

铜与氧化石墨烯协同增强钛基复合材料显微组织及性能研究

欧阳文博¹, 任利娜¹, 黄先明¹, 陈永楠²

(1. 西部钛业有限责任公司, 陕西 西安 710201)

(2. 长安大学, 陕西 西安 710064)

摘要: 通过放电等离子烧结 (SPS) 技术制备铜 (Cu) 和氧化石墨烯 (GO) 协同增强的钛基复合材料 (GO/Cu/TA1), 研究了氧化石墨烯和 Cu 元素对钛基复合材料组织、硬度及拉伸性能的影响。结果表明: GO/Cu/TA1 复合材料晶内析出金属间化合物 Ti_2Cu 相, 晶界处存在非连续分布的 TiC 颗粒。复合材料的抗拉强度和屈服强度较 TA1 纯钛分别提高了 66% 和 82%, 显微硬度提升了 58.4%, 且延伸率保持在 15% 左右。硬度及强度的提升归因于晶界处分布的 TiC 颗粒与晶内析出的金属间化合物 Ti_2Cu 相的协同强化作用。

关键词: TA1 纯钛; 氧化石墨烯; 显微组织; 硬度; 拉伸性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)04-025-05

Research on Microstructure and Properties of Titanium Matrix Composites Synergistically Reinforced by Copper and Graphene Oxide

Ouyang Wenbo¹, Ren Lina¹, Huang Xianming¹, Chen Yongnan²

(1. Western Titanium Technologies Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

(2. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Cu and graphene oxide (GO) enhanced titanium matrix composites (GO/Cu/TA1) were prepared by spark plasma sintering (SPS) technology. The effects of graphene oxide and Cu on the microstructure, hardness and tensile properties of the titanium matrix composites were investigated. The results show that intermetallic Ti_2Cu phase is precipitated in GO/Cu/TA1 composites, and discontinuous TiC particles exist at grain boundaries. Compared with TA1 pure titanium, the tensile strength and yield strength of the composite are increased by 66% and 82% respectively, the microhardness is increased by 58.4%, and the elongation is maintained at about 15%. The increase in microhardness and strength can be attributed to the synergistic strengthening effect of TiC particles distributed at the interface and intermetallic compounds Ti_2Cu distributed within the grains.

Key words: TA1 pure titanium; graphene oxide; microstructure; hardness; tensile property

钛及钛合金具有比强度高、耐高温、耐腐蚀、生物相容性好等优点, 被广泛应用于航空航天、海洋工程、生物医疗等领域^[1-5]。但钛合金存在硬度较低、耐磨性差等缺点, 限制了其进一步应用^[6-7]。通过合金化或复合化引入第二相可有效弥补钛合金的缺点, 能够在一定程度上提高其综合力学性能及

工艺性能。其中, 合金化的强化机制是合金元素的固溶强化作用和析出第二相的强化作用。但是, 若合金元素含量过高时, 受晶格畸变和应力场等因素的影响, 材料内部位错移动困难, 反而会导致强化效果降低^[8-9]。通过复合化制备的钛基复合材料具有强度高、导热及导电性能好、耐磨性好、热膨胀系数低等优点^[10-13], 但高强钛基复合材料往往伴随着塑性的急剧下降^[14,15]。研究表明^[16,17], 增强体的选择及其与钛基体的协同效应是影响钛基复合材料综合性能的重要因素。一般来说, β 稳定元素可使

收稿日期: 2022-05-12

基金项目: 陕西省重点研发计划重点产业创新链(工业领域)项目(2020ZDLGY01-07)

通信作者: 欧阳文博(1979—), 男, 工程师。

钛合金保持良好的力学性能。Cu 元素既是典型的 β 稳定元素,也是共析稳定元素。在钛合金中添加 Cu 元素能够形成金属间化合物 Ti_2Cu 相^[18],提高其力学性能。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,其结构与石墨烯基本相同,也可以作为复合材料增强体。与石墨烯相比,氧化石墨烯具有特殊的片状二维结构,并且其表面含有大量的含氧官能团,能够提供更多的活性位点^[19,20]。但这些官能团会使石墨层间距增加,降低石墨层片的范德华力,从而导致其与金属界面的润湿性较差,影响界面结合。通过微合金化能够促进氧化石墨烯与金属基体之间形成新的相,从而提高合金的力学性能。Cu 作为 β 稳定元素不仅不会与氧化石墨烯发生反应,而且可以作为钛和氧化石墨烯之间的粘合剂,是改善界面结合作用的较好选择^[13,21]。

本研究以 TA1 粉末、Cu 粉末和氧化石墨烯为原料,采用放电等离子烧结法(SPS)制备 GO/Cu/TA1 复合材料,并对复合材料的显微组织和力学性能进行表征,探讨 Cu 元素与氧化石墨烯协同增强钛基复合材料的强化机理,以期为高强钛基复合材料制备工艺的开发提供借鉴。

1 实验

实验原料为球形 TA1 纯钛粉末(纯度 > 99%,化学成分见表 1)、纯 Cu 粉末(纯度 > 99.9%)和氧化石墨烯粉末(片径 0.5 ~ 5 μm ,厚度 1 ~ 3 nm,购自江苏先丰纳米材料科技有限公司)。

表 1 TA1 纯钛粉末的化学成分(w%)

Table 1 Chemical composition of TA1 pure titanium powder

Fe	N	O	C	H	Ti
0.04	0.014	0.084	0.009	0.0006	Bal.

采用两步球磨法制备 GO/Cu/TA1 复合材料:
① TA1 纯钛粉末与 Cu 粉末按质量比 97:3 混合,装入高能球磨机(转速为 300 r/min,球磨时间为 4 h)进行球磨,在不锈钢球冲击下 Cu 粉末包覆在 TA1 纯钛粉末表面;② 在 Cu/TA1 混合粉末中添加质量分数为 0.3% 的 GO,通过低能球磨(转速为 200 r/min,时间为 4 h)将 GO 均匀包覆到 Cu/TA1 混合粉末表面,最终得到 GO/Cu/TA1 复合粉末;③ 将 GO/Cu/TA1 复合粉末装入内径为 50 mm 的石墨模具中,放入

SPS-80T-20 型放电等离子烧结炉内,在 1000 $^{\circ}C$ 、45 MPa 压力下保温 5 min,得到 GO/Cu/TA1 复合材料烧结样品。图 1 为 GO/Cu/TA1 复合材料制备过程示意图。为了进行对比,采用相同工艺制备 TA1 纯钛及 GO/TA1 复合材料。

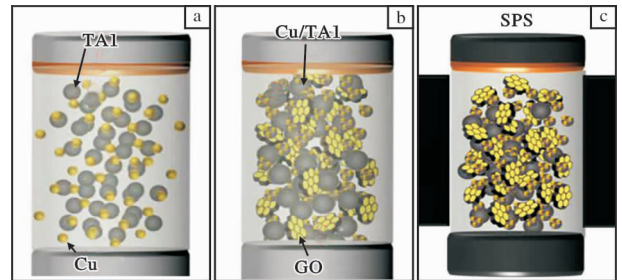


图 1 GO/Cu/TA1 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GO/Cu/TA1 composite fabricating process: (a) high energy ball milling; (b) low energy ball milling; (c) SPS sintering

从 SPS 烧结制备的 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料上切取试样。金相试样经打磨抛光后,用水、硝酸和氢氟酸混合液(体积比为 5:3:1)蚀刻。采用配备能量色散光谱仪(EDS)的场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行微观结构表征。采用 MVS-1000IMT2 型维氏硬度计测量显微硬度,载荷为 1.96 N,金刚石压头保持时间为 10 s。每个样品至少测量 5 个点,取平均值作为测量结果。采用 MTS810 万能试验机进行室温拉伸试验,拉伸速率为 1 mm/s。采用场发射扫描电子显微镜观察拉伸试样的断口形貌。

2 结果与分析

2.1 混合粉末形貌

图 2 为 GO/TA1 及 GO/Cu/TA1 混合粉末的 SEM 照片。从图 2 可以看出,GO/TA1 混合粉末经过球磨后,TA1 粉末仍保持较好的球形度,而破碎的片状 GO 分布在 TA1 粉末表面,未观测到明显的团聚现象;GO/Cu/TA1 混合粉末经过球磨后,TA1 粉末发生了轻微变形,表面不光滑,但 GO 及 Cu 在 TA1 粉末表面分布较为均匀。

为了进一步表征 Cu 及 GO 在 TA1 粉末表面的成分及分布状态,对 GO/Cu/TA1 混合粉末进行 EDS 面扫描分析,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,经过高能球磨后,Cu 元素包覆在 TA1 粉末表面,而含量较低的 C 元素在 TA1 粉末表面呈不连续分布。

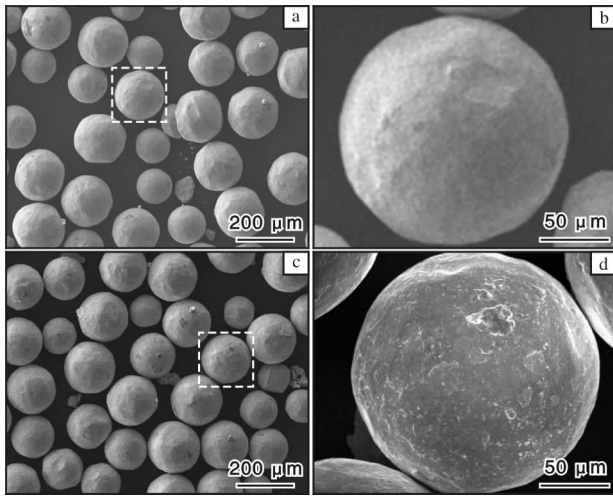


图 2 不同混合粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of different mixed powders: (a, b) GO/TA1; (c, d) GO/Cu/TA1

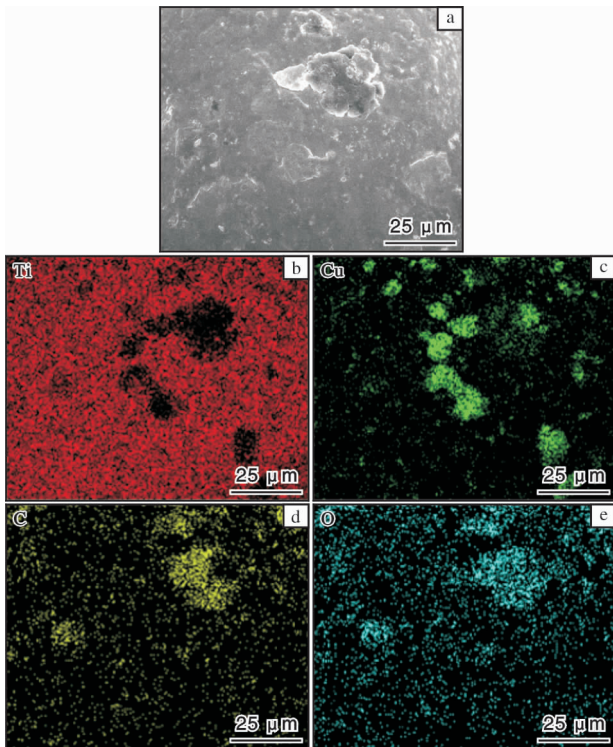


图 3 GO/Cu/TA1 混合粉末的 SEM 照片及 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 3 SEM morphology of GO/Cu/TA1 mixed powder and elements distribution by EDS surface scanning: (a) SEM morphology; (b) Ti element; (c) Cu element; (d) C element; (e) O element

2.2 复合材料显微组织

图 4 为经 SPS 烧结的 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的 SEM 照片。与 TA1 纯钛相比，

GO/TA1 复合材料的晶界处分布着不连续的白色颗粒，如图 4c、4d 所示。EDS 分析结果显示，白色颗粒中 Ti 与 C 原子比约为 1:1，结合相关文献^[12,13]认为是 TiC 相。相比 GO/TA1 复合材料，GO/Cu/TA1 复合材料中除了晶界处分布有不连续分布的白色 TiC 颗粒外，晶内还有一些细小弥散分布的新相(图 4e、4f)。EDS 分析结果显示，图 4e 白色区域中 Ti、Cu 原子比约为 2:1，结合相关文献^[18]认为该析出相为金属间化合物 Ti₂Cu 相。

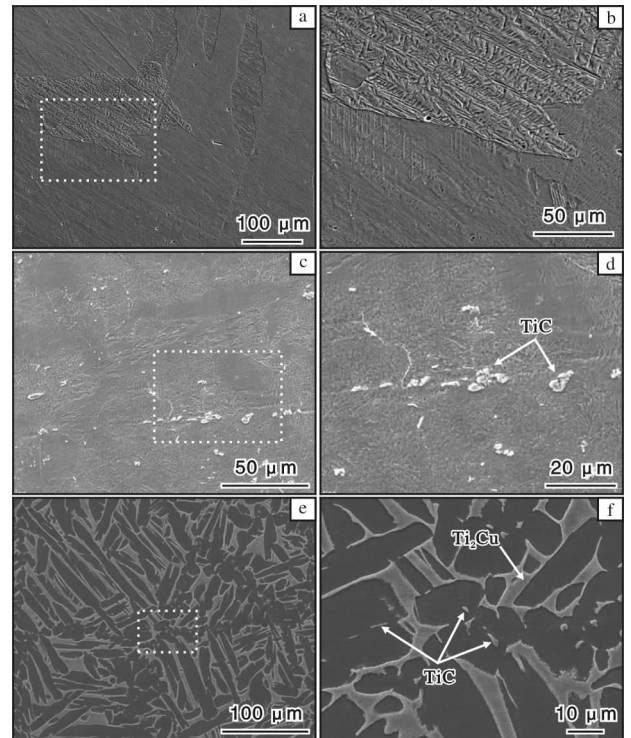


图 4 SPS 烧结样品的显微组织

Fig. 4 Microstructures of specimens sintered by SPS: (a, b) TA1 pure titanium; (c, d) GO/TA1; (e, f) GO/Cu/TA1

2.3 显微硬度

对 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料进行显微硬度测试，结果如图 5 所示。从图 5 可以看到，GO 及 Cu 的引入均显著提高了 TA1 纯钛的显微硬度。GO/Cu/TA1 复合材料的显微硬度达到 2738 MPa，较 TA1 纯钛(1728 MPa)提高了 58.4%。GO/Cu/TA1 复合材料显微硬度的提高主要是 TiC 颗粒与金属间化合物 Ti₂Cu 的协同强化所致。

2.4 拉伸性能

图 6 为 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线。从图 6 可以看出，TA1 纯钛中加入 GO 后，强度提高，延伸率有

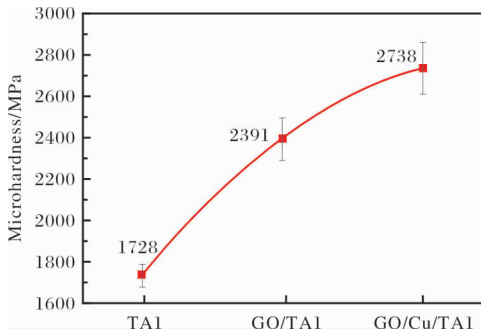


图5 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的显微硬度

Fig. 5 Microhardness of TA1, GO/TA1 and GO/Cu/TA1 composites

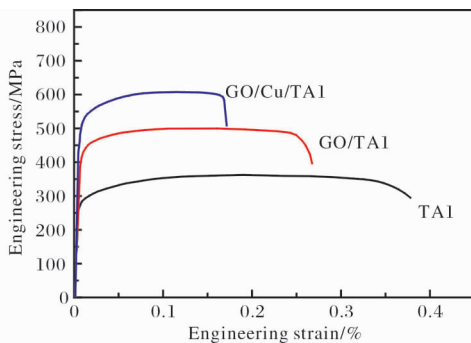


图6 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线

Fig. 6 Tensile engineering stress-strain curves of TA1 pure titanium and GO/TA1, GO/Cu/TA1 composites at room temperature

所降低；加入 Cu 元素后，复合材料的强度进一步得到提高，延伸率降低。

表 2 为 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的拉伸性能。从表 2 可以看出，GO/Cu/TA1 复合材料的抗拉强度和屈服强度相比 TA1 纯钛分别提高了 66% 和 82%，且延伸率依然能够达到 15%。因此，GO 和 Cu 元素的引入不仅能够大幅度提升 TA1 基体的强度，还能保持较高的塑性。

表 2 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of TA1 pure titanium and GO/TA1, GO/Cu/TA1 composites

Specimen	$R_{p0.2}$ /MPa	R_m /MPa	A /%
TA1	272 ± 2	362 ± 1	35 ± 3
GO/TA1	379 ± 10	493 ± 12	28 ± 1
GO/Cu/TA1	496 ± 7	602 ± 5	15 ± 2

2.5 断口形貌

图 7 为 TA1 纯钛及 GO/TA1、GO/Cu/TA1 复合材料拉伸试样的断口形貌。TA1 纯钛拉伸断口分布有大量韧窝，为典型的塑性断裂(图 7a、7b)。GO/TA1 复合材料拉伸断口以韧窝为主，且可以观察到裂纹(图 7c、7d)，经能谱分析发现裂纹处分布有 TiC 颗粒，可以判定裂纹是沿 TiC 界面扩展的。GO/Cu/TA1 复合材料的拉伸试样为解理断裂和韧性断裂的混合断裂模式(图 7e、7f)。研究表明^[18]，晶内析出的 Ti_2Cu 相是发生位错塞积进而导致断裂模式发生改变的主要原因。另外，由于 TiC 与 TA1 基体的热膨胀系数差距较大以及 TiC 造成位错塞积等因素，也会导致微裂纹产生，最终影响材料的塑性。

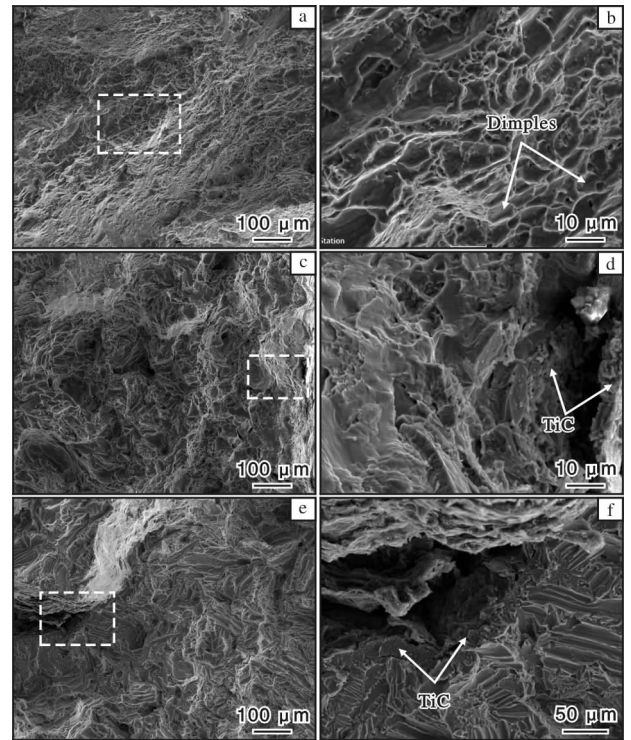


图7 不同拉伸试样的断口形貌

Fig. 7 Tensile fracture morphologies of different specimens: (a, b) TA1 pure titanium; (c, d) GO/TA1 composite; (e, f) GO/Cu/TA1 composite

2.6 强化机制

对于 GO/Cu/TA1 复合材料，大部分 TiC 颗粒沿晶界分布。从 Ti-Cu 相图^[22]可以看出，当烧结温度超过 850 °C 时，Cu 原子的扩散系数大于 Ti 原子，因此在 1000 °C 烧结过程中，Cu 固溶到 Ti 基体中，形成含 Cu 的 β -Ti 固溶体，并在冷却过程中发生共析转变，形成稳定的 Ti_2Cu 相。在拉伸过程中，位错

通过 Ti_2Cu 析出相时, 绕过 Ti_2Cu 颗粒需要更高的能量, 故 Ti_2Cu 相可起到阻碍位错运动的作用, 提升复合材料的力学性能^[18]。同时, 晶界处分布的 TiC 颗粒可减缓烧结过程中的晶界迁移, 阻碍晶粒长大, 产生细晶强化^[12]。因此可以认为, 引入 GO 和 Cu 改善复合材料力学性能的强化机制包括晶内 Ti_2Cu 金属间化合物的析出强化以及晶界 TiC 相抑制晶粒长大产生的细晶强化。

3 结 论

(1) 采用两步球磨法制备了 GO/Cu/TA1 复合粉末。经球磨后, TA1 粉末发生轻微变形, GO 和 Cu 在其表面分布较为均匀。

(2) 在 GO/Cu/TA1 混合粉末的 SPS 烧结过程中, GO 与 TA1 基体反应形成界面 TiC 颗粒, Cu 原子固溶在 TA1 基体中, 冷却过程中在晶内均匀析出金属间化合物 Ti_2Cu 相。

(3) GO/Cu/TA1 复合材料的硬度为 2738 MPa, 相比 TA1 纯钛提高了 58.4%。GO/Cu/TA1 复合材料的抗拉强度和屈服强度分别比 TA1 纯钛提高了 66% 和 82%, 且延伸率保持在 15% 左右。硬度及强度的提升归因于晶界分布的 TiC 颗粒与晶内分布的 Ti_2Cu 金属间化合物的协同强化作用。

参考文献 References

[1] 赵永庆, 葛鹏. 我国自主研发钛合金现状与进展[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 51-61.

[2] 张翥, 王群骄, 莫畏. 钛的金属学和热处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

[3] Khanna N, Davim J P. Design-of-experiments application in machining titanium alloys for aerospace structural components [J]. Measurement, 2015, 61: 280-290.

[4] 李晴宇, 汪欣, 温琪凡, 等. 医用多孔钛制备研究进展 [J]. 钛工业进展, 2021, 38(6): 43-48.

[5] 李永华, 张文旭, 陈小龙, 等. 海洋工程用钛合金研究与应用现状 [J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 43-48.

[6] Yu J S, Zhao Q Y, Huang S X, et al. Enhanced mechanical and tribological properties of graphene nanoplates reinforced TC21 composites using spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 873: 159764.

[7] Ji S C, Li Z X, Luo X F, et al. Wearability analysis of hydrogen-free carburized coating on TC21 titanium alloy surface [J]. Rare Metal Material Engineering, 2014, 43(12): 2114-3119.

[8] Wu D, Zhang L G, Liu L B, et al. Effect of Fe content on microstructures and properties of Ti6Al4V alloy with combinatorial approach [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1714-1723.

[9] Konieczny M. Processing and microstructural characterisation of laminated Ti-intermetallic composites synthesised using Ti and Cu foils [J]. Materials Letters, 2008, 62 (17/18): 2600-2602.

[10] 冯俊, 姜中涛, 韩骐璘. 不连续增强钛基复合材料的研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(5): 391-398.

[11] 张瑞刚, 杨庆浩, 刘跃, 等. 碳化硅纳米线增强钛基复合材料的制备与性能研究 [J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 16-20.

[12] 吕维洁, 郭相龙, 王立强, 等. 原位自生非连续增强钛基复合材料的研究进展 [J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 139-146.

[13] 罗军明, 谢娟, 徐吉林, 等. 镀铜石墨烯增强钛基复合材料的组织及性能研究 [J]. 材料导报, 2021, 35(22): 22098-22103.

[14] Shang C Y, Zhang F M, Zhang B, et al. Interface microstructure and strengthening mechanisms of multilayer graphene reinforced titanium alloy matrix nanocomposites with network architectures [J]. Materials & Design, 2020, 196: 109119.

[15] Dong L L, Lu J W, Fu Y Q, et al. Carbonaceous nanomaterial reinforced Ti-6Al-4V matrix composites: properties, interfacial structures and strengthening mechanisms [J]. Carbon, 2020, 164: 272-286.

[16] 杨志峰, 吕维洁, 覃继宁, 等. 多元增强钛基复合材料的微结构及性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2006.

[17] 毛小南, 于兰兰. 非连续增强钛基复合材料研究新进展 [J]. 中国材料进展, 2010, 29(5): 18-24.

[18] Xu Y K, Jiang J L, Yang Z H, et al. The effect of copper content on the mechanical and tribological properties of hypo-, hyper- and eutectoid Ti-Cu alloys [J]. Materials, 2003, 13(15): 3411.

[19] 逮启航. 氧化石墨烯/壳聚糖复合膜的制备及其抑菌性和润湿可控性的探究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.

[20] 毕朝刚. 氧化石墨烯及其复合物的制备与表征 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.

[21] 李亚洲. 石墨烯表面改性及基体微合金化协同策略增强铜基复合材料的制备及其性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2021.

[22] 虞觉奇. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2004.