

B₄C/TA19 复合材料显微组织和力学性能研究

张 媚¹, 徐 嘉², 赵会宇¹, 孙国栋³

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

(3. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 纳米碳化硼(B₄C)颗粒与TA19钛合金球形粉末经球磨混合后,采用放电等离子烧结技术(SPS)成功制备出增强相呈准连续网状分布的B₄C/TA19复合材料。研究了增强体B₄C对复合材料显微组织和力学性能的影响。结果表明,B₄C颗粒的加入可以明显提高材料的抗拉强度,当B₄C颗粒的添加量为0.5%时,复合材料的抗拉强度从原始的986.8 MPa提高至1191.2 MPa,提升幅度达20.7%。当B₄C添加量为0.1%时,复合材料具有较为优异的强塑性匹配,抗拉强度为1065.3 MPa,相比TA19钛合金提高了8.0%,延伸率为13.4%。复合材料的强化机理主要为细晶强化及网状结构的界面强化。

关键词: TA19钛合金; 钛基复合材料; 放电等离子烧结; 网状结构

中图分类号: TB333.1⁺2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)01-021-06

Research on Microstructure and Mechanical Properties of B₄C/TA19 Composites

Zhang Mei¹, Xu Jia¹, Zhao Huiyu¹, Sun Guodong²

(1. School of Material Science and Engineering, Northeast University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

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

Abstract: Nano boron carbide (B₄C) particles and TA19 titanium alloy spherical powder were mixed by ball milling, and B₄C/TA19 composites were successfully prepared by spark plasma sintering (SPS). The reinforcing phase of B₄C was distributed quasi-continuous in network structure of the composites. The effect of B₄C reinforcement on microstructure and mechanical properties of composites was studied. The results show that the addition of B₄C can obviously improve the tensile strength of B₄C/TA19 composites. When the addition of B₄C is 0.5%, the tensile strength of the composite increases from 986.8 MPa to 1191.2 MPa, with an increase of 20.7%. When the addition of B₄C is 0.1%, the composite has excellent strong-plastic matching, the tensile strength reaches 1065.3 MPa, which is increased by 8.0% compared with TA19 titanium alloy, the elongation reaches 13.4%. The strengthening mechanism of B₄C/TA19 composites is attributed to the strengthening of fine grain and the interfacial strengthening of network structure.

Key words: TA19 titanium alloy; titanium matrix composites; spark plasma sintering; network structure

钛基复合材料(TiMCs)是指在钛或钛合金基体中引入硬质增强体的一种复合材料^[1]。与常规钛及钛合金材料相比,钛基复合材料往往具有更高的耐

磨性、耐高温性和强度,应用前景广阔^[2]。近年来,研究人员在钛基复合材料制备工艺以及增强体选材方面进行了大量研究,采用不同方法制备了碳纳米管^[3-6]、石墨烯^[7-9]、TiC^[10]、TiB^[11,12]和SiC颗粒^[13]增强的钛基复合材料。其中,TiC和TiB具有优异的热稳定性、化学稳定性和与钛相近的热膨胀

收稿日期: 2021-11-20

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2020JC-50)

通信作者: 孙国栋(1990—),男,工程师。

系数等优点,通过原位合成法已广泛应用于钛基复合材料^[14]。碳化硼(B_4C)为菱方结构,具有密度低、强度大、熔点高等优点,被广泛应用于铝基和镁基复合材料^[15]。Li等^[16]在钛粉末中添加不同体积分数的 B_4C 颗粒,采用粉末冶金法制备了(TiC-TiB)/Ti复合材料。研究表明,钛基体中添加纳米 B_4C 颗粒可同时引入TiC和TiB两种增强相;当 B_4C 体积分数从0增加到5.0%时,钛基复合材料的拉伸强度从654 MPa逐渐增加到1138 MPa,但延伸率从32.4%下降到2.6%。

增强体的空间分布形态对复合材料的力学性能具有显著影响。Hashin-Shtrikaman (H-S)理论^[17]分析表明,增强相均匀分布不能获得最佳的强化效果。Conlon等^[18]通过实验证明,团聚结构的增强相可以明显提高复合材料的强度。基于H-S上限结合理论,Huang等^[19]制备出了增强体呈准连续网状分布的TiBw/Ti6Al4V复合材料。相比其他结构复合材料,这种呈准连续网状分布的复合材料不仅具有更高的强度,而且有较高的塑性。可见,网状结构复合材料具有更加优异的力学性能。此外,为了提高网状结构复合材料的力学性能,研究人员对球磨工艺参数、烧结工艺参数^[20,21]、网状结构参数^[22,23]等开展了多方面的研究。

TA19钛合金具有高强度、高韧性及良好的抗蠕变性能,主要用于制造航空发动机的压气机盘、叶片和机匣。为了进一步提高TA19钛合金的力学性能,探索以纳米 B_4C 颗粒和TA19钛合金粉末为原料,利用机械球磨法和放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)工艺制备具有网状结构的钛基复合材料,研究 B_4C 对TA19钛合金显微组织和力学性能的影响,以期对 B_4C /TA19复合材料制备工艺的优化提供参考。

1 实验

实验材料为TA19钛合金粉末(西安欧中材料科技有限公司生产)和纳米 B_4C 颗粒。TA19钛合金粉末表面光滑,呈规则的球形,粒径为15~53 μm ,如图1所示。表1为TA19钛合金粉末的化学成分。纳米 B_4C 颗粒粒径为50 nm。在TA19钛合金粉末中分别添加0.1%、0.2%、0.3%、0.5%(质量分数)的纳米 B_4C 颗粒,混合后装入球磨罐中,将球磨罐置于QM-3SP4型行星球磨机中进行球磨。磨球采用

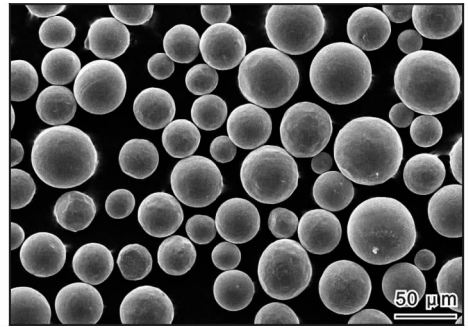


图1 TA19钛合金粉末SEM照片

Fig. 1 SEM morphology of TA19 titanium alloy powder

表1 TA19钛合金粉末化学成分(w%)

Table 1 Chemical composition of TA19 titanium alloy powder

Al	Si	Zr	Mo	Sn	Fe	C	H	O	Ti
6.40	0.082	3.93	1.93	1.85	0.010	0.014	0.002	0.078	Bal.

钢球,球料比为4:1,球磨机转速为200 r/min,球磨时间为5 h。将球磨后的混合粉末置于直径为50 mm的石墨模具中进行SPS烧结,烧结温度为1000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为5 min,烧结压力为45 MPa。烧结完成后得到 $\phi 50 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的块状复合材料试样。图2为 B_4C /TA19复合材料制备工艺流程图。

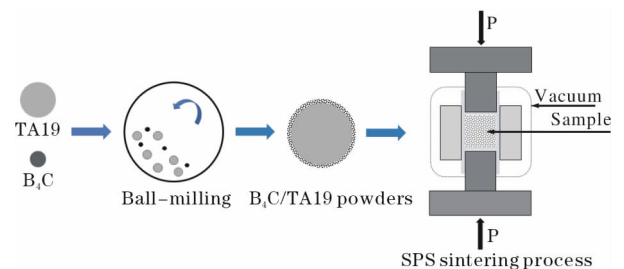


图2 B_4C /TA19复合材料制备工艺流程图

Fig. 2 Flow diagram of preparation process of B_4C /TA19 composites

利用线切割从烧结的块状材料上切取拉伸试样和金相试样。采用UTM5105X型电子万能试验机测量室温拉伸性能,拉伸速率为1 mm/min。金相试样经打磨抛光后,用腐蚀液(HF、 HNO_3 、 H_2O 体积比为1:3:5)腐蚀。采用Zeiss Gemini SEM 500场发射扫描电子显微镜(SEM)及附带的能谱仪(EDS)表征混合粉末和复合材料的微观形貌及元素面分布。采用日本理学D/max-2500型X射线衍射仪(XRD)对

混合粉末以及烧结样品进行物相分析, 使用 Cu 靶 K_{α} 射线, 扫描速率为 $10^{\circ}/\text{min}$, 扫描角度为 $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。采用维氏硬度仪进行维氏显微硬度测试, 载荷 4.9 N, 保压时间 15 s。在每个部位测量 5 个点, 取平均值作为硬度测量结果。

2 结果与分析

2.1 粉末形貌分析

图 3 为球磨后 TA19-0.5% B_4C 粉末的 SEM 照片。对比图 1 可以看出, 球磨前后, TA19 钛合金粉末尺寸无明显变化, 且球磨后的粉末仍具有良好的球形度, 说明球磨过程没有对 TA19 钛合金粉末产生破坏。

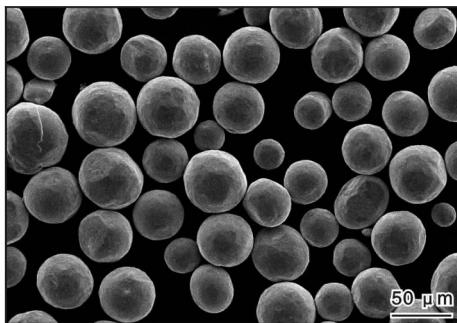


图 3 球磨后 TA19-0.5% B_4C 粉末 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphology of TA19-0.5% B_4C powder after ball milling

为确定球磨后 B_4C 在 TA19 钛合金粉末上的包覆状态, 对粉末进行能谱元素面扫描, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, TA19 钛合金球形粉末表面富集有 C 元素和 B 元素, 表明经过长时间球磨后, 纳米 B_4C 颗粒能够较为均匀的包覆在 TA19 钛合金球形粉末表面。

2.2 微观组织

图 5 为经 SPS 烧结后的 TA19 钛合金试样和 $B_4C/TA19$ 复合材料的 SEM 照片。从图 5 可以看出, 烧结样品组织致密, 无孔洞等缺陷。TA19 钛合金粉末在 1000°C 烧结后为典型的魏氏组织(图 5a), 这是由于烧结温度(1000°C)与 TA19 钛合金的相变点(1011°C)十分接近^[24]。而 $B_4C/TA19$ 复合材料的显微组织中, α 相由片层状变为短棒状, 并且晶界处分布有白色棒状和晶须状的增强相(图 5b ~ 5e)。从图 5f 可以看出, 棒状和晶须状增强相沿 TA19 钛合金球形粉末表面分布, 形成准连续的网状结构。根据

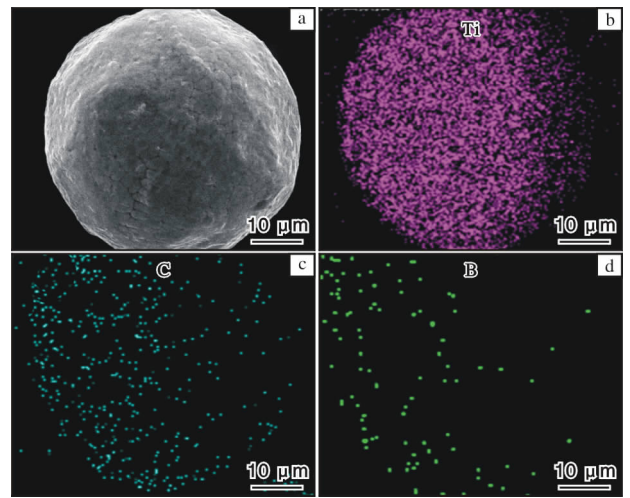


图 4 TA19-0.5% B_4C 粉末的 SEM 照片及能谱元素面扫描图

Fig. 4 SEM morphology of TA19-0.5% B_4C powder and EDS element plane distribution: (a) SEM morphology; (b) Ti element; (c) C element; (d) B element

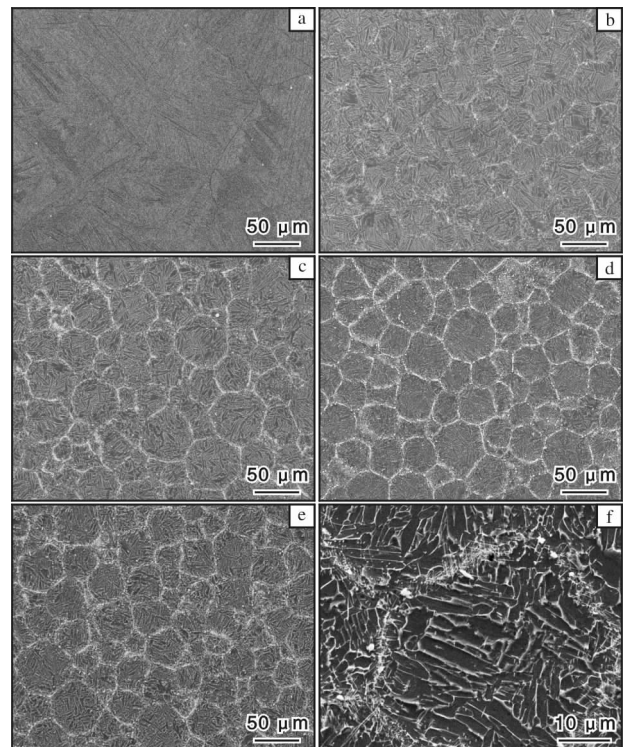


图 5 经 SPS 烧结后的 TA19 钛合金试样和 $B_4C/TA19$ 复合材料的微观组织

Fig. 5 Microstructures of TA19 titanium alloy specimen and $B_4C/TA19$ composites after SPS: (a) TA19 titanium alloy specimen; (b) TA19-0.1% B_4C ; (c) TA19-0.2% B_4C ; (d) TA19-0.3% B_4C ; (e, f) TA19-0.5% B_4C

Li^[16] 研究结果, 这种棒状和晶须状增强相为 TiC 颗粒和 TiB 晶须。另外, 添加 B₄C 增强相后晶粒尺寸明显变小。这是因为 B₄C 与钛基体原位反应生成的增强相起到了钉扎晶界的作用, 阻碍了晶粒长大。晶粒的细化有助于提高复合材料的强度。

2.3 物相分析

为了确定增强相的组成, 对 TA19-0.5% B₄C 复合材料进行了 XRD 分析, 结果如图 6 所示。图 6 中除了 α -Ti 和 β -Ti 特征峰之外, 未见明显的 TiC、TiB 衍射峰。这可能是由于添加的 B₄C 较少, 生成的 TiC 颗粒和 TiB 晶须含量较低, 导致 TiC 和 TiB 的特征峰不明显。

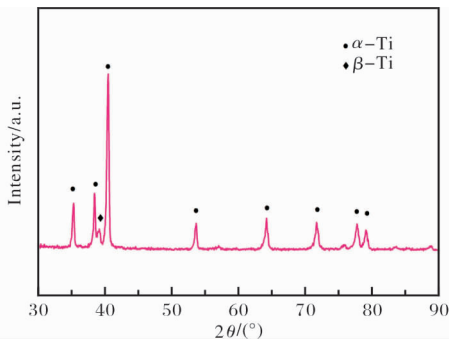


图 6 TA19-0.5% B₄C 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD diffraction pattern of TA19-0.5% B₄C composite

2.4 维氏硬度

对 TA19-0.5% B₄C 复合材料网状结构的内部和边界等不同位置进行了显微硬度测试, 结果如图 7 所示。位置 I 位于网状结构的内部, 位置 II 位于 2 个网状结构之间的边界, 位置 III 位于 3 个网状结构的交点上。从图 7 可以看出, 显微硬度值从网状结

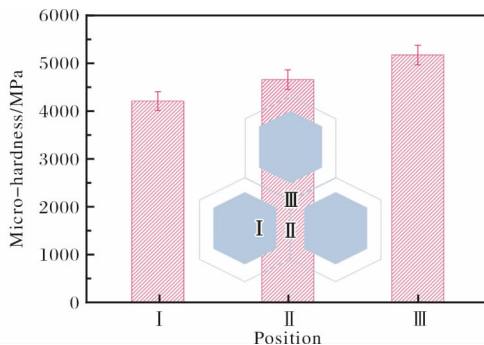


图 7 网状结构 TA19-0.5% B₄C 复合材料不同部位的维氏硬度

Fig. 7 Vickers hardness in different parts of TA19-0.5% B₄C composite with network structure

构的内部到边界呈增加趋势。B₄C/TA19 复合材料网状结构内部的显微硬度为 4233.6 MPa, 边界和交点处的维氏硬度分别比内部高 10.6% 和 23.7%。这一结果间接证明沿网状结构边界分布的棒状和晶须状物质为硬质增强相。

2.5 拉伸性能

图 8 为经 SPS 烧结后 TA19 钛合金试样和 B₄C/TA19 复合材料在应变速率 1 mm/min 下的室温拉伸工程应力-应变曲线, 表 2 为室温拉伸性能。从图 8 和表 2 可以看出, 随着 B₄C 含量的增加, B₄C/TA19 复合材料的抗拉强度和屈服强度升高, 塑性降低。TA19 钛合金试样的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 986.8 MPa、876.2 MPa 和 14.7%, 添加 0.1% 的 B₄C 后, 复合材料的抗拉强度、屈服强度分别提高到 1065.3 MPa 和 935.6 MPa, 延伸率为 13.4%, 损失较小。添加 0.2%、0.3% 和 0.5% B₄C 后, 抗拉强度相对于 TA19 钛合金试样分别增加了 10.5%、

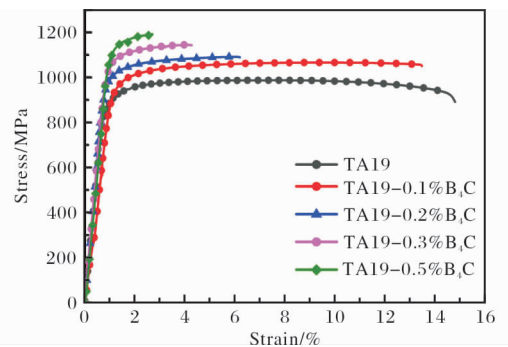


图 8 经 SPS 烧结后 TA19 钛合金试样和 B₄C/TA19 复合材料的室温拉伸工程应力-应变曲线

Fig. 8 Engineering stress-strain curves at room temperature of TA19 titanium alloy specimen and B₄C/TA19 composites after SPS

表 2 经 SPS 烧结后 TA19 钛合金试样和 B₄C/TA19 复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of TA19 titanium alloy specimen and B₄C/TA19 composites after SPS

Specimen	R_m /MPa	$R_{p0.2}$ /MPa	A /%
TA19	986.8	876.2	14.7
TA19-0.1% B ₄ C	1065.3	935.6	13.4
TA19-0.2% B ₄ C	1090.9	983.5	6.4
TA19-0.3% B ₄ C	1143.9	1048.8	4.2
TA19-0.5% B ₄ C	1191.2	1122.3	2.7

15.9%和20.7%，同时延伸率降低至6.4%、4.2%和2.7%。由此可见，当B₄C添加量达到0.2%以上时，B₄C/TA19复合材料的塑性损失较大。

2.6 断口形貌

经SPS烧结后TA19钛合金试样和B₄C/TA19复合材料的拉伸断口形貌如图9所示。从图9a、9b可以看出，TA19钛合金试样的断裂面分布有大量的韧

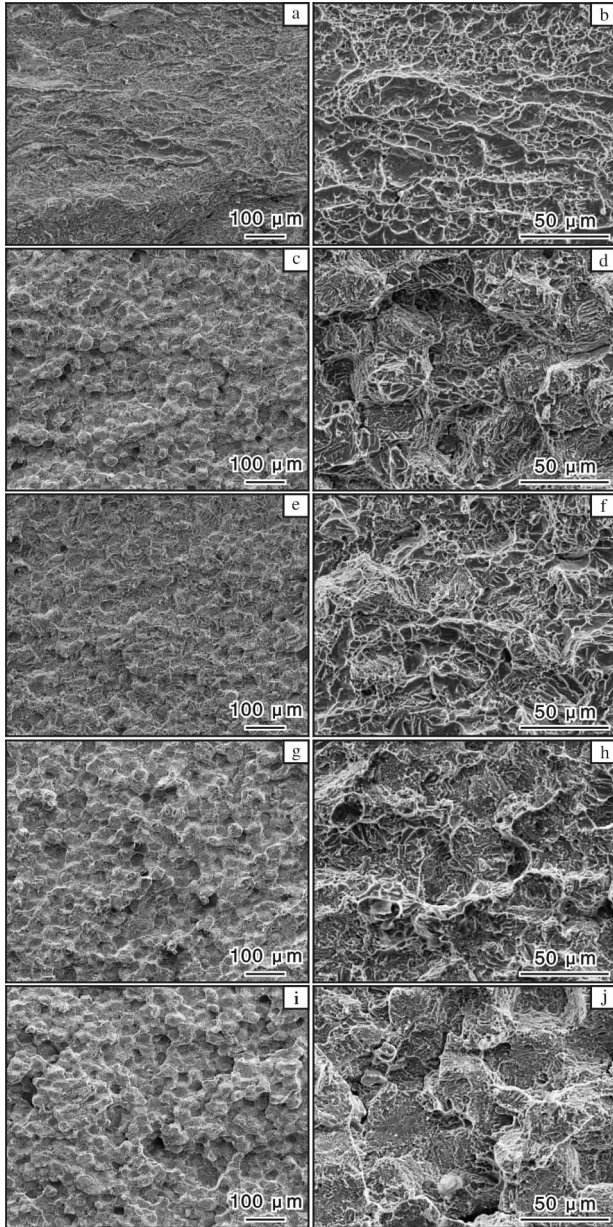


图9 经SPS烧结后TA19钛合金试样和B₄C/TA19复合材料的断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of TA19 titanium alloy specimen and B₄C/TA19 composites after SPS: (a, b) TA19 titanium alloy; (c, d) TA19-0.1% B₄C; (e, f) TA19-0.2% B₄C; (g, h) TA19-0.3% B₄C; (i, j) TA19-0.5% B₄C

窝和撕裂棱，表现出典型的塑性断裂特征，说明TA19钛合金试样具有良好的塑性。从图9c、9e、9g、9i可以看出，B₄C/TA19复合材料断口分布有凹凸不平的原始粉末颗粒，并且原始粉末颗粒形状没有被撕裂的痕迹，断裂方式以原始粉末颗粒为单元，沿着复合材料的网状边界断裂。在拉伸过程中，界面处的增强体阻碍了位错运动，起到了界面强化作用，因此复合材料表现出较高的强度。随着B₄C添加量的增大，断口上的韧窝逐渐变浅且数量变少(图9d、9f、9h、9j)，这表明复合材料在断裂前变形量逐渐变小，因此塑性逐渐变差。随着增强体含量的增加，晶界处发生增强相富集，对位错起到塞积作用，而位错塞积很容易产生微裂纹。对于网状结构复合材料而言，由于增强相呈准连续分布，因此微裂纹之间间隙小，容易聚集长大直至扩展断裂，这也是B₄C/TA19复合材料的塑性较差的原因。

3 结 论

(1) B₄C增强体与TA19基体发生原位反应，生成了沿原始基体粉末表面分布的颗粒状和晶须状增强相，构成了准连续网状结构，并起到了细化晶粒的作用。

(2) B₄C/TA19复合材料的显微硬度值从网状结构的内部到边界呈增加趋势，硬度提升可以归因于网状边界处硬质增强相的存在。

(3) TA19钛合金基体中添加B₄C增强相后，强度提高，塑性降低。B₄C添加量为0.1%时，B₄C/TA19复合材料具有较为优异的强塑性匹配，抗拉强度达到1065.3 MPa，相比TA19钛合金提高了8.0%，延伸率达到13.4%。复合材料的强化机理主要为细晶强化及网状结构的界面强化。

参考文献 References

- [1] 吕维洁, 肖旅, 陈一飞, 等. 非连续增强耐热钛基复合材料的力学性能研究[C]//第十三届中国有色金属学会材料科学与工程合金加工学术研讨会文集. 北京: 中国有色金属学会, 2009: 9-16.
- [2] 夏朋昭, 许莹, 赵思坛, 等. Ti-Mg复合材料制备技术研究进展[J]. 钛工业进展, 2021, 38(3): 41-48.
- [3] Munir K S, Li Y, Liang D, et al. Effect of dispersion method on the deterioration, interfacial interactions and re-agglomeration of carbon nanotubes in titanium metal matrix composites [J]. Materials & Design, 2015, 88: 138-148.

- [4] Adegbenjo A O, Olubambi P A, Potgieter J H, et al. Spark plasma sintering of graphitized multi-walled carbon nanotube reinforced Ti6Al4V [J]. *Materials & Design*, 2017, 128: 119–129.
- [5] Fan G, Jiang Y, Tan Z, et al. Enhanced interfacial bonding and mechanical properties in CNT/Al composites fabricated by flake powder metallurgy [J]. *Carbon*, 2018, 130: 333–339.
- [6] Chen B, Shen J, Ye X, et al. Solid-state interfacial reaction and load transfer efficiency in carbon nanotubes (CNTs)-reinforced aluminum matrix composites [J]. *Carbon*, 2017, 114: 198–208.
- [7] Mu X N, Cai H N, Zhang H M, et al. Interface evolution and superior tensile properties of multi-layer graphene reinforced pure Ti matrix composite [J]. *Materials & Design*, 2018, 140: 431–441.
- [8] Jiang Y Q, Fan X L, Xiao X Z, et al. Novel AgPd hollow spheres anchored on graphene as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(2): 657–666.
- [9] Li M, Xiao X Z, Liu Y J, et al. Ternary perovskite cobalt titanate/graphene composite material as long-term cyclic anode for lithium-ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 700: 54–60.
- [10] Hayat M D, Singh H, He Z, et al. Titanium metal matrix composites: An overview [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 418–438.
- [11] Yan Z Q, Chen F, Cai Y X, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ synthesized TiB whiskers reinforced titanium matrix composites by high-velocity compaction [J]. *Powder Technology*, 2014, 267: 309–314.
- [12] Shufeng L I, Kondoh K, Imai H, et al. Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 628: 75–83.
- [13] Poletti C, Balog M, Schubert T, et al. Production of titanium matrix composites reinforced with SiC particles [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(9): 2171–2177.
- [14] Hu Z Y, Zhang Z H, Cheng X W, et al. A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: fundamentals and applications [J]. *Materials & Design*, 2020, 191: 108662.
- [15] 郝建强, 张金山, 许春香, 等. B₄C 对 Mg-Zn-Y-Mn 镁合金微观组织和力学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2021, 42(8): 32–39.
- [16] Li S, Kondoh K, Imai H, et al. Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC-TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion [J]. *Materials & Design*, 2016, 95: 127–132.
- [17] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1963, 11(2): 127–140.
- [18] Conlon K T, Wilkinson D S. Effect of particle distribution on deformation and damage of two-phase alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 317(1/2): 108–114.
- [19] Huang L J, Geng L, Li A B, 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.
- [20] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. Effects of sintering parameters on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a novel network architecture [J]. *Materials & Design*, 2011, 32(6): 3347–3353.
- [21] Wang D, Li H, Wang X, et al. The microstructure evolution and mechanical properties of TiBw/TA15 composite with network structure prepared by rapid current assisted sintering [J]. *Metals*, 2019, 9(5): 540.
- [22] Huang L J, Geng L, Wang B, et al. Effects of volume fraction on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with novel network microstructure [J]. *Materials & Design*, 2013, 45: 532–538.
- [23] Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. Room temperature tensile fracture characteristics of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a quasi-continuous network architecture [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(9): 844–847.
- [24] 徐建伟, 边丽虹, 薛强, 等. 固溶温度对 TA19 钛合金显微组织和力学性能的影响 [J]. *钛工业进展*, 2015, 32(6): 27–30.