

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.06.017

激光烧结石墨烯钛纳米复合材料及其耐腐蚀性能*

胡增荣^{1a,2,3}, 童国权², 张超⁴, 陈长军^{1b}, 张敏^{1b}, 郭华锋²

(1. 苏州大学 a. 城市轨道交通学院, b. 机电工程学院, 江苏 苏州 215131; 2. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016; 3. 江苏大学 江苏省光子制造科学与技术重点实验室, 江苏 镇江 212013; 4. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081)

摘 要: 石墨烯增强钛基纳米复合材料, 因其良好的力学性能有望成为轻质高强结构材料。为了研究其硬度和耐腐蚀性能, 在 AISI 4140 合金结构钢的基板上采用激光烧结的方法制备了石墨烯钛纳米复合材料。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、显微硬度计、拉曼光谱仪等研究了其微观结构、相组成和显微硬度等, 并采用电化学极化法研究了激光烧结石墨烯钛纳米复合材料和纯钛在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。结果表明: 激光烧结后石墨烯存在并均匀分散于钛基纳米复合材料中, 石墨烯的添加使得钛基纳米复合材料的显微硬度达到了 450 HV_{0.2}, 与激光烧结纯钛(180 HV_{0.2})相比提高了 1.5 倍。石墨烯钛纳米复合材料的腐蚀电位比激光烧结纯钛的腐蚀电位有明显提高, 从 -0.64 V 提高到 -0.59 V; 同时, 腐蚀电流从 1.6×10^{-7} A/cm² 降低到 7×10^{-8} A/cm², 说明其耐腐蚀性能优于激光烧结纯钛。

关键词: 激光烧结; 纳米复合材料; 石墨烯; 钛; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.44; TG178

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)06-0127-06

Corrosion Behavior of Laser Sintered Graphene Reinforced Titanium Matrix Nanocomposites

HU Zeng-rong^{1a,2,3}, TONG Guo-quan², ZHANG Chao⁴, CHEN Chang-jun^{1b}, ZHANG Min^{1b}, GUO Hua-feng²

(1a. School of Urban Rail Transportation, 1b. School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University Suzhou 215131, Jiangsu; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016; 3. Jiangsu Provincial Key Laboratory for Science and Technology of Photon Manufacturing, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu; 4. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract: Graphene reinforced titanium nanocomposites (Gr-Ti) are expected to become light weight and high strength structural material for its excellent mechanical properties. To study its hardness and corrosion properties, the Gr-Ti was prepared on AISI 4140 substrate though a laser sintering process. The microstructures, components and hardness were analysed by SEM, XRD and Raman spectroscopy. The corrosion behavior of laser sintered pure titanium and Gr-Ti in 3.5% NaCl solution was studied by electrochemical polarization method. The results show that the graphene disperses and survives in the titanium matrix. The hardness of the Gr-Ti is 450 HV_{0.2}, while that of the laser sintered pure titanium is 180 HV_{0.2}, which increasing 150%. And the corrosion potential and corrosion current of the Gr-Ti are -0.64 V and 1.6×10^{-7} A/cm², and that of the pure titanium just -0.59 V and 7×10^{-8} A/cm², which means that the corrosion resistance of the Gr-Ti is better than that of pure titanium.

Keywords: laser sintering; nanocomposites; graphene; titanium; corrosion resistance

收稿日期: 2015-07-12; **修回日期:** 2015-10-28; **基金项目:** * 江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金(GZ201301); 江苏省普通高校研究生科研创新计划(CXLX13_168)

通讯作者: 张敏(1978-), 女(汉), 副教授, 博士; **研究方向:** 激光制造和多孔材料; **Tel:** (0512) 6522 4559; **E-mail:** mzhang@aliyun.com

网络出版日期: 2015-12-09 08:35; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20151209.0835.014.html>

引文格式: 胡增荣, 童国权, 张超, 等. 激光烧结石墨烯钛纳米复合材料及其耐腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 127-132.
Hu Z R, Tong G Q, Zhang C, et al. Corrosion behavior of laser sintered graphene reinforced titanium matrix nanocomposites [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 127-132.

0 引言

轻质高强的结构材料是很多工业领域所追求的,尤其是在航空航天和交通运输领域。钛合金由于具有较高的比强度、比模量、良好的耐腐蚀性,在航空航天、化学工业和汽车工业等领域得到广泛应用。在航空航天领域,期望钛合金能具备更好的综合性能,比如:更高的强度、更好的耐腐蚀性能和良好的导热性。解决的办法之一是发展钛和钛合金基复合材料。众所周知,当复合材料任一组分的任一维尺度小于 100 nm 时,即为纳米复合材料^[1]。而纳米复合材料比传统复合材料有更优异的性能^[2],也越来越受到重视。目前,在金属基复合材料和纳米复合材料领域已经开展了很多研究工作^[2-4]。很多纳米材料被作为金属基复合材料的增强相进行研究,尤其是碳纳米管和石墨烯备受关注^[5-6]。

相较于碳纳米管,石墨烯具有更好的综合性能和经济性^[7-9]。石墨烯是由单层碳原子构成的二维材料,具有极高的强度和热传导率^[10-13],是钛基复合材料的理想增强相,它可以同时提高复合材料的力学性能和热传导率。近来,已经有多篇石墨烯增强金属基纳米复合材料的研究报道。Bartolucci^[14]等,首先报道了用球磨混粉和热等静压的方法制备石墨烯增强铝基复合材料。但其力学性能低于用相同方法制备的纯铝和多壁碳纳米管增强的铝基复合材料。Kuang^[15]等采用电沉积的办法制备了石墨烯增强镍基复合材料,Tang^[16]和 Chu^[17]等报道了石墨烯增强铜基复合材料,他们的结果都证明石墨烯可以明显提高基体的力学性能。

XG 科学公司和美国橡树岭国家实验室于 2012 年 11 月提出用粉末冶金工艺制造石墨烯钛

纳米复合材料的联合研究计划,但后续并无研究结果正式发表。

因为钛是一种较为活泼的金属,在一定条件下可以和碳反应,所以制备石墨烯钛纳米复合材料比较困难。激光烧结是一种快速熔化快速凝固的工艺过程,这一快速过程能够抑制石墨烯和钛的反应,有助于石墨烯在钛的基体中存留。同时,石墨烯的熔点大于 3 000 °C^[18],而钛的熔点是 1 660 °C。这意味着采取适当的工艺参数,可以使用激光烧结的方法制备石墨烯钛纳米复合材料。

文中采用激光烧结方法制备了石墨烯钛纳米复合材料,讨论了石墨烯于激光烧结后在钛基体中的分散和存在状态,并对所制备复合材料的微观结构、相组成、显微硬度及耐腐蚀性能进行了研究。

1 材料与方法

基体材料为 AISI 4140 (相当于 42CrMo) 合金结构钢板材,其名义化学成分见表 1^[19]。试样大小为 10 mm×10 mm×2.5 mm。

将 1.9 g 钛粉(平均颗粒直径小于 1 μm, Sigma-Aldrich Co.)和 0.1 g 多层石墨烯纳米片(平均 X&Y 尺寸小于 2 μm, Cheap Tubes, Inc.)和 2 g 分散剂聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)加入 46 g 去离子水中,在 120 °C 下,使用磁力搅拌器搅拌 12 h,制成溶液用于涂制样品,厚 0.2 mm,断面如图 1(a)所示。把预涂样件放到充满氩气的透明烧结盒中,用 IPG 光纤激光系统进行烧结,烧结后的样品断面示意如图 1(b)所示。工艺参数如下:激光频率 50 kHz,激光功率 80 W,光斑直径 0.8 mm,扫描速度 2 mm/s,扫描间距 0.25 mm。

表 1 AISI 4140 基体的化学成分^[19]

Table 1 Chemical composition of the AISI 4140 substrate^[19]

(w/%)

Element	C	Mn	P _{max}	S _{max}	Si	Cr	Mo
Content	0.38-0.43	0.75-1.0	0.035	0.040	0.15-0.35	0.80-1.10	0.15-0.25

使用 X 射线衍射仪对烧结后的复合材料进行物相分析(XRD, Bruker D8 Focus X-ray Diffractometer),测试前样品先在酒精中超声清洗 5 min。试验条件为:Cu Kα 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 8°/min。

石墨烯钛纳米复合材料的原始表面形貌采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜进行观察和表征。

采用色散型拉曼光谱仪(HORIBA Jobin Yvon, NJ, USA),激光器波长选定为 632.8 nm

进行 Raman 光谱测定。

使用 Leco M-400-H 显微硬度计对复合材料进行显微硬度测试,测量时加载载荷为 200 g,载荷保持时间为 10 s。测试前,样品被微量打磨以得到平整光滑的测量区域。每一个样品测量 5 点,取其平均值作为最终硬度值。

利用普林斯顿 VersaSTAT 3 电化学工作站

进行电化学腐蚀试验。试验中,将待测样品作为工作电极(其有效工作面积为 0.5 cm^2),铂丝作为对电极,Ag/AgCl 作为参比电极,电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液,温度为室温。待测样品在电解质溶液中浸泡 1 h,腐蚀电位稳定后开始电化学测量。电位扫描范围为 $-0.8 \sim -0.5 \text{ V}$ (相对腐蚀电位),扫描速度为 5 mV/s 。

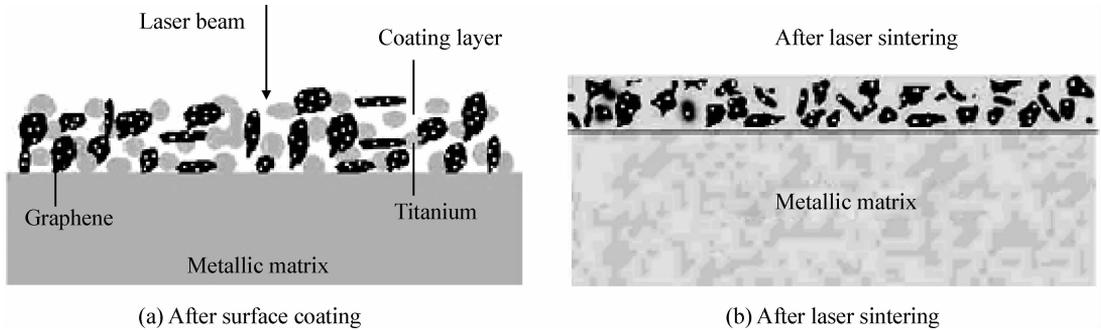


图 1 激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料的试样断面示意图

Fig. 1 Cross section schematic diagrams of the laser sintered graphene reinforced titanium matrix nanocomposites

2 结果与分析

2.1 表面形貌

图 2 是激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料(Graphene reinforced titanium nanocomposites, Gr-Ti)和激光烧结合纯钛的表面形貌。由图可见:激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料的表面非常致密,而激光烧结合纯钛的表面看起来虽然也较为均匀平滑,但却处于不连续状态,由很多微小颗粒平铺而成。

这可能是因为在激光烧结合过程中,钛粉熔化后,

由于金属钛的密度小,液态时表面张力大,在激光快速加热和随后快速凝固过程中,在表面张力的作用下材料容易收缩成团从而形成了图 2(b)所示的颗粒形貌。

同时,因为石墨烯的熔点远高于钛的熔点,所以当钛粉熔化后而石墨烯仍以固态存在。石墨烯片相互交错形成骨架,当熔化的钛与固态石墨烯混合并共同凝固时,固态石墨烯影响混合物的凝固过程,并能够连接熔化的钛使其有成为一体的趋势,从而使凝固后的材料表面形成不同于纯钛的表面形貌,见图 2(a)。

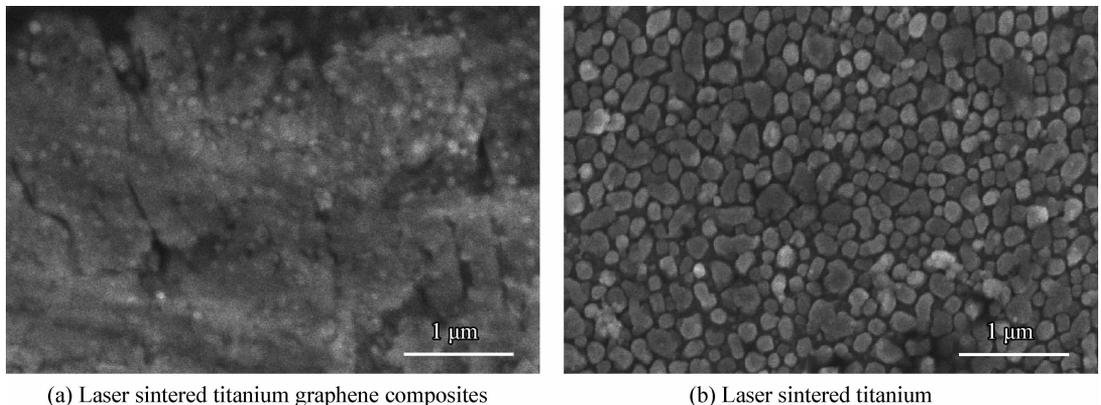


图 2 激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料和激光烧结合钛的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the laser sintered titanium graphene nanocomposites and titanium

2.2 物相分析

图3是激光烧结石墨烯钛纳米复合材料的XRD图谱。由图可知:在 43.3° 处的特征峰是C(101)峰^[20];在 44.6° 附近的特征峰和铁的特征峰非常吻合^[21-22],因为烧结是在AISI4140合金结构钢基体上进行的,所以铁元素来自于基体。

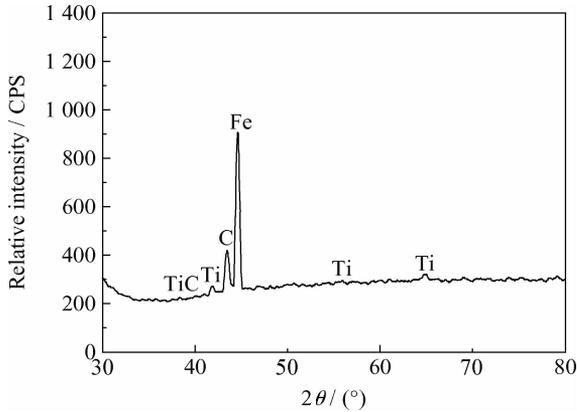
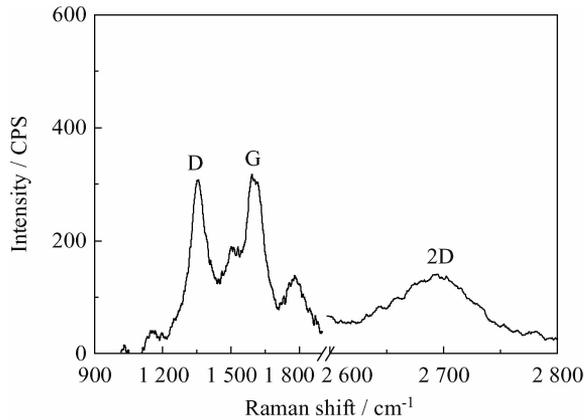


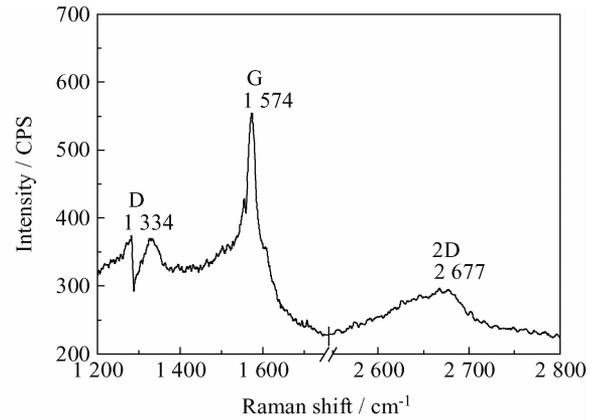
图3 激光烧结石墨烯钛纳米复合材料的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the laser sintered graphene titanium composites

其他特征峰分别对应于钛和碳化钛^[23]。这说明石墨烯与钛反应生成了碳化钛,研究表明^[24]:石墨烯与基体材料生成碳化物的反应,会



(a) Laser sintered titanium graphene composites



(b) COOH rich graphene

图4 激光烧结石墨烯钛纳米复合材料和多层石墨烯的Raman光谱

Fig.4 Raman spectra of the laser sintered titanium graphene composites and COOH rich graphene

管石墨烯存留了下来,但石墨烯的结构却有所变化。因为D峰代表石墨烯的结构缺陷, I_D/I_G 也常用来表示多层石墨烯的结构缺陷变化^[28-29],激光烧结石墨烯结构缺陷增多。这些改变或许也是导致特征峰位置偏移的原因。

因为激光烧结的快速熔凝过程受到限制,因此只会有部分石墨烯和基体材料在它们相交的界面上发生反应,所以控制好烧结工艺参数,烧结后的复合材料中能够保存适当含量的石墨烯。

同时,XRD中没有测得氧化物的特征峰,这说明氩气有效地保护了烧结材料,没有氧化过程发生。此外,图谱上没有发现处于 20° ^[25]的PVA的衍射特征峰,这说明PVA在激光烧结的过程中被高温气化完全去除了。

2.3 Raman光谱

为进一步确定石墨烯的存在,对所烧结样品进行Raman光谱检测。图4(a)是激光烧结石墨烯钛纳米复合材料的Raman光谱。可以明显观察到在 $1352, 1603$ 和 2696 cm^{-1} 存在特征峰,这些特征峰分别对应着多层石墨烯的D峰,G峰和2D峰^[26]。图4(b)是试验中用的多层石墨烯的Raman光谱。

对比两图可以发现:相应特征峰的形状有明显差别,多层石墨烯的D峰,G峰和2D峰位置分别为 $1334, 1574$ 和 2677 cm^{-1} ,复合材料中的石墨烯其特征峰位置略向后平移,其他金属基体的石墨烯增强复合材料也有类似情况^[27],并且烧结后D峰变高。这意味着在激光烧结的过程中,尽

2.4 硬度

图5是激光烧结石墨烯钛纳米复合材料和激光烧结石墨烯纯钛的维氏硬度。由图可知:激光烧结石墨烯纯钛的维氏硬度是 $180\text{ HV}_{0.2}$,而激光烧结石墨烯钛纳米复合材料的维氏硬度是 $450\text{ HV}_{0.2}$,硬度值提高了约150%。

石墨烯钛纳米复合材料强化的原因主要是因为增强相石墨烯有优异的力学性能^[15]。同时研究表明:石墨烯通过晶界钉扎可以阻止基体材料晶粒长大^[15-17],而激光烧结也是一个快速加热快速冷却的过程,这一工艺特点本身也有助于细化材料晶粒,从而提高材料强度。

作者的课题组同时做了氧化石墨烯钛纳米复合材料的激光烧结工作,结果发现氧化石墨烯钛纳米复合材料的平均硬度为 535 HV_{0.2}。由此可知:氧化石墨烯对钛基体的强化效果更明显。这或许是因为石墨烯与钛比氧化石墨烯和钛更容易反应生成碳化钛,而碳化钛的增强效果远不如石墨烯。

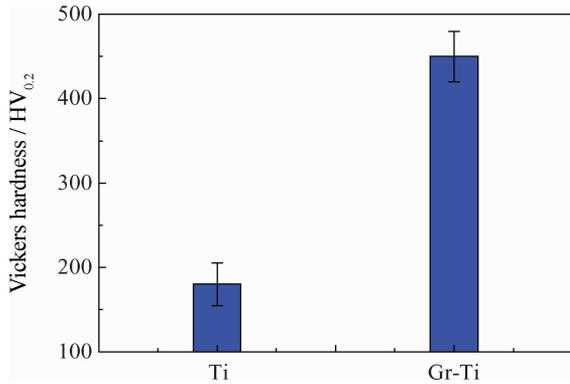


图 5 激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料和钛的维氏硬度
Fig. 5 Vickers hardness of the laser sintered graphene titanium nanocomposites and titanium

2.5 耐腐蚀性

图 6 为激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料和纯钛试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。由图 6 可知,在 3.5% NaCl 溶液中,两种试样的阳极极化均表现为钛的活性溶解,随着过电位的增大,极化曲线向高电流密度方向移动。石墨烯的添加使得石墨烯钛纳米复合材料的腐蚀电位比激光烧结合纯钛的腐蚀电位有明显提高,从 -0.64 V 提高到 -0.59 V;同时腐蚀电流也有所降低,从 $1.6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。这可能是由于石墨烯纳米片混在钛的基体中,使得钛实际上处于被石墨烯分割的微观不连续状态,同时石墨烯与钛的两相交界面处生成了碳化钛,使得腐蚀电流下降。

3 结论

(1) 采用激光烧结的方法制备了石墨烯钛纳

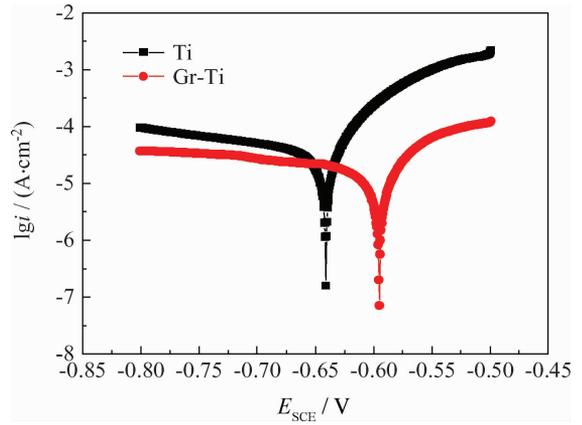


图 6 激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料和钛在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of the laser sintered graphene titanium nanocomposites and titanium in 3.5% NaCl solution

米复合材料。XRD 和 Raman 测试结果表明石墨烯存在于所制备的复合材料中。这说明激光烧结的快速熔凝过程有利于石墨烯在复合材料中的存留,但在激光烧结过程中石墨烯结构有所变化,缺陷增加。

(2) 石墨烯能够强化钛基体,激光烧结合石墨烯钛纳米复合材料的硬度(450 HV_{0.2})约为激光烧结合纯钛(180 HV_{0.2})的 2.5 倍。

(3) 石墨烯钛纳米复合材料的腐蚀电位比激光烧结合纯钛的腐蚀电位有明显提高,从 -0.64 V 提高到 -0.59 V;同时腐蚀电流也有所降低,从 $1.6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 降低到 $7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,说明其耐腐蚀性能优于激光烧结合纯钛。

参考文献

- [1] Ajayan P, Schadler L, Braun P. Nanocomposite Science and Technology [M]. John Wiley & Amp, 2003.
- [2] Mortensen A, Llorca J. Metal matrix composites [J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40: 243-270.
- [3] Lin D, Ye C, Liao Y, et al. Mechanism of fatigue performance enhancement in a laser sintered superhard nanoparticles reinforced nanocomposite followed by laser shock peening [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(13): 133509-133509-10.
- [4] Zhang S, Sun D, Fu Y, et al. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 167 (2/3): 113-119.
- [5] Bakshi S R, Lahiri D, Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review [J]. International Materials Reviews, 2010, 55(1): 41-64.

- [6] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: Past, present and future [J]. *Progress in Materials Science*, 2011, 56(8): 1178-1271.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [8] Su C Y, Lu A Y, Xu Y, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2332-2339.
- [9] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224.
- [10] Lee C, Wei X, Li Q, et al. Elastic and frictional properties of graphene [J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2009, 246 (11/12): 2562-2567.
- [11] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [12] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [13] Carter J L, Krumhansl J A. Band structure of graphite [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21 (12): 2238-2239.
- [14] Bartolucci S F, Paras J, Rafiee M A, et al. Graphene-aluminum nanocomposites [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(27): 7933-7937.
- [15] Kuang D, Xu L, Liu L, et al. Graphene-nickel composites [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273(6): 484-490.
- [16] Tang Y, Yang X, Wang R, et al. Enhancement of the mechanical properties of graphene-copper composites with graphene-nickel hybrids [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 599(2): 247-254.
- [17] Chu K, Jia C. Enhanced strength in bulk graphene-copper composites [J]. *Physica Status Solidi*, 2014, 211(1): 184-190.
- [18] Zakharchenko K V, Fasolino A, Los J H, et al. Melting of graphene: from two to one dimension [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23(20): 202202.
- [19] ASTM A29/A29M-04, Standard specification for steel bars, carbon and alloy, hot-wrought, general requirements for [S]. West Conshohocken, PA, www.astm.org, ASTM, 2012.
- [20] 张卫珂, 付俊杰, 常杰, 等. 纳米洋葱碳的制备及其纯化研究 [J]. *新型炭材料*, 2014, 29(5): 398-403.
Zhang W K, Fu J J, Chang J, et al. Fabrication and purification of carbon nano onions [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(5): 398-403 (in Chinese).
- [21] Wang H, Shrestha T B, Basel M T, et al. Magnetic-Fe/Fe₃O₄-nanoparticle-bound SN38 as carboxylesterase-cleavable prodrug for the delivery to tumors within monocytes/macrophages [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2012, 3: 444-455.
- [22] Kiciński W, Szala M, Nita M. Structurally tailored carbon xerogels produced through a sol-gel process in a water-methanol-inorganic salt solution [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 58(1): 102-113.
- [23] Hosseinnejad M T, Ghorannevis Z, Ghorannevis M, et al. Preparation of titanium carbide thin film using plasma focus device [J]. *Journal of Fusion Energy*, 2011, 30 (6): 516-522.
- [24] Lin D, Richard Liu C, Cheng G J. Single-layer graphene oxide reinforced metal matrix composites by laser sintering: Microstructure and mechanical property enhancement [J]. *Acta Materialia*, 2014, 80: 183-193.
- [25] Zhang Q G, Liu Q L, Shi F F, et al. Structure and permeation of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and polysilisesquioxane [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(39): 4646-4653.
- [26] Lee J K, Lee S, Kim Y I, et al. The seeded growth of graphene [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 1-5.
- [27] Pavithra L P, Sarada B V, Rajulapati K V, et al. A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(6): 4049.
- [28] Ferrari A C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects [J]. *Solid State Communications*, 2007, 143 (1/2): 47-57.
- [29] Matthews M J, Pimenta M A, Sselhaus G, et al. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials [J]. *Physical Review B*, 2006, 59 (10): R6585-R6588.

(责任编辑: 黄艳斐)