

石墨烯纳米片增强纯钛基体复合材料的 制备及界面分析

张在玉^{1,2} 梁益龙¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省安顺学院, 贵州 安顺 516000)

摘要: 运用真空热压烧结法制备石墨烯纳米片(GNP)增强纯钛轻质结构材料。采用光学显微镜、扫描电镜和透射电镜等手段对制备得到的粉体和块状样品的微观组织结构进行了分析。对添加不同石墨烯纳米片含量的烧结样品进行了密度测试和拉伸测试。研究工作集中关注了GNPs在钛基体中的分散和GNP与钛基体的界面结合情况。结果表明,GNP与钛基体的界面分界清晰,形成Ti/TiC_x/GNP连续结构,界面处有少量TiC_x生成外,大部分GNP依然以其纳米结构存在。

关键词: 钛基体复合材料; 真空热压烧结; 石墨烯纳米片; 界面结构

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)04-0045-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.04.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and Interface Analysis of Graphene Nanosheets Reinforced Pure Titanium Matrix Composites

Zhang Zaiyu^{1,2}, Liang Yilong¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. School of Electronic and Information Engineering, Anshun University, Anshun 516000, Guizhou, China)

Abstract: Graphene nanoplatelets (GNP) reinforced pure titanium lightweight structural materials were prepared by vacuum hot pressing sintering method. The microstructure of the powder and block samples were analyzed by optical microscope, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The density test and tensile test were carried out on sintered samples with different content of graphene nanosheets. The research focuses on the dispersion of GNPs in titanium matrix and the interfacial bonding between GNP and titanium matrix. The results show that the interface between GNP and titanium matrix is clearly demarcated, forming a Ti/TiC_x/GNP continuous structure. Most GNP still exists in its nanostructure except for a small amount of TiC_x generated at the interface.

Key words: titanium matrix composite, vacuum hot pressing sintering, graphene nanoplatelets (GNPs), interface structure

0 引言

钛基体复合材料由于其比强度高以及高弹性模

量和良好抗疲劳性能在航空航天和汽车领域有着广泛的应用^[1-5]。同时钛基体复合材料由于其耐腐蚀性能好还大量应用于深海作业结构材料^[6-10]。作为

收稿日期: 2019-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(课题名称: 典型双钛合金高效成形加工技术开发与产业化 课题编号: (2014) 6012 号)。

作者简介: 张在玉(1975—) 男, 湖南溆浦人, 副教授, 通讯作者, 主要工作方向: 金属复合材料 E-mail: zaiyuzhang@126.com。

结构材料追求轻质高强永远是研究人员的理想。最近几年来相关文献研究表明,碳纳米管增强钛基体复合材料能适应结构材料日益增长的强度要求。许多研究人员就已经将碳纳米管添加到钛合金中以获得良好的性能。Li 等人^[11-12]通过粉末冶金法制备了碳纳米管增强钛基体复合材料,结果表明 CNT-TMCs 材料的拉伸强度达到 542 MPa,延伸率达到 27%。他们同时还通过球磨加等离子烧结制备了多层碳纳米管增强钛基体复合材料,其屈服强度和最终强度分别达到 1 179 MPa 和 1 182 MPa。Kon-dohet 等人^[13]通过等离子烧结制备了碳纳米管增强钛基体复合材料,CNT-TMCs 材料的拉伸强度达到 741 MPa,延伸率达到 26%。而北京科技大学的张洪梅团队却用多层石墨烯作为增强体已经成功制备了钛基体复合材料,形成如 Ti+单层石墨烯^[14],Ti+多层石墨烯^[15],Ti+Ni 包覆石墨烯。

石墨烯纳米片(GNPs)可以看成没有折叠的碳纳米管,相对于碳纳米管来说,它有良好的热稳定性以及潜在的综合增强性能,它由数层石墨烯组成,同时具有比碳纳米管及单层石墨烯容易制备和结构稳定等优点。最近,许多研究表明 GNP 的添加会提高许多金属的力学性能。这些结果都表明,在相同添加量的条件下,GNP 的增强效果比碳纳米管要优异。因此

笔者用石墨烯纳米片作为钛基体的增强体。

然而,GNPs 由于具有独特的纳米结构特点,它在钛基体里就很难稳定和分散。这其中的原因主要有两点^[15]:第一 GNPs 与钛粒子之间在高温下容易反应生成 TiC 从而破坏 GNPs 的纳米结构。第二 GNPs 由于具有纳米尺度和大比表面积,它很难均匀分散在钛基体中。石墨烯的团聚直接影响了复合材料的力学性能。在本研究工作中,我们运用半固态的粉末冶金方法制备了 Ti/GNPs 复合材料。研究过程中,使用课题组自己配的离子液体在超声波和均质机双重作用下对 Ti 粉和 GNPs 进行分散,再经过高真空热压烧结得到 Ti/GNPs 块体样品,旨在关注 GNPs 的分散方法和其与钛基体的界面结合情况。

1 试验过程

1.1 原始材料

原始材料有两种粉末:一为贵州钛业有限公司的纯钛粉末,其粒径分别为 30 μm 和 100 μm ;另一种为来自南京先丰材料公司的石墨烯纳米片 GNPs。钛粉和 GNPs 粉末先经过称量配比,而后再经过混合分散、压缩成形和真空热压烧结,最后获得 Ti/GNPs 复合材料。整个制备路线如图 1 所示。

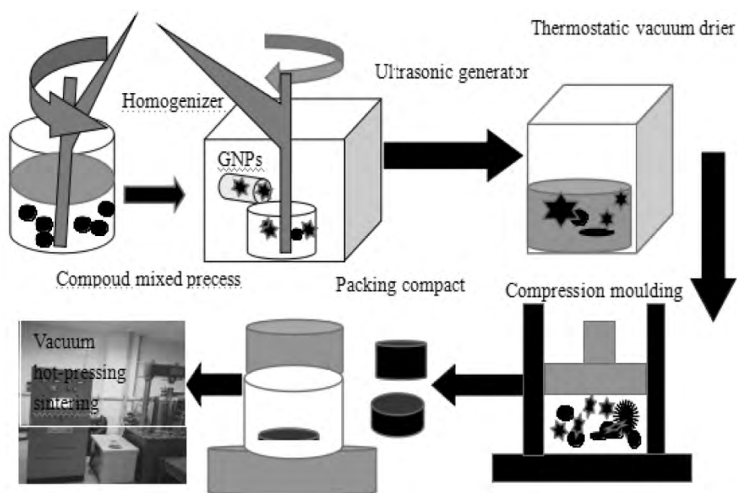


图 1 试验路线

Fig.1 Flowchart of composite fabrication using a semi-powder method

1.2 复合材料制备

1.2.1 原始粉末分散

首先自配离子液体,使用四甲基氯化铵+NaCl 两种原料,质量比为 10:90,再将其配成弱碱性溶液。将纯钛粉末和无水酒精用均质机以 600 r/min

的转速分散成粉末泥浆。再把 GNPs 粉末和离子液体混合添加在钛粉泥浆中,运用均质机在 600 r/min 的转速同时施加超声条件下进行分散 2 h。在形成复合材料泥浆过程中,NaCl 容易水解进行形成大量的钠离子和氯离子。在超声和机械分散双重作用

下,这两种离子就会对石墨烯产生静电牵引作用,从而对石墨烯在钛泥浆中的分散起引导作用,此过程可定义为离子牵引分散。经过离子牵引分散后,钛泥浆和石墨烯纳米片最终形成分散均匀的混合泥浆。混合泥浆经过24 h的真空干燥得到复合粉末。

1.2.2 压制成形

为了确定最佳的压制条件,先用纯钛粉在不同条件下进行单向压制。经过密度测试可以得到在600 MPa的条件下钛粉压制的块体密度最高。因此所有粉末都采用600 MPa的压力在万能压缩机上压制成坯体。所有坯体压制成两种圆柱体,尺寸为20 mm×6 mm和30 mm×15 mm。

1.2.3 烧结

复合粉末压制成形后,为了得到最好的烧结条件,把纯钛样品在不同的烧结温度和烧结时间下进行热压真空烧结。其中烧结温度设计为1 000、1 100、1 200、1 300 °C,而热压时间设计为1、1.5、2 h,热压压力为15、30 MPa。所有的烧结试验都是在上海浩月制造有限公司制造的热压炉内进行,烧结真空条件为 2×10^{-3} Pa。具体的加热曲线如图2所示。

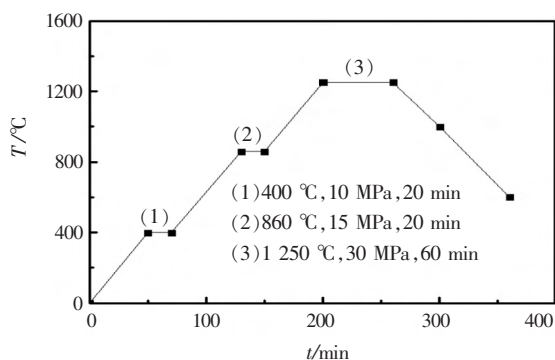


图2 热压烧升温曲线

Fig.2 Heating curve of the Ti-GNPs composites

纯钛粉按照上述制定的不同烧结温度和时间进行热压烧结。具体操作过程如下:把压制好的坯体后放入石墨模具中,其中石墨模具的内壁、石墨纸和石墨片提前用氮化硼均匀涂覆,并放入烘箱干燥。将装模后的石墨模具放入真空热压烧结炉中,首先对石墨模具进行预压,压力为10 MPa,然后卸压;其次,对真空热压烧结炉进行抽真空,通入氩气,二次抽真空,通入氩气,然后开始升温升压,升温速率为20 K/min,待温度和压力达到设定值后,保持规定时

间后停止加热并减压,合金坯随炉冷却至室温。经过密度测定后发现,纯钛在1 200 °C,压力为30 MPa,保持1.5 h的致密度最好。因此,后面所有的复合材料热压烧结的条件都用烧结温度1 200 °C,压力为30 MPa,保持压力1.5 h。

1.3 样品的表征和检测

烧结样品先经过化学抛光去除表面有机物。再截取5 mm×10 mm×10 mm的金相试样,经打磨、磨制及机械抛光后用含5% HF和10% HNO₃腐蚀出金相组织,在PMG-3型光学显微镜下进行观察。然后,再通过软件采用直线截点法对约500个晶粒进行统计分析。

在金相试样上切取0.3 mm厚的电镜薄片,均匀研磨至50~70 nm后,离子减薄制样。用Tecnai G2 F20 S-TWIN(200 kV)型透射电子显微镜观察复合材料的界面组织结构。

采用拉曼光谱对上述扫描样品的表面进行拉曼光谱分析测试,其型号为Jobin Yvon HR800。测试的条件为:使用的激发波长为514.5 nm,扫描次数5次,测定功率为20 mW。

对烧结好的复合材料样品采用阿基米德原理测定样品的密度。

复合材料表面形貌由配置X-ray能谱仪的JEOL公司产JSM-5900型扫描电镜(scanning electron microscope SEM)结合能谱观察材料的断口显微结构。复合材料界面微观组织和结构表征由透射电镜进行。

复合材料烧结样品的表面硬度使用维氏硬度检测,其施加载荷为200 g,加载时间为20 s。硬度测试在磨制好的金相样品表面进行,随机取10点进行测试,然后取其平均值作为记录数据。

根据试验实际情况,拉伸样品采用非标样品,加工过程中保证光滑和中间平行端直径保持一致,在MTS拉伸试验机上完成单轴拉伸试验。试验前画出标距 $L_0 = 22$ mm。利用力值、变形、位移以及引伸计等传感装置测定试样室温拉伸状态时的变化趋势,从而得到试验中三种不同GNPs含量的烧结样品的抗拉强度、屈服强度、伸长率等力学性能相关的试验数据。

2 结果与讨论

2.1 金相(OM)和扫描电镜(TEM)表征

图3为纯钛(PT)和复合材料(GT)的金相以及

扫描电镜照片。与纯钛微观组织(图3a)相比,复合材料中存在一些黑色颗粒,就是GNPs,随添加量增大,GNPs在基体中有团聚,石墨化趋势明显。从扫描电镜图片,可以明显看到许多石墨烯片层结构,这就是分散在钛基体中的GNPs。

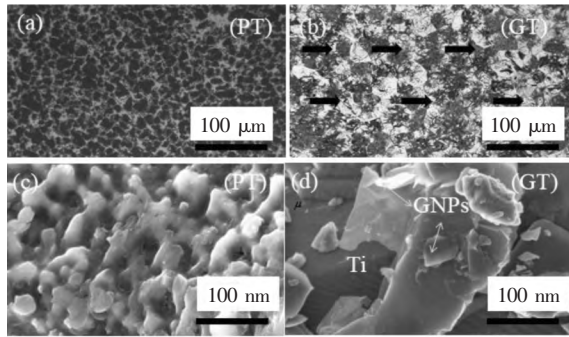


图3 纯钛及复合材料的金相照片和扫描电镜图片

Fig.3 OM and SEM of pure titanium and Ti-0.075% GNPs composites

2.2 拉曼光谱分析

图4是原始石墨烯纳米片和烧结后的拉曼光谱。从拉曼光谱也可以证实复合材料中GNPs的存在。拉曼光谱中单层石墨烯的显著特点之一是G峰的强度要高于D峰的强度,此试验原料的GNPs却是G峰的强度要低于D峰的强度,说明它就是多层石墨烯纳米片。随着复合材料中的GNPs含量变化,G峰和D峰强度的相对值也在变化,说明石墨烯在钛基体中烧结后,其缺陷程度变大。

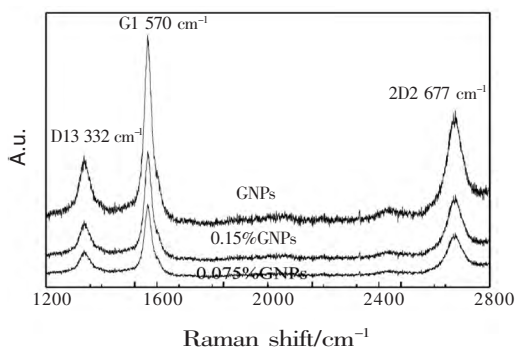


图4 不同GNPs含量复合材料的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of composites with different graphene contents

2.3 复合材料的力学性能

从表1可以得到,随着GNPs含量的增加,复合材料的屈服强度和抗拉强度都在增加。在GNPs含

量为0.075%时,复合材料的屈服强度和抗拉强度分别为850、916 MPa,延伸率为25%,而当GNPs含量为0.15%时,复合材料的屈服强度和抗拉强度分别为948、1050 MPa,延伸率为9.8%。与纯钛相比,复合材料的强度都在增加,屈服强度的最大增加幅度为78.1%,抗拉强度的最大增加幅度为81%。表1还列出了复合材料的硬度,硬度的变化与强度变化的方向一致。

表1 纯钛以及不同GNPs含量的室温拉伸性能

Table 1 Tensile properties of pure titanium and composites with different contents of GNPs

$w(\text{GNPs}) / \%$	$\gamma(\text{GNPs}) / \%$	$R_{p0.2} / \text{MPa}$	硬度 (HV)	R_m / MPa	$A / \%$
0	0	512	234	580	38
0.075	0.165	850	352	916	25
0.15	0.371	948	412	1050	9.8

2.4 复合材料中Ti与GNPs的界面分析

复合材料的界面分析样品采用GNPs含量为0.075%的样品。

图5~7都是复合材料中Ti与GNPs的界面分析。它们从三个不同方面描述了Ti与GNPs的界面情况。图5给出了复合材料界面的界限分析和附近的元素分布分析。Ti与GNPs的分界长度是21 nm,它相对于图5中的GNPs长度,可以说是比较小的尺寸。这就证明,Ti与GNPs的界面是以石墨烯与钛的物理结合为主。

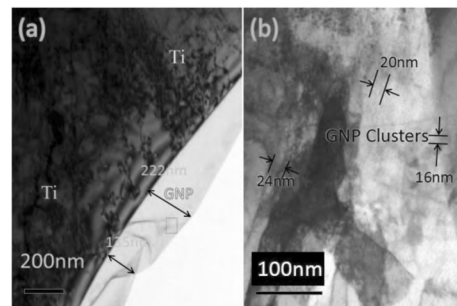


图5 复合材料中钛与GNPs界面的TEM高倍放大

Fig.5 TEM of interface between titanium and GNPs in composites (high resolution)

图6(a)给出一个Ti/GNPs界面的微观整体,从中可以得到,GNPs在钛基体周围的尺寸从135 nm到222 nm不等,有趣的是石墨烯纳米片仅仅是以石墨烯纳米片结构缠绕在钛基体上,从而形成物理结合。从图6(b)可以得到GNP团簇的宽度大概是20 nm,它与原始的GNPs尺寸相当。

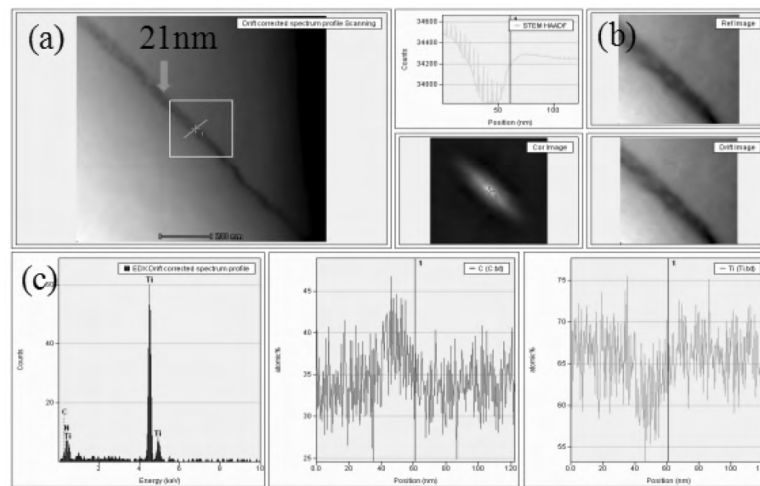


图 6 复合材料中钛与 GNPs 界面 TEM 的整体形貌

Fig.6 Overall morphology of interface between titanium and GNPs in the composite via TEM

图 7 则给出了更高倍数的复合材料的界面衍射分析。通过 TEM 的衍射斑点分析得到,在 Ti 区域内,其晶面间距为 0.228 nm,它对应于钛的(101)晶面,而在 GNPs 与钛的过渡区可以得到 TiC_x 的对应晶面间距 0.177 nm,从衍射条纹上看,Ti 的(101)面与 TiC_x 的晶面有半共格关系。从衍射斑点上,从钛到 GNPs 区域,GNPs 有部分非晶化。衍射斑点在中间区域也有明显的过渡特点。

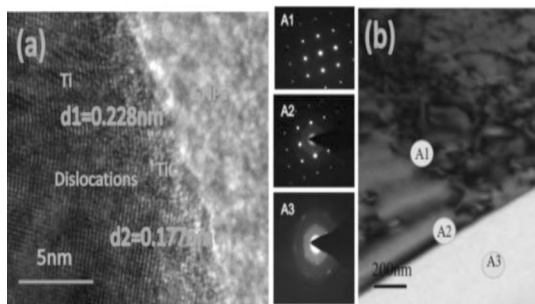


图 7 复合材料中钛与 GNPs 界面的衍射斑点

Fig.7 Diffraction spots of interface between titanium and GNPs in the composite

从以上分析可以得出,Ti 与 GNPs 的界面结合稳定,分界界限明显,它们的结合大部分是以石墨烯缠绕钛基体的物理结合,它可以在增大增强的同时,极大地保留较好的塑性。

3 结论

1) 通过热压烧结的方法在烧结温度 1 200 °C、压力 30 MPa、保压时间为 1.5 h 的条件下制备了三种 GNPs 含量的钛基体复合材料。

2) 少量石墨烯纳米片的添加能够极大地提高钛基体的力学性能。与纯钛相比,复合材料的强度都在增加,屈服强度的最大增加幅度为 78.1%,抗拉强度的最大增加幅度为 81%。

3) 复合材料 Ti-GNPs 中界面清晰,结合稳定,界面处主要的石墨烯纳米片能够保持原始形貌,并与钛基体形成机械结合的同时,也有部分 TiC 纳米颗粒的形成能够很好地实现石墨烯与钛基体的物理性能协调作用。

参考文献

- [1] Gupta P, Kumar D, Parkash O *et al.* Sintering and hardness behavior of Fe- Al_2O_3 metal matrix nanocomposites prepared by powder metallurgy [J]. *Journal of Composites* 2014, 2014: 1-10.
- [2] Gupta P, Kumar D, Quraishi M A *et al.* Effect of sintering parameters on the corrosion characteristics of iron-alumina metal matrix nanocomposites [J]. *Journal of Materials & Environmental Science* 2015, 6(1): 155-167.
- [3] Jiang Q C, Li X L, Wang H Y. Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 48(6): 713-717.
- [4] Tzamtzis S, Barekar N S, Babu N H *et al.* Processing of advanced Al/SiC particulate metal matrix composites under intensive

- shearing-A novel rheo-process[J].Composites Part A Applied Science & Manufacturing 2009 40(2):144-151.
- [5] Sun C, Song M, Wang Z *et al.* Effect of particle size on the microstructures and mechanical properties of SiC-reinforced pure aluminum composites[J].Journal of Materials Engineering and Performance 2011 20(9):1606-1612.
- [6] Schniepp H C, Je-Luen L, Mcallister M J *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J].Journal of Physical Chemistry B 2006 110(17):8535-8539.
- [7] Wang Y, Lin C S. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites[J].Journal of Polymer Research 2014 21(1):1-14.
- [8] Candel J J, Amigo V, Ramos J A *et al.* Sliding wear resistance of TiC p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding[J].Surface & Coatings Technology 2010 204(20):3161-3166.
- [9] Ma Z Y, Tjong S C, Meng X M. Creep behavior of in situ dual-scale particles TiB whiskers and TiC-particulate-reinforced titanium composites[J].Journal of Materials Research 2002 17(9):2307-2313.
- [10] Guo S, Dong S, Wang E. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: Facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation[J].Acs Nano 2009 4(1):547-55.
- [11] Ying Z, Yu Z, Shi G *et al.* Nanodiamonds act as trojan horse for intracellular delivery of metal ions to trigger cytotoxicity[J].Particle & Fibre Toxicology 2015 12(1):1-11.
- [12] Mirza F, Chen D. A unified model for the prediction of yield strength in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites[J].Materials 2015 8(8):5138-5153.
- [13] Taishi T, Hoshikawa K, Ohno Y *et al.* Generation and suppression of misfit dislocations at the seed/crystal interface in Si bulk crystal growth[J].Physica Status Solidi 2009 6(8):1886-1891.
- [14] Arsenaault R J, Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion[J].Materials Science & Engineering 1986 81(1-2):175-187.
- [15] Zhang Z, Chen D L. 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.

编辑 杨冬梅

攀钢研究院与多个国家重点实验室开展交流

为了解其他国家重点实验室在规范化运行管理、财务独立核算等方面的先进管理经验及在国家创新基地撤、并、转新形势下的工作设想等,提高钒钛国家重点实验室规范化运行管理水平,7月22~27日,钒钛资源综合利用国家重点实验室主任、攀钢研究院副院长胡鸿飞带队赴矿物加工科学与技术国家重点实验室(北京矿冶研究总院)、有色金属材料制备加工国家重点实验室(北京有色金属研究总院)、粉末冶金国家重点实验室(中南大学)、环境基准与风险评估国家重点实验室(中国环科院)、多相复杂系统国家重点实验室(中科院过程所)、稀土资源综合利用国家重点实验室(长春应化所)、省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室(武汉科技大学)调研交流,攀钢研究院计划财务部、人力资源部、国家重点实验室办公室相关人员参加了调研交流。

本次交流围绕实验室人才队伍建设、科研平台建设与管理、实验室科研项目来源及经费组成、实验室开放课题管理、实验室财务独立核算、实验室与依托单位界面管理等具体事宜开展研讨交流,分享了各自的先进经验及做法;围绕国家创新基地优化整合事宜,分享了工作设想及下一步工作思路。交流会后,参观了各实验室的展厅及科研平台。

通过交流,院与其他国家重点实验室加深了了解,增进了认识,建立了联系沟通及合作交流的渠道,掌握了其他国家重点实验室在人、财、物及业务的规范化管理先进经验及在国家创新基地优化整合新形势下的工作设想,对于提高钒钛国家重点实验室规范化管理水平具有积极的推动意义与借鉴经验。

(苗庆东 供稿)