DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3238

热处理对石墨烯调控 3D 打印多孔钛组织与性能的影响

黄　歆[1],亢宁宁[2]

(1. 福州工商学院,福建 福州 350715; 2. 西部金属材料股份有限公司,陕西 西安 710201)

摘　要:传统的多孔钛制备工艺存在缺陷,导致多孔钛材料的结构和性能难以重复和再现。本研究对选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)成形的多孔纯钛与多孔石墨烯–钛(Gr-Ti)经 500 ℃, 30 min 退火处理后,多孔纯钛与多孔 Gr-Ti 复合材料的物相均与 SLM 成型的多孔钛保持一致。多孔纯钛的组织由条纹状 α′相转变为等轴 α 相,同时晶粒的各向异性消失;添加石墨烯后的多孔钛由条纹状 α′相转变为等轴 α 相,生成的碳化钛弥散分布于钛基体中,且由于退火温度较低,基体中仍保留有石墨烯。热处理后多孔纯钛与多孔 Gr-Ti 显微维氏硬度均降低,多孔 Gr-Ti 热处理后抗压强度提高到 345 MPa,比热处理前多孔钛的强度提升 9.2%。热处理后多孔 Gr-Ti 材料耐腐蚀性能降低。

关键词:多孔材料;孔形状;增材制造;热处理

中图分类号:TG139　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)02-0148-09

Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Graphene Controlled 3D–printed Porous Titanium

HUANG Xin[1], KANG Ningning[2]

(1. Fuzhou Technology and Business University, Fuzhou 350715, China; 2. Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: The traditional fabrication process for porous titanium has certain flaws, which results in difficulty in replicating and reproducing the structure and properties of porous titanium materials. In this study, after the annealing treatment of porous titanium, no phase transition occurs in either the porous pure titanium formed by selective laser melting(SLM) or the porous titanium with added graphene. The microstructure of the porous pure titanium transforms from a lamellar α′ phase to an equiaxed α phase, and the grain anisotropy disappears. For porous titanium with added graphene, the transformation occurs from a lamellar α′ phase to an equiaxed α phase. The formed titanium carbide is dispersed throughout the titanium matrix, and residual graphene remains in the matrix due to the low annealing temperature. The mechanical and corrosion resistance properties of both the SLM-formed porous pure titanium and porous titanium with added graphene change after heat treatment. The Vickers hardness decreases, while the compressive strength of the porous titanium with added graphene increases to 345 MPa, a rise of 9.2% compared to that of the porous titanium before heat treatment. After heat treatment, the corrosion resistance of both the composite material with added graphene and the pure titanium material without graphene decreases.

Key words: porous materials; hole shape; additive manufacturing; heat treatment

多孔钛作为结构功能一体化前沿材料,凭借其轻质高强、高比刚度、大比表面积以及出色的隔音、抗振、保温和透气特质,在生物技术、航空航天、交通产业、建筑工程、机械制造、电化技术与生态保护中获得广泛应用[1-7]。但“极轻且超强”多孔钛的开发仍然处于探索阶段。目前,通过传统发泡法制备的多孔结构具有孔率较低、孔分布不均和不规则孔隙结构的缺点,导致多孔钛在结构和功能上难以达到一致性和可复现性。而孔结构是影响多孔钛力学、过滤、分离和电催化等性能的关键因素,同时也对其应

收稿日期:2023-09-27

基金项目:2020 福建省中青年教师教育科研项目(科技类)(JAT201008)

作者简介:黄　歆,1991 年生,硕士,讲师.研究方向为 3D 打印工业产品研究.Email: 365001670@qq.com

引用格式:黄歆,亢宁宁.热处理对石墨烯调控 3D 打印多孔钛组织与性能的影响[J].铸造技术,2024,45(2): 148-156.

HUANG X, KANG N N. Effect of heat treatment on the structure and properties of graphene controlled 3D-printed porous titanium [J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 148-156.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

用领域产生了显著影响[8]。增材制造技术的出现,使对多孔钛的孔隙进行定制成为可能。有效克服传统工艺制备的多孔钛孔结构随机、不能重复、难再现的缺点，国内已有很多研究得到了支持性结论[9-13]。但对其制作方法和力学特质的全面研究仍显不足,尤其是工艺参数与材料性能之间的相互作用及材料本身如何影响其性质这两方面。首先,与致密型材料相比,多孔钛的高孔隙特性带来的性质偏差如何弥补,并达到“极轻且超强”的目标仍是一个问题。而具有优秀热学和力学特性的石墨烯(Gr)加入金属基体后,可起到细晶强化和位错强化的作用[14-15]。其次,增材制造技术由于逐层加工,在加工方向产生较大的温度梯度而导致材料在不同方向上的力学性能产生各向异性的特点,使增材制造构建需要其它后处理手段才能投入使用。因此,本研究通过选区激光熔化技术制备石墨烯增强纯钛多孔复合材料,并探讨热处理对多孔复合材料的组织结构和力学性能的影响机理。目的在于制造结构可控的多孔复合材料,旨在为“轻量级且高强度”的材料制备开辟新途径。

1　实验材料及方法

1.1　实验材料

制备多孔石墨烯/钛(Gr-Ti)复合材料所用原料为外购的旋转电极法制备的球形纯钛粉以及多层石墨烯纳米片，球形纯钛粉形貌及粒径分布如图 1 所示[16],化学成分如表 1 所示,多层石墨烯纳米片的组织形貌如图 2 所示[16],基本性能如表 2 所示。

表1 纯钛粉的化学成分

Tab.1 Chemical composition of titanium powder

(mass fraction/%)

元素	Fe	O	H	N	C	Ti
含量	0.04	0.061	0.000 9	0.01	0.009	Bal.

1.2　石墨烯调控 3D 打印多孔钛的制备及热处理

为制备出满足人骨植入要求的多孔体，设计孔径为 200~1 000 μm 的通孔,并仿制力学性能良好的蜂窝状[17],将孔形状设计为六边形。首先设计多孔结构的正六方棱柱单胞结构，随后将单元体进行阵列叠加组合，最终运用 SolidWorks 软件设计成 9.75 mm×9.375 mm×10 mm 的多孔体，再使用分层软件将模型分层。使用 Concept Mlab cusing R 金属快速成型机分别以纯钛粉以及含有石墨烯钛(石墨烯含量为 1%)复合粉体制备出多孔Ti 和多孔 Gr-Ti 复合材料。选区激光熔化成型工艺参数如表 3 所示，成型过程中充入氩气作为惰性保护气体。选区激光熔化成型完成后,使用线切割机将试样从基板上切割,得到蜂窝状多孔钛。

实验参照纯钛的热处理制度[18],使用 GSL1700X

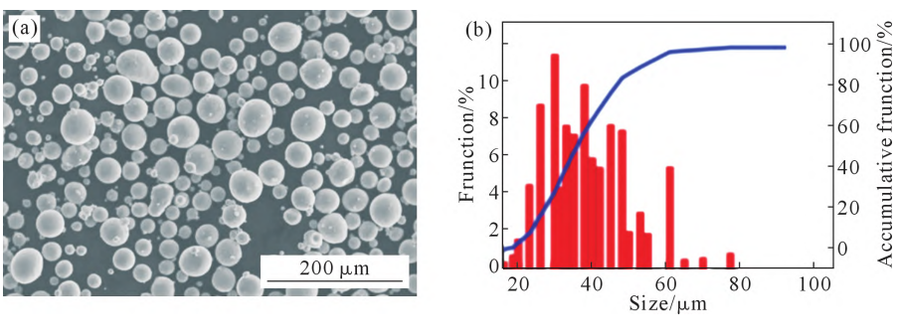


图 1 球形钛粉形貌和粒径分布曲线:(a) 扫描电镜图,(b) 粒径分布[16]

Fig.1 Morphology and size of the spherical pure titanium powder: (a) SEM image, (b) size distribution[16]

表 2 多层石墨烯性能

Tab.2 Properties of multilayer graphene

纯度/%	厚度/mm	片层大小/μm	电导率/(S·m^{-1})	氧含量/%	硫含量/%	金属杂质含量/%	比表面积/m^2·g
>95	30~50	5~50	105	0.5	0.5	0.01	100~300

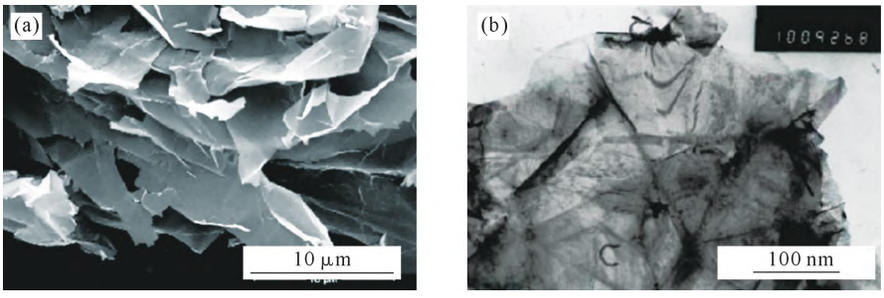


图 2 多层石墨烯纳米片组织形貌:(a) 扫描电镜形貌,(b) 透射电镜形貌[16]

Fig.2 Morphology of graphene nanoplatelets: (a) SEM image, (b) TEM image[16]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 选区激光熔化成型工艺参数
Tab.3 Parameters for the selected laser melting process

激光功率/W	扫描速度/(mm·s^{-1})	铺粉层厚/μm	扫描间距/μm	光斑直径/μm
70	800	25	60	45

管式炉,在氩气保护条件下,以 8 ℃/min的加热速度将 SLM 成型的多孔材料加热至 500 ℃保温半个小时,随炉冷却,得到热处理后的试样。

1.3 组织与性能检测

使用日本电子株式会社的 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜对制备的样品进行微观组织观察以及断口形貌观察。使用 XRD7000 型 X 射线衍射仪对实验原料以及制备的试样进行物相分析。采用铜靶 Ka 线(L=0.154 06 nm),管压为 40 kV,管流为 40 mA,扫描速度为 3(°)/min,扫描范围为20°~90°。使用日本电子株式会社生产的型号为JEM-3010的透射电子显微镜观察和分析多孔 Gr-Ti 复合材料的微观结构和物相组成。

采用 TUKON 2100 型维氏显微硬度测量仪对两种多孔钛进行显微硬度测量,测量载荷选用 0.98 N,保压时间为 15 s。在测试面随机测量 10 个点,取 10 个点的平均值作为最终的测量结果。

使用 HT-2402 型万能试验机对所制多孔钛样品的压缩性能进行测试,压缩速度为 0.5 mm/min,压缩试样为选区激光熔化直接成型的多孔钛,尺寸 5 mm×5 mm×7 mm,压缩方向与选区激光熔化的沉积方向相平行,通过传感器实时记录上下压头的距离变化得到多孔钛压缩过程中的位移(ΔT),进而计算得到多孔钛的应变(ε),多孔钛的抗压强度 δ 和弹性模量 E,由式(1~3)计算得到:

$$\delta=\frac{F}{S} \tag{1}$$

$$\varepsilon=\frac{\Delta L}{L} \tag{2}$$

$$E=\frac{\delta_2-\delta_1}{\varepsilon_2-\varepsilon_1} \tag{3}$$

式中,F 为多孔钛的所承受的最大破坏力,N;S 为多孔钛的原始横截面积,mm^2;L 为多孔钛压缩方向的高度,mm;δ_1、δ_2 为多孔钛在压缩弹性变形阶段任意两点所受的应力,N;ε_1 和 ε_2 为弹性变形相应两点多孔钛压缩应变率,%。

采用 P400 电化学工作站三电体系极进行电化学腐蚀行为测试,对试样进行极化曲线测定以及阻抗谱测定,评价选区激光熔化成型的耐腐蚀性。对比电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,反应电解质为 Ringers 模拟体液溶液[19],溶液具体组成如表 4 所示,测试 pH 为值 7.2,测试温度为 37 ℃,将试样放入 Ringers 模拟体液溶液,1 h 后极化,扫描范围为 -2~2 V,扫描速度为 10 mV/s。电化学阻抗谱测试频率为 100 000～0.1 Hz,振幅为 0.1 V,实验完成后使用 Zview 软件对阻抗谱数据进行模拟,得到其等效电路,对电化学腐蚀过程进一步分析。

表 4 Ringers 模拟体液溶液成分含量
Tab.4 Composition of the Ringers solution

成分	$CaCl_2$	KCl	NaCl	H_2O
含量/g	0.25	0.42	9	1 000

2 实验结果与分析

2.1 热处理对石墨烯调控 3D 打印多孔钛组织结构的影响

图 3 为 SLM 制备热处理前后不同多孔材料 XRD 图。从图中可以看出,经退火热处理后的多孔纯钛与多孔 Gr-Ti 复合材料的物相均与 SLM 成型的多孔钛保持一致,热处理后的多孔纯钛的物相为 α-Ti,热处理后的多孔 Gr-Ti 复合材料的物相为 α-Ti 和 TiC。但热处理前后 XRD 衍射峰的相对强度发生了明显变化。钛与碳的反应温度在 800 ℃以上[19],为了防止钛与石墨烯纳米片进一步反应,所以实验热处理温度较低,在热处理过程中,钛基体未出现相变,但出现了再结晶,激光选区熔化所造成的各向异性被消除,所以 XRD 衍射峰的相对强度出现变化[20]。

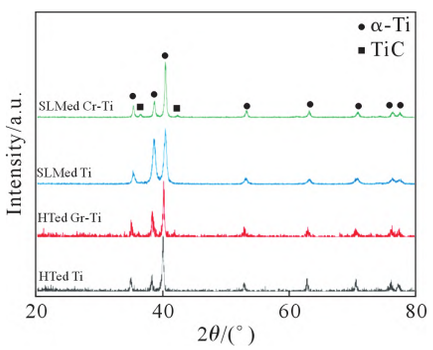


图 3 SLM 制备热处理前后不同多孔材料 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of different porous materials prepared by SLM before and after heat treatment

图 4 为 SLM 成形多孔纯钛热处理前后的金相组织照片。从两个方向得到的热处理前照片(图4a~b)可以看出,组织均为细小枝晶。结合 XRD 结果可知为 α-Ti 相,在垂直于沉积方向的枝晶间呈交替式分布。平行于沉积方向的枝晶排列方向与沉积方向一致。这是由于棋盘式扫描策略使每层的扫描路径相互交替,进而使垂直于沉积方向面内各向异性减小。而平行于沉积方向的晶粒取向是因为 SLM 过程中

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

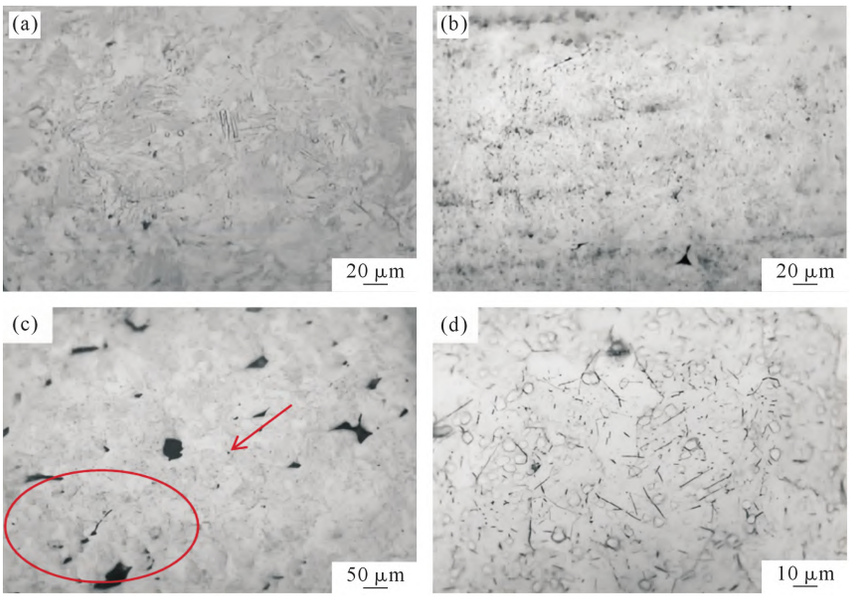


图 4 SLM 成形多孔纯钛热处理前后的金相组织:(a) 热处理前垂直于沉积方向,(b) 热处理前平行于沉积方向,(c) 热处理后垂直于沉积方向,(d) 热处理后平行于沉积方向

Fig.4 OM images of porous pure Ti prepared by SLM before and after heat treatment: (a) perpendicular to the deposition direction before heat treatment, (b) parallel to the deposition direction before heat treatment, (c) perpendicular to the deposition direction after heat treatment, (d) parallel to the deposition direction after heat treatment

在沉积方向存在极高的温度梯度,晶粒会定向向高温区生长。因此这种晶粒取向的差异,使 SLM 制备的材料具有各向异性。从热处理后两个方向照片(图 4c~d)可以看出,热处理后平行与垂直于沉积方向多孔钛的晶粒组织均转变为等轴晶,细小的树枝状晶消失。因为 SLM 成形的多孔纯钛存在较大的残余应力,对其进行退火处理时,发生了再结晶,从而使得纯钛材料的微观组织由细小枝晶转变为等轴晶,这与 XRD 结果一致。从垂直于沉积方向的金相结果(图 4c)还知,热处理后多孔纯钛的金相组织呈现较大晶粒(图 4c 圆圈)与较小晶粒(图 4c 箭头)交替出现的分布规律,且与预设的激光扫描轨迹较为一致,这种现象与文献[21]中的观测结果一致。其原因主要是,在 SLM 成型过程中,激光的扫描区域与熔道搭接重熔区域的受热不均匀, 激光扫描过程中,扫描路径的搭接区域残余应力较大, 因此为再结晶行为的发生提供了更大的驱动力,使得激光扫描路径搭接区域晶粒数量更多,晶粒尺寸更小;而在激光路径的中部区域残余应力较小,无法为再结晶提供较大的驱动力,所以激光路径中部的晶粒尺寸较大。

图 5 为 SLM 制备多孔 Gr-Ti 复合材料热处理前后不同方向 SEM 图。从 SLM 制备 Gr-Ti 复合材料热处理前 SEM 图(图 5a、c)可以看出,垂直沉积方向的晶粒未出现明显取向,而平行于沉积方向的晶粒与沉积方向相同,该结果与图 4 结果相同。将图放大(图 5b、d)可以发现,两个方向的晶粒内出现白色条状和灰白色片状组织。从 SLM 制备 Gr-Ti 复合材料热处理后 SEM 图(图 5e、g)中可以看出,晶粒取向的差异性消失,可以观察到部分等轴晶晶界(红色箭头标记所示)。这说明添加石墨烯的复合材料在 500 ℃热处理时,发生再结晶,钛基体微观组织由枝状晶转变为等轴晶。还可以发现部分长条状晶粒(蓝色圆圈标记所示),这说明处理后发生了不完全再结晶行为[22],使金相组织中仍然存在长条状晶粒。将图放大(图 5f~h)可以发现,晶粒内部仍然存在白色长条状组织,但灰白色片状组织消失。结合 XRD 结果可知,白色长条状组织为 TiC。灰白色组织可能为 α′-Ti。已有文献[23]结果表明,由于 α′-Ti 和 α-Ti 具有相同的晶体结构,难以通过 XRD 区分两者。而 α′-Ti 是由于快速冷却条件下 β-Ti 向 α-Ti 转变所需时间不足,因此所形成的不稳定相,在热处理后则完全转变为 α-Ti。

图 6 为多孔 Gr-Ti 复合材料热处理后透射电镜照片。从图中可以看出,试样观测的微区中均匀分布着孔洞,应该为制样过程中脱落的第二相 TiC。同时在孔洞周围发现片状物质。对其进行选区电子衍射,电子衍射花样呈现为多晶环,对环之间的距离进行标定,存在与石墨烯(200)晶面相同的晶面间距 0.34 nm,证明热处理过程中只有部分石墨烯与钛进发生反应生成 TiC, 而未参与反应的石墨烯留在钛基体内部。一方面是因为热处理温度较低(500 ℃),目的是为了消除选区激光熔化制备过程中钛基体的残余应力, 恢复钛基体的塑性, 得到均匀的力学性

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

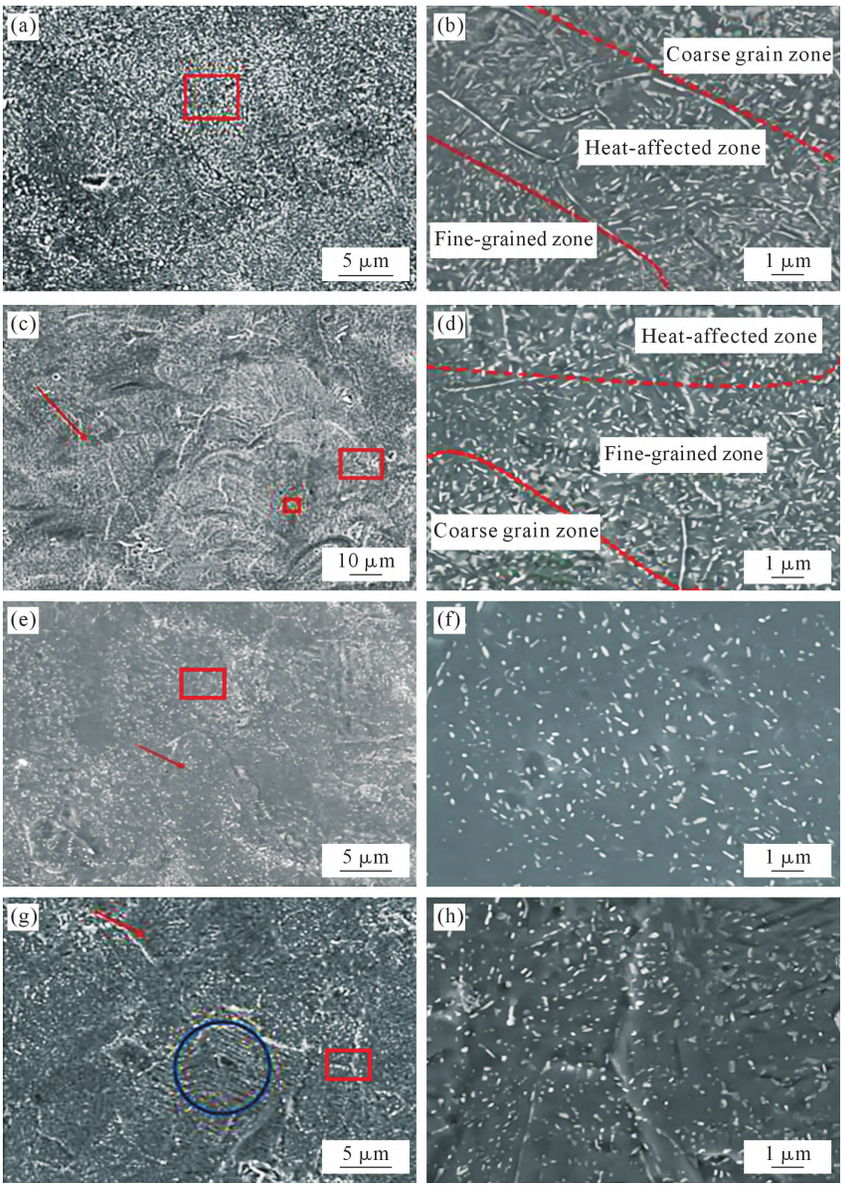


图 5 SLM 制备多孔 Gr-Ti 复合材料热处理前后不同方向扫描电镜照片:(a~b) 热处理前垂直于沉积方向,(c~d) 热处理前平行于沉积方向,(e~f) 热处理后垂直于沉积方向,(g~h) 热处理后平行于沉积方向

Fig.5 SEM images of porous Gr-Ti composites prepared by SLM before and after heat treatment: (a~b) perpendicular to the deposition direction before heat treatment, (c~d) parallel to the deposition direction before heat treatment, (e~f) perpendicular to the deposition direction after heat treatment, (g~h) parallel to the deposition direction after heat treatment

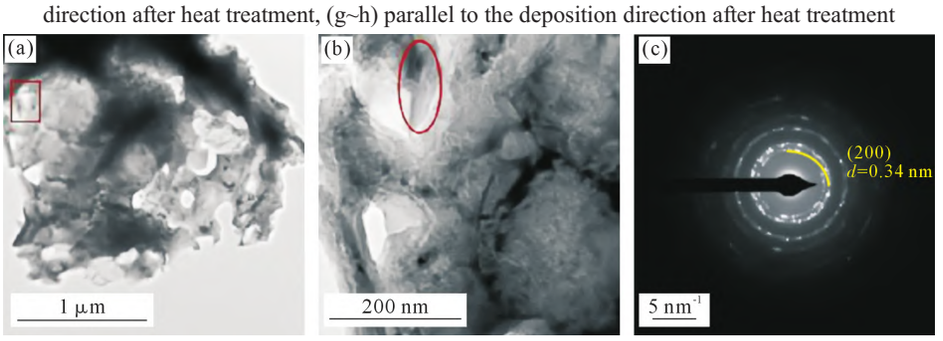


图 6 多孔 Gr-Ti 复合材料热处理后透射电镜照片:(a) 微区形貌,(b) 图 a 红框处放大图,(c) 图 b 圆圈处衍射花样

Fig.6 TEM images of porous Gr-Ti composites after heat treatment: (a) morphology of the scanning region, (b) enlarged image of the red box in (a), (c) SAED patterns of the circle in (b)

能,避免在使用过程中由于局部内应力过高而引起开裂破坏。另一方面,在 SLM 过程中的快冷和快热,TiC 的反应时间不充足,仅石墨烯表面的碳原子与 Ti 基体发生反应生成碳化钛。

2.2 热处理对石墨烯调控 3D 打印多孔钛力学性能的影响

图 7 为热处理前后多孔纯钛和多孔 Gr-Ti 复合材料维氏硬度图。由图 7 可以看出,热处理后多孔Gr-Ti

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

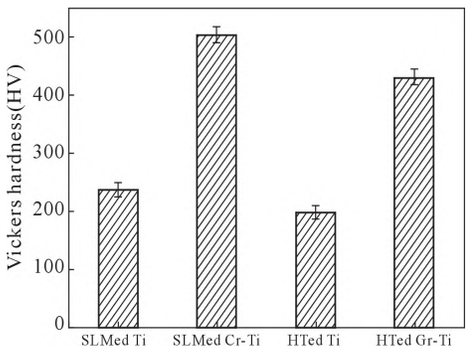


图 7 SLM 制备热处理前后不同多孔材料维氏硬度

Fig.7 Microhardness of different porous materials prepared by SLM before and after heat treatment

复合材料的显微维氏硬度由 503 HV 变为 430 HV，热处理后多孔纯钛的显微维氏硬度由 236 HV 变成 198 HV，经过退火热处理后多孔纯钛与多孔 Gr-Ti 复合材料显微维氏硬度均降低。这是因为热处理过程中发生回复再结晶，枝状晶变为等轴状，晶粒变粗，晶界密度减少，同时热处理消除了残余应力，基体中的位错密度降低，所以硬度降低[20]。

图 8 为 SLM 制备多孔纯钛和 Gr-Ti 复合材料热处理前后压缩应力应变曲线。可以发现，热处理前多孔纯钛和 Gr-Ti 复合材料的抗压强度分别为 277 和 316 MPa，热处理后分别为 214 和 345 MPa。这是因为当受到压缩时，多孔钛由于其支撑面积小，内应力的存在易引起开裂，导致单个支撑的断裂。所以消除残余应力，提高基体的机械性能均匀性至关重要。因此，多孔材料的抗压强度随着残余应力的去除显著升高。图 9 为 SLM 制备多孔纯钛和多孔 Gr-Ti 复合材料热处理后压缩断口形貌。在宏观上看，热处理后多孔材料的断口形貌与热处理前多孔材料的断口形貌相似，均为多孔钛的支杆发生了弯曲与断裂。但在微观上可以看出热处理后多孔材料的断口形貌中出现韧窝。比较多孔纯钛与多孔

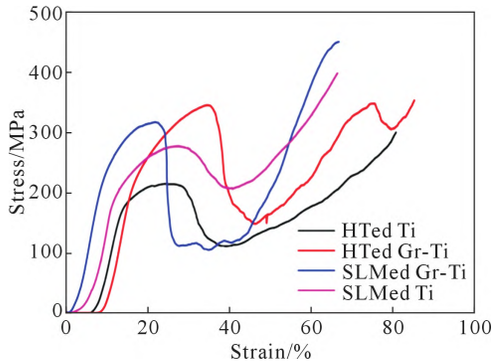


图 8 SLM 制备多孔纯钛与 Gr-Ti 复合材料热处理前后压缩应力应变曲线

Fig.8 Compression stress-strain curves of porous pure Ti and Gr-Ti composites prepared by SLM before and after heat treatment

Gr-Ti 复合材料发现，添加了石墨烯的多孔钛断口处的韧窝尺寸更小，这是由于在热处理过程中发生了回复再结晶。而石墨烯和第二相 TiC 的存在，阻止了钛基体的晶粒长大[24]。

图 10 为热处理后选区激光熔化制备的样件的极化曲线。从图中可以看出热处理后纯钛与 Gr-Ti复合材料耐腐蚀性较沉积态的样件耐腐蚀性均有所下降。表 5 是热处理后选区激光熔化制备的样件腐蚀电位与腐蚀速率测量结果，可以看出纯钛材料热处理后腐蚀电位从 -0.412 V 降低到 -0.672 V，腐蚀电流有所增加，从 4.32×10^{-7} A/cm^2 上升到 5.58×10^{-7} A/cm^2。Gr-Ti 复合材料热处理后腐蚀电位从 -0.325 V 降低到 -0.392 V，腐蚀电流也有所增加，从 3.28×10^{-7} A/cm^2 上升到 3.87×10^{-7} A/cm^2。但是热处理后 Gr-Ti 复合材料的耐腐蚀性仍然优于纯钛材料。热处理后材料的耐腐蚀性能降低，是因为热处理消除了选区激光熔化制备的样件内部存在残余应力，使样件的位错密度降低，减少了钝化膜的形核位，热处理后的样品相比沉积态的样品不容易形成表面钝化层[25]，腐蚀点位降低，腐蚀速率升高，所以热处理后的样件较沉积态样件腐蚀性能降低。

表5 SLM制备纯钛和Gr–Ti复合材料件热处理后的腐蚀电位与腐蚀速率

Tab.5 Corrosion potential and corrosion rate of the pure titanium and Gr–Ti composites prepared by SLM

样品名称	纯钛	Gr-Ti 复合材料
Ecorr/V	-0.672	-0.392
Icorr/(A·cm^{-2})	5.58×10^{-7}	3.87×10^{-7}

图 11 为 SLM 成形纯钛样件与 Gr-Ti 复合材料样件热处理后所测得的阻抗图谱，即 Nyquist 图。从图中可以看出，热处理后 Gr-Ti 复合材料样件与纯钛样件仍然呈现单一的容抗弧特征[25]，且热处理后的 Gr-Ti 复合材料样件容抗弧半径大于热处理后纯钛材料的容抗弧半径。所以，热处理后 Gr-Ti 复合材料耐腐蚀性能优于热处理后的纯钛材料。这与极化曲线的测量结果相一致。使用 Zview 软件对热处理后 Gr-Ti 复合材料与纯钛材料的阻抗谱测试结果进行模拟，拟合结果如表 6 所示，从表 6 中可以看出 Gr-Ti 复合材料的样件与纯钛样件在热处理后的电阻 R2 值均小于热处理前的电阻值，说明热处理后

表6 热处理后纯钛和Gr–Ti复合材料等效电路元件的拟合结果

Tab.6 Fitting results of equivalent circuit components of pure titanium and Gr–Ti composites after heat treatment

样品	R1/(Ω·cm^{-2})	CPE/(F·cm^{-2})	R2/(Ω·cm^{-2})
SLMed pure Ti	74.76	$4.897\ 1\times10^{-5}$	28 327
SLMed Gr-Ti	39.71	$4.848\ 5\times10^{-5}$	45 124

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

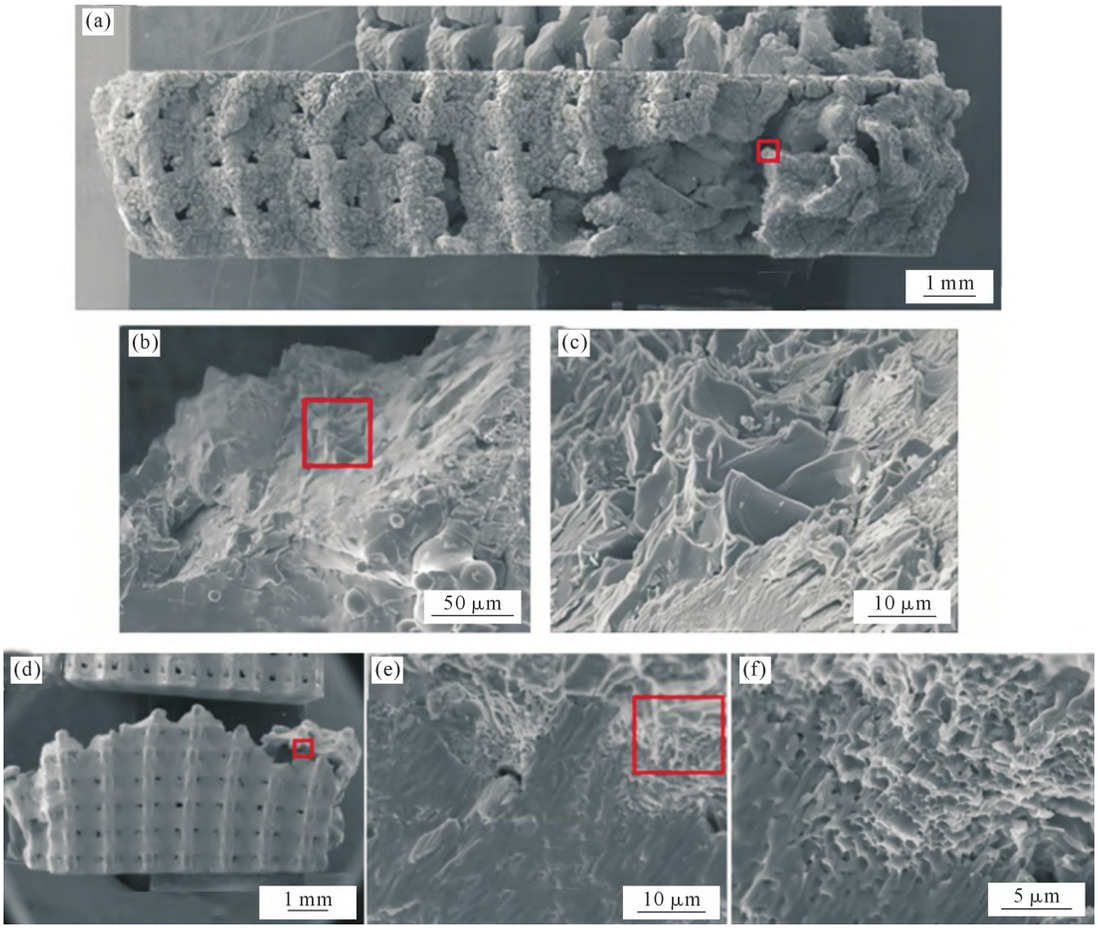


图 9 SLM 制备多孔纯钛和多孔 Gr-Ti 复合材料热处理后压缩断口形貌：(a) 多孔纯钛，(b) 图 a 红框放大图，(c) 多孔 Gr-Ti 复合材料，(d) 多孔 Gr-Ti 复合材料，(e) 图 d 红框放大图，(f) 图 e 红框放大图

Fig.9 Compression fracture morphology of porous pure Ti and Gr-Ti composites prepared by SLM after heat treatment: (a) porous pure titanium, (b) enlarged image of the red box in (a), (c) enlarged image of the red box in (b), (d) porous Gr-Ti composites, (e) enlarged image of the red box in (d), (f) enlarged image of the red box in (e)

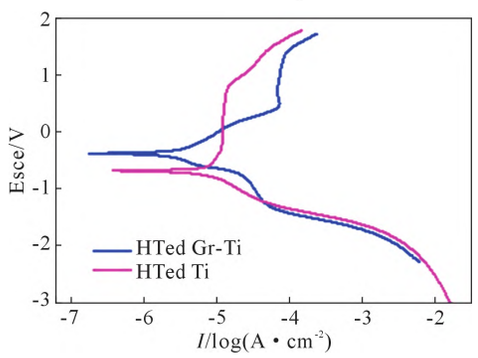


图 10 SLM 制备纯钛和 Gr-Ti 复合材料热处理后的极化曲线

Fig.10 Polarization curves of the pure titanium and Gr-Ti composites prepared by SLM after heat treatment

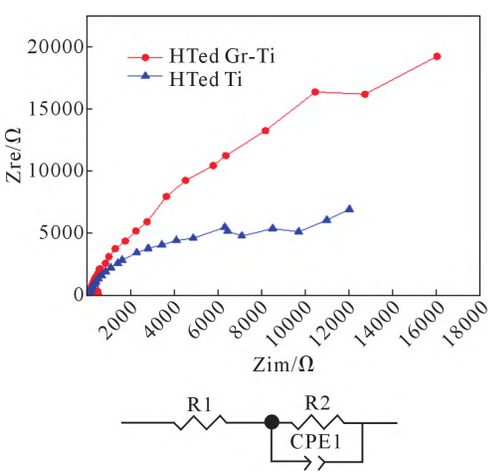


图 11 SLM 制备纯钛和 Gr-Ti 复合材料热处理后的阻抗谱

Fig.11 Nyquist plots of the pure titanium and Gr-Ti composites prepared by SLM after heat treatment

添加石墨烯与未添加石墨烯的材料的耐腐蚀性能均降低，从模拟结果还可以看出 Gr-Ti 复合材料的耐腐蚀性能优于纯钛的耐腐蚀性能。

2.3 热处理对多孔钛影响机制的探讨

多孔钛的力学性能、耐腐蚀性能与多孔钛基体的微观组织密不可分。经过热处理可以对多孔钛基体的微观组织进一步调控。图 12 是热处理前后选区激光熔化制备的多孔 Gr-Ti 复合材料的基体的微观组织变化示意图。由于选区激光熔化成型过程中存在快速熔化以及快速冷却的过程，所以选区激光熔化成型的多孔钛的组织为细小的枝状晶以及存在较多的残余应力，使钛基体的晶格发生畸变。热处理之后多孔 Gr-Ti 复合材料基体由枝状晶转变为等

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

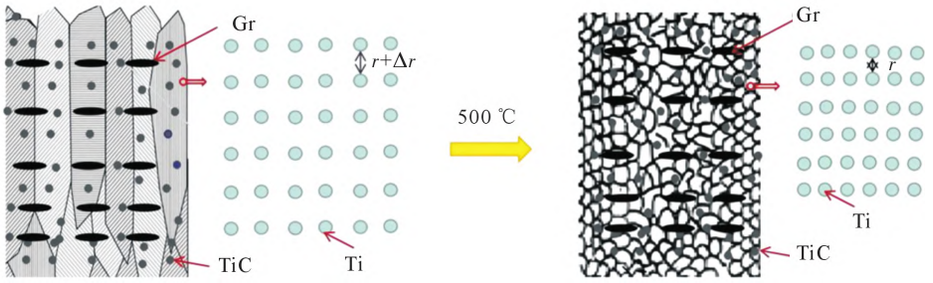


图 12　热处理对 Gr-Ti 复合材料组织的影响机制

Fig.12　Microstructure of the Gr-Ti composites before and after heat treatment

轴状的同时减少了钛基体的晶格畸变。

根据强化机制，多孔 Gr-Ti 复合材料力学性能提高主要存在以下强化机制：

(1)弥散强化　添加石墨烯之后多孔钛基体中会生成颗粒状的碳化钛以及未完全反应的片状石墨烯。碳化钛与石墨烯弥散分布于钛基体中，可以通过界面机械约束的方式限制钛基体的变形，起到弥散强化作用[26]。

(2)细晶强化　在选区激光熔化成型过程中弥散分布的碳化钛颗粒以及片状石墨烯会阻碍固液界面的溶质扩散，影响固液界面处的溶质浓度梯度，从而抑制了晶粒的生长，从而使钛基体晶粒细化。钛基体中的晶界密度增大，通过晶界对位错运动的阻碍，起到细晶强化作用[21]。

多孔钛在压缩过程，由于多孔钛基体承受压力的有效支杆的尺寸小，在压力和残余应力的共同作用下，多孔钛的支杆处易产生微小裂纹。这些微小裂纹的扩展易造成支杆断裂，甚至整个多孔结构坍塌。所以，热处理前选区激光熔化制备的多孔 Gr-Ti 复合材料的抗压强度较热处理后多孔 Gr-Ti 复合材料降低。同时说明，石墨烯与碳化钛的弥散强化是添加石墨烯的多孔钛较多孔纯钛强度显著提高的主要原因。

在电化学腐蚀过程中，热处理前的组织中存在较大的晶界密度以及残余应力造成的钛基体的晶格畸变，会使钛基体在氧化过程中更容易形成形核空位，使基体的表面更易生成 TiO_2 钝化膜[25]。所以，热处理前多孔钛基体的电化学腐蚀行为会出现更高的腐蚀电位以及更小的腐蚀电流。同时阻抗谱的容抗弧半径更大，有更优的抗腐蚀性能。

3　结论

(1)经过 500 ℃保温 0.5 h 退火热处理后，SLM 成形的多孔纯钛与 Gr-Ti 复合材料物相均未发生变化，多孔纯钛的组织由条纹状 α′相转变为等轴 α 相，同时晶粒的各向异性消失，Gr-Ti 复合材料由条纹状 α′相转变为等轴 α 相，生成的碳化钛弥散于钛基体中，基体中仍保留有石墨烯。

(2)热处理后多孔纯钛与 Gr-Ti 复合材料显微维氏硬度均降低，多孔 Gr-Ti 复合材料热处理后抗压强度提高到 345 MPa，比热处理前多孔钛的强度提升 9.2%。热处理后多孔 Gr-Ti 复合材料与多孔纯钛材料耐腐蚀性能均降低，前者自腐蚀电位降低到 -0.392 V，腐蚀电流密度升高到 3.87×10^{-7} A/cm^2。热处理消除了残余应力，避免引起微小裂纹产生，减少了钛基体的晶格畸变。在氧化过程中不易形成形核空位，减缓钛基体的表面 TiO_2 钝化膜的生成，导致耐腐蚀性降低。

参考文献：

[1] SHBEH M M, GOODALL R. Open celled porous titanium[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(11): 1600664.

[2] PALKA K, POKROWIECKI R. Porous titanium implants: A review[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(5): 1700648.

[3] WANG Q G, ZHOU P, LIU S F, et al. Multi-scale surface treatments of titanium implants for rapid osseointegration: A review[J]. Nanomaterials, 2020, 10(6): 1244.

[4] ZHOU C Z, WANG Y P, CHEN J, et al. Porous Ti/SnO_2-Sb anode as reactive electrochemical membrane for removing trace antiretroviral drug stavudine from wastewater[J]. Environment International, 2019, 133: 105157.

[5] XU K D, PENG J H, CHEN P, et al. Preparation and characterization of porous Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2 electrodes for the removal of chloride ions in water[J]. Processes, 2019, 7(10): 762.

[6] GUENANI N, BARAWI M, VILLAR-GARCIA I J, et al. Highly porous Ti-Ni anodes for electrochemical oxidations[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(8): 4003-4007.

[7] ZHONG C Y, LAI Q, LIAO X J, et al. One-pot synthesized porous Ti-doped MoO_2 anode material for high energy density lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 17571-17579 .

[8] 王建忠，敖庆波，荆鹏，等. 多孔钛的制备及应用[J].稀有金属材料与工程，2022, 51(5): 1907-1918.
WANG J Z, AO Q B, JING P, et al. Preparation and application of porous titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(5): 1907-1918.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[9] 颉芳霞,何雪明,吕彦明,等.生物医用多孔钛及钛合金激光快速成形研究进展[J]. 材料导报,2016, 30(7): 109-114.
JIE F X, HE X M, LV Y M, et al. Research progress in laser rapid forming of porous titanium and its alloys for biomedical applications[J]. Materials Reports, 2016, 30(7): 109-114.

[10] 续琳琳. 激光立体成形多孔钛及其性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2016.
XU L L. Research on the process and properties of porous titanium alloy fabricated by laser solid forming[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.

[11] 张学哲. 电子束选区熔化 Ti-6Al-4V 点阵材料成形能力及性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2019.
ZHANG X Z. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V lattice materials by selective electron beam melting: Manufacturability and properties[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.

[12] 樊永霞. 电子束选区熔化技术成形 Ti6Al4V 极小曲面点阵材料力学性能的研究[D]. 沈阳:东北大学,2020.
FAN Y X. Research on mechanical properties of Ti6A14V minimal surface lattice materials printed by selective electron beam melting[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.

[13] CHEN S Y, HUANG J C, PAN C T, et al. Microstructure and mechanical properties of open-cell porous Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 713: 248-254.

[14] 赵文迪, 刘晓秋. 氧化石墨烯在钛植入物表面改性应用中的研究进展[J]. 口腔医学研究,2020, 36(11): 1000-1003.
ZHAO W D, LIU X Q. Application of graphene oxide in surface modification of titanium implants[J]. Journal of Oral Science Research, 2020, 36(11): 1000-1003.

[15] 周悦. 石墨烯—钛复合材料的多尺度结构设计及性能研究[D]. 西安:西安科技大学,2021.
ZHOU Y. Study on properties of graphene-titanium composites with multi-scale configuration[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2021.

[16] 王春锦,陈文革,亢宁宁,等. 石墨烯调控 3D 打印功能钛的组织和性能[J]. 材料研究学报,2023, 37(10): 791-800.
WANG C J, CHEN W G, KANG N N, et al. Structure and properties of graphene controlled 3D printing functional titanium [J]. Journal of Materials Research, 2023, 37(10): 791-800.

[17] THOMAS T, TIWARI G. Crushing behavior of honeycomb structure: A review[J]. International Journal of Crashworthiness, 2019, 24(5): 555-579.

[18] 杨佩,李维,张智. 热处理制度对纯钛棒材晶粒度的影响[J]. 机械工程与自动化,2017(6): 124-125.
YANG P, LI W, ZHANG Z. Effect of heat treatment on grain size of pure titanium bar[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2017(6): 124-125.

[19] 刘晓晨,孙宇,敬石开,等. 增材制造工艺匹配性评估的宏微观决策模型[J]. 中国机械工程,2019, 30(21): 2598-2603.
LIU X C, SUN Y, JING S K, et al. A macroscopic and microscopic integrated decision-making model for evaluating process compatibility of additive manufacturing[J]. China Mechanical Engineering, 2019, 30(21): 2598-2603.

[20] 刘慧. 热处理对 SLM 加工 Inconel718 零件残余应力的影响研究[A]. 中国力学大会论文集(CCTAM 2019)[C]. 杭州:中国力学学会,浙江大学,2019. 2938-2950.
LIU H. Research on the influence of heat treatment on residual stress of SLM processed Inconel718 parts[A]. Proceedings of the Chinese Mechanics Conference(CCTAM 2019)[C]. Hangzhou: The Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics, Zhejiang University, 2019. 2938-2950.

[21] 肖纬汗. 3D 打印石墨烯 /Inconel 718 复合材料的组织与性能研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2017.
XIAO W H. The study of properties and microstructure on graphene/Inconel 718 composites prepared by 3D printing [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017.

[22] 刘睿诚,邹善方,吴利苹,等. 齿科用钛合金粉末粒度对激光选区熔化工艺适用性研究[J]. 钛工业进展,2018, 35(2): 26-30.
LIU R C, ZOU S F, WU L P, et al. Study on the requirement of dental titanium alloy powder size distribution by selective laser melting[J]. Titanium Industry Progress , 2018, 35(2): 26-30.

[23] 聂敬敬,马平义,孙京丽,等. 选区激光熔化 TC4 合金高温力学性能及腐蚀行为研究[J]. 稀有金属材料与工程,2023, 52(6): 2126-2133.
NIE J J, MA P Y, SUN J L, et al. High temperature mechanical properties and corrosion behavior of selective laser melted TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(6): 2126-2133.

[24] HAN C, LI Y, WANG Q, et al. Titanium/hydroxyapatite (Ti/HA) gradient materials with quasi-continuous ratios fabricated by SLM: Material interface and fracture toughness[J]. Materials & Design, 2018, 141: 256-266.

[25] 李云胜. 金属生物材料的抗腐蚀性能和生物相容性研究[J]. 药物分析杂志,2006(7): 1028-1029.
LI Y S. Study of antiseptic properties and biocompatibility of metallic biological[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2006(7): 1028-1029.

[26] 白海强,商昭,蔡小龙,等. 原位制备碳化钛颗粒增强钛基复合材料研究进展[J]. 热加工工艺,2019, 48(4): 1-5.
BAI H Q,SHANG Z, CAI X L, et al. Research progress of in-situ titanium carbide particulate reinforced titanium composite material [J]. Hot Working Technology, 2019, 48(4): 1-5.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net