

特约专栏

石墨烯增强钛基复合材料研究进展

穆啸楠^{1, 2}, 张洪梅^{1, 2}, 王 宇^{1, 2}

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)
(2. 冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081)

摘 要: 非连续增强钛基复合材料(DRTMCs)具有高比强度、低密度、优异的耐蚀性等诸多特性, 在航空航天、国防工业、交通运输等领域具有广泛的应用前景。石墨烯具有良好的本征物理和力学性能, 是近年来的二维碳纳米“明星”材料, 被视为极具潜力的 DRTMCs 纳米增强体。国内外研究者聚焦 DRTMCs 设计与制备, 突破了低温快速成型和界面改性等关键技术, 初步实现了界面精细调控和微观构型, 获得石墨烯在钛基体中的本征增强, 制备出强塑性匹配较好的 DRTMCs。简要综述近些年来石墨烯增强钛基复合材料的设计方法和制备工艺, 探讨界面反应、界面结构、微观构型等关键因素对复合材料力学性能和失效机制的影响规律, 并提出石墨烯增强钛基复合材料未来的发展方向。

关键词: 石墨烯; 钛基复合材料; 制备方法; 界面设计; 力学行为

中图分类号: TB333.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)03-0212-10

引用格式: 穆啸楠, 张洪梅, 王宇. 石墨烯增强钛基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(3): 212-221.

MU X N, ZHANG H M, WANG Y. Progress on Graphene Reinforced Titanium Matrix Composites[J]. Materials China, 2024, 43(3): 212-221.

Progress on Graphene Reinforced Titanium Matrix Composites

MU Xiaonan^{1, 2}, ZHANG Hongmei^{1, 2}, WANG Yu^{1, 2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)
(2. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact, Beijing 100081, China)

Abstract: Discontinuously reinforced titanium matrix composites (DRTMCs) have many excellent properties such as high specific strength, low density, superior corrosion resistance, which have become ideal candidates for aerospace, defense industry and transportation field and have a wide range of applications. Graphene, as a two-dimensional carbon nano “star” material with excellent intrinsic physical and mechanical properties, has been regarded as a promising nano-reinforcement for DRTMCs in recent years. Recently, domestic and foreign researchers have been focusing on solving the key issue of severe interfacial reaction caused by traditional high-temperature sintering through rapid low-temperature consolidation as well as powder modification, established a precise interface control method for graphene-reinforced Ti composites, and optimized the configuration to realize the graphene nanoplatelets intrinsic strengthening. The present work summarized the fabrication and design method of graphene reinforced titanium matrix composites in recent years, investigating the effects of interface reactions, interface structure and micro-configuration or other key factors on the mechanical properties, failure mechanism, and prospected the development trend of graphene reinforced titanium matrix composites in the further.

Key words: graphene; titanium matrix composites; fabrication method; interface design; mechanical behavior

收稿日期: 2023-06-13 修回日期: 2023-11-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2023CX01021); 国家自然科学基金资助项目(52301186)

第一作者: 穆啸楠, 男, 1991 年生, 副研究员, 硕士生导师

通讯作者: 张洪梅, 女, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zhanghm@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202306010

1 前 言

钛合金由于其优异的比强度、耐蚀性和高温性能, 在航空航天、国防和汽车工业等领域拥有广泛的应用前景^[1-5]。经过几十年的发展, 钛合金力学性能发展已逼近极限, 难以满足装备更为严苛的应用需求。钛合金的复合化成为重要的发展方向。非连续增强钛基复合材料

(discontinuously reinforced titanium matrix composites, DRTMCs)具有较高的模量、耐磨性、强度,与钛合金相比具有显著优势^[2, 6, 7]。DRTMCs按照增强体生成方式可以分为原位自生颗粒/晶须增强 DRTMCs(如通过引入碳源、硼源在基体内原位自生 TiC、TiB 陶瓷相)和外加颗粒增强 DRTMCs(如加入 SiC、Al₂O₃、Si₃N₄ 等陶瓷颗粒)^[8, 9]。

近年来,碳纳米材料由于其超高的物理和力学性能,在增强金属综合性能方面已展现出较为突出的效果,常用的碳纳米增强体有碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、纳米金刚石(nano diamonds, NDs)和石墨烯等。石墨烯纳米片(graphene nanoplatelets, GNP_s)是一种具有较大比表面积,保留了大部分石墨烯优异力学(理想状态下石墨烯断裂强度~130 GPa,杨氏模量~1.0 TPa^[8])、热学及电学性能的纳米碳材料,作为增强体已广泛应用于树脂、陶瓷和金属基复合材料。与传统陶瓷颗粒和晶须增强的 DRTMCs 相比,GNP_s/Ti 复合材料表现出更加优异的强度、塑性和抗冲击性等特性,受到国内外研究者广泛关注^[9-15]。然而,GNP_s/Ti 复合材料的设计和制备始终面对三大难题:其一,GNP_s在钛基体中的分散性较差;其二,由于钛具有非常高的化学活性,GNP_s极易与钛基体发生严重界面反应而失去本征性能;其三,GNP_s自身纳米结构的完整性较差和缺陷较多。以往的研究表明,CNTs 和 NDs 作为钛基体的增强体也存在类似问题,大部分纳米碳材料在 DRTMCs 制备过程中通常会形成微米尺寸 TiC 颗粒,使复合材料的性能提升难以达到预期效果。对于 GNP_s/Ti 复合材料,如何抑制 GNP_s的严重反应,实现界面反应精准控制,较好发挥 GNP_s的本征增强作用,是重要的研究方向。GNP_s/Ti 复合材料的研究不仅对 DRTMCs 的发展具有重大意义,也对碳纳米相增强金属基复合材料的研发具有重要的理论指导意义。

2 GNP_s/Ti 复合材料制备方法

制备 GNP_s/Ti 复合材料的方法有很多种,如图 1 所示^[16-22],主要包括热压烧结、放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)、微波烧结、热等静压、粉末注射成型、激光熔覆等。其中热等静压、金属注射成型和激光熔覆等方法流程复杂、成本较高,尤其是这些工艺过程是在高温环境下制备,难以实现 GNP_s与钛基体的反应控制。传统热压烧结工艺的烧结时间较长,使得 GNP_s与 Ti 几乎全部发生反应生成 TiC 相。SPS 工艺具

有升温速度快、烧结时间短、烧结温度低等优势,因此采用该方法制备的材料组织均匀细小且界面反应可控制^[23],SPS 已成为目前 GNP_s/Ti 复合材料的优选制备方法。

西北有色金属研究院张于胜等^[24]采用 SPS 和热轧工艺制备出 GNP_s/TC4、石墨颗粒(graphite particles, GP_s)/TC4 和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)/TC4 3 类钛基复合材料,研究发现由于 SPS 快速升降温的特点,900 ℃ 烧结和轧制条件下所制备的复合材料碳纳米相未完全反应,其中 GNP_s的本征结构保留最好,所制备的 GNP_s/TC4 复合材料屈服强度相比 TC4、GP_s/TC4 和 GO/TC4 分别提高了 24.6%, 9.22% 和 5.62%。武汉理工大学史晓亮等^[25]在 1100 ℃、保温 10 min 的条件下,制备出 GNP_s/TiAl 合金复合材料,测试结果表明,与 TiAl 基体相比,GNP_s使该复合材料摩擦系数降低了 4 倍、磨损率降低了 4~9 倍。哈尔滨工业大学孔凡涛等^[26]对 SPS 制备的 GNP_s/Ti-47Al-2Cr-4Nb-0.3W 复合材料的微观结构进行研究,发现少量添加的 GNP_s对基体的晶粒细化有显著效果,使平均晶粒尺寸降低了 45%。东南大学王军等^[27]采用 SPS 工艺制备出高致密的 GNP_s/TC4 复合材料,研究发现晶界处均匀分布的 GNP_s抑制了钛合金基体中魏氏组织的形成,有利于复合材料组织细化和力学性能的提升。印度塔帕尔大学 Sharma 等^[28]采用 SPS 工艺制备了 GNP_s/TC4 复合材料,该复合材料纳米硬度为 5.29 GPa,弹性模量为 119.8 GPa,比烧结态 TC4 分别提高了 68.4% 和 140.5%。四川大学杨刚等^[29]在 850 ℃ 条件下制备了 GNP_s/Ti 复合材料,并分析了其高温压缩性能,研究发现,在大电流(45 000 A)或等离子体局部高温作用下,碳原子加速产生活化或非晶化,破坏了 GNP_s的本征结构^[30]。北京理工大学张洪梅等^[31-34]采用低温快速成型工艺制备出 GNP_s/Ti 复合材料,有效抑制了界面反应,其中 GNP_s质量分数为 0.1% 的 GNP_s/Ti 复合材料具有优异的拉伸强度,比纯钛提高了 54.2%~70%。东南大学的张法明团队^[27, 35]对 GNP_s和洋葱碳增强 DRTMCs 开展了系统研究,发现复合材料内部在形成了纳米/亚微米级的 TiC 颗粒的同时保留了部分碳纳米相,使该复合材料拉伸强度相比纯 Ti 提高了 40%。此外,重庆大学刘许旻等^[36]、西南交通大学蒋小松等^[37]、西安交通大学刘马宝等^[38]、北京航空材料研究院曹正等^[39]、苏州大学陈瑶等^[40]在 GNP_s/Ti 复合材料的制备方法研究方面也取得了一定的进展,为实现 GNP_s在钛基体中应用提供了工艺借鉴和技术参考。

纳米材料的本征结构损伤严重。奥地利研究中心 Melendez 等^[62]通过粉末冶金法制备出碳纳米材料(CNTs、NDs)增强的 DRTMCs, 研究发现, 碳纳米材料与基体反应生成了高含量的 TiC, 该复合材料虽具有高的硬度和强度, 但塑(韧)性较差。韩国延世大学 Shin 等^[63]在较低温度(500 ℃左右)和高压条件下烧结制备了 GNP_s/Ti 复合材料, 研究发现, GNP_s 与 Ti 基体之间基本没有界面反应, 而是通过 Ti-C 离子键和范德华弱键结合, 由于界面结合强度较弱, 导致复合材料在加载条件下界面易脱粘。由此可知, 若 GNP_s/Ti 复合材料界面 TiC 相含量过低, 将使得界面结合强度不够, 性能提升不足; TiC 相生成过量, 将容易破坏 GNP_s 的本征结构, 降低复合材料塑(韧)性, 引发材料脆性失效。因此, 如何为 GNP_s 披上一层“恰到好处”的 TiC 层“外衣”, 是复合材料综合性能提升的关键。

研究人员开展了界面微结构演化和反应调控等相关工作。北京理工大学张洪梅等^[30, 31, 64, 65]率先研究了 GNP_s/Ti 复合材料的界面演化机制, 基于低温高压 SPS 预成型和快速热处理工艺制备了 GNP_s/Ti 复合材料。研究发现, TiC 优先在 GNP_s 的开口边缘位置形核生长。如图 3 所示^[66], 在 850 ℃ 热处理条件下, 随着反应时间的延长(热处理时间 120~600 s), 界面处的 TiC 相形貌从初始的“颗粒孤岛”(图 3a)变成“蠕虫状”的长条(图 3b), 最后彼此相连形成厚度约 150 nm 致密的“片层状”结构(图 3c)。旋进电子衍射分析结果表明, 800 ℃ 以下热处理反应生成的 TiC 层无择优取向, 而是由众多细小纳米 TiC 颗粒相连组成; 850 ℃ 以上热处理反应生成的 TiC 层会产生<101>和<111>织构以及生长层错^[66]。当界面反应层达到致密状态, 碳原子将主要以穿过 TiC 层的方式到达 Ti 基体, 使 TiC 继续生长^[31]。西安交通大学刘马宝等^[38]分析了 GNP_s/TC4 复合材料的界面微结构演化, 研究发现, GNP_s/TC4 复合材料界面主要形成致密的 TiC 反应层(无其他碳产物生成), 且反应层的致密化可明显降低碳原子的扩散速率, 使 GNP_s 的本征结构在 TC4 合金基体中较好地保留。上述研究揭示了 GNP_s 与 Ti(合金)复合材料界面元素的反应扩散行为、界面产物的生长特性和形貌演变规律。

研究人员还尝试采用 GNP_s 表面改性方式调控界面。如北京理工大学^[64]和西北有色院^[67]等研究单位采用化学镀方法在 GNP_s 表面引入 Ni、Cu、Ag 等纳米颗粒层, 制备了 Ni@GNP_s、Cu@GNP_s 和 Ag@GNP_s 纳米复合增强体, 研究发现: GNP_s 表面金属化可以有效延缓复合材料界面反应的进程。由于纳米金属层可抑制碳原子扩散, 界面反应产物由粗大 TiC 颗粒(尺寸约几百纳米)转变为细小的 TiC 颗粒(尺寸约十几纳米)。同时, 金属层转变

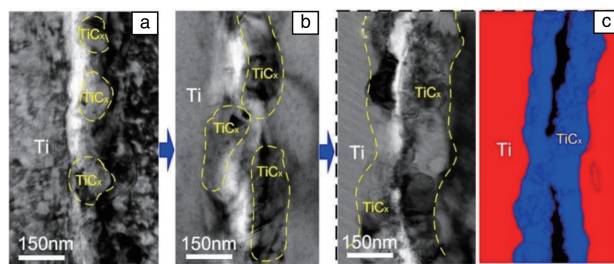


图3 GNP_s/Ti 复合材料在 850 ℃ 热处理条件下界面 TiC 相形貌随时间的演化过程^[66]: (a) 120 s, (b) 300 s, (c) 600 s

Fig. 3 Interfacial TiC morphology evolution with time of GNP_s/Ti composite during heat treatment at 850 ℃^[66]: (a) 120 s, (b) 300 s, (c) 600 s

为金属间化合物层, 提高了 GNP_s 与钛基体的界面结合强度, 并且随着金属层原子的扩散, 钛基体发生相转变(如 β 相产生和次生 α 析出), 进一步改变了基体微观组织形貌, 使复合材料实现了“1+1>2”的 GNP_s、界面反应层和基体析出相协同增强效果, 准静态拉伸性能明显优于相同工艺参数下 GNP_s/Ti 复合材料。西北工业大学陈彪团队^[68]通过超声分散和物理吸附的方式得到了 SiC_p@GNP_s 纳米复合增强体, 采用 SPS 工艺制备出 SiC_p@GNP_s/Ti 复合材料, 该复合材料耐磨性能比纯钛提高了 86.8%, 研究发现: GNP_s 表面纳米 SiC_p 层与 GNP_s 表面金属化的效果类似, 抑制了界面反应, 减少了 GNP_s 在烧结制备过程中缺陷的形成, 反应生成的少量 TiC 和 Ti₅Si₃ 相有利于提高界面结合强度。综上所述, 研究者在 GNP_s/Ti 复合材料界面反应机理及界面产物生长特性等方面开展的基础研究可为 GNP_s/Ti 复合材料的界面设计及控制提供理论依据。

在微观构型设计方面, 哈尔滨工业大学黄陆军等^[46]以提高 DRTMCs 室温塑性和高温强度为目标, 基于 Hashin-Shtrikman 理论, 采用晶界强化设计的方法, 制备出 TiB_w 增强体呈准连续三维网状分布的 DRTMCs, 有效提高了材料的塑(韧)性。东南大学张法明团队^[47]采用 SPS 工艺制备了具有三维网状结构的少层石墨烯(few-layer graphene, FLG)/TC4 复合材料, 研究了 SPS 工艺温度对复合材料微观组织演变、压缩/拉伸力学性能和摩擦学行为的影响规律, 分析了强化机理。FLG 通过低能球磨在 TC4 粉末表面均匀分散, 并经烧结过程在复合材料晶界处原位生成三维网络分布的 FLG-TiC 复合增强体。由于 FLG 和 TiC 在网络边界的协同强化作用, 该复合材料相比 TC4 基体综合力学性能明显提高, 且磨损率显著降低。图 4a 为 FLG/TiC 增强 TC4 合金基体的微观作用机制示意图^[47]。西北工业大学陈彪团队^[69]制备了具有 GNP_s 网状分布特征的 GNP_s/TC4 复合材料, 研究发现, 网状结构

一定程度缓解了复合材料裂纹应力集中,微裂纹倾向于沿着网络边界和 GNP/碳化物颗粒进行形核和长大,有利于微裂纹分支和偏转。

北京理工大学张洪梅团队^[31]设计出 GNP/Ti 片状复合粉末构筑了复合材料层状结构(图 4b),不仅解决了 GNP 的团聚问题,同时获得了良好的 GNP 本征增强效果,制备的层状结构 GNP/Ti 复合材料打破了传统 DRTMCs 的压缩屈服强度极限(达到~2 GPa)。基于仿生学思想,他们设计出具有三维复合结构的 GNP-(TiB_w)/Ti 界

面^[32-34, 48](简称“三维界面”,如图 4c),显著提升了复合材料的拉伸强度(比纯 Ti 基体提升 200 MPa),并保持优异的室温塑性(23.2%)。图 4d 为 GNP-(TiB_w)/Ti 复合材料拉伸断口形貌^[32],可以看出, TiB 晶须作为桥梁连接了 GNP-TiC-Ti 的多重界面,减缓了 TiC 层的断裂速度,同时抑制了 GNP 与周围基体的界面脱粘,防止 TiC 层与相邻基体的变形分离, GNP 的存在还可以桥接裂纹,进一步获得增韧效果,促进 GNP 更好地发挥其本征强化作用。

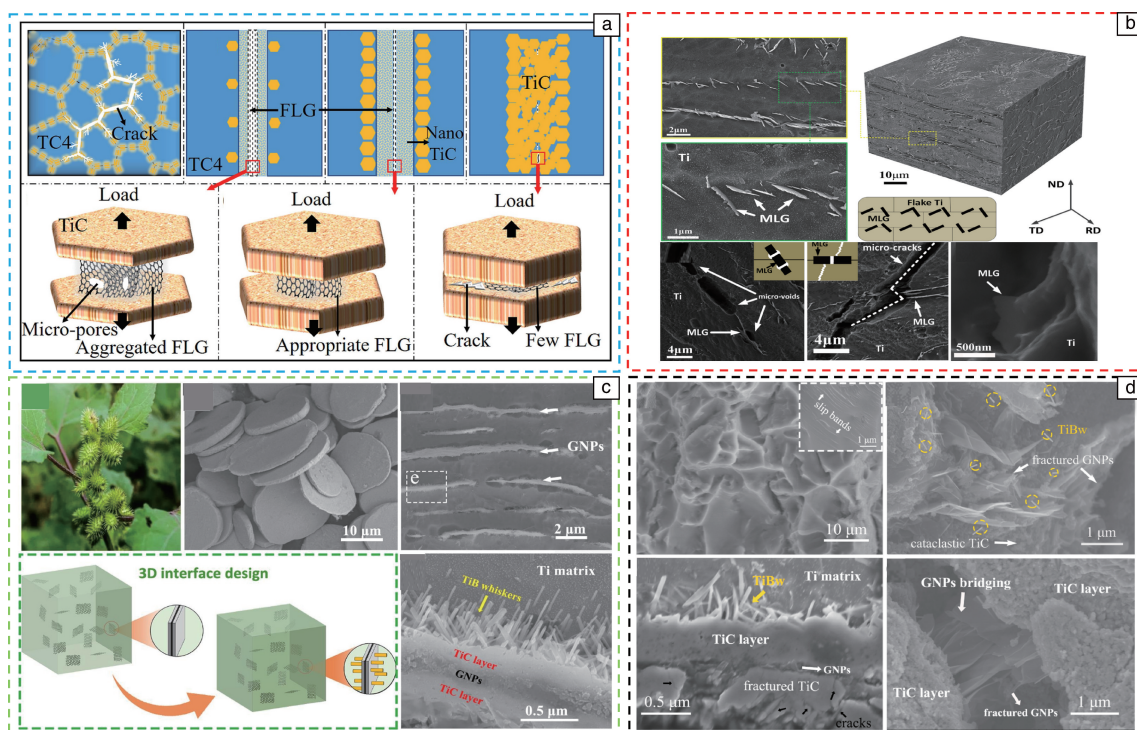


图 4 FLG/TC4 复合材料的三维网络结构示意图和界面结合模型(a)^[47], 微层状 GNP/Ti 复合材料三维微观结构及微裂纹偏转(b)^[31], 受苍耳植物外形启发设计的具有“三维界面”特征的 GNP-(TiB_w)/Ti 复合材料(c)^[34], GNP-(TiB_w)/Ti 复合材料拉伸断口的 SEM 照片(d)^[32]

Fig. 4 Schematics of 3D network structure and interfacial bonding model of FLG/TC4 composites (a)^[47], cracks deflection in micro-laminated GNP/Ti composite (b)^[31], “3D interface” in GNP-(TiB_w)/Ti composite inspired by *Xanthium sibiricum* (c)^[34], SEM image of the tensile fracture of GNP-(TiB_w)/Ti composites (d)^[32]

4 GNP/Ti 复合材料力学性能与失效机制

GNP/Ti 复合材料相比 TiC (或 TiB)/Ti 复合材料在力学性能上表现出更显著的强化效率,更优异的强塑性匹配,且 GNP 应用于钛合金也具有类似的增强效果^[24, 30, 70-76]。选取部分具有代表性 GNP/Ti 复合材料与 TiC (或 TiB)/Ti 复合材料进行力学性能对比(图 5a 和 5b)。另一方面,微观构型设计表现出更突出的 DRTMCs 增塑/增韧特性^[30, 41, 58, 64, 68, 77-97],尤其是 GNP/Ti 复合材料层状结构设计(代表成果统计见图 5c)。进一步优化

微观构型和界面微观结构,可以为 GNP/Ti 复合材料综合性能提升提供新思路与新途径。

目前研究表明, GNP/Ti 复合材料的强化机制主要为细晶强化、载荷传递、固溶强化、织构强化和 Orowan 强化等(与目前已深入研究的颗粒增强金属基复合材料强化机制类似,在此不做赘述)。在塑(韧)性提升机制方面,除了微观构型起到的显著效果之外,界面微观结构也是影响复合材料增强和增塑(韧)的关键因素,也是微观构型发挥效果的前提。通过测量界面断裂韧性(如压痕实验法、四点弯曲实验法等^[98])可以对界面特性进行评

估, 但增强相尺寸为纳米尺度时, 宏观的实验方法难以表征界面特性。研究人员采用数学模型(如等应力-等应变模型、剪切-滞后理论模型和粘结区模型等)对材料的宏观力学性能进行拟合, 间接计算界面结合强度。首先对除载荷传递强化机制外的其它强化贡献进行定量计算, 并利用差减法得出载荷传递作用的强化贡献, 然后使用

剪切-滞后强化模型倒推, 间接计算出复合材料的界面结合强度^[99]。事实上, 经过拉伸变形, 复合材料拉伸断口的韧窝附近或靠近增强体的区域通常会产生纳米孔洞或明显的应力集中。与初始状态相比, 此时复合材料的界面状态已发生改变, 增强体-基体的界面力学特性不能被真实反映。

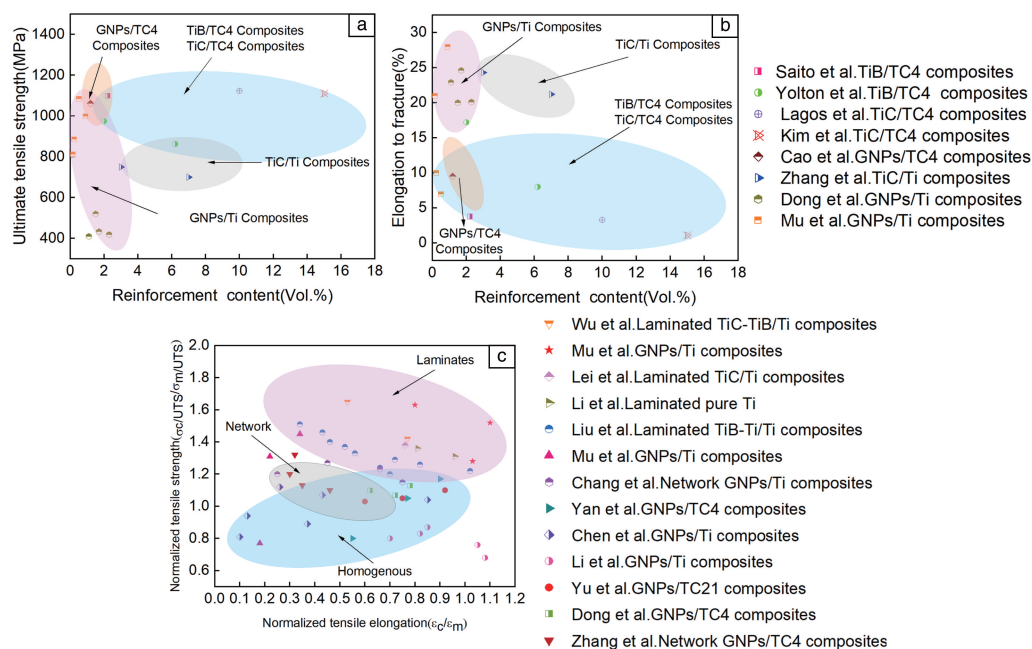


图5 GNP/Ti 复合材料与传统原位自生 TiC (或 TiB)/Ti 复合材料性能对比: (a) 拉伸强度^[24, 30, 70-72, 74-76], (b) 断后延伸率^[24, 30, 70-72, 74-76], (c) 不同微观构型的复合材料的归一化拉伸强度与断后伸长率分析图^[30, 41, 58, 64, 68, 77, 85, 87, 89, 93, 95-97]

Fig. 5 Comparison of properties of GNPs/Ti composites and traditional *in-situ* TiC (or TiB)/Ti composites: (a) ultimate tensile strength^[24, 30, 70-72, 74-76], (b) elongation to fracture^[24, 30, 70-72, 74-76], (c) normalized tensile strength and normalized tensile elongation of composites with different structural types^[30, 41, 58, 64, 68, 77, 85, 87, 89, 93, 95-97]

北京理工大学张洪梅等^[44, 66, 100]采用微纳扩散偶实验结合动力学计算的界面精细控制方法, 通过短时热处理获得不同碳-钛反应程度的 GNP/Ti 复合材料。在准静态及高应变率动态加载条件下开展了 GNP/Ti 复合材料力学响应行为研究, 分析不同界面微观结构对 GNP 载荷传递和复合材料塑(韧)性提升的影响规律, 揭示了 GNP 及界面微观结构在载荷作用下的失效机制。研究表明, 适当的界面反应可产生 GNP-TiC“协同强韧化”效果。图 6 为准静态拉伸变形后 GNP/Ti 复合材料微观组织和断口形貌, 从图中可以看出, 界面附近的基体中存在 Frank-read 位错源和位错环, 以及大量的线段状位错线, 在 TiC 反应层与 Ti 基体的界面处也发现了位错环以及大量位错缠结。TiC 反应层在载荷传递的过程中出现了多处微裂纹形核现象(如图中红色虚线所示), 部分微裂纹还呈现出较大偏转。微裂纹的产生说明界面载荷传递的应力达到了 TiC 反应层的临界断裂应力, 然而 TiC

反应层产生的微裂纹在 GNP 两侧并非是对称的, 同时 GNP 与 TiC 反应层也无界面脱粘现象, 因此 GNP 在载荷传递的过程中对界面反应层的裂纹扩展起到了有效地抑制作用, 微裂纹如果继续扩展, 则必须绕过 GNP 与 TiC 的界面。TiC 反应层与 GNP 在复合材料拉伸过程中保持高效的协同承载能力, 尽管 TiC 反应层在拉伸过程中微裂纹不断形核并长大, 但始终能够有效地将来自基体的加载应力传递到 GNP, 随着拉伸过程的继续进行, GNP 在到达临界断裂应力后产生撕裂或断裂, 这意味着本征结构保留完好的石墨烯不仅可以起到高效的载荷传递作用, 还可以有效抑制界面处微裂纹的扩展, 从而同时提高复合材料的强度和塑(韧)性。

当 GNP/Ti 复合材料处于过度反应界面状态时(即 TiC 反应层过厚, GNP 本征结构破坏严重), GNP 将成为一种“缺陷”。图 7a 所示为存在严重界面反应的 GNP 和断裂 TiC 层 TEM 形貌照片, 与图 6 相比, 相同拉伸应

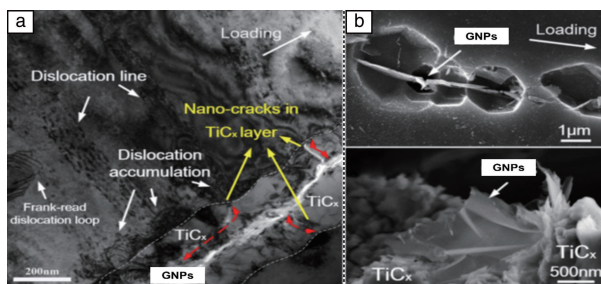


图 6 拥有适当界面反应的 GNP/Ti 复合材料拉伸变形后微观组织 TEM 照片 (a) 和拉伸断口 SEM 照片 (b)^[66]

Fig. 6 Microstructure TEM image (a) and fracture surface SEM images (b) of GNP/Ti composite with suitable interface reaction degree under tensile deformation^[66]

变条件下,该界面处微裂纹的尺寸明显增大,这些微裂纹穿透了整个 TiC 层。图 7b 显示了断裂界面附近的 GNP 非晶相,这是导致 GNP-TiC 结合较弱以及微裂纹快速扩展的主要原因。因此,严重反应界面状态的 GNP 很难抑制裂纹的扩展,从而降低了 TiC 的断裂韧性(图 7c)。也就是说,GNPs 不能有效地承受来自 Ti 基体的载荷,GNPs 本征结构消失和较大损伤也将导致粗大的 TiC 反应层成为普通脆性陶瓷相,使 GNP-TiC“协同强韧化”效果消失^[66, 101]。

北京理工大学张洪梅团队^[33, 65]采用分离式霍普金森压杆结合限位环技术,研究了高应变率冲击加载条件下复合材料 GNP 和 TiC 的力学响应行为(3000 s^{-1})。图 8a 所示为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热轧态 GNP/Ti 复合材料(适当界面反应)的动态压缩应力-应变曲线。初始应变条件下界面处首先产生微孔洞(图 8b),可以观察到微孔洞内部存在断裂

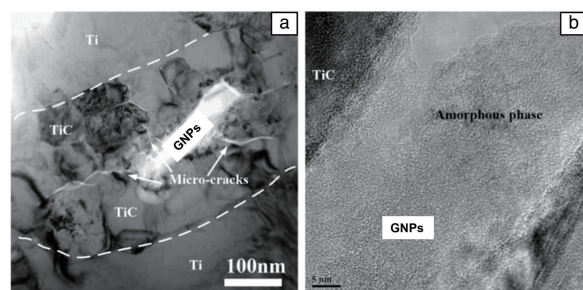


图 7 存在严重界面反应的 GNP/Ti 复合材料拉伸变形后: (a) 微观组织 TEM 照片^[101], (b) 微裂纹贯穿界面 TEM 照片^[101], (c) 界面处 GNP 有/无非晶层界面时的失效模型^[66]

Fig. 7 GNP/Ti composite with severe reaction degree under tensile deformation: (a) TEM image of the microstructure^[101], (b) TEM image of the cracks propagation on interface^[101], (c) the failure model of the interface without/with GNP amorphization^[66]

的 TiC 反应层,以及处于“桥接”状态且尚未断裂的 GNP;当试样的应变为 0.15 时,则达到以 GNP 断裂为主要现象的微裂纹形核阶段(图 8c),随着应变的继续增加,微裂纹随之延伸、扩展和连接,最终形成横向主裂纹造成的复合材料应力塌陷,如图 8d 所示,可以证明在冲击环境中依然存在 GNP-TiC“协同强韧化”效应。

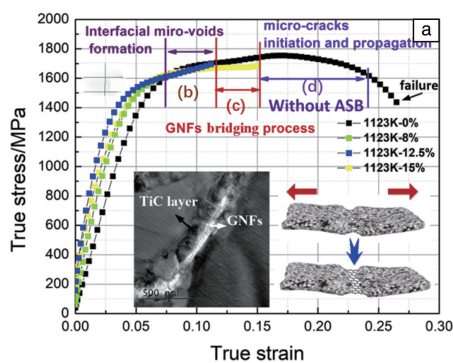
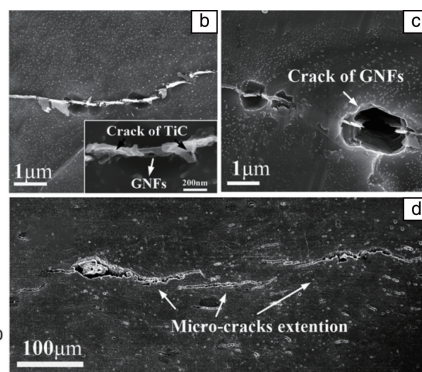


图 8 3000 s^{-1} 条件下 GNP/Ti 复合材料的动态压缩真应力-应变曲线(a),复合材料在不同应变下的 SEM 照片(b~d)^[65]

Fig. 8 True stress-strain curves (3000 s^{-1}) and fracture process of the GNP/Ti composites obtained by the stop-ring method (a), the corresponding SEM images at various strains (b~d)^[65]

目前,GNPs-TiC“协同强韧化”效应已随着 GNP/Ti 复合材料界面反应精细可控的逐步实现,被越来越多的研究者发现。然而,其深层次机理研究仍不够深入,进一步探究 GNP/Ti 复合材料界面微观结构关键参量与复



合材料力学响应的关系(尤其是在高温、高应变率等极端服役条件下),需要更先进的界面表征方法,进而揭示界面特性对 GNP/Ti 复合材料变形与失效机制的影响规律^[78]。

5 结 语

近些年来, 国内外针对石墨烯纳米片(graphene nanoplatelets, GNPs)/Ti 复合材料的设计和制备取得了较大进展, 但尚未形成完整的体系, 许多工作有待深入研究^[102-104];

(1) 如何实现 GNPs 在钛基体中的本征增强, 是设计 GNPs/Ti 复合材料的核心问题。目前该复合材料的制备工艺窗口较为狭窄, 高温固结与低温反应控制仍是制备 GNPs/Ti 复合材料的主要矛盾, 可进一步探索可靠的低温/室温成型或预成型方法; 也可通过优化 GNPs 表面改性层种类和性质, 实现界面反应的可设计与可控。

(2) 采用材料基因工程方法设计 GNPs/Ti 复合材料, 将实验科学和计算科学结合起来深入挖掘 GNPs 和界面微观结构在钛基体中的作用机制, 突破正向设计和精准制备技术, 进一步提升 GNPs/Ti 复合材料的综合性能; 面向国际前沿技术, 开展 GNPs/Ti 复合材料新方法、新技术的研发, 强化原创性基础理论、方法和模型的研究。

(3) 针对国家重大需求, 开展面向特殊应用环境的结构-功能一体化新型钛基复合材料设计和制备研究, 如高强韧抗冲击 GNPs/Ti 复合材料、轻质耐高温 GNPs/Ti 复合材料、高强高导热 GNPs/Ti 复合材料等, 充分利用石墨烯特殊的二维纳米结构特性, 发挥出石墨烯优异的本征力学和物理性能。

(4) 目前 GNPs/Ti 复合材料仍处于实验室研究阶段, 需加强 GNPs/Ti 复合材料制备向中试、工程化和低成本化方向发展, 包括材料的制备工艺放大、工艺优化、材料质量性能的稳定性研究等。

参考文献 References

- [1] 黄孝余, 唐斌, 李金山. 铸造技术[J], 2022, 43(7): 043.
HUANG X Y, TANG B, LI J S. Foundry Technology[J], 2022, 43(7): 043.
- [2] 雷小伟, 刘甲, 余巍, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(2): 417-423.
LEI X W, LIU J, YU W, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(2): 417-423.
- [3] 邝玮, 王敏敏, 李九霄, 等. 机械工程材料[J], 2015, 39(2): 67-72.
KUANG W, WANG M M, LI J X, *et al.* Materials for Mechanical Engineering[J], 2015, 39(2): 67-72.
- [4] 黄陆军, 耿林. 航空材料学报[J], 2014, 34(4): 126-138.
HUANG L J, GENG L. Journal of Aeronautical Materials[J], 2014, 34(4): 126-138.
- [5] 赵永庆. 中国材料进展[J], 2010, 29(5): 1-9.
ZHAO Y Q, Materials China[J], 2010, 29(5): 1-9.
- [6] WANG X, WANG L, LUO L, *et al.* Materials & Design[J], 2017, 121: 335-344.
- [7] 赵永庆, 葛鹏, 辛社伟. 中国材料进展[J], 2020, 39(7/8): 527-534.
ZHAO Y Q, GE P, XING S W. Materials China[J], 2020, 39(7/8): 527-534.
- [8] LEE C, WEI X, KYSAR J W, *et al.* Science[J], 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] 魏子超, 韩远飞, 李劭鹏, 等. 航空制造技术[J], 2022, 65(16): 104-125.
WEI Z C, HAN Y F, LI S P, *et al.* Aeronautical Manufacturing Technology[J], 2022, 65(16): 104-125.
- [10] GÜLER Ö, BAĞC N. Journal of Materials Research and Technology[J], 2020, 9(3): 6808-6833.
- [11] CHEN H, MI G, LI P, *et al.* Materials Letters[J], 2021, 291: 129575.
- [12] DONG L L, XIAO B, JIN L H, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45(15): 19370-19379.
- [13] HU Z, CHEN F, XU J, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2018, 134: 133-140.
- [14] HU Z, TONG G, NIAN Q, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2016, 93: 352-359.
- [15] MAO X Q, DONG L L, ZHANG Y Y, *et al.* Carbon[J], 2024, 219: 118805.
- [16] LIU J Q, HU N, LIU X Y, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2019, 14: 114.
- [17] MU X N, ZHANG H M, CAI H N, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 687: 164-174.
- [18] HU Z Y, ZHANG Z H, CHENG X W, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 191: 108662.
- [19] APURBBA K S, SHIVANI G. JOM[J], 2020, 72: 1211-1228.
- [20] CHEN H, MI G B, LI P, *et al.* Materials[J], 2020, 13: 3358.
- [21] DEHGHAN-MANSHADI A, BIRMINGHAM M J, DARGUSCH M S, *et al.* Powder Technology[J], 2017, 319: 289-301.
- [22] YAN Q, CHEN B, LI J S. Carbon[J], 2021, 174: 451-462.
- [23] WANG F C, ZHANG Z H, SUN Y J, *et al.* Carbon[J], 2015, 95: 396-407.
- [24] DONG L L, LU J W, FU Y Q, *et al.* Carbon[J], 2020, 164: 272-286.
- [25] XU Z S, SHI X L, ZHAI W Z, *et al.* Carbon[J], 2014, 67: 168-177.
- [26] ZHOU H, SU Y, LIU N, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 138: 1-10.
- [27] SHANG C, LIU T, ZHANG F, *et al.* Composites Communications[J], 2020, 19: 74-81.
- [28] SHARMA D, SINGLA V K, SINGH S. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science[J], 2022, 236(15): 8542-8551.
- [29] LIU J, WU M, YANG Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J],

- 2018, 765: 1111–1118.
- [30] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Materials & Design[J], 2018, 140: 431–441.
- [31] MU X N, ZHANG H M, CHEN P W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 814: 141230.
- [32] LIU L, LI Y, ZHANG H M, *et al.* Composites Part B: Engineering [J], 2021, 216: 108851.
- [33] LIU L, LI Y, ZHANG H M, *et al.* Composites Part B: Engineering [J], 2022, 230: 109499.
- [34] LIU L, LI Y, ZHANG H M, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2022, 156: 106892.
- [35] ZHANG F M, WANG J, LIU T F, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 186: 108330.
- [36] WEI L X, LIU X Y, GAO Y Z, *et al.* Materials & Design[J], 2021, 197: 109261.
- [37] LI F, JIANG X S, SHAO Z, *et al.* Materials[J], 2018, 11(4): 608.
- [38] YANG Y, LIU M B, ZHOU S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 871: 159535.
- [39] CAO Z, WANG X, LI J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 696: 498–502.
- [40] SONG Y, CHEN Y, LIU W W, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 109: 256–263.
- [41] WU H, LEI C, DU Y, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47 (8): 11423–11431.
- [42] MU X N, CHEN P W, ZHANG H M, *et al.* Materials Letters[J], 2021, 289: 129422.
- [43] ZHANG Y, HEIM F M, BARTLETT J L, *et al.* Science Advances [J], 2019, 5(5): eaav5577.
- [44] MU X N, ZHANG H M, CHEN P W, *et al.* Carbon[J], 2022, 189: 173–185.
- [45] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2019, 123: 86–96.
- [46] HUANG L J, AN Q, GENG L, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(6): e2000688.
- [47] SHANG C Y, ZHANG F M, WANG J, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2022, 158: 106981.
- [48] LIU L, LI Y, ZHANG H M, *et al.* Materials Characterization[J], 2021, 181: 111447.
- [49] JAGANNADHAM K. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2016, 47(2): 907–915.
- [50] YANG W Z, HUANG W M, WANG Z F, *et al.* Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2016, 29(8): 707–713.
- [51] ZHANG X, SONG F, WEI Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 705: 153–159.
- [52] GÜRBÜZ M, MUTUK T. Journal of Composite Materials[J], 2017, 52(4): 543–551.
- [53] HAGHIGHI M, SHAERI M H, SEDGHI A, *et al.* Nanomaterials[J], 2018, 8: 1024.
- [54] SEDEHI S M R, KHOSRAVI M, YAGHOUBINEZHAD Y. Ceramics International[J], 2021, 47(23): 33180–33190.
- [55] LI A, SHI L, ZHANG W, *et al.* Materials Letters[J], 2019, 257: 126750.
- [56] LIU L, LI Y, ZHANG H, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47 (3): 4338–4343.
- [57] 庄煜帆, 邹豫, 罗军明, 等. 材料热处理学报[J], 2021, 42 (12): 8.
- ZHUANG Y F, ZOU Y, LUO J M, *et al.* Transactions of Materials and Heat Treatment[J], 2021, 42(12): 8.
- [58] DONG L L, ZHANG W, FU Y Q, *et al.* Carbon[J], 2021, 184: 583–595.
- [59] FAN K, ZHANG F, SHANG C, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2020, 132: 105834.
- [60] DUAN H Q, ZHANG H M, MU X N, *et al.* Materials Characterization [J], 2023, 201: 112965.
- [61] KONDOH K, THRERUJIRAPAPONG T, UMEDA J, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2012, 72(11): 1291–1297.
- [62] MELENDEZ E N I, ANGERER P, DANNINGER H, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2011, 71(8): 1154–1162.
- [63] SHIN S E, CHOI H J, HWANG J Y, *et al.* Scientific Reports[J], 2015, 5(1): 16114.
- [64] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Carbon[J], 2018, 137: 146–155.
- [65] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Carbon[J], 2019, 152: 986–990.
- [66] MU X N, ZHANG H M, CHEN P W, *et al.* Carbon[J], 2021, 175: 334–351.
- [67] DONG L L, ZHANG W, FU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(36): 43197–43208.
- [68] YAN Q, CHEN B, YE W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2022, 14(23): 27118–27129.
- [69] YAN Q, CHEN B, CAO L, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 96: 85–93.
- [70] ZHANG W, FENG Y, CHEN W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 693: 1116–1123.
- [71] FERRI O M, EBEL T, BORMANN R. Advanced Engineering Materials[J], 2011, 13(5): 436–447.
- [72] YOLTON C F. JOM[J], 2004, 56(5): 56–59.
- [73] GODFREY T M T, WISBEY A, GOODWIN P S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2000, 282(1): 240–250.
- [74] SAITO T. Advanced Performance Materials[J], 1995, 2(2): 121–144.
- [75] LAGOS M A, AGOTE I, ATXAGA G, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 655: 44–49.
- [76] KIM Y J, CHUNG H, KANG S J L. Materials Science and Engineering: A[J], 2002, 333(1): 343–350.
- [77] SHANG C, ZHANG F, ZHANG B, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 196: 109119.
- [78] PAN D, ZHANG X, HOU X, *et al.* Materials Science and Engineer-

- ing: A[J], 2021, 799: 140137.
- [79] KONDOH K, THRERUJIRAPAPONG T, IMAI H, *et al.* Journal of Nanomaterials[J], 2008, 2008: 127538.
- [80] KONDOH K, THRERUJIRAPAPONG T, IMAI H, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2009, 69(7/8): 1077–1081.
- [81] WANG H, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Journal of Alloys and Compound[J], 2023, 969(25): 172346.
- [82] MUNIR K S, LI Y C, QIAN M, *et al.* Carbon[J], 2016, 99: 384–397.
- [83] ZHENG Y F, YAO X, SU Y J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 667: 300–310.
- [84] MUNIR K S, ZHENG Y F, ZHANG D L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 696: 10–25.
- [85] LI F X, HAO P D, YI J H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 722: 122–128.
- [86] SUN X, HAN Y, CAO S, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2017, 33(10): 1165–1171.
- [87] YANG X, ZHANG Z Y, WANG B, *et al.* Journal of Central South University[J], 2021, 28(8): 2257–2268.
- [88] MUNIR K S, ZHENG Y, ZHANG D, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 688: 505–523.
- [89] YU J, ZHAO Q, HUANG S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 879: 160346.
- [90] LIU J, HU N, LIU X, *et al.* Nanoscale Research Letters[J], 2019, 14(1): 114.
- [91] WANG H, ZHANG H, CHENG X, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2023, 24: 1088–1092.
- [92] WANG H, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 854: 143536.
- [93] LEI C, DU Y, ZHU M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 812: 141136.
- [94] WANG H, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 861: 144240.
- [95] LIU L, LI Y, ZHANG H, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 247: 110237.
- [96] LI S, SUN B, IMAI H, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2013, 48: 57–66.
- [97] ZHANG F, LIU T. Composites Part B: Engineering[J], 2019, 165: 143–154.
- [98] TOONDER J D, MALZBENDER J, WITH G D, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2002, 17(1): 224–233.
- [99] CHEN B, SHEN J, YE X, *et al.* Carbon[J], 2017, 114: 198–208.
- [100] DUAN H Q, ZHANG H M, MU X N, *et al.* Materials Characterization[J], 2023, 201: 112965.
- [101] WANG H, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 969: 172346.
- [102] LIU Y, CHEN L F, TANG H P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2006, 418(1): 25–35.
- [103] GUSTETIC J L, FRIEDENSEN V, KESSLER J L, *et al.* Space Policy[J], 2018, 44/45: 1–13.
- [104] 武高辉, 匡泽洋. 中国工程科学[J], 2020, 22(2): 79–90.
WU G H, KUANG Z Y. Strategic Study of Chinses Academy of Engineering[J], 2020, 22(2): 79–90.

(编辑 费蒙飞)