命与激光能量密度两者呈钟形关系，这种关系对疲劳寿命不利，导致激光能量密度较低和较高时的总疲劳寿命较低。从表面高倍放大图(图 13)来看，在高激光能量密度下可以看见大量的二次裂纹和孔隙，同时也可以看到这些缺陷大多数由缺乏融合孔和粉末颗粒组成。图 14 显示了从稳定裂纹扩展到最终断裂的低倍照片。在所有 3 个试样中均观察到表面裂纹萌生点；然而，在 0° 构建取向试样

中观察到的表面裂纹萌生点明显更多，在 90°试样中观察到的表面裂纹萌生点较少，在 60°试样中观察到的表面裂纹萌生点最少。

3.4 耐腐蚀性能

激光增材制备石墨烯增强金属基复合材料的耐腐蚀性能的影响目前还极少见到研究报道。胡增荣等^[60]采用激光烧结的方法制备了石墨烯增强镍基纳米复合

材料，研究其电化学腐蚀性能，还用 HNO₃ 对该复合材料和激光烧结的纯镍进行腐蚀研究对比。如图 15 所示，石墨烯镍纳米复合材料的腐蚀电位比激光烧结纯镍的腐蚀电位有所降低，且腐蚀电流也略有增大，说明其耐腐蚀性能激光烧结纯镍有所下降；但在酸性溶液中石墨烯-镍纳米复合材料的长效抗腐蚀性，明显比激光烧结纯镍好。

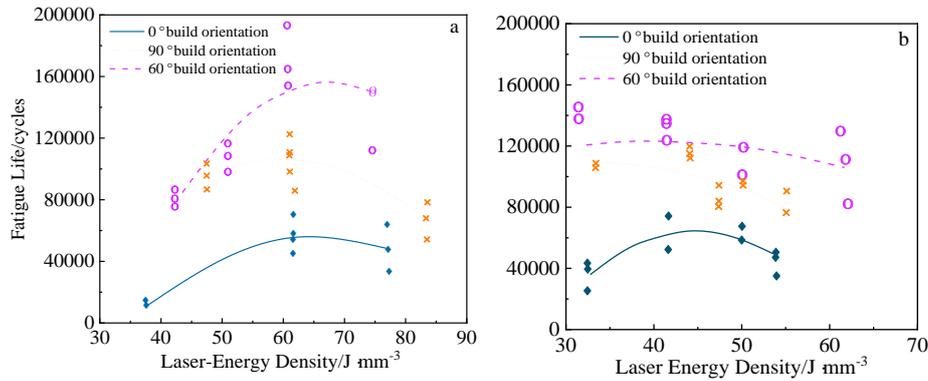


图 12 30 μm 和 60 μm 层厚试样的高周疲劳寿命与体积激光能量密度的关系

Fig.12 Relationship between high cycle fatigue life and volumetric laser energy density of samples with layer thickness of 30 μm (a) and 60 μm (b)^[60]

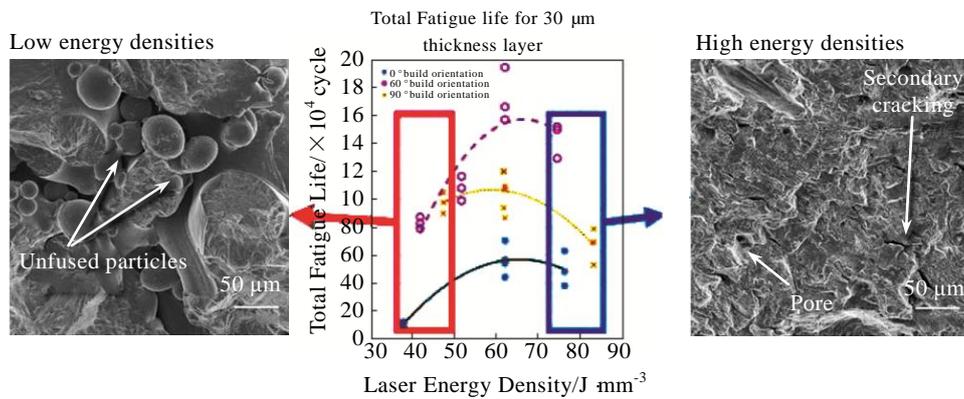


图 13 亚表面缺陷对高周疲劳寿命的影响

Fig.13 Effect of subsurface defects on high cycle fatigue life^[60]

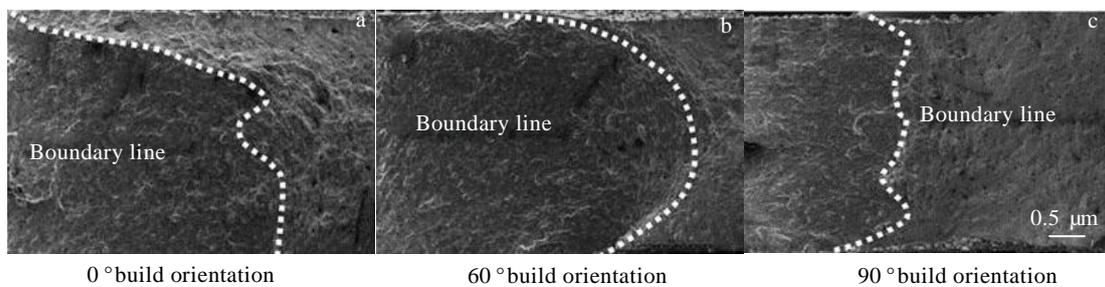


图 14 30 μm 层厚试样的稳定裂纹扩展（边界线左侧）和最终断裂区域（边界线右侧）的代表性 SEM 照片

Fig.14 SEM images of stable crack propagation (left side of the boundary) and final fracture zone (right side of the boundary) of sample with thickness of 30 μm: (a) $N_f = 70\,523$ cycle; (b) $N_f = 194\,329$ cycle; (c) $N_f = 120\,255$ cycle

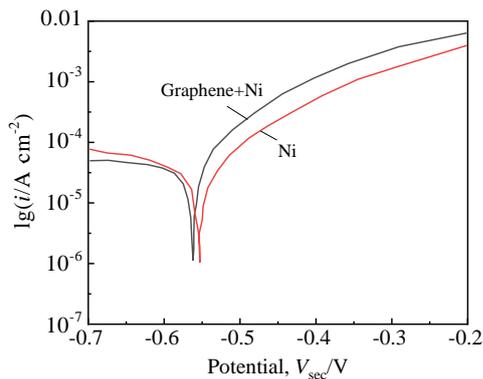


图 15 石墨烯镍纳米复合材料和纯镍在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.15 Polarization curves of graphene-nickel nanocomposites and pure nickel in 3.5% NaCl solution

由此可知, 激光增材制备石墨烯铝基复合材料和石墨烯镍材料, 研究者大多是研究了材料的抗拉强度和硬度, 而激光增材制备石墨烯钛基复合材料和石墨烯铜基材料等, 大部分研究了材料的摩擦磨损性能、耐腐蚀性能等, 这是由基体材料本身的特性决定的, 在此基础上再加入石墨烯作为增强相提高某一方面的性能, 再优化制备技术, 采用激光增材制备, 从而制造出力学性能优异的复合材料。

4 结语与展望

石墨烯及其衍生物具有特别优异的本征力学特征, 开发其与金属化合物的复合材料是未来科学研究的重中之重。激光增材技术的出现, 可以更好地解决特殊的连接结构以及难以混合构架的设计和形成, 特别是生产常规加工不易制造的复杂零件。本文综述了使用激光增材技术制备金属基石墨烯复合材料的优点, 并分析材料的力学性能和摩擦磨损性能、疲劳性能以及耐腐蚀性能。激光增材方法制备石墨烯铝基复合材料中大多报道是用 SLM 制备, 该方法制备的石墨烯铝基复合材料的拉伸性能, 硬度测试已经被广为研究。激光增材方法制备石墨烯镍基材料中大多是用粉末床熔覆或者激光烧结制备, 用粉末床熔覆的方法制备的石墨烯镍基复合材料较多研究其疲劳性能, 激光烧结研究得较多的是其耐腐蚀性能。对于激光增材制备其他金属基复合材料的研究还比较少, 只有少数几篇为激光烧结法制备石墨烯钛基复合材料和石墨烯铜基复合材料。

此外, 激光增材制造技术产品的质量, 包括零件普遍存在的缺陷, 如气孔、熔合空洞、表面光洁度差、变

形和残余应力, 还有产品的成本, 都由一些科技问题决定。粉末的选择也对零件的成至关重要。粉末的粒度分布和形貌决定了粉末的流动性和堆积密度。这些参数控制粉末的可加工性, 包括进料行为、密度、均匀性和粗糙度以及实现致密零件所需的工艺参数。最终, 影响材料的力学性能, 表面质量和生产率。

因此, 今后的发展的重点不仅是科技水平的突破和创新, 还有工艺参数的优化, 并且复合材料的性能研究要从单一化向全面化发展, 比如除了力学性能之外还有疲劳性能和耐腐蚀性能以及导电导热性能等测试研究和增强机制的分析。

参考文献 References

- [1] Su Ying(苏颖), Zuo Qian(左倩), Yang Yi(杨屹) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3882
- [2] Wang Ke(王可), Yang Xing(杨星), Du Dexi(杜得喜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2107
- [3] Xiong Xiaomei(熊晓梅), Yang Fang(杨芳), Wang Qingyang(王庆阳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1330
- [4] Hui Li(慧利), Du Ailing(杜爱玲). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2016, 45(4): 946
- [5] Yuan M Q, Guo L J, Wang Y Q *et al.* *Machine Tools and Hydraulics*[J], 2016, 44(5): 183
- [6] Manapat J Z, Chen Q Y, Ye P R *et al.* *Macromolecular Materials & Engineering*[J], 2017, 302(9): 201 600 553
- [7] Lim C W J, Le K Q, Lu Q Y *et al.* *IEEE Potentials*[J], 2016, 35(4): 18
- [8] Ning F D, Cong W L, Qiu J J *et al.* *Composites Part B Engineering*[J], 2015, 80: 369
- [9] Ruth J, Robin K, Frank T *et al.* *Technological Forecasting and Social Change*[J], 2017, 117: 84
- [10] Dilberoglu U M, Gharehpapagh B, Yaman U *et al.* *Procedia Manufacturing*[J], 2017, 11: 545
- [11] Guo H C, Lv R C, Bai S L. *Nano Materials Science*[J], 2019, 1(2): 101
- [12] Geng Zhijie(耿志杰), Wan Shanlin(王善林), Chen Yuhua(陈玉华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2480
- [13] Schmidt J, Sachs M, Blümel C *et al.* *Powder Technology*[J], 2014, 261: 78
- [14] Neikov O D. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition)*[M]. Ukraine: IPMS, 2019: 373

- [15] Wu Xiaoquan(吴孝泉), Yan Hong(闫洪), Xin Yong(辛勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2574
- [16] Li Qian(李权), Luo Zhiwei(罗志伟), Feng Chen(冯晨) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3969
- [17] 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
- [18] Zhai Y W, Lados D A, Lagoy J L. *JOM*[J], 2014, 66(5): 808
- [19] Blinn B, Ley M, Buschhorn N *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2019, 124: 389
- [20] Gross B C, Erkal J L, Lockwood S Y *et al. Analytical Chemistry*[J], 2014, 86(7): 3240
- [21] Murphy S V, Atala A. *Nature Biotechnology*[J], 2014, 32: 773
- [22] Touri M, Kabirian F, Saadati M *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2019, 21(2): 1 800 511
- [23] Weng Z X, Wang J L, Senthil T *et al. Materials & Design*[J], 2016, 102: 276
- [24] Mami F, Rev ret J P, Fallaha S *et al. Journal of Industrial Ecology*[J], 2017, 21(S1): S37
- [25] Muth J T, Vogt D M, Truby R L *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(36): 6202
- [26] Du C F, Liang Q H, Luo Y B *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5: 22 442
- [27] Wang X, Jiang M, Zhou Z W *et al. Composites Part B Engineering*[J], 2017, 110: 442
- [28] Leon A C, Chen Q Y, Palaganas N B *et al. Reactive & Functional Polymers*[J], 2016, 103: 141
- [29] Tang Haibo(汤海波), Wu Yu(吴宇), Zhang Shuquan(张述泉) *et al. Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2019, 11(4): 58
- [30] Lu Binheng(卢秉恒). *China Engineering Science*(中国工程科学)[J], 2013, 15(1): 4
- [31] Peng Qian(彭谦), Dong Shiyun(董世运), Yan Shixing(闫世兴) *et al. Material Reports*(材料导报)[J], 2018, 32(15): 2666
- [32] Hwang M J, Cho J. *Journal of Welding & Joining*[J], 2014, 32(4): 353
- [33] Wen Shifeng(文世峰), Ji Xiantai(季羨泰). *Journal of Suzhou Vocational University*(苏州市职业大学学报)[J], 2018, 29(1): 5
- [34] Ni Aijun(牛爱军), Dang Xin'an(党新安), Yang Lijun(杨立军). *Metal Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2009, 37(5): 116
- [35] Ni Aijun(牛爱军), Dang Xin'an(党新安), Yang Lijun(杨立军). *Manufacturing Technology and Machine Tools*(制造技术与机床)[J], 2009(2): 99
- [36] Hong S, Yeo J, Kim G *et al. ACS Nano*[J], 2013, 7(6): 5024
- [37] Zhong Xuewen(宗学文). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3182
- [38] Wei Qingsong(魏青松), Song Bo(宋波), Wen Shifeng(文世峰) *et al. Metal Powder Bed Laser Additive Manufacturing Technology*(金属粉床激光增材制造技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019: 157
- [39] Jiang Haiyan(姜海燕), Lin Weikai(林卫凯), Wu Shibiao(吴世彪) *et al. Mechanical Engineering and Automation*(机械工程与自动化)[J], 2019(5): 223
- [40] Wang Y C, Shi J, Lu S Q *et al. Journal of Micro & Nano Manufacturing*[J], 2017, 6(1): 010 902
- [41] Kong Yuan(孔源), Zhang Haiou(张海鸥), Gao Jiancheng(高建成) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2013, 57(4): 77
- [42] Le Guomin(乐国敏), Li Qiang(李强), Dong Xianfeng(董鲜峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1162
- [43] Wang Ping(王平), Hu Jie(胡杰), Li Ruiyang(李瑞阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 56
- [44] Hu Z R, Chen F, Xu J L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 746: 269
- [45] Guo Qiang(郭强), Zhao Lei(赵蕾), Li Zan(李赞) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2019, 38(3): 205
- [46] Zhao Z Y, Bai P K, Misra R D K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 203
- [47] Zhao Ning(赵宁), Tao Li(陶礼), Guo Hui(郭辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 20
- [48] Hu Z R, Tong G Q, Lin D *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 231: 143
- [49] Deng P S, Yao C W, Feng K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 335: 334
- [50] Chen Z, Wei P, Zhang S Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 769: 138 484
- [51] Hu Zengrong(胡增荣), Tong Guoquan(童国权), Zhang Chao(张超). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2015, 28(6): 133
- [52] Li M, Wu X, Yang Y *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 143: 197
- [53] Hu Zengrong(胡增荣), Tong Guoquan(童国权), Zhang Chao(张超). *Intense Laser and Particle Beam*(强激光与粒子束)[J], 2015, 27: 296
- [54] Wu L Y, Zhao Z Y, Bai P K *et al. Applied Surface Science*[J],

- 2020, 503: 144-156
- [55] Xiao W H, Lu S Q, Wang Y C *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(10): 1958
- [56] Bai P K, Jin Y, Zhao Z Y *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(10): 1065c1
- [57] Rao Xiangwei(饶项炜), Gu Dongdong(顾冬冬), Xi Lixia(席丽霞). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工学报)[J], 2019, 55(15): 1
- [58] Kim S, Choi H, Lee J *et al.* *International Journal of Fatigue* [J], 2020, 140: 105-802
- [59] Watring D S, Carter K C, Crouse D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 761: 137-993
- [60] Hu Zengrong(胡增荣), Tong Guoquan(童国权), Zhang Chao(张超) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2016(1): 56

Research Progress on Preparation of Metal-Based Graphene Composites by Laser Additive Manufacturing Technology

Chen Caiying¹, Yang Xuanyi², Zhang Shuocheng¹, Guo Guoji³, Meng Qingshi¹

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

(2. National Defense Key Discipline Laboratory of Aerospace Manufacturing Technology Digitization, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(3. College of Civil Aviation, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Additive manufacturing technology (3D printing) is an important development direction of advanced manufacturing technology, which has been applied to aerospace, automotive industry, biomedicine and other important fields. Since the first exfoliation of single-layer graphene in 2004, graphene and other two-dimensional crystal materials have gradually become a research hotspot in the field of composite materials. Its excellent mechanical properties and conductivity make it more suitable for reinforced phase materials. By adjusting the content and distribution of graphene reinforcement phase, the mechanical strength, conductivity and other properties of metal matrix materials can be greatly improved, and excellent structure function integrated materials can be obtained. Laser additive manufacturing technology combined with the advantages of high specific surface area and anisotropy of graphene nanosheets, further processing and mixing of graphene and metal powder, and then layer by layer printing to construct 3D structure, has become a new research direction, which is leading the progress of the fourth generation of industrial revolution. Based on laser additive manufacturing technology, metal based matrix graphene composites prepared by laser additive manufacturing technology were summarized from three aspects, that is, graphene based aluminum, nickel and other metal matrix composites prepared by laser additive manufacturing technology. The forming process and material properties were compared, and the possible development direction in the future was analyzed.

Key words: laser additive manufacturing technology; metal-based graphene composites; high performance material; graphene

Corresponding author: Meng Qingshi, Ph. D., Professor, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, E-mail: mengqingshi@sau.edu.cn