

基于激光选区熔化成形Ni-Cu合金模板的 Ni-Cu-石墨烯复合材料的制备

刘主峰¹ 黄耀东¹ 杨潇¹ 贺媛婧² 李昭青¹ 闫春泽^{1,3}

1 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074
2 国家开放大学信息化部(工程中心) 北京 100039
3 深圳华中科技大学研究院 深圳 518057

摘要 采用优化的SLM成形参数,用激光选区熔化(SLM)增材制造技术制备了三维Ni-Cu合金。使用三维Ni-Cu合金基底材料用化学气相沉积法(CVD)制备Ni-Cu合金/石墨烯复合材料,研究了CVD法生长反应温度对石墨烯结构的影响并分析其原因。结果表明,石墨烯层的厚度随着反应温度的提高而减小。与未生长石墨烯的样品相比,在100℃石墨烯复合使复合材料的热扩散系数提高了12.5%。用SLM增材制造技术和金属模型结构设计成形三维Ni-Cu合金,实现了对石墨烯片层取向的控制,结合CVD法优化在Ni-Cu合金表面生长石墨烯工艺可调控石墨烯的结构。

关键词 复合材料,激光选区熔化,Ni-Cu合金,石墨烯,化学气相沉积,导热

中图分类号 TB331

文章编号 1005-3093(2021)01-0001-06

Preparation of Graphene/Ni-Cu Alloy Composite on Ni-Cu Alloy Template Made by Selective Laser Melting

LIU Zhufeng¹, HUANG Yaodong¹, YANG Xiao¹, HE Yuanjing², LI Zhaoqing¹, YAN Chunze^{1,3}

1 State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

2 The Open University of China Ministry of Information Technology (Engineering Center), Beijing 100039, China

3 Shenzhen Huazhong University of Science and Technology Research Institute, Shenzhen 518057, China

Correspondent: LI Zhaoqing, Tel: 13227782718, E-mail: lizhq@hust.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51671091); Science, Technology and Innovation Commission of Shenzhen Municipality (No. JCYJ20180213102634650)

Manuscript received 2020-05-25, in revised form 2020-09-12

ABSTRACT The Ni-Cu alloy was prepared by selective laser melting (SLM) additive manufacturing technology, and then was used as substrate material for preparation of graphene/Ni-Cr composite by chemical vapor deposition (CVD). The optimized SLM forming parameters are: 200 W laser power, scanning speed 800 mm/s, single layer thickness 0.05 mm, and scanning pitch 0.06 mm. The as prepared Ni-Cu alloy has a density of up to 98.65% and a Rockwell hardness of 127.4 HV1. Then the CVD deposition process of graphene on the Ni-Cu alloy as substrate material was investigated. Results show that graphene can generate on the surface of Ni-Cu alloy at the reaction temperature range of 900~1100℃ and graphene/Ni-Cu alloy composite material was obtained. The thickness of the generated graphene layer gradually decreased with the increase of the reaction temperature. The thermal conductivity of the pre-

资助项目 国家自然科学基金(51671091),深圳市知识创新计划基础研究项目(JCYJ20180213102634650)

收稿日期 2020-05-25 定稿日期 2020-09-12

作者简介 刘主峰,男,1996年生,博士生

通讯作者 李昭青,博士, lizhq@hust.edu.cn,研究方向为增材制造新材料制备

DOI 10.11901/1005.3093.2020.185

pared graphene/Ni-Cu alloy composite material was characterized. The top graphene layer can increase the thermal diffusion coefficient of the Ni-Cu alloy material by 12.5%, which presents a good application prospect for the composite in fields such as radiator, thermal conductive materials and so on.

KEY WORDS composite, selective laser melting, Ni-Cu alloy, graphene, Chemical Vapor Deposition, thermal conductivity

借助计算机辅助设计并根据分层制造叠加原理,用激光选区熔化成形(Selective Laser Melting, SLM)技术可将固体粉末材料成形为三维实体零件^[1]。用化学气相沉积法(CVD)制备石墨烯,有技术成熟、成形件复杂度、致密度和精度高等优点。

Cu 和 Ni 均为用化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)制备石墨烯的基底材料^[2],基底金属的种类、晶粒尺寸、晶粒取向和表面粗糙度,都对石墨烯薄膜的微观结构和性能有较大的影响^[3]。金属晶界的不稳定状态使石墨烯的缺陷增多,因此增大晶粒尺寸可提高石墨烯薄膜的质量^[4];Hsieh 等的研究表明,催化剂表面粗糙度的增大使石墨烯薄膜的缺陷增加^[5];Robinson 等发现,由于碳在高温下的溶解度不同,Cu 基底通常用于制备单层石墨烯薄膜,而使用 Ni 基底可制备多层石墨烯薄膜^[6]。石墨烯层的厚度是对其性能影响较大的因素之一,因此研究 Ni-Cu 合金 CVD 法生长石墨烯以调控石墨烯的层厚和质量有重要的意义。

与传统的金属材料制备方法相比,SLM 成形的特点是金属材料在高速激光作用下快速熔融和冷却,有很大的温度梯度(10^6 K/m)和极高的冷却速率($10^3\sim 10^{11}$ K/s)^[7]。在这种异常的成形条件下制备的合金基底,其微观组织、织构、表面质量均与现有的合金基底材料不同。而这种结构变化对 CVD 法生长石墨烯的质量和性能有很大的影响。同时,用 SLM 技术能按照设计制备任意形状的金属基底,用 CVD 法在其表面生长石墨烯能使石墨烯按照设计排列,从而提高石墨烯复合材料的性能。本文用机械法将 Ni 和 Cu 金属粉末混合,用 SLM 成形制备 Ni75Cu25 合金材料,然后将其作为基底用 CVD 法生长石墨烯,研究 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的导热性能。

1 实验方法

1.1 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的制备

实验中使用的球形金属粉末,是用气体雾化法制备的。Ni 粉和 Cu 粉的平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$ 。用 CVD 法生长石墨烯所用气体 CH_4 、 H_2 、Ar 气的纯度为 99.999%。

将原子比为 3:1、粒度为 200~400 目的 Ni、Cu 金

属粉末机械混合 24 h,然后真空干燥 10 h,使其具有较好的流动性以满足 SLM 成形要求。使用 HK M125 型 SLM 设备进行 Ni-Cu 合金的成形实验,使用的光纤激光器最大功率为 500 W,激光波长和光束直径分别为 1064 nm 和 $100\ \mu\text{m}$ 。所有的处理都在充满高纯氩气的密闭腔体内进行。使用 G-CVD 设备用 CVD 法生长石墨烯。将 SLM 成形的 Ni-Cu 基底置于 G-CVD 设备石英管中,通入氩气、氢气后加热至一定温度,然后通入甲烷分解在金属基底表面生长石墨烯,制备出 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料。实验流程,如图 1 所示。

1.2 性能表征

用扫描电子显微镜(Quanta200, FEI 公司)观察 Ni 粉、Cu 粉和 Ni-Cu 混合粉的颗粒形貌;使用维氏硬度计(430SVD)测定 SLM 成形合金材料硬度;用 X 射线衍射仪(XRD)(XRD-7000, 岛津公司)分析材料的结构,测量范围 2θ 为 $20^\circ\sim 90^\circ$;使用激光共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800, Horiba JobinYvon 公司)分析用 CVD 法生长的石墨烯的结构,测试范围为 $100\sim 3000\ \text{cm}^{-1}$,曝光时间为 10 秒;使用电子探针微量分析仪(EPMA-8050G)分析材料的成分;使用激光导热仪(LFA 427)测量复合材料的热扩散系数,样品的尺寸为 $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 5\ \text{mm}$ 。

2 结果和讨论

2.1 金属粉末颗粒的形貌

图 2a、b、c 分别给出了实验用 Ni 粉、Cu 粉和

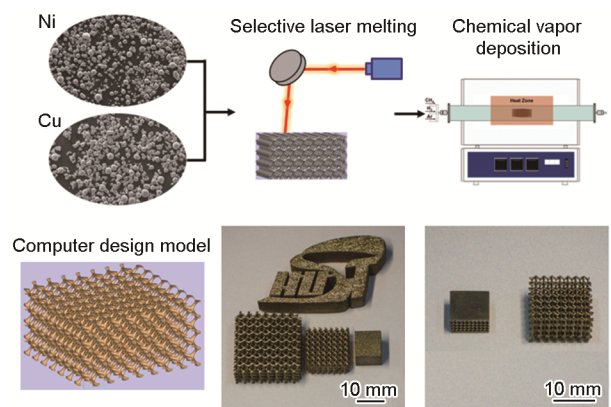


图 1 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的制备流程示意图
Fig.1 Schematic diagram of preparation process of Ni-Cu alloy/graphene composite

Ni-Cu 粉的扫描电镜照片。可以看出,所用金属粉均近球形,其流动性好使铺粉效果好,有利于激光熔化成形。图 2d、e、f 分别给出了 Ni 粉、Cu 粉和 Ni-Cu 粉的粒径分布,可见 Ni 粉的粒径分布为 5~100 μm , 其平均粒径为 $DV50=23.7 \mu\text{m}$; Cu 粉的粒径分布为 10~100 μm , 其平均粒径为 $DV50=43.1 \mu\text{m}$; 混合后 Ni-Cu 粉的平均粒径为 $DV50=39.9 \mu\text{m}$, 适合 SLM 成形^[8]。

优化 SLM 成形参数,确定混合粉末的成形参数为:激光功率 200 W,扫描速度 800 mm/s,单层厚度 0.05 mm,扫描间距 0.06 mm。使用最优成形参数,制备出的材料致密度为 98.65%,硬度为 127.4 HV1。

2.2 SLM 成形材料的结构和形貌

图 3a 给出了 Cu 粉、Ni 粉、Ni-Cu 合金粉和 SLM

成形件的 XRD 谱。所采用 Cu 粉和 Ni 粉均为 FCC 结构,其中 Cu 的(111)、(200)和(220)晶面衍射峰分别出现在 43.2、50.4 和 74.1°,与标准谱(PDF 04-0836)相符^[9]; Ni 的(111)、(200)和(220)晶面衍射峰分别出现在 44.5、51.9 和 76.4°,与标准谱(PDF 04-0850)相符^[10]。这表明,所用 Cu 粉和 Ni 粉均为单质金属粉末。SLM 成形件中(111)、(200)和(220)晶面衍射峰分别出现在 43.8、51.1 和 75.6°,在 Cu 和 Ni 衍射峰值之间,说明在成形过程中 Cu 和 Ni 生成了置换固溶体。

图 3b 给出了用 Gyroid 结构模型 SLM 成形零件的扫描电镜照片。Gyroid 结构具有自支撑特性且其结构表面由曲面所组成,有利于 SLM 成形和 CVD 法生长石墨烯的均匀性^[11,12]。可以看出,按照模型设

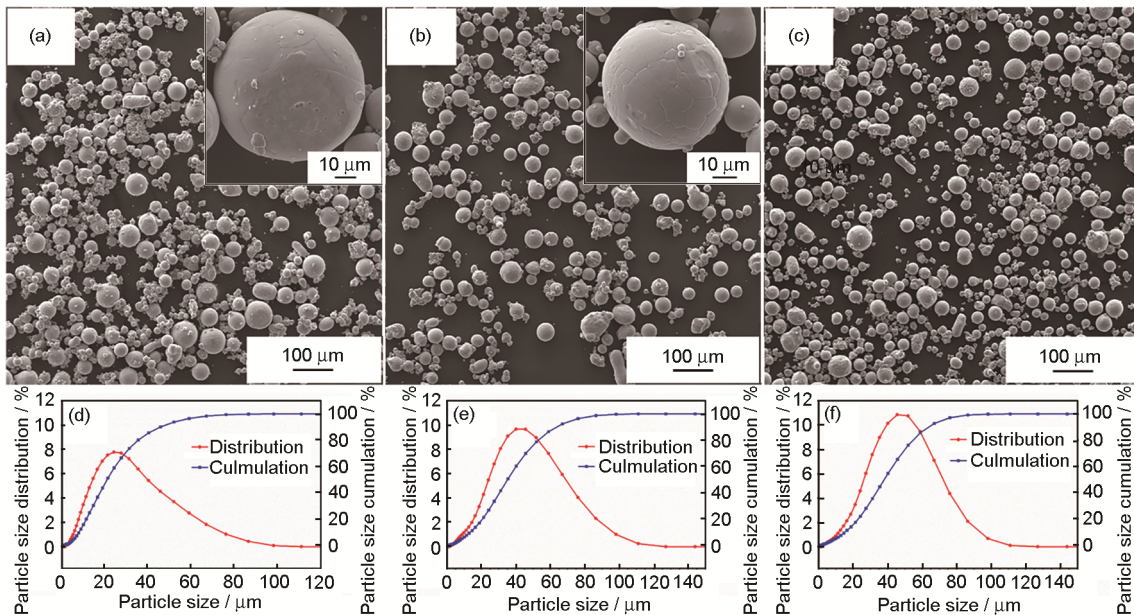


图 2 Cu 粉、Ni 粉和 Ni-Cu 合金粉末的扫描电镜照片和粒径分布

Fig.2 SEM micrographs and particle size distribution of metal powders (a) (d) Cu, (b) (e) Ni, (a) (d) Ni-Cu

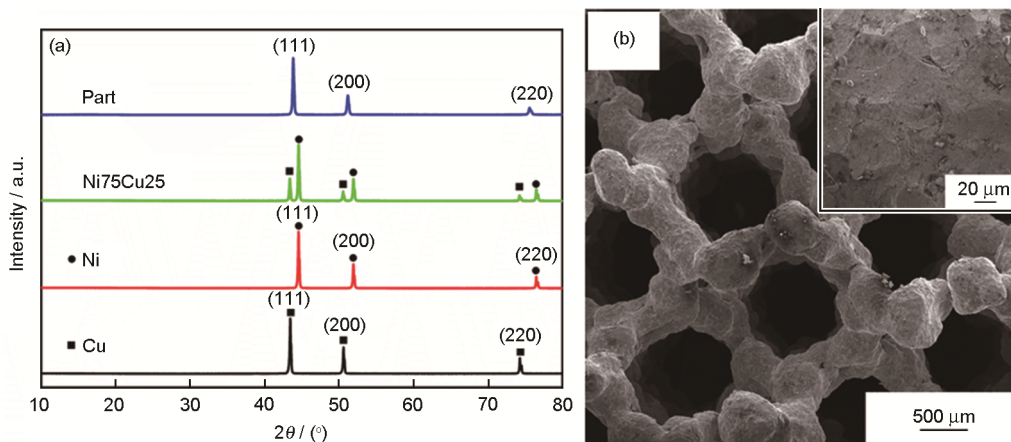


图 3 SLM 成形材料的 XRD 谱和扫描电镜照片

Fig.3 X-ray diffraction patterns (a) and SEM micrograph (b) of SLM forming materials

计成形的 Ni-Cu 合金的表面光滑,有利于石墨烯的生长。

图 4 给出了 SLM 成形材料的 EDS 元素分布图。在 SLM 成形过程中金属材料在高速激光作用下快速熔融和冷却,容易使金属分布不均。由图 4 可以看出,采用优化工艺参数进行 SLM 成形的材料中 Cu 和 Ni 的分布均匀,有利于用 CVD 法生长石墨烯的均匀性。图 4 中 EDS 元素的面分布统计,如表 1 所示。由此可得 SLM 成形件中 Ni 原子含量为 64.17%, Cu 原子含量为 35.83%,与理论设计值的 Cu75Ni25 有一定的不同,是机械混合粉末不均匀所致。

2.3 用 CVD 法生长石墨烯

图 5a 给出了用 SLM 成形的 Ni-Cu 合金为基底、在不同温度用 CVD 法生长的石墨烯的拉曼谱。在常压下用 CVD 法生长石墨烯,CH₄ 流量为 30 sccm,反应时间 10 min。可以看出,生长温度为 900~1100℃ 的样品其拉曼谱中都出现了石墨烯的特征峰,在 1580 cm⁻¹ 附近的 G 峰是石墨烯的主要特征峰,是 sp² 碳原子的面内振动引起的^[13]; 2700 cm⁻¹ 附近的 2D 峰是双声子共振二阶拉曼峰,可用于分析石墨烯样品中碳原子的层间堆垛方式^[14]; 1350 cm⁻¹ 附近的 D 峰没有出现,说明石墨烯的缺陷较少^[15,16]。温度超过 1150℃ 时不能生长石墨烯。采用 Bragg-Williams 凝聚模型分析了碳的溶解析出^[17]。当温度高于 1150℃ 时碳在 Ni-Cu 合金中的溶解度急剧提高,不能生成石墨烯^[18]。图 5b 给出了在不同温度生长的石墨烯拉曼谱 G 峰和 2D 峰强度的比值(IG/I2D)以及 2D 峰的半高宽(2Dw)。IG/I2D 和 2Dw 的变小均说明样品表面石墨烯层数的减小^[19],而 IG/I2D 大于 0.5 说明用 Ni-Cu 合金基底生长的石墨烯均为多层石墨烯^[20]。

2.4 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的性能

图 6 给出了 Ni-Cu 合金和 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的导热系数,左上角给出了样品的三维结

构示意图。使用激光导热仪由上至下测量三维结构 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的热扩散系数。其中 0 sccm 为 1050℃ 热处理未通 CH₄ 气体制得的没有生长石墨烯的 Ni-Cu 合金样品,30 sccm 为 1050℃ 通 30 sccm CH₄ 气体生长石墨烯的 Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料样品。由图 6 可见,生长石墨烯的样品其热扩散系数均比未生长石墨烯的样品提高,在 100℃ 下 Ni-Cu 合金样品的热扩散系数为 2.4 mm²/s, Ni-Cu 合金/石墨烯复合材料的热扩散系数为 2.7 mm²/s,石墨烯复合使 Ni-Cu 合金的热扩散系数提高了 12.5%。其原因是,石墨烯的导热系数高达 5300 W/m·K^[21,22],远比 Cu 的导热系数 331 W/m·K 和 Ni 的导热系数 50 W/m·K 高。同时,本文所用的 Gyroid 结构模型(图 7)是 Alan Schoen 在 1970 年发现的无限连接的三重周期周期性最小曲面结构^[23]。这种结构由曲面组成,用传统方法很难制备,而采用 SLM 技术能按照设计模型制备 Gyroid 结构的金属材料。Gyroid 结构的均匀曲面结构有利于 CVD 法石墨烯的均匀生长^[24],而其较小的表面积更有利于热传导。作为典型的二维材料,石墨烯的性能具有很强的各向异性。例如,石墨烯的面内热导率为面外热导率的 10 倍。同时,随着石墨烯层数的增加其热导率降低,层数为 2~4 层的石墨烯其热导率由 2800 W/m·K 降为 1300 W/m·K。其原因是,层数增加使边界散射效应增大^[25]。本文用 SLM 增材制造技术通过金属模型结构设计成形实现了对石墨烯片层取向的控制,结合 CVD 法在成形的 Ni-Cu 合金表面生长石墨烯实现了石墨烯结构的工艺优化。

表 1 SLM 成形材料元素的含量

Table 1 Element contents of the SLM forming materials

	%(mass fraction)	%(mole fraction)
NiK	62.34	64.17
CuK	37.66	35.83

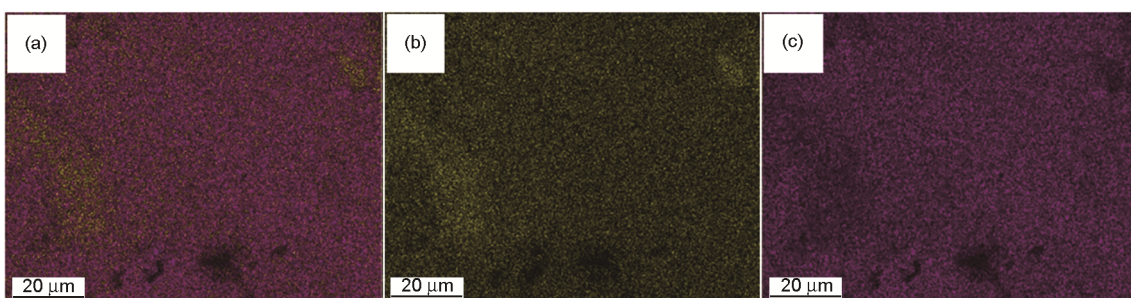


图 4 SLM 成形材料元素分布的总谱、CuK 谱和 NiK 谱

Fig.4 Elemental distribution of the SLM forming materials. (a) elemental distribution, (b) CuK, (c) NiK

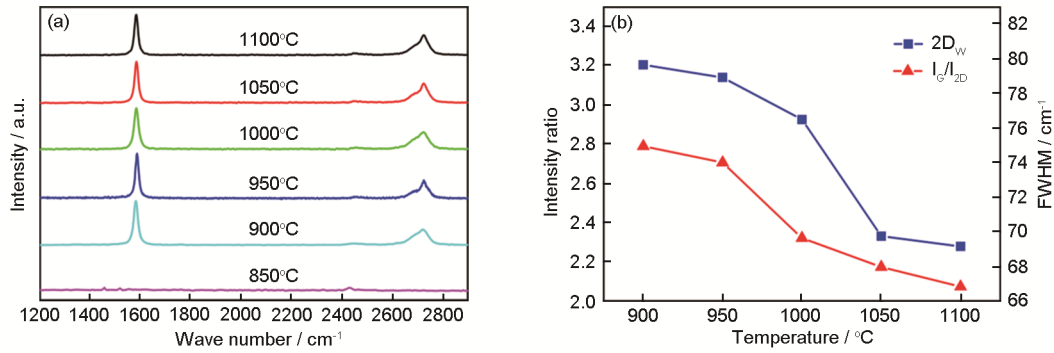


图5 在不同温度用CVD法生长石墨烯的拉曼谱、G峰和2D峰强度的比值以及2D峰的半高宽变化规律
Fig.5 Raman spectra and IG/I_{2D} and 2D_w (b) of graphene growth as a function of temperature

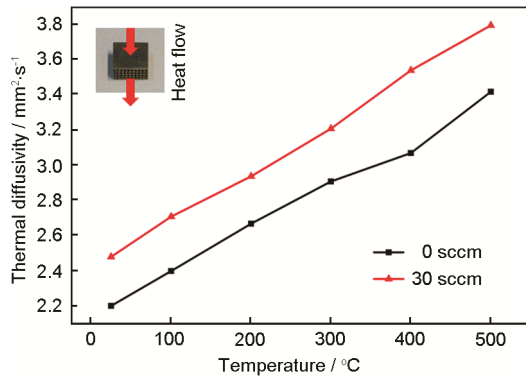


图6 Ni-Cu合金/石墨烯复合材料的热扩散系数
Fig.6 Thermal conductivity of Ni-Cu alloy/graphene composite

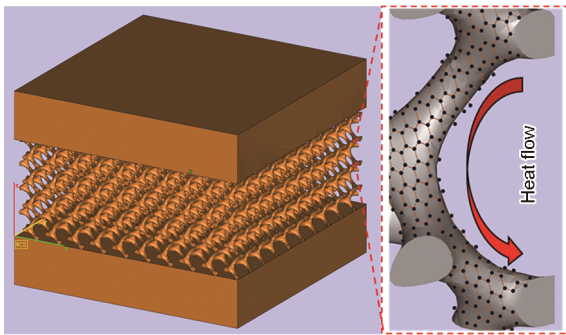


图7 Ni-Cu合金/石墨烯复合材料的导热模型分析
Fig.7 Analysis of Thermal Conductivity of Ni-Cu alloy/graphene composite

3 结论

(1) 使用SLM成形制备三维Ni-Cu合金,其致密度高达98.65%,硬度为127.4 HV1。使用Ni-Cu合金作为基底用CVD法生长石墨烯,石墨烯的层厚随着反应温度的提高逐渐减小,温度的提高使裂解C的溶解度提高抑制了石墨烯的生成;与未生长石墨烯样品相比,Ni-Cu合金/石墨烯复合材料的热扩散系数明显提高,在100°C石墨烯复合使Ni-Cu合金热扩散系数提高了12.5%。

(2) 使用SLM增材制造技术成形Ni-Cu合金作为基底材料,通过金属模型结构设计成形实现了对石墨烯片层取向的控制;采用化学气相沉积法在SLM成形Ni-Cu合金表面生长石墨烯,通过工艺优化实现了石墨烯结构调控,可制备出符合设计要求的三维结构Ni-Cu合金/石墨烯复合材料。

参考文献

- [1] J. P. Kruth, L. Froyen, J. V. Vaerenbergh, et al. Selective laser melting of iron-based powder [J]. Mater. Process. Technol., 2004, 149: 616
- [2] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure [J]. PCCP, 2011, 13: 20836
- [3] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD synthesis of graphene [J]. Chem. Vap. Deposition, 2013, 19: 297
- [4] T. Stefan, R. Alfonso, H. Paul, et al. Engineering polycrystalline Ni films to improve thickness uniformity of the chemical-vapor-deposition-grown graphene films [J]. Nanotechnology, 2010, 21: 015601
- [5] Z. R. Robinson, P. Tyagi, T. M. Murray, et al. Substrate grain size and orientation of Cu and Cu-Ni foils used for the growth of graphene films [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2011, 30: 011401-011401-011407
- [6] Y. P. Hsieh, Y. W. Wang, C. C. Ting, et al. Effect of catalyst morphology on the quality of CVD grown graphene [J]. Journal of Nanomaterials, 2013 (2013) 6
- [7] N. E. Hodge, R. M. Ferencz, J. M. Solberg, Implementation of a thermomechanical model for the simulation of selective laser melting [J]. Comput. Mech., 2014, 54: 33
- [8] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, et al. Advanced lightweight 316L stainless steel cellular lattice structures fabricated via selective laser melting [J]. Mater. Design, 2014, 55: 533
- [9] X. Wang, L. Dong, B. Zhang, et al. Controlled growth of Cu - Ni nanowires and nanospheres for enhanced microwave absorption properties [J]. Nanotechnology, 2016, 27: 125602
- [10] Z. Bai, X. Chen, K. Yang, et al. Hydrogenation of dicyclopentadiene resin and its monomer over high efficient CuNi alloy catalysts [J]. ChemistrySelect, 2019, 4: 6035

- [11] C. Yan, H. Liang, A. Hussein, et al. Microstructure and mechanical properties of aluminium alloy cellular lattice structures manufactured by direct metal laser sintering [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 628: 238
- [12] C. Yan, H. Liang, D. Raymont. Evaluations of cellular lattice structures manufactured using selective laser melting [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2012, 62: 32
- [13] M. R. Habib, T. Liang, X. Yu, et al. A review of theoretical study of graphene chemical vapor deposition synthesis on metals: nucleation, growth, and the role of hydrogen and oxygen [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2018, 81: 036501
- [14] T. H. R. Cunha, J. Ek-Weis, R. G. Lacerda, et al. Graphene chemical vapor deposition at very low pressure: The impact of substrate surface self-diffusion in domain shape [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105: 1312
- [15] A. K. Geim, Graphene: status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324: 1530
- [16] B. J. Park, J. S. Choi, J. H. Eom, et al. Defect-free graphene synthesized directly at 150°C via chemical vapor deposition with no transfer [J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 2008
- [17] L. Nan, F. Lei, D. Boya, et al. Universal segregation growth approach to wafer-size graphene from non-noble metals [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11: 297
- [18] H. Shu, X. M. Tao, F. Ding. What are the active carbon species during graphene chemical vapor deposition growth? [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 1627
- [19] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 187401
- [20] W. Fang, A. L. Hsu, Y. Song, et al. A review of large-area bilayer graphene synthesis by chemical vapor deposition [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 20335
- [21] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8: 902
- [22] H. Cabrera, D. Mendoza, J. L. Benítez, et al. Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2015, 48: 465501
- [23] H. Karcher. The triply periodic minimal surfaces of Alan Schoen and their constant mean curvature companions [J]. *Manuscripta Mathematica*, 1989, 64(3): 291
- [24] Z. Yang, C. Yan, J. Liu, et al. Designing 3D graphene networks via a 3D-printed Ni template [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(37): 29397
- [25] A. A. Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(8): 569

(责任编辑:黄青)