

PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料的制备及性能研究

范 晔, 杨 娟, 孟志军, 马小龙

(西安诺博尔稀有金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 将 0.14 mm 厚 PtTi0.5Zr0.2 合金片和 0.08 mm 厚 Ti 片依次叠放, 经 850 °C/2 h 真空热压烧结后, 分别采用冷轧和热轧工艺制备 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料。研究了轧制工艺对微叠层复合材料微观组织及力学性能的影响。结果表明: 在 850 °C 热压烧结 2 h, 叠层复合材料界面形成冶金结合, 并有少量 Ti₃Pt 金属间化合物形成; 采用冷轧工艺, 单次变形量为 10%~15%, 累积变形量至 50% 后进行 500 °C/1 h 中间退火, 然后继续冷轧直至复合坯厚度至 0.2 mm、总变形量超过 90%, 由此得到的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料的层间距为 20~30 μm, 且各叠层保持连续, 厚度均匀, 平行度好; PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料抗拉强度为 657 MPa, 延伸率达 9.46%。

关键词: 热压烧结; 轧制; 微叠层材料; 力学性能

中图分类号: TB331; TG335.8⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)05-027-04

Preparation and Properties of PtTi0.5Zr0.2/Ti Micro-laminated Composites

Fan Ye, Yang Juan, Meng Zhijun, Ma Xiaolong

(Xi'an Nobel Rare Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: The 0.14 mm thick PtTi0.5Zr0.2 alloy sheet and the 0.08 mm thick Ti sheet were stacked in sequence. After sintering at 850 °C for 2 h under vacuum hot pressing, the PtTi0.5Zr0.2/Ti micro-laminated composite was prepared respectively by cold rolling and hot rolling. The microstructure and mechanical properties of the micro-laminated composites were evaluated. The results show that when hot pressing at 850 °C for 2 h, metallurgical bonding is formed at the interface of the composite, and a small amount of Ti₃Pt intermetallic compound is also formed. The PtTi0.5Zr0.2/Ti micro-laminated composite is produced by cold rolling with 10%~15% single pass deformation, and when the deformation is accumulated to 50%, the intermediate annealing is carried out at 500 °C for 1 h. Finally, the total deformation exceeds 90% and the thickness of composite billet is rolled to 0.2 mm. The layer of PtTi0.5Zr0.2/Ti micro-laminated composite with the layer spacing of 20~30 μm is continuous. Besides, each layer also has uniform thickness and good parallelism. The tensile strength of PtTi0.5Zr0.2/Ti micro-laminated composite is 657 MPa and the elongation is 9.46%.

Key words: hot press sintering; rolling; micro-laminated composite; mechanical properties

叠层材料是一种将不同材料交互重叠形成的多层复合材料, 其组元材料可以是金属、金属间化合物、聚合物或者陶瓷^[1]。叠层材料的强度明显高于单体材料, 并且强度随层间距的减少而增加^[2-4]。层间距较小的微叠层复合材料, 因小的层间距起到了细化晶粒的作用, 小尺寸微粒限制了缺陷尺寸,

从而大大增强了材料的各项性能^[5]。

研究人员对 Al/Ti^[6]、Cu/Ag^[7]、Ag/Fe^[8]、Ag/Ni^[8] 等微叠层复合材料进行了研究, 所制备的微叠层复合材料被广泛应用于航空航天、电子、生物医疗等领域。这些金属/金属层状复合材料均采用轧制复合, 并且为改善材料的结合状态, 在轧制复合前进行了适当的扩散或烧结处理。

PtTi0.5Zr0.2 合金具有高的熔点、良好的热稳定性、耐腐蚀性以及优良的生物相容性, 在现代工

收稿日期: 2021-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51164034)

通信作者: 范晔(1986—), 男, 工程师。

业、国防科技和生物医疗领域得到应用^[9]。但铂基合金价格昂贵,限制了其大量应用。为了降低成本,本研究选用与 PtTi0.5Zr0.2 合金硬度相当、塑性变形能力相近的纯 Ti 作为微叠层复合的组元金属,采用热压烧结法及轧制复合技术制备 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料,研究了轧制工艺对微叠层复合材料界面形貌及力学性能的影响,以期开发出低成本、高性能的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料。

1 实验

选用厚度 0.14 mm 的 PtTi0.5Zr0.2 合金片和纯度 99.99%、厚度 0.08 mm 的纯 Ti 片,对其表面进行预处理,然后裁切成 15 mm × 20 mm 的长方形试片。将 2 种试片依次叠放,共 21 层(上下表层均为 PtTi0.5Zr0.2 合金片)。叠放好的试片经特制模具夹持,在 850 °C 的管式真空炉中真空烧结 2 h 后得到厚度 2.34 mm 的复合坯。采用 3 种不同工艺轧制 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯,具体工艺如下:

① 工艺 1——冷轧,单道次变形量 10%~15%,变形量累积至 50% 后进行中间退火(500 °C/1 h),直至复合坯厚度轧至 0.2 mm,总变形量超过 90%;

② 工艺 2——200 °C 温轧,单道次变形量 15%~20%,直至复合坯厚度轧至 0.2 mm,总变形量超过 90%;

③ 工艺 3——300 °C 温轧,单道次变形量 15%~20%,直至复合坯厚度轧至 0.2 mm,总变形量超过 90%。

对复合坯进行 90° 弯曲试验,弯曲 3 次。沿复合坯和 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料横截面切取金相试样,打磨抛光后用扫描电子显微镜(SEM)观察结合界面形貌,用能谱仪进行微区成分分析。从工艺 1 制备的微叠层复合材料上切取规格为 0.2 mm × 3 mm × 42 mm 的拉伸试样。采用 WDW2 型电子万能试验机进行室温拉伸性能检测,设置加载速度为 0.5 mm/min。采用 SEM 观察拉伸试样断口形貌。

2 结果与分析

2.1 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯热压烧结分析

为了研究 PtTi0.5Zr0.2 层和 Ti 层的扩散结合情况,利用 SEM 对 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合坯横截面形貌进行观察。图 1 为 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯横截面的 SEM 照片,图中灰色为 PtTi0.5Zr0.2 合金层,黑色为 Ti 层。从图 1a 可以看出,复合坯各叠

层厚度均匀,界面清晰,平行度好。从图 1b 可以看出, PtTi0.5Zr0.2 层与 Ti 层间出现了原子交互扩散区域,界面扩散反应层宽度不一,范围在 6~8 μm。对图 1b 中不同位置进行能谱分析,结果见表 1。由表 1 可以看出,从 Ti 层到 PtTi0.5Zr0.2 合金层, Ti 元素原子分数逐渐下降,由 94.19% 降至 15.55%。90° 弯曲试验结果显示,复合坯的 PtTi0.5Zr0.2 层和 Ti 层未出现分层现象。这说明 PtTi0.5Zr0.2 合金层与 Ti 层通过真空热压烧结产生元素扩散,实现了叠层材料的冶金结合。

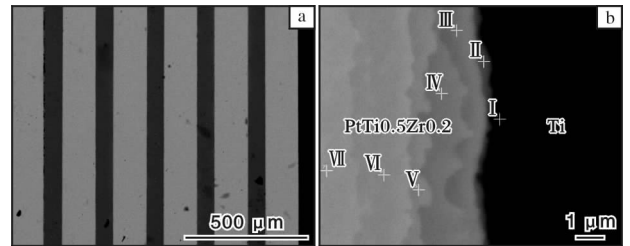


图 1 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯横截面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of cross section of PtTi0.5Zr0.2/Ti composite billet: (a) ×100; (b) ×2000

表 1 图 1b 中 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯不同位置的能谱分析结果(at%)

Table 1 EDS analysis results of PtTi0.5Zr0.2/Ti composite billet at different positions in Fig. 1b

Position	I	II	III	IV	V	VI	VII
Pt	5.81	14.27	33.03	42.69	52.26	67.56	84.45
Ti	94.19	85.73	66.97	57.31	47.74	32.44	15.55

2.2 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料微观形貌分析

图 2 为不同工艺制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料横截面的 SEM 照片。由图 2a 可以看出,工艺 1 制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料界面结合处生成的突起物较小,界面无明显波浪、凹坑等,各叠层厚度均匀,层间距 20~30 μm,平行度好。由图 2b 可以看出,工艺 2 制备的复合材料各叠层变形不均匀,有个别的 PtTi0.5Zr0.2 层弯曲程度较大,其他层的平直度较好,而 Ti 层的连续性遭到了较大破坏,不能保持平直的状态且金属层厚度不一。另外,可以看到叠层复合材料界面的凸起相比工艺 1 更大,部分延伸进 Ti 层中,甚至有少量的凸起破碎后散落到 Ti 金属层中,对 Ti 层产生切割破坏。由图 2c 可以看出,工艺 3 试样的界面形貌与工艺 2 试样相似,区别在于发生弯曲的 PtTi0.5Zr0.2

层数量更多,有更多凸起伸入或者散落到 Ti 层中。由图 2d 可以看出, PtTi_{0.5}Zr_{0.2} 层和 Ti 层结合处发生明显的元素扩散。能谱分析结果显示,图 2d 中“+”位置的 Ti 原子分数为 71.57%,Pt 原子分数为 28.43%。由 Pt-Ti 相图^[10]可知,当 Pt 原子分数在 22%~29% 时,生成的金属间化合物为 Ti₃Pt,即凸起物为 Ti₃Pt 金属间化合物。Ti₃Pt 金属间化合物属于低温金属间化合物,脆性大,塑性差,在轧制过程中容易碎裂在较软的 Ti 层中,从而切割 Ti 层,使 PtTi_{0.5}Zr_{0.2} 层或者 Ti₃Pt 金属间化合物连接在一起,造成 Ti 层形状扭曲、厚度变薄甚至出现断裂,导致叠层复合材料层状组织连续性变差。

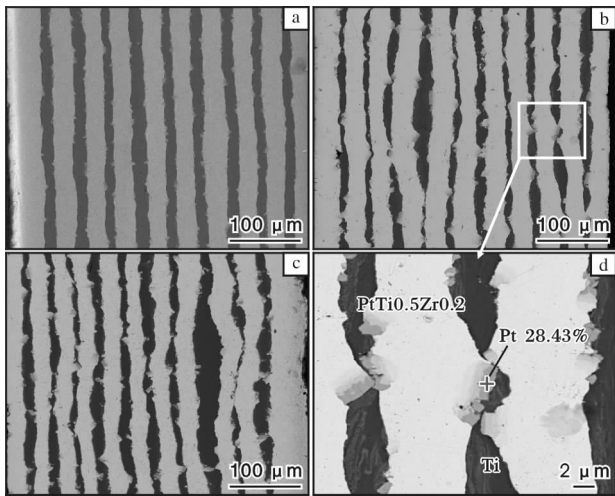


图 2 不同工艺制备的 PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料横截面的 SEM 照片
 Fig. 2 SEM images of cross section of PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti micro-laminated composites prepared by different processes: (a) process 1; (b) process 2; (c) process 3; (d) local enlarged image in Fig. 2b

2.3 轧制复合分析

通过对不同工艺制备的 PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料微观形貌分析可知,工艺 1 获得的复合材料各叠层厚度均匀,平行度好,因此对该工艺下复合材料的轧制变形规律进行分析。图 3 为冷轧条件下不同总变形量的 PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料横截面的 SEM 照片。其中,图 3a 为经过热压烧结但未轧制的试样,图 3b 为工艺 1 总变形量 75% 时的试样,图 3c 为工艺 1 总变形量 87% 时的试样,图 3d 为工艺 1 总变形量 93% 时的试样。由图 3 可知,随着变形量增大, PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料的层间距变小,平直度变差。这是由于热压扩散烧

结过程中生成的金属间化合物非常坚硬,轧制变形过程中会破坏材料界面的完整性,并且这种对材料界面的破坏随着变形量的增加而加剧。

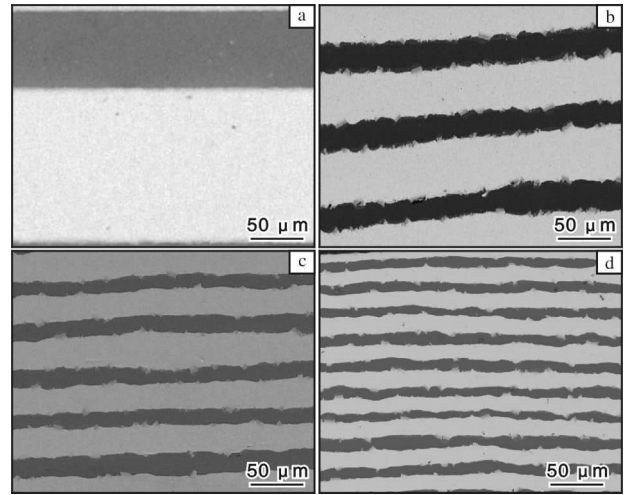


图 3 冷轧条件下不同总变形量的 PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料横截面的 SEM 照片
 Fig. 3 SEM images of cross section of cold rolled PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti micro-laminated composites with different total deformations: (a) 0%; (b) 75%; (c) 87%; (d) 93%

2.4 力学性能分析

图 4 给出了工艺 1 制备的 PtTi_{0.5}Zr_{0.2}/Ti 微叠层复合材料的拉伸应力-应变曲线。作为对比,图中还给出了纯 Pt、纯 Ti、PtTi_{0.5}Zr_{0.2} 合金的拉伸应力-应变曲线。从图 4 可以看出,纯 Pt 和纯 Ti 试样表现出明显的线弹性拉伸行为,拉伸变形量较小,抗拉强度较小。PtTi_{0.5}Zr_{0.2} 合金表现出最优的拉伸性能,抗拉强度为 714.24 MPa,屈服强度为 568.3 MPa,断裂延伸率达 11.62%,这是因为合金元素 Ti、Zr 细化了合金的原始晶粒,使合金的晶粒尺寸减小,同时起到了强化和韧化的作用,另外元

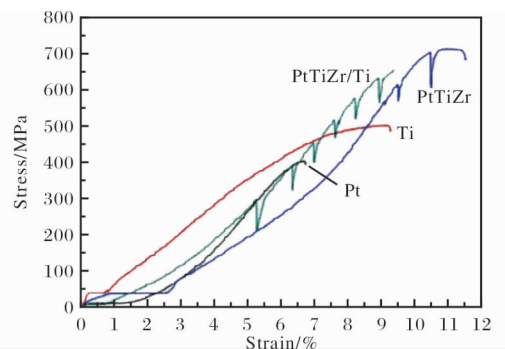


图 4 不同材料的拉伸应力-应变曲线
 Fig. 4 Tensile stress and strain curves of different materials

素 Ti 和 Zr 有向晶界偏聚的倾向, 富集于晶界的 Ti、Zr 能降低晶界扩散、阻碍晶界迁移, 从而强化了晶界, 提高了合金的强度^[6,7]。而 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料抗拉强度为 657.2 MPa, 断裂延伸率达 9.46%, 拉伸应力-应变曲线呈现明显的锯齿特征及塑性变形平台。锯齿特征的出现说明在拉伸过程中发生了 Ti 层或金属间化合物断裂后承载能力下降的情况, 经过平稳的锯齿形过渡后均呈现应力升高的趋势, 各峰值点的线段斜率基本一致, 说明材料的弹性模量具有较好的稳定性。

2.5 断口形貌分析

图 5 为工艺 1 制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料的拉伸断口形貌。由图 5 可以看出, PtTi0.5Zr0.2 层出现人字型山脊状断口, Ti 层出现韧窝, 为明显的塑性变形特征, PtTi0.5Zr0.2 层及 Ti 层拉长最终以塑性方式断裂, Ti 层比 PtTi0.5Zr0.2 层颜色更深, 说明 Ti 层先于 PtTi0.5Zr0.2 层断裂。微叠层复合材料通过韧性层的塑性变形拦截裂纹扩展路径, 屏蔽裂纹之间的桥接, 改善材料的断裂韧性。

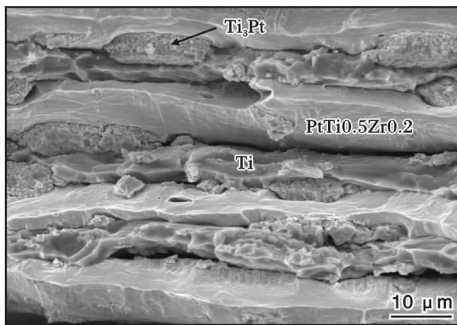


图 5 工艺 1 制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料断口形貌

Fig. 5 Tensile fracture morphology of PtTi0.5Zr0.2/Ti micro-laminated composite prepared by process 1

经过能谱分析, 沿金属层界面析出有 Ti_3Pt 金属间化合物。 Ti_3Pt 在界面上分布不均匀, 没有连续覆盖界面, 断面平坦, 断口呈现出晶粒多面体外形的岩石状花样或冰糖状花样, 晶粒明显, 且立体感强, 晶界面上多呈现光滑无特征形貌, 为脆性的沿晶断裂。拉伸过程中, Ti_3Pt 金属间化合物先于 PtTi0.5Zr0.2 层、Ti 层断裂。

3 结论

(1) 0.14 mm 厚 PtTi0.5Zr0.2 合金片和 0.08 mm

厚 Ti 片依次叠放 21 层, 经 850 °C/2 h 真空热压烧结后, 得到的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 复合坯实现了冶金结合。

(2) 采用冷轧工艺, 单道次变形量为 10%~15%, 当累积变形量为 50% 时进行 500 °C/1 h 中间退火, 然后继续冷轧直至复合坯厚度为 0.2 mm, 总变形量超过 90%。通过上述工艺制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料的层间距为 20~30 μm, 且各叠层保持连续, 厚度均匀, 平行度好。

(3) 采用上述冷轧工艺制备的 PtTi0.5Zr0.2/Ti 微叠层复合材料抗拉强度为 657 MPa, 延伸率达 9.46%。其拉伸断口中, PtTi0.5Zr0.2 层和 Ti 层呈现塑性断裂特征, Ti_3Pt 金属间化合物呈现脆性断裂特征。

参考文献 References

- [1] 陈燕俊, 周世平, 杨富陶. 层叠复合材料加工技术进展[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 140-142.
- [2] 马李, 孙跃, 郝晓东. EB-PVD 工艺制备 Ti/Ti-Al 超薄多层复合材料的微观结构与性能研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(1): 5-8.
- [3] 马培燕, 傅正义. 微叠层结构材料的研究现状[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 589-593.
- [4] 易剑, 郝晓东, 李垚. 微叠层材料及其制备工艺研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2005(5): 16-21.
- [5] Peng X K, Wuhner R, Heness G, et al. On the interface development and fracture behaviour of roll bonded copper/aluminum metal laminates[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(9): 2029-2038.
- [6] 马李, 孙跃, 郝晓东. Ti/Ti-Al 大尺寸微叠层材料的制备与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 325-329.
- [7] Mckeown J, Misra A, Kung H, et al. Microstructure and strength of nanoscale Cu-Ag multilayers[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(8): 593-598.
- [8] Yasuch M, Kikuchi S. Effect of annealing on the strength of Ag/Fe and Ag/Ni super-laminates produced by foil metallurgy[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 387-389: 783-788.
- [9] Fan Y, Xu S Y, Guo J X, et al. Tensile properties and microstructures of multilayer PtTiZr/Ti laminate composites prepared by hot pressing and rolling[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 673: 233-238.
- [10] Лякишев Н П. 金属二元系相图手册[M]. 郭青蔚, 译. 北京: 化学工业出版社, 2008: 455-456.