

特约专栏

纳米碳强化钛基复合材料界面结构与性能优化研究进展

董龙龙^{1,2}, 王圆梦³, 崔文芳¹, 孙国栋⁴, 徐俊杰⁴,
李明佳⁴, 周 廉^{1,2}, 张于胜^{1,2}

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

(4. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘 要: 钛及钛合金材料因其密度低、比强度高、耐腐蚀性能好等优异特性, 在航空航天、汽车和军事等领域具有广阔的应用前景。近 10 年来, 以石墨烯为代表的碳纳米材料由于具有超高的力学特性和独特的二维结构, 广泛用作钛或钛合金基体的增强体。然而, 纳米碳源的团聚现象以及严重的界面反应使纳米碳强化钛基复合材料的力学性能提升有限。随着对纳米碳强化钛基复合材料制备方法和工艺的深入探索, 在其界面-组织-性能关系和强化机制等方面取得了一系列研究进展。在纳米碳强化钛基复合材料的制备过程中, 必须从各个方面(如工艺特点、适用范围和应用要求等)衡量, 选择合适的制备工艺, 并通过界面结构设计优化来进一步改善基体组织, 提高钛基复合材料力学性能。因此, 系统性介绍近年来纳米碳强化钛基复合材料的制备工艺和纳米碳材料的表面改性及其应用, 并对纳米碳强化钛基复合材料的界面结构调控和强化机制进行分析讨论, 指出现阶段其制备、性能优化等方面存在的问题, 并对其未来发展趋势进行展望。以期对以后纳米碳强化钛基复合材料的发展和應用提供一定的指导和借鉴。

关键词: 钛基复合材料; 纳米碳材料; 制备方法; 界面调控; 强化机制

中图分类号: TG146. 2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)12-0942-17

引用格式: 董龙龙, 王圆梦, 崔文芳, 等. 纳米碳强化钛基复合材料界面结构与性能优化研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(12): 942-958.

DONG L L, WANG Y M, CUI W F, *et al.* Research Progress on Interface Structure and Performance Optimization of Carbonaceous Nanomaterial Reinforced Titanium Matrix Composites[J]. Materials China, 2023, 42(12): 942-958.

Research Progress on Interface Structure and Performance Optimization of Carbonaceous Nanomaterial Reinforced Titanium Matrix Composites

DONG Longlong^{1,2}, WANG Yuanmeng³, CUI Wenfang¹, SUN Guodong⁴,
XU Junjie⁴, LI Mingjia⁴, ZHOU Lian^{1,2}, ZHANG Yusheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(4. Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

收稿日期: 2023-05-23 修回日期: 2023-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52271138); 陕西省重点研发计划一般项目(2023-YBGY-433)

第一作者: 董龙龙, 男, 1990 年生, 高级工程师

通讯作者: 张于胜, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: y. sh. zhang@c-nin. com

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 202305019

Abstract: Titanium and titanium alloy materials have broad application prospects in aerospace, automotive and military fields due to their low density, high specific strength, good corrosion resistance *etc.* In the past decade,

carbon nanomaterials (such as graphene) have been widely used as a kind of reinforcement for titanium or titanium alloy matrix owing to their ultra-high mechanical properties and unique two-dimensional structure. However, the agglomeration of nano-carbon sources and severe interfacial reactions often lead to the trade-off of strength and ductility of titanium matrix composites (TMCs). With the in-depth study of the preparation technology and process of Ti matrix composites reinforced with carbon nanomaterials, a series of research progress has been adopted in the interface-microstructure-performance relationship and strengthening mechanism of carbon nanomaterials reinforced TMCs. In the fabrication process of TMCs, it is necessary to select the appropriate preparation process from various aspects (including process characteristics, application scope and application requirements *etc.*), and further optimize the microstructure of TMCs and improve the mechanical properties of TMCs through the optimization design of interfacial structure. Therefore, this work systematically introduces the preparation process, surface modification and application of carbon nanomaterials reinforced TMCs in recent years, and discusses the interface structure regulation and strengthening mechanism of carbon nanomaterials reinforced TMCs. Finally, the existing problems are pointed out and the future development trend of carbonaceous nanomaterial reinforced carbon nanomaterials reinforced TMCs is prospected. It provides some guidance and reference for the development and application of carbonaceous nanomaterial/Ti composites in the future.

Key words: titanium matrix composites; nanocarbon material; preparation process; interface structure regulation; strengthening mechanism

1 前言

钛及钛合金由于其一系列优异的性能,已在航空航天、汽车制造、生物医疗等领域得到广泛应用。随着航空工业的快速发展,对钛合金性能的要求也在不断提高,单一的钛或钛合金已无法满足高端领域对关键部位材料力学性能的要求^[1]。近年来,陶瓷颗粒增强钛基复合材料吸引了广泛的研究与关注^[2,3]。对于陶瓷相的引入,一般选择外加陶瓷相或引入纳米粉末在基体原位生成陶瓷相颗粒或晶须增强相。外加法引入的增强相颗粒与基体界面结合强度低且通常尺寸较大。而通过添加纳米碳源,在界面处原位形成的陶瓷相颗粒与基体之间存在强的界面结合,使得钛基复合材料兼具基体和增强体的优异性能^[4]。近年来,国内外学者通过粉末冶金成型结合变形加工技术获得了钛基复合材料板材、棒材等型材,并设计出满足气动格栅、薄壁舱体、涡轮泵壳体、蒙皮等实际服役工况的构件,使钛基复合材料在航天领域获得实质应用^[5,6]。因此,钛基复合材料在发挥结构材料轻量化的同时,满足苛刻服役工况,有望成为未来空天领域关键部件的候选材料之一。

目前用于强化金属基体的纳米碳源主要指碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)^[7]和石墨烯^[8],由于优异的电学、热学和力学性能,CNTs和石墨烯广泛用作改善基体性能的增强材料^[9]。例如,Kondoh等^[10]将CNTs首次引入到纯钛中,并利用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)和热挤压工艺制备了CNTs增强的钛基复合材料。当CNTs添加量为0.35%(质量分数,下同)时,复合材料的抗拉强度和屈服强度分别提高了157和169 MPa。相比CNTs,石墨烯具有独特的二维结构和超高的物理、力学性能,近年来在金属基复合材料中获得广泛研究^[11]。尤其是石墨烯及其衍生物具有更高的比表面

积,有助于与金属基体产生更强的界面结合强度,从而提高了界面处的应力传递效率^[12]。Hu等^[13]采用激光烧结法制备了单层氧化石墨烯增强钛纳米复合材料,该材料硬度和弹性模量均高于纯钛,表明氧化石墨烯是一种有效的钛基材料增强体。然而,由于碳纳米材料具有高长径比、较大比表面积以及较强的范德华力,会有较强的团聚倾向,限制复合材料力学性能的进一步提高^[14]。随着对钛基复合材料的深入研究,可知界面微结构调控设计能够使钛基复合材料获得更优良的综合性能,从而实现良好的强塑性匹配。

针对近年来钛基复合材料的快速发展,本文主要介绍碳纳米材料增强钛基复合材料的制备工艺、增强体的表面改性方法和界面结构调控设计,并讨论该复合材料的强化机制,最后展望碳纳米材料增强钛基复合材料的发展趋势。

2 碳纳米材料增强钛基复合材料的制备方法

目前,大多数碳纳米材料增强钛基复合材料都是采用粉末冶金技术制备的,将基体合金粉末和增强体混合后进行烧结成型,最后获得具有一定力学性能的钛基复合材料。复合粉体制备主要采用球磨或机械搅拌的工艺。复合粉体烧结工艺包括SPS^[15]、热等静压(hot isostatic pressing, HIP)^[16]、微波烧结^[17]、3D打印^[18]和无压烧结^[19]等。无论工艺步骤如何选择,主要还是围绕解决纳米碳材料在钛或钛合金基体中的均匀分散较差和界面反应严重的问题来实现钛基复合材料的力学性能的优化提升。

2.1 球磨混粉+放电等离子烧结技术

SPS技术具有升温速率快、烧结效率高等优点,能够制备出具有优良力学性能的金属基复合材料。通过合适的混粉工艺,将纳米颗粒修饰在球形粉末上,减小接

触面积来提高粉末体系的流动性。虽然球磨法在实现石墨烯均匀分散的同时会破坏石墨烯的本征结构,但由于工艺简单,仍然是制备石墨烯增强钛基复合材料的重要途径^[20]。作者课题组^[21]开展了不同 SPS 温度(即 800, 900, 1000 和 1100 °C)下制备还原氧化石墨烯增强钛基复合材料的研究,探索出钛基复合材料最优的烧结温度为 1000 °C。同时利用高能球磨结合 SPS 技术制备了石墨烯纳米片(graphene nanoplates, GNPs)/Ti-6Al-4V 复合材料^[22]。研究发现,通过调控高能球磨工艺可实现 GNPs/Ti-6Al-4V 复合材料抗压强度与塑性的良好匹配。虽然,高能球磨过程中产生的高能量可剥离由范德华力引起的碳纳米材料的团聚。但在高转速下,碳纳米材料与磨球间的强烈碰撞会不可避免地引入大量的缺陷。由于缺陷的高活性和球磨过程中产生的高热量,碳纳米材料容易与基体优先反应或发生冷焊。此外,高能球磨对纳米碳材料的缺陷结构破坏严重,导致石墨烯/钛复合粉体界面反应剧烈,塑性损失严重。

2020 年,作者课题组^[23]通过搅拌与球磨相结合的思路实现了纳米碳材料的均匀分散,利用 SPS 技术制备了多种碳纳米材料(石墨粉、GNPs、氧化石墨烯纳米片)增强 Ti-6Al-4V 基复合材料,制备工艺如图 1 所示。揭示了不同碳源的界面反应产物及其分布规律对 Ti-6Al-4V 基复合材料性能的影响。进一步精准化调控石墨烯与钛基体的界面反应,在复合材料中设计了碳化钛-石墨烯、碳化钛-钛基体和石墨烯-钛基体 3 种典型的界面微结构,这 3 种微结构具有优异的载荷传递能力、显著的协同强化作用,石墨烯/钛基复合材料屈服强度和抗拉强度分别为

1146 和 1269 MPa,与 Ti-6Al-4V 基体相比,分别提升了 24.6% 和 19%。

Yang 等^[24]发现将石墨烯从石墨球中剥离并粘附在金属粉末表面,能够实现石墨烯的均匀分散,其制备流程如图 2a 所示。研究表明,GNPs@Ti6Al4V 复合材料的屈服强度和抗拉强度分别提高了 18.72% 和 9.31%,对应的延伸率提高了 8.66%。Mu 等^[25]和 Liu 等^[26]等通过对球磨罐进行设计(图 2b),制备了不同片径和厚度的钛粉,提高了石墨烯的分散效果,并研究了片状钛粉尺寸对片状粉末冶金法制备的 GNPs/Ti 复合材料组织和力学性能的影响。结果表明,含量为 0.1% 的 GNPs/Ti 复合材料的抗拉强度达到了 858 MPa,相比于纯 Ti 提高了 166 MPa,延伸率达到了 18%。

2.2 球磨混粉+激光选区熔化技术

激光选区熔化(selective laser melting, SLM)是一种典型的以激光为能源的增材制造技术,且无需模具即可将金属粉末固化成指定形状,具有较大的经济效益^[27]。可根据模型对金属粉末进行逐层扫描,具有瞬时熔炼和快速冷却的特性,是 3D 打印制备石墨烯/钛基复合材料中最具潜力的制备技术之一^[28]。目前关于 SLM 技术制备钛基复合材料的研究甚少,主要集中在钛或钛合金材料的制备,采用该技术制备高质量的石墨烯/钛基复合材料仍然是一项挑战。

通常,SLM 技术制备钛基复合材料的步骤主要包括混粉和铺粉打印成型,其技术路线如图 3 所示^[29]。Lin 等^[30]通过 SLM 法制备了石墨烯/钛基复合材料,研究表明石墨烯含量为 2% 的石墨烯/Ti-6Al-4V 复合材料的抗拉

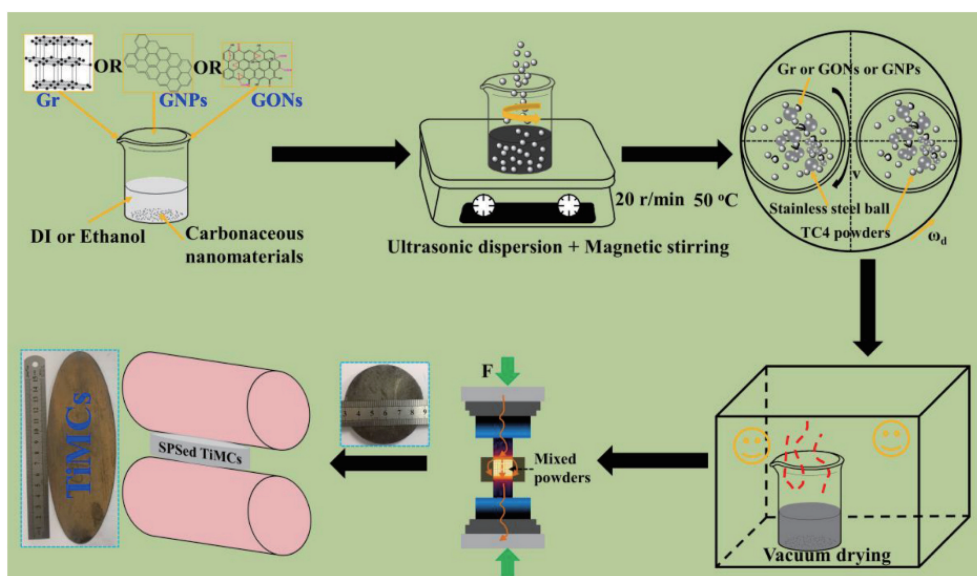


图 1 基于粉末冶金工艺制备纳米碳材料增强钛基复合材料示意图^[23]

Fig. 1 Schematic diagram of fabrication of Ti matrix composites reinforced by carbon nanomaterials based on powder metallurgy^[23]

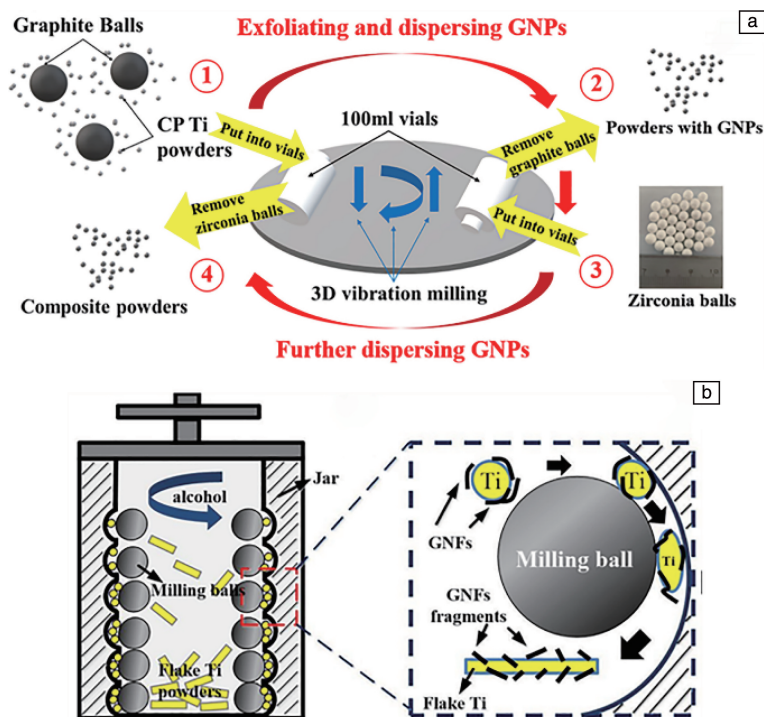


图 2 剥离 GNPs/Ti 混合粉末的制备示意图(a)^[24]；GNPs/片状 Ti 混合粉末的制备示意图(b)^[26]

Fig. 2 Schematic diagram of fabrication of stripped GNPs/Ti mixed powder (a)^[24]；schematic diagram of fabrication of GNPs/flake Ti mixed powder(b)^[26]

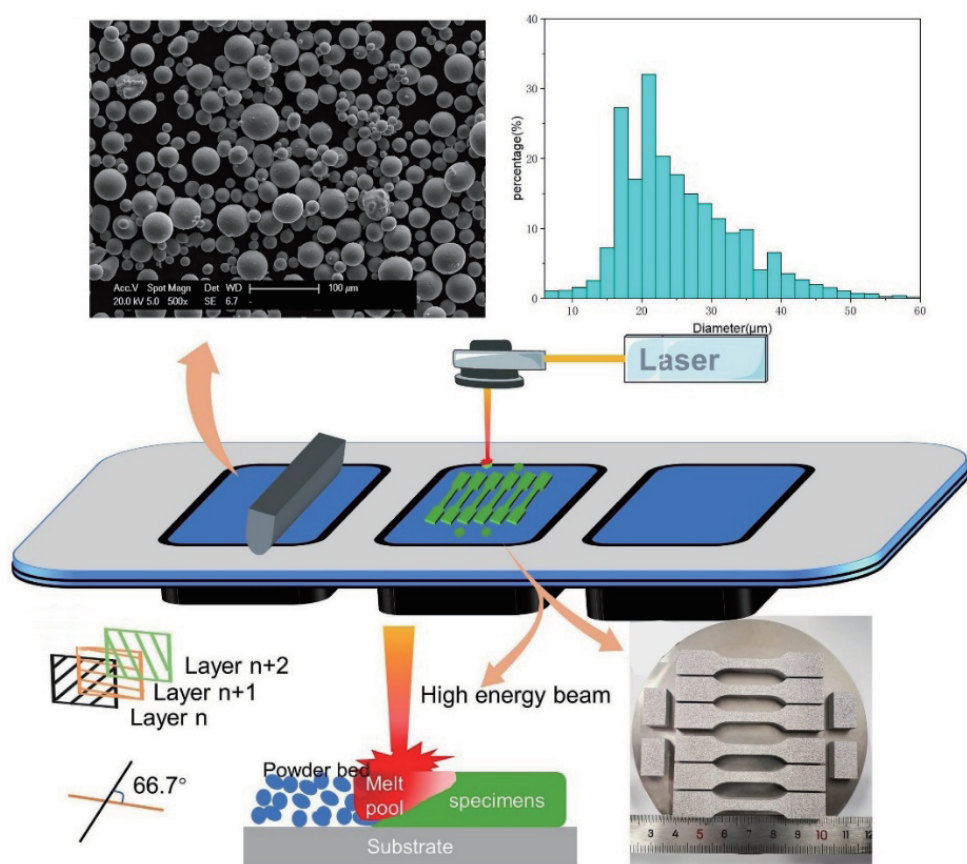


图 3 激光选区熔化制备钛基复合材料示意图^[29]

Fig. 3 Schematic diagram of fabrication of Ti matrix composites using selective laser melting technology^[29]

强度为 1276 MPa, 延伸率为 5.9%。Yan 等^[31] 利用 SLM 工艺制备了 GNP 增强 Ti-6Al-4V 复合材料。结果表明, SLMed GNP/Ti-6Al-4V 的屈服强度、极限抗拉强度和弹性模量分别为 1517 MPa、1526 MPa 和 145 GPa, 较 SPSe GNP/Ti-6Al-4V 分别提高 97%, 73% 和 26%, 然而其延伸率仅为 1.3%。Liu 等^[32] 将 CNTs 植入 Ti-6Al-4V 中制备了复合粉末, 采用 SLM 法制备高性能 Ti-6Al-4V 复合材料, 解决了 CNTs 分散不均匀的问题。与通过球磨引入 CNTs 的情况不同的是, 该方法制备的复合材料中 CNTs 直接从 Ti-6Al-4V 基体生长而来, 这意味着采用 SLM 制备的 CNTs/Ti-6Al-4V 复合材料具有良好的界面结合强度。与 Ti-6Al-4V 合金相比, CNTs/Ti-6Al-4V 复合材料的抗拉强度从 1078 提高到 1255 MPa, 但断后延伸率仅有 3.2%。虽然采用 SLM 技术制备的钛基复合材料总体上优于钛基合金并且能够制备出形状复杂的构件, 但研究人员对该方法制备的钛基复合材料的疲劳性能却很少关注。甚至有结果表明, 由于表面光洁度差和内部孔隙率高等问题, SLM 生产的钛合金与传统制备技术生产的钛合金相比具有较弱的疲劳性能和塑性^[33]。因此, 对加工条件、材料特性和熔融液体行为之间关系的更加深入和广泛的理解, 是利用 SLM 技术进一步开发高性能钛基

复合材料的关键。

2.3 其它制备工艺

除了 SPS 技术和激光选区熔化技术, 其他技术也常用于制备碳纳米材料/钛基复合材料, 如无压烧结、HIP 和微波烧结等。无压烧结技术可以改善纳米碳源和钛基体的界面反应, 陈彪课题组^[19] 通过冷压与热挤压 (cold compaction and hot extrusion, CC-HE) 相结合的无压烧结工艺制备了 CNTs 含量为 0.5% 的 CNTs/Ti 复合材料, 制备工艺如图 4 所示。研究发现, 采用 CC-HE 工艺制备的复合材料的抗拉强度显著高于 SPS-HE (spark plasma sintering and hot extrusion) 工艺, 尤其是经行星式球磨 (planetary ball milling, PBM) 制备的复合材料, 其抗拉强度从 1142 MPa (PBM-SPS-HE) 提高到 1262 MPa (PBM-CC-HE)。这是由于 PBM 促进了 CNTs 在 Ti 粉中的分散, 且 CC 工艺相比 SPS 工艺更有利于保持 CNTs 结构的完整性, 从而使基体中残留更多的 CNTs, 更大程度上发挥纳米碳材料的本征特性。虽然这种技术在一定程度上能够降低纳米碳材料的界面反应, 但会造成合金元素在低温下扩散不均匀以及烧结颈不能完全形成的问题, 导致材料的致密性较差, 需要后续进行高温变形加工处理。

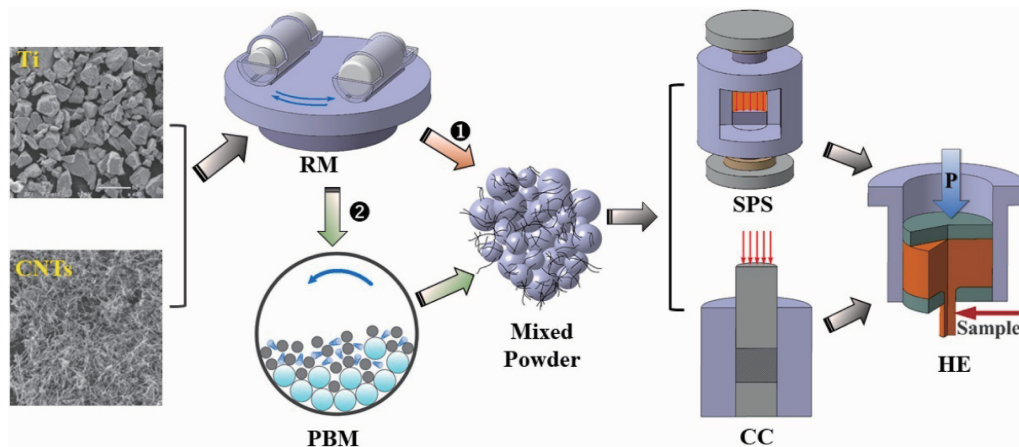


图 4 冷压结合热挤压制备 CNTs/Ti 复合材料示意图^[19]

Fig. 4 Schematic diagram of CNTs/Ti composites fabricated by cold pressing combined with hot extrusion^[19]

HIP 是一种在高温高压下利用各向均等的静压力使样品完成烧结和致密化的技术, 具有化学成分稳定、同性力学性能较强和结构适应性好等优点, 能够实现产品的大规模批量生产。Cao 等^[16] 采用湿法混合制备了 GNP 含量为 0.5% 的 GNP/Ti-6Al-4V 复合粉体, 将该复合粉体在 700 °C/150 MPa 进行 HIP 固结, 然后在 970 °C 下等温锻造和 780 °C 下退火 2 h。拉伸结果表明, 与 Ti-6Al-4V 相比, 该复合材料的抗拉强度和屈服强度分别为 1050 和 1021 MPa, 提升了 12.3% 和 20.1%, 且延伸率几乎

没有损失。

微波烧结技术已应用于金属基复合材料的加工, 微波直接传递到材料上可以更快地产生热量, 从而实现快速均匀的加热, 能够节省时间和能源、降低加工成本和烧结温度等。该技术通常是以碳纳米材料充当微波基座, 产生和传递用于钛合金固态烧结的热量。如 Tang 等^[17] 采用微波烧结技术制备了原位 TiC/Ti-6Al-4V 多孔复合材料, 由于 CNTs 在室温下具有良好的微波吸收性能而产生了初始加热效应, 然后将产生的热能传递到 Ti-6Al-4V 粉

末, 使烧结样品快速加热。由于这种方法的烧结时间非常短, 通常可以在大气氛围中进行烧结。这种方法制备的复合材料内部孔隙较多, 导致力学性能降低。但是, 这种多孔结构与骨的低模量相匹配, 可能有利于植入后骨的生长, 因此该方法可作为牙科植入物的潜在制备技术。

综上所述, 钛基复合材料成型方法各有优缺点, 必须从多个方面(如工艺特点、适用范围和应用要求等)衡量选择合适的钛基复合材料制备工艺。虽然高能球磨、机械搅拌等能够缓解碳纳米材料的局部团聚问题, 但引入的大量缺陷易与基体优先反应或发生冷焊现象。超声分散配合搅拌等工艺虽然能够将少量的碳纳米材料均匀分散至基体粉末表面, 但很难实现高含量碳纳米材料的均匀分散并且会引入其他外来杂质, 且干燥过后碳纳米材料可能在局部区域重新聚集, 不能彻底解决分散性差的问题。

3 碳纳米材料增强钛基复合材料界面结构

纳米碳-钛材料界面在控制复合材料的载荷传递效率方面起到重要作用, 由于纳米碳和金属基体之间的润湿性较差, 二者界面仅存在机械键合, 因此不足以进行有效的载荷传递, 进而影响钛基复合材料的力学性能。相比外加陶瓷颗粒增强钛基复合材料, 以纳米碳源作为先驱体在基体中原位生成陶瓷颗粒能够提高钛基复合材料的界面结合强度, 使复合材料强度、力学性能得到改善, 但界面增强体的形成往往会恶化基体的连通性, 导致材料塑性降低。因此, 为了获得强塑性匹配的钛基复合材料, 有必要对其界面结构进行优化设计。

3.1 纳米碳材料表面改性研究

表面改性是通过化学改性、涂覆涂层和纳米粒子修饰的方式改变纳米碳的表面状态, 从而控制界面反应和界面结构, 提升纳米碳材料分散性及与基体的结合。

3.1.1 纳米碳材料表面有机化学改性研究

有机化学改性石墨烯的方法主要包括共价改性和非共价改性。共价改性是利用有机分子与石墨烯发生化学反应, 从而将有机分子嫁接在石墨烯片层上; 非共价改性是利用相互作用力(范德华力、氢键和离子键等)将有机分子吸附在石墨烯表面^[34]。有机化学改性石墨烯可以同时实现石墨烯的功能化并改善石墨烯的分散能力, 因此受到广泛研究。Yang 等^[35]在 80 °C 水浴、回流条件下, 以 KOH 为催化剂, 将甲基咪唑溴化铵成功枝接在石墨烯片层上, 由于片层间存在静电排斥, 改性后的石墨烯能够稳定地分散在水、N,N-二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮中。为了防止改性过程中石墨烯结构受到破坏, 唐秀之^[36]提出了原子转移自由基聚合, 该方法可以在石墨烯表面直接生长出聚合物链, 这项技术已经成功应用于

苯乙烯改性石墨烯和丙烯酸丁酯改性石墨烯。有机化学改性石墨烯的技术已经走向成熟化, 然而改性后的石墨烯大都应用于功能材料和高分子复合材料, 在金属基复合材料中的应用较少。作者课题组^[37, 38]通过聚醚胺对氧化石墨烯表面进行有机改性(图 5), 并利用改性后的氧化石墨烯增强钛合金基体, 分析了氧化石墨烯有机改性的机理和钛基复合材料强化机制。

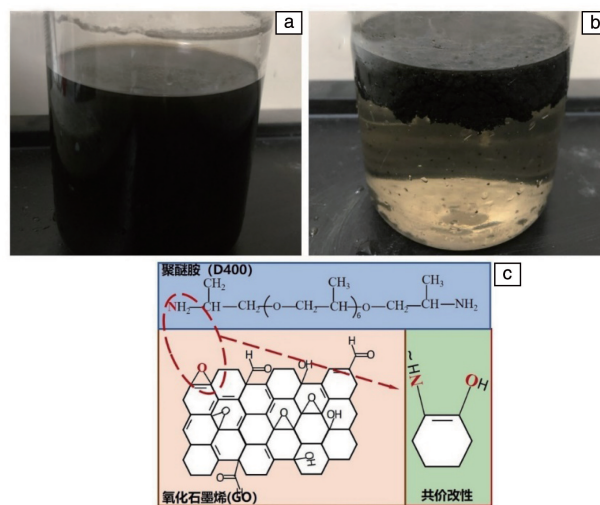


图 5 氧化石墨烯分散液(a)和聚醚胺改性氧化石墨烯单体(b)照片^[37], 聚醚胺改性氧化石墨烯单体合成原理(c)^[38]

Fig. 5 Images of graphene oxide solution (a) and graphene oxide monoliths modified using polyetheramine (b)^[37], the prepared mechanism of graphene oxide monoliths modified using polyetheramine (c)^[38]

3.1.2 纳米碳材料表面颗粒/涂层改性研究

纳米碳材料表面颗粒/涂层改性主要是利用金属(Ag, Cu, Ni)、碳/硼化物(SiC、WC、TiB₂)和氧化物(Al₂O₃、MgO)等提升纳米碳的分散性及与钛的润湿性, 并试图通过减少两者之间的直接接触调控界面反应。

(a) 金属颗粒改性纳米碳材料

大量文献研究表明, 对增强相的表面进行金属化处理, 通过表面金属原子与金属基体之间的扩散反应产生金属间化合物, 能够显著提高增强相在复合材料中的分散性以及增强相与金属基体之间的结合力, 从而提高石墨烯金属基复合材料的综合性能^[39, 40]。利用化学还原法、电化学法、自组装法、水热法和微波法等, 在石墨烯表面负载金属或氧化物粒子可以改善石墨烯的团聚以及与铜基体结合性差的问题。

目前对纳米碳表面金属化铜和镍的改性研究较多, 通常采用化学镀技术, 以纳米碳缺陷为铜或镍形核点, 故金属化前需对纳米碳材料进行化学粗化、敏化和活化, Cu 和 Ni 沉积速率和厚度易受镀液 pH 值、温度等的影响^[41]。Ge 等^[42]系统研究了镀镍层对于 Ni-GNPs/Ti 复合

材料的影响,通过控制 GNP_s 表面纳米缺陷的数量来调控镀镍的含量,得到 2 种 Ni-GNP_s(P-Ni@ GNP_s, 镍含量为 87%; F-Ni@ GNP_s, 镍含量为 93%)(图 6),结果表明,由于在 P-Ni@ GNP_s/Ti 复合材料中形成了由 TiC 反

应层、纳米 Ni 层和 Ti₂Ni 相组成的不连续层界面,复合材料加载时可以获得更有效的承载能力,实现良好的强塑性匹配,而对于 F-Ni@ GNP_s 来说,力学性能的下降可归因于残留的镀镍层降低了载荷转移效率。

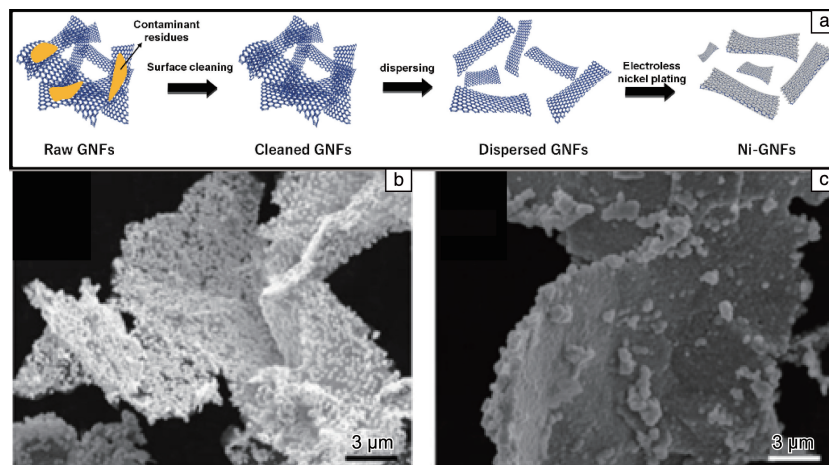


图 6 Ni-GNP_s 的制备工艺过程示意图(a), 半镀满(b)和全镀满(c)Ni-GNP_s 的 SEM 照片^[42]

Fig. 6 Schematic diagram of the synthesis process of Ni-GNP_s (a), SEM images of partially (b) and fully (c) Ni-coated GNP_s powders^[42]

(b) 碳/硼化物改性纳米碳材料

碳/硼化物在改性纳米碳材料中也具有明显作用,如过渡金属碳化物由于兼具金属键、共价键和离子键的特性,因而成为早期碳化物改性纳米碳材料的选择。碳化物改性纳米碳材料增强钛基复合材料的研究鲜有报道,但在其他金属基(如 Cu, Mg, Al 等)复合材料研究中应用较为广泛。Si 等^[43]采用熔盐处理方法在 GNP_s 表面上制备了过渡金属碳化物(TiC 和 VC),以改善 Cu/GNP_s 复合材料的界面性能。改性后的 GNP_s 通过将“GNP_s-间隙-Cu”界面结构替换为“GNP_s-碳化物-Cu”来增强界面结合强度。与未添加碳化物中间层相比,添加 TiC 中间层的 Cu/GNP_s 复合材料的抗拉强度提高了 40%,且延性略有提升。Zhang 等^[44]为解决 CNTs 增强 Al 基纳米复合材料的分散性较差以及严重的界面反应等问题,将纳米 SiC 颗粒修饰在 CNTs 表面,从而改善 CNTs 和 Al 之间的润湿性并降低 CNTs 和 Al 基体之间严重的界面反应。此外, SiC 颗粒作为增强颗粒,可起到与 CNTs 协同强化 Al 基体的作用。并且,他们发现 SiC 与 Al 基体的界面层是 Al₄C₃,而且界面层 Al₄C₃ 与 CNTs 和 Al 基体均结合良好。Velmurugan 等^[45]发现 TiB₂ 作为 CNTs 与 AZ91D 的夹层结构,能够使 CNTs 具有更好的分散能力,并且使 CNTs 对改善热失配和载荷传递有更显著的贡献,二者协同强化使得该复合材料在强度和延展性方面优于其它镁基复合材料。

(c) 氧化物改性纳米碳材料

关于氧化物纳米粒子改性石墨烯的报道也比较多。

Shuai 等^[46]通过原位生长法制备了还原氧化石墨烯/氧化镁(rGO/MgO)纳米复合粉末,并通过水热法合成 AZ31-rGO/MgO 复合粉体,最后利用激光熔覆技术制备 MgO 改性 rGO 增强镁基复合材料。氧化镁作为界面桥梁,与石墨烯构建了纳米级的扭曲区域,与镁基体形成了半共格界面,有效提升了石墨烯与镁基体之间的界面结合强度。相比于 AZ61 镁基体, rGO 含量为 0.3% 的 AZ61-rGO/MgO 复合材料的硬度和压缩强度分别提高至 108HV_{0.2} (+10%) 和 241 MPa (+8%)。Zhang 等^[47]和 Fan 等^[48]以氧化铝胶体为滴定剂,通过调整溶液的 pH,使氧化铝和石墨烯带相反电荷,再利用静电吸附将氧化铝颗粒均匀地分散在石墨烯表面,但该方法得到的氧化铝/石墨烯界面结合较弱。作者课题组^[38, 49]提出通过原位生长法合成氧化铝颗粒改性还原氧化石墨烯,并利用粉末冶金工艺制备出钛基复合材料,提高了石墨烯在钛基复合粉末中的分散性,将 TC4 基体屈服强度提高了 20.3%。值得一提的是,尽管原位生长法合成的氧化物改性石墨烯可以提高陶瓷颗粒与氧化石墨烯的界面结合强度,但大都涉及煅烧过程,煅烧温度过高,碳和氧原子扩散会使石墨烯以 CO₂ 的形式排出,煅烧温度过低会导致氧化物无法形核,因此需要选择合适的煅烧工艺。图 7 为氧化铝陶瓷颗粒改性还原氧化石墨烯的制备过程及原理图。

3.2 纳米碳/钛基复合材料界面微结构设计优化

3.2.1 未改性的纳米碳/钛界面反应调控研究

碳纳米材料的加入会削弱复合材料的界面结合,在

没有界面反应的情况下,其结合力很大程度上取决于基体和增强体之间的润湿性^[50]。而碳纳米材料与钛基体之间适度的界面反应能够在很大程度上提高石墨烯/钛界面结合强度,但是,高温下的严重界面反应会破坏这些碳纳米材料的纳米结构,限制其固有特性。原位 TiC 和残留的碳纳米材料在外加载荷变形过程中发挥出优异的载荷传递能力,从而提高了钛基复合材料的综合性能。因此,调控优化碳纳米材料和基体反应界面的 TiC 尺寸和含量是解决界面问题的关键^[51]。根据菲克扩散原理,可以通过减少高温驻留时间或采用低温烧结等措施来抑制碳和钛原子的扩散,保留石墨烯本征结构不被破坏。张

洪梅团队^[51, 52]提出采用 SPS 技术结合低温高压工艺在烧结过程中保留石墨烯本征特性,调控复合材料的界面反应。并通过控制热轧制温度对 GNP_s/Ti 复合材料中 TiC 的生长过程进行了研究。结果表明,石墨烯边缘上生长的 TiC 会沿着 GNP_s(0001)的法向方向快速生长,而石墨烯面内纳米缺陷处的 TiC 则随机生长。界面原位生长的 TiC 的演变过程包括 TiC 形核、TiC 颗粒生长和 TiC 层形成。图 8 是多层石墨烯 (MLG)/Ti 复合材料在热轧制温度 550, 750 和 950 °C 下界面演化过程的示意图。由图可以看出,其中石墨烯发生中等程度反应并生成适量 TiC 层(热轧制温度 950 °C)时,该复合材料表现出最优的力

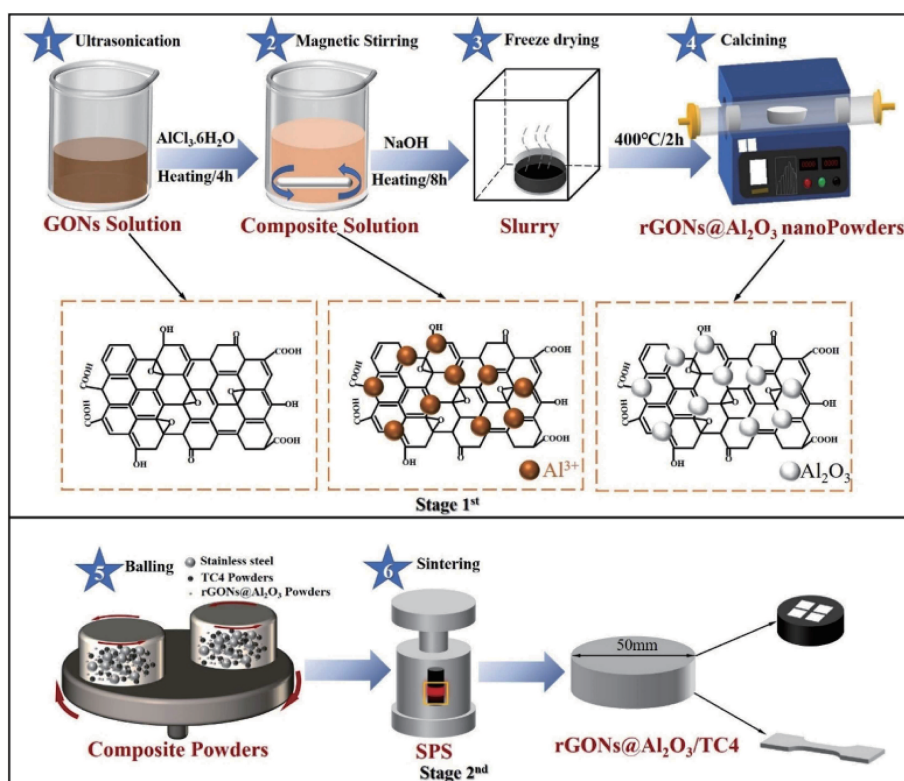


图 7 rGONs/ Al_2O_3 纳米复合粉制备过程及合成机理示意图^[49]

Fig. 7 The schematic of the preparation of the rGONs@ Al_2O_3 nanopowders and corresponding prepared mechanism^[49]

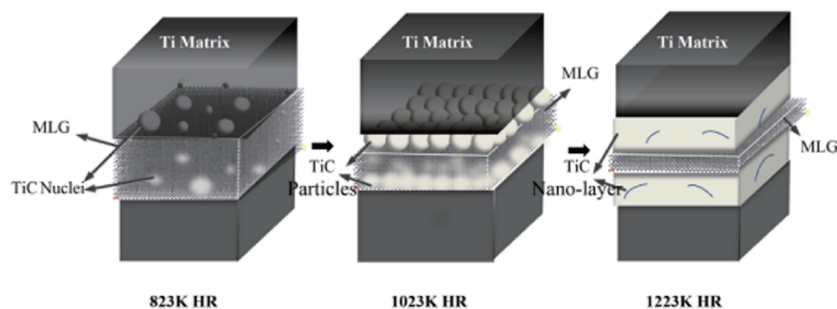


图 8 MLG/Ti 复合材料在 550, 750 和 950 °C 下热轧处理时界面演化过程示意图^[51]

Fig. 8 Schematic diagram of interface evolution process in MLG/Ti composites under 550, 750 and 950 °C hot rolling^[51]

学性能。Shang 等^[53]研究了高压条件下, 烧结温度对石墨烯/钛复合材料界面反应演变过程的影响, 850 °C 烧结条件下界面反应有限, 大部分少层石墨烯 (few-layer graphene, FLG) 得到保留, 如图 9a 所示; 当温度达到 900 °C 时, 复合材料界面产生了相对较厚的原位 TiC 层和部分残余的 FLG, 形成了优异“三明治状”界面结构, 如

图 9b 所示; 950 °C 烧结条件下, 复合材料界面中只保留了很少的 FLG, 大多数已转化为 TiC, 如图 9c 所示。根据 TEM 照片统计, 850, 900 和 950 °C 原位生成的 TiC 和残留的 FLG 的比例分别为 4:6, 7:3 和 9:1 (体积比), 材料强度和延性测试结果在 900 °C 下达到最大化, 这说明适度的界面反应才能使石墨烯和 TiC 协同效果最大化。

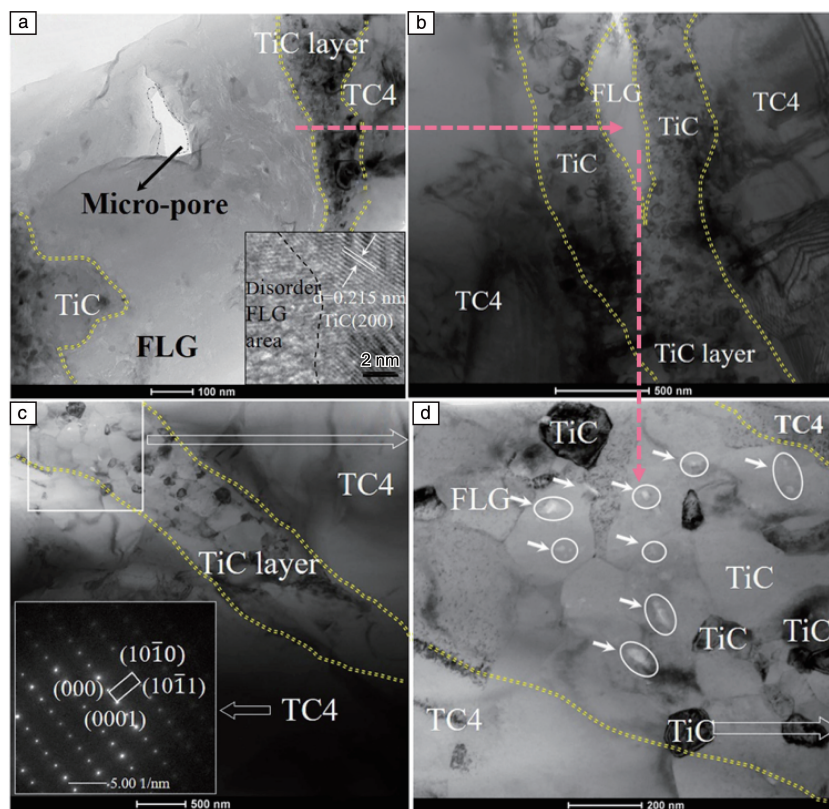


图 9 不同烧结条件下 FLG/TC4 复合材料界面微观结构 TEM 照片, FLG 质量分数均为 0.15%^[53]: (a) 850 °C-300 MPa-FLG/TC4, (b) 900 °C-250 MPa-FLG/TC4, (c) 950 °C-200 MPa-FLG/TC4, (d) 图 9c 中标记区域的放大照片

Fig. 9 TEM images of interfacial microstructure of FLG/TC4 composites sintered under different conditions^[53]: (a) 850 °C-300 MPa-0.15wt% FLG/TC4, (b) 900 °C-250 MPa-0.15wt% FLG/TC4; (c) 950 °C-200 MPa-0.15wt% FLG/TC4; (d) magnified image of the marked area in figure 9c

此外, 增强相 TiC 颗粒尺寸对钛基复合材料力学性能也具有显著影响, 在 TiC 的体积分数一定的情况下, TiC 颗粒的尺寸越细小, TiC 颗粒的数量就越多, 在颗粒分布较为均匀时, 粒子间距越小, 强化作用越明显, 材料性能改善越好^[54]。位错强化效果也取决于 TiC 的尺寸和含量, 当 TiC 颗粒体积分数不变时, 颗粒的尺寸越细小, 颗粒周围基体的位错密度越高, 材料的应变梯度也越大, 位错强化的效果越明显, 材料的承载能力越强^[55]。一般来说, 影响钛基复合材料中原位 TiC 颗粒尺寸的主要因素有球磨工艺, 纳米碳源含量, 烧结、变形加工工艺和方式等。傅铸杰^[56]通过烧结纳米金刚石粉末与 Ti 基体粉末制备了原位 TiC 增强钛基复合材料, 发现

TiC 颗粒的尺寸随着球磨转速、球磨时间、金刚石含量的提高而增大, 且大尺寸 TiC 导致复合材料强度提高而塑性变差。

3.2.2 三维网状界面微结构设计研究

在金属合金的设计中, 受天然材料的启发, 网状结构受到高度重视, Huang 等^[57]基于 Hashin-Shtrikman (H-S) 理论设计出一种增强体非均匀分布在晶界处的网络状结构, 晶界处的增强体既不完全分离, 也不完全联通。变形时, 晶界处的硬质增强相承载载荷提高复合材料强度, 而相互连通的软质基体相则保证了复合材料良好的塑性, 为钛基复合材料构型设计提供一种策略。除网络结构, 其它如树干年轮^[58]、珍珠层^[59]和苍耳^[60]等

生物材料由于特殊的结构也引起了研究人员设计和制造仿生结构合金和复合材料的极大兴趣。Liu 等^[60]受到自然界苍耳结构的启发,设计了一种通过异质外延 TiB_w 增强三维(3D)网络结构,如图 10a 所示,通过原位 TiB_w 连接 GNP 和 TiC 层,提高了石墨烯与钛基体的界面结合强度。这种界面结构能够有效传递空间中的加载应力,降低局部应力集中。图 10b 和 10c 显示了这种特殊的 GNP-(TiB_w)/Ti 的 3D 界面特征,可以清楚地观察到保留的 GNP 附近原位形成的 TiC 层。此外, TiB_w 与 TiC 晶粒相互间隔分布,如图 10d 所示,而 GNP 和 TiB_w 之间也形

成了牢固的界面键合,如图 10e 和 10f 所示。Ti 晶粒内部位错的堆积和 3D 界面较高的位错存储能力增强了加工硬化,从而延缓了 Ti 基体局部变形。基于这种异质外延 TiB_w 增强 3D 网络结构思路,Wang 等^[61]采用快速热压和热轧工艺成功制备了类似结构的 GNP- TiB_w 混杂增强 TC4 基复合材料。这种结构实现的前提条件是尽可能保留石墨烯的本征特性,需要采用低的烧结温度,然而,这也会导致高孔隙率和裂纹萌生,因此,通常需要通过后续变形加工(如热挤压、轧制等)消除孔隙,改善增强体和基体之间的界面结合强度,提高复合材料的致密度。

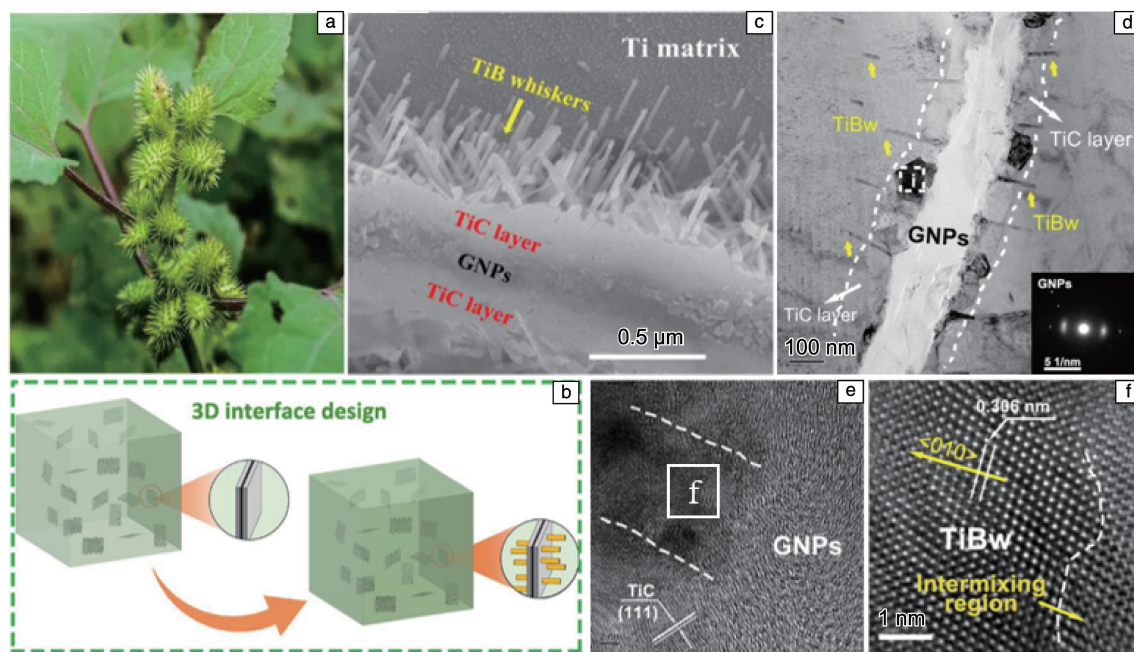


图 10 苍耳照片(a),受苍耳结构启发的三维界面设计示意图(b),GNPs-(TiB_w)/Ti复合材料的TEM照片(c),GNPs-(TiB_w)/Ti复合材料中的3D界面结构(d),GNPs- TiB_w 界面的HRTEM照片(e),图10e中标记区域的放大照片(f)^[60]

Fig. 10 Digital photo of cocklebur (a), schematic representation of the development of 3D interface design inspired by cocklebur structure (b), TEM image of GNP-(TiB_w)/Ti composites (c), 3D interface structure of GNP-(TiB_w)/Ti composites (d), HRTEM image of GNP- TiB_w interface (e), magnified image of the marked area in figure 10e (f)^[60]

3.2.3 表面改性的纳米碳/钛界面结构研究

表面改性的纳米碳/钛界面结构取决于改性种类和后续处理工艺。通常对基体或增强体粉末表面加以修饰改性,不仅可以提高纳米碳与基体粉末之间的结合强度和分散均匀性,同时可以设计出具有特殊结构的界面微结构,从而提高钛基复合材料的力学性能。

对于石墨烯/钛基复合材料,由于石墨烯和钛基体之间的密度差异较大,使得石墨烯在碳/钛基复合材料的成形过程中容易发生二次团聚,降低其分散性,导致石墨烯与金属间的界面稳定性较差。大量研究表明,通过对纳米碳材料的表面进行金属化处理,利用表面金属原子与金属基体间的反应扩散生成金属间化合物,可有效提

高石墨烯在复合材料中的分散性,甚至增加增强相/金属间的界面结合力,进而有效提高碳/金属复合材料的综合性能^[62, 63]。

金属 Cu, Ag 和 Ni 作为钛合金的基体的共析稳定元素,与 C 和 Ti 都具有良好的润湿性,通常作为界面修饰元素,既可以提高纳米碳材料的分散性,又可以在后续烧结过程中促进致密化^[64]。Mu 等^[65]在 GNP 上修饰 Ni 纳米颗粒,制备了 Ni-GNP/Ti 基复合材料。该复合材料的界面组成为 Ni-GNP/TiC_x/Ti₂Ni/Ti,取向关系分别为 GNP(001)//Ni(020)和 Ti₂Ni(331)//Ti(100),最终复合材料的抗拉强度为 793 MPa,相比于基体提高了 40%。这是由于 Ni-GNP 的均匀分散和 TiC_x/Ti₂Ni 界面的生成

提高了载荷传递效率。作者课题组^[66, 67]采用化学还原法分别制备了铜或银修饰的氧化石墨烯粉末、镍修饰的碳纳米管 (Cu@rGO 和 Ag@rGO 、 MWCNTs@Ni)，然后利用低能球磨、SPS 和热轧工艺成型，使得经过金属颗粒修饰的纳米碳材料在基体中的分散性得到提高，并且增

加了纳米碳材料与钛基体之间的界面结合强度，纳米碳材料均通过界面扩散反应与钛基体形成金属间化合物，如 Ti_2Cu 、 Ti_2Ni 或 Ti_3Ag 等强化钛基体。图 11 为金属改性纳米碳材料与钛基体之间典型的界面结构。

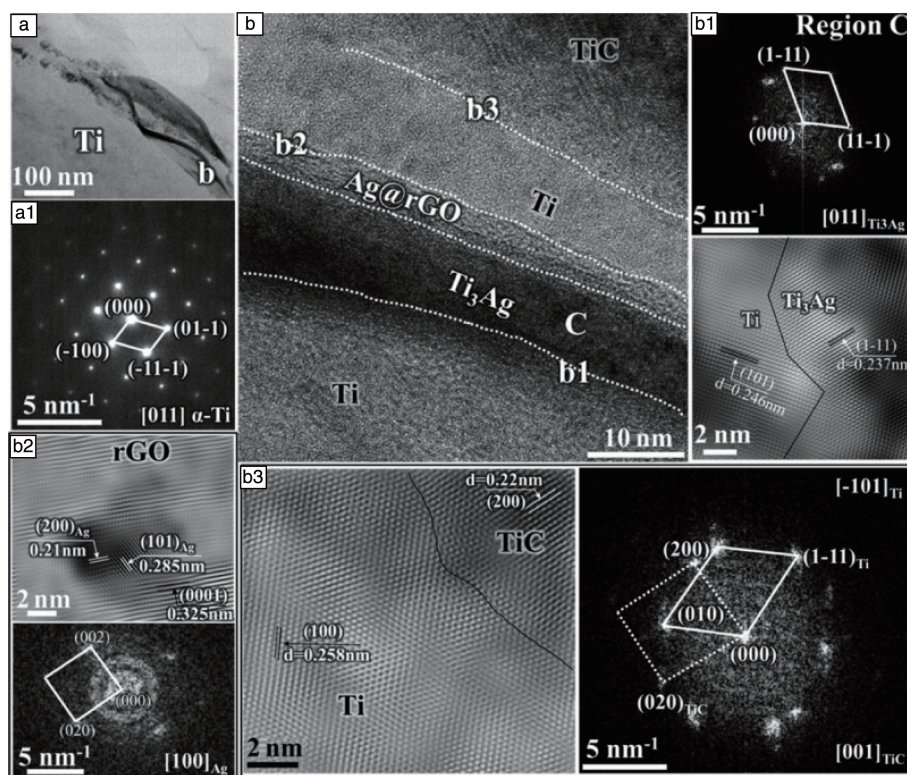


图 11 Ag@rGO/Ti 复合材料典型的界面结构特征^[67]

Fig. 11 Typical interfacial characteristic analysis on the Ag@rGO/Ti composite^[67]: (a) typical bright-field TEM image, (a₁) SAED pattern of Ti matrix, (b) high-magnification images of the marked region in figure 11a, (b₁) IFFT and SAED pattern of the Ti-Ti₃Ag interface, (b₂) IFFT and SAED pattern of the rGO-Ag interface, (b₃) IFFT and SAED pattern of the TiC-Ti interface, respectively

近期，碳化硅改性石墨烯也被用于石墨烯与钛基体界面结构的改善以及界面结合强度的提高。如图 12 所示，陈彪团队^[68]通过超声机械搅拌制备了 SiC 包覆改性的石墨烯复合粉体，并通过等离子烧结制备出 $\text{SiC}_p/\text{FLG}/\text{Ti-6Al-4V}$ 复合材料。利用烧结过程中的 Ti-C 和 Ti-SiC 反应在石墨烯与钛基体之间构成 $\text{TiC}+\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 界面反应层，提高了石墨烯/钛基复合材料的硬度和耐磨性。

综上所述，由于纳米碳材料不可避免地会在制备过程中与钛基体发生反应，影响复合材料的界面结构和力学性能。因此，金属颗粒或者陶瓷颗粒的修饰可改善纳米碳材料在基体中的团聚，但并不能完全阻碍界面反应发生。对于该类钛基复合材料，在界面生成反应产物的同时，加入的金属颗粒或陶瓷颗粒会与钛基体形成纳米级金属间化合物强化钛基体，从而使复合材料获得优异的强塑性匹配。但是，对金属间化合物尺寸和含量的控

制是进一步优化该类钛基复合材料力学性能的关键。

4 碳纳米材料增强钛基复合材料的力学性能及强化机制

图 13 总结了近年来通过粉末冶金 (包括 SPS^[21]、HIP^[16]、SLM^[29, 30]、等离子体增强化学气相沉积^[31] 和 CC-HE^[19]) 工艺制备的碳纳米材料强化钛基复合材料的室温拉伸力学性能^[3, 16, 19, 21, 23-26, 30-32, 49, 53, 65, 66, 69-72]。可以看出大多数研究集中在 SPS 制备石墨烯纳米碳源强化钛基复合材料，且经过热轧制变形加工有利于进一步提高钛基复合材料的力学性能^[23]。虽然 SLM 技术制备的 GNPs/TC4 复合材料展示出优异的抗拉强度，但其延伸率较差，不能满足绝大多数工程应用^[30]。CC-HE 工艺原位反应所需驱动力较低，因此有利于保持碳纳米材料结构的完整性和降低界面反应程度^[19]，采用该工艺制备的

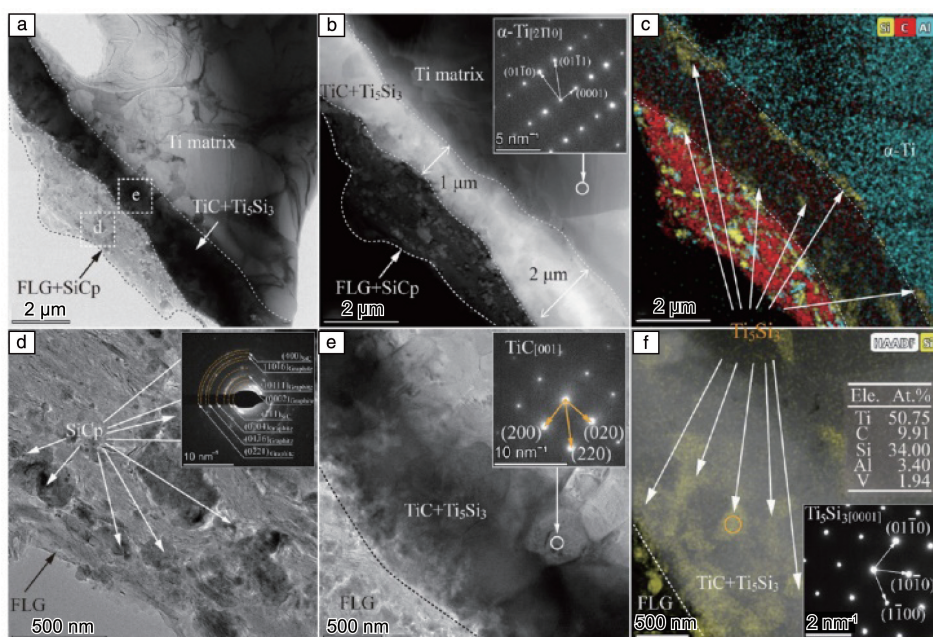
图 12 SiC_p@FLG/Ti-6Al-4V 复合材料的 TEM 照片^[68]

Fig. 12 TEM images of SiC_p@FLG/Ti-6Al-4V composite^[68]: (a) BF-TEM image, (b) HAADF image, (c) EDS mapping image; magnified TEM image of SiC_p@FLG (d), bright field image at the interface (e), HAADF image combined with its EDS mapping image for Si at the interface (f)^[68]

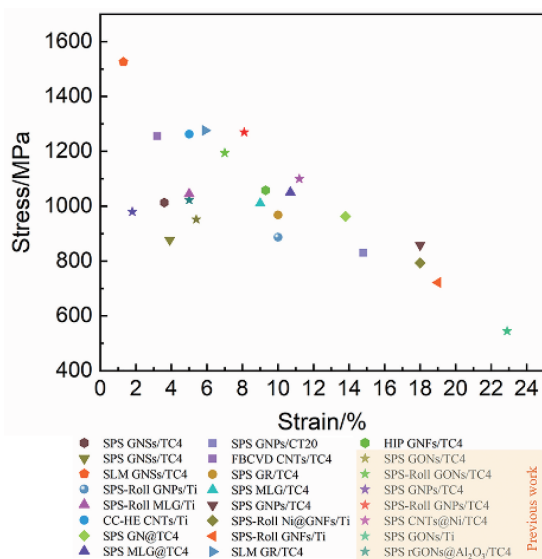
图 13 碳纳米材料增强钛基复合材料室温拉伸性能对比^[3, 16, 19, 21, 23-26, 30-32, 49, 53, 65, 66, 69-72]

Fig. 13 Tensile properties of titanium matrix composites reinforced by carbon nanomaterials at room temperature^[3, 16, 19, 21, 23-26, 30-32, 49, 53, 65, 66, 69-72]

CNTs/Ti 的力学性能足以与绝大多数碳纳米材料强化 TC4 基复合材料相媲美。近年来，关于纳米碳源强化钛基复合材料低成本化的研究也取得了一定进展，主要从原材料粉末（基体粉末或纳米碳增强材料）成本上进行控制，如近期作者课题组^[73]将低成本的 Ti 粉、Al-V 中间合金粉末和 GNP_s 进行混粉烧结，依靠简单的球磨和烧结工

艺以及添加低含量（0.1%）GNPs，制备出具有优异力学性能的 TiC/TC4 复合材料，制备的钛基复合材料屈服强度和抗拉强度分别为 1028.4 和 1121.6 MPa，并保持 ~9.8% 的均匀延伸率。另一方面，作者课题组^[74]将低成本的无定形碳纳米颗粒作为钛基复合材料增强相 TiC 先驱体材料，当无定形碳纳米颗粒的添加量为 0.1% 时，钛基复合材料的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 943.03 MPa、1075 MPa 和 17.96%，相较于基体分别增加 11.3%、9.6% 和 65%，且随着无定形碳纳米颗粒含量的增加，复合材料抗拉强度和屈服强度明显提高，当无定形碳纳米颗粒含量为 0.75% 时，其力学性能达到最优。

探索石墨烯增强钛基复合材料的强化机制有助于对石墨烯/钛基复合材料微观组织结构进行合理设计，为改进制备工艺以获得最佳增强效果提供理论指导和参考。目前，关于探索石墨烯/钛基复合材料的强化机制做了大量的研究。本文借鉴颗粒增强钛基复合材料的强化机制，依据石墨烯等纳米碳材料的物理特性，结合石墨烯/钛基复合材料的制备处理工艺，总结出固溶强化、细晶强化、Orowan 强化和载荷传递强化、位错强化等强化机制。

4.1 固溶强化

在钛基复合材料中，间隙碳为主要强化元素，间隙碳原子的固溶强化 ($\Delta\sigma_{ss}$) 贡献每 0.01% 碳高达 7 MPa。当复合材料中碳纳米材料含量超过其固溶极限含量（室温下在 α -Ti 中含量为 ~0.05%）时就会形成 TiC，进一步

添加碳对强度的提高会很小^[23, 75]。纳米碳源缺陷部位(边缘、空位、纳米孔和无定形碳)的碳原子具有较高的反应活性,可为碳化物的形成提供活性位点,由于碳原子在高温下的扩散速率比钛原子高 4 个数量级,在烧

结初期,缺陷部位碳原子容易扩散到邻近的钛基体中,并与活性钛原子迅速发生反应,在晶界处形成 TiC 颗粒^[69]。如图 14 所示,这些部位为 TiC 的形成提供了活性位点^[76]。

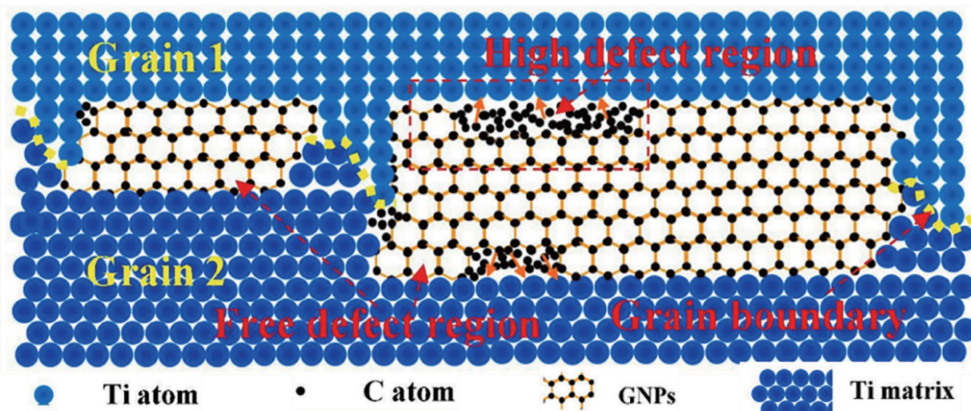


图 14 纳米碳材料(以石墨烯为例)缺陷区域示意图^[76]

Fig. 14 Schematic diagram of carbon nanomaterials (such as graphene) defect area^[76]

事实上,在粉末制备过程中会不可避免地引入其他杂质元素(如氧、氮和氢),且它们与钛的亲合力远高于碳与钛的亲合力,其固溶强化对于复合材料强度贡献也起到重要作用^[77]。通过 Labusch 模型可以估计出其他杂质含量的固溶强化贡献($\Delta\sigma_{ss}$)^[78]:

$$\Delta\sigma_{ss} = \frac{C_i^{2/3}}{S_F} \left(\frac{F_m^4 w}{4Gb^9} \right)^{1/3} \quad (1)$$

其中, C_i 、 S_F 和 F_m 分别是间隙原子的浓度、Schmid 因子和钛与固溶体之间的最大相互作用力, w 为间隙原子相互作用力, b 是基体的 Burger 矢量, G 是基体的剪切模量^[68]。估计出每 0.01% 氧固溶强化贡献高达 7.69 MPa^[66], 并发现石墨烯的加入使氧含量从 0.1299% 增加到 0.1687%, 计算出氧的固溶强化贡献约为 43 MPa。由于实验过程中氮和氢的含量变化都很小,它们产生的固溶强化贡献通常可以忽略不计。

4.2 细晶强化

晶粒细化通常对碳纳米材料增强钛基复合材料强度的提高有重要贡献,一般在较高的烧结温度和较长的保温时间下晶粒会明显长大。而晶界处原位生成的 TiC 颗粒和残留的碳纳米材料对晶粒的长大具有阻碍作用,细晶强化的贡献($\Delta\sigma_{GR}$)可以通过 Hall-Petch 关系计算^[27, 79]:

$$\Delta\sigma_{GR} = k(d_C^{-0.5} - d_M^{-0.5}) \quad (2)$$

其中, k 是纯 Ti 的常数,为 0.68 MPa·m^{1/2}^[80], d_M 和 d_C 分别是 Ti 基体和复合材料的平均晶粒尺寸。

4.3 Orowan 强化和载荷传递强化

对于纳米碳材料增强钛基复合材料而言,普遍认为

从钛基体到纳米碳材料的载荷传递效应是由于纳米碳材料(如 CNTs, 石墨烯等)高的长径比和大的比表面积^[79]。载荷传递机制是最重要的强化机制,如图 15 所示^[81]。复合材料断面同时具有桥接的石墨烯和断裂的石墨烯,对提高复合材料的载荷传递效应有帮助,钛基复合材料中变形的 TiC 也具有一定的承载效果(如图 15d)。此外,当纳米颗粒均匀分散在基体晶粒内时,复合材料的 Orowan 强化也起到了作用。在这种情况下,相邻的颗粒内纳米颗粒可以聚集、钉扎并形成位错环,产生了显著的背应力,阻止位错在纳米颗粒之间滑移并强化金属基体^[12]。Orowan 强度贡献($\Delta\sigma_{OR}$)可表示如下^[82]:

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{0.13Gb}{d_p} \ln \frac{d_p}{2b} \quad (3)$$

$$d_p \left[\left(\frac{1}{2V_{GNPs}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right]$$

其中, d_p 是 GNPs 的平均粒径, V_{GNPs} 是 GNPs 的体积分数。Yan 等^[71]计算出 $\Delta\sigma_{OR}$ 的值小于 1 MPa,远小于总体强度改善的测量值,是由于具有大纵横比的 GNPs 主要分布在晶界,使位错很难在 GNPs 周围滑移,因此 Orowan 强化对复合材料强度的贡献很小。

从理论上讲,复合材料中载荷传递的强化贡献($\Delta\sigma_{LTS}$)可以近似地用剪切滞后模型来解释^[83]:

$$\Delta\sigma_{LTS} = \Delta\delta_M \left[\frac{f_{VR}(S+4)}{4} + f_{VM} - 1 \right] \quad (4)$$

其中, $\Delta\delta_M$ 为 Ti 基体的屈服强度, S 为增强体的宽厚比, f_{VM} 和 f_{VR} 分别为基体和增强体的体积分数。 $\Delta\sigma_{LTS}$ 可用改进的剪切滞后模型来解释^[30, 84]:

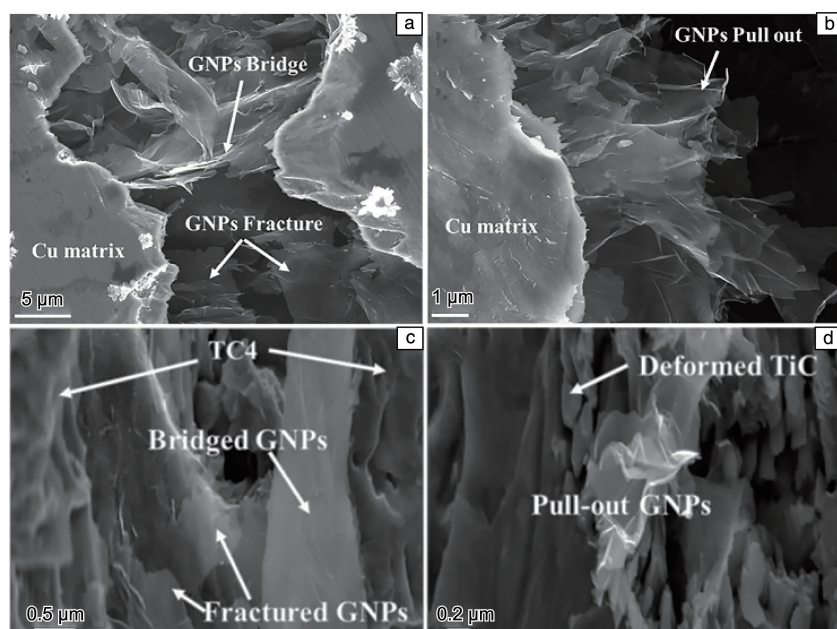


图 15 石墨烯/金属基复合材料的断裂照片：(a, c) 石墨烯/铜基复合材料^[84]；(b, d) 石墨烯/钛基复合材料^[23]

Fig. 15 Fracture behavior of graphene/metal matrix composites: (a, c) graphene/copper matrix composites^[84]; (b, d) graphene/titanium matrix composites^[23]

$$\Delta\sigma_{LTS} = \frac{S}{4} V \sigma_{ym} \quad (5)$$

其中, S 是增强体的纵横比 (碳纳米材料的直径与厚度之比), V 是增强体的体积分数, σ_{ym} 是基体的屈服强度。事实上在烧结过程中消耗了复合材料的碳源, 并原位生成了大量的 TiC。在分析过程中, 可以将 Orowan 强化和载荷传递强化视为碳纳米材料和 TiC 的综合贡献 (σ_{LTS-0})。因此, 钛基复合材料的抗拉强度 (σ_c) 可以表述为钛基体强度 (σ_m)、晶粒细化 (σ_{GR})、固溶强化 (σ_{SS}) 和载荷传递 ($\Delta\sigma_{LTS-0}$) 的总和, 可以得到^[23]:

$$\Delta\sigma_{LTS-0} = \sigma_c - \sigma_m - \sigma_{GR} - \sigma_{SS} \quad (6)$$

利用公式 (6) 可计算出当 TC4 基体中引入 GNPs 时, 通过 Orowan 强化和载荷传递强化贡献的强度为 184.6 MPa, 发现残留的石墨烯和原位形成的 TiC 产生的 Orowan 强化和载荷传递为主要强化贡献。

4.4 位错强化

碳纳米材料和原位界面产物 TiC 颗粒对位错的滑移具有阻碍作用 (图 16)^[85], 使得界面附近位错塞积, 有助于复合材料的强化, 复合材料的 HRTEM 照片 (图 16d) 也说明了多层石墨烯与基体的良好结合^[15]。此外, 纳米碳源会诱导 TiC 界面附近的 Ti 基体以及碳纳米材料/Ti 基体之间的界面处产生缺陷, 即间隙原子或几何缺陷, 并为位错的形成提供源位点^[86]。拉伸变形后复合材料和基体样品位错密度 (ρ) 可通过以下公式计算^[71, 86]:

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{db} \quad (7)$$

其中, ε 和 d 分别是微应变和晶粒尺寸。 ε 和 d 可以通过 XRD 分析并结合 Williamson-Hall 方法来定量计算^[71, 87]:

$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + \varepsilon \sin \theta \quad (8)$$

其中, B 是 XRD 峰半高宽的宽度, K 是常数 0.9^[87], θ 是布拉格角, λ 是 Cu-K α 辐射的波长。位错强化 ($\Delta\sigma_D$) 导致的强度增加可以根据 Arsenault 等^[88] 提出的关系式来计算:

$$\Delta\sigma_D = \Delta\sigma_{CD} - \Delta\sigma_{MD} = \alpha G b (\sqrt{\rho_c} - \sqrt{\rho_m}) \quad (9)$$

其中, $\Delta\sigma_{CD}$ 和 $\Delta\sigma_{MD}$ 分别是拉伸变形后复合材料和未增强基体的位错强化, α 是几何常数, 为 1.25^[88], G 是金属基体的剪切模量, ρ_m 和 ρ_c 分别是基体和复合材料的位错密度。

由此可见, 钛基复合材料的强化机制主要体现为石墨烯或界面产物 TiC 颗粒与基体之间的交互作用, 并且这些强化机制通常被认为是同时发生的^[87]。此外, 钛基复合材料基于这些理论模型所计算出来的强度贡献是否满足实验条件的多样性, 仍需进一步完善与验证。

5 结 语

为满足材料在苛刻条件下的服役要求, 钛基复合材料因其优异的力学性能而具有广阔的应用前景, 制备高强度高韧钛基复合材料是目前的研究重点。在追求高强度的同时往往会使钛基复合材料塑性严重恶化。研究表明通过提高纳米碳材料的分散性以及调控界面反应能够改

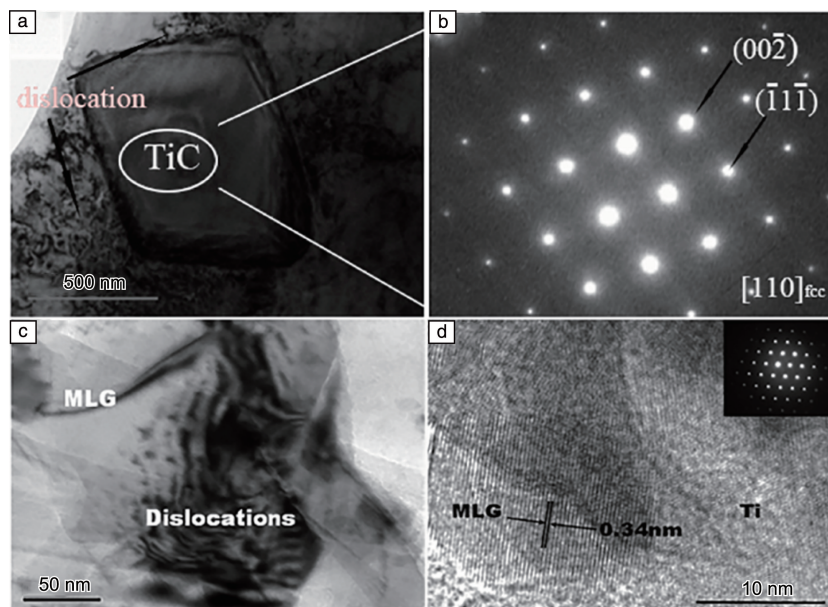


图 16 TiC 体积分数为 7.5% 的 TiC/CrMnFeCoNi_{0.8} 复合材料的 TEM 照片 (a) 和对应区域的电子衍射图谱 (b)^[85]; 多层石墨烯 (multilayer graphene, MLG) 质量分数为 0.5% 的 MLG/Ti 复合材料的 TEM 照片 (c) 和 MLG/Ti 界面的 HRTEM 照片以及 Ti 对应区域的衍射图谱 (d)^[15]

Fig. 16 TEM image (a) and SAED pattern (b) of 7.5vol%TiC/CrMnFeCoNi_{0.8} composites, respectively^[85]; TEM images of 0.5wt% multi-layer graphene(MLG)/Ti composites (c), HRTEM images of MLG/Ti interface and SAED pattern of Ti, respectively (d)^[15]

善钛基复合材料的强塑性倒置问题。近年来,一些新方法也被用来制备纳米碳强化钛基复合材料(如 3D 打印、无压烧结工艺等),尽管该方法可以提高钛基复合材料室温强度,但是对材料塑性仍然没有明显的改善。由于碳纳米材料增强金属基复合材料界面结构复杂,且建立界面结构特征和力学性能的关系极其困难,材料数据库、机器学习和并行计算等先进计算技术的发展促进了纳米碳增强金属基复合材料在原子尺度的模拟研究工作。未来如果能将材料特性、实验工艺、数据结果等载入数据库这项研究工作走向成熟化,那么将极大提高研发效率,从而降低或避免资源浪费。

随着对钛基复合材料的深入研究,低成本化是其未来发展的主要方向。首先,未来石墨烯或碳纳米管的增强体或许能被更廉价的纳米碳增强体材料替代,作者课题组的研究已表明炭黑或颗晶黑等作为钛基复合材料的增强体材料具有更优的发展潜力。其次,相比于旋转电极法制备的钛合金粉末,以低成本的 TiH₂、Al-V 等中间合金为基体原料,通过元素混合粉制备钛基复合材料可大幅度降低复合材料的成本。但该方法应用于钛基复合材料的制备仍存在较大的困难,主要是由于粉末流动性差、碳纳米材料分散均匀性差和需要复杂的脱氢工艺等,因此在这方面需要进一步深入研究。

参考文献 References

[1] 刘世锋,宋玺,薛彤,等.航空材料学报[J],2020,36:77-94.

- LIU S F, SONG X, XUE T, *et al.* Journal of Aeronautical Materials [J], 2020, 36: 77-94.
- [2] WEI S L, HUANG L J, LI X T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 752: 164-178.
- [3] ZHANG J L, SONG B, CAI C, *et al.* Advanced Powder Materials[J], 2022, 1(2): 100010.
- [4] TJONG S C, MAI Y W. Composites Science and Technology [J], 2008, 68(3/4): 583-601.
- [5] 黄陆军,耿林,彭华新.中国材料进展[J],2019,38(3):214-250.
HUANG L J, GENG L, PENG H X. Materials China[J], 2019, 38(3): 214-250.
- [6] 耿林,梁淑华,郑开宏,等.金属基复合材料[M].北京:中国铁道出版社,2020:121-125.
GENG L, LIANG S H, ZHENG K H, *et al.* Metal Matrix Composites [M], Beijing: China Railway Publishing House, 2020: 121-125.
- [7] MUNIR K S, LI Y C, LIN J X, *et al.* Materialia[J], 2018, 3: 122-138.
- [8] SU Y S, LI Z, YU Y, *et al.* Science China Materials[J], 2018, 61(1): 112-124.
- [9] CHU K, WANG F, LI Y B, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2018, 109: 267-279.
- [10] KONDOH K, THRERUJIRAPAPONG T, IMAI H, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2009, 69(7/8): 1077-1081.
- [11] QIU C H, SU Y S, YANG J Y, *et al.* Composites Part C: Open Access[J], 2021, 4: 100120.
- [12] SONG Y, CHNE Y, LIU W W, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 109: 256-263.

- [13] HU Z R, TONG G Q, NIAN Q, *et al.* Composites Part B: Engineering [J], 2016, 93: 352–359.
- [14] MUNIR K S, WEN C, LI Y C. Advanced Biosystems [J], 2019, 3 (3): 1800212.
- [15] LAVISH K S, ALOK B, AKASH O, *et al.* Diamond & Related Materials [J], 2019, 91: 144–155.
- [16] CAO Z, WANG X D, LI J L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 696: 498–502.
- [17] TANG C Y, WONG C T, ZHANG L N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2013, 557: 67–72.
- [18] TANG M K, ZHANG L C, ZHANG N. Materials Science and Engineering: A [J], 2021, 814: 141187.
- [19] LIU K Y, LI J S, WAN J, *et al.* Carbon [J], 2022, 197: 412–424.
- [20] TIAN N, DONG L L, WANG H L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 867: 159093.
- [21] DONG L L, XIAO B, LIU Y, *et al.* Ceramics International [J], 2018, 44: 17835–17844.
- [22] ZHOU Y, DONG L L, WANG Q H, *et al.* Advanced Engineering Materials [J], 2021, 23: 2001411.
- [23] DONG L L, LU J W, FU Y Q, *et al.* Carbon [J], 2020, 164: 272–286.
- [24] YANG Y J, LIU M B, ZHOU S Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 871: 159535.
- [25] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing [J], 2019, 123: 86–96.
- [26] LIU L, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Ceramics International [J], 2022, 48: 37470–37475.
- [27] ZHANG W, ZHOU S Q, REN W J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 888: 161527.
- [28] YIN H B, LI P. International Journal of Fatigue [J], 2023, 167: 107352.
- [29] XIONG Y F, ZHANG F M, DAI T, *et al.* Materials Characterization [J], 2022, 194: 112455.
- [30] LIN K J, FANG Y M, GU D D, *et al.* Advanced Powder Technology [J], 2021, 32: 1426–1437.
- [31] YAN Q, CHEN B, LI J S. Carbon [J], 2021, 174: 451–462.
- [32] LIU Y, LI S F, MISRA R D K, *et al.* Scripta Materialia [J], 2020, 183: 6–11.
- [33] ATTAR H, HAGHIGHI S E, KENT D, *et al.* International Journal of Machine Tools and Manufacture [J], 2018, 133: 85–102.
- [34] 覃信茂, 谢卓成, 谢泉. 电子元件与材料 [J], 2014, 33(3): 1–4.
QIN X M, XIE Z C, XIE O. Electronic Components and Materials [J], 2014, 33(3): 1–4.
- [35] YANG H, SHAN C, LI F, *et al.* Chemical Communications [J], 2009, 14(26): 3880–3882.
- [36] 唐秀之. 氧化石墨烯表面功能化修饰 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
TANG X Z. Surface Functionalization Modification of Graphene Oxide [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [37] 董龙龙, 李响, 常国, 等. 通过含氧石墨烯改性分散提高钛基复合材料性能的方法: CN115074566B [P]. 2023–04–08.
DONG L L, LI X, CHANG G, *et al.* The Method of Improving the Properties of Titanium Matrix Composites by Modified Dispersion of Oxygen-Containing Graphene: CN115074566B [P]. 2023–04–08.
- [38] 薛航. 石墨烯改性分散及钛基复合材料制备与性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
XUE H. Preparation and Properties of Graphene Modified Dispersion and Titanium Matrix Composites [D], Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022.
- [39] YANG L Z, HAN T L, ZHANG X, *et al.* Materials Research Letters [J], 2022, 10(9): 567–574.
- [40] PU B W, SHA J W, LUN E Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2019, 742: 201–210.
- [41] XUE Y L, CHEN W G, WANG J J, *et al.* Materials [J], 2018, 11 (11): 2071.
- [42] GE Y X, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2022, 893: 162240.
- [43] SI X, LI M, CHEN F, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2017, 708: 311–318.
- [44] ZHANG X, LI S F, PAN D, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing [J], 2018, 105: 87–96.
- [45] VELMURUGAN V, MOHAN B. Materials Research Express [J], 2023, 10: 036504.
- [46] SHUAI C, WANG B, BIN S, *et al.* Materials & Design [J], 2020, 191: 108612.
- [47] ZHANG W L, CHOI H J, LEONG Y K. Materials Chemistry and Physics [J], 2014, 145(1/2): 151–155.
- [48] FAN Y, JIANG W, KAWASAKI A. Advanced Functional Materials [J], 2012, 22(18): 3882–3889.
- [49] XUE H, ZHU M, DONG L L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2022, 905: 164198.
- [50] CHEN B, SHEN J H, YE W T, *et al.* Carbon [J], 2017, 114: 198–208.
- [51] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Materials & Design [J], 2018, 140: 431–441.
- [52] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2018, 725: 541–548.
- [53] SHANG C Y, ZHANG F M, WANG J, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing [J], 2022, 158: 106981.
- [54] 张冬冬. 内生 TiC_x 颗粒形貌、尺寸控制及其对 Cu 基复合材料组织和性能的影响 [D]. 长春: 吉林大学, 2018.
ZHANG D D. Morphology Modification of *in-situ* TiC_x Particles and the Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Cu Matrix Composite [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [55] 于敬宇, 李玉龙, 周宏霞, 等. 复合材料学报 [J], 2005, 22(5): 31–38.
YU J Y, LI Y L, ZHOU H X, *et al.* Journal of Composite Materials [J], 2005, 22(5): 31–38.

- [56] 傅铸杰. 纳米金刚石原位自生制备 TiC/Ti 复合材料及其性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- FU Z J. Microstructure and Mechanical Properties of *in-situ* TiC Reinforced Titanium Matrix Composites Prepared by Spark Plasma Sintering of Ti-Nanodiamond System[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [57] HUANG L J, GENG L, LI A B, *et al.* Scripta Materialia[J], 2009, 60(11): 996–999.
- [58] WONG J C, PARAMSONTHY M, GUPTA M, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2009, 69(3/4): 438–444.
- [59] ZHANG X, WU K, NI Y, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13: 7719.
- [60] LIU L, LI Y K, ZHANG H M, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2022, 156: 106892.
- [61] WANG H, ZHANG H M, CHENG X W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 854: 143536.
- [62] 欧阳文博, 任利娜, 黄先明, 等. 钛工业进展[J], 2022, 39(4): 25–29.
- OUYANG W B, REN L N, HUANG X M, *et al.* Titanium Industry Progress[J], 2022, 39(4): 25–29.
- [63] GUAN R, WANG Y, ZHENG S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 754: 437–446.
- [64] GE Y X, ZHANG H M, CHEN X W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 893: 162240.
- [65] MU X N, CAI H N, ZHANG H M, *et al.* Carbon[J], 2018, 137: 146–155.
- [66] DONG L L, ZHANG W, FU Y Q, *et al.* Carbon[J], 2021, 184: 583–595.
- [67] DONG L L, ZHANG W, FU Y Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13: 43197–43208.
- [68] YAN Q, CHEN B, YE W T, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14: 27118–27129.
- [69] MU X N, ZHANG H M, CAI H N, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 687: 164–174.
- [70] ZHANG F M, WANG J, LIU T F, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 186: 108330.
- [71] YAN Q, CHEN B, CAO L, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2022, 96: 85–93.
- [72] REN W J, LIU M B, ZHANG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 897: 163210.
- [73] WANG Y M, ZHU M, DONG L L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 947: 169557.
- [74] 徐嘉. 碳/TC11 基复合材料的组织与力学性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2022.
- XU J. Microstructure and Mechanical Properties of Carbon/TC11 Matrix Composites[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2022.
- [75] SHI W D, YAN Q, SHEN J H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 852: 143723.
- [76] LU J W, DONG L L, LIU Y, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2020, 136: 105971.
- [77] SHI W D, LU S Y, SHEN J H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 830: 142321.
- [78] LABUSCH R. Physica Status Solidi(B)[J], 1970, 41: 659–669.
- [79] XIONG N, BAO R, YI J H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 770: 204–213.
- [80] DONG L L, XIAO B, JIN L H, *et al.* Ceramics International[J], 2019, 45: 19370–19379.
- [81] DONG L L, FU Y Q, LIU Y, *et al.* Carbon[J], 2021, 173: 41–53.
- [82] ZHANG Z, CHEN D. Scripta Materialia[J], 2006, 54: 1321–1326.
- [83] NARDONE V C, PREWO K M. Scripta Materialia[J], 1986, 20(1): 43–48.
- [84] WANG M, ZHAO Y, WANG L D, *et al.* Carbon[J], 2018, 139: 954–963.
- [85] HUANG S R, WU H, ZHU H G, *et al.* Intermetallics[J], 2022, 148: 107639.
- [86] SHI W D, YAN Q, SHEN J H, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2022, 160: 107055.
- [87] CHU K, WANG F, LI Y B, *et al.* Carbon[J], 2018, 133: 127–139.
- [88] ARSENAULT R J, SHI N. Materials Science and Engineering[J], 1989, 81: 175–187.

(编辑 费蒙飞)