

# 碳化硅颗粒增强 TC11 钛基复合材料的组织与力学性能研究

赵鹏飞<sup>1,2</sup>, 刘跃<sup>3</sup>, 唐莉<sup>2</sup>, 张于胜<sup>2</sup>, 伍复发<sup>1</sup>

(1. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

(2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

(3. 西部新锆核材料科技有限公司, 陕西 西安 710200)

**摘要:** 采用球磨工艺将碳化硅颗粒与 TC11 钛合金粉末混合, 通过放电等离子体烧结工艺制备了碳化硅颗粒增强钛基复合材料 (SiCp/TC11), 并研究了复合材料的微观结构和力学性能。结果表明, SiCp/TC11 复合材料内部无孔洞, 烧结致密。碳化硅颗粒与钛基体发生反应, 生成碳化钛颗粒。随着碳化硅颗粒含量的增加, SiCp/TC11 复合材料的晶粒尺寸逐渐减小, 维氏硬度升高。添加 0.5% (质量分数) 的碳化硅颗粒后, SiCp/TC11 复合材料的室温屈服强度和抗拉强度分别提高了 31.3% 和 14.1%, 500 °C 高温抗拉强度提高了 6.9%。SiCp/TC11 复合材料强度的提高主要归因于晶粒细化、固溶强化以及载荷传递。

**关键词:** 钛基复合材料; 碳化硅颗粒; 放电等离子体烧结; 高温性能

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)06-031-06

## Research on Microstructure and Mechanical Properties of SiC Particles Reinforced TC11 Titanium Matrix Composites

Zhao Pengfei<sup>1,2</sup>, Liu Yue<sup>3</sup>, Tang Li<sup>2</sup>, Zhang Yusheng<sup>2</sup>, Wu Fufa<sup>1</sup>

(1. Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

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

(3. Western Energy Material Technologies Co., Ltd., Xi'an 710200, China)

**Abstract:** SiC particles were mixed with TC11 titanium alloy powder by ball milling technology, and then SiC reinforced titanium matrix composites (SiCp/TC11) were prepared by spark plasma sintering technique. The microstructure and mechanical properties of the composites were studied. The results show that SiCp/TC11 composites can be sintered densified without pores. SiC particles react with titanium matrix to form TiC particles. With increasing of SiC particles content, the grain size of SiCp/TC11 composites decreases gradually, and the Vickers hardness is also increased. After adding 0.5% (mass fraction) SiC particles, the yield strength and tensile strength at room temperature of the SiCp/TC11 composites are increased by 31.3% and 14.1%, respectively, and the tensile strength at 500 °C is increased by 6.9%. The improvement of strength is attributed to grain refinement, solid solution strengthening and load transfer.

**Key words:** titanium matrix composites; SiC particles; spark plasma sintering; high temperature properties

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀性好等优点, 广泛应用于航空航天等领域。为了进一步提高钛合金的力学性能, 满足航空工业发展的需要, 研究人员开展了大量以钛合金为基体的钛基复合材料的研

制工作<sup>[1]</sup>。在钛基复合材料中引入的增强体材料有硼化钛、碳化钛、石墨烯、氮化钛等<sup>[2-4]</sup>。碳化硅具有高强度、高硬度、低热膨胀系数等优异性能, 已在铝基<sup>[5]</sup>、镁基<sup>[6]</sup>复合材料中得到应用。Liu 等<sup>[7]</sup>在钛基体中引入了碳化硅纳米线, 以提高其力学性能。但碳化硅纳米线制备复杂, 价格昂贵, 而且不易均匀分散在基体中, 制约了其在复合材料中

收稿日期: 2021-09-23

基金项目: 陕西省自然科学基金研发计划项目(2020JQ-925)

通信作者: 伍复发(1980—), 男, 教授。

的应用。相比之下,碳化硅颗粒制备简单,价格低廉,在复合材料中较易分散均匀,是理想的金属复合材料增强体。

TC11 钛合金名义成分为 Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si,主要用于制造服役温度为 500 ℃ 的航空发动机零部件以及飞机上的一些结构件,是目前航空工业中应用最广泛的钛合金之一。本实验采用行星球磨机对 TC11 钛合金粉末和碳化硅颗粒(SiCp)进行球磨,利用放电等离子体烧结工艺(SPS)制备了 SiCp/TC11 复合材料,研究了碳化硅颗粒对钛合金组织及室温和高温力学性能的影响,以期进一步提高 TC11 钛合金的力学性能。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所用原材料为 TC11 钛合金粉末(西安欧中材料科技有限公司生产)和碳化硅颗粒。TC11 钛合金粉末为规则的球形,粒度为 15 ~ 53  $\mu\text{m}$ ,如图 1a 所示。碳化硅颗粒为不规则的多边形,形貌如图 1b 所示。

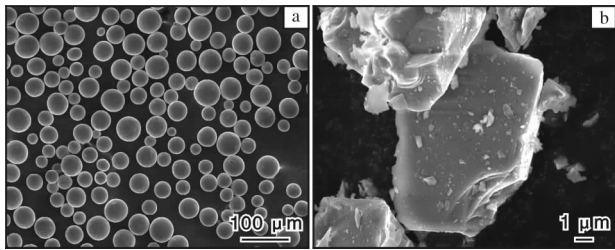


图 1 TC11 钛合金粉末与碳化硅颗粒的微观形貌

Fig. 1 Micromorphologies of TC11 titanium alloy powder (a) and SiC particles (b)

### 1.2 SiCp/TC11 复合材料的制备

称取 TC11 钛合金粉末及碳化硅颗粒,将其置于 QM-3SP4 行星式球磨机中进行球磨,球磨转速为 300 r/min,球磨时间为 5 h。球磨罐和磨球材质均为不锈钢,球料比为 3:1。

将混合均匀的粉末放入内径为 50 mm、高度为 110 mm 的石墨模具中,采用放电等离子体烧结炉(SPS-80T-20)进行烧结,烧结温度为 1000 ℃,升温速率为 100 ℃/min,压力为 40 MPa,真空度为  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa。通过改变碳化硅颗粒与 TC11 钛合金粉末的质量比,制备了碳化硅颗粒含量分别为 0.1%、0.3% 和 0.5% (质量分数,下同)的 SiCp/TC11 复合材料,分别命名为 TC11-0.1SiCp、TC11-0.3SiCp、

TC11-0.5SiCp。为了便于比较,采用相同工艺烧结制备 TC11 钛合金。图 2 为 SiCp/TC11 复合材料制备工艺流程图。为了测量复合材料的高温性能,对其进行了热轧加工,轧制温度为 900 ℃,总变形量为 75%。热轧后复合材料的厚度为 2 mm。

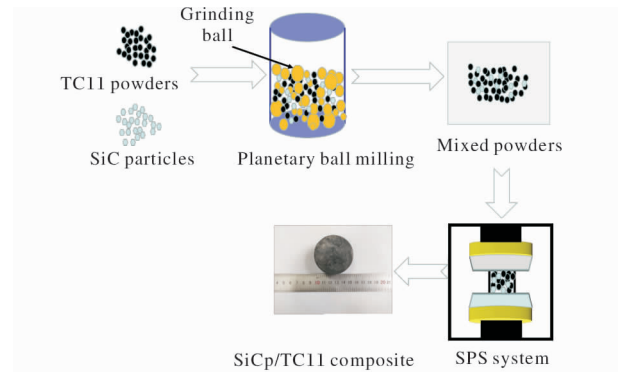


图 2 SiCp/TC11 复合材料制备工艺流程图

Fig. 2 Preparation process flow diagram of SiCp/TC11 composite

### 1.3 性能表征

采用 UTM5105X 型电子万能力学试验机,对烧结态 SiCp/TC11 复合材料进行室温拉伸性能测试,对轧制态复合材料进行高温拉伸性能测试。拉伸速度为 0.5 mm/min。为保证实验数据的准确性,每种试样至少测试 2 个样品。采用 HVS-1000Z 型数显显微硬度计测量样品的显微硬度,压头材质为金刚石,载荷为 4.9 N,保压时间为 10 s。每组试样测试 10 个点,取平均值作为测量结果。

采用蔡司 Axiovert A1 金相显微镜观察 SiCp/TC11 复合材料的微观组织。采用 JEOL6700 型场发射扫描电镜(SEM)观察 SiCp/TC11 混合粉末表面形貌及复合材料断口形貌,并利用附带的能谱仪(EDS)分析新生成相的成分。采用 SU3500 型扫描电镜附带的电子背散射衍射系统(EBSD)进行物相鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混合粉末的微观形貌

图 3 为球磨后不同碳化硅颗粒含量的 SiCp/TC11 混合粉末的 SEM 照片。碳化硅颗粒添加量为 0.1% 时,球磨过程中 TC11 球形粉末与坚硬的碳化硅颗粒相互作用,表面略有变形(图 3a)。碳化硅颗粒添加量为 0.3% 时,粉末表面形貌(图 3b)与添加量为 0.1% 时(图 3a)差异不大。碳化硅颗粒添加量为

0.5%时,因碳化硅颗粒含量较高,球形粉末表面附有较多的碳化硅颗粒,并且碳化硅颗粒分布较为均匀,没有出现团聚现象(图3c)。

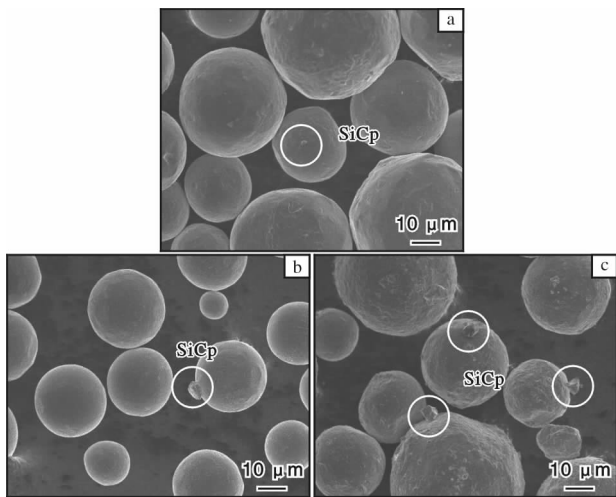


图3 球磨后不同碳化硅颗粒含量的 SiCp/TC11 混合粉末的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphologies of SiCp/TC11 mixed powder with different SiC particle contents after ball milling: (a) 0.1%; (b) 0.3%; (c) 0.5%

## 2.2 SPS 烧结试样的显微组织

图4为烧结态 TC11 钛合金和烧结态 SiCp/TC11 复合材料的金相照片。未添加碳化硅颗粒时,TC11 钛合金的原始 $\beta$ 晶粒尺寸较大,大约为 $517\ \mu\text{m}$ ,片

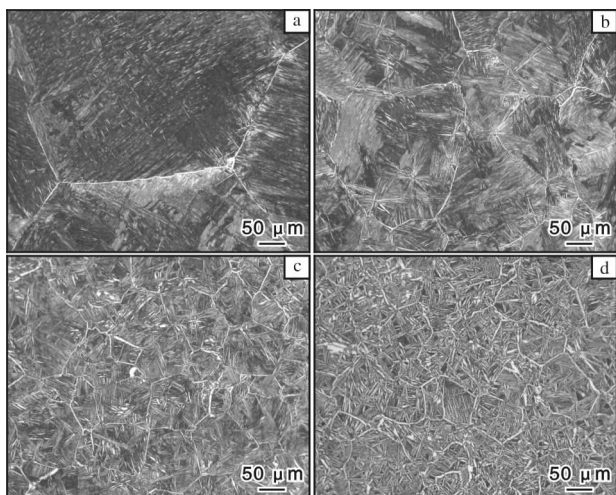


图4 烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的显微组织

Fig. 4 Microstructures of sintered TC11 titanium alloy and SiCp/TC11 composites: (a) TC11 titanium alloy; (b) TC11-0.1SiCp; (c) TC11-0.3SiCp; (d) TC11-0.5SiCp

层状的次生 $\alpha$ 相尺寸较小(图4a)。碳化硅颗粒含量为0.1%时,复合材料基体晶粒尺寸锐减至 $160\ \mu\text{m}$ (图4b)。这是由于添加的碳化硅颗粒钉扎在晶界处,阻止了晶粒的长大,从而起到细化晶粒的作用,并且次生 $\alpha$ 相尺寸增大。随着碳化硅颗粒含量的增加, SiCp/TC11 复合材料的晶粒尺寸进一步减小,当碳化硅颗粒含量达到0.3%时,复合材料基体晶粒尺寸为 $140\ \mu\text{m}$ ,为典型的魏氏组织(图4c)。碳化硅颗粒含量达到0.5%时,基体晶粒尺寸为 $130\ \mu\text{m}$ ,次生 $\alpha$ 相尺寸明显增大,可以清晰地看到复合材料微观组织包括板条状的 $\alpha$ 相、晶界 $\alpha$ 相以及晶间 $\beta$ 相(图4d)。烧结态 SiCp/TC11 复合材料表面未见孔洞等缺陷,表明在此工艺条件下能够烧结出致密的复合材料。

## 2.3 维氏硬度

图5为烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的维氏硬度。从图5可以看出,随着碳化硅颗粒含量的增加, SiCp/TC11 复合材料的硬度不断提高,当碳化硅颗粒含量达到0.5%时,复合材料的硬度达到 $4137\ \text{MPa}$ ,相比 TC11 钛合金( $3284\ \text{MPa}$ )提高了25.97%。

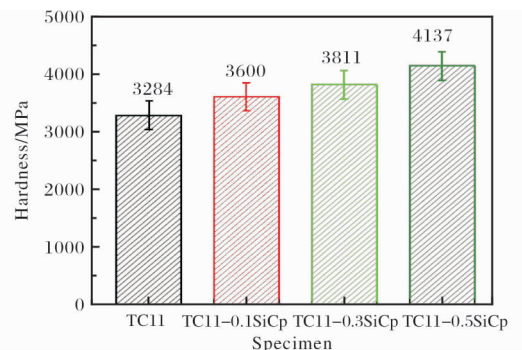


图5 烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的维氏硬度

Fig. 5 Vickers hardness of sintered TC11 titanium alloy and SiCp/TC11 composites

## 2.4 拉伸性能

烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线见图6,室温拉伸性能见表1。从图6和表1可以看出,随着碳化硅颗粒含量的增加, SiCp/TC11 复合材料的屈服强度和抗拉强度逐渐升高。当碳化硅颗粒含量达到0.5%时,复合材料的屈服强度和抗拉强度分别为 $1077\ \text{MPa}$ 和 $1107\ \text{MPa}$ ,相比 TC11 钛合金分别上升了31.3%和14.1%。



这是由于 SiCp/TC11 复合材料组织为魏氏组织，室温拉伸强度较高，但是塑性较低。

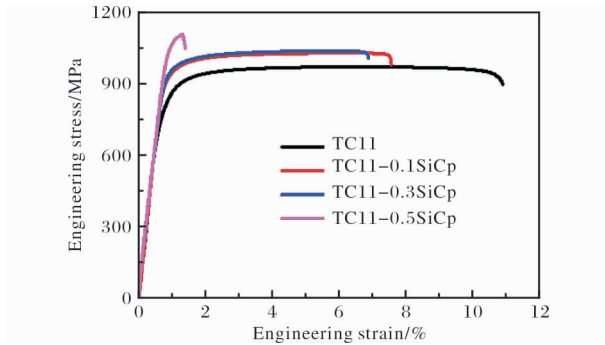


图6 烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线

Fig. 6 Engineering stress-strain curves at room temperature of sintered TC11 titanium alloy and SiCp/TC11 composites

表1 烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of sintered TC11 titanium alloy and SiCp/TC11 composites

Specimen	$R_{p0.2}$ /MPa	$R_m$ /MPa	$A$ /%
TC11	820	970	10.2
TC11-0.1SiCp	929	1031	7.4
TC11-0.3SiCp	944	1040	6.7
TC11-0.5SiCp	1077	1107	1.2

表2 为轧制后的 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料在 500 °C 下的高温力学性能。从表 2 可以看出，随着碳化硅颗粒含量的增加，SiCp/TC11 复合材料的高温抗拉强度逐渐升高，延伸率逐渐降低。轧制态 TC11-0.1SiCp、TC11-0.3SiCp、TC11-0.5SiCp 的抗拉强度分别为 947、953、967 MPa，较 TC11 钛合金分别上升了 4.8%、5.4%、6.9%；延伸率分别为 8.1%、7.1%、6.8%，较 TC11 钛合金分别下降了 17.3%、27.6%、30.6%。

表2 轧制态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的高温拉伸性能

Table 2 High temperature tensile properties of TC11 titanium alloy and TC11/SiCp composites after rolling

Specimen	$R_{p0.2}$ /MPa	$A$ /%
TC11	904	9.8
TC11-0.1SiCp	947	8.1
TC11-0.3SiCp	953	7.1
TC11-0.5SiCp	967	6.8

## 2.5 断口形貌

图7 为烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的室温拉伸断口形貌。从图 7a 可以清晰地观察到大量韧窝，说明 TC11 钛合金为典型的韧性断裂。加入 0.1% 碳化硅颗粒后，断口中逐渐产生一些微孔

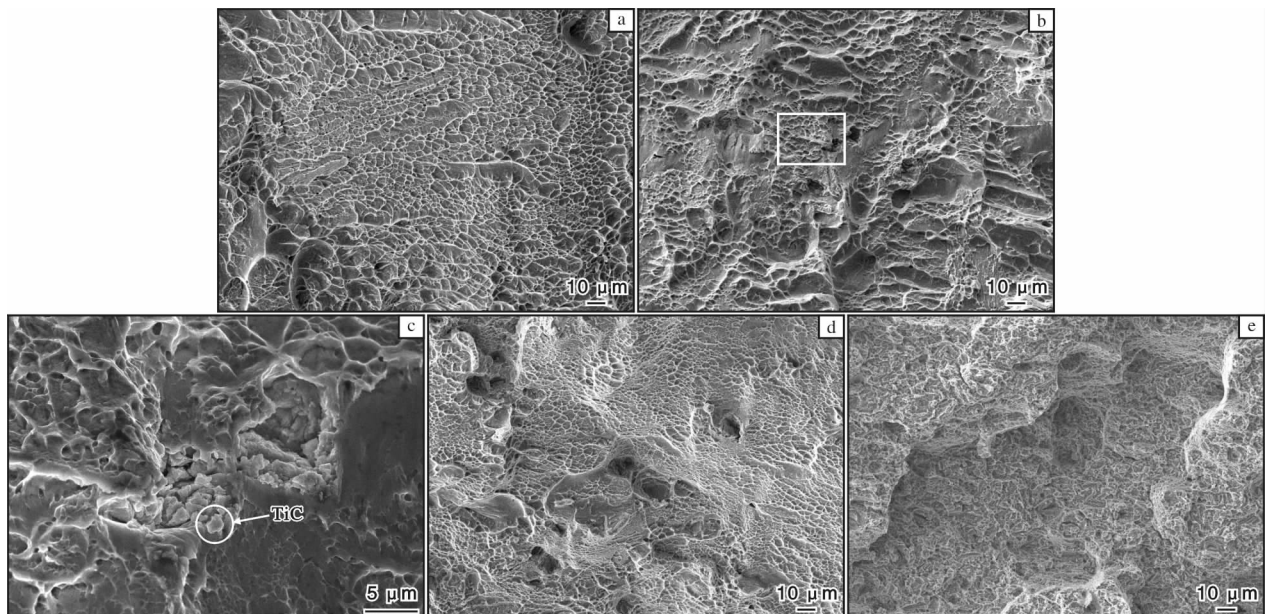


图7 烧结态 TC11 钛合金和 SiCp/TC11 复合材料的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of sintered TC11 titanium alloy and SiCp/TC11 composites: (a) TC11 titanium alloy; (b) TC11-0.1SiCp; (c) enlarged view of box zone in Fig 8b; (d) TC11-0.3SiCp; (e) TC11-0.5SiCp

(图 7b)。微孔的形成主要是由于碳化硅颗粒与钛基体的热膨胀系数不同( $\alpha_{\text{SiC}} = 4.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Ti}} = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )。在承受载荷时, 裂纹会在微孔处萌生, 导致复合材料的塑性大幅度下降, 因此引入碳化硅颗粒后, 复合材料的塑性下降。图 7c 是图 7b 局部放大图。从图 7c 可以看到, 微孔周围聚集着大量颗粒, 并存在撕裂棱。使用能谱仪对图 7c 中的颗粒物进行分析, 结果显示其成分主要为 Ti 元素和 C 元素, 可能为碳化硅颗粒与基体反应生成的碳化钛。当碳化硅颗粒含量增加到 0.3% 时, 微孔数量进一步增加, 韧窝尺寸变小(图 7d)。当碳化硅颗粒含量达到 0.5% 时, 断口韧窝数量急剧减少, 呈现出典型的脆性断裂形态(图 7e)。

图 8 为不同碳化硅含量的 SiCp/TC11 复合材料的

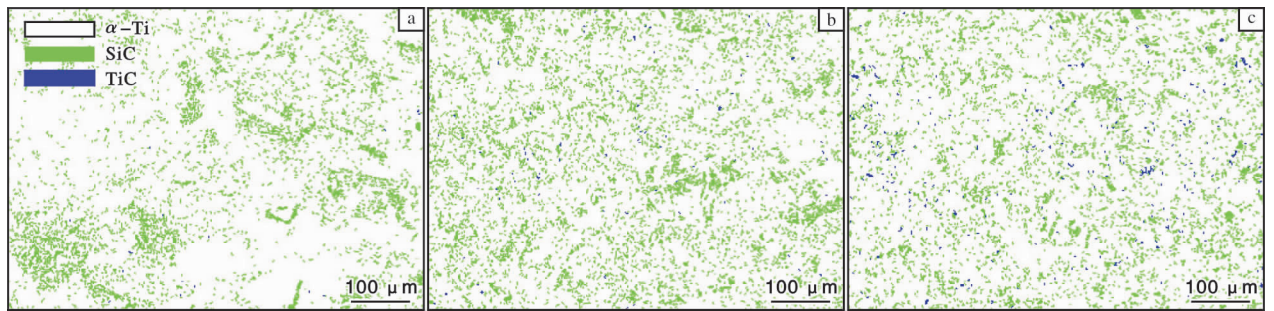


图 8 烧结态 SiCp/TC11 复合材料的 EBSD 像

Fig. 8 EBSD images of sintered SiCp/TC11 composites; (a) TC11-0.1SiCp; (b) TC11-0.3SiCp; (c) TC11-0.5SiCp

### 3 碳化硅颗粒增强机理

SiCp/TC11 复合材料力学性能的提高可以归因于以下几个方面。

(1) **晶粒细化** 如图 4 所示, SiCp/TC11 复合材料的晶粒尺寸随着碳化硅颗粒含量的增加而减小。晶粒细化, 产生高体积分数的晶界, 阻碍位错的运动和位错向临近晶粒的扩展, 从而强化材料<sup>[8]</sup>。众所周知, 材料的屈服强度与晶粒大小的关系可以用 Hall-Petch 公式解释, 如公式(3)所示<sup>[9]</sup>:

$$\delta = \delta_0 + kD^{-1/2} \quad (3)$$

式中:  $\delta$  为材料的屈服极限;  $\delta_0$  为单个位错移动时产生的晶格摩擦应力;  $k$  为与材料有关的常数;  $D$  为平均晶粒尺寸。材料的屈服强度与晶粒尺寸的平方根成反比, 因此晶粒尺寸的减小会使 SiCp/TC11 复合材料的强度增加。

(2) **固溶强化** 随着溶质原子的溶入, 固溶体发生晶格畸变, 晶格畸变可以增大位错运动的阻力,

的 EBSD 像。从图 8 可以确定, 碳化硅颗粒与钛基体发生反应, 生成了碳化钛颗粒, 并且随着碳化硅颗粒含量的增加而逐渐增多。钛与碳化硅反应生成碳化钛时的反应式以及吉布斯自由能可以用公式(1)和公式(2)来表示<sup>[7]</sup>:



$$\Delta G = -218.89 + 2.23 \times 10^{-4}T - 2.47 \times 10^{-6}T^2 + 2.63 \times 10^{-9}T^3 \quad (2)$$

式中:  $\Delta G$  为吉布斯自由能, kJ/mol;  $T$  为反应温度, K。当反应温度为 1000 °C 时, 吉布斯自由能为 -217.18 kJ/mol, 说明钛与碳化硅的反应可以自发进行。原位生成的碳化钛颗粒能够有效改善碳化硅颗粒与基体之间的结合强度, 有利于提高复合材料的力学性能。

使位错滑移变得更加困难, 从而提高复合材料的强度和硬度。碳化硅颗粒中的碳元素和硅元素以及 TC11 钛合金粉末中的氧元素都可以固溶到钛基体中, 起到固溶强化的作用<sup>[10-12]</sup>。在  $\alpha$ -Ti 中, 添加 0.01% 的碳元素可使强度增加约 7 MPa<sup>[13,14]</sup>。

(3) **载荷传递** 碳化硅颗粒以及原位生成 TiC 颗粒的增强效果在许多文献中都有报道<sup>[15]</sup>。在 SiCp/TC11 复合材料拉伸过程中, 载荷可以从基体转移到碳化硅以及碳化钛颗粒上, 使基体承受载荷的能力增加。然而, 由于碳化硅及碳化钛颗粒具有较高的硬度和弹性模量, 所以在提高复合材料强度的同时会导致塑性下降。

### 4 结论

(1) 采用放电等离子体烧结工艺成功制备了 SiCp/TC11 复合材料。在烧结过程中, 钛基体与碳化硅颗粒反应生成碳化钛, 并且碳化钛含量随着碳化硅颗粒含量的增加而增大。

(2) SiCp/TC11 复合材料的维氏硬度、屈服强度、抗拉强度随着碳化硅颗粒含量的增加而提高。TC11-0.5SiCp 复合材料的硬度达到 4137 MPa, 相比于 TC11 钛合金提高了 25.97%, 屈服强度和抗拉强度为 1077、1107 MPa, 相比于 TC11 钛合金提高了 31.3%、14.1%。TC11-0.5SiCp 复合材料在 500 °C 的高温抗拉强度为 967 MPa, 较 TC11 钛合金提高了 6.9%。

(3) SiCp/TC11 复合材料的主要增强机制为晶粒细化、固溶强化及载荷传递。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang X J, Song F, Wei Z P, et al. Microstructural and mechanical characterization of in-situ TiC/Ti titanium matrix composites fabricated by graphene/Ti sintering reaction[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 705: 153–159.
- [2] Huang L J, Geng L, Yang F Y, et al. In situ TiBw/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60 (11): 996–999.
- [3] 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(6): 2859–2862.
- [4] Song Y, Chen Y, Liu W W, et al. Microscopic mechanical properties of titanium composites containing multi-layer graphene nanofillers[J]. *Materials and Design*, 2016, 109: 256–263.
- [5] Xin L, Yang W S, Zhao Q Q, et al. Effect of extrusion treatment on the microstructure and mechanical behavior of SiC nanowires reinforced Al matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 682: 38–44.
- [6] 黄哲远. 碳化硅颗粒增强镁基复合材料超声辅助过渡液相扩散连接机理及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [7] 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.
- [8] Lu X, Pan Y, Li W B, et al. High-performance Ti composites reinforced with in-situ TiC derived from pyrolysis of polycarbosilane[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 795: 139924.
- [9] Fan K W, Zhang F M, Shang C Y, et al. Mechanical properties and strengthening mechanisms of titanium matrix nanocomposites reinforced with onion-like carbons[J]. *Composites Part A*, 2020, 132: 105834.
- [10] Leyson G P M, Hector L G, Curtin W A. Solute strengthening from first principles and application to aluminum alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 3873–3884.
- [11] Ye X X, Imai H, Kondoh K, et al. Dynamic recrystallization behavior and strengthening-toughening effects in a near- $\alpha$  Ti-xSi alloy processed by hot extrusion[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 684(27): 165–177.
- [12] Li S F, Sun B, Imai H, et al. Powder metallurgy Ti-TiC metal matrix composites prepared by in situ reactive processing of Ti-VGCFs system[J]. *Carbon*, 2013, 61: 216–228.
- [13] 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.
- [14] Mu X N, Cai H N, Zhang H M, et al. Uniform dispersion and interface analysis of nickel coated graphene nanoflakes/pure titanium matrix composites[J]. *Carbon*, 2018, 137: 146–155.
- [15] Dong L L, Xiao B, Lu J W, et al. Mechanisms of simultaneously enhanced strength and ductility of titanium matrix composites reinforced with nanosheets of graphene oxides[J]. *Ceramics International*, 2019, 45 (15): 19370–19379.

## 2021 年 1—3 月日本钛锭产量及钛材产销数据统计

日期	钛锭产量/t	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2021 年 1 月	578	416	374	790
2021 年 2 月	986	470	371	841
2021 年 3 月	1099	802	882	1684
合计	2663	1688	1627	3315