



Study on Preparation and Corrosion Resistance of Graphene-Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅ High Entropy Alloy Composites

Lingyu Xu^{1,2}, Hongnian Cai^{1,2}, Xingwang Cheng^{1,2,*}, Pei Wang^{1,2}, Meng Wang^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, China

²National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact, Beijing, China

Email address:

18810278407@163.com (Lingyu Xu), caihn@cae.cn (Hongnian Cai), Chengxw@bit.edu.cn (Xingwang Cheng), wangpei_bit@163.com (Pei Wang), 1540609964@qq.com (Meng Wang)

*Corresponding author

To cite this article:

Lingyu Xu, Hongnian Cai, Xingwang Cheng, Pei Wang, Meng Wang. Study on Preparation and Corrosion Resistance of Graphene-Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅ High Entropy Alloy Composites. *Science Discovery*. Vol. 5, No. 3, 2017, pp. 169-173.

doi: 10.11648/j.sd.20170503.12

Received: March 28, 2017; Accepted: May 2, 2017; Published: May 11, 2017

Abstract: The graphene/Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅ high entropy alloy composites were successfully prepared by ball milling and spark plasma sintering (SPS) methods. The microstructures and structures of graphene and composites were measured by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The hardness and corrosion resistance of the composites were tested by Vivitorinox hardness tester and chemical workstation. The results showed that the homogeneous distribution of graphene in the composites can be achieved by ball milling, and the original structure of graphene was not destroyed. The addition of graphene improved the hardness and corrosion resistance of high entropy alloy composites. Compared with the Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅ high entropy alloy, the hardness of the high entropy alloy with 0.3 wt.% Graphene increased from 255HV to 310HV. The addition of graphene increased the corrosion potential of the composite in 3.5% NaCl solution from -0.5V to -0.2V and the corrosion current density from 2×10^{-5} A/cm² reduced to 8×10^{-6} A/cm², which greatly improved the corrosion resistance of the material.

Keywords: Graphene, Composite Materials, Corrosion Resistance

石墨烯/Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅高熵合金复合材料的制备与耐腐蚀性能研究

许玲玉^{1,2}, 才鸿年^{1,2}, 程兴旺^{1,2*}, 汪佩^{1,2}, 王梦^{1,2}

¹材料学院, 北京理工大学, 北京, 中国

²装甲与反装甲材料技术国防科技重点实验室, 北京, 中国

邮箱

18810278407@163.com (许玲玉), caihn@cae.cn (才鸿年), Chengxw@bit.edu.cn (程兴旺), wangpei_bit@163.com (汪佩), 1540609964@qq.com (王梦)

摘要: 采用球磨和放电等离子烧结 (SPS) 的方法, 成功制备了石墨烯/Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅高熵合金复合材料。利用扫描电镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X射线衍射 (XRD)、拉曼光谱等技术测试石墨烯及复合材料的组织与结构, 采用维氏硬度计和化学工作站测试复合材料的硬度和耐腐蚀性能。结果表明: 通过球磨可以实现石墨烯在复合材料中的均匀分布, 并且石墨烯的原始结构不被破坏; 石墨烯的加入, 提高了高熵合金复合材料的硬度和耐腐蚀性。与 Ni₃₅Co₃₀Cu₂₀Fe₁₅高熵合金相比, 添加0.3 wt.% 石墨烯的高熵合金的硬度从255HV增加到310HV; 石墨烯的加入使复合材料

在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电位从-0.5V提高到-0.2V,自腐蚀电流密度从 $2 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 降低到 $8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$,极大地提高了材料的耐腐蚀性。

关键词: 石墨烯, 复合材料, 耐腐蚀性

1. 引言

石墨烯是石墨中的一个单层,是构成其它维度碳质材料的基本单元,可以包裹起来形成零维的富勒烯,卷起来形成一维的碳纳米管,层层堆叠形成三维的石墨,石墨烯的发现丰富了纳米碳材料家族[1]。在石墨烯结构中,碳原子4个价电子中的3个以 sp^2 杂化的形式与最近邻三个碳原子形成平面正六边形连接的蜂窝状结构,另一个垂直于碳原子平面的 p_z 轨道电子在晶格平面两侧如苯环一样形成高度巡游的大 π 键[2],石墨烯特殊的结构决定了其优异的性能。研究发现石墨烯具有优异的屏蔽性能,能阻隔氧、离子和水分子等腐蚀因素到达金属表面,可使Cu和Ni在 Na_2SO_4 溶液中的腐蚀速率分别降低7倍和20倍,使Cu在NaCl溶液中的耐腐蚀性增强近百倍,在200℃的环境中能够保护Cu不被氧化,并且自身结构不被破坏,证实了石墨烯特殊的热和化学稳定性[3, 4]。此外,石墨烯被证实是世界上已经发现的最薄、最坚硬的材料,其比表面积超大可达 $2600 \text{m}^2/\text{g}$,其强度是已知材料中最高的,是钢材料的100多倍;杨氏模量1100GPa与碳纳米管相当[5, 6]。石墨烯优异的力学性能使其成为复合材料的理想纳米填料。

当前石墨烯复合材料多为石墨烯与聚合物复合[7, 8],石墨烯/金属复合材料的报道十分少见,目前,与石墨烯复合的金属基体主要为Cu, Al等易成型金属[9, 10]。对于结构简单、组元多的高熵合金(High Entropy Alloys, 简称为HEAs)[11],尽管有碳化钛、碳化硼等作为高熵合金复合材料增强体的报道[12],但是都是提高复合材料的压缩性能和耐磨损性能,而对于提高复合材料的耐腐蚀性能还没有报道。目前还没有石墨烯加入高熵合金相关的报道,本文首次将石墨烯应用到高熵合金中,提高材料的耐腐蚀性能和力学性能,满足日新月异的科技发展对材料功能与性能越来越高的要求。

2. 实验过程及方法

2.1. $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 高熵合金粉的制备

Ni、Co、Cu和Fe原始粉末纯度 $\geq 99.5\%$,颗粒尺寸为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$,按照Ni:Co:Cu:Fe=35:30:20:15的原子比称取相应质量的粉末,将称取的粉末放入真空不锈钢球磨罐中,为了控制粉末冷焊,提高球磨效率,实验加入5ml甲苯作为工艺控制剂。按照球料比10:1的比例称取一定质量的 $\Phi 5 \text{mm}$ 的硬质合金球放入球磨罐中,并在氩气气氛中封罐。混合粉末在行星式球磨机中球磨66h,为了提高出粉率,球磨66h后加入适量酒精湿磨4h,球磨结束后将浆料进行干燥。

2.2. 石墨烯/ $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 高熵合金复合材料的制备

(1) 将135mg的石墨烯在135ml的无水乙醇中超声分散45min得到黑色石墨烯溶液;(2) 取90g已制备的 $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 高熵合金粉分别与135ml无水乙醇(制备高熵合金作对比)和135ml黑色石墨烯溶液(制备含0.3wt.%石墨烯的复合材料)混合封装球磨罐中球磨24h,球磨后用胶头滴管吸取少量含有石墨烯的酒精溶液于载玻片上风干,为后面拉曼测试做准备;(3) 采用SPS方法制备高熵合金和复合材料,SPS是在加压过程中烧结,脉冲电流产生的等离子体及烧结过程中的加压有利于降低粉末的烧结温度。同时低电压、高电流的特征,能使粉末快速烧结致密。实验烧结工艺为:烧结温度1000℃,压强50MPa,升温速率 $100^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间5min。

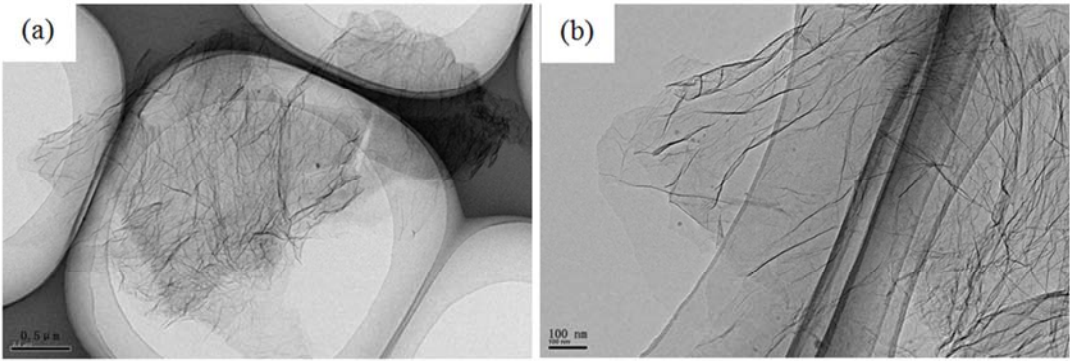
2.3. 材料组织表征与性能测试

采用透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱对球磨前后的石墨烯进行表征,以比较球磨前后石墨烯的变化;利用扫描电子显微镜(SEM)观察石墨烯在混合粉末及复合材料中的分布状况,扫描测试前块体试样用王水(浓硝酸与浓硫酸体积比1:3)腐蚀20~30min;使用X射线衍射仪进行高熵合金和复合材料的晶体结构测定和物相分析,X射线衍射仪的扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$;在维氏硬度计上进行维氏硬度测试,测试前,试样经砂纸磨制及抛光处理以保证实验结果的准确性,高熵合金和复合材料分别进行了5次维氏硬度值测试,取5次测试结果的平均值为最终测试值;选用化学工作站,测试制备的高熵合金和复合材料的腐蚀性能,化学工作站采用三电极体系,试样作工作电极,甘汞电极作参比电极,铂电极作辅助电极,采用3.5%的NaCl溶液作电解液,对试样进行动态极化曲线测试,扫描范围-1V~0V,扫描速度为15mV/s。

3. 结果与讨论

3.1. 石墨烯的微观结构

图1为石墨烯在酒精溶液中超声分散后的透射电子显微镜照片,从图1中可以看出石墨烯呈半透明状,径向尺寸为1nm左右,表面有典型的褶皱结构,从边缘处看出石墨烯层数很少,约为3~5层(通常只有十层以内的石墨原子层可称为石墨烯)。石墨烯有较大比表面积,易发生团聚,但从图1可以看到石墨烯是铺展开的,说明石墨烯在酒精溶液中超声分散后可较好地分散开。研究发现石墨烯的层数是其各种性质的决定性因素之一,随着石墨烯层数的不同其性能也会发生显著的改变[13],所以实验过程中石墨烯层数的变化也是实验的关键因素。



(a) 低倍石墨烯透射电子显微镜照片， (b) 高倍石墨烯透射电子显微镜照片。

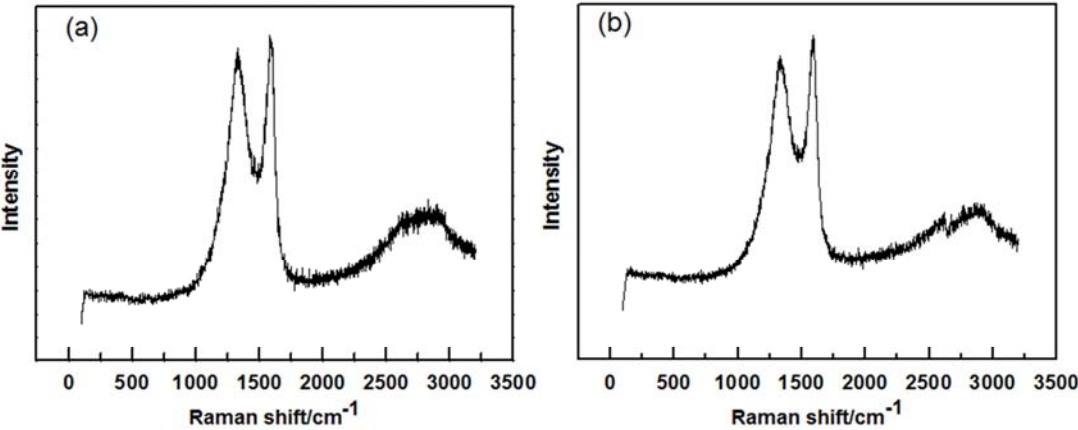
图1 石墨烯的透射电子显微镜照片。

图2为石墨烯球磨前后的拉曼光谱图。D峰（1350cm⁻¹处）、G峰（1582cm⁻¹处）、2D峰（2700cm⁻¹处）是sp²碳材料的拉曼特征峰[14]；G峰表示sp²碳原子的面内振动，2D峰表示碳原子的层间堆垛方式，其完美的单洛伦兹峰型是判定单层石墨烯简单而有效的方法，而多层石墨烯由于电子能带结构发生裂分使2D峰可以拟合为多个洛伦兹峰的叠加，D峰为涉及一个缺陷散射的双共振拉曼过程，因此石墨烯的缺陷会反映在D峰上，通过对石墨烯D峰的检测可以研究其缺陷密度[15，16]。图2中(a)和(b)都可以看到在1582cm⁻¹附近的G峰和2700cm⁻¹附近的2D峰，并且图(a)和图(b)的2D峰峰型相似，峰强接近，球磨没有明显改变石墨烯的层数，2D峰半峰宽较大，峰强较小，是几层石墨烯洛伦兹峰叠加的结果。在1350cm⁻¹附近处出现的D峰，这是石墨烯边缘或内部缺陷的表现，D峰与G峰的强度比通常被用作表征石墨烯中缺陷密度的重要参数，从图中计算出(a)中I_D/I_G=0.923，(b)中I_D/I_G=0.951，根据文献[14]可知，

球磨后石墨烯的缺陷略有增加，这可能与球磨过程中金属离子的掺杂有关。

3.2. 石墨烯在混合粉末及复合材料中的分布

图3为石墨烯在混合粉末及复合材料中的扫描电子显微镜照片。图3(a)中可以看到薄如蝉翼的石墨烯片大面积地覆盖在混合粉末上。图(b)是经过烧结的复合材料的背散射电子图，图中灰白色相为高熵合金基体相，深灰色相为石墨烯相，黑色相是孔洞，其中孔洞可能是烧结过程产生的，也可能是腐蚀产生的，试样腐蚀是为了便于看到材料内部的石墨烯。图中可以看到深灰色相较为均匀地分散在整个灰白色相上。为了进一步确认深灰色相的形态、位置，图(c)、(d)是在复合材料相同位置的二次电子图和背散射电子图，图(c)可以观察到呈半透明状、褶皱的石墨烯片附着在高熵合金基体上，说明采用合理的制备工艺可以使石墨烯保留在材料中。



(a) 球磨前石墨烯拉曼光谱图；(b) 球磨后石墨烯拉曼光谱图。

图2 球磨前后石墨烯拉曼光谱图。

3.3. 石墨烯加入前后材料晶体结构分析

图4为高熵合金和复合材料的X射线衍射(XRD)图谱，从图中看到两者的XRD图谱峰型、峰位基本相同。分析得出，高熵合金和复合材料均为面心立方结构的单相固溶体，这与合金元素Ni、Cu、Fe均为面心立方结构，而Co虽然是

六方结构，但倾向于形成面心立方结构有关。邱兴武等人[17]采用激光熔覆法制备Al₂CrFeCo₂CuNiTi涂层时发现，随Co含量的增加，FCC结构增多。石墨烯/高熵合金复合材料X射线衍射没有检测到碳化物相，说明石墨烯在烧结过程中没有完全发生反应，而且在SEM中观察到了片状石墨

烯且结构完好, SEM观察与XRD检测结果的结合进一步证明

经SPS烧结后石墨烯仍存在复合材料中。

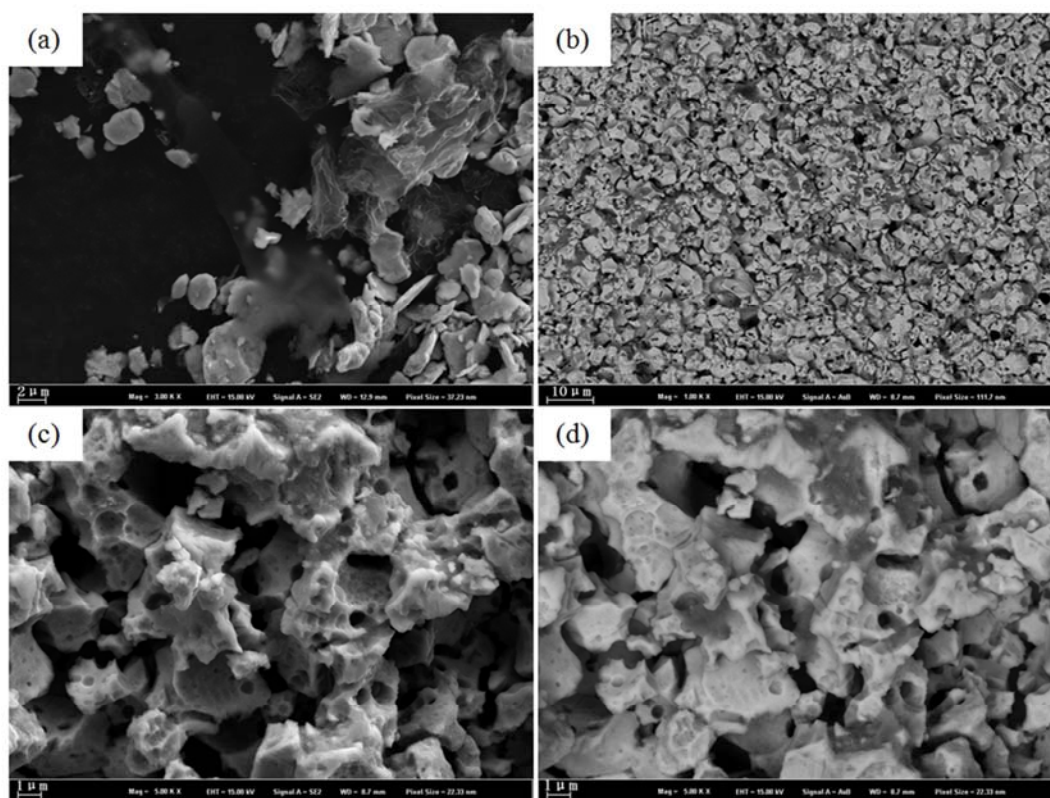


图3 为石墨烯在混合粉末及复合材料中的扫描电子显微镜照片。

(a) 3000倍下, 石墨烯在混合粉末中的二次电子图; (b) 1000倍下, 石墨烯在复合材料中分布的背散射电子图; (c) 5000倍下, 石墨烯在复合材料中分布的二次电子图; (d) 5000倍下, 石墨烯在复合材料中分布的背散射电子图。

3.4. 显微硬度的测定

材料硬度高低是增强体增强作用和基本性能的综合反映, 利用显微硬度值来评定这一综合结果。添加0.3wt.%的石墨烯使高熵合金硬度从255HV增加到310HV, 复合材料的硬度较高熵合金有所提高与石墨烯优异的机械性能有关, 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[18-20], 而SPS烧结快速加热冷却的过程也有助于细化材料晶粒, 从而提高材料硬度。

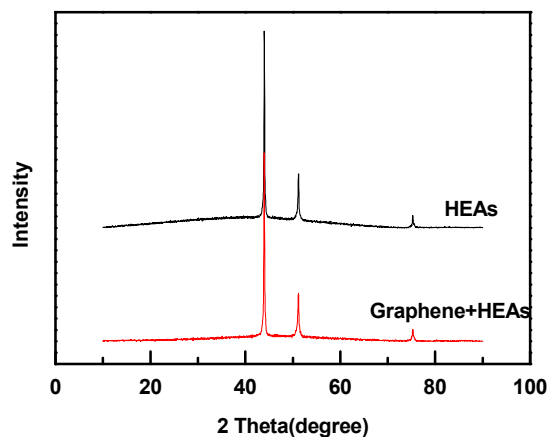


图4 高熵合金和复合材料XRD图谱。

3.5. 高熵合金和复合材料的耐腐蚀性能

极化曲线描述腐蚀电流随电位的变化, 利用极化曲线可以研究金属的腐蚀过程。自腐蚀电位值表征了材料在热力学上发生腐蚀的难易程度, 其值越负表明材料越容易被腐蚀; 而腐蚀电流密度在一定程度上表征材料腐蚀速度的快慢, 腐蚀电流密度越大腐蚀速度越快[21]。图5为高熵合金和石墨烯/高熵合金复合材料在3.5%NaCl溶液中的动态极化曲线, 从图中读出高熵合金的自腐蚀电位为-0.5V, 复合材料的自腐蚀电位为-0.2V; 高熵合金的自腐蚀电流密度约为 $2 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$, 复合材料的自腐蚀电流密度约为 $8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 。综上, 在3.5%NaCl溶液中石墨烯/高熵合金复合材料具有较低的腐蚀速度和较高的自腐蚀电位, 表现出优异的耐腐蚀性, 石墨烯加入合金中在金属抗腐蚀防护领域中具有良好的潜在应用价值。

石墨烯在金属防腐蚀方面的巨大潜力得益于石墨烯的抗透性和化学稳定性, 石墨烯虽然只有一个原子层厚, 却对绝大多数气体和液体都具有极好的抗透性, 随着层数的增加, 对气体的抗透性也提高[22]; 碳材料在整个电势范围(-2~2 V)和pH范围(0~14)都是稳定或者钝化区域, 不涉及腐蚀区, 因此从热力学角度来讲, 用石墨烯来保护合金材料是可行的。

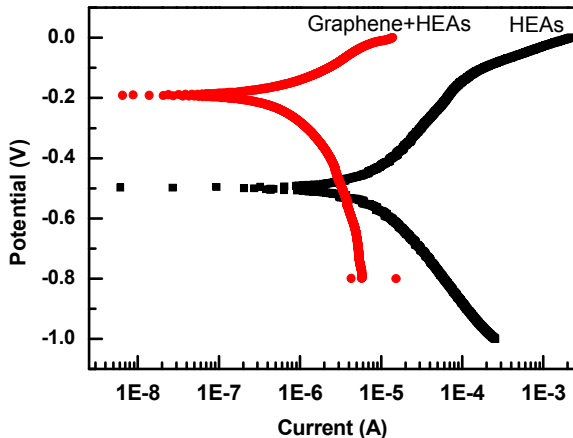


图5 高熵合金和复合材料在3.5%NaCl溶液中的动态极化曲线。

4. 结论

采用球磨+SPS烧结工艺成功制备了石墨烯/ $\text{Ni}_{35}\text{Co}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 高熵合金复合材料, 石墨烯的加入没有影响复合材料的冶金成型。石墨烯较为均匀地分布在高熵合金复合材料中, 在复合材料中石墨烯较好地保留了原始结构, 为合金性能的提高开辟了新的途径。

添加0.3wt.%的石墨烯使复合材料的硬度从255HV增加到310HV, 体现了石墨烯的强化效果; 石墨烯的加入使复合材料在3.5%NaCl溶液中的自腐蚀电位从-0.5V提高到-0.2V, 自腐蚀电流密度从 $2 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 降低到 $8 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$, 大大提高了材料的耐腐蚀性能。因此, 我们得出石墨烯是高熵合金复合材料的增强相。

致谢

感谢国家自然科学基金(编号: 51271036)对本次研究的大力支持。

参考文献

- [1] Geim A. K, Novoselov K. S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] 张芸秋, 梁勇明, 周建新等. 石墨烯掺杂的研究进展[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 367-377.
- [3] 邢玉雷, 徐克, 蔡光兰等. 单层石墨烯制备及其耐腐蚀特性实验研究[J]. 现代化工, 2016, 36(03): 87-90.
- [4] 邢玉雷, 徐克, 蔡光兰等. 单层石墨烯制备及其耐腐蚀特性实验研究[J]. 现代化工, 2016, 36(03): 87-90.
- [5] Chae H. K, Siberio-Pérez D. Y, Kim J, et al.. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(5): 523-527.
- [6] Zhang Y, Tan Y. W, Stormer H. L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- [7] 王宏智, 高翠侠, 张鹏等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(1): 117-122.
- [8] 杨文彬, 张丽, 刘菁伟等. 石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2015, 3(43): 91-97.
- [9] 燕绍九, 杨程, 洪起虎等. 石墨烯增强铝基纳米复合材料的研究[J]. 材料工程, 2014, (04): 1-6.
- [10] Jing-fu LI, Lei ZHANG, Jin-kun XIAO, et al.. Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nano-sheets and graphite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, (10): 3354-3362.
- [11] Yeh J. W, CHEN S. K, LIN S. J, et al.. Nano-structured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [12] 付志强. AlCrFeNi-M系高熵合金及其复合材料组织与性能研究[D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2011: 1-85.
- [13] 黄宛真, 杨倩, 叶晓丹等. 石墨烯层数的表征[J]. 材料导报, 2012, (07): 26-30.
- [14] TUINSTR A F, KOENIG K. L. Raman spectrum of graphite[J]. The Journal of Chemical Physics, 1970, 53(3): 1126-1130.
- [15] 吴娟霞, 徐华, 张锦等. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014, 72(3): 301-318.
- [16] 彭黎琼, 谢金花, 郭超, 张东. 石墨烯的表征方法[J]. 功能材料, 2013, (21): 3055-3059.
- [17] 邱星武, 张云鹏, 刘春阁. 激光熔覆法制备Al2CrFeCoCuNiTi高熵合金涂层的组织与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5): 735-740.
- [18] Kuang D, Xu L, Liu L, et al.. Graphene-nickel composites[J]. Applied Surface Science, 2013, 273(6): 484-490.
- [19] 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.
- [20] Chu K, Jia C. Enhanced strength in bulk graphene-copper composites[J]. Physic Status Solidi, 2014, 211(1): 184-190.
- [21] 胡树兵, 蓝花, 陈燕玉. 电刷镀n-SiC/Ni-W-Co复合镀层的组织结构和电化学腐蚀行为[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 9-12.
- [22] 叶晓慧. 激光快速原位制备石墨烯及其耐腐蚀性研究[D]. 北京: 清华大学, 2015: 1-134.