

碳化硅纳米线增强钛基复合材料的制备与性能研究

张瑞刚^{1,2}, 杨庆浩¹, 刘跃³, 王玉鹏², 赵鹏飞², 张于胜²

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

(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: 采用球磨法将 Ti60 合金粉末与碳化硅纳米线 (SiCnw) 混合, 通过放电等离子活化烧结工艺制备 SiCnw/Ti60 复合材料。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和万能力学试验机研究复合材料的组织形貌、物相结构和力学性能。结果表明, 在 Ti60 合金中添加 SiCnw 后, 基体晶粒尺寸显著减小, 当 SiCnw 添加量为 0.1% (质量分数) 时, SiCnw/Ti60 复合材料的晶粒尺寸较 Ti60 合金下降 42%, 抗拉强度提高 2.7%, 为 1037 MPa。SiCnw 在晶界处的均匀分布可起到钉扎效应, 在拉伸过程中 SiCnw 承担了基体间的载荷传递, 从而提高了 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸强度。

关键词: 钛基复合材料; 碳化硅纳米线; 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)01-016-05

Research on Preparation and Properties of Silicon Carbide Nanowires Reinforced Titanium Matrix Composite

Zhang Ruigang^{1,2}, Yang Qinghao¹, Liu Yue³, Wang Yupeng², Zhao Pengfei², Zhang Yusheng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

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

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

Abstract: Ti60 alloy powder and silicon carbide nanowires (SiCnw) were mixed by ball milling, and SiCnw/Ti60 composite was prepared by spark plasma activation sintering process. Using scanning electron microscope, X-ray diffractometer and universal testing machine, the microstructure, phase structure and mechanical properties of SiCnw/Ti60 composite were studied. The results show that the matrix grain size is significantly reduced after adding SiCnw to Ti60 alloy. Compared with Ti60 alloy, the grain size of SiCnw/Ti60 composite with 0.1% (mass fraction) SiCnw decreases by 42%, and tensile strength increases by 2.7% to 1037 MPa. The uniform distribution of SiCnw at the grain boundary has pinning effect. During the stretching process, SiCnw bears the load transfer between the substrates, which improves the tensile strength of SiCnw/Ti60 composite.

Key words: titanium matrix composite; silicon carbide nanowires; microstructure; mechanical property

钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温等优异性能, 广泛应用于航空航天、化工、海洋工程等领域。随着航空工业的发展, 飞机发动机及机体零部件亟需更高性能的钛合金^[1]。为了提高钛合

金的力学性能, 国内外材料研究学者在钛合金中引入了石墨烯^[2,3]、TiB^[4-6]、TiC^[7-8] 等不同的增强相, 从而制备出性能优异的钛基复合材料。苏颖等^[2] 通过粉末冶金法, 利用等离子电火花烧结在 850 °C 制备出石墨烯增强钛基复合材料, 研究了复合材料的室温和高温压缩变形行为。结果表明, 石墨烯均匀分散在钛基体中, 显著细化了钛基体的微观组织, 提

收稿日期: 2021-07-15

基金项目: 陕西省自然基础科学研究计划项目(2020JQ-925)

通信作者: 杨庆浩(1977—), 男, 副教授。

高了其室温和高温压缩强度。但石墨烯容易与钛基体发生反应,无法保持其纳米增强特性,因而在钛基复合材料中的应用受限。

碳化硅(SiC)具有高强度、高硬度、高模量、低热膨胀系数等优异性能,是一种重要的复合材料增强相^[9,10]。而碳化硅纳米线(SiCnw)作为一维纳米材料,具有比SiC块体材料更优异的力学性能,是一种理想的复合材料增强相^[11]。Kim等^[12]采用分子动力学模拟 β -SiC纳米线在拉伸条件下的力学行为,发现SiCnw在[111]方向的杨氏模量高于[001]方向,[111]方向的拉伸断裂模式为塑性断裂,[001]方向的拉伸断裂模式则随温度变化,100 K时为脆性断裂,300 K时为塑性断裂。Yang等^[13-15]研究发现, SiCnw对复合材料的微观结构和力学性能具有显著影响,其增强作用优于传统的微米材料。

Ti60合金是我国自主研发的一种新型高温钛合金。该合金以Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si系合金为基础,通过添加稀土元素并对其他合金元素含量进行微调,使其使用温度可达600℃,并具有优异的蠕变性能^[16-18]。本研究采用行星球磨工艺将Ti60合金粉末和SiCnw混合,利用放电等离子活化烧结制备SiCnw/Ti60复合材料,以期进一步提高Ti60合金的力学性能。

1 实验

实验所用基体材料为Ti60合金粉末,粒度为40~100 μm ,形貌如图1a所示。增强相选用SiCnw,形貌如图1b所示,特征参数如表1所示。

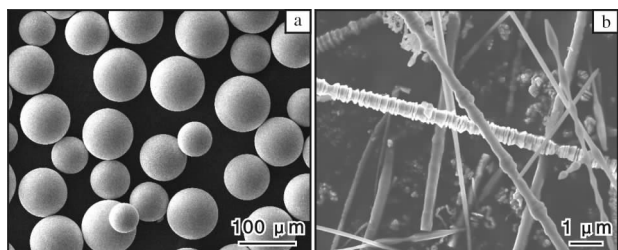


图1 Ti60合金粉末与SiCnw的微观形貌
Fig.1 Morphologies of Ti60 alloy powder (a)
and SiCnw (b)

表1 SiCnw的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of SiCnw

Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Diameter/ nm	Length/ μm	Aspect ratio
3.21	100~300	50~100	100~200

称取适量的Ti60合金粉末和SiCnw装入球磨罐,然后置于QM-3SP4型行星球磨机中进行球磨。球磨罐和磨球材质均为不锈钢,球料比为3:1。球磨机转速为300 r/min,球磨时间为4~6 h。混合后的粉末放入直径为60 mm的石墨模具中,使用放电等离子活化烧结炉进行烧结,烧结温度为1000℃,压力为45 MPa,保温时间为5 min,最终得到规格为 $\phi 60 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ 的SiCnw/Ti60复合材料。通过改变原料配比,制备出SiCnw质量分数分别为0.1%、0.3%、0.5%的SiCnw/Ti60复合材料。为了比较,采用相同工艺烧结制备出未添加SiCnw的Ti60合金。

采用UTM5105X型万能力学试验机对烧结样品进行拉伸性能测试,拉伸速率为0.5 mm/min。每种样品至少测试3支试样,取平均值作为实验结果。采用Axio Vert. A1型金相显微镜观察样品的微观组织,并利用Nano Measure软件对晶粒尺寸分布及平均尺寸进行统计。采用HVS-1000Z型数显显微硬度计测量样品的显微硬度,压头材质为金刚石,载荷为3.14 N,保压时间为15 s。每组样品测试10个点,取平均值作为测量结果。采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)对混合粉末以及烧结样品进行物相分析,使用Cu靶 K_{α} 射线,扫描速率为 $5^{\circ}/\text{min}$,扫描角度为 $15^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。采用JSF-7500F型场发射扫描电镜(SEM)对拉伸试样的断口形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 混合粉末的形貌及微观结构

图2为不同SiCnw含量的SiCnw/Ti60混合粉末球磨后的SEM照片。从图2可以看出,经过球磨后,Ti60合金粉末表面变得凹凸不平。SiCnw经球磨撞击后发生断裂,线性结构遭到破坏,并随着球磨不断嵌入Ti60合金粉末表面的坑洞中(图2b)。随着SiCnw添加量的增加,更多的SiCnw嵌入Ti60合金粉末表面(图2d)。当SiCnw添加量为0.5%时,Ti60合金粉末表面有部分SiCnw出现团聚现象(图2f)。

图3为不同SiCnw含量的SiCnw/Ti60混合粉末球磨后的XRD图谱。从图3可以看出,球磨后混合粉末的衍射峰位置与原始Ti60合金粉末的衍射峰位置相同,所检测出的衍射峰与 α -Ti(对应的PDF卡片为No. 01-1198)的衍射峰重合,3个最强峰角度为 35.3° 、 38.4° 、 40.4° ,分别对应 α -Ti的(100)、(002)、(101)晶面,因此确定基体为 α -Ti。在XRD

图谱中未发现 SiC 的衍射峰, 这可能是由于 SiCnw 的添加量较少, 未被检测出。

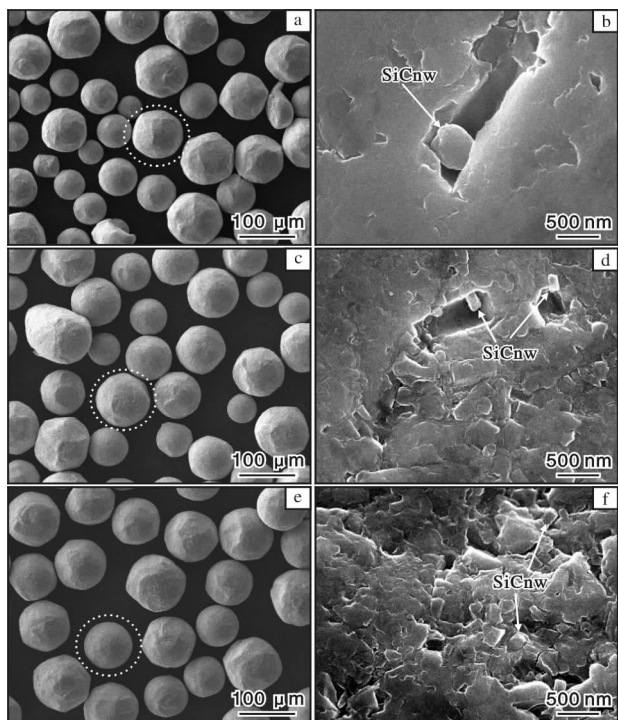


图2 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 混合粉末球磨后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of SiCnw/Ti60 powders with different SiCnw content after ball milling: (a, b) 0.1%; (c, d) 0.3%; (e, f) 0.5%

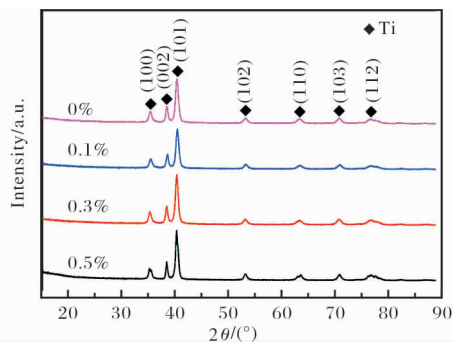


图3 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 混合粉末球磨后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiCnw/Ti60 powder with different SiCnw content after ball milling

2.2 微观组织

图4 为不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的金相照片和粒径分布曲线。未添加 SiCnw 的 Ti60 合金, 其显微组织中大部分为大尺寸晶间 β 相, 在原始 β 晶粒内部存在彼此平行的板条状 α 相, 并有少量的晶界等轴 α 相, 魏氏组织和网篮组织组合存在, 如图 4a 所示。研究表明, 魏氏组织和网篮组织会导致材料塑性降低^[19]。添加 SiCnw 后, 晶间 β 相细化, 数量增多, 板条状 α 相和晶界等轴 α 相也明显增加, 但依然存在大量魏氏组织, 如图 4b 所示。随着 SiCnw 添加量的增加, 晶间 β 相继续细化, 晶界 α 相随之增加, 如图 4d 所示。Ti60 合金晶粒粗大,

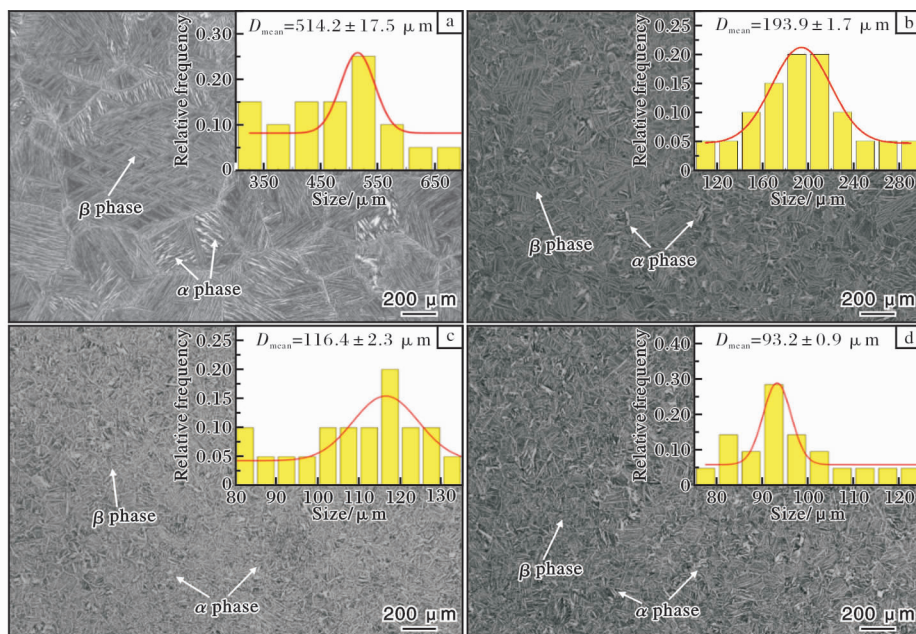


图4 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的金相照片和粒径分布曲线

Fig. 4 Metallographs and grain size distribution curves of SiCnw/Ti60 composites with different SiCnw content: (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3%; (d) 0.5%

平均晶粒尺寸为 514.2 μm 。添加 0.1%、0.3%、0.5% SiCnw 后, SiCnw/Ti60 复合材料的晶粒尺寸分别为 193.9、116.4、93.2 μm 。可见添加 SiCnw 能够显著细化晶粒, 并且晶粒尺寸随着 SiCnw 含量的增加而减小。这是因为 SiCnw 在球磨后分散在 Ti60 合金粉末晶界处, 在烧结过程中产生了钉扎效应^[20], 阻碍了基体晶粒的生长, 从而细化了晶粒。

2.3 力学性能

图 5 为不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的维氏硬度。从图 5 可以看出, 添加 0.1% 的 SiCnw 后, SiCnw/Ti60 复合材料的维氏硬度显著提升, 达到 4116.98 MPa, 相比 Ti60 合金提升了 26.2%。SiCnw 添加量增加到 0.3%、0.5% 时, SiCnw/Ti60 复合材料的维氏硬度继续增加, 但增幅不大, 分别为 4279.66、4361.98 MPa。由此可见, SiCnw 能够显著提升 SiCnw/Ti60 复合材料的维氏硬度, 但其含量在 0.1%~0.5% 区间内变化, 对复合材料维氏硬度的影响不大。

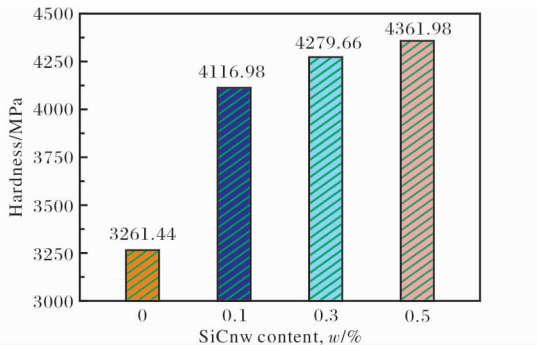


图 5 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的维氏硬度

Fig. 5 Vickers hardness of SiCnw/Ti60 composites with different SiCnw content

图 6 为不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸性能。从图 6 可以看出, 当 SiCnw 含量为 0.1% 时, 复合材料的屈服强度和抗拉强度分别为 1031 MPa 和 1037 MPa, 强度相比 Ti60 合金分别上升了 13.6% 和 2.7%, 延伸率为 0.94%, 相比 Ti60 合金下降了 76%。在拉伸过程中, SiCnw 承担了基体间的载荷传递, 提高了 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸强度。随着 SiCnw 含量的增加, SiCnw/Ti60 复合材料的屈服强度和抗拉强度略有降低, 延伸率下降明显。这与 SiCnw/Ti60 复合材料的微观组织特征相对应, 即随着 SiCnw 含量的增加, 晶界处的 α 相增加, 从

而影响了复合材料的性能, 而 SiCnw 的引入降低了复合材料的塑性。

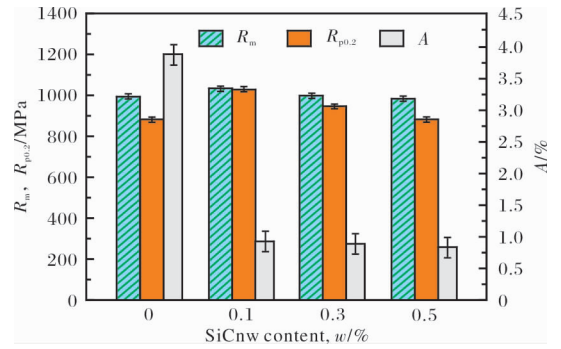


图 6 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸性能

Fig. 6 Tensile properties of SiCnw/Ti60 composites with different SiCnw content

2.4 断口形貌

图 7 为不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸断口形貌。Ti60 合金的拉伸断口中韧窝和撕裂棱同时存在(图 7a), 断裂模式介于韧性断裂与脆性断裂之间。SiCnw 含量为 0.1% 时, SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸断口由撕裂棱组成, 韧窝几乎消失(图 7b), 断裂模式为典型的脆性断裂。随着 SiCnw 含量的提升, 拉伸断口形貌变化不明显, 仍由撕裂棱组成, 如图 7c、7d 所示。结合显微形貌可以得出结论, 晶界 α 相的增加, 在一定程度上抵消了复合材

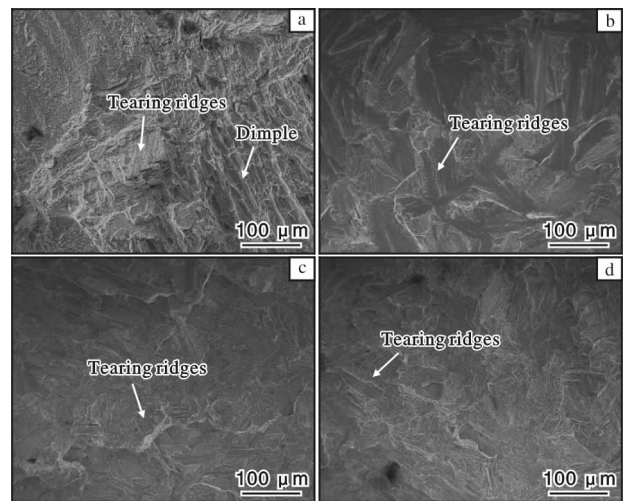


图 7 不同 SiCnw 含量的 SiCnw/Ti60 复合材料的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of SiCnw/Ti60 composites with different SiCnw content: (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.3%; (d) 0.5%

料增强体的增强效果。而增强相的引入,细化了基体材料的晶粒尺寸,提高了复合材料的拉伸强度,但降低了复合材料的延伸率,导致拉伸过程发生脆性断裂。

3 结 论

(1) Ti60 合金粉末与 SiCnw 混合球磨后, SiCnw 嵌入 Ti60 合金粉末表面,在烧结过程中均匀分布在晶界处,有效细化了晶粒。

(2) 添加 SiCnw 后, SiCnw/Ti60 复合材料的晶间 β 相得到细化,数量增多,板条状 α 相和晶界等轴 α 相也显著增加。

(3) 添加 0.1% 的 SiCnw 后, SiCnw/Ti60 复合材料的硬度显著提升,抗拉强度为 1037 MPa,较 Ti60 合金提高了 2.7%。

(4) SiCnw 在晶界处均匀分布,起到了钉扎效应,在拉伸过程中 SiCnw 承担了基体间的载荷传递,提高了 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸强度。

参考文献 References

- [1] 蔡建明,曹春晓. 新一代 600 °C 高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 27 - 36.
- [2] 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.
- [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): 8 - 12.
- [4] Lu H Y, Zhang D L, Gabbitas B, et al. Synthesis of a TiBw/Ti6Al4V composite by powder compact extrusion using a blended powder mixture[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 605: 262 - 268.
- [5] 黄立清,李超,郭薇,等. TiB 纤维分布的均匀性对钛基复合材料拉伸性能的影响[J]. 钛工业进展, 2021, 38(3): 6 - 11.
- [6] Wang B, Huang L J, Liu B X, et al. Effects of deformation conditions on the microstructure and substructure evolution of TiBw/Ti60 composite with network structure[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 627: 316 - 325.
- [7] 嵇祥,张长江,孙永刚,等. 不同碳源 TiC/Ti 复合材料的显微组织及力学性能[J]. 钛工业进展, 2020, 37(6): 23 - 28.
- [8] Ma F C, Lv W J, Qin J N, et al. Hot deformation behavior of in situ synthesized Ti-1100 composite reinforced with 5vol. % TiC particles[J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 400 - 405.
- [9] 陈建军. 碳化硅纳米线的制备、性能与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [10] Pozuelo M, Kao W H, Yang J M. High-resolution TEM characterization of SiC nanowires as reinforcements in a nanocrystalline Mg-matrix[J]. Materials Characterization, 2013, 77: 81 - 88.
- [11] Yan Z, Chen F, Cai Y, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized TiB whiskers reinforced titanium matrix composites by high-velocity compaction[J]. Powder Technology, 2014, 267: 309 - 314.
- [12] Shufeng L I, Kondoh K, Imai H, et al. Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 628: 75 - 83.
- [13] Yang W S, Dong R H, Yu Z H, et al. Strengthening behavior in high content SiC nanowires reinforced Al composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 648: 41 - 46.
- [14] Yang W, Araki H, Tang C, et al. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites[J]. Advanced Materials, 2005, 17(12): 1519 - 1523.
- [15] Wang D H, Xu D, Wang Q, et al. Periodically twinned SiC nanowires[J]. Nanotechnology, 2008, 19(21): 215602.
- [16] Xin L, Yang W, Zhao Q, et al. Effect of extrusion treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC nanowires reinforced Al matrix composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 682: 38 - 44.
- [17] Sun F, Li J, Kou H. Nano-precipitation and tensile properties of Ti60 alloy after exposure at 550 °C and 650 °C[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 626: 247 - 253.
- [18] Yang L N, Liu J R, Tan J, et al. Dwell and normal cyclic fatigue behaviours of Ti60 alloy[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2014, 30(7): 706 - 709.
- [19] 张翥,王群骄,莫畏. 钛的金属学与热处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 244 - 247.
- [20] Liu Y, Dong L L, Lu J W, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC nanowires reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152953.