

石墨烯/Ti60 复合材料组织与力学性能研究

赵会宇^{1,2}, 张 媚^{1,2}, 于佳石^{1,3}, 孙国栋²

(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: 石墨烯与 Ti60 合金粉末经过球磨混合后, 采用放电等离子烧结法 (SPS) 制备出石墨烯/Ti60 复合材料, 并在 900 °C 对其进行热轧加工。采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、金相显微镜和万能试验机对烧结态与轧制态 Ti60 合金、石墨烯/Ti60 复合材料的微观组织和力学性能进行分析。结果表明: 添加质量分数为 0.1% 的石墨烯能够减小复合材料原始 β 相尺寸, 增大 α 相尺寸。经热轧加工后, 石墨烯/Ti60 复合材料在室温、600 °C 和 700 °C 的抗拉强度分别为 1353.0、746.6 和 391.7 MPa, 相比 Ti60 合金分别提高了 9.24%、9.46% 和 2.99%。

关键词: 钛基复合材料; 石墨烯; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB333.1⁺2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)02-029-04

Research on Microstructure and Mechanical Properties of Graphene/Ti60 Composites

Zhao Huiyu^{1,2}, Zhang Mei^{1,2}, Yu Jiashi^{1,3}, Sun Guodong²

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

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

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

Abstract: After graphene and Ti60 alloy powders were mixed by ball milling, the graphene/Ti60 composites were prepared by spark plasma sintering (SPS), and hot rolled at 900 °C. The microstructure and mechanical properties of sintered and hot rolled Ti60 alloy and graphene/Ti60 composites were analyzed by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), metallographic microscope and universal testing machine. The results show that adding graphene with a mass fraction of 0.1% can reduce the size of original β phase and increase the size of α phase of the composite. After hot rolling, the tensile strengths of graphene/Ti60 composites at room temperature, 600 °C and 700 °C are 1353.0 MPa, 746.6 MPa and 391.7 MPa, respectively, which are 9.24%, 9.46% and 2.99% higher than that of Ti60 alloy, respectively.

Key words: titanium matrix composite; graphene; microstructure; mechanical properties

钛合金具有比强度高、耐腐蚀性好、耐高温等优点, 广泛应用于航空航天领域^[1-3]。但随着航空航天工业的快速发展, 对钛合金性能的要求越来越高^[4,5]。在钛基体中加入增强相制备的钛基复合材料, 可兼具钛的优良塑韧性与增强相的高强度, 能够显著提高钛基体的力学性能^[6]。近 20 年来, 钛基

复合材料的研究备受关注^[7,8]。

石墨烯是一种二维碳纳米材料, 具有高杨氏模量、高断裂强度以及特殊的褶皱结构, 可作为增强相用于制备钛基复合材料^[9,10]。林彰乾等^[11]采用放电等离子烧结法 (SPS) 制备了 0.5% (质量分数, 下同) 石墨烯增强 TA15 复合材料, 与 TA15 钛合金相比, 该复合材料的室温与高温压缩屈服强度及极限抗压强度得到明显提高。周海雄等^[12]采用 SPS 技术制备了石墨烯/TC4 复合材料, 其室温压缩强度、屈服强度和硬度较 TC4 钛合金分别增加了约 17.03%、

收稿日期: 2022-01-03

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (2020JC-50)

通信作者: 孙国栋 (1990—), 男, 工程师。

12.5% 和 18.2%。

Ti60 合金是我国研发的一种近 α 型高温钛合金, 可以用于制造压气机叶片、轮盘以及整体叶盘等关键零部件^[13-15]。为了进一步提高 Ti60 合金的高温力学性能, 本研究采用 SPS + 热轧技术制备石墨烯/Ti60 复合材料, 研究石墨烯对 Ti60 合金微观组织、室温及高温力学性能的影响, 以期为高性能 Ti60 复合材料的制备提供借鉴。

1 实验

实验原材料为 Ti60 合金粉末和石墨烯纳米片。Ti60 合金粉末名义成分为 Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd, 其表面光滑, 呈规则的球形, 粒径为 50 ~ 100 μm , 如图 1 所示。石墨烯纳米片厚度为 1 ~ 5 nm。

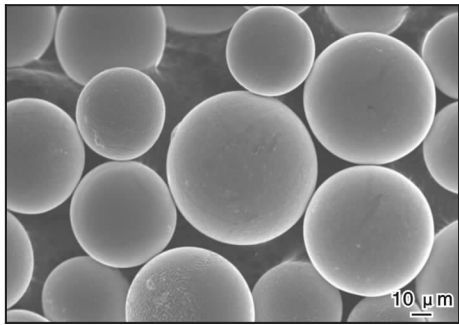


图 1 Ti60 合金粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of Ti60 alloy powder

石墨烯/Ti60 复合材料制备过程: ① 将一定量的石墨烯纳米片放入乙醇溶液中, 采用超声波进行分散; ② 在分散液中加入 Ti60 合金粉末, 进行水浴旋转搅拌蒸干; ③ 对蒸干后的粉末进行低能球磨, 转速为 200 r/min, 时间为 2 h; ④ 对球磨后的粉末进行干燥处理; ⑤ 将干燥后的石墨烯、Ti60 混合粉末装入直径为 50 mm 的石墨模具中, 采用 80T-20 型等离子烧结炉进行烧结, 烧结温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 45 MPa, 保温时间为 5 min, 最终得到含有 0.1% 石墨烯的石墨烯/Ti60 复合材料。图 2 为石墨烯/Ti60 复合材料制备工艺流程图。为了便于比较, 采用同样的烧结工艺制备 Ti60 合金样品。

从烧结样品上切取 8 mm 厚圆坯, 放入加热炉中加热至 900 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 20 min。采用二辊实验冷热轧机进行热轧, 轧制变形率为 75%, 最终得到厚度为 2 mm 的样品。

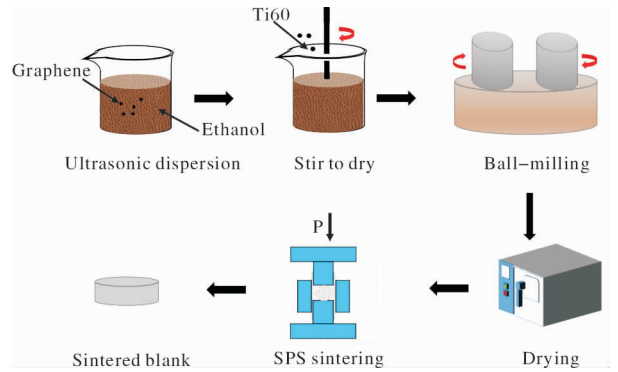


图 2 石墨烯/Ti60 复合材料制备工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of preparation process of graphene/Ti60 composites

采用线切割从烧结样品和轧制样品上切取金相试样与拉伸试样。金相试样经机械抛光后, 用混酸腐蚀液 (HF、 HNO_3 、 H_2O 体积比为 1:3:5) 腐蚀。采用 AxioVert. A1 型金相显微镜 (OM) 进行微观组织观察。采用 UTM5105X 电子万能试验机进行室温和 600、700 $^{\circ}\text{C}$ 高温拉伸性能测试, 拉伸速率为 0.5 mm/min。采用 JEOL JSM-7500F 扫描电子显微镜 (SEM) 观察混合粉末形貌及拉伸试样断口形貌, 并用其自带的能谱仪 (EDS) 分析微区成分。

2 结果与讨论

2.1 粉体形貌

图 3 为经过球磨后石墨烯/Ti60 混合粉末的 SEM 照片。从图 3a 可以看出, 大部分 Ti60 合金粉末保持球形, 仅有少部分发生局部微变形。从图 3b 可以看出, 石墨烯纳米片紧密贴合在 Ti60 合金粉末表面。由于石墨烯的添加量仅为 0.1%, 故未发现石墨烯有团聚现象。

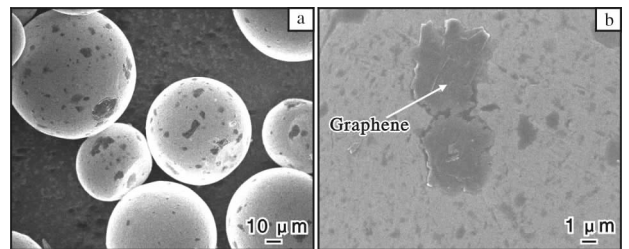


图 3 石墨烯/Ti60 混合粉末的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of graphene/Ti60 mixed powder

2.2 显微组织

图 4 为烧结态及热轧态 Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料的金相组织。从图 4 可以看出, 烧结态下,

Ti60 合金以针状 α 相和 β 相组成的魏氏组织为主，并有少量的网篮组织，石墨烯/Ti60 复合材料则以网篮组织为主，魏氏组织较少。相比 Ti60 合金，石墨烯/Ti60 复合材料的原始 β 相尺寸减小， α 相尺寸增大，这主要是因为碳元素为 α 相稳定元素，加入石墨烯后促进了 α 相的形成^[16]。经过热轧加工后，Ti60 合金的针状 α 相沿轧制方向被破碎成不连续的棒状，而石墨烯/Ti60 复合材料中的 α 相则沿着轧制方向被拉长成细条状。

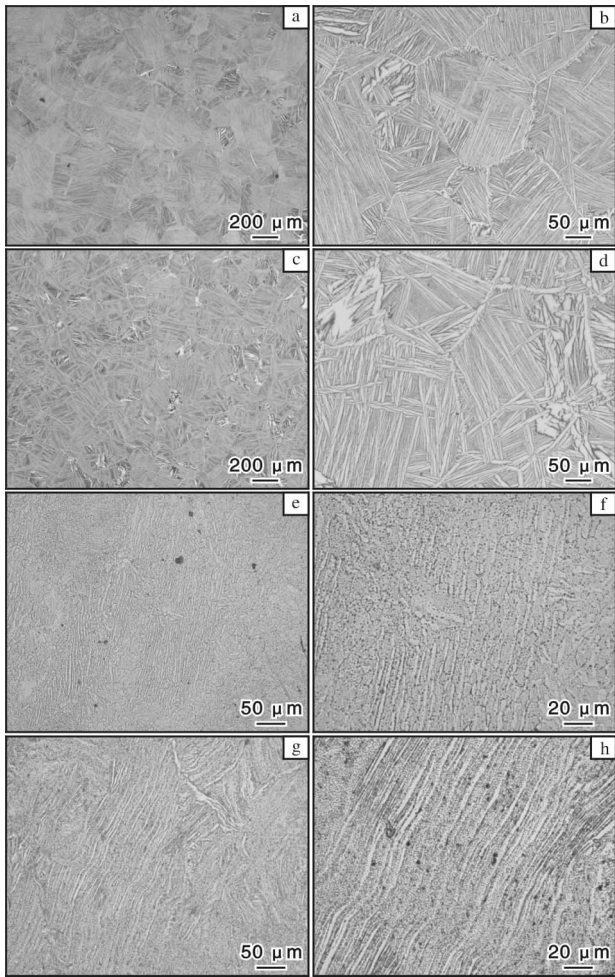


图4 不同状态下 Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Ti60 alloy and graphene/Ti60 composites at different states: (a, b) Ti60 alloy, as-sintered; (c, d) graphene/Ti60 composites, as-sintered; (e, f) Ti60 alloy, as-hot rolled; (g, h) graphene/Ti60 composites, as-hot rolled

2.3 力学性能

图5 为热轧态 Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料在不同温度下的拉伸性能。从图5 可以看出，随

着温度的升高，Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料的拉伸强度呈降低趋势，延伸率呈升高趋势。石墨烯/Ti60 复合材料的室温抗拉强度为 1353.0 MPa，相比 Ti60 合金提高了 9.24%；延伸率为 5.37%，相比 Ti60 合金略微降低。在 600 °C 下，石墨烯/Ti60 复合材料的抗拉强度为 746.6 MPa，相比 Ti60 合金提高了 9.46%。在 700 °C 下，石墨烯/Ti60 复合材料抗拉强度为 391.7 MPa，相比 Ti60 合金仅提升了 2.99%。

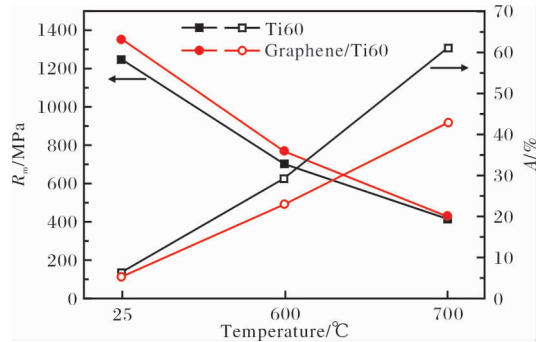


图5 热轧态 Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料在不同温度下的拉伸性能

Fig. 5 Tensile properties of Ti60 alloy and graphene/Ti60 composites as-hot rolled at different temperatures

2.4 断口形貌

图6 为热轧态 Ti60 合金和石墨烯/Ti60 复合材料在不同温度下的拉伸断口形貌。室温下，Ti60 合

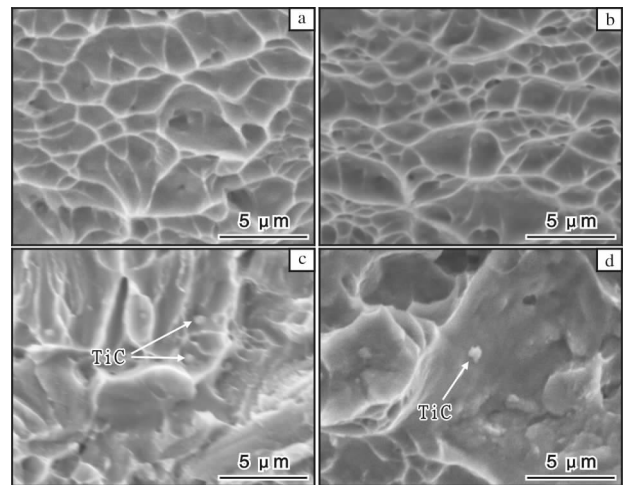


图6 热轧态 Ti60 合金及石墨烯/Ti60 复合材料的拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphologies of hot rolled Ti60 alloy and graphene/Ti60 composites: (a) Ti60 alloy, room temperature; (b) Ti60 alloy, 600 °C; (c) graphene/Ti60 composites, room temperature; (d) graphene/Ti60 composites, 600 °C

金断口由较浅的韧窝及少量的撕裂脊组成(图 6a), 断裂模式为典型的韧脆混合断裂。高温下, Ti60 合金断口中韧窝尺寸变小且数量显著增加(图 6b), 断裂模式为典型的韧性断裂。石墨烯/Ti60 复合材料的室温拉伸断口中存在大量撕裂脊(图 6c), 但高温拉伸断口中没有明显的撕裂脊, 断口由凹凸不平的韧窝组成(图 6d), 表现出更好的韧性。

从图 6c、6d 还可以看出, 石墨烯/Ti60 复合材料的室温和高温断口中存在一些细小的颗粒。对这些颗粒进行能谱分析, 结果显示其主要由 Ti 和 C 组成, 且 Ti 和 C 的原子比约为 1:1, 故该颗粒物极可能为 TiC^[17]。Huang 等^[18]研究表明, 石墨烯/Ti60 复合材料力学性能的提升主要归因于 TiC 形成的弥散强化。

另外, 对石墨烯/Ti60 复合材料室温和高温拉伸断口的多个视场进行分析, 均未发现石墨烯, 表明所添加的石墨烯与钛基体反应完全。

3 结 论

(1) 在 Ti60 合金粉末中添加 0.1% 的石墨烯, 采用放电等离子烧结法成功制备出石墨烯/Ti60 复合材料。

(2) 石墨烯的加入能够细化石墨烯/Ti60 复合材料晶粒, 减小原始 β 相尺寸, 增大 α 相尺寸。

(3) 经热轧加工后, 石墨烯/Ti60 复合材料在室温、600 °C 和 700 °C 的抗拉强度分别为 1353.0、746.6 和 391.7 MPa, 相比 Ti60 合金分别提高了 9.24%、9.46% 和 2.99%。

参考文献 References

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

[2] Williams J C, Starke E A Jr. Progress in structural materials for aero-space systems [J]. Acta Materialia, 2003, 51(19): 5775–5779.

[3] Banerjee A, Dhar S, Acharyya S, et al. Determination of Johnson cook material and failure model constants and numerical modelling of Charpy impact test of armour steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 640: 200–209.

[4] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Kent D, et al. Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-

based matrix composites: a review [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2018, 133: 85–102.

[5] Obadele B A, Andrews A, Olubambi P A, et al. Effect of ZrO₂ addition on the dry sliding wear behavior of laser clad Ti6Al4V alloy [J]. Wear, 2015, 328: 295–300.

[6] Morsi K, Patel V V. Processing and properties of titanium-titanium boride (TiBw) matrix composites – a review [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(6): 2037–2047.

[7] Godfrey T M T, Wisbey A, Goodwin P S, et al. Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 282(1/2): 240–250.

[8] Singh P, Pungotra H, Kalsi N S. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications [J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(8): 8971–8982.

[9] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6: 183–191.

[10] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(35): 3906–3924.

[11] 林彰乾, 郑伟, 李浩, 等. 放电等离子烧结 TA15 钛合金及石墨烯增强 TA15 复合材料微观组织与力学性能 [J]. 金属学报, 2021, 57(1): 111–120.

[12] 周海雄, 王庆娟, 王伟, 等. 石墨烯增强 TC4 复合材料的微观组织及力学性能 [J]. 钛工业进展, 2019, 36(6): 7–12.

[13] Feng S, Li J, Kou H, et al. Nano-precipitation and tensile properties of Ti60 alloy after exposure at 550 °C and 650 °C [J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 626: 247–253.

[14] Yang L N, Liu J R, Tan J, et al. Dwell and normal cyclic fatigue behaviours of Ti60 alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(7): 706–709.

[15] Sun F, Li J S, Kou H C, et al. β phase transformation kinetics in Ti60 alloy during continuous cooling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 108–113.

[16] 张尚洲, 王波, 刘子全, 等. 碳对高温钛合金 Ti-60 组织和性能的影响 [J]. 材料研究学报, 2007, 21(4): 433–438.

[17] 张二林, 金云学, 曾松岩, 等. 自生 TiC 增强钛基复合材料的微观组织 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(5): 524–530.

[18] Huang L J, Wang S, Dong Y S, et al. Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of in situ TiBw/Ti composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 545(6): 187–193.