中国融光

GNPs含量对激光选区熔化成形GNPs/AlSi10Mg 复合材料组织及强化机理的影响

吴利芸^{1,2,3},赵占勇^{2,3*},白培康^{2,3}

¹太原工业学院机械工程系,山西太原 030008; ²中北大学材料科学与工程学院,山西太原 030051; ³金属凝固控制与精确成形山西省重点实验室,山西太原 030051

摘要激光选区熔化技术相比传统材料加工技术具有成形速度快且能够成形复杂零件的优势。采用球磨法制备了 GNPs/AlSi10Mg复合粉末,采用激光选区熔化技术成形了石墨烯纳米片(GNPs)含量不同的GNPs/AlSi10Mg复 合材料,GNPs的质量分数分别为0、0.1%、0.3%、0.5%。研究了不同GNPs含量对复合材料微观组织和力学性能的 影响,揭示了GNPs强化AlSi10Mg的机理。结果表明:激光选区熔化成形的AlSi10Mg合金的择优取向为〈100〉; GNPs的添加不会改变GNPs/AlSi10Mg复合材料的择优取向,但会降低复合材料中大角度晶界的比例。不同含量 的GNPs/AlSi10Mg复合材料的相组成均为 α -Al相和共晶硅相;随着GNPs含量增加,复合材料的硬度呈增大趋势, 最大为168 HV;随着GNPs含量增加,缺陷增加,复合材料的极限抗拉强度、屈服强度和延伸率由0.1%GNPs/ AlSi10Mg的(417±4) MPa、(254±5) MPa和(8.4±0.14)%降低到0.5%GNPs/AlSi10Mg的(224±6) MPa、 (150±3) MPa和(4.0±0.45)%;激光选区熔化成形0.1%GNPs/AlSi10Mg复合材料的强化主要是由热错配强化和 载荷转移强化协同作用控制的。

关键词 激光技术;激光选区熔化;石墨烯纳米片;力学性能;强化机理 中图分类号 TG113.25 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230838

1引言

AlSi10Mg合金在汽车、航空航天以及船舶工业领域应用广泛,然而,其强度和硬度低、耐磨性较差等缺点限制了它的进一步推广和应用。开发新型铝基复合材料是未来结构设计和制备的重要选择和挑战^[1-4]。因此,制备高性能铝基复合材料受到了研究领域和工程领域相关人员的广泛关注。

石墨烯具有优异的力学性能,是金属基复合材料的理想增强相^[58]。然而,在金属中引入均匀分散的石 墨烯还是一个挑战。石墨烯的比表面积大,与金属的 密度相差大、润湿性差,往往会发生团聚,降低了载荷 传递效率。目前,采用化学法改性石墨烯表面存在着 制备过程复杂、镀层不完整以及容易引入其他元素等 缺点^[9]。球磨法制备石墨烯复合粉末材料具有便捷、 高效、无污染等优势。通常,复合材料的制备包括复合 粉末的混合及固结,采用球磨+烧结和球磨+塑性变 形等方法制备铝基复合材料具有一定优势^[10-12],但存 在着烧结过程中铝粉表面易氧化、周期长、成本高等不 足,而且难以制备形状复杂的零件。同时,这些传统工

艺相对复杂的程序限制了其大规模应用。激光选区熔 化(SLM)作为一种新兴的粉末床增材制造技术,在过 去10年中得到了快速发展[13-15],其独特的分层制造工 艺可以快速生产复杂的几何部件,并且可以缩短生产 周期和节约成本[16-17]。此外,激光选区熔化较快的冷 却速度(10³~10⁶ ℃/s)为制造具有独特和高度可定制 微结构的零部件提供了一个有效选择[18-20]。以上特点 使得激光选区熔化成为跨领域的先进制造技术之一。 因此,采用球磨法+激光选区熔化技术制备石墨烯纳 米片(GNPs)含量不同的GNPs/AlSi10Mg复合材料, 研究不同GNPs含量下复合材料的微观组织和力学性 能,探索GNPs/AlSi10Mg复合材料的强化机制尤为 重要。然而,目前人们主要采用传统工艺(粉末冶金工 艺、热压烧结工艺、搅拌摩擦工艺)来制备石墨烯强化 铝基复合材料,且相关研究主要集中在优化球磨时间 和GNPs含量以及复合材料微观结构和断裂机理上, 很少有人针对激光选区熔化成形的 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的强化机制进行研究。

本工作的主要目的是研究不同GNPs添加量(添加 GNPs的质量分数分别为0、0.1%、0.3%和0.5%)下激

收稿日期: 2023-05-16; 修回日期: 2023-06-28; 录用日期: 2023-07-06; 网络首发日期: 2023-07-25 通信作者: ^{*}zhaozy@nuc.edu.cn

光选区熔化GNPs/AlSi10Mg复合材料的微观组织和 力学性能,揭示GNPs强化AlSi10Mg的机理,为石墨 烯强化金属基复合材料的推广应用提供理论基础。

2 实验材料及方法

实验原材料为球形 AlSi10Mg 粉末和 GNPs, 前者

的形貌和化学成分分别如图 1(a)和表1所示。实验中使用的石墨烯为纳米片状结构,其形貌如图 1(b)所示。使用球磨机(QM-3SP4)进行混料。球磨参数设置分别为:球料比 8:1,转速 230 r/min,球磨时间 2 h。为了避免过热和保护 GNPs,在每个循环中球磨进行



20 min, 停歇 10 min。

图 1 原材料形貌。(a)AlSi10Mg粉末在扫描电镜(SEM)下的形貌;(b)GNPs在扫描电镜下的形貌 Fig. 1 Morphology of raw materials. (a) Morphology of AlSi10Mg powder captured by scanning electron microscope (SEM); (b) morphology of GNPs captured by SEM

	表1	AlSi10Mg粉末的化学成分
Table 1	Chen	nical composition of AlSi10Mg powder

Element	Mass fraction $/ \frac{9}{0}$
Si	10
Mg	0.45
Cu	0.1
Ni	0.05
Fe	0.55
Mn	0.45
Ti	0.15
Sn	0.05
Pb	0.05
Al	Margin

GNPs含量不同的GNPs/AlSi10Mg复合粉末的 形貌和成分分析如图2所示(圆圈表示局部石墨烯团 聚)。使用英国雷尼绍公司的激光选区熔化设备 (AM400)成形AlSi10Mg及GNPs/AlSi10Mg复合材料。成形AlSi10Mg和GNPs/AlSi10Mg复合材料的参 数除了激光功率(成形AlSi10Mg 复合材料的激光功率为 300 W,成形GNPs/AlSi10Mg 复合材料的激光功率均为330 W)不同以外,其他参数均一致,舱口间距和 曝光时间也均相同,分别为130 µm和140 µs。使用棋 盘扫描策略,层间旋转67°。粉末层铺粉厚度均为 30 µm。在进行激光选区熔化前,将基板加热至 180℃。激光选区熔化过程中采用氩气作为保护气体,成形舱内氧气的体积分数小于0.1%。激光选区熔化工艺参数如表2所示。

依次用400目、800目、1500目、2000目、3000目 碳化硅砂纸对试样进行打磨,然后依次使用金刚石 粒度为2.5 μm和0.5 μm的金刚石抛光剂进行抛 光,随后对样品进行超声清洗,最后进行金相腐 蚀。腐蚀液为Keller试剂,其由硝酸、盐酸、氢氟酸 和去离子水按一定比例配制而成,其中硝酸的体积 分数为2.5%,盐酸的体积分数为1.5%,氢氟酸的体 积分数为1.0%,去离子水的体积分数为95%。采 用扫描电子显微镜(SU5000)观察AlSi10Mg合金和 GNPs/AlSi10Mg复合材料的微观形貌和拉伸断口 形貌,并采用能谱仪(EDS)对选区进行成分分析。 使用集成在JEOL JSM-7800F场发射扫描电子显 微镜中的背散射电子衍射(EBSD)仪进行晶体学结 构分析,扫描步长为2μm。使用 Channel 5软件对晶 粒的形貌和分布进行分析。

采用精密自动转塔数显显微硬度计(JMHVS-1000AT型)测量样品的硬度。加载载荷为1.98 N,载荷保持时间为15 s,对每个样品测量3个点并取这3个点的平均值作为测试位置材料的硬度。采用电子式万能试验机(SHIMADZU AG-X plus)对试样进行拉伸测试,分析材料抗拉强度、屈服强度、延伸率的变化。拉伸速度为1 mm/min,板材拉伸试样的厚度为1.5 mm,标距为20 mm,试样尺寸如图3 所示。

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光



- 图 2 GNPs/AlSi10Mg复合粉末的形貌及成分分析。(a) 0.1%GNPs/AlSi10Mg的SEM形貌;(b) 0.1%GNPs/AlSi10Mg的碳元素 分布图;(c) 0.3%GNPs/AlSi10Mg的SEM形貌;(d) 0.3%GNPs/AlSi10Mg的成分分析;(e) 0.5%GNPs/AlSi10Mg的SEM 形貌;(f) 0.5%GNPs/AlSi10Mg的成分分析
- Fig. 2 Morphology and composition analysis of GNPs/AlSi10Mg composite powders. (a) SEM morphology of 0.1%GNPs/AlSi10Mg; (b) carbon element distribution map of 0.1%GNPs/AlSi10Mg; (c) SEM morphology of 0.3%GNPs/AlSi10Mg; (d) composition analysis of 0.3%GNPs/AlSi10Mg; (e) SEM morphology of 0.5%GNPs/AlSi10Mg; (f) composition analysis of 0.5%GNPs/AlSi10Mg

	表2 激光选区熔化工艺参数	
Гable 2	Selective laser melting process parameter	rs

~	
Process parameter	Content
Laser power /W	300
Exposure time $/\mu s$	140
Spot size /µm	70
Layer thickness $/\mu m$	30
Point distance	0.3
Atmosphere	Argon

3 结果及讨论

3.1 微观组织

采用 EBSD 反极图对 AlSi10Mg 合金和 0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料纵截面(构建方向)的 微观组织进行表征,如图4所示。从图4中看到,两者都 是由一个个搭接的熔池构成的。熔池内部由一个个沿 构建方向的柱状晶粒组成,熔池边界由一个个等轴晶粒 构成,这是由激光选区熔化"一道道一层层"的搭接方式 使相邻道或者上下层之间重熔造成的^[21]。由图4(a)、



图 3 拉伸试样的尺寸。(a)示意图;(b)实物图 Fig. 3 Size of tensile specimen. (a) Schematic diagram; (b) physical image

(b)也可以直观地看出晶粒的取向,不同的颜色代表不同取向的晶粒。AlSi10Mg合金和GNPs/AlSi10Mg复合材料中的晶粒均形成了〈100〉//Z(构建方向)织构,因为〈100〉是FCC晶体结构的择优生长取向^[22]。图4(c)、(d)中的极图表明石墨烯的加入不会引起晶粒取向的变化,同时图4(c)、(d)也显示了晶粒尺寸分布。加入石墨烯后,晶粒直径由原来的15.81 μm减小到13.44 μm。微观组织倾向细化由以下2个原因造成:1)GNPs作为异质形核基底,可以显著增加非匀质形核位点的数量,

足够多的晶核数量可以有效抑制晶粒的长大;2)温度 梯度(G)和生长速率(R)共同决定了晶体结构的形貌特 性。G/R控制着凝固前沿微观组织的形态。GR值代 表冷却速率,决定微观结构的大小。石墨烯优异的导 热性可以提高复合材料的冷却速率,即:随着GR值增 大,晶粒变小。在熔池内,G沿着熔池边界指向熔池中 心方向逐渐减小,而R逐渐增大,因此G和R的比值 (G/R)由熔池边界指向熔池中心方向逐渐减小,晶粒的 形状由柱状晶向等轴晶转变^[23]。



图4 AlSi10Mg合金和0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料的EBSD反极图、晶粒大小分布图和极图。(a)(c)AlSi10Mg合金; (b)(d) 0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料

Fig. 4 EBSD inverse pole figure (IPF) maps, distributions of the grain size and the pole figures (PFs) of AlSi10Mg alloy and 0.5%GNPs/AlSi10Mg composite. (a)(c) AlSi10Mg alloy; (b)(d) 0.5%GNPs/AlSi10Mg composite

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光

图 5 (a)、(b)所示为 AlSi10Mg 合金和 0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料纵截面(构建方向)的 晶界取向差分布图。根据相邻晶粒之间的取向差角度,将取向差角度小于15°的晶界定义为小角度晶界 (LAGB),取向差角度大于15°的晶界定义为大角度晶界(HAGB)。图中绿色线和黑色线分别代表LAGB和 HAGB,它们的统计结果如图 5(c)、(d)所示。AlSi10Mg 合金和 0.5%GNPs/AlSi10Mg 复合材料中 HAGB的数量占比分别为 74.2%和 50.7%。这表明 石墨烯的添加减小了 HAGB的比例,增加了LAGB的比例。通常,材料的韧性与其结构中 HAGB的占比密

切相关。HAGB可以阻碍裂纹扩展,即材料中的 HAGB越多,其韧性越好。LAGB和HAGB之间的转 换机制与激光选区熔化过程密切相关。随着激光选区 熔化过程中材料的快速熔化和凝固,大量亚晶形核和 长大。这些亚晶粒往往首先形成LAGB。此外,激光 选区熔化工艺中的重熔现象类似于传统铸造工艺中的 回火热处理,会导致再结晶以及HAGB增多^[24-26]。由 于GNPs的添加增大了材料的冷却速率,LAGB没有 完全转化为HAGB,成为样品中残留的LAGB没有 完全转化为HAGB,成为样品中残留的LAGB。此 外,GNPs的添加增加了形核位点同时阻碍了晶粒的 长大,导致熔池内部的LAGB增加,韧性降低。





Fig. 5 Grain boundary misorientation difference distribution images and proportion diagrams of HAGB of AlSi10Mg alloy and 0.5% GNPs/AlSi10Mg composite. (a)(c) AlSi10Mg alloy; (b)(d) 0.5% GNPs/AlSi10Mg composite

图 6 所示为不同 GNPs 含量的 GNPs/AlSi10Mg 复合材料横截面的 SEM 形貌图,它们均由细晶区、粗 晶区和热影响区组成,图中用字母"A""B""C"分别标 记这三个区。图 6(b)为图 6(a)中细晶区的放大图,可 以看到该区域呈现为一个个均匀分布的蜂窝状结构, 其中深灰色部分是胞状铝固溶体,浅灰色网状结构为 共晶硅^[1]。图 6(d)、(f)、(h)分别为图 6(c)、(e)、(g)中 细晶区的放大图。由图 6(c)、(e)、(g)可以看出,随着 GNPs 含量增加,气孔以及未熔合等缺陷增加,样品 的致密度降低。由图 6(d)、(f)、(h)可以看到:当石墨 烯质量分数为 0.1%时,胞状结构最小,晶粒的平均直 径为0.32 μm;随着石墨烯含量增加,胞状结构逐渐增 大;当石墨烯质量分数为0.3%时和0.5%时,晶粒的 平均直径分别增大到0.36 μm和0.41 μm,均小于 AlSi10Mg中胞状结构的平均直径(0.49 μm)。这表 明石墨烯的添加可以达到晶粒细化的效果。这主要 是由于均匀分散的GNPs提供了大量的纳米级形核 位点,GNPs的存在阻碍了晶粒的进一步长大。随着 GNPs含量增加,蜂窝状结构的尺寸呈现先减小后增 大的趋势。这主要是由于GNPs的团聚减弱了对蜂 窝状结构的细化效果。这与Yuan等^[27]的研究结果 一致。



图 6 GNPs/AlSi10Mg复合材料横截面的SEM形貌。(a)(b)AlSi10Mg合金;(c)(d)0.1%GNPs/AlSi10Mg复合材料;

(e)(f) 0.3%GNPs/AlSi10Mg复合材料;(g)(h) 0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料
 Fig. 6 Cross-sectional SEM morphology of GNPs/AlSi10Mg composites. (a) (b) AlSi10Mg alloy; (c) (d) 0.1%GNPs/AlSi10Mg composite; (e)(f) 0.3%GNPs/AlSi10Mg composite; (g)(h) 0.5%GNPs/AlSi10Mg composite

图 7(a)给出了 AlSi10Mg 合金和 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的 X 射线衍射图谱。可以看出:它们的相组 成均为α-Al和 Si,复合材料的衍射峰与基体材料的衍 射峰相似,在复合材料中没有检测到碳化物。图 7(b) 所示为 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的硬度分布,可见: 随着石墨烯含量增加,硬度呈增大趋势。这说明 GNPs含量对硬度有积极影响。

3.2 力学性能

图 8 所示为 AlSi10Mg 合金和 GNPs/AlSi10Mg 复 合材料的拉伸性能。GNPs 含量对 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的拉伸性能和断裂机理具有显著影响。 AlSi10Mg 的极限抗拉强度(UTS)和屈服强度(YS) 分别为(383±4) MPa和(241±3) MPa。随着 GNPs 含量增加,增强效果呈降低趋势。表 3 列出了 GNPs/







图 8 AlSi10Mg 合金和 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的拉伸性能。(a)应力-应变曲线;(b)拉伸性能 Fig. 8 Tensile properties of AlSi10Mg alloy and GNPs/AlSi10Mg composites. (a) Stress-strain curves; (b) tensile properties

表	3 AlSi	10Mg合金	和GNPs/A	AlSi10Mg	复合材料	的拉伸性	能
Table 3 T	ensile p	roperties o	f AlSi10M	y alloy and	l GNPs/A	lSi10Mg	composites

Material	Yield strength $\sigma_{\rm 0.2}$ /MPa	Ultimate tensile strength /MPa	Elongation / %
AlSi10Mg	241 ± 3	383 ± 4	9.8 ± 0.21
0.1%GNPs/AlSi10Mg	254 ± 5	417 ± 4	8.4 ± 0.14
0.3%GNPs/AlSi10Mg	243 ± 3	370 ± 5	7.3 ± 0.32
0.5%GNPs/AlSi10Mg	150 ± 3	224 ± 6	4.0 ± 0.45

AlSi10Mg复合材料拉伸性能的详细值。

当GNPs质量分数为0.1%时,复合材料的抗拉强 度达到最大值,比用相同工艺制备的AlSi10Mg合金 的抗拉强度提高了约9%。增强效率*R*^[28]定义为

$$R = \frac{\sigma_{\rm c} - \sigma_{\rm m}}{\sigma_{\rm m} V_{\rm fGNPs}},\tag{1}$$

式中: σ_c 和 σ_m 分别为复合材料和基体的抗拉强度; V_{fGNPs} 是石墨烯的体积分数。0.1%GNPs/AlSi10Mg 复合材料的增强效率R为74。0.1%GNPs/AlSi10Mg 复合材料的断裂延伸率高达8.4%±0.14%,略低于 AlSi10Mg合金,表明该复合材料具有良好的延展性。 随着石墨烯含量继续增加,复合材料的极限抗拉强度 降低,0.3%GNPs/AlSi10Mg的极限抗拉强度为 (370±5) MPa,0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料的极 限抗拉强度为(224±6) MPa。延伸率也随着石墨烯的 增加而降低。随着 GNPs含量增加,GNPs/AlSi10Mg 复合材料的极限抗拉强度(UTS)和屈服强度(YS)均 呈降低趋势。0.5%GNPs/AlSi10Mg复合材料应力-应变曲线的变化是由层片状GNPs造成的。这是由于 随着 GNPs含量增加,复合粉末中裹挟的氧含量增加, 影响了材料的延展性。此外,当GNPs的质量分数达 到 0.5%时,复合材料内部出现了局部的GNPs团聚, 这使得复合材料承受拉伸载荷过程中裂纹处产生的应 力集中较大,裂纹在这些区域优先扩展,小尺寸的裂纹 扩展后相交形成大尺寸裂纹,最终导致 0.5%GNPs/ AlSi10Mg复合材料失效。当GNPs的质量分数为 0.1%时,复合材料的极限抗拉强度和屈服强度均达到

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光

最大值。与基体 AlSi10Mg 相比,本次实验成形的 0.1%GNPs/AlSi10Mg复合材料的极限抗拉强度的增 加不足100 MPa。这可能是由以下三个原因造成的: 1)添加的不是单层石墨烯,而是石墨烯纳米片,其断 裂强度远低于125 GPa;2)GNPs的层间强度远小于 面内强度,因此那些未沿拉伸方向排列的GNPs无法 充分发挥其潜力;3)所使用的GNPs/AlSi10Mg复合 材料的加工工艺参数没有经过优化,还有很大的改进 空间。复合材料的延伸率随着GNPs含量的增加而逐 渐减小,这说明 GNPs 的引入会降低复合材料的延伸 率。其主要原因可能是团聚的 GNPs之间通常存在裂 纹和间隙,降低了界面处的束缚能,从而降低了复合材 料的力学性能^[29]。此外,在采用激光选区熔化制备的 复合材料中,一些团聚的 GNPs 会变成石墨并失去其 优异的力学性能。

3.3 断口形貌

图 9 所示为 AlSi10Mg 合金和 GNPs/AlSi10Mg 复 合材料的拉伸断口形貌。图 9(a)、(b)分别为 AlSi10Mg



图 9 AlSi10Mg 合金和 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的断口形貌 Fig. 9 Fracture morphology of AlSi10Mg alloy and GNPs/AlSi10Mg composites

在低倍下和高倍下的断口形貌。AlSi10Mg合金断口 上存在高低不平的撕裂棱、舌状花样和明显的拉长韧 窝,断口呈现典型的塑性断裂特征。图9(c)、(d)是 0.1%GNPs/AlSi10Mg复合材料的断口形貌。可见: 该断口较 AlSi10Mg 断口更加平坦, 断口上存在由一 系列小解理台阶组成的河流状花样、起伏较小的撕裂 棱、细小的韧窝以及片层断裂的GNPs;断口的塑性较 AlSi10Mg合金有所降低,呈现典型的塑性断裂特征。 图 9(e)、(f)、(g)为 0.3% GNPs/AlSi10Mg 复合材料的 断口形貌,断口上存在河流状花样、小撕裂棱、片层断 裂的GNPs以及大小相间的韧窝。当GNPs质量分数 增加到0.5%时,断口比较平直。由于GNPs含量增加 造成团聚并且GNPs携带的气体增加, 韧窝和气孔较 大,合金的致密度和界面结合强度降低,断口上存在沿 界面拔出的GNPs,断裂形式转变为脆性断裂。拔出 和撕裂的石墨烯特征表明 GNPs/AlSi10Mg 复合材料 的强化机制存在载荷转移强化。

表4所示为图9中A~D点的EDS点扫描结果。 通过测定不同石墨烯含量的复合材料中点A、B、C、D 处的碳元素分布,再次确认了石墨烯在复合材料断口 上存在。通常,石墨烯增强金属基复合材料存在4种 可能的强化机制,即位错强化、载荷转移强化、晶粒细 化及Orowan强化。

表4 图9中复合材料不同位置处的能谱分析结果 Table 4 EDS analysis of different locations in the composites showed in Fig 9

		Showed In	1 18.0			
Element	Atomic fraction / %					
	Point A	Point B	Point C	Point D		
С	72.56	66.31	65.82	39.82		
Al	23.39	29.85	30.28	49.40		
Mg	0.11	0.29	0.33	0.60		
Si	3.94	3.55	3.56	10.18		

3.4 强化机理

首先,当复合材料承受拉伸载荷后,被拉紧的基体 通过沿强化相-基体界面产生的剪应力将载荷转移到 强化相上。界面上平行于载荷方向的剪切力与横截面 上垂直于载荷方向的法向力平衡。当剪切力大于界面 可以承受的力时,GNPs将载荷传递到基体进行有限 伸长。如果剪切力小于增强材料可以承受的法向力, 则界面发生脱黏。因为石墨烯的固有强度(GPa量级) 比铝合金基体的强度(MPa量级)大得多,拔出效应是 界面剥离的典型现象。对于机械强度为130 GPa的石 墨烯,剪切力几乎不大于石墨烯可以承受的法向力,因 此,界面结合对于负载转移非常重要。可以通过修正 的剪切滞后模型来评估载荷转移强化的贡献^[30],即

$$\Delta \sigma_{\rm LT} = V_{\rm fGNPs} \left(\frac{M}{N} \right) \left(\frac{\tau_{\rm m}}{2} \right) + \sigma_{\rm m} V_{\rm m} - \sigma_{\rm m}, \qquad (2)$$

式中: V_{fGNPs}和 V_m分别为 GNPs 的体积分数和基体的

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光

体积分数;M 和 N 分别为石墨烯纳米片的平面面积和 $截面面积;<math>\sigma_m$ 是基体的屈服强度; τ_m 是铝基体剪切强 度,其值等于 $\sigma_m/2$ 。

当 GNPs 的质量分数为 0.1% 时, $\frac{M}{N} = \frac{2(l+t)l}{lt}$, 其中 $l \pi t$ 分别为 GNPs 的长度和厚度, 分别约为 1.3 μ m 和 7 nm。此时, 载荷转移强化的贡献为 27 MPa。

其次,热变形过程触发晶粒内部的位错倍增,这归因于石墨烯(0.9×10⁻⁶ K⁻¹)和铝基体(23.6×10⁻⁶ K⁻¹) 之间热膨胀系数(CTE)的不匹配^[31]。铝基体和石墨 烯纳米片之间的热膨胀系数不匹配会导致 Al-GNPs 界面处产生多向应力,同时提高位错密度。热错配引 起的屈服强度的增加可以表示为

$$\Delta \sigma_{\rm CTE} = \alpha G_{\rm shear} b \sqrt{\rho} , \qquad (3)$$

其中,

$$o = \frac{DV_{\rm fGNPs}(\Delta C \times \Delta T)}{b(1 - V_{\rm GNPs})t},\tag{4}$$

式中: ρ 是位错密度; α 是几何常数(1.25); G_{shear} 是铝基体的剪切模量(2.6×10⁴ MPa);b是铝基体的柏氏矢量的大小(0.286 nm)^[32];D是几何常数,对于片状强化相,其值为8; ΔC 是强化相和基体之间的热膨胀系数差; ΔT 是加工温度和退火温度之间的温度差(773 K);t是强化相最小维度的值。因此,热错配强化的贡献为67 MPa。

再次,细晶强化已被认为是复合材料强化的重要 机制之一,在成形过程中,GNPs可使凝固过程中的晶 粒细化。根据前面的EBSD结果,复合材料的晶粒尺 寸小于纯AlSi10Mg的晶粒尺寸。尽管差别很小,但 晶粒细化对强度产生了积极的影响。

通常,晶粒细化的贡献可根据Hall-Petch公式进行评估,即

$$\Delta \sigma_{\rm HP} = K \left(d_{\rm com.}^{-1/2} - d_{\rm matr.}^{-1/2} \right), \tag{5}$$

式中: $d_{\text{com.}}$ 和 $d_{\text{matr.}}$ 分别为复合材料和基体的平均晶粒 直径;K是铝的 Hall-Petch 系数(K=0.04 MPa·m^{1/2})。 因此,晶粒细化的贡献为1 MPa。

最后,Orowan强化可以产生背应力阻碍位错运动,也可能导致屈服强度增大。Orowan强化的贡献可 表示为

$$\Delta \sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.13G_{\text{shear}}b}{d_{\text{P}} \left[\left(\frac{1}{2V_{\text{fGNPs}}}\right)^{1/3} - 1 \right]} \times \ln \left(\frac{d_{\text{P}}}{2b}\right), \quad (6)$$

式中: $d_{\rm P}$ 是强化相的平均直径; $V_{\rm IGNPs}$ 是石墨烯的体积 分数。由于 $d_{\rm P}$ 为微米尺度,因此 $\Delta\sigma_{\rm Orowan}$ 的值小于 0.1 MPa。可见,二维石墨烯的Orowan强化效果可以 忽略。

如上所述, Δσ_{LT}和Δσ_{CTE}不仅取决于已知因素 V_{fGNPs},还取决于不确定因素 *l*和*t*,由复合材料中GNPs

的分散程度决定。 $\Delta \sigma_{HP}$ 不仅由复合材料的平均晶粒 尺寸决定,还受基体中GNPs分散程度的影响。计算 得到 0.1%GNPs/AlSi10Mg的 $\Delta \sigma_{LT}$ 、 $\Delta \sigma_{CTE}$ 和 $\Delta \sigma_{HP}$ 值分 别为 27、67、1 MPa,其总和(95 MPa)高于实验得到的 增强强度(34 MPa)。造成以上偏差可能归因于 0.1%GNPs/AlSi10Mg复合材料成形工艺参数、GNPs 尺寸以及GNPs分散程度的优化。

图 10 所示为激光选区熔化成形 0.1%GNPs/ AlSi10Mg复合材料以及文献[33-46]报道的铝基复合 材料极限抗拉强度与延展性的关系。可见,激光选区 熔化成形复合材料在强度提高的基础上牺牲了一定的 延展性,其强度低于粉末冶金+热挤压法、粉末冶金+ 多道次轧制法制备的铝基复合材料^[36,42]。

为了说明GNPs对位错的钉扎作用,图11给出了石 墨烯在拉伸前后的强化机理。可以发现,当不施加载荷 时,基体中的石墨烯以不同的角度随机且均匀分布在 AlSi10Mg基体中,图11(a)、(b)给出了其内部和截面示 意图。当对GNPs/AlSi10Mg复合材料施加载荷时,沿 拉伸方向的GNPs将进行有限的伸长,以进行载荷传递, 如图11(c)、(d)所示。GNPs可以提供更多的界面来阻 碍位错的运动。因此,位错在复合材料中的储存能力可 以得到极大提高。一旦位错达到一定程度,微裂纹就会





在 GNPs 与基体的界面处引发。界面处可容纳的位错数 量与界面强度密切相关,更紧密的界面结合意味着更高 的位错耐受性^[28,47]。当 GNPs 的质量分数为 0.1% 时, GNPs/AlSi10Mg 复合材料的强度最高,GNPs 与基体 良好的界面结合效果以及 GNPs 在基体中的良好分散效 果有助于改善界面脱黏的临界应力,延缓塑性不稳定 性。因此,0.1% GNPs/AlSi10Mg 复合材料的延伸率在 3个不同 GNPs 含量复合材料中是最优的。



图 11 石墨烯强化机理示意图。(a) 拉伸前;(b)拉伸后



4 结 论

采用激光选区熔化技术制备了不同GNPs含量的GNPs/AlSi10Mg复合材料,研究了不同GNPs含量对复合材料微观组织、断口形貌和强化机理的影响。得

出如下结论:

1) AlSi10Mg 合金的择优取向为(100); GNPs 的添加不会改变 GNPs/AlSi10Mg 复合材料的择优取向,但会降低复合材料中大角度晶界的比例。

2)不同GNPs含量的GNPs/AlSi10Mg复合材料

的相组成均为α-Al相和共晶硅相。随着石墨烯含量 增加,复合材料的硬度呈增大趋势,最大值为168 HV。

 3)随着GNPs含量增加,复合材料的缺陷增加, 复合材料的极限抗拉强度、屈服强度和延伸率均降低。

4)激光选区熔化成形 0.1%GNPs/AlSi10Mg复 合材料的强化机制主要是由热错配强化和载荷转移强 化协同控制的。

参考文献

- Thijs L, Kempen K, Kruth J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of prealloyed AlSi10Mg powder[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1809-1819.
- [2] Kempen K, Thijs L, van Humbeeck J, et al. Processing AlSi10Mg by selective laser melting: parameter optimisation and material characterisation[J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(8): 917-923.
- [3] 王欣,刘栋,程序.热处理工艺对激光增材制造铝锂合金组织及 力学性能的影响[J].中国激光,2018,45(5):0502004.
 Wang X, Liu D, Cheng X. Effect of heat treatment process on microstructures and mechanical properties of laser additive manufactured Al-Li alloys[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018,45 (5):0502004.
- [4] Wu L Y, Zhao Z Y, Bai P K, et al. The effect of silicon phase morphology on microstructure and properties of AlSi10Mg alloys fabricated by selective laser melting[J]. Materials, 2022, 15(24): 8786.
- Li X P, Ji G, Chen Z, et al. Selective laser melting of nano-TiB₂ decorated AlSi10Mg alloy with high fracture strength and ductility
 [J]. Acta Materialia, 2017, 129: 183-193.
- [6] Zhao Z Y, Bai P K, Du W B, et al. An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: preparation, properties and applications[J]. Carbon, 2020, 170: 302-326.
- [7] Zhao Z Y, Bai P K, Li L, et al. The reaction thermodynamics during plating Al on graphene process[J]. Materials, 2019, 12(2): 330.
- [8] Wu L Y, Zhao Z Y, Bai P K, et al. Wear resistance of graphene nano-platelets (GNPs) reinforced AlSi10Mg matrix composite prepared by SLM[J]. Applied Surface Science, 2020, 503: 144156.
- [9] Wang Y, Zhu C, Lei T. Preparation and properties of graphene reinforced aluminum matrix composites[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2018, 23(5): 518-526.
- [10] Zeng X, Teng J, Yu J G, et al. Fabrication of homogeneously dispersed graphene/Al composites by solution mixing and powder metallurgy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25(1): 102-109.
- [11] Rajeshkumar R, Udhayabanu V, Srinivasan A, et al. Microstructural evolution in ultrafine grained Al-graphite composite synthesized via combined use of ultrasonic treatment and friction stir processing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 358-366.
- [12] Zhao L Y, Lu H M, Gao Z J. Microstructure and mechanical properties of Al/graphene composite produced by high-pressure torsion[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(7): 976-981.
- [13] 梅胜敏,余大民.提高Al/SiC复合材料抗蚀性的准分子激光气体合金化研究[J].中国激光,2000,27(4):377-380.
 Mei S M, Yu D M. On improving the corrosion resistance of Al/SiC composite by excimer laser gas alloying[J]. Chinese Journal of Lasers, 2000, 27(4): 377-380.
- [14] 杨永强,吴世彪,张越,等.光纤激光器在金属增材制造中的应用进展及展望[J].中国激光,2020,47(5):0500012.
 Yang Y Q, Wu S B, Zhang Y, et al. Application progress and prospect of fiber laser in metal additive manufacturing[J]. Chinese

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光

Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500012.

- [15] Li Y X, Nie J H, Liang Z G, et al. Microstructure evolution and high-temperature oxidation behavior of FeCrAlNbNi alloyed zone prepared by laser surface alloying on 304 stainless steel[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 888: 161468.
- [16] Yoo S J, Han S H, Kim W J. Magnesium matrix composites fabricated by using accumulative roll bonding of magnesium sheets coated with carbon-nanotube-containing aluminum powders[J]. Scripta Materialia, 2012, 67(2): 129-132.
- [17] Amirkhanlou S, Ketabchi M, Parvin N, et al. Accumulative press bonding: a novel manufacturing process of nanostructured metal matrix composites[J]. Materials & Design, 2013, 51: 367-374.
- [18] Li X F, Yi D H, Liu B, et al. Graphene-strengthened Inconel 625 alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 798: 140099.
- [19] 石川, 雷剑波, 周圣丰, 等. 连续纤维增强金属基复合材料研究进展及其激光熔覆[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(6): 060003.
 Shi C, Lei J B, Zhou S F, et al. Research progress on continuous fiber-reinforced metal matrix composites and their laser cladding[J].
- Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(6): 060003.
 [20] 顾冬冬,张红梅,陈洪宇,等.航空航天高性能金属材料构件激 光增材制造[J].中国激光, 2020, 47(5): 0500002.
 Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components
 [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500002.
- [21] Akram J, Chalavadi P, Pal D, et al. Understanding grain evolution in additive manufacturing through modeling[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 255-268.
- [22] Qiu X W, Liu C G. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high-entropy alloys prepared by laser cladding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 553: 216-220.
- [23] Bourell D, Kruth J P, Leu M, et al. Materials for additive manufacturing[J]. CIRP Annals, 2017, 66(2): 659-681.
- [24] Dadbakhsh S, Vrancken B, Kruth J P, et al. Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 650: 225-232.
- [25] Cizek P. The microstructure evolution and softening processes during high-temperature deformation of a 21Cr-10Ni-3Mo duplex stainless steel[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 129-143.
- [26] Lim S C V, Yang K V, Yang Y, et al. Tracking microstructure, texture and boundary misorientation evolution of hot deformed and post-deformation annealed Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 651: 524-534.
- [27] Yuan Q H, Zhou G H, Liao L, et al. Interfacial structure in AZ91 alloy composites reinforced by graphene nanosheets[J]. Carbon, 2018, 127: 177-186.
- [28] Han T L, Liu E Z, Li J J, et al. A bottom-up strategy toward metal nano-particles modified graphene nanoplates for fabricating aluminum matrix composites and interface study[J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2020, 46: 21-32.
- [29] Tian W M, Li S M, Wang B, et al. Graphene-reinforced aluminum matrix composites prepared by spark plasma sintering[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2016, 23(6): 723-729.
- [30] Shin S E, Choi H J, Shin J H, et al. Strengthening behavior of few-layered graphene/aluminum composites[J]. Carbon, 2015, 82: 143-151.
- [31] Bisht A, Srivastava M, Kumar R M, et al. Strengthening mechanism in graphene nanoplatelets reinforced aluminum composite fabricated through spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 695: 20-28.
- [32] Jiang Y Y, Xu R, Tan Z Q, et al. Interface-induced strain hardening of graphene nanosheet/aluminum composites[J]. Carbon, 2019, 146: 17-27.
- [33] Wang J Y, Li Z Q, Fan G L, et al. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites[J]. Scripta Materialia,

第 50 卷 第 16 期/2023 年 8 月/中国激光

研究论文

2012, 66(8): 594-597.

- [34] Li J L, Xiong Y C, Wang X D, et al. Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured aluminum/graphene composites prepared via cryomilling[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 626: 400-405.
- [35] Rashad M, Pan F S, Tang A T, et al. 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.
- [36] Yan S J, Dai S L, Zhang X Y, et al. Investigating aluminum alloy reinforced by graphene nanoflakes[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 612: 440-444.
- [37] Khodabakhshi F, Nosko M, Gerlich A P. Effects of graphene nano-platelets (GNPs) on the microstructural characteristics and textural development of an Al-Mg alloy during friction-stir processing[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 335: 288-305.
- [38] Zhou W W, Mikulova P, Fan Y C, et al. Interfacial reaction induced efficient load transfer in few-layer graphene reinforced Al matrix composites for high-performance conductor[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 93-99.
- [39] Jeon C H, Jeong Y H, Seo J J, et al. Material properties of graphene/aluminum metal matrix composites fabricated by friction stir processing[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2014, 15(6): 1235-1239.
- [40] Sharma A, Sharma V M, Sahoo B, et al. Effect of multiple micro channel reinforcement filling strategy on Al6061-graphene

nanocomposite fabricated through friction stir processing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 37: 53-70.

- [41] Huang Y, Bazarnik P, Wan D Q, et al. The fabrication of graphene-reinforced Al-based nanocomposites using high-pressure torsion[J]. Acta Materialia, 2019, 164: 499-511.
- [42] Zhang Z W, Liu Z Y, Xiao B L, et al. High efficiency dispersal and strengthening of graphene reinforced aluminum alloy composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing[J]. Carbon, 2018, 135: 215-223.
- [43] Li J C, Zhang X X, Geng L. Improving graphene distribution and mechanical properties of GNP/Al composites by cold drawing[J]. Materials & Design, 2018, 144: 159-168.
- [44] Yang W S, Zhao Q Q, Xin L, et al. Microstructure and mechanical properties of graphene nanoplates reinforced pure Al matrix composites prepared by pressure infiltration method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 732: 748-758.
- [45] Wu Y H, Zhan K, Yang Z, et al. Graphene oxide/Al composites with enhanced mechanical properties fabricated by simple electrostatic interaction and powder metallurgy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 233-240.
- [46] Dixit S, Mahata A, Mahapatra D R, et al. Multi-layer graphene reinforced aluminum-manufacturing of high strength composite by friction stir alloying[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 136: 63-71.
- [47] Tian Y Z, Zhao L J, Park N, et al. Revealing the deformation mechanisms of Cu-Al alloys with high strength and good ductility [J]. Acta Materialia, 2016, 110: 61-72.

Effect of GNPs Content on Microstructure and Strengthening Mechanism of GNPs/AlSi10Mg Composite Fabricated by Selective Laser Melting

Wu Liyun^{1,2,3}, Zhao Zhanyong^{2,3*}, Bai Peikang^{2,3}

¹Department of Mechanical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China; ²School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China; ³Shanxi Key Laboratory of Controlled Metal Solidification and Precision Manufacturing, Taiyuan 030051, Shanxi, China

Abstract

Objective Compared to conventional material processing techniques, selective laser melting (SLM) technology possesses several advantages, including rapid processing capabilities and the ability to fabricate complex parts. The increasing demand for lightweight aluminum matrix composites has imposed higher requirements on their preparation methods. Graphene has excellent mechanical properties and is an ideal reinforcement material for metal matrix composite. However, the uniform dispersion of graphene into metals remains a challenge, and the strengthening mechanism of graphene nano-platelets (GNPs) in SLM-fabricated GNPs/AlSi10Mg composite materials needs to be explored. This study aims to investigate the effect of varying GNPs mass fraction (0, 0.1%, 0.3%, and 0.5%) on the microstructure and mechanical properties of SLM-fabricated AlSi10Mg composites, to reveal the strengthening mechanism of GNPs-reinforced AlSi10Mg composites.

Methods Different types of GNPs/AlSi10Mg composite powders were prepared using a QM-3SP4 ball mill. The ball-milling parameters were set as follows: a ball material ratio of 8:1, speed of 230 r/min, and ball-milling time of 2 h. Different types of GNPs/AlSi10Mg composite materials were prepared using a laser melting forming equipment (AM400, Renishaw, UK). Tensile testing was conducted using a universal tensile-testing machine (SHIMADZU AG-X plus). Sample hardness was measured using a precision automatic turret digital microhardness tester (JMHVS-1000AT type). The crystallographic structure was analyzed using an electron backscatter diffusion (EBSD) equipment, integrated into a JEOL JSM-7800F field-emission scanning electron microscope. The microstructure and phase composition of the composite materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive spectroscopy (EDS).

Results and Discussions EBSD inverse pole figure (IPF) maps of the longitudinal section of the AlSi10Mg alloy and 0.5% GNPs/ AlSi10Mg composite show that the addition of graphene does not change the grain orientation but refine the grains (Fig. 4). The EBSD grain boundary misorientation distribution in Fig. 5 indicates that the addition of GNPs increases the number of nucleation sites and hinders grain growth, resulting in an increase in LAGBs inside the melt pool and a decrease in the toughness. The SEM and XRD

results show that the microstructures of the matrix and composite are composed of fine grains, coarse grains, and heat-affected zones. The dark grey color represents the aluminum solid solution phase, while the light grey network structure represents the eutectic silicon phase. Tensile tests show that the ultimate tensile strength of the 0.1% GNPs/AlSi10Mg composite material is (383 ± 4) MPa, with an elongation at break of $8.4\%\pm0.14\%$, indicating a good ductility strength. As the amount of GNPs increases, the ultimate tensile strength (UTS) and yield strength (YS) of the GNPs/AlSi10Mg composite materials show a decreasing trend. With an increase in the GNPs content, the fracture morphology of the composite material (Fig. 9) shows a series of small cleavage steps, a river-like pattern, small tearing edge undulations, and plastic fracture characteristics formed by ductile dimples, transitioning towards brittle straight fractures. The strengthening mechanism of the 0.1% GNPs/AlSi10Mg composite material formed by selective laser melting is mainly controlled by the synergistic effect of thermal mismatch and load transfer strengthening. The pinning effect of the GNPs on the dislocations provides additional interfaces that can hinder their movement. In the 0.1% GNPs/AlSi10Mg composite material, the interface bonding between the GNPs and matrix is strong, and the dislocation resistance is high, resulting in the best plasticity and toughness among the composite materials.

Conclusions The preferred orientation of the SLM-fabricated AlSi10Mg alloy is $\langle 100 \rangle$. The addition of GNPs does not change the preferred orientation of the GNPs/AlSi10Mg composite material, although it reduces the proportion of the large-angle grain boundaries in the composite material. The phase composite material GNPs/AlSi10Mg composite materials investigated are α -Al and eutectic silicon phases. As the GNPs content in the composite material increases, the hardness also increased, reaching a maximum of 168 HV. However, an increase in the number of GNPs led to an increase in the number of defects in the composite material. The ultimate tensile strength, yield strength, and elongation of the 0.1% GNPs/AlSi10Mg composite materials are (417±4) MPa, (254±5) MPa, and 8.4%±0.14%, respectively. These values gradually decrease to (224±6) MPa, (150±3) MPa, and 4.0%±0.45%, respectively, for 0.5% GNPs/AlSi10Mg composite material. The strengthening of the 0.1% GNPs/AlSi10Mg composite material is mainly controlled by the synergistic effect of the thermal mismatch and load transfer strengthening.

Key words laser technique; selective laser melting (SLM); graphene nano-platelets (GNPs); mechanical behavior; strengthening mechanism