

## 原位合成 TiC/Ti 基复合材料增强体的生长机制\*

吕维洁 张小农 张 荻 吴人洁 卞玉君 方平伟

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030) (上海钢铁研究所钛合金分所, 上海 200940)

**摘 要** 利用 Ti 与 C 之间的自蔓延高温合成反应, 经非自耗电弧熔炼工艺制备了 TiC 增强的 Ti 基复合材料. 借助 X 射线衍射 (XRD) 和光学金相显微镜分析了复合材料的物相和增强体的形态. 结果表明: 复合材料由 TiC 增强体和基体 Ti 合金组成. 而原位合成增强体的形貌与凝固过程密切相关, TiC 增强体易长成树枝晶和等轴颗粒形状. Al 元素的加入不仅固溶强化了 Ti 合金基体, 同时通过对凝固过程的影响, 使 TiC 增强体更为细小, 并趋向于长成等轴状粒子.

**关键词** TiC/Ti 复合材料, 原位反应, 凝固过程, 生长机制

中图分类号 TB331, O781

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)05-0536-05

## GROWTH MECHANISM OF REINFORCEMENT IN *IN SITU* PROCESSED TiC/Ti COMPOSITES

LÜ Weijie, ZHANG Xiaonong, ZHANG Di, WU Renjie

State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

BIAN Yujun, FANG Pingwei

Shanghai Iron and Steel Research Institute Titanium Alloys Branch, Shanghai 200940

Correspondent: LÜ Weijie, Tel: (021)62812468, Fax: (021)62822012, E-mail: lwj70639@mail1.sjtu.edu.cn

Manuscript received 1998-11-30, in revised form 1999-01-25

**ABSTRACT** TiC reinforced titanium matrix composites have been produced by non-consumable arc-melting technology utilizing the self-propagation high-temperature synthesis reaction between titanium and carbon. Phase identification and reinforcements' morphologies observation have been performed by XRD and optical microscopy. The results show that there only exist two phases in the composites, namely TiC reinforcement and titanium matrix alloy. Reinforcements' morphologies are closely relate to the solidification paths, TiC reinforcements are liable to grow as dendritic and equiaxed particles. The addition of aluminum element not only strengthens the titanium matrix alloy by solid solution strengthening, but also exercises effects on solidification paths which result in more fine TiC reinforcements and make TiC reinforcements grow as equiaxed particles easily.

**KEY WORDS** TiC/Ti composite, *in situ* reaction, solidification path, growth mechanism

颗粒增强 Ti 基复合材料具有比 Al, Mg 基复合材料更好的耐高温性能, 已引起人们广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 增强体的外加法与原位合成法都已用于制备颗粒增强 Ti 基复合材料, 增强体的原位合成, 避免了外加增强体的污染问题, 也避免了熔铸过程中存在的陶瓷颗粒与基体合金的润湿性问题, 有利于制备性能更好的复合材料. 粉末冶金<sup>[3,4]</sup>、熔铸<sup>[5,6]</sup>、机械合金化<sup>[7]</sup>等方法都已用于原位合成颗粒增强 Ti 基复合

材料. 本文利用 Ti 与 C 之间的自蔓延高温合成反应与普通 Ti 合金熔炼工艺结合制备了 TiC/Ti 基复合材料, 并发现凝固过程对制备复合材料的微观结构与力学性能有着很大的影响. 例如, 凝固过程决定了增强体的树枝晶间距、固溶偏析以及增强体的分布, 因此本文着重分析了原位合成 TiC/Ti 基复合材料的凝固过程及其对增强体 TiC 形貌的影响.

### 1 实验方法

实验所采用的石墨粉的平均颗粒尺寸为 5—7 μm, 纯度为 99.8%. 按体积分数称取粉末, 与一定数量的海绵钛及其合金化元素的中间合金混合, 因海绵钛孔洞的吸附作用, 粉末很容易较均匀地分散在海绵钛的微孔中, 而不需特别的粉末混合工艺. 本研究考虑 Al 元素的影响, 在一种试样中

\* 国家自然科学基金重点资助项目 59631080 和金属基复合材料国家重点实验室资助项目

收到初稿日期: 1998-11-30, 收到修改稿日期: 1999-01-25

作者简介: 吕维洁, 男, 1973 年生, 博士生

加入了 Al 元素, 样品的名义成分如表 1 所示. 该 Ti 基复合材料的熔炼工艺与 Ti 合金完全相同, 混合料利用钮扣式非自耗电弧炉在 Ar 气的保护下, 经两次重熔获得. 铸态样品经切割、磨平、抛光, 利用光学金相显微镜观察增强体形态与分布. 相结构分析在 D-maxIVA 全自动 X 射线衍射仪上进行, 利用  $\text{CuK}\alpha$ , 电压为 35 kV, 电流为 20 mA.

表 1 Ti 基复合材料的化学成分及增强体体积分数

Table 1 Chemical composition (atomic fraction, %) of titanium matrix composites and volume fraction (%) of TiC

Sample No.	Ti	C	Al	TiC
1	91.85	8.15	0	10
2	81.25	7.21	11.54	10

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 材料的相分析和微观结构

图 1 是 2 号 Ti 基复合材料的 X 射线衍射谱. X 射线衍射的物相分析结果表明: 只存在碳化钛 (TiC) 和 Ti 相, Al 元素的加入并不导致新相的形成. 图 2 是 1 号试样的金相照片. 结果表明, 增强体较为均匀地分布在 Ti 基体上, 并主要呈两种不同的形态, 一种为较粗大的树枝晶形状, 另一种为相对较细小的等轴或近似等轴状的增强体. 图 3 为添加 Al 元素后的 2 号 Ti 基复合材料的金相照片. 图 3a 说明在宏观区域增强体分布是较为均匀的. 由图 3b 可知, 增强体呈现出不同的形状, 较大的增强体为等轴状或近似等轴状, 有部分为不完整的树枝晶形状. 较小的增强体有一部分沿晶界析出, 有一部分弥散分布在一些不规则的区域内. 总之, 添加 Al 元素后, 长成树枝状的增强体变少, 而增强体也相对更细小, 不超过  $10\ \mu\text{m}$ , 而未添加 Al 元素时, 树枝状增强体的一次轴长度可达  $50\ \mu\text{m}$ , 有的甚至达  $150\ \mu\text{m}$ .

### 2.2 TiC 增强体原位合成的热力学分析

TiC 增强体的原位合成是利用 Ti 与石墨 (C) 之间的

自蔓延高温合成反应 (SHS) 而发生的. 其反应式如下



利用文献 [8] 的数据计算了该反应式的反应生成焓  $\Delta H$  和反应 Gibbs 自由能  $\Delta G$ , 其式可表示如下

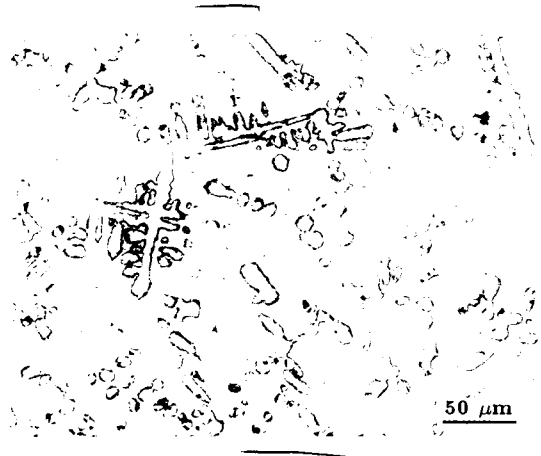


图 2 1 号样品 Ti 基复合材料的金相照片

Fig.2 Optical micrograph of titanium matrix composite No.1

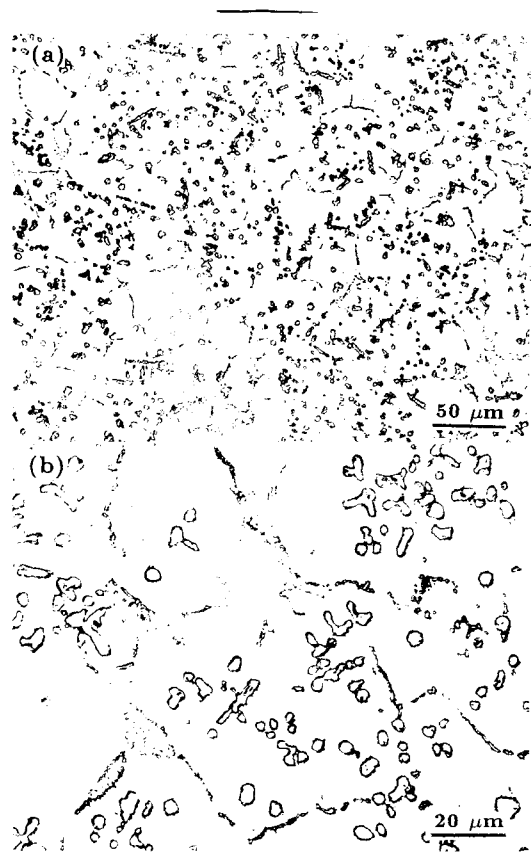


图 3 2 号样品 Ti 基复合材料的金相照片

Fig.3 Optical micrograph of titanium matrix composite No.2  
(a) low magnified morphology  
(b) high magnified morphology

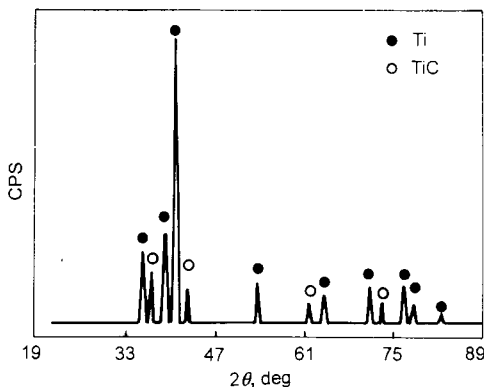


图 1 2 号样品 Ti 基复合材料的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of titanium matrix composite No.2

当  $T < 1939$  K 时

$$\Delta H = -184571.8 + 5.042T - 2.425 \times 10^{-3}T^2 - 1.958 \times 10^6/T \quad (2)$$

$$\Delta G = -184571.8 + 41.382T - 5.042T \ln T + 2.425 \times 10^{-3}T^2 - 9.79 \times 10^5/T \quad (3)$$

当  $T \geq 1939$  K 时

$$\Delta H = -160311.5 - 24.79T + 2.732 \times 10^{-3}T^2 - 1.862 \times 10^6/T \quad (4)$$

$$\Delta G = -160311.5 - 186.97T + 24.79T \ln T - 2.732 \times 10^{-3}T^2 - 9.31 \times 10^5/T \quad (5)$$

作反应 Gibbs 自由能  $\Delta G$  和反应生成焓  $\Delta H$  随温度变化的曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 该反应 Gibbs 自由能  $\Delta G$  为负值, 说明在热力学上该反应是可行的, 而反应生成焓  $\Delta H$  很大, 则说明在该反应进行的过程中释放出大量的热量。通过编程计算了该反应的绝热温度, 其值为 3210 K, 超过 Merzhanov<sup>[9]</sup> 提出的反应能自发维持的经验判据  $T_{ad} > 2500$  K, 说明该反应能自发维持, 即发生自蔓延高温合成反应。

### 2.3 凝固过程对增强体 TiC 形貌的影响

Nukami 等<sup>[10]</sup> 的差热分析实验表明, Ti 与 C 之间的自蔓延高温合成反应在 1500 K 前就已进行, 其增强体的长大机理包括两个方面: (1) 扩散机制, (2) 溶解-析出机制。Tong 等人<sup>[11]</sup> 对此进行了热力学和动力学计算, 结果表明, 当温度低于 1554 K 时, TiC 长大机理以扩散机制为主, 而当温度高于 1554 K 时, 以溶解-析出机制为主。这对于较低温度加工的 TiC/Al 基复合材料是适用的, 但对

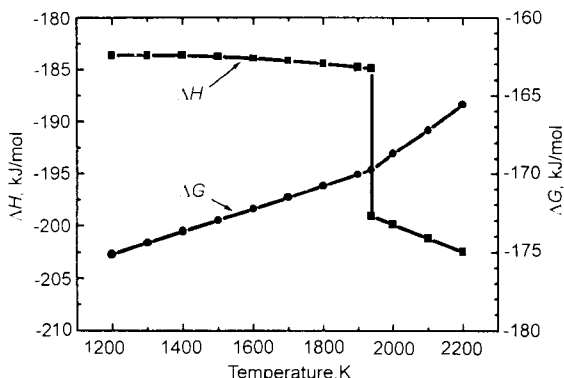


图 4 反应 Gibbs 自由能  $\Delta G$  和反应生成焓  $\Delta H$  随温度的变化

Fig.4 Variation of  $\Delta G$  and  $\Delta H$  with temperature for reaction  $Ti+C \rightarrow TiC$

于较高温度熔炼的 Ti 基复合材料是不适用的。由于非自耗电弧熔炼电弧区的温度远高于 2000 °C, 按照 Ti-C 二元相图<sup>[12]</sup>(见图 5), 在制备表 1 所示的 TiC/Ti 基复合材料时, TiC 增强体已完全溶于液态 Ti 中, 因此在凝固过程中, TiC 是以形核-长大的方式从 Ti 熔体中析出而长大的。即在熔炼过程中, 随着温度的升高, 海绵钛与石墨粉发生自蔓延高温合成反应, 生成增强体 TiC, 但随着温度的继续升高, 超过液相线温度时, TiC 完全溶于液态 Ti 中。当温度降低时, TiC 从液态 Ti 中析出并长大。增强体 TiC 的形貌主要受凝固过程的影响。

2.3.1 10TiC/Ti 基复合材料的凝固过程及增强体形貌由图 5 可知(其成分点以带箭头的直线表示), 在凝固过程中, 先发生如下反应:  $L \rightarrow TiC$ , 即析出初晶 TiC。初晶 TiC 的生长形貌不仅与凝固过程的热力学条件(相图)和动力学条件(凝固速度)有关, 而且与 TiC 的晶体结构密切相关。TiC 的晶体结构<sup>[13]</sup>如图 6 所示, 由 TiC 的晶体结构可知, Ti 和 C 的原子占位呈完全中心对称结构, 这导致 TiC 形核时, 在对称晶面的生长速率都相同, 因此容易形成中心对称的结构, 即等轴的球形粒子, 并且长成球形时, 其表面能最低, 最易成核。这也与文献<sup>[14]</sup>所报道的原位合成的 TiC 粒子长成球形的粒子相吻合。但观察  $L+TiC$  的液相线和固相线, 由于液相线非常陡, 容易形成成分过冷, 使 TiC 长成树枝晶形状, 在微观结构上表现为粗大的树枝晶初晶。在继续降温的过程中, 遇到  $L \rightarrow \beta-Ti+TiC$  二元共晶线时, 析出  $\beta-Ti$  和 TiC 二元共晶, TiC 以等轴或近似等轴的颗粒析出。由于到达固相区, 温度较低, 形核率较高, 并且 Ti 与 C 之间相互扩散的速度较慢, 因此二元共晶反应析出的 TiC 增强体比初晶较为细小, 并且由于基体合金 Ti 同时析出, 二元共晶 TiC 不可能形成成分过冷而长成树枝晶形状, 只能以等轴或近似等轴状颗粒生长。而 900 °C 左右的固相反应对最终的增强体形貌影响很小, 这主要是受温

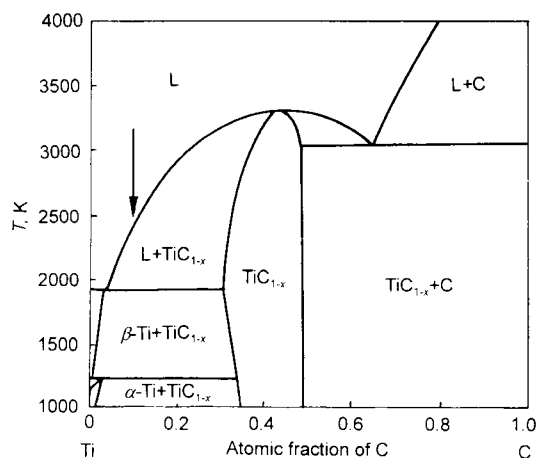


图 5 Ti-C 二元相图

Fig.5 Ti-C phase diagram

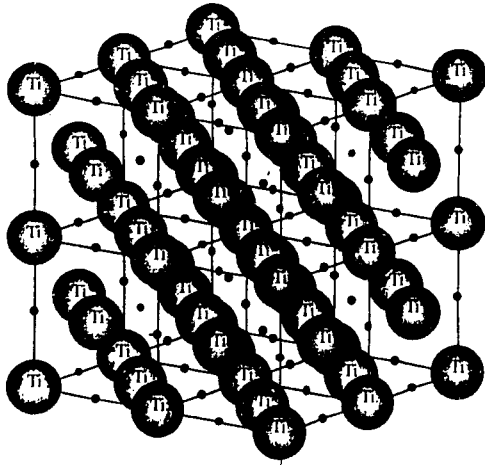


图 6 TiC 晶体结构  
Fig.6 Crystal structure of TiC

度低、冷却速度快和  $\beta\text{-Ti}+\text{TiC} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$  的反应量少所决定的。

2.3.2 Al 元素对凝固过程及增强体形貌的影响 对比两种试样的金相照片可知，添加 Al 元素后，增强体 TiC 的形貌发生了明显的变化，这主要与 Al 元素加入后对凝固过程及对 Ti 与 C 之间扩散的影响有关。2 号试样的成分点在图 7 所示的 Ti-Al-C 三元相图液相面<sup>[15]</sup>及图 8 所示 Ti-Al-C 三元相图的等温截面图<sup>[15]</sup>的点 f 上。由图 8a 所示的 1573 K 的等温截面图可知，在 1573 K 时，2 号样品处于  $\beta\text{-Ti(s.s)}$  和 TiC 组成的相区内。图 8b 所示的 1273 K 的等温截面图表明：在 1273 K 时，2 号样品在  $\alpha\text{-Ti(s.s)}$  和 TiC 组成的两相区内。由图 8 所示的等温截面图可知，不存在三元包共晶反应，所以也就不存在三元金属间化合物  $\text{Ti}_3\text{AlC}_{1-x}$ 。根据三元相图的液相面及等温截面图，可以确定 2 号样品在凝固过程中将发生如下反应。

首先，初晶相 TiC 从液相中析出，即  $L \rightarrow \text{TiC}$  初晶。如文献 [16] 所说，由于 Al 元素的存在，使 Ti 与 C 之间的相互扩散速度变慢，液相面与固相面之间的距离变小，这些都导致 TiC 形核与长大时不易形成成分过冷，因而不易长成树枝晶形态。随着初晶相 TiC 的不断析出，其液相的成分点如图 7 所示，逐渐向二元共晶线移动。当其成分点与二元共晶线相交时，发生二元共晶反应  $L \rightarrow \beta\text{-Ti(s.s)}+\text{TiC}$ ，析出  $\beta\text{-Ti}$  过饱和固溶体  $\beta\text{-Ti(s.s)}$  和 TiC(二元共晶)。随着温度的降低，TiC 逐渐从过饱和固溶体  $\beta\text{-Ti(s.s)}$  中析出。接着发生二元包析反应，生成过饱和  $\alpha\text{-Ti(s.s)}$ ，即  $\beta\text{-Ti}+\text{TiC} \rightarrow \alpha\text{-Ti(s.s)}$ 。最后，从过饱和  $\alpha\text{-Ti(s.s)}$  中析出 TiC。由于 TiC 在晶界处析出的自由能最低，因此从过饱和固溶体  $\alpha\text{-Ti(s.s)}$  和  $\beta\text{-Ti(s.s)}$  中析出的 TiC 易在晶界处形核与长大，并且析出的 TiC 粒子非常细小，如图 3a 金相照片所示。而初晶 TiC 易被凝固过程中增强体与合金接触的界面所捕获，并较为均匀地分布在基体合金晶粒上，

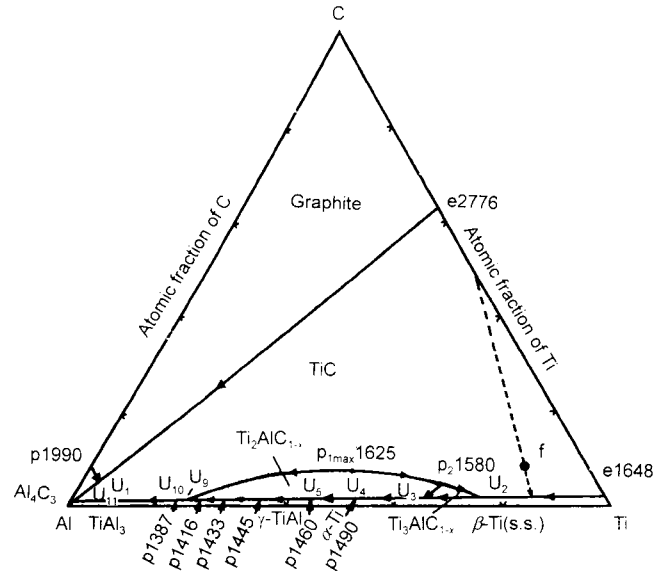


图 7 Ti-Al-C 三元相图的液相面  
Fig.7 Projection of the Ti-Al-C liquidus surfaces

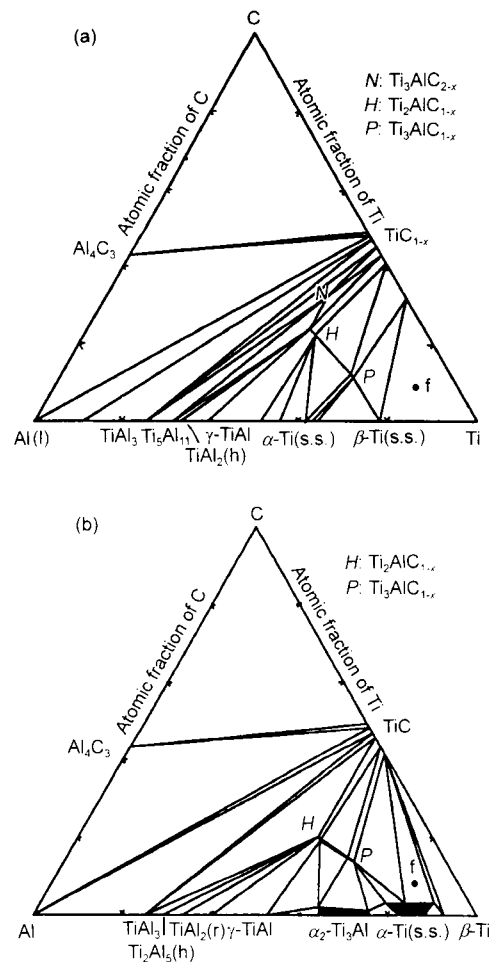


图 8 Ti-Al-C 三元相图的等温截面  
Fig.8 Isothermal section of Ti-Al-C ternary phase diagram  
(a) 1573 K (b) 1273 K

图 3b 所示的微观结构也表明, 晶界上确实不存在粗大的 TiC 粒子.

对原位合成 TiC/Ti 基复合材料凝固过程的分析表明, Al 元素的加入, 不仅是作为 Ti 基体的合金化元素, 改善了 Ti 基体的性能. 另一方面, Al 元素的加入, 通过对 Ti 基复合材料凝固过程及 Ti 与 C 之间的相互扩散过程的影响, 改变了增强体 TiC 的形貌和大小, 使增强体更为细小, 也有利于改善复合材料的性能. 同时, 也为改善该复合材料性能提供了一个工艺方向, 即可利用快速凝固的技术制备增强体 TiC 更为细小的复合材料. 由两个试样的微观组织结构可知, 过饱和固溶体析出的增强体是非常细小的, 如果利用快速凝固的技术制备过饱和固溶体, 然后经过一定的热处理, 必将析出弥散分布的增强体而有利于改善复合材料的性能. Tong 等人<sup>[11]</sup>用传统熔炼工艺结合快速凝固的方法制备了原位合成的弥散分布 TiC 增强的 Al 基复合材料, TiC 粒子大小在 40 — 80 nm 之间, 所制备的铝基复合材料的性能有了很大的提高.

### 3 结论

(1) 利用 Ti 与 C 之间的自蔓延高温合成反应, 经非自耗电弧熔炼工艺可以制备出原位合成 TiC 增强的 Ti 基复合材料.

(2) 原位合成增强体 TiC 以形核 — 长大机制生长, 其形貌与凝固过程密切相关, 初晶 TiC 主要以树枝晶和等轴颗粒的形状存在, 而在固相析出的 TiC 粒子更为细小, 且多为等轴形状.

(3) Al 元素的加入固溶强化了 Ti 基体, 同时通过对凝

固过程及 Ti 与 C 之间相互扩散的影响, 使 TiC 增强体更为细小并趋向于长成等轴状粒子.

### 参考文献

- [1] Ranganath S. *J Mater Sci*, 1997; 32: 1
- [2] Zhang X N, Lü W J, Zhang D, Wu R J, Bian Y J, Fang P W. *Aerosp Mater Technol*, 1998; 28(2): 24  
(张小农, 吕维洁, 张 荻, 吴人洁, 卞玉君, 方平伟. 宇航材料工艺, 1998; 28(2): 24)
- [3] Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J, Kim B K, Chung H S. *Mater Sci Tech*, 1996; 12: 362
- [4] Fan Z, Niu H J, Miodownik A P, Saito T, Cantor B. *Key Eng Mater*, 1997; 127—131: 423
- [5] Tsang H T, Chao C G, Ma C Y. *Scr Mater*, 1997; 37: 1359
- [6] Soboyejo. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 2037
- [7] Takahashi T. *J Jpn Inst Met*, 1995; 59: 244  
(高桥辉男. 日本金属学会志, 1995; 59: 244)
- [8] Knacke, Kubaschewski O, Hesselmann K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2nd ed, New York: Springer-verlag, 1991: 264, 2501, 2104
- [9] Merzhanov. *Combust Sci Tech*, 1975; 10: 195
- [10] Nukami T, Flemings M C. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 1877
- [11] Tong X C, Fang H S. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 875
- [12] Duschaneck H, Rogl P, Lukas H L. *J Phase Equilibria*, 1995; 16: 46
- [13] Swain M V. In: Cahn R W, Haasen P, Kramer E K eds, *Material Science and Technology, Vol.11*, Weinheim VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994: 183
- [14] Gotman I, Koczak M J, Shtessel E. *Mater Sci Eng*, 1994; 187A: 189
- [15] Pietzka M A, Schuster J C. *J Phase Equilibria*, 1994; 15: 392
- [16] Choi Y, Rhee S W. *J Mater Sci*, 1993; 28: 6669