

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0163- 07

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^①

吕维洁¹, 张小农¹, 张 荻¹, 吴人洁¹, 卞玉君², 方平伟²

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2. 上海钢铁研究所钛合金分所, 上海 200940)

摘 要: 利用钛与 B₄C 之间的自蔓延高温合成反应经普通的熔铸工艺原位合成制备了 TiC 和 TiB 增强的钛基复合材料。光学金相、EPMA、TEM 和 X 射线衍射的研究结果表明: 存在两种不同形状的增强体, 即短纤维状 TiB 晶须和等轴、近似等轴状 TiC 粒子。TiB 与 Ti 基体界面洁净, 没有明显的界面反应, 而 TiC 与 Ti 基体界面有非化学配比的 TiC 过渡层存在。由于增强体承受载荷, 基体合金晶粒细化以及高密度位错的存在, 制备钛基复合材料的室温和高温性能有了较大的提高。

关键词: 原位合成; 钛基复合材料; TiC; TiB; 力学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

颗粒增强钛基复合材料因其具有高比强、高比刚度和耐高温性能, 在航空、航天、汽车等工业领域有广泛的应用前景, 从而引起人们广泛关注。传统上, 钛基复合材料是用熔铸^[1]和粉末冶金^[2, 3]的方法制备的。最近, 原位合成工艺已广泛应用于制备颗粒增强的钛基复合材料。与外加法比较, 原位合成法因其工艺简单、材料性能优异, 在技术和经济上更为可行。陶瓷颗粒的原位合成, 避免了增强颗粒的污染问题, 也避免了熔铸过程中存在的陶瓷粒子和基体合金的润湿性问题, 有利于制备性能更好的复合材料。粉末冶金^[4, 5]、熔铸^[6~ 8]、机械合金化^[9]、快速凝固^[10, 11]等方法都已用于原位合成颗粒增强钛基复合材料。

与其它工艺比较, 熔铸方法具有工艺简单、成本低等特点, 有利于制备成本较低的复合材料。对利用钛与 B₄C 之间的自蔓延高温合成反应, 经普通的熔铸工艺制备 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料的合成机理, 本文作者在论文[12, 13]中已作了详细阐述, 在此基础上经自耗电弧熔炼工艺制备了 TiC 和 TiB 增强的钛基复合材料, 并对其微观结构和力学性能进行了初步探讨。

1 实验方法

本研究采用高级研磨料碳化硼, 平均颗粒尺寸

为 5~ 10 μm, 纯度为 95%。按体积分数称取 B₄C 粉末, 与相应数量的海绵钛及其合金化元素的中间合金混合。设计钛基复合材料基体合金的成分为 Ti6242, 该合金为美国常用的高温钛合金, 其名义成分为 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo。增强体总的体积分数为 8%。由于海绵钛孔洞的吸附作用, B₄C 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。

钛基复合材料的熔炼与通常的钛合金的熔炼工艺相似, 利用自耗电弧炉, 在 Ar 气保护下, 经两次自耗重熔获得。其熔炼工艺已在论文[13]中作了详细的讨论。然后在较高的温度经过多道次热锻, 加工成直径 $d=20$ mm, 长 1000~ 2000 mm 的型材。利用 MTS810 液压伺服材料试验机, 进行拉伸实验测量其室温和高温机械性能。采用圆棒状拉伸试样, 其标距尺寸为 $d=6$ mm $\times$ 50 mm, 其应变速率为 0.01 s⁻¹, 利用引伸仪测量室温弹性模量。高温拉伸时, 将温度升到测试温度后, 保温 0.5 h。用 Philips SEM515 扫描电镜观察拉伸断口形貌, 利用光学金相显微镜和电子探针观察生成的增强颗粒的分布、形态。相结构分析在 D-maxIVA 全自动 X 射线衍射仪上进行, 利用 CuK α_1 , 电压为 35 kV, 电流为 20 mA。进一步用 Philips CM12 透射电镜观察增强体的微观结构, 加速电压为 120 kV。透射电镜样品

① 基金项目: 国家自然科学基金(59631080)重点资助项目及上海市新材料中心资助项目

收稿日期: 1999- 07- 22; 修订日期: 1999- 10- 15

作者简介: 吕维洁(1973-), 男, 博士

制备方法如下: 用钼丝线切割机在未经拉伸的原始材料上切取厚度为 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。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

试样的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 图 1(a) 和图 1(b) 分别为所制复合材料沿热锻方向及垂直于热锻方向(横截面)的 XRD 结果。物相分析结果表明: 除了钛相外, 只有 TiB 增强体存在, 而 TiC 增强体不存在, 这与 TiC 含量少, TiC 的衍射峰强度很弱有关, 即在 X 射线衍射图谱上没有显示 TiC 峰。但论文[13]的实验结果表明: 能够用原位反应的方法制备 TiB 和 TiC 颗粒增强钛基复合材料。不同方向的 XRD 结果在 TiB 的衍射峰强度上存在较大的区别, 横截面上的衍射峰只有 TiB(020), 而在

平行于热锻方向则只有与 TiB(020) 面垂直的面的衍射峰, 如 TiB(201), TiB(102), TiB(301) 和 TiB(401) 等。

2.2 显微组织

图 2(a) 和 2(b) 为复合材料平行于热锻方向和横截面的金相照片。由图 2 可知, 原位合成的增强体在基体上分布较为均匀且细小, 基体钛合金的晶粒也较小, 大约为 10 μm 。图 3 则给出了平行于热锻方向平面的电子探针扫描图像及相应 B 和 C 元素的面扫描图像。由图 2 和图 3 可知: 增强体的形貌主要为等轴或近似等轴状的粒子和短纤维状的晶须。电子探针的分析结果表明: 短纤维状晶须为 TiB, 而等轴或近似等轴状粒子为 TiC。据分析^[14], TiB 为 B27 有序斜方结构, 形核与长大时, 易于沿 b 轴方向优先生长, 即 $\langle 010 \rangle$ 方向生长, 形成短纤维状增强体。这可以很好地被 X 射线衍射结果验证, 凝固过程中 TiB 沿 $\langle 010 \rangle$ 方向长成短纤维状, 经热锻后, 短纤维状 TiB 晶须沿热锻方向排列, 因此在

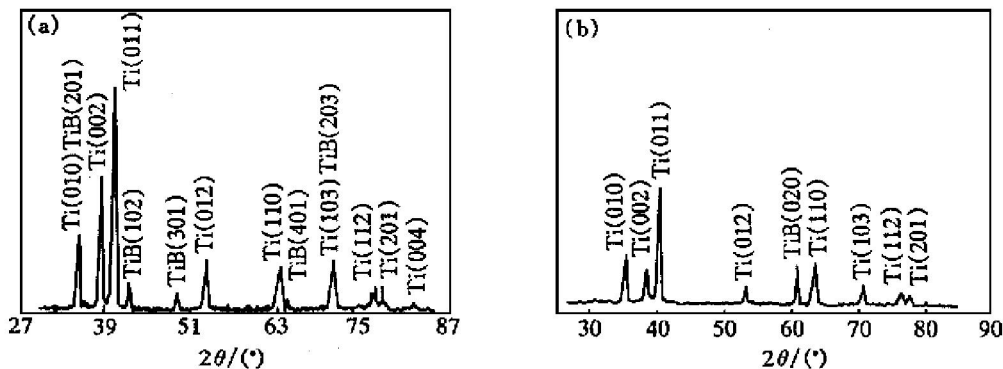


图 1 钛基复合材料的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti matrix composites

(a) —Parallel section; (b) —Cross section

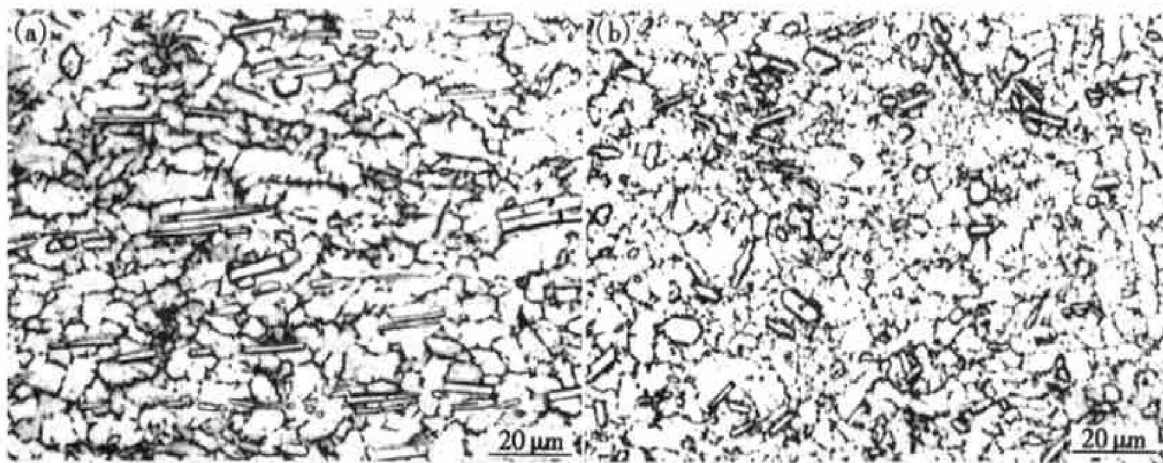


图 2 钛基复合材料的金相照片

Fig. 2 Optical micrographs of Ti matrix composites

(a) —Parallel section; (b) —Cross section

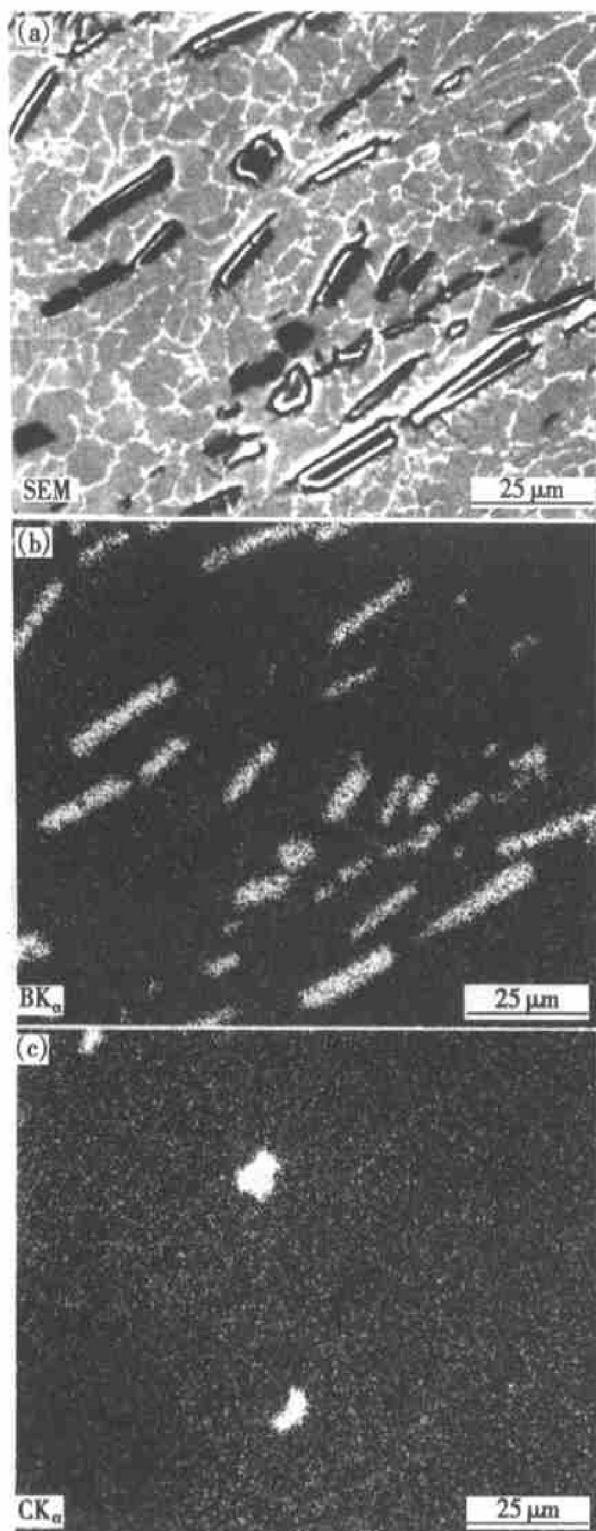


图 3 钛基复合材料电子探针元素面

扫描图(a) SEM, 及相应的元素面扫描图(b) B 和(c) C

Fig. 3 EPMA elemental maps of Ti matrix composites (a) SEM micrograph and X-ray dot maps of element (b) B, (c) C

横截面上只显示与 $\langle 010 \rangle$ 方向垂直的晶面, 查 TiB 的 XRD 卡片, 则只有 TiB 的 (020) 面。而 TiC 为 NaCl 型有序面心立方结构, 钛和碳的原子占位都成中心对称结构, 不存在优先形核与长大的方向, 易于形成等轴或近似等轴状的增强颗粒, 在一定的情况下, TiC 易形成成分过冷, 长成树枝晶组织。但

经热锻后, 树枝状增强体 TiC 的枝晶被打碎, 成为等轴状或近似等轴状粒子^[8]。

利用 LECO2000 图像分析仪对增强体大小及长径比进行了数量化分析, 总共选择了 1317 个增强体。结果表明: 增强体的平均长径比为 5.42, 其范围从 1 到 20.4。当长径比处于 3.0 到 4.0 之间时, 增强体所占的百分比最小。从图 2 和图 3 可知, 增强体 TiC 为等轴状或近似等轴状, 其长径比较小, 因此假设长径比小于 3.5 的增强体为 TiC, 而长径比超过 3.5 的增强体为 TiB。TiC 增强体的粒子尺寸在 1.21 到 8.36 μm 之间, 平均的粒子尺寸和平均长径比分别为 3.46 μm 和 1.47。TiB 短晶须的平均长径比为 7.02。增强体长径比数值分析结果如图 4 所示。为了调查在长径比为 3.5 处区分 TiB 和 TiC 增强体的准确性, 利用平均粒子尺寸和平均长径比计算了增强体 TiB 和 TiC 的体积, 得其体积比值为 4.18, 与理论设计比值 4.35 非常接近。因此, 在长径比为 3.5 处分开 TiB 和 TiC 是较为合理的。再者, TiC 的平均长径比 1.47 与原位合成 TiC 增强钛基复合材料的平均长径比 1.49 较为接近, 该原位合成 TiC 增强体的长径比在 1 到 3.5 之间^[15], 也说明在长径比为 3.5 处区分 TiB 和 TiC 增强体是较为合理的。

图 5 和图 6 则分别显示了增强体 TiB 和 TiC 的明场电镜像及相应的选区电子衍射。由图 5 可知, 增强体 TiB 和基体合金的界面清洁, 无明显的反应产物存在, 也说明该增强体和钛基体合金比较稳定, 界面结合较好。增强体 TiC 和钛合金基体的界面则存在明显的位错环, 据文献[16]认为该位错环为非化学配比的 TiC 过渡层。文献[17]用能量损失谱仪验证了原位合成 TiC/Ti 基复合材料界面的非化学配比的 TiC 过渡层。图 7 则显示了钛合金基体上的高密度位错, 位错的存在有利于提高钛基复合材料的性能。

2.3 力学性能

试样的室温和高温性能如表 1 所示。为了比较, 列入了基体钛合金 Ti6242 的力学性能^[18], Ti6242 合金的高温性能为 427 $^{\circ}\text{C}$ 的性能。同时也列入了迄今为止高温性能最佳且已获得商业化应用的高温钛合金 IMI834 的力学性能^[18]。由表 1 可知, 由于原位合成 TiB 和 TiC 增强体的加入, 该复合材料的机械性能有了一定的提高, 尤其是高温性能有了较大的提高, 但其延伸率则相应有所下降。

TiB 晶须和 TiC 粒子对复合材料的强化影响可以用常用的增强机制作一分析。按照 Kelly 理

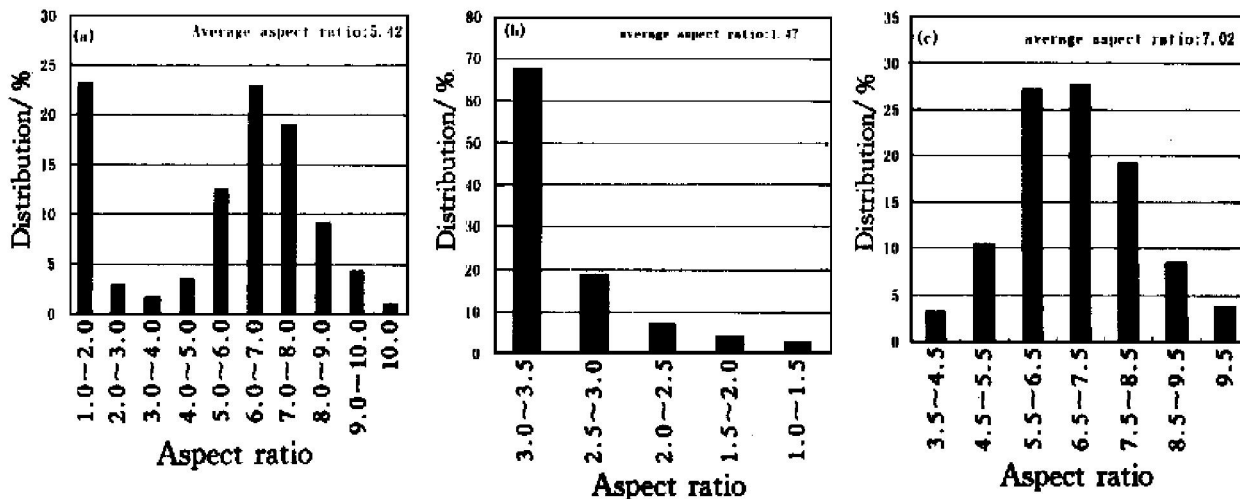


图 4 增强体长径比的图像数值分析结果(a) 总体, (b) TiC 和(c) TiB

Fig. 4 Quantitative analysis of aspect ratio histograms of reinforcements (a), TiC (b) and TiB (c)

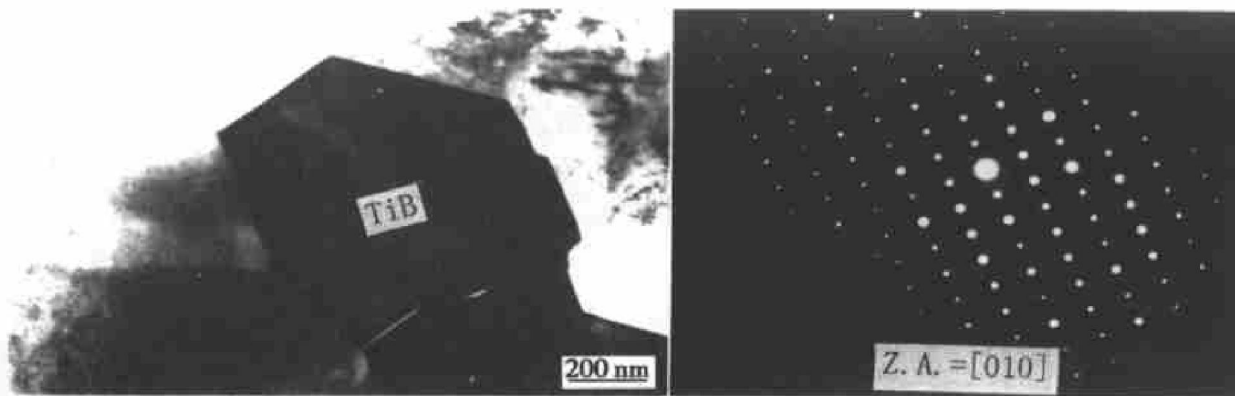


图 5 增强体 TiB 的透射电镜形貌相及相应的选区电子衍射

Fig. 5 TEM micrograph of TiB reinforcements and corresponding SADs

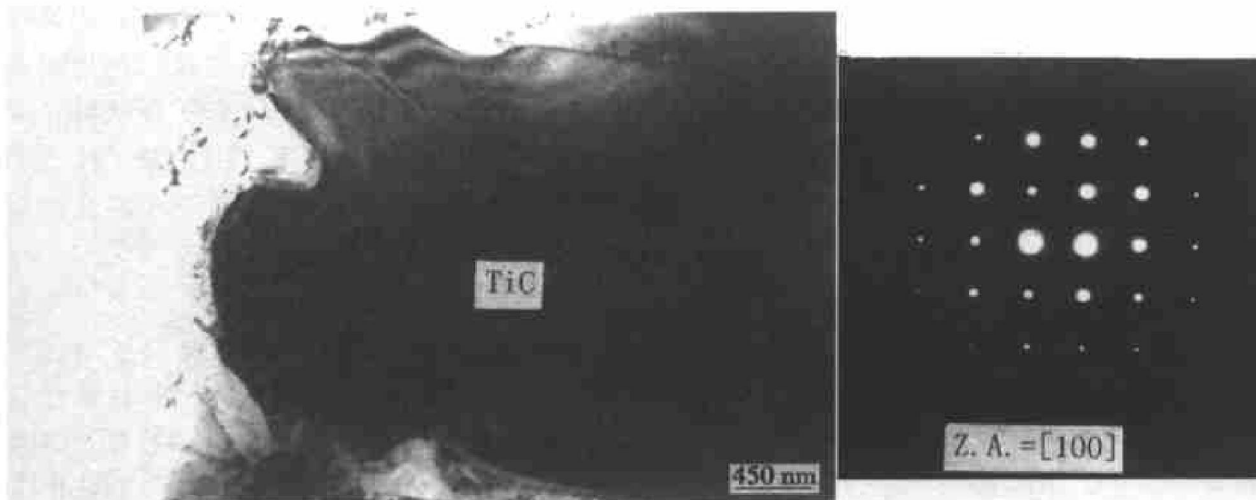


图 6 增强体 TiC 的透射电镜形貌相及相应的选区电子衍射

Fig. 6 TEM micrograph of TiC reinforcements and corresponding SADs

论^[19], 存在临界长径比, 即只有那些长径比超过临界长径比的晶须对提高复合材料的强度是有利的。一般地, 临界长径比以如下 Kelly 等式计算:

$$l_c/d = \sigma_f/2\tau_i \quad (1)$$

式中 l_c , d , τ_i 和 σ_f 分别为纤维的临界长度、纤维直径、界面的剪切强度和晶须的剪切强度。假设界

表 1 钛基复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of (TiB+ TiC)/Ti composites

Sample	Room temperature				600 ℃		650 ℃		700 ℃	
	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	E /GPa	σ_b /MPa	δ /%	σ_b /MPa	δ /%	σ_b /MPa	δ /%
Ti MMCs	1160.6	1234.0	1.35	130.5	780.9	13.25	639.1	29.98	423.9	31.04
Ti6242	844	914	10.00	110	816*	15*				
IMI834	910	1030	6.00	119	635	14.5				

* Where temperature is 427 ℃

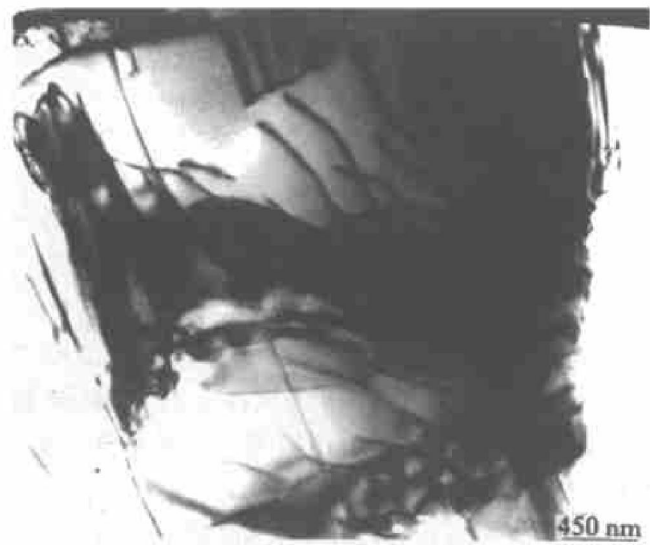


图 7 基体合金钛上的位错

Fig. 7 Dislocation distribution in titanium matrix alloy

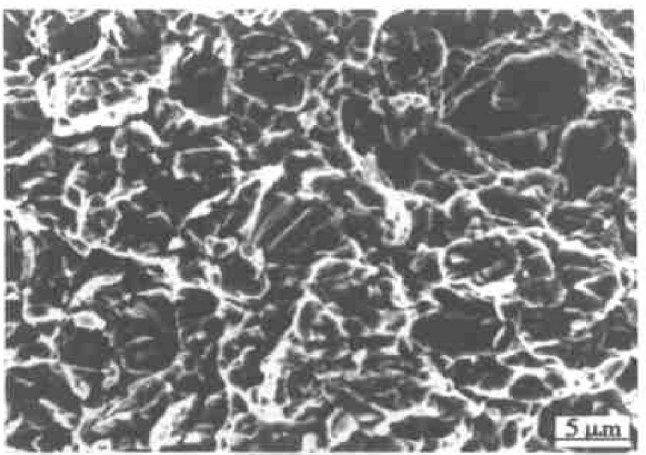


图 8 钛基复合材料室温拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 8 Fractograph of Ti matrix composites after tension test

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym} V_p \left[1 + \frac{(L+t)A}{4L} \right] + \sigma_{ym}(1 - V_p) \quad (4)$$

式中 σ_{ym} 是钛基体合金的屈服强度, V_w 是晶须的体积分数, l/d 是晶须的长径比, L 是粒子垂直于拉伸应力的长度, A 是粒子的长径比, V_p 是粒子的体积分数。

考虑到 TiB 晶须和 TiC 粒子的影响, 屈服强度的增长 $\Delta\sigma$ 可以下式表示:

$$\Delta\sigma = \sigma_{ym} \left[0.5 V_w \cdot l/d + V_p \cdot \frac{(L+t)A}{4L} \right] \quad (5)$$

假设 TiB 晶须和 TiC 粒子完全沿热锻方向分布, 计算的屈服强度的提高率为 24.2%, 即复合材料的屈服强度为 1050 MPa。考虑(3)到(5)式, 钛基体合金晶粒细化的影响没有被考虑, 因此计算的屈服强度比实测的小得多。按照 Hall-Petch 关系^[23], 晶粒细化的强化影响与晶粒尺寸(d)的关系如下式所示:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (6)$$

由图 2 可知, 基体钛合金的晶粒尺寸较小, 实际上, 由于熔炼及热加工时, 高熔点 TiB 和 TiC 增强体的存在导致基体钛合金晶粒的细化, 根据式(6), 晶粒尺寸的减小有利于提高基体合金的强度, 最终有利于改善制备的钛基复合材料的性能。图 7 所示的高密度位错的存在也有利于提高所制备的复

面结合强度足够高, 以至 τ_i 将被基体的剪切强度 (τ_m) 限制, 即

$$\tau_i = \tau_m \quad (2)$$

τ_m 和 τ_i 的值分别为基体钛合金的屈服强度 τ_{ym} (844 MPa) 和 TiB 晶须的抗拉强度(3 500 MPa)。这样, 临界长径比为: $l_c/d = \sigma_f/(2\sigma_{ym}) = 2.07$ 。

TiB 晶须的平均长径比为 7.02, 表明原位合成的 TiB 晶须在强化复合材料方面起着非常重要的作用。这可进一步由图 8 所示的室温断口得到确认。该图表明: 制备原位复合材料的断裂方式主要为脆性解理断裂。裂纹主要在增强体上产生并扩展到钛基体合金中导致材料失效断裂, 没有增强体与钛基体合金界面脱粘现象。所有这些都表明增强体与基体合金的界面结合强度比较高, 随着载荷的提高, 外加载荷转移到增强体中, 增强体能够承载, 提高制备复合材料的拉伸强度。

可以利用 Cox^[20] 提出, Nardone 和 Prew^[21, 22] 调整的切变延滞模型计算短纤维晶须和粒子增强的复合材料的屈服强度。对于有序短纤维和粒子增强的复合材料, 其屈服强度分别以下列等式计算:

$$\sigma_{yc}/\sigma_{ym} = 0.5 V_w (2 + l/d) + (1 - V_w) \quad (3)$$

合材料的强度。

由上述讨论可知, 原位合成钛基复合材料的强化机制主要来源于以下 3 个方面:

(a) TiB 和 TiC 增强体承载; (b) 钛基体合金晶粒的细化; (c) 钛基体合金上的高密度位错。

3 结论

1) 利用钛与 B_4C 之间的自蔓延高温合成反应, 经普通的熔铸和热锻工艺可以制备 TiB 晶须和 TiC 粒子增强的钛基复合材料。

2) 原位合成的增强体在基体上分布较为均匀、细小, 热锻使 TiB 短晶须沿热锻轴向分布。增强体的存在细化了基体合金的晶粒。

3) 增强体与基体合金界面清洁, 没有明显的反应产物存在, 有利于改善性能。

4) 原位合成钛基复合材料的强化机制主要来源于以下三个方面: (a) TiB 和 TiC 增强体承载, (b) 钛基体合金晶粒的细化, (c) 钛基体合金上的高密度位错。

REFERENCES

- [1] Hu D, Johnson T P and Loretto M H. Titanium precipitation in substoichiometric TiC particles [J]. Scripta Mater, 1994, 30(8): 1015.
- [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.
- [3] Abkowitz S and Susan M. Particulate-reinforced titanium alloy composites economically formed by combined cold and hot isostatic pressing [J]. Industrial Heating, 1993, 60(9): 32.
- [4] Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J, et al. In situ formation of TiC-(Ti-6Al-4V) composites [J]. Mater Sci Tech, 1996, 12(4): 362.
- [5] Fan Z, Niu H J, Miodownik A P, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method [J]. Key Eng Mater, 1997, 127-131: 423.
- [6] Tsang H T, Chao C G and Ma C R. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in situ TiB/Ti MMC [J]. Scripta Mater, 1997, 37(9): 1359.
- [7] Rangnath S, Vijayakumar M and Subrahmanyam J. Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route [J]. Mater Sci Eng, 1992, A149: 253.
- [8] Dubey S, Lederich R J and Soboyejo W O. Fatigue and fracture of damage-tolerant in situ titanium matrix composites [J]. Metall Trans, 1997, 28A(10): 2037.
- [9] Teruo Takahashi. In situ synthesis of TiB whisker-reinforced titanium by mechanical alloying [J]. J Japan Inst Metals, 1995, 59(3): 244.
- [10] Rangarajan S, Aswath P B and Soboyejo W O. Microstructure development and fracture of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si [J]. Scripta Mater, 1997, 35(2): 239.
- [11] Velasco B G and Aswath P B. Microstructural stability, microhardness and oxidation behaviour of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si [J]. J Mater Sci, 1998, 33(10): 2203.
- [12] LU Weirjie (吕维洁), ZHANG Xiaonong (张小农), ZHANG Di (张荻), et al. 原位合成 TiB 和 TiC 增强钛基复合材料热力学研究[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(2): 220.
- [13] ZHANG Xiaonong, LU Weirjie, ZHANG Di, et al. In situ technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites [J]. Scripta Mater, 1999, 41(1): 39.
- [14] Hyman M E, McCullough C, Valencia J J, et al. Microstructure evolution in TiAl alloys with B additions: conventional solidification [J]. Metall Trans, 1989, 20A(9): 1847.
- [15] Tsang H T, Chao C G and Ma C Y. In situ fracture observation of a TiC/Ti MMC produced by combustion synthesis [J]. Scripta Mater, 1996, 35(8): 1007.
- [16] Konitzer D G and Loretto M H. Microstructural assessment of Ti-6Al-4V-TiC metal-matrix composite [J]. Acta Metall, 1989, 37(2): 397.
- [17] GU Mingyuan, JIANG Weirjie and ZHANG Guoding. Quantitative analysis of interfacial chemistry in TiC/Ti composite using electron-energy-loss spectroscopy [J]. Metall Trans, 1995, 26A(6): 1595.
- [18] Boyer R, Welsch G and Collings E W. Materials properties handbook: Titanium Alloys [M]. Materials Park, OH: ASM International, 1994: 130.
- [19] Baxter W J. The strength metal matrix composites reinforced with randomly oriented discontinuous fibers [J]. Metal Trans A, 1992, 23(11): 3045.
- [20] Cox Br H L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials [J]. J Appl Phys, 1952, 3(1): 72.
- [21] Nordone V C and Prewo K M. On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites [J]. Scripta Mater, 1987, 21(1): 43.

- [22] Nordone V C. Assessment of models used to predict the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum alloy [J]. Scripta Mater, 1987, 21(6): 1313.
- [23] TONG X C and FANG H S. AlTiC composites in situ processed by ingot metallurgy and rapid solidification technology: Part II mechanical behavior [J]. Metall Mater Trans A, 1998, 29(3): 893.

Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB+ TiC)/Ti matrix composites

LU Wei-jie¹, ZHANG Xiao-nong¹, ZHANG Di¹, WU Ren-jie¹, BIAN Yi-jun², FANG Ping-wei²

1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China;

2. Shanghai Iron and Steel Research Institute Titanium Alloys Branch, Shanghai 200940, P. R. China

Abstract: TiB and TiC reinforced Ti matrix composites have been produced in situ by common casting and hot-forging technology. The results of optical microscopy, EPMA, TEM and XRD show that there are two reinforcements with different shapes, namely, short-fibre TiB and equiaxed or near-equiaxed TiC particles. TiB whiskers were made to align along the hot-forging direction after hot-forging. The interface between reinforcements and Ti matrix alloy is clean. There isn't interface reaction between TiB and Ti matrix alloy, while there is non-stoichiometric annuli in interface between TiC and Ti matrix alloy. The mechanical properties at room and elevated temperature of Ti matrix composites have been improved at large scale due to the following reasons: TiB whiskers and TiC particles undertaking load, refining of titanium matrix alloy's grains and high density dislocation in Ti matrix alloy.

Key words: TiB; TiC Ti matrix composites; in situ synthesis; mechanical properties

(编辑 朱忠国)