

https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240848

TiC 含量对 Mo 基复合材料显微组织和力学性能的影响

于珊¹, 王宇奇¹, 黄焱¹, 张贺新¹, 赵成志^{1,2}

(1 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2 文山学院冶金与材料学院, 云南 文山 663099)

摘要: 本研究旨在探究碳化钛 (TiC) 含量对钼 (Mo) 基复合材料显微组织及力学性能的影响, 为航空发动机领域开发高性能耐热钼材提供科学依据。通过放电等离子烧结 (SPS) 技术, 制备了 TiC 含量分别为 10%、20% 和 30% 的 TiC/Mo 复合材料。研究发现, TiC/Mo 复合材料的强化机制主要归因于晶内颗粒强化和晶界强化。TiC 在高温下会与 Mo 基体之间存在扩散效应, 在二者界面之间存在一定宽度的过渡区, 通过 XRD 分析可知过渡区为 (Ti,Mo)C。TiC 和 Mo 两相晶格结合紧密, 这在原子尺度范围内进一步证明两相实现了牢固结合。通过拉伸与硬度试验, 发现添加 10 和 20% TiC 的 TiC/Mo 复合材料展现出优异的力学性能。TiC/Mo 复合材料的断裂行为主要受晶间微裂纹扩展的控制, 而微裂纹的扩展取决于晶间和晶内发展的竞争。本研究深入揭示了晶间和晶粒内部 TiC 颗粒的耦合作用对 TiC/Mo 复合材料力学性能的影响。

关键词: TiC/Mo 复合材料; 放电等离子烧结; 拉伸性能; 细晶强化; 界面强化

中图分类号: TG??? **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)0?-0??-0?

TiC 具有耐磨性, 化学稳定性和良好的导热性与热稳定性[1], 具有极其广泛的实际应用价值。但 TiC 颗粒本身质脆[2], 无法单独作为工程构件使用, 在复合材料中往往作为增强相使用。金属钼具有较高的熔点 (2896K)、低的热膨胀系数和良好的导热性、强度以及对许多液态金属的耐蚀性[3-5]。因此, 钼是从航空航天到能源转换应用的重要材料之一[6-7], 但是由于其本征脆性[8-10]限制了发展。随着航空航天等领域的发展, 对钼基复合材料的性能要求日益提高, 因此提高钼基复合材料的综合性能引起了国内外学者的广泛探讨[11-20]。

国际上不少学者聚焦于添加 TiC 增加 Mo 基复合材料的力学性能。范景莲[21]等人在 Mo 基合金中加入超细 TiC, TiC 通过细晶强化和弥散强化提高 Mo 的抗拉强度。Hu[22]等人在研究中指出, 通过在钼基复合材料中添加 1wt.% 的 TiC 颗粒, 可以在烧结过程中实现对邻近杂质氧的吸附, 进而生成原位 TiO_x。这一过程有效净化了钼基体, 尤其是晶界区域。晶界的净化减少了杂质的浓度, 降低了应力集中和裂纹萌生的可能性, 从而显著提高了材料的强度。R.Ohser-Wiedemann[23]在 Mo 基体中添加不同体积分数的 TiC 颗粒, 观测到烧结后形成了 (Ti-Mo)_xC_y 碳化物组成的过渡区, 猜测碳化物的形成是由于较高浓度的晶体缺陷加速了碳的扩散, 没有从宏观角度揭示过渡区的形成机理。

Mo-TiC 复合材料应用在耐火材料与航空航天领域

[24-25], 提高 Mo/TiC 复合材料的抗拉强度, 扩大复合材料的应用范围, 是研究 Mo/TiC 复合材料最为重要的方向之一。相干界面在保证塑韧性的基础上表现出显著的强化效应[26]。TiC 和 Mo 倾向于形成更稳定的界面强化基体[27]。有学者聚焦于 TiC 与 Mo 之间界面结合的研究当中, 部分研究结果观察到 TiC 与 Mo 基体之间的结合紧密, 没有明显的间隙或裂纹, 但是缺乏更细微的形貌特征[28, 29]。界面的结合是影响材料力学性能的关键因素, 碳化物晶粒与 Mo 基体之间的结合紧密程度直接影响弥散强化的效果。当断裂的 Mo 基体遇到 TiC 第二相颗粒时, 这会使裂纹扩展受到阻碍而发生偏转, 从而提高其力学性能。研究界面处的微观结构的根本原因是为了解其物理特性, 以便开发更有效的材料。

本文研究的材料为在 1850°C 的 SPS 下制备而成的不同质量分数 (10%, 20%, 30%) 的 TiC/Mo 复合材料。本文主要研究这种经高温烧结的 TiC/Mo 复合材料的微观结构特征, 特别是在 TiC 颗粒和 Mo 基体之间存在的过渡相 (Ti,Mo)C 的扩散过程及其形成机理, 研究其对界面结合的影响, 以及 TiC 质量分数对 TiC/Mo 复合材料的力学性能的影响。

1 实验方法

本文选用纯度为 99.99% 的高纯 Mo 粉末和 TiC 粉末, 其平均粒径均为 50μm。为了避免混合不均匀导致的

收到初稿日期: 20-?-?-?; 收到修改稿日期: 20??-??

基金项目: 国家自然科学基金资助 (项目号 52271130)

作者简介: 于珊, 女, 硕士, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 18846419331, E-mail: yushann@hrbeu.edu.cn

TiC 粉末沉积和团聚,将 Mo 粉分别与 TiC 粉末按照不同的配比,以无水乙醇作为球磨介质,氩气作为保护气氛,在行星球磨机中混匀。选用 Al_2O_3 球磨罐和 Al_2O_3 磨球,磨球直径为 6mm。球料比为 2:1,球磨机转速为 250r/min,每转 1h 暂停 5min。正反转交替进行,球磨时间共计 7h。将球磨后的粉末在真空烘干箱中烘干 6h。用 SPS-20T-10-I 型放电等离子烧结炉在 1850°C , 35MPa 下进行 TiC/Mo 复合材料的 SPS,保温时间为 10min,获得 10%TiC/Mo, 20%TiC/Mo, 30%TiC/Mo, 3 种复合材料试样,通过电火花切割床将烧结态样品切割成用于结构表征的和性能测试的各种尺寸的样品。

用 400-3000 目的砂纸将试样进行逐级打磨,再经过金刚石研磨膏抛光至镜面,最后采用 $10\text{gNaOH}+10\text{gK}_3\text{Fe}(\text{CN})_6+100\text{mlH}_2\text{O}$ 的腐蚀液将样品腐蚀 30s。用型号为 JSM-6480A 的 Thermo Scientific 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品的显微组织,通过能量色散光谱 (EDS) 对物相元素进行表征。使用 Rigaku TTR III 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行物相分析,扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。将样品减成厚度小于 0.5mm 的薄片,用 400-3000 目的砂纸将试样进行逐级打磨,将样品的厚度逐渐减小到 $50\mu\text{m}$ 以下。随后,用冲孔机提取为 $\Phi 3\text{mm}$ 的圆柱形碎片,用细粒度砂纸将样品进一步研磨至约 $30\mu\text{m}$ 后将试样引入

GATAN 695.C 离子减薄仪进行减薄。随后,利用 TALOS G2 F200X 透射电子显微镜 (TEM) 对其微观结构和元素组成进行综合分析。使用型号为 UTM-5105 的电子万能试验机对 SPS 制备的 TiC/Mo 复合材料试样进行抗拉强度测试,拉伸速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。使用 HVS-1000Z 型显微维氏硬度仪进行试样硬度的测试,设置加载荷为 1Kg,保持载荷 20s。

2 实验结果

2.1 TiC 添加对 TiC/Mo 复合材料晶粒尺寸的影响

图 1 为 TiC/Mo 复合材料的金相显微形貌,可以清楚的看出灰色基体相 Mo 和深灰色的 TiC 颗粒过渡区域以及黑色的 TiC 颗粒聚集区。图 1(a)中 TiC 颗粒均匀的分布在 Mo 基体中,复合材料组织均匀,几乎无 TiC 偏聚区域。随着 TiC 含量增加,图中的灰色区域所占比例降低,黑色颗粒占比不断升高,晶粒显著细化如图 1(b)。但是当 TiC 含量达到 30%时, TiC 颗粒出现了一定程度的团聚,对 Mo 晶体生长的阻碍作用急剧降低,从而表现出 Mo 晶粒尺寸变大的现象,同时 TiC 颗粒聚集后颗粒尺寸也增大。在两方面的共同影响下,30%TiC/Mo 复合材料的晶粒尺寸整体变大,且出现组织不均匀的现象如图 1(c)。

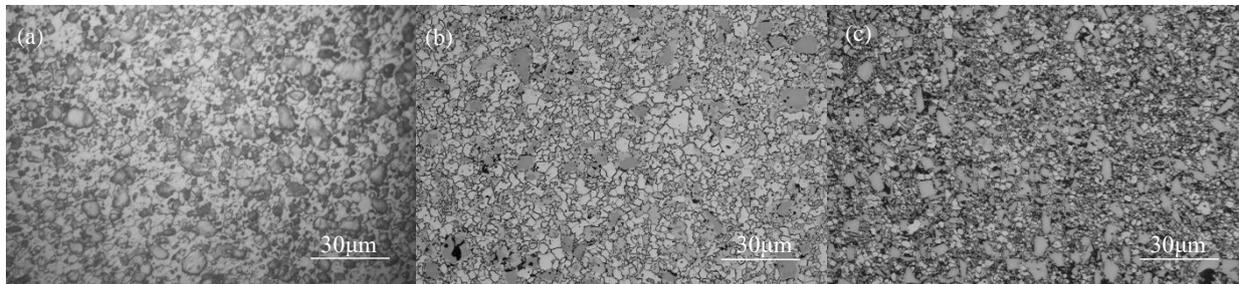


图 1 TiC/Mo 复合材料金相显微形貌: (a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

Fig.1 Metallographic Microstructure of TiC/Mo Composites:(a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

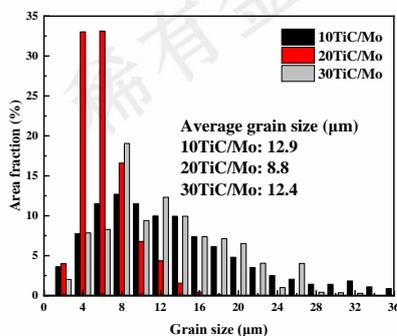


图 2 TiC/Mo 复合材料晶粒尺寸

Fig.2 Grain Size of TiC/Mo Composites

我们统计了 TiC/Mo 复合材料的平均晶粒尺寸与 TiC 含量的关系如图(2),随着 TiC 的含量的增加,复合材料平均晶粒尺寸先减小后增大。10%TiC/Mo 复合材料的晶粒平均尺寸为 $12.4\mu\text{m}$;当 TiC 添加量为 20%时,20%TiC/Mo 复合材料的晶粒平均尺寸为 $8.8\mu\text{m}$,这是由于第二相颗粒的加入会对晶界运动产生钉扎作用导致晶粒尺寸减小。然而,当 TiC 含量进一步增加到 30%时,晶粒尺寸略有增加,这种晶粒尺寸的回弹与晶界处的 TiC 颗粒明显增大有关,并且晶界处的 TiC 颗粒对晶界

2.2 (Ti,Mo)C 对 TiC/Mo 复合材料的影响

图 3 为 TiC/Mo 复合材料的 SEM 微观形貌。由图可知 10%TiC/Mo 与 20%TiC/Mo 的 SEM 显示出相似的特征，TiC 颗粒主要均匀分布在晶界处。但是 20%TiC/Mo 复合材料晶界处的 TiC 颗粒尺寸相比于 10%TiC/Mo 复

合材料略微增加，部分 TiC 颗粒尺寸显著增大，这说明了 TiC 颗粒发生聚集形成聚集体。随着 TiC 含量继续增多，如图 3(c)，大部分 TiC 颗粒偏聚在一起，TiC 聚集体尺寸变大，晶界处原子结合紧密程度下降。

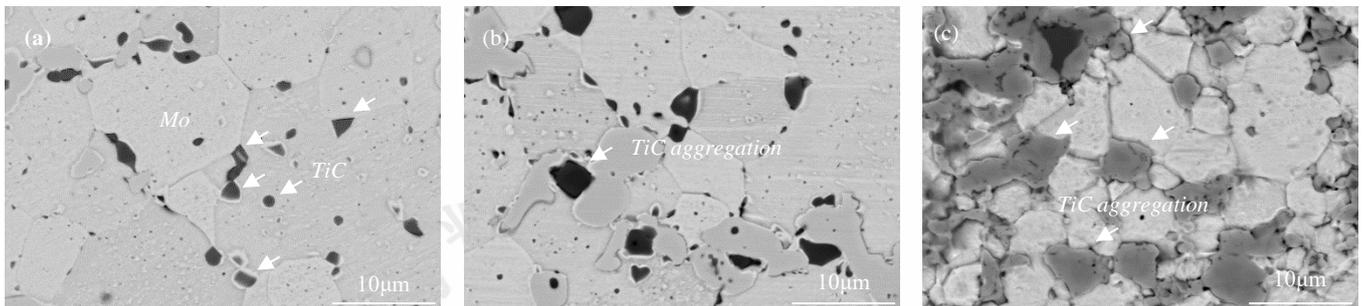


图 3 1850°CSPS 后 TiC/Mo 复合材料的 SEM 组织演变: (a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

Fig.3 SEM Microstructural Evolution of TiC/Mo Composites after SPS at 1850°C: (a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

为了进一步了解 TiC 与 Mo 的分布情况，对所选元素进行了元素面扫描测试，图 4 是 SPS 后的 10wt.%TiC/Mo 的 SEM 微观结构和元素分析图谱，显示了 C、Mo、Ti 三种元素在界面中的分布情况。图 4 表明，C 元素几乎均匀分布于整个界面中，偏析衬度较低，而 Ti 和 Mo 元素有着较为清晰的偏析衬度。由于 Ti-C 在 TiC 中以共价键的形式存在[30]，所以 C 原子的活化能较高。活化能越高，原子扩散系数越小。在 TiC 粉末的高能球磨过程中，TiC 有严重的晶格畸变，为 C 原子的扩散提供了原子势能，从而降低了 C 原子扩散所需的活化能。随后的高温烧结进一步为 C 元素的扩散提供了条件。同时，Ti、Mo 二者的扩散激活能较高，不能够进行长程扩散，只能与周围的晶格进行置换型扩散，因此 Ti 和 Mo 元素有着较为清晰的偏析衬度。

了 Ti 和 Mo 的浓度分布。图 5(a)为 20%TiC/Mo 复合材料 SPS 后的显微组织及 Ti、Mo、C 元素沿扫描路径的含量变化。在 Mo 与 TiC 两相交界面处，Mo 和 Ti 元素的含量并不是直线下降的趋势，而在 Mo-TiC 界面周围存在一个宽度约为 4µm 的平台，在此区域 Mo 和 Ti 元素的下降或上升趋势暂缓，这表明 Mo-TiC 两相之间存在一个较窄的过渡层，周围过渡层是 Mo 与 TiC 的混合区域，不具有确定的成分。图 5(b)为 10%TiC/Mo 复合材料的 XRD 图，由文献中的 XRD 图谱[16]以及 pdf 卡片可知，烧结后出现了少量(Ti,Mo)C。Ti 与 Mo 的原子尺寸相差不大，而且根据相图[31]可知，Ti 在 885°C以上会发生同素异构转变，由密排六方结构转变成和 Mo 相同的体心立方结构，这种转变可以极大的提高 Ti 原子在 Mo 基体中的固溶度，Ti 原子可以很快弥散到 Mo 基体中，从而形成了(Ti,Mo)C。

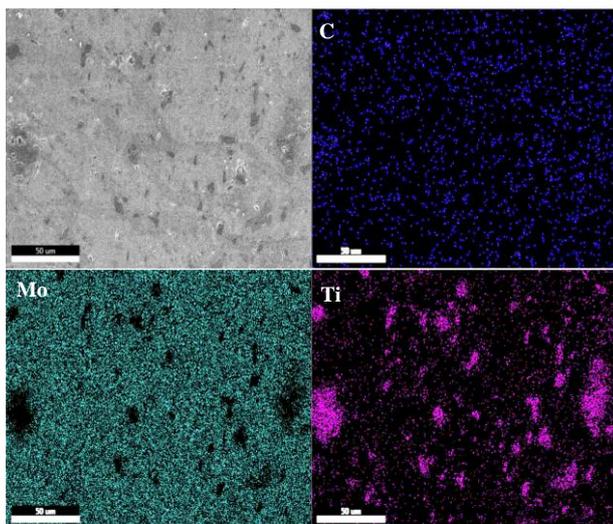


图 4 10%TiC/Mo 复合材料的 EDS 分析

Fig.4 EDS analysis of 10%TiC/Mo composite material

在 10%TiC/Mo 复合材料的二次电子图像上，对 10%TiC/Mo 复合材料所选区域进行了 EDS 分析，测量

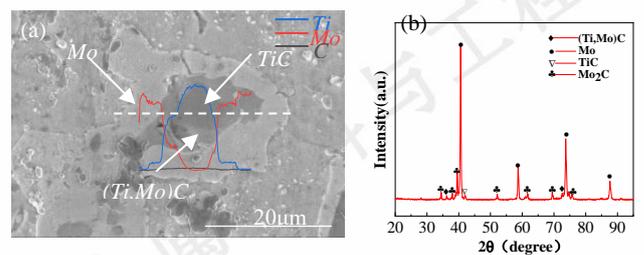


图 5 10%TiC/Mo 复合材料 TiC/Mo 化学元素迁移及物相分析: (a) 显微组织及过渡区 EDS 分析; (b) XRD 图

Fig.5 TiC/Mo chemical element migration and phase analysis of 10%TiC/Mo composite material : (a) Microstructure and EDS analysis of transition zone; (b) XRD pattern

图 6 是在 SPS 烧结后的 10wt.%TiC/Mo 复合材料的 TEM 分析。从图中可以看出主体由两个 Mo 晶粒组成，两个晶粒之间存在一个明显的界面，宽度约为 10nm；在

图中的左上区域和右下区域分别有一个 TiC 颗粒, 左上区域 TiC 颗粒与 Mo 基体晶粒之间结合良好, 未见明显间隙; 右下区域 TiC 颗粒尺寸较大, 由图可知此区域有一定含量的 Mo 元素, 说明 Mo 基体与 TiC 之间存在一定程度的扩散。对于 C 元素而言, 在整个观察区域均有分布, 特别是在 Mo 晶粒内部也有一定含量, 说明 C 原子扩散的距离较远。综上所述, TiC 颗粒与 Mo 基体之间结合良好, 且实现了原子程度的结合。

为了探究 TiC 颗粒与 Mo 基体之间的扩散行为, 对 TiC 与 Mo 基体界面结构进行了高分辨率透射电镜 (HRTEM) 观测, 如图 7 所示。Mo 基体与 TiC 基体之间结合良好, 在 HRTEM 中未观察到两相之间存在明显的间隙或裂纹, 说明了不同相之间并不是简单的机械结合, 而是发生了一定程度的元素扩散, 并且在 Mo 基体与 TiC 颗粒之间存在一个过渡区为 (Ti,Mo)C 相, 在图中用白色虚线表示。为进一步了解原子间的结合状态, 对图 7(a)TiC 与 Mo 界面进行了高分辨观察, 如图 7(b)所示。对图中 Mo 基体、Mo-TiC 界面和 TiC 颗粒三个位置进行快速逆傅里叶变换, 分别由 Area1、Area2 和 Area3 表示。用 Digital Micrograph 软件测得 Area1、2 和 3 的面间距分别为 0.206nm、0.242nm 和 0.214nm, 这些条纹

分布规则, 原子排列有序度高, 没有点或线缺陷, 能量处于较低状态。明显看出 TiC 和 Mo 两相晶格在界面处结合紧密, 从微观结构上说明, TiC-Mo 两相在原子尺度范围内实现了牢固结合。

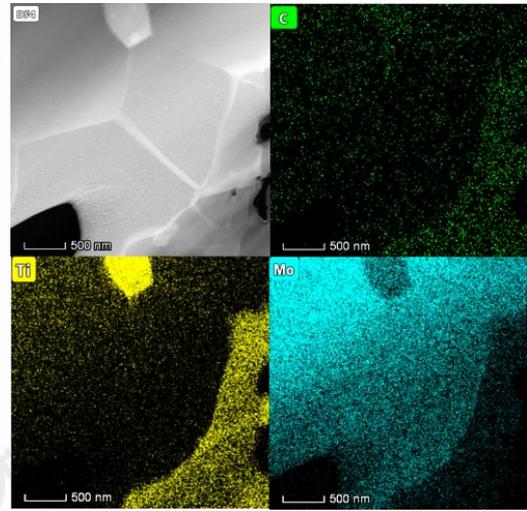


图 6 10%TiC/Mo 复合材料 Mo 与 C 元素扩散行为
Fig.6 Diffusion behavior of Mo and C elements in 10%TiC/Mo composite materi

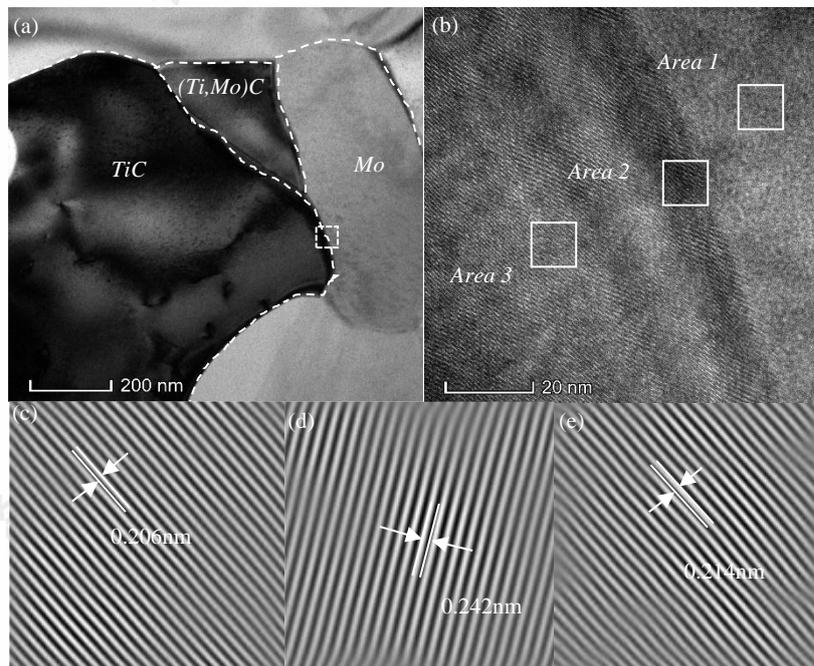


图 7 10%TiC/Mo 复合材料 TiC 与 Mo 界面处高分辨形貌特征: (a) (Ti,Mo)C 整体形貌; (b) 复合材料相界面高分辨形貌; (c) Mo 快速逆傅里叶变换图案; (d) TiC, Mo 界面处快速逆傅里叶变换图案; (e) TiC 快速逆傅里叶变换图案

Fig.7 10%TiC/Mo composite material high resolution topography at the interface between TiC and Mo: (a) overall morphology of (Ti,Mo)C; (b) high-resolution morphology of composite material phase interface; (c) Mo fast inverse Fourier transform pattern; (d) TiC, Mo interface fast inverse Fourier transform pattern; (e) TiC fast inverse Fourier transform pattern

为了进一步分析过渡区的元素含量, 对过渡区元素分析如表 1 所示, 可知 C 在过渡区所占原子分数为

20.82%, 而 Ti 在过渡区所占原子分数为 37.84%, Ti 在过渡区所占原子分数明显大于 C。由 Mo-TiC 的二元相

图[21]可知, Mo 在 TiC 中的固溶度可以达到 25at.%, 烧结过程中 TiC 中的 Ti 原子会向 Mo 中扩散。Ti 作为固溶强化元素, 可以与 Mo 原子发生置换, 引起晶格畸变。C 原子尺寸较小, 在 Mo 基体中的扩散形式为间隙扩散, 所需要的激活能较低, 在高温下能够进行长程迁移; 而 Ti 原子只能与周围 Mo 原子实现置换型扩散, 所需激活能要高于间隙扩散, 扩散距离较短, 因此在过渡区 Ti 原子的含量要远高于 C 原子。

C 与 Ti 和 Mo 在高温下均可反应生成相应的碳化物 [32], 虽然 TiC 的吉布斯自由能相较于 Mo₂C 更低, 但是这受 C 元素浓度分配的影响, 仍然会有多余的 C 元素向 Mo 基体中扩散生成碳化物。在高温下 Ti 与 Mo 也存在较高的溶解度, 且烧结过程处于非平衡态, 烧结时间短暂, Ti 与 Mo 之间的互扩散仅会在相邻两相界面附近存在。C 虽然扩散激活能较低, 扩散距离比 Ti 更远, 但是仍然不具备足够的时间生成 Mo₂C, 则在相界面大部分以(Ti,Mo)C 的形式存在。同样由于这种反应与扩散的存在, 使得两相界面结合良好, 在高分辨透射电镜也未观察到明显的缺陷, 利用傅里叶变换得到的原子排列图谱也不存在位错等缺陷。

表 1 过渡区元素质量分布

Table 1 Mass distribution of elements in transition region			
Element	C	Ti	Mo
Atomic Fraction (%)	20.82	37.84	41.34

2.3 TiC 添加对 TiC/Mo 复合材料的力学性能影响

我们对复合材料进行室温拉伸和硬度测试如图 8 (a)。可以看出随着 TiC 含量增加, 复合材料的抗拉强度先增大后减小, 在 TiC 含量为 20%时抗拉强度最大。随着 TiC 含量由 10%增加到 20%时, 复合材料的抗拉强度由 273MPa 增长至 314MPa, 与已有的 TiC/Mo 基复合材料相比, 20%TiC/Mo 复合材料达到先进水平[33,34]。这是由于弥散颗粒的晶界强化, 且生成了过渡区 (Ti,Mo)C, 弥散颗粒与 Mo 晶粒结合紧密, 同时细化晶

粒后微小裂纹扩展受到阻碍。当 TiC 的添加量过多为 30% 时, 由于 TiC 团聚后夹杂了一定量的气体, 导致合金的抗拉强度产生极大的劣化。由图 8(b)可知 TiC/Mo 合金的维氏硬度。10%TiC/Mo 合金的硬度略低于 20%TiC/Mo 合金为 718MPa, 20%TiC/Mo 合金的硬度最高为 856MPa, 硬度提高了 19.2%。相较于其他 TiC/Mo 基复合材料而言, 其硬度有了显著的提升[22]。进一步添加 TiC 至 30% 时, TiC 合金的硬度下降。

由图 9 可以看出 10%TiC/Mo 与 20%TiC/Mo 合金的断口形貌相差不大, 不仅可以看到裂纹从大晶粒中穿过留下的较为平整的区域, 而且也能看到从小晶粒之间穿过后留下的高低不平的台阶和少量 TiC 颗粒被拔出后留下的小孔, 由此得出该断裂模式为准解离穿晶断裂和沿晶断裂的混合断裂模式。穿晶断裂主要在 Mo 基体晶粒中发生, 沿晶断裂主要在 Mo 基体之间和 Mo 基体与 TiC 颗粒之间的界面上发生。对于 30%TiC/Mo 的断口形貌, 只能看到少量的平整区域, 大部分是细小的颗粒, 这是由于 TiC 含量较多, 团聚在一起后夹杂有一定量的气体, 严重降低 30%TiC/Mo 的晶界强度, 断裂大多从 Mo 基体的晶粒间发生, 断裂方式为沿晶断裂。

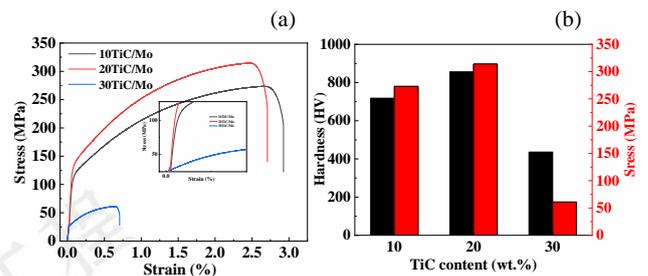


图 8 TiC/Mo 复合材料: (a) 应力应变曲线; (b) 抗拉强度与硬度试验结果柱状图

Fig.8 TiC/Mo composite material: (a) stress-strain curve; (b) histogram of tensile strength and hardness test results

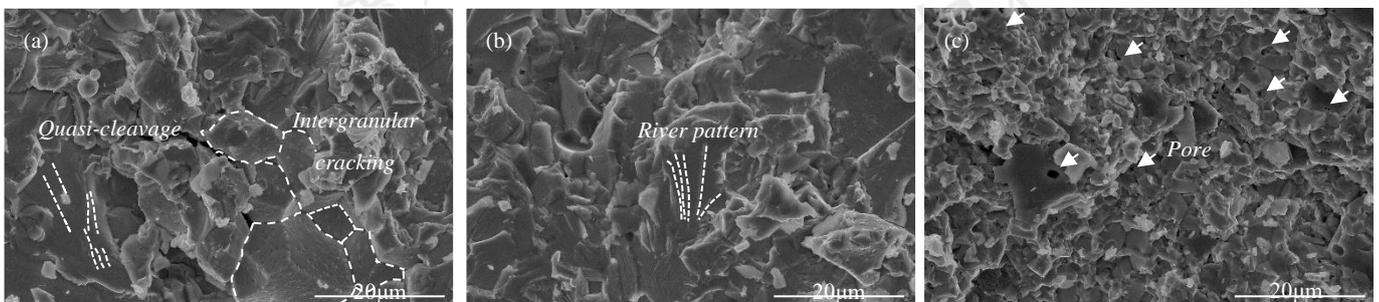


图 9 TiC/Mo 复合材料拉伸断裂形貌: (a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

Fig.9 Tensile fracture morphology of TiC/Mo composites: (a) 10%TiC/Mo; (b) 20%TiC/Mo; (c) 30%TiC/Mo

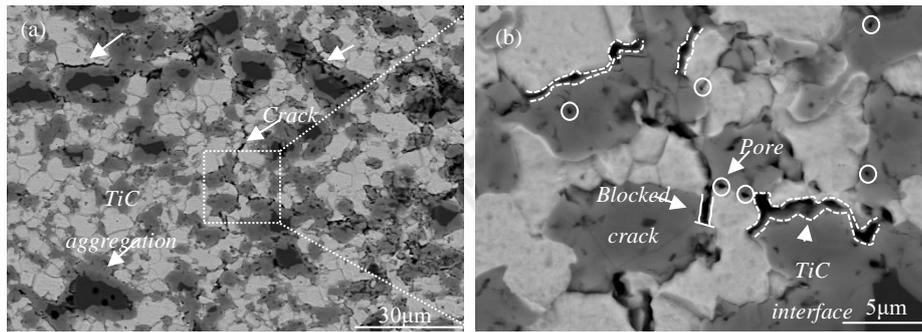
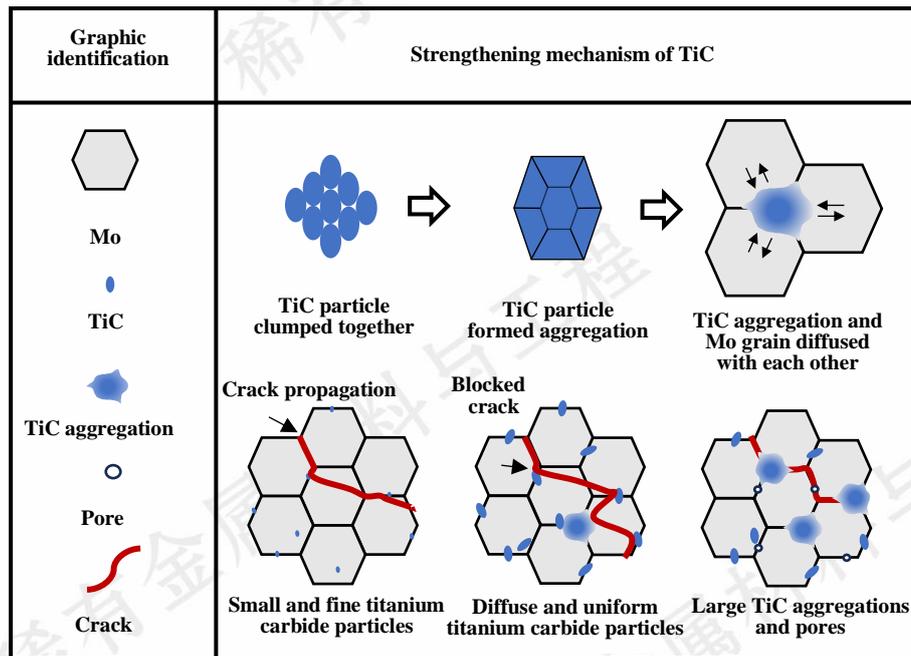


图 10 30%TiC/Mo 复合材料近断口处裂纹分布及 TiC 聚集体分布：(a) 微裂纹分布图；(b) TiC 聚集体阻碍裂纹扩展

Fig.10 Crack distribution and TiC cluster distribution near the fracture zone of the 30% TiC/Mo composite: (a) microcrack distribution; (b) TiC clusters hindering crack propagation

图 10 为 30%TiC/Mo 复合材料经过拉伸后近断口处裂纹分布及 TiC 聚集体的分布。组织中分布着大量的微裂纹，图中由白色箭头指出，裂纹大部分分布在 TiC 聚集体与 Mo 晶粒相界面。图(b)是微裂纹的放大图。多条微裂纹沿着 TiC 聚集体，并且在组织中存在大量气孔。在外加载荷作用下，此处应力集中较强，几个相邻微裂

纹在扩展时会优先沿着应力松弛的方向进行扩展，所以会优先沿着晶界进行扩展。但是裂纹也会发生终止，因此适量 TiC 对组织具有强化作用，同时 TiC 聚集体过多时，这些脆硬的 TiC 成为裂纹扩展的短通道，微裂纹在 TiC 和 Mo 的相界面发生偏转后会连接形成主裂纹，导致晶间断裂。



纹扩展并相互连通，形成了更大的裂纹区域。由于微裂

图 11 TiC/Mo 复合材料中碳化钛的强化机制示意图

Fig.11 Schematic diagram of the strengthening mechanism of titanium carbide in TiC/Mo composites

TiC/Mo 室温拉伸断口形貌如图 9 所示。相比于 10wt% TiC，添加 20 wt% TiC 导致延伸率略微降低。随着 TiC 含量增加到 30 wt%，延伸率显著降低。这种延伸率的变化趋势可以通过晶间和晶内的 TiC 的耦合效应导致的沿

晶断裂和穿晶断裂之间的竞争来解释。在拉伸时，由于晶粒间变形程度不同和晶界处的增强相的阻碍作用，微裂纹首先在应力应变局部集中的晶界处萌生。初始微裂纹在外加载荷作用下会扩展，导致穿晶断裂，断口呈具

有河流花样的解理状, 为准解理断裂 (图 9(a) (b))。当少量 TiC 的加入, 在晶界处形成了小尺寸的晶间颗粒。初始微裂纹沿着 Mo 晶粒的晶界扩展, 裂纹扩展到这些晶间颗粒处时, 第二相比较强的阻碍作用使裂纹路径发生偏转, 裂纹扩展路径延长。当 TiC 含量增多时, TiC 尺寸变大, 对裂纹扩展的阻碍作用变强, 并且钉扎晶界使 Mo 晶粒变小; 同时, 部分 TiC 颗粒聚集在一起形成 TiC 聚集体, 与 Mo 基体相互扩散后形成(Ti,Mo)C, 使二者结合紧密 (见图 5)。大量的 TiC 颗粒对裂纹扩展的阻碍作用更强, 使裂纹发生偏转的次数更多, 且细小的 Mo 晶粒也能够使裂纹扩展的路径增加, 且多呈解理状。因此添加 20%TiC 的材料抗拉强度最高。当 TiC 含量过多时, 大部分的 TiC 偏聚在一起, 形成 TiC 聚集体, 同时组织中含有大量的气孔。这些脆硬的 TiC 和气孔成为裂纹扩展的短通道, 微裂纹在 TiC 和 Mo 的相界处发生偏转后会连接形成主裂纹, 导致晶间断裂 (见图 9)。因此添加 30%TiC 的材料延伸率急剧下降。

4 结论

(1) 通过在 Mo 基复合材料中添加 TiC 颗粒, 实现了对复合材料晶粒尺寸的有效控制。特别是在 TiC 含量为 20%时, 复合材料的平均晶粒尺寸降至 8.8 μm , 表明 TiC 颗粒对 Mo 晶粒生长的钉扎作用显著, 从而起到了细晶强化的效果。

(2) 在烧结过程中, Ti 原子在 Mo 基体中固溶并迅速扩散, 形成了(Ti,Mo)C 过渡区。这一过渡区的形成显著增强了 TiC 颗粒与 Mo 基体之间的结合, 提高了复合材料的沉淀强化效果。

(3) 随着 TiC 含量的增加, TiC/Mo 复合材料的抗拉强度先增大后减小, 当 TiC 含量为 20%时, 复合材料展现出最大的抗拉强度 (314MPa), 显示出优异的强度-延伸组合。这归因于晶内颗粒强化和晶界强化的协同作用, 以及(Ti,Mo)C 过渡区的形成。

(4) 复合材料的断裂主要受晶间微裂纹的扩展控制。在拉伸过程中, 微裂纹首先在晶界处萌生, 并在 TiC 颗粒的阻碍作用下发生偏转或终止, 从而影响复合材料的整体断裂模式。当 TiC 含量过多时, 由于 TiC 颗粒的团聚和气孔的形成, 导致晶界强度降低, 断裂模式转变为沿晶断裂。

涉密声明: 本论文《TiC 含量对 Mo 基复合材料显微组织和力学性能的影响》不涉及国家秘密

4 参考文献

参考文献 References

- [1]Wang Yidan(王一丹),Guo Qian(郭谦),Zhou Qijie(周琪杰) *et al. Journal of Aeronautical Material*[J],2024,44(5):48
- [2]Chen Mengting(陈梦婷),Shi Jianjun(石建军),Chen Guoping(陈国平).*Powder Metallurgy Industry*[J],2017,27 (04):66
- [3]Xue Jianrong(薛建嵘), Lin Xiaohui(林小辉),Li Yanchao(李延超) *et al.Powder Metallurgy Technology*[J],2024,42(3):297
- [4]Chen Cheng(陈成),Zhu Qi(朱琦),An Geng(安耿) *et al.Rare Metals and Cemented Carbides*[J],2024,52(03):21
- [5]Zhang Danhua(张丹华),Dong Di(董帝),Xiong Ning(熊宁) *et al.Rare Metal Materials and Engineering*[J],2024,53(5):1458
- [6]Guo Zhimeng(郭志猛),Yang Weiwei(杨薇薇),Cao Huiqing(曹慧钦) *et al.Powder Metallurgy Industry*[J],2013,23(3):10
- [7] Fu T, Cui K K *et al.Coatings*[J],2021,11(8):883
- [8]Tan Wang(谭望),Chen Chang(陈畅),Wang Mingpiao(汪明朴) *et al.Materials Reports*[J],2007,21(8):80
- [9]Zhang Yong(张勇),Wang Xiongyu(王雄禹),Yu Jing(于静) *et al.Materials Reports*[J],2017,31 (7):83
- [10]Zhang Wanting(张婉婷),Zhou Zenglin(周增林),Li Yan(李艳) *et al.Chinese Journal of Rare Metals*[J],2024,48(5):695
- [11]Zhu Xiangwei(朱向炜),Zhang Guoshang(张国赏),Wei Shizhong(魏世忠) *et al.Rare Metals and Cemented Carbides*[J],2013,41(4):30
- [12] Yong Wang,Gao Jiacheng,Chen Gongming *et al.International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J],2008,26 (1):9
- [13]Yu X J, Kumar KS.*Materials Science and Engineering A*[J],2016,676:312
- [14]Hu P,Zhou Y,Deng J *et al.Journal of Alloys and Compounds*[J],2018,745:532
- [15]Kruzic JJ,Schneibal J H,Ritchiw R O.*Scripta Materialia*[J],2004,50(4):459
- [16]Fan J L,Chen Y B, Liu T *et al.Rare Metal Materials and Engineering*[J],2009,38(10):1693
- [17]Zhang Y,Li Y G , Bai C G.*Ceramics International*[J],2017,43(8):6250
- [18]Hiraoka Y,Iwasawa H,Inoue T *et al.Journal of Alloys and Compounds* [J],2004,377(1):127
- [19]Danisman C B,Yavas B,Yucel O *et al.Journal of Alloys and Compounds*[J],2016,685:860
- [20]Liu G, Zhang G J, Jiang F *et al. Nature materials*[J],2013,12(4): 344
- [21]Chen Jiyong(陈季勇),Fan Jinglian(范景莲),Cheng Huichao(成会朝) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*[J],2018,23(6):614
- [22]Hu W Q, He J, Yang Z *et al.Materials*

- [Characterization](#)[J],2023,203:113063
- [23]Ohser-Wiedemann R,Weck C,Martin U *et al.*[International Journal of Refractory Metals & Hard Materials](#)[J],2012,32(5):1
- [24]Hu Zhili(胡志力),Zhang Jiaheng(张嘉恒),Hua Lin(华林). [Journal of Materials Engineering](#)[J],2024:1
- [25]Ding L,Liu X G,Pan Y L *et al.* [1st International Conference on New Material and Chemical Industry](#)(第一届国际新材料与化工大会)[C],Sanya:2017:19
- [26]Fan Jinglian(范景莲),Qian Zhao(钱昭),Cheng Huizhao(成会朝) *et al.* [Rare Metal Materials and Engineering](#)[J],2013,42(4):853
- [27]He Ping(何平),Wang Wei(王巍),Li Qunfang(李群芳) *et al.*[Transactions of Materials and Heat Treatment](#) [J],2024,5(8):146
- [28]Fu Z Z,Kong Z H,Gajjala SR *et al.*[Journal of Alloys and Compounds](#)[J],2018,751:316
- [29]D.Cedat,C.Rey,M.Clavel *et al.*[Journal of Nuclear Materials](#)[J],2009,385(3):533
- [30]Li X W,Guo P,Sun L L *et al.*[Carbon](#)[J],2017,111:467
- [31]Zhang H Q,Zhou P,Du Y *et al.*[Calphad-computer Coupling og Phase Diagams and Thermochemistry](#)[J],2020,70:101799
- [32]Liang Jing(梁静),Lin Xiaohui(林小辉),Wang Guodong(王国栋)*et al.*[China Molybdenum Industry](#)[J],2012,36(5):41
- [33]Xiong Gang(熊刚),Cheng Huizhao(成会朝),Fan Jinglian(范景莲) *et al.*[Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy](#)[J],2018,23(5)454
- [34]Lu Mingyuan(卢明园),Fan Jinglian(范景莲),Cheng Huizhao(成会朝) *et al.* [Rare Metal Materials and Engineering](#)[J],2010,39(6):985

The effect of TiC content on the microstructure and mechanical properties of Mo-based composites

Shan Yu¹, Yuqi Wang¹, Yao Huang¹, Hexin Zhang¹, Chengzhi Zhao²

(1. Collage of materials science and chemical engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. 2 School of Metallurgy and Materials, Wenshan University, Wenshan, 663099, China)

Abstract: This study investigates the influence of titanium carbide (TiC) content on the microstructure and mechanical properties of molybdenum (Mo)-based composites, aiming to provide a scientific basis for the development of high-performance, heat-resistant molybdenum materials for aerospace engines. TiC/Mo composites containing 10%, 20%, and 30% TiC were prepared using spark plasma sintering (SPS) technology. The results indicate that the strengthening mechanisms of TiC/Mo composites are primarily attributed to intragranular particle strengthening and grain boundary strengthening. At elevated temperatures, TiC diffuses into the Mo matrix, forming a transition zone of measurable width at the interface of the two phases. XRD analysis confirms that this transition zone comprises (Ti, Mo)C. The crystal lattices of the TiC and Mo phases exhibit strong bonding, which is further corroborated by atomic-scale observations. Tensile and hardness tests reveal that TiC/Mo composites with 10 wt% and 20 wt% TiC demonstrate superior mechanical properties. The fracture behavior of these composites is primarily governed by the propagation of intergranular microcracks, which is influenced by the competition between intergranular and intragranular crack development. This study provides critical insights into the coupling effects of intergranular and intragranular TiC particles on the mechanical performance of TiC/Mo composites.

Key words: TiC/Mo composites; spark plasma sintering; tensile properties; grain refinement strengthening; interfacial strengthening

Corresponding author: Hexin Zhang, Associate Professor, S Collage of materials science and chemical engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China, Tel: 18645106806, E-mail: zhanghx@hrbeu.edu.cn