

新型超细晶结构 Ti/TiC 纳米复合材料粉末制备方法

郑逸锋, 姚 勋, 梁加淼, 张德良

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用氢化钛粉(TiH_2)和碳纳米管(CNT)为原料, 通过高能球磨和真空脱氢的方法制备出具有超细晶结构的 Ti 粉和 Ti/TiC 复合材料粉, 对比了晶粒细化及增强体对粉末颗粒硬度的影响。结果表明: 球磨 6 h 后, 粉末颗粒晶粒尺寸达到 10 nm, CNT 均匀弥散在粉末颗粒当中。经过 650 °C 真空脱氢, CNT 与 Ti 原位生成增强体 TiC, 粉末最终晶粒尺寸维持在 50 nm 左右, 且粉末颗粒显微硬度较纯钛的明显提高, 达到 355.17 HV。最后对增强机理进行简要讨论。

关键词: 超细晶结构; 高能球磨; 钛; 纳米复合材料; 碳纳米管

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Preparation of ultrafine structured Ti/TiC nanocomposite powders

ZHENG Yi-feng, YAO Xun, LIANG Jia-miao, ZHANG De-liang

(The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The ultrafine structured Ti powder and Ti/TiC nanocomposite powders were prepared by high-energy ball milling and dehydrogenation of TiH_2 and carbon nanotube (CNT) powders. The influence of grain refinement and reinforcement on the hardness of the powder particles was also studied. The results reveal that the grain size of the powders reaches 10 nm after milling for 6 h and the CNTs are homogeneously dispersed in the TiH_2 powders. In situ TiC emerges after the as-milled powder was dehydrogenated at 650 °C, and the ultimate grain size of the powder maintains around 50 nm. The microhardness of Ti/TiC powder reaches 355.17 HV, which is much higher than pure Ti powder. And the strengthening mechanism was briefly discussed.

Key words: ultrafine structure; high-energy ball milling; titanium; nanocomposite; CNT

钛基复合材料由于具有密度小、比强度高、耐热性能好和抗腐蚀能力强等特点, 在航空航天、化学工业等领域得到广泛的应用^[1]。其中, TiC 以其与钛在热力学上相容, 密度和热膨胀系数与钛接近及杨氏模量与抗拉强度比钛高等很多优点, 成为目前最常用的钛基复合材料增强体之一。

近年来, 随着科技的发展, 人们对材料的性能要求越来越高, 因此, 纳米结构复合材料受到越来越多的关注。相比于微米尺寸结构钛基复合材料, 纳米结构钛基复合材料具有更加优异的力学性能。之前, 人们利用高温自蔓延合成(SHS)、放热扩散(EXD)、燃烧辅

助铸造(CAC)和反应热压法(RHP)等方式对制备纳米结构钛基复合材料进行了许多研究^[2-7], 但由于钛的熔点高以及钛的氧化性强等特点, 使其制备过程十分困难。相比而言, 高能球磨法工艺简单, 球磨过程在低温或常温下进行, 制备出的材料晶粒细小、分布均匀, 是目前比较理想的纳米结构材料制备方法。

由于钛具有较高的塑性, 球磨过程中, 在磨球的高速冲击下很容易相互粘连, 因此, 在高能球磨钛的过程中往往需要加入一定量的过程控制剂, 然而其中的杂质元素在球磨过程中易与钛相互反应而影响最终产品的性能。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划前期研究专项(2012CB619600)

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 张德良, 教授, 博士; 电话: 021-54743248; E-mail: zhangdeliang@sjtu.edu.cn

本文作者利用脆性的 TiH_2 粉代替传统的脱氢钛粉, 克服了粉末粘连的问题, 将其与一定量的 CNT 混合, 利用高能球磨将 CNT 均匀弥散分布在 TiH_2 粉末颗粒中, 然后通过真空脱氢的方法以及 Ti 与 CNT 的原位反应, 制备出具有超细晶结构的 Ti/TiC 纳米复合材料粉末, 并对其力学性能和增强机理进行初步研究。

1 实验

为使最终 TiC 所占的比例小于 10%(体积分数), 将 TiH_2 粉(纯度 99.9%(质量分数), 尺寸 $<45\ \mu\text{m}$)和 CNT(纯度 $>99.5\%$, 直径 10 nm, 长 $10\ \mu\text{m}$)以体积比 97:3 混合放入 500 mL 不锈钢球磨罐中, 在南京大学仪器厂生产的 QM-3SP4 型行星式球磨机上进行球磨。在球磨过程中通入氩气, 防止粉末氧化。实验中所用的磨球为 316 L 不锈钢, 直径为 16 mm, 磨球总质量 500 g, 球料质量比 5:1。球磨过程中先以 200 r/min 的速度混粉 2 h, 再以 500 r/min 的速度高能球磨 6 h。为对比增强体的增强作用, 利用上述同样的工艺参数制备纯的 TiH_2 球磨粉。将球磨过后的 TiH_2 和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ 粉末分别放入真空烧结炉中在 $650\ ^\circ\text{C}$ 的温度下保温 1 h 进行脱氢处理。用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ \text{nm}$)对球磨前后及脱氢后的粉末进行成分分析, 利用 Sirion 200 型扫描电子显微镜(SEM)对粉末颗粒形貌及颗粒内部的物相分布进行表征, 并对脱氢后的粉末进行显微硬度测试。

2 结果与讨论

将原始 TiH_2 粉末、球磨 6 h 后的 TiH_2 和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ 粉末(为方便表述, 将球磨过后的样品后缀球磨时间, 脱氢后的样品后缀脱氢温度, 如 $\text{TiH}_2\text{-6h-}650\ ^\circ\text{C}$ 表示球磨 6 h 后的 TiH_2 粉在 $650\ ^\circ\text{C}$ 脱氢后所得的样品, 下同)进行 XRD 测试, 如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 原始 TiH_2 粉的衍射峰尖锐而狭长, 球磨 6 h 后, $\text{TiH}_2\text{-6h}$ 的衍射峰和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ 的衍射峰出现明显的宽化, 说明粉末的晶粒出现明显的细化, 且从衍射峰的宽化程度来看, 已经达到纳米级别。从图中还可看出, 球磨过程中除衍射峰发生宽化, 并没有其他的新相形成, 由于初始加入的 CNT 较少, 因此在 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ 的 XRD 曲线上并没有发现碳的存在。

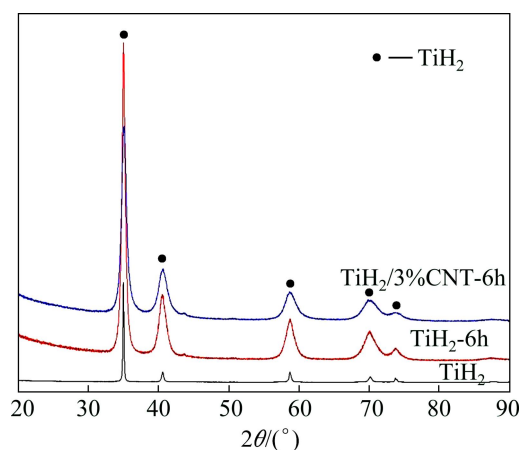


图 1 原始 TiH_2 粉、 $\text{TiH}_2\text{-6h}$ 粉和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ 粉的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of TiH_2 powders, $\text{TiH}_2\text{-6h}$ powders and $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ powders

利用 Williamson-Hall 方程根据所得的 X 射线衍射图谱可以粗略计算出球磨不同时间后粉末晶粒的大小, 其方程如下:

$$B\cos\theta = K\lambda + \varepsilon\sin\theta \quad (1)$$

其中: B 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; λ 为入射 X 射线波长($\lambda=0.154056\ \text{nm}$); ε 为粉末内应变; K 为 Scherrer 常数($K=0.89$)。经过计算, $\text{TiH}_2\text{-6h}$ 粉和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ 粉的平均晶粒尺寸分别达到 12 nm 和 9.5 nm。

图 2 所示为不同条件下的粉末颗粒形貌图。从图中可以看出, 原始 TiH_2 钛粉为不规则形状, 边缘粗糙, 平均颗粒大小为 $20\ \mu\text{m}$ 左右, 碳纳米管则呈絮状分布团聚在一起。图 2(c)和(d)所示为在 200 r/min 的速度下混粉 2 h 后的 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ 粉末, 发现 CNT 在混粉的过程中经过磨球反复的冲击, 大部分已经破碎成细小的颗粒均匀分布在 TiH_2 颗粒表面, 未完全破碎的 CNT 也断断续续的分布在颗粒之间, 说明在此混粉条件下, CNT 与 TiH_2 粉能够充分混合均匀。图 2(e)所示为 $\text{TiH}_2\text{-6h}$ 粉的形貌图, 可以看出, 经过球磨, 大部分的粉末被破碎成细小的颗粒, 颗粒表面及边缘相比于原始粉末光滑许多, 平均颗粒尺寸在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。图 2(f)所示为 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT-6h}$ 的颗粒形貌, 与 $\text{TiH}_2\text{-6h}$ 粉相似, 颗粒表面光滑平整, 但颗粒粒度更加细小, 大部分颗粒尺寸在几百纳米左右。这可能是由于在球磨的过程中, 粉末颗粒不断地承受冲击变形、冷焊、破碎, 使得 CNT 逐步弥散到 TiH_2 颗粒内部, 从而进一步增强 TiH_2 粉末的强度, 降低塑性, 使其更容易被破碎而造成的。

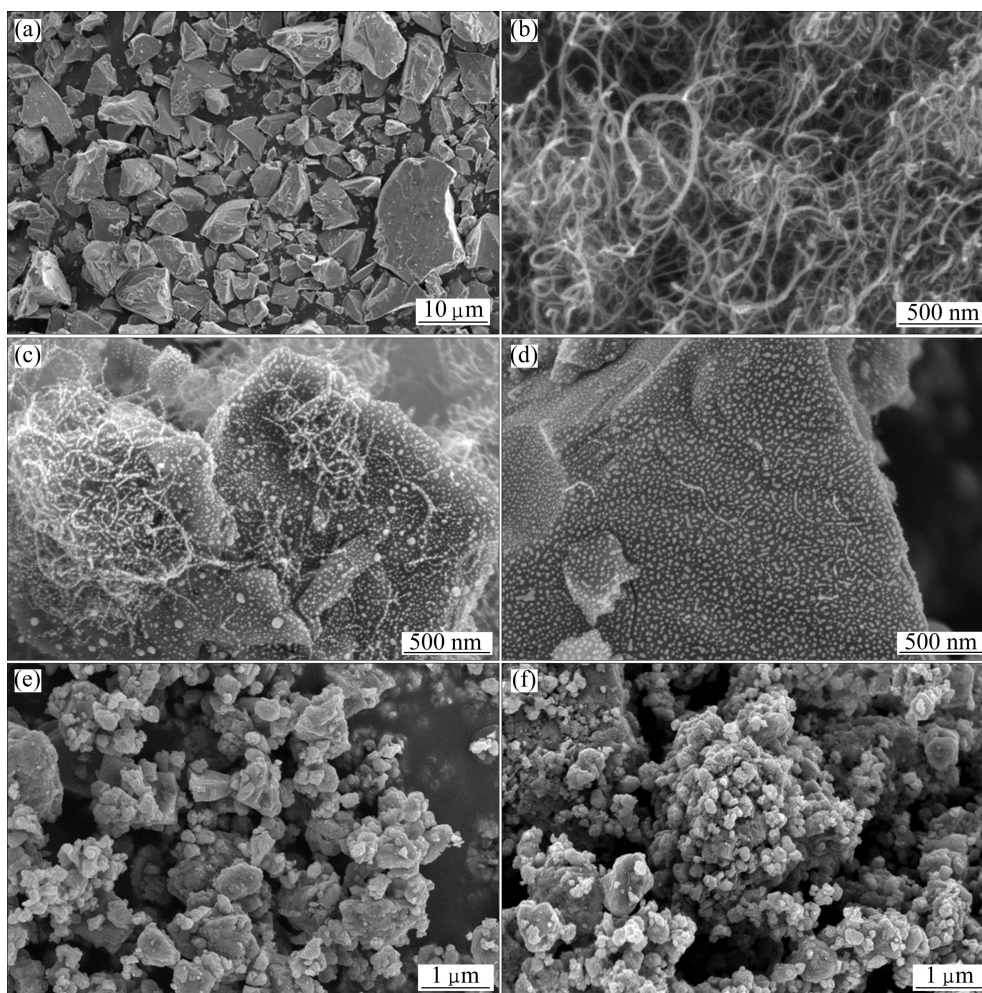


图 2 不同条件下的粉末颗粒形貌图

Fig.2 Morphologies of powders with different treatments: (a) Raw TiH_2 powder; (b) CNT; (c),(d) $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ powders after mixing 2 h; (e) TiH_2 -6h powders; (f) $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h powders

为进一步了解球磨过后 CNT 在 TiH_2 颗粒中的分布情况, 将 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h 粉末颗粒试样镶样抛光后利用背散射电子(BSE)衍射进行测试。图 3 所示为 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h 粉末颗粒截面的 BSE 像。图中黑色斑点为原子序数较小的碳元素, 可以看出, 经过 6 h 球磨后, CNT 已经弥散到 TiH_2 的颗粒内部, 且分布较为均匀。通过以上表征发现, 球磨过后的粉末晶粒细小, 且 CNT 在颗粒中分布均匀, 为得到最终的超细晶结构 Ti/TiC 复合材料粉末, 需将球磨过后的粉末进行脱氢处理。为确定 3 种粉末的脱氢温度, 对其进行 DSC 测试, 如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 3 种粉末的 DSC 曲线都存在两到三个明显的吸热峰, 说明粉末的脱氢过程并不是一个连续过程, 可能分为几步转变: $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{TiH}_x \rightarrow \text{Ti}$, 其中 TiH_x 为亚稳相^[8]。原始 TiH_2 粉在 630°C 左右具有最大吸热峰, 而 TiH_2 -6h 粉和 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h

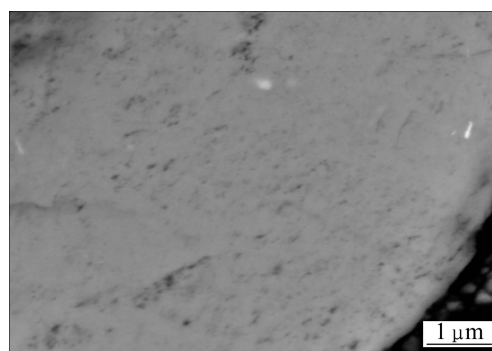


图 3 $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h 粉末颗粒截面 BSE 图

Fig.3 BSE image of the cross section of the $\text{TiH}_2/3\%\text{CNT}$ -6h powders

粉的最大吸热峰都向较低温度移动, 如 BHOSLE 等^[9]认为这种现象可能是由于在高能球磨过程中, TiH_2 粉

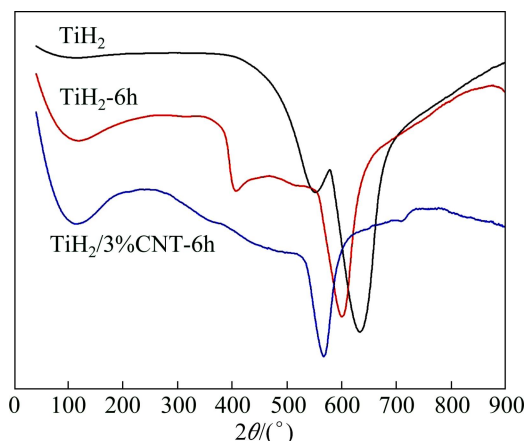


图4 TiH₂原始粉、TiH₂-6h粉和TiH₂/3%CNT-6h粉的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of TiH₂ powders, TiH₂-6h powders and TiH₂/3%CNT-6h powders

末颗粒由于受到反复变形、破碎和冷焊，引入大量的晶格缺陷并且晶粒细化所造成的。大量的晶格缺陷和晶界使粉末颗粒自由能升高，同时氢原子的扩散率也增大，造成TiH₂脱氢温度降低。本研究也表明TiH₂/3%CNT-6h粉末颗粒中TiH₂的脱氢温度更低，这和它们的晶粒更细小相一致。为使3种粉末能够完全脱氢且使结果具有可比性，同时尽量避免粉末晶粒的过分长大，将脱氢条件定为650℃的温度下真空脱氢1h。

由于Ti和C在一定的温度下会反应生成TiC，因此，计算在650℃的温度下，钛与碳反应生成TiC的标准吉布斯自由能变化，其计算公式如下：

$$\Delta G = -184571.8 + 41.382T - 5.042T \ln T +$$

$$2.425 \times 10^{-3} T^2 - 9.79 \times 10^5 / T \quad (T < 1939 \text{ K})^{[10]} \quad (2)$$

经过计算，在650℃下，Ti与C标准吉布斯自由能的变化为-177.146 kJ/mol，结果表明：在此温度下，Ti与C可以自发的生成TiC。

图5所示为粉末在650℃下脱氢1h后的XRD谱。从图中可以看出，650℃脱氢后，3种粉末的TiH₂衍射峰均消失不见，不含CNT的TiH₂-6h粉末全部转变为HCP结构的钛粉，且无其他相生成，而TiH₂/3%CNT-6h粉在脱氢后除生成HCP结构的钛，同时CNT与Ti反应生成TiC，这与之前的热力学计算结果也相一致。

球磨粉脱氢后衍射峰的位置较原始TiH₂粉脱氢后的衍射峰位置向小角度偏移，这可能是由于粉末在球磨过程中受磨球的反复冲击而产生一定的内应力，

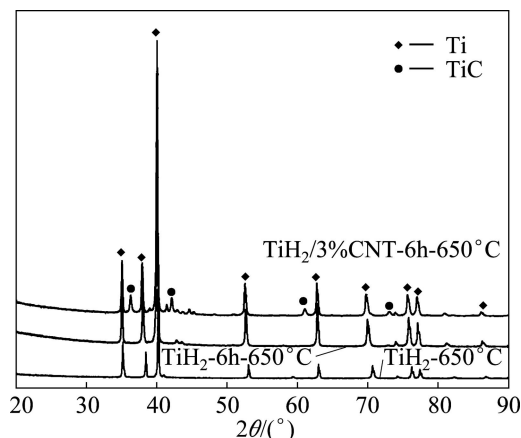


图5 不同条件下的粉末650℃脱氢1h后的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of powders dehydrogenation at 650℃ for 1 h

造成晶格的畸变，且TiH₂/3%CNT-6h粉在脱氢过程中可能有一部分碳原子进入α-Ti的晶格内部形成间隙固溶体从而使晶格参数变大而造成的。

利用Williamson-Hall方程计算脱氢后粉末的晶粒大小，TiH₂-6h-650℃粉和TiH₂/3%CNT-6h-650℃粉脱氢后平均晶粒尺寸分别长大至51和46 nm。将TiH₂-650℃粉、TiH₂-6h-650℃粉和TiH₂/3%CNT-6h-650℃粉镶样进行显微硬度测试，载荷0.1 N，保压15 s，所得数据如图6所示。

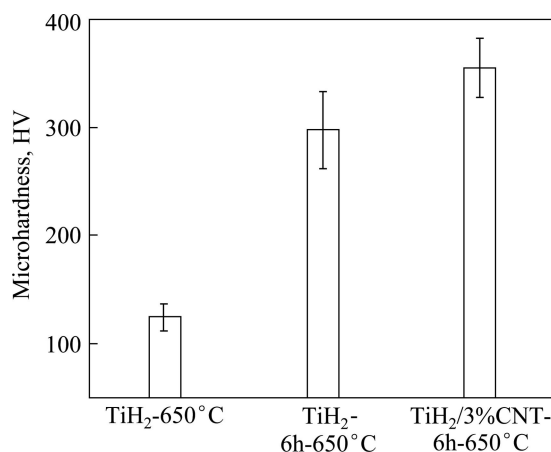


图6 3种粉末脱氢后的显微硬度

Fig.6 Micro-hardness of the three powders after dehydrogenation

从图6可以看出，原始TiH₂粉末脱氢后所得的Ti粉显微硬度最低，仅为124.21 HV，而球磨过后的TiH₂粉，脱氢后显微硬度有明显的提高，达到297.35 HV，这是由于粉末颗粒在球磨过程中晶粒发生

细化, 晶界强化效应增强造成的。而添加了 CNT 的粉末在脱氢后显微硬度进一步提高, 达到 355.17 HV。除细晶强化的作用外, 由于 CNT 和 Ti 原位生成的 TiC 在粉末颗粒内部均匀分散, 也在一定程度上阻碍位错的运动, 起到弥散强化的作用, 从而有效地提高粉末颗粒的显微硬度。

3 结论

1) 采用 TiH_2 粉和 CNT 为原料, 在 500 r/min 下高能球磨 6 h, 并于 650 °C 下真空脱氢 1 h, 将 TiH_2 中的 H 完全脱除, 成功的制备出具有超细晶结构的 Ti 粉和 Ti/TiC 粉, 晶粒尺寸分别达到 51 和 46 nm。

2) 添加了 3% CNT 的 TiH_2 粉在 500 r/min 下高能球磨 6 h 后, CNT 在粉末颗粒内部分布均匀, 在 650 °C 真空脱氢后, CNT 与 Ti 反应原位生成增强体 TiC。

3) 最终制得的超细结构 Ti 粉和 Ti/TiC 粉的颗粒硬度较脱氢后的纯 Ti 粉有明显提高, Ti/TiC 粉的显微硬度达到 355.17 HV, 细晶强化和弥散强化为主要的增强机理。

REFERENCES

- [1] 肖代红, 黄伯云. 原位合成钛基复合材料的研究现状与展望[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(3): 217-229.
XIAO Dai-hong, HUANG Bo-yun. New process on in situ titanium matrix composites[J]. Powder Metallurgy Technology, 2008, 26(3): 217-229.
- [2] NAKANE S, YAMADA O, MIYAMOTO Y, et al. Simultaneous synthesis and densification of TiB/ α -Ti(N) composite material by self-propagating combustion under nitrogen pressure[J]. Solid State Communications, 1999, 110: 447-450.
- [3] MA Z Y, TJONG S C, MENG X M. Creep behavior of in situ dual -scale particles TiB whiskers and TiC particulate reinforced titanium composites[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17: 2307-2313.
- [4] YANG B, ZHANG E, JIN Y, ZHU Z, ZENG S. Microstructure characteristic of in-situ Ti/TiC composites[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2001, 17(1): 103-104.
- [5] TSANG H T, CHAO C G, MA C Y. In situ fracture observation of a TiC/Ti MMC produced by combustion synthesis[J]. Scripta Materials, 1996, 35(8): 1007-1012.
- [6] KOBAYASHI M, FUNAMI K, SUZUKI S, OUCHI C. Manufacturing process and mechanical properties of fine TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites obtained by reaction sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243: 279-284.
- [7] MA Z Y, TJONG S C, LI S X. Creep behavior of TiB/Ti in situ composite fabricated by reactive hot pressing[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(4): 1019-1022.
- [8] BHOSLE V, BABURAJ E G, MIRANOVA M, SALAMA K. Dehydrogenation of TiH_2 [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 356: 190-199.
- [9] BHOSLE V, BABURAJ E G, MIRANOVA M, SALAMA K. Dehydrogenation of nanocrystalline TiH_2 and consequent consolidation to form dense Ti[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34: 93-99.
- [10] LI S F, SUN B, IMAI H, MIMOTO T, KONDOH K. Powder metallurgy titanium metal matrix composites reinforced with carbon nanotubes and graphite[J]. Composites: Part A, 2013, 48: 57-66.

(编辑 王 超)