

石墨烯增强钛基复合材料的压缩变形行为研究

苏颖, 左倩, 杨刚, 杨屹, 魏灿, 王琳, 刘剑

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 通过粉末冶金方法利用等离子电火花烧结对 850 °C 制备了石墨烯增强钛基复合材料, 并利用 Gleeble-1500D 研究了复合材料在室温和 800 °C 时的压缩变形行为。研究发现: 石墨烯均匀地分散在钛基体中, 细化了钛基体的微观组织, 提高了基体室温和高温的压缩强度和硬度。其中室温和高温屈服强度分别提高了 22.87% 和 23.07%, 抗压强度分别提高了 13.91% 和 28.57%, 室温和高温的硬度分别提高了 16.4% 和 10%。同时发现石墨烯和钛基体反应生成了少量的碳化钛颗粒, 能对基体产生强化效应。研究结果表明石墨烯/钛复合材料可成为一种高性能的特种材料, 具有潜在的工程应用价值。

关键词: 石墨烯; 钛基复合材料; 热压缩

中图分类号: TG113.25*1; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3882-05

钛及钛合金在航天航空、汽车制造、生物医用等领域具有广泛的运用前景。而在相关领域的应用不仅要求其具有高比强度、高比模量、良好的生物相容性等性能外, 还要求其具备优良的高温性能^[1]。

对于钛基复合材料, 国内外研究者已经对以碳纳米管、石墨、碳化钛等为添加相的钛基复合材料进行了微观组织、力学性能及增强相与基体作用等方面研究^[2,3], 但是对于以石墨烯为添加相的新型复合材料研究较少。石墨烯具有优异的机械性能、物理性能、突出的导电导热性和力学性能, 是复合材料的理想添加相。本实验研究以石墨烯片 (graphene platelet, GPL) 为添加相, 利用放电等离子烧结炉 (SPS) 制备了石墨烯增强钛基复合材料, 并利用 Gleeble 热模拟仪研究复合材料在室温和高温的压缩性能及其组织演变过程。本研究将为钛基复合材料添加相的择优选取提供参考, 同时为钛基复合材料的高温性能做补充。

1 实验

本试验中所用的石墨烯片厚度为 8~10 nm, 直径约为 15 μm, 纯度高于 95% (Graphene Industries, Manchester, UK); 所用电解钛粉平均粒径为 40 μm, 纯度高于 95%。石墨烯及钛粉 SEM 形貌见图 1。将 0.25% (质量分数, 下同) 的石墨烯片加入到 40 g 纯钛粉中, 进行球磨混合, 所用球料比为 2, 球磨时间为 2.5 h, 磨球为氧化锆, 球磨罐为氧化铝。球磨后

将粉末进行 SPS 烧结, 烧结温度为 850 °C, 升温速率为 50 °C/s, 保温时间为 20 min。烧结好的材料被线切割成若干直径为 6 mm 高度为 9 mm 的测试试样, 并在 Gleeble-1500D 上进行热压缩, 压缩温度分别为 25 和 800 °C。对压缩后的样品进行 X 射线检测, 所有样品的测试条件均一致。实验仪器型号为: XSAM-800 X 射线衍射仪, Cu 靶, 工作电压为 40 kV, 管电流 40 mA, 衍射角范围为 35°~80°。同时利用 SEM 和光学显微镜检测了材料的微观组织。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

图 2 为纯钛及钛/石墨烯试样经热压缩后的金像照片, 可以看出以下几个特点: (1) 在相同的压缩温度下, 纯钛的晶粒大于钛/石墨烯复合材料; (2) 800 °C 压缩后的纯钛晶粒明显大于 25 °C 压缩后的纯钛; (3) 800 °C 压缩后的钛石墨烯复合材料的晶粒相对于 25 °C 压缩的钛石墨烯复合材料, 晶粒大小变化不明显; (4) 25 °C 压缩后的钛石墨烯复合材料中石墨烯含量高于 800 °C 压缩后的该材料 (石墨烯片弥散分布于钛基体中, 如箭头所指)。以上观察说明, 弥散分布的石墨烯片在烧结和压缩过程中可以阻碍钛基体的位错和晶界迁移, 阻碍晶粒的长大。

图 3a 为 25 和 800 °C 压缩后石墨烯/钛复合材料的 SEM 照片。可以看出, 在 25 °C 压缩后, 石墨烯由于烧

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51605317, 51575369, 51675357)

作者简介: 苏颖, 女, 1992 年生, 硕士生, 四川大学制造科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85402279, E-mail: 849348506@qq.com

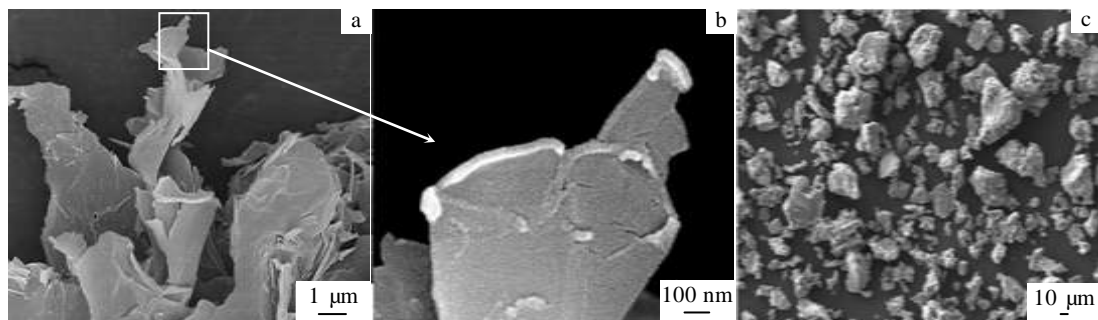


图 1 石墨烯和纯钛粉 SEM 照片

Fig.1 SEM images of graphene (a, b) and pure titanium powder (c)

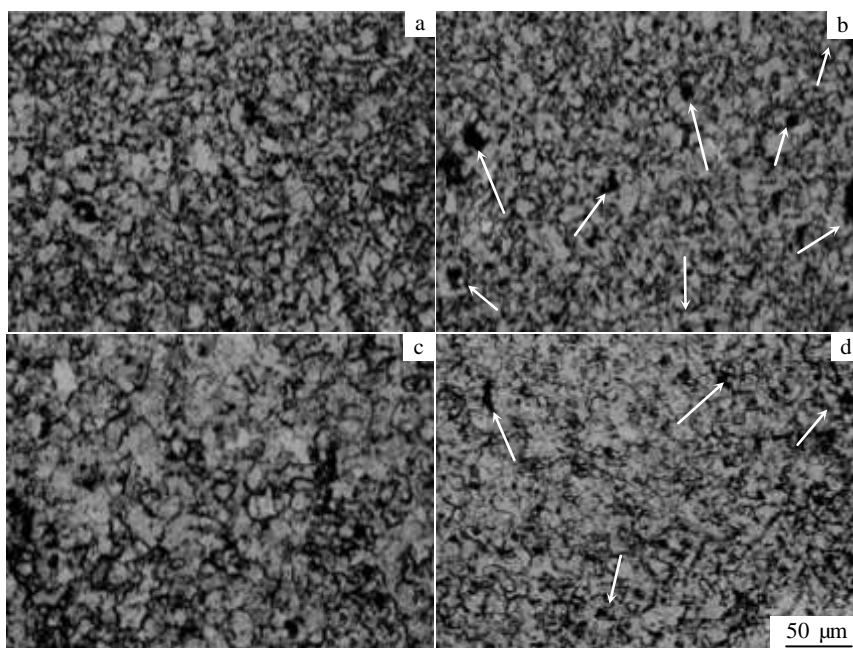


图 2 纯钛及钛/石墨烯经热压缩后金像照片

Fig.2 Optical micrographs of compressed pure titanium (a, c) and titanium/graphene composites (b, d) (the arrows refer to graphene) compressed at different temperatures: (a, b) 25 °C and (c, d) 800 °C

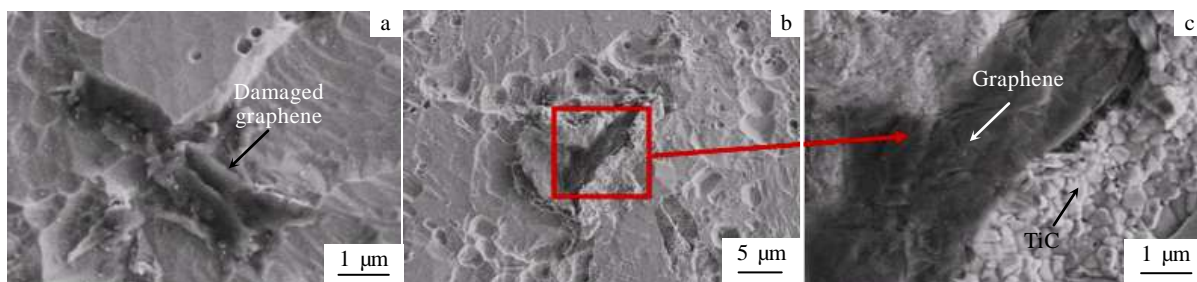


图 3 钛石墨烯复合材料 SEM 照片

Fig.3 SEM images of titanium/graphene composites compressed at 25 °C (a) and 800 °C (b, c)

结温度的影响，结构产生破坏，但是在石墨烯与基体的接触部位，未见大量 TiC 生成；800 °C 压缩后的 SEM 照片中，石墨烯与钛基体反应，部分石墨烯生成 TiC 颗粒，其生成原因可以用以下热力学公式进行解释：

$$\Delta G = -184571.8 + 41.382T - 5.042T \ln T + 2.425 \times 10^{-3} T^2 - 9.79 \times 10^5 / T \quad (T < 1939 \text{ K})^{[4]}$$

其中， ΔG 为吉布斯自由能 (kJ/mol)； T 为温度 (K)。

800 °C 时吉布斯自由能 $\Delta G = -172 \text{ kJ/mol}$ ，表示在 800 °C 压缩时，石墨烯与钛会自动生成碳化钛，因此石墨烯含量减少；同时，上述公式也可以说明，在 SPS 烧结 (850 °C) 过程中，钛基体与石墨烯可能也反应生成了少量碳化钛。

2.2 XRD 分析

图 4 为热压缩后试样的 X 射线衍射图谱，可以看出所有试样的衍射峰都是 Ti 峰，而并没有出现 C 峰和 TiC 的峰。没有检测到石墨烯片是由于复合材料中只添加了 0.25% 的石墨烯片，其含量非常少，导致 X 射线衍射仪无法检测出。由于石墨烯片含量极少，且只有部分石墨烯与基体反应生 TiC，故 TiC 含量也极少，X 射线衍射仪无法检测出。

对比 25 °C 压缩后的纯钛与钛石墨烯复合材料 X 射线衍射图，发现二者衍射峰强度并没有明显变化，说明在 25 °C 压缩时，石墨烯片的添加没有影响钛基体的晶粒生长方向；对比二者 (002) 峰，纯钛的峰为 38.28°，石墨烯/钛的峰为 38.15°；复合材料的 (002) 峰发生少许偏移，是由于石墨烯中的碳原子固溶进入钛基体，主要引起 c 轴的扩张^[5]，造成晶格畸变，从而使峰发生偏移。

对比 800 °C 压缩后的纯钛与钛石墨烯复合材料 X 射线衍射图谱，发现二者衍射峰强度发生较大变化，原因是 800 °C 压缩时晶粒出现动态再结晶，未添加

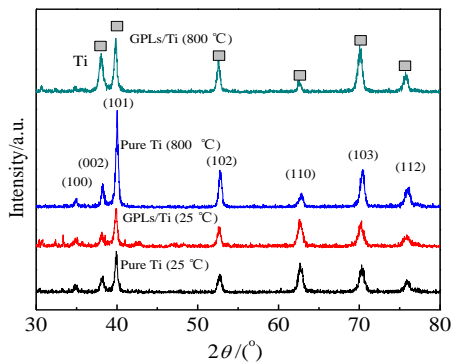


图 4 纯钛与钛/石墨烯复合材料压缩后 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of compressed pure titanium and titanium/graphene composites

石墨烯的纯钛在 800 °C 压缩时，由于基体中不存在阻碍再结晶的石墨烯和 TiC，其晶粒择优生长方向改变，导致 XRD 峰强度发生转变；钛/石墨烯复合材料在 800 °C 时，由于石墨烯片和碳化钛阻碍其再结晶^[5]，导致晶粒长大不明显，从而衍射峰相对强度变化不明显。对比二者 (002) 峰位置，纯钛的峰为 38.26°，石墨烯/钛的峰为 38.06°；复合材料的 (002) 峰发生偏移，同样是由于石墨烯中的碳原子固溶进入钛基体，引起 c 轴的扩张，造成晶格畸变，从而使峰发生偏移。

2.3 压缩曲线

图 5 为纯钛与石墨烯/钛复合材料在 25 °C 压缩下的应力应变曲线。可以明显看出，添加石墨烯的复合材料，其屈服强度与抗压强度均有较大提高，如表 1 所示，钛石墨烯的压缩屈服强度比纯钛高出 22.87%，达到 1198 MPa，钛石墨烯的抗压强度比纯钛高出 13.91%，达到 1335 MPa。Yang^[6]前期发现，当加入 0.2% 的石墨烯后，材料的抗压强度提高了约 14.81%，该研究结果与本实验的测试结果基本一致，均表明添加较少的石墨烯可显著改善材料的力学性能。

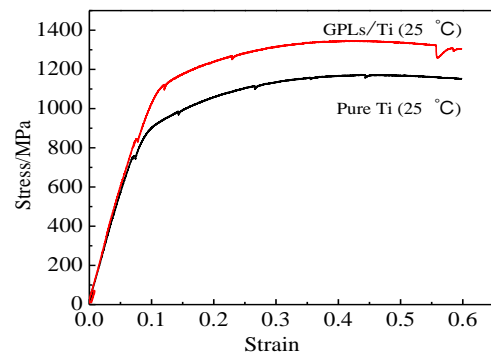


图 5 纯钛和钛/石墨烯复合材料 25 °C 压缩时应力应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of pure titanium and titanium/graphene composites compressed at 25 °C

表 1 不同压缩温度下纯钛与钛石墨烯复合材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of pure titanium and titanium/graphene composites at different compression temperatures

Compression temperature/°C	Material	Yield strength/MPa	Compressive strength/MPa
25	Ti	975	1172
	GPLs/Ti	1198	1335
800	Ti	32.5	35
	GPLs/Ti	40	45

图 6 为纯钛与钛石墨烯复合材料在 800 °C 压缩下的应力应变曲线。可以看出，在该温度下，纯钛与钛石墨烯复合材料都极易屈服，纯钛屈服强度为 32.5 MPa，钛石墨烯复合材料屈服强度为 40 MPa，但是相对于纯钛而言，钛石墨烯复合材料 800 °C 的屈服强度提高了 23.07%；800 °C 时，纯钛的抗压强度为 35 MPa，钛石墨烯复合材料的抗压强度为 45 MPa，比纯钛高出 28.57%。

总的来说，无论是 25 °C 的压缩还是 800 °C 的压缩，钛石墨烯复合材料的屈服强度/抗压强度均比纯钛的高，引起 2 种材料力学性能差异的主要有以下几点原因^[7,8]：(1) 增强体的承载：由于石墨烯和 TiC 镶嵌在基体中，在外力的作用下，载荷传递到增强体上，从而提高复合材料的屈服/抗压强度；(2) 细晶强化/颗粒增强：等轴状碳化钛和石墨烯障碍晶粒长大，使钛/石墨烯复合材料晶粒细小，有利于提高材料屈服及抗压强度；(3) TiC 与基体 Ti 的热膨胀系数相差大约 25%，在高温下，基体和 TiC 周围会产生高密度位错的应变区，障碍晶界移动，提高材料屈服及抗压强度。

2.4 硬度

图 7 为经不同温度压缩后纯钛与钛石墨烯复合材料维氏硬度柱状图，25 °C 压缩后纯钛与钛石墨烯复合材料的硬度(HV)分别为 3720 和 4330 MPa；800 °C 压缩后纯钛与钛石墨烯复合材料的硬度分别为 3450 和 3760 MPa。对比发现：25 °C 压缩后的钛石墨烯复合材料硬度比纯钛提高 16.4%，800 °C 高温压缩后钛石墨烯复合材料的硬度比纯钛提高了 10%，说明少量的石墨烯添加量（0.25%）能够对材料起到明显的增强作用；对比 25 °C 压缩后的纯钛硬度和 800 °C 压缩后的复合材料硬度，可以发现，经过 800 °C 的高温压缩后的钛石墨烯复合材料的硬度比室温纯钛稍高。

由于石墨烯镶嵌在基体中，使得周围基体晶格常数发生变化，加之原位生成了少量的 TiC，与石墨烯片一起

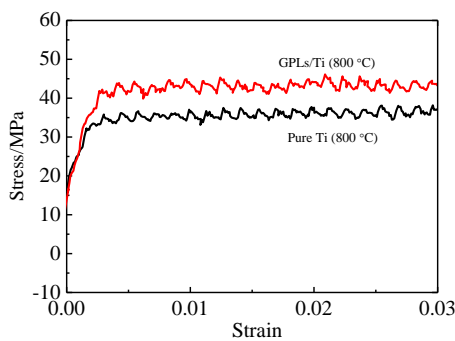


图 6 纯钛和钛/石墨烯复合材料在 800 °C 压缩时应力-应变曲线
Fig.6 Stress-strain curves of pure titanium and titanium/graphene composites compressed at 800 °C

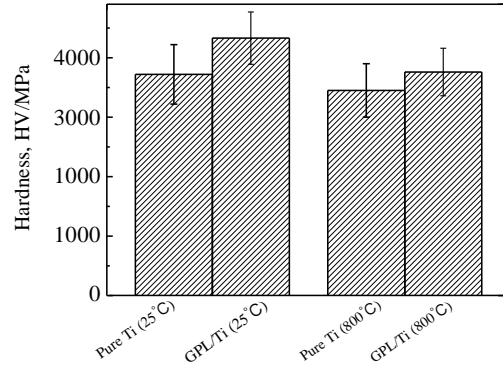


图 7 纯钛与钛/石墨烯复合材料维氏硬度柱状图
Fig.7 Vickers hardness histogram of pure titanium and titanium/graphene composites

阻碍位错的运动，从而使石墨烯片与基体接触的部位有大量位错堆积^[9]，因而增加了石墨烯片周围材料的硬度。

3 结 论

1) 少量石墨烯的添加，可以显著改善 Ti 材的力学行为，明显提高材料的室温(25 °C)强度及高温(800 °C)强度。其中压缩屈服强度分别提高 22.87%和 23.07%，抗压强度分别提高了 13.91%和 28.57%。说明石墨烯是钛基复合材料优质增强相之一。

2) 石墨烯经过 850 °C SPS 烧结，部分石墨烯与基体反应生成 TiC；经过 800 °C 热压缩后，有更多的石墨烯转变为 TiC。

3) 石墨烯的添加，有利于提高材料的硬度；25 °C 压缩与 800 °C 压缩后，硬度分别提高了 16.4%和 10%；经过常温（25 °C）压缩的纯钛与经过 800 °C 压缩后的复合材料拥有相当的室温硬度。

参考文献 References

[1] Yang Yingli(杨英丽), Luo Yuanyuan(罗媛媛), Zhao Hengzhang (赵恒章) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 538
 [2] Kondoh K, Threrujirapong T, Imai H *et al. Composites Science and Technology*[J], 2009, 69(7-8): 1077
 [3] Kondoh K, Threrujirapong T, Umeda J *et al. Composites Science and Technology*[J], 2012, 72(11): 1291
 [4] Li S F, Sun B, Imai H *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2013, 48: 57
 [5] Xi Zhengping(奚正平), Wang Ruining(王蕊宁), Zhao Yongqing (赵永庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1338

- [6] Yang W Z, Huang W M, Wang Z F *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2016, 29(8): 707
- [7] Tang Huiping(汤慧萍), Huang Boyun(黄伯云), Liu Yong(刘咏) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2004, 22(5): 293
- [8] Wu Yufeng(吴玉锋), Du Wenbo(杜文博), Nie Zuoren(聂祚仁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 184
- [9] Ma Fengcang(马凤仓), Liu Ping(刘平), Liu Xinkuan(刘新宽) *et al. Shanghai Nonferrous Metals*(上海有色金属)[J], 2016, 37(1): 9

Compressive Properties of the Graphene Reinforced Titanium Composites

Su Ying, Zuo Qian, Yang Gang, Yang Yi, Wei Can, Wang Ling, Liu Jian
(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Graphene reinforced titanium composites were prepared by spark plasma sintering at 850 °C following a powder metallurgy process. The compressive properties of the composites at room temperature and 850 °C were examined using a Gleeble-1500D. It is found that graphene is well dispersed in titanium matrix, refining the matrix microstructure and improving the compressive strength and hardness of the matrix at the room and high temperatures. In particular, the yield strength at room and high temperature increases by 22.87% and 23.07%, respectively; compressive strength increases by 13.91% and 28.57%, respectively; hardness increases by 16.4% and 10%, respectively. Meanwhile, the result indicates small portion of graphene reacts with titanium matrix and leads to the formation of titanium carbides and reinforces the matrix. The results demonstrate the graphene/titanium composite is a type of high performance material and can have potential engineering applications.

Key words: graphene; titanium composites; high temperature compressive property

Corresponding author: Liu Jian, Ph. D., Associate Professor, School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, E-mail: liujian@scu.edu.cn