

TiC 含量对微波烧结 TiC/TC4 复合材料组织和性能的影响

罗军明, 吴小红, 徐吉林

(南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

摘要: 通过微波烧结法制备 TiC/TC4 复合材料, 研究不同质量分数增强相 TiC (0%、5%、10%、15%) 对钛基复合材料显微组织和性能的影响。结果表明: TiC/TC4 复合材料只有 TiC 和基体 α -Ti+ β -Ti 3 种物相组成。随着增强相 TiC 含量增加, TiC/TC4 复合材料相对密度、显微硬度 (HV)、室温抗压强度均提高, 分别达到 98.01%、6610 MPa、1789 MPa, 其相对密度与有关文献中的真空烧结相比提高 2%~6%, 其抗压强度与熔铸法制备的铸态钛基复合材料相比提高 5%~15%。随 TiC 含量增加, TiC/TC4 复合材料耐磨性提高, 摩擦系数在 0.25~0.30 之间, 其室温磨损机制由磨粒磨损和粘着磨损转变为轻微的剥层磨损。

关键词: TiC; 微波烧结; 钛基复合材料; 组织; 性能

中图分类号: TB333; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3416-06

钛基复合材料因具有优异的室温和高温力学性能, 特别是比强度高、比刚度高以及耐高温等, 被广泛应用于航空、航天及民用等多个工业部门。当前, 钛基复合材料的研究内容主要涉及基体和增强相材料的选择以及制备方法 2 个方面^[1,2]。其中, TC4 合金由于在钛合金中具有优良的综合性能, TiC 颗粒在钛合金中化学稳定性较好, 与钛合金界面反应小, 热膨胀系数相近, 分别被用做基体和增强体材料。从目前研究现状发现, 通过熔铸法制备钛材, 不易控制增强颗粒的形态, 容易长成粗大的枝晶状^[3,4]。普通粉末冶金工艺因为容易出现颗粒的团聚和气孔, 致密度不高, 导致力学性能不佳, 所以需要探讨新的烧结技术, 研究其强韧化机理^[5,6]。

微波烧结技术是基于微波具有的特殊波段与材料的基本细微结构发生耦合, 内部粒子电磁振荡发生介质损耗, 将微波能转换为热能, 从而对材料进行加热最终实现致密化的方法。微波烧结具备着升温速率快、能源利用率高、加热效率高等特点, 其升温时间短, 可以抑制晶粒组织的长大, 易得到均匀细晶组织, 微波烧结得到的材料有着更好的韧性和延展性, 提高了材料的综合力学性能^[7]。

目前, 有关微波烧结制备陶瓷材料(Al_2O_3 、 Y_2O_3 等陶瓷)研究报道很多^[7], 而微波烧结制备钛基复合材

料的研究尚处于探索阶段, 所以本研究通过微波烧结制备 TiC/TC4 复合材料, 研究 TiC 颗粒含量对钛基复合材料显微组织与性能的影响, 为微波烧结在钛基复合材料上的应用奠定良好基础。

1 实验

本实验采用的原材料 TC4 粉和 TiC 粉的粒度均为 43 μm , 纯度均大于 99.5%。TiC 颗粒的质量分数分别为 0%、5%、10%、15%, 余量为 TC4 粉末, 按球料比 3:1 装入球磨罐, 加入适当的乙醇, 采用 QM-3SP4 行星球磨机进行球磨 24 h, 将球磨完成后的混粉放入真空干燥箱中进行干燥。将干燥得到的混粉经过粒度为 74 μm 的筛分, 采用粉末压片机在 400~500 MP 压力下保压 3 min, 然后采用冷等静压制成圆柱坯体, 最后采用 NJZ4-3 型微波烧结炉进行微波烧结, 先抽真空, 再通氩气保护, 微波烧结温度为 1200 $^{\circ}C$, 保温时间 30 min。

采用 QUANTA200 型环境扫描电子显微镜和 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分别对样品进行表面形貌和物相分析, 采用阿基米德排水法测量样品的相对密度。采用 HVS-1000 维氏硬度计测试 TiC/TC4 复合材料基体的硬度, 参数设定为 0.1 kg (0.9807 N) 的试验力, 保压时间 20 s。采用圆棒试样, 尺寸为 $\Phi 5 mm \times 10 mm$, 应变速率 0.5 mm/min, 通过万能材料试验机

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51101085)

作者简介: 罗军明, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453209, E-mail: ljmnmat@126.com

对样品进行室温压缩试验。采用 WTM-2E 型摩擦磨损试验机测试样品的摩擦行为, 摩擦直径 $\Phi 6$ mm, 摩擦副为 GCr15 钢球, 尺寸为 $\Phi 4$ mm, 室温、干态转动速度为 500 r/min, 载荷为 600 g, 试验时间为 30 min。

2 结果与讨论

2.1 TiC/TC4 复合材料的表面形貌分析

图 1a~1c 是不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的 SEM 照片, 图 1d 为 15% TiC 的背散射电子照片。由图可知, TiC 颗粒多呈圆团状, 尺寸也相对细小, 分布较均匀。随着外加 TiC 颗粒的增加, 表面颗粒分布明显增多, 但颗粒团聚现象越严重。TiC/TC4 复合材料表面还存在部分孔隙, 孔隙大部分出现在基体上, 颗粒与基体之间没有出现明显孔洞, 而且通过微波烧结制备的钛基复合材料相对于真空烧结而言, 孔隙形状比真空烧结的圆、且细小^[5,6]。由图 1d 背散射电子照片可以看出, 复合材料表面有 $(\alpha+\beta)$ 两相和 TiC 相组成, $(\alpha+\beta)$ 两相呈现近等轴形貌, 而熔铸法制备的铸态钛基复合材料^[3,4]中 $(\alpha+\beta)$ 两相大部分呈现出层片状, 即魏氏组织或网篮组织, 这 2 种组织虽然断裂韧性较高, 但是塑性差, 而等轴组织具有较高的疲劳强度和塑性, 在大多数场合下希望获得等轴组织。TiC 增强相多分布在晶界附近, 部分分布在晶粒内部, 这种弥散分布在 TC4 基体中的增强相, 强烈钉扎位错及晶界, 阻碍位错运动及晶界迁移, 抑制基体晶粒长大, 从而提高材料力学性能。

图 2 是 10% TiC/TC4 复合材料 SEM 照片及 EDS

分析。由于 Al 元素为典型的 α 稳定元素, 而 V 元素是 β 稳定元素, 结合图 2 EDS 分析以及图 1 的表面形貌图可知, A 区域为 α -Ti, B 区域为 β -Ti, C 区域为 TiC。另外从 C 区域还检测出 Al 元素的存在, Al 元素来自于基体 TC4 合金。因此, 可能在 TiC 颗粒周围存在 Al 元素的富集区, 从相关文献[3]中也发现, 对 TiC 颗粒进行能谱分析, 也出现了 Al 元素。

2.2 TiC/TC4 复合材料的相组成

图 3 是不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料 XRD 图谱。图 3a 是原始的 TC4 合金粉的 XRD 图谱, 图 3b 是 10% TiC 粉和 TC4 粉经过混粉、球磨和干燥后得到的 XRD 图谱, 可以看出整个制备 TiC/TC4 粉末过程中, 相组成依然为 TiC 和 α -Ti+ β -Ti 3 种, 表明粉末纯净, 没有引入外界杂质。图 3c、3d、3e 为微波烧结制备的不同 TiC 含量的 TiC/TC4 复合材料的 XRD 图谱。由图可知, 所有的复合材料均由 α -Ti+ β -Ti 基体及 TiC 增强相组成, 没有其它物相产生, 说明没有产生界面反应, 界面干净。随着 TiC 颗粒含量的增加, TiC 衍射峰强度增强, 但是基体的衍射峰半高宽随 TiC 颗粒增加而增加。根据德拜-谢乐公式知, 当半高宽越大, 晶粒尺寸就越小, 这说明外加的 TiC 增强相阻碍了基体晶粒的长大, 从而使基体晶粒细化, 这对材料力学性能有很大提高。

从图 3 中还可以看到, 与原始的 10% TiC/TC4 粉相比复合材料中的 TiC 的衍射峰明显向右偏移, 这说明微波烧结后的 TiC 晶格常数比原始的 TiC 粉的晶格常数明显变小了, 结合增强颗粒 TiC 的能谱分析发现

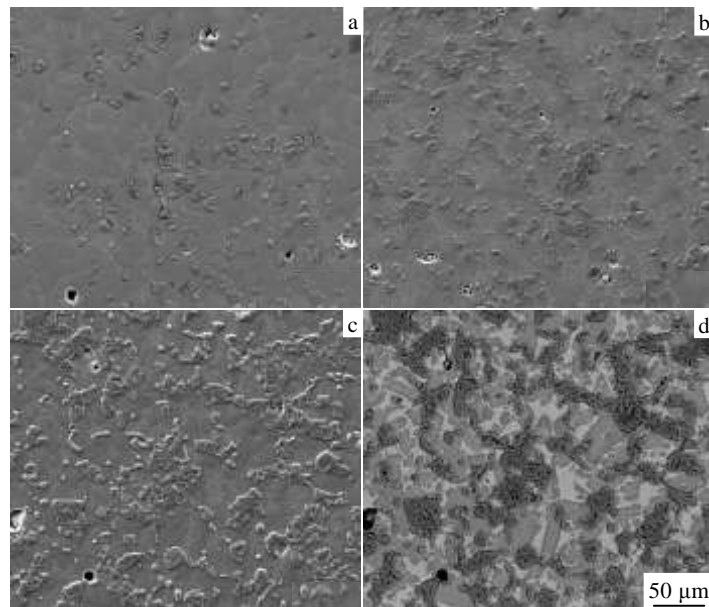


图 1 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the TiC/TC4 composites with different TiC contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) back scatter electro image of 15% TiC

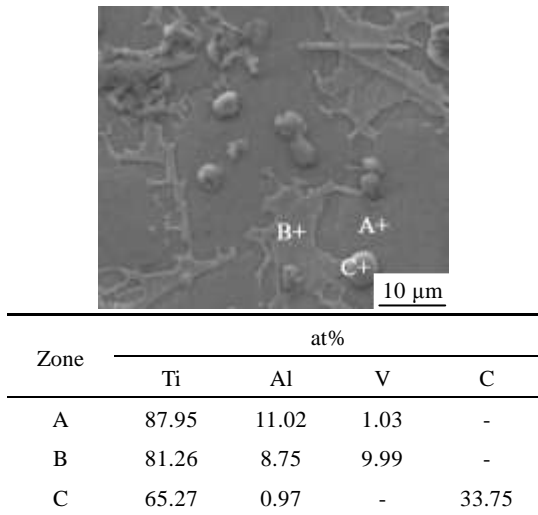


图 2 10%TiC/TC4 复合材料的 SEM 照片及 EDS 能谱分析
Fig.2 SEM image and EDS spectrum analysis results of the 10%TiC/TC4 composites

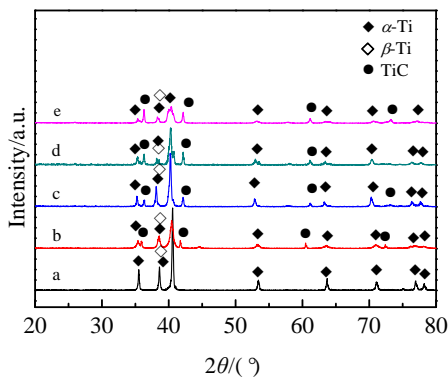


图 3 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the TiC/TC4 composites with different TiC contents (a-TC4 powder, b-10%TiC/TC4 powder, c-5%TiC/TC4, d-10%TiC/TC4, e-15%TiC/TC4)

Ti 与 C 原子之比不是 1:1, 而是介于 1:1~2:1 之间, 虽然能谱分析含有 C 元素时会存在一定的少许误差, 但是结合 XRD 的分析, 可以认为所制备的 TiC/TC4 复合材料中的 TiC 相内部处于缺 C 的状态^[3]。说明 C 元素向基体中扩散, 但是从 XRD 的测试结果中并没有检测到界面反应产物, 说明 C 元素在 TC4 基体中固溶, 导致基体的衍射峰向左偏移, 晶格常数有所增大, 这有利于复合材料强度的提高。

2.3 TiC/TC4 复合材料的相对密度、硬度和压缩强度

图 4 是不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的相对密度和硬度。由图可以看出, 随 TiC 含量增加, 复合材料相对密度和显微硬度均增加。TiC 是一种非常优异

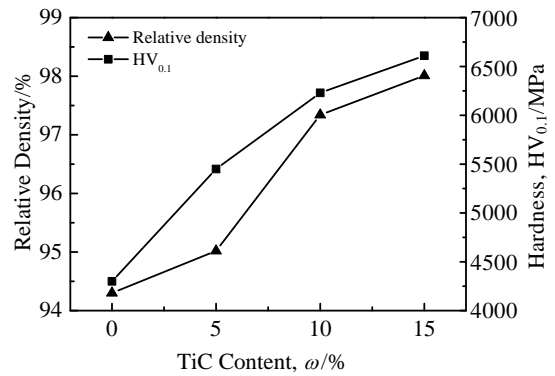


图 4 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的相对密度和硬度
Fig.4 Relative density and microhardness of the TiC/TC4 composites with different TiC contents

的吸波材料, 随 TiC 含量增多, TiC 将更多的微波能转化成热能^[7,8], 致使整个压坯升温更快, 最终温度更高, 致密化效果更好。因而, 增强相含量增加后, 复合材料相对密度有所提高, 组织中颗粒熔合程度更加明显^[6,9], 这与图 1 中的表面孔隙大部分出现在基体中是相吻合的。另外, 在相同的烧结温度下, 微波烧结制备的钛基复合材料的相对密度与有关文献^[5,6]中的真空烧结相比提高了 2%~6%, 这主要是由于微波烧结的加热效率高, 升温时间短, 可以抑制晶粒长大, 孔隙的形状要比真空烧结的圆、细小, 且孔隙数更少。因此, 微波烧结制备的材料致密度更高。随着 TiC 添加量增加, 复合材料的显微硬度逐渐升高, 这是因为增强相颗粒增多, 材料的位错、滑移受到障碍, 起到第二相强化作用。

图 5 为不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的室温压缩应力-应变曲线。由图可知, 基体合金的塑性变形阶段非常长, 断裂后塑性变形量很大。随着增强相含量的增加, 抗压强度升高, 但是复合材料的塑性变形阶段变短, 断裂后塑性变形量比较小, 延伸率普遍较低, 即材料的塑性变差。再结合表 1 可知, 复合材料中的 TiC 含量分别为 5%、10%、15%时, 复合材料的抗压强度比基体 TC4 合金分别提高了 5.6%、16.7%、21.3%。在相同 TiC 含量的条件下, 微波烧结制备的钛基复合材料相对于熔铸法制备的铸态钛基复合材料, 抗压强度提高了 5%~15%^[3,10]。增强体对复合材料的强化, 一方面依靠增强体的承载作用, 随着外加载荷的提高, 应力逐渐转移到增强体中, 从而提高复合材料的压缩强度; 另一方面, TiC 增强相在钛基体中起到第二相强化作用。

2.4 TiC/TC4 复合材料的耐磨性

图 6 是不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的摩擦系

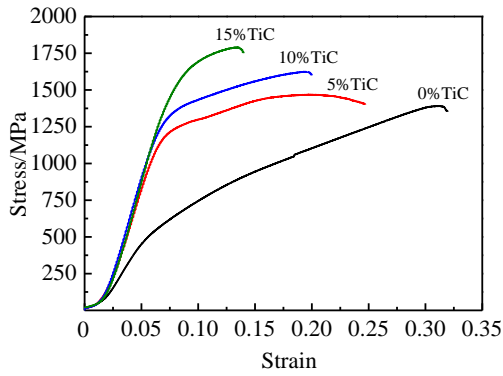


图 5 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的室温压缩应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of the TiC/TC4 composites with different TiC contents at room temperature

表 1 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的抗压强度
Table 1 Compressive strength (σ_{bc}) of TiC/TC4 composites with different TiC contents

TiC content, $\omega/\%$	0	5	10	15
σ_{bc}/MPa	1391	1469	1624	1789

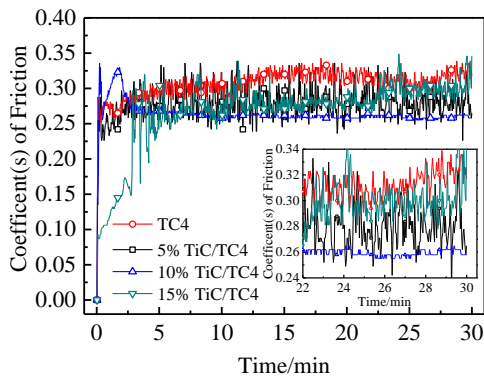


图 6 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料摩擦系数-时间关系

Fig.6 Friction coefficient-time curves of the TiC/TC4 composites with different TiC contents

数-时间关系图。由图 6 可知,摩擦系数随着摩擦时间先增大后趋于稳定,摩擦初始阶段,对磨面粗糙度小,摩擦系数较小;随着摩擦的进行,对磨面粗糙度逐渐增大,摩擦系数也逐渐增大;一段时间后,对磨面粗糙度不再变化,磨损进入稳定阶段。可以看出,随 TiC 含量增加, TiC/TC4 复合材料的摩擦系数在 0.25~0.30 之间波动,且复合材料的摩擦系数均比基体材料要低,其中 10%TiC/TC4 复合材料摩擦系数最小。这是由于 TiC 含量的加入,导致复合材料的硬度较基体有所提高,且摩擦过程中,增强颗粒暴露出后将承受一定的

载荷,减少基体材料和摩擦副的接触面积。因此,摩擦系数较基体有所降低。对于 15%TiC/TC4 复合材料,开始一段时间摩擦系数是最低的,这是因为基体硬度最大,但是随着摩擦试验的进行, TiC 颗粒逐渐暴露出来,使得表面粗糙度增大,导致摩擦系数有所增加。因为, TiC 颗粒的团聚现象较严重,所以其摩擦系数的波动性较大。而 10%TiC/TC4 复合材料,由于 TiC 颗粒分布较均匀,团聚现象没有 15%TiC/TC4 复合材料严重,因此分布较均匀的增强颗粒之间的磨屑起到了微润滑作用,摩擦系数是最低的^[11,12],其摩擦系数也比较平稳。

图 7 为不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的磨损体积。由图可知,随着 TiC 含量的增加,复合材料的磨损体积明显减小,且 15%TiC/TC4 复合材料的磨损体积比基体小 2 倍多。随着 TiC 含量的增加,复合材料的硬度增大,可以有效抵抗磨粒的压入,且增强颗粒可以承受一定载荷,从而减少磨损量,耐磨性提高^[11,12]。

图 8 是不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料摩擦磨损 SEM 照片。由图可知,随着 TiC 含量增加,磨痕宽度减小,与图 7 的磨损体积相对应。在图 8b 基体合金中表面有细小均匀、方向一致的犁沟,磨损产生的磨屑细小均匀,且还出现粘着磨损。图 8d 中增强相颗粒已经裸露出来,使犁沟出现中断,而减轻磨粒磨损。这是因为基体中坚硬的 TiC 能有效的减小磨粒的压入深度,在摩擦过程中它可以使磨粒变钝,甚至压碎磨粒。随着增强相含量的增加,复合材料的硬度增大,而且能减小磨粒与基体的接触面积,同时增强颗粒之间的磨屑能起到一定的缓冲和微润滑作用,使复合材料的耐磨性能提高。图 8h 磨损表面没有见到明显的犁沟和划痕,但是存在严重的塑性变形区域,只有在磨粒的反复作用下才形成磨屑,最后产生剥落^[10-13]。由以上

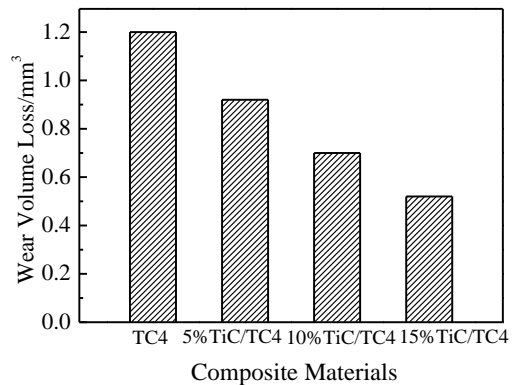


图 7 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料的磨损体积

Fig.7 Volume loss of the TiC/TC4 composites with different TiC contents

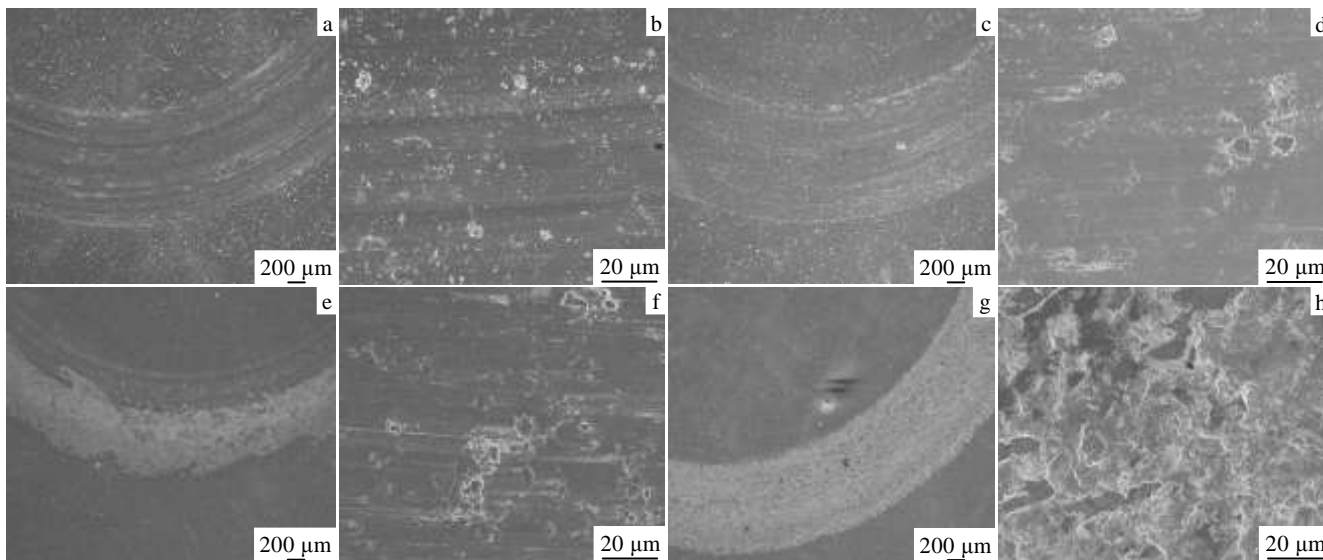


图 8 不同 TiC 含量 TiC/TC4 复合材料摩擦磨损 SEM 照片

Fig.8 Friction and wear SEM images of the TiC/TC4 composites with different TiC contents: (a, b) 0%; (c, d) 5%; (e, f) 10%; (g, h) 15%

分析知，随着 TiC 含量增加，复合材料的磨损由磨粒磨损和粘着磨损转变成为了轻微的剥层磨损。

3 结 论

1) 采用微波烧结制备 TiC/TC4 复合材料只有 TiC 和基体 α -Ti+ β -Ti 3 种物相组成。

2) 随着 TiC 含量增加，TiC/TC4 复合材料相对密度、显微硬度 (HV)、室温压缩强度均提高，分别达到 98.01%、6610 MPa、1789 MPa；其相对密度与有关文献中的真空烧结相比提高了 2%~6%，其抗压强度对于熔铸法制备的铸态钛基复合材料提高了 5%~15%。

3) 随着 TiC 含量增加，TiC/TC4 复合材料耐磨性提高，摩擦系数在 0.25~0.30 之间，其室温磨损机制由磨粒磨损和粘着磨损转变成为了轻微的剥层磨损。

参考文献 References

[1] Luo Guozhen(罗国珍). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(2): 1
 [2] Li Jungang(李俊刚), Jin Yunxue(金云学), Li Qingfen(李庆芬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(12): 1252

[3] Cao Lei(曹磊). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010
 [4] Wang X, Ma X L, Li X L *et al. Materials and Design*[J], 2012, 36: 41
 [5] Liu Yanbin(刘延斌). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2011
 [6] Kumar M S, Chandrasekar P, Chandramohan P. *Materials Characterization*[J], 2012, 73: 43
 [7] Yi Jianhong(易健宏), Tang Xinwen(唐新文), Luo Shudong(罗述东) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2003, 21(6): 351
 [8] Wang Haiquan(王海泉). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2004
 [9] Wang Wenbin(王文彬), Wang Wenyan(王文焱), Xie Jingpei(谢敬佩) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(2): 218
 [10] Wang X, Ma X L, Nie Q D *et al. Intermetallics*[J], 2012, (31): 242
 [11] Kim I Y, Choi B J, Kim Y J *et al. Wear*[J], 2011, 271: 1962
 [12] Kim J S, Lee K M, Cho D H *et al. Wear*[J], 2013, 301: 562
 [13] Choi B J, Kim I Y, Lee Y Z. *Wear*[J], 2014, 318: 68

Effect of TiC Contents on the Microstructure and Properties of TiC/TC4 Composites Prepared by Microwave Sintering

Luo Junming, Wu Xiaohong, Xu Jilin

(Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The effects of different mass fractions of TiC (0%, 5%, 10%, 15%) on the microstructure and properties of titanium-based composites prepared by microwave sintering were studied. The results show that the TiC/TC4 composites only consist of TiC and matrix α -Ti+ β -Ti phases. All of the relative density, microhardness and compressive strength of the TiC/TC4 composites increase with increasing the TiC contents at room temperature, reaching the maximum values of 98.01%, 6610 MPa, 1789 MPa, respectively. The relative density of the composites increases by 2%~6% compared to the vacuum sintering in the referred literatures, and the compressive strength increases by 5%~15% compared to the cast titanium matrix composites prepared by melting-casting process. Moreover, the wear resistance of TiC/TC4 composites also improves due to the addition of TiC. The friction coefficient of the composites is about 0.25~0.30 and the wear mechanism changes from the abrasive wear and adhesive wear to a slight delamination wear.

Key words: TiC; microwave sintering; titanium matrix composites; microstructure; property

Corresponding author: Luo Junming, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453209, E-mail: ljmniat@126.com