

# 原位混杂增强钛基复合材料的制备与组织分析

倪丁瑞 耿林 郑镇洙

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

**摘要** 理论上分析了由 Ti-B<sub>4</sub>C-C 系原位自生制备 TiB 晶须(TiB<sub>w</sub>)和 TiC 颗粒(TiC<sub>p</sub>)混杂增强钛基复合材料的可行性. 运用热分析方法(DSC)研究了一定量的钛粉、碳化硼粉与碳粉的混合粉末在加热过程中的反应情况. 结果显示复合材料原始粉末加热过程中在 940~1150℃这一温度范围内发生剧烈的放热现象, 有可能生成了新相. XRD 检测分析结果显示在烧结态材料中形成了 TiB 与 TiC, 而且 TiC 的含量随所添加的 C 含量增加而增加. OM 与 SEM 分析表明复合材料中存在棒状 TiB 晶须和近似等轴状 TiC 颗粒两种不同形态的增强体, 并且两种增强体均匀的分布在基体中. 实验结果表明, 可以采用反应热压法由 Ti-B<sub>4</sub>C-C 系制备原位自生 TiB 晶须和 TiC 颗粒混杂增强的钛基复合材料.

**关键词** 钛基复合材料; 反应热压法; 微观组织; 原位自生; 混杂增强

**分类号** TB 331

钛基复合材料(TMCs)具有高的比强度和比刚度以及良好的高温抗蠕变性能<sup>[1-4]</sup>, 因此在航空航天领域极具吸引力, 成为这一领域理想的高性能应用材料之一. 近年来, 随着非连续增强钛基复合材料(discontinuously reinforced titanium matrix composites, DRTMCs)研究的广泛开展, 该类材料在民用工业方面也展现出了良好的应用前景, 成为金属基复合材料(MMCs)研究中极其活跃的一枝. 在非连续增强钛基复合材料的制备技术中, 原位自生增强技术由于具有十分突出的优点而得到广泛的研究, 如: 增强体与基体具有很好的热力学稳定性, 在高温环境中服役时不易破坏; 增强体尺寸更加细小, 分布均匀, 具有优良的力学性能等. 在目前的原位自生钛基复合材料制备体系中, 由 Ti-B<sub>4</sub>C 系原位自生制备 TiB 和 TiC 增强钛基复合材料是一种简单可行的方法, 得到广泛的研究<sup>[5-7]</sup>. 但由该体系反应生成的 TiB 和 TiC 两种增强体之间的摩尔比不可改变, 即恒为 4:1, 这也意味着它们的体积比是不可变的. 增强体的定体积比可能限制了它们的增强效果, 从而影响该类复合材料性能的进一步优化. 根据 Westwood<sup>[8]</sup>的复合材料微观结构设计思想, 硬度高的颗粒增强相用于提高材料的强度, 弹性好的增强相用于提高材料的韧性, 而晶须则有利于提高

材料的抗蠕变性能. Rösler<sup>[9]</sup>在分析双尺度颗粒强化高温材料的蠕变性能时指出, 3/4 棒状增强体与 1/4 纳米级的弥散颗粒混杂增强可使材料获得理想的增强效果. 这说明在进行复合材料的设计时应充分考虑材料的混杂增强效应. 实验也证明, 混杂增强是获得高性能复合材料的有效方法, 它可以兼顾两种或多种增强体的特点使之起到相互弥补的作用, 特别是由于产生的混杂效应将明显提高或改善单一增强材料的某些性能, 从而扩大材料设计的自由度, 同时也大大降低复合材料的原材料费用<sup>[10-11]</sup>. 因此, 对于 TiB 与 TiC 原位自生混杂增强钛基复合材料方面的研究将很有意义. 在钛基复合材料制备技术中, 反应热压法是一种值得关注的制备技术, 它继承了传统粉末冶金方法的各种优点, 如简单、经济、增强体分布均匀且体积含量易于精确控制等, 通过混合物粉末中各种元素之间或元素与化合物之间的化学反应生成陶瓷增强体, 把放热反应和随后的致密化过程相结合, 在一个工序中完成了致密产物的制备. 因而, 这一制备技术本身有着重要的研究意义, 而采用这一技术来研究前文所述问题则更具有突出的优势.

本文探讨了在 Ti-B<sub>4</sub>C-C 三元系基础制备 TiB 晶须与 TiC 颗粒混杂增强钛基复合材料的可行性, 应用 RHP 法由 Ti-B<sub>4</sub>C-C 三元系制备原位自生合成 TiB 与 TiC 具有不同体积比的(TiB<sub>w</sub>+TiC<sub>p</sub>)/Ti 复合材料, 并对复合材料进行了物相分析与形貌观察.

收稿日期: 2006-09-28 修回日期: 2006-11-28

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-04-0324); 2003 年黑龙江省杰出青年科学基金

作者简介: 倪丁瑞(1976-), 男, 博士研究生; 耿林(1964-), 男, 教授, 博士生导师

# 1 实验原理及过程

## 1.1 实验原理

在一定的温度下, Ti 与 B<sub>4</sub>C 之间可能存在两个反应<sup>[5]</sup>:



这两个反应都是放热反应, 在一定条件下可以自发进行发生自蔓延反应, 而且热力学分析表明式(1)的吉布斯自由能低于式(2)的, 因此式(1)更容易进行<sup>[6]</sup>. 若按式(2)进行, 则由于在复合材料中存有大量的钛, 这样生成后的 TiB<sub>2</sub> 仍将与和基体钛进行如式(3)所示反应:



这样在生成复合材料中最终的增强体将是 TiB 与 TiC. 但从式(1)不难发现, 在该反应中生成的增强体 TiB 与 TiC 的摩尔比固定不变, 恒为 4:1, 而与 B<sub>4</sub>C 的加入量无关.

由计算可知, TiB 与 TiC 的摩尔体积比为:

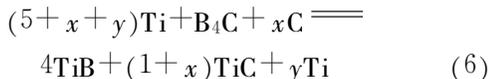
$$\frac{M_r(\text{TiB})}{\rho(\text{TiB})} \bigg/ \frac{M_r(\text{TiC})}{\rho(\text{TiC})} = 1.084 \approx 1 \quad (4)$$

式中,  $M_r(\text{TiB})$  和  $M_r(\text{TiC})$  分别 TiB 和 TiC 的相对分子质量,  $M_r(\text{TiB}) = 58.69$ ,  $M_r(\text{TiC}) = 59.89$ ;  $\rho(\text{TiB})$ ,  $\rho(\text{TiC})$  分别为 TiB 和 TiC 的密度,  $\rho(\text{TiB}) = 4.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{TiC}) = 4.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 可见, 二者的摩尔比与体积比具有近似的 1:1 关系. 这样, 式(1)中的 TiB 与 TiC 的系数不仅是它们的摩尔比, 而且也直观地体现出二者的体积比, 即在由该体系制备的钛基复合材料中, 最终增强体 TiB 与 TiC 的体积比都近似于 4:1. 这种表现形式对于研究复合材料来说非常直观.

应用式(4)制备原位自生 TiC 颗粒增强钛基复合材料已在 CAC 工艺中得到应用<sup>[12-13]</sup>:



这样, 若在 Ti-B<sub>4</sub>C 系中添加一定量的 C 从而构成 Ti-B<sub>4</sub>C-C 三元系, 利用式(5)反应原位生成 TiC 颗粒, 则有可能实现对 (TiB + TiC)/Ti 复合材料中晶须状 TiB 与颗粒状 TiC 体积比的调控, 如反应式(6)所示:



其中  $x$  为所加入的碳的物质的量,  $y$  为最终作为基体的钛的物质的量. 这样, 在所制备的钛基复合材料中, TiB 与 TiC 的摩尔比为 4:(1+x), 从而体积比也近似为 4:(1+x), 因此只要改变  $x$  的值, 即所

添加的碳含量, 就可实现对 TiB 与 TiC 的体积比的调控. 这里还可以看出, 对于基于某一固定化学反应来生成两种或两种以上增强体的复合材料中, 各种增强体的体积比也是固定不变的. 而要想打破这一比例平衡就要引入与所生成增强体相关的化学元素.

## 1.2 实验过程

本文所用原材料中钛粉与 B<sub>4</sub>C 粉购自北京有色金属研究总院生产的一级纯钛粉, 纯度大于 99%, 平均颗粒尺寸分别为 10 μm 与 0.5 μm. 石墨粉为青岛华润密封科技有限责任公司生产的高纯石墨粉, 固定碳含量大于 99%, 平均颗粒尺寸为 1 μm. 根据反应式(6), 设计反应生成后的 TiB<sub>w</sub> + TiC<sub>p</sub> 总体积分数 10%, 而 TiB 与 TiC 的体积比分别为: 4:1, 1:1, 1:4. 为了进行比较, 运用相同的工艺制备出单一 TiC/Ti 复合材料, 材料的原始成分与所设计生成后的成分列于表 1 中. 实验前按一定量的 Ti 粉和 B<sub>4</sub>C 粉配好后, 加入定量的钢球(球料比 1:1), 密封后在行星式球磨机上混合均匀, 混合时间为 7 h, 转速为 250 r·min<sup>-1</sup>. 由 DSC 实验结果确定烧结工艺的热压温度为 1 200 °C (见 DSC 分析结果, φ5 mm × 3 mm 的圆柱形试样, 然后在德国耐驰公司 (NETZCH) 生产的 STA449C 同步热分析仪上进行热分析实验. 具体条件为: 起始温度 25 °C, 终了温度 1 400 °C, 加热速度 20 °C·min<sup>-1</sup>, 整个实验过程都处于氩气保护状态下. 将混合好的粉末装入石墨模具冷压, 然后真空热压烧结, 烧结工艺为: 1 200 °C, 20 MPa 压力下烧结 0.5 h. XRD 分析采用 Philips 'pert 射线衍射仪, 衍射条件为: 利用 Cu K<sub>α</sub>, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描角 15~90°. SEM 在 HITACHI S-4700 上进行.

表 1 复合材料的混合粉末配比

Table 1 Mixture ratio of powders in the composites

复合 材料	TiB 与 TiC 体积比	原始粉末质量分数/%		
		Ti	B <sub>4</sub> C	C
W <sub>4</sub> P <sub>1</sub>	4:1	98.09	1.91	—
W <sub>1</sub> P <sub>1</sub>	1:1	97.98	1.22	0.80
W <sub>1</sub> P <sub>4</sub>	1:4	97.87	0.50	1.63

## 2 结果及分析

### 2.1 DSC 分析

图 1 为各种原始粉末在加热过程中的 DSC 曲线. 可以看到, 在 940~1 150 °C 这一温度区间内所有复合材料的 DSC 曲线上都出现了明显的放热峰,

说明在这些材料中发生了剧烈的放热现象，放出大量的热，出现了新的生成相。在各试样中，材料  $W_4P_1$  的 DSC 曲线上只有一个放热峰，这是因为在钛粉中只添加了单一的碳化硼。而在试样  $W_1P_1$  和  $W_1P_4$  则同时添加了两种粉末，所以在 DSC 曲线上出现了两个放热峰，这两个放热峰分别对应于  $Ti-B_4C$  与  $Ti-C$  两个放热反应。可见，在这一温度范围内，两个自蔓延反应都能够发生。同时可以注意到，每一条曲线在  $885\text{ }^\circ\text{C}$  附近都有一个不太明显的放热峰。这是因为当温度升高时金属钛将发生晶格转变，即由具有密排六方晶体结构的  $\alpha$ -Ti 向具有体心立方结构的  $\beta$ -Ti 转变从而产生了一个放热峰。

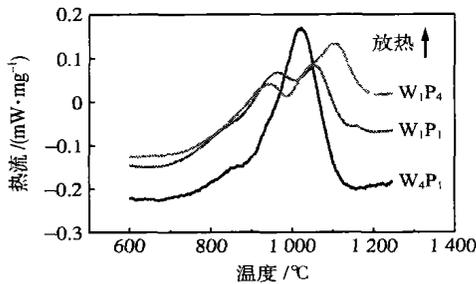


图 1 复合材料原始混合粉末的 DSC 曲线图

Fig.1 DSC curves of mixed raw powders of the composites

有学者<sup>[14]</sup>在研究由钛粉—石墨粉制备  $TiC/Ti$  复合材料时指出，对于  $Ti-1.25\%C$  (质量分数) 的粉末在  $1160\text{ }^\circ\text{C}$  进行真空烧结时没有发生自蔓延反应。可见，当加入的石墨量很少时，反应放出的热量也很少，很快被周围的钛基体稀释掉，从而不能引发自蔓延反应。而本文在石墨质量分数分别为  $0.979\% C$ 、 $1.026\% C$  和  $2.199\% C$  的情况下在  $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$  范围内都发生了自蔓延反应。

### 2.2 XRD 分析

为了确定反应中的生成相，对 DSC 实验后的试样进行了 X 射线衍射分析(XRD)。图 2 为各复合材料的 XRD 检测分析结果。从 XRD 图谱可以看出，

和原始粉末相比，烧结态复合材料中出现了  $TiC$  和  $TiB$  相，这表明原始粉末中的  $B_4C$  和  $C$  粉完全与基体钛反应生成了  $TiC$  和  $TiB$ 。从图中还可以看出，各种复合材料随着  $B_4C$  含量的减少与  $C$  粉含量的增加， $TiB$  的衍射峰强度逐渐变弱而  $TiC$  的衍射峰变得越来越大，说明复合材料中的  $TiB$  的含量逐渐减少而  $TiC$  含量在不断增加，从而进一步证实了本文前面分析的正确性。

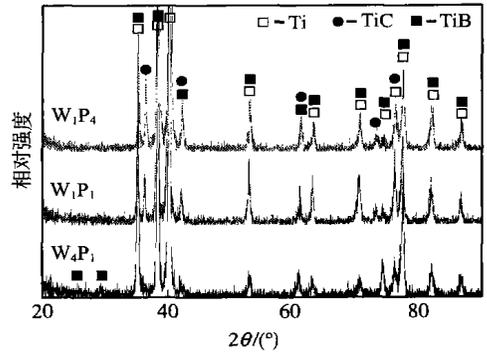


图 2 烧结态复合材料的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the as-sintered composites

### 2.3 微观组织观察

图 3 为烧结态复合材料的光学显微组织。从图中可以看出，在烧结态的材料中均匀分布着增强体，试样  $W_4P_1$  中增强体为晶须状，由于尺寸很小，因而在光学显微镜下不易于观察。但仔细观察还是能看到明显的晶须状增强体。而试样  $W_1P_1$  和  $W_1P_4$  中增强体则主要为颗粒状，而且试样  $W_1P_4$  中颗粒状增强体数量也明显多于试样  $W_1P_1$  中  $TiC$  颗粒数量。结合 XRD 分析结果与  $TiB$ 、 $TiC$  两种增强体的晶体结构特点，可以初步认为晶须状增强体为  $TiB$  而颗粒状增强体为  $TiC$ 。这也说明材料中的  $TiBw$  与  $TiCp$  的体积比已按理论分析得到了调控。

图 4 给出烧结态复合材料  $W_4P_1$ 、 $W_1P_1$  和  $W_1P_4$  的微观组织扫描电镜照片，其  $TiBw/TiCp$  设计体积

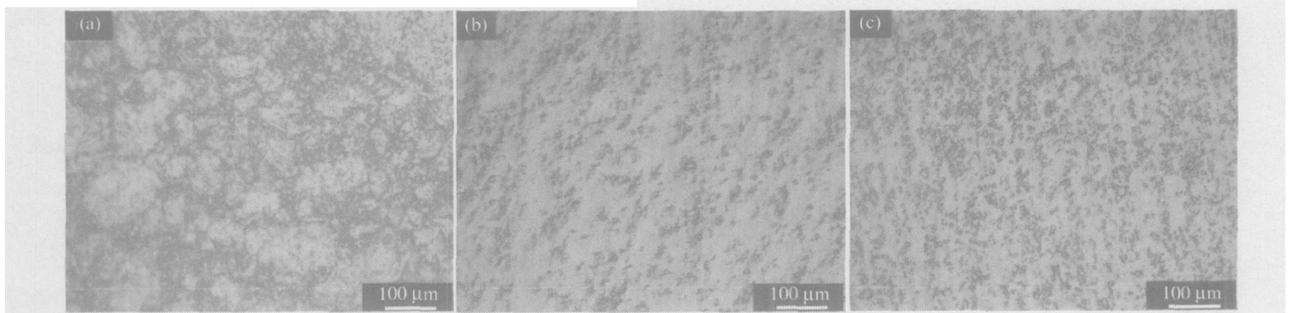


图 3 烧结态复合材料光学组织。(a) 腐蚀后的  $W_4P_1$ ；(b) 抛光后的  $W_1P_1$ ；(c) 抛光后的  $W_1P_4$

Fig.3 Optical microstructures of the as-sintered composites: (a)  $W_4P_1$  etched; (b)  $W_1P_1$  polished; (c)  $W_1P_4$  polished

比分别为 4:1, 1:1, 1:4. 从图中可以更为清晰地看到, 在材料  $W_4P_1$ 、 $W_1P_1$  和  $W_1P_4$  中分别有两种不同形貌的增强体: 一种为棒状的 TiB 晶须, 另一种为接近于等轴状的 TiC 颗粒状. TiB 晶须直径大约  $0.075\sim 0.3\mu\text{m}$ , 长径比约为 20. TiB 为 B27 有序斜方结构, 晶格常数为  $a=0.612\text{ nm}$ ,  $b=0.306\text{ nm}$ ,  $c=0.456\text{ nm}$ , 晶须轴向和 B27 晶格的  $[010]$  方向平行, 因此它沿  $[010]$  方向生长成晶须状. TiC 具有 B1 (NaCl) 型有序晶体结构, 晶格常数为  $0.431\text{ nm}$ , 不存在择优生长方向, 因此易于长成等轴状颗粒状. 在图 4(a) 中除了能观察到明显的 TiB 晶须外还可

以看到细小的 TiC 颗粒, 这些细小的 TiC 颗粒是由 Ti-B<sub>4</sub>C 之间的反应所生成的, 若用 TEM 观察则能更为清晰看到它们 (如图 5 所示). 在图 4(b) 和 4(c) 中, 除了 TiB 晶须外, 还可以看到平均尺寸大约在  $1.25\mu\text{m}$  左右的 TiC 颗粒, 这些 TiC 颗粒由 Ti-C 系反应生成, 这也可由它们的尺寸来判断. 由于所制备的材料是在固态下成型的, 增强体的长大主要以扩散机制为主从而抑制了其长大速度, 因此增强体不易长成粗大状而是分别呈细小的针状与颗粒状.



图 4 复合材料的 SEM 照片. (a)  $W_4P_1$ ; (b)  $W_1P_1$ ; (c)  $W_1P_4$

Fig. 4 SEM microstructures of the as-sintered composites: (a)  $W_4P_1$ ; (b)  $W_1P_1$ ; (c)  $W_1P_4$

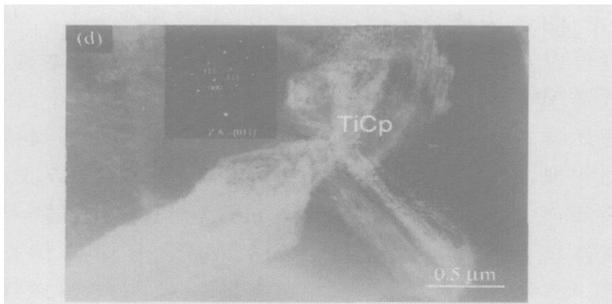


图 5 复合材料  $W_4P_1$  中 TiC 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of TiC in composite  $W_4P_1$

### 3 结论

(1) 在 Ti-B<sub>4</sub>C 系所制备的钛基复合材料中增强体 TiB 与 TiC 的体积比近似 4:1. 要打破这一平衡必须引入新的 B 元素源或是 C 元素源.

(2) 可以用粉末冶金法制备基于 Ti-B<sub>4</sub>C-C 三元系的 TiB<sub>w</sub> 与 TiC<sub>p</sub> 混杂增强的钛基复合材料, 并可对其中的 TiB 与 TiC 的体积比进行调控.

(3) 复合材料中增强体均匀分布在基体中, TiB 为棒状, TiC 为近似等轴的颗粒状.

### 参考文献

[1] Ranganath S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites. *J Mater Sci*, 1997, 32: 1

[2] Thompson M S, Nardone V C. In-situ reinforced titanium matrix composites. *Mater Sci Eng A*, 1991, 144: 121

[3] Zhu S J, Mukherji D, Chen W, et al. Steady-state creep behavior of Ti-6Al-4V composite. *Mater Sci Eng A*, 1998, 256: 301

[4] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater Sci Eng A*, 2000, 29: 49

[5] Rangnath S, Vijayakumar M, Subrahmanyam J. Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route. *Mater Sci Eng A*, 1992, 149: 253

[6] Zhang X N, Lü W J, Zhang D, et al. In situ technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites. *Scripta Mater*, 1999, 41(1): 39

[7] Ma Z Y, Tjong S C, Geng L. In situ Ti-TiB metal-matrix composite prepared by a reactive pressing process. *Scripta Mater*, 2000, 42: 367

[8] Westwood A R C. Materials for advanced studies and devices. *Metal Trans A*, 1988, 19: 749

[9] Rösler J, Bäker M. A theoretical concept for the design of high temperature materials by dual-scale particle strengthening. *Acta Mater*, 2000, 48: 3553

[10] Wu G H, Kono N, Takahashi T, et al. Microstructure and mechanical properties of SiCw-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061 composites. *Scripta Metall Mater*, 1993, 28(3): 683

[11] Ko B C, Yoo Y C. Hot-deformation behavior of AA2124 composites reinforced with both particle and whiskers of SiC. *Compos Sci Technol*, 1998, 58(3/4): 479

[12] Tsang H T, Chao C G, Ma C Y. In situ fracture observation of

- A TiC/Ti MMC produced by combustion synthesis. *Scripta Mater.* 1996, 35 (8): 1007
- [13] Lü W J, Zhang X N, Zhang D, et al. Growth mechanism of reinforcement in in situ processed TiC/Ti composites. *Acta Metall Sin.* 1999, 35: 536
- [14] Chrysanthou A, Chen Y K, Vijayan A, et al. Combustion synthesis and subsequent sintering of titanium matrix composites. *J Mater Sci.* 2003, 38: 2073

## Microstructure and fabrication of hybrid in situ titanium matrix composites

NI Dingrui, GENG Lin, ZHENG Zhenzhu

Materials Science and Engineering School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

**ABSTRACT** The feasibility of fabrication in situ TiB and TiC hybrid titanium matrix composites based on a Ti-B<sub>4</sub>C-C system was analyzed in theory and chemical reactions among the blended powders of Ti, B<sub>4</sub>C and C powders during the heating process was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results of DSC show that drastic exothermal reactions take place during the course of heating, which indicates that some new phases are formed. X-ray diffraction (XRD) patterns of the as-sintered composites reveal that TiB and TiC would be formed in the as-sintered composites and the peak intensity of TiC increases with increasing amount of graphite powder, showing that both the reactions of Ti-B<sub>4</sub>C and Ti-C systems have taken place completely within the range of 940~1150 °C. OM and SEM results show that rodlike TiB whiskers and equiaxed TiC particulates distribute uniformly in titanium matrix. It is suggested that in situ TiB whisker and TiC particulate hybrid reinforced titanium matrix composites can be prepared by hot pressing of a Ti-B<sub>4</sub>C-C system.

**KEY WORDS** titanium matrix composites (TMCs); reactive hot pressing; microstructure; in situ formation; hybrid