

原位合成(TiB+TiC)/7715D 钛基复合材料的超塑性

李 丽¹, 吕维洁¹, 卢俊强¹, 覃继宁¹, 张 荻¹, 王敏敏², 朱 峰², 计 波²

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;

2. 宝山钢铁股份有限公司 特殊钢分公司, 上海 200940)

摘 要: 采用普通的熔炼方法, 利用钛与 B_4C 之间的化学反应制备 7715D 钛基复合材料。将该复合材料热加工后得到具有网篮组织的 TiC 和 TiB 混合增强的钛基复合材料, 在 900~1 050 °C、初始应变速率为 $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时采用材料试验机测量该钛基复合材料的力学性能。结果表明: 该复合材料的室温和高温力学性能均有提高。在 1 000 °C、应变速率为 $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ 时, 所得复合材料的最大伸长率为 625%, 其真应力—真应变曲线呈二次硬化现象, 该复合材料超塑变形性能良好。计算所得表观激活能为 359~473 kJ/mol; 超塑变形过程中的动态再结晶是网篮钛基复合材料获得较高伸长率的重要原因; 合适的应变速率能促使网篮钛基复合材料发生动态再结晶, 而合适的温度则能在促进超塑变形的同时限制晶粒长大; 动态再结晶和晶粒的长大使真应力—真应变曲线中出现二次硬化现象。

关键词: 钛基复合材料; 网篮组织; 超塑性; 二次硬化; 动态再结晶

中图分类号: TG146.2+3 文献标识码: A

Superplasticity of in-situ synthesized (TiB+TiC)/7715D titanium matrix composite

LI Li¹, LÜ Wei-jie¹, LU Jun-qiang¹, QIN Ji-ning¹, ZHANG Di¹, WANG Min-min², ZHU Feng², JI Bo²

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200420, China;

2. Special Steel Branch, Baoshan Iron and Steel Co. Ltd., Shanghai 200940, China)

Abstract: TiB and TiC reinforced 7715D titanium matrix composite (TMC) was produced by reaction between titanium and B_4C through casting high-temperature synthesis reactions. Then by hot processing this composite, TiB and TiC reinforced 7715D titanium matrix composite with basket-weave structure was obtained. The optical microstructure of this titanium matrix composite was investigated, the mechanical properties and superplastic tensile tests under 900–1050 °C and $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-4} s^{-1}$ were also carried out. The results show that the composite has basket-weave structure, its mechanical properties under room-temperature and high-temperature are both improved, and its superplasticity is also good, with maximum elongation of 625% at $3 \times 10^{-4} s^{-1}$ and 1 000 °C, and with second work hardening effect during deformation process. The activate energy (Q) calculated fluctuates among 359–473 kJ/mol. The proper temperature can accelerate the superplastic deformation of this composite while restrain its grain size growth, and suitable initial strain rate promotes dynamical recrystallization. Dynamical recrystallization during superplastic deformation is the key reason that the basket-weave structured titanium matrix composite has high extensibility, and along with grain growth, it result in the second hardening effect in true stress—true strain curves.

Key words: (TiB+TiC)/7715D composite; basket-weave structure; superplasticity; second hardening effect; dynamically recrystallization

钛基复合材料因其高比强度和比刚度以及耐高温性能, 在航空、航天和化工等领域中的应用越来越广

泛。原位合成陶瓷颗粒增强钛基复合材料因无增强体颗粒污染以及颗粒与基体合金的润湿性问题而受到广

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z559); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613806); 新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-07-0549); 国家自然科学基金资助项目(50871066); 上海市科技启明星(追踪)资助项目(09QH1401400)

收稿日期: 2008-10-24; 修订日期: 2009-06-20

通讯作者: 吕维洁, 研究员, 博士; 电话: 021-34202641; 传真: 021-34202749; E-mail: luweijie@sjtu.edu.cn

泛关注^[1-2]。其中, 原位合成的增强体能大幅提高复合材料的高温瞬时力学性能^[3], TiC、TiB 颗粒与钛基体相容性好、稳定性高, 而熔铸法工艺简单、成本低, 故利用钛与 C、B 或 B₄C 粉末之间的化学反应, 经普通熔炼和热加工工艺制备 TiC、TiB 或两者混合增强的钛基复合材料成为近年来研究的热点^[3-5]。然而, 颗粒增强钛基复合材料由于硬质相的存在而使得机械加工性能变差, 在形状复杂的工件生产中的应用受到受限。具有“近终加工”特点的超塑成型技术可以克服这一缺点。

近几年, 国内外开展了对金属基复合材料超塑成型技术的研究^[6]。继 NIEH 等^[7]于 1984 年在铝基复合材料中发现了高应变速率超塑性之后, 研究者对铝合金及其复合材料的高应变速率超塑性进行了大量的研究, 对钛基复合材料的超塑性也有大量报道^[7]。其中, SCHUH 和 DUNAND^[8-11]研究以 TiC 和 TiB 增强的钛基复合材料的相变超塑性, 得到的伸长率最大达 260%, 且在每次热循环中, 应力的增加量与外加拉应力成比例, 并指出超塑性的产生主要是两相应力不匹配。郑镇洙等^[12]原位合成了(TiB+TiC)/Ti 的钛基复合材料, 在超塑条件下获得的最高伸长率 205%, 但没有指出其超塑机制; WANG 等^[13-14]制备(TiB+TiC)/Ti1100 等轴组织的钛基复合材料, 获得的最大伸长率高达 659%, 并指出颗粒增强体与动态再结晶对该复合材料超塑机制均有贡献。对具有等轴组织的钛基复合材料的超塑性报道较多^[12-14], 而具有网篮组织的钛基复合材料的超塑性则少见报道。

7715 系列耐热钛合金有着优良的超塑性, 并且具有较佳的高温瞬时强度、抗蠕变性能以及热稳定性。而 600 短期使用的 7715D 高温钛合金由于其良好的耐腐蚀性与焊接性能, 已成功用于 FY-25 发动机喷注器^[15]。为了获得最佳的高温力学性能, 具有较好蠕变性能的网篮组织成为耐热钛合金的首选。

本文作者选用 7715D 为基体合金, 经普通的熔炼和热加工工艺原位自生制备了 TiB 与 TiC 混合增强的新型钛基复合材料, 通过热处理获得网篮组织, 测试其力学性能和超塑性能, 并对该复合材料的超塑变形机理进行探讨。

1 实验

将一级海绵 Ti、Ti-Sn、Al-Ce、Al-Mo、Al-Nb 中间合金、海绵 Zr、结晶 Si 和 B₄C 充分混合。设计钛

基复合材料基体合金 7715D 的名义成分为 Ti-6.5Al-3Sn-2Zr-2Mo-2Nb+(Si+Ce)。钛基复合材料的熔炼与普通钛合金的熔炼工艺相似, 利用自耗电弧炉, 在氩气保护下, 经两次自耗重熔获得复合材料的铸锭。复合材料熔炼过程发生的化学反应为: $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 。增强体的体积分数为 2%, TiB 与 TiC 的摩尔比为 4:1。利用金相试淬法确定其相变点为 1075。在两相区热锻后, 加工成直径为 40 mm 的棒材, 对其进行退火处理, 退火工艺为 980、2 h, 空冷及 570、4 h, 空冷。在相同工艺条件下也制备出了基体合金 7715D。

在日本岛津万能材料试验机上进行拉伸实验以测试室温、高温机械性能与高温超塑性能。实验采用板材试样, 室温、高温机械性能试样标距尺寸为 15 mm, 高温超塑实验试样标距尺寸为 8 mm, 横截面尺寸均为 4.4 mm × 1.4 mm。超塑实验初始应变速率变化范围为 $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 温度区域为 900~1050。为防止高温氧化, 试验前试样表面涂覆高温防氧化涂层。超塑拉伸断裂后立即进行淬火, 以保留高温组织。试验所涉及金相组织均在金相显微镜 LEICA(MEF4A/M) 上进行。用 D/max 2550V 型全自动 X 射线衍射仪(利用 CuK_{α1}, 电压为 40 kV, 电流为 450 mA)分析物相组成。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观组织与力学性能

复合材料的 XRD 谱如图 1 所示。两次熔炼后试

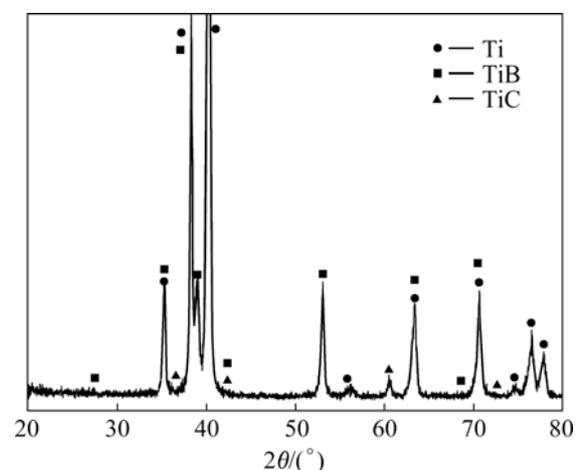


图 1 复合材料的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of composite

样中的相为 Ti、TiC 和 TiB(见图 1)。其金相组织如图 2 所示。由图 2 可知, TiC 呈等轴状, TiB 呈短纤维状。

复合材料和基体合金的室温力学性能如表 1 所列。与基体合金相比, 复合材料的室温抗拉强度和屈服强度均提高了 50 MPa 以上, 而断后伸长率约下降 50%。

复合材料和基体合金的 600 与 650 高温力学性能如表 2 所列。由表 2 可看出, 600 与 650 时的瞬

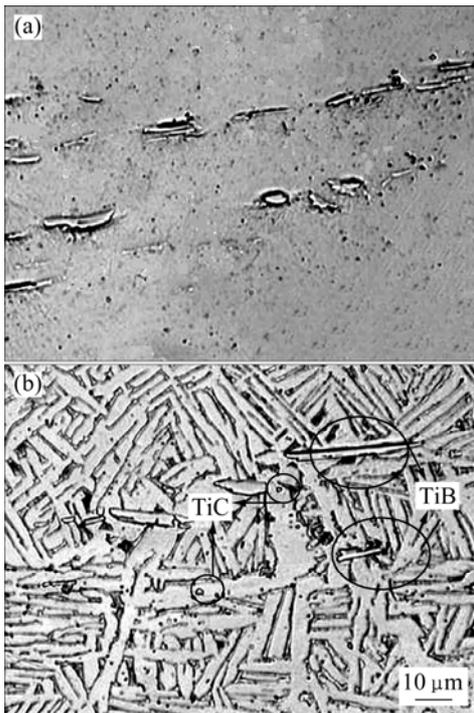


图 2 复合材料经双重退火后沿锻造方向的金相组织
Fig.2 Microstructures of composite after double annealing along forging direction: (a) Before corrosion; (b) After corrosion

表 1 复合材料与基体的室温力学性能

Table 1 Room-temperature mechanical properties of composite and matrix

| Material | R_m /MPa | σ_s /MPa | E /GPa | A /% |
|-----------|------------|-----------------|----------|--------|
| Composite | 1 192 | 1059 | 143 | 6.6 |
| Matrix | 1 140 | 1004 | 118 | 11.7 |

表 2 复合材料与基体的高温力学性能

Table 2 High-temperature mechanical properties of composite and matrix

| Material | 600 | | 650 | |
|-----------|------------|--------|------------|--------|
| | R_m /MPa | A /% | R_m /MPa | A /% |
| Composite | 705 | 21.2 | 621 | 34.7 |
| Matrix | 686 | 12.3 | 602 | 18.5 |

时高温抗拉强度约提高 20 MPa, 断后伸长率提高 70%。该复合材料在高温拉伸时断后伸长率反而变大, 这是因为拉伸时弥散分布的颗粒增强体尖端易与基体形成微孔, 若微孔尺寸一定时, 未发生连接则有利于晶体滑移, 当微孔长大汇集则易发生增强体脱粘以致最后断裂^[4, 16]。

2.2 超塑性变形

2.2.1 伸长率与温度和应变速率的关系

复合材料的伸长率与温度和初始应变速率之间的关系如图 3 所示。由图 3 可知, (TiC+TiB)/7715D 钛基复合材料的伸长率随温度的增高先增大, 后减小, 存在一个峰值。在 950~1 000 时, 总体来看, 复合材料的伸长率随初始应变速率的增大而减小。在温度为 1 000、初始应变速率为 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时获得最大伸长率为 625%。

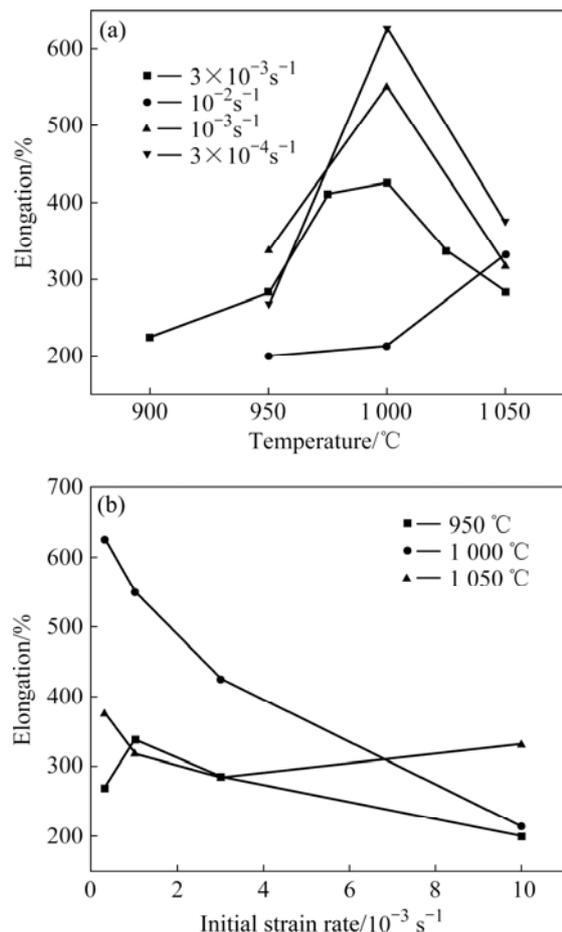


图 3 温度和初始应变速率对复合材料伸长率的影响

Fig.3 Effects of test temperature (a) and initial strain rate (b) on elongation of composite

2.2.2 真应力—真应变曲线

复合材料的超塑性变形真应力—真应变曲线如图 4

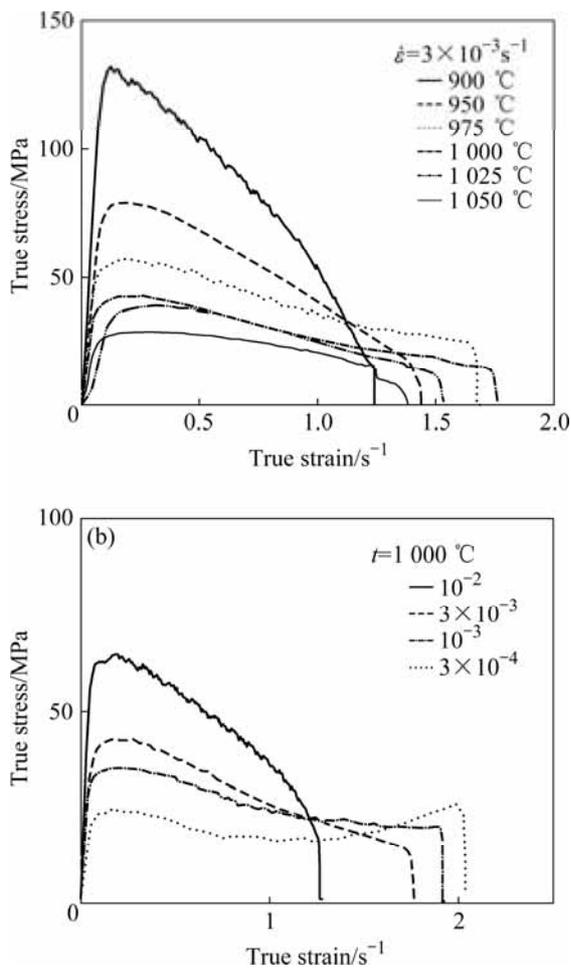


图 4 在不同变形条件下复合材料的真应力—真应变曲线
Fig.4 True stress—true strain curves of composite under different conditions: (a) Test temperature; (b) Initial strain rate

所示。由图 4 可看出, 在 1 000 °C、初始应变速率为 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时的真应力—真应变曲线呈现二次硬化现象。这与以往大量观察到的超塑过程中的稳态流变^[16], 或超塑断裂前呈现的软化现象^[13-14]不同。这种断裂前的二次硬化的超塑流变现象较少报道^[17]。宋玉泉^[18]认为, 应变硬化效应有动态与静态之分, 动态硬化效应在高温条件下随变形停止而消失, 且超塑状态下动态应变硬化效应大, 而静态的则几乎没有。应变软化和动态应变硬化效应的强弱变化是导致超塑性真应力—真应变曲线形状各异的主要原因。两者在变形中所占的比例因材料成分、超塑变形条件而异。本研究中的二次硬化现象是由于超塑过程中动态应变硬化效应逐渐占据主导地位所致。

2.2.3 应变速率敏感性与激活能

采用典型的激活能计算方法计算材料的应变速率敏感性因子和变形激活能^[13]