

# 纳米金刚石含量对网状结构钛基复合材料组织与性能的影响

刘腾飞，张法明，王娟

(东南大学 江苏省先进金属材料与高技术重点实验室，江苏 南京 211189)

**摘要：**通过对钛粉表面修饰聚乙烯醇，利用交联反应使纳米金刚石(NDs)均匀分布在球形钛粉末表面，然后采用放电等离子烧结技术成功制备了网状结构分布的纳米金刚石增强钛基复合材料。研究了不同 NDs 含量对复合材料组织结构、导热性能与压缩性能的影响。结果表明，部分 NDs 与 Ti 原位反应生成了 TiC，其与残留的 NDs 呈三维网络状分布在 TA1 纯钛基体中，网络尺寸为 100~200 μm。导热测试结果表明，随着增强相含量的增加，复合材料的热导率呈下降趋势；压缩实验表明：Ti-1.0%NDs(质量分数)复合材料有较优异的性能，强度提高的同时仍然保持了高塑性。材料断裂时主要是沿网状结构界面处断裂，几百微米尺寸的网状结构起到加固梁的作用，而网络状内部存在着大量纯钛晶粒仍保持较低的硬度和良好的塑性，从而有效的调和了钛基复合材料强度和塑性的矛盾。

**关键词：**钛基复合材料；网状结构分布；纳米金刚石；导热性能；压缩性能

中图法分类号：TB333

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2020)03-1068-07

钛和钛合金是一类重要的工程材料，具有密度低、比强度高、抗蚀性好、生物相容性好等特点，被广泛应用于航空航天、武器装备、生物医学等领域<sup>[1]</sup>。然而，钛合金具有较差的耐磨性和较低的高温力学性能<sup>[2]</sup>。工程上为了解决此问题，常在钛合金基体中添加高强度的陶瓷增强相来制备钛基复合材料(Titanium matrix composites, TMCs)，以提升高温力学性能等，增加其在更多领域的应用。近年来的研究结果表明，制备非连续增强钛基复合材料(DRTMCs)的最佳方法为结合原位自生反应技术的粉末冶金法或熔铸法<sup>[3]</sup>。DRTMCs 最佳增强相体系为原位反应生成的 TiB 晶须(TiB<sub>w</sub>)与/或 TiC 颗粒。大量研究者<sup>[4-7]</sup>采用各种制备方法与不同的增强相制备出了不同体系的 DRTMCs，但所制备的 DRTMCs 中增强相大多呈均匀分布状态。而研究结果显示，均匀分布的增强相能给基体合金带来一定的增强效果，但是会导致复合材料的塑性降低较大，尤其是采用粉末冶金法制备的增强相均匀分布的钛基复合材料，表现出严重的室温脆性<sup>[8]</sup>，这很大程度上阻碍了 DRTMCs 的发展与应用。而通过调控增强相空间分布状态，使得增强相呈可控的非均匀分布，例如网络状分布，可以解决粉末冶金法制备的非连续增强钛基复合材料室温脆性大的问题，既能获得硬度强度的提高，又使得塑性降低不多<sup>[8]</sup>。事实上，网状

结构分布也是基于一种仿生思想。自然界中植物细胞中的细胞壁，根茎结构中的机械组织等都对内部结构起到支撑和保护的作用<sup>[9-11]</sup>。另一方面，网状结构分布符合 H-S 理论中所指出的“硬相”包围“软相”的结构可以达到理论弹性性能的上限<sup>[12]</sup>，这也是未来金属基复合材料的重要发展方向之一<sup>[13]</sup>。

纳米金刚石(NDs)具有高强度、高硬度、耐磨性好及无毒性等突出的优点，在复合镀层、磨料磨具、医药药物载体等方面均有应用<sup>[14,15]</sup>，而将其作为增强相制备钛基复合材料的报道很少<sup>[6,16]</sup>，本团队前期已经成功制备了均匀分布的 NDs 增强钛基复合材料，其硬度、杨氏模量、压缩性能都有一定程度的提升，并对其增强机理进行了探讨<sup>[17]</sup>。对于 NDs 作为非连续增强相制备网状结构的钛基复合材料的目前还尚未见报道，而 Huang 等人<sup>[18-20]</sup>通过低能球磨制备网状结构的 TiB<sub>w</sub> 或 TiC<sub>p</sub> 增强钛基复合材料，所使用的增强相原料为(B 源或 C 源)，尺寸大多在微米级，NDs 因其比表面积大，易团聚等特性<sup>[15,17]</sup>，通过低能球磨的工艺很难像 TiB<sub>2</sub> 那样嵌在球形钛粉表面。因此，将 NDs 纳米颗粒修饰在钛粉末表面难度很大。

本研究通过对球形钛粉表面修饰聚乙烯醇(PVA)高分子材料，通过交联反应<sup>[21]</sup>，成功地将 NDs 均匀分布在钛颗粒表面，然后采用 SPS 烧结成型，控制 NDs

收稿日期：2019-03-20

基金项目：国家自然科学基金-航天先进制造技术研究联合基金(U1737103)

作者简介：刘腾飞，男，1993 年生，硕士生，东南大学材料学院，江苏 南京 211189，电话：025-52091091，E-mail: fmzhang@seu.edu.cn

在钛基中成可控的网状非均匀分布, 最后系统研究了不同含量 NDs 对纯钛基复合材料的组织结构、导热性能和压缩性能的影响规律。

## 1 实验

实验所用的球形纯钛粉 TA1 由江苏威拉里新材料科技有限公司提供, 颗粒尺寸 110~250  $\mu\text{m}$ , 纯度为 99.7% (TA1 成分为 Fe: 0.018%, C: 0.0068%, O: 0.0546%, Ti: 余量); 纳米金刚石粉由天津乾宇超硬科技股份有限公司提供, 平均粒径 5 nm, 纯度 98%, 超分散型 (nD-III); 聚乙烯醇(PVA)124 由国药集团化学试剂有限公司提供, 醇解度为 98.0%~99.8%, 平均聚合度 2400~2500。图 1 是本次实验的流程简图, 主要分为 2 部分: 钛球颗粒表面 NDs 的修饰和 SPS 烧结成型。由于爆炸法制备的 NDs 表面含有包括羧基、羟基等在内的官能团<sup>[22]</sup>, 其能与 PVA 上大量的羟基发生交联反应, 从而使 NDs 分布在钛球表面。首先, 称取一定量的 PVA 放入烧杯中, 加入去离子水, 溶胀 0.5 h, 配制 5% 浓度的 PVA 水溶液, 呈透明状。室温下, 加入一定量球形钛粉, 先超声分散 10 min, 接着电动搅拌 3 h, 过滤真空干燥后, 得到 PVA 修饰过的钛粉 ( $\text{Ti}@\text{PVA}$ )。分别称取一定量的纳米金刚石 (0.5、1.0、1.5、2.0 质量分数, %, 下同) 和修饰有 PVA 的钛粉于烧杯中, 以丙酮作为溶剂, 超声分散 30 min 后, 将分散后的 NDs 悬浊液逐滴加入到  $\text{Ti}@\text{PVA}$  中, 电动搅拌至半干状态后, 真空干燥。之后, 将上述制备的粉末放入到  $\Phi 10 \text{ mm}$  的石墨模具中, 使用放电等离子设备 (FCT-HP-D5, Germany) 烧结样品。烧结过程中, 使用热电偶进行测温, 升温速率 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 在低压力与 3 kN、700  $^{\circ}\text{C}$  下保温 10 min, 以除去 PVA 有机成分, 并在 1050  $^{\circ}\text{C}$  保温 5 min, 压力为 60 MPa。最终得到直径 10 mm, 高 12 mm 的圆柱形样品。

利用阿基米德法, 在室温下测量样品的相对密度 (所制备样品的致密度均大于 99%); 用 PixelINK 型金相显微镜 (OM) 进行样品金相组织观察; 利用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射 (D8-Discover) 仪分析所制备样品的物相组成; 利用 FEI 公司的 Sirion 场发射扫描式电子显微镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 仪对样品形貌及成分进行分析; 利用 FEI 公司的透射电子显微镜 (TEM) 观察与分析样品的微观结构, 包括形貌、相结构、电子衍射等; 采用 NETZSCH 公司的 LFA467 型激光导热仪对样品进行导热系数的测量; 使用新三思公司的微机控制电子万能试验 (CMT5105) 进行压缩试验, 每组 5 个样品, 试验速率为 0.5 mm/min。

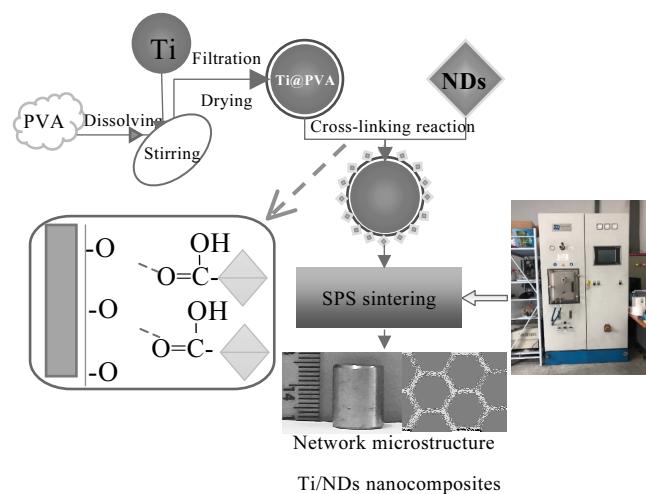


图 1 网络状钛基纳米复合材料制备工艺流程简图

Fig.1 Schematic illustration of the fabrication process for the network Ti matrix nanocomposites

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末的形貌

图 2 为原始 TA1 钛粉末及制备的 NDs/Ti 混合粉末形貌。从图 2a 中可以看出钛粉球形度较好, 粒径大多在 110~200  $\mu\text{m}$ , 但也可以明显看出颗粒表面分布有一些吸附卫星球, 这是由于气雾化法生产工艺所致<sup>[23]</sup>。图 2 b 是纳米金刚石粉末的 TEM 照片。可见, 粒径分布较均匀, 平均粒径为 5 nm。图 2c~2f 分别是按照上述制备工艺, 制备的 NDs 添加比例为 0.5% 和 1.5% 混合粉末在不同倍数下的 SEM 照片。从图中可以看出, 通过交联反应, NDs 比较均匀地分布在 Ti 球表面, 并且随着 NDs 含量的增加, Ti 球表面分布的 NDs 越来越多, 当含量很高时, 有 NDs 小团簇分布在表面 (图 2f), 并从右上角插图中, 可以辨别出, 这些 NDs 小团簇粒径在 1  $\mu\text{m}$  左右。由于 NDs 表面积大, 具有较高的表面能等纳米颗粒的特点, 当 NDs 含量高时团聚是很难避免的<sup>[10]</sup>。

### 2.2 复合材料的物相和微观组织结构

图 3 是添加不同 NDs 含量所制备的钛基复合材料的 XRD 图谱。从图中可以看出, 复合材料中主要有 2 种物相, Ti 和 TiC, 这说明 Ti 与 NDs 发生反应, 生成了 TiC。而残留 NDs 由于含量太少, 很难被测出来。所制备样品中, 都检测出了 TiC 峰, 并且随着 NDs 含量增加, 衍射峰的强度也随之增加, 说明 TiC 含量的增加。此外, 所有样品中, 除样品 Ti-2.0%NDs 外, 与  $\alpha$ -Ti 标准卡片 JCPDS (No.65-9622) 相比较, 在 38.4°

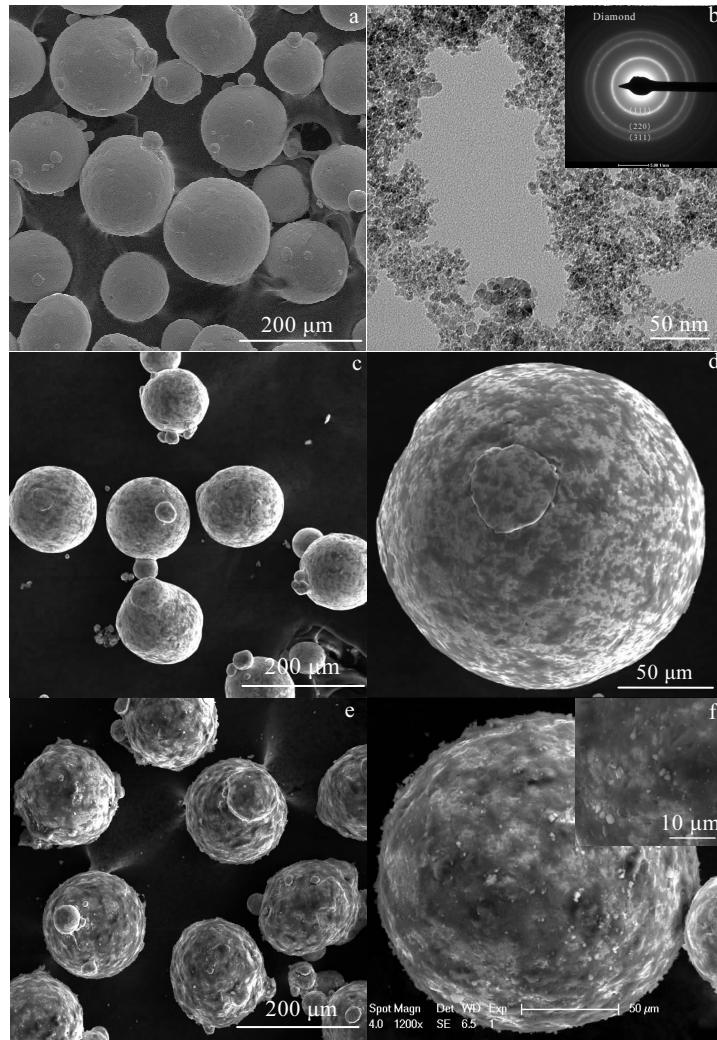


图 2 粉末的形貌

Fig.2 Morphologies of powders: (a) SEM image of the original spherical Ti particles; (b) TEM image and SAED pattern of the original NDs; (c, d) SEM images of Ti-0.5%NDs; (e, f) SEM images of Ti-1.5%NDs

(002) 晶面所对应的峰明显比  $35.1^\circ$  (100) 晶面对应的峰高, 出现了择优取向的现象, 这可能是 SPS 烧结制备过程所导致的。SPS 烧结后复合材料中的氧含量为 0.0652%, 与原始粉末 (0.0546%) 相比氧含量略有增加。

图 4 是所制备复合材料的金相照片, 图 4a 是纯钛的金相组织, 细条状的  $\alpha$ -钛形成的一种类“魏氏组织”, 而图 4b Ti-1.5%NDs 复合材料的金相组织明显不同于纯钛, 其可以清楚地看到网状结构, 网状结构尺寸为 100~200  $\mu\text{m}$ 。NDs 和 TiC 所代表的“硬相”, 以网状的结构包裹在钛基体周围, 形成这种增强相呈网状分布的钛基复合材料。并且在每个网状结构单元内, 网状结构可以有效抑制基体晶粒的长大, 使得一个钛基体晶粒被限制在一个原始钛粉尺寸内。另外, 从图中

可以看出, 样品表面并没有明显的孔洞, 表明所制备样品是致密的。

图 5 是添加不同 NDs 含量所制备复合材料的 SEM 照片。从图 5a~5c 中可以看出, 随着 NDs 含量的增加, NDs/Ti 复合材料网状结构越来越清晰, 并且边界处的宽度逐渐增大, 平均网状尺寸在 100~200  $\mu\text{m}$ 。从图 5a 右上插图中可以看出, NDs 添加量为 0.5% 时, 增强相颗粒沿网状边界分布, 同时临近的基体依旧相连接, 形成一种“篱笆墙”的结构。而当 NDs 添加量更高 ( $\geq 1.0\%$ ) 时, 如图 5b、5c, 原位反应生成的 TiC 已不再是单一存在的颗粒, 而是相互生长在一起。由半连通的“篱笆墙”到完全的“密实墙”, 彻底隔开了相邻的基体。从 EDS 元素面分布图中 (图 5c) 可以明显看出, C 元素主要分布在网状结构边界处, 而边

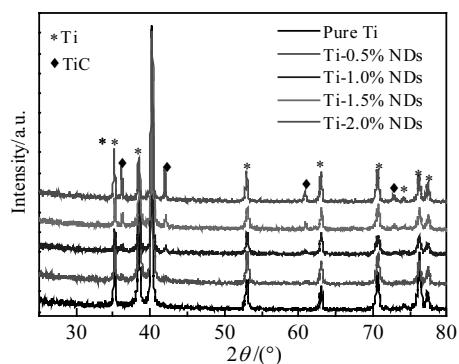


图 3 复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the Ti-NDs nanocomposites

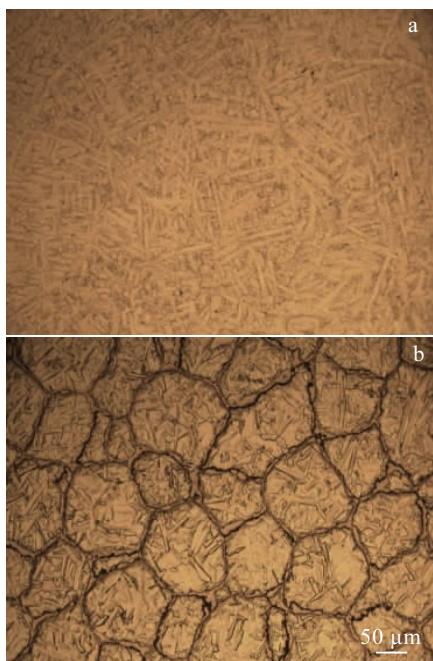


图 4 烧结后样品的金相照片

Fig.4 Metallography micrographs of the as-sintered samples:

(a) pure Ti and (b) Ti-1.5%NDs

界处的 Ti 元素含量要明显低于内部基体的。另外, 对界面处进行放大(图 5c 插图), 可以看出边界宽度在 3~5  $\mu\text{m}$ , 增强相与基体之间紧密结合, 并没有裂缝的存在。另外, 图 5d 中 EDS 结果, 与 TiC 基本相符。并且从右上插图中可以看出许多单独颗粒生长在一起, 形成增强相墙。这种结构一方面实现了网状结构钛基复合材料增强相的连通性, 可能对提高其弹性模量有较大作用; 另一方面, 封闭的“墙状结构”能阻碍钛基体颗粒之间的连通, 会对复合材料的塑性产生不利影响<sup>[24]</sup>。

图 6 是添加 1.5% NDs 制备样品的 TEM 照片和选区电子衍射花样。从图 6 中可以看出增强相分布在 2 个钛基体界面处, 界面宽度 2~3  $\mu\text{m}$ , 界面里含有许多紧密结合的小晶粒, 等轴状, 晶粒尺寸由几十到几百纳米不等。对其中 1 个晶粒进行选区电子衍射分析(见图 6a 左下中插图), 可以判定其为 TiC 颗粒。进一步放大观察, 由图 6b 中可以看出许多的 5 nm 尺寸的纳米小颗粒聚在一起, 衍射斑点表明是残留的 NDs 相。也可发现一些 200 nm 尺寸的 TiC 颗粒。说明在烧结过程中, 部分 NDs 与 Ti 发生了原位反应, 生成亚微米的 TiC, 但 NDs 仍然能部分残留下来。另外, 从图 6 中还可以看出增强相与基体之间的界面条纹, 这也说明增强相与界面结合是很紧密的, 并不存在界面间隙。

### 2.3 复合材料的导热性能

图 7 为不同 NDs 含量复合材料随温度变化的热导率。从图中可以复合材料的热导率随着 NDs 含量的增加呈下降趋势。室温下, 热导率由纯钛样品的  $23.79 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  到 Ti-2.0%NDs 的  $19.05 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 下降了 20%, 而随着温度的升高, 其差值在减小, 400 °C 时, 降幅为 2.1%。这主要是因为在烧结过程中, 部分 NDs 与 Ti 反应生成了 TiC, 而 TiC 的热导率约为  $17.2 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  比纯钛低, 另外, NDs 并不像块体金刚石那样热导率很高, 因为 NDs 中存在大量晶粒边界, 声子在这些边界处发生散射, 使其导热系数降低, 3~5 nm 的 NDs 其热导率一般小于  $10 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ <sup>[25, 26]</sup>。这也很好地解释了随着 NDs 含量的增加复合材料的热导率降低。此外, 就单一含量的样品而言, 随着温度的升高, 复合材料的热导率大致呈下降趋势, 这是因为金属的导热主要是依靠电子的迁移, 而随着温度的升高, 金属的活跃性变强, 发生漫散射的几率大大增加, 导致热导率减小。从室温到 400 °C, 样品的热导率分别降低了 24% (Pure Ti)、20.2% (0.5%)、15.7% (1.0%)、14.8% (1.5%)、7.2% (2.0%)。

### 2.4 复合材料的压缩性能

图 8 为添加不同 NDs 含量所制备复合材料的压缩应力-应变曲线。从图中可以看出, 由于纯钛塑性好, 并没有发生断裂, 而从 1.0% 开始, 曲线在应变 0.64 左右出现弯折, 说明此样品已经开裂, 但并没有像 1.5%、2.0% 样品那样出现明显的“墩实”现象: 应力-应变曲线下滑一段距离后, 又继续上升。结合插图表格中的数据, 随着增强相含量的增加, 复合材料的屈服强度( $\sigma_{0.2}$ )逐渐增加, 分别提高到了 434、482、519、565 MPa。与纯钛的 346 MPa 相比, 相当于屈服强度分别提高了 25.4%、39.3%、50%、63.3%。而抗压强度从 1.0% 开始, 随着增强相含量的增加呈现下降趋势。与文献[17]均匀弥散分

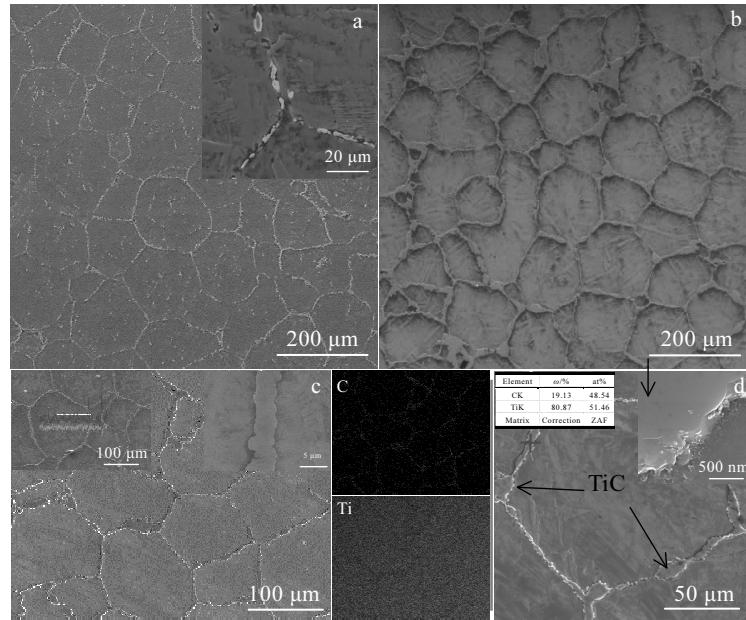


图 5 不同 NDs 含量样品的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.5 SEM images and EDS analysis of the as-sintered samples: (a) SEM image of Ti-0.5%NDs, (b, d) SEM images and EDS result of Ti-2.0%NDs, and (c) SEM image and EDS element mapping of Ti-1.0%NDs

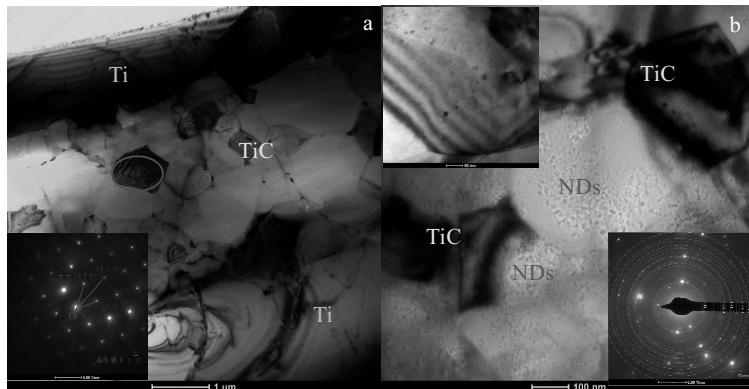


图 6 Ti-1.5%NDs 样品不同放大倍率下的 TEM 照片和选区电子衍射花样

Fig.6 TEM images and SAED patterns of the as-sintered Ti-1.5% NDs sample at different magnifications  
(Fig.6b is an magnification of Fig.6a)

布的 NDs 增强钛基复合材料的压缩性能相比, 有明显的提升, 其在 NDs 在添加含量为 0.1% 时就发生了断裂, 其延伸率为 53%。另外, 观察弹性阶段的曲线, 可以计算出含量 1.0% 的弹性模量最高, 计算约为 122 GPa, 比纯钛 (103 GPa) 高了 18.4%, 而其延展率 (为 64%) 并没有多少降低。

图 9 为不同 NDs 含量复合材料的压缩试样断口的 SEM 照片。从 9a、9b 低倍照片中可以看出, 复合材料断裂是沿着网状结构界面处断裂, 以网状结构为单元被挤出形成非常粗糙的断裂面。从高倍照片中, 也可以明显看出 TiC 颗粒所形成的“墙状结构”, 与前面分析一

致。而从图 9a 中, 还可以看出 1.0% 样品中原始钛球颗粒发生了很明显的塑性变形, 图 9b 中多数仍保持原始的球状, 这是由于界面增强相含量高, 不可避免存在不致密的孔隙, 使断裂更容易发生<sup>[27]</sup>。由于含量 0.5% 的样品, 压缩后, 不好取样观察断口形貌, 但可以推测, 裂纹起源于网状结构界面, 而后被基体所钝化, 故表现出较高的塑性, 其存在局部基体被撕裂的韧性断裂, 同时在增强相界面处, 也存在典型的脆性断裂。

这也证明了前面的分析, 当增强相含量增多时, 原位生成的 TiC 颗粒不再是单一存在的颗粒而是相互生长在一起形成非封闭的“篱笆墙”结构。这种增强相呈三

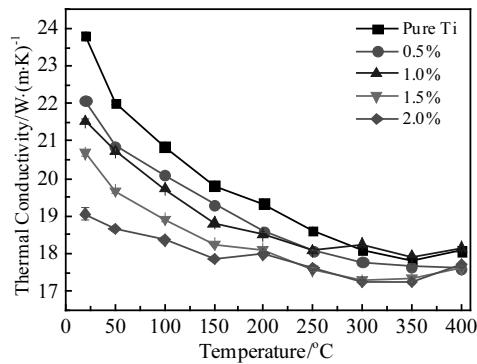


图 7 不同 NDs 含量复合材料热导率随温度的变化

Fig.7 Thermal conductivity of the composites with different NDs contents at various temperatures

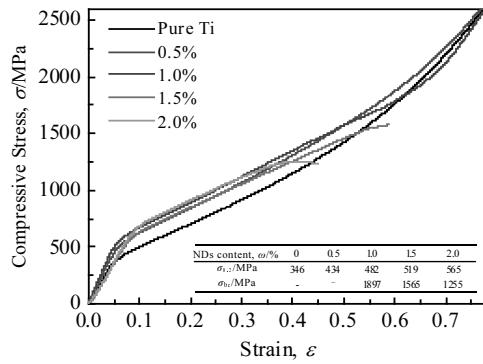


图 8 不同 NDs 含量复合材料的压缩应力-应变曲线

Fig.8 Compressive stress-strain curves of the composites with different NDs contents

维网状分布的结构, 当材料受压时, 颗粒界面处的增强相具有较高的承载能力, 起到加固梁的作用, 使得复合材料的强度提升, 而当外力大到一定程度时, 裂纹在界面处出现, 当其扩展到基体塑性区时, 裂纹尖端应力被内部较大的基体区域重新分配而大大降低, 从而使裂纹发生钝化, 扩展受到阻碍, 进而使得复合材料塑性整体降低不多。而当增强相含量太高 (NDs 含量>1.0%) 时, 增强相连通度达到 100% 完全封闭, 割断了钛基体之间的连通, 封闭的陶瓷相界面降低了复合材料的延展性。简而言之, 只有增强相含量在一个合适比例 (NDs 含量≤1.0%) 时, 即基体的连通度和增强体的封闭度达到一个平衡, 增强相呈半封闭、准连续状态, 才能使得网状结构的钛基复合材料在强度提升的同时仍然保持很好的塑性。

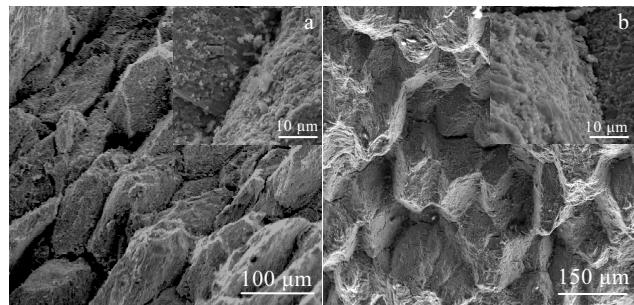


图 9 不同 NDs 含量复合材料的压缩断口 SEM 照片

Fig.9 Fracture SEM images of the compressive samples with different NDs contents: (a) Ti-1.0%NDs and (b) Ti-2.0%NDs

### 3 结 论

1) 通过对钛球表面修饰 PVA, 然后通过交联反应, 可以使纳米金刚石比较均匀的分散在钛球表面。并且通过放电等离子烧结技术, 制备出完全致密的钛基纳米复合材料, 增强相在 Ti 颗粒基体中呈三维网状结构, 网络尺寸为 100~200 μm。

2) 复合材料的热导率随着 NDs 的增加呈下降趋势, 室温下与纯钛相比最大降低了 20%。

3) 复合材料的屈服强度、弹性模量有明显提升, 并随着 NDs 含量的增加而增加。与纯钛相比, 1.0%NDs 的复合材料屈服强度提升了 39.3%, 弹性模量最高提升了 18.4%, 而其压缩延伸率仍然较高 (64%)。

4) 网状结构界面处部分 NDs 残留了下来, 部分原位反应生成了纳米到亚微米的 TiC, NDs 与 TiC 的混杂增强相分布在网络界面处具有良好的承载能力, 起到了加固梁的作用, 是材料硬度、强度提升的主要原因。而网络内部基体仍然保持纯钛的低硬度和高塑性, 从而使得复合材料整体的塑性降低少, 从而有效调和了钛基复合材料的强度和塑性的矛盾。

### 参考文献 References

- [1] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M]. Darmstadt: Betz-druck GmbH, 2005: 393
- [2] Tang Huiping(汤慧萍), Huang Boyun(黄伯云), Liu Yong(刘咏) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2004, 22(5): 293
- [3] Zhang Di(张荻), Lv Weijie(吕维洁). *Microstructure and Mechanical Properties of in situ Synthesized Titanium Matrix Composites*(原位合成钛基复合材料的制备、微结构

- 及力学性能)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2005: 3
- [4] Ma F, Shi Z, Liu P et al. *Materials Characterization*[J], 2016, 120: 304
- [5] Lv Weijie(吕维洁), Guo Xianglong(郭相龙), Wang Liqiang(王立强) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 139
- [6] Popov V A, Shelekhov E V, Prosviryakov A S et al. *Diamond and Related Materials*[J], 2017, 75: 6
- [7] Li S, Sun B, Imai H et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2013, 48: 57
- [8] Huang Lujun(黄陆军), Geng Lin(耿林). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 126
- [9] Wu W T, Ren Y, Zhao H Y. *Key Engineering Materials*[J], 2011, 480-481: 904
- [10] Cosgrove D J. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*[J], 2005, 6(11): 850
- [11] Bacic A, Harris P J, Stone B A et al. *The Biochemistry of Plants* [J], 1988, 14: 297
- [12] Hashin Z, Shtrikman S. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*[J], 1962, 10(4): 343
- [13] Lu K. *Science*[J], 2010, 328(5976): 319
- [14] Zhang X, Hu W, Li J et al. *Toxicology Research*[J], 2012, 1(1): 62
- [15] Mochalin V N, Shenderova O, Ho D et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2012, 7(1): 11
- [16] Montealegre Melendez I, Neubauer E, Angerer P et al. *Composites Science and Technology*[J], 2011, 71(8): 1154
- [17] Zhang F, Liu S, Zhao P et al. *Materials & Design*[J], 2017, 131: 144
- [18] Huang L J, Geng L, Fu Y et al. *Corrosion Science*[J], 2013, 69: 175
- [19] Huang L J, Geng L, Li A B et al. *Scripta Materialia*[J], 2009, 60(11): 996
- [20] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(24-25): 6723
- [21] Jiang L, Fan G, Li Z et al. *Carbon*[J], 2011, 49(6): 1965
- [22] Zou Q, Li Y G, Zou L H et al. *Materials Characterization*[J], 2009, 60(11): 1257
- [23] Xie Huanwen(谢焕文), Zou Liming(邹黎明), Liu Xin(刘辛) et al. *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2014(2): 78
- [24] Huang L J, Geng L, Xu H Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2859
- [25] Wen B, Tian Y. *Micro and Nano Technologies*[J], 2017: 85
- [26] Kidalov S, Shakhev F. *Materials*[J], 2009, 2(4): 2467
- [27] Huang L J, Geng L, Peng H X et al. *Scripta Materialia*[J], 2011, 64(9): 844

## Effect of Nanodiamond Contents on Microstructure and Properties of Titanium Matrix Nanocomposites with Network Microstructure

Liu Tengfei, Zhang Faming, Wang Juan

(Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** Nanodiamonds (NDs) reinforced titanium (Ti) matrix composites with network microstructures were prepared by spark plasma sintering technique. Spherical Ti particles were modified with polyvinyl alcohol and then crosslinked with the NDs. Finally, the NDs were distributed uniformly on the surface of the spherical Ti particles. The effects of ND contents on the microstructures, thermal conductivity and compression performance of the Ti nanocomposites were studied. The results show that TiC particles are in-situ formed due to the reaction between the Ti and NDs but some NDs are still preserved in the nanocomposites, the NDs/TiC hybrid reinforcements have a three-dimensional network distribution in the Ti matrix and the size of network is 100~200  $\mu\text{m}$ . The results of thermal conductivity test show that the thermal conductivity of the nanocomposites decreases with the increase of the content of the reinforcing phases. The compressive tests show that the Ti-1.0wt% NDs composites have excellent mechanical properties; the ductility of the composites remains high enough while the hardness and strength are greatly improved. The fracture surfaces of the composites show that the cracks propagate along the network-structured boundary. The network microstructures with hundreds of microns play the role of reinforcing beams, while the internal matrix of the network still maintains low hardness and high ductility of the pure Ti. Eventually, the contradiction between strength and ductility of the Ti matrix composites is reconciled effectively.

**Key words:** titanium matrix composites; network-structured distribution; nanodiamonds; thermal conductivity; compressive properties