

不同碳源 TiC/Ti 复合材料的显微组织及力学性能

嵇 祥¹, 张长江¹, 孙永刚¹, 张树志¹, 冯 弘¹, 韩富银¹, 陈玉勇²

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

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

摘 要: 采用原位熔铸法制备了不同 TiC 添加量以及不同碳源(碳粉末、碳纤维和碳纳米管)的 TiC/Ti 复合材料, 研究了 TiC 添加量和碳源种类对铸态和锻态 TiC/Ti 复合材料显微组织的影响, 并对不同碳源制备的铸态和锻态复合材料进行了断裂韧性和室温压缩性能测试。结果发现, TiC/Ti 复合材料主要由 α -Ti 和 TiC 组成; α 片层宽度随着 TiC 体积分数的增加逐渐下降, TiC 呈条状或片状。经过锻造, TiC 呈近等轴状, α 片层进一步细化。以碳粉末作为原位反应碳源制备的铸态 TiC/Ti 复合材料, 断裂韧性较高, 以碳纤维和碳纳米管作为碳源时, 断裂韧性较低; 以不同碳源制备的铸态复合材料, 室温抗压强度和屈服强度无明显差异。

关键词: 钛基复合材料; TiC 添加量; 碳源; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)06-023-06

Microstructure and Mechanical Properties of TiC/Ti Composites with Different Carbon Sources

Ji Xiang¹, Zhang Changjiang¹, Sun Yonggang¹, Zhang Shuzhi¹, Feng Hong¹, Han Fuyin¹, 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: TiC/Ti composites with different TiC addition and different carbon sources (carbon powder, carbon nanotubes or carbon fibers) were prepared by in-situ casting route. The effect of different TiC addition and carbon sources on as-cast and forged TiC/Ti composites were investigated. The fracture toughness and room temperature compressive properties were also tested. The results show that TiC/Ti composites are mainly composed of α -Ti and TiC. With the increasing volume fraction of TiC, the width of the lamellar α is gradually decreased; the morphology of TiC is banding or flaky. After forging, the TiC is nearly equiaxed, and the lamellar α is further refined. The fracture toughness of as cast TiC/Ti composites prepared with carbon powder as in-situ reactive carbon source is higher than that with carbon fiber or carbon nanotube as carbon source. There is no significant difference in the compressive strength and yield strength of as cast TiC/Ti composites prepared with different carbon sources. After forging, the fracture toughness decreases overall, while the room temperature compressive strength and yield strength increase overall.

Key words: titanium matrix composites; TiC addition; carbon sources; microstructure; mechanical properties

颗粒增强钛基复合材料 (PTMCs) 因其低密度、高比强度以及良好的耐热性, 在航空航天等领域得到广泛应用^[1]。在当前研究较热门的几种颗粒增强

相中, TiC 以优异的稳定性以及与钛合金基体良好的相容性被视为改善 PTMCs 力学性能的首选颗粒陶瓷增强材料之一^[2]。随着原位反应技术的兴起, 原位熔铸法因其工艺简单、成本低和反应界面洁净等优点而被逐步应用于制备 PTMCs^[3]。在当前原位自生 PTMCs 的制备方法中, 熔铸法对于提高复合材料的力学性能及服役温度具有明显的优势^[4], 但采用 TiC 陶瓷颗粒制备的钛基复合材料存在增强相偏聚、

收稿日期: 2020-06-20

基金项目: 山西省重点研发计划资助项目(201903D421084, 201903D121056); 山西省自然科学基金资助项目(201801D221141, 201801D121091)

通信作者: 张长江(1985—), 男, 博士, 副教授。

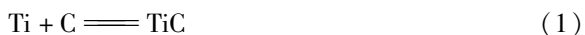
室温塑性较低等特征^[5], 严重阻碍了 PTMCs 的应用范围。为了改变这种状况, 可以通过改进热加工方式优化 PTMCs 的组织性能, 如多向等温锻造能够均匀组织、细化晶粒和降低变形抗力, 被认为是提高 PTMCs 力学性能的有效热加工工艺^[6]。

近年来, 一些学者成功引入了几种新型碳材料作为原位反应的碳源, 其中碳纳米管 (CNT)、碳纤维 (CF)^[7,8] 能够明显改善 PTMCs 的组织与力学性能。Ya 等^[9] 通过添加 0.2% (质量分数) 多壁碳纳米管原位铸造 TiC/Ti6Al4V 复合材料, 其抗拉强度能够达到 1110 MPa, 远高于添加石墨烯制备的复合材料。Hao 等^[10] 使用碳纤维通过原位反应合成的 TiC/Ti-6Al-4V 复合材料, 抗压强度达到 1450 MPa。然而, 鲜有针对不同碳源对 PTMCs 组织与力学性能优化差异的系统研究。在优化 PTMCs 力学性能的过程中, 断裂韧性的分析与调控逐渐被材料学者所关注^[11]。Xu 等^[12] 认为片层 α 相能够增加 Ti-17 合金裂纹扩展路径的曲折度。Cvijović-Alagić 等^[13] 认为 α 相的晶团尺寸和长径比是影响具有层状结构的 Ti-6Al-4V 合金断裂韧性的主要因素。但是随着颗粒增强相的引入, 众多研究往往聚焦在强化基体的同时协调其塑性, 而忽略了颗粒增强相对 PTMCs 断裂韧性的影响。

本研究采用熔铸法并结合钛与碳之间的原位反应制备了不同碳源的 TiC 增强钛基复合材料, 研究了碳源种类对 TiC/Ti 复合材料微观组织和力学性能的影响。

1 实验

以近 α 型 Ti-6Al-3.5Sn-9Zr-0.5Mo-0.4Si-0.7Nb 合金为基体合金, 制备 TiC/Ti 复合材料。采用非自耗真空电弧炉, 以碳粉末为碳源, 制备 TiC 添加量分别为 0vol%、3vol%、5vol%、8vol% 的复合材料铸锭; 分别以碳纤维和碳纳米管作为碳源, 制备 TiC 添加量为 5vol% 的复合材料铸锭。为了保证化学成分均匀, 铸锭至少熔炼 3 次。熔炼过程中, TiC 通过式(1)化学反应生成:



在熔炼升温过程中, 不同碳源加入后均与 Ti 反应放出热量, 同时溶解成 TiC 晶团; 颗粒尺寸细小的碳源反应析出细小的 TiC。熔炼完成后, 对铸锭进行高温锻造。铸锭在 1050 °C 经多向等温锻造后得到

TiC/Ti 复合材料锻饼, 锻饼的总变形量为 75%, 等温多向锻造具体实验步骤同之前的研究^[14]。将碳粉、碳纤维、碳纳米管分别作为碳源制备的 TiC 含量为 5vol% 的铸态复合材料依次命名为 TMC1、TMC2、TMC3; 经过锻造得到的锻饼依次命名为 TMC4、TMC5、TMC6。锻造过程中, 试样温度用红外测温仪测定。铸态和锻态试样经切割、打磨、抛光后, 用标准 Kroll 试剂腐蚀, 通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析相组成, 采用 OLYMPUS-TH3 金相显微镜和 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察显微组织。采用 Instron 5500R 型万能材料试验机测定材料的断裂韧性和室温压缩性能。断裂韧性试样为单边切口梁三点弯曲 (SENB) 试样, 尺寸和受力方向如图 1 所示。断裂韧性测试加载速度为 0.5 mm/min; 压缩性能测试应变速率为 $5.56 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

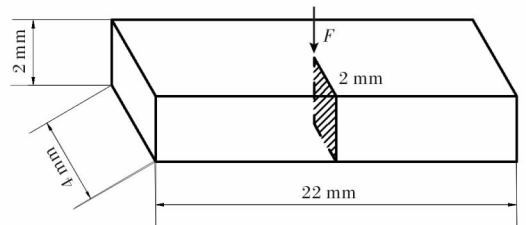


图 1 断裂韧性试样尺寸和受力方向示意图

Fig. 1 Schematic diagram of specimen size with loading direction used for fracture toughness tests

2 结果与讨论

2.1 微观组织

图 2 为以碳粉末为碳源, 不同 TiC 添加量的铸态和锻态复合材料微观组织。从图 2a 中可以看出, 基体由交替分布的片状 α 相组成, 片层宽度为 6.49 μm 。引入 TiC 后, 复合材料中 α 片层宽度逐渐减小, 晶粒显著细化。当 TiC 的添加量为 3vol% 时 (图 2b), α 片层宽度明显减小, 约为 4.18 μm ; 羽毛状或麦穗状的 TiC 规则排列, 形成链条状^[15]。当 TiC 的添加量增加至 5vol% 和 8vol% 时 (图 2c、2d), α 相尺寸下降趋势减弱, 分别为 3.97、3.73 μm ; TiC 呈片状。TiC 的添加有助于基体组织的细化, 主要原因是 TiC 对晶粒长大有阻碍作用^[16]。由钛碳二元相图^[17]可知, 合金成分处于亚共晶或近共晶区时, 先析出 β -Ti, 然后通过共晶反应在 β 枝晶间或间隙中析出生长成窄条状 TiC。随着 C 含量的增加, C 的共晶熔区扩大, TiC 的生长或扩展范围变大, TiC 生

长各向异性的特点使其长成片状。经过锻造, 基体组织进一步细化, TiC 添加量由 0vol% 增加到 8vol% 时, α 片层宽度变窄, 由 2.13 μm 降至 1.26 μm ; TiC 破碎, 呈近等轴状(如图 2f、2g、2h)。在高温锻造过程中, 长径比较小的 TiC 通过转动来实现与基体的协调变形, 而长径比较大的 TiC 在转动过程中严重阻碍位错滑移, 造成的位错塞积和应力集中使 TiC 断裂^[18]。

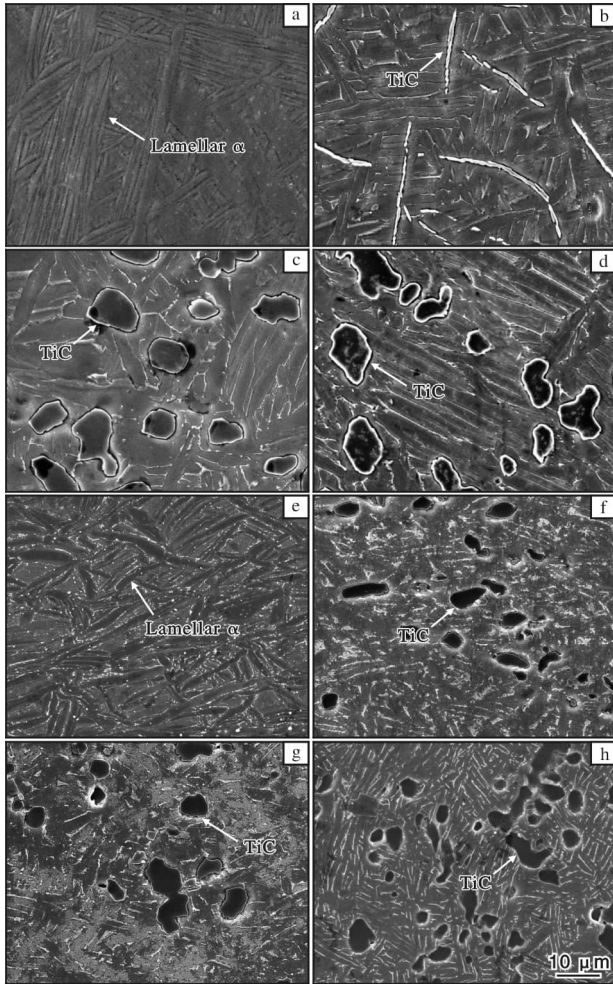


图2 不同 TiC 添加量的铸态和锻态 TiC/Ti 复合材料微观组织

Fig. 2 Microstructures of TiC/Ti composites with different TiC addition: (a) 0vol%, as cast; (b) 3vol%, as cast; (c) 5vol%, as cast; (d) 8vol%, as cast; (e) 0vol%, as forged; (f) 3vol%, as forged; (g) 5vol%, as forged; (h) 8vol%, as forged

图3是分别以碳粉末、碳纤维和碳纳米管作为碳源与钛基体发生原位反应生成复合材料的 XRD 图谱。测试结果表明, 复合材料由 α -Ti 和 TiC 组成, 并没有发现不稳定碳化物。该分析结果表明通过非

自耗真空电弧熔炼技术结合 Ti 与碳粉末、碳纤维和碳纳米管 3 种碳源之间的原位反应均可以成功制备出 TiC/Ti 复合材料。

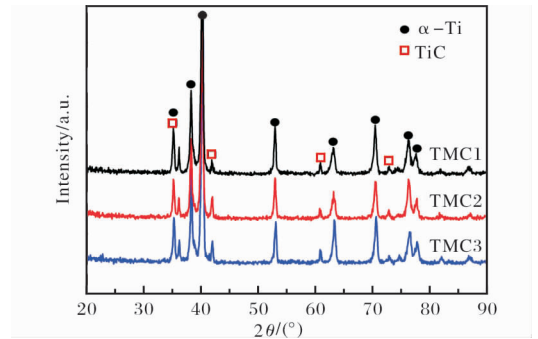


图3 不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of TiC/Ti composites with different carbon sources

图4和表1为不同碳源制备的铸态和锻态 TiC/Ti 复合材料微观组织形貌及晶粒尺寸。在改变碳源种类后, 铸态的 α 片层宽度略有不同, TiC 的形貌和分布具有明显差异。TMC1 的 TiC 呈近等轴状, 尺寸较大(图 4a); TMC2 的 TiC 呈条状(图 4b); TMC3 的近等轴状 TiC 尺寸小, 部分 TiC 发生偏聚现象(图 4c)。不同碳源的添加导致基体细化程度和最终 TiC 形态不同, 可以归结为碳源的尺寸、形状以及化学活性不同所导致的^[19]。碳粉末尺寸较大且分布不均匀, 因而形成的 TiC 较粗大, 晶粒细化程度弱; 碳纤维尺寸介于碳粉和碳纳米管之间, 在基体中分布较均匀且具有沿纤维轴择优取向生长的特点^[4], 因而形成条状 TiC, 对基体的细化效果较好; 碳纳米管为纳米级结构, 尺寸远小于碳粉末和碳纤维, 在反应熔炼过程中与 Ti 熔体的接触面积大, 反应活性高, 所以 TiC 形核率大大提升, 但碳纳米管的易团聚特性, 导致富碳区的 TiC 聚集生长。经过锻造, TMC4 的近等轴状 TiC 直径明显缩短(图 4d); TMC5 的 TiC 由条状转变为近等轴状(图 4e), 且 TMC4 和 TMC5 都具有球化趋势。TMC6 的球化趋势最为明显, α 相由片层转变为近等轴状; 大部分 TiC 以细小的白色颗粒围绕在 α 相晶界, 少量破碎的 TiC 为近等轴状(图 4f)。在锻造过程中, 添加碳粉末或碳纤维形成的 TiC 颗粒发生破碎, 沿变形方向依附于晶界; 由碳纳米管通过原位反应生成的 TiC, 经锻造后分散成小颗粒 TiC 分布在 α 相晶界表面, 形成围绕在晶界表面的白色薄壳, 部分大颗粒 TiC 晶粒

沉积在晶界上。小颗粒 TiC 在晶界移动和诱导动态再结晶中起固定作用^[20]，依附于晶界的大颗粒 TiC

又能够阻碍位错的运动，从而促进了基体 α 相的球化过程。

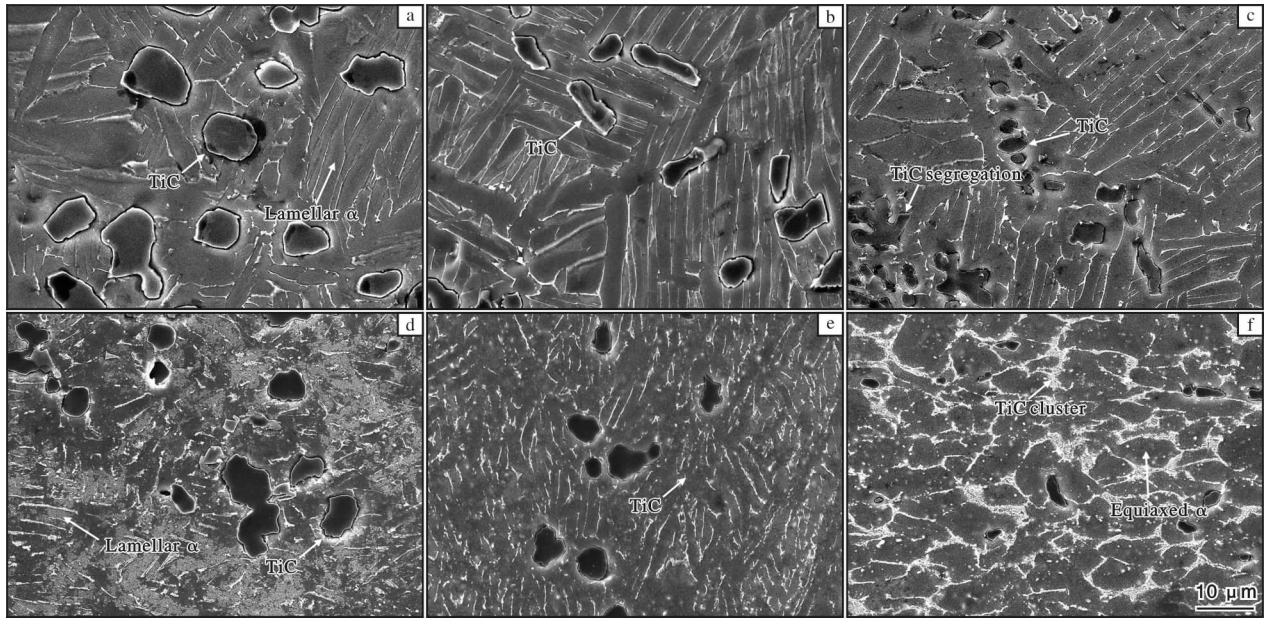


图 4 不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料微观组织

Fig. 4 Microstructures of 5 vol% TiC/Ti composites with different carbon sources: (a) TMC1; (b) TMC2; (c) TMC3; (d) TMC4; (e) TMC5; (f) TMC6

表 1 添加不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料中 α -Ti 和 TiC 尺寸

Table 1 Grain size of α -Ti and TiC of TiC/Ti composites with different carbon sources

Composite	Width of lamellar α / μm	Diameter of equiaxed α / μm	Aspect ratio of TiC / μm	Diameter of TiC / μm
TMC1	3.69	—	—	7.70
TMC2	3.53	—	3.30	—
TMC3	3.58	—	—	3.26
TMC4	1.77	—	—	5.69
TMC5	1.64	—	—	5.08
TMC6	—	6.77	—	2.11

2.2 力学性能

图 5 为 TiC/Ti 复合材料室温压缩应力-应变曲线，表 2 为室温压缩性能和断裂韧性 (K_{IC}) 统计数据。从图 5 和表 2 可以看出，TMC1、TMC2 和 TMC3 的抗压强度、屈服强度以及压缩率差异较小；TMC1 的 K_{IC} 较大，TMC2 和 TMC3 的 K_{IC} 相对较小。经过锻造，复合材料的抗压强度和屈服强度升高而压缩率下降，TMC5 和 TMC6 的抗压强度和屈服强度远高于

TMC4，但压缩率较低；断裂韧性整体降低。由于铸态复合材料中的 TiC 具有易偏聚特性，碳源种类不同但含量相同时对基体力学性能的影响较小。经过锻造，细化的近等轴状 TiC 对基体晶界和位错移动的阻碍作用增加，所以锻后 TiC/Ti 复合材料的抗压强度和屈服强度整体明显提高，压缩率整体降低。

图 6 为 TiC/Ti 复合材料的裂纹形貌。从图 6 可以看出，裂纹首先穿过 TiC (虚线圆圈 1 位置)，中间以绕过或穿过的形式向 α 片层和 TiC 扩展 (虚线圆圈 2、3、4 位置)。通过观察不同碳源制备的 TiC/Ti

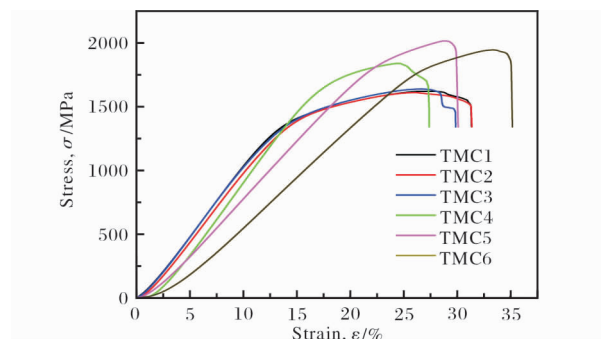


图 5 不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料的室温压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Room temperature compressive stress-strain curves of TiC/Ti composites with different carbon sources

表 2 添加不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料的室温压缩性能和断裂韧性

Table 2 Room-temperature compressive properties and K_{IC} of TiC/Ti composites with different carbon sources

Composite	R_c /MPa	R_m /MPa	Compressibility/%	K_{IC} /MPa·m ^{1/2}
TMC1	1476	1640	17.7	87
TMC2	1492	1679	15.0	40
TMC3	1501	1672	15.2	65
TMC4	1739	1842	12.9	40
TMC5	1959	2017	9.0	28
TMC6	1848	1947	11.8	22

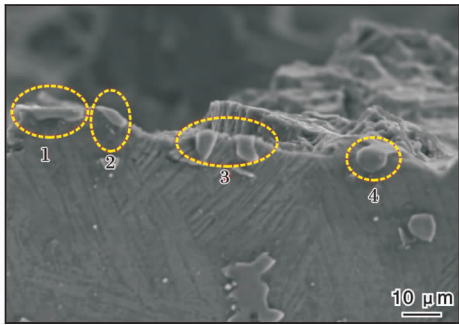


图 6 TiC/Ti 复合材料裂纹扩展形貌

Fig. 6 Crack propagation morphology of TiC/Ti composite

复合材料裂纹扩展形貌, 绘制出其裂纹扩展示意图, 如图 7 所示。相对于 TMC1, TMC2 和 TMC3 的 TiC 颗粒尺寸小, α 片层较细, 裂纹穿过 α 片层路径较短(图 7a、7b、7c)。经过锻造, α 相具有球化趋势的 TMC4 和 TMC5 以及已完全球化的 TMC6, 裂纹更易于沿着晶界扩展(图 7d、7e、7f)。TiC 的引入细化了基体 α 相, 降低了裂纹扩展的曲折度, 但 TiC 能够钉扎位错使其在晶界处堆积引发应力集中, 因而裂纹扩展首先穿过 TiC。 α 片层取向各向异性促进裂纹在相邻 α 片层间扩展时发生偏折且 α 相的片层越粗大, 裂纹扩展路径越曲折, 裂纹扩展需要消耗更多的能量, 其 K_{IC} 就越高^[12]。由于碳粉末的晶粒尺寸远大于碳纤维和碳纳米管的晶粒尺寸, 形成的 TiC 晶粒尺寸粗大, 对基体 α 相的细化效果较弱, 所以其 K_{IC} 远高于另外 2 种碳源制备复合材料。经过锻造, 具有球化趋势或球化后的 α 相, 既削弱了材料的裂纹扩展抗力又减少了裂纹扩展路径, 所以锻造后整体断裂韧性下降。由于 TMC6 的 α 相球化趋势最为明显, α 片层全部转变为等轴晶粒, 远大于

球化趋势较小的 TMC4 和 TMC5, 所以其断裂韧性较低。

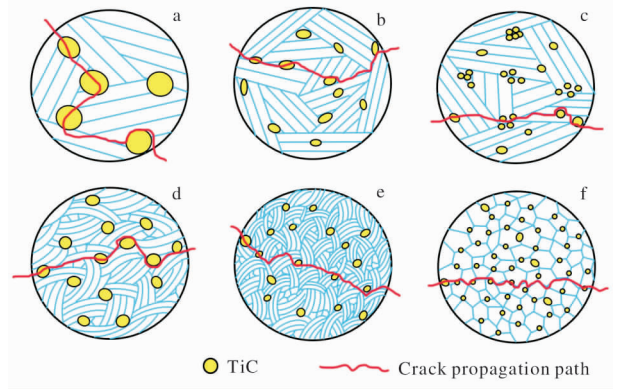


图 7 不同碳源制备的 TiC/Ti 复合材料裂纹扩展路径示意图

Fig. 7 Schematic illustration of crack propagation path of TiC/Ti composites with different carbon sources: (a) TMC1; (b) TMC2; (c) TMC3; (d) TMC4; (e) TMC5; (f) TMC6

3 结论

(1) 以 Ti-6Al-3.5Sn-9Zr-0.5Mo-0.4Si-0.7Nb 合金为基体, 添加碳粉末制备的 TiC/Ti 复合材料主要由 α -Ti 和 TiC 组成; α 片层宽度随着 TiC 添加量的增加而降低, TiC 为条状或片状。

(2) 碳源种类对 TiC/Ti 复合材料的断裂韧性具有不同的影响。相比碳粉末, 引入碳纳米管或碳纤维作为碳源明显降低了 TiC/Ti 复合材料的断裂韧性。

(3) 不同碳源对基体的强化效果不同。经过锻造, 添加碳纳米管或碳纤维制备的 TiC/Ti 复合材料抗压强度和屈服强度远高于添加碳粉末制备的 TiC/Ti 复合材料。

参考文献

- [1] Jiao Y, Huang L J, Geng L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1196–1215.
- [2] Sun F B, Huang L J, Zhang R, et al. In-situ synthesis and superhigh modulus of network structured TiC/Ti composites based on diamond-Ti system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155–248.
- [3] Wang J H, Guo X L, Qin J N, et al. Microstructure and mechanical properties of investment casted titanium matrix composites with B₄C additions[J]. Materials Science and

- Engineering A, 2015, 628: 366 – 373
- [4] Lu W J, Xiao L, Geng K, et al. Growth mechanism of in situ synthesized TiBw in titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. Materials & Design, 2008, 59: 912 – 919.
- [5] Qu J P, Zhang C J, Zhang S Z, et al. Relationships among reinforcement volume fraction, microstructure and tensile properties of (TiBw + TiCp)/Ti composites after ($\alpha + \beta$) forging[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 701: 16 – 23.
- [6] Zhang R, Wang D J, Yuan S J. Effect of multi-directional forging on the microstructure and mechanical properties of TiBw/TA15 composite with network architecture[J]. Materials & Design, 2017, 134: 250 – 258.
- [7] Zhang J J, Liu S C, Zhang Y X, et al. Fabrication of woven carbon fibers reinforced Al-Mg(95-5wt%) matrix composites by an electromagnetic casting process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 226: 78 – 84.
- [8] Liu Y, Li S F, Misra R D K, et al. Planting carbon nanotubes within Ti-6Al-4V to make high-quality composite powders for 3D printing high-performance Ti-6Al-4V matrix composites [J]. Scripta Materialia, 2020, 183: 6 – 11.
- [9] Ya B, Zhou B W, Yang H S, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ casting TiC/Ti6Al4V composites through adding multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 456 – 460.
- [10] Hao Y J, Liu J X, Li J C, et al. Rapid preparation of TiC reinforced Ti6Al4V based composites by carburizing method through spark plasma sintering technique [J]. Materials & Design, 2015, 65: 94 – 97.
- [11] 魏少华, 聂俊辉, 刘彦强, 等. 等温锻造对碳化硅颗粒增强铝基复合材料断裂韧性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(11): 3464 – 3468.
- [12] Xu J W, Zeng W D, Zhou D D, et al. Influence of alpha/beta processing on fracture toughness for a two-phase titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 731: 85 – 92.
- [13] Cvijović-Alagić I, Gubelj N, Rakin M, et al. Microstructural morphology effects on fracture resistance and crack tip strain distribution in Ti-6Al-4V alloy for orthopedic implants [J]. Materials & Design, 2014, 53: 870 – 880.
- [14] Sun Y G, Zhang C J, Feng H, et al. Dynamic recrystallization mechanism and improved mechanical properties of a near α high temperature titanium alloy processed by severe plastic deformation [J]. Materials Characterization, 2020, 163: 110281.
- [15] Zhang C, Guo Z M, Yang F, et al. In situ formation of low interstitials Ti-TiC composites by gas-solid reaction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 37 – 44.
- [16] 金云学, 李俊刚. 钛合金中碳化物组成及形态的演变机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1157 – 1161.
- [17] 吕智丹, 冯弘, 张树志, 等. C元素添加对近 β 钛合金显微组织及力学性能的影响[J]. 钛工业进展, 2019, 36(5): 18 – 22.
- [18] Kobayashi Y, Takahashi J, Kawakami K. Effects of dislocations on the early stage of TiC precipitation kinetics in ferritic steel: A comparative study with and without a pre-deformation [J]. Acta Materialia, 2019, 176: 145 – 154.
- [19] 曹磊. 熔铸法制备 TiC/Ti-6Al-4V 复合材料组织与力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [20] Huang L J, Geng L, Xu H Y, et al. In situ TiC particles reinforced Ti6Al4V matrix composite with a network reinforcement architecture [J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 2859 – 2862.

专利信息

一种高热稳定性等轴纳米晶 Ti6Al4V-Cr 合金及其制备方法

申请号: CN202011051646.4

申请日: 20200929

公开(公告)日: 20201211

公开(公告)号: CN112063889A

申请(专利权)人: 中国科学院金属研究所

摘要: 本发明涉及钛合金材料领域, 具体为一种高热稳定性等轴纳米晶 Ti6Al4V-Cr 合金及其制备方法。该钛合金的化学成分(质量分数,%)如下: Al 5.0 ~ 7.0, V 3.0 ~ 5.0, Cr 0.01 ~ 6.5, 余量为 Ti。该钛合金的制备方法如下: 首先, Ti6Al4V-Cr 合金在 950 °C 以上保温一段时间后, 快速冷却至室温以获得纳米板条前驱体; 随后在温度为 650 ~ 850 °C, 应变速率为 0.1 ~ 5 s⁻¹ 的范围内对纳米板条前驱体钛合金进行热变形, 总应变量大于等于 70%, 使纳米板条前驱体转变为等轴纳米晶结构。本发明所制备的高热稳定性纳米晶 Ti6Al4V-Cr 合金具有优异的综合力学性能, 可广泛应用于航空航天、生物医疗、石油化工、汽车工业和海洋工程等诸多领域。