

文章编号: 1000-3851(2010)02-0072-05

TiB₂ 颗粒增强钛基复合材料抗氧化性能

李月英, 彭丽华, 张 驰*, 曹占义, 刘勇兵

(吉林大学 汽车材料教育部重点实验室, 长春 130025)

摘要: 采用粉末冶金法制备了 TiB₂/Ti 颗粒增强钛基复合材料, 研究了不同烧结温度(800、900、1000 和 1100℃)TiB₂/Ti 复合材料在 600、700、800 和 900℃ 空气中的恒温氧化行为, 分析了 TiB₂ 对钛基复合材料氧化动力学行为的影响, 并对氧化层表面的相组成、形貌以及氧化层剖面的显微结构进行了分析。结果表明: 该复合材料的氧化层表面的氧化产物主要为金红石型 TiO₂, 此外还有 Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 B₂O₃, 未发现其它类型钛的氧化物; TiB₂/Ti 复合材料 800℃ 恒温空气中氧化的氧化动力学曲线初始阶段氧化速度较快, 随着氧化时间的延长, 形成的氧化膜减慢了氧化的速度; 随着增强体 TiB₂ 体积分数的增加和烧结温度的提高, 复合材料的抗氧化性能提高, 这主要是由于提高烧结温度和增强体 TiB₂ 的体积分数均有利于氧化层的致密度提高, 从而提高了材料的抗氧化性能。

关键词: 钛基复合材料; TiB₂ 颗粒; 抗氧化性; 氧化动力学

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A

Oxidation properties of TiB₂/Ti composites

LI Yueying, PENG Lihua, ZHANG Chi*, CAO Zhanyi, LIU Yongbing

(Key Laboratory of Automobile Materials (Ministry of Education), Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: TiB₂/Ti composites were fabricated by powder metallurgy. The isothermal oxidation behavior of TiB₂/Ti composites sintered at different temperatures (800, 900, 1000 and 1100℃) at 600, 700, 800 and 900℃ in air were investigated. The reaction products in the oxidation layer were examined by XRD. The surface morphology and cross-sectional microstructure of the oxidation layer were analyzed by SEM. The results show that an oxidation layer mainly consists of rutile-TiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ and B₂O₃. No other Ti oxides are observed within the oxidation layer. Oxidation kinetics curves of TiB₂/Ti composites at 800℃ in air show that the oxidation speed is rapid at the beginning of oxidation, but with the increase of oxidation time the oxidation speed becomes slow due to the formation of an oxidation film. With the increase of volume fraction of TiB₂ reinforcements and sintering temperature, the oxidation resistance of TiB₂/Ti composites can be increased. It is attributed to the formation of the thin and dense oxidation film.

Keywords: titanium matrix composite; TiB₂ particles; oxidation resistance; oxidation kinetics

钛基复合材料(TMCs)具有比钛合金更高的比强度和比模量, 具有极佳的耐疲劳和抗蠕变性能, 并克服了原钛合金耐磨性及高温性能差等缺点, 已成为超音速宇航飞行器和下一代先进航空发动机的候选材料, 并可以作为高温、高压、酸、碱、盐等条件下的结构材料^[1-5]。增强体的加入有利于力学性能的改善, 但对材料的抗氧化性也产生了不同程度的影响。为了进一步扩大 TMCs 在高温条件下的应用范围, 即既具有良好的高温综合力学性能,

又不能丧失其优异的抗氧化性能, 研究 TMCs 在高温环境下的氧化行为就显得十分必要。

目前对 TMCs 高温氧化行为的研究主要集中在不同增强体(碳化物和硼化物)对 TMCs 抗氧化性能的影响方面。由于增强体与基体(基体氧化物)可能发生反应或形成共晶体, 使材料实际的使用温度降低, 因此, 针对不同的使用温度, 选择合适的增强体是值得深入研究的。目前研究工作者们大多针对 550~800℃ 的温度范围对复合材料进行了氧

收稿日期: 2009-04-13; 收修改稿日期: 2009-11-12

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(20090519)

通讯作者: 张 驰, 博士, 副教授, 主要研究方向为塑性加工及自动化 E-mail: yueying@jlu.edu.cn

化分析。本文作者主要研究了 TiB₂ 颗粒增强钛基复合材料的高温氧化行为, 揭示了该钛基复合材料的氧化动力学规律, 以期对扩大钛基复合材料的应用范围提供必要的试验依据。

1 试验方法

采用 TiB₂ 粉(纯度 > 99%, 平均粒度为 5 μm) 作为外加增强相, Ti 粉(纯度 > 99.9%, 平均粒度为 50 μm)、铝粉、钼粉、铁粉配制成 Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al 合金基体。将混合粉末按照 TiB₂ 占不同体积分数 5%、10%、15% 分别配料, 然后在 QM-ISP04 型行星式球磨机上球磨 10 h, 转速为 400 r/min, 待球磨完成后将粉末置于放电等离子 (SPS) 设备中烧结, 烧结温度分别为 800、900、1000、1100 °C。将烧结后的材料经电火花线切割成小块, 表面经 800# 砂纸打磨至表面有金属光泽, 并用丙酮和无水乙醇清洗后置于干燥器中待用。

采用普通的箱式电阻炉进行氧化实验, 将经 1100 °C 烧结的不同增强相含量的试样放入炉体中, 待炉温升至 800 °C 后, 视氧化程度的不同设定不同的取样时间分别为 10 h、20 h、30 h。将含 10% TiB₂ 未球磨粉末经不同温度烧结的试样放入炉体中, 炉温分别升至 600 °C、700 °C、800 °C、900 °C 进行氧化试验, 氧化时间均为 10 h。

2 试验结果分析

2.1 氧化动力学曲线

经 10 h 氧化的试样在氧化后呈青色中略带淡黄色, 其他试样的表面呈淡红色。试样的氧化层无自动剥落现象, 略显粗糙。

图 1 为不同增强相含量试样在 800 °C 氧化不同时间的动力学曲线。可以看出, 氧化动力学曲线在氧化初始阶段氧化速度都很快, 但随着时间的延长, 氧化速度趋于减小。从图 1 还可以看出: 在以上实验温度下, 增强体 TiB₂ 可以改善钛基复合材料的高温抗氧化性能; 随着 TiB₂ 体积分数的增加其抗氧化性能越好。

图 2 为含 10% TiB₂ 未经球磨的粉末在 800~1100 °C 烧结试样的单位表面积增重与氧化温度的关系。所有试样的氧化速度受温度影响, 钛基复合材料在 900 °C 氧化时比在 600 °C 下氧化时的氧化质量增加明显增大。即随着氧化温度升高, 氧化程度加大, 氧化增重量也越大。试样的烧结温度对氧化也

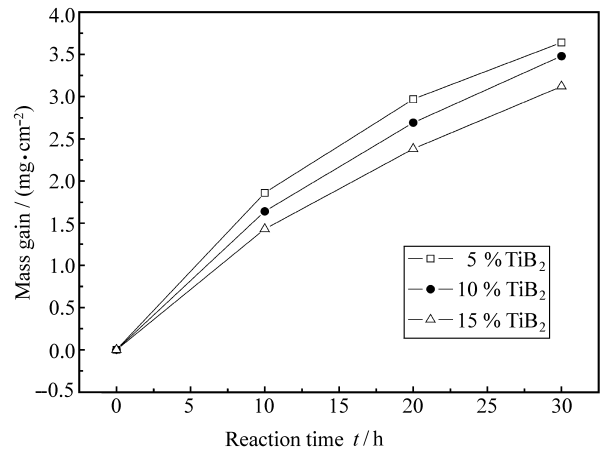


图 1 不同 TiB₂ 含量 TiB₂/Ti 复合材料在 800 °C 氧化增重-时间的动力学曲线

Fig. 1 Relationship between mass gain and reaction time in air of TiB₂/Ti composites with different volume fractions of TiB₂ at 800 °C

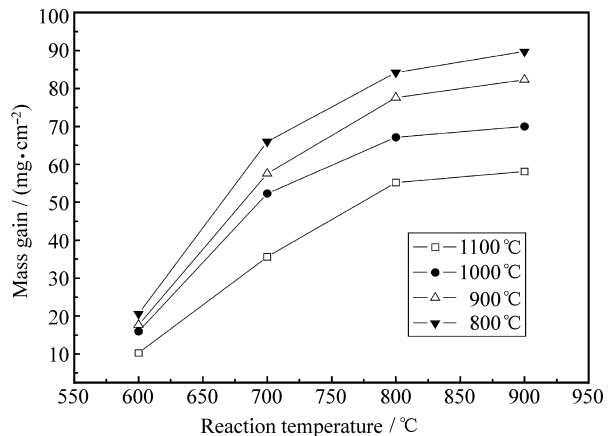


图 2 不同烧结温度下未经球磨含 10% TiB₂/Ti 复合材料的单位表面积增重与氧化温度的关系

Fig. 2 Relationship between mass gain and reaction temperature in air of 10 vol% TiB₂/Ti composites without milling at different sintering temperatures

有影响, 随着烧结温度的升高, 试样的抗氧化性能越好。试样在 1100 °C 烧结时明显比低温烧结时增重量减少, 即抗氧化性能较好, 这是由于高温烧结的试样致密度较高, 孔隙含量少, 形成的氧化层比较致密, 不利于环境氧穿透氧化层与钛氧化反应的扩散。

2.2 氧化表面形貌

利用扫描电镜对含 5% TiB₂ 颗粒增强 TiB₂/Ti 复合材料在 800 °C 条件下氧化 10、20、30 h 后的氧化层表面形貌进行观察, 如图 3 所示。氧化时间为

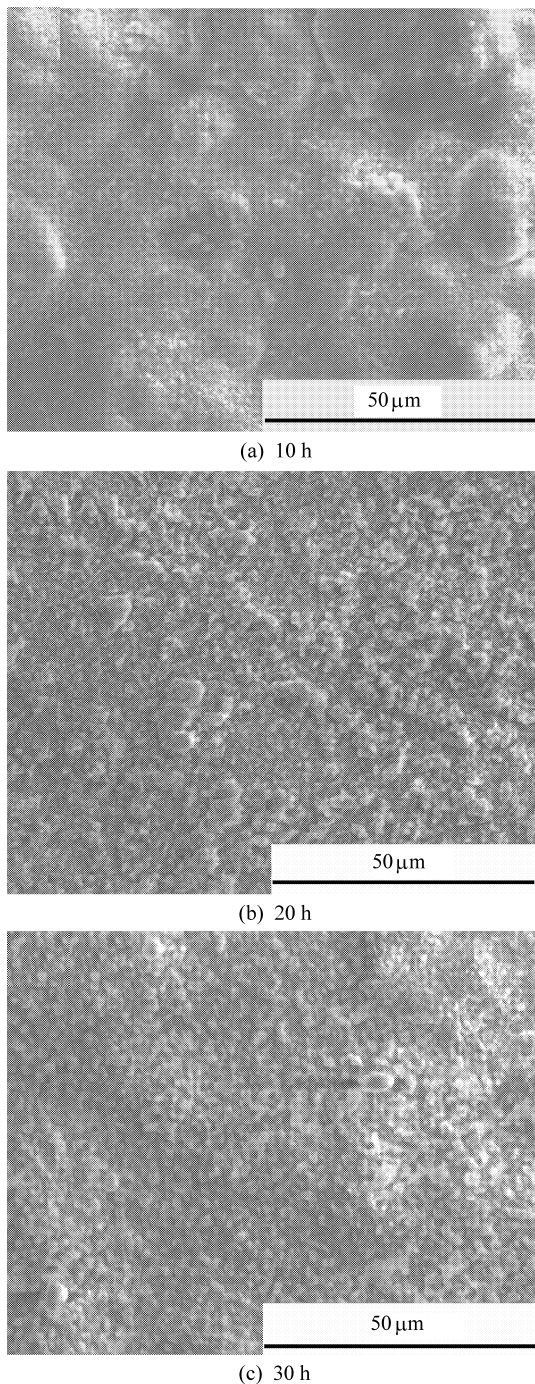


图3 含5%TiB₂试样在800℃氧化不同时间的表面扫描电镜照片
Fig. 3 SEM photos of outer surfaces of 5 vol% TiB₂/Ti composites oxidized at 800 °C for different times

10 h的试样表面颗粒比较粗大, 约为5~10 μm; 随着氧化时间的延长, 颗粒变得细小, 氧化时间为30 h的试样颗粒直径约为1 μm。在试验温度下, 随着氧化时间的延长, 氧化层致密, 氧化层成一个整体无孔洞, 与基体附着性好, 而且TiB₂增强体氧化后的形貌基本没有改变。

自然界晶态 TiO₂有金红石、锐钛矿 2 种变体。一般而言, 锐钛矿为低温稳定相, 当加热到高温时, 转变为金红石相, 而两相的转变温度约为 600~700℃。金红石具有四方结构, 熔点为 1870℃, 在各种温度和压力下都十分稳定。

图 4 为含 5%TiB₂试样在 800℃氧化 20 h 后氧化表面的 XRD 谱线。由图 4 可知, 在 800℃恒温氧化后, 试样氧化后氧化膜近表层均由金红石型的氧化物 TiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 B₂O₃ 组成, 未发现钛的其他价态的氧化物。增强体 TiB₂能够提高钛合金基体的抗氧化性能, 而且随着 TiB₂增强体含量的增加, 复合材料的抗氧化性能增加。这主要是由于 TiB₂促进了致密氧化膜的生成。

表 1 为 5%TiB₂/Ti 复合材料氧化 20 h 试样的面成分(原子比)。由表 1 可以得出, 氧化 20 h 试样表面氧化层各种氧化物所占的分子比: TiO₂ 为 59.09%, Fe₂O₃ 为 11.38%, Al₂O₃ 为 5.69% 和 B₂O₃ 为 23.84%。

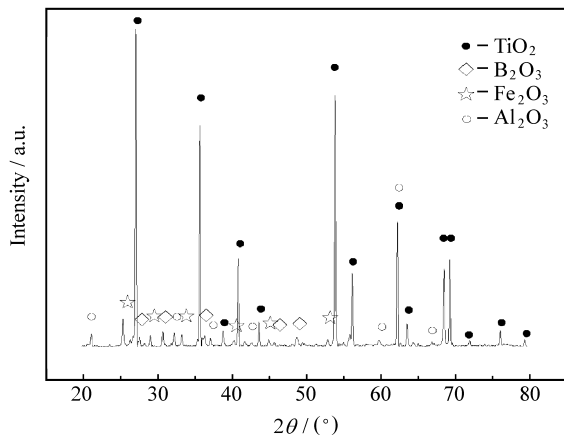


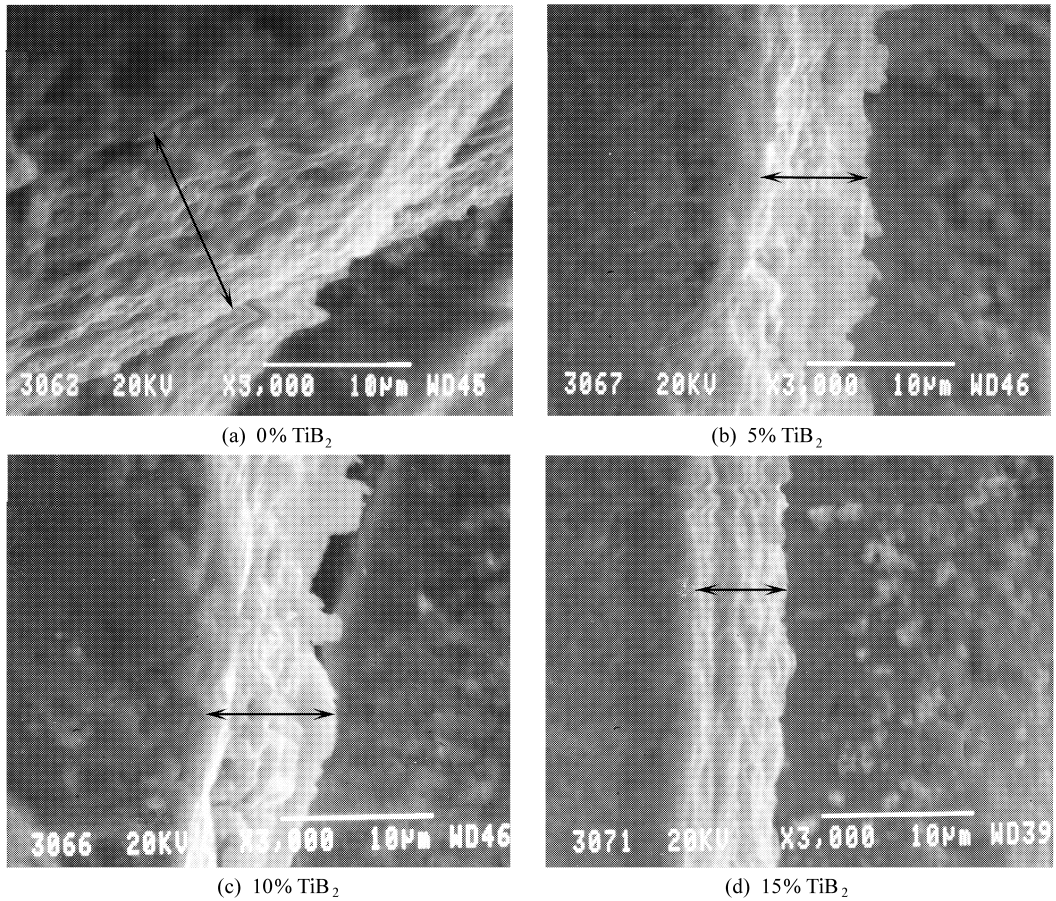
图4 5%TiB₂/Ti 在 800℃氧化 20 h 试样表面的 XRD 谱线
Fig. 4 XRD pattern of outer surfaces of 5% TiB₂/Ti oxidized at 800 °C for 20 h

表 1 5%TiB₂/Ti 在 800℃氧化 20 h 试样的面成分(原子比)
Table 1 The surface composition of 5%TiB₂/Ti composites oxidized at 800 °C for 20 h

Element	O	Al	Ti	Fe	Mo
Atomic ratio	72.5	3.34	17.35	6.68	0.14

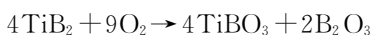
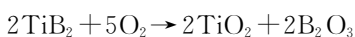
2.3 氧化剖面观察与分析

图 5 所示为 800℃空气中恒温氧化 30 h 后不同 TiB₂ 含量 TiB₂/Ti 试样的氧化层纵剖面的扫描电镜照片。由图 5 可知, 基体材料的氧化层厚度最大, 约为 13 μm; 含 5%TiB₂ 试样和 10%TiB₂ 试样的氧

图 5 不同 TiB₂ 体积分数 TiB₂/Ti 复合材料的氧化层纵剖面扫描电镜照片Fig. 5 SEM photos of oxide layer on cross-section of TiB₂/Ti composites with different volume fractions of TiB₂

化层厚度相近; 含 15% TiB₂ 试样的氧化层厚度最小。由此可以推知, 随着 TiB₂ 体积分数的增加, 氧化层厚度减少, 即材料的抗氧化性能增加。而且 TiB₂ 增强体氧化后与氧化层的附着性良好, 未发现其与氧化层脱离现象。

根据 DTA - TG 和 XRD 的分析结果可以推定, TiB₂ 在 450℃ 左右开始氧化分解, 其反应机制为



氧化分解产物中 B₂O₃ 熔点较低(450℃), 熔融的 B₂O₃ 可以在表面形成一层保护膜, 避免材料内部继续氧化, 使材料具有较好的抗氧化能力。

2.4 氧化机制分析

根据气固相反应动力学原理, 整个氧化过程应包含以下几个步骤: (1) 气相中的氧分子通过气相边界层扩散到产物层表面; (2) 氧原子通过产物层向反应界面扩散; (3) 在反应界面发生氧化反应生

成氧化产物。材料的抗氧化性能主要受材料的气孔率、组分和氧化温度的影响。

颗粒增强钛基复合材料的氧化层表面是由颗粒细小的氧化层组成, 而且氧化层成整体。TiB₂ 增强体颗粒的加入, 使钛基复合材料有更多晶界, 而且高的晶界密度由于缩短了形核时核与核之间的距离, 提高了氧化形核速率, 也加速了氧化的进程, 促进了局部致密氧化层的形成。而且, 在钛基复合材料中, 还存在着大量的 TiB₂ 增强粒子和 Ti 基体的界面层, 在 TiB₂ 与 Ti 基体间形成有空位参与的一种新相 TiB。由于这种新的结构产生了大量的空位, 在同样条件下必然增加了间隙原子扩散的几率, 在一定温度下, 氧原子不需要较高的扩散激活能就可完成扩散过程。这些因素都促进了氧化层细小颗粒的形成, 这些细小颗粒将有利于塑性变形和蠕变, 从而使氧化过程中所产生的生长应力和热应力得到有效释放, 确保氧化层的致密度^[6-9]。然而, 一旦氧化形核完成, 增强体本身又阻碍氧化物进一

步长大和氧进一步向里扩散。

TiB₂增强体的加入可以细化基体金属晶粒, 同样条件下, 钛基复合材料相对于没有 TiB₂增强体的 Ti 合金具有更多的晶界, 从而必然增加了氧原子通过晶界这种短路扩散并氧化形核的几率, 在一定温度下, 氧原子不需要有较高的扩散激活能就可完成扩散这一过程。而且更加细小的基体金属晶粒, 有利于使晶内或沿着晶界相与相之间的优先氧化在极其微小的尺寸范围内发生, 从而使基体金属与氧化层界面粗糙而高低不平。有些界面部分就会渗透到基体金属, 与基体金属紧密结合成为一个整体, 不发生分层, 提高氧化层致密度。

3 结 论

(1) TiB₂/Ti 复合材料氧化层表面的氧化产物主要为金红石型 TiO₂, 此外还有 Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 B₂O₃, 未发现其它类型钛的氧化物。

(2) TiB₂/Ti 复合材料 800℃ 恒温空气中氧化的氧化动力学曲线初始阶段氧化速度较快, 随着氧化时间的延长, 形成的氧化膜减慢了氧化的速度。

(3) 体积分数为 5% 的 TiB₂ 增强钛基复合材料 800℃ 氧化时, 随着氧化时间的延长, 表面氧化层的颗粒越细小。

(4) 随着增强体 TiB₂ 体积分数的增加和烧结温度的提高, 复合材料的抗氧化性能提高。这主要是由于提高烧结温度和增加增强体 TiB₂ 的体积分数均有利于氧化层的致密度提高, 从而提高了材料的抗氧化性能。

参考文献:

[1] 耿林, 倪丁瑞, 郑镇洙. 原位自生非连续增强钛基复合材料的研究现状与展望 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 1-11.
Geng Lin, Ni Dingrui, Zheng Zhenzhu. Current status and outlook of in situ discontinuously reinforced titanium matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 1-11.

[2] 张丽华, 金云学, 郭宇航. 颗粒增强钛基复合材料的高温氧化行为研究进展 [J]. 铸造, 2006, 55(12): 1251-1254.
Zhang Lihua, Jin Yunxue, Guo Yuhang. Progress in the high temperature oxidation behavior of particle-reinforced titanium matrix composites [J]. Foundry, 2006, 55(12): 1251-1254.

[3] 王朋波, 毛小南, 杨冠军, 赵永庆, 张鹏省, 于兰兰. 原位反应制备颗粒增强钛基复合材料的研究进展 [J]. 稀有金属快报, 2006, 25(5): 1-8.
Wang Pengbo, Mao Xiaonan, Yang Guanjun, Zhao Yongqing, Zhang Pengsheng, Yu Lanlan. Progress in research on in situ synthesis particulate reinforced titanium matrix composites [J]. Rare Metals Letters, 2006, 25(5): 1-8.

[4] 于翔天, 王华明. 激光熔化沉积 (TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的显微组织与力学性能 [J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 113-118.
Yu Xiangtian, Wang Huaming. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited (TiB+TiC)/TA15 in situ titanium matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(4): 113-118.

[5] Feng Haibo, Jia Dechang, Zhou Yu. Spark plasma sintering reaction synthesized TiB reinforced titanium matrix composites [J]. Composites Part A, 2005, 36: 558-563.

[6] Feng Haibo, Jia Dechang, Zhou Yu. Influence factors of ball milling process on BE powder for reaction sintering of TiB/Ti-4.0Fe-7.3Mo composite [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 79-83.

[7] Ni D R, Geng L, Zhang J, Zheng Z Z. Fabrication and tensile properties of in situ TiB_w and TiC_p hybrid-reinforced titanium matrix composites based on Ti-B₄C-C [J]. Materials Science and Engineering, 2008, A478: 291-296.

[8] Wang Minmin, Lu Weijie, Qin Jining, Ma Fengcang, Lu Junqiang, Zhang Di. Effect of volume fraction of reinforcement on room temperature tensile property of in situ (TiB+TiC)/Ti matrix composites [J]. Materials and Design, 2006, 27: 494-498.

[9] Xu D, Lu W J, Yang Z F, Qin J N, Zhang D. In situ technique for synthesizing multiple ceramic particulates reinforced titanium matrix composites (TiB + TiC + Y₂O₃)/Ti [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 400: 216-221.