

[文章编号] 1004- 0609(2002) 03- 0511- 05

原位合成钛基复合材料增强体 TiC 的微结构特征^①

吕维洁, 杨志峰, 张 荻, 张小农, 吴人洁

(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] 利用钛与石墨之间的自蔓燃高温合成反应经普通的钛合金铸造工艺制备了 TiC 增强的钛基复合材料。借助 X 射线衍射仪、光学金相显微镜和透射电镜分析了钛基复合材料的物相组成和增强体的微观结构。结果表明: 复合材料由 TiC 增强体和基体钛合金组成。TiC 显示两种不同的形态: 树枝晶状和等轴或近似等轴状。原位合成的增强体 TiC 以溶解-析出的方式生长。从二元相图分析, 凝固过程经历三个阶段: 初晶 TiC, 二元共晶 β -Ti + TiC 和固态相变。由于成分过冷的形成, 初晶 TiC 以树枝晶的形态生长。二元共晶 TiC 以等轴或近似等轴状生长。少量的 TiC 在形核与长大的过程中形成孪晶结构, 孪晶面是(111)面。

[关键词] 铸造; 钛基复合材料; 微观结构; TiC

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

由于 TiC 具有优异的物理和力学性能, 因此 TiC 广泛地用作钛基复合材料的增强体。传统上, TiC 增强的钛基复合材料是将 TiC 增强体直接加入固态和液态基体中经粉末冶金^[1, 2]和铸造^[3]的加工方法制备的。最近, 原位合成法已广泛用于制备钛基复合材料^[4~ 8]。尽管在原位合成加工工艺等方面进行了较多的研究, 但对原位合成增强体的微结构特征缺乏系统的了解。然而, 增强体的微结构特征对复合材料的力学与物理性能有着非常明显的影响。因此, 本文作者深入研究了原位合成钛基复合材料增强体 TiC 的微结构特征。

1 实验方法

本研究采用的石墨粉的平均颗粒尺寸为 5~ 7 μm , 纯度为 99.8%。按体积分数称取粉末, 与一定数量的海绵钛混合, 因海绵钛孔洞的吸附作用, 粉末很容易较均匀地分散在海绵钛的微孔中, 而不需特别的粉末混合工艺。该复合材料增强体 TiC 的体积分数为 10%, 样品的名义成分如表 1 所示。该钛基复合材料的熔炼工艺与钛合金完全相同, 混合料利用钮扣式非自耗电弧炉在 Ar 气的保护下, 经两次重熔获得。铸态样品经切割、磨平、抛光, 利用光学金相显微镜观察增强体形态与分布, 用 D-max IVA 全自动 X 射线分析仪分析复合材料的物相组成。透射电镜样品制备方法如下: 用钼丝线切割机

切取厚度为 0.3 mm 的薄片, 经金相砂纸减薄至约 60 μm , 然后利用 Gatan 精密磨凹仪磨凹至 20 μm , 最后用 Gatan 离子减薄仪减薄至穿孔。透射电镜观察在 H-800 电镜上进行, 加速电压为 200 kV。

表 1 钛基复合材料的化学成分及增强体体积分数

Table 1 Chemical composition and volume fraction of titanium matrix composites

$x(\text{Ti})/\%$	$x(\text{C})/\%$	$\Phi(\text{TiC})/\%$
91.85	8.15	10

2 结果与讨论

2.1 复合材料的物相组成和微结构

图 1 所示为铸态样品的 X 射线衍射图谱。由图 1 可知, 复合材料由基体钛合金(hcp)和增强体 TiC (B1, NaCl 型)组成。X 射线衍射结果表明: 利用钛与石墨之间的自蔓燃高温合成反应经普通的钛合金铸造工艺可以制备 TiC 增强的钛基复合材料。

图 2 所示为原位合成钛基复合材料的金相照片。由图 2 可知, 原位合成增强体均匀地分布在钛基体上, 增强体大小差别较大, 最大的增强体超过 100 μm , 而细小的增强体不超过 2 μm 。增强体呈两种不同的形态: 一种为粗大的树枝晶形状; 另一种为相对较为细小的等轴或近似等轴状的增强体。树枝状增强体非常粗大, 而等轴或近似等轴状增强体

① [基金项目] 国家自然科学基金重点资助项目(59631080); 上海市科委新材料中心资助项目

[收稿日期] 2001- 06- 05; [修订日期] 2001- 12- 17

[作者简介] 吕维洁(1973-), 男, 讲师, 博士。

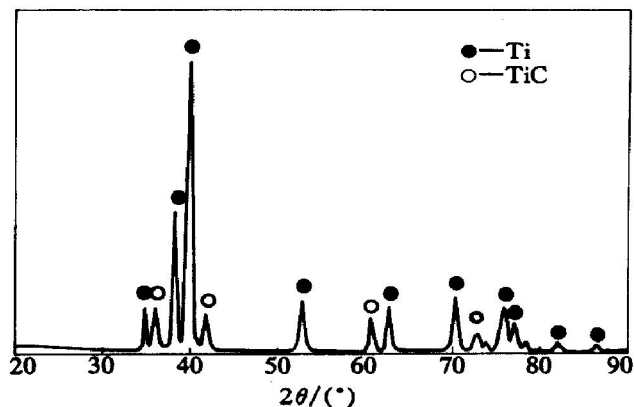


图 1 原位合成钛基复合材料 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of in situ synthesized titanium matrix composite

较为细小。

图 3(a) 和 3(b) 所示为钛基复合材料中增强体 TiC 的透射电镜明场像和相应的选区电子衍射。由图 3(b) 可知, 增强体 TiC 的晶格常数为 0.431 nm。图 3(c) 所示为 TiC 粒子核心的 EELS 分析结果, 表

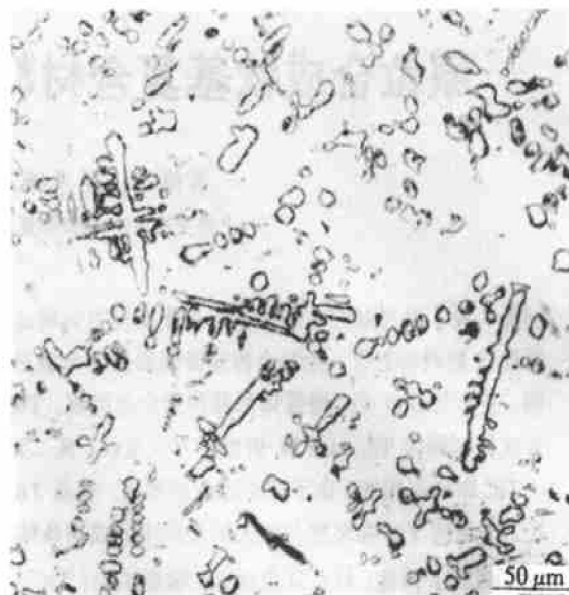


图 2 原位合成 TiC/Ti 复合材料光学金相组织

Fig. 2 Optical micrographs of in situ synthesized TiC/Ti composite

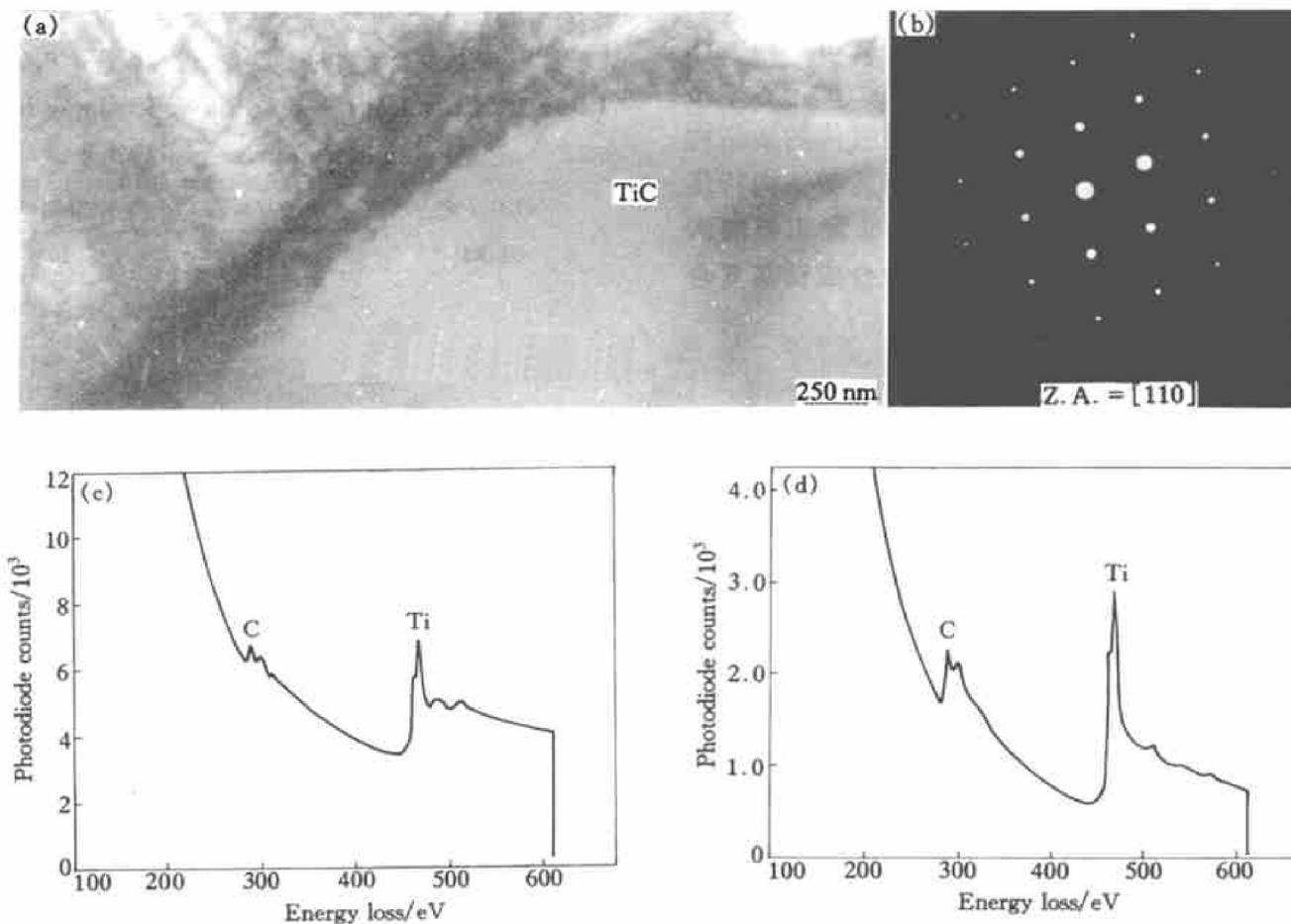


图 3 钛基复合材料增强体的透射电镜明场像和选区电子衍射及 EELS 分析结果

Fig. 3 TEM bright field images and EELS patterns of reinforcement in titanium matrix composites

(a) —TiC; (b) —Selected area diffraction (SAD) pattern of TiC;

(c) —EELS pattern of TiC at core; (d) —EELS pattern of TiC at interface

明原子成分为 $\text{TiC}_{0.8}$ 。Ti 与 C 原子的摩尔比值为 5:4。图 3(d) 所示为增强体 TiC 界面处的 EELS 分析结果, 表明原子成分为 $\text{TiC}_{0.7}$ 。该明场像也表明: 原位合成的增强体 TiC 与基体钛合金界面非常干净, 不存在任何界面反应产物。

图 4 所示为另一 TiC 的明场电镜像和相应的电子衍射。由该选区电子衍射图可知, 增强体 TiC 具有孪晶结构, 其孪晶面为 (111) 面, 这种孪晶面的形成与具有 fcc 晶体结构材料的孪晶面相同。明场透射电镜像中的界线就是 TiC 的孪晶面。然而, 通过大量原位合成增强体观察发现, 具有孪晶结构的增强体的量是非常少的。

2.2 增强体的形成机制

如文献[9]所述, 原位合成增强体的生长机制与加工时所能达到的温度有关。按照加工时所能达到的温度, 可以将生长机制分成两类: 扩散机制和溶解-析出机制。当加工温度低于液相线时, 增强体的生长机制是扩散机制。而当加工温度高于液相线时, 增强体的生长机制是溶解-析出机制。从图 5 所示的 Ti-C 二元相图^[10]可知, 由于非自耗电弧炉熔炼时的温度非常高, 远远高于液相线温度, 因此由自蔓延高温合成反应产生的 TiC 经历溶解、形核和生长等阶段。即在熔炼过程中, 随着温度的升高, 海绵钛与石墨粉发生自蔓延高温合成反应, 生

成增强体 TiC, 但随着温度的继续升高, 超过液相线温度时, TiC 完全溶于液态钛中。当温度降低时, TiC 从液态钛中析出并长大。凝固过程影响增强体 TiC 的形貌, 即形核与长大过程影响增强体的形态。

从图 5 所示的二元相图(图中的箭头表示该复合材料的成分点)可以确定该复合材料的凝固过程经历下列三个阶段: 初晶 TiC, 二元共晶 $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}$ 和固态相变。在凝固过程, 随着温度的降低, 与液相线相交时, 初晶 TiC 从钛溶液中析出。随着温度继续降低, 达到二元共晶线时, 析出二元共晶。最后随着温度的降低, 发生固态相变。如文献[9]所述, 由于 TiC 具有 B1 结构, TiC 容易长成等轴或近似等轴状。初晶 TiC 由于容易形成成分过冷而长成树枝晶状。再者初晶 TiC 从钛溶液中生长时, 由于 TiC 的生长不受限制, 因此初晶 TiC 长成非常粗大的树枝晶。当 TiC 以二元共晶的方式生长时, 由于不可能形成成分过冷, 因此二元共晶 TiC 长成等轴或近似等轴状。当 TiC 以二元共晶或固态相变的方式生长时, 由于温度较低导致形核率较高和原子传输较慢, 因此在二元共晶和固态相变过程中形成的 TiC 较为细小。

形成孪晶结构可能有两个原因: 形核与长大的过程中形成或者由于增强体、基体合金热膨胀系数的差异而形成的应力引入孪晶结构。然而, 由文献

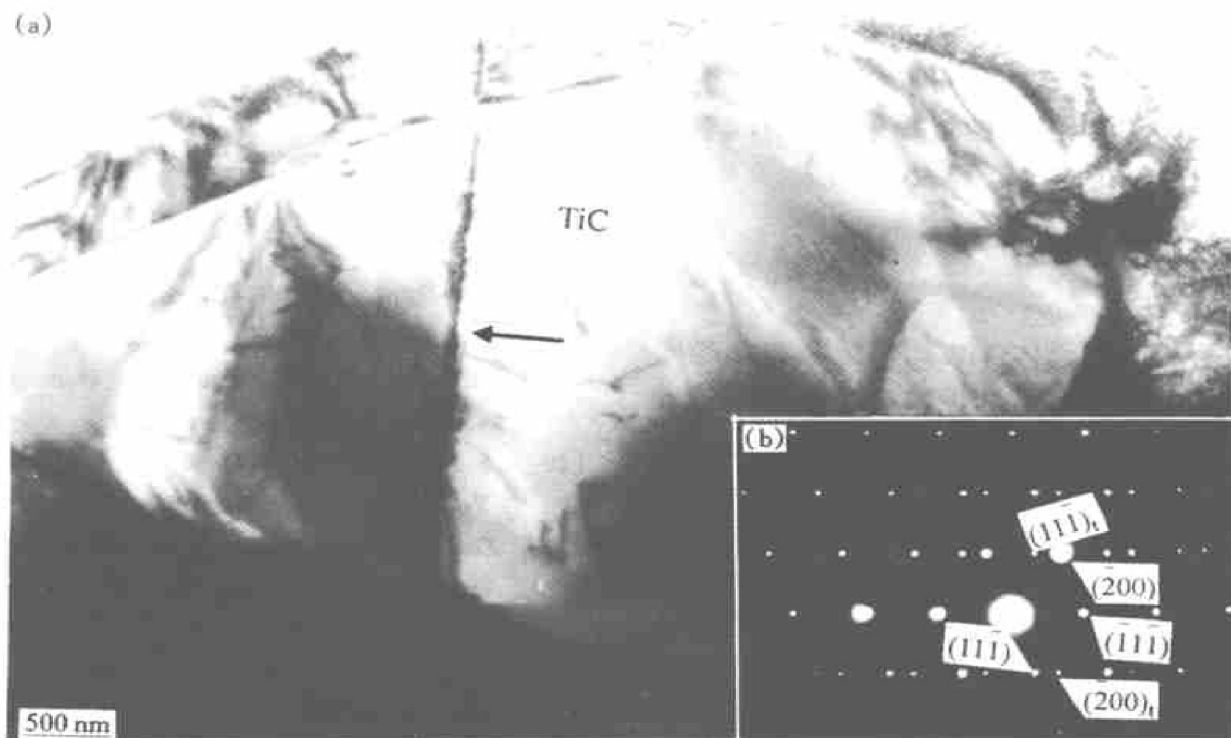


图 4 孪晶 TiC 的明场透射电镜像和相应的选区电子衍射谱

Fig. 4 TEM bright field image of twin TiC and respective selected area diffraction pattern

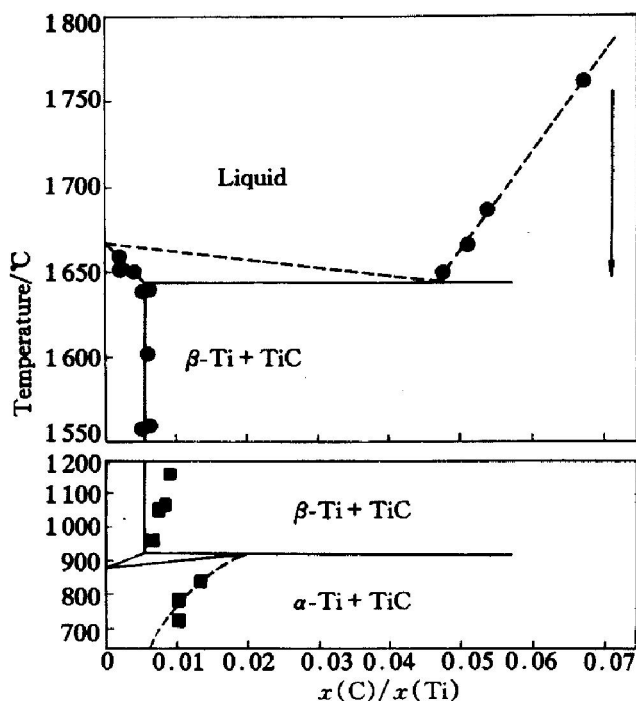


图 5 Ti-C 低碳区二元相图

Fig. 5 Phase diagram of low carbon region of Ti-C binary

[11, 12] 可知由于 TiC 具有高的堆垛层错能, 即使经过严重的变形也不会在 TiC 上形成堆垛层错和孪晶结构。并且增强体 TiC 与基体钛合金热膨胀系数的差别并不很大(增强体 TiC 和基体钛合金的热膨胀系数分别为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $8.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 因此应力的差异不足以引入孪晶变形。排除了热膨胀差异引入孪晶变形的可能性, 该孪晶结构应该是在增强体形核与长大的过程中形成, 其孪晶面与 fcc 结构的孪晶面相同, 都为(111)面。

3 结论

1) 原位合成的增强体 TiC 均匀地分布在基体钛合金中, TiC 呈树枝晶状和等轴或近似等轴状。

2) 增强体 TiC 的生长机制是溶解-析出机制, 并以形核、长大的方式生长。从二元相图决定凝固过程经历三个阶段: 初晶 TiC, 二元共晶 $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}$ 和固态相变。由于成份过冷的形成, 初晶 TiC 以树枝晶的形态生长。二元共晶 TiC 以等轴或近似等轴状生长。

3) 少量的 TiC 在形核与长大的过程中形成孪晶结构, 孪晶面是(111)面。

[REFERENCES]

- [1] Hu D, Johnson T P, Loretto M H. Titanium precipitation in substoichiometric TiC particles [J]. Scripta Mater, 1994, 30(8): 1015- 1020.
- [2] Wanjara P, Yue S, Dre R A L, et al. Titanium-based composites produced by powder metallurgy [J]. Key Eng Mater, 1997, 127- 131: 415- 422.
- [3] Abkowitz S, Abkowitz S M. Particulate reinforced titanium alloy composites economically formed by combined cold and hot isostatic pressing [J]. Industrial Heating, 1993, 60(9): 32- 37.
- [4] Zhang X N, Lu W J, Zhang D, et al. In situ technique for synthesizing (TiB+ TiC)/Ti composites [J]. Scripta Mater, 1999, 41(1): 39- 46.
- [5] Rangarajan S, Aswath P B, Soboyejo W O. Microstructure development and fracture of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si [J]. Scripta Mater, 1997, 35(2): 239- 245.
- [6] Satio T, Takamiya H, Furuta T. Thermomechanical properties of P/M β titanium metal matrix composite [J]. Mater Sci Eng A, 1998, 243: 273- 278.
- [7] ZHANG Er-lin, JIN Yun-xue, ZENG Song-yan, et al. Microstructure of in situ TiC particle reinforced titanium alloy matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 764- 768.
- [8] 吕维洁, 张小农, 张 荻, 等. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料的微观结构与力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 163- 169.
LÜ Weí-jie, ZHANG Xiao-nong, ZHANG Di, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB+ TiC)/Ti matrix composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 163- 169.
- [9] LÜ Weí-jie, ZHANG Di, ZHANG Xiao-nong, et al. Growth mechanism of reinforcement in in situ processed (TiB+ TiC)/Ti composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 67- 71.
- [10] Storms E K. The Refractory Carbides [M]. New York: Academic Press, 1967. 4.
- [11] Das G, Mazdiyasi K S, Lipsitt H A. Mechanical properties of polycrystalline TiC [J]. J Am Ceram Soc, 1982, 65(2): 104- 110.
- [12] Tsurekawa S, Yoshinaga H. Dislocation dissociation in titanium carbide crystal [J]. J Japan Inst Metals, (in Japanese), 1994, 58(4): 390- 396.

Microstructural characterization of TiC in in situ synthesized titanium matrix composites

LÜ Weijie, YANG Zhifeng, ZHANG Di, ZHANG Xiaonong, WU Renjie
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200030, China)

[Abstract] TiC reinforced titanium matrix composites were produced by non-consumable arc-melting technology utilizing the self-propagation high-temperature synthesis (SHS) reaction between titanium and graphite. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the phases in the composites. Microstructures of the composites were observed with optical microscope (OM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that there are two phases in the composites: TiC and titanium matrix alloy. TiC shows two different shapes: dendritic shape, equiaxed or near-equiaxed shape. The in situ synthesized TiC grows in a way of dissolution-precipitation. Analysis of binary phase diagram determined that the solidification path undertook the following three stages: primary TiC, binary eutectic β -Ti+TiC and solid transformation. Primary TiC grows in dendritic shape due to the formation of composition undercooling. Binary eutectic TiC grows in equiaxed or near-equiaxed shape. A small quantity of TiC may form twin structure during nucleation and growth. The twin plane is (111) plane.

[Key words] casting; titanium matrix composites; microstructure; TiC

(编辑 何学锋)