

SPS 烧结温度对 ACNs/Ti 复合材料组织结构与力学性能的影响

赵宁^{1,2}, 王海丽¹, 张媚², 孙国栋²

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 通过放电等离子烧结 (SPS) 制备 ACNs (无定形碳纳米颗粒)/Ti 复合材料, 并采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、光学显微镜以及电子万能试验机对不同烧结温度下 ACNs/Ti 复合材料的显微组织、相组成及力学性能进行表征。结果表明, 较低烧结温度 (800 °C) 下, 未反应的 ACNs 虽然会对复合材料的强度有所贡献, 但其与基体的界面结合较弱, 会导致复合材料塑性严重下降。较高烧结温度 (1000 °C) 下, 与基体充分反应的 TiC 颗粒过度生长后尺寸较大, 这一现象会造成材料强度下降。当烧结温度为 900 °C 时, ACNs 与 Ti 基体完全反应生成 TiC 颗粒, 这种细小弥散的 TiC 沿着基体颗粒周围分布形成了准连续网状结构, 此时 ACNs/Ti 复合材料具有最佳的强塑性匹配, 其抗拉强度、屈服强度、延伸率分别为 648.19 MPa、551.02 MPa、36.19%。

关键词: ACNs/Ti 复合材料; 放电等离子烧结; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)02-011-06

Effect of SPS Sintering Temperature on Organization and Mechanical Properties of ACNs/Ti Composite

Zhao Ning^{1,2}, Wang Haili¹, Zhang Mei², Sun Guodong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

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

Abstract: ACNs (amorphous carbon nanoparticles)/Ti composites were prepared by spark plasma sintering (SPS), and the microstructures, phase compositions and mechanical properties of ACNs/Ti composites at different sintering temperatures were characterised using scanning electron microscope, X-ray diffractometer, optical microscope and electronic universal testing machine. The results show that at lower sintering temperature (800 °C), although the unreacted ACNs will contribute to the strength of the composites, the weak interfacial bonding with the matrix will lead to serious decrease in the plasticity of the composites. At higher sintering temperature (1000 °C), the TiC particles that are fully reacted with the matrix are larger in size after overgrowth, and this phenomenon causes a decrease in the strength of the material. When the sintering temperature is 900 °C, the ACNs fully react with the Ti matrix to produce TiC particles. The TiC particles are distributed along the perimeter of the matrix particles, forming a quasi-continuous mesh structure, and the ACNs/Ti composite has the best strong-plasticity match, the tensile strength, yield strength and elongation are 648.19 MPa, 551.02 MPa and 36.19%, respectively.

Keywords: ACNs/Ti composite; spark plasma sintering; microstructure; mechanical properties

纯钛 (Ti) 具有轻质、良好的耐腐蚀性等许多优良特性, 是理想的生物医用植入材料^[1-2]。然而, 较低强度严重限制了纯钛在其他领域的广泛应用^[3]。为了提升钛

的性能, 研究人员将陶瓷相引入钛中以构建钛基复合材料, 这一方法有机结合了金属基体和陶瓷增强体的优点^[4-5]。在所有的陶瓷增强体中, TiC 具有高弹性模量、与钛相似的密度、与钛基体出色的界面结合等优势而成为极佳的增强材料^[6-10]。陶瓷颗粒增强钛基复合材料具有制备简单、成本低、均匀性好等优点, 克服了传统钛

收稿日期: 2024-01-25

基金项目: 陕西省创新能力支撑计划项目 (2023KJXX-096); 陕西省重点研发计划项目 (2024GX-YBXM-355)

通信作者: 孙国栋 (1990—), 男, 高级工程师。

基复合材料强度和塑性协同性差的缺点^[11-13]。除此之外，烧结工艺对于钛基复合材料性能的提升至关重要，放电等离子烧结法（SPS）制备的钛基复合材料具有组织均匀、致密性好等特点^[14]，被研究人员广泛采用。例如，Mu 等^[15]采用 SPS 制备了石墨烯纳米片（GNP）非连续增强钛基复合材料，相比于纯钛，其力学性能得到显著提升。Nishimoto 等^[16]采用 SPS 技术在 1070 °C 下，在工业纯钛表面快速形成了厚度为 5 μm 的 TiC 层，提高了材料的耐蚀性与耐磨性。

钛基复合材料的力学性能对微观组织的变化极其敏感，而微观组织变化又取决于制备工艺中的各项参数。众多参数中，烧结温度的影响尤其显著。在压力相同的情况下，烧结温度直接影响致密度，烧结温度越高往往越致密。对于原位自生复合材料而言，烧结温度还决定着反应是否进行，或者是否充分进行，以及不同相区反应生成的不同组织结构，这些都对复合材料的性能起着至关重要的作用，因此研究烧结温度对钛基复合材料组织与性能的影响是十分必要的。本研究选取纯钛为基体，加入无定形碳纳米颗粒（ACNs），采用 SPS 制

备 ACNs/Ti 复合材料。通过调控烧结温度，探索烧结温度变化对 ACNs/Ti 复合材料组织结构及力学性能的影响，以期找到最佳的烧结温度，为钛基复合材料的制备提供借鉴。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用球形 TA1 纯钛粉末购自西安欧中材料科技股份有限公司，粉末粒径为 15~53 μm，化学成分如表 1 所示。

表 1 TA1 纯钛粉末的化学成分(w%)

Table 1 Chemical composition of TA1 pure titanium powder					
Fe	C	H	O	N	Ti
0.04	0.009	0.0006	0.084	0.014	Bal.

通过机械球磨法得到 Ti+0.5%ACNs 复合粉末（质量分数，下同），其微观形貌和相对应区域的能谱分析（EDS）结果如图 1 所示。

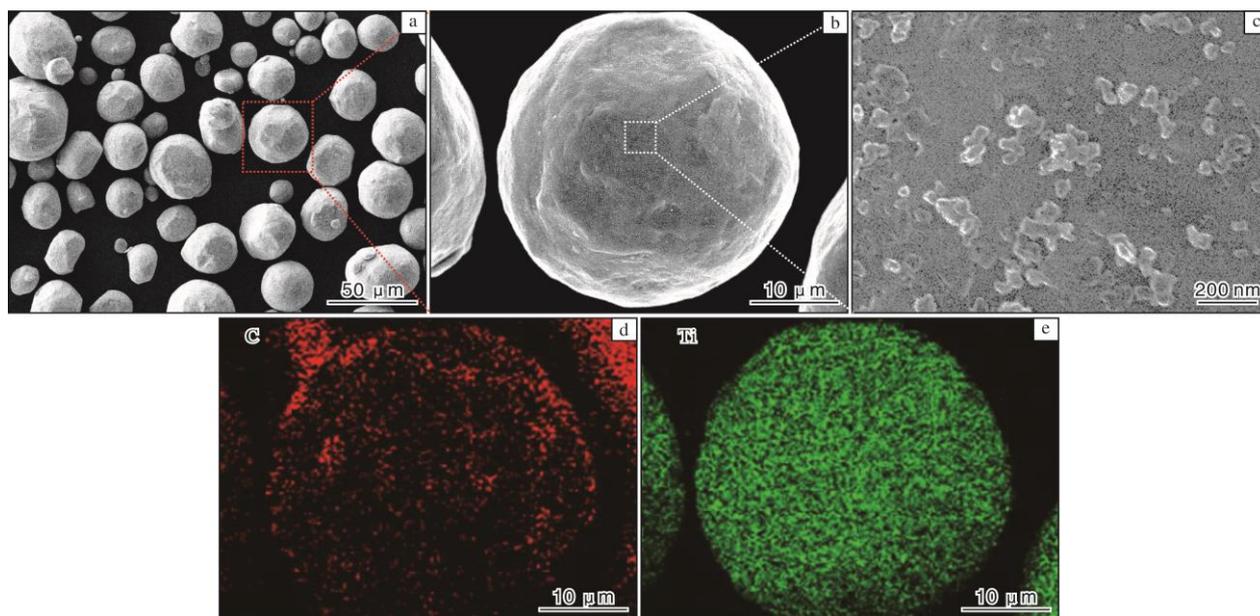


图 1 Ti+0.5%ACNs 复合粉末 SEM 照片及 EDS 结果

Fig.1 SEM morphologies (a-c) and EDS results (d, e) of Ti+0.5%ACNs composite powder

Ti+0.5%ACNs 复合粉末经过球磨后形状与原始 Ti 粉末相比发生了轻微的变化（图 1a、1b），原因是复合粉末在球磨过程中与球磨罐壁碰撞时发生了变形。由于实验中添加的增强体为无定形碳纳米颗粒，粒径较小，故宏观下未发现无定形碳纳米颗粒。从图 1c 可以看出，高放大倍数下钛粉末表面有无定形碳纳米颗粒存在。图 1d、1e 的 EDS 能谱分析结果可以证明，无定形碳纳米颗粒均匀包覆在钛粉末上。本实验所选择的增强体无定形碳纳米颗粒

具有粒径小、活性高的优点，相较于其他碳源增强体，可以更加均匀地分散开，避免了因增强体团聚而产生缺陷。

1.2 实验步骤

SPS 烧结采用上海晨华科技股份有限公司的 SPS-80T-20 型放电等离子烧结炉。在真空环境下对 Ti+0.5%ACNs 复合粉末进行烧结，具体工艺为：取 120 g 粉末放入 φ50 mm 的石墨模具中进行烧结，烧结压力为 40 MPa，真空度小于 10 Pa，升温速率为 100 °C/min，保

温时间为 5 min, 烧结温度分别为 800、850、900、1000 °C。烧结后得到 $\phi 50 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 的圆坯。

采用线切割从烧结块体上切取试样, 取样位置为远离块体表面的中心位置, 上下表面各切去 1 mm 的石墨模具接触层。拉伸样标距为 16 mm, 厚度为 2 mm。取 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的方块作为金相试样, 采用标准金相程序对样品表面进行机械研磨和抛光, 然后用由 HF、HNO₃ 和 H₂O 按体积比 5:10:85 组成的混合酸进行蚀刻。采用扫描电子显微镜 (SEM) 以及光学金相显微镜 (OM) 观察试样的微观组织。采用 UTM5105X 型电子万能试验机进行拉伸试验, 试验结束后利用 SEM 观察试样断口形貌。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 2 是在不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图 2 可以看出, ACNs/Ti 复合材料的衍射峰以 α -Ti 为主, 当烧结温度为 900 °C 和 1000 °C 时出现了 TiC 峰, 800 °C 和 850 °C 时没有明显的 TiC 峰。Choi 等人^[17]通过差热分析法 (DTA) 系统研究了 Ti 和 C 之间的反应, 发现在 685 °C 时可形成 TiC。本实验所选择的烧结温度均在 685 °C 以上, 均可以在烧结过程中生成 TiC。800 °C 和 850 °C 下没有明显的 TiC 峰可能是因为在该温度下反应不充分, 生成的 TiC 相较少, 因此最佳的烧结温度可以在 900 °C 和 1000 °C 中选择。

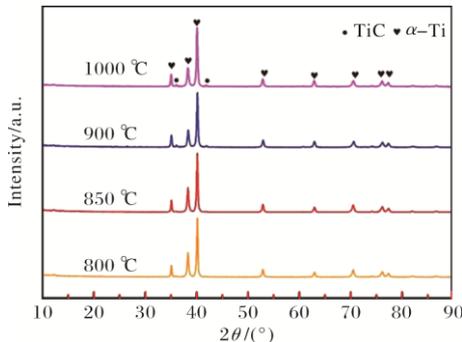


图 2 不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ACNs/Ti composites sintered by SPS at different temperatures

2.2 显微组织

图 3 为在不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料的 SEM 照片。由图 3 可见, 不同烧结温度下的复合材料中均有白色棒状组织出现, 推测可能是增强体 ACNs 与基体 Ti 在 SPS 烧结过程中发生反应, 生成了 TiC 增强相。对图 3c₁ 中的白色棒状组织进行 EDS 点扫分析, 结果显示白色物质中含有 Ti 和 C 两种元素, 且 Ti 和 C 的原子比接近 1:1, 证明边界处的白色棒状物为 TiC。

由图 3 可见, TiC 均沿着基体颗粒周围分布, 并形成了准连续网状结构。根据 Huang 等人^[18]的研究可知, 这种结构具有较好的力学性能。烧结温度为 800 °C 时网状结构尺寸最大, 随着烧结温度的升高, 网状 TiC 尺寸明显变小, 而且变细。当烧结温度为 1000 °C 时, 由于温度过高, TiC 相较于 850 °C 和 900 °C 有变粗的趋势。

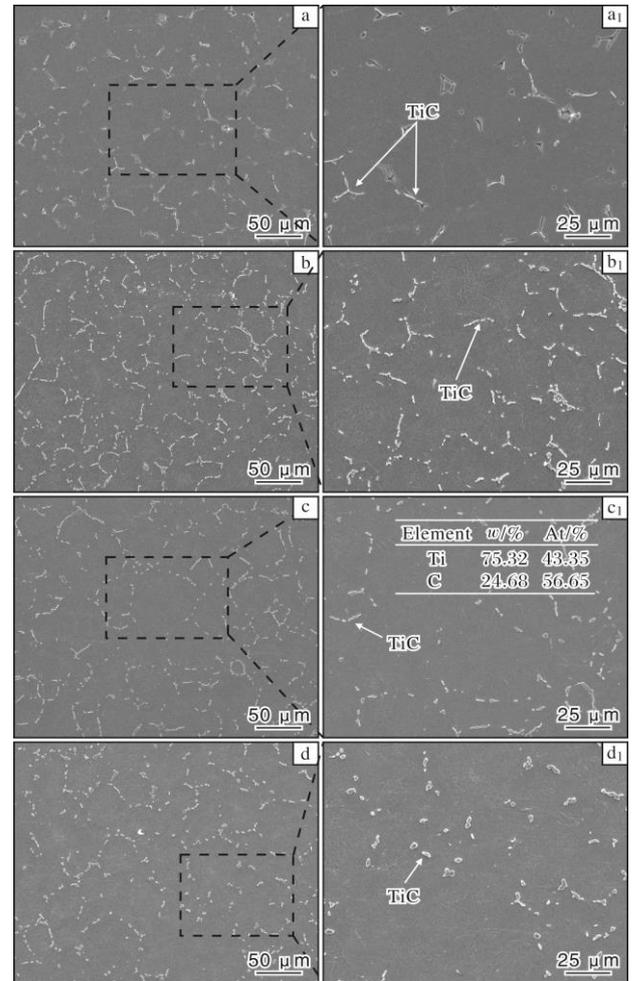


图 3 不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料 SEM 照片

Fig.3 SEM images of ACNs/Ti composites sintered by SPS at different temperatures: (a, a₁) 800 °C; (b, b₁) 850 °C; (c, c₁) 900 °C; (d, d₁) 1000 °C

图 4 为在不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料的金相照片。从图 4 可以看到, 烧结温度为 800 °C 时, TiC 增强相沿着基体颗粒边界分布, 且可以观察到少量孔洞, 说明复合材料不够致密。这是因为烧结温度过低, 未反应的 ACNs 残留在晶界处, 使得基体与其界面结合较差。当烧结温度提高至 850 °C 时, 生成的 TiC 相较于 800 °C 时明显变小且分布也较为弥散, 这是由于温度升高, 原子扩散速度加快, ACNs 的原子会充分运动到基体颗粒表面增强体含量较少的地方并与基体发生反应, 因

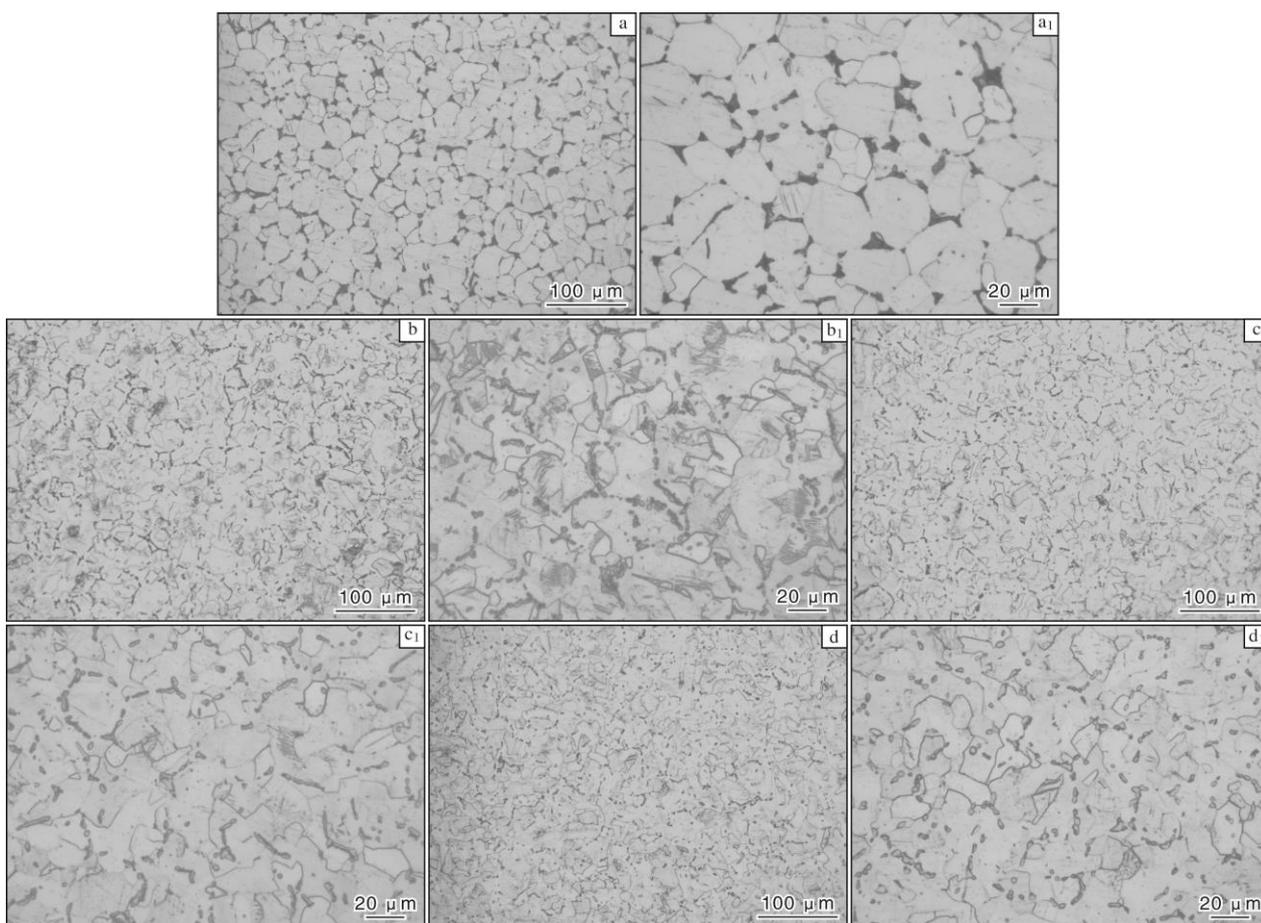


图4 不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料金相照片

Fig.4 OM micrographs of ACNs/Ti composites sintered by SPS at different temperatures: (a, a₁) 800 °C; (b, b₁) 850 °C; (c, c₁) 900 °C; (d, d₁) 1000 °C

此在此温度下生成的 TiC 更细小弥散。当烧结温度为 900 °C 时，这种细小弥散分布的 TiC 更为明显。当烧结温度为 1000 °C 时，由于温度过高，生成的 TiC 相较于 900 °C 有所长大。因此，从显微组织上分析，在 900 °C 烧结生成的 TiC 增强相最为细小弥散，推测 900 °C 为最佳烧结温度。

2.3 室温力学性能

图 5 是不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料的室温拉伸应力-应变曲线，表 2 是相对应的拉伸性能。由表 2 可知，900 °C 烧结 ACNs/Ti 复合材料的抗拉强度和延伸率分别达到 648.19 MPa 和 36.19%。与 900 °C 烧结复合材料相比，800 °C 烧结复合材料的抗拉强度虽然明显提高，但是延伸率损失较大；850 °C 烧结复合材料的抗拉强度降低了 14.74 MPa，损失较小，但延伸率降低了 10.42%；1000 °C 烧结复合材料的抗拉强度损失了 10 MPa，同时延伸率也损失了 5.99%。因此，900 °C 下复合材料具有最佳的强塑性匹配。这一结果与复合材料的组织结构分析也是一致的。800 °C 烧结复合材料的组织中 ACNs 与基体未完全反应，在拉伸过程中未反应

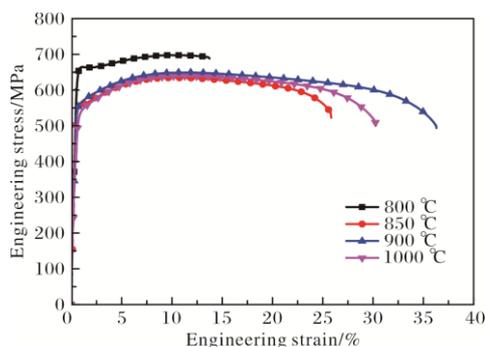


图5 ACNs/Ti 复合材料的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of ACNs/Ti composites

表 2 ACNs/Ti 复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of ACNs/Ti composites

Temperature/°C	$R_{p0.2}$ /MPa	R_m /MPa	A /%
800	650.48	696.63	13.69
850	543.25	633.45	25.77
900	551.02	648.19	36.19
1000	516.35	638.19	30.20

完全的碳化物可以承受更多载荷, 从而提高基体的强度, 但是与基体较弱的界面结合易产生微裂纹而发生断裂, 因此塑性很差。900 °C 烧结复合材料的组织中 TiC 最为细小弥散, 在拉伸过程中可为基体的变形提供有利条件, 所以塑性较好, 且细小弥散分布的增强相 TiC 也承载了较多的载荷, 提高了基体的强度。因此 900 °C 烧结复合材料的强塑性配比最好, 是最佳的烧结温度。

2.4 拉伸断口形貌

图 6 为不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料的拉伸断口形貌。从图 6a~a₂ 可以看出, 烧结温度为 800 °C 时, 拉伸断口呈现出许多凹凸不平的颗粒, 并且颗粒没有被撕裂的痕迹, 推测复合材料是以基体颗粒为

单元, 以基体颗粒周围的 TiC 增强相为承载的方式进行断裂的。由于 800 °C 烧结复合材料的组织呈现明显的网状结构, 且网状结构边界存在粗大的 TiC 增强相, 当裂纹扩展到网状边界的 TiC 增强相时, 由于 TiC 增强相的强度相较于基体更高, 裂纹则会向更容易断裂的 Ti 基体方向发生偏折, 导致复合材料呈现出裂纹沿着基体颗粒边界扩展的方式断裂, 这也表明增强相 TiC 延缓了拉伸过程中裂纹的扩展, 从而使复合材料强度提高。但由于 TiC 增强相较为粗大, 使得基体变形受到严重阻碍, 因此断口中韧窝较少, 塑性较差。

从图 6b~b₂ 可以看出, 烧结温度为 850 °C 时, 复合材料断口呈现出明显的韧窝和撕裂棱, 为典型的韧性断

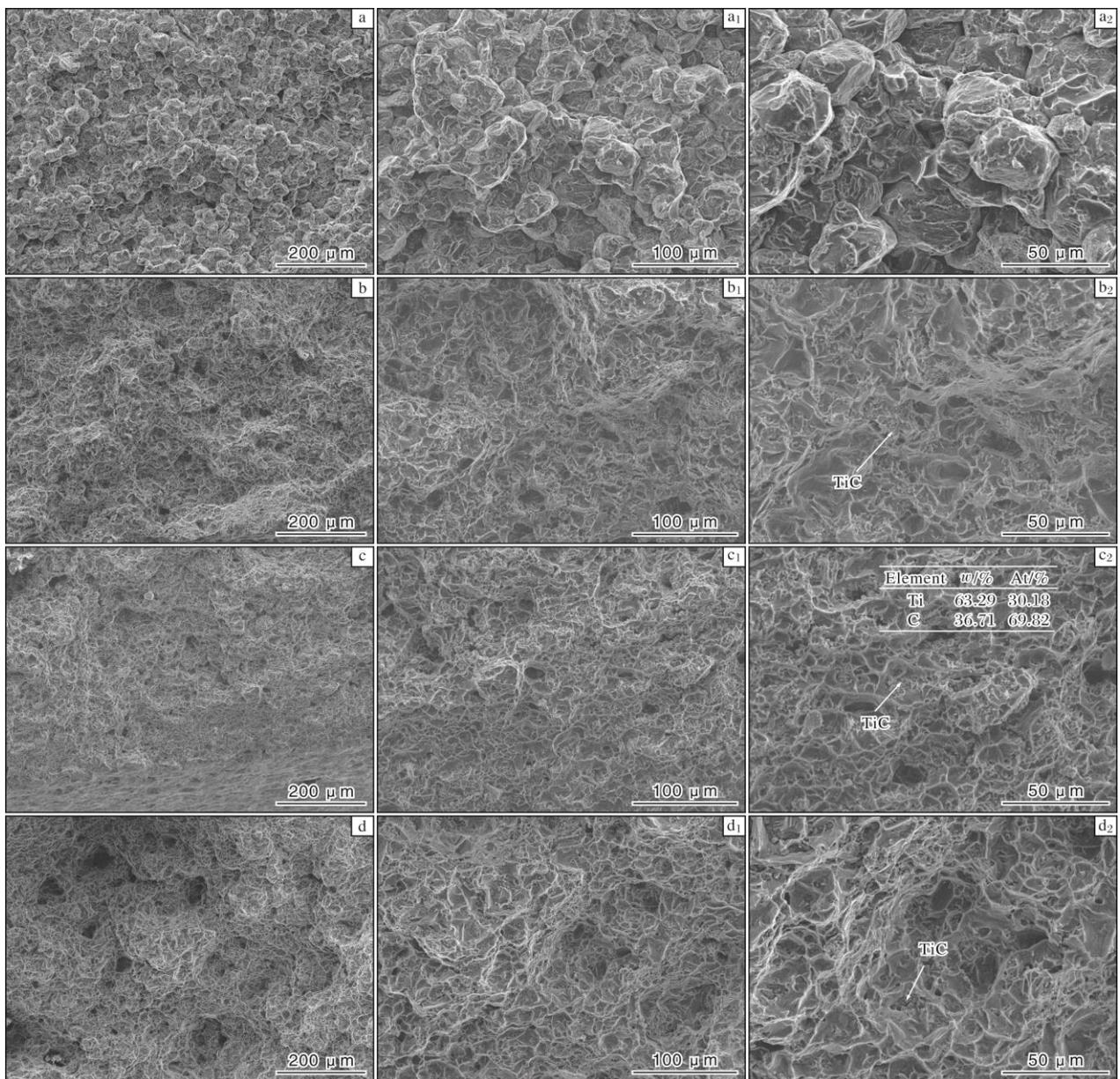


图 6 不同温度下经 SPS 烧结的 ACNs/Ti 复合材料断口形貌

Fig.6 Fracture morphologies of ACNs/Ti composites sintered by SPS at different temperatures: (a~a₂) 800 °C; (b~b₂) 850 °C; (c~c₂) 900 °C; (d~d₂) 1000 °C

裂。与 800 °C 烧结复合材料的断口相比, 850 °C 烧结复合材料的断口有更多的韧窝存在, 因而塑性更好。从图 6c~c₂ 可以看出, 烧结温度升高至 900 °C 时, 断口上有更多的细小韧窝, 因此 900 °C 烧结复合材料呈现出很好的塑性。从图 6d~d₁ 可以看出, 烧结温度为 1000 °C 时, 断口韧窝数量较 900 °C 减少, 但是多于 850 °C, 因此烧结温度为 1000 °C 时复合材料的塑性优于 850 °C, 但是低于 900 °C。

从图 6 还可以看到, 不同烧结温度下的断口韧窝中均存在细小的颗粒, 对 900 °C 烧结复合材料中的小颗粒进行 EDS 点扫分析, 结果如图 6c₂ 所示。可以看出, 小颗粒中仅含 Ti 和 C 元素, 证明该细小的颗粒即为 TiC。这是因为基体颗粒周围存在原位生成的且呈网状分布的 TiC 增强相, 由于 TiC 的强度高于基体颗粒, 在拉伸过程中, 高强度的网状增强相界面无法承受较大的变形量, 因此会在界面处形成裂纹并沿着网状界面进行断裂, 断口处存在大量的 TiC 也证明了这一点。强度高于基体的 TiC 增强相在断裂前承载了较多的载荷, 这也是强度提高的主要原因。网状分布的 TiC 增强相界面则无法承受较大的变形量, 且会限制与其相连的基体发生塑性变形, 这也是添加增强相后塑性下降的原因。

3 结 论

(1) 较低烧结温度 (800 °C) 下, 未反应的 ACNs 虽然对 ACNs/Ti 复合材料强度有所贡献, 但其与基体的界面结合强度较弱, 会导致复合材料的塑性严重下降。

(2) 较高烧结温度 (1000 °C) 下, 与基体充分反应的 TiC 颗粒过度生长后尺寸较大, 这一现象会造成 ACNs/Ti 复合材料强度下降。

(3) 当烧结温度为 900 °C 时, ACNs 与 Ti 基体完全反应生成 TiC 颗粒。这种细小弥散的 TiC 沿着基体颗粒周围分布并形成了准连续网状结构, 此时复合材料具有最佳的强塑性匹配, 抗拉强度、屈服强度、延伸率分别为 648.19 MPa、551.02 MPa、36.19%。

参考文献 References

- [1] Geetha M, Singh A K, Asokamani R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review[J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54 (3): 397-425.
- [2] 申发磊, 夏维龙, 娄殿军, 等. 热处理对增材制造生物纯钛力学性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(1): 232-240.
- [3] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 844-879.
- [4] Wang S, Huang L J, An Q, et al. Strength-ductility synergy of in-situ TiB/Ti6Al4V composites with tailored hierarchical TiB distributions[J]. *Ceramics International*, 2022, 48: 35069-35075.
- [5] Le J W, Han Y F, Qiu P K, et al. Insight into the formation mechanism and interaction of matrix/TiB whisker textures and their synergistic effect on property anisotropy in titanium matrix composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 110: 1-13.
- [6] 毛小南, 张廷杰, 张小明, 等. TiC 颗粒增强钛基复合材料的形变[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(4): 245-248.
- [7] Lu W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructural characterization of TiC in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 327: 248-252.
- [8] 刘超, 孔祥吉, 吴胜文, 等. 生物医用 Ti6Al4V 合金粉末注射成形工艺研究[J]. *粉末冶金工业*, 2018(3): 217-222.
- [9] Zhang C, Guo Z M, Yang F, et al. In situ formation of low interstitials Ti-TiC composites by gas-solid reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 37-44.
- [10] Feng Y J, Cui G R, Zhang W C, et al. High temperature tensile fracture characteristics of the oriented TiB whisker reinforced TA15 matrix composites fabricated by pre-sintering and canned extrusion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 164-172.
- [11] Sun S Y, Wang M M, Wang L Q, et al. The influences of trace TiB and TiC on microstructure refinement and mechanical properties of in situ synthesized Ti matrix composite[J]. *Composite Part B: Engineering*, 2012, 43: 3334-3337.
- [12] Goh C S, Wei J, Lee L C, et al. Properties and deformation behaviour of Mg-Y₂O₃ nanocomposites[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(15): 5115-5121.
- [13] Dong L L, Lu J W, Fu Y Q, et al. Carbonaceous nanomaterial reinforced Ti-6Al-4V matrix composites: properties, interfacial structures and strengthening mechanisms[J]. *Carbon*, 2024, 164: 272-286.
- [14] 高濂. 放电等离子烧结技术[J]. *无机材料学报*, 1997, 12(2): 129-133.
- [15] Mu X N, Zhang H M, Cai H N, et al. Microstructure evolution and superior tensile properties of low content graphene nanoplatelets reinforced pure Ti matrix composites[J]. *Materials Science Engineering A*, 2017, 72: 5091-5093.
- [16] Nishimoto A, Nishi C. Carbide layer coating on titanium by spark plasma sintering technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 353: 324-328.
- [17] Choi Y, Rhee S W. Effect of aluminium addition on the combustion reaction of titanium and carbon to form TiC[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(24): 6669-6675.
- [18] Huang L J, Geng L, Li A, et al. In situ TiBw/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(11): 996-999.