

文章编号: 1004 - 0609(2003)01 - 0193 - 05

TiC 颗粒增强钛基复合材料的制备及其微观组织^①

郭继伟, 金云学, 吕奎龙, 荣守范
(佳木斯大学 材料学院, 佳木斯 154007)

摘 要: 采用直接加入 TiC 粉的方法制备了原位自生 TiC 增强钛基复合材料, 此法与国内研究者常用的加入石墨粉的方法相比, 制备的复合材料成分准确, 易于控制。制备的复合材料由 Ti 和 TiC 相组成, 其中 TiC 为初生树枝状和短棒状共晶组成。TEM 研究发现: 还存在 0.3~0.6 μm 的规则块状 TiC, 多分布在晶界上; TiC 颗粒与基体界面干净、无反应层, 基体中存在较多的位错, 且位错线上存在析出物。

关键词: 自生复合材料; 钛合金; 制备; TiC 形貌; 组织

中图分类号: TG 146.2; V 257

文献标识码: A

原位自生的颗粒增强钛基复合材料 (PTMCS), 由于有着较好的应用前景, 已引起人们广泛的关注, 并成为钛基复合材料研究的热点。PTMCS 制备工艺方法很多, 如机械合金化法、粉末冶金法^[1, 2], 自蔓延燃烧合成法、XDTM法、熔铸法及以上多种工艺的组合方法^[3, 4]。其中熔铸法具有简单易行、成本低, 可得到近净型铸件等优点, 是民用工业上最具应用潜力的制备方法之一。具体制备工艺上也存在许多细微的差别。Zee^[5]等将石墨粉和二硼化钛或硼粉混合, 在钛合金锭钻一个孔, 将混合粉末放入, 采用感应加热熔化钛合金, 获得了大小不同的 TiC 混合增强复合材料。国内研究者也采用石墨粉与海绵钛直接混合后用非自耗电炉熔炼的方法, 但直接加石墨粉制备复合材料时成分波动比较大, 不易控制, 熔炼环境差。为克服这些不足, Flower^[6]等人采用加 TiC 粉末的方法, 在钛合金上钻孔, 把 TiC 粉加入到孔中用铝或钛盖住后进行熔炼。但用海绵钛熔炼时不能采用 Flower^[6]在材料中钻孔的方法加入 TiC 粉, 制备 Ti-C 合金也比较难。本文作者对熔铸法制备 PTMCS 过程的研究发现, TiC 颗粒是合金的熔炼过程中重新生核长大的, 其形态与原材料中碳的存在形式无关。因此采用直接加入 TiC 粉的方法, 同时为保证合金成分的准确性, 制备过程中 TiC 粉与纯钛粉混合均匀后, 冷压成一致密的块状再熔炼, 则可既保证成分的准确性, 又简化了制备工艺。本研究中采用直接加碳黑

和直接加入 TiC 粉 2 种工艺制备 TiC_p/Ti-6Al 复合材料, 比较 2 种工艺的优缺点, 并通过 SEM、XRD、TEM 等手段研究了复合材料的铸态微观组织。

1 实验

原材料采用 TiC 粉 (99.0%, 5~10 μm)、高纯钛粉 (99.2%, 45 μm)、高纯铝 (99.99%)、碳黑 (99.8%, < 0.05 μm)、一级海绵钛, 在钨极磁控水冷铜坩埚非自耗电弧炉熔炼, 为使化学成份均匀, 每个铸锭均经过 3 次熔炼, 每次的熔炼量为 40 g。

实验时采用 2 种工艺制备 PTMCS, 工艺一是直接用碳黑、纯铝、海绵钛熔配合金, 工艺二为用 TiC 粉和钛粉干混均匀后用 30 kN 压力机, 冷压成致密度为 50%~60%, 尺寸为 $d 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的块样, 再与海绵钛、纯铝熔配合金, 合金设计成分及分析结果如表 1 所示。观察和研究两种方法制备材料的组织均匀性及化学成分的准确性。X 射线衍射分析是在 RIKAGU D/MAX 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 电压为 40 kV。在 S-570 型扫描电子显微镜上观察微观组织, TEM 则在 H800 型透射电子显微镜上进行。

2 结果及分析

2.1 复合材料的制备

2.1.1 2 种制备工艺

实验研究结果表明, 2 种工艺均可制备合格的

① 基金项目: 金属精密热加工国防科技重点实验室开放基金项目 (99JS61.5.1.ZS6102.)

收稿日期: 2002-03-11; 修订日期: 2002-05-27 作者简介: 郭继伟 (1954-), 男, 高工

通讯联系人: 金云学, 电话: 0454-8618701 (office); 地址: 黑龙江佳木斯大学 材料学院; 邮编: 154007

TiCp/Ti-6Al 复合材料, 微观组织基本一致, 只是材料成分准确性的控制方面 2 种工艺存在一定差距。图 1 所示为 2 种工艺制备试样的 SEM 照片, 可见增强相颗粒均匀地分布在基体中。图 2 所示为材料的 XRD 分析结果, 材料均由 Ti 和 TiC 组成, 说明 2 种工艺均可制备出 TiC 颗粒增强钛基复合材料。由表 1 可见 2 种工艺制备的材料铝元素烧损量基本一致, 且实际值基本接近于设计值, 但碳含量相差较大, 工艺 2 的碳损失少, 接近设计值, 而工艺 1 则碳的烧损量大。其原因主要在于碳黑粒度细, 海绵钛的吸附作用也有限, 操作过程中容易损失部分碳黑, 从而造成碳浓度的偏差。工艺 1 中直接加碳黑时, 熔炼过程中产生大量黑烟, 使真空熔炼室熏黑, 而工艺 2 中加 TiC 时无此现象, 证明直接加碳黑时确实存在碳的燃烧损失。

2.1.2 自生复合材料的形成过程分析

直接用碳黑和海绵钛制备复合材料时, 原材料在加热过程中通过自蔓燃高温合成反应, 钛和碳反

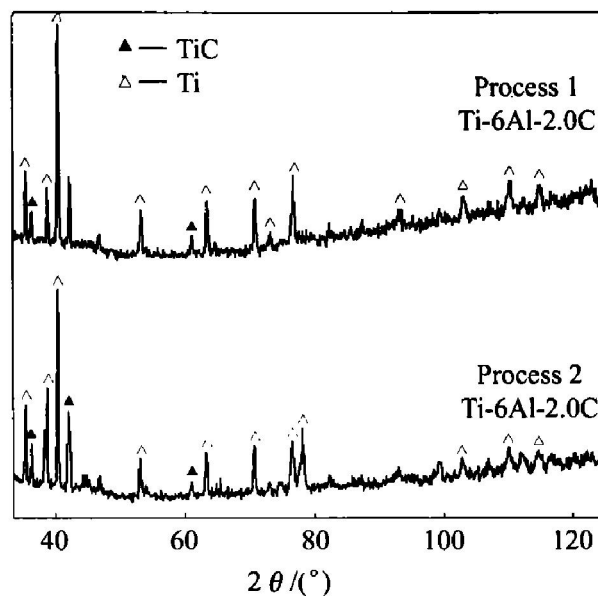


图 2 复合材料的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of composites

表 1 试样的设计成分及实际成分

Table 1 Nominal and chemical analysis composition of specimens (mass fraction, %)

Specimen		Nominal composition			Chemical analysis composition			
		Al	C	Ti	Al	C	O	Ti
Process 1	1	6.0	1.0	Balance	5.52	0.86	0.28	Balance
	2	6.0	2.0	Balance	5.87	1.78	0.34	Balance
	3	6.0	0	Balance	5.81		0.32	Balance
Process 2	4	6.0	1.0	Balance	5.83	0.97	0.31	Balance
	5	6.0	2.0	Balance	5.65	1.94	0.35	Balance

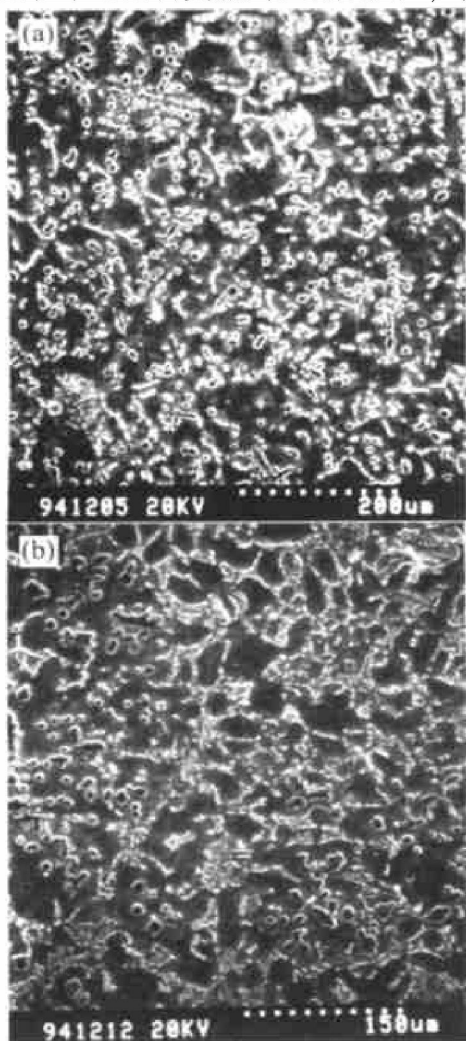


图 1 TiC/Ti-6Al-2C 合金中 TiC 的分布

Fig. 1 Distribution of TiC in TiC/Ti-6Al-2C

(a) —Method 1; (b) —Method 2

应形成 $\text{TiC}^{[7]}$, 形成的 TiC 溶解于钛熔体中并在凝固过程中重新生核和长大, 形成颗粒状或枝晶状 $\text{TiC}^{[8]}$ 。工艺 2 中直接加 TiC 粉时也发生 TiC 的溶解和重新析出。图 3 所示为原材料中 TiC 的 SEM 像及 XRD 谱, 与复合材料中 TiC 相比颗粒形态完全不同, 原材料中的 TiC 为细小球状, 直径约为 2 ~ 3 μm , 而复合材料的 TiC 形态为发达的枝晶状或短棒状。图 3(b) 与图 2 及 TiC 标准衍射谱相比, 也存在差异。原材料中 TiC 的 XRD 谱与标准谱接近, 但 Ti-6Al-2C 合金中 TiC 衍射峰明显右移, 晶格常数变小。表明复合材料中的 TiC 不是原材料中所加的 TiC, 而是合金凝固过程中自生的。从 Ti-C 相图^[9]可知, 熔炼温度超过 1 648 $^{\circ}\text{C}$ (含碳量超过共晶点时, 此温度也随液相线升高) 时, 以单相存在, 即所加的 TiC 会溶解到钛合金中。证明上述分析是正确的。

2.2 TiC/Ti 复合材料的组织

图 4 所示为用工艺 2 制备的复合材料铸态组

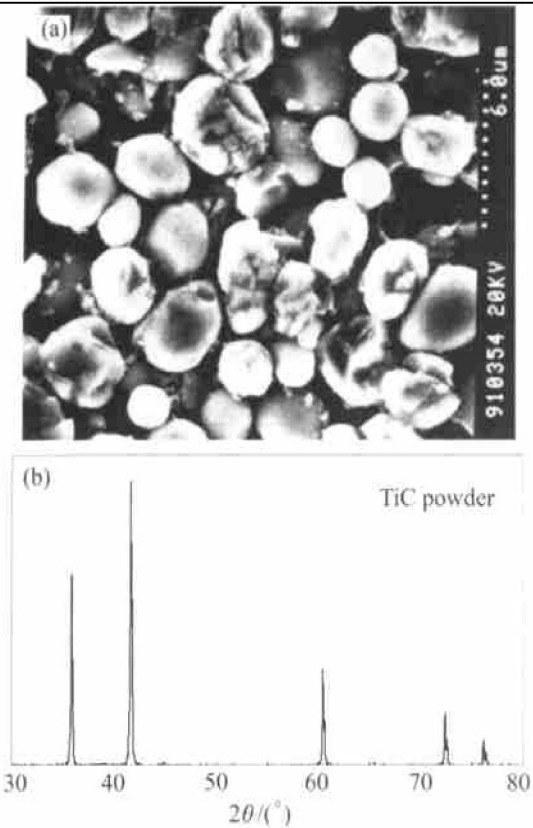


图 3 TiC 粉的 SEM 像及 XRD 谱

Fig 3 SEM image(a) and XRD pattern(b) of TiC powder

织,可见材料中 TiC 增强相常见形态为树枝状(图 4 (a), (c))和短棒状(图 4(b), (d)),短棒状的长度多为 4~ 10 μm,直径约为 2~ 3 μm,枝晶的一次轴长为 40~ 150 μm。其中短棒状 TiC 为共晶体中 TiC,而枝晶状 TiC 为初生 TiC。初生 TiC 在过冷熔体中自由生长,因此易长成枝晶状,而共晶体中 TiC 的体积分数很低,容易生长成棒状^[10]。材料中 TiC 除了图 4 所示的两种形态外还存在很多分布在晶界上的细小颗粒,如图 5 所示。对微观组织的 TEM 研究也表明,存在较多尺寸为 0.3~ 1.0 μm 的细小颗粒,形状多为规则形态,多数呈三角晶界分布特征。图 6 所示为细小颗粒 TEM(图 6(a))及微区衍射斑点(图 6(b)),此颗粒为 TiC $[\bar{1}\bar{1}2]$ 晶带轴的衍射斑。小尺寸的 TiC 颗粒(0.2~ 0.6 μm)与基体间界面很干净见不到反应层。另外基体中存在大量的位错线,并且位错线上存在析出物(图 6(c)),另外,复合材料中晶粒尺寸仅为微米级(图 6(c)),而未加 TiC 颗粒的 Ti-6Al 基体晶粒尺寸为 500~ 2 000 μm。这些析出物对位错有钉扎作用,能增加位错运动的阻力,同时晶粒的显著细化,也会增加位错运动的阻力。这些均有利于材料性能的提高。

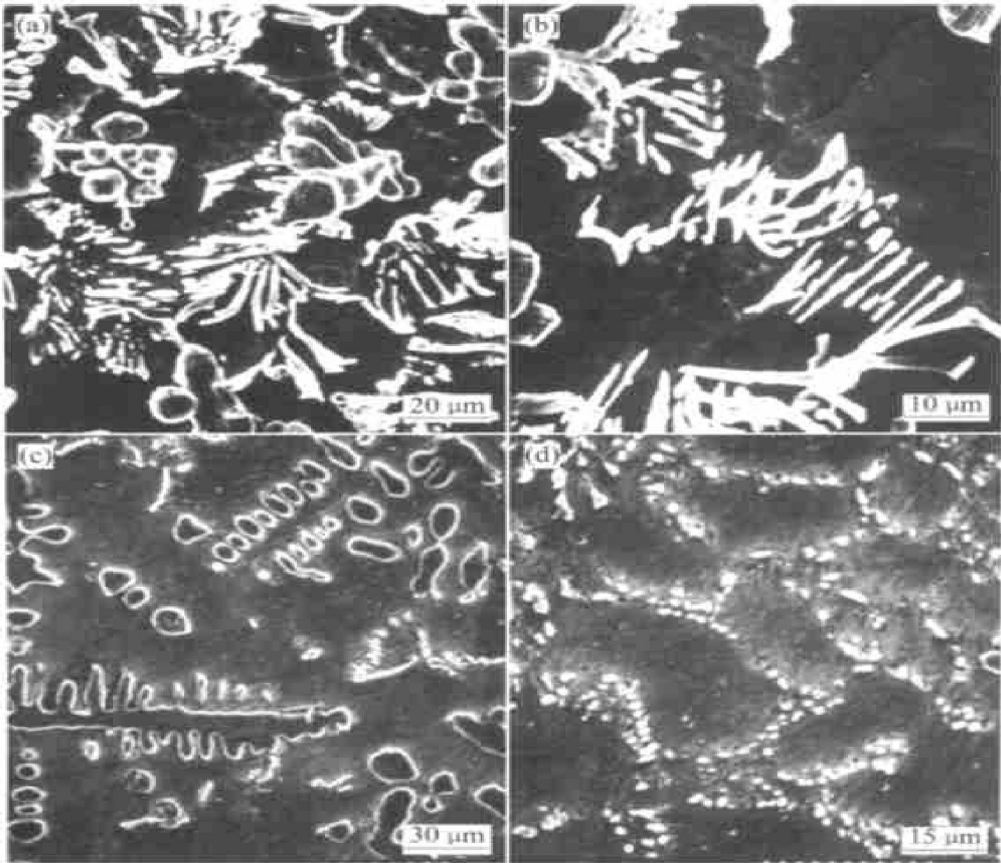


图 4 复合材料的微观组织

Fig. 4 Microstructures of composites

(a), (c) —Dendrite TiC; (b), (d) —Short-bar shape TiC

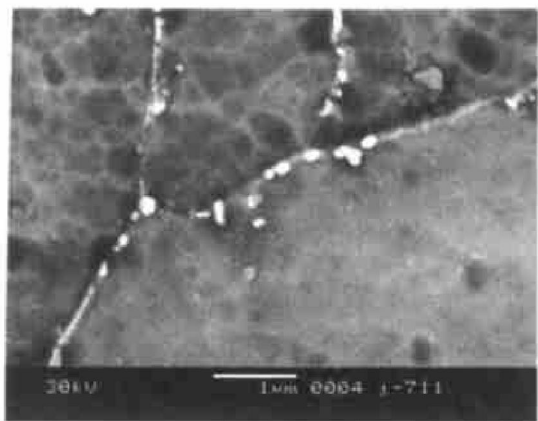


图 5 晶界上的 TiC

Fig. 5 TiC at grain boundary

2.3 实验结果的讨论

目前复合材料的“组织设计”中有个重要的原则, 就是加入不同形态和体积分数的增强相来提高综合性能。如加入(或生成)细小的硬颗粒来提高材料的强度的同时加入有弹性的软相(如块状相)来提高材料的韧性和加入(或自生)晶须或大尺寸的增强相来提高材料的抗蠕变性能。

欲提高合金的蠕变强度, 增强相的尺寸必须足够大^[11], 因此大尺寸的 TiC 枝晶可能有利于材料蠕变性能的提高。根据切变滞后理论, 颗粒增强金属基复合材料的强度为^[11]

$$\sigma_{MMC} = \sigma_m [\varphi(s+4)/4 + (1-\varphi)] \quad (1)$$

式中 σ_m —基体材料的强度; φ —增强相的体积分数; s —增强相粒子纵横比。

式(1)表明了增强相粒子的形状和体积分数对复合材料强度的贡献。可见具有一定纵横比的短棒状 TiC 比等轴状颗粒增强效果可能更好。式中的 σ_m 是复合后基体材料的强度, 基体材料强度的提高来自两个方面: 首先是细化晶粒作用而产生的强度增量, 其次是由位错与增强相粒子相互作用而产生的强度增量, 颗粒的尺寸越小、粒子间距越小时这种强化作用越强。自生 TiC 增强复合材料的晶粒尺寸远比纯基体材料的晶粒尺寸细小, 而且存在细小的 TiC 颗粒和较多的位错线, 位错线上的细小颗粒状析出物对位错起到钉扎作用, 这些都将有助于材料性能的提高。

3 结论

1) 熔铸法制备自生 TiC/Ti 复合材料时, 原材料用 TiC 粉要比直接用碳粉制备更容易得到组织均匀, 成分准确的复合材料。

2) 复合材料中 TiC 的宏观形态为初生树枝状

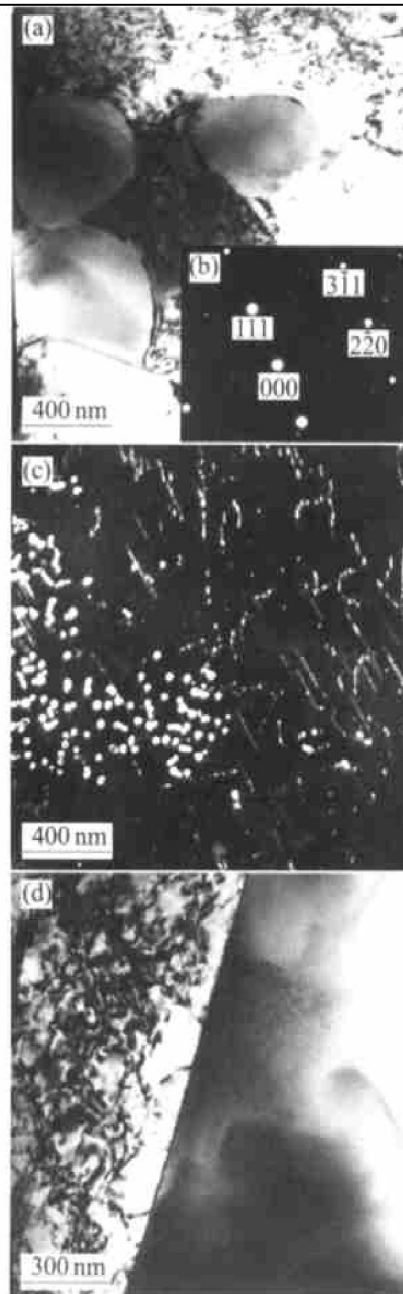


图 6 复合材料微观组织

Fig. 6 TEM images of composites

- a) —Fine TiC Particles;
- b) —TiC selected area diffraction spots;
- c) —Nanometer particles and precipitates in dislocation;
- d) —Interface between TiC particle and matrix

和共晶短棒状 TiC。

3) 基体或晶界上存在很多细小 TiC 颗粒, 包括纳米级 TiC 颗粒, TiC 颗粒与基体的界面干净, 无反应产物。

4) TiC 的加入使合金的晶粒尺寸显著减小, 基体中形成较多的位错。

REFERENCES

- [1] Takahashi T. In-situ synthesis of TiB whisker-reinforced titanium by mechanical alloying[J]. J Japan Inst Metals.

- 1995, 59(3): 244 - 250.
- [2] Kawabe Y, Hagiwara M, Emura S, et al. Relationship between fracture toughness and microstructure of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy reinforced with TiB particles[J]. Materials Science and Engineering, 1999, 263: 319 - 325.
- [3] Ranganath S, Roy T, Nishra R S. Microstructure and deformation of TiB + TiC reinforced titanium matrix composites[J]. Materials Science and Technology. 1996, 12(3): 219 - 226.
- [4] Ee T W, Lee C H, Hwang S K. In-situ synthesis of TiC₂ particle reinforced TiAl based intermetallic composites[J]. J Korean Inst Met Mater. 1996, 34(7): 902 - 908.
- [5] Zee R, Yongm C, Lin Y, et al. Effects of boron and heat treatment on structure of α -phase of Ti-TiC[J]. J Mater Sci, 1991, 26: 3853 - 3857.
- [6] Cam G, Fiower H M, West D R F. Constitution of Ti-Al-C alloys in temperature range 1250 - 750 °C[J]. Materials Science and Technology. 1991(6): 505 - 511.
- [7] 吕维洁, 张小农, 张 荻等. 原位合成 TiC/Ti 基复合材料增强相的生长机制[J]. 金属学报, 1999, 35(5): 536 - 540.
- Li Wei-jie, ZHANG Xiao-nong, ZHANG Di, et al. Growth mechanism of reinforcement in in-situ processed TiC/Ti composites[J]. Acta Metallurgica Sinica. 1999, 35(5): 536 - 540.
- [8] 张二林, 金云学, 曾松岩, 等. 原位自生 TiCP/Ti 复合材料组织与铝含量的影响[J]. 材料研究学报, 2000(3): 25 - 28.
- ZHANG er-lin, JIN Yun-xue, ZENG Song-yan, et al. Microstructure of in-situ TiC reinforced titanium alloy matrix composites[J]. Chinese Journal of Materials Research. 2000(3): 25 - 28.
- [9] Murray J L, Lawnce H. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. American Society for Metals, 1986. 595 - 597.
- [10] ZHENG 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.
- [11] 张廷杰, 曾泉浦, 毛小南, 等. 颗粒增强 MMCS 中小粒子的强化作用[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(1): 14 - 17.
- ZHANG Ting-jie, ZENG Quan-pu, MAO Xiao-nan, et al. Strengthening effect of small-sized particles in particle-reinforced MMCS [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(1): 14 - 17.

Fabrication and microstructure of Ti-based composite reinforced by TiC particles

GUO Ji-wei, JIN Yun-xue, LI Ku-long, RONG Shou-fan
(Materials College, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: The in-situ TiC particles reinforced Ti-based composite was fabricated by direct addition of TiC power. Using this way the composition of composite is accurate and controllable than direct addition of C power during fabricating composite. The composite consists of Ti and TiC phases, among them the dendrite TiC and short-bar shape TiC are primary and eutectic phases respectively. TEM observe results indicate that there also have blocky TiC with size of 0.3~ 0.6 μm and they distribute at grain boundary. The interface between TiC particle and matrix is clear and with no reaction existing. At the mean time, a number of dislocations can be found in the matrix and carbides precipitate from dislocations line.

Key words: In-situ composite; titanium alloy; fabrication; TiC morphology; microstructure

(编辑 朱忠国)