2013 年 12 月 Dec. 2013

热压烧结制备调控组织 TiB_w/Ti 复合材料

黄陆军,唐 骜,胡 悦,陆成杰,耿 林

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

摘 要:通过降低钛粉尺寸与增加球磨能量以增大钛粉比表面积,提高网状结构钛基复合材料中最大增强相含量, 获得更高的增强效果,并优化烧结温度。组织分析及力学性能测试结果显示:随着烧结温度的提高,TiB_w/Ti 复 合材料致密度提高,TiB_w增强相含量增加,力学性能提高,确定1200℃为最佳烧结温度。制备的复合材料存在 增强相富集区与增强相贫化区,制备出具有调控组织的12%TiB_w/Ti(体积分数)复合材料。其弯曲与压缩屈服强度 均超过1200 MPa,抗拉强度较基体纯Ti的提高136.6%,400℃高温压缩屈服强度较纯钛的提高9倍,表现出非 常优异的增强效果。

关键词: 钛基复合材料; TiB_w; 粉末冶金; 原位自生; 微观组织; 力学性能 **中图分类号**: TB331 **文献标志码**: A

Fabrication of TiB_w/Ti composites with tailored microstructure by reaction hot pressing

HUANG Lu-jun, TANG Ao, HU Yue, LU Cheng-jie, GENG Lin

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The volume fraction of titanium matrix composites was enhanced by decreasing Ti powder size and increasing Ti powder specific surface by enhancing milling energy in order to get higher strengthening effect. Additionally, the sintering temperature was optimized. The results of microstructure and mechanical properties show that the relative density of the TiB_w/Ti composites, the volume fraction of TiB_w reinforcement and the strength of the composites increase with increasing sintering temperatures. Therefore, the optimal sintering temperature is established to be 1 200 °C for the present systerm. TiB_w-rich region and TiB_w-lean region are still observed in the present composites. These indicate that 12%TiB_w/Ti (volume fraction) composites with a tailored microstructure are fabricated. Both the bending yield strength and the compressive yield strength of them are higher than 1 200 MPa. The ultimate tensile strength of the composites increases by 136.6%. Moreover, the compressive yield strength increases by 9 times at 400 °C. The present composites exhibit a superior strengthening effect.

Key words: titanium matrix composites; TiB_w; powder metallurgy; in situ; microstructure; mechanical properties

钛基复合材料(TMCs)因具有高比强度、高比刚 度、优良的高温性能及耐磨性能而备受瞩目^[1-4]。钛基 复合材料分为连续纤维增强钛基复合材料与颗粒、晶 须/短纤维增强的非连续增强钛基复合材料^[1]。非连续 增强钛基复合材料因各向同性、制备方法简单、成本 较低等优势成为航空、航天和汽车等领域中降低质量、 提高效能的最佳候选材料^[5-8]。经过近 30 年的研究, TiB 晶须因高模量、高硬度、与 Ti 相近的密度和热膨 胀系数以及较好的化学稳定性被认为钛基复合材料中 最佳增强相^[1,9-10]。通过原位反应自生技术与粉末冶金 法相结合,制备的非连续增强钛基复合材料表现出增 强体与基体界面结合强度高、组织可控和力学性能高

基金项目:国家高技术研究发展计划资助项目(2013AA031202);国家自然科学基金资助项目(51101042,51271064),第五届中国博士后特别资助项目(2012T50327)

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 黄陆军, 讲师, 博士; 电话: 0451-86418836; E-mail: huanglujun@hit.edu.cn

等优点,被认为是制备非连续增强钛基复合材料的最 佳方法^[1,9]。

然而,在传统的研究中,为了制备增强体均匀分 布的钛基复合材料,需要将钛粉颗粒研磨列非常细小, 不可避免地引入较多 H 和 O 等杂质。同时,均匀分布 的增强体对基体产生更大的割裂作用,使得制备的钛 基复合材料表现出非常大的脆性,严重影响 TMCs 进 一步发展^[1,6,11]。在最近的研究中,通过优化组织结构 或增强相的分布状态进一步提高其力学性能^[2,10]。前 期设计并制备的网状结构钛基复合材料因增强相富集 区包围增强体贫化区形成网状结构,而表现出非常优 异的强韧化效果^[12-13],并且这种微观呈非均匀网状分 布而宏观呈均匀分布的组织结构,与 LU^[14]的建议吻 合,即只有以可控的方法改变增强体分布结构,制备 出新型的多级复合材料组织结构,才能使现有复合材 料综合性能得到进一步提高。

然而,在网状结构钛基复合材料中,由于大尺寸 钛粉基体颗粒的使用及三维网状结构的特点,增强相 含量不易过高,否则会使复合材料致密度降低以及力 学性能急剧下降^[12-13]。为了进一步提高网状结构钛基 复合材料的强韧化效果,亟待解决的问题就是如何在 不破坏钛粉颗粒的情况下,增加钛粉的比表面积。本 文作者通过降低基体钛粉颗粒尺寸和增加球磨能量将 球形钛粉砸成盘状两种方式同时增大钛粉比表面积, 以获得增强效果更高的钛基复合材料。本研究对通过 优化组织结构来提高金属基复合材料综合性能也具有 较大的指导意义。

1 实验

在粉末冶金法制备钛基复合材料中,为提高球形 钛粉颗粒的比表面积,一方面通过降低颗粒尺寸,另 一方面增大球磨能量将球形钛粉砸扁成盘状。因此, 本研究使用颗粒尺寸为 45~85 µm 的纯钛粉(前期研究 工作中钛粉平均颗粒尺寸为 180~220 µm^[12-13]与 45~125 μm^[15-16]), TiB2粉末粒径仍为 1~8 μm。将纯 Ti 粉与细小 TiB2 粉按质量比 93:7 称量后进行球磨, 球磨工艺参数通过前期优化获得: 球磨速度 250 r/min, 球料比 5:1, 球磨时间 11 h。在球磨过程中, 由于球磨能量较高,且纯钛粉硬度较低,球形钛粉部 分被砸扁成盘状,如图1所示。然而,由于钛粉粒径 分布不均及球磨时间不长,所以只能将部分钛粉砸成 盘状。如果增加球磨速度或球磨时间,可能将所有钛 粉都砸成盘状,但也会使得部分钛粉发生破碎出现新 鲜表面而容易引入杂质 。由于 TiB2 陶瓷颗粒硬度较 Ti 粉大, 在球磨的过程中, 细小的 TiB, 被均匀地镶嵌 到大尺寸 Ti 粉表面,如图1所示。为优化烧结工艺, 分别在1000、1100和1200℃对混合粉末进行热压 烧,结制备钛基复合材料,压力为20MPa,保温保压 1 h^[17]。在热压烧结条件下, Ti 粉颗粒之间发生致密 化; TiB2与Ti发生原位自生反应生成TiB增强相。按 质量比 93:7 计算, 原位自生反应生成的 TiB 体积分数 约为12%。



图1 具有调控组织的 TiB_w/Ti 复合材料制备流程图

Fig.1 Preparation flowchart of TiB_w/Ti composites with tailored microstructure: (a) Pure Ti powder; (b) TiB_2 powder; (c) Mixed powders (insert image is the magnified surface of pure Ti); (d) Schematic image of mixed powders; (e) Schematic image of TiB_w/Ti composites

s698

对制备的钛基复合材料进行室温三点弯曲、室温 压缩、室温拉伸与高温压缩力学性能测试,以评价其 力学性能。室温三点弯曲试样为长方体型试样,其标 距部分尺寸为 35 mm×4 mm×3 mm。室温压缩与高 温压缩均为圆柱形试样,试样尺寸为 d6 mm×9 mm。 拉伸试样为矩形(狗骨型),其标距部分尺寸为 15 mm×5 mm×2 mm。所有测试速率均为 0.5 mm/min。 室温测试在 Instron-5569 电子万能试验机上完成,高 温测试在 Instron-1186 电子万能试验机上完成。对制 备的钛基复合材料进行组织分析,将试样抛光后进行 轻微腐蚀,然后进行二次电子显微观察,组织分析使 用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4700),另外,对 拉伸断口进行 SEM 观察分析,以解释其强韧化机理。

2 结果与讨论

图 2 所示分别为1 100 与1 200 ℃热压烧结制备的 TiB_w/Ti 复合材料 SEM 像。从图 2(a)与(b)中可以看出, 1 100 ℃时烧结制备的钛基复合材料没有完全致密,这 是由于烧结温度较低与增强相含量较高共同作用的结 果。增强相含量较高使得变形抗力增加,另外,由于 烧结温度较低,反应速度较慢,TiB₂陶瓷相仅少量转 化为 TiB_w,更多地存在于颗粒表面,烧结颈仍为陶瓷

相使得烧结致密化困难。值得指出的是, 1 100 ℃ 制备的钛基复合材料致密度与生成的 TiB_w 增强相含 量都明显高于1000 ℃制备的钛基复合材料。从图2(c) 与(d)可以看出,当烧结温度升高到1200℃时,一方 面,变形抗力继续降低,使得致密化容易;另一方面, 由于温度较高, TiB2与Ti迅速反应完全, 生成的TiBw 向基体内部生长,因此降低烧结颈处陶瓷相含量,而 且反应释放的热量迅速软化烧结颈,最终使得 1 200 ℃制备的钛基复合材料完全致密。反应生成的 TiB 相 以晶须状形式存在,长度为20~80 µm,直径为1~4 µm, 且呈无规则的三维分布,这保证了钛基复合材料的各 向同性。另外,特别需要指出的是,虽然球磨能量增 加可以使部分球形颗粒变成圆盘状,但是没有将大尺 寸钛粉磨碎,也没有将所有钛粉变成圆盘状。因此, 组织中仍能清晰分辨出增强相富集区与增强相贫化 区,这将更有利于充分发挥增强相的增强效果与基体 的韧化效果^[18]。

为进一步研究烧结温度对钛基复合材料的影响及 获得最佳的烧结工艺,对不同温度下制备的钛基复合 材料进行室温三点弯曲与压缩力学性能测试,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着烧结温度的升高,复 合材料弹性模量升高、强度升高、断裂应变增加,这 是因为随着烧结温度的升高复合材料中孔洞减少、致 密度增加、原位自生反应生成 TiB_w 增强相含量升高。



图 2 1100 与 1200 ℃烧结制备的 12%TiB_w/Ti 复合材料 SEM 像

Fig.2 SEM images of 12%TiB_w/Ti composites fabricated at 1100 by a low (a) and a high (b) magnification, and at 1200 °C by a low (c) and a high (d) magnification



图 3 不同温度下烧结制备的钛基复合材料室温弯曲与压 缩应力-应变曲线

Fig.3 Bending stress-strain curves (a) and compressive stress-strain curves (b) of 12%TiB_w/Ti composites fabricated at different temperatures

特别需要指出的是,当烧结温度达到1200℃时,弯 曲屈服强度与压缩屈服强度都超过1200 MPa,考虑 到测试材料为烧结态复合材料,没有经过热挤压变形、 热轧制变形等任何后续处理,且基体材料为纯钛,这 么高的强度体现出非常优异的增强效果。结合图2分 析可以确定,1200℃烧结制备的复合材料达到最佳的 状态。前期研究^[19]表明:继续升高温度不会产生更好 的效果。因此,确定最佳烧结温度为1200℃。

为更全面的研究通过优化组织结构获得的钛基复 合材料的增强效果,结合前面组织分析与弯曲及压缩 力学性能测试结果,对在1200℃下烧结制备的钛基 复合材料与纯钛材料进行室温拉伸性能测试结果如图 4所示。从图中可以看出,12%TiB_w/Ti复合材料的抗 拉强度、屈服强度、弹性模量都较纯钛有较大程度的 提高。纯钛的抗拉强度为410 MPa,而引入原位自生 体积分数为12%的增强体后,材料的抗拉强度上升至 970 MPa,提高136.6%。与前期研究结果相比^[15-16], 通过提高基体钛粉的比表面积,有效引入更高体积分 数的 TiB_w增强相,表现出更高的增强效果。虽然钛基 复合材料塑性水平较纯钛材料有较大程度的降低,伸 长率也达到 2.6%,考虑到抗拉强度 136.6%的增强效 果,以及没有经过任何后续处理的烧结态钛基复合材 料,2.6%的伸长率是良好的塑性水平。由于特殊的 B27 结构,TiB 均以晶须形式生长,但没有固定的生长方 向。因此,制备的 TiB_w/Ti 复合材料是各向同性的。



图 4 纯钛及 12%TiB_w/Ti 复合材料室温拉伸应力—应变曲 线

Fig.4 Tensile stress–strain curves of pure Ti and 12%TiB_w/Ti composites

抗拉强度极大的提高并具有一定的塑性水平是因 为:一方面,通过调控复合材料的组织结构及优化烧 结温度, 使得加入的 TiB2 都能与 Ti 基体发生反应生 成 TiB_w 增强相, 且制备的复合材料完全致密, 即获得 较高体积含量的 TiBw 增强钛基复合材料;另一方面, 如图 2 所示,虽然通过调控组织结构使得增强相含量 提高,但仍然存在增强相富集区及贫化区,增强相富 集区的存在有利于承担载荷以提高其增强效果。而增 强相贫化区有利于阻碍裂纹扩展、降低裂纹扩展速度, 从而保证钛基复合材料的塑性水平,最终使得增强相 的增强效果以及基体的韧化效果得以充分发挥。另外, 晶须状的 TiB 增强相像销钉一样,长入相邻的钛颗粒 内部,这将起到一个很好的连接作用。当受到外界作 用力时,由于 TiB 晶须的作用,使得复合材料变形时, 每个钛颗粒变形都会通过 TiB 晶须的作用受到相邻多 个钛颗粒的约束。这样的复合材料变形不再像多晶体 一样协调变形,而更像单晶体一样的整体变形,使得 复合材料弹性模量和强度增大。这将 TiB 晶须的高强 度与钛基体的高塑性充分发挥出来。因此,本研究中, 通过调整组织结构制备的 12%TiBw/Ti 复合材料表现 出优异的力学性能。

为研究制备的 12%TiB_w/Ti 复合材料的强韧化机

理,对复合材料拉伸断口进行 SEM 形貌分析,如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,断口断面凹凸不平,没 有明显的大块基体撕裂区,也没有类似陶瓷断裂的大 块平整区,主要为 TiBw 断裂及增强相周围基体的撕 裂。没有大块基体被撕裂说明增强相贫化区充分发挥 阻碍裂纹扩展及承载应变的作用,使得复合材料不至 于出现脆断。TiBw断裂及周围基体的撕裂说明增强相 存在阻碍位错运动、导致位错累积及增殖、使得增强 体充分发挥出其增强效果。从图 5(b)中可以看出,拉 伸过程中大量的 TiB 晶须被拉断,不仅包括垂直于拉 伸方向的也包括平行于拉伸方向的,说明增强体有效 地传递和承担载荷, TiB 晶须的高强度得到充分的发 挥。这也是这种钛基复合材料具有高强度的主要原因。 另外,断裂的TiBw周围存在细小的韧窝及撕裂棱,这 说明一方面增强相的存在对基体有细化晶粒的作用, 从而有利于复合材料综合性能的提高:另一方面,通 过增加Ti颗粒比表面积降低TiBw增强相的局部含量, 起到改善其综合性能的目的。



图 5 12%TiB_w/Ti 复合材料拉伸断口 SEM 像

Fig.5 SEM images of fracture surface of 12%TiB_w/Ti composites

图 6 所示为 12%TiB_w/Ti 复合材料与纯 Ti 在不同 温度下的高温压缩力学性能测试结果。纯钛在 400 ℃ 时压缩屈服强度仅为 59 MPa,这是因为纯钛材料随着 温度升高,原子间结合力急剧变小,滑移系的临界切 应力急剧下降,使材料软化,位错滑移与晶界转动更 容易。然而,400、450 和 500 ℃下,钛基复合材料的 压缩屈服强度分别达到 535、452 和 392 MPa。对比发现,通过引入 12%的 TiB_w 增强相及调整组织结构,使得钛基复合材料 400 ℃时的抗压屈服强度较纯钛的提高 9 倍。在 500 ℃时复合材料的压缩屈服强度也远高于纯钛在 400 ℃时的屈服强度。因此,本研究制备的 钛基复合材料较纯钛材料,高温力学性能及使用温度 都得到较大程度的提高。另外,随着测试温度的提高, 复合材料的强度降低。这是由于随着温度的提高,纯 钛基体软化程度加剧,使得基体传递给增强体的载荷 减小,从而带来强度降低。



图6 不同温度下纯钛及12%TiB_w/Ti复合材料压缩应力-应变曲线

Fig.6 Compressive stress—strain curves of pure Ti and 12% TiB_w/Ti composites at different temperatures

另外,随着温度的提高,钛基复合材料的弹性模 量降低,却明显大于纯钛材料的弹性模量,这是因为 高温下纯钛原子间作用力很小,使得弹性模量大幅降 低。然而 500 ℃以下随温度的升高钛基复合材料中的 TiB_w 增强相的弹性模量降低不明显,这就使得 TiB_w 增强相在高温下的增强效果更加显著。在 400~500 ℃ 下,这种钛基复合材料的压缩断裂应变也都达到 40% 以上,表现出优异的塑性性能,表明这种复合材料具 有一定的高温成形能力。

3 结论

 1)通过降低钛粉颗粒尺寸及增加球磨能量成功 制备出致密的且表现出更高增强效果的烧结态
 12%TiB_w/Ti复合材料。

2) 随着烧结温度的提高,TiB_w/Ti 复合材料致密 度提高,TiB_w增强相含量增加,且力学性能提高,最 佳烧结温度为1200℃。 第23卷专辑1

3) 由于调控组织结构及引入 12%TiB_w 增强相, TiB_w/Ti 复合材料室温抗拉强度较纯钛提高 136.6%, 达到 970 MPa。

4) 制备的 12%TiB_w/Ti 复合材料 400 ℃时的压缩 屈服强度比纯钛提高 9 倍,表现出更高的高温增强效 果和使用温度。

REFERENCES

- TJONG S C, MAI Y W. Processing-structure- property aspects of particulate and whisker-reinforced titanium matrix composites[J]. Composite Science and Technology, 2008, 68(3/4): 583-601.
- [2] 李 伟,宋卫东,宁建国,毛小南. 应变速率对 TP-650 钛基 复合材料拉伸力学行为的影响[J].中国有色金属学报,2010, 20(6):1131-1136.
 LI Wei, SONG Wei-dong, NING Jian-guo, MAO Xiao-nan. Effect of strain rate on tensile mechanical behavior of TP-650 titanium matrix composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1131-1136.
- [3] 郭相龙,李九霄,王立强,覃继宁,吕维洁,张 荻. 热轧钛
 基复合材料的微观组织和力学性能[J].中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s224-s228.
 GUO Xiang-long, LI Jiu-xiao, WANG Li-qiang, QIN Ji-ning,

LÜ Wei-jie, ZHANG Di. Microstructure and mechanical properties of hot-rolled titanium matrix composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s224–s228.

- [4] 李九霄, 王立强, 覃继宁, 陈一飞, 吕维洁, 张 荻. 热处理 对原位 TiB 和 La₂O₃ 增强 IM1834 拉伸性能的影响[J]. 中国有 色金属学报, 2010, 20(S1): s606-s610.
 LI Jiu-xiao, WANG Li-qiang, QIN Ji-ning, CHEN Yi-fei, LÜ Wei-jie, ZHANG Di. Effect of heat treatment on tensile properties of in situ synthesized (TiB+La₂O₃)/Ti composite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s606-s610.
- [5] SEN I, TAMIRISAKANDALA S, MIRACLE D B, RAMAMURTY U. Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6AI-4V alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(15): 4983–4993.
- [6] MORSI K, PATEL V V. Processing and properties of titanium-titanium boride (TiB_w) matrix composites — A review[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(6): 2037–2047.
- [7] 胡加瑞,肖来荣,蔡一湘,李 威,罗 锴,刘 彦. TiC 颗粒 增强钛基复合材料的热变形行为及加工图[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 43(5): 1672-1677.
 HU Jia-rui, XIAO Lai-rong, CAI Yi-xiang, LI Wei, LUO Kai, LIU Yan. Hot deformation and processing map of titanium matrix composites reinforced by TiC particulates[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2013, 43(5): 1672-1677.
- [8] 胡加瑞,肖来荣,罗锴,刘 彦,李 威,蔡一湘. TiC 颗粒 增强钛基复合材料的高温变形行为[J].中国有色金属学报,

2010, 20(S1): s193-s197.

HU Jia-rui, XIAO Lai-rong, LUO Kai, LIU Yan, LI Wei, CAI Yi-xiang. Hot deformation behavior of titanium based matrix composites reinforced by TiC particulates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s193–s197.

- [9] GORSSE S, MIRACLE D B. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements [J]. Acta Materialia, 2003, 51(9): 2427–2442.
- [10] PATEL V V, El-DESOUKY A, GARAY J E, MORSI K. Pressure-less and current-activated pressure-assisted sintering of titanium dual matrix composites: Effect of reinforcement particle size [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 507(1/2): 161–166.
- [11] HAN Chao, LI Yun-cang, LIANG Xiao-guang, CHEN Lian-ping, ZHAO Na, ZHU Xin-kun. Effect of composition and sintering temperature on mechanical properties of ZrO₂ particulatereinforced titanium-matrix composite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1855–1859.
- [12] HUANG L J, GENG L, PENG H X, ZHANG J. Room temperature tensile fracture characteristics of in situ TiB_w/Ti6Al4V composites with a quasi-continuous network architecture [J]. Scripta Materialia, 2011, 64(9): 844–847.
- [13] HUANG L J, GENG L, WANG B, WU L Z. Effects of volume fraction on the microstructure and tensile properties of in situ TiB_w/Ti6Al4V composites with novel network microstructure [J]. Materials and Design, 2013, 45: 532–538.
- [14] LU K. The future of metals [J]. Science, 2010, 328: 319–320.
- [15] HUANG L J, WANG S, DONG Y S, ZHANG Y Z, PAN F, GENG L, PENG H X. Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of in situ TiB_w/Ti composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 545: 187–193.
- [16] HUANG Lu-jun, CUI Xi-ping, GENG Lin, FU Yu. Effects of rolling deformation on microstructure and mechanical properties of network structured TiB_w/Ti composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(S1): s79–s83.
- [17] 黄陆军,唐 骜,戎旭东,耿 林. 热轧制变形对网状结构 TiBw/Ti6Al4V 组织与性能的影响[J]. 航空材料学报, 2013, 33(2): 8-12.
 HUANG Lu-jun, TANG Ao, RONG Xu-dong, GENG Lin. Effects of hot rolling deformation on microstructure and

mechanical properties of $TiB_w/Ti6Al4V$ composites with network microstructure [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2013, 33(2): 8–12.

- [18] HUANG L J, GENG L, PENG H X, KAVEEDRAN B. High temperature tensile properties of in situ TiB_w/Ti6Al4V composites with a novel network reinforcement architecture [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 534(1): 688–692.
- [19] HUANG L J, GENG L, PENG H X, BALASUBRAMANIAM K, WANG G S. Effects of sintering parameters on the microstructure and tensile properties of in situ TiB_w/Ti6Al4V composites with a novel network architecture [J]. Materials and Design, 2011, 32(6): 3347–3353.