

# 原位自生Ti-B-Si-C系复合材料的制备和性能\*

肖代红 袁铁锤 贺跃辉

(中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

**摘要** 以 Ti 粉、 $B_4C$  粉和 SiC 粉为原料,用真空热压烧结工艺制备了原位自生颗粒增强的 Ti-B-Si-C 系钛基复合材料,研究了复合材料的显微组织和力学性能。结果表明,使用的初始粉末不同,原位自生颗粒的组成不同,复合材料的性能也有明显的差别。

**关键词** 复合材料,钛基复合材料,原位自生,力学性能

**分类号** TB333

**文章编号** 1005-3093(2011)04-0413-04

## Synthesis and Performance of In-situ Ti-B-C-Si Composites

XIAO Daihong\*\* YUAN Teichui HE Yuehui

(State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

\* Supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation No.10JJ6066, State Key Laboratory of Powder Metallurgy Innovation Fund No.PM2010, and National Natural Science Foundation No.50825102.

Manuscript received April 1, 2011; in revised form April 29, 2011.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)8877880, E-mail:daihongx@mail.csu.edu.cn

**ABSTRACT** A in-situ Ti-B-C-Si composite with fine  $TiB_2$ , TiC and Ti-Si phase dispersed in composite was synthesized using titanium,  $B_4C$  and SiC powders using hot-pressing sintering. The microstructure and mechanical properties of the composite were observed by using X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscope and mechanical property testing. The results show that starting powder reactants have much effect on in-situ phase content and mechanical properties in titanium matrix composites.

**KEY WORDS** composites, titanium matrix composites, in-situ, mechanical properties

颗粒增强钛基复合材料具有高比强度、高比刚度和抗高温特性,有望成为制造超音速宇航飞行器和下一代先进航空发动机的候选材料<sup>[1]</sup>。制备颗粒增强钛基复合材料的方法,有外加法(如粉末冶金、喷射沉积、机械合金化和各种铸造)和原位自生法。原位自生法是近年来发展的一种新型复合材料制备技术,制备出的复合材料中的增强相通过化学元素之间发生化学反应而生成。与用传统的外加法制备的复合材料相比,用原位自生法制备颗粒增强钛基复合材料具有制备工艺简单、增强体和基体在热力学上稳定、增强体和基体之间的界面干净以及原位合成的增强体在基体中分布均匀等优点,具有优良的机械性能。但是,原位自生增强体颗粒的选择、颗粒与基体的界

面反应特征以及制备工艺等,对复合材料的性能有较大影响<sup>[1,2]</sup>。

原位自生钛基复合材料中的增强体颗粒主要有 TiB、TiC 等<sup>[3-7]</sup>,与钛及钛合金在热力学上相容,密度与钛合金相近,泊松比相同,热膨胀系数和钛合金相差在 50% 以内,抗拉强度比钛高得多。Yeh 等研究表明<sup>[8]</sup>, $Ti_5Si_3$  颗粒具有密度低( $4.33\text{ g/cm}^3$ )、熔点高( $2130\text{ }^\circ\text{C}$ )等特点,是一种有吸引力的高温材料。本文采用粉末冶金工艺和真空热压烧结方法制备原位自生颗粒增强的 Ti-B-C-Si 系钛基复合材料,研究其显微组织和力学性能。

### 1 实验方法

实验用 Ti 粉(纯度 99.7%)、 $B_4C$  粉(纯度 99.7)和 SiC 粉(纯度 99.6%)的平均颗粒尺寸分别为  $48\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 。将这些粉末按照表 1 中的配比配料,以酒精为球磨介质进行球磨并干燥,然后在 200-300 MPa 的压力下模压成型。将压坯在真空热压烧结炉中烧结,烧结温度为  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力为

\* 湖南省自然科学基金 10JJ6066、粉末冶金国家重点实验室创新基金 PM2010 和国家自然科学基金 50825102 资助项目。

2011 年 4 月 1 日收到初稿;2011 年 4 月 29 日收到修改稿。

本文联系人:肖代红

表 1 试样原料组成名义成分 (摩尔分数)

Table 1 Nominal composition of the samples (% molecular fraction)

Sample	B <sub>4</sub> C	SiC	Ti
Sample 1	0.2	0	balance
Sample 2	0.1	0.1	balance
Sample 3	0	0.2	balance

25 MPa, 烧结时间为 3 h。

用阿基米德排水测试烧结样品的密度并与理论密度进行比较, 从而求得其相对密度。用线切割方法切割试样, 将其抛光并腐蚀后用配备 EDAX 型能谱分析的 FEI-Nano230 型场发射扫描电镜观察其显微组织。用 D/max2550 全自动转靶 X 射线衍射仪分析材料的物相。用 INSTRON 8802 型全数字电液伺服力学性能试验机测试压缩性能, 加载速率为 1 mm/min, 试样的直径为 5 mm、长度为 7 mm。

### 1 实验结果

图 1 表明, 添加物 B<sub>4</sub>C 或 SiC 与基体 Ti 均发生了原位反应, 生成了不同的增强体相。试样 1 中的增强体只有 TiB<sub>2</sub> 相与 TiC 相, 其中 TiB<sub>2</sub> 衍射峰强度明显超过了 TiC, 表明 TiB<sub>2</sub> 颗粒的体积分数超过了 TiC。在同时添加 B<sub>4</sub>C 和 SiC 的试样 2 中, 出现了 TiB<sub>2</sub> 相、TiC 相以及 TiSi<sub>2</sub> 相。在添加 SiC 的试样 3 中, 反应生成的增强体为 TiC 相和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。

表 2 和图 2 给出了烧结试样的相对密度及压缩性能。可以看出, 试样 1 的相对密度只有 96.7%, 同时添加 B<sub>4</sub>C 与 SiC 的试样 2 的相对密度提高到 99.1%, 而只添加 SiC 的试样 3 其相对密度提高到 99.7%。烧结体的相对密度越高, 致密度越大, 孔隙越少。由此可见, 基体中添加的 B<sub>4</sub>C 与 SiC 含量不同, 则原位反应后烧结试样的致密度不同。试样 1 的最大抗压强度达到 1966 MPa, 而试样 2 和 3 的压缩强度则分别降低到 1765 MPa、1521 MPa。断裂后, 试样 1 的压缩率只有 3.7%, 而试样 2 和 3 的压缩率则分别为 8.8% 与 8.9%。这个结果表明, 基体中添加的 B<sub>4</sub>C 和 SiC 含量不同, 发生原位反应后生成的增强体相不同, 相应材料的压缩性能也不同。

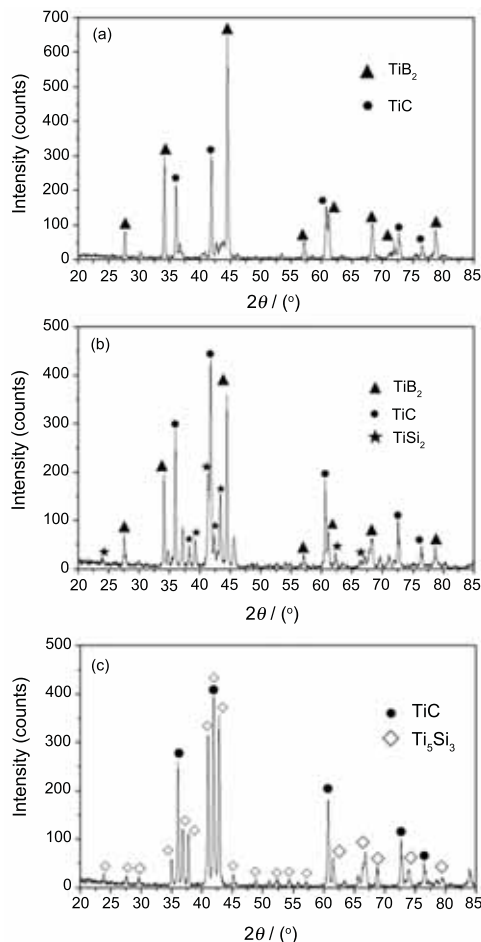


图 1 烧结试样的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction graphs of the sintered samples (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3

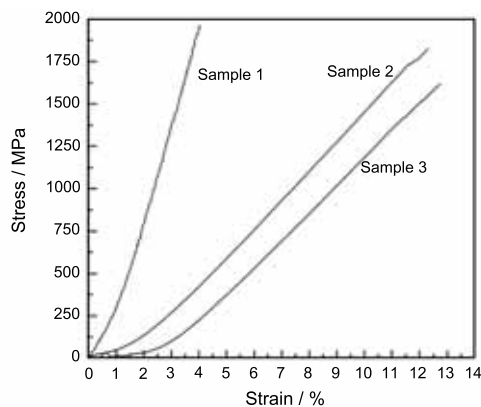


图 2 试样的典型压缩应力 - 应变曲线

Fig.2 Compressive stress-strain curves of the samples

表 2 烧结试样的性能

Table 2 Properties of the sintered samples

Sample	Compressive strength/MPa	Compressive rate%	Relative density%
Sample 1	1966	3.7	96.5
Sample 2	1765	8.8	99.1
Sample 3	1521	8.9	99.7

烧结试样的背散射电子显微观察和 EDX 能谱分析结果 (图 3) 表明, 试样 1 中原位自生的增强体为  $\text{TiB}_2$  与  $\text{TiC}$ , 其中  $\text{TiB}_2$  呈颗粒状, 形状比较规则, 平均尺寸为  $2.1 \mu\text{m}$ , 而  $\text{TiC}$  的形状不规则。在试样 2 中除了  $\text{TiB}_2$  与  $\text{TiC}$  外, 还有  $\text{TiSi}_2$  相,  $\text{TiB}_2$  颗粒的尺寸比试样 1 的细小, 分布更为弥散, 平均尺寸为  $1 \mu\text{m}$ 。这表明, 同时添加  $\text{SiC}$  和  $\text{B}_4\text{C}$  有助于原位自生的  $\text{TiB}_2$  颗粒细化。只添加  $\text{SiC}$  的试样 3, 其增强体除了  $\text{TiC}$  相外, 还有颗粒状、平均尺寸为  $3 \mu\text{m}$  的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相。

图 4 表明, 试样 1 中的颗粒发生了沿晶断裂, 而试样 2 和 3 中的颗粒发生了穿晶断裂。同时, 试样 1 中的颗粒尺寸较为细小, 而试样 2 与 3 中有粗大的颗粒, 进一步证实了图 3 给出的结果。

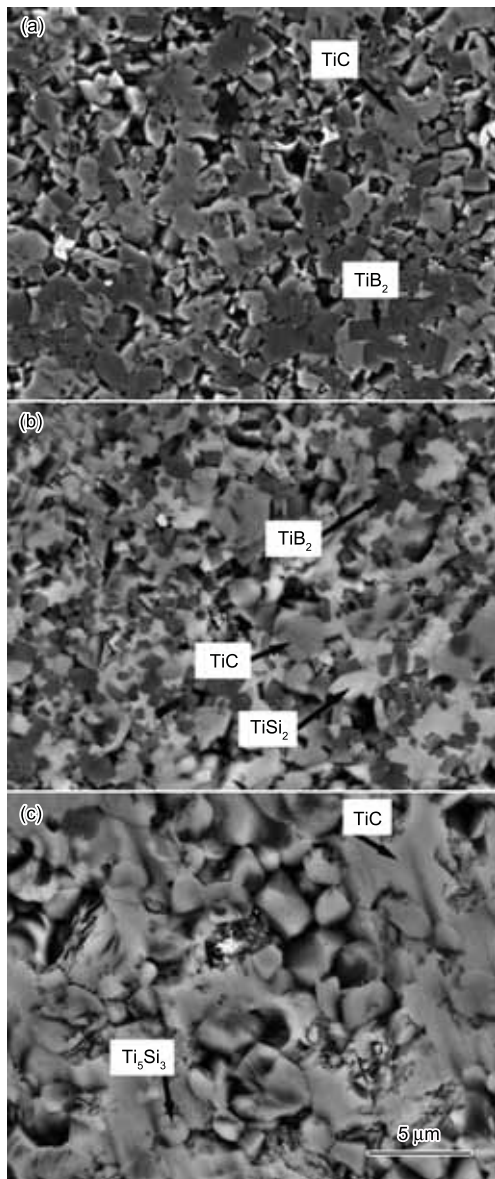
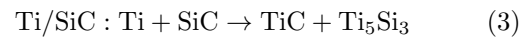
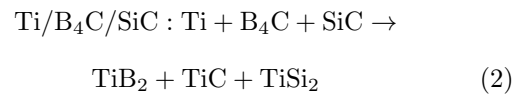
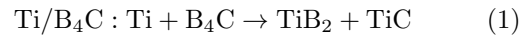


图 3 烧结试样的背散射电镜照片

Fig.3 BEI graphs of the samples (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3

### 3 讨论

图 1 和图 3 的结果表明, 在三种不同试样中的原位自生反应可分别表示为:



其中  $\text{TiB}_2$  为密排六方结构相,  $\text{TiC}$  为面心立方结构相, 而  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相为单斜结构相。  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相的密度为  $4.32 \text{ g/cm}^3$ , 熔点达到  $2130 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{TiC}$  相的熔点也到了  $2937 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 而  $\text{TiB}_2$  的密度为  $4.50\text{--}4.52 \text{ g/cm}^3$ , 熔点达到  $2980 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

原位自生钛基复合材料因颗粒细小分布均匀, 具有比一般钛基复合材料更好的综合性能。但是, 由于反应原料与制备工艺的不同, 复合材料中产生的原位

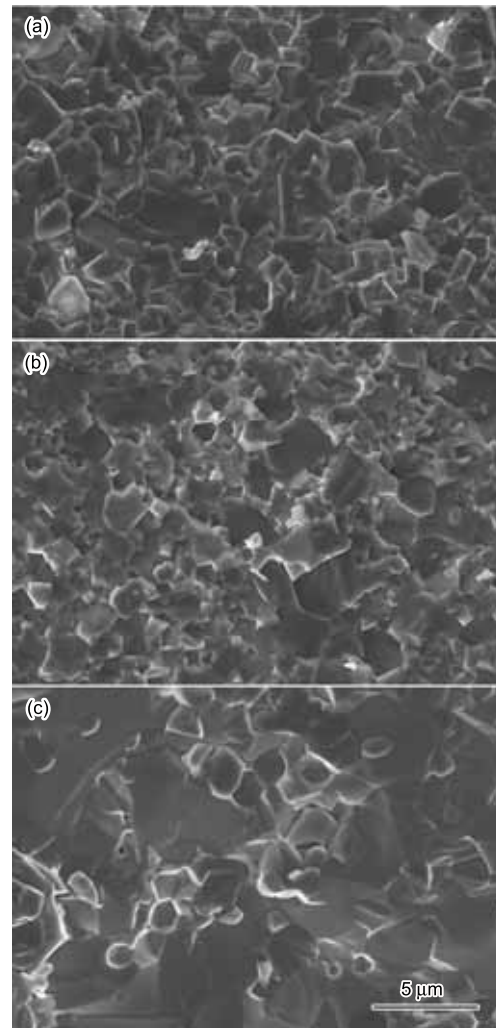


图 4 烧结试样的断口扫描电镜图

Fig.4 SEM graphs of fracture surface of the samples (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3

自生增强体颗粒也不同。采用 Ti 与 B<sub>4</sub>C 作为初始原料,反应烧结后的原位自生颗粒为 TiB 与 TiC 相<sup>[4,6,7]</sup>。Radhakrishna 等<sup>[4]</sup>采用 Ti 粉与 B<sub>4</sub>C 粉为原料,在 1350 °C 真空热烧结后原位自生的增强体为 TiB 与 TiC。而 Ni 等<sup>[6]</sup>采用 Ti 与 B<sub>4</sub>C 作为初始原料,在 1200 °C 通过真空热压烧结后得到了类似的结果。但是图 1 和图 3 表明,采用 Ti 和 B<sub>4</sub>C 粉在 1450 °C 真空热烧结后,原位自生的增强体相为 TiB<sub>2</sub> 与 TiC,而且 TiB<sub>2</sub> 相呈规则的颗粒状。这种差别,可能是原位自生烧结的温度不同所造成的。

实验结果表明,采用 Ti 和 SiC 作为初始原料,在 1450 °C 真空热压烧结后原位自生的增强体为 TiC 相和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相,与 Gu 等<sup>[9]</sup>采用选区激光熔炼法(Selective Laser Melting)制备原位自生颗粒增强钛基复合材料的結果一致。但是, Poletti 等<sup>[10]</sup>采用 Ti 与 SiC 粉为原料,1000 °C 以下烧结 SiC 颗粒没有与 Ti 基体发生反应,而 Zhang Z.F 等采用 Ti 粉、SiC 粉以及 TiC 粉为原料,脉冲烧结后发生反应生成了增强体相 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub><sup>[11]</sup>。

从图 1 与图 3 可见,初始原料采用 Ti 粉、B<sub>4</sub>C 粉及 SiC 粉,真空热压烧结后原位自生的增强体为 TiB<sub>2</sub>、TiC 与 TiSi<sub>2</sub> 相,而且 TiB<sub>2</sub> 颗粒的尺寸明显低于不添加 SiC 的试样,表明 TiB<sub>2</sub> 颗粒的生成受原材料组成的影响较大。表 2 表明,当原位自生颗粒中含较多的 TiB<sub>2</sub> 颗粒时,其压缩性能明显提高,因为 TiB<sub>2</sub> 颗粒较硬且弥散分布,而 TiC、TiSi<sub>2</sub> 及 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相对较软,尺寸粗大。实验结果还表明,试样 2 与试样 3 的压缩率明显高于试样 1,因为试样 1 的相对密度低于试样 2 和 3。相对密度低表明烧结体中的孔隙多,材料在压缩变形时容易断裂。试样 1 的相对密度较低,其原因可能是 Ti 与 B<sub>4</sub>C 发生了剧烈的反应。

#### 4 结 论

使用 Ti 粉、B<sub>4</sub>C 粉与 SiC 粉为原料,用高温热压烧结工艺能制备出原位自生颗粒增强的钛基复合材料。当原料中含有 B<sub>4</sub>C 粉时,反应产物中含有 TiB<sub>2</sub> 颗粒;在同时添加 SiC 与 B<sub>4</sub>C 的复合材料中,TiB<sub>2</sub> 颗粒的平均尺寸达到 1 μm。

使用 Ti 粉与 B<sub>4</sub>C 粉为原料制备的钛基复合材

料其压缩强度能达到 1966 MPa,添加 SiC 的复合材料其压缩率达到 8% 以上。

#### 参 考 文 献

- 1 Tjong S C, Ma Z Y, Microstructure and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites, *Materials Science and Engineering R*, 2000, 29: 49-113.
- 2 LU Weijie, ZHANG Xiaonong, ZHANG Di, Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB+TiC)/Ti matrix composites, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10 (2): 163-169 (吕维洁, 张小农, 张 荻, 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料微结构与力学性能, *中国有色金属学报*, 2000, 10(2):163-169)
- 3 Dubey S, Li Y, Reece K, Fatigue crack growth in an in-situ titanium matrix composite, *Materials Science and Engineering A*, 1999, A266: 303-309
- 4 Radhakrishna Bhat B.V, Subramanyam J, Bhanu Prasad V.V, Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing, *Materials Science and Engineering*, 2002, A325: 126-130.
- 5 Lu W J, Zhang D, Zhang X N, Microstructural characterization of TiB in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 327(1-2): 240-247.
- 6 Ni D R, Geng L, Zhang Z Z, Effect of B<sub>4</sub>C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B<sub>4</sub>C system, *Scripta Materialia*, 2006, 55: 429-432
- 7 Yeh C L, Chen Y L, Combustion synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub> composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 463: 373-377.
- 8 Yeh C L, Chen W H, Hsu C C, Formation of titanium silicates Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 432: 90-95.
- 9 Gu D D, Hgedorn Y C, Meiners W, Wissenbach K, Poprawe R, Selective Laser Melting of in-situ TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composites with novel reinforcement architecture and elevated performance, *Surface & Coating Technology*, 2011, 205: 3285-3297.
- 10 Poletti C, Balog M, Schubert T, Liedtke V, Edtmaier C, Production of titanium matrix composites reinforced with SiC particles, *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 2171-2177.
- 11 Zhang Z F, Sun Z M, Hashimoto H, Abe A, A new synthesis reaction of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder, *Scripta Material*, 2001, 45: 1461-1467.