

文章编号: 1004-0609(2005)11-1727-06

原位合成多元增强钛基复合材料($\text{TiB} + \text{TiC} + \text{Y}_2\text{O}_3$)/Ti^①

吕维洁, 徐 栋, 覃继宁, 张 荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 利用钛与 B_2O_3 、 B_4C 和稀土钇之间的化学反应, 采用真空非自耗电弧炉熔炼工艺, 原位合成多元、多尺度、不同形状增强体增强的钛基复合材料——($\text{TiB} + \text{TiC} + \text{Y}_2\text{O}_3$)/Ti。利用热力学机理分析了制备该种材料的可行性, 通过 X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电镜、电子探针和透射电镜分析了复合材料的物相组成、增强体的微观形貌和材料的显微组织。结果表明: 复合材料的增强体为 TiB、TiC 和 Y_2O_3 ; 生成的增强体分布均匀; 复合材料的晶粒非常细小; TiB 为针状; TiC 为等轴状和近似等轴状; Y_2O_3 的形貌随着稀土 Y 含量的增加从近似等轴状粗化生长为树枝状; 材料中存在较多纳米级的球状增强体; 增强体 TiB、TiC、 Y_2O_3 和钛基体界面干净, 没有界面反应物存在。

关键词: 原位合成; 钛基复合材料; 多元增强体; 氧化钇; 显微组织

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

In-situ synthesis of multiple ceramic particulates reinforced titanium matrix composites ($\text{TiB} + \text{TiC} + \text{Y}_2\text{O}_3$)/Ti

LÜ Weijie, XU Dong, QIN Jirning, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, China)

Abstract: The novel titanium matrix composites, ($\text{TiB} + \text{TiC} + \text{Y}_2\text{O}_3$)/Ti, which were reinforced with multiple ceramic particulates in different sizes and shapes, were synthesized by the chemical reaction among Ti, B_2O_3 , B_4C and rare earth metal Y by vacuum non-consumable arc-melting technique. The thermodynamical feasibility of the in-situ reactions has been analyzed. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases in the composites. Microstructures of the composites were observed by means of optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), electron probe and transmission electron microscope (TEM). The results show that the composites consist of Ti, TiB, TiC and Y_2O_3 . The reinforcements are distributed uniformly in the matrix. The crystal grain of the composites is finer than that of pure titanium. TiB grows in needle shapes and TiC grows in equiaxed and near-equiaxed shapes. Y_2O_3 grows from near-equiaxed shapes to dendritic shapes with increasing the content of Y. Some sphere-shaped reinforcements with nanometer sizes exist in the composites. The interfaces between reinforcements of TiB, TiC and Y_2O_3 and Ti matrix are clear without any interfacial reactions.

Key words: in-situ synthesis; titanium matrix composite; multiple ceramic particulate reinforcements; Y_2O_3 ; microstructure

钛基复合材料具有高比强、高比模量、耐腐蚀、耐高温、无磁性、热膨胀系数低等优点, 因而

① 基金项目: 全国优秀博士学位论文专项基金资助项目(200332); 上海市科委资助项目(04DZ14002, 04QMX1412, 0452nm045); 航空基金资助项目(03GZ57007)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

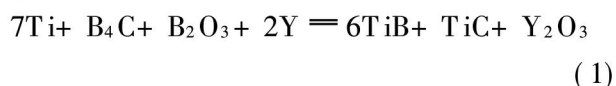
作者简介: 吕维洁(1973-), 男, 副教授, 博士

通讯作者: 吕维洁, 副教授; 电话: 021-62933106; 传真: 021-62822012; E-mail: luweijie@sjtu.edu.cn

在航空航天、石油、化工、造船、能源、体育、医疗等领域得到广泛的应用^[1~3]。钛基复合材料主要分为两大类:纤维增强钛基复合材料和颗粒增强钛基复合材料。纤维增强钛基复合材料性能各向异性、工艺复杂且价格昂贵;而颗粒增强钛基复合材料性能各向同性、力学性能优异、加工容易、成本相对较低,因而引起广泛的关注。近年来,原位自生技术因其工艺简单、成本低廉等优点而广泛应用于制备颗粒增强钛基复合材料^[4, 5]。与传统的外加法制得的复合材料相比,原位自生钛基复合材料的增强体和基体相容性好,界面清晰,结合强;增强体和基体在热力学上稳定,因此在高温工作时,性能不易退化;增强体细小,在基体中分布均匀^[6]。

颗粒增强钛基复合材料的增强体通常为 TiB、TiB₂、TiC、Al₂O₃ 和 SiC,选择合适的增强体对复合材料相当重要。其中, TiB 被认为是最理想的增强体之一,因为其密度和热膨胀系数与钛合金的相近,弹性模量为 550 GPa,是钛的 5 倍,抗拉强度比钛大许多。TiC 也可用来作耐磨非连续增强钛基复合材料的增强体。而在钛合金中加入一定量的稀土,可以大大提高基体的高温瞬时强度和持久强度,稀土元素与合金中的氧结合形成氧化物粒子,在细化晶粒、提高疲劳性能、改善热稳定性等方面都发挥了有益的作用^[7~9]。因此,稀土氧化物在高温钛合金的研究应用上有着良好的前景。

当今,颗粒增强钛基复合材料大都采用一种或者两种增强体,多元增强的钛基复合材料还少有研究^[6]。多元多尺度复合材料各组分之间交互作用,可极大地弥补两元复合材料的缺点,产生两元复合材料所不具备的新性能,可以提高力学性能和物理性能。本文中作者选取 TiB、TiC 和 Y₂O₃ 为增强体,采用原位自生法,利用非自耗真空电弧炉制备多元增强的新型钛基复合材料 (TiB + TiC + Y₂O₃)/Ti, 反应式为:



1 实验

实验采用的原材料分别是:一级海绵钛;分析纯 B₂O₃ 粉末,纯度为 98%;高级研磨料 B₄C 粉末,纯度为 99%;稀土 Y 铸锭,纯度为 99%。将试样按不同体积分数的需要配置成 3 种成分,称取一定量 B₄C、B₂O₃ 和 Y,与海绵钛混合,放入真空非自耗电弧炉中,在氩气保护下熔炼,每个样品反复熔炼 3 次,得到钮扣状样品,其宏观质量良好,没有大的夹杂和气孔。并且在相同的熔炼条件下制备了纯 Ti 试样,成分见表 1。

相结构分析在 D-maxIV A 全自动 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,电压为 35 kV,电流为 20 mA。金相组织观测在莱卡金相显微镜 (LEICA MEF4A/M) 上进行。增强体的形貌和分布以及微区成分利用扫描电镜 (SEM, HITACHI S-520) 和电子探针 (JXA-8100) 进行观察和分析。利用透射电镜 (JEOL-2010) 观察增强体的显微结构,加速电压为 200 kV。

2 结果与分析

2.1 热力学分析及相分析

对 Ti-B₄C-B₂O₃-Y 原位自生反应体系进行了热力学计算。利用热力学原理和数据^[10],计算了反应式(1)的吉布斯自由能 ΔG , 计算结果如图 1 所示。由图 1 可知,反应式(1)的吉布斯自由能为负值,反应能够进行,由此说明制备原位自生 TiB、TiC 和 Y₂O₃ 多元增强的钛基复合材料在热力学上是可行的。

图 2 所示为试样 1-3 的 X 射线衍射图。从图 2 可以看出:在所制备的样品中,只有 Ti、TiB、TiC 和 Y₂O₃ 4 种相存在,试样唯一的区别是衍射峰的强度由于 Y₂O₃ 含量的增加而逐步增强。由此表明,利用真空非自耗电弧炉熔炼制备 (TiB + TiC +

表 1 钛基复合材料成分

Table 1 Compositions of (TiB + TiC + Y₂O₃)/Ti composites

Sample No.	Mass fraction of starting material / %				Composition of products (volume fraction) / %		
	B ₄ C	B ₂ O ₃	Y	Ti	TiB + TiC	Y ₂ O ₃	Ti
1	0.87	0.41	0.60	Bal.	5.00	0.91	Bal.
2	0.52	0.83	1.20	Bal.	3.10	1.90	Bal.
3	0.71	1.17	1.80	Bal.	5.00	2.60	Bal.
4				100			100

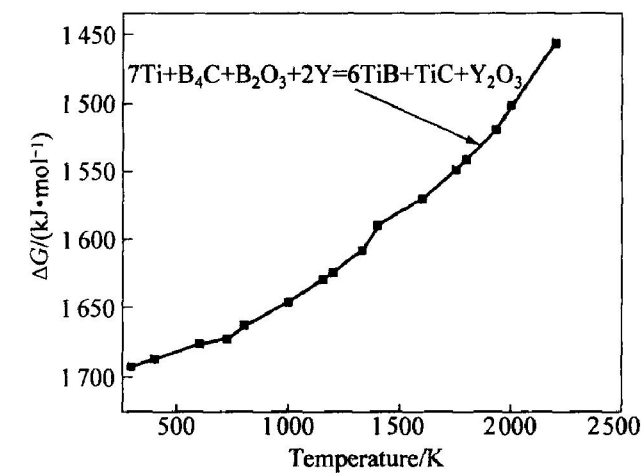


图 1 反应式(1)的 Gibbs 自由能 ΔG 随温度的变化

Fig. 1 Variation of Gibbs free energy ΔG with temperature for reaction(1)

Y₂O₃)/Ti 复合材料是切实可行的。

2.2 显微组织

图 3 所示为所制备材料的光学金相照片。从图 3 可以看出, 增强体在钛基体中分布比较均匀。与纯钛相比, (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti 复合材料的晶粒明显细化。增强体存在以下几种形态: 针状、等轴状或近似等轴状、短杆状及树枝晶状。通过图 4 对复合材料中相应元素的电子探针面扫描分析(图4)

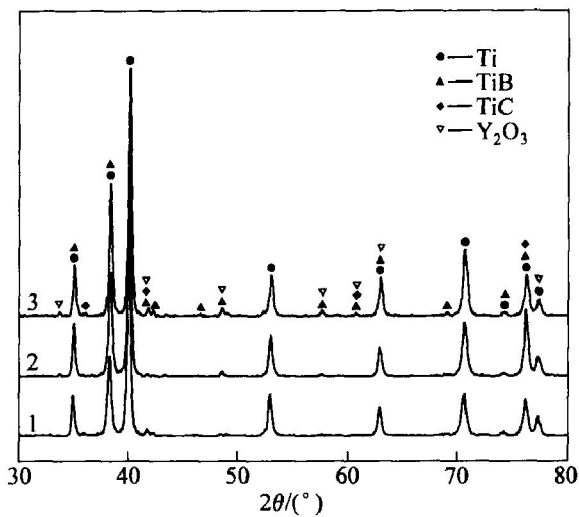


图 2 (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti 的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti in-situ composites

1—Sample 1; 2—Sample 2; 3—Sample 3

可知: 灰色的针状组织为 TiB; 灰色的等轴或近似等轴状和短杆状组织为 TiC; 黑色的等轴状和树枝状增强体为 Y₂O₃。

图 5 所示为(TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti 复合材料中 Y₂O₃ 形貌的 SEM 像。通过比较图 3 和图 5, 不难发现: 当复合材料中 Y 的含量较低时(0.6%, 质量分数, 图 3(a)), Y₂O₃ 为等轴状, 直径为大约

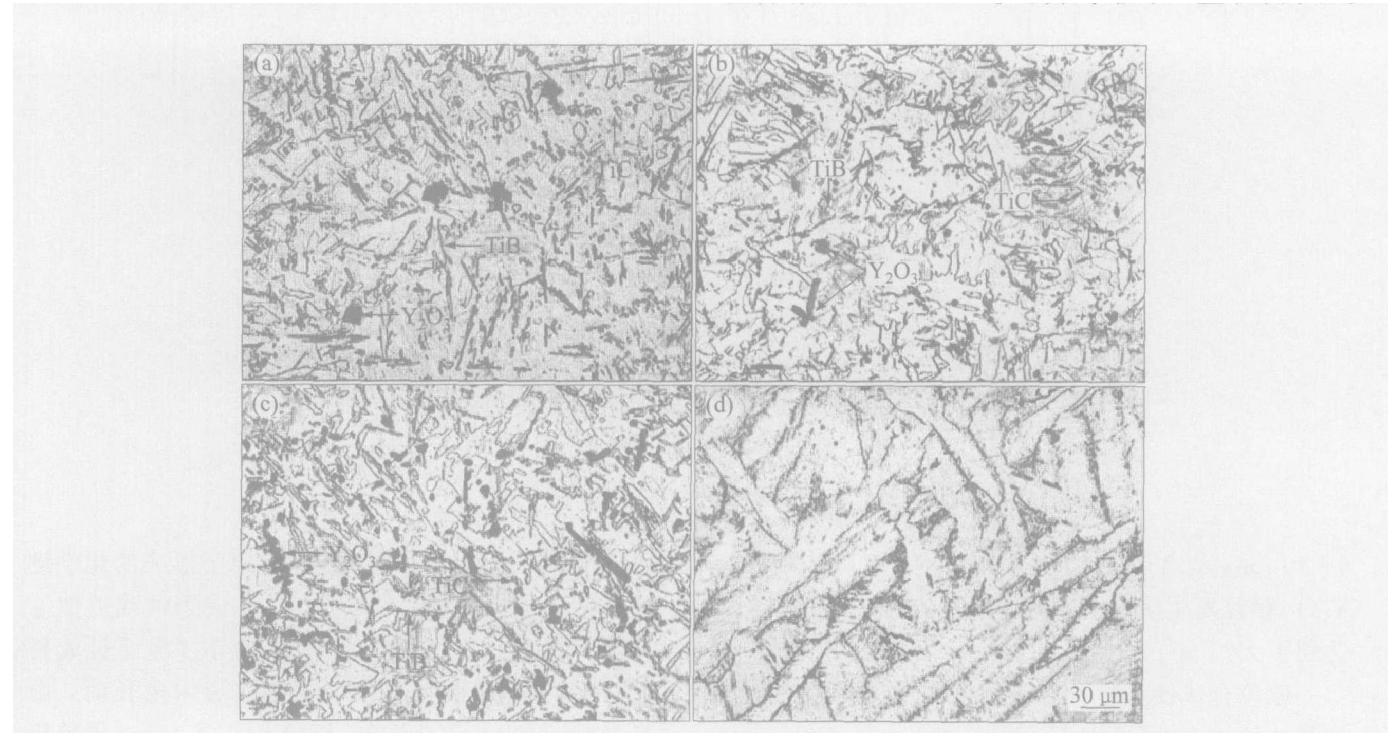


图 3 (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti 复合材料的光学金相照片

Fig. 3 Optical micrographs of (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti composites and pure titanium

(a) —Sample 1; (b) —Sample 2; (c) —Sample 3; (d) —Pure titanium

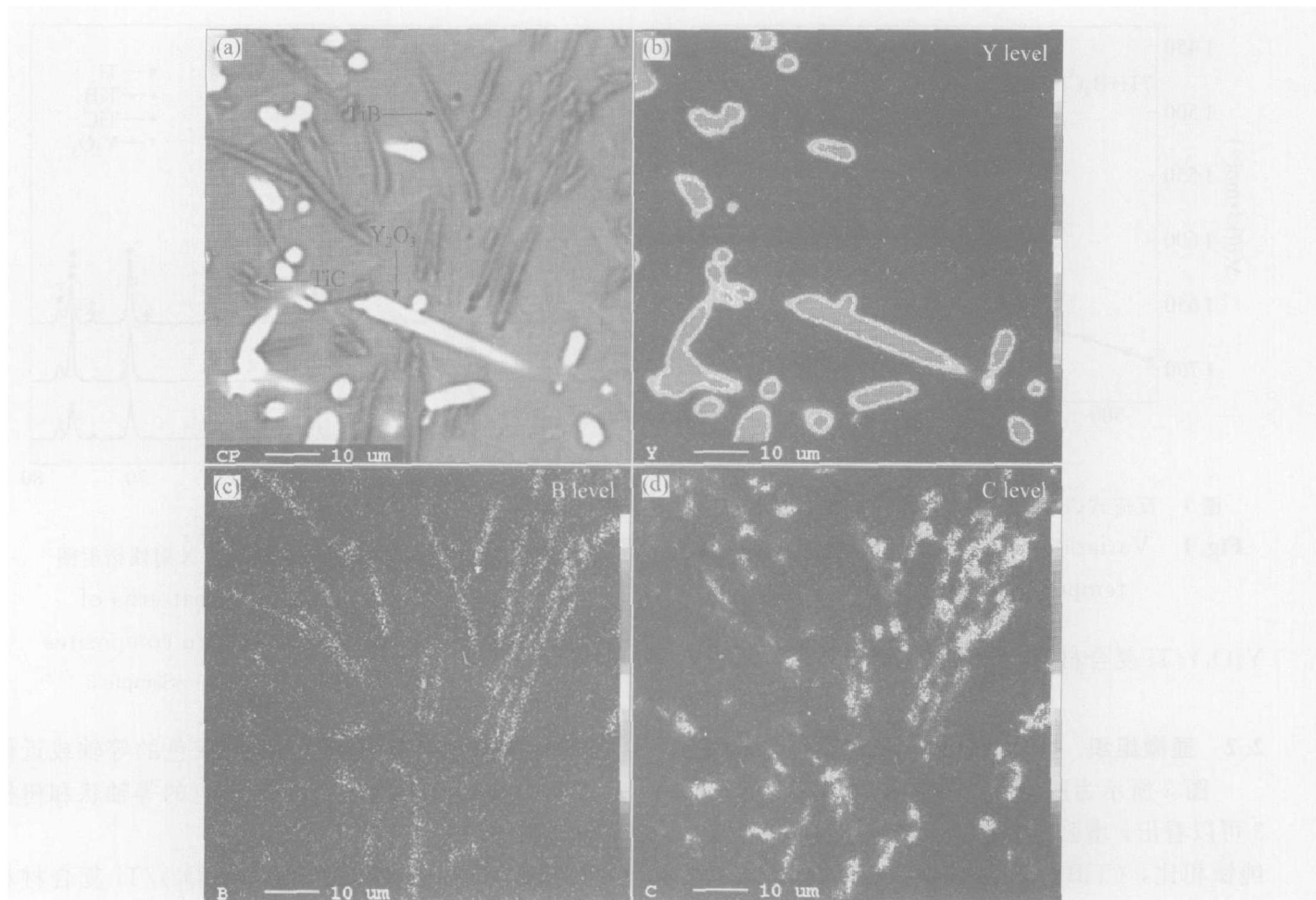


图 4 (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti 的背散射照片和各元素的面扫描图

Fig. 4 BSE image of (TiB+ TiC+ Y₂O₃)/Ti composites (a) and elemental distributions ((b)~(d))

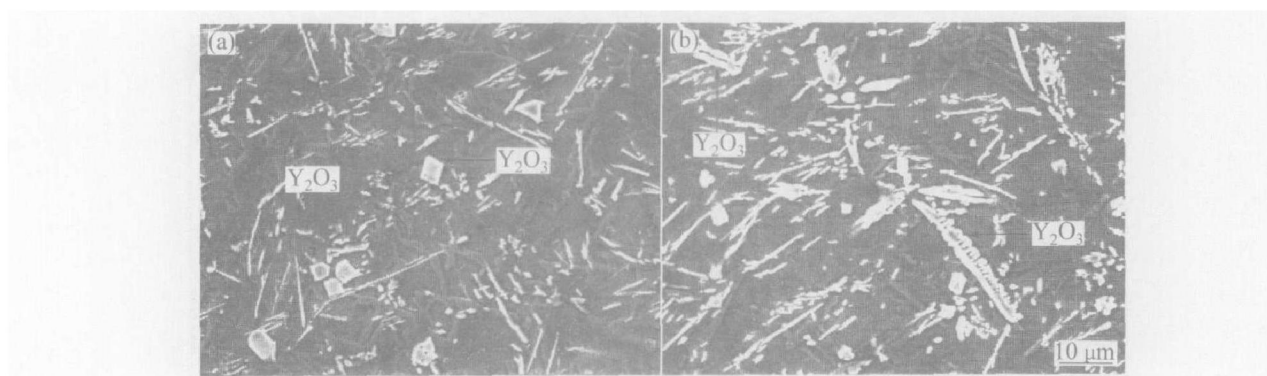


图 5 Y₂O₃ 的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrographs of Y₂O₃

5~10 μm; 当 Y 的含量增加到 1.8% 时(图 3(c)), Y₂O₃ 颗粒发生明显的粗化, 生长成树枝晶状颗粒, 达到了大约 50 μm 的长度。

原位合成钛基复合材料的微观结构与其增强体的晶体结构有关。TiB 具有 B27 结构, 易于沿 [010] 方向生长成短纤维状^[11, 12]。而 TiC 为 NaCl 型对称结构, 在两元共晶及三元共晶过程中析出的 TiC 颗粒以等轴状生长^[13]。Y₂O₃ 为 Mn₂O₃ 结构, 因此

Y₂O₃ 的晶体结构在 O 原子和 Y 原子形成的化学键上具有高度的几何对称性, 容易长成等轴或近似等轴状。初晶 Y₂O₃ 由于容易形成成分过冷而长成树枝晶状; 再者, 初晶 Y₂O₃ 在钛溶液中生长时, 由于 Y₂O₃ 的生长不受限制, 因此初晶 Y₂O₃ 长成较粗大的树枝晶^[14, 15]。

图 6 所示为增强体 TiB、TiC 和 Y₂O₃ 的透射电镜明场像及相应的电子衍射图。由图 6 可见, 增

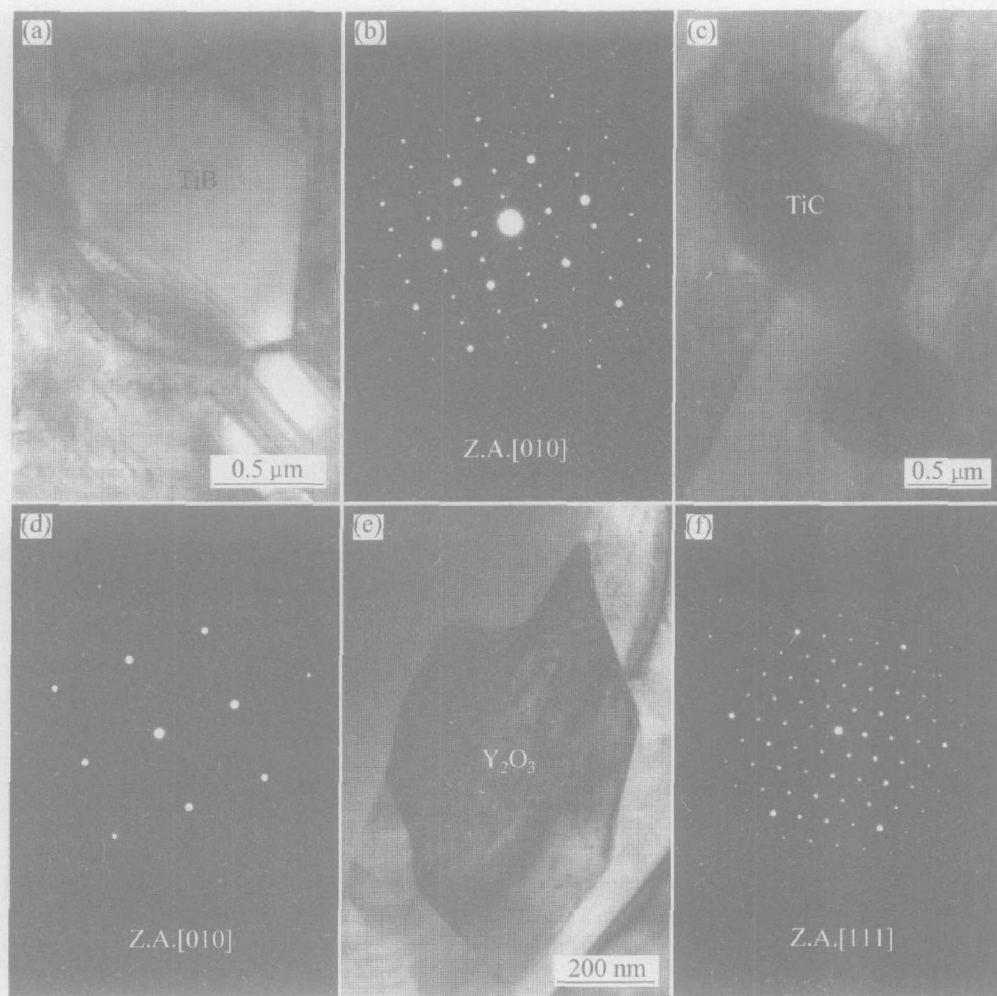


图 6 增强体的明场像及选区电子衍射

Fig. 6 TEM micrographs of reinforcements((a), (c) and (e)) and corresponding SADs((b), (d) and (f))

强体 TiB 、 TiC 、 Y_2O_3 和基体合金界面干净, 没有明显的反应生成物存在, 说明增强体和钛基体合金比较稳定, 界面结合良好。同时透射电镜明场观察发现: 基体合金中存在较多的纳米级的增强颗粒, 主要为稀土氧化钇。

3 结论

1) 可以利用钛与 B_2O_3 、 B_4C 、稀土钇之间的化学反应, 经真空非自耗电弧炉熔炼工艺, 制备出原位自生多元增强钛基复合材料($\text{TiB} + \text{TiC} + \text{Y}_2\text{O}_3$)/Ti。

2) 制备的新材料有 3 种增强体: TiB 、 TiC 和 Y_2O_3 , 增强体在基体中分布均匀, 复合材料的晶粒比纯钛的发生了明显的细化。

3) TiB 为短纤维状, TiC 为等轴晶或近似等轴晶状和短杆状, 稀土氧化物 Y_2O_3 的形貌随着钇含量的增加而改变。在 Y 含量较低时, Y_2O_3 为近似

等轴状; 当 Y 含量较高时, Y_2O_3 粗化为树枝状。原位合成钛基复合材料的微观结构与增强体的晶体结构有关。

REFERENCES

- [1] Wanjara P, Yue S, Drew R A L, et al. Titanium based composites produced by powder metallurgy[J]. Key Eng Mater, 1997, 127 - 131: 415 - 422.
- [2] Abkowitz S, Abkowitz S M. Particulate reinforced titanium alloy composites economically formed by powder metallurgy[J]. Industrial Heating, 1993, 60(9): 32 - 37.
- [3] Lu W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructure and tensile properties of in situ ($\text{TiB} + \text{TiC}$)/Ti6342 ($\text{TiB} : \text{TiC} = 1 : 1$) composites prepared by common casting technique[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 311: 142 - 150.
- [4] Yamamoto T, Otsuki A, Ishihara K, et al. Synthesis

- of near net shape high density TiB/Ti composite[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 239-240: 647-651.
- [5] Lu L, Lai M O, Wang H Y. Synthesis of titanium diboride TiB₂ and Ti-Al-B metal matrix composites[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 241-248.
- [6] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Mater Sci Eng R, 2000, 29: 49-113.
- [7] Li G P, Li D, Liu Y Y, et al. Microstructure of second-phase particles in Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.2Si-1Nd alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1997, 28A: 1595-1605.
- [8] 萧今声, 许国栋. 提高高温钛合金性能的途径[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 97-105.
XIAO Jinsheng, XU Guodong. Several ways to improve mechanical properties of high temperature Ti based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 1997, 7(4): 97-105.
- [9] Zhang G J, Ando M, Yang J F, et al. Boron carbide and nitride as reactants for in situ synthesis of boride-containing ceramic composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 171-178.
- [10] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- YE Dailun. Thermodynamic Properties of Inorganic Substances [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [11] Lu W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructural characterization of TiB in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. J Alloys Compd, 2001, 327: 240-247.
- [12] Zhang X N, Lu W J, Zhang D, et al. In situ technique for synthesizing (TiB + TiC)/Ti composites [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 39-46.
- [13] 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]. J Alloys Compd, 2001, 327: 248-252.
- [14] Geng K, Lu W J, Zhang D. Microstructure and tensile properties of in situ synthesized (TiB + Y₂O₃)/Ti composites at elevated temperature[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 360: 176-182.
- [15] Geng K, Lu W J, Qin Y X, et al. In situ preparation of titanium matrix composites reinforced with TiB whiskers and Y₂O₃ particles [J]. Mater Res Bull, 2004, 39: 873-879.

(编辑 杨 兵)