

TiC 含量对高温钛基复合材料组织与性能的影响

张长江¹, 林思波¹, 张树志¹, 孔凡涛², 陈玉勇²

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 哈尔滨工业大学 金属精密加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 通过真空非自耗熔炼工艺制备了不同 TiC_p 含量 (1, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, vol%) 的近 α 高温钛合金基复合材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)、金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和万能材料试验机, 系统研究了 TiC_p 含量对近 α 高温钛合金基复合材料显微组织和力学性能的影响规律。结果表明, 可以利用 Ti 与 C 之间的原位反应制备 TiC/Ti 复合材料, 随着 TiC 含量的升高, TiC 的形态逐渐由长条状向等轴状、枝晶状发展, 其不同的形态主要是由其凝固路径决定的。室温压缩性能表明, 随着 TiC 含量的升高, 抗压强度和屈服强度明显升高, 但达到一定值后强度有不同程度的降低, 而压缩率随着 TiC 含量的升高明显降低。

关键词: 钛基复合材料; TiC_p 含量; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG1462⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-185-05

颗粒增强钛基复合材料兼具金属性能与陶瓷特性, 与钛基体相比具有高的比强度、比模量, 在航空、航天等制造业得到广泛应用^[1]。原位生成的颗粒增强钛基复合材料因易于成型且各向同性而受到研究者的广泛关注。原位反应生成的增强体与基体界面干净且结合良好, 可避免外加界面污染问题^[2,3]。常见的原位生成颗粒增强钛基复合材料的方法有熔铸法、高温自蔓延法、粉末冶金法等。熔铸法制备流程简单, 生产效率高成本低, 可用于制备大尺寸及形状复杂的材料部件, 因而受到广泛重视^[4]。

颗粒增强钛基复合材料常见的增强体有 TiC、TiB 和 SiC 等, 而 TiC 自身物理性能和机械性能优异, 同时 TiC 与 Ti 基体间有良好的相容性, 因而被认为是近 α 和 $\alpha+\beta$ 钛合金基复合材料最合适的增强相之一^[5,6]。另外, 合金化也是提高钛合金性能的重要途径。研究表明: 在 Ti 合金基体中加入 Sn、Zr 可起到补充强化的效果^[7,8], Mo 不仅能提高强度还使高温钛合金的服役温度提高。Si 元素能显著改善抗蠕变性^[9], 并通过成分过冷机制细化晶粒^[10]。而在钛合金中加入稀土元素 Y, 可明显提高材料的抗氧化性能和蠕变性能^[11,12]。因此, 可在钛基体中加入 Al、Sn、Zr、Mo、Si、Y 等元素, 即选 600 °C 用 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Y 系近 α 高温钛合金为基体, 利用 Ti 与 C 之间的原位反应生成 TiC

作为增强相改善钛基复合材料的力学性能并进一步提高其服役温度。

采用熔铸法制备 TiC 颗粒增强钛基复合材料时, TiC 在熔体中析出的形态不容易控制, 容易长成粗大的枝晶状。通常来说, 这对复合材料的性能特别是塑性影响不利^[5,6]。因此, 优化钛基复合材料中 TiC 含量对于提高钛基复合材料的力学性能尤其是塑性是很有必要的。鉴于此, 利用近 α 高温钛合金与 C 之间的原位反应, 经非自耗电弧熔炼工艺制备 TiC 颗粒高温钛基复合材料, 研究 TiC 含量对高温钛基复合材料微观结构和力学性能的影响。

1 实验

本研究所用的钛基复合材料以 600 °C 用近 α 高温钛合金为基体, 其名义成分为 Ti-6Al-2.5Sn-4Zr-0.7Mo-0.3Si-0.2Y, TiC 的体积分数 (vol%) 分别为 1、2.5、5、7.5、10 和 15。原材料采用 0 级海绵钛 (99.99%)、C 粉末 (99.8%, 2~2.5 μm)、高纯铝块 (99.99%)、锡锭 (99.9%)、海绵锆 (99.9%)、结晶硅 (99.9%), Al-Mo 及 Al-Y 中间合金。按照所需的材料配比, 在水冷铜坩埚非自耗钨极电弧炉上熔化, 为保证成分均匀, 熔炼时采用电磁搅拌, 且每个试样经 4 次翻转重熔, 铸锭重量为 60 g。所有成分的铸锭其熔炼条件即熔化电流、

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51504163); 北京科技大学新金属材料国家重点实验室基金 (2014-ZD06); 太原理工大学人才基金资助项目 (tyut-rc201343a); 太原理工大学校青年团队项目 (2013T001-2013T004)

作者简介: 张长江, 男, 1985 年生, 博士, 硕士生导师, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010022, E-mail: zhangchangjiang@tyut.edu.cn

熔化时间及冷却条件都确保相同。

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析钛基复合材料的相组成,采用光学显微镜(OM)和 Quanta 200FEG 扫描电子显微镜(SEM)观察钛基复合材料的显微组织。在 Instron-5500R 型万能材料拉伸试验机上测试材料的室温压缩性能,压头移动速度为 0.5 mm/min。断口观察及能谱测试在 FEI Quanta 200F 型扫描电子显微镜下进行。

2 结果与讨论

2.1 相分析

图 1 为 TiC 含量 2.5%、5% 及 10% 钛基复合材料的 XRD 图谱。从图 1 可以发现,复合材料的相组成主要为有 α -Ti 和 TiC 两相。近 α 钛合金中有

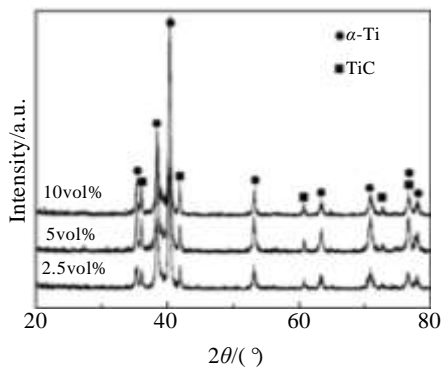


图 1 不同 TiC_p 含量的钛基复合材料 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the TMCs with different TiC_p contents

β -Ti 相,但是含量较少,在图 1 中并未观察到其衍射峰。此外,从图中可观察到 TiC 衍射峰的相对强度随 TiC 含量的增加有所提高。并且 α -Ti 的衍射峰随着 TiC 含量的增加有向左偏移的趋势,表明 α -Ti 晶格发生膨胀。 α -Ti 晶格发生膨胀是由于 C 元素固溶到 α -Ti 基体中所引起的。

2.2 组织演化

图 2 为不同 TiC 含量的钛基复合材料的微观组织。钛基复合材料的基体为近 α 高温钛合金,其铸态组织为典型的网篮组织,即 α 片层在 β 相上交错排列,犹如编织的网篮。由图 2 可见,随着 TiC 含量的增加, α 片层不断细化,同时由于 TiC 析出量的增加,很难辨别原始 β 晶界。另外,不同含量的 TiC 增强相微观形貌呈多样化,典型形态有短棒状、等轴状、羽毛状、树枝状^[13]。当 TiC 含量为 1% 时,几乎观察不到 TiC 增强相的存在(图 2a);当 TiC 含量增加到 2.5% 时,可观察到弯曲的条状 TiC(图 2b),在高倍显微镜下呈现为羽毛状;而当 TiC 含量进一步增加到 5% 时,出现等轴或近等轴状形貌(图 2c);当 TiC 为 7.5% 时,其形态表现为树枝状和少量近等轴状(图 2d);而 TiC 含量增加到 10% 甚至 15% 时,出现大量的树枝状 TiC,而且枝晶越来越发达,如图 2e~2f 所示。

钛基复合材料中 TiC 增强相的形貌与其凝固路径有密切关系。根据 Ti-C 相图^[14],1 vol%、2.5 vol% 及 5% TiC 复合材料中对应的 C 含量均处于亚共晶成分,因而其凝固路径可表达为以下 3 个阶段: L→ β -Ti,

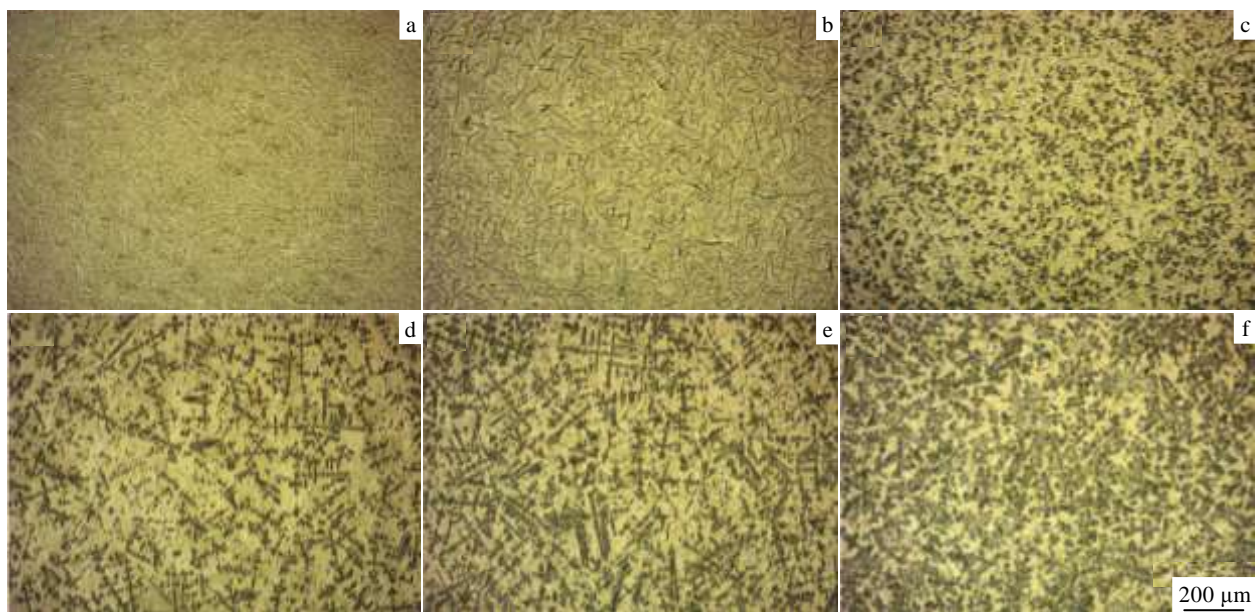


图 2 不同 TiC 体积分数的 TiC/Ti 复合材料的显微组织

Fig.2 Optical microstructures of the TiC/Ti composites with different volume fractions of TiC: (a) 1%,(b) 2.5%, (c) 5%, (d) 7.5%, (e) 10%, (f) 15%

$L \rightarrow \beta\text{-Ti} + \text{TiC}$, $\beta\text{-Ti} + \text{TiC} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{TiC}$ 。在亚共晶成分范围内, 随着温度的不断降低, 初晶 $\beta\text{-Ti}$ 先从熔体中析出; 当降低到共晶温度时, 发生共晶反应生成 $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}$, 即图 2b 中的条状共晶 TiC; 随着温度继续降低到 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变温度时, 从 $\beta\text{-Ti}$ 中析出 $\alpha\text{-Ti}$ 。以 5 vol%TiC/Ti 复合材料为例, 其微观组织形貌如图 3 所示。从图 3a 中可以看到典型的短棒状或等轴颗粒的共晶 TiC, 图 3b 所示的能谱结果进一步证明了 Ti 与 C 之间原子比近似为 1:1, 表明在此成分下 TiC 内部不存在缺 C 状态, 可通过原位反应生成 TiC。

而当 TiC 含量为 7.5%、10%、15% 时, 复合材料处于过共晶成分, 其凝固过程可表示为以下 3 个阶段: $L \rightarrow \text{TiC} + \text{L1}$; $\text{L1} \rightarrow \beta\text{-Ti} + \text{TiC}$; $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ 。当温度降低到液相线时, TiC 首先析出。由于 TiC 为 B1 结构, 初晶 TiC 以等轴或近等轴状生长。当温度降至二元共晶温度时生成 $\beta\text{-Ti} + \text{TiC}$, 随后发生同素异构转变。这一成分范围内的复合材料中 TiC 增强相形态主要由小尺寸的共晶 TiC 颗粒和相对粗大的初生 TiC 组成。当 TiC 含量较高时, 初生 TiC 容易长成枝晶形态, 且共晶 TiC 颗粒的尺寸也增大。枝晶的形成可归因于成分过冷机制。从 Ti-C 相图可知, TiC 初晶的液相线斜率较大且结晶温度间隔较大, 因而 TiC 初晶的成分过冷的趋势较大, 且熔炼过程中冷却速度较快, 凝固速率增大; 共同造成成分过冷趋势较大, 因而导致 TiC 形成树枝晶形貌^[15]。

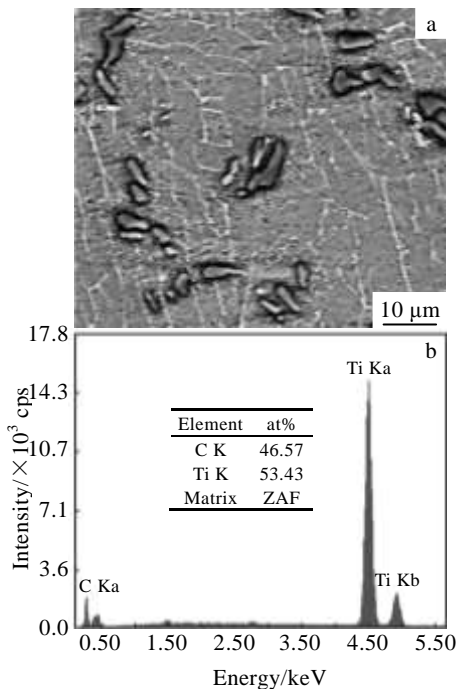


图 3 5% TiC/Ti 复合材料的显微组织

Fig.3 Microstructure of 5% TiC/Ti

2.3 压缩性能

图 4 和表 1 为不同 TiC 含量的钛基复合材料室温压缩力学性能。可以看出, 随着 TiC 含量的增加, 复合材料的抗压强度和屈服强度呈现明显升高趋势, 而当 TiC 含量超过一定值后, 抗压强度和屈服强度随着 TiC 体积分数的增加有所降低。屈服强度和抗压强度分别在 TiC 含量为 5% 和 10% 时达到最大值。与 1% TiC/Ti 复合材料相比, 添加 2.5%~5% 的复合材料屈服强度分别提高了 86.3、101.6、192.5、232.3、124.5 MPa。而压缩率相反, 随着 TiC 含量的增加而逐渐较小, 但仍具有较好的塑性。从综合强度和塑性因素看, TiC_p 小于 10% 时复合材料表现出较佳的综合力学性能。压缩试验的结果表明, TiC 的原位生成起到了明显的强化作用。强化机制一方面归因于 TiC 颗粒的承载强化, 另一方面是由于 C 元素的固溶强化^[16]。但由于陶瓷相 TiC 是硬脆相, 加入钛基体中使得复合材料脆化, 因而随着 TiC 体积分数的增加, 压缩率逐渐降低。

2.4 压缩断口分析

为进一步分析 TiC/Ti 复合材料的力学性能, 分别以亚共晶成分(2.5%TiC/Ti)和过共晶成分(10%TiC/Ti)的复合材料为例对断口形貌进行了观察, 如图 5 所示。从图 5a 中发现, 2.5%TiC/Ti 的断口为准韧性断裂, 断口大部分呈现基体撕裂的韧窝, 韧窝为断口的主体形貌。同时存在少量的 TiC 颗粒内部断裂, 称为二次裂纹, 这是 TiC 陶瓷颗粒较脆导致^[17]。从图 5b 可以看出, 当 TiC 含量为 10% 时, 断口为准解理断裂。断口呈现基体的撕裂棱和 TiC 颗粒的解理面断裂。由于该成分下 TiC 颗粒尺寸较大容易断裂, 这对材料的塑性影响不利。基体以大量的解理面之间的撕裂棱为主, 在裂纹处出现更多的 TiC 的二次断裂, 图中可看到粉碎的 TiC 颗粒。这表明在压缩过程中增强相 TiC 大量断裂, 一方面是 TiC 本身的硬脆性, 同时 TiC 的形貌

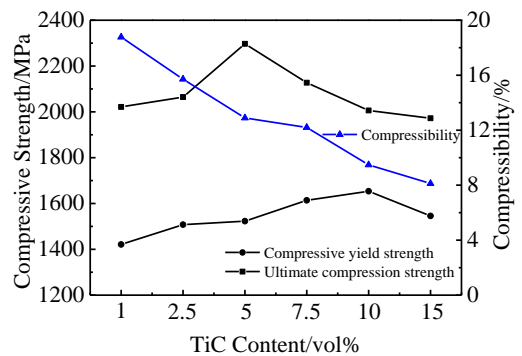


图 4 TiC/Ti 复合材料的室温压缩性能

Fig.4 Room temperature compressive properties TiC/Ti composites

表 1 复合材料的压缩性能

Table 1 Compressive properties of the matrix alloy and the composites

TiC Content/vol%	1	2.5	5	7.5	10	15
Yield strength/MPa	1421.3	1507.6	1522.9	1613.8	1653.6	1545.8
Compressive strength/MPa	2021.5	2064.8	2297.1	2127.2	2006.2	1972.1
Compressibility/%	18.77	15.71	12.89	12.2	9.48	8.12

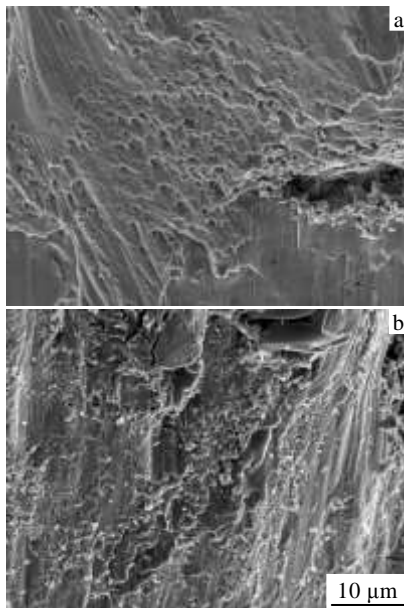


图 5 2.5%和 10%的 TiC/Ti 复合材料的室温断形貌

Fig.5 SEM morphologies of the fracture surface of 2.5% and 10% TiC/Ti composites at room temperature

差异也会影响材料的塑性。当 TiC 含量低时, TiC 颗粒大部分为小尺寸的共晶 TiC, 在压缩过程中不易断裂而是在颗粒周围产生孔洞。当过共晶成分时, TiC 长成大的枝晶状, 容易出现颗粒内部开裂, 使得颗粒发生粉碎性破裂。当 TiC 内部存在缺陷时, 其强度也较低。因此, 综合考虑材料的力学性能, TiC 的尺寸不宜过于粗大, 应避免粗大枝晶状 TiC 的形成。

3 结 论

1) 采用原位熔铸法制备了不同 TiC 含量的钛基复合材料, 其相组成主要为 TiC 和 α -Ti。

2) 不同 TiC 含量的复合材料形貌存在差异, 亚共晶成分主要为条状或棒状; 过共晶范围内 TiC 为近等轴状和树枝晶状。

3) 引入少量 TiC 可提高复合材料的室温强度, 而塑性降低。当 TiC 含量较高形貌呈枝晶状时, 对材料性能影响不利。

参考文献 References

[1] Zhu Zhishou(朱知寿). *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报)[J], 2014, 4(34): 44

[2] Tjong S C, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering Reports*[J], 2000, 29: 49

[3] Zhang E L, Zeng S Y, Wang B. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2002, 125-126: 103

[4] Lu W J, Zhang D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 327(1-2): 248

[5] Zhang Y, Sun J, Vilar R. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 211: 597

[6] Lu J Q, Qin J N, Chen Y F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 490(1-2): 118

[7] Jie F, Akiko Y, Hee Y K et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2015, 17: 56

[8] Cao Lei(曹磊), Wang Hongwei(王宏伟), Zhou Chunming(邹鹑鸣) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1773

[9] Mao Xiaonan(毛小南), Zhao Yongqing(赵永庆), Yang Guanjun(杨冠军). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(5): 1

[10] Bermingham M J, Mcdonald S D, Dargusch M S et al. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(5): 538

[11] Luan J H, Jiao Z B, Chen G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 602: 235

[12] Tuo X M, Li N E. *Rare Metals*[J], 1999, 18(2): 149

[13] Zhang Erlin(张二林), Jin Yunxue(金云学), Zeng Songyan(曾松岩). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2000(06): 7

[14] Bolisowa. *Titanium Alloys Metallography*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986: 133

[15] Jin Yunxue(金云学), Zeng songyan(曾松岩) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(6): 45

[16] Ma F C, Lu W J, Qin J N et al. *Journal of Material Science*[J], 2006, 41: 5395

- [17] Jin Yunxue(金云学), Li Jungang(李俊刚). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 764

Effect of TiC Content on Microstructure and Mechanical Properties of High-temperature Titanium Matrix Composites

Zhang Changjiang¹, Lin Sibol¹, Zhang Shuzhi¹, Kong Fantao², Chen Yuyong²

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. National Key Laboratory for Precision Hot Forming of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A near α titanium alloys reinforced with different volume fraction of TiC_p were prepared by vacuum induction melting. The addition of TiC_p was 1vol%, 2.5vol%, 5vol%, 7.5vol%, 10vol%, 15vol%. Effect of TiC_p content on microstructure and mechanical properties of near α titanium alloys was systematically investigated by XRD, OM, SEM and Instron universal testing machine. The XRD result confirms that in situ casting process is feasible to fabricate the composite. As TiC content increases, the morphologies of TiC are transformed from long strip-like to equiaxed shape and then to dendritic characteristic, which is closely related to the solidification paths. The addition of TiC promotes the ultimate compression strength (UCS) and yield strength (YS) of the alloy. However, as the TiC content reaches to a certain degree, the strengths decrease in different degree. The increased UCS and YS is accompanied by the rapid decrease in fracture strain.

Key words: titanium matrix composites; TiC_p content; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Zhang Changjiang, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010022, E-mail: zhangchangjiang@tyut.edu.cn