

3D 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料高温力学性能

胡海亭¹, 耿林², 黄陆军², 李春雨³

(1. 黑龙江科技大学, 黑龙江 哈尔滨 150022)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 一汽通用轻型商用汽车有限公司, 吉林 长春 130033)

摘要: 利用反应热压技术制备了 3D 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料, 对复合材料在 600~750 °C 范围内的高温力学性能进行了测试。结果表明, 与 Ti60 合金相比, 3D 网状结构 TiBw 的原位形成显著提高了复合材料高温强度。在 600、650、700 和 750 °C, 5.1% (体积分数) TiBw/Ti60 复合材料的抗拉强度相比 Ti60 合金分别提高了 42.5%、39.9%、35% 和 13.2%, 而延伸率在各温度下均低于基体合金。网状结构复合材料断裂时形成的主裂纹沿网状界面处扩展, 且断裂机制随实验温度增加而改变。

关键词: 3D 网状结构; TiBw/Ti60; 钛基复合材料; 高温力学性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3278-06

近年来, 近 α 高温钛合金, 诸如英国的 IMI834、美国的 Ti-1100、俄罗斯的 BT36 以及中国的 Ti60 等, 因具有低密度、高温强度优异、良好的抗氧化性能和高的蠕变抗力等优点, 在航空航天领域备受青睐^[1-4]。其中, 部分高温钛合金, 如英国的 IMI834 合金和美国的 Ti-1100 合金, 已作为航空发动机材料得到实际应用^[5]。然而, 以上提到的几种近 α 高温钛合金的最高使用温度均不超过 600 °C, 在此温度之上, 高温钛合金的性能指标如高温强度便急剧下降, 这在很大程度上制约了它们的发展, 为此迫切需要科研工作者开发新型耐高温材料以满足现代航空航天工业的需求。

与钛合金相比, 原位自生非连续钛基复合材料因具有高比强度、高比刚度以及良好的耐高温性能等优点, 被视为最有希望提高钛合金服役温度的一种耐高温结构材料^[6-8]。传统上, 研究人员总是通过选用最佳的增强体、基体、制备方法以及使增强体在复合材料中分布更加均匀等几种途径来获得高性能的钛基复合材料, 并且取得了一定的成果^[9,10]。反应热压技术制备钛基复合材料因具有组织可调控、工艺简单及成本低廉等优点, 被认为是有效的制备方法而广泛使用^[11]。高模量 TiBw 因与钛基体具有良好的物理和化学相容性, 被认为是钛基复合材料中最佳的增强体^[12,13]。原位自生 TiBw 增强钛基复合材料成为目前钛基复合材料领域的研究热点^[14,15]。而且大量的实验结果也表明,

增强体 TiBw 的原位生成可以有效提高复合材料强度^[9,16,17]。然而最近的研究显示, 基体中增强体呈均匀分布的复合材料的性能指标并没有达到理想的预期效果^[18]。通过调控增强体空间分布状态, 制备的增强体微观非均匀分布复合材料较传统增强体均匀分布复合材料表现出更优异的综合性能^[18]。Huang^[19]等利用反应热压技术成功制备了增强体呈 3D 网状结构的 TiBw/TC4 复合材料, 与增强体均匀分布的 TiBw/TC4 复合材料相比, 3D 网状结构 TiBw/TC4 复合材料的力学性能有了显著的提高。与此同时, 网状结构 TiBw/TC4 复合材料的使用温度比基体 TC4 合金提高了 150~200 °C^[20]。

由于钛基复合材料主要在高温条件下服役, 这势必要求材料具有良好的高温力学性能。3D 网状结构 TiBw/TC4 复合材料虽具有较高的高温力学性能, 但受制于基体合金自身特性, 不能获得更高的高温性能。因此, 为了最大程度获得更加耐高温的非连续钛基复合材料, 本实验以目前使用温度最高的近 α 型 Ti60 合金为基体, 以 TiBw 为增强体, 利用反应热压技术制备 3D 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料, 对复合材料在 600~750 °C 下的高温力学性能进行测试, 并对其断裂机制进行分析。

1 实验

收稿日期: 2015-12-19

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2013AA031202); 国家自然科学基金 (51271064)

作者简介: 胡海亭, 男, 1980 年生, 博士, 黑龙江科技大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022, 电话: 0451-88036691, E-mail: haitinghu06@163.com

实验原料选用平均粒径约为 180 μm 的球形 Ti60 粉末, 纯度为 99.9%, 其中合金的名义成分为 Ti-5.8Al-4.0Sn-3.4Zr-0.9Ta-0.4Mo-0.4Si-0.37Nb-0.07C (质量分数), 六方棱柱状的 TiB₂ 粉末作为 B 源, 平均粒径约为 3 μm , 纯度为 99.8%。设计 Ti60 合金和钛基复合材料的原料配比及增强体的名义体积分数如表 1 所示。利用 QM-1SP4 行星式球磨机将配制好的 (Ti60+TiB₂) 混合粉末进行低能球磨, 球料比为 5:1, 球磨时间为 8 h, 转速为 200 r/min。随后将混合好的复合粉末置于高强石墨模具中, 采用真空热压烧结炉进行烧结, 烧结温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$, 烧结压力为 20 MPa, 保温时间为 1 h。在热压烧结过程中, 增强体 TiBw 通过 Ti 与 TiB₂ 粉末之间的化学反应原位生成, 最终获得增强体呈 3D 网状结构的 TiBw/Ti60 复合材料及其 Ti60 合金。

利用 Philips X'pert 射线衍射仪对 TiBw/Ti60 复合材料进行物相分析。烧结态试样经金相抛光后, 采用标准的 Kroll 溶液 (5%HF+10%HNO₃+85%H₂O, 体积分数) 进行腐蚀, 腐蚀时间为 7 s。利用 Camscan MX 2600 扫描电子显微镜对钛基复合材料和 Ti60 合金的显微组织、高温拉伸变形后的高温断口形貌及断口附近截面组织进行观察。高温拉伸试验在 Instron-1186 万能电子试验机上进行, 拉伸试验温度为 600~750 $^{\circ}\text{C}$, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 拉伸试样尺寸为 15 mm \times 2.5 mm \times 2 mm。为减小误差, 每个温度至少测试 3 个试样, 最后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合材料物相分析

图 1 所示为不同增强体体积分数的 TiBw/Ti60 复合材料 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 经 1300 $^{\circ}\text{C}$ 热压烧结后, 复合材料内部只存在 Ti 和 TiB 两相, 并没有原来添加的 TiB₂ 物质。这表明 TiB₂ 与 Ti 在此温度下已完全反应生成了 TiB。仔细对比可知, TiB 衍射峰的强度随 TiB 含量的增多而增大, 这也从侧面表明混合粉末中原料 TiB₂ 添加量是在逐渐增加的。

表 1 原料配比及复合材料中增强体的名义体积分数

Table 1 Composition of raw materials and theoretical volume fractions of reinforcement within the composites

Sample No.	Raw materials, $\omega/\%$		TiB/vol%
	Ti60	TiB ₂	
1#	100	0	0
2#	99	1	1.7
3#	98	2	3.4
4#	97	3	5.1

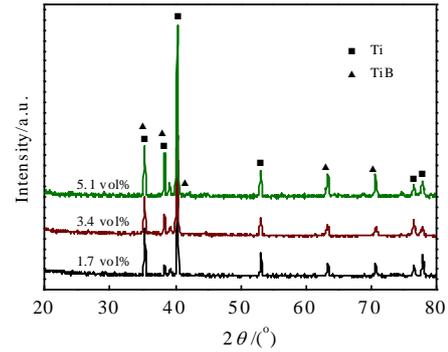


图 1 不同增强体体积分数的 TiBw/Ti60 复合材料 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of TiBw/Ti60 composites with different volume fractions of reinforcement

2.2 显微组织

图 2 所示为 Ti60 合金及 TiBw/Ti60 复合材料的 SEM 组织照片。从图 2a 中可以看出, 烧结态 Ti60 合金为典型的魏氏组织, 其组织由灰色的片状 α 相和白色的片间 β 相组成。初始 β 晶粒尺寸粗大, 约为 900 μm 。从图 2c 中可以看出, 原位生成的 TiBw 类似于晶粒的晶界, 并以三维等轴网状结构 (3D) 分布在 Ti60 颗粒周围。相比于增强体在复合材料中以均匀分布方式存在而言, 该复合材料中增强体的分布方式属于非均匀分布。结合图 2a 和图 2c 可知, 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料中初始 β 晶粒尺寸明显地被细化, 其尺寸约等于 Ti60 颗粒的原始直径 (180 μm), 此外, 组织内部 α 片层的尺寸也被显著地细化, 从 Ti60 合金的 300 μm 细化到此时的 10~20 μm , 这表明 TiBw 的原位形成显著细化了初始 β 晶粒和 α 片层尺寸。而从图 2d 中可以发现, 部分长径比较大的 TiBw 像“销钉”一样深深地扎入 Ti60 基体的内部, 并使相邻的 Ti60 颗粒紧密相连。这种类似“销钉”状的 TiBw, 有助于提高网状结构复合材料的力学性能^[19]。

此外, 对比图 2b~2d 还可以发现, 网状组织特征并没有因增强体体积分数的变化而改变, 只是随增强体体积分数的增多, 网状界面处 TiBw 的密度随之增大, 基体连通度有所降低。此现象产生的原因主要归结于以下两方面: 一、低能球磨混粉并没有破坏 Ti60 颗粒, 只是在球磨过程中使细小的 TiB₂ 颗粒均匀地附着在 Ti60 颗粒外表面; 二、固态烧结限制反应只发生在 Ti60 颗粒的外表面。

2.3 高温拉伸性能

图 3 所示为不同温度下 Ti60 合金和 TiBw/Ti60 复合材料的拉伸性能。整体上看, TiBw/Ti60 复合材料的抗拉强度随增强体体积分数的增多而增大, 随试验

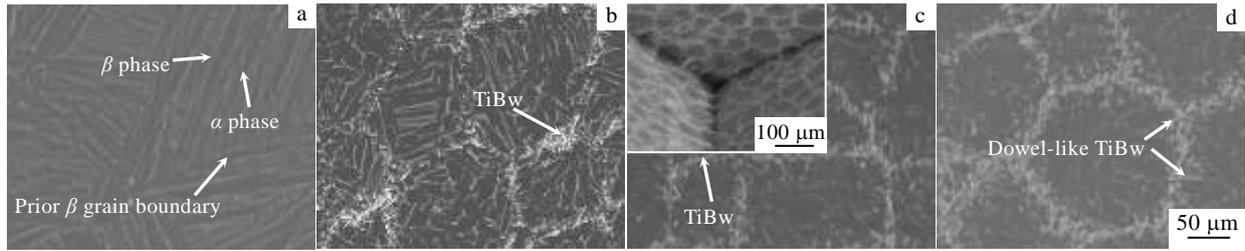


图 2 Ti60 合金及 TiBw/Ti60 复合材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of Ti60 alloy (a) and TiBw/Ti60 composites with different volume fractions of reinforcement: (b) 1.7 vol%, (c) 3.4 vol%, and (d) 5.1 vol%

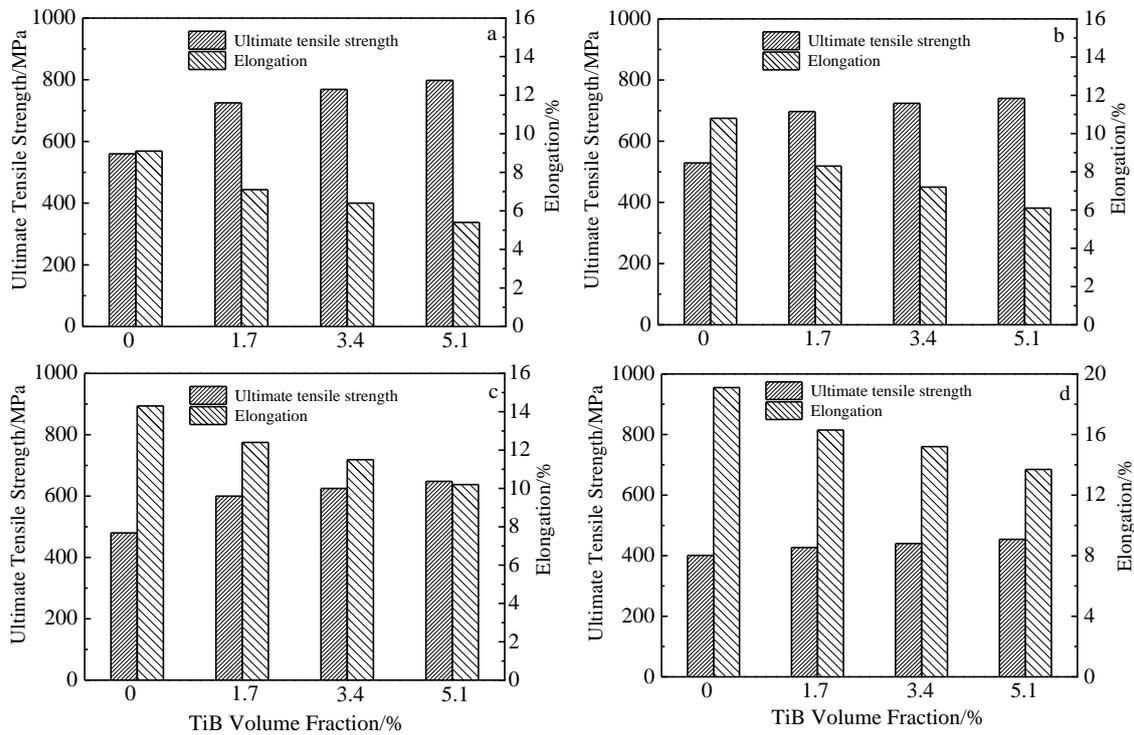


图 3 不同温度下 Ti60 合金及 TiBw/Ti60 复合材料的拉伸性能

Fig.3 Tensile properties of Ti60 alloy and TiBw/Ti60 composites at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, and (d) 750 °C

温度的升高而降低。在所测试温度范围内,相比于 Ti60 合金的抗拉强度而言,复合材料的抗拉强度更具优势。以 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料为例,在 600、650、700 和 750 °C 下,其抗拉强度分别从 Ti60 合金的 560、529、480 和 401 MPa 提高到 798、740、648 和 454 MPa。也就是说,抗拉强度增幅分别达到了 42.5%、39.9%、35% 和 13.2%。而且与 8 vol% (TiBw+TiCp)/Ti6242 复合材料在 650 °C 时的抗拉强度 639 MPa 相比^[21], 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料的抗拉强度比其提高了约 15.8%。这一方面说明 3D 网状结构 TiBw 的原位形成

可以有效提高复合材料的高温强度,另一方面也体现了网状结构 TiBw/Ti60 复合材料在高温拉伸性能方面的优势。此外,拉伸温度超过 700 °C 后抗拉强度增幅显著降低,其原因主要是过高的拉伸温度会使基体严重软化,增强体与基体界面结合强度降低,最终使增强体 TiBw 的增强效果下降,类似的规律也被 Zhang 等证实^[22]。

如前所述, Ti60 合金与 IMI834 合金的极限使用温度均为 600 °C,对比目前已商业化应用的 IMI834 合金,本实验制备的 3D 网状结构 5.1 vol%TiBw/Ti60

复合材料在 700 °C 时的抗拉强度 (648 MPa) 还要略高于 IMI834 合金在 600 °C 时的抗拉强度 (635 MPa)^[23]。此时若以 600 °C 下 IMI834 合金的抗拉强度作为判据, 3D 网状结构 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料的使用温度至少比 IMI834 合金高 100 °C。这充分说明 3D 网状结构 TiBw 的原位形成显著提高了复合材料的服役温度。对于延伸率而言, 复合材料的延伸率均随增强体体积分数增加而降低, 随试验温度升高而增大, 这一规律也与众多 TiBw 增强钛基复合材料获得的结论相一致^[12,20]。上述现象产生的原因一方面是由于随温度升高, 钛基体合金软化程度加大而使其塑性变形能力更强, 另一方面是由于 TiBw 体积分数的增多对钛基体本身的变形阻碍作用更大所致。

2.4 断口分析

图 4 所示为不同温度下 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料的拉伸断口形貌。从图 4a~4c 中可以看出, 网状结构复合材料在 600~700 °C 范围内的断裂呈准解理断裂, 即断口上除了有 TiBw 的脆性断裂外, 在基体内部也发现了韧窝和撕裂棱的存在, 并且韧窝和撕裂棱的数量随拉伸温度的升高而增多。仔细观察图 4c 还可以发现, 断口上存在少量 TiBw 增强体从基体中拔出的现象。从图 4d 中观察发现, 断口表面含有大量的韧窝和撕裂棱,

表现出明显的韧性断裂特征。而与图 4c 相比, 断裂的 TiBw 比例减少, 相应 TiBw 被拔出的数量有所增加, 说明在该温度下基体的软化程度加大, 这也佐证了前面复合材料高温拉伸性能的分析 (图 3)。

图 5 所示为 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料在 650 和 750 °C 下拉伸断口附近的截面形貌。从图 5a、5b 中可以看出, 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料断裂时形成的主裂纹均是沿着网状界面处扩展, 类似于金属的“沿晶断裂”。产生此现象的原因, 主要由于本实验制备的钛基复合材料组织具有网状结构特征所导致, 这一点也被 Huang 等研究网状结构 TiBw/TC4 复合材料拉伸断裂行为时所证实^[17]。应该指出, 裂纹沿网状界面处扩展需要不断发生偏转, 这必然会增加裂纹扩展的阻力, 因此在一定程度上提高了复合材料的强韧性。这也间接表明, 网状组织主导着此复合材料的力学行为。从图 5c 中可以看出, 在 650 °C 下拉伸, 网状界面处的 TiBw 发生了不同程度地断裂且没有发现 TiBw 与基体的脱粘, 这表明在网状结构 TiBw/Ti60 复合材料中, 网状方式分布的 TiBw 起到了“晶界强化”的效果, 这也是复合材料高温强度比基体合金高的主要原因。与之对比, 拉伸温度为 750 °C 时, 复合材料中断裂的 TiBw 数量减少且部分与基体发生脱粘 (图 5d), 这与前

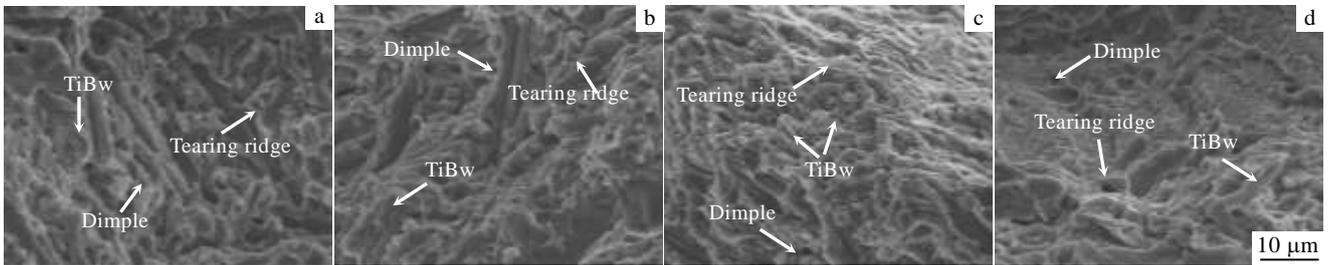


图 4 不同温度下 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料的断口形貌

Fig.4 SEM fractographs of the 5.1 vol% TiBw/Ti60 composites at different temperatures: (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C, and (d) 750 °C

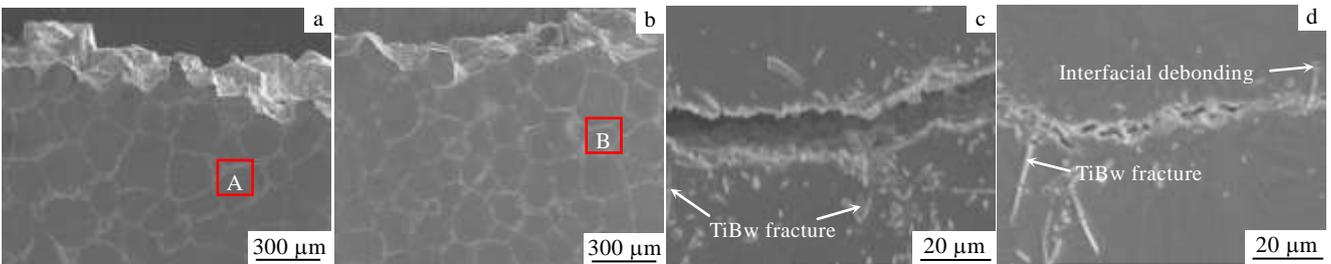


图 5 不同温度下 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料断口附近截面形貌

Fig.5 SEM micrographs of the longitudinal sections near fractures of the 5.1 vol% TiBw/Ti60 composites at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 750 °C, (c) detail of the boxed A region in Fig.5a, and (d) detail of the boxed B region in Fig.5b

面的复合材料高温拉伸断口表面分析相一致。

结合以上高温拉伸断口形貌及其附近截面组织分析可知, 3D 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料失效方式与实验温度有关。当实验温度在 600~700 °C 之间时, 在拉伸应力的作用下, 网状界面处因分布着高模量 TiBw 增强体而首先发生断裂, 断裂时产生的微裂纹能够被周围基体所钝化而使其难于扩展^[17]。随着应变量的增加, 网状界面处 TiBw 继续阻碍基体的进一步变形, 再次起到强化基体的效果, 此时 TiBw 上面因产生应力集中而发生二次断裂或多次断裂^[24], 如此反复的结果既能保证高温下 Ti60 合金的塑性得以施展, 同时又能最大程度发挥 TiBw 的强化效果, 当基体承担的应变能达到饱和时, TiBw 断裂产生的裂纹便会迅速聚合长大并沿网状界面处扩展而导致复合材料的失效, 因此在 600~700 °C 范围内, 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料的失效为 TiBw 断裂所主导。当实验温度为 750 °C 时, 由于基体软化严重而使部分 TiBw 发生脱粘, 脱粘产生的空洞尺寸会随变形量的增加而变大, 并且能够与周围 TiBw 脱粘形成的空洞或 TiBw 断裂产生的裂纹彼此连接, 因此该温度下网状结构 TiBw/Ti60 复合材料的失效是由 TiBw 与基体界面脱粘和 TiBw 断裂二者共同作用的结果。

综上所述, 3D 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料相比 Ti60 合金之所以具有更高的高温强度, 主要归结于以下三方面: 一、网状界面处的 TiBw 能够降低高温“晶界弱化”现象; 二、高温拉伸过程中, 增强体 TiBw 能够有效承担载荷; 三、TiBw 的存在可以阻碍高温下软化基体的进一步变形。

3 结 论

1) 利用反应热压技术制备了 TiBw/Ti60 复合材料, 增强体 TiBw 均匀分布在基体 Ti60 颗粒周围形成 3D 网状结构。

2) 网状分布 TiBw 显著提高了复合材料的高温强度。在 600、650、700 和 750 °C, 与基体 Ti60 合金的抗拉强度相比, 5.1 vol%TiBw/Ti60 复合材料的抗拉强度增幅分别达到了 42.5%、39.9%、35% 和 13.2%。

3) 网状结构 TiBw/Ti60 复合材料断裂时形成的主裂纹扩展路径沿网状界面进行。拉伸温度在 600~700 °C 之间时, 复合材料断口表现出准解理断裂特征; 在 750 °C 时, 复合材料断裂属于韧性断裂。

参考文献 References

[1] Jia W J, Zeng W D, Zhou Y G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(12): 4068

- [2] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 103
- [3] Wang T, Guo H Z, Wang Y W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(6): 2370
- [4] Liu Y, Baker T N. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 197(2): 125
- [5] Wang Qingjiang(王清江), Liu Jianrong(刘建荣), Yang Rui(杨锐). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 1
- [6] Lv Weijie(吕维洁). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(4): 41
- [7] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(24-25): 6723
- [8] Wang H W, Qi J Q, Zou C M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 545: 209
- [9] Huang L J, Geng L, Wang B *et al. Materials and Design*[J], 2013, 45: 532
- [10] Huang L J, Wang S, Dong Y S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 545(6): 187
- [11] Ni D R, Geng L, Zhang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 478(1-2): 291
- [12] Geng K, Lv W J, Zhang D *et al. Materials and Design*[J], 2003, 24(6): 409
- [13] Zhang C J, Kong F T, Xiao S L *et al. Materials and Design*[J], 2012, 36: 505
- [14] Morsi K, Patel V V. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(6): 2037
- [15] Gorsse S, Miracle D B. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(9): 2427
- [16] Thomas M J, Wynne B P, Rainforth W M. *Materials Characterization*[J], 2005, 55(4-5): 388
- [17] Huang L J, Geng L, Peng H X *et al. Scripta Mater*[J], 2011, 64(9): 844
- [18] Huang Lujun(黄陆军), Geng Lin(耿林). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2014, 34(4): 126
- [19] Huang L J, Geng L, Li A B *et al. Scripta Mater*[J], 2009, 60(11): 996
- [20] Huang L J, Geng L, Peng H X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534(2): 688
- [21] Lu W J, Zhang D, Zhang X H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 311(1-2): 142
- [22] Zhang C J, Kong F T, Xu L J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 556(9): 962
- [23] Boyer R, Welsch G, Collings E W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*[M]. Ohio: Materials Park, 1994: 337
- [24] Llorca J, Gonzalez C. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1998, 46(1): 1

High Temperature Mechanical Properties of 3D Network Structured TiBw/Ti60 Composite

Hu Haiting¹, Geng Lin², Huang Lujun², Li Chunyu³

(1. Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3. Faw-GM Light Duty Commercial Vehicle Co., LTD, Changchun 130033, China)

Abstract: 3D network structured TiBw/Ti60 composite has been fabricated by reaction hot pressing. The high temperature mechanical properties of the composite were tested in the temperature range of 600~750 °C. Compared with that of the Ti60 alloy, the high temperature strength of the composite can be significantly increased by the formation of in situ TiB whiskers with 3D network structure. The ultimate tensile strength of the 5.1 vol% TiBw/Ti60 composite is increased by 42.5%, 39.9%, 35% and 13.2% at 600, 650, 700 and 750 °C, respectively, compared with that of the Ti60 alloy. However, the elongation of the composite is lower than that of the matrix alloy at any temperature. The main crack propagation of the composite with network structure follows the boundary along the network structure. In addition, the fracture mechanism of the composite changes with the experimental temperatures increasing.

Key words: three-dimensional (3D) network structure; TiBw/Ti60; titanium matrix composites; high temperature mechanical properties

Corresponding author: Hu Haiting, Ph. D., College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150022, P. R. China, Tel: 0086-451-88036691, E-mail: haitinghu06@163.com