

文章编号:1673-9981(2020)04-0267-07

石墨烯增强钛基复合材料的热等静压研究

刘文彬¹, 伍玩秋¹, 裴新军¹, 曾 宏², 陈 伟², 王铁军²

1. 阳江职业技术学院机电系, 广东 阳江 529566; 2. 安泰科技股份有限公司, 北京 100081



摘 要:以 TC4 钛合金球形粉和石墨烯纳米片为原料,通过低温高能球磨使石墨烯均匀分散于钛合金粉末基体上,采用热等静压工艺使复合材料烧结致密.研究了热等静压温度对复合材料显微组织、力学性能和热导率的影响.结果表明:随着热等静压温度的升高,材料的拉伸强度降低,而塑性提高,900 ℃热等静压时热导率取得最大值;与未添加石墨烯的纯钛合金相比,复合材料强度和热导率提高而塑性大幅度下降.

关键词:钛合金;石墨烯;热等静压;力学性能;热导率

中图分类号: TG146

文献标识码: A

随着航空航天业的快速发展,轻质复合材料的使用比例在不断提高.金属和陶瓷基复合材料是一种以纤维、晶须或颗粒为增强相,与金属或陶瓷基体组成的先进复合材料,具有比强度高、导热和导电性能优良、耐磨性好及强韧性高等特点,并且材料性能可设计^[1].复合材料增强相包括陶瓷颗粒、陶瓷纤维、碳纳米管,以及近年发展起来的石墨烯材料^[2].

石墨烯是典型的二维纳米材料,力学性能突出,表现为高强度、高模量,抗拉强度高达 125 GPa,弹性模量达 1.1 TPa,硬度比莫氏硬度 10 级的金刚石还高,且具有很好的韧性及优异的延展性,可以弯曲.石墨烯的热导率可达 5000 W/(m·K),与金属材料复合不仅能够获得良好的导热性能,而且能够大大减小增强体尺度,获得强韧化效果.石墨烯的比表面积理论值为 2630 m²/g,高比表面积使其在基体中具有更强的稳定性和分散性,因而具有更高的增强效率^[3].石墨烯增强金属基复合材料的基体一般为 Al, Cu, Ni, Mg, Ti 及 Fe 等金属或合金^[4-7],陶瓷基复合材料的基体一般为 Al₂O₃ 和 ZrO₂、硼化物、氮化物、碳化物陶瓷等^[8-9].

钛及钛合金由于具有高的比强度、优异的抗腐

蚀性能、良好的耐高温性能及与非金属复合材料之间理想的相容性等优点,成为航空航天、舰船制造、化工等领域中广泛使用的金属结构材料^[10].近年来,为大幅度降低航空航天飞行器的重量及燃料消耗、提高结构强度和热传导效率、应对超音速飞行带来的高温效应等,对钛合金材料性能和成分设计提出了更高的要求^[11],而石墨烯增强钛合金复合材料恰好成为此时重要选项.

石墨烯增强钛合金复合材料制备方法主要包括熔融冶金法、粉末冶金法、化学合成法和电沉积法等^[12],其中粉末冶金法为其中最重要的手段.作为一种特殊的粉末冶金工艺,热等静压(HIP, Hot isostatic pressing)是将粉末成形和烧结两步工序合并成一步作业,缩短复合材料的制备周期,是制备大尺寸、复杂形状、难烧结、高性能复合材料构件的重要方法^[13].

通过热等静压制备石墨烯增强 TC4 钛合金复合材料,研究热等静压工艺对材料组织、拉伸性能、热导率的影响,以期获得较高的材料性能,满足航空航天等领域的需求.

收稿日期:2020-05-16

作者简介:刘文彬(1971-),男,河北南官人,博士,教授级高工,硕士生指导教师,主要研究方向为粉末钛合金热等静压近净成形、刀剪粉末不锈钢、超细硬质合金与先进氮化物陶瓷, E-mail:13552225386@139.com.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验材料 TC4 钛合金球形粉末是在市场上购

买的,其化学组成成分列于表 1。
图 1 为石墨烯的扫描电镜照片.从图 1 可看到,石墨烯纳米片层的厚度大多分布在 100~200 nm 并具有很大的比表面积,其形态呈褶皱层状并团聚在一起。

表 1 TC4 粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti6Al4V powder

元素	Al	V	Ti	Fe	C	O	N	H
含量 w/%	6.06	4.30	余量	0.012	0.017	0.17	0.0031	<0.0033

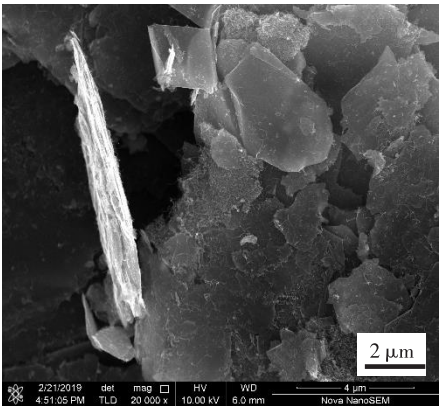


图 1 石墨烯纳米片扫描电镜照片
Fig. 1 SEM morphology of graphene nanoflakes

1.2 混合粉末制备

用 V 型混料机并以 20 r/min 的转速对 TC4 粉

末和石墨烯片进行均匀混合 24 h,其中石墨烯占混合物总量的 0.1%. 然后将混合粉放入高效混合机中以转速 100 r/min 进行混料,混合时间为 20 min. 将混合粉、磨球和硬脂酸同时置于球磨机中,充入液氮,进行低温球磨,其中球料比为 25 : 1,球磨 2 h. 最后将球磨后的粉末在 80 ℃ 真空环境下干燥 20 h,随后对制备的混合粉末进行 SEM 观察和真空包装。

图 2 为混合粉的低倍和高倍 SEM 照片.从图 2 可以看到:经混料及高能球磨后的球形 TC4 粉末颗粒有一些撞击的痕迹,但大小没有发生变化平均约 230 μm;石墨烯形状发生了很大改变,在剪切力的作用下团聚体分离,片层变薄;石墨烯在合金粉末中均匀分布,半透明的多层石墨烯完全包覆在钛合金颗粒表面。

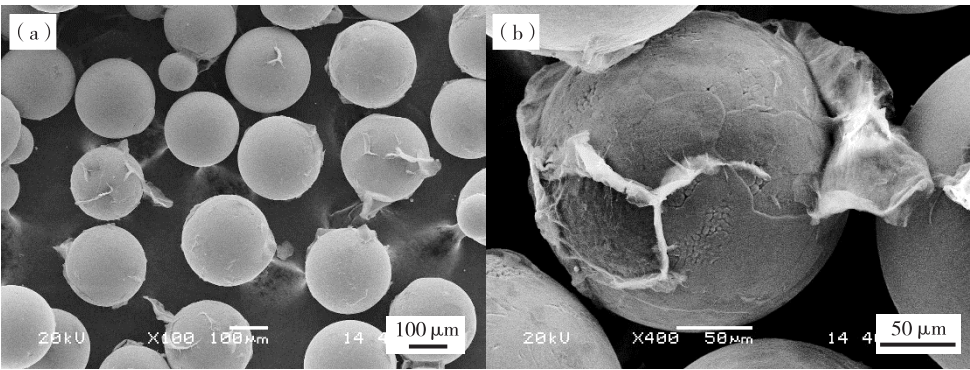


图 2 混合粉末低倍(a)和高倍(b)扫描电镜照片
Fig. 2 SEM composite powder at (a) low and (b) high magnification

1.3 混合粉热等静压

将混合料粉末与未加石墨烯的纯 TC4 粉分别装入四件内部尺寸为 D100 mm×100 mm 的低碳钢的包套中,分别命名为 1 号~4 号包套,其中 4 号包

套装入纯钛合金粉末.各个包套经抽气和封焊后放置到 RD400 热等静压炉中,按照设定的热等静压制度,分批进行热等静压致密化.其中 1 号和 4 号包套热等静压温度为 880 ℃、保温 2 h、压力 120 MPa,

2 号与 3 号包套热等静压温度分别为 900 ℃ 和 920 ℃,其它参数与 1 号相同.图 3 所示复合材料的热等

静压流程图.

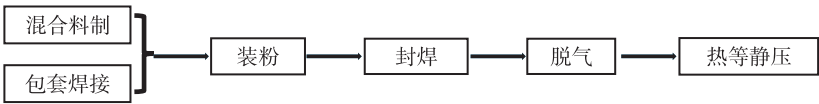


图 3 石墨烯增强钛合金复合材料热等静压工艺流程图
Fig. 3 HIP process flow diagram of graphene reinforced titanium matrix composites

1. 4 试样制备与性能测试

热等静压坯料去除包套,线切割取样并加工成标准试样.在 AG-250KNIS 电子万能材料试验机,测量试样的拉伸性能;使用德国布鲁克公司 D8 射线衍射仪,测量复合材料的物相;采用激光法测得试样的热导率,试样尺寸直径 12 mm×2.5 mm;通过扫描电镜,观察复合材料的拉伸断口形貌特征.

2 试验结果与分析

2. 1 原料及复合材料物相

图 4 为 TC4 原料粉、球磨混料粉、TC4 合金和石墨烯增强钛合金复合材料的 XRD 图.从图 4 可见:原料、合金和复合材料均包含 α -Ti 相和 β -Ti 相,并且均为两种点阵结构,但 β -Ti 含量低,衍射强度很弱;由于复合材料中只添加了 0.1% 的少量石墨烯,X 射线衍射仪无法检测出石墨烯相;与 TC4 粉末相比,由于高能球磨作用,混合粉的晶格发生畸变,衍射峰产生宽化;对于复合材料试样的 XRD 谱,其衍射峰分布和强度与纯 TC4 合金相近.虽然热等静压温度高于石墨烯与基体的反应温度^[14],复合材料中生成一定量的 TiC,但由于石墨烯本身含量低,生成的 TiC 量少,X 射线衍射仪无法检测出 TiC 物相.

2. 2 复合材料力学性能

石墨烯增强机制主要包括增强体的承载和细晶强化/颗粒增强.由于石墨烯厚度薄,有利于应力从钛合金基体转移到石墨烯纳米片,因此石墨烯纳米片的超高强度能被直接利用,从而提高复合材料的屈服和抗拉强度;石墨烯和生成的 TiC 通过晶界钉扎,从而阻碍晶粒长大,使复合材料晶粒细小,有利于提高材料屈服和抗伸强度^[15].

图 5 为复合材料与纯合金的拉伸性能对比图.从图 5 可看出,复合材料拉伸强度和屈服强度大体

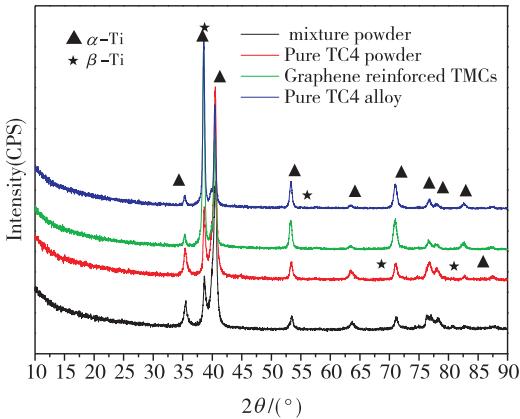


图 4 TC4 粉末与合金、石墨烯/TC4 混合料和复合材料 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Ti6Al4V powder and alloy, mixture powder of Ti6Al4V and graphene and graphene reinforced titanium matrix composites

上是随温度的升高而降低,而塑性则随着温度升高而增大.其原因是随着温度的升高,复合材料中的基体钛合金再结晶驱动力增强,晶粒长大导致强度降低和塑性提高.与纯合金相比,所有复合材料试样的强度都高于合金,其中 1 号试样的拉伸强度及屈服强度分别为 1006 MPa 和 984 MPa,而同等烧结温度的纯合金 4 号试样的拉伸强度及屈服强度分别为 952 MPa 和 905 MPa,增长幅度分别达到 5.7% 和 8.7%,表明作为复合材料中增强相的石墨烯能够达到增强基体材料强度的效果.

材料的强度提高的同时却伴随着塑性大幅度下降.从图 5 还可见,与 4 号纯合金相比,1 号试样的延伸率及断面收缩率分别降低 76.9% 和 80.6%.表明,实验所制备的复合材料中石墨烯的分散均匀性还有待进一步提高,以及成分配比、混合和热等静压的工艺需要进一步完善.

2. 3 复合材料显微组织

图 6 为复合材料拉伸后不同放大倍数的断口形貌图.从图 6 可看出:试样材料的组织均致密,钛合

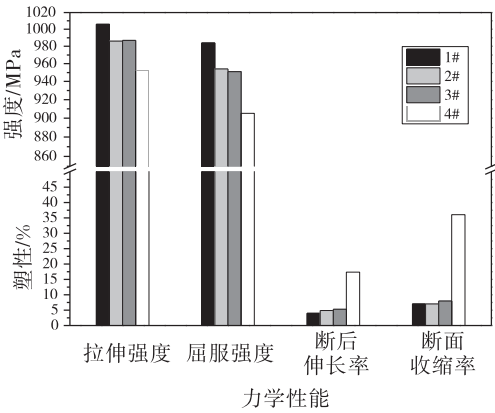


图5 石墨烯增强钛合金复合材料和纯钛合金力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of graphene reinforced titanium matrix composites and pure alloy

金晶粒尺寸与原料颗粒相差不大,无明显的孔洞,表明热等静压工艺适宜制备致密难以烧结的复合材料,且能控制晶粒长大速度;断口均比较平直、光亮,

呈杯锥状,分为剪切唇和纤维区,裂纹源在纤维区;晶粒表面可观察到石墨烯纳米片及高温碳化形成的TiC,石墨烯的形貌没有破坏,保留了球磨后的特征,起到了增强相的强化作用。

1号试样断口出现小裂纹,而2号和3号试样无明显裂纹。这是因为较低的热等静压温度烧结,石墨烯包覆的钛合金颗粒结合强度弱,受外应力作用易产生裂纹,塑性差;而较高温度热等静压烧结,钛合金颗粒结合强度提高,容易承载较大应力,裂纹扩展中伴随较大塑性变形,吸收较大能量,因而2号和3号试样晶粒周围存在着明显的撕裂棱,塑性有所提高。所制备的复合材料的断面收缩率在5%~10%之间,为混合断裂,表现在晶粒解理均呈现冰糖状。1号试样有明显的沿晶断裂特征,而随着热等静压温度提高,断口出现的韧窝,具备韧性断裂特征。3号试样断口表面分布有较多的浅韧窝,较1号和2号试样塑性增强,因此升高热等静压温度能改善材料塑性。

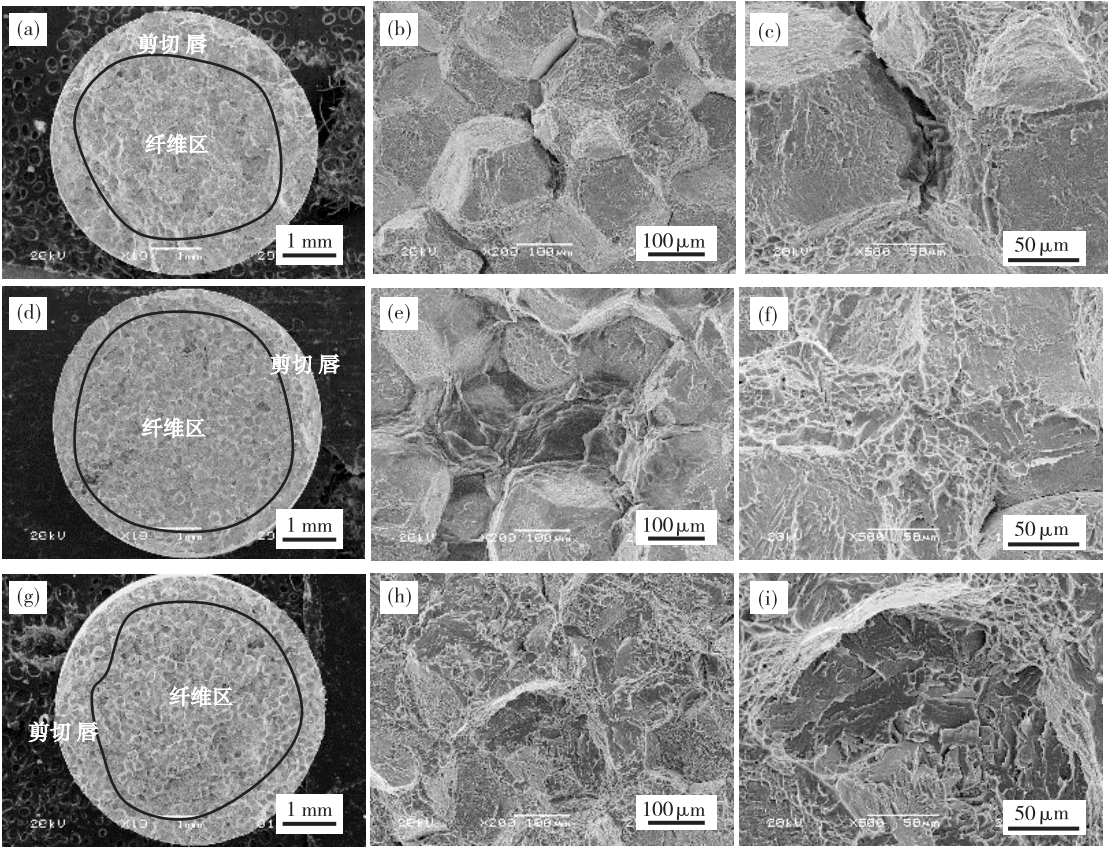


图6 墨烯增强钛合金复合材料断口形貌

(a)~(c)不同倍率下1号试样,(d)~(f)不同倍率下2号试样,(g)~(i)不同倍率下3号试样

Fig. 6 Tensile fracture surface morphologies of the graphene reinforced titanium matrix composites

(a)-(c) No. 1 sample at different magnification; (d)-(f) No. 2 sample at different magnification; (g)-(i) No. 3 sample at different magnification

图 7 为 4 号纯合金试样在较低温度的断口照片。从图 7 可看到:断口依然可分为剪切唇和纤维区。与复合材料相比,其颜色灰暗、形状复杂,钛合金晶粒之间结合紧密,结合强度提高,抵抗塑性变形能

力远远高于含石墨烯的复合材料;心部分布着大量较深的等轴韧窝,塑性良好,断面收缩率远大于 10%,为典型韧性断裂。

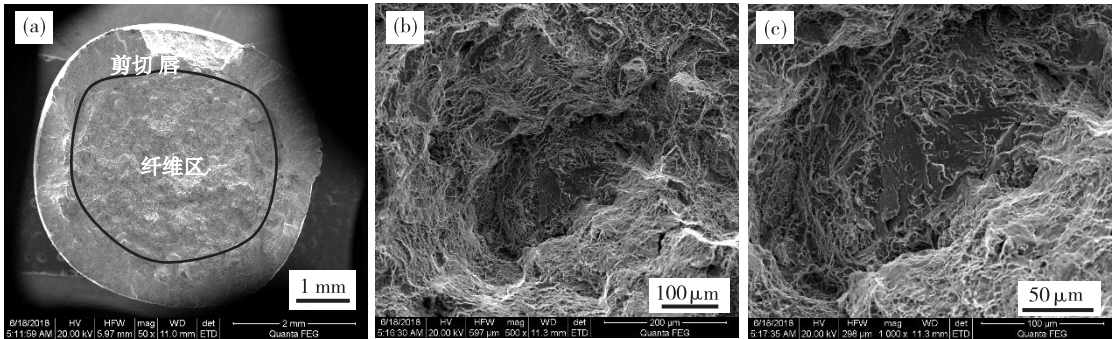


图 7 4 号纯合金不同放大倍数的断口照片(a)~(c)

Fig. 7 SEM images (a)-(c) of fracture surface of pure alloy with different magnification

(a)50×;(b) 500×;(c) 1000×

2.4 复合材料的热导率

室温下石墨烯的理论热导率为 5000 W/(m·K),但由于在生长和转移时,结构受到破坏,传热过程中声子在缺陷以及界面发生散射,导热能力甚至会降到 600 W/(m·K)以下^[16],不过比钛合金的常温热导率 6.8 W/(m·K)^[17]高出很多,仍具有较大研究价值。

图 8 为不同热等静压温度所得复合材料和纯合金试样的热导率。从图 8 可见,粉末热等静压钛合金和复合材料在室温下的热导率最低为 10.8 W/(m·K),高于其它普通方法制备的钛合金的热导率,这从侧面显示出热等静压的优势;随着测试温度的升高,复合材料与合金的热导率都随之增加,500℃时 2 号试样的热导率为 21.9 W/(m·K);1 号~3 号试样各个温度点的热导率的相差不大,即所制备的复合材料热导率受热等静压温度影响小,热导率从大到小顺序为 2 号>1 号>3 号,这可能是 2 号试样的石墨烯分散均匀程度较高所致。

对比 1 号和 4 号试样,添加石墨烯的试样热导率要高一些,但是增幅很小,这与所添加的石墨烯含量低有关。文献^[12]研究结果表明:随着石墨烯体积分数由 1%提高到 10%,复合材料的热导率线性提高,约由 28 W/(m·K)升高至 110 W/(m·K),这种显著增强效应归因于石墨烯在基体中分散均匀及钛/石墨烯界面较低的热阻;另外有研究结果表明,

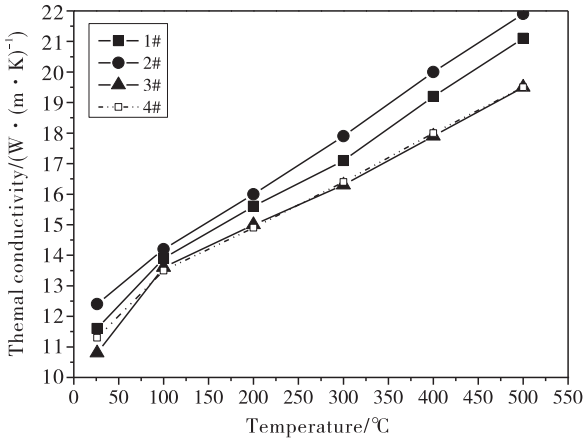


图 8 石墨烯增强钛合金复合材料的热导率

Fig. 8 Thermal conductivity of graphene reinforced titanium matrix composites

当石墨烯质量分数从 0 增加至 0.2%时,复合材料的热导率显著降低,原因是随着石墨烯的加入复合材料中的孔隙和晶界数急剧增加,从而导致热阻的急剧提高,降低了复合材料的热导率;当石墨烯含量由 0.2%提高到 0.4%,热导率又逐渐提高,热导率的主导因素向石墨烯转移,逐渐形成一种优良的导热通道,使得复合材料的热导率单调增加。因此,石墨烯含量和钛基体(孔隙、晶界和石墨烯与基体的界面)共同决定了复合材料的热导性能。

为提高钛基复合材料的热导率,首先就要加大石墨烯的含量,其次解决石墨烯在基体中分散不均

匀的难度,依靠热等静压技术,优化烧结参数,改善钛合金晶粒与石墨烯界面结合状况,提高声子的热传导,同时也会很大程度上改善材料的塑性.

3 结 论

通过热等静压工艺制备的石墨烯增强钛合金基复合材料,提高了材料的强度和热导率,但塑性下降很多,热导率提高有限.

(1)钛合金粉末与石墨烯经高能球磨,半透明的多层石墨烯完全包覆在钛合金颗粒表面,石墨烯在混合料中分布较为均匀.

(2)复合材料与纯钛合金 XRD 图谱相似,都有 α -Ti 和 β -Ti 两种结构,由于石墨烯含量很低,复合材料 XRD 图谱没有观察到石墨烯和 TiC 的衍射峰.

(3)随着热等静压温度的提高,复合材料的强度降低而塑性提高,与纯合金相比,复合材料强度提高 5.7% 以上,但塑性却急剧下降,幅度达到约 77%.

(4)复合材料混合断裂断口,晶粒解理呈现冰糖状,为典型的沿晶断裂特征.热等静压后,碳化形成的 TiC 没有破坏石墨烯的形貌,起到了增强相的强化作用.

(5)粉末热等静压钛合金及其复合材料的热导率高于普通钛合金的数值,随着测试温度的升高,复合材料及合金的热导率都随之增加,500 °C 时复合材料的热导率为 21.9 W/(m · K).

参考文献:

[1] 王剑桥,雷卫宁,薛子明,等. 石墨烯增强金属基复合材料的制备及应用研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(12):18-27.

[2] 李岩,张晓臣,宋美慧,等. 石墨烯增强钛合金的研究进展[J]. 黑龙江科学,2018,9(13):14-15.

[3] 赵双赞,燕绍九,陈翔,等. 石墨烯纳米片增强铝基复合材料的动态力学行为[J]. 材料工程,2019,47(3):23-29.

[4] 何阳,袁秋红,罗岚,等. 镁基复合材料研究进展及新思路[J]. 航空材料学报,2018,38(4):26-36.

[5] 刘宇宁,甘春雷,王顺成,等. 烧结温度对石墨烯增强铜基复合材料组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(2):113-118.

[6] 张在玉,梁益龙. 石墨烯/纯钛基复合材料的制备及其导电性能的研究[J]. 云南大学学报:自然科学版, 2019, 41(3):551-556.

[7] 梁建权,赵宇宏,陈利文,等. 石墨烯纳米片增强铝基复合材料的制备及研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39(6):652-656.

[8] 范宇驰,王连军,江莞. 基于石墨烯的结构功能一体化氧化物陶瓷复合材料:从制备到性能[J]. 无机材料学报,2018, 33(2):138-145.

[9] 曾渊,刘江昊,梁峰,等. 石墨烯增强增韧非氧化物陶瓷的研究进展[J]. 耐火材料,2019,53(1):76-80.

[10] CAI Chao, SONG Bo, XUE Pengju, et al. Effect of hot isostatic pressing procedure on performance of Ti6Al4V: Surface qualities, microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016,686:55-63.

[11] 何锋,张利军,任淑平,等. 钛合金在航天工业中的应用及其材料价格差异化原因分析[J]. 世界有色金属, 2019(17):1-4.

[12] 张丹丹,沈洪雷,曹霞,等. 石墨烯增强金属基航空复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(1):1-10.

[13] 李海泓,孙慧. 钛合金粉末冶金技术研究[J]. 四川兵工学报,2015,36(8):89-91.

[14] LI Shufeng, SUN Bin, HISASHI I, et al. Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 48: 57-66.

[15] CAO Zhen, WANG Xudong, LI Jiongli, et al. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds,2017,696:498-502.

[16] 李双艺,李爱军,戴丹,等. 石墨烯/铜复合材料的制备及其性能与应用[J]. 功能材料信息,2017,14(5):2-12.

[17] 黄旭,朱知寿,王红红. 先进航空钛合金材料与应用[M]. 北京:国防工业出版社, 2012:58.

Investigation of graphene reinforced titanium matrix composites prepared by hot isostatic pressing

LIU Wenbin¹, WU Wanqiu¹, PEI Xinjun¹, ZENG Hong², CHEN Wei², WANG Tiejun²
1. *Department of Electric Engineering, Yangjiang Polytechnic, Yangjiang 529566, China;*
2. *Advanced Technology & Materials Co., Ltd. (AT&M), Beijing 100081, China*

Abstract: In the paper, graphene reinforced titanium matrix composites (TMCs) were prepared by HIP (hot isostatic pressing) method with powder mixture of spherical Ti6Al4V and graphene nanoflakes. The powder mixture was made by high energy and low temperature ball milling. The microstructure, mechanical property and thermal conductivity of TMCs had been investigated by SEM, static tensile tests and thermal conductivity tests. The results show that the HIP temperature has great influence on the microstructure and properties. With the increase of the HIP temperature, the strength of the composites gradually drops off, while the plasticity raises up. At 9000C, thermal conductivity of composites obtains maximum value. Compared to pure titanium alloy without added graphene, the strength and thermal conductivity of TMCs increase, while the plasticity decreases sharply.

Key words: titanium matrix composite; graphene; hot isostatic pressing; thermal conductivity; mechanical property

• 著作权使用声明 •

本刊已许可中国知网以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文,所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,本刊将按作者说明处理。