复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0001-06

# 石墨添加对原位合成钛基复合材料高温力学性能的影响

杨志峰, 吕维洁, 覃业霞, 张　荻*
(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

**摘　要:**　利用钛与碳化硼及石墨之间的自蔓延高温合成反应经普通的熔铸工艺原位合成制备了不同摩尔比值 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料。测定了原位合成钛基复合材料的高温力学性能。结果表明: 由于增强体的原位合成, 复合材料的高温拉伸性能与基体合金比较有了明显的提高。高温拉伸断裂与温度有关, 温度较低时, 增强体断裂是材料失效的主要原因; 而随着温度的提高, 增强体与基体合金界面脱粘成为材料失效的主要原因。高温拉伸时裂纹容易在短纤维状增强体 TiB 的端面处形核与长大从而使增强体与基体合金脱粘导致材料失效, 因此加入石墨形成更多的 TiC 粒子有利于提高复合材料的高温力学性能。

**关键词:**　原位合成; 钛基复合材料; TiC; TiB; 力学性能
**中图分类号:**　TB 331　　**文献标识码:** A

# EFFECT OF GRAPHITE ADDITION ON TENSILE PROPERTIES OF IN SITU SYNTHESIZED TITANIUM MATRIX COMPOSITES AT HIGH TEMPERATURE

YANG Zhifeng, Lü Weijie, QIN Yexia, ZHANG Di*
(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:**　Titanium matrix composites reinforced with different mole ratios between TiB and TiC were fabricated by common casting technique utilizing the self-propagation high-temperature synthesis reactions between titanium and $B_4C$ and graphite. The mechanical properties of the titanium matrix composites at high temperature were tested. The results show that tensile properties of the titanium matrix composites at high temperature are improved obviously due to the insitu synthesized reinforcements. Fracture mechanism is related to temperature. When the temperature is low, the fracture of reinforcement makes the composite failure. As temperature increases, the debonding between matrix alloy and reinforcement TiB conduces to the composites failure. Because the crack is likely to nucleate and grow on the end of TiB whiskers which makes the composites to failure, the addition of graphite forms more TiC particles and improve the mechanical properties of titanium matrix composites at high temperature.

**Keywords:**　insitu formation; titanium matrix composites; TiC; TiB; mechanical properties

颗粒增强钛基复合材料因其具有高比强、高比模和耐高温性能, 在航空、航天、汽车等工业领域有广泛的应用前景, 从而引起人们广泛关注。传统上, 钛基复合材料是用熔铸[1] 和粉末冶金[2,3] 的方法制备的。最近, 原位合成工艺已广泛应用于制备颗粒增强的钛基复合材料。与外加法比较, 原位合成法因其工艺简单、材料性能优异, 在技术和经济上更为可行。陶瓷颗粒的原位合成, 避免了增强颗粒的污染问题, 也避免了熔铸过程中存在的陶瓷粒子和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[4,5]、熔铸[6,7]、机械合金化[8]、快速凝固[9,10] 等方法都已用于原位合成颗粒增强钛基复合材料。

与其它工艺比较, 熔铸方法具有工艺简单、成本低等特点, 有利于制备成本较低的复合材料。对利用钛与 $B_4C$、石墨之间的自蔓延高温合成反应, 经普通的熔铸工艺制备不同摩尔比值 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料的合成机理, 在论文 [11] 中已作了详细阐述。论文同时指出, 石墨粉加入后, 形成更多的树枝晶或等轴状 TiC 增强体, 调整了复

收稿日期: 2003-07-08; 收修改稿日期:2003-12-02
基金项目: 上海市科委科技发展基金(编号:04DZ14002、03ZR14063); 全国优秀博士学位论文作者专项基金资助(编号:200332)
通讯作者: 张　荻, 教授, 主要从事金属基复合材料和生态陶瓷的研究　E-mail: zhangdi@sjtu.edu.cn

合材料的微结构。本文作者在此基础上经自耗电弧熔炼工艺制备了不同摩尔比值 TiB 和 TiC 增强的钛基复合材料，深入研究钛基复合材料的高温拉伸性能，并讨论石墨添加对原位合成钛基复合材料力学性能的影响，为钛基复合材料的应用打下基础。

## 1　实验方法

本研究采用高级研磨料碳化硼，平均颗粒尺寸为5 μm～10 μm，纯度为95 %。而采用的石墨粉平均颗粒尺寸为5 μm～7 μm，纯度为98.5 %。按体积分数称取$B_4C$、石墨粉末，与相应数量的海绵钛及其合金化元素的中间合金混合。设计钛基复合材料基体合金的成分为 Ti6242，增强体总的体积分数为8 %，增强体的摩尔比值分别为4 ∶1 和1 ∶1，具体成分如表1 所示。钛基复合材料的熔炼与通常的钛合金的熔炼工艺相似，利用自耗电弧炉，在 Ar 气保护下，经两次自耗重熔获得。然后在较高的温度经过多道次热锻，加工成直径20 mm，长1000 mm～2000 mm 的型材。

表1　钛基复合材料的化学成分和增强体的体积分数

**Table 1　Chemical composition of titanium matrix composites and volume percent of reinforcements**

| Sample | 基体合金 | $B_4C$ / wt % | C/ wt % | 增强体 / vol % | 摩尔比值 (TiB ∶TiC) |
|---|---|---|---|---|---|
| TiMMCs1 | Ti6242 | 1.52 | 0 | 8 | 4 ∶1 |
| TiMMCs2 | Ti6242 | 0.96 | 0.68 | 8 | 1 ∶1 |

利用光学金相显微镜观察生成增强颗粒分布、形态。进一步用 Philips CM12 透射电镜观察增强体的微观结构，加速电压为120 kV。透射电镜样品经 Gatan 离子减薄仪制备。利用 MTS 810 液压伺服材料实验机，进行拉伸实验，测量其高温机械性能。采用圆棒状拉伸试样，其标距尺寸为 d6 mm×50 mm。拉伸温度区间为室温至700 ℃，初始应变速率为$3.3\times10^{-4}\,s^{-1}$。升温到规定温度后，保温30 min，加热炉温度误差为±2 ℃。用 Philips SEM515 扫描电镜观察拉伸断口形貌。为了进一步了解原位合成复合材料的断裂机理，沿拉伸轴向切取样品，经普通的金相加工工艺制备金相样品，同样利用 Philips SEM515 扫描电镜观察形貌。

## 2　结果与讨论

### 2.1　显微组织

由于原位合成的增强体 TiB 具有短纤维状，而热锻工艺会使短纤维状增强体沿热锻方向排列，因此利用光学纤维镜观察了钛基复合材料沿热锻方向及横截面的微观结构，其结果如图1(a)、图1(b)、图1(c) 和图1(d) 所示。图1(a) 和图1(b) 分别为 TiMMCs1 沿热锻方向和横截面的光学金相照片，而图1(c) 和图1(d) 则分别为 TiMMCs2 沿横截面和热锻方向的光学金相照片。由图可知，原位合成的增强体在基体上分布较为均匀且细小，增强体的形貌主要为等轴或近似等轴状的粒子和短纤维状的晶须。电子探针的分析结果表明：短纤维状晶须为 TiB，而等轴或近似等轴状粒子为 TiC。热锻后，短纤维状增强体 TiB 确实沿热锻方向排布。两种材料的微结构都差不多，只是添加石墨后形成更多的等轴状和近似等轴状的增强体 TiC。增强体长径比的图像数值分析结果如表2 所示。TiMMCs1 和 TiMMCs2 复合材料增强体 TiB 的长径比分别为7.02 和6.34，TiC 的长径比分别为1.47 和1.72。图2 则为高温拉伸变形后增强体与基体合金的界面。由图可知，增强体与基体合金的界面非常干净，没有任何反应产物存在，说明增强体和钛基体合金在高温变形过程中非常稳定，界面结合较好。

表2　增强体长径比的数值分析

**Table 2　Quantitative analysis of reinforcements**

| Sample | Aspect ratio | | | Volume percentage | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Average value | TiB | TiC | TiB | TiC |
| 1 | 5.42 | 7.02 | 1.47 | 6.50 | 1.50 |
| 2 | 4.35 | 6.34 | 1.72 | 4.17 | 3.83 |

### 2.2　钛基复合材料的高温力学性能

不同温度拉伸时，原位合成钛基复合材料的真应力-真应变曲线如图3 所示，图3(a) 和图3(b) 分别为材料1 和材料2 高温拉伸时的真应力-真应变曲线。由图3 可知，材料1 和材料2 高温拉伸时的真应力-真应变曲线变化规律差不多。600 ℃时，随着载荷升高，应变升高，符合弹性应变规律，最终材料屈服。由于加工硬化作用，强度升高到最大值后趋于稳态流动。而相对650 ℃、700 ℃拉伸的复合材料，拉伸曲线到达最高值后急剧下降，表明高温条件下复合材料基体合金发生动态再结晶。原位合成钛基复合材料的室温和高温性能如表3 所示。为了比较，列入了基体钛合金 Ti6242 的力学性能[12]，Ti6242 合金的高温性能为427 ℃的性能。

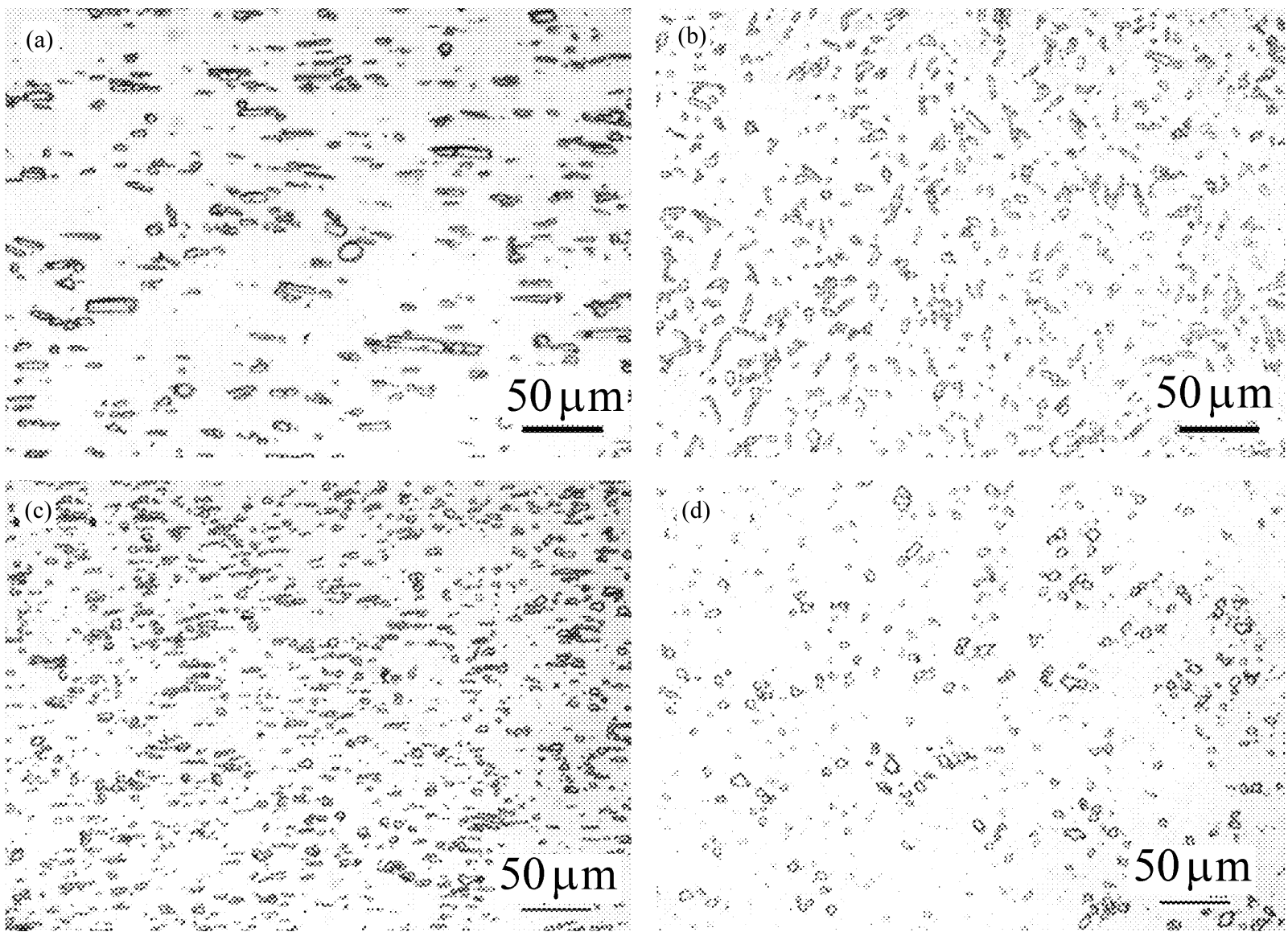



图1　钛基复合材料的光学金相照片

Fig. 1　Optical microstructures of the titanium matrix composites

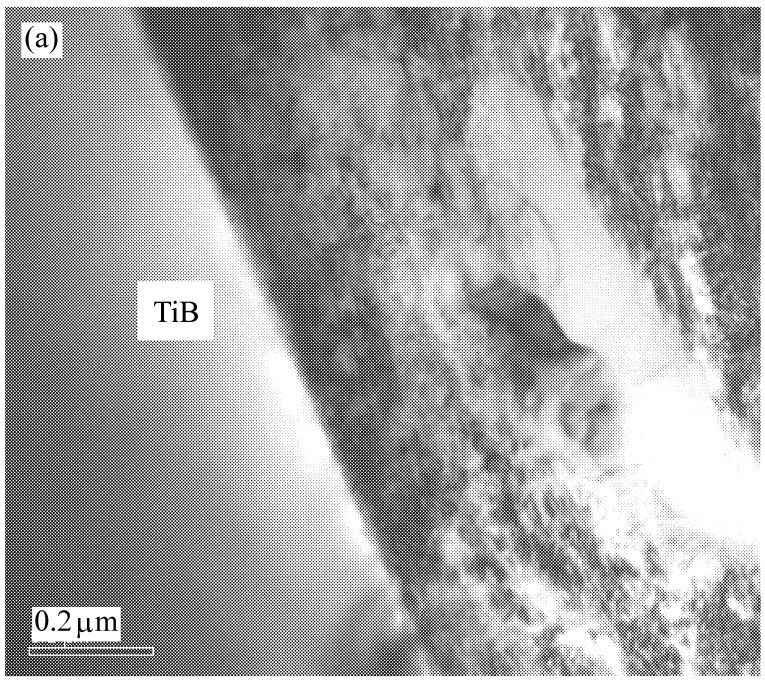
(a) and (b) are the longitudinal direction and the transverse cross-section of TiMMCs1;

(c) and (d) are the longitudinal direction and the transverse cross-section of TiMMCs2

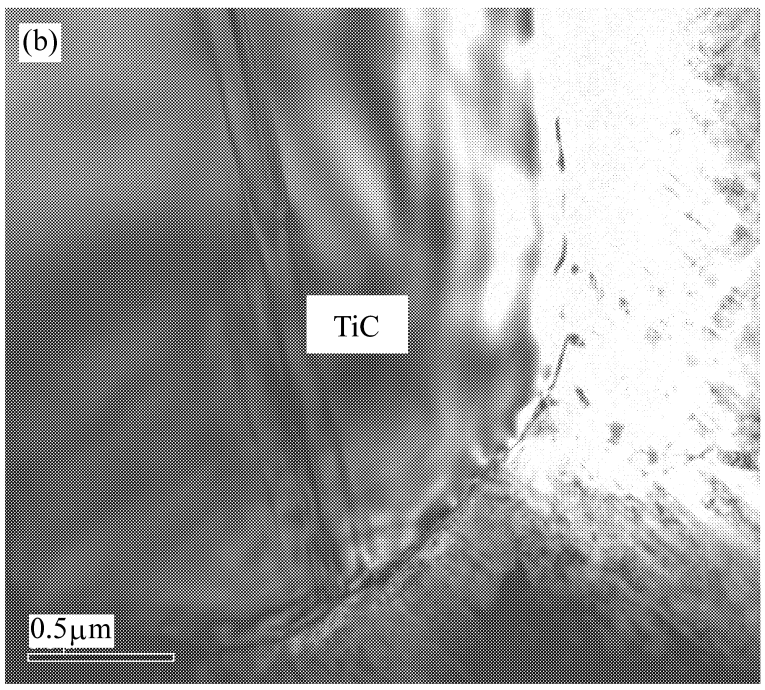
同时也列入了迄今为止高温性能最佳且已获得商业化应用的高温钛合金IMI834 的力学性能。由表3可知，TiMMCs1 复合材料在室温、600 ℃、650 ℃和700 ℃的抗拉强度分别为1234.0 MPa、780.9 MPa、639.1 MPa 和423.9 MPa，与高温钛合金IMI834 比较在室温和600 ℃时分别提高了19.8%和23.0%。而TiMMCs2 复合材料在室温、600 ℃、650 ℃和700 ℃的抗拉强度则分别为1329.8 MPa、785.1 MPa、657.4 MPa 和564.3 MPa，与高温钛合金IMI834 比较在室温和600 ℃时分别提高了29.1%和23.6%。说明由于原位合成增强体TiB、TiC 与钛基体合金界面结合较好，并且非常稳定，能有效地强化基体合金。因此复合材料的力学性能与基体合金比较有了明显的提高，但其延伸率则相应有所下降。石墨添加形成更多等轴状增强体TiC，有利于提高复合材料的力学性能。

图4 则为TiMMCs2 在不同温度拉伸后断口的扫描电镜照片。由图4 的扫描电镜照片图可知，不同温度拉伸断口的微观形貌存在较大的差别。在室温时，裂纹主要由增强体的断裂引起。由于增强体与基体合金界面结合良好，增强体能够承受载荷。同时，由于基体合金与增强体界面结合良好，增强体断裂后，裂纹迅速扩展到钛合金基体中，导致基体合金发生脆性断裂，使复合材料在低应变的情况下失效。但是，随着温度的升高，复合材料失效主要由短纤维状增强体TiB 与基体合金脱粘引起。在高温的情况下，基体合金钛的流动性较好，其失效形式为塑性断裂，这可以由拉伸断口的韧窝确定。

图5 则为沿拉伸轴向观察的扫描电镜照片。由图可知，室温时断口非常平整，并且靠近断口处增强相较少断裂，说明室温断裂时，增强相的裂纹一形成立即扩展到基体合金中导致材料瞬时失效，因此靠近断口处的裂纹较少。而在600 ℃拉伸时，虽然增强相中形成的裂纹是材料失效的主要原因，但由于在高温时基体合金容易变形，裂纹不会瞬时扩




(a) TiB/Ti interface




(b) TiC/Ti interface

图2　原位合成钛基复合材料的透射电镜明场像(高温拉伸后)

Fig. 2　TEM bright field image of in situ synthesized titanium matrix composites (after tension at high temperature)

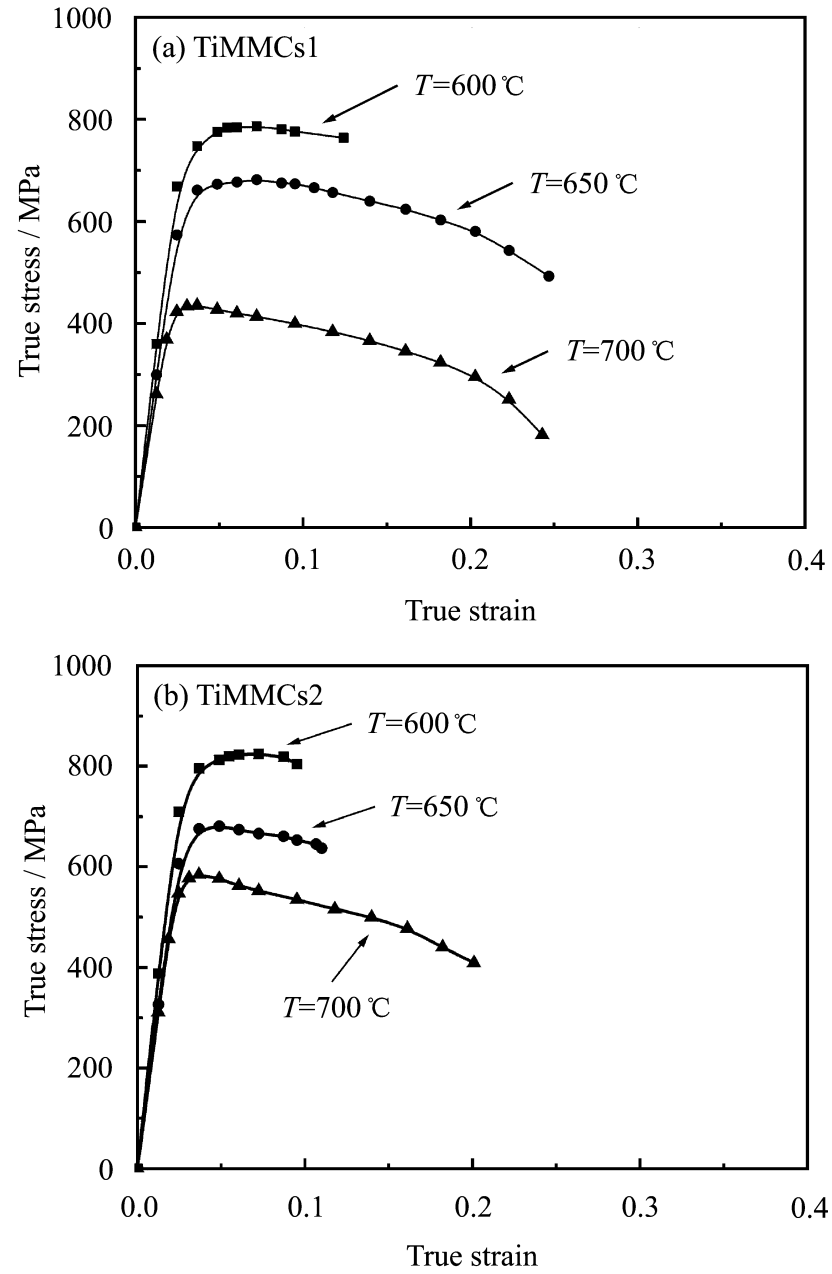



图3　原位合成钛基复合材料真应力与真应变的关系曲线

Fig. 3　True stress versus true strain curves for titanium matrix composites

展到基体合金中，因此靠近断口的增强相发生较多的断裂。而温度继续升高，裂纹主要在短纤维状晶须TiB的端面处形成，最后裂纹扩展导致材料失效。上述两图进一步验证了上面的讨论结果，即低温时材料断裂主要由晶须和粒子断裂引起，而在高温时，断裂裂纹主要在短纤维TiB端面处萌生、长大最后导致材料失效。

TiB晶须和TiC粒子对复合材料的强化影响可以用常用的增强机制作一分析。按照Kelly理论，存在临界长径比，即只有那些长径比超过临界长径比的晶须对提高复合材料的强度是有利的。一般

表3　钛基复合材料的机械性能

Table 3　Mechanical properties of the (TiB+TiC)/Ti composites

| Sample | Room temperature | | | | 600 ℃ | | 650 ℃ | | 700 ℃ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_{0.2}$/ MPa | $\sigma_b$/ MPa | $\delta$ % | E/ GPa | $\sigma_b$/ MPa | $\delta$ % | $\sigma_b$/ MPa | $\delta$ % | $\sigma_b$/ MPa | $\delta$ % |
| TiMMCs1 | 1160.6 | 1234.0 | 1.35 | 130.5 | 780.9 | 13.25 | 639.1 | 29.98 | 423.9 | 31.04 |
| TiMMCs2 | 1243.7 | 1329.8 | 2.74 | 131.2 | 785.1 | 10.2 | 657.4 | 11.81 | 564.3 | 21.09 |
| Ti6242 | 844 | 914 | 10.00 | 110 | 816* | 15* | | | | |
| IMI834 | 910 | 1030 | 6.00 | 119 | 635 | 14.5 | | | | |

* Here the temperature is 427 ℃

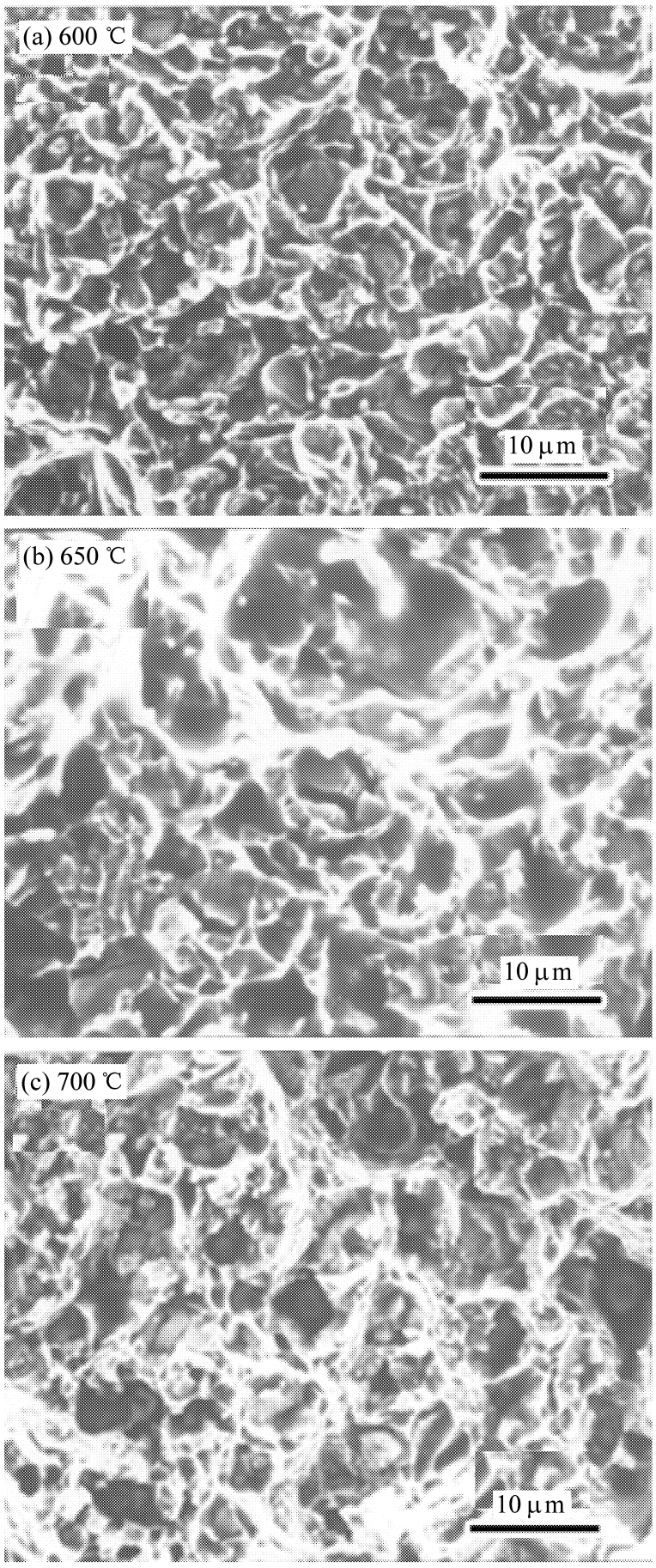



图4　原位合成（TiB + TiC）/ Ti6242 复合材料高温拉伸断口

Fig. 4　SEM fracture surfaces of in situ synthesized (TiB + TiC) / Ti6242 composites at elevated tension

地，临界长径比以下列 Kelly 等式计算：

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma}{2\tau} \qquad (1)$$

其中：$l_c$、d、$\tau$ 和 $\sigma$ 分别为纤维的临界长度、纤维直径、界面的剪切强度和晶须的剪切强度。假设界面结合强度足够高，以至 $\tau$ 将被基体的剪切强度（$\tau_m$）限制：

$$\tau = \tau_m \qquad (2)$$

$\tau_m$ 和 $\sigma$ 的值分别为基体钛合金的屈服强度 $\sigma_m$（844 MPa）和 TiB 晶须的抗拉强度（3500 MPa）。这样，临界长径比为：

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma}{2\sigma_m} = 2.07$$

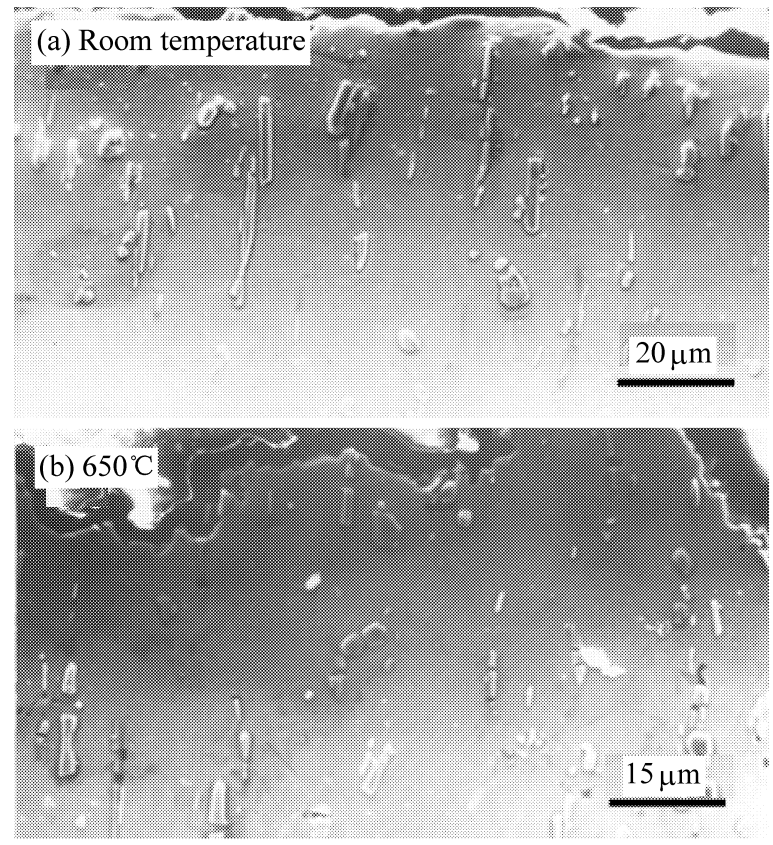



图5　TiMMCs2 复合材料不同温度拉伸后接近于断口表面的SEM图（平行于轴向）

Fig. 5　SEM images near the fracture surfaces of TiMMCs2 under uniaxial tension at different temperatures

而随着温度的增加，基体合金的屈服强度急剧降低，但晶须的剪切强度降低较小。因此随着温度的升高，临界长径比不断升高。假设 $\sigma$ 不变，仍为3500 MPa，以 TiB 晶须的平均长径比代入，计算的剪切强度为250 MPa。虽然缺少基体合金高温拉伸强度，但我们仍然可以确定600 ℃时的剪切强度高于250 MPa，也即在该温度拉伸时，复合材料失效仍然由 TiB 晶须的断裂引起。但高温时基体合金容易变形，能够松弛 TiB 断裂尖端的应力，不会导致材料在低应力下破坏，因此在600 ℃拉伸时，材料的塑性较好。而当温度高于650 ℃时，临界长径比超过 TiB 的平均长径比，裂纹容易在 TiB 的端面上形成。TiB 晶须的平均长径比为7.02，表明原位合成的 TiB 晶须在强化复合材料方面起着非常重要的作用。温度较低时裂纹主要在增强体上产生并扩展到钛基体合金中导致材料失效断裂，没有增强体与钛基体合金界面脱粘现象。所有这些都表明：增强体与基体合金的界面结合强度比较高，随着载荷的提高，外加载荷转移到增强体中，增强体能够承载，提高制备复合材料的拉伸强度。

随着温度的升高，该复合材料失效由晶须断裂转为在晶须端面处形成裂纹导致材料失效。由于在低温时TiB晶须断裂是失效的主要原因，而在高温时，裂纹又主要在晶须TiB的端面处形成，因此等轴状的TiC粒子更有利于提高复合材料的力学性能。加入石墨粉，形成等摩尔的TiB晶须和TiC粒子会提高复合材料的力学性能。

## 3　结　论

(1) 复合材料在室温至923 K拉伸时，拉伸强度和屈服强度都随着拉伸温度的升高而逐步降低，但原位合成增强体的加入确实极大地提高了制备复合材料的性能。在室温、600 ℃、650 ℃和700 ℃的抗拉强度分别达到1329.8 MPa、785.1 MPa、657.4 MPa和564.3 MPa。

(2) 随着温度的升高复合材料的断裂机理不同，低温时断裂主要由TiB晶须承载断裂后引起，而在高温时裂纹首先在晶须端面处形核、长大最后导致材料失效。因此，添加石墨形成更多等轴状的增强体TiC有利于提高复合材料的力学性能。

## 参考文献:


[1] anjara P, Yue S, Drew R A L, et al. Titanium-based composites produced by powder metallurgy [J]. Key Eng Mater, 1997, 127-131: 415-422.

[2] Abkowitz S, Abkowitz S M. Particulate-reinforced titanium alloy composites economically formed by combined cold and hot isostatic pressing [J]. Industrial Heating, 1993, 60(9): 32-37.

[3] Lin Y, Zee R H, Chin A. In situ formation of three-dimensional TiC reinforcements in Ti-TiC [J]. Metall Trans, 1991, A22(4): 859-865.

[4] Jiang J Q, Lim T S, Kim Y J, et al. In situ formation of TiC-(Ti-6Al-4V) composites [J]. Mater Sci Tech, 1996, 12(4): 362-365.

[5] Saito T, Takamiya H, Furuta T. Thermomechanical properties of P/M β-titanium metal matrix composite [J]. Mater Sci Eng A, 1998, 243: 273-278.

[6] Tsang H T, Chao C G, Ma C Y. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in situ TiB/Ti MMC [J]. Scripta Metall Mater, 1997, 37(9): 1359-1365.

[7] Rangnath S, Vijayakumar M, Subrahmanyam J. Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route [J]. Mater Sci Eng A, 1992, 149: 253-257.

[8] Takahashi Teruo. In situ synthesis of TiB whisker-reinforced titanium by mechanical alloying [J]. J Japan Inst Metals (in Japanese), 1995, 59(3): 244-250.

[9] Soboyejo W O, Lederich R J, Sastry S M L. Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites [J]. Acta Metall Mater, 1994, 42(8): 2579-2591.

[10] Dubey S, Lederich R J, Soboyejo W O. Fatigue and fracture of damage-tolerant in situ titanium matrix composites [J]. Metall Mater Trans A, 1997, 28(10): 2037-2047.

[11] Zhang X N, Lu W J, Zhang D, et al. In situ technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites [J]. Scripta Metall Mater, 1999, 41(1): 39-46.

[12] Boyer R, Welsch G, Collings E W. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys [M]. Materials Park, 1994. 130.