

(GNPs + B)/TC4 复合材料组织和硬度研究

张雷^{1,2,3}, 于佳石¹, 许凯旋², 董龙龙^{1,3}, 张于胜^{1,2}, 周廉^{1,2,3}

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用放电等离子烧结技术 (SPS), 制备石墨烯纳米片 (GNPs)、硼粉 (B) 增强 TC4 钛基复合材料 (TiMCs)。利用扫描电镜、拉曼光谱对混合粉末以及烧结后材料的组织进行了研究。利用维氏硬度仪对复合材料进行硬度测试。结果表明: GNPs 和 B 与基体原位反应生成 TiC 颗粒 (TiCp) 和 TiB 晶须 (TiBw) 构成的非连续网状结构能有效细化晶粒, 使晶粒粒径从 118.8 μm 减小到 33.1 μm 。GNPs 和 B 的加入可以显著提高材料的维氏硬度, GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 复合材料的维氏硬度分别为 3.91 和 4.15 GPa, 相比于 TC4 钛合金 (3.37 GPa) 分别提高了 16% 和 23%。GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 复合材料硬度的提升可以归因于晶界处的硬质颗粒 (TiBw 和 TiCp) 的存在。

关键词: 钛基复合材料; 放电等离子烧结; TiB; 石墨烯纳米片

中图分类号: TB333.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)03-012-05

Microstructure and Microhardness of (GNPs + B)/TC4 Titanium Matrix Composites

Zhang Lei^{1,2,3}, Yu Jashi¹, Xu Kaixuan², Dong Longlong^{1,3}, Zhang Yusheng^{1,2}, Zhou Lian^{1,2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Northeast University, Shenyang 110819, China)

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

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

Abstract: The graphene nanoplates (GNPs) and boron powders (B) were used to reinforce TC4 titanium matrix composites by spark plasma sintering (SPS). The microstructure of the composite powders and the sintered composites were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Meanwhile, the hardness of composites was tested by Vickers hardness. The results show that the grain size of Ti matrix is effectively refined (i.e. from 118.8 μm to 33.1 μm) owing to the formation of special discontinuous network structure. The composition of discontinuous network structure is TiC particles and TiB whiskers, which are formed by in-situ reaction during the SPS process. The Vickers hardness of GNPs/TC4 and (GNPs + B)/TC4 composites are 3.91 and 4.15 GPa, respectively, which are 16% and 23% higher than that of TC4 titanium alloy (3.37 GPa), respectively. The increase in hardness of GNPs/TC4 and (GNPs + B)/TC4 composites materials can be attributed to the hard particles (i.e. TiBw and TiCp).

Key words: titanium matrix composites; spark plasma sintering; TiB; GNPs

钛和钛合金具有低密度、高比强度、优异的耐腐蚀性和良好的生物相容性, 被广泛用于航空航天、武器、汽车、化工、生物医疗和其他工业领域^[1-5]。

随着科技的发展和武器的更新换代, 对钛合金力学性能的要求也越来越高, 现有钛合金所具有的力学性能已经难以满足要求。常规钛合金强化机制包括位错强化^[6]、细晶强化^[7]、固溶强化^[8,9]、弥散强化^[10]和微量元素强化^[11]。在过去的几十年中, 钛基复合材料 (TiMCs) 由于其优越的机械性能和相对较低的成本而引起了人们的关注。钛基复合材料应

收稿日期: 2020-12-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51901192); 陕西省重点研发计划项目 (2019GY-164)

通信作者: 董龙龙 (1990—), 男, 工程师。

用的主要强化机制是细晶强化、弥散强化和增强相载荷传递效应^[12], 其中原位生成增强相法制备钛基复合材料具有增强相与基体界面结合良好且力学性能稳定等优点备受人们关注。近年来, 石墨烯因优异的机械性能已成为复合材料的理想增强材料^[13]。可用于增强钛合金的碳纳米材料有很多, 如碳纳米管(CNTs)、氧化石墨烯(GO)、还原氧化石墨烯(rGO)和石墨烯纳米片(GNPs)等。研究发现, 在各种碳纳米材料中, GNPs 的增强效果最佳^[13]。科研人员对 GNPs 网络结构增强金属基复合材料^[14]和硼化钛晶须(TiBw)网络结构增强钛基复合材料^[15]已经进行了比较系统的研究并取得了较为可观的成果。不过利用 GNPs 增强的钛基复合材料可能会使 GNPs 结构遭到破坏。为了进一步保护 GNPs 的结构完整

性并提高复合材料的硬度, 本研究以石墨烯纳米片、硼粉为原料, 利用两步球磨法和 SPS 烧结制备钛基复合材料, 期望实验结果能够为钛基复合材料的制备提供参考。

1 实验

实验所采用的基体粉末为购自西安欧中材料科技有限公司的 TC4 球形粉末, 其平均尺寸为 15 ~ 53 μm , 球形度较高且表面光滑, 粒径均匀, 如图 1a 所示。添加物为 99% 的无定形硼粉和南京先丰纳米材料技术有限公司生产的石墨烯纳米片。硼粉平均粒径 500 nm, 呈无定形花絮状, 如图 1b 所示。GNPs 厚度为 1 ~ 3 nm, 片径 1 ~ 5 μm , 呈现多层团聚状态, 如图 1c 所示。

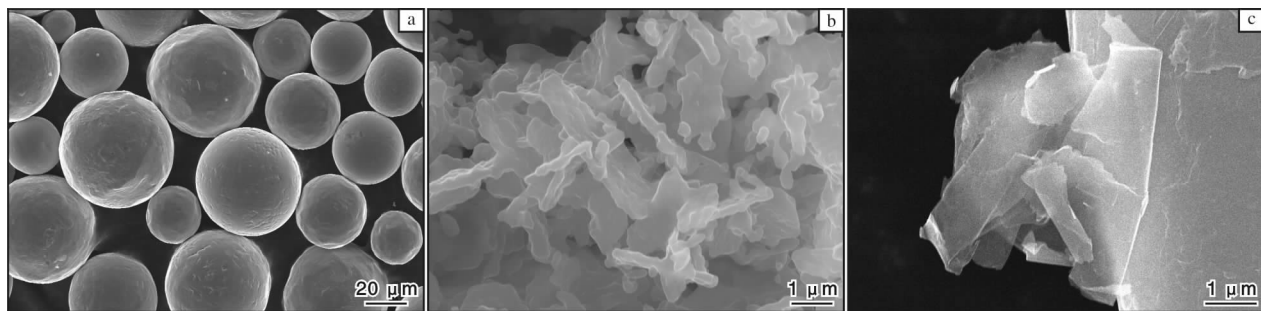


图1 原始粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of original powders: (a) TC4 titanium alloy powder; (b) B powder; (c) GNPs

采用两步球磨法制备 (GNPs + B)/TC4 混合粉末, 具体工艺如下: (1) 将 0.1% (质量分数, 下同) B 粉加入到球磨罐中, 用行星式球磨机以 300 r/min 的转速球磨 2 h, 获得 B/TC4 混合粉末; (2) 在球磨罐中加入 0.3% 的 GNPs, 以 300 r/min 的转速球磨 3 h, 获得 (GNPs + B)/TC4 混合粉末。球磨罐中装有直径分别为 2、5、8 mm 的钢球, 大、中、小钢球质量比为 3:2:1, 球料比为 3:1。为了进行比较, 采用相同的球料比和球磨转速, 球磨 5 h 制备了 GNPs/TC4 混合粉末。

将制备的混合粉末装入内径为 50 mm 的模具中, 采用 SPS-80T-20 型放电等离子烧结炉烧结成块状样品。烧结工艺参数: 升温速率 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 烧结温度 1000 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 5 min, 真空度 10^{-2} Pa, 压力为 45 MPa。经烧结得到 (GNPs + B)/TC4 复合材料。为了进行比较, 采用相同的 SPS 条件制备了 TC4 和 GNPs/TC4 样品。

采用 Zeiss Gemini SEM 500 扫描电子显微镜及附

带的能谱仪表征混合粉末和复合材料的组织形貌及元素面分布。采用 Micro Raman Lab RAM VIS-633 拉曼光谱仪对不同粉末进行分析, 使用波长 532 nm 的 He-Ne 激光, 光谱范围 1000 ~ 3000 cm^{-1} 。采用维氏硬度仪对材料进行维氏显微硬度测试, 载荷 4.9 N, 保压时间 15 s, 在每个样品上测量 10 个点并取平均值作为测量结果。

2 结果与讨论

2.1 粉末形貌分析

图 2 为 GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 混合粉末的 SEM 照片。由图 2a 可见, GNPs 随机包裹在 TC4 球形粉末的表面, 呈不连续状分布且有形状不规则的破碎 GNPs, 这说明球磨对 GNPs 的结构造成了一定的破坏。由图 2b 可见, 细小的硼粉紧紧镶嵌在 TC4 球形粉末表面, GNPs 包裹在镶嵌有硼粉的 TC4 球形粉末表面。这说明经过球磨混粉后, 石墨烯及硼粉均匀地分布在 TC4 粉末颗粒表面, 同时石墨烯的结

构相对来说保存较完好,这说明采用两步球磨法的球磨过程中,加入 B 粉可以一定程度起到保护 GNP 结构的作用。

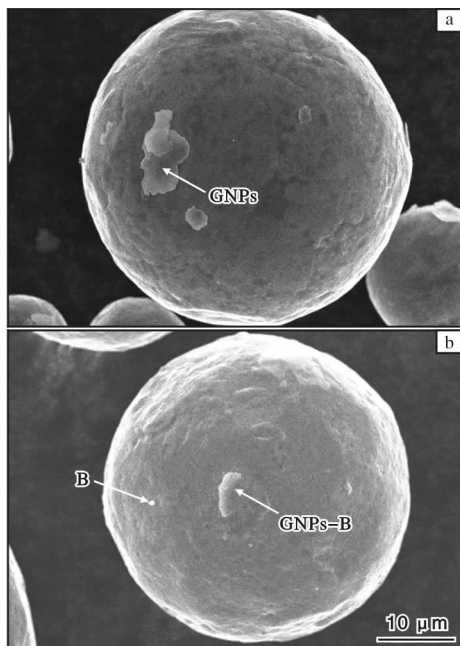


图 2 混合粉末的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of mixed powders: (a) GNP/TC4 powder; (b) (GNP+B)/TC4 powder

图 3 为不同粉末的拉曼图谱。从图 3 中可以明显看到原始石墨烯的特征峰 D 峰、G 峰和 2D 峰,其峰位分别为 1348.9 、 1579.3 、 2716.3 cm^{-1} , 峰值分别为 $I_D = 459.4$ 、 $I_G = 3854.8$ 、 $I_{2D} = 1724.6$, I_D/I_G 值较小,仅为 0.1192 ,说明原始石墨烯结构完整。GNP/TC4 粉末的 D 峰、G 峰和 2D 峰峰位分别为 1349.3 、 1583.8 、 2690.5 cm^{-1} , 峰值分别为 $I_D = 990.2$ 、 $I_G = 719.5$ 、 $I_{2D} = 400.8$, I_D/I_G 值为 1.3762 。(GNP+B)/TC4 粉末的 D 峰、G 峰和 2D 峰峰位分

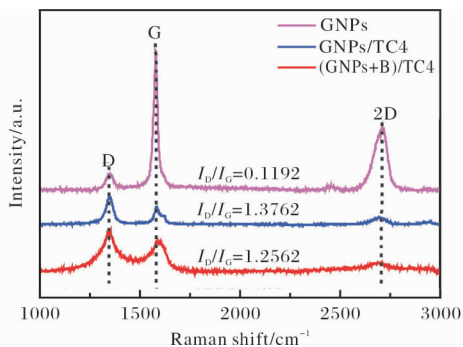


图 3 不同粉末的拉曼图谱

Fig. 3 Raman spectrograms of different powders

别为 1345.7 、 1590.1 、 2693.5 cm^{-1} , 峰值分别为 $I_D = 1056.02$ 、 $I_G = 840.62$ 、 $I_{2D} = 252.37$, I_D/I_G 值为 1.2562 。经过球磨后 GNP/TC4 粉末的 I_D/I_G 值相对于原始 GNP 的 I_D/I_G 值大幅增加,说明球磨过程中石墨烯结构遭到较大程度的破坏。 I_D/I_G 值的增加印证了粉体 SEM 照片中观察到的球磨后石墨烯结构发生较大破坏^[16]。

(GNP+B)/TC4 粉末的 I_D/I_G 值略低于 GNP/TC4 粉末的 I_D/I_G 值,其原因是 B 粉的加入在一定程度上起到了对 GNP 结构的保护作用。

2.2 复合材料的形貌分析

图 4 为 SPS 烧结后 TC4 钛合金和 GNP/TC4、(GNP+B)/TC4 复合材料的 SEM 照片和能谱图。从图 4 可以看出,烧结样品的组织致密,没有孔洞等缺陷。而从图 4b 可以看出,GNP/TC4 复合材料显微组织的晶界处分布着灰白色的棒状组织。图 4b₁ 为图 4b 中区域 B 的放大图。对应图 4b₁ 进行元素面分布分析,得到元素 Ti、C 的面分布图,由此可证明 GNP 在烧结过程中和基体反应生成 TiC 层并在晶界处呈不连续网状分布。从图 4c 可以看出,(GNP+B)/TC4 复合材料的晶界处分布着白色棒状及晶须状增强相。图 4c₁ 为晶界处原位自生的 TiB 晶须的放大图。图 4c₂ 为图 4c 中区域 C 的放大图。对应图 4c₂ 中的虚线包围区域进行元素面分布分析,得到元素 Ti、C、B 的面分布图(图 4c₃、4c₄、4c₅),由此证明 GNP 和 B 在烧结过程中和基体反应生成的 TiC 和 TiBw,中心存在未反应完全的 GNP。另外在 GNP/TC4 复合材料中发现,GNP 和基体原位反应生成 TiC 层,在其内部则是未反应的 GNP(见图 4b₁)。B 和基体反应生成 TiBw, TiBw 是一种一维陶瓷,具有良好的化学稳定性、高刚度和与钛合金基体的低热失配效应,已广泛用于 TiMCs 的增强^[17]。图 4c₁ 为 4c 晶界处放大图,图中晶界处原位生成的 TiBw 长度在 $200 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ 之间,平均直径 94 nm ,平均长径比 29.2 。原位生成的部分 TiBw 与底部 TiC 层紧密结合, TiBw 的生长方向垂直于 GNP 下方的 TiC 基底,这归因于 GNP 可作为 TiBw 定向生长的模板^[17],如图 4c₂ 所示。

图 5 为 SPS 烧结后的 TC4 钛合金和 TiMCs 复合材料的粒径分布图。由图 5 可以看出,加入 GNP 和 B 后 TiMCs 复合材料的平均晶粒尺寸明显减小,由 TC4 钛合金的 $118.8 \mu\text{m}$ 分别减小到 $46.7 \mu\text{m}$ (GNP/

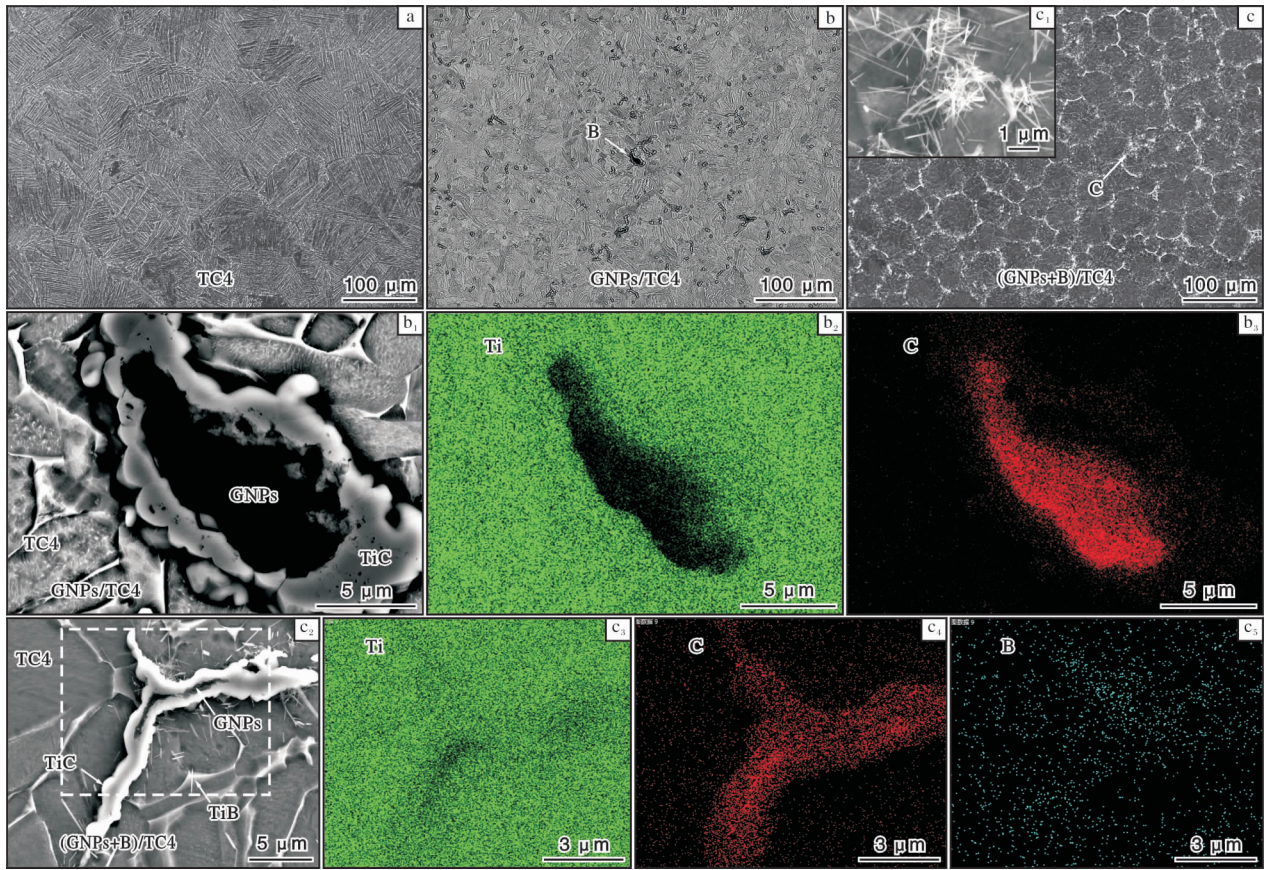


图 4 TC4、GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 的 SEM 照片及能谱元素面分布图

Fig. 4 SEM images of TC4 (a), GNP/TC4 (b), (GNPs + B)/TC4 (c) and EDS element plane distribution; (b₁) enlarged view of zone B in Fig. 4b; (c₁) enlarged view of TiBw at grain boundary in Fig. 4c; (c₂) enlarged view of zone C in Fig. 4c; (b₂, b₃) EDS element plane distribution corresponding Fig. 4b₁; (c₃, c₄, c₅) EDS element plane distribution of dotted area in Fig. 4c₂

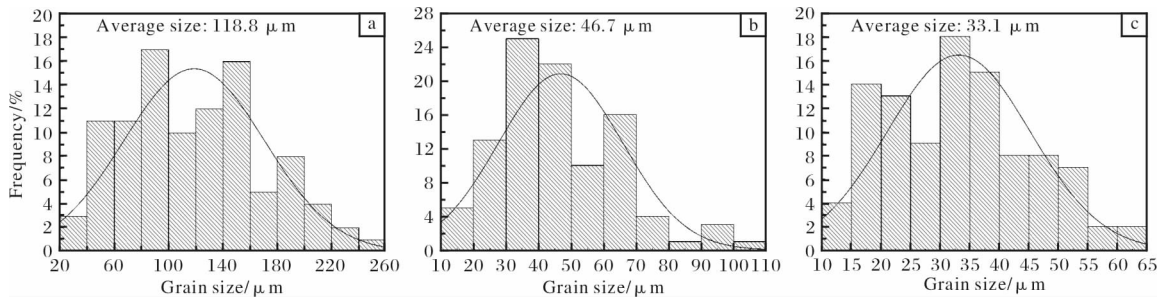


图 5 TC4、GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 的晶粒尺寸分布图

Fig. 5 Grain size distribution: (a) TC4; (b) GNP/TC4; (c) (GNPs + B)/TC4

TC4) 和 33.1 μm ((GNPs + B)/TC4), 说明 GNPs 的加入可以有效细化晶粒, 而 GNPs 和 B 同时加入可以进一步细化 TiMCs 的晶粒尺寸。这是由于添加的 GNPs 和 B 在基体周围与基体原位反应生成 TiC 和 TiB, 这些粒子可以钉扎晶界阻碍基体的晶粒生长从而细化晶粒。

2.3 复合材料的维氏硬度

图 6 为 TC4、GNPs/TC4、(GNPs + B)/TC4 的平均显微硬度。由图 6 可知, GNP/TC4 复合材料的硬度值为 3.91 GPa, 较 TC4 钛合金(3.37 GPa)提高了 16%, 这归因于在晶界处呈非连续分布的 TiC_p 陶瓷硬质相, 其硬度较高从而提高了复合材料的平均硬

度。(GNPs + B)/TC4 复合材料的硬度值最高, 为 4.15 GPa, 较 TC4 钛合金提高了 23%。硬度提高可以归因于晶界处原位自生的 TiBw 和 TiCp 硬质相。

对(GNPs + B)/TC4 复合材料晶界处和晶粒内部基体处的显微硬度进行了测量。晶界处分布有较多 TiBw 和 TiCp 硬质相, 其硬度为 4.12 GPa, 明显高于两侧基体的硬度(3.99、3.98 GPa), 这主要归因于晶界处存在的硬质陶瓷相 TiBw 和 TiCp。

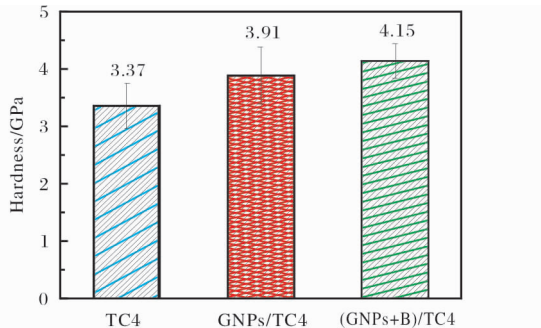


图 6 TC4、GNPs/TC4 和 (GNPs + B)/TC4 的维氏硬度

Fig. 6 Vickers hardness of TC4, GNPs/TC4 and (GNPs + B)/TC4

3 结论

(1) TC4 钛合金中加入 GNPs 和 B 可以显著细化晶粒。TC4 钛合金的平均晶粒尺寸为 118.8 μm , GNPs/TC4 复合材料的平均晶粒尺寸减小至 46.7 μm , (GNPs + B)/TC4 复合材料的平均晶粒尺寸进一步减小至 33.1 μm 。

(2) (GNPs + B)/TC4 复合材料中加入的 B, 在一定程度上保护了 GNPs 结构的完整性。

(3) GNPs 和 B 与基体原位反应生成出的 TiC 颗粒(TiCp)和 TiB 晶须(TiBw)可以显著提高复合材料的维氏硬度。(GNPs + B)/TC4 复合材料的平均硬度提高至 4.15 GPa, 较 TC4 钛合金提高了 23%。

参考文献 References

[1] 周廉. 美国、日本和中国钛工业发展评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 577-584.

[2] 曲恒磊, 周廉, 周义刚, 等. 高强韧钛合金评述[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(10): 5-9.

[3] 孙峰, 王凯旋, 杨辉, 等. 石墨烯增强钛基复合材料制备工艺与性能研究[J]. 钛工业进展, 2019, 36(1): 13-17.

[4] 白新房, 赵永庆, 郑翠萍, 等. 不同组织形态 TC4 钛合

金力学性能研究[J]. 钛工业进展, 2011, 28(3): 26-29.

[5] 王永哲, 张晓冬, 张鹏. 轧制变形量对 TC4 钛合金棒材组织及力学性能的影响[J]. 钛工业进展, 2013, 30(6): 22-25.

[6] 高玉魁. 喷丸强化对 TC4 钛合金组织结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1536-1539.

[7] 苏颖, 左倩, 杨刚, 等. 石墨烯增强钛基复合材料的压缩变形行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3882-3886.

[8] 张长江, 张树志, 侯赵平, 等. 热处理对锻态 2.5% vol. (TiB + TiC)/Ti 复合材料组织与性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(12): 3172-3176.

[9] 张瑞雪, 马英杰, 黄森森, 等. 固溶时间对 Ti-5553 显微组织及拉伸性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(3): 985-989.

[10] 杨志峰. 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, 2007.

[11] 张飞奇, 陈文革, 闫超峰. 微量硼元素添加对 Ti6Al4V-xB 组织及性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(3): 932-936.

[12] Wang W, Zhou H X, Wang Q J, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of graphene-reinforced Ti-6Al-4V composites synthesized via spark plasma sintering[J]. Metals, 2020, 10(6): 737.

[13] 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.

[14] Huang L J, Geng L, Wang B, et al. Effects of volume fraction on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with novel network microstructure[J]. Materials & Design, 2013, 45: 532-538.

[15] Liu L, Li Y K, Zhang H M, et al. Good strength-plasticity compatibility in graphene nanoplatelets/Ti composites by strengthening the interface bonding via in-situ formed TiB whisker[J]. Ceramics International, 2020, 47(3): 4338-4343.

[16] Dong L L. Mechanisms of simultaneously enhanced strength and ductility of titanium matrix composites reinforced with nanosheets of graphene oxides[J]. Ceramics International, 2019, 45(15): 19370-19379.

[17] Hu Z Y, Zhang Z H, Cheng X W, et al. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108662.