

真空热压制备石墨烯增强钛基复合材料

田婷婷¹, 李润建², 张在玉^{1*}

(1. 湖南医药学院民族医药研究中心, 侗医药研究湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418000; 2. 怀化师范高等专科学校文理学院, 湖南 怀化 418000)

摘 要:采用葡萄糖和钛粉真空热压烧结原位合成了钛基体-石墨烯复合材料。复合材料界面结构稳定, 界面处产生的石墨烯片层结构清晰, 条纹间距约为 0.32 nm, 与石墨层片理论间距 0.337 nm 相近。特别值得一提的是: 在 1 300 °C 烧结条件下, 复合材料屈服强度和延伸率跟相同条件制备的纯钛样品相比都在增加。其原因可能是原位合成的石墨烯和纳米颗粒 TiC 在钛基体内协调变形, 为缓和复合材料的强塑性矛盾提供很好的解决思路。

关键词:石墨烯增强钛基复合材料; 钛粉; 葡萄糖; 热压烧结; 原位合成; 强度; 延伸率

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0069-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of graphene-reinforced titanium matrix composites by vacuum hot pressing

Tian Tingting¹, Li Runjian², Zhang Zaiyu^{1*}

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Dong Medicine, Ethnic Medicine Research Center, Hunan University of Medical, Huaihua 418000, Hunan, China; 2. College of Arts and Sciences, Huaihua Normal College, Huaihua 418000, Hunan, China)

Abstract: In this paper, titanium matrix-graphene composites were successfully in-situ synthesized using glucose as carbon source. Graphene-reinforced pure titanium matrix composites were prepared in situ by vacuum hot-pressing sintering method using glucose solution and pure titanium powder as raw materials. The interfacial structure of the composite prepared by in-situ synthesis is stable, the structure of graphene lamellae at the interface is clear, and the spacing of striations is about 0.32 nm, which is close to the theoretical spacing of graphite lamellae of 0.337 nm. It can be concluded that the component is multilayer graphene. At 1 300 °C, compared with pure titanium sintered under the same condition, the yield strength and elongation of the in situ synthesized composites increase, it provides a good way to solve the contradiction of strength and plasticity of composite materials.

Key words: graphene-reinforced titanium composites, titanium powder, glucose, hot-pressing sintering, in-situ synthesis, strength, elongation

0 引言

钛基复合材料具有高比强度和比模量以及优异

的抗蠕变性能, 在汽车、医疗、化工和能源领域有着广泛的应用^[1-3]。然而, 随着飞行器的升级换代, 飞行器对材料性能要求朝着结构轻量化和服役性能特

收稿日期: 2022-04-01

基金项目: 湖南省自然科学基金一面上项目 (石墨烯增强钛基复合材料的蠕变时效成形与强塑协调行为研究, 编号: 109298436028)。

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

殊化方向发展。普通钛基复合材料很难满足这种需求,因此使用石墨烯增强钛基复合材料引起研究者的极大兴趣^[4-6]。很多学者直接在钛基体中添加石墨烯来研究增强钛基复合材料的各种性能^[7-9]。可是石墨烯增强钛基复合材料还是存在强塑倒置的矛盾,即强度增加,塑性减少。考虑到钛金属在真空条件下可以将有机碳源原位合成石墨烯,钛-石墨烯结构的协同复合作用,有望改善复合材料的性能,笔者尝试开展了相关工作。具体制备思路为:先在高纯钛粉末中加入葡萄糖溶液,再通过真空热压烧结在钛基周围形成石墨烯结构,从微纳结构上对钛基体进行了结构优化,提高复合材料的强度和韧性,改善材料界面结构。这种思路可以直接省掉石墨烯的制备,因而具有流程短、成本低的优点。

1 材料制备

1.1 烧结成型

材料制备的具体步骤为:按照医用葡萄糖溶液和纯钛粉末的质量比为1:20称取原料,无水乙醇作为分散液体,通过机械搅拌和超声分散60 min,经过真空干燥后得到钛金属泥浆,把金属泥浆装入 $\varnothing 30\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的石墨模具中进行真空热压和烧结。复合材料的热压处理过程分成温压成形和高温烧结两个阶段。首先用机械泵和分子泵把炉内抽成气压为 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的真空再升温加热。其次把样品在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10 MPa 条件下温压成形。再把样品分别在 $1\text{ }100$ 、 $1\text{ }200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1\text{ }300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下热压烧结,其热压压力为 30 MPa ,保压时间为 1 h ,继而停止加热让样品随炉冷却。整个复合材料固化过程中的升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,而降温速率是升温速率的两倍。为了保证样品烧结质量,保温烧结过程的真空度保持在 10^{-1} Pa 。每个烧结温度都制备了三个纯钛和GNPs/Ti复合材料样品。把烧结好的样品在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 20 min 进行热轧得到长度为 50 mm 以上的板状样,再加工成板状拉伸样品。

1.2 热轧烧结样品

整体的热轧参数及过程如下:轧制总变形量 60% ,轧制速率 $1\text{ mm}/\text{min}$ 。第一步:开启轧机把烧结后的样品放置在轧机上,调节好实际轧机与样品的高度匹配,按照轧制工艺设计好,每次的下轧距离为 1 mm 。第二步:把每个烧结样品在轧制机旁边的高温加热炉加热到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 20 min 。为了避免样品氧化,在加热过程中对炉内通入氩气进行保

护。第三步:再次开启轧机让其在规定的运动速率下先运动一定时间。从加热炉中取出样品放入轧机进行轧制。以上三个过程后就是完成一道轧制。为了实现总的变形量需要多次重复以上三步过程,直到满足实际变形要求。

2 材料表征与分析

2.1 XRD 和拉曼光谱分析

图1是烧结后复合材料样品的XRD图谱。从图1可以看出,复合材料中存在着Ti、TiC及C的特征峰。图中 26.5° 对应的是石墨烯(002)特征峰,石墨片层间距为 0.336 nm ,这与文献[10-11]中石墨烯微片的一致。与此同时,在 11.6° 还出现了石墨的(001)特征峰,石墨片层间距为 0.725 nm 。石墨片层间距增大是由于GNPs在烧结过程中在石墨烯片层表面和内部引入部分含氧官能团所引起的。由上所述,葡萄糖和纯钛粉末烧结的复合材料中确实存在着一定量的石墨烯微片。

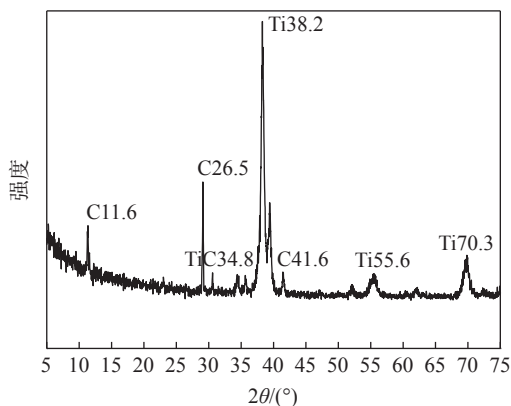


图1 复合材料的XRD谱
Fig. 1 XRD spectra of composite material

图2是烧结后复合材料样品的拉曼光谱。从图2可知,复合材料样品中明显有石墨烯的D、G以及2D三个特征峰。根据 $I_{2D}/I_G=0.38$ 和2D峰值为 $2\text{ }696\text{ cm}^{-1}$,由此可以推断,复合材料中的石墨烯应该是1~2层。

为了进一步分析复合材料中石墨烯的拉曼光谱情况,对上述拉曼光谱进行峰值的统计分析,得到的数据如表1所示。其中 I_D/I_G 和 I_{2D}/I_G 分别是D峰和2D峰与G峰的强度值之比。从表1数据可知,随着烧结温度的增加,这两个比值均增大,石墨烯的结构趋向层数多的方向变化。烧结温度达到 $1\text{ }300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,根据其拉曼光谱峰值比可以知道复合材料的石

石墨烯层数达到6层。说明葡萄糖合成石墨烯在满足烧结致密度的前提下,烧结温度越低,石墨烯结构形成较好。

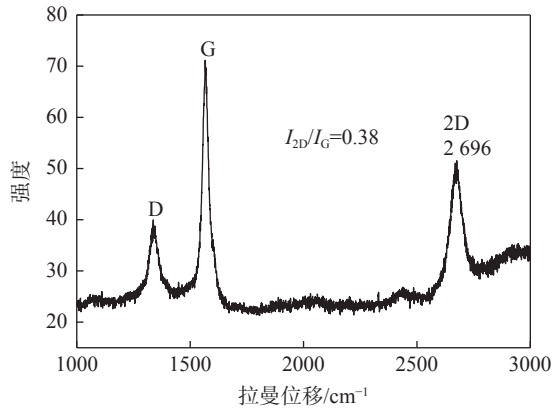


图2 复合材料的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectroscopy of as-prepared composite

表1 复合材料在不同烧结温度下的拉曼数据

Table 1 Raman data of composites at different sintering temperatures

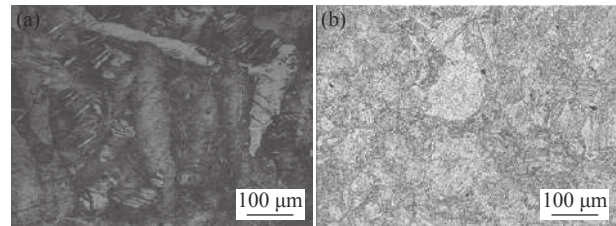
烧结温度/℃	G峰值/cm ⁻¹	2D峰值/cm ⁻¹	I _D /I _G	I _{2D} /I _G
1 100	1 584	2 696	0.45	0.38
1 200	1 586	2 719	0.51	0.78
1 300	1 589	2 748	0.61	1.13

2.2 复合材料的微观组织

图3为纯钛及钛/石墨烯试样经热压烧结后的金相照片,可以得出添加葡萄糖经过热压烧结后的钛基体晶粒是明显小于纯钛的。同时针状的马氏体明显减少。图4是葡萄糖合成石墨烯-钛基体复合材料热轧前后的金相照片,可知,经过热轧后,钛基体的晶粒也明显减小,且石墨烯片条按照热轧方向

重新分布且趋向均匀化。

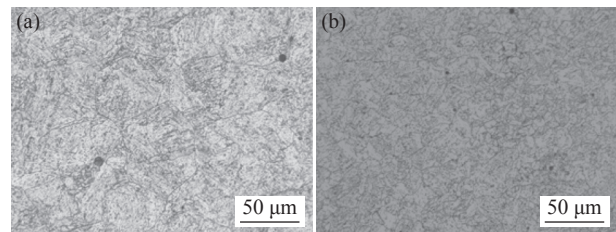
为进一步了解复合材料中石墨烯的形貌和分布,分别做了SEM和TEM分析。图5为1 200℃热压得到的葡萄糖合成石墨烯-钛基体复合材料的扫描电镜照片以及附带EDS能谱。从图5可以得到,GNPs在钛基体中基本上随机均匀分布的,它的宽度尺寸都在1 μm以下。



(a) 纯钛; (b) 复合材料

图3 复合材料金相照片

Fig. 3 Metallograph of composite material



(a) 热轧前; (b) 热轧后

图4 复合材料热轧前后的金相照片

Fig. 4 Metallograph of composite materials before and after hot rolling

图6是复合材料的透射图片,其中给出了GNPs的局部形貌,在图6(a)中明显观察到石墨烯纳米片的片层结构和位错环,在图6(b)中标出GNPs的层间距为0.32 nm,它跟单层石墨烯的0.337 nm接近,说明它是少层石墨烯片。

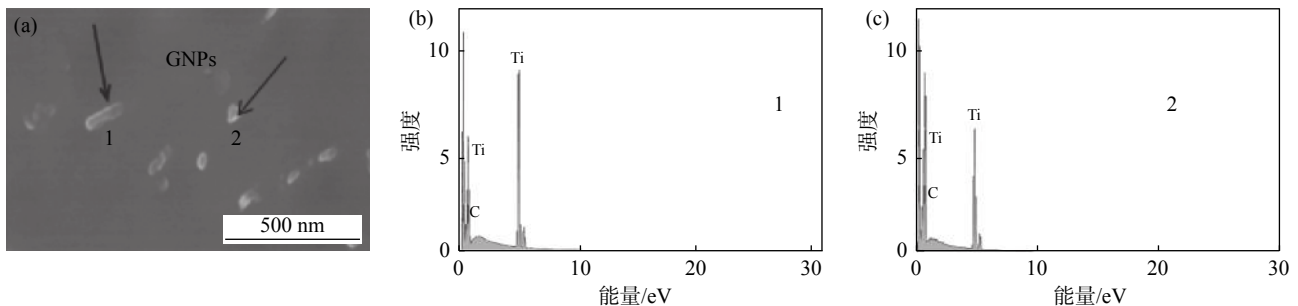


图5 复合材料的SEM形貌以及能谱

Fig. 5 SEM photo and energy spectra of the composite

3 复合材料的力学性能

表2描述了在不同烧结温度下热压获得的复合材料的室温拉伸性能。从其中可以看出,在同一个

烧结温度下,与纯钛样品相比,复合材料的屈服强度都有所增加,而其延伸率却基本没有多少损失,在1 300℃温度条件下还有增加。

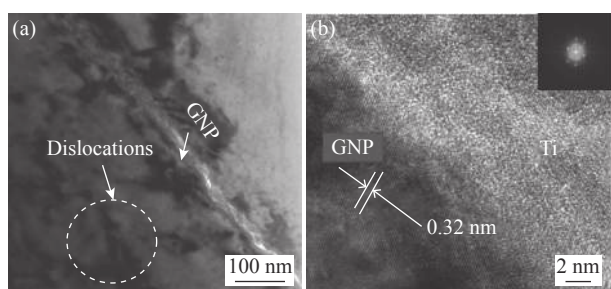


图 6 复合材料的透射图片及高分辨分析

Fig. 6 TEM image and high-resolution TEM image of the composite material

表 2 不同烧结温度复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Room-temperature tensile properties of composites with different sintering temperatures

烧结温度/°C	屈服强度/MPa		延伸率/%	
	纯钛	复合材料	纯钛	复合材料
1 100	556.4	785.5	35.6	35.2
1 200	547.5	688.3	38.2	36.8
1 300	478.5	587.3	35.2	36.6

图 7 是复合材料室温拉伸后断口的不同放大倍数扫描图片,其中右图是左图圈出区域的放大。从图 7 可以明显看到片状形式存在的石墨烯,右图中还可以见到亚微米宽带的石墨烯条带,由于石墨烯极高的强度和韧性,裂纹无法击穿石墨烯,从而被迫

终止延伸或者改变方向延伸,这将消耗部分断裂能并降低裂纹尖端应力强度因子,阻止裂纹的扩展,提高复合材料的强韧性。

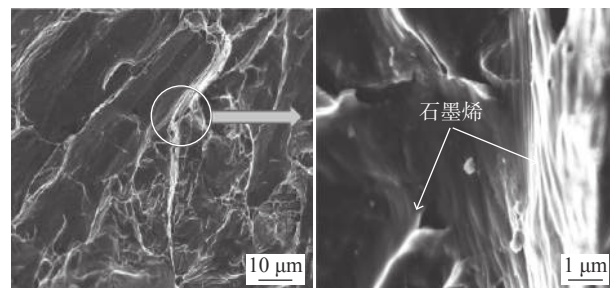
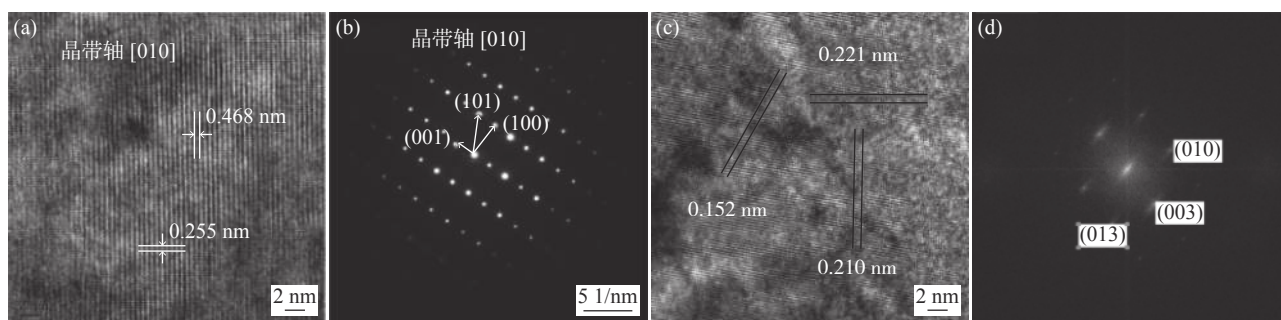


图 7 不同放大倍数下复合材料的拉伸断口

Fig. 7 SEM images of the tensile fracture of the composite material at different magnifications

4 复合材料界面

图 8 为 Ti-GNPs 分布于钛基体晶界处的 GNPs TEM 图片。这里为了方便,我们都用三指数来标定钛基体和 GNPs,其中(a)可以清晰看到基体钛的晶格像,经过标定,晶面间距分别为 0.468 nm, 0.255 nm, 分别对应钛的(001)、(100)和(101)界面,晶带轴为 [010], 见图 9(b)。而图 8(c)和(d)则是 GNPs 的高分辨图以及晶面标定,其中三个方向的界面间距分别为 0.221、0.210 nm 和 0.152 nm, 分别对应 GNPs 的(010)、(003)和(013)晶面。



(a) 和(b)为钛基体; (c) 和(d)为增强体 GNPs

图 8 复合材料中 GNPs 分布与 Ti 基体处 TEM 的高分辨与其 SADP

Fig. 8 Distribution of GNPs in composites and high-resolution TEM of Ti matrix and its SADP

5 钛基体上原位合成 GNPs 的机理

5.1 高温烧结钛催化碳生成 GNPs

经过分子水平混合的葡萄糖溶液与钛粉泥浆,经过锻烧、还原之后形成的活性碳颗粒粘附于钛基体表面,一定反应温度下,纳米级的 Ti 具有催化的能力。由于催化剂颗粒对碳原子的溶解度不同以及其具有的催化活性,可以使碳原子从高浓度区域向

低浓度区域扩散,如图 9 所示,碳在金属 Ti 颗粒中的溶解度有限,当催化剂钛中的碳浓度达到峰值后,碳原子会通过扩散逐渐在催化剂尖端处(此处碳浓度较低)析出石墨层,随着石墨片应力的聚集,促使催化剂尖端的锥状石墨薄片离开催化剂颗粒,此过程连续且有周期的进行,直至催化剂失活,GNPs 停止生长。

为研究石墨烯剥离后的平均厚度,利用 TEM

高分辨照片测量石墨烯边缘部位厚度, 共统计各不同均质时间中能够清晰观测到边缘厚度的石墨烯

40 片, 得到石墨烯厚度的统计结果如表 3 所示, 可知石墨烯的厚度均小于 20 nm。

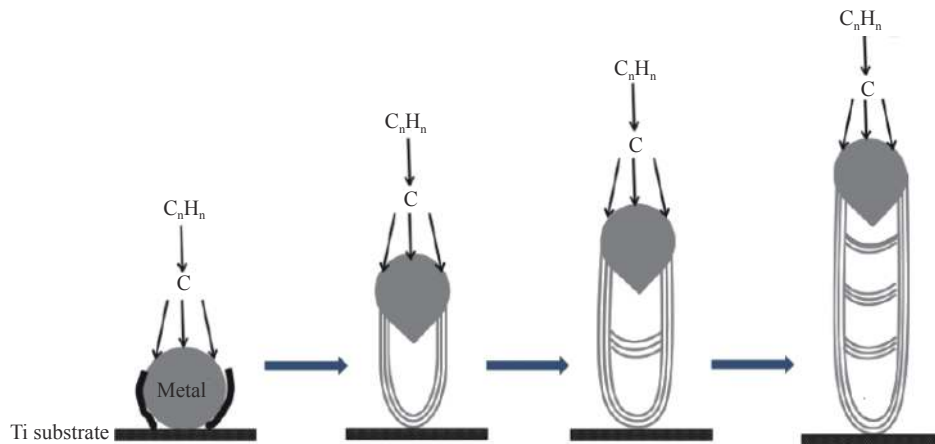


图 9 复合材料中钛基体形成石墨烯的原理示意

Fig. 9 Schematic of the mechanism of graphene formation on titanium matrix in composite materials

图 10 为复合材料中片状石墨烯的 SEM 照片, 从图 10 看到, 在复合材料中 GNPs 的厚度经过测定为 10.08 nm。通过 SEM 和 TEM 的结果综合分析, 可以得出结论: 葡萄糖原位合成的复合材料中能够有效地将石墨原料剥离成石墨烯, 其厚度小于 20 nm, 且存在部分少层石墨烯。这与拉曼光谱的检测结构一致。

表 3 复合材料石墨烯边缘厚度统计

Table 3 Statistics of graphene edge thickness in composite material

尺寸/nm	片数/片	占比/%
2 ~ 4	12	30
5 ~ 9	20	50
15 ~ 18	8	20

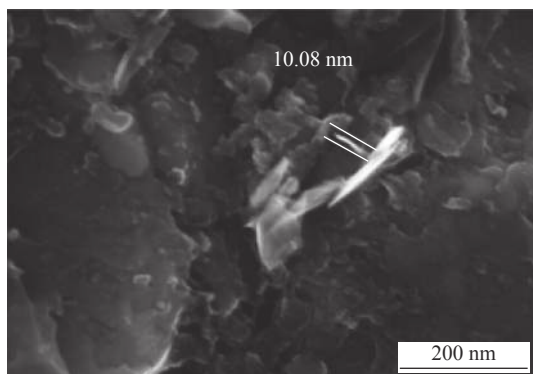


图 10 复合材料中 GNPs 扫描照片

Fig. 10 SEM image of GNPs in the composite

5.2 降温过程中 GNPs 生成

葡萄糖原位合成 GNPs 的过程还可能发生在复

合材料保温烧结后的降温过程中。在整个烧结过程, 碳在钛熔体中可与钛形成纳米 TiC, 这已经为上文的 XRD 所证明。另外, 碳可以以单质活性 C 存在。这样, 含有碳钛成分的熔体以较缓慢的平衡状态进行冷却时, 则其组织转变将按照如下三个阶段进行^[12-17]:

第一阶段, 高温阶段, 是烧结温度从 1 200 ℃ 到 920 ℃, 由于碳在 β -Ti 冷却中的固溶度随温度的降低而降低, 随着基体钛的晶体转变, 在 920 ℃ 时通过共晶转变成共晶石墨。

第二阶段, 中温阶段, 从 920 ℃ 到 792 ℃ 冷却过程中, 自 α -Ti 向共渡态转变析出二次石墨, 并可能扩展成石墨烯。

第三阶段, 低温阶段, 从 792 ℃ 冷却至室温, 在 792 ℃ 通过共析转变形成石墨。

由于高温下原子扩散能力强, 所以第一和第二阶段的石墨化比较容易进行, 而第三阶段温度降低, 扩散条件差, 可能部分或全部不能形成石墨。

另外, 碳在金属中低温下存在相变, 可以解释 GNPs 的形成原因。对于碳在金属中的相变, Shelton^[14] 等人利用碳原子追踪检测对其进行了相关研究。为了保证体系的热力学平衡, 他们把升温 and 降温速度控制在 3 ~ 25 ℃/h。碳原子在金属中存在三类平衡态: 溶解在金属中(A), 以单质层石墨存在(B), 外延生成石墨烯(G)。这三种平衡态存在两个转变温度 T_{AB} 和 T_{BG} , 分别是 907 ℃ 和 792 ℃。当温度高于 907 ℃ 时, 碳就倾向于分布在金属钛中,

当温度低于 792 °C 时,碳则更多的以石墨的形式在金属外存在,这样在 792 ~ 907 °C 这个区内,单层的石墨状态是稳定存在的。Shelton 等对其进行热力学分析,估算出碳在金属 Ni(111)表面以单层石墨形式存在时,其能量比在石墨中低 0.05 eV。正是因为这 0.005 eV 的能量差,使得金属催化法制备石墨烯成为可能。使得活性碳原子在降温过程中,继续以单层的石墨将首先偏析出来,并可以在某一温度范围内稳定的存在。从钛碳相图可知,在碳浓度高于 20% 时,500 °C 以上 Ti, C 可以混合存在,这一结论为降温过程中 GNPs 形成提供了支撑。

6 结论

1)通过热压烧结的方法可以从对钛粉末添加葡萄糖直接原位合成了少层石墨烯,此石墨烯在钛基

中结构稳定,石墨烯最少达到 1 ~ 2 层。

2)与纯钛样品相比,整体来说,复合材料在屈服强度增加的情况下,延伸率损失不大。而 1 300 °C 烧结条件下复合材料的延伸率还增加。结果表明原位合成的石墨烯复合材料在综合性能上有较大改善空间。

3)葡萄糖原位合成的复合材料的界面结构稳定,石墨烯片层结构清晰,透射电镜条纹间距约为 0.32 nm,与石墨层片理论间距 0.337 nm 相近,结合拉曼光谱结果判断为多层石墨烯微片。

4)高分辨透射电镜的结果表明,石墨烯与钛基体之间既有纯机械结合方式,也有冶金结合的方式,中间有许多纳米状态的钛化合物存在。复合材料中 GNPs 是由钛颗粒在真空高温催化葡萄糖中活性碳而形成,其厚度小于 20 nm。

参考文献

- [1] Fan X G, Zheng H J, Zhang Y, *et al.* Acceleration of globularization during interrupted compression of a two-phase titanium alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 720: 214–224.
- [2] Narayana P L, Kim Seong-Woong, Hong Jae-Keun, *et al.* Tensile properties of a newly developed high-temperature titanium alloy at room temperature and 650 °C[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 718: 287–291.
- [3] Sun Y, Luo G, Zhang J, *et al.* Phase transition, microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy prepared by plasma activated sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 918–926.
- [4] Kim Young-Jig, Yadav Poonam, Hahn Junhee, *et al.* Oxidation of titanium matrix composites reinforced with (TiB+TiC) particulates[J]. *Metals and Materials International*, 2019, 29(3): 627–632.
- [5] Zhou Peng. Preparation, microstructure and mechanical properties of powder metallurgy multicomponent reinforced titanium matrix composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University: 2009.
(周鹏. 粉末冶金多元增强钛基复合材料的制备、微观结构及力学性能[D]. 上海: 上海交通大学: 2009.)
- [6] Yu Lanlan, Mao Xiaonan, Zhao Yongqing, *et al.* New progress in research on particle-reinforced titanium matrix composites[J]. *Progress in Chinese Materials*, 2006, 25(4): 1–4.
(于兰兰, 毛小南, 赵永庆, 等. 颗粒增强钛基复合材料研究新进展[J]. *中国材料进展*, 2006, 25(4): 1–4.)
- [7] Morsi K. Review: titanium–titanium boride composites[J]. *Journal of Materials Science(A)*, 2019, 54(9): 6753–6771.
- [8] Jian L, Mingxia W, Yi Y, *et al.* Preparation and mechanical performance of graphene platelet reinforced titanium nanocomposites for high temperature applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765(10): 1111–1118.
- [9] Li S, Sun B, Imai H, *et al.* Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 48(1): 57–66.
- [10] Lei Hong. In situ synthesis of carbon nanotubes on titanium substrates and the preparation and properties of their composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
(雷红. 钛基体上碳纳米管的原位合成及其复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.)
- [11] Gong Wenbin. Theoretical study on the property regulation and energy conversion of carbon/metal composite nanostructures[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014.
(巩文斌. 碳/金属复合纳米结构性质调控及其能量转化的理论研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.)
- [12] Kerker G P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid-state applications[J]. *Journal of Physics C*, 1980, (13): 189–194.
- [13] Yu Hailing, Zhu Jiaqi, Cao Wenxin, *et al.* Research progress in the preparation of graphene by metal catalysis[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(2): 10–19.
(于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 等. 金属催化制备石墨烯的研究进展[J]. *物理学报*, 2013, 62(2): 10–19.)

(下转第 93 页)