

23 104-108

原位合成 TiB/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 B 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 TiB 增强的钛基复合材料。借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜和透射电镜分析了复合材料的物相和增强体的形态。结果表明: 只存在 TiB 增强体和 α -Ti。原位合成增强体 TiB 的形貌与其 B27 晶体结构密切相关, TiB 增强体容易沿 [010] 方向生长而长成柱状短纤维。其柱面由 (100), (101) 和 (10 $\bar{1}$) 组成。

关键词 TiB/Ti 复合材料, 原位反应, 晶体结构, 生长机制

中图分类号 TB333

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)01-0104-05

TB333

GROWTH MECHANISM OF REINFORCEMENT IN *IN SITU* PROCESSED TiB/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

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

Correspondent: LÜ Weijie, Tel: (021)62932468, Fax: (021)62822012, E-mail: lwj70639@mail.sjtu.edu.cn

Manuscript received 1999-07-23, in revised form 1999-10-25

ABSTRACT Utilizing the self-propagation high-temperature synthesis reaction between titanium and boron, TiB reinforced titanium matrix composites have been produced by non-consumable arc-melting technology. Phase identification and reinforcement morphologies have been performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that there only exist two phases in the composites, namely TiB reinforcement and α -Ti matrix phase. Reinforcement morphologies are closely relate to the crystal structure of TiB. TiB reinforcements are liable to grow along [010] direction and become prism-like short-fibre. The prismatic planes of TiB are consisted with facets (100), (101) and (10 $\bar{1}$).

KEY WORDS TiB/Ti composite, *in situ* reaction, crystal structure, growth mechanism

颗粒增强钛基复合材料具有比 Al, Mg 基复合材料更好的耐高温性能, 已引起人们广泛关注^[1,2]。增强体的外加法与原位合成法都已用于制备颗粒增强钛基复合材料。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^[3,4]、熔铸^[5,6]、机械合金化^[7]等方法都已用于原位合成颗粒增强钛基复合材料。吕维洁等人^[8]把 Ti 与 C, B 之间的自蔓延高温合成反应

与普通钛合金熔炼工艺相结合, 制备了 TiC/Ti 和 TiB/Ti 基复合材料, 并对原位合成 TiC/Ti 基复合材料的生长机理作了详细的阐述, 说明增强体的生长形态与凝固过程及 TiC 的晶体结构密切相关。本文着重分析了原位合成 TiB/Ti 基复合材料的凝固过程和 TiB 晶体结构对增强体 TiB 生长形貌的影响。

1 实验方法

本研究所用硼粉的平均颗粒尺寸为 5—7 μm , 纯度为 90%。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, 粉末可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。为了考虑 Al 元素的影响, 在一种试样中加入 Al, 两种样品的名义成分如表 1 所示。钛基复合材料的熔炼工艺与钛合金

* 国家自然科学基金重点资助项目 59631080 和上海市新材料中心资助项目

收到初稿日期: 1999-07-23, 收到修改稿日期: 1999-10-25

作者简介: 吕维洁, 男, 1973 年生, 博士生

表 1 钛基复合材料的化学成分及增强体体积分数

Table 1 Chemical composition and volume fraction of reinforcement in titanium matrix composites

Sample No.	Content, mass fraction, %			Volume fraction of TiB, %
	Ti	B	Al	
1	98.16	1.84	-	10
2	91.56	1.72	6.72	10

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 Philips SEM 515 扫描电镜和 CM 12 透射电镜观察增强体形态与分布。透射电镜样品制备方法如下: 用钨丝线切割机切取厚度为 0.3 mm 的薄片, 经金相砂纸减薄至约 60 μm , 然后利用 Gatan 精密磨凹仪磨凹至 20 μm , 最后用 Gatan 离子减薄仪减薄至穿孔。相结构分析在 D-max IVA 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。

2 实验结果与讨论

2.1 材料的相分析和微观结构

图 1 为钛基复合材料的 X 射线衍射谱。X 射线衍射的物相分析结果表明: 只存在硼化钛 (TiB) 和钛相。比较两

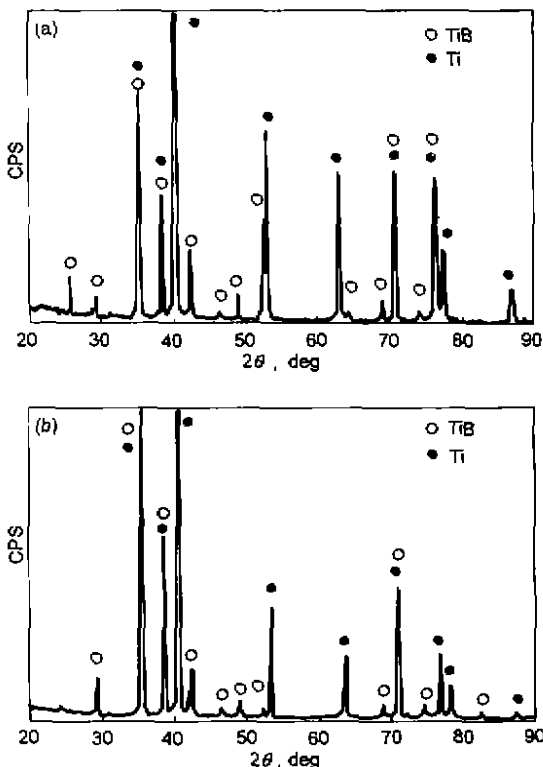


图 1 钛基复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti matrix composites No. 1 (a) and No. 2 (b)

种不同成分复合材料的 X 射线衍射图谱, 两者的衍射峰并无很大区别, 只是在衍射峰强度上有所区别, Al 元素的加入并未导致新相的形成。

图 2 为复合材料的扫描电镜微观照片。结果表明, 增强体较为均匀地分布在钛基体上, 增强体呈短纤维状, 其平均长径比超过 10。



图 2 钛基复合材料的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrographs of Ti matrix composites No. 1 (a) and No. 2 (b)

图 3a 为深腐蚀后增强体 TiB 的外观形貌, 显示 TiB 为短纤维状, 其横截面为六角形, 外表面非常平直; 图 3b 显示 TiB 横截面的正视形状为六角形, 各边两两平行。

图 4 为不同取向增强体 TiB 的明场像和相应的电子衍射图谱, 其电子衍射的入射方向分别为 [010] 及 [001]。由 [010] 方向的选区电子衍射图可确定 TiB 横截面各边的晶面指数分别为 (100), (101) 和 (10 $\bar{1}$), 如图 4a 所示。

2.2 TiB 增强体原位合成的热力学分析

TiB 增强体的原位合成是利用 Ti 与 B 之间的自蔓延高温合成反应 (SHS) 而发生的, 其反应式如下所示



利用文献 [9] 的数据计算了该反应式的反应生成焓 ΔH 和反应 Gibbs 自由能 ΔG , 采用标准生成焓 ΔH_{298} 时, 相应计算式可表示如下

$$\Delta H = -173893.8 + 17.78T - 9.26 \times 10^{-3}T^2 + 1.14 \times 10^6/T + 0.45 \times 10^{-6}T^3, \quad T < 1939 \text{ K} \quad (2)$$

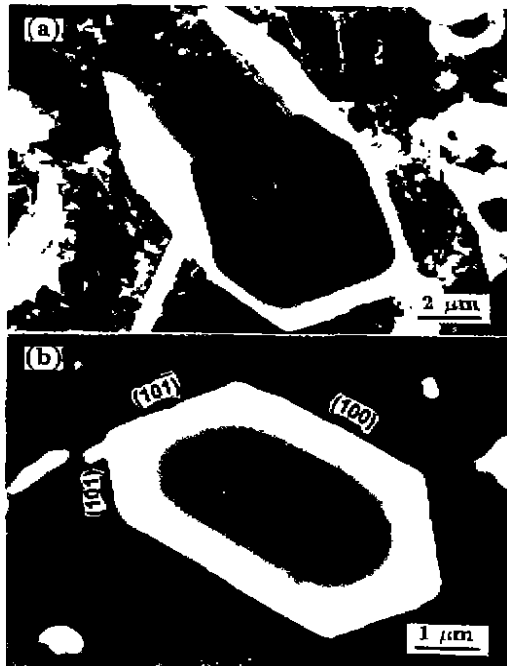


图 3 钛基复合材料中 TiB 的增强体典型形貌及横截面形貌

Fig.3 A typical morphology of TiB reinforcement in Ti matrix composites (a) and cross-sectional image (b)

$$\Delta H = -149633.9 - 12.05T - 4.10 \times 10^{-3}T^2 + 1.23 \times 10^6/T + 0.45 \times 10^{-6}T^3, \quad T \geq 1939 \text{ K} \quad (3)$$

$$\Delta G = -173893.8 + 129.69T - 17.78T \ln T + 9.26 \times 10^{-3}T^2 + 0.57 \times 10^6/T - 0.23 \times 10^{-6}T^3, \quad T < 1939 \text{ K} \quad (4)$$

$$\Delta G = -149633.9 - 98.66T + 12.05T \ln T + 4.10 \times 10^{-3}T^2 + 0.62 \times 10^6/T - 0.23 \times 10^{-6}T^3, \quad T \geq 1939 \text{ K} \quad (5)$$

反应 Gibbs 自由能 ΔG 和反应生成焓 ΔH 随着温度变化的曲线见图 5. 由图 5 可知, 该反应 Gibbs 自由能 ΔG 为负值, 说明在热力学上该反应是可行的, 而反应生成焓 ΔH 很大则说明, 在该反应进行的过程中释放出大量的热量. 编程计算了该反应的绝热温度, 其值为 3094 K, 超过 Merzhanov^[10] 提出的反应能自发维持的经验判据 ($T_{ad} > 2500 \text{ K}$), 说明该反应能自发维持, 即发生自蔓延高温合成反应.

2.3 凝固过程与增强体形成机制

2.3.1 增强体 TiB 的凝固过程 增强体的长大机理与其加工时所能达到的最高温度有关, 根据其加工时所能达

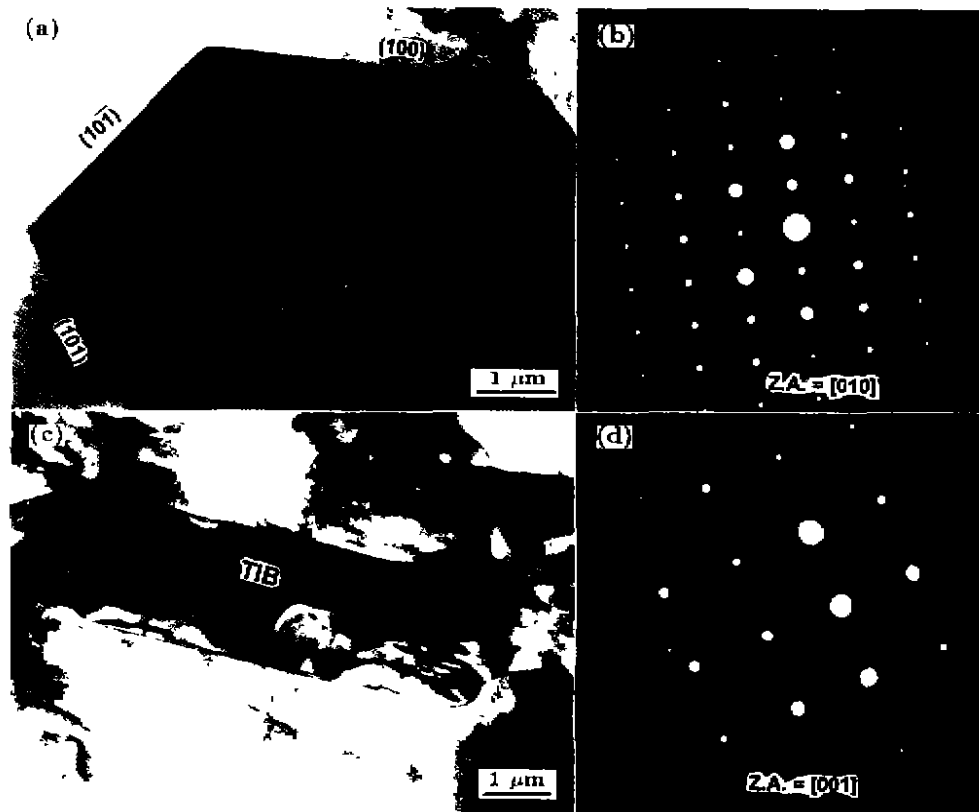


图 4 增强体 TiB 沿横截面、长度方向的明场像及相应的电子衍射

Fig.4 TEM bright field images of TiB

(a) cross section (b) SADP of cross section (c) longitudinal section (d) SADP of longitudinal section

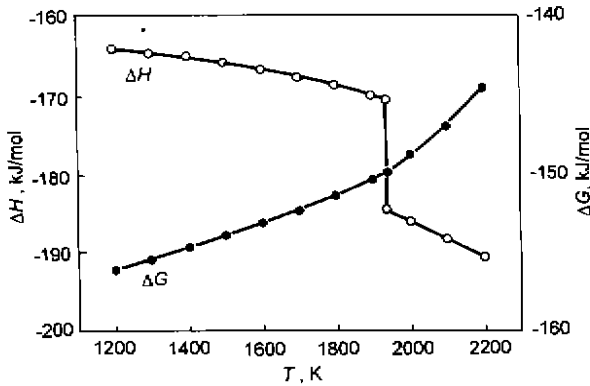


图 5 反应 Gibbs 自由能 ΔG 和反应生成焓 ΔH 随温度的变化
Fig.5 Variations of ΔG and ΔH with temperature for reaction (Eq.(1))

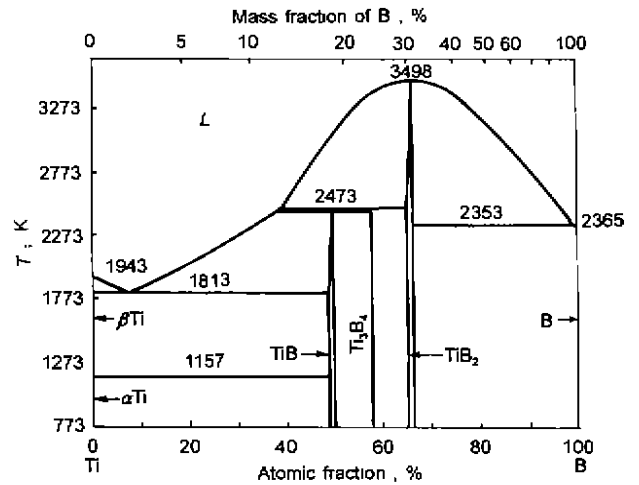


图 6 Ti-B 二元相图
Fig.6 The Ti-B binary phase diagram

到的温度可分为两类：(1) 扩散机制；(2) 溶解 - 析出机制。当加工温度低于液相线时，其生长机制为扩散机制，如粉末冶金方法原位合成 TiB/Ti, TiC/Ti 复合材料的增强体都是经扩散机制形成的。当加工温度高于液相线温度时，如用熔铸法原位合成 TiB/Ti, TiC/Ti 复合材料，其生长机制为溶解 - 析出机制。

本实验利用非自耗熔炼的方法制备 TiB/Ti 复合材料。由于非自耗电弧熔炼电弧区的温度远高于 2300 K。按照 Ti-B 二元相图 [11] 可知 (图 6)，在制备该 Ti 基复合材料时，TiB 增强体已完全溶于液态 Ti 中，因此在凝固过程中，TiB 是以形核 - 长大的方式从 Ti 溶液中析出而长大的。即在熔炼过程中，随着温度的升高，海绵 Ti 与 B 粉发生自蔓延高温合成反应，生成增强体 TiB。但随着温度的继续升高，超过液相线温度时，TiB 完全溶于液态 Ti 中，当温度降低时，TiB 从液态 Ti 中析出并长大。由图 6 所示的二元相图可确定 TiB/Ti 复合材料的凝固过程如下所示：首先，初

晶 TiB 先从溶液中析出，即 $L \rightarrow TiB$ ；当温度降到 1813 K 时，发生二元共晶反应 $L \rightarrow \beta-Ti + TiB$ ， $\beta-Ti$ 和 TiB 同时析出；随着温度的继续降低， $\beta-Ti \rightarrow \alpha-Ti$ 。

2.3.2 增强体 TiB 晶体结构对其生长形貌的影响 原位合成增强体形貌除受凝固过程的热力学、动力学条件影响外，增强体的晶体结构对增强体的生长形态有着非常明显的影响。TiB 具有 B27 结构 (图 7a)，Ti 原子与 B 原子之间的化学键是电子结合，B 原子之间存在共价键。在过渡金属 Ti 与 B 原子形成 TiB 金属相时，B 原子的 p 层电子消耗在 B-B 的共价键上，只有少部分转入金属键的电子中，由于 B 原子半径比碳和氮的大，而且 B 的电离势较低，B 原子之间结合成键，并以单键形式形成单独的结构单元，即每个 B 原子形成平行于 b 轴方向呈“Z”字形的单链，每个硼原子位于由六个钛原子组成的三角棱晶的中心 (图 7b)，B27 结构由三角棱晶堆垛成柱状阵列组成，而柱状阵列相

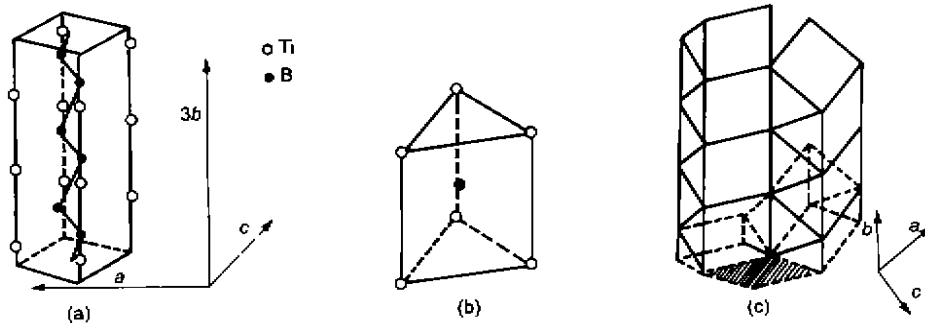


图 7 TiB 晶体结构及原子堆垛图
Fig.7 Schematic illustration of the atomic packing in TiB
(a) the unit cell (B27) (b) the basic trigonal prism formed by Ti atoms around a B atom
(c) combination of the basic trigonal prisms to form TiB structure

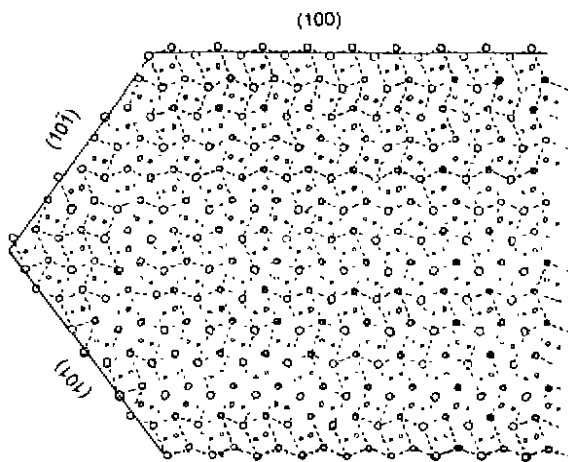


图8 垂直于TiB[010]方向的原子排布

Fig.8 Atomic arrangement normal to [010] direction of TiB

邻的三角棱晶的六个正交面中只有两个重叠,如图7c部分的阴影所示。在这种情况下,B原子形成一平行于[010]方向的“Z”字形单链。为了达到化学计量比,棱柱只是在侧面接触,形成具有不规则四边形横截面的不含B的金属原子“面”,如图7c的阴影区域所示。由于晶体从溶液中生长时,经常被最慢生长面所约束,加之由图7c所示的堆垛方式可知,TiB易形成一确定的晶体形貌。由于具有相同化学配比的Ti和B的面生长速度大于Ti和B化学配比不等的面的生长速度,TiB应垂直于Ti,B化学配比相等的面生长。因此,TiB沿[010]方向生长要快于垂直于(100)、(101)、(102)和(001)面方向生长而形成短纤维状。

由金属键合理论可知,TiB晶体价键之间的键合强度大小如下排列: $B-B > Ti-B > Ti-Ti$,因此Ti-Ti结合面具有最小的界面能而暴露在Ti溶液中。图8给出了TiB垂直于[010]方向的原子分布模拟图,可以确定Ti原子的堆垛密度以如下顺序下降: $(100) > (101) > (10\bar{1}) > (001)$ 。由图8还可知,沿着[100]方向生长时,Ti原子与B原子交替生长,而沿着[001]方向生长时,Ti原子与B原子等原子生长。因此,可以确定(001)面以最快的速度生长而消失,留下的TiB晶面为(100)、(101)和(10 $\bar{1}$)。图4所示横截面的透射电镜明场像证明了这一点。用图8模拟图3b所示TiB的横截面,其面分别为(100)、(101)和(10 $\bar{1}$),说明TiB生长时确实更易沿[010]方向生长,平行于[010]方向的面为(100)、(101)和(10 $\bar{1}$)。

文献[8]报道,Al的加入对TiC/Ti基复合材料中增强体TiC形貌有明显影响,而本工作实验证明,Al的加入对TiB/Ti复合材料中TiB形貌无明显影响(图2)。其原因与TiB的特殊晶体结构有关。TiB在生长过程中易沿[010]方向生长成短纤维状,凝固过程对TiB生长形态影响较小。对TiC/Ti复合材料,Al的加入改变了复合材料的凝固过程,同时也导致初晶TiC由树枝状长成等轴状或近似等轴状增强体。在钛基复合材料中,Al的加入可在不同程度上影响增强体的形貌,但作为合金化元素均能固溶强化钛合金,而有利于提高钛基复合材料的力学性能。

3 结论

(1) 利用Ti与B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原位合成TiB增强的钛基复合材料。

(2) 原位合成增强体TiB以形核-长大机制生长,其形貌与TiB增强体的晶体结构密切相关。由于TiB为B27结构,易于沿[010]方向生长而长成柱状短纤维,其柱面为(100)、(101)及(10 $\bar{1}$)。

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 Technol*, 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] Dubey S, Lederich R, Soboyejo W. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 2037
- [7] Takahashi T. *J Jpn Inst Met*, 1995; 59: 244
(高桥辉南. 日本金属学会志, 1995, 59: 244)
- [8] Lü W J, Zhang X N, Zhang D, Wu R J, Bian Y J, Fang P W. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 536
(吕维洁,张小农,张 荻,吴人洁,卞玉君,方平伟. 金属学报, 1999; 35: 536)
- [9] Knacke O, Kubaschewski O, Hesselmann K. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1991: 115, 2057, 2108
- [10] Merzhanov A G. *Combust Sci Technol*, 1975; 10(1): 195
- [11] Duschaneck H, Rogl P, Lukas H L. *J Phase Equilib*, 1995; 16: 46