

# 碳化硅纳米线增强 Ti60 复合材料高温性能及显微组织研究

张瑞刚<sup>1,2</sup>, 杨庆浩<sup>1</sup>, 刘跃<sup>3</sup>, 王玉鹏<sup>2</sup>, 赵鹏飞<sup>2</sup>, 张于胜<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 采用球磨法和等离子活化烧结技术成功制备了碳化硅纳米线 (SiCnw) 增强 Ti60 复合材料。利用扫描电子显微镜、金相显微镜和电子万能试验机研究了 SiCnw 对经过 900 °C 热轧后复合材料显微组织和力学性能的影响。结果表明, 在 Ti60 合金中添加 SiCnw 能够细化晶粒, 减小原始  $\beta$  相的尺寸, 增加晶界  $\alpha$  相的数量。经过热轧处理后, SiCnw 更加均匀地分布在晶界处并起到钉扎效应, 晶粒细化效果更加明显。与 Ti60 合金相比, SiCnw/Ti60 复合材料具有更好的高温性能, 在 500、600、700 °C 时, 其抗拉强度分别提升了 9.2%、6.7%、2.2%。SiCnw 对 Ti60 合金显微组织和高温力学性能具有显著影响。

**关键词:** 钛基复合材料; 碳化硅纳米线; 显微组织; 高温力学性能

中图分类号: TB333.1<sup>+</sup>2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)05-014-05

## Research on High Temperature Properties and Microstructure of SiC Nanowires Reinforced Ti60 Composite

Zhang Ruigang<sup>1,2</sup>, Yang Qinghao<sup>1</sup>, Liu Yue<sup>3</sup>, Wang Yupeng<sup>2</sup>, Zhao Pengfei<sup>2</sup>, Zhang Yusheng<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

(2. Xi'an Rare Metal Materials Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China)

(3. Northwest Nonferrous Metals Research Institute, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The silicon carbide nanowire (SiCnw) reinforced Ti60 composite material was successfully prepared by ball milling and plasma activation sintering technology. Using scanning electron microscope, metallurgical microscope and electronic universal testing machine, the influence of SiCnw on the microstructure and mechanical properties of the composite material after 900 °C hot rolling was studied. The results show that adding SiCnw to Ti60 alloy can refine the grains, reduce the size of the original  $\beta$  phase, and increase the number of grain boundary  $\alpha$  phase. After hot rolling, SiCnw is more evenly distributed at the grain boundary and has a pinning effect, and the grain refinement effect is more obvious. Compared with Ti60 alloy, SiCnw/Ti60 composite material has better high temperature performance, and its tensile strength is increased by 9.2%, 6.7% and 2.2% respectively at 500 °C, 600 °C and 700 °C. SiCnw has a significant effect on the microstructure and high temperature mechanical properties of Ti60 alloy.

**Key words:** titanium matrix composite; SiCnw; microstructure; high temperature mechanical properties

航空发动机作为航空飞机最重要的部件之一, 其叶片和高压压气机盘件不仅需要在高温下使用, 而且在工作时要承受极大的应力。在如此苛刻的服

役条件下, 铝合金不能耐受很高的温度, 钢的密度较大, 不能提供很高的推重比。钛合金高温强度高、抗蠕变、抗氧化, 非常适合应用于航空发动机<sup>[1]</sup>。钛合金材料在航空飞机发动机中的用量越来越多, 第三代航空飞机发动机的钛合金材料用量为 25%, 第四代航空飞机发动机的钛合金材料用量达到

收稿日期: 2021-03-10

基金项目: 陕西省自然基础科学研究计划项目(2020JQ-925)

通信作者: 杨庆浩(1977—), 男, 副教授。

40%<sup>[2-4]</sup>。随着航空工业的发展,飞机某些关键部位的构件使用温度越来越高,所以对其构成材料的高温性能要求也越来越高,传统钛合金已无法满足使用要求,高温性能更加优异的钛基复合材料成为研究热点<sup>[5-8]</sup>。

近年来,研究人员对钛基复合材料的制备工艺以及增强体的选材和含量进行了大量研究。为了充分发挥钛基复合材料的高温性能优势,通常选取高温近 $\alpha$ 型钛合金作为基体合金。常见的钛基复合材料增强体有 TiC<sup>[9,10]</sup>、TiB<sup>[11,12]</sup>、碳纳米管<sup>[13]</sup>等。Ya 等<sup>[9]</sup>通过原位生成 TiC 制备出 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。黄锦栋<sup>[13]</sup>通过离子活化烧结制备了碳纳米管(CNTs)增强钛合金,当 CNTs 质量分数为 1.0% 时,复合材料抗压强度提高到 1725 MPa;抗氧化性能提升约 27.78%;材料的抗热腐蚀性能比基体合金提升 33.3%。Liu 等<sup>[14]</sup>以碳化硅纳米线(SiCnw)为增强体,制备了 SiCnw/Ti 复合材料,当添加的 SiCnw 质量分数为 0.5% 时,复合材料抗拉强度相较于纯钛提升了 52%。碳化硅纳米线(SiCnw)作为一维纳米材料,具有高强度、高硬度、耐磨损、低热膨胀系数等特点,是一种理想的复合材料增强相。SiCnw 作为增强体的相关研究主要在提高材料强度等方面,关于 SiCnw 增强钛基复合材料高温性能的研究较少。

Ti60 是一种近 $\alpha$ 型高温钛合金,使用温度高、密度低、强度高、热强性和热稳定性良好,是航空发动机部件的重要候选材料之一<sup>[15]</sup>。Ti60 合金性能优越,与同类型的 Ti1100、IMI834 等钛合金相比,在室温及 600 °C 高温下的综合性能更好<sup>[16]</sup>。为了进一步提高 Ti60 合金的高温性能,本研究以 SiCnw 作为增强体材料,将其与 Ti60 合金粉末球磨混合后,采用放电等离子活化烧结,然后进行热轧加工,研究 SiCnw 对复合材料高温力学性能及显微组织的影响,以期获得高温性能更加优异的钛基复合材料。

## 1 实验

实验材料为 Ti60 合金粉末和碳化硅纳米线。Ti60 合金粉末名义成分为 Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd(at%),呈规则的球形,表面光滑,粒径为 50~100  $\mu\text{m}$ ,如图 1 所示。增强体碳化硅纳米线密度为 3.21 g/cm<sup>3</sup>,直径为 100~300 nm,长径

比为(100~200):1。

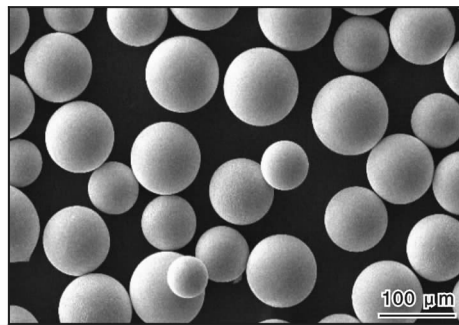


图 1 Ti60 合金粉末形貌

Fig. 1 Morphology of Ti60 alloy powder

SiCnw/Ti60 复合材料制备工艺流程如图 2 所示。称取 Ti60 粉末和质量分数为 0.3% 的 SiCnw,混合后倒入球磨罐。将球磨罐置于 QM-3SP4 型行星球磨机中进行球磨,球磨机转速为 300 r/min,球磨时间为 4~6 h。球磨罐和磨球材质均为不锈钢,球料比为 3:1。球磨后的 SiCnw/Ti60 混合粉末放入直径为 60 mm 的石墨模具中,采用放电等离子烧结(SPS)炉进行烧结,烧结温度为 1000 °C,压力为 45 MPa,保温时间为 5 min。烧结后得到  $\phi 60 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$  的圆饼状 SiCnw/Ti60 复合材料。为了对比,采用相同工艺制备 Ti60 合金。利用线切割从烧结后的 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料上切取  $\phi 60 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的样品,在 900 °C 下进行高温轧制。轧制分为多道次进行,每道次厚度减薄 1 mm,总变形量为 75%。最终得到厚度为 2 mm 的热轧态 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料。

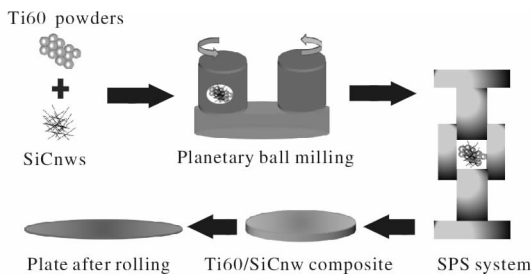


图 2 SiCnw/Ti60 复合材料制备工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of SiCnw/Ti60 composite preparation process

采用 UTM5105X 型电子万能试验机测量 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的室温(25 °C)及 500、600、700 °C 高温拉伸性能,拉伸速率为 0.5 mm/min,每个样品至少测试 3 个试样,取平均值作为试验结果。采用 AxioVert A1 型金相显微镜观察烧结态及热轧态

Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的微观组织。采用 JSF-7500F 场发射扫描电镜观察球磨后 SiCnw/Ti60 粉末的形貌及 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混合粉末的形貌及微观结构

图 3 为球磨后 SiCnw/Ti60 混合粉末的 SEM 照片。从图 3a 可以看出, SiCnw/Ti60 混合粉末经球磨后产生变形, 球形粉末的表面凹凸不平。SiCnw 和 Ti60 合金混合粉末球磨时, Ti60 粉末表面被破坏, SiCnw 断裂为不同尺寸的小段, 并嵌入到 Ti60 合金粉末表面, 如图 3b 所示。

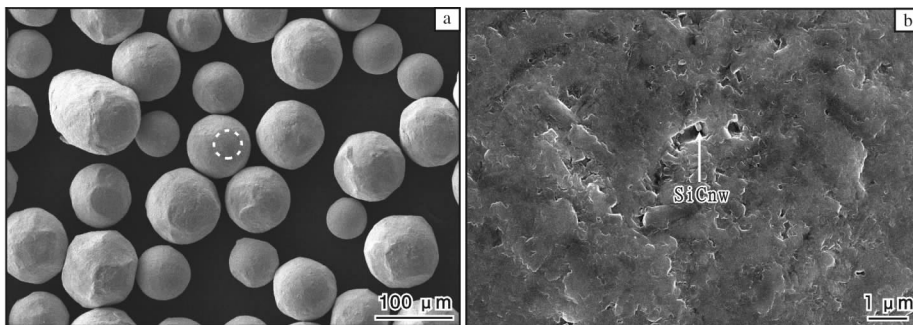


图 3 球磨后 SiCnw/Ti60 粉末的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphologies of ball-milled SiCnw/Ti60 powder: (a) mixed powder; (b) local enlarged image

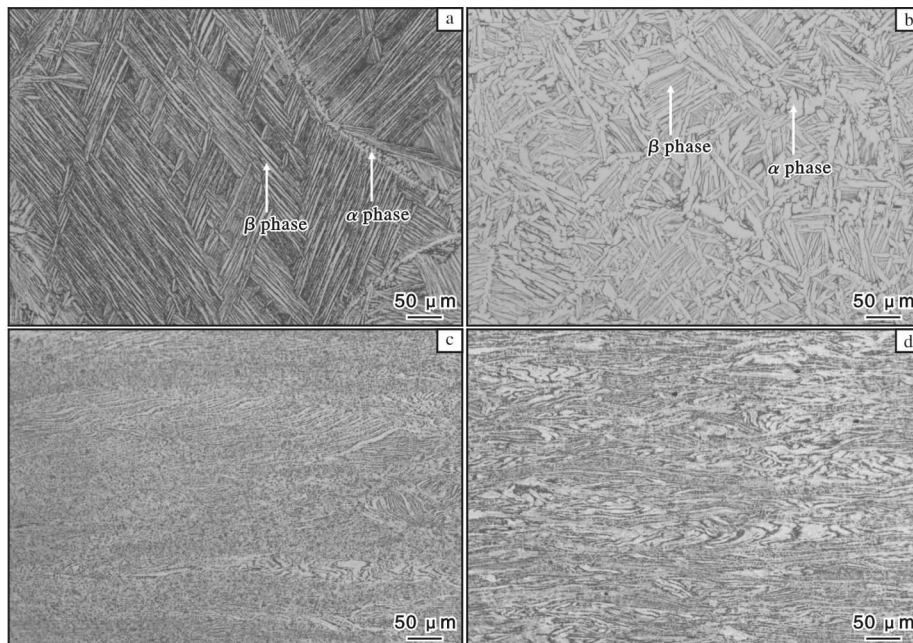


图 4 烧结态及热轧态 Ti60 合金及 SiCnw/Ti60 复合材料金相组织

Fig. 4 Metallographic structures of sintered and hot-rolled Ti60 alloy and SiCnw/Ti60 composite: (a) Ti60 alloy, as-sintered; (b) SiCnw/Ti60 composite, as-sintered; (c) Ti60 alloy, as-hot-rolled; (d) SiCnw/Ti60 composite, as-hot-rolled

### 2.2 微观组织

图 4 为烧结态及热轧态 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的金相组织。Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料烧结态组织都主要由魏氏组织和网篮组织构成, Ti60 合金中存在大量原始大尺寸  $\beta$  晶粒, 在晶界处存在少量等轴  $\alpha$  相(图 4a), 而 SiCnw/Ti60 复合材料烧结态组织中  $\beta$  相的尺寸小, 晶界处等轴  $\alpha$  相的数量较多(图 4b), 说明晶界处均匀分布的 SiCnw 在烧结过程中对晶粒长大有明显的抑制效果。经过热轧后, 可以观察到 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的晶粒沿轧制方向被拉长, 如图 4c、4d 所示, 并且 SiCnw/Ti60 复合材料中的等轴  $\alpha$  相增加(图 4d)。SiCnw/Ti60 复合材料在热轧过程中发生动态再结晶,

SiCnw 沿着轧制方向穿插在烧结过程中产生的微孔中，与钛基体结合更加紧密，达到了更好的增强效果。

### 2.3 高温力学性能

图 5 为热轧态 Ti60 合金以及 SiCnw/Ti60 复合材料在不同温度下的拉伸性能曲线。SiCnw/Ti60 复合材料在室温下的抗拉强度为 1367 MPa，延伸率为 2.2%。相比 Ti60 合金，抗拉强度上升了 12.9%，延伸率下降了 72%。SiCnw/Ti60 复合材料在 500、600、700 °C 时的抗拉强度分别为 874、725、407 MPa，延伸率分别为 12%、26%、59%。相比热轧态 Ti60 合

金，抗拉强度分别上升了 9.2%、6.7%、2.2%。在拉伸过程中，SiCnw 能够有效起到承担载荷的作用，同时阻碍位错运动和晶界的滑动。从图 5 还可以看出，SiCnw/Ti60 复合材料抗拉强度的增幅随着温度的升高而减小。这说明温度对热轧态复合材料的强化效果有较大的影响。随温度升高，复合材料抗拉强度逐渐降低，而延伸率却逐渐提高。一方面是由于温度上升，基体发生多边形化和动态再结晶等过程，从而导致基体合金软化；另一方面，温度升高后，基体与增强体界面的结合强度降低，导致 SiCnw 强化效果减弱。

### 2.4 断口形貌

图 6 为热轧态 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的室温及 600 °C 拉伸断口形貌。Ti60 合金室温拉伸断口由部分撕裂棱及一定数量的韧窝构成，断裂方式为韧脆混合断裂(图 6a)。SiCnw/Ti60 复合材料的室温拉伸断口形貌中存在许多粗大的撕裂棱而韧窝数量稀少(图 6b)，断裂方式以脆性断裂为主。这是由于 SiCnw 近乎均匀分散在晶界处，虽在一定程度上强化了晶界，但会降低基体间的连通度，从而导致拉伸过程中复合材料的延伸率大幅下降，因而材料发生脆性断裂。从 Ti60 合金的 600 °C 拉伸断口中可以观察到大量的韧窝(图 6c)，相较室温拉伸，韧窝尺寸更大，为典型的韧性断裂，说明合金具有较

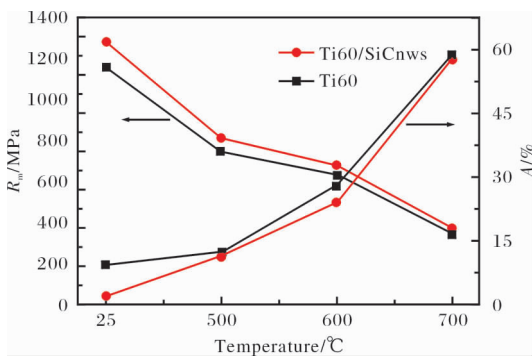


图 5 Ti60 合金和 SiCnw/Ti60 复合材料的拉伸性能随温度变化曲线

Fig. 5 Curves of tensile properties vs. temperature of Ti60 alloy and SiCnw/Ti60 composite

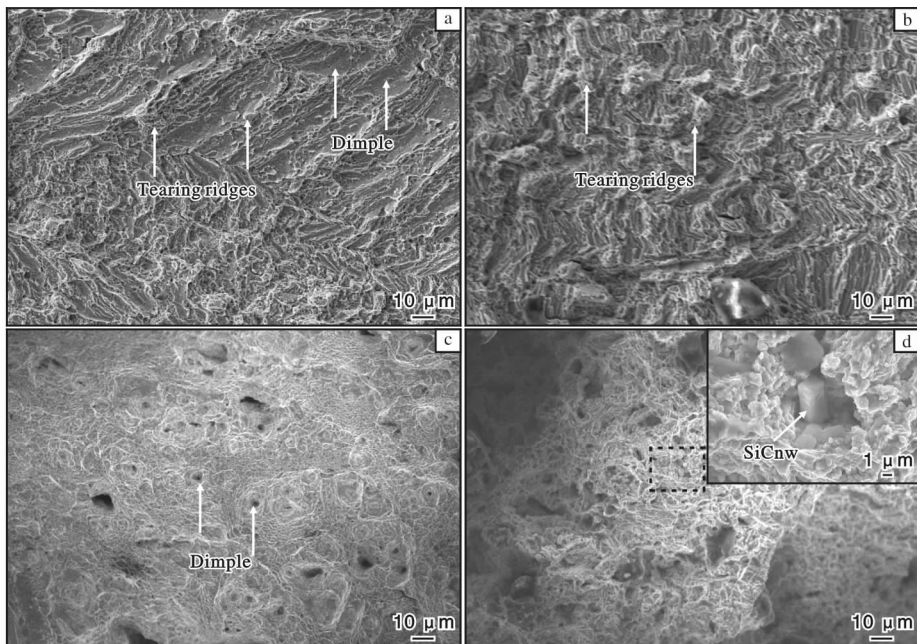


图 6 Ti60 合金及 SiCnw/Ti60 复合材料的室温及 600 °C 拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphologies of Ti60 alloy and SiCnw/Ti60 composite at different temperatures: (a) Ti60 alloy, 25 °C; (b) SiCnw/Ti60 composite, 25 °C; (c) Ti60 alloy, 600 °C; (d) SiCnw/Ti60 composite, 600 °C

好的塑性。SiCnw/Ti60 复合材料的 600 °C 拉伸断口形貌与 Ti60 合金的相似, 同样存在大量的大尺寸韧窝(图 6d), 这是由于高温下基体发生软化, 降低了 SiCnw 对复合材料延伸率的影响。SiCnw 作为增强体, 均匀分布在基体中, 对材料的拉伸性能有着显著影响。

### 3 结论

(1) SiCnw 与 Ti60 粉末混合后, 球磨磨碎的 SiCnw 嵌入到 Ti60 粉末表面。在烧结过程中, 分布在晶界处的 SiCnw 阻碍了晶粒长大, 有效地细化了晶粒。与此同时, 晶间  $\beta$  相也得到细化, 晶界  $\alpha$  相的数量增加。

(2) SiCnw/Ti60 复合材料热轧后, 晶粒沿轧制方向被拉长, 且显著得到细化。添加的 SiCnw 在轧制过程中逐渐穿插在 Ti60 粉末表面因烧结而产生的微孔中, 使得增强体与基体间的结合更加紧密。

(3) SiCnw/Ti60 复合材料在 500 °C 高温下的抗拉强度相比 Ti60 合金显著提升, 且随着温度升高, 抗拉强度的提升幅度下降。

#### 参考文献 References

- [1] Mi G B, Huang X, Cao J X, et al. Frictional ignition of Ti40 fireproof titanium alloys for aeroengine in oxygen-containing media[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2270 - 2275.
- [2] Zhao Y Q, Xin S W, Zeng W D. Effect of major alloying elements on microstructure and mechanical properties of a highly  $\beta$  stabilized titanium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 481(1/2): 190 - 194.
- [3] Li L L, Sun Y W. Experimental investigation on surface integrity in grinding titanium alloys with small vitrified CBN wheel[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 117: 1483 - 1490.
- [5] Eylon D, Vassel A, Combres Y, et al. Issues in the development of beta titanium alloys[J]. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1994, 46(7): 14 - 15.
- [6] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 25 - 80.
- [7] 蔡建明, 曹春晓. 新一代 600 °C 高温钛合金材料的合金设计及应用展望[J]. 航空材料学报, 2014, 34(4): 27 - 36.
- [8] 何春艳, 张利军. 国内外高温钛合金的发展与应用[J]. 世界有色金属, 2016(1): 21 - 25.
- [9] Ya B, Zhou B W, Yang H S, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ casting TiC/Ti6Al4V composite through adding multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 456 - 460.
- [10] Lu W J, Zhang D, Zhang X N, et al. Microstructural characterization of TiC in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 327: 248 - 252.
- [11] 李洪生. 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料的力学性能与抗氧化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [12] 杨富尧. 原位合成 TiB 晶须增强 Ti60 复合材料的组织和性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [13] 黄锦栋. CNTs 与 TB8 型钛合金原位反应制备的钛基复合材料组织与性能研究[D]. 江苏: 江苏大学, 2019.
- [14] Liu Y, Dong L L, Lu J W, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC nanowires reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152953.
- [15] 邓炬, 杨冠军. 稀土元素在钛及钛合金中的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(5): 1 - 11.
- [16] 曾立英, 赵永庆, 洪权, 等. 600 °C 高温钛合金的研发[J]. 钛工业进展, 2012, 29(5): 1 - 5.

#### 专利信息

## 一种提高 $\beta$ 钛合金组织均匀性的开坯锻造方法

申请号: CN202110458703.9

申请日: 20210427

公开(公告)日: 20210723

公开(公告)号: CN113145778A

申请(专利权)人: 西北有色金属研究院

**摘要:** 本发明公开了一种提高  $\beta$  钛合金组织均匀性的开坯锻造方法。该方法将  $\beta$  钛合金铸锭经高温加热保温后进行径向锻造, 然后回炉进行均匀化处理, 再空冷至室温。其中, 径向锻造过程中, 将  $\beta$  钛合金铸锭沿长度方向与锻砧的轴向方向平行放置, 然后反复对向压扁变形, 且压扁变形量为 30%~40%。通过径向锻造并结合均匀化处理, 使铸态柱状晶破碎后再经静态再结晶, 从而消除了组织缺陷, 提高了  $\beta$  钛合金的组织均匀性, 满足了飞机制造对钛合金大型锻件或零件的性能要求。